

소형디젤기관에서 황함유량에 따른 SOx 및 PM저감에 관한 실험적 연구

An Experimental Study on SOx and PM Reduction by Sulfur Content in Light Duty Diesel Engine

한 영 출 · 오 용 석¹⁾ · 김 대 열¹⁾

국민대학교 기계자동차공학부

¹⁾국민대학교 대학원

(1998년 3월 4일 접수, 1998년 6월 11일 채택)

Young-Chool Han, Yong-Suk Oh¹⁾ and Dae-Yoel Kim¹⁾

Department of Mechanical Engineering, KookMin University

¹⁾*Graduate School of Mechanical Engineering, KookMin University*

(Received 4 March 1998; accepted 11 June 1998)

Abstract

Recently, among after-treatment devices which have high possibility of utility, diesel oxidation catalyst (DOC) is concerned over the world. DOC oxidizes pollutants by means of activate-reaction during by-passing in the catalyst, in doing so, conversion efficiency of PM, CO and HC is high, and this device does not have an effect on engine performance because back pressure is not nearly increased. But, as a small amount of sulfur content in fuel is oxidized, it makes sulfate, which is absorbed on the surface of catalyst.

So, in this study, the experiment is carried out by means of using ordinary fuel (0.1wt%) and low sulfur fuel (0.05 wt%) with DOC, and the emission gas of diesel engine is measured.

Key words : DOC(디젤산화촉매), PM(입자상물질), Sulfur content(황함유량), SOF(유기성 용해물질)

1. 서 론

20세기에 들어서면서 화석연료의 사용이 급격히 증가함에 따라 지구의 온난화현상, 산성비, 오존층파괴, 사막의 확대, 대기오염등 환경오염이 선진국 뿐만 아니라 개발도상국에서도 중요한 사회문제로 대두되고 있다. 특히 대도시의 대기오염에 대해서는

자동차가 그 주범이라고 인식되어 세계 각국에서는 자동차의 배출가스 규제를 강화해 가고 있는 실정이다(한영출, 1993).

디젤기관은 가솔린기관과는 달리 일산화탄소(CO) 및 탄화수소류(THC)의 배출량은 적은 반면, 질소산화물(NOx)과 황산화물(SOx) 등의 배출량이 많고 PM의 배출량도 가솔린기관에 비해 많다. 특히 디젤연료 중에 포함된 황은 디젤기관의 PM의 배출

과 후처리장치에 상당한 영향을 미친다(Fred and *et al.*, 1992; Henk, 1992; Mimour, 1991). 이에 선진국에서는 지속적인 연구를 시작하면서 벽유동식 및 관류유동식 등 후처리장치에 대해 지속적인 연구 개발을 하고 있다. 디젤기관에서 가솔린기관에 사용된 관류유동식 산화촉매장치가 적용할 수 없었던 이유는 디젤연료에 함유되어 있는 황성분이 촉매표면에 계속 피독되어 그 기능을 저하시켜 사용할 수 없었으나(Douglas, 1990), 최근 선진국뿐만 아니라 우리나라에서도 황성분 규제를 계속 강화하면서 관류유동식 산화촉매장치에 대한 시각이 다시 부각되고 있다. 그러나, PM의 증가에 따른 배압의 증가 및 황에 의한 촉매장치 피독등의 인자는 아직도 해결해야 할 연구 분야이다. 촉매장치 피독에 의한 SO_x 산화율 저하와 PM증가는 저유황 경유를 사용함으로써 어느정도 방지할 수 있다. 그 동안 정부에서 규제한 연료 내 황함유량을 보면 1996년도부터 0.2 wt%에서 0.1 wt%로 낮추어 현재 상용되고 있으며, 1998년 4월부터는 황함유량 0.05 wt% 이하의 저유황 경유를 의무적으로 사용하도록 법규화 될 예정이다. 이러한 정부시책에 따른 연료 고급화가 진전됨에 따라 촉매피독으로 인한 SO_x 배출량을 줄일 수 있을 것이라 생각한다.

따라서, 이번 연구의 목적은 향후 기관출력과 연비에 악영향을 주지 않고 배출가스를 저감시키는 방법으로서 고품질의 저유황경유와 후처리 장치인 디젤산화촉매(DOC: Diesel oxidation catalyst)를 병행해서 사용하여 디젤엔진에서 배출되는 황산화물과 PM의 저감에 미치는 영향을 알아보는 것이다.

2. 실험 및 방법

2.1 실험기관

기존 황함유량(0.1 wt%)연료와 저유황연료(0.05 wt%)에 대한 SO_x 배출량 및 PM에 미치는 영향을 조사하기 위하여 소형디젤기관을 사용하였고 표 1에 기관의 제원을 나타낸다.

2.2 실험장치

연료 내에 포함된 황함유량에 따른 배출가스 특성을 파악하기 위한 실험장치의 개략도는 그림 1과 같다. 또한 기동력계는 수동력계(Superflow, SF-

Table 1. Specification of engine.

Items		Specifications	
Maker (Model)		Kia Co. Korea (SF type)	
Engine type		4cycle, diesel engine	
Cooling method		Water cooling	
Number of cylinder		4	
Bore × stroke		92 mm × 89 mm	
Displacement		2,367 cc	
Compression ratio		21.7 : 1	
Max. power		60 kW(80ps) / 4200 rpm	
Max. torque		157N · m (16 kgf - m) / 2400 rpm	
Valve timing	Intake	Open	BTDC 14°
		Close	ABDC 44°
	Exhaust	Open	BBDC 48°
		Close	ATDC 10°

Table 2. Specification of DOC.

Item	Width × Height × Length (mm)	Cell Density (cell/cm ²)	Pt loading (g/m ³)	비 고
No.1	146.8 × 77 × 152.4	62	1,765	복미형
No.2	146.8 × 84 × 95.9	62	2,472	복미형

Table 3. Specification of SO_x analyzer.

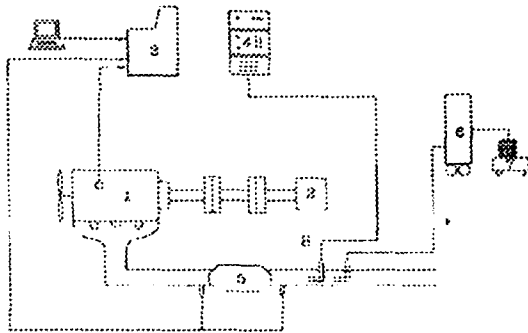
Items	Specifications
Maker (Model)	Liston scientific Co. (Enviromax 3000)
Type	Nondispersive infrared method (NDIR)
Range	0 ~ 200, 500, 1000, 2000
Accuracy	3%

901)를 사용하였으며 SO_x분석기와 사용된 DOC의 제원은 각각 표 2, 표 3과 같다. PM량을 측정하기 위한 MDT (Mini Dilution Tunnel)의 제원은 표 4와 같다.

2.3 실험방법

2.3.1 SO_x 측정방법

연료 중 황함유량에 따른 배출가스량의 차이를 측정하기 위하여 각각의 촉매에 대해 황함유량 0.1



① Engine ② Dynamometer ③ Control desk ④ Gas analyser
⑤ Catalyst ⑥ Mini dilution tunnel ⑦ Compressor
⑧ Thermocouple

Fig. 1. Schematic of experiment apparatus.

Table 4. Specification of MDT Table 5. Driving condition of KA-7 mode.

Items		Specifications
Dimension (mm)	Width × dia × height	600 × 800 × 1800
Dilution air	Air delivery capacity	Max. 150 l/min at 1.5 bars
	Mass flow meter	0 ~ 120 l/min. Air
Micro-dilution tunnel	Tunnel diameter	48 mm (ID)
	Length	1000 mm tunnel 300 mm PM sampling probe
Exhaust gas partial flow sampling system	Temperature rate	Max. 450°C
	Flow velocity	5 ~ 200 m/s
Temperature control system	Dilution air	25°C ± 5°C
	Dilution tunnel	51°C ± 1%

Table 5. Driving condition of KA-7 mode.

Engine speed (rpm)	Exhaust temperature (°C)	Load (%)	Sampling time (min)
2200 Const.	100	0	5
	150	13	5
	200	18	5
	250	27	5
	300	32	5
	350	35	5
	400	40	5

wt%와 0.05 wt%의 연료를 사용하였으며 각 연료에 대해 로딩량이 다른 2가지 촉매를 사용하여 SOx를 측정하였다. 사용된 모드는 실제 기관에서 상용 회전수인 2200 rpm하에서 실험장비에 무리를 주지 않는 KA-7모드라고 명명하였으며 표 5에 나타난다.

2. 3. 2 PM 측정방법

PM실험방법은 SOx측정과 동일한 조건 하에서 실시하였으며 각 조건에 대한 MDT의 By-pass시간은 10초, Sampling 시간은 300초(5분) 동안 포집하여 중량을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1 SOx 측정결과

황함유량과 촉매에 대한 SOx 측정결과를 각각 그림 2, 그림 3에 나타낸다. 또한, 각각의 변환효율을 그림 4, 그림 5에 나타낸다. SOx 측정결과는 연료 중의 황함유량 0.1 wt%와 0.05 wt%을 비교해 본 결과 SOx의 배출량이 약 10% 정도 저감됨을 알 수 있으나, 배출가스 온도가 300 ~ 350°C 부근에서는 사용 연료에 관계없이 증가하였으며 이것은 실험에 사용한 촉매가 산화촉매장치로서 시간이 지남에 따라 촉매표면에 황산염을 형성하여 촉매성능을 저하시키기 때문인 것으로 판단된다.

즉, 연료 중에 포함되어 있는 미량의 황성분이 연소하면서 SO₂와 SO₃로 되고 물과 반응하여 흡착성

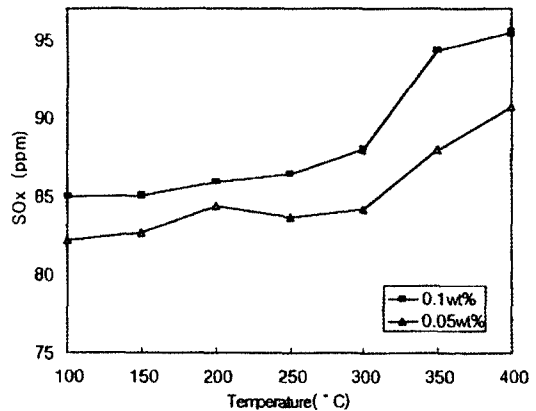


Fig. 2. SOx concentration results for KA-7 mode with DOC (NO.1 : 1765 g/m³).

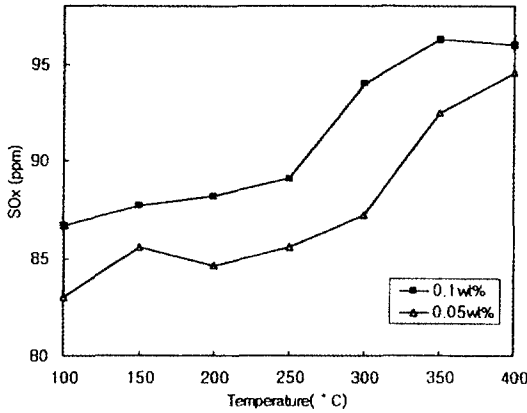


Fig. 3. SOx concentration results for KA-7 mode with DOC (NO.2 : 2472 g/m³).

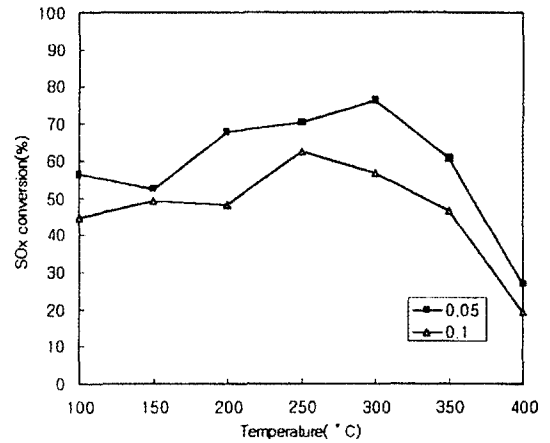


Fig. 5. SOx conversion efficiency for KA-7 mode (NO.2 : 2472 g/m³).

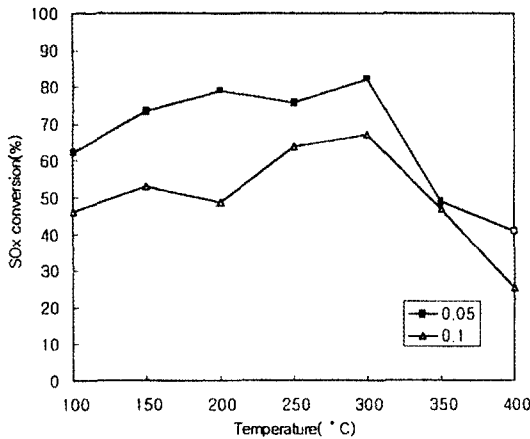


Fig. 4. SOx conversion efficiency for KA-7 mode (NO.1 : 1765g/m³).

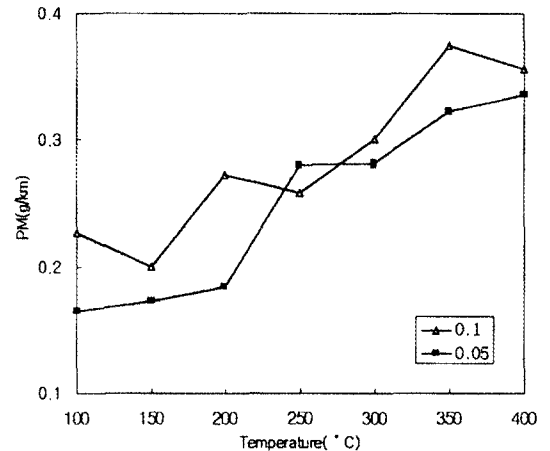


Fig. 6. PM results for KA-7 mode with DOC (NO.1 : 1765 g/m³).

이 강한 sulfate를 생성한다. 이것이 촉매 표면에 흡착하여 활성저하를 가져오며 이로인해 촉매의 변환효율은 떨어지게 된다. 따라서 연료 내에 황함유량을 낮추고 또한 온도증가에 따른 H₂SO₄생성을 억제시킬 수 있는 기술개발이 필요하다.

3.2 PM 측정결과

연료 중에 포함된 황함유량과 촉매에 대한 PM배출량을 그림 6, 그림 7에 나타낸다. 또한 각각의 변환효율을 그림 8, 그림 9에 나타낸다. PM의 배출량은 연료 중의 황함유량에 따라 크게 달라진다. 일반

적으로 SO₂의 배출량이 증가할수록 PM도 증가하는 경향을 보이며, 황함유량 0.1 wt%와 0.05 wt%에 대한 결과를 비교해 보면 황함유량이 낮은 0.05 wt% 사용할 때 약 15% 감소하였다. 연료 내의 황성분은 촉매내에서 SO₃로 산화하고 주위의 H₂O와 결합하여 중량이 매우 큰 H₂SO₄로 변화시키는 요인이며 황함유량 0.05 wt%를 사용함으로써 SO₂ 배출을 저감시켜 PM배출량도 감소한 것으로 판단된다.

따라서, KA-7모드를 통해 저유황연료의 사용은 SOx와 PM 저감에 매우 중요한 인자임을 알 수 있

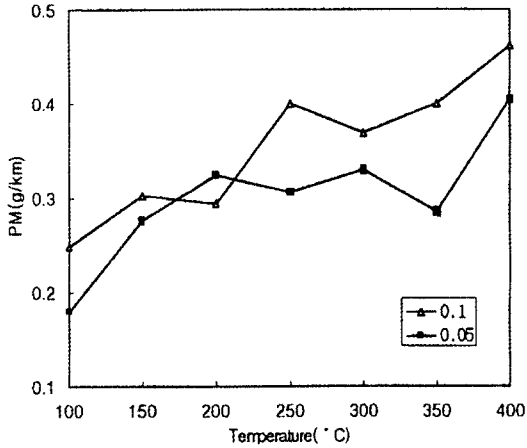


Fig. 7. PM results for KA-7 mode with DOC (NO.2 : 2472 g/m³).

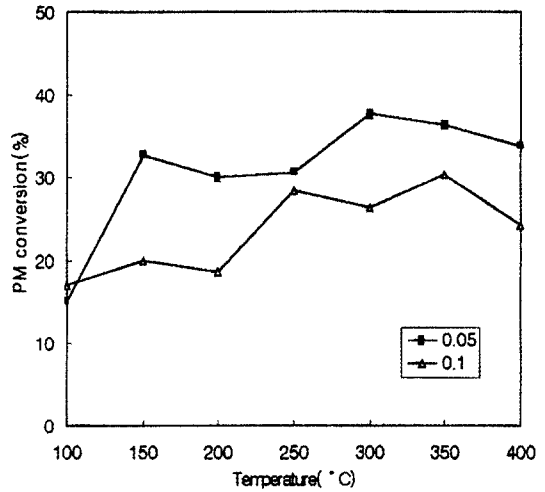


Fig. 9. PM conversion efficiency for KA-7 mode (NO.2 : 2472 g/m³).

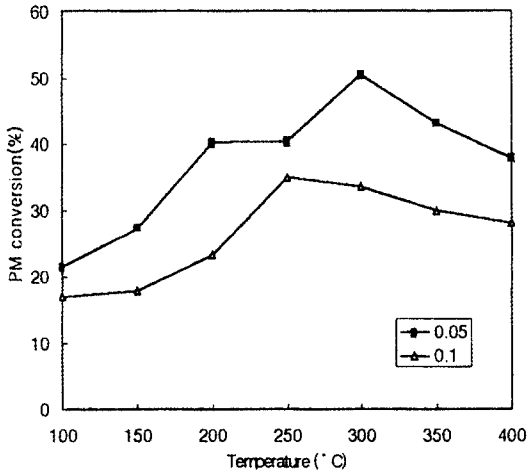


Fig. 8. PM conversion efficiency for KA-7 mode (NO.1 : 1765 g/m³).

다. 또한, 모드에 따라 시험조건과 배출가스 온도가 다르기 때문에 SOx, PM의 저감효율 및 총량이 다르게 나타난다는 것을 고려해야 한다.

촉매의 로딩 (loading) 량 측면에서 분석해 보면 로딩량이 큰 촉매일수록 PM이 감소하였으며 촉매설계에 있어서 적정 로딩량이 중요한 인자임을 알 수 있고, 향후 디젤산화촉매장치의 사용하여 배출가스를 저감하기 위해서는 경제성을 고려한 최적의 촉

매 로딩량의 결정과 저유황경유의 사용이 필수적이라는 사실을 알 수 있다.

4. 결 론

연료 중에 포함된 황함유량과 DOC에 의한 SOx와 PM 배출량에 대한 실제 실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 연료 중 황함유량에 따른 실험 결과 황함유량이 낮은 연료 (0.05 wt%)를 사용할 경우 SOx와 PM 배출량은 각각 10%, 15% 저감됨을 알 수 있었다. 그러나 배출가스 온도가 300~350°C 이상의 고온 영역에서는 황함유량 0.05 wt%에서도 SOx 및 PM 배출량이 증가함을 알 수 있었다.

2) 디젤산화촉매장치에서 로딩량에 따른 SOx배출량은 배출가스 온도가 300~350°C 이상에서 로딩량에 관계없이 증가하였다. 이는 고온영역에서 황산염의 생성으로 촉매피독에 의해 변환효율이 떨어지기 때문이다.

3) 배출가스 온도가 300~350°C 이상의 범위에서 H₂SO₄의 생성에 따른 촉매피독에 의한 SOx, PM 배출량 증가를 억제시킬 수 있는 기술개발이 필요하며, 경제성을 고려한 최적의 로딩량과 저유황경유의 보급이 시급하다고 생각한다.

참 고 문 헌

한영출 외 (1993), "내연기관", 문운당.

Mimour Arai (1991), SOF Reduction and Sulfate Formation Characteristics by Diesel Catalysts, SAE 910328.

Fred Brear, Sten C.G. Fredholm, and E. Andersson (1992) The Role of the Through Flow Oxidation Catalyst

in the Development of Low Emissions Specification H-D Diesel Engine, SAE 920367.

Henk, M.G., Williamson, W.B. and Silver, R.G. (1992), Diesel Catalysts for Low particulate Emissions and Low Sulfate Emissions, SAE 920368.

Douglas, J. Ball, and Robert G. Stack (1990), Catalyst Considerations for Diesel Converters, SAE 902110.