

Catalyzed Diesel Traps

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

대부분의 촉매형 디젤필터(catalyzed diesel trap)는 촉매를 코팅한 모노리스 벽유동형 담체(monolithic wall-flow substrate)를 사용한다. 여기에서 촉매의 역할은 그을음(soot)의 연소온도를 낮추어서 고온의 배기가스가 배출될 때 필터에 의한 자기재생(self-regeneration)이 가능하도록 하는 것이다. 귀금속(noble metal) 및 비금속(base metal)을 사용하는 많은 디젤필터촉매(diesel filter catalyst)가 개발되고 있다. 촉매형 세라믹 트랩(catalyzed ceramic trap)의 DPM 필터링 효율(filteration efficiency)은 매우 좋지만, 상대적으로 배압의 강하(exhaust gas pressure drop)가 크다는 단점이 있다.

1. Introduction

수동형 트랩 시스템(passive trap system)을 개발하기 위하여 실제로 모든 디젤필터의 재질에 대한 촉매의 적용이 검토되고 있다. 촉매형 매연여과장치(catalyzed diesel particulate filter, CDPF)의 기능은 포집된 그을음(soot)의 연소온도(soot combustion temperature)를 낮추어서 차량의 정상운전 기간 중 배기가스의 온도가 높을 때 산화시킴으로서 필터를 재생(regeneration)할 수 있도록 하는 것이다. 한편, 촉매를 코디어라이트 및 탄화규소 모노리스(cordierite and silicon carbide monolith), 철망(wire mesh), 세라믹 폼(泡沫)(ceramic foam), 그리고 세라믹 섬유 재질(ceramic fiber media) 등에 응용한 많은 결과들이 발표되고 있는데, 현재 디젤필터의 촉매로서 가장 성공적으로 널리 사용되고 있는 것은 촉매형 코디어라이트 벽유동형 모노리스(catalyzed cordierite wall-flow monolith)이다.

촉매형 세라믹 트랩(catalyzed ceramic trap)은 1980년대 초기에 처음으로 개발되었다. 이 장치의 주요 응용분야는 디젤엔진을 장착한 차량 및 지하채광용 기계 등이었다. 촉매형트랩(catalyzed trap)은 1985년 캘리포니아에서 판매된 벤츠차량에 장착되었다. 즉, 과급기 부착 엔진을 사용하는 벤츠모델인 300SD와 300D 차량에서 엔진과 과급기 사이에 지름이 5.66"이고 길이가 6"인 트랩을 적용하였다. (Abthoff, 1985)

하지만 트랩의 사용으로 인하여 배압이 증가할 뿐만 아니라 필터의 막힘(clogging) 현상이 지속됨에 따라 차량에 탑재되어 있는 디젤트랩을 폐기하게 되었다. 이러한 문제가 있음에도 불구하고 촉매형 세라믹 필터(catalyzed ceramic filter)는 상업적으로 사용되고 있는데, 오스트레일리아의 지하채광 분야, 그리고 일부 정치엔진(stationary engine) 분야에서 제한적으로 사용되고 있다. 한편,

향후 미국의 지하채광업 분야의 배기규제가 강화됨에 따라 북미에서 촉매형 트랩(catalyzed trap)의 사용이 점점 증가할 것으로 예상되고 있다. 이와 함께 시내버스(urban bus), 그리고 도시에서 사용되는 디젤트럭(municipal diesel truck)과 같은 대형엔진의 응용분야에서도 CDPF의 사용에 대한 관심이 점점 높아지고 있다.

촉매형 세라믹 트랩(catalyzed ceramic trap)은 Engelhard 社에서 개발하여 시판되고 있으며, 규모가 작은 다른 장비제조업체를 통해서도 오프로드(off-road) 시장에 특화된 제품을 구할 수 있다.

2. Filter Design

촉매형 세라믹 디젤필터(catalyzed ceramic diesel filter)의 개략도가 아래의 Figure 1에 나와 있다. 필터의 핵심은 코디어라이트 벽유동형 모노리스(cordierite wall-flow monolith) 부분이다. 모노리스의 다공질벽(porous wall)은 활성촉매로 코팅되어 있다. 배기가스의 일부는 채널의 입구평면에 부착되고, 배기가스가 다공질벽을 통해 침투함에 따라 그을음 입자(soot particulate)는 다공질 벽면의 구멍망(pore network)에도 부착된다. 부착된 그을음은 촉매와 접촉하여 배기가스 중에 존재하는 산소를 이용한 산화반응을 일으킨다. 배기가스의 온도는 필터의 재생에 영향을 주는 가장 중요한 인자이다. 그을음의 산화율은 필터의 온도에 따라 증가한다. 만일 온도가 너무 낮으면, 그을음은 필터에 쌓여 지나친 유동저항과 이에 따른 배기가스 압력의 손실을 일으키고 결국 장치의 막힘현상(clogging)을 초래한다. 대부분의 제품에서는 필터의 자기재생(self-regeneration)이 가능하도록 적당한 온도를 유지하고 있으며, 또한 최소온도 한계를 요구하는데, 이 온도는 일반적으로 380~420 °C 이다.

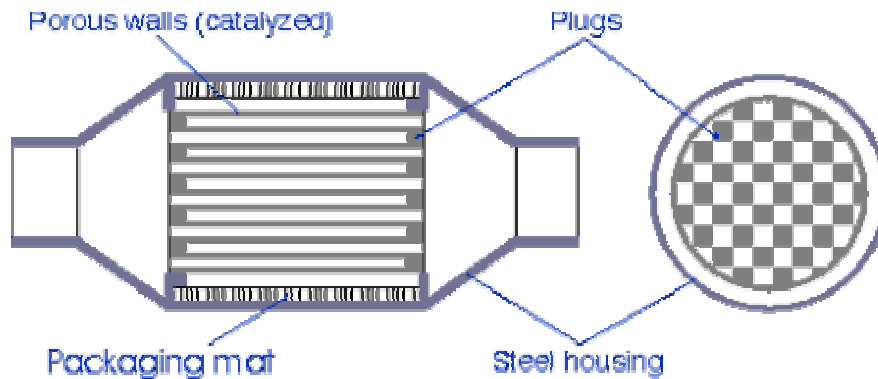


Figure 1 Catalyzed Diesel Filter

일반적으로 촉매형 필터(catalyzed filter)에는 귀금속(noble metal)과 비(卑)금속(base metal)이 사용된다. 촉매의 활성(catalyst activity)에 따라 트랩은 입자상물질의 SOF, 기체상의 HC와 CO의 변환에도 좋은 효율을 나타낸다.

세라믹 모노리스는 강철(steel)로 된 원형통 안에 장치되어 있다. 필터의 재생을 위해서는 고온이 필요하기 때문에 트랩은 엔진의 배기매니폴드와 가능한 가깝게 장착되어야 한다. 열손실을 더욱 줄이기 위하여 필터와 배기파이프의 입구에 단열장치를 사용한다.

압력손실을 최소화하고 그을음의 부착 능력을 최대화하기 위하여 촉매형 세라믹 트랩(catalyzed ceramic trap)은 다른 재생원리를 이용한 대부분의 필터보다 더욱 큰 사이즈를 가져야 한다. 배기가스의 전형적인 공간속도(space velocity)는 $50,000 \sim 75,000 \text{ h}^{-1}$ 로서, 이를 환산하면 1 kW 의 엔진정격출력당 대략 $175 \sim 250 \text{ ml}$ 의 필터체적이 요구된다.

3. Catalyst Systems

디젤트랩에 사용되는 여러 가지 촉매 시스템은 귀금속(noble metal), 비(卑)금속(base metal), 그리고 이 귀금속과 비(卑)금속이 혼합된 금속을 사용한다. 가장 널리 사용되고 있는 귀금속은 백금(platinum)이다. 하지만, 일반적으로 팔라듐(palladium, Pd), 로듐(rhodium, Rh), 그리고 루테늄(ruthenium, Ru) 등도 혼합물의 형태로서 필터에 사용된다. 디젤필터에 사용되는 비백금계 금속(non platinum-group metal)으로는 바나듐(vanadium, V), 마그네슘(magnesium, Mg), 칼슘(calcium, Ca), 스트론튬(strontium, Sr), 바륨(barium, Ba), 구리(copper, Cu), 그리고 은(silver, Ag) 등이 있다.

세라믹 모노리스에 촉매를 입히는 가장 편리한 방법은 촉매지시자(catalyst precursor)의 수용액(water-based solution)을 주입하고 나서 건조(drying)와 교반(calcining)을 시키는 것이다. 일반적으로 금속이나 산화금속(metal oxide)의 형태인 최종 촉매는 교반과정(calcining process) 동안의 상승된 온도에서 지시자(precursor)로부터 형성된다. 수용액(water solution)으로 작업을 하면 다공질 필터의 벽면에 촉매를 고르게 분포시킬 수 있다. 일부 디젤필터 촉매(diesel filter catalyst)들은 불용성 산화물(insoluble oxide)이나 불용성 염류(insoluble salts)의 현탁액(懸濁液, water suspension)의 형태로 적용된다. 바나듐(vanadium, V)을 함유한 일부 제조방법(formulation)은 현탁액(suspension) 방법을 적용하여 제조한 촉매의 대표적인 예이다. 하지만 현탁액(suspension)을 사용할 때마다, 다른 공정 파라미터와 함께 현탁물질(suspended material)의 입자크기분포 역시 주의깊게 조절되지 않으면 촉매의 필터세공(filter pore)의 막힘현상(clogging)이 일어날 수 있다. 이러한 현상은 과거에 사용되었던 것보다 지름이 훨씬 작은 세공(pore)을 갖고 있는 새로운 세라믹 모노리스필터 재료(newer ceramic monolith material)를 사용한 필터의 공정에서 특히 중요하다.

백금(platinum, Pt)과 팔라듐(palladium, Pd)을 포함한 백금계 금속(platinum group metal)은 코디어라이트(cordierite)와의 양립이 가능하며 또한 전이 산화금속 운반체(transition metal oxide carrier)나 담층(washcoat layer)이 없어도 세라믹 모노리스에 사용할 수 있다. 비록 알루미나(alumina, Al_2O_3), 실리카(silica, SiO_2), 그리고 지르코니아(zirconia)와 같은 여러 가지의 촉매운반체(catalyst carrier)가 사용되고 있지만, (German..., 1983) 대부분의 디젤트랩은 표면적이 매우 넓은 촉매운반체(catalyst carrier)를 포함하지 않는다. 산화금속 운반체(transition metal oxide carrier) 혹은 담층(washcoat layer)을 세공(pore)의 지름이 작은 필터의 모노리스로 사용하는 것은 다소 의문이다. 결과적으로,

“운반제가 없는(carrier-less)” 디젤필터 촉매는 표면적이 작게 되고 결국 촉매의 분산도(catalyst dispersion)가 좋지 않게 된다. 이론적으로, 이러한 촉매는 소결(sintering)이나 촉매의 요소와 세라믹 담체(substrate) 사이의 반응과 같은 여러 가지의 내구성 문제를 일으키게 된다. 하지만 실제로 발표된 결과들이 충분하지 않기 때문에 그러한 현상이 CPDF에서 실제로 일어나는지는 확실하지 않다.

디젤필터에 가장 보편적으로 사용되고 있는 귀금속 촉매는 알칸토(alkane earths)와 같은 촉진제(promoter)를 사용하는 백금(platinum)으로서, 일반적으로 30~50 g/ft³ 가 사용된다. 예를 들어, Engelhard社에서 개발된 촉매는 5대1의 비율로 혼합된 Pt 과 Rh 이 5~150 g/ft³, 그리고 30~1500 g/ft³ 의 MgO 으로 구성되어 있다. 촉매는 코이어라이트(cordierite) 모노리스에 수용액(water based solution)의 형태로 주입된다. 한편, 촉매가 코팅되어 있는 필터의 재생을 위해서는 배기 가스의 온도가 375~400 °C 는 되어야 한다.

위와 같은 조성(formulation)의 촉매에서 로듐(rhodium)의 역할은 SO₂의 촉매산화(catalytic oxidation), 결국, 촉매에서의 유황염류(sulfate make)의 생성을 억제하는 것이다. 이의 최종 효과는 Pt/Rh 의 비에 의존한다. 한편, 아래의 Table 1은 유동형 반응기(flow-through reactor)에서 생성된 SO₂의 산화 데이터이다. (조건 : catalyst loading 1.77 g/dm³, catalyst volume 0.9 dm³, gas flow 1.7 Nm³/h, 300 ppm SO₂, temperature 400 °C)

Table 1 Catalyst Oxidation of SO₂

Pt:Rh Ratio (wt.)	SO2 Conversion, %
100 % Pt	41
10 Pt : 1 Rh	33
5 Pt : 1 Rh	13
3 Pt : 1 Rh	6
1 Pt : 1 Rh	7

비금속촉매(base metal catalyst)의 한 예로 “copper vanadate(Cu₃V₂O₈)”을 들 수 있다.(Strutz, 1989) 이 촉매는 몰비 3:2:0.13의 Cu : V : K 인 “potassium carbonate”과 함께 “copper vanadate(Cu₃V₂O₈)”에 진한 액체를 바르고 교반시켜서 만든다(doping and calcining). 이후 현탁수용액(water suspension)으로 촉매를 코팅한다. 촉매는 필터링 표면적 1 m² 당 80 g 이 사용된다. 한편, 촉매를 이 촉매를 사용한 그을음 점화온도(soot ignition temperature)는 약 365 °C, 그리고 촉매를 사용하지 않은 경우는 약 500 °C 이다.

4. Filter Operation and Performance

4.1 DPM Filtration Efficiency

대부분 디젤산화촉매의 필터링 효율은 60%~90%로서, 필터링 효율은 필터 내에 그을음

(soot)의 부착이 많아질수록 증가한다. 따라서, 사용하지 않은 깨끗한 촉매의 효율은 낮고, 그 효율이 성장하여 안정화되면 일반적으로 촉매의 효율은 90% 정도이다.

고온에서 CDPF는 배기가스의 SO_2 를 SO_3 로 촉매산화(catalytic oxidation)시킴으로써 유황염(sulfate)을 재생시키기도 한다. 주로 황산(sulfuric acid)로 이루어진 황산염 입자상물질(sulfate particulate)은 필터내의 고온 조건에서 휘발성을 가지고 있다. 이 물질이 필터를 통과함에 따라 필터의 효율이 떨어진다. 황산염류(sulfate make)의 생성은 촉매형 필터(catalyzed filter)의 가장 큰 문제 중의 하나이다. 한편, 오염물질의 배출이 적은 깨끗한 엔진(clean engine)에 유황성분을 많이 함유한 연료를 사용하는 경우, 촉매형 필터(catalyzed filter)를 사용하면 오히려 입자상물질의 배출이 증가하는 경우가 발생한다. 즉, 필터에 의하여 포집되는 입자상물질의 양보다 촉매에 의해 생성되는 황산염(sulfate)의 양이 많아져서 전체 입자상물질의 배출이 증가할 수가 있다.

백금촉매(platinum catalyst)에서는 특히 황산염(sulfate)의 생성이 많다. 전술하였듯이, SO_2 에 대한 Pt의 활성(activity)을 억제시키기 위하여 특별한 촉매 제조방법(catalyst formulation)들이 개발되었다. 한편, 저유황연료를 사용함으로써 황산염 입자상물질(sulfate particulate)의 생성과 배출을 낮출 수 있다. 300~500 ppm wt.의 유황을 함유하고 있는 연료를 일반적으로 북미에서는 “저유황 연료(low sulfur fuel)”라고 하지만, 이 연료 역시 상당량의 황산염(sulfate)의 배출문제를 안고 있다.

SOF라고 얘기하는 DPM의 유기성분(organic fraction)은 고온에서 운전되고 있는 필터내에서 증발해버리기 때문에 물리적으로 포집할 수가 없다. CDPF의 SOF 제거 성능은 촉매의 활성(activity)에 따라 달라진다. 백금과 같이 활성이 높은 촉매는 SOF 증기(SOF vapor)를 산화시킬 수 있다. 하지만 비금속촉매(base metal catalyst)와 같은 활성이 낮은 촉매가 사용되면, SOF 증기(SOF vapor)는 트랩에 포집되지 않고 트랩을 통과해 버린다. 이 경우 결과적으로 CDPF의 필터링 효율은 감소하게 된다.

4.2 Gaseous Emissions and Performance

기체상의 오염물질(gaseous emission)에 대한 CDPF의 성능은 촉매의 형태(type)와 활성(activity)에 따라 달라진다. 일부의 디젤트랩에 사용되는 비금속촉매(base metal catalyst)는 기체상의 물질에 대하여 활성이 극히 낮다. 따라서 이 트랩들은 CO와 HC의 농도변화에 큰 영향을 미치지 않는다.

한편, 활성이 높은 귀금속을 이용하는 트랩은 기체상 오염물질을 효율적으로 산화시킬 수 있다. Pt 트랩은 일반적으로 CO와 HC의 변환효율이 60~70% 정도이다. 알데히드(aldehyde)에 대한 변환효율은 더욱 높아서 90%를 넘는다. 그리고 CDPF은 NO를 산화시킴으로써 NO_2 의 배출을 증가시킨다. 비록 전체 NO_x 의 양에는 변화가 없지만, 이 현상은 NO_2 의 높은 독성으로 인하여 인간의 건강에 악영향을 미치는 촉매의 단점으로 지적되고 있다.

CO의 저감성능은 재생사이클(regeneration cycle)의 영향을 받는다. 만일 필터에서의 재생이 빨리 일어나는 경우 잠시동안 산소의 부족 현상이 발생하고 결국 그을음(soot)의 불완전연소가 생긴다. 이러한 상황에서 트랩에 의한 CO의 2차 배출 현상이 발생할 수 있다.

4.3 Regeneration and Pressure Drop

일반적으로 충분히 높은 고온에서 작동되는 필터의 재생은 실제적으로 연속적일 뿐만 아니라 그을음(soot)의 부착/loading)과 재생 기간이 서로 잘 구분이 되지 않는다. 오히려 이 필터는 평형조건(balance condition)에 가까운 상태에서 작동되고 있어서 트랩에서 산화되는 DPM과 트랩으로 들어오는 DPM의 양이 거의 같은 상태가 된다. 이러한 형태의 예제가 아래의 Figure 2에 나와 있다.(Bickel, 1993) 이 그림에는 배기가스의 압력강하(pressure drop)와 온도가 도시되어 있는데, 이는 지하채광업(underground mining)에 사용되는 차량을 40 시간 이상 운전하여 얻은 데이터이다. 이 차량에 사용된 엔진은 2,200 rpm에서 정격출력이 175 kW인 CAT 3306 엔진으로서 지름이 15"이고 길이가 15"인 비금속촉매가 세라믹 모노리스 촉매가 장착되어 있다. 그림에서 알 수 있듯이, 고부하에서 작동될 때의 온도는 거의 일정하게 450 °C를 넘고 있다. 이에 대응하는 압력강하는 약 5kPa (20" H₂O) 정도로서 특별히 증가하거나 감소하는 경향이 나타나지 않는다.

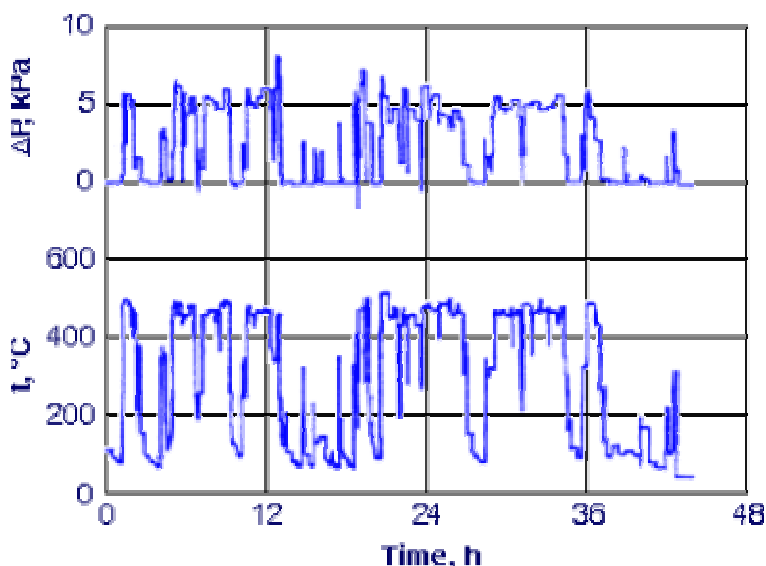


Figure 2 Pressure Drop and Temperature in a Catalytic Filter

배기가스의 온도가 낮을 때 트랩에서의 압력강하는 앞의 경우와는 달리 변화의 폭이 크다. 보통, 온도가 낮을 때 그을음(soot)은 필터에 부착되어 쌓이고 온도가 높을 때 급격한 재생이 일어난다. 한편, 그을음의 쌓인 정도가 지나쳐서 과부하가 걸려서 재생의 제어가 되지 않는 경우 지나친 열 방출이 일어나 트랩에 손상을 입힐 수도 있다.

높은 압력강하는 촉매형 디젤필터(catalyzed diesel filter)의 전형적인 특징중의 하나이다. 고온에서 적절한 재생이 일어나는 트랩의 압력강하는 일반적으로 약 5kPa (20" H₂O)을 초과한다. 일반적으로, 저온에서는 재생률(regeneration rate)이 낮을 뿐만 아니라 배기가스의 압력손실도 큰 것으로 관측되고 있다. 여러가지 CDPF의 시범운행을 수행한 결과보고서에 의하면 압력강하는 70" H₂O 정도이거나 혹은 그 이상으로 발표되고 있다. 트랩기술과 연관된 연료의 손실은 약 2~4% 정도로 예측되고 있다. 한편, 배압을 낮추기 위하여 일반적으로 트랩은 소음기(muffler) 없

이 장착된다. 코디어라이트 벽유동형 모노리스(cordierite wall flow monolith)는 자체적인 소음 흡수 기능이 있기 때문에 대부분의 경우 소음기의 대체장치로서 충분히 사용 가능하다.

한편, 디젤산화촉매의 압력강하는 유탄유재(oil ash)의 축적으로 인하여 시간이 흐를수록 증가한다. 이러한 문제는 압축공기나 압축증기를 이용하여 주기적으로 청소해줌으로서 부분적이지만 해결할 수가 있다. 촉매를 정상적으로 작동시키기 위해서는 제조업체들의 권장에 따른 청소를 주기적으로 해야만 한다.

4.4 Filter Durability

지하채광업 분야의 경험으로 살펴보면, 일반적으로 고온에서 작동되는 CDPF의 수명은 5,000~10,000 시간인 것으로 알려져 있다. 하지만 채광업에 사용되는 필터는 부적절한 작동(cold engine duty cycle, engine maintenance problem, etc.)으로 인하여 실제 평균수명은 이보다 극히 작다.

참 고 문 헌

1. Abthoff, J., et al., 1985, "The Regenerable Trap Oxidizer - An Emission Control Technique for Diesel Engines," SAE 850015.
2. Bickel, K., and Majewski, W. A., 1993, "Evaluation of a Catalyzed Ceramic Diesel Particulate Filter and Catalytic Converter on an Underground Mine Vehicle," SAE 932493.
3. Degussa-H²s, A. G, 1983, German Patent, DE 3141713.
4. Dettling, J. C., and Skomoroski, R., 1992, "Catalyzed Diesel Exhaust Particulate Filter," US Patent 5,100,632 (Engelhard Corporation).
5. Hartwig, M. M., 1985, "Platinum/Silver Vanadate Catalyzed Diesel Exhaust Particulate Filter," US Patent 4,510,265 (Engelhard Corporation).
6. Strutz, J., et al., 1989, "Kupfer, Vanadin und Alkalimetall enthaltender Katalyzator," German Patent, DE 3623600 C2 (Heraeus GmbH).