

디젤엔진용 SCR 탈질설비의 성능해석모델에 관한 연구

고준호*, 성희제, 정삼헌
현대중공업 산업기술연구소
(rxn1@hhi.co.kr*)

Analysis of the Performance Model of SCR De-NO_x System for Marine Diesel Engines

Joon-Ho Ko*, Hee Je Seong, Sam Heon Jeong
Industrial Research Institute, Hyundai Heavy Industries Co. Ltd
(rxn1@hhi.co.kr*)

서론

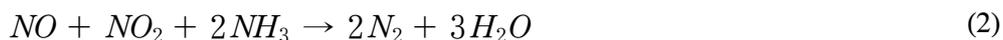
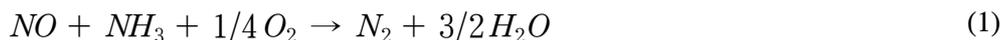
환경 보호 움직임은 현재 전 세계적인 관심사로서 환경 관련 규정은 점차 강화되고 있는 실정이다. 특히 디젤엔진으로 인한 대기오염의 비중이 높아감에 따라 저공해 엔진에 대한 요구가 높아지고 있다. 디젤엔진의 배출오염 저감을 위한 선택적 촉매 환원(SCR) 방법은 여타 상용 기술중 질소산화물의 저감 효율이 가장 높은 방법으로 육상 뿐 아니라 선박용으로도 사용 범위가 늘어나고 있는 추세이다. 질소산화물은 반응기 내의 촉매부에서 환원제와 함께 반응하여 물과 질소로 전환 처리된다. 선박엔진과 같은 운송용 디젤엔진의 경우에는 설치 공간의 제약으로 콤팩트한 시스템 설계를 필요로 한다[1]. 엔진 시스템의 부하 및 속도의 가변성, 배기가스에 포함된 soot 등은 SCR 시스템의 성능에 영향을 미치며 보증기간동안 배출가스의 규제치를 만족하기 위해서는 성능 저하에 대한 정확한 예측이 필요하다. 이를 위해서 당사는 디젤엔진용 SCR 시스템의 개발을 추진하고 있으며 신촉매 물질 개발 및 시스템 설계기술 연구를 진행하고 있다. SCR 시스템의 설계능력 확보와 성능 안정화를 위해 상용 규모의 SCR 파일럿 설비를 구축하였고 최적 설계인자 도출을 위한 실험을 진행중에 있다. 본 연구는 실 테스트에서 운전성능을 예측하고자 SCR 성능모델식을 도출하고 실제 데이터와 비교 평가하고자 한다.

이론

SCR 공정은 촉매 표면에서 질소산화물(NO_x)과 암모니아가 반응하여 무독성의 질소와 수증기로 전환되는 공정으로 공정 자체가 단순하고, 신뢰도가 높으며, 부산물의 처리가 필요없고 조작이 쉽다는 특징을 가지고 있다. 이러한 장점으로 SCR 공정은 NO_x 저감설비로서 상용 공정에서 널리 쓰이고 있다. SCR용 주요 상용촉매는 TiO₂를 사용한 바나디아-티타니아 계열이 널리 쓰이며 용도에 따라 WO₃나 MoO₃ 등이 조촉매로 사용되어진다. 최근에는 암모니아 환원제의 위험성 때문에 요소환원제를 대체환원제로 한 엔진용 SCR 시스템이 보편적이며 환원제 혼합장치, 촉매반응기, 농도 제어부분으로 구성되어 있다[2].

SCR 공정에서 일어나는 주요 반응은 다음과 같다.

(주반응)



(부반응)



위의 반응중 주 반응은 주로 200°C~450°C 범위에서 일어나고, (4), (5) 반응은 300°C 미만의 저온영역에서 발생한다.

일반적으로 SCR 촉매는 운전 시간에 따라 촉매 성능이 감소하게 되며 어느 시점에서는 촉매를 교체해 주어야 한다. 여러 원인이 있지만 상용 공정의 관점에서 촉매 비활성화는 촉매의 활성도나 선택도가 저하된다는 점에서 비활성화 경향을 예측하고 최소화하는 것은 SCR 설계 및 운전에서 중요한 과제이다. 대표적인 촉매 비활성화 메커니즘을 표 1에 나타내었다.

Table 1. Mechanism of catalyst deactivation

Mechanism	Type	Brief description
Poisoning	Chemical	Strong chemisorption of species on catalytic sites
Fouling	Mechanical	Physical deposition of species on the catalytic surface and in catalyst pore
Thermal degradation	Thermal	Themally induced loss of catalytic area
Vapor formation	Chemical	Volatilization of active species
Vapor-solid and solid-solid reaction	Chemical	Production of inactive phase
Attrition/crushing	Mechanical	Loss of catalytic material or internal area

촉매의 활성도는 촉매량 산정에 있어 주요한 인자이며 최적 설계를 위해서는 적절한 성능 예측 모델이 필요하다. 여기서는 촉매 비활성화의 여러 인자중 물리적 침적에 따른 촉매 비활성화 모델을 설정하고 촉매 내구성 테스트를 통해 모델의 적합도를 분석하였다. 비활성화 모델의 기본 가정은 주로 배기가스중의 불순물이 촉매 기공 주위에 침적하여 기공을 막고 반응물이 촉매 활성점으로 들어가 반응하는 것을 방해하여 가용 촉매활성점을 감소시킴에 기인하는 것으로부터 출발한다. 비활성화 반응은 비활성화 전구물질(W)과 흡착가능 활성점간에 일어나며 다음과 같이 촉매적으로 비활성화된다.



반응시간 t에서 총 가용 활성점의 농도를 θ_T 라고 하면

$$\begin{aligned} \theta_T &= \theta_v + \theta_a \\ &= \theta_0 - \theta_w \end{aligned} \quad (7)$$

여기서 θ_v : 빈활성점, θ_a : 암모니아흡착점, θ_w : 비활성화점, θ_0 : 초기 활성점.

비활성화 반응은 SCR 반응에 비해 상당히 느리게 진행되는 반응이고 정상상태 공정에서 (1)반응이 주된 반응이라고 가정한다. 비활성화 반응 (6)에서 시간 t에서의 비활성점의 증가분은 다음과 같다.

$$\frac{d\theta_w}{dt} = k_{wa}\theta_v C_w - k_{wd}\theta_w \quad (8)$$

SCR 반응메커니즘과 관계식(7)로부터 암모니아 흡착점과 빈활성점은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\theta_a = \alpha \theta_T \quad (9)$$

$$\theta_v = (1 - \alpha) (\theta_0 - \theta_w) \quad (10)$$

여기서 $\alpha = \frac{C_{NH_3}}{\beta C_{NO} + C_{NH_3}}$, $\beta = \frac{k_r}{k_a}$

식(9)~식(10)을 식(8)에 대입하고 정리하면

$$\frac{d\theta_w}{dt} = k_{wa} C_w \{ (1-\alpha) \theta_0 - [(1-\alpha) + R] \theta_w \} \tag{11}$$

여기서 $R = \frac{k_{wd}}{k_{wa} C_w}$

식(11)을 적분하고 정리하면 운전시간에 따른 가용활성점 θ_T 에 관한 관계식을 도출할 수 있다.

$$\theta_T = \theta_0 \cdot \left\{ \left(\frac{1}{1 + \frac{1-\alpha}{R}} \right) + \left(1 - \frac{1}{1 + \frac{1-\alpha}{R}} \right) \cdot \exp \left[-k_{wa} C_w R \left(\frac{1}{1 + \frac{1-\alpha}{R}} \right) t \right] \right\} \tag{12}$$

비가역 흡착에 의해 비활성화할 경우 ($R \rightarrow 0$) 식(12)는 다음과 같다.

$$\theta_T = \theta_0 \cdot \exp[-k_{wa} C_w (1-\alpha) t] \tag{13}$$

최적 촉매 소요량을 결정하기 위한 SCR 성능 설계식은 다음과 같다.

$$\eta = 1 - \exp\left(-\frac{k_{eff}}{SV}\right) \tag{14}$$

여기서 k_{eff} : 촉매활성도, SV : 공간속도(= Q/V_{cat})

운전시간에 따른 성능 감소를 비활성인자 k_p 로 나타내면 다음과 같다.

$$k_p = \frac{k_{eff}}{k_{eff,0}} = \left(\frac{1}{1 + \frac{1-\alpha}{R}} \right) + \left(1 - \frac{1}{1 + \frac{1-\alpha}{R}} \right) \cdot \exp \left[-k_{wa} C_w R \left(\frac{1}{1 + \frac{1-\alpha}{R}} \right) t \right] \tag{15}$$

이로부터 SCR 반응에 소요되는 촉매량에 대한 예측 모델을 설정할 수 있다.

결과

모델의 검증을 위해 BHK사의 평판형 상용 촉매의 내구성인자와 비교하였다($SV=1050 \text{ hr}^{-1}$, 촉매X). 기준조건은 몰비 1:1, 350°C , $C_x=0.5$ 의 경우로 As 농도에 따른 비활성화와 관련된 데이터이다. 완전흡착의 경우(previous model)와 식(15)의 흡착·탈착모델을 적용하였을 때를 비교하였다. 그림 1에서 보는 바와 같이 흡착·탈착모델을 적용하였을 때가 BHK 촉매의 비활성화 패턴을 잘 설명할 수 있음을 보여주었다.

그림 2는 당사의 촉매 내구성 테스트 설비를 나타낸 것이다. 테스트에 사용한 엔진은 트랙터 엔진으로 2,000rpm, 반응온도 350°C , $SV=400,000\text{hr}^{-1}$ 의 조건에서 당사 개발촉매와 상용촉매 2기를 장착하여 일정시간 촉매를 노출시킨후 NO_x 효율을 측정하였다.

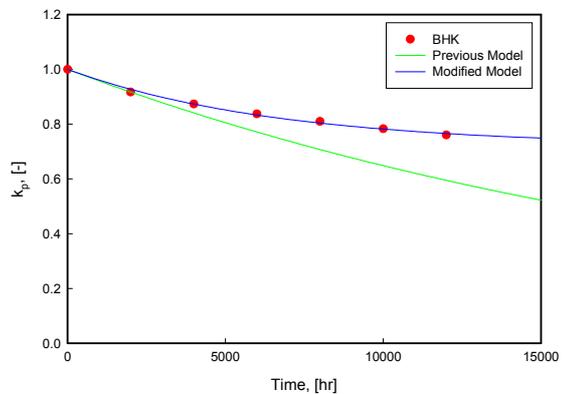


Figure 1. Comparison of deterioration model with the experimental data (BHK catalyst)

총 테스트 시간은 400hr이며 250°C-350°C 범위에서 SCR 촉매의 특성과악을 수행하였다. 그림 3은 당사 촉매 내구성 테스트 결과를 예측모델과 비교하였다. 본 테스트는 촉매의 기공분포와 내구성의 영향을 파악하기 위해 시도되었다. 여기에서 비활성화의 주된 요인은 soot로 여겨지며 과도한 배기가스의 노출로 단기간내 비활성화 현상을 보여주고 있다. Soot에 의한 비활성화의 경우에는 상당히 탈착 반응이 진행되는 것으로 보이며 이것은 단지 화학흡착 현상이 아닌 물리흡착에 기인하는 것으로 보인다.



Figure 2. Durability test facility

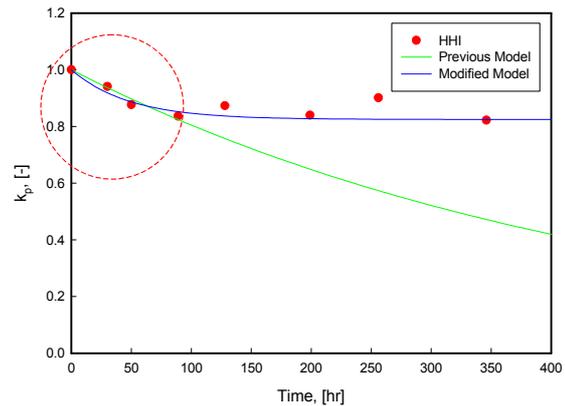


Figure 3. Time dependence of deterioration factor

결론

당사는 디젤엔진용 SCR 시스템의 개발을 추진하고 있으며 신촉매 물질 개발 및 시스템 설계기술 연구를 진행하고 있다. 현재 당사 중형엔진에 상용급 SCR 설비를 구축하고 엔진 조건별로 SCR 성능 및 내구성테스트를 수행하고 있으며 90% 이상의 높은 제거율을 유지하고 있다. 본 연구에서는 엔진 배기가스에 노출되었을 경우의 비활성화 경향 및 이를 예측할 수 있는 SCR 성능모델을 도출하였다. 실험치와 비교 테스트를 수행한 결과 상용촉매 및 당사 촉매시스템의 비활성화 패턴을 잘 반영하고 있음을 알 수 있었다.

Symbols

θ_i : active site of i

k_a, k_r : rate constant for SCR

C_i : concentration of i

Q : gas flow rate

V_{cat} : catalyst volume

참고문헌

- [1] M. Koebel et al., "Urea-SCR: a promising technique to reduce NO_x emission from automotive diesel engines", Catalysis Today, 59 (2000) 335-345.
- [2] K. Sonoda et al., "Design Study and Analysis of a Shipboard NO_x Reduction Plant", Bulletin of the M.E.S.J., 23(1) (1993) 28-34.