

# 바나듐 기반의 Urea-SCR과 DOC가 결합된 Heavy-Duty 디젤 배출가스 후처리 시스템의 SCR De-NOx 성능 향상에 관한 수치해석 연구

윤 병 규<sup>1)</sup> · 김 종 민<sup>1)</sup> · 김 만 영<sup>\*1)</sup> · 조 규 백<sup>2)</sup> · 김 흥 석<sup>2)</sup> · 정 용 일<sup>2)</sup>

전북대학교 항공우주공학과<sup>1)</sup> · 한국기계연구원 그린동력연구팀<sup>2)</sup>

## Numerical Modeling of Vanadia-based Commercial Urea-SCR plus DOC Systems for Heavy-duty Diesel Exhaust Aftertreatment Systems

Byoungkyu Yun<sup>1)</sup> · Chongmin Kim<sup>1)</sup> · Man Young Kim<sup>\*1)</sup> · Gyubaek Cho<sup>2)</sup> · Hongsuk Kim<sup>2)</sup> · Youngil Jeong<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Department of Aerospace Engineering, Chonbuk National University, Cheonbuk 561-756, Korea

<sup>2)</sup>Engine Research Team, Korea Institute of Machinery Materials, Daejeon 305-343, Korea

(Received 23 March 2009 / Accepted 4 October 2009)

**Abstract** : In this study, numerical experiments were carried out to estimate the SCR De-NOx performance in DOC plus SCR systems. The SCR De-NOx phenomena are described by Langmuir-Hinshelwood reaction scheme. After validating the present approach by comparing the present results with the experimental results, such various parameters as space velocity, H<sub>2</sub>O concentration, NO<sub>2</sub>/NOx ratio and relative volume of DOC are explored to increase the SCR De-NOx performance. The results indicate that SCR De-NOx performance largely depends on space velocity and NO<sub>2</sub>/NOx ratio, especially below 200°C. SCR De-NOx performance is seriously affected by relative volume of DOC with SCR due to increasing in NO<sub>2</sub>/NOx ratio at below 250°C.

**Key words** : SCR(Selective Catalytic Reduction, 선택적 촉매저감), DOC(Diesel Oxidation Catalyst, 디젤산화촉매), NOx(Nitrogen Oxides, 질소 산화물), SCR De-NOx(NOx Reduction of SCR, SCR의 NOx 저감), Vanadium(바나듐)

### 1. 서 론

EURO-V/VI에 따른 디젤 엔진에 대한 배출가스 규제가 더욱 강화됨에 따라 이를 만족시키기 위하여 디젤 엔진 설계기술의 향상, 연료 개선 및 첨가제 기술, 그리고 후처리 장치의 개발이 요구되고 있다.<sup>1)</sup> 이 중 후처리 장치는 엔진 설계기술의 향상만으로는 만족할 수 없는 배기규제를 만족하게 할 수 있는 효과적인 장치이다. 디젤 배출가스 물질 중 주요 저감 대상은 PM과 NOx이다. 이 중 PM은 DPF 기술의 개발로 인하여 90%가 넘는 저감 수준까지 도달

하였으며, 이러한 기술 개발을 통해 EURO-V/VI의 규제치를 만족할 수 있다. 또 다른 저감 대상인 NOx의 EURO-V/VI 배출가스규제를 만족하기 위하여 최근의 NOx 저감에 대한 촉매 연구는 LNT, LNC, 그리고 SCR 등의 기술이 연구되고 있으며, 이 중 urea-SCR 시스템은 NOx 배기규제를 만족시킬 수 있는 가장 효율적인 촉매 기술로 인정받고 있다. 하지만 urea-SCR 시스템은 urea dosing을 포함한 복잡한 시스템 구성 및 안정성, urea의 분사 제어 등의 문제를 지니고 있다. 또한 urea 공급 infrastructure, NH<sub>3</sub> 슬립 현상 등의 문제점 또한 지적되고 있으며 이를 해결하기 위하여 수많은 연구들이 활발히 진행되고 있다.

\*Corresponding author, E-mail: manykim@jbnu.ac.kr

Winkler et al.<sup>2)</sup>은 바나듐 SCR 촉매에 대하여 공간 속도, O<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>O의 농도, 그리고 NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>의 비율에 의한 SCR De-NO<sub>x</sub> 성능에 대한 실험연구를 수행하였으며, 이와 함께 1차원 열전달 및 화학 작용을 고려한 모델링을 실시하였다. Jung and Yoon<sup>3)</sup>은 SCR De-NO<sub>x</sub> 성능에 영향을 미치는 NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>와 온도와 의 관계, NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub>와 온도와의 관계를 수치해석을 통하여 연구하였다. 한편, Tsinoglou et al.<sup>4)</sup>은 정상 및 비정상 상태에서의 바나듐 SCR의 SCR De-NO<sub>x</sub> 성능 분석과 암모니아 산화 반응 및 흡·탈착 반응을 고려하기 위해 1차원 모델링에 관한 연구를 하였다. Chatterjee et al.<sup>5)</sup>는 DOC, DPF, 그리고 SCR의 결합 시스템에서 SCR De-NO<sub>x</sub> 성능에 미치는 DOC의 영향에 대하여 연구하였으며, aging 상태의 DOC와 fresh 상태의 DOC의 실험결과와 수치해석의 결과를 비교하여 pre-exponential factor를 제시하였다. 이와 함께, Gieshoff et al.<sup>6)</sup>는 바나듐 SCR 촉매에 대한 NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub> 비율, 그리고 NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> 비율에 의한 SCR De-NO<sub>x</sub> 성능을 실험을 통해 제시하였고, Madia et al.<sup>7)</sup>는 실험을 통하여 SCR 전단에서의 산화 촉매의 장착이 SCR De-NO<sub>x</sub> 성능을 향상시킬 수 있다고 발표하였다. 또한 이들은 산화 촉매의 SCR에 대한 상대 체적의 증가에 따른 SCR De-NO<sub>x</sub> 성능에 대해 연구하였고, 상대 체적이 증가는 SCR De-NO<sub>x</sub> 성능의 향상을 유도한다는 연구 결과를 발표하였다.

따라서 본 연구는 SCR De-NO<sub>x</sub> 성능 향상을 위하여 Winkler et al.<sup>2)</sup>의 실험 결과를 토대로 SCR의 수치 해석 결과를 검증하였고, 또한 DOC의 NO<sub>2</sub> 생성 및 CO와 HC의 산화율과 온도와의 관계를 나타내는 light-off 결과<sup>7-9)</sup>를 사용하여 DOC 수치해석 결과를 검증하였다. 이러한 검증된 결과들을 사용하여 공간속도 감소, H<sub>2</sub>O 농도, NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> 비율 그리고 DOC 상대 체적 변화 등이 SCR De-NO<sub>x</sub> 성능에 미치는 영향을 고찰하였다.

## 2. DOC와 SCR 모델링

1차원 정상상태 SCR 반응 해석을 위하여 AVL社의 상용코드 중의 하나인 boost<sup>TM</sup>를 이용하였다.<sup>10)</sup> Fig. 1은 전형적인 DOC와 SCR 결합 시스템의 배출 가스 저감 반응을 도시하고 있는데, 배출가스가

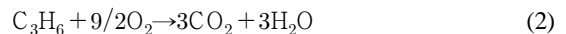
DOC를 통과하게 되면 산화반응에 의하여 CO 및 HC가 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O 등으로 저감되고, 또한 DOC는 NO를 NO<sub>2</sub>로 산화시켜 fast SCR 반응을 유도할 뿐만 아니라 DOC 후단에서는 urea를 분사하게 되고 가수분해와 열분해를 통해 NH<sub>3</sub>를 생성함으로써 NH<sub>3</sub>를 포함한 배출가스가 SCR에 유입되게 되고 NH<sub>3</sub>와 환원반응을 통해 NO<sub>x</sub>가 N<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O 등으로 전환되어 NO<sub>x</sub>가 저감되고 있음을 보여 주고 있다.

### 2.1 DOC와 SCR의 화학 반응식

DOC와 SCR의 NO<sub>x</sub> 저감 모델링을 위하여 본 연구에서는 다음과 같은 화학 반응식을 사용하였다.

#### 2.1.1 DOC 화학 반응 모델링

DOC의 화학 반응 모델링을 위하여 본 연구에서는 DOC의 대표적인 화학 반응 3개를 사용하였다. 식 (1)은 CO의 CO<sub>2</sub>로의 산화 반응을 의미한다. CO는 HC와 NO에 비해 활성도가 매우 높아서 fresh 상태의 DOC의 경우 200°C 이상의 온도가 되면 90% 이상 저감이 가능하다. 일반적인 디젤 배출가스의 온도가 최소 150°C 이상인 것을 감안할 때 대부분의 운전 상황에서 CO는 90% 이상 저감이 가능할 것으로 사료된다. 한편, 식 (2)는 HC의 산화 반응을 의미한다. 본 연구에서는 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>로서 HC를 대표적으로 표현하였는데, 그 이유는 다음과 같다. 즉, 디젤 배출 가스에서 HC의 분포는 C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>까지 다양하지만 낮은 HC 배출량으로 인해 총 HC는 C<sub>9</sub>이나 C<sub>12</sub>로 대표되기도 한다. 하지만 이 모든 과정을 모델링으로 접근하기에는 매우 복잡하다. 따라서 HC를 대표할 수 있는 물질을 선택하였고 이에 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>을 선택하였다.<sup>11)</sup>

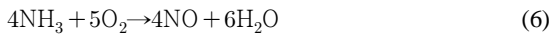
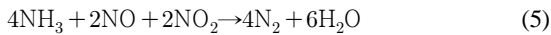
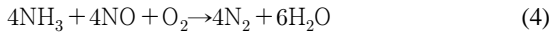


식 (3)은 NO의 산화 반응을 의미한다. NO의 산화 반응을 통한 NO<sub>2</sub>의 생성은 SCR의 fast SCR 반응을 유도하여 긍정적인 영향을 미치지만 NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>의 비율이 50%가 넘을 경우 SCR의 NO<sub>x</sub> 저감 반응 증가 속도가 느린 slow SCR 반응을 유도하기 때문에

최적의 DOC 설계가 필요하다. 또한 이외에도 DOC는 디젤 배출가스의 악취와 SOF를 제거할 수 있는 등 다양한 긍정적인 효과를 지니고 있어 디젤 배출가스 후처리 장치에 필수적으로 요구되고 있다.

**2.1.2 SCR 화학 반응 모델링**

SCR De-NOx 성능 평가를 위한 화학 반응 모델링을 위하여 본 연구에서는 아래와 같이 standard SCR, fast SCR, 그리고 암모니아 산화(ammonia oxidation)의 3가지 화학 반응을 적용하였다.



식 (4)는 standard SCR 반응을 표현한다. 디젤 배출가스의 NOx의 구성 물질 중 90% 이상이 NO로 구성되어 있어 있음을 감안할 때 NO를 저감시키는 standard SCR 반응은 다른 반응에 비해 중요한 반응이다. 한편, 산소를 소모하지 않고 NO를 저감할 수 있는 또 다른 반응이 존재하지만 디젤 엔진의 압축 착화에 의한 연소 조건으로 인해 많은 양의 O<sub>2</sub>가 존재하게 되므로 standard SCR 반응에 비교할 때 중요하지 않은 반응이다.<sup>3)</sup> 식 (5)로 표현되는 fast SCR 반응은 standard SCR 반응에 비해 반응율이 매우 높은 것으로 알려져 있으며 300°C 이하의 저온에서 SCR De-NOx 성능이 좋기 때문에 이를 활용하기 위한 많은 연구가 진행되고 있다.<sup>3,7)</sup> Fast SCR 반응에서의 주요 관점은 NO와 NO<sub>2</sub>의 비율을 1 : 1로 유지하는 것이다. 디젤 엔진의 경우 fast SCR 반응에 필요한 NO<sub>2</sub> 생성을 위해 SCR 전단에 DOC를 장착하는 방법을 사용한다. 하지만 디젤 엔진을 포함한 차량은 배출가스 온도가 일정하지 않고 공간속도가 급격하게 변하게 되므로 NO와 NO<sub>2</sub>의 비율을 1 : 1로 유지하는 것이 매우 어렵다. 이에 최적의 DOC를 결정하는 것에 대한 많은 연구가 진행되고 있다. 식 (6)은 암모니아의 산화 반응을 나타낸다. 배출가스 온도가 500°C 이상이 되었을 경우 식 (6)에서 표현된 것처럼 NH<sub>3</sub>가 NO로 산화반응을 일으키게 된다.<sup>3,4)</sup> 이 반응에 의해 NH<sub>3</sub>가 NOx 저감에 사용되지 않고 NO를 생성하기 때문에 배출가스 온도가 500°C 이상의

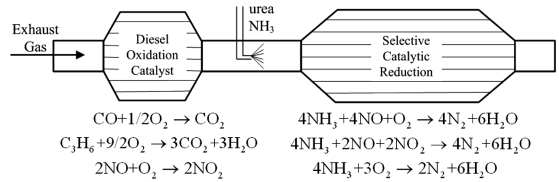


Fig. 1 Schematic diagram of DOC plus SCR systems

고온일 경우 SCR De-NOx 성능은 저하되게 된다. 본 연구에서는 환원제를 urea가 분해된 암모니아를 사용하였는데, 그 이유는 urea의 미립화, 기화 및 가수분해 반응에 의한 암모니아의 생성은 SCR 반응과 분리해서 독립적으로 고려할 수 있기 때문이다.<sup>3)</sup> 한편, Lietti et al.<sup>12)</sup>의 연구에 의하면 바나듐 계열의 SCR의 경우 Eley-Rideal 메커니즘으로 SCR De-NOx 성능에 대한 분석이 가능하다는 연구 결과를 제시하였지만 본 연구에서는 NO에 의한 약한 반응 억제 효과를 고려하기 위하여 Langmuir-Hinshelwood 메커니즘을 사용하였다.<sup>3,4)</sup>

**3. 결과 및 고찰**

Winkler et al.<sup>2)</sup>의 실험 결과와 수치해석의 결과를 비교하여 SCR의 수치해석 결과를 검증하였고, DOC 검증을 위해 NO<sub>2</sub> 생성,<sup>7)</sup> CO 및 HC의 light-off 곡선 실험 결과<sup>8,9)</sup>와 수치해석의 결과를 비교하여 DOC의 수치해석의 결과를 검증하였다. 본 연구에서는 이러한 검증된 결과를 바탕으로 SCR De-NOx 특성과 SCR De-NOx 성능을 높이기 위한 방안을 연구하였다.

**3.1 공간속도에 따른 SCR De-NOx 성능**

공간속도는 최적화된 촉매를 선택하는데 있어서 매우 중요한 요소이다. 공간속도가 작으면 작을수록 촉매의 성능은 향상되지만 그와 동시에 촉매의 체적 상승에 따라 촉매의 단가가 상승하게 되는 상관관계를 지니고 있다. 따라서 본 절에서는 SCR De-NOx 성능과 공간속도와 관계를 고찰하기 위한 연구를 수행하였다. Fig. 2는 공간속도에 따른 SCR De-NOx 성능에 대하여 실험과 수치해석 결과를 비교한 것이다. 실험 조건은 Winkler et al.<sup>2)</sup>이 실험한 것과 동일하게 NO와 NH<sub>3</sub>는 각각 500ppm을 사

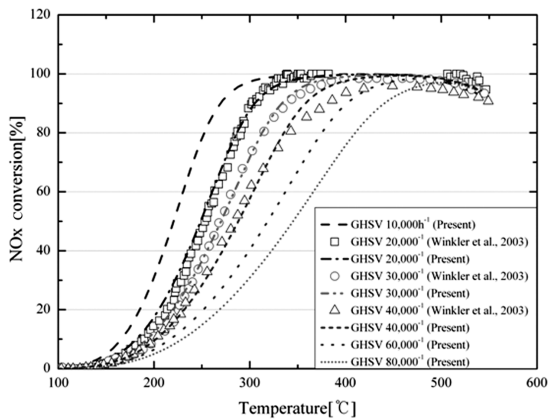


Fig. 2 Effect of space velocity[ $h^{-1}$ ] on the SCR De-NOx performance. symbols : experiment<sup>2)</sup>, lines : simulation

용하였고, O<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>O는 각각 5%를 사용하였다. Fig. 2의 실험 결과를 통해 공간속도에 따라 NOx 저감 효율이 50% 가 되는 LOT를 비교할 경우 공간속도가 20,000h<sup>-1</sup>일 경우 250°C, 30,000h<sup>-1</sup>일 경우 270°C, 40,000h<sup>-1</sup>일 경우 300°C 정도가 됨을 알 수 있다. 이를 통해 공간속도가 증가할수록 SCR De-NOx 성능이 저하됨을 알 수 있다. 이는 공간속도의 정의를 통해서 설명이 가능하다. 즉, 공간속도는 배출가스의 유량과 촉매의 체적의 비로 정의되며 공간속도의 증가는 배출가스의 촉매 내부에서의 잔류시간의 감소를 의미하는데, 이는 배출가스의 촉매내부에서 반응할 수 있는 시간이 짧아짐을 의미하고 따라서 SCR De-NOx 성능이 저하되는 것이다. 또한 Fig. 2는 500°C이상의 경우 SCR De-NOx 성능이 감소하고 있음을 보여주고 있다. 이는 고온에서의 NH<sub>3</sub>의 산화반응 때문인 것으로 사료된다. 배출가스 온도가 500°C이상의 고온이 되면 NH<sub>3</sub>는 NOx와 반응하지 않고 O<sub>2</sub>와 반응하여 NO를 생성하게 된다. 이는 NOx와 반응할 NH<sub>3</sub>가 NOx와 반응하지 않고 오히려 NOx를 생성하게 되므로 SCR De-NOx 성능을 저하시키는 반응으로서 SCR De-NOx 성능에 부정적인 영향을 미치는 반응이다. 한편, 수치 해석의 결과와 실험 결과가 매우 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. 하지만 공간속도가 증가할수록 실험값보다 수치해석 값이 350°C 이상의 온도에서 공간속도가 40,000h<sup>-1</sup>일 경우 최대 6.9% 정도 SCR De-NOx 성능을 높게 예측하고 있다.

### 3.2 H<sub>2</sub>O 농도에 따른 SCR De-NOx 성능

H<sub>2</sub>O는 모든 연소과정에서 배출되는 물질이다. 하지만 H<sub>2</sub>O는 SCR De-NOx 성능뿐만 아니라 다른 여러 가지 반응들의 성능을 저하시키는 작용을 하는 것으로 알려져 있다. 따라서 본 절에서는 H<sub>2</sub>O에 의한 SCR De-NOx 성능에 대한 연구를 수행하였다.

Fig. 3은 H<sub>2</sub>O의 농도 변화에 따른 SCR De-NOx 성능에 대한 실험 및 수치해석의 결과를 비교한 것이다. NO 및 암모니아는 500ppm, O<sub>2</sub>는 2%로 사용하였으며 H<sub>2</sub>O의 농도를 0%, 5%로 변화시켰다.<sup>2)</sup> 실험 결과에 따르면 H<sub>2</sub>O가 포함되었을 경우 SCR De-NOx 성능은 250°C의 경우 45%, H<sub>2</sub>O가 없는 경우 SCR De-NOx 성능은 동일 온도에서 80%로서, H<sub>2</sub>O가 포함되어 있을 때 SCR De-NOx 성능이 현저하게 낮음을 알 수 있다. 이는 H<sub>2</sub>O의 존재가 SCR De-NOx 성능을 억제시키기 때문이다.<sup>3,4)</sup> 비록 H<sub>2</sub>O의 SCR De-NOx 성능 저하에 대한 정확한 메커니즘은 밝혀지지 않았지만, H<sub>2</sub>O의 경우 배출가스 온도를 흡열하는 등 SCR De-NOx 성능에 부정적인 영향을 끼치게 된다. 또한 배출가스가 500°C이상의 고온인 경우 H<sub>2</sub>O가 없는 경우 오히려 H<sub>2</sub>O가 있는 경우보다 SCR De-NOx 성능이 저하되었다. 이러한 이유는 H<sub>2</sub>O가 고온에서 반응하는 NH<sub>3</sub>의 산화반응을 억제하기 때문으로 사료된다. 수치해석의 경우 500°C이상의 고온에서의 경향은 물이 5%인 경우 오차가 최대 6% 정도로 실험값과 일치하지 않은 구간이 존재하지만 전체적으로 실험값을 잘 예측하고 있다.

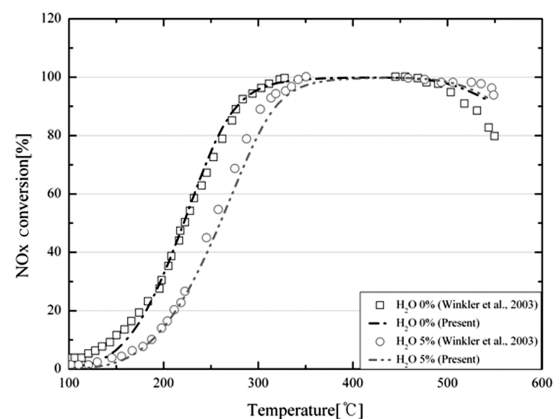


Fig. 3 Effect of H<sub>2</sub>O on the SCR De-NOx performance. symbols : experiment<sup>2)</sup>, lines : simulation

### 3.3 NO<sub>2</sub> 농도에 따른 SCR De-NO<sub>x</sub> 성능

NO<sub>2</sub>농도의 증가는 저온에서 SCR De-NO<sub>x</sub>이 매우 높은 fast SCR 반응을 유도할 수 있지만 동시에 NO<sub>2</sub> 농도가 50%를 상회할 경우 가장 느린 반응속도를 지니는 slow SCR 반응을 유도한다. 따라서 본 절에서는 NO<sub>2</sub> 농도의 변화에 따른 SCR De-NO<sub>x</sub> 성능 변화를 알아보기 위한 연구를 진행하였다.

Fig. 4에 NO<sub>2</sub>의 농도 변화에 따른 SCR De-NO<sub>x</sub> 성능에 대한 결과를 도시하였다. NH<sub>3</sub>는 500ppm을 사용하였으며, 5%의 O<sub>2</sub>와 0%의 H<sub>2</sub>O를 사용하였으며 NO와 NO<sub>2</sub>의 합이 500ppm이 되도록 NO<sub>2</sub> 값을 설정하였다.<sup>2)</sup> 실험 결과를 통해 배출가스 온도가 200°C 일 경우 NO<sub>2</sub> 농도가 0%일 경우 40%, 30%일 경우 80%, 50%일 경우 90%의 SCR De-NO<sub>x</sub> 성능을 보이고 있음을 알 수 있다. 이를 통해 NO<sub>2</sub> 농도의 증가는 fast SCR 반응을 유도함을 알 수 있다. 비록 NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>의 비율이 30%일 경우 300°C이하의 온도에서 SCR De-NO<sub>x</sub> 성능이 200°C일 경우 최대 15% 정도의 오차로 실험값에 비해 높게 예상을 하고 있지만 실험값과 수치해석의 결과가 전체적으로 잘 일치하고 있음을 Fig. 4를 통해 확인할 수 있다.

### 3.4 DOC 성능

DOC는 디젤 배출가스의 CO와 HC를 저감시킴과 동시에 악취 및 SOF를 제거하는 촉매로서 디젤 배출가스 후처리 장치에서 필수적인 장치이다. 또한 fast SCR 반응에 필요한 NO<sub>2</sub>를 배출가스에 포함되

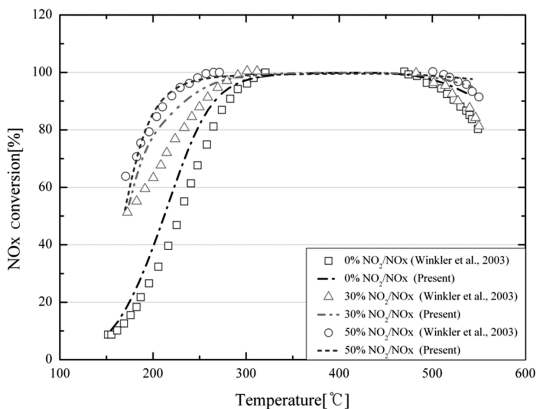


Fig. 4 Effect of NO<sub>2</sub>/NO ratio on the SCR De-NO<sub>x</sub> performance. symbols : experiment<sup>2)</sup>, lines : simulation

어 있는 NO의 산화 반응을 통하여 생성한다. 따라서 통상적으로 DOC는 SCR 전단에 위치하며, CO와 HC의 산화 반응을 통하여 SCR 전단 온도를 높여 SCR De-NO<sub>x</sub> 성능을 향상시키는 역할을 한다. 따라서 SCR 성능을 향상시키는 역할을 한다. 따라서 SCR De-NO<sub>x</sub> 성능에 미치는 DOC의 역할에 대한 연구를 진행하기 위하여 CO와 HC의 온도에 따른 저감 효율을 나타낸 light-off 곡선과 NO<sub>2</sub> 생성 곡선을 이용한 해석을 통하여 DOC를 검증하였다.

Fig. 5는 fresh 상태의 DOC의 CO와 HC의 light-off 곡선과 NO<sub>2</sub> 생성 실험 결과와 수치해석의 결과를 비교한 그래프이다. Gieshoff et al.<sup>6)</sup>의 NO 산화 실험 결과에 의하면 270ppm의 NO만을 모델가스로 이용하였을 경우 약 270°C정도에서 NO<sub>2</sub>의 생성량이 85% 정도로 매우 높게 생성됨을 알 수 있다. 이 결과를 통해 fresh 상태의 DOC와 SCR이 장착된 시스템에서의 SCR De-NO<sub>x</sub> 반응에서는 배출가스의 온도가 270°C일 경우 NO와 NO<sub>2</sub>가 1:1로 저감되는 fast SCR 반응보다 NO<sub>2</sub>만 저감이 가능한 slow SCR 반응이 SCR De-NO<sub>x</sub> 메커니즘을 지배한다는 것을 의미한다.

그리고 배출가스의 온도가 200°C, 400°C일 경우 NO<sub>2</sub> 생성량이 50%임을 알 수 있다. 배출가스 온도가 저온인 200°C일 경우 standard SCR 반응의 SCR De-NO<sub>x</sub> 성능은 Fig. 4를 통해 알 수 있듯이 40%이며 fast SCR 반응의 SCR De-NO<sub>x</sub> 성능은 90%이다. 이는 NO<sub>2</sub>의 농도가 증가함에 따라 fast SCR 반응이 유

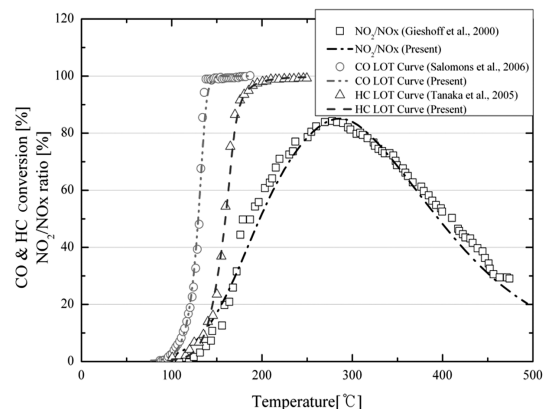


Fig. 5 LOT curves and NO<sub>2</sub> fraction. symbols : experiment<sup>6-8)</sup>, lines : simulation

도되었기 때문이다. 따라서 저온에서의 SCR De-NOx 성능을 높이기 위해서는 DOC에 의한 최적의 NO<sub>2</sub>의 생성이 필요하다. 또한 NO<sub>2</sub> 생성량이 50%가 되는 400°C의 경우 standard SCR 반응과 fast SCR 반응의 SCR De-NOx 성능이 동일한데 이는 경계조건이 standard SCR 반응이 활성화되기 충분한 온도를 가지고 있기 때문으로 사료된다.

### 3.5 DOC 상대체적의 변화에 의한 SCR De-NOx 성능

DOC는 NO를 NO<sub>2</sub>로 산화시켜 SCR의 NOx 저감 반응 중 반응속도가 가장 빠른 fast SCR 반응을 유도한다. 하지만 DOC에 의한 과도한 NO<sub>2</sub>의 생성은 slow SCR 반응을 유도하여 SCR De-NOx 성능을 저하시키기도 한다. 따라서 본 단원에서는 DOC가 SCR De-NOx 성능에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 DOC의 상대체적의 변화에 따른 SCR De-NOx 성능을 살펴보았다. Fig. 6은 DOC의 상대체적의 변화에 따른 SCR De-NOx 성능을 나타낸 것이다. 실험 조건은 NO 및 NH<sub>3</sub>는 500ppm을 사용하였고, O<sub>2</sub> 5%, H<sub>2</sub>O 5%를 사용하였다. Fig. 6을 통해 알 수 있듯이 SCR 전단에 DOC를 장착할 경우 저온에서 SCR De-NOx 성능이 증가함을 알 수 있다. 한편, Fig. 6을 살펴보면, SCR De-NOx 성능이 증가하다가 200°C를 기준으로 급격히 저하되는 특이한 현상을 확인할 수 있다. 이러한 이유는 Fig. 7로서 설명이 가능하다. Fig. 7은 DOC의 상대체적의 변화에 따른 NO<sub>2</sub>/NOx의 비율과 NOx 저감에 사용되는 NH<sub>3</sub>의 농도를 표현한 그래프이다.

그림을 통해 알 수 있듯이 SCR로 유입되는 NO<sub>2</sub> 농도가 증가할수록 fast SCR 반응이 유도가 되어 NH<sub>3</sub>의 농도가 급격히 감소하지만 200°C 이상의 온도의 경우 NO<sub>2</sub>/NOx의 비율이 50%를 넘어 slow SCR 반응이 유도되므로 NH<sub>3</sub>가 NOx와 반응하지 않아 다시 증가하게 되는 것이다.<sup>13)</sup> Fig. 7은 또한 저온에서 NH<sub>3</sub>농도의 최소 지점이 정확히 NO<sub>2</sub>/NOx의 비율이 50%가 되는 지점이 아니라 50% 이상이 되는 지점에서 최소가 됨을 보여준다. 이는 배출가스 온도가 200°C이하의 저온 상태이므로 fast SCR 반응이 유도가 되었다 할지라도 온도가 너무 낮아 반응을 하지 못하기 때문으로 사료된다.

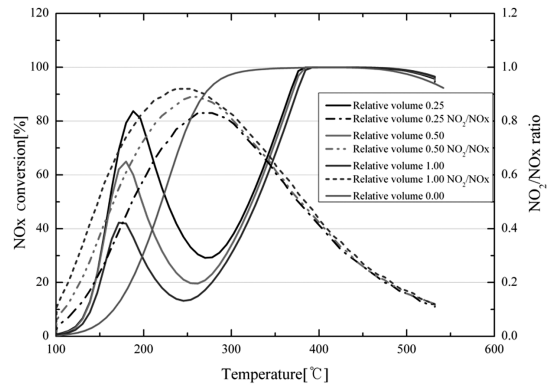


Fig. 6 Effect of relative volume of DOC on SCR De-NOx performance

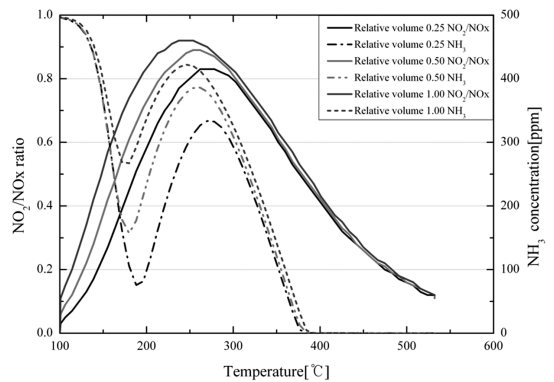


Fig. 7 Effect of relative volume of DOC on NH<sub>3</sub> concentration

## 4. 결론

SCR De-NOx 성능에 영향을 미치는 변수인 공간 속도, H<sub>2</sub>O의 농도, NO<sub>2</sub>/NOx의 비율, DOC와의 결합, 그리고 결합된 DOC의 상대체적 변화에 대한 영향을 연구하기 위하여 수치해석을 수행하였으며, 본 연구의 결과를 아래와 같이 요약하였다.

NOx의 저감 효율이 50%가 되는 온도로 정의되는 LOT는 공간속도가 20,000h<sup>-1</sup>일 경우 250°C, 30,000h<sup>-1</sup>일 경우 270°C, 40,000h<sup>-1</sup>일 경우 300°C이다. 이를 통해 공간속도가 증가할수록 SCR De-NOx 성능은 감소됨을 알 수 있다.

H<sub>2</sub>O의 농도가 증가함에 따라 SCR De-NOx 성능이 감소한다. 배출가스 온도가 500°C 이하인 경우 H<sub>2</sub>O가 5% 포함된 경우 SCR De-NOx 성능이 H<sub>2</sub>O가 0%인 경우보다 성능이 낮지만 500°C의 고온인 경

우 오히려 H<sub>2</sub>O가 5% 포함되어 있는 경우가 H<sub>2</sub>O가 0%인 경우 보다 SCR De-NO<sub>x</sub> 성능이 더욱 향상된다.

NO<sub>2</sub> 농도의 증가에 따라 300°C이하의 저온에서 SCR De-NO<sub>x</sub> 성능이 standard SCR에 비하여 최대 40% 정도 향상되었다. 이에 반해 300°C이상의 온도에서는 NO<sub>2</sub>의 농도에 관계없이 SCR De-NO<sub>x</sub> 성능이 일정하다.

DOC와 SCR을 결합된 시스템의 경우 배출가스 온도가 200°C이하의 저온일 경우 단일 SCR 보다 SCR De-NO<sub>x</sub> 성능이 최대 60%까지 향상된다. 하지만 NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> 량이 50% 이상인 250°C에서 350°C의 경우 SCR De-NO<sub>x</sub> 성능이 최대 70%까지 저하된다.

### References

- 1) M. Y. Kim, "Performance Prediction of SCR-DeNO<sub>x</sub> System for Reduction of Diesel Engine NO<sub>x</sub> Emission," Transactions of KSAE, Vol.11, No.3, pp.71-76, 2003.
- 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) S. Jung and W. Yoon, "Modeling of NH<sub>3</sub>-SCR Diesel NO<sub>x</sub> Reduction and Effects of NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>, NH<sub>3</sub>/NO Ratio on the De-NO<sub>x</sub> Efficiency," Transactions of KSAE, Vol.16, No.3, pp.179-187, 2008.
- 4) D. Tsinoglou and G. Koltsakis, "Modelling of the Selective Catalytic NO<sub>x</sub> Reduction in Diesel Exhaust including Ammonia Storage," Proc. IMechE Part D: J. Automobile. Engineering, Vol.221, pp.117-133, 2007.
- 5) D. Chatterjee, T. Burkhardt, T. Rappe, A. Guthenke and M. Weibel, "Numerical Simulation of DOC+DPF+SCR Systems: DOC Influence on SCR Performance," SAE 2008-01-0867, 2008.
- 6) 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.
- 7) G. Madia, M. Manfred, M. Elsener and A. Wokaun, "The Effect of an Oxidation Precatalyst on the NO<sub>x</sub> Reduction by Ammonia SCR," Ind. Eng. Chem. Res., Vol.41, No.15, pp.3512-3517, 2002.
- 8) S. Salomons, M. Votsmeier, R. E. Hayes, A. Drochner, H. Vogel and J. Geishof, "CO and H<sub>2</sub> Oxidation on Platinum Monolith Diesel Oxidation Catalyst," Catalysis Today, Vol.117, pp.491-497, 2006.
- 9) Y. Tanaka, T. Hihara, M. Nagata, N. Azuma and A. Ueno, "Modeling of Diesel Oxidation Catalyst," Ing. Eng. Chem. Res. Vol.44, pp.8205-8212, 2005.
- 10) Boost Aftertreatments, AVL, 2006.
- 11) A. P. Triana, J. H. Johnson, S. L. Yang and K. J. Baumgard, "An Experimental and Numerical Study of the Performance Characteristics of the Diesel Oxidation Catalyst in a Continuously Regenerating Particulate Filter," SAE 2003-01-3176, 2003.
- 12) L. Lietti, I. Nova, S. Camurri, E. Tronconi and P. Forzatti, "Dynamics of the SCR-DeNO<sub>x</sub> Reduction by the Transient-Response Method," AIChE Journal, Vol.43, pp.2559-2570, 1997.
- 13) S. Jung and W. 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, Vol.16, No.5, pp.68-76, 2008.