

천연가스자동차 촉매의 온도분포 및 배기정화 특성

최병철* · 김영길* · 사카이 타카유키**

(1997년 8월 7일 접수)

Temperature and Exhaust Gas Conversion Efficiency of Catalytic Converters for Natural Gas Vehicles

Byung-Chul Choi, Yong-Kil Kim and Takayuki Sakai

Key Words : Catalyst(촉매), Natural Gas(천연가스), Methane(메탄), Exhaust Gas(배출가스), Emission After-Treatment(배기후처리)

Abstract

Experiments were conducted to investigate the temperature profile and the emissions conversion efficiency of catalytic converters for natural gas vehicles. Two types of the catalyst structure and several transient engine operating conditions were used. The dual-bed catalyst effectively reduced the emissions in a transient period due to the low heat capacity of the front bed. The lanthanoid additives were effective in improving catalyst durability. When the natural gas fueled engine were operated outside of a very narrow window of excess air ratio (from 0.993 to 1.004), the HC and NOx conversion efficiency dropped off. The drop-off were especially fast on the lean side of the window.

1. 서 론

세계적으로 천연가스는 새로운 석유계 대체연료 및 저공해성 연료로서 인정되어가고 있다. 자동차 연료로서 천연가스는 우수한 antiknock 특성을 가지고 있으며, 희박영역의 가연성(lean limit of flammability)이 가솔린보다 넓어 희박영역의 공연 비에서도 안정된 연소가 가능하다.^(1, 2)

동일한 연소조건에서 천연가스의 단일화염온도는 가솔린보다 낮고, 엔진에서의 연소특성이 가솔린과 다르기 때문에 천연가스자동차의 배기온도특성은 가솔린자동차와 상이하다. 엔진의 배기온도는 촉매의 활성화에 영향을 미치는 중요한 인자로서, 시동직후의 비정상상태는 촉매온도를 단시간에 활성화 오

도까지 올리지 못하므로 배기정화에 악영향을 끼치게 된다. 정상상태에서 촉매온도의 상승은 촉매의 내구성에 악영향을 미치며, 촉매의 열화정도는 엔진으로부터 배출된 배기성분에도 영향을 받는다.⁽³⁾

동일 운전조건에서 천연가스엔진의 배기성분은 가솔린엔진과 비교하여 탄화수소(HC), 일산화탄소(CO) 및 질소산화물(NOx)의 농도가 약간 낮고, HC 중 메탄의 비율이 약 80% 이상^(4, 5)을 차지하는 특징으로 배출가스의 촉매반응 특성도 달라질 것이다. 한편, 촉매장치의 형태는 배기의 유동분포와 온도분포에 영향을 주어 촉매정화능성에 영향을 미치는 중요한 인자로 예측이 된다.

천연가스자동차용 촉매에 관한 연구는, 귀금속 촉매의 종류,^(6, 7) 조촉매의 종류 및 내구성,⁽⁸⁾ 배기 성분^(3, 9)이 배기정화율에 미치는 영향에 관한 연구가 진행되고 있다. 그러나, 촉매의 활성화와 내구성에 영향을 미치는 비정상상태의 촉매온도 특성과

*회원, 전남대학교 공과대학 기계공학과

**일본자동차연구소 제1연구부

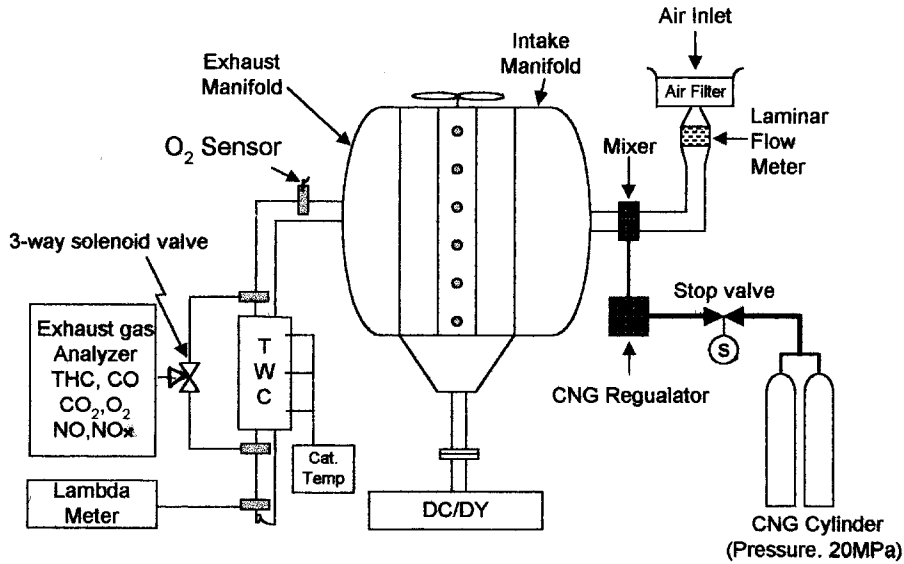


Fig. 1 Experimental apparatus.

촉매장치 구조에 관한 연구에는 드물다.

본 연구에서는, 천연가스자동차용 엔진에 있어서 시동직후 촉매 각부의 온도분포, 촉매장치의 구조 및 촉매열화 정도에 따른 촉매의 배기정화 특성, 삼원촉매의 공연비 변화에 대한 배기정화 특성에 대해서 실험적으로 검토하였다.

2. 실험장치 및 방법

실험에 사용한 엔진은 Nissan자동차의 세피로용으로 전자제어 연료분사방식의 가솔린 엔진을 전자제어 믹서(Nikki제)방식의 압축천연가스(Compressed Natural Gas, CNG) 엔진으로 개조한 것이다. 엔진의 사양은 Table 1에 나타내고, 엔진 및 주변실험장치의 개략을 Fig.1에 각각 나타낸다. CNG 연료는 20MPa로 공급되어 3단 고압 레귤레이터(Nikki제)에서 대기압까지 감압하여 엔진에 공급하며, 흡입공기량의 측정에는 층류 공기유동량 측정기(laminar air flow meter)를 사용하였다. 연료 CNG는 메탄 88.5%, 에탄 4.3%, 프로판 5.7%, 부탄 1.5%의 일본 도시가스 13A이다.

실험에는 Meiden 사의 100 kW급 DC 동력계, Horiba 사의 Heart-1000 동력계 조정기 및 MEXA-9000EGR 배기가스 분석기, Sokken사의 MCS(4ch) 공연비 측정기를 각각 사용하였다.

개발한 천연가스자동차용 촉매는 67 cell/cm²의

Table 1 CNG engine specification.

CNG engine	
Type	Watercooling-4cycle, 6cylinder
Bore×Stroke(mm)	78×69.7
Displacement(cc)	1998
Compression ratio	10.2 : 1
Ignition	Spark ignition
Fuel supply	Electronic mixer
Ignition system	Distributorless ignitor
Combustion chamber	Pent-roof

용량 1.7L의 코디에라이트(codierite) 담체에 란타넘계(lanthanoid)의 조촉매를 첨가한 워시코트(washcoat)를 사용하고, 귀금속 촉매는 Pd 1.8g/L을 담지한 것이다. 촉매장치의 구조가 배기정화율에 미치는 영향을 검토하기 위하여 Fig.2와 같이 단구조(single-bed type) 및 이중구조(dual-bed type) 두 종류의 촉매장치를 실험대상으로 하였다. Fig.2에 촉매의 온도분포를 측정할 열전대의 위치를 검은점으로 표시하였다. 촉매는 초기상태(fresh) 혹은 전기오븐을 이용하여 1073K의 공기분위기에서 5시간 강제 열화시킨 것(aged)을 사용하였다.

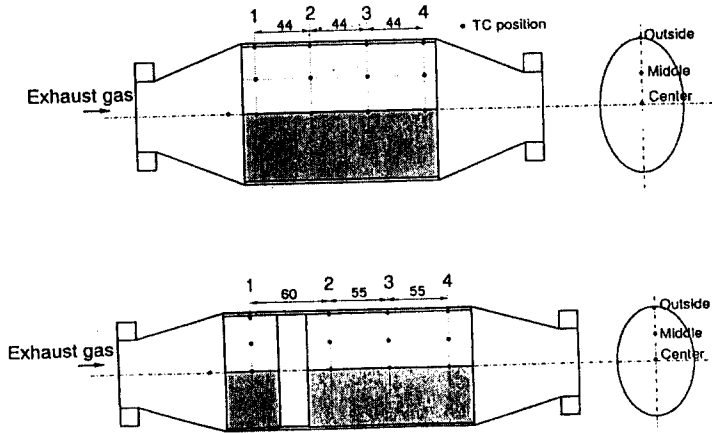


Fig. 2 Structures of the catalytic converter.

촉매장치의 시동후 비정상상태에서의 온도분포 측정은 시동후 최단시간에 1600 rpm, 20 Nm의 운전조건으로 맞춘 후 소정의 실험을 행하였다. 촉매장치의 배출가스 정화특성 실험시 엔진의 운전조건은 3000 rpm, 60 Nm의 엔진 운전조건에서 30 분간(약 780K) 전처리한 후, 3000 rpm, 83 Nm에서 운전하여 약 900K의 촉매온도에서 15분간 유지를 한다. 그 후에 엔진의 운전조건을 1600 rpm, 20 Nm로 맞춘 후 촉매온도가 하강하는 비정상상태에서 촉매입구와 출구의 배출가스농도로 부터 정화율을 구하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 촉매의 온도분포

FTP(Federal Test Procedure) 75 모드시험에서 냉시동 후 초기 약 200초 이내의 시간에 배출되는 탄화수소량은 모드 전체로 부터 배출되는 양의 약 80%를 차지하고 있다.⁽⁵⁾ 이와 같이 시동 초기에는 촉매가 활성온도에 도달하지 못하여 배출가스가 정화되지 못하고 그대로 배출되므로, 비정상상태의 촉매온도분포는 시동초기의 배출가스 저감책을 위한 중요한 자료가 될 수 있다. 또한 같은 용량의 촉매일지라도 촉매장치의 구조에 의해 배기의 유동형태도 달라져 정화특성에 영향을 미치게 된다.

Fig. 3과 Fig. 4에는 경과시간에 따른 단구조 및 이중구조 촉매장치의 시동 후 촉방향 중심부의 온도분포를 나타내고 있다. 그림 중의 번호는 Fig. 2에서 나타낸 촉매입구로 부터의 위치를 나타낸다.

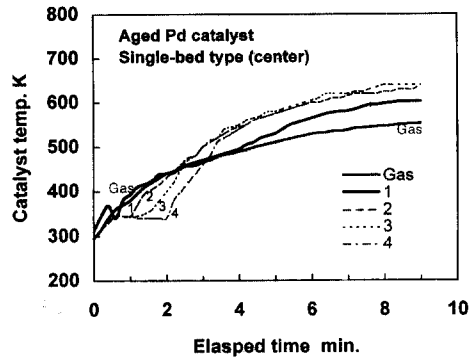


Fig. 3 Temperature profiles of single-bed catalyst at the center.

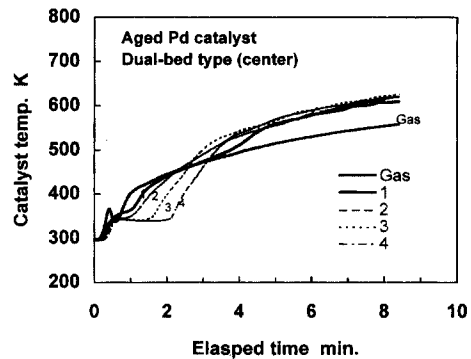


Fig. 4 Temperature profiles of dual-bed catalyst at the center.

시동 후 약 2분간은 촉매입구의 배기온도가 촉매온도보다 높은 것으로 보아 배기열이 촉매로 전열되

는 현상이 일어나고 있다. 그리고 배기 중 미연소 성분의 촉매에서의 반응열이 배기열에 더해지며, 시간이 경과함에 따라 배기 및 반응열은 촉매의 상류에서 하류로 전열되어 촉매온도가 전반적으로 상승하는 경향을 나타내고 있다. 약 3분 후부터 Fig. 3의 단구조 촉매장치의 입구 1번 위치의 온도가 2, 3, 4위치의 온도보다 상승율이 작아지고 있다. 이러한 현상은 단구조의 경우 촉매입구에 전달된 배

기열과 반응열이 촉매의 담체를 통한 열전도 현상과 촉매 셀내의 강제대류 열전달이 복합적으로 일어나 상류의 열이 하류로 적극적으로 전열되어 촉매입구의 온도상승율이 둔화되는 것으로 생각된다.

Fig. 4의 이중구조 촉매장치의 경우도 단구조 촉매장치와 유사한 경향을 보이고 있다. 시동 후 3분에 전단 중앙부(1번)의 온도가 후단의 온도와 유사한 경향으로 변화하고 있다. 전단부의 온도는, 배

Aged Pd catalyst(Single-bed)

1600 rpm, 20 Nm

SV = 16000 1/h

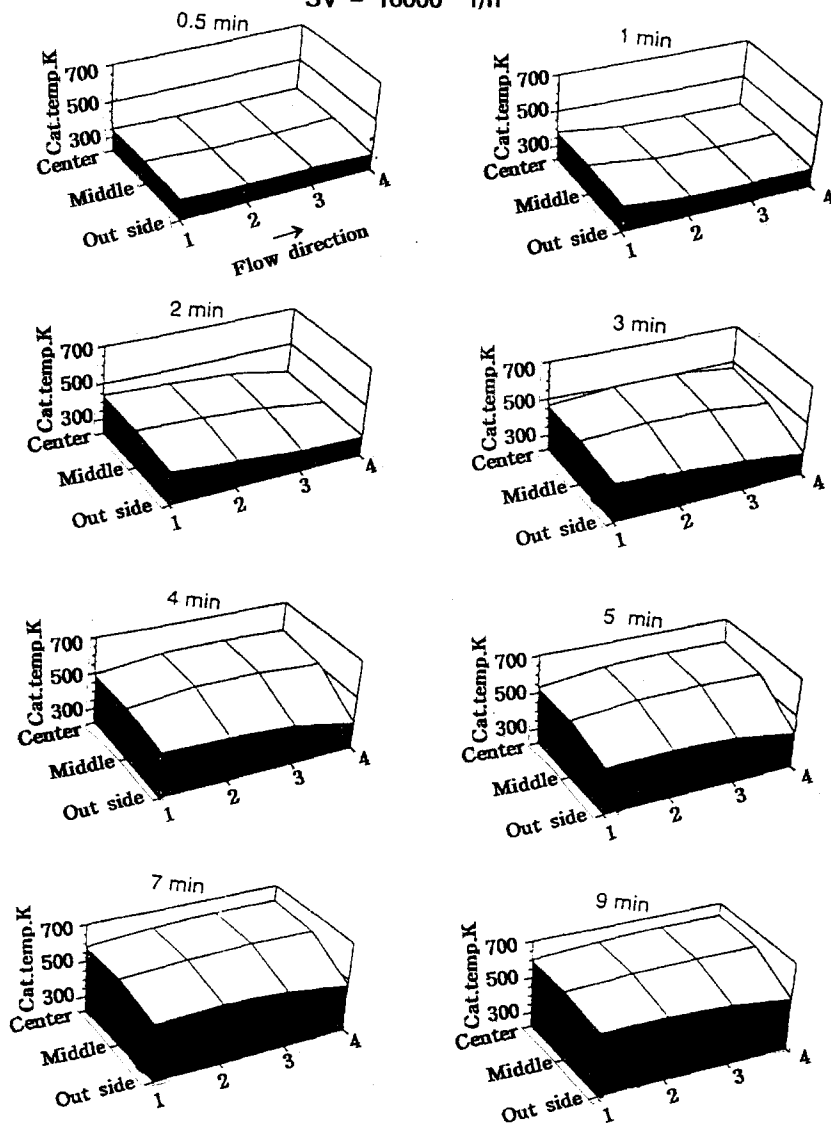


Fig. 5 Temperature profiles of radius direction of the single-bed catalyst.

기열과 반응열이 적은 열용량의 촉매 전단부에 전달되므로, 시동 후 3분 이후에도 단구조 촉매에서와 같이 온도상승율의 둔화현상이 일어나지 않고 있다. 그리고 전단과 후단간의 공간에서 촉매담체를 통한열전도는 없고 강제대류 열전달현상만이 일어나기 때문에 촉매 전단부의 온도는 단구조에 비교해 고온의 유지가 용이한 것으로 생각된다.

중구조 촉매장치의 축방향 및 반경방향의 온도분포를 나타내고 있다. Fig.5의 단구조 촉매장치 전반부의 온도는 경과시간에 따라 서서히 상승하고 있다. 촉매 외측의 온도는 대기로의 열손실과 벽면 근처의 느린 유속으로 강제대류 열전달율이 낮아져 중심부보다 약간 낮은 경향을 나타내고 있다. 촉매의 출구 4번의 온도는 대기로의 대류 및 복사열손실로 다른 위치의 온도보다 낮은 경향을 나타내고

Fig.5와 Fig.6은 경과시간에 따른 단구조 및 이

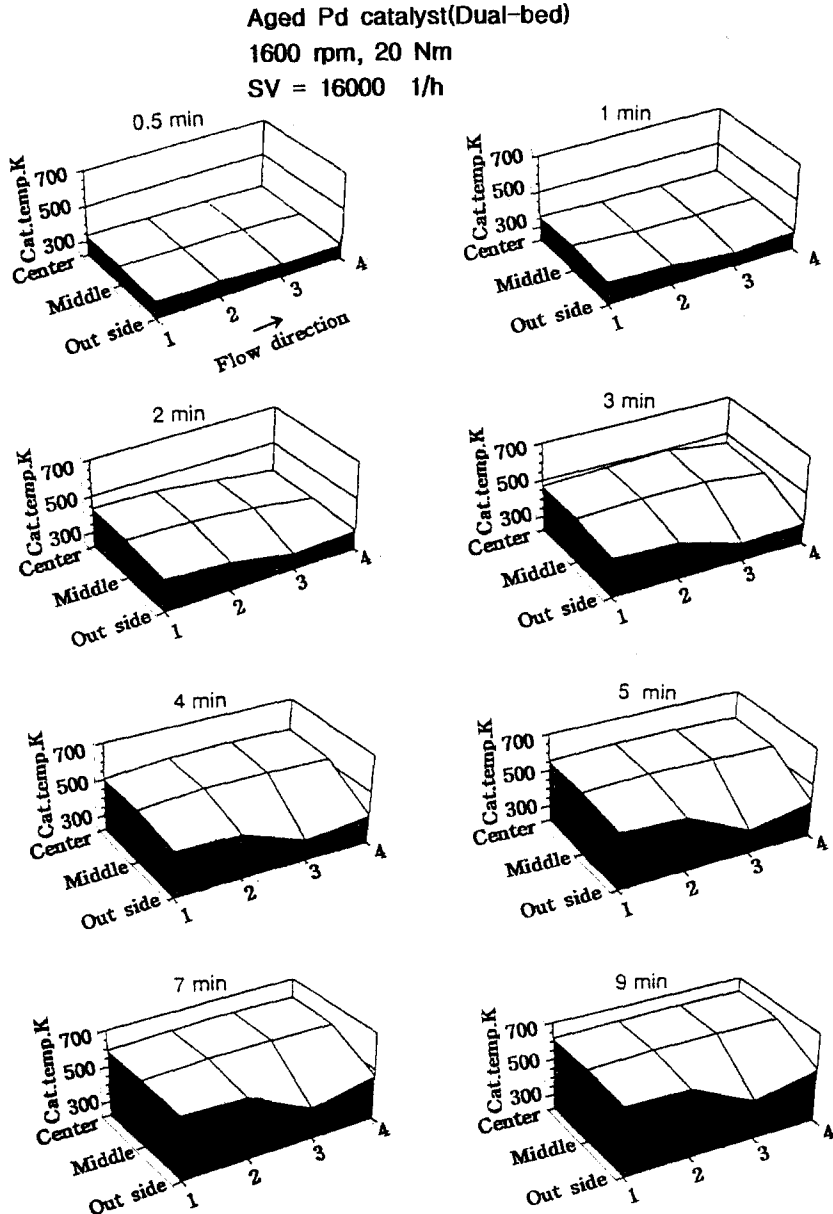


Fig. 6 Temperature profiles of radius direction of the dual-bed catalyst.

있다.

Fig. 6의 이중구조 촉매장치의 온도분포를 보면 Fig. 4의 촉방향 온도분포에서 눈술한 열전달 현상이 일어나고 있다. 촉매장치 전단은 후단에 비해 열용량이 적어 비정상시 단시간에 고온으로 상승시킬 수 있으며, 후단은 촉매의 반응 표면적이 넓어 정상시 정화율에 유리하다. 촉매의 전단과 후단사이의 공간에서는, Fig. 4에서 고찰한 바와 같이, 강제대류 열전달만이 일어나므로 단구조 촉매장치에 비교해 고온유지에 유리하다. 여기에서 2번 위치까지 고온이 유지되는 것은 배기 중의 미연소성분의 반응영역이 고온이 형성되는 1번과 2번 사이에 존재하기 때문으로 추정된다. 이와 같이 전단부의 고온형성은 시동직후 촉매의 활성온도를 단시간에 올릴 수 있어 미연소배출가스의 정화에 유리할 것이다.

3.2 탄화수소의 정화율

Fig. 7에 이중구조 촉매장치의 정화특성 실험시 촉매의 입구(1번)와 출구(4번)에서의 온도분포를 경과시간에 대하여 나타낸 한 예이다. 엔진 운전은 오픈루프 제어상태, 공기과잉율(Excess air ratio, λ)이 1.2, 엔진의 회전속도 및 부하가 1600 rpm, 20 Nm이며, 이때에 공간속도(SV=표준상태에서 배기의 유속/촉매의 체적, 1/h)는 16,000 1/h이다. 각 정화율 측정 실험시의 온도분포는 거의 유사한 경향을 나타내었으며, 정화율을 구할 때는 각 실험에서 측정된 고온의 출구온도를 이용하였다.

Fig. 8은 단구조와 이중구조 촉매장치의 전탄화수소(Total hydrocarbons, THC) 정화율(= $(1 - \text{THC}_{\text{out}} / \text{THC}_{\text{in}})$, 단 THC_{out} , THC_{in} 은 촉매출구 및 입구의 THC 농도를 나타냄.)을 각각 나타내고 있다. 엔진의 운전조건은 Fig. 7과 동일하며, 촉매는 1073K의 공기분위기에서 5시간 전기오븐으로 열화시켜 사용하였다. 두 촉매의 정화율을 비교하여 보면 600-650K에서 약 20%의 정화율을 나타내고 있지만, 675K 이상에서는 이중구조 촉매장치가 단구조에 비교해서 정화율이 높아지고 있다. 특히 750K에서는 단구조 촉매장치가 약 73%, 이중구조가 83%의 정화율로 이중구조 촉매장치의 정화율이 약 10% 높다.

Fig. 9는 이중구조 촉매장치의 초기상태의 촉매와 1073K에서 열화시킨 촉매의 THC 정화특성을 비교한 결과이다. 엔진의 운전조건은 Fig. 7과 동

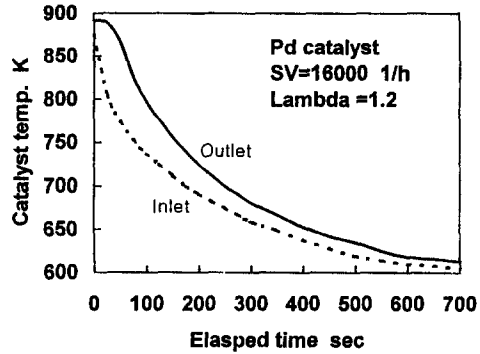


Fig. 7 Temperature profiles of the catalyst during catalyst performance test.

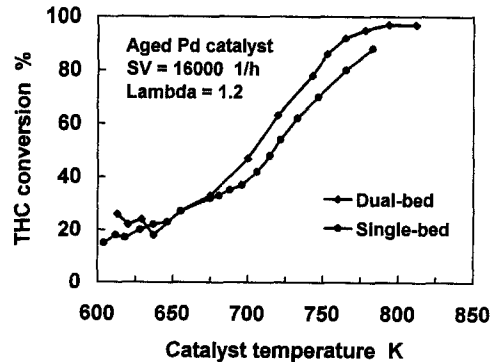


Fig. 8 Comparison of THC conversion ratio on the catalyst structure.

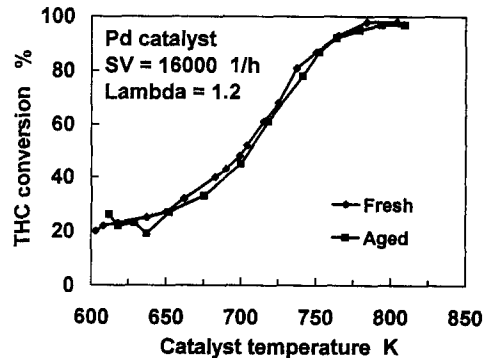


Fig. 9 Comparison of THC conversion ratio on fresh and aged catalyst.

일하다. 전 온도영역에서 두 촉매의 THC 정화특성은 초기상태 촉매가 약간 높은 특성을 가지고 있지만 그 차이는 수 퍼센트에 불과하다. 이와 같이 워시코트제에 란탄계열의 조촉매를 첨가한 천연가

Table 2 Exhaust gas concentration of the natural gas fueled engine (1600 rpm, 20 Nm)

	CO (ppm)	THC (ppm)	NOx (ppm)	O ₂ (%)	CO ₂ (%)
$\lambda=1.0$	6500	2100	660	0.53	11.2
$\lambda=1.2$	660	1040	230	3.2	10.1

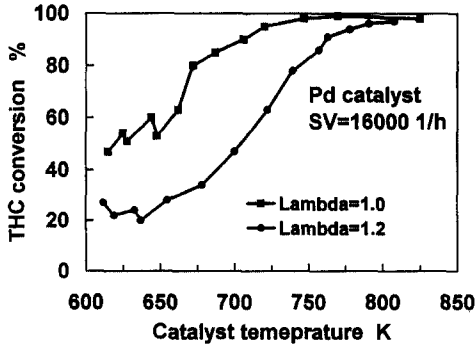


Fig. 10 Comparison of THC conversion ratio by the excess air ratio.

스 자동차용 촉매는 1073K 공기분위기에서 5시간 열화시키더라도 THC정화율 저하에는 영향을 받지 않는다.

Fig. 10은 공연비에 따른 THC의 정화율을 나타내고 있다. 엔진의 운전조건은 1600 rpm, 20 Nm, $\lambda=1.0$ 일 때는 폐쇄루프제어, $\lambda=1.2$ 일 때는 오픈루프제어의 조건이다. 사용한 촉매장치는 이중구조이다. 공연비 변화에 따라 배출가스에 공존하는 각 성분의 농도를 Table 2에 나타내었다. 촉매온도가 750K 이하일때 $\lambda=1.0$ 의 삼원촉매 시스템의 THC 정화율은 $\lambda=1.2$ 의 산화촉매 시스템의 정화율보다 20~40%나 높은 특성을 보이고 있다. Table 2에 나타난 것과 같이 $\lambda=1.0$ 의 경우는 산소농도가 극히 낮고 NOx의 환원제로 작용할 CO 및 HC의 농도는 높다. 이러한 조건하에서 삼원촉매의 윈도우영역에서 HC는 산화작용과 환원작용이 동시에 일어나기 때문에 높은 정화율을 보이게 된다. 반면에 $\lambda=1.2$ 의 산화촉매 시스템의 경우는 산소농도가 3.2%로 과잉산소분위기이기 때문에 NOx의 환원반응은 일어나지 않고, HC 및 CO의 산화반응만 일어난다. 따라서 HC의 정화율도 삼원촉매 시스템의 촉매에 비교해서 낮다. 이와 같이 동일한 촉매일지라도 삼원촉매 시스템에서의 HC

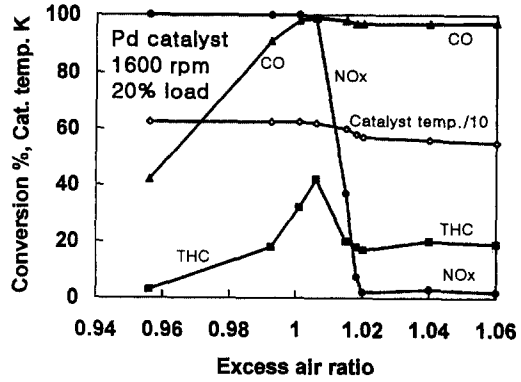


Fig. 11 Purification characteristics of Pd catalyst against excess air ratio (1600 rpm, 20% load).

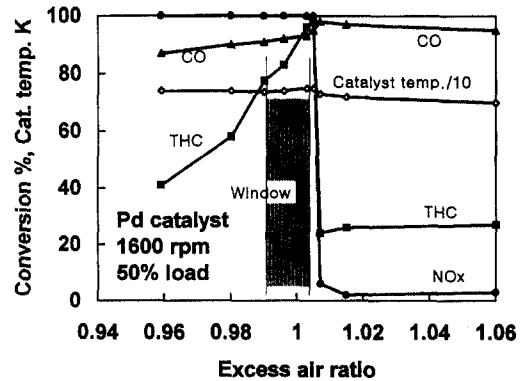


Fig. 12 Purification characteristics of Pd catalyst against excess air ratio (1600 rpm, 50% load).

정화율이 산화촉매 시스템에서의 정화율보다 높아진다는 것을 알 수 있다.

3.3 삼원촉매의 반응특성

천연가스는 산지에 따라 연료의 성분이 다르다. 엔진의 연소특성 및 배출가스의 성분은 연료성분에 따라 상이해지므로, 배출가스의 촉매반응 특성도 달라질 것이다. 본 연구에서는 메탄이 88.5% 함유된 일본 도시가스 13A를 천연가스엔진용 연료로 사용할 경우 공기과잉율 변화에 따른 삼원촉매의 배출가스 정화특성을 관찰하였다.

Fig. 11 및 Fig. 12는 천연가스엔진의 공기과잉율 변화에 따른 배출가스의 정화율을 나타내고 있다. 사용한 촉매는 열화된 이중구조이며, 엔진의 운전 조건은 1600 rpm, 20% 부하비(전부하에 대한 부하비) 및 50% 부하비이다. 결과에는 각 실험조건에서의 촉매온도를 동시에 표시하였다. Fig. 11의

20% 부하비의 경우 이론공연비의 부근에서 CO, NOx의 정화율은 100%에 가깝지만, HC의 정화율은 약 43%를 나타내고 있다. 이는 Fig. 12의 이론공연비 운전조건의 촉매온도 620K에서 HC의 정화율과 동일하다. 이와 같이 촉매의 온도가 낮을 경우는 삼원촉매의 윈도우영역(HC, CO, NOx가 동시에 80% 이상의 정화율을 나타내는 영역)에서도 HC의 정화율은 높지 않다.

Fig. 12는 50% 부하비의 조건이므로 촉매의 온도는 약 730K로 상승하고 있어 삼원촉매의 윈도우영역에서의 HC 정화율이 높게 나타나고 있다. 본 연구에서 개발한 천연가스 자동차용 삼원촉매의 윈도우영역을 보면 $0.993 < \lambda < 1.004$ 로 좁고, 종래의 가솔린자동차용 촉매와 달리⁽²⁾ 윈도우의 희박한계영역을 넘어감에 따라 HC, NOx의 정화율은 동시에 급격히 저하하는 특성을 보이고 있다.

저공해 천연가스자동차용 엔진을 개발하기 위해서는 좁은 윈도우영역을 넓히고 희박영역에서 급격히 떨어지는 HC 및 NOx의 정화율을 상승시키는 방안을 마련해야만 한다.

4. 결 론

천연가스 자동차용 엔진에 있어서 시동후의 비정상상태에서 촉매의 온도분포 및 배기정화 특성에 대한 실험결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 시동후 비정상상태에서 이중구조 촉매장치의 전단은 열용량이 적어 단구조의 동위치 온도보다 빨리 고온에 달하여 효과적으로 배출가스를 저감시킬 수 있다.

(2) 이중구조 촉매장치의 전단과 후단간의 공간에서 열전달은 대류현상만이 일어나기 때문에 대류 및 전도현상이 일어나는 단구조 촉매에 비해 전단부를 고온으로 유지할 수 있어 배기정화에 유리하다.

(3) 란타게 조촉매를 첨가한 천연가스 자동차용 촉매는 1073K 공기분위기에서 5시간 열화시키더라도 THC 정화율 저하에는 영향을 받지 않는다.

(4) 천연가스 자동차용 삼원촉매의 윈도우영역은

$0.993 < \lambda < 1.004$ (1600 rpm, 50% 부하비)로 좁고, 윈도우의 희박한계영역을 넘어감에 따라 HC 및 NOx의 정화율이 동시에 급격히 저하한다.

참고문헌

- (1) Turns, S. R. 1996, *Introduction to Combustion*, McGraw-Hill, pp. 232~240.
- (2) Ishii, M., Ishizawa, S. and Inada, E., 1994, "Experimental Studies on a Natural Gas Vehicle," *SAE paper* No. 942005.
- (3) Choi, B. C., Son, G. S., Kim, E. and Lee, K. Y., 1996, "Effective Parameters on the Catalytic Reaction of NGV Catalytic Converter," *SAE paper* No. 960239.
- (4) CARB, 1995, "Proposed Amendments to Low-Emission Vehicle Regulations," pp. 1~48.
- (5) 최병철, 김유진, 이지연, 손건식, 이귀영, 1995, "천연가스 자동차의 Emission 배출특성 및 저감법," 한국자동차공학회 1995년도 추계학술대회 논문집, pp. 402~408.
- (6) Sakai, T., Choi, B. C., Osuga, R., Ko, Y. and Kim E., 1992, "Unburned Fuel and Formaldehyde Purification Characteristics of Catalytic Converters for Natural Gas Fueled Automotive Engine," *SAE paper* No. 920596.
- (7) Subramanian, S., Kudla, R. J. and Chattha, M. S., 1993, "Treatment of Natural Gas Vehicle Exhaust," *SAE paper* No. 930223.
- (8) Choi, B. C. and Sakai, T., 1993, "Characteristics of Methane Oxidation Reaction on Pd/Al₂O₃ Catalysts Loaded with Lanthanoid," *The 11th Internal Combustion Engine Symposium*, Japan, pp. 651~656.
- (9) Choi, B. C. and Sakai, T., 1994, "Characteristics of Formaldehyde Formation from Catalytic Reaction of Methane in the Presence of NO," *SAE paper* No. 942008.