

저온 반응장에서 요소 수용액의 환원제 전환에 관한 실험적 연구

구건우* · 홍정구†

An Experimental Study on Conversion of Reducing Agent from Aqueous Urea Solutions under Low Reaction Temperature

Kun Woo Ku and Jung Goo Hong

Key Words: Aqueous urea solution(요소 수용액), NH₃(암모니아), HNCO(이소시아산), Thermolysis(열분해), Conversion efficiency(전환효율)

Abstract

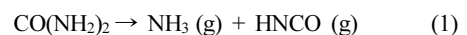
Urea-SCR which is one of the aftertreatment technologies for reducing the NO_x emission is widely used. An experimental study was performed to investigate urea decomposition under various thermo-fluid conditions, with different temperatures and velocities of inflow gas, and urea solution quantities. 40 wt. % aqueous urea solutions were used in this study. The inflow gas conditions were similar to the exhaust conditions of a large marine engine. The spray performance of urea solution injector was identical under all experimental conditions. The conversion efficiency of NH₃ was larger than that of HNCO under all experimental conditions, unlike for the theoretical thermolysis reaction.

1. 서 론

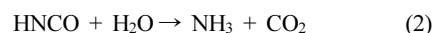
전 세계적으로 환경 문제가 커다란 관심사로 부각됨에 따라 산업용 연소시스템 및 운송기기에서 배출되는 유해물질인 질소산화물(NO_x)의 저감이 큰 이슈가 되고 있다. 최근까지 개발된 질소산화물 저감을 위한 대표적인 기술로는 Selective Catalytic Reduction(SCR), Selective Non Catalytic Reduction(SNCR), Lean NO_x Trap(LNT)이 있으며, 이 중 선택적 환원 촉매 시스템(SCR)의 탈질 효율이 타 방식에 비해 월등히 높은 것으로 알려져 있다⁽¹⁻²⁾. 선택적 환원 촉매 시스템은 질소산화물의

환원제로 암모니아(NH₃)를 사용하는 기술로서 최근에는 암모니아의 저장성 및 독성으로 인한 단점을 최소화하고자 상대적으로 독성이 작고 비용 효율적인 요소(urea)를 암모니아 전구체(precursor)로 사용하는 요소 선택적 환원 촉매(urea-SCR) 시스템으로 전환되고 있다. 일반적으로 요소 선택적 환원 시스템에서 요소 수용액(aqueous urea solution)은 다음과 같은 과정을 통해 환원제인 암모니아로 전환된다⁽³⁾.

Urea thermolysis :



Isocyanic acid (HNCO) hydrolysis :



배기관 내로 직접 분사된 요소 수용액은 고온의 배기 가스에 의해 증발 과정을 거치고 이후 남아 있는 순수 요소가 반응식 (1)과 같이 열분해 과정을 통해 환원제인 암모니아와 이소시아산(HNCO)로 분해된다. 이 후 이

Received: 17 Feb 2015, Received in revised form: 19 Mar 2015, Accepted: 20 Mar 2015

*경북대학교 기계공학과

†책임저자, 회원, 경북대학교 기계공학과

E-mail : jghong70@knu.ac.kr

TEL : (053)950-6570 FAX : (053)950-6550

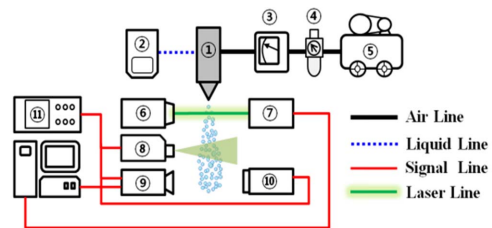
소시안산은 450°C 이하의 반응 온도에서는 거의 대부분이 선택적 환원 촉매 시스템의 촉매에서 가수분해(반응식 2)를 통해 환원제인 암모니아로 분해된다고 알려져 있다⁽⁴⁾. 선택적 환원 촉매 시스템에서 분사된 요소 수용액의 열분해는 촉매에서 탈질을 위해 사용할 수 있는 환원제 양을 결정 짓는 중요한 과정이므로 여러 연구자들에 의해 관련된 연구가 진행되어 왔다. Koebel 등⁽⁵⁾은 디젤 자동차의 배기조건하에서 요소의 열분해로 인해 발생된 암모니아와 이소시안산의 몰(mole)비가 반응식 (1)과 같이 동일하지 않음을 확인하였다. 또한 화학공학 분야의 연구자들은 마이크로 반응기를 사용하여 요소 수용액 열분해를 화학반응속도론에 입각하여 연구를 수행하였다⁽⁶⁻¹⁰⁾. 최근 들어 선택적 환원 촉매 시스템의 요구가 증대됨에 따라 수치해석 분야에서도 요소 수용액 열분해에 관련된 모델들이 제시되고 있다⁽¹¹⁻¹³⁾. 요소 열분해에 대한 연구 결과를 종합하면, 요소 열분해 반응은 반응식 (1)과 같은 주반응과 주반응에서 생성된 이소시안산의 소모반응으로 발생하는 부반응(side-reaction)이 동시에 발생된다. 요소 열분해의 부반응은 뷰렛(Biuret), 시아누르산(Cyanuric acid), 아멜라이드(ammelide) 등과 같은 고분자 화합물을 생성시키며, 이 고분자 화합물들이 배기관이나 촉매에 침전되어 선택적 환원 촉매 시스템의 효율을 저하시킨다고 알려져 있다. 최근 들어 선박 엔진분야에서 질소산화물에 대한 규제가 엄격해짐에 따라 선택적 환원 촉매 시스템에 대한 관심이 고조되고 있다⁽¹⁴⁾. 선박용 디젤엔진의 선택적 환원 촉매시스템의 경우 배기가스의 온도가 자동차의 디젤 엔진에 비해 상대적으로 낮고 발생하는 질소산화물의 양도 크다고 알려져 있다⁽¹⁵⁻¹⁷⁾. 또한 요소 수용액의 분사노즐도 자동차용 선택적 환원촉매 시스템에서 사용되는 단공노즐이 비해 상대적으로 낮은 에너지로 고효율의 분무 미립화 특성을 구현할 수 있는 유체노즐이 사용되고 있다. 그러나 현재까지 보고된 요소 열분해에 대한 연구는 거의 대부분이 자동차용 디젤 엔진의 선택적 환원 촉매 시스템에 기초하여 수행된 연구이다. Birkhold 등^(11,12)에 따르면 선택적 환원 시스템에서의 요소 수용액의 증발과 열 분해는 대류에 의한 열 및 물질전달에 의해 지배된다고 보고하였다. 이러한 이유에서 자동차용 디젤 엔진을 기반으로 보고된 요소 수용액 열분해에 관한 연구를 선박용 디젤 엔진에 직접 적용하기에는 어려움이 따른다고 판단된다. 본 연구는 선박용 디젤 엔진의 선택적 환원 시스템의 반응기 설계를 위한 기초정보를 제공하기 위한 연구로서 선박용 디젤엔진의 선택적 환

원촉매 시스템을 모사한 실험장치를 사용하여 연구를 수행하였으며, 이번 연구에서는 유입가스의 온도 및 유속변화에 따른 요소 수용액의 환원제 전환 특성을 조사하였다.

2. 실험 장치 및 방법

배기관 내로 직접 분사된 요소 수용액의 분무특성은 요소의 열분해에 큰 영향을 끼친다고 알려져 있다^(18,19). 본 연구에서는 요소 수용액 분사유량에 따른 분무특성을 조사하기 위해 Fig. 1과 같은 분무 실험장치를 이용하여 대기조건하에서 분무특성 실험을 수행하였다. 실험에 사용된 요소 수용액 분사노즐은 일반적으로 선박용 선택적 환원시스템에 사용되고 있는 외부 혼합형 유체노즐을 사용하였으며, 보조공기 노즐과 액체노즐의 면적비는 약 12였다. 분무장치는 크게 유체 공급장치와, 분무가시화 장치, 측정장치로 나뉘어 진다. 유체공급장치는 요소 수용액 공급장치와 분무 미립화를 위한 보조공기 공급장치로 구성된다. 노즐로 요소 수용액을 공급하기 위해 튜브연동식 정량펌프(Longer Pump, BT100-2J)를 사용하였으며, 공급유량은 펌프의 회전수(RPM)로 조정된다. 분무 미립화를 위한 보조공기는 노즐 전단에 위치한 공기 압축기와 압력조정기에 의해 일정압력으로 압축된 공기가 노즐로 공급되며, 압축공기의 유량은 압력조정기 후단에 위치한 니들밸브에 의해 조정되었다.

보조공기의 유량은 디지털 플로워 스위치(SMC, PF2A711)에 의해 측정 되었다. 분사된 요소 수용액의 거시적 분무형태 및 분무각을 조사하기 위해 분무하류에서 CCD 카메라(Viework, VM-2M 35)와 광원으로



- ① Twin-fluid nozzle ② Liquid pump ③ Air flow meter
- ④ Air regulator ⑤ Air compressor ⑥ Laser for SMD
- ⑦ Laser detector ⑧ Nd-Yag laser ⑨ CCD camera
- ⑩ Stroboscope ⑪ Delay generator

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental setup for measurement of spray characteristics

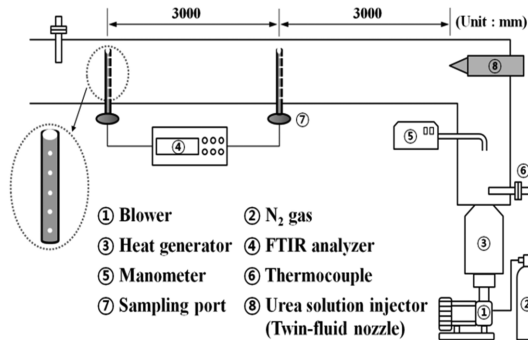


Fig. 2 Schematic diagram of the experimental setup for measurement of urea decomposition

short duration light(V-tek, LS-201)와 Nd-yag 레이저(New wave, Solo II)의 평면광(sheet beam) 이용하여 분무 이미지를 취득 하였다. 또한, 분사된 요소 수용액의 액적 분포 및 SMD (Sauter Mean Diameter)는 레이저 산란 및 회절 원리를 이용한 액적 크기 측정기를 이용하여 측정하였다^(20,21).

Fig. 2는 본 연구에서 사용된 실험실 규모 반응기의 개략도를 나타낸다. 반응기로 유입되는 가스의 농도 및 유속은 액체 질소와 송풍기로 구성된 가스 공급 시스템에 의해 조정되며 가스의 온도는 전기히터(Osram Sylvania, Superheat MAX F074733)를 사용하여 조정하였다. 요소 수용액 분사노즐은 유입가스의 유동과 동축방향으로 설치하였다. 반응기의 내부직경은 66 mm이며 외부로의 열 손실을 최소화하기 위해 단열재를 사용하여 반응기 외부를 단열시켰다. 유입가스의 유속은 피토편관(Pitot tube)과 마이크로 마노미터(Furness controls, FCO-12)를 사용하여 측정하였으며, 온도측정을 위해 K-type 열전대를 사용하였다. 실험조건에 따른 요소 수용액의 환원제 전환 효율을 측정하기 위해 Fourier Transform Infra-Red(FTIR) 가스분석기(Gasmet, DX-4000)를 사용하였다. FTIR 가스분석을 위해 실험 전 보정가스인 암모니아와 이소시아산 가스를 사용하여 각 가스에 대한 FTIR 스펙트럼을 획득하였으며, 획득된 스펙트럼에서 가장 큰 강도를 보이는 파장대를 사용하여 암모니아와 이소시아산의 농도를 정량화 하였다. 암모니아와 이소시아산의 농도는 요소 수용액 분사노즐로부터 각각 3000, 6000 mm 하류에서 측정되었으며, Fig. 2에 보이는 바와 같이 가스 샘플링 프로브는 반응기 내 가스농도의 공간 분포를 최소화 시키기 위해 측정 위치의 수직 방향으로 5개의 홀을 가지도록 설계하였다. 본

Table 1 Experimental conditions

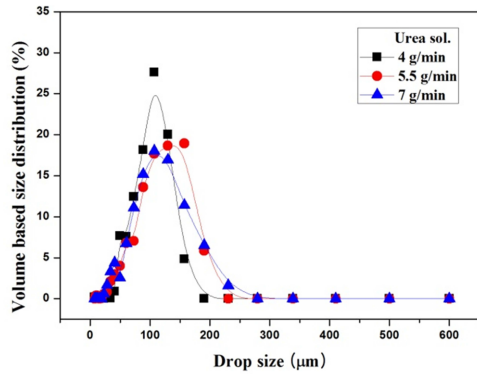
Urea solution injector	External-mixing twin fluid nozzle
Urea solution concentration (wt.%)	40
Urea solution flow rate (g/min)	4, 5.5, 7
Inflow gas velocity (m/s)	6, 12
Inflow gas temperature (°C)	210, 250, 300
Inflow gas composition (%)	15 % O ₂ in N ₂
Residence time of inflow gas (s)	0.5

연구에서 측정된 환원제의 농도는 각 측정 위치에서 1시간 동안 측정된 평균값이다. Table 1은 본 연구의 실험 조건을 나타낸다. 요소 수용액의 농도는 선박용 선택적 환원 촉매 시스템에서 일반적으로 사용되고 있는 40% 농도의 요소 수용액을 사용하였다. 선박용 디젤엔진의 경우 엔진의 부화조건에 따라 일반적으로 900~2000 ppm의 질소산화물이 발생되는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 설정된 최소 요소 수용액 분사량은 질소산화물 약 1000 ppm을 탈질 시킬 수 있는 양에 상응된다. 선박용 디젤엔진의 배기가스 온도는 일반적으로 약 300°C 이상으로 알려져 있지만, 엔진의 출력을 높이기 위해 터보차저(Turbocharger)를 사용할 경우 배기가스의 온도는 250°C 이하로 낮아지게 된다. 본 연구에서는 유입가스의 온도조건을 실제 선박용 디젤엔진의 배기가스의 온도와 유사한 210°C, 250°C, 300°C로 설정하였다. 분사된 요소 수용액이 반응기내에서 유입가스와 혼합(mixing) 및 열분해 할 수 있는 시간을 의미하는 정체시간은 유입가스가 요소 수용액의 분사위치로부터 가스샘플링 위치를 통과하는 시간으로 정의하였다. 본 연구의 실험 조건인 유입가스 유속 6 m/s, 12 m/s에서 0.5 s의 정체 시간을 확보할 수 있는 가스 샘플링 지점은 노즐로부터 각각 3000 mm, 6000 mm 하류에 위치하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 요소 수용액의 분무특성

요소 수용액의 열분해는 분사된 요소 수용액의 분무 특성에 의해 크게 영향을 받으며, 특히 액적 크기에 민감한 것으로 알려져 있다. 서론에서도 언급하였듯이 본 연구의 목적은 유입가스의 온도 및 유속에 따른 요소



Urea solution flow rate (g/min)	4	5.5	7
Assist air flow rate (L/min)	14	14	15
SMD (μm)	86	83	85

Fig. 3 SMD and volume based size distributions for the flow rate of the urea solution

수용액의 환원제 전환 특성을 알아보기 위함이다. 따라서 요소 수용액의 분무특성이 환원제 전환에 미치는 영향을 최소화하기 위해서는 요소 수용액의 액적 크기를 분사량에 상관없이 동일한 수준으로 조정할 필요가 있었다. 본 연구에서 사용된 외부 혼합형 이유체 노즐은 보조공기의 유량 조정으로 분무하류에서 액적 크기의 조정할 수 있다. 요소 수용액의 분사유량에 상관없이 동일한 크기의 액적들을 얻기 위해 각 분사유량 조건에서 보조공기의 양을 조정하였으며 분무하류 20 mm에서 측정된 액적 크기 정보를 Fig. 3에 나타내었다. 본 연구에서 사용된 외부혼합형 이유체 노즐의 경우 각각의 요소 수용액 유량 조건에서 그림에 표기된 보조공기의 유량을 공급하면 요소 수용액의 유량에 상관없이 분무하류에서 거의 동일한 SMD의 액적들이 분사되었으며, 액적 크기 분포도 유사하게 나타났다.

Fig. 4는 요소 수용액의 분사량 변화에 따른 분무하류 거시적 분무형태를 나타낸다. Fig. 4의 왼쪽 분무이미지는 노즐 출구 하류방향으로 각각 70 mm영역의 분무형태를 대표하며 오른쪽은 8 mm영역을 대표한다. Fig. 4에 보이는 바와 같이 요소 수용액의 분사유량 증가는 분무하류에서 분열된 액적의 수밀도는 증가시켰으나 분무형태에는 크게 영향을 끼치지 않았다.

Table 2는 요소 수용액 분사유량에 따른 분무각과 분무방향 분무유속을 나타낸다. 분무각은 Fig. 4의 분무이미지에서 노즐 팁과 분무경계의 최외각 선에 의해 형

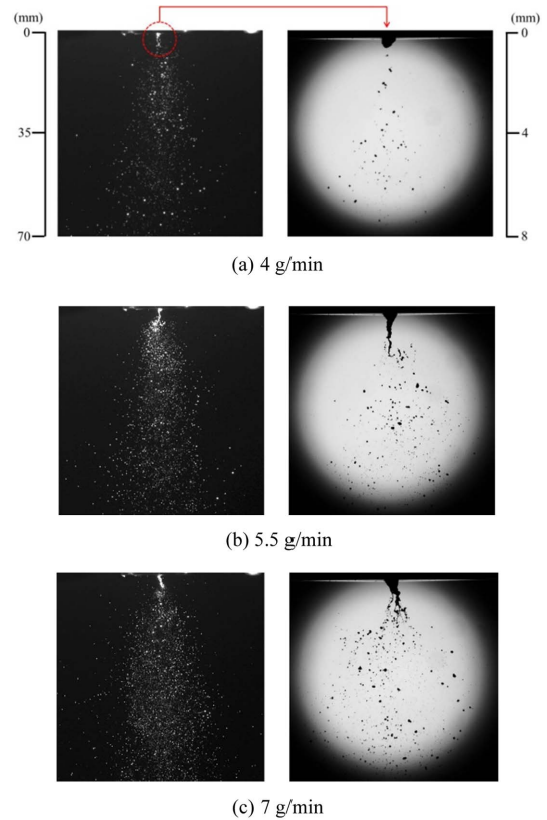


Fig. 4 Spray images for different quantities of injected urea solution: (a) 4 g/min, (b) 5.5 g/min and (c) 7 g/min

Table 2 Spray velocity and angle

Urea solution flow rate (g/min)	Assist air flow rate (L/min)	Spray velocity (m/s)	Spray angle (degrees, °)
4	14	13.6	36
5.5	14	13.5	35
7	15	14.4	33

성되는 꼭지각으로 정의하였고, 분무 방향 분무유속은 LDA(Dantek) 시스템을 사용하여 분무 하류 20 mm 위치에서 측정하였다. 요소 수용액 분사량 증가에 따른 분무각 변화는 Lefebvre⁽²²⁾에 의해 선행 연구된 외부혼합형 이유체 노즐에 대한 분무특성 결과와 동일하게 큰 차이를 보이지 않았으며, 분무선단 방향 유속 또한 보조공기의 유량이 거의 동일하였기 때문에 큰 차이를 보이지 않았다. 요소 수용액 분사노즐의 분무특성을 종합해

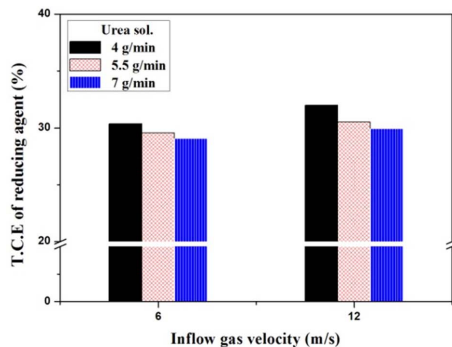
보면 분사유량 증가에 따른 분무특성의 차이는 크게 발생되지 않았다. 따라서, 본 연구의 실험조건하에서 요소 수용액의 분무특성이 요소 수용액 열분해에 미치는 영향은 미미할 것으로 사료된다.

3.2 환원제의 전환효율 특성

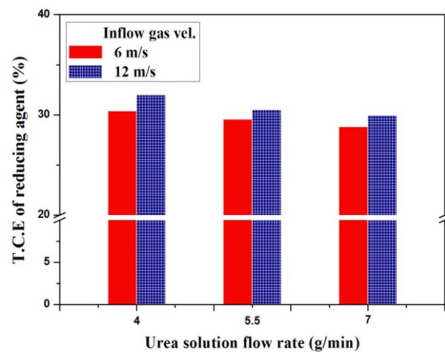
Fig. 5(유입가스온도 210°C) 와 Fig. 6(유입가스온도 300°C) 은 요소 수용액의 유량과 유입가스의 유속 변화에 따른 총전환 효율(T.C.E: Total conversion efficiency) 을 나타낸 결과이다. 본 연구에서 정의한 총전환 효율은 아래의 식과 같이 정의하였다.

$$\begin{aligned}
 & \text{Total conversion efficiency(\%)} \\
 & = \frac{(\text{Ammonia mole}_{real} + \text{HNCO mole}_{real})}{(\text{Ammonia mole}_{stoi} + \text{HNCO mole}_{stoi})} \times 100 \quad (3)
 \end{aligned}$$

Fig. 5와 Fig. 6의 (a)는 각각의 유입가스 유속에 조건하에서 공급되는 요소 수용액의 유량변화에 따른 총전



(a) Effect of the quantity of injected urea solution



(b) Effect of the inflow gas velocity

Fig. 5 Effect of the thermo-fluid dynamics on the total conversion efficiency (inflow gas temperature: 210°C): (a) effect of quantity of injected urea solution, and (b) effect of inflow gas velocity

환 효율을 나타낸 것이고, (b)는 각각의 요소 수용액의 유량 조건하에서 유입가스의 유속 변화에 따른 총전환 효율을 나타낸 것이다. Fig. 5의 (a)에서 보이는 바와 같이 유입가스의 유속에 상관없이 요소 수용액 유량 증가에 따라 총전환 효율은 감소하는 것으로 조사되었다. 분사된 요소 수용액이 열분해 되기 위해서는 증발과정이 우선적으로 발생되어야 한다. 또한 요소의 열분해 반응은 흡열반응이며, 반응속도 상수는 아레니우스 식으로 (Arrhenius equation) 표현된다⁽⁴⁾. 요소 수용액의 증발과 열분해 반응에 필요한 열 에너지는 고온의 유입가스로부터 공급받음으로 증발 및 열분해 과정 중에 유입가스의 온도는 감소하게 된다.

이러한 이유에서 요소 수용액의 유량이 증가하면 유입가스의 온도감소가 커지게 됨으로 요소 열분해 반응속도상수는 감소하게 된다. 따라서 요소 수용액의 유량이 증가하면 총전환 효율은 감소하는 경향을 나타낸 것으로 생각된다. Fig. 5의 (b)와 같이 정체시간이 동일함에도 불구하고 유입가스의 유속이 증가하면 요소 수용액의 총전환 효율은 증가하였다. 선택적 촉매 환원 시스템에서의 요소 수용액의 증발과 열분해는 대류에 의한 열 및 물질전달에 의해 지배되며, 난류 유동장에서 대류에 의한 열 및 물질전달은 레이놀즈 수(Reynolds number)에 비례한다고 알려져 있다^(11,12,23). 본 연구에서는 유입가스의 온도 및 유속조건에 따른 레이놀즈 수를 비교하기 위해 아래의 식을 사용하였다.

$$\text{Reynoldes number} = \frac{DV_g}{\nu_g} \quad (4)$$

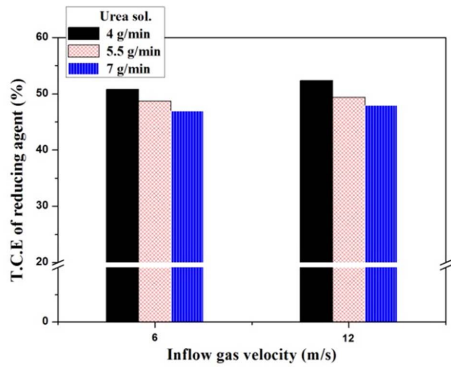
D: Diameter of reactor (m)

V_g : Inflow gas velocity (m/s)

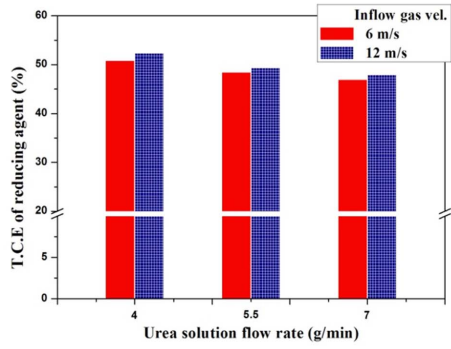
ν_g : Coefficient of kinematic viscosity of inflow gas (m²/s)

본 연구의 실험조건에서 유입가스의 최소 레이놀즈 수는 온도 조건 300°C, 유속 6 m/s에서 810임으로 모든 실험 조건에서 난류 유동장이 발생된다고 판단할 수 있다.

반응기 크기 및 유입가스 온도가 동일한 조건에서 레이놀즈 수는 유동속도에 의존하므로 유입가스의 속도가 증가하면 레이놀즈 수도 증가하게 된다. 따라서 유입가스의 속도가 증가하면 난류유동에 의한 열 및 물질전달이 촉진됨으로 Fig. 5(b)와 같은 결과가 나타났다고 판단된다. 유입가스 온도조건 300°C 일 때 요소 수용액 유량 및 유입가스 유속 변화에 따른 총전환 효율을 나타낸 Fig. 6의 경우 총전환 효율은 유입가스 온도조건



(a) Effect of the quantity of injected urea solution



(b) Effect of the inflow gas velocity

Fig. 6 Effect of the thermo-fluid dynamics on the total conversion efficiency (inflow gas temperature: 300°C): (a) effect of quantity of injected urea solution, and (b) effect of inflow gas velocity

210°C도의 경우 보다 상대적으로 증가하였으나, 요소 수용액 유량 및 유입가스 속도에 따라 총전환 효율이 나타내는 경향은 동일하였다. 이상의 결과에서 요소 수용액의 총전환 효율은 공급되는 요소 수용액의 유량 변화, 유입가스의 온도뿐만 아니라 난류유동에 의한 열 및 물질전달에 의해 영향을 받는다고 판단된다.

3.3 암모니아와 이소시아산의 전환효율 특성

Bernhard⁽³⁾는 요소 열분해를 종합하여 Fig. 7과 같이 요소 열분해의 여러 반응경로를 제시하였다. 또한 요소 열분해 과정에서 발생하는 침전물을 형성하는 부반응은 이소시아산의 소모반응에 의해 발생된다고 보고하였다. 본 연구에서 암모니아와 이소시아산의 전환효율에 관한 상대적인 차이를 조사하기 위해 전환율의 상대 차이 (Relative difference of conversion rate)를 다음과 같은 식을 사용하여 표현하였다.

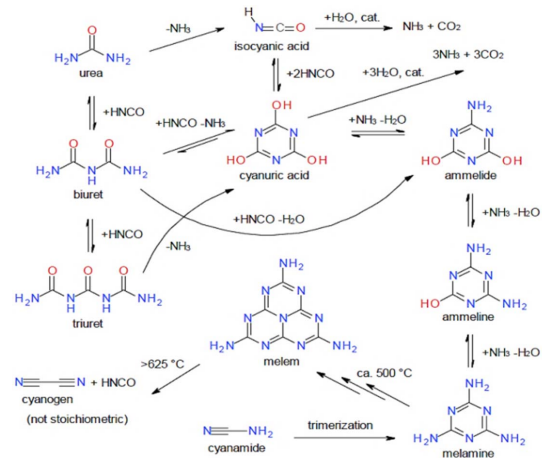


Fig. 7 Reaction scheme adapted from Bernhard^[3]

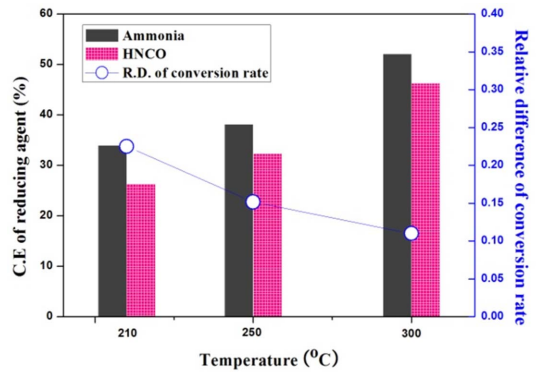


Fig. 8 Conversion efficiency and relative difference of NH_3 and $HNCO$

$$\text{Relative difference of conv. rate} = 1 - \frac{\text{conv. efficiency of HNCO}}{\text{conv. efficiency of ammonia}} \quad (5)$$

전환율의 상대 차이가 1인 경우 요소 열분해에 의해 발생된 이소시아산이 부반응에 의해 완전히 소모되었음을 의미하고, 0인 경우 부 반응이 발생되지 않았음을 의미한다.

Fig. 8은 유입가스의 온도변화에 따른 전환율의 상대 차이를 나타낸다 Fig. 8의 그래프에서 막대는 왼쪽 Y-축을 통해 환원제의 전환효율을 나타내고, 심블라인은 오른쪽 Y-축을 통해 암모니아와 이소시아산의 상대적인 전환효율의 차이를 나타낸다. Fig. 8에 표현된 전환효율은 동일 온도조건에서 각각의 요소 수용액의 유량과 유입가스의 유속의 변화에 따라 측정된 암모니아와 이소시아산 전환효율의 평균값이다.

유입가스의 온도조건에 상관없이 암모니아의 전환효율은 이소시안산의 전환효율보다 높게 나타났으며, 유입가스의 온도가 증가함에 따라 전환율의 상대 차이는 감소되는 것으로 나타났다. 따라서 유입가스의 온도증가는 요소 열분해 시 발생하는 부반응의 반응율을 감소시켜 침전물의 형성을 억제 시킬 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구는 상대적으로 저온영역대의 선박용 디젤엔진의 배기가스 온도 조건에서 요소 수용액의 열분해 특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 유입가스의 온도 증가는 요소 수용액의 환원제 전환효율의 증가를 야기시켰다. 또한 유입가스 온도에 상관없이 요소 수용액의 유량 변화와 유입가스의 유속 변화에 따른 환원제 전환효율은 동일한 경향으로 나타났다.
- (2) 요소 수용액의 열분해는 분사유량 변화, 유입가스의 온도뿐만 아니라 난류유동에 의한 열 및 물질전달의 영향을 받았다.
- (3) 유입가스 온도조건에 상관없이 암모니아의 전환효율은 이소시안산의 전환효율보다 높게 나타났으며, 유입가스의 온도가 증가함에 따라 요소 열분해의 부반응 반응율은 감소하였다.

후 기

이 논문은 산업통상자원부의 재원으로 엔지니어링개발연구센터의 지원을 받아 수행된 연구임(과제번호: N0000990).

참고문헌

- (1) C. Ciardelli, I. Nova, E. Tronconi, D. Chatterjee, B. Bandl-Konrad, M. Weibel and B. Krutzsch, "Reactivity of NO/NO₂-NH₃ SCR System for Diesel Exhaust Aftertreatment: Identification of the Reaction Network as a Function of Temperature and NO₂ Feed Content", *Applied Catalysis B*, Vol. 70, 2007, pp. 80-90.
- (2) F. Nakajima and I. Hamada, "The State of the Art Technology of NO_x Control", *Catalysis today*, Vol. 29, 1996, pp. 109-115.
- (3) A. Bernhard, "Catalytic urea decomposition, side-reactions and urea evaporation in the selective catalytic reduction of NO_x", Ph.D. thesis No. 20813, ETH Zurich, Switzerland, 2006.
- (4) S. D. Yim, S. J. Kim, J. H. Baik, I. S. Nam, Y. S. Mok, J. H. Lee, B. K. Cho and S. H. Oh, "Decomposition of Urea into NH₃ for the SCR Process", *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 43(16), 2004, pp. 4856-4863.
- (5) M. Koebel, M. Elsener and M. Kleemann, "Urea-SCR: a promising technique to reduce NO_x emissions from automotive diesel engines", *Catalysis Today* Vol. 59, 2000, pp. 335-345.
- (6) A. Lundström, T. Snelling, P. Morsing, P. Gabriellsson, E. Senar and L. Olsson, "Urea Decomposition and HNCO Hydrolysis Studied over Titanium Dioxide, Fe-Beta and γ -Alumina", *Applied Catalysis B*, Vol. 106, 2011, pp. 273-279.
- (7) D. Peitz, A. Bernhard, M. Elsener, O. Kröcher, "Laboratory test reactor for the investigation of liquid reducing agents in the selective catalytic reduction of NO_x", *Rev. Sci. Instrum.*, 82, 084101, 2011.
- (8) H. L. Fang and H. F. M. DaCosta, "Urea thermolysis and NO_x reduction with and without SCR catalysts", *Appl. Catal.*, B 46, 17, 2003.
- (9) M. Eichelbaum, A. B. Siemer, R. J. Farrauto and M. J. Castaldi, "The impact of urea on the performance of metal-exchanged zeolites for the selective catalytic reduction of NO_x--Part II. Catalytic, FTIR, and NMR studies", *Appl. Catal.*, B 97, 98, 2010.
- (10) P. A. Schaber, J. Colson, S. Higgins, D. Thielen and B. Anspach, J. Brauer, "Thermal decomposition (pyrolysis) of urea in an open reaction vessel", *Thermochim. Acta*, 424, 131, 2004.
- (11) F. Birkhold, U. Meingast, P. Wassermann and O. Deutschmann, "Modeling and simulation of the injection of urea-water-solution for automotive SCR DeNO_x-systems", *Applied Catalysis B*, Vol. 70, 2007, pp. 119-127.
- (12) F. Birkhold, U. Meingast, P. Wassermann and O. Deutschmann, "Analysis of the Injection of Urea-Water-Solution for Automotive SCR DeNO_x-Systems: Modeling of Two-Phase Flow and Spray/Wall-Interaction", *SAE 2006-01-0643*, 2006.
- (13) E. Abu-Ramadan, K. Saha, X. Li, Modeling the deplet-

- ing mechanism of urea-water-solution droplet for automotive selective catalytic reduction systems. *AIChE J.*, 2011; DOI 10.1002/aic.12523.
- (14) IMO Resolution MEPC. 176(58), Revised Marpol Annex VI.
- (15) Y. Wakatsuki and K. Misawa, NO_x Reduction Performances of Marine SCR System, *Proc. ISME.*, 2011, 2011.
- (16) N. Nakayama, H. Yamashita, K. Ueshima, Y. Arahori, Y. Okada and T. Tokuoaka, On-board Tests using Selective Catalytic Reduction (SCR) Pilot Reactor, *J. MESJ.*, Vol. 33, 1998, pp. 332-339
- (17) Y. Niki, K. Hirata, T. Kishi, T. Inaba, M. Takagi, T. Fukuda, T. Nagai and E. Muraoka, SCR System for NO_x Reduction of Medium Speed Diesel Engine, *CIMAC Congress 2010*, 2010, pp. 228.
- (18) H. Dong, S. Shuai and J. Wang, "Effect of Urea Thermal Decomposition on Diesel NO_x-SCR Aftertreatment Systems", *SAETechnical*, 2008, Paper 2008-01-1544.
- (19) H. Ström, A. Lundström and B. Andersson, Choice of urea-spray models in CFD simulations of urea-SCR systems, *Chem. Eng. J.*, Vol. 150, 2009, pp. 69-82.
- (20) T. Suzuki, A. Saito, T. Fujimatsu and K. Hayashida, "Development of A Simple System of Dropsizing: Part 1: Development Story and Outline of The System [in Japanese]", *Journal of the ILASS-Japan*, Vol. 16, No. 54, 2007, pp. 34-46.
- (21) T. Suzuki, A. Saito, T. Fujimatsu and K. Hayashida, "Development of A Simple System of Dropsizing: Part 2 : Some Examples of Measurements [in Japanese]", *Journal of the ILASS-Japan*, Vol. 17, No. 58, 2008, pp. 44-51.
- (22) A. H. Lefebvre, "Atomization and Sprays", Hemisphere publishing corporation, 1989, pp. 136-140.
- (23) F. P. Incropera, D. P. DeWitt, T. L. Bergman and A. S. Lavine, "Fundamentals of heat and mass transfer", John Wiley & Sons, 2005.