

디젤자동차용 워업 촉매 시스템의 정화 특성

최 병 철¹⁾ · 정 우 남¹⁾ · 윤 영 배²⁾ · 정 명 근³⁾

전남대학교 기계시스템공학부¹⁾ · 전남대학교 대학원 기계공학과²⁾ · 오텍(주) 기술연구소³⁾

Conversion Characteristics of Warm-up Catalytic Converter for the Diesel Vehicle

Byungchul Choi^{*1)} · Woonam Juhng¹⁾ · Youngbae Yoon²⁾ · Myunggun Jung³⁾

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

²⁾Graduate School of Mechanical Engineering, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea

³⁾R & D Center, Ordeg Company, 404 Mognae-dong, Dangwon-gu, Ansan, Gyeonggi 425-100, Korea

(Received 11 October 2004 / Accepted 3 February 2005)

Abstract : In this study, we investigated the characteristics of the conversion efficiency and the effect of ageing Diesel Oxidation Catalyst (DOC). The DOC was composed of Warm-up Catalytic Converter (WCC) and Underbody Catalytic Converter (UCC). As the result, the conversion efficiency of THC was 10~50% on WCC and 30~40% on UCC. The conversion efficiency of CO was 80~90% on WCC and remained 10~20% of CO was purified on UCC. The WCC shows high conversion efficiency on CO. After 20 hours aging process of engine bench, conversion efficiencies of THC and CO were improved a little, because it was activated catalyst surface by 20 hours aging. In case of 80 hours aging, the conversion efficiencies of THC and CO were decreased on WCC. However, the UCC was not affected by aging process.

Key words : Diesel engine(디젤엔진), Oxidation catalyst(산화촉매), WCC(Warm-up Catalytic Converter), UCC(Underbody Catalytic Converter), Aging(열화)

1. 서론

최근 급속한 산업화의 진전으로 대기오염이 심해지고 있으며, 세계 각국은 날로 심각해지는 환경오염에 대처하기 위하여 각종 환경오염원에 관한 규제를 강화하고 있다. 자동차는 대기환경오염의 주요 오염원이며, 그 중 디젤자동차로부터 배출되는 유해 가스에 의한 대기 오염문제가 심각한 수준이다. 이에 따라 세계 각국은 디젤 자동차의 배출가스 규제를 대폭 강화해 나가고 있으며, 점차 강화되는

배출가스 규제에 대응하기 위해 디젤 엔진의 연소 개선 및 후처리 기술에 관한 연구가 진행되고 있다.¹⁾

현재 디젤자동차의 후처리 기술에는 HC(Hydrocarbon), CO(Carbon monoxide)등을 산화시켜 정화하는 디젤산화 촉매(DOC : Diesel Oxidation Catalyst),²⁾ 질소산화물(NOx) 저감을 위한 De-NOx 촉매,³⁾ soot 등의 입자상 물질(PM : Particulate Matter)의 저감을 위한 DPF(Diesel Particulate Filter),^{4,5)} PM 및 NOx의 동시 저감을 위한 DPNR(Diesel Particulate NOx Reduction) 시스템^{6,7)} 등이 있다.

*To whom correspondence should be addressed.

bcchoi@chonnam.ac.kr

현재 상용 및 승용 디젤자동차의 후처리 장치로서 DOC가 사용되고 있다. DOC는 HC와 CO의 저감, 그리고 SOF (Soluble Organic Fraction)의 산화에 의해 PM을 저감시키는데 사용된다.⁸⁾ 그러나 날로 강화되어 가는 배출가스 규제에 대응하기 위해서는 보다 높은 정화성능의 DOC 개발이 요구되고 있다.^{9,10)} 특히 디젤자동차도 가솔린자동차와 마찬가지로 냉시동시의 배출가스의 저감이 필수적이다. 따라서 디젤 자동차에서도 워업 촉매를 사용하기에 이르렀지만, 이에 대한 체계적인 연구를 찾아볼 수 없다.

본 연구에서는 디젤자동차의 냉시동시 초기 HC, CO 저감을 위한 배기매니폴드 형 촉매 WCC (Warm-up Catalytic Converter)와 하부촉매 UCC (Underbody Catalytic Converter)를 장착한 배기 후처리 시스템의 초기 및 열화 후 성능 평가를 연구 목적으로 하고 있다.

2. 실험장치 및 방법

2.1 실험장치

주요 실험장치의 구성을 Fig. 1에 나타내었다. 실험장치는 디젤엔진, 배출가스 분석계, 동력계 그리고 데이터 기록기 등으로 구성되어 있다. 엔진의 연료와 냉각수의 온도는 온도조절기에 의해 조절되고, 엔진의 운전 조건은 동력계에 의하여 제어된다. 촉매는 Fig. 1과 같이, 실험실의 편의상 실제 자동차에서의 장착위치와 다르게 배기매니폴드로부터 약 1m 거리에 WCC를 장착하였고, WCC와 UCC는 약 1m의 거리를 두고 장착하였다. 그리고 배기매니폴드에서 WCC까지의 배기 열손실을 줄이기 위해 배기관을 단열 처리하였다. 그리고 각 촉매의 입·출구에 샘플관을 장착하여 배출가스 성분과 매연 농도를 각각 측정하였다.

본 실험에서 사용된 엔진은 배기량 2903cc의 고속직접분사식 디젤엔진(High Speed Direct Injection Diesel Engine)이다. 엔진의 상세한 사양은 Table 1에 나타내었다. 엔진 동력계(Fuchino, ESF-600)는 440 kW/4000rpm의 와전류형(Eddy-Current type)을 사용하였고, 배출가스 분석기(Horiba, MEXA-9100 DEGR)는 직접 샘플링 방식의 자동차용 가스 분석

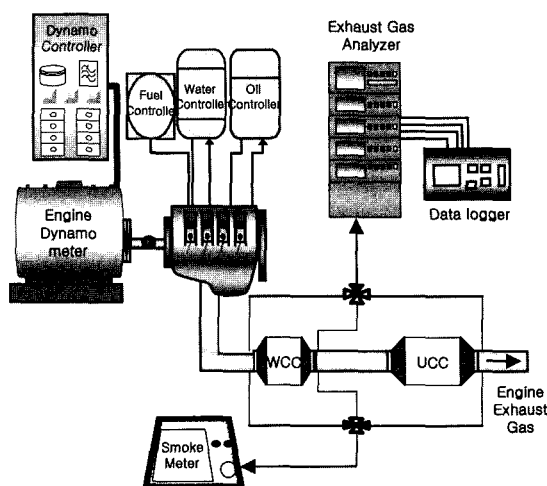


Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup

Table 1 Specifications of the engine

Items	Specifications
Engine type	4-stroke
Rated speed(rpm)	3800
Power output(ps/rpm)	120/3800
Torque(kg.m/rpm)	34/1800
Air charging	Turbo-After-cooled
Bore × Stroke(mm)	97.1 × 98
Displacement(cc)	2903

Table 2 Specifications of the catalysts

Catalyst	Components	Volume(ℓ)
WCC	Pt/Y & Z zeolite, γ -Al ₂ O ₃	0.7
UCC	Pt/Y & Z zeolite, γ -Al ₂ O ₃	1.8

*Substrate cell density : 400 cell/in²

기를 사용하였다. 배출가스 분석기(Horiba, MEXA-9100DEGR)는 CO와 CO₂분석에는 비분산 적외선 분석기(NDIR : Non Dispersive Infrared), THC분석에는 불꽃이온검출법(FID : Flame Ionization Detector), 그리고 NO_x 분석에는 화학발광법(CLD : Chemiluminescence Detector)을 채택하고 있다.

본 실험에 사용한 촉매는 (주)오텍(Ordeg)에서 제조한 것을 사용하였다. 촉매 담체는 67 cell/cm²(400 cell/in²)의 허니콤 모노리스(honeycomb monolith)형으로 촉매 사양은 Table 2와 같다. WCC는 싱글 브릭

(single-brick), UCC는 듀얼 브릭(dual-brick)으로 구성되어 있다. WCC와 UCC는 같은 성분으로 구성되어 있으며, 백금(Pt)의 담지량은 각각 다르게 하였다.

2.2 실험방법

본 실험에 사용된 시험모드는 자체 개발한 D-15 모드를 채택하였다. D-15모드는 대도시에서 디젤자동차의 운행 중에 가장 높은 비율로 운전되어지고 있는 엔진회전수 및 부하를 고려하여 만든 모드이다. 디젤 엔진 시험용 D-15모드의 운전 특성은 참고 문헌¹¹⁾에 나타내었다. 촉매의 정화성능은 D-15모드의 엔진 안정화 기간을 유지한 후 배출가스의 농도를 측정하여 나타내었다. 정화율은 촉매의 입(in), 출구(out)에서 배출가스 농도(A)를 측정하여 다음 식으로 계산하였다.

$$Conversion\ eff\ (\%) = \frac{A_{in} - A_{out}}{A_{in}} \times 100 \quad (1)$$

열화시간에 따른 촉매의 정화특성을 파악하기 위해 엔진 벤치열화를 실시하였다. 촉매의 열화모드는 참고문헌¹¹⁾에 나타내었다. 엔진 벤치열화모드는 각 엔진 회전속도에 엔진 출력을 변화시켜 일정한 온도를 유지하였다. 엔진 벤치열화모드는 1시간 4단계의 운전 조건으로 각각의 촉매를 20, 40, 60, 80 시간 열화를 실시하였다. 이러한 열화조건에서 20시간의 벤치열화는 실차 20,000 km 주행 열화조건에 해당한다.¹¹⁾

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 디젤엔진의 배출가스 특성

Fig. 2는 D-15모드에서 엔진의 배출가스 특성을 나타냈다. THC의 배출 특성은 저속, 저 부하의 엔진 운전조건인 5,7,10,11모드에서 그 배출량이 증가하고, 고속 고 부하 영역에서는 THC의 생성이 감소하는 것을 알 수 있다. CO의 배출특성은 THC와 비슷한 경향을 나타내고 있다. NOx의 배출 특성은 고속, 고 부하영역으로 갈수록 증가하는 것을 볼 수 있다.

Fig. 3은 D-15모드에서 엔진의 배출가스 및 촉매 전후의 배출가스 온도를 나타내고 있다. 촉매 전후

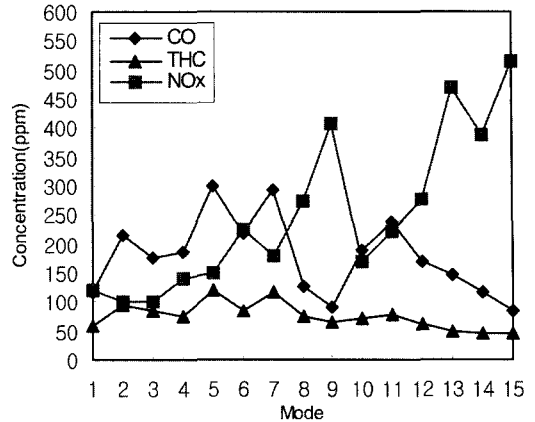


Fig. 2 Engine-out emission characteristics of D-15 test mode

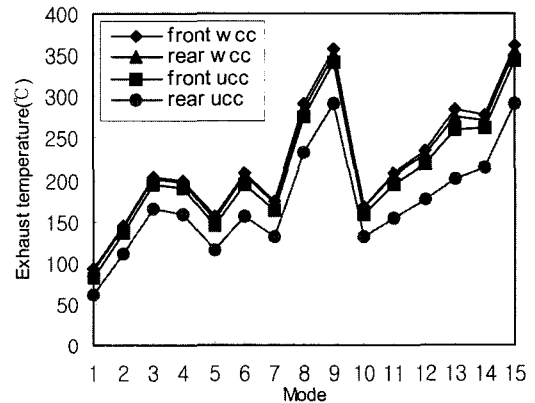


Fig. 3 Exhaust gas temperatures of D-15 test mode

의 온도는 엔진의 회전수와 부하가 증가할수록 상승하고 있다.

NOx의 배출특성은 배출가스 온도와 비슷한 경향을 나타내고 있으며, NOx의 생성은 연소온도의 영향이 지배적임을 알 수 있다. 또한 배출가스 온도는 WCC와 UCC 입구에서의 온도차는 큰 차이가 없지만, UCC 입구와 출구에서의 온도차는 촉매의 열용량의 차에 의한 것이다.

3.2 WCC+UCC 시스템의 정화 특성

Fig. 4는 WCC+UCC 시스템의 fresh 상태 촉매의 THC 정화율을 나타내고 있다. 시험모드에 대한 엔진의 운전 조건에 따라서 WCC+UCC 시스템의 THC 정화율은 33~84%로서 WCC 정화율이 전체 시스템의 정화율에 큰 영향을 미치고 있다. 전체 시스템의

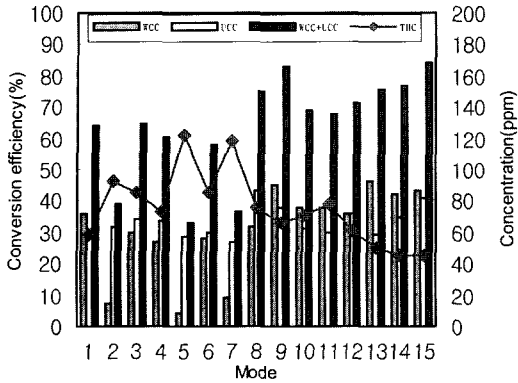


Fig. 4 THC conversion efficiencies of the fresh catalysts

정화율 중 UCC가 차지하는 비율은 약 40~50% 정도이다. 즉 전 모드의 운전조건에서 정량적인 정화율은 약 30~40% 범위이다. WCC에서의 THC 정화율은 2, 5, 7 모드를 제외하고 27~46%의 정화율을 나타내고 있다. 2, 5, 7 모드의 전체 촉매의 정화율은 약 40%의 정화율을 나타내고 있으며, WCC에서의 정화율은 10%미만으로 나타났다. 이때의 WCC 입구의 배기온도는 146℃, 155℃, 175℃로 배기온도가 낮아짐에 따라 정화율도 낮아지는 경향을 가지고 있다. 즉, Fig. 2에서 나타난 것처럼, 특정 엔진 운전 영역인 2, 5, 7 모드에서 불완전 연소에 의한 THC와 CO의 농도 증가, 그리고 배출가스 온도 감소에 의해 WCC의 정화율이 감소한 것을 알 수 있다. 전체 촉매에서 1모드는 100℃이하의 저온임에도 불구하고 정화율이 약 64%를 나타내고 있다. 이는 촉매 위시코트 중의 Y 및 Z zeolite의 흡착특성으로 미연탄화수소의 물리적 흡착이 크게 기여한 것으로 보인다.^{7,12,13)}

따라서 엔진 냉 시동 후 초기상태에 해당하는 1 모드에서 WCC가 전체 촉매 정화율의 약 60%, 즉 전체 THC 배출량의 35%를 정화할 수 있는 결과를 나타냈다. 또한 전 모드에서 전체 촉매의 정화율 중 UCC가 차지하는 비율은 약 30~40% 정도로, 이는 WCC가 전체 THC 배출량의 약 10~50%까지 제거할 수 있다는 것을 알 수 있다.

Fig. 5는 fresh 상태에서의 CO 정화율을 나타내고 있다. 시험모드 전 영역에서 전체 촉매의 CO 정화율은 30~86%를 나타내고 있다. 이 중 CO는 WCC에서 전체 정화율의 약 80~90% 정도가 정화되고 있으며,

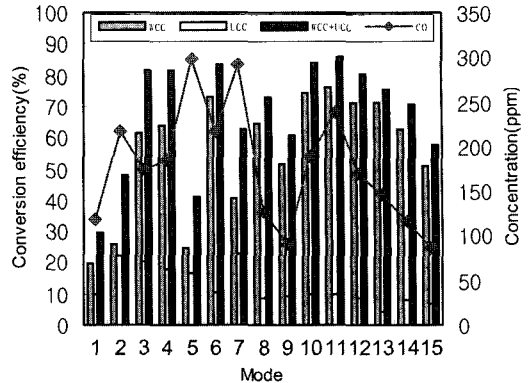


Fig. 5 CO conversion efficiencies of the fresh catalysts

UCC에서 나머지 10~20% 정도가 정화되고 있다. CO의 경우 배기매니폴드 근접촉매(WCC)의 효과가 확실히 나타나고 있다. CO는 3, 4, 6, 10, 11 모드에서 80%이상의 정화율을 보이고 있으며, 5모드에서 정화율이 떨어져 40%까지 감소했다. 이때의 배기온도는 3, 4, 6 모드에서 200℃ 전후이고, 5모드에서 155℃이다. 특히 9모드의 경우, 배기온도가 약 350℃ 정도로 가장 높는데, CO의 정화율은 오히려 낮아지고 있다. 이때의 엔진 운전조건(3231rpm, 13.5kg.m)은 고속 고부하로 단순히 엔진의 충전효율을 90%로 계산하여 SV(표준상태에서 배기흐름 속도(L/h)/촉매 체적(L))를 나타내면, 전체 촉매에서 약 100,000 1/h, WCC에서 약 361,000 1/h로 매우 높다. 이후 12모드까지 80%이상의 정화율을 나타내다가 12모드 이후부터는 정화율이 점차적으로 감소하였다. 가장 높은 CO 정화율을 보인 곳은 11모드로 86%의 정화율을 보였다.

위 결과로 CO는 전체 정화율의 대부분이 WCC에서 정화가 되어, WCC의 효과가 확실히 나타나고 있다. 그리고 본 실험에 사용한 촉매의 CO 활성온도(LOT80)는 약 190℃이며, WCC에서의 경우 매우 높은 SV의 영향으로 반응 시간이 짧아져 정화율이 감소된 것으로 판단된다.

3.3 WCC+UCC 시스템의 열화 특성

Fig. 6은 WCC+UCC 시스템의 열화시간에 따른 THC 정화율을 나타내고 있다. 전반적으로 엔진의 운전조건이 고속 고부하로 진행될수록 배기온도가 높아지므로 정화율이 높아지는 경향을 나타내고 있

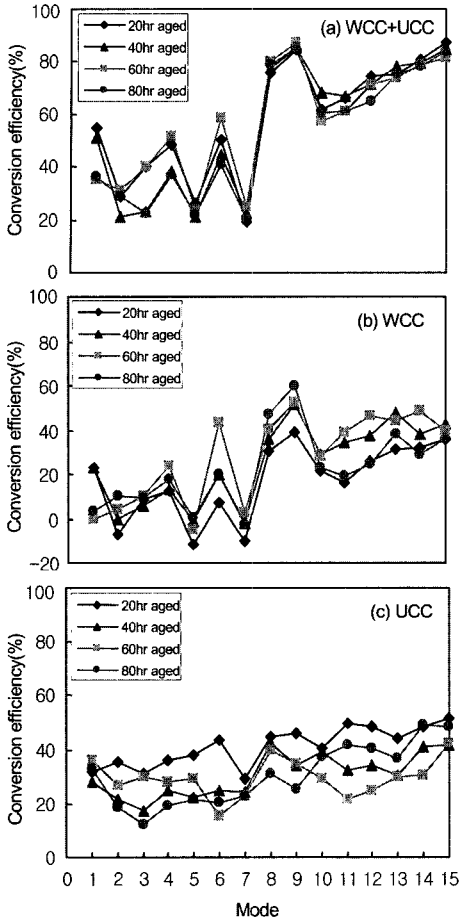


Fig. 6 THC conversion efficiencies of the aged catalysts

다. Fig. 4의 fresh 촉매와 비교하면 전체 촉매에서 20시간 이상 열화 후의 THC 정화율은 감소하는 것을 볼 수 있다. 특히 전체 열화촉매에서 1-7모드까지의 THC 정화율의 차이가 크게 나타나고 있다. 그러나 8모드 이후에서 열화 전후의 정화율 차이는 크지 않으며, fresh 보다 오히려 높게 나타나는 경우도 있다. 즉, 전체촉매에서 10, 11모드에서는 열화 후의 정화율이 10%정도 감소하였으며, 14, 15모드에서는 열화 후 정화율이 열화 전보다 약간 높게 나타나고 있다. 이러한 열화의 영향은 WCC의 경우를 보면 그 경향이 전체촉매와 거의 유사한 형태를 보이고 있으며 열화 시간별 정화율 차이가 조금씩 나타나고 있다. UCC의 경우는 열화전에 비해 열화 시간별로 차이가 나타났으며, 20~80시간 열화에 의한 전체 정화율의 차이는 크게 나타나지 않고 있다.

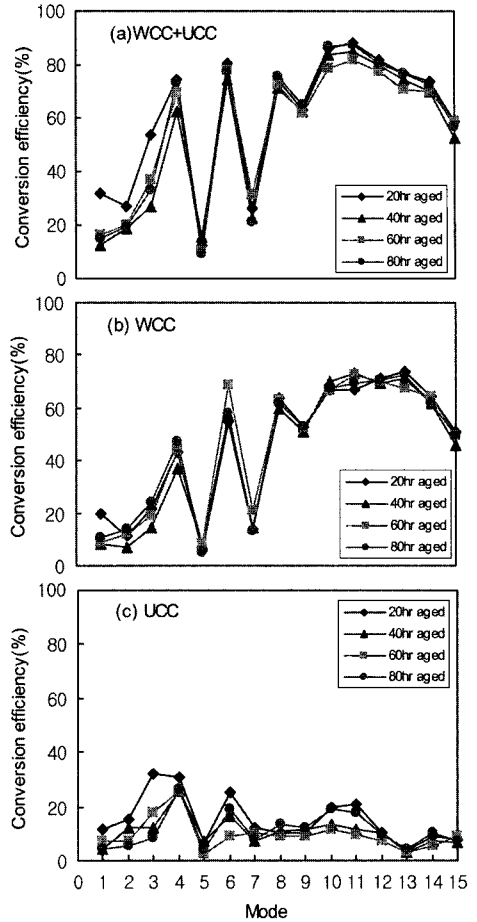


Fig. 7 CO conversion efficiencies of the aged catalysts

Fig. 7은 열화시간에 따른 CO 정화율을 나타냈다. 열화 후 전체촉매에서 fresh 촉매와 비교하면 초기 1~7모드까지는 20시간 이상 열화의 경우 CO 정화율이 20~30%정도 급격하게 저하하고 있다. 그리고 8모드 이후에서는 열화의 영향이 거의 나타나지 않고 있다. 열화 후에도 CO는 fresh 상태와 마찬가지로 WCC에서 전체 정화율 중 약 80~90%가 정화되고, 나머지 10~20%의 CO가 UCC에서 정화되고 있다.

Fig. 8은 열화시간에 대한 fresh 촉매의 정화율과 열화시간 별 정화율과의 차이를 WCC와 UCC에 대하여 나타내고 있다. THC와 CO의 정화율은 유사한 경향을 나타내고 있다. WCC의 경우, 20시간의 열화 촉매는 오히려 fresh 촉매보다 정화율이 7% 정도 향상되었다. 이는 fresh 촉매에서 약 20시간 열화로 인해 촉매 표면상태가 fresh 촉매보다 활성적으로 변

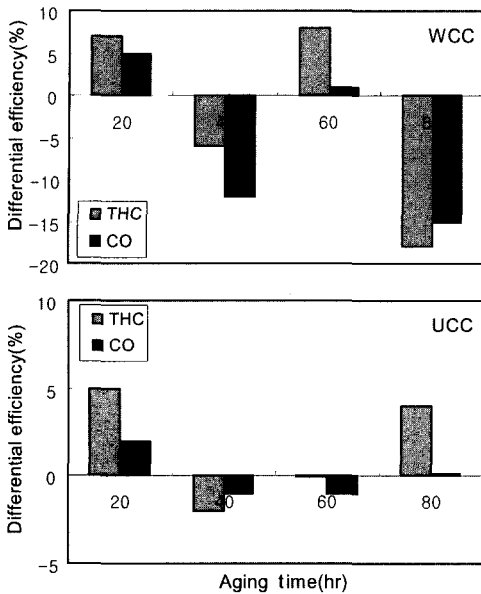


Fig. 8 Differential conversion efficiencies between fresh and aged catalysts according to the aging time

하기 때문이다. 이러한 현상은 실제 자동차용 촉매에서도 흔히 일어나는 현상이다. 그리고 40시간 열화의 경우 6% 감소하다가, 60시간에서 다시 향상하지만, 80시간 정도에서는 THC의 경우 18% 이상 감소하는 경향을 보이고 있다. 이와 같이 열화시간에 따른 정화율의 변화가 특정 경향을 보이지 않는 것은 디젤 엔진 벤치에서의 열화는 촉매 표면이나 귀금속의 영구적인 열화를 야기 시킬 만한 열화조건은 되지 못하기 때문인 것으로 판단된다. 즉, 디젤 엔진벤치에서의 낮은 배기온도의 열화조건은 귀금속의 응집(agglomeration)이나 신터링(sintering) 그리고 표면 기공의 파괴를 유발할 정도의 열적 열화조건은 되지 못하고, PM이나 soot의 피독(poisoning)과 블록킹(blocking)에 의한 촉매 활성점의 감소로 열화가 진행 되는 것으로 보인다. 이러한 PM이나 soot 흡착의 대부분은 물리적인 것으로 열화시간의 진행에 따라서 촉매 표면에서 재생되는 것으로 생각된다. Fig. 6과 7에서와 같이, 고농도와 저온의 배기가 1차적으로 유입되는 WCC의 7 모드 이하의 영역에서는 PM이나 soot의 물리적 흡착에 따른 열화의 영향이 크게 나타나고, 저농도와 고온의 배기조

건인 8모드 이상에서는 촉매 표면의 재생이 원활하여 정화율이 높게 나타난 것으로 보인다. 또한 WCC보다 체적이 크고 열화조건이 완화된 UCC에서, 촉매 표면의 열화와 재생이 진행되는 속도와 강도가 감소하여 전체 모드에서 정화율의 변화가 작은 것으로 판단된다.

NOx의 정화율은 fresh 상태에서 약 5%미만, 열화 후 약 6%미만의 정화율을 나타냈다. 이는 정화율이 라기 보다 촉매에 흡·탈착 되는 경향을 나타내고 있으며,⁸⁾ 열화 후에도 fresh 상태에서와 마찬가지로 NOx의 정화는 거의 이루어지지 않았다.

4. 결론

이상 고속 직접 분사식 디젤엔진에서 배기매니폴드형 촉매와 하부촉매를 장착한 배기후처리시스템의 정화효율을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 디젤엔진 배기매니폴드형 촉매와 하부촉매를 장착한 배기후처리 시스템에서 THC 정화율은, WCC에서 전체 THC 배출량의 약 10~50%까지 제거할 수 있었으며, UCC에서 30~40%를 제거할 수 있었다.
- 2) 엔진 냉 시동 후 초기에 해당하는 I 모드에서 fresh 촉매의 경우, 촉매 위시코트 중의 Y 및 Z zeolite의 미연탄화수소의 흡착으로 인하여, 전체 시스템에서 약 64%, WCC에서 약 35% 정도의 정화율을 나타내었다.
- 3) CO는 WCC에서 전체 정화율의 약 80~90% 정도가 정화 되고 있으며, UCC에서 나머지 10~20% 정도 정화가 되어, WCC에서 높은 CO 정화율을 나타냈다.
- 4) 본 실험에 사용한 촉매의 CO 활성온도(LOT80)는 약 190℃이며, WCC에서 높은 SV(약361,000 l/h)의 영향으로 정화율이 감소하였다.
- 5) WCC와 UCC를 장착한 촉매 시스템의 열화에 의한 영향은 WCC의 경우 20시간 열화시 fresh 촉매보다 정화율이 향상되는 경향을 보이지만, 80시간 열화에 의한 THC와 CO의 정화율은 각각 15%, 18% 정도 감소하였다.

후 기

본 연구는 2004년도 BK21사업의 RA지원 프로그램에 의해 수행되었으며, 관계자 여러분께 감사 드립니다.

References

- 1) B. C. Choi, "The State of the Automotive Diesel Engine Technologies," KSPSE Journal, Vol.6, No.1, pp.12-19, 2002.
- 2) G. K. Yeo, "Trends of Automotive Catalyst Technologies for Low Emission Vehicles," Journal of KSAE, Vol.24, No.1, pp.28-32, 2002.
- 3) B. S. Kim and B. C. Na, "Exhaust After-treatment technologies of HSDI Diesel Engine," Journal of KSAE, Vol.23, No.1, pp.20-26, 2002.
- 4) S. Miwa, F. Abe, T. Hamanaka and T. Yamada, "DPF Made of Newly Developed SiC," SAE 2001-01-0192, 2001.
- 5) J. H. Lee, Y. Goto and M. Odaka, "Measurement of the Diesel Exhaust Particle Reduction Effect and Particle Size Distribution in a Transient Cycle Mode with an Installed Diesel Particulate Filter(DPF)," SAE 2002-01-1005, 2002.
- 6) K. Nakatani, S. Hirota, S. Takeshima and K. Dohmae, "Simultaneous PM and NOx Reduction System for Diesel Engines," SAE 2002-01-0957, 2002.
- 7) H. Ohki, S. Ishiyama and A. Asano, "Control Technology for a Passenger Car Diesel Engine Equipped with the DPNR System," SAE 2003-01-1880, 2003.
- 8) B. C. Choi, "Technologies for Emission After-treatment," Baro, pp.398-403, 2001.
- 9) Y. Kanno, T. Hihara, T. Watanabe, K. Katoh and M. Nagata, "Low Sulfate Generation Diesel Oxidation Catalyst," SAE 2004-01-1427, 2004.
- 10) P. Florchinger, M. G. Ortiz and R. Ingram-Ogunwumi, "Comparative Analysis of Different Heavy Duty Diesel Oxidation Catalysts Configurations," SAE 2004-01-1419, 2004.
- 11) B. C. Choi, H. J. Park and M. G. Jung, "Performance Evaluation of Diesel Oxidation Catalysts for Diesel Vehicles," Transactions of KSAE, Vol.11, No.6, 2003.
- 12) T. Kanazawa and K. Sakurai, "Development of the Automotive Exhaust Hydrocarbon Adsorbent," SAE 2001-01-0660, 2001.
- 13) Y. Banno, Y. Tanaka, T. Hihara and M. Nagata, "Pre-Filter Diesel Oxidation Catalyst Development For DOC-CSF System," SAE 2004-01-1430, 2004.