

공존 환원제가 NOx 흡장촉매의 NOx 흡·탈착에 미치는 영향

이 춘희¹⁾ · 최병철^{*2)}

전남대학교 대학원¹⁾ · 전남대학교 기계시스템 공학부²⁾

Effects for Coexistent Reductant to NOx Adsorption and Desorption of the NOx Storage Catalyst

Choonhee Lee¹⁾ · Byungchul Choi^{*2)}

¹⁾Graduate School of Mechanical Engineering, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea

²⁾School of Mechanical Systems Engineering, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea

(Received 10 May 2005 / Accepted 7 July 2005)

Abstract : The behavior of NOx adsorption and desorption of the NOx storage catalyst supported on Ba additive were studied by the TPA/TPD experiments and reactivity tests. Applying the transient responses and NOx TPA/TPD test by CLD were effective methods to analyze the characteristics of the NOx storage catalyst. NOx variation of the NOx storage catalyst in the lean air/fuel conditions according to temperature was dominated by NOx adsorption and desorption rather than catalytic reduction. The presence of reductants in the lean mixture promoted the NOx desorption at the 500°C higher temperature. The temperatures for maximum NOx conversion with CH4 and C₃H₆ as a rich spike reductant appear around 500°C and 400°C respectively.

Key words : NOx storage catalyst(NOx흡장촉매), TPA(승온흡착), TPD(승온탈착), NOx(질소산화물), Adsorption(흡착), Desorption(탈착), Reductant(환원제)

1. 서 론

2010년이면 약 9억대가 될 것으로 예상되는 전세계 자동차 대수는 지난 60년 동안 4천만대에서 7억 대로 증가하였다.¹⁾ 결과 이들 자동차에서 배출되는 유해가스로 인한 지구환경오염이 심각해지고 주 연료원인 석유자원의 급속한 고갈현상을 유발하고 있다. 따라서 전세계 대부분의 나라에서는 유해 자동차 배출가스 발생을 최소화하고 자동차 연료 소비 효율 향상을 위한 노력을 경주하고 있다.

자동차 배출가스를 줄이기 위한 가장 효과적인 방법으로 가솔린 자동차에서는 주로 삼원촉매를 사

용하고 있는데, 오늘날 이것은 선택사항이 아니라 절대적인 필수조건이 되었다. 그러나 삼원촉매는 연료 소비효율 개선을 위한 회박 연소방식에서는 NOx을 정화할 수 없다.

1994년 일본 Toyota는 이 같은 두가지 문제점을 동시에 해결하기 위해 회박 공연비 상태에서 촉매의 NOx 흡착성을 이용한 NOx 흡장촉매를 개발, 상용화하였다.^{2,3)} 이것은 직분식 가솔린 엔진에 주로 적용이 시도되었다.⁴⁾ 기존 삼원촉매와 같은 배출가스 정화성능을 발휘하면서 연료 소비효율을 개선할 수 있는 가능성을 제공한 NOx 흡장형 촉매는 유황 피복과 열적 열화에 의해 성능이 급감하는 취약점을 가지고 있어 지금도 활발한 연구가 진행되고 있다.⁵⁻⁸⁾ 현재 열적 열화문제는 많이 해결되었지만 유

^{*}To whom correspondence should be addressed.
bcchoi@chonnam.ac.kr

황폐독은 연료에 포함되어 있는 유황 농도를 수십 ppm 이하로 줄여야 하는 과제를 안고 있다.

천연가스의 경우, 연료특성상 유황분을 거의 포함하지 않고 다른 연료들에 비해 적은 유해가스를 배출하는 장점을 가지고 있다. 그러나 배출가스 규제강화로 인한 배출가스 저감이 요구되고 있고 연료 용적율 저하로 린번연소에 의한 연료 소비효율 향상이 필수적이기 때문에 NOx 흡장촉매가 적용될 경우 효율이 극대화 될 수 있다. 그러나 NOx 흡장촉매 연구는 대부분 천연가스 엔진용이 아닌 가솔린 자동차용으로 이루어져 자료가 부족할 설정이다.⁹⁾ 그리고 린번 천연가스엔진에서 배출되는 NOx, CO, HC 등은 가솔린 엔진에서 배출되는 농도보다 매우 낮고 환원제로 이용되는 탄화수소가 높은 활성온도를 요구하는 메탄(CH₄)이기 때문에 촉매의 반응특성 규명의 필요성이 있다.

본 연구에서는 천연가스 자동차를 위한 NOx 흡장촉매의 기초연구로 지난 선행연구^{10,11)}에 이어, 희박공연비 조건에서 NOx 흡착성질을 지닌 NOx 흡장촉매의 온도에 따른 흡·탈착성을 파악하고 이를 뒷받침하기 위한 TPA/TPD 실험을 수행하였다. 그리고 환원제 변화에 따른 비정상상태 모델가스 반응실험에 의해 NOx 흡착, 탈착특성과 정화특성을 비교 검토하였다.

2. 실험장치 및 실험방법

2.1 실험장치 및 촉매

촉매반응 실험장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 실험장치와 사용된 촉매는 선행연구와 같다.¹⁰⁾

2.2 실험방법

모든 실험은 필요에 따라 촉매에 대한 10% H₂/Ar 환원과정과 $\lambda=1.5$ 의 1300ppm NO/N₂가스 흡착과정, 그리고 N₂가스에 의한 전처리(fushing) 과정을 거친 후 실시하였다. 기타 실험 방법은 선행연구¹⁰⁾와 같다. 실험에 사용된 공연비는 $\lambda=1$ 을 기준으로 하여 표준대기압에서 산소(O₂)량에 대한 모델가스 혼합기 중 화학평형에서의 잔존 산소량의 비로 다음 식(I)과 같이 계산되었다.

$$\lambda = 1 + \frac{[O_2] + 0.5[NO] - 0.5[CO] - (x + y/4)[C_xH_y]}{20} \quad (1)$$

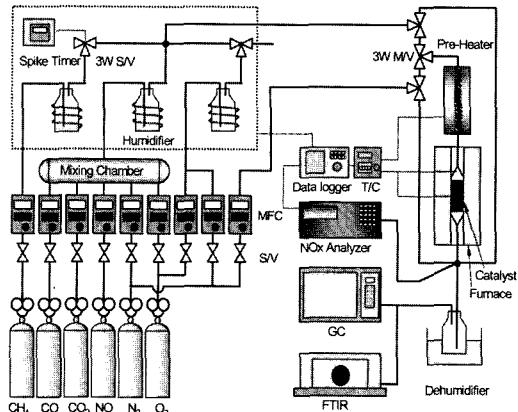


Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup

3. 실험결과 및 고찰

3.1 희박공연비에서 성분별 농도변화

Fig. 2는 희박공연비에서 촉매 온도변화에 따른 NOx 농도변화를 알아보기 위해 $\lambda=1.5$ 조건에서 삼원촉매에 대한 각 성분별 농도변화를 FTIR로 측정 결과이다. 그리고 Fig. 3은 동일조건에서 삼원촉매에 바륨(Ba) 함량이 높은 NOx 흡장촉매에 대한 각 성분별 농도변화를 나타내었다.

촉매 온도 200°C에서 10% H₂/Ar에 의해 촉매 표면의 NOx을 환원시키고, $\lambda=1.5$ 조건에서 약 1300ppm NO을 사용하여 흡착시켰다. 그리고 50°C에서 N₂ 가스로 전처리하였다. 성분별 CO, CH₄, NO 가스의 입구농도는 모두 1000ppm으로 설정하였으며, 50°C부터 승온하였다.

Tri-metal 귀금속(Pt/Pd/Rh)을 기본으로 만들어진 자동차용 삼원촉매의 유해 배출물 정화성능은 귀금속 함량, 공연비 및 촉매온도에 따라 영향을 받는데, 특히 온도는 촉매의 성능을 좌우하는 기본변수이다. TWC와 NOx 흡장촉매 모두 CO는 소량의 산소(O₂)만 확보되면 200°C의 낮은 온도에서도 80% 이상의 높은 정화율을 나타내었다. 그리고 팔라듐 함량에 따라 LOT에 영향을 받는 CH₄도 온도가 증가하면 정화율이 상승하게 된다. Fig. 2에 나타낸 TWC는 CH₄의 LOT를 낮추기 위해 팔라듐 함유량을 NOx 흡

장촉매에 비해 약 4.5배 높게 담지하였다. 결과 CH₄의 LOT₅₀은 370°C로 NOx 흡장촉매에 비해 약 200°C 낮게 나타난다.

회박공연비에서 CO나 HC의 정화율은 온도의 영향을 크게 받는 반면, NOx 정화율은 공연비에 따라 크게 달라진다. NOx 흡장 촉매의 경우, 이론공연비 보다 약간 과농한 상태($\lambda=0.99$, 400°C)에서 NOx 정화율은 약 90% 이상에 도달하였다. 그러나 이론공연비 조건을 벗어난 직후부터 급격히 감소하여 거의 정화되지 않는다. 대신 온도변화에 따라 NOx 흡탈착이 이루어진다.

Fig. 2의 TWC 경우, 150-400°C 온도구간에서 NOx 농도가 입구농도에 비해 높게 나타나는 것은 촉매에 의해 NOx 생성이 되는 것이 아니라, 전처리 과정에서 촉매에 흡착시킨 NOx가 탈착되어 증가되

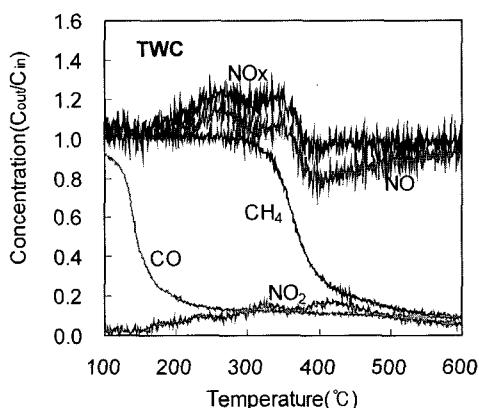


Fig. 2 Emissions of TWC at $\lambda=1.5$

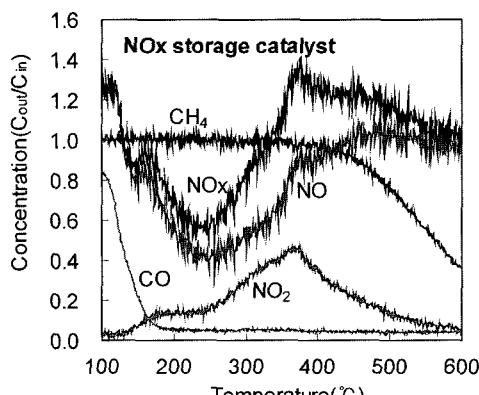


Fig. 3 Emissions of NOx storage catalyst at $\lambda=1.5$

는 것으로 추정할 수 있다. 실제 회박공연비, 온도 정상상태에서의 극소량의 SCR(Selective Catalytic Reduction)을 제외하고 NOx 정화는 거의 일어나지 않기 때문이다.

Fig. 3의 NOx 흡장촉매의 경우, 온도변화에 따른 NOx의 흡탈착 정도는 TWC에 비해 매우 크게 나타나며 온도범위도 넓다. 150-230°C 온도구간에서 NOx 배출농도가 감소하는 이유는 TWC와 같이 촉매반응에 의한 정화가 아니라, 이전 온도구간에서 탈착된 촉매표면에 NOx의 흡착이 되는 것으로 볼 수 있다. 이 온도구간 이후 390°C까지 급격한 탈착이 일어난다. 특히 360°C 이후부터는 탈착량이 흡착량을 초과하여 NOx 입구농도보다 높게 배출된다. 이와 같이 NOx 흡장촉매가 넓은 온도범위에서 TWC에 비해 흡탈착 변화가 크게 나타나는 것은 회박공연비 조건에서 NOx을 흡착하는 조촉매 물질인 바륨(Ba)이 다량 함유되어 있기 때문이다.^{12,13)}

3.2 NOx 흡장촉매의 TPA/TPD

회박공연비조건에서 온도 증가에 따른 NOx의 변화가 산화, 환원반응이 아닌 흡착, 탈착에 의한 결과를 확인하고, NOx 흡장촉매의 온도변화에 따른 NOx의 흡탈착 정도를 알아보기 위해 동일한 촉매를 동일 SV 및 공연비 조건으로 CLD를 사용하여 TPA/TPD(Temperature Programmed Adsorption/Temperature Programmed Desorption) 실험을 수행하였다. 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

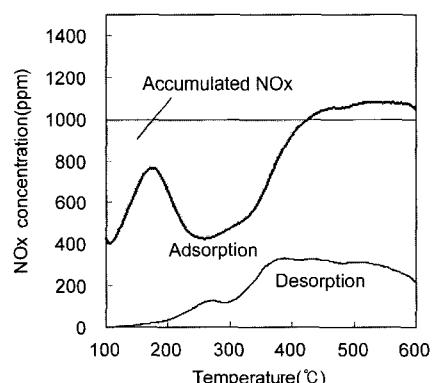


Fig. 4 NOx TPA/TPD of NOx storage catalyst at $\lambda=1.5$, $SV=20,000h^{-1}$

Fig. 2, 3의 실험조건과는 달리 TPA/TPD 모두 환원제인 CH₄와 CO을 포함시키지 않고 NO만을 흡착시켜 배출되는 NOx 농도를 측정하였다. TPA는 200°C에서 H₂/Ar 가스에 의해 촉매표면을 환원처리한 후 $\lambda=1.5$ 의 1000ppm NO가스를 공급하여 50°C부터 승온시켜 배출되는 NOx 농도를 측정하였다. 그리고 TPD도 동일한 조건에서 환원처리한 후 200°C에서 NO를 흡착시키고 50°C부터 승온시키며 탈착되는 NOx의 농도를 측정하였다.

TPD 곡선에서 촉매 표면에 흡착되어 있던 NOx는 120°C 근처에서 탈착을 시작하여 380°C 부근에서 최고치에 도달한다. 이후 점차 감소하지만 380°C에서 600°C까지 높은 NOx 탈착이 발생한다.

TPA 곡선에서 흡착은 170°C부터 250°C 근처까지 가장 활발한 흡착이 일어난다. 촉매가 흡착하는 누적 NOx 흡착량은 빛금 친 부분으로 추정할 수 있다. 촉매의 NOx 흡착은 입구농도를 초과하는 420°C 근처에서 포화에 도달한다. 입구농도 보다 높은 농도의 NOx가 배출되는 420°C부터 NOx 흡착은 거의 일어나지 않고 오히려 탈착이 우세하게 나타난다. 이러한 형태의 TPA 곡선의 형태는 Fig. 3의 온도변화에 따른 NO와 NOx 농도 변화곡선과 유사하다. 환원제가 공존하지 않는 TPA에서는 NO 환원반응이 일어나지 않기 때문에 산화반응과 NOx 흡탈착만이 있을 수 있다. Fig. 3의 환원제가 공존하는 NOx 변화가 TPA 곡선의 형태와 유사한 것으로부터 희박공연비 조건에서 온도 증가에 따른 NOx의 변화가 산화, 환원반응이 아닌 NOx의 흡착 및 탈착에 의한 결과인 것을 추측할 수 있다.

또한, 420°C 이상의 TPA 곡선에서 NOx 입구농도 보다 높은 농도의 NOx가 배출되는 결과로부터 TPA 과정중에는 NOx의 흡착뿐만 아니라 내부적으로 탈착도 동시에 발생하는 것으로 추정해 볼 수 있다.

3.3 공존 환원제가 NOx 흡착에 미치는 영향

희박 공연비 조건에서 NOx 흡장촉매의 NOx 흡착과정 중 환원제에 의해 반응이 일어날 수 있기 때문에 이들 환원제 공존에 따라 NOx의 흡착현상이 달라질 수 있다. Fig. 5는 희박공연비 $\lambda=1.5$ 조건에서 환원제가 NOx 흡착에 미치는 영향을 알아보기

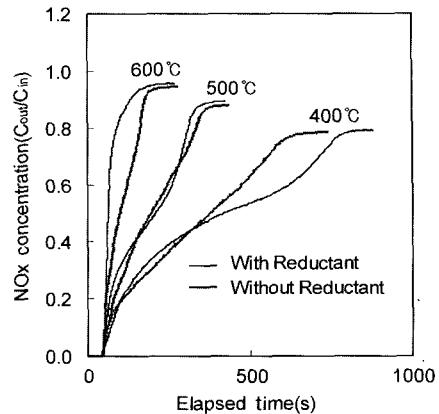


Fig. 5 NOx adsorption according to reductant existence at $\lambda=1.5$

위해 CO 1000ppm, CH₄ 1000ppm을 NO 1000ppm과 함께 공급하여 배출되는 NOx 농도와 NO 1000ppm만을 단독으로 공급하여 배출되는 NOx 농도를 비교하여 나타내었다.

400°C에서 환원제가 공존하는 경우, 환원제가 없는 경우보다 많은 양의 NOx를 흡착하지만 그 차이는 작다. 그러나, 500°C 이상에서는 온도가 증가함에 따라 환원제가 공존할 때 오히려 흡착량이 점차 감소하고 그 차이도 크게 나타났다. 실험 결과로부터 환원제는 500°C 이상의 온도에서 NOx 흡착을 억제하고, 탈착을 촉진하는 작용을 하는 것으로 조사되었다. 수분, CO₂ 등¹⁰⁾과 함께 배출가스 중에 공존하는 환원제는 고온에서 NOx의 탈착량을 증가시켜 NOx 흡장촉매의 NOx 정화율을 감소시키는 요인 될 수 있다.

3.4 공존 환원제가 NOx 정화율에 미치는 영향

3.3의 결과를 확인하기 위하여 환원제 공존이 희박과 과농 공연비가 반복되는 NOx 흡장촉매의 운전조건에서 정화율에 미치는 영향을 알아볼 필요성이 있다. Fig. 6은 Fig. 5에서 수행한 동일 실험조건으로 NOx를 흡착시켜 포화상태에 도달하였을 때, 5초간의 과농 스파이크를 60초 간격으로 부여하고 사이클을 반복하여 안정화된 후 1사이클의 NOx 배출농도 변화를 나타내었다.

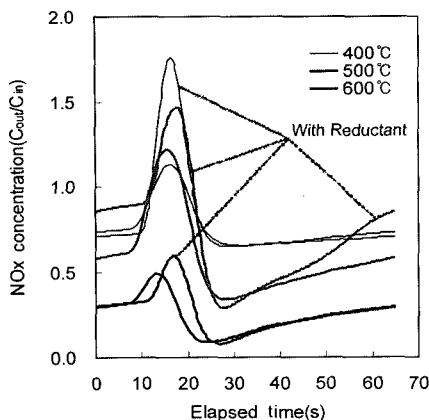


Fig. 6 NOx variation according to reductant existence at $\lambda = 1.5$, 5seconds R/S duration

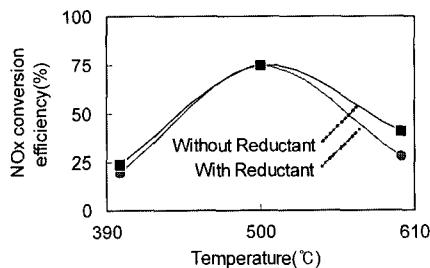


Fig. 7 NOx conversion efficiency according to reductant existence at $\lambda = 1.5$, 5seconds R/S duration

"With Reductant"로 표시된 이외의 곡선들은 공존 환원제가 없는 경우이다. 그리고 이때의 NOx 평균 정화율을 Fig. 7에 나타내었다. 배출가스 중의 공존 환원제는 CO와 CH₄ 등 2종이며 과농스파이크 제어 시 공급되는 환원제는 CH₄이다.

Fig. 7과 같이 CO 및 CH₄를 포함한 공존환원제와 과농스파이크 환원제를 CH₄로 사용한 경우, NOx 최대 정화율은 500°C 근처에서 나타난다. 그리고 400°C와 500°C의 경우, 환원제 공존에 관계없이 NOx 정화율은 큰 차이가 없다. 그러나 600°C에서는 환원제가 공존하고 있을 때 NOx 정화율이 13% 낮게 나타났다. 그리고 온도가 상승할수록 그 차이가 커지는 것을 예상할 수 있다. 600°C의 경우에 있어서 정화율에 차이가 나는 것은 Fig. 6에서 NOx 최저 피크 이후 형태를 비교하면 알 수 있는데, 환원제가 없을 때보다 환원제가 공존할 때 배출되는 NOx 농도가 급하게 상승한다. 이것은 환원제가 공존할 때

600°C 고온에서 흡착보다 NOx 탈착이 좀 더 강하게 나타나는 것을 의미한다. 이와 같은 NOx의 정화율과 농도변화 결과는 3.3의 환원제 공존 유무에 따른 NOx 흡착 정도와 일치한다.

또한, 환원제가 공존할 경우에는 과농스파이크에 의해 일시적인 탈착량 증가로 배출농도 피크가 공존환원제가 없을 때보다 크게 형성된다. 이 현상도 환원제 공존시 탈착이 많이 발생한다는 것을 증명해주고 있다. 피크가 형성되는 주요원인은 급격한 공연비 변화로 표면에 흡착되어 있던 NOx가 동시에 탈착하기 때문인데 피크 크기는 과농스파이크 공연비, 온도, 환원제, NOx 흡착상태에 따라 달라질 수 있다.¹⁰⁾

3.5 과농스파이크 환원제 종류에 따른 NOx 정화율

NOx 흡착측매의 NOx만의 흡탈착 거동을 알아보기 위해 배출가스 중의 CO와 HC와 같은 환원제를 배제하고 과농스파이크 공급 환원제만을 달리했을 경우 1사이클의 NOx 배출 농도변화를 관찰하였다.

환원제가 공존하지 않은 NOx 정화율 실험조건에서 과농스파이크 제어용 환원제인 메탄(CH₄)대신 프로필렌(C₃H₆)을 사용하였을 때, 온도에 따른 1사이클 NOx 배출농도 변화를 Fig. 8에 나타내었다. "C₃H₆ R/S Reductant" 표시된 이외의 곡선들은 CH₄의 경우이다. 그리고 CH₄를 사용하였을 때의 결과와 비교하여 NOx 평균 정화율을 Fig. 9에 나타내었다.

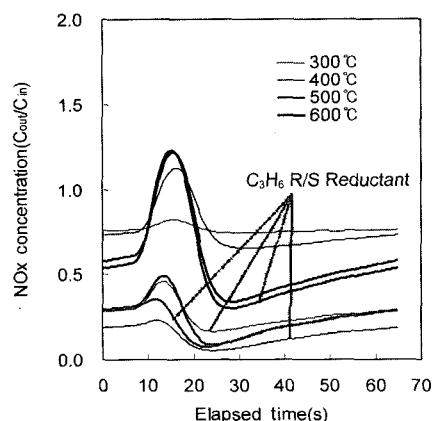


Fig. 8 NOx variation with C₃H₆ rich spike reductant at $\lambda = 1.5$, 5seconds R/S duration

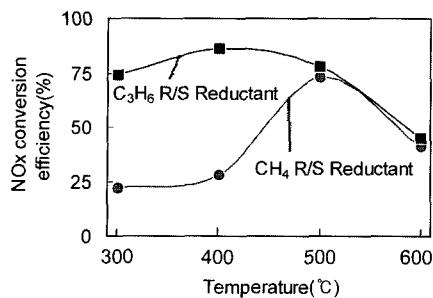


Fig. 9 NOx conversion efficiency according to rich spike reductant at $\lambda=1.5$, 5seconds R/S duration

C_3H_6 의 경우, 정화율이 높은 온도 원도우가 상당히 넓을 뿐만 아니라 과농스파이크 이후 형성되는 이론공연비 분위기에서 NOx와 반응하는 C_3H_6 활성 온도가 CH_4 의 500°C 보다 낮은 400°C 근처에서 최대 NOx 정화율을 나타낸다. 이후 온도가 증가함에 따라 점차 정화율이 감소하는데, 이는 촉매표면에 희박공연비가 형성될 때 온도 증가에 따라 탈착량이 증가하고 흡착량은 감소하기 때문이다.

이와 같이 NOx 흡장축매의 NOx 정화 온도원도우는 과농스파이크 제어 환원제에 따라 달라질 수 있는데, 천연가스 자동차의 경우 HC 계열의 공존 환원제가 대부분 CH_4 이므로 고온의 운전조건이 필요하다. 또한 NOx 흡장축매의 NOx 정화성능을 향상시키기 위해서는 고온에서도 NOx 흡착량을 높게 하고 탈착량을 낮게 제어하는 것이 필요하다. 그리고 과농스파이크 제어 환원제로서 CH_4 와 같은 안정적인 탄화수소보다 낮은 온도에서 NOx와 활성이 가능한 탄화수소로 선택할 필요성이 있다.

4. 결 론

희박공연비 조건에서 온도변화, TPA/TPD, 환원제의 종류와 공존에 따른 NOx 농도변화 실험을 통해 NOx 흡장축매의 흡탈착 거동을 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 희박 공연비에서 연속적인 온도변화에 따른 NOx 흡탈착 변화는 TWC보다 NOx 흡장축매에서 더 크게 일어난다.
- 2) NOx 흡장축매의 온도변화에 따른 NOx 배출농도변화는 SCR과 같은 환원반응에 의한 영향은 매우 적고 주로 NOx의 흡탈착 때문에 일어난다.

- 3) 배출가스에 포함된 공존 환원제는 온도가 500°C 이상 상승함에 따라 흡착을 억제하고 탈착을 촉진하는 작용을 하여 NOx 정화율을 감소시킨다.
- 4) NOx 흡장축매의 NOx 정화 온도원도우는 과농스파이크 환원제가 CH_4 인 경우 500°C 근처이고, C_3H_6 인 경우 400°C 근처이다.

후 기

본 연구는 2003년도 BK21 사업의 RA 지원 프로그램에 의해 수행되었습니다. 관계자 여러분께 감사드립니다.

References

- 1) J. Kaspar, P. Fornasier and N. Hickey, "Automotive Catalytic Converter: Current Status and Some Perspectives," *Catalysis Today*, Vol.77, pp.419-449, 2003.
- 2) N. Miyoshi, S. Matsumoto and K. Katoh, "Development of New Concept Three-way Catalyst for Automotive Lean-burn Engines," *SAE 950809*, 1995.
- 3) N. Takahashi, H. Shinjoh and T. Iijima, "The New Concept 3-way Catalyst for Automotive Lean-burn Engine: NOx Storage and Reduction Catalyst," *Catalysis Today*, Vol.27, pp.63-69, 1996.
- 4) D. Dou and S. Miyaura, "NOx-trap Catalyst Development for Mitsubishi 1.8 L GDI Applications," *SAE 2003-01-3078*, 2003.
- 5) A. Ambergsson, M. Skoglundh and E. Fridell, "Sulfur Deactivation of NOx Storage Catalyst: Influence of Exposure Conditions and Noble Metal," *J. of Catalysis*, Vol.217, pp.253-263, 2003.
- 6) J. R. Theis, J. A. Ura and G. W. Graham, "The Effects of Aging Temperature and Air-fuel Ratio on the NOx Storage Capacity of a Lean NOx Trap," *SAE 2004-01-1493*, 2004.
- 7) S. Kojima and T. Jimbo, "Analysis and Simplification of Thermal Endurance Tests of NOx Storage-reduction Catalysts," *SAE2004-01-1496*, 2004.

- 8) C. Sedlmair, K. Seshan and A. Jentys, "Elementary Steps of NO_x Adsorption and Surface Reaction on a Commercial Storage-reduction Catalyst," *J. of Catalysis*, Vol.214, pp.308-316, 2003.
- 9) B. C. Choi, "Technologies for Emission After-treatment," Baro Press Co., pp.351-352, 2001.
- 10) C. H. Lee, B. C. Choi and W. N. Juhng, "Comparison of NO_x Reduction Characteristics of NO_x Storage Catalyst with TWC for Lean-burn Natural Gas Vehicles," *Transactions of KSAE*, Vol.12, No.5, pp.79-84, 2004.
- 11) C. H. Lee, B. C. Choi, J. W. Jeong and S. S. Yun, "Evaluation of de-NO_x Catalyst Conversion Efficiency for Lean-burn Natural Gas engine by Unsteady State Model Gas Reaction," *KSPSE 2002 Autumn Conference Proceedings*, pp.166-173, 2002.
- 12) E. Fridell, H. Persson and B. Westerberg, "The Mechanism for NO_x Storage," *Catalysis Letters*, Vol.66, pp.71-74, 2000.
- 13) E. Fridell, H. Persson, B. Westerberg, S. Johansson and G. Smedler, "NO_x Storage in Barium-containing Catalysts," *J. of Catalysis*, Vol.183, pp.196-209, 1999.