

환원제로서 바이오디젤 혼합연료가 HC-SCR의 NOx 변환효율에 미치는 영향 연구

송호영[†] · 이민호 · 김기호

한국석유관리원 석유기술연구소

(2015년 9월 21일 접수, 2015년 11월 25일 수정, 2015년 11월 28일 채택)

The Effect of Biodiesel Blend Fuels As Reductants on NOx Conversion Efficiency of HC-SCR

Song, Hoyoung[†], Lee, Minho, Kim, Kiho

Korea Petroleum Quality & Distribution Authority

(Received 21 September 2015, Revised 25 November 2015, Accepted 28 November 2015)

요 약

본 연구는 경유를 2차 분사연료로 사용하는 HC-SCR 후처리장치에서 2차 분사연료의 바이오디젤 함량 변화(BD0, BD10, BD25)에 따른 NOx 변환특성을 분석하였다. 시험조건은 HC-SCR 장치의 특성, 2차 분사연료의 distillation 등을 고려하여 장치 전단온도는 290℃, 320℃, 350℃로 설정하였으며, 공간속도는 55,000(1/h)으로 고정하고 연료분사량을 조절하였다. Distillation 시험결과, T90은 약 350℃로 동일한 수준이었으며 바이오디젤 함량이 증가할수록 350℃보다 낮은 조건에서 증발량이 감소한다는 결과를 얻었다. 2차 분사연료에 혼합된 바이오디젤 함량이 증가할수록 NOx 저감효율은 감소하는 것을 확인하였으며 저온조건(290℃)보다 고온조건(320℃, 350℃)에서 NOx 저감율의 차이가 더 크게 발생했다. 이러한 결과는 바이오디젤의 열악한 증발특성(Distillation)과 높은 분자량인 것으로 추측된다.

주요어 : 탄화수소선택적환원촉매장치, 바이오디젤, 질소산화물, 환원제, 공간속도

Abstract - This study was aimed at analyzing NOx conversion characteristics in the HC-SCR with biodiesel content changes of the secondary fuel injection (BD0, BD10, BD25). Test conditions for temperature were set to 290℃, 320℃ and 350℃ considering the upstream temperature of a HC-SCR, distillation of the secondary injected fuels and etc. The amount of fuel injection was adjusted with a fixed space velocity of 55,000(1/h). According to the test results of distillation, the T90 was the same level about 350℃ on all test fuels and the amount of evaporation was reduced at lower than 350℃ temperature condition with increasing biodiesel content. As biodiesel content which is mixed with the secondary injected fuel is increased, NOx reduction efficiency was determined to decrease. The difference of the Nox reduction ratio in a high temperature condition(320℃ and 350℃) than the low temperature(290℃) was more significant. These results are thought to be poor evaporation properties (distillation) and high molecular weight of the biodiesel.

Key words : HC-SCR, Biodiesel, NOx, Reductant, Space velocity

[†]To whom corresponding should be addressed.

Korea Petroleum Quality & Distribution Authority
Tel : +82-43-240-7956 E-mail : offor@kpetro.or.kr

1. 서론

지구온난화를 감소시키고 화석연료의 고갈에 따른 문제를 해결하기 위한 대안으로써 바이오연료의 사용량은 지속적으로 증가하고 있다. 특히, 경유와 물성이 비슷하여 경유 엔진의 구조변경 없이 사용할 수 있는 바이오디젤이 전세계적으로 사용되고 있다. 유럽국가들은 경유에 바이오디젤을 최대 7 %까지 혼합하고 있으며 그 혼합량을 점진적으로 높일 계획이며 국내도 현재 약 2 % 수준의 바이오디젤 함량을 점진적으로 높일 계획이다.

전세계적으로 자동차 배출가스 규제는 점점 엄격해지고 있으며 규제물질(CO, THC, NOx, PM) 중 질소산화물(NOx)은 EURO 4 배출가스 규제에서 EURO 5 규제로 바뀌면서 43 % (3.5 g/kWh → 2.0 g/kWh) 강화되었다. 그리고 EURO 6로 바뀌면서 80 % (2.0 g/kWh → 0.4 g/kWh) 더 강화되었다¹⁾. 엄격해지는 배출규제를 만족시키기 위해 EGR(Exhaust Gas Recirculation), LNT(Lean NOx Trap), SCR(Selective Catalyst Reduction) 등 다양한 후처리방식이 적용되고 있다.

본 연구에서는 바이오디젤의 함량 증가로 인한 연료의 물성변화가 연료를 환원제로 사용하는 HC-SCR의 NOx 저감특성을 분석하였다.

2. 이론적 배경

2-1. 바이오디젤(Biodiesel)

바이오디젤이란 식물성 유지, 동물성 유지, 폐식용유 등의 재생가능한 자원을 촉매 존재하에서 알코올과 반응시켜 생성된 에스테르 혼합물을 말한다. 바이오디젤은 경유와 물성이 유사하여 경유에 혼합하여 압축착화 방식인 디젤엔진에 사용할 수 있다.

바이오디젤은 사용되는 원료 물질에 따라 서로 다른 물리·화학적 특성을 보인다. 대두유를 원료로한 바이오디젤은 Linoleic acid methyl ester(C18:2)와 Oleic acid methyl ester(C18:1)가 약 80 % 이고 인지지방질인 Lecithin이 약 1.5% 정도이다.

2-2. 질소산화물(NOx)

질소산화물은 일반적으로 nitric oxide(NO)와 nitrogen dioxide(NO₂)로 구성되어 있다. NO가 전체 NOx에서 70~90 % 정도 차지한다. NOx 형성의 기본원리는 대기중 질소(N₂)와 산화반응이며 부가적인 N₂ 공급원

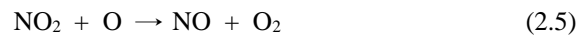
은 연료나 첨가제에 포함된 N₂이다. NOx중 NO의 형성과정은 Zeldovich mechanism을 따른다²⁾.



일반적인 화염온도에서 NO₂/NO의 비율은 무시할 수 있을 정도로 낮다. 하지만 디젤기관에서는 30 % 정도로 높은 편이다. 이러한 이유로 아래와 같은 NO₂형성과정이 제시되었다.



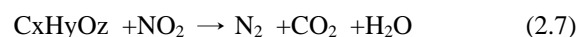
또한 아래와 같은 분해반응도 일어날 수 있다.



NOx는 온실효과에 영향을 주고 ozone의 전구체 역할을 한다. 그렇기 때문에 경유자동차의 배기가스중 NOx를 줄이는 것은 환경적으로 생리학적으로 매우 중요하다.

2-3. HC-SCR

SCR(Selective Catalyst Reduction)은 경유엔진의 배출가스 중 NOx를 선택적으로 줄이는 장치이다. 그중 HC-SCR은 HC가 함유된 연료를 포함해서 다양한 종류의 환원제가 사용될 수 있다. HC-SCR 촉매 종류에 따라 작동 온도범위가 다른 것으로 알려져 있다. Pt/Al₂O₃처럼 귀금속 계열은 주로 200~300℃ 사이의 저온영역에서 촉매활성이 나타나고 Cu-ZSM5 등은 350℃이상의 고온에서 촉매 활성이 이루어진다³⁾. 그리고 Ag/alumina 촉매는 250℃부터 활성화되어 300℃이상에서 최대효율을 나타내는 것으로 알려져 있으며 작동온도범위가 가장 넓다⁴⁾. HC-SCR은 NO가 NO₂로 활성화되고 HC 환원제는 HC-oxygenate로 활성화된다. 이때 HC-oxygenate는 NO₂와 반응하여 N₂, CO₂, H₂O를 생성한다.



3. 시험방법 및 장치

3-1. 시험용 연료

경유 엔진에 공급된 연료는 시중에 유통되는 바이오디젤을 2.0 vol % (BD0)를 함유하고 있으며 모든 시험에 동일하게 적용하였다. HC-SCR 전단에서 분사하는 연료의 바이오디젤 함량은 10 vol %와 25 vol %로 변화시켰다. 사용된 연료가 국내연료품질기준에 적합한지 여부를 판별하기 위해 밀도(KS M 2002), 인화점(KS M 2719), 증류성상(Distillation, KS M 3405) 등을 분석하였으며, HC-SCR의 NOx 변환특성에 영향을 줄 것으로 예상되는 증류성상은 온도별로 세분화하였다.

3-2. 배출가스 시험

3-2-1. 시험장치

EURO 4 대형경유엔진이 사용되었으며 주요제원은 Table 1에 표시하였다. 엔진동력계는 440 kW급 AVL AC type, 배출가스 분석기는 HORIBA MEXA 7100 DEGR이 사용되었다. NOx 분석기는 CLD(Chemiluminescence detector) 방식이 적용되었다.

본 연구에 사용된 저감장치는 HC 분사방식의 선택적환원촉매장치(SCR)이다. 경유(HC)분사장치, NRC(NOx Reduction Catalyst), DOC(Diesel Oxidation Catalyst)로 구성되어 있다. NRC의 재질은 cordierite이

며 귀금속 촉매가 코팅되어 있으며 cell density(cpsi) 300, 직경 10.5 in, 길이 6 in이다.

3-2-1. 시험조건

Table 2는 시험용 엔진(D6HA)의 다양한 시험방법에서 배기가스 평균유량, 배출가스 온도분포이다. S.V는 WHTC와 WHSC 조건(55,000 1/h)에서 가장 낮았으며 배기가스 평균온도도 다른 조건에 비해 낮았다.

세부적인 시험조건은 Table 3과 같다. HC-SCR 장치의 활성화조건, 배기가스 평균온도 분포, 2차 분사 연료의 distillation 특성 등을 고려하여 3가지 온도조건을 구현하였다. 그리고 분사량에 따른 영향을 비교하기 위해 5가지의 다른 조건을 설정하였다.

4. 시험결과 및 고찰

4-1. 물성시험결과

Table 5는 경유(BD0), 바이오디젤 100%, 그리고 혼합연료(BD10, BD25)의 물성시험결과와 시험방법이다. 경유(BD0)와 바이오디젤 100 %는 국내 품질기준을 만족하였다. 바이오디젤 함량이 증가함에 따라 density, flash point 등은 증가한 반면 sulfur content,

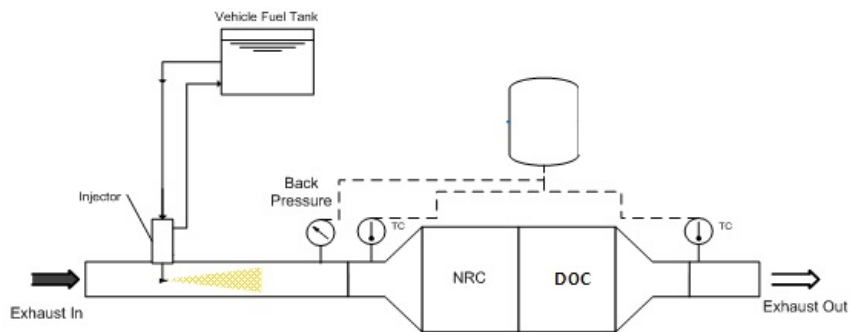


Figure 1. Schematic of HC-SCR

Table 1. Specifications of test engine

Engine Type	D6HA (With Turbocharger and Intercooler)
Emission Limits	EURO 4
Max Power(ps/rpm)	300 / 2,000
Displacement(cc)	9,960
Maker	Hyundai
After Treatment	EGR and DOC
Fuel type	CRDI

Table 2. Space velocity and exhaust temperature of test engine by test modes

Test mode	Exhaust mass flow (kg/h)	Space Velocity (1/h)	Temperature(°C)		
			AVG	Min	Max
WHTC	430.8	55,000	227.6	137	368
ETC	671.1	85,000	260.6	158	347
NRTC	820.7	105,000	256.5	196	309
WHSC	427.4	55,000	275.2	147	394
ESC	811.4	103,000	303.5	158	382
NRSC	915.2	115,000	275.5	130	364

Table 3. Test conditions

Division	Test conditions
Temperature(°C)	290
	320
	350
Space velocity(1/h)	55,000
Injection(mL/min)	9
	18
	27
	36
	45

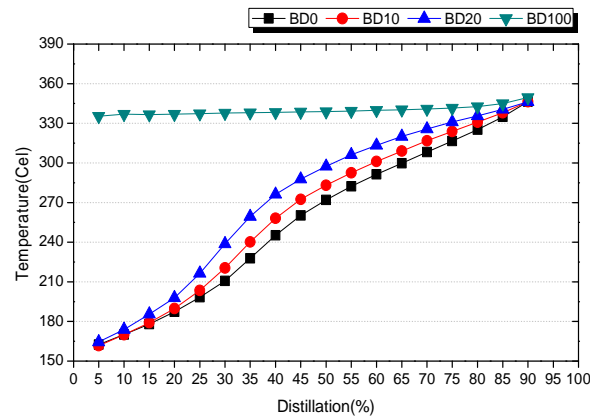


Figure 2. Distillation of test fuels

Table 4. Properties of test fuels

Items	Test Method	Results			
		BD0	BD10	BD25	BD100
Density(kg/m ³)	KS M 2002	825.1	829.1	835.5	884.2
Flash point(°C)	KS M 2719	43.5	44	45	170
Sulfur Content(mg/kg)	KS M 2027	5.891	5.551	5.565	2.088
Distillation(90 %, °C)	KS M 3405	346.4	346.3	346.2	349.2
Carbon, wt %	ASTM D 5291	78.5	77.1	77.6	71.7
Hydrogen, wt %	ASTM D 5291	13.6	13.5	13.3	12.1
Low Heating Value(MJ/kg)	KS M 2057	42512	42207.2	41550.8	37069.3
Higher Heating Value(MJ/kg)	KS M 2057	45576.4	45267.4	44566.1	39804.3
Oxidation Stability(hrs@110°C)	EN 14112/ EN 15751	54.79	17.64	9.11	2.96
FAME(g/L)	EN 14103:2011	2.6	12.4	26.6	96.9

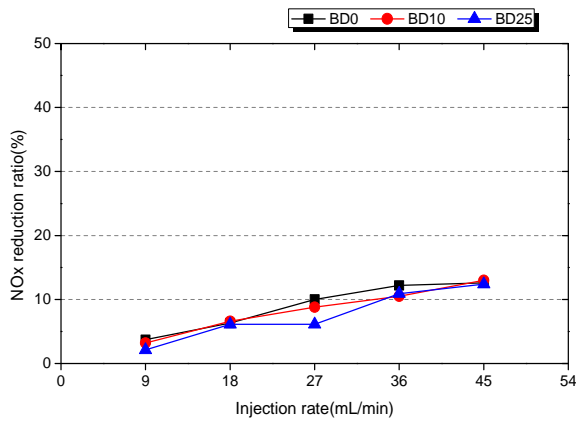


Figure 3. NOx reduction ratio at 290°C

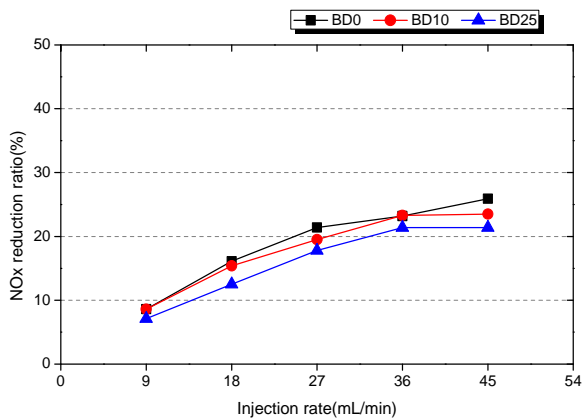


Figure 4. NOx reduction ratio at 320°C

heating value 등은 감소하였다. Distillation T90은 시료의 90%가 증발하는 온도를 의미한다. BD100의 T90이 다른 연료에 비해 약 3°C 높았으나 다른 3가지 연료는 동일한 결과를 보였다.

Figure 2는 4가지 연료의 증발비율에 따른 온도를 나타내는 결과이다. BD100은 330°C에서 350°C의 좁은 영역에서 대부분 증발하는 것으로 나타났다. 이는 BD100이 대부분 C16과 C18의 두 가지 분자구조를 가지기 때문이다. BD0는 상대적으로 넓은 온도범위에서 증발하는 특성을 보였다. 이 또한 분자구조와 연관성이 높다. 바이오디젤 함량이 증가함에 따라 동일 온도조건에서 증발량이 감소하는 결과를 보였다. 실험 조건중 하나인 320°C에서 BD0는 77.0%, BD10은 72.3%, BD25는 65.0%로 큰 차이가 있었다. 이는 경유에 비해 상대적으로 분자량이 높은 바이오디젤의 함량이 증가하기 때문인 것으로 판단된다.

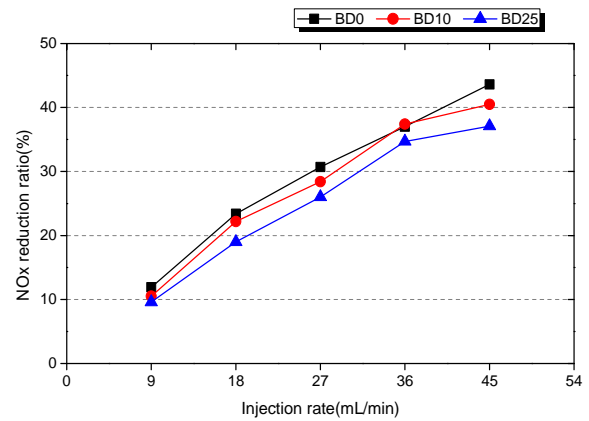


Figure 5. NOx reduction ratio at 350°C

4-2. NOx 저감을 시험결과

Figure 3은 290°C에서 바이오디젤 함량에 따른 NOx 저감을 결과이다. 분사량이 9 mL/min에서 45 mL/min으로 9 mL/min씩 증가할수록 NOx 저감율도 비례적으로 증가하였다. BD0대비 BD10과 BD25는 상대적으로 낮은 NOx저감율을 보였으나 차이는 미미하였다. 이는 배출가스 온도가 SCR촉매의 활성화 온도보다 낮아 연료의 물성에 의한 차이보다 배출가스 온도의 영향이 더 크게 기여한 것으로 판단된다. 미미한 차이이긴 하지만 바이오디젤 함량이 증가함에 따라 대부분의 분사조건에서 NOx 저감율이 감소하는 경향을 보였다.

Figure 4는 320°C에서 연료별 NOx 저감을 결과이다. 분사량별 저감율은 290°C보다 높은 결과를 보였다. 분사량이 증가할수록 저감효율은 비례적으로 증가하였다. 각 분사량에서 BD10은 BD0와 동일한 저감효율을 보이는 경우도 있었지만 미미하게 낮은 저감율을 보였다. 반면 BD25는 모든 분사조건에서 BD0과 BD10보다 큰 저감율 감소를 보였다.

Figure 5는 350°C에서 연료별 NOx 저감을 결과이다. 다른 온도조건보다 높은 저감율을 보였으며 분사량과 저감율의 상관관계도 더 높게 나타났다. 이는 2차 분사연료가 촉매 활성화 온도조건에서 HC-slip 없이 NOx 변환반응에 대부분 소모되었기 때문인 것으로 판단된다. BD10은 대부분의 조건에서 BD0보다 미미하게 낮은 저감율을 보였으며 BD25는 두 가지 연료보다 확연히 낮은 저감율을 보였다.

4-3. 고찰

HC-SCR의 selective reduction mechanism에서 산

소(O)는 NO와 hydrocarbon을 활성화시키고 NO를 반응성이 더 좋은 NO₂로 산화시키는 긍정적인 영향을 미치는 것으로 보고되고 있다⁵⁾⁶⁾. 하지만 본 연구에서는 바이오디젤이 함유한 산소의 긍정적인 효과는 확인할 수 없었다. 이러한 결과의 원인으로는 첫째, 증발특성이 상대적으로 열악한 바이오디젤이 액상으로 촉매표면에서 침착되고 기화되면서 촉매온도를 감소시키고 반응면적을 감소시킨 결과이거나, 둘째, 경우에 비해 상대적으로 분자량이 큰 바이오디젤(C16, C18)이 촉매표면에 침착되는 비선택적 피독(nonselective poisoning) 혹은 fouling으로 인한 영향인 것으로 추측된다.

5. 결론

HC-SCR 장치에 사용되는 2차 분사연료의 바이오디젤 함량 증가에 따른 NOx 저감특성을 연구한 결과는 다음과 같다.

- 1) Distillation 시험결과, 바이오디젤은 330 °C에서 350 °C사이의 좁은 영역에서 90 %이상 증발하였고 경우는 160 °C부터 점진적으로 증발하여 350 °C에서 90 %이상 증발하였다. 혼합연료는 바이오디젤 함량이 증가할수록 350 °C이하 조건에서 증발량은 줄어들었다.
- 2) HC-SCR의 NOx 저감효율은 배출가스의 온도가 높을수록 높게 나타났으며 분사량이 증가할수록 저감효율이 증가하는 것을 확인하였다. 350 °C조건에서 분사량과 NOx 저감효율은 높은 상관관계를 보였다.
- 3) 배출가스 온도가 낮은 조건(290 °C)에서는 바이오디젤 함량 증가에 따른 NOx 저감율의 차이가 작게 나타났으나 배출가스 온도가 높은 조건(320 °C, 350 °C)에서는 바이오디젤 함량이 증가할수록 저감율의 차이가 커지는 것을 확인하였다.
- 4) 본 연구를 통해 HC-SCR의 환원제로 사용되는 2차 분사연료의 바이오디젤 함량이 증가함에 따라 NOx 저감율이 감소한다는 사실을 확인하였다.

References

- 1) Dieselnet, Emission standards-european union,

www.dieselnet.com, 2015

- 2) SIMBARASHE WILSON TIMOTHY SITSHEBO, HC-SCR of NOx Emissions Over Ag-Al₂O₃ Catalysts Using Diesel Fuel As A Reductant, Doctor of Philosophy, The University of Birmingham, 2010
- 3) C. H. Lee; K. C. Oh; D. J. Kim; C. B. Lee; H. S. Lee; T. M. Kim, Development of HC-SCR System Configuration for Improvement of NOx Reduction Rate on Heavy Duty Diesel Engine, KSAE Annual Conference Proceedings, 2008
- 4) Viola, M., HC-SCR Catalyst Performance in Reducing NOx Emissions from a Diesel Engine Running Heavy Duty Transient Test Cycles with Diesel Fuel and Ethanol as The Reductants, SAE Technical Paper 2009-01-2775, 2009
- 5) Zhiming Liu; Seong Ihl Woo, Recent Advances in Catalytic DeNOx Science and Technology, Catalysis Reviews, 2010, 48: 1, 43-89
- 6) Erol Seker; Erdogan Gulari, Activity and N₂ Selectivity of Sol-Gel Prepared Pt/Alumina Catalysts for Selective Nox Reduction, Journal of Catalysis, 2000, 194, 4-13