

〈논 문〉 SAE NO. 96370082

Ec Stage 2를 위한 Close-Coupled Catalyst(CCC) System의 개발

Development of Close-Coupled Catalyst(CCC) System to Meet EC Stage 2

김 대 중*, 손 건 석*, 이 귀 영**, 최 병 철***, 강 상 록****
D. J. Kim, G. S. Son, K. Y. Lee, B. C. Choi, S. R. Kang

ABSTRACT

A large portion(above 70%) of the hydrocarbon and NOx emissions for a typical vehicle occur mainly before the conventional underbody catalyst reaches activation temperature. To meet the stringent regulation as EC stage 2, the emissions produced during this period must be reduced. One of alternative techniques is to place CCC(Close-Coupled Catalyst) near the exhaust manifold. In this study, the characteristics of CCC are observed through EEC mode.

주요기술용어 : CCC(Close-Coupled Catalyst), EC Stage 2, Activation Temperature(활성화온도), UCC(Underbody Catalytic Converter), Cold Start(냉시동), EEC Mode(유럽모드)

1. 서 론

최근 유럽에 대한 자동차 수출이 증가되고 있는 추세이지만 1996년부터 적용되는 배기규제(EC stage 2)에 적절히 대응하지 못할 경우에는 이에 대한 타격이 심각할 것으로 전망된다. 따라서 이에 대한 적절한 대책이 시급한 실정이다.

현재 자동차 배출가스 정화용으로 적용하고 있는 UCC(Underbody Catalytic Converter) 촉

매는 촉매가 활성화 온도에 도달한 이후에는 엔진으로부터 배출되는 유해가스(HC, CO, NOx)를 90% 이상 정화한다. 그러나 촉매가 활성화 온도에 도달하기 이전에 발생하는 배기 중의 유해가스는 대부분 정화되지 않고 대기 중으로 방출된다^{1), 2)} 이와 같은 경우는 차량의 냉시동 초기에 주로 발생하며, 특히 유럽모드(EEC mode)시험에서 이기간 동안에 발생하는 HC와 NOx는 전체 발생량의 70%를 상회한다. 따라서 강화된 유럽의 배기규제(EC stage 2)를 만족하기 위해서는 냉시동 초기에 발생하는 유해가스를 정화하지 않으면 안된다.

최근에 차량의 냉시동 초기에 발생하는 유해가스를 저감하기 위하여 CCC(Close-Coupled Cat-

* 고등기술연구원

** 정회원, 고등기술연구원

*** 정회원, 전남대학교

**** 대우자동차(주)

alyst), EHC(Electrically Heated Catalyst)¹⁰⁾, EGI(Exhaust Gas Ignition), BHC(Burner Heated Catalyst)⁹⁾ 등을 적용한 배기 후처리 시스템에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이중 EHC, EGI, BHC는 외부에서 열원을 공급하여 촉매를 활성화시키는 장치로 냉시동 초기에 발생하는 배기 중의 유해가스에 대한 저감효율이 우수하다고 알려져 있지만, 보조 열원 공급장치 등으로 인한 비용상승 및 제어방법이 복잡하다는 단점을 지니고 있다. 그러나 CCC는 배기 manifold에 근접하여 배기의 열을 직접 이용하기 때문에 보조 열원 공급장치가 필요하지 않아 경제적이며, 조작이 간단하여 현재 이용되고 있는 배기 후처리 시스템에 적용이 가장 유리하다^{1), 4), 6)}.

따라서 본 연구에서는 여러 가지 PM(Precious Metal) 및 촉매형태를 조합한 CCC를 차량에 적용하여 유럽모드(EEC mode)시험을 통해 정화특성을 살펴보았으며, 또한 CCC의 적용으로 인한 제조원가 상승을 고려하여 Pd를 중심으로 한 UCC를 제작하여 이에 따른 정화특성도 함께 고찰하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1 CCC 및 UCC 촉매

본 연구에 이용된 CCC 및 UCC 촉매 담체로는 400cell/in²의 규격을 지닌 Cordierite 세라믹 담체를 이용하였으며, 구체적인 CCC 및 UCC 촉매 사양은 표1과 같다. 기존의 배기 후처리 시

스템에 CCC를 적용하여 이에 따른 CCC 배기 후처리 시스템의 정화 특성을 파악하였고 CCC를 최적화하기 위하여 CCC 촉매의 귀금속 구성비(PM ratio) 및 체적을 달리하여 제작하였다. 또한 CCC의 적용으로 인한 배기 후처리 시스템의 가격상승을 고려하여 가격면에서 유리한 Pd를 중심으로 한 UCC를 제작하여 이에 따른 영향도 함께 살펴보았다.

2.2 CCC 및 UCC 촉매 Aging

CCC 촉매는 Tube형 고온로에서 900°C 공기 분위기로 10시간 동안, UCC 촉매는 engine test bench에서 30시간 동안 aging(실제차량의 80,000km aged상태) 처리한 후, 시험 차량인 1.5L DOHC CIELO(1995 Model Year, 4cycle, 4cylinder, A/T)에 장착하여 유럽지역의 배기규제에 적용하고 있는 EEC mode(European Economic Community, ECE+EUDC mode)시험을 통해 CCC배기 후처리 시스템의 성능을 평가하였다.

2.3 CCC 배기 후처리 시스템

본 연구에 이용된 CCC 배기 후처리 시스템은 그림 1과 같이 구성하였으며, 엔진으로부터 발생하는 배기의 열을 최대한 이용하기 위해 CCC를 배기 manifold에 최대한 근접하여 장착하였다. CCC 및 UCC 촉매의 온도 변화를 파악하기 위해 각각의 촉매 전단에서 40mm 떨어진 위치에 thermocouple을 설치하였다. 엔진 및 CCC 배기 후처리 시스템을 통과하고 나온 배기 중의 HC, CO, NO_x의 농도는 HC, CO, NO_x 분석기(HORIBA VEL2000)를 이용하여 측정하였으

Table 1 Specification of CCC and UCC

	Item	PM ratio	Volume(L)
CCC	C1	Pt/Rh(10/1)	0.34
	C2	Pd/Pt(5/1)	0.34
	C3	Pd/Rh(5/1)	0.34
	C4	Pt/Pd/Rh(5/2/1)	0.34
	C5	Pt/Rh(5/1)	0.58
	C6	Pt/Rh(5/1)	0.9
UCC	U1	Pt/Rh(10/1)	1.8
	U2	Pt/Pd/Rh(1/28/1)	1.8

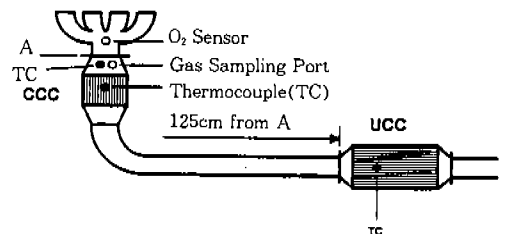


Fig.1 CCC After Treatment System

며, 이들의 data는 data logger를 이용하여 기록하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 Base Vehicle 배기 특성

먼저 본 연구에서 사용한 시험 차량에 CCC를 적용하지 않고 UCC(U1)만을 적용하여 EEC mode시험을 통해 tailpipe emission을 측정하여 이를 base vehicle emission으로 설정하고, 이의 결과를 그림 2에 나타내었다. 그림 2는 시간에 따른 HC, CO, NOx의 배출량을 축적비, 그리고 UCC 촉매의 전단에서 40mm 떨어진 위치에서 측정된 촉매의 온도를 나타낸 것이다. EEC mode 시험에서 냉시동후 UCC 촉매가 활성화온도(약 350°C)에 도달하기전(약 400초 이전)에 발생하는 HC와 NOx 양이 각각 전체량의 70% 이상을 상회하고 있으며, CO는 전체량의 40% 정도가 이기간 동안에 발생하고 있다. 따라서 EC stage 2의 배기규제를 만족하기 위해선 이기간 동안에 발생하는 유해가스(HC, CO, NOx)의 저감이 이루어져야 한다. 본 연구에서는 이와 같이 냉시동 초기에 발생하는 유해가스를 저감하기 위해서 여러 종류의 CCC 및 UCC를 개발하여 이에 따른 정화특성을 조사하였다.

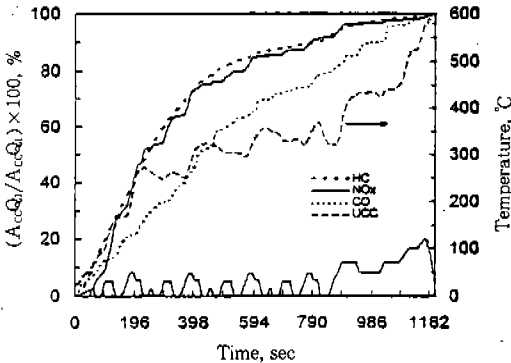


Fig.2 Tailpipe Accumulative Emissions of Base Vehicle and UCC Temperature over EEC Mode

3.2 CCC 적용에 따른 배기 정화 특성

CCC를 최적화하여 EC stage 2에 대응할 수 있는 배기 후처리 시스템을 구축하기 위해서 CCC 촉매의 귀금속 구성비 및 체적을 달리하여 제작한 후 이에 따른 결과를 EEC mode시험을 통해 살펴보았다.

3.2.1 귀금속 구성비

그림 3은 CCC 촉매의 담지량과 Volume(0.34L), UCC(U1)이 동일한 상태에서 CCC 촉매의 귀금속 구성비가 다른 4종류의 CCC를 제작하여 EEC mode시험을 통해 측정된 전체 정화율의 결과를 UCC(U1)만을 적용한 경우와 비교하여 나타낸 것이다. CCC 촉매의 귀금속 구성비에 따라 HC, CO, NOx에 대한 CCC의 정화 성능에 있어 약간의 차이는 있었지만 UCC(U1)만을 적용한 경우에 비해 CCC를 적용함으로써 HC의 경우 25~30%, CO의 경우 13~23%, NOx의 경우 3~11% 가량 정화율이 향상되었으며, Pt/Rh으로 구성된 C1이 HC, CO, NOx에 대해 가장 우수한 정화성능을 나타내었다.

3.2.2 촉매의 체적

동일 체적(0.34L)에서 정화성능이 가장 우수하게 나타난 Pt/Rh의 귀금속 구성을 기본으로 하고 CCC 촉매의 담지량과 UCC(U1)을 고정시킨 상태에서 체적이 다른 3종류의 CCC, C1(0.

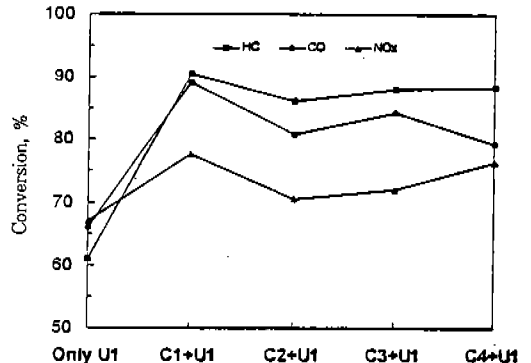


Fig.3 Total Emission Conversions with respect to PM of CCC

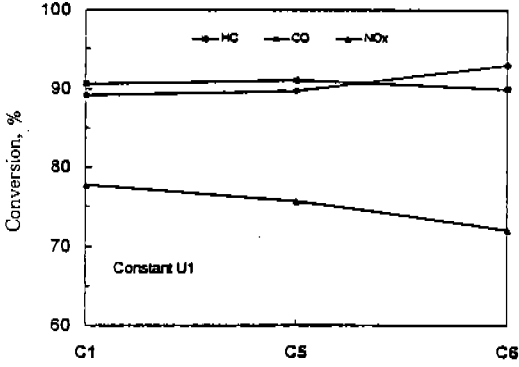


Fig.4 Total Emission Conversions with respect to Volume of CCC

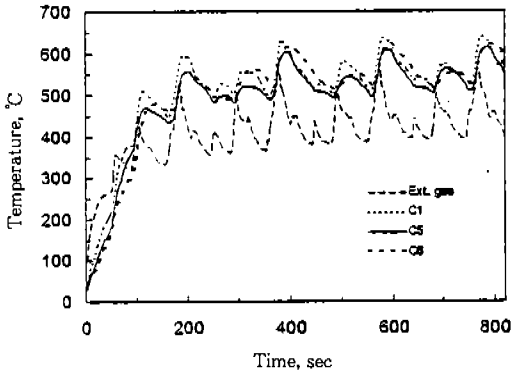


Fig.5 Temperature Profiles at 40mm from CCC Front

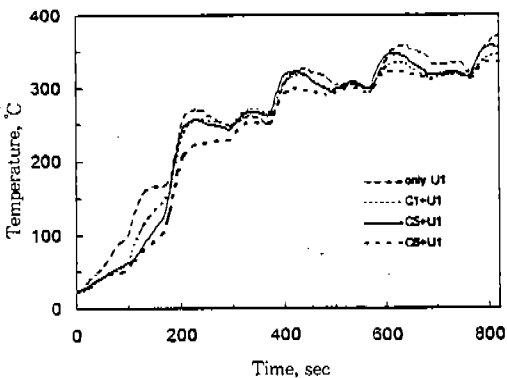


Fig.6 Temperature Profiles at 40mm from UCC Front

34L), C5(0.58L), C6(0.9L)을 선정한 후 EEC mode 시험을 통해 나타난 전체 정화율의 결과를 그림 4에 나타내었다. C1과 C5는 촉매의 형상이 round type이고 C6은 oval type의 형태를 지니고 있다. CCC 촉매의 체적 증가에 따라 HC의 정화율은 거의 변화가 없었으나 CO의 정화율은 향상되었으며 NOx의 정화율은 감소되었다. 그림 5는 각각의 CCC 촉매의 전단부에서 40mm 떨어진 위치에서 측정된 온도 profile을 비교해서 나타낸 것이다. 냉시동후 초기 130초 이내에 동일시간에서 측정된 온도는 C1>C5>C6 순으로 나타나고 있다. 이는 CCC 촉매의 열용량이 다르기 때문에 나타난 결과라 판단된다^{1),7)}. CCC 촉매의 열용량 차이는 UCC 촉매의 활성온도를 저하시키는 주요한 원인으로 작용하는데 이를 그림 6에서 확인할 수 있다. 그림 6은 CCC 체적 변화에 따른 UCC(U1) 촉매의 온도 profile을 나타낸 것으로 UCC 촉매의 온도는 촉매의 전단으로부터 40mm 떨어진 위치에서 측정된 온도이다. CCC를 적용하지 않는 경우(only U1)에 비해 CCC를 적용함으로써, 동일시간에 측정된 UCC 촉매의 온도가 CCC 체적증가에 따라 냉시동후 200초 이내에서 크게는 100°C 이상의 차이를 보이고 있다. 이와 같은 UCC 촉매의 활성온도저하가 NOx의 전체 정화율 감소에 영향을 미친것으로 판단된다.

유럽의 배기규제는 북미와 달리 HC와 NOx의 합으로 규제하기 때문에 NOx의 전체 정화율이 CCC 체적이 증가함에 따라 감소하는 것은 이와 같은 배기규제를 고려해 볼 때 매우 불리하며, 또한 CCC 촉매의 체적증가에 따라 제작비도 증가하기 때문에 C1이 가장 적합하다고 할 수 있다.

3.2.3 CCC 배기 후처리 시스템의 배기 특성

CCC 촉매의 귀금속 구성비 및 체적에 따른 EEC mode 시험에서 정화성능 및 제조비용이 유리하게 나타난 C1을 U1만으로 구성되어 있는 base vehicle에 적용하여, 이에 따른 정화특성을 base vehicle과 비교 검토하였다. 그림 7, 8, 9는 시간에 따른 배출가스의 축적량을 나타낸다. 그림 7에서 보여주고 있는 결과에 의하면 HC의

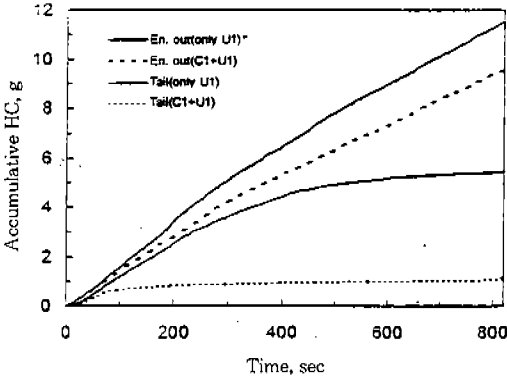


Fig.7 Accumulative HC during Phase 1 of the EEC Mode

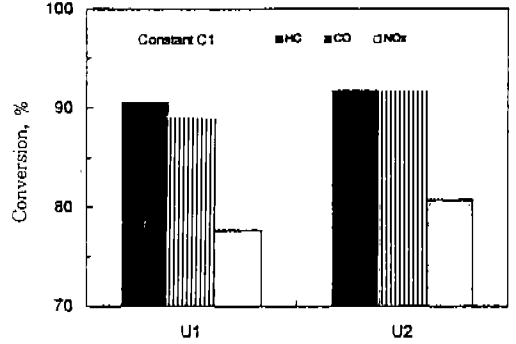


Fig.10 Total Emission Conversions with respect to UCC

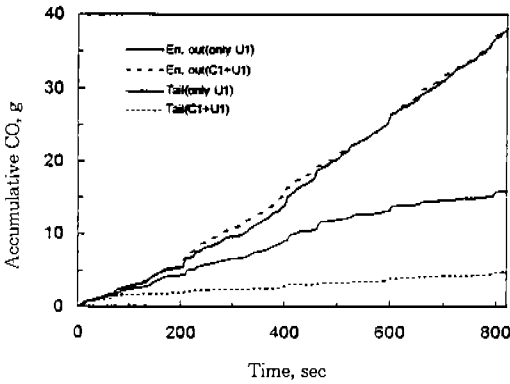


Fig.8 Accumulative CO during Phase 1 of the EEC Mode

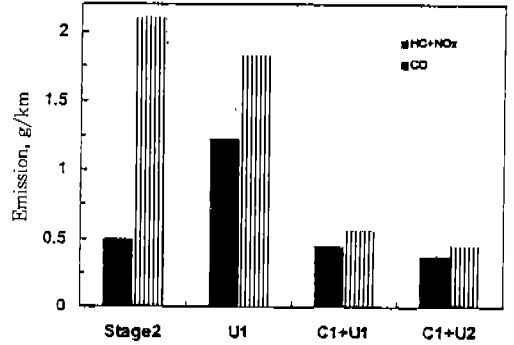


Fig.11 Total Tailpipe Emissions of CCC After Treatment Systems, C1+U1 and C1+U2

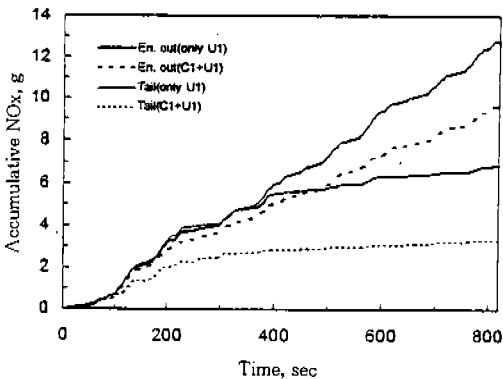


Fig.9 Accumulative NOx during Phase 1 of the EEC Mode

경우 엔진에서 발생되는 양의 차이는 있지만 CCC를 적용함으로써 Phase 1에서 base vehicle의 tailpipe emission에 비해 약 75% 정도 HC의 축적량이 감소되고 있다. 이러한 결과는 냉시동 초기에 발생되는 HC가 CCC를 적용함으로써 대부분 정화되어 나타난 결과이다. 그림 8은 CO의 결과로써 Phase 1에서 약 60% 정도 CO의 축적량이 CCC에 의해 저감되고 있음을 나타내주고 있다. 그림 9는 CCC에 의해 NOx의 축적량이 15% 정도 감소되고 있음을 나타낸다. 이와 같은 사실로 미루어 CCC는 주로 HC와 CO의 정화에 관여하고 있음을 알 수 있다.

3.3 UCC 효과

기존의 배기 후처리 시스템에 CCC를 적용함으로써 상승되는 제조원가를 고려하여 Pd를 중심으로 한 UCC 촉매, U2(Pt/Pd/Rh)를 제작하고, 이에 따른 영향을 U1과 비교 검토하였다. 이때 이용된 CCC는 C1이다. 그림 10은 U1에 비해 U2의 적용으로 HC, CO, NO_x의 전체 정화율이 향상되고 있음을 나타내고 있다.

3.4 CCC 배기 후처리 시스템 성능

그림 11은 본 연구에서 개발한 CCC 중 제조 단가 및 정화능이 우수한 CCC(C1)를 UCC(U1, U2)에 적용하여 얻은 결과와 CCC를 적용하지 않고 단지 UCC(U1)만을 이용한 결과를 유럽 배기 규제치(EC stage 3)와 비교하여 나타낸 것이다. CCC를 적용하지 않는 경우, 즉 U1만을 이용한 후처리 시스템에서도 CO는 EC stage 2의 규제에 만족하나 HC+NO_x는 만족하지 못하고 있다. 그러나 본 연구에서 개발한 CCC(C1)를 적용함으로써 HC+NO_x의 규제를 만족하며, 더욱 성능이 개선된 UCC(U2)를 적용함으로써 보다 안정적인 규제 만족의 결과를 얻을 수 있었다.

4. 결 론

EC stage 2의 배기규제를 만족하기 위하여 현재 UCC만을 적용하고 있는 배기 후처리 시스템에 본 연구에서 개발한 CCC를 적용하여, EEC mode에서 시험 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 동일 체적(0.34L)의 CCC에 있어서 HC, NO_x, CO의 정화에 가장 우수한 촉매는 Pt/Rh(10/1)이다.
- 2) CCC의 체적이 증가함에 따라 HC의 정화율은 변함이 없었으나 CO의 정화율은 증가하였으며, NO_x 정화율은 감소하였다.
- 3) CCC(C1)의 적용으로 EEC mode의 Phase 1에서 tailpipe emission 축적량이 HC의 경우는 75%, CO는 60%, NO_x는 15% 정도 감소되었다.

- 4) Pt/Ph의 UCC보다 가격면에서 유리한 Pd를 중심으로 한 Pt/Pd/Rh의 UCC가 우수한 emission 정화율을 나타냈다.
- 5) CCC(C1)와 UCC(U2)의 최적구성에 의해 EC stage 2의 배기규제를 안정적으로 만족할 수 있었다.

후 기

본 연구는 본원의 주관아래 '93년부터 시행된 공업발전기금과제의 성과의 일부임을 부기하며, 촉매제조 및 촉매 canning에 협조 해주신 ORDEG(주), 대우기전(주), 대지금속(주) 그리고 차량시험에 협조 해주신 대우자동차 P/T 시험실 배기시험팀에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Z. HU and R. M. Heck, "High Temperature Ultra Stable Close-Coupled Catalysts", SAE950254, 1995.
2. R. J. Brisley, G. R. Chandler, H. R. Jones, P. J. Anderson, P. J. Shady, "The Use of Palladium in Advanced Catalyst", SAE950259, 1995.
3. Y. K. Lui and J. C. Dettling, "Evolution of Pd/Rh TWC Catalyst Technology", SAE930249, 1993.
4. J. C. Summers, J. F. Skowron and M. J. Miller, "Use of Light-Off Catalysts to Meet the California LEV/ULEV Standards", SAE930386, 1993.
5. J. K. Hochmuth, P. L. Burk, C. Tolentio, M. J. Mignano, "Hydrocarbon Traps for Controlling Cold Start Emissions", SAE 930739, 1993.
6. A. Punke, U. Dahle, S. J. Tauster, H. N. Rabinowitz, T. Yamada, "Trimetallic Three-way Catalyst", SAE950255, 1995.
7. J. G. Nunana, W. B. Williamson, H. J. Robota, M. G. Henk, "Impact of Pt-Rh

- and Pd-Rh interactions on Performance of Bimetal Catalysts", SAE950258, 1995.
8. Louis S. Socha, et al., "Advances in Durability and Performance of Ceramic Pre-converter systems", SAE950407, 1995.
 9. J. S. Hepburn, A. A. Adamczyk, and R. A. Pawlowicz, "Gasoline Burner for Rapid Catalyst Light-off," SAE942072, 1994.
 10. D. S. Weiss, et al., "Durability of Extruded Electrically Heated Catalysts", SAE950404, 1995.