

# DOC의 K-7 Mode에 의한 배기가스 저감에 관한 연구

한영출\*, 백두성\*, 오용석\*\*, 박만재\*\*, 박귀열\*\*\*, 류규현\*\*\*\*

## A Study on Exhaust Gas Reduction by K-7 Mode of DOC

Young-Chool Han\*, Baik Doo-Sung\*, Yong-Suk Oh\*\*, Man-Jae Park\*\*, Kyi-Yeol Park\*\*\*, Kyu-Hyun Ryu\*\*\*\*

### Abstract

With the significant growth of the number of vehicles, environmental problems is raised. NOx, SOx, and PM emissions in diesel powered vehicles are larger than that in gasoline, because the development of pollutants reduction techniques has not been yet achieved. So it is need to develop after-treatment or to convert into alternative fuel to satisfy emission regulation. Among the after-treatment systems to reduce the diesel emissions, studies with diesel oxidation catalyst(DOC) are done greatly.

In this study using DOC, reduction efficiency with the change of temperature and catalyst loading was calculated through measurements of CO, HC, PM, and SOx.

**Key Words :** Diesel Oxidation Catalyst(디젤산화촉매), K-7 Mode(K-7모드), Conversion Rate(변환율), After-Treatment System(후처리장치시스템), Particulate Matter(입자상물질)

## 1. 서론

디젤자동차는 전체차량에서 차지하는 비율이 적음에도 불구하고 대기오염의 주원인이 되고 있고 이에 대처방안으로 디젤엔진에서 산화촉매장치가 활발히 연구되고 있다.<sup>(1)</sup>

1998년 우리나라에서는 연료 중 황성분을 0.05wt%이하로 법규화하였는데 황성분 0.05wt%이하의 연료를 사용하게 되면 디젤기관에서도 관류유동식 촉매장치의 적용이 가능하게 되므로 기관특성에 맞는 촉매장치를 개발할 경우 기관출력과 연비에 악영향을 미치지 않고 배출가

스를 저감시킬 수 있다.

환경규제의 벽을 넘는 단계로서 소형 디젤엔진용 촉매에 대한 개발 및 연구는 매우 중요하다고 볼 수 있다. 디젤기관에서 디젤산화촉매장치(DOC)를 사용하여 기관성능모드에서 장착전·후의 기관출력을 알아보았고 배출가스 저감성능에 가장 중요한 인자인 배출가스온도가 적절히 분포된 정상상태 모드를 선정하여 디젤산화촉매장치 장착전·후의 배출가스 저감효율을 알아보았다.

따라서 본 연구를 통해 촉매특성에 미치는 인자들의 상관관계를 정확히 파악하여 디젤촉매에 대한 대상엔진의

\* 국민대학교 기계공학과  
\*\* 국민대학교 기계공학과 대학원  
\*\*\* 인천기능대학 자동차과  
\*\*\*\* 시립인천전문대학 기계설계과

최적 촉매장치 개발을 위한 방향성을 제시하고 실제적용에 필요한 자료를 제공함으로써 디젤기관의 배출가스저감에 따른 대기오염 방지에 기여하고자 한다.

## 2. 이론적 고찰

### 2.1 디젤산화촉매장치의 배출가스 저감원리

디젤산화촉매장치의 산화과정의 원리는 Fig. 1<sup>(2,3)</sup>에 나타난 바와 같다.

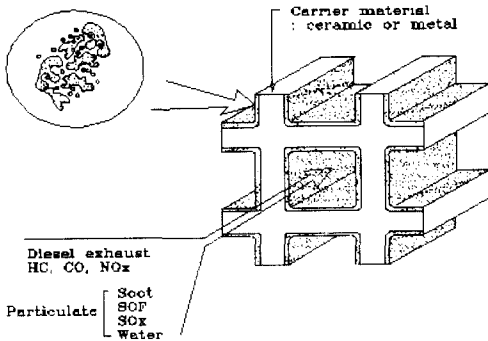


Fig. 1 Functional diagram of catalyst

디젤기관에서 배출되는 배출가스 중에서 CO, HC 및 SOF가 셀 내로 들어가면 셀 표면에 코팅되어 있는 촉매에 의해 산화반응이 쉽게 일어나도록 되어있다. 특히 촉매는 산소분자를 담체의 표면에 화학흡착하여 CO 및 HC와 반응하기 쉬운 활성종을 만들어 반응속도를 증가시킨다. 현재 촉매재로 사용되고 있는 금속은 Pt나 Pd가 주로 사용되고 있으며 아직까지 귀금속 촉매의 선택적 반응활성을 증가하는 비금속 산화물은 없는 것으로 알려져 있다.<sup>(4)</sup>

### 2.2 디젤산화촉매장치의 정화효율에 영향을 미치는 인자

#### 2.2.1 귀금속 촉매의 양과 촉매재

귀금속 촉매의 양이 증가할수록 산화촉매장치의 성능은 향상된다. 그러나 귀금속 촉매의 양을 증가시키면 산화촉매장치의 가격이 상승하므로 경제적인 측면도 고려되어

야 한다. 디젤산화촉매재로서 주로 Pt나 Pd가 가장 많이 사용되고 있는데 그 이유는 이 두 귀금속이 디젤의 낮은 배기온도에서도 산화를 잘 일으키게 하는 촉매재이기 때문이다. 따라서 현재 Pt나 Pd를 촉매재로 사용하여 많은 실험을 하고 있으며 기관의 특성에 맞는 촉매의 양과 촉매재 선정이 매우 중요한 인자이다. Yoshitsugu Ogura 등은 실험에서 Pt가 Pd보다 낮은 온도에서 활성이 이루어지는 것을 확인하였고 또한 Pt의 Loading양을 증가시킨 결과 변환효율이 향상하는 것을 확인하였다.

#### 2.2.2 담체의 조성<sup>(6)</sup>

디젤산화촉매장치에서 담체 조성의 궁극적인 목표는 SO<sub>2</sub>를 SO<sub>3</sub>로 산화하는 반응을 억제시켜 발생을 줄이고, 낮은 온도에서 황산을 저장하여 그 이후 높은 온도에서 방출하는 것을 피하는 것과 SOF의 흡착성을 높이는 것이 궁극적인 목표지만 또한 지지체에 담체를 입히면 다음과 같은 세가지 잇점이 얻어진다.

첫째, 지지체에 직접 촉매를 코팅할 때의 불균일한 촉매 반응을 방지하고 둘째, 촉매의 표면적을 증대시키며 셋째, 귀금속 촉매의 양을 줄이는 것이다. 현재 사용되고 있는 담체에는 여러가지 종류가 있지만, 담체마다 각 온도로부터 배출가스에 대하여 변환효율에 미치는 영향이 다르기 때문에 담체의 선정은 그 자동차의 운행특성에 따라야 한다. 예를 들면, 현재 담체로 많이 사용되고 있는 물질 중에 실리카를 담체로 사용하면 알루미늄을 담체로 사용했을 때보다 500℃ 이하에서는 높은 변환효율을 나타내지만, 500℃ 이상에서는 알루미늄을 담체로 사용했을 때가 변환효율이 더 높다.

#### 2.2.3 지지체형상 및 셀(Cell)밀도

디젤산화촉매에서 배출가스의 변환효율도 중요하지만 지지체의 형상이나 셀의 밀도에 따라 기관의 배압에 영향을 주어 기관성능에 영향을 미치기 때문에 이 문제도 고려하여야 한다. 과거에는 다른 모양도 많이 고려되었지만 현재는 주로 세라믹이나 금속의 벌집형태로 만들어져 있으며 지지체의 표면적이 높을수록 배기흐름에 촉매가 많이 노출된다. 따라서 다른 조건을 무시하면, 높은 셀의 밀도와 얇은 두께를 가진 지지체가 변환효율을 높일 수 있다. 또한 빠르게 촉매의 온도를 높일수록 높은 변환효율을 얻을 수 있기 때문에 지지체는 비열이 낮고 질량이 가벼울수록 유리하다. 높은 효율은 지지체에서의 압력손실이 작을수록 유리하기 때문에 지지체에서 길이와 직경의 비를

중횡비라고 하면, 높은 중횡비의 지지체가 낮은 중횡비의 지지체보다 높은 압력손실을 가지므로 압력손실을 적게 하려면 직경이 크고 얇은 디스크(Disk) 모양의 지지체가 좋을 것이다. 그러나 이것은 물리적으로 강도가 약하고 설치공간의 문제때문에 실제로는 적당한 크기의 지지체가 요구된다.

### 2.2.4 배출가스 온도

디젤산화촉매장치에서는 배출가스온도에 따라 변환효율이 달라진다. HC나 CO는 가능한 한 높은 온도에서 변환효율이 증가하지만 온도가 높으면 디젤산화촉매에서 황산을 증가시켜 입자상물질의 총량을 증가 시키기 때문에 가능한 적절한 온도 윈도우(Window)를 설정하여 이 온도내로 유지하면 더욱 성능을 높일 수 있다. 따라서 소형디젤기관의 경우는 배출가스온도가 낮기 때문에 최적 온도 윈도우를 가능한 한 낮은 온도로 설정하여 높은 변환효율과 적은 황산의 축적이 되도록 해야한다. 또한 대형 디젤기관의 경우는 배기온도가 높기 때문에 최적 온도 윈도우를 가능한 한 높은 온도로 설정시켜 높은 변환효율과 적은 황산을 방출하도록 한다.

### 2.2.5 배출가스 속도<sup>(7)</sup>

배출가스속도의 의미는 배출가스가 촉매내에서 얼마나 머무를 수 있는가를 나타내기 때문에 적당한 크기의 촉매 장치가 요구된다. 배출가스속도를 낮게 할 경우 배출가스가 촉매내에서 머무를 수 있는 시간이 길어져서 CO, HC 및 SOF의 변환효율이 크게 높아지고, SO<sub>2</sub>가 SO<sub>3</sub>로 되는 산화에는 별 영향을 미치지 않기 때문에 가능한 한 배출가스속도를 낮추는 것이 유리하다. 만약 배출가스속도가 0이라면 변환효율은 100%가 될 것이다. 그러나 배출가스속도를 충분히 낮추기 위해서는 지지체의 강도가 충분히 높아야 하고 배출가스 흐름은 촉매전체 내를 균일하게 통과하여야한다. 따라서 지지체 내에서 일정한 속도를 갖는 균일한 유동이 되게 하기 위해서 유동분포기(flow distributor) 등을 설치하면 좋다.

### 2.2.6 연료 중의 황성분

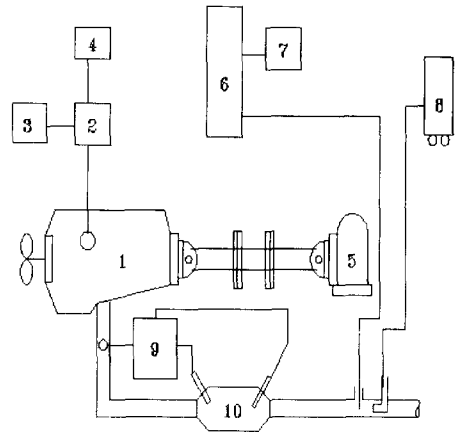
디젤연료는 어느정도(0.05~0.4wt%)의 유황을 포함하고 있어 디젤산화촉매장치의 효율에 직접적인 영향을 미치기 때문에 율유에서 배출되는 인이나 아연과 함께 어느 기간 동안 작동된 후에는 촉매표면을 피독시켜 촉매기능저하에 결정적인 영향을 미친다. 또한 촉매표면에 축적

된 황산이 배출되면서 입자상물질의 양을 증가시킨다. 그 이외에 배출가스 중의 황성분은 촉매표면을 피독시켜 CO, HC의 산화에 대한 촉매의 성능을 저하시킨다. 특히 낮은 온도에서 황에 의한 CO 및 HC의 산화에 대한 성능의 저하가 심하다. Paul Zelenk<sup>(8)</sup> 실험에 의하면 HC의 변환효율이 큰 영향을 받고 200℃이하의 아주 낮은 온도에서는 CO에도 많은 영향을 주었다. 디젤산화촉매장치에서 높은 유황과 저유황 두 연료에 대한 HC, CO의 변환효율에도 많은 차이가 발생한다. 낮은 배출가스온도에서 유황의 산화를 억제하여 성능저하를 피할 수 있으나 높은 배출가스온도에서는 비록 낮은 유황의 함유량이라 할지라도, SO<sub>2</sub>의 SO<sub>3</sub>로의 산화를 일으켜 결국 황산을 생성하기 때문에 이에 대한 대책이 뒤따라야 하며, 특히 높은 온도에서 운전되는 기관일수록 연료 중의 유황의 농도는 제한되어야 한다.

## 3. 실험장치 및 실험방법

### 3.1 실험장치

소형디젤기관에 DOC를 장착하여 촉매 귀금속량, 배출가스온도, 시간에 따른 배출가스를 측정하기 위한 실험장치의 개략도를 Fig. 2에 나타내었다.



- |                           |                                       |
|---------------------------|---------------------------------------|
| 1. Diesel engine          | 6. Gas analyzer                       |
| 2. Dynamometer controller | 7. Recorder                           |
| 3. Monitor                | 8. Mini dilution tunnel               |
| 4. Printer                | 9. Exhaust gas temperature controller |
| 5. Dynamometer            | 10. Diesel oxidation catalyst         |

Fig. 2 Schematic diagram of diesel emission measuring apparatus

### 3.1.1 실험기관

본 연구에서 사용한 실험용 기관은 소형디젤(2,367cc) 기관을 사용하였으며 그 제원은 Table 1과 같다.

**Table 1 Specification of light duty diesel engine**

Items		Specifications	
Maker		KIA Co.	
Engine type		4 Cycle, diesel engine	
Cooling type		Water cooling	
Number of cylinder		4	
Bore × Stroke		92 mm × 89 mm	
Compression ratio		21.7	
Maximum power		60 kW / 4200 rpm	
Maximum torque		157 Nm / 2400 rpm	
Valve timing	Intake	Open	BTDC 14°
		Close	ABDC 44°
	Exhaust	Open	BBDC 48°
		Close	ATDC 10°

### 3.1.2 디젤산화촉매

국내 소형디젤기관에 장착할 수 있도록 개조하여 촉매 량에 따라 A 제품과 B 제품으로 구분하였으며 그 제원을 Table 2에 나타내었다.

**Table 2 Specifications of DOC**

Items	A	B
Maker	Degussa	Degussa
Monolith substrate	Ceramic	Ceramic
Dimension(mm)	200°ø110	220°ø110
Catalyst	Pt	Pt-V
Pt Loading(g/ft <sup>3</sup> )	50	17
V Loading(g/ft <sup>3</sup> )	0	42
Wash coat	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Cell density(cell/in <sup>2</sup> )	400	400
Wall thickness(mm)	0.165	0.165

### 3.1.3 측정장치

(가) 동력계

기관동력계는 수동력계로써 동력계, 제어장치, 연료유량계, 흡입공기 유량계 및 냉각수 조절장치로 구성되어 있으며 동력계의 제원은 Table 3에 나타내었다.

(나) 배출가스분석기

디젤기관에서 배출되는 일산화탄소와 탄화수소류 등 가스상물질을 측정하기 위해 사용한 배출가스 분석기의 제원은 Table 4과 같다.

**Table 3 Specification of engine dynamometer**

Items	Specifications
Model	Superflow corporation, USA (SF-901)
Maximum power	750 kW
Maximum torque	4450 Nm
Maximum rpm	10000 rpm

**Table 4 Specifications of exhaust gas analysis system**

Maker	Model	Component of interest	Measuring principle	Measuring conc. range (ppm)
Liston scientific Co.	Enviromax 207	CO	NDIR	0 ~ 1000
Teledyne analytical instruments	402R	THC	H-FID	0 ~ 10 0 ~ 100 0 ~ 1000
Liston scientific Co.	Enviromax 300	NOx	CLD	0 ~ 1000
Liston scientific Co.	Enviromax 3000	SOx	NDIR	0 ~ 1000

**Table 5 Specifications of mini dilution tunnel**

Items		Specifications
Dimension	Width × dia × height (mm)	600 × 800 × 1800
Dilution tunnel air intake	Air delivery capacity	Max. 150 l/min at 1.5 bars
	Mass flow meter	0~120 l/min
Mass flow meter	Tunnel diameter	48 mm(ID)
	Length	1000 mm tunnel 300 mm PM sampling probe
Exhaust gas partial flow sampling system	Temperature rate	Max. 450°C
	Flow velocity	5~200 m/s
Temperature control system	Dilution air	25 ± 5°C
	Dilution tunnel	51°C ± 1%

(다) PM 측정기

디젤기관에서 배출되는 PM의 양을 측정하기 위하여 미니회석터널을 사용하였으며 이 장치의 제원을 Table 5에 나타내었다.

## 3.2 실험방법

### 3.2.1 실험조건

디젤기관에 DOC장착에 따른 배출가스 정화특성을 측정하기 위해 기관회전수와 부하율을 조정하여 운전모드를

**Table 6 Driving condition of K-7 mode**

Mode	Engine speed (RPM)	Load rate(%)	Temp. (°C)
1	1000	10	140
2	2520	25	220
3	2520	50	300
4	3840	50	390
5	2520	75	450
6	3840	75	500
7	2520	100	650

설정된 K-7모드를 선정하였다. Table 6은 K-7모드의 운전조건을 나타내었다.

### 3.2.2 실험내용

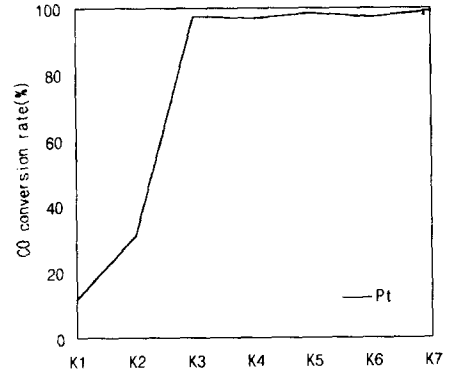
디젤기관을 동력계 상에서 기관 회전수가 1500rpm이 되도록 하여 50% 부하로 운전하면서 냉각수 온도가 80℃로 상승할 때까지 예열하였다. 또한 DOC는 배기매니폴드 후단 1m 위치의 배기관에 장착하였다. 또한 배출가스는 DOC 장착 전후에 K-7모드로 운전하면서 CO와 HC를 5분동안 채취하여 각각 20초 마다 데이터를 취득하여 평균하였고 PM은 안정화시킨 여지의 무게를 측정된 후 5분 동안 배출가스 중에서 포집하여 측정하였다. 한편 배출가스온도는 DOC 전·후단에 각각 온도감지기를 부착하여 온도를 측정하였다. 촉매의 정화효율은 다음과 같은 방법을 이용하여 구하였다.

$$\text{DOC의 정화율} = 1 - \frac{\{\text{DOC후의 배기가스 농도}\}}{\{\text{DOC전의 배기가스 농도}\}}$$

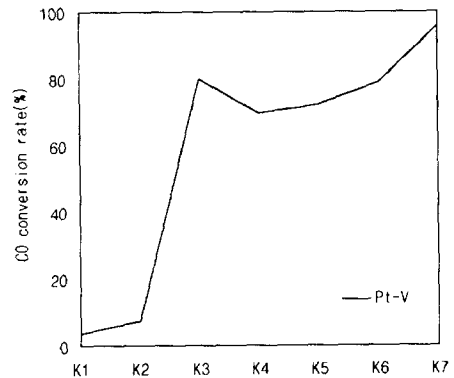
## 4. 실험결과 및 고찰

Fig. 3, 4에서 보는 바와 같이 CO에 대한 DOC의 정화효율은 Pt촉매(A촉매)와 Pt-V촉매(B촉매) 모두에서 배기가스 온도가 300℃ 이상부터 정화효율이 급격히 증가함을 보였으며 특히 Pt촉매(A촉매)는 90% 이상의 매우 우수한 정화효율을 나타내었다.

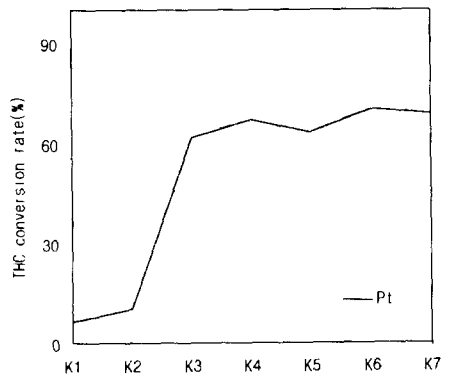
Fig. 5, 6은 THC에 대한 DOC의 정화효율을 보여주고 있으며 CO와 마찬가지로 K3 모드인 300℃ 이상부터 정화효율이 증가함을 알 수 있었고, 이 온도영역부터의 Pt(A촉매)정화효율은 60%이상으로서 11%~52%인 Pt-V(B



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



**Fig. 4 Conversion rate of CO by Pt-V catalysts in different engine operating conditions**



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

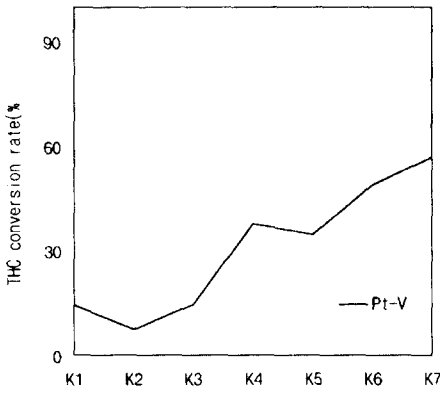


Fig. 6 Conversion rate of HC by Pt-V catalysts in different operating conditions

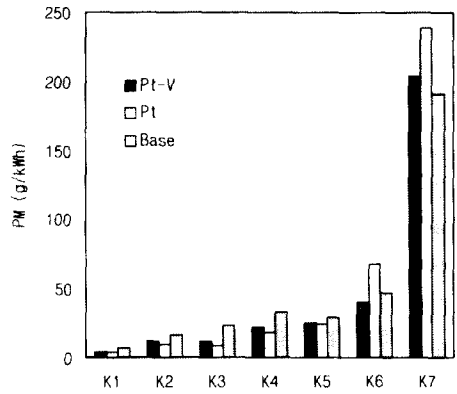


Fig. 9 Composition of PM at K-7 mode

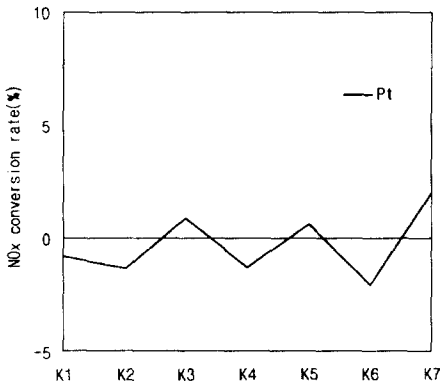


Fig. 7 Conversion rate of NOx by Pt catalysts in different engine operating conditions

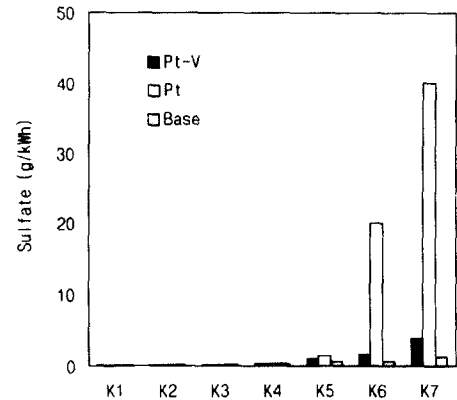


Fig. 10 Composition of Sulfate matter at K-7 mode

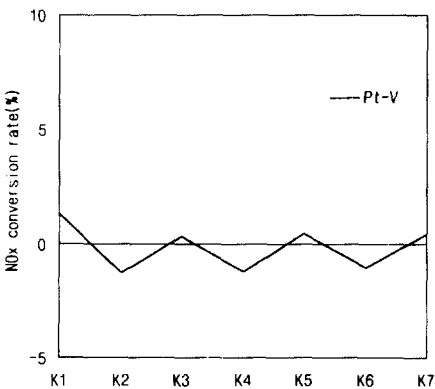


Fig. 8 Conversion rate of NOx by Pt-V catalysts in different engine operating conditions

촉매)에 비해 다소 높은 정화효율을 나타내었다.

Fig. 7, 8에서 보는 바와 같이 DOC에 따른 NOx 정화효율은 Pt(A촉매)와 Pt-V 촉매(B촉매) 모두 뚜렷한 증감을 나타내지 않았다.

디젤 입자상물질과 용해성유기분(SOF), Sulfate에 대한 DOC의 정화효율을 Fig. 9~11에 나타내었다. Fig. 9에서 보는 것처럼 디젤입자상물질은 배기가스 온도가 약 390℃인 K4 모드까지 Pt 촉매(A촉매)는 40~60%, Pt-V 촉매(B촉매)는 25~50%의 정화효율을 나타내지만 K5모드인 약 500℃ 이상부터 정화효율이 급격히 떨어지고 그 이상에서는 오히려 증가하는 경향을 나타내었다.

이는 Fig. 10에서 볼 수 있는 바와 같이 배기가스 온도가 약 400℃ 이상부터 Pt(A촉매)와 Pt-V 촉매(B촉매) 모두에서 sulfate량이 증가함을 알 수 있었다. 이러한 sulfate

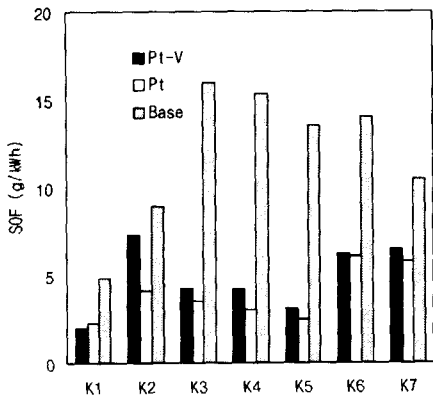


Fig. 11 Composition of SOF at K-7 mode

의 증가로 인해 전체 입자상물질의 증가에 영향을 미치는 것을 알 수 있었으며, 특히 Pt촉매(A촉매)는 산화력이 크기 때문에 촉매 활성도가 큰 400℃ 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. Fig. 11에서 SOF는 Pt촉매(A촉매)와 Pt-V 촉매(B촉매)에서 각각 약 48~85%와 25~70%의 높은 정화효율을 나타내었다.

### 5. 결론

주행특성에 따른 DOC의 배출가스 정화특성을 측정, 분석하기 위해 엔진조건을 단순화시킨 K-7모드 등을 사용하여 Pt(A촉매) 및 Pt-V촉매(B촉매)에 대한 배출가스 성능평가를 수행하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

대표주행모드로 선정된 K-7 모드에서의 측정결과를 살펴보면,

- (1) CO, THC의 DOC정화효율은 Pt(A촉매), Pt-V촉매 모두 300℃ 이상에서부터 급격한 정화효율을 보임을 알 수 있었으며, Pt(A촉매)의 정화효율이 Pt-V(B촉매)보다 더 우수한 것을 알 수 있었다.
- (2) DOC정화효율은 NOx에 대해서는 뚜렷한 증감이 없음을 알 수 있었다.
- (3) Pt촉매(A촉매)는 산화력이 크기 때문에 촉매 활성도가 큰 500℃ 이상에서 입자상물질이 크게 증가하였

다. 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 85%, 70%의 정화효율을 나타내었다.

### 참고문헌

- (1) 한영출, 오용석, 조재명, "디젤기관의 산화촉매에서 Pt로딩량에 따른 배출가스 저감에 관한 실험적 연구", 한국공작기계학회논문집, 제8권 4호, 1999.
- (2) E. S. Lox, B. H. Engler and E. Koberstein, "Diesel Emission Control", Degussa AG PCRD, 1990.
- (3) S. T. Gulati, B. J. Cooper, P. N. Hawker, et al, "Optimization of Substrate/Washcoat Interaction for Improved Catalyst Durability", SAE 910372, 1991.
- (4) S. T. Gulati, J. C. Summers, D. G. Linden and K. I. Mitchell, "Impact of Washcoat Formulation on Properties and Performance of Cordierite Ceramic Converter", SAE 912370, 1991.
- (5) Ken Voss, Bulent Yavuz, Carol Hirt, and Robert Farrauto, "Performance Characteristics of a Novel Diesel Oxidation Catalyst", SAE940239, 1994.
- (6) R. Beckmann, W. Engeler, and E. Mueller, "A New Generation Diesel Oxidation Catalysts", SAE 922330, 1992.
- (7) D. Kattge, "Advanced Canning Systems for Ceramic Monoliths in Catalytic Converters", SAE 900500, 1990.
- (8) Arai M, "Impact of Changes in Fuel Properties and Lubrication Oil Particulate Emission and SOF", SAE 920556, 1992.