

LNT 촉매 후단의 NH₃ 생성 특성 NH₃ Generation Characteristics of a LNT Catalyst Downstream

서충길*†
Choong-Kil Seo*†

(Received 23 March 2015, Revision received 22 December 2015, Accepted 23 December 2015)

Abstract: As diesel engines have high power and good fuel economy on top of less CO₂ emissions, their market shares are increasing not only in commercial vehicles but also in passenger cars. LNT, urea-SCR and combination of them have been developed for after-treatment of the exhaust gas to reduce NO_x on diesel vehicles. The aim of this study is to investigate the NH₃ generation characteristics of LNT catalyst downstream. It was found from the experiments of the LNT catalyst that H₂ was useful as a reductant in SCR catalyst because it can enhance the de-NO_x performance and improve NH₃ selectivity. The NH₃ generation of the LNT, when hydrothermally aged at 900°C for 18 hr, increased to about 90ppm at 300°C due to Pt sintering and Ba agglomeration. LNT catalyst was most sulfur poisoning at 500°C. The NH₃ slip increased due to the reduction of residence time according to SV increase.

Key Words : Diesel engine, Catalyst, Lean NO_x Trap, Selective Catalytic Reduction, NH₃

1. 서 론

디젤 엔진은 강력한 파워, 높은 연료 경제성 및 낮은 CO₂ 배출량 때문에 상용차뿐만 아니라 일반 승용차 및 선박에서도 시장 수요가 증가하고 있다. 그런데 디젤 엔진의 연소 특성상 국부적인 고온 반응구간에서 NO_x가 생성되고 확산 연소기간에서 입자상 물질(PM, Particle matter)이 배출되는 문제점을 안고 있다.¹⁾ NO_x 저감을 위한 기술로는 전처리/후처리 장치로 구분이 되며, 그 중 대표적인 후처리 장치로는 LNT(Lean NO_x Trap)^{2,3)}, urea-SCR⁴⁾, LNT+SCR 복합시스템^{5,6)}이 있

다. 최근에 EU의 Euro 6 및 국내의 NO_x 배기규제에 대응하는 후처리 촉매로는 소형차에는 LNT 촉매, 중·대형차에는 urea-SCR이 실용화되고 있다. 간결한 시스템으로 첨단화된 고압분사방식(in-cylinder)을 채택하여 NO_x를 재생시키는 LNT 촉매가 실용화되고 있으며, LNT 촉매는 최근 상용화된 LNT+SCR 복합시스템에서 중요한 역할을 담당하고 있다. Euro 6 배기규제에서는 대형차의 ETC와 ESC 모드에서 NH₃ 10ppm 규제를 시행하고 있어서 LNT 및 SCR 촉매의 후단에서의 NH₃ 생성에 대한 연구는 대단히 중요하다.

이 연구는 디젤 엔진 조건에서 발생하는 여러

*† 서충길(교신저자) : 호원대학교 자동차기계공학과
E-mail : ckseo@howon.ac.kr, Tel : 063-450-7215

*† Choong-Kil Seo(corresponding author) : Department of Automotive & Mechanical Engineering, Howon University
E-mail : ckseo@howon.ac.kr, Tel : 063-450-7215

변수를 통하여 LNT 촉매 후단에서 발생하는 NH₃ 생성 메커니즘을 파악하는 것을 목적으로 한다.

2. 실험장치 및 실험방법

이 연구에 사용된 상용 LNT 촉매는 자동차용 monolithic 촉매로 cordierite 담체에 담지된 촉매의 washcoat를 긁어 모은 시료를 EPMA(전자현미분석기)를 이용하여 정량 분석하였다. BET (Brunauer, Emmett, Teller) 비표면적과 mean pore size는 BET 분석기(Micromeritics, SAP-2020)를 이용하였다.

Table 1은 LNT 촉매의 분석 결과이다. 귀금속 Pt/Pd/Rh(3.3/0.7/0.31)(wt%)로 구성된 LNT 촉매(600cps)는 Al₂O₃ 기반 위에 NO_x 흡장물질인 Ba가 약 12wt% 담지(loading)되었다. 상용 LNT 촉매는 기본적으로 tri-metal(Pt, Pd, Rh) TWC를 베이스로 제조되었다. LNT 촉매는 주로 희박 공연비에서 운전되지만 짧은 기간 동안의 이론공연비 이하의 과농 조건에서 제어되어야만 디젤 엔진 운전조건에서 흡장된 NO_x를 재생시킬 수 있다. 그리고 tri-metal 외에 안정제, 증진제 등의 조촉매 물질을 추가로 담지하고 있다.

Table 1 Specifications of the commercial LNT

Catalyst	Component	Weights (wt%)	BET (m ² /g)	Pore size (nm)
LNT	Pt/Pd/Rh/ Ba/Ce/Zr	3.3/0.72/0.31/ 12.58/7.97/4.4	36.15	11.824

LNT 촉매의 NH₃ 생성 특성을 파악하기 위해서 모델가스반응장치를 이용하였다. 촉매 반응 후 배출된 가스는 FTIR 분석기에 의해 정성·정량 분석된다.²⁾

Table 2는 LNT 촉매 평가를 위한 모델가스성분을 나타내고 있으며, 디젤 엔진에서 배출되는 조건을 모사하였다. LNT 촉매의 de-NO_x 성능 평가는 LNT 촉매 특성상 희박/농후 공연비를

55/5s 간격으로 사이클을 반복하므로 식 (1)로 계산될 수 있다.

Table 2 Model gas components for evaluating LNT

Gas composition	Lean	Rich
NO(ppm)	500	0
O ₂ (%)	10	0
CO ₂ (%)	5	0
CO(ppm)	500	30,000
C ₃ H ₈ (ppmC ₁)	450	0
H ₂ (ppm)	0	13,000
H ₂ O(%)	1.5	1.5
N ₂	Balance	Balance
λ	1.5	0.89
SV(1/h)	28,000	28,000
Duration (sec)	55	5

$$\text{NO}_x \text{ conversion}(\%) = \left[1 - \frac{\int (NO_x)_{out} dt}{\int (NO)_{in} dt} \right] \times 100(\%) \quad (1)$$

3. 결과 및 고찰

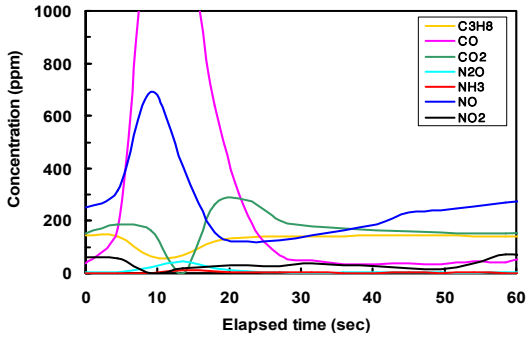
3.1 환원제에 따른 NH₃ 생성 특성

환원제에 따른 LNT 촉매 후단에서 NH₃ 생성 특성을 알아보기 위해 촉매온도 200℃, lean conditions: NO 250ppm+NO₂ 250ppm+CO 500ppm+C₃H₈ 150ppm, rich conditions: CO 1%+ H₂ 0.5%(λ=0.96), 희박/과농 공연비를 55/5s로 설정하였다.

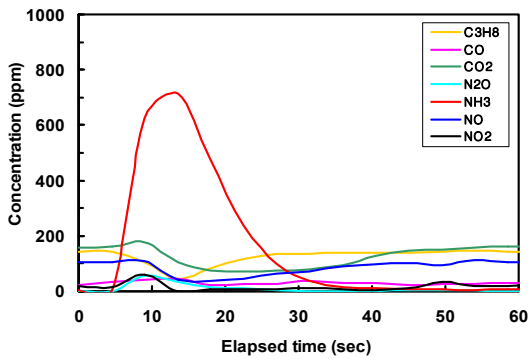
Fig. 1(a)는 CO 환원제가 공급되었을 때 1 사이클 동안 배출가스의 거동을 나타내고 있다. 과농 공연비 분위기에서 LNT 촉매에 흡장된 NO가 급격히 탈리되다 감소하며, NH₃는 거의 생성되지 않는다. H₂O가 공존하지 않으므로 수성가스전이 반응(water-gas shift reaction)이 발생하지 않은 결과라고 판단한다. 저온조건에서 환원제 CO의 공존은 H₂보다는 NO_x 정화 효율에 덜 효과적이다.

Fig. 1(b)는 H₂ 1%를 환원제로 공급한 경우이다. 반응성이 빠른 H₂는 NO_x를 신속하게 저감시키며, NO_x

정확율은 상승하고 있다.



(a) CO 1%



(b) H₂ 1%

Fig. 1 De-NOx performance and NH₃ generation through reductants

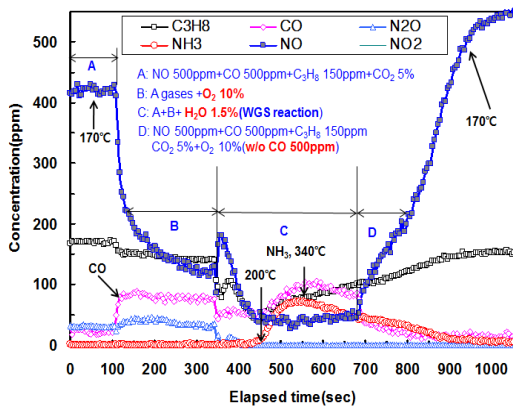
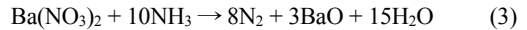
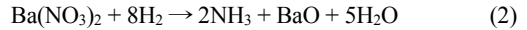


Fig. 2 NH₃ generation of CO reductant using water-gas shift reaction

특히 NO_x를 재생하고 슬립되는 NH₃의 생성량

은 최대 700 ppm을 나타내고 있다. 다음 식 (2)는 환원제 H₂가 Ba site의 질산염과 반응하여 NH₃가 생성되는 메커니즘을 나타내고 있다. 식 (3)처럼, NH₃도 질산염을 N₂로 환원시키는 환원제 역할을 한다. 그러나 촉매 반응속도가 느려지면 N₂ 선택도가 저하되어 반응하지 못한 NH₃가 생성되는 것이다.



환원제로 CO만을 사용하였을 경우 NH₃의 생성량은 수 ppm 수준이며, NO의 탈리량이 증가하는 반면, 환원제 H₂의 공급은 NO_x 정확율을 상승시킨다. 더불어 슬립되는 NH₃는 LNT+SCR 복합시스템 후단에 장착되는 SCR 촉매의 환원제 역할을 담당하여 NO_x의 정화 효율을 높인다. 1% H₂가 함유된 환원제의 경우 가장 높은 NO_x 정확율을 나타내며, SCR 촉매 환원제인 NH₃ 생성에도 유리하다.

Fig. 2는 CO+H₂O의 반응을 통해 H₂와 CO₂가 생성되는 수성가스전이반응이 NH₃를 생성시키는 특성을 나타내고 있다. A 영역의 촉매 온도 170°C에서 O₂ 10%가 공존하지 않을 경우, 500ppm CO는 환원반응에 일부 참여하고 NO는 약 430ppm의 수준에 이른다. B 영역의 동일한 온도에서 O₂ 10%가 공존할 경우(희박 공연비) NO는 급격히 감소한다. 이는 Pt의 NO 산화로 Ba site에 질산염으로 흡장되기 때문이다. C 영역의 1.5% H₂O 공존은 수성가스전이반응으로 인하여 생성된 H₂가 흡장된 NO_x와 반응하면서 촉매 온도 약 340°C에서(급속모드, 80°C/min) 약 70ppm 수준의 NH₃가 생성되고 있다. 촉매 온도 170°C에서 환원제 CO를 제거할 경우, NO는 급격히 상승하고 NH₃는 생성되지 않으며 이는 환원제 CO가 공급되지 않기 때문이다.

3.2 수열 열화 및 황 피독에 따른 NH₃ 생성 특성

자동차용 촉매는 고온 및 저농도의 황(sulfur)에 노출되므로 이에 대한 연구를 통하여 NH₃ 생성 특성을 파악하는 것은 중요하다.

Fig. 3은 LNT 촉매의 수열 열화 온도에 따른 NH₃와 N₂O 생성 특성을 나타내고 있다. Fresh 촉매는 약 170℃에서 10ppm 수준의 N₂O가 슬립되며, 온도가 증가할수록 감소하고 있다. NH₃는 촉매온도 250℃에서 약 32ppm의 가장 많은 농도가 슬립되고 있다. 수열 열화 온도가 증가할수록 더 많은 양의 NH₃가 슬립되며 약 300℃에서 가장 높은 peak를 나타내고 있다. 반면에 수열 열화 온도가 증가하면 N₂O 슬립량은 감소하고 있으며, 이는 수열 열화로 인하여 활성사이트가 감소하여 NO_x 흡장량이 감소하였기 때문이다. 이러한 특징은 de-NO_x 촉매의 비활성화를 야기시키는 수열 열화에 따른 촉매 성능 저하를 보상할 수 있는 LNT+SCR 복합시스템의 중요한 장점이라고 할 수 있다.

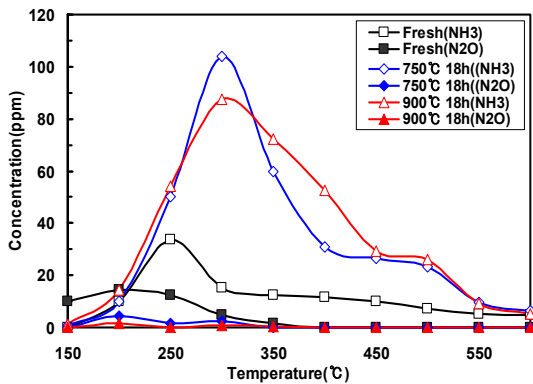


Fig. 3 NH₃ and N₂O generation according to hydrothermal aging

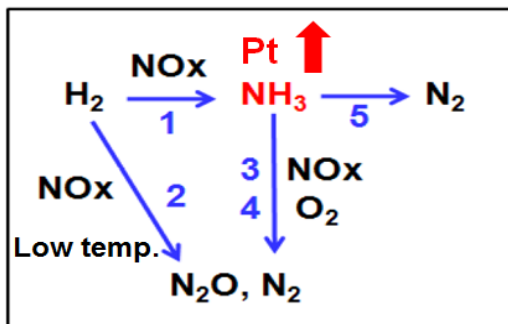


Fig. 4 Schematic diagram of NO_x reduction and NH₃ generation through H₂

Fig 4는 H₂(환원제)를 이용하여 NO_x 저감과 NH₃ 생성 개략도를 나타내고 있다. H₂는 NO_x와 반응하여 경로 1, 2와 같이 순차적으로 NH₃와 N₂O를 생성한다. N₂O는 Fig. 3에서 볼 수 있듯이, 주로 촉매 활성이 덜 된 저온에서 생성되는 경향이 두드러진다. N₂O 가스가 지구온난화에 미치는 영향은 CO₂의 320배로 저감의 필요성이 요구된다. N₂O가 생성되는 메커니즘은 식 (4)과 같다. 생성된 NH₃는 3, 4, 5 반응 경로를 경유하며 NO_x와 반응하여 N₂로 환원된다. 촉매온도가 고온일 경우와 O₂가 공존하는 경우, NH₃가 산화될 수 있으므로 O₂가 공존하지 않는 경우에 비해 N₂ 선택도가 떨어질 수 있다.

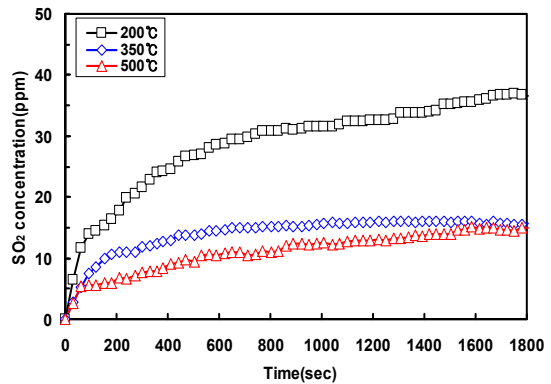
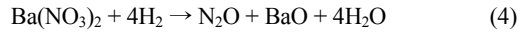


Fig. 5 Adsorption characteristics of SO₂ according to catalyst temperature

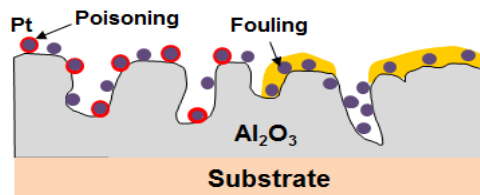


Fig. 6 De-activation schematic owing to sulfur poisoning of Pt

연료 및 엔진 오일 속에 함유된 황(sulfur)성분은 SO_x 형태로 배출되며, 그 가운데 SO₂가 주류

를 이룬다. 디젤 엔진은 희박 공연비조건으로 운전되며 그 중 SO₂는 LNT 촉매의 귀금속 Pt로 인해 SO₃(삼산화황)로 산화되어 알카리 회토류 금속인 Ba 사이트에 BaSO₄ 형태로 피독된다. 이렇게 LNT 촉매에 피독된 황성분은 환원제 H₂로 탈황시킬 때 H₂S(황화수소), COS, SO₂로 탈리된다.

Fig. 5는 촉매 온도 200℃, 350℃, 500℃ 조건에서 LNT 촉매에 SO₂ 100 ppm, O₂ 10%, N₂ 밸런스(SV=28,000 1/h)조건으로 1,800s 동안 노출시켰을 때 SO₂ 흡장 특성을 나타내고 있다. 일반적으로 LNT 촉매는 중온에서 NO_x 흡장량이 많은 경향을 띠는데, 500℃ 고온조건에서도 가장 많은 SO₂ 흡장(황피독) 특성을 나타내고 있다. 이는 LNT 촉매의 흡장 물질인 Ba가 NO_x 성분보다도 강산성 계열인 SO_x에 쉽게 피독되기 때문이다.

Fig. 6은 Pt 황피독에 따른 비활성화 개략도를 나타내고 있다. 황피독은 주촉매 Pt의 pore를 clogging을 시키므로 LNT 촉매의 활성 및 NH₃ 생성을 방해하므로 적절한 desulfation 전략이 필요하다.

3.3 공간속도에 따른 NH₃ 생성 특성 영향

자동차 촉매는 높은 공간속도와 유량 변동으로 인하여 이에 대응해 배출가스 가스 저감 성능을 확보해야 한다.

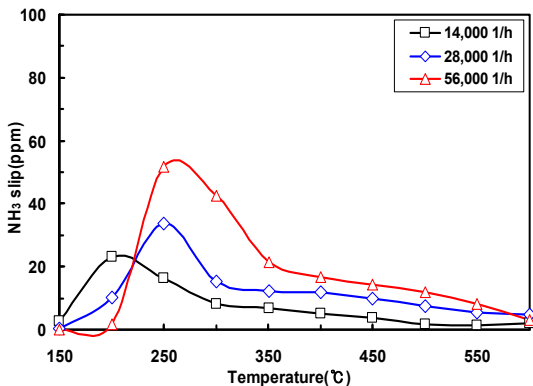


Fig. 7 NH₃ generation according to several space velocity

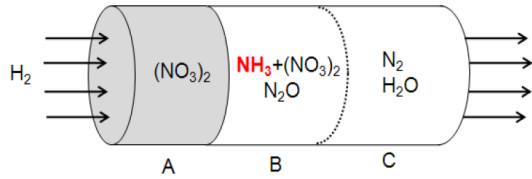


Fig. 8 NH₃ generation schematic according to axial length on LNT

Fig. 7은 공간속도 변화에 따른 LNT 촉매 후단의 NH₃ 생성 특성을 나타내고 있다. SV=14,000 1/h의 경우 촉매 온도 200℃에서 약 23ppm의 NH₃ 생성을 정점으로 감소하는 추세를 보인다.

SV=56,000 1/h는 촉매 온도 250℃를 정점으로 가장 많은 NH₃ 생성을 나타내고 있다. SV가 커질수록 NH₃ 생성량이 증가하고 있다. 이는 SV가 커질수록 생성된 NH₃가 NO_x와 반응할 수 있는 시간이 짧아지기 때문에 NH₃ 슬립량이 증가하는 것이다.

Table 2 Summary of NH₃ generation over LNT

Parameters		Trends
Reductants	H ₂	-Before catalyst activation, increase of NH ₃ generation at 180℃~250℃
	CO	-Generated H ₂ by the water-gas shift reaction reacts with NO _x , and NH ₃ generation above 200℃
	THC	-In case of C ₃ H ₈ , NH ₃ generation at 350℃ where the region is easily cracked
Hydrothermal aging		-Decrease of NO _x conversion by excess hydrothermally aged(at 900℃) -Increase of NH ₃ generation by decrease of reaction rate because of growth of Pt particles
Sulfur poisoning		-Decrease of de-NO _x performance and no generation of NH ₃ by excessive S-poisoning (1.48 g/L) cause to S clogging of Pt sites
Space velocity		-Decrease of de-NO _x performance because of short residence time and generation of NH ₃ as SV increases

Fig. 8⁷⁾은 LNT 촉매의 축 방향 길이에 따른 NOx 환원과 NH₃ 생성 특성을 개략적으로 나타내고 있다. 공간 속도가 고정되어 있다고 가정하면, A 영역은 Ba 사이트에 흡장된 (NO₃)₂과 환원제 H₂가 반응한다. 그리고 B 영역에서는 Pt 상에서 NH₃와 N₂O가 생성된다. 생성된 NH₃는 (NO₃)₂과 다시 환원반응하며 C 영역에서의 N₂와 H₂O로 환원시키는 경로를 갖게 된다. 공간 속도가 증가하면 LNT 촉매에서 반응할 수 있는 시간이 짧아지므로 B 영역에서 NH₃와 N₂O 슬립이 증가하게 되며, NOx 정화율은 저하된다. 즉 공간속도가 증가함에 따라 NOx 정화율은 감소하고 NH₃ 생성량은 증가한다. 이러한 특징은 LNT+SCR 복합시스템에 적용될 경우 실제 자동차 운전으로 인하여 공간속도가 증가할 때 NOx 정화 성능 저하 문제를 일정 부분 보상해 줄 것으로 판단되며, Table 2는 LNT 촉매에 대한 여러 실험 변수에 따른 NH₃ 생성 특성을 요약하여 나타낸다.

4. 결 론

환원제, 수열 열화, 황피독 및 공간속도에 변화에 따른 LNT 촉매 후단에서의 NH₃ 생성 특성은 다음과 같다.

1) H₂ 환원제는 가장 높은 NOx 정화율과 NH₃가 생성되었고, CO 환원제는 저온에서 NOx 저감 성능이 저하되었고, 수성가스반응으로 NH₃가 생성되었다.

2) 수열 열화 온도(900℃)가 높을수록 Pt sintering으로 촉매는 비활성화되어 NOx 정화율은 감소되었고 NH₃ 슬립량은 증대되었다.

3) 500℃ 고온에서 가장 많은 황이 피독되었고 Pt pore의 clogging을 유발해 촉매는 비활성화되었고, 과한 황피독은 NH₃ 생성을 제한시켰다.

4) SV=14,000 1/h에 비해 공간속도가 가장 큰 SV=56,000 1/h 조건에서, NH₃가 NOx와 반응할 수 있는 시간이 짧아져 NH₃ 슬립량이 증가하였다. 높은 SV에서도 LNT+SCR 복합시스템에 적용될 경우 de-NOx 성능 저하 문제를 일정 부분 보상해주리라 판단한다.

후 기

이 논문은 호원대학교 교내연구비로 지원을 받아 수행되었습니다. 지원에 감사드립니다.

References

1. C. K. Seo, H. N. Kim, B. C. Choi and M. T. Lim, 2011, "The Optimal Volume of a Combined System of LNT and SCR Catalysts", Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 17, No. 6, pp. 382-385.
2. C. K. Seo, H. N. Kim and B. C. Choi, 2010, "Characteristics of Adsorption, Desorption of Exhaust Gases and Deactivation of LNT and SCR Catalysts for Diesel Vehicles", Journal of The Korean Society for Power System Engineering, Vol. 14, No. 12, pp. 13-19.
3. B. C. Choi and K. S. Lee, 2014, "LNT/CDPF Catalysts for Simultaneous Removal of NOx and PM from Diesel Vehicle Exhaust", Chemical Engineering Journal, Vol. 240, No. 5, pp. 476-486.
4. W. Wang, J. M. Herreros, A. Tsolakis and A. P. E York, 2015, "Increased NO₂ Concentration in the Diesel Engine Exhaust for Improved Ag/Al₂O₃ Catalyst NH₃-SCR Activity", Chemical Engineering Journal, Vol. 270, No. 6, pp. 582-589.
5. C. K. Seo, H. N. Kim, B. C. Choi, M. T. Lim, C. H. Lee and C. B. Lee, 2011, "De-NOx Characteristics of a Combined System of LNT and SCR Catalysts according to Hydrothermal Aging and Sulfur Poisoning", Catalysis Today, Vol. 164, No. 8, pp. 507-514.
6. J. Wang, Y. Ji, G. Jacobs, S. Jones, D. J. Kim, M. Crocker, 2014, "Effect of Aging on NOx Reduction in Coupled LNT-SCR Systems", Applied Catalysis B, Vol. 148, No. 8, pp. 51-61.
7. C. K. Seo, 2012, "Optimization of an LNT-SCR Combined System to De-NOx the Diesel Engine Exhaust Gas" Dissertation for the Degree of Ph. D., Chonnam National University, pp. 81.