

자동차 배출가스 후처리 장치 특허동향(Ⅱ)

Patent Map : Vehicle Emission Aftertreatment Equipment



김진곤 / 대구가톨릭대학교
Jin-Gon Kim / Catholic University of Daegu



최성배 / 대구가톨릭대학교
Sungbae Choi / Catholic University of Daegu

Ⅲ. 가솔린 엔진의 배기정화기술

1. 서론

배기후처리 장치인 촉매변환기는 1975년에 미국에서 처음 소개되었으며, 미연소 탄화수소(HC)와 일산화탄소(CO)를 이산화탄소(CO₂)와 물로 산화시키기 때문에 산화촉매(Oxidation Catalyst)로 명명되었다. 이 산화촉매는 납에 대하여 취약하기 때문에 강제적으로 무연 가솔린을 사용하도록 하였다. 가솔린엔진으로부터 발생하는 제 3의 오염 물질인 질소산화물(NO_x)에 대한 제어는 배기가스 재순환(EGR, Exhaust Gas Recirculation)이라는 방법에 의하여 구현되었다.

1980년대 초반에 더욱 엄격해진 배출가스 규제에 대하여 질소산화물을 처리하기 위한 방법이 점점 현실적인 한계에 이르렀기 때문에 추가적인 대응 방법을 찾아야만 하였다. 이로 인하여 이중의 촉매 시스템을 고안하게 되었으며, 이 시스템은 질소산화물을 제거하는 환원촉매와 HC와 CO를 제거하는 산화촉매로 구성되어 있다. 이러한 이원촉매는 1980년대를

거치는 동안 삼원촉매(TWC, Three-Way Catalyst)로 점진적으로 발전하게 되었다. 삼원촉매는 한 개의 장치로서 3가지 대기 오염 물질을 동시에 저감시키기 때문에 붙여진 이름이다. 오늘날에는 삼원촉매는 가솔린엔진에서 발생하는 모든 대기 오염 물질을 제어하기 위한 필수불가결한 장치가 되었다.

가솔린 엔진의 배출가스 후처리 장치는 공연비의 역할과 함께 시작된다. 이것은 배출가스의 화학적 성분이 공연비의 함수이고, 배기후처리 장치는 보통 배출가스 성분 사이에서 화학적 반응을 수반하기 때문이다. 따라서, 이들 성분의 상대적 농도가 배기후처리 장치의 설계에서 반드시 고려되어야만 한다. 비록 수 많은 다른 인자들이 배출가스 성분에 영향을 미치지만, 배기후처리 기술에서 주요 인자는 공연비라고 할 수 있다. 이는 공연비(A/F)가 오염물질을 배기후처리에서 얼마만큼 제거할 수 있는가를 기본적으로 결정하기 때문이다. 이러한 공연비는 이론 공연비에 의하여 구분하는 것이 일반적이다. 이 표준화된 비율을 “람다(λ)”라고 한다. 따라서, 이론공연비는 1인 람다값에 존재하며, 희박 연소의 경우는

람다값이 1보다 크며, 농후한 연소의 경우는 1보다 작다. 이같이 람다는 연료와 다른 이론공연비 사이의 비교를 용이하게 한다.

배출가스는 분명히 이론공연비에서 질소, 이산화탄소와 물로만 구성되지 않는다. 또한, 농후한 연소에서는 단지 미연소 탄화수소만이 있는 것이 아니며, 희박 연소에서도 산소만이 남아있지는 않다. 이러한 이유는 다양하지만 모든 촉매에 의한 배기후처리 기술에서 기본적인 문제는 엔진에서 모든 반응이 완전하게 이루어지기 위한 연소 시간이 충분치 않다는 것이다. 배기 밸브가 열려 있는 경우 피스톤은 정지된 반응의 부산물을 배출한다. 배출가스는 항상 평형을 이루는 것이 아니라 연소된 성분과 부분적으로 연소된 성분 그리고 연소되지 않은 성분들의 혼합물로 이루어져 있다. 이러한 평형의 개념은 배기 후처리 장치에서 공연비의 개념과 같이 중요한 내용이다.

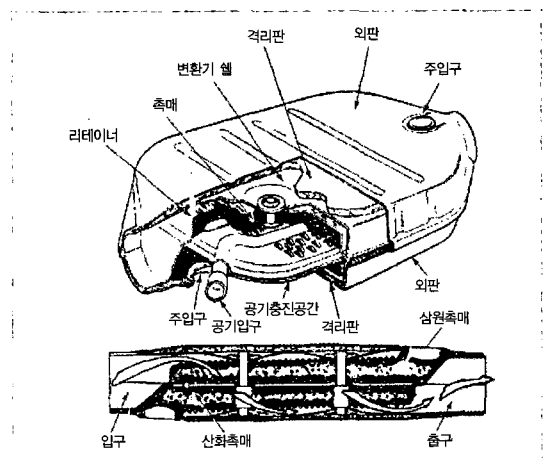
2. 기술의 개요 및 동향

(가) 산화촉매

촉매의 목적은 엔진에 의하여 불완전하게 진행된 연소를 효과적으로 완성시키는 것이다. 촉매는 배출가스가 평형에 도달하는 속도를 증가시키는 것이며, 최종 결과를 바꾸는 것은 아니다. 이것이 촉매의 정의이다. 반응은 촉매가 없어도 발생할 수 있으나, 촉매를 사용하지 않을 경우 너무 반응이 느려서 오염물질의 정화 효율이 매우 미미하게 된다. 오늘날 판매되는 휘발유를 연료로 사용하는 대부분의 자동차는 배출가스 후처리장치를 가지고 있다. 1975~1980년대에 사용되었던 산화촉매는 CO와 HC를 산화반응에 의해 이산화탄소와 물과 질소로 변환시키는 역할을 하는데, 이 때문에 이원촉매(Two-Way

Catalyst)라고 불리기도 한다. 이 산화촉매는 배출가스 중 CO 및 미연소 HC를 저온에서 재연소시키기 위해 백금(Pt, Platinum), 팔라듐(Pd, Palladium) 등의 귀금속계를 산화촉매로 하여 담체에 부착시켜 사용하는 것으로 산소분자가 많은 분위기에서 통과된 배출가스중의 CO는 CO₂, HC는 H₂O와 CO₂로 산화되어 정화시킬 수 있지만 NO_x는 정화시킬 수 없다.

촉매변환기는 펠릿(Pellet, <그림 1>)과 단일체(Monolithic, <그림 2>)의 두가지 형태로 구분할 수 있다. 펠릿 형태의 촉매변환기는 수백개의 작은 비드(Bead)로 만들어진 침상(Bed)과 같은 것을 포함하며, 배출가스가 이 침상 같은 것을 통과한다. 단일체 형태의 촉매변환기에서는 배출가스가 벌집(Honeycomb)구조의 세라믹 블록을 통과하게 된다. 촉매변환기 비드나 세라믹 블록은 얇은 귀금속(로듐과 팔라듐, 삼원촉매의 경우는 백금도 포함) 코팅막이 스테인레스 용기내에 장착되어 있다. 오늘날에는 대부분의 경우 벌집 구조의 단일체 구조의 촉매변환기를 사용하고 있다.



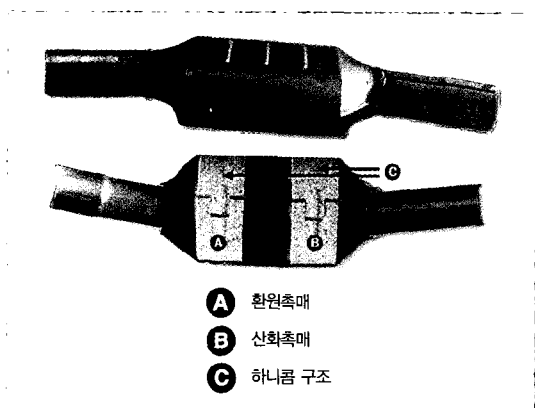
<그림 1> 펠릿(Pellet) 형태의 촉매변환기



〈그림 2〉 단일체(Monolithic) 형태의 촉매변환기

(나) 삼원촉매(TWC, Three-Way Catalyst)

삼원촉매의 목적은 CO, HC, NOx를 이산화탄소, 물과 질소로 변환시키는 것이다. 삼원 촉매의 외관과 내부구조가 〈그림 3〉에 나타나 있다.



〈그림 3〉 삼원촉매 내부구조

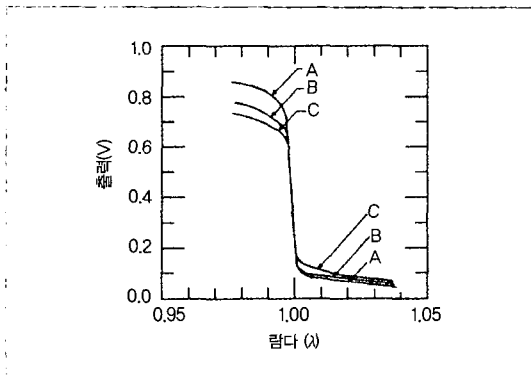
앞에서 언급한 바와 같이 CO와 HC를 산화반응으로 저감시키는 산화촉매가 1975~1980년대에 사용되었으나, 현재는 NOx까지 동시에 80%이상 저감시키는 삼원촉매가 사용되고 있다. 공연비가 희박한 영역에서는 CO와 HC 저감율은 90%이상이지만, NOx 저감율은 급격하게 저하되는 경향이 있다. 한편 공연비가 농후한 영역에서는 NOx 저감율은 90%

수준이지만, CO와 HC 저감율은 낮아진다. 즉, 삼원 촉매는 공기과잉을 람다(λ , 실제공연비/이론공연비)가, λ 1과 λ 1영역에서 CO, HC와 NOx 저감 성능이 서로 반대되며 이들 세가지 배출가스 성분을 동시에 저감시키기 위해서는 엔진에 공급되는 공연비가 이론 공연비로 공급되어야 한다.

실제는 이론공연비를 중심으로 삼원촉매의 변환 효율이 유지되는 공연비폭(창, Window)이 존재하며, 이 폭은 상당히 좁아 공기과잉율(λ)로 표시하면 $0.01(\lambda=1.0 \pm 0.005)$ 이며, 공연비로 표시하면 약 $0.14(A/F=14.48 \sim 14.62)$ 범위이다. 자동차 운전 조건은 가속속(Transient)운전이 많으며 정속(Steady State)일 경우도 속도와 부하 조건이 폭넓게 변하기 때문에 엔진 작동 상태는 매우 까다로운 여건이며, 이와 같은 운전상태에서도 공연비를 항상 삼원촉매 변환 효율폭 이내로 맞추기는 쉽지가 않다.

엔진에서 배출되는 가스의 삼원촉매 전후농도를 비교하여 보면, CO와 HC는 공연비가 농후한 영역에서는 엔진에서의 배출농도가 높으며 촉매 저감효율도 낮아 촉매를 거쳐도 농도가 상당히 높은 상태로 배출된다. 그러나 공연비가 희박한 영역에서는 엔진으로부터의 배출농도가 상당히 낮으며 촉매 저감효율도 높아 CO와 HC 농도는 매우 낮아진다. 반대로 NOx는 농후 영역에서 낮게 배출되며 이론공연비($\lambda=1$)에서 CO, HC, NOx의 세가지 배출가스 성분 모두 촉매 이후에서 낮게 배출된다. 공연비를 $\lambda=1.0$ 으로 조절하기 위한 방법으로는 삼원촉매 전단의 배출관에 설치된 람다센서(λ Sensor)로부터 엔진에 공급된 공연비가 농후($\lambda < 1.0$)인가 희박($\lambda > 1.0$)인가를 감지하여 이 신호를 ECU에 보내며, ECU에서는 엔진에 흡입되는 공기유량 센서의 신호에 따라 연료공급 장치의 공급연료량을 조정한다.

센서출력 특성을 보면 람다센서는 희박한 공연비와 농후한 공연비의 구분 $\lambda=1.0$ 을 경계로 '0' 과 '1' 값으로 감지하여 ECU에 전달한다. 보다 정밀한 제어나 희박연소 제어를 위하여 린(Lean)센서를 사용한다. 린센서는 희박 영역에서 공연비와 출력이 거의 직선적으로 비례하는 출력특성을 가진다. 이 센서는 람다센서(Lambda Sensor) 혹은 산소센서(Oxygen Sensor)로도 불리며, 린센서(Lean Sensor)는 광역산소센서(Wide Range Oxygen Sensor)나 UEGOs(Universal Exhaust Gas Oxygen Sensor)로도 불린다. 람다센서의 가장 일반적인 형태는 포텐서미터(Potentiometer) 형태이고, 이 센서는 기전력을 발생시킨다. 이 기전력은 람다의 함수이며 <그림 4>는 배출가스 온도에 따른 람다 센서의 전기적인 특성을 보여주고 있다.



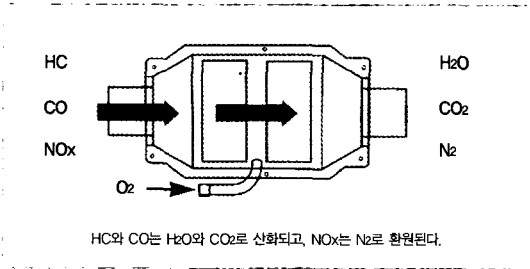
<그림 4> 배출가스 온도에 따른 산소센서의 특성 (Hargreaves, 1986)
A(900°C), B(800°C), C(700°C)

삼원촉매는 CO와 HC를 산화반응으로 NO_x는 환원반응으로 저감시킨다. 촉매는 세라믹이나 금속으로 만들어진 본체인 담체(Substrate)와 귀금속 촉매의 반응도를 높이기 위해 담체와 촉매사이에 중간매체인 Al₂O₃ Washcoat를 입혔으며, 직접 가스와 반

응하는 촉매물질을 가장 바깥에 도포하였다. 촉매는 주로 백금과 로듐(Rh, Rhodium)이 5:1(3~7g/0.5~1.5g) 비율로 사용된다. 최근의 삼원촉매에서는 팔라듐(Pd, Palladium)을 포함한 Pt/Pd/Rh의 Tri-metal 시스템이 사용되는 추세다. 백금은 주로 CO와 HC를 저감시키는 산화반응을 촉진시키고 로듐은 NO반응을 촉진시킨다. 팔라듐은 CO와 HC의 Light-off(반응개시 온도)에 유리하나 NO_x 반응과 Sulfur Poisoning(연료 중에 포함되어 있는 유황성분에 의한 성능저하)에 불리하다. 촉매는 표면온도가 약 550°C 이상으로 가열되어야 정상적으로 반응하며 반응이 시작되는 초기온도는 저온시동 성능에 매우 중요하다. 일반적으로 변환율이 50%가 될 때의 촉매온도를 Light-off 온도라고 하며 가능하면 이 온도를 낮추어야 한다. 일반적으로 Light-off 온도는 250~300°C이며 Pd가 Pt/Ph에 비해 100°C 정도 낮다.

가솔린엔진의 배출가스온도는 아이들링 시 300~400°C, 최대부하시 900°C 정도이나 배출가스가 촉매를 가열시키는데는 상당한 시간이 소요되어 저온시동 초기에 발생하는 HC(시동 2분 이내에 80% 이상 발생)를 저감할 수 없어 촉매를 전기히터나 버너 등의 인위적인 방법으로 가열시키는 방법을 적용하고 있다. 또한 기온이 아주 낮은 겨울철 정체가 심한 대도시에서의 차량 운행 시 촉매 온도가 정상 작동온도 이하로 낮아져 촉매가 정상적으로 작동하지 않을 수 있다는 우려도 있다. 촉매 가열속도를 빠르게 하고 겨울철 온도 저하를 방지하기 위해서는 가능한 한 엔진에 가깝게 설치하는 것이 유리하지만, 반면 촉매가 고온에 장시간 노출되면 성능이 저하되는 열화(Thermal Aging)영향도 고려하여야 하기 때문에 촉매장착 위치도 매우 중요하다.

한편, 삼원촉매에 공기를 주입하는 촉매변환기도 제시되었다. 이것은 산화와 환원 반응에 있어서 삼원촉매와 같은 기능을 하나, 차이점은 내부 촉매 기질 사이에 2차 공기의 투입이 촉매변환기의 산화성을 향상시킨다는 점이다. 이 2차 공기는 두개의 분리된 촉매로 코팅된 세라믹 기질 사이의 중앙으로 공급된다. 전방에 있는 세라믹은 환원반응을 하며, 후방에 있는 세라믹은 산화반응을 한다. 이것은 두개의 촉매변환기가 하나로 되어 있는 것과 같다(그림 5).



〈그림 5〉 삼원+공기 환원/산화 변환기

(다) NOx 촉매

삼원촉매로 배출가스를 후처리하고 이론 공연비로 분사되는 연료를 가지는 엔진들과 린번(Lean Burn) 엔진을 비교할 때 배기후처리를 하지 않고 린번 엔진에서 발생하는 배출가스를 처리하는 것은 가능하지 않다. 비록 산화 촉매로 배기관 끝단에서 극히 낮은 HC와 CO 수준을 얻을 수 있지만, NOx는 아직도 너무 높은 수준이다. 린번 배기후처리의 몇 가지 형태는 NOx 제거를 위해서 필요하다. 그러나, 배출가스의 화학적 반응인 산화반응은 NOx를 제거하기 위하여 필요한 환원반응을 위하여 바람직하지 않다.

린번엔진의 흥미로운 점은 연료 효율이 이론공연

비로 연료가 공급되는 엔진보다 훨씬 우월하다는 것이다. 이것은 삼원촉매의 유감스러운 부작용으로 배출가스를 제거하기 위하여 엔진은 덜 효율적으로 운전되어야 한다. 따라서, 희박연소기관이나 가솔린 직접분사 기관과 같이 희박공연비에서 작동하는 기관에서는 삼원촉매 적용이 곤란하며 다음과 같은 시스템들이 개발되고 있다.

1) NO 환원촉매

“ $2NO = N_2 + O_2$ ”의 환원반응식을 이용하는 촉매로서 이 반응을 일으키는 효율이 우수한 촉매는 아직 많이 발견되지 않은 상황이다. 현재 가장 주목받고 있는 것은 제올라이트계인 Cu/ZSM5 정도이다.

2) 희박 NOx 촉매

산소가 과다한 영역에서 기관에서 배출되는 HC를 사용하여 NOx를 변환시킨다. 200~220℃ 영역에서 사용 가능한 저온 LNC(Lean NOx Converter)가 있으나 열내구성에 약하며 휘발유 직접분사 엔진의 적용은 부적합하다. 압축착화기관의 경우도 효율이 15~40% 수준으로 실용성이 미흡하다. 350℃ 이상 영역에서 주로 작동하는 고온 LNC는 가솔린엔진에 사용한다.

●수동형 DeNOx

배출가스 중의 HC로 NOx를 저감시키는 방식으로 간단하고, 신뢰성이 있으며, 가격이 저렴하나, HC 공급이 증가하여야 NOx 저감효율이 좋아지기 때문에 실용성에 한계가 있다.

●능동형 DeNOx

엔진 개조나 또는 배기계에 HC를 분사하는 방법 등으로 촉매전에 HC 농도를 강제적으로 높여주는 방식으로 구조가 복잡해지고 가격이 비싸지며, 연료

소모도 증가하며, DeNOx 촉매를 통과한 HC 산화를 위하여 산화촉매가 추가되어야 하나 NOx 저감효율이 높다.

3) NOx 트랩

희박영역에서 NOx를 포집하였다가 농후영역에서 배출함으로써 촉매에 의해 질소와 이산화탄소로 변환된다. NOx 트랩은 이론공연비에서 기존의 삼원촉매 기능을 가지고 있으며, 희박 영역에서 NOx 트랩으로 NOx를 흡착하여 저장한다. 연료를 분사(Rich Spike)하거나 공연비가 농후할 때 포집된 NOx를 정화시키고 동시에 NOx 트랩 기능을 복원한다.

NOx 트랩 물질로는 Ba, Sr, K 등을 사용하며, 희박영역의 NO는 백금에 의해 NO2로 변환시켜 NOx 트랩에 저장하고, 공연비 농후시 NOx 트랩에 저장되어 있는 NOx를 N2로 환원시킨다. NOx 트랩은 고온내구성이 우수한 장점이 있으나 연료 중의 황성분에 피독되는 문제점을 안고 있다. 따라서, 연료 중 황성분을 30ppm 이하가 되도록 요구하고 있다. 암모니아나 요소(Urea)를 사용하는 SCR(Selective

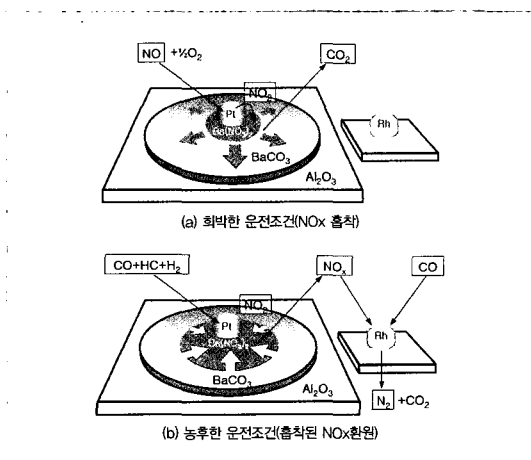
Catalytic Reduction) 촉매는 주로 디젤엔진용으로 개발되고 있다. <그림 6>은 NOx 트랩의 작동 과정을 상세히 설명하고 있다.

4) HC 트랩형 촉매장치

시동 후에 HC를 세공구조의 흡착제에 포집했다가 온도가 상승하면 방출하여 아래에 설치되어 있는 촉매에서 정화하는 방법이다. 흡착제의 열화가 문제시 되고 있으며, 촉매 내측층에 트랩기능을 두고, 외측층에 삼원촉매 기능을 두어 흡착과 정화성능과 내구성을 동시에 가지도록 하는 구조를 개발하고 있다.

1990년대 들어서부터 개발되기 시작한 HC 흡착 장치는 HC 흡착 효율을 증가시키는 방안이 집중되었다. 삼원 촉매의 상하류에 장착되어 이를 보조하는 장치로 사용되기도 하고(도요타자동차 [US5315824]), 배기가스 농도를 측정하여 배기가스를 흡착 촉매로 보내기도하고 통과시키기도 하는 장치(혼다자동차[US5467594]) 등의 기술이 제시되었다. 1993년도에 들어서는 HC 흡착 구조 개선과 더불어 HC 흡착제를 재생하는 방안(포드자동차 [US5373696])이 제시되기도 하였다.

재생 방법으로는 주로 펌프로 외부 공기를 이용하여 흡착된 HC를 산화시킴으로써 흡착제를 재생하는 방법(포드자동차 [US5419124]), 냉간 시 HC를 흡착하고 온도가 상승하면 HC를 방출하는 수동적인 흡착 재생방법(혼다자동차 [US5655362])과 HC 흡착제 위에 가열 히터를 장착하여 일정 이상의 온도가 되면 흡착된 HC를 가열하여 방출하는 적극적인 재생 방법(닛산자동차 [US5804148])들이 제시되었다. 이와 함께, 흡착제의 재생과 함께 냉시동 시 촉매의 Light-Off 온도 도달 이전에 대기로 배출되는 HC에도 관심을 기울이기 시작하였다. 이를 위하여 포

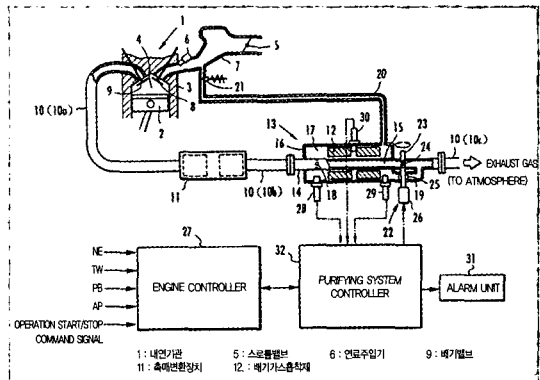


<그림 6> NOx 흡착촉매 작용

드자동차는 1994년도에 촉매가 Light-Off 온도에 도달하기 이전에 냉간 시동시 HC 트랩 장치의 성능을 감시하는 장치(US5524433)를 고안하였다. 이후 2001년에 도요타자동차는 냉간 시 HC를 흡착한 후 열간 시 산화시키는 HC 흡착제와 산화제로 구성되는 장치(US6615578)를 제시하였다.

HC 흡착 구조의 개선과 더불어 흡착된 HC를 정화하는 방법도 개선되었는데 주로 일정 온도를 설정해 두고 이 설정 온도 보다 낮은 경우 HC를 흡착하고 온도가 상승하여 설정 온도보다 높게 되면 흡착된 HC를 방출하는 방법(NGK Ins. [US6029441], 도요타자동차 [US6122910])들이 제시되었다. 1999년도에 혼다자동차는 HC의 흡착량으로 HC 흡착제

의 악화 상태를 감시하여 HC의 흡착 개시 조건을 결정하는 HC 정확을 위한 보조 기능을 가지고 있는 <그림 7>과 같은 방안(US6367245)을 제시하였다.



<그림 7> 혼다자동차의 HC 흡착/탈착시스템

(김진곤 편집위원 : kimjg1@cu.ac.kr)

참고문헌



1. Peter Eastwood, Critical Topics in Exhaust Gas Aftertreatment, Research Studies Press Ltd., 2000.
2. 정용일, 자동차와 환경, 한성대학교 출판사, 2nd Edition.
3. 조강래, 자동차환경개론, 문운당, 2004.
4. Manufacturers of Emission Controls Association, Recent Development in Integrated Diesel Exhaust Emission Control Technologies, Mining Diesel Emission Conference, 1999.
5. <http://www.quickhonda.net/exhaust.html>.
6. <http://www.uvm.edu/~swgordon2./131-01/131web/amandaclark/three-Way-Converter.html>.