

백금산화촉매를 통한 이산화질소(NO₂)의 저감 특성에 관한 실험적 연구

김 영 득¹⁾ · 조 자 윤²⁾ · 이 정 길²⁾ · 김 우 승³⁾

한양대학교 BK21 혁신설계기계인력양성사업단¹⁾ · 한양대학교 대학원 기계공학과²⁾ · 한양대학교 기계공학과³⁾

Experimental Investigation on the Reduction Characteristics of Nitric Dioxide(NO₂) over Platinum-based Oxidation Catalyst

Young-Deuk Kim¹⁾ · Ja-Yun Cho²⁾ · Jung-Gil Lee²⁾ · Woo-Seung Kim^{*3)}

¹⁾Innovative Design Education Program for Mechanical Engineers, BK21 Project, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

²⁾Graduate School of Mechanical Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

³⁾Department of Mechanical Engineering, Hanyang University, Gyeonggi 426-791, Korea

(Received 24 November 2011 / Revised 13 December 2011 / Accepted 15 December 2011)

Abstract : The reduction characteristics of NO₂ to NO are experimentally studied over a platinum-based catalyst, especially at lower temperatures below about 200°C. In the present work, two types of steady-state experiments, engine bench and synthetic gas bench tests, are carried out in sequence. Steady-state engine bench tests with the DOC mounted on a light duty 4-cylinder 2.0 liter turbocharged diesel engine are performed and prove that CO plays a major role in NO₂ abatement at temperatures below the light-off temperature of CO oxidation, about 200°C. Synthetic gas bench tests are then performed using synthetic gas mixtures with CO, C₃H₆, NO, NO₂, O₂, H₂O and N₂ in the 140~450°C T-range and show that both CO and C₃H₆ are capable of reducing NO₂. It is noted that the reaction rate of NO₂ with C₃H₆ is much higher than that with CO. At temperatures below about 200°C, the reduction of NO₂ to NO is promoted with increasing CO concentration and NO₂/NO_x ratio and with decreasing O₂ concentration, as well as with the presence of H₂O.

Key words : Diesel oxidation catalyst(디젤산화촉매), NO₂ reduction(NO₂ 저감), CO(일산화탄소), C₃H₆(프로필렌) Low-temperature activity(저온활성)

1. 서 론

점차 강화되는 디젤엔진의 NO_x 배출규제에 대응하기 위해 수 많은 NO_x 제거기술의 개발이 수행되어져 왔다. 특히, 대형 디젤엔진의 경우 NO_x 저감 성능을 극대화하기 위해 DOC(diesel oxidation catalyst)와 urea-SCR(selective catalytic reduction)의 조합이 후처리시스템에 적용되고 있다. 비교적 저온영역에서 디젤엔진의 배출가스 내 NO_x 중 NO₂의 양은 약 20% 미만으로 작다.¹⁻³⁾ 더욱이 저온영역에서 배출

가스 내 NO₂는 DOC를 통해 환원제인 CO 또는 HC와 반응하여 NO로 변환된다.¹⁻⁶⁾ 이때, 변환된 고농도의 NO가 DOC 후단에 장착된 SCR 촉매로 유입됨에 따라 SCR 촉매를 통한 NO_x 저감은 반응속도가 가장 빠른 fast-SCR 반응(4NH₃ + 2NO + 2NO₂ → 4N₂ + 6H₂O)이 아닌 standard-SCR 반응(4NH₃ + 4NO + O₂ → 4N₂ + 6H₂O)에 의해 지배되기 때문에 NO_x 저감 성능이 상대적으로 저하된다. 이에 반해, DOC에서 NO의 산화반응에 의해 NO₂가 과도하게 생성될 경우(NO₂/NO_x > 0.5), fast-SCR 반응을 거친 후 남은 NO₂가 slow-SCR 반응(4NH₃ + 3NO₂ → 7/2N₂ +

*Corresponding author, E-mail: wskim@hanyang.ac.kr

6H₂O)에 참여하기 때문에 NO_x 저감효율이 또한 저해된다.⁷⁾ 이와 같이, 향후 엄격해지는 NO_x의 배출규제를 만족하기 위해서는 저온영역에서 DOC를 통해 SCR 촉매로 유입되는 배출가스 내 NO₂ 농도 변화 특성을 보다 정확하게 분석하는 것이 매우 중요하다 할 수 있다.

Kim et al.^{8,9)}은 DOC의 보다 정확한 성능 예측을 위해 Pt 촉매상에서 NO의 산화반응에 대한 반응속도를 1차원 비정상상태 PFR 모델과 연계하여 계산하였고, 최적화 기법을 적용하여 NO의 산화 반응속도 모델에 포함된 반응상수를 추정하고, 엔진동력계 실험 및 해석 결과를 서로 비교하여, DOC의 성능 예측 정확도 및 한계성을 분석하였다. 또한 상용 DOC의 성능 예측을 최적화기법을 기반으로 수치적 모델링을 통해 수행하였지만 저온영역에서 CO 또는 HC에 의한 NO₂ 저감반응은 고려하지 않았다.

Li et al.^{1,2)}은 Pt/SiO₂ 와 Pd/SiO₂ 촉매를 통해 CO에 의한 NO₂ 저감에 NO가 미치는 영향을 120~260°C의 온도영역에 대하여 실험적으로 분석하였다. Lu et al.³⁾은 120~260°C의 온도영역에서 CuO-CeO₂/SiO₂ 촉매를 통해 CO와 C₃H₆에 의한 NO₂ 저감 특성을 실험을 통해 비교 및 분석하였다. Katare et al.⁴⁾은 DOC를 통해 공간속도, NO₂/NO_x의 비 그리고 CO 및 C₂H₄에 의한 NO₂ 저감 특성에 관한 비정상상태 실험을 수행하였고, 이를 엔진동력계 실험 결과와 비교하였다. Raux et al.⁵⁾은 Pt 촉매를 통해 가스 내 H₂O의 유무가 NO₂에 의한 CO의 저감에 미치는 영향을 비정상상태 실험을 통해 분석하였고, 가스 내 H₂O는 촉매에 NO₂의 흡착을 용이하게 하여 NO₂의 저감을 향상시킨다고 보고하였다. Bamwenda et al.⁶⁾은 다양한 촉매(Rh, Au, Pt)를 통해 C₃H₆에 의한 NO₂ 저감 특성을 200~500°C의 온도영역에 대하여 실험적으로 분석하였다. 이와 같이, 대부분의 실험적 연구들은 단순히 특정 농도의 환원제에 의한 NO₂ 저감 특성에 대해서만 수행되어 왔다.

본 연구에서는 저온영역에서 Pt계 상용 DOC를 통한 NO₂ 저감에 지배적인 영향을 미치는 화학종을 분석하기 위해 엔진동력계 실험을 수행하였다. 또한 저온영역에서의 CO와 HC에 의한 NO₂ 저감뿐만 아니라, CO, C₃H₆ 및 NO의 산화 그리고 고온영역에

서의 NO₂ 분해반응에 대한 반응특성을 다양한 작동 조건하에서 모사가스 실험을 통해 분석하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1 엔진동력계 실험

배기계에 백금계 상용 DOC(400 cps/8 mil)를 장착한 후 엔진동력계 실험을 수행하였다. Fig. 1에 나타낸 바와 같이 실험에는 2 L급 승용디젤엔진을 사용하였으며, 이 엔진은 배기재순환장치(EGR, exhaust gas recirculation), 고압 CRDI(common rail direct injection) 그리고 turbocharge/aftercooler 시스템과 함께 작동된다. 실험에서 사용한 DOC와 엔진의 상세한 제원을 Table 1에 나타내었다. 실험에서는 엔진 속도를 각각 1000 rpm, 1500 rpm으로 고정시킨 후, 엔진부하를 각각 약 10~100%, 약 50~100%로 증가시키면서 CO, THC, NO 그리고 NO₂의 농도를 DOC의 전·후단에서 측정하였다. 상대적으로 저온영역에서 상용 DOC를 통한 배출가스의 변화 특성을 자세히 살펴보기 위해 1000 rpm에서는 총 17번 그리고 1500 rpm에서는 총 10번의 정상상태 실험을 수행하였다.

2.2 모사가스 실험

본 실험에서는 동력계 실험에서 사용한 DOC를 직경 1 inch, 길이 2 inch로 가공한 촉매를 사용하였다. Fig. 2에 나타낸 바와 같이, 실험 장치는 크게 질량유량계(mass flow controller), 혼합챔버(mixing chamber), 가열로(furnace), 펌프(series II pump) 그리고 FT-IR(Fourier transform infrared spectroscopy)로 구성되어 있다. 가공한 촉매는 내경 3 cm, 길이 12 cm의 석영관(quartz tube)내에 삽입하고, 가열로를 사용하여 촉매 온도를 조절하였다. 실험에서는 총 7개(CO, C₃H₆, NO, NO₂, O₂, H₂O, N₂)의 주요 화학종을 고려하였으며, 질량유량계를 사용하여 각 화학종의 농도 및 유량을 조절하였다. 혼합챔버를 거쳐 관내로 유입된 혼합가스는 펌프를 통해 공급된 H₂O와 혼합되고, 밸브 조작에 의해 바이패스관(bypass line) 또는 가열로 내 촉매가 위치한 관으로 흐르게 된다. 그리고 관 내 H₂O의 응축을 막기 위해서 열선을 사용하여 모든 관을 100°C 이상으로 가열 및 유

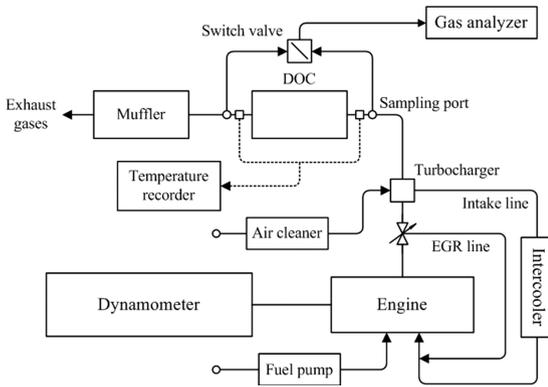


Fig. 1 Schematic of the engine bench setup

Table 1 Specifications of DOC and engine

DOC	Shape of cross-section	oval
	Material of substrate	cordierite
	Catalyst/Washcoat	Pt/Al ₂ O ₃
	Catalyst loading (g/l)	3.9
	Catalyst volume (m ³)	1.2×10 ⁻³
	Catalyst length (m)	7.8×10 ⁻²
	Cell density (cpsi)	400
	Wall thickness (m)	2.0×10 ⁻⁴
Engine	Type	4-stroke turbo-charged DI diesel engine
	Number of cylinder	4
	Displacement volume (cc)	1991
	Max. power (kW/rpm)	113 / 3800
	Max. torque (Nm/rpm)	314 / 1800
	Fuel injection system	Common rail
	Emissions bench	MEXA-7100DEGR (HORIBA), FT-IR (AVL)
	Engine speed (rpm)	1000, 1500

지시켰다. 촉매의 전·후단에서 각 화학종의 농도는 FT-IR을 통해 측정하였다.

Pt계 촉매를 통해 각 화학종의 농도 변화에 따른 여러 화학반응의 반응특성을 분석하기 위해 Table 2에 나타난 바와 같이 다양한 조건하에서 실험을 수행하였다. 모사가스의 공간속도는 20000 h⁻¹로 일정하게 유지하고, 촉매온도는 140°C부터 200°C까지 20°C 간격 그리고 200°C부터 450°C까지 50°C 간격으로 증가시켰다. 디젤엔진의 배출가스 내 HC의 조성은 C₁에서 C₄₀까지 매우 다양하기 때문에,¹⁰⁾ 본 연구에서는 C₃H₆을 대표 탄화수소로 사용하였다.

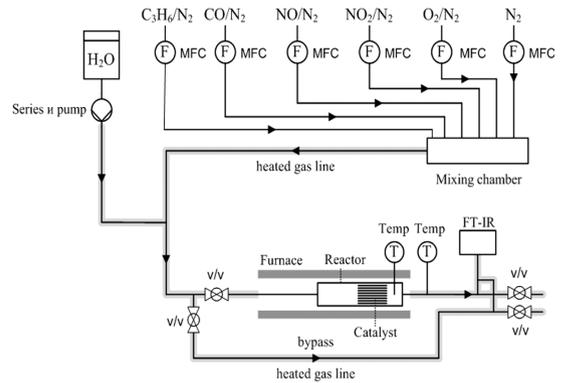


Fig. 2 Schematic of the synthetic gas bench setup

Table 2 Simulated diesel exhaust gas composition

Components	Concentrations
CO (N ₂ balanced)	0, 100, 200, 300, 400 ppm
C ₃ H ₆ (N ₂ balanced)	0, 100 ppm
NO ₂ (N ₂ balanced)	100 ppm
NO (N ₂ balanced)	100, 200, 300, 400 ppm
O ₂ (N ₂ balanced)	5, 10, 15, 20%
N ₂ (99.99%)	Balance gas
H ₂ O	0, 5, 10%

CO, NO₂ 및 NO의 농도는 100 ppm, O₂ 농도는 10% 그리고 H₂O의 농도는 5%를 기준으로 하여, CO는 0~400 ppm, C₃H₆은 0~100 ppm, NO는 100~400 ppm 범위 내에서 100 ppm 간격 그리고 O₂와 H₂O는 각각 5~20%, 0~10% 범위 내에서 5% 간격으로 농도를 변화시키면서 실험을 수행하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 엔진동력계 실험

Fig. 3은 엔진속도가 각각 1000 rpm, 1500 rpm일 때, 촉매온도(엔진부하)에 따른 배출가스의 공간속도와 O₂ 농도를 나타낸다. 일정한 엔진속도에서 촉매온도가 증가함에 따라 배출가스의 공간속도는 증가하고, O₂ 농도는 감소한다.

촉매온도에 따른 CO, THC 그리고 NO_x의 변환효율을 Fig. 4에 나타내었다. 그리고 DOC에서 일어나는 주요 산화반응은 다음의 세 가지 반응으로 나타낼 수 있다.



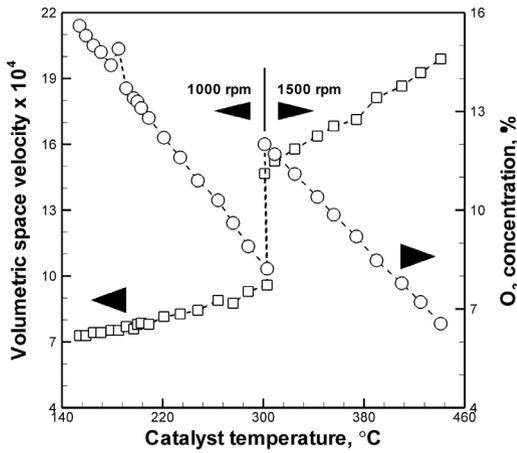


Fig. 3 Space velocity and catalyst temperature with respect to catalyst temperature at 1000 and 1500 rpm

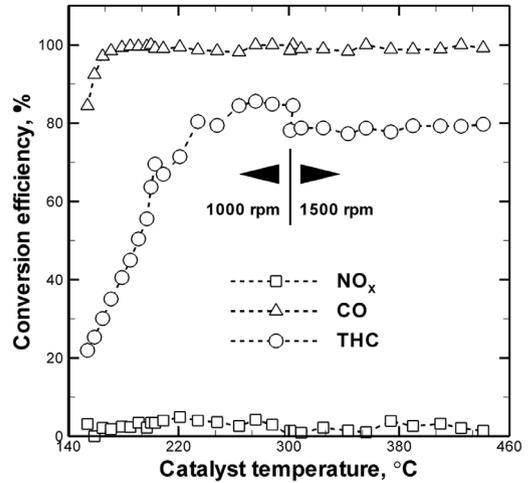
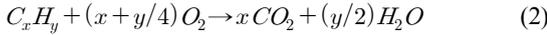


Fig. 4 Conversion of CO, THC and NO_x versus catalyst temperature at 1000 and 1500 rpm



CO 전환율은 HC의 산화반응이 활발히 일어나기 전인 160°C 이상에서 엔진속도에 상관없이 98% 이상으로 매우 높다. 이에 반해, HC 전환율은 1000 rpm에서 촉매온도가 증가함에 따라 크게 증가하고, 약 235°C 이상에서 약 85%로 유지되지만, 1500 rpm에서 HC 전환율은 약 79%로 1000 rpm에 비해 약간 낮아진다. 이는 Fig. 3에 나타낸 바와 같이 배출가스의 공간속도가 크게 증가함에 따라 HC의 산화반응을 저하시키기 때문이다. 그리고 NO_x 변환효율은 촉매의 온도에 상관없이 최대 5% 미만으로 DOC를 통한 NO_x의 저감은 미미함을 알 수 있다. 산화촉매에서 NO_x 저감은 배출가스 내 HC의 산화반응에 의해 주로 이루어지지만, 디젤배기의 산화성 분위기(oxidizing condition)에서 NO_x 저감이 일어나기는 매우 어렵다. 이는 NO와 HC의 산화반응이 O₂와 경쟁하기 때문이다. 특히, 고온의 희박조건에서 O₂는 촉매표면에 강하게 흡착하여 NO의 흡착을 방해하게 된다.¹¹⁻¹³⁾

Fig. 5는 엔진속도가 1000 rpm일 때 DOC의 전·후단에서 NO와 NO₂의 농도를 나타낸다. 약 200°C 이하에서 DOC 후단에서의 NO₂ 농도는 전단보다 낮으며, 그 농도차는 150°C에서 최대 약 80 ppm이다. 이에 반해, DOC 후단에서의 NO 농도는 전단보다 약

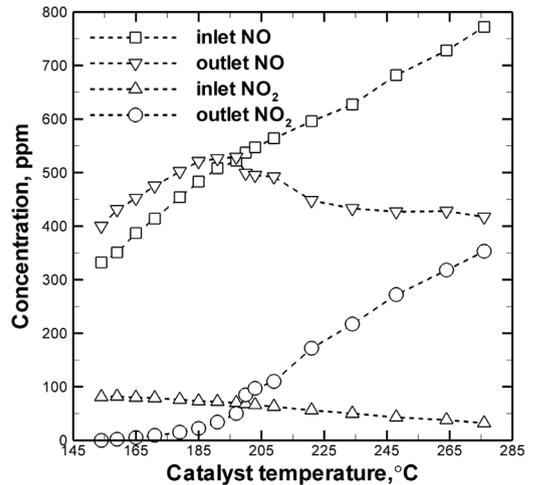


Fig. 5 NO and NO₂ concentrations at the inlet and outlet of DOC at 1000 rpm

80 ppm이 높다. 이를 통해, NO_x 농도는 촉매의 온도와 상관없이 DOC를 통해 보존됨을 알 수 있다. 또한, NO의 산화반응은 약 200°C에서 일어나기 시작하며, 약 200°C 이하에서 배출가스 내 NO₂는 CO 또는 HC와 반응하여 동일 농도의 NO를 생성함을 알 수 있다.

3.2 모사가스 실험

저온영역에서의 NO₂ 저감반응뿐만 아니라, CO, HC 및 NO_x의 반응 특성을 보다 상세히 분석하기 위하여 140°C부터 450°C까지의 넓은 온도영역과 다

양한 작동조건하에서 모사가스 실험을 수행하였다.

3.2.1 CO 농도의 영향

유입가스 내 NO와 NO₂의 농도가 100 ppm이고 O₂와 H₂O의 농도가 각각 10%, 5%일 때, 가스 내 CO 농도(0~400 ppm, 100 ppm 간격)와 촉매온도에 따른 촉매 출구에서의 NO₂ 농도를 Fig. 6에 나타내었다. 유입가스 내 CO가 없는 경우, 300°C 이하에서 NO₂는 NO의 산화반응에 의해서 생성되며, 촉매온도가 증가함에 따라 NO₂ 농도는 점차 증가한다. 그러나 200°C 이하의 저온영역에서 유입가스 내 CO 농도가 100 ppm일 때 NO₂는 CO와의 반응식 (4)를 통해 크게 저감된다.



CO는 140°C에서 O₂와 NO₂에 의해 전부 산화되고, 촉매 출구에서 NO₂ 농도는 약 20 ppm이다. 그리고 유입가스 내 CO 농도가 200 ppm으로 증가함에 따라 200°C이하에서 배출되는 NO₂ 농도는 유입가스 내 CO 농도가 100 ppm일 때보다 약 10 ppm이 감소된다. 이는 유입가스 내 CO 농도가 100 ppm일 때 일부 CO가 O₂와의 산화반응에 의해 소모되어 NO₂의 저감반응의 환원제인 CO가 충분하지 않기 때문이다. 그러나 유입가스 내 CO 농도가 200 ppm 이상이 되면 NO₂의 저감 특성에 CO가 미치는 영향은 거

의 없음을 알 수 있다. 그리고 촉매 출구에서 NO₂ 농도의 변화 특성을 통해 알 수 있듯이, 주요 화학반응에 따라 촉매온도는 크게 세 영역으로 나타낼 수 있다. 즉, CO에 의한 NO₂의 저감반응이 주로 일어나는 약 200°C 이하의 저온영역(NO₂ reduction region), NO의 산화반응이 반응속도론적으로 지배되는 약 200~300°C의 중온영역(kinetic control region)과 열역학적으로 지배되는 약 300°C 이상의 고온영역(thermodynamic control region)으로 나뉜다.⁹⁾

3.2.2 O₂ 농도의 영향

유입가스 내 CO, NO 그리고 NO₂의 농도가 100 ppm이고 H₂O 농도가 5%일 때, 가스 내 O₂ 농도가 NO₂의 농도 변화에 미치는 영향을 알아보기 위해 O₂ 농도를 5~20% 범위 내에서 5%씩 변화시키면서 실험을 수행하였으며, 촉매온도에 따른 촉매 출구에서 NO₂ 농도를 Fig. 7에 나타내었다. O₂ 농도가 증가할수록 모든 온도영역에서 촉매 출구에서의 NO₂ 농도는 증가함을 알 수 있다. 이는 가스 내 O₂의 농도가 높을수록 약 200°C 이하에서 환원제인 CO의 산화반응이 활성화 되어 NO₂ 저감반응이 감소하고, 약 200°C 이상에서는 NO₂를 생성하는 NO의 산화반응이 활성화되기 때문이다. 그리고 CO의 전환율은 산소 농도에 상관없이 모든 온도영역에서 98% 이상의 높은 전환율을 가진다.

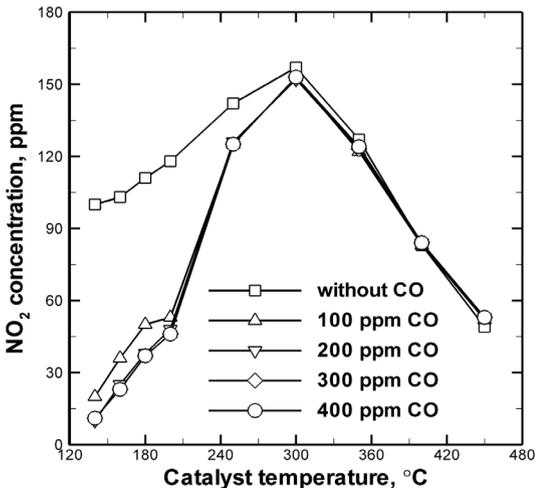


Fig. 6 Effect of CO concentration on the outlet NO₂ concentration. Feed: 0~400 ppm CO, 100 ppm NO, 100 ppm NO₂, 5% H₂O and 10% O₂

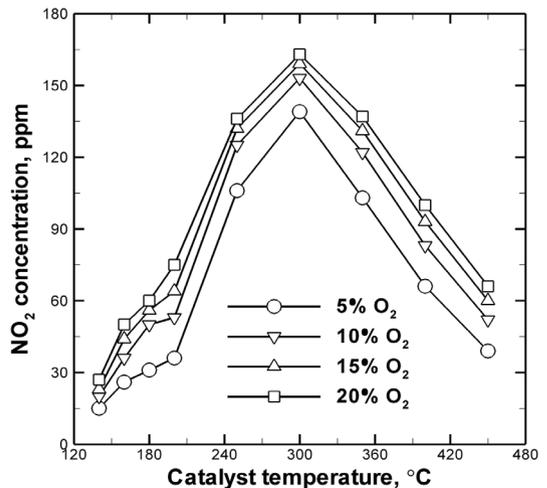


Fig. 7 Effect of O₂ concentration on the outlet NO₂ concentration. Feed: 100 ppm CO, 100 ppm NO, 100 ppm NO₂, 5% H₂O and 5~20% O₂

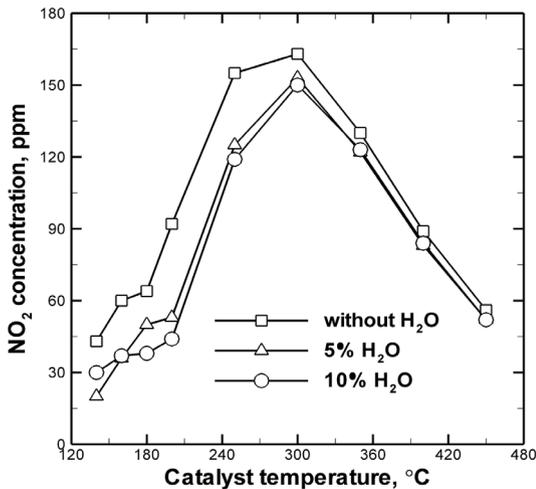


Fig. 8 Effect of H_2O concentration on the outlet NO_2 concentration. Feed: 100 ppm CO, 100 ppm NO, 100 ppm NO_2 , 0~10% H_2O and 10% O_2

3.2.3 H_2O 농도의 영향

Fig. 8은 유입가스 내 CO, NO 및 NO_2 의 농도가 100 ppm이고 O_2 농도가 10%일 때, 가스 내 H_2O 농도 (0%, 5%, 10%)에 따른 촉매 출구에서의 NO_2 농도를 촉매온도에 대하여 나타낸 것이다. 200°C 미만의 촉매온도에서 가스 내 H_2O 가 없을 경우 촉매 출구에서의 NO_2 농도는 가스 내 5~10%의 H_2O 가 있는 경우보다 약 20 ppm 높으며, 200~300°C에서는 약 30~40 ppm 높다. 이는 가스 내 H_2O 가 있는 경우 H_2O 가 촉매로 강하게 흡착됨에 따라, 상기 두 온도영역에서 각각 CO와 NO의 산화반응이 억제되기 때문이다. 따라서 200°C 미만의 저온영역에서 가스 내 H_2O 가 있는 경우 CO에 의한 NO_2 의 저감반응은 보다 활성화된다. 그러나 촉매온도가 약 300°C 이상 그리고 가스 내 H_2O 농도가 5% 이상일 때 H_2O 의 농도 변화가 DOC의 반응 특성에 미치는 영향은 상대적으로 미약하다.

3.2.4 NO_2/NO_x 비의 영향

촉매온도와 유입가스 내 NO_2/NO_x 비가 NO_2 의 배출 특성에 미치는 영향을 Fig. 9에 나타내었다. 유입가스 내 CO와 NO_2 의 농도가 100 ppm이고 O_2 와 H_2O 의 농도가 각각 10%, 5%일 때, 가스 내 NO 농도를 100~400 ppm 범위 내에서 100 ppm씩 증가시켜 NO_2/NO_x 비가 각각 0.5, 0.33, 0.25 그리고 0.2인 경우에

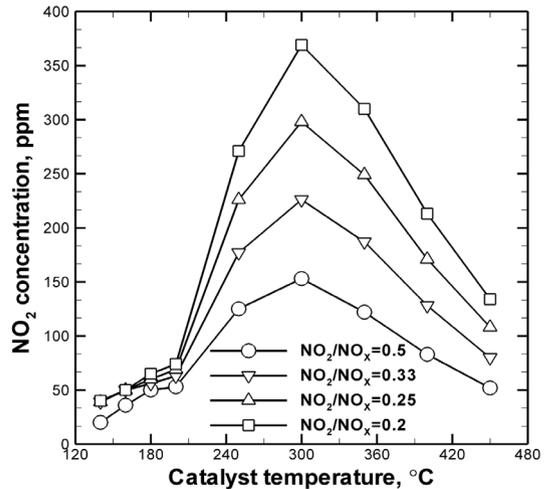


Fig. 9 Effect of NO_2/NO_x ratio on the outlet NO_2 concentration. Feed: 100 ppm CO, 100~400 ppm NO, 100 ppm NO_2 , 5% H_2O and 10% O_2

대하여 DOC의 반응 특성을 분석하였다. 140°C에서 배출된 NO_2 농도는 NO_2/NO_x 비가 0.5일 때 약 20 ppm이고, NO_2/NO_x 비가 각각 0.33, 0.25, 0.2일 때는 약 40 ppm으로 거의 동일하다. 이는 NO가 촉매로 흡착됨에 따라 CO에 의한 NO_2 의 저감반응에 대한 NO의 억제효과(inhibition effect) 때문이며, 유입가스 내 NO 농도가 200 ppm 이상이 되면 그 억제효과는 무시할 수 있을 만큼 작음을 알 수 있다. 그러나 180°C 이상에서는 NO의 산화반응이 일어나기 시작하기 때문에 유입되는 NO의 농도가 증가함에 따라 촉매 출구에서 NO_2 농도는 증가하게 된다. 더욱이, 촉매온도가 200°C 이상이 되면 NO 산화반응의 활성화로 인해 유입가스 내 NO 농도가 증가함에 따라 촉매 출구에서 NO_2 농도 또한 비례적으로 증가한다.

3.2.5 C_3H_6 의 영향

Fig. 10은 유입가스 내 NO와 NO_2 의 농도가 100 ppm이고 O_2 와 H_2O 의 농도가 각각 10%, 5%일 때, 가스 내 CO와 C_3H_6 의 유무에 따른 촉매 출구에서의 NO_2 농도를 촉매온도에 대하여 나타낸 것이다. Fig. 6에서 나타낸 바와 같이, 유입가스 내 CO 및 C_3H_6 이 모두 없을 경우 저온영역에서 NO_2 저감은 발생하지 않으며, NO_2 농도는 160°C 이상에서 NO의 산화반응에 의해 서서히 증가한다. 그러나 200°C 이하의 촉매온도에서 유입가스 내 CO 또는 C_3H_6 이 포함된

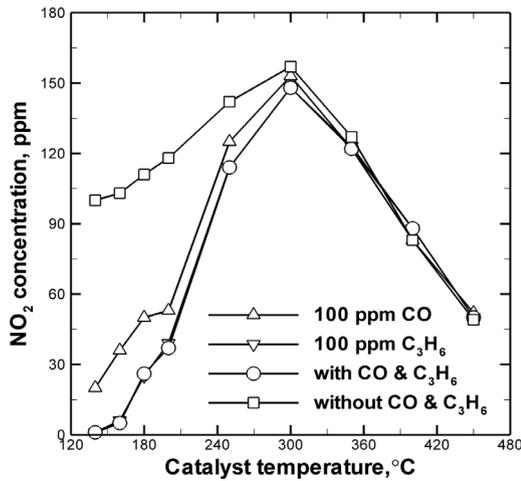
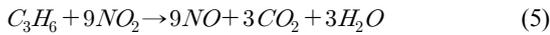


Fig. 10 Effect of CO and C₃H₆ concentrations on the outlet NO₂ concentration. Feed: 100 ppm CO, 100 ppm C₃H₆, 100 ppm NO, 100 ppm NO₂, 5% H₂O and 10% O₂

경우 화학반응식 (4)와 (5)에 의해 NO₂의 저감반응은 활성화된다.



그리고 C₃H₆은 NO₂와 반응식 (6)을 통해 140°C에서 약 5 ppm, 160~200°C에서 약 10 ppm의 N₂O를 생성한다.



촉매온도가 140°C일 때 산화된 CO와 C₃H₆의 농도는 각각 100 ppm, 40 ppm이며, 촉매 출구에서 NO₂의 농도는 각각 약 20 ppm, 약 1 ppm이다. 이는 C₃H₆ 산화반응의 활성화 에너지가 CO에 비해 높아 저온영역에서 보다 많은 NO₂와 반응하기 때문이다. 그리고 유입가스 내 CO와 C₃H₆이 모두 포함된 경우 NO₂의 배출 특성은 유입가스 내 환원제로 C₃H₆만이 포함된 경우와 거의 동일하다. 따라서 CO에 비해 C₃H₆이 저온영역에서 NO₂ 저감반응에 보다 지배적인 환원제임을 알 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 저온영역에서 Pt계 상용 DOC를 통해 NO₂ 저감에 지배적인 영향을 미치는 화학종을 분석하기 위해 엔진동력계 실험을 수행하였다. 또

한 저온영역에서의 CO와 HC에 의한 NO₂ 저감뿐만 아니라, CO, C₃H₆ 및 NO의 산화 그리고 고온영역에서의 NO₂ 분해반응에 대한 반응특성을 다양한 작동 조건하에서 모사가스 실험을 통해 분석하였다. 이를 통해 얻은 결론은 다음과 같다.

- 1) Pt계 상용 DOC를 통한 CO 전환율은 엔진속도에 상관없이 약 160°C 이상에서 98% 이상이며, HC 전환율은 1000 rpm일 때 약 235°C 이상에서 약 85%이고, 1500 rpm에서는 약 79%이다. 그리고 NO_x 변환효율은 최대 5% 미만으로 DOC를 통한 NO_x 저감은 미미하다.
- 2) 약 200°C 이하의 촉매온도에서 NO_x 농도는 DOC를 통해 보존되며, 배출가스 내 NO₂는 CO 또는 HC와 반응하여 동일 농도의 NO를 생성한다.
- 3) 유입가스 내 NO₂ 농도가 100 ppm이고, CO와 NO의 농도가 200 ppm 이상이 되면 저온영역에서 NO₂의 저감 특성에 CO와 NO가 미치는 영향은 미미하다.
- 4) 주요 화학반응에 따라 촉매온도는 크게 세 영역으로 나타낼 수 있으며, CO 또는 C₃H₆에 의한 NO₂의 저감반응이 주로 일어나는 약 200°C 이하의 저온영역(NO₂ reduction region), NO의 산화반응이 반응속도론적으로 지배되는 약 200~300°C의 중온영역(kinetic control region)과 열역학적으로 지배되는 약 300°C 이상의 고온영역(thermodynamic control region)으로 나뉜다.
- 5) 유입가스 내 O₂ 농도가 증가할수록 NO의 산화반응은 활성화되고, 모든 온도영역에서 촉매 출구에서의 NO₂ 농도는 증가한다. 촉매온도가 약 300°C 이상 그리고 가스 내 H₂O 농도가 5% 이상일 때 H₂O의 농도 변화가 DOC의 반응 특성에 미치는 영향은 상대적으로 미미하다.
- 6) 약 200°C 이하의 촉매온도에서 CO에 비해 C₃H₆이 NO₂ 저감에 보다 지배적인 환원제이다.

후 기

본 논문은 “산업원천기술개발사업”의 “가솔린다운사이징 엔진 기술(과제번호: 10035392)” 과제의 일환으로 수행되었으며, 관계기관의 협조에 감사드립니다.

References

- 1) M. S. Li, K. Seshan and L. Lefferts, "Influence of NO on the Reduction of NO₂ with CO over Pt/SiO₂ in the Presence of O₂," *Chin. J. Chem.*, Vol.25, pp.435-438, 2007.
- 2) M. S. Li, K. Seshan and L. Lefferts, "Selective Removal of NO₂ in the Presence of Oxygen and NO over Pd/SiO₂ Catalysts," *Appl. Catal.(B)*, Vol.50, pp.143-151, 2004.
- 3) M. H. Lu, M. S. Li, Y. H. Shan, K. Seshan and L. Lefferts, "Reduction of NO₂ in Flue Gas by CO and Propylene over CuO-CeO₂/SiO₂ in the Presence of O₂," *Chin. J. Chem.*, Vol.26, pp.1035-1040, 2008.
- 4) S. R. Katare, J. E. Patterson and P. M. Laing, "Aged DOC is a Net Consumer of NO₂: Analyses of Vehicle, Engine-dynamometer and Reactor Data," *SAE 2007-01-3984*, 2007.
- 5) S. Raux, A. Frobert and E. Jeudy, "Low Temperature Activity of Euro4 Diesel Oxidation Catalyst: Comprehensive Material Analyses and Experimental Evaluation of a Representative Panel," *Top. Catal.*, Vol.52, pp.1903-1908, 2009.
- 6) G. R. Bamwenda, A. Obuchi, A. Ogata, J. Oi, S. Kushiyama and K. Mizuno, "The Role of the Metal during NO₂ Reduction by C₃H₆ over Alumina and Silica-supported Catalysts," *J. Mol. Catal. A-Chem.*, Vol.126, pp.151-159, 1997.
- 7) Y.-D. Kim, H.-C. Jeong, S.-M. Shim, S.-J. Jeong and W.-S. Kim, "Effect of Water on the Kinetics of Nitric Oxides Reduction by Ammonia over V-based Catalyst," *Annual Conference Proceedings, KSAE* pp.787-795, 2009.
- 8) Y.-D. Kim, J.-G. Lee, S.-M. Shim, J.-K. Park, S.-D. Oh, J.-H. Kang, S.-J. Jeong and W.-S. Kim, "An Experimental and Modeling Study on the Oxidation Kinetics of Nitric Oxide over Platinum-based Catalysts," *Annual Conference Proceedings, KSAE*, pp.685-694, 2009.
- 9) Y.-D. Kim and W.-S. Kim, "Re-evaluation and Modeling of a Commercial Diesel Oxidation Catalyst," *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol.48, pp.6576-6590, 2009.
- 10) A. Knafel, M. Han, S. V. Bohac and D. N. Assanis, "Comparison of Diesel Oxidation Catalyst Performance on an Engine and a Gas Flow Reactor," *SAE 2007-01-0231*, 2007.
- 11) G. P. Ansell, P. S. Bennett, J. P. Cox, J. C. Frost, P. G. Gray, A. M. Jones, R. R. Rajaram, A. P. Walker, M. Litorell and G. Smedler, "The Development of a Model Capable of Predicting Diesel Lean NO_x Catalyst Performance under Transient Conditions," *Appl. Catal.(B)*, Vol.10, pp.183-201, 1996.
- 12) M. D. Amiridis, T. Zhang and R. J. Farrauto, "Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide by Hydrocarbons," *Appl. Catal.(B)*, Vol.10, pp.203-227, 1996.
- 13) R. Burch, P. J. Millington and A. P. Walker, "Mechanism of the Selective Reduction of Nitrogen Monoxide on Platinum-based Catalysts in the Presence of Excess Oxygen," *Appl. Catal.(B)*, Vol.4, pp.65-94, 1997.