

산화촉매에 의한 소형디젤엔진의 배출가스 저감특성 Characteristics of Exhaust Emissions Reduction by Oxidation Catalyst for Light-duty Diesel Engine

김선문* · 임철수 · 엄명도 · 정일래¹⁾
국립환경연구원 자동차공해연구소, 서울산업대 환경공학과¹⁾
(2002년 2월 22일 접수, 2002년 9월 23일 채택)

Sun Moon Kim*, Cheol Soo Lim, Myoung Do Eom and Il Rae Jung¹⁾
Motor Vehicle Emission Research Laboratory National of Institute Environmental Research
¹⁾Department of Environmental Engineering Seoul National University of Technology
(Received 22 February 2002, accepted 23 September 2002)

Abstract

The purpose of this study is to evaluate the emission reduction characteristics depending on the formation of the catalyst which influences the development of the diesel oxidation catalyst (DOC) suitable for small-sized diesel engines. We also attempted to suggest the feasibility of it as an after-treatment device. The reduction efficiency of DOC for CO and HC was proportional to the contents of precious metals, and the particulate matter (PM) has been reduced as much as 53 ~ 59%. The reduction rate of soluble organic fraction (SOF) by DOC attachment revealed 100%. The composition of sulfate in PM increased from 3%, 7 ~ 11% by installation of DOC. It is described that increase of sulfate contributed to the production of PM. This result also showed that the SOF and sulfate have trade-off relationship.

Key words : diesel oxidation catalyst (DOC), diesel engine, precious metal, soluble organic fraction (SOF), sulfate

1. 서 론

산업과 문명이 발달하면서 화석연료의 사용이 늘어나고 이에 따른 대기오염이 급증하면서 대기오염 문제가 전 세계적인 주요 관심사가 되었다. 특히 도심지역에서 자동차에 의한 대기오염문제는 심각하여 이미 자동차에서 배출되는 오염물질에 대한 규

제를 엄격히 강화하고 있는 추세이다.

우리 나라의 경우에도 1987년 가솔린 엔진에 대하여 삼원촉매장치의 부착을 의무화하는 등 선진국 수준으로 배출가스를 규제하고 있으나, 디젤엔진에 대해서는 아직까지 그 방지기술 수준이 선진국에 비해 많이 뒤떨어져 있으므로, 이에 대한 시급한 대책이 요구되고 있는 실정이다(류정호, 1998; 조강래 등, 1992).

디젤엔진은 가솔린엔진에 비해 공기과잉 상태에서 운전되므로 연비가 좋고 이산화탄소 배출이 적

* Corresponding author
Tel : 032-560-7114, E-mail : ksm432@me.go.kr

으며 엔진의 수명이 길고 연료가격이 저렴하다는 장점으로 유럽 등에서는 승용차를 포함한 소형차량에서부터 대형차량까지 폭넓게 사용되고 있다. 그러나 디젤엔진에서 배출되는 오염물질은 가솔린엔진에서 배출되는 오염물질보다 그 구성이 매우 복잡하여 방지기술개발에 많은 어려움을 겪고 있는 실정이다(조강래 등, 1995).

디젤엔진에서 배출되는 오염물질은 크게 입자상물질(PM)과 가스상물질로 분류되며, 입자상물질은 고체상(dry carbon, 용해성 유기물질, 황산화물과 재)과 액체상(미연소 연료, 윤활유 등)으로 이루어지며 가스상물질은 질소산화물, 탄화수소, 일산화탄소 등으로 구성된다. 디젤엔진의 주요 오염물질은 질소산화물과 입자상물질이며, 특히 입자상물질은 대부분 1 μ m 이하의 미세 입자들로 발암성 및 돌연변이원성물질들을 함유하고 있어 보건학적으로도 매우 중요하다(환경부, 1994).

현재 선진국에서 개발, 추진되고 있는 디젤엔진 배출가스 방지기술은 연소실 개선, 고압분사 등에 의해 엔진을 개량하여 입자상물질 중 Dry Carbon(乾炭素)을 감소시키거나, 연료 중의 황 함유량을 낮춤으로써 황산염 생성을 억제하며, 미연소 연료나 윤활유 등에 기인되는 용해성유기분(soluble organic fraction; SOF)은 디젤산화촉매장치 등의 후처리기술을 사용하여 저감시킴으로서 배출허용기준을 만족시킬 수 있는 대응기술로 대두되고 있다(Stephen, 1999; Mayer *et al.*, 1980; Komiyama and Heywood, 1973; Fenimore, 1970; Street, 1955). 특히 후처리기술 중 디젤산화촉매기술은 여과장치에 비해 배출가스 중 매연 등의 입자상물질을 저감하는 효율이 낮으나, 구조가 간단하고 내구성이 우수하며 경제성이 높아 차세대 배출가스 방지기술로서 실용화 가능성이 높은 것으로 평가되고 있다(환경부, 1997). 그러나 연료중의 황 성분이 산화촉매에 의해 황산염으로 전환되어 입자상물질의 저감성능을 저해하며, 윤활유나 황 성분 등이 산화촉매표면에 축적되어 피독현상을 일으켜 촉매의 기능을 저하시키는 등 극복해야 될 장애요인을 안고 있다(Meintjes, 1980).

이에 본 연구에서는 향후 배출가스 규제기준의 강화시 사용 증가가 예상되는 산화촉매의 개발을 위한 배출가스 정화특성을 평가함으로써, 산화촉매 장치의 소형디젤엔진 배출가스 후처리장치로서의

타당성을 제시하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 차량 배출가스 실험장치

소형디젤자동차 배출가스 측정실험을 위한 장치는 차대동력계, 시료채취장치, 희석터널, 입자상물질 측정장치 및 배출가스 분석기로 구성되어 있다. 이 시험장치는 자동차가 실제 도로상에서 주행할 때 공회전, 가속, 정속, 감속 등이 되풀이되는 과정을 대표화한 실측 주행모드를 그대로 모사 주행할 수 있는 장치이다. 배출가스의 측정은 차대동력계의 롤러 위에서 시험자동차가 실측모드를 주행할 때 자동차의 배기관으로부터 배출되는 가스를 정용량시료채취장치(CVS; constant volume sampler)를 사용하여 일정량의 공기로 희석시킨 후, 시료채취용 테들러백에 채취하고, 시료백의 희석 배출가스를 분석기로 분석하여 자동차의 주행거리(km)당 배출되는 일산화탄소, 탄화수소 및 질소산화물 등 가스상물질을 측정하여 오염물질 배출량을 산출하였다.

시험 전에 차량은 20~30°C 온도에서 최소 6시간 동안 안정화 시켰으며, 배출가스 채집은 정용량 시료채취방법으로 행하였고 각 오염물질에 대해 g/km 단위로 나타내었다.

본 연구에서는 국내에서 제작, 생산되어 보급되고 있는 1991 cc급 소형경유차량을 사용하여 실험하였다. 현재 시중에서 시판되고 있는 황 함유량 0.04 wt%경유를 연료로 사용하여 실험하였다. 그림 1에 본 시험에서 사용된 차대동력계와 차량 배출가스 측정장면 사진을 나타내었다.

2.2 분석방법

가스상 규제물질을 분석하기 위하여 일산화탄소는 비분산적외선분석법(NDIR, nondispersive infrared), 탄화수소는 열식불꽃이온화검출기법(HFID, heated flame ionization detector), 질소산화물은 화학발광법(CLD, chemiluminescence detector)을 사용하였으며, 입자상물질은 미니희석터널을 사용하여(HORIBA-MEXA9220 model) 채취하였다. 이 장치는 엔진의 배출가스 일부를 등속흡인으로 채취하여 공기와 희석시킨 후 입자상물질을 테프론으로 코팅된 유리섬

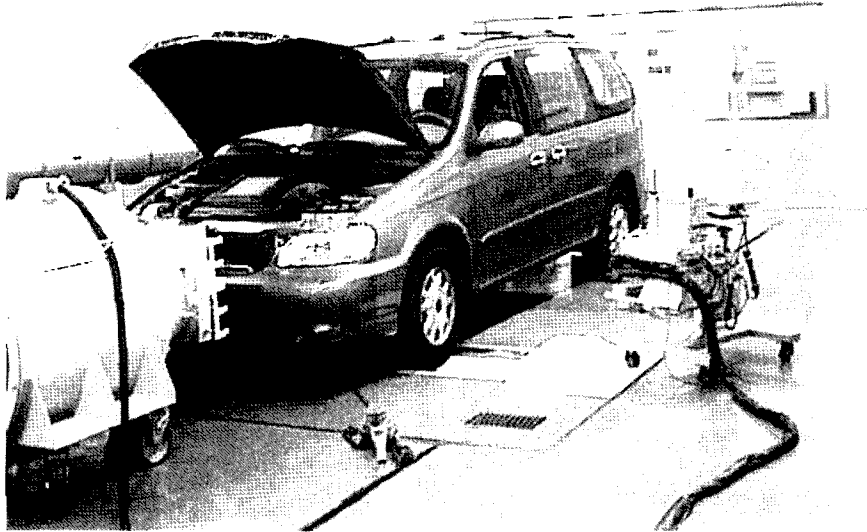


Fig. 1. View of chassis dynamometer and emission test.

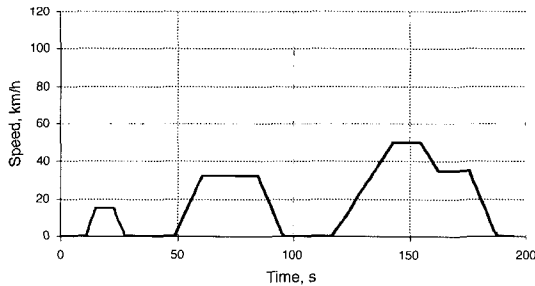


Fig. 2. Driving pattern of ECE15 Cycle.

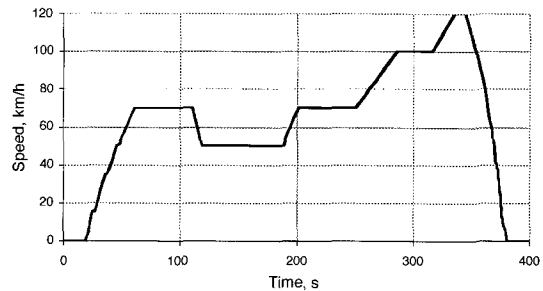


Fig. 3. Driving pattern of EUDC Cycle.

유여지에 포집하는 장치이다. 여지에 포집된 입자상 물질의 무게는 1 μg까지 측정가능한 micro balance (SACD-WC model)를 사용하여 실내공기온도 20°C, 상대습도 50%로 유지된 칭량실 내에서 측정하였다 (류정호, 1998).

미규제물질 중 용해성유기분은 디클로로메탄을 추출용매로 하여 Soxhlet 추출장치에서 24±4시간 동안 추출한 후 칭량실 내에서 무게를 측정하였다. 그리고, 황산염은 용해성 유기분 측정이 끝난 시료 여지를 잘게 잘라서 1시간 동안 초음파로 물추출한 후 여과시켜 이온크로마토그래피(Dionex model)로 분석하였다.

2.3 운전모드

실험에 사용된 배출가스 측정 운전모드로는 현재 유럽에서 소형경유차 배출가스 인증에 사용되는 ECE15+EUDC 모드를 사용하였으며, 그림 2와 3에 운전특성을 나타내었다. 이 모드는 4개의 ECE15 모드로 연속되어 있고 그 뒤에 한 개의 EUDC 모드가 연속된다(EC, 1998).

2.4 실험촉매

실험산화촉매의 규격은 동일하게 하고 귀금속량의 차이에 따른 배출 가스 정화 수준의 변화를 파악하여 디젤산화촉매 최적화시 배출 가스 저감효과

Table 1. Specification of test catalysts.

Precious metal content (g/ft ³)	Base metal	Volume (l)	Size (mm)
① 70+40	JEX302	1l+1l	84 × 148 × 96
② 40+20	JEX302	1l+1l	84 × 148 × 96
③ 20+20	JEX302	1l+1l	84 × 148 × 96

를 보이하고자 하였다.

촉매담체의 기본 성분은 Engelhard사 제품의 일종인 JEX302를 기본으로 하여 1l 짜리 2 brick으로 총 2l의 체적에 귀금속은 백금(Pt)을 사용하였으며, 본 실험에서 사용된 디젤산화촉매의 제원은 표 1과 같다.

동일 규격을 갖는 3개의 실험촉매를 대상으로 귀금속은 백금으로 하여 각 촉매별로 2 brick 중 배출가스가 제일 먼저 만나는 첫 번째 brick에 70, 40, 20 g/ft을 부여하고 뒤쪽은 40, 20, 20 g/ft으로 상대적으로 적거나 같게 함침하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 촉매장착전 배출가스 실험결과

3.1.1 규제물질

배출가스 측정에 사용된 ECE15+EUDC 모드는 ECE15 모드와 EUDC 모드를 합한 것으로 Phase 1은 ECE15 모드이며, Phase 2는 EUDC 모드를 나타낸다. 그림 4에서 보듯이 Phase 1이 Phase 2보다 배출가스의 배출량이 모두 높다. 이는 ECE15 모드가 평균 차속 19 km/h로서 평균 차속 62.6 km/h인 EUDC모드 보다 저속에서 운전되어 불완전연소가 많이 일어났기 때문으로 사료된다.

3.1.2 미규제물질

촉매장착전 소형디젤엔진에서 배출되는 용해성유기분, 황산염, 매연(Soot)과 같은 미규제물질의 배출특성을 측정할 결과, 그림 4에서 나타난 바와 phase 1이 phase 2 보다 높은 배출량을 보였으나 조성비에 있어서는 거의 유사한 값을 나타내었다. 각 성분별 조성비를 보면 그림 5의 결과에서 보듯이 촉매가 정화할 수 있는 용해성유기분은 각 시험 구간별로 50~60% 정도 함유되어 있음을 알 수 있었다. 특히

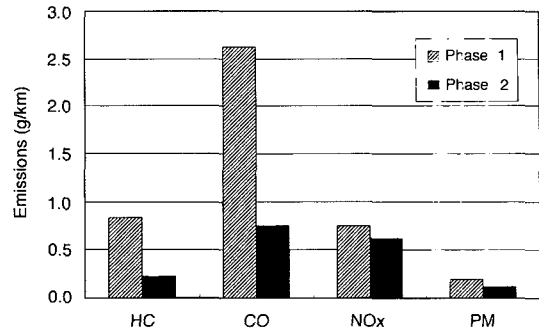


Fig. 4. Regulated pollutant emissions for light duty diesel engine without DOC.

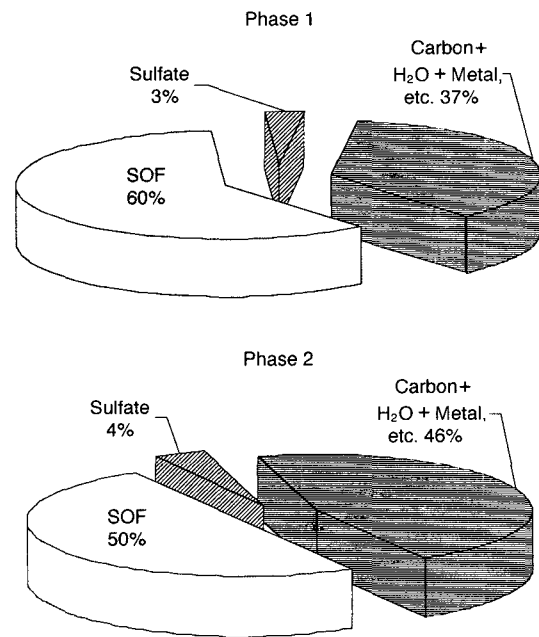


Fig. 5. Results of PM composition analysis for phase 1 and 2.

phase 1이 phase 2보다 높게 나타난 이유는 불완전연소가 상대적으로 많이 일어나 미연소된 연료 등에서 기여하는 바가 크기 때문이다. 이러한 용해성 유기분은 입자상물질에 함유되어 대기중에서 호흡을 통해 인체에 유입되면 발암성이나 돌연변이원성을 일으킬 수 있는 성분들이므로, 이러한 결과들이 대기환경연구에 미치는 영향은 매우 클 것으로 사료

된다. 또한 산화촉매로 정화가 어려운 매연(Soot) 및 결합수, 금속성분, 기타 성분들이 약 37~46%이었고, 300°C 이상 고온의 배출가스에서 급격히 활성화하는 황산염 성분은 약 3~4% 수준으로 나타났다.

3.2 촉매장착후 배출가스 시험결과

3.2.1 규제물질

선정된 3개의 실험촉매별 규제물질에 대한 저감 성능을 평가하기 위해 phase 1+phase 2 모드를 사용하여하였으며, 촉매의 상대적인 정화 효율 및 최적 사양 선정을 위해 배출가스재순환(EGR; exhaust gas recirculation) 기술의 적용은 일정하게 하여 동일 조건으로 하였다. 이는 배출가스 성분 중 배출가스 재순환량이 변동되면 엔진 연소 조건이 변화하여 NO_x와 PM에 영향을 미치므로 상대적으로 비교 분석이 어려울 것으로 판단하였기 때문이다.

촉매장착 후 규제물질 배출가스 시험결과를 그림 6에 나타내었는데 그림들에서 알 수 있듯이 실험결과를 살펴보면 촉매가 장착되지 않았을 때 보다 촉매가 장착되었을 때 탄화수소, 일산화탄소, 입자상물질 등이 고르게 저감되었음을 알 수 있었다. 탄화수소의 경우, 귀금속량이 가장 많은 Pt(70+40)촉매에서 93% 이상의 매우 높은 정화율을 나타내었으며, 상대적으로 적은 귀금속량을 사용한 Pt(20+20)촉매에서도 약 84%의 우수한 정화율을 나타내었다. 일산화탄소에 대한 정화율 분석결과, 귀금속량이 적은 Pt(20+20)촉매에서 35%를 나타낸 반면, 귀금속량이 많은 Pt(40+20)촉매와 Pt(70+40)촉매에서는 각각 66%와 75%의 정화율을 나타내어 귀금속량에 따른 일산화탄소 저감율이 2배 이상의 차이가 있음을 알 수 있었다.

반면 입자상물질의 경우는 탄화수소나 일산화탄소와 상이한 결과를 나타내었는데, Pt(70+40)촉매, Pt(40+20)촉매, Pt(20+20)촉매 각각에 대한 입자상물질 저감율은 53%, 57%, 59%로서 귀금속량이 적을수록 저감효과는 양호하게 나타내었다. 이는 산화성이 우수한 백금에 의해 300°C 이상 고온의 연소과정에서 연료 중 황성분이 황산염으로의 전환을 촉진하기 때문인 것으로 사료된다.

질소산화물의 경우 3가지 실험촉매에서 대부분 3~5%의 낮은 저감율을 나타내어 질소산화물에 대

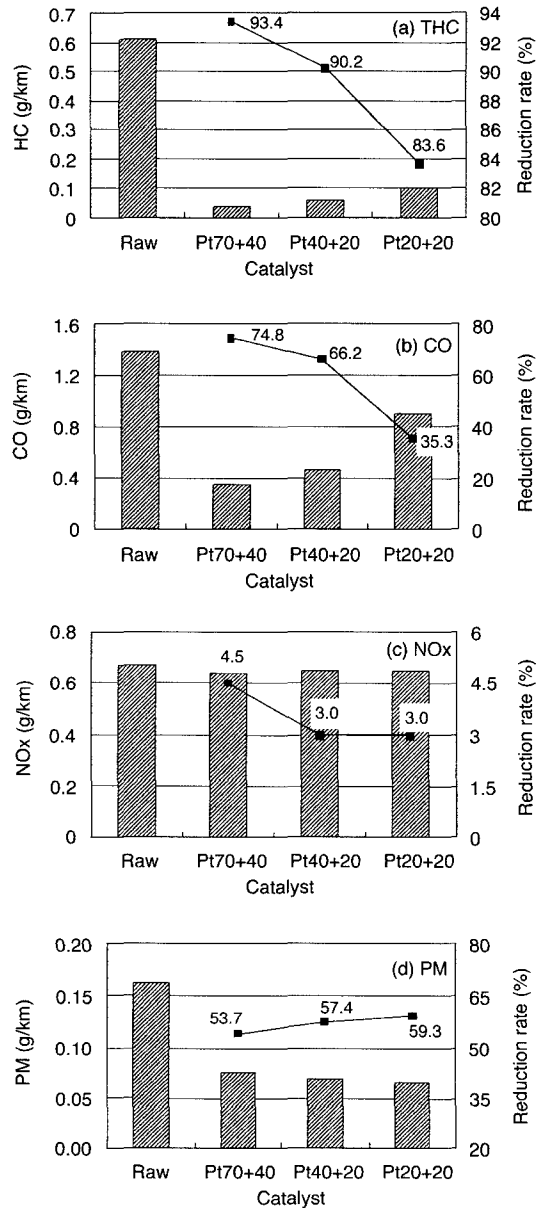


Fig. 6. Test results of regulated pollutant emissions and reduction rate by catalyst.

한 산화촉매의 저감성능은 거의 기대효과가 없는 것으로 나타났으며, 이의 저감을 위해서는 De-NO_x 촉매와 같은 별도의 촉매가 필요할 것으로 사료되었다.

또한 이 측정결과들을 국내 소형경유차 배출가스 규제기준과 비교하여 보면, 국내 배출가스 규제기준은 탄화수소 0.22 g/km, 일산화탄소 1.1 g/km, 질소산화물 0.95 g/km, 입자상물질 0.11 g/km이며, 국내 규제 시험모드는 CVS-75 모드를 사용하고 평균 차속도로 ECE15+EUDC 모드와 약간 차이가 있으나, 비교결과 모든 측정항목에서 규제기준을 만족하는 것으로 나타나 향후 배출가스 규제기준 강화시 산화촉매 사용도 효율적일 것으로 사료된다.

3.2.2 미규제물질

촉매 장착을 통한 미규제물질의 증감율을 보면, 먼저 입자상물질중에 함유된 황산염은 온도가 높을수록 그리고 귀금속량이 많을수록 급격한 활성으로 인해 촉매장착 전 3~4%에서 장착 후 7~11%로 증가되어 입자상물질의 총량을 오히려 많게 되므로 귀금속량이 높은 실험촉매에서 오히려 입자상물질 총량은 증가하여 저감효과를 떨어뜨리는 원인임을

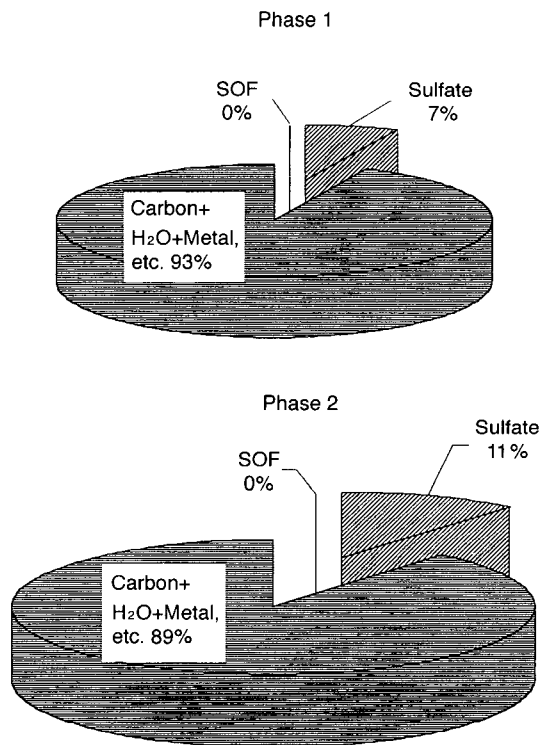


Fig. 7. Test results of unregulated pollutant emissions by catalysts.

알 수 있었다.

또한 그림 7은 귀금속량이 가장 낮은 20+20 g/ft³ 촉매로서 촉매장착 전 입자상물질중 인체에 유해한 성분들이 많이 함유된 용해성유기분은 50~60%였으나 장착 후 100% 정화되어 향후 디젤산화촉매 장착으로 인한 대기질 개선에 상당부분 기여할 수 있을 것으로 사료된다.

4. 결 론

소형경유자동차에 적합한 산화촉매의 개발을 위해 성능에 가장 큰 영향을 미치는 촉매조성에 따른 배출가스 정화특성을 평가함으로써 향후 강화 추세에 있는 배출가스 규제기준을 만족시키기 위한 방법중 하나인 디젤엔진배출가스 후처리장치로서의 타당성을 제시하고자 여러 단계의 시험 과정을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 귀금속 함량에 따른 산화촉매 배출가스 정화율을 평가한 결과에 의하면, CO와 HC는 귀금속 함량이 높을수록 정화효율이 높아지고, CO 35~75%, HC 84~93% 및 PM 53~59%의 저감을 나타냈었다.

2. 입자상물질에 대한 귀금속량 변화별 비교 시험 결과에 의하면, 귀금속함량이 낮은 실험 촉매가 가장 높은 정화율을 보였는데 이러한 원인은 입자상물질중의 황산염 분석결과에서 알 수 있듯이 황산염은 장착 전 3%였으나 장착 후 7~11%로 나타나 입자상물질의 저감율을 저하시키는 원인임을 알 수 있었다. 결국 온도가 높을수록 또한 귀금속량이 많을수록 연료 중 황성분의 황산염으로 급격히 전환되어 입자상물질의 총량을 오히려 높이는 원인이 됨을 알 수 있었다.

3. 질소산화물의 경우는 3~5%의 낮은 저감율을 나타내었다. 이것은 산화 촉매만으로 저감효과를 크게 얻지 못함을 알 수 있었다.

4. 인체에 유해한 용해성 유기분에 경우 산화촉매의 사용으로 100% 정화 효율을 나타내었다.

참 고 문 헌

류정호 (1998) 대형디젤기관에서 EGR장착에 의한 성능

- 및 배출가스 성능에 관한연구, 국민대학교 대학원 박사학위 청구논문, 1-2.
- 조강래 외 (1992) 촉매부착 자동차의 배출가스방지장치 성능 평가연구 (II) 국립환경연구원, 1-3.
- 조강래, 엄명도, 류정호 (1995) 디젤자동차 입자상물질 여과장치의 성능평가 및 재생기술개발, 국립환경연구원, 1-2.
- 환경부 (1994) 디젤자동차 매연여과장치 개발 연구, 환경부, 70-89.
- 환경부 (1997) 디젤자동차 배출가스 저감기술 (디젤엔진 촉매개발연구), 환경부, 71-85.
- EC (1998) Directive 98/69/EC of the European parliament and of the council.
- Fenimore, C.P. (1970) Formation of nitric oxide in premixed hydrocarbon flames, Thirteenth Symposium (International) on Combustion, 373-380.
- Komiyama, K. and J.B. Heywood (1973) Predicting NO_x Emissions and Effects of Exhaust Gas Recirculation in Spark-Ignition Engines, SAE 730475.
- Mayer, W.J., D.C. Lechman, and D.L. Hildon (1980) The Contribution of engine oil to diesel exhaust particulate emissions. SAE 800256.
- Meintjes, K. (1988) Hidden-line removal for viewing three-dimensional surfaces and objects, GMR-5343.
- Stephen, R.T. (1999) An Introduction to Combustion.
- Street, J.C. and A. Thomas (1955) Carbon Formation in Premixed Flames, Fuel, 4-36.