

# DOC-DPF-SCR 시스템에 의한 디젤 배기 내 NO<sub>x</sub>, 입자상 물질 저감 과정의 일관 모델링 및 성능 예측

정 승 채<sup>1)</sup> · 윤 응 섭<sup>\*2)</sup>

연세대학교 기계공학과 대학원<sup>1)</sup> · 연세대학교 기계공학과<sup>2)</sup>

## Unified Modeling and Performance Prediction of Diesel NO<sub>x</sub> and PM Reduction by DOC-DPF-SCR System

Seung-chai Jung<sup>1)</sup> · Woong-sup Yoon<sup>\*2)</sup>

<sup>1)</sup>Department of Mechanical Engineering, Graduated School, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

<sup>2)</sup>Department of Mechanical Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

(Received 28 November 2007 / Accepted 2 January 2008)

**Abstract** : Computer methods with simplified mathematical models in conjunction with empirical model parameters can be efficiently practiced into an optimization of a diesel aftertreatment system. Components of prime interests are diesel particulate filter, diesel oxidation catalyst and de-NO<sub>x</sub> catalytic converter. de-NO<sub>x</sub>, de-PM, and de-HC processes in each part are individually modeled, formulated and then combined into an integrated analysis procedure for a unified simulation of the diesel emission aftertreatment. The model is empirically tuned and validated with comprehensive engine and laboratory data. The effects of emission species and space velocity on the NO<sub>x</sub> and soot reductions are parametrically investigated. A lowered NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> ratio due to PM oxidation in DPF contributes to promote the NO<sub>x</sub> reduction by SCR at intermediate gas temperatures. NO<sub>x</sub> reduction is inert to the PM oxidation at high temperatures. Rate of PM trapping strongly depends on temperature and NO<sub>x</sub> concentration.

**Key words** : NH<sub>3</sub>-SCR(암모니아 선택적 환원 촉매), DOC(디젤 산화 촉매), DPF(입자상 물질 필터)

### 1. 서 론

디젤 배기는 유기물과 무기물의 혼합물로 이루어진 기상, 액상, 고상의 물질로 이루어져 있다. 디젤 배기의 대표적인 유기화합물로는 탄화수소(HC)가 있으며 주로 연소되지 못한 연료나 윤활유로부터 발생된다. 이들은 기체상으로 존재하기도 하지만 고상의 탄소 입자에 흡착된 형태로 존재하기도 하고 응축되어 액상이 되기도 한다. 무기물질로는 대표적으로 질소산화물(NO<sub>x</sub>), 일산화탄소(CO) 그리고 탄소 입자 등이 있는데 탄소 입자는 고체 상태로

NO<sub>x</sub>와 CO는 기체 상태로 존재한다. 그리고 액상인 황산염(sulfate)도 있다.<sup>1)</sup> 이처럼 디젤 배기에는 성분과 상이 각기 다른 유해한 물질들이 섞여 있기 때문에 단일 방법으로는 제거하기 어려우며 물질에 따른 개별적 처리가 필요하다.

후처리 장치는 그 기능에 따라서 몇 가지로 나뉘는데 그 중 입자상 물질 필터(Diesel Particulate Filter; DPF)는 고상의 입자상 물질(PM)을 기계적으로 포집하며 연속적으로 혹은 주기적으로 이들을 산화시킴으로써 재생된다. 산화 촉매 장치(Diesel Oxidation Catalyst; DOC)는 HC, CO 그리고 탄소 입자에 흡착된 탄화수소(Soluble Organic Fraction) 등을 제거한

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

다.<sup>2)</sup> 그리고 NO<sub>x</sub>는 선택적 환원 촉매(Selective Catalytic Reduction; SCR) 방법이나 흡장형 촉매 장치 등 다양한 방법을 통해서 제거된다.<sup>3)</sup>

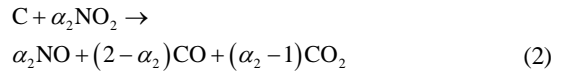
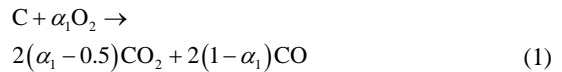
현재의 기술 수준으로는 디젤 배기로부터 PM을 비롯하여 HC, CO, NO<sub>x</sub> 등을 모두 요구 수준으로 제거하기 위해서는 DPF와 DOC 그리고 NO<sub>x</sub> 저감 장치가 함께 사용되어야 할 것으로 보인다. 이 장치들은 배열되는 순서에 있어서 여러 가지 조합이 가능한데 그 중 가장 가능성 있는 조합은 DOC-DPF-NO<sub>x</sub> 저감 장치 순이며, NO<sub>x</sub> 저감 장치로는 암모니아(NH<sub>3</sub>)를 환원제로 사용하는 선택적 환원 촉매 방법(NH<sub>3</sub>-SCR)이 유력하다. 우선 DOC가 HC, CO, SOF 등을 제거하고 NO를 NO<sub>2</sub>로 변환시킨다. 그 뒤의 DPF는 PM을 포집하며 DOC로부터 생성된 NO<sub>2</sub>를 이용하여 PM을 연속적으로 산화시킨다. 이때 NO<sub>2</sub>는 다시 NO로 변환된다. 그리고 NO<sub>x</sub>는 마지막 단계에서 저감된다. 이 과정에서 DOC에 의한 HC, CO 그리고 SOF 등의 제거는 비교적 쉽게 이루어지지만 PM과 NO<sub>x</sub>의 동시 저감은 어려운 문제로 남아있다.

DOC에서 너무 많은 양의 NO<sub>2</sub>가 생성되면 PM의 산화에는 유리하지만 NO<sub>x</sub> 저감 측면에서는 바람직하지 않다. NH<sub>3</sub>-SCR 반응에서 NO<sub>x</sub>중 NO<sub>2</sub>의 비율이 0.5가 넘으면 NO<sub>2</sub>가 많아질수록 NO<sub>x</sub> 저감 효율이 감소하기 때문이다.<sup>4)</sup> 그렇다고 DOC에서 너무 적은 양의 NO<sub>2</sub>가 생성되는 것도 효율적이지 않다. 적당량의 NO<sub>2</sub>는 NH<sub>3</sub>-SCR에 의한 NO<sub>x</sub> 저감 반응을 촉진시키기 때문이다.<sup>5)</sup> PM의 산화 측면에서도 NO<sub>2</sub>의 양이 적은 것은 유리하지 않다. 그리고 DOC에 의한 NO-NO<sub>2</sub> 변환 반응은 온도가 높아질수록 변환 효율이 증가하다가 일정 온도 이상에서는 변환 효율이 감소하기 때문에<sup>6)</sup> 문제를 더욱 복잡하게 만든다.

본 연구의 목적은 DOC-DPF-(NH<sub>3</sub>-SCR) 시스템의 PM과 NO<sub>x</sub> 저감 과정을 모델링하고 이를 이용하여 de-HC, de-PM 그리고 de-NO<sub>x</sub> 과정의 전체적인 거동을 연구하는 데에 있다. 특히, DOC에 의해서 생성된 NO<sub>2</sub>가 PM의 산화와 NH<sub>3</sub>-SCR에 의한 NO<sub>x</sub> 저감 성능에 주는 영향에 관하여 구체적으로 알아보았다.

## 2. DPF에서의 입자상 물질 산화 모델링

DPF에서의 PM 여과와 산화 반응 모델은 Bissett<sup>7)</sup>의 것을 기초로 하였다. 이 모델에는 채널에서의 유동이 정상 상태의 층류로 가정되었으며 질량, 운동량, 에너지 보존식이 일차원으로 단순화되어 적용되었다. 또한 PM의 포집과 산화에 의해서 채널 위에 쌓인 PM 층의 시간에 따른 두께 변화도 고려되었다. 본 연구에 적용한 산소와 NO<sub>2</sub>에 의한 PM의 산화 반응은 식 (1), (2)와 같다.<sup>8)</sup>



위 식에서 PM은 탄소가 가정되었으며  $\alpha_1$ 과  $\alpha_2$ 는 반응의 정도를 나타내는 하중 계수이다. 만약  $\alpha_1$ 과  $\alpha_2$ 가 각각 1과 2이면 위 반응에서 CO가 생성되지 않으며 산화된 탄소는 모두 CO<sub>2</sub>로 변환된다.  $\alpha_2$ 는 (2)번 식의 화학량론(stoichiometry)으로부터 아래와 같이 정의 된다.

$$\alpha_2 = 2 \frac{\Delta(NO)/\Delta(CO)}{1 + \Delta(NO)/\Delta(CO)} \quad (3)$$

따라서 필터 전단과 후단에서의 NO와 CO의 변화량을 계측하면  $\alpha_2$ 를 구할 수 있다.  $\alpha_1$ 도 같은 방법으로 구해진다. 반응 상수는 Arrhenius 형태로 아래와 같이 주어진다.<sup>8)</sup>

$$k_j = A_j T e^{-E_j/R_u T} \quad (4)$$

여기서  $j(=1, 2)$ 는 (1)번과 (2)번 반응을 의미하며,  $T$ 와  $R_u$ 는 각각 온도 [K]와 기체 상수 [J/mol·K]이다. Table 1에 (1)번과 (2)번 반응에서의  $A_j$ 와  $E_j$ 를 나타내었다. 모델은 Kandylas 등<sup>8)</sup>의 실험에 의해 검증되었는데, 이 실험에는 1.9L의 디젤 엔진이 사용되었고 DPF 전단에 DOC가 설치되었다. 모두 44개의 작동 조건에서 실험되었으며 Fig. 1에 해당 엔진의 회전수와 토크를 보이고 있다. 계측된 DPF 전단과 후단에서의 CO와 NO의 농도 변화량을 사용하여 (1)번과 (2)번 식의  $\alpha_1$ 과  $\alpha_2$ 가 결정되었다.

Table 1 Kinetic parameters for soot oxidation

Reaction	Activation energy, $E_j$ [kJ/mol]	Frequency factor, $A_j$ [m/s·K]
C-O <sub>2</sub>	130	$2.8 \times 10^{-2}$
C-NO <sub>2</sub>	85	$5.0 \times 10^{-1}$

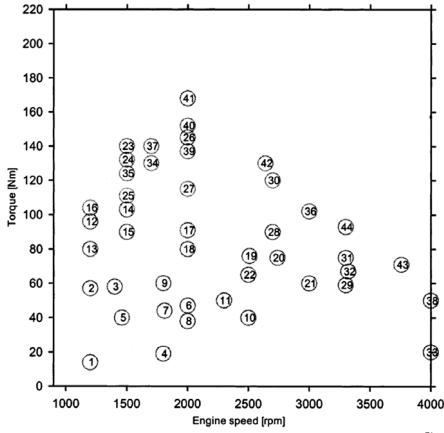


Fig. 1 Sampled points on the engine speed-load map<sup>8)</sup>

또한 (2)번 식의 화학양론과 NO의 변화량으로부터 NO<sub>2</sub>에 의한 PM의 산화량이 계산되었다. 44개 실험 조건에서의 유량과 온도, 필터 입구에서의 NO<sub>2</sub>와 PM의 농도를 입력 조건으로 하여 PM의 산화에 의해서 소모된 NO<sub>2</sub>의 양과 필터에서의 PM의 축적률을 계산하였고 이를 실험 데이터와 비교하였다. Fig. 2에 그 결과를 나타내었는데 (a)는 필터에서의 PM의 축적률을, (b)는 필터에서의 NO<sub>2</sub> 소모량을 비교한 것이다. 그래프에서 “apparent”는 전술한 바와 같이 계측된 NO의 변화량으로부터 간접적으로 계산된 값을 의미한다. 축적률이 양수인 경우는 필터에 PM이 쌓이고 있다는 뜻이고 음수인 경우는 쌓이는 양보다 산화되는 양이 더 많다는 뜻이다. 전체적으로 양호한 예측 결과를 보이고 있다. Fig. 2(b)는 PM의 산화에 사용된 NO<sub>2</sub>는 모두 NO로 변환된다는 가정 하에서 실험으로부터 계측된 NO의 변화량과 계산으로부터 나온

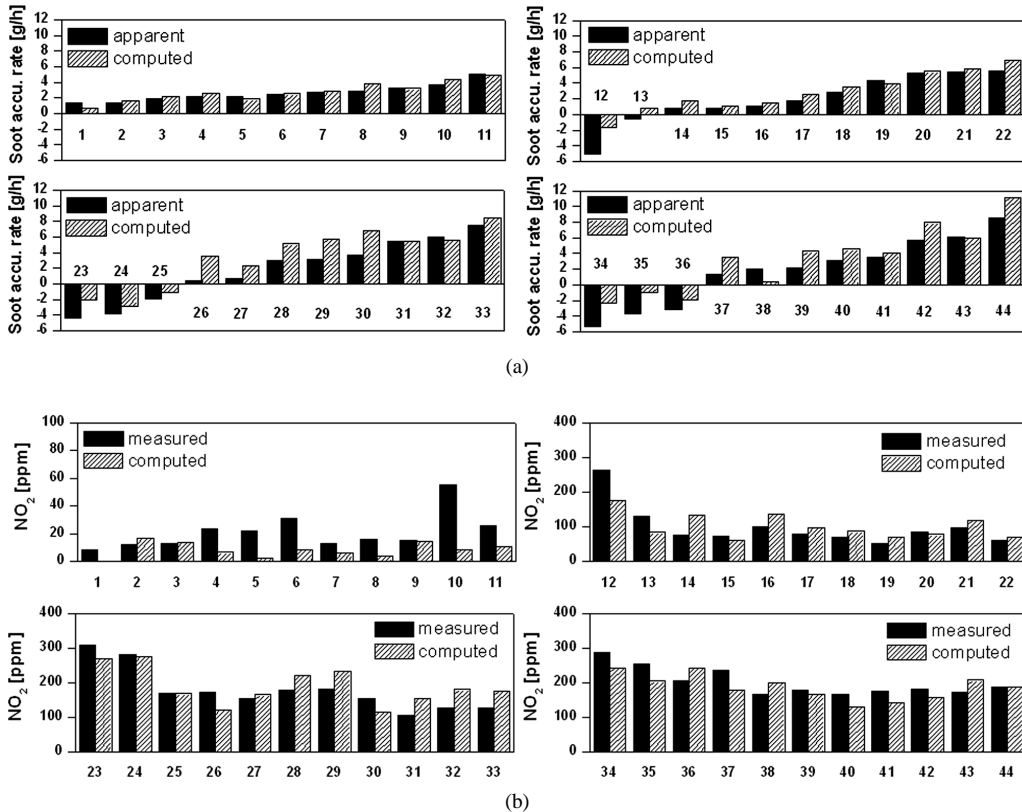


Fig. 2 Comparison between experiment<sup>8)</sup> and simulation: (a) soot accumulation rate [g/h] and (b) NO<sub>2</sub> consumption [ppm]

NO<sub>2</sub>의 변화량을 비교한 것이다. 1~11번 조건을 제외 한 나머지 조건에서는 모델 계산이 실험값을 잘 예측하고 있는 것을 볼 수 있다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 1~11번 조건은 엔진 부하가 적은 영역으로 배기의 온도가 높지 않다. 그러므로 NO<sub>2</sub>에 의한 PM의 산화도 활발하지 못해서 NO<sub>2</sub>의 변화량이 평균적으로 40ppm 미만이다. 그렇기 때문에 그래프의 가독성을 좋게 하기 위해서 세로축의 범위를 다른 조건 보다 4배 축소하였기 으로 인해 오차가 상대적으로 더욱 크게 보일 수도 있으나 그 절대량은 크지 않다.

### 3. NH<sub>3</sub>-SCR의 화학 반응 모델링

바나듐 촉매 상에서의 NH<sub>3</sub>-SCR 반응을 모델링 하고 NO<sub>x</sub> 저감 효율을 실험 결과와 비교하였다. 반응 모델에는 Langmuir-Hinshelwood 형태의 반응 메커니즘을 적용하였으며 Table 2에 그 반응식을 나타내었다. G<sub>i</sub>는 해당 반응에 대한 억제 효과를 고려하기 위한 억제 상수(inhibition factor)이고 r<sub>i</sub>는 각 반응이 전체 반응에 기여하는 정도를 나타내는 하중 계수이다.

Fig. 3에 Winkler 등<sup>9)</sup>의 실험 결과와 계산 결과를 비교하였다. 실험에 사용된 모사 가스에는 5%의 산소가 포함되었으며 물은 없다. 전체 NO<sub>x</sub>의 양을 500ppm으로 고정한 뒤 NO<sub>2</sub>의 양을 0, 150, 250, 400ppm으로 증가시켰으며 NH<sub>3</sub>는 500ppm로 일정하다. NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> 비율이 0.5보다 적을 때에는 우선 매우 빠른 “fast SCR” 반응(Table 2의 2번)에 의해서

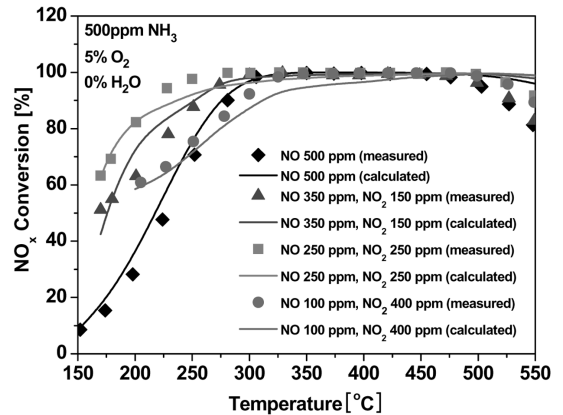


Fig. 3 NO<sub>x</sub> conversion efficiency at various NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> ratios (space velocity 20000h<sup>-1</sup>: 500ppm NH<sub>3</sub>, 5% O<sub>2</sub>, 0% H<sub>2</sub>O). Lines : simulation; symbols : experiment<sup>9)</sup>

NO<sub>2</sub>를 모두 소모한 뒤 남은 NO는 1번 “standard SCR” 반응에 참여하게 된다. 따라서 NO<sub>x</sub> 중 NO<sub>2</sub>의 비율이 증가할수록 저감 성능이 향상된다. 하지만 NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> 비율이 0.5 보다 클 경우에는 “fast SCR” 반응에 의해서 NO를 모두 소모한 뒤 남은 NO<sub>2</sub>는 비교적 느린 3번 반응에 참여하기 때문에 NO<sub>x</sub> 중 NO<sub>2</sub> 비율이 증가할수록 저감 효율이 감소한다. 이와 같은 경향은 Fig. 3에서 NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> 비율이 0.5일 때 최대 변환 효율이 발생하는 것으로도 확인할 수 있으며 모든 경우 모델 예측 결과와 실험값이 잘 일치하고 있다. 각 반응식에 사용된 반응 상수들과 NH<sub>3</sub>-SCR 모델에 대한 더욱 자세한 검증은 본 연구자의 다른 논문에서 찾을 수 있다.<sup>10)</sup>

Table 2 Chemical reactions and rate expressions for NH<sub>3</sub>-SCR modeling

Reaction		Rate expression
1.	$4\text{NH}_3 + 4\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	$R_1 = r_1 \times \frac{A_1 e^{-E_1/R_u T_s} C_{w,\text{NH}_3} C_{w,\text{NO}} C_{w,\text{O}_2}}{G_1}$
2.	$4\text{NH}_3 + 2\text{NO} + 2\text{NO}_2 \rightarrow 4\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	$R_2 = r_2 \times \frac{A_2 e^{-E_2/R_u T_s} C_{w,\text{NH}_3} C_{w,\text{NO}} C_{w,\text{NO}_2}}{G_2}$
3.	$4\text{NH}_3 + 3\text{NO}_2 \rightarrow 3.5\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	$R_3 = r_3 \times \frac{A_3 e^{-E_3/R_u T_s} C_{w,\text{NH}_3} C_{w,\text{NO}_2}}{G_3}$
4.	$4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$	$R_4 = \frac{A_4 e^{-E_4/R_u T_s} C_{w,\text{NH}_3} C_{w,\text{O}_2}}{G_4}$

Table 3 Modeling of NO, NO<sub>2</sub> reactions in DOC with rate expressions

Reaction	Rate expression
1. NO + 0.5O <sub>2</sub> → NO <sub>2</sub>	$R_1 = \frac{A_1 e^{-E_1/R_1 T} c_{w,NO} c_{w,O_2}}{G_1} E q_1$
2. NO <sub>2</sub> → NO + 0.5O <sub>2</sub>	$R_2 = \frac{A_2 e^{-E_2/R_2 T} c_{w,NO_2}}{G_1}$

#### 4. DOC 내 NO<sub>x</sub> 화학 반응 모델링

디젤 산화 촉매 장치(DOC)에서의 NO-NO<sub>2</sub> 변환 반응은 관련 연구<sup>6)</sup>를 참조하여 Table 3과 같이 사용하였다. 본 연구에서는 DOC의 NO-NO<sub>2</sub> 변환 효율만을 다루기 때문에 CO와 HC의 산화 반응은 생략하였다. G<sub>1</sub>는 반응 억제 상수이며 1번 반응식의 E<sub>q1</sub>는 열역학적 제한 상수로 식 (5)와 같이 계산된다.

$$E q_1 = 1 - \frac{c_{NO_2}}{c_{NO} c_{O_2}^{0.5} K_p(T)} \quad (5)$$

여기서 K<sub>p</sub>는 해당 온도(T)에서의 NO 산화 반응에 대한 열역학적 평형 상수이다. NO와 NO<sub>2</sub>의 농도가 해당 온도에서의 평형 값을 가지게 되면 (5)번 식은 0이 되어서 NO 산화 반응은 더 이상 일어나지 않게 된다. Fig. 4에 NO-NO<sub>2</sub> 변환 효율에 대한 Gieshoff 등<sup>11)</sup>의 실험 결과와 계산 결과를 비교하였다. 실험에는 50g/ft<sup>3</sup>의 Pt 촉매가 담지된 모노리스 반응기가 사용되었다. 실험에 사용된 모사 기체에는 NO, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>가 각각 270ppm, 10%, 6% 포함되었다.

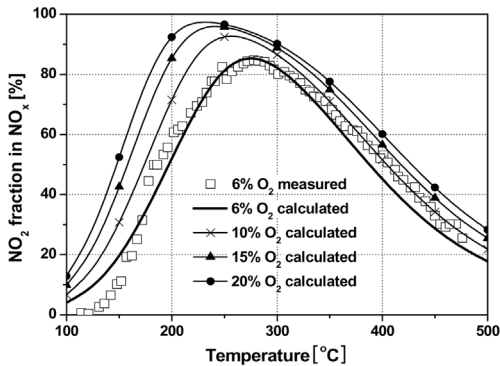


Fig. 4 Conversion of NO into NO<sub>2</sub> after catalytic reaction with 6-20% of O<sub>2</sub> concentrations. (50g/ft<sup>3</sup> Pt oxidation catalyst used, space velocity 50000hr<sup>-1</sup>, feeding gas composition: 270ppm NO, 10% H<sub>2</sub>O and 6% O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>). Lines : simulation; symbols : experiment<sup>11)</sup>

270°C 부근에서 최고의 변환 효율을 보이며 온도가 더욱 증가하더라도 NO와 NO<sub>2</sub>의 조성비에 따른 열역학적 평형 조건에 의해서 NO<sub>2</sub>가 더 이상 늘어나지 않는 것을 볼 수 있다. 또한, 산소 농도가 증가할수록 변환 효율은 증가한다. 전체적으로 모든 온도 영역에서 실험 결과와 모델 예측 값의 차이가 크지 않았다. 각 반응식에 사용된 반응 상수들은 본 연구자의 다른 논문에서 찾을 수 있다.<sup>10)</sup>

#### 5. DOC-DPF-(NH<sub>3</sub>-SCR)시스템에 의한 NO<sub>x</sub>와 PM의 저감

DOC-DPF-SCR 시스템에서 DOC에 의한 NO<sub>2</sub> 생성이 필터에서의 PM 산화와 SCR 과정에 의한 NO<sub>x</sub> 저감에 미치는 영향을 조사하기 위해서 수치 실험을 수행하였다. 계산에 사용된 모사 기체의 조성과 농도를 Table 4에 보이고 있고 Table 5에는 DOC, DPF, SCR 모노리스의 제원과 촉매를 나타내었다. 온도 범위는 200°C~450°C이고 유량은 0.1m<sup>3</sup>/s 부터 0.6m<sup>3</sup>/s 사이이다.

DOC 모노리스의 부피를 5L, 10L, 15L로 변화시키면서 계산을 수행하였고 DPF와 SCR 모노리스의 부피는 각각 17L와 25L로 일정하다. DPF에서의 초기 PM 포집량은 30g으로 가정하였으며, 모사 기

Table 4 Composition and concentration of model gas

Component	Concentration
NO	500 ppm
NO <sub>2</sub>	0 ppm
NH <sub>3</sub>	500 ppm
H <sub>2</sub> O	5 %
O <sub>2</sub>	5 %
N <sub>2</sub>	balance
PM	30 mg/m <sup>3</sup>

Table 5 Specifications of DOC, DPF and SCR catalytic reactors

	DOC	DPF	SCR
Volume	5, 10, 15 L	17 L	25 L
Cell density	400 cpsi	200 cpsi	400 cpsi
Wall thickness	0.15 mm	0.31 mm	0.1 mm
Catalyst	50 g/ft <sup>3</sup> Pt	-	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /TiO <sub>2</sub> washcoated

체의 온도가 450°C이하이기 때문에 대부분의 PM은 O<sub>2</sub>보다는 NO<sub>2</sub>의해서 산화된다고 할 수 있다. 또한 DOC나 SCR 모노리스를 통과하는 중에도 일부의 PM이 산화될 수 있지만 이를 무시하였고, 필터에 포집된 입자들만이 산화된다고 가정하였다. 이는 기체가 필터에 포집된 PM 층을 지날 때의 PM과 NO<sub>2</sub>의 접촉은 근사적인 3차원 현상인데 반해 DOC나 SCR 모노리스 채널에서는 표면 접촉에 의한 것으로 반응 회수의 빈도가 한 차원 낮아 상대적으로 매우 적을 것이기 때문이다.

Fig. 5는 DOC-DPF-SCR 시스템에서 DOC 후단에서의 NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> 비율을 나타낸 것이다. 그림에서 (a), (b), (c)는 각각 DOC의 부피가 5L, 10L, 15L일 경우이다. 전체적으로 Fig. 4의 결과와 유사하게 250°C~350°C 사이에서 최대의 변환 효율을 보이고 있으며, 이를 기준으로 하여 온도가 감소할수록 또는 증가할수록 변환 효율이 감소하고 있다.

Fig. 6은 DPF 후단에서의 NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> 비율을 나타낸 것이다. 그림에서 (a), (b), (c)는 각각 DOC의 부피가 5L, 10L, 15L일 경우이다. PM 산화에 따른 NO<sub>2</sub> 농도 감소로 인하여 250°C 이상의 온도에서 NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> 비가 감소하였으며 그 이하의 온도에서는 PM 산화량이 많지 않아서 NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> 비가 크게 변하지 않았다.

Fig. 6으로부터 유동 속도에 따른 PM 산화율 변화를 유추할 수 있다. Fig. 5와 6의 (a)를 비교하면, 온도가 300°C이고 유량이 0.1m<sup>3</sup>/s일 때 기체가 DPF를 통과하면서 NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> 비가 0.8에서 0.45로 감소하였는데 이는 약 180ppm의 NO<sub>2</sub> 감소량에 해당한다. 반면 같은 온도에서 유량이 0.6m<sup>3</sup>/s일 때는 DPF를 통과하면서 NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> 비가 0.35에서 0.28로 감소하였는데 이는 약 30ppm의 NO<sub>2</sub> 감소량에 해당한다. 즉, 유량이 커지면 필터에 포집된 PM 층을 기체가 통과하는 속도도 빨라지므로 NO<sub>2</sub>가 PM과 접촉할 시간이 그만큼 줄어들어서 PM의 산화량이 줄어들게 되고 NO<sub>2</sub> 감소량도 같이 줄어든다.

Fig. 7은 DPF가 없을 때, 즉, DOC-SCR 시스템의 NO<sub>x</sub> 저감 효율을 나타낸다. 그림에서 (a), (b), (c)는 각각 DOC의 부피가 5L, 10L, 15L일 때를 가리킨다. 그림 (a), (b), (c)를 보면 대략 300°C도 이상에서는 유량에 상관없이 90% 이상의 NO<sub>x</sub> 저감 효율을 보이

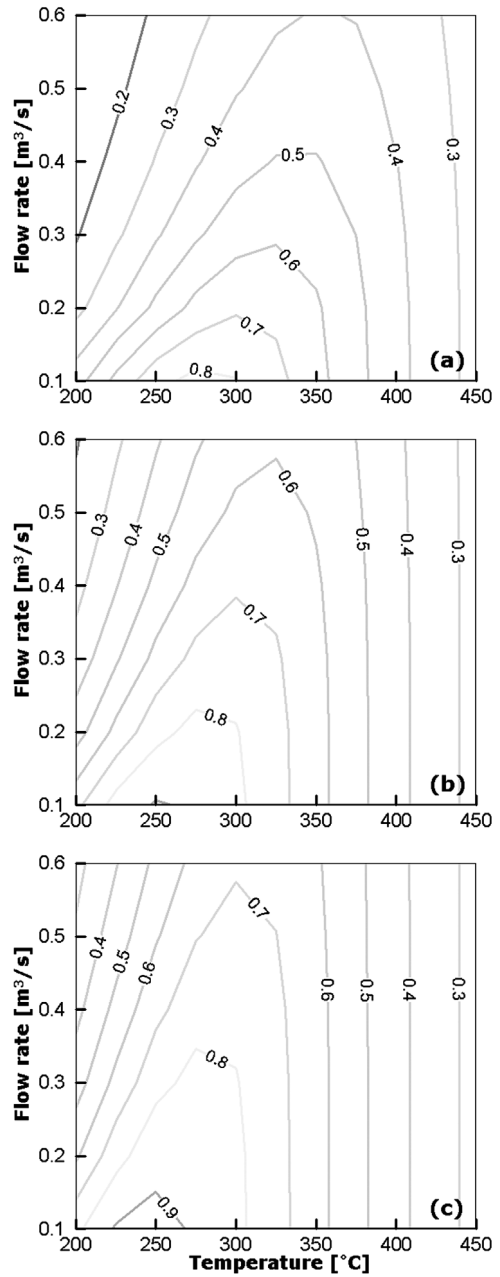


Fig. 5 NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> ratio after DOC as a function of gas temperature and flow rate. (feeding gas composition: 500ppm NO, 5% H<sub>2</sub>O and 5% O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>) Volume of DOC monolith is 5L-(a), 10L-(b), 15L-(c)

는 것을 알 수 있다.

DOC-SCR 시스템은 저온에서도 비교적 높은 NO<sub>x</sub> 저감 성능을 보인다. 200°C~225°C 사이에서 최

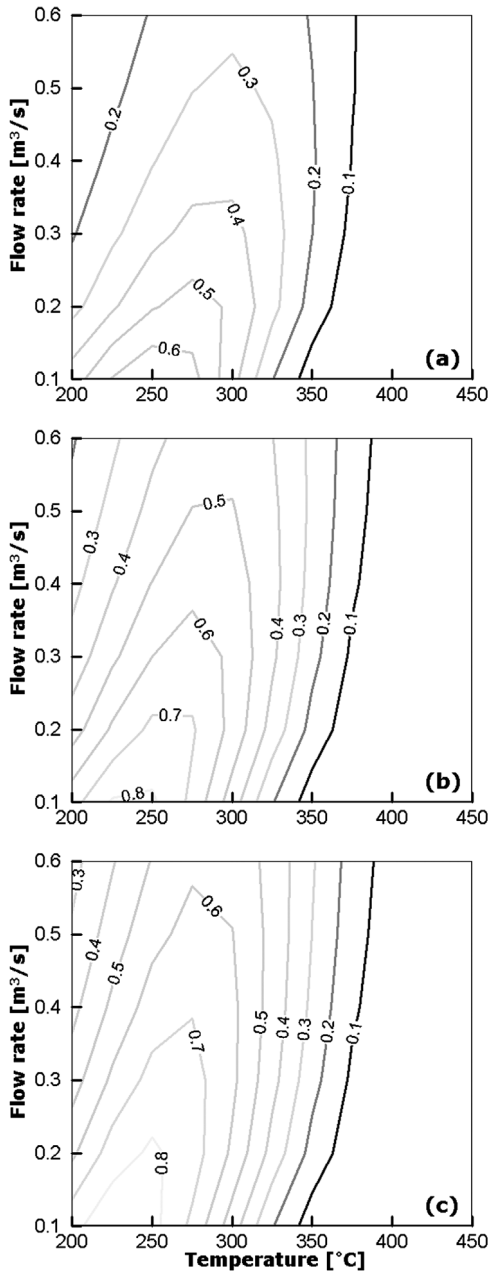


Fig. 6 NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> ratio after DPF as a function of gas temperature and flow rate. (feeding gas composition: 500ppm NO, 5% H<sub>2</sub>O and 5% O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>; 30mg/m<sup>3</sup> PM) Volume of DOC monolith is 5L-(a), 10L-(b), 15L-(c)

대 70%의 저감 효율을 보이는 부분도 있으며 전체적으로 30%~70%의 변환 효율을 보인다. 이는 “fast SCR” 반응이 300°C 이하의 낮은 온도 영역에서 효

율적으로 작용하기 때문이다. 그리고 200°C~225°C의 온도 영역에서는 유량이 증가 할수록 저감 효율이 감소한다. 이는 기체의 체류 시간이 줄어든 효과와 NO<sub>x</sub> 중 NO<sub>2</sub>의 비율이 점차 줄어든 효과(Fig. 5) 때문이다. 또한 DOC의 부피가 증가 할수록 NO<sub>x</sub> 저감 효율이 증가한다.

225°C~300°C에서의 DOC-SCR 시스템의 NO<sub>x</sub> 저감 효율은 DOC의 부피에 따라서 그 경향이 달라진다. DOC의 부피가 5L일 때는 대체적으로 유량이 증가함에 따라 감소하지만 10L일 때와 15L일 때는 유량이 증가 할수록 증가한다. NO<sub>x</sub> 중 NO<sub>2</sub>의 비율로 이 현상을 설명할 수 있다. Fig. 5에서 보면, DOC의 부피가 커질수록 NO-NO<sub>2</sub> 변환 효율도 증가하여서, 10L일 때는 저유량에서 이미 NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> 비가 0.8 정도 이고 15L일 때는 저유량에서 0.9인 영역도 일부 나타난다. 또한 유량이 증가할수록 NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> 비가 낮아지고 유량이 0.6m<sup>3</sup>/s일 때는 0.5 근처까지 감소한다. 따라서 유량 증가에 따라 기체의 체류 시간이 감소하는 효과보다 NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> 비 0.5에 접근함에 따라 “fast SCR” 반응에 효과가 더욱 중요하게 되어서, 유량이 증가할수록 NO<sub>x</sub> 저감 효율도 증가하게 되는 것이다.

Fig. 8은 DOC-DPF-SCR 시스템에서의 NO<sub>x</sub> 저감 효율을 나타내는데, 전체적으로 DOC-SCR 시스템의 NO<sub>x</sub> 저감 효율(Fig. 7)과 매우 유사하다. 그러므로 DOC-DPF-SCR 시스템의 NO<sub>x</sub> 저감 특성은 앞에서의 DOC-SCR 시스템과 유사하며 필터에서의 PM 산화에 의한 영향이 부분적으로 나타난다고 할 수 있다.

350°C 이상의 고온에서는 PM 산화가 활발하므로 DPF의 존재 여부에 따라서 SCR로 유입되는 기체의 NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> 비가 크게 달라지지만, 기체의 온도가 충분히 높기 때문에 NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> 비에 관계없이 90% 이상의 NO<sub>x</sub> 저감 효율을 나타낸다. 반면 300°C 부근에서의 저감 효율은 Fig. 7에 비해서 조금 향상된 것을 볼 수 있다. DOC를 통과한 기체의 300°C 부근에서의 NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> 비는 0.5 이상이며 저유량 영역에서는 0.8까지 상승하기도 한다(Fig. 5). 하지만 PM 산화에 의해 NO<sub>2</sub>의 농도가 감소하므로 DPF를 통과한 기체의 NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> 비는 0.5 근처로 낮아져서 NO<sub>x</sub> 저감 효

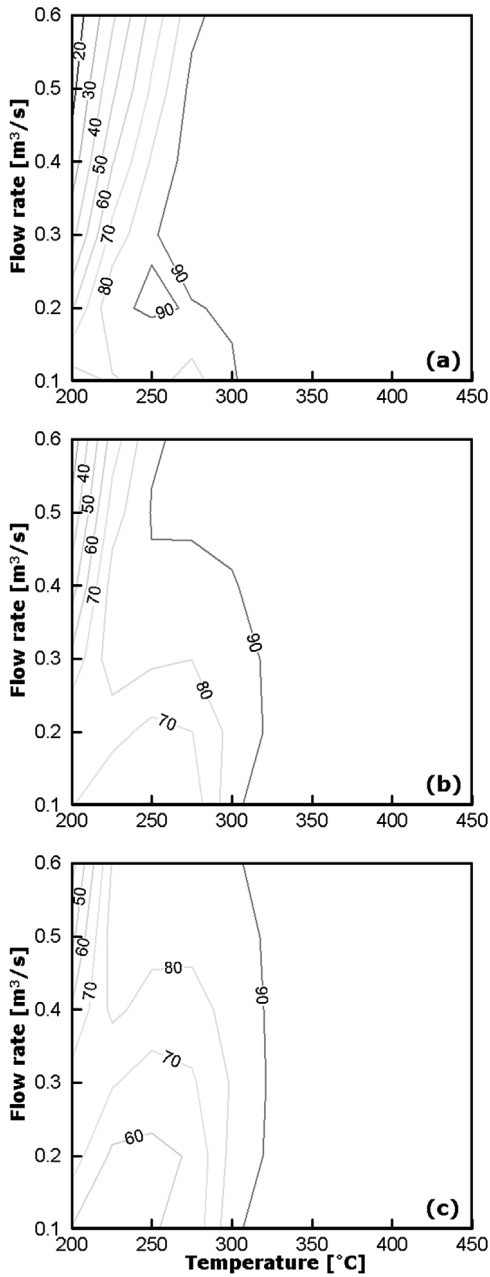


Fig. 7 NO<sub>x</sub> reduction efficiency due to DOC-SCR system of various DOC monolith volumes of 5L-(a); 10L-(b); 15L-(c). (feeding gas composition: 500ppm NO, 5% H<sub>2</sub>O and 5% O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>) Volume of SCR monolith is fixed at 25L.

율이 향상된 것이다. 200°C~225°C 정도의 저온에서는 DOC-SCR 시스템과 DOC-DPF-SCR 시스템의

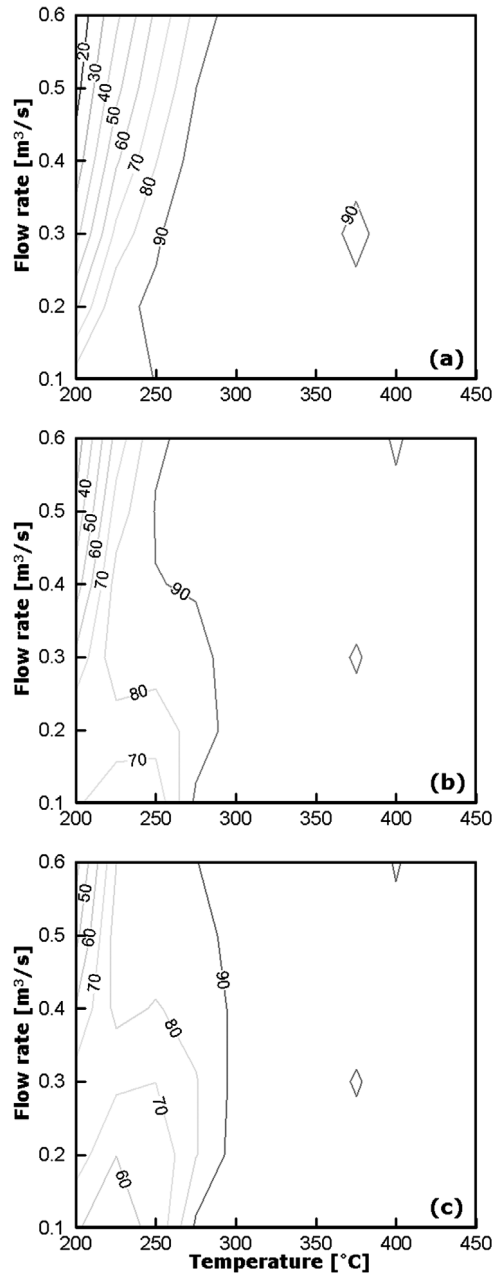


Fig. 8 NO<sub>x</sub> reduction efficiency due to DOC-DPF-SCR system of various DOC monolith volumes of 5L-(a); 10L-(b); 15L-(c). (feeding gas composition: 500ppm NO, 5% H<sub>2</sub>O and 5% O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>; 30mg/m<sup>3</sup> PM; Volume of SCR monolith: 25L)

NO<sub>x</sub> 저감 효율 차이가 없었다. 저온에서는 PM의 산화가 활발하지 못해서 기체가 DPF를 통과하더라도



NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> 비가 변하지 않았기 때문이다. 225°C~300°C의 중간 온도 영역에서는 상당량의 PM이 산화되나, NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> 비에 상관없이 높은 NO<sub>x</sub> 저감 효율을 보일 만큼 온도가 높은 영역은 아니다. 따라서 PM 산화에 의한 NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> 비의 감소와 그에 따른 NO<sub>x</sub> 저감 효율 변화는 이 영역에서 주로 나타난다. Fig. 7과 8을 비교하면 저유량 (0.1m<sup>3</sup>/s~0.3m<sup>3</sup>/s) 영역에서 NO<sub>x</sub> 저감 효율이 조금 상승한 것을 볼 수 있다. 중간 온도-저유량 지역에서의 DOC 후단의 NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> 비는 0.8 정도로 높기 때문에(Fig. 5) PM의 산화에 의한 NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> 비 감소는 SCR에서의 NO<sub>x</sub> 저감 효율 상승으로 이어진다. 그리고 중간 온도-고유량(0.4m<sup>3</sup>/s~0.6m<sup>3</sup>/s) 영역에서는 뚜렷한 NO<sub>x</sub> 저감 효율 상승이 관찰되지 않는데, 이는 유량이 크면 PM 층 내부에서의 기체의 속도가 증가하여 PM의 산화율이 줄어들고 NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> 비의 감소량도 작아지기 때문이다.

Fig. 9는 DPF에서의 PM의 축적률을 나타낸다. 계산에 사용된 DOC의 부피는 10L이고 유량은 0.3m<sup>3</sup>/s이다. 온도가 증가 할수록 PM의 축적률이 점차 감소하다가 350°C 이상에서는 다시 증가하는 경향을 보인다. 이러한 경향은 DOC의 부피와 유량에 상관없이 동일하다. 350°C 이하에서 온도 증가에 따른 축적률 감소의 첫 번째 원인은 온도 증가에 따라서 PM의 산화가 더욱 활발해지므로 PM이 쌓이는 양이 감소하기 때문이며, 두 번째 이유는 필터로 유입되는 기체의 NO<sub>2</sub> 양과 관계가 있다. Fig. 5의 (b)에서 유량이 0.3m<sup>3</sup>/s인 지점을 보면 350°C 이전까지는 온도가 증가 할수록 NO<sub>2</sub>의 양이 같이 증가하므로 PM의 산화가 더욱 촉진되어 축적률이 감소하는 것이다. 350°C도 이상에서는 온도가 증가 함에도 불구하고 PM의 축적률이 같이 증가하는데 이 역시 필터로 유입되는 NO<sub>2</sub> 양과 관계가 있다. Fig. 5의 (b)에서 유량이 0.3m<sup>3</sup>/s일 때 온도가 350°C에서 400°C로 50°C 증가하면 NO<sub>2</sub>의 농도는 약 100ppm 정도 감소한다. 즉, 50°C의 온도 증가 효과 보다 100ppm의 NO<sub>2</sub> 농도 감소 효과가 더욱 커서 PM의 산화율이 감소하고 축적률은 증가한 것이다. 하지만 보다 정확한 해석을 위해서는 온도와 NO<sub>2</sub> 농도 변화에 따른 PM 산화율에 관한 정량적인 데이터가 요구된다.

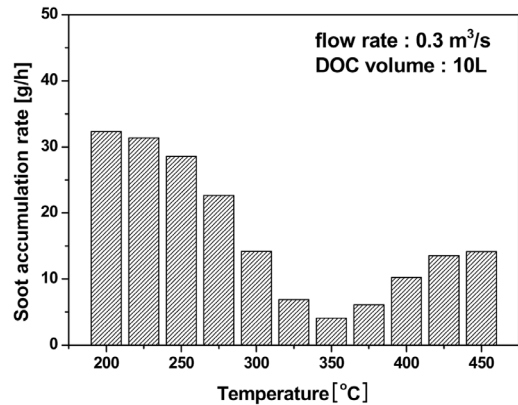


Fig. 9 Histogram of soot accumulation rate by DPF in DOC-DPF-SCR system. (DOC monolith volume: 10L, flow-rate: 0.3m<sup>3</sup>/s, feed gas composition: 500ppm NO, 5% H<sub>2</sub>O and 5% O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>, 30mg/m<sup>3</sup> PM)

## 6. 결론

DOC-DPF-SCR 시스템의 PM과 NO<sub>x</sub> 저감 과정을 일괄 모델링 하였고 DOC에 의한 NO<sub>2</sub> 생성이 PM 산화와 NO<sub>x</sub> 저감 성능에 주는 영향에 대해서 해석적인 연구를 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 저온과 고온 영역에서는 DPF에서의 PM 산화에 의한 NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> 비 변화가 SCR 과정에 의한 NO<sub>x</sub> 저감 성능에 영향을 주지 않는다.
- 2) 중간 온도 영역에서는 필터에서의 PM 산화에 의한 NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> 비 감소에 따라 NO<sub>x</sub> 저감 성능이 향상된다.
- 3) 350°C 이하의 온도에서는 온도 증가에 따라 필터에서의 PM 포집률이 감소하지만 그보다 높은 온도에서는 온도 증가에 따라 PM 포집률이 증가한다.

## 후 기

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

## References

- 1) J. H. Johnson, S. T. Bagley, L. D. Gratz and D. G. Leddy, “A Review of Diesel Particulate

- Control Technology and Emissions Effects-1992 Horning Memorial Award Lecture,” SAE 940233, 1994.
- 2) K. H. Kim, G. J. Ahn, K. W. Kang, S. W. Lee, D. S. Eom and T. Y. Lee, “A Study of Unregulated Emission Reduction Characteristics by Diesel Oxidation Catalyst(DOC) for Light-Duty Diesel Engine,” Transactions of KSAE, Vol.14, No.2, pp.145-150, 2006.
  - 3) <http://www.dieselnet.com/tg.html>
  - 4) M. Koebel, G. Madia and M. Elsener, “Selective Catalytic Reduction of NO and NO<sub>2</sub> at Low Temperatures,” Catalysis Today, Vol.73, No.3-4, pp.239-247, 2002.
  - 5) M. Koebel, M. Elsener and G. Madia, “Reaction Pathways in the Selective Catalytic Reduction Process with NO and NO<sub>2</sub> at Low Temperatures,” Ind. Eng. Chem. Res., Vol.40, No.1, pp.52-59, 2001.
  - 6) I. P. Kandylas and G. C. Koltsakis, “NO<sub>2</sub>-Assisted Regeneration of Diesel Particulate Filters: A Modeling Study,” Ind. Eng. Chem. Res., Vol.41, No.9, pp.2115-2123, 2002.
  - 7) E. J. Bissett, “Mathematical Model of the Thermal Regeneration of a Wall-flow Monolith Diesel Particulate Filter,” Chemical Engineering Science, Vol.39, No.7-8, pp.1233-1244, 1984.
  - 8) I. P. Kandylas, O. A. Haralampous and G. C. Koltsakis, “Diesel Soot Oxidation with NO<sub>2</sub>: Engine Experiments and Simulation,” Ind. Eng. Chem. Res., Vol.41, No.22, pp.5372-5384, 2002.
  - 9) C. Winkler, P. Florchinger, M. D. Patil, J. Gieshoff, P. Spurk and M. Pfeifer, “Modeling of SCR DeNO<sub>x</sub> Catalyst - Looking at the Impact of Substrate Attributes,” SAE 2003-01-0845, 2003.
  - 10) S. C. Jung and W. S. Yoon, “The Effect of an Oxidation Precatalyst on the NO<sub>x</sub> Reduction by NH<sub>3</sub>-SCR Process in Diesel Exhaust,” Transactions of KSAE, 2008 (Accepted).
  - 11) 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.