

# 디젤기관의 산화촉매에서 Pt 로딩량에 따른 배출가스 저감에 관한 실험적 연구

한영출\*, 오 용 석\*\*, 조재명\*\*\*

## A Experimental Study on Exhaust Gas Reduction by Pt Loading in Oxidation Catalyst of Diesel Engine

Young-Chool Han\*, Yong-Suk Oh\*\*, Jae-Myoung Cho\*\*\*

### 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(0.05wt%) with DOC, and the emission gas of diesel engine is measured.

Keywords : Diesel Oxidation Catalyst(디젤산화촉매), Particulate Matter(입자상물질), Soluble Organic Fraction(유기성 용해 물질), Low Sulfur Fuel(저유황연료)

### 1. 서 론

최근 자동차에 대한 배기규제가 강화되면서 이에 맞추어 배출가스저감에 대한 연구가 이루어지고 있다. 특히 디젤기관의 배출가스저감에 대한 연구 중에서는 기관출력과 연비에 나쁜 영향을 미치지 않으면서 동시에 배출가스를

저감시킬 수 있는 디젤산화촉매장치(Diesel oxidation catalyst : DOC)에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

현재 사용되는 디젤산화촉매장치의 귀금속 촉매제는 주로 Pt, Pd, Rh, Ru, Ag 등을 0.5~1.0wt%정도 담지시켜 사용하고 있으며, 비귀금속 촉매제는 Co, Ni, Cu, Mn, Cr, Fe, V, Ti 등을 사용한다. 현재 Pt나 Pd를 촉

\* 국민대학교 기계-자동차 공학부

\*\* 국민대학교 대학원

\*\*\* 세천기능대학 자동차과

매재로 사용하여 많은 실험을 하고 있는데 Pt가 Pd보다 피독에 강하고 낮은 온도에서 활성이 이루어지는 촉매재이기 때문에 디젤산화촉매의 촉매재로 Pt가 연구의 대상이 되고 있다.

본 연구의 목적은 Pt 로딩량에 따른 배출가스 저감효율을 구하여 배기규제에 맞는 적절한 촉매 로딩량 선정의 기초자료로 사용하기 위해서이다.

본 연구에서는 디젤기관의 배출가스 생성원리, 디젤산화촉매장치에 의한 배출가스 저감원리 및 디젤산화촉매장치의 성능에 미치는 인자에 대하여 고찰하고, 실험에서는 기관동력계상에서 우리나라의 대도시에서 운행중인 시내버스의 디젤기관(8,000cc급)에 Pt를 촉매재로 선정하여 촉매 로딩량이 353g/m<sup>3</sup>과 1765g/m<sup>3</sup>인 디젤산화촉매장치(독일 Degussa사)를 사용하여 로딩량의 변화에 따른 일산화탄소(CO), 탄화수소류(HC) 및 질소산화물(NOx) 등 가스상물질의 변환효율과 D-13 모드와 Japan 13 모드에서 입자상물질(PM) 배출량의 변화를 측정하였으며, 또한, 디젤기관에 산화촉매장치를 장착하였을 때, 입자상물질 배출량 변화도 고려해 보고자 한다.

## 2. 실험장치 및 방법

### 2.1 실험기관

본 연구에서는 디젤산화촉매장치의 장착에 따른 배출가스 저감효과를 실험하기 위해서 8000cc급 디젤기관을 사용하였으며 Table 1에 기관의 제원을 나타낸다.

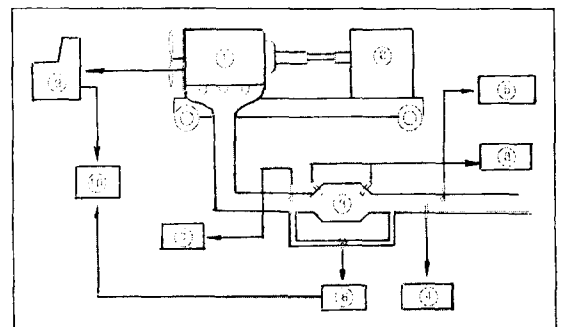
Table 1 Specifications of test engine

Items	Specifications
Maker	Hundai Co. Korea
Engine type	4 Cycle, diesel engine
Cooling type	Water cooling
Number of cylinder	6
Displacement (cc)	7,545
Compression ratio	21.7
Maximum power	182 PS / 2500 rpm
Maximum torque	51.6 kg-m / 1400 rpm

### 2.2 실험장치

DOC의 장착에 따른 실험장치의 개략도는 Fig. 1에

나타내었으며, 그 중 ①은 디젤기관, ②는 출력 및 토크 등을 조정하는 동력계, ③은 디젤산화촉매장치, ④는 매연을 측정하는 매연측정기, ⑤는 가스상물질 및 입자상물질을 측정하는 배출가스분석기, ⑥은 황분석기, ⑦은 회전수를 측정하는 타코미터, ⑧은 촉매의 전·후 온도를 측정하는 열전대, ⑨는 동력계를 조정 및 제어하는 조정기, ⑩은 결과를 출력하는 프린터기이다. 본 실험에 사용된 연료는 0.1 wt%의 황 함유량을 가진 경유를 사용하였으며, DOC는 촉매 로딩량의 변화에 따른 배출가스 저감효율을 파악하기 위하여 독일의 Degussa사의 제품을 선정하여 촉매 로딩량이 353g/m<sup>3</sup>과 1765g/m<sup>3</sup>인 두 종류의 산화촉매장치를 장착하였을 때 유해배출물의 배출량 변화를 측정하였고, 그 디젤산화촉매의 제원은 Table 2에 나타내었다. 디젤기관에서 배출되는 일산화탄소(CO), 탄화수소(HC) 및 질소산화물(NOx) 등 가스상물질의 변환효율을 산화촉매장치 장착 전·후로 비교하기 위하여, 본 실험에서 사용한 배출가스 분석기의 제원은 Table 4에 나타내었으며, 배출되는 입자상물질을 측정하기 위하여 약 2시간정도 기관을 작동시켜 어느 정도 기관이 정상상태로 되게한 후에 배기관에서 미니희석터널(MDT: Mini Dilution Tunnel)로 바이패스관을 연결하여 여과지에 배기가스를 통과시키고 기관 운전전의 여과지 초기 중량과 배기가스 통과 후의 여과지 중량의 차이를 측정하는 방법을 사용하였고, 그 미니희석터널의 제원은 Table 5에 나타내었다.



- ① Engine
- ② Dynamometer
- ③ Diesel oxidation catalyst
- ④ Smoke tester
- ⑤ Gaseous emission analyzer
- ⑥ SO<sub>2</sub> analyzer
- ⑦ Tachometer
- ⑧ Thermocouple
- ⑨ Dynamometer control desk
- ⑩ Printer

Fig. 1 Schematic block diagram of emission measuring apparatus

Table 2 Specifications of oxidation catalytic converter

Type	Width × height × length (mm)	Cell density (cell/cm <sup>2</sup> )	Pt loading (g/m <sup>3</sup> )
A	146.8 × 77 × 152.4	62	353
B	146.8 × 77 × 152.4	62	1765

Table 3 Specifications of engine dynamometer

Items	Specifications
Maker	Nishishiba Co. LTD JPN
Max. braking power	220 kW
Rate brake torque	842.7 Nm
Speed control range	300~7,000 rpm

Table 4 Specification of exhaust gas analyzer

Items	Specifications	
Dimension	maximum allowed exhaust duct height (mm)	400
	exhaust gas backpressure (mbar)	200
Dilution tunnel air intake	minimum flow (m <sup>3</sup> /min)	1
	maximum flow (m <sup>3</sup> /min)	10
Differential Pressure Transducer	measuring range (Pa)	± 500
	overpressure tolerance (Pa)	± 500
Pneumatic Orifice	mass flow (m <sup>3</sup> /min)	over 3.5
	maximum pressure (mbar)	420

Table 5 Specifications of mini dilution tunnel

Model	Component of interest	Measuring principle	Measuring conc. range
AIA23(AS)	CO	NDIR	0 ~ 0.1%
			0 ~ 0.3%
AIA23	CO <sub>2</sub>	NDIR	0 ~ 8%
			0 ~ 16%
CLA-53	NO <sub>x</sub>	CLD	0 ~ 20ppm
			0 ~ 1000ppm
FIA34-2	THC	H-FID	0 ~ 100ppm
			0 ~ 5000ppm

## 2.3 실험방법

### 2.3.1 가스상물질

촉매 로딩량이 353g/m<sup>3</sup>과 1765g/m<sup>3</sup>인 두 종류의 디젤 산화촉매장치의 장착에 따른 가스상물질 변환효율의 차이를 측정하기 위한 실험방법으로는 먼저, 기관회전속도를 일정하게 한 상태에서 기관의 부하를 조작하여 배출가스 온도가 100℃에서 600℃까지 50℃씩 변화할 때마다 측정하였다. 이 실험에서 기관회전속도는 실험용 기관에 무리가 따르지 않고 배출가스의 온도변화 범위가 적당한 최대 기관회전속도의 60%에 해당하는 1500rpm에서 실시하였다.

### 2.3.2 PM 측정방법

촉매 로딩량에 따른 입자상물질의 배출량의 차이는 현재 디젤자동차의 배출가스 규제모드로 사용되고 있는 D-13모드와 Japan 13모드로 측정하여 결과를 비교하였고, 각 모드의 기관회전수와 부하율에 따라 나타난 운전 모드를 Table 6에 나타내었다.

Table 6 Driving condition of D-13 and Japan 13 mode

Mode No.	D-13 mode			Japan 13 mode		
	Engine speed (%)	Load rate (%)	Weight factor	Engine speed (%)	Load rate (%)	Weight factor
1	Idle	0	0.083	Idle	0	0.205
2	60	10	0.080	40	20	0.037
3	60	25	0.080	40	40	0.027
4	60	50	0.080	Idle	0	0.205
5	60	75	0.080	60	20	0.029
6	60	100	0.250	60	40	0.064
7	Idle	0	0.083	80	40	0.041
8	100	100	0.100	80	60	0.032
9	100	75	0.020	60	60	0.077
10	100	50	0.020	60	80	0.055
11	100	25	0.020	60	95	0.049
12	100	10	0.020	80	80	0.037
13	Idle	0	0.083	60	5	0.142

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1 가스상물질 배출량 측정결과

Fig. 2에서 일산화탄소, 탄화수소류 및 질소산화물등 디젤기관에서 배출되는 가스상물질의 배출량을 기관회전 속도를 최고기관회전수의 60%로 일정하게 한 상태에서 배출가스의 온도에 따라 측정한 결과를 나타내고 있으며, Fig. 2에서 보는 바와 같이 온도의 상승에 따라 THC는 거의 일정한 양이 배출되나 다른 두 종류는 약 350~400℃에서 급격히 상승하는 것을 알 수 있었다.

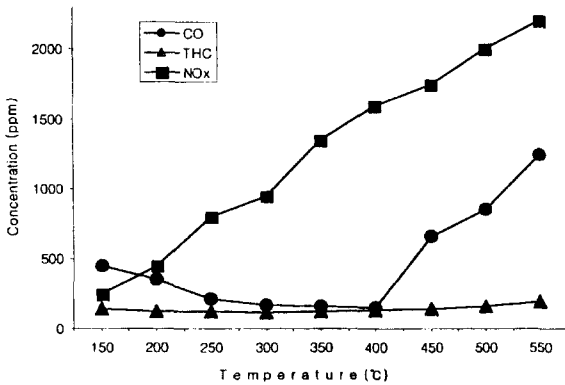


Fig. 2 Test results of gaseous emission according to exhaust gas temperature

### 3.2 가스상물질 결과

Pt 로딩량이 353g/m<sup>3</sup>과 1765g/m<sup>3</sup>인 서로 다른 두 종류의 DOC를 사용하여 가스상물질에 대한 변환효율을 측정하였다. 측정한 CO, HC 및 NOx의 변환효율을 각각 Fig. 3, Fig. 4 및 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이 로딩량이 다른 두 종류의 디젤산화촉매장치의 장착에 의해 CO의 배출량은 크게 저감되었다. 특히 배출가스의 온도가 350℃이상 되는 운전조건에서는 Pt 1765g/m<sup>3</sup>의 경우에는 CO가 거의 배출되지 않아 100%에 가까운 변환효율을 나타내었으며, Pt 353g/m<sup>3</sup>의 경우는 배출가스 온도가 500℃ 이상 되어야 80% 정도의 변환효율을 나타내었다. 그러나 배출가스의 온도가 300℃ 이하인 곳에서는 Pt 353g/m<sup>3</sup>의 경우 CO의 변환효율이 거의 없는 것으로 나타났다. Fig. 4에서 나타났듯이 HC

는 배출가스의 온도가 400℃ 이상되는 곳에서 Pt 353g/m<sup>3</sup>가 70% 이상, Pt 1765g/m<sup>3</sup>이 80% 이상의 변환효율을 나타내었다. 그러나 배출가스의 온도가 300℃ 이하인 곳에서는 두 종류의 산화촉매장치 모두 HC의 변환효율이 매우 낮은 것으로 나타났다. Fig. 5에서 나타났듯이 로딩량이 다른 두 종류의 디젤산화촉매장치를 장착하였을 때 NOx의 변환효율은 전체적으로 거의 없는 것으로 나타났다. 따라서, 디젤산화촉매장치의 실용화를 위해서는 질소산화물 촉매(De-NOx catalyst)의 개발도 함께 이루어져야 할 필요가 있다.

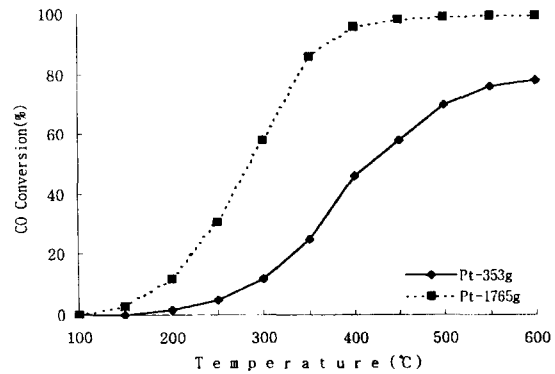


Fig. 3 CO conversion by DOC

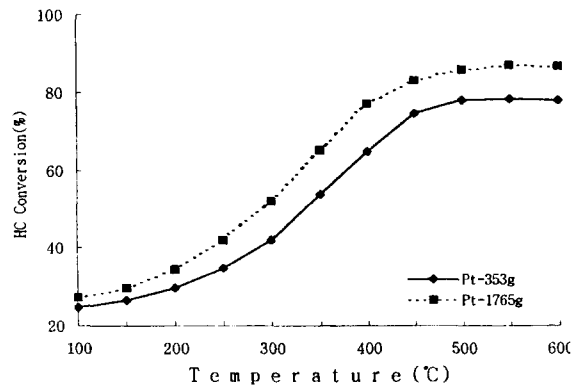


Fig. 4 HC conversion by DOC

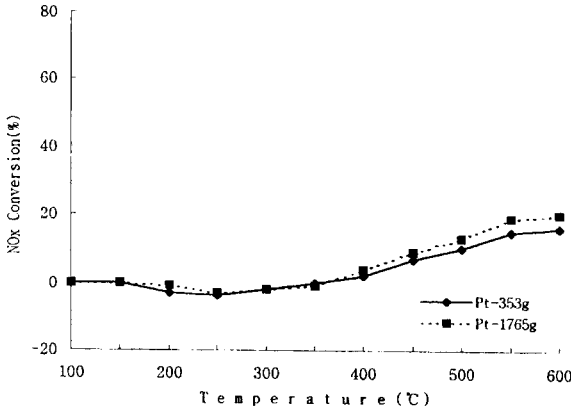


Fig. 5 NOx conversion by DOC

### 3.3 PM 결과

Fig. 6에 로딩량이 다른 두 개의 디젤산화촉매장치를 장착하였을 때 D-13모드와 Japan 13모드에서 입자상물질의 배출량을 장착전과 비교하여 나타냈다. 입자상물질의 배출량은 디젤산화촉매장치의 장착에 따라 D-13모드에서 Pt 353g/m<sup>3</sup>의 경우 약 7%의 증가를 Pt 1765g/m<sup>3</sup>의 경우 약 6%의 증가를 나타냈고, Japan 13 모드에서는 Pt 353g/m<sup>3</sup>의 경우 약 25%의 감소를 Pt 1765g/m<sup>3</sup>의 경우 약 37%의 감소를 나타내었다. 두 모드에서의 실험결과가 현행의 배기가스 규제치에는 모두 만족하고 있지만 디젤산화촉매장치를 장착에 따른 입자상물질의 배출량이 운전 조건에 따라 큰 차이를 나타내는 것은 D-13 모드와 Japan 13 모드 운전조건의 배출가스 온도가 크게 다르기 때문이다. 산화촉매장치가 디젤기관의 입자상물질 배출량을 저감시키기 위한 최적의 배출가스 온도는 170°C~350°C이다. 그러나 D-13 모드의 운전조건에서는 배출가스의 온도가 350°C 이상의 운전조건이 5회나 되었고, 500°C가 넘는 운전조건도 3회나 되기 때문에 황산염의 배출량이 크게 증가하였고, 이것이 입자상물질의 배출량 증가의 원인이 된 것으로 판단된다.

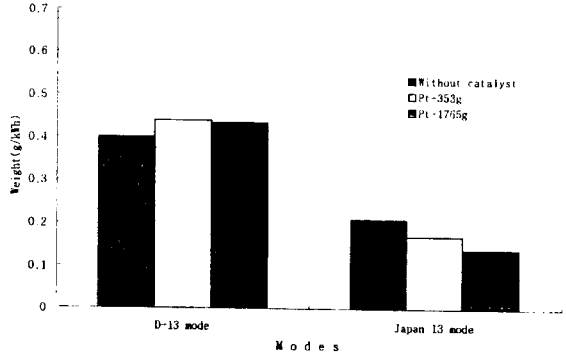


Fig. 6 Particulate test results for each regulation mode

## 4. 결론

본 연구에서 디젤기관에 촉매 로딩량이 353g/m<sup>3</sup>과 1765g/m<sup>3</sup>인 디젤산화촉매장치를 장착하여 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 실험결과로부터 촉매의 로딩량이 353g/m<sup>3</sup>인 것에 비해 1765g/m<sup>3</sup>인 것이 CO의 경우 25%, HC의 경우 10% 정도 더 높은 변환효율을 나타냈다.
- (2) 촉매 로딩량에 따른 가스상물질의 변환효율 측정결과 CO와 HC는 로딩량이 많을 때 빠른 산화반응을 일으켜 로딩량이 1765g/m<sup>3</sup>인 산화촉매의 경우 촉매의 온도가 350°C이하의 낮은 온도에서도 좋은 변환효율이 얻어졌다. 그러나 질소산화물의 변환효율은 거의 없는 것으로 나타났다.
- (3) 촉매 로딩량에 따른 입자상물질의 배출량은 D-13 모드에서 약 7%의 증가를 나타내었으며, Japan 13 모드에서는 로딩량에 따라서 25%에서 37% 정도 저감 되었다. 이는 D-13 모드의 운전조건이 Japan 13 모드의 운전조건에 비해 배출가스의 온도가 높기 때문인 것으로 판단된다.
- (4) 앞으로 충분한 실험을 통하여 현행의 배기규제에 만족하는 적절한 촉매 변환효율과 경제성을 고려하여

실차에 보다 적합한 촉매 로딩량을 선정할 필요가 있다고 사료된다.

### 참고 문헌

1. 한영출 외, "내연기관", 문운당, 1993
2. Mimour Arai, "SOF Reduction and Sulfate Formation Characteristics by Diesel Catalysts", SAE 910328, 1991.
3. Fred Brear, Sten C. G. Fredholm and E. Andersson, "The Role of the Through Flow Oxidation Catalyst in the Development of Low Emissions Specification H-D Diesel Engine, SAE 920367, 1992.
4. Henk M. G., Williamson W. B., Silver R. G., "Diesel Catalysts for Low particulate Emissions and Low Sulfate Emissions", SAE 920368, 1992.
5. Douglas J. Ball and Robert G. Stack, "Catalyst Considerations for Diesel Converters", SAE 902110, 1990.
6. 村中重夫 외, "新·自動車用 ガソリンエンジン" 山海堂, 1994.
7. 조강래 외, "디젤자동차 입자상물질 여과장치 개발 (Ⅲ)", 국립환경연구원, 1993.
8. 全國自動車整備專門學校協會, "自動車公害對策" 山海堂, 1991.
9. 조강래 외, "디젤자동차 입자상물질 여과장치 개발 (Ⅰ)", 국립환경연구원, 1991.