

디젤 SCR 후처리장치 내 공간속도가 NOx 저감에 미치는 영향

왕태중* · 백승욱* · 강대환** · 길정기*** · 여권구***

Effect of Space Velocity on the DeNOx Performance in Diesel SCR After-Treatment System

Tae Joong Wang*, Seung Wook Baek**, Dae Hwan Kang**, Jung Ki Kil***, Gwon Koo Yeo***

ABSTRACT

The present study conducted a numerical modeling on the diesel SCR (selective catalytic reduction) system using ammonia as a reductant over vanadium-based catalysts (V_2O_5 - WO_3 / TiO_2). Transient modeling for ammonia adsorption/desorption on the catalyst surface was firstly carried out, and then the SCR reaction was modeled considering for it. In the current catalytic reaction model, we extended the pure chemical kinetic model based on laboratory-scale powdered-phase catalyst experiments to the chemico-physical one applicable to realistic commercial SCR reactors. To simulate multi-dimensional heat and mass transfer phenomena, the SCR reactor was modeled in two dimensional, axisymmetric domain using porous medium approach. Also, since diesel engines operate in transient mode, the present study employed an unsteady model. In addition, throughout simulations using the developed code, effects of space velocity on the DeNOx performance were investigated.

Key Words : Diesel, After-Treatment System, SCR, Catalytic Reaction, Space Velocity

기 호 설 명

R_a 흡착률	ϵ 다공도
R_d 탈착률	θ 표면점유율
R_{NO} NOx 저감률	Ω 촉매흡착용량

1. 서 론

연료 경제성, 차량 내구성, 이산화탄소 배출의 저감 등 가솔린에 비해 디젤엔진이 갖는 여러가지 매력적인 장점으로 인해 디젤자동차의 점유율이 향후 점차 확대될 것으로 예상되고 있다. 이러한 디젤차 시장의 팽창과 관련하여 우선적으로 해결해야 할 가장 큰 과제 중의 하나는 배기가스 문제이다. 현재, 디젤자동차의 배출가스 중 유해

가스로 규제하는 성분은 일산화탄소(carbon monoxide, CO), 탄화수소(hydrocarbon, HC), 질소산화물(nitrogen oxides, NOx), 입자상물질(particulate matters, PM) 등이며 앞으로도 규제는 더욱 엄격해질 전망이다.

가솔린의 경우 이론공연비(stoichiometric) 부근에서 삼원촉매(three way catalyst, TWC)를 이용하지만 디젤엔진은 희박공연비(lean air-fuel ratio)에서 작동하므로 TWC의 적용이 곤란하며, 따라서 디젤전용의 후처리장치 사용이 필요하다. 현재, 디젤 유해가스 저감장치로는 DOC(diesel oxidation catalyst), DPF(diesel particulate filter trap), SCR(selective catalytic reduction) 등이 하나 또는 복합시스템을 이루면서 사용되고 있고

* 한국과학기술원 기계공학과

† swbaek@kaist.ac.kr

** 오텍(주) 기술연구소

*** 현대자동차(주) 배기연구팀

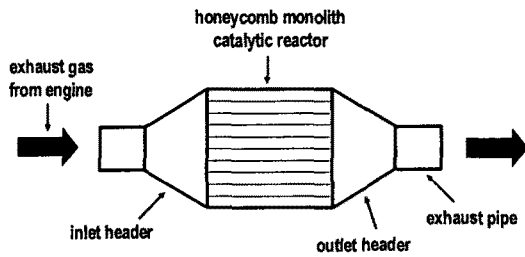


Fig. 1 Schematic of diesel SCR system

또한 사용될 전망이다. 본 연구에서 다룰 디젤차량용 SCR 시스템은 암모니아(ammonia, NH_3) 또는 HC를 환원제(reductant)로 이용하여 선택적 촉매반응에 의해 디젤배출가스로부터 NO_x 를 저감하는 장치이다. SCR 시스템은 전세계적으로 1970년대 이후 다양한 연료를 사용하는 여러 산업용 설비에 적용되어 NO_x 의 저감을 위해 사용되어 왔기 때문에 이미 시장에서 검증이 완료된 시스템이라 하겠다. 특히, 차량에 적용되는 이동형(mobile) SCR 기술은 Euro-V(2008)와 같은 미래의 NO_x 배출규제를 만족하기 위한 유일한 기술로 평가되고 있다 [1].

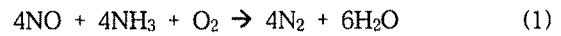
디젤차량용 SCR 시스템은 압력손실이 적으면서 배기가스와의 접촉면적을 상대적으로 많이 제공하는 하니컴 모노리스(honeycomb monolith) 형태의 반응기를 주로 사용한다. 본 연구에서는 바나듐(vanadium) 계열의 촉매에 대하여 NH_3 를 환원제로 이용하는 모노리스 형태의 SCR 반응기에 대한 모델링을 수행하였으며, 시스템에 대한 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. NH_3 -SCR 반응기 내에서는 기체상의 반응물이 배기가스로부터의 확산에 의해 고체상의 촉매표면에 흡착되고, 흡착된 반응물 사이에 화학반응이 일어난 후 생성물이 다시 표면으로부터 탈착되어 가스유동에 섞여 배출되는 형태로 반응이 진행된다. 특히, NH_3 -SCR 반응기 내부에서는 저감하고자 하는 NO 와 환원제로 사용되는 NH_3 의 흡착특성이 서로 다른데, NH_3 는 촉매표면에 강하게 흡착되는 반면 NO 는 약하게 흡착되거나 또는 기체상으로 직접 반응에 참여한다고 알려져 있다 [2, 3]. 따라서 본 연구에서는 NH_3 의 흡·탈착 및 이를 고려한 SCR 반응을 차례로 모델링하였으며, 또한 모노리스 반응기는 다공성 매질(porous medium)로 단순화하여 그 내부에서 일어나는 열 및 물질 전달현상을 모델링하였다.

NH_3 -SCR 시스템은 촉매와 반응물의 상이 서로 다른 이질촉매시스템(heterogeneous catalyst system)이기 때문에 화학적·물리적으로 매우 다양한 인자에 의해 시스템의 성능, 즉 NO_x 의 전환율(conversion rate)이 결정된다 [4, 5]. 특히 본 연구에서는 디젤배기가스가 촉매 연소기 내부

에 머무르는 거주시간(residence time)의 지표가 되는 공간속도(space velocity)가 NO_x 의 저감에 미치는 영향을 개발된 수치해석 프로그램을 이용하여 살펴보았다.

2. 모델링

NH_3 -SCR 반응기 내에서는 우리가 원하는 선택적(selective) NO_x 제거반응과 원하지 않는 비선택적(non-selective) 반응들이 경쟁적으로 일어나며, 이들 중 가장 주요한 반응은 식 (1)과 같다. 본 연구에서는 식 (1)의 반응이 NH_3 -SCR 시스템 내 NO_x 관련 반응을 대표한다고 가정한다.



2.1 SCR 반응속도론

촉매표면에서 NH_3 의 질량보존은 다음과 같다.

$$\frac{\partial \theta_{\text{NH}_3}}{\partial t} = R_a - R_d - R_{\text{NO}} \quad (2)$$

여기서, θ_{NH_3} 는 NH_3 의 촉매표면점유율(surface coverage)을, R_a 와 R_d 는 각각 흡착률(adsorption rate)과 탈착률(desorption rate)을, R_{NO} 는 SCR 반응에 의한 NO 의 감소율을 의미한다. 반응기 내부에서 유동의 축방향 확산(axial dispersion)을 무시한 기체상 NH_3 질량보존은 다음과 같다.

$$\epsilon \frac{\partial C_{\text{NH}_3}}{\partial t} = -\epsilon u \frac{\partial C_{\text{NH}_3}}{\partial x} + (1-\epsilon)\Omega(R_d - R_a) \quad (3)$$

여기서, C_{NH_3} 는 기체상 NH_3 몰농도, ϵ 은 반응기의 다공도(porosity), u 는 유동속도, Ω 는 촉매의 흡착용량(adsorption capacity)을 나타낸다. 또한, NH_3 의 촉매표면으로의 흡착률은 다음과 같이 Arrhenius 형태로 표현할 수 있다.

$$R_a = k_a^0 \exp\left(-\frac{E_a}{R_u T_s}\right) C_{\text{NH}_3} (1 - \theta_{\text{NH}_3}) \quad (4)$$

여기서, k_a^0 는 반응상수, R_u 는 일반기체상수, T_s 는 촉매표면온도를 의미한다. 이 때, 바나듐 계열의 촉매에 대한 NH_3 의 흡착은 기존의 연구들 [6, 7]에 의해 비활성화(non-activated) 과정임이 알려져 있으므로 흡착에 필요한 활성화에너지, E_a 는 영(zero)으로 둘 수 있다. NH_3 의 탈착률 또한 다음과 같이 Arrhenius 형태로 표현된다.

$$R_d = k_d^0 \exp\left(-\frac{E_d}{R_u T_s}\right) \theta_{\text{NH}_3} \quad (5)$$

여기서, k_d^0 는 반응상수, E_d 는 탈착에 필요한 활성화에너지를 나타내며, 식 (6)과 같은 Temkin 모델을 사용하였다.

$$E_d = E_d^0 (1 - \alpha \theta_{\text{NH}_3}) \quad (6)$$

여기서, E_d^0 는 θ_{NH_3} 가 영(zero)일 때의 탈착 에너

Table 1 Kinetic parameters for the SCR reaction over V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalyst [8]

Parameters	Values
k_a^0	0.487 [m ³ /(mol·s)]
k_d^0	2.67×10 ⁵ [1/s]
E_d^0	22.9 [kcal/mol]
α	0.405
$\Omega'[(1-\epsilon)/\epsilon \times \Omega]$	270 [mol _{NH₃} /m ³]
k_{NO}^0	7.19×10 ⁵ [m ³ /(mol·s)]
E_{NO}	14.2 [kcal/mol]
$\theta^*_{NH_3}$	0.121

지를, α 는 종속상수(dependence parameter)를 의미한다. SCR 반응에 의해 소비되는 기체상 NO의 질량보존은 다음과 같다.

$$\epsilon \frac{\partial C_{NO}}{\partial t} = -\epsilon u \frac{\partial C_{NO}}{\partial x} - (1-\epsilon)\Omega R_{NO} \quad (7)$$

여기서, SCR 반응률은 다음과 같다.

$$R_{NO} = k_{NO} C_{NO} \theta^*_{NH_3} \left[1 - \exp\left(-\frac{\theta_{NH_3}}{\theta^*_{NH_3}}\right) \right] \quad (8)$$

여기서, $\theta^*_{NH_3}$ 는 NH₃의 임계표면점유율(critical surface coverage)을 의미한다. 또한, k_{NO} 는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$k_{NO} = k_{NO}^0 \exp\left(-\frac{E_{NO}}{R_u T_s}\right) \quad (9)$$

여기서, k_{NO}^0 는 반응상수, E_{NO} 는 SCR 반응의 활성화에너지를 의미한다. 또한, SCR 반응의 결과 생성되는 기체상 N₂의 질량보존은 다음과 같다.

$$\epsilon \frac{\partial C_{N_2}}{\partial t} = -\epsilon u \frac{\partial C_{N_2}}{\partial x} + (1-\epsilon)\Omega R_{NO} \quad (10)$$

이상의 NH₃ 흡·탈착을 고려한 SCR 반응상수는 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 촉매에 대한 Lietti 등 [8]의 실험결과를 이용하였으며 Table 1에 나타내었다.

2.2 반응기 내부 열 교환

허니컴 모노리스 형태의 SCR 반응기 내부에서는 배기가스와 촉매표면 사이에 열전달이 일어나며, 이를 모사하기 위해 반응기 내부는 기체상과 고체상을 모두 고려한 다공성매질접근법(porous medium approach)을 이용하여 2차원 축대칭으로 모델링 하였다. 고체상에 대한 에너지 보존식은 다음과 같다.

$$(1-\epsilon)\rho_s c_{p,s} \frac{\partial T_s}{\partial t} = (1-\epsilon)k_x \frac{\partial^2 T_s}{\partial x^2} + (1-\epsilon)k_r \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T_s}{\partial r} \right) - h_{s,f} a_{s,f} (T_s - T_g) + a_c n_{sat} \sum (-\Delta H_i) R_i \quad (11)$$

여기서, ρ_s 는 고체의 밀도, $c_{p,s}$ 는 고체의 비열, k_x 는 고체의 축방향 열전도도, k_r 은 반경방향 열전도도, $h_{s,f}$ 는 기체상과 고체상 사이의 대류열전달계수, $a_{s,f}$ 는 대류열전달 면적, T_g 는 기체상 온도, a_c 는 반응기 단위 체적당의 촉매 표면적, n_{sat} 는 촉매 단위 표면적당 흡착 가능한 몰수, $-\Delta H_i$ 는 반응열, R_i 는 촉매표면에서의 반응률을 의미한다. 또한, 기체상에 대한 에너지 보존식은 다음과 같다.

$$\epsilon \frac{\partial (\rho_g c_{p,g} T_g)}{\partial t} = -\frac{\partial (\rho_g c_{p,g} T_g u_D)}{\partial x} + h_{s,f} a_{s,f} (T_s - T_g) \quad (12)$$

여기서, ρ_g 는 기체의 밀도, $c_{p,g}$ 는 기체의 비열, u_D 는 Darcean 속도 [9]를 의미한다. 이 때, 식 (11)과 (12)를 살펴보면 두 식이 서로 열교환 항에 의해 연결(coupled)되어 있음을 확인할 수 있으며, 특히 반응열 항은 고체 에너지 식에서만 볼 수 있으므로 촉매표면에서의 화학반응만이 고려되고 있음을 알 수 있다.

이상의 식에서 주의할 것은 고체 온도를 제외한 변수들에 대한 지배방정식이 1차원의 형태로 나타나 있지만, 사실 모든 변수들은 공간에 대한 2차원 함수라는 것이다. 왜냐하면 각 변수들의 값에 영향을 주는 고체 온도가 2차원 함수이기 때문이다. 따라서 2차원의 고체 온도가 결정되면 1차원 방정식에 의해 지배되는 변수들이 각 반경 방향 위치에서 축방향으로 풀이된다.

2.3 초기조건 및 경계조건

초기조건으로는 NH₃의 촉매표면 점유율, 모든 화학종 농도, 기체와 고체 온도의 초기 값을 다음과 같이 모두 영(zero)으로 두었다.

$$\theta_{NH_3}(0, x, r) = 0 \quad (13)$$

$$C_i(0, x, r) = 0, \quad i = NH_3, NO, N_2 \quad (14)$$

$$T_g(0, x, r) = T_s(0, x, r) = 0 \quad (15)$$

화학종 농도에 대한 경계조건으로는 반응기 입구($x=0$)에서는 배기가스 유입조건을 대입하였으며, 출구($x=L$)에서는 다음과 같이 Neumann 조건을 적용하였다.

$$\frac{\partial \theta_{NH_3}(t, L, r)}{\partial x} = 0 \quad (16)$$

$$\frac{\partial C_i(t, L, r)}{\partial x} = 0, \quad i = NH_3, NO, N_2 \quad (17)$$

고체온도에 대한 경계조건으로는 다음과 같이 반응기 입구와 출구, 그리고 대칭 경계($r=0$)에서는 단열(adiabatic) 조건을 적용하였으며 외부와 접하는 경계($r=R$)에서는 열손실을 고려하였다.

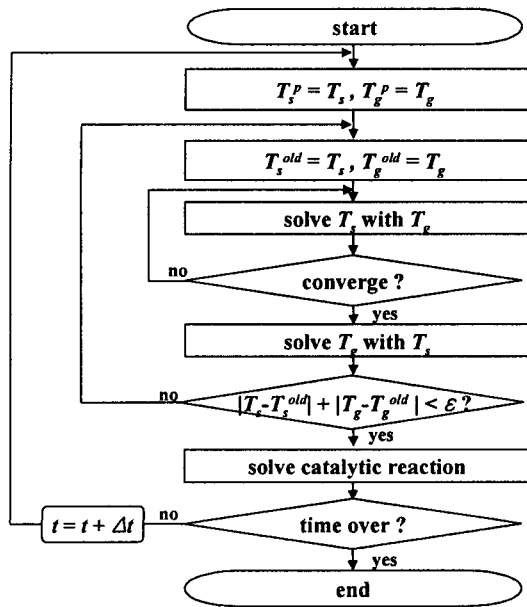


Fig. 2 Computational flow chart for getting the overall solutions

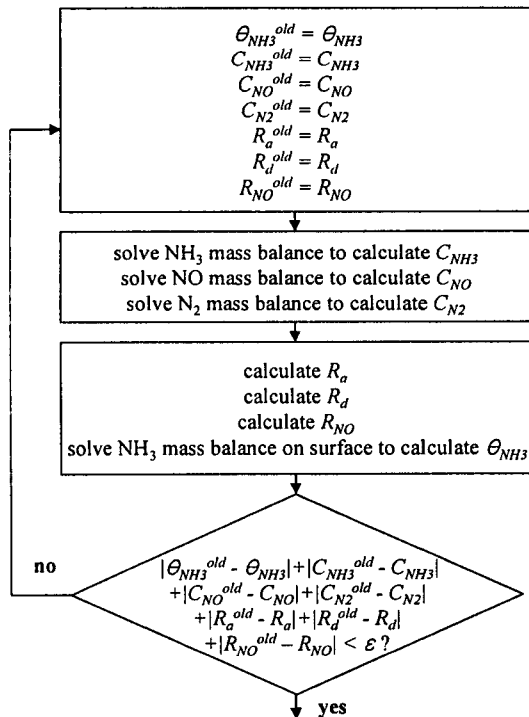


Fig. 3 Computational flow chart for the calculation of catalytic reaction

$$\frac{\partial T_s(t, 0, r)}{\partial x} = 0 \quad (18)$$

$$\frac{\partial T_s(t, L, r)}{\partial x} = 0 \quad (19)$$

$$\frac{\partial T_s(t, x, 0)}{\partial x} = 0 \quad (20)$$

$$h_\infty(T_s - T_\infty) = -k_{sh} \frac{\partial T_s}{\partial r} \text{ at } r = R \quad (21)$$

식 (21)에서 h_∞ 는 촉매연소기 외부덮개(outer shell)와 외부 기체 사이의 대류열전달계수, T_∞ 는 외기의 온도, k_{sh} 는 외부덮개의 열전도도를 의미한다. 또한 기체온도에 대한 경계조건으로는 반응기 입구에서는 배기가스 유입온도를 대입하였으며, 출구에서는 다음과 같이 Neumann 조건을 적용하였다.

$$\frac{\partial T_g(t, L, r)}{\partial x} = 0 \quad (22)$$

2.4 수치해법

이상의 편미분 형태로 나타내어진 지배방정식들은 오일러 내재적 방법(Euler implicit method)을 이용하여 선형화하였고, 선형화된 지배방정식은 TDMA(tri-diagonal matrix algorithm)를 이용하여 풀이하였다. 특히 고체상의 에너지 방정식은 Line-by-Line 방법에 의해 풀이하였다. 이상의 촉매반응 및 열전달에 관련된 모든 지배방정식의 풀이를 위한 알고리즘은 Fig. 2에 나타내었으며, 특히 촉매반응에 대한 알고리즘은 Fig. 3에 나타내었다.

3. 결과 및 토의

3.1 촉매반응모델 검증

V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 촉매에 대해 NH_3 흡·탈착을 고려한 SCR 모델링 결과를 Lietti 등 [8]의 실험과 비교하였으며, Fig. 4에 도시하였다. 이 때, NO의 입구농도는 700 ppm으로 일정하게 유지하였고, NH_3 입구농도는 0 sec에서부터 700 ppm을 유지하다가 1250 sec에서 유입을 중단하는 계단 형태의 입력을 가하였다. Figure 4의 표면온도 493 K인 경우를 보면, 초기 400 sec까지는 NH_3 가 거의 배출되지 않으며, NO의 농도 감소 및 유입되지 않던 N_2 가 검출되고 있는데, 이는 모두 SCR 반응의 결과이다. 또한, NO와 N_2 의 이론 반응비가 1:1 이므로 소비되는 NO와 생성되는 N_2 의 몰수가 동일함을 확인할 수 있다. 그리고 Fig. 4의 두 가지 표면온도에 대한 결과를 비교해보면, 표면온도가 증가할수록 NO의 전환률 또한 증가함을 알 수 있다.

Figures 5와 6에는 SCR 반응기 내부에서

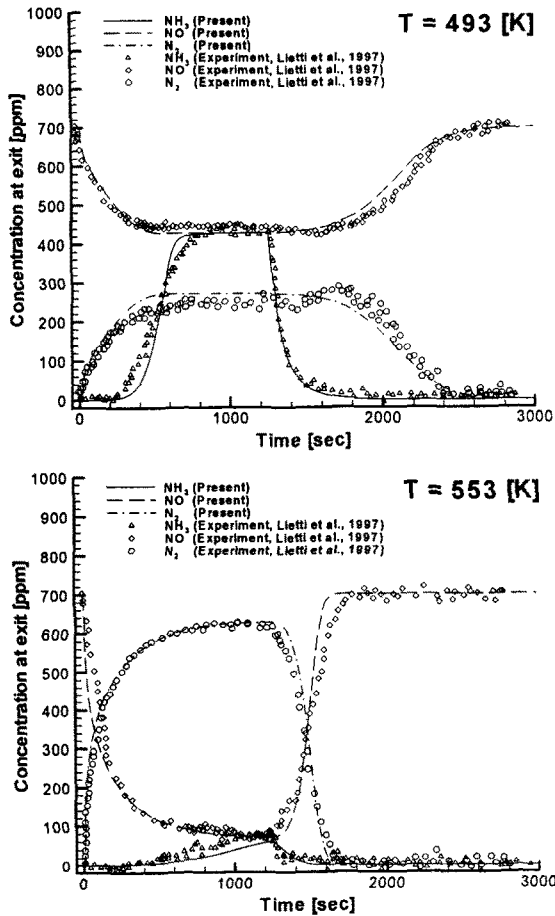


Fig. 4 Step-feed and shut-off of NH₃ in NO over V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalyst

어는 배기가스와 촉매담체 사이의 열교환 현상 및 NO 저감에 대한 모사 결과를 도시하였다. 계산에 사용된 조건으로는 다음과 같다; Reactor Length = 5.66 in, Reactor Diameter = 5.66 in, Cell Density = 400 cpsi, Substrate Wall Thickness = 4 mm, Initial Solid Temperature = 20 °C, Inlet Gas Temperature = 200 °C, Inlet NO Concentration = 700 ppm (uniform), Inlet NH₃ Concentration = 700 ppm (uniform). 각각의 결과는 세 가지의 다른 공간속도에 대한 모사를 나타내고 있다. Figure 5는 고온의 배기가스가 유입되고 30 sec가 지난 후의 결과를 나타내고 있는데, 공간속도가 증가할수록 고온의 배기가스로부터 촉매담체로의 열전달이 빠르게 진행되고 있음을 알 수 있다. 이는 공간속도가 증가할수록 단위 시간당 유입되는 고온의 배기가스 양이 많기 때문이다. 또한 최대온도가 반응기의 중앙부분에서 나타나고 있는데, 이는 SCR 반응에 의한 영향으로 그 부분에서 반응이 가장 활발

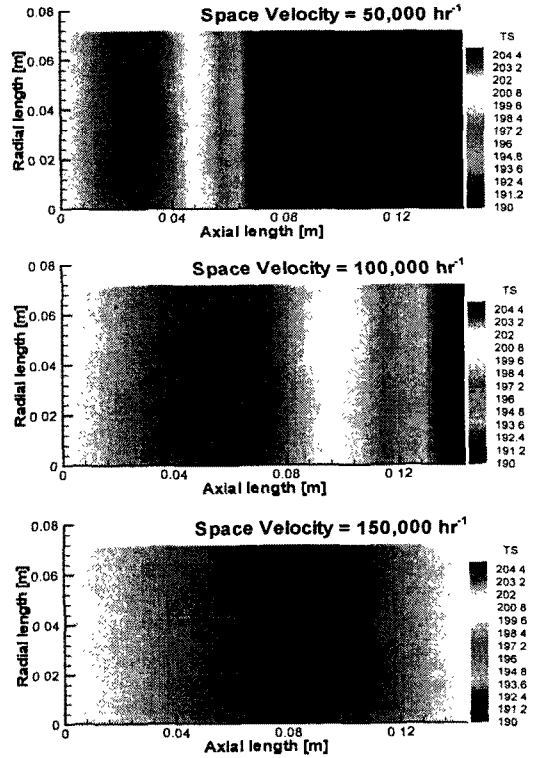


Fig. 5 Temperature distribution in solid phase (at time = 30 sec)

하게 일어나고 있음을 의미한다. Figure 6은 Fig 5의 각 결과에 대응하는 NO의 저감을 시간에 따라 나타내고 있다. 결과에서 볼 수 있듯이 공간속도가 증가할수록 NO 저감률이 낮아짐을 알 수 있다. 하지만 대략 50 sec까지의 유입 초기에는 공간속도가 클수록 촉매의 온도도 빠르게 증가하므로, 빠른 공간속도와 높은 촉매온도의 효과가 서로 상쇄되어 NO 저감률이 거의 같아짐을 볼 수 있다. 또한 Fig. 6의 세 결과를 비교하면 공간속도가 클수록 SCR 반응이 정상상태에 더 빨리 다다름을 알 수 있는데, 이는 공간속도가 클수록 반응기 내부 촉매표면이 NH₃ 흡착과 탈착에 대해 더 빨리 포화상태에 이르기 때문이다.

4. 결론

본 연구에서는 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 촉매를 사용하는 모노리스 형태의 NH₃-SCR 반응기 내에서 일어나는 NH₃ 흡-탈착을 고려한 SCR 반응에 대한 모델링을 수행하였으며, 이를 이용한 수치모사를 통해 공간속도가 NO 저감에 미치는 영향에 대해 살펴보았다. 본 연구를 통한 결론을 요약하면 다음과 같다.

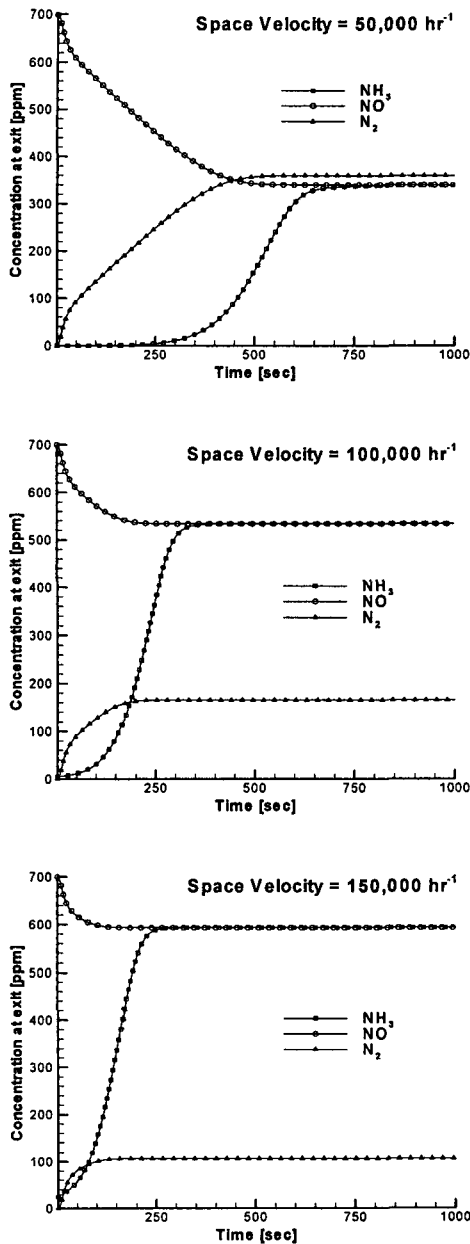


Fig. 6 Transient NO reduction histories under SCR reaction

- (1) 공간속도가 클수록 단위 시간당 더 많은 양의 열에너지가 배기가스를 통해 유입되므로 촉매표면의 온도가 빠르게 증가한다.
- (2) 공간속도가 커지면 배기가스의 반응기 내 체류시간이 짧아지므로 NO 저감률이 감소한다. 하지만 배기가스 유입의 초기에는 촉매온도의 빠른 증가로 인해 NO 저감률에 큰 차이를 보이지 않는다.

후 기

본 연구는 환경부 Eco-STAR project (무·저공해자동차사업단)의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] <http://www.Dieselnet.com>, "Selective Catalytic Reduction", Dieselnet Tech. Guide, 2002.
- [2] T. Z. Srnak, J. A. Dumesic, B. S. Clausen, E. Törnqvist and N. Y. Topsøe, "Temperature-Programmed Desorption/Reaction and in Situ Spectroscopic Studies of Vanadia/Titania for Catalytic Reduction of Nitric Oxide", J. Catal., Vol. 135, 1992, pp. 246-262.
- [3] N. Y. Topsøe, J. A. Dumesic, and H. Topsøe, "Vanadia-Titania Catalysts for Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide by Ammonia-II. Studies of Active Sites and Formulation of Catalytic Cycles", J. Catal., Vol. 151, 1995, pp. 241-252.
- [4] <http://www.Dieselnet.com>, "Catalyst Fundamentals", Dieselnet Tech. Guide, 2000.
- [5] R. Wanker, H. Granter, G. Bachler, G. Rabenstein, A. Ennemoser, R. Tatschl, and M. Bollig, "New Physical and Chemical Models for the CFD Simulation of Exhaust Gas Lines: A Generic Approach", SAE 2002-01-0066, 2002.
- [6] L. Lietti, P. Forzatti, G. Ramis, G. Busca, and F. Bregani, "Potassium Doping of Vanadia/Titania de-NOxing Catalysts: Surface Characterisation and Reactivity Study", Appl. Catal. B: Env., Vol. 3, 1993, pp. 13-35.
- [7] L. Lietti and P. Forzatti, "Temperature Programmed Desorption/Reaction of Ammonia over V2O5/TiO2 De-NOxing Catalysts", J. Catal., Vol. 147, 1994, pp. 241-249.
- [8] L. Lietti, I. Nova, S. Camurri, E. Tronconi, and P. Forzatti, "Dynamics of the SCR-DeNOx Reaction by the Transient-Response Method", AIChE J., Vol. 43, 1997, pp. 2559-2570.
- [9] M. Kaviany, Principles of Heat Transfer in Porous Media, 2nd Edition, Springer-Verlag New York, Inc., 1995.