

희박 천연가스 자동차용 NOx 흡장촉매와 TWC의 NOx 반응특성 비교

최 병 철¹⁾ · 정 우 남¹⁾ · 이 춘 희²⁾

전남대학교 기계시스템 공학부¹⁾ · 전남대학교 대학원²⁾

Comparison of NOx Reduction Characteristics of NOx Storage Catalyst and TWC for Lean-burn Natural Gas Vehicles

Byungchul Choi¹⁾ · Woonam Juhng¹⁾ · Choonhee Lee²⁾

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

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

(Received 9 July 2004 / Accepted 12 August 2004)

Abstract : We evaluated the reduction performance of NOx storage catalyst and TWC for lean-burn natural gas engine by the model gas. The method of unsteady state reaction was used to compare with reduction performances of NOx storage catalyst and TWC. It was found that the effective parameter was rich spike duration, temperature of the model gas. In the presence of CO₂ and H₂O in the reaction mixture was decreased the NOx reduction performance.

Key words : Natural gas vehicle(천연가스자동차), Lean-burn(희박연소), NOx(질소산화물), Storage(흡장), Adsorption(흡착), Desorption(탈착), Three-way catalyst(삼원촉매)

1. 서 론

천연가스자동차는 연료자체의 청정성과 엔진제어 기술의 발전으로 인하여 THC, CO, NOx 등과 같은 공해물질을 다른 연료 사용하는 자동차에 비해 적게 배출한다. 유해성분의 배출가스 농도가 낮기 때문에 대형 천연가스 자동차의 상당수는 가솔린 자동차와는 달리 촉매를 사용하지 않고 있다. 그러나 배기 규제가 강화되면서 천연가스 자동차도 강화된 규제를 맞추기 위해 촉매 사용이 요구되고 있다.¹⁾

천연가스 자동차의 경우, 엔진의 열부하, 연비 및 열효율 향상을 위해 전체 운전영역을 희박공연비로 운전해야 할 필요성이 있다. 이 경우 이론공연비 조건에서 사용해야만 배출물 저감효과를 나타내는 일

반적인 삼원촉매(TWC)는 린번 천연가스자동차용으로 사용할 수 없어 별도의 산화촉매²⁾와 희박 NOx 저감 촉매를 개발하여야 한다.

흡장촉매는 촉매의 NOx 흡착특성을 이용하여 희박운전 시 NOx를 일시적으로 촉매에 저장하였다가 순간적으로 과농 공연비 조건을 부여하여 촉매 표면에 흡착된 NOx를 탈착시키고 이 때 형성된 이론 공연비 분위기에서 HC, CO의 산화반응과 동시에 환원반응을 일으켜 NOx를 정화시키는 원리를 가지고 있다. 이들 흡장촉매가 개발되어 일부 실용화 단계에 있다.^{3,4)} 그러나 이러한 연구는 대부분 천연가스가 아닌 가솔린 자동차용으로 이루어졌다.³⁾ 린번 천연가스 엔진에서 배출되는 NOx는 가솔린 엔진에서 배출되는 것과는 달리 최고 1000ppm 이하의 농도이고, 메탄(CH₄) 성분을 많이 포함하고 있기 때문에 촉매 구성에 있어서 별도의 천연가스 자동차용

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

NOx 흡장측매의 개발이 필요하다.

삼원측매와 NOx 흡장측매 모두 이론공연비 근처에서 산화 및 환원반응을 일으키지만, 워시코트 구성 차이에 의한 NOx의 흡착특성은 다를 것으로 예상된다. 그러나 이들의 NOx 반응특성을 비교한 연구에는 드물다.

본 연구에서는 희박 천연가스자동차용 NOx 흡장측매와 삼원측매의 비정상상태 모델가스 반응실험에 의해 NOx 흡착특성과 정화특성을 비교 검토한다. 그리고 배출가스 중에 포함되어 있는 CO₂와 수분(H₂O)이 NOx 정화에 미치는 영향도 같이 고찰한다. 이러한 연구는 앞으로 린번 천연가스 자동차용 NOx 저감 측매를 개발하는데 기초자료가 될 것이다.

2. 실험장치 및 실험방법

2.1 실험장치

측매반응 실험장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. NOx 분석기(Datatest, Model 501)에 의해 80mL/min으로 가스를 샘플링하여 CLD(Chemiluminescent detector)법에 의해 NO와 NOx를 실시간으로 측정하였다. 각 성분 및 농도변화는 FTIR(Fourier Transform Infrared, MIDAC)를 사용하였다. 정도가 높은 메탄농도를 측정하기 위해 TCP 충전컬럼, FID(Flame Ionization Detector)가 장착된 GC(Gas Chromatography, HP-6890)를 이용하였다. 스파이크 타이머(Autonics, FX4-2P)에 의해 일정시간 공연비를 희박과 과농 조건을 번갈아가며 1/100초까지 분할제어 하였다. 불연속적인 공연비 변화에 따른 습도공급을 위해 3개의 수분공급 트랩을 사용하였다. 모델가스 유량조절기(MFC, Mass Flow Controller)에 의해 고농도의 각 가스를 일정농도의 샘플가스로 희석하였다. 과농 스파이크를 부여하기 위하여 2개의 3-way 솔레노이드 밸브를 사용하였다. 실험 전후의 NOx 분석기 정량과 N₂ 가스에 의한 측매 초기화를 위해 3개의 3-way 밸브를 사용하였다. 예열기(preheater)와 가열로(furnace) 온도를 조절하기 위한 2개의 온도제어기(T/C, temperature controller)를 사용하였다. 데이터 취득은 데이터로거(Yokogawa DR1400)를 사용하였다.

2.2 측매

실험에 사용한 NOx 흡장측매는 벌집형 세라믹 모노리쓰 담체에 귀금속이 4.6g/L(Pt/Pd/Rh= 9/3/1) 코팅되어 있으며, 워시코트는 Ba 계열과 La 계열의 조촉매가 포함되어 있다. TWC는 이중층(double layer) 구조로 상층에 Pt와 Rh가 코팅되었으며 하층에 Pd가 코팅되어 있다. NOx 흡장측매와 동일 형태의 담체에 귀금속 5.5g/L(Pt/Pd/Rh=1/13/1)이 코팅되어 있다. 담체의 셀밀도는 93cell/cm²(600cps)이다.

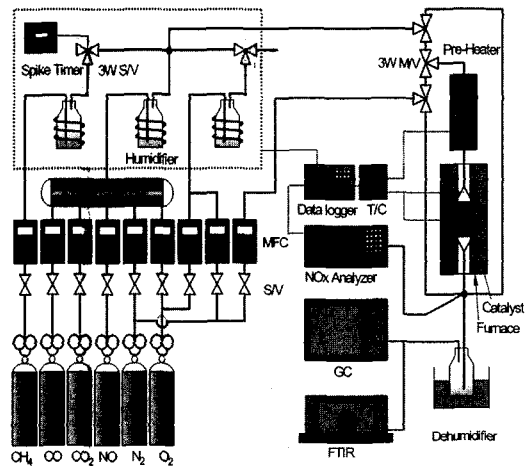


Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup

2.3 실험방법

석영 반응관 내부에 샘플 측매를 삽입하여 가열로에 넣은 후 400°C, 1L/min의 N₂ 가스로 30분간 초기화(flush)시킨다. 초기화 후 측매 10mm 전에서 2.5L/min 유량의 N₂ 가스를 일정 온도까지 상승시킨다. 일정 온도까지 상승한 N₂ 가스를 샘플가스로 전환한다. 일정 온도에서 과농 상태의 샘플가스를 일정한 배출농도가 유지될 때까지 계속 공급한다. 배출농도가 일정한 농도로 유지되면 다시 희박 상태로 전환하여 희박 조건에 의한 측매의 포화흡착 상태를 유지시킨다. 희박 상태의 샘플가스에 의해 측매의 포화흡착 상태가 유지되면 일정시간 과농 스파이크와 60초간의 희박 조건을 일정형태의 NOx 배출농도가 반복될 때까지 유지한다.

실험인자는 샘플가스 온도, 과농 스파이크 기간이다. 측매의 직경은 19mm이며, SV(단위시간 가스

유량에 대한 촉매체적비)는 20,000 h⁻¹ 한 가지로 고정하였다. 촉매를 통과하는 샘플가스의 온도는 400°C에서 50°C간격으로 600°C까지 설정하였다. 공급되는 NO, CH₄, CO 농도는 모두 1000ppm으로 고정하였으며, 희박과 과농공연비는 산소(O₂)와 메탄(CH₄)을 감소시키거나 증가시켜 조절하였다. 희박 공연비는 λ=1.6, 과농 스파이크 공연비는 λ=0.7을 사용하였다. 과농 스파이크 기간은 1, 3, 5, 7, 9초로 설정하였다.

실험에 사용된 공연비는 다음식과 같이 모델가스의 산화와 환원에 필요한 산소(O₂)량, 표준대기압에서 산소(O₂)량의 비로 나타낸다.

$$\gamma = 1 + \frac{[O_2] + 0.5[NO] - 0.5[CO] - 2[CH_4]}{20}$$

3. 실험결과 및 고찰

3.1 NOx 흡착성

Fig. 2는 희박공연비 λ=1.6에서 NOx 흡장촉매와 TWC의 시간에 따른 NOx 배출농도 변화를 나타낸다. 연속적으로 과농상태의 공연비를 유지하다 배출되는 NOx가 낮은 농도에서 안정화되면 희박상태로 전환하여 NOx농도가 더 이상 증가하지 않은 포화상태까지 지속하였다. 그림에서 경과시간 처음 60초는 과농상태이고 나머지는 희박상태이다.

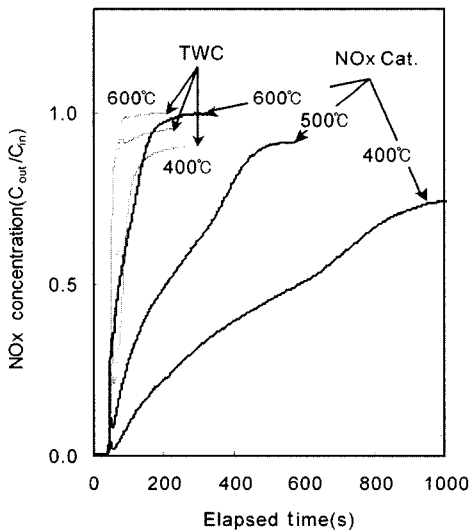


Fig. 2 NOx Storage capacity at λ=1.6

NOx 흡장촉매와 TWC 모두 온도가 낮을수록 포화에 도달하는 시간은 길어지고, 포화농도도 점차 낮아진다. 그러나 NOx 흡장촉매에 비해 TWC는 짧은 시간내에 포화농도에 도달할 뿐만 아니라 동일한 온도조건에서 포화농도도 높다. 400°C에서 NOx 흡장촉매의 포화도달 시간이 1000초 정도 걸리지만, 동일한 온도 조건에서 TWC의 포화도달 시간은 300초 정도가 소요된다. 온도가 증가할수록 그 차이는 줄어든다.

TWC가 포화농도에 빠르게 도달하는 것은 희박 공연비 조건하에서 NOx를 촉매의 표면에 흡착하지 못하고 바로 배출하는 것을 의미한다. 반면 바륨(Ba), 란탄(La) 계열의 조촉매 물질을 포함하고 있는 NOx 흡장촉매의 경우, 희박공연비 상태에서 촉매 표면에 NOx를 질산염이나 아질산염 형태로 저장하여 배출되는 NOx의 총량을 감소시키게 된다. 온도가 증가할수록 NOx 포화농도가 증가하는 것은 높은 온도에서 NOx 흡착의 감소로 정화반응 정도가 감소하여 배출되는 양이 증가하기 때문이다.⁵⁾

3.2 NOx 정화율

Fig. 3은 NOx 흡장촉매와 TWC의 정화율을 알아보기 위해 온도 500°C에서 과농스파이크 기간에 따라 배출되는 1사이클의 NOx 변화를 측정된 것이다. 그림에서 왼쪽으로 묶여진 곡선들은 TWC에 해당되는 것이고 나머지는 흡장촉매에 해당된다.

흡장촉매의 경우, 과농스파이크 1초는 정화율에 별로 영향을 주지 못한다. 그러나 3-9초의 NOx 평균 정화율은 80-83%로 높게 나타난다. 과농 스파이크에 의한 급격한 NOx의 탈착과 이론공연비 분위기에서의 산화·환원반응 이후, 희박분위기에서의 NOx 흡착에 의한 결과이다. 그러나 앞 절(3.1)에서 논술한 바와 같이 TWC의 경우, 희박분위기에서 NOx 흡장성이 흡장촉매에 비해 낮은 이유로 TWC의 NOx 평균 정화율은 10-30% 정도로 낮다. TWC에서 나타나는 이 정화율은 NOx 흡착과 탈착에 의한 결과보다는 주로 과농 스파이크에 의해 형성되는 이론공연비 분위기 과정에서 산화·환원반응에 의한 것으로 추정해 된다. 이러한 결과는 가스온도 400°C와 600°C에서도 500°C의 경우와 유사한 경향을 나타낸다.

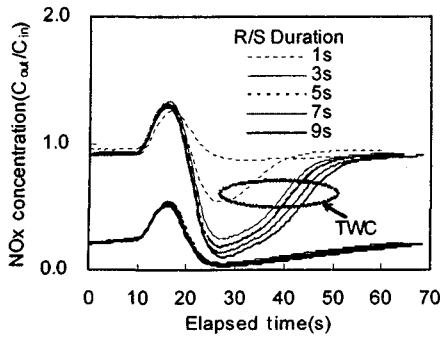


Fig. 3 NOx variation at 500°C

3.3 CO₂ 공존의 영향

표준가스를 혼합하여 인위적으로 모델가스를 만들어 엔진에서 배출되는 배기를 모사할 때, 실제 배출가스와는 달리 CO₂를 혼합하지 않을 경우가 있다. 그러나 NOx를 제거하기 위한 촉매의 경우 CO₂가 NOx의 정화율에 영향을 미치는 것으로 보고되고 있다. 특히 NOx 흡장촉매의 흡착사이트에서 NOx와 강하게 경쟁하며 동적 흡착거동을 느리게 만드는 요인으로 보고 있다.^{6,7)} 이것은 촉매를 제작함에 있어서 귀금속의 종류와 혼합비율 등을 결정하는데 중요한 요소가 될 수 있다.

Fig. 4는 NOx의 정화율에 대한 CO₂ 영향을 알아보기 위해 N₂ 기저가스를 대체한 7%의 CO₂를 첨가하여 NOx의 농도변화를 측정된 것이다.

CO₂가 공존할 경우, TWC와 NOx 흡장촉매 모두 NOx 정화율이 저하된다. 이와 같은 NOx 정화율 감소 현상은 가스온도 400°C와 600°C에서도 동일하게 나타났으며, 다른 과농 스파이크에서도 유사한 경향을 나타내었다. 감소율도 온도변화와 과농스파이크 기간에 관계없이 거의 유사하였다.

그림에서 TWC의 NOx 정화율 감소는 약 5%이나, NOx 흡장촉매의 경우에는 약 14% 정도로 TWC 보다 정화율 감소가 다소 크다. TWC의 경우, CO₂가 공존할 경우 과농 스파이크에 의한 NOx의 탈착량이 공존하지 않을 경우보다 적다. 그리고 최저 NOx 농도점도 CO₂가 존재하지 않을 때보다 높게 나타난다. 이와 같은 결과로 볼 때 CO₂는 과농조건이 부여되었을 때 촉매 표면에 흡착된 NOx를 탈착되지 못하게 방해하는 것으로 볼 수 있으며, 이론 공연비 분

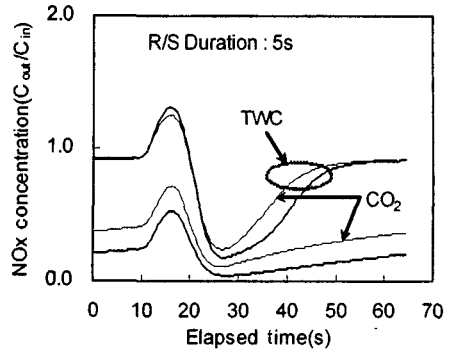


Fig. 4 NOx variation with CO₂ at 500°C

위기에서도 산화, 환원반응을 억제하는 효과를 주는 것으로 판단된다. NOx 흡장촉매의 경우, CO₂를 첨가한 NOx 농도 변화 곡선에서 NOx 회복분위기 증가에 따른 배출농도 증가 기울기가 CO₂를 넣지 않았을 때의 증가 기울기보다 크다. 이것도 또한 CO₂가 NOx 흡착을 방해하는 것으로 추정할 수 있다.

이상과 같이 반응가스 중 CO₂의 공존은 NOx 정화율을 저하시키는 역할을 하는 것으로 판단된다. 그리고 그 효과는 TWC에서 보다 NOx 흡장촉매에서 다소 크다.

3.4 수분(H₂O) 공존의 영향

일반적으로 천연가스 엔진의 경우 배출가스에 포함되어 있는 수분량은 10-18% 정도로 알려져 있다. 그리고 이들 수분은 귀금속의 촉매작용을 방해하는 것으로 알려져 있다. 특히 NOx 흡장촉매에서 수분은 CO₂와 함께 NOx 저장한도와 동적 거동에 영향을 주는 것으로 보고되었다.^{6,7)}

Fig. 5는 온도 500°C에서 CO₂ 7%와 약 15%의 수분을 넣었을 때, NOx 흡장촉매에 대한 NOx 농도 변화를 나타낸 것이다. H₂O+CO₂로 표시된 곡선은 수분과 CO₂를 첨가하였을 때의 NOx 농도변화이고, 나머지 곡선은 첨가하지 않았을 때의 농도변화이다. 과농 스파이크 5초의 경우, 7%의 CO₂만을 넣었을 때 NOx 정화율 감소는 약 14%였지만, 수분을 첨가하였을 때는 22%로 증가한다.

이때 수분만의 효과는 약 8%로 볼 수 있다. 이 그림에서 CO₂와 수분에 의한 NOx 정화율 감소는 17-46%(과농 스파이크 1초의 경우는 제외)이다. 전

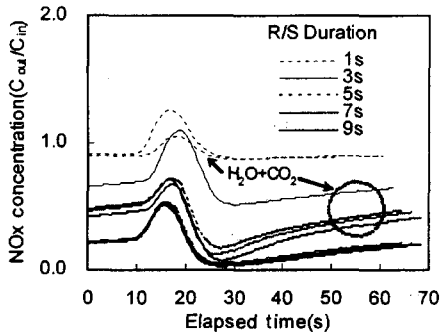


Fig. 5 NOx variation of the NOx storage catalyst with the CO₂ and H₂O at 500°C

반적으로 과농 스파이크가 짧을수록 수분에 대한 NOx 정화율 감소는 커진다. 그리고 대부분의 온도 범위에서 NOx 정화율 감소는 CO₂보다 수분에 의한 영향이 다소 큰 것으로 나타났다.

3.5 성분별 변화

Fig. 6과 Fig. 7은 동일 조건에서 NOx 흡장축매와 TWC 배출되는 각 성분의 초기 5사이클 농도변화를 FTIR로 측정된 결과이다. 과농 스파이크 기간은 5초, 온도 500°C, 7%의 CO₂를 포함한 조건이다.

환원제로 사용된 메탄(CH₄)의 경우, NOx 흡장축매는 TWC와는 달리 사이클 반복에 따라 감소하지 않고 처음과 동일한 형태를 띠며 반복된다. CH₄는 NOx 흡장축매의 NOx 변화에 따라 영향을 거의 주지 못하고 있다. 이것은 축매 내에서 HC 계열 성분의 산화에 큰 영향을 주는 귀금속 Pd가 TWC에 비해 NOx 흡장축매가 적게 포함되어 있기 때문으로 판단된다.

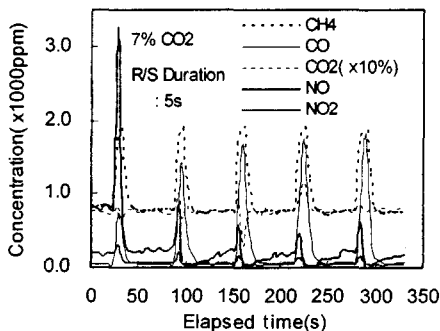


Fig. 6 Emissions with NOx storage catalyst at 500°C

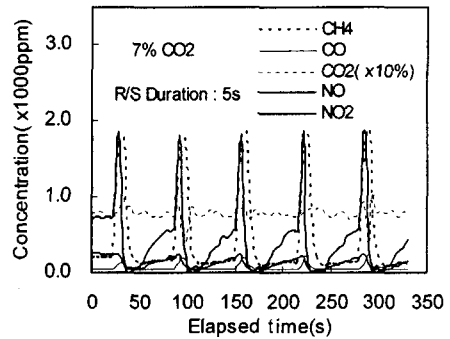


Fig. 7 Emissions of TWC at 500°C

CO의 경우, TWC에서 사이클 반복에 따라 일정한 형태가 낮은 농도로 반복되지만, 흡장축매에서는 NOx의 배출감소에 따라 피크가 점차 커진다. 흡장축매보다 많은 양의 Pd를 포함하고 있고 NOx 흡장성이 거의 없는 TWC는 NOx 농도변화가 일정한 형태로 변화되기 때문에 CO 농도도 일정한 형태를 가지고 변화된다. 그러나 NOx 흡장축매에서는 사이클 반복에 의해 배출되는 NOx가 점차 적어지며 환원반응에 참여하는 CO가 줄어들게 된다. 그 결과 과농스파이크에 의해 배출되는 CO는 점차 증가하게 되는 것이다. 이와 같은 결과로 환원제로서 CO는 CH₄보다 NOx 정화에 영향을 크게 주는 것으로 판단된다.

CO₂의 경우, NOx 흡장축매에서 과농 스파이크에 의한 반응시 조금씩 증가 또는 감소하지만 큰 변화는 없다.

NO₂의 경우, NOx 흡장축매와 TWC 모두에서 NO의 변화와 유사한 형태를 가지고 NO보다 낮은 농도로 변화된다. NO는 NOx의 대부분을 차지하며 NOx 흡장축매에서 사이클 반복에 따라 배출농도가 점차 감소한다. TWC에서는 정화되는 양이 NOx 흡장축매에 비해 적고 사이클이 반복되어도 동일한 변화를 지속한다. 이것은(3.1)에서 논술한 것과 같이 축매에 코팅되어 있는 NOx를 흡착할 수 있는 조축매 바륨(Ba)과 란탄(La)의 영향으로 판단된다.

4. 결론

린번 천연가스 엔진용 NOx 흡장축매와 TWC의 모델가스에 의한 정화성능을 평가한 결과 다음과

같은 결론을 얻었다.

- 1) NOx 흡착에 있어서 NOx 흡장축매와 TWC 모두 온도가 낮을수록 포화농도에 도달하는 시간은 길어지고, 포화농도도 점차 낮아진다. 그리고 NOx 흡장축매에 비해 TWC는 빠른 속도로 포화농도에 도달함을 알았다.
- 2) CO₂와 수분을 포함하지 않은 500°C 온도조건에서 NOx 흡장축매의 NOx 평균 정화율은 80-83%, TWC의 NOx 정화율은 10-30% 나타내었다.
- 3) 500°C 온도조건에서 7% CO₂로 인한 TWC의 NOx 정화율 감소는 약 5%, NOx 흡장축매는 약 14% 정도로 TWC 보다 정화율 감소 정도가 컸다.
- 4) NOx 흡장축매에서 과농 스파이크가 짧을수록 수분에 대한 NOx 정화율 감소는 커졌으며, NOx 정화율 감소는 CO₂보다 수분에 의한 영향이 컸다.
- 5) NOx 흡장축매의 경우, 환원제로서 CO는 CH₄보다 NOx 환원반응에 기여도가 크다.

후 기

본 연구는 2004년도 BK21 사업의 RA 지원 프로그램에 의해 수행되었습니다. 관계자 여러분께 감사드립니다.

References

- 1) Y. K. Kim, B. C. Choi, Alternative Energy Engine, Baro Press Co., pp.6-58, 2001.
- 2) S. S. Yun, J. W. Jeong, B. C. Choi, "Conversion and Aging Characteristics of Oxidation Catalysts for Natural Gas Vehicle with Lean-burn System," Transactions of KSAE Vol.11, pp.134-139, 2002.
- 3) B. C. Choi, Technologies for Emission After-treatment, Baro Press Co. pp.351-352, 2001.
- 4) M. S. Brogan, R. J. Brisley, A. P. Walker, D. E. Webster, W. Boegner, N. P. Fekete, M. Kramer, B. Krutzsch, D. Voigtlander, "Evaluation of Nox Storage Catalysts as an Effective System for NOx removal from the Exhaust Gas of Leanburn Gasoline Engine," SAE 952490, 1995.
- 5) C. H. Lee, B. C. Choi, J. W. Jeong, S. S. Yun, "Evaluation of de-NOx Catalyst Conversion Efficiency for Lean-burn Natural Gas Engine by Unsteady State Model Gas Reaction," KSPSE, pp.166-173, 2002.
- 6) E. Fridell, H. Persson, B. Westerberg, S. Johansson, G. Smedler, "NOx Storage in Barium-Containing Catalysts," Journal of Catalysis, Vol.183, pp.196-209, 1999.
- 7) F. Rodrigues, L. Juste, C. Potvin, J. F. Tempere, G. Blanchard, G. Djega-Mariadassou, "NOx Storage on Barium-containing There-way Catalyst in the Presence of CO₂," Catalysis Letters, Vol.72, pp.59-64, 2001.
- 8) H. J. Jun, G. Shu, An Introduction to Catalyst, Hanlimwon, pp.15-54, 2002.
- 9) P. H. Han, "A Study on the Pt-based NOx Storage Catalysts for the Gasoline Lean Burn Engine Exhaust," Dissertation for the Degree of Ph D., Seoul University Graduate School, 2002.