

## 바나듐 계열 촉매를 통한 NO<sub>x</sub>의 NH<sub>3</sub>-SCR에 관한 실험적 연구

정 희 찬<sup>1)</sup> · 심 성 민<sup>1)</sup> · 김 영 득<sup>2)</sup> · 정 수 진<sup>3)</sup> · 김 우 승<sup>\*4)</sup>

한양대학교 대학원 기계공학과<sup>1)</sup> · 한양대학교 BK21 혁신설계기계인력사업단<sup>2)</sup> ·  
자동차부품연구원 그린동력시스템연구센터<sup>3)</sup> · 한양대학교 기계공학과<sup>4)</sup>

### An Experimental Study on the NH<sub>3</sub>-SCR of NO<sub>x</sub> over a Vanadium-based Catalyst

Hee-Chan Jeong<sup>1)</sup> · Sung-Min Sim<sup>1)</sup> · Young-Deuk Kim<sup>2)</sup> · Soo-Jin Jeong<sup>3)</sup> · Woo-Seung Kim<sup>\*4)</sup>

<sup>1)</sup>Graduate School of Mechanical Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

<sup>2)</sup>Innovative Design Education Program for Mechanical Engineers, BK21 Project, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

<sup>3)</sup>Green Powertrain System Research Center, Korea Automotive Technology Institute, 74 Yongjeong-ri,  
Pungse-myeon, Cheonan-si, Chungnam 330-912, Korea

<sup>4)</sup>Department of Mechanical Engineering, Hanyang University, Gyeonggi 426-791, Korea

(Received 20 August 2010 / Revised 25 June 2011 / Accepted 18 July 2011)

**Abstract** : The NH<sub>3</sub>-SCR characteristics of NO<sub>x</sub> over a V-based catalyst are experimentally examined over a wide range of operating conditions, i.e., 170-590°C and 30,000-50,000 h<sup>-1</sup>, with a simulated diesel exhaust containing NH<sub>3</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, and N<sub>2</sub>. The influences of the space velocity and oxygen concentration on the standard-SCR reaction are analyzed, and it is shown that the low space velocity and high oxygen concentration promote the SCR activity by ammonia. The best deNO<sub>x</sub> efficiency is obtained with a NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> ratio of 0.5 because of an enhanced chemical activity induced by the fast-SCR reaction, while at the NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> ratios above 0.5 the deNO<sub>x</sub> activity decreases due to the slow-SCR reaction. The oxidation of ammonia begins to take place at about 300°C and the reaction products, such as N<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, and H<sub>2</sub>O, are produced by the undesirable oxidation reactions of ammonia, particularly at high temperatures above 450°C. Also, NO<sub>2</sub> decomposes to NO and O<sub>2</sub> at temperatures above 240°C. Therefore, NO<sub>2</sub> decomposition and ammonia oxidation reactions deteriorate significantly the SCR catalytic activity at high temperatures.

**Key words** : NH<sub>3</sub>-SCR(암모니아 선택적 환원 촉매), DeNO<sub>x</sub> efficiency(질소산화물 저감효율), Oxygen(산소), Space velocity(공간속도), NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> ratio(NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> 비)

### 1. 서 론

디젤엔진의 배출가스 내에는 환경에 직접적인 영향을 끼치는 CO, HC, 그리고 NO<sub>x</sub>와 같은 유해물질이 포함되어 있다. 이를 저감시키기 위해 최근 주목 받고 있는 디젤엔진 후처리시스템은 PM 제거를 위한 DPF(diesel particulate filter), CO 및 HC 제거를 위한 DOC(diesel oxidaiton catalyst), 그리고 NO<sub>x</sub> 제거

를 위한 deNO<sub>x</sub> 장치로 구성된다. 특히 EURO VI, Tier 2 Bin 5와 같은 배기규제는 고성능의 NO<sub>x</sub> 후처리 장치의 도입 없이는 달성하기 힘들 것으로 판단되며, 이에 따라 향후 디젤 후처리장치에 대한 연구 개발은 촉매를 이용한 NO<sub>x</sub> 저감에 초점이 맞추어질 것으로 사료된다. NO<sub>x</sub> 저감을 위해 NH<sub>3</sub>/urea-SCR(selective catalytic reduction), LNT(lean NO<sub>x</sub> trap), LNC(lean NO<sub>x</sub> catalyst) 등과 같은 후처리 기술들이 제안되고 있으며, 이 중 NH<sub>3</sub>/urea-SCR은 높은

\*Corresponding author, E-mail: wskim@hanyang.ac.kr

NO<sub>x</sub> 변환효율로 향후 강화되는 배기규제에 대응할 수 있는 deNO<sub>x</sub> 기술로 인식되고 있다. NH<sub>3</sub>/urea를 이용한 SCR 촉매는 담체에 담지된 성분에 따라 백금(Pt, 약 175~250°C), 바나듐(vanadium, 약 250~450°C), 그리고 제올라이트(zeolite, 약 350~600°C) 계열 촉매로 분류할 수 있으며, 이들은 각기 다른 활성온도창(operating temperature window)을 가진다.<sup>1)</sup>

Winkler et al.<sup>2)</sup>은 공간속도, O<sub>2</sub>의 농도, H<sub>2</sub>O의 농도, 그리고 NO/NO<sub>2</sub> 비에 따른 바나듐 계열 촉매의 deNO<sub>x</sub> 특성에 대한 실험을 150~650°C의 온도영역에서 수행하였고, 이를 수치해석 결과와 비교하였다. Nova et al.<sup>3)</sup> Ciardelli et al.,<sup>4)</sup> 그리고 Tronconi et al.<sup>5)</sup>는 바나듐 계열 촉매를 사용하여 standard- 및 fast-SCR 반응에 의한 NO<sub>x</sub> 저감 특성을 실험적으로 분석하였다. 이처럼 바나듐 계열 촉매를 통한 SCR 반응에 대한 다양한 연구가 수행되어왔다. 그러나 위의 연구와 더불어 SCR 촉매에서 일어나는 standard-, fast- 및 slow-SCR 반응에 대해 보다 정확한 deNO<sub>x</sub> 특성을 파악하기 위해 NO<sub>x</sub> 변환효율에 영향을 미치는 또 다른 주요 화학반응인 NH<sub>3</sub> 산화 및 NO<sub>2</sub> 분해반응이 반드시 고려되어야 한다.

본 연구에서는 다양한 작동조건에서 바나듐 계열 SCR 촉매의 NO<sub>x</sub> 저감 특성을 실험적으로 분석하였다. 실험에서 고려한 주요 화학반응은 NH<sub>3</sub> 산화반응, NO<sub>2</sub> 분해반응, standard-SCR 반응, fast-SCR 반응, slow-SCR 반응이며, 온도(170~590°C), 공간속도(30,000~50,000 h<sup>-1</sup>), O<sub>2</sub>의 농도(2~10%), NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>의 비에 대한 NO<sub>x</sub> 변환효율 특성을 실험을 통해 분석하였다.

## 2. 실험장치 및 방법

### 2.1 실험장치

본 실험에서는 400 cpsi의 바나듐 계열 SCR 촉매를 직경 2.25 cm, 길이 3.23 cm로 가공한 시편을 사용하였다. Test-rig는 Fig. 1에 나타난 바와 같이 MFC (mass flow controller), 혼합챔버(mixing chamber), 그리고 가열로(furnace)로 구성 되어 있으며, 화학종의 직경 2.25 cm, 길이 3.23 cm로 가공한 시편을 사용하였다. Test-rig는 Fig. 1에 나타난 바와 같이 MFC (mass flow controller), 혼합챔버(mixing chamber), 그리고 가열로(furnace)로 구성 되어 있으며, 화학종의

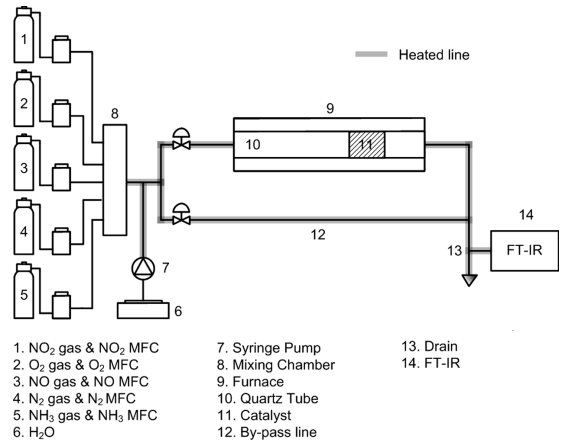


Fig. 1 Schematic of test-rig setup

농도를 측정하기 위해 FT-IR(Fourier transform infrared spectroscopy, AVL SESAM4 FT-IR-218)을 사용하였다. 가열로 내 내경 3 cm, 길이 15 cm인 석영관(quartz tube)에 가공된 SCR 촉매를 삽입하였으며, SCR 촉매의 온도는 가열로에 의해 제어된다.

실험에서 고려한 주요 화학종인 NH<sub>3</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, 그리고 N<sub>2</sub>는 MFC를 통해 각 화학종의 농도 및 유량을 조절하였다. 이 중 NO<sub>2</sub>는 170°C 이하에서 NH<sub>3</sub>와 반응하여 폭발성 있는 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (암모니아 질산염)을 생성<sup>1,4,8)</sup>하기 때문에 모든 배관은 열선을 이용하여 170°C로 유지하였다. SCR 촉매를 통한 NH<sub>3</sub>와 NO<sub>x</sub>의 변환효율, 그리고 SCR 반응을 통한 생성물을 분석하기 위해 SCR 촉매의 전·후단에서 각 화학종의 농도를 FT-IR을 사용하여 측정하였다.

### 2.2 실험방법

Table 1에 나타난 바와 같이 각 화학종의 농도 변화와 모사가스의 유량(30,000~50,000 h<sup>-1</sup>) 및 촉매온도(170~590°C, 70°C 간격)가 SCR 촉매의 NO<sub>x</sub> 변환효율에 미치는 영향을 분석하기 위해 다양한 작동조건하에서 실험을 수행하였다.

본 실험에서는 NH<sub>3</sub> 산화반응, NO<sub>2</sub> 분해반응, standard-SCR, fast-SCR, 그리고 slow-SCR 반응을 고려하였다. NH<sub>3</sub> 산화 및 NO<sub>2</sub> 분해반응에 대한 실험을 통해 NH<sub>3</sub>과 NO<sub>2</sub>의 변환효율과 생성물의 농도를 분석하고, SCR 촉매상에서 일어나는 화학반응 메커니즘을 파악하였다. Standard-SCR 반응에 대한 실

Table 1 Simulated diesel exhaust gas composition

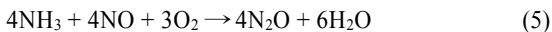
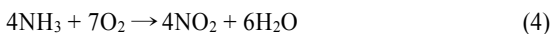
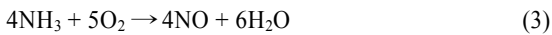
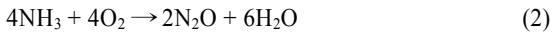
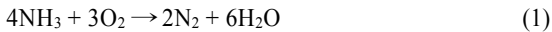
Components	Concentrations
NH <sub>3</sub>	500 ppm
NO	125, 250, 500 ppm
NO <sub>2</sub>	375, 250, 500 ppm
O <sub>2</sub>	2, 5, 10%
N <sub>2</sub> (99.999%)	Balance gas
H <sub>2</sub> O	0, 5%

험에서는 O<sub>2</sub>의 농도(2~10%)와 공간속도(30,000~50,000 h<sup>-1</sup>)가 NO<sub>x</sub> 변환효율에 미치는 영향을 알아보았다. 그리고 fast- 및 slow-SCR 반응을 고려한 실험에서는 가스 내 NO와 NO<sub>2</sub>의 비가 1:1(250 ppm: 250 ppm), 1:3 (125 ppm: 375 ppm)인 경우와 가스 내 NO가 존재하지 않고 NO<sub>2</sub>만이 500 ppm 포함된 경우 NO<sub>x</sub>의 변환효율을 비교하여 각각의 반응 특성을 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 NH<sub>3</sub> 산화반응 특성

SCR 촉매에서 일어날 수 있는 NH<sub>3</sub> 산화반응에 대한 화학반응식은 다음과 같다.<sup>2,7)</sup>



위 화학반응식을 통해 NH<sub>3</sub>은 O<sub>2</sub>와 반응하여 H<sub>2</sub>O와 각기 다른 생성물(N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, NO, NO<sub>2</sub>)이 생성되며, 위 반응은 각각 다른 온도영역에서 활성화 된다. 이에 따라 170~590°C의 온도영역에서 NH<sub>3</sub> 산화반응에 의해 생성된 생성물의 농도분석을 통해 각 화학반응의 특성을 살펴보았다.

Fig. 2는 유입가스의 공간속도가 40,000 h<sup>-1</sup>, NH<sub>3</sub>의 농도가 500 ppm, O<sub>2</sub>의 농도가 5%일 때 NH<sub>3</sub> 산화반응에 의한 촉매 후단에서의 NH<sub>3</sub>의 변환효율을 온도에 대하여 나타낸 것이다. 310°C 이하의 비교적 저온영역에서 NH<sub>3</sub> 산화반응은 거의 일어나지 않는다. NH<sub>3</sub> 산화반응은 310°C에서 서서히 일어나기 시

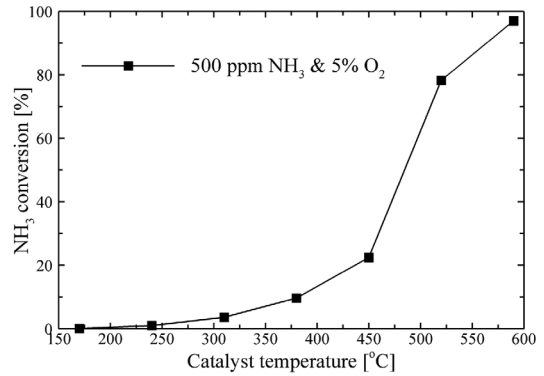


Fig. 2 NH<sub>3</sub> conversion efficiency of the NH<sub>3</sub> oxidation. Feed: 500 ppm NH<sub>3</sub>, 5% O<sub>2</sub>, GHSV 40,000 h<sup>-1</sup>

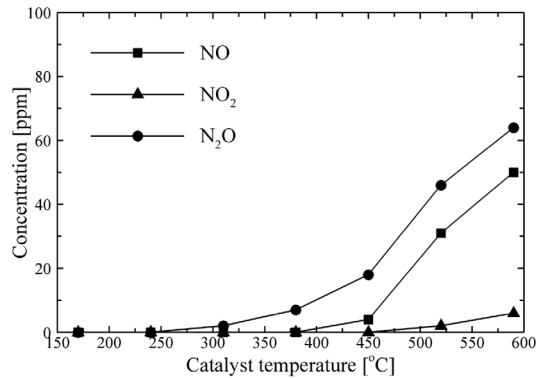


Fig. 3 NO, NO<sub>2</sub>, and N<sub>2</sub>O concentrations generated from the NH<sub>3</sub> oxidation. Feed: 500 ppm NH<sub>3</sub>, 5% O<sub>2</sub>, GHSV 40,000 h<sup>-1</sup>

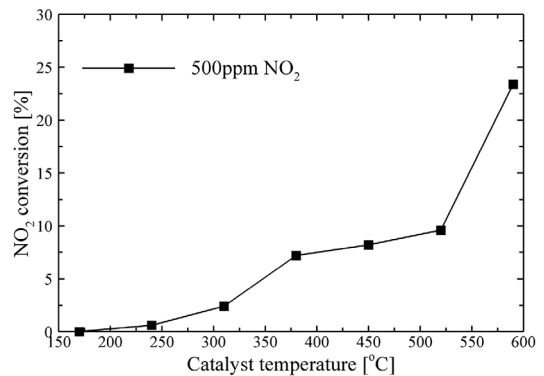


Fig. 4 NO<sub>2</sub> conversion efficiency of the NO<sub>2</sub> decomposition. Feed: 500 ppm NO<sub>2</sub>, GHSV 40,000 h<sup>-1</sup>

작하여, 450°C 이상의 고온영역에서 NH<sub>3</sub> 산화반응은 활성화된다. NH<sub>3</sub>의 변환효율은 450°C에서 43%, 590°C에서 97%로 크게 증가한다.

Fig. 3은 상기 실험조건에서 NH<sub>3</sub> 산화반응에 의해 생성된 NO, NO<sub>2</sub>, 그리고 N<sub>2</sub>O의 생성농도를 온도에 대하여 나타낸 것이다. N<sub>2</sub>O와 NO는 각각 반응식 (2), (5) 그리고 (3)에 의해 310°C, 450°C에서 발생되기 시작하며, 최대농도는 590°C에서 각각 64 ppm, 50 ppm이다. 그리고 NO<sub>2</sub>의 경우 반응식 (4)에 의해 520°C에서 발생되기 시작하여 590°C에서 최대농도는 6 ppm으로 매우 미미하다. 이 때 NO, NO<sub>2</sub> 그리고 N<sub>2</sub>O 생성에 참여하지 않는 대부분의 NH<sub>3</sub>는 반응식 (1)에 의해 N<sub>2</sub>로 환원된다.

### 3.2 NO<sub>2</sub> 분해반응 특성

다음은 NO<sub>2</sub> 분해반응에 대한 화학반응식을 나타낸다.<sup>6)</sup>



NO<sub>2</sub> 분해반응은 NO<sub>2</sub>가 NO와 O<sub>2</sub>로 분해되는 반응을 말한다. SCR 촉매에서 일어나는 주요 화학반응인 fast- 및 slow-SCR 반응에 NO<sub>2</sub>가 참여하기 때문에 반응온도에 대한 NO<sub>2</sub> 분해의 반응속도는 반드시 고려되어야 한다.

Fig. 4는 유입가스의 공간속도가 40,000 h<sup>-1</sup>, NO<sub>2</sub>가 500 ppm일 때, NO<sub>2</sub> 분해반응에 의한 NO<sub>2</sub>의 변환효율을 온도에 대하여 나타낸 것이다. NO<sub>2</sub> 분해반응은 240°C에서 일어나기 시작하며, 520°C 이하에서 NO<sub>2</sub>의 변환효율은 최대 9.6% 이내로 반응이 약하게 일어나는 반면, NO<sub>2</sub> 분해반응이 활발하게 일어나는 590°C에서 NO<sub>2</sub>의 변환효율은 23%이다.

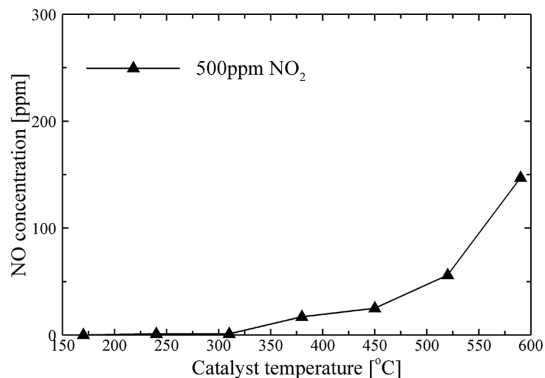


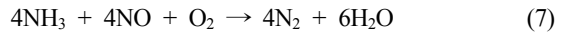
Fig. 5 NO concentration produced from the NO<sub>2</sub> decomposition. Feed: 500 ppm NO<sub>2</sub>, GHSV 40,000 h<sup>-1</sup>

Fig. 5는 상기 실험조건에서 NO<sub>2</sub> 분해반응을 통해 생성된 NO의 농도를 온도에 대하여 나타낸 것이다. 310°C 이하에서 NO<sub>2</sub> 분해반응은 약하게 일어나기 때문에 NO의 생성량 또한 미미하다. 촉매온도가 310°C 이상이 되면 NO의 생성량은 점차 증가하여, 590°C에서 NO의 생성량은 최대 147 ppm이다.

### 3.3 Standard-SCR 반응 특성

SCR 촉매 전단에 DOC가 없을 경우 디젤 배기에서 NO<sub>x</sub>의 90%는 NO로 이루어져 있기 때문에 NO의 저감은 standard-SCR 반응에 의해 지배된다. O<sub>2</sub>가 포함된 가스 내 NH<sub>3</sub>은 NO와 1:1로 반응하여 N<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O를 생성한다.

Standard-SCR 반응에 대한 화학반응식은 다음과 같다.<sup>1-6)</sup>



Standard-SCR 반응에 관한 실험에서는 O<sub>2</sub>의 농도와 공간속도(GHSV)에 따른 NO<sub>x</sub> 변환효율과 반응 및 생성물의 농도 변화를 분석하였다.

#### 3.3.1 O<sub>2</sub> 농도의 영향

Fig. 6은 유입가스의 공간속도가 40,000 h<sup>-1</sup>, NH<sub>3</sub>과 NO의 농도가 500 ppm일 때, O<sub>2</sub>의 농도 (2%/5%/10%)에 따른 NO<sub>x</sub> 변환효율을 온도에 대해 나타낸 결과이다. O<sub>2</sub>의 농도가 증가할수록 NO<sub>x</sub> 변환효율은 증가하며, O<sub>2</sub>의 농도가 2%, 5%, 10%일 때 최대 NO<sub>x</sub> 변환효율은 450°C에서 각각 85%, 88%, 91%이다. 450°C 이상의 고온영역에서는 반응식 (2)~(4)의 NH<sub>3</sub> 산화반응이 활발하게 일어남에 따라 NO, NO<sub>2</sub> 및 N<sub>2</sub>O의 농도가 증가하여 NO<sub>x</sub>의 변환효율이 크게 감소하게 된다. 이는 standard-SCR 반응을 통해 NO와 반응할 수 있는 NH<sub>3</sub>가 NH<sub>3</sub> 산화반응에 의해 크게 감소하기 때문이다. 그러나 520°C 이상에서 O<sub>2</sub>의 농도가 NO<sub>x</sub> 변환효율에 미치는 영향은 미미하다.

#### 3.3.2 공간속도의 영향

Fig. 7은 유입가스 내 NH<sub>3</sub>, NO, 그리고 O<sub>2</sub>의 농도가 각각 500 ppm, 500 ppm, 5%일 때 공간속도 (30,000 h<sup>-1</sup>/40,000 h<sup>-1</sup>/50,000 h<sup>-1</sup>)에 따른 NO<sub>x</sub> 변환효율을 온도에 대해 나타낸 것이다. 520°C 이하의 촉매온도에서 공간속도가 증가함에 따라 NO<sub>x</sub> 변환효

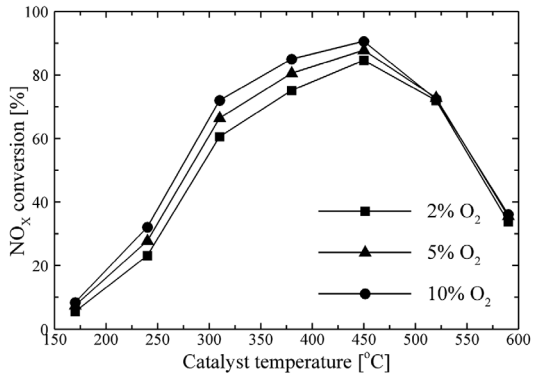


Fig. 6 Effect of the oxygen concentration on the NO<sub>x</sub> conversion efficiency. Feed: 500 ppm NH<sub>3</sub>, 500 ppm NO, 2% / 5% / 10% O<sub>2</sub>, GHSV 40,000 h<sup>-1</sup>

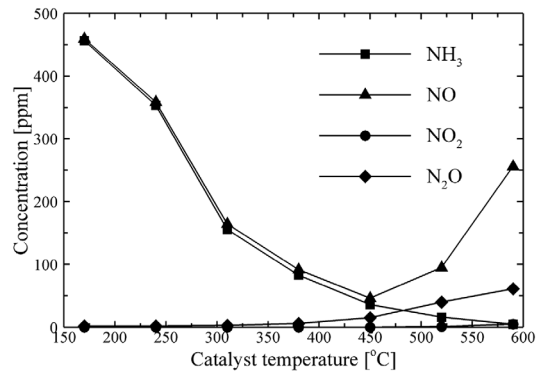


Fig. 8 NH<sub>3</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, and N<sub>2</sub>O concentrations obtained from the standard-SCR reaction. Feed: 500 ppm NH<sub>3</sub>, 500 ppm NO, 5% O<sub>2</sub>, GHSV 40,000 h<sup>-1</sup>

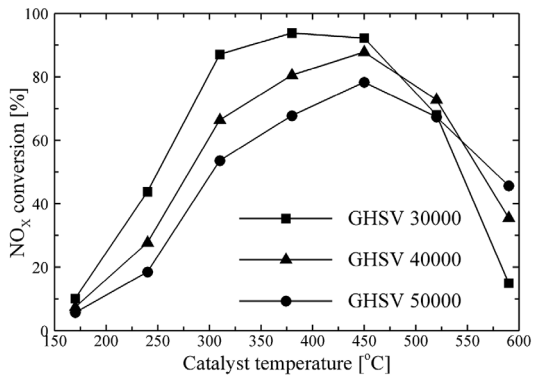


Fig. 7 Effect of the gas hourly space velocity (GHSV) on the NO<sub>x</sub> conversion efficiency. Feed: 500 ppm NH<sub>3</sub>, 500 ppm NO, 5% O<sub>2</sub>, GHSV 30,000 h<sup>-1</sup> / 40,000 h<sup>-1</sup> / 50,000 h<sup>-1</sup>

율은 감소하는 반면, 520°C 이상에서 NO<sub>x</sub> 변환효율은 증가하게 된다. 이는 공간속도가 증가함에 따라 촉매 내 가스의 잔류시간이 감소하여 standard-SCR 및 NH<sub>3</sub> 산화반응에서 환원제인 NH<sub>3</sub>의 촉매로의 흡착량이 크게 감소하기 때문이다. 공간속도가 30,000 h<sup>-1</sup>, 40,000 h<sup>-1</sup>, 50,000 h<sup>-1</sup>로 증가함에 따라 최대 NO<sub>x</sub> 변환효율은 각각 380°C에서 94%, 450°C에서 88%, 78%로 감소한다.

### 3.3.3 반응 및 생성물의 농도 변화

유입가스 내 NH<sub>3</sub>와 NO가 500 ppm이고 O<sub>2</sub>의 농도가 5%일 때 온도에 대한 NH<sub>3</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, 그리고 N<sub>2</sub>O의 농도 변화를 Fig. 8에 나타내었다. 450°C 이하에서는 standard-SCR 반응이 지배적이기 때문에 동일

몰 수의 NH<sub>3</sub>와 NO가 반응하여 NH<sub>3</sub>와 NO의 농도가 동일하게 검출되어야 하지만, Fig. 8에 나타난 바와 같이 NH<sub>3</sub>의 농도가 NO보다 다소 작으며, 그 차이는 촉매온도가 증가함에 따라 조금씩 커짐을 알 수 있다. 이는 N<sub>2</sub>O를 생성하는 NH<sub>3</sub> 산화반응식 (2)와 (5)에 의해 NH<sub>3</sub>가 추가적으로 감소되기 때문이다. 그리고 450°C 이상에서 NH<sub>3</sub>의 농도는 지속적으로 감소하는 반면, NO의 농도는 증가하게 된다. 이는 NH<sub>3</sub> 산화반응식 (1)~(5)에 의해 NH<sub>3</sub>는 크게 저감됨에 따라 생성되는 NO가 거의 반응하지 않고 그대로 배출되기 때문이다. NO<sub>2</sub>는 본 연구에서 고려한 전체 온도영역에서 거의 발생하지 않는다.

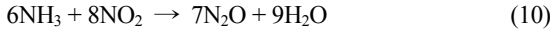
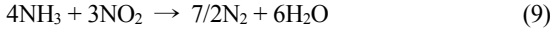
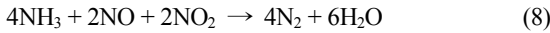
### 3.4 Fast- 및 Slow-SCR 반응 특성

Fast-SCR 반응은 NH<sub>3</sub>, NO, NO<sub>2</sub>가 1:0.5:0.5의 비로 반응하는 경우이며 반응속도가 빠르고 NO<sub>x</sub> 변환효율이 매우 우수하다.<sup>1-6)</sup> 이러한 fast-SCR 반응을 활성화시키기 위해 실제 디젤 후처리시스템에서는 SCR 전단에 DOC를 장착하여, DOC에서 NO<sub>2</sub>로의 NO의 산화반응을 통해 NO<sub>x</sub> 내 NO<sub>2</sub>의 비율을 증가시킨다.<sup>1)</sup>

Slow-SCR 반응은 NO<sub>x</sub> 내 NO<sub>2</sub>가 과도하게 존재할 때 fast-SCR 반응을 거치고 난 후 남은 NO<sub>2</sub>가 NH<sub>3</sub>와 반응하는 경우이며 standard- 및 fast-SCR 반응에 비해 반응속도가 느리며 NO<sub>x</sub> 변환효율 또한 상대적으로 낮다.<sup>3)</sup>

다음은 fast-SCR과 slow-SCR 반응, 그리고 NH<sub>3</sub>와

NO<sub>2</sub>가 반응하여 N<sub>2</sub>O가 생성되는 경우에 대한 화학 반응식이다.<sup>4,7)</sup>



### 3.4.1 NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> 비의 영향

Fig. 9는 유입가스의 공간속도가 40,000 h<sup>-1</sup>, NO<sub>x</sub>의 농도가 일정할 때 NO/NO<sub>2</sub> 비와 촉매온도에 대한 NO<sub>x</sub> 변환효율을 보여준다. NH<sub>3</sub>와 NO<sub>x</sub>가 500 ppm일 때, NO:NO<sub>2</sub>=1:1 (250 ppm NO, 250 ppm NO<sub>2</sub>), NO:NO<sub>2</sub>=1:3 (125 ppm NO, 375 ppm NO<sub>2</sub>), 그리고 NO<sub>x</sub> 내 NO<sub>2</sub>만 500 ppm 포함할 때의 조건에서 NO<sub>x</sub> 변환효율을 분석하였다.

NO:NO<sub>2</sub>=1:1일 때 비교적 저온영역인 240°C에서 NO<sub>x</sub> 변환효율은 95%였으며 최대 NO<sub>x</sub> 변환효율은 380°C에서 98%로 매우 높은 변환효율을 보인다. NO:NO<sub>2</sub>=1:3인 경우와 NO<sub>2</sub>만 포함된 경우 최대 NO<sub>x</sub> 변환효율은 450°C와 520°C에서 각각 79%, 63%이다. 이와 같이, 450°C 이하에서 NO<sub>x</sub> 변환효율은 NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> 비가 0.5일 때 fast-SCR 반응에 의해 가장 높으며, NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> 비가 0.5 이상으로 증가함에 따라 NO<sub>x</sub> 변환효율은 slow-SCR 반응에 의해 감소됨을 알 수 있다.<sup>4-5,8)</sup> 하지만 약 500°C 이상에서 NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> 비가 NO<sub>x</sub> 변환효율에 미치는 영향은 저온영역

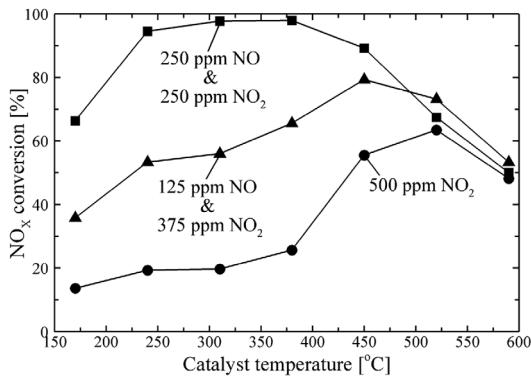


Fig. 9 NO<sub>x</sub> conversion efficiency with respect to NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> ratio. Feed: 500 ppm NH<sub>3</sub>, 250 ppm NO, 250 ppm NO<sub>2</sub> / 125 ppm NO, 375 ppm NO<sub>2</sub> / 500 ppm NO<sub>2</sub>, GHSV 40,000 h<sup>-1</sup>

에 비해 상대적으로 작으며, 이는 NH<sub>3</sub> 산화 및 NO<sub>2</sub> 분해반응에 의해 NO의 생성량이 증가하여 fast-SCR 반응이 촉진되기 때문이다.

### 3.4.2 반응 및 생성물의 농도 변화(fast-SCR 반응)

Fig. 10은 유입가스의 공간속도가 40,000 h<sup>-1</sup>이고, NH<sub>3</sub>가 500 ppm, NO와 NO<sub>2</sub>가 250 ppm일 때 fast-SCR 반응 실험을 통한 NH<sub>3</sub>, NO, NO<sub>2</sub> 및 N<sub>2</sub>O의 농도 변화를 온도에 대하여 나타낸 것이다. 최대 NO<sub>x</sub> 변환 효율을 가지는 380°C 이하에서 fast-SCR 반응이 지배적으로 일어나고 이에 따라 NH<sub>3</sub>, NO, NO<sub>2</sub>는 지속적으로 감소한다. NO는 380°C 이상에서 NH<sub>3</sub> 산화 및 NO<sub>2</sub> 분해반응에 의해 증가하여 590°C에서 최대 215 ppm이 그대로 배출된다. NH<sub>3</sub> 또한 380°C 이상에서 다시 증가하며 590°C에서 최대 120 ppm이다. 이는 NO<sub>2</sub> 분해반응에 의해 NH<sub>3</sub>와 반응하는 NO<sub>2</sub>가 감소하기 때문이다. N<sub>2</sub>O는 450°C에서 NH<sub>3</sub> 산화반응에 의해 생성되기 시작하여, 520°C에서 최대 44 ppm이 배출된다.

### 3.4.3 반응 및 생성물의 농도 변화(slow-SCR 반응)

Fig. 11은 유입가스 내 NH<sub>3</sub>와 NO<sub>2</sub>의 농도가 각각 500 ppm일 때 slow-SCR 반응 실험을 통한 NH<sub>3</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, 그리고 N<sub>2</sub>O의 농도 변화를 온도에 대하여 나타낸 결과이다. 온도가 상승함에 따라 NH<sub>3</sub>와 NO<sub>2</sub>의 농도는 slow-SCR 반응에 의해 감소하며, 590°C에서 각각 13 ppm, 69 ppm이 배출된다. NO는 520°C에서 NO<sub>2</sub> 분해반응에 의해 생성되기 시작하며, 590°C에서는 분해반응의 활성화로 153 ppm까지 급격하게

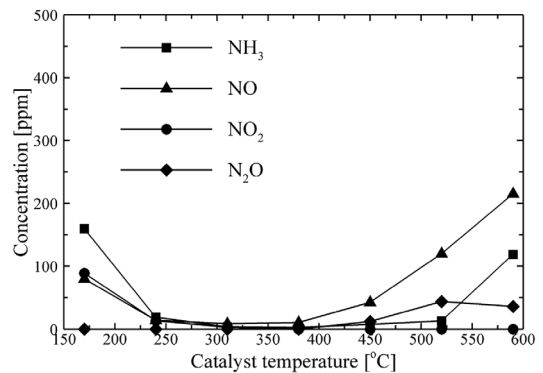


Fig. 10 NH<sub>3</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, and N<sub>2</sub>O concentrations obtained from the fast-SCR reaction. Feed: 500 ppm NH<sub>3</sub>, 250 ppm NO, 250 ppm NO<sub>2</sub>, GHSV 40,000 h<sup>-1</sup>

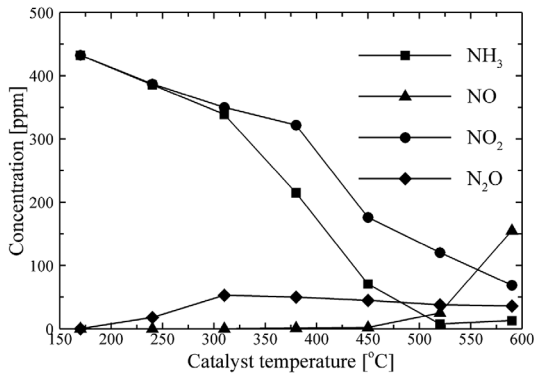


Fig. 11 NH<sub>3</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, and N<sub>2</sub>O concentrations obtained from the slow-SCR reaction. Feed: 500 ppm NH<sub>3</sub>, 500 ppm NO<sub>2</sub>, GHSV 40,000 h<sup>-1</sup>

증가한다. 그리고 standard- 및 fast-SCR 반응과는 달리 저온영역에서 N<sub>2</sub>O가 발생한다. 이는 촉매온도가 상대적으로 저온영역인 약 230~350°C에서 N<sub>2</sub>O가 생성되는 화학반응식 (10)에 의한 것으로 판단되며, 고온영역에서 N<sub>2</sub>O는 NO<sub>2</sub> 분해반응을 통해 생성된 O<sub>2</sub>와 NH<sub>3</sub>가 반응하여 생성된다.

#### 4. 결론

본 연구는 바나듐 계열 NH<sub>3</sub>-SCR 촉매를 통한 NO<sub>x</sub>의 변환효율과 반응 및 생성물의 농도 변화를 test-rig 실험을 통해 분석하였다. SCR 촉매의 성능 특성을 알아보기 위해 다양한 운전조건에서 화학반응 메커니즘을 고려하여 실험을 수행하였으며 이를 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) NH<sub>3</sub> 산화반응은 310°C 이상에서 서서히 일어나기 시작하며, 450°C 이상의 고온영역에서 NH<sub>3</sub> 산화반응은 활성화되어 590°C에서 97%의 매우 높은 NH<sub>3</sub> 변환효율을 보인다. 또한 대부분의 NH<sub>3</sub>는 산화반응을 통해 N<sub>2</sub>로 변환되며, 590°C에서 NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O의 농도는 최대 각각 50 ppm, 6 ppm, 64 ppm으로 증가한다.
- 2) NO<sub>2</sub>가 NO와 O<sub>2</sub>로 분해되는 NO<sub>2</sub> 분해반응은 310°C 이하의 저온영역에서 미미하게 일어나지만, 520°C 이상의 고온영역에서는 활발하게 일어나 590°C에서 NO의 최대 생성량은 147 ppm이다.
- 3) 450°C 이하에서 O<sub>2</sub>의 농도가 증가할수록 standard-SCR 반응에 의한 NO<sub>x</sub> 변환효율은 증가한다. 그

리나 450°C 이상에서 NO<sub>x</sub> 변환효율은 NH<sub>3</sub>의 산화반응에 의해 급격하게 감소한다. 520°C 이상에서 NO<sub>x</sub> 변환효율에 O<sub>2</sub>의 농도가 미치는 영향은 매우 작다.

- 4) 520°C 이하에서 공간속도가 30,000 h<sup>-1</sup>, 40,000 h<sup>-1</sup>, 50,000 h<sup>-1</sup>로 증가함에 따라 standard-SCR 반응에 의한 최대 NO<sub>x</sub> 변환효율은 94%, 88%, 78%로 감소하는 반면, 520°C 이상에서 NO<sub>x</sub> 변환효율은 공간속도가 증가함에 따라 증가하며 590°C에서 각각 46%, 35%, 15%이다. 이는 공간속도가 증가함에 따라 촉매 내 가스의 잔류시간이 감소하여 NH<sub>3</sub>가 촉매에 흡착되는 양이 줄어들기 때문이다.
- 5) NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>의 비가 0.5일 때 fast-SCR 반응에 의한 최대 NO<sub>x</sub> 변환효율은 380°C에서 98%이며, 0.5 이상일 때는 450°C이하에서 fast-SCR 반응 후 남은 NO<sub>2</sub>가 slow-SCR 반응에 참여한다. 그리고 520°C 이상의 고온영역에서는 NH<sub>3</sub> 산화 및 NO<sub>2</sub> 분해반응을 통해 생성된 NO가 반응에 참여하여 NO<sub>x</sub> 변환효율을 향상시킨다.

#### 후 기

본 논문은 “산업원천기술개발사업”의 “가솔린 다운사이징 엔진 기술(과제번호: 10035392)” 과제의 일환으로 수행되었으며, 관계기관의 협조에 감사드립니다.

#### References

- 1) R. M. Heck, “Catalytic Abatement of Nitrogen Oxides-stationary Applications,” *Catalysis Today*, Vol.53, pp.519-523, 1999.
- 2) 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.
- 3) I. Nova, C. Ciardelli, E. Tronconi, D. Chatterjee and B. B.-Konrad, “NH<sub>3</sub>-NO/NO<sub>2</sub> Chemistry over V-based Catalysts and Its Role in the Mechanism of the Fast-SCR Reaction,” *Catalysis Today*, Vol.114, pp.3-12, 2006.

- 4) C. Ciardelli, I. Nova, E. Troconi, D. Chatterjee, B. B.-Konrad, M. Weibel and B. Krutzsch, "Reactivity of NO/NO<sub>2</sub>-SCR System for Diesel Exhaust Aftertreatment: Identification of the Reaction Network as a Function of Temperature and NO<sub>2</sub> Feed Content," *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol.70, pp.80-90, 2007.
- 5) E. Tronconi, I. Nova, C. Ciardelli, D. Chatterjee and M. Weibel, "Redox Features in the Catalytic Mechanism of the 'Standard' and 'Fast' NH<sub>3</sub>-SCR of NO<sub>x</sub> over a V-based Catalyst Investigated by Dynamic Methods," *Journal of Catalysis*, Vol.245, pp.1-10, 2007.
- 6) A. Grossale, I. Nova and E. Tronconi, "Study of a Fe-zeolited-based System as NH<sub>3</sub>-SCR Catalyst for Diesel Exhaust After-treatment," *Catalysis Today*, Vol.136, pp.18-27, 2008.
- 7) G. Madia, M. Koebel, M. Elsener and A. Wokaun, "Side Reactions in the Selective Catalytic Reduction of NO<sub>x</sub> with Various NO<sub>2</sub> Fractions," *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol.41, pp.4008-4015, 2002.
- 8) S.-C. Jung and W.-S. Yoon, "Modeling and Analysis of NH<sub>3</sub>-SCR Process for NO<sub>x</sub> Reduction in Diesel Exhaust," *Fall Conference Proceedings, KSAE, KSAE07-S0072*, 2007.