



저공해 자동차를 위한 촉매기술 동향

Trends of Automotive Catalyst Technologies
for Low Emission Vehicles



여 권 구 / 현대·기아연구개발본부 선임연구원
Gwon Koo Yeo, Hyundai-Kia Motor Co.

1. 배경

최근 오존경보 및 지구의 오존층의 파괴 등 환경공해가 갈수록 심해짐에 따라 각종 질병, 생태계를 파괴하는 각종 유해물질에 대한 관심과 더불어 이러한 환경공해를 줄이기 위한 분야의 연구가 활발히 진행되고 있으며, 환경보호를 위한 각종 규제가 강화되고 있다. 대기오염은 자동차에 의한 오염이 가장 큰 비율을 차지하면서 그 중 일산화탄소, 탄화수소, 질소산화물, SOOT 등에 의해 신체 각부의 산소결핍, 눈병, 폐기능장애, 광화학스모그 등의 현상으로 심각한 문제를 발생시키고 있고, 또한 이산화탄소에 의한 지구의 온난화 현상 등을 야기시키고 있다. 이에 따라 환경공해에 커다란 영향을 미치는 자동차 배기ガ스 성분들이 인체에 미치는 영향을 파악하고 이 성분들을 분석, 저감시키기 위한 연구가 선진국을 중심으로 활발히 진행되고 있다.

미국 CARB(The California Air Resources Board)에서는 현재의 규제 성분인 CO, HC, NOx, PM(Particulate Matter) 등에 대한 규제치 강화와

더불어 포름알데히드를 포함한 NMOG(Non-Methane Organic Gases)로 보다 강화된 규제치를 적용하기로 하였다. 또한 EPA(Environmental Protection Agency) 및 CARB에서는 자동차로부터 배출되는 유해성분들 가운데 25종을 확인하였으며, 이 중 11종에 대해 암유발과 관계가 깊은 것으로 보고 이들에 대한 규제를 점점 더 강화하고 있는 설정이다. 이러한 북미의 배기규제 강화는 촉매 및 엔진 시스템 개발에 크게 관계가 있으며, 그러한 관계를 살펴보면 Tier1(0.25HC)의 경우에는 삼원촉매를 UCC(Underfloor Catalytic Converter)형태로 사용하고 1cc HC배출에 5.5Km 주행하는 엔진기술에서 규제를 만족 시킬 수 있고, TLEV(0.125NMHC)에서는 UCC형태의 삼원촉매와 8.9Km/ccHC 엔진기술로 가능하고, LEV(0.075NMOG)규제에서는 보다 신기술의 삼원촉매와 15.3Km/ccHC 엔진기술이 요구되며, ULEV(0.04NMOG)에서는 MCC(Manifold Catalytic Converter) 또는 CCC(Close Coupled Catalytic Converter)와 UCC를 사용하는 촉매시스템과 34.6Km/ccHC의 공연비 제어에 신기술 엔진제어기술이 요구되며, SULEV(0.01NMOG)에서는 신

기술의 CCC와 신기술의 UCC와 138Km/ccHC정도의 엔진기술이 요구되므로 보다 더 발전된 신기술의 엔진제어시스템이 요구된다.

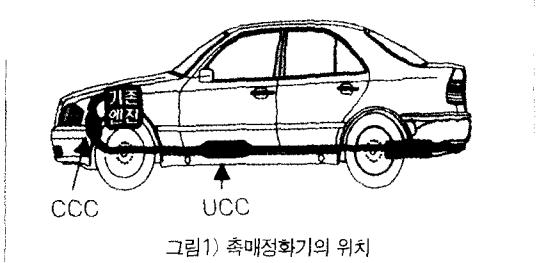


그림1) 촉매정화기의 위치

2. 자동차촉매의 역할

자동차의 저공해를 위한 연구에는 크게 6가지로 대별되는 분야의 연구가 병행되어야 한다. 윤활분야, 연료분야, 후처리 장치 분야, 엔진분야, 재료분야, 각종 Sensor분야 등 많은 연구진이 연구를 활발히 진행하고 있다.

자동차의 배기가스를 줄이는데는 엔진, 윤활, 연료분야외 없어서는 안되는 분야가 촉매를 사용한 후처리 장치이다. 보통 배기가스규제를 만족시키기 위하여는 90%이상의 배기가스의 저감이 필요하기 때문에 촉매가 없어서는 저 공해 및 규제의 만족은 있을 수가 없다.

촉매를 구성하는 성분은 크게 귀금속, 지지체, 산소저장성분, 안정화제 등으로 대별할 수 있다. 배기가스와 촉매의 반응은 기체-고체간의 반응으로 기본적인 설계원칙은 배기가스와 접촉할 수 있는 촉매성분을 만드는 것이며, 고온에서 촉매성분들을 안정화시키데 있다.

탄화수소(HC)와 일산화탄소(CO)의 산화에서 촉매제의 역할은 우선 귀금속 표면에 산소가 흡착하고 흡착된 각각의 산소는 또 귀금속 촉매제에 흡착되는 CO와 HC와 쉽게 반응하게 된다. 질소산화물(NOx)의 경우는 촉매표면상에 NO가 흡착되고, 질소원자가 촉

매표면에서 이동하여 쉽게 질소원자간의 결합이 이루어져 질소(N₂)로 촉매표면에서 탈착된다. 이 때 남은 산소는 흡착되는 CO나 HC와 반응하여 촉매표면이 깨끗해진다. 지지체의 역할은 귀금속의 분산을 유지시키며, 안정화시키고 배기가스와 접촉시키게끔 하는 것이다. 산소저장성분의 역할은 공연비의 농후, 회박조건에서 산소를 저장, 방출을 통하여 HC, CO의 산화반응 촉진과 NOx의 환원반응을 촉진시키는 것이다. 또 안정화제는 과도한 운전조건에서 지지체와 산소저장성분, 귀금속과 지지체의 화합물형성을 억제 시키는 역할을 한다.

촉매연구개발은 촉매제와 반응하지 않고 산소저장성분과 지지체의 안정성을 향상시키기 위한 안정화제의 개발이 필요하고, 저온활성을 향상시키고 촉매성능을 향상시키기 위한 촉매제의 분산도 향상, 기체상태의 반응물과 지지체상의 촉매제와의 반응을 향상시키기 위한 귀금속의 분포도 향상 등에 주안점을 두고 이루어지고 있다.

3. 자동차용 배기가스 정화용 촉매 개발

최근의 강화되는 배기가스 규제를 만족시키기 위한 촉매 연구 및 개발 현황을 보면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

3-1. 촉매개발의 기본개념

3-1-1. 저온활성특성

저공해 및 강화되는 규제의 만족은 시동 초기에 발생되는 배기가스를 얼마나 빨리 정화시키느냐에 달려 있으므로 촉매의 저온활성특성을 향상시키기 위한 연구는 필수적이라 할 수 있다.

기본개념은 시동초기 산소의 흡착을 향상시킴으로 CO의 산화반응을 촉진시키는 개념이다. 저온상태에서는 귀금속 상에 CO가 강하게 흡착됨으로 CO₂로의



배기

반응이 원활하지 못하는 현상이 발생되므로 귀금속 주위에 전기화학적으로 개량시킨, 즉 Promotor(예: Ce)를 귀금속 주위에 위치시킴으로 산소를 흡착시켜 강하게 흡착되는 CO를 반응시키는 개념으로 저온활성향상에 효과적이다.

3-1-2. 고온안정성(내열성)

시동초기의 배기가스를 빠른 시간에 줄이기 위하여 촉매를 엔진에 가깝게 위치시키는 CCC의 적용이 세계적인 추세에서 촉매는 보다 높은 온도에서 운전이 되게 된다. 따라서 현재까지 UCC에 적용되었던 촉매의 사용은 바람직하지 못하게 되었다.

내열성을 위한 촉매에서 가져야 할 특성으로

- 귀금속 분산도의 유지
- 작은 CeO_2 결정립의 보존
- 귀금속의 합금이나 복합화합물 형성 억제
- 안정한 알루미나 표면적의 유지
- 촉매Washcoat의 다공성 유지 등이다.

이들 중 가장 중요한 것은 세리아(CeO_2)의 안정성으로 높은 분산도를 유지시키는 것으로 Base Metal을 이용하여 Rh-Ce-Complex를 형성시키는 개념의 세륨화합물에 대한 연구 진행이 이루어지고 있으며 또한 Rh을 사용하는 촉매에서는 고온, 희박연소(Lean) 조건에서 산소와 결합된 $\text{Rh}^{3+}-\text{O}_3$ 의 형성 또는 알루미나와 결합된 $\text{Rh}^{3+}-\text{Al}^{3+}-\text{O}_3$ 를 형성 함으로써 활성이 크게 감소되므로 불안정한 Rh-Base Metal Oxide를 형성시켜 Rh의 Sintering을 억제시키기 위한 Base Metal Oxide에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

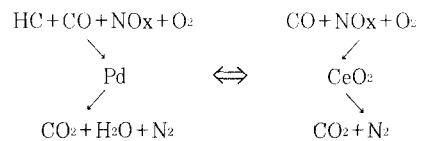
3-2. 가솔린 촉매개발 동향

3-2-1. Pd Only 삼원촉매

저온활성특성과 내열성이 우수한 Pd를 이용한 촉매의 연구가 최근에 많이 진행되었으며, 기본개념은 HC, CO, NOx를 Pd와 Ceria를 비롯한 BMO(Base Metal Oxide)를 Promotor로 하여 동시에 제거시키는 것이다.

이 촉매는 CCC작용에 적합하다고 볼 수 있다.

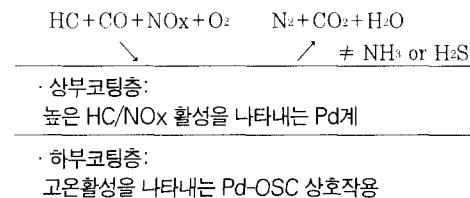
● 반응 메커니즘



Rh과 같은 거동은 Rh과 같은 거동은 Pd only 삼원촉매에서 가장 중요한 부분으로 Rh없이 NOx를 제거하는 것이다. 여기서는 다음과 같은 성분들을 이용하여 NOx의 반응을 촉진시킬 수 있다.

- Pd함유 산화물: Li, Na, K, Rb, Ca, La 등
- Pd안정화를 위한 Base Metal Oxide : 전이금속 또는 희토류성분

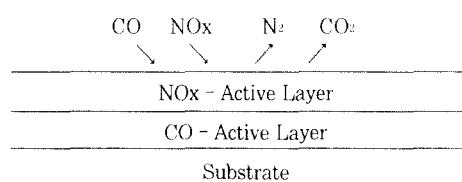
● 설계개념



3-2-2. Pd/Rh계 삼원촉매

구분된 귀금속의 코팅으로 귀금속 복합화합물 형성을 억제시키고 Washcoat의 조정으로 반응을 촉진시키는 개념의 촉매이다. 이 촉매는 CCC나 UCC 적용에 효과적이다.

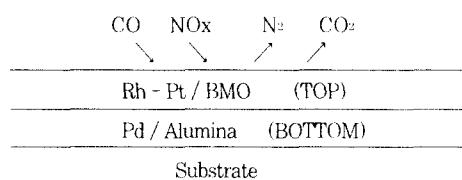
- 설계- 특성을 고려한 다중층 기술
- 반응의 촉진을 위한 Washcoat 최적화



3-2-3. Pd/Pt/Rh계 삼원촉매

Pt/Pd/Rh촉매의 특징은 일반 세리아를 줄임으로 Rh과의 반응을 억제시키며, 산소저장능력을 향상시키기 위한 직접귀금속-세리아 접촉을 이용, 저온활성특성 및 HC/CO의 정화효율 극대화를 위한 최적화 Pt의 사용, 귀금속간의 화합물 형성을 억제시키기 위한 Pd과 Rh의 분리된 코팅층으로 최근에 보다 더 개발이 활발하며, CCC나 UCC적용에 유리하다.

● 설계개념



이 설계방식은 NOx의 성능을 유지하기 위하여 코팅층을 분리하여 Pd/Rh의 화합물 형성을 억제시킬 수 있으며, BMO와의 상호보완적 작용을 이용하여 Rh-NOx반응을 촉진시키는데 효과적이다. 상기에서 언급한 촉매사용에 있어서는 배기ガス규제가 강화되면서 촉매의 위치가 엔진에 가깝게 됨으로써 이러한 CCC적용에 있어서 고려되어야 할 요소들로 귀금속의 종류, 산소저장성분 함량, 체적, 컨버터의 개념(CCC, CCC+UCC 등), 담체종류, 위치, 저온시동형태, 귀금속함량 등으로 나타낼 수 있다. 또한 촉매의 성능을 최대화, 최적화를 위하여 최근에 한 촉매상에 Zone을 구분하여 Pt나 Pd가 많은 촉매를 적절히 위치시킴에 따라 기존 형태의 촉매보다 성능을 향상시키는 연구와 시동 초기 배기ガ스저감을 위한 촉매로 저온에서 HC를 흡장, 유지시키는 특징을 갖은 제오라이트를 이용하

여 HC흡장촉매를 조합한 촉매의 연구도 진행되고 있다.

3-3. 희박연소의 De-NOx 촉매개발 동향

현재까지 배기ガス 규제 강화에 대한 대응책으로 삼원촉매를 사용하여 왔다. 강화되는 배기ガ스 규제의 다음단계는 배기ガ스규제 강화와 높은 연비를 요구하는 것으로, 이러한 규제 대응책으로 가솔린엔진의 경우 5%의 O₂를 함유하는 가스를 배출하고, 공연비가 약 22정도로 운전되는 린번엔진의 적용 가능성이 큰 것으로 보고 있으며, 연구가 활발히 진행되고 있다. 그러나 희박연소조건에서 CO, HC의 산화는 문제가 되지 않으나 심한 산화분위기에서 환원반응이 요구되므로 매우 어려우며, 이러한 조건에서 NOx를 제거시킬 수 있는 시스템이 절실히 요구되고 있다.

귀금속(Rh)을 사용하는 일반적인 자동차용 삼원촉매사용에서는 희박공연비조건에서 촉매 표면상 산소의 자기파동에 의하여 NOx의 제거가 거의 불가능하므로 희박공연비에서의 NOx의 제거는 또 다른 메커니즘을 이용한 촉매개발이 절대적으로 요구된다. 질소산화물 제거용 촉매시스템으로는 대표적으로 Ir계 촉매와 환원제로서 탄화수소(HC)나 요소(Urea)를 사용하는 SCR(선택적 촉매환원 방식), 공연비 조정상에서 Rich Spike를 사용하는 NOx흡장형 촉매시스템, 그리고 삼원촉매를 응용한 촉매시스템 등으로 구분할 수 있다.

현재까지는 NOx흡장형 촉매의 적용가능성이 가장 크므로 이 부분에 대하여 조금 상세하게 설명하고자 한다. NOx 흡장촉매를 이용한 시스템에서는 Pt상에서 NO가 강산가스(Strongly Acidic Gas) NO₂로 산화되고 이 가스는 흡착물질에 화학적으로 흡착, 저장되고 농후공연비 배기ガス 조건에서 저장된 NO₂를 제거하는 메커니즘을 이용하는 것이다. 그러나 산화단계와 저장단계를 통해서 촉매의 비활성이 발생되며, 비활성 현상은 Pt의 분산도, SOx/NOx 선택성, 저장물



질과/Washcoat간의 상호반응에서 나타난다. 흡장촉매를 구성하는 Ba물질은 NOx를 흡장하는 것 만큼 Sulfur(황)의 흡장특성도 우수함으로 황을 흡장함으로써 촉매의 NOx의 정화성능은 급격히 저감되는 특징을 가지고 있어 최근에는 K를 이용한 NOx흡장촉매의 연구도 활발히 진행되고 있다. 또한, 최근에 프라즈마를 이용한 NOx제거 연구 또한 진행되고 있으나 사용하는 데에는 보다 많은 연구가 필요하다고 본다. 현재까지는 Ir을 사용하는 촉매시스템에서는 활성이 낮고 가격이 고가인 점 등으로 사용상에 한계를 보인다고 할 수 있으며, 삼원촉매의 개선촉매 역시 정화효율 측면에서 단독으로의 사용에는 한계를 나타낸다. 따라서 가장 적용 가능성을 보이고 있는 것은 NOx흡장형 촉매가 가장 유력하며, 향후 보다 강화되는 배기ガス 규제에 대하여는 요소 또는 공연비 Rich Spike를 통한(즉, 환원제를 이용하는) SCR(Selective Catalytic Reduction) 시스템의 적용 가능성도 있는 것으로 본다. 그러나 적용 면에서 촉매 단독으로 적용되는 것이라고 보는 것보다는 각각의 장점을 갖는 촉매들의 조합을 이용한 촉매시스템이 적용될 것으로 본다.

3-4. 디젤촉매개발 동향

지금까지 설명한 것은 가솔린자동차에서의 저공해를 위한 후처리 장치에 있어서 촉매부문의 신기술 개발 동향에 대한 것이며, 디젤자동차의 경우에는 HC, CO, NOx 등의 배출가스가 가솔린자동차 보다 적으나 가솔린자동차에는 배기ガス 정화용 촉매를 장착을 의무화 함으로써 최근에는 NOx와 입자상물질로 기인된 디젤자동차의 배기ガ스에 의한 대기오염이 전세계적인 측면 뿐만 아니라 특히 국내에서도 심각해지고 있다.

입자상물질과 NOx는 디젤자동차에서 많이 발생되는 유해 배출가스이고 디젤자동차의 유해배출가스를 줄이기 위한 방법으로 승용 부문과 상용부문으로 연구를 진행하고 있다. Diesel 부문에서는 4 Way촉매로서 HC, CO, NOx, 입자상물질을 동시에 제거시키는 촉매의 개발이 향후 주종을 이룰것으로 판단되며 현재는 일반적으로 HC, CO, PM중 SOF를 제거시키기 위

한 귀금속(주로 Pt)사용과 세리아(CeO₂)또는 V₂O₅, TiO₂ 등을 조합한 촉매에서 Ba이나 K을 포함하여 NOx도 제거시키려는 연구가 많이 진행되고 있고, 디젤필터를 이용한 DPF 개발 등이 활발히 진행되고 있다. 디젤자동차에서 배기ガス PM을 줄이기 위한 후처리장치로 배출가스 성분 중 입자상물질(Soot를 포함한 Particulate)을 포집하여 별도의 방법(Burner, Heater, 촉매연소, Jet Air를 이용한 물리적 방법 등)으로 제거시키는 Trap기술과 가솔린엔진 자동차와 같이 산화촉매를 이용한 배출가스내 가스상 물질(HC, CO, NOx)과 입자상물질내의 SOF (Soluble Organic Fraction) 등을 제거하는 방법이 있다. 산화촉매는 입자상 물질의 제거효율은 Trap System보다 다소 떨어지나 입자상 물질 중의 SOF 성분과 가스성분을 효과적으로 제거하는 것이 장점이다. 그리고 재생과정이 없어서 촉매 및 담체의 내구성이 우수하고 재생장치 등이 필요 없기 때문에 장착이 쉬우며 추가부담이 없어 가격 경쟁력이 우수하나 입자상물질의 제거성능은 최대 40%수준이다.

Trap System의 경우에는 입자상 물질의 제거효율은 80%~90%이상으로 매연은 거의 제거될 수 있으나 Trap 재생시 온도 제어 등이 어려워 Trap이 파손되기 쉽고, 재생을 위한 부가장치의 높은 가격과 신뢰성의 확보가 어렵다는 문제를 안고 있다. 따라서 Trap System의 개발은 Trap의 내구성과 재생장치의 가격 및 내구성 확보가 해결과제이나, EURO4/5 등 규제를 만족시키기 위하여는 적용이 불가피할 것으로 본다.

최근에는 HC, CO, NOx, PM을 한꺼번에 제거시키는 4 Way 촉매의 개발 또한 활발히 진행되고 있다. 그러나 CO의 경우에 있어서는 낮은 온도에서 운전되는 현상이 나타나며, NOX 흡장촉매에서도 DeNox 성능을 크게 저하시키는 역할을 하므로 디젤자동차의 저공해를 위해서는 후처리장치 만으로는 달성할 수 없으며 엔진부문에서 Intake Air, Injection, Combustion Chamber 등의 개선과 무엇보다도 연료 중의 황성분의 제거 등 연료에 대한 개선이 함께 개발되어야 한다.

(여권구 박사 : yeogk@hyundai-motor.com)