

## 6. 이동원 배출 질소산화물 제거

디젤자동차는 연비가 높고 상대적으로 값싼 연료를 사용하기 때문에 트럭, 버스 등 상용차와 레저용 승용차용으로 제조되고 있다. 특히 탄소배출량에 따라 자동차세를 부과하는 유럽에서는 탄소배출량이 상대적으로 적은 디젤자동차의 생산을 증대시키고 있으며 이로 인해 외국산 디젤승용차의 비중이 증가하고 있는 추세이다

(참조 : 한국에너지공단(www.bpms.kemco.or.kr)에서 자동차 CO<sub>2</sub> 배출량 정보를 제공함. 디젤자동차의 경우 디젤연료의 CO<sub>2</sub> 배출지수는 높으나 연비가 우수하기 때문에 단위 주행거리 당 CO<sub>2</sub> 배출량[g/km]은 작게 나타남. 일반적으로 이산화탄소 배출량은 디젤차 < 가스차량 < 휘발유 차량 순임.)

2015년 통계자료에 따르면 우리나라에서는 2015년 당시의 개별소비세 인하와 캠핑문화 확산의 영향으로 2014년 대비 레저용 차량은 약 7.7% 증가한 156만대가 판매되었다.

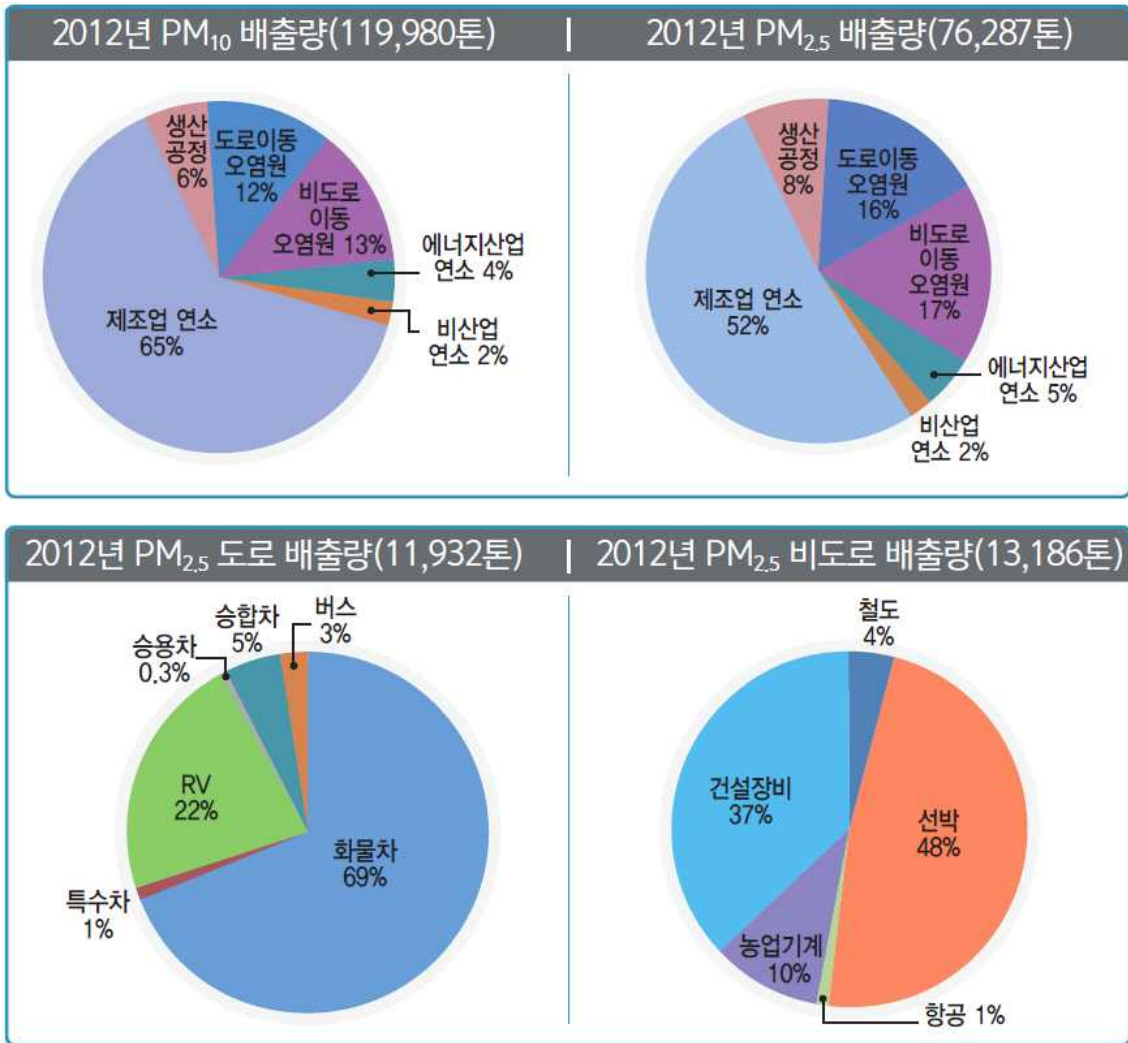
<표 6-1> 국산차 차급별 판매 비중 추이 [%]

구분	경형	소형	중형	대형	SUV	CDV
2014	15.4	18.7	17.0	14.9	27.8	6.1
2015	13.1	15.8	15.8	14.0	34.1	7.3

※ SUV : sports utility vehicle, CDV : car derived van

(참조 : 산업통상자원부, 2015년 자동차 산업, 2016.1.11.)

디젤차의 가장 큰 문제는 많은 미세먼지와 질소산화물을 배출한다는 것이다. 미세먼지의 경우 제조업 연소에 의한 것이 가장 많으며 두 번째가 자동차를 비롯한 이동오염원인 것으로 나타났다. 2012년 조사된 자료에 의하면 자동차와 같은 도로이동오염원의 경우 PM10의 12%, PM2.5의 16%를 차지하는 것으로 나타났다. 선박이나 건설장비와 같이 비도로 이동오염원의 경우 PM10의 13%, PM2.5의 17%를 점하는 것으로 보고되었다. 특히 이동오염원에서 배출되는 미세먼지의 대부분은 PM2.5로 그 비중이 92%에 이르기 때문에 반드시 제거하여야 한다. 2차 미세먼지를 유발하는 질소산화물과 일산화탄소는 자동차 등에 의한 도로이동오염원 배출량이 전체 배출량의 49%와 63%를 차지하여 가장 높은 배출 기여율을 보이고 있다.

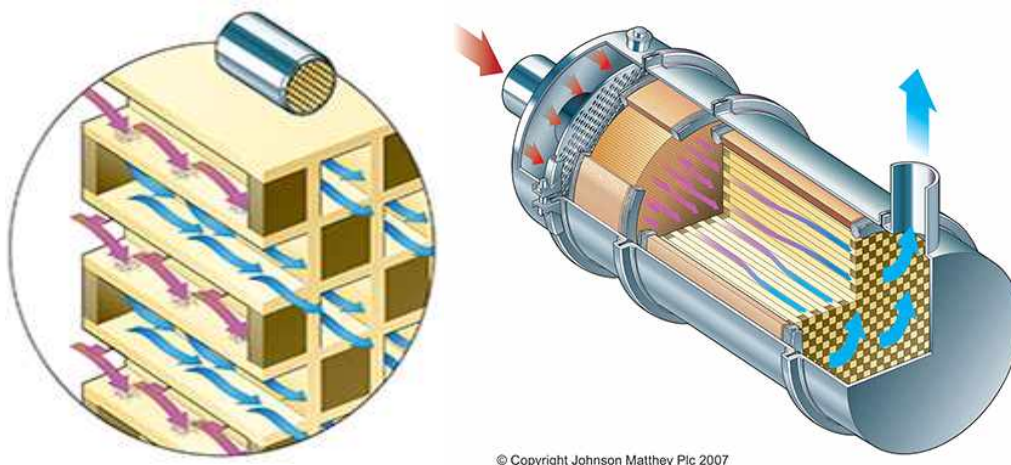


[그림 6-1] 이동원배출 미세먼지 분포  
(참조 : 환경부, 미세먼지, 도대체 뭘까?, 2016.04)

디젤엔진에서 배출되는 유해물질로는 가스상물질과 입자상물질(particulate matter)로 구성되어 있다. 입자상 물질은 주로 철(iron), 검댕(soot), 타르(tar) 및 탄소계물질(carboneous material)등으로 구성되어 있다. 디젤엔진에서 배출되는 입자 크기는 대부분 1 $\mu$ m 이하로 알려져 있으며 이렇게 작은 입자들은 큰 입자에 비해 상대적으로 넓은 비표면적을 가지고 있어 발암성, 돌연변이원성을 가진 물질이 쉽게 흡착되는 것으로 알려져 있다. 2.5 $\mu$ m 이하인 미세디젤분진(DEP PM<sub>2.5</sub>)는 ployaromatic hydrocarbon(PAH), heterocyclic compounds, phenols 등이 포함되어 돌연변이물질, 발암물질 및 기타 독성물질을 함유하고 있으며 인체에 대한 독성이 매우커서 환경관리대상의 주요 입자상 물질로 취급받고 있다. [국립환경과학원, “경유자동차에서 발생하는 미세먼지(PM<sub>2.5</sub>)의 인체위해성 영향평가, 2011.12] 여러 가지 배출오염물 중

가장 큰 이슈로 부각되고 있는 미세먼지와 질소산화물은 공교롭게도 trade off 관계에 있다. 후처리 장치 없이 엔진만을 가지고 이 두 가지 물질을 동시에 제거할 수 없다. 분진배출을 줄이기 위해 연소온도를 높이면 질소산화물(thermal NOx)의 배출이 증가하고 질소산화물을 줄이기 위해 연소온도는 낮추면 분진배출이 늘어나게 된다. 따라서 이를 처리할 수 있는 적절한 후처리 장치가 필요하다.

분진배출은 DPF(Diesel Particulate Filter)라고 불리는 매연저감장치를 통해 제거한다. DPF는 필터를 이용하여 물리적으로 입자상 물질을 포집하는 것으로 대부분 corderite나 silicon carbide로 제조한 honeycomb monolith를 사용한다. 구조는 통상적인 촉매 지지체와 유사하나 각 끝단이 막혀있는 채널 형태로 구성되어 있다. 끝이 막혀있기 때문에 배기가스는 채널과 채널사이 벽으로 통해 밖으로 배출되며 입자상물질은 벽에 포집된다. 미세먼지는 제거효율은 99% 이상으로 설계되었으나 디젤 자동차 배출가스의 입자상 물질이 고체가 아닌 부분이 포함되어 있기 때문에 약 90% 이상의 효율을 보이는 것으로 보고되고 있다. 입자상물질이 필터에 계속해서 포집될 경우 압력손실이 크게 증가하기 때문에 주기적으로 필터를 재생시켜야 한다. 재생은 방법에 따라 passive system과 active system으로 나눌 수 있다. passive system은 DPF 전단에 산화촉매층이 설치되어 있고 이 산화촉매층에서 CO나 탄화수소를 산화시키며, NO의 일부를 NO<sub>2</sub>로 산화시킨다. 이때 생성된 NO<sub>2</sub>는 필터에 포집된 입자상물질과 반응하여 입자상 물질을 제거한다. active system은 필터사이의 압력손실이 설정 값 이상으로 되면 연료를 분사하여 필터층 온도를 600°C 이상으로 상승시켜 포집된 입자상물질을 산화시키는 방법이다.



© Copyright Johnson Matthey Plc 2007

[그림 6-2. DPF 구조 및 passive regeneration system]

(출처 : Johnson Matthey, ect.jmcatalysts.com)

디젤자동차에서 발생하는 질소산화물을 제거할 수 있는 방법은 5장에서 소개한 선택적촉매환원법(SCR)과 EGR(Exhaust Gas Recirculation), LNT(lean-burn NOx trap)등을 들 수 있다. EGR은 엔진에서 연소된 배기가스의 일부를 다시 엔진으로 되돌려 보내 재처리 하는 방식으로 배기가스의 순환에 의해 엔진 연소실의 온도를 낮춰 질소산화물 생성을 줄이는 방법이다. LNT는 다른 표현으로 NSR(NOx storage & reduction)이라고도 하며, 산소 과잉인 상태의 배출가스에 포함된 NO가 Pt, Pd, Rh 과 같은 귀금속계 원소에 의해서 산화반응을 거쳐 NO2로 산화되고 Barium에 흡장되어 Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>로 저장된다. LNT 촉매 내 흡장물질에 일정량 이상의 NOx가 흡장되어 재생이 필요할 때 주기적으로 연료 과잉 조건을 조성하여 HC 및 CO를 생성시키며 이때 생성된 HC, CO가 흡장된 NOx를 N<sub>2</sub>로 환원시켜 재생하는 방법이다. 그러나 NO의 산화 역할을 수행하는 귀금속계 원소의 경우 매우 고가이며, 배기가스 내에 포함된 SO<sub>2</sub>는 촉매 활성원소인 귀금속상에서 SO<sub>3</sub>로 쉽게 산화되어 흡장물질 또는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 같은 지지체와 반응하여 황산염을 생성하고 이는 촉매 표면에 축적된다. 생성된 황산염은 촉매 표면에 안정하게 화학결합하여 촉매 반응에서의 환원분위기로는 쉽게 분해되지 않아 촉매 활성저하 원인으로서 작용된다[권동욱, 배기가스 질소산화물 제거를 위한 선택적촉매환원법 기술동향, 공업화학전망, 19권5호, 2016]. LNT는 저감장치 공간이 작고 가격이 저렴한 장점이 있으나 SCR 보다 저감효과가 낮은 것으로 보고되고 있다.

	Lean NO <sub>x</sub> trap (LNT)	Selective catalytic reduction (SCR)	Exhaust gas recirculation (EGR)	Combined SCR and LNT (SCR+LNT)
<b>Principle</b>	NO <sub>x</sub> is adsorbed onto a catalyst during lean engine operation. When the catalyst is saturated, the system is regenerated in short periods of fuel-rich operation during which NO <sub>x</sub> is catalytically reduced	A catalyst reduces NO <sub>x</sub> to gaseous nitrogen and water in the presence of ammonia. Most light-duty applications use an aqueous urea solution (diesel exhaust fluid, AdBlue™) as an ammonia precursor	A fraction of exhaust gas is rerouted to the combustion chamber to lower combustion temperature and the production of engine-out NO <sub>x</sub> . For <i>high-pressure EGR</i> , exhaust gas is drawn from upstream of the turbine; for <i>low-pressure EGR</i> , exhaust gas is drawn from after the DPF. Both approaches can be used in combination	An SCR unit downstream of the LNT allows higher NO <sub>x</sub> conversion efficiencies. The ammonia synthesized by LNT reacts with NO <sub>x</sub> in the SCR
<b>Typical application</b>	Light-duty vehicles with engine displacements below 2 liters (<2.0 L)	Light-duty vehicles with engine displacements above 2 liters (>2.0 L)	Widespread deployment from Euro 3 to Euro 6  The application of EGR and other NO <sub>x</sub> control technologies is not mutually exclusive; SCR tends to be used in combination with EGR	Light-duty vehicles (high-end, larger vehicles)
<b>Estimated cost per vehicle*</b>	\$320 (engines <2.0 L) \$509 (engines >2.0 L)	\$418 (engines <2.0 L) \$494 (engines >2.0 L)	\$142 (engines <2.0 L) \$160 (engines >2.0 L)	
<b>Advantages</b>	70-90% efficiency at low loads Good durability and NO <sub>x</sub> reduction performance More economical for engines less than 2.0 L No additional reductant tank is needed (lower packaging constraints) Reductant fluid not required (no refills needed)	Up to 95% NO <sub>x</sub> conversion efficiency More economical for engines > 2.0 L, may provide better fuel economy/lower CO <sub>2</sub> emissions	No additional onboard hardware is needed Reductant fluid not required	Good NO <sub>x</sub> control performance at low temperatures Reductant fluid not required (in some configurations)

<b>Limitations</b>	NO <sub>x</sub> storage capacity is limited by physical size of LNT	Limited NO <sub>x</sub> conversion at low-load driving conditions (vanadium catalyst), sensitive to fuel sulfur content (copper-zeolite catalyst)	Most effective at low engine loads	High cost
	Highway and uphill driving can overwhelm the capacity of LNT, leading to high NO <sub>x</sub> emission events For engines > 2.0 L, more frequent trap regeneration events are required, leading to additional fuel penalties (around 2%) Precious metal usage is high (approximately 10 to 12 g for a 2.0 L engine) NO <sub>x</sub> adsorbers also adsorb sulfur oxides resulting from the fuel sulfur content, and thus require fuels with a very low sulfur content (< 10 ppm). Sulfur compounds are more difficult to desorb, so the system has to periodically run a short "desulfation" cycle	For light-duty vehicles, exhaust temperature during urban driving conditions is usually below 200°C, whereas the vaporization of urea into ammonia requires an exhaust temperature of at least 180°C Requires additional urea distribution infrastructure (possibly periodic refills by user), on-board storage and heating, anti-tampering provisions, and injection systems (packaging constraints)	High real-world NO <sub>x</sub> emissions during high load driving instances because the maximum applicable exhaust recirculation rate decreases with engine load Tradeoff between NO <sub>x</sub> performance and fuel economy	Packaging constraints (combined aftertreatment solutions take up more space than single-technology solutions) Calibration difficulties due to added complexity
<b>Application examples</b>	VW Polo, VW Golf, BMW 2-Series	Peugeot 308, Mercedes-Benz C200, Audi A5	Mazda 3, Mazda 6, Mazda CX-5	US market versions of BMW 3-Series, 5-Series and X5-Series

\*Cost estimates from Posada, Bandivadekar & German, 2012. Variable geometry turbocharging is assumed for EGR.

[그림 6-3] Euro 6 대응 디젤승용차의 질소산화물 제거 기술 비교.

(ref. Liuhanzi Yang et. al., "NOx control technologies for EURO 6 diesel passenger cars", ICCT, 2015. 09)

우리나라의 경우 디젤자동차 배출허용기준은 유럽연합 기준을 적용한다. 현재 제조하는 디젤 승용차는 보다 강화된 Euro-6 규제를 받고 있다. Euro-6의 질소산화물 배출허용 기준은 80mg/km이다. 이러한 규제치는 2014년 9월부터 EU의 제조되는 새로운 디젤승용차에 적용되고 있다. 이는 Euro-5의 180 mg/km보다 보다 크게 강화된 규제치이다. 또한 실험실 측정값이 아닌 실제 운전 조건(RDE : real-driving emissions)에서 이동형 측정장치(PEMS : Portable emissions measurement systems)를 설치하여 평가하기 때문에 기존 자동차제조 업체에서는 보다 높은 수준의 기술개발을 적용하고 있다.

배기규제	EURO 1	EURO 2	EURO 3	EURO 4	EURO 5	EURO 6
시행년도	1992	1998	2000	2005	2008	2014
일산화탄소(CO)	4.5	4	2.1	1.5	1.5	1.5
탄화수소(HC)	1.1	1.1	0.66	0.46	0.46	0.13
질소산화물(Nox)	8	7	5	3.5	2	0.4
입자상물질(PM)	0.36	0.15	0.1	0.02	0.02	0.01

[그림 6-4] 디젤자동차에 적용되는 Euro 기준.