

소형 디젤산화촉매의 배출가스 성능평가

The evaluation of diesel emission reduction characteristics by DOC in light-duty vehicle

엄명도*, 류정호*, 임철수*
Myoung-Do Eom, Jung-Ho Yoo, Cheol-Soo Lim

ABSTRACT

In late 1997, the portion of registered light-duty diesel vehicle was 25.3% and its emission rate was 17.1% in Korea. Especially, diesel particulate matters(DPM) and NO_x are hazardous air pollutants to human health and environment in urban area. The reduction technologies of exhaust emissions from diesel engines are improvement of engine combustion, fuel quality and development of diesel exhaust aftertreatment. In this study, a light-duty diesel oxidation catalyst(DOC) that is one of the diesel exhaust aftertreatments was made for performance evaluation and the emission characteristics were tested on CVS-75 mode. And the analysis of the particle size distribution with scanning mobility particle sizer(SMPS)was performed. As the results, CO and THC were respectively reduced 100, 67.6% and 66.7, 10.0% for Pt and Pt-V catalyst. And for Pt catalyst, the PM increased 7.8% because of increasing sulfate but Pt-V catalyst reduced the PM to 23.0%. Test results of particle size distribution showed that peak values of number and mass densities are respectively 100~200nm with their distribution trend independent of vehicle speed.

주요기술용어 : Light-duty diesel vehicle(소형 경유자동차), Diesel particulate matters(디젤입자상물질), Diesel oxidation catalyst(디젤산화촉매), Aftertreatment(후처리장치), Particle size distribution(입경분포)

* 정회원,
국립환경연구원 자동차공해연구소

1. 서론

현재 국내 대도시 대기오염의 주범인 자동차에 의한 기여율은 약 60% 이상으로 알려져 있으며, 그중에서도 경유를 사용하는 디젤자동차에 의한 NOx나 입자상물질의 배출이 그 심각성을 더해주고 있는 실정이다 (Michael P. Walsh, 1998). 이러한 디젤자동차에 의한 대기오염 비중이 높은 이유는 휘발유차나 LPG차들은 규제 강화에 맞춰 삼원촉매장치같은 후처리장치를 장착시킴으로써 오염물질 배출량을 10분의 1로 저감시켜, CO나 THC 같은 가스상물질들을 대부분 정화시켜 배출한다(조강래, 1996). 그러나 디젤자동차는 지금까지 이러한 후처리장치들이 장착되어 있지 않아 엔진에서 연소된 각종 오염물질들이 100% 대기중으로 배출되어 휘발유차에 비해 상대적으로 대기오염 기여율이 높다.

특히 디젤자동차에서 배출하는 입자상물질중에는 여러 가지 인체에 유해한 화학물질들을 함유하고 있어 발암성이나 돌연변이원성을 갖는다고 보고되어 지고 있으며 (K.F.hansen, 1994), 더욱 중요한 것은 이러한 입자상물질의 크기가 아주 미세하기 때문에 근래에는 이에 대한 연구와 관심이 증대하고 있는 실정이다. 일반적으로 알려진 디젤입자상물질의 크기 분포는 0.1 ~ 0.3 μ m가 약 70% 이상을 차지하고 있다고 알려져 있으며, 최근에는 전기적 이동차 입자측정기 (SMPS ; scanning mobility particle sizer)와 같은 미세입자 측정장치들을 이용하여 더욱 정확한 입경분포 측정에 대한 연구가 진행되고 있다(I.S.Abdul-Khalek 1998, Pelham Hawker 1998).

이러한 디젤자동차는 크게 시내버스나 트럭과 같은 대형차와 승합차나 승용차, 소형

트럭과 같은 중·소형차로 분류된다. 97년말 환경부에서 조사된 전국의 자동차 총 등록대수중 디젤자동차가 차지하는 비율은 29.6%이며, 그중 대형버스나 트럭이 4.3%, 중·소형차는 25.3%를 점하고 있다(환경부 1998). 그러나 전 차종에서 디젤자동차가 배출하는 총 오염물질 배출량을 보면, 대형차가 46.7%, 중·소형차가 17.1%를 차지하여 전체 디젤자동차가 차지하는 비율은 63.8%로서 등록대수에 비해 오염물질 배출량은 매우 높게 나타나고 있다. 또한 현재 국내의 경제적 불안정 요인에 근거하여 '97년 이후에는 유가의 인상으로 운전자들의 디젤자동차 선호가 더욱 뚜렷해지고 있어 디젤 중·소형차의 비율은 계속 증가할 것으로 보인다.

이러한 디젤자동차에서 배출되는 오염물질을 제어하기 위한 방법중의 하나인 후처리기술중 디젤산화촉매기술은 여과장치에 비해 배출가스중 매연 등의 입자상물질 저감효율은 낮으나 구조가 간단하고 내구성이 우수하며 경제성이 높아 차세대 배출가스 방지기술로서 실용화가능성이 우수한 것으로 평가되고 있다(Mitsuo et al., 1997).

이에 본 연구에서는 갈수록 강화되어지고 있는 국내 자동차 배출가스 기준에 부합할 수 있는 기술로서 국내에서 개발된 중·소형 디젤산화촉매장치의 배출가스 성능을 평가하고, 환경적, 보건학적으로 관심이 증대하고 있는 미세한 디젤 입자상물질의 입경분포 측정을 실시함으로써 도시 대기질 개선을 위한 연구에 기여코자 하였다.

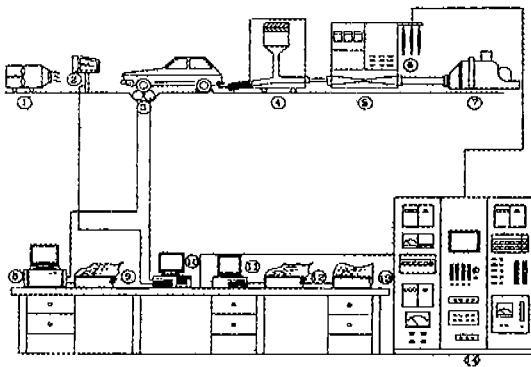
2. 시험내용 및 방법

2.1. 시험장치 및 시험차량

소형 DOC의 규제물질 및 미량 미규제물질에 대한 배출가스 성능평가를 실시하기위

해 차대동력계상에서 소형 승합차를 운전하여 시험하였다. 본 시험에 사용된 시험장치는 차대동력계(Clayton사제, DEC-80)와 시험차량에서 배출된 배기가스를 시료채취장치인 입계유량벤츄리(CFV ; Critical flow venturi)형 정용량 시료채취장치(CVS ; Constant volume sampler, 미국 ACS사제, model 3316)를 사용하여 일정량의 공기와 희석시킨후, 시료채취백(Tedler bag)에 채취한다.

이 희석 배기가스를 일산화탄소(CO), 이산화탄소(CO₂)는 비분산적외선분석기(NDIR, Nondispersive infrared analyzer)로 분석하고, 질소산화물(NOx)은 화학발광 검출기(CLD, Chemiluminescence detector)로 측정하며, 총탄화수소(THC)는 불꽃이온화 검출기(FID, Flame ionization detector)로 분석하여 자동차의 단위 주행거리(km)당 오염물질 배출량을 산출하였다. 전체적인 시험장치를 Fig. 1에, 소형 DOC가 장착된 소형승합차를 시험하는 차대동력계 사진을 Fig. 2에 나타내었으며, 사용된 시험차량은 배기량 2,874cc의 소형승합차(무쏘차량)를 사용하였다.



1. cooling fan
2. Driver's aid
3. Chassis dynamometer
4. Air filter trap
5. Constant volume sampler
6. Sample bag
7. Exhaust blower
8. System computer
9. Printer

10. Driver's aid control system
11. Exhaust emission analyzing
- 12., 13. Printer and plotter system control computer
14. Exhaust emission analyzer

Fig. 1 Schematic diagram for exhaust emission test system



Fig. 2 View of chassis dynamometer and test vehicle

2.2. 시험모드

소형 DOC의 배출가스 성능평가를 위해 사용된 시험모드는 미국 CARB(California air resources board)에서 개발된 시험방법인 CVS-75 모드를 사용하였다. 이 시험모드는 현재 국내의 소형 휘발유, 디젤차의 인증시험모드로 사용되고 있으며, 자동차가 실제 도로상을 주행할 때 일어나는 정지가동, 가속, 정속, 감속등이 되풀이되는 과정을 대표화하여 만든 주행모드이다.

CVS-75 모드는 총 3단계로 구분되어 있으며, 1단계는 저온시동단계로서, 505초 동안 운전되며, 2단계는 저온시동의 안정화 단계로 865초 동안 운전된다. 2단계가 끝나면 10분 동안 엔진을 정지시킨 다음, 3단계인 고온시동단계로 505초 동안 운전한다. 전체적인 CVS-75 모드의 단계별 운전모드를 Fig.

3에 나타내었다.

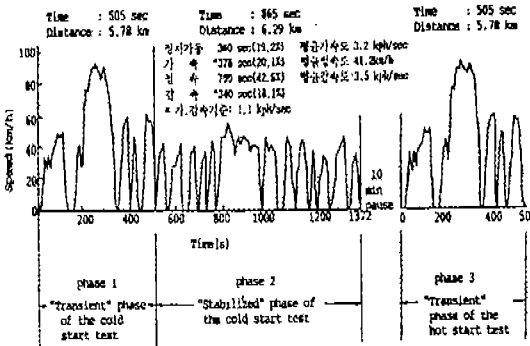


Fig. 3 Driving cycle of CVS-75 mode

2.3. 시험촉매 및 연료

본 시험에 사용된 시험연료는 현재 국내에서 일반경유로 시판되고 있는 황함유량 0.05wt% 이하를 사용하였다. 또한, 시험용 촉매는 2종을 최종 시제품으로 제작하였는데, 하나는 배출가스 산화력이 우수한 백금(Pt) 촉매이고, 다른 하나는 백금과 고온에서 황산염의 생성을 억제시키는 바나듐(V)을 같이 사용한 Pt-V 촉매이다. 본 연구에 사용한 시험촉매의 백금과 바나듐 loading 양은 실험실에서 Micro-reactor를 이용하여 각각의 양을 달리하여 평가한 결과중 가장 좋은 성능을 나타낸 값을 사용한 것이다. 이 Pt 촉매와 Pt-V 촉매의 제원을 Table 1에 나타내었다.

Table 1 Specifications of two types DOC

Items	Pt catalyst	Pt-V catalyst
Monolith substrate	Ceramic filter	Ceramic filter
Dimension (mm)	220×152	220×152
Wash coat	Ti-Si	Ti-Si
Pt(g/ft ³)	46.53	30.75
V(g/ft ³)	0	42.6

2.4. 미규제물질 분석방법

미규제물질에 대한 소형 DOC의 성능을 평가하기 위한 분석대상 항목들은 입자상물질(PM ; particulate matter)중에 함유된 용해성유기분(SOF ; soluble organic fraction)과 황산염(sulfate), 다환방향족탄화수소(PAHs ; polycyclic aromatic hydrocarbons) 등과 가스상 물질인 알데히드류중 포름알데히드(HCHO ; formaldehyde)를 측정하였다.

먼저, 입자상물질의 측정을 위해 사용전 여지를 온도 $20 \pm 2^\circ\text{C}$, 습도 $47 \pm 5\%$ 가 유지된 항온항습실(weighing chamber)에서 24시간 이상 안정화시킨다. 이때 사용되는 여지는 불소수지가 코팅된 $\phi 47\text{mm}$ 유리섬유여지(pallflex제)이며, CVS-75 각 주행모드에 따른 3개의 단계별로 시료를 채취한 후, 항온항습실에서 다시 향량시키고, 마이크로밸런스(5 digits)로 무게를 측정하였다.

미규제물질 중 용해성유기분의 측정은 입자상물질 측정이 끝난 여지를 원통형 Thimber 여지에 넣고 Dichloromethane (DCM) 200~300ml로 약 2시간 동안 Soxhlet 추출장치를 이용하여 추출시킨다. 추출시킨 여지는 Thimber 여지를 찢은 후 꺼내어 항온 항습실에서 PM 측정방법과 동일한 온도, 습도 조건하에서 10~24시간 향량시킨 다음 무게를 측정하여 SOF량을 구하였다.

$$\text{SOF(g)} = \text{PM 포집후 여지무게(g)} - \text{soxlet 추출후 여지무게(g)}$$

또한, 추출이 끝난 추출액은 감압, 농축시킨 후, 고성능액체크로마토그래피(WATERS 470 with fluorescence detector)를 이용하여 PAHs를 분석하였으며, 이때 분석된 PAHs 성분들은 8종으로 phenanthrene(Ph.), anthracene(An.), benzo(b)fluoranthene(Bbf.),

fluoranthene(Fl.), benzo(a)pyrene(Bap.), benz(a)anthracene(BaA.), pyrene(Py.), benzo(k)fluoranthene(Bkf.) 등이다. 그리고, 추출여지는 작게 잘라 증류수로 초음파 추출하여 거른 후, 이온크로마토그래피(DIONEX 4000i)를 이용하여 황산염을 분석하였다.

그리고, 가스상물질인 알데히드류의 측정에는 소형디젤차에서 배출된 배기가스의 일부를 정용량시료채취장치(CVS)를 이용해 공기와 희석시킨 후, 알데히드 시료채취장치(Jeong eng. CE-100C)를 이용해 CVS-75 모드의 3단계별로 채취한다. 이때, 시료채취장치에는 2,4-DNPH(Dinitrophenylhydrazine)를 흡수액으로 한 임핀저를 장착하여 배기가스중의 알데히드류를 흡수시키고, 고성능액체크로마토그래피(WATERS 486 with UV-VIS detector)를 이용하여 포름알데히드를 분석하였다.

2.5. 디젤입자상물질 입경측정

디젤엔진에서 배출되는 입자상물질의 입경을 측정하기위한 장비로는 입자의 관성충돌을 이용한 비교적 단순한 cascade impactor와 최근에는 SMPS와 같이 입자의 전기적 이동차를 이용하여 100nm 보다도 훨씬 작은 입자들을 개수와 질량농도로 나타내주는 고정밀도의 장비들이 사용되고 있다. 현재 국내에서 디젤엔진에서 배출되는 입자상물질에 대한 입경분포나 그 성분에 대한 체계적인 연구가 거의 전무한 실정이어서 본 연구에서는 도시 생활공간에서 우리에게 직접적으로 유해하며, 그 수요 증대가 예상되는 중·소형 디젤자동차 입자상물질의 입경분포 측정을 통해 도시 대기질 개선 및 인체 유해성 연구의 기초자료로 제시코자 하였다.

먼저, 이러한 입경분포 측정을 위해 선정된 소형승합차를 차대동력계를 이용하여 차속별로 운전하여 그때 배출되는 입자상물질

을 전기적 이동차 입자측정기(SMPS, scanning mobility particle sizer)를 이용하여 개수농도와 질량농도로 측정하였다. Fig. 4는 디젤엔진 배출가스의 입자 측정을 위해 설치된 희석터널(dilution system)과 전체적인 장치 구성을 나타낸 그림이다.

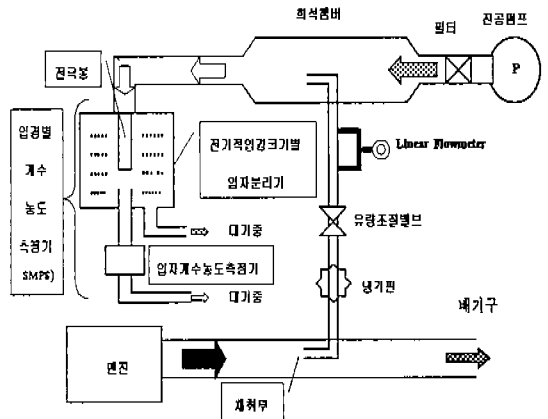


Fig. 4 Schematic diagram of dilution system for diesel particulate size distribution

3. 결과 및 고찰

3.1. 규제물질 배출가스 성능평가

소형 승합차에 Pt촉매와 Pt-V촉매를 장착시켜 차대동력계에서 CVS-75모드로 시험한 결과를 Table 2와 Fig. 5에 나타내었다. 표에서 보는 바와같이 규제물질중 CO는 Pt와 Pt-V촉매에서 각각 100%와 67.6%, HC는 66.7%와 10.0%로 산화력이 우수한 Pt만을 사용한 촉매에서 높은 저감율을 나타내었고, 환원력이 있는 바나듐을 같이 사용한 Pt-V촉매에서는 Pt촉매에 비해 상대적으로 낮은 저감율을 나타내었다.

입자상물질의 저감율은 Pt 촉매가 장착후에서 오히려 7.8% 증가함을 나타내었다. 이러한 원인은 황산염 증가에 기인한 것으로 사료되는바 이를 더욱 자세히 고찰하기위해 시험촉매 전·후단부에 온도센서를 장착하

Table 2 Test results of light-duty DOC for regulated emissions

Unit : g/km	Pt catalyst			Pt-V catalyst		
	W/O	With	R.R. (%)	W/O	With	R.R. (%)
CO	0.48	0	100	0.37	0.12	67.6
HC	0.06	0.02	66.7	0.02	0.018	10.0
NOx	0.82	0.85	↑3.7	0.88	0.94	↑6.8
PM	0.064	0.069	↑7.8	0.100	0.077	23.0

※ W/O : without DOC, With : with DOC
R.R. : reduction rate(%)

여 CVS-75 모드 운전시 배출가스온도를 모니터링 하였다.

그 결과 Fig. 6에 나타낸 것처럼 대부분 300°C 미만이었으나 1, 3단계에서는 일부 350°C를 넘는 운전조건도 있었으며, 이 부분에서 SO₂가 황산염으로의 전환율이 증가하여 전체 입자상물질 증가에 기여한 것으로 사료된다. 이의 보다 정확한 입증은 입자상물질중에 들어있는 황산염의 분석으로 확인할 수 있었다. 결국, 이러한 황산염 생성의 증가로 인한 입자상물질의 증가를 억제하기 위해 만든 Pt-V 촉매에서는 장착후 입자상물질이 23.0% 감소하는 결과를 나타내었다.

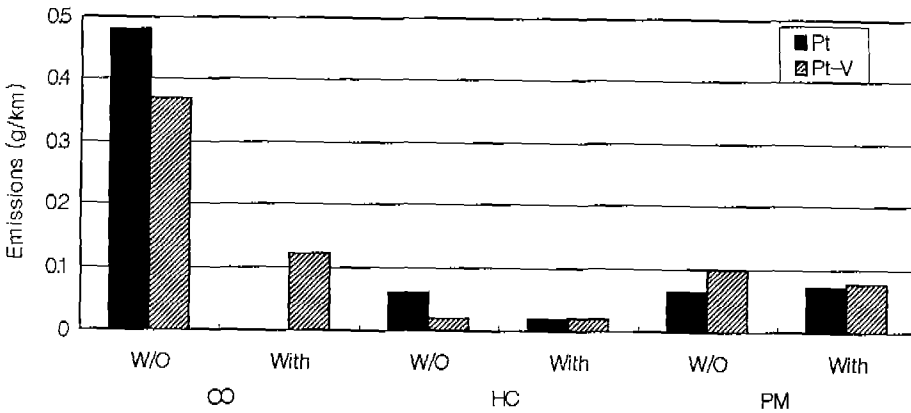


Fig. 5 Test results of regulated emissions by CVS-75 mode

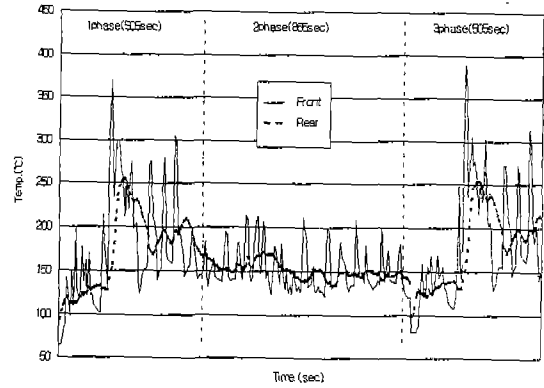


Fig. 6 Temperature distribution of exhaust gas by CVS-75 mode

3.2. 미규제물질 배출가스 성능평가

미량 미규제유해물질에 대한 Pt 촉매와 Pt-V 촉매의 CVS-75 모드 시험결과, Table 3과 Fig. 7에 나타낸 바와같이 용해성유기분은 Pt 촉매에서 저감율에 별 영향이 없었으나, Pt-V 촉매에서는 13.5%의 저감율을 나타내었다. 또한 황산염의 분석결과, Pt 촉매는 앞의 CVS-75 모드 배출가스 온도측정결과에서도 설명되었듯이 촉매 장착후 41% 정도가 증가하여 입자상물질의 증가에 기여함을 알 수 있었으며, 황산염 생성 억제력이 있는 바나듐 촉매가 들어있는 Pt-V 촉매에서는 장착후 60.7 %가 감소함으로써 용해성

유기분과 함께 전체 입자상물질의 저감에 기여함을 알 수 있었다.

또한, 악취물질로 알려진 포름알데히드는 Pt 촉매와 Pt-V 촉매에서 각각 57.6%와 64%의 비교적 높은 저감율을 나타내었으며, 발암성 및 돌연변이원성물질이며, 최근에는 환경호르몬 물질로 알려진 다환방향족탄화

수소는 Fig. 8에서 보듯이 촉매 장착전 phenanthrene > pyrene > fluoranthene 등의 순으로 많이 배출되었으며, Pt 촉매에서는 34.8 ~ 95.5%의 저감율을, Pt-V 촉매에서는 8.8 ~ 59.3% 저감율을 나타내어 산화력이 좋은 Pt 촉매가 상대적으로 높은 저감율을 나타냄을 알 수 있었다.

Table 3 Test results of light-duty DOC for unregulated emissions

Emissions		Pt catalyst			Pt-V catalyst		
		W/O	With	R.R.(%)	W/O	With	R.R.(%)
SOF(mg/km)		5.0	5.22	-4.4	15.0	12.98	13.5
Sulfate(mg/km)		1.36	7.01	-415.4	1.841	0.723	60.7
PAHs ($\mu\text{g}/\text{km}$)	Ph.	103.34	46.41	55.1	103.34	43.09	58.3
	An.	0.743	0.306	58.9	0.743	0.66	11.2
	Fl.	26.89	10.64	60.5	26.89	21.57	19.8
	Py.	78.63	26.91	65.8	78.63	71.70	8.8
	BaA.	1.74	1.13	34.8	1.74	1.45	16.7
	Bbf	0.734	0.0328	95.5	0.734	0.35	52.1
	Bkf	0.0569	0.0266	53.2	0.0569	0.035	38.6
	BaP	0.0908	0.0244	73.1	0.0908	0.037	59.3
Formaldehyde(mg/km)		7.00	2.97	57.6	7.00	2.52	64.0

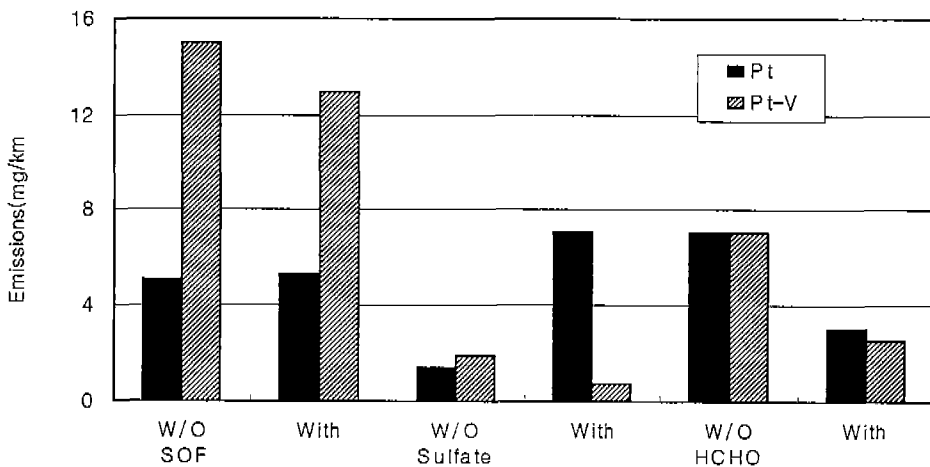


Fig. 7 Test results of SOF, sulfate, HCHO by CVS-75 mode

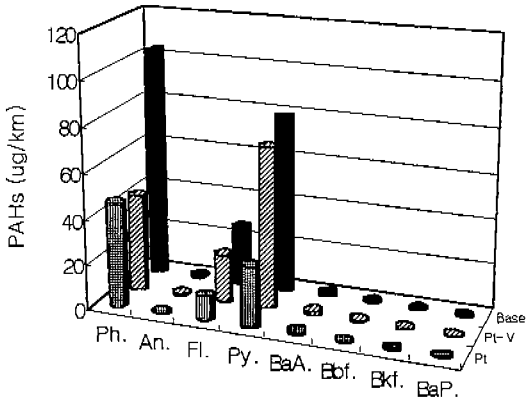


Fig. 8 Test results of PAHs by CVS-75 mode

3.3. 디젤입자상물질 입경측정 결과

소형 디젤승합차에서 배출되는 입자상물질의 입경분포를 측정하기 위해 소형승합차 (Musso) 한 대를 선정하여 차대동력계상에서 차속별(20, 40, 60, 80km/hr)로 시험한 결과 다음과 같았다. Fig. 9는 입자상물질의 개수농도 분포를 나타낸 것이고, Fig.10은 질량농도 분포 특성을 나타낸 것이다.

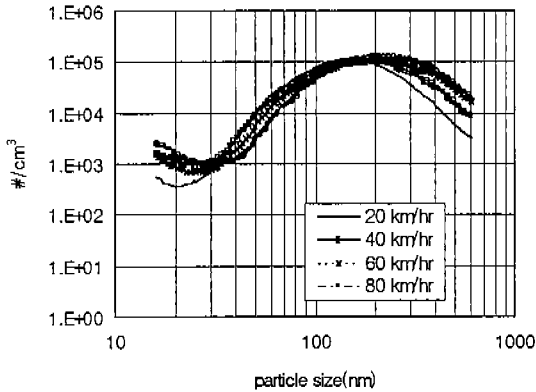


Fig. 9 Particulate number concentration and size distributions exhausted from light-duty vehicle by different vehicle speed

그림에서 볼 수 있듯이 배출되는 미세입자의 양은 개수로 $6 \times 10^2 \sim 2 \times 10^5 / \text{cm}^3$ 이고, 질량으로 $2 \sim 4 \times 10^4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 였다. 배출되는 입자

의 개수와 질량농도는 운전차속이 증가함에 따라 약간씩 증가하는 경향을 보였으며, 모든 차속에서 개수농도분포에서 입자 peak 농도는 100~200nm, 질량농도분포에서 peak 농도는 입경 400nm 부근에서 나타났다. 이와같은 시험 결과로서 입자의 분포 경향은 운전속도와 크게 상관없이 거의 일정한 배출특성을 나타냄을 알 수 있었다.

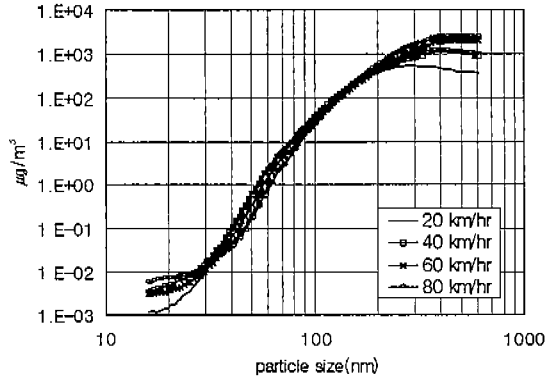


Fig. 10 Particulate weight concentration and size distributions exhausted from light-duty vehicle by different vehicle speed

4. 결론

소형 디젤산화촉매장치에 대한 배출가스 성능을 평가하기 위해 제작된 2종의 소형 DOC 시제품을 소형 디젤승합차에 장착하여 차대동력계(Chassis dynamometer)상에서 국내 규제시험모드인 CVS-75 모드로 시험하였으며, 차속별 입경분포를 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 규제물질중 CO의 저감율은 Pt와 Pt-V 촉매에서 각각 100%와 67.6%, HC는 66.7%와 10.0%로서, 산화력이 우수한 Pt만을 사용한 촉매에서 높은 저감율을 나타내었고, 입자상물질의 저감율은 Pt 촉매가 7.8% 증가하였는데, 이는 일부 350℃를 넘는 운전조건에서 SO₂가 황산염으로의 전환율이 증가하

여 전체 입자상물질 증가에 기여한 것으로 사료되며, Pt-V 촉매에서는 장착후 23.0%가 감소하는 경향을 나타내었다.

2. 용해성유기분의 저감율은 Pt 촉매에서 별 영향이 없었으나 Pt-V 촉매에서는 13.5%의 저감율을 나타내었으며, 황산염의 저감율 분석결과, Pt 촉매는 촉매 장착후 415% 정도가 증가하였고, Pt-V 촉매에서는 60.7%가 감소함을 나타내었다.

3. 포름알데히드의 저감율은 Pt 촉매와 Pt-V 촉매에서 각각 57.6%와 64%의 비교적 높은 저감율을 나타내었으며, 다환방향족탄화수소는 촉매 장착전 phenanthrene > pyrene > fluoranthene 등의 순으로 많이 배출되었으며, Pt 촉매에서는 34.8 ~ 95.5%의 저감율을, Pt-V 촉매에서는 8.8 ~ 59.3% 저감율을 나타내었다.

4. 차속별로 입자상물질의 분포특성을 측정 한 결과, 모든 차속에서 개수농도와 질량농도는 각각 100 ~ 200nm, 400nm 부근에서 최대값을 나타내었으며, 입자의 개수농도와 질량농도분포 경향은 운전속도와 크게 상관 없이 거의 일정한 배출특성을 나타냄을 알 수 있었다.

이상의 결과들로 미루어 볼 때, 중·소형 디젤자동차의 배출 오염물질을 저감시키기 위한 디젤산화촉매 후처리장치는 가스상물질에 대한 저감율이 매우 우수하며, 입자상물질에 대해서도 어느정도 저감율을 가지고 있어 대기질 개선과 강화되는 자동차 배출가스 기준에 상당부분 기여할 수 있을 것으로 사료된다.

1. Michael P. Walsh, "Global trends in diesel emissions control", SAE 980186, 1998.
2. 조강래, "국내 자동차 배출가스 저감대책 및 기술개발 현황", 첨단 환경기술, 4월호, 1996.
3. K.F. Hansen, F. Bak, E.M. Andersen, H. Bejder, H. Autrup, "The influence of an oxidation catalytic converter on the chemical and biological characteristics of diesel exhaust emissions", SAE 940241, 1994.
4. 환경부 국립환경연구원, "'97 대기오염 물질 배출량", 연간 통계자료, 1998.
5. I.S.Abdul-Khalek, D.B.Kittelson, B.R.Graskow, Q.Wei, F.Brear, "Diesel exhaust particle size : measurement issue and trends", SAE 980525, 1998.
6. Pelham Hawker, Georg H., Jürgen H., Wolfgang Koch, Hartmut L., Bernhard L., Peter S., "Effects of a continuously regenerating diesel particulate filter on non-regulated emissions and particle size distribution", SAE 980189, 1998.
7. Mitsuo Tamanouchi, Hiroki Morihisa, Shigehisa Yamada, Jihei Iida, Takanobu Sasaki, and Harufusa Sue, "Effects of properties on exhaust emissions for engines with and without oxidation catalyst and pressure injection", SAE 970758, 1997.