

SCR 촉매와 AOC 촉매에서 환원제 분사에 따른 NO_x 저감효율과 NH₃ 변환효율에 관한 실험적 연구

동 윤 희¹⁾ · 최 정 황¹⁾ · 조 용 석²⁾ · 이 성 옥²⁾ · 이 승 호³⁾ · 오 상 기³⁾ · 박 현 대⁴⁾

국민대학교 자동차전문대학원¹⁾ · 국민대학교 기계·자동차공학부²⁾ · 경기공업대학 자동차과³⁾ · 일진전기⁴⁾

An Experimental Study on NO_x Reduction Efficiency and NH₃ Conversion Efficiency under Various Conditions of Reductant Injection on SCR and AOC

Yoonhee Dong^{*1)} · Junghwang Choi¹⁾ · Yongseok Cho²⁾ · Seangwock Lee²⁾ ·
Seongho Lee³⁾ · Sangki Oh³⁾ · Hyundai Park⁴⁾

¹⁾Graduated School of Automotive Engineering, Kookmin University, Seoul 136-702, Korea

²⁾School of Mechanical and Automotive Engineering, Kookmin University, Seoul 136-702, Korea

³⁾Department of Automotive Engineering, Kyonggi Institute of Technology College, Gyeonggi 429-792, Korea

⁴⁾Iljin Electric Co., 112-83 Annyoung-dong, Taejeon-eup, Hwasung-si, Gyeonggi 445-976, Korea

(Received 9 December 2009 / Accepted 2 February 2010)

Abstract : As the environmental regulation of vehicle emission is strengthened, investigations for NO_x and PM reduction strategies are popularly conducted. Two current available technologies for continuous NO_x reduction onboard diesel vehicles are Selective Catalytic Reduction (SCR) using aqueous urea and lean NO_x trap (LNT) catalysts. The experiments were conducted to investigate the NO_x reduction performance of SCR system which can control the ratio of NO/NO₂, temperature and SV(space velocity), and the model gas was used which is similar to a diesel exhaust gas. The maximum reduction efficiency is indicated when the NO:NO₂ ratio is 1:1 and the SV is 30,000 h⁻¹ in 300°C. Generally, ammonia slip from SCR reactors are rooted to incomplete conversion of NH₃ over the SCR. In this research, slip was occurred in 6cases (except low SV and NO:NO₂ ratio is 1:1) after SCR. Among 6 case of slip occurrence, the maximum conversion efficiency is observed when SV is 60,000 h⁻¹ in 400°C.

Key words : NO_x(질소산화물), NH₃ slip(암모니아 slip), SCR(Selective Catalytic Reduction, 선택적 환원 촉매), SV(Space velocity, 공간속도), AOC(Ammonia Oxidation Catalyst, 암모니아 산화촉매)

Nomenclature

SV : space velocity, [h⁻¹]

AR : aspect ratio

1. 서 론

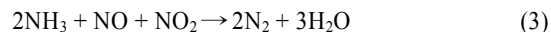
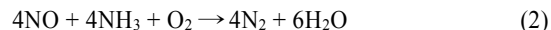
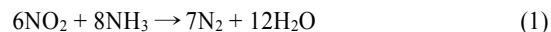
디젤 기관은 가솔린 기관에 비해 약 40% 높은 경

제적인 연료소비율과 20% 낮은 CO₂ 배출 및 내구성으로 점점 증가하는 추세에 있다. 그러나 최근 자동차 배기가스에 대한 환경규제가 강화되면서, 디젤 기관에서 발생하는 대표적인 유해배출물인 질소산화물(NO_x)과 입자상물질(PM)의 저감 기술에 대한 연구가 활발히 진행 중에 있다. NO_x 저감방법으로는 암모니아(NH₃)와 같이 질소를 포함하는 물질을 환원제로 사용하는 선택적 환원촉매(SCR: Selective

*Corresponding author, E-mail: dongssi@naver.com

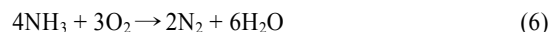
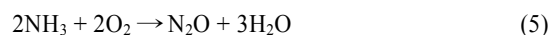
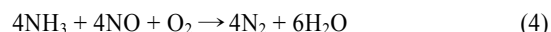
Catalytic Reduction)방법이 상용화되어 사용되고 있다.¹⁾

SCR은 NO_x가 촉매를 통과하면서 다음과 같은 반응을 거쳐 무해한 N₂와 H₂O로 환원된다.



NO_x 환원반응식의 빠르기는 (3), (2), (1) 순으로 나타난다.

이론적으로 NH₃:NO_x = 1:1 일 때 NH₃의 슬립은 일어나지 않지만²⁾ 실제 기관의 SCR 후단에서는 저온의 조건이나 NH₃ 과다분사로 인해 NH₃ 슬립이 일어나게 된다. 슬립된 NH₃는 암모니아 산화촉매(AOC: Ammonia Oxidation Catalyst)를 통과시켜 다음과 같은 세 가지의 반응을 거쳐 N₂와 H₂O로 산화된다.³⁾



따라서 본 연구에서는 모델가스를 사용하는 실험장치를 제작하여 실제 기관에서 배출하는 배기가스와 유사한 조건으로 모사하여 배기가스 내 NO:NO₂ 비율과 공간속도, 온도에 따른 SCR과 AOC의 NO_x, NH₃ 변환효율 특성을 파악하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1 SCR 및 AOC 실험장치

실험에 사용된 촉매는 제올라이트(Zeolite) 계열의 촉매이며 셀밀도 400 cpsi, 재질은 Cordierite 이고, SCR과 AOC 시편은 실제크기의 촉매에서 공간속도에 따라 Table 1과 같이 절단하여 제작하였다. 실험에 사용된 SCR과 AOC 시편의 실제 형상은 Fig. 1에 나타내었다. 촉매의 AR비는 1:2 로 고정하였다.

Fig. 2는 모사가스를 이용하여 촉매의 성능을 분석하기 위한 실험장치의 개략도이다. SCR 후단에 AOC를 장착하였으며, 촉매 전·후단에 열전대를 장

Table 1 Size of catalyst

공간속도	SCR 촉매치수(mm)	AOC 촉매치수(mm)
30000 h ⁻¹	29 × 29 × 58	19 × 19 × 38
60000 h ⁻¹	24 × 24 × 48	15.5 × 15.5 × 30
90000 h ⁻¹	20 × 20 × 40	13 × 13 × 26

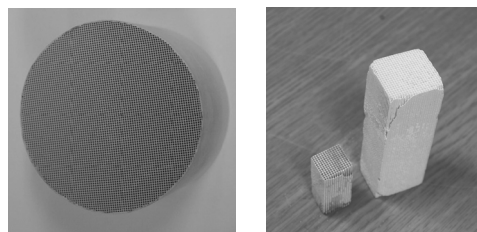


Fig. 1 SCR and AOC for rig-test

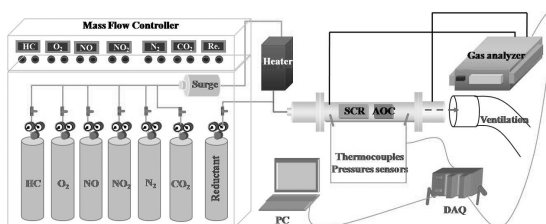


Fig. 2 Schematic diagram of test-rig for the experiment



Fig. 3 Chemiluminescence detector

착하여 온도를 측정하였다. 유입되는 모사가스는 MFC(Mass Flow Controller)를 사용하여 실제 디젤기관의 배기가스 조성 및 유량조건과 유사하게 조절하였다.

Fig. 3은 분석기의 외형을 나타내고 있다. SCR과 AOC 전·후단에서 Eco Physics 사의 CLD 844 CMh 분석기를 사용하여 0 ~ 500 ppm 범위의 NO_x와 NH₃의 농도를 측정하였다.

2.2 실험방법 및 조건

2.2.1 실험방법

모사가스 실험은 기본적으로 가스의 조성을 NO_x

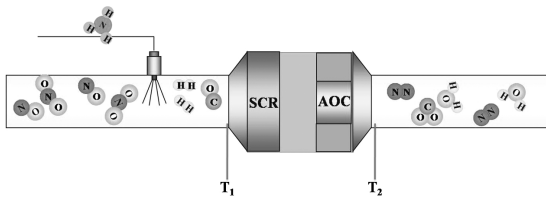


Fig. 4 Schematic diagram of catalyst for the experiment

농도 250 ppm으로 유지한 상태에서 촉매 성능에 영향을 미치는 요인들을 변화시켜가면서 실시하였다. Fig. 4는 촉매 전·후단 실험장치의 개략도이고 온도를 측정하는 열전대의 위치를 보여준다. 모델가스가 흘러가면서 촉매 전단에서 분사된 NH₃와 혼합되어 SCR 촉매를 지나도록 설계하였다.

T₁은 NH₃와 혼합된 가스의 촉매 전단 온도이고 T₂는 촉매 후단에서 나오는 모사가스의 온도이다. 같은 지점에서 CLD를 이용하여 각 조건 촉매 전·후단 NO_x와 NH₃농도를 측정하였다.

2.2.2 NO_x 저감 실험조건

실제 4기통 디젤기관의 중속·중부하 일 때 발생하는 배기가스의 조성을 기준으로 실험하였으며 Table 2는 실험에 사용된 모사가스의 조성을 나타낸다.⁴⁾

첫 번째 실험변수인 NO:NO₂ 비율은 1:1, 2:1, 1:2로 변경하였고, 두 번째 실험변수인 공간속도는 30000 h⁻¹, 60000 h⁻¹, 90000 h⁻¹ 조건으로 각각의 상태에서 NO_x 저감효율을 확인하였다. 공간속도는 배기 유량(L/min)을 촉매부피(m³)로 나눈 값으로 가스가 촉매에 머무는 시간을 의미하며 공간속도를 바꿔주기 위해서는 가스의 유량을 바꾸거나 촉매의 부피를 바꾸면 된다.

본 논문에서는 AR비를 고정하고 Table 1에 있는 체적에 따라 유량을 조절하였다.

세번째 실험변수는 촉매에서의 반응온도이며 본 실험에서는 히터를 통해 모사가스를 가열하여 촉매

Table 2 Composition of model gas

NO _x	250 ppm
HC	50 ppm
CO ₂	12%
O ₂	7%
N ₂	balance

전단의 온도를 200°C, 300°C, 400°C로 변환시켜 각 온도에서의 NO_x 저감효율을 확인하였다.

환원제(NH₃)양은 NO_x 변환효율에 직접적인 영향을 미치는 인자로서 많은 연구를 통해 NO_x:NH₃ = 1:1로 분사할 경우 최적의 것으로 나타나 있다. NO_x:NH₃ = 1:2의 비율로 분사할 경우 저온에서 변환효율은 다소 증가하나 고온에서는 NO_x:NH₃ = 1:1일 때와 비슷하며 오히려 과다한 NH₃의 분사로 인한 NH₃ 슬립 현상이 발생하여 2차오염이 생기는 문제가 나타난다.³⁾

본 연구에서는 SCR의 저감특성을 파악하기 위해 최적의 조건인 NO_x:NH₃ = 1:1로 분사하여 실험하였다.

2.2.3 NH₃ 슬립 실험조건

NH₃의 슬립은 위에서 언급한 것처럼 저온상태와 과다분사에 의해서 발생한다. NH₃의 분사량을 NO_x:NH₃ = 1:1, 1:1.2, 1:1.4, 1:1.6로 바꾸어 이번 실험조건인 200 ~ 400°C 온도에서 예비실험한 결과 NO_x:NH₃ = 1:1인 경우 NH₃ 슬립이 발생하지 않았고 과다 분사된 경우에 슬립이 일어났다.

본 연구에서는 AOC효율을 알아보기 위해 NO_x:NH₃ = 1/1.2로 고정하였으며 모사가스 조성 및 NO/NO₂ 비율, 공간속도, 온도는 2.2.2 NO_x저감 실험조건에서 기술한 바와 동일하게 실험하였다. 반응하지 못하고 슬립 된 NH₃를 산화시키는 AOC를 SCR 후단에 장착함으로써 각 조건에서의 NH₃변환효율을 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 온도에 따른 NO_x 저감 특성

Fig. 5는 모사가스의 NO:NO₂ 비율이 1:1로 일정할 때 온도에 따른 NO_x 변환효율을 나타낸 그래프이다. 촉매는 300°C 조건에서 가장 높은 NO_x 변환효율을 나타낸다. 이는 SCR이 가장 활발한 변환효율을 보이는 온도 영역이 300°C부근이기 때문이다. 이보다 낮거나 높은 200°C와 400°C조건에서의 효율은 상대적으로 낮다. 200°C와 400°C, 두 온도 조건의 NO_x 변환효율을 비교하면 큰 차이를 보이지 않으나 고온인 400°C조건이 200°C조건에 비하여 상대적으로 높은 변환효율을 보이는 것을 확인할 수 있다. 이

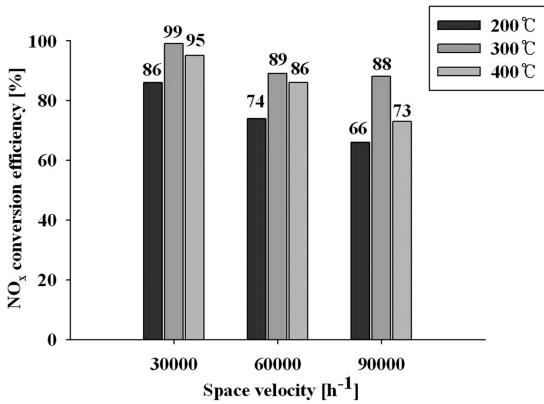


Fig. 5 NO_x conversion efficiency of the SCR as a function of temperature under various SV (NO:NO₂ = 1:1, NO_x:NH₃ = 1:1)

는 고온인 400°C일 때, 최고효율을 내는 활성화영역에 더 가까운 것으로 판단된다. 따라서, SCR 시스템을 사용할 경우 DOC를 이용한 산화 열이나 후분사 및 기타 가열장치를 이용하여 SCR의 활성화온도까지 도달하는 시간을 단축시키는 기술이 중요하다.

3.2 공간속도에 따른 NO_x 저감 특성⁵⁾

공간속도에 따른 NO_x 변환효율에 미치는 영향은 Fig. 6에서 확인할 수 있다. 모사가스의 NO:NO₂ 비율은 1:1로 일정하고 총 NO_x 농도는 250 ppm이다. 공간속도가 30000 h⁻¹에서 90000 h⁻¹으로 빨라질수록 NO_x 변환효율은 낮아지는 것을 확인할 수 있다. 이는 촉매를 지나는 유속이 빨라질수록 모사가스 중

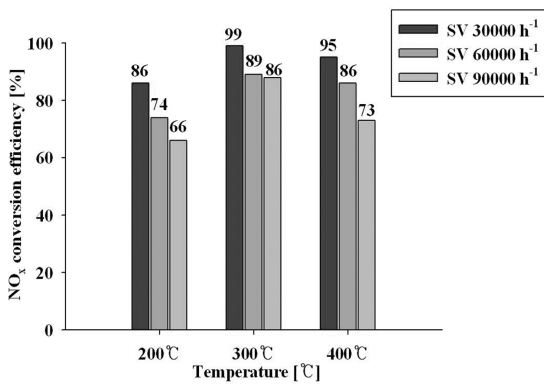


Fig. 6 NO_x conversion efficiency of the SCR as a function of space velocity under various temperature (NO:NO₂ = 1:1, NO_x:NH₃ = 1:1)

NO_x가 촉매에서 반응할 수 있는 체류시간이 짧아짐에 따라 변환효율이 낮아지는 것으로 판단된다. 따라서 실제 기관에 적용할 때에는 공간속도가 빠른 영역에서의 NO_x 저감을 위해 환원제의 분사량이나 촉매의 AR비의 변화가 필요하다.

3.3 NO/NO₂ 비율에 따른 NO_x 저감 특성

Fig. 7 ~ 9는 공간속도 30000 h⁻¹과 90000 h⁻¹일 때 모사가스의 NO:NO₂ 비율에 따른 NO_x 변환효율을 나타낸 그래프이다. 200°C 일 때 변환효율은 공간속도 30000 h⁻¹, NO:NO₂=1:1일 때 86%로 가장 높았으며 공간속도 90000 h⁻¹, NO:NO₂ = 1:2 일 때 63%로 가장 낮은 결과를 나타내었다.

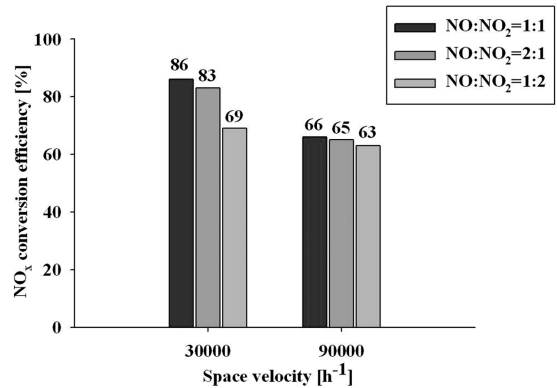


Fig. 7 NO_x conversion efficiency of the SCR as a function of SV under various NO:NO₂ ratio (200°C, NO_x:NH₃ = 1:1)

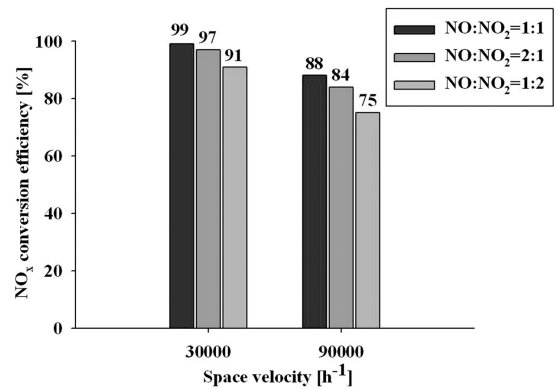


Fig. 8 NO_x conversion efficiency of the SCR as a function of SV under various NO:NO₂ ratio (300°C, NO_x:NH₃ = 1:1)

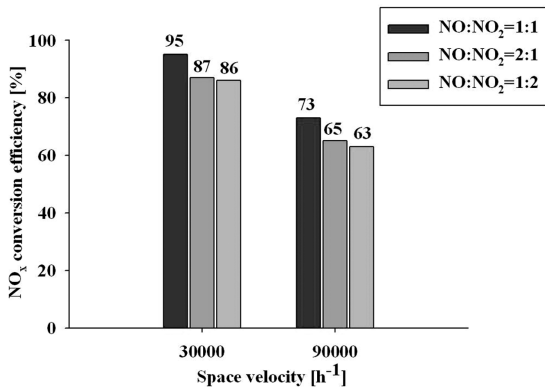


Fig. 9 NO_x conversion efficiency of the SCR as a function of SV under various NO:NO₂ ratio (400°C, NO_x:NH₃ = 1: 1)

NO_x 중 NO₂의 비율이 높을수록 변환효율은 낮아지며 이는 앞에서 기술한 식 (1), (2), (3)에서 기술한 바와 같이 NO:NO₂ = 1:1일 때 가장 빠른 환원반응이 진행되고 반응하고 남은 NO₂의 환원반응식은 가장 느린 반응이기 때문에 NO₂의 비율이 높을수록 변환효율이 낮아진다.

300°C일 때 변환효율은 공간속도 30000 h⁻¹, NO:NO₂ = 1:1 일 때 99%로 가장 높았으며 공간속도 90000 h⁻¹, NO:NO₂ = 2:1 일 때 75%로 가장 낮은 결과를 나타내었다. 400°C조건에서도 변환효율은 공간속도 30000 h⁻¹, NO:NO₂ = 1:1 일 때 95%로 가장 높았으며 공간속도 90000 h⁻¹, NO:NO₂ = 2:1 일 때 63%로 가장 낮은 결과를 나타내었다. 앞서 200°C 조건과 마찬가지로 NO₂의 비율이 커짐에 따라서 변환효율이 낮아졌으며 NO의 양이 많아져도 NO:NO₂ = 1:1 일 때 보다 효율이 낮아지는 것을 확인할 수 있다. 기관에서 배출되는 NO_x의 대부분이 NO이기 때문에 현재 SCR전단의 DOC에 의해 NO를 NO₂로 산화시켜 반응속도를 빠르게 하고 있으나 지나친 NO₂의 증가는 오히려 역효과를 가져오므로 DOC에서의 변환효율도 향후 연구가 진행될 필요가 있다.

3.4 슬립된 NH₃에 대한 AOC 변환효율

Fig. 10은 슬립된 6cases에서 NH₃ 변환효율을 나타낸 그래프이다. 공간속도 30000 h⁻¹과 NO:NO₂ = 1:1 인 조건에서 슬립은 일어나지 않았다. 이는 공간속도가 빠르면 SCR에서 반응하지 못한 NH₃가 많이

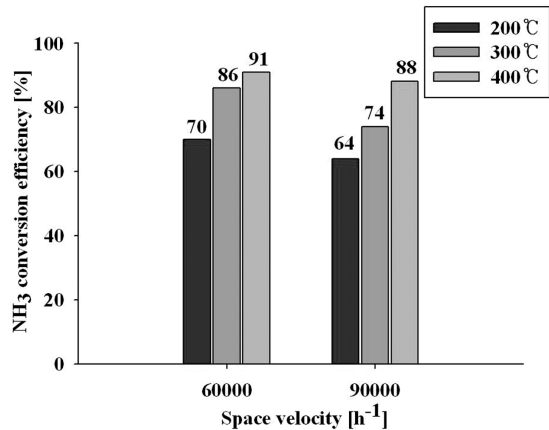


Fig. 10 NH₃ conversion efficiency of the AOC as a function of SV under various temperature (NO:NO₂ = 1:2, NO_x:NH₃ = 1:1.2)

발생한다는 것을 알 수 있으며 NO₂ 비율이 늘어날수록 느린 화학반응 때문에 반응하지 못한 NH₃가 슬립됨을 알 수 있었다.

AOC는 SCR과 마찬가지로 공간속도 60000 h⁻¹일 때가 90000 h⁻¹일 때 보다 효율이 높은 결과를 나타냈으며 이는 SCR과 마찬가지로 모사가스가 촉매에서 반응하는 시간이 길수록 변환효율이 좋아진다. 온도의 경우 SCR과 달리 300°C보다 400°C일 때 더 높은 효율을 나타내었으며, 이는 고온에서 효율이 높게 나타나는 경향은 비슷하나 최고효율이 나타나는 온도가 다르다. AOC의 경우 산화촉매 이므로 환원촉매와는 다르게 저감효율이 고온으로 갈수록 커지며, SCR은 저감효율이 높은 영역이 약 300 ~ 400°C인 것으로 확인되었다.

4. 결론

본 연구는 여러 가지 실험변수를 두어 각각의 실험을 통해 SCR의 NO_x 저감효율과 NH₃ 과다분사로 인해 슬립이 일어난 6case를 통해 AOC의 NH₃ 변환효율을 파악하였다.

- 1) NO:NO₂ = 1:1 비율일 때 SCR의 NO_x 변환효율은 300°C에서 가장 높았으며, 공간속도가 느릴수록 높아진다.
- 2) NO:NO₂ 비율에 따라 SCR의 NO_x 변환효율은 온도 조건에 따라 200°C, 300°C, 400°C조건에서 모두 NO₂의 비율이 커짐에 따라서 변환효율이 낮

아졌으며 NO의 양이 많아져도 NO:NO₂ = 1:1 일 때 보다 효율이 낮아지는 것을 확인할 수 있다.

- 3) NH₃ 슬립은 공간속도가 느린 30000 h⁻¹, NO:NO₂ = 1:1 일 때는 일어나지 않았으며 공간속도가 빠른 60000 h⁻¹, 90000 h⁻¹ 일 때와 NO:NO₂ = 1:2 일 때 일어났다.
- 4) 슬립이 일어난 6cases에 대해 AOC의 변환효율은 고온 조건인 400°C와 공간속도가 느린 60000 h⁻¹ 조건에서 높은 효율을 나타낸다.

후 기

본 연구는 환경부 Eco-STAR Project 사업의 무·저공해자동차사업단 지원 하에 일진전기(주) 환경사업부가 “전기히터/축매 복합 재생방식 중형 차량용 DPF/DeNO_x 장치 개발”의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

- 1) R. M. Heck and R. J. Farrauto, Catalytic Air Pollution Control, Van Nostrand Reinhold, New York, 1995.
- 2) P. Tennison, C. Lambert and M. Levin, “NO_x Control Development with Urea SCR on a Diesel Passenger Car,” SAE 2004-01-1291, 2004.
- 3) E. V. Hunnekes, P. V. A. M. van der Heijden and J. A. Patchett, “Ammonia Oxidation Catalysts for Mobile SCR Systems,” SAE 2006-01-0640, 2006.
- 4) J. B. Heywood, Internal Combustion Engine Fundamental, pp.148-149, McGraw-Hill, New York, 1988.
- 5) N. Y. Kim, Y. S. Park, D. S. Choi, H. Jung, Y. W. Kim, H. S. Jung, S. H. Kim, Y. G. Cho and S. H. Lee, “The Effect of Space Velocity(SV) on NO_x Conversion Rate of Urea-SCR System,” Spring Conference Proceedings, KSAE, Vol.1, pp.285-290, 2006.