

디젤엔진의 NO_x 저감을 위한 SCR DeNO_x 촉매의 모델링 및 성능해석

김영득¹⁾ · 김우승^{*2)} · 이천환³⁾

한양대학교 기계공학과 대학원¹⁾ · 한양대학교 기계공학과²⁾ · 자동차부품연구원³⁾

Modeling and Performance Analysis of SCR DeNO_x Catalyst for Reducing NO_x Emissions in Diesel Engine

Young-Deuk Kim¹⁾ · Woo-Seung Kim^{*2)} · Chun-Hwan Lee³⁾

¹⁾Department of Mechanical Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

²⁾Department of Mechanical Engineering, Hanyang University, Gyeonggi 426-791, Korea

³⁾Environmental Parts R&D Center, Korea Automotive Technology Institute, Cheonan-si, Chungnam 330-912, Korea

(Received 3 June 2008 / Accepted 7 July 2008)

Abstract : The steady-state kinetics of the selective catalytic reduction (SCR) of NO_x with NH₃ has been investigated over a commercial V₂O₅/TiO₂ catalyst. In order to account for the influence of transport effects the kinetics are coupled with a fully transient two-phase 1D+1D monolith channel model. The Langmuir-Hinshelwood (L-H) mechanism is adopted to describe the steady-state kinetic behavior of the V₂O₅/TiO₂ catalyst. The reaction rate expressions are based on previously reported papers and are modified to fit the experimental data. The steady-state chemical reaction scheme used in the present mathematical model has been validated extensively with experimental data of selective NO_x reduction efficiency for a wide range of inlet conditions such as space velocity, oxygen concentrations, water concentration, and NO₂/NO ratio. The parametric investigations are performed to examine how the NH₃ slip from a SCR DeNO_x catalyst and the conversion of NO_x are affected by the reaction temperature, NH₃/NO_x feed ratio, and space velocity for feed gas compositions with NO₂/NO_x ratios of 0 and 0.5.

Key words : SCR(Selective Catalytic Reduction, 선택적 촉매환원), NH₃(암모니아), NO_x(질소산화물), Mathematical modeling(수학적 모델링), Numerical analysis(수치 해석)

1. 서론

향후 디젤엔진에 대한 엄격한 배기 규제, 즉, EURO-V/VI에서 요구되는 수준으로 디젤 NO_x의 배출을 저감시키기 위해서는 엔진의 개선뿐만 아니라 후처리 장치의 개발이 절실히 요구되고 있다. 따라서 최근 촉매에 대한 연구는 희박조건의 배출가스에서 작동하는 엔진의 NO_x 배출 저감에 초점이 맞춰지고 있으며, 디젤엔진의 NO_x 배기 규제 대응을 위해 요소(urea) 또는 탄화수소(HC)를 이용한 SCR

(selective catalytic reduction), LNC(lean NO_x catalyst), 그리고 LNT(lean NO_x trap) 등과 같은 촉매 기술들이 제시되고 있다. 이 중 urea-SCR은 NO_x 배출을 향후의 배기 규제 이하의 수준으로 저감시킬 수 있는 성능을 가진 후처리 기술로 인식되고 있다.

Urea를 이용한 SCR DeNO_x 촉매에는 각각 다른 활성온도창(operating temperature window)을 가진 백금(platinum, 약 175~250°C), 바나듐(vanadium, 약 250~450°C), 그리고 제올라이트(zeolite, 250~450°C) 등이 다양한 담체(carrier, Al₂O₃ 또는 TiO₂) 및 첨가제(promoter, WO₃ 또는 MoO₃)와 함께 사용되고 있

*Corresponding author, E-mail: wskim@hanyang.ac.kr

으며, 이 중 하나들^{1,4)}과 제올라이트^{5,6)} 계열의 SCR 촉매에 대한 수많은 수치 및 실험적 연구가 진행되고 있다.

Gieshoff et al.¹⁾은 V₂O₅-WO₃/TiO₂ SCR 촉매에 대하여 모델가스 내 NH₃/NO_x 비와 NO₂/NO_x 비 그리고 탄화수소 농도와 촉매 반응온도에 따른 NO_x의 전환 효율 및 HSO(hydrolysis+SCR+oxidation catalysts)와 VHSO(oxidation+HSO catalysts) SCR 시스템에 대하여 공간속도(GHSV, gas hourly space velocity)와 모노리스 체적에 따른 정상 및 비정상 NO_x의 전환 효율을 실험적으로 예측하였다. Ciardelli et al.²⁾은 V₂O₅-WO₃/TiO₂ SCR 촉매에 대하여 촉매 표면에서의 NH₃의 흡·탈착 거동 특성과, O₂와 H₂O 및 공간속도에 따른 NO_x의 전환 효율을 실험 및 Eley-Rideal (E-R) 반응 메커니즘을 적용한 해석을 통해 예측하였다. Winkler et al.³⁾은 V₂O₅/TiO₂ DeNO_x 촉매에 대하여 배출가스 내 O₂, H₂O, NO₂/NO_x 비, 공간속도, 그리고 모노리스의 셀밀도에 따른 NO_x의 전환 효율을 실험을 통해 분석하고, 이를 L-H와 E-R 반응 메커니즘을 적용한 해석 결과와 비교하였다. 그리고 Tsinoglou와 Koltsakis⁴⁾는 L-H 반응 메커니즘과 D-R(Dubin-Radushkevich) 등은 흡착 모델을 사용하여 V₂O₅/TiO₂와 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 촉매의 정상 및 비정상 SCR DeNO_x 반응과 NH₃의 산화반응 및 NH₃의 흡·탈착 반응을 고려하였다. 또한 Baik et al.⁵⁾과 Sjoval et al.⁶⁾은 CuZSM5 촉매에 대하여 각각 NH₃/NO_x 비와 공간속도, 배출가스 내 O₂, H₂O, NO₂, 그리고 NH₃의 농도 변화가 NH₃ 슬립 및 NO_x의 전환 효율에 미치는 영향을 실험을 통해 분석하였으며, Baik et al.⁵⁾은 LHHW(Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson) 메커니즘을 적용한 해석을 통해 CuZSM5 촉매의 변환 성능을 평가하였다.

이와 같이 다양한 담체와 첨가제를 가진 하나들과 제올라이트 계열의 SCR DeNO_x 촉매에서의 반응 메커니즘은 삼원촉매변환기(TWC, three-way catalyst)와 달리 정형화되어 있지 않으며, 현재 이에 대한 많은 연구가 수행되고 있다. 본 연구에서는 150°C~550°C의 온도 범위 내에서 기존 L-H 반응 메커니즘⁴⁾을 일부 수정 및 적용하여 정상 상태에서 하나들 계열 SCR DeNO_x 촉매의 성능 예측을 수행하

였으며, 유입 배출가스의 공간속도 및 온도, NO₂ 및 NO의 농도, 그리고 H₂O와 O₂의 농도에 따른 SCR 촉매의 NO_x 변환효율에 대한 실험 결과³⁾와의 비교를 통해 SCR DeNO_x 촉매의 1차원 해석 모델을 검증하였다. 또한 배출가스 내 NO₂/NO_x 비가 각각 0, 0.5일 때, 반응온도, NH₃/NO_x 비, 그리고 공간속도가 SCR 촉매의 NH₃ 슬립 및 NO_x 변환효율에 미치는 영향을 분석하였다.

2. 수치적 모델

2.1 반응 촉매 모델

채널 벽면과 채널 내 가스의 열 및 물질전달을 고려하기 위하여 1차원 비정상 상태의 반응 촉매 모델을 사용하였다. SCR 촉매에서 발생하는 화학반응은 전 채널 표면에서 균일하게 일어나며, 이에 따른 반응열 효과를 포함한 채널 벽에서의 열 및 물질 전달은 아래의 식으로 표현된다.

$$(1-\epsilon)\rho_s c_{p,s} \frac{\partial T_s}{\partial t} = (1-\epsilon)\lambda_s \frac{\partial^2 T_s}{\partial x^2} - h_t(x) GSA(T_s - T_g) + \sum_{k=1}^{N_R} (-\Delta H_k) r_k \quad (1)$$

여기서, ϵ , ρ_s , $c_{p,s}$, λ_s , T_s , T_g 는 모노리스의 다공율, 밀도, 비열, 열전도 계수, 온도, 그리고 가스의 온도이다. 또한 $h_t(x)$, GSA , N_R , ΔH_k , r_k 는 각각 대류 열전달 계수, 모노리스의 기하학적 표면적, 화학반응식의 총 개수, 반응열, 그리고 반응율을 나타낸다.

$$(1-\epsilon)\rho_g \frac{\partial w_{i,s}}{\partial t} = \rho_g k_{m,i}(x) GSA(w_{i,g} - w_{i,s}) - M_i \sum_{k=1}^{N_R} v_{ik} r_k \quad (2)$$

여기서, $w_{i,s}$, $w_{i,g}$, $k_{m,i}(x)$, M_i , ρ_g , $v_{i,k}$ 는 각각 가스 및 촉매 표면에서의 화학종 i 의 질량분율, 화학종 i 의 물질 전달 계수와 분자량, 가스 밀도, 그리고 화학반응식 k 에서 화학종 i 의 화학양론계수(stoichiometric coefficient)를 나타낸다.

그리고 채널 내에서 가스의 열 및 물질전달을 나타내는 지배방정식은 다음과 같다.

$$\varepsilon \rho_g c_{p,g} \frac{\partial T_g}{\partial t} = -\frac{\dot{m}}{A} c_{p,g} \frac{\partial T_g}{\partial x} + \varepsilon \lambda_g \frac{\partial^2 T_g}{\partial x^2} + h_t(x) GSA(T_s - T_g) \quad (3)$$

여기서, $c_{p,g}$, \dot{m} , λ_g , A 는 가스의 비열, 질량유량, 열전도 계수, 그리고 모노리스의 단면적이다.

$$\varepsilon D_i \rho_g \frac{\partial w_{i,g}}{\partial t} = -\frac{\dot{m}}{A} \frac{\partial w_{i,g}}{\partial x} + \varepsilon D_i \rho_g \frac{\partial^2 w_{i,g}}{\partial x^2} - \rho_g k_{m,i}(x) GSA(w_{i,g} - w_{i,s}) \quad (4)$$

여기서, D_i 는 화학종 i 의 확산계수를 나타내며, Slattery-Bird 식⁷⁾을 사용하여 계산하였다.

앞서 기술한 지배방정식을 풀기 위한 SCR DeNO_x 촉매의 입·출구에서 경계조건은 다음과 같다.⁸⁾

$$\varepsilon \lambda_g \frac{\partial T_g}{\partial x} = \frac{\dot{m}}{A} c_{p,g} (T_g - T_g^{in}), \quad \frac{\partial T_g}{\partial x} \Big|_{x=L} = 0 \quad (5)$$

$$\varepsilon D_i \rho_g \frac{\partial w_{i,g}}{\partial x} = \frac{\dot{m}}{A} (w_{i,g} - w_{i,g}^{in}), \quad \frac{\partial w_{i,g}}{\partial x} \Big|_{x=L} = 0 \quad (6)$$

$$\frac{\partial T_s}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0, \quad \frac{\partial T_s}{\partial x} \Big|_{x=L} = 0 \quad (7)$$

그리고 채널 벽과 가스와의 상호 열 및 물질 전달을 결정하는 계수 $h_t(x)$, $k_{m,i}(x)$ 는 아래 식의 Nusselt 수와 Sherwood 수의 관계식으로부터 얻을 수 있다.⁸⁾

$$h_t = \frac{Nu_x \lambda_g}{d_h}, \quad k_{m,i} = \frac{Sh_{x,i} D_i}{d_h} \quad (8)$$

여기서,

$$Nu_x = [N_1^3 + 0.7^3 + (N_2 - 0.7)^3 + N_3^3]^{1/3} \quad (9)$$

$$Nu_1 \approx 2 \text{ to } 5 \text{ dependent on the cell shape} \quad (10)$$

$$Nu_2 = 1.615 \left(\frac{Re Pr d_h}{x} \right)^{1/3} \quad (11)$$

$$Nu_3 = 0.5 \left(\frac{2}{1 + 22 Pr} \right)^{1/6} \left(\frac{Re Pr d_h}{x} \right)^{1/2} \quad (12)$$

그리고,

$$Sh_{x,i} = [Sh_1^3 + 0.7^3 + (Sh_2 - 0.7)^3 + Sh_3^3]^{1/3} \quad (13)$$

$$Sh_1 \approx 2 \text{ to } 5 \text{ dependent on the cell shape} \quad (14)$$

$$Sh_2 = 1.615 \left(\frac{Re Sc d_h}{x} \right)^{1/3} \quad (15)$$

$$Sh_3 = 0.5 \left(\frac{2}{1 + 22 Sc} \right)^{1/6} \left(\frac{Re Sc d_h}{x} \right)^{1/2} \quad (16)$$

지배방정식 (1), (3)과 (4)는 유한체적법을 적용하여 차분화하였으며, Danckwerts 경계 조건식 (5)~(7)과 연계하여 계산하였다. 그리고 비선형 방정식 (2)는 2차 정도의 Broyden 법⁹⁾을 적용하여 계산을 수행하였다.

2.2 화학 반응 속도식

본 연구에서는 550°C 이하의 온도 범위 내에서 암모니아를 환원제로 사용하여 바나듐 계열의 촉매에 대한 정상 상태에서의 NO_x 변환효율을 예측하였다. 이때 촉매 표면에서의 NH₃의 흡착(adsorption) 및 탈착(desorption)에 따른 SCR 촉매 내 NH₃ 및 NO_x의 비정상 거동은 고려하지 않았으며, 본 연구에서 고려한 SCR 및 산화 반응식과 각각의 반응에 대한 반응율은 Table 1에 나타난 바와 같다.

반응식 1과 2는 각각 표준(standard-)과 빠른(fast-) SCR 반응을 나타내며, 반응식 3은 NO를 생성하는 NH₃의 비선택적 산화 반응(non-selective oxidation reaction, 400°C 이상)으로 바나듐 계열의 SCR 촉매에서 지배적이다. 이때 촉매 표면에서 일어나는 불균일 화학 반응(heterogeneous chemical reaction)은 SCR DeNO_x 촉매의 보다 정확한 성능 예측을 위해 기존 L-H 반응 메커니즘⁴⁾을 일부 수정하여 본 연구에 적용하였다. Table 1에서 G_i는 각각의 반응에 대한 억제 효과(inhibition effect)를 나타내며, 여기서 K_j와 c_i는 흡착평형 상수(adsorption equilibrium constant)와 화학종 i 의 몰분율을 나타낸다. Table 2에는 Table 1에 사용된 반응 상수와 흡착평형 상수들을 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서 적용한 SCR DeNO_x 촉매의 해석 모델의 타당성 검증 및 NO_x의 저감효율 특성을 파악하기 위해 Winkler et al.³⁾의 실험 결과와 계산 결과를 비교하였다. 실험에는 바나듐 계열의 상용 촉매

Table 1 Reaction scheme and rate expressions^{3,4,10)}

Reaction	Rate expression
1 $4NH_3 + 4NO + O_2 \rightarrow 4N_2 + 6H_2O$	$r_1 = (1 - \xi) \frac{k_{0,1} e^{-E_{a,1}/R_g T_s} c_{NH_3} c_{NO} c_{O_2}}{G_1}$
2 $4NH_3 + 2NO + 2NO_2 \rightarrow 4N_2 + 6H_2O$	$r_2 = \xi \frac{k_{0,2} e^{-E_{a,2}/R_g T_s} c_{NH_3} c_{NO} c_{NO_2}}{G_2}$
3 $4NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4NO + 6H_2O$	$r_3 = \frac{k_{0,3} e^{-E_{a,3}/R_g T_s} c_{NH_3} c_{O_2}}{G_3}$

Inhibition term

$$G_1 = T_s (1 + K_1 c_{NO} + K_2 c_{H_2O})^2 (1 + K_3 c_{NH_3})^2 (1 + K_4 c_{O_2})^2,$$

$$G_2 = T_s (1 + K_1 c_{NO} + K_2 c_{H_2O})^2 (1 + K_3 c_{NH_3})^2,$$

$$G_3 = T_s (1 + K_1 c_{NO} + K_2 c_{H_2O})^2 (1 + K_3 c_{NH_3})^2 (1 + K_4 c_{O_2})^2$$

where, $\xi = \frac{c_{NO_2}}{c_{NO}}$ for $c_{NO_2} \leq c_{NO}$

$$K_j = k_{a,j} e^{-\Delta H_{a,j}/R_g T_s}; j = 1 \text{ to } 4, K_j = k_{d,j} e^{-\Delta H_{d,j}/R_g (1/T_s - 1/T_{ref})}; j = 5, T_{ref} = 450K$$

Table 2 Rate and adsorption constants adopted in the present chemical model

Reaction		Rate constants	
i	$k_{0,i}$ [molKs ⁻¹ m ⁻³]	$E_{a,i}$ [J/mol]	
1	1.3×10^{20}	8.5×10^4	
2	2.0×10^{28}	1.3×10^5	
3	8.5×10^{22}	2.0×10^5	
Index		Adsorption constants	
j	$k_{a,j}$ [dimensionless]	$\Delta H_{a,j}$ [J/mol]	
1	20	-7.99×10^3	
2	1.5	-7.99×10^3	
3	10^7	3.1×10^4	
4	20	0	
5	3.3×10^3	-4.3×10^4	

가 담지된 400/4(cpsi/mil) 모노리스를 1" 크기(직경 및 길이)로 가공한 샘플이 사용되었다. 그리고 디젤 배기의 전형적인 유량과 유사한 범위에서 실험을 수행하기 위하여 20,000에서 40,000 h⁻¹ 사이의 공간속도가 고려되었다.

앞서 기술한 SCR DeNO_x 촉매의 1차원 해석 모델을 이용하여 정상 상태에서 배출가스의 공간속도, 유입 가스 온도, NO₂ 및 NO의 농도, 그리고 H₂O와 O₂의 농도에 따른 NO_x의 저감효율을 예측하였다.

Fig. 1은 유입 가스의 공간속도에 따른 NO의 변환

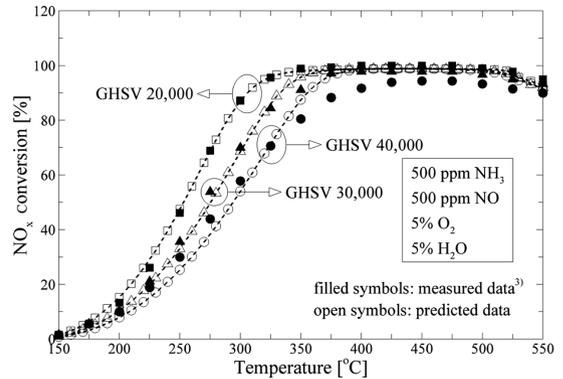


Fig. 1 NO conversion efficiency with respect to the space velocity: 500 ppm NH₃, 500 ppm NO, 5% O₂, 5% H₂O

효율을 나타낸다. 유입 가스 내 NO와 NH₃는 각각 500 ppm, O₂와 H₂O는 각각 5%씩 포함되어 있다. 유입 가스의 온도가 375°C보다 낮을 경우, NO의 저감효율은 공간속도가 증가할수록 감소하며, 온도가 낮아질수록 변환효율은 급격하게 감소된다. 이에 비해, 375°C 이상의 고온에서 NO의 저감효율은 공간속도에 상관없이 90% 이상의 높은 효율을 가진다. 그러나 유입 가스의 온도가 500°C 이상이 되면 NO의 저감효율은 다시 감소하게 되는데, 이는 Table 1에 나타난 산화 반응식에 의해 NH₃가 O₂와 직접 반응하여 NO와 반응할 수 있는 NH₃의 농도가 감소하기 때문이다. 그리고 상대적으로 고온 영역

(375°C 이상)에서 공간속도에 따른 예측된 NO의 저감효율의 차이는 아주 미미함을 알 수 있다. 이는 본 연구에서 적용한 L-H 반응 메커니즘의 예측 한계로서, 바나듐 계열의 SCR 촉매에 대하여 E-R 반응 메커니즘의 적용을 통해 알 수 있듯이 반응 온도와 공간속도가 증가함에 따라 촉매 표면에서의 최대 NH₃ 표면점유율이 감소하게 되고, 따라서 NO의 저감효율이 감소되는 특성을 L-H 반응 메커니즘이 적절히 고려하지 못하기 때문이다.^{11,12)}

Fig. 2는 유입 가스의 공간속도가 20,000 hr⁻¹이고, 가스 내 NH₃와 NO가 각각 500 ppm일 때 H₂O의 농도 변화(0, 5%)에 따른 NO의 변환효율을 나타낸다. 유입 가스의 온도가 350°C 미만일 경우, H₂O가 5% 포함되어 있을 때의 NO 저감효율은 H₂O의 반응 억제 효과에 의해 H₂O가 없을 때보다 크게 감소됨을 알 수 있다. 그러나 유입 가스의 온도가 450°C 이상이 되면, H₂O가 5% 포함되어 있을 때 NO의 저감효율은 H₂O가 없을 때보다 높음을 알 수 있다. 이는 고온에서 H₂O가 NH₃에 비해 촉매 표면에 강하게 흡착하기 때문이다. 따라서 고온에서 NH₃의 산화 반응은 감소하게 되고, NO와 반응할 수 있는 NH₃의 농도는 상대적으로 증가하게 된다.⁶⁾

Fig. 3은 유입 가스의 공간속도와 NH₃가 각각 20,000 hr⁻¹, 500 ppm이고, 유입 가스에 H₂O가 포함되어 있지 않은 조건 하에서 NO₂/NO_x 비가 각각 0과 0.5인 경우에 대하여 O₂의 농도 변화(2, 5, 10%)에 따른 NO_x의 변환효율을 나타낸다. 해석 및 실험 결과

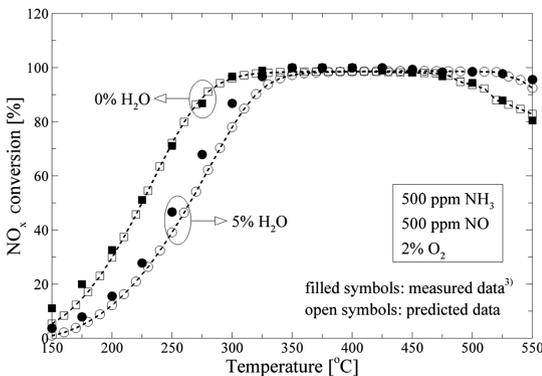
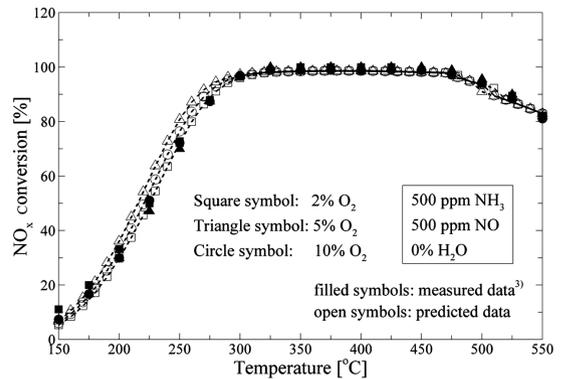
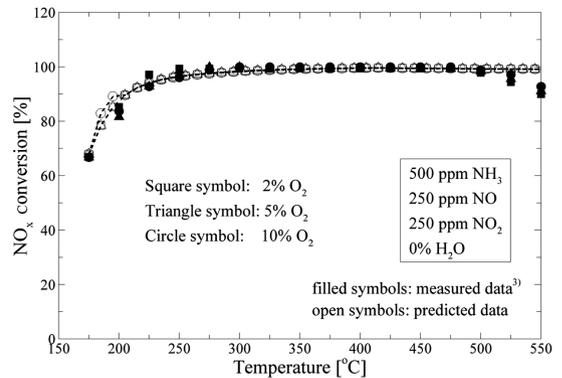


Fig. 2 NO conversion efficiency with respect to the water content at a space velocity of 20,000 h⁻¹: 500 ppm NH₃, 500 ppm NO, 2% O₂



(a)



(b)

Fig. 3 NO conversion efficiency with respect to the oxygen content at a space velocity of 20,000 h⁻¹ for 500 ppm NH₃, 0% H₂O: (a) 500 ppm NO; (b) 250 ppm NO, 250 ppm NO₂

를 통해 알 수 있듯이, NO_x의 변환효율에 O₂의 농도가 미치는 영향은 무시할 수 있을 만큼 작다. 그러나 Fig. 3(b)에서 NO_x의 저감효율은 상대적으로 낮은 유입 가스 온도 영역(약 300°C 이하)에서 Fig. 3(a)의 경우에 비해 상당히 높으며, 이는 NO와 NO₂가 같은 몰 비로 반응하는 “fast SCR” 반응이 SCR DeNO_x 촉매 내에서 지배적으로 작용하기 때문이다.

Fig. 4(a)는 유입 가스의 공간속도가 20,000 hr⁻¹, 가스 내 NH₃와 O₂의 농도가 각각 500 ppm, 5%이고, H₂O가 포함되어 있지 않은 경우에 대하여 NO₂/NO_x 비에 따른 NO_x의 변환효율을 나타낸다. NO_x의 농도는 500 ppm으로 일정하고, NO₂의 농도가 0, 150, 250 ppm으로 증가함에 따른 NO_x의 변환효율 특성을 분석하였다. NO₂/NO_x 비가 0.5보다 작을 경우, “fast

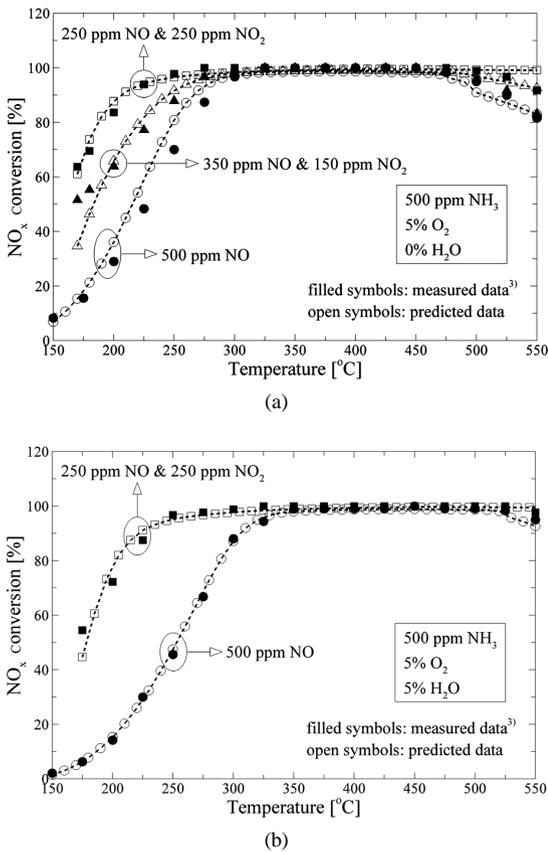


Fig. 4 NO conversion efficiency with respect to the NO_2/NO_x ratio at a space velocity of $20,000 \text{ h}^{-1}$ for 500 ppm NH_3 , 5% O_2 : (a) 0% H_2O ; (b) 5% H_2O

SCR” 반응에 의해 NO_2 가 모두 반응한 후 여분의 NO 가 “standard SCR” 반응에 참여하게 된다. 따라서 NO_2/NO_x 비가 증가함에 따라 NO_x 의 저감효율은 크게 증가하게 된다. 그리고 유입 가스 내 NH_3 와 NO_x 의 농도가 각각 500 ppm이고, H_2O 와 O_2 의 농도가 각각 5%일 때 NO_2 의 농도 변화에 따른 NO_x 의 저감효율을 Fig. 4(b)에 나타내었다. NO_2/NO_x 의 비가 0일 때 NO_x 의 변환효율은 200°C의 유입 가스 온도에서 NO_2/NO_x 비가 0.5인 경우에 비해 약 60% 낮으며, 온도가 증가함에 따라 두 가스 구성에 대한 NO_x 의 변환효율의 차는 감소하게 되고 350°C 이상의 온도에서는 유사한 저감효율을 가진다.

이와 같이, SCR De NO_x 촉매의 NO_x 저감효율에 대한 계산 결과는 실험 결과와 잘 일치함을 알 수 있었으며, 본 연구에서는 검증된 해석 모델을 이용하여

배출가스 내 NO_2/NO_x 비가 각각 0, 0.5일 때, 반응 온도, NH_3/NO_x 비, 그리고 공간속도가 SCR 촉매의 NO_x 변환효율 및 NH_3 슬립에 미치는 영향을 분석하였다.

3.1 공간속도에 따른 촉매의 성능 특성

SCR De NO_x 촉매 내로 유입되는 배출가스에 NH_3 가 500 ppm, H_2O 와 O_2 가 각각 5% 포함되어 있을 때, NO_2/NO_x 비가 각각 0과 0.5인 경우에 대하여 유입 가스의 온도와 공간속도에 따른 NO_x 의 변환효율 및 NH_3 슬립 특성을 Fig. 5에 각각 나타내었다.

유입 가스 내 NO_2/NO_x 비가 0인 경우, 약 375°C 이상에서 NO_x 의 저감효율은 가스의 공간속도와 상관없이 90% 이상이며, 최저 가스 온도(90% 이상의 NO_x 저감효율)는 공간속도가 감소함에 따라 선형적으로 감소한다. 그리고 온도가 각 공간속도에 대한 최저온도 이하로 감소함에 따라 NO_x 의 변환효율은 급격하게 감소하고, 이때 저감효율의 감소율은 공간속도가 감소할수록 더욱 커진다. 또한 약 400°C 이상의 유입 가스 온도에서 NH_3 슬립은 공간속도에 상관없이 10 ppm 이하로 상당히 작다. 최저 가스 온도(10 ppm 이하의 NH_3 슬립)는 공간속도가 감소함에 따라 거의 선형적으로 낮아지며, NH_3 슬립은 온도가 각 공간속도에 대한 최저온도 이하로 감소함에 따라 크게 증가하고, 일정 온도에서 공간속도가 증가함에 따라 더욱 크게 발생된다.

또한 유입 가스 내 NO_2/NO_x 비가 0.5일 때, NO_x 의 저감효율은 약 240°C 이상의 가스 온도에서 공간속도와 상관없이 90% 이상의 높은 효율을 보이며, 온도가 각 공간속도에 대한 최저온도(90% 이상의 NO_x 저감효율) 이하로 감소함에 따라 NO_x 의 변환효율은 급격하게 감소하게 된다. 그리고 약 320°C 이상에서 NH_3 슬립은 공간속도에 상관없이 10 ppm 이하로 상당히 작지만, 온도가 320°C 이하로 감소하게 되면 NH_3 슬립은 급격하게 증가한다. 이와 같이 가스 내 NO_2/NO_x 비가 0.5일 때 공간속도가 NO_x 의 저감효율과 NH_3 슬립에 미치는 영향은 NO_2/NO_x 비가 0인 경우에 비해 상대적으로 작음을 알 수 있다.

3.2 NH_3/NO_x 비에 따른 촉매의 성능 특성

유입 배출가스 내 NH_3 가 500 ppm, H_2O 와 O_2 가 각

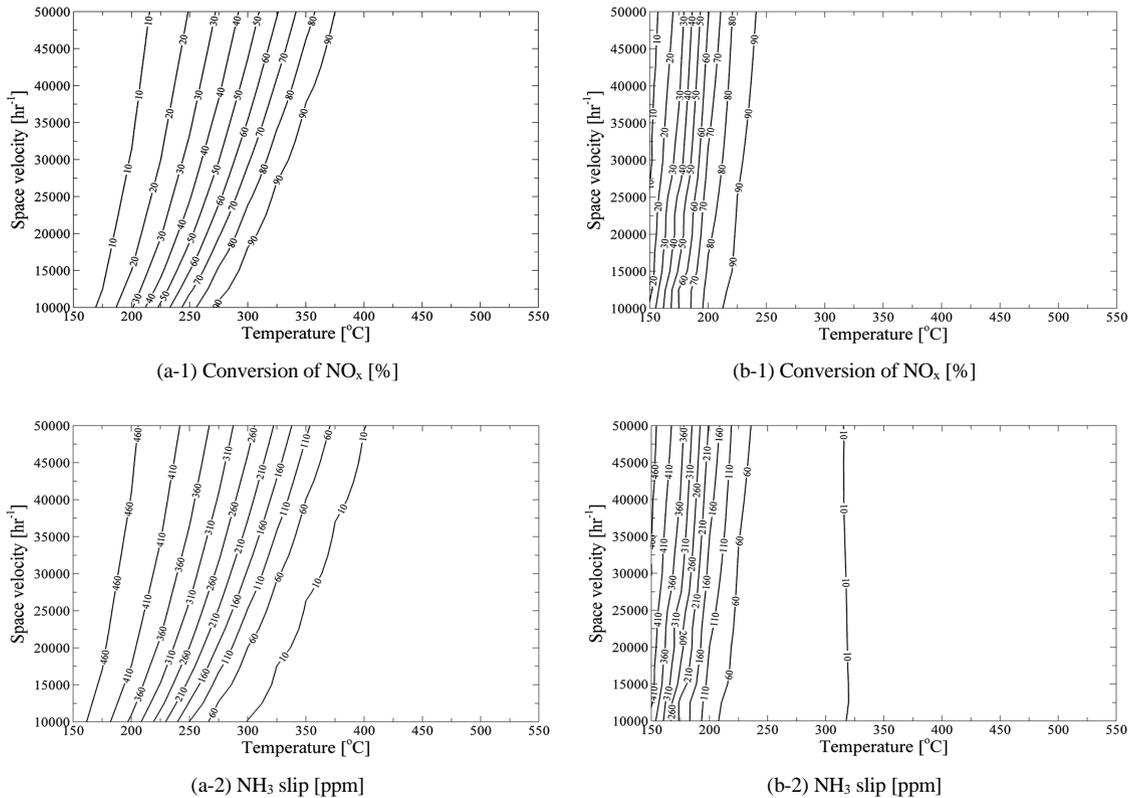


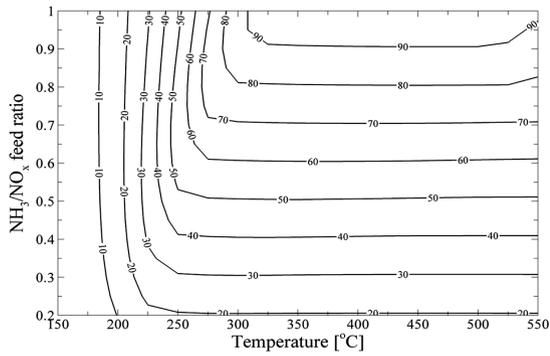
Fig. 5 NO_x conversion and NH₃ slip for a V₂O₅/TiO₂ catalyst with respect to the reaction temperature and the space velocity: (a) feed gas composition with 500 ppm NH₃, 500 ppm NO, 5% O₂, 5% H₂O (b) feed gas composition with 500 ppm NH₃, 250 ppm NO, 250 ppm NO₂, 5% O₂, 5% H₂O

각 5% 포함되어 있을 때, NO₂/NO_x 비가 각각 0과 0.5인 경우에 대하여 유입 가스의 온도와 NH₃/NO_x 비가 각각 0과 0.5인 경우에 대하여 유입 가스의 온도와 NH₃/NO_x 비에 따른 NO_x의 변환효율 및 NH₃ 슬립 특성을 Fig. 6에 나타내었다.

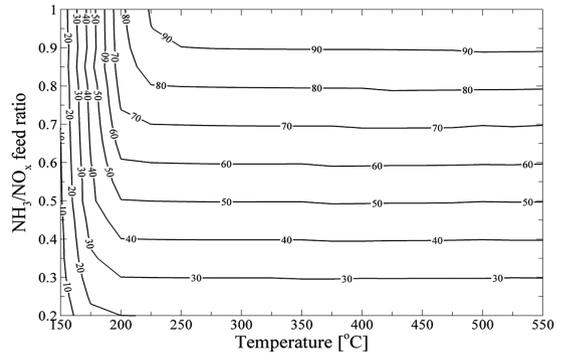
유입 가스 내 NO₂/NO_x 비가 0과 0.5일 때, 각각 약 325°C와 250°C 이상의 온도에서 NO_x의 변환효율은 유입 가스의 온도에 상관없이 NH₃/NO_x 비와 거의 비례적으로 증가함을 알 수 있으며, 이는 NH₃/NO_x 비가 1보다 작을 때 NO_x의 변환효율이 NH₃의 농도에 지배되기 때문이다. 각각의 NH₃/NO_x 비에 대하여 NO_x의 변환효율은 온도가 증가함에 따라 크게 증가하다가 어느 임계 온도에서 일정한 값(NO_x의 임계 변환효율 ≈ NH₃/NO_x 비 × 100)으로 유지된다. 그리고 이러한 임계 온도는 NH₃/NO_x 비가 증가함에 따라 점차적으로 높아진다. 즉, 낮은 유입 가스 온도

에서 NO_x의 변환효율은 NH₃/NO_x 비의 변화에 독립적인 반면, 반응 온도에는 중속적이다. 이에 반해 상대적으로 높은 온도에서 NO_x의 변환효율은 NH₃/NO_x 비의 변화에 중속적인 반면, 반응 온도에는 독립적이다.

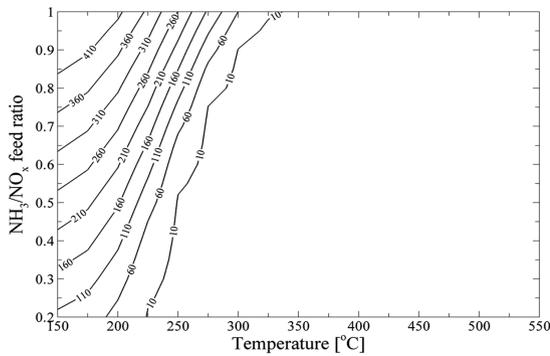
그리고 낮은 유입 가스 온도(NO₂/NO_x 비가 0인 경우 약 250°C 이하, 0.5인 경우 약 200°C 이하)에서 NH₃ 슬립은 NH₃/NO_x 비가 증가함에 따라 거의 선형적으로 증가하며, 약 325°C(NO₂/NO_x 비=0)와 약 300°C(NO₂/NO_x 비=0.5) 이상의 온도에서는 고려된 전체 NH₃/NO_x 비에 대하여 약 10 ppm 이하로 작게 일어난다. 따라서 90% 이상의 NO_x 변환효율과 10 ppm 이하의 NH₃ 슬립을 가지는 최적의 조건은 온도와 NH₃/NO_x 비가 각각 약 325°C, 약 0.9(NO₂/NO_x 비=0)와 각각 약 300°C, 약 0.9(NO₂/NO_x 비=0.5)일 때이다.



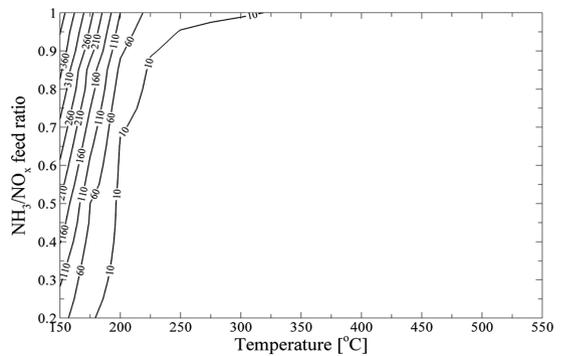
(a-1) Conversion of NO_x [%]



(b-1) Conversion of NO_x [%]



(a-2) NH₃ slip [ppm]



(b-2) NH₃ slip [ppm]

Fig. 6 NO_x conversion and NH₃ slip for a V₂O₅/TiO₂ catalyst with respect to the reaction temperature and the NH₃/NO_x feed ratio at the space velocity of 20,000 hr⁻¹: (a) feed gas composition with 500 ppm NO, 5% O₂, 5% H₂O (b) feed gas composition with 250 ppm NO, 250 ppm NO₂, 5% O₂, 5% H₂O

4. 결론

본 연구에서는 디젤 엔진의 NO_x 저감을 위한 바나듐 계열의 SCR DeNO_x 촉매의 성능 예측을 기존 L-H 반응 메커니즘을 일부 수정 및 적용하여 수행하였다. SCR DeNO_x 촉매의 1차원 해석 모델을 이용하여 정상 상태에서 배출가스의 입력 조건(공간속도, 가스 온도, NO₂ 및 NO의 농도, 그리고 H₂O와 O₂의 농도)에 따른 NO_x의 저감효율을 예측하였으며, 해석 결과를 통해 얻은 결론은 다음과 같다.

- 1) 유입 가스의 온도가 375°C보다 낮을 때 NO의 저감효율은 공간속도가 증가할수록 낮아지며, 유입 가스의 온도가 낮아질수록 변환효율은 급격하게 감소된다. 그리고 NO_x의 저감효율에 O₂의 농도가 미치는 영향은 무시할 수 있을 만큼 작다.
- 2) 유입 가스 온도가 350°C 미만일 경우, H₂O가 5%

포함되어 있을 때의 NO 저감효율은 H₂O의 반응 억제 효과에 의해 H₂O가 없을 때보다 크게 감소된다. 그러나 유입 가스 온도가 450°C 이상이 되면 H₂O가 5% 포함되어 있을 때의 NO 저감효율은 H₂O가 없을 때보다 향상된다. 이는 고온에서 H₂O가 NH₃에 비해 촉매 표면에 강하게 흡착하기 때문이다.

- 3) NO₂/NO_x의 비율이 0.5일 때 최대 NO_x 저감효율을 나타내며, NO₂/NO_x 비가 0.5이하일 때 NO₂의 농도가 증가함에 따라 NO_x의 저감효율은 향상된다.

또한 배출가스 내 NO₂/NO_x 비가 각각 0, 0.5일 때, 반응온도, NH₃/NO_x 비, 그리고 공간속도가 SCR 촉매의 NH₃ 슬립 및 NO_x 변환효율에 미치는 영향을 분석하였고, 이를 통해 얻은 결론은 다음과

같다.

- 4) 가스 내 NO₂/NO_x 비가 0.5일 때 공간속도가 NO_x의 저감효율과 NH₃ 슬립에 미치는 영향은 NO₂/NO_x 비가 0인 경우에 비해 상대적으로 작다.
- 5) 90% 이상의 NO_x 변환효율과 10 ppm 이하의 NH₃ 슬립을 가지는 최적의 조건은 온도와 NH₃/NO_x 비가 각각 약 325°C, 약 0.9(NO₂/NO_x 비=0)와 각각 약 300°C, 약 0.9(NO₂/NO_x 비=0.5)일 때이다.

후 기

본 연구는 산업자원부의 지원으로 시행되는 중기 거점/차세대 신기술 개발사업에 대한 연구결과의 일부임을 밝힙니다.

References

- 1) J. Gieshoff, A. Schäfer-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) C. Ciardelli, I. Nova, E. Tronconi, B. Konrad, D. Chatterjee, K. Ecke and M. Weibel, "SCR-DeNO_x for Diesel Engine Exhaust Aftertreatment: Unsteady-State Kinetic Study and Monolith Reactor Modelling," Chem. Eng. Sci., Vol.59, pp.5301-5309, 2004.
- 3) C. Winkler, P. Florchinger, M. D. Patil, J. Gieshoff, P. Spurk and M. Pfeifer, "Modeling of SCR DeNO_x Catalyst - Looking at the Impact of Substrate Attributes," SAE 2003-01-0845, 2003.
- 4) D. Tsinoglou and G. Koltsakis, "Modelling of the Selective Catalytic NO_x Reduction in Diesel Exhaust including Ammonia Storage," Proc. IMechE Part D: J. Automob. Eng., Vol.221, pp. 117-133, 2007.
- 5) J. H. Baik, S. D. Yim, I. S. Nam, Y. S. Mok, J. H. Lee, B. K. Cho and S. H. Oh, "Modeling of Monolith Reactor Washcoated with CuZSM5 Catalyst for Removing NO from Diesel Engine by Urea," Ind. Eng. Chem. Res., Vol.45, pp. 5258-5267, 2006.
- 6) H. Sjovall, L. Olsson, E. Fridell and R. J. Blint, "Selective Catalytic Reduction of NO_x with NH₃ over Cu-ZSM-5 - The Effect of Changing the Gas Composition," Appl. Catal.B, Vol.64, pp.180-188, 2006.
- 7) R. B. Bird, W. E. Stewart and E. N. Lightfoot, Transport Phenomena, John Wiley & Sons, New York, 1960.
- 8) T. Kirchner and G. Eigenberger, "On the Dynamic Behavior of Automotive Catalysts," Catal. Today, Vol.38, pp.3-12, 1997.
- 9) C. G. Broyden, "A Class of Methods for Solving Nonlinear Simultaneous Equations," Math. Comput., Vol.19, pp.577-593, 1965.
- 10) R. Willi, M. Maciejewski, U. Göbel, R. A. Köppel and A. Baiker, "Selective Reduction of NO by NH₃ Over Chromia on Titania Catalyst: Investigation and Modeling of the Kinetic Behavior," J. Catal., Vol.166, pp.356-367, 1997.
- 11) Y. D. Kim, S. M. Shim, S. J. Jeong and W. S. Kim, "Analysis of Steady and Unsteady Performance of SCR DeNO_x Catalyst for Reducing NO_x Emissions in Diesel Engine," Spring Conference Proceedings, Vol.I, KSAE, pp.205-212, 2008.
- 12) T. J. Wang, S. W. Baek, M. G. Jung and G. K. Yeo, "A Study of NH₃ Adsorption/Desorption Characteristics in the Monolithic NH₃-SCR Reactor," Transactions of KSAE, Vol.14, No.3, pp.125-132, 2006.