

Diesel Catalysts

金萬永, 선임연구원乙, 崔圭勳, 수석연구원, 디젤엔진시험팀, 譯
W. Addy Majewski, PhD, President of Ecopoint Inc., <http://www.dieselnet.com/tg.html>, 著

Abstract

최초의 디젤촉매(diesel catalyst)는 1970 년대에 지하 채광업(underground mining) 분야에서 처음 도입되었는데, 당시의 촉매는 CO 와 HC 의 변환을 위하여 설계된 단순한 산화촉매(oxidation catalyst)이었다. 이러한 촉매에 대한 연구가 지속적으로 진행되어 현재는 PM 의 배출까지도 최적화시킬 수 있는 촉매의 개발에 이르게 되었다. 한편, 향후에는 디젤엔진의 NO_x 배기 규제 대응을 위한 선택적촉매환원(SCR), 희박 NO_x 촉매(lean NO_x catalyst), 그리고 NO_x 흡장시스템(NO_x adsorber system) 등과 같은 새로운 촉매 기술의 개발이 절실히 요구되고 있다. (譯註) 이 논문은 디젤촉매(diesel catalyst)에 대한 전체적인 개요를 설명하고 있다. 즉, 촉매기술의 깊은 설명보다는 나름대로 디젤촉매의 종류, 변화 과정, 그리고 실용화 가능성에 관점을 두고 서술하고 있다. 각 촉매기술의 보다 자세한 설명은 후속 논문에서 다루고 있다.

1. Catalyst Technologies

1980년대에 도입된 삼원촉매(three-way catalyst, TWC) 기술은 현재 가솔린엔진의 한 필수부품으로 자리를 잡아가고 있다. NO_x 저감을 위하여 CO 와 HC 를 이용한 비선택적 촉매환원(non-selective catalytic reduction) 원리를 이용한 TWC 기술은 엔진의 작동이 거의 이론공연비(stoichiometric air-to-fuel ratio)에서 이루어져야 한다는 전제조건이 필요하다. 가솔린과 천연가스 엔진에 사용되고 있는 현대의 촉매시스템은 삼원촉매 전단의 배기관에 산소센서(oxygen sensor)가 설치되어 있을 뿐만 아니라 제어시스템으로서 폐회로 전자제어(closed loop electronic control) 시스템을 사용하고 있다. 산소 센서로부터의 신호를 감지하여 연료량을 제어하는 전자제어 시스템은 촉매의 전환효율을 최대한 유지시키기 위하여 엔진으로 들어오는 공연비를 이론공연비를 중심으로 한 상당히 좁은 폭(window)에서 유지될 수 있도록 공연비를 제어한다. 하지만 산소가 풍부하게 존재하는 경우 삼원촉매의 변환효율은 급격히 떨어져 NO_x 의 저감이 거의 이루어지지 않는다.

이러한 이유로 해서 삼원촉매는 디젤엔진에는 적용될 수 없었다. 즉, 모든 운전 영역에서 희박연소가 이루어지는 디젤엔진에서는 배기가스에 산소가 풍부하게 존재하기 때문에 삼원촉매를 이용한 NO_x 의 저감은 불가능한 것이다. 현재의 촉매 기술 수준에서, 높은 전환율을 유지하면서 저감시킬 수 있는 디젤 배출물은 단지 CO 와 HC, 그리고 SOF 및 PAH 이다. 한편, NO_x 저감

을 위한 디젤 촉매시스템은 아직도 개발중이거나, 혹은, 현재 양산 초기단계인 것으로 알려지고 있는데, 이들을 간략히 요약하면 아래의 Table 1과 같다.

Table 1 Diesel Catalyst Technologies

Catalyst Technology	Reaction Type	Reduced Emissions	Commercial Status
Diesel oxidation catalyst	Oxidation	CO, HC (including PAH), PM (SOF), odor	Established commercial technology
SCR	Selective catalytic reduction by ammonia/urea	NO _x	Commercial technology for stationary sources, some installation on marine engines, under development for truck and car engines
DeNO _x (lean NO _x) catalyst	Selective catalytic reduction by hydrocarbons	NO _x , CO, HC, PM (SOF)	Some commercial oxidation catalysts incorporate activity (passive DeNO _x)
NO _x adsorbers	Adsorption (trapping) of NO _x from lean exhaust, followed by release and catalytic reduction under rich conditions	NO _x , CO, HC	Technology under development, commercialized on lean burn gasoline engines and certain stationary sources

한편, 초창기 디젤산화촉매(diesel oxidation catalyst, DOC)의 목표는 배기가스 중의 CO와 HC를 비롯한 기체 상태 배출물을 높은 효율로 저감하는 것이었다. DOC의 도입 초기인 1970년대에 디젤엔진에서 배출되는 CO와 HC는 현재의 그것보다 몇 배는 많은 수준이었다. 최초의 디젤촉매는 지하 채광(underground mining)처럼 작업공간이 밀폐되어 있으면서도 공기의 질(air quality)이 매우 중요한 공간에서 작업하는 곳에서 주로 사용되었다.

한편, 500 ppm 이하의 저유황연료(low sulfue fuel)가 도입됨에 따라 DOC를 이용한 PM의 저감이 어느 정도 가능하게 되었다. 고속도로 통행 디젤차(highway engine)에 적용되는 현재의 디젤촉매는 PM의 저감에 큰 비중을 두고 있는데, 디젤산화촉매(DOC)를 이용한 PM의 최적화는 미국과 유럽에서 1980년대 후반과 1990년대 초반 가장 중요한 연구분야 중의 하나였다. 이러한 디젤촉매는 미국의 일부 대형디젤엔진(heavy-duty diesel engine), 그리고 유럽의 소형디젤엔진(light-duty diesel engine)에 사용되고 있다.

향후 후처리장치에 대한 연구개발은 디젤촉매를 이용한 NO_x 저감에 초점이 맞춰질 것

으로 사료된다. 희박연소 엔진(lean burn engine)에서의 NO_x 저감에 대한 기술은 촉매 제조업체나 전세계의 관련 연구기관 등에서 활발한 연구가 이루어지고 있다. 그 결과 향후의 디젤 및 가솔린 희박연소 엔진에서 응용될 수 있는 중요한 연구결과 들이 발표되고 있을 뿐만 아니라 일부는 양산을 눈앞에 두고 있기도 하다.

Euro IV 또는 미국의 US2007 등 향후의 수많은 배기규제는 효율이 매우 높은 NO_x 후처리장치의 도입없이 달성불가능한 수준의 NO_x 배출규제를 예고하고 있다. 예를 들어, 현재 예정되어 있는 US2007 규제의 경우, NO_x 배출규제는 0.2 g/bhp-hr로서 US2004 규제와 비교하였을 때 약 90%의 저감을 요구하고 있다. 이 수치를 제시한 기관에서는 이 정도의 NO_x 제어가 충분히 가능할 정도로 NO_x 저감촉매 기술이 발전하여 가까운 장래에 양산될 수 있을 것으로 예상한 것이다. 사실, 희박조건에서 촉매를 이용한 NO_x 저감은 디젤엔진의 미래에 매우 중요한 기술임에는 틀림없다.

2. Diesel Oxidation Catalyst

역사적으로 디젤촉매의 첫 형태인 디젤산화촉매는 현재까지도 촉매에 요구되는 강도와 내구성을 지니고 있는 유일한 기술로서, 상업적으로 시판되어 많은 소형 및 대형 디젤차량에 탑재되고 있다.

DOC는 디젤엔진의 전 작동영역에 걸쳐 풍부하게 존재하는 산소를 이용하여 산화반응의 범위를 확장시킨다. 이러한 산화반응은 실질적으로 CO, HC 및 HC와 관련된 유해물질을 CO_2 와 H_2O 로 변환할 수 있다. 아래의 Figure 1은 DOC의 메커니즘을 간략히 나타낸 것이다.

충분히 높은 배기 온도에서 디젤산화촉매는 CO와 HC를 90% 이상 저감시킬 수 있다. 한편, DOC의 HC 활성(activity)은 PM의 PAH나 SOF 성분의 산화에도 확장되기 때문에 SOF의 촉매산화에 의한 PM의 저감으로 이어진다. PM의 변환 효율은 일반적으로 PM에서 SOF가 차지하는 비율에 따라 달라지는데, 보통 15~30%이다. DOC는 또한 디젤악취(diesel odor)의 제거에도 효과적으로 작용하기도 한다.

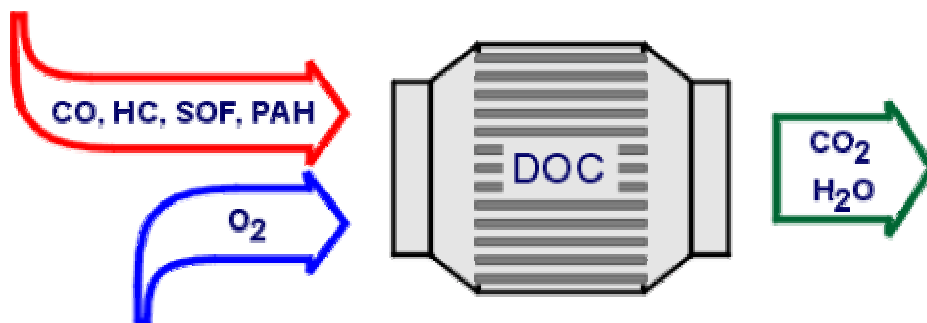


Figure 1 Conversion of Pollutants in Diesel Oxidation Catalyst

CO와 HC의 변환효율(conversion efficiency)은 활성이 매우 높은 귀금속(noble metal), 예를 들어, 백

금(platinum, Pt)과 같은 귀금속계 촉매(noble metal based catalyst)를 사용함으로써 증가시킬 수 있다. 한편, 1990년대에 고속도로 주행차량의 배출규제에 대응하기 위하여 개발된 DOC의 경우 본래의 기능인 CO 및 HC의 저감과는 달리 PM의 배출저감을 위하여 최적화시킨 것이었다. 이러한 촉매에서는 유황 화합물(sulfur compound)이 바람직하지 않은 산화반응을 일으켜 유황염 입자상물질(sulfate particulate)을 생성하는 것을 억제하기 위하여 일반적으로 촉매의 활성을 저하시킨 촉매조성(formulations of reduced catalyst activity)(즉, 백금을 대신하여 비(碑)금속(base metal)을 사용하거나 혹은 백금의 담지량/loading)을 매우 적게 하는 등의 방법을 사용하여 이용한다. 여기에서, 이렇게 PM의 배출저감을 위하여 최적화시킨 촉매의 경우 CO와 기체상의 HC의 저감효율은 매우 낮을 수 있음을 주의해야 한다.

디젤산화촉매는 1970년대에 지하탄광에서의 공기정화를 위하여 처음 도입되었다. 이러한 촉매의 목적은 디젤엔진을 장착한 채광 장비에서 나오는 일산화탄소(CO) 배출과 악취(odor)를 줄이기 위한 것이었다. 이후 디젤산화촉매의 적용은 더욱 확장되어 건설, 터널작업, 그리고 물질취급 분야(material handling) 등 밀폐된 공간에서 이루어지는 작업분야에도 적용되었다. 하지만 대부분의 경우, 이러한 촉매가 사용된 분야는 배기관에서 나오는 배출물 규제가 없는 산업이었다. 그러나 이러한 곳에서의 촉매의 사용은 작업장소의 환경을 고려한 직업상의 건강 및 안전 기준(occupational health and safety standard)에 의한 것이었다.

1970년대와 1980년대에 사용되었던 초기의 디젤촉매는 단순한 산화촉매로서 가솔린엔진에 사용되었던 것과 실제적으로 같은 것이었다. 하지만 유황염 입자상물질(sulfate particulate matter)의 배출 등 이러한 촉매로 인한 단점들이 디젤촉매 연구자들에 의해 하나 둘 밝혀지게 되었다. 그 결과, 제한된 공간(enclosed space)에서 디젤산화촉매(diesel oxidation catalyst)를 사용한 경우의 공기의 정화에 대한 의문이 계속해서 제기되고 있다. (Mogan, 1987)

고속도로 디젤엔진(highway diesel engine) 차량에 대한 배기 규제의 도입은 촉매에 대한 연구를 촉진시켰고, 그 결과 최근 차세대 디젤산화촉매가 개발되었다. 이 새로운 촉매는 저유황연료(low sulfur fuel)(최대 500 ppm S)와 함께 쓰이면 디젤엔진의 많은 응용 분야에서 PM을 저감시키는 것이 가능하게 되었다. 한편, 새로운 디젤 촉매기술의 도입은 지하 탄광이나 혹은 막힌 작업공간(enclosed space) 내에서의 작업 등에서도 디젤산화촉매(diesel oxidation catalyst)의 사용을 더욱 활성화 시키고 있다. (MSHA, 1998)

디젤산화촉매를 최초로 자동차 산업에 응용한 것은 1989년에 출시된 Volkswagen Golf 社의 디젤차 "Umwelt"(독일어로 "환경(environment)"이라는 뜻이다.)이었다. 이 차량에 적용된 디젤산화촉매는 일산화탄소(CO)와 탄화수소(HC)의 배출을 저감하기 위한 것이다. 하지만 그 당시 독일이나 유럽에서는 배기규제를 맞출 필요가 없을 때로서, 디젤산화촉매를 장착한 것은 오히려 환경을 생각하는 자동차 회사의 양심에 의한 것이었다.

한편, 1990년대 중반 EURO 2 규제가 도입된 이후 유럽에서는 디젤차량에서의 디젤산화촉매의 사용이 보편화 되기에 이르렀다. 여기에 사용되는 촉매의 기능은 주로 PM의 배출저감을 위한 것이지만, CO와 HC의 일부 저감에도 그 목적을 두고 있다.

미국의 경우, EPA에 의하여 트럭은 0.1 g/bhp-hr, 버스에는 0.05 g/bhp-hr의 PM 규

제가 시작된 1994년에 고속도로 통행 대형디젤엔진(highway heavy-duty engine)에 대한 산화촉매의 사용이 시작되었다. 이후 일부 트럭 및 버스 엔진에 PM 규제에 대응하기 위한 디젤산화촉매가 도입되었다. 그러나, 미국의 대형차에서의 촉매의 사용은 점점 감소하였는데, 그 이유는 후처리장치의 도움 없이도 진일보된 전자제어에 의해 0.1 g/bhp-hr의 PM 규제를 만족할 수 있었기 때문이었다. 한편, 그 당시 US94 규제를 만족하기 위해서 기체상의 CO나 HC의 배출은 우려할 만한 수준이 아니었고, 따라서 디젤산화촉매는 단지 PM의 저감만을 위한 것이었다.

1995년에 시행된 미국의 시내버스 저공해 프로그램(Urban Bus Retrofit/Rebuild program)은 1994년 이전에 생산된 시내버스 엔진을 개조하여 배출물 제어 장치를 부착하게 하였다. 이 프로그램에서 인증된 대부분의 시스템에는 디젤산화촉매 단독 혹은 다른 배기제어 장치와 함께 사용되었다.

3. NO_x Reduction Catalysts

현재 촉매에 대한 연구는 점차적으로 희박조건에서의 배기가스(lean exhaust gas)에서 작동하는 엔진의 NO_x 배출저감을 위한 촉매의 연구에 초점이 맞춰지고 있는데, 이는 현재 대형 및 소형 디젤차에 있어서 엔진 설계나 보정(engine design and calibration)을 통하여 저감할 수 있는 NO_x의 배출수준보다 훨씬 낮은 수준으로 NO_x를 저감할 필요성이 대두되고 있기 때문이다. 고효율의 NO_x 저감 촉매를 사용하면, 현재 연소실 내의 NO_x 제어를 위하여 희생되고 있는 연비를 향상시켜 최적의 연비를 갖도록 디젤엔진을 설계할 수 있게 된다.

디젤엔진에서 뿐만 아니라 희박연소(lean burn) 가솔린 엔진에서도 NO_x 저감 촉매는 필요하다. 하지만 아직까지 자동차 산업에서 유일하게 상용화되어 이용되고 있는 NO_x 제어장치는 삼원촉매(three-way catalyst) 밖에 없기 때문에 현재의 가솔린 엔진은 이론공연비(stoichiometric air to fuel ratio)에서 작동하도록 맞춰져 있다. 하지만 이와 같이 이론공연비에서 작동하는 엔진은 상당한 연비손실(이와 함께 지구 온난화의 주범인 CO₂ 가스 배출)이 발생한다. 하지만 가솔린 엔진을 희박 혼합기에서 작동할 수 있도록 하면 그만큼의 연비 개선이 이루어질 수 있을 것이다. 따라서 북미와 유럽의 규제 수준을 맞출 수 있는 희박연소 가솔린 엔진에서 장착할 수 있는 NO_x 저감 촉매는 엔진 기술의 새로운 도약을 의미한다.

현재, 희박 배기가스(lean exhaust) 조건에서의 NO_x 제어를 위하여 다음과 같은 접근이 이루어지고 있다. 즉,

- NO 분해 촉매 (NO decomposition catalyst)
- 암모니아(ammonia)를 이용한 선택적 촉매환원(SCR)
- 탄화수소(hydrocarbon, HC)를 이용한 선택적 촉매환원(DeNO_x or lean NO_x catalyst)
- NO_x 흡장-촉매 시스템(NO_x adsorber-catalyst system)

산화질소의 분해 반응(decomposition of nitric oxide, NO)은 다음과 같은 식으로 표현된다. 즉,



디젤엔진에서 배출되는 배기가스의 압력/온도 조건에서 위의 NO 분해 반응은 열역학적으로 선호되는 반응이다. 하지만 자연발화 반응율(spontaneous reaction)은 실질적으로 零(zero)이다. 따라서, 위의 분해반응을 촉진시키기 위하여 촉매를 이용한 연구가 활발히 진행되었지만 현재까지 이에 대한 괄목할 만한 진전은 거의 이루어지지 않은 상태이다. 한편, NO 분해 촉매로서 제안된 가장 좋은 촉매중의 하나는 구리 함유 제올라이트(copper exchanged zeolite, Cu/ZSM5)이다. 이 촉매의 경우 예전에는 엔진의 배기 조성이 이론당량비이면 기존의 삼원촉매 기능을 가지고 있어서 이 작용으로 NO_x의 저감이 이루어진다고 알려져 있었다. (Ritscher, 1981) 한편, 1980년대 후반 연속적으로 발표된 Iwamoto 등의 연구에 의하면 Cu/ZSM5 뿐만 아니라 천이금속을 함유한 분자여과기(transition metal-containing molecular sieve)는 촉매반응을 통하여 NO를 분해시키는 것으로 밝혀졌다. 이러한 결과는 비록 초기에는 그 실현 가능성이 많아 보였지만, 촉매를 이용한 NO의 분해는 사실상 실현이 어려운 것으로 인식되고 있다. 한편, Cu/ZSM5를 이용한 NO의 분해는 H₂O의 방해를 쉽게 받고, SO₂에 의해 피독(poisoning)되기 쉽고, 단지 낮은 배기가스 속도에서만 효과적일 뿐만 아니라, 촉매 반응도(activity)와 선택도(selectivity)가 적당하지 않다고 알려져 있다. (Iwamoto, 1991)

NO_x SCR (selective catalytic reduction)은 촉매 베드의 상류에 있는 배기가스에 환원제(reducing agent)를 주입할 수 있다면 상용화 가능성이 있다. 암모니아(ammonia)나 우레아(urea)와 같이 N₂를 함유한 환원제(reductant)를 이용한 SCR은 정지(stationary) 디젤엔진과 산업용 엔진에서 이미 실용화되어 사용되고 있다. 아래의 Figure 2는 암모니아(ammonia)를 환원제(reductant)로 이용한 SCR 장치의 성능을 간략히 보여주고 있다.

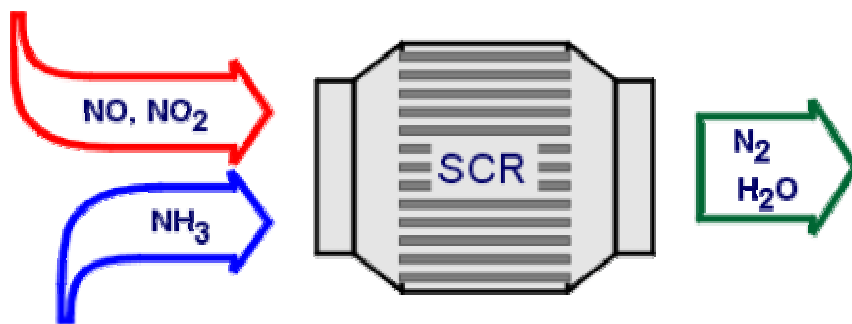
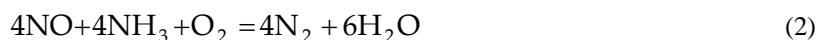


Figure 2 NO_x Reduction in SCR Catalyst

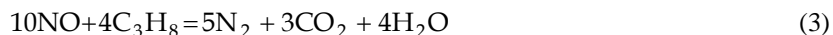
한편, 암모니아(ammonia)가 사용되는 경우의 주요 선택적 반응(selective reaction)은 아래의 식(2)와 같다. 여기에서, NH₃와 배기가스에 많이 존재하는 O₂의 경쟁반응(competitive reaction)에서의 촉매의 작용으로 인하여 이 반응은 더욱 촉진된다.



산업용으로 많이 쓰이는 SCR의 최대의 장점은 NO_x 전환율이 약 90% 정도로 매우 높다는 것이다. 한편, 이의 단점으로는 높은 투자 비용과 운영비, 공간적 제약, 암모니아 배출(ammonia slip), 그리고 유해 쓰레기인 암모니아 유황염(ammonium sulfate)에 의한 장치의 파울링(fouling) 등을 들 수 있다.

SCR은 대형 정치 디젤엔진에서의 NO_x 제어에 상당히 효율적이다. 이 장치는 주로 유럽과 일본에서 디젤발전기(diesel power generation) 혹은 열병합 발전기(cogeneration) 등에 사용되고 있다. 또한 현재 선박 엔진, 트럭 및 디젤자동차 엔진에 실용화 시키기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. (Held, 1990; Havenith, 1997) 하지만 자동차에 실용화되기 위해서는 단순한 능동촉매 시스템(active catalyst system)이 요구되는데, 이 기술은 이로 인하여 디젤 트럭이나 자동차에 실용화 되기에는 힘들다. 그러나 좀 더 좋은 NO_x 저감 촉매 장치가 없는 경우에 SCR은 미래의 배출가스 규제대응의 한 방법으로 고려해 볼만 하다. 유럽에서 수행된 시험 프로그램에 따르면 현재의 EURO2 (7 g/kWh) 대응 대형차 엔진에서의 NO_x 배출량은 SCR을 사용하여 EURO 4 수준인 2 g/kWh 이하로 낮출 수 있다고 발표되기도 하였다. (Friz, 1999) 한편, 미국에서도 SCR을 이용한 시험 프로그램이 운영되고 있다. (Miller, 2000)

위의 식(2)에서 환원제를 암모니아(ammonia)를 탄화수소(HC)로 대체할 수 있는데, 가령 탄화수소의 한 예로서 프로판(propane, C₃H₈)을 사용하는 경우 반응식은 다음과 같이 된다. 즉,



산소(oxygen, O₂)에 의한 탄화수소의 경쟁적 비선택성 산화반응(competitive, non-selective oxidation of hydrocarbon)을 억제하고 위의 반응을 촉진시키는 수 많은 선택적 촉매(selective catalyst)가 개발되고 있는데, 이 촉매들은 주로 “DeNO_x 촉매(DeNO_x catalyst)” 또는 “희박 NO_x 촉매(lean NO_x catalyst, LNC)”로 불린다. 이러한 DeNO_x 촉매는 엔진에서 배출되는 탄화수소(이 경우 “수동 시스템(passive DeNO_x system)”이라고 한다.), 또는 추가의 탄화수소를 분사, 예를 들어, 촉매의 상류 지점에 디젤유 등을 분사(이 경우 “능동 시스템(active DeNO_x system)”이라고 한다.)함으로써 실현될 수 있다. “능동 DeNO_x 시스템(active DeNO_x system)”의 경우 장치의 구성이 다소 복잡하고 연비의 손실이 다소 발생하지만 변환효율은 다소 높은 것으로 알려지고 있다.

한편, 여기서 주의해야 할 것은, 촉매를 SCR(즉, ammonia/urea 사용)과 희박(lean) NO_x/DeNO_x (즉, HC 이용) 시스템으로 분류하는 것은 단지 편의를 위한 것이라는 것이다. 화학반응 측면에서 살펴보면, 두 시스템 모두 NO_x의 선택적 촉매 환원(selective catalyst reduction)에 해당한다. 한편 희박연소의 배출가스 조건에서 산화반응을 통하여 NO_x를 저감한다는 관점에서 보면 두 시스템은 모두 희박(lean) NO_x 촉매이다. 이러한 용어들은 단지 혼란을 방지하기 위하여 사용하는 것이다.

한편, 희박 NO_x 촉매(lean NO_x catalyst)와 디젤산화촉매(diesel oxidation catalyst)의 조합으로 이루어진 시스템을 사원촉매(4-way catalyst)라고도 부른다. 사원촉매는 디젤의 네가지 배출물, 즉, CO, HC, PM 그리고 NO_x를 동시에 저감시킬 수 있다.

현재, 서로 다른 두 종류의 DeNO_x 촉매시스템이 개발되고 있다. 즉, (1) 백금계 촉매(platinum-based catalyst), 그리고 (2) Cu/ZSM5 와 같은 비(碑)금속계열 촉매(base metal catalyst)가 그것이다. 하지만 각각의 촉매시스템들은 (1) 활성창(temperature window)이 매우 좁거나, (2) 열적 내구성(thermal durability)이 취약하거나, 또는 (3) 유황(sulfur)에 대한 저항성이 부족하거나 하는 등의 문제와 관련된 나름대로의 단점들을 가지고 있다. 하지만, 더욱 중요한 단점으로는, 현재 개발되고 있는 DeNO_x 촉매의 NO_x 에 대한 최고 변환율(peak NO_x conversion)은 아직도 40~60%의 범위 안에 있다는 것이다. 더욱이 촉매의 활성창(temperature activity window)이 상대적으로 매우 좁은 경우, ECE/EUDC 와 같은 정규시험사이클(regulatory test cycle)에서 측정된 NO_x 전환율(conversion)은 단지 10~20%에 지나지 않는다는 것이다. 따라서, 현재 DeNO_x 촉매 시스템은 향후 더욱 강화되는 배기규제의 대응에는 다소 미흡한 촉매로 여겨지고 있다.

하지만 DeNO_x 촉매를 개선하기 위한 지속적인 연구가 이루어짐에 따라 이 촉매의 상용화가 어느 정도 가능하게 되었다. 소형차(light-duty)의 Euro 3 규제 대응을 위하여 개발된 일부 촉매의 경우, 본래의 기능인 산화반응(oxidation activity)을 통한 PM, CO, 그리고 HC의 저감 이외에도 수동 DeNO_x 기능(passive DeNO_x function)을 가지고 있어서 약 5~15%의 NO_x 저감이 가능한 것으로 알려지고 있다.

한편, 활성창(temperature window)을 확장시키기 위한 시도의 하나로서 DeNO_x 촉매에 NO_x 저장 물질(NO_x storage material)을 첨가하게 되었다. 이러한 화합물은 배기가스의 온도가 낮아서 촉매활성(catalyst activity)이 낮은 기간에는 NO_x를 흡장하고, HC와의 선택적 저감(selective reaction)이 일어날 수 있을 정도로 배기온도가 높아지면 NO_x를 환원시킨다. 이 원리는 곧바로 삼원촉매(three-way catalyst)에 적용되어 NO_x 트랩(trap)이라고 알려진 NO 흡장-촉매 시스템(nitrogen oxide adsorber-catalyst system)이 새로 도입되었는데, 이는 희박 NO_x 제어(lean NO_x control) 연구의 새로운 개념이었다. 이러한 흡장형 NO_x 촉매(NO_x adsorber)는 직분식 희박연소 가솔린 엔진(lean burning, DI gasoline engine)용으로 현재 실용화 단계에 도달해 있다. 또한 이 기술을 디젤엔진에 적용하기 위한 수 많은 연구가 전세계적으로 활발히 진행되고 있다. 일부 발표된 연구결과에 의하면, 흡장형 NO_x 촉매(NO_x adsorber)의 경우 활성창(temperature window)의 폭이 상대적으로 넓을 뿐만 아니라 NO_x 전환율도 90% 이상인 것으로 알려지고 있다.

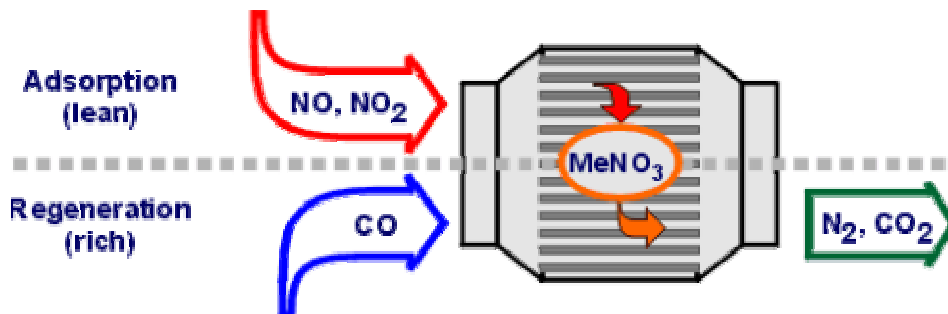


Figure 3 Operation of NO_x Adsorber

이러한 시스템은 NO_x 저감을 위하여 다음과 같은 두 개의 단계를 거친다. 즉, (1) 희박운전(lean operation) 기간일 때 NO_x 를 촉매담층(catalyst washcoat)에 흡착(storage, chemisorption)하였다가, (2) 농후운전(rich operation) 기간일 때 탈착반응(desorption)과 비선택적 촉매 환원(non-selective catalytic reduction)을 통하여 NO_x 트랩(NO_x trap)을 재생(regeneration)하는 것이다. 이러한 두 단계의 작동 개념을 위의 Figure 3에 간략히 도시하였다. 여기에서 NO_x 는 MeNO_3 로 표현된 바와 같이 금속 질산염(metal nitrate)의 형태로 트랩(trap)에 저장된다.

흡장형 NO_x 촉매(NO_x adsorber)의 재생(regeneration)은 실제적으로 가솔린 삼원촉매에서 일어나는 반응과 동일한 반응 메커니즘으로 진행된다. 즉, 일산화탄소(carbon monoxide, CO)와 같은 환원제(reductant)는 산소(O_2)가 없는 경우에는 NO_x 와 반응하여 질소(elemental nitrogen, N_2)를 생성한다. 또한 가장 일반적으로 사용되는 백금/로듐(platinum/rhodium formulation)과 같은 촉매시스템은 삼원촉매의 그것과 매우 유사하다. 한편, 재생(regeneration)을 위해서는 주기적인 농후혼합기(periodic short pulse of rich A/F ratio)(즉, 매1분마다 약 2초정도)가 필요하기 때문에, 이러한 촉매시스템은 엔진의 제어시스템과 매우 긴밀한 관계를 가지고 있다. 즉, 이러한 시스템은 짐작컨데 커먼 레일 시스템과 같은 전자제어 연료분사 시스템(electronic fuel injection system)과 함께 사용해야 될 것으로 사료된다. 한편, 이에 따른 연비손실이 발생하는데, 이러한 연비손실은 촉매시스템, 그리고 재생알고리즘(regeneration algorithm) 모두와 관련이 있다.

한편, 흡장형 NO_x 촉매(NO_x adsorber) 개발의 가장 큰 어려움은 연료중의 유황성분에 피독(sulfur poisoning)되기 쉽다는 것이다. 하지만 초저유황연료(ultra low sulfur diesel fuel)의 사용만으로 흡장형 NO_x 촉매(NO_x adsorber)를 상용화할 수 있을 것 같지는 않다. 즉, 초저유황연료와 함께, 유황트랩(sulfur trap)과 같은 제어장치에 대한 기술이 절실히 요구된다.

한편, SNR (selective NO_x adsorber)이라고 불리는 또 다른 개념의 흡장형 NO_x 촉매(NO_x adsorber)가 시도되고 있다. (Kruttsch, 1998) SNR 시스템에서는 두 개의 흡장형 NO_x 촉매(NO_x adsorber)가 엔진 배기시스템에 나란히 설치되는데, 이 시스템은 각각의 흡장촉매(adsorber)에서 흡착(adsorption)과 탈착(desorption)을 교대로 할 수 있도록 조절밸브(control valve)를 작동시켜 배기가스의 흐름을 제어한다. 탈착모드(desorption mode)일 경우, 흡장촉매(adsorber)를 통과하여 NO_x 를 함유하고 있는 배기가스를 엔진의 흡기시스템으로 재순환시키는데, 탈착된 NO_x (desorbed NO_x)는 연소실에서 정규연소(regular combustion)을 통하여 저감되는데, 이는 일반적으로 배기가스 재순환(EGR)을 통한 NO_x 의 저감메커니즘과 매우 유사하다. 한편, 이러한 SNR 시스템은 NO_x 의 촉매환원(catalytic NO_x reduction) 과정이 필요하지 않기 때문에 장치의 구성이 보다 단순해 질 수 있다. 또한, 엔진의 작동 영역에 대한 제한도 필요하지 않다. 하지만 현재 SNR 시스템에서의 재생(regeneration)에 대한 검증된 전략(strategy)이 요구되고 있다. 한편, 외부에서 NO/NO_2 를 강제적으로 엔진의 흡기포트로 주입(즉, 흡장촉매(adsorber)의 성능은 고려하지 않고)하여 SNR의 성능을 시험하였을 때, 일반적인 흡장형 촉매 시스템(adsorber-catalyst system)의 전환율보다 매우 낮은 약 60%의 NO_x 전환율이 보고되었다.

수 많은 촉매시스템을 하나의 촉매장치에 결합시킨 구조의 시스템이 대두되고 있다. 한 예로서, 탄화수소 흡착기/트랩(hydrocarbon adsorber/trap)이 결합된 희박 NO_x 촉매(lean NO_x

catalyst)의 사용을 들 수 있다. 한편 비촉매장치(non-catalyst device)의 성능 향상을 위하여 촉매시스템과 비촉매장치를 결합하기도 하는데, 그 예로서, 플라즈마 장치를 결합한 DeNO_x 촉매(plasma assisted DeNO_x catalyst) 등을 들 수 있다.

References

1. Bailey, O. H., Dou, D., and Molinier, M., 2000, "Sulfur Traps for NO_x Adsorbers : Materials Development and Maintenance Strategies for Their Application," SAE 2000-01-1205.
2. Fritz, N., et al., 1999, "On-Road Demonstration of NO_x Emission Control for Diesel Trucks with SiNO_x Urea SCR System," SAE 1999-01-0111.
3. Havenith, C., 1997, "Transient Performance of Urea Catalyst System for Low Emission HD Diesel Engines," SAE 970185.
4. Held, W., et al., 1990, "Catalytic NO_x Reduction in Net Oxidizing Exhaust Gas," SAE 900496.
5. Iwamoto, M., et al., 1991, "Removal of Nitrogen Monoxide through a Novel Catalytic Process," *Journal of Physical Chemistry*, vol. 95, pp. 3727-3730.
6. Kharas, K. C., Bailey, O. H., and Vuichard, J., 1998, "Improvements in Intimately Coupled Diesel Hydrocarbon Adsorber/Lean NO_x Catalysis Leading to Durable Euro 3 Performance," SAE 982603.
7. Krutzsch, B., et al., 1998, "Reduction of NO_x in Lean Exhaust by Selective NO_x-Recirculation (SNR-Technique). Part I : System and Decomposition Process," SAE 982592.
8. MSHA, 1998, "Practical Ways To Reduce Exposure To Diesel Exhaust In Mining - A Toolbox," U.S. Department of Labor, Mine Safety and Health Administration, <http://www.msha.gov/S&HINFO/TOOLBOX/Tbcover.htm>.
9. Miller, W. R., et al., 2000, "The Development of Urea-SCR Technology for US Heavy Duty Trucks," SAE 2000-01-0190.
10. Mogan, J. P., et al., 1987, "Diesel Emission Control Catalyst : Friend or Foe ?," US Bureau of Mines Information Circular IC 9141, Minneapolis, MN, 1987, pg. 140.
11. Ritscher, J. S., and Sandner, M. R., 1981, "Three-Way Catalytic Process for Gaseous Streams," U.S. Patent 4,297,328.