

觸媒에 依한 가솔린機関排氣中 CO와
HC濃度低減에 関한 實驗的 研究

(Experimental Study on the Reduction of CO and
HC Concentrations in the Exhaust Gas of Gasoline Engine by Catalysts)

趙珍鎬*·徐廷一*·曹鐘徹**
(Cho Jin-Ho, Seoh Jeong-II, Jo Jong-Chull)

Abstract

When an oxidizing catalytic converter which makes use of platinum as a catalyst is employed by means of emission control of CO and HC in gasoline engine, the effects of important factors for the purification efficiency, i.e. engine speed and secondary air rate, on the reduction of CO and HC concentrations in the exhaust gas are studied experimentally.

In the experiment, gasoline and LPG are used as a fuel, and the purification efficiency is examined and the results of both cases are compared with each other.

The experimental results showed that the purification efficiency in the case of LPG is usually higher than that of gasoline, and the optimum values of engin speed and secondary air rate for maximum purification efficiency exist in common on both cases.

1. 序論

가솔린機関의 排出ガス中 有害成分의 低減方法들 중에서 不完全燃燒로 因하여 生成되어 大氣로 排出되는 CO 및 HC를 再燃燒시키는 方法이 最近에 先進各國들에서 活潑히 研究되고 있다. この方法를 之中에서 代表的인 例로서 排出ガス를 2次空氣와 混合시켜서 热反應器로 通過시키는 方法과 酸化触媒콘버터로 通過시키는 方法이 있다. 前者에 대하여는 처음으로 Brownson^[1], Sigworth^[2] 및 Patterson^[3] 等이 實驗的으로 研究하였으며 Chandler^[4], Schwing^[5] Brokaw^[6] 等은 理論的으로 考察하였으나 CO나 HC는 充分한 酸素를 包含하는 空氣中에서 700 °C以上의 高溫狀態에서 비로소 酸化反應을 하기 시작하고 反應이 充分히 일어나기 하기 위하여

는 900~1000°C로 保持하여야 하므로 實用上의 問題点이 많다.^[7] 後者는 触媒를 使用함으로써 250 °C程度에서 急速히 酸化反應이 일어나서 短時間에 多量의 가스를 酸化處理할 수 있으므로 最近에 와서相當히 重要한 研究課題로 대두되어 各種 酸化 및 還元触媒劑에 関한 研究開發이 進展됨에 따라서 實用的인 触媒가 開發되고 触媒를 利用한 効率의인 엔진 有害排出ガス의 淨化方法이 多角的으로 研究되고 있다.^{[7]~[9]} 本 研究에서는 4 사이클 水冷式 가솔린機関에 가솔린과 LPG를 燃料로 使用할 경우에 耐熱性이 크고 多孔性의 알루미나(Al_2O_3)磁器擔體에 触媒金屬인 白金(Pt)을 含浸시킨 空氣塔式 粒狀触媒箱子를 機関의 排氣管과 消音器사이에 裝着한 다음 機関의 回轉速度와 2次空氣量이 CO와 HC의 濃度低減에 미치는 影響을 調査하였다.

* 正會員 漢陽大學校 工科大學 機械科

** 正會員 漢陽大學校 大學院 機械科

2. 實驗

(1) 實驗用 觸媒^{[12]~[16]}

實驗에 使用된 觸媒는 比表面積 450~550m²/g의 粒狀 알루미나를 空氣中에서 温度 800~900 °C로서 約 5~10時間 热處理하여 比表面積이 150m²/g 정도로 된 것을 表面構造의 安定性(耐久性과 耐熱性)을 위하여 알카리토금속인 Ca의 酸化物인 CaO를 1 wt %의 比率로 沈透시켜서 만든 粒狀의 捏體(直徑 2~4 mm)에 貴金属酸化触媒로서 파라듐보다 납의 耐久성이 훨씬 더 큰 白金을 約 0.2 wt %의 比率로 電氣鍍金하여 만든 것으로서 다음 Fig. 1 과 같다.



Fig. 1 Catalyst pellets

(2) 實驗用 觸媒淨化裝置의 構造

實驗에 使用된 淨化裝置는 Fig. 2 와 같이 2次空氣를 空氣泵프에 의하여 供給하는 空氣泵프式으로서 電動機에 의하여 驅動되도록 하여 2次空氣의 供給量을 調節할 수 있도록 하였으며 裝置의 觸媒室과 外部의 슈라우드를 이루는 金屬材料로는 耐熱性과 耐蝕性이 큰 冷間壓延加工된 스테인레스 鋼版(KS D 3700)을 使用하고 裝置外部를 充分히 断熱시켰다. 觸媒室의 容積은 約 3000cc이다.

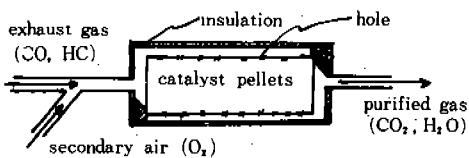


Fig. 2 Schematic diagram of air pump type catalytic converter.

(3) 實驗裝置

實驗에 使用한 機関은 Table 1 과 같은 諸元을 가진 4 사이클 水冷式 가솔린 機関이며 使用燃料는 比重 0.75, 低位發熱量 11,200 kcal/kg, 組成이 C=85 wt %, H=15 wt %인 가솔린과 沸騰點 -0.5°C, 比重 0.581, 低位發熱量 11,830 kcal/kg인 正-부탄(C₄H₁₀)인 LPG이다.

實驗裝置는 Fig. 3 과 Fig. 4 와 같이 觸媒콘버터를 機関과 消音器사이에 裝着하였으며 LPG를 燃料로 使用할 경우에는 燃料탱크로부터 솔레노이드밸브→비어퍼라이저를 거쳐 既存가솔린用 氣化器에 附着한 어댑터를 通하여 LPG를 供給하였다. 排出gas溫度는 排氣매니폴드出口 플랜지로부터 出口方向으로 約 50mm 떨어진 곳에서 熱電對(Chromel-Alumel)를 附着하여 高溫度計로서 測定하였다. 2次空氣의 供給은 管路에서는 空氣泵프와 空氣流量計(CF-40375 air meter)사이에 流量調節밸브를 裝着하였다. 또한 排出gas의 採取는 콘버터前後에서 하였으며 排出gas中の CO와 HC의 濃度測定에 있어서는 CO-HC 測定器(YANACO EIR2108 TYPE)를 使用하였다.

Table 1 Specification of test engine

Description	Specification
Engine Type	Water Cooled 4Cycle Automobile gasoline engine
Engine model	2R
Number of Cylinder	4
Stroke × Bore	78 (mm) × 78 (mm)
Piston displacement	1,490 cc
Firing Order	1-2-4-3
Cylinder arrangement	Straight in Line Type
Compression ratio	8.3
Max. output	78ps/5700 rpm
Max. Mean effective pressure	9.87 kg/cm ²
Mean piston speed	13.52 m/s
Maker	Toyota Motor Co., Ltd.

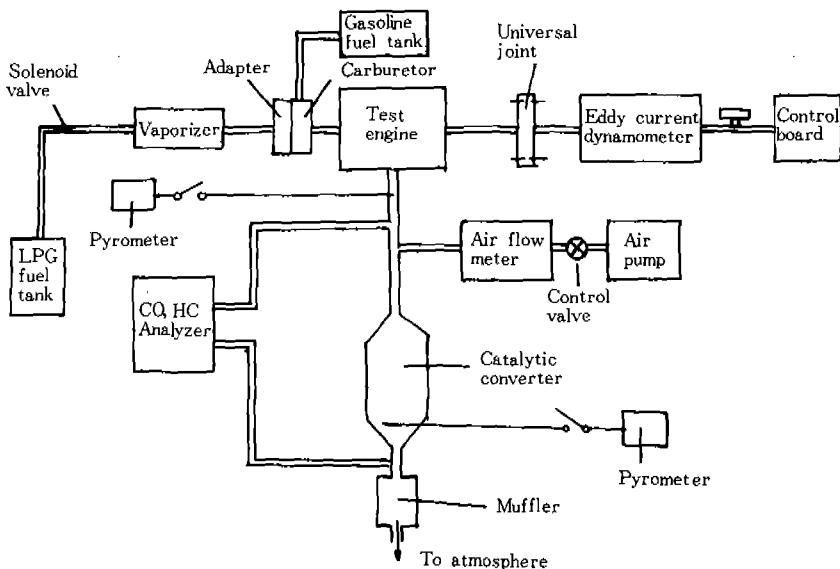


Fig. 3 Schematic diagram of experimental apparatus.

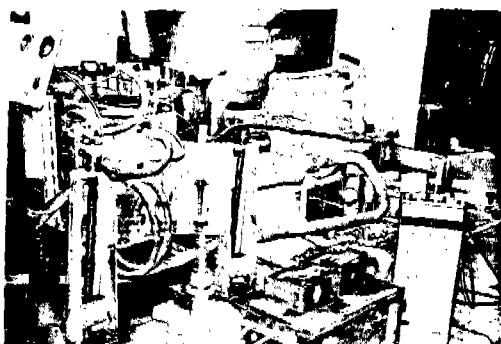


Fig. 4 Overall view of experimental apparatus.

(4) 實驗方法

가솔린과 LPG 를 燃料로 使用하는 各 경우에 대하여 測定에 앞서 試驗用 機関을 約 30分間 空運轉狀態로 運轉하여 暖機시킨 다음 다음과 같은 方法으로 實驗하였다.

- (a) 無負荷狀態에서 機関回轉速度를 1 000, 1 500, 2 000, 2 500, 3 000 rpm 으로 變化 시켰다.
- (b) 위의 各 回轉速度에 대하여 排出ガス溫度,

燃料消費量, 吸入空氣溫度, 冷却水溫 및 드로틀밸브의 開度를 각各 測定하였다.

- (c) 各 回轉速度에 대하여 2 次空氣量을 0, 30, 60, 90ℓ/min 로 變化시키고 同時に 콘버터内部溫度를 測定하였다.
- (d) 위의 各 경우에 대하여 CO-HC 分析器를 30分間 暖機시킨 다음 CO 1.00%, C₂H₆ 800 ppm 인 標準ガ스로 較正한 다음 排出ガス中の CO 및 HC 的 濃度를 콘버터前後의 採取部에서 4回씩 測定하여 그 平均值를 求하였다.

3. 實驗結果 및 考察

實驗에서 設定된 各 回轉速度와 2 次空氣量과의 各種 組合條件의 경우에 대하여 測定値들을 Table 2 와 3 에 表示하였다. 여기서 冷却水溫과 吸入空氣溫度는 大氣溫度에 影響을 받을 뿐이고 이들은 酸化触媒콘버터의 性能에 直接的으로 큰 影響을 주는 因子가 될 수 없으므로 考慮하지 않았다.

Table 2 Experimental data for gasoline.

Engine speed (rpm)	Second-ary air rate (ℓ/min)	Throttle valve open (%)	Fuel Consum-p-tion (cc/sec)	Cooling Water tem-perature °C	Inlet air tem-perature (°C)	Conver-ter inlet gas tem-perature (°C)	Conver-ter tem-perature (%)	Before converter		After converter	
								CO(%)	HC(ppm)	CO(%)	HC(ppm)
1000	0	20	0.345	75	15	390	415	1.825	617.5	1.6	110
	30						530			1.5	100
	60						485			1.4	50
	90						430			1.4	60
1500	0	22	0.508	76	16	420	465	2.775	317.5	1.75	200
	30						415			0.1	50
	60						525			0.125	20
	90						555			0.11	15
2000	0	25	0.682	76	16	437	455	5	500	4.6	340
	30						490			1	220
	60						540			1.5	200
	90						545			2.25	260
2500	0	28	0.769	78	16.9	450	505	8.29	613	7.25	400
	30						545			6.5	430
	60						515			5.8	400
	90						515			4.25	300
3000	0	32	1.25	79	18	501	540	7.83	950	5.8	600
	30						495			5.8	700
	60						510			5.75	900
	90						530			5.4	850

(1) 機関回轉速度가 CO의 濃度低減에 미치는影響

Fig. 5 ~ 8은 回轉速度變化에 따른 콘버터前後에서의 CO濃度變化를 가솔린과 LPG燃料에 대하여 나타낸 것이다. 가솔린燃料의 경우에 2次空氣量이 0 일 때는 2500 rpm까지는 CO의 濃度가 增加하다가 그以上의 回轉數에 대하여는 減少함을 보이며 LPG의 경우는 콘버터前의 CO濃度가 1500 rpm以上에서 急激하게 떨어지며 触媒콘버터에 依하여淨화되는 경우 즉 콘버터後의 CO濃度는 回轉速度變化에 큰 관계없이 約 0.01~0.03%程度만 排出되어서 事實上 거의 問題가 되지 않는다. 또한 2次空氣量 30, 60 및 90 ℓ/min 에 대하여 살펴보면 가솔

린燃料의 경우는 콘버터를 지난 排出가스中의 CO濃度의 最小值가 機関回轉速度 1500 rpm附近에서 나타남을 알 수 있다.

(2) 機関回轉速度가 HC의 濃度低減에 미치는影響

Fig. 9 ~ 12은 각 2次空氣量에 대하여 回轉速度가 콘버터前後에서의 HC濃度變化에 미치는影響을 가솔린燃料使用時와 LPG燃料使用時에 대하여 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 두 경우 모두 콘버터前에서는 HC濃度가 1500 rpm附近에서 最小로 나타나고 있다. 가솔린燃料의 경우에서 2次空氣量 0에 대한 콘버터後의 HC濃度는 回轉速度에 比例하여 增加하며 LPG燃料의 경우에는 1500 rpm附近에서最

Table 3 Experimental data for LPG.

Engine speed (rpm)	Secondary air rate (%)	Throttle valve open (%)	Cooling water temperature (°C)	Inlet air temperature (°C)	Inlet gas temperature (°C)	Converter temperature (°C)	Before converter		After converter	
							CO (%)	HC (ppm)	CO (%)	HC (ppm)
1000	0	20	77	22	402	442	1.75	400	0.09	80
	30					477			0.02	50
	60					502			0.03	30
	90					522			0.01	25
1500	0	22	76	21.5	438	457	1.59	268.8	0.05	60
	30					462			0.01	50
	60					457			0.01	70
	90					447			0.01	75
2000	0	26	76	19.8	476	480	0.123	455	0.03	200
	30					450			0.02	150
	60					450			0.02	200
	90					455			0.01	100
2500	0	31	74	22.5	531	552	0.17	550	0.015	250
	30					492			0.01	220
	60					492			0.015	210
	90					502			0.01	210
3000	0	34	79	23	558	547	0.19	675	0.03	200
	30					542			0.025	250
	60					537			0.025	250
	90					532			0.02	280

小, 2500 rpm附近에서 最大가 됨을 나타낸다. 2次空氣量 30ℓ/min의 경우에는 1,500 rpm附近에서 가솔린과 LPG의 두 경우 모두 最小의 HC濃度를 가진다. 2次空氣量 60ℓ/min와 90ℓ/min 일 때를 살펴 보면 淨化後 HC濃度가 1500 rpm附近에서 가솔린燃料使用時보다 LPG의 경우가 크게 나타나나 約 2000 rpm以上부터는 반대로 LPG의 경우가 작음을 알 수 있으며 機閥回轉速度 3000 rpm以上으로 커짐에 따라 HC의濃度低減效果가 없어진다. 그理由는 排氣量의增加와 2次空氣量의過剩供給으로 콘버터의空間速度가 커지고 2次空氣로 因하여 콘버터內部溫度가 낮아지기 때문이라고 생각된다.

(3) 2次空氣量이 CO와 HC의濃度低減에 미

치는影響

Fig. 13~16은 機閥의 各回轉速度에 대하여 2次空氣量이 酸化触媒에 의한 淨化效率(轉換率)에 미치는 效果를 나타내었으며 淨化效率(轉換率)을 百分率로 表示하였다.

여기서 淨化效率 또는 轉換率이란 触媒에 의한 反應으로 低減된 가스濃度의 처음 - 가스濃度에 대한 比率을 말하며 淨化效率을 η , 콘버터前後の 가스濃度를 각각 C_{in} , C_{out} 라고 하면,

$$\eta = \frac{C_{in} - C_{out}}{C_{in}} = 1 - \frac{C_{out}}{C_{in}}$$

$$\text{또는 } \eta = \left(1 - \frac{C_{out}}{C_{in}}\right) \times 100\%$$

으로 表示된다.

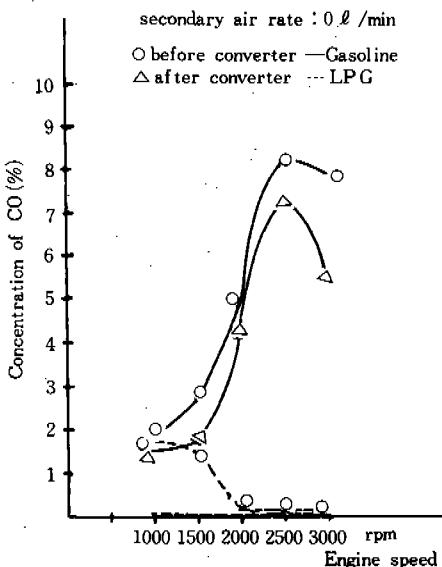


Fig. 5 The effect of engine speed on CO concentration

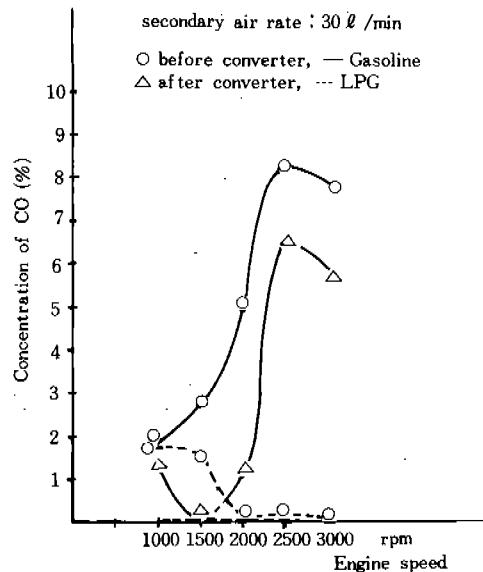


Fig. 6 The effect of engine speed on CO concentration.

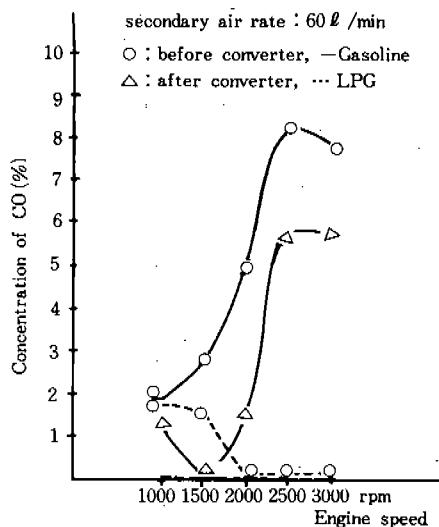


Fig. 7 The effect of engine speed on CO concentration.

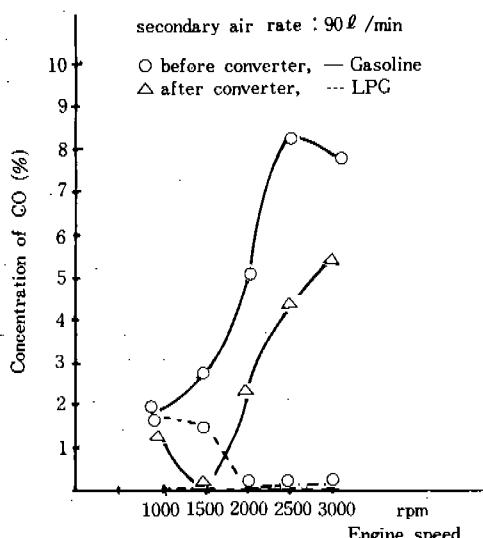


Fig. 8 The effect of engine speed on CO concentration.

Fig. 13 은 機関回轉速度 1000 rpm의 경우이며 2 次空氣量이 増加할수록 淨化率도 높아지나 空氣量이 60 l/min로 되었을 때에는 淨化率이 오히려 減少하기 시작한다. 이것은 2 次空氣量이 必要以上으로 많아 콘버터내의 温度를 低下시

키고 空間速度를 增大시켜 酸化反應速度를 低下시키기 때문이다. 또한 CO의 淨化率이 LPG 燃料에 대하여는 거의 90% 以上이 되나 가솔린에 대해서는 20% 程度의 淨化率을 보였다. HC의 淨化率은 가솔린과 LPG의 두 경우에서 모두 80

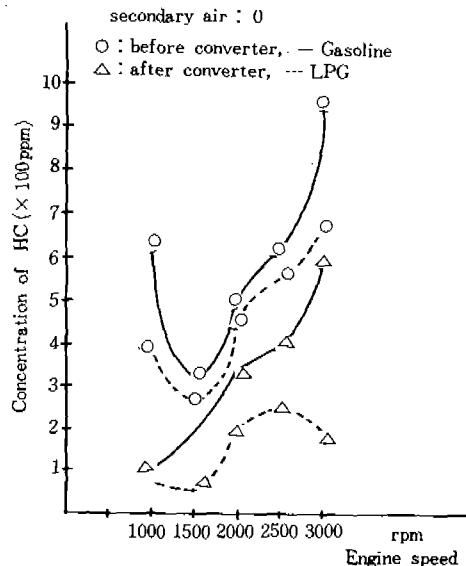


Fig. 9 The effect of engine speed on HC concentration.

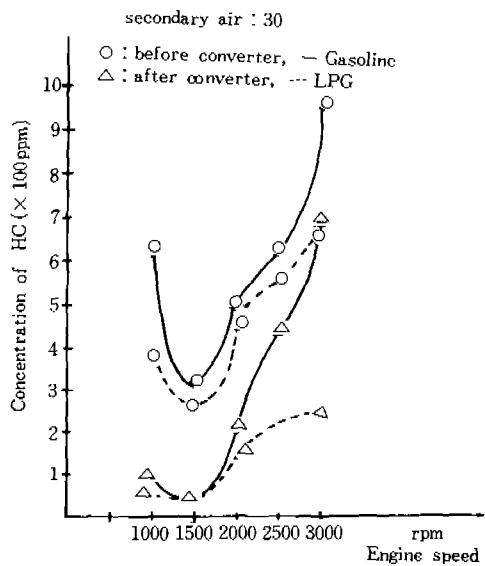


Fig. 10 The effect of engine speed on HC concentration.

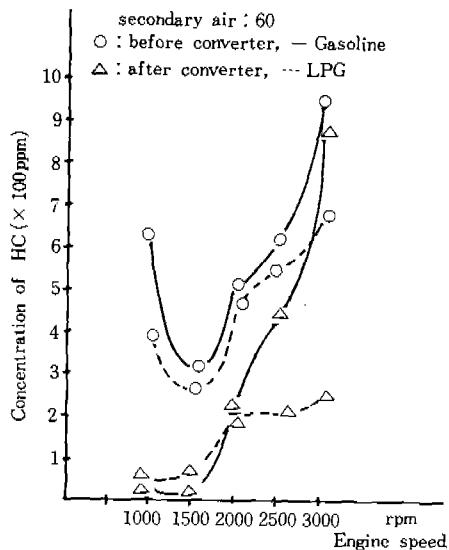


Fig. 11 The effect of engine speed on HC concentration.

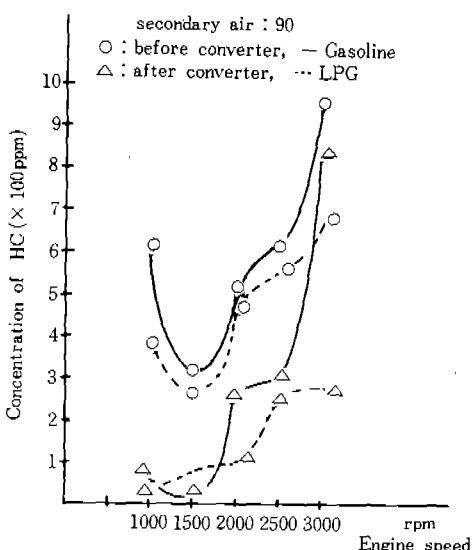


Fig. 12 The effect of engine speed on HC concentration.

~90%에相當하는 傾向을 나타낸다. 따라서触媒淨化裝置를 裝着하였을 경우 LPG 燃料에 대한淨化率은 더욱 높아진다.

Fig. 14는 機関回轉速度가 1500 rpm인 경우로서 가솔린燃料使用時에는 2次空氣의 供給으로淨화率이 크게改善되고 있으며 LPG 使用時에

는 機關의 回轉速度와 無関하게 CO의淨化率은 2次空氣量 30 l/min에서 最大로 되며 2次空氣量이增加한수록淨화率은 오히려 나빠진다.

Fig. 15는 機関回轉速度가 2000 rpm의 경우로서 가솔린燃料使用時에는 CO와 HC의淨화率은 각각 30 l/min, 60 l/min程度에서 最大値를 나타낸다.

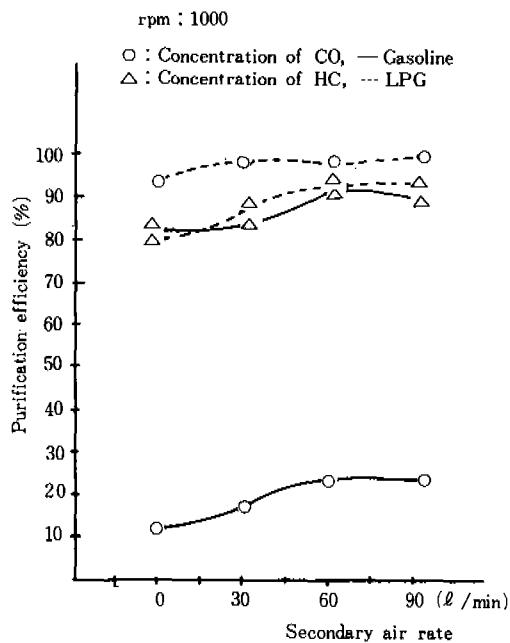


Fig. 13 The effect of secondary air rate on purification efficiency.

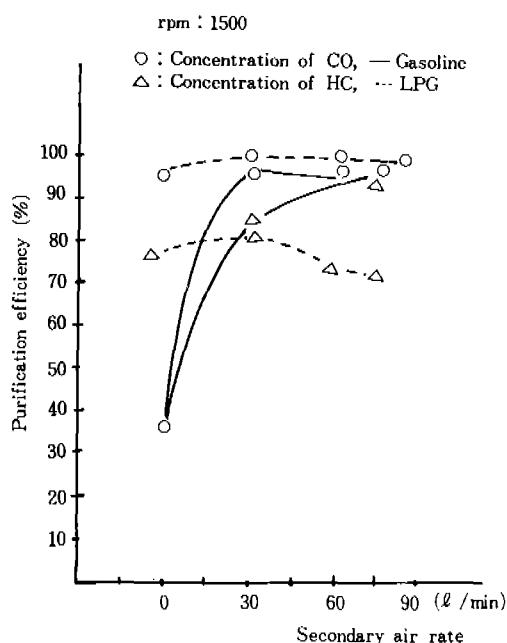


Fig. 14 The effect of secondary air rate on purification efficiency.

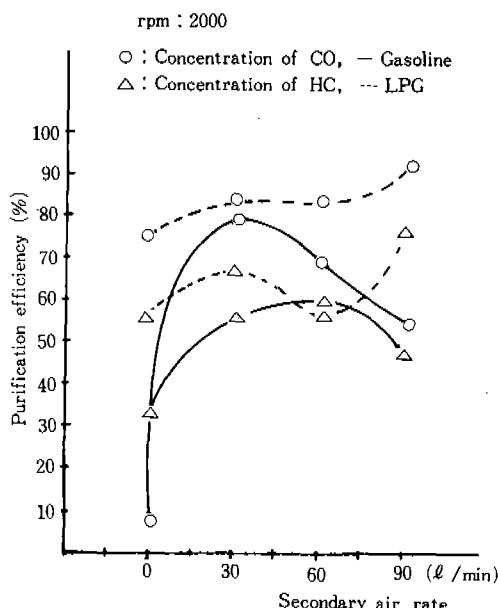


Fig. 15 The effect of secondary air rate on purification efficiency.

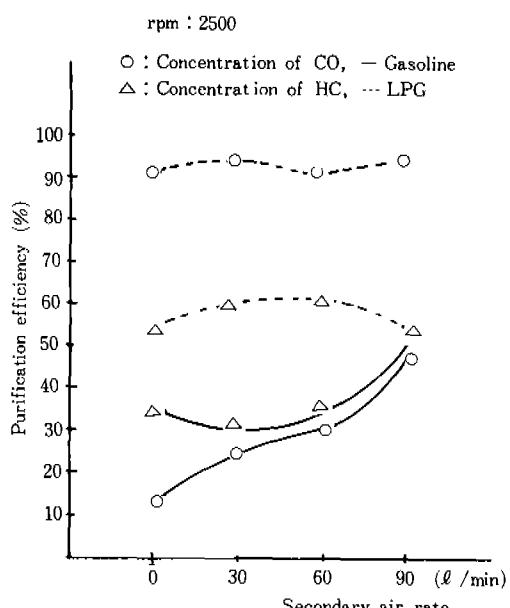


Fig. 16 The effect of secondary air rate on purification efficiency.

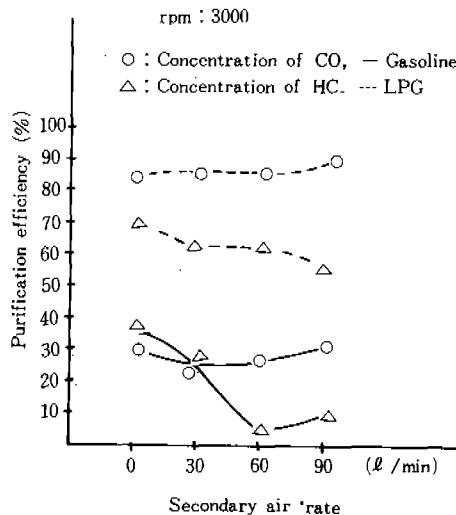


Fig. 17 The effect of secondary air rate on purification efficiency.

Fig. 16, 17은 機関回轉速度가 2500 rpm, 3000 rpm의 경우로서 가솔린使用時에는 低速領域에서 보다 全体의 으로淨화率이 낮아지고 回轉速度가 2500 rpm 일 때는 2次空氣量을 增加시킴으로써淨화率이 높아지는 傾向을 나타낸다. 그리고 3000 rpm으로 높아질 경우는 가솔린燃料使用 HC濃度의淨화率은 크게 低下되고 2次空氣量이 60 l/min 일 때부터 약간 높아진다. 그러나 CO의淨화率에는 큰 變化가 없는 것으로 나타난다. 그리고 實驗結果에 의하면 各運轉條件에 따라서 다르나 2次空氣가 適正量으로 供給될 경우에는 CO와 HC의酸化反應에 最適狀態가 存在하여 反應에서 생기는 發熱量이 커짐으로써 콘버터의 温度는 上昇된다. 그러나 2次空氣量이 必要以上으로 過多한 경우에는 排出gas를 冷却시켜서 콘버터내의 温度가 떨어지고 이로 因하여淨화率도 低下된다.

一般的으로 CO 및 HC가 空氣와 酸化反應하기 위한 條件은 700°C以上的高溫度를 必要로 하나 本實驗에서 試験된 바와 같이触媒를 使用할 경우에는 그보다 훨씬 낮은 温度 即 400°C程度에서도 充分히 反應을 일으키고 酸化反應에 의한 反應熱로 인하여 콘버터内部의 温度가 上昇됨을 알 수 있다.

4. 結論

(1) 触媒콘버터를 使用하지 않을 때에 콘버터前에서의 排出gas中 CO의濃度에 대하여 살펴 보면 가솔린燃料인 경우에는 回轉速度 2500 rpm附近에서 最大值로 나타나고 LPG燃料인 경우에는 回轉速度 1500 rpm以上에서 急激히減少하는 傾向을 보인다. 또한 HC의濃度는 가솔린과 LPG 두 경우 모두 共通의 으로 1500 rpm附近에서 最小가 되는 것으로 보아 最適運轉條件의 存在함을 알 수 있다.

(2) 触媒콘버터를 裝着하였을 때 LPG를 燃料로 使用하면 대체로 가솔린의 경우보다淨化率이 높다. 따라서 LPG를 燃料로 使用하는 機關에서의 CO濃度는 實際上 거의 問題가 되지 않을 程度이며 HC는 2次空氣量 60 l/min와 90 l/min에서 回轉速度 1500 rpm附近을 除外하고는 가솔린使用時보다 그淨化率이 높다.

(3) 2次空氣의 供給量이增加함에 따라 CO와 HC의淨化率이 높아지다가 어느一定値에서 最大淨化efficiency를 나타내고 2次空氣가 그以上으로過多하게 供給되면淨化efficiency가 낮아진다. 이것은 2次空氣量이空間速度와 콘버터 温度와 相關關係를 가져서酸化反應에複合의 으로作用하기 때문이다.

(4) 触媒淨化裝置를 使用할 경우에는 各 使用燃料에 대하여排出gas中 CO와 HC의濃度는運轉條件에 따라서 低減效果가 달라진다. 또한 LPG를 燃料로 使用할 경우에 CO 및 HC의淨化率은 2次空氣의影響을 크게 받지 않으나 가솔린燃料에 대하여는 2次空氣가淨화率에 미치는影響이 크다. 그理由로는 앞에서도 記述된 바와 같이 콘버터내에서의排出gas의滯留時間短縮, 反應溫度低下뿐만 아니라 CO와 HC의濃度低下로 因한反應速度의遲延等을 들 수 있다.

参考文献

- Brownson, D. A. and Stebar, R. F., SAE Paper, No. 650526, 1965.

2. Sigworth, H. W., et al., SAE Paper, NO. 700472, 1970.
3. Patterson, D. J. and Kandlec, R. H., Autom. Engng., 80 (1972-2), 26.
4. Chandler, J. M., et al, SAE Paper, No. 486 M, 1962.
5. Schwing, R. C., SAE Paper, No. 700109, 1970.
6. Brokaw, R. S. and Bittker, D. A., NASA TN D-7024, 1970.
7. 伊藤幹司, “排出ガス淨化装置” 内燃機関, Vol. 15, No. 175, pp. 47~58, 2, 1972.
8. 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, 6, 1978.
9. 柳原茂, 自動車公害とその對策技術, ナツメ社, pp. 116~198, 3, 1973.
10. 齊藤, “LPG燃料と排氣組成” 内燃機関, Vol. 10, No. 112, pp. 11~18, 7, 1971.
11. 林洋, “日本車の53年排出ガス對策(5)” 内燃機関, Vol. 17, No. 213, pp. 77~85, 8, 1978.
12. Klimisch, “The Control of Automotive Exhaust Emissions by Catalysis” First Automotive Emissions Conference, Michigan Section of American Ceramic Society, Flint, Sept. 15, 1972.
13. Barnes, G. J. and Klimisch, R. L., SAE Paper, No. 730570, 5, 1973.
14. McDermott, J., “Catalytic Conversion of Automotive Exhaust 1971” p. 208, Noyes Data Corp., Park Ridge, N. J.
15. McEvoy, “Catalysts for the Control of Automotive Pollutants” Advances in Chemistry Series 143, p. 24, ACS, 1975.
16. Falk, C. D. and Mooney, J. J., SAE Paper, No. 800462, 4, 1980.