

# 탄화수소 환원제 공급에 따른 플라즈마-DeNOx 촉매의 성능에 관한 실험적 연구

허 동 한<sup>1)</sup> · 민 경 덕<sup>\*2)</sup>

현대기아자동차<sup>1)</sup> · 서울대학교 기계공학과<sup>2)</sup>

## An Experimental Study on the Performance of Plasma-DeNOx Catalyst with Supplying Hydrocarbon Reductant

Donghan Hur<sup>1)</sup> · Kyoungdoug Min<sup>\*2)</sup>

<sup>1)</sup>Hyundai-Kia Motor Company, 772-1 Jangduk-dong, Hwaseong-si, Gyeonggi 445-706, Korea

<sup>2)</sup>Mechanical & Aerospace Engineering, Seoul National University, Seoul 151-744, Korea

(Received 25 April 2007 / Accepted 27 July 2007)

**Abstract :** To improve the performance of plasma-DeNOx catalyst, a research on active system was performed experimentally. Two hydrocarbons, propane and diesel, were used as a reductant in this study. First, using propane, basic performances of plasma-DeNOx catalyst such as the effects of plasma and C/N ratio were measured at the various engine operating conditions. NOx conversion of catalyst was improved as plasma power or C/N ratio was increased. Next, diesel was injected in the exhaust gas flow as a reductant. The first test using diesel as a reductant is spray visualization in a high temperature flow and spray images were utilized for analysis of posterior test results. To evaluate the effect of an injection direction, it was compared with 6 installation methods of diesel injector due to THC concentrations at the inlet of plasma. From the results, injector was installed toward downstream direction below the pipe. Then, basic performances of plasma-DeNOx catalyst with various injection quantities were measured. As an injection quantity was increased, NO<sub>2</sub> conversion of plasma reactor was increased but NOx conversion of catalyst was nearly zero. This was because NOx conversion of catalyst had slowed as time goes by due to black particles which had been adhered to the catalyst.

**Key words :** Plasma(플라즈마), DeNOx catalyst(NOx 저감 촉매), Hydrocarbon(탄화수소), Reductant(환원제), NOx conversion(NOx 전환효율)

### 1. 서론

디젤엔진의 배기 중 NOx를 저감시키기 위한 후처리 장치로서 요소-SCR(Selective Catalytic Reduction), DeNOx 촉매, LNT(Lean NOx Trap) 등이 경쟁적으로 개발되고 있다. 그 중 DeNOx 촉매는 시스템이 간단하고 촉매에서의 NOx 환원반응에 환원제로 작용하는 탄화수소를 기존 연료인 경유로 사용할

수 있다는 점에서 이점을 지니고 있다. 하지만, 현재 DeNOx 촉매만으로는 일정 성능 이상을 만족시키기 쉽지는 않은 실정이다.<sup>1)</sup> 따라서 최근 촉매 전단에 플라즈마를 장착하여 촉매의 성능을 향상시키는 연구가 많이 진행되고 있다.<sup>2-4)</sup> 플라즈마는 NOx 중 비중이 높은 NO를 반응성이 좋은 NO<sub>2</sub>로 전환시키고, 배기 중의 탄화수소를 부분 산화시켜 촉매의 기능을 활성화시키는 역할을 한다고 알려져 있다.<sup>5)</sup> 한편, 플라즈마-DeNOx 촉매의 반응을 돕기 위해 탄화

\*Corresponding author, E-mail: kdmin@snu.ac.kr

수소 환원제가 필요한데, 배기에 존재하는 탄화수소만으로는 충분하지 않으므로 부가적으로 탄화수소를 공급해 주는 시스템이 필요하다.<sup>7,8)</sup>

본 연구에서는 플라즈마-DeNOx 촉매의 성능 향상을 위해 필수적인 탄화수소 공급에 대해 엔진 실험을 통해 알아보았다. 먼저 기상환원제인 프로판으로 촉매의 기초 성능을 측정해 보았다. 다음으로 액상환원제인 경유에 대해서는 가시화를 통해 분무 특성을 파악하였고 인젝터 장착방법의 최적화하였다. 인젝터의 장착방법을 결정한 후 인젝터 분사량에 따른 결과를 살펴보고, 마지막으로 촉매의 NOx 전환효율 특성에 대해 알아보았다.

## 2. 실험 장치 및 방법

Fig. 1에 실험 대상엔진과 후처리 장치를 나타내었다. 실험 대상엔진은 배기량 2497 cc의 4기통 직렬 방식으로서 공기를 과급할 수 있는 터보차저(VGT)와 인터쿨러, 냉각 가능한 배기 재순환장치(Cooled EGR)가 부착되어 Euro 4 수준의 배기규제를 만족한다. 후처리 장치로는 PM저감을 위해 산화촉매(DOC)와 CDPF를 장착하였고, 후단에는 NOx 저감을 위해 플라즈마 반응기와 DeNOx 촉매를 순서대

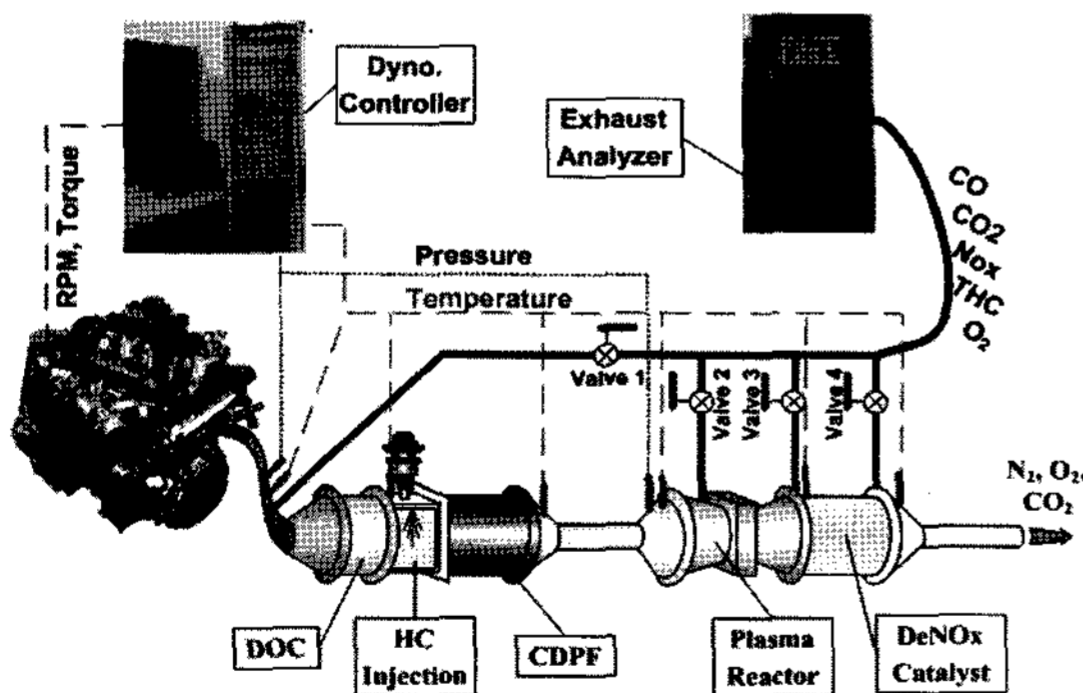


Fig. 1 Engine and after-treatment system

Table 1 Specifications of plasma

Type	Parallel plate DBD
Inverter	DC 12 V, Max. 600 W

Table 2 Specifications of DeNOx catalyst

Washcoat	1.5 wt% Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Substrate	Cordierite, 10L, 400[cpis]

로 배열하였다. 실험에 사용된 플라즈마와 촉매의 제원은 Table 1과 2에 나타내었다. 한편, 본 연구에서의 관심 대상인 환원제는 DOC와 CDPF 사이에 배치하여 CDPF내에서 산화에 의한 온도상승과 배기와의 혼합에 유리하도록 하였다.

### 2.1 프로판 실험

환원제로는 결국 경유를 사용해야 하나, 경유는 그 성분이 복잡하고, 증발특성이 좋지 않기 때문에 촉매의 성능을 정확히 파악하기가 힘들다. 따라서 촉매의 기초 성능을 파악하기 위해 먼저 기상환원제인 프로판(C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>)으로 실험을 실시해 보았다.

우선 플라즈마가 DeNOx 촉매 성능에 끼치는 영향에 대해서 알아보기 위해 플라즈마 반응기에 인가되는 전력을 0 ~ 600 W까지 변경시켜 보았다. 또한 촉매의 성능에 영향을 미치는 촉매입구온도와 공간속도에 따른 다양한 운전조건을 설정하고, 각각의 운전조건에서 C/N 비(HC1과 NOx의 비)를 6 ~ 14까지 변경하며 촉매의 성능을 비교해 보았다.

### 2.2 경유 실험

경유는 액체 상태로 분사되므로, 미립화 정도를 파악하기 위해 분무를 가시화하여 보았다. 고온의 배기를 모사할 수 있도록 최고온도 350°C, 최대풍량 4300 LPM의 성능을 가지는 열풍기를 제작하였다. 광원으로는 스트로보스코프를 사용하였고 반대편에서 CCD 카메라로 이미지를 취득하는 새도우그래프법(Shadowgraph)을 이용하였다(Fig. 2 참조).

또한 인젝터의 장착방법을 최적화하기 위하여 Fig. 3에 나타낸 총 6가지 인젝터 장착 방법에 대해

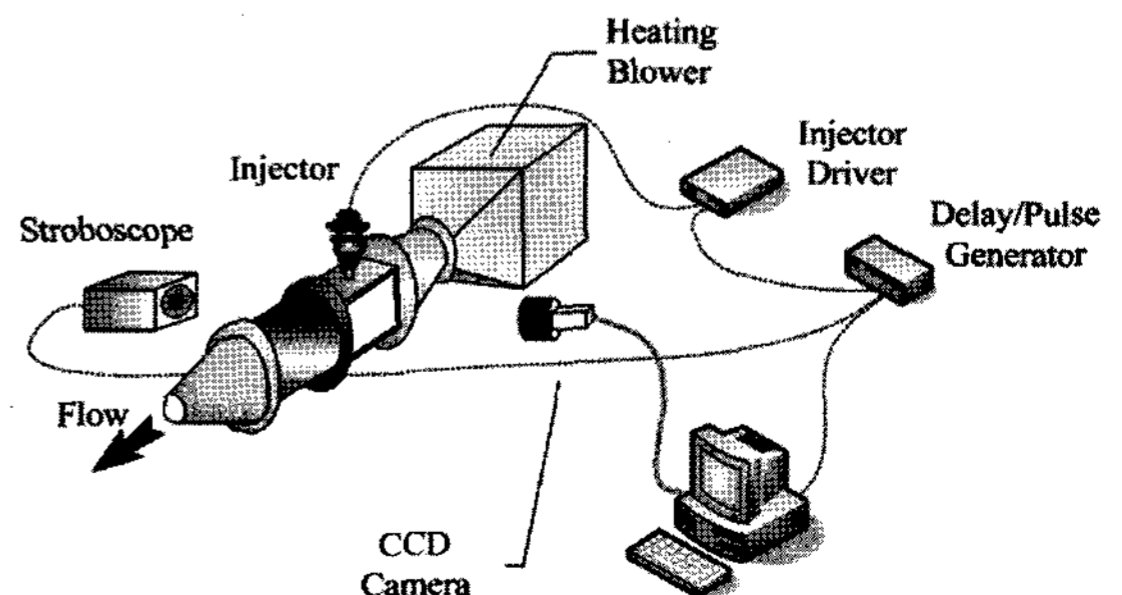


Fig. 2 The visualization system of a reductant spray in the exhaust pipe using a heating blower

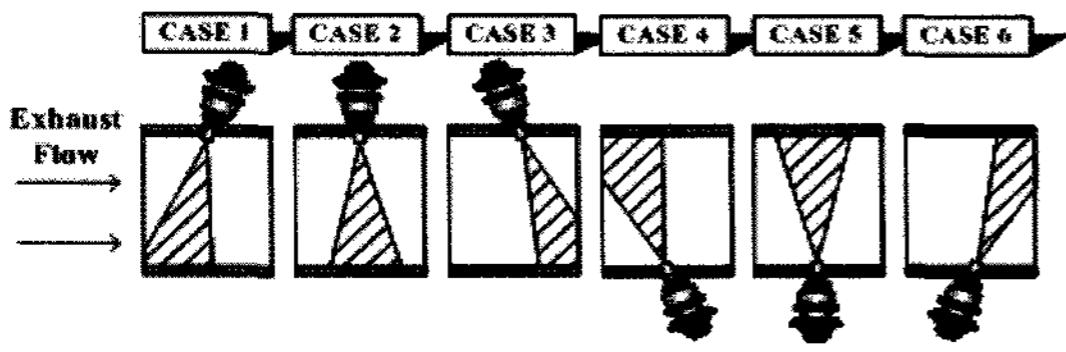


Fig. 3 Various cases for the installation of injector

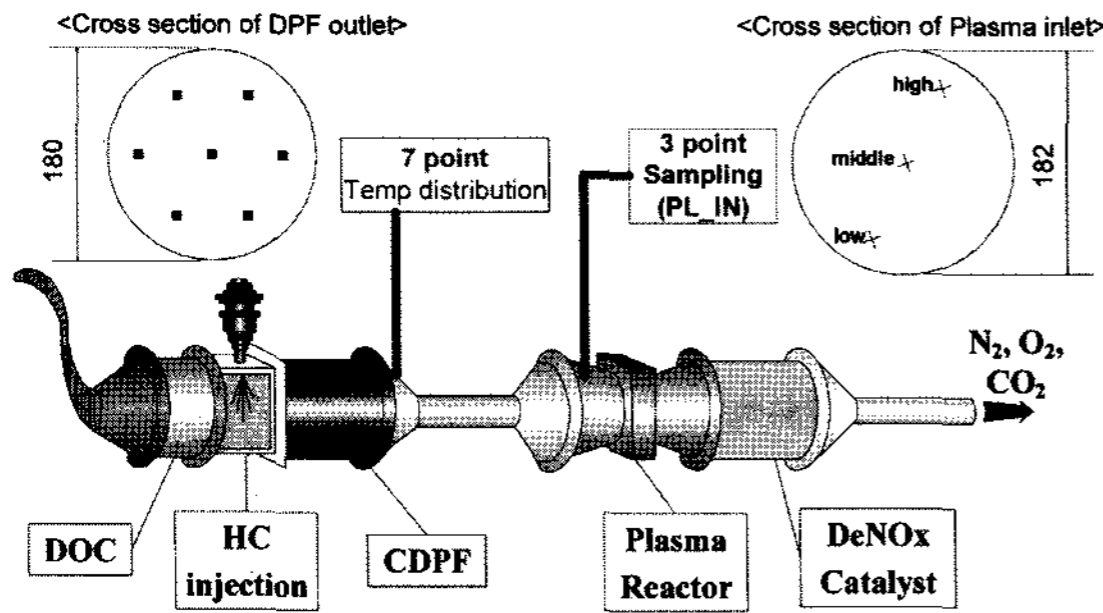


Fig. 4 The schematic of measuring parameters

여 후단에서의 C/N 비를 비교해 보았다. 이 때, 결과 분석을 위하여 CDPF 후단 7부분에서 온도를 측정하여 탄화수소가 CDPF내에서 겪는 산화반응 정도를 파악하였고, 플라즈마 입구 상, 중, 하 3 부분에서 배기 농도를 측정하여 농도분포를 알아보았다. 최적의 인젝터 장착 방식을 결정한 후 마지막으로 분사량에 따른 성능을 비교해 보았다. 엔진실험은 1500 rpm, BMEP 6 bar의 운전조건에서 실시되었다.

### 3. 실험 결과 및 고찰

#### 3.1 프로판 실험

##### 3.1.1 플라즈마 영향

플라즈마가 촉매성능에 미치는 영향에 대한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 플라즈마 반응기를 사용하지 않았을 때 촉매의 NOx 전환효율은 23.2%로 비교적 낮게 나타났으나, 플라즈마 반응기를 사용하여 전력을 200 W에서 600 W까지 높였을 때, 최대 48.4%까지 향상되었다. 이는 플라즈마 반응기 내부에서 NO가 반응성이 좋은 NO<sub>2</sub>로 전환되는 반응에 기인한 것<sup>5)</sup>으로 전환효율은 약 80%이상이었다.

##### 3.1.2 다양한 운전조건에서 C/N 비의 영향

플라즈마 전력을 400 W로 일정하게 설정한 후 C/N 비에 따른 촉매의 NOx 전환효율을 측정해보았

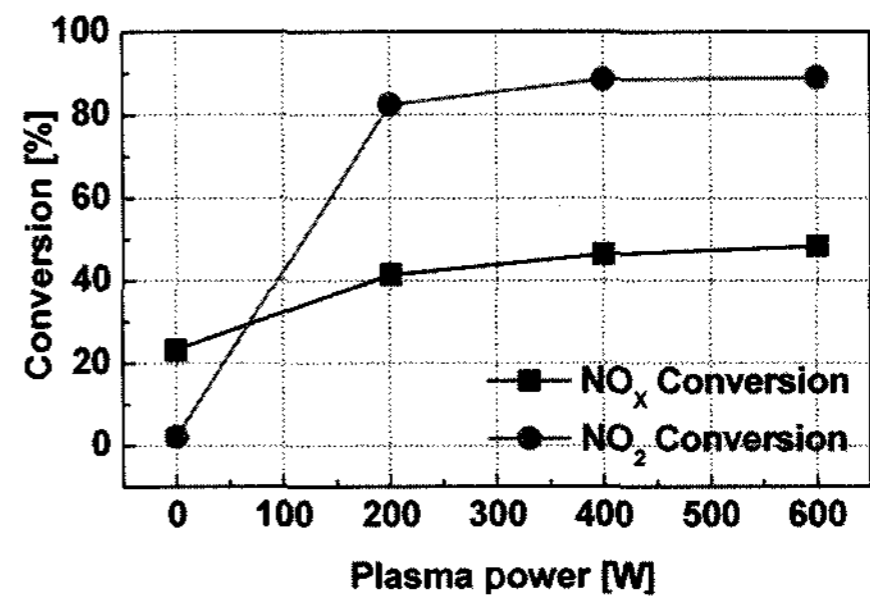


Fig. 5 Plasma effect (2000 rpm, BMEP 7bar, C/N ratio = 11)

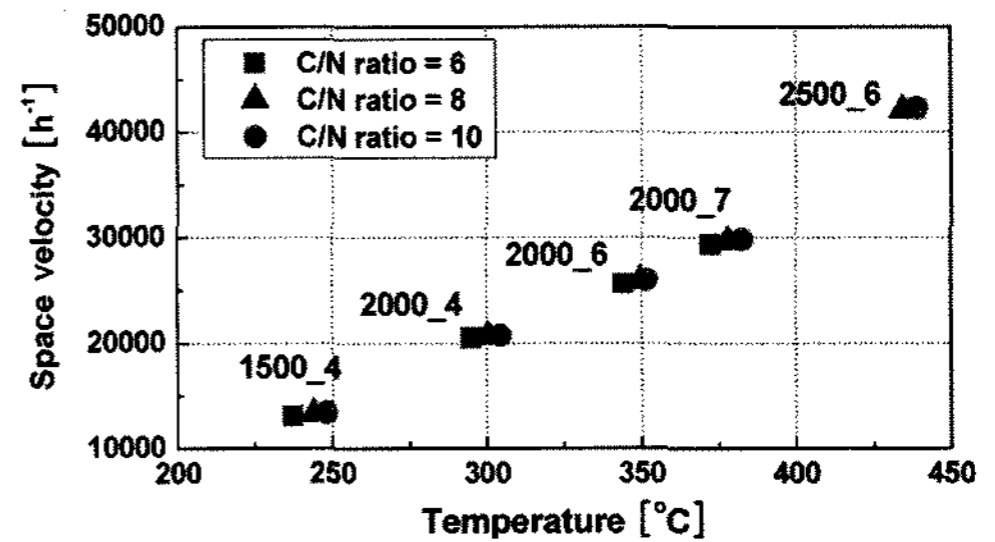


Fig. 6 Space velocity and the inlet temperature of Ag catalyst (propane, plasma 400 W)

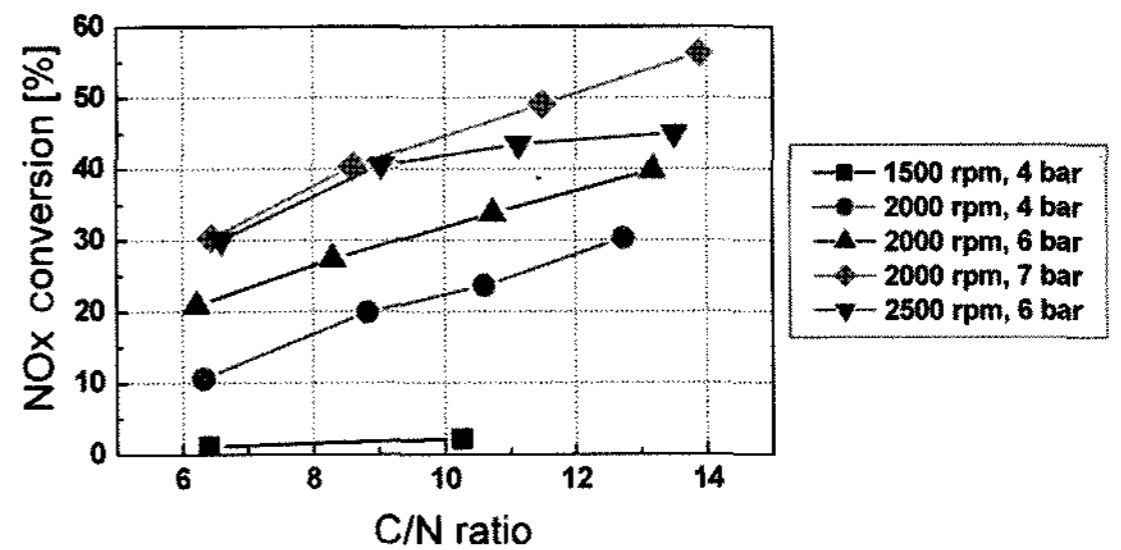


Fig. 7 NOx conversion for various C/N ratio at the 5 operating condition (propane, plasma 400 W)

다. 실험은 온도와 공간속도에 따른 다양한 운전조건에서 실시되었고, Fig. 6에 나타낸 것처럼 각 운전조건에서 촉매입구온도는 250 ~ 450°C, 공간속도는 12000~ 42000 h<sup>-1</sup>의 분포를 보였다.

다양한 운전조건에서 C/N 비에 따른 결과는 Fig. 7에 나타내었다. 프로판 환원제의 공급량을 늘려 C/N 비를 높이면 대체적으로 촉매의 성능이 향상되는 것을 확인할 수 있다. 하지만 1500 rpm, 4 bar 조건에서는 NOx 환원 반응이 일어나지 않았는데, 이는 촉매입구온도가 250°C로 촉매 활성화 온도에 미치지 못했기 때문이다. 한편, 2500 rpm, 6 bar에서는 C/N 비가 11이상 증가하더라도 성능이 더 이상 향

상되지 않았는데, 이는 공간속도가  $42000 \text{ h}^{-1}$  이상으로 매우 빠르고 온도 또한  $430^\circ\text{C}$  이상으로 활성화 온도 범위를 벗어나기 때문으로 판단된다.<sup>6)</sup>

### 3.2 경유 실험

#### 3.2.1 경유 분무 가시화 실험

열풍기에 의해 모사된 고온의 배기에 분사되는 경유의 분무 형태를 가시화하였고 이를 분석해 보았다. 분사기간  $2.8 \text{ ms}$ (분사량  $3.77 \text{ mg/inj}$ )에서의 기초적인 분무가시화 이미지를 ASOI (After Start of Injection)에 따라 Fig. 8에 나타내었다.

분무 이미지를 살펴보면 위에서 분사한 경우 대체적으로 분사의 큰 줄기들은 배기의 흐름에 영향을 받지 못하고 바닥에 떨어지는 모습을 확인할 수 있다. 바닥면에 닿은 경유는 온도가 낮은 배기관 벽면에 의해 증발되지 못하고 바닥 면을 따라 액체 상태로 흐르게 되므로 적절한 탄화수소 농도를 얻는데 비효율적이다.

분사방향에 따른 분무형태를 비교하기 위하여 배기의 흐름에 반대방향으로 분사하는 경우(CASE 1), 수직으로 분사하는 경우(CASE 2), 배기의 흐름과 같은 방향으로 분사하는 경우(CASE 3)에 대하여 분무 이미지들을 비교해 보았다. 분무 이미지들은 분사기간  $3.68 \text{ ms}$ (분사량  $5.66 \text{ mg/inj}$ ), ASOI  $8.5 \text{ ms}$ 의 결과들이다. Fig. 9는 분무이미지를 확대한 후 각 이미지의 픽셀 당 강도 값을 정량화하여 등고선도로 후처리한 결과이다. 이미지에 나타난 것처럼 배기가 흘러가는 방향으로 분사할수록 중심부분에서 사진의 농도가 열음을 확인할 수 있다. 이는 배기 흐름과 같은 방향으로 분사할수록 배기를 타고 흘러내

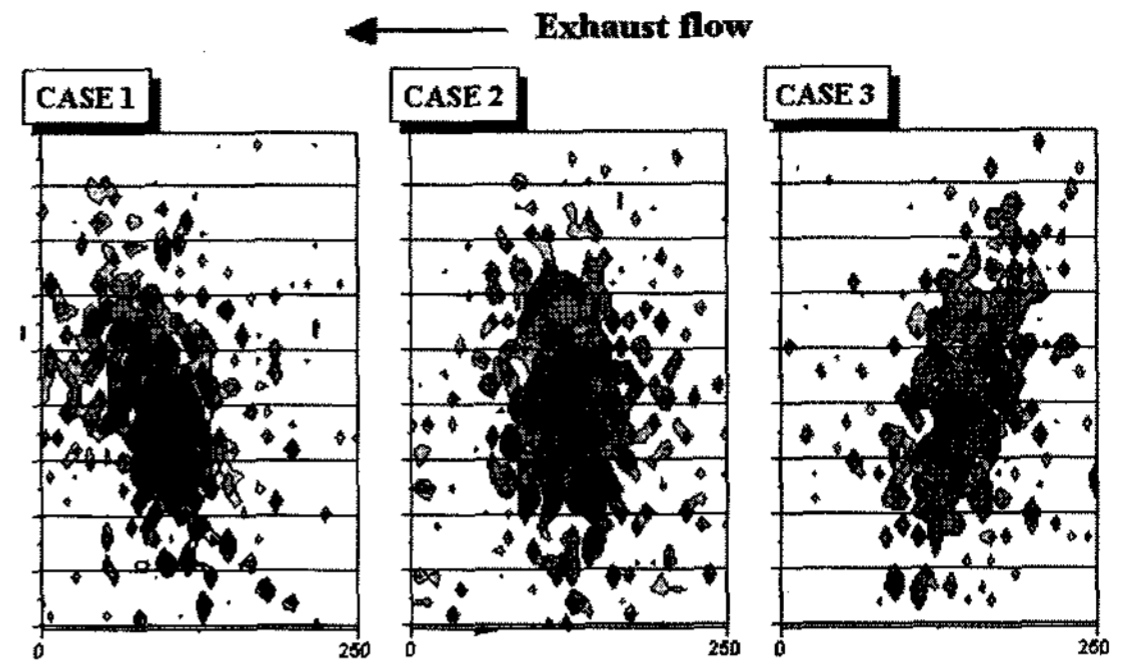


Fig. 9 The concentration distribution of reductant spray for CASE 1,2,3 (Duration =  $3.68 \text{ ms}$ , ASOI =  $8.5 \text{ ms}$ )

려간 입자들이 더 많기 때문이다. 이는 바닥에 닿는 입자수가 줄어드는 것을 의미하므로 더욱 효과적인 방법으로 예상할 수 있다. 분사 방향에 따른 후단에서의 탄화수소 농도를 비교한 결과는 다음에 나타내었다.

#### 3.2.2 배기관 내 인젝터 장착 방법 결정

3.1.2의 결과처럼 C/N 비는 플라즈마-DeNOx 촉매의 성능에 밀접한 관련이 있다. 경유 분사의 최적화를 위해 배기관에 인젝터를 장착하는 방법을 Fig. 3에 나타낸 6가지 방식으로 변경하였고, 이에 따른 후단에서의 C/N 비와 이에 따른 플라즈마의  $\text{NO}_2$  전환효율을 Fig. 10에 나타내보았다. 이 때 플라즈마 전력은  $350 \text{ W}$ 로 설정하였고, 경유분사는  $30 \text{ Hz}$ 의 속도로 전체시간 중  $5.5\%$ 의 기간 동안 이루어졌다.

먼저 장착 방향에 따른 CASE 1, 2, 3을 비교해 보면 배기 흐름과 같은 방향으로 분사할수록 후단에서의 C/N 비가 높게 나타나는 것을 알 수 있다. 이는 분사된 경유가 CDPF 내에서 산화반응이 적게 일어났기 때문이며, Fig. 11에 나타낸 CDPF 후단 온도상

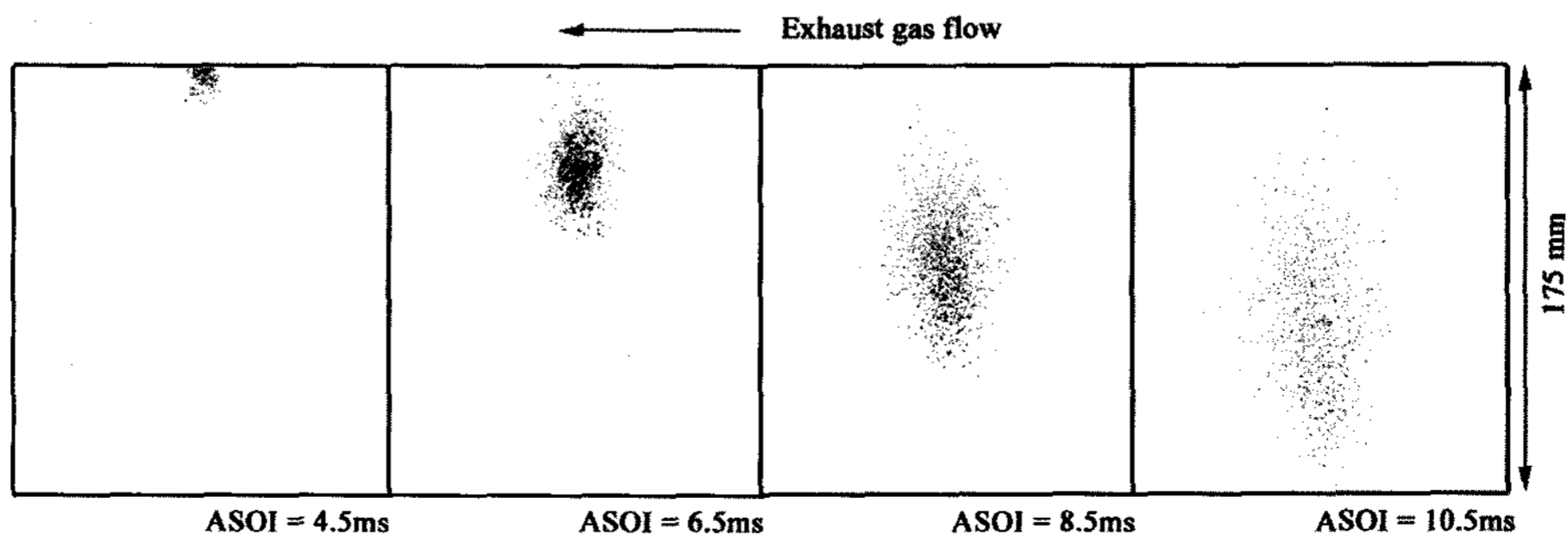


Fig. 8 Spray image in cross flow (Temperature =  $315^\circ\text{C}$ , injection pressure =  $3 \text{ bar}$ , duration =  $2.8 \text{ ms}$ ,  $Q = 3.77 \text{ mg/inj}$ )

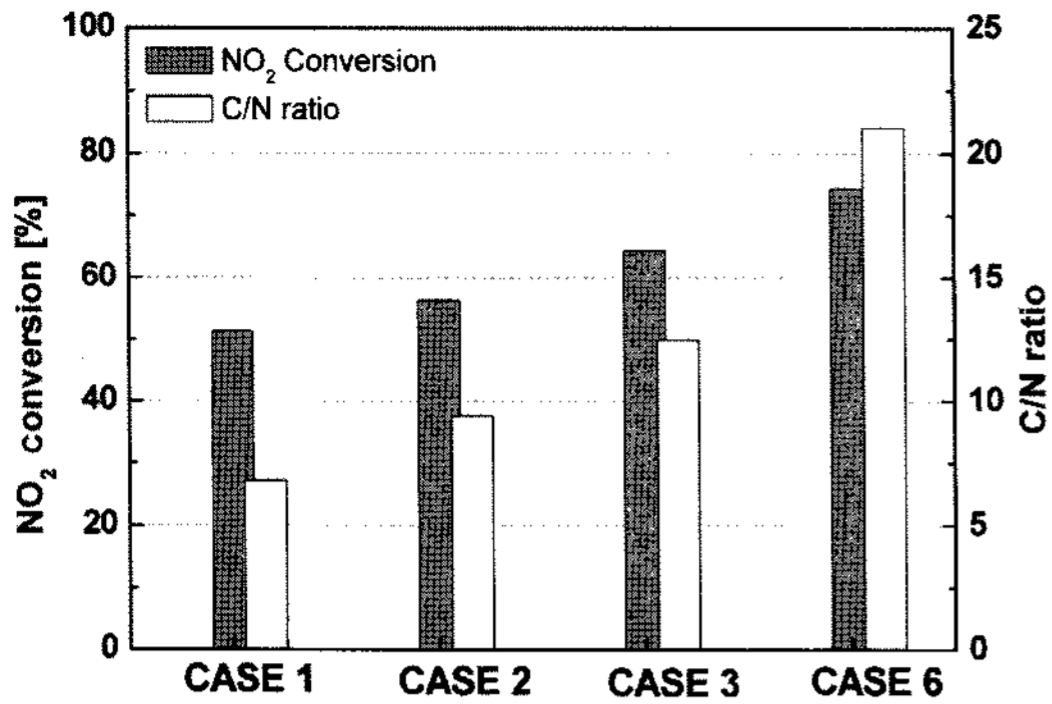


Fig. 10 C/N ratio and NO<sub>2</sub> conversion (Plasma = 350 W, Injection frequency = 30 Hz, Injection duty = 5.5%)

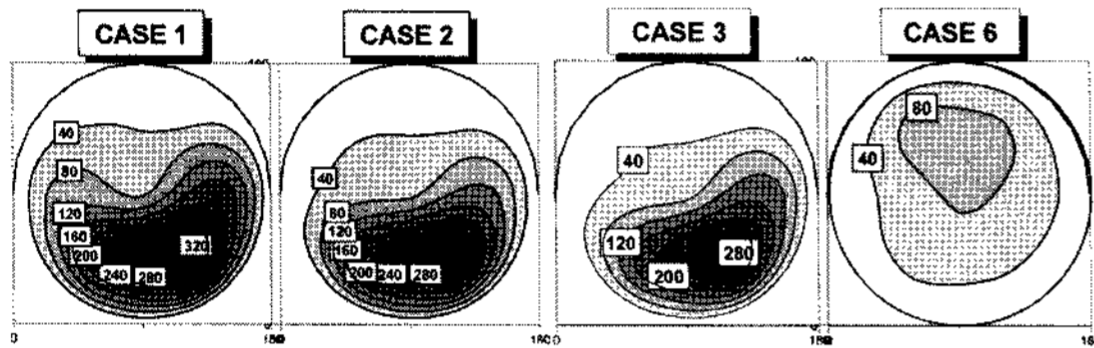


Fig. 11 Temperature distributions at the outlet of CDPF (Injection frequency = 30 Hz, duty = 5.5%)

승 분포를 확인하면 배기와 같은 방향으로 분사할수록 온도 상승 정도가 약한 것을 알 수 있다. 이는 분무가시화 결과에 나타난 것처럼 배기의 흐름과 같은 방향으로 분사할수록 배기의 흐름을 타고 흘러가는 입자 수가 많아지고 바닥에 도달하는 입자 수가 줄어들기 때문이며, 이로 인해 산화반응이 보다 덜 일어났다는 결론을 얻을 수 있다.

또한 아래에서 분사하는 경우(CASE 6) 위에서 분사하는 경우(CASE 3)에 비해 플라즈마 입구에서의 C/N 비가 크게 상승하였고, 이로 인해 약 10%의 플라즈마 성능 향상이 있었다. 이는 CDPF 후단에서의 산화반응이 현격하게 감소하였기 때문이다. 아래에서 분사하는 경우 분사된 입자들이 위쪽 방향으로의 운동에너지를 가지고 있으므로 바닥에 떨어지는 양이 현격히 줄어들며, 중력의 영향으로 분사된 입자들이 어느 한 부분에 집중되지 않고 고르게 분포한 결과라고 할 수 있다.

CDPF내에서의 산화반응 특성은 플라즈마 입구 단면의 상, 중, 하 3 부분에서 측정된 C/N 비와 산소 농도분포를 통해서도 파악할 수 있는데, 이는 Fig. 12에 나타내었다. CASE 1~3 모두 아랫부분에서 산소농도는 가장 낮고 C/N 비는 가장 높은 것을 확인

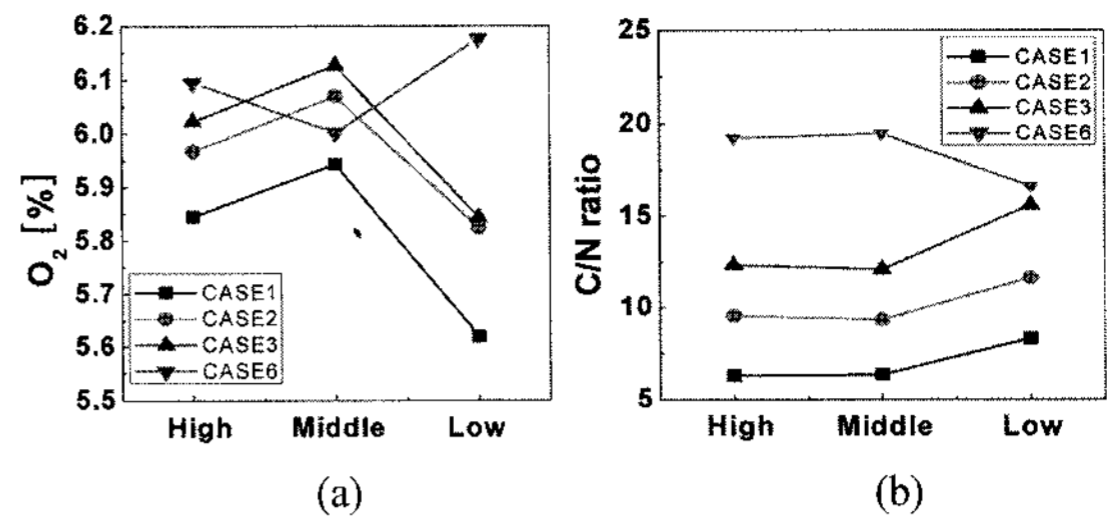


Fig. 12 Emission distributions at the inlet of plasma. (a) O<sub>2</sub>, (b) C/N ratio (Injection frequency = 30 Hz, duty = 5.5%)

할 수 있다. 이는 바닥 면에 많은 탄화수소가 집중되어 산화반응이 활발하게 이루어지지만, 반응하고 남은 탄화수소도 많다는 것을 의미한다. 아래에서 분사한 CASE 6의 경우에는 모든 부분에서 C/N 비가 높게 나타나며, 아랫부분에서 산소농도가 높게 나타나는 것으로 보아 아랫부분에서의 산화반응이 현격하게 감소했음을 확인할 수 있다.

### 3.2.3 분사량에 따른 결과

3.2.2의 결과를 토대로 인젝터는 아래에서 배기의 흐름과 같은 방향으로 분사하도록 장착하였고, 분사량을 변경시키면서 성능을 측정해 보았다. 이 때 플라즈마는 350 W로 설정하였고, 경유는 30 Hz로 분사되었다. Fig. 13에 나타낸 성능 그래프에서 보는 바와 같이 분사량에 따라 C/N 비도 증가하며 이에 따른 플라즈마의 NO<sub>2</sub> 전환효율도 향상되었다. C/N 비가 약 15.4일 때, 최대 74%의 NO<sub>2</sub> 전환효율을 보이고 있다. 이 때 연료손실은 약 9.4%이다. 이 결과는 탄화수소 농도와 플라즈마 성능간의 관계를 명확하게 보여주고 있으며, 분사량과 성능은 거의 선형적인 관계를 가지고 있음을 알 수 있다. 따라서 분사량은 향후 연비와 환경규제를 고려해서 적절하게 결정되어야 할 것이다.

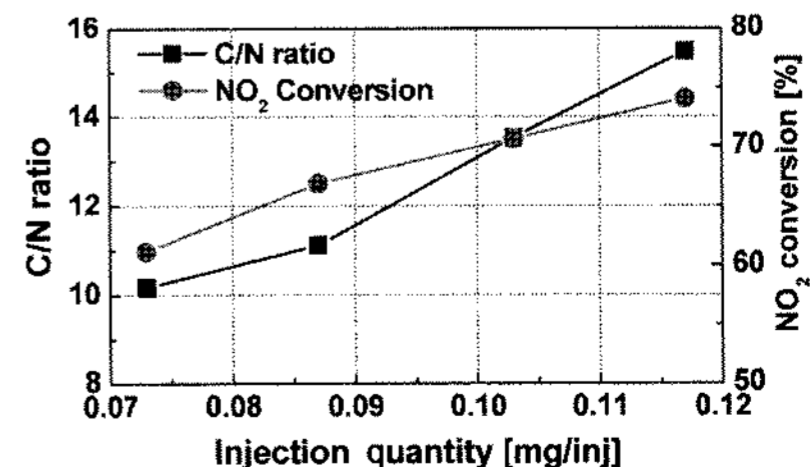


Fig. 13 C/N ratio and NO<sub>2</sub> conversion with injection quantities (Plasma = 350 W, Injection frequency = 30 Hz)

3.2.4 DeNOx 촉매의 성능

인젝터의 장착방법을 변경하여 플라즈마의 NO<sub>2</sub> 전환효율은 향상시킬 수 있었지만, 환원제로 경유를 사용한 경우 DeNOx 촉매에서의 NOx 전환효율은 매우 낮게 측정되었다. Fig. 14에 경유를 분사한 후 시간에 따른 촉매후단에서의 NOx 농도변화를 나타내었다. 모든 조건은 이전 실험과 동일하였다. 그래프를 살펴보면 분사 초기에는 약 20%의 NOx 전환효율을 보이나 분사시작 후 약 20분 이후부터 전환효율이 둔화되기 시작하여 결국에는 성능이 나오지 않는 것 확인할 수 있다. 촉매상태를 확인한 결과 Fig. 15에서 보이는 것처럼 실험 후 촉매 표면이 매우 검게 변해 있었다. 이는 프로판 실험에서는 나타나지 않았던 현상이므로, 촉매에 흡착된 검은 물질은 경유에서 만들어진 물질로서 촉매 성능 저하의 원인으로 판단된다. 이 문제에 대해서는 아직 밝혀지진 않았지만 현재 활발히 연구 중에 있다.

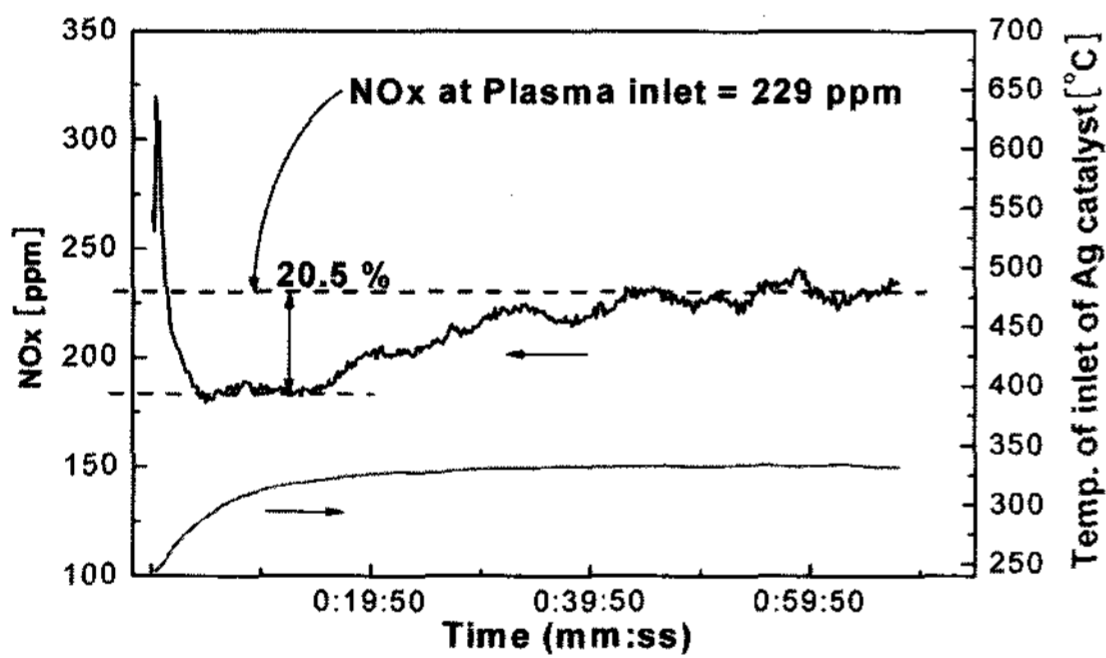


Fig. 14 The variation of NOx concentration at Ag catalyst outlet (1500 rpm, BMEP 6 bar, SV = 35000 h<sup>-1</sup>, Injection frequency = 30 Hz, Injection duty = 5.5%, Plasma = 350 W)

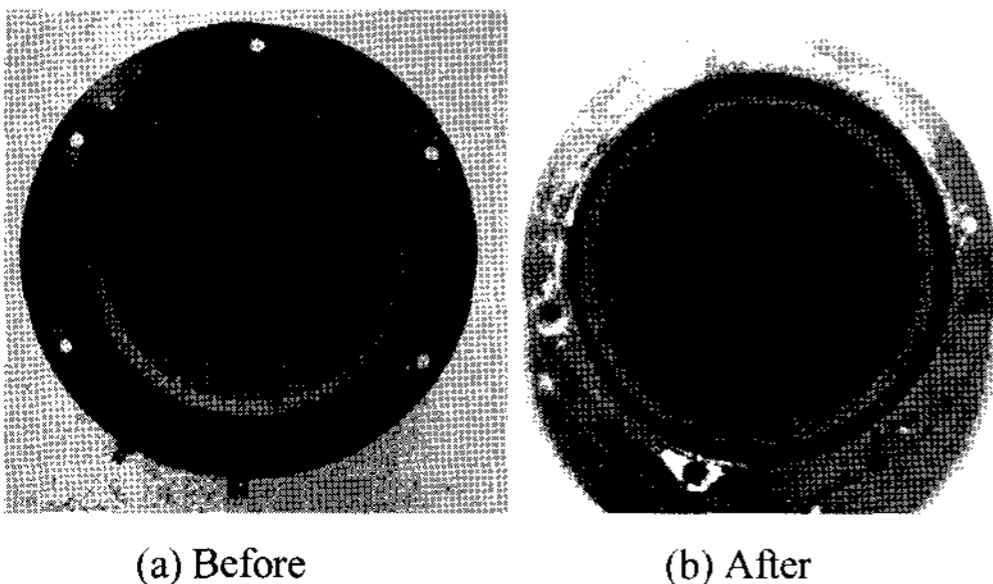


Fig. 15 The color change of Ag catalyst after experiment

4. 결론

현재 개발 중인 플라즈마-DeNOx 촉매의 시제품을 엔진에 장착하여 기초 성능을 알아보았고, 공급되는 탄화수소에 대한 연구를 진행하며 성능을 향상시키고자 하였다. 환원제인 탄화수소는 기체 상태인 프로판과 액체 상태인 경유에 대해 두 가지로 나누어 실험하였으며 그 결과는 다음과 같다.

- 1) 환원제로 프로판을 사용하여 기초 성능을 알아보았다. 전단에 플라즈마를 장착함으로써 촉매의 NOx 전환효율은 최대 2배 이상 향상시킬 수 있었다. 또한 일반적으로 촉매의 성능은 C/N 비에 비례한 결과를 얻을 수 있었고 최대 56%의 NOx 전환효율을 나타내었다. 하지만 온도가 300°C 미만인 운전 조건에서는 반응이 미약하였다.
- 2) 환원제로 경유를 사용하는 경우 가시화를 통하여 분무패턴을 확인하였고, 인젝터 장착 방법에 따라 아래에서 배기 흐름과 같은 방향으로 분사하는 경우 후단에서 최대의 탄화수소농도를 얻을 수 있었다. 또한 플라즈마의 NO<sub>2</sub> 전환효율은 환원제 분사량이 증가할수록 향상되는 결과를 나타냈다.
- 3) 경유를 환원제로 사용한 경우 촉매의 성능은 시간이 지남에 따라 둔화되었는데, 이는 촉매 표면에 검은 물질이 흡착된 결과였다.

후 기

본 연구는 환경부 Eco-STAR(무·저공해 자동차사업단)에서 지원하는 “중소형 경유자동차용 EURO-V 수준 플라즈마 방식 PM/NOx 동시저감장치개발” 과제의 일원으로 수행되었으며, 도움을 주신 (주)블루플래닛과 서울대학교 정밀기계설계공동연구소에 깊은 감사드립니다.

References

- 1) H. Klein, S. Lopp, E. Lox, M. Kawanami and M. Horiuchi, “Hydrocarbon DeNOx Catalysts - System Development for Diesel Passenger Cars and Trucks,” SAE 1999-01-0109, 1999.
- 2) J. H. Ryu, D. H. Jeong, B. H. Chun, D. W. Lee, K. Y. Lee, H. S. Lee and K. M. Chun, “Experi-

- mental Study on DeNO<sub>x</sub> Performance by Plasma-Catalyst (Ag, Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) System,” SAE 2002-01-2705, 2002.
- 3) B. H. Chun, H. S. Lee, C. S. Nam, K. M. Chun, J. H. Ryu and K. Y. Lee, “Plasma/Catalyst System for Reduction of NO<sub>x</sub> in Diesel Engine Exhaust,” SAE 2000-01-2897, 2000.
  - 4) A. G. Panov, R. G. Tonkyn, M. L. Balmer, C. H. F. Peden, A. Malkin and J. W. Hoard, “Selective Reduction of NO<sub>x</sub> in Oxygen Rich Environments with Plasma-Assisted Catalysis: The Role of Plasma and Reactive Intermediates,” SAE 2001-01-3513, 2001.
  - 5) M. Ueda, Y. Itoh, H. Shinjoh and K. Nakakita, “A Concept of Plasma Assisted Catalyst System Using a DeNO<sub>x</sub> Catalyst for an Automobile Diesel Engine,” SAE 2004-01-1834, 2004.
  - 6) W. A. Majewski, Lean NO<sub>x</sub> Catalyst, [www.dieselnet.com](http://www.dieselnet.com), Technical Guide, 2004.
  - 7) W. A. Majewski, Plasma Exhaust Treatment, [www.dieselnet.com](http://www.dieselnet.com), Technical Guide, 2000.
  - 8) H. H. Shin and W. S. Yoon, “Effect of Hydrocarbons on the Promotion of NO-NO<sub>2</sub> Conversion in Non Thermal Plasma DeNO<sub>x</sub> Treatment,” SAE 2000-01-2969, 2000.