

## 小型디젤機關에서 CVS-75 모드에 따른 디젤 酸化觸媒裝置의 排出가스 低減에 關한 實驗的 研究

### An Experimental Study on Exhaust Gas Reduction of Diesel Oxidation Catalyst by CVS-75 Mode in Light Duty Diesel Engine

한 영 출 · 김 종 춘<sup>1)</sup> · 오 용 석<sup>2)</sup>

국민대학교 기계공학과, <sup>1)</sup>국립환경연구원, <sup>2)</sup>국민대학교 대학원

(1998년 11월 24일 접수, 1999년 7월 5일 채택)

Young Chool Han, Jong Choon Kim and Yong Suk Oh

*Department of Mechanical Engineering, Kook Min University*

<sup>1)</sup>*National Institute of Environmental Research*

<sup>2)</sup>*Graduate School, Kook Min University*

(Received 24 November 1998; accepted 5 July 1999)

#### Abstract

Recently, increasing usage of diesel vehicle, many countries try to reduce the pollutant materials by emission regulation standard. Particularly, in our country, the supplement ratio of diesel vehicle is high, and air pollution by particulate matter (PM) is very serious. So, in theoretical study we analyzed the formation principle of gaseous emission and PM, the characteristics of CVS-75 mode. In experimental study, we tested exhaust gas reduction of diesel oxidation catalyst (DOC) by CVS-75 mode in light duty diesel vehicle.

In case of an automobile test with the 2,956 cc diesel engine which DOC was equipped, CVS-75 mode which is similar to driving conditions on the road was chosen as the restrictive mode of light duty diesel automobile in our country. According to the Pt, the reduction rate of exhaust emission was estimated with using 0.1% high sulfur fuel and 0.05% low sulfur fuel.

**Key words** : Diesel oxidation catalyst, Particulate matter, Light duty vehicle, CVS-75mode

#### 1. 서 론

디젤엔진은 가솔린엔진에 비해서 연소효율이 높고 고출력을 얻을 수 있을 뿐 아니라 이산화탄소를 적게 배출하여 그 사용대수가 갈수록 증가하고 있으며 특히 우리나라는 선진국에 비하여 연료가격이

경유가 휘발유 가격의 50% 이하로 저렴하기 때문에 디젤자동차의 보유비율이 대단히 높다.

그러나 디젤자동차는 질소산화물(NOx), 입자상물질(PM: Particulate Matter) 등과 같이 도시의 광화학 스모그 및 시정을 악화시키는 대기오염을 일으키는 주요 원인 물질로 갈수록 환경에 대한 권리를 주장하는 사람들의 욕구에 부응하는 정책을 펴가기 위

해서는 디젤자동차에서 배출되는 오염물질을 방지하는 기술적용이 절실한 실정이다(조강래, 1996). 이에 본 연구에서는 디젤엔진의 오염물질 방지장치의 일종인 디젤산화촉매장치(DOC: Diesel Oxidation Catalyst)에 대한 연구로서, 우리나라에서 많이 운행하고 있는 소형디젤자동차를 대상으로 DOC를 장착하여 연료중의 황 함유량에 따라 가스상물질과 입자상물질 등을 자동차가 시내도로를 주행한 것과 같은 유사한 상태인 CVS-75모드에서 평가하여 보았다.

## 2 이론적 고찰

### 2.1 디젤기관의 배출가스 발생기구

#### 2.1.1 가스상물질

가솔린엔진은 대부분이 공기가 부족한 상태에서 연소되기 때문에 CO배출량이 많고 디젤엔진은 공기만을 고압축하여 연소시키므로 공연비가 희박한 상태(공기과잉률: 1.2~10)이고 연소실이 고온이므로 CO의 배출량이 적은 대신에 NOx가 많이 생성된다. 또한 배출가스 중 질소산화물은 90~95%의 거리가 NO 상태로 연소실에서 산소와 질소의  $N_2 + O_2 \rightarrow 2NO$  반응에 의해서 생성되며 연소실의 온도가 1500°C 이상의 고온에서 일어나는 것으로 온도에 의한 영향이 지배적이다

#### 2.1.2 입자상물질(PM)

연소실 내에 분사된 연료의 중심부는 공기와 접촉이 적어 산소가 부족하기 때문에 미연소의 PM이 생성된다. 또한, 냉각수와 접촉부인 실린더 벽면에서 미연소 상태인 입자상물질의 표면에 연소 잔유물과 윤활유 등이 부착되어 생성되기도 한다(Michael Walsh, 1998).

한편 PM의 생성과정은 연료가 연소 중에 탄소 성분이 고분자로 성장하는 화학적 과정과 P쇄사슬형상으로 결합하는 물리적 과정 등으로 추측되지만 이에 대한 화학적인 생성과정과 물리적인 응집과정의 구체적인 이유는 아직까지는 명확하지 않다.

#### 2.1.3 황산화물(SOX)

디젤엔진에서 배출되는 황산화물은 전적으로 연료중의 황 함유량에 의한 것으로 연료중에 포함된

황(S)은 연소실에서 연소반응시 이산화황(SO<sub>2</sub>)과 무수황산(SO<sub>3</sub>)으로 산화되며 이때 SO<sub>2</sub>는 대기 중으로 그대로 배출되나 SO<sub>3</sub>는 수분과 결합하여 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 상태로 배출된다. 특히, 기관의 운전조건에 따라 높은 온도에서는 황의 산화반응이 촉진되어 황산염의 배출이 크게 증가한다.

### 2.2 디젤산화촉매에 의한 배출가스 저감원리

#### 2.2.1 DOC 성능에 미치는 인자

DOC는 촉매물질로 사용되는 귀금속의 양 또는 담체의 조성, 지지체의 형상 및 재질과 같은 촉매 자체의 인자 뿐만 아니라 배출가스속도, 온도, 배기관형상, 배기관내의 유동저항, 촉매 입구의 형상뿐만 아니라 배출가스의 유동형태와 연료의 조성, 실험방법 및 엔진의 종류 등의 영향을 받는다(김중춘, 1998).

#### 2.2.2 DOC에 의한 배출가스 특성

##### 2.2.2.1 촉매에 의한 특성

DOC는 Pt, Pd 등의 촉매역할로 배출가스 중의 HC, CO를 산화시켜 PM 성분인 HC가 감소하므로 PM을 20~30% 저감시킬 수 있다. 그러나 경유 중의 황성분은 고온에서 산화, 수분과 결합하여 황산염을 생성하여 오히려 PM의 양을 증가시키고 귀금속 촉매에 대한 피독성이 있기 때문에 DOC를 장착하기 위해서는 가능한 황 함유량이 적은 연료를 사용하는 것이 필수조건이다. 한편 디젤엔진은 부분 부하영역에서 배출가스 온도가 낮기 때문에 촉매는 저온활성이 좋아야 하나 저온활성이 좋은 촉매는 저온에서 황산염의 발생이 되어 PM 총량이 증가할 우려가 있다. 따라서 엔진의 실제 사용부하와 엔진 회전속도에 따라 촉매의 조성을 변화시켜 저온 활성화 및 황산염의 생성 억제를 동시에 할 수 있는 촉매의 선정이 중요하다.

##### 2.2.2.2 DOC 작용 특성

DOC를 장착한 엔진이나 실차 실험시의 다양한 운전조건에 따른 SOF(Soluble Organic Fraction)나 PM의 배출특성에 대한 촉매의 작용 메커니즘 고찰하여 보면 다음과 같다. PM 중 SOF 함량은 엔진부하가 작을 때 상대적으로 커서 아이들(Idle)시 70% 정도를 차지하고 배출가스 온도에 반비례하여 200

°C의 DOC 전단에서 50% 이상, 400°C에서 10% 미만의 SOF가 존재한다. 또한 DOC에 의한 SOF 산화는 PM 중의 HC와 촉매의 상호작용 보다 가스상 HC의 Diffusion mass transfer 효과가 90% 이상으로 지배적이다. SOF는 낮은 온도에서 DOC에 흡착된 후 고온으로 전환되는 과정에서 분해가 일어난다. 특히 Idle시에 발생되는 SOF의 30% 이상이 DOC에 흡착되며 SOF는 100~300°C에서 Mist로 존재한다.

### 3. 실험장치 및 방법

#### 3.1 실험장치

소형디젤자동차에 DOC를 장착하여 촉매와 황 함유량에 따른 가스상물질, PM의 배출특성을 측정하기 위한 실험장치의 개략도는 그림 1과 같고 실험에 사용한 소형디젤자동차는 2,956 cc (KIA Motor Co. Frontier 1ton Truck)로 제원은 표 1과 같으며

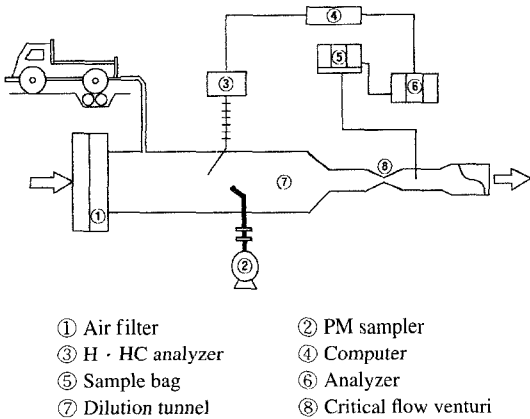


Fig. 1. Schematic diagram of emission measuring apparatus.

Table 1. Specification of test vehicle.

Items	Specifications
Maker	KIA
Model	Frontier 1ton Truck
Displacement (cc)	2,956 cc
Curb weight	1,620 kg
Inertia weight	1,758 kg
Total weight	2,785 kga

Table 2. Specifications of diesel oxidation catalyst.

Type	Width × height × length (mm)	Wash coat	Pt loading (g/m <sup>2</sup> )
A	152.4 × 152.41 × 52.4	Ti-Si	50.193

DOC는 Pt의 촉매물질을 사용하였고 그 제원은 표 2와 같다.

또한 자동차에 실제도로상과 유사한 부하를 주기 위하여 사시동력계 (Clayton Co. DCE-80)를 사용하였고 배출가스를 분석하기 위한 분석기 (ACS system), PM을 측정하기 위하여 스테인레스 희석터널 (ACS system 8.65")을 사용하였다.

#### 3.2 실험방법

DOC의 장착에 따른 오염물질의 배출특성을 알아보기 위하여 자동차를 온도가 20~30°C의 상온 주차실에서 12시간 이상 안정화시킨 후 자동차가 도로를 주행할 때와 같은 부하조건인 사시동력계상에서 CVS-75모드로 DOC 장착 전·후 반복하여 운전하면서 배출가스는 정용량 시료채취장치 (CVS Constant Volume Sampler)로 PM은 47 mm의 불소수지가 코팅된 여지를 23±5°C, 습도가 50~60%가 유지된 챔버에서 시료 채취 전후에 안정화시킨 후 마이크로바란스로 0.01 mg까지 무게를 측정하였다.

### 4. 실험결과 및 고찰

#### 4.1 고황 경유의 실험결과

0.1%의 황을 사용한 실험결과를 그림 2에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 DOC 장착전은 HC 0.67 g/km, CO 1.36 g/km, NOx 0.57 g/km, 입자상물질 0.15 g/km이었고 장착후에는 HC 0.35 g/km, CO 0.23 g/km, NOx 0.54 g/km, PM 0.09 g/km 이었다.

따라서 장착전·후의 변환효율은 각각 HC 47.8%, CO 83.1%, NOx 5.3%, PM은 40.0% 저감되어 DOC에 의한 효과가 CO, HC, PM 등은 저감량 크게 나타났으나 NOx는 그다지 큰영향이 없었다. 이것은 촉매에 의해 HC, CO가 산화되어 가스상물질과 PM은 저감효과가 있었으나 산화와 무관한 NOx의 경우는 촉매의 작용과는 그다지 상관관계가 없이 배출된 것으로 추정되었다.

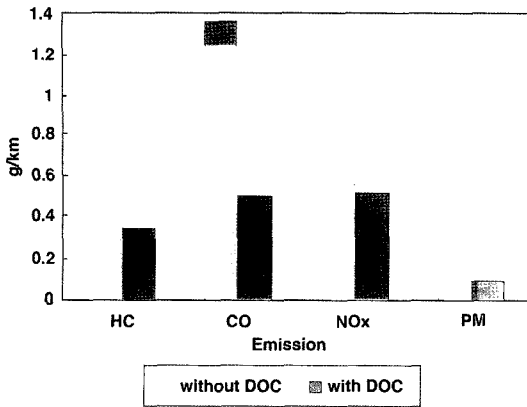


Fig. 2. Emission results for CVS-75 mode in 0.1% sulphur.

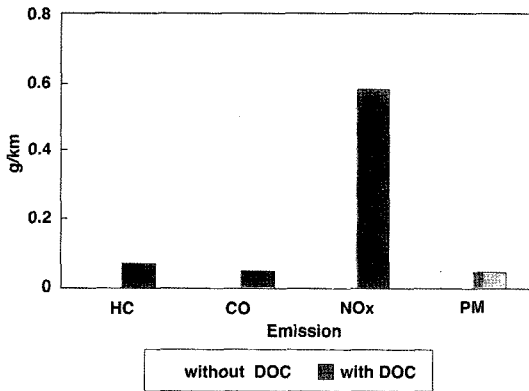


Fig. 3. Emission results for CVS-75 mode in 0.05% sulphur.

#### 4. 2 저황 경유의 실험결과

0.05%의 저황을 사용한 실험결과를 그림 3에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 DOC 장착전의 경우 HC 0.17 g/km, CO 0.51 g/km, NOx 0.53 g/km, PM 0.05 g/km이고 장착후의 경우 HC 0.07 g/km, CO 0.05 g/km, NOx 0.58 g/km, 입자상물질 0.04 g/km가 배출되었으며, 장착전·후의 변환효율은 각각 HC 58.8%, CO 90.1%, 입자상물질 21.0% 저감되었고 NOx는 9.4% 증가하였다. 여기서 HC, CO의 저감효율이 높은 것은 황 함유량이 적을수록 촉매 피독현상 등이 적어 촉매에 의한 산화 반응에 활발하고 연소상태가 유리하기 때문인 것으로 보인다. 이에

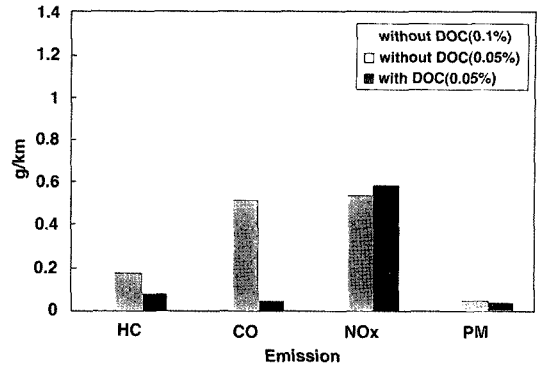


Fig. 4. Emission results for CVS-75 mode in 0.1% & 0.05% sulphur.

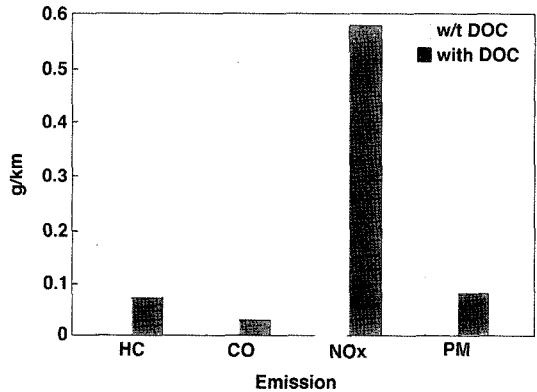


Fig. 5. Emission results of DOC condition.

비해 NOx는 그다지 큰 영향이 미치지 않아 DOC와는 별다른 상관 관계가 없음을 알 수 있었다.

한편 그림 4에는 DOC 장착전 0.1%와 0.05%의 황 함유량의 연료 사용시 배출량을 촉매 장착전의 실험결과를 나타내었다. 여기에서 보면 HC, CO, PM은 0.05% 저황연료가 0.1%의 황 함유량 연료 사용시 보다 74.6%, 62.5%, 16.7% 저감됨을 알 수 있었고 NOx의 경우는 거의 변화가 없는 것으로 나타났다. 여기서 알 수 있듯이 DOC의 장착에 따른 배출가스 저감효과가 있었지만 연료의 황함유량이 오염물질에 큰 영향이 있음을 확인 할 수 있었다.

#### 4. 3 DOC 조건에 따른 실험결과

그림 5는 연료중 황함유량이 0.05%에서 DOC를

예열 정도에 따라 배출가스의 저감효율을 나타낸 것이다.

여기에서 보는 바와 같이 예열전에 비하여 예열 후가 를 HC 33.3%, CO 56.7% 저감되었으며 NOx 1.8%와 PM 3.2% 다소 증가하는 것으로 나타났다. 이것은 예열후에는 배출가스온도에 의해 촉매의 온도가 상승하여 DOC의 촉매활성도가 높아서 이고 NOx 증가는 엔진의 온도 상승이 원인으로 추측되며, 약간의 PM의 증가는 배출가스의 온도상승에 따른 황산염 생성된 것으로 추정된다.

## 5. 결 론

소형디젤기관에서 배출되는 배출가스 저감을 위해 DOC를 장착하여 자동차의 실주행패턴인 CVS-75 모드에 따라 실험을 통하여 황함유량에 따른 영향 등을 평가하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 디젤자동차에 DOC 장착에 따라 HC, CO, PM은 모두 저감함을 알 수 있었고 NOx는 영향이 없

었다.

2) 배출가스 저감측면에서 연료의 황함유율도 영향이 큰 것으로 나타나 연료의 질적향상도 중요한 인자임을 알았다.

3) 디젤자동차에 의한 오염물질 저감을 위해서는 DOC와 같은 방치장치의 부착과 방지장치의 촉매 종류의 선택과 연료의 저유황화가 필요함을 알았고 NOx 저감을 위해서 DOC외에 EGR 등의 추가적인 연계가 필요할 것으로 사료된다.

## 참 고 문 헌

- 김종춘 (1998) “소형디젤기관에서 DOC가 배출가스에 미치는 영향에 관한 연구”, 국민대학교 박사학위 논문.
- 조강래 (1996) “디젤자동차 입자상물질 여과장치의 성능평가 및 재생 기술개발”, 국립환경연구원.
- Michael Walsh (1995), “Global Trends in Diesel Particulate Control -A 1995 Update”, SAE 950149.