

소형디젤엔진용 산화촉매에 의한 미 규제 배출가스 저감특성에 관한 연구

김 기 호* · 안 균 재 · 강 금 원 · 이 성 욱 · 엄 동 섭 · 이 태 영

국민대학교 자동차공학 전문대학원

A Study of Unregulated Emission Reduction Characteristics by Diesel Oxidation Catalyst (DOC) for Light-Duty Diesel Engine

Ki-Ho Kim* · Gyun-Jae Ahn · Keum-won Kang · Seang-wock Lee · Dong-seop Eom · Tae-young Lee

Graduate School of Automotive Engineering, Kookmin University, Seoul 136-702, Korea

(Received 16 August 2005 / Accepted 9 December 2005)

Abstract : Recently emission regulation on diesel vehicles is getting stringent and research on aftertreatment technology such as DPF and DOC has been carried out actively. Even though PM(Particulate matters) reduction efficiency in DOC is relatively low but the structure is simpler and very effective in the reduction of gas materials and unregulated materials. Therefore it has been applied to smaller diesel vehicles. The aims of this research is to investigate the emission reduction characteristics of DOC; DOC performance of regulated and unregulated material emission reduction. It results a Pt based catalyst demonstrated higher emission reduction efficiency than a Pt-V based catalyst in CVS-75 mode, and also the reduction efficiency of unidentified material was excellent.

Key words : DOC(디젤산화촉매), PM(입자상물질), NOx(질소산화물), Chassis dynamometer(차대동력계), SOF(용해성 유기물질: Soluble Organic Fraction)

Nomenclature

W : Weight, mg
φ : diameter, mm

Subscripts

A : after measurement
B : before measurement
F : filter

1. 서 론

자동차에 의한 대기오염 기여율은 매년 심각해져

2002년 전국 평균 대기오염 배출가스 비율에서 약 51%를 차지하고 있으며, 특히 경유자동차의 경우, 일산화탄소(CO)는 79.4%, HC는 16.7%, NOx는 42.4%, PM은 43.4%를 차지하는 상황에 이르렀다. 이러한 문제는 서울 등 수도권지역에서 훨씬 높게 나타나고 있어 환경부에서는 2005년 수도권 대기환경개선에 관한특별법에 의거 배출가스 저감장치 및 저공해 차량 인증 제도를 시행하고 있다. 이러한 개선방안 중 중요하게 다뤄지는 부분이 자동차에 의한 대기오염 영향, 특히 경유자동차의 배출 오염물질 저감이다. 운행차에 대한 배출가스 저감방안으로 가장 많이 적용되는 방법이 후처리장치를 부착하는 것이다. 장치의 특성에 따라 유해배출가스를 저감하는 성능에는 차이가 있으나 디젤 입자상물질

*Corresponding author. E-mail: kkh2373@kpgi.or.kr

여과장치(DPF)는 입자상물질 제거효율 성능은 우수하나 가스상 물질(CO, HC, NOx) 및 미 규제 물질(SOF, 1,3-Butadien, Benzen, Aldehyde)에 대한 저감효율이 낮고, 구조가 복잡하며 고가인 반면에 디젤산화촉매장치(DOC)는 입자상물질 저감 효율은 낮지만, 간단한 구조와 우수한 내구성을 가지고서 경제성이 높을 뿐만 아니라, 가스상 물질(CO, HC, NOx) 및 미 규제 물질(SOF, 1-3 Butadien, Benzen, Aldehyde)에 대한 저감성능 또한 뛰어난 소형 경유차를 많이 사용하는 유럽에서는 이미 실용화 단계에 이르렀다.

본 연구에서는 소형경유자동차의 배출물질 중 미 규제 물질에 대한 저감방안의 일환으로 촉매 종류별 규제 물질에 대한 기본적인 저감성능을 확인 후 그 중 우수한 촉매를 사용하여 미 규제 물질의 배출가스 저감성능에 대해서 평가하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1 실험장치

소형디젤산화촉매의 배출가스 저감성능을 평가하기위해서 본 실험에 사용된 실험장치는 차대동력

계, 운전 보조 장치, 시료채취장치, 희석터널, 배출가스 측정 장치 등이 있다. Fig. 1에 차대동력계 및 배출가스 측정 장치의 개략도를 나타내었다.

2.1.1 차대동력계(Chassis Dynamometer)와 시험차량

차대동력계는 AC동력계로 관성휠(Inertia weight), 동력흡수계(Power absorption unit), 제어기(Controller)로 구성되어 있으며, 시험 차량을 차대동력계 롤러위에 올리고 차량을 고정시킨 후, 운전자가 탑승하여 도로운전조건이 입력된 모니터를 보면서 주행한 후 성능 및 배출가스를 평가한다.

표 1에 차대동력계의 제원을 나타내었다. 운전 보조 장치는 운전자가 차대동력계 롤러위에 있는 자동차에서 주행조건이 입력된 시험모드를 운전할 수 있도록 화면에 운행상태를 표시해 준다.

Table 1 Specification of chassis dynamometer

Items	Specifications
Model	MDD-48-108-200HP-AC
Power Absorption	200HP
Maximum inertia weight	3,646kg
Maximum roll speed	206km/h
Roll size(D/L)	28/86 inch 48

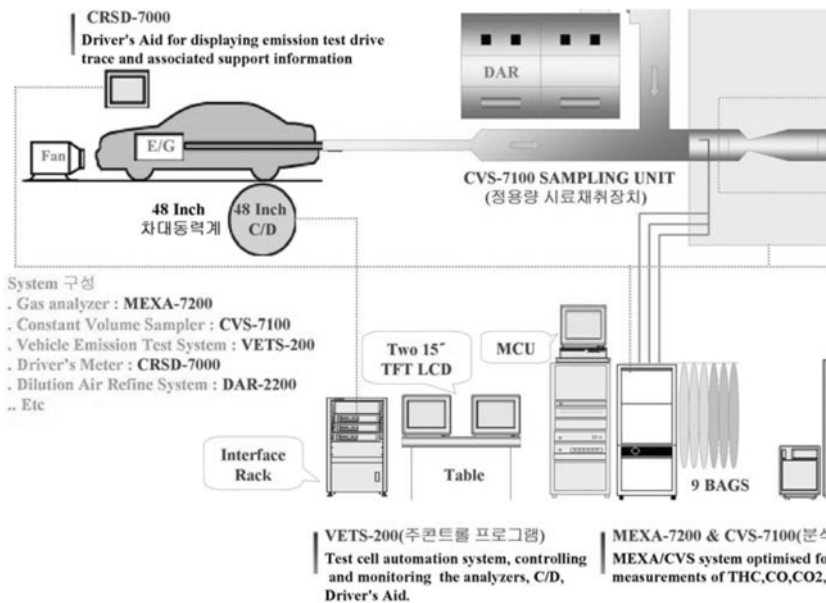


Fig. 1 Schematic diagram of chassis dynamometer

본 연구에서 실험용으로 선정한 자동차는 우리나라에서 판매되고 있는 2,956cc 급 소형디젤트럭을 사용하였으며 그 제원을 Table 2에 나타내었다.

Table 2 Specifications of test vehicle

Items	Specifications
Max. power	92/4000 [PS/rpm]
Max. torque	19.5/2200 [kg · m/rpm]
Displacement	2,956 [cc]
Curb weight	1,620 [kg]
Inertia weight	1,758 [kg]
Total weight	2,785 [kg]

2.1.2 입자상물질 측정

입자상물질은 시험용 차량을 차대동력계에서 정해진 운전조건 하에 운전하는 동안 배출되는 배기 가스를 전량 공기와 희석시켜 입자상물질을 채취하는 전량 희석터널 시스템(Full Flow Dilution Tunnel)을 사용하였다. 입자상물질 측정을 위해서 사용되는 여과지의 정확한 무게 측정을 위해서 항온·항습이 가능한 웨이칭챔버(Weighing chamber)와 마이크로 밸런스(SACD-WC)를 사용하였다.

공기와 희석된 배기가스 일부를 불소탄화로 코팅된 유리섬유 여과지(φ70mm)에 포집한 후 여과지는 웨이칭챔버 내에서 상대습도 45±8%, 온도 20±5°C로 24±4시간 동안 항온·항습하고 시험 전·후 무게차를 구하여 PM양을 계산하였다. 여기서 PM양은 VETS(데이터 처리장치) 프로그램에 넣어 g/km 단위로 산출하였다.

$$PM(mg) = W_{A_filter} - W_{B_filter}$$

W_{A_filter} : 계측후의 필터무게
 W_{B_filter} : 계측전의 필터무게

2.1.3 배출가스 측정

배출가스 측정 장치(Horiba사, MEXA-9200D)는 경유자동차의 배출가스 중 CO, HC, NOx, CO₂를 분석할 수 있는 장치로서, 분석원리는 CO 및 CO₂가 비분산 적외선분석법(NDIR), THC는 열식불꽃이온화검출기법(HFID), NOx는 화학발광법(CLD)을 사용하였다.

2.1.4 미 규제물질 측정

DOC에 의한 미규제 유해물질(SOF, 1,3-Butadien 및 Benzene 등)의 정화특성을 조사하였다. 미규제 물질 중 SOF의 측정은 PM 측정을 마친 필터를 원통형 Thimber에 넣고 Dchloromet hane (DCM) 200~300 ml로 약 2시간 동안 Soxhlet 추출 장치를 이용하여 추출시킨다. 추출된 필터는 PM측정과 동일하게 웨이칭 챔버 내에서 일정 온도, 습도 조건하에서 무게를 측정하여 SOF량을 구하였다.

$$SOF(mg) = W_{PM_filter} - W_{A_soxlet_extraction}$$

W_{PM_filter} : PM측정 후의 필터 무게
 $W_{A_soxlet_extraction}$: soxlet 추출 후 필터무게

일반적으로 1,3-Butadien과 Benzen은 발암성물질일 뿐 만 아니라, 대기 중 오존생성의 기여도가 큰 물질로 알려져 있다. 특히 1,3-Butadien은 분석방법상의 어려움 등으로 인하여 국내에서는 크게 관심을 두지 않고 있으나, 외국에서는 그 중요성을 인식하여 활발히 연구되어지고 있다.

1,3-Butadien과 Benzen은 자동차 배출가스를 측정하기 위하여 채취한 시료 채취 백(Tedlar)의 가스를 작은 시료 채취 백에 포집 시료 농축장치(Aero trap)에 장착하여 가스크로마토그래프(GC)를 이용해 분석하였다.

2.2 실험방법

본 시험에 사용된 시험모드는 대기환경보전법에서 정하는 3.5톤 미만 자동차의 배출가스 규제시험 모드인 CVS-75모드를 사용하여 규제 및 미규제 배출가스의 저감율을 실험하였다.

2.2.1 촉매위치선정

과거 디젤엔진산화촉매의 장착 위치는 배기관의 구조적 제한성과 배출가스 시험모드 운전 시 산화촉매 사용 조건, 즉 온도 조건에 따른 정화효율의 관점으로부터 중요한 인자로 여겨졌다. 현 추세는 WCC(Warm Up Catalyst)로 가고 있기 때문에 촉매의 장착 위치의 중요성이 퇴색되어 가고 있지만 본 실험에서 사용한 운전모드는 온도가 저온(100°C 이하)부터 고온(500°C 이상)이 지속되는 넓은 운전영

역을 가지고 있다. 또한 350°C를 초과하는 온도범위에서는 연료에 함유되어 있는 황 성분이 촉매에 의해 황산화물(sulfate)로 배출되어지고 이 성분은 입자상물질(PM)의 성분으로 되어 총량이 오히려 증가하게 될 가능성이 있다. 반대로 170°C 이하의 낮은 온도에서는 산화 작용에 필요한 온도에 도달하지 못하여 정화효율이 급격히 나빠지게 되므로 이 경우 촉매를 통한 입자상물질(PM) 저감은 기대하기 어려워진다. 또 탄화수소(HC) 및 일산화탄소(CO)의 정화율도 급격히 나빠지게 된다. 본 실험에서는 그림 2에 보인 바와 같이 두 지점에서 배기관 온도를 측정했을 때 온도차가 그림 3에 나온 것과 같이 약 10°C 내외로 활성 효율에 대한 영향성이 거의 없다는 점을 확인 후 저온 활성을 좀 더 빨리 가능하게 하는 ①번 위치로 선정 후 실험하였다.

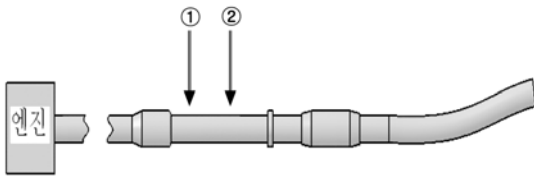


Fig. 2 Measurement position of exhaust gas temperature

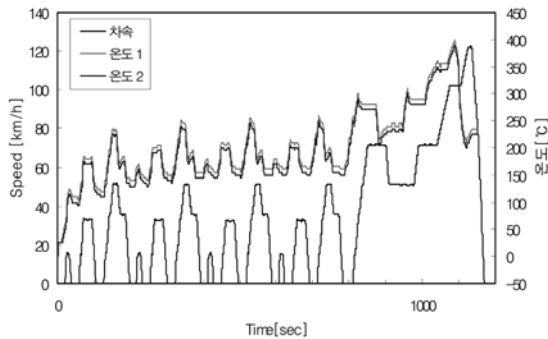


Fig. 3 Temperature characteristics of inlet catalysts

3. 결과 및 고찰

3.1 규제 배출가스

소형디젤자동차에 Pt, Pt에 V(바나듐)을 첨가한 Pt-V DOC를 장착하여 CVS-75 모드로 주행하여 얻은 배출가스 및 PM에 대한 저감율을 표 3과 그림 4에 정리하였다. 황함유량 0.03wt% 연료를 사용시 CO, HC의 저감율은 Pt 촉매가 94.1%와 58.8%로,

Table 3 Reduction rate of regulated emissions(CVS-75 mode)

S (wt%)	DOC type	Reduction rate %			
		CO	HC	NOx	PM
0.03	Pt	94.1	58.8	↑ 9.4	27.7
	Pt-V	74.5	52.9	↑ 5.7	9.1

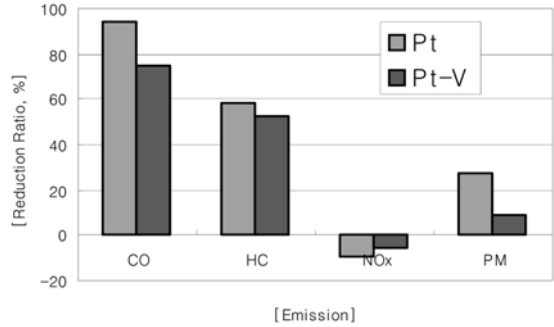


Fig. 4 Reduction rate of regulated emissions(CVS-75 mode)

Pt-V 촉매의 74.5%와 52.9% 보다 높게 나타났으며, NOx에 대한 저감율은 Pt 촉매와 Pt-V 촉매 각각에서 9.4%, 5.7% 증가하였다. 촉매 조성에 따른 입자상물질의 저감율은 Pt 촉매와 Pt-V 촉매가 각각 27.7%와 9.1%로 Pt 촉매가 높게 나타났다.

3.3 미규제물질

3.2.1 SOF(Soluble Organic Fraction)

소형 DOC의 SOF 저감율을 보면 Table 4에 나타낸 바와 같이 DOC 장착 전에 0.085 g/km 배출되었으나 Pt촉매를 장착하게 되면 70.8% 저감된 0.025 g/km 배출되었다. 한편 Pt-V촉매의 경우, Pt 촉매 보다는 많은 0.041 g/km을 배출해 51.3%의 저감율을 나타내어 산화력이 좋은 Pt촉매가 Pt-V 촉매보다 우수한 성능을 나타내었다.

3.2.2 1,3-Butadien, Benzene

소형 DOC의 1,3-Butadien, Benzene에 대한 정화특성을 알아보기 위해 촉매를 사용하지 않을 때와 Pt 촉매를 사용할 때의 시험한 결과를 Table 5에 나타내었다. 산화력이 좋은 Pt촉매에 대해 1,3-Butadien, Benzene 각각 93.1과 82.1%의 높은 저감율을 나타내었다. 이는 1,3-Butadien, Benzene는 Hydrocarbon 류의 일종으로 가스상 HC의 저감율에서도 보이는 것처럼 산화력이 강한 촉매에 의해 높은 저감율을 나

Table 4 Test results of SOF using 0.03 wt% sulfur fuel

	0.03 wt%	
	g/km	Reduction Rate %
Base	0.085	-
Pt	0.025	70.8
Pt-V	0.041	51.8

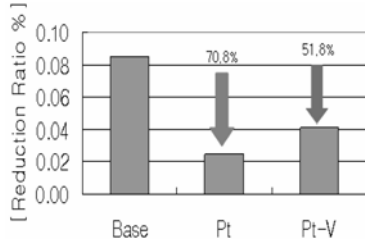


Fig. 5 Test results of SOF using 0.03 wt% sulfur fuel

Table 5 Test results of 1,3-Butadien, Benzene

	Base	Pt catalyst	Reduction Rate %
1,3-Butadien	0.247	0.017	93.1
Benzene	0.112	0.02	82.1

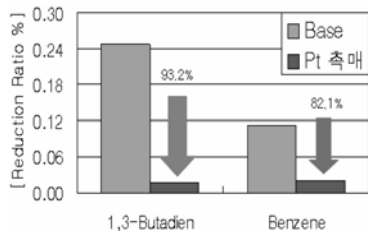


Fig. 6 Test results of 1,3-Butadien, Benzene

타내었다.

3.2.3 Aldehyde

소형 디젤자동차에 장착한 DOC의 알데히드류 저감성능을 알아보기 위해서 촉매를 사용하지 않을 때와 Pt촉매를 사용할 때의 시험·분석을 행하였다. 일반적으로 디젤자동차에서 배출되는 알데히드류 중 90% 이상을 차지하고 있는 포름알데히드와 아세트알데히드를 분석하여본 결과, Table 7에 나타낸 바와 같이 포름알데히드와 아세트알데히드 각각 저감율이 63.4, 78.9%로 나타나 1,3-Butadien, Benzene에서 보이는 것처럼 알데히드류 역시 Hydrocarbon의 일종으로 가스상 HC의 저감율에서도 보이는 것처럼 산화력이 강한 촉매에 의해 높은 저감율을 나

Table 6 Test results of aldehyde

	Base	Pt Catalyst	Reduction Rate %
Formaldehyde	10.7	3.917	63.4
Acetaldehyde	1.53	0.32	78.9

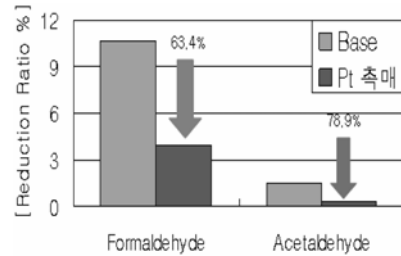


Fig. 7 Test results of aldehyde

타내었다.

4. 결론

소형디젤엔진에 사용되는 산화촉매의 종류별에 따른 실험을 통해 유해배출물질에 대한 기본적인 정화성능을 확인하고 이를 바탕으로 디젤엔진배출 가스 중 미규제 물질에 대한 후처리장치로서의 산화 촉매성능을 제시하기 위해 여러 단계의 시험 과정을 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 미 규제 물질의 저감특성 파악 이전에 기본적으로 규제 물질에 대한 촉매별 DOC 배출가스 정화 특성을 살펴본 결과 CO, HC의 저감율은 Pt 촉매가 94.1%와 58.8%, Pt-V 촉매가 74.5%와 52.9%로 단순 Pt 촉매가 더 좋았으며 PM 저감율에 있어서도 Pt 촉매가 27.7%로 Pt-V 촉매 9.1% 보다 높게 나타났다. 여기서 Pt촉매가 Pt-V촉매보다 산화력 측면에서 더 좋다는 결과를 얻을 수 있다. 또한 실험 결과는 대형 DOC에서 sulfate의 생성으로 PM이 증가하는 결과와는 상반된 결과로서 주로 고온 영역에서 운전되는 엔진동력계 시험모드와는 달리 CVS-75 모드는 주로 300°C 이하의 운전조건에서 운전되기 때문인 것으로 사료된다.
- 2) 미 규제물질에 있어서 산화력이 좋은 Pt촉매에 대한 1,3-Butadien, Benzene의 정화율은 각각 93.1과 82.1%로 높은 저감율을 보였으며, 알데히드류 정화율은 포름알데히드와 아세트알데히드 각각 63.4, 78.9%로 Pt 산화촉매가 미 규제물질에 대한

저감 효율이 우수하다는 결과를 얻을 수 있다.

References

- 1) K. R. Cho, "Performance Evaluation of the Diesel Particulate Trap System and Development of Regeneration Technologies," National Institute of Environmental Research, pp.1-2, 1996.
- 2) M. D. Uhm, "A Study on the Characteristic of Unregulated Pollutant Emission by Automobiles (I)," National Institute of Environmental Research, p.4, 2000.
- 3) R. J. Santoro and H. G. Semerjian, "Soot Formation in Diffusion Flames: Flow Rate, Fuel Species and Temperature Effects," 20th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, p.997, 1984.
- 5) J. H. Ryu, "A Study on Characteristic of Performance and Exhaust Emission in Heavy-Duty Diesel Engine Equipped with EGR," National Institute of Environmental Research, pp.6-7, pp.26-28, 1999.
- 6) C. S. Lim, 디젤자동차 배출가스 저감기술, National Institute of Environmental Research, pp.74-85. 1997.
- 7) W. R. Pieson, "Sulfuric Acid Aerosol Emissions from Catalyst-Equipped Engines," SAE 740287, 1974.
- 8) S. Y. Jung, D. K. Song, Y. S. Cho, D. S. Kim and Y. S. Lee, "A Study for Cranking Exhaust Gas Ignition(CEGI) Technology for Exhaust Emissions Reduction during Cold Start," Fall Conference Proceedings, Vol.I, pp.100-105, 1999.
- 9) J. W. Lee, "Measurement Technologies and Evaluation of Diesel Nano-Particle," Journal of KSAE, Vol.27, No.4, pp.12-13, 2005.