

벽유동 방식 담체를 사용하는 SCR 촉매 반응기에서 재 퇴적이 변환 효율에 미치는 영향에 대한 연구

Impact of Ash Deposit on Conversion Efficiency of Wall Flow Type Monolithic SCR Reactor

박 수 열

Soo-Youl Park

(접수일 : 2012년 10월 30일, 수정일 : 2012년 11월 15일, 채택확정 : 2012년 12월 04일)

Abstract : SCR (Selective Catalytic Reduction) on DPF (Diesel Particulate Filter) is a multi-functional after-treatment device which integrates soot filtration and DeNO_x function into a single can. Because of its advantage in package and cost, the SCR on DPF is considered as a potential candidate for future application. It inherently employs wall flow type monolithic reactor so ash included in exhaust gas may deposit inside the inlet channel of this device. This study is intended to identify the impact of ash deposit on SCR reaction under wall flow type monolithic reactor. Simulation approach is used so relevant species transport equations for wall flow type monolith is derived. These equations can be solved together with momentum conservation equations and give solution for conversion performance. Both ash deposit and clean catalyst case are simulated and comparison of these two cases gives an insight for the impact of ash deposit on conversion performance. Ash deposit can be classified as ash layer and ash plug. and impact of ash deposit is described along with different morphology of ash deposit.

Key Words : Wall Flow Monolithic Reactor, SCR, Mathematical Modeling, Conversion Efficiency, Ash Deposit

— 기 호 설 명 —

A : Frequency Factor

C : Concentration [mol/m³]

D : Diffusivity [m²/s]

D_w : Diffusivity inside a Porous Wall [m²/s]

E : Activation Energy [J/K]

k_c : Mass Transfer Coefficient in a Channel
[m/s]

k_w : Mass Transfer Coefficient inside Porous
Wall [m/s]

R_u : Universal Gas Constant [J/mol-K]

S_w : Surface Area per Unit Volume inside
Porous Wall [1/m]

SV : Space Velocity

T : Temperature [K]

u : Channel Velocity [m/s]

u_w : Wall Flow Velocity [m/s]

박수열(교신저자) : 메사추세츠 공과대학교 기계공학과
E-mail : sooyoul@mit.edu, Tel : 1-608-512-3595

Soo-Youl Park(corresponding author) : Department of
Mechanical Engineering, Massachusetts Institute of Technology.
E-mail : sooyoul@hankook.ac.kr, Tel : 608-512-3595

w : Porous Wall Thickness [m]

그리스 문자

ϵ_p : Porosity

θ : Ammonia Surface Coverage

τ : Tortuosity

상첨자

I : Inlet Channel

O : Outlet Channel

하첨자

b : Bulk

i : Species Index

kn : Knudsen Diffusion

wf : Fluid Phase inside Porous Wall

ws : Surface inside Porous Wall

1. 서 론

디젤 엔진은 가솔린 엔진 대비 높은 열효율을 보이며 최근 지구 온난화 문제로 인한 CO₂ 규제 움직임과 이로 인한 자동차의 연비 개선 노력으로 인해 최근 그 관심이 더해지고 있다. 그러나 디젤 엔진의 문제점 중 하나는 연소 특성으로 인한 입자상 물질과 질소 산화물의 배출과 그 후처리가 가솔린 대비 복잡하다는 점이다. 디젤 엔진에서의 연소는 연료와 산화제가 국부적으로 비균질하게 분포하는 상황에서 발생하며 산소 이용 환경에 따라서 PM 및 NO_x 생성에 유리한 환경이 연소실 내에 조성된다. 또한 대부분의 운전 영역이 산소가 과다한 상태에서 이루어짐에 따라 배기가스에는 많은 산소가 포함되어 있어 환원 반응에 불리하다.

최근의 배기 규제는 엔진 자체의 기술 개발로는 만족시키기 어려우며 배기가스의 후처리가 거의 필수로 요구된다. 특히 디젤 엔진의 경우 입자

상 물질과 질소 산화물의 후처리가 특히 중요하다. 입자상 물질의 경우 높은 공극율을 갖는 담체 형태의 필터를 사용하여 배기가스에 포함된 soot 입자를 저감하는 방식을 널리 사용한다. 과다 산소 조건에서 질소 산화물을 환원시키기 위해서는 질소 산화물을 촉매에 흡착시키거나 또는 흡착된 다른 환원제와 촉매 반응을 시키는 방식이 사용된다. 선택적 환원 반응이라 불리는 SCR (Selective Catalytic Reduction) 반응은 여타 DeNO_x 반응 대비 높은 변환 효율을 보이며 암모니아의 흡착 특성과 암모니아의 공간적 이송 현상에 대한 다양한 연구가 수행되었다.^{1,2)}

이렇듯 각각의 기능을 갖는 배기가스 후처리 장치들이 차량에 적용할 경우 레이아웃 개발에 대한 많은 어려움이 발생한다. 강화되는 배기 규제를 대응하기 위해 개별 후처리 장치들의 용량 증대 또한 레이아웃 개발의 어려움을 가중시킨다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 최근 입자상 물질의 필터 기능과 촉매 반응기 기능을 하나로 통합한 다기능 후처리 장치에 대한 연구가 많이 수행되고 있다.^{3,6)} 'SCR on DPF' 라 불리는 2-way 후처리 장치 또한 이러한 것들 중 하나이며 cordierite 계열 담체로 구성된 필터에 SCR 촉매를 코팅함으로써 구성된다. 촉매 washcoat는 담체의 공극율 및 공극 크기에 따라서 다공질성 벽 내부로 스며들거나 혹은 washcoat 층을 이루며 다공질성 벽 위에 코팅된다. Fig. 1은 SCR on DPF에 대한 계략도를 보여준다.

SCR on DPF에서는 필연적으로 벽유동 방식의 담체 반응기 형식이 적용된다. 기존의 후처리 반응기 용 담체의 경우 내부 유동은 채널 내부를 단순히 통과하는 방식이다. 이를 흔히 통과 유동 방식 (Flow Through) 방식이라 불리 운다. 벽 유동 형식 담체 내부에서 발생하는 유동 형식은 통과 유동 방식의 것과는 상이하며 이로 인한 반응 물질의 이송 현상 역시 크게 상이하다. Park⁶⁾ 등은 벽 유동 방식의 담체에서 물질 이송 방정식과 SCR 반응식이 결합된 지배 방정식을 유도 하였으며 이 방정식의 해를 구하는 과정을 제시하였다. Kostoglou⁷⁾ 등은 이 벽 유동에 의하여 이송 현상

이 어떻게 달라지는 지를 수학적으로 유도하였다. 이와 같이 벽 유동 방식의 촉매 반응기에 대한 해석적 연구는 점차 중요성을 더해가고 있다.

벽 유동 방식의 반응기에서 발생하는 문제점 중 하나는 배기가스 중에 포함되는 재의 퇴적이 다. 재의 발생은 주로 윤활유 첨가제의 연소에 의하여 발생한다.⁸⁾ 이러한 재는 주로 Ca, Zn, Mg, S 등의 합성물로 이루어져 있으며 인산염, 황산염 또는 산화물의 형태로 존재한다. 최근 Kamp 등은 DPF 등에 퇴적되는 재의 물성을 구하기 위한 연구를 활발히 수행하여 왔다.⁹⁾ 이들은 일정한 종류의 윤활유 첨가제를 사용하여 재를 생성 시킨 후 Focus Ion Beam (FIB), Environmental Scanning Electron Microscopy (ESEM) 등의 방법을 이용하여 DPF에 퇴적된 재의 공극율, 공극 크기 및 패킹 밀도 등을 측정하였다. Wang¹⁰⁾ 등은 이들 결과를 이용하여 재 퇴적이 DPF의 압력 강하에 어떠한 영향을 미치는 지에 대한 연구를 수행하였다.

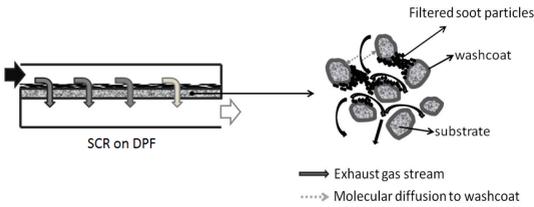


Fig. 1 Schematic diagram for the operation of 'SCR on DPF'

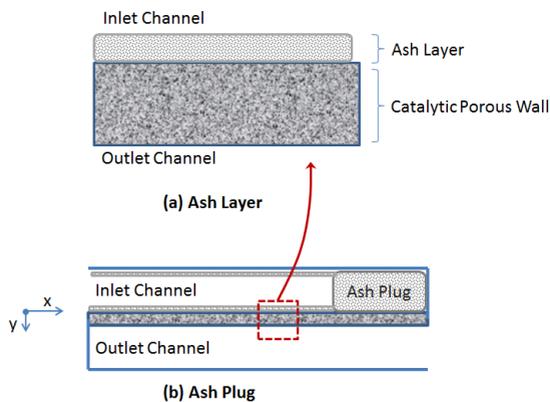


Fig. 2 Schematic diagram for ash deposit

이와 같이 벽 유동 담체의 카달리스트 반응기 적용이 늘어나면서 기존 방식의 반응기에서는 크게 염려를 하지 않았던 재의 퇴적이 문제가 된다. 이 연구에서는 재의 퇴적이 SCR on DPF의 DeNOx 성능에 어떠한 영향을 미치는 지를 살펴 보고자 한다. 이를 위해 벽 유동 담체 방식의 촉매 반응기를 해석할 수 있는 모델을 개발, 검증하고 이를 재 퇴적이 있는 경우에 적용함으로써 연구를 수행하였다.

2. 해석 모델

식(1)~식(6)에는 벽 유동 방식의 담체에 대한 물질 이송 방정식을 나타내었다. 유동장에 대한 지배 방정식은 DPF 해석 모델이 개발된 이후로 많은 연구가 있었으며 가장 널리 쓰이는 모델은 1 차원 채널 유동에 기초하여 유도되었으며 참고 문서에서 자세한 내용은 확인 할 수 있다.¹¹⁻¹³⁾ 식 (1) 과 식 (5)는 각각 입력 채널과 출력 채널에서의 물질 이송 방정식을 나타내며 식 (2) 및 식 (3) 은 다공질 성 벽 내부에서의 이송 방정식을 나타낸다. 식 (4) 및 식 (5)는 입력 채널과 출력 채널과 해당 벽 표면에서 발생하는 물질 전달에 대한 밸런스를 나타낸다. 식 (1) ~ 식 (6)에서 사용된 좌표계는 Fig. 2에서 확인할 수 있다.

$$\frac{\partial}{\partial x}(u^I C_{b,i}^I) + \frac{4}{a}(u_w C_{b,i}^I) + \frac{4k_{c,i}^I}{a}(C_{b,i}^I - C_{wf,i}|_{y=0}) = 0 \quad (1)$$

$$\frac{\partial}{\partial y}(u_w C_{wf,i}) - D_w \frac{\partial^2 C_{wf,i}}{\partial y^2} + k_w S_w (C_{wf,i} - C_{ws,i}) = 0 \quad (2)$$

$$k_w S_w (C_{wf,i} - C_{ws,i}) = RR_{i,SCR} \quad (3)$$

$$C_{b,i}^I u_w + k_c^I (C_{b,i}^I - C_{wf,i}|_{y=0}) = C_{wf,i}|_{y=0} u_w - D_w \frac{\partial C_{wf,i}}{\partial y} \Big|_{y=0} \quad (4)$$

$$\frac{\partial}{\partial x}(u^O C_{b,i}^O) - \frac{4}{a}(u_w C_{wf,i}|_{y=w}) + \frac{4k_c^O}{a}(C_{b,i}^O - C_{wf,i}|_{y=w}) = 0 \quad (5)$$

$$k_c^O(C_{wf,i}|_{y=w} - C_{b,i}^O) = -D_w \frac{\partial C_{wf,i}}{\partial y}|_{y=w} \quad (6)$$

이 연구에 사용된 SCR 반응 및 이들 반응식은 Table 1과 Table 2에 정리되어 있다. 여기서 NH₃-S는 흡착된 상태의 암모니아를 의미한다. 총 8개의 반응으로 이루어져 있으며 반응에 참여하는 물질은 NH₃, NO, NO₂, O₂ 및 N₂O의 총 5가지이다. 보통 실차 적용을 위하여 Urea를 사용하나 이 연구에서는 Urea의 가수분해가 이루어진 후를 상정하여 이 과정은 모델링 범위에서 제외하였다.

Table 1 SCR reactions included this study

No.	Reaction	Reaction Equation
1	Ammonia Adsorption	NH ₃ +S → NH ₃ -S
2	Ammonia Desorption	NH ₃ -S → NH ₃ +S
3	Ammonia Oxidation	2NH ₃ -S + 3/2O ₂ → N ₂ + 3H ₂ O + 2S
4	NO Oxidation	NO + 1/2O ₂ → NO ₂
5	Standard SCR	4NH ₃ -S + 4NO+O ₂ → 4N ₂ + 6H ₂ O + 4S
6	Fast SCR	2NH ₃ -S + NO + NO ₂ → 2N ₂ + 3H ₂ O + 2S
7	NO ₂ SCR	4NH ₃ -S + 3NO ₂ → 3.5N ₂ + 6H ₂ O + 4S
8	N ₂ O Formation	2NH ₃ -S + 2NO ₂ → N ₂ O + N ₂ + 3H ₂ O + 2S

식(1)~식(6)에서는 $C_{b,i}^I$, $C_{b,i}^O$, $C_{wf,i}$, $C_{ws,i}$, $C_{wf,i}|_{y=0}$ 과 $C_{wf,i}|_{y=w}$ 등 총 6가지 미지수가 존재하며 6개의 식으로 해를 구할 수 있다. 식 (1), (2) 및 식 (5)의 미분 방정식은 차분화 과정을 통하여 대수 방정식으로 전환되며 이들 대수 방정식은 Table 2의 4, 6번 반응에 나타난 비선형 항으로 인하여 전체 방정식은 비선형 연립 방정식을 구성

한다. 이 연구에서는 Fortran IMSL (International Math & Static Library)에서 제공하는 비선형 연립 방정식 해석 용 서브루틴을 사용하여 해석용 코드를 완성하였다.

Table 2 Reaction rate expression for each SCR reaction

No.	Reaction Rate Expression
1	$A_1 C_{NIB} (1 - \theta)$
2	$A_2 \exp\left(\frac{-E_2}{R_u T}\right) \theta$
3	$A_3 \exp\left(\frac{-E_3}{R_u T}\right) C_{O_2} \theta$
4	$A_4 \exp\left(\frac{-E_4}{R_u T}\right) C_{NO} \sqrt{C_{O_2}} \theta - k_{4,b} C_{NO_2}$
5	$A_5 \exp\left(\frac{-E_5}{R_u T}\right) C_{NO} \theta$
6	$A_6 \exp\left(\frac{-E_6}{R_u T}\right) C_{NO} C_{NO_2} \theta$
7	$A_7 \exp\left(\frac{-E_7}{R_u T}\right) C_{NO_2} \theta$
8	$A_8 \exp\left(\frac{-E_8}{R_u T}\right) C_{NO_2} \theta$

3. 결 과

3.1 모델 검증

해석 모델의 검증을 위하여 시험 결과와의 비교를 시도하였다. 시험은 재와 입자상 물질의 퇴적이 전혀 이루어 지지 않은 클린 상태의 촉매 반응기 샘플을 사용하였다. 모델 검증 시험을 위하여 lab scale의 flow bench 테스트 베드를 구성하였다. SCR 촉매로서 Cu-ZSM5를 사용하였으며 120시간의 aging 과정을 거쳤다.

먼저 암모니아의 흡착/탈착 특성을 살펴보기 위하여 Temperature Programmed Desorption (TPD) 테스트를 수행하였다. 초기 온도 200℃부터 350℃ 조건 하에서 암모니아 흡착 성능을 확인한 후 다시 온도를 일정한 기울기로 500℃ 까지 올렸을 경

우 탈착이 어떻게 발생하는지를 살펴보았다. Fig. 3 과 Fig. 4에는 200℃ 및 350℃ 초기 온도 조건하에서 수행된 TPD 테스트 및 모델 비교 검증 결과이다. 모델에 사용된 반응 상수는 Olsson¹⁴⁾ 등의 결과를 기본으로 한 후 시험 결과와의 비교를 통하여 상세 조정을 하였다.

반응기 입력단의 암모니아 농도는 300 ppm을 유지하였으며 흡착이 다 이루어지면 입력단의 암모니아 공급을 중단하였다. Fig. 3 및 Fig. 4에 나타난 것과 같이 암모니아의 완전 흡착에 도달하는 시간은 350℃에서 약 40 분, 200℃에서 약 65 분이 소요되는 것으로 나타났다. 두 온도 조건에서 입력단에는 동일 유량, 동일 농도의 암모니아 가 공급되는 것을 감안하면 350℃에서 흡착할 수 있는 암모니아는 200℃의 그것 보다 작음을 알 수 있다. Table 2에 나타나 듯, 흡착 반응의 반응 속도 식은 의 활성화 에너지 0인 반면 탈착 반응은 일반적인 Arrhenius 형식의 반응 속도 식으로 나타난다. 즉 흡착 반응 속도는 온도에 무관한 반면 탈착 반응은 온도가 증가함에 따라 급격히 빨라짐을 알 수 있다. 흡착반응과 탈착 반응 속도의 평형 상태에서 최대 암모니아 흡착량이 결정됨을 감안하면 왜 높은 온도에서 암모니아 흡착량이 적어짐을 알 수 있다. Fig. 5에는 해석 모델을 사용하여 확인 한 암모니아 포화 흡착 양을 온도에 따라 도시하였다. 온도가 증가 할수록 흡착할 수 있는 암모니아의 최대 양은 현저히 줄어들 수 있다. 여기서 surface coverage라 함은 이용 가능한 촉매 사이트 수 대비 실제 암모니아의 흡착이 이루어진 촉매 사이트 수로서 단위는 갖지 않는다.

SCR 에 의한 DeNOx 특성은 정상 상태에서 확인하였으며 Fig. 6에는 시험에서 확인 된 결과와 해석 모델을 사용하여 얻은 결과를 비교하여 나타내었다. 시험에 적용된 NOx/NH₃ 값은 0.9 및 1.4이며 NOx는 90% NO와 10%의 NO₂로 구성되었다. 암모니아 SCR에 의한 DeNOx 성능은 400℃를 넘어가면서 크게 저하됨을 알 수 있다. Fig. 5에 나타나듯이 암모니아 흡착율이 크게 낮아지기 때문이다.

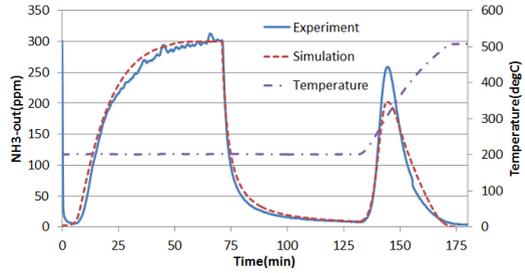


Fig. 3 TPD with initial temperature of 200℃

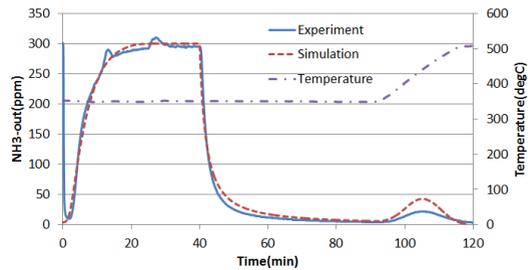


Fig. 4 TPD with initial temperature of 350℃

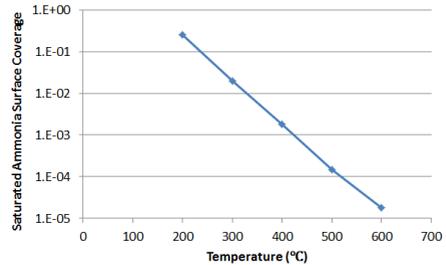


Fig. 5 Saturated ammonia surface coverage with respect to temperature

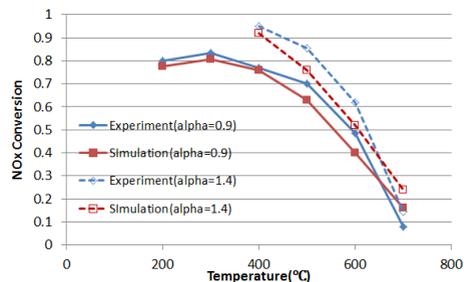


Fig. 6 NOx conversion with respect to temperature for different amount of ammonia injection. 'alpha' means the ratio of injected ammonia to NOx

3.2 재 퇴적 특성 및 SCR 반응에 대한 영향

벽 유동 방식의 담체 반응기에서 재의 퇴적 모습은 크게 두 가지로 구분 될 수 있다. 첫 번째는 재의 퇴적이 층의 형태를 이루며 채널 벽위에 퇴적되는 모습이며 흔히 재 퇴적층 (ash layer) 이 형성되었다고 표현한다. 두 번째로는 이렇게 퇴적된 일부 재의 경우 채널 유동에 의하여 입력 채널의 후단으로 이송되어 이곳에서 퇴적하며 재 퇴적막 (ash plug)을 구성하는 모습이다. Fig. 2에는 이들 두 가지 재 퇴적에 대한 계략도를 나타내었다.

Wang¹⁰⁾ 등은 DPF 내에서 재가 어떠한 이송 특성을 보이는지에 대한 수학적 모델이 개발하였다. 이를 위하여 벽 유동을 갖는 채널에서 경계층이 어떻게 변화하는지 연구하였으며 또 이러한 경계층 변화가 채널 유동 내 전단 응력에 어떠한 영향을 미치는 지에 대한 연구를 진행하였다. 이들 전단 응력과 퇴적된 재의 응집 특성을 분석함으로써 재의 이송 모델을 완성할 수 있다고 판단된다. 이 연구에서는 재의 수송 모델을 적용하여 실제적인 재의 퇴적 모습을 구현하는 대신, 일정하게 퇴적된 재의 모습을 가정하였다. 앞서 언급된 바와 같이 두가지 다른 재의 퇴적 모습이 벽 유동 방식 SCR 반응기의 성능에 어떠한 영향을 미치는 지를 살펴보았다.

먼저 재가 층을 이루며 퇴적된 경우이다. 재의 퇴적 두께는 다공질 성 벽 두께의 20%로 가정하였다. 이 경우 식 (2) 및 (3)의 적용은 재 퇴적층과 촉매 반응 층을 구별하여 이루어진다. 재 퇴적층에서는 아무런 반응도 이루어 지지 않으며 따라서 식 (3)의 우변항은 0이다. 또한 재 퇴적층 내부에서는 확산 수송을 위한 확산 계수(D_w)가 달라질 수 있다. 확산 계수가 작을수록 재 퇴적층은 확산 수송에 대한 저항층으로서 역할을 한다. 따라서 먼저 재 퇴적층 내부의 확산 계수 값을 달리 적용 할 경우 전반적인 NOx 변환 효율이 어떻게 달라지는 지를 SV=30000 및 90000 [1/h] 두 가지 공간 속도에 대해 해석 모델을 사용하여 확인하였으며 Fig. 7에 결과를 도시하였다.

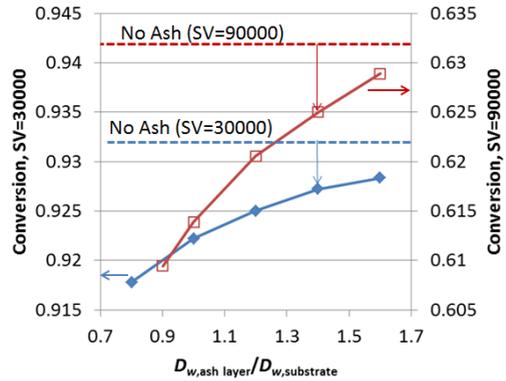


Fig. 7 Effect of diffusivity of ash layer on NOx conversion. Calculated value for the ratio of $D_{w,ash}$ layer and $D_{w, substrate}$ is 1.4

재 퇴적층이 없을 경우 변환 효율은 SV=30000 [1/h]에서 0.932, SV=90000 [1/h]에서 0.632로 계산 되었으며 재 퇴적층이 존재 할 경우 변환 효율은 재 퇴적층 내부의 확산 계수 값에 따라 SV=30000 [1/h]에서는 약 0.4% ~ 1.7%, SV=90000 [1/h]에서는 약 0.4% ~ 2.3% 정도 저하 되는 것으로 나타났다. 재 퇴적층의 확산 계수에 대한 값은 식(7) ~ 식(11)로부터 유추 할 수 있다. 재 퇴적층 역시 다공질 성 물질이며 식(7) ~ 식(11) 일반적인 다공질 성 물질 내부에서의 확산 계수가 어떻게 달라지는 지를 보여준다.⁶⁾

$$\frac{1}{D_w} = \frac{1}{\epsilon_p} \left(\frac{\tau_{kn}}{D_{kn}} + \frac{\tau}{D} \right) \quad (7)$$

여기서

$$\tau_{kn} = \frac{9}{8} - \frac{1}{2} \ln \epsilon_p + \left(\frac{13}{9} - \frac{9}{8} \right) \epsilon_p^{2/5} \quad (8)$$

$$\tau = 1 - \frac{1}{2} \ln \epsilon_p \quad (9)$$

$$D_{kn} = \frac{d_p}{3} \sqrt{\frac{8R_u T}{\pi w}} \quad (10)$$

위 식으로부터 다공질 성 물질 내부에서 발생하는 확산의 경우 공극의 크기가 클수록 공극을

이 클 수록 확산 계수는 순수 기체 상태의 확산 계수에 근접함을 알 수 있다. 식 (7) ~ (10)을 적용하기 위하여 담체의 다공질 성 벽과 재 퇴적층에서의 공극율 및 평균 공극 크기가 요구되며 이는 Table 3에 정리 되어 있다. 담체의 물성은 제조사로부터 입수하였으며 재 퇴적층의 경우 Kamp⁷⁾ 등에 의해 측정된 결과를 사용하였다.

Table 3 Comparison of porous media properties between substrate and ash layer

	Ash Layer	Porous Substrate
Pore Size	2 μ m	18 μ m
Porosity	0.9	0.58
Estimated D_w	1.9E-5 m ² /s	1.4E-5 m ² /s

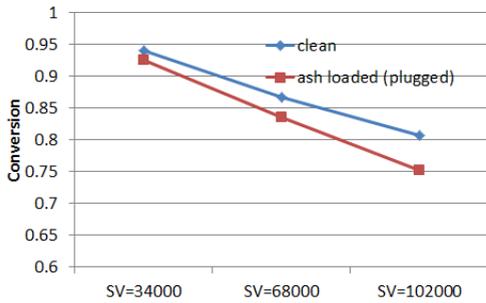


Fig. 8 Impact of ash plug on NOx conversion. The ash plug takes 30% of entire inlet channel.

상기 언급된 결과를 Fig. 7에 중복하여 나타내었다. 즉 측정된 결과를 바탕으로 추정한 재 퇴적층 내부에서의 확산 계수는 담체의 다공질 성 벽 내부에서의 확산 계수 대비 약 1.4배 큰 값을 갖고. 이 때 나타나는 변환 효율 저하는 클린 상태 대비 SV=30000 [1/h]의 경우 약 0.5%, SV=90000 [1/h]의 경우 약 0.7%이다. 재 퇴적층은 비교적 작은 공극 크기를 갖지만 공극율이 담체의 다공질 성 벽 대비 크며 그 결과, 재 퇴적층의 확산 저항층으로서의 역할을 그다지 크지 않은 것으로 나타났다.

다음은 재 퇴적이 Fig. 2의 하단에 나타나 듯 퇴적 막개 (ash plug)를 형성한 경우이다. 입력 채널의 후단부는 특성 상 매우 느린 유속을 갖는다.

이러한 상황에서 퇴적 막개가 형성될 경우 이 부분은 더 이상 물질 전달이 이루어 지지 않아 반응기로서의 역할을 하지 못하게 된다. 즉 재가 퇴적된 부분만큼 입력 채널의 유효 길이는 줄어들게 되며 출력 채널은 본래의 길이 그대로 반응기로서 역할을 하게 된다.

Fig. 8에 퇴적 막개의 형태로 축적된 재가 NOx 변환 효율에 미치는 영향을 출력하였다. 주목할 점은 공간 속도가 증가 할수록 그 영향이 커진다는 점이다. SV=34000 [1/h] 조건에서는 재의 퇴적 유무에 따라 약 1.5%의 변환 효율 차이를 보이는 반면 SV=102000 [1/h] 조건에서는 약 5.5 %의 변환 효율 차이를 보인다.

이렇듯 공간 속도에 따라 달라지는 재 퇴적 막개의 영향을 살펴보기 위하여 SCR 반응 시 NO 농도가 어떠한 공간 분포를 갖는지 도시하였다.

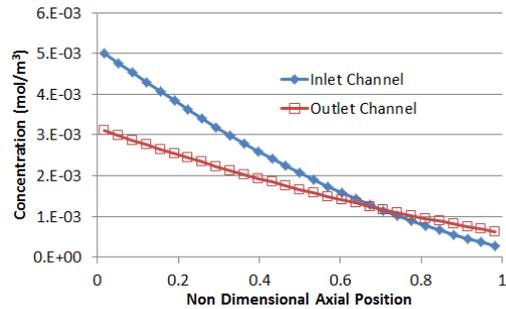


Fig. 9 Axial distribution of NOx for SV=34000 [1/h] in clean wall flow type monolithic SCR reactor

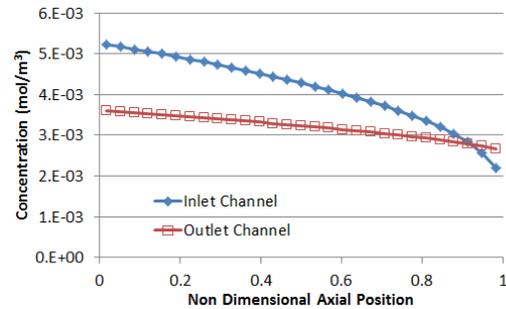


Fig. 10 Axial distribution of NOx for SV=102000 [1/h] in clean wall flow type monolithic SCR reactor

먼저 Fig. 9는 재 퇴적이 없는 SV=34000 [1/h]의 경우이다. 입력 채널의 경우를 보면 후단부에서 NO의 농도가 거의 0에 근접함을 볼 수 있다. 이는 이 부분에 코팅 된 촉매는 거의 역할을 하지 않는다는 것을 의미한다. 즉 재가 이 부분에 퇴적되어도 변환 효율에 미치는 영향은 거의 없음을 의미한다. Fig. 10에는 재 퇴적이 없는 SV=102000 [1/h]에서 얻은 결과를 도시하였다. 공간 속도가 빠른 경우, 낮은 공간 속도 경우 대비 입력 채널에서의 NO의 공간 분포가 균일하게 형성됨을 확인할 수 있다. 이 경우 입력 채널 후단에 코팅된 촉매는 상대적으로 중요한 역할을 하게 되며 따라서 재 퇴적이 입력 채널 후단부에 이루어 질 경우 이는 NO 변환 효율 저하를 초래한다.

또 한 가지 흥미로운 점은 출력 채널에서의 농도 분포이다. 출력 채널의 출구 부근에서는 농도는 입력 채널보다 높은 NO 농도 분포를 보인다. SV=34000 [1/h]의 경우 농도 역전이 채널 전체 길이의 70% 부근에서 발생하는 것에 비해 SV=102000 [1/h]의 경우 농도 역전은 채널 전체 길이의 92% 부근에서 발생한다. 일반적으로 SCR on DPF의 제작 시 입력 채널과 출력 채널 간에는 동일한 코팅이 적용된다. 일반적인 다중 채널 통과 유동 방식의 담체를 사용하는 반응기의 경우 각각의 채널은 거의 동일하게 반응에 기여한다고 볼 수 있으므로 이러한 채널 간 균일한 코팅은 타당하다. 그러나 SCR on DPF의 경우 내부의 특별한 유동 분포로 인하여 입출력 채널의 전체 반응

에 기여하는 정도가 달라지며 이는 입, 출력 채널 간 촉매 코팅 분배에 대해 최적화가 필요함을 의미한다. 이에 대한 추가 연구는 계속 수행 중이다.

Fig. 11에는 SV=34000 [1/h]에서 얻은 다공질 채널 간 수직 방향에 대한 NO 농도 분포를 나타내었다. 전단부에서는 입력 채널, 다공질 성 벽 내부, 출력 채널간의 농도 분포가 순차적으로 감소하며 유동 방향에 따라 감소하는 농도 구배를 보이는 반면 후단부에서는 출력 채널의 농도가 더 높은 농도 구배의 역전 현상이 발생하며 이는 앞서 언급한 역 확산의 원인으로 작용한다.

4. 결 론

SCR on DPF는 두 가지 배기가스 후처리 기능을 하나의 장치에 구현함으로써 실차 적용 시 레이아웃 개발에 있어서 상당히 유리하다. 그러나 벽 유동 방식 담체 반응기의 특성에 대해서는 기존의 유동 통과 (flow through) 방식 담체 반응기 대비 특별한 내부 유동 분포로 인해 물질 이송 특성 또한 달라진다. 또한 사용이 반복될수록 반응기 내부 재(ash)의 퇴적이 이루어짐에 따라 이의 영향을 반영한 개발이 필요하다.

이 연구에서는 해석 모델을 사용하여 재 퇴적의 영향을 검토하였다. 재 퇴적은 재 퇴적층 (ash layer)을 이루거나 혹은 입력 채널의 후단부에 퇴적 마개 (ash plug)의 형태로 축적된다. 먼저 재 퇴적층의 경우 우려되는 현상은 물질의 확산 이송 시 저항 층으로 작용하여 NOx의 전환 효율을 떨어뜨리는 것이다. 이는 재 퇴적층의 물성에 크게 의존하며 기존의 재 퇴적층에 대한 물성 연구를 바탕으로 계산한 결과 재 퇴적층 내에서 유효 확산 계수는 다공질 성 벽 내부의 그것 대비 약 1.4배 큼을 알 수 있었다. 이 때 재 퇴적층이 변환 효율을 약 0.5~0.7% 감소시킬 뿐이며 그 영향은 크지 않다 말할 수 있다.

입력 채널 후단부에 퇴적 마개의 형상으로 축적된 경우는 입력 채널의 유효 길이를 감소시키는 효과를 가져 온다. 이 효과는 공간 속도의 크기에 따라서 다르게 나타난다. SV=102000 [1/h]

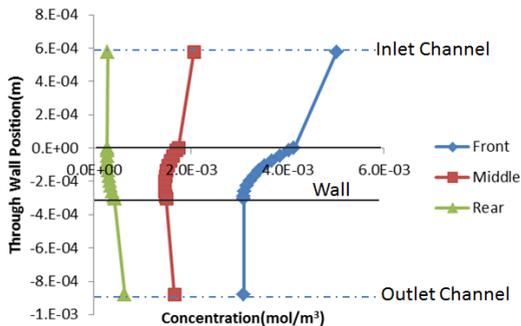


Fig. 11 Spatial distribution of NO through wall direction for SV=34000 [1/h] in clean wall flow type monolithic SCR reactor

조건에서 재 퇴적 마개는 약 5.5%의 변환 효율 감소를 가져 오는 반면 SV=34000 [1/h] 에서는 1.5%의 변환 효율 차이를 가져오며 재 퇴적 층 대비 영향이 큰 것으로 나타났다.

참고문헌

1. C. K. Seo, H. N. Kim and B. C. Choi, 2010 "Characteristics of Adsorption and Desorption of Exhaust Gases and Deactivation of LNT and SCR Catalysts for Diesel Vehicle", Journal of the Korea Society For Power System Engineering 14, No. 6, pp. 13-19
2. J. H. Choi, Y. C. Lee, Y. S. Lee, Y. S., Cho, S. H. Lee, S. K. Oh and Y. H. Dong, 2010, "A Study on the Distribution of Injected Urea into the Exhaust Pipe in a SCR System", Journal of the Korea Society For Power System Engineering 14, No. 1, pp. 16-21
3. J. Tan, C. Solbrig and S. Schmiege, 2011, "The Development of Advanced 2-Way SCR/DPF Systems to Meet Future Heavy-Duty Diesel Emissions", SAE Technical Paper, 01-1140.
4. J. H. Lee, M. J. Paratore and D. B. Brown, 2009, "Evaluation of Cu-based SCR/DPF technology for diesel exhaust emission control", SAE International Journal of Fuels and Lubricants 1, p. 96.
5. F. Schrade, M. Brammer, J. Schaeffner, K. Langeheinecke and L. Kraemer, 2012, "Physico-Chemical Modeling of an Integrated SCR on DPF (SCR/DPF) System", SAE International.
6. S. Park, C. Rutland, K. Narayanaswamy, S. Schmiege, Y. He and D. Brown, 2011, "Development and validation of a model for wall-flow type selective catalytic reduction system, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers", Part D: Journal of Automobile Engineering 225, pp. 1641-1659
7. M. Kostoglou, E. J. Bissett and A. G. Konstandopoulos, 2012, "Improved Transfer Coefficients for Wall-Flow Monolithic Catalytic Reactors: Energy and Momentum Transport", Industrial & engineering chemistry research.
8. A. G. Sappok and V. W. Wong, 2007, "Detailed Chemical and Physical Characterization of Ash Species in Diesel Exhaust Entering Aftertreatment Systems", SAE International.
9. C. J. Kamp, A. Sappok and V. Wong, 2012, "Soot and Ash Deposition Characteristics at the Catalyst-Substrate Interface and Intra-Layer Interactions in Aged Diesel Particulate Filters Illustrated using Focused Ion Beam (FIB) Milling", SAE Int. J. Fuels Lubr. 5, pp. 696-710.
10. Y. Wang, 2012, "The Sensitivity of DPF Performance to the Spatial Distribution of Ash Generated from Six Lubricant Formulations", Directions in Engine-Efficiency and Emissions Research Conference.
11. E. J. Bissett, 1984, "Mathematical model of the thermal regeneration of a wall-flow monolith diesel particulate filter", Chemical Engineering Science 39, pp. 1233-1244.
12. A. G. Konstandopoulos and J. H. Johnson, 1989, "Wall-flow diesel particulate filters-their pressure drop and collection efficiency", SAE technical paper 890405.
13. C. T. Huynh, J. H. Johnson, S. L. Yang, S. T. Bagley and J. R. Warner, 2003, "A one-dimensional computational model for studying the filtration and regeneration characteristics of a catalyzed wall-flow diesel particulate filter", SAE transactions 112, pp. 620-646.
14. L. Olsson, H. Sjövall and R. J. Blint, 2008, "A kinetic model for ammonia selective catalytic reduction over Cu-ZSM-5", Applied Catalysis B: Environmental 81, pp. 203-217.