

자동차 삼원촉매의 비활성화 경향과 이의 모사

이호택*, 김현수, 인치범, 여권구

현대자동차 배기연구팀

(htlee@hyundai-motor.com*)

Deactivation Process of Automotive 3-Way Catalyst

- Characterization and Simulation

Ho-Taek Lee*, Hyun-Soo Kim, Chi-Bum In, Gwon-Koo Yeo

Emission Research Team, Hyundai Motor Company

(htlee@hyundai-motor.com*)

서론

자동차 배기가스에 대한 각국의 규제가 강화되고 내구보장 기간이 길어지면서 귀금속 촉매 정화장치의 성능 및 내구성의 향상이 요구되고 있다. 이를 위하여 활성 귀금속의 담지량을 늘리는 것이 가장 손쉬운 방법이나, 귀금속 가격이 극히 고가이므로 정확한 내구성 예측을 통한 설계 최적화가 상당히 중요하다.

자동차 촉매는 사용함에 따라 그 활성이 점차로 감소하는데, 그 비활성화 메커니즘은 크게 열에 의한 것과 피독물질에 의한 것으로 나눌 수 있다. 열에 의한 것은 고온의 배기가스에 노출되면서 지지체나, 귀금속이 소결되어 활성 촉매 표면이 감소하는 현상이고, 피독에 의한 것은 엔진 배기가스에 포함된 미량의 피독성 화합물질(인, 아연, 납, 황 등)이 촉매 표면에 흡착 또는 침적되어 촉매작용을 방해하는 현상이다.¹⁾

본 고에서는 북미 캘리포니아에 수출한 차량의 촉매 컨버터를 수거, 정밀 분석하여 촉매 비활성화의 원인들을 조사하고, 각 인자들의 기여도에 대하여 조사하였다. 또한 이러한 실차 내구품의 비활성화 모드를 엔진벤치를 이용한 촉매 급속에이징 모드품과 비교하였다.

이를 토대로 차량 장기 사용 후 배기성능 저하경향과 배기수준을 개발 단계에서 모사할 수 있도록 촉매 급속에이징 모드를 개선하였다. 촉매 비활성화에 영향을 미치는 핵심인자를 도출하고 이를 적절히 제어하여 장기 내구 후와 대등한 수준으로 촉매를 에이징하기 위한 해법을 모색하였다.

실험

북미 캘리포니아에 수출한 아반테 차량의 촉매 배기계는 Fig. 1 과 같이 WCC + UCC 두 개의 컨버터로 구성된다. 본 논문에서는 주로 WCC 의 활성 및 물성에 대하여 조사하였다. 팔라듐 계열의 촉매로 각각 0.4L + 0.6L 로 구성된다. 촉매는 이중층 구조이며 바닥층에는 산소저장 패키지가 주로 코팅되어 있고, 상부층은 알루미늄 층이다.

20 여개의 고품을 마일리지별로 수거하여 분석하였으며, 그중 대표적 샘플 6 개에 대하여 집중적으로 분석을 수행하였다. 또한, 엔진벤치를 이용한 급속 에이징 촉매도 비교 분석하였다. 모의가스 활성평가는 앞 촉매와 뒤 촉매에 대하여 평가한 후, 각각을 15mm 간격으로 절단하여 국부별 활성을 평가하였고, BET 비표면적과 피독물질의 침적농도도 조사하였다. 촉매에서 국부별 시료 채취에 대한 간략한 개략도를 Fig.2 에 나타내었다.

실험결과 및 토론

1) 촉매의 반응특성

촉매를 15 mm 로 절개하여 길이방향으로 국부별 활성을 조사한 결과중 400°C에서의

탄화수소(THC) 및 NO_x 정화활성을 Fig. 3 에 나타내었다. 실차 고품의 경우 앞 촉매의 앞쪽(1,2 위치)에서 활성이 저하되었는데 주행거리에 비례하여 활성이 더욱 크게 감소하였다. 그러나, 뒤촉매(4,5,6,7)에서는 국부별 활성차이가 크게 나타나지 않았다. 국부별 활성의 차이는 THC 정화율보다 NO_x 정화율에서 더욱 명확히 나타난다. 앞촉매의 귀금속 담지량이 뒤촉매보다 많음을 감안하면 앞촉매 앞쪽에서의 반응활성 저하는 매우 두드러짐을 알 수 있다.

반면 엔진벤치 에이징 품의 경우에는 국부별 활성 차이가 거의 없이 균일한 활성분포를 나타내었다.

2) 촉매의 특성분석

20 여개의 실차고품과 B120K 품에 대하여 뒤 촉매의 앞 위치('4'위치)에서 일괄적으로 샘플을 채취하여 비표면적을 분석한 결과를 Fig. 4 에 정리하였다. 각 차량조건에 따라 넓은 산포를 보이거나 주행거리가 늘어남에 따라 비표면적이 감소하였다. 엔진벤치 에이징품인 B120K 품의 비표면적은 전체 실차 고품들의 감소 경향과 잘 일치하였다.

투과전자현미경(TEM)분석 결과, 100 Kmile 정도 주행한 차량의 촉매의 경우 약 70 nm 정도의 입자경을 나타내었고, 길이방향에 따른 크기 변화는 크지 않았다. 엔진벤치 에이징 품의 입자경은 실차고품에 비하여 약 2.5 배정도 크게 나타났다. 따라서, 엔진벤치 에이징 품이 실차 고품에 비하여 열적인 비활성화가 큰 것으로 판단된다.

촉매를 분쇄하여 ICP 화학성분분석으로 엔진오일에 의하여 침적된 인(P), 아연(Zn)의 총 침적량을 조사하였다. 총 침적량은 주행거리와 비례하여 증가하였다.

P 침적량에 대하여 국부별로 농도를 측정된 결과가 Fig. 5 와 같았는데, 촉매의 앞쪽에 집중적으로 침적되었음을 알 수 있다. 뒤촉매의 경우에는 침적물이 거의 없었다. 반면, B120K 품의 P 침적량은 극히 적어 앞촉매 앞쪽('1'위치)에서의 P 침적량도 매우 낮았는데, 이는 국부별 반응활성 평가에서 이 영역의 활성이 실차품 대비 우수했던 결과와 잘 일치한다.

전자현미경(SEM)분석을 통하여 촉매 입구부에 P 와 Zn 로 구성된 막이 형성되었음을 확인하였다. 이 막이 반응물인 배기가스들과 촉매 표면이 효과적으로 접촉하는 것을 막는 것으로 판단된다. 이러한 피독 막은 엔진오일 성분이 촉매층에서 연소되면서 생성되는 유리상의 zinc pyrophosphate 무기막이다.²⁾

이러한 막의 형성 외에도 다른 형태의 피독현상으로 알루미늄 자체의 변성을 확인하였다. Fig. 6,7 에는 ²⁷Al 과 ³¹P NMR 분석 결과를 각각 나타내었다. ²⁷Al NMR 에서는 50 ppm 과 10 ppm 두개의 피크가 나타나는데 각각이 tetrahedral 과 octahedral 알루미늄의 존재를 나타낸다. 특히, 전자의 경우 제올라이트에서 흔히 나타난다. 3 가인 알루미늄이 tetrahedral 구조의 제올라이트와 유사한 구조를 갖기 위해서는 4 가 또는 5 가의 원소 (Si, P 등)와 결합하여야 하는데, 자동차 엔진 후방에 존재하는 촉매라면 엔진오일의 인성분이 알루미늄과 반응하여 AlPO₄ 를 형성하였다는 것이 가장 개연성 있다. 이러한 AlPO₄ 의 존재는 ³¹P NMR 의 -30ppm 에서 나타나는 tetrahedral 피크에서도 확인할 수 있다.³⁾ 촉매 입구부에서 이러한 tetrahedral 피크가 존재하는 것은 입구부에 엔진오일의 인성분이 침착되면서 와시코트 층의 알루미늄을 AlPO₄ 로 변성시켰음을 의미한다.

엔진오일의 연소반응이 촉매 입구부에서 바로 일어나므로 피독이 입구에 집중되는 데, 이는 Fig. 3 에서 살핀 앞쪽 촉매의 활성이 크게 감소하는 비활성화 현상을 잘 설명한다.⁴⁾

이상에서을 종합하면 실차에서는 열에 의한 비활성화와 동시에 엔진오일 피독에 의하여 촉매 활성이 감소하였다. 열에 의한 비활성화는 촉방향 길이에 따른 두드러진 경향성이 없이 고품별로 편차가 있었으나, 피독에 의한 비활성화의 경우 촉매의 입구부에 피독이 집중되어 활성이 크게 저하되었다.

3) 엔진벤치 에이징 모드 고찰

당사에서 사용하고 있는 WCC 급속 열화모드 개요를 Fig. 8 에 나타내었다. 이 모드를 운전하기 위한 장치의 구성은 엔진에 촉매 컨버터를 장착하고, 그 앞쪽에 2 차공기를 주입할 수 있도록 꾸민 것을 특징으로 한다.

이 모드는 다음 두 스텝으로 구성된다.

첫째 스텝은 2 차 공기의 주입 없이 이론공연비에서 수십초 운전된다.

둘째 스텝에서는 엔진을 rich 한 조건으로 운전하면서 2 차 공기를 공급하여 수초간 유지한다. 엔진이 rich 한 상태에서는 CO 와 HC 의 농도가 높다. 이 때 2 차 공기가 공급되면 배기가스중 산소 역시 많아지고 이 풍부한 반응물들이 촉매에서 급격한 산화반응을 일으킨다. 이 반응이 발열반응이므로 촉매내부의 온도가 상승하게 되는데, 피크 온도가 1000℃ 이상 특정 고온이 되도록 한다. 에이징이 반복되면서 이 고온에 의하여 에이징이 진행된다. 이 운전조건으로 100 시간 열화된 촉매, 즉 B100K 상사 촉매를 실제 차량에서 100 Kmile 주행한 촉매와 동등정도로 에이징된 것으로 판단한다.

엔진벤치 에이징 모드는 다음의 실차보다 높은 온도에 노출된다는 점과 피독의 영향을 반영하지 못한다는 점에서 실차와 차이가 난다.

이러한 문제로 현재의 에이징모드로는 실차에서 장기 내구 노출 후에 나타나는 배기성능의 변화를 정확하게 예측할 수 없다. 따라서, 피독 영향을 포함하는 새로운 엔진벤치 에이징 모드를 개발하는 업무를 진행하고 있다.

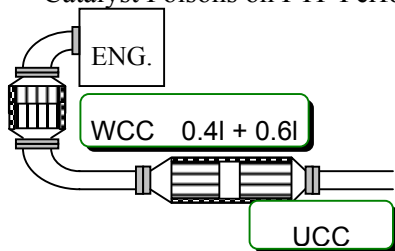
결론

북미 캘리포니아에 판매한 아반테차량의 촉매컨버터를 수거분석한 결과 다음 결론을 얻었다.

- (1) 자동차촉매 비활성화는 열과 피독이 동시작용하나,내열성이 강화된 최근에는 피독이 상대적으로 중요하게 작용하며 그 영향은 촉매입구에 집중된다.
- (2) 엔진오일 피독에서 와시코트층 상면에 zinc pyrophosphate 무기막이 생성되고, 알루미늄이 AlPO4 로 변성되어 반응물이 촉매 표면에 효과적으로 확산되는 것을 막는다.
- (3) 엔진벤치 에이징은 열 비활성화는 잘 반영하고 있으나 피독을 적절히 반영하지 못하고 있다. 따라서, 모드의 개선이 요구된다.

참고문헌

1. Bara, N., Yokota, K., Matsunaga, S., Kojima, S., Ohsawa, K., Ito, T., Domyo, H., "Numerical Simulation of Deactivation Process of Three-way Catalytic Converters," *SAE 2000-01-0214* (2000).
2. Ueda, F., Sugiyama, S., Arimura, K., Hamaguchi, S., Akiyama, K., "Engine Oil Additive Effects on Deactivation of Monolithic Three-Way Catalysts and Oxygen Sensors," *SAE 940746* (1994).
3. Rokosz, M.J., Chen, A.E., Lowe-Ma, C.K., Kucherov, A.V., Benson, D., PuputaPeck, M.C., McCabe, R.W., "Characterization of phosphorous-poisoned automotive exhaust catalysts," *Appl. Catal. B*, **33**, 205 (2001)
4. Beck, D.D, Sommers, J.W., Dimaggio, C.L., Monroe, D.R., Frank, D.A., "Impact of Oil-Derived Catalyst Poisons on FTP Performance of LEV Catalyst Systems," *SAE 972842* (1997).



| Front | | | Rear | | | | Activity |
|-------|---|---|------|---|---|---|----------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | |
| | | | | | | | Char. |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | | |

Fig. 1. Schematic diagram of the exhaust system. Fig. 2. Sample preparation for the analysis.

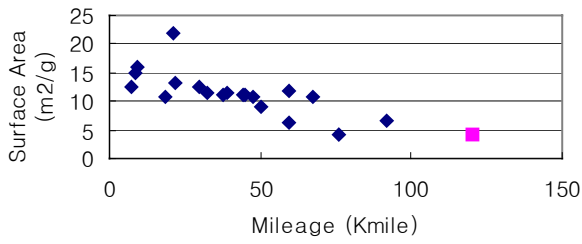


Fig. 4. BET surface area of in-use samples(◆) and bench aged one(■) as a function of mileage.

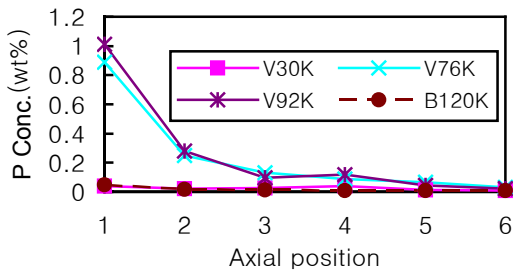


Fig. 5. axial distribution of phosphorous.

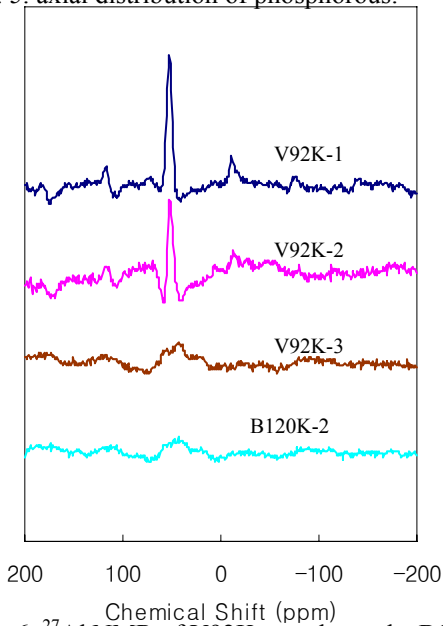


Fig. 6. ²⁷Al NMR of V92K samples and a B120K sample.

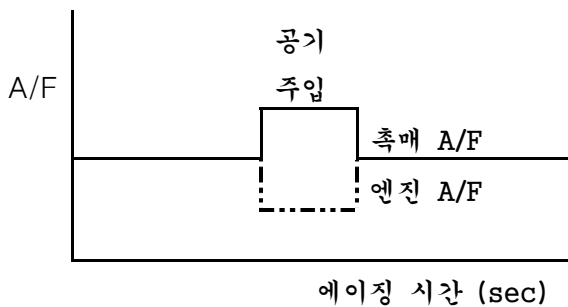


Fig. 8. Engine bench aging mode of HMC.

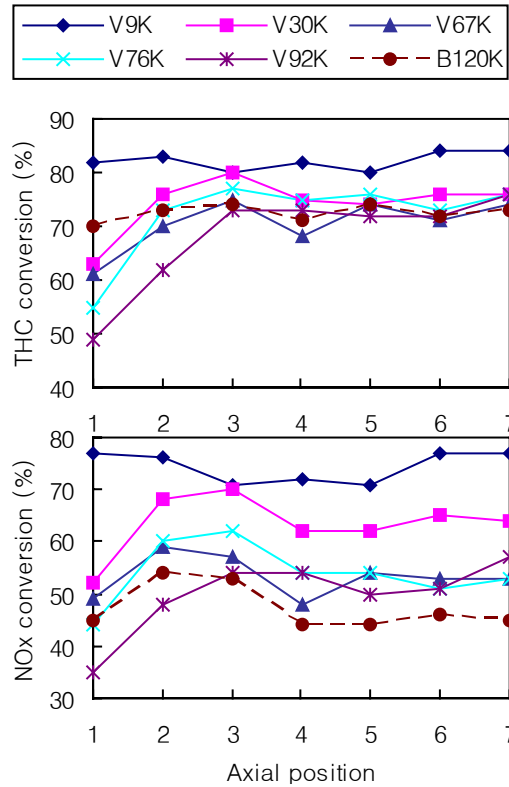


Fig. 3. Axial distribution of HC and NOx activity.

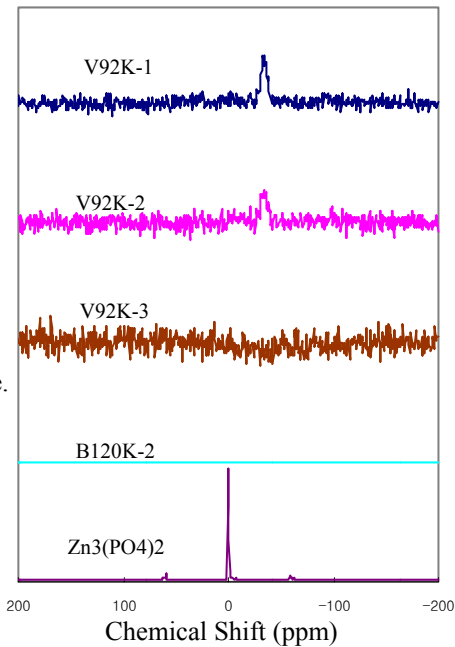


Fig. 7. ³¹P NMR of V92K samples and a B120K sample.