

NH₃-SCR 방법에 의한 디젤기관의 NO_x 저감과정의 모델링 및 NO₂/NO_x, NH₃/NO비에 따른 저감효율 변화 해석

정 승 채¹⁾ · 윤 응 섭^{*2)}

연세대학교 기계공학과 대학원¹⁾ · 연세대학교 기계공학과²⁾

Modeling of NH₃-SCR Diesel NO_x Reduction and Effects of NO₂/NO_x, NH₃/NO Ratios on the De-NO_x Efficiency

Seung-chai Jung¹⁾ · Woong-sup Yoon^{*2)}

¹⁾Department of Mechanical Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

²⁾Department of Mechanical Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

(Received 26 November 2007 / Accepted 28 December 2007)

Abstract : A mathematical modeling of NO_x reduction in NH₃-SCR process is conducted. The present deterministic model solves one-dimensional conservation equations of mass and species concentrations for channel flows and the catalytic reaction. NO and NO₂ reactions by the vanadium catalyst in the presence of NH₃ are calculated with the rate expressions of Langmuir-Hinshelwood scheme. The modeling was validated with extensive empirical data regarding NO_x reduction efficiency. Analysis of De-NO_x sensitivity conducted with regard to oxygen and water yielded highly accurate prediction over a wide range of NO₂/NO_x ratios from 0 to 1 in a temperature range of 200°C~550°C. The NO_x reduction largely depends on NO₂/NO_x ratio at temperatures lower than 300°C. NO reduction efficiency is significantly augmented with increasing in NH₃/NO ratio at higher temperatures, whereas rather insensitive to the NH₃/NO ratio at lower temperatures.

Key words : NH₃-SCR(암모니아 선택적 환원 촉매), Urea-SCR(요소 선택적 환원 촉매), NO_x(질소산화물)

1. 서론

디젤기관 배기의 질소산화물(NO_x)을 저감하기 위한 방법은 환원제의 종류에 따라서 탄화수소(HC)-선택적 환원 촉매(Selective Catalytic Reduction, SCR) 방법과 질소를 포함하는 환원제를 사용하는 SCR로 나눌 수 있다.¹⁾ 또한 희박 조건에서 질소산화물을 흡착하였다가 농후한 조건에서 저장된 질소산화물을 배출하여 저감시키는 기술도 개발되고 있다. 이중 현재 상용화되어 가장 널리 이용되고 있는 기술은 암모니아(NH₃)와 같이 질소를 포함하는 물

질을 환원제로 사용하는 방법이고²⁾ 이때의 SCR 촉매로는 바나듐(vanadium)과 제올라이트(zeolite)가 많이 사용되고 있다.³⁾ 특히 바나듐 촉매 상에서의 NH₃-NO_x 반응은 많은 연구자들에 의해서 연구되었다.

Lietti 등⁴⁾은 바나듐 촉매 상에서 NH₃의 흡착-탈착과 NO-NH₃ 반응 실험을 수행하여 해당 반응이 Eley-Rideal 메커니즘으로 설명할 수 있음을 밝혔다. Koebel 등⁵⁾은 실험적 연구를 통해서 저온에서의 "fast SCR"의 반응속도가 "standard SCR" 반응보다 최소 10배 이상 빠름을 보였다. 또한 200°C 이하의 온도에서는 질산암모늄을 생성하는 반응에 의해서

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

대부분의 NO_x 가 제거된다는 것을 보였다. Madia 등⁶⁾은 산화촉매(oxidation precatalyst)를 SCR 촉매 장치 전단에 설치하여 NO_2 의 생성이 SCR 반응에 미치는 영향을 조사하였다. 그들은 이 실험에서 NO_x 중 NO_2 의 비율이 0.5를 넘지 않는 경우에는 NO_2 의 양이 증가할수록 SCR 반응이 활발해지며, NO_x 중 NO_2 의 비율이 0.5를 넘을 경우에는 NO_2 의 비율이 증가할수록 NO_x 변환 효율이 감소한다는 것을 보였다. 이러한 경향은 Koebel 등¹⁾의 실험적 연구에서도 확인되었다. Ciardelli, Nova, Tronconi 등⁷⁻¹⁰⁾은 일련의 실험적 연구를 통해서 “fast SCR” 반응에서의 바나듐 촉매 및 NO_2 의 역할에 대하여 조사하였으며 $\text{NO}/\text{NO}_2\text{-NH}_3$ 반응의 상세한 반응 메커니즘을 확립하였다.

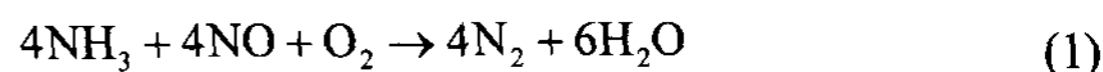
이처럼 많은 연구자들이 SCR 반응에 대하여 연구하였지만 이들의 연구는 주로 반응에서의 촉매의 역할을 밝혀내거나 반응 메커니즘을 확립하기 위한 것이 대부분이다. 여러 가지의 반응 경로들 중에서 중요한 몇 개의 반응들을 선별하고 실험 데이터를 이용하여 이들의 반응계수를 보정(tuning)하여 제시한다면, SCR의 성능을 예측하기 위한 목적으로 유용하게 사용될 수 있을 것이다. Tsinoglou 등¹¹⁾은 중요한 SCR 반응들을 선택하여 보정된 반응계수를 제시하였지만, 이들의 연구는 NO_x 중 NO_2 의 비율이 0.5를 넘지 않을 경우에만 해당하는 것이다. SCR 촉매 장치 전단에 산화촉매를 설치 할 경우 SCR 장치로 유입되는 NO_x 중 NO_2 의 비율이 0.5를 넘을 수도 있으므로 NO_2/NO_x 의 비가 0.5를 초과할 경우도 고려할 필요가 있다.

본 연구의 목적은 $200^\circ\text{C}\sim 550^\circ\text{C}$ 의 배기 온도 범위 내에서 바나듐 계열의 촉매에 의한 모노리스 채널에서의 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 과정을 모델링하기 위한 것이다. 이를 위해서 중요한 반응들을 선별하였으며 NO_x 중 NO_2 의 비율은 0~1 사이의 모든 범위를 포함하도록 하였다. 정상 상태에서의 NO_x 변환 효율을 예측할 수 있는 모델을 개발하는 데에 중점을 두었으며 NH_3 의 흡착-탈착 및 그에 따른 비정상 거동은 고려하지 않았다. 또한 모델링의 단순화를 위하여 환원제로는 요소 수 대신 NH_3 를 사용하였는데, 이는 요소 수의 미립화, 기화 및 가수 분해 반응에 의한 NH_3

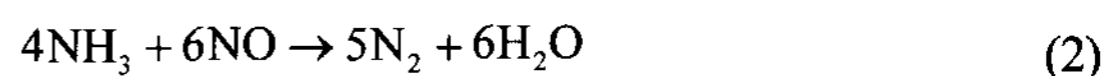
의 생성 과정은 SCR 반응과 분리해서 독립적으로 다룰 수 있기 때문이다.

2. $\text{NH}_3\text{-SCR}$ 반응

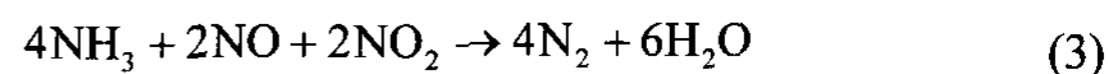
바나듐 촉매 상에서의 $\text{NH}_3\text{-NO}_x$ 반응은 많은 연구자들에 의해서 연구되었으며 중요 반응들을 간략히 요약한다. 디젤기관 배기의 질소산화물은 약 90% 이상의 NO 로 이루어져 있다. NO 의 제거 경로로는 식 (1)-(3)의 세 반응이 대표적이며, 이 중 가장 중요한 반응은 NH_3 와 NO 가 1:1로 반응하는 식 (1)에서의 “standard SCR”반응이다.⁵⁾



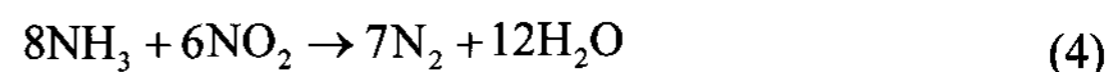
산소를 소모하지 않는 식 (2)의 반응은 (1)번 반응보다 매우 느리기 때문에 디젤 배기의 희박 조건에서는 크게 중요하지 않다.⁵⁾



같은 양의 NO 와 NO_2 가 NH_3 와 반응하는 식 (3)에서의 “fast SCR” 반응은 “standard SCR” 반응보다 매우 빠른 것으로 알려져 있다. 특히 300°C 이하의 저온에서 NO_x 저감 효과가 좋기 때문에 한정된 공간에 NO_x 저감 장치를 설치해야 하는 자동차의 경우, 이 반응을 활용하여 공간 문제를 해결하기 위한 시도가 많이 이루어지고 있다.^{5,6)} 반응식은 아래와 같다.

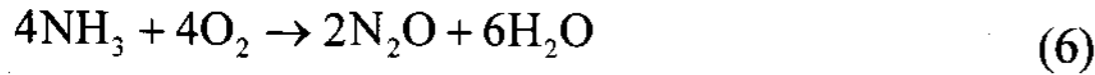
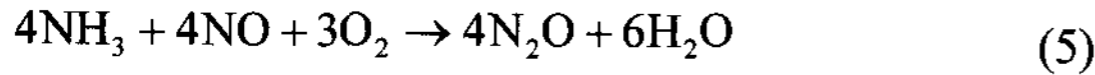


위의 “fast SCR” 반응을 활성화하기 위해서 SCR 촉매 장치 전단에 산화 촉매를 설치하여 배기 중의 NO 를 NO_2 로 변환하기도 하는데, NO_2 가 과도하게 생성되면 (3)번 반응에 의해서 소모되고 남은 NO_2 가 아래의 반응에 참여하게 된다.

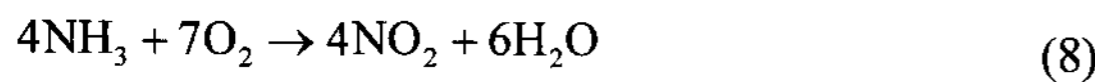
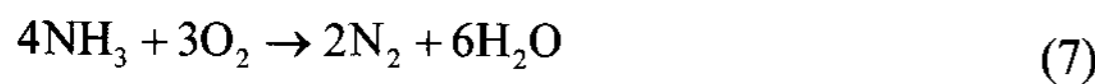


하지만 위의 반응은 (1)번과 (3)번 반응에 비해서 느리기 때문에 “fast SCR”에 의한 환원을 위해서는 배기 중의 NO_2/NO_x 비율이 0.5를 넘지 않도록 하는 것이 중요하다.⁵⁾ 400°C 이상의 높은 온도에서는 반응 생성물로 N_2O 가 생성되기도 하는데 여기에는 식

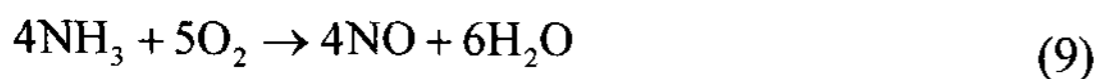
(5)와 (6)의 두 경로가 대표적이다.¹²⁾



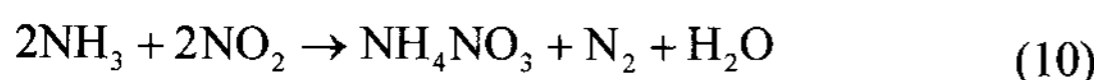
400°C 이상의 높은 온도에서 일어나는 반응은 식 (7)과 (8)의 두 가지가 더 있는데, 이들 반응에는 NO 나 NO₂가 참여하지 않고 NH₃ 만을 소모하기 때문에 고온에서 SCR 반응의 NO_x 저감 효율을 낮추는 역할을 하기도 한다.¹²⁾



Winkler 등¹³⁾은 NH₃와 산소 그리고 수분의 혼합 물을 바나듐 계열의 촉매가 담지된 반응기에 통과 시켜서 NO, NO₂, N₂O의 생성량을 측정하였다. 그 결과 5%이상의 수분이 포함되어 있을 경우 550°C 이하에서는 NO₂와 N₂O가 생성되지 않았고 500°C 이상에서 소량의 NO가 생성되기 시작하였다. 일반적으로 디젤 배기 중에는 5%이상의 수분이 함유되어 있으며 배기 온도가 550°C이상의 고온으로 올라가는 경우는 거의 없기 때문에 NO₂와 N₂O를 생성하는 (6)번과 (8)번 반응은 발생할 가능성이 매우 낮음을 알 수 있다. 500°C 이상에서 NO가 생성되는 반응으로는 아래의 NH₃ 산화 반응이 있다.¹²⁾



200°C 이하의 저온에서는 질산암모늄(NH₄NO₃)이 생성되는 반응들을 고려해야 한다. NH₃와 NO₂가 1:1로 반응하면 아래의 반응식을 통해서 질산암모늄이 생성된다.⁵⁾



이때 생성된 질산암모늄은 170°C 이하에서는 고체상으로 존재하며 촉매의 활성을 저하시키는 역할을 한다.⁵⁾ 질산암모늄은 아래의 (11)번 식과 같이 기체상의 NH₃, HNO₃와 상평형을 이루고 있으며, 170°C 이상에서는 질산암모늄이 HNO₃로 분해된다.⁷⁾ 하지만 200°C 이상에서는 식 (12)와 같은 반응을 통해서 N₂O가 생성되는 것으로 알려져 있다.⁷⁾



이처럼 200°C 이하의 저온에서는 배기 중에 NO₂가 존재할 경우에 질산암모늄과 관계되는 반응들이 발생하므로, 배기 온도가 비교적 낮은 소형 자동차의 NO_x 저감 장치의 설계 시 중요하게 고려되어야 한다. 지금까지 요약한 반응들은 바나듐 계열의 촉매 상에서 발생하는 반응들이며 제올라이트 계열의 촉매 상에서는 다른 메커니즘이 적용되어야 한다.¹²⁾ 그리고 바나듐은 인체에 유해한 물질이기 때문에 제올라이트를 이용한 NO_x 저감 연구도 활발히 진행되고 있다.

3. 수학적 모델

정상 상태를 가정한 모노리스 채널에서의 화학종 보존 식은 아래와 같다.¹²⁾

$$u_c \frac{\partial c_{g,j}}{\partial x} = -k_{m,j} \frac{4}{a} (c_{g,j} - c_{w,j}) \quad (13)$$

여기서, u_c , $c_{g,j}$, $c_{w,j}$, $k_{m,j}$, a 는 각각 채널에서의 배기 유동 속도 [m/s], 기상에서의 화학종 j 의 몰 분율, 촉매 표면에서의 화학종 j 의 몰 분율, 화학종 j 의 물질 전달 계수 [m/s] 그리고 채널의 너비 [m]이다. 화학종의 물질 전달 계수는 Hawthorn 식으로부터 아래와 같이 구한다.¹⁴⁾

$$Sh = Nu \left(1 + 0.095 \frac{a}{L} Pe \right)^{0.45} \quad (14)$$

여기서 Nu , Pe , Sh 는 각각 사각채널에서의 Nusselt 수, Peclet 수 그리고 Sherwood 수를 나타내며 L 은 채널의 길이 [m]이다. 촉매 표면에서의 화학종 보존식은 아래와 같다.^{11,12)}

$$R_j = \frac{P_{tot}}{R_u T_g} k_{m,j} G_a (c_{g,j} - c_{w,j}) \quad (15)$$

여기서 R_j , P_{tot} , R_u , T_g , G_a 는 각각 화학종 j 의 반응율 [mol/m³·s], 기체의 전압력 [Pa], 기체 상수 [J/mol·K], 기체의 온도 [K] 그리고 채널의 단위 부피 당 기하 면적이다[1/m]. 위식은 촉매 반응에 의해서 소모

되는 기상 화학종의 반응율이 촉매 표면으로 이동하는 물질 전달율과 같다는, 즉 촉매표면에서의 완전반응을 가정한 것이며, G_a 는 아래와 같이 표현된다.¹²⁾

$$G_a = \frac{4\varepsilon}{a} \quad (16)$$

위 식에서 ε 은 촉매 변환기 전면의 전체 면적에 대한 열린 부분(채널)의 면적 비이다. 촉매 내부 공극에서의 화학종 확산은 별도로 고려하지 않았으며 Sherwood 수에 포함되는 확산 계수를 조절하는 방법으로 공극에서의 물질 전달 저항 효과를 간접적으로 고려하였다. 또한 배기와 촉매의 온도는 모두 동일하다고 가정하였다.

4. 화학 반응 모델링

촉매 상에서의 반응은 Langmuir-Hinshelwood (LH) 와 Eley-Rideal (ER)의 두 가지 메커니즘으로 취급한다.¹⁵⁾ LH 메커니즘에서는 반응하는 두 가지물질이 촉매 표면에 흡착된 뒤에 반응하는 경우를 위한 것인 반면, ER 메커니즘에서는 하나의 화학종은 촉매 표면에 흡착되어 있는 상태에서 다른 기상 화학종과 직접 반응하는 경우를 모사하기 위한 것이다. TiO₂ 운반체(carrier)와 함께 사용된 바나듐 촉매는 NH₃를 강력하게 흡착하지만 NO는 흡착하지 않는 것으로 알려져 있다.⁴⁾ 하지만 CuHM 촉매는 NH₃와 NO를 모두 흡착하므로 LH 메커니즘의 특성을 나타내는 것으로 알려져 있다.¹⁴⁾ 본 연구에서는 바나듐

계열의 촉매를 대상으로 하지만 NO에 의한 약한 반응 억제 효과¹¹⁾를 고려하기 위해서 LH 반응 메커니즘을 적용하였다. 서론에서 언급한 내용과 관련 연구¹¹⁾를 바탕으로 하여 본 연구에 적용된 반응식을 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 G_i 는 해당 반응에 대한 억제 효과를 고려하기 위한 것이다.

$$G_1 = T_s \left(1 + K_1 c_{w,NO} + K_2 c_{w,H_2O}\right)^2 \times \left(1 + K_3 c_{w,NH_3}\right)^2 \left(1 + K_4 c_{w,O_2}\right)^2 \quad (17)$$

$$G_2 = T_s \left(1 + K_1 c_{w,NO} + K_2 c_{w,H_2O}\right)^2 \times \left(1 + K_3 c_{w,NH_3}\right)^2 \quad (18)$$

$$G_3 = T_s \left(1 + K_2 c_{w,H_2O}\right)^2 \left(1 + K_3 c_{w,NH_3}\right)^2 \quad (19)$$

$$G_4 = G_1 \quad (20)$$

여기서 K_i 는 흡착 평형상수이고 Arrhenius 형태로 주어진다.

$$K_i = A_{a,i} e^{-E_{a,i}/R_u T_s} \quad (21)$$

여기서 T_s 는 촉매의 온도이다. Table 1에서 r_i 는 각각의 반응이 전체 반응에 기여하는 정도를 나타내는 상수이다. 전체 NO_x 중 NO₂의 비율이 0.5를 넘지 않는 경우는 아래의 값을 사용하였다.

$$r_1 = 1 - c_{w,NO_2} / c_{w,NO} \quad (22)$$

$$r_2 = c_{w,NO_2} / c_{w,NO} \quad (23)$$

Table 1 Chemical reactions and rate expressions

Reaction		Rate expression
1	$4NH_3 + 4NO + O_2 \rightarrow 4N_2 + 6H_2O$	$R_1 = r_1 \times \frac{A_1 e^{-E_1/R_u T_s} c_{w,NH_3} c_{w,NO} c_{w,O_2}}{G_1}$
2	$4NH_3 + 2NO + 2NO_2 \rightarrow 4N_2 + 6H_2O$	$R_2 = r_2 \times \frac{A_2 e^{-E_2/R_u T_s} c_{w,NH_3} c_{w,NO} c_{w,NO_2}}{G_2}$
3	$8NH_3 + 6NO_2 \rightarrow 7N_2 + 12H_2O$	$R_3 = r_3 \times \frac{A_3 e^{-E_3/R_u T_s} c_{w,NH_3} c_{w,NO_2}}{G_3}$
4	$4NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4NO + 6H_2O$	$R_4 = \frac{A_4 e^{-E_4/R_u T_s} c_{w,NH_3} c_{w,O_2}}{G_4}$

$$r_3 = 0 \quad (24)$$

전체 NO_x 중 NO₂의 비율이 0.5를 넘는 경우에는 r₁=r₂=r₃=1를 사용하였다. Table 2에는 Table 1과 식 (21)에 사용된 각각의 반응 상수들을 나타내었다. 이 중 흡착 평형 상수 K_i에 관한 값들은 Tsinoglou 등¹¹⁾이 제안한 값을 사용하였다.

Table 2 Constants of the chemical reactions

Rate constants		
Reaction	A _i (mol·K/m ³ ·s)	E _i (J/mol)
1	1.4 × 10 ²¹	9 × 10 ⁴
2	1.3 × 10 ³⁰	1.4 × 10 ⁵
3	1.5 × 10 ¹⁶	6 × 10 ⁴
4	4 × 10 ²⁶	2.5 × 10 ⁵
Inhibition terms ¹¹⁾		
Constant	A _{a,i}	E _{a,i} (J/mol)
K ₁	20	-7990
K ₂	1.5	-7990
K ₃	1 × 10 ⁷	31000
K ₄	20	0

5. 결 과

본 연구에서 제안된 반응 모델의 타당성을 검증하기 위하여 Winkler 등¹³⁾의 실험결과와 계산결과를 비교하였다. 실험에는 바나듐 계열의 상용 촉매가 담지된 400/4 (cps/mil) 모노리스를 1인치(직경)-1인치(길이)의 크기로 가공한 샘플이 사용되었다.

Fig. 1은 공간속도(h⁻¹)에 따른 NO의 변환 효율을 나타낸 것이다. 20000h⁻¹에서 40000h⁻¹사이의 공간속도에서 실험이 수행되었는데 이는 디젤 배기의 전형적인 유량과 유사한 범위이다.¹³⁾ NO와 NH₃는 각각 500ppm 그리고 O₂와 H₂O가 각각 5% 씩 포함된 모사 가스가 실험에 이용되었다. 375°C보다 낮은 온도에서는 공간속도가 증가할수록 변환 효율이 낮아지며 온도가 낮아질수록 저감 효율이 급격히 감소한다. 375°C보다 높은 온도에서는 공간속도에 관계없이 90% 이상의 높은 저감 효율을 보이고 있다. 450°C 이상에서 저감 효율이 조금씩 감소하는 것은 (9)번 반응식과 같이 NH₃가 O₂와 직접 반응하여 NO와 반응할 수 있는 NH₃가 줄어들었기 때문이다. 전체적으로 NO의 변환 효율을 잘 예측하고 있다. Fig. 1

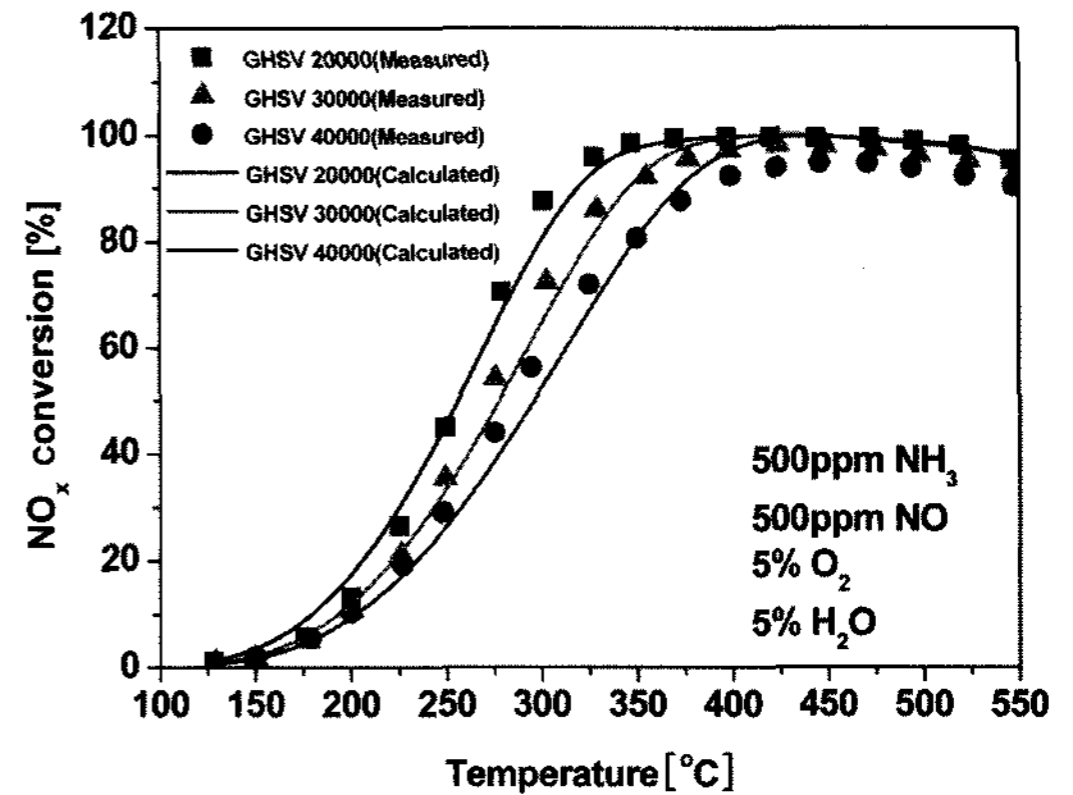


Fig. 1 NO conversion efficiency as a function of gas hourly space velocity(GHSV): 500ppm NH₃, 500ppm NO, 5% O₂, 5% H₂O. Lines : simulation; symbols : experiment [13]

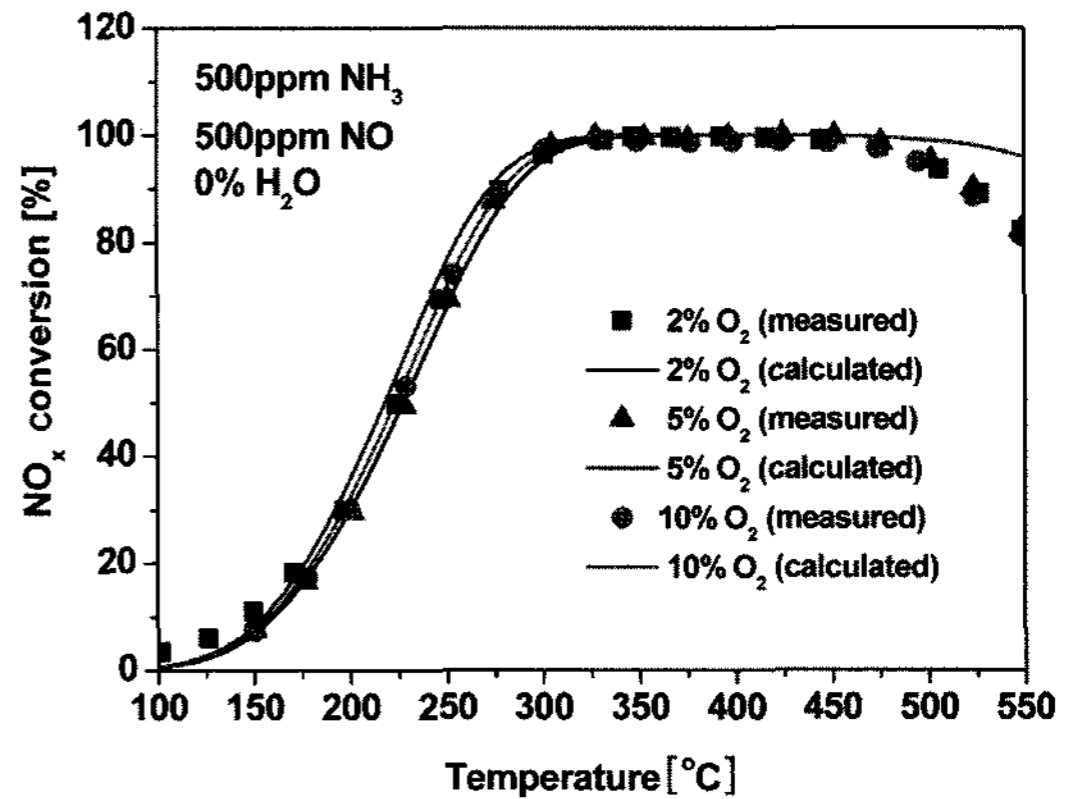


Fig. 2 NO conversion efficiency as a function of the exhaust oxygen content at a space velocity of 20000h⁻¹: 500ppm NH₃, 500ppm NO, 0% H₂O. Lines : simulation; symbols : experiment [13]

변을 제외한 아래의 결과들(Figs 2~9)은 공간속도 20000h⁻¹에 대한 것이다.

모사 가스 중에 물이 포함되어 있지 않을 경우 산소 농도에 의한 NO의 변환 효율을 Fig. 2에 나타내었다. NO와 NH₃가 각각 500ppm 일 때 산소 농도를 2, 5, 10%으로 변화 시키면서 NO 저감 효율을 계산하였다. 실험결과를 보면 산소 농도에 의해서는 NO 변환 효율이 크게 영향 받지 않는다는 것을 알 수 있다. 또한 450°C 이상의 고온에서 산소에 의한 NH₃의 직접 산화에 따른 변환 효율 감소 현상 역시 산소 농도에는 영향을 받지 않았다. 모델 계산결과는 450°C 이하에서의 정확하게 NO 변환 효율값을 도출 하였

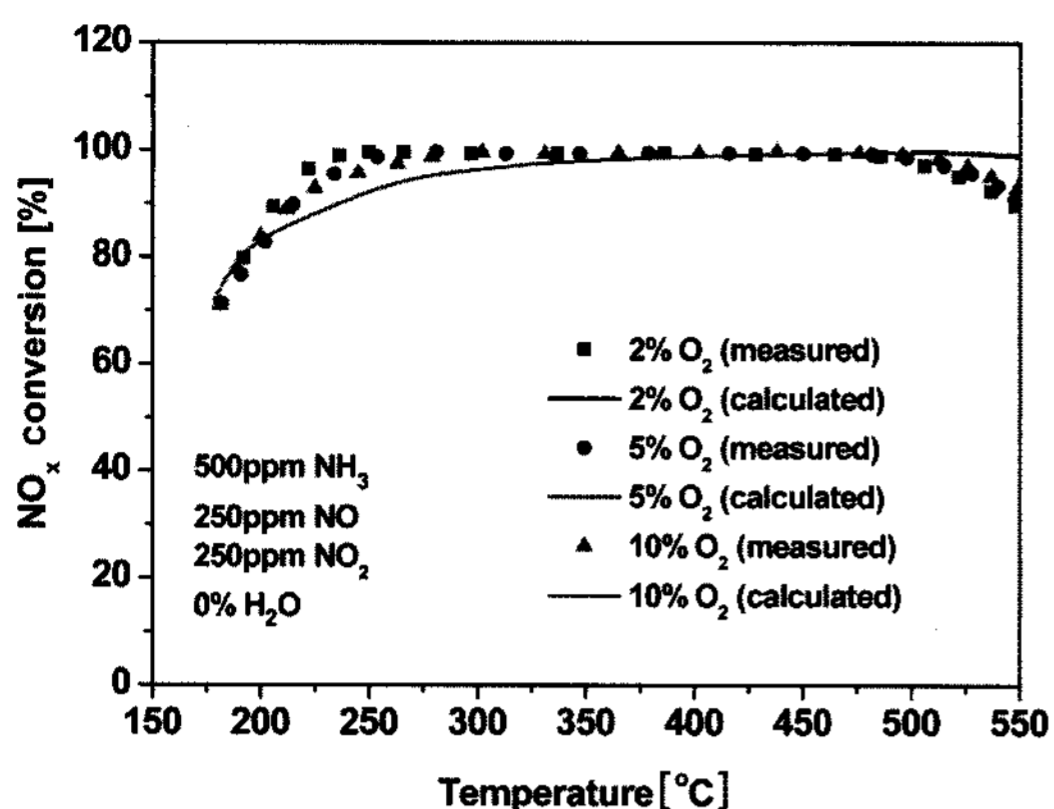


Fig. 3 NO_x conversion efficiency as a function of the exhaust oxygen content at a space velocity of 20000h⁻¹: 500ppm NH₃, 250ppm NO, 250ppm NO₂, 0% H₂O. Lines : simulation; symbols : experiment¹³⁾

으나, 그 이상에서는 변환효율 낮게 예측하는 것을 볼 수 있는데, 이는 Table 1의 4번 반응의 고온 활성이 실제 보다 낮게 설정되어서 산소에 의한 NH₃의 소모량이 크지 않았기 때문이다.

Fig. 3은 물이 없는 조건에서 NO와 NO₂가 각각 250ppm, 그리고 NH₃는 500ppm 포함되었을 때 산소 농도에 따른 NO_x 저감 효율을 나타낸 것이다. NO만 있을 때(Fig. 2)와 마찬가지로 저감 효율은 산소 농도에 영향을 받지 않았다. 하지만 전체적인 NO_x 저감 효율은 Fig. 2에 비해서 매우 높아졌는데 이는 NO와 NO₂를 같은 비율로 소모하는 “fast SCR” 반응이 지배적으로 작용하였기 때문이다. 200°C의 저온에서도 70% 이상의 저감 효율을 보이며 225°C 이상에서는 90% 이상으로 높아짐을 볼 수 있다.

NO_x가 NO만으로 구성되어 있을 경우 물 농도에 따른 저감 효율 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 350°C 이하에서 물이 5% 포함되었을 때의 저감 효율은 물이 없을 때보다 평균적으로 20%이상 감소하였다. 이러한 물에 의한 반응 억제 효과를 모사하기 위해서 식 (17)~(19)의 반응 억제 상수와 물의 농도에 관한 항(K₂)을 포함 시켰다. 그러나 모사 가스의 온도가 350°C 이상 일 때는 물에 의한 반응 억제 효과가 뚜렷이 나타나지 않았다. 450°C 이상에서 저감 효율이 조금씩 감소하는 현상은 물이 있을 경우에는 정확하게 예측되었으나 물이 없을 경우에는 오차가 발생하였다. 디젤 배기 중에는 수분이 5%이상 포함

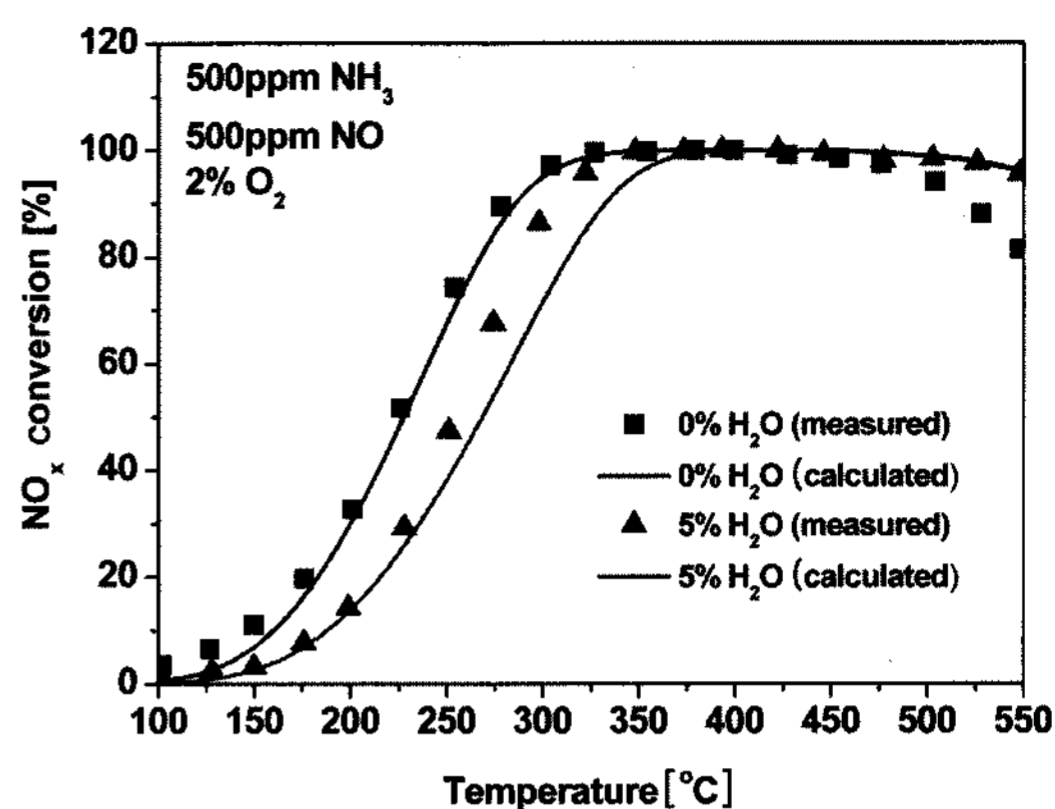


Fig. 4 NO conversion efficiency as a function of the exhaust water content at a space velocity of 20000h⁻¹: 500ppm NH₃, 500ppm NO, 2% O₂. Lines : simulation; symbols : experiment¹³⁾

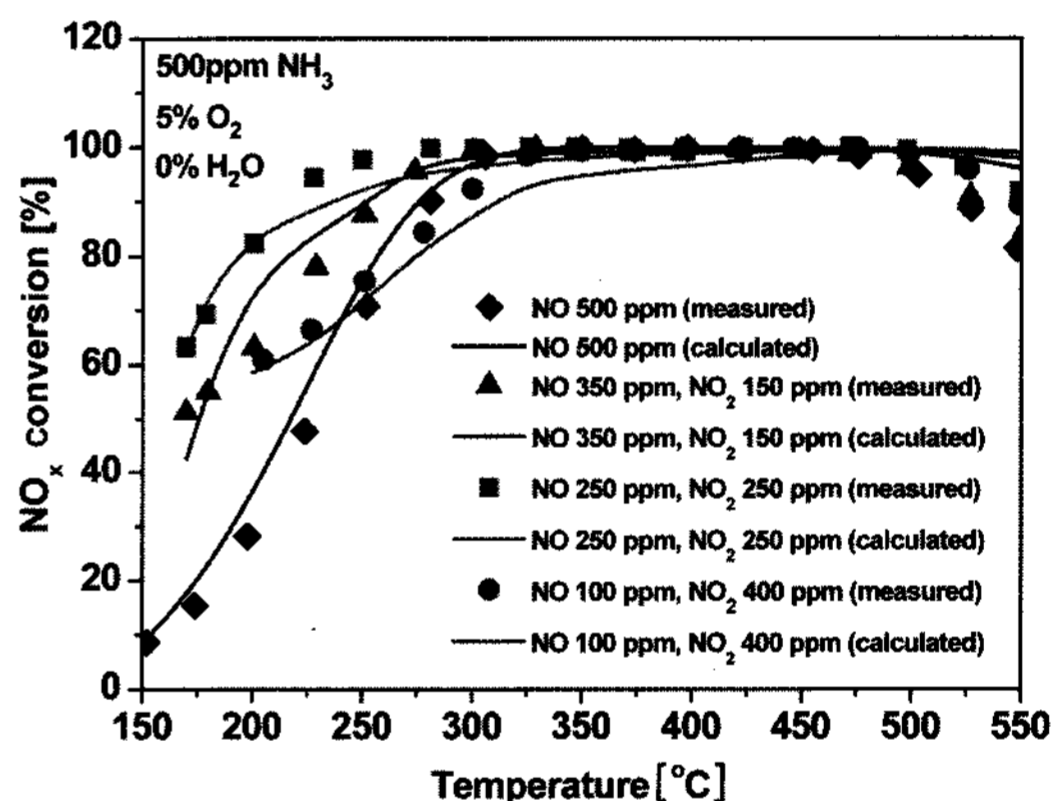


Fig. 5 NO_x conversion efficiency as a function of the NO₂/NO_x ratio at a space velocity of 20000h⁻¹: 500ppm NH₃, 5% O₂, 0% H₂O. Lines : simulation; symbols : experiment¹³⁾

되어 있으므로 물에 의한 반응 억제 효과를 적절히 모사하기 위한 모델의 향상이 요구된다.

Fig. 5는 NO₂/NO_x 비율에 따른 NO_x 저감 효율을 나타낸 것인데 모사 가스 중 산소의 농도는 5%이고 물은 포함되어 있지 않다. 전체 NO_x의 양을 500ppm으로 고정한 뒤 NO₂의 양을 0, 150, 250, 400ppm으로 증가시켰으며 NH₃의 농도는 500ppm으로 고정되었다. NO₂/NO_x 비율이 0.5보다 적을 때에는 우선 “fast SCR” 반응에 의해서 NO₂를 모두 소모한 뒤 남은 NO는 “standard SCR” 반응에 참여하게 된다. 따라서 NO_x 중 NO₂의 비율이 증가할수록 저감 효율이 증가하게 된다. 하지만 NO₂/NO_x 비율이 0.5 이상이 되면

“fast SCR” 반응에 의해서 NO를 모두 소모한 뒤 남은 NO₂는 비교적 느린 (4)번 반응에 참여하기 때문에 NO_x 중 NO₂ 비율이 증가할수록 저감 효율이 감소한다. 이와 같은 현상을 Fig. 5에서 잘 볼 수 있으며 모델 예측 결과도 실험값과 잘 일치하였다. 한 가지 특이한 점은 NO₂가 400ppm 포함되어 있을 경우 250°C 이하의 저온에서 NO만 있을 때보다 변환 효율이 더 높다는 것이다. 그리고 이 차이는 온도가 낮아질수록 더욱 커진다. Fig. 5에는 나타나 있지 않지만 온도가 150°C 정도까지 더 떨어지면 NO₂가 400ppm 포함되었을 때 (각각 100ppm의 NO, NO₂가 “fast SCR” 반응에 참여하고 남은 300ppm의 NO₂가 (4)번 반응에 참여)의 저감 효율이 NO₂가 150ppm 포함되었을 때 (각각 150ppm의 NO, NO₂가 “fast SCR” 반응에 참여하고 남은 200ppm의 NO가 “standard SCR” 반응에 참여)의 저감 효율 보다 더 높게 되리라는 것을 그래프의 경향으로부터 예측 할 수 있다. 이는 단순히 (4)번 반응이 “standard SCR” 반응보다 더욱 느리다는 사실만으로는 설명되지 않는다. 이에 관하여 Ciardelli 등⁷⁾은 마이크로 반응기를 이용한 실험으로부터 NO₂만 있을 경우에도 175°C에서 이미 50%의 저감 효율을 얻을 수 있고 그 경로는 질산암모늄을 생성하는 (10)번 반응이라는 것이 밝혔다. 반면, NO만 있을 경우에는 175°C에서 10% 미만의 저감 효율을 얻었다. 즉 저온에서는 순수한 NO에 의한 “standard SCR” 반응보다 NO₂에 의한 (10)번 반응이 더욱 활발하다는 것이다. 또한 NH₃와 NO₂가 참여하는 (4)번과 (10)번 반응 중에서 275°C 이하에서는 (10)번 반응이 우세하며 275°C 이상에서 (4)번 반응이 점차 활발해진다는 것을 밝혔다. 비록 물이 1% 밖에 포함되어 있지 않았을 때의 결과이지만 저온에서는 질산암모늄을 생성하는 반응이 비교적 활발히 일어나기 때문에 이를 반드시 고려해야 한다는 것을 충분히 알 수 있다.

Fig. 6은 물과 산소가 각각 5%씩 포함되어 있을 때 NO₂ 농도 변화에 대한 NO_x 저감 효율을 나타낸다. 전체 NO_x와 NH₃의 농도는 500ppm으로 동일하다. NO와 NO₂의 양이 1:1로 동등할 때 200°C에서 이미 70%이상의 NO_x 저감 효율을 나타내며 250°C 이상에서는 90% 이상의 변환효율을 보인다. 반면 NO만 존재할 경우에는 90%이상의 저감 효율을 얻기

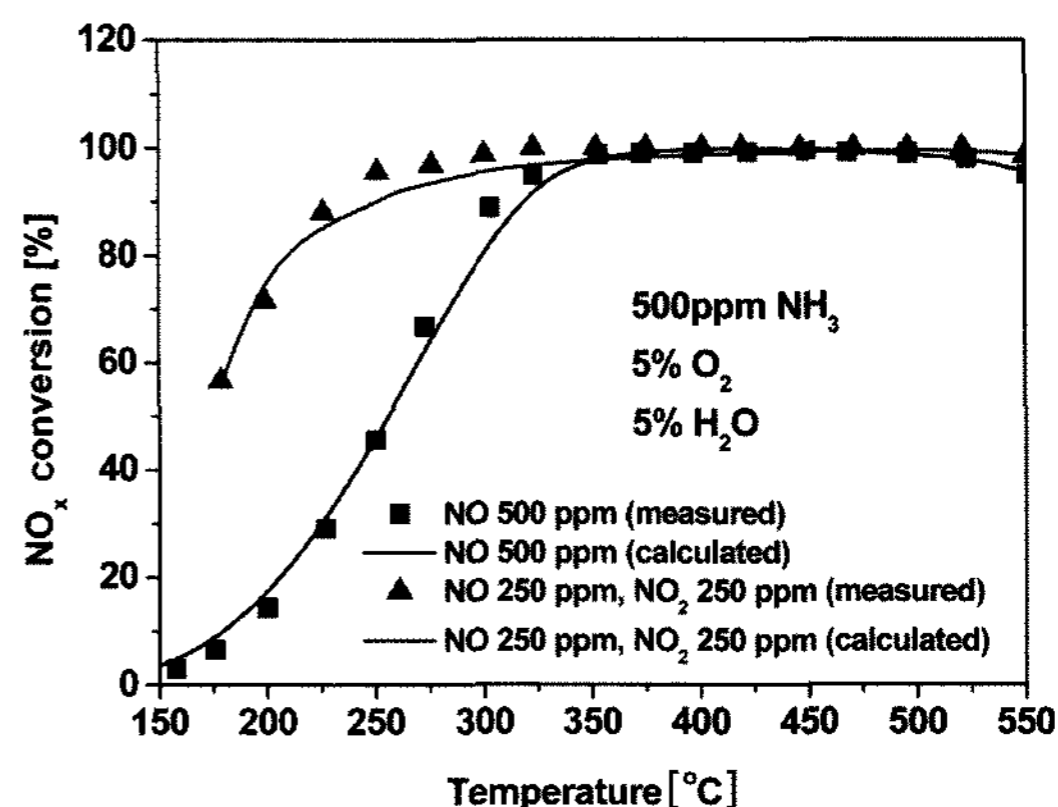


Fig. 6 NO_x conversion efficiency as a function of the NO₂/NO_x ratio at a space velocity of 20000h⁻¹: 500ppm NH₃, 5% O₂, 5% H₂O. Lines : simulation; symbols : experiment¹³⁾

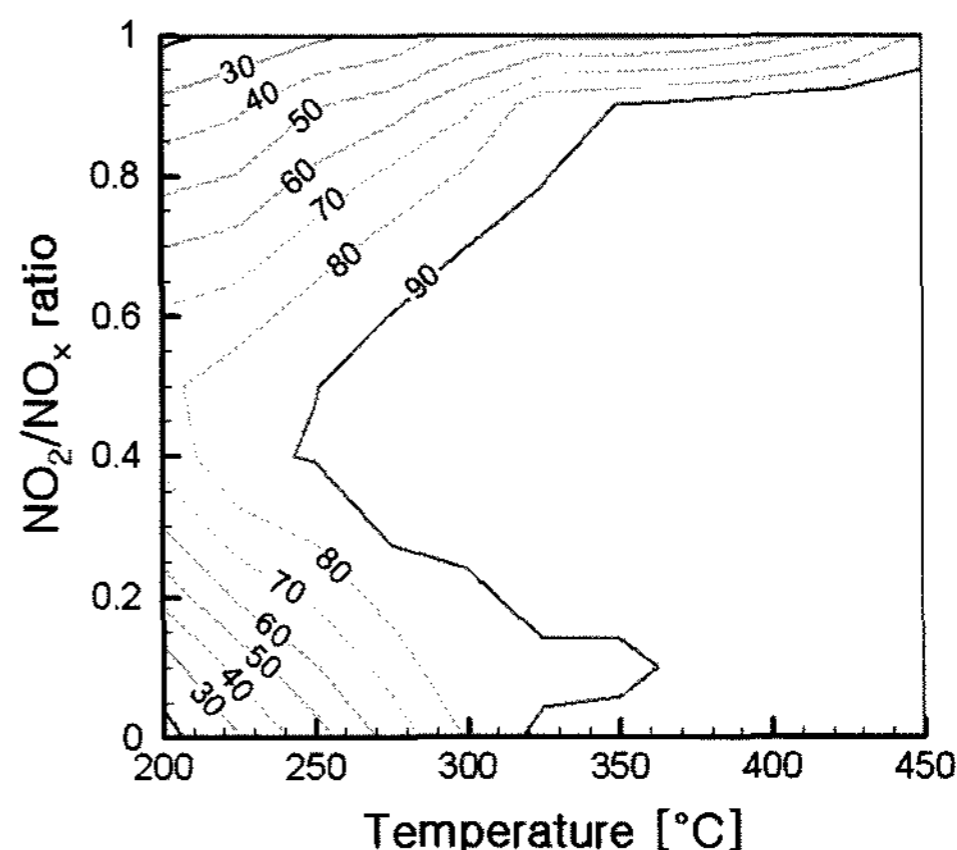


Fig. 7 NO_x conversion efficiency as a function of NO₂/NO_x ratio and temperature at a space velocity of 20000h⁻¹: 500ppm NH₃, 500ppm NO_x, 5% O₂, 5% H₂O

위해서는 온도가 300°C 이상이 되어야 하며 온도가 감소할수록 저감 효율이 급격히 감소한다.

Fig. 7은 물과 산소가 각각 5%씩 포함되어 있을 때 NO₂/NO_x 비율과 온도 변화에 대한 NO_x 저감 효율을 계산한 결과이다. 그리고 NO₂/NO_x 비율이 0~0.2인 영역을 확대하여 Fig. 8에 나타내었다. 전체 NO_x와 NH₃의 농도는 500ppm으로 동일하며 공간속도는 20000h⁻¹이다. 모든 온도 범위에서 NO₂/NO_x 비율이 0.5일 때 변환 효율이 가장 높으며 이 최대값을 정점으로 NO₂/NO_x 비율의 감소 또는 증가에 따라 변환효율은 감소함을 볼 수 있다. 온도가 300°C 이상 일 때는 NO₂/NO_x 비율이 0.9이상인 영역을 제외

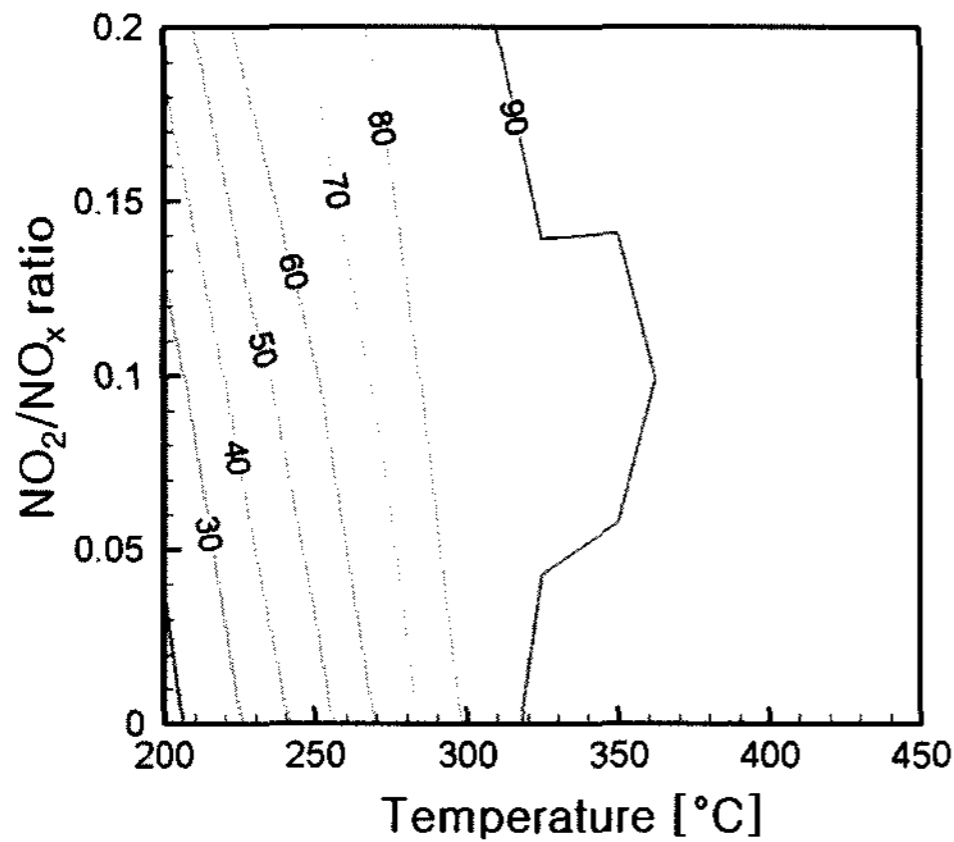


Fig. 8 NO_x conversion efficiency as a function of NO₂/NO_x ratio and temperature at a space velocity of 20000h⁻¹: 500ppm NH₃, 500ppm NO_x, 5% O₂, 5% H₂O. (Enlarged view of Fig. 7 for 0~0.2 NO₂/NO_x ratio)

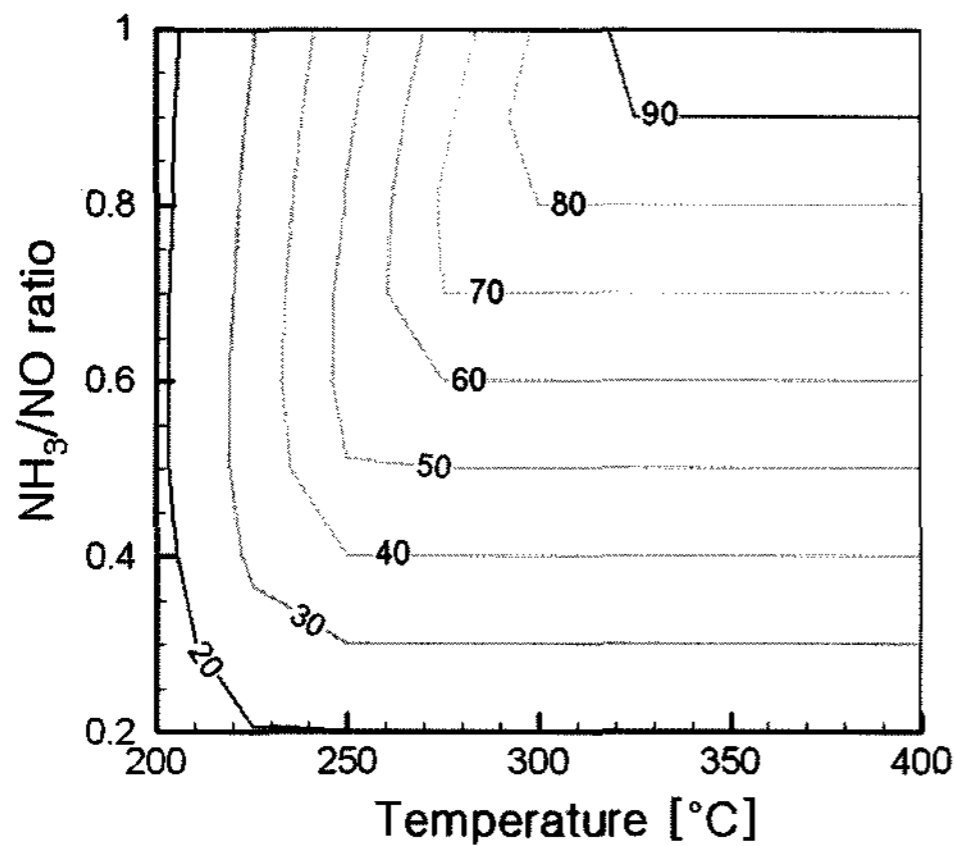


Fig. 9 NO conversion efficiency as a function of NH₃/NO ratio and temperature at a space velocity of 20000h⁻¹: 500ppm NO, 5% O₂, 5% H₂O

한 거의 전 영역에서 NO₂/NO_x 비율에 상관없이 90% 이상의 높은 변환 효율을 보이고 있다.

NH₃/NO 비율과 온도에 따른 NO 변환 효율 계산 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 물과 산소는 각각 5% 씩 그리고 NO는 500ppm이 포함 되었으며 공간속도는 20000h⁻¹이다. 모사 가스 중에 NO만 포함되어 있고 온도가 높지 않을 경우에는 (1)번 “standard SCR” 반응만이 진행되므로 NO와 NH₃는 1:1로 반응한다. 따라서 NH₃/NO 비율이 1보다 적을 경우에는 NH₃의 양에 따라서 최대의 NO 변환 효율이 결정된다.

Fig. 9를 보면 각각의 NH₃/NO 비율에 대해서 온도

가 높아질수록 변환 효율이 점차 증가하다가 결국 NH₃/NO 비율에 의해서 결정되어지는 최대 저감 효율로 수렴하는 것을 볼 수 있다. NH₃/NO 비율이 낮은 경우에는 온도가 증가함에 따라서 빠르게 최대 NO 저감 효율로 수렴하는 반면 NH₃/NO 비율이 높아질수록 더욱 높은 온도에서 최대 NO 저감 효율에 도달하는 것을 볼 수 있다. 바꾸어 말하면 낮은 온도에서는 NH₃/NO 비율을 높여도 변환 효율이 증가하지 않는 반면에 온도가 높아질수록 NH₃/NO 비율이 증가함에 따라서 NO 저감 효율도 같이 증가한다. 이러한 경향은 Gieshoff 등¹⁶⁾의 실험적 연구에서도 확인되었다.

6. 결론

바나듐 계열의 촉매 상에서 NH₃를 환원제로 하는 선택적 환원 촉매 반응을 열역학적으로 모델링하였고 산소와 물의 농도 및 NO₂/NO_x, NH₃/NO 비율에 따른 NO_x 저감 효율에 대해서 해석적인 연구를 수행한 결과는 다음과 같다.

- 1) SCR 반응은 산소의 농도에는 크게 영향을 받지 않았지만 수분의 농도에 의해서는 많은 영향을 받았다. 수분의 농도가 높을수록 SCR 반응이 억제 되었다.
- 2) NO와 NO₂의 양이 같을 (NO₂/NO_x=0.5) 때 변환 효율이 가장 높으며 이 최대값을 정점으로 NO₂/NO_x 비율의 감소 또는 증가에 따라 변환효율은 감소한다.
- 3) 낮은 온도에서는 NH₃/NO 비율을 높여도 NO 저감 효율이 증가하지 않는 반면에 온도가 높아질수록 NH₃/NO 비율이 증가함에 따라서 저감 효율도 같이 증가한다.
- 4) 200°C 이하의 저온에서 정확한 NO_x 저감 효율을 예측하기 위해서는 질산암모늄이 생성되는 반응을 반드시 고려해야 한다.

후 기

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

References

- 1) M. Koebel, G. Madia and M. Elsener, "Selective Catalytic Reduction of NO and NO₂ at Low Temperatures," *Catalysis Today*, Vol.73, No.3-4, pp.239-247, 2002.
- 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 NH₃ Slip," *Transactions of KSAE*, Vol.14, No.1, pp.68-78, 2006.
- 3) <http://www.dieselnet.com/tg.html>
- 4) L. Lietti, I. Nova, S. Camurri, E. Tronconi and P. Forzatti, "Dynamics of the SCR-DeNO_x Reaction by the Transient-Response Method," *AIChE Journal*, Vol.43, No.10, pp.2559-2570, 1997.
- 5) M. Koebel, M. Elsener and G. Madia, "Reaction Pathways in the Selective Catalytic Reduction Process with NO and NO₂ at Low Temperatures," *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol.40, No.1, pp.52-59, 2001.
- 6) G. Madia, M. Koebel, M. Elsener and A. Wokaun, "The Effect of an Oxidation Precatalyst on the NO_x Reduction by Ammonia SCR," *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol.41, No.15, pp.3512-3517, 2002.
- 7) 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: Environmental*, Vol.70, No.1-4, pp.80-90, 2007.
- 8) 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 Modeling," *Chemical Engineering Science*, Vol.59, No.22-23, pp.5301-5309, 2004.
- 9) I. Nova, C. Ciardelli, E. Tronconi, D. Chatterjee and B. Bandl-Konrad, "NH₃-NO/NO₂ Chemistry over V-based Catalysts and Its Role in the Mechanism of the Fast SCR Reaction," *Catalysis Today*, Vol.114, No.1, pp.3-12, 2006.
- 10) C. Ciardelli, I. Nova, E. Tronconi, D. Chatterjee, T. Burkhardt and M. Weibel, "NH₃ SCR of NO_x for Diesel Exhausts Aftertreatment: Role of NO₂ in Catalytic Mechanism, Unsteady Kinetics and Monolith Converter Modelling," *Chemical Engineering Science*, Vol.62, No.18-20, pp.5001-5006, 2007.
- 11) D. Tsinoglou and G. Koltsakis, "Modelling of the Selective Catalytic NO_x Reduction in Diesel Exhaust Including Ammonia Storage," *Proc. IMechE Part D: J. Automobile Engineering*, Vol.221, No.1, pp.117-133, 2007.
- 12) C. D. Depcik, *Modeling Reacting Gases and Aftertreatment Devices for Internal Combustion Engines*, Ph. D. Dissertation, The University of Michigan, 2003.
- 13) 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.
- 14) H. J. Chae, S. T. Choo, H. Choi, I. S. Nam, H. S. Yang and S. L. Song, "Direct Use of Kinetic Parameters for Modeling and Simulation of a Selective Catalytic Reduction Process," *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol.39, No.5, pp.1159-1170, 2000.
- 15) R. J. Baxter and P. Hu, "Insight into Why the Langmuir-Hinshelwood Mechanism Is Generally Preferred," *Journal of Chemical Physics*, Vol.116, No.11, pp.4379-4381, 2002.
- 16) 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.