

## 대형천연가스차량에서 촉매시뮬레이션에 의한 배출가스의 변환율 예측 연구

### A Conversion Rate Prediction Study of Exhaust Gas by Catalyst Simulation in Heavy Duty Natural Gas Vehicle

한 영 출 · 오 용 석<sup>1)</sup> · 강 호 인<sup>2)</sup>

국민대학교 기계자동차공학부, <sup>1)</sup>국민대학교 대학원, <sup>2)</sup>동해대학교 자동차공학과  
(1999년 9월 21일 접수, 2000년 3월 6일 채택)

Young-Chool Han, Yong-Suk Oh<sup>1)</sup> and Ho-In Kang<sup>2)</sup>  
*Department of Mechanical-automotive Engineering, Kook Min University*  
<sup>1)</sup>*Graduate School, Kook Min University*  
<sup>2)</sup>*Department of Automotive Engineering, Tong Hae University*  
(Received 21 September 1999; accepted 6 March 2000)

#### Abstract

An aftertreatment device which reduce exhaust gas of natural gas vehicle (NGV), NGV catalyst has important meaning as to reduce the exhaust emission. In this study, the characteristics of NGV catalyst were investigated and the effect parameters of NGV catalyst were analyzed and were predicted by changing the various parameters such as temperature, and gas concentration. The conversion efficiency of NGV catalyst converter was also predicted by Pd-loading, mass flow rate and gas composition.

**Key words** : natual gas vehicle, catalyst, simulation, conversion rate

#### 1. 서 론

갈수록 자동차의 배출가스로 인한 대기오염문제가 중요 관심대상으로 대두되고 있으며, 그 대체차원으로 천연가스를 연료로 한 NGV가 활발히 연구되고 있다. 엄명도(1997)에 의하면 NGV의 실용화에 있어서 문제가 되는 것은 기체연료라는 연료특성에 의한 낮은 체적효율에 따른 성능 문제와 NGV에서 배출되는 미연소 탄화물질인 메탄이다. 이에 대한 해결책으로 성능에 대해서는 압축비를

높이고 적당한 과급기를 사용하여 기존 기관과 거의 동등한 출력성능을 확보하고 있으나 기관 배출물인 메탄에 대해서는 아직은 저감기술이 미비하여 비메탄탄화수소(NMHC: Non methane hydrocarbon)를 저감하여 THC의 배출량을 최소화하는 방향으로 나아가고 있다. 현재는 메탄이 미규제 대상이지만 차후에 이에 대한 규제가 더욱 강화되었을 경우, 메탄 산화 촉매장치의 개발은 NGV 개발에 있어서 병행해야 할 과제라고 생각된다.

따라서 본 연구에서는 수치해석을 통한 촉매시뮬레이션을 작성하여 디젤기관을 NGV로 개량했을

때, 촉매에 의한 NGV배출가스의 변환율을 예측해 봄으로써 차후 NGV 상용화시 문제가 될 수 있는 NGV촉매 개발에 있어서 방향성을 제시하고자 하였다.

## 2. 이론적 해석

### 2.1 촉매산화과정의 원리

NGV산화촉매장치의 산화과정의 원리는 Fig. 1에 나타낸 바와 같다.

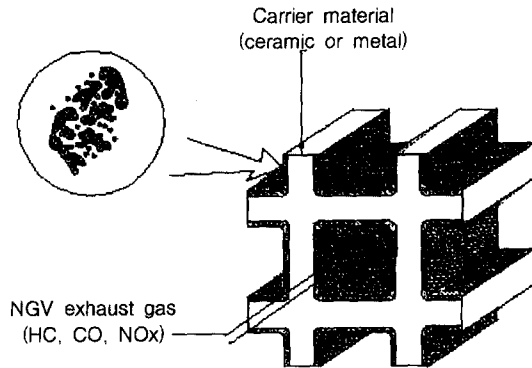


Fig. 1. Functional structure of the catalyst.

### 2.2 촉매장치의 성능에 미치는 인자

#### 2.2.1 귀금속 촉매의 양과 촉매재

귀금속 촉매의 양을 증가시키면, 전 온도범위에서 CO가 CO<sub>2</sub>로 HC류가 H<sub>2</sub>O 및 CO<sub>2</sub>로 되는 변환효율이 높아져 산화촉매장치의 성능은 향상하지만 그 양의 증가에 따른 가격상승측면도 고려되어야 한다. 최병철 등(1997)에 의하면 NGV산화촉매재로는 Pt, Rh, Pd, Pd/Rh, Pd/Pt, Pt/Rh/Pd, Pt-Pd 및 Pd-Cu 등이 있으며, 그 중에서 Pd류의 촉매들이 미연 메탄에 대해 우수한 성능을 나타내고 로딩량은 약 1.6~3.2g/L 정도가 가장 적절한 것으로 나타났다.

#### 2.2.2 지지체형상 및 셀(Cell)밀도

지지체형상이나 셀의 밀도에 따라 기관의 배압에 영향을 주어 기관성능에 영향을 미치기 때문에 현재는 주로 세라믹이나 금속의 벌집형태로 만들고 있고 지지체의 표면적이 높을수록 배기흐름에 촉매

가 많이 노출한다. 따라서 다른 조건을 무시하면, 높은 셀의 밀도와 얇은 두께를 가진 지지체가 변환효율을 높일 수 있다.

#### 2.2.3 배출가스 속도

배출가스속도를 작게 하면 배출가스가 촉매 내에서 지체 시간이 길어져서 CO 및 HC의 변환효율이 크게 높아지기 때문에 가능한 한 배출가스속도를 낮추는 것이 유리하다.

#### 2.2.4 배출가스 온도

遠藤拓也(1993), Klimstra(1987)에 의하면 NGV산화촉매장치에서 HC나 CO는 촉매온도 300°C 이상의 고온부분에서 변환효율이 급격히 상승하며, 메탄의 경우는 400°C 이상의 고온부분에서 만족할만한 저감효과가 있다. 그러나 배출가스 온도가 너무 높으면 열응력에 의한 촉매장치의 파손이 우려되므로 유입되는 배출가스의 온도는 600~800°C를 벗어나지 않도록 하여야 한다.

## 3. 화학반응식

### 3.1 가스상물질의 산화반응

가스상물질의 산화반응은 다음과 식(1)~(3)과 같다.



CO, CH<sub>4</sub>와 H<sub>2</sub>의 산화에 대한 반응속도 R<sub>i</sub>는 온도 T와 농도 c<sub>i</sub>의 함수로 표현할 수 있다.

$$R_{\text{CO}} = k_1 c_{\text{CO}} c_{\text{O}_2} / G, \quad R_{\text{CH}_4} = k_2 c_{\text{CH}_4} c_{\text{O}_2} / G,$$

$$R_{\text{H}_2} = k_1 c_{\text{H}_2} c_{\text{O}_2} / G$$

여기서,

$$G = T(1 + K_1 c_{\text{CO}} + K_2 c_{\text{CH}_4})^2 (1 + K_3 c_{\text{CO}}^2 c_{\text{CH}_4}^2) (1 + K_4 c_{\text{NO}}^2)$$

$$k_1 = 6.699 \times 10^9 \exp(-12556/T),$$

$$k_2 = 1.392 \times 10^{11} \exp(-14556/T)$$

$$K_1 = 65.5 \exp(961/T), \quad K_2 = 2.08 \times 10^3 \exp(361/T)$$

$$K_3 = 3.98 \exp(11611/T),$$

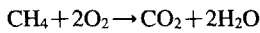
$$K_4 = 4.79 \times 10^5 \exp(-3733/T)$$

이다. 또한, 산소의 반응량은

$$R_{O_2} = 0.5 R_{CO} + 2 R_{CH_4} + 0.5 R_{H_2} \text{이다.}$$

### 3. 2 메탄의 산화반응

CH<sub>4</sub>의 산화를 반응속도론적으로 해석하기 위해서는 복잡한 반응기구를 이용하지 않으면 안되지만 여기서는 간단히 중간생성물을 무시해 CH<sub>4</sub>의 산화 촉매를 아래와 같이 총괄반응으로서 CH<sub>4</sub>의 총괄반응속도상수를 구한다.



CH<sub>4</sub>의 촉매에 있어서 반응속도상수를 구할 경우에 먼저 반응차수가 필요하다. 일반적으로 가연성분의 산화반응에 CH<sub>4</sub>의 촉매에서 반응속도측정 결과를 Arrhenius plot한다. 실험결과는 직선의 경사와 절편으로부터 외관의 촉매층의 반응속도상수가 구해 질 수 있다. Fig. 2는 CH<sub>4</sub>의 산화율을 나타낸 것이다.

이 결과로부터 메탄의 촉매반응 속도 및 반응 속도상수는 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \gamma_s &= k_s [CH_4]_s \\ k_s &= \exp(-76.5 \times 10^3 / (R \cdot T_s) + 5.1) \quad T_s < 690K \\ &= \exp(-61.0 \times 10^3 / (R \cdot T_s) + 4.2) \quad 690 \leq T_s < 830K \end{aligned}$$

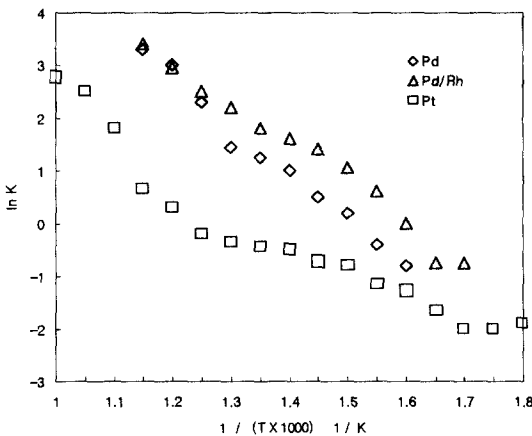


Fig. 2. Methane reaction rate on some kinds of catalyst from plot of Arrhenius' law.

또한 메탄 산화에 대한 활성화에너지인 Ea가 몇몇 촉매에 대하여 나타나 있으나 과도온도 이하에서 모든 촉매에 대한 활성화에너지는 Pt를 제외하고는 모든 촉매에서 약 76.5 kJ/mol이며 과도온도 이상에서는 활성화에너지가 약 61.0 kJ/mol이다.

### 3. 3 지배방정식

촉매 모노리스에서 반응·이동 현상에 대하여, 1차원 모델을 개발하였고 각 촉매층에서 반경방향의 온도 및 가스유속의 분포는 없는 것으로 하였다. 또한 외부에 대하여 단열되어 있는 것으로 가정하였다. 이 모델에서, 가스상물질과 고체상물질에서의 질량보존과 에너지 평형은 다음과 같다.

$$\epsilon \rho_g = \frac{\partial c_{g,i}}{\partial t} = -w \frac{\partial c_{g,i}}{\partial x} - \rho_g k_{m,i} S(c_{g,i} - c_{s,i}) \quad i = 1, \dots, 4$$

$$\epsilon \rho_g C_{pg} \frac{\partial T_g}{\partial t} = -w C_{pg} \frac{\partial T_g}{\partial x} + h_s (T_s - T_g)$$

$$\frac{M}{\rho_g} a(x) R_i(\bar{c}_s, T_s) = k_{m,i} S(c_{g,i} - c_{s,i})$$

$$\begin{aligned} (1 - \epsilon) \rho_s \frac{\partial (C_s T_s)}{\partial t} &= (1 - \epsilon) \lambda_x \frac{\partial^2 T_s}{\partial x^2} + hS (T_g - T_s) \\ &+ a(x) \sum_{i=1}^3 (-\Delta H)_i R_i(\bar{c}_s, T_s) \end{aligned}$$

미지수  $\bar{c}$ 와  $T$ 는 농도와 온도를 각각 나타낸다. 하첨자 g, s 및 i는 각각, 가스상물질, 고체상물질 및 주요 가스성분 즉 i=1은 CO를 i=2는 CH<sub>4</sub>를 i=3은 H<sub>2</sub>를 i=4는 O<sub>2</sub> 등을 나타낸다. 다른 변수들에 대한 정의는 기호에 나타낸다.

$$\text{초기조건, } T_s(x, 0) = T_{so}(x)$$

$$\text{경계조건, } c_{g,i}(x_{in}, t) = c_{g,i}^{in}(t) \quad i = 1, \dots, 4,$$

$$T_g(x_{in}, t) = T_g^{in}(t)$$

$$\frac{\partial T_s(x_{in}, t)}{\partial x} = 0, \quad w(x_{in}, t) = w^{in}(t)$$

이다. 가스흐름과 촉매표면사이의 열과 물질전달계수는 다음에 의하여 계산한다.

$$h = \frac{N_\infty \lambda_g}{2R_h}, \quad k_{m,i} = \frac{Sh_\infty D_i}{2R_h}$$

여기서, 가스종류 i의 분자확산도 D<sub>i</sub>와 배출가스의

**Table 1. Molecular diffusivities  $D_i$  and gas thermal conductivity  $\lambda_g$ .**

$D_i$ and $\lambda_g$	Value	Unit
$D_{CO}$	1.332	cm <sup>2</sup> /s
$D_{CH_4}$	0.8095	cm <sup>2</sup> /s
$D_{H_2}$	5.1863	cm <sup>2</sup> /s
$D_{O_2}$	1.3541	cm <sup>2</sup> /s
$\lambda_g$	$2.269 \times 10^{-9} T_g^{0.832}$	J/cm · s · K

**Table 2. Catalyst dimensions and material properties.**

Description	Value	Unit	
$\gamma$	4.648	cm	Radius of catalyst
$L$	15.0	cm	Length of catalyst
$R_h$	0.05085	cm	Hydraulic radius of channel
$\rho_{cell}$	62	cells/cm <sup>3</sup>	Cell density
$\rho$	0.552	g/cm <sup>3</sup>	Solid density
$\lambda$	0.0053	J/cm · s · K	Conductivity of x direction monolith

**Table 3. Parameters for catalyst simulation program.**

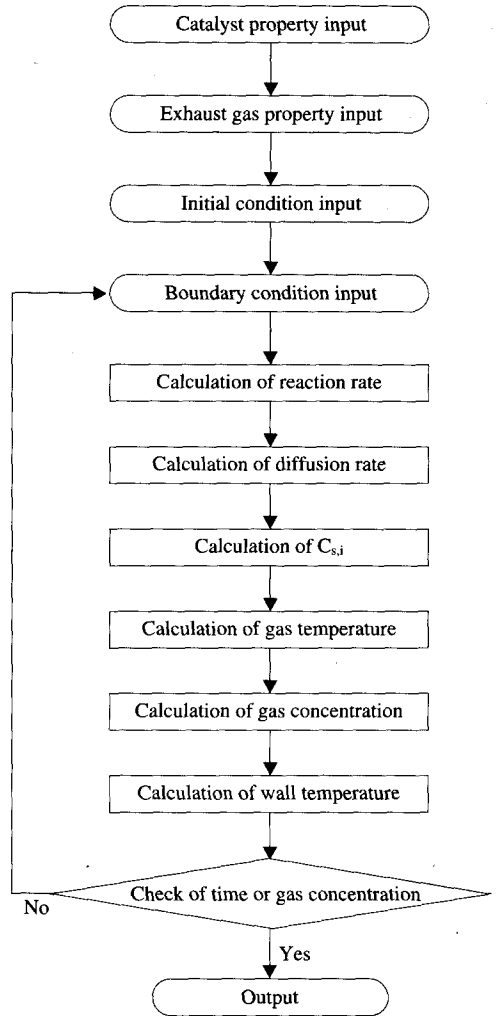
Description	Value	Unit		
$T_{so}$	25	°C	Initial catalyst temperature	
$T_g^{in}$	450	°C	Initial exhaust gas temperature	
$W$	varies	g/s	Mass flow of exhaust gas	
$a$	varies	Pd/cm <sup>3</sup>	Loading weight	
$c_{g,i}^{in}$	CO	0.5	%	Concentration of CO
	CH <sub>4</sub>	5,000	ppm	Concentration of CH <sub>4</sub>
	O <sub>2</sub>	2	%	Concentration of O <sub>2</sub>
	NO	500	ppm	Concentration of NO

열전도  $\lambda_g$ 의 값을 Table 1에 나타낸다.

Table 2와 Table 3은 NGV 촉매장치 시뮬레이션에 입력한 촉매의 기하학적 차원과 물질의 물성치를 나타낸다.

### 3.4 알고리즘

촉매 변환기 모델은 1차원 열전도문제를 공간에 대해서 유한차분법과 시간에 대해서 양해방법을 사용하였으며 Fig. 3은 촉매 변환기에측프로그램의 흐름도를 나타내고 있다.



**Fig. 3. Flowchart of catalyst simulation program.**

## 4. 결과 및 고찰

### 4.1 촉매의 벽온도 변화

Fig. 4는 800 rpm에서의 배출가스온도를 450°C로 일정하게 주었을 때 3지점의 시간에 대한 벽온도 분포를 나타내고 있다. 시간이 0에서는 25°C에서 출발하다가 시간이 흐르면서 급속히 온도가 증가하는 현상을 볼 수 있다. 또한 3지점의 온도증가 현상이 입구쪽에서 출구쪽으로 이동하며 약 30초 후에는 촉매 출구쪽이 입구쪽에 비해 약 30°C에서 40°C

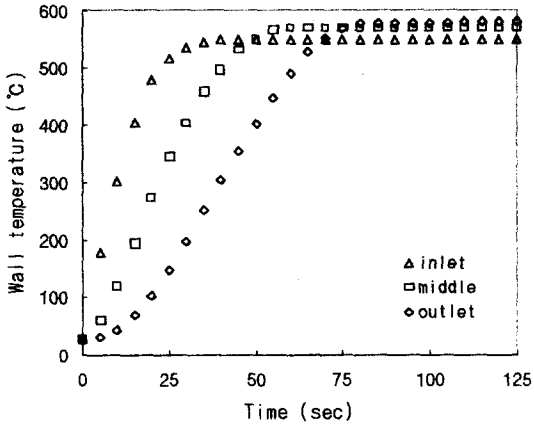


Fig. 4. Wall temperature as a function of time.

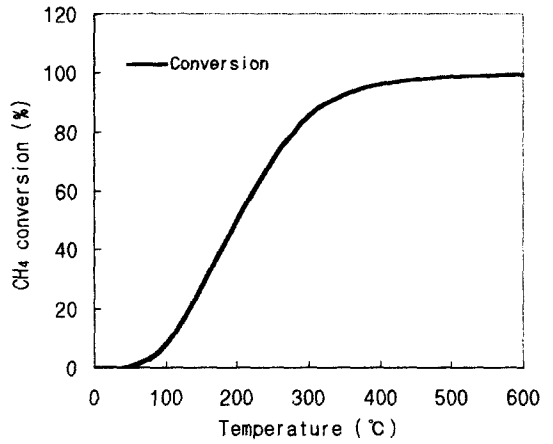


Fig. 6. CH<sub>4</sub> conversion efficiency as a function of temperature.

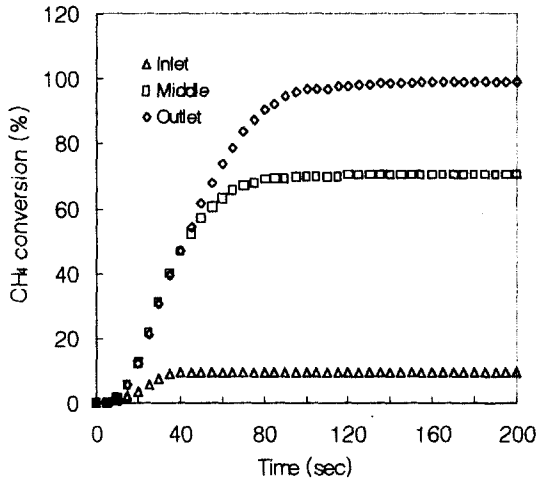


Fig. 5. CH<sub>4</sub> conversion efficiency as a function of time at different position in the catalyst.

정도 높게 나타났으며 이는 촉매내에서 배출가스의 산화에 의한 발열에너지에 의한 것이다.

#### 4.2 촉매에 의한 CO와 CH<sub>4</sub> 농도변화

촉매 3지점의 CH<sub>4</sub> 변환효율에 대한 예측결과를 Fig. 5에 나타내었다. 초기에는 매우 급격하게 변화를 하다가 약 80초 후에는 3지점 모두 일정한 농도를 유지하는 현상을 보여 주고 있다. 3지점 중 출구 지점에서 가장 높은 변환율을 보여 주고 있는데 이

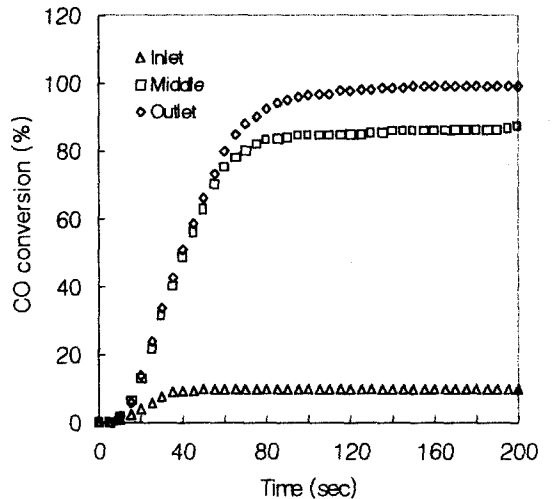


Fig. 7. CO conversion efficiency as a function of time at different position in the catalyst.

는 촉매통로를 지나면서 산화되기 때문인 것으로 생각한다. Fig. 6은 촉매의 온도별 출구지점에서 CH<sub>4</sub>의 농도변화를 나타내고 있는데 100°C 부근에서 변환을 시작하여 500°C 부근에서는 100%에 가까운 변환효율을 나타내었다.

Fig. 7은 시간에 따른 CO의 농도변화로 약 50초 후에는 출구 쪽의 CO가 대부분 산화되는 것으로

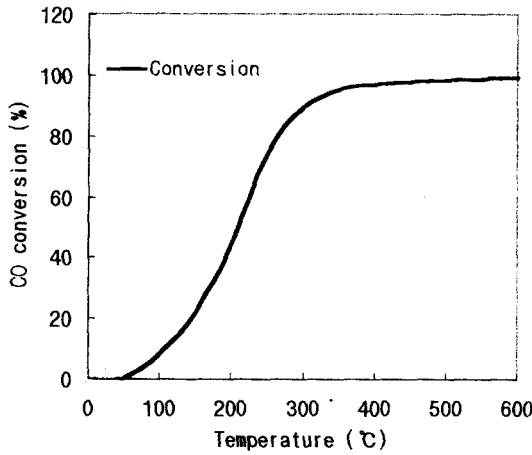


Fig. 8. CO conversion efficiency according to temperature.

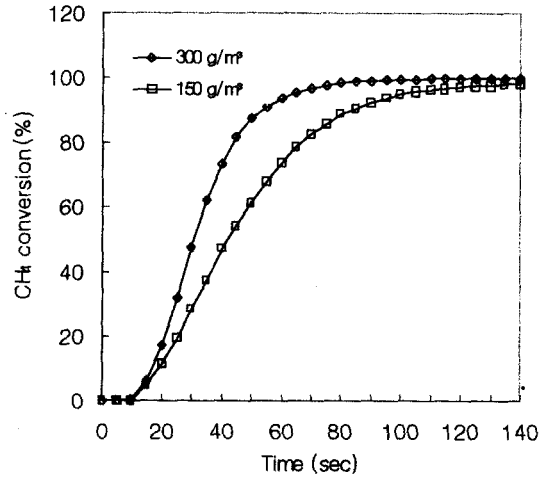


Fig. 10. CH<sub>4</sub> conversion efficiency as a function of time for different of Pd loading.

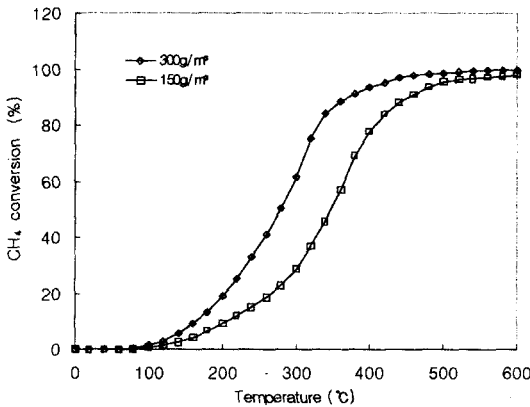


Fig. 9. CH<sub>4</sub> conversion efficiency as a function of Pd loading.

나타났다. 특히 출구와 중간의 변환효율이 큰 차이가 없는 것은 Pd에 대한 CO의 변환효율이 높아 이미 중간지점부터 변환율이 크게 되는 것으로 생각한다. Fig. 8의 CO 변환효율은 200°C 부근에서 급격히 상승하다가 약 350°C에서 약 90% 이상 변환하였다.

#### 4. 3 촉매 로딩량에 따른 CO와 CH<sub>4</sub> 농도변화

Fig. 9 및 10은 로딩량이 300 g/m<sup>3</sup> 및 150 g/m<sup>3</sup>의 조건에서 촉매 온도와 시간에 따른 CH<sub>4</sub> 변환효율을 나타낸 것이다. 로딩량 300 g/m<sup>3</sup>인 조건이 150 g/m<sup>3</sup>

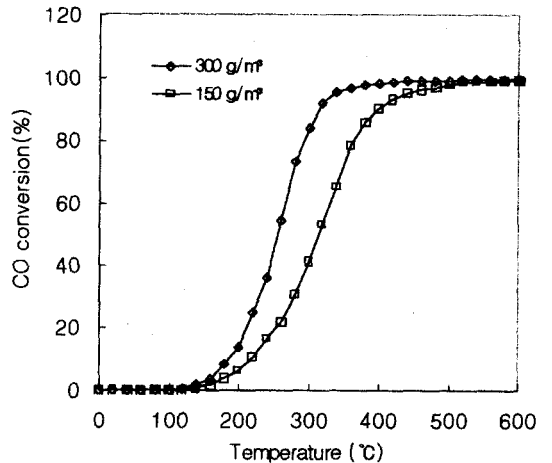


Fig. 11. CO conversion efficiency as a function of Pd loading.

인 조건에 비해 빠른 변환효율의 상승을 나타내고 있다. 이는 로딩량의 증가에 의해서 저온활성이 좋아지고 촉매의 온도가 빨리 상승, 산화시킨 이유라고 생각한다. 350°C 이상의 온도에서는 두 조건에서 모두 80% 이상의 높은 변환효율을 나타내었다.

Fig. 11 및 12은 로딩량이 300 g/m<sup>3</sup> 및 150 g/m<sup>3</sup>의 조건에서 촉매 온도와 시간에 따른 CO 변환효율을 나타낸 것이다. 로딩량이 300 g/m<sup>3</sup>인 조건이 300°C

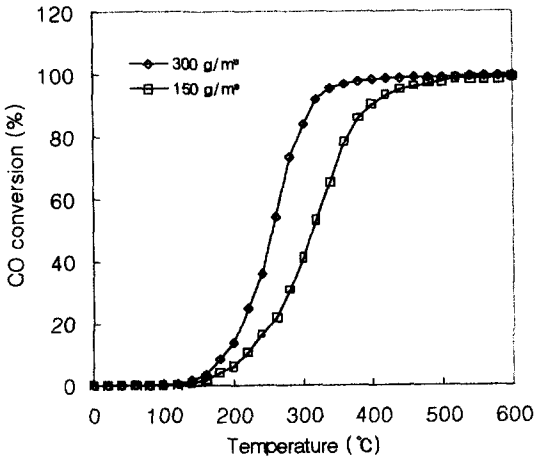


Fig. 12. CO conversion efficiency as a function of time for different of Pd loading.

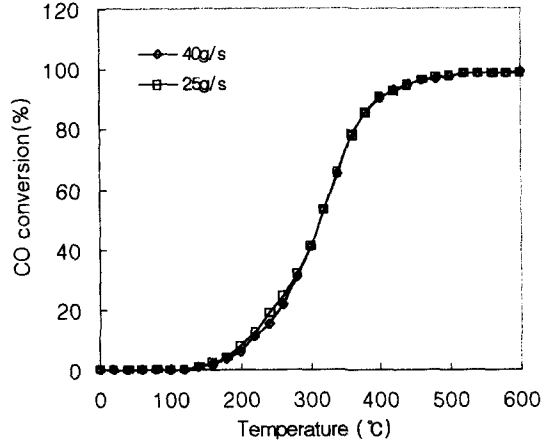


Fig. 14. CO conversion efficiency as a function of temperature for different mass flow rate.

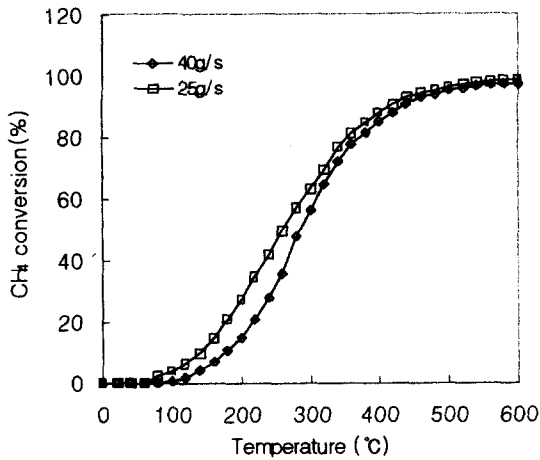


Fig. 13. CH<sub>4</sub> conversion efficiency as a function of temperature for different mass flow rate.

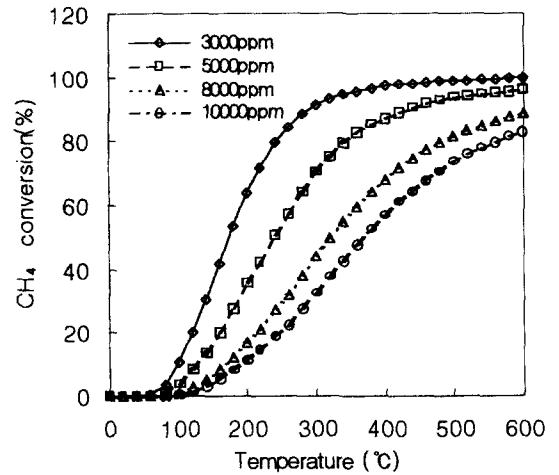


Fig. 15. Effect of CH<sub>4</sub> mole fraction on the CH<sub>4</sub> conversion as a function of temperature.

이하의 저온활성이 좋아 높은 변환효율을 나타냈으며 350°C 이상의 온도에서는 두 조건에서 모두 100%에 가까운 변환효율을 나타내었다.

#### 4. 4 질량유량에 따른 CO와 CH<sub>4</sub> 농도변화

Fig. 13 및 14는 Pd 로딩량이 300 g/m<sup>3</sup>의 조건에서 질량유량을 변화시키면서 시간에 따른 CH<sub>4</sub> 및 CO의 변환효율을 예측한 결과로 질량유량이 적을수록

변환율이 높고, 이것은 산화될 수 있는 단위시간당 CH<sub>4</sub>와 CO량이 적어서 산화가 쉽게 일어난 결과라 생각하며 촉매의 온도가 충분히 상승한 후에는 산화조건이 양호해져서 질량유량에 관계없이 저감이 잘 이루어지고 특히 CO의 경우, 200°C 이하의 저온영역을 제외하면 변환효율이 질량유량에 상관없이 거의 동일한 것으로 나타났다.

4.5 배출가스 중 CH<sub>4</sub>, CO 및 NO 농도변화에 따른 CH<sub>4</sub> 변환효율

Fig. 15는 배출가스 중 CH<sub>4</sub>의 농도변화가 CH<sub>4</sub>의 변환효율에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 반응 개시점은 CH<sub>4</sub> 농도변화에 영향없이 거의 비슷한 온도에서 시작하여 배출가스 중의 CH<sub>4</sub> 농도가 증가함에

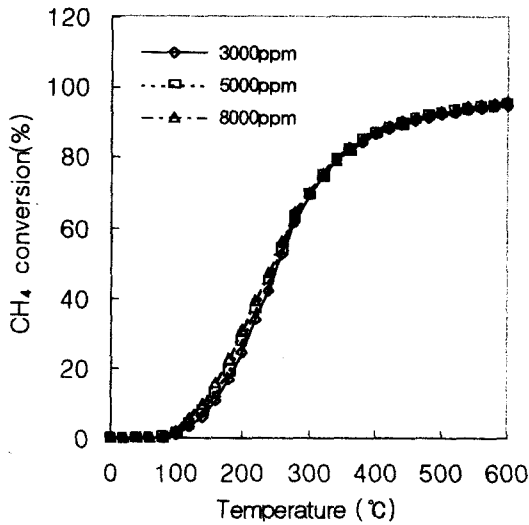


Fig. 16. Effect of CO mole fraction on the CH<sub>4</sub> conversion as a function of temperature.

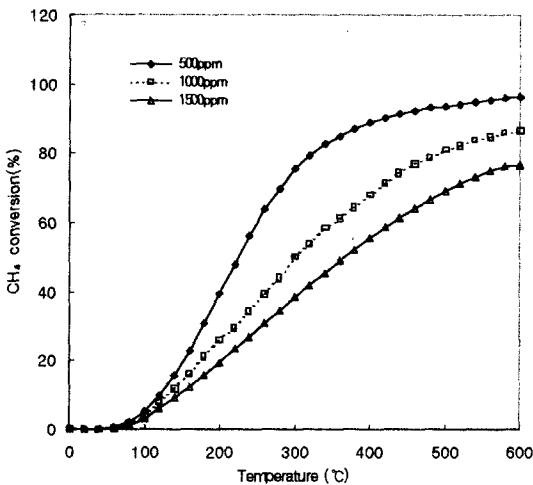


Fig. 17. Effect of NO mole fraction on the CH<sub>4</sub> conversion as a function of temperature.

따라서 변환효율이 떨어지는 것으로 나타났다. 배출가스 중 CH<sub>4</sub> 농도가 5,000 ppm 이하의 농도에서는 촉매 온도가 350°C 이상의 온도일 경우에 80% 이상의 변환효율이 얻어지지만 8,000 ppm 이상의 농도에서는 촉매 온도가 500°C 이상이 되어야 80% 이상 저장된다는 것을 알 수 있었다. Fig. 16은 CO 가스 농도의 증가에 따라서 300°C 이하의 온도에서는 변환효율이 약간 증가하는 것을 알 수 있었다. Fig. 17은 NO 가스의 농도가 증가할수록 CH<sub>4</sub>의 변환효율은 전체적으로 감소하는 것으로 나타났다.

5. 결 론

NGV에 필요한 촉매변환기 예측 시뮬레이션 프로그램 개발하고 이를 적용하여 배출가스 변화율을 구한 결과로부터 얻은 결론은 다음과 같다.

1. NGV 촉매예측프로그램을 작성하여 CH<sub>4</sub>와 CO의 변환효율을 예측해 본 결과 Pd촉매 사용시 촉매 온도가 350°C 여상인 영역에서 각각 약 70% 및 90% 이상 저장되는 것으로 나타났다.
2. 배출가스 성분 중 CH<sub>4</sub> 및 NO의 농도가 증가할수록 CH<sub>4</sub>의 변환효율은 감소하고 CO의 농도가 증가할수록 CH<sub>4</sub>의 변환효율은 증가함을 알 수 있었다.
3. 배출가스 중 CH<sub>4</sub> 농도가 5,000 ppm 이하의 농도에서는 촉매 온도가 350°C 이상의 온도, 8,000 ppm 이상의 농도에서는 촉매 온도가 500°C 이상이 되어야 80% 이상 저장된다는 것을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

엄명도(1997) CNG 混燒機關에 關한 研究, 국민대학교 박사학위논문, 1-9.  
 최병철 외 3인(1997) 공연비 변화에 따른 천연가스 자동차용 촉매의 정화 특성, 한국자동차공학회 추계 학술대회, 1071-1076.  
 遠藤拓也(1993) 新エネルギー自動車, 山海堂, 17-25.  
 天然ガス自動車の實用化調査について, Society of Automotive Engineers of Japan 9730290.  
 Klimstra, J. (1987) Catalytic Converters for Natural Gas Fueled Engine - A measurement and Control Problem, Society of Automotive Engineers 872165.