

## 경유차 적용 디젤산화촉매장치의 성능변화 분석

황진우\* · 이창식†

### An Investigation of Performance Change of Diesel Oxidation Catalyst for Diesel Vehicle

Jin Woo Hwang and Chang Sik Lee

**Key Words:** DOC(Diesel Oxidation Catalyst), P.M.(Particulate Matter), SOF(Soluble Organic Fraction)

#### Abstract

This paper is to investigated the analysis of performance characteristics of diesel oxidation catalyst (DOC) for diesel vehicle with 2.5L piston displacement. The performance evaluation test of DOC applied to test diesel vehicle was carried out for four kinds of DOCs manufactured from different company. The testing DOCs were randomly selected from the retrofit vehicle and then standard test vehicle that was representative for the application group was equipped with DOC for the test. In this verification test, the reduction rate of particulate matter (P.M.) and the deviation of the performance of the DOC were examined through CVS-75 mode of the standard vehicle and SOF reduction rate of specific DOC was investigated. It was found that some DOCs failed to pass the criteria of the P.M. reduction rate because of the reason seen catalyst aging even if they were same devices. In the result of SOF analysis, the specific DOC showed more PM reduction than SOF of PM. reduction exceptionally.

#### 1. 서 론

우리나라 수도권의 미세먼지, 이산화질소 오염도는 OECD 국가의 주요도시 중 최고수준으로 매우 심각한 상태이다<sup>(1)</sup>. 대기오염이 심각한 수도권지역의 대기환경을 개선하기 위하여 「수도권 대기환경 개선에 관한 특별법(법률 제7041호)이 제정 되었으며 노후 된 운행차의 배출가스 관리를 위해 특정경유자동차의 관리에 관한 사항이 특별법 제25조에 규정되어있다.

노후 경유차는 배출가스 저감장치(DPF, DOC) 부착이 의무화 되어 있는데 이중 DOC는 '07년 기준 90,000대 이상 보급된 것으로 알려지고 있다. 이렇게 보급된

장치는 규정된 기간에 인증기준(PM 및 NO<sub>x</sub>의 저감률 25% 또는 그 이상)을 만족하였지만 차량상태 및 운행 조건에 따라 그 성능이 열화될 수 있기 때문에 보증기간 동안 기준 유지 여부 확인이 필수적이며 운행장치 결합확인 검사로 장치사용에 따른 열화 특성을 확인되어야 한다.

DOC는 배기가스 온도 650°C 이상에 노출될 때 열적 열화(thermal aging)가 발생하는데 일반적인 DOC가 부착되는 총중량 3.5톤 이하의 경유 차량의 배기가스 온도는 대체적으로 그 이하 온도에서 주로 운행되기 때문에 열적 열화는 크게 문제가 되지 않을 것으로 예상된다<sup>(2)</sup>.

그리고 DOC는 윤활유 성분중의 인, 납 등의 금속 성분의 화학물질에 의해 촉매 성능이 열화 될 수 있기 때문에 오일소비량 및 오일 누유 상태가 양호한 차량에만 부착하여야 하고 일반적으로 정비 상태가 양호한 차량도 일부 윤활유가 블로바이가스 재순환 장치 등으

(2008년 2월13일 접수 ~ 2009년 3월23일 심사완료)

\* 회원, 한양대학교 기계공학과 대학원

† 책임저자, 회원, 한양대학교 공과대학 기계공학과

E-mail : cslee@hanyang.ac.kr

TEL : (02)2220-0427 FAX : (02)2281-5286

로 연소실로 유입되어 배출가스에 포함될 수 있기 때문에 그에 따른 화학적 열화 특성 또한 반드시 검증되어야 할 것이다<sup>(3)</sup>.

본 연구에서는 배출가스 저감장치의 결함확인 검사 방법에 따라 현재 국내에서 환경부로부터 인증 받아 사용되고 있는 DOC를 장치를 시험 자동차에 부착하여 성능 시험을 수행하여 저감효율을 분석하고, 그 성능특성의 결과를 장치별로 분석하여 저감성능특성을 규명하였다.

## 2. 실험장치 및 방법

### 2.1 시험대상 디젤산화촉매

시험샘플은 현재 운행경유차에 적용되어 사용기간이 1년이 초과된 장치 4종중에서 장치별로 무작위로 5대(총 20대)를 선정하였다. 이렇게 선정된 4종은 모두 벌집모양 세라믹 담체(honeycomb cordierite)이며 치수 제원과 셀 밀도, 촉매 성분 중 백금(Pt) 코팅량 그리고 인증당시 PM 저감효율 시험결과는 Table 1과 같다.

장치 선정시 일반적 사용 조건을 반영하기 위하여 매연 배출량이 30% 이하이고 오일누유 현상이 없으며 오일 보충량이 제작사 설정치 이내인 차량임을 확인한 후 선정하였다. 이 때 누적사용시간은 1년 이상(13개월~24개월)으로 하였다. 그리고 설문조사를 통해 30ppm 이하의 저유황경유가 보급되고 있는 일반 주유소 경유를 사용하는지 여부도 확인하였다.

### 2.2 시험 장치

관성 휠, 동력흡수계, 제어기로 구성되어 있는 차대 동력계의 관성 휠에 시험차량을 올려놓고 CVS-75모드에 따라 운전자가 운전하면서 배출가스 및 입자상물질을 측정하였다.

입자상물질은 전유량 회석터널에서 배기가스를 희석한 후 일부 유량을 필터로 샘플하여 필터 무게 측정으

로 배출량을 질량값으로 산출하였다.

배출가스 분석기는 일반적으로 자동차 제작사 및 연구기관에서 널리 사용되고 있으며 제작차 배출가스 인증시험에 사용되는 시험장치(MEXA-7100D, Horiba)로 측정하였다.

P.M. 저감효율결과는 SOF 량을 구하여 검증하였다.

표준시험차량은 현재 DOC가 가장 많이 부착된 차량으로써 매연 30% 이하이며 오일누유 상태 등 차량정비 상태가 양호한 차량으로 선정하였다.

### 2.3 시험방법

선정된 장치는 표준시험 차량에 장착하고 CVS-75 모드에 따라 장치 장착 전후 가스상물질 및 P.M.을 측정하여 저감효율을 분석하였다.

본 연구에 사용한 표준 시험차량은 배기량 2,607cc의 화물트럭(Porter, D4BB, 210,000 km 주행)이며 출력은 83PS/4,000 rpm 이다. 시험은 인증규정에 따라 시험차량을 온도 20~30°C 및 습도 50%로 제어된 시험실에서 6시간 이상 주차(soaking) 후 차대동력계에서 주행모드에 따라 시험하였다.

국내 결함확인 검사 규정에 의한 합격 기준은 Fig. 1

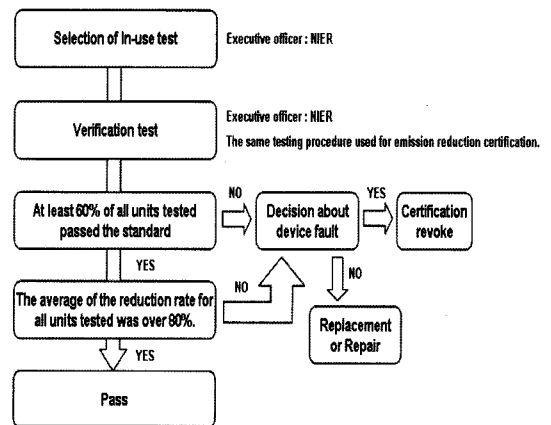


Fig. 1 DOC test procedure

Table 1. Specification of DOC

Classification	Cell density	Width×Length (mm)	Pt mass (g/ft <sup>3</sup> )	Certification result (%)
A type	350 cpsi	110×94.7×2bricks	56	P.M. 31.5
B type	400 cpsi	148×96+84×96	40	P.M. 27.9
C type	400 cpsi	286×127	10	P.M. 26.3
D type	400 cpsi	148(84)×117(oval)	40	P.M. 26.1

과 같이 시험장치 5대중 3대가 인증기준에 합격하여야 하고 5대 평균 P.M. 저감효율이 인증기준의 80%에 적합하여야 한다.

### 3. 시험결과

#### 3.1 사이클 운전특성 분석

디젤산화촉매는 실질적으로 P.M. 중의 고체성분인 Soot 저감과는 무관하지만 용해성 유기물질인 SOF를 주로 저감하는 장치이다. 한편 SOF의 주성분은 HC로 이루어져 있기 때문에 HC와 동일한 조건으로 촉매 산화 과정이 일어나며 HC 저감효율에 크게 영향을 미치는 사이클 운전동안의 배출가스 온도 분포 또한 SOF 및 P.M 저감효율에 크게 영향을 미칠 것으로 판단된다(4).

누적온도 분포를 분석한 결과 사이클 운전 영역의 99% 이상이 100°C 이상으로 분포되었으며 HC의 촉매 반응이 시작되는 150°C 이상은 70%이상으로 나타내어 충분한 HC 저감효율이 나타날 것으로 판단된다.

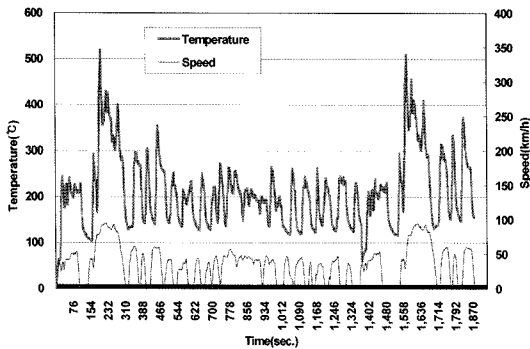


Fig. 2 The characteristics of test vehicle speed and exhaust gas temperature at DOC inlet

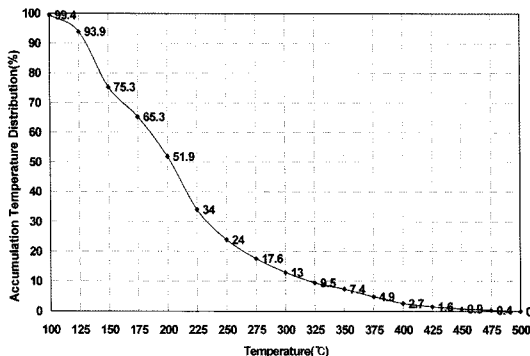


Fig. 3 Temperature histogram of the exhaust gas at DOC inlet

#### 3.2 저감효율 분석

Figure 4~7은 각 장치별로 배출가스 오염물질 저감시험 결과를 나타낸 것이다. 이들 분포에서 보는 바와 같이 C type 장치를 제외하고는 최소 1대이상 P.M. 저감 효율 기준(25% 이상)을 만족하지 못하였으며 CO, HC+NOx, 연비 기준 5%는 모두 만족하는 결과를 나타내었다.

실험한 거의 모든 장치가 CO저감효율은 80%~90% 수준을 보였지만 백금 로딩량이 상대적으로 적은 C type 장치의 CO저감효율은 50% 수준에 그쳤다.

THC+NOx나 연비는 일부 장치에서 약간 증가하거나 악화되었지만 장차전과 비교하여 그 양은 소량으로 거의 동등한 수준을 유지하였다.

장치 그룹별로 동일제원인 5대의 평균 저감효율은

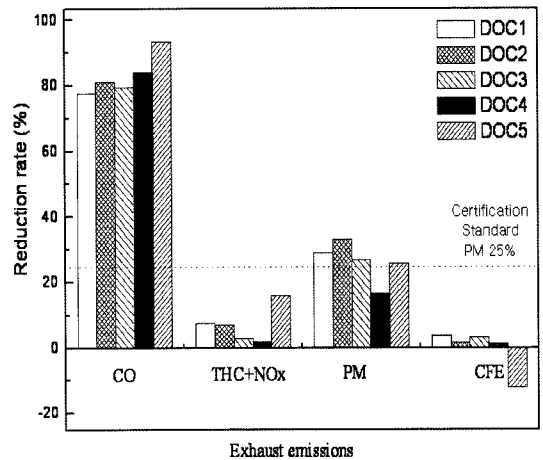


Fig. 4 The results of emission reduction rate of DOC A

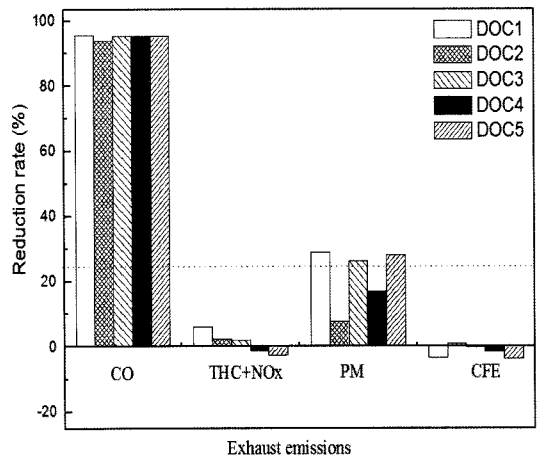


Fig. 5 The results of emission reduction test of DOC B

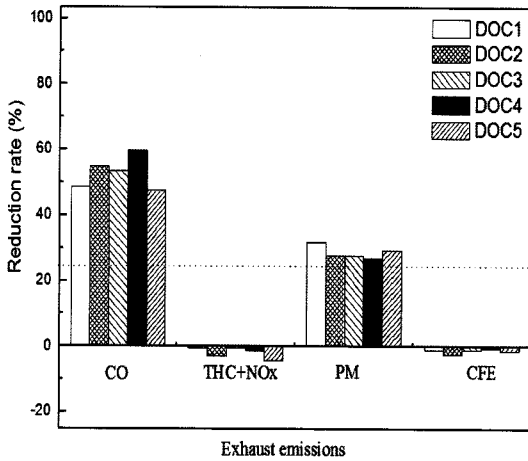


Fig. 6 The results of emission reduction test of DOC C

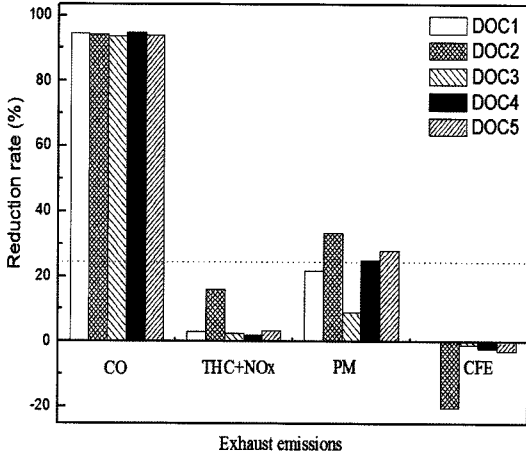


Fig. 7 The results of emission reduction test of DOC D

4% 이상 차이가 나타났으며 시험장치 별 저감효율 편차가 가장 적은 장치는 C type으로 편차는 4%였으며, 편차가 가장 큰 D type 장치는 24% 편차를 보였다. 동

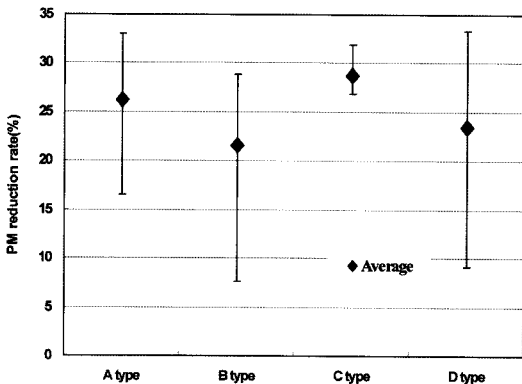


Fig. 8 The average and deviation of P.M. reduction rate

일한 차량에 장치를 시험한 결과에서 장치별 편차를 보이는 것은 양산 결함이 없다는 가정 하에 장치의 사용과정에서 윤활유 성분 등에 의한 화학적인 촉매 피독 및 고온 열화가 발생한 것으로 예상할 수 있다.

### 3.3 SOF 분석

촉매를 지난 후 배기가스가 희석터널에서 공기와 섞이면 HC가 응축 반응으로 탄소입자에 흡수되어 SOF로 발달하게 된다. 이와 같은 기체상 산화 메커니즘과 병행하여 SOF를 이루는 HC의 촉매분해 그리고 촉매의 저온 HC 흡착이 디젤산화촉매에서 일어나는 SOF 저감 원리이며 HC는 배기가스 온도 150°C 근방에서 반응성을 나타내기 시작하고 200°C에서 활발히 반응하는 것으로 알려져 있다<sup>4)</sup>.

CVS-75 모드 동안 시험차량의 장치 전단의 누적 온도분포를 분석한 결과 SOF 저감효율이 큰 200°C 이상이 50% 정도에 불과하였지만 열용량이 큰 촉매 작용으로 SOF 저감효율은 Table 2와 같이 95%로 나타났다.

SOF를 이루는 HC의 촉매분해 그리고 저온 HC의 촉매 흡착으로 DOC는 P.M. 중의 SOF를 저감하게 되는데<sup>4)</sup> 이번 시험에서는 SOF 비율이 24% 임에도 불구하고 P.M. 저감율은 32%로 SOF 비율보다 높은 결과가 나타났다.

이는 장착 전 P.M. 배출량이 너무 작아 담체 벽면에

Table 2. SOF reduction rate (A type)

Base		With DOC		
SOF (g/km)	SOF/P.M.	SOF (g/km)	SOF/P.M.	SOF reduction rate(%)
0.016	24%	0.0007	2%	95%

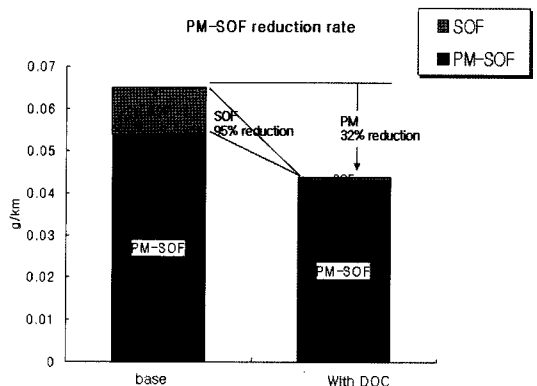


Fig. 9 P.M.-SOF reduction rate and reduction efficiency

일부 퇴적되어 있는 흡입자상물질 비율이 상대적으로 크기 때문인 것으로 예상된다. 왜냐하면 DOC는 배기가스 유동 저항 없이 셀을 통해 후단으로 배출되는 관류(flow through) 구조이지만 셀입구 또는 셀 벽면에 사이클 운전동안 일부 P.M.은 퇴적되어 있을 수 있기 때문이다. SOF 측정 오차 범위를 0으로 가정하면 셀의 입구 또는 벽면에 남아있는 입자상물질의 (습P.M.)량은 P.M. 감소량과 SOF 감소량의 차로 구한다. 이렇게 계산된 P.M.<sub>wet</sub>량은 0.006 g/km 이었다. 이 값은 터널중의 P.M. 샘플량이나 희석공기량 계측 오차에 의한 시험편차를 고려할 때 아주 작은 양이기 때문에 그 양을 반드시 습 P.M. 이라고 단정 지을 수는 없다. 그러나 DOC P.M. 저감효율 시험은 오차범위 또는 셀에 퇴적되어 있는 P.M.<sub>wet</sub>량을 고려하여 퇴적된 배출가스 및 윤활유 성분에 대한 분석이 추가로 이루어져야 할 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 국내 중형 디젤기관에 부착되어 1년 이상 경과된 DOC에 대한 저감성능의 열화 특성을 분석한 결과로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 시험 대상 중 일부 장치는 인증 당시 P.M. 저감효율 기준(25%)에 미달하였지만 5대중 3대 이상이 적합하고 평균저감효율이 인증기준 80% 적합하여 결함확인 검사 합격기준에는 적합한 결과를 나타내었다.

2. 시험장치 모두 CO 또는 HC+NOx 5% 증가이내로 서 관련 환경기준을 만족하였으며 CO의 경우 저감효

율이 50~90% 까지 편차를 보였지만 주로 80%이상 저감효율을 유지하였다.

3. 사이클 운전동안 장치전단 배기가스 온도 200°C 이상이 50% 수준이었으며 이 조건에서 95% 수준의 SOF 저감특성을 나타내었다.

4. DOC는 P.M. 중에서 SOF만 주로 저감하는데 SOF/P.M. 비율이 24%인 차량에서도 P.M. 저감효율이 32%를 나타내었다. 이는 미세한 통로로 이루어진 세라믹 담체 셀 벽면에 일부 퇴적되어 배출되지 않은 Soot 성분에 의한 영향으로 예상되며 추가적으로 DOC에 퇴적된 P.M.의 성분분석으로 정확한 평가가 필요한 것으로 판단된다.

#### 참고문헌

- (1) 류정호외 6인, “자동차 온실가스 저감대책 연구”, 국립환경과학원(행정간행물 등록번호 11-1480083-000292-01).
- (2) Kim Lyons, “Assessment of Potential Strategies to Reduce Emissions from Fiesel Engines in Washington State”, Washington State Department of Ecology 05-02-005, 2003.
- (3) Heck, R. M. and Farrauto, R. J. “Catalytic Air Pollution Control: Commercial Technology”, Van Nostrand Reinhold, New York, 1995.
- (4) W. Addy Majewski, PhD “Diesel Oxidation Catalyst” Diesel Net Technology Guide.