Transactions of KSAE, Vol. 16, No. 5, pp.179-189 (2008)

Copyright Ⓒ 2008 KSAE
1225-6382/2008/095-25

Bench-Flow Reactor System을 이용한 Lean NOx Trap 촉매의 특성 연구

윤 천 석[*1)] · 김 학 용[2)] · Ke Nguyen[2)]

한남대학교 기계공학과[1)] · University of Tennessee, Knoxville[2)]

Study of Characterization for Lean NOx Trap Catalysts Utilizing a Bench-Flow Reactor System

Cheon Seog Yoon[*1)] · Hakyong Kim[2)] · Ke Nguyen[2)]

[1)]*Department of Mechanical Engineering, Hannam University, Daejon 306-791, Korea*
[2)]*Mechanical, Aerospace and Biomedical Engineering Department, University of Tennessee, Knoxville, TN 37996-2210, USA*
(Received 10 March 2008 / Accepted 10 April 2008)

Abstract : The performance of Lean NOx Trap (LNT) based on the catalysts of *Pt/K/Ba/* γ*-Al_2O_3* with proprietary washcoat formulation is studied using a bench flow reactor system. To investigate the effect of temperature and gas hourly space velocity (GHSV) on the nitrogen oxides (NOx) trapping capacity as well as NOx breakthrough time and final ratio of NO_2 to NO of LNT, series of adsorption isotherms are carried out with simulated exhaust gases of the lean burn engines. Since typical operation of LNT requires periodic regeneration with a short rich excursion, where the stored or trapped NOx is released and subsequently reduced to N_2, the effect of the duration of lean and rich phase and type of reductants on the NOx conversion is investigated. NOx storage capacity and breakthrough time obtained from adsorption isotherms shows a volcano-type dependence on the temperature with a maximum NOx storage capacity occurring 350°C and with a maximum breakthrough time occurring 400°C at all GHSVs investigated in this study. Also, maximum ratio of NO_2 to NO is obtained at 400°C with a GHSV of 75,000 hr^{-1}. Lean/rich cycle of 100 s lean and 5 s rich used with a concentration of 1.33% of H_2 and 4% of CO in the rich phase is found to be optimum at operating temperature of 350°C and a GHSV of 50,000 hr^{-1}.

Key words : Lean NOx trap (LNT; 희박 NOx 트랩), Bench flow reactor system (BFRS; 벤치흐름 반응기 시스템), Adsorption isotherm (흡착등온선), NOx storage capacity (NOx 저장용량), NOx breakthrough time (NOx 급등시간)

1. 서 론

지구온난화 가스인 이산화탄소(CO_2)를 감소하며 연비를 향상시키기 위하여 희박연소 기술이 자동차 시장에 서서히 도입되고 있다. 희박연소 조건에서 미연탄화수소(UHC; unburned hydro carbon)와 일산화탄소(CO)는 산화 환경에서 쉽게 감소시킬 수 있지만, 높은 산화분위기 가스조건에서 질소산화물(NOx)의 제거는 해결되어야 할 어려운 문제 중의 하나이다. 희박엔진에 적용 가능한 가장 보편적인 3가지 방법의 질소산화물 저감기술은 질소산화물을 저장하였다가 환원시키는 LNT(Lean NOx Trap), 정치용 대형엔진과 화력발전소에 상용화가 된 선택적 환원촉매(SCR; Selective Catalytic Reduction), 순수한 산화분위기 조건 하에서 적용하려고 개발되고 있는 LNC(Lean NOx Catalyst) 등이 있다.[1)] 질소산화물 저장/저감(NSR; Nox storage reduction) 촉매로 알려진 LNT는 γ-알루미나 촉매담층(γ-Al_2O_3 wash-

*Corresponding author, E-mail: csyoon@hnu.kr

coat)에 지지된 백금(Platinum, Pt) 과 같은 기존의 3원 귀금속 뿐 아니라 질소산화물 저장성분을 함유한다. 질소산화물 저장 성분은 보통 바륨(Barium, Ba) 또는 칼륨(Potassium, K)과 같은 알칼리금속이다.[2-5] 희박조건에서, 배기가스의 일산화질소(NO)는 백금상에서 이산화질소(NO_2)로 산화하고, 일시적으로 질소산화물 저장장소(storage site)에서 질산염(nitrate) 화학종 형태로 저장된다.[5-10] NOx 저장장소가 서서히 점유됨에 따라 LNT는 포화되고, 따라서 편위(excursion)를 갖는 짧은 연료 농후환경에서 주기적으로 재생되어야 한다. 농후한 편위 동안 질산염 화학종은 분해되고 저장된 질소산화물은 이산화질소의 형태로 방출되며, 백금 상에서 일산화탄소, 수소, 미연탄화수소에 의해 질소(N_2)로 감소된다.[10-13] 재생 횟수는 주로 LNT 조성, 배기가스의 NOx 농도, 가스시간 공간속도(GHSV), LNT 온도에 연관된다.[8,9,13-18]

본 연구는 희박엔진의 배기가스를 모사할 수 있는 Bench-flow reactor에서 EmerChem사의 LNT 촉매 성능 특성에 관한 것이다. LNT 온도와 가스시간 공간속도를 변화하며 NOx 저장용량과 NOx 급등(breakthrough) 시간에 대하여 고찰하였고, 그 결과로부터 LNT의 최적 운영온도를 결정하였다. 또한 희박과 농후 지속시간의 영향 뿐 아니라, 농후 상태에서 LNT의 NOx 변환과 관련된 환원제 농도도 조사하였다. 그 결과 NOx 변환이 95 %가 되는 점을 최적의 희박/농후 사이클로 결정하였다.

2. 실험장치 및 방법

Bench-Flow Reactor System(BFRS)의 구성도는 Fig. 1과 같다. 희박엔진의 배기가스와 유사한 조성비를 갖도록 모사된 배기가스가 질량유량조절기(mass flow controller)에 의해 BFRS에 유입되며, 수증기(water vapor)는 증기발생기를 통하여 시스템으로 유입된다. 배기가스의 농후조건과 희박조건을 모사하기 위하여 3개의 유체 저장소를 사용한다. 주 저장소는 이산화탄소, 수소, 질소산화물, 산소, 질소, 일산화탄소, 수증기로 구성되며, 다른 2개의 저

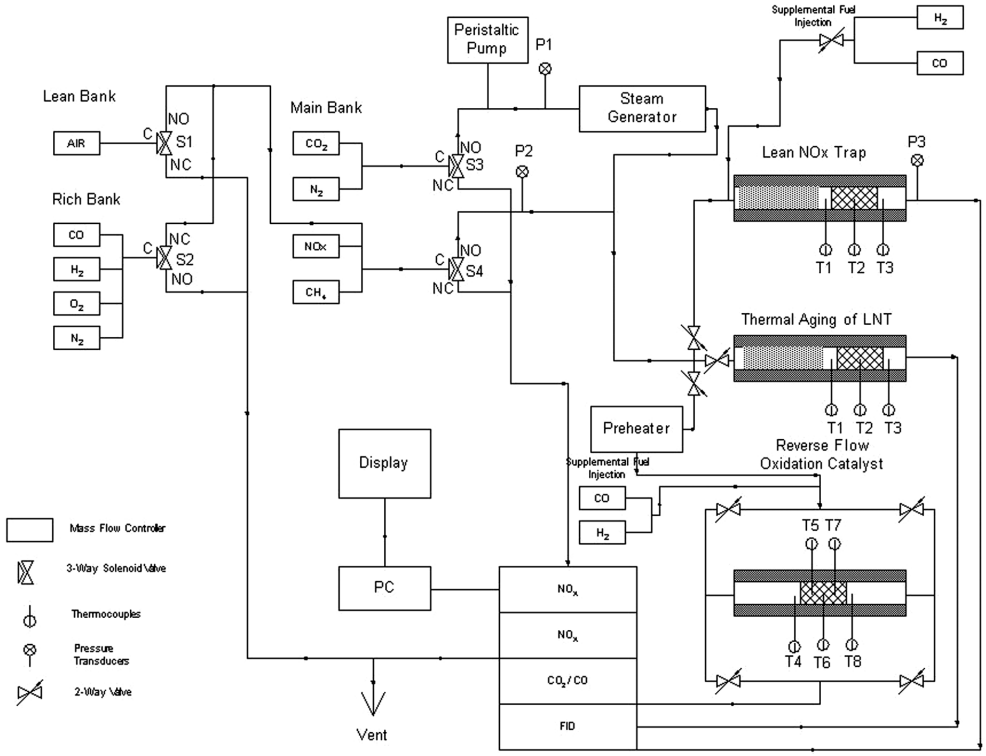

Fig. 1 Schematic of bench-flow reactor system (BFRS)

장소는 농후와 희박 저장소로, 농후 저장소는 일산화탄소와 수소로 구성되고, 희박 저장소는 산소와 질소로 구성된다. 2개의 three-way 솔레노이드 밸브인 S1과 S2로 가동함으로 희박과 농후 사이클의 지속시간을 조절할 수 있다.

LNT 반응기(reactor)는 외경이 25 mm, 길이가 43 cm인 석영관(quartz tube)으로 구성된다. 온도가 일정하게 유지되며 작동하도록 LNT 반응기를 Lindberg MiniMite 관형 furnace (Model TF55035A-1) 내부에 장착한다. 가스 혼합을 증대시키고 반응기를 통과하는 유입가스의 가열면적을 증가시키기 위하여 석영관 상류부에 직경이 5 mm인 Pyrex 유리알을 채운다. 2.2 cm 직경과 7.62 cm 길이를 갖는 EmeraChem사의 300 cpsi monolith LNT 촉매샘플은 석영관의 하류부에 위치한다. 촉매샘플은 γ-알루미나 촉매담층 위에 지지된 백금, 산화바륨(Barium oxide, BaO), 산화칼륨(Pottasium oxide, K_2O)의 ceramic 기질로 구성되며, 본 연구에서 사용한 LNT 촉매담층의 자세한 조성비는 US Patent 5599758[19]로 등록되어 있다. 촉매샘플의 가장자리를 우회하여 흐르는 가스를 제거하기 위하여, 촉매샘플을 유리솜(glass wool)으로 싸서 석영관에 삽입한다. K-type 열전대는 촉매의 입구, 중간, 출구에 위치하며, 촉매의 축방향 온도 분포를 감지하는데 사용한다. Horiba 분석기 벤치(analyzer bench)를 사용하여 입구와 출구의 가스를 분석하며, 이 분석기는 일산화탄소, 이산화탄소, 질소산화물, 전체탄화수소(THC)를 측정할 수 있다.

3. 결과 및 토의

3.1 NO_X 흡착등온선(adsorption isotherm)

EmeraChem LNT 촉매의 NOx 트랩 용량에 대한 온도와 가스시간 공간속도의 영향을 연구하기 위하여 일련의 흡착등온선 실험을 수행하였고, 이 흡착등온선으로부터 최적운영 조건을 결정할 수 있었다. 5개의 온도(250, 300, 350, 400, 500°C)와 3개의 가스시간 공간속도(GHSV; 25,000, 50,000, 75,000 hr^{-1})에서 실험을 수행하였다. 촉매성능 평가시, 가스 혼합물의 체적유량과 촉매 체적과의 비로 정의되는 가스시간 공간속도는 3000 CC 급 엔진의 idle, cruise, full-load 조건을 모사할 수 있도록 선정하였다. 입구 NO 농도가 500 ppm일 때, 모든 흡착등온선 실험을 수행하였다. 각각의 흡착등온선 실험의 끝부분에서, LNT의 최초 트랩 용량을 복원하기 위하여 100 초 동안의 농후 편위(excursion)를 사용하였다.

Fig. 2는 350°C와 가스시간 공간속도 25,000 hr^{-1}에서 전형적인 흡착등온선을 나타내는 그래프로, NOx 출구 농도가 시간에 대하여 표시된다. 여기서 x축은 분 단위의 시간, y축은 ppm 단위의 NOx 농도를 각각 나타낸다. 설명을 위하여 흡착등온선을 편리하게 3개의 단계로 구분한다. 본 실험에 서 1단계는 약 7분 동안 지속되며, 입구 NOx가 LNT 표면에서 완전히 포집되기 때문에 LNT 촉매의 출구에서 NOx가 관측되지 않는다. 이것이 희박엔진에서 NOx 배기제어 적용을 위한 LNT 기술의 주요한 매력 중의 하나이다. 1단계의 끝에서 NOx 급등(breakthrough) 또는 NOx 슬립(slip)이 시작되고, 2단계에서 NOx 농도의 급격한 증가가 나타난다. 2단계는 5분에서 47분 까지 약 42분 간 지속된다. NOx 저장장소가 점차적으로 점유됨에 따라 NOx 포집율은 감소하며, 3단계에서 NOx 농도의 증가는 완만해진다. 이 마지막 단계는 주기 시간 동안 지속될 수 있으며, 본 실험에서 3단계의 지속시간은 약 110분이다. 3단계의 끝에서, NOx 슬립이 관찰되지 않을 때 까지 100초 동안 농후 편위를 인가하여 LNT를 재생한다.

Table 1은 희박/농후 상태의 가스조성비를 정리

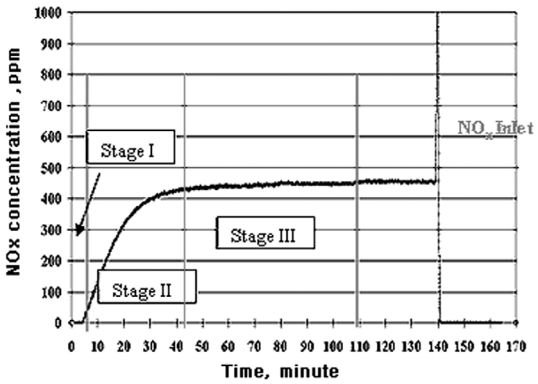

Fig. 2 Outlet NOx concentration versus time at a temperature of 350°C and GHSV=25,000 hr^{-1} with 500 ppm of inlet NOx concentration

Table 1 Gas composition of lean and rich phases

Gas		Fuel lean	Fuel rich
NO	ppm	500	500
CO_2	%	5	5
CO	%	0	4
H_2	%	0	1.33
O_2	%	10	0
H_2O	%	10	10
λ		2.07	0.89

한 것으로, 농후 편위의 조성비는 수소(H_2) 1.33%와 일산화탄소(CO) 4.0%이다. 농후 편위는 Fig. 2에서 산 모양의 꺾인 부분(spike)으로 표시된 NOx 방출(release)을 유발한다. NOx는 계속해서 감소하여 N_2로 변환되며, 농후 편위의 결과로 인하여 LNT는 초기의 포집용량으로 복원된다.

Fig. 3은 온도의 영향(250, 300, 350, 400, 500°C)에 대한 NOx 흡착등온선을 나타내는 그래프로, x축은 분 단위의 시간, y축은 ppm 단위의 NOx 농도를 각각 나타낸다. 여기서 가스시간 공간속도는 25,000 hr^{-1}이다. 그림에서 온도 영향에 대한 흡착등온선의 곡선 형태는 유사한 경향을 나타내지만, 주요한 차이점으로는 250°C와 500°C의 흡착등온선이 NOx 급등 또는 NOx 슬립과 포화에 도달하는 시간이 다른 온도의 경우보다 훨씬 초기에 일어난다. 이러한 현상에 대한 설명은 3.1.1, 3.1.2, 3.1.2에서 논의하기로 한다. 별도로 표기하지 않았지만, 본 연구에서 조사된 다른 가스시간 공간속도에서 흡착등온선도는 25,000 hr^{-1}에서 것과 곡선의 형태가 유사하다.

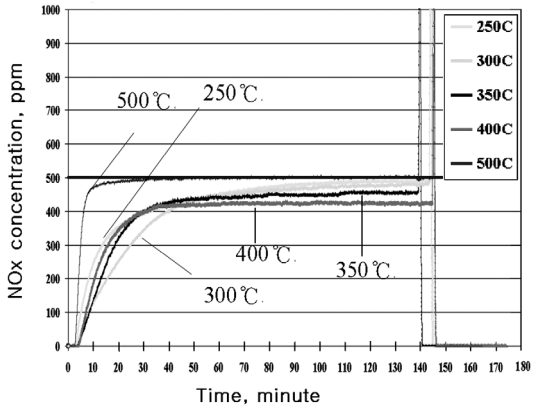

Fig. 3 Temperature effect on NOx adsorption isotherm with 500 ppm of inlet NOx concentration at GHSV= 25,000 hr^{-1}

3.1.1 LNT의 NOx 저장 용량

Fig. 4는 흡착등온선에서 일정한 온도의 NOx 저장 용량을 나타낸 것으로, 입구와 출구의 NOx 농도로 둘러싸인 빗금 친 면적으로 정의한다. 이 면적은 연료 희박 조건에서 촉매가 흡수한 NOx의 양에 비례한다.

EmeraChem LNT의 온도와 가스시간 공간속도의 변화에 대한 NOx 저장 용량의 영향은 Fig. 5와 같다. 여기서 x축은 온도, y축은 NOx 저장 용량을 각각 나타낸다. 정해진 가스시간 공간속도에서 NOx 저장 용량은 온도에 대하여 화산(volcano) 형태의 의존성을 나타내며, 가스시간 공간속도 25,000 hr^{-1}와 온도 350°C에서 촉매의 최대 NOx 저장 용량은 3.2×10^{-3} mol NOx/g이다. 기존 연구 문헌에 의하면, 최대 NOx 저장 용량을 갖는 화산형태 의존성은 온도가 약 350°C일 때 관측되었다.[6,13,16] 알칼리 토류(alkaline-earth) 성분인 바륨(Ba)에서 포집과정에 대하여

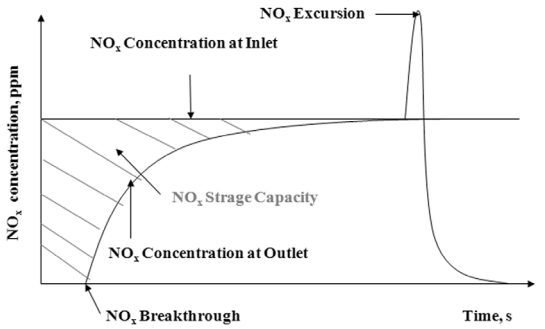

Fig. 4 Definition of NOx storage capacity in NOx adsorption isotherm

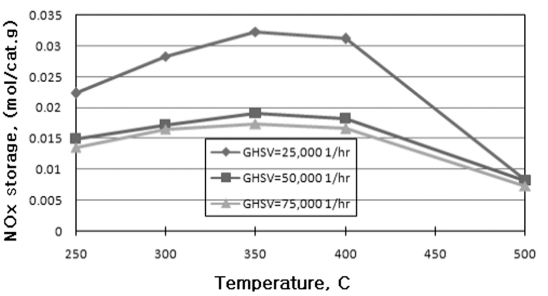

Fig. 5 NOx storage capacity as a function of LNT temperature and GHSV

NO_2는 precursor이며, NO가 NO_2로 산화하는 kinetic 한계(limitation) 때문에, 350°C 이하의 온도에서 NOx 저장 용량은 작아진다. 이와 같은 현상은 본 연구의 촉매와 유사한 Pt/ γ-Al_2O_3 촉매 실험[1]에서 NO의 산화에 관하여 발표된 바 있다.

반면에 350°C 이상의 온도에서 NOx 저장 용량의 감소는 평형한계(equilibrium-limited) 때문이다. 따라서 낮은 온도에서 kinetics와 높은 온도에서 평형의 영향으로부터 LNT 저장 용량은 온도에 대한 특성화된 화산형태의 의존성을 갖는다. 가스시간 공간속도가 증가함에 따라 NOx 저장 용량이 감소한다. 가스시간 공간속도 25,000 hr^{-1}와 온도 350°C에서 촉매의 최대 NOx 저장 용량은 3.2×10^{-3} mol NOx/g이고, 가스시간 공간속도 75,000 hr^{-1}와 온도 350°C에서 촉매의 최대 NOx 저장 용량은 1.75 X 10^{-3} mol NOx/g이다. Fig. 5에서 보는 것과 같이, NOx 저장 용량에 대한 kinetics와 평형의 영향은 가스시간 공간속도가 커져도 유지된다. 가스시간 공간속도가 작아지면 희박 가스 흐름의 체류시간(resident time)이 길어져 NO 변환이 커진다. 즉 체류시간은 가스시간 공간속도에 반비례하므로, 체류시간이 길어지면 더 많은 NO 분자가 백금 상에서 산화된다. 본 결과로부터 EmeraChem LNT의 최적 작동온도를 350°C로 정하고, 가스시간 공간속도를 변화시키며 parametric study를 수행하였다.

3.1.2 NOx 급등(breakthrough) 시간

Fig. 6은 NOx 급등시간을 결정하기 위하여 온도 350°C와 가스시간 공간속도 25,000 hr^{-1}에서 시간과 NOx 농도의 그래프를 나타낸다. 본 연구에서 NOx 급등 시간은 다음의 2 조건을 모두 만족할 때 선정한다. 일정한 온도와 가스시간 공간속도를 갖는 시간과 NOx 농도의 그래프에서, ① 출구 NOx 농도가 5 ppm 이상이며, ② 이 전 data point 보다 1 ppm 이상 증가할 때가 그 조건들이다. 물리적인 의미로는 모사된 가스에서 NOx의 농도가 증가하기 시작할 때, 즉 NOx 슬립의 개시(onset)로 정의한다.

Fig. 7은 LNT 온도와 가스시간 공간속도 변화에 대한 NOx 급등시간의 영향을 나타낸다. NOx 저장 용량과 유사하게, 급등 시간은 온도에 대해 화산형태의 의존성을 갖는다. 3개의 다른 가스시간 공간속

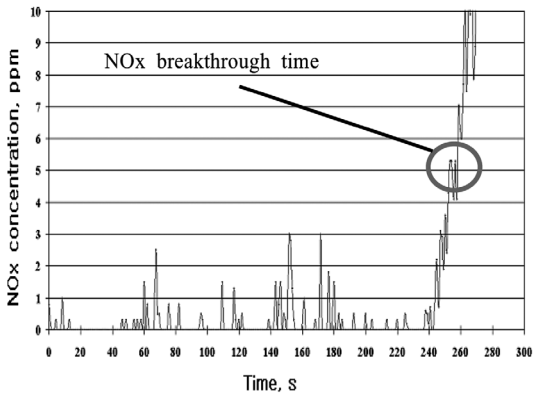

Fig. 6 Experiment of breakthrough time for temperature of 350°C and GHSV of 25,000 hr^{-1}

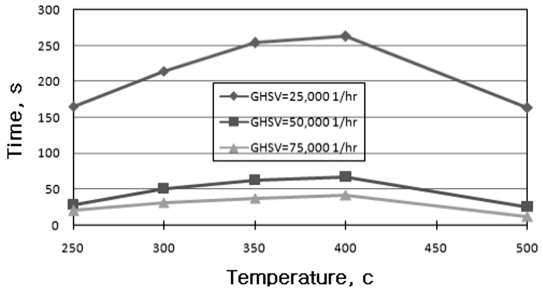

Fig. 7 Breakthrough time as a function of LNT temperature and GHSV

도 변화에 대하여 NOx 급등 시간은 400°C에서 최대가 된다. 최대 NOx 급등 시간은 최대 NOx 저장 용량이 발생한 온도보다 약 50°C 높게 나타난다. 이러한 최대 NOx 저장용량과 NO 산화 사이의 온도 차이는 400°C 이상에서 질산염 화합물 또는 아질산염의 불안정성으로 설명될 수 있다. 다음절에서 논의할 최대 NO_2/NO 비율도 같은 이유로 발생하는 현상이다.

3.1.3 NO_2와 NO의 비율

저장과정에서 귀금속의 가장 중요한 역할은 질산염의 형태로 저장화합물에서 교대로 저장되는 NO를 NO_2로 산화시키는 것이다. 따라서 LNT의 NOx 저장용량은 백금 상에서 NO_2 변환에 강하게 의존된다. Fig. 8은 가스시간 공간속도 75,000 hr^{-1}에서 수행된 흡착등온선 실험으로부터 구한 NO_2와 NO의 비율과 온도에 대한 영향을 나타낸다. 흡착등온선은 온도에 따라 화산형태의 곡선을 갖으며, 400°C에서

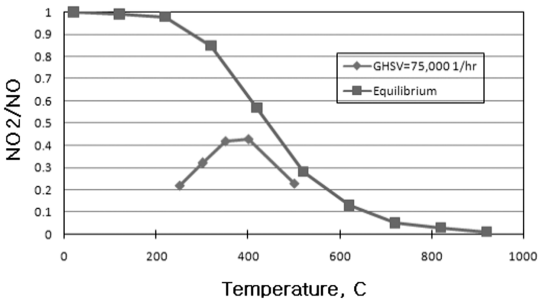

Fig. 8 Ratio of outlet NO_2 to NO concentration during adsorption isotherm at GHSV=75,000 hr^{-1} and equilibrium ratio of NO_2 to NO

NO_2와 NO의 비율이 최대가 된다. NO_2와 NO 사이에 화학적 평형은 220°C이하에서 NO_2가 주요한 화학종이고, 온도가 증가함에 따라 NO_2의 양이 감소한다는 것을 보여준다. 결과로부터 400°C 이하에서 NO 산화는 kinetically 제한되고, 400°C 이상에서 평형제한 된다는 것을 암시한다.

3.2 희박/농후 반복과정에 의한 LNT 재생

LNT 재생에 사용되는 연료의 농후와 희박 지속기간에 관한 최적의 조합, 필요한 환원제의 최소량에 관하여 연구하였다. 촉매가 최대 NOx 저장 용량을 갖는 LNT 작동온도인 350 °C와 희박엔진의 중간속도 작동조건을 나타내는 가스시간 공간속도가 50,000 hr^{-1}를 실험조건으로 선정하였다. 모든 실험은 희박상태(λ=2.07)에서 NO 500 ppm, CO_2 5%, O_2 10%, H_2O 10%, 나머지는 N_2로 균형을 이루고, 농후상태(λ=0.89)에서 NO 500 ppm, CO_2 5%, H_2 1.33%, CO 4%, H_2O 10%, 나머지는 N_2로 균형을 이루도록 하였다. 2가지의 다른 경우에 대하여 각각 실험을 수행하였다. 첫째 경우는, 환원제 농도(CO, H_2)를 고정하고 희박/농후 상태의 지속시간을 변화하였다. 둘째 경우는, 희박/농후 상태의 지속시간을 고정하고 환원제 농도(CO, H_2)를 변화하였다. 첫째 경우의 목적은 LNT 촉매 성능에 관한 희박/농후 지속기간의 영향과 최소량의 환원제로 LNT 촉매를 재생하기 위한 최적의 지속시간을 조사하는 것이다. 둘째 경우의 목적은 첫째 경우에서 구한 최적의 희박/농후 지속기간을 이용하여 NOx 변환 효율에 대한 환원제의 영향을 조사하는 것이다.

3.2.1 지속시간 변화

LNT 촉매의 NOx 변환에 대한 희박/농후 지속시간의 영향을 연구하기 위하여 3개의 다른 희박/농후 사이클(희박 50 s-농후 10 s, 희박 50 s-농후 5 s, 희박 100 s-농후 5 s)을 사용하였다. 3개의 희박/농후 사이클에서 농후 상태의 환원제는 H_2 1.33%와 CO 4%로 구성된다. Figs. 9와 10은 전체 사이클 시간 60 s(희박 50 s와 농후 10 s 지속시간), 온도 350°C, 가스시간 공간속도 50,000 hr^{-1} 조건의 6개 사이클로 구성되는 반복과정 실험에서 NOx 농도, NOx 변환, LNT 촉매와 가스온도를 각각 나타낸다. 이 실험에서 처음의 희박/농후 사이클에서만 NOx 편위가 발생하고 다음에 이어지는 사이클에서는 나타나지 않는다. 이러한 예외적인 현상은 LNT의 이전에 존재하는 조건, 즉 촉매표면으로부터 흡수된 NOx의 정화에서 불충분한 재생에 기인한다. 희박상태의 최초 10 s 동안 LNT에 의해 NOx는 흡수되고 거의 NOx 슬립은 없기 때문에 NOx 변환은 100%이다. NOx 저장 장소가 점차적으로 점유됨에 따라, NOx 농도가 점점 증가하고 NOx 변환은 감소하며, 따라서 NOx 급등은 시작된다.

Fig. 10에서 볼 수 있는 것과 같이, 희박상태에서 입구와 출구 가스 상태의 온도와 LNT 온도의 변화는 무시할 만하다. 이 들 온도의 차이는 LNT 반응기가 등온(isothermal)조건을 유지하기 어렵기 때문에 나타나는 현상이다. 50 s에서 농후상태가 시작되면,

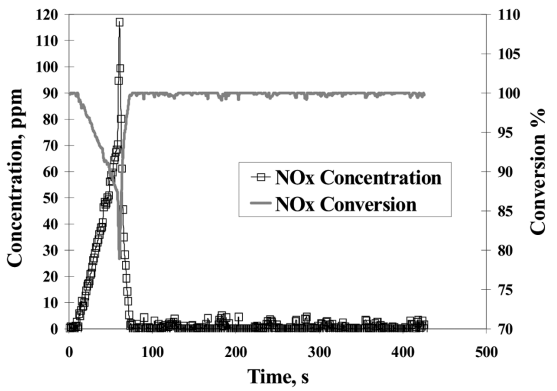

Fig. 9 NOx conversion and concentration histories of cyclic regeneration with 500 ppm of NOx inlet concentration (50 s lean and 10 s rich, CO=4%, H_2=1.33%, T= 350°C, GHSV=50,000 hr^{-1})

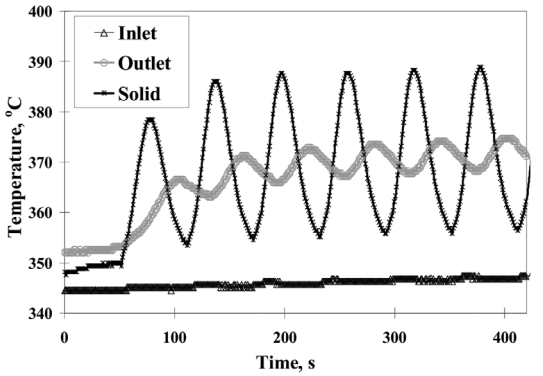

Fig. 10 Temperature histories of cyclic regeneration with 500 ppm of NOx inlet concentration (50 s lean and 10 s rich, CO=4%, H_2=1.33%, T=350°C, GHSV= 50,000 hr^{-1})

NOx의 급격한 증가와 NOx 변환의 감소에 의해 나타낸 것과 같이 표면 아질산염(nitrite)과 질산염(nitrate)의 열분해(thermal decomposition) 때문에, 환원제인 H_2와 CO는 NOx 방출을 유발한다. 농후상태 동안에, NOx의 급격한 감소가 거의 0에 가깝게 됨에 따라 NOx 편위가 순간적으로 수반된다. 여기서 저장된 아질산염과 질산염이 N_2로 변환되는 부가적인 감소를 나타낸다. 급격한 NOx 편위는 LNT와 출구 가스 상태 온도의 증가를 수반한다.

농후상태에서 LNT 온도의 증가는 2개의 다른 발열 (exothermic) 촉매반응의 결과이다. 환원제와 희박상태 동안 LNT 촉매 표면에 흡수된 O_2 사이의 반응, 그리고 환원제와 NOx의 반응이 그 것이다. 이 실험에서 농후 상태의 10초 지속시간은 촉매온도를 최대 35°C증가시킨다. 농후상태가 종료되는 첫 사이클의 끝에서 LNT 온도는 감소하고, 다음 농후상태가 시작되기 전, 두 번째 사이클의 희박상태 까지 계속해서 온도가 감소한다. 전도와 대류의 결과로 출구 가스 상태 온도는 촉매의 최대온도가 나타난 약 35 s 후 최대온도가 발생한다. 이러한 시간 지체 현상은 촉매와 출구 가스온도를 측정하기 위하여 사용한 2개의 열전대 사이의 거리 때문이다. 중요하지 않은 가스 상의 반응을 나타내는 입구 가스 온도의 증가는 무시한다. LNT 표면이 정화되면 다음 사이클을 위하여 더 사용할 수 있는 포집 장소가 남게 되고, 다음에 이어지는 희박/농후 사이클에서 NOx 편위가 관측되지 않는다. NOx 슬립 양은 무시하고 NOx 분석기의 분해능(resolution) 내에서, 6 사이클의 평균 NOx 변환은 거의 100%에 도달한다.

Figs. 11과 12는 전체 사이클 시간 55 s(희박 50 s와 농후 5 s 지속시간), 온도 350°C, 가스시간 공간속도 50,000 hr^{-1} 조건의 6개 사이클로 구성되는 반복과정 실험에서 NOx 농도, NOx 변환, LNT 촉매와 가스온도를 각각 나타낸다. Fig. 9의 실험결과와는 다르게 처음의 희박/농후 사이클에서 NOx 편위가 관측되지 않았다. 본 실험에서 사용한 LNT의 표면은 이전 실험에서 축적된 NOx가 없는 것 같이 외관상 보인다. 이전 실험보다 농후 지속기간을 반으로 줄였지

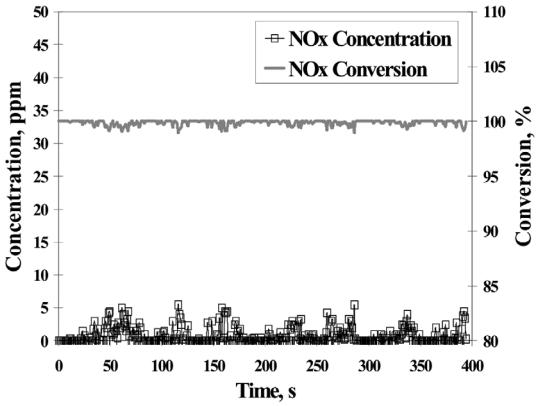

Fig. 11 NOx conversion and concentration histories of cyclic regeneration with 500 ppm of NOx inlet concentration (50 s lean and 5 s rich, CO=4%, H_2=1.33%, T=350°C, GHSV=50,000 hr^{-1})

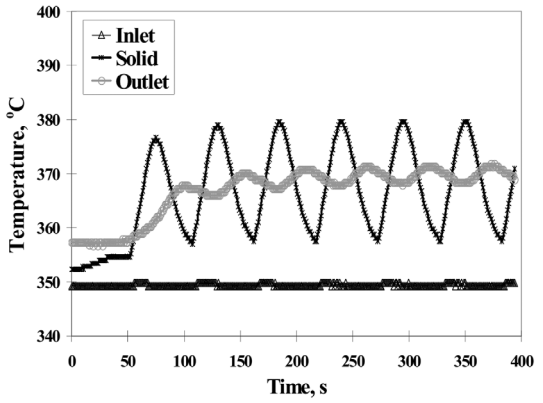

Fig. 12 Temperature histories of cyclic regeneration with 500 ppm of NOx inlet concentration (50 s lean and 5 s rich, CO=4%, H_2=1.33%, T=350°C, GHSV=50,000 hr^{-1})

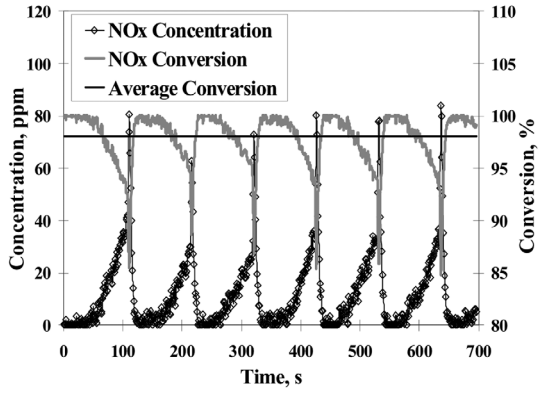

Fig. 13 NOx conversion and concentration histories of cyclic regeneration with 500 ppm of NOx inlet concentration (100 s lean and 5 s rich, CO=4%, H_2=1.33%, T=350°C, GHSV=50,000 hr^{-1})

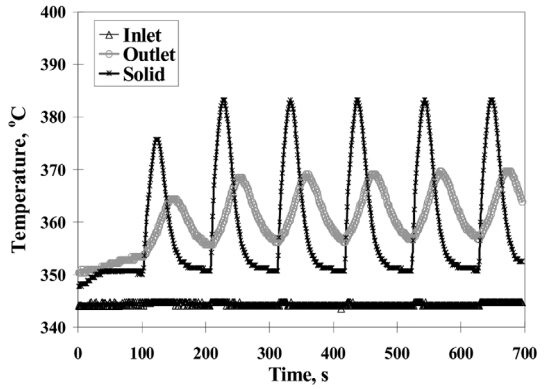

Fig. 14 Temperature histories of cyclic regeneration with 500 ppm of NOx inlet concentration (100 s lean and 5 s rich, CO=4%, H_2=1.33%, T=350°C, GHSV=50,000 hr^{-1})

만, NOx 슬립은 유사한 크기를 갖으며 평균 NOx 변환은 99.9%에 달한다.

Figs. 13과 14는 전체 사이클 시간 105 s(희박 100 s와 농후 5 s 지속시간), 온도 350°C, 가스시간 공간속도 50,000 hr^{-1} 조건의 6개 사이클로 구성되는 반복과정 실험에서 NOx 농도, NOx 변환, LNT 촉매와 가스온도를 각각 나타낸다. 여기서 희박상태의 지속시간은 NOx 급등시간 63 s 보다 길다. 따라서 NOx 급등시간을 초과하여 희박상태가 진행됨에 따라 NOx 슬립이 증가하고 희박상태의 끝에서 최대에 도달한다. LNT에 NOx가 많이 포집됨에 따라, 농후상태에서 높은 NOx 편위가 생긴다. 희박상태의 끝에서

Table 2 NOx conversion obtained from various lean/rich cycles

Time duration	NOx conversion [%]
50 s lean & 10 s rich	99.9
50 s lean & 5 s rich	99.9
100 s lean & 5 s rich	98.0

NOx 슬립 양과 농후상태의 끝에서 NOx 편위는 뒤를 이어 일어나는 희박/농후 사이클과 유사하다. 높은 NOx 슬립과 NOx 편위에서도 본 희박/농후 사이클의 평균 NOx 변환은 98 %로 계산되었다.

Table 2는 다양한 희박/농후 사이클에 대하여 6개 사이클의 평균 NOx 변환을 정리한 것이다. 연비는 재생 시 사용하는 최적의 농후 펄스가 가장 중요하기 때문에, 짧은 지속기간에 NOx 변환 효율이 높으면 된다. 3가지 다른 희박/농후 사이클 사이에 NOx 변환의 차이는 크지 않기 때문에, 농후한 연료의 지속시간이 가장 적으며 희박한 연료의 지속시간이 가장 큰, 전체 사이클 시간 105 s(희박 100 s , 농후 5 s)의 희박/농후 사이클을 최적의 사이클로 선정하였다. 이 사이클은 LNT 촉매의 재생 시, 최상의 연료 효율을 제공하며 정해진 환원제 농도에 대하여 연료 불이익(fuel penalty)이 가장 적다.

3.2.2 환원제 농도 변화

EmeraChem LNT 촉매의 최적 운영 온도조건인 350°C와 가스시간 공간속도가 50,000 hr^{-1}에서, 농후 또는 재생 상태의 2가지 다른 환원제 농도를 이용하여 실험을 수행하였다. 실험 목적은 NOx 변환을 높이 유지하며 연료 불이익을 최소로 하도록 H_2와 CO의 최소 농도를 결정하는 것이다. 본 실험에서 2개의 다른 환원제 농도(CO 4%와 H_2 1.33%, CO 2% 와 H_2 0.67%)와 3.2.1절에서 구한 최적의 전체 사이클 시간 105 s(희박 100 s, 농후 5 s)를 사용하였다. CO 4% 와 H_2 1.33% 를 갖는 농후상태의 사이클과 전체 사이클 시간 105 s로 부터 구한 실험결과는 Figs. 13과 14에서 설명하였다.

Figs. 15와 16은 CO 2%와 H_2 0.67%를 갖는 농후상태, 전체 사이클 시간 105 s(희박 100 s와 농후 5 s 지속시간), 온도 350°C, 가스시간 공간속도 50,000 hr^{-1} 조건의 10개 사이클로 구성되는 반복과정 실험에서 NOx 농도, NOx 변환, LNT 촉매와 가스온도를 각각

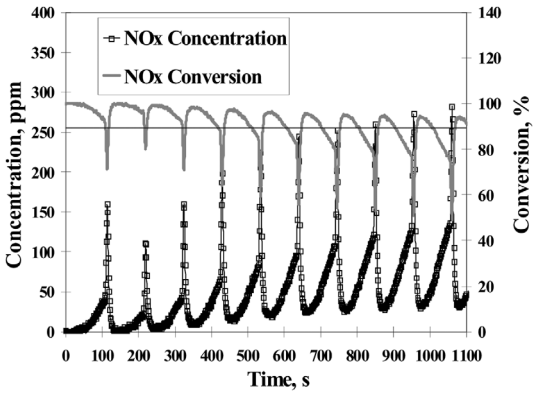

Fig. 15 NOx conversion and concentration histories of cyclic regeneration with 500 ppm of NOx inlet concentration (100 s lean and 5 s rich, CO=2%, H_2=0.67%, T=350°C, GHSV=50,000 hr^{-1})

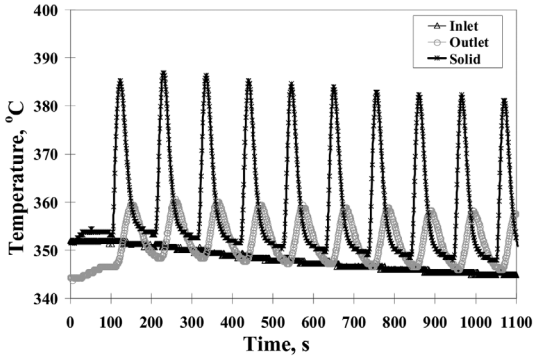

Fig. 16 Temperature histories of cyclic regeneration with 500 ppm of NOx inlet concentration (CO=2%, H_2=0.67%, T=350°C, GHSV=50,000 hr^{-1})

나타낸다. Fig. 15에서 보는 것과 같이, 사이클 수가 증가함에 따라 NOx 슬립과 NOx 편위가 점차적으로 증가한다. NOx 슬립과 NOx 편위가 증가하는 것은 LNT 재생에 사용하는 불충분한 환원제 양 (CO 2%와 H_2 0.67%)에 기인한다. 저장장소의 일부가 이전의 불완전한 재생으로부터 남은 NOx로 점유됨에 따라, LNT는 다음의 희박상태에 사용가능한 포집장소가 줄어든다. 따라서 환원제의 양이 충분하지 않을 때 NOx 저감율은 희박상태에서 NOx 축적율보다 작고, 그 결과 NOx 슬립은 증가하며 91%에서 NOx 편위를 얻는다.

환원제의 농도가 낮을 때, LNT의 온도와 입구, 출구 가스의 온도는 연속하는 사이클에 따라 감소하는 것이 관측되었다. 이것은 LNT의 온도와 입구, 출구 가스의 온도가 2개의 사이클 후에 정상상태에 도달한다는 결과를 갖는 이전 실험(Figs. 10, 12, 14)에 대비된다. 농후상태에서 환원제의 농도가 CO 2%와 H_2 0.67%일 때, 환원제의 농도가 2배인 이전의 경우에서 보다 출구 가스 온도는 낮고 LNT 온도는 높다. 이러한 결과는 불충분한 환원제의 농도에 따라 환원제의 대부분이 LNT의 전반부에서 소비되고, 후반부에서 소량의 환원제가 저장된 NOx와 반응하는 것으로 설명된다. 사이클의 수가 증가함에 따라 NOx 슬립과 NOx 편위가 증가하기 때문에, 각각의 연속 사이클에 따라 NOx 축적량이 증가하고, 그 결과 NOx 슬립이 더 커지며 다음 사이클에서 교대로 더 높은 NOx 편위를 야기한다.

4. 결 론

온도와 가스시간 공간속도의 변화에 대하여 EmeraChem사의 LNT 성능을 고찰하였고, 그 결과로부터 NOx 저장 용량과 NOx 급등시간을 구하였다. 또한 온도 350°C, 가스시간 공간속도 50,000 hr^{-1}에서 LNT 촉매의 NOx 변환에 대한 희박/농후 지속시간과 환원제 농도의 영향을 연구하였다. 본 연구로부터 도출한 결론은 다음과 같다.

1) NOx 저장 용량과 NOx 급등시간은 LNT 재생이 시작하는 시간과 최적의 작동온도를 결정 시, 중요한 성능인자이다.
2) 최대 NOx 저장 용량은 350°C에서 발생한다. 350°C이하의 온도에서 NOx 저장 용량은 chemical kinetics에 의하여 제한되고, 350°C 이상의 온도에서는 평형으로 제한(equilibrium-limited)된다.
3) 최대 NO_2/NO 비율과 최대 NOx 급등시간은 400°C에서 발생한다. 최대 NOx 저장용량과 최대 NOx 급등시간의 온도 차이는 400°C 이상에서 질산염 화합물 또는 아질산염의 불안정성 때문이다.
4) 온도 350°C, 가스시간 공간속도 50,000 hr^{-1}에서, 전체 사이클 시간 105 s(희박 100 s , 농후 5 s : H_2 1.33%와 CO 4%)가 최적의 희박/농후 사이클이다. 이 때 평균 NOx 변환율은 98%에 이르고, 연료 불이익이 가장 적다.

후 기

본 연구는 한남대학교의 해외연구년 지원, Oak Ridge National Lab(ORNL), University of Tennessee의 공동지원으로 수행되었으며, LNT 촉매를 공급한 EmeraChem에 감사드립니다.

References

1) W. S. Epling, L. E. Campbell, A. Yezerets, N. W. Currier and J. E. Parks II, "Overview of the Fundamental Reactions and Degradation Mechanism of NOx Storage/Reduction Catalysts," Catalysis Review, Vol.46, pp.163-245, 2004.
2) N. Takahashi, H. Shinjob, T. Iijima, T. Suzuki, K. Yamazaki, K. Yokota, H. Suzuki, N. Miyosi, S. Matsumoto, T. Tanizawa, T. Tanaka, S. Tateishi and K. Kasahara, "The New Concept 3-way Catalyst for Automotive Lean-burn Engine," Catalysis Today, Vol.27, pp.63-69, 1996.
3) M. S. Brogan, R. J. Brisley, J. S. Moore and A. D. Clark, "Evaluation of NOx Absorber Catalyst Systems to Reduce Emissions of Lean Running Gasoline Engines," SAE 962045, 1996.
4) G. Lutkemeyer, R. Weinowski, G. Lepperhoff, M. S. Brogan, R. J. Brisley and A. J. J. Wilkis, "Comparison of De-NOx and Adsorber Catalysts to Reduce Emissions of Lean Burn Engines," SAE 962046, 1996.
5) J. S. Hepburn, E. Thanasiu, D. A. Dodson and W. L. Watkins, "Experimental and Modeling Investigation of NOx Trap Performance," SAE 962051, 1996.
6) H. Mahzoul, J. F. Brilhac and P. Gilot, "Experimental and Mechanistic Study of NOx Adsorption Over NOx Trap Catalysts," Applied Catalysis, Vol.20, pp.47-55, 1999.
7) S. Balcon, C. Potvin, L. Salin, J. F. Tempere, and G. Djega-Mariadassou, "Influence of CO_2 on Storage and Release of NOx on Barium-Containing Catalyst," Catalysis Letters, Vol.60, pp.39-43, 1999.
8) E. Fridell, H. Persson, B. Westerberg, L. Olsson, and M. Skoglundh, "The Mechanism for NOx Storage," Catalysis Letters, Vol.66, pp.71-74, 2000.
9) L. Lietti, P. Forzatti, I. Nova and E. Tronconi, "NOx Storage Reduction Over Pt-Ba/ γ-Al_2O_3," Journal of Catalysis, Vol.204, pp.175-191, 2001.
10) A. Amberntsson, H. Persson, P. Engstrom and B. Kasemo, "NOx Release from a Noble Metal/BaO Catalyst: Dependence on Gas Composition," Applied Catalysis, Vol.31, pp. 27-38, 2001.
11) I. Nova, L. Castoldi, L. Lietti, E. Trocono and P. Forzatti, "On the Dynamics Behavior of NOx-Storage/Reduction : Pt-Ba/Al_2O_3 Catalyst," Catalysis Today, Vol.75, pp.431-437, 2002.
12) F. Laurent, C. J. Pope, H. Mahzoul, L. Delfosse and P. Gilot, "Modeling of NOx Adsorption Over NOx Adsorbers," Chemical Engineering Science, Vol.58, pp.1793-1803, 2003.
13) S. Poulston and R. R. Rajaram, "Regeneration of NOx Trap Catalyst," Catalysis Today, Vol. 81, pp.603-610, 2003.
14) J. R. Theis, J. A. Ura, J. J. Li, G. G. Surnilla, J. M. Roth and C. T. Goralski Jr., "NOx Release Characteristics of Lean NOx Traps during Rich Purges," SAE 2003-02-1159, 2003.
15) P. Broqvist, H. Gronbeck, E. Fridell and I. Panas, "NOx Storage on BaO; Theory and Experiment," Catalysis Today, Vol.96, pp.71-78, 2004.
16) K. S. Kabin, R. L. Muncrief and M. P. Harold, "NOx Storage and Reduction on a Pt/BaO/Alumina Monolith Storage Catalyst," Catalysis Today, Vol.96, pp.78-89, 2004.
17) R. L. Muncrief, K. S. Kabin and M. P. Harold, "NOx Storage and Reduction with Propylene on Pt/BaO/Alumina," AIChe Journal, Vol.50, pp. 2526-2540, 2004.
18) L. Castoldi, I. Nova, L. Lietti and P. Forzatti, "Study of the Effect of Ba Loading for Catalytic Activity of Pt-Ba/ Al_2O_3 Model Catalysts," Catalysis Today, Vol.96, pp.43-52, 2004.
19) E. D. Guth and L. E. Campbell, Regeneration of Catalyst/Absorber, United States Patent 5599758, 1997.
20) C. H. Lee and T. Cho, "Experimental Study of

Nano PM-Emission Characteristics of Commercial Diesel Engine with Urea-SCR System to Meet EURO-IV," Transactions of KSAE, Vol.15, No.6, pp.128-136, 2007.

21) D. Huh and K. Min, "An Experimental Study on the Performance of Plasma-DeNOx Catalyst with Supplying Hydrocarbon Reductant," Transactions of KSAE, Vol.16, No.1, pp.93-99, 2008.

22) T. Wang, S. W. Baek, M. Chung and K. Yeo, "A Study of NH_3 Adsorption/Desorption Characteristics in the Monolith NH_3-SCR Reactor," Transactions of KSAE, Vol.14, No.3, pp.125-132, 2006.

23) D. Lee, J. Oh, H. Chung, K. Lee and K. Yeo, "Spray Behaviour Characteristic of Injector Used for HC-DeNOx Catalyst System," Transactions of KSAE, Vol.15, No.4, pp.54-60, 2008.