

# 자동차 배기정화용 3원촉매 성능평가 시험방법에 대한 고찰

## A Study on Screening Test Methods of Three-Way Catalyst for Automobile Emission Control

박 경 석\*, 정 석 진\*\*  
K. S. Park S. J. Choung

### 1. 머리 말

자동차의 배기정화용 촉매는 미국에서 1974년 가을에, 1975년도 모델차에 처음 사용 이래, 주로 자동차 배기층의 일산화탄소(CO)와 탄화수소(hydro-carbon)의 제거를 위하여 광범위하게 이용, 개발되어 왔다. 이러한 촉매들은 자동차내의 배기계통중 소위 촉매정화기로 불리는 용기에 담겨져 있는 것으로, CO나 HC와 산화반응을 통해 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O를 생성토록 촉진하는 역할을 한다(예 : A/F > 14.6 인 경우). 1978년까지의 미국의 질소산화물(NO<sub>2</sub>) 배출 허용량은 비촉매적 처리방법으로도 달성이 가능하였으며 주로 배기가스 재순환(exhaust gas recirculation : E. G. R) 방법을 사용하였다.

그러나 배기허용기준이 보다 엄격한 캘리포니아주에서 1977년에 처음으로 NO<sub>x</sub>에 까지도 촉매적 처리방식에 의한 자동화정화기 정착을 법제화 함에 따라 배기정화용 촉매는 NO의 환원을 통한 N<sub>2</sub>의 생성을 촉진하여야 하는 추가의 기능이 요구되어지게 되었다. 그러나 NO<sub>x</sub>의 환원까지 동시에 가능토록 하는 촉매계의 설계는 종전의 단순한 산화용 촉매에 비하여 대단히 복잡하다. 예로 1978년도 G. M.(General Motors)사에서 채택한 배기정화

장치시스템에는 폐쇄회로, 연료측정장치, 배기내 산소측정장치 및 전자조절장치와 아울러 HC, CO 및 NO<sub>x</sub>를 동시에 전환시킬 수 있는 3원촉매로 구성되어 있다. 한편, 우리나라에서도 1987년 7월을 기하여 신중차량에 대하여 보다 엄격한 NO<sub>x</sub> 배출허용기준이 요구될 추세에 있으므로 3원촉매의 보다 활발한 연구와 응용이 기대되어지고 있다. 또한 최근 3원촉매의 국산화를 겨냥하여 몇몇 국내 회사와 미국, 독일의 회사와의 합작에 의한 3원촉매의 생산공장을 설립하였고, 3원촉매의 국내생산의 박차를 가하고 있다. 그러나 아직은 우리나라의 자체기술로는 촉매의 생산 뿐만 아니라 이에 부수되는 촉매의 성능평가 기술마저도 미진한 상태에 있는 것이 사실이다.

한편, 선진제국에서 사용되고 있는 자동차 배기정화 장치의 성능평가 시험방법은(CVS 테스트, 유럽테스트, 일본테스트법 등) 배기정화용 3원촉매 뿐만 아니라 그 부수장치의 성능을 포함한 포괄적인 평가방법이므로 그 결과에 미치는 인자가 대단히 복잡하고 평가비용과 시간도 크게 드는 결점이 있어서, 3원촉매만의 특성평가와 새로운 촉매의 연구개발의 방향을 추출하기 위하여서는 개선된 새로운 성능평가방법이 요구되고 있다. 이에 부응하여 모조합성 배기가스를 이용한 촉매성능 측정장치

\* 정회원, 경희대 공대 기계공학과

\*\* 경희대 공대 화학공학과

로 부터 실제 엔진배기가스 측정장치에 이르기까지 많은 평가시험 방법이 제안되었으나 아직 이러한 시험방법에 의한 결과와 해석에 대하여서는 많은 관찰의 소지를 남기고 있는 것으로 보고 (1) 되고 있다.

따라서, 본고에서는 기존상업적 3원촉매 뿐만 아니라 앞으로 연구 개발될 새로운 3원촉매의 특성 및 성능평가에 관하여 미국, 일본 등을 포함한 선진제국의 현행 평가방법을 주로 초기단계에서 제안된 일본자동차연구소 연구보고 (2)를 중심으로 하여 고찰하고자 한다.

## 2. Model Gas Test(O차 Screening)

1978년도에 보고된 JARI 제안의 평가방법 (2)에서는 소형반응기를 사용하여 모델가스에 의한 촉매활성 시험을 포함하는 O차 Screening 과 엔진 배기가스를 이용하여 촉매내구시험을 주로 하는 1차의 Screening에 대해서 제안하고 있다.

이 제안에서 O차 Screening은 촉매활성 시험과 촉매물성 평가시험으로 나누어 활성시험에서는 소형반응기에 의한 시험가스 중의 유해성분인 NO<sub>x</sub>, CO 및 HC의 전환율에 대하여 온도에 따르는 의존성과 가스성분 농도에 따르는 의존성을 측정하고, 물성평가 시험에서는 1) 충전밀도측정시험, 2) 내압강도측정시험, 3) 마멸율측정시험, 4) 비표면적 측정시험, 5) 세공경분포 측정시험, 6) 열 수축율 측정시험을 행한다. 측정장치의 개략도는 Fig. 1과 같다. 원료가스가 촉매층에 들어가는 과정에서 미리 반응이 일어나지 않도록 장치설계에 주의하며, 예열관은 석영관이 바람직하나 스텐레스도 가능하다. 촉매반응관은 석영관이 좋으며 촉매층의 각 단면상에서 온도구배가 작게 되도록 배려하여 단열재 등으로 주위를 싸든가 약간 가열한다. 입구 온도는 촉매층 상류면으로부터 10mm의 상류점, 촉매층 온도는 촉매층 상류면으로부터 20mm의 하류점, 출구 온도는 촉매층 하류면으로부터 10mm의 하류점의 축 중앙선 상에서 측정한다. 가스분석계는 CO, CO<sub>2</sub>에 대하여 비분산 적외선 가스분석계(NDIR), HC는 불꽃이온화 감지기(FID),

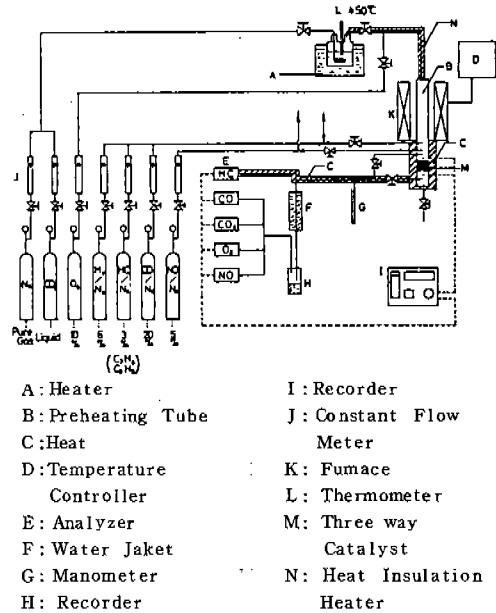


Fig.1 Schematic Diagram of Experimental Apparatus

NO<sub>x</sub>는 화학반응분석계(CLA), H<sub>2</sub>는 GC, O<sub>2</sub>는 Electrochemical 또는 자기식을 사용한다.

촉매활성시험에서의 시료의 준비는 2% H<sub>2</sub> (바란스 N<sub>2</sub>)로 500°C, 1h 동안 전처리하고, 이때 공간유속(space velocity) S.V는  $4 \times 10^3 \sim 1 \times 10^4 \text{ h}^{-1} (20^\circ\text{C})$ 로 한다.

시험가스의 공간유속 S.V는  $4 \times 10^4 \text{ h}^{-1} (\pm 3\%) (20^\circ\text{C})$ 로 하며 시험촉매량은 10~30ml, 촉매층의 두께는 30mm 이상으로 한다. 온도측정시험에서의 측정온도 범위는 촉매층 입구 가스온도가 200~500°C로 하고 측정온도 간격은 50°C로 한다. 이 간격은 촉매활성의 변화가 급격한 부분에서는 필요에 따라 세분한다.

시험용 가스의 조성은 산화 환원지수

$$L = \frac{[\text{O}_2] + 1/2[\text{NO}]}{1/2[\text{CO}] + 1/2[\text{H}_2] + m[\text{HC}]}$$

를 1.0으로 한다. 여기서 m은 HC(Hydro-Carbon)의 종류에 따르는 정수, [ ]은 농도를 표시하며 L에 따른 가스 조성표는 Table 1과 같다.

Table 1.

L	(0.4)	0.8	0.0	1.1 ~ 1.2	1.4	(2.0)
A/F	14.2	14.5	14.6	14.7	14.8	15.0
CO (%)	1.0	0.60	0.50	0.47 ~ 0.44	0.40	0.30
H <sub>2</sub> (%)	0.33	0.20	0.17	0.16 ~ 0.15	0.13	0.10
O <sub>2</sub> (%)	0.35	0.45	0.50	0.53 ~ 0.55	0.60	0.75

NO—500ppm, CO<sub>2</sub>—14.0%, H<sub>2</sub>O—10.0%, HC—400 ppm  
 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> : C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> = 2 : 1, m = 4.7, balance = N<sub>2</sub> gas, A/F = Air/Fuel

가스성분 특성시험에서 측정농도 범위는 산화환원지수  $L=0.8, 1.0$  및  $1.1\sim 1.2$  사이에서 1조건, 그리고 1.4의 합계 4조건을 원칙으로 하고 0.4, 2.0도 측정하는 편이 바람직하다.  $L$ 의 측정농도는  $\pm 0.05$ 로 한다. 또한 이 때 온도는 조건은  $400^{\circ}\text{C}$ 이며, 각 성분의 전환율

$$\eta(\%) = \frac{\text{측매입구농도} - \text{측매출구농도}}{\text{측매입구농도}} \times 100$$

로 계산한다.

물성평가시험에서 충전밀도 측정법은 시료 200ml를 200ml 매스실린더로 채워서 시료의 높이가 일정하여질 때까지 진동을 주어 최소 체적시의 시료를  $500^{\circ}\text{C}$ 로 1h 동안 가열하여 건조 후에 데시게이터에서 실온까지 냉각하고 0.1g까지 계량하여 충전밀도( $\text{g/ml}$ )를 구한다. 이 때 200ml 매스실린더는 내경 30mm  $\phi$ 의 것으로 하고 적어도 3회 이상 측정하여 평균값으로 한다.

내압강도 측정은 시료를 각 시료의 룫트에서 random하게 채취하여  $500^{\circ}\text{C}$ 로 1h 가열 건조 후 데시게이터에서 실온까지 냉각하고 시료 30개를 KIYA식 경도계로 측정한다. 강도의 평균치와 함께 분포도도 표시한다.

마멸율 측정은 시료를 약 50g 채취하여  $500^{\circ}\text{C}$ 로 1h 건조후 데시게이터 중에서 실온까지 냉각하고 무게를 0.01g까지 계량한다. 이 시료를 Test Chamber에 넣고 건조공기 또는 N<sub>2</sub>를 110 l/mm으로 5분간 흘린 후 다시 30~40 l/mm로 흘린 후 15분 이내에 중량을 측정하여

$$\text{마멸율}(\%) = \frac{\text{시험개시시의중량}(g) - \text{시험후의중량}(g)}{\text{시험개시후의 중량}(g)} \times 100$$

을 3회 평균값으로 구한다.

비표면적 측정은 약  $0.3 \times 10^3 \text{g}$ 의 시료를 채취하여  $500^{\circ}\text{C}$ 로 1h 건조후 데시게이터 중에서 실온까지 냉각한 후 0.1mg까지 무게를 계량하며, 이때 비표면적은

$$S_s = \frac{\text{표면적 } S(m^2)}{\text{시료중량 } W(g)}$$

로 표시한다.

비표면적 측정방법은 기체의 흡착을 이용한 표준법인 B. E. T법(Brunauer Emmett Teller의 제안)에 의하며, 흡착가스는 N<sub>2</sub>로 하고 흡착온도는 액체질소온도( $-195^{\circ}\text{C}$ )로 한다.

세공경 분포측정은 0.5~5g의 시료를 채취하여  $500^{\circ}\text{C}$ 로 1h 건조후 데시게이터 중에서 실온까지 냉각후 0.1g까지 계량하여 수은압입법(mercury penetration method)에 의해 압력을 연속적으로 변화시키고 그 때의 수은강하량과 압력으로부터 세공경분포, 세공체적을 구한다. 이 때 세공반경  $r(A^{\circ}) = 75,000/\text{수은압력}(kgf/cm^2)$ 로 표시한다.

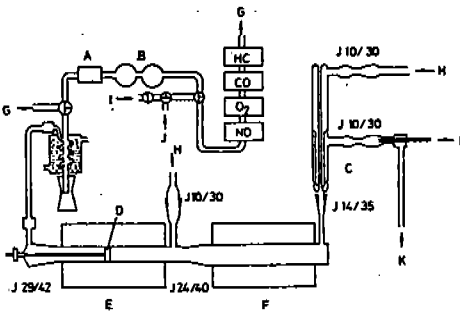
마지막으로 열수축율 측정법은 시료 200ml을 200ml 매스실린더로 계량하여 내열도가나에 넣고 전기로 중에서  $1.100 \pm 25^{\circ}\text{C}$ 로 15h 가열한 후 가열 전후의 체적차로부터

$$\text{수축율}(\%) = \frac{200\text{ml} - \text{가열후의 체적}}{200\text{ml}} \times 100$$

로 표시한다.

한편, 자동차 배기정화용 3원촉매의 개발연

구에서 모조 배기가스에 의한 성능평가(0차 Screening)의 예로서 Otto<sup>(3)</sup> 등은 촉매를 통과시킬 보조배기를 실험실용 버너로부터 얻을 수 있도록 “펄스용 불꽃반응기(pulse-flame reactor)”를 개발하였다. 이 반응시스템은 연구목적에 따라 연료에 납, 인 및 황화합물을 첨가하거나 또는 순수연료만을 연소하여 얻은 배기를 사용하므로써 촉매의 내구성 실험에 적합하다. 펄스 불꽃장치의 계통도는 Fig.2에 보여진 바와 같다.



- |                 |                         |
|-----------------|-------------------------|
| A: Filter       | H: Oxygen               |
| B: Surge Volume | I: Calibration Gas      |
| C: Burner       | J: Nitrogen             |
| D: Catalyst     | K: Nitrogen (preheated) |
| E: Reactor      | L: Fuel                 |
| F: Pulsator     |                         |
| G: Vent         |                         |

Fig.2 Schematic of Pulse Flame Combustor

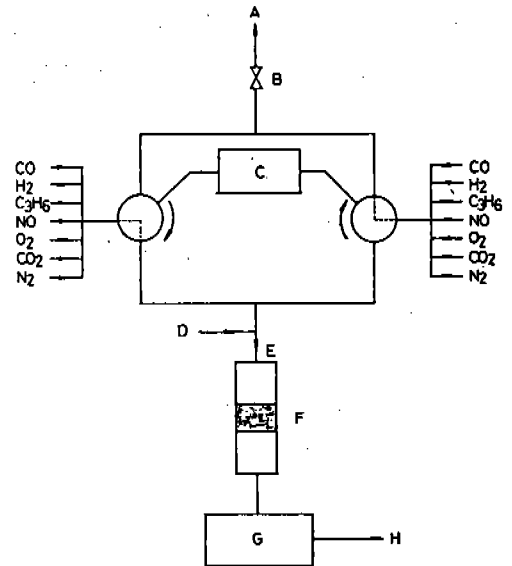
이 장치의 주요부위는 연료공급계, 연소장치, 펄스 발생장치, 촉매반응기 그리고 가스분석을 위한 일련의 분석계로 구성되어 있다.

파이렉스(Pyrex) 연소기는 길이가 28cm, 직경이 1.7cm이다. 산소가 연소기의 상단부에 공급되고 예열된 질소는 이소옥탄(isooctane)연료와 혼합되어 연소기에 별도의 입구를 통하여 공급된다. 이렇게 하여 연소될 혼합물은 연소기의 끝단에 가서야 완전 혼합되도록 되어 있다. 바이코오(Vycor)로 된 펄스 발생관은 길이 40cm, 직경 3cm로써 연소기 뒤에 연결되어 있다.

연소에 의해 발생되는 CO와 HC의 농도는 공급되는 산소와 연료의 비례에 의하여 결정

된다. 배기의 산소농도는 반응기 바로 전방에 위치한 보충산소공급관에 의하여 보충 조절되며 노화 및 피독실험을 위한 전형적인 배기의 조성은 다음과 같다. CO(1.0 vol %), HC(600 ppm), O<sub>2</sub>(3.5 vol %), 그리고 0.1 vol % NO이다. 촉매반응기는 길이가 55cm이고 지름이 2.4cm인 바이코오(Vycor)관으로 되어 있다. 사용된 촉매는 길이 1.2cm이고 직경이 1.9cm인 모노리스를 반응기에 맞게 잘라 충전하였다. 공간유속은 40,000 h<sup>-1</sup>(293°K, atm)이나 펄스가 가해질 때는 이보다 높았다.

비정상 상태(un-steady-state)하에서의 3원 촉매의 거동은 장래의 3원촉매 연구에 중요한 위치를 차지할 것이다. 이를 위해 Schlatter<sup>(4)</sup> 등은 촉매층을 통과할 배기의 조성이 주기를 가지고 진동할 수 있도록 설계된 실험용 반응시스템을 개발하였다. 농도의 진동폭과 주기는 독립적으로 변화시킬 수 있도록 고안되었



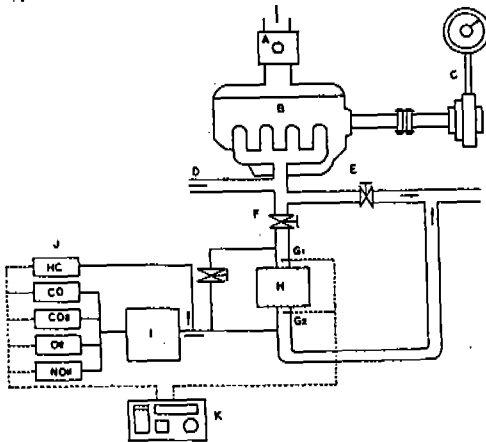
- |                                    |                 |
|------------------------------------|-----------------|
| A: Vent                            | E: Cycled Blend |
| B: Valve to Equalize Back Pressure | F: Catalyst     |
| C: Valve Actuator                  | G: Mixing Tank  |
| D: Water Vapor                     | H: Analyzer     |

Fig.3 Schematic Diagram of System for Exposing Catalyst to an Oscillating Feedstream Composition

다. 이런 류의 반응시스템은 폐환 배기조절계 내에서의 A/F 파동에 따른 3원촉매의 거동을 연구하기 위하여 사용된다. 이 반응시스템의 개괄적 흐름도는 Fig.3에 도시되어 있다. 두 개의 고속 솔레노이드 선택 밸브에 의하여 농도가 다른 두 흐름을 순환적으로 섞어 공급하며 이 때 선택밸브는 0.03에서 10 Hz 까지의 순환주기로 변화시킬 수 있도록 되어 있다. 또 흐름의 혼합정도에 따라 A/F 파동에 따른 배기의 농도는 진동폭과 크기를 모사할 수 있다. 이 반응기의 특성에 관하여서는 Schlatter 등에 의한 상세한 실험보고가 문헌<sup>(4)</sup>에 실술되어 있다.

### 3. Engine Exhaust Gas Test (1차 Screening)

자동차 배기정화용으로써 여러 가지로 개발된 3원촉매를 실용화시키기 위한 Screening에 있어서는 초기단계의 것에서부터 고도의 성능평가를 위한 것까지 몇 단계로 나눌 수 있다.



- A: Air Flow Meter
- B: 4 Cycle Gasoline Engine
- C: Dynamometer
- D: 2nd Air
- E: By - Pass Valve
- F: Control Valve
- H: Multiconverter
- I: Water Drop
- J: Analyser
- K: Data Logger

Fig.4 Schematic Diagram of Experimental Apparatus

이 중 개발 초기단계의 Screening인 엔진배기가스에 의한 1차적 방법에 대하여 JARI제 안평가방법<sup>(2)</sup>을 중심으로 소개하고자 한다.

엔진배기가스를 이용한 1차 Screening에 있어서는 multi convertor를 사용하여 수 종류의 개발촉매를 동시에 배기가스에 폭로시켜 열에 대한 내구성과 O<sub>2</sub> 가스에 의한 스파크 내구시험을 행함과 동시에 촉매활성 시험과 촉매물성 시험을 전술한 0차 Screening 방법으로 행하는 것이다.

본 실험을 위한 전체적인 개략도는 Fig.4와 같으며, 시험용 엔진으로는 배기량 1,500 cc~2,000cc 정도의 4행정 가솔린 엔진을 사용한다. 사용연료는 무연가솔린을 사용하며 연료 및 오일에 포함된 Pb, P, S 성분의 함유량을 사전 검토하여 기록한다.

실험용의 multi convertor는 여러 형이 있으며 일반적인 일례를 Fig.5에 표시하였다(문헌<sup>(6)</sup>의 연구에 사용한 것을 참고로 수정한 것). multi convertor에 충전할 각 시료의 양은 50~100 ml로 하고 배기가스의 조건은 A/F를  $14.7 \pm 0.3$ , NOx를 500~1,000 ppm, 공간유속(S.V)는  $8 \times 10^4 \text{ h}^{-1} (\pm 5\%) (20^\circ\text{C})$ 로 한다.

또한 입구 가스온도는  $700^\circ\text{C} (\pm 20^\circ\text{C})$ 를 원칙으로 하고 필요에 따라서는  $800^\circ\text{C} (+50^\circ\text{C})$ 로 행하여도 무방하다.

엔진의 운전조건은 정상운전으로 연속운전을 원칙으로 하는데 부득이 도중에서 정지시킬 때는, 재운전시 시동후 난기운전 중은 배기가스를 by pass 시키도록 한다.

시험시간은 원칙으로 100 h로 하는데 필요하면 도중 50h로 check해도 된다.

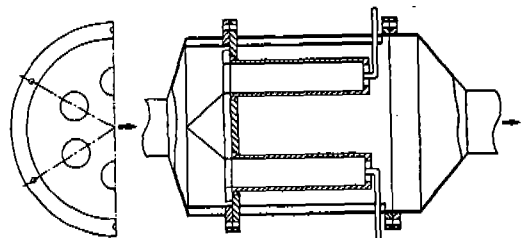


Fig.5 Schematic Diagram of Multiconverter

한편,  $O_2$  가스에 의한 스파크 내구성 시험에 있어서 배기가스 조건은 multi convertor 입구 공연비를  $14.7 \pm 0.3$ 로 3분(-30초) 동안 운전하고, 다음 이것에 공기를 혼입해서 산소농도 4~6%로 30초(-10초)간 운전하며 이와 같은 운전을 반복한다. 이 때 촉매입구 가스온도는  $750^\circ C (\pm 20^\circ C)$ 로 하고 기타의 운전 조건은 전술한 열내구성 시험과 동일하게 한다.

#### 4. 맺 음 말

근간 국내에서도 자동차 배기정화용 3원촉매의 개발에 관하여 관심을 갖게 되었고 그 필요성이 시급하여져 가고 있다. 수년내 다가올 보다 엄격한 국내 자동차 배출 가스처리의 규제는 필연적인 귀추이며 이에 대비할 3원촉매의 설계능력은 물론 제어계의 최신화 및 에너지 절약 측면에서의 연소계의 설계능력을 시급히 갖추어야 할 것이다. 이에 따라서 개발되는 3원촉매의 실용화에 대한 성능평가 방법에 대한 정립과 기술적인 문제 해결이 필요하게 될 것이다.

현재 산업 선진제국들의 촉매 제조기술의 고도화와 그 성능평가 기법의 다양화가 이미 실현되었음에도 불구하고, 3원촉매를 이용한 정화기내에서의 비정상 상태하의 촉매거동에 관하여서는 아직 자세히 규명된 바가 없다.

이를 위한 비정상 상태의 모사장치와 성능평가 결과에 대하여서는 일부의 연구가에 의해 시도되고 있으며 현재까지 알려진 결과로는 이 분야의 철저한 규명을 통하여 3원촉매 정화 장치의 개량과 촉매 성능의 증진을 도모할 수 있으며 이에 따라 종래의 2차공기 공급과 추가의 산화용 촉매층의 설치를 생략할 수 있으리라는 것이다. 따라서 이 방면의 연구를 위한 비정상 상태의 모사 장치와 평가방법의 개발과 정립이 앞으로의 연구과제라 할 것이다.

현재 우리나라에서는 상기의 비정상 상태의 평가기법은 차지하고 정상상태하의 3원촉매의 평가장치와 기법의 표준화도 아직 설정되어 있

지 않은 실정이므로 조속한 이 방면의 연구와 제도화가 선행되어야 할 것이다.

#### 참 고 문 헌

1. E. Koberstein, "Characterization of multifunctional Catalysts for Automotive Exhaust Purification" SAE. NO. 770366, p. 1563 (1977).
2. JARL; "Screening Test Methods of Three-Way Catalyst for Automobile Exhaust" JARL Technical Report, No. 47 (1978).
3. K. Otto, R.A. DallaBetta, H.C. Yao; J. of Air pollution Control Assoc. 24, 596 (1977).
4. J.C. Schoatter, R.M. Sinkevitch, P.J. Mitchell, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop. 22, 51 (1983), General Motors Research Publication GMR-2911.
5. J.J. Mooney, C.E. Thompson, J.C. Detling "Three-Way Conversion Catalysts Part of the New Emission Control System", SAE Trans. No. 770365 p. 1553 (1977).

#### 관 련 문 헌

- 1) B.J. Cooper and T.J. Truex; "Operational Criteria Affecting the Design of Thermally Stable Single-bed Three-way Catalysts" SAE Technical Paper Series. 850128 (1985).
- 2) P.A. Gabel; "Realtime Measurements for CO Characterization of In-Use Three-Way-Catalyst Vehicles" SAE Trans. 850134 (1985).
- 3) Deam A. Drake, G.F. Blass, and J.C. Calhoun; "The Emission Control Capability of Catalyst-Equipped vehicles at Extended Mileages Under Field Conditions" SAE Trans. 830984 (1983).

- 4) D.R. Hamburg, J.A. Cook, W.J. Kaiser, and E.M. Logothetis; "An Engine-Dynamometer Study of the A/F Compatibility between Three-Way Catalyst and an Exhaust Gas Oxygen Sensor" SAE Technical Paper Series. 830986 (1983).
- 5) R.H. Hammerle and T.B. Graes; "Lead Accumulation on Automotive Catalysts" SAE Trans. 830270 (1983).
- 6) Allen H. Meitzler; "Application of Exhaust-Gas-Oxygen Sensor to the Study of Storage Effects in Automotive Three-Way Catalysts" SAE Trans. 800019 (1980).
- 7) T. Toyoda, Y. Yamakawa, T. Inoue, K. Oishi, and K. Hattori; "Development of Closed Loop Secondary Air Control Three-Way Catalyst System" SAE Trans. 800399 (1980).
- 8) C.D. Falk and J.J. Money; "Three-Way Conversion Catalysts: Effect of Closed-Loop Feed-Back Control and Other Parameters on Catalyst" SAE Trans. 800462 (1980).
- 9) Charles M. Urban and Robert J. Garbe; "Exhaust Emissions from Malfunctioning Three-Way Catalyst-Equipped Automobiles" SAE Trans. (1980).
- 10) Wei-Ming Wang; "Air-Fuel Control to Reduce Emissions, 11. Engine - Catalyst Characterization under Cyclic Conditions" SAE Trans. 800052 (1980).
- 11) W.H. Holl; "Air-Fuel Control to Reduce Emissions 1. Engine - Emissions Relationships" SAE Technical Paper Series. 800051 (1980).