

Ceramic Catalyst Substrates

金萬永, 선임연구원乙, 崔圭勳, 수석연구원, 디젤엔진시험팀, 譯
W. Addy Majewski, PhD, President of Ecopoint Inc., <http://www.dieselnet.com/tg.html>, 著

Abstract

압출공정으로 만든 벌집모양의 모노리스(extruded monolithic honeycomb)는 배출물질을 제어하는 촉매의 표준 촉매담체(standard catalyst substrate)이다. 매우 낮은 열팽창계수(thermal expansion coefficient)를 가지고 있는 합성 세라믹 물질인 코디어라이트(cordierite)는 가장 많이 사용되는 물질이다. 셀밀도(cell density)와 벽두께 등 여러 가지 물성치를 갖는 세라믹 담체(ceramic substrate)가 생산되고 있다.

1. Ceramic Catalyst Substrates

세라믹 촉매담체(ceramic catalyst substrate)의 설계 목표로는 (1) 표면적(geometric surface area, GSA)이 넓을 것, (2) 전면 개(開)면적(open frontal area, OFA)이 넓을 것, (3) 물질(mass) 및 열용량(heat capacity)이 낮을 것, (4) 사용온도가 높을 것, (5) 열팽창계수(thermal expansion coefficient)가 낮을 것, (6) 코팅성(coatability)이 좋을 것, (7) 지지체의 호환성(washcoat compatibility), (8) 강도(strength), 및 (9) 산화저항성(oxidation resistance) 등이 있다. 합성 코디어라이트(synthetic cordierite), $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ 는 위의 각 조건들을 만족하는 세라믹 물질이다. 현재, 실제 사용되고 있는 모든 세라믹 모노리스 촉매담체(ceramic monolithic catalyst substrate)는 코디어라이트(cordierite)를 사용한다. 상용화되어 있는 물질은 약 90% 이상의 코디어라이트(cordierite) (i.e. major phase)와 약간의 첨정석(尖晶石, spinel)(i.e. minor phase)으로 구성되어 있다.

아래의 Figure 1 에 세라믹 촉매담체(ceramic catalyst substrate)의 한 예가 나와 있다. 여기에 서 세라믹 모노리스(ceramic monolith)는 압출 공정(extrusion process)으로 제조된다. 산화 알루미늄(alumina, Al_2O_3), 탈크(滑石, talc), 점토(clay)(즉, 고령토, kaolinite), 그리고 산화규소(silica, SiO_2)와 같은 원료(raw material)를 분말상태로 만들어 물로 된 반죽(water-based paste)과 혼합한다. 이러한 과정 중에 에틸렌 글리콜(ethylene glycol)과 같은 윤활제(lubricant), 메틸 셀룰로스(methylcellulose)와 같은 접합제(bonding agent), 그리고 알칼리 수산화물(alkaline hydroxide)과 같은 용제(溶劑, flux) 등의 첨가제(additive)가 첨가된다. 반죽(paste)으로 만들어진 압출물(extrusion)은 건조 후 적당한 길이로 절단하고 나서 1400 °C 이상의 온도로 소결(calcination)된다. 한편, 담체(substrate)의 치수는 소결(calcination) 과정 중에 약간 변한다. 승용차에 사용되는 것과 같이 크기가 작은 것은 이러한 변화

를 예측하여 최종 생산품의 사양과 약간 다른 치수가 나오도록 압출하여 한번의 공정으로 제조할 수 있다. 하지만 이러한 공정은 대형 디젤트럭에 사용되는 것과 같은 큰 담체(substrate)에는 적용할 수 없다. 대형에 사용되는 담체(substrate)는 초기에 크기를 크게 하여 압출/소결(extrusion/calcination)을 한 후 원래 사양의 크기에 맞도록 추가의 공정을 거친다. 즉, 담체(substrate)의 외곽을 기계가공하고 외곽표면에 세라믹 반죽(ceramic paste)을 적용한 후 오븐에서 건조(oven-dried) 시킨다.



Figure 1. Ceramic Catalyst Substrate

아래의 Figure 2 에 나와 있듯이 코디어라이트(cordierite)는 열팽창(thermal expansion)이 굉장히 낮은 특징을 가지고 있는 비등방성(anisotropic) 결정체(crystalline) 물질이다. 결정학상의 치수좌표축(dimensional axis), a_1 과 a_2 의 열팽창계수(thermal expansion coefficient)는 $29 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 이고, 좌표축 c 의 열팽창계수는 음수로서 $-11 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 이다. 1000°C 에서의 평균 열팽창계수는 $9 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 이다. 한편, 코디어라이트(cordierite)의 용융점(melting point)은 1300°C 이상이고, 연속으로 사용이 가

능한 최대온도는 약 1200 °C 이다. 또한 이 물질은 고온의 증기, 이산화황(sulfur dioxide, SO₂), 그리고 오일첨가제 성분 등 배기가스의 가혹한 환경에 대한 저항력을 가지고 있다.

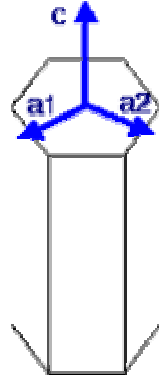


Figure 2. Cordierite Crystal

한편, 모노리스 담체(monolith substrate)의 기계적 강도를 나타내기 위해서 분쇄강도(crush strength), 파열계수(modulus of rupture, MOR), 평형강도(isostatic strength), 인장강도(tensile strength), 그리고 탄성 계수(elastic modulus) 등 많은 매개변수들이 사용된다. 담체 견본(substrate sample)은 비등방성(anisotropic)일 뿐만 아니라 그들의 물성치는 측정되는 축에 따라 달라진다. 코디어라이트 담체(cordierite substrate)의 특성을 나타내기 위하여 흔히 사용되는 축(axis)이 아래의 Figure 3에 나와 있다.

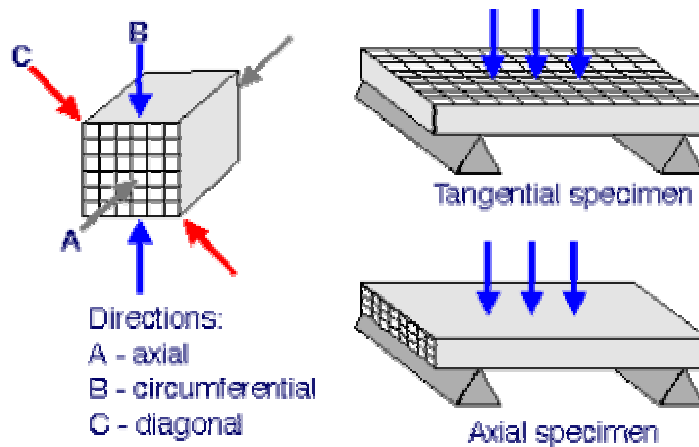


Figure 3. Specimens of Extruded Cordierite Substrates

아래의 Table 1에 Corning 社에서 제작된 4가지 코디어라이트(cordierite)의 조성을 나열하였다. 처음 3가지의 제조방법(formulation)은 관통형촉매(flow-through catalyst)의 담체(substrate)에 사용된다. 여기에서 EX-20은 표준(standard)으로서 가장 널리 사용되는 조성이다. 4번째 제조방법(formulation)인 EX-80은 벽유동형(wall-flow) 디젤필터에 사용하기 위하여 개발된 것이다.

Table 1 Corning Cordierite Formulations

Formulation	Mean Pore Size	Wall Porosity	Water Absorption
EX-22	1.5 micron	22 %	9 %
EX-20	3 micron	35 %	18 %
EX-32	9 micron	42 %	20 %
EX-80	9.5 ~ 14.5 micron	50 %	23 %

디젤 촉매담체(substrate)의 셀밀도(cell density)는 일반적으로 200 ~ 400 cpsi 이다. 미국의 트럭과 유럽의 디젤승용차 등 주문자상표 부착 생산방식(OEM)에서는 주로 400 cpsi 의 담체(substrate)를 사용하지만 간혹 300 cpsi 또는 350 cpsi 의 담체(substrate)가 사용되기도 한다. 시내버스 또는 지하채광업(underground mining)의 차량 등 기존차량의 개조(retrofit)으로 사용되는 경우 담체(substrate)의 셀밀도(cell density)는 일반적으로 300 cpsi 또는 200 cpsi 이다. 이와 같이 개조용(retrofit) 담체(substrate)의 셀밀도(cell density)가 낮은 것은 오염물질의 배출이 보다 많은 구형의 엔진에서 나오는 디젤 입자상물질에 의한 통로(channel)의 막힘현상(plugging)이 발생할 가능성이 있기 때문이다.

Table 2 Configurations of LFA Diesel Substrates

Configuration	200/12	300/8	400/7	236/11.5
Cell Shape	Square	Square	Square	Triangular
Material Composition	EX-20	EX-20	EX-20	EX-32
Cell Density, cpsi	200	300	400	236
Wall Thickness, inch - mm	0.012 0.30	0.008 0.21	0.007 0.18	0.0115 0.29
Open Frontal Area, %	69	74	74	64
Geometric Surface Area, in ² /in ³ - m ² /ℓ	47 1.85	60 2.36	69 2.72	56 2.21
Hydraulic Diameter, inch - mm	0.059 1.50	0.050 1.27	0.043 1.09	0.046 1.17
Compressive Strength, B-Axis, psi	980	750	525	915
Axial MOR, psi	625	540	440	N/A
Isostatic Strength (9.5"×6"), psi	1590	1100	1040	N/A
Density, g/in ³	8.7	7.3	7.3	9.6

한편, 제조 기술의 발전함에 따라 더욱 얇은 벽면 두께를 가진 세라믹 코디어라이트 담체(ceramic cordierite substrate)의 제조가 가능해지고 있다. 승용차에 사용되는 표준 형태, 400/6.5는 셀밀도(cell density)가 400 cpsi 이고 벽두께가 6.5 mil (즉, 0.0065", 0.17 mm)임을 나타낸다. 4 ~ 5.5 mil 정도의 벽두께가 더욱 얇은 담체(substrate)들도 이미 상용화되어 있다. 한편, 디젤촉매는 크기가 크기

때문에 승용차용 촉매보다 벽이 더 두껍다. 위의 Table 2는 북미 시장의 트럭에 사용하기 위하여 Corning 社에서 개발된 LFA(Large Frontal Area) 디젤 담체(diesel substrate)의 형태를 보여주고 있다. (Corning, 1997)

LFA 담체(substrate)의 생산능력의 범위는 지름 152 ~ 267 mm , 그리고 길이 102 ~ 204 mm 이다. 치수의 일반공차는 +/- 2 mm 이다. 아래의 Table 3은 Corning 社에서 제작되는 표준 LFA 담체(substrate)이다. (Corning, 1997)

Table 3 Dimensions of LFA Diesel Substrates

Size	Cells/Wall	Volume, in ³
5.039"×7.992"×8.66" 128×203×220 mm	400/7	296
5.764"×9.767"×6.0" 146.4×248.09×152.4 mm	400/7	286
5.764"×9.767"×7.68" 146.4×248.09×195 mm	400/7	366
9.5" dia.×6.0" 241.3×152.4 mm	400/7 300/8 200/12	426
10.5" dia.×6.0" 266.7×152.4 mm	400/7 300/8	520
7.5" dia.×7.0" 190.5×177.8 mm	300/8 200/12	310

참 고 문 헌

1. Corning, 1997, "Corning Diesel Products," Corning Incorporated.