

대형디젤기관에서 DOC에 의한 배출가스 저감에 관한 연구

A study on Emission Reduction by DOC on Heavy Duty Diesel Engine

한영출*, 류정호**, 오용석**
YoungChool Han, JungHo Ryu, YongSuk Oh

ABSTRACT

The diesel vehicle is relatively superior to gasoline vehicle on the fuel consumption, durability and combustion efficiency. However, exhaust emission from diesel vehicle are known to be harmful to human health and environment.

The treatment technologies for the diesel exhaust gases are classified as replacement of fuel, quality control of diesel fuel, improvement of engine and aftertreatment system. The most effective for the treatment technology is known to be aftertreatment system, and this research is continuously conducted by many groups. The DOC system has many advantages of reducing particulates and harmful gaseous substances such as CO, HC. Moreover, it is simple in device structure, relatively low cost, and easy to install without retrofitting the vehicle. In this study, experiment were conducted to analyze the effects on factors of oxidation characteristics and conversion efficiency of DOC. In experiment, test was conducted to estimate engine emission in 11,000cc diesel engine which was equipped with DOC.

주요기술용어 : Diesel Oxidation Catalyst(DOC : 디젤산화촉매장치), Soluble Organic Fraction (SOF : 유기성 용해 물질), Particulate(입자상물질)

1. 서론

디젤차량은 가솔린차량에 비해 연료소비율, 내

구성 및 연소효율이 우수한 반면 디젤차량에서 배출되는 배기가스는 인체에 매우 유해할 뿐만 아니라, 시각적으로 혐오감을 유발하여 공해의 주원인으로 인식되고 있는 실정이다.

이 같은 경유차량에서 배출되는 배기가스를 정화하려는 기술은 대체연료로 전환, 경유의 고품질화, 엔진성능의 개선 및 후처리 장치의 장착 등으로 구분되며 이들은 상호보완적이다. 상기의

* 정회원, 국민대학교 기계·자동차 공학부

** 정회원, 국민대학교 대학원 기계공학과

배기가스 정화기술중 가장 효과적인 방법으로 후처리장치에 대한 연구가 지속적으로 수행되고 있다. 이중 디젤

산화촉매장치는 여러 장점을 갖는데 입자상물질을 저감시킬 뿐만 아니라 CO, HC와 같은 기상 또는

입자상물질에 결합된 유해물질까지 제거한다. 그리고 장치구조가 간단하고 가격이 저렴하며 더욱이 연료소모율이 상대적으로 낮고 자동차의 변경이 필요하지 않아 쉽게 장착이 가능하다.

디젤자동차 배출가스 중 입자상물질을 줄이는 방법은 크게 기관개량, 후처리장치 및 대체연료 등 3가지로 나눌 수 있고, 이 중 후처리장치는 기관개량 없이 규제치를 만족할 수 있는 장점이 있다. 그리고 이 후처리장치는 크게 벽유동식(Wall flow type)과 관류유동식(Through flow type) 두 가지로 나눌 수 있고 벽유동식은 입자상물질을 약 80%이상 저감시킬 수 있으나, 가스상물질은 저감하지 않으면서 입자상물질의 축적에 따른 배압의 증가에 의해 기관출력과 연비의 악화를 초래하는 단점이 있다. 반면에 관류유동식은 가솔린기관의 촉매장치와 비슷한 원리로서 기관의 출력과 연비에 악영향을 주지 않고 HC, CO 및 입자상물질을 저감시킬 수 있는 장점이 있으나 황산이 증가하는 단점이 있어 이 문제만 해결하면 향후 매우 유용한 후처리장치가 될 수 있다.1)

본 연구에서는 DOC의 변환효율과 산화과정의 원리 및 영향인자 등을 파악하였으며, 실험은 DOC를 장착한 11,000cc급 디젤엔진에서의 배출가스를 측정하였고 가스상물질중에서 CO, HC 및 입자상물질중 유기성 용해물질의 정화에 이용되는 주촉매중 백금(Pt)촉매의 사용과 문제시되고 있는 황산염의 생성을 최대한 억제시킬수 있는 조촉매로서 바나듐(V)의 사용여부와 그 양에 따라 입자상물질 및 가스상물질의 저감에 어떠한 영향을 미치는지를 연구, 검토하였다.

2. 디젤기관의 배출가스 생성원리^{3,4,5)}

자동차 기관에서 배출되는 가스 중 유해물질은 크게 가스상물질과 입자상물질로 나눌 수 있는데, 가스상물질로는 일산화탄소(CO), 탄화수소(HC) 및 질소산화물(NOx) 등이 있고, 입자상물질은 유기성 용해물질, 황산염(sulfate) 및 흑연 등을 통칭하여 부른다.

디젤기관은 공기를 기관의 실린더 내에 흡입, 압축시키고 소량의 경유를 분사펌프에 의해 실린더내에 분사시켜, 압축연소라는 자연착화를 일으켜 경유를 연소시키는 기관이다. 이 때 공연비는 보통 17~100:1의 범위에 있으므로 산소가 충분한 상태에서 연소가 일어나 HC 및 CO의 배출이 가솔린기관보다는 적으나 질소산화물(NOx)의 배출은 상대적으로 많게 된다. 또한 연료로 사용하는 경유의 경우, 가솔린보다 고비등점 탄화수소성분이 많고 황화합물도 약 10배나 많다. 이러한 이유 등으로 인하여 입자상물질의 배출이 많고 황화합물이 많이 포함되어 있으며 벤조피렌과 같은 발암물질이 많이 포함되어 있다. 디젤기관에서 연료는 연소가 시작하기 전에 실린더 내로 분사되고 대부분 사이클의 TDC부근에서 연료분포는 불균일 하며 배출가스의 형성과정은 연료분포와 시간에 따라 연료분포가 어떻게 변화하는가에 달려있다. 디젤기관의 배출가스 중 CO의 생성은 주로 연소시 산소의 부족으로 인하여 발생하며, HC의 생성은 연료가 낮은 온도의 연소실 표면에 접촉해서 연소가 진행하지 않는 미연의 HC, 혼합기가 과회박영역에서 소멸(Quenching)에 의한 미연HC 및 분사말기 노즐 새(Nozzle sack)에 의한 HC 등 3가지의 원인에 의해서 생성된다. 그리고 질소산화물은 고온의 연소가스 영역에서 형성되고 NOx 형성속도는 이론공연비에 가깝게 될 때 최고로 된다. 입자상물질 중 매연(Soot)은 분사된 연료에서 농후한 미연연료에 들어있는 핵(Core)에서 형성되고, 그 후 화염영역에서 연소실내에 남아있는 산소와 접촉할 때 다시

산화된다.

아래의 Table 1은 디젤기관에서 배출되는 배출가스상태를 가스상, 액상 및 고체상으로 나타낸 것이다.²⁾

Table 1 Emissions exhausted from diesel engine

Gas	Liquid	Solid
N ₂	H ₂ O	Soot
CO ₂	H ₂ SO ₄	Metals
CO	Hydrocarbons (C ₁₅ -C ₄₀)	Inorganic oxydes
H ₂	Oxygenates	Sulfates
NO/NO ₂	Polyaromatics	Solid hydrocarbons
SO ₂ /SO ₃		
Hydrocarbons (C ₂ -C ₁₅)		
Oxygenates		
Organic nitrogen / sulfur compounds		

3. 실험방법

3.1 실험방법 및 모드 선정

디젤산화촉매의 배출가스 정화성능에 영향을 미치는 인자중 엔진에서 연소후 배출되어 나오는 가스의 온도에 따라 그 정화특성에 큰 차이가 있다는 연구결과들이 있다. 이에 본 연구에서는 국내에서 제작된 대형 디젤엔진에 산화력이 좋은 백금만을 함침한 촉매와 백금과 산화억제력이 있는 바나듐의 함침한 촉매를 대상으로 배출가스 온도에 따른 산화촉매의 정화특성을 연구·조사하였다.^{3,4)}

먼저, Bench scale의 디젤산화촉매 장착 전·후의 배출가스 정화특성을 살펴보기 위해 엔진 회전수와 엔진 부하율을 조절하여 배출가스 온도별로 운전모드를 설정한 엔진 Map test인 K-7⁴⁾모드를 선정해 운전하였다. 각 시험모드에 대한 운전조건들은 다음

Table 2에 나타내었다.

Table 2 Driving Conditions of K-7 Mode

Max RPM	Torque (kgf·m)	Sampling time (sec)	Temp (°C)	G _{exh}	G _{or}	G _{san}
1 1000	7.36	30	137	400	90	5
2 1400	19	15	210	500	90	5
3 1400	34	15	300	520	90	5
4 1600	38.2	15	370	580	90	5
5 1600	42	15	450	580	90	5
6 1400	62.2	10	500	540	90	5
7 1400	76	10	670	560	90	5

디젤산화촉매 장착에 따른 배출가스저감효율을 알아보기 위해 배기매니폴드에서 1m 떨어진 곳에 촉매를 설치하였으며, 기관동력계로서는 전기식 동력계(NEDD-14M Type)을 사용하였고, 사용된 배출가스분석기의 제원은 Table 3에 나타내었다. 또한 입자상물질 측정기로서는 MDT(mini dilution tunnel)를 사용하였다.

Table 3 Specification of Exhaust Gas Analysis System

Model	Component of interest	Measuring principle	Measuring conc.range
AIA23(AS)	CO	NDIR	0~0.1% 0~0.3%
AIA23	CO	NDIR	0~3% 0~10%
AIA23	CO ₂	NDIR	0~8% 0~16%
AIA23	NO	NDIR	0~2000ppm 0~5000ppm
HA34-2	THC	H-FID	0~100ppm 0~5000ppm
CLA-53	NO _x	CLD	0~20ppm 0~1000ppm

3.2 촉매

촉매의 조성에 따른 DOC의 배출가스 정화 성능을 평가하기 위해 본 연구에서는 조성이 다른 2종류의 촉매를 사용하였다. 먼저 A촉매(Pt촉매)는 백금만을 사용한 촉매이고, B촉매(Pt-V촉매)는 백금의 함침량이 A촉매에 비해 적지만 황산염의 생성을 억제하기 위해 바나듐을 첨가하였다. 각 촉매의 대한 사양은 Table 4에 나타내었다.

Table 4 Specification of Diesel Oxidation Catalysts

Items	Specification	
	A	B
Dimension (mm)	229×152	229×152
Catalyst	Pt	Pt-V
Pt loading (g/ft ³)	40	16.8
V loading (g/ft ³)	0	42.1
Wash coat	Ti-Si	Ti-Si

3.3 실험장치

디젤산화촉매의 장착에 따른 기관성능, 배출가스 및 미량유해물질 등을 측정하기 위한 전체적인 실험장치의 개략도는 Fig. 1에 나타내었다.

시험엔진은 대우자동차에서 제작되어 현재 서울 시내버스에 많이 탑재되어 운행되고 있는 고출력 대형 디젤기관을 선정하였고, 그 제원은 Table 5와 같다.

Table 5 Specifications of test engine

Items	Specifications
Maker	DAEWOO Co.
Engine type	4cycle, diesel engine
Displacement	11,051cc
Max. Power	225 PS / 2200 rpm
Max. Torque	81.5 kg · m / 1400 rpm

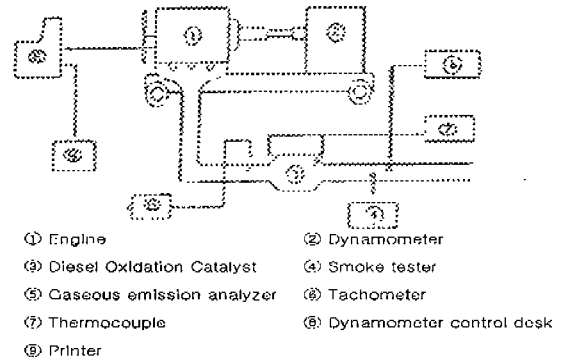


Fig. 1 Schematic diagram of emission measuring apparatus

4. 실험 결과 및 고찰

4.1 K-7모드에 의한 DOC 정화특성

본 실험의 대표주행모드인 K-7 모드로 운전하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

먼저, 가스상 물질에 대한 DOC 정화특성은 Fig. 2에서 8에 나타내었다.

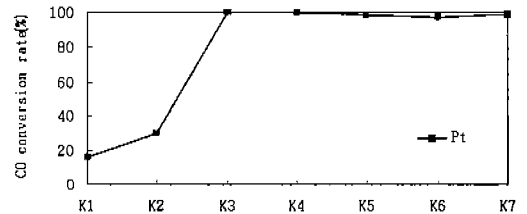


Fig. 2 Conversion rate of CO by Pt catalysts in different engine operating conditions

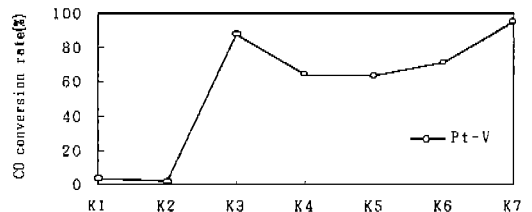


Fig. 3 Conversion rate of CO by Pt-V catalysts in different engine operating conditions

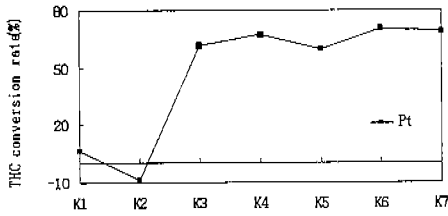


Fig. 4 Conversion rate of HC by Pt catalysts in different operating conditions

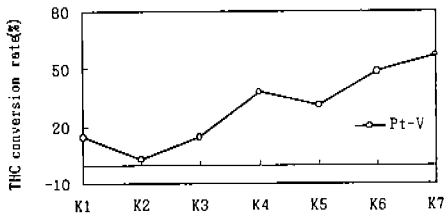


Fig. 5 Conversion rate of HC by Pt-V catalysts in different operating conditions

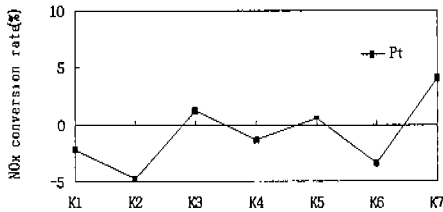


Fig. 6 Conversion rate of NOx by Pt catalysts in different engine operating conditions

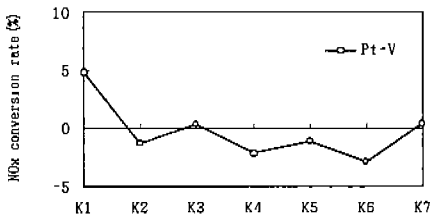


Fig. 7 Conversion rate of NOx by Pt-V catalysts in different engine operating conditions

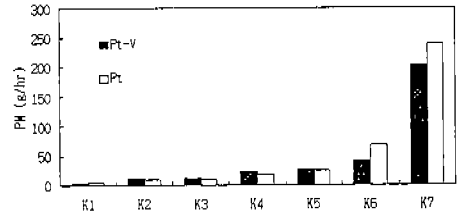


Fig. 8 Composition of PM at K-7 mode

그림에서 보는 바와 같이 CO에 대한 DOC의 정화율은 Pt(A촉매)와 Pt-V 촉매(B촉매) 모두에서 배기가스 온도가 300°C 이상부터 정화율이 급격히 증가함을 보였으며 특히 Pt 촉매(A촉매)는 90% 이상의 매우 우수한 정화율을 나타내었다. 또한 THC에 대한 DOC의 정화율을 살펴보면 CO와 마찬가지로 K3 모드인 300°C 이상부터 정화율이 증가함을 알 수 있었고, 이 온도영역부터의 Pt(A촉매)정화율은 60%이상으로서 11%~52%인 Pt-V(B촉매)에 비해 다소 높은 정화율을 나타내었다. 그러나, DOC의 NOx 정화율은 Pt(A촉매)와 Pt-V 촉매(B촉매) 모두 뚜렷한 증감을 나타내지 않았다.

디젤 입자상물질과 용해성유기분(SOF), Sulfate에 대한 DOC의 정화율을 Fig. 9에서 10에 나타내었다.

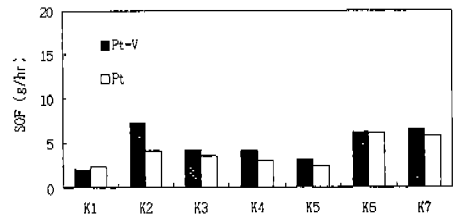


Fig. 9 Composition of SOF at K-7 mode

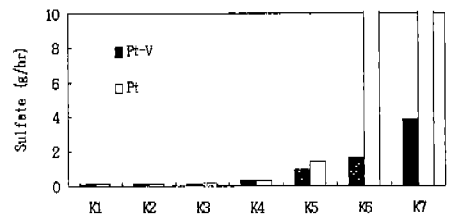


Fig. 10 Composition of Sulfate matter at K-7 mode

그림에서 보는 것처럼 디젤입자상물질은 배기 가스 온도가 약 370°C인 K4 모드까지 Pt 촉매(A촉매)는 40~60%, Pt-V 촉매(B촉매)는 25~50%의 저감을 나타내지만 K-5모드인 약 450°C 이상부터 정화율이 급격히 떨어지는 경향을 나타내었다.

sulfate에서 볼 수 있는 바와 같이 배기가스 온도가 약 370°C 이상부터 Pt(A촉매)와 Pt-V 촉매(B촉매) 모두에서 증가함을 알 수 있었다. 이러한 sulfate의 증가로 인해 전체 입자상물질의 증가에 영향을 미침을 알 수 있었으며, 특히 Pt촉매(A촉매)는 산화력이 크기 때문에 촉매 활성도가 큰 350°C 이상에서 경유중 황이 sulfate로 대부분 산화되어 입자상물질의 증가에 크게 기여함을 알 수 있었다. 그러나 Pt-V 촉매(B촉매)는 산화력을 억제시키는 바나듐의 영향으로 Pt촉매(A촉매)에 비해 sulfate가 훨씬 적게 생성됨을 알 수 있었다. 또한 SOF는 Pt촉매(A촉매)와 Pt-V 촉매(B촉매)에서 각각 약 40~80%와 17~75%의 높은 정화율을 나타내었다.

5. 결 론

K-7모드에서 DOC의 배출가스 정화특성을 측정, 분석하여 Pt(A촉매) 및 Pt-V촉매(B촉매)에 대한 배출가스 성능평가를 수행하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

대표주행모드로 선정된 K-7 모드에서의 측정 결과를 살펴보면,

1. CO, THC의 DOC정화율은 Pt(A촉매), Pt-V촉매 모두 300°C 이상에서부터 급격한 정화율을 보임을 알 수 있었으며, Pt(A촉매)의 정화율이 Pt-V(B촉매)보다 더 우수한 것을 알 수 있었다.

2. DOC정화율은 NOx에 대해서는 뚜렷한 증감이 없음을 알 수 있었다.

3. 특히 Pt촉매(A촉매)는 산화력이 크기 때문

에 촉매 활성도가 큰 350°C 이상에서 입자상물질이 크게증가하였다. 그러나 Pt-V 촉매(B촉매)는 산화력을 억제시키는 바나듐의 영향으로 Pt촉매(A촉매)에 비해 sulfate가 훨씬 적게 생성됨을 알 수 있었다.

4. SOF는 Pt촉매(A촉매)와 Pt-V 촉매(B촉매)에서 각각 최고 80%, 75%의 높은 정화율을 나타내었다.

5. 향후 더 많은 촉매량변화의 실험으로 계속적인 연구가 필요할 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

1. 강호인, "CI기관에서 디젤산화촉매장치에 의한 배출가스 저감에 관한 연구", 국민대학교 대학원 기계 공학과 박사학위 논문, pp. 7~34, 1995.
2. E. S. Lox, B. H. Engler and E. Koberstein, "Diesel Emission Control", Degussa AG PCRD, 1990.
3. J.C. Wall and S.K. Hoekman, "Fuel Composition Effects on Heavy-Duty Diesel Particulate Emissions", SAE 841363, 1984.
4. 김경배, 한영출, 강호인, "대형디젤기관의 디젤산화촉매장치에서 저유황경유에 의한 배출가스저감에 관한 연구", 한국자동차공학회, 21, 1996.
5. Lipkea W. H. et. al. , "The physical and chemical character particulate emission measurement techniques and fundamental considerations", SAE 942066, 1994.
6. Zelenka P. et. al. , Diesel oxidation catalyst application strategies with special emphasis on odour reduction, SAE 942066, 1994.