

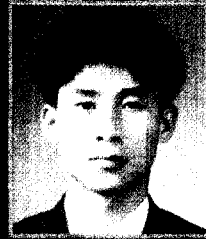


제로에미션 가솔린자동차의 배기후처리 기술개발 현황

State of the Art of the Advanced After-treatment Technology for Zero Emission Gasoline Vehicles



최 병 철
전남대학교 교수
Byung-Chu Cho
Chonnam National University



정 종 우
전남대학교 대학원
Jong-Woo Jeong
Chonnam National University

1. 서론

최근 산업사회의 발전으로 환경오염문제가 심각하게 대두되면서 이들 오염원의 저감을 위해 다양한 기술이 개발되고 있다. 그 중 자동차의 배출원의 저감에 대한 각국의 규제치는 점차 강화되어 가고 있다. 미국 캘리포니아주의 LEV(Low Emission Vehicle) 프로그램과 유럽의 EURO III, IV가 대표적인 규제이다. 특히, 세계적으로 배출가스 규제가 가장 엄격한 미국 캘리포니아 주에서 2004년부터로 예정된 ULEV, SULEV 그리고 ZEV(Zero Emission Vehicle)을 포함한 LEV 2 규제를 발표하고 있다.

가솔린엔진 배기 중의 유해가스 저감 기술은 삼원촉매(Three-Way Catalyst, TWC) 장치를 이용한 냉시동시의 HC와 CO의 저감과 폐회로 루프를 이용한 안정된 엔진 운전을 통한 NOx의 저감을 목적으로 EGR 시스템의 정밀 제어, 점화시기의 조절, 연료 분사제어기술의 향상, 그리고 촉매 체적과 귀금속 담지량 증가의 관점에서 진행되었다. 현재는 종합적인 전자제어를 통한 엔진 요소제어, 냉 시동시의 촉매 활성화

시간 단축, 촉매 효율의 안정화 그리고 촉매 부가장치 기술 개발을 통해서 엄격한 배기 규제에 대응하고 있다. 엔진에서의 배기 저감기술은 각종 센서와 전자 제어기술 향상에 따른 연소실 최적화, 밸브 개폐시기 및 연료시스템의 최적화, 실린더별 공연비 제어, 과도상태의 공연비 제어 등을 들 수 있다.

배기 후처리 기술은 냉시동시에 배출되는 배기 농도가 전 시험 모드에서 배출되는 배기 농도의 상당부분을 차지하고있어 이 기간에 배출되는 배기 저감을 위해서는 저온 활성화와 안정되고 높은 정확도를 나타내는 저열용량과 담지량의 증가가 가능한 Thin Wall의 고밀도 셀 담체, 고밀도 셀 담체의 Canning 기술, 배기 단열을 위한 저열용량의 이중 배기관 그리고 플라즈마를 이용한 광촉매와 HC 트랩과 같은 2차적인 시스템 개발이 저공해자동차 개발의 주요 관건이 되고 있다.

본 고에서는 선진 각국의 가솔린자동차 배출가스후처리 기술의 최근 동향에 대하여 알아본다.

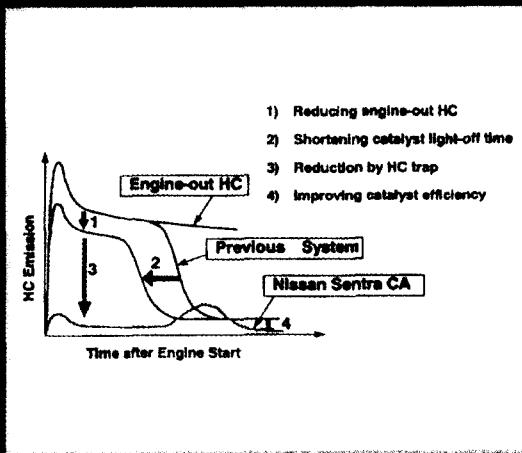


그림1 Concept of Emission Reduction Technologies Nissan

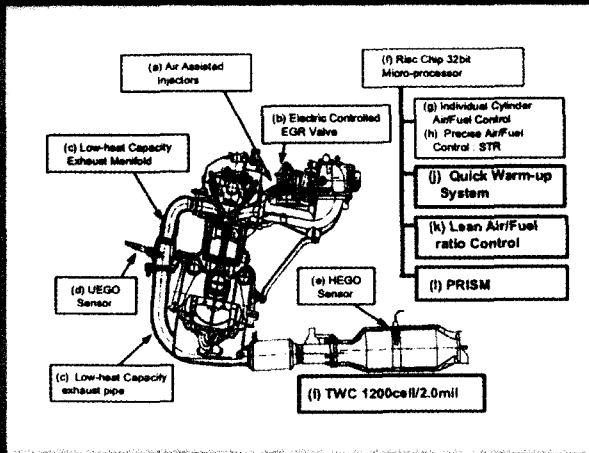


그림2 Overview of SUV EV System Honda

2. 엔진제어기술

현재의 가솔린 엔진 배출가스 저감 기술은 대기 수준의 배기 농도를 요구하는 LEV II, SULEV 규제 대응을 목표로 하고 있다. 이를 위해서는 촉매의 활성 온도에서 정화성능이 보장되어야 함은 물론이고, 냉시동으로부터 초기 가속기간에 배출되는 배기의 저감이 필수적이다. 냉시동시의 HC 저감은 엔진연소에서부터 HC의 저감, 빠른 촉매의 활성, 그리고 HC 트랩 시스템 장착과 같은 접근 방법이 유력하고, 또한 촉매의 정화성능과 엄격한 공연비 제어기술의 향상을 통해서 난기 운전영역의 HC 잔류율을 저감해야만 한다. 그리고, 촉매 담체와 코팅방법의 개선을 통해서 120,000 마일의 내구성 또한 보장되어야 한다. 이것은 연소 향상을 위한 엔진설계와 첨단엔진 제어기술들, 그리고 이 기술들의 유기적인 매칭이 배기후처리 시스템의 진화를 달성하게 하고 있다. <그림 1>과 <그림 2>는 SULEV를 실현을 발표하고 있는 Nissan과 Honda의 배기 저감을 위한 전략적 접근 기술들을 나타내고 있

다. 저공해 엔진 시스템 개발은 엔진 연소에서의 배기 저감과 정확한 공연비 제어 그리고, 촉매가 빠른 Light-Off에 도달하도록 하는데 목적이 있다. Honda 등에서는 연소 향상을 위해서 보조공기분무연료분사기(Air-Assisted Atomization Injector)와 이리듐 스파크 플러그(Iridium-Based Spark Plugs), 그리고 첨단엔진제어로서 32-bit 마이크로프로세서와 유니버설 배기센서(Universal Exhaust Gas Sensor)를 장착하여 모든 연소과정의 공연비를 제어하고 있다⁽¹⁾. Nissan에서는 엔진 운전조건에 따라 두 개의 흡기밸브 중 한 밸브의 흡입공기 유속을 제어하여 스월을 유도하는 스월제어밸브(Swirl Control Valve)를 채택하여, 연소실 내에서 연소의 안정성 향상과 점화 지연으로 높은 배기온도와 HC 저감효과를 얻고 있다. Honda에서 역시 엔진 운전조건에 따라서 흡기밸브의 개도를 변화시키는 VTEC(Variable Valve Timing & Lift Electronic Control)기술을 채택하고 있다^(2, 3). <그림 3>은 스월제어밸브 채택에 따른 흡기유량 증가와 스월유동의 효과를 나타내고 있다.

정확한 공연비제어는 촉매의 정화성능에 상당한 영

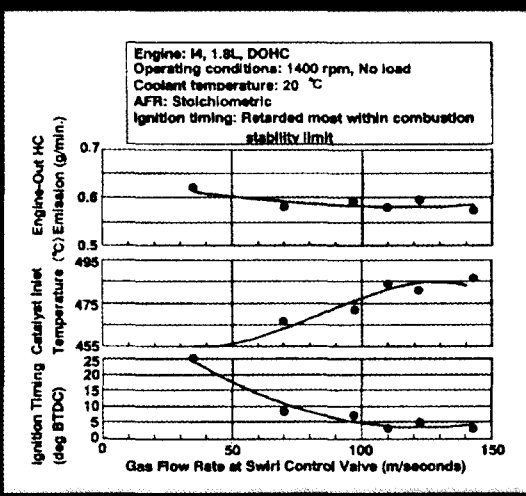


그림3) Effect of Gas Flow Control with Swirl Control Valve

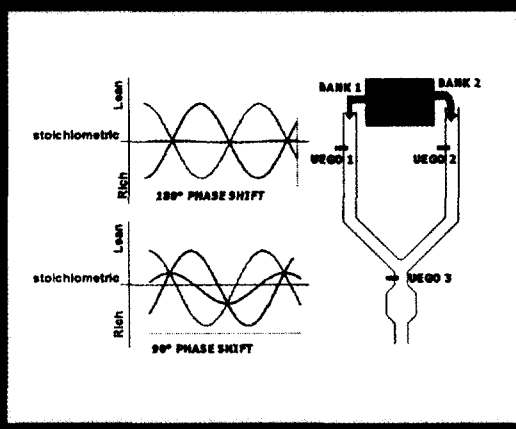


그림4) Variation of Mixed A/F Control for Phase Shifted Exhaust Banks

향을 미친다. 공연비 제어에서 최소의 Frequency와 증폭(Amplitude)을 가진 맥동(Perturbation)은 피하기 힘들다. 따라서, 이러한 맥동을 적극적으로 이용하는 방법으로 맥동을 동조시키는 기술이 개발되고 있다. (그림 4)는 각 실린더에 공급되는 연료를 독립적으로 제어하는 공연비 맥동상전위(A/F Perturbation Phase-Shift) 기술을 이용하여 맥동을 최소화하여 촉매에 유입되는 배기의 조성을 최적화한 예이다⁴⁾.

이 기술의 개발은 NO_x 저감을 위한 EGR의 적용이 불가능하고 촉매의 높은 공간속도 조건이나 냉시동시에 유효하다.

3. 배기후처리 기술

3.1 Thin Wall의 고밀도 셀 담체

냉시동시의 배기저감을 위해서는 엔진으로부터의 배기 열손실을 최소화하고 저열용량의 담체와 저온활성이 가능한 촉매의 개발이 요구된다. 특히, 촉매의 Light-Off 온도를 감소시키기 위해서 Thin Wall의 고밀도 셀 담체 개발, Washcoat 개발, 담지 귀금속 설계 기술, 그리고 Canning 기술 등이 이루어 져야만 한다.

Thin Wall의 고밀도 셀 담체기술은 현재 2.0 mil(0.051 mm)/1,200 cpsi(Cell Per Square Inch)의 실용화단계까지 이르고 있다. 이것은 배압과 엔진 성능 저하를 최소화하는 범위에서 이루어져야하고, 캐닝 기술향상과 내구성이 확보되어야 한다. 고밀도의 셀 담체는 넓은 표면적을 가지고, 냉시동 시 촉매의 빠른 활성을 가능케 하는 적은 열관성(Thermal Inertia)을 확보할 수 있다. 워업(Warm-Up) 운전 중에는 고밀도셀 담체 촉매가 정확성능이 우수하게 나타나는데, 이것은 촉매가 열적평형(Thermal Equilibrium)에 도달하여 벽 두께에 따른 담체의 열량(Thermal Mass)보다는 표면적 증가에 따른 물질 전달특성(Mass Transfer Characteristics)이 촉매정확성능을 좌우하기 때문이다⁶⁾. 촉매의 Light-Off 시험에서는 담체 벽 두께가 감소할수록 낮은 Light-Off 온도를 나타내는데, 담체의 저열용량에 따른 촉매의 급속한 온도증가에 기인한다⁶⁾. 셀 밀도와 표면적, 그리고 용적밀도(Bulk Density)와의 관계를 Nissan의 경우로서 (그림 5)에 나타내고 있다. 그림에서 셀 밀도 증가에 따라서 표면적이 증가하고, 벽 두께의 감소에 따라서 용적밀도가 감소하고 있다. 1200 cpsi, 2.0 mil의 촉매가 같은 셀 밀도의 2.5 mil의 촉매보다 20% 정

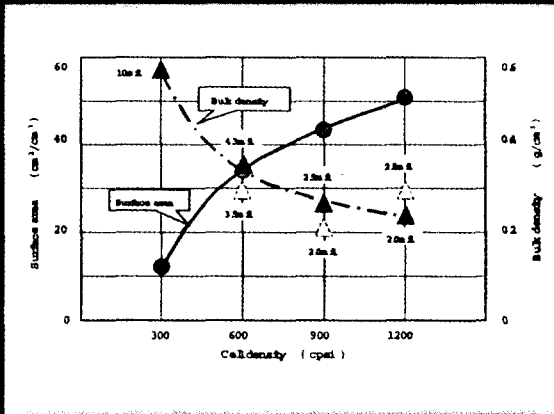


그림5 Relationship Between Cell Density, Bulk Density and Surface Area

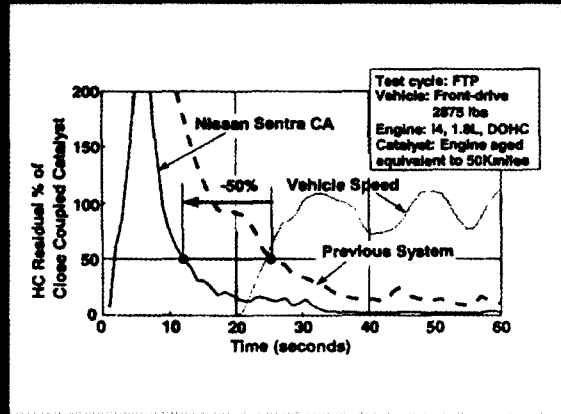


그림6 Reducing Catalyst Light-off Time

도 더 낮은 용적밀도를 나타내고 있다. 또한, 셀 밀도 증가에 따라서 Back-Pressure가 증가하나, Thin Wall의 채택으로 엔진 출력손실을 2 kw까지 최소화 하고있다. 표면적 증가는 귀금속의 분산도와 물질전달 특성을 향상시키고, 벽두께 감소는 열관성을 감소시켜 Light-Off 시간을 단축시키고 촉매성능을 향상시킨다.

3.2 정확성능 향상을 위한 촉매의 개발

고밀도 셀 촉매와 코팅기법의 개발은 귀금속 담지량을 증가시킬 수 있어서 귀금속들의 가격 경쟁력에 따라서 귀금속의 선택성을 높일 수 있고, 반응성을 향상시킬 수 있다. 이러한 효과로 동일 가격대비에서 귀금속의 선정과 담지량, 그리고 조촉매의 선택에 따른 촉매의 최적설계에 대한 연구가 Mazda와 Degussa 등에서 이루어지고 있다^(7,8). Delphi에서는 열화된 촉매 (56 Hours Total, Including 25 Hours with Poisons)의 FTP 시험모드에서 6.5mil./400cpsl 담체와 비교해서 2.1mil./1200cpsl 담체에서는 HC가 59%, NOx가 43% 더 저감되었다. 그리고, 오일에 의한 P, Zn 피독은 고밀도 셀 담체 입구부에서는 일반 담체보다 크게 축적되지 않았으나, 2.1mil./1200cpsl

담체는 입구에서 피독에 의한 축적이 일반 담체의 3.5~5%보다 높은 13.5%로 증가하였다⁽⁹⁾.

촉매설계에 있어서 귀금속의 가격경쟁력은 큰 영향을 미친다. 기존 연구에서는 Pt보다 가격 경쟁력이 유리한 Pd 중심의 Pd Only 혹은 Pd/Rh 촉매가 상당한 성과를 나타냈으나, 최근 귀금속의 가격 변동으로 내구성과 선택 반응성이 우수한 Pt 촉매에 관한 연구가 다시 힘을 얻고 있다. 따라서, 코팅기술개발과 함께 Pd/Pt/Rh 촉매에 대한 연구가 진행중이다. 저열용량의 담체와 워쉬코트재의 개발로 저온활성의 부담을 줄인 Pt는 Pd/Rh 촉매에서 Pd와 대체되기도 한다⁽¹⁰⁾.

정상상태에서 촉매의 성능을 보장하기 위해서 귀금속의 담지량은 300 g/ft²정도까지 증가하고 있는데, 이것은 고밀도 셀 담체에 의한 표면적의 증가에 기인하고 있다.

코팅기술은 이중층 코팅기술이 개발되어 귀금속 담지량과 선택적 반응성을 향상시키고, 내구성 또한 향상시키고 있다. Pd/Pt/Rh 촉매에서 Pt/Rh를 상층부에 그리고 Pd를 하층부에 각각의 워쉬코트에 담지하여 이중층으로 코팅하는 기술이 일반화되고 있다. <그림 6>에서 위의 기술들을 적용한 촉매에서 Light-Off이 크게 단축됨을 볼 수 있다.

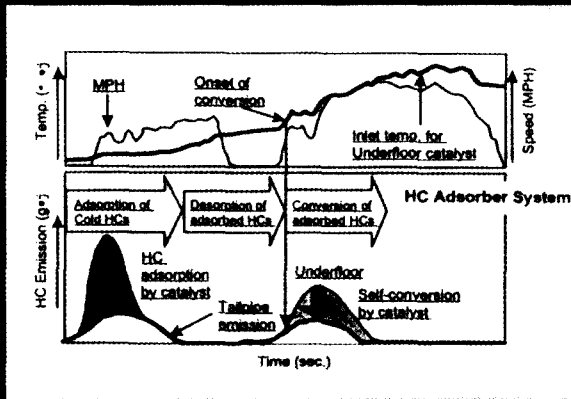


그림7) Emission Reduction Mechanism of HC Adsorber System

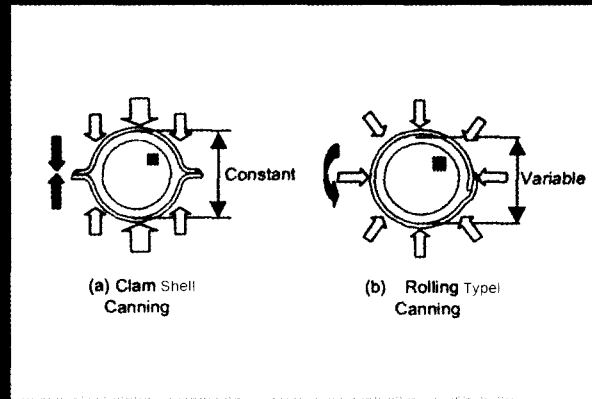


그림8) Radical Pressure of Dam Sell Type and Rolling Type Canning

3.3 새로운 촉매의 지원 기술

Conrning사에서는 담체 입구부를 원뿔(Cone)형태로 하여, 캔 입구 부의 체적을 활용하고 유동분포를 개선하였다⁽¹¹⁾. 동일한 캔 부피의 일반 담체보다 15% 정도 체적이 증가된 이 담체는 냉시동시의 배기 저감 효과는 기대할 수 없으나, 정상상태의 엔진운전 중에는 10~17%의 정화율 개선효과를 얻고 있다. 또한, 유동분포의 개선으로 촉매온도 400℃ 정도의 정상상태에서 촉매의 온도편차를 일반 촉매의 60℃ 정도에서 30℃정도로 감소시켜 촉매의 열적 내구 향상에도 기여한다.

냉시동시 HC의 저감을 위한 Adsorber 시스템은 촉매기술과 제올라이트계 HC Adsorber와의 병합에 의해 개발되어오고 있다. 일련의 In-Line 개념으로 추가적인 밸브조작, 퍼징 라인 그리고 이차공기나 특별한 담체를 사용하지 않고 기존의 촉매에 Adsorber를 결합한 하이브리드 촉매가 개발되었다⁽⁶⁾. 이 하이브리드형 촉매는 하나의 담체에 Adsorber와 삼원촉매를 이중으로 코팅하는 방법을 채택하고 있다. 일반적인 하이브리드 촉매는 냉시동 초기에 저층의 Adsorber에서 HC를 흡착한 후, 온도 상승과 함께 Adsorber에 흡착

된 HC가 탈리되면서 상층의 삼원촉매에서 HC를 정화하는 방식을 택하고 있다. <그림 7>에서 하이브리드 촉매의 HC 흡착과정, 탈리과정 및 정화과정을 잘 나타내고 있다. 이 장치의 실용화를 위한 기술의 주요 쟁점은 다양한 HCs(Molecular Sizes)의 흡착능력, 그리고 Adsorber로부터 HC 탈리가 시작되는 온도와 탈리된 HC 정화를 위한 촉매의 활성온도와의 차를 들 수 있다. 따라서, 냉시동 시 배출가스의 특성, 조촉매의 선택, 차량에서 HC Adsorber 시스템의 HC 정화 특성, 그리고 촉매 체적과 담체 구조의 영향 등에 대한 연구가 진행되고 있다. Nissan에서는 이 HC 트랩 시스템을 2단(Two-Stage)으로 하여 FTP 시험의 Bag 1에서 60% 정도의 HC 저감을 보여 SULEV를 실현에 기여하고 있다.

촉매의 Thine Wall과 고밀도 셀 담체가 개발됨에 따라서 새로운 캐닝기술 또한 도입되어야 한다. SULEV 대응 차량에 2/1200 촉매를 채택한 Honda에서는, 새로운 담체가 일반 담체보다 기계적 강도(Isostatic Strength)가 약하기 때문에 기존의 캐닝기술 대신에 새로운 기술을 도입하였다⁽⁹⁾. <그림 8>에 Honda의 새로운 캐닝기술을 보이고 있다. 기존의 Clamshell Type Canning 기술을 대체한 Rolling

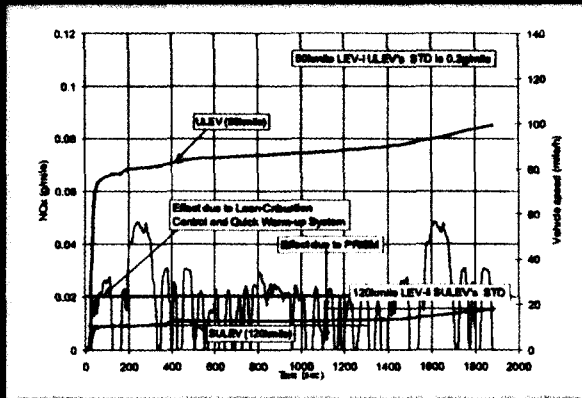


그림 9 SULEV NMHC Emissions

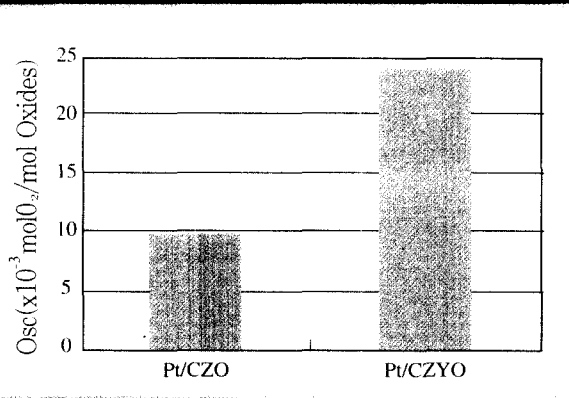


그림 10 Comparison Between CZO and CZYO on Oxygen Storage Capacity^(1,2)

Type Canning 기술은 촉매와 매트가 동시에 Case에 두루마리로 고정된 후 접합되므로 기존 캐닝과정에서의 과도한 정적하중을 원주방향으로 분산시켜 5 kg/cm²이하로 낮추고 있다. 이것은 다양한 직경의 촉매에도 쉽게 대응할 수 있다. 냉시동시의 배기 열손실을 최소화하여 촉매의 정화성능을 보장하는 활성온도에 단기간에 도달하도록 하는 방법으로 Honda와 Nissan에서는 저열용량의 0.8 mm 박막 내관을 포함한 이중관의 배기다기관을 장착하고 있다.

4. 초저공해 자동차

위와 같은 개발 기술의 조합으로 일부 자동차제조사들은 SULEV의 실현을 발표하고 있다. <그림 9>는 Honda의 경우로서, 120K 마일 내구 FTP 시험에서, 희박 연소의 엔진 시동 그리고 Quick Warm-Up 시스템에 의한 촉매의 Light-Off 단축에 의해서 냉시동 후 초기 20초 동안의 현격한 배기가 저감됨에 따라서 SULEV를 달성하고 있다⁽³⁾. 이러한 초 저공해 자동차는 더 나아가 대기 중의 유해물질 보다 낮은 농도의 배기를 배출하는 ZEV의 개념이 도입되어 실현되고 있

다. Nissan의 경우, ZEV 기술과 함께 오존 저감기술을 병합하여, 오존을 제거하는 계획이 진행되고 있다. 이것은 자동차 라디에이터에 촉매를 코팅하여 대기중의 오존을 저감하는 기술을 연구중이다⁽²⁾.

5. 인텔리전트 촉매

사용되는 환경변화에 따라 스스로 구조나 기능을 변화하여 그 환경에 항상 적절한 성능을 발휘하는 능력을 가진 촉매를 말한다⁽²⁾. 가솔린자동차용 촉매의 경우 인텔리전트 기능에 해당하는 기술은 세륨계의 산화물에 의해 귀금속의 입자성장의 제어기술, 그리고 페로브스카이트 산화물을 이용한 귀금속의 자기재생기능이 이에 해당한다. 이와 같이 앞으로 촉매는 사용환경에 따라 스스로가 그 성능향상을 위해 작용할 수 있는 촉매의 개발이 필수적일지도 모른다.

5.1 세륨계 산화물의 개발

세륨(Ce)은 3가와 4가의 두 개의 원자가를 가지고 있어, 분위기의 산소농도변화에 대응하여 가수가 변화

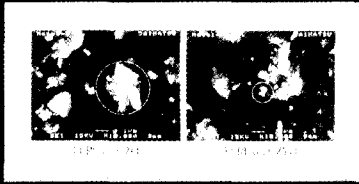


그림11) Cerium Oxides and PM Particles⁽¹²⁾

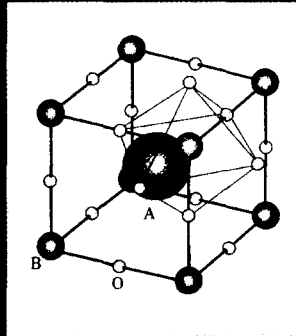


그림12) Crystal Construction of a Perovskite-Type

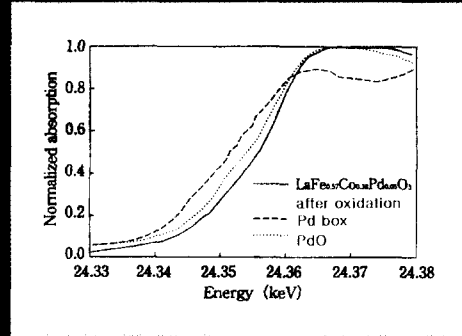
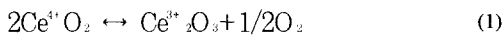


그림13) XANES Spectrum at Pd-K Adsorption Site⁽¹²⁾

하여 결정 중의 산소를 방출한다.



이것이 산소흡장능력이다. 세륨은 이러한 특성을 가지고 있어 자동차용 촉매에 많이 이용되고 있으며, 귀금속촉매가 유효하게 정화성능을 발휘하도록 산소 밸런스를 잡아준다.

그리고 세륨계의 산화물은 고온내구에 의한 산소흡장능력이 크게 저하하는데, 내구성 향상을 위하여 지르코늄(Zr) 산화물을 사용한다. 그러나 세륨, 지르코늄 복합산화물(CZO)은 준안정상태로 고온에서 장시간 사용할 경우 결정이 2상으로 분리하고, 산소저장능력이 저하한다. 이를 개선하기 위해서는 세륨, 지르코늄, 이트륨(Y) 복합산화물(CZYO)이 안정하고 산소저장능력이 뛰어나다는 것을 발표하고 있다⁽¹²⁾. <그림 10, 11>에 세륨계 산화물의 산소저장능력과 귀금속입자의 성장 정도를 관측한 예를 나타낸다.

5.2 Pd-페로브스카이트 촉매의 자기재생기능

페로브스카이트는 보통 ABO_3 (그림 12)로 나타내는 천연광물인 $CaTiO_3$ 와 같은 원자배열을 가지고 있다. 이 중 A 사이트가 희토류 원소로 B 사이트가 철이

금속으로 구성된 것은 뛰어난 촉매활성을 나타낸다⁽¹²⁾.

자동차용 삼원촉매에 페로브스카이트형 산화물에 Pd를 복합하여 뛰어난 정화성능을 실현하고 있다. 랄콕시드법에 의해 $LaFe_{0.55}Co_{0.45}Pd_{0.05}O_3$ 조성의 Pd-페로브스카이트 촉매를 제작하여 Pd-K 흡수단 근처의 XANES 스펙트럼을 나타낸다(그림 13).

Pd-페로브스카이트 촉매 중의 Pd는 산화팔라듐(PdO)보다도 흡수단이 높은 에너지측으로 쉬프트하고 있고, 표면의 2가보다 높은 이상(異常)원자개로 존재하고 있다. Pd는 산화상태에서 페로브스카이트 결정 중의 B 사이트에 안정하게 고용되어 있다. 환원상태에서는 일부의 Pd가 0가의 금속입자로서 석출한다. 일단 페로브스카이트 결정으로부터 석출한 금속입자에 성장한 Pd도 산화상태에서는 다시 페로브스카이트 결정 중으로 고용하여 고분산상태로 돌아간다.

즉, 자동차용 촉매가 사용되는 환경이란 산화와 환원분위기가 반복되고 있어, 일단 귀금속이 어떤 입자 크기로 성장한 후 분위기변동에 의해 자기재생작용으로 고분산상태로 돌아가는 현상을 이 Pd-페로브스카이트 결정촉매에서는 재현할 수 있다는 것이다⁽¹²⁾.

6. 결론

이상과 같이 최근의 저공해자동차의 후처리 기술개발 동향을 살펴보았다. 선진 각국은 강화되어 가는 자동차 배기 규제치에 적절히 대응하기 위하여 고가의 투자로 기술개발에 주력하고 있다. 우리나라에서도 차세대자동차기술개발사업 등 국가 과제를 비롯하여 자동차업계에서는 나름대로 기술들을 개발하고 있다.

종래의 엔진연소 부분과 후처리부분의 독립적으로 기술 개발을 담당해 왔지만, 이제 이들 기술들은 서로 협조해 나가야만 후처리기술의 최적화가 달성 가능하다. 또한 신기술로는 배기후처리용 촉매도 자기재생기능을 가진 것이 개발되고 보급될 것으로 예상된다.

여기서 소개한 기술들이 서로 조합되어 최적화되었을 때 SULEV 혹은 ZEV가 개발될 수 있다. 이렇게 되면 이제 가솔린자동차는 시내를 주행할 때 공기정화기 역할을 하게 될 것이다.

(최병철 편집위원 : bcchoi@chonnam.ac.kr)

참고문헌

1. Johnson, T., "Gasoline Vehicle Emissions - SAE 1999 In Review", SAE Paper 2000-01-0855.
2. Nishizawa, K., Momoshima, S., Koga, M. and Tsuchida, H., "Development of New Technologies Targeting Zero Emissions for Gasoline Engines" SAE Paper 2000-01-0890.
3. Kitagawa, H., Mibe, T., Okamoto, K. and Yasui, Y., "L4-Engine Development for a Super Ultra Low Emissions Vehicle" SAE Paper 2000-01-0887.
4. Webb, C.C., Disilverio, W.D., Weber, P.A. and Bykowski, B.B., "Phased Air/Fuel Ratio Perturbation - A Fuel Control Technique for Improved Catalyst Efficiency" SAE Paper 2000-01-0891.
5. Yamamoto, S., Matsushita, K., Etoh, S. and Takaya, M., "In-line Hydrocarbon (HC) Adsorber System for Reducing Cold-Start Emissions", SAE Paper No. 2000-01-0892.
6. Lafyatis, D.S., Will, N.S., Martine, A.P., Rieck, J.S., Cox, J.P. and Evans, J.M., "Use of High Cell Density Substrates and High Technology Catalysts to Significantly Reduce Vehicle Emissions" SAE Paper 2000-01-0502.
7. Ichikawa, S., Takemoto, T., Sumida, H., Loda, Y., Yamamoto, K., Shigetsu, M. and Komatsu, K., "Development of Low Light-Off Three Way Catalyst" SAE Paper 1999-01-0307.
8. Shemidt, J., Waltner, A., Loose, G., Hirschmann, A. et. al. "The Impact of High Cell Density Ceramic Substrates and Washcoat Properties on the Catalytic Activity of Three Way Catalysts, SAE 1999-01-0272.
9. Moore, W.R., Pichmond, R.P., Vaneman, G.L., et. al. "Evaluation of High Cell Density Substrates for Advanced Catalytic Converter Emissions Control" SAE Paper 1999-01-3630
10. Brisley, R.J., Collins, N.R., French, C., et. al.," Development of Advanced Platinum-Rhodium Catalyst for Future Emissions Requirements" SAE Paper 1999-01-3627.
11. Jeibel, A., Spaid, A.A., "New Converter Concept Providing Improved Flow Distribution and Space Utilization" SAE Paper 1999-01-0768.
12. M.Uenishi, et. al. An Intelligent Catalyst, JSAE Journal, Vo.55, No.9, 2001, pp.81-85.