

제어를 위한 Lean NO_x Trap의 흡장 및 환원 모델링

이 병 수 · 한 만 배*

계명대학교 기계자동차공학과

Control Oriented Storage and Reduction Modeling of the Lean NO_x Trap Catalyst

Byoungsoo Lee · Manbae Han*

Department of Mechanical and Automotive Engineering, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea
(Received 1 July 2013 / Revised 27 August 2013 / Accepted 16 September 2013)

Abstract : A control oriented model of the Lean NO_x trap (LNT) was developed to determine the timing of NO_x regeneration. The LNT model consists of NO_x storage and reduction model. Once NO_x is stored (NO_x storage model), at the right timing NO_x should be released and then reduced (NO_x reduction model) with reductants on the catalyst active sites, called regeneration. The NO_x storage model simulates the degree of stored NO_x in the LNT. It is structured by an instantaneous NO_x storage efficiency and the NO_x storage capacity model. The NO_x storage capacity model was modeled to have a Gaussian distribution with a function of exhaust gas temperature. NO_x release and reduction reactions for the NO_x reduction model were modeled as Arrhenius equations. The parameter identification was optimally performed by the data of the bench flow reactor test results at space velocity 50,000/hr, 80,000/hr, and temperature of 250 - 500°C. The LNT model state, storage fraction indicates the degree of stored NO_x in the LNT and thus, the timing of the regeneration can be determined based on it. For practical purpose, this model will be verified more completely by engine test data which simulate the NEDC transient mode.

Key words : Lean NO_x Trap (LNT, 흡장형 NO_x 촉매), Regeneration(재생), NO_x storage model(NO_x 흡장 모델), NO_x reduction model(NO_x 환원 모델), NO_x storage fraction(NO_x 흡장률)

Nomenclature

- C_{LNT} : total NO_x capacity [mol]
- \dot{C}_{LNT} : time rate of C_{LNT} [mol/s]
- x : NO_x storage fraction, $0 \leq x \leq 1$
- η_s : instantaneous NO_x storage efficiency [-]
- $\dot{n}_{NOx,in}$: NO_x inflow rate to LNT [mol/s]
- SV : space velocity ($= \dot{V}_{exh} / V_{cat}$) [1/hr]

1. 서론

가솔린 엔진 대비 열효율이 높고 이산화탄소 배출이 적은 디젤 엔진은 상대적으로 질소산화물(nitrogen oxides, NO_x)과 입자상 물질(particulate matter, PM)을 많이 발생한다.¹⁾ 현재 PM 제거를 위하여 매연 필터(diesel particulate filter) 적용은 일반적이다. 승용 차량에 대하여 2014년부터 적용되는 EURO-6 배기 규제의 경우 현재 Euro-5 규제와 비교하여 PM은 동등하나 약 45% 정도 NO_x를 더 저감시켜야 한다.

NO_x 저감을 위하여 전처리 기술로 고압 배기가스 재순환(exhaust gas recirculation, EGR)과 더불어 저

*Corresponding author, E-mail: mbhan2002@kmu.ac.kr

압 EGR 장치가 요구된다. 이와 더불어 후처리 기술로는 NO_x 흡장형 촉매(lean NO_x trap, LNT)와 선택적 촉매 환원(selective catalytic reduction, SCR)방법 등이 있다.²⁻⁶⁾ LNT는 엔진 작동 운전 영역에서 NO_x를 흡장하고 일정 흡장량에 도달할 경우 실린더 내 후분사(in-cylinder post fuel injection) 방법을 이용하여 환원제를 LNT에 공급하여 흡장된 NO_x가 환원되어 N₂로 정화시키는 기술이다. SCR 기술은 환원제로 유레아(urea)를 많이 사용하며, 별도의 유레아 분사시스템을 이용하여 SCR 촉매 전방에 유레아를 공급한다. 분사된 유레아는 열분해 되어 암모니아(NH₃)를 생성하고 암모니아는 NO_x와 반응하여 NO_x를 N₂로 환원시킨다. LNT 및 SCR 촉매의 경우 환원제 분사량을 최소화하고 LNT의 경우 THC, CO 슬립, 유레아SCR의 경우 NH₃ 슬립 또한 최소화가 필수적이다. LNT 및 SCR 촉매에 대한 흡장 및 환원 반응 관련한 수학적 모델링을 통하여 최적의 환원제 분사 시기 및 분사시간(또는 분사량)을 제어하여 상기와 같은 요구 조건을 만족할 수 있다.

Wang et al.⁷⁾은 현상학적 모델을 제시하여 공기와 잉플에 따라 흡장 및 환원 모델을 구성하였으며 적용 LNT 온도 범위는 300~450°C이다. Larsson et al.⁸⁾은 LNT 주요 화학 반응식들을 이용하여 LNT 모델을 개발하여 상대적인 NO_x 흡장량을 계산하여 재생 시기를 판단하는 것을 주 목적으로 하였다. Kim et al.⁹⁾은 Wang et al.⁷⁾과 유사한 방법으로 현상학적 모델로 구성하여 흡장 및 환원 모델을 수행하였으며, 엔진 실험 데이터와 비교 검증하였다. Midlam-Mohler¹⁰⁾ 등은 환원제 분사를 위하여 플라즈마를 이용한 연료 개질기를 이용하여 LNT 촉매를 배기가스 방향으로 multi-lump 모델을 적용하여 흡장 및 환원, 촉매 온도 모델을 개발하였다. Nauta¹¹⁾는 실차 조건에서 얻은 데이터를 이용하여 Kim et al.⁹⁾의 모델 구조를 채택하여 LNT 담체 2개에 대하여 흡장, 환원 모델을 개발하였다.

본 논문에서는 배기가스 공간속도(space velocity, SV) 50,000/hr (50k), 80,000/hr (80k)에 대하여 온도 범위 200~500°C 범위의 벤치테스트 실험결과를 이용하여 제어를 위한 LNT 촉매 흡장 및 환원 모델을 개발하여 실험 결과와 모델 결과를 비교하였다. 본

논문에서 배기가스 공간속도(1/hr)는 촉매의 체적(m³)에 대한 이를 통과하는 배기가스의 체적유량(m³/hr)의 비로써, 촉매 반응시간의 주요 파라미터로 사용되는 변수이다.

2. 실험 환경

본 연구를 위하여 엔진 실험을 실시하기 전에 촉매 개발 단계에서 사용하는 벤치테스트 실험 방법에 의한 실험 결과를 이용하였다. 벤치테스트에 사용한 LNT 촉매는 가장 기본적인 Pt/Ba/Al₂O₃로 구성되었으며, 체적 3.8 cc, 셀 밀도 62 cell/cm²이다. 벤치테스트는 질량유량계(mass flow controller; MFC)와 온도 조절기를 이용하여 NO, THC, CO, O₂ 가스를 N₂와 혼합하여 LNT 촉매 샘플에 유입시켰다. 상세한 실험 구성도는 Fig. 1에 나타내었다.

SV 50k 및 80k 에 대하여 모사가스 온도 200~500°C 범위로 50°C 간격으로 변화시키면서 실험을 수행하였다. 촉매 후단에 적외선 분광기(FT-IR)를 설치하여 가스 농도를 측정 하였다. 흡장구간에서는 NO와 N₂를 촉매에 유입하였으며, NO 흡장이 완전히 끝나서 촉매 전 후단의 NO 농도차이 없이 일정하게 유지되었을 때 환원제를 공급하였다. 환원구간에서는 환원 반응 시간을 길게 하기 위하여 SV를 각각 25k, 40k로 줄였다. 환원제는 THC(CH₄, C₂H₄), CO, H₂를 공급하였다. 자세한 벤치테스트 가스 조성은 아래의 Table 1에 나타내었다. 보다 상세한 사항은 Kim et al.¹²⁾에 기술하였다.

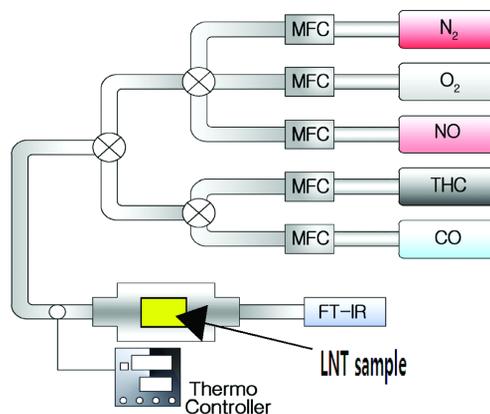


Fig. 1 Experimental set-up for bench flow reactor test¹²⁾

Table 1 Inlet gas concentrations for an LNT catalyst bench flow test for lean and rich phase

Gas	Lean phase (storage phase)	Rich phase (Reduction phase)
NO (ppm)	650 ppm (SV 50k) 700 ppm (SV 80k)	0 ppm (SV 25k) 0 ppm (SV 40k)
N ₂ (%)	Balanced	Balanced
O ₂ (%)	8%	0%
THC (ppm)	0 ppm	CH ₄ 1200 ppm C ₂ H ₄ 600 ppm
CO (ppm)	0 ppm	3600 ppm
CO ₂ (ppm)	0 ppm	2670 ppm
H ₂ (ppm)	0 ppm	2450 ppm

3. LNT 흡장 및 환원 모델링

3.1 모델링

LNT 촉매의 NO_x 산화(oxidation), 흡장(storage), 탈착(release), 환원(reduction) 관련 주요 화학반응식을 Table 2에 정리하였다. NO 산화 반응을 통하여 NO₂ 생성(반응식 R1) 되고, NO 및 NO₂는 Ba 표면에 Ba(NO₃)₂ 형태로 흡장된다(반응식 R2, R3). 흡장된 NO 및 NO₂는 공급된 환원제를 통하여 Ba(NO₃)₂에서 탈착되고(반응식 R4~R6) Pt 표면에서 환원제와의 환원 반응을 통하여 N₂로 환원(반응식 R7~R9)된다.

본 연구에서는 Kim et al.⁹⁾ 및 Nauta¹¹⁾의 흡장 및 환원 모델을 이용하여 현상학적 LNT 제어 모델을 개발하였다. 또한 모델링을 위하여 NO_x 는 LNT 촉매 전후로 NO 및 NO₂의 비율이 변하여 분자량 또한 변하나 모델링 단순화를 위하여 분자량은 일정하다고 가정하였다. 모델링을 최적화를 위하여 MATLAB SimulinkTM를 이용하여 최소자승법(least square method)으로 파라미터 산출(parameter identification)을 수행하였다.

NO_x 흡장 모델 (NO_x storage model)

흡장 구간 동안에 LNT 촉매에 저장되는 NO_x의 질량은 LNT에 유입되는 NO_x의 질량과 유출되는 NO_x의 질량의 차이로 정의할 수 있다.

$$m_{NOx,stored} = m_{NOx,in} - m_{NOx,out} \quad (1)$$

NO_x 분자량이 일정하다고 가정하였으므로 식 (1)은 다음과 같이 LNT 촉매에 흡장된 NO_x의 몰(mole)

수는 LNT로 유입되는 NO_x의 몰 수와 유출되는 NO_x의 몰 수의 차이로 다시 표현할 수 있다.

$$n_{NOx,stored} = n_{NOx,in} - n_{NOx,out} \quad (2)$$

이때 순간 NO_x 흡장 효율 η_s (instantaneous NO_x storage efficiency)는 다음과 같이 정의할 수 있다.

$$\eta_s = \frac{\dot{n}_{NOx,in} - \dot{n}_{NOx,out}}{\dot{n}_{NOx,in}} \quad (3)$$

그러므로, 식 (2)와 식 (3)으로부터 다음식을 얻을 수 있다.

$$\dot{n}_{NOx,stored} = \eta_s \dot{n}_{NOx,in} \quad (4)$$

LNT에 흡장된 NO_x 몰 수 $n_{NOx,stored}$ 는 전체 NO_x 흡장용량 C_{LNT} 와 흡장률(storage fraction) x 의 곱으로 표현할 수 있다.

$$n_{NOx,stored} = C_{LNT} x \quad (5)$$

Table 2 Main kinetic reactions for the LNT

Reaction No.	Reactions
NO oxidation reaction	
R1	NO+0.5O ₂ ⇌ NO ₂
NO _x storage reactions	
R2	BaCO ₃ + 2NO ₂ + 0.5O ₂ → Ba(NO ₃) ₂ + CO ₂
R3	BaCO ₃ + 2NO + 1.5O ₂ → Ba(NO ₃) ₂ + CO ₂
NO _x release reactions	
R4	Ba(NO ₃) ₂ + 3CO → BaCO ₃ + 2CO ₂ + 2NO
R5	Ba(NO ₃) ₂ + 3H ₂ + CO ₂ → BaCO ₃ + 3H ₂ O + 2NO
R6	Ba(NO ₃) ₂ + 1/3C ₃ H ₆ → BaCO ₃ + H ₂ O + 2NO
NO reduction reactions	
R7	CO+NO → CO ₂ + 0.5N ₂
R8	H ₂ + NO → H ₂ O + 0.5N ₂
R9	C ₃ H ₆ + 9NO → 3H ₂ O + 3CO ₂ + 4.5N ₂

NO_x 흡장 용량(C_{LNT})은 특히 온도에 의하여 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있다.⁹⁾ 일반적으로 NO_x 흡장 용량은 약 300~400°C에서 최대를 보이고 이보다 낮은 온도 및 높은 온도에서는 저감되는 종 모양(bell shape)의 가우스 분포(Gaussian distribution)로 단순화할 수 있다.

$$C_{LNT} = C_m e^{-\left(\frac{T-T_m}{T_s}\right)^2} \quad (6)$$

여기서 T_s 및 T_m 은 파라미터 산출을 통하여 얻어야 한다.

식 (5)를 양변 미분하여 (4)를 적용하면 다음과 같은 x 에 대한 상태 방정식을 얻을 수 있다.

$$\dot{x} = -\frac{\dot{C}_{LNT}}{C_{LNT}}x + \eta_s \frac{\dot{n}_{NOx,in}}{C_{LNT}} \quad (7)$$

여기서 순간 흡장 효율은 Kim et al.⁹⁾의 결과와 동일한 식을 사용하였다.

$$\eta_s = \frac{e^{-\alpha x} - e^{-\alpha}}{1 - e^{-\alpha}} \quad (8)$$

여기서 α 는 공간 속도(SV)와 LNT 촉매 온도(T)의 함수이다. 한편, LNT 촉매를 통하여 유출되는 NO_x는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\dot{n}_{NOx,out} = (1 - \eta_s) \dot{n}_{NOx,in} \quad (9)$$

NO_x 환원 모델 (NO_x reduction model)

NO_x 흡장량이 일정 값에 도달하면 환원제 공급을 통하여 흡장 구간 동안에 흡장되었던 NO_x는 탈착되고 환원반응을 통하여 N₂로 환원된다. Ba(NO₃)₂ 표면에서 탈착되는 NO_x는 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\dot{n}_{NOx,stored} = -\dot{n}_{NOx,release} \quad (10)$$

식 (5)를 이용하여 식 (7)은 다음과 같이 표현된다.

$$\dot{x} = -\frac{\dot{C}_{LNT}}{C_{LNT}}x - \frac{\dot{n}_{NOx,release}}{C_{LNT}} \quad (11)$$

여기서 정규화(normalized) NO_x 탈착률(release rate)은 $k_{release}$ 와 흡장률의 곱으로 단순화하였다.

$$\frac{\dot{n}_{NOx,release}}{C_{LNT}} = k_{release}x \quad (12)$$

$k_{release}$ 는 Arrhenius 함수 형태로 다음과 같이 표현된다. 여기서, k_{rel} 은 공간 속도와 온도의 함수이며, $E_{a,rel}$ 은 탈착에 관한 반응에너지(activation energy, J/mol), \bar{R} 는 일반 기체 상수(universal gas constant, 8.314 J/mol·K)이다.

$$k_{release} = k_{rel}e^{-\frac{E_{a,rel}}{RT}} \quad (13)$$

식 (11), (12), (13)을 통하여 탈착된 NO_x는 환원제와 환원반응을 통하여 N₂로 전환된다. 이 때 LNT 촉매를 통하여 유출되는 NO_x는 다음과 같이 표현된다.

$$\dot{n}_{NOx,out} = (1 - \eta_c)k_{release}x C_{LNT} \quad (14)$$

여기서 NO_x 전환효율 η_c 는 다음과 같이 정의된다.

$$\eta_c = \frac{\dot{n}_{NOx,release} - \dot{n}_{NOx,out}}{\dot{n}_{NOx,release}} = k_c e^{-\frac{E_{a,r}}{RT}} \quad (15)$$

여기서 η_c 는 Arrhenius 함수 형태로 표현되며, k_c 은 공간 속도와 온도의 함수이며, $E_{a,r}$ 은 NO_x 환원 관련 반응에너지 (activation energy, J/mol)이다.

3.2 벤치테스트 결과를 이용한 파라미터 산출

3.1절의 흡장 및 환원 모델과 벤치테스트 실험 결과를 이용하여 MATLAB SimulinkTM 환경에서 SV 50k 및 80k, 온도 범위 200~500°C에 대하여 50°C 간격으로 최소자승법을 이용하여 파라미터 산출을 수행하였다. Fig. 2는 SV 50k 및 80k에 대하여 NO_x 흡장 용량 거동을 나타낸다.

Fig. 2에서 볼 수 있듯이, NO_x 흡장 용량의 추세는 기존의 연구 결과⁹⁾와 유사하게 약 350°C 부근에서 최댓값을 갖으며, 온도가 이보다 낮거나 높을 경우 줄어드는 종 모양의 가우스 분포를 보였다. 이는 LNT 촉매 성능의 일반적인 경향과 동일함을 확인하였다. SV가 80k인 경우 50k보다 C_{LNT} 용량이 증가하여 C_{LNT} 모델링을 위하여 SV 및 온도의 함수이

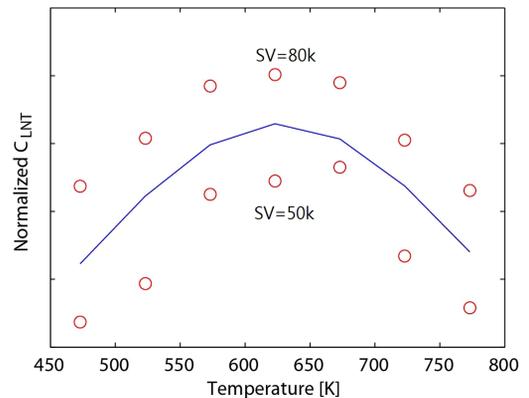


Fig. 2 NO_x storage capacity with regards to SV and temperature

나, 모델링 단순화를 위하여 두 SV에 대한 평균 거동을 이용하여 온도에 대한 함수로 식 (6)의 형태로 파라미터 추정을 수행하였다.

이렇게 얻어진 C_{LNT} 모델과 흡장효율 η_s 를 각각의 운전 조건에 최적화하여 흡장 모델링을 수행하였다. 또한, 환원 모델링을 위하여 $k_{release}$ 와 η_c 의 파라미터 추정을 최적화하였다. 이렇게 얻어진 흡장 및 환원 모델을 이용하여 얻어진 최적화 결과를 실험결과와 비교하였다. 그 중에서 SV 50k 및 80k에 대하여 온도 250, 350, 450°C의 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

흡장 및 환원 구간에 대하여 NO_x 유입 및 출입에

대하여 전체적으로 실험 결과와 유사하게 모델링할 수 있었다. LNT내에 NO_x 흡장이 완료되어 LNT 전후방의 NO_x 농도의 차이가 없을 때 환원제를 공급하여 LNT 재생을 수행하게 된다. LNT 흡장이 시작되기 시작하여 재생 시작 전까지는 NO_x 흡장 구간이므로 흡장모델이 적용된다. 재생구간에서는 환원제에 의하여 Ba(NO₃)₂에 흡장되었던 NO_x가 촉매 표면에서 방출되고 이어 환원제와 환원 반응을 통하여 N₂로 전환되므로 환원모델이 적용된다.

흡장구간에서 모델의 정확도는 흡장효율인 η_s 의 영향을 받으며, 재생시작시의 NO_x 스파이크(spike) 현상은 NO_x 방출 모델인 $k_{release}$, 재생 이후의 NO_x 환

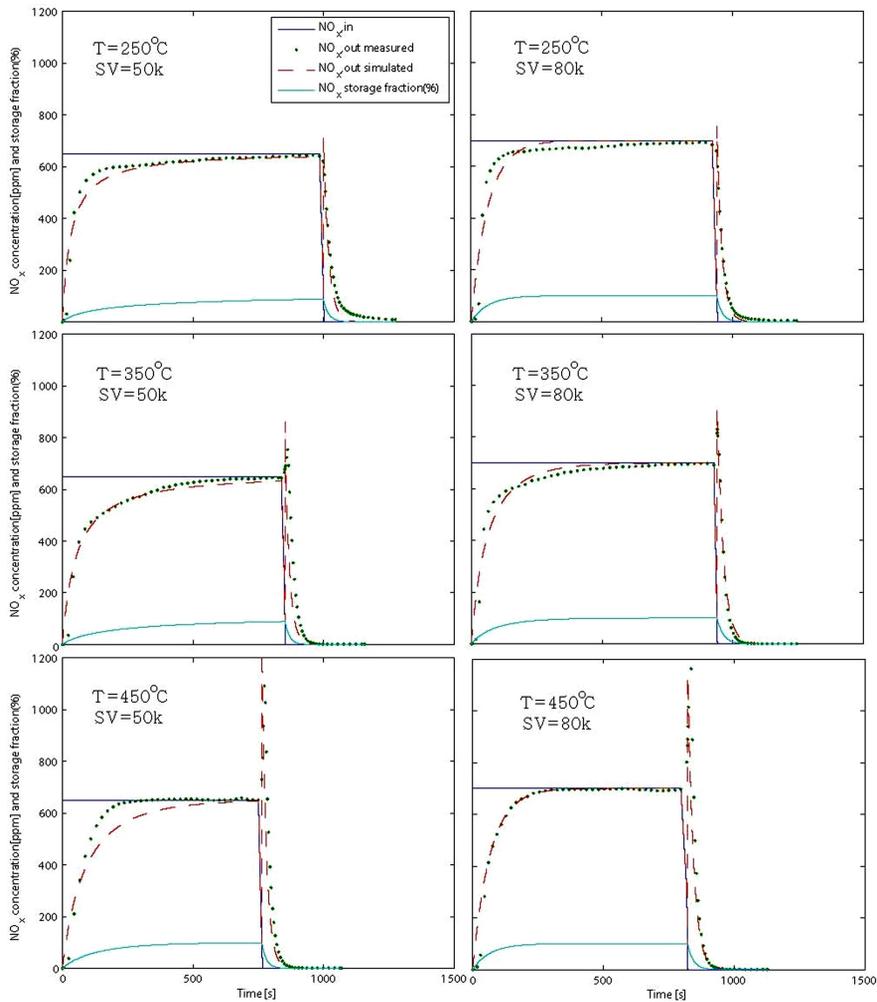


Fig. 3 LNT simulation results at SV 50k, 80k, and temperature 250, 350, 450°C

원 정도는 η_c 모델에 의하여 영향을 받는다. 본 연구에서 개발된 제어용 LNT 모델은 특히, 50k, 450°C 영역에서 흡장구간이 실험 결과와 다소 큰 차이를 보였다. LNT 흡장 모델의 정확도 향상을 위하여 η_s 함수의 변경이 추후 고려되어야 할 것으로 판단된다. 또한, 환원 초기 시점에서 NO_x 가 급격히 감소하였다가 다시 증가하는 경향이 나타나는데 이는 NO_x 탈착 및 N₂로의 전환 관련한 단순화한 모델식 (12) 및 식 (15)가 실제 현상을 정확히 모사하지 못하기 때문이다. LNT 재생 제어를 위하여 흡장된 NO_x 량을 추정하기 위하여 필요한 상태량인 흡장률 x 의 거동은 흡장 구간에서 0~100%, 환원 구간에서 100~0%로 거동함을 확인할 수 있었다. 전체 운전 영역에서 본 연구에서 개발된 LNT 모델은 흡장 및 환원 거동을 잘 반영하므로 재생 제어용 모델로의 사용이 가능할 것으로 판단된다.

또한 본 연구에서 개발한 LNT 모델은 벤치 테스트 결과를 이용한 결과이므로, 최종적으로 실제 엔진을 이용한 과도 운전 조건인 NEDC(New European Driving Cycle) 모드의 모사 주행 결과를 이용하여 최종적인 모델 검증이 필요하다.

4. 결론

본 논문에서는 LNT 재생시기 및 재생시간 결정을 위한 제어용 LNT 모델을 개발하였다. LNT 모델은 흡장 및 환원 모델로 구성하였으며 벤치테스트 실험 결과를 이용하여 최소자승법을 이용하여 파라미터 추정 최적화를 수행하였다. 이로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) NO_x 흡장 용량 C_{LNT} 는 온도의 함수로 가우스 분포로 모델링을 수행하였고 이를 이용하여 NO_x 흡장 및 환원 과정에 대하여 LNT 흡장 및 환원 모델링을 수행하였다.
- 2) NO_x 흡장률 x 의 거동을 추정할 수 있었고 이를 이용하여 현재 LNT 축매 내의 NO_x 흡장량을 추정할 수 있으므로 LNT 재생 제어에 적용할 수 있다.
- 3) 보다 정밀한 LNT 모델 검증을 위하여 실제 엔진을 이용한 과도 운전 조건 주행 결과를 이용한 모델 검증이 필요하다.

후 기

이 연구는 지식경제부 산업원천기술개발 사업의 일환으로 수행된 연구결과(No. 10039673)로 이에 감사드립니다.

References

- 1) J. B. Heywood, Internal Combustion Engine Fundamentals, McGraw Hill, New York, 1988.
- 2) T. V. Johnson, "Diesel Emissions Control in Review," J. Fuels and Lubricants, Vol.1, No.1, pp.68-81, 2009.
- 3) B. West, S. Huff, J. Parks, S. Lewis, J. S. Choi, W. Partridge and J. Storey, "Assessing Reductant Chemistry during In-cylinder Regeneration of Diesel Lean NO_x Trap," SAE 2004-01-3023, 2004.
- 4) K. Nguyen, H. Kim, B. G. Bunting, T. J. Toops and C. S. Yoon, "Rapid Aging of Diesel Lean NO_x Traps by High-temperature Thermal Cycling," SAE 2007-01-0470, 2007.
- 5) J. Parks, B. West, M. Swartz and S. Huff, "Characterization of Lean NO_x Trap Catalysts with In-cylinder Regeneration Strategies," SAE 2008-01-0448, 2008.
- 6) W. S. Epling, L. E. Campbell, A. Yezerets, N. W. Currier and J. E. Parks, "Overview of the Fundamentals Reactions and Degradation Mechanism of NO_x Storage/Reduction Catalysts," Catalysis Reviews, Vol.46, No.2, pp.163-245, 2004.
- 7) Y. Wang, S. Raman and J. W. Grizzle, "Dynamic Modeling of a Lean NO_x Trap for Lean-burn Engine Control," Proceedings of the American Control Conference, Vol.2, pp.1208-1212, 1999.
- 8) M. Larsson, L. Andersson, O. Fast, M. Litorell and R. Makuie, "NO_x Trap Control by Physically Based Model," SAE 1999-01-3503, 1999.
- 9) Y. Kim, J. Sun, I. Kolmanovsky and J. Konecni, "A Phenomenological Control Oriented Lean NO_x Trap Model," SAE 2003-01-1164, 2003.
- 10) S. Midlam-Mohler, Modeling, Control and Diagnosis of a Diesel Lean NO_x Trap Catalyst, Ph. D. Dissertation, Ohio State University, Ohio, 2005.

- 11) K. M. Nauta, Model Reduction of a Lean NO_x Trap Catalyst Model, Ph. D. Dissertation, Eindhoven University of Technology, Luxemburg, 2008.
- 12) H. Kim, M. Han, T. Kim and J. Jeon, "A Performance Modeling of the Lean NO_x Trap Catalyst with GT-POWERTM," Transactions of KSAE, Vol.21, No.6, pp.64-71, 2013.