

디젤엔진의 NO_x 저감을 위한 SCR-DeNO_x 후처리 시스템 성능 예측

김만영*

현대자동차 승용디젤엔진시험팀*

Performance Prediction of SCR-DeNO_x System for Reduction of Diesel Engine NO_x Emission

Man Young Kim*

*Passenger Car Diesel Engine Test Team, Hyundai Motor Company, Gyeonggi-do 445-706, Korea

(Received 7 January 2003 / Accepted 12 March 2003)

Abstract : A numerical simulation of selective catalytic reduction (SCR) for NO with NH₃ is conducted over the V₂O₅/TiO₂ and WO₃-V₂O₅/TiO₂ catalysts. The governing NH₃ and NO transport equations are considered by using the time-dependent FCT (Flux-Corrected Transport) algorithm. After a validating simulation for NH₃ step feed and shut-off experiments is analyzed, transient behavior of NH₃ and NO concentration in a SCR catalyst is investigated by changing such parameters as inflow NH₃ concentration, temperature of the catalyst, and NH₃/NO_x ratios.

Key words : SCR(Selective Catalytic Reduction, 선택적 촉매환원), Urea(요소), NH₃(암모니아), Diesel NO_x(디젤 배출 질소산화물), Simulation(시뮬레이션), FCT(Flux-Corrected Transport, FCT 알고리즘)

1. 서론

디젤엔진에서 배기저감에 사용되는 기술은 크게 다음의 세가지 그룹, 즉, 엔진 설계기술, 연료개선 및 첨가제 기술, 그리고 배기 후처리장치 기술로 분류할 수 있다. 여기에서 배출가스 후처리장치에 대한 기술은 연료소비율을 유지하면서 NO_x와 PM 제어의 상반관계를 약화시킬 수 있다. 예를 들어, PM 배출을 제어하기 위한 후처리장치를 사용한다면 엔진설계자들은 NO_x의 저감에 초점을 맞추어 엔진설계를 할 수 있는 신축성을 발휘할 수 있고, 이와 반대로 NO_x 후처리장치를 사용한다면 PM의 제어에 관점을 두고서 엔진설계를 할 수 있다. 유럽의 승용차, 미국의 일부 고속트럭, 그리고 배기규제의 대응을 위하여 후처리장치를 사용해야 하는 일부 장치

엔진의 경우 이미 후처리장치가 적용되고 있다. 한편, 배기규제가 점점 엄격해짐에 따라 후처리장치의 중요성이 점점 강조되고 있다. 디젤 후처리장치의 가장 대표적인 것으로 HC, CO 및 PM 저감을 위하여 설계된 디젤산화촉매를 들 수 있다. 또한, 현재 개발이 진행중이거나 혹은 일부 특정시장에서 이미 사용되고 있는 매연여과장치에 의한 대폭적인 PM 저감이 가능하리라 예상된다. 한편, NO_x 저감을 위하여 SCR시스템 등을 사용한 화학 후처리장치 등이 정치산업에서 이미 사용되고 있다. 이와 함께, 희박 NO_x 촉매(Lean NO_x Trap)와 같은 후처리장치들이 현재 개발중이다.¹⁾

배출물이 적은 저공해 디젤엔진을 개발하기 위해서는 구조적 접근이 필요하다. 현실적으로, 특정엔진에 장착되기만 하면 한번에 모든 배출물을 효과적으로 제어할 수 있는 "plug-in" 장치는 존재하지

*To whom correspondence should be addressed.
manykim@hyundai-motor.com

않는다. 효과적인 배출물 제어 전략이란 적절한 연료와 연료첨가제, 그리고 후처리장치를 사용하면서 엔진설계의 중요 기술을 적절히 조합하는 것이다. NOx 저감을 위하여 암모니아(NH₃) 혹은 요소(urea)와 같이 N₂를 함유한 환원제를 사용하는 SCR 시스템은 수년동안 산업공정 뿐만 아니라 산업용 디젤 엔진에 사용되어 왔다.^{2,3)} SCR 반응에서 NOx는 촉매 진단에 공급된 암모니아와 반응한다. 백금, 바나듐, 또는 제올라이트를 사용하는 서로 다른 SCR 촉매시스템은 서로 다른 활성장을 가지고 있기 때문에 사용하고자 하는 목적에 맞는 시스템을 주의 깊게 선정해야 한다.

한편, SCR 촉매는 상업용으로 시판되어 여러 선박엔진에서도 사용되고 있지만, 장치의 복잡성, 큰 부피, 안전성의 문제, 그리고 암모니아 또는 요소 분사제어의 문제 등으로 인하여 디젤트럭이나 버스, 혹은 승용차에는 아직 사용되지 못하고 있다. 하지만, SCR 촉매는 NOx 배출을 향후의 배기규제 이하의 수준으로 저감시킬 수 있는 성능을 가진 유일한 촉매기술로 인정받고 있다. 이러한 SCR 기술을 자동차엔진에 적용하기 위한 연구들이 활발히 진행되고 있다.⁴⁾

SCR 장치는 대형 정치 디젤엔진의 NOx 제어에 상당히 효율적이다.^{5,6)} 이 장치는 주로 유럽과 일본에서 디젤발전기 혹은 열병합 발전기 등에 사용되고 있다. 또한 현재 선박 엔진, 트럭 및 디젤자동차 엔진에 실용화시키기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.^{7,8)} 하지만 자동차에 실용화되기 위해서는 단순한 능동촉매 시스템이 요구된다. 한편, 유럽에서 수행된 시험 프로그램에 따르면 현재의 EURO-II 배기규제 대응 대형차 엔진에서의 NOx 배출량은 SCR을 사용하여 EURO-IV 수준 이하로 낮출 수 있다고 발표되기도 하였다.³⁾ 미국에서도 SCR을 이용한 시범 프로그램이 운영되고 있다.⁹⁾

SCR은 암모니아가 부족하면 NOx 전환율이 낮아지고, 과다하게 분사하면 암모니아가 촉매반응에서 완전히 소모되지 않고 대기중으로 방출되는 암모니아 슬립(slip) 현상이 나타난다.¹⁾ 따라서, 실제 사용할 때는 만족할 만한 수준의 NOx의 변환효율을 유지하면서 암모니아 슬립을 최소화시킬 수 있는

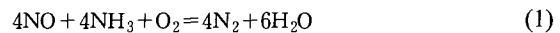
NH₃/NOx 비율의 선정이 필요하다.

본 연구에서는 향후 강화되는 디젤 배기규제 대응 및 소각로 등 산업용 장치에 많이 적용되고 있는 SCR 장치의 거동 분석을 위한 해석적 방법을 도입하였다. 특히, 디젤 NOx저감을 위한 SCR 시스템의 성능 예측을 위한 프로그램을 개발하고, 실험결과와의 비교를 통하여 수치해의 검증은 거친 후 SCR 장치로 유입되는 NH₃의 농도, 촉매의 온도, 그리고 NH₃/NO비율을 매개변수로 한 다양한 해석을 수행하였다.

2. 본론

2.1 모델 지배방정식

암모니아를 환원제로 사용하는 경우의 주요 선택적 반응(selective reaction)은 아래의 식 (1)과 같이 주어진다. 여기에서, NH₃와 배출가스에 많이 존재하는 O₂의 경쟁반응에서의 촉매의 작용으로 인하여 이 반응은 더욱 촉진된다.



이러한 SCR 시스템 내의 NH₃ 및 NO의 거동을 분석하기 위하여 시간에 따른 기체상태 NH₃의 농도변화를 아래의 식 (2)와 같이 촉매 표면에서의 흡착(adsorption) 및 탈착(desorption) 반응, 그리고 NO와의 반응에 의한 손실항으로 표현할 수 있다.¹⁰⁾

$$\frac{\partial \theta_{NH_3}}{\partial t} = r_a - r_d - r_{NO} \quad (2)$$

윗 식은 촉매 표면에서의 NH₃의 농도(θ_{NH_3}) 변화는 NH₃의 흡착율(r_a)에서 NH₃의 탈착율(r_d)과 NO와의 반응에 의한 손실율(r_{NO})을 뺀 값으로 표현됨을 의미한다. 한편, 기체상태 NH₃의 농도(C_{NH_3})의 변화율은 아래의 식 (3)과 같이 NH₃의 유출입율과 촉매표면에서 NH₃의 흡착 또는 탈착에 의한 순유입항을 고려하여 나타낼 수 있다.¹⁰⁾

$$\frac{\partial C_{NH_3}}{\partial t} = -v \frac{\partial C_{NH_3}}{\partial z} - \Omega(r_d - r_a) \quad (3)$$

여기에서, v 는 배출가스 속도, 그리고 Ω 는 촉매의 NH₃ 흡착용량을 나타내며, NH₃의 흡착율(r_d)과

탈착율(r_a)은 다음과 같다.

$$r_a = k_a^0 C_{NH_3} (1 - \theta_{NH_3}) \quad (4)$$

$$r_d = k_d^0 \frac{-E_d^0 (1 - \alpha \theta_{NH_3})}{RT} \theta_{NH_3} \quad (5)$$

로 표현된다. 여기에서 α 는 표면 덮힘정도를 표시한다. 한편, NO와의 반응에 의한 NH₃의 손실율(r_{NO})은 아래의 식(6)으로 주어진다.

$$r_{NO} = k_{NO} C_{NO} C_{NH_3}^* \times [1 - \exp(-\theta_{NH_3} / \theta_{NH_3}^*)] \quad (6)$$

여기에서 $r_{NO} = k_{NO}^0 \exp(-E_{NO}/RT)$ 는 반응상수, 그리고 $\theta_{NH_3}^*$ 는 NH₃의 표면 임계 덮힘율(coverage)을 나타낸다. 한편, 기체상 NO의 비정상 질량균형은 아래와 같이 주어진다. 즉,

$$\frac{\partial C_{NO}}{\partial t} = -v \frac{\partial C_{NO}}{\partial z} - \Omega r_{NO} \quad (7)$$

한편, 본 연구에 사용된 반응상수 및 모델계수는 Table 1과 같이 Lietti et al.¹⁰⁾을 적용한다.

Table 1 Kinetics constants for the SCR reaction over V₂O₅/TiO₂ and WO₃-V₂O₅/TiO₂ catalysts

Constant	Unit	WO ₃ -V ₂ O ₅ /TiO ₂	V ₂ O ₅ /TiO ₂
k_a^0	m ³ /(mol s)	0.487	0.820
k_d^0	1/s	2.67×10 ⁵	3.67×10 ⁶
E_d^0	kcal/mol	22.9	25.8
α	-	0.405	0.310
Ω	mol/m ³	270.0	209.0
k_{NO}^0	m ³ /(mol s)	7.19×10 ⁵	1.08×10 ⁶
E_{NO}	kcal/mol	14.2	16.0
$\theta_{NH_3}^*$	-	0.121	0.076

2.2 수치해석 - FCT 알고리즘

위의 지배방정식을 해석하기 위하여 4차의 위상 정확도를 갖는 2단계의 예측-보정단계(2-step predictor-corrector) 기법을 적용한 FCT 알고리즘을 사용하였다. FCT 알고리즘은 계산과정에서 새로운 극치를 만들어내지 않고 물리량들이 계산 후에도 단조성(monotonicity)과 positivity를 만족해야 한다는 조건에 맞도록 예측단계에서 수치확산항을 더해 주었다가 보정단계에서 적절하게 제거해주는 유량보

정(flux-correction)을 한다. 본 알고리즘의 보다 자세한 사항은 Boris et al.¹¹⁾ 및 Kim and Baek¹²⁾에서 찾을 수 있다.

3. 결과 및 고찰

일반적으로 산업용 디젤엔진과 같은 대부분의 정차엔진은 정상상태에서 운전된다. 하지만 자동차용 엔진의 경우 유동, 배기온도, 그리고 NOx 농도 등이 심하게 변하는 과도운전이 대부분이다. 따라서, 과도운전으로 인한 우레아 분사장치의 개발 뿐만 아니라 적절한 NOx 전환율을 유지하기 위한 화학종들의 동역학적 거동을 살펴보는 것이 필요하다.¹³⁾

Fig. 1은 Lietti et al.¹⁰⁾의 실험을 모사한 것으로서, WO₃-V₂O₅/TiO₂ 촉매의 온도가 494 K이고 촉매로 유입되는 NO의 농도가 700 ppm일 때, NH₃를 1,250s까지는 700 ppm 분사하고 그 이후 중단한 경우의 NO 및 NH₃의 거동을 보여 주고 있다. 여기에서, NO 및 NH₃의 농도는 모두 촉매 후단에서 측정된 것이다. 우선, 촉매로 유입되는 NO는 t=0s 이후 분사되는 NH₃와의 SCR 반응에 의하여 그 농도가 급격히 감소하여 t=300s 이후 정상상태 값으로 수렴하여 평형을 이루고, NH₃의 분사가 끝나는 t=1,250s 이후 다시 증가하고 있음을 알 수 있다. 한편, 분사시작 초기 NH₃의 농도는 NO와의 반응에 모두 소모되어 매우 작은 값을 갖지만 반응이 진행되면서 NO의 농도가 감소함에 따라 반응에 참여하지 않는 양이 점차 증가하여 약 t=800s 이후 평형을 유지한다. 그러나 NH₃의 분사량이 700 ppm에서 0 ppm으로 바뀌는 t=1,250s 이후 NH₃의 농도는 급격히 감소하지만 NO의 농도

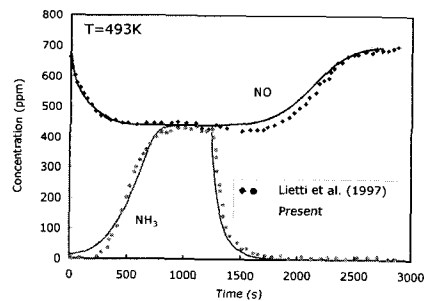


Fig. 1 Comparison of NH₃ and NO concentration with experiment of NH₃ step-feed (t=0s) and shutoff (t=1,250s) over the WO₃-V₂O₅/TiO₂ catalyst at T=493 K

는 한동안 평형상태를 유지하다 서서히 증가하여 $t=2,500s$ 이후 촉매로 유입되는 값인 700 ppm 을 회복하고 있다. Lietti et al.¹⁰⁾이 지적하였듯이 이러한 거동은 흡착성이 강한 화학종(NH_3)과 기체상 또는 흡착성이 약한 화학종(NO) 사이의 전형적인 반응현상이다. 즉, 분사된 NH_3 가 촉매에 흡착되기 때문에 반응 초기 NO 의 감소율이 NH_3 증가율보다 크고, 또한 $t=1,250s$ 이후 SCR 반응 및 흡착으로 인하여 촉매 후단에서 NH_3 의 농도는 급격히 감소하지만 흡착된 NH_3 가 NO 와 반응함으로써 NO 의 농도는 서서히 증가하는 것이다. 한편, 실선으로 표시된 본 계산 결과는 Lietti et al.¹⁰⁾의 실험결과를 정확히 예측하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 2는 Fig. 1의 경우와 모든 조건은 동일하지만 촉매의 온도가 553 K 로 증가했을 때의 NO 및 NH_3 의 거동을 보여주고 있는데, SCR 촉매의 온도가 증가함에 따라 NO 의 정상상태 농도가 보다 낮아질 뿐만 아니라 NH_3 공급이 중단되는 $1,250s$ 이후 보다 낮은 온도인 493 K 의 경우보다 급격히 증가하여 $t=1,600s$ 를 지나면서 촉매 입구의 NO 공급량을 회복하고 있다. 이러한 현상은 온도가 증가함에 따라 NH_3 의 탈착(desorption)을 및 표면 반응율(surface reaction rate)이 높아지기 때문이다. 따라서 NO 의 전환율(conversion)이 증가할 뿐만 아니라 NH_3 의 흡착율이 감소한다.

Fig. 3은 촉매를 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 로 변경하여 Fig. 2의 경우와 모든 조건은 동일하지만 NH_3 의 공급중단 시기를 $t=1,000s$ 로 달리 하였을 경우의 실험 및 해석 결과를 보여주고 있다. SCR 촉매에 보다 일반적인

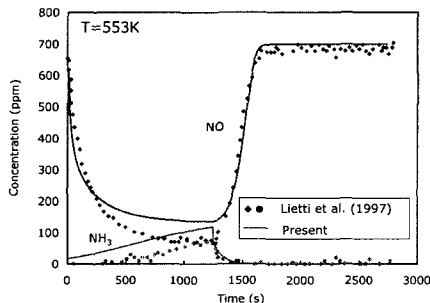


Fig. 2 Comparison of NH_3 and NO concentration with experiment of NH_3 step-feed ($t=0s$) and shutoff ($t=1,250s$) over the $\text{WO}_3\text{-V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ catalyst at $T=553\text{ K}$

$\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 의 경우 NO 및 NH_3 의 시간에 따른 거동은 전술한 $\text{WO}_3\text{-V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 촉매의 경우와 비슷한 경향을 나타내지만, NO 전환율은 $\text{WO}_3\text{-V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 의 경우보다 감소하고 있음을 알 수 있는데, 이는 WO_3 를 함유한 촉매의 경우 반응도(reactivity)가 보다 높아지기 때문으로 사료된다.

Fig. 4는 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 촉매의 경우 NH_3 를 주기적으로 분사 및 중단했을 경우 촉매의 온도가 시간에 따른 NO 및 NH_3 의 농도변화에 미치는 영향을 보여주고 있다. 즉, SCR 촉매로 유입되는 NO 의 농도는 700 ppm 으로 일정하지만 환원제인 NH_3 의 농도는 $t=1,000s$ 동안 700 ppm 분사 및 $1,000s$ 동안의 공급중단을 반복하는 것이다. NO 및 NH_3 의 거동은 전술한 경우와 같다. 그러나, 촉매의 온도가 증가함에 따라 NO 와 NH_3 의 평형농도는 점점 낮아지는 것을 알 수 있다. 이는 온도의 증가에 따라 촉매의 활성이 증가하기 때문이다. 또한, 온도의 증가에 따른 SCR 반응의 증가에 따라 NO 의 회복속도는 점점 증가하고 있

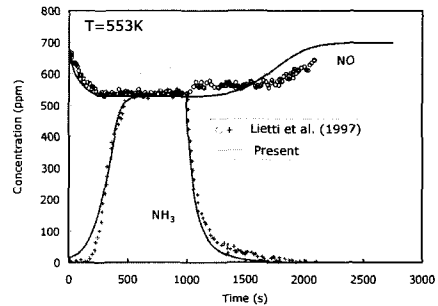


Fig. 3 Comparison of NH_3 and NO concentration with experiment of NH_3 step-feed ($t=0s$) and shutoff ($t=1,000s$) over the $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ catalysts at 553 K

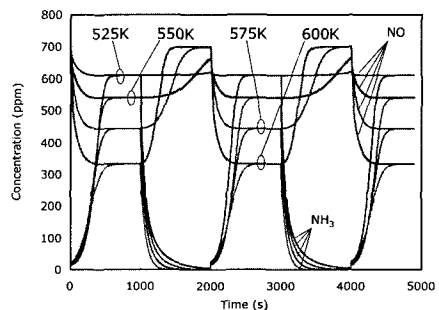


Fig. 4 Effect of temperature on NO concentration for over the $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ catalysts with 700 ppm NH_3 injection every $1,000s$

음을 알 수 있다. 한편, Fig. 5는 Fig. 4의 경우와 모든 조건은 동일하지만 공급되는 NH₃의 농도를 350 ppm으로 감소시켜 NH₃/NO 비율을 감소시켰을 때의 결과를 나타낸 것으로서, 촉매의 온도가 증가함에 따라 NO와 NH₃의 농도가 감소하는 것은 전술한 경우와 동일하지만 고려한 모든 경우에 있어서 NO는 어느 정도 평형농도에 근접하고 있지만, NH₃는 평형농도에 도달하지 못하고 있을 뿐만 아니라 그 증가율 또한 NH₃의 공급농도가 7,000 ppm인 경우보다 둔화되고 있다. 따라서 실제 시스템의 적용을 위해서는 NH₃의 저장탱크 용량을 고려하여 원하는 배출특성을 가지도록 적절한 제어가 필요함을 알 수 있다.

WO₃-V₂O₅/TiO₂ 및 V₂O₅/TiO₂ 촉매에 대하여 NH₃/NO=1.0 및 0.9일 경우 촉매의 온도가 SCR 시스템의 NO 전환율에 미치는 영향을 Fig. 6에 도시하였다. NH₃/NO=1.0일 때 V₂O₅/TiO₂ 촉매의 경우 최대 전환

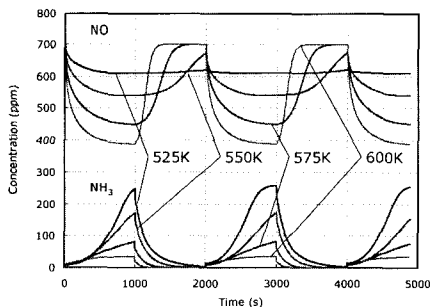


Fig. 5 Effect of temperature on NO concentration for over the V₂O₅/TiO₂ catalyts with 350 ppm NH₃ injection every 1,000s

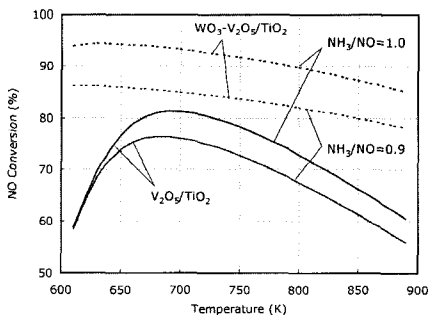


Fig. 6 Effect of temperature on NO conversion for NH₃/NO=1.0 and 0.9 over the WO₃-V₂O₅/TiO₂ and V₂O₅/TiO₂ catalyts

율은 약 81%로서 700 K 근처에서 나타나지만 WO₃-V₂O₅/TiO₂ 촉매의 경우 650 K 근방에서 약 94%이다. 한편, NH₃/NO 비율이 1.0에서 0.9로 감소하면 2가지 촉매 모두 전환율이 감소하고 있다.

4. 결론

본 연구에서는 디젤 NOx 저감을 위한 SCR 시스템 개발의 선행연구로서 기존 이론에 근거하여 SCR 반응에 의한 NO 및 NH₃의 거동을 분석하기 위한 프로그램을 개발하였다. 본 프로그램을 적용하여 디젤엔진에서 배출되는 NOx의 제어를 위한 SCR DeNOx 시스템 해석을 위하여 기존 실험결과와의 비교를 통하여 수치해의 검증은 거친 후 SCR 시스템으로 유입되는 NH₃의 농도, 촉매의 온도, 그리고 NH₃/NO 비율을 매개변수로 한 다양한 해석을 수행하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) WO₃-V₂O₅/TiO₂ 촉매 및 V₂O₅/TiO₂ 촉매를 대상으로 NH₃의 단락 분사에 따른 NO 및 NH₃의 거동은 실험결과와 잘 일치하였다.
- 2) 동일 조건에서 WO₃-V₂O₅/TiO₂ 촉매의 NO 전환율은 V₂O₅/TiO₂ 촉매의 NO 전환율보다 높다.
- 3) NH₃/NO 비율이 증가할수록 SCR에 의한 NO 전환율은 증가한다.
- 4) 온도가 증가할수록 NO 전환율은 증가하지만 일정 온도 이상에서는 감소한다.

References

- 1) R. M. Heck, R. J. Farrauto, Catalytic Air Pollution Control Commercial Technology, pp. 166-170, John Wiley & Sons, 1995.
- 2) C. Havenith, "Transient Performance of Urea Catalyst System for Low Emission HD Diesel Engines," SAE 970185, 1997.
- 3) N. Fritz, W. Mathes, J. Zuerbig, R. Mueller, "On-Road Demonstration of NOx Emission Control for Diesel Trucks with SiNOx Urea SCR System," SAE 1999-01-0111, 1999.
- 4) S.-M. Choi, Y.-K. Yoon, S.-J. Kim, G.-K. Yeo, H.-S. Han, "Development of Urea-SCR System for Light-Duty Diesel Passenger Car," SAE 2001-01-0519, 2001.

- 5) M. Khair, J. Lemaire, S. Fischer, "Integration of Exhaust Gas Recirculation, Selective Catalytic Reduction, Diesel Particulate Filters, and Fuel-Borne Catalyst for NOx/PM Reduction," SAE 2000-01-1933, 2000.
- 6) J. Gieshoff, A. Schafer-Sindlinger, P. C. Spurk, J. A. A. van den Tillaart, G. Garr, "Improved SCR System for Heavy Duty Applications," SAE 2000-01-0189, 2000.
- 7) G. R. Chandler, B. J. Cooper, J. P. Harris, J. E. Thoss, A. Uusimaki, A. P. Walker, J. P. Warren, "An Integrated SCR and Continuously Regenerating Trap System to Meet Future NOx and PM Legislation," SAE 2000-01-0188, 2000.
- 8) M. Koebel, M. Elsener, G. Madia, "Recent Advances in the Development of Urea-SCR for Automotive Applications," SAE 2001-01-3625, 2001.
- 9) W. R. Miller, J. T. Klein, R. Mueller, W. Doelling, J. Zuerbig, "The Development of Urea-SCR Technology for US Heavy Duty Trucks," SAE 2000-01-0190, 2000.
- 10) L. Lietti, I. Nova, S. Camurri, E. Tronconi, P. Forzatti, "Dynamics of the SCR-DeNOx Reaction by the Transient-Response Method," *AIChE Journal*, Vol.43, No.10, pp.2559-2570, 1997.
- 11) E. S. Oran, J. P. Boris, *Numerical Simulation of Reactive Flow*, Elsevier, New York, 1987.
- 12) M. Y. Kim, S. W. Baek, "Numerical Simulations of the Flow Field in a Cylindrical Combustor with Backward-Facing Step," *Trans. KSAS*, Vol.22, No.3, pp.15-24, 1994.
- 13) L. Dodge, *Private Communication*, Southwest Research Institute, USA, 2002.