

대기정화용 세라믹 하니컴 촉매 및 담체

-NANO 기술 개발 성과-

글 _ 신동우, 윤대현, 박삼식 || NANO 기술연구소
dwshin@nanoin.com, www.nanoin.com

1. 서 론

산업고도화 추세에 따른 에너지 사용량의 증가와 문명 이기의 부산물로서 환경오염 문제가 심각하게 대두되고 있으며, 이를 방지하기 위한 다양한 기술들이 개발 적용되고 있다. 이 중 촉매기술을 이용하는 방법과 분리 및 정제 기술을 활용하는 방법이 사용되고 있으며, 특히 수질 및 대기 오염물질 정화 분야에서 촉매기술은 매우 큰 비중을 차지하고 있다.

촉매는 크게 촉매활성을 나타내는 촉매활성물질과 촉매활성을 향상시키거나 촉매의 수명을 연장시키는 조촉매 그리고, 이러한 촉매활성물질과 조촉매를 지지해주는 높은 표면적을 제공하여 반응면적을 높이는 역할을 하는 담체로 구성되어 있다.

촉매의 이용에 있어 매우 중요한 역할을 하는 담체가 갖추어야 할 조건은 그 적용 특성상 표면적과 접촉면적이 넓어야 하며, 재료의 열용량과 열팽창계수가 낮아야 한다. 또한, 사용온도, 강도, 산화저항성이 높아야 하며, 담체와 촉매의 코팅성 및 호환성이 좋아야 한다. 담체는 구성재료에 따라 크게 금속계와 세라믹계로 나눌 수 있으며, 열악한 환경에서 적용되는 특성상 화학적 안정성이 뛰어난 세라믹계 담체가 많이 이용되고 있다. 담체는 화학반응과 촉매활성물질과의 상호작용에 따라 실리카, 알루미늄 담체와 같이 비교적 높은 표면적을 제공하나 촉매활성은 갖지 않으며 지지체의 역할만을 수행하는 불활성 지지체와 실리카-알루미늄 담체나 제올라이트 담체와 같이 촉매활성을 어느 정도 지니고 있는 활성지지체 그리고, 이산화티탄, Nb_2O_5 와 같이 촉매활성물질과

강한 상호작용을 하는 촉매활성물질 상호작용 지지체로 구분할 수 있다.

일반적으로 대기 정화용 촉매담체로 사용되는 세라믹스계 담체는 주로 압출공정으로 만든 벌집모양의 모노리스(extruded monolithic honeycomb)가 사용되고 있으며, 불활성 지지체와 활성지지체 등은 코디어라이트, 몰라이트, 실리카 성분의 벌집모양의 모노리스 담체에 촉매활성물질 또는 조촉매와 촉매활성물질이 혼합된 담층을 코팅하여 사용하거나, 이산화티탄과 같은 촉매활성물질 상호작용 지지체의 경우 담체 분말과 촉매활성물질을 혼합한 분말을 이용하여 벌집모양의 모노리스를 제조하여 사용한다.

본 고에서는 대기정화용 촉매와 관련하여 발전소, 소각장 등의 탈질(SCR)촉매, 자동차 배가스 정화용 촉매, 디젤용 미립자 제거 필터(DPF)와 이에 사용되는 촉매담체에 대하여 요약하고 그간 상용화된 NANO의 연구 개발 성과를 중심으로 관련 연구개발 현황을 소개하고자 한다.

2. 본 론

2.1 배연탈질 (De-NOx) SCR 촉매

화력발전소, 소각장, 화학플랜트 등에서 발생하는 질소산화물(NOx)의 저감 방법으로는 발생원으로부터 NOx의 배출을 억제하는 방법과 배출가스 중의 NOx를 제거하는 방법이 있으며, 배출가스 처리 측면에서는 선택적 촉매 환원법(SCR)과 선택적 비촉매 환원법(SNCR)이 주로 적용되고 있으나, Fig. 1과 같이 암모니아를 환원제로

하여 촉매를 사용하는 선택적 촉매 환원법 (Selective Catalytic Reduction : SCR)은 질소산화물 제거효율이 우수하여 가장 널리 상용화 되었다.

SCR법은 촉매를 모듈화하여 배출가스가 흐르는 중간에 설치하고, 환원제로 암모니아를 분사하여 촉매층에서 환원반응을 통하여 유해한 질소산화물(NO)을 무해한 질소와 수증기로 분해하여 배출 질소산화물을 저감시키는 방법으로 공정 및 반응조건에 따라 NO가 분해되는 반응은 다양하나 주반응은 다음과 같은 반응을 통해 분해된다.

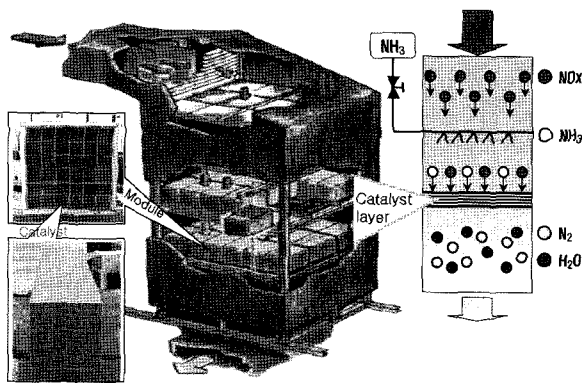
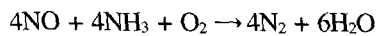


Fig. 1. SCR 시스템 모식도 및 촉매.

SCR 촉매는 1950년대 앵겔하드사에서 백금/팔라듐을 이용하여 개발, 상업화하였으며, 바나듐/이산화티타늄 촉매가 일본에서 개발된 이래 널리 상용화되었고, 현재는 서유럽 특히 독일에서 기술적으로 진일보하고 있으며 가장 많이 설치 운영되고 있다. 일본의 MHI, Hitachi, Nippon Shokubai와 미국의 Cormetech, Engelhard 및 유럽의 Siemens, KWH, BASF 등 대기업 및 다국적기업들이 하니컴 형태 및 플레이트 형태의 촉매를 상용 생산하고 있으나, 기술적으로는 일본이 가장 앞서 있다. 국내의 경우, SCR 촉매의 70% 이상을 차지하는 TiO₂/WO₃ 담체원료를 국산 상용화한 NANO에서 SCR용 하니컴 압출성형 상용화 기술을 확보하여, 2003년 2월 분당복합 화력 발전소에 60 m³의 SCR 촉매를 KOPEC을 통하여 최초 공급한 이래, 현재까지 약 3,500 m³ 이상의 SCR 촉매를 직접 국내 발전사에 공급하거나, SK에너지(주)

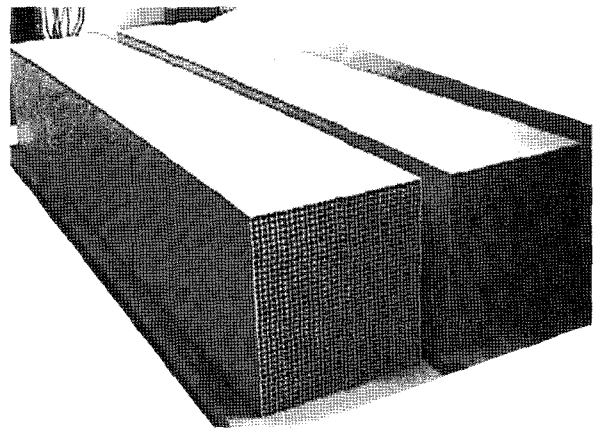


Fig. 2. NANO 생산 SCR 촉매 (35cps).

를 통하여 국내의 소각장, 발전소 및 국외 화력발전소에 공급하고 있다(Fig. 2).

SCR 촉매의 종류는 금속산화물계, Zeolite계, 알칼리토 금속계, 희토류계 촉매 등이 있지만, sulfate화 된 TiO₂를 담체로 한 WO₃, V₂O₅, MoO₃ 등의 촉매활성물질이 조합된 벌집모양의 모노리스(Monolithic honeycomb) 압출촉매가 상용화되어 있다. TiO₂/V₂O₅/WO₃ 시스템의 SCR 촉매에서 촉매의 활성은 촉매활성물질인 V₂O₅와 WO₃의 담지량이 많을수록 높아지고, 동일한 함량의 촉매활성물질을 담지할 경우에는 Table 1의 조합에 따른 촉매활성 평가 결과인 Fig. 3과 같이 촉매활성물질의 V₂O₅의 전구체인 AMV(Ammonium metavanadate)와 WO₃의 전구체인 AMT (Ammonium metatungstate hydrate)를 완전히 용해시켜 담지하는 조합이 가장 높은 촉매활성을 나타낼 수 있다. Table 1은 주촉매 물질인 V₂O₅와 WO₃를 분발 형태로 혼합할 경우와 용해 가능한 전구체 형태로 혼합할 경우의 조합을 나타내었고, 이 촉매 조합의 활성

Table 1. SCR 촉매 조합

Catalyst Sample	V ₂ O ₅	AMV	WO ₃	AMT	Acid Solvent
AM-O		○		○	○
AM-W		○		○	
AW-O		○	○		○
AW-W		○	○		
VM-O	○			○	○
VM-W	○			○	
VW-O	○		○		○
VW-W	○		○		

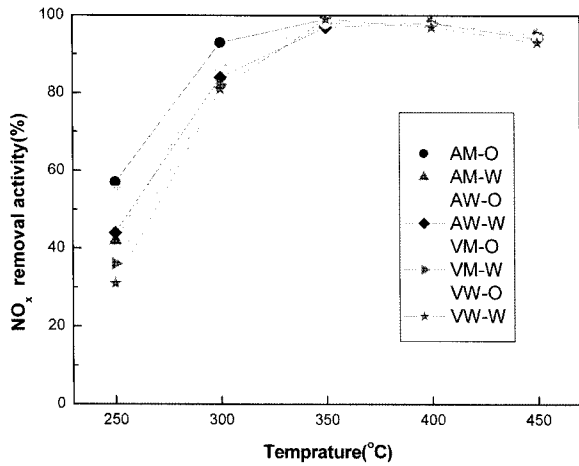


Fig. 3. 촉매활성물질 담지방법에 따른 촉매활성.

도는 Fig. 3에 보여준다.

또한 담체인 TiO₂에 포함된 SO₃의 함량이 배토의 가소성과 SCR 촉매의 압출성형에 미치는 영향은 Fig. 4와 Fig. 5를 통하여 알 수 있다. 담체의 황 함량을 1 wt% (AC-1), 3 wt% (AC-3), 5 wt% (AC-5)로 달리한 TiO₂ 담체를 이용하여 제조한 압출용 배토의 가소성을 측정할 결과, Fig. 4에 나타낸 것과 같이 SO₃의 함량이 많을수록 가소성이 줄어 압출특성이 저하되었다. 기울기가 클수록 압출을 하기 위하여 높은 압력이 요구되며, 3종의 배토 중 1 wt%의 황 함량을 가진 AC-1이 기울기가 가장 낮아 가소성과 압출특성이 가장 우수하게 나타났다.

Fig. 5에 3종의 배토를 이용하여 압출 성형한 하니컴을 나타내었다. 앞의 가소성 측정결과로부터 예상하였듯이 AH-3와 AH-5는 압출 성형성이 낮아서 하니컴 형상을 제대로 압출 못하여 35 cps의 하니컴 성형체를 제조

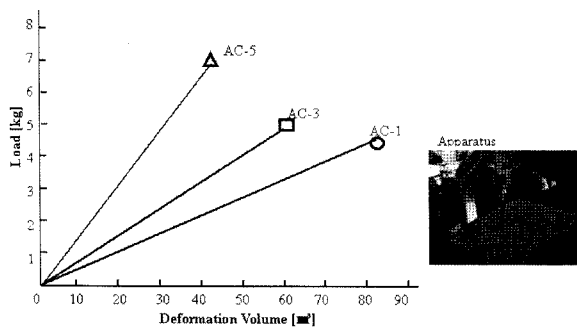
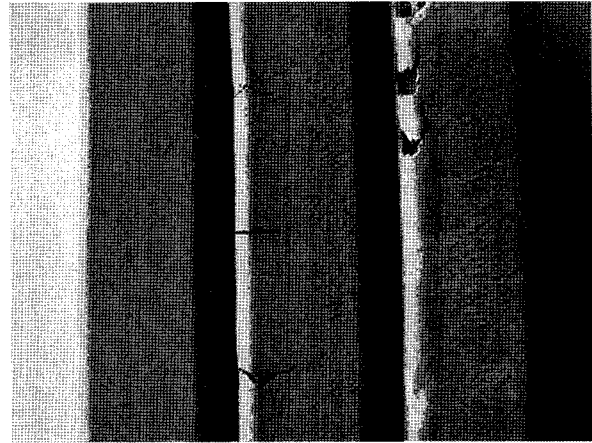


Fig. 4. SO₃의 함량에 따른 배토의 가소성.



(a) 1wt% (b) 3wt% (c) 5wt%

Fig. 5. SO₃ 함량별 배토를 이용한 압출체 사진.

하는데 실패하였다. 가소성의 부족으로 인하여 하니컴의 모서리 부분이 제대로 형성되지 않았으며, 이 결과는 가소성 측정결과와 잘 부합됨을 알 수 있다.

이러한 벌집모양의 모노리스 촉매는 담체로 사용되는 TiO₂와 촉매 활성물질인 WO₃와 V₂O₅ 등의 가격이 비싸고, 타 담체재료에 비해 성형성이 불량하여 촉매의 생산 비용이 높은 단점이 있다. TiO₂와 WO₃, V₂O₅ 등의 사용량을 획기적으로 줄인 염가촉매 개발을 위하여, 성형성이 우수하고 다공성인 재료를 활용하여 고강도 담체를 제조하고 그 위에 고가의 촉매원료를 소량 코팅하는 방법 등으로 질소산화물을 제거할 수 있는 염가 SCR 촉매 개발이 시도되고 있다. 일본에서는 이미 Fig. 6과 같이 세라믹 섬유 페이퍼를 활용하여 담체를 형성하고 WO₃/V₂O₅ 함량을 높인 촉매원료물질을 코팅한 제품이 개발되어 20MW 급 발전소에 장착하여 시운전되고 있다. 이러한 코팅 촉매는 원료가 적게 사용되어 가볍고 가

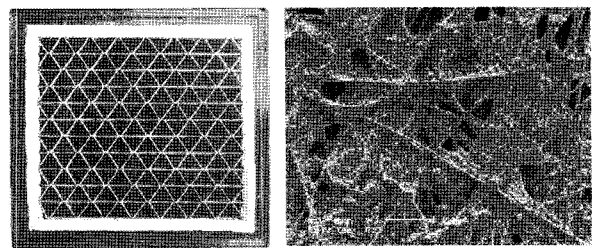
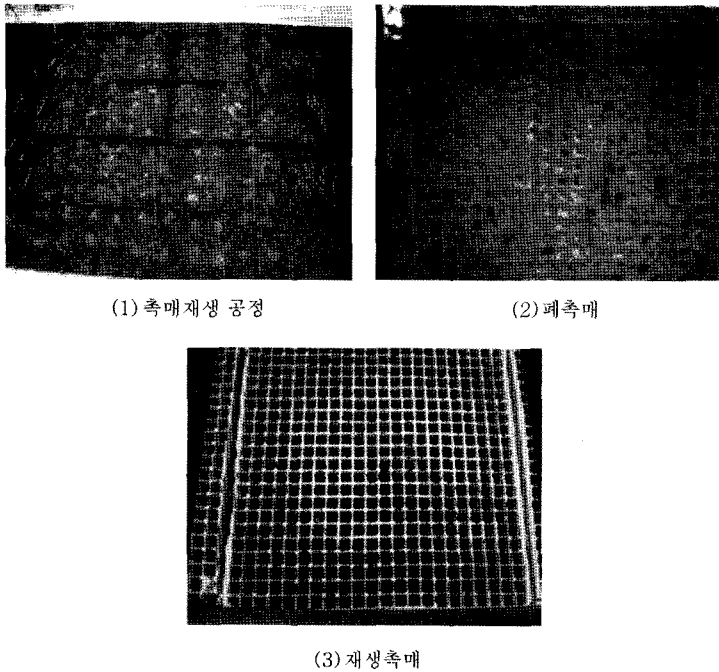


Fig. 6. 코팅 SCR 촉매.



(1) 촉매 재생 공정

(2) 폐촉매

(3) 재생촉매

Fig. 7. NANO 개발 SCR촉매 재생 기술.

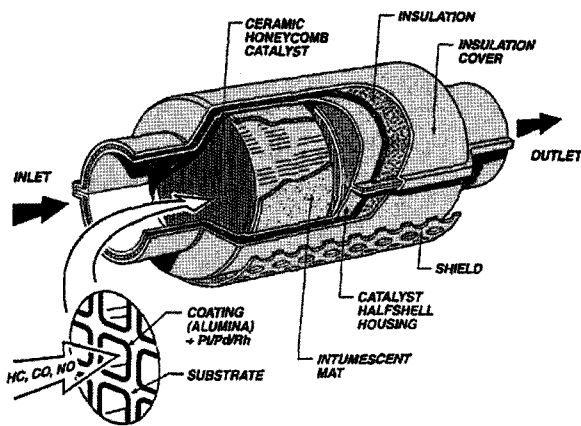


Fig. 8. 가솔린 자동차 배가스 정화용 촉매컨버터.

격이 짝 장점이 있으나, 배기가스내 입자와 충돌시 마모 저항성이 낮아서 고온내구성이 낮을 뿐 아니라 재생사용이 불가하다는 단점이 있다.

촉매 재생의 경우, 이미 장착하여 사용하고 있는 촉매의 성능이 저하되어 교체가 필요할 경우, 교체비용 및 환경폐기물을 줄이기 위하여 촉매가 설치된 장소에서 간단한 방법으로 신 촉매 대비 90% 이상의 성능을 보증하는 재생기술이 독일, 일본 등에서 개발되어 12년 이상 현장

에 적용되고 있다. Fig. 7은 NANO와 한국중부발전(주)이 공동으로 개발한 SCR 촉매 재생기술로서, 향후 교체 시장은 이러한 기술로 대체될 것으로 예상된다.

촉매 활성이 기준이하로 떨어진 폐촉매 (2)를 촉매 재생공정 (1)을 통하여 재생 한 후 신 촉매와 유사한 성능을 보장한다 (3). 이러한 촉매 재생기술을 활용하여 신촉매의 50% 가격에 촉매를 재생하여 2-3회 반복 사용함으로써 촉매 비용과 환경오염을 줄일 수 있다.

2.2 자동차 배가스 정화용 촉매

자동차의 연소과정에서 일산화탄소(CO), 탄화수소(HC), 질소산화물(NOx) 등의 대기오염물질이 생성되며, 이를 정화하는 보편적인 기술로 엔진본체의 배기가스 감소법, 연소실내의 연소제어 방식, 촉매를 이용한 후처리 방식이 있다. Fig. 8과 같이 산화/환원반응에

의해 배기가스를 정화하는 후처리방식이 가장 일반적이면서도 효과적인 기술이며, 출력, 연비, 운전성을 손상시키지 않으면서 배출가스를 정화하는 차세대 자동차 핵심 기술로 인식되고 있다. 자동차 배가스 정화용 삼원촉매는 열적 안정성이 우수한 코디에라이트질 담체 표면에 감마알루미나 등의 다공성 물질을 워시코팅(wash-coating)으로 도포한 후, 백금, 로듐, 팔라듐 등 귀금속 촉매 활성물질을 코팅한 제품이다.

가솔린 자동차에 사용되고 있는 세라믹스 담체는 70년대 중반 미국 코닝(Corning Glass Inc.)에 의해 개발·생산되었으나, 현재는 미국 Corning, 일본 NGK, 일본 Denso 등에서 생산하고 있다. Corning과 NGK가 세계 수요량의 대부분을 공급하고 있는데, 이 두 회사가 코디에라이트 원료 및 조성, 압출기술, 소성기술 등에서 우위를 점하고 있다. 국내에서는 (주)세라컴에서 코디에라이트질 담체를 생산하고 있다.

자동차 배가스 정화장치에 사용되는 촉매담체에 있어서 열충격강도는 중요한 특성이다. 배가스 중의 촉매반응에 의한 급격한 발열과 엔진 시동시의 급열, 엔진 정지

시의 급냉에 의한 급속한 온도변화에 의해 유발되는 열응력에 대해서 높은 열충격 강도가 요구된다. 특히 현재의 촉매활성 향상을 위하여 엔진 근방에 촉매담체를 설치 및 고속운전의 경우 열충격저항은 더욱 중요한 물성이다. 열충격강도는 급열 급냉 내구온도차로 표현되며, 내구온도차는 담체의 열팽창계수에 반비례하며, 자동차 배가스 정화용 하니컴 구조 촉매담체로서는 실온에서 800°C까지의 열팽창계수가 $6 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 이하가 요구되고 있다. 이러한 열팽창계수를 획득하기 위해서는 열충격을 흡수하는 코디에라이트 결정 배향의 조절이 요구되며, 이는 성형공정에서 조절 가능하다. 카올린을 구성하는 카올리나이트 판상 결정이 압출에 의해 셀벽면과 같은 방향으로 배향되고 소성에 의해 코디에라이트 결정이 카올리나이트 결정을 기준으로 성장하므로, 판상형이 잘 발달된 카올리나이트 결정을 주성분으로 하는 카올린의 개발이 핵심기술이다.

담체의 단면형상(셀형상)은 기하학적 표면적, 압력손실, 기계적 강도를 결정하는 중요한 요소로, 셀을 작게 하면 기하학적표면적이 증대되지만 압력손실이 크게 되고, 셀 벽 두께를 얇게 하면 기하학적표면적이 증대되고 압력손실이 감소하지만, 강도가 저하된다. 이러한 특성을 고려하여 현재 셀밀도 600 cpsi (600cell/inch²), 벽두께 4mil (100 μm) 담체가 실용화되고 있으며, 대기오염 저감을 위한 환경규제 강화에 대응하기 위해서는, 귀금속촉매 성능 향상 및 고분산화와 함께 세라믹스 담체의 경량화 및 고표면적화가 요구되며, 이를 위해서는 담체의 고밀도셀화 및 초박벽(Ultra thin wall)화가 요구된다. 담체 셀구조 및 구분은 Table 2와 같다.

미국, 일본 등 기술선진국은 박벽 고밀도(600cps/4mil)

Table 2. 담체 셀구조 및 구분

형태	기준	박벽		초박벽	
셀구조					
셀밀도 (cps)	400	400	600	600	900
벽두께 (mil)	6	4	4	3	2

기술린 자동차 정화용 촉매담체 제조기술을 상용화하여 자국의 국내수요를 충족할 뿐 아니라, 세계 촉매 수요량 대부분을 공급하고 있으며, 강화되는 환경규제에 대응하기 위한 초박벽 고밀도 담체개발을 꾸준히 진행하고 있다. 현재 각형의 600cps 촉매담체가 주로 상용화되어 미국의 Corning, 일본의 NGK, Denso가 양산하고 있다. 미국 코닝(Corning Glass Inc.)은 600cps/3mil, 900cps/2mil 까지 개발하여 SULEV(Super Ultra Low Emission Vehicle) 적용에 대비하고 있다.

일본은 미국에 비해 다소 늦게 촉매담체 실용화가 이루어졌으나, 현재는 자동차 배가스 정화 촉매담체에 있어서 구미선진국에 비해 기술 및 품질경쟁력을 갖추고 있는 것으로 평가되며, NGK, Denso가 Fig. 9와 같은 제품 및 사양으로 세계 수요의 50% 이상을 점유하고 있으며, 1,200cps/2mil까지 고셀밀도 초박벽화를 개발하였다.

국내에서는 자동차 배가스 정화용 촉매담체 전량을 수입에 의존하고 있으며, 한국과학기술원 주관으로 1988년 "자동차 배기 가스 촉매용 세라믹 하니컴 담체 제조개발에 관한 연구"를 수행한 바 있다. NANO 기술연구소에서는 탈질촉매(SCR) 압출 성형 상용화기술 및 세라믹스 신소재 원료 개발에 대한 축적된 기술을 바탕으로 코디에라이트 원료 조합에 대하여 Fig. 10과 같이 육각형셀을 가지는 6mil/600cps의 축소형 담체를 성형하여, 실린

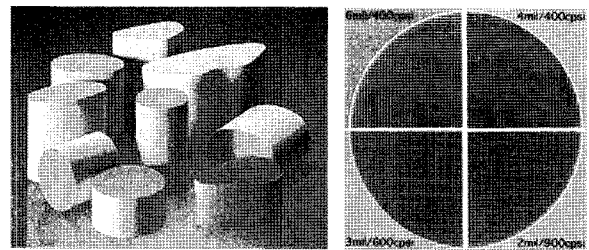


Fig. 9. 일본 NGK 사 자동차 배가스 정화용 담체.

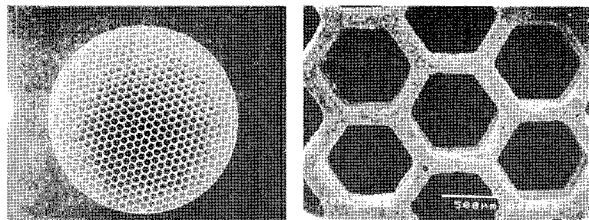


Fig. 10. NANO 개발 육각형셀 코디에라이트질 담체.

더형태의 동일 셀수 대비 30% 이상의 비표면적 증가와 코팅 귀공속을 획기적으로 감소 시킬 수 있는 새로운 형상의 담체 제조기술을 개발하였다.

2.3 디젤자동차 배기가스 후처리장비

디젤자동차는 연소방식의 차이에 인하여 가솔린자동차에 비해 배가스 중의 탄화수소(HC), 일산화탄소(CO) 성분은 적으나 디젤 입자상 물질(DPM; Diesel Particulate Matter)과 NOx가 다량 배출되는 문제를 가지고 있다. 특히, 디젤 입자상 물질은 불용성 유기분(IOF; Insoluble Organic Fraction)인 고체탄소(soot)와 가용성 유기분(SOF; Soluable Organic Fraction)인 탄화수소 그리고 황산염 등으로 구성된 0.1~0.25 μ m 크기의 미립자로 각종 호흡기질환의 원인과 발암물질로 간주되고 있으며, 시정 장애의 주원인으로 국내외적으로 디젤입자상물질에 대한 규제가 강화되고 있다.

이러한 디젤엔진에서 배출되는 디젤입자상물질, NOx, HC, CO 등을 줄이기 위해서 경유의 품질을 개선하는 연료개선과 연소실의 개선, 고압분사, 연료분사량 및 분사 시기 전자조절, 터보 인터쿨러, 배가스 재순환 등의 엔진 개량 등의 방법으로 어느 정도까지 목표를 달성할 수 있으나, 점차 강화되는 배기가스 규제치를 만족시키기 위해서는 후처리방법에 의한 정화장치가 필요하다.

현재 디젤엔진의 입자상물질을 제거하기 위한 후처리 장치에 주로 사용되는 세라믹 디젤입자상 물질 필터(DPF; Diesel Particulate Filter)는 가솔린자동차용 하니컴을 필터화한 것으로 1979년에 처음으로 제조되었다. 이후 여러가지 모양의 하니컴 필터가 고안되었으나 그 대표적인 모양은 Fig. 11에 나타난 것처럼 하니컴의 양 끝단을 서로 엇갈리게 체크모양으로 밀봉한 것으로 배기가스가 필터를 통과할 때 끝단이 막혀 있어 반드시 다공성의 벽을 통과하게 하여 이 과정에서, 입자상물질이 다공성벽에 흡착되도록 되어 있다. 다공성벽에 의해 포집된 입자상 물질은 전기히터, 버너 등으로 제거하거나 연료에 Ceria 등을 첨가하여 낮은 온도에서 산화가 일어나게 하는 방식 또는 필터자체에 촉매를 담지하여 일정온도 이상의 조건에서 연소시키는 방법을 통하여 필터를 재생한다. 이러한 DPF에 요구되는 특성을 살펴보면 첫째, 배기가스 중의 입자물질을 잘 여과하는 포집효율이 높아야 하며, 둘째, 재생시 발생하는 열에 잘 견디는 내열성이 우수해야 하고, 셋째, 압력손실을 낮게 유지하여 엔진운전을 방해하지 않아야 하고, 넷째, 배가스 중에 포함된 화합물과 반응에 견딜 수 있는 내화학성이 좋아야 함과 동시에 차량의 진동이나 캔닝의 압력에 견딜수 있는 기계적 특성이 우수하여야 한다.

촉매필터 소재로 가장 널리 사용되어지고 있는 Cordierite는 열팽창계수가 작고 다른 기계적인 특성이 우수하여 이 전부터 자동차 촉매에 널리 사용되어 왔으나, DPF로 사용할 경우 검댕(Soot) 재생시 발생하는 고열에 의한 용융현상과 ash와 반응하는 문제가 있다. 이러한 고온용융 및 화학적 안정성 문제를 해결하기 위하여 우수한 내열성과

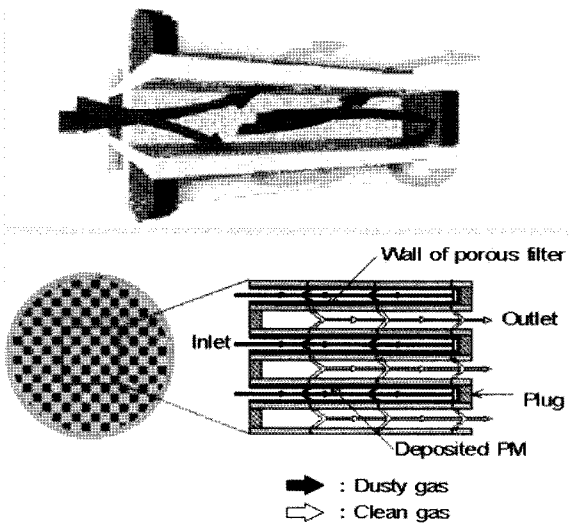


Fig. 11. DPF의 구조

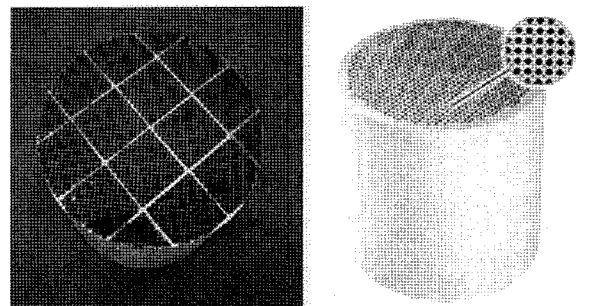


Fig. 12. 탄화규소 및 코디어라이트 DPF 사진.

높은 열용량 특성 및 화학적 안정성을 가지고 있는 탄화규소 재질의 DPF가 일본에서 개발되었다(Fig. 12).

탄화규소 DPF의 제조방법에는 Ividen사에서 사용하는 SiC 분말을 압출성형한 후 2300°C로 가열하여 표면확산 또는 증발응축 기구에 의해 입자결합을 일으키는 재결정화법(Recrystallized SiC)과 NGK사에서 사용하는 Si분말과 SiC분말을 혼합하여 성형한 후 감압분위기에서 소결하는 반응소결법 (Reaction Bonded SiC)이 있다. 하지만, 탄화규소는 원료가격이 비싸고, 제품의 대형화가 어려우며, 고온 및 분위기 하에서 소결을 해야 하는 등 제조상의 난점으로 인하여 고가인 단점을 가지고 있으며, 이 단점을 보완하기 위하여 미국 Corning사 등에서는 Spinel, Aluminium Titanate, Nitride, Cabosilicate 등의 소재를 이용한 연구를 진행 하여 최근 Aluminium Titanate 소재의 DPF를 양산 공급하고 있다.

디젤자동차 배기가스 후처리장비는 크게 디젤산화촉매(DOC; Diesel Oxidation Catalyst)와 DPF로 구성되어 있으며, 최근 들어 NOx 규제치가 대폭 강화됨에 따라 이와 함께 SCR 기술을 접목하는 시도가 진행되고 있다. 현재 디젤자동차 배기가스의 오염물질을 제거하는 장치로는 Fig. 13에 나타낸 연속재생식 촉매(CRT; Continuous Regeneration Trap)가 효과적으로 사용되고 있다. 연속 재생방식은 Johnson Matthey사의 기술로 산화촉매와 DPF로 구성되어 있으며, 산화촉매에 의해 CO와 HC는

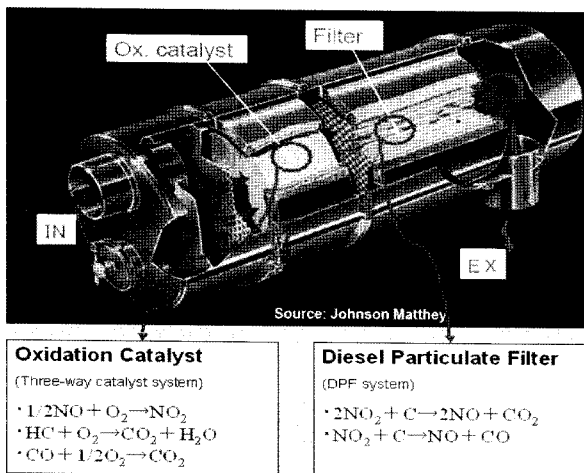


Fig. 13. 연속재생식 DPF 구조 및 촉매내 반응.

CO₂와 H₂O로, NO는 NO₂로 전환되고, DPF에서 NO₂, NO+O 반응에 의해 생성된 산소원자가 soot를 산화시키는 산화구조를 이용한 것으로, 이 장치를 이용하여 CO 및 HC, PM이 90% 저감되며, NOx는 3~8% 정도 감소된다. 그러나, 산화촉매의 성능을 유지하기 위해서는 황 성분이 10ppm 이하인 초저황유(ULSD)를 연료로 사용해야 하는 단점이 있다.

앵겔하드사에서 CRT 촉매와는 다르게 산화촉매를 두지 않고, DPF에 직접 촉매를 코팅함으로써 구조를 간단히 한 DPX 방식의 저감장치를 제조하였다. 이 방식은 재생능이 향상되며, 연료중의 황에 대한 민감도도 감소시켰다.

프랑스 뿌조 사에서는 일본 Ividen사의 SiC-DPF를 사용하여 0.01μm PM을 99% 제거하는 DPF 시스템을 개발하여 2000년부터 디젤승용차에 적용해 오고 있다. 뿌조사의 DPF 시스템은 산화촉매와 함께 SiC-DPF를 사용하며, 연료에 Ceria 첨가제를 사용하여 매 400~500km마다 배출가스 온도를 상승시켜 강제로 재생하는 방식으로 첨

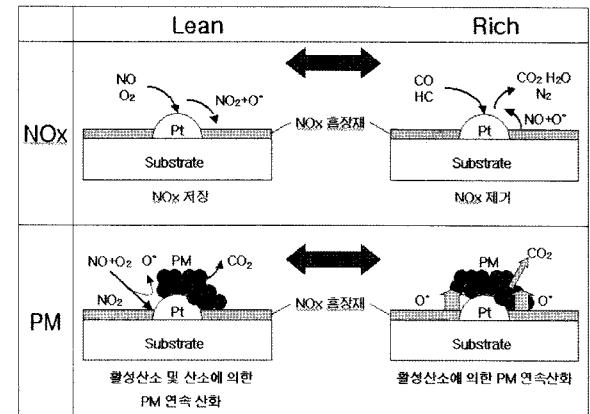
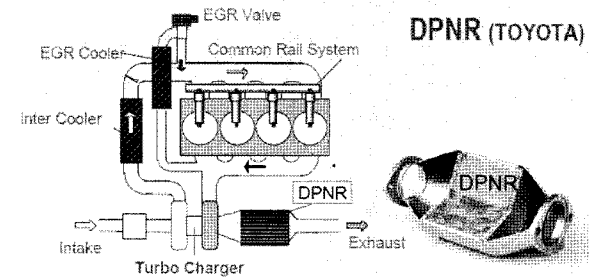


Fig. 14. DPNR의 구조 및 저감원리(자료: SAE paper 2004-01-0578).

가제에 의해 필터내에 축적된 재를 80,000km마다 물로 세척해야하는 단점이 있다.

도요타 자동차에서 개발한 DPNR(Diesel Particulate NOx Reduction) 시스템은 Fig. 14에 나타낸 바와 같이 희박연소 상태(Lean)에서는 PM 포집과 NOx를 흡장시키고, 고부하 상태(Rich)에서는 흡장된 NOx를 환원시킴으로써 필터내에서 PM과 NOx를 동시에 저감시킬 수 있는 후처리시스템이다. 이 시스템에서는 NOx를 줄이기 위하여 고부하 운전이 반드시 필요하기 때문에 후분사방식이 채택된다.

일본 Nissandiesel에서는 암모니아를 발생하는 요소(Urea)를 환원제로 한 선택적환원(Urea-SCR) 시스템의 연구가 진행되어 대형 디젤자동차에 적용이 실용화 단계에 접어들었다. Fig. 15에 나타낸 요소수를 이용한 NOx 저감원리는 요소수를 가수분해하여 생성된 암모니아를 이용하여 NOx를 저감하고 발생하는 암모니아의 Slip은 다시 산화시켜 제거하는 방식이다. 이 시스템은 요소수를 저장할 탱크가 필요하기 때문에 소형자동차에는 적용이 어렵고, 요소수 공급시스템의 구성이 필요한 단점이 있다.

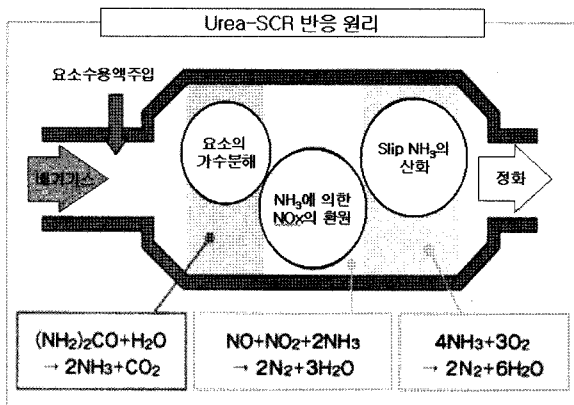


Fig. 15. Urea-SCR 반응원리.

이 밖에 PM의 포집원리는 CRT 방식과 유사하고, 플라즈마를 이용하여 배기가스에 포함되어 있는 NO를 NO₂로 전환시켜 필터에 포집된 PM을 제거하는 방식의 플라즈마 재생방식이 있다. 플라즈마 재생방식은 연료의 유황성분에 제약이 없으며, NOx 제거가 용이한 장점은 있으나, 플라즈마 발생장치 등의 복잡한 장치구조와 전기 에너지 사용에 따른 에너지 효율성의 확보 문제가 해결

되어야 한다.

국내의 DPF에 대한 연구는 1980년대 후반부터 국립환경연구원의 자동차공해연구소를 시작으로 하여 1990년대 이후 본격적으로 진행되었다. 최근 들어 국내기업의 독자적인 촉매기술 개발이 더욱 활발해지고 있다. 국내에서 생산되는 자동차 배기가스 정화용 촉매에 공급되는 담체는 세계 배기가스 정화용 촉매담체 시장을 양분하고 있는 미국의 Corning과 일본의 NGK 등에서 담체를 공급받고 있으며, 국내 자동차 촉매 생산기업인 SK 에너지, 현대모비스, 대우정밀, 일진전기, 블루플래닛 등은 모두 DPF 인증을 획득했으나, DPF 담체는 주로 Corning과 NGK, Ividen에서 공급받고 있는 실정이다.

3. 결 론

세계적으로 지구온난화 방지 및 환경보존 대한 관심이 고조되고 있는 가운데 대기오염 규제가 미국, 일본, 유럽 등의 선진국에서부터 강화되고 있으며, 한국, 중국, 동남아 등도 단계적으로 강화되고 있다. 이에 대응하기 위해서는 사전오염저감 기술개발도 중요하지만 배출되는 유해물질을 저감하는 기술개발이 주요 과제로 대두되고 있다. 대기정화용 촉매기술을 선점한 일본, 유럽이 중심이 되어 강화되는 규제에 대응하고 시장우위를 유지하기 위하여 고효율, 염가 기술이 개발되어야 한다.

이러한 노력의 일환으로 NANO는 첫째 SCR 촉매 제조의 핵심 요소인 TiO₂ 원료, 금형 및 장비, 제조공정의 3대 핵심기술을 국산화하여 그동안 3,500 m³ 이상을 생산하여 국내 발전소 및 독일 및 중국 발전소에 공급한 바 있으며, 지속적으로 생산설비를 증대하여, 2009년 연간 생산량 5,000 m³ 달성함으로써, 생산능력 기준 세계 3대 SCR 촉매 회사를 목표로 하고 있다. 둘째 SCR 촉매 재생기술을 개발하여, 국내 발전소에 장착된 SCR에 적용 시험을 성공적으로 완료 하였다. 이를 통하여 향후 탈질 촉매 교체 시장을 주도해 나갈 예정이다. 셋째 코디에라이트 담체의 경우, 육각셀 고밀도 담체 제조기술을 개발 하였으며, 향후 Zeolite 등의 원료에 적용함으로써 기존 기술과 차별되는 고효율 염가 촉매 개발을 지속적으로

추진해 나갈 계획이다.

디젤 자동차 배기가스 정화용 세라믹 하니컴 촉매 및 담체의 상용화를 위하여 개발 초기 단계부터 수요처인 대기업과 부품공급 전문 중소기업이 협력하여 개발과 시험 평가를 주도하고, 정부와 연구소, 대학이 재정 및 기술을 체계적으로 지원한다면, 디젤 승용차 및 상용차용 DPF와 SCR 촉매의 상용화가 조기에 실현될 것이다.

참고문헌

1. M. Tokaz, S. Jaras and B. Persson, Catalyst Deactivation, Elsevier, Amsterdam : 523-25(1991)
2. G. Busca, L. Lietti, G. Ramis and F. Berti, Appl. Catal. B, Environmental, 18 : 1-36(1998)
3. F. Janssen and R. Meijer, Catalysis today., 16, 157(1993)
4. M. Inomata, A. Miyamoto and Y. Murakami, J. Catal., 62, 140(1980)
5. G. C. Bond and S. Flamerz Tahir, Appl. Catal., 1, 1-31(1991)
6. G. C. Bond, S. Flamerz Tahir and L. van Wijk, Catalysis today., 1, 229-43(1987)
7. J. P. Chen and R. T. Yang, J. Catal., 139, 277-88(1993)
8. J.F. Wight and J.S. Reed: Am. Ceram. Soc. Bull. Vol. 80, pp. 31.(2001)
9. J.F. Wight and J.S. Reed: Am. Ceram. Soc. Bull. Vol. 80, pp. 73.(2001)
10. E.O. Wilson: J. Am. Ceram. Soc. Vol. 19, pp. 115.(1936)
11. H.H. Greger and M. Breg: J. Am. Ceram. Soc. Vol. 39, pp. 98.(1956)
12. S.M. Jung and P. Grange: Catal. Today Vol. 59, pp. 305.(2000)
13. W.T. Bae and D.W. Shin: J. Kor. Ceram. Soc. Vol. 39, pp. 1048.(2002)
14. S.S. Park, D.H.Yoon and D.W.Shin: submitted to JCPR (2007)

●● 신동우



- 1983. 한양대학교 무기재료공학과 졸업
- 1985. 한국과학기술원 재료공학과 석사
- 1993. 영국케임브리지대학 재료공학과 이학박사
- 1985-1986 독일막스플랑크연구소 연구원
- 1987-1988 한국국방과학연구소 연구원
- 1991-1992 일본무기제철연구소 SAT 펠로우
- 1995-현재. 경상대학교 교수
- 1999-현재. NANO 대표이사

●● 윤대현



- 1997. 경상대학교 무기재료공학과 졸업
- 1999. 경상대학교 무기재료공학과 석사
- 2006. 경상대학교 세라믹공학과 공학박사
- 1999-현재. NANO 생산개발팀장

●● 박삼식



- 1998. 경상대학교 무기재료공학과 졸업
- 2000. 경상대학교 무기재료공학과 석사
- 2000-현재. NANO 기술연구소 선임연구원