

## 디젤엔진에서 수소 환원제 공급 조건에 따른 LNT 촉매 성능

박철웅·김창기\*·최영·강건용

한국기계연구원

### Performance of LNT Catalyst according to the Supply Condition of Hydrogen Reductants for Diesel Engine

Cheolwoong Park · Changgi Kim\* · Young Choi · Kernyong Kang

Korea Institute of Machinery and Materials, 104 Sinseongno, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea  
(Received 26 November 2008 / Accepted 8 January 2009)

**Abstract** : The direct injection(DI) diesel engine has become a prime candidate for future transportation needs because of its high thermal efficiency. However, nitrogen oxides(NOx) increase in the local high temperature regions and particulate matter (PM) increases in the diffusion flame region within diesel combustion. Therefore, the demand for developing a suitable after treatment device has been increased. NOx absorbing catalysts are based on the concept of NOx storage and release making it possible to reduce NOx emission in net oxidizing gas conditions. This De-NOx system, called the LNT(Lean NOx Trap) catalyst, absorbs NOx in lean exhaust gas conditions and release it in rich conditions. This technology can give high NOx conversion efficiency, but the right amount of reducing agent should be supplied into the catalytic converter at the right time. In this research, a performance characteristics of LNT with a hydrogen enriched gas as a reductant was examined and strategies of controlling the injection and rich exhaust gas condition were studied. The NOx reduction efficiency is closely connected to the injection timing and duration of reductant. LNT can reduce NOx efficiently with only 1% fuel penalty.

**Key words** : Diesel Engine(디젤엔진), LNT(NOx 흡장), Hydrogen riched gas(수소농후가스), SFC(연료소모율)

#### 1. 서론

디젤 엔진은 연료 소비율 면에서 열효율이 높고 CO<sub>2</sub> 배출이 적은 매력을 가지고 있으나 연소 특성상 국부적인 고온 반응 구간인 예혼합 연소 기간에서의 NOx 생성과 확산 연소 기간에서 입자상 물질(Particulate matter, PM)이 필연적으로 배출되는 문제점을 가지고 있다. 1990년대 이후 디젤엔진에서 배출되는 NOx와 PM을 저감시키기 위하여 고압 연료 분사 시스템, 신연소 개념 및 EGR 등과 같은 다양한 엔진관련 기술들이 개발되어 적용되어 왔으

나, 배기 규제가 강화됨에 따라 이러한 기술만으로 규제를 만족하기에는 한계가 있어 배기 후처리 기술의 적용이 불가피해졌다.<sup>1,2)</sup>

따라서 최근에는 산화촉매나 DPF(Diesel Particulate Filter)의 개발과 각종 NOx 저감용 촉매 개발이 상당히 진전되어 배기후처리 장치에 대한 연구도 활발히 진행되고 있다. 또한, 디젤 엔진의 대표적인 오염 배출 물질인 PM과 NOx를 동시에 저감시키기 위한 여러 가지 방법의 촉매 기술이 이용되고 있다. 특히, NOx를 흡장한 후, throttling과 엔진 내 후분사 및 환원제 추가분사 등으로 환원 분위기를 만들어 NOx를 환원시키는 LNT(Lean NOx Trap) 기술이

\*Corresponding author, E-mail: cgkim@kimm.re.kr

NOx 저감 후처리 기술의 하나로 알려져 있다.<sup>3,4)</sup>

LNT 기술은 Urea-SCR(Selective Catalytic Reduction)나 LNC(Lean NOx Catalyst)와 같은 다른 후처리 촉매기술과 비교할 때 이론적으로 가장 안정적이거나, NOx를 흡착시키는 Ba의 황에 의한 NOx 흡착 능력 저하와 같은 촉매의 피독이 큰 단점이다. 그리고 인위적인 환원분위기를 만들기 위한 HC 분사와 엔진 내 후분사(Post-injection) 및 throttling 등은 장치를 복잡하게 하고 연료소모율을 증가시키는 원인으로 작용한다. 또한, 환원 반응을 위해 약 300°C의 배출가스 온도가 요구되고 주기적인 탈황을 위해 500~600°C의 고온을 필요로 하며, 이러한 온도의 상승은 LNT의 부분적인 온도상승을 일으켜 촉매의 열화를 일으키기도 한다.<sup>5)</sup>

이와 같은 LNT는 흡착제와 산화촉매 및 환원촉매로 구성되어 있으며, 촉매의 크기는 엔진배기량의 2~5배 가량이 사용된다.<sup>6,7)</sup> NOx의 정화 효율을 향상시키기 위해서는 온도 범위와 산소농도의 제어 및 환원제의 최적화가 가장 중요하다. 환원제의 성분 따라 정화 효율의 차이가 나며, NOx의 환원과 탈황을 위한 산소의 농도와 CO, H<sub>2</sub> 등의 환원가스의 농도가 제어되어야 한다. 일반적으로 H<sub>2</sub>가 CO와 HC보다 재생에 효과적이기 때문에 근래에는 이러한 환원가스의 농도를 높이기 위해 저온 플라즈마를 이용하여 연료를 개질하여 LNT에 공급하거나, DFC(Diesel Fuel Cracking)라는 개질 촉매를 LNT 전단에 붙이고 연료를 분사하여 환원가스의 농도를 높이기도 한다.<sup>8)</sup>

LNT 촉매는 희박 분위기 조건에서는 NOx를 흡장하게 되고 과농한 분위기에서는 환원 분위기 형성을 통하여 NOx를 저감시키게 된다. 희박 공연비에서 동작하는 디젤 엔진에서는 이러한 환원 과정을 이루기 위해 주기적으로 과농한 분위기를 형성 해주어야만 하는데, 이러한 연구는 NOx 저감을 위해 HC를 포함한 환원제의 농도를 제어하는 기술로서 실제 배기관내에 LNT 촉매의 흡장 및 배출특성과 같은 환원 응답특성을 고려하여야 하므로 환원제를 공급하는 방법이 중요하다.

본 연구에서는 가스 공급 유량의 정밀한 제어가 가능한 가스 인젝터를 이용하여 LNT 촉매에 환원

제로서 수소농후가스를 직접 분사하는 방식으로 LNT 촉매의 NOx 저감 특성을 파악하였다. 실험에 사용한 엔진은 2,000cc급 디젤엔진이며, 엔진의 속도 및 부하가 일정할 때, 환원제 공급 시기, 공급량 및 시간의 변경에 따른 LNT 촉매의 성능을 파악하였다.

## 2. 실험장치 및 방법

본 연구에서는 승용 디젤엔진에 적합한 LNT 시스템과 조건별 LNT 촉매 활성화 방안을 검토하였다.

### 2.1 실험장치

Fig. 1에 본 연구에 사용된 시험장치의 전체적인 구성을 나타내었다. 기존 2000cc 엔진을 기초로 하여 효율적인 환원제용 수소농후가스 공급 및 제어를 위한 여러 시스템을 추가하였으며, 엔진의 제어를 Table 1에 나타내었다. 실험용 LNT 촉매의 용량은 1L로서 일반적으로 사용되는 용량에 비해 약 1/3에 해당하기 때문에, 엔진의 배출가스 중 일부만을 사용할 수 있도록 Fig. 2와 같이 기존 배출가스 라인의 중간에 분기라인을 설치하였고, 분기된 배출가스의 유량을 조절할 수 있도록 바이패스라인에 분배 조절용 배기밸브를 장착하였다. Pitot tube type의 배기 유량계를 설치하여 바이패스라인과 촉매라인의 유량을 독립적으로 측정할 수 있도록 하였다.

배출가스의 과농한 분위기 조성을 위해 전자제어식 throttle을 장착하여 throttling 기간 및 시기를 제어하였다. 촉매에 의해 저감되는 NOx 량의 측정을 위해 2채널 NOx 센서를 LNT 촉매의 전단과 후단에 각각 설치하였다. 운전조건 별로 연료소모율을 측정할 수 있도록 체적식 연료소모율계를 설치하고, 배기 라인에 가스 추출라인(gas sampling line) 설치하여 배출가스 농도를 독립적으로 측정할 수 있도록 하였다.

### 2.2 실험방법

본 연구의 대상이 되는 LNT 촉매는 30,000 h<sup>-1</sup>의 공간속도(SV; Space velocity)에서 최적의 효율을 나타내기 때문에, 이에 해당하는 배출가스 유량과 온

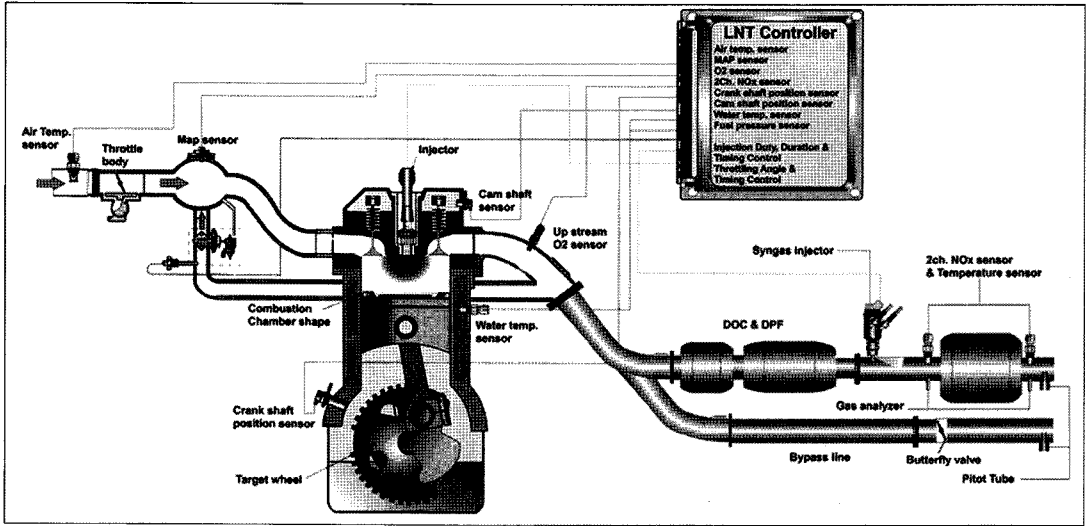


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

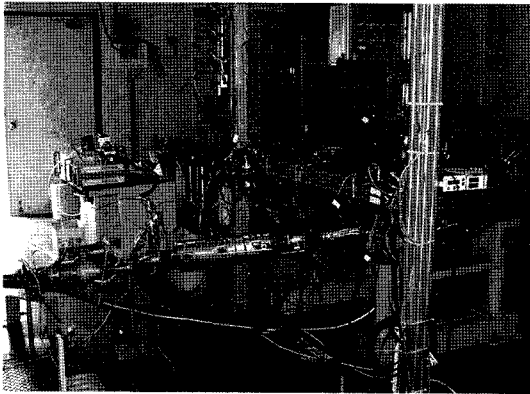


Fig. 2 2 liters diesel engine with LNT system

Table 1 Test engine specifications

Item	Specifications
Bore	83 mm
Stroke	92 mm
Displacement volume	1,996 cc
Compression ratio	17.7
Idle speed	750 ± 20 rpm
Valve system	SOHC 4 valves
Fuel supply system	Common rail direct injection

도를 유지하기 위해 엔진의 운전조건을 1,500 rpm, 10 kgf-m로 고정하였을 때 LNT 촉매의 NOx 환원특성 및 응답특성을 살펴보았다.

엔진이 충분히 Warm-up 된 상태에서 냉각수 온

도가 82.5 ± 2.5°C에서 유지되도록 냉각수온 조절 시스템을 설정하고, 공연비는 실험 구간에서 A/F=28.2를 유지하였다. 각각의 실험조건에 대해 최저공연비 조건, 환원제 공급량 및 throttling 기간 등을 변경하며 이에 따른 연비, NOx 저감속도, 연소안정성 등을 검토하였다.

컴퓨터에 의해 제어되는 수소농후가스 분사 시스템을 이용해 연료 분사량과 분사시기를 임의로 조절이 가능하도록 하였다. 이때 사용된 수소농후가스는 연료 개질 후에 얻을 수 있는 합성가스 내의 H<sub>2</sub>, CO 등의 해당 성분비(H<sub>2</sub> 26.8%, CO 22.8%, N<sub>2</sub> 50.4%)를 갖는 모사가스를 사용하였다.

### 3. 실험 결과 및 고찰

디젤 엔진은 과잉 산소 분위기에서 운전되기 때문에 디젤 자동차의 배출가스에는 O<sub>2</sub>와 NOx 등 산화성 물질이 HC나 CO 등 환원성 물질보다 많이 들어 있다. 산화성물질과 환원성 물질 사이에 양적 균형이 이루어지지 않기 때문에 삼원촉매를 사용하여도 배출가스에 들어있는 NOx를 환원시켜 제거하기 어렵다. 그러나 산화분위기에서는 NO, N<sub>2</sub>O 등을 촉매에 흡착하여 제거하고, 촉매가 NOx로 포화된 후에는 연료를 분사하여 배출가스를 환원분위기로 전환시켜 NOx를 탈착시켜 환원제거하면 연속적으로

NOx를 제거할 수 있다.

따라서 배출가스의 NOx를 효과적으로 제거하기 위해서 LNT에서는 산화 분위기와 환원 분위기를 주기적으로 바꾸어가며 조작한다. Fig. 3에 LNT 환원 사이클 중 throttle의 개도에 따른 공연비의 변화를 나타내었다. 본 연구에서는 환원 사이클의 주기는 30초, throttling 시간은 3초로 고정하여 실험하였다. throttle의 개도를 감소시킴에 따라 최저 공연비도 감소하였으나, throttling에 의해서 엔진의 안정성이 감소하기 때문에 throttling 기간은 짧을수록 엔진의 연비 및 엔진 운전성에 유리할 것으로 판단된다.

Fig. 4는 Fig. 3과 같이 공연비의 변화가 일어날 때 환원제의 공급시기 변화에 따른 NOx의 제거성능을 나타낸 그래프로서, 이때 환원제인 수소농후가스의 공급량 및 공급기간은 일정하게 고정하였다. 환원 조건에 따른 NOx 저감 성능은 공연비가 낮은 농후한 조건일수록 유리하며, 희박한 조건과 같이 O<sub>2</sub>가 많이 존재할수록 환원제의 역할이 효과적이지 못하였다. 그러나 농후하게 throttling한 조건일수록 엔진이 불안정해짐에 따라 최소 공연비 조건인 A/F=15 조건은 향후 엔진제어를 통한 토크보정이 가능해질 때 적용되어야 할 것으로 보인다.

위의 결과로부터 제거성능은 물론 제거 과정보도 볼 수 있다. 시험초기에는 NO가 촉매 상에서 NO<sub>2</sub>로 산화되어 흡장물질에 흡장되고, 흡장한계에 이르면 촉매 전단의 NOx 농도와 같은 값을 유지한다. 분사시기를 제어하며 환원제를 3초정도 공급하여 농후

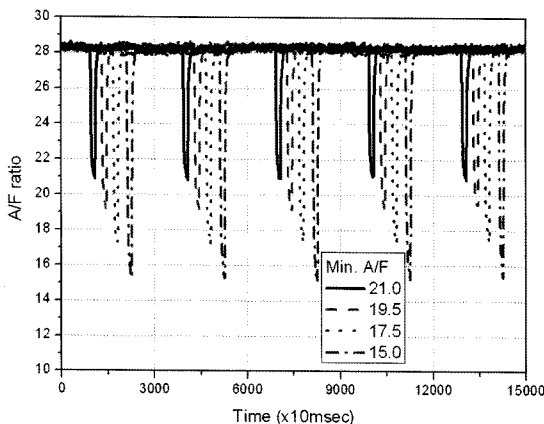


Fig. 3 Variation of air to fuel ratio with different throttle angle at 27 seconds lean, 3 seconds rich condition

한 상태를 만들어 주면 배출가스는 환원 분위기로 바뀐다. 환원제에 의한 촉매에서의 NO<sub>2</sub> 탈착으로 인해 급격한 NOx의 증가를 보인 뒤, 환원제에 의해 탈착된 NO<sub>2</sub>가 환원되면서 NOx의 배출이 점진적으로 감소한다.

Fig. 5는 throttling을 A/F=17.5인 조건으로 고정하고, 환원제의 공급시기를 변화하였을 때의 NOx 저감 성능을 나타낸 그래프이다. NOx 저감을 위한 환원제의 최적 분사시기는 throttling 대비 환원제 공급 지연시기가 1.5초일 때로 나타났다. 수소농후가스의 공급시기가 throttling 시기 대비 1.5초에서 가장 큰 폭의 NOx 저감을 보이고, 1.5초보다 지연될 경우 다시 NOx 제거율이 감소하였다.

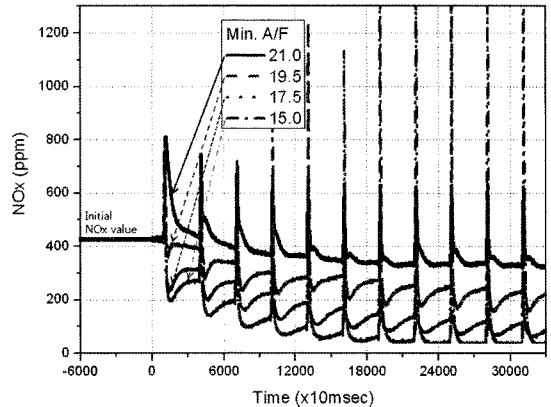


Fig. 4 Cycle test on LNT catalyst with different A/F ratio - 0.326g of hydrogen enriched gas injection after 1.5 seconds from throttling during 1.5 seconds

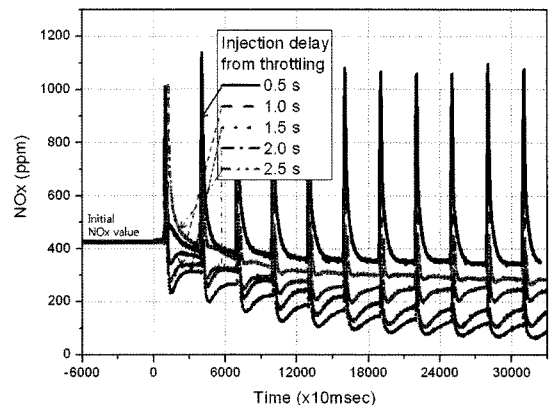


Fig. 5 Cycle test on LNT catalyst with different hydrogen enriched gas injection delay from throttling - A/F=17.5, 0.326g during 1.5 seconds

최적공급시기에 대한 원인을 살펴보기 위해, throttling이 일어날 때의 위치에 따른 공연비의 변화와 흡기압력 및 연료분사신호를 Fig. 6에 나타내었다. 실험 조건 상에서 throttling 기간을 3초로 설정하였으나 실제 배기다기관에서 과농한 공연비가 되는 기간은 감소하였고, LNT 촉매 전단에서는 이런 현상이 심화되었다. 3초 동안 최저 공연비로 농후한 조건을 유지하는 것이 이상적이나, 실제 공연비는 오히려 현상을 보이기 때문에 최저 공연비가 되는 시점에서 환원제의 적절한 분사가 이루어지는 1.5초의 지연시기에서 최대의 NOx 제거율이 나타났다. 이에 비추어 볼 때 NOx 저감 과정을 수행하는 모든 시스템의 자체지연 특성을 고려하여 제어시기를

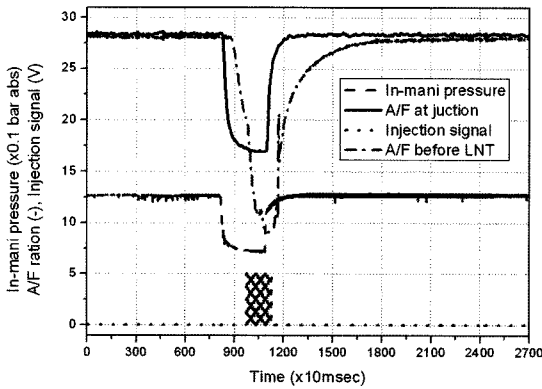


Fig. 6 Variation of air to fuel ratio at junction of ex-manifold / before LNT catalyst and in-manifold pressure, injection signal

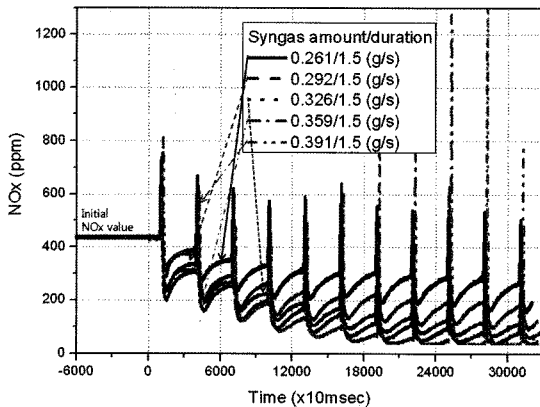


Fig. 7 Cycle test on LNT catalyst with different hydrogen enriched gas injection quantity - A/F=17.5, 1.5 seconds after throttling during 1.5 seconds

최적화시켜야 함을 예상할 수 있다.

일반적으로 촉매 재료와 제조 방법, 배출가스의 조성, 사용 조건에 따라 촉매 성능이 달라지나, 적절한 환원조건에서 환원제의 공급량의 증가는 높은 NOx 저감을 기대할 수 있다. Fig. 7에 나타낸 것과 같이 throttling 및 환원제의 공급기간과 공급시기 조건을 고정하고, 수소농후가스의 공급량만을 변화시키며 LNT의 성능을 살펴보았다. 적절한 환원조건에서 수소농후가스의 공급량이 증가할수록 NOx 저감속도가 빠르고 저감율도 높아졌으나, 정상상태 운전에서의 NOx 저감율은 공급량이 어느 정도 이상이 되면 수렴하는 특성을 보였다.

Fig. 8은 수소농후가스 공급량을 일정하게 했을 때 공급기간의 변화에 따른 NOx 저감성능을 관찰한 결과이다. 일정한 환원제 공급량에 대해 공급기간을 단축시킬 경우, NOx 저감효율은 증가하였다. 이것은 실험에 의해 제어한 환원 기간(throttling 기간)은 3초이지만 실제 배출가스가 농후한 조건은 이것보다 훨씬 짧기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 9는 이전의 실험조건에 비해 적은 양의 환원제가 공급되었을 때 공급기간의 차이에 따른 LNT 성능의 변화를 시험초기와 정상상태에 도달했을 때를 비교한 그래프이다. 앞선 실험결과에 비해 적은 양의 수소농후가스가 공급되더라도, 사이클 주기를 보다 길게 하고 공급기간을 환원기간의 1/2이하로 짧게 하면 적은 양의 환원제로도 NOx 저감효율을

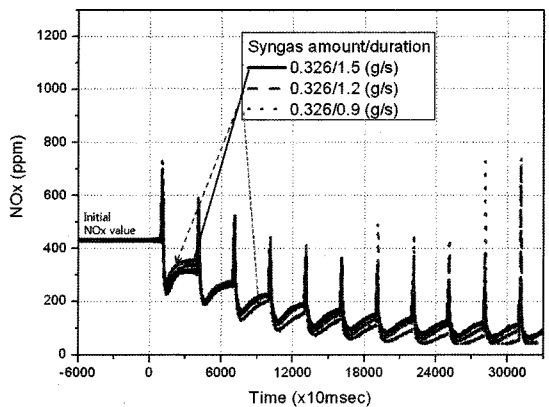


Fig. 8 Cycle test on LNT catalyst with different hydrogen enriched gas injection duration - A/F=17.5, 0.326g, 1.5 seconds after throttling

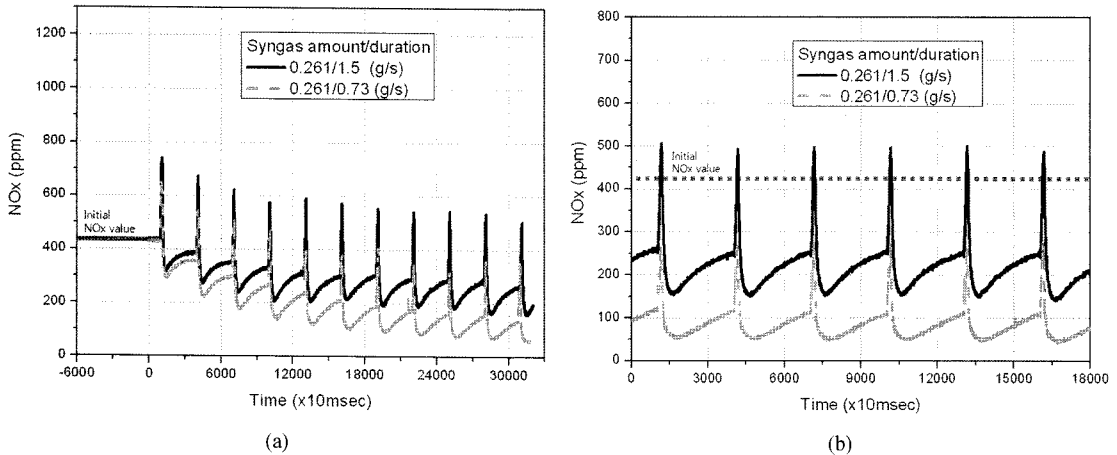


Fig. 9 Cycle test on LNT catalyst with different hydrogen enriched gas injection duration at (a) initial state and (b) steady state - A/F=17.5, 0.261g, 1.5 seconds after throttling

크게 높일 수 있는 것으로 나타났다. Fig. 8의 결과로부터 엔진 연비의 1%에 해당하는 환원제를 공급하여 90% NOx 저감성능을 확인하였으나, throttling, 공급시기 및 공급기간의 최적화를 통해 연비의 0.5% 이하로 95%의 저감성능이 가능할 것으로 판단된다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 승용 디젤엔진을 대상으로 LNT 시스템을 장착하여 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) Throttling 기간은 짧을수록 엔진의 연비 및 엔진 운전성에 유리하기 때문에, 차량에 적용할 때는 환경규제의 기준 및 성능을 감안하여 촉매 장착량과 엔진 운전방식을 설정해야 한다.
- 2) 효율적인 환원 분위기를 조성하기 위해서는 throttling에 대한 공급시기 및 공급기간을 최적화하여야 한다.
- 3) 엔진 연비의 1%에 해당하는 환원제를 공급하여 90% NOx 저감성능을 확인하였으나, throttling, 공급시기 및 공급기간의 최적화를 통해 연비의 0.5% 이하로 95%의 저감성능이 가능할 것으로 판단된다.

#### 후 기

본 연구는 지식경제부 “미래형 자동차 배출가스

제로화 기술개발” 사업의 지원 아래 이루어 졌으며, 이에 저자일동은 깊은 감사를 드립니다.

#### References

- 1) A. Shoji, S. Kamamoshita, T. Watanabe and T. Tanaka, “Development of a Simultaneous Reduction System of NOx and Particulate Matter for Light-Duty Truck,” SAE 2004-01-0579, 2004.
- 2) P. Eastwood, Critical Topics in Exhaust Gas Aftertreatment, Research Studies Press Ltd., 2000.
- 3) J. M. Storey, “Hydrocarbon Species in the Exhaust of Diesel Engines Equipped with Advanced Emissions Control devices,” Coordinating Research Council, Inc. CRC Project No. AVFL-10b-2.
- 4) G. W. Nam, J. W. Park and J. H. Lee, “A Study of NOx Reduction System with NOx Storage Catalyst,” Spring Conference Proceedings, KSAE, pp.258-263, 2007.
- 5) I. Hachisuka, T. Yoshida, H. Ueno, N. Takahashi, A. Suda and M. Sugiura, “Improvement of NOx Storage-Reduction Catalyst,” SAE 2002-01-0732, 2002.
- 6) M. Mauss and W. Wnuck, “Diesel Reformers for Lean NOx Trap Regeneration and Other On-board Hydrogen Applications,” 9th Diesel

- Engine Emission Reduction (DEER) Conference, 2003.
- 7) J. E. Parks, H. D. Ferguson and J. M. Storey, "NO<sub>x</sub> Reduction with Natural Gas for Lean Large-bore Engine Applications Using Lean
- Nox Trap Aftertreatment," 7th Diesel Engine Emission Reduction (DEER) Conference, 2001.
- 8) J. McDonald and B. Bunker, "Testing of the Toyota Avensis DPNR at U.S. EPA-NVFEL," SAE 2002-01-2877, 2002.