

## NH<sub>3</sub>-SCR 방법에 의한 디젤 배기 내 De-NO<sub>x</sub> 과정에서의 DOC에 의한 영향과 저감 성능 변화

정 승 채<sup>1)</sup> · 윤 응 섭<sup>\*2)</sup>

연세대학교 기계공학과 대학원<sup>1)</sup> · 연세대학교 기계공학과<sup>2)</sup>

## The Effect of an Oxidation Precatalyst on the NO<sub>x</sub> Reduction by NH<sub>3</sub>-SCR Process in Diesel Exhaust

Seung-chai Jung<sup>1)</sup> · Woong-sup Yoon<sup>\*2)</sup>

Department of Mechanical Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

(Received 26 November 2007 / Accepted 12 April 2008)

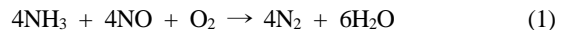
**Abstract** : Diesel NO<sub>x</sub> reduction by NH<sub>3</sub>-SCR in conjunction with the effective oxidation precatalyst was analytically investigated. Physicochemical processes in regard to NH<sub>3</sub>-SCR NO<sub>x</sub> reduction and catalytic NO-NO<sub>2</sub> conversion are formulated with detailed descriptions on the commanding reactions. A unified model is correctly validated with experimental data in terms of extents of NO<sub>x</sub> reduction by SCR and NO-NO<sub>2</sub> conversion by DOC. The present deterministic model based on the rate expressions of Langmuir-Hinshelwood reaction scheme finds a conversion extent directly. A series of numerical experiments concomitant with parametric analysis of the NO<sub>x</sub> reduction was conducted. NO<sub>x</sub> reduction is promoted in proportion to DOC volume at lower temperatures and an opposite holds at lower space velocity and intermediate temperatures. NO<sub>x</sub> conversion is weakly correlated to the space velocity and the DOC volume at higher exhaust temperature. In DOC-SCR system, the NO<sub>x</sub> reduction efficiency depends on the NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub> ratio.

**Key words** : NH<sub>3</sub>-SCR(암모니아 선택적 환원 촉매), DOC(디젤 산화 촉매), NO<sub>x</sub>(질소산화물)

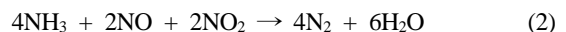
### 1. 서 론

앞으로 더욱 강화될 디젤 자동차의 배기 규제를 만족하기 위해서는 효율적인 질소산화물(NO<sub>x</sub>) 저감 기술이 요구되고 있다.<sup>1)</sup> 현재 상용화되어 가장 널리 이용되고 있는 기술은 암모니아(NH<sub>3</sub>)와 같이 질소를 포함하는 물질을 환원제로 사용하는 선택적 환원 촉매(Selective Catalytic Reduction; SCR)방법이며<sup>2)</sup>, SCR 촉매로는 바나듐(vanadium)과 제올라이트(zeolite) 계열의 촉매가 많이 사용되고 있다.<sup>3)</sup> 디젤 배기의 질소산화물은 약 90% 이상이 NO로 이루어져 있으며 NO는 같은 양의 NH<sub>3</sub>와 반응하여 식 (1)의

경로를 통하여 질소로 변환된다.<sup>4)</sup>



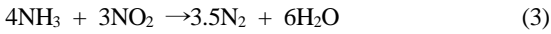
위 반응을 “standard SCR” 반응이라고 하며 SCR 반응에서 가장 기본적인 NO<sub>x</sub> 저감 경로이다. (1)번 반응은 300°C 이상의 온도에서 높은 NO<sub>x</sub> 저감 효과를 보이는 반면, 식 (2)에서와 같이 동일한 몰 수의 NO와 NO<sub>2</sub>가 NH<sub>3</sub>와 반응하는 “fast SCR” 반응은 “standard SCR” 반응보다 매우 빠르고 특히 300°C 이하의 저온에서 NO<sub>x</sub> 저감 효과가 좋은 것으로 알려져 있다.<sup>4)</sup>



300°C 이하 저온에서 높은 NO<sub>x</sub> 저감 효율을 얻기

\*Corresponding author, E-mail: wsoon@yonsei.ac.kr

위해서, 또는 자동차의 한정된 공간 내에서 고효율의 NO<sub>x</sub> 저감 장치를 구현하기 위해서 “fast SCR” 반응을 이용한 시도가 많이 이루어지고 있다.<sup>4,5)</sup> NO<sub>2</sub>의 생성은 SCR 촉매 장치 전단에 산화 촉매(Diesel Oxidation Catalysts, DOC) 장치를 설치하여 수행하는 것이 일반적인데, NO<sub>2</sub>가 과도하게 생성되면 (2)번 반응에 의해서 소모되고 남은 NO<sub>2</sub>가 아래의 반응에 의하여 N<sub>2</sub>로 환원되게 된다.



하지만 위의 반응은 (1)번과 (2)번 반응에 비해서 느리기 때문에 공간 속도에 따라 NO<sub>2</sub>가 대기로 배출될 가능성이 있으므로 배기가스 내 NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> 비율이 0.5를 넘지 않도록 하는 것이 중요하다.<sup>4)</sup>

본 연구에서는 바나듐 계열의 촉매를 사용하는 NH<sub>3</sub>-SCR 과정에서 DOC에 의한 NO<sub>2</sub> 생성이 NO<sub>x</sub> 저감 효율에 미치는 영향을 알아보고자 하였다. 정상 상태에서 DOC와 SCR 모노리스의 체적 비와 NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub> 비에 따른 NO<sub>x</sub> 저감효율 변화에 관한 해석적 연구를 수행하였다.

## 2. NH<sub>3</sub>-SCR의 화학 반응 모델링

TiO<sub>2</sub> 운반체(carrier)와 함께 사용된 바나듐 촉매는 NH<sub>3</sub>를 강력하게 흡착하는 반면, NO는 흡착되지 않는다.<sup>6)</sup> 따라서 바나듐 촉매 상에서의 SCR 반응은 기본적으로 Eley-Rideal 메커니즘으로 설명되지만, 본 연구에서는 NO에 의한 약한 반응 억제 효과<sup>7)</sup>를 포함하기 위해서 Langmuir-Hinshelwood 반응 메커니즘을 적용하였다. 식 (1)부터 (3)에 관한 내용과 관

련 연구<sup>7,8)</sup>를 바탕으로 하여 본 연구에 적용된 반응식을 Table 1에 나타내었다. 여기에는 (1)~(3)번 반응 외에 NH<sub>3</sub> 산화 반응이 추가되었다. Table 1에서 G<sub>i</sub>는 해당 반응에 대한 억제 효과를 고려하기 위한 억제 상수(inhibition factor)인데 촉매 반응에 참여하는 각각의 화학종들의 표면 흡착 특성과 촉매 내부 기공에서의 확산 정도에 따른 반응 제한 효과를 나타내기 위한 것이다.

$$G_1 = T_s \left(1 + K_1 c_{w,NO} + K_2 c_{w,H_2O}\right)^2 \times \left(1 + K_3 c_{w,NH_3}\right)^2 \left(1 + K_4 c_{w,O_2}\right)^2 \quad (4)$$

$$G_2 = T_s \left(1 + K_1 c_{w,NO} + K_2 c_{w,H_2O}\right)^2 \times \left(1 + K_3 c_{w,NH_3}\right)^2 \quad (5)$$

$$G_3 = T_s \left(1 + K_2 c_{w,H_2O}\right)^2 \left(1 + K_3 c_{w,NH_3}\right)^2 \quad (6)$$

$$G_4 = G_1 \quad (7)$$

여기서 c<sub>w,j</sub>는 촉매 표면에서의 화학종 j의 몰분율이며 K<sub>i</sub>는 흡착 평형상수이고 Arrhenius 형태로 주어진다.

$$K_i = A_{a,i} e^{-E_{a,i}/R_u T_s} \quad (8)$$

식 (8)에서 T<sub>s</sub>는 촉매의 온도[K]이며 R<sub>u</sub>는 기체 상수 [J/mol·K]이다. Table 1에서 r<sub>i</sub>는 각각의 반응이 전체 반응에 기여하는 정도를 나타내는 상수이다. 전체 NO<sub>x</sub> 중 NO<sub>2</sub>의 비율이 0.5를 넘는 경우에는 모두 1이고 그렇지 않은 경우에는 아래의 값을

Table 1 Chemical reactions and rate expressions for NH<sub>3</sub>-SCR modeling

Reaction		Rate expression
1.	4NH <sub>3</sub> + 4NO + O <sub>2</sub> → 4N <sub>2</sub> + 6H <sub>2</sub> O	$R_1 = r_1 \times \frac{A_1 e^{-E_1/R_u T_s} c_{w,NH_3} c_{w,NO} c_{w,O_2}}{G_1}$
2.	4NH <sub>3</sub> + 2NO + 2NO <sub>2</sub> → 4N <sub>2</sub> + 6H <sub>2</sub> O	$R_2 = r_2 \times \frac{A_2 e^{-E_2/R_u T_s} c_{w,NH_3} c_{w,NO} c_{w,NO_2}}{G_2}$
3.	4NH <sub>3</sub> + 3NO <sub>2</sub> → 3.5N <sub>2</sub> + 6H <sub>2</sub> O	$R_3 = r_3 \times \frac{A_3 e^{-E_3/R_u T_s} c_{w,NH_3} c_{w,NO_2}}{G_3}$
4.	4NH <sub>3</sub> + 5O <sub>2</sub> → 4NO + 6H <sub>2</sub> O	$R_4 = \frac{A_4 e^{-E_4/R_u T_s} c_{w,NH_3} c_{w,O_2}}{G_4}$

사용하였다.

$$r_1 = 1 - c_{w,NO_2} / c_{w,NO} \quad (9)$$

$$r_2 = c_{w,NO_2} / c_{w,NO} \quad (10)$$

$$r_3 = 0 \quad (11)$$

Table 2에는 Table 1과 식 (8)에 사용된 각각의 반응 상수들을 나타내었다. 이중 흡착 평형 상수  $K_i$ 에 관한 값들은 Tsinoglou 등<sup>7)</sup>이 제안한 값을 사용하였으며 반응상수(rate constant)들은 Winkler 등<sup>10)</sup>의 실험 데이터를 이용하여 피팅(fitting) 하여 찾아 낸 것이다. 모노리스 채널에서의 배기와 촉매의 온도는 같다고 가정하였으며 질량 보존은 일차원으로 단순화하여 다루었다.<sup>8,9)</sup>

본 연구에서 제안된 반응 모델의 타당성을 검증하기 위하여 Winkler 등<sup>10)</sup>의 실험 결과와 계산 결과를 비교하였다. 실험에는 바나듐 계열의 상용 촉매가 담지된 400/4 (cpsi/mil) 모노리스를 1인치(직경)-1인치(길이)의 크기로 가공한 샘플이 사용되었다. Fig. 1은  $NO_2/NO_x$  비율에 따른  $NO_x$  저감 효율을 나타낸 것인데 모사 가스 중 산소의 농도는 5%이고 물은 포함하지 않았다. 전체  $NO_x$ 의 양을 500ppm으로 고정한 뒤  $NO_2$ 의 양을 0, 150, 250, 400ppm으로 증가시켰으며  $NH_3$ 는 500ppm이 포함되어 있다.  $NO_2/NO_x$  비율이 0.5보다 적을 때에는 우선 “fast SCR” 반응에 의해서  $NO_2$ 를 모두 소모한 뒤 남은  $NO$ 는 “standard SCR” 반응에 참여하게 된다. 따라서  $NO_x$  중  $NO_2$ 의 비율이 증가할수록 저감 효율이 증가

하게 된다. 하지만  $NO_2/NO_x$  비율이 0.5 보다 클 경우에는 “fast SCR” 반응에 의해서  $NO$ 를 모두 소모한 뒤 남은  $NO_2$ 는 비교적 느린 (3)번 반응에 참여하기 때문에  $NO_x$  중  $NO_2$  비율이 증가할수록 저감 효율이 감소한다. 이와 같은 현상을 Fig. 1에서 잘 볼 수 있으며 모델 예측 결과와 실험값이 잘 일치하였다. Fig. 2는 물과 산소가 각각 5%씩 포함되어 있을 때  $NO_2$  농도 변화에 대한  $NO_x$  저감 효율을 나타낸다. 전체  $NO_x$ 와  $NH_3$ 의 농도는 500ppm으로 동일하다.  $NO$ 와  $NO_2$ 의 비율이 1:1로 동등할 때 200°C에서 이

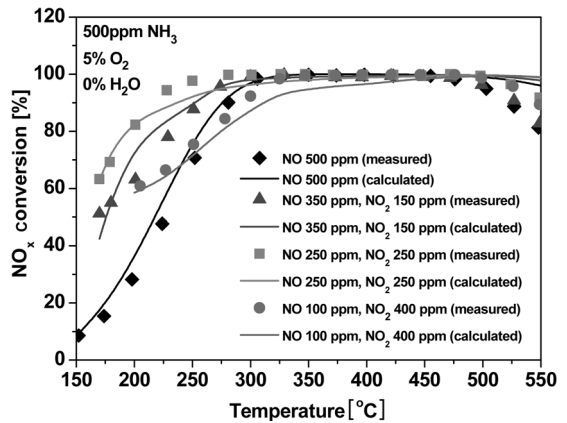


Fig. 1 Low temperature effect of the  $NO_2/NO_x$  ratio on  $NO_x$  conversion efficiency. (space velocity 20000h<sup>-1</sup>: 500ppm  $NH_3$ , 5%  $O_2$ , 0%  $H_2O$ ). Lines : simulation; symbols : experiment<sup>10)</sup>

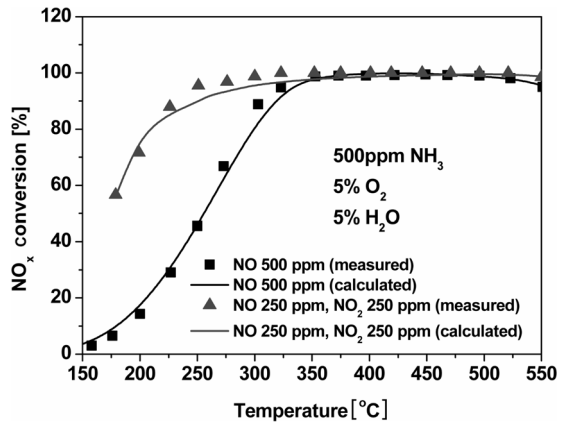


Fig. 2 Degradation of  $NO_x$  conversion quality due to the presence of  $H_2O$  at two  $NO_2/NO_x$  ratios of 0 and 0.5, (space velocity 20000h<sup>-1</sup>: 500ppm  $NH_3$ , 5%  $O_2$ , 5%  $H_2O$ ). Lines : simulation; symbols : experiment<sup>10)</sup>

Table 2 Constants of the chemical reactions for  $NH_3$ -SCR

Rate constants		
Reaction	$A_i$ (mol·K/m <sup>3</sup> ·s)	$E_i$ (J/mol)
1	$1.4 \times 10^{21}$	$9 \times 10^4$
2	$1.3 \times 10^{30}$	$1.4 \times 10^5$
3	$1.5 \times 10^{16}$	$6 \times 10^4$
4	$4 \times 10^{26}$	$2.5 \times 10^5$
Inhibition terms <sup>7)</sup>		
Constant	$A_{a,i}$	$E_{a,i}$ (J/mol)
$K_1$	20	-7990
$K_2$	1.5	-7990
$K_3$	$1 \times 10^7$	31000
$K_4$	20	0

Table 3 Modeling of NO, NO<sub>2</sub> reactions in DOC with rate expressions

Reaction		Rate expression
1.	$\text{NO} + 0.5\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2$	$R_1 = \frac{A_1 e^{-E_1/R_p T} c_{w,\text{NO}} c_{w,\text{O}_2}}{G_1} Eq_1$
2.	$\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + 0.5\text{O}_2$	$R_2 = \frac{A_2 e^{-E_2/R_p T} c_{w,\text{NO}_2}}{G_1}$

미 70% 이상의 NO<sub>x</sub> 저감을 효율 나타내며 250°C 이상에서는 90% 이상의 변환 효율을 보인다. 반면 NO만 존재할 경우에는 90% 이상의 저감 효율을 얻기 위해서는 온도가 300°C 이상이 되어야 하며 온도가 감소할수록 저감 효율이 급격히 감소한다. 따라서 물과 산소가 소량 포함되어도 Fig. 1에서와 같은 NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>의 효과가 정성, 정량적으로 유사하게 발생하고 있음을 알 수 있다. 이번 경우 역시 모델 계산 값과 실험 데이터가 잘 일치하는 것을 볼 수 있으며 본 연구에서 제안된 NH<sub>3</sub>-SCR 반응 모델에 대한 더욱 자세한 검증은 본 연구자의 다른 논문<sup>8)</sup>에서 찾아볼 수 있다.

### 3. DOC 내 NO<sub>x</sub> 화학 반응 모델링

산화 촉매(DOC)에서의 NO-NO<sub>2</sub> 변환 반응 모델링은 관련 연구<sup>11)</sup>를 참조하여 Table 3의 반응식과 반응율을 적용하였다. 본 연구에서는 CO와 HC(탄화수소)의 산화 반응은 생략하였다. HC와 CO의 산화 반응이 DOC에서의 NO-NO<sub>2</sub> 변환 반응에 영향을 미칠 수 있으며, 특히 HC는 SCR에서의 NO<sub>x</sub> 저감 효율을 감소시키기 때문에<sup>1)</sup> 실제와 더욱 유사한 결과를 도출하기 위해서는 HC와 CO의 산화 반응을 포함시켜야 할 것으로 생각된다. 하지만 모델링의 편의성을 위해서 본 연구에서는 이들의 산화 반응을 제외하였으며 후속 연구를 통해서 이를 보완할 예정이다. Table 3에서 G<sub>1</sub>는 해당 반응에 대한 억제 효과를 고려하기 위한 것으로 CO와 HC(탄화수소)가 없을 경우에는 아래와 같이 주어진다.<sup>11)</sup>

$$G_1 = T_s (1 + K_a c_{w,\text{NO}}^{0.7}) \quad (12)$$

여기서 K<sub>a</sub>은 흡착 평형상수이고 Arrhenius 형태로 표현된다.

$$K_a = k_a e^{-\Delta H_a/R_p T} \quad (13)$$

Table 4 Constants of the chemical reactions for DOC

Rate constants		
Reaction	A <sub>i</sub> (mol·K/m <sup>3</sup> ·s)	E <sub>i</sub> (J/mol)
1	2 × 10 <sup>12</sup>	5 × 10 <sup>4</sup>
2	4 × 10 <sup>9</sup>	7 × 10 <sup>4</sup>
Inhibition terms		
Constant	k <sub>a</sub>	ΔH <sub>a</sub> (J/mol)
K <sub>1</sub>	4.79 × 10 <sup>5</sup>	31036

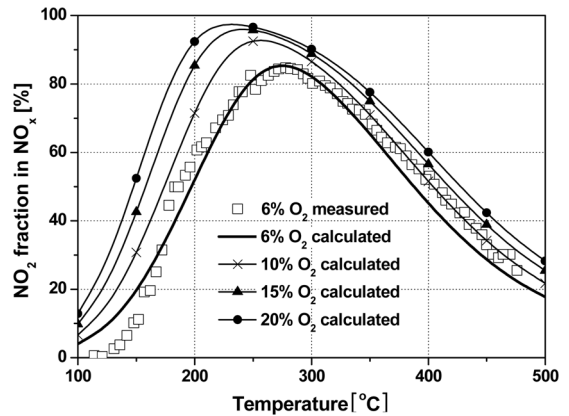


Fig. 3 Conversion of NO into NO<sub>2</sub> after catalytic reaction due to 50g/ft<sup>3</sup> Pt oxidation catalyst at different O<sub>2</sub> concentrations (space velocity 50000hr<sup>-1</sup>, feeding gas composition: 270ppm NO, 10% H<sub>2</sub>O and 6% O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>). Lines : simulation; symbols : experiment<sup>1)</sup>

식 (13)에서 ΔH<sub>a</sub>는 흡착열[J/mol]이다. Table 3의 1번 반응식에서 Eq<sub>1</sub>은 열역학적 제한 상수이며 아래와 같이 표현된다.

$$Eq_1 = 1 - \frac{c_{\text{NO}_2}}{c_{\text{NO}} c_{\text{O}_2}^{0.5} K_p(T)} \quad (14)$$

여기서 K<sub>p</sub>는 해당 온도(T)에서의 NO 산화 반응에 대한 열역학적 평형 상수이다. NO와 NO<sub>2</sub>의 농도가 해당 온도에서의 평형 값을 가지게 되면 (14)번 식은 0이 되어서 NO 산화 반응은 더 이상 일어나지 않

게 된다. Table 4에는 Table 3의 반응과 (13)번 식에 사용된 반응상수들을 나타내었다. SCR 반응에서와 같이 DOC 모노리스 채널에서의 질량과 에너지 보존 식은 관련 연구<sup>9)</sup>를 참조하여서 일차원으로 단순화하여 적용하였다.

본 연구에 사용된 DOC 해석 모델의 타당성을 검증하기 위해서 Gieshoff 등<sup>1)</sup>의 실험 결과와 계산 결과를 비교하였다. 실험에는 50g/ft<sup>3</sup>의 Pt 촉매가 담지된 모노리스 반응기가 사용되었고 직경, 길이, 셀 밀도는 각각 26.67cm, 15.24cm, 400cps이다.<sup>11)</sup> Fig. 3은 NO, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>가 각각 270ppm, 10%, 6% 포함된 모사 가스에 의한 NO-NO<sub>2</sub> 변환 효율을 나타낸다. 270°C 부근에서 최고의 변환 효율을 보이며 온도가 더욱 증가하더라도 NO와 NO<sub>2</sub>의 조성비에 따른 열역학적 평형 조건에 의해서 NO<sub>2</sub>가 더 이상 늘어나지 않는 것을 볼 수 있다. 6%의 산소가 포함된 O<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>의 혼합물의 경우, 200°C이하에서는 화학 평형 상태에서의 NO<sub>2</sub>의 농도가 90% 이상으로 매우 높지만 온도가 증가 할수록 평형 상태에의 NO<sub>2</sub>의 농도가 감소하여서 400°C 정도에서는 NO와 NO<sub>2</sub>의 농도가 비슷하게 되고 그보다 높은 온도에서는 NO<sub>2</sub>의 농도가 NO의 농도를 초과 할 수 없다.<sup>1)</sup> 따라서 Fig. 3에서와 같이 온도가 증가하더라도 300°C 이상의 고온에서는 NO<sub>x</sub>중 NO<sub>2</sub>의 비율이 오히려 감소하는 것이다. 또한, 산소 농도가 증가할수록 변환 효율은

증가한다. 전체적으로 모든 온도 영역에서 실험 결과와 모델 예측 값의 차이가 크지 않았다. Fig. 4는 NO 농도에 의한 NO-NO<sub>2</sub> 변환 효율을 나타낸다. 다른 조건은 Fig. 3의 경우와 동일하고 NO 농도를 100ppm부터 1000ppm까지 변화 시키면서 계산을 수행하였다. NO의 농도가 증가 할수록 반응 억제 효과도 커져서 변환 효율이 감소하는 것을 볼 수 있다. 이러한 현상은 귀금속 촉매 상에서 흔히 발생하는 것으로 알려져 있다.<sup>11)</sup>

#### 4. 결과

DOC에 의한 NO<sub>2</sub> 생성이 SCR 과정에 의한 NO<sub>x</sub> 저감에 미치는 영향을 조사하기 위해서 DOC-SCR 시스템에 대한 수치 실험을 수행하였다. 계산에 사용된 모사 기체의 조성과 농도를 Table 5에 보이고 있고 Table 6에는 DOC와 SCR 모노리스의 사양과 촉매를 나타내었다. 온도 범위는 200°C~450°C이고 체적 유량은 0.1m<sup>3</sup>/s 부터 0.6m<sup>3</sup>/s 사이이다. DOC와 SCR 모노리스의 부피 비에 따른 영향을 알아보기 위해 DOC 모노리스의 부피를 5L, 10L, 15L로 변화 시켜가면서 계산을 수행하였으며 모든 경우 SCR 모노리스의 부피는 25L로 고정하였다. 따라서 각각의 DOC 부피에 대한 DOC와 SCR 모노리스의 부피 비는 1/5, 2/5, 3/5이다.

Fig. 5는 DOC가 없을 경우 SCR 만에 의한 NO<sub>x</sub> 저감 효율을 나타낸 것이다. 모사 기체 중의 NO<sub>x</sub>는 NO로만 구성되며 식 (1)에 의한 “standard SCR” 반응에 의해서 저감된다. 온도가 높아질수록 그리고 유량이 적을수록(즉, 기체의 촉매 내 체류시간이 길어질수록) 변환 효율이 증가하는 것을 볼 수 있다.

Fig. 6에는 DOC-SCR 시스템에서 DOC 후단, 즉 SCR 입구에서의 NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> 비율을 나타내었다. 그림

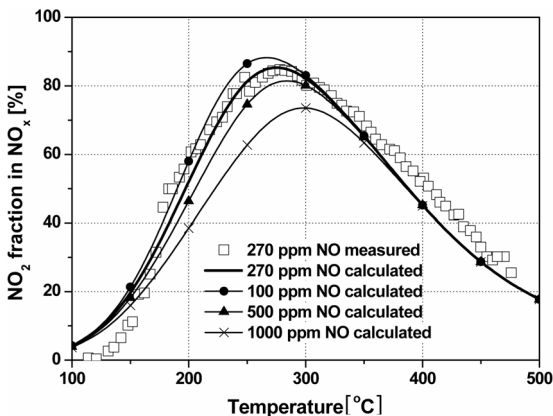


Fig. 4 Conversion of NO into NO<sub>2</sub> after catalytic reaction due to 50g/ft<sup>3</sup> Pt oxidation catalyst at different NO concentrations (space velocity 50000hr<sup>-1</sup>, feeding gas composition: 270-1000ppm NO, 10% H<sub>2</sub>O and 6% O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>). Lines : simulation; symbols : experiment<sup>1)</sup>

Table 5 Composition and concentration of model gas

Component	Concentration
NO	500 ppm
NO <sub>2</sub>	0 ppm
NH <sub>3</sub>	500 ppm
H <sub>2</sub> O	5 %
O <sub>2</sub>	5 %
N <sub>2</sub>	balance

에서 (a), (b), (c)는 각각 DOC의 부피가 5L, 10L, 15L 인 경우이다. 전체적으로 Fig. 3의 결과와 유사하게 250°C~350°C 사이에서 최대의 변환 효율을 보이고 있으며, 이를 기준으로 하여 온도가 감소할수록 또는 증가 할수록 변환 효율이 감소하고 있다. 또한 유 량이 동일할 때 DOC의 부피가 커질수록 최대 변환 효율이 증가하며 그 때의 온도가 낮아지고 있다. 예 를 들어 DOC의 부피가 5L이고 유량이 0.6m<sup>3</sup>/s일 때 는 350°C 부근에서 최대 변환 효율을 나타내며 그 값은 0.4 정도이다. 하지만 같은 유량에서 DOC의 부 피가 15L일 때는 300°C 부근에서 최대의 변환 효율 을 나타내며 그 값은 0.7 정도이다. 이러한 현상은 기체의 체류 시간과 온도에 따른 NO-NO<sub>2</sub>의 열역학 적 평형 조건을 적용하여 설명할 수 있다. 즉, DOC 의 부피가 작고 저온일 경우는 해당 온도에서의 NO-NO<sub>2</sub> 평형 조건에 도달하지 못하다가 온도가 상 당히 상승하여 화학 반응이 충분히 활성화 된 후에 야 평형 조건에 도달한다. 그러나 DOC의 부피가 커 질수록 기체의 체류 시간이 길어지기 때문에 저온 에서도 상대적으로 많은 양의 NO<sub>2</sub>가 생성되고 부피 가 작을 때 보다 변환 효율이 높아진다. 따라서 비교 적 낮은 온도에서도 평형 상태에 도달하게 된다. DOC의 부피가 충분히 커지면 최대의 NO<sub>2</sub> 변환 효 율을 나타내는 온도보다 더욱 높은 온도에서의 NO<sub>2</sub>/

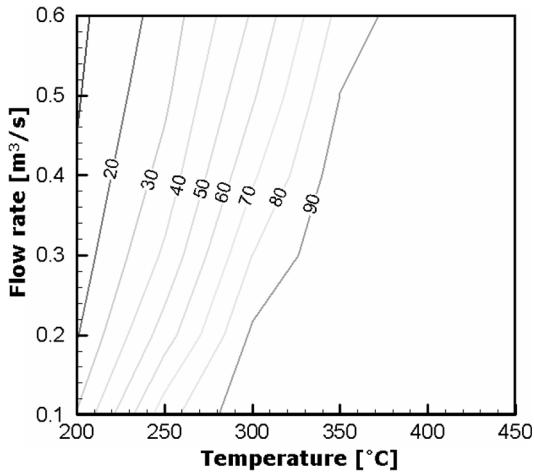


Fig. 5 NO<sub>x</sub> reduction efficiency by SCR as a function of gas temperature and flow rate. (feed gas composition: 500ppm NO, 5% H<sub>2</sub>O and 5% O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>, volume of SCR monolith is 25L)

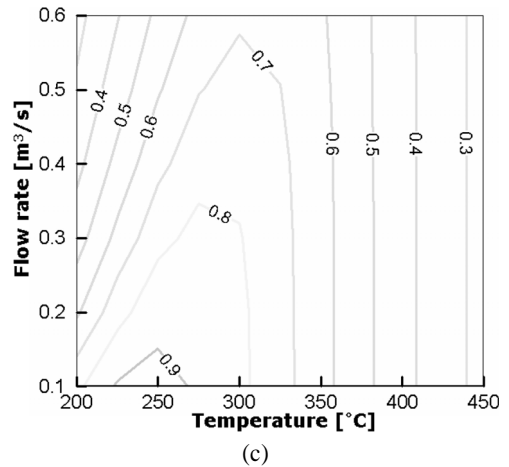
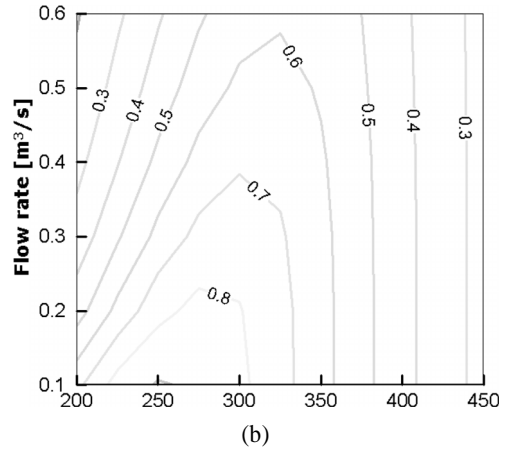
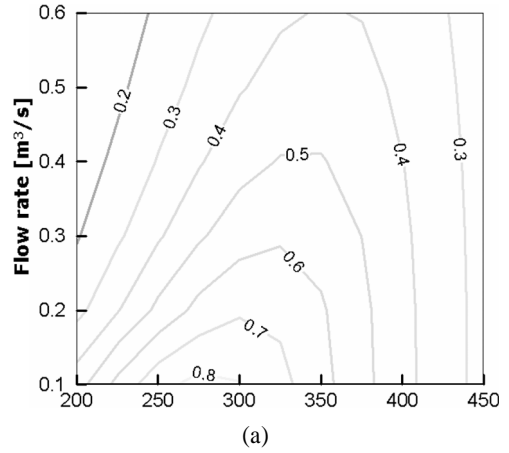


Fig. 6 NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> ratio after DOC as a function of gas temperature and flow rate. (feeding gas composition: 500ppm NO, 5% H<sub>2</sub>O and 5% O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>) Volume of DOC monolith is 5L-(a), 10L-(b), 15L-(c)

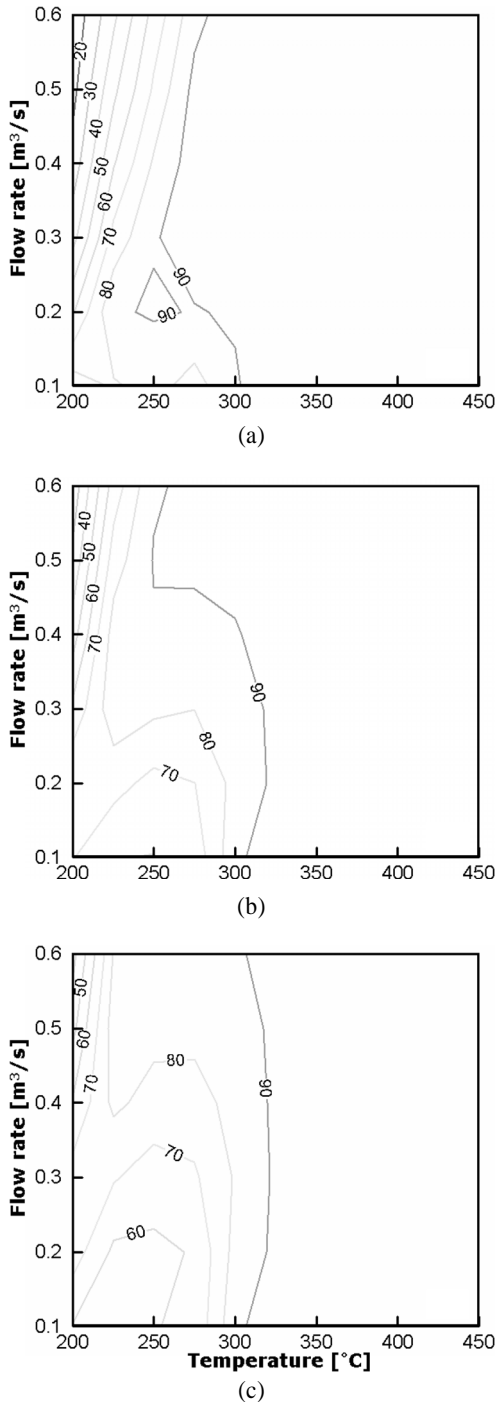


Fig. 7 NO<sub>x</sub> reduction efficiency due to DOC-SCR system of various DOC monolith volumes of 5L-(a); 10L-(b); 15L-(c). (feeding gas composition: 500ppm NO, 5% H<sub>2</sub>O and 5% O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>) Volume of SCR monolith is fixed at 25L

NO<sub>x</sub> 비율은 DOC의 부피에 상관없이 일정하다. Fig. 6의 (b)와 (c)를 보면 350°C 이후의 NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> 비가 서로 같으며 유량에 영향을 받지 않는다는 것을 확인할 수 있다. 이는 해당 온도에서 열역학적으로 결정되는 최대의 NO-NO<sub>2</sub> 변환 효율을 달성하고도 남은 만큼 DOC의 부피가 충분히 크기 때문이다.

Fig. 7은 SCR 모노리스 전단에 산화 촉매가 있을 때의 NO<sub>x</sub> 저감 효율을 나타낸다. 그림에서 (a), (b), (c)는 각각 DOC의 부피가 5L, 10L, 15L일 때를 가리킨다. DOC에 의해서 일정량의 NO가 NO<sub>2</sub>로 변환되므로 SCR 반응은 NO<sub>x</sub> 중 NO<sub>2</sub> 비율에 의해서 크게 영향을 받게 된다. 우선 그림 (a), (b), (c)를 보면 대략 300°C도 이상에서는 유량에 상관없이 90% 이상의 NO<sub>x</sub> 저감 효율을 보이는 것을 알 수 있다. 하지만 DOC가 없을 경우에는(Fig. 5) 유량이 많을수록 90% 이상의 저감 효율을 위한 온도가 계속 증가하여서 유량이 0.6m<sup>3</sup>/s 일 때는 370°C 이상에서 90%의 저감 효율을 보이고 있다. 따라서 DOC로 인해 높은 유량 영역에서의 NO<sub>x</sub> 저감 성능이 향상되었다는 것을 알 수 있다. Fig. 6의 NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> 그래프를 보면 그 이유를 알 수 있다. 온도가 300°C 부근이고 유량이 0.5m<sup>3</sup>/s ~0.6m<sup>3</sup>/s 정도 일 때 DOC 하류에서의 NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> 비는 0.3~0.7정도이다. 그러므로 전체 NO<sub>x</sub> 중 60% 이상이 “fast SCR” 반응에 의해서 제거되며 상대적으로 느린 (3)번 반응에 의해서 제거되는 NO<sub>2</sub>의 양은 많지 않아서 저감 성능이 향상되었다.

DOC-SCR 시스템은 저온에서도 향상된 NO<sub>x</sub> 저감 성능을 보인다. DOC가 없을 경우에(Fig. 5) 200°C~225°C사이에서의 저감 효율은 20%~30% 정도이다. 그러나 DOC-SCR 시스템에서는 최대 70%까지 저감 효율이 상승하며 전체적으로 30%~70%의 변환 효율을 보인다. 이는 “fast SCR” 반응이 특히 낮은 온도 영역에서 효율적으로 작용하기 때문이다. 온도가 증가하면 (1)번과 (3)번 반응도 점차 활발해져서 대략 350°C 이상에서는 NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> 비에 상관없이 90%이상의 NO<sub>x</sub> 저감 효율을 보인다.<sup>8)</sup> 그리고 200°C~225°C의 온도 영역에서는 유량이 증가할수록 저감 효율이 감소한다. 이는 기체의 체류 시간이 줄어든 효과와 NO<sub>x</sub> 중 NO<sub>2</sub>의 비율이 점차 줄어든 효과(Fig. 6) 때문이다.

225°C~300°C에서의 DOC-SCR 시스템의 NO<sub>x</sub> 저감 효율은 DOC의 부피에 따라서 그 경향이 달라진다. DOC의 부피가 5L일 때는 대체적으로 유량이 증가함에 따라서 NO<sub>x</sub> 저감 효율이 감소하는데, 이는 200°C~225°C의 저온 영역에서와 같은 이유 때문이다. 하지만 DOC의 부피가 10L일 때와 15L일 때는 유량이 증가 할수록 NO<sub>x</sub> 저감 효율이 증가하는 현상이 뚜렷이 관찰되는데, 이 역시 NO<sub>x</sub> 중 NO<sub>2</sub>의 비율로 설명 할 수 있다. Fig. 6에서 보면, DOC의 부피가 커질수록 NO-NO<sub>2</sub> 변환 효율도 증가하여서, 10L일 때는 저유량에서 이미 NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> 비가 0.8 정도이고 15L일 때는 저유량에서 NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> 비가 0.9인 영역도 일부 나타난다. 그리고 유량이 증가할수록 NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> 비가 점차 감소하여서 유량이 0.6m<sup>3</sup>/s일 때는 0.5근처까지 감소한다. 따라서 유량 증가에 의한 기체의 체류 시간 감소에 따른 효과보다 DOC에서 발생하는 NO<sub>2</sub>의 양이 감소하여 “fast SCR” 반응이 지배적으로 작용하는 조건이 형성 된 효과가 더욱 커서, 유량이 증가 할수록 NO<sub>x</sub> 저감 효율도 증가하게 되는 것이다.

전체적으로 보면 DOC의 부피가 증가 할수록 온도가 낮은 영역에서의 NO<sub>x</sub> 저감 효율이 상승한다. 하지만 DOC의 부피가 점점 커질수록 중간 온도-저유량 영역에서 NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> 비가 0.9에 근접하는 영역이 나타나며 이 지역에서의 NO<sub>x</sub> 저감효율이 감소한다. 그리고 중간 온도 영역에서는 유량이 증가할수록 저감 효율도 상승한다. 300°C 이상의 높은 온도 영역에서는 DOC 부피에 따른 NO<sub>x</sub> 저감 효율 변화가 거의 없다.

Fig. 8과 9는 NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub> 비에 따른 SCR에 의한 NO<sub>x</sub> 저감 효율을 나타내는데, Fig. 8은 산화 촉매가 없을 경우이고 Fig. 9는 SCR 모노리스 전단에 산화 촉매가 있을 경우의 결과이다. 계산에 사용된 모사 기체의 유량은 0.4m<sup>3</sup>/s이고 산화 촉매의 부피는 10L이다. DOC가 없을 때에는 NO<sub>x</sub>가 NO로만 구성되므로 (1)번 “standard SCR” 반응만이 진행되며 NO와 NH<sub>3</sub>는 1:1로 반응한다. 따라서 NH<sub>3</sub>/NO 비율이 1보다 적을 경우에는 NH<sub>3</sub>의 양에 따라서 최대의 NO 변환 효율이 결정된다. Fig. 8을 보면 각각의 NH<sub>3</sub>/NO 비율에 대해서 온도가 높아질수록 변환 효율이 점차 증가하다가 결국 NH<sub>3</sub>/NO 비율에 의

해서 결정되어지는 최대 저감 효율로 수렴하는 것을 볼 수 있다. 그리고 저온에서는 NH<sub>3</sub>/NO 비율을 높여도 변환 효율이 증가하지 않는 반면에 온도가 높아질수록 NH<sub>3</sub>/NO 비율이 증가함에 따라서 NO 저감 효율도 같이 증가한다. DOC가 있을 경우에는 NO<sub>2</sub>가 생성되므로 SCR 반응이 촉진되어 250°C 정도에서 이미 최대 변환 효율에 도달한다. 그리고 Gieshoff 등<sup>1)</sup>의 실험적 연구에서도 확인된 바와 같이 저온에서도 NH<sub>3</sub>의 농도를 높일수록 NO<sub>x</sub> 저감 효율이 증가하는 경향을 보인다.

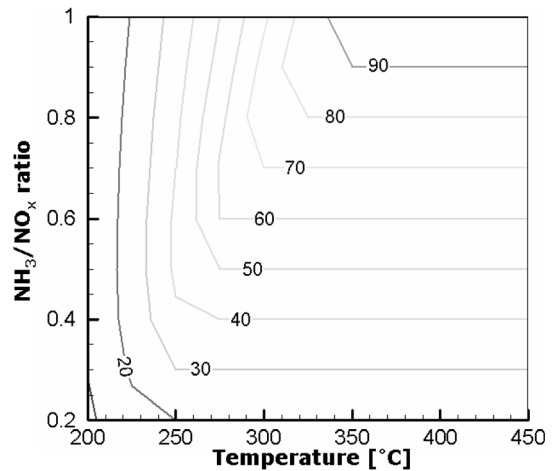


Fig. 8 Elevation of NO<sub>x</sub> conversion efficiency of SCR due to increasing NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub> ratio. (volume flowrate: 0.4m<sup>3</sup>/s)

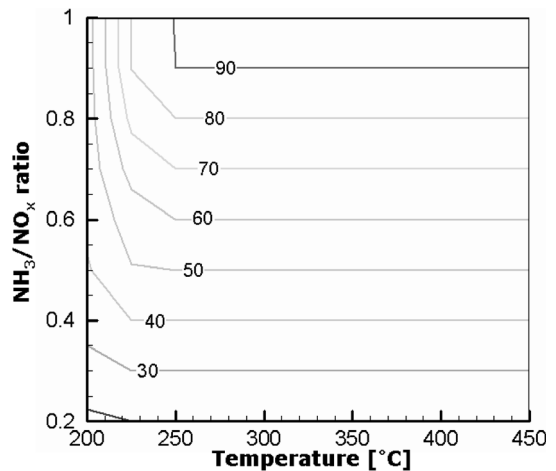


Fig. 9 Elevation of NO<sub>x</sub> conversion efficiency of DOC-SCR system due to increasing NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub> ratio. (volume flowrate: 0.4m<sup>3</sup>/s, volume of DOC monolith: 10L)



## 5. 결론

바나듐 계열의 촉매 상에서  $\text{NH}_3$ 를 환원제로 하는 선택적 환원 촉매 반응과 Pt를 촉매로 사용하는 산화 촉매 반응을 열화학적으로 모델링하였고 산화 촉매에 의한  $\text{NO}_2$  생성이  $\text{NO}_x$  저감에 미치는 영향에 대해서 해석적인 연구를 수행하였다.

- 1) DOC의 부피가 증가 할수록 온도가 낮은 영역에서  $\text{NO}_x$  저감 효율이 상승한다.
- 2) DOC의 부피의 증가에 따라 중간 온도-저유량 영역에서  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$  비가 0.9에 근접하는 영역이 나타나며 이 지역에서의  $\text{NO}_x$  저감효율이 감소한다. 또한, 중간 온도 영역에서는 유량이 증가 할수록  $\text{NO}_x$  저감 효율도 상승한다.
- 3)  $300^\circ\text{C}$  이상의 높은 온도 영역에서는 DOC 부피에 따른  $\text{NO}_x$  저감 효율 변화가 거의 없다.
- 4) DOC-SCR 시스템에서는  $\text{NH}_3/\text{NO}_x$  비가 증가함에 따라서 온도에 상관없이  $\text{NO}_x$  변환 효율이 증가한다.

## 후 기

이 연구는 산업자원부 지원의 “미래형 자동차 배기가스 제로화 기술개발”과제의 일부로 수행되었으며, 연구비 지원에 감사드립니다.

## References

- 1) J. Gieshoff, A. Schafer-Sindlinger, P. C. Spurk, J. A. A. van den Tillaart and G. Garr, “Improved SCR Systems for Heavy Duty Applications,” SAE 2000-01-0189, 2000.
- 2) S.-J. Jeong, S. J. Lee, W.-S. Kim and C. B. Lee, “Numerical Study on the Injector Shape and Location of Urea-SCR System of Heavy-duty Diesel Engine for Preventing  $\text{NH}_3$  Slip,” Transactions of KSAE, Vol.14, No.1, pp.68-78, 2006.
- 3) <http://www.dieselnet.com/tg.html>
- 4) M. Koebel, M. Elsener and G. Madia, “Reaction Pathways in the Selective Catalytic Reduction Process with NO and  $\text{NO}_2$  at Low Temperatures,” Ind. Eng. Chem. Res., Vol.40, pp.52-59, 2001.
- 5) G. Madia, M. Koebel, M. Elsener and A. Wokaun, “The Effect of an Oxidation Precatalyst on the  $\text{NO}_x$  Reduction by Ammonia SCR,” Ind. Eng. Chem. Res., Vol.41, pp.3512-3517, 2002.
- 6) L. Lietti, I. Nova, S. Camurri, E. Tronconi and P. Forzatti, “Dynamics of the SCR-De $\text{NO}_x$  Reaction by the Transient-Response Method,” AIChE Journal, Vol.43, No.10, pp.2559-2570, 1997.
- 7) D. Tsinoglou and G. Koltsakis, “Modelling of the Selective Catalytic  $\text{NO}_x$  Reduction in Diesel Exhaust Including Ammonia Storage,” Proc. IMechE Part D: J. Automobile Engineering, Vol. 221, pp.117-133, 2007.
- 8) S.-C. Jung and W.-S. Yoon, “Modeling of  $\text{NH}_3$ -SCR Diesel  $\text{NO}_x$  Reduction and Effects of  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$ ,  $\text{NH}_3/\text{NO}$  Ratios on the De- $\text{NO}_x$  Efficiency,” Transactions of KSAE, Vol.16, No.3, pp.179-187, 2008.
- 9) C. D. Depcik, Modeling Reacting Gases and Aftertreatment Devices for Internal Combustion Engines, Ph. D. Dissertation, The University of Michigan, 2003.
- 10) C. Winkler, P. Florchinger, M. D. Patil, J. Gieshoff, P. Spurk and M. Pfeifer, “Modeling of SCR De $\text{NO}_x$  Catalyst - Looking at the Impact of Substrate Attributes,” SAE 2003-01-0845, 2003.
- 11) I. P. Kandylas and G. C. Koltsakis, “ $\text{NO}_2$ -Assisted Regeneration of Diesel Particulate Filters: A Modeling Study,” Ind. Eng. Chem. Res., Vol.41, pp.2115-2123, 2002.