

디젤엔진 배기가스 정화용 산화촉매 개발 Development of Oxidation Catalyst for Diesel Engine

최 경 일 · 최 용 택 · 유 관 식
SK(주) 태덕기술원

(2000년 3월 8일 접수, 2000년 7월 20일 채택)

Kyungil Choi, Yongtaek Choi and Gwansik Yoo
SK Corporation, Taedok Institute of Technology

(Received 8 March 2000; accepted 20 July 2000)

Abstract

Several Pt-based oxidation catalysts with different loadings were prepared with various metal precursor solutions and characterized with H₂ chemisorption and TEM for Pt particle size. V was added to Pt-based catalyst for inhibiting SO₂ oxidation reaction, as a result, Pt-V/Ti-Si catalyst prepared by FRMS (Free Reduced Metal in Solution) method showed high enough activity and better inhibition on SO₂ oxidation than Pt only catalyst. Optimum Pt particle size for diesel oxidation reaction turned out to be the size of around 20 nm. A prototype catalyst was prepared for light-duty diesel passenger car, and tested for the emission reduction performance with Korean regulation test mode (CVS-75 mode) on chassis dynamometer. The catalyst shows the performance reduction of 75~94% for CO, 53~67% for HC and 10~31% for PM. In the case of heavy-duty diesel catalyst, the domestic formal regulation test mode D-13 was adopted for both NA engine and Turbo engine. The conversions of CO and THC are high enough (86% and 41%) while the reductions of NO_x and PM are relatively low (3~11%).

Key words : DOC, diesel oxidation catalyst, diesel emission, chemisorption, engine dynamo test

1. 서 론

최근 차량증가로 인한 대기오염 문제는 매우 심각한 형편이다. 그 중에서 대도시에서 운행되고 있는 시내버스, 청소차, 화물트럭과 같은 디젤차량의 경우 그 정도가 매우 심각하여 대기오염의 주범으로 인식되고 있다. 국내에 보고된 각종 보고서에 의하면 전체 자동차 오염물질 중에서 디젤차량에 의한 오염 물질이 차지하는 비중은 약 53~63%로서 그 차

량 대수에 비하여 매우 높다(유공 보고서, 1997; 환경부 보고서, 1995). 세계 각국에서는 디젤엔진 배기가스 중 주로 일산화탄소(CO), 탄화수소류(HC), 입자상물질(PM, Particulate Matter) 및 질소 산화물(NO_x)의 네 종류에 대해 배출 규제기준을 만들어 적용하고 있다. 이 오염물질 중 더욱 문제 되고 있는 것은 주로 입자상 물질과 질소 산화물이다.

디젤엔진 배기가스로부터 배출되는 오염물질을 저감하기 위해서는 사용 연료나 엔진 자체를 개선하는 원천적인 방법 외에 다양한 후처리 기술들이

연구, 개발되고 있다. 디젤엔진 후처리 기술은 크게 디젤매연여과장치(DPF, Diesel Particulate Filter)와 디젤산화촉매(DOC, Diesel Oxidation Catalyst) 그리고 탈질 기술(DeNOx Technology)로 분류할 수 있다.

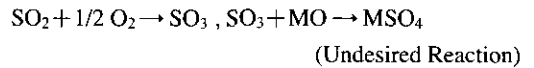
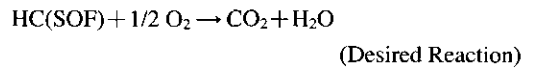
DPF는 필터의 종류와 재질, 재생 방법 등에 따라 다양한 형태의 시스템으로 개발되고 있으며 70% 이상의 비교적 높은 입자상물질 제거 효율을 갖는 반면, 장치가 복잡하고 이에 따른 가격, 내구성 및 신뢰도 등의 문제점이 지적되고 있다. 따라서 Particulate Trap은 상당히 오래 전부터(1960년대) 많은 연구 개발이 이루어졌음에도 불구하고 아직까지 쉽게 상용화되지 못하고 있다. 이에 비하여 디젤촉매는(특히 DOC의 경우) 약 30% 내외의 낮은 매연 제거 효율에도 불구하고 단순한 구조와 가격상의 장점 때문에 유럽 소형 디젤차량을 중심으로 먼저 상용화 되고 있다. 한편 DPF나 DOC 장치는 대개 배기가스 중 NOx를 제거하지 못하므로 이에 대한 고려가 필요하다. 디젤엔진 배기가스나 Lean Burn조건의 배기가스에서 발생하는 NOx의 제거를 위해 촉매 시스템을 비롯한 수많은 연구개발이 진행되어 왔으나 현재까지 상업적으로 성공적인 DeNOx 제거 시스템은 알려지지 않고 있다.

디젤산화촉매는 입자상물질의 저감 뿐만이 아니라 CO, HC, Aldehyde 및 PAH (Poly Aromatic Hydrocarbon)와 같은 기상 및 입자상에 결합된 유해 물질까지 제거한다. 그리고 장치의 구조가 간단하고 가격이 저렴하며 더욱이 연료 소모율(Fuel Penalty)이 상대적으로 낮고 자동차의 변경이 필요하지 않아 쉽게 장착이 가능하다. 하지만 디젤산화촉매의 부착 여부는 그 차량에 해당되는 규제기준과 시험 방법 등에 의해 크게 좌우된다. 국내에서 제작되고 있는 대부분의 디젤차량은 후처리 장치 없이 현재 엔진 기술로서 배출규제기준을 만족하기 때문에 디젤산화촉매가 아직 적용되지 않고 있다. 향후 제작차의 배출규제기준이 강화 된다면 후처리 기술 중 우선적으로 디젤산화촉매나 DeNOx 촉매 등의 적용이 시도될 것으로 예상된다. 이 경우 디젤산화촉매의 성능은 사용 연료나 엔진 종류 및 특성 그리고 배기가스 조건에 따라 크게 달라지며, 또한 우리나라의 교통 실정에 적합한 촉매장치의 개발이 요구된다.

본 연구에서는 이러한 특성에 맞도록 몇 가지 형태의 디젤산화촉매를 설계하고 제조하였으며 촉매의 특성 및 활성 평가를 통하여 최적 촉매를 선정하고 엔진동력계나 차대동력계(Chassis Dynamometer)시험, 실차 시험 등을 통하여 촉매의 성능을 확인하였다.

2. 디젤산화촉매(DOC)의 기본 이론 및 성능

DOC의 역할은 디젤 엔진 배기가스 중 CO, HC, PM 등의 오염물질을 산화 제거 시키는 것이다. 입자상물질(PM)은 대개 탄소(Carbon)와 황산염(Sulfate), 용해성 유기화합물(SOF, Soluble Organic Fraction)과 물 등으로 구성되는데 DOC는 이중 주로 SOF를 저감시켜 그 양을 줄이는 것이다. 하지만 어떤 경우에는 배기가스 중 SO₂ 성분이 동시에 산화하여 아래의 반응에서와 같이 황산염을 생성하기 때문에 오히려 PM양이 증가할 수 있다.



따라서 이상적인 디젤산화촉매는 일산화탄소나 탄화수소류의 산화성이 높고 황산화물은 전혀 산화시키지 않는 선택성이 높은 촉매이다. 하지만 Sabatier Rule에서 알려져 있듯이 대부분의 촉매에서 선택성을 높일 경우 활성의 감소는 필연적이다(Smolder, 1995).

디젤엔진 배기가스의 경우 황산염을 생성하는 반응은 주로 고온(400~450°C 이상)에서 일어나므로 디젤산화촉매의 개발 방향은 저온에서 산화 활성이 높고 고온에서 황산염 생성 억제의 선택성이 높은 촉매의 개발이다. 일반적으로 산화성을 위해서는 Pt, Pd 등의 귀금속 계열의 촉매나 전이 금속을 많이 사용하고 고온에서 선택성을 높이기 위해서는 V이나 Mo 같은 Metal을 첨가하게 된다. 또한 Metal Oxide나 Rare Earth 성분 및 소량의 귀금속들을 적절히 조합하여 디젤산화촉매를 제조하는 방법도 알려져 있다.

Table 1. Design parameters for diesel oxidation catalyst.

분류	변수	참고예
촉매체	활성성분의 종류 및 양	Pt, Pd, Au, Ag,....
	Base Metal 종류 및 양	V, Mo, W, Co, Cr,....
	Washcoat 조성 및 양	Al ₂ O ₃ , Zeolite, Ti-Si
	담체종류 및 크기	Ceramic, Metal, Cell Density
Flow system	공간속도	50,000~100,000(1/Hr)
	배기가스 온도	150~600°C
	촉매장착 위치 장치 System	Canning, Flow resistance
연료계통	황함량	0.05%, 30 ppm
	윤활유 소비량	
엔진계통	차종	대형, 소형, 승용, 트럭
	엔진 특성	TCI, 고압분사, EGR
기타		Transient, CV57
	Test cycle	5
		ECE+EUDC...

디젤엔진의 배기가스는 가솔린 엔진에 비하여 산소 농도가 높기 때문에 디젤산화촉매의 NOx 제거 효율은 가솔린 삼원촉매처럼 높지 못하다. 그럼에도 현재 Euro II 규제를 받고 있는 유럽 전역에서는 거의 모든 승용 디젤차에 DOC가 장착되고 있다. Ricardo 보고서에 의하면 유럽의 규제 시험 모드인 ECE+EUDC로 시험했을 경우 DOC의 최소 성능은 CO 및 HC 50% 저감, PM 15% 저감으로 나타났다 (Ricardo, 1996). 또한 SAE에 발표된 자료에 의한 DOC성능은 대개 PM 제거율이 14~37%, SOF (Soluble Organic Fraction) 제거율이 55~82% 수준이다 (Hansen, 1994; Rao, 1994; Zelenka, 1994; Dystrup, 1993; Fredholm, 1993; Farrauto, 1993; Horiuchi, 1990).

일반적으로 디젤촉매의 성능에 영향을 미치는 변수나 촉매 제조나 설계 시 고려해야 할 요소는 매우 다양하고 방대하여 몇 가지로 구분할 수는 없지만 표 1에 일반적으로 중요하게 생각되는 대표적인 변수를 열거 하였다.

3. 연구방법

3.1 촉매 제조

본 연구의 DOC촉매는 Washcoat액 제조, Washcoat 및 소성, 촉매용액 제조, 합침 및 소성의 과정을 거쳐 제조되었다. Monolith담체의 경우 Corning사

및 NGK사에서 제조된 여러 가지 Cell수의 Monolith를 사용하였고, 담체 위에 Washcoat되는 Slurry는 Ti-Si, Alumina, Zeolite 등을 사용하였다. 귀금속 함침을 위하여 알코올과 고분자 분산제가 첨가되는 FRMS (Free Reduced Metal in Solution)법에 의해 콜로이드 형태의 촉매용액을 제조하여 사용하였다. 이렇게 제조된 촉매용액을 담체가 Washcoating 되어 있는 Ceramic Monolith 위에 합침 시킨 후 500°C에서 3시간 소성시켰다.

DOC시제품으로 Pt만을 20~40 g/ft³ 사용하여 산화성을 강조한 FOC (Full Oxidation Catalyst) 및 SO₂의 산화를 억제하기 위해 Pt 10~20 g/ft³에 V 60 g/ft³을 첨가하여 선택성을 강조한 SOC (Selective Oxidation Catalyst), 그리고 상기 두 촉매의 강점을 살리기 위하여 Pt와 V의 양을 각각 30 g/ft³, 40 g/ft³으로 하여 제조한 OXI (Oxidation Catalyst) 촉매 등 대표적인 세 가지 Formulation을 선정하고 촉매 Sample을 제작, 합성가스를 통한 모의활성평가, 엔진시험 및 실차시험 등에 사용하였다.

3.2 실험 장치 및 방법

3.2.1 화학흡착 및 전자현미경 분석

금속입자의 분산도 및 크기를 측정하기 위하여 3.1항에서 제조한 두 가지 종류의 Pt 촉매에 대하여 일반적으로 널리 사용되는 volumetric 방법으로 수소 화학흡착 실험을 행하였다. 이 실험에서 사용한 자동흡착장치는 Micromeritics사에서 제작 공급한 ASAP 2020-C를 사용하였다. 화학흡착을 위한 전처리로써 He으로 100°C에서 evacuation한 다음 산소로 350°C에서 2시간 동안 소성하고 수소로 450°C에서 3시간 동안 환원시킨 다음 상온으로 냉각하였다. 상기 촉매의 전자현미경 분석을 위하여 alcohol ultrasonic으로 30분 처리한 다음 위의 맑은 용액을 Carbon-Grid에 떨어뜨리는 일반적인 전처리 방법으로 시료를 만든 다음 각각 10만배에서 20만배의 배율로 관찰하였다.

3.2.2 Lab. 실험 (합성가스 성능시험)

여러 가지 DOC 촉매를 실험실에서 선별, 평가하기 위하여 합성가스를 이용하여 통상 많이 쓰이는 촉매성능평가장치를 사용하였다. 이 장치의 반응부

는 직경 1", 길이 40 cm의 SUS관을 사용하여 Monolith형 촉매가 장착될 수 있도록 수직 고정층 연속식 반응기 형태로 조립하였으며 Muffle Furnace를 이용하여 가열하였다. 모든 합성가스의 유량은 MFC (Brooks 5850E)에 의해 조절되며 촉매층 전후에 Thermocouple을 연결해 반응 온도를 측정하였다. 반응물의 조성은 Propylene (800 ppm), CO (200 ppm), SO₂ (200 ppm), NO (800 ppm), CO₂ (4.5%), O₂ (10%), H₂O (5%)이었으며 희석제는 질소를 사용하여 총 유량을 50,000 (l/Hr)의 공간 속도로 조절하였다. 반응 전후의 가스는 On-line Gas Analyzer (HORIBA Model VIA-510)를 이용하여 THC (Total Hydrocarbon), CO, NO_x, SO₂의 농도를 측정하였고 정확한 시험 값 측정 및 자동화를 위해 PLC System을 이용해 자동으로 공정을 제어하고 Data를 수집, 처리할 수 있도록 하였다.

3. 2. 3 엔진 실험 (대형 DOC 시험)

본 실험에 사용된 엔진은 현대자동차에서 제작되어 서울 시내버스에 많이 탑재되어 운행되고 있는 고출력 대형엔진 (D6AU 모델, 배기량: 11,149 cc)과 대우중공업에서 제작된 BS 106버스에 사용되는 D2366엔진을 선정하였고 엔진동력계 System은 AVL사와 Meiden사에서 제작한 630 Kw 및 300 Kw 급 대형 동력계를 사용하였다. 또한 입자상물질의 측정에는 부분 유량 희석 장치인 오스트리아 AVL사와 일본 Firm Tech.사의 Mini dilution tunnel (MDT 474, MDT-1,100)을 사용하였고, 배기가스 분석에는 Horiba사에서 제작한 MEXA 9,100D 및 MEXA 9,100H를 이용하였다.

3. 2. 4 차대동력계 (Chassis Dynamometer) 시험 (소형 DOC 시험)

소형 디젤자동차에 장착되는 디젤산화촉매의 배출가스 정화성능을 알아보기 위하여 DOC를 장착한 소형 승합차를 샤시동력계를 이용하여 CVS-75로 운전하고 규제물질 및 미규제물질을 분석하였다. 차대동력계는 Clayton사에서 제작한 직류동력계 (Model: DCE-80)로 관성휠, 동력흡수계, 제어기로 구성되어 있다. 본 연구에서 실험용으로 선정한 차량은 기아자동차에서 제작된 소형디젤트럭으로 Frontier 1 ton Truck, 배기량 2,956 cc이다.

4. 결과 및 고찰

4. 1 촉매의 화학흡착 및 전자 현미경 분석

촉매상의 백금 입자의 크기를 측정하기 위하여 화학흡착, 전자현미경 분석을 사용하였다. 수소의 화학흡착은 촉매표면에 위치한 금속원자에 수소분자가 당량 비대로 결합하여 이루어지는데 이 때 흡착된 수소의 양을 측정하고 전체 합침된 백금 양으로부터 촉매 표면에 분산되어 있는 백금의 비율이나 백금의 평균 입자 크기를 구할 수 있다. 본 연구에서는 염화백금산 수용액을 사용하여 제조된 일반적인 PtA 촉매와 상기 FRMS법으로 제조된 PtC 촉매에 대하여 수소화학흡착 실험한 결과를 아래 표 2에 나타내었다.

표 2에서 보는 바와 같이 PtA 촉매의 경우 수소 화학 흡착량으로 환산한 Pt 금속입자의 크기가 약 2~3 nm인 것으로 나타났으며 PtC 촉매는 상대적으로 수소 흡착량이 작아 약 20~30 nm의 크기를 갖는 것으로 나타났다. 표 2의 결과를 재 확인하기 위하여 두 촉매를 전자현미경으로 분석한 결과 PtA 촉매는 분산도가 매우 좋아 20만배에서도 백금으로 판단되는 입자 확인이 쉽지 않았으며, 현상된 사진의 입자는 약 3~4 nm의 크기로 판단되어 대부분의

Table 2. Dispersion and particle size of PtA and PtC measured by H₂ chemisorption.

	PtA 촉매	PtC 촉매
분산도 (%)	58	3.6
평균금속직경 (nm)	2.0	22.9

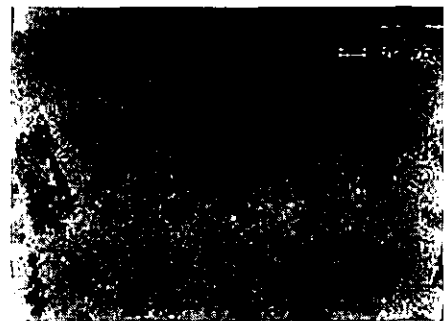


Fig. 1. View of TEM analysis in PtA, 2 × 10⁵.

백금은 그 이하의 입자 크기를 갖을 것으로 판단되었다(그림 1). 또한 PtC 촉매는 10nm 내외의 크기가 주를 이루고 약 20nm 정도의 큰 입자도 관찰되어(그림 2) 10~20nm의 크기를 갖는 것으로 판단되며 이는 수소 화학흡착 결과와도 비교적 잘 일치하는 결과이다.

4.2 촉매 제조방법에 따른 촉매의 활성

그림 3은 촉매의 제조방법에 따라 촉매의 활성을 비교한 것으로 평균은 80% 탄화수소 전환율을 갖는 온도를, 종축은 500°C에서의 SO₂ 전환율을 나타내고 있다.

여기서 디젤산화촉매로서 사용하기 위해서는 각 촉의 값이 매우 작은 원점부근의 활성을 갖는 촉매의 개발이 가장 바람직하나 촉매의 일반적인 특성상 선택성의 증가는 활성을 감소시키므로 사용목적

에 맞는 적절한 범위의 촉매를 개발하는 것이 필요하다. 특히 국내의 자동차 주행패턴에 있어 평균주행속도가 느리고 정체구간이 많은 주행조건에 적절한 촉매를 개발하기 위해서는 저온활성이 우수한 촉매의 개발이 필요하다.

본 연구에서 개발한 FRMS법에 의해 제조된 촉매의 활성이 일반적인 금속염 수용액에 의해 제조된 촉매에 비해 산화활성과 SO₂ 산화억제 효과가 모두 우수한 것으로 나타났다. 이는 상기 화학흡착과 전자현미경 관찰로 확인된 백금 입자의 크기와 상관된다. 일반적으로 높은 산화 활성을 위해서는 작은 백금 입자크기로 고 분산된 촉매가 유리할 것으로 판단되지만 최근 연구결과에 의하면 백금입자의 크기가 10~20nm인 상태에서 그 산화성과 선택성이 최적인 것으로 보고되었다(van den Tillaart, 1996).

본 실험에서도 FRMS법으로 제조된 PtC 촉매가 일반적인 PtA 촉매에 비하여 비교적 높은 SO₂ 선택성과 높은 CO, HC 산화성을 보였다. 또한 FRMS로 금속수용액을 제조시 저장성이 매우 우수하여 장기간 보관후에도 금속이 침전되지 않고 현탁상태로 분산되어 있는 장점이 있다.

4.3 담체의 종류에 따른 영향

표 3은 Washcoating 종류별로 Pt 함량변화에 따른 THC, CO의 Lightoff 온도 및 SO₂의 전환율을 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 Washcoating Material에 따른 반응 활성의 뚜렷한 차이는 보이지 않으나 Al₂O₃가 전반적으로 다소 높은 활성을 보였으며 Pt의 Loading양에 따라 산화활성이 비례적으로 증가

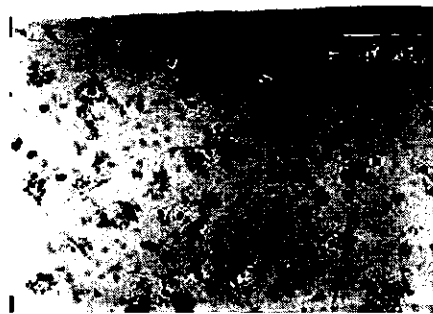


Fig. 2. View of TEM analysis in PtC, 1 × 10⁵.

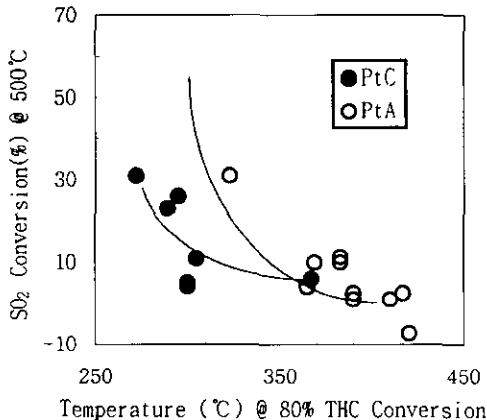


Fig. 3. Comparison of catalyst activity for PtA and PtC.

Table 3. Catalytic activity for various supports prepared for FOC.

담체 종류	Pt 양 (g/ft ³)	CO 50% 전환 온도	THC 50% 전환 온도	SO ₂ 30% 전환 온도
Zeolite	21	194	214	289
	18	211	227	275
	2.4	233	243	331
	0.4	271	281	377
Al ₂ O ₃	32	160	193	245
	17.6	171	176	244
	8.5	183	230	237
Ti-Si	3.3	205	215	297
	21	195	215	313
	12	301	341	500 이상

함을 알 수 있다. 한편 Ti-Si 담체의 경우 SO₂ 30% 전환은도로 알 수 있듯이 상당히 선택성이 우수한 반면 CO, THC 산화활성이 크게 떨어지지 않는 것으로 나타났다. 알루미나 담체의 경우 SO₂의 흡착 성능이 뛰어나 DOC 촉매로 쓰이기에는 SO₂ 피독성과 선택성에서 불리한 것으로 널리 알려져 있다. 따라서 본 연구에서는 주로 Ti-Si를 주요 담체Material로 사용하였다.

4.4 촉매의 조성에 따른 영향

DOC촉매에서의 귀금속의 함량변화에 따른 산화

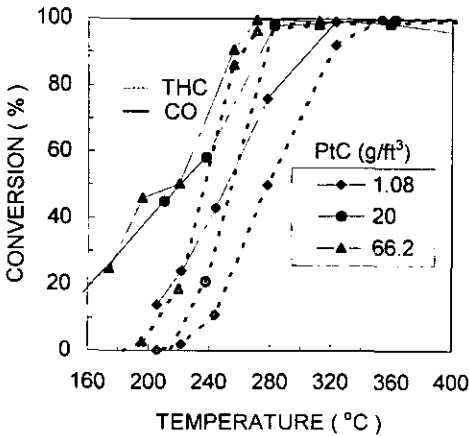


Fig. 4. CO, THC Conversion at various Pt loading of FOC Catalysts.

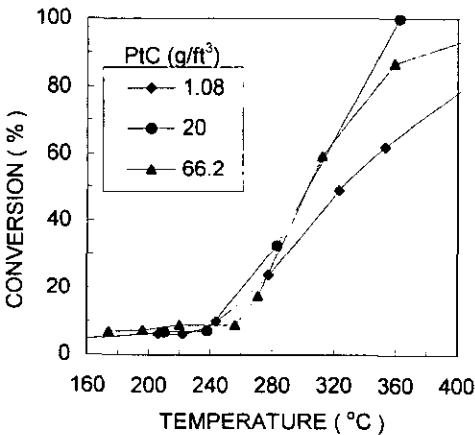


Fig. 5. SO₂ conversion at various Pt loading of FOC catalysts.

활성의 변화를 관찰하기 위해 Pt의 함량을 변화시켜 시험하였다. 그림 4와 그림 5의 경우 Pt/Ti-Si 촉매에서의 Pt 조성에 따른 THC, CO 및 SO₂의 전환율을 나타낸 것이다. CO, THC의 Lightoff온도는 220~260°C이고 SO₂의 경우 280°C이며 Pt의 담지량에 따라 10~15%의 산화활성차이를 보인다. 그림에서 보는 바와 같이 THC의 산화활성은 계속 증가하지만 Pt 20 g/ft³ 이상에서 CO 산화활성의 차이는 크지 않음을 알 수 있고, 또한 SO₂ 전환율도 Pt 함량 증가에 따라 큰 변화가 없었다.

따라서 산화활성과 경제적인 측면을 고려해볼때 Pt의 담지량은 20~40 g/ft³이 적당하다고 판단된다. 한편 SO₂의 산화를 억제하기 위한 SOC 촉매에서

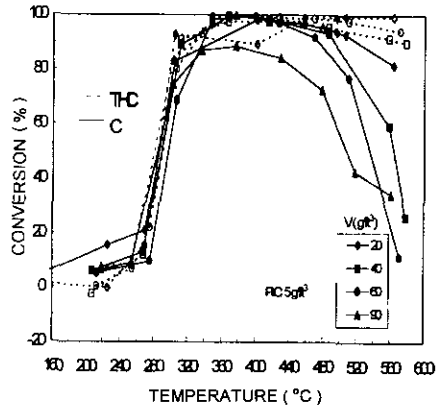


Fig. 6. CO, THC conversion at various loading of SOC catalysts.

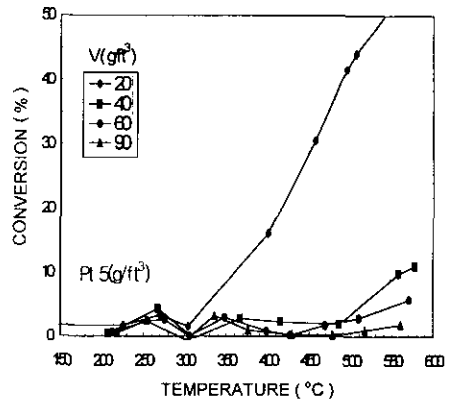


Fig. 7. SO₂ conversion at various V loading of SOC catalysts.

의 Vanadium 함량변화에 대한 CO, THC 및 SO₂의 산화활성 및 선택성을 그림 6과 그림 7에 나타내었다. CO, THC의 경우 V의 함량에 큰 관계없이 280~290°C에서 Light-off 되고 300~320°C에서 80~90% 이상 산화되는 경향을 보인다. 또한 SO₂는 Vanadium양이 20 g/ft³인 경우에는 450°C에서 32% 정도의 높은 산화력을 보이지만 40, 60, 90 g/ft³에서는 5% 미만으로 SO₂의 산화억제력이 우수하다. 따라서 Vanadium의 양이 40 g/ft³ 이상에서는 산화성보다는 Vanadium으로 인한 선택성이 증가하는 것으로 판단된다.

이상의 Lab 실험결과를 토대로 실제차량에서 디젤산화촉매의 성능을 평가하기 위한 시제품으로서 산화활성만을 강조한 Pt 40 g/ft³의 FOC 촉매, 선택성에 중점을 둔 Pt 20 g/ft³-V 60 g/ft³의 SOC 촉매 그리고 두 촉매를 절충한 Pt 30 g/ft³-V 40 g/ft³의 OXI 촉매 등 세가지 촉매를 선정하여 엔진실험을 수행하였다.

4.5 대형 엔진 시험

대형 DOC의 배출가스 성능을 평가하기 위해 제작된 시제품 FOC, SOC 및 OXI에 대하여 국내 공인 규제시험모드인 D-13모드로 엔진시험을 실시하였다.

아래 표 4에 보는 바와 같이 CO 및 THC의 저감 성능은 V이 첨가되지 않은 FOC 촉매가 35~78%로 SOC 촉매에 비하여 우수하지만 NOx 저감효과는 두 촉매 모두 미미하였다. 반면 PM(입자상물질)은 FOC 촉매에서 오히려 23% 증가하였으나 SOC 촉매의 경우 입자상물질 제거율이 약 7.8%로 나타

나 예상한 바와 같이 SOC 촉매가 FOC 촉매보다 SO₂ 산화억제효과가 높음을 알 수 있다. 한편 두 촉매의 장점을 살리기 위해서 제작된 OXI 촉매의 경우 CO 및 THC의 산화성능은 각각 85.7%, 40.7%로 앞의 두 촉매에 비해 높게 나타났으나 NOx 및 PM 저감율은 미미한 수준으로 나타났다. OXI 촉매가 다른 두 촉매에 비해 산화성능이 약간 높게 나타나는 이유는 현재 명확하지 않지만 NOx 및 PM 저감율을 비교해볼 때 SOC 촉매와 OXI 촉매가 유사한 성능을 나타내고 있었다.

한편 엔진 종류에 따른 배기가스 저감효과를 측정하기 위하여 상기 촉매 중 OXI 촉매에 대해 국내에 널리 사용되는 엔진 2종(Turbo Charge 엔진 및 Non Aspiration 엔진)에 장착하여 동일한 엔진시험을 하였으며 그 결과를 표 5에 나타내었다. 각각의 엔진에 대한 촉매 장착전·후의 저감 성능은 NA 엔진에서 CO, THC가 85.7%, 40.7%로 높게 나타났으나, NOx와 입자상물질은 각각 1.3%와 3.3%로 저감성능이 떨어짐을 알 수 있었다. 또한, Turbo엔진에 대해서는 CO 및 THC가 각각 79.1%와 53.1%로 높은 저감율을 보였으며, NA엔진에서와 같이 NOx의 전환율은 1.3%로 매우 낮았고, 입자상물질은 11.6%로 NA 엔진에서보다는 높게 나타났다. 따라서 2종의 엔진에서 저감효과가 서로 유사한 것으로 판명되었다.

위의 결과들을 토대로 국내의 대형 디젤자동차에 DOC의 사용가능성을 고려해 보면, 현 규제기준상 가스상물질의 제거는 만족할 수준이지만 더 중요하게 생각되는 입자상물질의 제거면에서 너무 낮은 제거효율을 보이기 때문에 별다른 엔진의 개선이나 규제모드, 연료 등의 개선 없이 DOC만 장착하는 것은 실효성이 적을 것으로 판단된다.

Table 4. Engine test result of FOC, SOC and OXI catalysts by D-13 mode. (단위: g/kW-h)

		CO	THC	NOx	PM
FOC	장착전	2.50	0.65	9.41	0.52
	장착후	0.54	0.42	9.10	0.64
	저감율(%)	78	35	3.2	-23
SOC	장착전	2.67	0.67	10.95	0.51
	장착후	0.93	0.49	10.89	0.47
	저감율(%)	65	27	0.5	7.8
OXI	장착전	4.48	0.59	13.7	0.584
	장착후	0.64	0.35	13.5	0.565
	저감율(%)	85.7	40.7	1.3	3.3

4.6 차대동력계 시험 (소형)

4.6.1 규제물질

소형디젤자동차에 FOC 및 OXI 촉매를 장착하여 CVS-75모드로 주행하여 얻은 배출 가스 및 PM에 대한 저감율을 알아본 결과 표 6과 같았다. 먼저 황 함유량 0.08% 연료사용 시 CO, THC의 저감율을 살펴보면 FOC 촉매가 83.1%와 47.8%로, OXI 촉매의 58.1%와 40.3%보다 높게 나타났으며, NOx에 대한

Table 5. Test Result of OXI Catalyst on regulated emission by D-13 mode.

Unit: g/kW-h	DE12 (Non Aspiration Engine)			DE12T (Turbo Engine)		
	장착전	장착후	저감율 (%)	장착전	장착후	저감율 (%)
	CO	4.48	0.64	85.7	1.1	0.23
THC	0.59	0.35	40.7	0.49	0.23	53.1
NO _x	13.7	13.5	1.3	9.15	9.03	1.3
PM	0.584	0.565	3.3	0.241	0.213	11.6

Table 6. Diesel emission reduction rate of DOC by the CVS test mode.

황함량 (%)	DOC Type	저감율 (%)			
		CO	THC	NO _x	PM
0.08	FOC	83.1	47.8	5.3	31.8
	OXI	58.1	40.3	5.3	10.6
0.04	FOC	94.1	58.8	-9.4	27.7
	OXI	74.5	52.9	-5.7	9.1

Table 7. Non-regulated emission reduction of DOC by the CVS test mode.

물질	촉매 Type	배출량 (g/km)		저감율 (%)
		촉매부착전	촉매부착후	
SOF	FOC	0.085	0.025	70.8
	SOC	0.085	0.041	51.8
1,3-Butadiene	FOC	0.247	0.017	93.1
Benzene	FOC	0.112	0.02	82.1
Formaldehyde	FOC	10.7	3.917	63.4
Acetaldehyde	FOC	1.53	0.32	78.9

저감율은 두 촉매에서 모두 5.3%로 나타났다. 또한 입자상물질의 저감율은 FOC 촉매가 31.8%, OXI 촉매가 10.6%로 FOC 촉매가 높게 나타났다. 한편 황함량 0.04%의 연료사용시 입자상물질 제거율은 각각 27.7%와 9.1%로 0.08% 황함량 연료사용시와 유사한 경향을 보였다. 이 결과에서 보듯이 산화성을 강조한 FOC 촉매가 SO₂ 산화억제 선택성을 강조한 OXI 촉매에 비하여 CO, THC 뿐만 아니라 입자상물질의 제거율까지 높은 저감율을 보인 것은 소형 디젤 자동차의 규제시험모드인 CVS-75의 시험시 배기가스 온도가 상대적으로 낮아 황산화물 생성에 의한 PM 증가의 영향이 없기 때문으로 판단된다.

4. 6. 2 규제의 물질

현재 대기환경 보전법에 근거한 자동차 배출허용 기준은 주로 CO, THC, NO_x, 매연 등만을 규제하고 있다. 그러나 이 물질 외에 환경 유해성으로 관심이 높고 향후 규제의 가능성도 있는 기타 규제의 물질에 대해서 DOC 장착에 의한 제거 성능을 고찰해 보았다.

이를 위해 소형 DOC 촉매의 SOF 제거 성능 및 Butadiene, Benzene, Aldehyde 등의 저감율을 위 표 7에 나타내었다. 그 결과 촉매의 종류에 따라 대개 70~90%의 높은 제거율을 보였다.

5. 결 론

1. 본 연구에서 개발한 FRMS법으로 제조한 DOC 촉매는 백금입자의 크기가 평균 20 nm 정도로서 통상의 함침법으로 제조한 촉매에 비하여 THC, CO 산화성과 SO₂ 산화억제 선택성이 뛰어난 것으로 나타났다.

2. 배기가스온도가 비교적 낮은 소형 디젤 엔진의 경우 V이 첨가되지 않은 FOC가 유리하며 이 촉매의 성능은 선진국 상용 촉매 성능과 유사하여 소형 디젤차량에 장착시 CO 및 HC은 50~70% 이상, 입자상물질은 30% 이상 제거됨을 확인하였다.

3. 대형 디젤엔진을 위한 DOC 촉매는 고온의 규제모드를 위해 SO₂ 산화억제 선택성이 강조된 OXI 또는 SOC촉매가 유리하다. 이 경우 CO와 THC 등 가스상물질 제거율은 50~90%로 비교적 좋은 성능을 나타내었으나 입자상물질의 제거율이 낮아(3~11%) 대형디젤엔진의 획기적 개선이나 변화가 없으면 실제차량에 직접 적용하기 어려운 것으로 판단된다.

4. 현재까지의 촉매 활성 시험, 엔진 시험 및 실차 주행 시 온도 영역의 결과를 종합해 볼 때 각 차종의 엔진 조건에 맞는 촉매 개발 및 장치 개발이 이루어져야 하고 이와 같은 개발은 엔진 개발이 진행되면서 엔진에 맞는 촉매가 함께 tuning되어야 한다.

참 고 문 헌

유공 대덕기술원 (1997) 디젤엔진 촉매개발연구. 1차년도 보고서.

- 환경부 (1995) 자동차 배출 가스 종합 대책, 최종보고서, 267-279.
- Dystrup, J.A. (1993) The Development of a Production Qualified Catalytic Converter, SAE Technical Paper Series No. 930133.
- Farrauto, R.J. (1993) A Base Metal Oxide Catalyst for Reduction of Diesel Particulates, SAE Technical Paper Series No. 932720.
- Fredholm, S. (1993) Development of Diesel Oxidation Catalysts for Heavy Duty Engines, SAE Technical Paper Series No. 932719.
- Hansen, K.F. (1994) The Influence of an Oxidation Catalytic Converter on the Chemical and Biological Characteristics of Diesel Exhaust Emissions, SAE Technical Paper Series No. 940241.
- Horiuchi, M. (1990) The Effects of Flow-through Type Oxidation Catalysts on the Particulate Reduction of 1990's Diesel Engines, SAE Technical Paper Series No. 900600.
- Rao, V.D.N (1994) Influence of Fuel Sulfur Content on Particulate Emission of Ford 1.8L Sierra Turbo-Diesel Equipped with Flow Through Catalytic Converter, SAE Technical Paper Series No. 940902.
- Ricardo (1996) Current Technology and Future Trends in Automotive Catalyst Aftertreatment Development, Status Report.
- Smelder, G. (1995) Diesel Catalysts for Europe beyond 1996, Automotive Engineering, 41-46.
- van den Tillaart, J.A.A. (1996) Effect of support oxide and noble metal precursor on the activity of automotive diesel catalysts, Appl. Catal. B, 10, 53-68.
- Zelenka, P. (1994) Diesel Oxidation Catalyst Application Strategies with Special Emphasis on Odor Reduction, SAE Technical Paper Series No. 942066.