바나듐계 촉매상에서 암모니아를 이용한 질소산화물의 환원반응속도에 수분이 미치는 영향에 관한 연구

김 영 득¹⁾ · 정 수 진²⁾ · 김 우 승³⁾

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

Effect of Water on the Kinetics of Nitric Oxides Reduction by Ammonia over V-based Catalyst

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 Yongjeong-ri, Pungse-myeon,
Cheonan-si, Chungnam 330-912, Korea

³⁾Department of Mechanical Engineering, Hanyang University, Gyeonggi 426-791, Korea
(Received 8 November 2011 / Revised 25 March 2012 / Accepted 27 March 2012)

Abstract : The main and side reactions of the three selective catalytic reduction (SCR) reactions with ammonia over a vanadium-based catalyst have been investigated using synthetic gas mixtures in the temperature range of 170~590°C. The three SCR reactions are standard SCR with pure NO, fast SCR with an equimolar mixture of NO and NO₂, and NO₂ SCR with pure NO₂. Vanadium based catalyst has no significant activity in NO oxidation to NO₂, while it has high activity for NO₂ decomposition at high temperatures. The selective catalytic oxidation of ammonia and the formation of nitrous oxide compete with the SCR reactions at the high temperatures. Water strongly inhibits the selective catalytic oxidation of ammonia and the formation of nitrous oxide, thus increasing the selectivity of the SCR reactions. However, the presence of water inhibits the SCR activity, most pronounced at low temperatures. In this study, the experimental results are analyzed by means of a dynamic one-dimensional isothermal heterogeneous plug-flow reactor (PFR) model according to the Eley-Rideal mechanism.

Key words : SCR(선택적 촉매환원), Ammonia(암모니아), NO_x reduction(질소산화물 저감), Water(수분), Mathematical modeling(수학적 모델링)

Nomenclature

c_i : concentration of species i , mole fraction
 C_i : concentration of species i , mol/m³gas
 d_h : hydraulic diameter of a channel of the monolith, m
 D_i : binary diffusion coefficient of species i in the mixture, m²/s
 $E_{a,k}$: activation energy of reaction k , J/mol

$h_{m,i}$: mass transfer coefficient of species i in the mixture, m/s
 $k_{0,k}$: pre-exponential factor of rate constant k , varies
 K_p : chemical equilibrium constant
 M_i : molecular weight of species i , kg/mol
 N_R : number of reactions
 P : pressure, bar
 Re : Reynolds number, $Re = ud_h/\nu$

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

- r_k : rate of reaction k , mol/m³/s
 R_g : universal gas constant, J/mol/K
 S : adsorption site of NH₃
 S : geometric surface area per unit monolith volume, m²/m³
 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

- β : O₂ reaction order
 γ : parameter for surface coverage dependence
 ε : void fraction of the monolith
 θ : ammonia surface coverage
 ν : kinematic viscosity, m²/s
 Σ_v : summation of atomic and structural diffusion volumes, cm³
 Ω : ammonia capacity, mol/m³

Subscripts

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

1. 서 론

대형 또는 소형 디젤엔진의 NO_x 배기 규제 대응을 위해 요소(urea) 또는 탄화수소(HC)를 이용한 SCR(selective catalytic reduction), LNC(lean NO_x catalyst), 그리고 LNT(lean NO_x trap) 등과 같은 촉매 기술들이 제안되고 있으며, 이 중 urea-SCR은 NO_x 배출을 향후 배기 규제 이하의 수준으로 저감시킬 수 있는 성능을 가진 후처리 기술로 인식되고 있다.

Urea를 이용한 SCR DeNO_x 촉매에는 각각 다른 활성온도창(operating temperature window)을 가진 백금(platinum, 약 175~250°C), 바나듐(vanadium, 약 250~450°C), 그리고 제올라이트(zeolite, 350~600°C) 등이 다양한 운반제(carrier, Al₂O₃ 또는 TiO₂) 및 촉진제(promoter, WO₃ 또는 MoO₃)와 함께 사용되고 있으며, 이 중 바나듐^{1,4)}과 제올라이트^{5,6)} 계열의 SCR 촉매에 대한 수많은 수치 및 실험적 연구가 진행되고 있다.

특히, 본 연구의 주요 목적인 NO_x의 SCR 반응속도에 수분이 미치는 영향에 관한 많은 연구가 V₂O₅-WO₃/TiO₂²⁾, V₂O₅/TiO₂³⁾, CuZSM5⁶⁾, Cr₂O₃/TiO₂⁷⁾, Fe/Zeolite⁸⁾, V₂O₅-WO₃/TiO₂⁹⁾ SCR 촉매를 통해 수행되어 왔으나, 상당히 제한적인 작동조건(촉매 온도, 화학종 및 반응) 하에서 이에 대한 분석이 이루어졌다. 기존 연구 결과는 배출가스 내 수분이 저온 영역에서는 NO_x 저감효율을 저하시키는 반면, 고온 영역에서는 이를 향상시킴을 보여주었다.

본 연구에서는 바나듐계 촉매상에서 NO_x의 SCR 반응에 대한 반응속도 모델 개발을 수행하였으며, 배출가스 내 수분이 NO_x의 SCR 반응속도에 미치는 영향을 실험적으로 분석하였다. 일반적으로 SCR 촉매의 온도가 상대적으로 저온일 경우, 배출가스 내 수분이 포함되어 있을 때의 NO_x 저감효율은 수분의 반응 억제 효과에 의해 수분이 없을 때보다 크게 감소된다. 그러나 촉매 온도가 일정 온도 이상으로 고온이 되면 수분이 포함되어 있을 때 NO_x의 저감효율은 수분이 없을 때보다 높아지게 된다. 이는 고온에서 수분이 암모니아에 비해 촉매 표면에 강하게 흡착하기 때문이다. 따라서 고온에서 암모니아의 산화반응은 감소하게 되고, NO_x와 반응할 수 있는 암모니아의 농도는 상대적으로 증가하게 된다.^{2,3,6-9)}

이러한 NO_x의 SCR 반응속도에 수분이 미치는 영향을 보다 자세히 살펴보기 위해 모사 배기가스를 이용한 test-rig 실험을 수행하였다. 바나듐계 촉매상에서 NO_x의 SCR 반응에 대한 반응속도는 1차원 등온 PFR(one-dimensional isothermal plug flow reactor) 모델과 연계하여 계산하였다. 본 연구에서 제안한 반응속도 모델의 타당성 검증을 위해 모사 배기가스를 이용한 test-rig 실험 결과와 해석 결과를 비교하였다.

Table 1 Reaction rates used in the numerical model

Reaction		Reaction kinetics	
R.1	$\text{NH}_3 + \text{S} \rightarrow \text{NH}_3(\text{S})$	$r_1 = r_{ads} = k_{0,1} \exp\left(-\frac{E_{a,1}}{R_y T_s}\right) C_{\text{NH}_3} (1 - \theta_{\text{NH}_3})$	
R.2	$\text{NH}_3(\text{S}) \rightarrow \text{NH}_3 + \text{S}$	$r_2 = r_{des} = k_{0,2} \exp\left(-\frac{E_{a,2}}{R_y T_s}\right) (1 - \gamma \theta_{\text{NH}_3}) \theta_{\text{NH}_3}$	
R.3	$4\text{NH}_3 + 4\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	$r_3 = k_{0,3} \exp\left(-\frac{E_{a,3}}{R_y T_s}\right) C_{\text{NO}} \theta_{\text{NH}_3} \left(\frac{c_{\text{O}_2}}{0.02}\right)^\beta$	
R.4	$4\text{NH}_3 + 2\text{NO} + 2\text{NO}_2 \rightarrow 4\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	$r_4 = k_{0,4} \exp\left(-\frac{E_{a,4}}{R_y T_s}\right) C_{\text{NO}} C_{\text{NO}_2} \theta_{\text{NH}_3}$	
R.5	$8\text{NH}_3 + 6\text{NO}_2 \rightarrow 7\text{N}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$	$r_5 = k_{0,5} \exp\left(-\frac{E_{a,5}}{R_y T_s}\right) C_{\text{NO}_2} \theta_{\text{NH}_3}$	
R.6	$2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$	$r_6 = k_{0,6} \exp\left(-\frac{E_{a,6}}{R_y T_s}\right) c_{\text{NO}} \sqrt{c_{\text{O}_2}} \left(1 - \frac{K'}{K_P}\right), \quad K' < K_P$	$K' = \frac{c_{\text{NO}_2}}{c_{\text{NO}} \sqrt{c_{\text{O}_2}}}$
R.7	$2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$	$r_7 = k_{0,7} \exp\left(-\frac{E_{a,7}}{R_y T_s}\right) c_{\text{NO}_2} \left(1 - \frac{K_P}{K'}\right), \quad K' > K_P$	
R.8	$4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	$r_8 = k_{0,8} \exp\left(-\frac{E_{a,8}}{R_y T_s}\right) \theta_{\text{NH}_3}$	
R.9	$4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$	$r_9 = k_{0,9} \exp\left(-\frac{E_{a,9}}{R_y T_s}\right) \theta_{\text{NH}_3}$	
R.10	$4\text{NH}_3 + 4\text{O}_2 \rightarrow 2\text{N}_2\text{O} + 6\text{H}_2\text{O}$	$r_{10} = k_{0,10} \exp\left(-\frac{E_{a,10}}{R_y T_s}\right) \theta_{\text{NH}_3}$	
R.11	$4\text{NH}_3 + 4\text{NO} + 3\text{O}_2 \rightarrow 4\text{N}_2\text{O} + 6\text{H}_2\text{O}$	$r_{11} = k_{0,11} \exp\left(-\frac{E_{a,11}}{R_y T_s}\right) C_{\text{NO}} \theta_{\text{NH}_3}$	
R.12	$6\text{NH}_3 + 8\text{NO}_2 \rightarrow 7\text{N}_2\text{O} + 9\text{H}_2\text{O}$	$r_{12} = k_{0,12} \exp\left(-\frac{E_{a,12}}{R_y T_s}\right) C_{\text{NO}_2} \theta_{\text{NH}_3}$	
$\ln(K_P) = 5.0462 + \frac{6343.4}{T_s} - 2.2973 \ln(T_s) + 3.0315 \times 10^{-3} T_s - 8.2812 \times 10^{-7} T_s^2 + 1.1412 \times 10^{-10} T_s^3$			

2. 수치적 모델

2.1 반응 촉매 모델

본 연구에서는 채널 벽면과 채널 내 가스의 열 및 물질전달을 고려하기 위하여 1차원 등온 PFR 모델을 사용하였다. 채널 벽 및 채널 내 가스의 물질전달을 나타내는 지배방정식은 다음과 같다.^{2,10)}

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

$i = \text{NO}, \text{NO}_2, \text{N}_2\text{O}, \text{O}_2$

$$(1 - \epsilon) \frac{\partial C_{\text{NH}_3,s}}{\partial t} = h_{m,\text{NH}_3}(x) S(C_{\text{NH}_3,g} - C_{\text{NH}_3,s}) - (r_{ads} - r_{des}) \quad (2)$$

$$\epsilon \frac{\partial C_{i,g}}{\partial t} = -\epsilon u \frac{\partial C_{i,g}}{\partial x} - h_{m,i}(x) S(C_{i,g} - C_{i,s}), \quad (3)$$

$$i = \text{NH}_3, \text{NO}, \text{NO}_2, \text{N}_2\text{O}, \text{O}_2$$

위 식에서 채널 벽면과 채널 내 가스의 물질전달을 결정하는 계수(h_m)는 다음의 Sherwood 수의 관계식으로부터 계산된다.¹¹⁾

$$\text{Sh}(x) = h_{m,i}(x) d_h / D_i \quad (4)$$

$$\text{Sh}_{x,i} = [\text{Sh}_1^3 + 0.7^3 + (\text{Sh}_2 - 0.7)^3 + \text{Sh}_3^3]^{1/3} \quad (5)$$

$$\text{Sh}_1 \approx 2 \text{ to } 5 \text{ dependent on the cell shape} \quad (6)$$

$$\text{Sh}_2 = 1.615 \left(\frac{\text{Re Sc } d_h}{x} \right)^{1/3} \quad (7)$$

Fig. 1 The chemistry of nitrous oxide (N₂O) formation

$$\text{Sh}_3 = 0.5 \left(\frac{2}{1 + 22\text{Sc}} \right)^{1/6} \left(\frac{\text{Re Sc} d_h}{x} \right)^{1/2} \quad (8)$$

여기서, D_i 는 화학종 i 의 확산계수를 나타내며, 다음과 같이 정의되는 Fuller 식¹²⁾을 사용하였다.

$$D_i = \frac{0.00143 T^{1.75}}{PM_{ij}^{1/2} [(\sum v_i)^{1/3} + (\sum v_j)^{1/3}]^2} \quad (9)$$

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

촉매 표면에서 NH₃의 질량보존식은 다음과 같다.

$$\Omega \frac{\partial \theta_{\text{NH}_3}}{\partial t} = (r_{\text{ads}} - r_{\text{des}}) - \sum_{k=1}^{N_R} v_{\text{NH}_3, k} r_k \quad (10)$$

편미분 형태의 지배방정식 (1)~(3)과 (10)은 공간 및 시간에 대하여 1차 정도의 후진차분법을 적용하여 상미분 방정식의 형태로 변환한 후, 변환된 지배방정식을 동시에 계산하여 해를 구하였다.

2.2 반응속도식

SCR 촉매 내 총 5개의 화학종(NH₃, NO, NO₂, N₂O, O₂)의 비정상 거동을 예측하기 위해서 촉매 표면에서 NH₃의 흡·탈착 반응과 주요 SCR 반응 및 NH₃의 산화반응식을 고려하였다. 본 연구에서 고려한 반응식과 각각의 반응식에 대한 반응속도식을 Table 1에 나타내었으며, 반응속도식에 포함된 반응상수(kinetic parameter)는 선행 연구에서 제안한 최적화 기법을 적용하여 구하였다.¹⁰⁾

반응식 (R.1)과 (R.2)는 NH₃의 흡·탈착 반응, 반응식 (R.3), (R.4)와 (R.5)는 각각 standard-, fast-, 그리고 NO₂-SCR 반응, 반응식 (R.6)과 (R.7)은 NO의 산화 및 NO₂의 해리반응, 그리고 반응식 (R.8)~(R.11)은 각각 N₂, NO, N₂O를 생성하는 NH₃의 산화반응을 나타낸다. Fig. 1에 나타낸 바와 같이, 바나듐 계열의 SCR 촉매상에서 N₂O의 생성은 크게 세 가지 반응 온도 영역에 따라 각기 다른 반응메커니즘에 의해 일어난다.⁹⁾ 약 350°C 이상의 고온 영역에서는 반응식 (R.10)과 (R.11)에 의해 N₂O가 생성되고, 약 250~350°C의 촉매 온도 영역에서는 반응식 (R.12)와 (R.13)에 의해 N₂O가 생성된다.

그리고 상대적으로 저온 영역인 180~250°C에서는 반응식 (R.14)를 통해서 N₂O가 생성되는 것으로 알려져 있다.

위 반응식에서 최종 생성물인 N₂O는 중간 생성물인 질산암모늄(NH₄NO₃)이 분해되어 생성되는 것으로 추정되며, 빠른 가열과 함께 NO_x 내 NO₂의 농도가 높고 가스 내 수분이 없을 경우 N₂O의 생성은 보다 촉진된다. 위 두 가지 반응식은 본 연구에서 수행한 실험에서 일어나지 않은 것으로 판단하여 본 연구에서는 고려하지 않았다.

3. 결과 및 고찰

SCR DeNO_x 촉매의 해석모델과 반응 메커니즘의 타당성 검증 및 NO_x의 저감 효율 특성을 분석하기 위하여 본 연구에서는 모사 배기가스를 이용한 test-rig 실험을 수행하였으며, 실험에는 바나듐 계열의 촉매가 담지된 400 cpsi 모노리스를 직경 2.25 cm, 길이 3.23 cm로 가공한 샘플이 사용되었다.¹³⁾

먼저, 가스 내 H₂O를 공급하지 않고 NH₃의 흡·탈착 반응, NO의 산화 및 NO₂의 해리반응, NH₃의 산화반응, 그리고 standard-, fast- 및 NO₂-SCR 반응에 대한 실험을 수행하였다. 이때 가스의 공간속도는 40000 h⁻¹, O₂ 농도는 5%인 조건 하에서 촉매 온도를 170°C에서 590°C까지 70°C 간격으로 변화시키며 SCR 촉매의 NO_x 저감효율 특성을 분석하였다. 또한 가스 내 H₂O의 농도(5%)가 촉매의 SCR 반응 및 NH₃의 산화반응속도에 미치는 영향을 실험을 통해 살펴보았다.

앞서 기술한 SCR DeNO_x 촉매의 1차원 해석모델은 가스 내 H₂O가 포함되어 있지 않은 경우에 대하여 고려하였으며, 비정상 상태에서 NH₃의 흡·탈착 반응, 정상 상태에서 NO의 산화 및 NO₂의 해리반응, NH₃의 산화반응, 그리고 standard-, fast- 및 NO₂-SCR 반응에 따른 NO_x의 저감효율을 예측함으로써 해석모델의 타당성을 검증하였다.

3.1 SCR 촉매의 NO_x 저감 특성 (가스 내 H₂O 미포함)

SCR 반응이 없는 상태에서의 NH₃ 흡·탈착 실험 및 해석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 가스의 공간속도는 40000 h⁻¹로 유지하고, NH₃의 유입 농도는 최초 500 ppm을 유지하다가 856 sec에서 유입을 중단하는 계단형태의 입력을 가하였다. 촉매 온도가 높을수록 표면에 흡착되는 총 NH₃의 양은 감소함을 알 수 있다. 즉, 온도가 높을수록 촉매 표면이 보다 빨리 포화상태에 도달하고, 이는 온도가 증가할수록 표면이 흡착할 수 있는 NH₃의 최대 흡착량이 적어지기 때문이다.

Fig. 3은 NO의 산화반응에 의한 촉매 출구에서 NO와 NO₂의 농도를 온도에 대하여 나타낸 것이다. 유입 가스 내 NO와 O₂의 농도는 각각 500 ppm, 5%

Fig. 2 Simulation and experimental results of the NH₃ adsorption and desorption experiment performed at different temperatures; Feed: 500 ppm NH₃, GHSV 40000 h⁻¹

Fig. 3 Simulation and experimental results of the NO oxidation; Feed: 500 ppm NO, 5% O₂, GHSV 40000 h⁻¹

이다. NO의 최대 변환효율은 660°C에서 4.4%로, 바나듐계 촉매는 NO의 산화반응에 대한 활성(activity)이 매우 낮음을 알 수 있다.¹⁴⁾ 그리고 NO₂의 해리반응에 의한 NO와 NO₂의 농도 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 이 반응을 통해 약 300°C부터 NO가 생성되며, NO₂의 최대 변환효율은 660°C에서 약 43%로 NO의 산화반응에 비해 상대적으로 높다.

Fig. 5는 유입 가스의 공간속도가 40000 h⁻¹, NH₃의 농도가 500 ppm, O₂의 농도가 5%일 때 NH₃의 산화반응에 의한 촉매 출구에서 NH₃, NO, NO₂ 및 N₂O의 농도 변화를 나타낸다. 약 250°C 이상에서 NH₃의 산화반응(R.8, R.10, R.11)이 일어나기 시작하여 N₂ 및 N₂O가 생성된다. 그리고 NO와 NO₂는 각각 450°C, 520°C 이상에서 반응식 (R.9)와 (R.6)에 의해 생성됨을 알 수 있다.

Fig. 4 Simulation and experimental results of the NO_2 decomposition; Feed: 500 ppm NO_2 , GHSV 40000 h^{-1}

Fig. 7 Simulation and experimental results of the fast-SCR reaction; Feed: 500 ppm NH_3 , 250 ppm NO , 250 ppm NO_2 , GHSV 40000 h^{-1}

Fig. 5 Simulation and experimental results of the ammonia oxidation; Feed: 500 ppm NH_3 , 5% O_2 , GHSV 40000 h^{-1}

Fig. 8 Simulation and experimental results of the NO_2 -SCR reaction; Feed: 500 ppm NH_3 , 500 ppm NO_2 , GHSV 40000 h^{-1}

Fig. 6 Simulation and experimental results of the standard-SCR reaction; Feed: 500 ppm NH_3 , 500 ppm NO , 5% O_2 , GHSV 40000 h^{-1}

유입 가스 내 NH_3 와 NO 의 농도가 각각 500 ppm 이고, O_2 의 농도가 5%일 때 온도 변화에 따른 NO_x

의 저감 특성을 Fig. 6에 나타내었다. 약 450°C보다 낮은 온도에서 온도가 낮아질수록 저감효율은 급격히 감소하며, 380°C 이상의 고온에서는 standard-SCR 반응(R.3)의 활성화로 NO 의 저감효율이 80% 이상으로 높아진다. 하지만 450°C 이상에서 저감효율은 크게 감소하게 된다. 이는 NH_3 의 산화반응(R.8~R.11)에 의해 NO 와 반응할 수 있는 NH_3 가 감소하기 때문이다.

Fig. 7은 유입 가스 내 NH_3 가 500 ppm, NO 와 NO_2 의 농도가 모두 250 ppm일 때 fast-SCR 반응에 의한 촉매 출구에서 NH_3 , NO , NO_2 및 N_2O 의 농도 변화를 나타낸다. Fast-SCR 반응에 의한 NO_x 의 저감효율은 상대적으로 낮은 온도 영역(240~450°C)에서 90% 이상으로 상당히 높으며, 이는 NO 와 NO_2 가 같은 물

비로 반응하는 fast-SCR 반응이 SCR DeNO_x 촉매 내에서 지배적으로 작용하기 때문이다. 하지만 380°C 이상에서 NH₃, NO 및 N₂O의 농도가 상대적으로 크게 증가하여 NO_x의 저감효율은 감소하게 된다. 이는 NO₂의 해리반응(R.7)에 의해 생성된 O₂가 NH₃의 산화반응(R.8~R.11)에 참여하여 NO와 N₂O를 생성시킬 뿐만 아니라, fast-SCR 반응에 필요한 NO₂의 농도를 크게 감소시켜 fast-SCR 반응을 억제하기 때문이다.

유입 가스 내 NH₃와 NO₂의 농도가 각각 500 ppm 일 때 온도 변화에 따른 촉매 출구에서 화학종의 배출 특성을 Fig. 8에 나타내었다. Standard- 및 fast-SCR 반응에 비해 반응속도가 매우 느린 NO₂-SCR 반응은 약 310°C 이상에서 일어나며, 450°C 이하에서 NO_x 저감효율은 상당히 낮다. 하지만 520°C 이상에서 NO_x 저감효율은 fast-SCR 반응과 크게 차이가 없음을 알 수 있다. 이는 NO₂의 해리반응에 의해 생성된 NO가 fast-SCR 반응에 참여하기 때문이다. 그리고 standard- 및 fast-SCR 반응과 달리 저온 영역에서 N₂O가 발생하게 되는데, 이는 NH₃와 NO₂가 반응하여 N₂O를 생성하는 반응식(R.12)에 의한 것으로 판단된다. 또한 240°C 이하에서 실험과 해석 결과와의 오차는 상당히 큼을 알 수 있다. 이는 저온 영역에서 질산암모늄이 생성되는 반응식 (R.15)에 의한 것으로 설명될 수 있다.

위 반응식에서 질산암모늄(NH₄NO₃)은 가열 조건과 가스 내 수분의 포함 유무에 따라 “HNO₃+NH₃” 또는 “N₂O+2H₂O”로 열분해 된다고 알려져 있다.⁹⁾ 후자의 경우가 앞서 언급한 N₂O의 생성반응식(R.14)를 나타낸다. 하지만 이 반응은 본 실험에서 일어나지 않은 것으로 판단되며, 이는 170°C에서 N₂O가 검출되지 않았기 때문이다. 그리고 촉매 출구에서 NH₃와 NO₂의 동일한 농도를 통해 알 수 있듯이, 질산암모늄으로부터 “HNO₃+NH₃”의 생성 또한 화학양론적으로 타당하지 않다. 따라서 질산암모늄이 생성되어 가스분석기인 FT-IR(Fourier transform infrared spectroscopy, AVL SESAM4 FT-IR-218)에서 미검출 되었다고 판단되어진다.

3.2 SCR 촉매의 NO_x 저감 특성 (가스 내 H₂O 포함)

NO₂의 해리반응, NH₃의 산화반응, 그리고 standard-, fast- 및 NO₂-SCR 반응에 의한 NO₂/NO_x 비와 NH₃ 및 NO_x의 변환효율에 가스 내 H₂O의 농도(5%)가 미치는 영향을 Figs. 9~13에 각각 나타내었다.

Figs. 9와 10을 통해 알 수 있듯이, 고려된 전체 온도 영역에 대하여 가스 내 H₂O가 포함됨에 따라 NO₂의 해리 및 NH₃의 산화반응은 억제되며, 이러한 억제 효과는 NH₃의 산화반응에서 보다 크게 나타난다.

Figs. 11과 12는 각각 standard- 및 fast-SCR 반응속도에 H₂O가 미치는 영향을 나타내며, 특정 온도를 기준으로 SCR 촉매의 NO_x 변환효율에 상반되는 영향을 미침을 알 수가 있다. 즉, standard-SCR 반응의

Fig. 9 NO₂ fraction in NO_x of the NO₂ decomposition in the absence and in the presence of water; Feed: 500 ppm NO₂, 5% H₂O (humid feed), GHSV 40000 h⁻¹

Fig. 10 NH₃ conversion of the ammonia oxidation in the absence and in the presence of water; Feed: 500 ppm NH₃, 5% O₂, 5% H₂O (humid feed), GHSV 40000 h⁻¹

Fig. 11 NO_x conversion of the standard-SCR reaction in the absence and in the presence of water; Feed: 500 ppm NH₃, 500 ppm NO, 5% O₂, 5% H₂O (humid feed), GHSV 40000 h⁻¹

Fig. 12 NO_x conversion of the fast-SCR reaction in the absence and in the presence of water; Feed: 500 ppm NH₃, 250 ppm NO, 250 ppm NO₂, 5% H₂O (humid feed), GHSV 40000 h⁻¹

경우, 촉매 온도가 470°C 이하일 때 H₂O가 5% 포함되어 있을 때의 NO_x 저감효율은 H₂O의 standard-SCR 반응 억제 효과에 의해 H₂O가 없을 때보다 크게 감소됨을 알 수 있다. 하지만 온도가 470°C 이상이 되면, H₂O가 5% 포함되어 있을 때 NO의 저감효율은 H₂O가 없을 때보다 높음을 알 수 있다. 이는 고온에서 H₂O가 NH₃에 비해 촉매 표면에 강하게 흡착하여 NH₃의 산화반응을 억제하기 때문이다. 따라서 고온에서 NH₃의 산화반응은 감소하게 되고, NO와 반응할 수 있는 NH₃의 농도는 상대적으로 증가하게 된다. 이러한 영향은 fast-SCR 반응에서도 약 380°C의 촉매 온도를 기준으로 동일하게 나타난다.

Fig. 13 NO_x conversion of the NO₂-SCR reaction in the absence and in the presence of water; Feed: 500 ppm NH₃, 500 ppm NO₂, 5% H₂O (humid feed), GHSV 40000 h⁻¹

Fig. 13을 통해 알 수 있듯이, NO₂-SCR 반응의 경우 H₂O는 거의 모든 온도 영역에서 SCR 촉매의 NO_x 저감효율에 악영향을 미친다.

4. 결 론

본 연구에서는 바나듐계 촉매상에서 NO_x의 SCR 반응에 대하여 보다 자세한 반응속도 모델 개발을 수행하였으며, 배출가스 내 수분이 NO_x의 SCR 반응속도에 미치는 영향을 실험적으로 분석하였다.

- 1) NO의 NO₂로의 산화반응속도는 660°C에서 4.4%의 최대 변환효율로 무시할 수 있을 만큼 작지만, NO₂의 해리반응에 의한 최대 변환효율은 660°C에서 약 43%로 NO의 산화반응에 비해 상당히 높다. 또한 약 250°C 이상에서 N₂와 N₂O를 생성하는 NH₃의 산화반응은 활성화되고, NO와 NO₂는 각각 450°C, 520°C 이상에서 NH₃와 NO의 산화반응에 의해 생성된다.
- 2) Fast-SCR 반응에 의한 NO_x의 저감효율은 상대적으로 낮은 온도 영역(240~450°C)에서 90% 이상으로 상당히 높지만, 380°C 이상에서 NH₃, NO 및 N₂O의 농도는 상대적으로 크게 증가하여 NO_x의 저감효율은 감소된다. 이는 NO₂의 해리반응에 의해 생성된 O₂가 NH₃의 산화반응에 참여하여 NO와 N₂O를 생성시킬 뿐만 아니라, fast-SCR 반응에 필요한 NO₂의 농도를 크게 감소시켜 fast-SCR 반응을 억제하기 때문이다.

- 3) Standard- 및 fast-SCR 반응에 비해 반응속도가 매우 느린 NO₂-SCR 반응은 약 310°C 이상에서 일어나며, 450°C 이하에서 NO_x 저감효율은 상당히 낮다. 하지만 520°C 이상에서 NO_x 저감효율은 NO₂의 해리반응에 의해 생성된 NO가 fast-SCR 반응에 참여하기 때문에 fast-SCR 반응에 의한 NO_x 저감효율과 유사한 성능을 가진다.
- 4) 고려된 전체 온도 영역에 대하여 가스 내 H₂O가 포함됨에 따라 NO₂의 해리 및 NH₃의 산화반응은 억제되며, 이러한 H₂O의 반응 억제 효과는 NH₃의 산화반응에서 보다 크다.
- 5) Standard- 및 fast-SCR 반응의 경우, 특정 촉매 온도 (각각 470°C, 380°C) 이하일 때, H₂O가 5% 포함되어 있을 때의 NO 저감 효율은 H₂O의 반응 억제 효과에 의해 H₂O가 없을 때보다 크게 감소된다. 하지만 특정 촉매 온도 이상이 되면 H₂O가 5% 포함되어 있을 때의 NO 저감 효율은 H₂O가 없을 때보다 향상된다. 이는 고온에서 H₂O가 NH₃에 비해 촉매 표면에 강하게 흡착하여 NH₃의 산화반응을 억제하기 때문이다. 그리고 NO₂-SCR 반응의 경우, H₂O는 거의 모든 온도 영역에서 SCR 촉매의 NO_x 저감효율에 악영향을 미친다.

후 기

본 논문은 교육과학기술부에서 시행한 기본연구 지원사업 “디젤엔진용 urea-SCR 후처리시스템에서 urea의 열해리 예측을 위한 모델링 기법 개발”의 연구비로 수행되었으며, 관계기관에 감사의 뜻을 표합니다.

References

- 1) J. Gieshoff, A. Schäfer-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.
- 2) C. Ciardelli, I. Nova, E. Tronconi, B. Konrad, D. Chatterjee, K. Ecke and M. Weibel, “SCR-DeNO_x for Diesel Engine Exhaust Aftertreatment: Unsteady-State Kinetic Study and Monolith Reactor Modelling,” Chemical Engineering Science, Vol.59, pp.5301-5309, 2004.
- 3) C. Winkler, P. Florchinger, M. D. Patil, J. Gieshoff, P. Spurk and M. Pfeifer, “Modeling of SCR DeNO_x Catalyst - Looking at the Impact of Substrate Attributes,” SAE 2003-01-0845, 2003.
- 4) D. Tsinoglou and G. Koltsakis, “Modelling of the Selective Catalytic NO_x Reduction in Diesel Exhaust including Ammonia Storage,” Proc. IMechE Part D: Journal of Automobile Engineering, Vol.221, pp.117-133, 2007.
- 5) J. H. Baik, S. D. Yim, I. S. Nam, Y. S. Mok, J. H. Lee, B. K. Cho and S. H. Oh, “Modeling of Monolith Reactor Washcoated with CuZSM5 Catalyst for Removing NO from Diesel Engine by Urea,” Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol.45, pp.5258-5267, 2006.
- 6) H. Sjövall, L. Olsson, E. Fridell and R. J. Blint, “Selective Catalytic Reduction of NO_x with NH₃ over CuZSM5 - The Effect of Changing the Gas Composition,” Applied Catalysis B, Vol.64, pp.180-188, 2006.
- 7) R. Willi, M. Maciejewski, U. Göbel, R. A. Köppel and A. Baiker, “Selective Reduction of NO by NH₃ over Chromia and Titania Catalyst: Investigation and Modeling of the Kinetic Behavior,” Journal of Catalysis, Vol.166, pp.356-367, 1997.
- 8) M. Devarakonda, R. Tonkyn, D. Tran, J. Lee and D. Herling, “Modeling Species Inhibition of NO Oxidation in Urea-SCR Catalysts for Diesel Engine NO_x Control,” Journal of Engineering for Gas Turbines Power - Transactions of ASME, Vol.133, 2011.
- 9) G. Madia, M. Koebel, M. Elsener and A. Wokaun, “Side Reactions in the Selective Catalytic Reduction of NO_x with Various NO₂ Fractions,” Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol.41, pp.4008-4015, 2002.
- 10) Y.-D. Kim and W.-S. Kim, “Re-evaluation and Modeling of a Commercial Diesel Oxidation Catalyst,” Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol.48, pp.6579-6590, 2009.
- 11) T. Kirchner and G. Eigenberger, “On the Dynamic Behavior of Automotive Catalysts,” Catalysis Today, Vol.38, pp.3-12, 1997.

- 12) E. N. Fuller, K. Ensley and J. C. Giddings, "Diffusion of Halogenated Hydrocarbons in Helium: The Effect of Structure on Collision Cross Sections," Journal of Physical Chemistry, Vol.73, pp.3679-3685, 1969.
- 13) H.-C. Jeong, S.-M. Sim, Y.-D. Kim, S.-J. Jeong and W.-S. Kim, "An Experimental Study on the NH_3 -SCR of NO_x over a Vanadium-based Catalyst," Transactions of KSAE, Vol.20, No.1, pp.20-27, 2012.
- 14) S. Suárez, S. M. Jung, P. Avila, P. Grange and J. Blanco, "Influence of NH_3 and NO Oxidation on the SCR Reaction Mechanism on Copper/Nickel and Vanadium Oxide Catalysts Supported on Alumina and Titania," Catalysis Today, Vol.75, pp.331-338, 2002.