



자동차용 촉매의 개요와 개발 동향

박 정 국 · 현대자동차(주) 남양연구소 수석연구원

서 론

최근 급속한 산업화와 더불어 차량의 증가는 대기 오염을 심화시키고, 이는 인간의 생명을 위협할 뿐만 아니라, 생태계를 파괴하는 등 심각한 사회 문제로 대두되었다. 대기 오염원의 구성 요소로는 차량으로부터의 오염물, 공장의 매연, 기타 자연 재난등을 꼽을 수 있으며, 이 중 자동차가 50% 이상의 비율을 차지한다. 따라서 미국을 필두로 하여 오염원을 줄이는 정책의 일환으로 자동차로부터의 배출가스를 제한하는 것이 전 세계의 공동 관심사가 되어 이 관련한 법규를 제정하고 또한 이를 강화하는 등의 수단으로 각국이 대처하고 있다. 이러한 방향으로 점점 강화되는 법규에 원활히 대응하기 위해서는 필수적으로 배출가스 저감 System의 비중이 커지며, 이 System의 핵심 부품인 촉매는 최근 자동차 개발시 가장 중요시되는 것 중의 하나로 되어 있다.

따라서 본고에서는 차량의 배출가스 저감의 핵심인 촉매 System에 대한 일반적인 내용을 살펴보고자 한다.

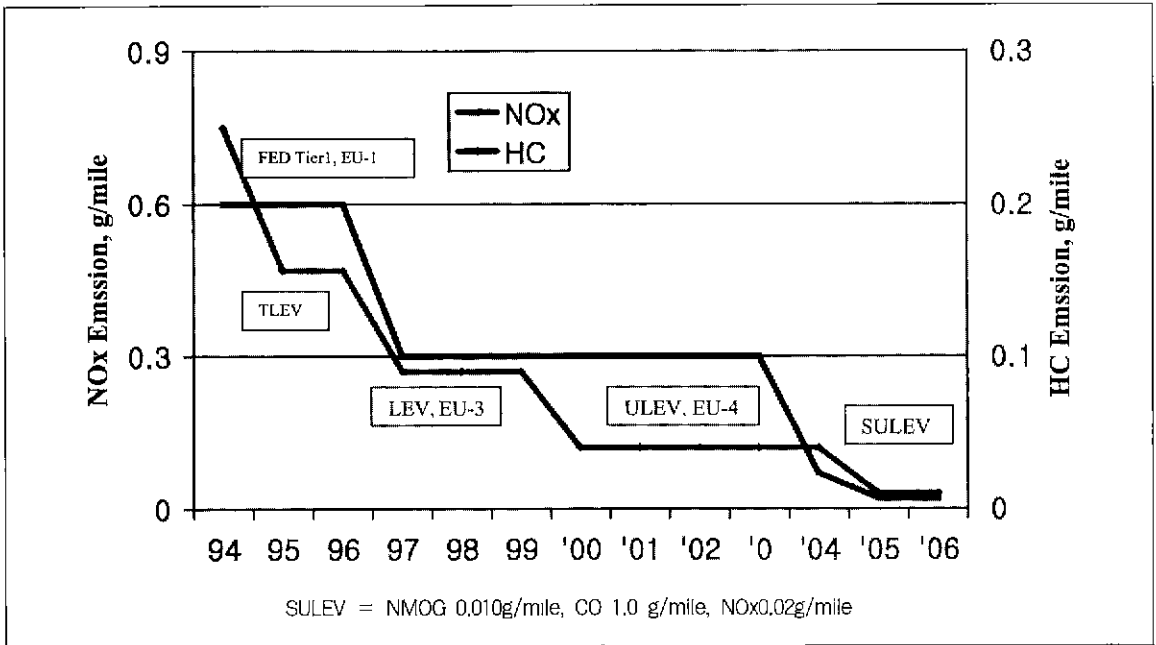
배기 규제 및 촉매 장치의 필요성

1. 배출 가스의 발생과 조성

가솔린 차량의 오염물은 연소에 의해 발생하는

배출가스(HC/CO/NOx), 연료계 및 엔진 본체로부터 발생하는 증발가스 및 연료 주유시 발생하는 증발가스등으로 구분할 수 있다. 증발가스는 주성분이 탄화수소이고, 배출가스는 오염 물질, 질소, 수증기 및 이산화탄소등으로 구성되며, 이중 오염 물질은 인체에 해를 주는 성분으로서 VOCs(Volatile Organic Components), CO(Carbon Monoxide), NOx(Oxides of Nitrogen) 등이 있다.

VOCs는 넓은 의미의 탄화수소 복합물을 통칭하는 것으로 연소과정과 가솔린 Vapors, 솔벤트 등에서 유출되어 지구 온난화의 원인이 되고, 햇빛 아래에서 NOx와 반응하여 Ozone(Smog)를 생성한다. 이때 생성된 Ozone은 눈을 자극하고, 호흡기 질환을 일으키며 심지어 농작물 수확에도 영향을 준다. 이러한 Ozone 문제는 오늘날 인간에게 가장 영향을 주는 것 중의 하나이다. CO는 무색, 무취의 가스로서 불완전 연소시 발생하며 대부분 차량으로부터 배출되고, 낮은 정도로도 정신적 기능과 시력에 영향을 미치며 혈관내에 산소공급을 방해하는 인체에 치명적인 가스로 현재 많은 개선이 진행되었으나, 아직도 몇몇 도심 지역에서는 문제점으로 남아있다. NOx는 Smog중의 황갈색 성분이며 연소 과정중 고온에서 생성되고 주로 호흡기 계통에 영향을 미치며 심할 경우 중추 신경 기능 장애도 유발한다.



〈그림 1〉 Emission Standard Summary US/Euro

또한 디젤 차량에서 주로 발생하는 PM10(Particulate Matter)은 공기중 10 μ m이하의 아주 작은 Particles을 통칭하며 호흡기를 자극하며, 중금속, 황산염, 질산염등을 운반하기도 한다.

2. 배기 규제 동향

오염물의 배출 한도를 법으로 제한한 배출가스 규제는 미국이 선도하고 있으며, 최근 LEV(Low Emission Vehicle) 등급을 배출가스 수준으로 구분하여 TLEV, LEV, ULEV, SULEV등으로 나누어 단계적으로 저 공해 차량의 개발을 유도하고 있으며, 유럽의 경우도 미국과 유사하게 관련 법규를 강화하고 있는 실정이다. 〈그림 1〉은 배기 규제 관련하여 가장 선진국인 미국과 유럽의 법규 동향을 보여 준다.

3. Emission Control 장치

자동차로부터 발생하는 오염 물질을 저감시키기 위한 장치로는 엔진에서 발생된 Blow-By Gas를 연소실로 재 공급하는 방식으로 처리하는 PCVV(Positive Crankcase Ventilation Valve), 촉매의 조기 활성화 및 농후한 공연비 조건에서도 촉매 반응 조건을 조성하기 위하여 Pump를 가동시켜 촉매 앞 부분에 Air를 공급, 배출가스를 저감시키는 장치인 2차 Air Pump System, 연료 계통 및 주유시 발생하는 증발 가스를 포집하여 이를 다시 엔진에 공급 연소 과정으로 처리하는 Evaporative Emission Canister 장치, NOx 저감을 목적으로 배출가스의 일정량을 재순환시켜 연소 온도를 낮추어 NOx 발생을 억제하는 EGR(Exhaust Gas Recirculation) System, 그리고 배출가스 저감의 핵심 부품으로서 엔진 사양에 맞는 용량, 귀금속량, 형상, 장착위치등을 최적화시키므로 최대의 배출가스 정화 효과를 기할 수 있는 촉매

System등이 있다.

4. 배출가스 저감을 위한 적용 기술의 예

배출가스 저감을 위해서는 어느 일부분에 국한되어서는 강화되고 있는 규제에 대응이 불가하므로 다각적으로 접근해야만 한다 따라서 여러 측면에서의 배출가스 저감을 위해 현재 적용되고 있거나 향후 적용 확대될 기술들에 대해서 살펴 보 고자 한다.

- 1) 엔진 Design 측면 : VVT 적용, Swirl 및 Tumble 흡기계를 적용하여 Cold시 공기와 연료의 혼합을 개선
- 2) 엔진 제어 측면 : 연료량 학습 제어, Dual O2 Sensor, Individual Cylinder 공연비 제어
- 3) 배기계 Design 측면 : Closed-Coupled 촉매, Thin-Wall Exhaust Pipe, Air-Gap Exhaust Manifold, Leak-Free Exhaust Pipe 등

4) 촉매 Specification 측면 : 용량과 귀금속 함량의 증대

5) 기타 : Electronic Throttle Control, HC 흡착 System, Electric Heated Catalyst 등

자동차용 촉매의 개요

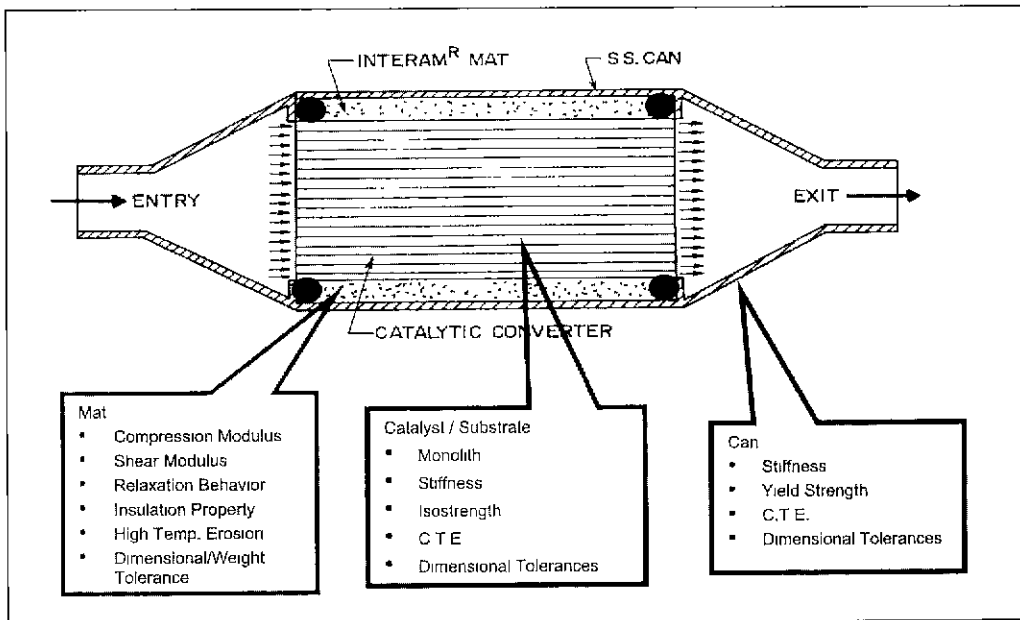
1. 촉매 System 구성

촉매는 크게 Mat, Catalyst / Substrate, Can 등 3가지로 구성되며, 각 구성 요소의 구비 조건은 <그림 2>와 같다

2. 촉매 System 제조 Flow

촉매의 제조 과정은 아래와 같이 크게 4단계의 과정으로 구분할 수 있다.

- 1) Substrate 제조(압출/Ceramic Substrate 경우) : CORNING(美), NGK(日)
- 2) Slurry(Washcoat + Catalytically



<그림 2> 촉매의 구성 요소



자동차 기술

Active Coat) Coating : 세계적으로 ENGELHARD, J.M, DEGUSSA, A.S등이 있으며 국내에서는 HEESUNG ENGELHARD(주), ORDEG(주)가 있음.

3) Canning(Support and Housing) 및 Exhaust System과 Assembly : 국내에서는 세종(주), 대기산업(주), 한국델파이(주) 등이 있음.

4) 자동차 사에 공급, 완성차에 장착된다.

2. 삼원 촉매의 구조와 조성

자동차용 삼원 촉매는 귀금속, 알루미늄(Al_2O_3), Base Metal의 3가지 요소로 구성된다.

1) 귀금속(Precious Metals) : 배출가스중의 HC, CO, NOx를 정화하는 것으로 주로 Pd, Pt, Rh 등을 의미하며, 이 금속들의 특징은 반응 효율 및 내구성이 우수하므로 고가임에도 불구하고 널리 사용되고 있다. 또한 이들 금속은 각 원소에 따라 반응 선택성이 다르기 때문에 사용 목적, 조건에 따라 성분과 양이 결정된다. 최근의 동향은 배기 규제가 강화됨에 따라 촉매의 장착 위치가 엔진에 가까운 쪽으로 이동됨에 따라 내열성이 뛰어나고, Rh, Pt보다 가격 측면에서도 장점이 있는 Pd의 사용 빈도가 높아졌다. 그러나 최근의 사용량 증가에 의해 Pd의 가격이 상승하여 다시 Pt의 사용이 권장되고 있는 실정이다.

2) Al_2O_3 (알루미나) : Washcoat로 사용되며 주로 γ -알루미나를 사용한다. γ -알루미나는 온도가 상승함에 따라 $800^\circ C$ 에서 δ , $900^\circ C$ 에서 θ , $1,100^\circ C$ 이상에서 α - Al_2O_3 로 변화되면서 표면적이 감소하게 된다. 특히 α - Al_2O_3 는 표면적이 극히 작으며 $1,050^\circ C$ 에서도 생성될 수 있다. 그러나 θ - Al_2O_3 상까지는 비교적 표면적이 큰 편으로 활성 저하는 크지 않다.

3) Base Metal : 이들 원소로는 La, Ce, Ni, Ba, Zr, 희토류등이 사용되며, 귀금속과 반응하여 안정성을 향상시키고 귀금속의 분포도를 향상시키는 역할을 한다.

4. 촉매 설계에 있어서 고려해야 할 사항

촉매 설계에 있어서는 대상 규제 법규, Test Mode, 차량 중량, 공연비, Raw Gas 수준, 배출 가스 온도, 촉매의 배압, 촉매 장착 공간, O_2 Sensor의 위치, 촉매 형상, Cell Density, 귀금속 Loading량과 비율, 촉매 체적등을 고려하여 최적화여야 하는데 이 중 몇가지 사항을 설명하겠다.

1) Raw Gas 수준 : 효율이 좋은 촉매를 사용한다고 하더라도 Raw Gas 수준이 높으면 규제 만족이 어려우므로 북미의 LEV 이상의 규제 만족을 위해서는 HC의 경우 $2.0g/mile$ 이하의 수준을 만족하여야 한다.

2) 배출가스 온도 : 촉매가 엔진이 Start된 후 적당한 기능을 나타내기 위해서는 온도가 충분히 높아야 한다. 위치에 따라 온도가 다르며, Exhaust Manifold에 가까울수록 촉매는 온도가 빨리 증가되어 Start시 많이 발생하는 HC를 줄이는데 유리하나, 온도가 과다하게 올라가면 촉매의 활성이 저하되는 경향이 있다.

3) 촉매의 배압 (Back Pressure) : Full Load Road Operation 과정 중 배압이 최소가 되도록 Cross Sectional Area가 충분해야 한다.

4) Cell Density : Cell Density가 증가함에 따라 촉매의 표면적이 증가되어 활성이 증가되나 Pressure Drop이 크며 Blockage의 위험이 있어 현재는 400 Cell을 주로 사용하고 있으나, 향후에는 High Cell촉매의 적용이 불가피할 것으로 판단된다

5) 촉매의 형상 : 촉매 형상은 Cylinder, Race

Track, Oval, Triangle 형으로 대변되며, 원통의 경우가 가장 우수한 유동 분포를 보이나, 이는 장착성의 문제가 적용 여부의 관건이다.

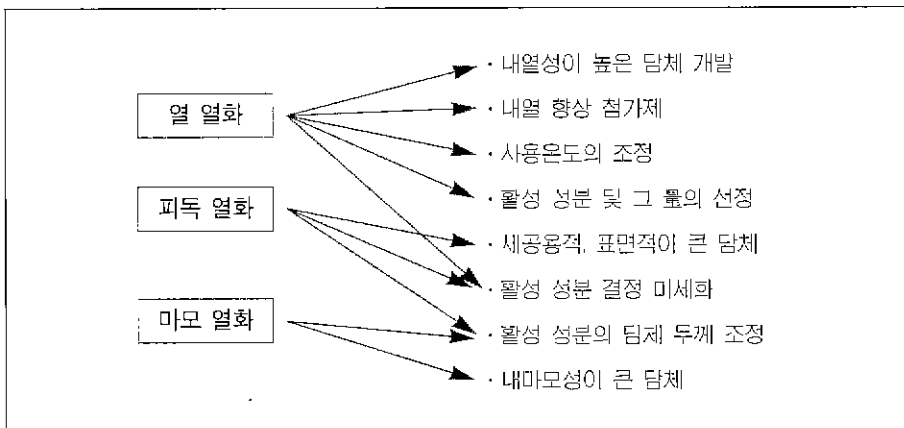
5. 촉매의 열화

촉매는 엔진의 운전 조건, 운전 거리 누적, 사용 연료 및 윤활유등에 따라 정화 성능이 떨어지게 되는데 이를 촉매의 열화 현상이라고 하며, 열화는 열 열화, 분위기 열화 및 피독 열화의 3가지로 크게 분류할 수 있다.

1) 열 열화 : 이 경우는 열에 의해 촉매가 수축되는 것으로 γ -Al₂O₃ 결정이 δ , θ , α 로 변화되면서 Washcoat의 표면적이 크게 감소되는 것으로 MCC 에서 많이 볼 수 있으며, 열 열화에 의해서 촉매의 활성이 감소하여, 특히 Light-Off 온도가 상승하게 된다. 촉매의 Bed 온도가 1,000℃를 넘으면 촉매는 고온 부식, 피로, 열 응력으로 인해 재질 강도가 저하하여 해를 입는다. 1,100℃ 이상에서는 정화 효율이 감소하여 높은 마모율을 갖는다 기본적인 열의 영향은 활성화 상태의 손실과 귀금속의 소결 현상이다. 촉매 장

치의 효율을 최적으로 하는 온도 범위는 700 ~ 900℃사이이며, 최대 1,000℃까지는 문제가 없고, 배출가스 정상 상태에서의 촉매 입구 온도는 400~500℃ 사이이다. 촉매의 과열 현상은 혼합비의 과농, Back Fire, After Burn 등이 직접적인 원인이다. 만약 Rh를 함유한 삼원 촉매에서 온도가 1,000℃ 이상일 때 Rh와 Al₂O₃의 상호 반응으로 Rh를 피하층으로 분산시키고, 산화와 환원의 순환 과정 중 담체 Pt-Rh 입자 위에서의 Rh의 응집은 체적 확산이 최소가 되는 온도에서 산화물이 환원함에 따라 산화 Rh가 형성되어 Rh가 분리된다. 따라서 이에 대한 방지책으로서 Al₂O₃ 담체에 Rh/ZrO₂를 Coating 시켜 잘 분산되는 촉매상을 형성시키기 위해 ZrO₂에 Rh를 포화시키는 방법으로 피독 저항에 열에 대한 안정성을 조합한 방법이 사용된다.

2) 분위기 열화 . 이 경우는 배출가스 중 분위기를 말하는 것으로 공연비가 희박할 경우 Rh가 Rh₂O₃로 반응하여 NO와 CO의 정화가 감소하게 된다. Rh₂O₃의 Rh으로의 회복은 농후한 공연비 조건에서 운전될 경우



<그림 3> 촉매 열화 대책



일부의 회복이 가능하다.

- 3) 피독 열화 ; 촉매 활성은 연료 및 오일에 함유된 Pb, P, S 의 원소에 의해 피독 열화하는데 열화 발생의 메커니즘은 피독 물질이 활성 성분상에 흡착되어 화학적인 영향을 미치는 것과 촉매 표면, 세공을 피복시켜 활성 성분과 배출가스와의 접촉을 방해하는 두 가지가 있다. 피독 열화의 결과로서 주로 고온 영역에서의 촉매 효율에 영향을 미친다. 피독 열화를 저감시키는 방법으로는 첫째 담체의 세공 특성을 개량하여 매크로포어 (Macropore) 용적을 증가시키는 등의 방법으로 피독 물질의 세공 막음을 방지하고 내부에의 확산을 방지하는 것과 둘째, 피독 물질은 최외표면에 부착하기 때문에 활성 성분의 함침(含浸) 두께를 조정하여 피독 성분에 의한 오염 정도를 방지하는 것이다.

다음 <그림 3>은 촉매 열화에 대한 중요 대책을 보여 준다.

6. 촉매 시험 종류

촉매 시험 종류에는 Engine Dynamometer Test, Thermal Shock Test, Synthesised Gas Test, Back Pressure Test, Chassis Dynamometer Test 등이 있다. 이는 촉매 성능을 확인하는 과정임과 동시에 신규 개발 차량에 최적의 촉매 System을 선정하는데 필수적인 시험 방법인데 이 중 몇 가지에 대해서 설명하겠다.

- 1) Engine Dynamometer Test ; Gasoline 과 Diesel의 경우로 대별되며, 내용은 주로 공연비를 일정하게 하는 Static Condition 과 공연비 Amplitude를 변화시키는 Dynamic Condition에서 Test 를 진행하는 방법이 있는데 대표적인 것이 Aging Test이다. Aging Test는 단 기간에 촉매의 내구 특성, Light-Off 특성 및 정화 효율에

대한 검증이 가능하다. 최근에는 이를 통하여 차량 배기 저감 System의 열화 계수를 산출하고, 촉매 자기 진단 System을 개발하는 등 그 활용도가 점점 확대되어 가고 있으며, 방법도 다양하게 개발되고 있다.

- 2) Thermal Shock Test ; 촉매는 Thermal Shock에 대한 저항성이 요구되므로 내구성의 확인을 위해 특정 장치를 이용하여 온도의 변화를 지속적으로 주어 일정 Cycle 완료 후 타진 소리에 의해 Crack 여부를 확인하는 시험 방법이다.
- 3) Synthesised Gas Test ; Engine Test와 부위별로 채취된 작은 Core Sample(1×3")이 사용되며, 이 시험은 Engine Test 결과를 확인하는데 주로 활용되고 연속적 생산과 품질 관리에 대해서 활성 값을 설정한다.

결 론

이상에서 자동차 배출가스 정화용 촉매에 대한 이해를 돕고자 기본적인 내용에 대해서 알아 보았다. 미국, 유럽을 비롯한 선진국에서는 환경 공해의 심각성을 인식하여 대기 보존을 위한 관련 법규를 강화함과 동시에 저감 System의 고장시 자체적으로 진단할 수 있는 기능까지 갖추도록 하는 등의 방법(OBD System)을 법규 내용에 포함하여 자동차로부터의 대기 오염을 방지하도록 자동차 Maker에 요구하고 있으며, 이러한 추세는 일본을 포함한 전 세계로 확대될 전망이다.

우리 나라도 환경 정책의 필요성이 인식되어 현재 2000년 규제가 시행되고 있으며, 조만간 미국의 LEV 수준의 규제 도입도 검토되고 있는 것으로 알고 있다. 따라서 미래의 자동차 산업에 있어서 배출가스 저감 기술은 자동차 산업의 선진화를 판단하는 중요한 척도라고 볼 수 있다.

<박정국 편집위원: ckpar@hyundai-motor.com>