

## SOx低減을 위한 DOC에 關한 實驗的 研究 An Experimental Study on SOx Reduction in Diesel Engine

오용석 · 박봉규 · 류규현 · 엄명도 · 한영출

국민대학교 기계공학과

(1998년 1월 6일 접수, 1998년 6월 11일 채택)

Yong-Suk Oh, Bong-Kyu Park, Kyu-Hyen Ryu, Myoung-Do Eom, Young-Chool Han  
*Department of Mechanical Engineering, Kook Min University*

(Received 6 January 1998; accepted 11 June 1998)

### ABSTRACT

Recently, air pollution is increased according to increase of vehicle. So many countries are studying about DOC for diesel emission decrease. However, there are many difficulty in applying to DOC.

In this study, SOx exhaust gas equipped with DOC was studied and we obtained several test results as following. First, in diesel oxidation catalyst, additives such as Pt is very effective for SO<sub>2</sub> and sulfate. Second, the oxidative activity for SO<sub>2</sub> has decreased to add such as Pt and the decrease of SO<sub>2</sub> is effect for the reduction of PM in high temperature. And finally, in high temperature, concentration of SOx is increased and temperature is affected by process from SO<sub>2</sub> to SO<sub>3</sub>, whereas engine performance and fuel consumption are not affected by equipped DOC.

**Key words** : Diesel Oxidation Catalyst (DOC:디젤산화촉매), Conversion Efficiency (변환효율)

### 1. 서 론

최근 자동차의 급증에 따라 자동차에 의한 대기 오염이 심각해지고 있다. 따라서 세계 각국에서 디젤오염물질을 저감시키고자 DOC에 관한 연구를 활발히 진행중에 있다. 그러나 DOC에 있어서 연료 중의 황성분은 디젤기관의 입자상물질의 배출과 후처리장치에 미치는 영향이 크다. 즉 디젤연료속에 포함된 유황성분이 촉매의 표면을 피독시켜 촉매기능을 저하시키고 황산염등이 생성되어 결국 PM의 증가를 가져오는 문제점이 있다. 그러므로 디젤산화촉매장치에 미치는 인자를 파악하고 이에 미치는 악영향을 최소화 할 수 있는 촉매의 조성과 연료의

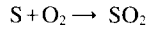
선택이 우선되어야 할 것이며 이와 같은 문제가 해결된다면 유용한 디젤산화촉매장치로서 역할을 할 수 있을 것이다. 이에 본 논문에서는 소형 디젤산화촉매장치에서 SOx저감에 대한 연구로 황산화물의 생성원리와 산화반응 등을 제시하였으며 또한 촉매에 의한 저감원리, 디젤산화촉매장치의 성능에 미치는 인자인 귀금속(Pt) loading 량과 배출가스 온도에 대해서 분석하였다.

### 2. 디젤기관의 황산화물 (SOx) 생성원리 및 촉매에 의한 저감원리

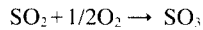
#### 2.1 황산화물 (SOx)의 생성원리

황은 연료의 정제 처리 조건에 따라 함유량이 다

르며 탈황기술의 향상에도 불구하고 완전히 제거한다는 것은 아직까지 불가능하다. 원유 중의 황은 모두 유기황으로 존재하며 유기황화합물과 황화합물은 연소하면 대부분이 SO<sub>2</sub>가 된다. 즉,

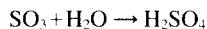


또 SO<sub>2</sub>의 일부는 불꽃 중에서 다음과 같이 산화되어 SO<sub>3</sub>를 생성한다.



이러한 연소과정에 의해 생성되는 황산화물 중 95% 정도는 SO<sub>2</sub>이고 약 5%가 SO<sub>3</sub>이다. 또한 자동차 엔진 연소시 이들의 황성분은 SO<sub>2</sub>와 SO<sub>3</sub>로 되어 강한 흡착성으로 인해 촉매표면에 흡착해서 활성저하를 가져오며 촉매의 피독인자로 작용하여 촉매의 성능저하는 물론 후처리 장치에 침착되어 배압증가 등의 폐해를 입힌다. 연료 중의 황중량농도에 기인하는 SO<sub>x</sub>의 발생량은 입자상물질의 증가와 대기의 산성화에 영향을 미친다.

Douglas J. Ball은 다음과 같은 3가지 요인에 의해 황산이 생성된다고 보고하고 있다. 연소실에서 형성된 SO<sub>3</sub>와 배출가스 중의 물과 결합하여 생성되는 황산은 다음 반응식으로,

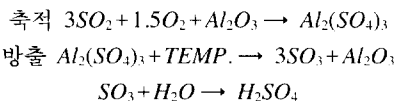


촉매에 의해 SO<sub>2</sub>가 SO<sub>3</sub>로 산화된 후, 그 때 배출가스 중의 물과 결합하여 생성되는 황산은



와 같다.

담체에 저장된 SO<sub>2</sub>가 높은 온도구간에서 방출되어 형성되는데 알루미늄의 경우 축적하고 방출한다.



Douglas J. Ball은 실험에서 알루미늄 황산의 분해가 770°C에서 일어나는 것을 확인 하였으나, 적절한 촉매를 사용하여 770°C 이하의 온도에서도 황산 입자상물질을 방출할 수 있다는 것을 보여 주었고, Ullman은 실험에서 연료의 황성분을 줄임으로서

황산과 입자상물질을 줄인다는 것을 확인하였다. 따라서 적절한 촉매재와 담체를 설정할 경우 황산을 최대한 억제할 수 있다는 사실을 확인시켜 주었다.

## 2. 2 촉매에 의한 황산화물 (SO<sub>x</sub>)저감원리

촉매를 구성하는 담체의 선정에서 일반적으로 알루미나계와 실리카계가 많이 사용되고 이것에 따라 귀금속인 Pt나 Pd 등이 사용되고 있다. 그러나 알루미나담체는 실리카담체보다 촉매내에 SO<sub>2</sub>로 많이 축적됨을 M.G. Henk와 W.B. Williamson 등이 순수 실리카를 담체로 한 실험을 통해 밝혀냈다. 표 1은 350°C에서 500 ppm의 SO<sub>2</sub>를 알루미나와 실리카담체에 대하여 Pt와 Pd를 사용한 후의 황의 축적량을 보여주고 있다.

Table 1 Sulfur storage on catalyst formulation at 350°C.

Description of catalyst	Sulfur retention in catalyst (wt%)
Pd Alumina	0.76
Pt Alumina	1.60
Pd Silica	0.03
Pt Silica	0.05

표 1에서 보여주는 바와 같이 Silica 담체가 알루미나 담체보다 황을 적게 축적하는 것을 나타내고 있다. 그러나 비록 담체내에 황의 축적이 중요하다 할지라도 촉매로부터의 황산염의 방출은 더욱 중요한 문제이다. 표 2는 350°C, 450°C, 650°C에서의 황산염의 방출결과를 나타내고 있다.

비록 Pd/SiO<sub>2</sub> 담체가 황을 적게 저장할지라도 황산염의 방출은 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 비교하여 같거나 조금 높다. Pt/SiO<sub>2</sub>는 Pd/SiO<sub>2</sub>나 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>보다 많이 방출하지만 대단히 낮은 황산염의 방출을 보여준다.

이들 방출의 결과는 일반적으로 SO<sub>2</sub> → SO<sub>3</sub>반응에 대하여 주어진 귀금속의 촉매활성과 일치한다. 따라서 표 2에서 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 황을 많이 저장 할지라도 높은 촉매활성화 때문에 Pd/SiO<sub>2</sub>가 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 비교하여 보면 높게 나타난다. SO<sub>2</sub>는 표 3과 같은 반응에 의해서 촉매와 상호작용을 한다.

결국 황의 형성은 총입자상물질의 저장에 역효과를 주고 인체에 유독한 물질이기에 디젤기관에서 디젤산화촉매장치 적용의 중요한 핵심은 SOF의 저

감과 경유의 황으로부터 황산화물 생성을 어떻게 제어하느냐에 달려있다.

### 3. 황산화물 (SOx)이 디젤산화촉매장치의 성능에 미치는 인자

연료 중의 황 성분 엔진내에서 연소되는 유기성 유황성분으로 존재하며 온도와 관련하여 디젤산화촉매장치에서 낮은 배출가스온도는 황의 산화를 억제하여 촉매의 성능저하를 피할 수 있으나 높은 배출가스온도에서는 비록 낮은 황 함유량이라 할지라도, SO<sub>2</sub>의 SO<sub>3</sub>로의 산화를 일으켜 결국 황산을 생성하기 때문에 이에 대한 대책이 뒤따라야 한다.

Table 2. Sulfate release test results.

Catalyst description	PPM sulfate released from catalyst		
	350°C	450°C	650°C
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.4	5.4	6.9
Pd/SiO <sub>2</sub>	6.2	6.0	10.2
Pt/SiO <sub>2</sub>	7.0	6.3	12.1
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	106.7	102.9	53.6
Pt/Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.9	4.1	13.5
Pt/Pd/SiO <sub>2</sub>	5.9	8.8	35.4

Table 3. Principle of the interactions between sulfur oxides and diesel catalysts.

Adsorption of SO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub> +M-OH ↔ M-SO <sub>3</sub> H
Oxidation of SO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> +1/2O <sub>2</sub> ↔ SO <sub>3</sub> M-SO <sub>3</sub> H+1/2O <sub>2</sub> ↔ M-SO <sub>3</sub> H
Adsorption of SO <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub> +M-OH ↔ M-SO <sub>3</sub> H
Reaction of SO <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub> +MxOy ↔ Mx(SO <sub>4</sub> )z

담체의 조성으로는 촉매의 표면적을 증가시키고 촉매성분의 확산정도를 증가시켜야 한다. 주로 많이 사용되는 담체는 SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 그리고 TiO<sub>2</sub> 등이며 이들 담체는 각각으로도 사용하거나 또는 서로 혼합하여 쓰기도 한다. 현재 사용되고 있는 담체에는 여러가지 종류가 있지만, 담체마다 각 온도에서 배출 가스에 대하여 변환효율에 미치는 영향이 다르기 때문에 담체의 선정은 그 자동차의 운행특성에 따라야 한다. 지지체의 표면적과 셀 밀도는 촉매변환과정에 영향을 주는 가장 중요한 인자이다. 지지체의 표면적이 클수록 셀 밀도가 클수록 배기흐름의 촉매처리에 많이 노출되어 그 만큼 많은 반응을 할 여건이 이루어지는 것이다. 배출가스 속도는 Converter 내의 가스 잔류시간과 반비례한다. 잔류시간은 변환과정에 있어서 중요한데 촉매의 변환과정은 재반응하는 species의 확산을 포함하고 있기 때문이다. 그림 1은 지지체내의 흡입과 확산과정을 보여주고 있다.

### 4. 실험장치 및 방법

#### 4.1 실험장치

디젤기관에서 디젤산화촉매장치를 장착한 실험장치의 개략도를 그림 2에, 실험에 사용된 기관의 제원은 표 4에 각각 나타내었다.

디젤산화촉매장치의 제원은 표 5에 나타나 있다.

#### 4.2 실험방법

기관회전속도를 일정하게 한 후 기관의 부하를

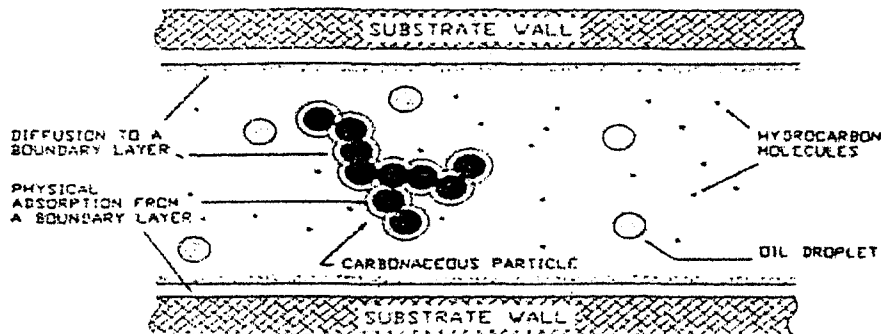


Fig. 1. Adsorption and diffusion.

조정하여 배출가스 온도가 100°C에서 400°C까지 50°C씩 증가할 때마다 측정하였으며 운전모드는 표

6에 나타난 모드로 배출가스의 온도범위가 적당한 최대기관회전속도의 50%에 해당하는 2300 rpm에서 실시하였다.

Table 4. Specifications of test engine.

Items	Specifications
Maker (Model)	Kia Co. Korea (SF type)
Engine type	4cycle, diesel engine
Displacement	2,367 cc
Compression ratio	21.7:1
Max. power	80ps/4200 rpm
Max. torque	16 kg <sub>r</sub> - m/2400 rpm

Table 5. Specifications of diesel oxidation catalyst.

Item	width × height × length(mm)	Cell Density (cell/cm <sup>2</sup> )	Pt loading (g/l)	Note
Item01	146.8 × 77 × 76.2	62	0.353	Europe
Item02	146.8 × 77 × 152.4	62	0.353	Europe
Item03	148 × 84 × 95.9	62	0.530	Europe
Item04	146.8 × 77 × 76.2	62	1.765	Europe
Item05	146.8 × 77 × 152.4	62	1.765	Europe
Item06	146.8 × 84 × 95.9	62	2.472	Europe

Table 6. Driving condition of K-1 mode for LDD.

Mode no.	Engine speed (rpm)	Exhaust temp. (°C)	Load (%)	Sampling time (min)
1	2300	100	3	5
2		150	15	5
3		200	23	5
4		250	35	5
5		300	40	5
6		350	45	5
7		400	50	5

### 5. 결과 및 고찰

그림 3과 그림 4에 나타난 바와 같이 SO<sub>2</sub>의 변환효율은 귀금속의 loading량이 많을수록 SO<sub>2</sub>의 산화가 잘 일어나 전체 변환효율은 상승하는 것을 보여주고 있다. 이는 초기에 촉매내부에 SO<sub>2</sub>가 저장되는 것을 의미한다.

황산화물 배출량 측정결과를 살펴보면 400°C나 또는 그 이하에서는 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>촉매는 매우 높은 단계의 황산염을 형성하는 경향을 보여주고 있으며 알루미나담체는 상당한 양의 황산염을 저장하지만 이론적으로 비교하여 본 실리카의 담체는 그렇지 않았다.

### 6. 결론

디젤기관에서 배출되는 가스상물질중 특히 SO<sub>x</sub>가 촉매특성 및 성능에 미치는 인자들을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) SO<sub>2</sub>의 배출량은 base와 귀금속 로딩량이 가장 많은 2472 g/m<sup>3</sup>과 비교하여 약 87%의 저감을 보여주었으며 약 300°C에서의 배출농도가 가장 낮아 촉매내에 SO<sub>2</sub>가 저장되었음을 나타내주고 있다. 또한 귀금속 loading량이 많을수록 전체 배출농도가 낮아짐을 알 수 있었다.

(2) 디젤산화촉매장치에서 SO<sub>x</sub>변환효율에 대해

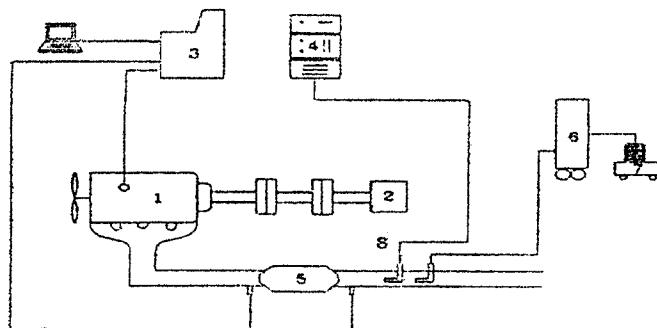


Fig. 2. Schematic block diagram of emission measuring apparatus.

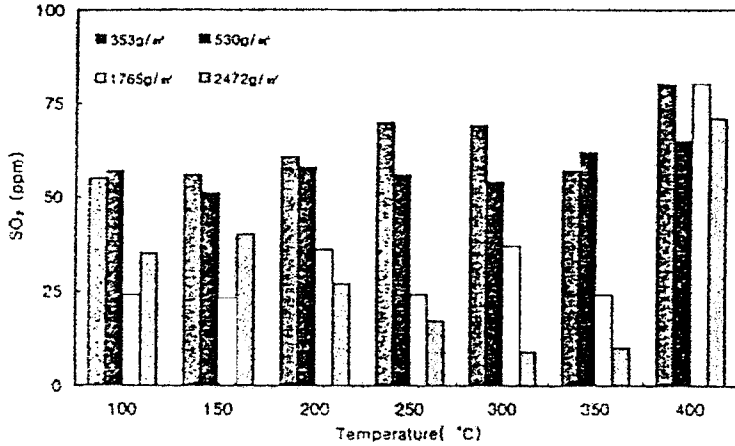


Fig. 3. SO<sub>2</sub> concentration test for K-1 Mode with DOC.

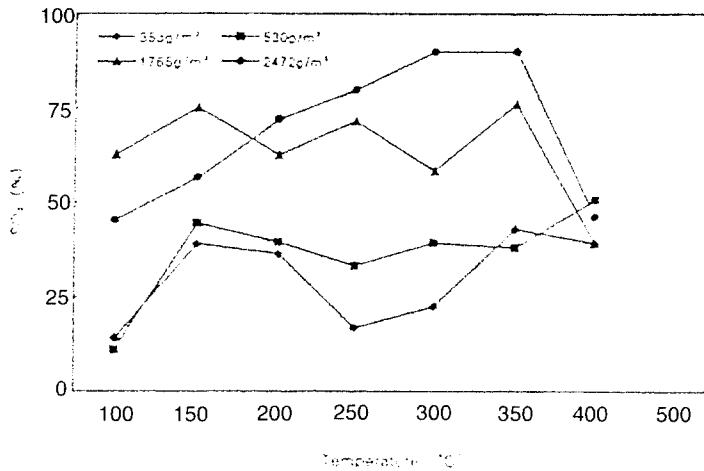


Fig. 4. SO<sub>2</sub> conversion test for K-1 Mode with DOC.

약 400°C 이상의 고온에서는 귀금속로딩량이 많음에도 불구하고 SO<sub>2</sub> 농도가 증가하고 있음을 보여주고 있고 이는 SO<sub>2</sub>에서 SO<sub>3</sub>로의 촉매활성화에 의해 변환된 값임을 알 수 있었으며 고온이 황산배출의 원인이 될 수 있었다.

(3) 디젤산화촉매장치에서 SOx 변환효율은 온도에 의한 영향이 지배적임을 알 수 있었고 배출가스 온도가 300~350°C 이상의 범위에서 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 생성에 따른 촉매피독에 의한 SOx, PM 배출량 증가를 억제시킬 수 있는 기술개발이 필요하며, 경제성을

고려한 최적의 로딩량과 저유황경유의 보급이 시급하다고 생각한다.

### REFERENCES

Bagley ST, Gratz LD, Leddy DG, Johnson JH. "Characterization of particle and vapor phase organic fraction emissions from a heavy-duty diesel engine equipped with particle trap having regeneration controls", Research Report No. 56. Health Effects.  
 Dr.Ing. Bernd H. Engler, "Catalytic Diesel Emission Control

for Passenger Cars and Heavy Duty Vehicles".  
Douglas J. Ball and Robert G. Stack, "Catalyst Considerations for Diesel Converters", SAE 902110, 1990.  
T. Ullman, "Investigation of the Effects of Fuel Composition on Heavy-Duty Diesel Engine Emissions", SAE 892072, 1989.

Tohru Kawatani, Kazutoshi Mori, Izumi Fukano, Katsuyuki Sugawara, and Takeshi Koama. "Technology for Meeting the 1994 USA Exhaust Emission Regulations on Heavy-Duty Diesel Engine", SAE 932654, 1993.