

酸化觸媒에 의한 大型디젤엔진의 排出가스 淨化特性 - 실차실험을 중심으로 -

Characteristics of Exhaust Emission Reduction of Heavy Duty Diesel Engine by Oxidation Catalyst - Engine Bench Test -

조 강 래 · 김 회 강¹⁾
국립환경연구원 대기연구부
¹⁾건국대학교 환경공학과
(1998년 3월 25일 접수, 1998년 8월 19일 채택)

Kang-Rae Cho and Hui-Kang Kim¹⁾
Department of Air Quality Research, National Institute of Environmental Research
¹⁾*Department of Environmental Engineering, Kon-Kuk University*
(Received 25 March 1998; accepted 19 August 1998)

Abstract

Pt-V catalytic converter was installed on a heavy duty diesel engine and the characteristics of the emission reduction were tested using a engine dynamometer at various operating conditions. The emission reduction performance of Pt-V catalyst was also compared with that of a commercialized Pt catalyst currently being used in some of the heavy duty diesel engines in advanced countries.

The effects of Pt-V and Pt catalysts on regulated and unregulated emissions were investigated using a 0.05 weight percent sulfur content fuel with an engine dynamometer. Experiments for gaseous emissions (CO, HC and aldehyde) as well as particulate emissions (TPM, SOF and sulfate) have been conducted at several operating conditions such as T-7 mode, D-13 mode and S-13 mode before and after installing the Pt-V and Pt catalysts in the exhaust system.

The emission reduction performance of Pt catalyst with respect to CO, HC, SOF, PAHs and aldehyde was found to be a little higher than that of Pt-V catalyst, but the Pt catalyst showed innate disadvantage of causing an increase of PM due to the sulfate formation via high SO₂ conversion at high exhaust temperature, especially above 450°C.

Key words : diesel emission, diesel oxidation catalyst (DOC), unregulated emission

1. 서 론

'90년대에 들어와 미국의 디젤자동차에 대한 엄

격한 배출가스 규제는 디젤엔진의 배출가스 저감기술 개발을 촉진시켜 엔진개량에 의한 NOx 및 입자상물질의 대폭 저감시킬 수 있는 기술개발 (Walsh, 1995; Herzog *et al.*, 1992; Zelenka *et al.*, 1990)과 아

올려 후처리 기술이 개발되고 있다. 디젤엔진의 후처리 기술로는 입자상물질 여과기술(Bloom, 1995; Kojetim *et al.*, 1994), 디젤 산화촉매기술(DOC : diesel oxidation catalyst)(Smedler *et al.*, 1995; Ogura *et al.*, 1994; Wyatt *et al.*, 1993; Barris *et al.*, 1992) 및 DeNOx 기술(Kharas *et al.*, 1995; Tsuchida *et al.*, 1994)이 있다.

디젤 입자상물질 여과기술은 '80년대부터 미국 및 독일 등에서 연구되어 왔으며 우리나라에서도 조강래 등(1988, 1995, 1993)이 입자상물질 여과장치에 대한 연구를 수행한 바 있으며 선도기술개발사업(정인승 등, 1995) 및 기업 단독 연구(정현중 등, 1993)에 의하여 많은 연구가 수행되어 서울 시내버스 및 청소트럭 등에 사용할 수 있게 되었다.

디젤 입자상물질 여과장치는 매연을 포함한 입자상물질 저감효과는 매우 크나 질소산화물의 저감이 어렵고 포름알데히드와 같은 디젤자동차 배출가스 냄새를 제거시킬 수 없는 단점이 있을 뿐만 아니라 장기간 사용할 때 내구성이 충분히 보장되지 않았으며, 장치비가 고가인 단점이 있다.

미국 등 선진국에 있어서는 디젤 입자상물질 여과장치를 사용하지 않고도 엔진개량에 의하여 현재의 엄격한 배출가스 규제를 만족시킬 수 있는 기술을 개발하여 실용화하고 있다. 즉 엔진개량에 의하여 디젤 입자상물질을 최대로 줄이고 DOC를 사용하여 입자상물질중 용해성 유기물질(SOF : soluble organic fraction)을 산화 제거시키므로써 입자상물질의 규제를 만족시키고 있다. 그러나 우리나라에 있어서는 아직 엔진개량에 의한 입자상물질과 질소산화물의 저감기술이 발달되지 못하여 매연(soot)을 포함한 입자상물질이 많이 배출되고 있기 때문에 DOC에 의한 입자상물질 저감효과는 크지 않다. 그러나 우리나라도 2000년의 대형 디젤자동차 배출가스 규제 강화에 대비하여 엔진개량에 의해 NOx 및 입자상물질을 대폭 저감시킬 수 있을 것이므로 선진국과 같이 디젤입자상물질 여과장치보다는 DOC가 더 유용한 기술로 대두될 것이다.

현재 우리나라의 디젤자동차에서는 매연과 질소산화물이 많이 배출되기 때문에 이들 두가지 오염물질을 줄이는데 역점을 두고 있으나 디젤자동차에서는 냄새가 나며 인체에 유해한 많은 오염물질이

배출되고 있기 때문에 매연과 질소산화물을 대폭 저감시킨 선진국에 있어서도 디젤자동차 배출가스의 인체 유해성에 많은 관심을 갖게 되었다.

디젤자동차 배출가스중 formaldehyde는 악취물질일 뿐만 아니라 발암물질로 알려져 있으며(小林剛, 1991), 벤조(a)피렌과 같은 PAHs(polynuclear aromatic hydrocarbons)도 발암물질로 알려져 있다(NCR, 1983). 이러한 발암물질과 악취물질은 탄화수소 종류로서 DOC에 의해 산화시켜 정화시킬 수 있다. 그리하여 독일, 프랑스 등에서는 디젤 입자상물질의 배출허용기준과는 관계없이 디젤승용차나 소형 디젤트럭에 DOC를 장착하도록 권장하고 있으며 대부분의 소형 디젤자동차에는 DOC를 장착하여 판매하고 있다.

디젤 산화촉매의 오염물질 정화성능은 배출가스 특성, 배기온도, 배출가스중 산소농도 및 배출가스의 공간속도 등에 영향을 받는다. 특히 배출가스 특성은 엔진의 운전조건에 따라 아주 다르다. 디젤엔진에 있어서 공회전시와 중·저부하 운전시에는 SOF가 많이 배출되지만 무기탄소성분은 적게 배출된다. 그러나, 고부하 운전시는 무기탄소성분이 많이 배출되는 반면 SOF는 적게 배출되어 SOF의 비율은 전체 입자상물질중 10%도 되지 않는다. 또한 저부하 운전시에는 배기온도가 낮아 DOC에 의한 CO/HC/SOF의 정화율이 낮고 sulfate의 생성도 적으나, 고부하 운전시에는 배기온도가 높아 DOC에 의한 CO/HC/SOF의 정화율은 높으나 sulfate가 많이 생성된다.

DOC에 의한 실질적인 디젤자동차 오염물질 정화특성을 파악하기 위해서는 엔진동력계상에서 실제 자동차의 운전조건과 비슷하게 운전하면서 배출가스 정화특성을 평가하여야 한다.

본 연구에서는 시내버스가 도심 주행시 주로 운행되고 있는 엔진의 운전조건 중에서 배출가스 특성, 배기온도, 산소농도 및 배출가스 공간속도 등을 고려한 7단계의 운전모드(T-7모드)를 선정하여 DOC의 정화특성을 평가하였으며 또한 배출가스 규제모드인 D-13모드와 서울 시내에서 운행되고 있는 시내버스의 실제운전모드인 S-13를 사용하여 배출가스 정화특성을 평가하였다.

2. 실험방법

2.1 실험용 엔진

본 연구에 사용한 엔진은 현재 우리나라에서 시내버스에 많이 사용하고 있는 고출력 대형 디젤엔진(111.225 ps, NA엔진)을 사용하였다.

2.2 연료 및 윤활유

본 연구에 사용한 연료는 황함유량 0.05 wt%의 경유를 사용하였으며 촉매의 aging을 위하여 사용한 연료는 황함유량 0.3 wt%의 경유를 사용하였다. 실험용 엔진에 사용한 윤활유는 Rimula 15w/40 (SHELL사)을 사용하였다.

2.3 촉매장치와 촉매의 Aging

본 연구에 사용한 Pt-V촉매와 Pt촉매의 규격은 표 1과 같다. 촉매는 대형 디젤엔진에 장착하여 엔진동력계에서 engine bench 실험을 하기 전에 Wyatt *et al.* (1993)이 사용한 aging cycle (배기온도 300°C에서 20분, 400°C에서 20분, 500°C에서 20분씩 반복 운전)을 사용하여 10시간 aging한 후 배출가스를 측정하였다.

2.4 배출가스 측정장치

디젤엔진의 배출가스 측정장치는 엔진동력계, 배출가스 측정장치 및 디젤입자상물질 측정장치로 구성되어 있으며 장치의 개략도는 그림 1과 같다.

엔진동력계는 220 kw 전기동력계 (NISHISHIBA사, NEDD-146H)를 사용하였으며, 배출가스 측정장치 (HORIBA사 MEXA 9100D)는 디젤엔진의 배출가스중 CO, HC, NO_x 및 CO₂를 분석할 수 있는 장

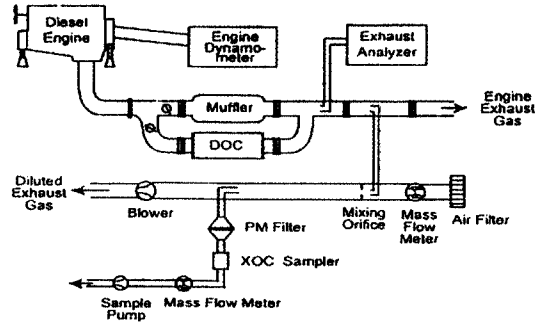


Fig. 1. Schematic diagram of gaseous and particulate matter sampling system.

비로써 CO 및 CO₂는 비분산적외선분석기 (NDIR : nondispersive infrared), HC는 가열식 불꽃이온화검출법 (HFID : heated flame ionization detector), NO_x는 화학발광법 (CLD: chemiluminescence detector)을 사용하였다.

입자상물질의 측정을 위한 시료채취는 미니희석터널 (AVL 474형)을 사용하였다. 이 장치는 엔진의 배출가스 일부를 채취하여 공기와 희석시킨 후 입자상물질을 teflon coating된 유리섬유여지에 포집하는 장치이다. 여지에 포집된 입자상물질의 무게는 micro balance (SACD-WC) 를 사용하여 실내공기온도 20°C, 상대습도 50%로 유지된 weighing chamber 내에서 측정하였다.

2.5 엔진 운전모드

본 연구에서는 디젤엔진의 운전조건에 따른 DOC의 오염물질 정화특성을 알아보기 위하여 D-13모드, 서울-13모드 (S-13모드) 및 T-7모드를 사용하였다.

여기서 D-13모드는 1996년부터 우리나라에서 대형디젤엔진의 배출가스 측정을 위한 규제 모드로 사용하고 있으며, 유럽연합에서 사용하고 있는 ECE-13모드와 같다. 이 모드의 사용 목적은 DOC사용에 따른 배출가스 규제 목표치 달성도 및 정화특성을 평가하는 데 있다.

S-13모드는 서울시내에서 운행되고있는 시내버스의 주행패턴을 대표하는 모드로서 조강래 등 (1994)이 1994년 서울시내 버스의 주행패턴을 분석하여 만든 모드이다. 이 모드의 이용목적은 실제 조

Table 1. Specification of catalytic converter.

Items	Pt	Pt-V
Monolith substrate	Corning Ex-80	Corning Ex-80
Dimension (mm)	229 × 152	229 × 152
Cell density (cell/in ²)	400	400
Wall thickness (mm)	0.165	0.165
Catalyst	Pt	Pt-V
Wash coat	Al ₂ O ₃	Ti-Si
Pt loading (g/l)	1.41	0.60
V loading (g/l)	0	1.48

Table 2. Exhaust temperature for D-13 mode and S-13 mode.

D-13 mode					S-13 mode				
Mode	Engine speed	Load rate	Weight factor	Exhaust temp.	Mode	Engine speed	Load rate	Weight factor	Exhaust temp.
1	Idling	0	0.08	93	1	Idling	0	0.221	89
2	60%	10	0.08	156	2	40%	25	0.015	156
3	60%	25	0.08	201	3	40%	10	0.075	140
4	60%	50	0.08	273	4	60%	100	0.039	517
5	60%	75	0.08	413	5	60%	75	0.028	465
6	60%	100	0.25	586	6	60%	50	0.023	345
7	Idling	0	0.08	273	7	Idling	0	0.200	184
8	100%	100	0.1	649	8	80%	100	0.047	603
9	100%	75	0.02	568	9	80%	25	0.040	557
10	100%	50	0.02	445	10	80%	50	0.023	421
11	100%	25	0.02	339	11	80%	25	0.027	311
12	100%	10	0.02	261	12	100%	100	0.065	663
13	Idling	0	0.08	151	13	Idling	0	0.200	273

Table 3. Operating condition of engine by T-7 mode.

Mode	% of max. engine speed	Load rate (%)	Exhaust gas temp. (°C)
T-1	40	10	137
T-2	60	25	210
T-3	60	50	300
T-4	80	50	370
T-5	60	75	450
T-6	80	75	500
T-7	60	100	600

건에서 배출되는 오염물질의 배출량 및 정화 특성을 분석하는데 있다.

또한 T-7모드는 DOC의 배출가스 정화특성은 배기온도와 밀접한 관계가 있다. 따라서, 배출가스 온도변화에 따른 오염물질의 정화특성을 알아보기 위하여 대형 디젤자동차가 도심주행시 주로 운전되고 있는 엔진의 운전조건중에서 배출가스 특성, 배기온도, 산소농도 및 배출가스 공간속도 등을 고려한 7단계의 운전모드를 선정하였다. 이 모드의 사용 목적은 온도변화에 따른 DOC의 배출가스 정화특성을 평가하는데 있어 reactor 시험에서 model gas를 사용한 배출가스 정화율과 실제 디젤엔진에서 배출되는 배출가스를 사용한 배출가스 정화율을 비교 평가하여 실차에 적용하기 위한 최적의 Pt-V촉매 조성을 선정하는데 있다.

D-13모드와 S-13모드의 운전조건과 가중계수(weight factor)는 표 2에 나타내었으며 T-7모드의

운전조건과 배기온도는 표 3에 나타내었다.

2.6 미규제물질 분석

2.6.1 SOF측정

입자상물질을 포집한 전단 및 후단 필터를 원통형 thimber filter에 함께 넣고 이염화메탄(DCM : dichloromethane) 200 ml를 가한 후 약 20시간 동안 soxhlet 추출장치를 이용하여 추출하였다. 추출시킨 필터는 thimber filter에서 꺼내어 weighing chamber 안에서 입자상물질 측정방법과 동일한 온도, 습도조건하에서 24시간 동안 안정화시킨 다음 무게를 측정하고 SOF량을 계산하였다.

sulfate에 의한 SOF의 증가요인을 배제하기 위하여 입자상물질을 포집한 필터를 암모니아수를 담은 테시케이타 안에 1시간 방치하여 입자상물질중의 sulfate를 암모니아 가스와 반응시켜 황산암모늄 $[(NH_4)_2SO_4]$ 으로 만든 후 입자상물질 측정시와 같이 weighing chamber 안에서 24시간 안정화시킨 후 무게를 측정하고 soxhlet 추출을 실시하였다.

2.6.2 Sulfate (SO_4^{2-}) 분석

디젤 입자상물질중 수용성 성분인 sulfate를 분석하기 위하여 soxhlet 추출이 끝난 여지(전·후단 여지)를 잘게 잘라 비커에 넣고 추출용매인 초순수(18 M Ω)를 잠길 정도까지 넣었다. 초음파 추출기를 사용하여 30분씩 2회 추출한 후 멤브레인 필터(ϕ 0.2 μ m 이하)로 여과하였다. 이 여액을 Ion Chromato-

graphy (DIONEX사 4000i)로 분석하다.

2. 6. 3 PAHs 분석

PAHs 분석용 시료는 SOF를 추출한 추출액을 회전 감압 농축기에서 1차 농축한 후 clean-up과정 (silica sep-pak cartridge)을 거친 후 감압농축기 (Savant AS 160)를 사용하여 2차 농축시켰다. 농축액은 아세토니트릴 (HPLC용) 1 ml에 녹여 분석하였다.

PAHs는 고성능액체크로마토그래피 (High Performance Liquid Chromatography; HPLC)를 사용하여 분석하였다.

2. 6. 4 Aldehyde 분석

2,4-DNPH (Dinitrophenylhydrazine) 임핀저법으로서 15 ml의 DNPH-흡수액이 담긴 한 쌍의 임핀저에 배출가스를 1 l/min의 유량으로 10~20l를 통과시켜 알데히드를 흡수액에 포집한 후 그 흡수액을 HPLC (Waters 470)로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1 T-7모드에 의한 배출가스 정화특성

3. 1. 1 가스상물질의 정화 특성

각 운전모드에 있어서 Pt촉매와 Pt-V촉매의 배출가스 정화율을 그림 2에 나타내었다. 그림과 같이 Pt촉매에 있어서는 배기온도가 300°C인 T-3모드에서 CO는 100%의 정화율을 나타내었고 HC는 76%의 정화율을 나타내었다. 배기온도가 500°C인 T-6모드와 배기온도가 600°C인 T-7모드에서는 CO정화율이 감소되었으며, HC는 T-7모드에서 감소되는 경향을 나타내었다. 그러나 NOx에 있어서는 촉매사용에 의해 전체적으로 다소 증가하는 경향이였다. Pt-V촉매에 있어서는 CO 및 HC의 정화율이 Pt촉매보다 떨어지며 CO는 T-3모드에서 88%의 정화율을 나타내었고, HC는 22%의 정화율을 나타내었다. NOx에 있어서는 Pt촉매와 마찬가지로 촉매사용에 의해 증가하는 경향을 나타내었다.

3. 1. 2 입자상물질의 정화 특성

디젤엔진을 T-7 모드로 운전시 Pt촉매 및 Pt-V촉매에 의한 입자상물질, SOF 및 sulfate의 정화율을 그림 3에 나타내었다. 그림과 같이 입자상물질은 Pt

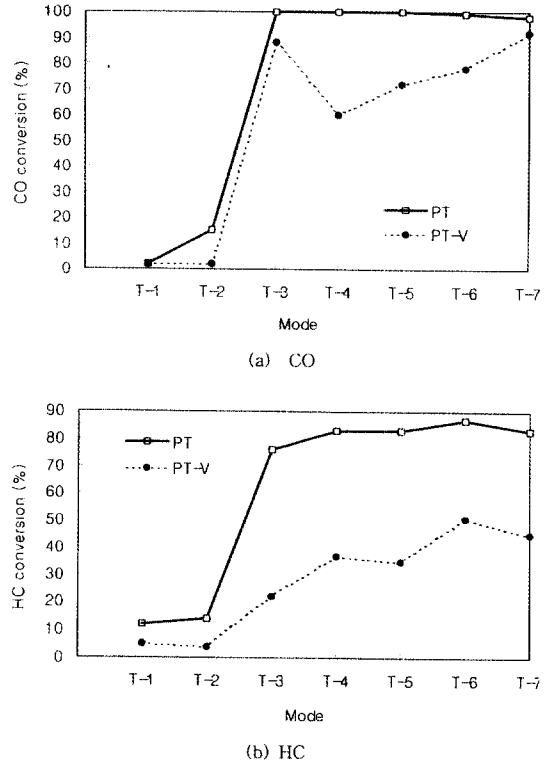


Fig. 2. Conversion rate of CO and HC by catalysts in engine operating conditions by T-7 mode.

촉매를 사용할 때 배기온도가 450°C인 T-5모드까지는 33.3%~50.0%까지의 범위에서 정화되어 감소하고 있으나 배기온도가 500°C 이상인 T-6 모드에서는 오히려 45%, T-7 모드에서는 26.4%가 증가되었다. 이는 높은 배기온도에서 sulfate가 생성되어 입자상물질의 증가를 가져왔기 때문이다. Pt-V촉매를 사용할 때는 T-7모드에서 3.3%가 증가하였을 뿐 T-1모드에서 T-6모드까지 15.8%~46.9%의 범위에서 감소되었다.

SOF는 전체의 운전모드에서 촉매사용시 저감되었으며 Pt촉매가 Pt-V촉매보다 정화율이 높았다. Pt촉매는 48.2%~86.6%의 범위에서 감소되었으며 Pt-V촉매는 25.9%~68.0%의 범위에서 감소되었다. SOF는 배기온도가 300°C인 T-3모드에서 배기온도가 450°C인 T-5모드까지는 정화율이 증가하였으나 배기온도가 500°C인 T-6모드부터는 정화율이 감소하여 배기온도가 600°C인 T-7모드에서는 45.3%~

48.2%를 나타내었다. 이는 높은 배기온도에서 촉매의 활성이 떨어질 뿐만 아니라 T-6 및 T-7 모드에서는 무기탄소와 sulfate가 많이 발생하여 촉매의 활성을 저하시키기 때문으로 사료된다.

SOF 추출시 sulfate의 결합수에 의한 영향을 배제하기 위하여 여지를 암모니아 가스로 처리하여 입자상물질중 황산(H₂SO₄)을 황산암모늄[(NH₄)₂SO₄]으로 하여 측정하고 다시 황산으로 환산하였다.

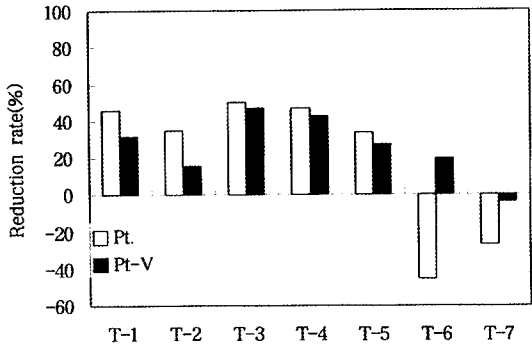
Sulfate는 Pt촉매 사용시 배기온도가 300°C인 T-3모드에서 증가하기 시작하여 배기온도가 500°C인 T-6모드에서는 48.2배로 대폭 증가하였다. 그러나 Pt-V촉매를 사용할 때는 배기온도가 500°C인 T-6모드에서 1.2%가 증가하여 Pt촉매에 비하여 sulfate 생성은 크게 억제됨을 알 수 있다.

3. 2. 3 미규제물질의 정화특성

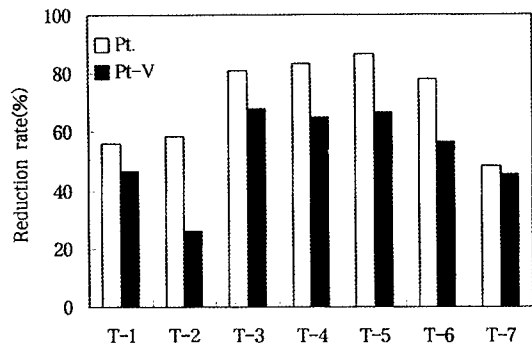
① PAHs

디젤 산화촉매 사용 전후에 있어서 디젤 입자상물질중에 함유되어 있는 PAHs를 측정하여 그 결과를 표 4에 나타내었다. T-2는 60%rpm/25%부하(210°C) T-3는 60%rpm/50%부하(300°C), 그리고 T-5는 60%rpm/75%부하(450°C)로서 배기온도 및 엔진의 부하조건을 대표하고 있다.

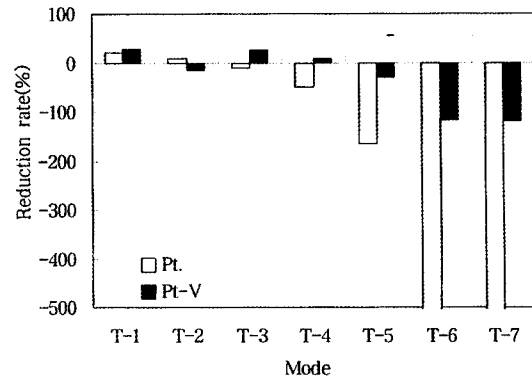
표 4와 같이 탄소수 16개(C16)인 가벼운 분자량을 갖는 Flu.와 Pyr. 및 탄소수가 18개(C18)인 BaA은 배기온도가 높은 운전조건일수록 많이 배출되는 경향을 나타내며 탄소수가 20개(C20)인 BbF, BkF 및 BaP는 배기온도가 높은 고부하운전시보다 배기온도가 낮은 저부하 운전시에 더 많이 배출되는 경향을 나타내고 있다. 촉매에 의한 정화 효율은 분자량이 낮은 Flu.나 Pyr.은 10~75%의 정화율을 나타냈으나 분자량이 높은 BaF, BkF 및 BaP은 42~98%의 높은 정화율을 나타내었다. 대형 디젤엔진의 입자상물질에 대한 PAHs의 측정은 많은 연구자들에 의해 수행되었다(Johnson *et al.*, 1994; Pataky *et al.*, 1994; Hansen *et al.*, 1994; Opris *et al.*, 1993; Kantola *et al.*, 1992; Bagley *et al.*, 1991; Waldenmaier *et al.*, 1990). 각 연구자들에 의해 측정된 결과는 사용한 엔진, 연료 및 엔진의 운전조건이 상이하므로 측정결과를 그대로 비교하기는 어려우나 본 연구결과와 비교할 때 비슷한 경향을 나타내고 있음을 알 수 있다.



(a) PM



(b) SOF



(c) Sulfate

Fig. 3. Conversion rate of particulate matter, SOF and sulfate by catalysts at T-7 mode.

일반적으로 디젤 입자상물질중 PAHs는 경유중에 함유되어 있는 PAHs가 연소과정에서 완전 연소되

Table 4. Effect of DOC on PAHs emission in particulate. (unit : ng/Nm³)

PAHs	DOC	Engine operating condition		
		T-2	T-3	T-5
Flu	Base	192	165	171
	Pt-V	67	91	154
	Conv.%	65	45	10
Pyr	Base	151	223	510
	Pt-V	38	94	163
	Conv.%	75	58	68
BaA	Base	1,735	2,999	2,629
	Pt-V	434	780	631
	Conv.%	75	74	76
BbF	Base	1,036	1,098	304
	Pt-V	269	55	33
	Conv.%	74	95	89
BkF	Base	166	150	132
	Pt-V	33	9	9
	Conv.%	80	94	93
BaP	Base	138	62	16
	Pt-V	21	12	3
	Conv.%	85	98	98

지 않고 배출가스를 통해 배출되지만 BaF, BkF 및 BaP과 같은 벤젠고리 5개이상의 높은 분자량을 갖는 PAHs는 pyrosynthesis에 의해 생성된다고 한다 (Williams *et al.*, 1987).

② Aldehyde

디젤엔진에서 배출되는 미량오염물질중 포름알데히드는 발암성 물질로 알려져 있을 뿐만 아니라 냄새가 나는 물질로서 대기오염 기여율이 높다 (小林剛, 1991). 디젤산화촉매 사용 전후에 있어서 각 운전조건에서 알데히드를 측정하여 표 5에 나타내었다.

표 5와 같이 디젤엔진에서는 formaldehyde가 acetaldehyde보다 많이 배출되고 있으며 엔진 운전 조건에서는 formaldehyde는 저부하 및 고부하 운전에서 많이 배출되고 중간 운전조건에서 적게 배출됨을 알 수 있다. 한편 acetaldehyde에 있어서는 각 운전조건에서 거의 일정하게 배출되고 있다. DOC에 의한 aldehyde의 정화율을 보면 formaldehyde에 있어서는 20~72%의 정화율을 나타내며 acetaldehyde에 있어서는 0~66%의 정화율을 나타내고 있어 다른 탄화수소류에 비하여 정화율이 높지 않음을 알 수 있다.

3.2 복합운전모드 (composite driving cycle)에 의한 배출가스 정화 특성

3.2.1 규제물질의 정화

대형 디젤자동차의 배출가스 측정방법인 D-13모드와 서울의 시내버스 주행특성을 나타내는 운전모드인 S-13모드의 운전특성을 살펴보면 D-13모드는 200°C 이하의 낮은 배기온도를 나타내는 비율은 25%, 200~400°C의 배기온도를 나타내는 비율은 28%이며, 400°C 이상의 높은 배기온도를 나타내는 비율은 47%나 된다. 한편 S-13 mode는 아이들링 운전시간이 전체 운전시간중 62%를 차지하고 있어 정체가 심한 운전조건임을 쉽게 알 수 있다. 배기온도별 분포를 보면 배기온도 200°C 이하를 나타내는 운전조건이 전체의 51%를 차지하고 있으며 200~400°C의 배기온도를 나타내는 운전조건은 25%이며 400°C 이상의 높은 배기온도를 나타내는 운전조건은 24%이다.

D-13모드 및 S-13모드에 의한 CO, HC, NOx 및 입자상물질의 촉매사용 전후에 있어서 정화율을 알아보기 위하여 촉매 미부착 엔진 (base engine)과 촉매부착 엔진 (Pt촉매 및 Pt-V촉매)을 서로 교대로 모드 운전하면서 배출가스 및 입자상물질을 측정 한 결과를 표 6에 나타내었다.

표와 같이 CO는 57%~78%의 비교적 높은 정화율을 나타내었다. 운전모드에 있어서는 D-13모드가 S-13모드보다 정화율이 다소 높았으며, 촉매에 있어서는 Pt촉매가 Pt-V촉매보다 정화율이 높았다. HC는 25~46%의 낮은 정화율을 나타내었으며, Pt촉매에 있어서는 S-13모드가 D-13모드보다 높은 정화율을 나타내고 있다. D-13모드가 S-13모드보

Table 5. Effect of DOC on aldehydes emission.

Aldehydes	DOC	Engine operating condition						
		T-1	T-2	T-3	T-4	T-5	T-6	T-7
Formaldehyde	Base	6.2	8.9	5.2	2.3	7.6	5.8	8.1
	Pt-V	2.9	6.3	3.8	1.7	2.1	4.5	6.5
	Conv.%	53	29	31	26	72	22	20
	Base	3.8	1.9	1.4	0.8	0.8	0.7	0.6
Acetaldehyde	Pt-V	1.3	1.3	1.1	0.7	0.4	0.7	0.4
	Conv.%	66	32	21	13	50	0	33

Table 6. Effect of DOC on regulated emission.

(unit : g/kwh)

Test mode	Pollutants	Base	Pt.	Reduc. rate(%)	Base	Pt-V	Reduc. rate(%)
D-13	CO	2.50	0.54	78	2.67	0.93	65
	HC	0.65	0.42	35	0.67	0.49	27
	NOx	9.41	9.10	3.2	10.95	10.89	0.5
	PM	0.52	0.64	-23	0.51	0.47	7.8
S-13	CO	3.73	0.92	75	3.63	1.56	57
	HC	0.95	0.55	46	0.83	0.62	25
	NOx	10.47	10.50	-0.3	9.87	9.99	-1.2
	PM	0.53	0.76	-43	0.47	0.41	13

Table 7. Composition of particulate and reduction rate of each component with catalyst.

(unit : g/h)

Mode	Component	Pt Catalyst			Pt-V Catalyst		
		Base	Pt	Reduc. Rate(%)	Base	Pt	Reduc. Rate(%)
D-13	PM	32.35	39.79	-23	31.86	29.37	7.8
	SOF	2.71	1.39	49	3.37	2.50	26
	Sulfate	0.43	5.43	-1,163	0.28	0.64	-129
	Others	29.21	33.72	-15	28.21	25.90	8
S-13	PM	18.88	27.00	-43	15.18	13.14	13
	SOF	2.43	0.95	61	2.45	1.60	35
	Sulfate	0.47	4.32	-819	0.21	0.28	-33
	Others	15.98	19.44	-22	12.52	11.26	10

다 배기온도가 높은 쪽의 비율이 높기 때문에 D-13모드가 S-13모드보다 HC 정화율이 높을 것으로 생각되나 그와 반대의 결과를 나타내고 있다. 이는 Pt촉매의 담체를 Al_2O_3 를 사용하였기 때문에 흡착과 탈착에 의한 HC의 정화효과가 떨어지기 때문으로 사료된다.

한편 NOx는 촉매에 의해 거의 영향을 받지 않았으며 입자상물질은 Pt-V촉매에 있어서는 7.8~13%가 감소하였으나 Pt촉매에 있어서는 23~43%가 증가하였다. Pt촉매에 있어서 입자상물질이 증가하는 이유는 sulfate의 생성에 의한 영향으로 볼 수 있다. D-13 모드는 S-13모드보다 공회전시간 비율이 낮고 배기온도 400°C 이상의 고부하운전시간 비율이 높아 디젤 입자상물질중에는 무기탄소성분의 비중이 높다. 또한 DOC 사용시 sulfate의 생성이 많아 전체 입자상물질의 증가를 가져온다. 한편, S-13모드 공회전시간 비율이 높아 입자상물질중 SOF의 비율이 높으나 DOC의 사용시 배기온도가 낮아 SOF의 정화에는 불리한 조건임을 알 수 있다.

복합운전 모드인 D-13모드 및 S-13모드에 의해 채취한 입자상물질의 조성비와 촉매에 의한 정화율을 표 7에 나타내었다. 표와 같이 Pt촉매에 있어서는 sulfate가 D-13모드에서 1,163%, S-13모드에서 819%가 증가하여 촉매사용후 입자상물질이 크게 증가하였다. 그러나 Pt-V촉매에 있어서는 sulfate가 증가하는 하였으나 Pt촉매와 같이 크게 증가하지 않아 입자상물질도 다소 감소하였다.

SOF의 정화율은 Pt촉매가 Pt-V촉매보다 적게 나타났다. 일반적으로 생각할 때 D-13모드가 S-13모드보다 배기온도가 높은 쪽의 비율이 높기 때문에 SOF의 정화율도 높게 나타날 것으로 생각되나 T-7모드에 의한 DOC의 배출가스 정화특성에서 이미 살펴본 바와 같이 배기온도가 500°C 이상으로 높아지면 촉매의 활성이 떨어져 SOF의 정화율이 낮아지는 것을 알 수 있었다. D-13 모드는 500°C 이상의 운전시간 비율이 37%로서 S-13모드의 19%보다 훨씬 높다. 무기탄소성분과 금속산화물 등으로 구성된 기타물질(Others)이 Pt촉매에서 증가된 것은

sulfate에 결합된 결합수 때문이다.

3. 2. 2 미규제 유해물질의 정화

① PAHs

디젤산화촉매 사용전후에 있어서 디젤입자상물질 중 PAHs를 측정하여 그 결과를 표 8에 나타내었다.

표 8과 같이 Pt촉매를 사용할 때 정화율이 D-13 모드에서는 33~97%였으며, S-13모드에서는 48~97%였다. 대체적으로 탄소수가 적은 Flu., Pyr., BaA 등이 정화율이 높으며 BkF와 BaP는 정화율이 낮았다. 이는 S-13모드에서도 같은 경향을 나타내었다. Pt-V촉매를 사용할 때의 정화율은 D-13모드에서 53~98%였으며 S-13모드에서는 61~98%로 높게 나타났다. 또한 촉매 사용에 따른 PAHs의 정화율은 운전모드나 촉매의 종류에 크게 관계하지 않고 비교적 높았다.

② Aldehyde

디젤산화촉매 사용전후에 있어서 D-13모드 및 S-13모드 운전시 알데히드를 측정하여 그 결과를 표 9에 나타내었다.

표 9와 같이 formaldehyde는 acetaldehyde에 비하여 많이 배출되나 촉매에 의한 정화율은 23~55%로서 낮다. 한편 acetaldehyde는 정화율이 23~81%로서 비교적 높았다. 실제 디젤자동차에서 문제가 되고 있는 악취물질이며 인체에 유해한 formaldehyde의 저감을 위해서는 보다 활성이 좋은 촉매의 개발이 요구된다.

Table 8. Effect of DOC on PAHs emission in particulate. (unit : µg/kwh)

Mode	PAHs	Base	Pt	Conv. %	Pt-V	Conv. %
D-13	Flu	6.6	0.2	97	0.14	98
	Pyr	16.7	1.4	92	0.72	96
	BaA	16.6	0.68	96	2.8	83
	BbF	2.3	0.07	97	0.17	92
	BkF	0.45	0.25	44	0.21	53
	BaP	0.15	0.1	33	0.07	53
S-13	Flu	15.1	2.4	84	0.45	97
	Pyr	42.2	2.6	94	1.6	96
	BaA	36.1	1.1	97	3.3	91
	BbF	8.2	0.22	97	0.16	98
	BkF	0.31	0.08	74	0.12	61
	BaP	0.27	0.14	48	0.08	70

Table 9. Effect of DOC on aldehyde emission.

(unit : mg/Nm³)

Mode	Aldehyde	Base	Pt	Conv. %	Pt-V	Conv. %
D-13	Formaldehyde	1.26	0.77	39	0.94	25
	Acetaldehyde	0.13	0.04	69	0.10	23
S-13	Formaldehyde	1.02	0.79	23	0.46	55
	Acetaldehyde	0.36	0.07	81	0.14	61

5. 결 론

본 연구에서는 산화성이 강한 백금촉매에 선택성 조촉매인 바나듐을 첨가한 Pt-V촉매를 사용하여 디젤엔진에 부착하고 엔진 동력계에서 여러 가지 운전조건으로 운전하면서 배출가스 저감특성을 측정하였다. 한편 선진국에서 일부 대형 디젤엔진에 상용화하고 있는 Pt촉매장치를 사용하여 같은 방법으로 배출가스 정화특성을 측정하여 Pt-V촉매와 비교 분석하였다.

1. 배기온도를 고려한 7단계의 엔진운전조건(T-7 모드)으로 Pt촉매 및 Pt-V촉매의 배출가스 정화특성을 측정한 결과 CO, HC 및 SOF의 정화율은 Pt촉매가 더 좋았으나 sulfate 생성에 의한 입자상물질의 증가를 가져왔다. 특히 Pt촉매는 450°C 이상의 높은 배기온도에서 sulfate 생성이 급격히 증가하였으나 Pt-V촉매는 Pt촉매에 비하여 sulfate 생성이 아주 적었다.

2. 대형 디젤엔진의 규제모드(D-13모드) 및 서늘시가지 주행모드(S-13)를 사용하여 DOC에 의한 배출가스 정화특성을 측정한 결과 다음과 같이 결론을 얻었다.

1) CO의 정화율은 57%~78%로서 비교적 높게 나타났으며 Pt촉매가 Pt-V촉매보다 정화율이 높았고, D-13모드가 S-13모드보다 정화율이 다소 높았다.

2) HC의 정화율은 25%~46%로서 비교적 낮았으며 Pt촉매가 Pt-V촉매보다 정화율이 높았고, 배기온도가 높은 D-13모드가 S-13모드보다 정화율이 낮았다.

3) NOx는 촉매나 운전모드에 관계없이 크게 변화하지 않았다.

4) Pt촉매에 의한 sulfate의 증가율은 819%~

1,163%로 Pt-V촉매의 33%~129%에 비하여 아주 높았으며 이로 인한 전체 입자상물질은 Pt촉매사용시 23%~43%가 증가하였고 Pt-V촉매사용시는 8%~13%가 감소되었다. 또한 입자상물질중 SOF는 S-13모드가 D-13모드보다 전환율이 높게 나타났다.

5) PAHs의 정화율은 33~97%로서 비교적 높았으며 알데히드는 정화율이 23~55%로서 낮았다.

3. 본 연구에서 사용한 Pt-V촉매는 상용 Pt촉매에 비하여 sulfate억제 효과는 크게 나타났으나 HC 및 SOF의 정화율이 많이 떨어졌다. 이를 해결하기 위해서는 촉매의 저온활성을 높일 수 있도록 Pt loading량을 증가시켜야 한다. Pt-V촉매의 조성은 본 연구의 실차시험에서 사용한 0.6g/l Pt/1.48g/lV 보다 Pt loading량이 많은 1.06g/l Pt /1.41g/lV을 사용하거나 V loading량을 줄여 산화력을 높이는 것이 좋을 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

- 정인승, 이재영, 윤보승, 손명진, 서종만 (1995) Particulate trap system ECU개발 연구보고서, 환경부, 통상산업부.
- 정현종, 김용우 (1993) 유공연구소 기술자료.
- 조강래, 엄명도, 김중훈 (1988) 경유자동차 오염물질 저감 대책에 관한 연구보고서, 과학기술처.
- 조강래 (1992) 자동차와 환경오염, 화학세계 32(8), 740-747.
- 조강래, 엄명도, 류정호 (1993) 디젤자동차 입자상물질 여과장치개발 보고서, 과학기술처.
- 조강래, 엄명도, 류정호, 임철수 (1995) 디젤자동차 입자상물질 여과장치의 성능평가 및 재생기술 개발 보고서, 환경부 · 통상산업부.
- 小林剛 (1991) 大氣汚染, 自動車, 健康影響, オノエ, パブリケーション, 414-419.
- Bagley S.T., K.J. Baumgard, and W.F. Watts (1991) Effect of a catalyzed diesel particle filter of the chemical and biological character of emissions from a diesel engine used in underground mines, SAE paper 911840.
- Barris, M.A. (1992) Developments of diesel exhaust catalytic converter mufflers, SAE paper 920369.
- Bloom, R. (1995) The development of fiber wound diesel particulate filter cartridges, SAE paper 950152.
- Farrauto, R.J. (1993) A base metal oxide catalyst for reduction of diesel particulate, SAE paper 932720.
- Hansen, K.F., F. Bak, E.M. Anderson, H. Beider, and K. Autrup (1994) The influence of an oxidation catalytic converter on the chemical and biological characteristics of diesel exhaust emissions, SAE paper 940241.
- Herzog, P.L. et al. (1992) NOx reduction strategies for DI diesel engines, SAE paper 920470.
- Johnson, J.H., S.T. Bagley, L.D. Gratz, and D.G. Leddy (1994) A review of diesel particulate control technology and emissions effects-1992 Horning Memorial Award Lecture, SAE paper 940233.
- Kantola, T.C., S.T. Bagley, L.D. Gratz, D.G. Leddy, and J.H. Johnson (1992) The influence of a low sulfur fuel and a ceramic particle trap on the physical/chemical and biological character of heavy-duty diesel emissions, SAE paper 920565.
- Kharas, K.C.C. and Theis J.R. (1995) Performance demonstration of a precious metal lean NOx catalysts in native diesel exhaust, SAE paper 950751.
- Kojetim, P. et al. (1993) Production experience of a ceramic wall flow electric regeneration diesel particulate trap. SAE paper 93129.
- NRC (1983) Polycyclic aromatic hydrocarbons; evaluation of sources and effects, Nation Academy Press, 4-46 ~ 4-48, A-4 ~ A-16.
- Ogura, Y., K. Kibe, S. Kanebo, and Y. Ito (1994) Development of oxidation catalyst for diesel engine, SAE paper 940240.
- Opris, C.N., L.D. Gratz, S.T. Bagley, K.J. Baumgard, D.G. Leddy, and J.H. Johnson (1993) The effects of fuel sulfur concentration on regulated and unregulated heavy-duty diesel emission, SAE paper 930730.
- Pataky, G.M., K.J. Baumgard, L.D. Gratz, S.T. Bagley, D.G. Leddy, and J.H. Johnson (1994) Effects of an oxidation catalyst converter on regulated and unregulated diesel emissions., SAE paper 940243.
- Smedler, G., G. Ahlstrom, S. Fredholm, J. Frost, P. Loof, P. Marsh, A. Walker, and D. Winterborn (1995) High performance diesel catalyst for Europe beyond 1996, SAE paper 950750.
- Tollman, T. and W. Lauderdale (1983) Diesel emission; their formation, impacts and recommendations for control, final report to the Colorado General Assembly pursuant to C. R. S., 11-22.
- Tsuchida, H., et al. (1994) Catalytic performance of alumina

- for NO_x control in diesel exhaust, SAE paper 940242.
- Voss, K., B.Y.C. Hirt, and R. Farrauto (1994) Performance characteristics of a novel diesel oxidation catalyst, SAE paper 940239.
- Waldenmaier, D.A. L.D. Gratz, S.T. Bagley, J.H. Johnson, and D.G. Leddy (1990) The influence of sampling vapor phase hydrocarbon and PAH measurements, SAE paper 900642.
- Walsh, M.P.(1995) Global trends in diesel particulate control - a 1995 update, SAE paper 950149.
- Williams, P.T., G.E. Andrews, and K.D. Bartle (1987) Diesel particulate emission; The role of unburnt fuel in the organic fraction composition, SAE paper 870554
- Wyatt, M., W.A. Manning, S.A. Roth, M.J. D'Aniello, E.S. Andersson, and S.C.G. Fredholm (1993) The design of flow-through diesel oxidation catalysts, SAE paper 930130.
- Zelenka, P., W. Kriegl, P.L. Herzog, and W.P. Cartillieri (1990) Ways toward the clean heavy duty diesel, SAE paper 900602.