

酸化触媒에 의한 自動車排기가스中 HC 및 CO의 淨化에 關한 實驗的 研究

(An Experimental Study on Emission Control of
HC and CO due to Oxidizing Catalyst.)

韓 英 出*·崔 圭 勳**
(Young Chool Han, Kyu Hoon Choi)

(Abstract)

This paper describes emission control of hydrocarbon and carbon-monoxide due to oxidizing catalyst.

The experiment was performed on a precious metal pelleted catalyst (Pt).

The factors of the efficiency for purification due to oxidizing catalyst are space velocity, temperature, composition of exhaust gas and supplementary air.

The experiment was carried out to control the factors of efficiency for purification.

The results of experimental study show that temperature of catalytic converter, supplementary air and space velocity affected the efficiency for purification of hydrocarbon and carbon monoxide.

1. 序 論

우리나라에서도 産業發達과 더불어 여러가지 公害(Pollution)問題가 대두되고 있다. 특히 大都市 大氣汚染의 主要原因인 自動車 排기가스(Exhaust Gas)에 대한 法的인 規制措置가 絶실하게 要求되는 現實이다. 이에 따라 政府에서는 1977年12월에 環境保全法¹⁾을 公布하여 規制를 加하고 있으나 施行措置가 극히 未洽할 뿐만 아니라, 더욱이 이의 對策研究는 거의 行해 지지 않고 있는 狀況이다. 따라서 自動車 排기가스에 대한 보다 積極적인 對策研究가 뒤따라야 하겠다.

自動車 排기가스中 有害成分인 炭化水素(HC), 一酸化炭素(CO), 窒素酸化物(NO_x)등을 低減하는

方法을 크게 나누면 機關의 燃燒過程을 直接改良하는 方法²⁾³⁾(Engine Modification)과 排氣를 後處理하는 方法²⁾³⁾(Purification)이 있다. 後處理하는 方法中에서도 未燃燃料(HC)와 不完全 燃燒物(CO)을 除去하는 酸化触媒裝置(Oxidizing Catalytic Converter)가 着眼되어 美國·日本等地에서는 오래 前부터 研究되어 왔으며 現在 많은 乘用車에 採用하고 있다.

本研究에서는 가솔린機關(4Cycle, 4Cyl., Water Cooling)으로써 酸化触媒콘버터를 排氣管에 裝着하여 白金(Pt)의 酸化触媒作用으로 排기가스中 HC 및 CO를 低減하도록 한다. 특히 触媒 콘버터에 의한 排기가스 淨化에 主된 影響을 미치는 콘버터의 溫度, 二次空氣量, 空間速度 등의 最適條件(Optimum Condition)을 發見하여

* 正會員, 國民大學校 工科學 機械工學科

** 正會員, 漢陽大學校 大學院 機械工學科

이를活用함으로써 効率的인 自動車 排出가스對策의 一環을 講究하고자 한다.

2. 排出가스의 發生機構와 酸化觸媒콘버터의 原理

2.1 排出가스의 發生機構

排出가스의 生成에 影響을 미치는 要因은 機關의 空燃比(Air-Fuel Ratio), 點火時期, 吸入狀態, 殘留가스, 排氣背壓 등이 있으며 CO, HC, NO_x의 發生機構를 簡略하면 다음과 같다.

(1) CO의 發生機構²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾

燃焼가스中 CO의 發生機構는 單純히 空氣의 供給이 不充分하기 때문에 發生한다. 이외에 點火時期, 燃料의 氣化 및 混合 등에 의하여 약간 變化가 있으나 그 影響은 空燃比(A/F)에 比하여 微小하다.

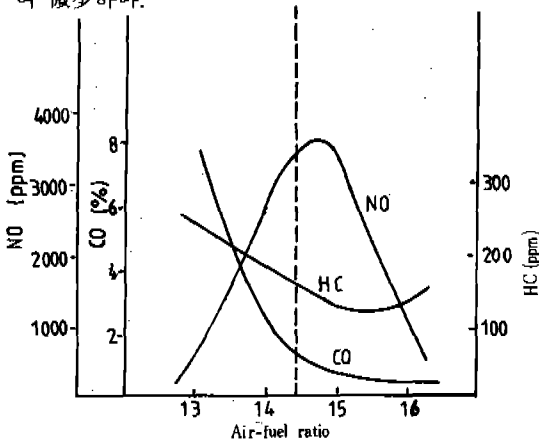


Fig. 1. Relationships between A/F Ratio and Noxious Gases.

Fig. 1 은 空燃比와 有害가스와의 關係를 나타낸 것이다. 여기에서 보는 바와 같이 CO濃度は 空燃比에 의하여 거의 一方的으로 決定되어, 空燃比 약16에서 부터는 이의 低下와 더불어 急激히 CO濃度가 增大한다.

한편 混合氣의 濃도가 均一하지 않거나 局部的으로 酸素가 不足하거나 또는 冷却에 의하여 消炎이 일어난 경우에는 平均 空燃比時의 HC濃度보다 높게 된다.

(2) HC의 發生機構²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾

HC의 發生은 大體로 다음과 같이 要約된다.

a) 燃焼空壁 附近에서는 가스의 溫度가 낮기 때문에 完全燃焼를 못하므로 HC가 發生한다.

b) 吸·排氣 밸브의 오버·랩(Over-lap)으로 吸入混合氣의 一部가 그대로 排出된다.

c) 混合氣가 濃厚할 때 또는 點火프러그(Spark Plug)의 不良 등으로 未燃燒가스가 排出된다.

특히 混合氣가 濃厚할 때 실린더로부터 排出된 直後 즉 排氣밸브 近處의 HC濃度 變化는 Fig. 2와 같다.

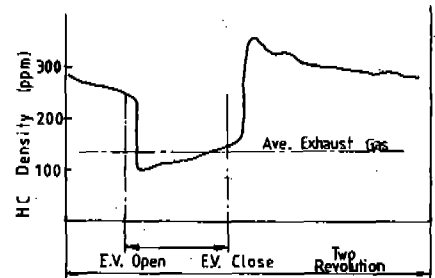


Fig. 2. Emission of HC near the exhaust hole.

여기에서 보는 바와 같이 排氣行程末 附近에서 主로 HC가 排出되어 排氣밸브가 닫혀 있는 동안에는 거의 多量의 一定值를 나타내고 있다.

(3) NO_x의 發生機構²⁾⁵⁾

가솔린機關 內의 燃焼過程에서 混合氣 中의 N₂나 O₂로부터 生成되는 窒氧化物의 大部分은 NO이고 이외에 少量의 NO₂가 포함된다.

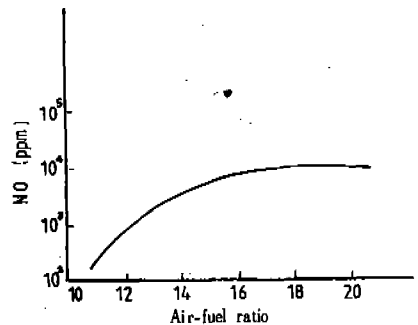


Fig. 3. Relationship between NO Emission and A/F Ratio.

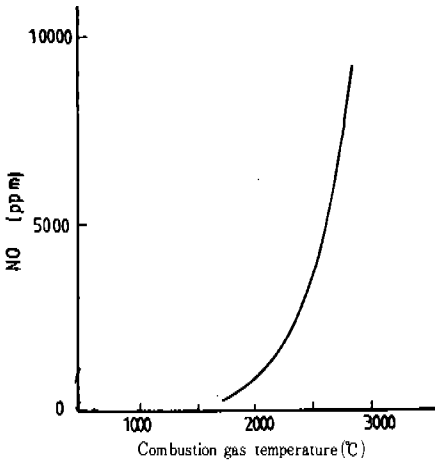


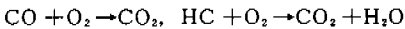
Fig. 4. Relationship between NO Emission and Combustion Gas Temperature.

排氣中の NO 濃度は 空燃比와 燃燒最高溫度에 따라 크게 좌우된다. Fig. 3은 定積燃燒에 있어서 空燃比와 NO 生成 關係를 나타낸 것이다. 燃燒가스中の 平衡濃度は 熱損失이 없으면 空燃比 18程度에서 NO 生成이 最高로 되나 空燃比가 減少하면 할수록 이는 急激히 減少하게 된다. 燃燒가스溫도의 영향은 Fig. 4에서 보는 바와 같이 매우 크다. 즉 空燃比가 一定한 경우에 NO의 平衡濃度は 燃燒가스의 溫度上昇과 더불어 加速的으로 增大한다.

2.2 콘버터의 原理

(1) 酸化觸媒의 反應과 性狀

CO와 HC의 後處理에 酸化觸媒를 利用한 酸化觸媒方式은 排氣中の CO와 HC를 過剩酸素의 存在下에 酸化觸媒의 도움을 받아 다음과 같은 酸化反應을 일으켜 CO₂와 H₂O로 變化시키는 것이다.⁶⁾⁷⁾⁸⁾



排氣가스中の CO와 HC의 酸化에 熱反應器(Thermal Reactor)를 使用하는 경우 反應에 필요한 溫度는 最低 600°C程度이나 적당한 觸媒를 利用하면 300°C程度의 낮은 溫度에서 充分한 反應을 일으킬 수 있다.

觸媒는 보통 活性 알미늄(Al₂O₃)등 耐熱性이 높고 多孔性 物質로 作用되는 担體이다. 觸媒物로서는 Pt, Pd, Rh, Ru 등의 貴金屬이나 Cu, Cr, Ni, Fe, Co, V 등의 遷移金屬의 合金을 網狀構造로 한 것 또는 그 위에 觸媒物質을 코팅(被覆)한 것 등이 있다.⁵⁾⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾¹¹⁾

(2) 觸媒의 淨化性能

觸媒로서 어떤 排氣가스에 反應을 行할 경우 反應에 의하여 減少한 가스농도와 처음 가스농도와의 比를 轉換率이라 한다. 즉 轉換率을 η , 觸媒出口의 가스濃도를 λ_0 , 觸媒入口의 가스濃도를 λ_i 라 하면

$$\eta = 1 - \frac{\lambda_0}{\lambda_i}$$

로 된다.

같은 觸媒에 대해서도 轉換率에 영향을 주는 主要한 條件은 空間速度, 排氣가스의 組成 및 觸媒層의 溫度이다.²⁾⁸⁾ 그리고 酸化觸媒의 淨化性能은 二次空氣量에 의해서도 變化한다.⁸⁾

a) 空間速度(Space Velocity)

空間速度 SV는

$$SV = 6 \times 10^4 \frac{Q}{V_r} \text{ h}^{-1}$$

로 된다. 여기에서

Q: 反應物質을 포함한 觸媒箱子の 流通가스量(l/min.)

V_r: 觸媒箱子の 體積(CC)

h⁻¹: 空間速度(SV)의 單位

이다.

또 가스가 觸媒層을 通過하는 時間 즉 觸媒反應時間 t_r는 觸媒箱子の 空間率을 ϵ 라 하면

$$t_r = \frac{2600 \epsilon}{(SV)} \text{ (sec)}$$

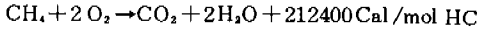
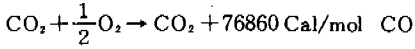
로 나타낸다.

觸媒層은 體積이 一定할 때 空間速度의 크고 작음은 가스 流量의 크고 작음을 나타내는 것으로 되고, 機關의 負荷나 回轉速度가 클수록 空間速度가 크게 된다. 一定한 條件의 觸媒層의 콘버터에서는 空間速度가 크게 되면 反應가스가 觸媒層 內에 滯留하는 時間이 짧게 되어 轉

換率이 낮게 된다.

b) 溫度 및 排氣가스의 組成

排氣淨化의 觸媒는 排氣熱에 의하여 活性이 始作된다. 일단 시작되면



와 같이 發熱反應으로 觸媒箱子の 溫度는 自立的으로 高溫이 保持된다.⁸⁾ 그러나 機關 排氣가스의 組成이 空燃比, Boost壓, 壓縮比, 回轉速度, 冷却水溫 등의 設計因子 및 運轉因子에 의하여 여러가지로 變하므로 發熱量도 수시로 變하여 排氣가스 淨化性能에 영향을 미친다. 排氣가스 組成의 영향은 酸化의 경우라면 O₂의 농도가 높을수록 轉換率이 높게 된다. 다만 同一한 還元性 가스中에서도 가스의 種類에 따라 反應이 다르게 일어난다.

c) 二次空氣量

排氣量이 많거나, 排氣中의 殘留酸素量이 적거나 또는 殘留 HC, CO가 많은 때는 二次空氣量을 많이 供給하지 않으면 안된다. 二次空氣의 供給裝置는 Reed Valve 方式⁹⁾과 Air Pump 方式¹⁰⁾이 있다. 前者는 排氣脈動의 負壓狀態에서 밸브가 열려 二次空氣가 매니홀드 內에 流入하게 하고 正壓에서는 밸브가 닫혀 排氣가스가 매니홀드 밖으로 나오는 것을 막는 方式이다. 한편 後者の Air Pump는 피스톤式인테 크랭크軸에 의하여 V 벨트로 驅動시키고 있다. 즉 二次空氣量은 펀프가 機關과 直結되어 驅動되므로 機關의 回轉速度에 따라 決定된다.

3. 實驗裝置 및 實驗方法

2.1 實驗裝置

本 實驗에 使用한 機關은 水冷 4行程 사이클 가솔린機關으로서 그 主要諸元은 Table 1과 같다. 實驗裝置¹¹⁾¹²⁾의 概略은 Photo 1과 Fig. 5와 같이 排氣管에 콘버터 및 기타 調整裝置를 하였고 動力計는 渦電流式 電氣動力計(東京メータ Co.製, EW-50)를 使用하였다.

Table 1. Specifications of test engine

Items	Specifications
Maker	NISSAN motor CO.LTD. (D 11 PU)
Type	Water Cooling, 4Cycle Gasoline, 4 Cyl.
Bore × Stroke (Piston Displacement)mm (CC)	73×68 (1138)
Compression ratio	8.0 : 1
Max. Power ps/rpm	28.9 / 3070
Max. Torque kg·m/rpm	7.4 / 2100
Ignition Order	1 - 3 - 4 - 2
timing Before TDC°/rpm	12 / 550



Photo 1. Overall View of Experimental Apparatus

한편 本實驗에 使用한 觸媒콘버터의 主要諸元은 Table 2와 같고 그 構造는 Fig. 6과 같다. 白金(Pt)을 使用해서 만든 觸媒担體는 Photo 2와 같이 耐久性과 多孔性を 考慮하여 Al₂O₃와 SiC粉末을 1 : 1로 混合하여 直徑이 約 2 ~ 4 mm程度의 크기로 結合시키고 白金 3g 정도를 電氣鍍金하여 만들었다.¹³⁾

Table 2. Specifications of Test Converter

Items	Specifications
Catalyst	Pt
Substrate	Al ₂ O ₃ , SiC Pellet
Converter	Upper-flow
Volume	572 cc

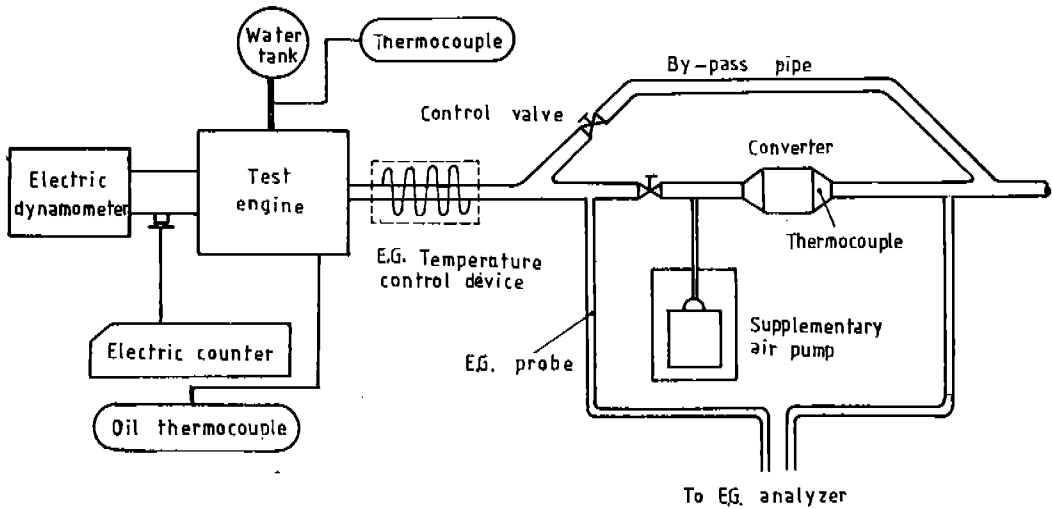


Fig. 5. Schematic Diagram of Experimental Apparatus.

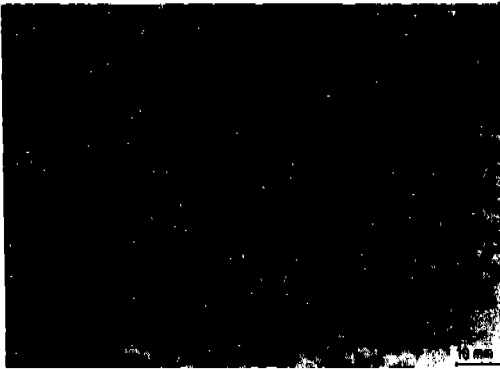


Photo 2. Catalyst

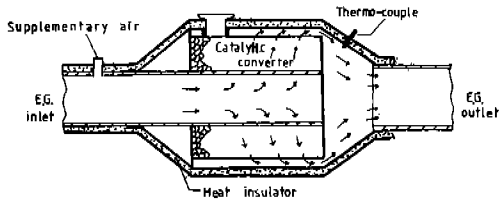


Fig. 6. Catalytic Converter

3-2 實驗方法

排氣매니폴드와 콘버터의 주위는 斷熱시키기 위하여 石棉板과 石棉糸로 11mm 程度の 두께로 라이닝(Lining)을 하였다. 그리고 触媒콘버터의 入出口 파이프 부근에 By-Pass Pipe를 裝着하여 콘트롤 밸브(Control Valve)로 触媒콘버터에 들어 가는 排氣量을 調節할 수 있도록

하였다.¹²⁾ 또 排氣매니폴드와 触媒콘버터 사이의 파이프에 水冷式으로 排氣가스溫度를 調節하여 触媒콘버터의 溫度를 調節하였다.

二次空氣 供給裝置는 空氣壓縮機(Air Compressor)에 콘트롤 밸브와 流量計를 附着하여 供給空氣量을 調節하고 測定하였다.

그리고 콘버터의 入出口 부근의 파이프에 排氣가스를 採取(Sampling)할 수 있도록 採取管을 附着하였다.

淨化前後에 採取한 排氣가스中 HC, CO 濃度는 自動車用 排氣가스 HC, CO 測定器(YANACO EIR-2016)로 測定하여 直視式 X-Y Recorder 에 記錄되게 하였다.

機關의 負荷(Load)는 氣化器(Carburetor)의 트로틀 밸브(Throttle Valve)의 開度에 의해 調整하였고, 機關의 回轉速度는 電磁Pick up에 의하여 發生한 펄스(Pulse)로 나타내어진 디지털·엘렉트로닉·카운터(Digital Electronic Counter)로 읽었다. Table 3 과 같은 機關의 運轉條件으로 다음과 같은 사항을 實驗測定하여 檢討하였다.

- (1) 機關의 運轉條件, 空間速度, 二次空氣量을 一定하게 하고 触媒콘버터의 溫度를 變化시켰다.
- (2) 機關의 運轉條件, 二次空氣量을 一定하게

Table 3. Engine Conditions

Lubricant Temperature	℃	60 ± 1
Cooling Temperature	℃	50, 70, 90 ± 1
Engine Speed	rpm	Idling (550) or 2000
Load	%	25

하고 空間速度를 變化시켰다.

(3) 機關의 運轉條件, 空間速度를 一定하게 하고 二次 空氣量을 變化시켰다.

(4) 機關의 速度와 負荷, 二次空氣量, 空間速度를 一定하게 하고 冷却水温을 變化시켰다.

4. 實驗結果와 考察

4-1 觸媒converter의 溫度

Fig. 7, 8은 機關의 回轉速度를 Idle Speed(550

rpm)과 2000rpm, 機關의 負荷를 無負荷와 25%, 二次空氣量을 180 l/min 로 一定하게 하고 converter의 溫度를 變化시켜 HC와 CO의 淨化率을 나타낸 것이다. 여기에서 보는 바와 같이 converter의 溫度가 250℃程度에서는 淨化率이 아주 낮으나 溫度를 增加시키면 300℃ 近處까지 淨化率이 急激하게 增加하고 그 以上の 溫度에서는 比例的으로 緩慢하게 增加하였다. 이것은 白金 觸媒에 의한 HC, CO의 酸化反應이 約300℃ 정도에서부터 活潑하게 되고 溫度上昇에 比例하는 것을 보여 준다.

一般的으로 觸媒裝置 없이 二次空氣 供給만으로 HC, CO를 淨化하려면 酸化反應에 必要한 溫度가 700℃~800℃에 이르나 本實驗의 觸媒裝置로는 상당히 낮은 溫度에서도 HC, CO의 淨化를 기대할 수 있음을 알 수 있다.

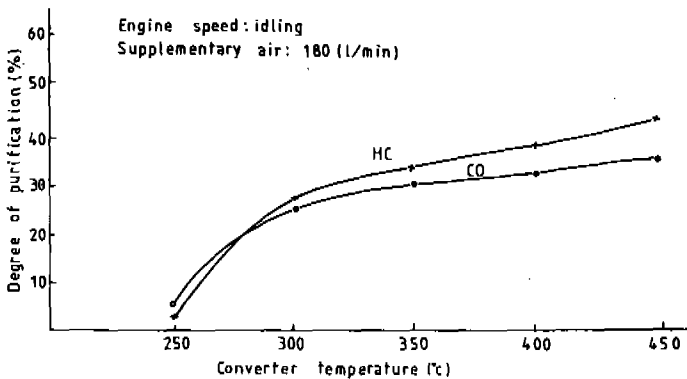


Fig. 7. Relationships between Purification and Converter Temperature

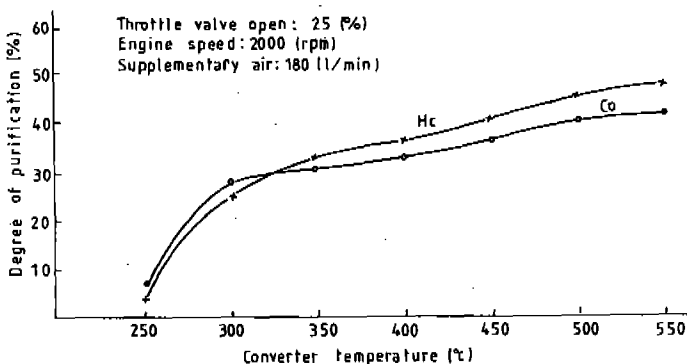


Fig. 8. Relationships between Purification and Converter Temperature.

4·2 二次空氣量

Fig. 9, 10은 機關의 回轉速度와 負荷를 一定하게 하고 二次空氣量의 變化에 따라 HC 및 CO의 淨化率을 나타낸 것이다. 여기에서 보는 바와 같이 二次空氣量을 增加시키면 대체로 HC 및 CO의 淨化率이 增加하다가 減少하게 된다. 즉 機關의 回轉速度를 空回轉으로 하였을 때는 二次空氣量이 180 l/min 程度에서, 2000 rpm 으로 하였을 때는 240 l/min 程度에서 淨化率이 가장 높다. 그러나 二次空氣量을 그 以上 供給하면 오히려 淨化率이 減少하였다. 이것은 二次空氣 供給量이 많으면 많을 수록 酸素가 많아 淨化率이 增加하나 어느 限界를 넘으면 二次空氣의 過多에 의하여 排氣가스가 冷却되어 淨化率이 떨어져 가는 것을 엿볼 수 있다.

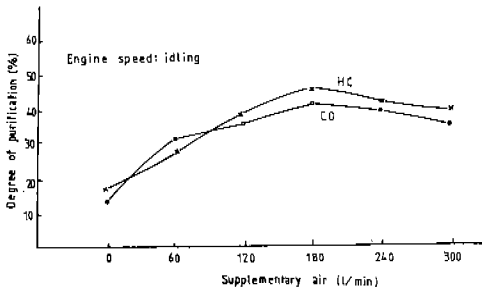


Fig. 9. Relationships between Purification and Supplementary Air.

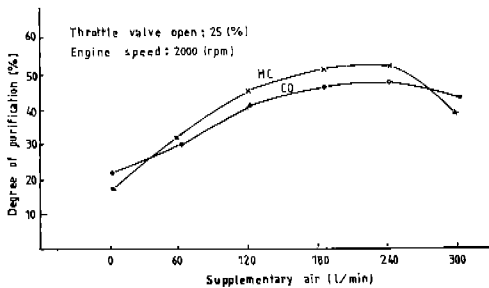


Fig. 10. Relationships between Purification and Supplementary Air.

4·3 空間速度

Fig. 11은 機關의 回轉速度를 2000rpm, 負荷의 開度를 25%, 二次空氣量을 240 l/min로 一定하게 하고 空間速度를 變化시켜 이에 따른 HC 및

CO의 淨化率 變化를 나타낸 것이다.

그림에서 보는 바와 같이 空間速度가 작으면 淨化率이 높지만 空間速度가 增加하면 할수록 淨化率이 낮아진다. 특히 本實驗에서는 空間速度 5~15×10³h⁻¹의 範圍에서는 淨化率이 急激하게 減少하고 15×10³h⁻¹以上에서는 緩慢하게 減少하였다.

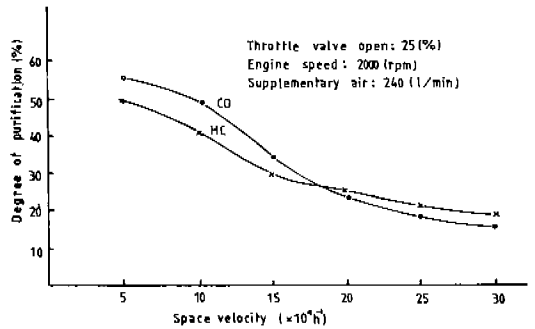


Fig. 11. Relationships between Purification and Space Velocity.

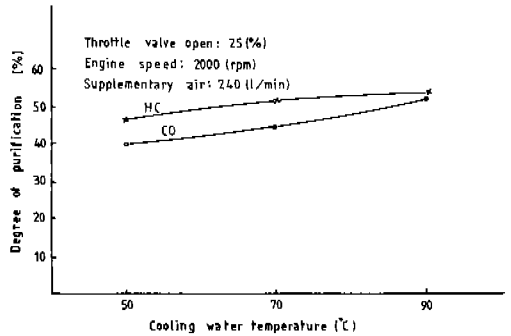


Fig. 12. Relationships Purification and Cooling Water Temperature.

4·4. 冷却水の 温度

Fig. 12는 機關의 回轉速度와 負荷 및 二次空氣量을 一定하게 하고 機關의 冷却水溫을 變化시켜 HC 및 CO의 淨化率을 測定한 結果이다.

그림에서 보는 바와 같이 冷却水溫에 의한 淨化率의 變化는 크지 않으나, 대체로 冷却水의 温度가 增加하면 淨化率이 微少하게 增加하였다.

5. 結 論

以上の 酸化触媒 콘버터의 原理와 이를 裝

着하여 實驗한 結果를 綜合, 檢討한 바 다음과 같은 結論을 얻었다.

5·1. HC, CO의 淨化率은 觸媒콘버터의 溫度에 比例하여 增加하며, 特別 約 300°C 以上에서 부터 그 效果가 뚜렷하였다.

5·2. 二次空氣量을 一定量(空回轉; 180 l/min, 2000rpm; 240 l/min)까지 增加시키면 HC, CO의 淨化效果가 增加하나 二次空氣量을 그 以上 供給하면 淨化效果가 오히려 減少함을 發見하였다.

5·3. 空間速度가 클수록 HC, CO의 淨化率이 減少함을 알았다 (空間速度 $15 \times 10^4 \text{h}^{-1}$ 까지는 淨化率이 急激하게 減少하고 그 以上에서는 緩慢하게 減少한다).

5·4. 機關의 溫却水溫에 의한 HC, CO의 淨化率의 變化는 적었으나 冷却水溫이 增加하면 微小하게 增加하였다.

[參 考 文 獻]

- 1) 環境保全法: 法律 第3078號, 保健社會部, p.13, pp.52~53, 1978. 7.
- 2) 齊藤外 3人: 自動排出가스低減의 軌跡, 日本環境廳, pp. 142~162, 1976. 11.
- 3) 清水外 2人: 自動車排出가스公害, 化學工業社, pp. 88~102, pp.125~177, 1971. 2.
- 4) 小林 勝: 自動車の排氣淨化裝置とその整備, 山海堂, pp. 8~14, pp.40~43, 1978. 6.
- 5) 柳原 茂: 自動車公害とその對策技術, ナツメ社, pp.116~198, 1973. 3.
- 6) 後藤外 3人: 燃焼室内HC 發生要因調査と低減の試み, トヨタ技術第28卷, 第4號, pp. 23~34, 1979. 3.
- 7) 増永外 3人: 排氣對策車の排氣系における炭化水素組成의 變化, トヨタ技術, 第28卷, 第4號, pp.47~56, 1979. 3.
- 8) 金應瑞外 1人: 酸化觸媒에 의한 自動車排氣 가스中 一酸化炭素 및 炭化水素의 淨化에 關한 研究, 大韓工業教育學會誌 第2卷 第1號, pp.81~90, 1977. 6.
- 9) 北島外 3人: 鈴木의 53年排出가스對策, 自動車技術 Vol. 31, NO.12, 1977, 12.
- 10) 林 洋: 日本車の53年排出가스對策 (5), 內燃機關 Vol. 17, No.213, pp.77~85, 1978. 8.
- 11) Polat Oser: Catalytic Converters: Current Trends, SAE 79-8708, 0057. 1979.
- 12) J.S.Howitt 外 1人: Flow Effects in Monolithic Honeycomb Automotive Catalytic Converters, SAE 740244, 1974.
- 13) Gerald J.Barnes 外 1人: Initial Oxidation Activity of Noble Metal Automotive Exhaust Catalysts, SAE 730570, 1973.