

## 배기정화용 촉매장치의 열화 모사 Simulated Degradation of a Catalytic Converter

임명택\*, 위전석\*\*  
Myung Taeck Lim, Jeon Suk Wee

### ABSTRACT

Use of a phenomenological model, developed for prediction of catalytic deactivation, is demonstrated in comparing harshness of different driving cycles that are currently used to rapidly age catalytic converters on engine test benches. The model shows that seemingly equivalent driving cycles cause the catalytic converters to reach significantly different levels of deactivation. The comparison of the model prediction with the limited vehicle data seems encouraging despite the simplicity of the model at the current stage of its infancy.

주요기술용어 : Catalytic converter(촉매장치), Catalytic deactivation(촉매 열화), Rapid aging(급속열화), Prediction model for catalyst aging(촉매 열화 모델)

### 1. 서론

자동차의 배기 계통에 장착되는 촉매장치는 차량의 주행거리가 증가함에 따라 정화성능이 점차 감소함에도 불구하고 규정된 주행거리에도달할 때까지 유해 배기물을 허용 기준치 이하로 유지할 수 있어야 한다. 촉매장치 내부의 담체에는 주로 백금(Pt), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd) 등의 귀금속이 담지되는데 일반적으로 이들 촉매물질의 담지량이 증가할수록 촉매장치의 내구성은 향상되지만 귀금속의 담지량은 차량의 생산원가에 직접적인 영향을 미친다. 필요 이상의 내구성능을 갖는 촉매가 탑재되어 차량의 가격이 상승하지 않도록 가격과 성능 측면에서 적절한 배기장치를 개발하고, 주행시험을 통하여 규정

된 내구성을 입증하는 일이 자동차 개발 과정의 매우 중요한 부분이다. 미국을 위시한 선진국의 배출가스 규제는 보다 낮아진 허용기준치와 더불어 내구연한을 종전의 8만 km에서 16만 내지 24만 km로 연장하고 있어서 차량의 배기 개발 과정에 더욱 많은 시간과 비용이 소요될 전망이다.

관련 규정에 지정된 8만 내지 24만 km의 주행거리를 실제 도로상에서 주행하여 배기장치의 내구성능을 확인하는 방법은 비용과 시간의 측면에서 비현실적이기 때문에 자동차 제작사들은 로봇이 차대동력계 위에서 자동차를 규정된 속도-시간 곡선에 따라 밤낮으로 운전하게 하거나, 가혹한 조건으로 운전된 엔진의 배기로 촉매장치를 급속하게 열화시키는 방법 등을 이용하는데, 배기계통의 초기 개발 단계에서는 주로 후자의 급속열화 방식이 사용된다. 급속열화에서는 촉매로 유입하는 배기의 온도와 공연비가 특

\* 회원, 전남대학교 자동차공학부

\*\* 회원, 전남대학교 대학원, 전남대학교자동차연구소

정한 유형을 따르도록 구성된 열화운전주기에 따라 엔진이 운전된다. 자동차 또는 촉매 제조 회사들은 각기 다양한 조건의 열화운전주기를 사용하는데 이들의 구성이 다양한 만큼 촉매의 열화효과도 동일하지 않을 것으로 추정된다. 그러나 상이한 운전주기에 따라 급속열화된 촉매의 성능저하 정도를 실험에 의존하지 않고 상호 비교하거나 실제 차량에서 노화된 촉매의 성능과 비교하는 방법은 최근에야 개발되기 시작하였다.

단기간에 장거리를 주행한 차량의 촉매와 대등하게 열화시켜줄 급속열화운전주기를 개발하거나 상이한 운전주기로 열화된 촉매의 성능을 정량적으로 비교할 수 있는 이론적 모델이 확립된다면 차량의 배기 개발 과정이 훨씬 효율적으로 수행될 것이라는 희망을 가지고 저자는 독창적인 촉매 열화 모델을 제안하였다.<sup>1,2)</sup> Baba<sup>3)</sup> 등도 촉매장치 내부의 화학반응 모사에 사용되어 온 모델에 촉매입자의 소결과 피독 관련 모델을 추가함으로써 촉매의 열화과정을 수치적으로 모사하고 정확도를 예측할 수 있는 방법을 최근에 제시하였다.

이 논문에서는 여러 기관에서 실제로 활용중인 상이한 열화운전주기에 따라 촉매를 급속열화시키는 경우에 얻어질 열화 정도를 이미 제안된 모델을 이용하여 예측 비교하여 보았다.

## 2. 촉매 열화 모델의 소개

자동차용 삼원촉매장은 일반적으로 고온의 작동조건으로 인한 열적 요인과 배기중의 인(P)과 납(Pb)같은 성분으로 인한 피독현상에 의하여 성능이 낮아지는데, 무연휘발유로 운전되는 오늘날의 자동차에서는 피독과 같은 화학적 열화보다 열적 열화가 더 지배적이다. 국내외에서 지금까지 발표된 실험적 연구결과들에 따르면 촉매의 열화는 사용 기간의 초기에 급격하며, 사용 조건의 온도가 높을수록,<sup>4,5)</sup> 특히 산소가 풍부한 고온 조건에서 빠르게 진행된다.<sup>6,7)</sup> 냉시동 후 빠른 활성화(light-off)를 위하여 촉매를 엔진에 가깝게

설치하는 기법이나 차량의 연비 향상을 위하여 사용되는 감속시의 연료차단(fuel cut-off) 기법 등은 배기의 온도와 산소농도를 높이기 때문에 촉매 열화를 촉진하는 요인으로 작용할 것이다.

촉매의 열화된 정도는 초기 반응률에 대한 현재의 반응률인 활성화도  $a$ 로 표현할 수 있다.

$$a(t) = \frac{-r(t)}{-r(t=0)} \quad (1)$$

촉매의 열화가 주로 온도와 반응물 농도의 영향으로 진행되는 열적 열화이고, 이 과정이 분리형 반응속도식으로 표현될 수 있다고 가정하면 활성화도의 감소율인 쇠퇴속도  $r_d$ 는 다음과 같이 나타낼 수 있다.<sup>8)</sup>

$$r_d = -da/dt = \rho[a] \cdot k_d(T) \cdot h(C_A, C_B, \dots) \quad (2)$$

여기에서  $\rho[a]$ 는 열화에 대한 활성화도의 영향을 나타내는 함수이고,  $h$ 는 반응성분들의 농도  $C_i$ 가 쇠퇴속도에 미치는 영향을 나타내는 농도만의 함수이며,  $k_d$ 는 온도만의 함수인 쇠퇴속도 상수로서 다음과 같이 전지수상수  $A$ , 활성화 에너지  $E_d$  및 가스상수  $R$ 를 포함하는 Arrhenius 형식으로 가정할 수 있다.

$$k_d = A \exp(-E_d/RT) \quad (3)$$

삼원촉매의 활성화도가 사용시간 누적에 따라 지수적으로 감소한다고 가정하여 쇠퇴상수를 1차 함수  $\rho[a] = a^n$ 로 나타내고, 촉매 열화가 산소 농도에만 선형적으로 의존한다고 가정하면 쇠퇴속도  $r_d$ 는 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$r_d = -da/dt = a \cdot k_d \cdot C_{O_2} \quad (4)$$

활성도  $a$ 는 시간만의 함수이고 쇠퇴속도상수  $k_d$ 는 온도만의 함수이므로 식(4)를 시간에 대하여 적분하여 활성화도를 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$a(t) = \exp\left(-\int_0^t C_{O_2} k_d dt\right) \quad (5)$$

이 모델을 사용하여 촉매의 활성도를 계산하려면 먼저 실험자료를 이용하여 쇠퇴속도상수의 식(3)에 포함된  $A$ 와  $E_d$ 를 구하는 교정(calibration)이 필요하다. 교정과정에서는 열화실험에서 측정된 정화율(conversion efficiency)을 활성도로 변환해야 하는데 이 관계식은 다음과 같이 CO의 대표적인 산화반응과 소실속도를 고려하여 구할 수 있다.<sup>9)</sup>



$$-r_{co} = a(t) \cdot k C_{co} C_{o_2} \quad (7)$$

일체(monolith)형 촉매장치를 관형반응기(plug flow reactor)로 가정한 다음에 화학량론관계에 따라서 농도를 정화율  $X$ 의 함수로 변환하면 CO에 대한 촉매의 활성도는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$a = \frac{1}{k^*} \ln\left(\frac{2\theta - X}{1 - X}\right) - \ln(2\theta) \quad (8)$$

여기에서  $k^*$ 와  $\theta$ 는 각각 촉매장치에 담지된 귀금속 촉매물질의 질량( $W$ )과 촉매 입구에서 CO의 몰 유량( $F_{co}^0$ ),  $O_2$ 의 농도( $C_{o_2}^0$ ) 및 CO의 농도( $C_{co}^0$ )로 아래와 같이 정의된다.

$$k^* = [W F_{co}^0 (2\theta - 1) k] / (2v_0^2) \quad (9)$$

$$\theta = C_{o_2}^0 / C_{co}^0 \quad (10)$$

식(2)와 (3) 및 식(8)-(10)에 따르면 교정상수  $A$ 와  $E_d$ 가 촉매의 열화운전조건과는 무관하지만 장치의 설계와 평가운전조건에 따라서는 달라지는데, 이전의 연구에서 사용된 Table 2와 같은 규격의 촉매장치는 350°C의 이론공연비 평가조건에서 다음과 같은 값을 갖는다는 사실이 실용적인 열화조건 범위(공연비: 14.6~17.0, 온도 800~1000°C)에서 실험으로 입증되었다.<sup>2)</sup>

$$A = 4.45 \quad (11)$$

$$E_d = 4845.42 \text{ J/mol} \quad (12)$$

Table 1 Specifications of three-way catalytic converter

Precious metal	0.95 kg/m <sup>3</sup> (26.9 g/ft <sup>3</sup> ) Pt/Rh = 10/1
Monolith	0.0018 m <sup>3</sup> (1.8 l) 400 cells/in <sup>2</sup>

### 3. 촉매 열화 모델의 활용

촉매 열화에 대한 위의 기본 모델을 우선 촉매에 유입되는 엔진 배기의 온도와 공연비가 일정한 정상상태 조건하에서 노화되는 촉매장치의 활성도 예측에 활용해본다.

Fig. 1은 촉매 담체의 온도가 800°C이고 공연비가 각각 16, 17, 18 및 19인 조건에서 열화 시간 경과에 따라 변화하는 촉매장치의 활성도를 식(5)의 모델로 계산한 결과이다. Fig. 1을 살펴보면 열화운전시간이 경과함에 따라서 활성도는 점진적으로 감소하는데, 동일한 온도에서도 공연비가 클수록 빠르게 저하하며, 특히 초기 열화가 빨라진다. 공연비 16 이하의 조건에서는 활성도의 저하가 거의 선형적이지만 18 이상의 공연비에서는 처음 10~20 시간 이내에 활성도가 급격히 감소하는 특성을 보인다.

식(8)을 활용하여 위의 열화과정을 자동차용 촉매 분야에서 주로 사용하는 용어인 정화율로 변환하여 나타내보면 Fig. 2와 같다. 800°C의 엔진 배기 중에서 이 촉매의 정화율은 초기에 완만

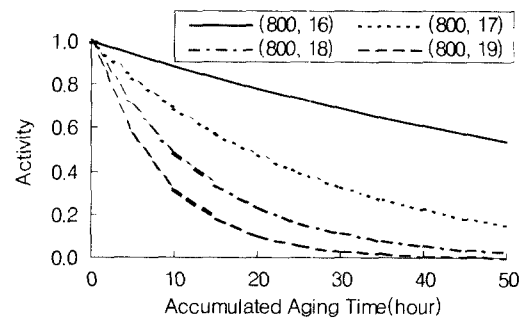


Fig. 1 Simulated degradation of catalytic activity at steady states. Monolith bed temperature : 800°C. Air-fuel ratios : 16, 17, 18, and 19

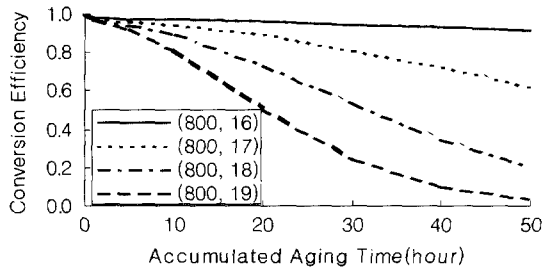


Fig. 2 Degradation trends of the catalytic converter in terms of conversion efficiency

하게 감소하다가 어느 시점부터 급격하게 감소하는데 배기가 희박할수록 그 전환시점이 빨라진다. 이론공연비에 상대적으로 가까운 공연비 16의 경우에는 50시간이 경과해도 정화율이 90% 이상을 유지하지만 공연비가 17, 18 및 19로 점차 희박해지면 정화율은 30, 20 및 10 시간 이내에 80% 이하로 급감한다.

Fig. 3은 공연비를 17로 고정하고 온도를 600, 800 및 1,000°C로 변화시키면서 그에 따른 촉매 장치의 활성도를 조사해 본 결과이다. 이 촉매 장치의 경우에는 16~19 범위의 공연비 변화가 600~1,000°C의 온도 변화보다 열화에 훨씬 더 큰 영향을 미치고 있다.

촉매장치나 자동차를 제작하는 기업들이 급속열화에 사용하는 운전주기는 대개 촉매 장치의 입구 또는 담체 안에서 공연비와 온도를 일정한 주기로 반복 변화시키는 형태인데 Table 2에 국내외에서 활용중인 운전주기 4가지가 예시되

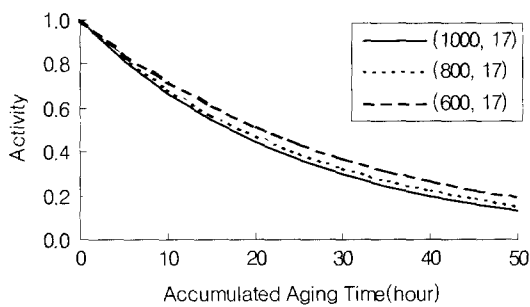


Fig. 3 Simulated degradation of catalytic activity under the steady state conditions. Air-fuel ratio : 17. Temperature of monolith bed : 600, 800 and 1,000°C

Table 2 Examples of fast aging cycle

종류	시간	온도(°C)		A/F	2차 공기	열화 시간
		입구	담체			
A	60s	600	(700)	14.55	no	50
	18s	(490)	900	17.0	yes	
B	60s	(625)	750	13.0	no	50
	18s	(695)	950	15.2	yes	
C	50m	890	990	14.6	no	20
	10m	900	995	15.28	yes	
D	5m	580	635	13.36	no	50
	5m	500	975	15.69	yes	

어 있다.

이들 운전주기에서는 촉매에 도입되는 배기의 상태가 비교적 저온의 이론공연비 내지 약간 농후한 조건과 고온의 희박 조건 사이를 왕복하는데, 희박 분위기는 엔진에서 나온 이론공연비 또는 농후한 배기에 2차공기를 불어넣어 조성한다. Table 2에서 열화시간은 차량에 탑재된 촉매 장치가 80,000km를 주행한 것과 대등하게 열화되는데 필요한 시간을 의미하고, 괄호 속의 숫자는 추정 온도를 의미한다. 일부의 운전주기에서는 희박한 고온 조건을 조성하기 위하여 2차공기를 도입하는 대신 엔진에 공급되는 연료를 잠깐씩 차단하는 기법도 사용된다.

Table 2에 수록된 각각의 열화운전주기를 모델에 입력하여 정화율을 산출하고 그 결과를 Fig. 4에 도시하였다. 예측에 따르면 Table 2의 주행주기들은 촉매를 열화시키는 속도 측면에서 매우 큰 차이를 보인다. 열화주기 B, C 및 D는 80,000km 주행거리에 해당하는 시간 동안에 촉매 장치의 정화율을 별로 저하시키지 않으나 열화주기 A는 초기에 98%이던 정화율을 50 시간 후에 약 90%로 저하시킨다. 이들 주행주기는 대개 담체, 워시코트, 귀금속의 종류와 담지량 등이 유사한 제한된 범위의 촉매장치들을 실험하여 얻어진 자료를 사용하여 구성되었기 때문에 규격이 크게 다른 촉매에 대해서는 그 열화 효과가

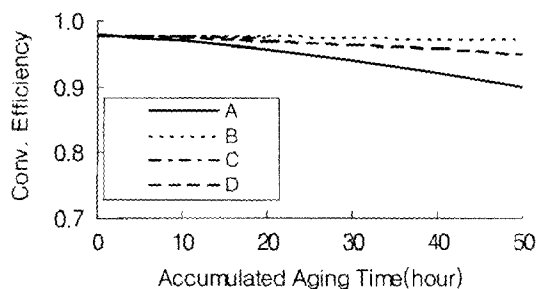


Fig. 4 Conversion efficiency during faster aging according to the cycles in Table 2

다를 것으로 추정된다. 즉, 이 연구에 사용된 열화 모델이 촉매장치가 달라지면 새로운 교정상수를 필요로 하는 것과 유사하게 급속열화용 주행주기들도 상이한 촉매장치에 대해서는 다르게 구성되고 있음을 보여주는 결과라고 해석할 수 있다. 또 한가지 기억해야 할 중요한 점은 이들 열화주기에 따라 급속열화된 촉매들은 정화 성능을 FTP-75 시험으로 측정하였을 때에 실제 차량에서 열화된 촉매와 유사하다고 제안되었음에 대하여 이 연구에서 사용하는 모델은 한 가지 배기조건(온도 350°C 및 이론공연비)에서의 정화율이라는 점이다.

더욱 엄밀한 검증을 위해서는 일정한 모드의 급속열화운전 또는 차량주행으로 촉매장치를 열화시킨 다음에 정화율을 측정하고, 열화운전 중에 기록된 촉매장치 입구의 산소농도와 담체 온도를 모델에 입력하여 예측한 정화율과 비교하여야 하나 이와 같은 시험 자료는 아직 확보되지 않은 상태이다. Fig. 5는 주행거리가 80,000 km에 도달한 서로 다른 차량에서 떼어낸 2개의 촉매장치로부터 측정된 정화율과 운전주기 A에 따라 50시간 급속열화된 촉매장치에 대하여 모델로 예측한 정화율을 함께 보여준다. 주행거리를 누적하는 동안 운행조건이 전혀 통제되지 않았음에도 불구하고 2대의 차량에서 열화된 촉매장치의 정화율은 서로 잘 일치함을 볼 수 있다. 엄밀한 검증은 아니지만 여기에서 모델로 계산된 정화율은 측정된 값들보다 약 15% 정도 높아서 만족스럽지 못하다. 앞으로 급속열화시험 자

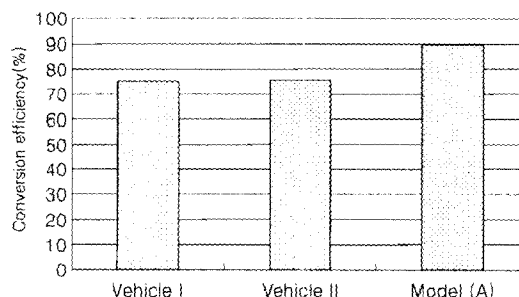


Fig. 5 CO conversion of vehicle-aged catalytic converters compared with model-predicted values

료를 이용한 검증 과정을 거치면서 모델을 개선한 후에 보다 의미 있는 비교가 가능할 것으로 판단된다.

#### 4. 결론

촉매장치의 열화에 관한 초보적인 모델의 응용방법을 제시하기 위하여 정상상태 운전조건과 급속열화운전주기에 따라서 열화된 촉매장치의 정화성능을 모사하였다. 촉매의 활성도는 사용기간 동안의 이력은 물론 현시점의 작동조건에 따라서도 다르기 때문에 열화된 자동차용 촉매장치의 성능을 완전하게 예측하려면 예상되는 모든 작동조건에서의 활성도를 모사하여야 하지만 이 연구에서 활용된 모델은 한 조건에서의 정화성능을 예측할 수 있을 뿐이므로 향후 실험 및 이론적인 분야에서 많은 연구가 추가되어야 한다. 복잡한 열화과정을 매우 단순하게 처리한 모델과 제한된 실험 자료를 활용한 이 연구에서 얻은 결론은 다음과 같이 요약할 수 있다.

- 1) 유입되는 배기의 산소 농도와 담체의 온도가 알려져 있는 조건에서 열화되는 촉매장치의 성능저하 과정은 이전의 연구에서 제안된 촉매 열화 모델로 모사할 수 있다.
- 2) 모델의 예측 결과에 따르면 이 연구에 사용된 Pt-Rh 계열의 촉매장치는 통상적인 온도와 공연비 조건에서 열화될 때 온도보다 공연비 변화에 훨씬 더 민감하다.
- 3) 열화과정을 모사해 본 결과 다양한 급속열

화운전주기들은 열화 속도 측면에서 큰 차이를 보이는데 4종의 비교 대상 중 운전주기 A만이 실질적인 정확율 저하를 초래한다.

4) 급속열화운전주기를 입력하여 계산된 촉매 장치의 정확율은 80,000km를 주행한 차량에서 확보된 촉매의 정확율보다 15% 정도 높기 때문에 앞으로 보다 엄밀한 검증 및 개선 과정이 필요하다.

## 후 기

이 논문은 2000년도 두뇌한국21사업에 의하여 지원되었으며 관계자들에게 감사한다.

## 참 고 문 헌

- 1) 곽영홍, 임명택, 최병철, "자동차용 배기정화 촉매의 열화 특성 연구," 한국자동차공학회 추계학술대회 논문집, pp.210-215, 1998.
- 2) M. T. Lim, B. C. Choi, Y. H. Kwak, "Aging of Automotive Catalysts - Development of a Practical Model," JSME International Journal Ser. B, Vol.43, No.2, pp.171-179, 2000.
- 3) N. Baba, K. Yokota, S. Matsunaga, K. Ohsawa, "Numerical Simulation of Deactivation Process of Three-way Catalytic Converters," SAE 2000-01-214, 2000.
- 4) R. J. Brisley, R. D. O'sullivan, A. J. J. Wilkins, "The Effect of High Temperature ageing on Platinum-Rhodium and Palladium-Rhodium Three Way Catalysts," SAE 910175, 1991.
- 5) R. H. Hammerle, C. H. Wu, "Effect of High Temperatures on Three-Way Automotive Catalysts," SAE 840549, 1984.
- 6) R. M. Heck, J. K. Hochmuth, J. C. Dettling, "Effect of Oxygen Concentration on Ageing of TWC Catalysts," SAE 920098, 1992.
- 7) S. P. Burkholder, Barry J. Cooper, "Effect of Aging and Testing Conditions on Catalyst Performance," SAE 911734, 1991.
- 8) H. S. Fogler(송승구, 박인수, 이민규, 주창식 공역), "화학반응공학," 회중당, 1996.
- 9) D. K. S Chen, S. H. Oh, E. J. Bisset, D. L. V. Ostram, "A Three-Dimensional Model for the Analysis of Transient Thermal and Conversion Characteristics of Monolithic Catalytic Converters," SAE 880282, 1988.