

디젤자동차용 산화촉매의 성능 평가

최 병 철^{*1)} · 박 회 주¹⁾ · 정 명 군²⁾

전남대학교 기계시스템공학부¹⁾, (주)오덱 기술연구소²⁾

Performance Evaluation of Diesel Oxidation Catalysts for Diesel Vehicles

Byung-Chul Choi^{*1)} · Hee-Ju Park¹⁾ · Myung-Gun Jung²⁾

¹⁾School of Mechanical System Engineering, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea

²⁾Research Center, ORDEG Co., 404 Mognai-dong, Ansan 425-100, Korea

(Received 15 July 2003 / Accepted 3 September 2003)

Abstract : Recently, as people pay attention to the environmental pollution, the emissions of diesel engine have been a serious problem. We carried out the performance evaluation test of Diesel Oxidation Catalysts (DOC) for HSDI diesel engine equipped vehicles. The DOC, basically coated with Pt catalyst, was manufactured with various washcoat materials. It was found that CO conversion efficiency depends on temperature, but THC conversion efficiency is dominated by temperature and space velocity. The THC and CO conversion efficiencies of aged catalysts were increased with additions of ZrO₂ and zeolite B in the washcoat. We found that DOC performance changes with coating techniques, even through it has same washcoat materials. The DOC coated by high temperature washcoat coating technology showed good conversion efficiency than low temperature washcoat coated DOC.

Key words : Diesel engine(디젤엔진), Catalyst(촉매), DOC(디젤산화촉매), Additive catalyst(조촉매)

1. 서 론

세계 각국은 지구온난화 및 환경오염 방지를 목적으로 환경오염원의 배출규제를 강화하고 있다. 자동차의 배출 가스는 핵심 환경오염원으로 알려져 있으며 그중에서도 디젤엔진의 배출가스가 큰 비중을 차지하고 있다. 디젤엔진은 출력이나 연비, 내구성이 우수하여 대형상용자동차 및 일부 승용차에 많이 이용되고 있다.

디젤엔진은 입자상물질(PM), 탄화수소(HC), 일산화탄소(CO), 질소산화물(NO_x)의 동시저감에 어려움을 겪고 있어 이들 각 배출가스의 정화율 향상

을 요구하고 있다. 더욱이 상기 배출가스들은 대도시 대기오염에 심각한 영향을 미치고 있으므로 그 규제치는 점차 강화되고 있다. 따라서 이러한 유해물질의 저감 기술 개발 없이는 디젤자동차의 입지 확보가 어려운 실정이다.

강화되고 있는 규제에 대응하기 위한 기술로써 엔진의 연소기술 개선과 더불어 최근에는 후처리 기술인 디젤산화촉매(Diesel Oxidation Catalyst: DOC)를 개발하여 적용하고 있다. 디젤산화촉매는 THC와 CO의 배출저감은 가능하지만 연료 중의 황 성분과 매연으로 인해 정화 성능이 저감 된다.^{1,2)} 강화되어 가는 배출가스규제를 만족시키기 위해서 보다 높은 정화율 및 향상된 내구성을 지닌 디젤산화촉매의 개발이 요구되고 있다.³⁾

*To whom correspondence should be addressed.
bcchoi@chonnam.ac.kr

본 연구에서는 디젤엔진의 배기후처리 장치로 개발된 디젤산화촉매의 조성과 구조에 따른 정화특성 평가 및 워시코트 성분에 따른 단기열화 조건에서 디젤산화촉매의 성능을 평가하고자 한다.

2. 실험장치 및 방법

2.1 실험장치

실험 장치는 Fig. 1과 같이 디젤엔진, 동력계, 배기 분석기, 매연측정기 그리고 데이터 기록기 등으로 이루어져 있다. 엔진의 연료와 냉각수의 온도는 온도조절기에 의해 조정되고, 엔진의 운전조건은 동력계에 의하여 제어된다.

디젤산화촉매는 배기 매니폴드 출구로부터 약 1.5 m 떨어진 배기관에 장착하고, 촉매의 입, 출구에 배출가스 및 매연측정용 샘플관을 장착하여 배출가스와 매연농도를 각각 측정하였다.

본 실험에 사용된 엔진은 국내에서 생산된 직접분사방식의 4행정, 4실린더 디젤엔진으로 배기량은 2903cc이다. 엔진에 대한 상세한 사양은 Table 1에 나타내었다.

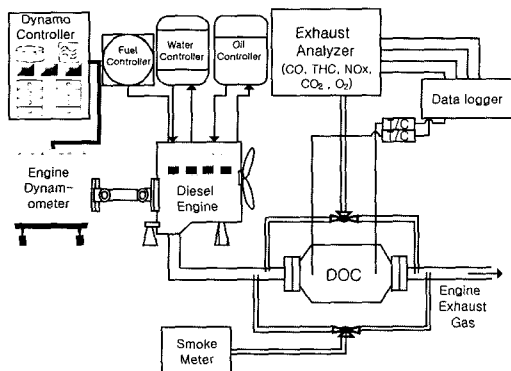


Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup

Table 1 Engine specifications

Parameter	Specifications
Engine type	4-stroke/DI
Rated speed(rpm)	3800
Power output(kw/rpm)	88.56/3800
Torque(kw/rpm)	0.33/1800
Air charging	Turbo-After-cooled
Bore × Stroke(mm)	97.1 × 98
Displacement(cc)	2903

Table 2 DOC specifications

Catalyst	Components
A	Pt/SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +zeolite A+zeolite C
B	Pt/SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +zeolite A+zeolite C
C	SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +ZrO ₂ +zeolite B
D	F+G
E	F+B
F	Pt/TiO ₂ +Al ₂ O ₃ +V ₂ O ₅
G	Pt/TiO ₂ +Al ₂ O ₃ +ZSM-5+V ₂ O ₅

동력계는 와전류(Eddy-current, EC)방식의 440 kw/ 4000rpm급(Fuchino Co., ESF-600)을 사용하였으며, 배기분석기는 직접 샘플링방식의 자동차용 배기분석기 (Horiba, MEXA- 9100DEGR)를 사용하였다. 이 분석기는 CO와 CO₂분석에는 NDIR (Non Dispersive Infrared)방식, THC분석에는 FID(Flame Ionization Detector)방식, 그리고 NOx 분석에는 CLD(Chemiluminescence Detector)방식을 채용하고 있다.⁴⁾ 매연측정에는 여과지 광 반사식(Bosch 측정 방법)의 매연측정기(AFT-2000, 월드환경)를 이용하여 측정하였다.

본 실험에 사용된 촉매는 (주)오맥에서 제조하였다. 촉매담체 (Catalyst substrates)는 67cell/cm²의 허니컴 모노리스(Honeycomb monolith)형으로 촉매 구성성분 및 촉매구조는 Table 2와 같다. A-E 촉매장치는 듀얼브릭(Dual-brick)으로 구성되어 있다.

A촉매와 B촉매는 SiO₂, Al₂O₃, zeolite A, C같은 성분으로 구성되어 있으며, 이 두 촉매는 워시코트의 코팅기법을 다르게 하고 있다. A촉매는 고온 활성에 유리하고 B촉매는 저온활성에 유리한 워시코트 코팅기법을 채택하고 있다. A, B, C촉매장치는 같은 성분의 촉매로 전단부와 후단부를 구성하였고, D와 E촉매장치는 전, 후단부를 다른 촉매로 구성하였다. F, G 촉매는 TiO₂, Al₂O₃, V₂O₅, ZSM-5 성분을 함유하고 있다. D촉매장치는 전단부에 F촉매, 후단에 G촉매를 사용하였다. E촉매장치는 전단부에는 F촉매, 후단에 B촉매를 각각 사용하여 그 촉매 구조차이를 보고자 하였다.

2.2 실험방법

본 실험에서는 DOC의 정화 특성을 파악하기 위해 자체 개발한 D-15운전모드를 채택하였다. 디젤

Table 3 Developed D-15 test mode

Mode	Speed (rpm)	Torque(N · m)	Torque(kg · m)
1	Idle	0	0
2	2117	7	0.7
3	2484	14	1.4
4	2457	28	2.9
5	1720	24	2.4
6	1885	69	7.0
7	1774	40	4.1
8	2693	104	10.6
9	3231	132	13.5
10	1433	34	3.5
11	1824	71	7.2
12	2088	90	9.2
13	1616	150	15.3
14	2289	125	12.8
15	2962	168	17.1

Table 4 Engine aging mode

Stage	Speed (rpm)	Test time(min)	Cat-in temp.(°C)	Cat-out temp.(°C)
1	2000	18	255	250
2	3000	6	465	450
3	3800	6	290	290
4	3800	30	500	490

엔진시험용 D-15모드의 운전특성은 Table 3과 같다. 촉매의 정화성능은 엔진 안정화 이후 각 모드에서 배출가스의 농도를 측정하였다. 정화율은 촉매의 입, 출구에서 배출가스 농도를 측정하여 $[(C_{in}-C_{out}) \times 100 / C_{in} (\%)]$ 로써 나타내었다.

열화촉매의 정화특성을 파악하기 위하여 엔진벤치 열화를 실시하였다. 촉매의 열화모드는 Table 4에 나타내었다. 엔진벤치 열화모드는 온도와 공간속도(Space velocity)의 함수로서, 각 엔진 회전속도에서 엔진 출력을 변화시켜 일정한 온도를 유지하였다. 엔진벤치 열화모드는 1시간동안 4단계의 각 운전조건을 1사이클로 하여 3사이클씩 실시하였다. 이러한 조건의 열화는 실제 차량의 단기열화 3,000 km 주행 내구에 해당한다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 디젤엔진의 배출가스 특성

Fig. 2는 D-15모드에 있어서 엔진의 배출가스 특

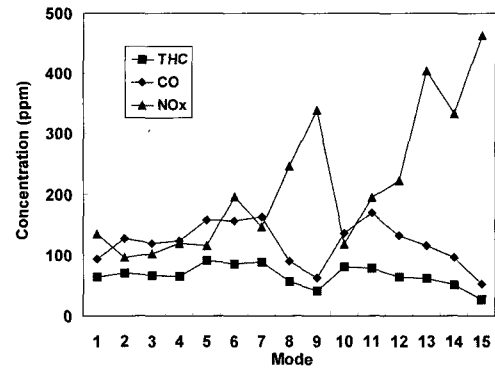


Fig. 2 Exhaust emission characteristics of D-15 test mode

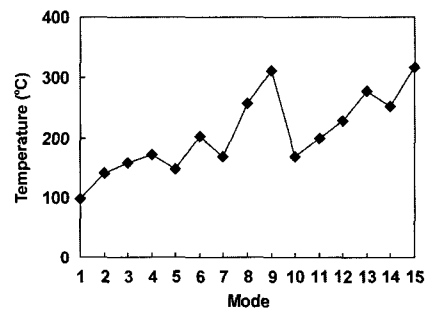


Fig. 3 Exhaust gas temperature of D-15 test mode

성을 나타낸 것이다. THC의 배출특성은 낮은 엔진 회전속도와 중부하의 엔진 운전조건에서 즉, 5, 6, 7 그리고 10, 11모드에서 그 배출량이 증가하고, 고속, 고부하 영역에서는 THC의 생성이 감소함을 알 수 있다. CO의 배출특성도 THC와 비슷한 경향을 나타내고 있다. NOx는 고부하와 높은 엔진 회전속도에서 증가하는 것을 볼 수 있다.

Fig. 3은 D-15 운전모드의 배출가스 온도를 나타내고 있다. 배출가스 온도는 NOx 배출농도와 유사한 경향을 가지고 있다. NOx 생성농도는 엔진 내의 연소온도에 지배적이며, 이에 따른 배출가스 온도는 촉매의 정화율에 영향을 미치게 될 것이다.

Fig. 4는 실험엔진의 매연 배출특성을 보이고 있다. 매연은 전 모드에서 거의 동일한 수준인 10~15% BSN (Bosch Smoke Number)을 나타내었으나, 중속, 저부하 운전조건인 2모드에서는 20%로 높은 배출농도를 보이는데, 이는 열화된 엔진의 배출특성 때문인 것으로 추정한다. 그리고 중속, 중부하 운전조건인 7모드에서 최저 농도인 7%가 측정되었다.

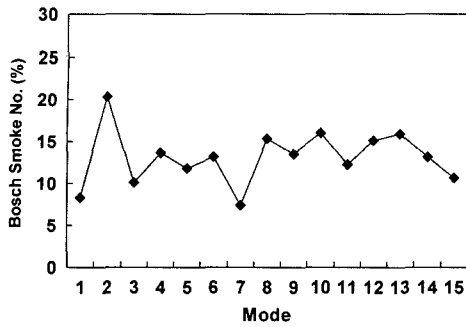


Fig. 4 Smoke of D-15 test mode

3.2 디젤산화촉매의 정화특성

Fig. 5는 fresh 상태에서 각 촉매의 THC 정화율을 나타내고 있다. 결과로부터 THC의 정화율은 처음 7모드까지의 저부하 모드에서는 C촉매가 가장 높은 정화율을 나타내다가, 7모드 이후 고부하 모드에서는 A촉매가 가장 높은 정화율을 나타내고 있다. 7모드까지의 저부하에서는 촉매의 온도가 비교적 낮은 상태이므로 이때의 정화율은 DOC의 저온활성을 의미한다. 따라서 이 결과를 통해 C촉매가 저온활성이 우수하며, 고온영역에서는 고온에 유리한 워시코트 코팅기법을 채택한 A촉매의 정화율이 우수하게 나타나는 것으로부터 촉매의 활성에 워시코트의 코팅기법이 미치는 영향이 크다는 것을 알 수 있다.

Fresh 촉매의 1-9 모드에서 활성순위는 $C > A > E \approx D > B$ 순서로 나타낼 수 있다. 이 범위에서 C 촉매의 평균 정화율은 약 38%로 최고 정화율을 나타내고 있다. 8모드 이후에는 엔진의 부하가 높아지므로 촉매의 온도도 높아진다. 이 때 정화율이 가장 높은 촉매는 A촉매이며, 다른촉매들은 고부하 모드에서 10-20% 정도의 정화율 차이를 보이고 있다. D-15모드의 전 구간에서 다른 촉매와 비교하여 가장 낮은 정화율을 보인 촉매는 B촉매이다. A와 B촉매는 같은 성분의 워시코트에 코팅기법을 달리하여 제작하였으며 그 결과 이와 같이 큰 정화율 차이를 보이고 있다.

모든 촉매들은 fresh 상태에서 1모드에서 높은 정화율을 나타내다가 4모드로 갈수록 정화율이 감소하고 있다. 1모드의 높은 정화율은 THC의 흡착특성 때문이다. 그리고 4모드 이후에 정화율이 조금씩 증

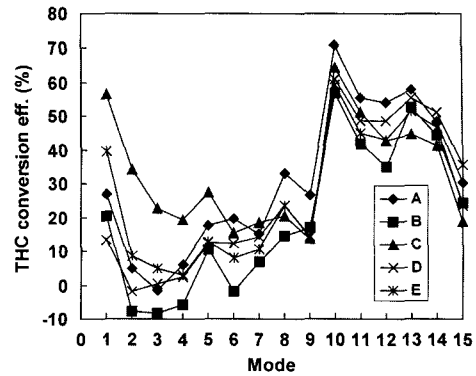


Fig. 5 THC conversion efficiency of fresh catalysts

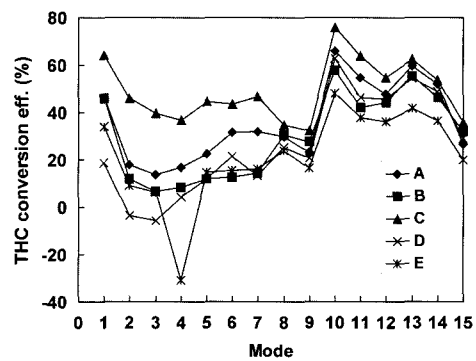


Fig. 6 THC conversion efficiency of aged catalysts

가하고 있는데, 이것은 촉매온도의 상승으로 인하여 HC의 산화반응 현상을 나타내고 있다. 10모드에서 가장 좋은 정화율을 나타낸다. 모든 촉매장치 모드별 정화율은 다르지만 양상은 비슷하게 나타났다. 이러한 양상을 나타내는 것은 D-15모드의 특성상 배출가스의 온도와 공간속도에 따라서 정화율의 양상이 결정되기 때문이다.

이상과 같이 fresh 상태에서 THC의 정화율은, 저온영역(1-5 모드)에서는 C촉매의 정화율이 우수하며, 고온영역(6모드 이후)에서는 A촉매의 정화율이 우수하게 나타나고 있다.

Fig. 6은 단기 열화촉매의 THC 정화율을 나타낸 것이다. 1-9모드에서 열화촉매의 THC 정화율의 순위가 전체모드에서 동일한 순서로 잘 나타나고 있다. 열화촉매의 정화율 순서는 $C > A > D \approx B > E$ 이다. 이 결과는 fresh 촉매의 정화율과 유사한 경향을 보이고 있다. ZrO_2 와 zeolite B를 함유한 C촉매가 다른 촉매에 비하여 전체모드, 특히 초기 1-9모드에서

평균 정화율이 약 43%로 가장 높게 나타나고 있다. 열화 전후의 정화율 변화폭이 A, B, C 촉매는 큰 반면 D, E 촉매는 열화 전후의 정화율 변화폭이 크지 않다.

D, E 촉매는 조촉매의 성분인 TiO_2 , V_2O_5 , ZSM-5의 효과와 듀얼촉매의 구조변화에 따른 정화율 변화효과를 보기 위한 것이다. D, E 촉매는 동일성분의 촉매를 두 개 사용한 A, B, C 촉매에 비교하여 정화율이 높지 않다. 즉 DOC에서 조촉매 성분 TiO_2 , V_2O_5 , ZSM-5의 효과는 크지 않다는 것을 알 수 있다.⁵⁾ 반면, THC의 정화율에는 ZrO_2 와 zeolite B가 함유된 C 촉매가 단기열화의 여부에 관계없이 가장 우수한 정화율을 나타내었다. 이것은 ZrO_2 의 산소저장능력^{5,6)}과 HC 흡착과 탈리 제어에 유리한 zeolite B의 효과⁷⁾ 때문인 것으로 추측할 수 있다.

디젤엔진의 배기에는 고농도의 산소가 존재하기 때문에 촉매에서 CO의 활성은 비교적 높다. 모드가 진행됨에 따라 엔진의 회전수와 부하가 증가하여 촉매온도가 상승하므로, 전반적으로 모드가 진행됨에 따라 CO 정화율이 상승하게 된다.

Fig. 7은 fresh 상태에서 CO의 정화율을 나타낸 결과이다. 12모드까지는 A 촉매의 성능이 가장 좋다. 모든 촉매들은 5, 7모드를 제외한 1모드에서 8모드까지 정화율이 서서히 증가하다가 8모드 이후에는 A 촉매를 제외한 모든 촉매가 90% 이상의 정화율을 나타내고 있다. 7모드까지 부하가 낮은 경우(낮은 촉매온도 영역)에서는 촉매간의 정화율 차이가 나타나지만, A 촉매를 제외한 촉매들은 7모드 이후(높은 촉매온도 영역)에서는 정화율의 차이가 거의 나타나지 않고 있다. A 촉매는 다른 촉매들과는 달리 13부터 15모드까지 고온영역에서 정화율이 감소하는 경향을 알 수 있다. 이는 같은 성분의 B 촉매에서는 나타나지 않는 현상이므로 고온용 위시코트 기법에서는 귀금속과 위시코트의 활성점이 고온에서 상변화나 피독 현상으로 인해 활성화되지 못하기 때문인 것으로 생각된다. 그리고 A, B 촉매의 CO 정화율 결과로부터 볼 때 HC 정화율과 같이 동일성분의 촉매인 경우라도 코팅 기법에 따라 성능의 차이가 크게 나타남을 알 수 있으며, 고온용 위시코트(촉매 A)가 저온용 위시

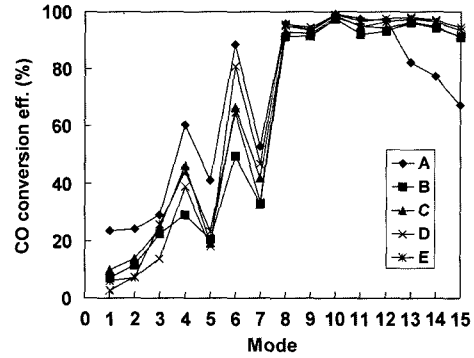


Fig. 7 CO conversion efficiency of fresh catalysts

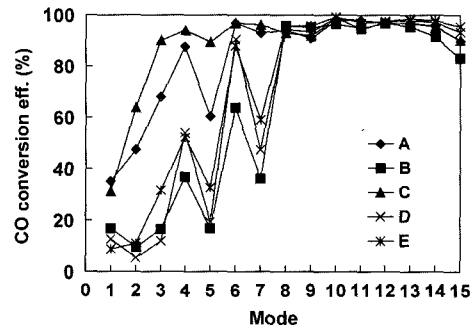


Fig. 8 CO conversion efficiency of aged catalysts

코트(촉매 B) 보다 높은 정화성능을 나타내고 있다. Fig. 8은 단기 열화촉매의 CO 정화율을 나타낸 결과이다. 1-9모드에서의 CO 정화율 순서는 $C > A > E > B \approx D$ 이다. 1-9 모드에서 평균정화율이 83%인 C 촉매가 다른 촉매에 비하여 가장 높은 정화율을 나타내고 있다. 그 다음이 고온용 위시코트 코팅기법을 적용한 A 촉매(평균정화율 : 75%) 순서이다. 다른 촉매들은 fresh 상태의 정화성능과 열화상태의 정화성능이 비슷한 양상을 보이지만, C 촉매는 초기 모드부터 정화율이 상승한 이후 전체모드에서 정화율의 변동이 적다. C 촉매의 정화율은 3모드에서부터 90% 이상의 최고 정화율을 나타내고 있다. 열화 C 촉매에 있어서 CO 정화율이 높은 것은, HC의 정화결과에서 논한 바와 같이 위시코트 중 산소저장능력이 우수한 ZrO_2 나 HC 및 CO의 흡착, 탈리 제어에 유리한 0.5nm 3차원세공이 발달한 zeolite B가 영향을 미친 것으로 생각된다.⁵⁻⁷⁾ A 촉매도 C 촉매보다는 낮지만, 5모드에서 약간 감소한 것을 제외하고는 4모드 이후에 90%에 근접하는 정화율을 나타내고 있다.

이 두 촉매를 제외한 나머지의 촉매들은 fresh 상태와 비슷한 결과를 보이고 있다. 대부분의 촉매들이 fresh 상태보다 열화상태에서 더 좋은 정화성능을 나타내고 있다. 이는 fresh 촉매에서 활성화되지 못한 촉매의 활성점들이 단기내구로 고온에서 산화반응이 활발히 일어나 활성화되었기 때문으로 사료된다.

그리고, CO의 정화율 결과로부터 F, G 촉매의 촉매구조 변경의 효과나 TiO₂, V₂O₅, ZSM-5 성분의 효과는 나타나지 않고 있다.

DOC의 성능평가에 있어서 NO_x의 저감 특성은 큰 의미를 갖지 않지만, 촉매 워시코트의 종류에 따라 NO_x의 흡착특성이 달라지며, 이들 흡착특성이 THC, CO의 산화특성에도 영향을 미칠 가능성이 있다. NO_x의 정화율은 모든 촉매들의 정화율이 최고 약 5.5%정도를 나타내었다. THC와 CO의 정화율에서는 각 촉매별 정화율의 차이는 명백했지만, 반면에 NO_x의 정화율은 촉매간에 일관적인 특성을 찾을 수 없었다.

매연의 정화율은 최고 100%에서 최소 -60%의 정화율을 나타내고 있다. 평가 촉매들은 각 모드에서 40%에서 -20%사이의 정화율을 나타내고 있는데, 이것은 매연의 정화특성이라고 보기보다는 촉매의 트랩작용에 의해서 흡착과 탈착이 반복되는 것으로 보인다.

4. 결론

이상 디젤자동차용 직접분사식 디젤엔진의 산화촉매 성능을 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) THC 및 CO의 정화율은 워시코트 중 산소저장능력이 우수한 ZrO₂나 HC 및 CO의 흡착, 탈리의 제어에 유리한 0.5nm의 3차원세공이 발달한 zeolite B가 함유된 촉매가 우수함을 알았다.
- 2) THC 및 CO의 정화율은 촉매의 촉매구조 변경이나 워시코트 중 TiO₂, V₂O₅, ZSM-5 성분의 효과

는 크지 않았다.

- 3) 같은 조성의 조촉매를 가진 촉매에서 워시코트의 코팅기법을 고온용으로 적용한 촉매가 저온용 코팅기법을 적용한 촉매보다 우수한 HC, CO의 정화성능을 나타내었다.

후 기

본 연구는 2002년도 BK21사업의 RA지원 프로그램에 의해 수행되었으며, 연구비는 (주)오텍으로부터 지원 받았으며, 관계자 여러분께 감사드립니다.

References

- 1) M. Khair, D. L. McKinnon, "Performance Evaluation of Advanced Emission Control Technologies for Diesel Heavy-Duty Engines," SAE 1999-01-3564, 1999.
- 2) M. Tamanouchi, T. Akimoto, S. Aihara, H. Morihisa, "Effects of DGM and Oxidation Catalyst on Diesel Exhaust Emissions," SAE 1999-01-1137, 1999.
- 3) A. Blackwood, D. Tidmarsh, M. Willcock, "The Effect of an Oxidation Catalyst on Cold Start Diesel Emissions in the First 120 Seconds of Running," SAE 980193, 1998.
- 4) B. C. Choi, Technologies for Emission After-treatment, Baro Publishing Co., pp.364-370, 2001.
- 5) D. H. Kim, S. I. Woo, J. Noh, O. B. Yang, "Synergistic Effect of Vanadium and Zirconium Oxides in the Pd-only Three-way Catalysts Synthesized by Sol-gel Method," Applied Catalysis A, General 207, pp.69-77, 2001.
- 6) T. Yamada, T. Kobayashi, K. Kyano, M. Funabiki, "Development of Zr Containing TWC Catalysts," SAE 970466, 1997.
- 7) Y. Ono, N. Yashima, Science and Engineering of Zeolite, Kodasha Scientific Press, pp.6-30, 2002.