

低公害 車輛用 觸媒技術

Catalyst Technology for Developing Low Emission Vehicles

金 尙 煥*
Sang Hwan Kim

1. 서 론

자동차의 급격한 증가는 대도시에서 대기 오염을 날로 악화시키고 있다. 자동차에서 배출되는 오염물질인 일산화탄소, 탄화수소, 질소산화물, 부유분진, 아황산가스, 납 및 다핵방향족화합물(PAH)등이 전체 대기오염을 일으키는 오염물질의 주종을 이루고 있다. 우리나라의 경우에 배출량을 기준으로 하여 자동차에 의한 대기오염 기여도는 Table 1에 표시된 바와 같이 질소산화물(NO_x)이 83.2%, 탄화수소(HC)가 60.0%, 일산화탄소(CO)가 37.6%로서 이들의 기여도가 매우 높고 유황산화물(SO_x)과 부유분진(TSP)은 9.2%로 낮다. 그러나 자동차에서 배출되는 이들 오염물질은 대도시의 건물이 밀집되고 사람이 많은 지역에서 사람의 신장과 비슷한 위치에서 배출됨으로 사람이 직접적으로 오염물질을 호흡할 수 있고 이들 오염물질이 인체, 동·식물 및 재료에 미치는 막대한 영향을 고려하면 자동차에 의한 대기오염 기여도는 60~70%에 달할 것으로 사려된다. 따라서 대기오염 문제를 근원적으로 해결하기 위하여는 자동차에서 배출되는 이들 오염물질을 제거하는 것이 첩경이다.

자동차에서 직접 배출되는 1차적인 오염물

질과 이들이 배출된 후에 반응에 의하여 생성된 2차적인 오염물질에 의한 인체, 동·식물 및 재료에 미치는 영향은 지대하다. 2차적인 오염물질에 의한 피해로는 광화학스모그, 산성비, 오존층 파괴, 온실효과 및 생태계 파괴 등이 있으며 일찌기 런던 및 로스엔젤레스에서 발생된 광화학스모그에 의하여 인명 및 동·식물에 미친 막대한 피해가 자동차 공해의 심각성을 단적으로 보여준다.

우리나라에서는 선진국의 경우와 같이 가솔린 자동차에서 배출되는 오염물질을 90% 이상 제거할 수 있는 촉매전환기(Catalytic converter)를 부착한 저공해차를 1987년 7월부터 생산하도록 법제화하였다. 더우기 대기오염 문제가 더욱 악화되면서 미국 같은 나라는 1990년에 발표된 개정대기청정법(Clean air act)에서 자동차에서 배출되는 오염물질에 대한 규제를 강화하고 있으며 우리나라도 점차 이러한 선진국의 규제치를 따라 갈 전망이므로 저공해차 개발을 위한 제반 기술중 핵심부본인 촉매기술에 대하여 살펴보는 일은 매우 의의가 크다.

2. 가솔린 자동차

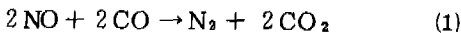
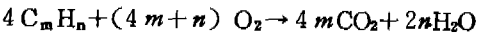
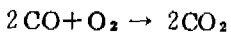
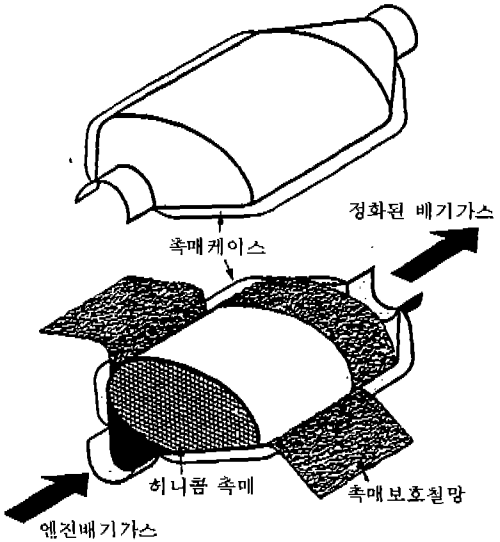
가솔린을 사용하는 자동차에서 배출되는 주

Table 1 Emission rates of air pollutants from various sources in 1990

| Pollutant Source | unit : ton /yr | | | | |
|------------------------|------------------|----------------|----------------|-----------------|----------------|
| | SO _x | CO | HC | NO _x | TSP |
| Space heating | 337,160 (23.3%)* | 911,538(59.5%) | 26,384(13.8%) | 53,359(4.8%) | 105,877(27.4%) |
| Industry | 736,805 (51.0%) | 36,288 (2.4%) | 37,184(19.4%) | 70,280(6.2%) | 136,000(35.3%) |
| Transportation | 132,651 (9.2%) | 574,747(37.6%) | 114,687(60.0%) | 933,069(83.2%) | 35,731(9.3%) |
| Electricity generation | 239,194(16.5%) | 7,061(0.5%) | 12,933(6.8%) | 64,842(5.8%) | 108,003(28.0%) |

* The number in the parenthesis represents the contribution from each source.

요 오염물질은 일산화탄소, 탄화수소 및 질소산화물이다. 이들은 대부분 Fig.1에 나타난 바와 같이 백금, 팔라듐 및 로듐 같은 귀금속 촉매를 허니콤에 담지한 삼원촉매 (Three-way catalyst)를 사용하여 동시에 제거한다. 이때 일산화탄소나 탄화수소는 식(1)과 같이 산화반응에 의하여 무해한 이산화탄소와 수증기로 배출되며 질소산화물은 일산화탄소나 수소와의 환원반응에 의하여 무해한 질소와 이산화탄소로 배출된다. 보통 삼원촉매의 크기는 엔진 배기량의 0.7~1.2배이며 허니콤에 담지하는 귀금속의 양은 1.4~1.7g/l 이고 이때 사용하는 산화촉매인 백금과 환원촉매인 로듐의 비는 10:1이다.



삼원촉매에 의하여 세가지 오염물질을 동시에 제거하려면 Fig.2에 도시된 바와 같이 공연비가 이론적인 공연비 (AFR=14.6)에서 약간 벗어난 범위의 좁은 공연비 시창 (AFR window)에서 공연비가 정확하게 유지되어야 한다. 이를 위하여 폐회로 제어시스템 (Closed loop control)을 이용하여 삼원촉매에 들어가는 산소농도를 조절하나 제어시스템이 가진 특성으로 인하여 공연비는 이론적인 공연비에서 조금 벗어난 범위 (AFR=14.6±0.1)에서 연료과잉의 상태와 연료부족의 상태를 주기적으로 0.1~2.0Hz의 진동수로 반복한다.

CATALYST VOLUME

$$\frac{\text{Catalyst volume (TWC)}}{\text{Engine displacement}} = 0.7 \sim 1.2$$

CATALYST LOADING ON MONOLITH

$$40 \sim 50\text{g/ft}^3 (= 1.4 \sim 1.7\text{g/l})$$

$$\text{Pt/Rh} = 10 (\text{U.S.A}) \quad \text{Pt/Rh} = 5 (\text{Europe})$$

Fig.1 Schematic representation of three-way catalyst (TWC)

광학스모그에 의한 피해로 말미암아 전세계적으로 HC 및 NO_x에 대한 배출규제치를 강화시키고 있다. 특히 NO_x에 대한 배출규제치를 강화시킴에 따라서 고가의 로듐 사용량이 전세계적으로 급증하여 이의 가격이 폭

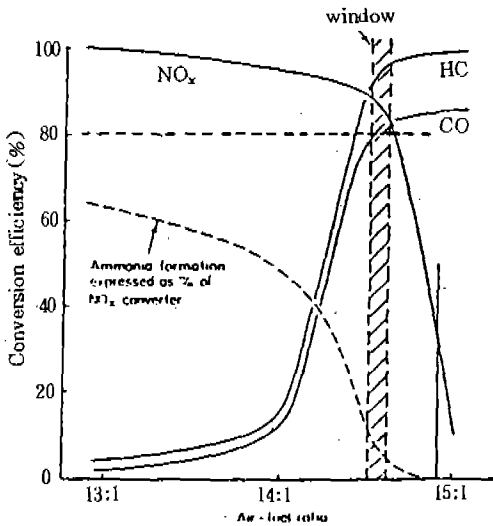


Fig. 2 Conversion efficiency of three-way catalysts

등하고 있다. 더우기 귀금속의 고갈 및 불안정한 공급은 귀금속의 가격을 상승시킴으로 귀금속의 사용량이 75% 이상 현저히 줄어든 삼원촉매의 개발이 절실히 요망된다. 이러한 방안으로서는 삼원촉매에 사용되는 washcoat의 개량이나 이에 사용되는 귀금속의 양을 대부분 혹은 전부 값싼 구리, 망간, 크롬, 니켈 및 코발트 같은 비귀금속으로 대체하는 것이다. 이렇게 함으로써 삼원촉매의 원가절감은 물론 안정적으로 이를 공급함으로써 자동차산업의 국제경쟁력을 높이는 데 일익을 담당할 수 있을 것이다.

삼원촉매에서 세가지 오염물질을 동시에 제거하기 위하여 공연비가 아주 좁은 공연비시창(AFR window)에서 정확하게 유지되어야 한다. 이를 위하여 폐회로 제어시스템(Closed loop control)을 사용하나 제어범위가 너무 좁아 제어시스템이 고장날 확율이 높으므로 이런 공연비시창을 넓히는 연구가 지속되어야 한다. 초기에 우리나라에서 생산되는 삼원촉매는 6,400km의 내구성을 요구하였으나 현재는 80,000km까지 달리는 동안에 삼원촉매의 성능이 유지되어야 한다. 이를 위하여는 삼원촉매가 매우 높은 온도(1,300℃)에서도 내구성과 활성을 가져야

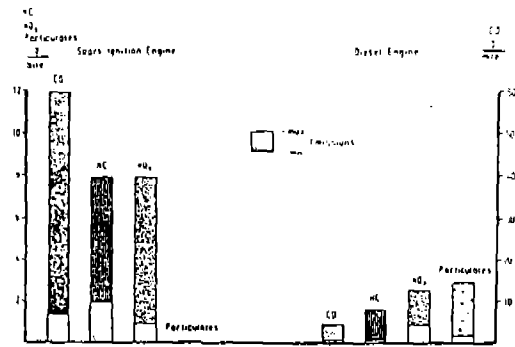


Fig. 3 Emission rates of gasoline and diesel engines

한다. 따라서 희토류금속의 첨가에 의한 삼원촉매의 열안정성을 향상시키는 연구가 절대적으로 필요하다. 우리나라의 무연휘발유는 미국의 무연휘발유에 비하여 납함량이 10배나 높으므로 납에 의한 삼원촉매의 비활성의 가능성이 높다. 이를 방지하기 위하여는 무연휘발유의 고급화가 정책적으로 추진되어야 한다.

3. 디젤 자동차

우리나라의 경우에는 디젤자동차가 전체의 42%로 미국의 3%, 유럽의 20% 및 일본의 13%에 비하여 아주 높다. 이는 경유가 가솔린의 가격에 비하여 아주 싸고(가솔린/경유 = 2.6) 높은 열효율을 가졌기 때문이다. 디젤자동차에서 배출되는 오염물질은 Fig. 3에서 알 수 있는 바와 같이 NO_x, SO_x 및 부유분진이 문제이며 부유분진속에는 발암물질이 많아 이의 피해가 무척 크며 부유분진(소위 매연)에 의한 시각적인 피해도 크다. 현재 미국에서 시행되고 있는 디젤자동차의 배출허용 규제치는 Table 2와 같으며 1985년형 승용차의 경우에는 분진 0.2g/mile, 질소산화물 1.0g/mile이 규제치이다.

디젤자동차에서 배출되는 오염물질을 제거하기 위한 가장 바람직한 방법은 Fig. 4에 도식된 세라믹 허니콤에 분진의 착화온도를 낮추고 NO_x와 SO_x를 제거하기 위한 촉매를

Table 2 Proposed emission standards for light-duty diesel vehicles

| | HC gm/mi | CO gm/mi | NO _x gm/mi | Part. gm/mi |
|---|-------------|-------------|--------------------------|----------------|
| Federal | | | | |
| (50k Mile Certification) | | | | |
| 1985-Passenger Cars | .41 | 3.4 | 1.0 | .20* |
| 1985-Light Trucks | .8 | 10 | 1.2** | .26* |
| California | | | | |
| (100k Mile Certification) | | | | |
| (50k Mile Particulate Certification) | | | | |
| 1985-Passenger Cars | .46 | 8.3 | 1.0 | .40 |
| 1986 | | | | .20 |
| 1989 | | | | .08 |
| 1985-Light Trucks (0-3999 lb. I. W.) | .46 | 10.6 | 1.0 | .40 |
| 1986 | | | | .20 |
| 1989 | | | | .08 |
| 1985-Light Trucks (4000-5999 lb. I. W.) | .50 | 9.0 | 1.5 | .40 |
| 1986 | | | | .20 |
| 1989 | | | | .08 |
| * EPA has proposed delaying these particulate standards until 1987. | | | | |
| ** Proposed | | | | |

입힌 CDPF (Catalyst-coated diesel particulate filter)이다. 허니콤은 보통 cordierite ($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$)를 사용하는데 이것은 용점이 $1,400^{\circ}C$ 로 매우 높아 열에 안정하다. CDPF의 원리는 분진을 포함한 배기가스가 교대로 막힌 통로를 가진 CDPF의 열린 입구에 오면 그 통로의 출구는 막혀 있으므로 자연스럽게 배기가스는 허니콤의 다공성 벽을 통하여 반경방향으로 흘러가면서 분진이 벽에서 여과된다. 축적된 분진은 일정한 주기로 태워서 CDPF를 재생시킨다. 이러한 CDPF의 단점은 역압이 높아 엔진의 성능이 떨어지며 압력상승속도의 조절이 필요하며 열용력에 의한 허니콤의 파괴가 문제이며 중요한 문제는 이의 재생이다.

CDPF의 재생방법에는 Table 3에 나타난 바와 같이 오일버너재생(Oil-burner regeneration) 방법들이 있다. 오일버너재생은 경유를 태워서 얻은 높은 열을 이용하여 분진을 태운다. 이 방법에서 분진을 태우는 동안에 배기가스를 우회시키는 방법이 더 경제적이다. 오일버너재생법은 실용화 하는데 어려운 점이 적으나, 시스템이 복잡하고 가격이 비싸며 자주 수리를 해야 하며 신뢰성이 낮다. 열재생법은 배기가스 중에 CO나 HC의 함량을 증가시키어 이들을 연소하는 경우에 발생하는 열을 이용하여 분진을 태운다. 이 방법은 시스템이 단순하여 가격이 저렴하나 효율이 낮고 황산염의 형성이 단점으로 지적된다. 전자의 두 방법에 비하여 자기 재생법은 분진의 착화온도를 낮추어 이를 쉽게 태워 버린다. 경유에 첨가제를 넣거나 허니콤의 벽에 촉매를 입히어 분진의 착화온도를 낮춘다. 이 방법은 시스템이 단순하고 효율이 높으나 시스템의 실패, 첨가제에 의한 허니콤, 통로의 막힘 및 안정의 문제가 있으나 경제성이 매우 높다.

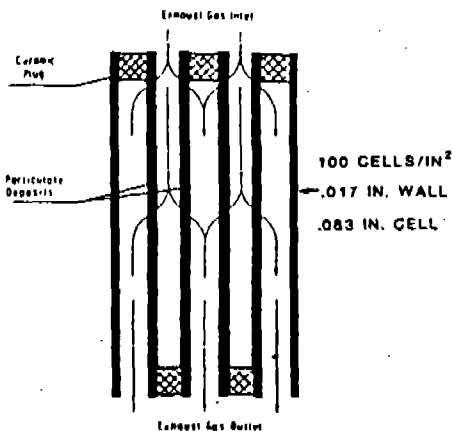


Fig. 4 Schematic of catalyst-coated diesel particulate filter

4. 메탄올 엔진

대기오염의 문제가 날로 심각해지면서 가솔린이나 경유에 대체될 수 있는 청정원료를

Table 3 Comparison of regeneration systems

| System | Estimated Cost Range | Advantages | Disadvantages | Development Status/ Probability of Successful Development |
|---|---|--|---|---|
| Ceramic monolith/ burner regeneration | \$300-550 first cost \$700-930 life-cycle | -Well developed -High trapping efficiency | -Costly/complex -Questionable reliability -Fuel economy penalty | -Prototypes have undergone durability tests, development is proceeding. -Probability of success very high. |
| Catalyzed metal mesh/HC and CO enrichment of exhaust | \$200-450 first cost \$300-650 life-cycle | -Simple regeneration system -Moderate cost -Odor reduction -HC/CO reduction | -Lower trapping efficiency -Sulfate production | -Prototypes have undergone durability tests, development is proceeding. -Probability of success very high. |
| Ceramic monolith/ self-regeneration using fuel additives | \$200-400 first cost \$300-550 life-cycle (\$500-850 if trap replacement is required) | -Simple regeneration system -High Trapping efficiency -Inexpensive | -Environmental questions -Possible regeneration failure in unusual driving conditions -Trap plugging with additives | -Prototypes have undergone durability tests, development is proceeding. -Probability of success moderate. |

생각하게 되었다. 청정원료에는 알콜, 수소, 천연가스 등이 있으며 무공해자동차로는 전기자동차가 있다. 전기자동차에는 축전지를 이용하는 것과 태양에너지를 이용하는 방법이 있으나 현재 실용화 되고 있는 전기자동차로는 축전지를 이용하는 자동차로서 축전지 용량의 한계로 주행거리 및 최대속도의 제한과 고가의 가격으로 아직 실용화하기 위하여는 몇가지 문제점을 해결하여야 한다. 알코올을 사용하는 자동차 중에서 에탄올 자동차는 브라질에서 실용화되어 있으며 메탄올은 연료의 공급 및 가격면에서 유리하기 때문에 미국등에서는 메탄올 자동차에 더 관심을 가지고 있다. 메탄올은 원료가 다양하고 옥탄가가 높으며 lean misfire limit이 넓으며 dieseling도 줄어든 성능이 우수한 연료이며 공해물질을 거의 유발시키지 않는 청정연료이다. 그러나 가격은 가솔린의 1/2 정도이나 발열량은 가솔린의 1/2정도이므로 더 큰 연료탱크가 필요하다. 또한 증발잠열이 높아 cold start가 문제이며 부식성이 있으므로 이의 해결이 선행되어야 한다. Table 4에서 알 수 있는 바와 같이 메탄올을 연료로 사용하는 경우에 발생하는 오염물질은 유독하고 발암물질인 알데히드(HCHO), NO_x 및 CO이다. 따라서 이들 오염물질들을 매우 낮은 온도(100°C이하)에서 효과적으로 제거할 수

Table 4 Comparison of emission rates between gasoline and methanol fuels

| COMPONENT | METHANOL | GASOLINE |
|--------------------|-----------------|---------------|
| N ₂ | 66 % | 73 % |
| CO ₂ | 12 % | 12 % |
| H ₂ O | 21 % | 14 % |
| CO | 0.5 ~ 2.0 % | 0.5 ~ 2.0 % |
| CH ₃ OH | 0.05 ~ 0.2 % | |
| HCHO | 50 ~ 400 ppm | 100 ppm이하 |
| HYDROCARBON | 10 ~ 50 ppm | 0.05 ~ 0.15 % |
| | CH ₄ | HC |
| NO | 0.02 ~ 0.1 % | 0.01 ~ 0.2 % |

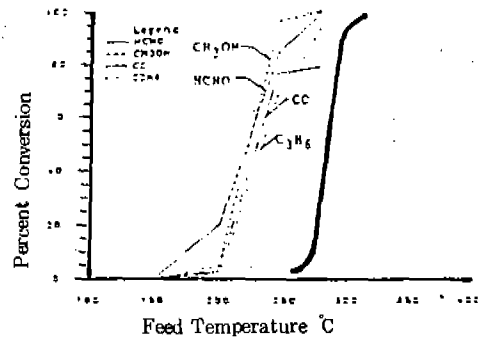


Fig. 5 Effect of reaction temperature of base metal catalysts

있는 촉매의 개발이 남은 과제이다. 가격이 저렴한 비금속을 사용하여 이들 오염물질을 제거한 결과가 Fig.5에 나타나 있다. 150℃ 이상에서는 촉매가 활성을 보이며 기존의 귀금속촉매(점선)보다 저온활성이 우수하다.

5. 결 어

자동차 보유대수가 급격히 증가하고 대도시에서의 평균속도가 매년 떨어지며 가솔린의 유향 및 납 함량이 매우 높은 우리의 실정에서는 기존의 삼원촉매에서 귀금속사용량을 줄이고 급격한 가속이나 비정상적인 운전에 의하여 삼원촉매의 용융 및 파괴가 일어나지 않

도록 내열성, 내충격성 및 소결성이 우수한 삼원촉매를 개발하며 연료속에 포함된 높은 농도의 피독물질에 의하여 삼원촉매의 성능이 떨어지지 않도록 하는 삼원촉매에 대한 연구가 필요하다. 또한 삼원촉매를 테스트하는 우리의 실정에 맞는 driving cycle의 확립과 이를 시뮬레이션 할 수 있는 모델의 개발도 시도되어야 한다.

디젤자동차가 많은 우리의 입장에서는 분진, SO_x, NO_x를 제거할 수 있는 디젤자동차 정화기 개발을 위한 기초연구부터 실용화연구가 수행되어야 하며 특히 메탄올 엔진을 사용하는 경우에 발생하는 알데히드, NO_x 및 CO를 저온에서 제거할 수 있는 촉매의 개발은 매우 시급한 실정이다.