백금계 촉매상에서 산화질소(NO)의 산화반응속도에 관한 실험 및 모델링 연구

김 영 득¹⁾ · 정 수 진²⁾ · 김 우 승³⁾

한양대학교 BK21 혁신설계기계인력양성사업단¹⁾ · 자동차부품연구원 그린동력시스템연구센터²⁾ · 한양대학교 기계공학과³⁾

An Experimental and Modeling Study on the Oxidation Kinetics of Nitric Oxide over Platinum-based Catalysts

Young-Deuk Kim¹⁾ · Soo-Jin Jeong²⁾ · Woo-Seung Kim³⁾

¹⁾Innovative Design Education Program for Mechanical Engineers, BK21 Project, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

²⁾Green Powertrain System R&D Center, Korea Automotive Technology Institute, 74 Yongjung-ri, Pungse-myeon, Dongnam-gu, Cheonan-si, Chungnam 330-912, Korea

³⁾Department of Mechanical Engineering, Hanyang University, Gyeonggi 426-791, Korea
(Received 8 November 2011 / Revised 10 December 2011 / Accepted 17 December 2011)

Abstract : To improve the NO_x conversion over a SCR (selective catalytic reduction) catalyst, the DOC (diesel oxidation catalyst) is usually placed upstream of the SCR catalyst to enhance the fast SCR reaction ($4\text{NH}_3 + 2\text{NO} + 2\text{NO}_2 \rightarrow 4\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$) using equimolar amounts of NO and NO₂. Here, a ratio of NO₂/NO_x above 50% should be avoided, because the reaction with NO₂ only ($4\text{NH}_3 + 4\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$) is slower than the standard SCR reaction ($4\text{NH}_3 + 4\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$). In order to accurately predict the performance characteristics of SCR catalysts, it is therefore desired to develop a more simple and reliable mathematical and kinetic models on the oxidation kinetics of nitric oxide over a DOC. In the present work, the prediction accuracy and limit of three different chemical reaction kinetics models are presented to describe the chemico-physical characteristics and conversion performance of DOCs. Steady-state experiments with DOCs mounted on a light-duty four-cylinder 2.0-L turbocharged diesel engine then are performed, using an engine-dynamometer system to calibrate the kinetic parameters such as activation energies and preexponential factors of heterogeneous reactions. The reaction kinetics for NO oxidation over Pt-based catalysts is determined in conjunction with a transient one-dimensional (1D) heterogeneous plug flow reactor (PFR) model with diesel exhaust gas temperatures in the range of 115~525°C and space velocities in the range of $(0.4\sim6.5) \times 10^5 \text{ h}^{-1}$.

Key words : Diesel oxidation catalyst(디젤산화촉매), Kinetics(반응속도론), Mathematical modeling(수학적 모델링), Rate constant estimation(반응상수 추정), Optimization(최적화)

Nomenclature

c_i	: concentration of species i , mole fraction	d_h	: hydraulic diameter of a channel of the monolith, m
c_p	: specific heat capacity, J/kg/K	D_i	: binary diffusion coefficient of species i in the mixture, m ² /s
C_i	: concentration of species i , mol/m ³ gas	$E_{a,j}$	: adsorption heat, J/mol
		E_k	: activation energy of reaction k , J/mol
		G	: inhibition factor, K

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

$h_{m,i}$	: mass transfer coefficient of species i in the mixture, m/s
h_t	: heat transfer coefficient, W/m ² /K
ΔH_k	: enthalpy of reaction k , J/mol
k_i	: reaction rate constant of the species i , molK/m ³ /s
$k_{a,j}$	: preexponential factor of adsorption equilibrium constant
$k_{0,k}$	: preexponential factor of rate constant k , molK/m ³ /s
K_{eq}	: chemical equilibrium constant
K_j	: adsorption equilibrium constant
L	: length of channel, m
M_i	: molecular weight of species i , g/mol
N_R	: number of reactions
Nu	: Nusselt number; $Nu=h_t d_h/\lambda_g$
Pr	: Prandtl number; $Pr=\nu/\alpha$
Re	: Reynolds number; $Re=ud_h/\nu$
r_k	: rate of reaction k , mol/m ³ /s
R_g	: universal gas constant, J/mol/K
S	: geometric surface area per unit monolith volume, m ² /m ³
Sc	: Schmidt number; $Sc=\mu/(\rho D_i)$
Sh	: Sherwood number; $Sh=h_{m,i}d_h/D_i$
t	: time, s
T	: temperature, K
u	: gas velocity, m/s
ν_{ik}	: stoichiometric coefficient of species i in the reaction k
x	: axial coordinate, m

Greek Symbols

ε	: void fraction of the monolith
λ	: thermal conductivity, W/m/K
ν	: kinematic viscosity, m ² /s
ρ	: density, kg/m ³
Σ_v	: summation of atomic and structural diffusion volumes, cm ³

Subscripts and Superscripts

0	: initial
---	-----------

g	: gas
i	: species index
in	: inlet
k	: reaction index
s	: solid
x	: axial coordinate

1. 서론

Urea-SCR을 적용한 디젤엔진의 후처리시스템에서 고효율의 NO_x 저감을 위해서는 SCR 촉매 전단에 디젤산화촉매(diesel oxidation catalyst, DOC)의 장착이 일반적으로 요구된다. 이는 저온 영역에서 SCR 촉매를 통한 fast-SCR 반응(4NH₃ + 2NO + 2NO₂ → 4N₂ + 6H₂O)을 촉진시켜 NO_x 저감 성능을 향상시키기 위한 것이다. 하지만 DOC를 통해 NO₂가 과도하게 생성되면(NO₂/NO_x > 0.5), fast-SCR 반응에 의해 소모되고 남은 NO₂가 반응속도가 상당히 느린 NO₂-SCR 반응(8NH₃ + 6NO₂ → 7N₂ + 12H₂O)에 의해 N₂로 환원되기 때문에 SCR 촉매의 NO_x 저감효율을 크게 저하시키게 된다. 이와 같이, SCR 촉매의 보다 정확한 성능 예측을 위해서는 DOC의 보다 간단하고 신뢰성을 가진 산화질소(NO)의 산화반응속도식의 개발이 요구된다.

하지만 DOC 모델링 관련 일부 기존 연구들은 실험실 규모의 실험에 기반을 둔 반응속도 모델과 1차원 등은 또는 준비정상 PFR(Plug Flow Reactor) 모델과 같이 간략화 된 반응 촉매 모델을 사용하였다.¹⁻³⁾ 그리고 엔진동력계 실험에 기반을 둔 일부 기존 연구들 또한 상용 DOC의 성능을 예측하기 위해 간략화 된 1차원 반응 촉매 모델 또는 불완전한 반응속도 모델을 사용하여 왔다. 더욱이 엔진동력계 실험을 통한 상용 DOC의 NO 산화반응속도 모델에 대한 기존 연구는 극히 드물다.

따라서 이 연구에서는 DOC의 반응속도 모델 개발을 위해 서로 다른 백금계 DOC에 대한 정상상태 엔진동력계 시험을 각각 수행하였다. 백금계 촉매 상에서 NO의 산화반응에 대한 반응속도는 1차원 비정상 PFR 모델과 연계하여 계산하였으며, NO의 산화반응속도식에 포함된 반응상수를 추정하기 위해 선행 연구에서 제안한 최적화 기법을 적용하였

다. 이 연구에서 제안한 반응속도 모델의 타당성 검증 위해 엔진동력계 실험 및 해석 결과를 서로 비교하였으며, 이를 통해 각각의 모델에 대한 DOC의 성능 예측 정확도 및 한계성을 분석하였다.

2. DOC 성능 실험

서로 다른 두 백금계 DOC의 정화 성능을 평가하고, 해석 모델의 개발 및 검증을 위하여 배기계에 백금계 DOC(400 cpsi/8 mil)를 장착한 후 엔진동력계 시험을 수행하였다. 실험에서는 2.0 L급 승용 디젤 엔진이 사용되었으며, 이 엔진은 배기재순환장치(EGR), 고압 CRDI(Common Rail Direct Injection) 그리고 turbocharge/aftercooler 시스템과 함께 작동된다. 실험에서 사용한 DOC 및 엔진의 상세한 제원을 Table 1에 나타내었다. DOC A와 B의 단면 형상은 각각 원형 및 타원형으로, 이는 확대관(diffuser)의 형상과 함께 촉매 전단에서 배출가스의 유동 균일도(flow uniformity)에 영향을 미칠 수 있지만, 화학종의 전환효율에 미치는 영향은 상당히 작다.⁴⁾

실험 A에서는 1000~3500 rpm 구간에서 약 500 rpm 간격 그리고 실험 B에서는 1070~1930 rpm 구간

에서 약 100 rpm 간격으로 엔진 속도를 증가 및 고정시킨 후, 엔진 부하를 약 10~100%로 증가시키면서 NO와 NO_x 또는 NO₂의 농도를 DOC 전·후단에서 측정하였다. 실험 A와 B를 통해 각각 31, 62번의 정상상태 DOC 성능 실험을 수행하였다.

3. 수치적 모델

3.1 반응 촉매 모델

채널 벽면과 채널 내 가스의 열 및 물질전달을 고려하기 위하여 1차원 비정상 PFR 모델을 사용하였다. 채널 벽면에서의 열 및 물질전달은 아래의 식들로 표현된다.

$$(1-\epsilon)\rho_s c_{p,s} \frac{\partial T_s}{\partial t} = \quad (1)$$

$$(1-\epsilon)\lambda_s \frac{\partial^2 T_s}{\partial x^2} - h_t(x)S(T_s - T_g) + \sum_{k=1}^{N_g} (-\Delta H_k)r_k$$

$$(1-\epsilon) \frac{\partial C_{i,s}}{\partial t} = h_{m,i}(x)S(C_{i,g} - C_{i,s}) - \sum_{k=1}^{N_g} v_{i,k}r_k \quad (2)$$

그리고 채널 내에서의 가스의 열 및 물질전달을 나타내는 지배방정식은 다음과 같다.

Table 1 Specifications of DOC and engine

		Experiment A	Experiment B
DOC	Shape of cross-section	round	oval
	Material of substrate	cordierite	cordierite
	Catalyst/washcoat	fresh Pt/Al ₂ O ₃	fresh Pt/Al ₂ O ₃
	Catalyst loading, g/l	4.1	3.9
	Catalyst volume, m ³	1.34×10 ⁻³	1.2×10 ⁻³
	Catalyst length, m	9.5×10 ⁻²	7.8×10 ⁻²
	Cell density, cpsi	400	400
	Wall thickness, m	2.0×10 ⁻⁴	2.0×10 ⁻⁴
Engine	Type	4-stroke turbo-charged DI diesel engine	4-stroke turbo-charged DI diesel engine
	Number of cylinder	4	4
	Aspiration	variable geometry turbocharger	variable geometry turbocharger
	Displacement volume, cc	1991	1991
	Maximum power, kW	93 at 4000 rpm	113 at 3800 rpm
	Maximum torque, Nm	289 at 2000 rpm	314 at 1800 rpm
	Fuel injection system	high pressure common rail	high pressure common rail
	EGR system	auto, high pressure, aftercooled	auto, high pressure, aftercooled
	Dynamometer	160 kW EC	220 kW EC
	Emissions bench	MEXA-9100DEGR(HORIBA)	MEXA-7100DEGR(HORIBA), FT-IR(AVL)
	Engine speed, rpm	1000~3500	1070~1930

$$\epsilon \rho_g c_{p,g} \frac{\partial T_g}{\partial t} = -\epsilon \rho_g c_{p,g} u \frac{\partial T_g}{\partial x} + h_t(x) S(T_s - T_g) \quad (3)$$

$$\epsilon \frac{\partial C_{i,g}}{\partial t} = -\epsilon u \frac{\partial C_{i,g}}{\partial x} - h_{m,i}(x) S(C_{i,g} - C_{i,s}) \quad (4)$$

위 식에서 채널 벽면과 채널 내 가스와의 열 및 물질전달을 결정하는 계수 $h_t(x)$, $h_{m,i}(x)$ 는 다음의 Nusselt 수와 Sherwood 수의 관계식으로부터 계산된다.

$$Nu_x = h_t(x) d_h / \lambda_g \quad (5)$$

$$Sh_{x,i} = h_{m,i}(x) d_h / D_i \quad (6)$$

여기서,

$$Nu_x = [Nu_1^3 + 0.7^3 + (Nu_2 - 0.7)^3 + Nu_3^3]^{1/3} \quad (7)$$

$$Nu_1 \approx 2 \text{ to } 5 \text{ dependent on the cell shape} \quad (8)$$

$$Nu_2 = 1.615 \left(\frac{Re Pr d_h}{x} \right)^{1/3} \quad (9)$$

$$Nu_3 = 0.5 \left(\frac{2}{1 + 22 Pr} \right)^{1/6} \left(\frac{Re Pr d_h}{x} \right)^{1/2} \quad (10)$$

그리고

$$Sh_{x,i} = [Sh_1^3 + 0.7^3 + (Sh_2 - 0.7)^3 + Sh_3^3]^{1/3} \quad (11)$$

$$Sh_1 \approx 2 \text{ to } 5 \text{ dependent on the cell shape} \quad (12)$$

$$Sh_2 = 1.615 \left(\frac{Re Sc d_h}{x} \right)^{1/3} \quad (13)$$

$$Sh_3 = 0.5 \left(\frac{2}{1 + 22 Sc} \right)^{1/6} \left(\frac{Re Sc d_h}{x} \right)^{1/2} \quad (14)$$

여기서, D_i 는 화학종 i 의 확산계수를 나타내며, 다음과 같이 정의되는 Fuller 식⁵⁾을 사용하였다.

$$D_i = \frac{0.00143 T^{1.75}}{PM_{ij}^{1/2} [(\sum v_i)^{1/3} + (\sum v_j)^{1/3}]^2} \quad (15)$$

여기서, $M_{ij} = 2[(1/M_i) + (1/M_j)]^{-1}$.

앞서 기술한 지배방정식을 풀기 위한 DOC의 초기 및 입·출구에서 경계조건은 다음과 같다.

$$T_s(x, t=0) = T_x^0 \quad (16)$$

$$C_{i,g}(x=0, t) = C_{i,g}^{in} \quad (17)$$

$$T_g(x=0, t) = T_g^{in} \quad (18)$$

$$\frac{\partial T_s(x=0, t)}{\partial x} = \frac{\partial T_s(x=L, t)}{\partial x} = 0 \quad (19)$$

편미분 형태의 지배방정식 (1)~(4)는 공간에 대하여 1차 정도의 후진차분법과 2차 정도의 중앙차분법 그리고 시간에 대하여 1차 정도의 후진차분법을 적용하여 상미분 방정식의 형태로 변환한 후, 변환된 지배방정식 (1)~(4)를 동시에 계산하여 해를 구하였다.

3.2 반응속도식

DOC에서 일어나는 주요 화학반응은 다음의 세 가지 반응으로 나타낼 수 있다.

위 산화반응은 Langmuir-Hinshelwood 반응메커니즘을 따르는 것으로 가정하였으며, 반응속도식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.^{1,6)}

$$r_i = \frac{k_i c_{i,s} c_{O_2,s}}{G}, \quad i = CO, HC \quad (23)$$

$$r_i = \frac{k_i c_{NO,s} c_{O_2,s}}{G} \left(1 - \frac{K'}{K_{eq}} \right), \quad i = NO \quad (24)$$

여기서,

$$K' = \frac{c_{NO_2,s}}{c_{NO,s} \sqrt{c_{O_2,s}}} \quad (25)$$

그리고 K_{eq} 는 NO의 산화반응에 대한 열역학적 평형상수(chemical equilibrium constant), k_i 는 반응상수(reaction rate constant)로, 다음과 같이 Arrhenius 형태로 표현된다.

$$k_i = k_{0,i} \exp \left(\frac{-E_i}{R_g T_s} \right) \quad (26)$$

식 (23)과 (24)에서 G 는 CO, HC 및 NO의 촉매 표면으로의 흡·탈착으로 인해 일어나는 해당 반응에 대한 억제 효과를 고려하기 위한 억제 상수(inhibition factor)를 나타내며, 다음과 같이 주어진다.

$$G = T_s (1 + K_{CO} c_{CO,s} + K_{HC} c_{HC})^2 (1 + K_{COHC} c_{CO,s}^2 c_{HC,s}) (1 + K_{NO} c_{NO,s}^{0.7}) \quad (27)$$

여기서, K_j 는 흡착평형상수(adsorption equilibrium constant)이며, 다음과 같이 표현된다.

$$K_j = k_{a,j} \exp\left(\frac{-E_{a,j}}{R_g T_s}\right) \quad (28)$$

앞서 기술한 반응속도식을 기반으로 NO의 산화 반응에 대한 일부 수정된 세 가지 반응속도식을 이 연구에서 제안하였으며, 이를 Table 2에 나타내었다.

반응속도식 I에서는 NO의 촉매표면으로의 흡착만이 NO 산화반응의 반응속도를 억제한다고 가정하였다. 이는 디젤엔진의 배출가스 내 CO와 HC의 농도가 상대적으로 상당히 작으며, NO 산화반응의 반응속도를 억제하는 CO와 HC의 기여도는 무시할 수 있을 만큼 작다고 가정하였기 때문이다. 또한 O_2 농도의 반응차수(reaction order)를 제곱근(square root)으로 수정하였다. NO_2 의 해리반응이 지배적인 고온 영역에서 기존 반응속도는 O_2 농도의 제곱근에 비례하지만, 이러한 거동은 실제 촉매반응에서 예상되지 않기 때문이다.

반응속도식 II에서는 반응속도식 I를 기반으로 하여 억제 상수(G)에서 NO 농도의 반응차수를 1로 수정하였다. 억제 상수에 대한 기존 식 (27)은 화학적

완전연소조건(stoichiometric conditions)에서 삼원촉매변환기(three-way catalyst, TWC)에 적용되어 온 표현으로, O_2 가 과잉 상태인 일반 디젤연소(lean burn) 조건과는 상당히 다를 것으로 판단되어진다.

반응속도식 III에서는 최적화 기법을 적용하여 반응속도식에 포함된 반응상수(preexponential factor)를 추정할 때 상수의 탐색 공간(search space)을 줄이기 위해 Arrhenius 항에 450K의 기준온도(reference temperature)를 추가하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1 DOC의 성능 특성

이 연구에서는 Table 1에 나타낸 바와 같이 두 가지 종류의 엔진과 DOC를 장착한 엔진동력계 시험을 통해 DOC의 성능 특성을 분석하였으며, 실험 A와 B를 통해 얻은 결과를 Figs. 1과 2에 각각 나타내었다. Figs. 1(a)와 2(a)에 나타낸 바와 같이, 배출가스의 온도가 증가, 즉, 엔진 속도 및 부하가 증가함에 따라 배출가스의 유량은 증가하고, O_2 농도는 감소하게 된다. 그리고 DOC 전·후단을 통한 NO와 NO_2 의 농도 변화는 특정 온도를 기준으로 상반된다. 실험 A에서 DOC A의 경우 약 224°C 그리고 실험 B에서 DOC B의 경우 약 235°C를 기준으로 DOC를 통한 NO의 농도는 저온 영역에서 증가하지만, 고온 영역에서는 감소한다. 이와 반대로, NO_2 의 농도는 저온 영역에서 감소하고, 고온 영역에서는 증가함을 Figs. 1(b)와 2(b)를 통해 알 수 있다. 이러한 특정 온도 이상에서 NO와 NO_2 의 농도 변화는 NO의

Table 2 Reaction kinetics of NO oxidation suggested in the present work

Model	Reaction kinetics, r_{NO}	Inhibition term, G
I	$r_{NO} = \frac{k_{0,NO} \exp\left(-\frac{E_{NO}}{R_g T_s}\right)}{G} \left(c_{NO} \sqrt{c_{O_2}} - \frac{c_{NO_2}}{K_{eq}} \right)$	$G = T_s (1 + K_{NO} c_{NO}^{0.7}) \text{ with } K_{NO} = k_{a,NO} \exp\left(-\frac{E_{a,NO}}{R_g T_s}\right)$
II	$r_{NO} = \frac{k_{0,NO} \exp\left(-\frac{E_{NO}}{R_g T_s}\right)}{G} \left(c_{NO} \sqrt{c_{O_2}} - \frac{c_{NO_2}}{K_{eq}} \right)$	$G = T_s (1 + K_{NO} c_{NO}) \text{ with } K_{NO} = k_{a,NO} \exp\left(-\frac{E_{a,NO}}{R_g T_s}\right)$
III	$r_{NO} = \frac{k_{0,NO} \exp\left(-\frac{E_{NO}}{R_g} \left[\frac{1}{T_s} - \frac{1}{450} \right] \right)}{G} \left(c_{NO} \sqrt{c_{O_2}} - \frac{c_{NO_2}}{K_{eq}} \right)$ $\ln(K_{eq}) = 5.0462 + \frac{6343.4}{T_s} - 2.2973 \ln(T_s) + 3.0315 \times 10^{-3} T_s - 8.2812 \times 10^{-7} T_s^2 + 1.1412 \times 10^{-10} T_s^8$	$G = T_s (1 + K_{NO} c_{NO}) \text{ with } K_{NO} = k_{a,NO} \exp\left(-\frac{E_{a,NO}}{R_g} \left[\frac{1}{T_s} - \frac{1}{450} \right] \right)$

(a)

(a)

(b)

(b)

(c)

(c)

Fig. 1 The experimental results of experiment A: (a) space velocity and O_2 concentration; (b) NO and NO_2 concentrations; (c) NO_x concentration and NO_2 fraction in NO_x . The R-squared value (R^2) is the coefficient of determination

Fig. 2 The experimental results of experiment B: (a) space velocity and O_2 concentration; (b) NO and NO_2 concentrations; (c) NO_x concentration and NO_2 fraction in NO_x

산화반응으로 설명되어지며, 이하의 온도에서는 CO 또는 HC와 NO_2 가 반응하여 NO를 생성하는 화학반응 때문인 것으로 판단되어진다. Figs. 1(c)와

2(c)를 통해 알 수 있듯이, NO_x 농도는 온도가 증가함에 따라 DOC 전·후단에서 거의 변화 없이 모두 증가하며, 실험 A와 B를 통한 DOC A와 B의 평균

백금계 촉매상에서 산화질소(NO)의 산화반응속도에 관한 실험 및 모델링 연구

(a)

(a)

(b)

(b)

(c)

(c)

Fig. 3 Comparison of concentrations of NO and NO₂ between the models and the experiment A: (a) model I; (b) model II; (c) model III

Fig. 4 Comparison of concentrations of NO and NO₂ between the models and the experiment A: (a) model I; (b) model II; (c) model III

NO_x 저감효율은 각각 5.4%, 1.7%로 상당히 작다. 산화촉매에서 NO_x 저감은 배출가스 내 HC의 산화반응에 의해 주로 이루어지지만,⁷⁻⁹⁾ 디젤배기의 산화성 분위기(oxidizing condition)에서 NO_x 저감이 일

어나기는 매우 어렵다. 이는 NO와의 HC의 산화반응이 O₂와 경쟁하기 때문이다. 특히, 고온의 회박 조건에서 O₂는 촉매표면에 강하게 흡착하여 NO의 흡착을 방해하게 된다. 따라서 NO₂의 생성은 과잉 O₂

조건과 특정 온도에서 최대가 된다. 이에 반해, O_2 가 과잉 상태인 디젤 배출가스에서 CO와 HC의 산화반응은 DOC를 통해 쉽게 일어난다.

4.2 DOC의 성능 예측

Table 2에 나타낸 바와 같이, 이 연구에서 제안한 세 가지 산화반응속도식에 포함된 반응상수(kinetic parameter)를 추정하기 위해 엔진동력계 시험데이터와 선행 연구에서 제안한 최적화 기법을 사용하였다.⁶⁾ 이를 적용한 해석 모델은 실험 결과와의 비교를 통해 검증되었다. Figs. 3과 4에 DOC A와 B에 대한 실험 및 해석 결과를 나타내었으며, 해석 모델은 실험 결과를 잘 예측함을 알 수 있다. 그리고 Fig. 5는

Fig. 5 Comparison of average deviations of NO and NO_2 concentrations between the models and the experiments: (a) experiment A; (b) experiment B. Negative conversion data below 224°C and 235°C for experiments A and B are not included

DOC A와 B에 대한 실험과 해석 결과의 오차를 나타낸다. Fig. 5(a)에서 NO 농도에 대한 오차가 NO_2 농도에 비해 다소 큰 것은 반응속도식의 반응상수를 추정할 때 실험값으로 DOC 후단에서의 NO_2 농

Fig. 6 Comparison of NO and NO_2 concentrations between the catalyst A and the catalyst B for experiment A: (a) model I; (b) model II; (c) model III

도를 사용하였기 때문이다. 그리고 DOC A에서 NO와 NO₂ 농도에 대한 오차의 차이가 DOC B에 비해 큰 이유는 DOC를 통한 NO_x 저감효율이 상대적으로 크기 때문이다.

Fig. 7 Comparison of NO and NO₂ concentrations between the catalyst A and the catalyst B for experiment B: (a) model I; (b) model II; (c) model III

4.3 DOC의 성능 비교

3.2절을 통해 얻은 DOC A와 B의 세 가지 반응속도 모델을 실험 조건 A와 B에 적용하여, 두 촉매를 통한 배출가스 내 NO와 NO₂의 변환성능을 비교하였다. Figs. 6과 7은 각각 실험 조건 A와 B에 두 촉매의 세 가지 반응속도식을 적용하여 DOC 후단에서 배출되는 NO와 NO₂의 농도를 나타낸 것이다. Fig. 8을 통해 알 수 있듯이, DOC A와 B를 통한 NO의 전환효율은 실험 조건 A와 B에 대하여 각각 약 22%, 26%이며, 두 실험 조건에서 DOC A를 통한 NO₂의 전환효율은 DOC B보다 약 80~90% 높음을 알 수 있다.

Fig. 8 Comparison of conversion efficiencies of NO and NO₂ between the catalyst A and the catalyst B: (a) experiment A; (b) experiment B. Negative conversion data below 224°C and 235°C for experiments A and B are not included

5. 결 론

이 연구에서는 DOC의 보다 간단하고 신뢰성을 가진 NO의 산화반응속도식의 개발을 위해 두 백금계 DOC에 대하여 정상상태 엔진동력계 실험을 수행하였다. 백금계 촉매상에서 NO의 산화반응에 대한 반응속도는 1차원 비정상 PFR 모델과 연계하여 계산하였으며, 이 연구에서 제안한 세 가지 반응속도식에 포함된 반응상수를 추정하기 위해 엔진동력계 시험데이터와 선행 연구에서 제안한 최적화 기법을 사용하였다. 이를 통해 얻은 결론은 다음과 같다.

- 1) DOC A와 B에 대하여, 약 235°C 이하에서 NO₂는 CO 또는 HC와 반응하여 NO를 생성하기 때문에, 촉매 출구에서 NO 농도는 촉매 입구에서의 농도에 비해 증가하고, NO₂ 농도는 감소한다. 약 325°C의 촉매온도를 기준으로 온도가 감소 또는 증가함에 따라 NO의 산화반응은 반응속도론적 또는 열역학적으로 지배되고, 이에 따라 NO₂/NO_x 비는 감소하며 약 325°C에서 최대 값(약 0.56)을 가진다.
- 2) NO_x 농도는 온도가 증가함에 따라 DOC 전·후단에서 거의 변화 없이 모두 증가하며, 실험 A와 B를 통한 DOC A와 B의 평균 NO_x 저감효율은 각각 5.4%, 1.7%로 상당히 작다. 따라서 디젤배기의 산화성 분위기(oxidizing condition)에서 NO_x 저감은 무시할 수 있을 만큼 작다.
- 3) 제안한 세 가지 반응속도식은 거의 유사한 DOC의 성능 예측 정확도를 가지며, 실험 결과와의 평균오차는 10% 이내로 비교적 우수하다. 그리고 세 가지 반응속도식의 개발을 위해 도입한 가정이 반응속도식의 DOC 성능 예측 정확도 및 한계성에 미치는 영향은 상대적으로 작다.
- 4) DOC A와 B를 통한 NO의 전환효율은 실험 조건 A와 B에 대하여 각각 약 22%, 26%이며, 두 실험 조건에 대하여 DOC A를 통한 NO₂의 전환효율은 DOC B보다 약 80~90% 높다.

후 기

본 논문은 “산업원천기술개발사업”의 “가솔린디젤 운사이징 엔진 기술(과제번호: 10035392)” 과제의

일환으로 수행되었으며, 관계기관의 협조에 감사드립니다.

References

- 1) I. P. Kandylas and G. C. Koltsakis, “NO₂-assisted Regeneration of Diesel Particulate Filters: A Modeling Study,” Ind. Eng. Chem. Res., Vol.41, pp.2115-2123, 2002.
- 2) 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.
- 3) C. S. Sampara, E. J. Bissett, M. Chmielewski and D. Assanis, “Global Kinetics for Platinum Diesel Oxidation Catalysts,” Ind. Eng. Chem. Res. Vol.46, pp.7993-8003, 2007.
- 4) T. Hauber, P. Zacke, J. Braun and D. Ueberschar, “Influence of the Space between Monoliths and the Geometry of Endcones on the Conversion Rate of a Catalytic Converter,” SAE 980424, 1998.
- 5) E. N. Fuller, K. Ensley and J. C. Giddings, “Diffusion of Halogenated Hydrocarbons in Helium: The Effect of Structure on Collision Cross Sections,” J. Phy. Chem., Vol.73, pp.3679-3685, 1969.
- 6) Y.-D. Kim and W.-S. Kim, “Re-evaluation and Modeling of a Commercial Diesel Oxidation Catalyst,” Ind. Eng. Chem. Res., Vol.48, pp.6576-6590, 2009.
- 7) G. P. Ansell, P. S. Bennett, J. P. Cox, J. C. Frost, P. G. Gray, A. M. Jones, R. R. Rajaram, A. P. Walker, M. Litorell and G. Smedler, “The Development of a Model Capable of Predicting Diesel Lean NO_x Catalyst Performance under Transient Conditions,” Appl. Catal. B, Vol.10, pp.183-201, 1996.
- 8) M. D. Amiridis, T. Zhang and R. J. Farrauto, “Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide by Hydrocarbons,” Appl. Catal. B, Vol.10, pp.203-227, 1996.
- 9) R. Burch, P. J. Millington and A. P. Walker, “Mechanism of the Selective Reduction of Nitrogen Monoxide on Platinum-Based Catalysts in the Presence of Excess Oxygen,” Appl. Catal. B, Vol.4, pp.65-94, 1997.