

자동차용 촉매전환기에 관하여

On the Automobile Catalytic Converter

鄭 石 浩*
Suk - Ho Chung

1. 서 언

최근에 들어 환경보전에 대한 시민의식이 고조되고 깨끗한 자연 및 생활환경을 유지하려는 노력이 각계에서 일고 있다. 이와 관련된 문제점의 하나가 대기오염이며 이 오염원 중의 하나가 자동차 배기물로서 특히 탄화수소(hydrocarbon: HC), 일산화탄소(CO), 질소산화물(NO_x)에 의한 대기오염이 심각히 대두되어 왔으며 현재 환경정 등에 의해 국가적 차원에서 자동차 배기물에 대한 규제를 강화하려는 움직임을 보이고 있다.

미국의 경우 년도별 배기규제기준을 살펴 보면 표 1과 같으며, 국내에서도 88년까지 미국, 일본수준으로 신규제작차의 배출허용기준을 강화할 계획으로 있다. 표 1의 규제치를 보면 60년대의 비규제기간중의 배출량에 비해 탄화수소의 경우 96%, CO는 96%, NO_x는 76%의 감소를 보여주고 있으며 이 규제치는 5만mile을 규정된 방법으로 주행한 후 복잡한 사이클과정의 연방정부 시험절차 (Federal Test Procedure, FTP 또는 Constant Volume Sampling-Cold and Hot, CVS-CH)를 거쳐 만족하여야 한다.

상기의 규제치들을 만족시키기 위한 실용적 방법으로서 촉매전환기(catalytic converter)가 채택되고 있으며 이에 따라 본 해설에서는 자동차용 촉매전환기에 대한 자료들을 정리하여 특성,

문제점 등을 살펴 보고자 한다(참고문헌 번호 생략).

표 1. 미국의 배기물 규제 기준*

모델연도	HC	CO	NO _x
비규제기간	10.6g/mile	84	4.1
1975-76	1.5	15	3.1
1977-79	1.5	15	2.0
1980	0.41	7.0	2.0
1981-82	0.41	3.4	1.0
1983	0.41	3.4	1.0

*캘리포니아주 제외

*추가규제 : 1981. 크랭크케이스 배출 불허
1982. 디이젤 분진 0.6g/mile
1985. 디이젤 분진 0.2g/mile

2. 자동차 배기물

2.1 배기물의 생성

기화기를 사용하는 전기점화기관의 주요 배기오염물로서 탄화수소, 일산화탄소, 질소산화물의 생성을 살펴 보면 탄화수소는 차가운 실린더 벽 근처의 두께 약 0.1mm의 quench layer 혹은 피스톤의 상단과 실린더 벽 또는 실린더 링 사이의 틈새(crevise)에서 발생되는 것으로 생각되며 배기과정 중에 방출된다. 질소산화물은 실린더 내부에서의 고온연소시에 열해리(dissociation)에 의해 존재하는 산소 혹은 산소를 함유한 화학종

(chemical species) 과 질소분자가 반응하여 생성되며 이의 생성메카니즘은 Zeldovich 메카니즘에 따르는 것으로 알려지고 있다. 일산화탄소는 원칙적으로 당량비의 관점에서 산소공급에 비해 더 많은 양의 연료가 공급되는 rich operation에 의해 생성된다. 미국의 1968년 이전의 비규제승용차(1800~2200kg)의 경우 tail pipe에서의 배출량은 HC의 경우 10g/mile, CO는 80g/mile, NO_x는 4g/mile이 현재의 FTP로 수행하였을 때 배출될 것으로 예측된다.

이러한 세 가지 오염물은 점화시기의 조절, 공연비(A/F)의 조절 및 배기가스 재순환(exhaust gas recirculation; EGR)방법 등으로 어느 정도 조절할 수 있다. 점화시기를 늦추게 되면 연소온도를 낮출 수 있으나 팽창행정에서 상당량의 연소가 진행되어 배기온도는 오히려 높아질 수 있으며 따라서 열역학적 효율이 낮아지게 된다. 그러나 연소온도가 낮아짐에 따라 질소산화물이 줄어 들게 되고 배기온도가 높아짐에 따라 과급산소가 존재하는 경우 탄화수소물은 배기포오트 혹은 매니폴드에서 산화되어 이 양을 낮출 수 있다. 그러나 이 방법은 연료경제의 측면이나 운전성의 측면에서는 비합리적이다.

냉각된 배기가스를 기관의 흡입매니폴드로 재순환시키는 방법은 연소온도를 낮추고 이에 따라 질소산화물의 생성을 감소시킨다. 그러나 연소온도를 낮추는 경우에 벽면에서의 quench layer의 두께를 증가시킬 수 있으며 이에 따라 탄화수소 배출을 증가시킨다. 또한 배기온도가 낮아져 탄화수소의 균일산화(homogeneous oxidation)를 감소시킨다.

2.2 배기물의 특성

기관배기물로서의 HC, CO 및 NO_x는 주로 A/F의 함수로 나타나며 이 이외에 점화시기, EGR 등의 영향을 받는다. 배기오염물의 A/F변화에 따른 일반적 관계는 그림 1과 같다. A/F가 큰 경우에는 HC와 CO의 배출량이 적으며 A/F가 당량비(14.6)에 접근하면 NO가 증가하며 A/F가 더욱 감소하면 HC 및 CO가 증가한다.

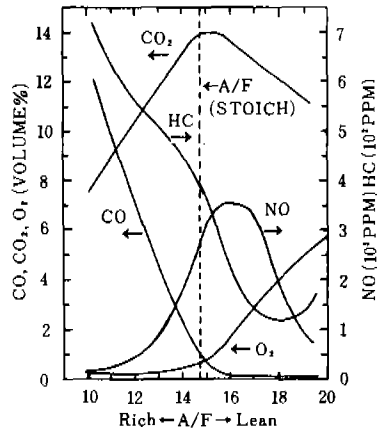


그림 1. 흡기 A/F에 따른 배기성분⁽¹⁾

배기탄화수소는 C₁에서 C₈ 범위의 파라핀(paraffin), 올레핀(olefin) 및 방향족(aromatic)의 혼합물로서 미국 자동차의 연도별 배출탄화수소 성분(표 2)을 살펴 보면 점차 파라핀 계열이 증가하고 있으며 이 중에는 특히 메탄의 함유량이 높다.

기타의 배기물은 수소가 CO의 약 1/3이, 이산화탄소와 수증기가 각각 약 10%vol이, 이산화황이 연료중 유황량 0.03wt%에서 약 20ppm이 배출되며, 대체연료로 에탄올 혹은 메탄올 등을 이용하는 경우에는 배기탄화수소 중 알데하이드(aldehyde)의 비율이 증가한다.

현재의 도시내 운전조건 하에서 전기점화기관은 배기물처리를 하지 않는 경우 FTP 시험에서 약 2000kg급 승용차의 경우에 HC는 1.3~2.5g/mile, CO는 10~17g/mile, NO_x는 0.8~2.0g/mile이 배출된다. 이를 규제수준 이하로 낮추기 위해서는 HC는 70~90%를 변환시켜야 하며 CO는 66~80%를, NO_x는 0~50%를 변환시켜야 한다. 이에 따라 배기가스 처리는 필수적이며 이런 관점에서 자동차의 소형화가 바람직하다고 볼 수 있는데 이는 탄화수소의 경우 기관의 크기에 무관하게 연료 1l를 소모하는데 약 5~10g의 탄화수소를 배출한다는데 그 근거를 들 수 있다.

2.3 배기물의 처리방법

배기물의 처리방법에는 배기포오트를 지난후

표 2. 연도별 제작차의 배기탄화수소의 조성⁽²⁾

	1970	1972	1973	1974	1975	1976	1977
No. of Calif. Cars	—	1	—	1	5	—	4
No. of Fed. Cars	1	—	3	8	9	2	—
Mileage	3600	42105	19802	9162	16075	3218	9859
Carbon Percent of Total Hydrocarbon							
Nonreactive Hydrocarbons							
Acetylene	7.4	10.7	7.8	7.7	2.5	3.6	0.3
Methane	6.2	6.3	4.9	4.7	11.3	9.8	28.0
Benzene	6.4	3.8	3.4	4.9	3.7	4.8	1.6
Ethane	1.2	0.9	1.0	1.0	2.6	3.0	4.5
Propane	0.1	0.0	0.1	0.1	0.3	0.3	0.3
Nonreactive Total	21.4	21.7	17.1	18.4	20.4	21.6	34.7
Reactive Hydrocarbons							
Ethylene	10.1	15.5	12.8	12.4	7.4	7.2	7.8
Toluene	11.7	11.4	9.1	7.5	6.5	7.2	7.7
Xylenes	9.7	2.3	4.1	7.7	5.9	7.3	2.0
Propylene	8.0	9.6	6.3	6.1	3.1	3.9	1.5
Trimethylpentanes	2.1	3.0	5.5	4.0	6.4	5.0	15.6
<i>n</i> -Butane	1.6	7.0	2.0	4.7	5.3	3.9	7.2
<i>i</i> -Pentane	4.4	5.2	4.5	3.6	5.4	4.5	5.9
Butenes	6.0	2.3	2.9	4.0	2.5	4.2	0.4
Methylpentanes	2.0	1.2	2.9	2.0	3.0	3.2	1.5
<i>n</i> -Pentane	0.6	2.1	1.4	1.8	2.1	2.1	0.8
Ethylbenzene	1.7	0.6	1.1	1.7	1.4	1.9	0.6
<i>i</i> -Butane	0.8	2.3	0.8	0.6	1.0	0.8	0.3
Other Hydrocarbons	19.8	15.6	29.7	25.6	29.6	27.2	14.0
Reactive Total	78.6	78.3	82.9	81.6	79.6	78.4	65.3
Hydrocarbon Classes							
Total Parafins	23.9	34.5	36.8	33.2	52.9	46.4	74.3
Total Olefins	32.0	31.1	25.7	25.8	16.4	17.0	9.9
Acetylene	7.4	10.7	7.8	7.7	2.5	3.6	0.3
Total Aromatics	36.7	23.7	29.7	33.3	28.2	33.0	15.5

에 열적인 방법과 촉매적인 방법으로 수행할 수 있다.

열적방법을 이용하기 위하여는 탄화수소의 경우 균일산화(homogeneous oxidation)를 위해 600℃ 이상에서 약 50ms 혹은 그 이상이 소요되며 CO의 경우 700℃ 이상이 요구된다. 연료경제적인 승용차의 시내주행시 배기매니포ولد 출구에서 배기가스의 온도는 공회전시에 300~400℃이며 고출력 작동시에 약 900℃이다(그림2 참조). 대부분의 작동조건에서 배기온도는 400~600℃ 정도로 효과적인 균일산화에는 충분치 못하며 또한 항상 과급산소가 필요하다. 효과적인 변환을 위해 높은 온도를 유지하기 위하여는 점화를 지연시키거나 배기포오프나 매니포올드를 단열하는 방법을 채택할 수 있으며 50ms 이상의 시간

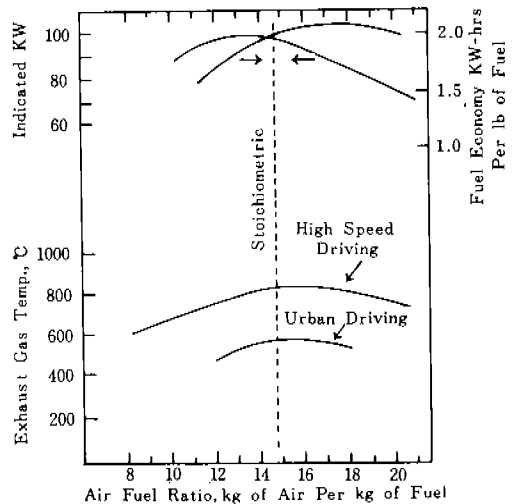


그림 2. 흡기 A/F에 따른 연료소비, 동력 및 배기온도⁽¹⁾

을 유지하기 위해 배기매니폴드의 체적을 증가시키는 방법으로 열반응기(thermal reactor)를 채택하여 공기펌프를 이용하여 충분한 산소를 공급하여야 한다.

촉매산화는 250℃ 정도의 온도에서도 HC와 CO를 산화시킬 수 있다. 따라서 훨씬 넓은 온도범위에서 효과적으로 배기물처리를 할 수 있어 널리 이용되고 있다. 질소산화물 제거에 유일하게 이용될 수 있는 방법은 촉매반응인데 NO를 촉매산화시켜 NO₂를 만들어 내는 방법은 400℃ 이하에서 가능하나 부수적으로 NO₂를 제거해야 하는 어려움이 있으며 NH₃를 첨가하여 N₂를 생성하는 방법은 NO의 생성이 운전조건 등에 따라 비정상 상태이므로 실제적이 못되고 CO, HC 혹은 배기중의 H₂를 이용하여 N₂로 변환하는 것이 바람직하다.

3. 촉매반응의 원리

배기가스의 촉매처리 방법은 비균일반응(heterogeneous reaction)을 이용하여 특수 고체면에서 화학반응을 촉진시키며 이때 고체면은 변화되지 않는다. 이러한 반응메카니즘은 크게 두 가지로 나누어 Langmuir-Hinshelwood 메카니즘과 Eley-Rideal 메카니즘이 있다. 이 두 메카니즘은 공히 연료 혹은 산화제의 확산과정과 흡착(adsorption) 과정, 화학반응, 탈착(desorption) 과정 및 생성물의 확산과정으로 이루어진다(그림 3 참조).

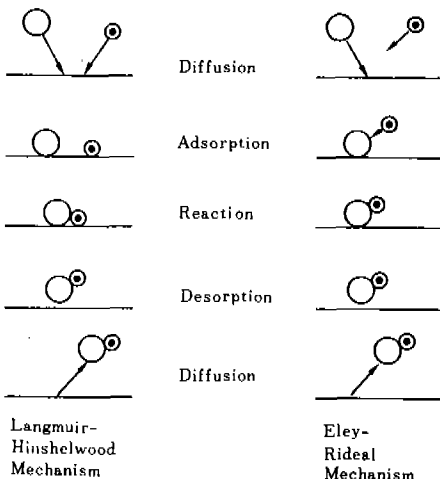
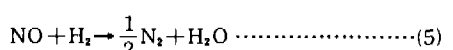
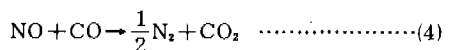
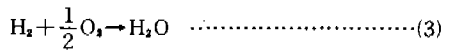
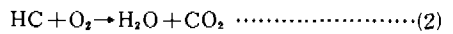
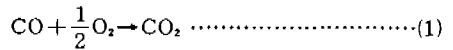


그림 3. 촉매반응의 메카니즘⁽⁴⁾

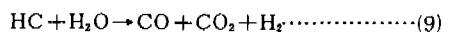
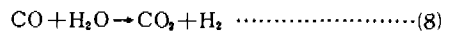
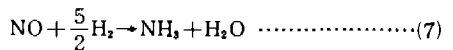
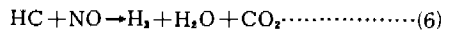
이러한 과정의 전체에 대한 제어메카니즘은 따라서 확산과정과 반응과정(흡착 및 탈착을 포함한)의 상대적 강도에 따라 결정되며, 예를 들어 확산과정이 반응과정보다 느리게 진행되면 반응물 혹은 생성물의 확산이 전체과정을 지배하며(diffusion limit), 이에 반해 화학반응이 더 느린 경우에는 이 과정이 전체 프로세스를 지배하게 된다(kinetic limit).

이 두가지 극한은 일반적으로 화학 반응율이 온도에 극히 민감한 Arrhenius 반응형태로 나타나므로 낮은 온도에서는 kinetic limit로, 높은 온도에서는 diffusion limit로 나타난다.

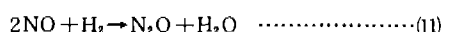
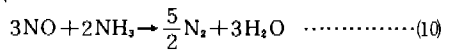
자동차용 촉매는 배기물중의 HC, CO 및 NO를 효과적으로 감소시켜야 하는데 이때 중요한 화학반응을 살펴보면



또한



그리고



와 같은데 바람직한 생성물은 N₂, CO₂ 및 H₂O이다.

촉매에 의한 총체적인 전환은 (1)~(5)의 화학반응을 촉진시키는 촉매의 활성도와 산화제 및 환원제의 존재성에 따라 변화한다. A/F가 작은 경우에는 산화제가 부족하여 HC, CO, H₂가 NO 혹은 O₂와의 반응에서 서로 경쟁상태에 놓이게 되며 A/F가 큰 경우는 환원제가 부족하여 NO와 O₂가 경쟁적으로 H₂, CO, HC와 반응하게 된다.

배기물처리와 관련된 촉매의 또 하나의 특성으로 선택성(selectivity)을 들 수 있다. 이는 A/F가 작은 경우 (3)의 H₂ 산화보다 (1), (2)의 CO, HC를 산화시키려는 선호성과 A/F가 큰 경우 (3)의 H₂ 혹은 (1)의 CO 산화보다 (4), (5), (6)의 NO 소멸반응을 촉진시키는 것을 의미하며 또한 A/F가 작은 경우 (7)의 NH₃ 반응보다 (4), (5)의 NO를 N₂로 변환시키는 선호성을 의미한다(그림1참조). 따라서 자동차 배기물처리용 촉매는 이러한 선택성이 좋아야 한다.

앞서 설명한 바와 같이 촉매의 또 하나의 특성은 온도에 대한 민감성이다. 미국의 FTP는 시험전 12시간 동안 자동차가 16~30℃로 유지되어야 하며 배기물은 점화키(key)를 작동하는 순간부터 측정된다. 기화기를 이용하는 기관은 상온에서 점화시키기 위해 조우크를 이용하는데 이때 과다한 연료가 공급된다. 따라서 이 여분의 연료는 짧은 시간동안 상당량의 CO와 HC를 생성한다. 또한 이 시간에는 촉매도 냉각된 상태를 유지하므로 배기파이프를 통해 CO와 HC가 배출된다. 이러한 이유로 가능한 한 빠른 시간내에(약 60초 이내) HC와 CO의 전환효율이 50% 되는 온도(light-off temperature)까지 올려야 한다. 이 온도는 약 250~300℃이며 cold start problem이라 부른다. 배기포오트에서 1.2m정도 떨어진 위치에 설치된 촉매전환기를 이용한 FTP 시험에서 HC와 CO의 배출량을 측정한 일례가 그림 4에 표시되어 있다. 즉 cold start 시의 CO 및 HC의 배출이 과다한 것을 알 수 있으며 1,590 kg 승용차의 경우 잘 조정되어 있을 때에 cold start의 처음 100초 동안 HC가 2~3g, CO가 5~20g 배출된다. 이는 전체 사이클시험에서 HC의 경우 0.11~0.17g/mile, CO는 0.3~1g/mile의 양을 부가시키게 되는데 미국의 1983년도 규제기준이 HC와 CO가 각각 0.41g/mile, 3.4g/mile 임에 비추어 cold start 문제의 심각성이 인식될 수 있다. 즉 승용차가 잘 조정되어 있지 않는 경우에는 처음 100초 이내에 이미 규제치를 넘어설 수 있다. 다행히 이 시간동안의 NO 생성량은 적으며 따라서 NO 제거에 따른 cold start problem은 심각하지 않다.

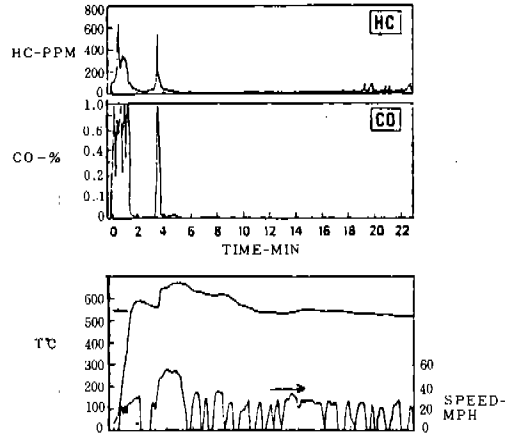


그림 4. FTP의 CO, HC 배출량과 촉매온도⁽¹⁾
(촉매 전환기는 배기포오트로 부터 1.2 m에 위치)

4. 배기가스 제거기술

배기오염물을 규제치 이하로 낮추는 촉매전환 방법은 촉매전환기와 제어시스템으로 구성되어 있다.

촉매전환기에는 삼원전환기(three-way converter)와 이상전환기(dual-bed converter)가 있는데 이 두 경우에 모두 삼원촉매(three-way catalyst)를 사용하고 있으며 이상전환기의 경우에는 배기가스가 삼원촉매층을 거친 후 여분의 공기를 주입하여 산화촉매(oxidation catalyst)층을 거치게 되어 있다. General Motors에서 사용되고 있는 이상전환기의 개략도는 그림 5와 같다.

일반적으로 촉매의 성능은 낮은 A/F에서 CO와 HC의 전환효율이 낮고 높은 A/F에서 NO 혹은 NO_x의 전환효율이 낮아진다(그림6 참조). 따라서 HC, CO 및 NO_x의 효과적인 동시 제거를 위하여는 당량비 부근의 좁은 영역(window)에서 운전되어야 한다. 이 영역의 A/F 범위는 약 14.5~14.6이며 운전중에 정확히 이 범위를 유지하기 위해 폐쇄회로 제어시스템(closed-loop feed-back control system)을 채택하고 있다(그림 7). 이 시스템의 기본적 구성은 배기산소 센서, 전자제어 모듈, 전기 기계식 기화기 혹은 fuel injector 등으로 이루어져 있다.

배기산소 센서의 신호는 전자제어 모듈에서

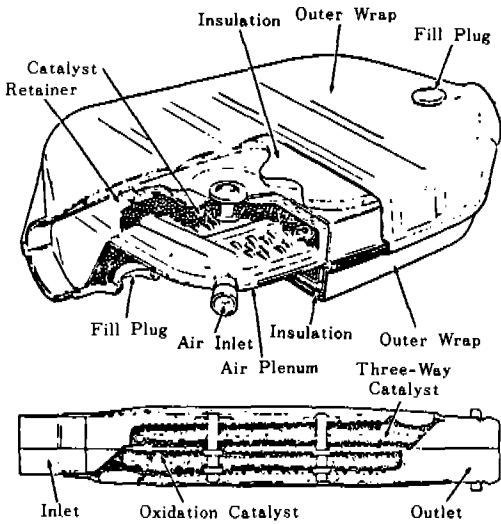


그림 5. 이상전환기의 단면 개략도⁽²⁾

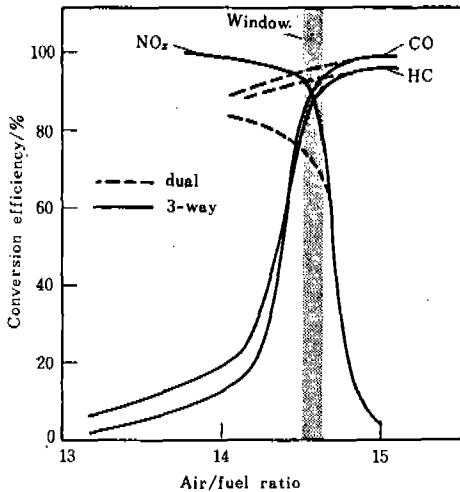


그림 6. 삼원전환기와 이상전환기의 전환효율⁽²⁾

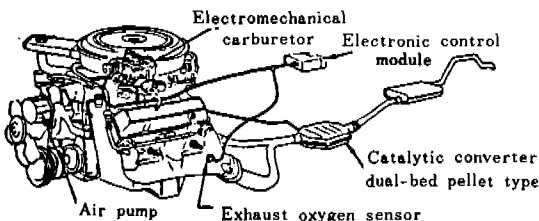


그림 7. 폐쇄회로 제어시스템의 개략도⁽²⁾

preset된 A/F와 비교되어 약 0.1 A/F 이하의 단계로 정해진 율로 증가/감소하여(integral correction) 산소센서에서의 값이 당량비를 넘어설 때까지 변화하며 기화기를 조절하고 이후 반대 방향으로 한 단계가 제어된다(proportional correction). 이러한 제어시그널은 엔진속도, 부하 등의 정보를 모듈에서 종합하여 가변적으로 처리된다. 따라서 전기제어 모듈에는 냉각수 온도, 엔진속도, 드로틀을 위치 및 매니폴드 압력 등의 자료가 입력된다. 또한 시스템이 오동작될 때 운전자에게 알리며 이 때에는 수리될 때까지 적절한 값으로 작동되게 된다.

폐쇄회로 제어시스템의 근원적인 제어시그널의 요동은 배기의 요동을 일으킨다. 이 요동의 진폭과 주기는 매니폴드와 실린더에서의 잔류 시간에 따른 전달 지연(transport delay)과 시스템의 보정과 관련되며 주기는 약 1 cycle/sec 이다. 폐쇄회로 제어시스템은 현재 가장 효과적으로 삼원촉매를 이용하여 HC, CO, NO_x를 감소시킬 수 있는 방법이다.

5. 삼원촉매의 성분

촉매는 크게 나누어 백금(Pt), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd) 등의 귀금속 촉매와 구리, 망간, 코발트 등의 금속산화물 촉매가 있다. 그러나 귀금속 촉매의 활성도 및 내열성 등이 더 우수하여 현재 미국에서는 주로 귀금속촉매가 이용되고 있다. 이러한 촉매의 공급은 Air Product, The Catalyst Company, Degussa, Engelhard, W. R. Grace, Johnson Matthey, UOP 등이 있다.

삼원촉매로 이용되는 귀금속 촉매를 살펴 보면, 다음과 같다.

(1) 로듐(Rh)

로듐은 NO를 N₂로 변환시키며 촉매전환기 당 0.18~0.3g의 소량이 사용되고 있다. 고온에서 Rh는 NO와 CO 혹은 H₂의 반응을 촉진시켜 당량비 부근에서 N₂를 생성시킨다. 그러나 A/F가 낮은 저온운전시에는 NH₃를 많이 발생시킨다. 따라서 폐쇄회로 제어시스템은 Rh의 이러한 특성을 만족시키기 위해 필요하다.

(2) 백금 (Pt)

삼원촉매로서 백금은 CO와 HC를 전환시키며 특히 cold start에서 전환기의 가열시기에 중요한 역할을 한다. 사용되는 Pt의 양은 single bed의 경우 약 0.9~2.3g이며 dual bed의 경우에는 백금의 분포가 두 촉매층에 상당히 넓게 분포되어 있다.

(3) 팔라듐 (Pd)

팔라듐은 Pt와 같이 CO와 HC의 전환을 위한 삼원촉매로 이용되고 있다. Pd는 Pt 또는 Rh와의 상호작용으로 그 기능을 저하시키며 NO 제거에 필요한 A/F의 범위를 감소시킨다는 보고도 있으나 dual bed의 산화촉매층에 CO와 HC의 전환을 위해 자주 이용되고 있다.

(4) 이리듐 (Ir)

현재 상용 삼원촉매로는 사용되고 있지 않으나 NO를 감소시키는데 월등한 특성을 갖고 있다. 그러나 Ir은 휘발성 산화물을 형성하며 사용중에 고갈되므로 실용적으로는 이용되지 못하고 있다.

(5) 기 타

루세니움과 니켈은 NO를 감소시킨다고 알려져 있으나 현재 단독으로는 이용되지 않고 있으며 첨가물로 고려되고 있다. 귀금속촉매가 고가이며 자원이 한정되어 있어 이에 대체될 수 있는 비귀금속촉매 특히 세륨산화물 등의 금속산화물이 널리 연구되고 있다.

6. 촉매 지지물 (catalyst support)

자동차용 배기촉매의 지지물로는 일반적으로 알루미나펠렛 (alumina pellet; γ - Al_2O_3)과 얇은 층의 알루미나로 피막 (washcoat)된 세라믹 모노리스 (ceramic monolith)가 있다. 촉매지지물로 알루미나를 이용하는 이유는 표면적이 넓고 잘 견디며 안정된 다공구조 (pore structure)를 가지며 공급이 원활하기 때문이다. 상기의 두 방식은 자기 장단점을 갖고 있어 자동차 제작자들에 의해 자기 선호되는데 이 선택의 기준은 전환기의 크기, 비용, 촉매성능, 내구성, 교체가능성 등이다.

이러한 촉매지지물은 Corning, Rhône-Poulenc, DuPont 등에서 제작하고 있다.

(1) 펠렛형

알루미나 펠렛은 구형 혹은 extrudate의 형태로 지름이 약 3mm 정도이다. 이 펠렛형 전환기는 규제가 점차 강화됨에 따라 규격이 변화되어 왔는데 현재 총 밀도는 약 $0.48g/cm^3$ BET 표면적은 $115m^2/g$ 이며 1980-81년의 규제 강화로 지름이 3.1mm에서 1.15mm로 감소되어 기하학적 표면적을 넓혀 규제치를 맞추고 있다.

(2) 모노리스형

모노리스형은 주로 cordierite ($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$)로 된 벌집형의 세라믹으로 만들어져 있으며 얇은 (0.02~0.05mm) 알루미나 washcoat로 흡착면적을 넓히고 있다. 이 형태의 장점은 세라믹이 열팽창이 적고, 가열이 빠르며 압력손실이 적고 진동에 의한 파손이 적고 설비가 용이하다는데 있다. 1978~81년 사이에 cell의 밀도는 $46 \rightarrow 62 cells/cm^2$ 로 증가하였고 벽의 두께는 $0.3 \rightarrow 0.15mm$ 로 감소하였다. 개략적인 설계기준은 $47 cells/cm^2$, 0.25mm 벽두께의 경우 세라믹 하니콤의 체적은 기관배기량의 약 반정도로 알려져 있다.

7. 삼원촉매의 오염

사용중에 삼원촉매가 오염되는 현상은 특히 촉매전환기의 내구성과 관련되어 심각한 문제를 야기시킨다. 이 오염은 크게 열적효과 (thermal effect)와 배기가스 중에 포함된 인, 납, 황 성분 등에 의한 피독 (poisoning) 효과로 나눌 수 있다.

(1) 열적효과

촉매전환기는 일시적인 고온운전에 견딜 수 있게 설계되어 있다. 그러나 1000K 이상에 지속적 혹은 반복적으로 노출되면 촉매귀금속의 표면에 손상이 오며 또한 촉매지지물이 변질될 수 있다.

삼원촉매가 고온의 산화조건, 즉 A/F가 당량 비보다 큰 조건에 노출되면 NO 혹은 CO에 대한 촉매특성이 손상받게 되는데 이는 주로 Rh의 비활성화에 기인한다. 이때 촉매는 다시 원상회

복될 수 있으나 반복되면 영구히 손상된다.

고온산화조건에서 Rh의 변환은 이를 삼원촉매로 이용함에 따라 촉매전환기의 운전조건이 제한된다. 이러한 변환은 약 900K에서 시작되며 이 온도는 전환기의 정상작동시에도 도달될 수 있다. 이러한 Rh 변환의 원인은 고온에서 Rh가 알루미늄이나 안으로 확산되어 들어가고 또한 Pt-Rh의 삼원촉매의 경우에는 산화조건에 노출되었을 때 Rh가 분리(surface segregation)되는 현상 등에 기인한다. 또한 Pt 또는 Pd는 소결(sinter)되는 특성이 있어 촉매특성을 다소 잃게 된다.

(2) 인 피독(phosphorous poisoning)

삼원촉매에 인 피독을 일으키는 인은 연료와 엔진오일의 첨가물에 포함되어 있다. 일반적으로 미국기준의 무연휘발유에는 인이 약 0.02mg/l이고 엔진오일에는 약 1.2g/l가 존재한다. 인의 복합물은 점화 플러그의 침적을 억제하며 엔진에의 침적에 의한 표면점화를 방지하기 위한 휘발유 첨가제로 약 8~15mg P/l가 사용되어 왔으나 Pt와 CO산화와 관련하여 귀금속촉매를 급격히 오염시켜 미국의 경우 무연휘발유에는 더 이상 사용되지 않고 있다. 그러나 엔진오일에는 Zinc dialkyldithiophosphate(ZDP)가 첨가되어 엔진의 마모를 방지하고 있는데 중량비로 약 0.13%의 인과 0.12%의 아연(Zn)이 포함되어 있다.

엔진작동시나 엔진오일의 소모시에 인의 복합물은 촉매표면에 침착되어 특히 HC와 CO의 산화촉매를 비활성화 시킨다. 인이 침적되는 양은 엔진오일 소모에 따라 증가하며 엔진오일 소모량은 1,000mile에 대해 약 1~5l이다. 한 보고에 따르면 5만mile 주행시 촉매는 약 12g의 인에 노출되는데 이중 93%가 엔진오일에 기인한다고 한다.

(3) 납 피독(lead poisoning)

미국산 무연휘발유에 함유된 납은 약 1~2mg Pb/l인데 이 이상의 납성분이 포함되어 있으면 삼원촉매가 있으면 삼원촉매가 급격히 오염된다. 따라서 촉매전환기를 장착한 승용차의 경우 무연휘발유의 사용은 필수적이다. 산화촉매의 성능에 미치는 납의 영향은 널리 연구되어 왔다. 납

은 휘발유에 halide scavenger를 함유하고 있는 Motor Mix의 형태로 또는 tetraethyl lead(TEL)의 형태로 존재한다.

납과 인이 상당히 많이 포함된(각 20mg/l)가속 노화시험에서 20시간 후의 삼원촉매의 전환효율은 약 50%정도 떨어지고 있다(그림 8). 비록 노화의 원인이 납인지 인의 영향인지 판별할 수 없으나 이 실험은 휘발유에 오염물이 적어야 함을 실증하고 있다.

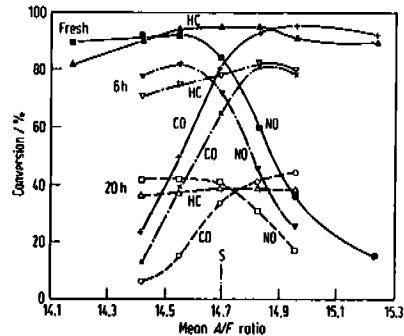


그림 8. Pb, P가 각 20mg/l인 연료를 사용한 Pt-Rh의 삼원촉매전환기의 가속노화시험결과⁽²⁾ (±0.25A/F)

(4) 황 피독(sulfur poisoning)

이산화황은 배기가스에 약 20ppm이 포함되어 있는데 이는 무연휘발유에 약 0.03wt%의 황이 포함되어 있기 때문이다. 초기에는 황이 촉매산화되어 황산을 배출하지 않을까 하는 우려에서 널리 연구되었으나 실제 산화촉매에 의해 배출되는 황산의 양은 상당히 적다. 그러나 연료에

표 3. 유황 함유량에 따른 FTP 배기시험의 전환효율⁽²⁾

Catalyst Age	Fuel Sulfur Content/Mass %	Average Conversion/%		
		HC	CO	NO _x
8,000 km	0.01	83.3	64.5	72.4
	0.03	83.9	61.8	71.4
	0.09	81.4	56.2	67.6
80,000 km	0.01	80.3	51.0	66.6
	0.03	79.7	48.2	64.6
	0.09	76.9	44.0	62.8

함유된 황은 CO와 NO_x의 전환에 영향을 미치고 있다. 표 3은 황을 함유한 휘발유를 사용한 경우의 촉매의 평균전환율의 감소를 보여주고 있다.

8. 디젤의 분진

디젤연료를 사용하는 자동차의 미국 연방정부 규제기준 중 분진(particulate)은 1982년에 0.6 g/mile, 1985년에 0.2g/mile로 되어 있다. 디젤기관의 분진은 특성적으로 약 0.1 μ m 직경의 주로 고형 탄소성분과 약 20wt%의 유기물로 이루어져 있다. 물론 배출분진량은 운전조건에 따라 변화하며 엔진의 크기, 제작자 등에 따라 다르다.

상기의 규제치를 만족시키기 위해 엔진개조와 후처리장치 개발에 주력하고 있으며 현재 개발 중인 것으로는 particulate trap을 이용하여 수거한 후 이를 소각하는 방법이 있다. 현재 보고되고 있는 trap의 재료는 alumina-coated metal wool, catalyzed alumina-coated metal wire mesh, cellular ceramic trap, fiberglass cloth 등이 있다. 실제로 수거되는 분진량이 상당히 많아 trap을 주기적으로 청소해야 하는데 이를 위해 소각하는 방법이 연구되고 있다. 분진이 수거되는 지역의 배기온도(473~673K)가 낮아 연속소각 방법은 배제되고 있으며 주기적소각(periodic incineration)이 고려되고 있다. 안정된 주기적 점화를 위해서 외부 점화원을 이용하거나 촉매를 이용하는 방법이 검토되고 있는데, 예를 들어 금속 첨가물의 촉매를 연료에 주입하여 점화온도를 낮추거나 배기에 연료를 주입하는 방법, 버너를 이용하는 방법 등이다.

아직 성능, 내구성, 신뢰성 등이 보장된 시스템은 없으나 현재 집진효율의 증대, 주기적소각의 효율성 및 trap 재료의 내구성 향상에 주력하고 있다.

9. 결 언

이상에서 저공해 승용차와 관련된 촉매전환기, 삼원촉매의 특성 및 문제점들을 개략적으로 살펴 보았다. 현재 촉매전환기와 관련된 선진국의 연구추세는, 첫째 귀금속에 대한 의존도를 줄이는데 있으며, 둘째 촉매전환기의 내구성 및 소형화와 관련되어 촉매오염을 줄이는 문제, 셋째 1 Hz 정도의 비정상상태의 A/F 조건에서 전환기의 성능을 최적화하는 문제 및, 넷째 대체연료 및 연료첨가물에 대한 연구 동을 들 수 있다.

참 고 문 헌

- (1) Kummer, J. T., "Catalysts for Automotive Emission Control," Prog. Energy Combust. Sci., Vol. 6, pp. 177-199, 1980.
- (2) Taylor, K. C., "Automobile Catalytic Converters" Catalysis-Science and Technology (Eds. Anderson, J. R. and Boudart, M.), Vol. 5, Springer-Verlag, 1984.
- (3) Wei, J., "Catalysis for Motor Vehicle Emissions," Adv. Catalysis, Vol. 24, pp. 57-129, 1975.
- (4) Cho, P., "Catalytic Ignition and Heat Release of Fuel/Air Mixtures," Ph. D. Dissertation, Northwestern University, 1984.
- (5) Law, C. K. and Chung, S. H., "Thermal and Catalytic Inhibition of Ignition through Reactant Depletion," Combust. Sci. Tech., Vol. 32, pp. 307-312, 1983.
- (6) 김용일, 김용서, "EGR 장치를 부착한 전기 점화기관에서의 배출물 농도예측," 자동차공학회지, Vol. 6, pp. 36-44, 1984.
- (7) 환경청, "환경보전" 1984.