

## Urea-SCR 시스템의 DeNOx 특성에 관한 실험적 연구

함윤영<sup>1)</sup> · 이성호<sup>2)</sup> · 정홍석<sup>2)</sup> · 신동현<sup>2)</sup>

우석대학교 기계자동차공학과<sup>1)</sup> · SK에너지(주)<sup>2)</sup>

### Experimental Study on DeNOx Characteristics of Urea-SCR System

Yunyoung Ham<sup>\*1)</sup> · Seongho Lee<sup>2)</sup> · Hongseok Jung<sup>2)</sup> · Donghyun Shin<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Department of Mechanical & Automotive Engineering, Woosuk University, Jeonbuk 565-701, Korea

<sup>2)</sup>SK Energy Corporation, 140-1 Wonchon-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-712, Korea

(Received 19 September 2008 / Accepted 15 November 2008)

**Abstract** : To meet the NOx limit without a penalty of fuel consumption, urea SCR system is currently regarded as promising NOx reduction technology for diesel engines. SCR system has to achieve maximal NOx conversion in combination with minimal NH<sub>3</sub> slip. In this study, as a basic research to develop an algorithm for urea injection control, the characteristics of engine out NOx emission and behavior of NOx reduction during steady-state and transient conditions were investigated using 2L DI diesel engine. Test results show that on increasing the catalyst temperature the variations in the outlet NOx concentration are faster and maximal allowable NH<sub>3</sub> storage exponentially decreases. For change from a low to high engine load, it can be seen that a few seconds after load-step is required to reach full NOx conversion and the adsorbed amount of NH<sub>3</sub> at lower temperature desorb during the next temperature increase, causing NH<sub>3</sub> slip. Engine out NOx emission needs to be corrected because NOx emissions just after step load is lower than that of steady state condition.

**Key words** : NOx(질소산화물), Urea(요소), SCR(Selective Catalyst Reduction, 선택적촉매환원), NH<sub>3</sub>(암모니아), steady state condition(정적조건), transient condition(동적조건)

## 1. 서론

디젤기관은 연비가 높아 중·대형 상용차는 물론 SUV와 디젤승용차용으로까지 그 사용범위가 넓어지고 있다. 디젤기관에서 문제가 되는 유해 배출물질은 질소산화물(NOx)과 입자상물질(PM)이며 이들을 동시 저감시키는 방향으로 배출가스 규제가 강화되고 있다. 질소산화물과 trade-off 관계에 있는 입자상물질은 DPF(Diesel Particulate Filter)의 기술 발달로 약 90%의 저감 수준까지 도달해 있다. 반면 질소산화물은 LNT(Lean NOx Traps), LNC(Lean

NOx Catalysts), SCR(Selective Catalytic Reduction)과 같은 저감기술이 제시되고 있고 현재 대형차 위주로 기술이 적용되고 있지만, NOx 배출규제치가 강화됨에 따라 향후 디젤승용차에도 필연적으로 적용될 것으로 예상되고 있다. 이 중 환원제를 요소(Urea)로 사용하는 Urea-SCR 시스템은 연비저감 없이 높은 NOx 저감효율을 기대할 수 있어 가장 유력한 기술로 주목받고 있으며, 선진각국에서 활발한 기술개발이 이루어지고 있다.

Urea-SCR 시스템 개발에 있어서 높은 정확성을 갖는 촉매의 개발과 최적화된 분무특성을 갖는 Urea 분사시스템 개발, 그리고 정적조건(steady state

\*Corresponding author, E-mail: yyham@woosuk.ac.kr

condition)과 동적조건(transient condition) 모두에서 최대의 NOx 정화효율과 NH3 slip을 최소화하는 urea 분사 제어 알고리즘의 개발 등이 매우 중요하다.<sup>1-7)</sup> 본 연구에서는 Zeolite 촉매를 사용한 Urea-SCR 시스템의 urea 분사 제어 알고리즘 개발을 위한 기초 연구로 2L 직접분사식 디젤기관을 대상으로 정적 및 동적운전조건에서 engine out NOx의 배출 특성과 urea 공급에 따른 SCR 촉매 후단에서의 NOx 거동 특성을 조사하였다.

## 2. 실험장치 및 방법

실험엔진은 2L common rail 직접분사방식의 디젤 엔진으로서 VGT 터보차저를 장착하였으며, 인터쿨러는 수냉식으로 하여 출구의 흡기온도를 50°C 기준으로 PID 제어하였다. VGT는 듀티 50% 조건으로 일정하게 유지시켜 실험하였고 EGR의 공급은 차단하였다. 후처리장치는 DOC, DPF, SCR, SCO로 구성된다. 터빈 전단에 걸리는 배압은 1600rpm 조건에서 최대 30kPa 수준이다. SCR 전단에는 air assisted 방식의 urea 공급 시스템을 장착하였다. 인젝터에서 나온 urea는 압축공기로 불어져 배기파이프에 장착된 4홀의 노즐로 나오게 된다. urea 펌프압력은 5bar, 압축공기는 2.5bar로 설정하였다. 사용한 urea는 AdBlue이며 1Hz의 주파수로 Injector duty를 제어하였다. SCR 전, 후단에는 압력, 온도, NOx 센서, NOx CLD분석기용 probe를 장착하여, 실시간 모니터링이 가능하도록 하였다. 본 연구의 배출가스 저감대상인 NOx를 측정하기 위해 CLD 분석기와 Siemens-NGK Smart NOx sensor를 동시에 사용하였다. CLD 분석기는 Teledyne Model 9110E를 사용하였는데, 0~5000ppm의 측정범위에서 0.5%의 정밀도를 갖으며, 1분정도의 응답성을 가져 steady 실험 조건에서 비교적 정확한 NOx 농도 취득을 위해 사용되었다. Smart NOx sensor는 0~1500ppm의 측정범위에서 750ms의 응답성을 보이는데, transient 조건에서의 NOx 거동을 파악하기 위해 사용하였으며, SCR 촉매 전, 후단에 각각 설치하였다. 그리고 SCR촉매 후단의 NH3 slip 측정을 위해 Teledyne사의 LGA-4000 레이저 가스 분석기를 사용하였다. 이 분석기는 다이오드 레이저 흡수 분광기를 사용하여 혼합가스의

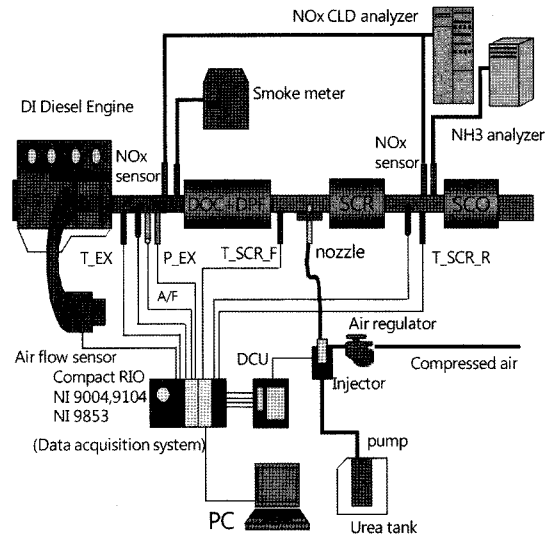


Fig. 1 Schematic of experimental apparatus

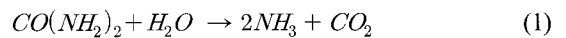
성분에 따라 시그널을 만들어 내며 응답성이 빠른 장점을 지닌다.

## 3. 실험결과 및 고찰

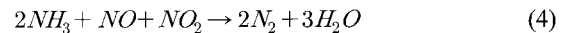
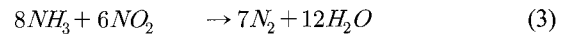
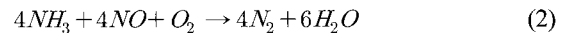
### 3.1 NOx 및 NH3 slip 측정

urea-SCR시스템에서 일어나는 주요 반응 과정은 다음과 같다.

urea decomposition :



overall SCR reaction :



공급된 urea 수용액 질량의 18.4% 정도가 NH3로 생성되는데, NOx의 NO/NO2비를 1:1로 고려하여 반응식 (4)를 기준으로 deNOx에 필요한 NH3양을 계산하고 이를 NSR (Normalized stoichiometric Ratio, NH3/NOx 몰비) 1로 하였다. Fig. 2와 Fig. 3은 1600rpm, 각 부하조건에서 urea분사량을 NSR 0.6~1.4로 변화시켰을 때, 촉매온도와 NSR에 따른 NOx 정화효율과 NH3 slip의 변화를 나타낸다. urea 분사량의 증가에 따라 NOx 정화효율은 증가하며 NH3

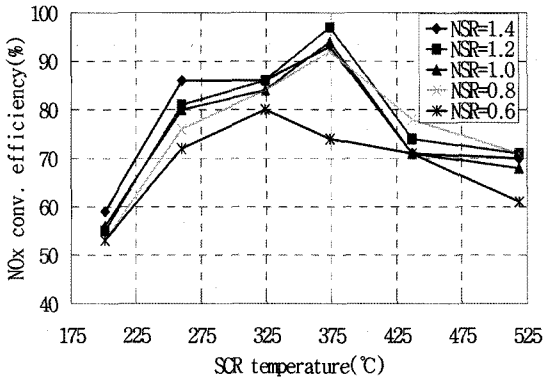


Fig. 2 Comparison of NOx conversion efficiency at various NSR condition

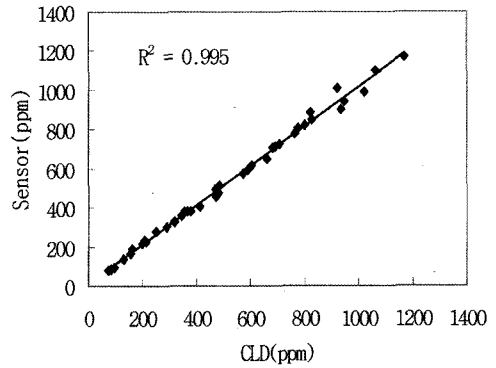


Fig. 4 Comparison of NOx concentration between CLD analyser and NOx sensor

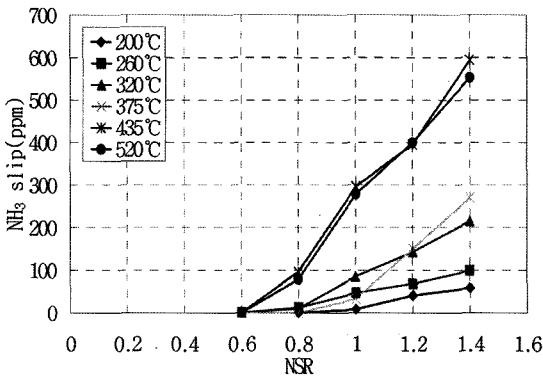


Fig. 3 Comparison of NH3 slip concentration at various NSR condition

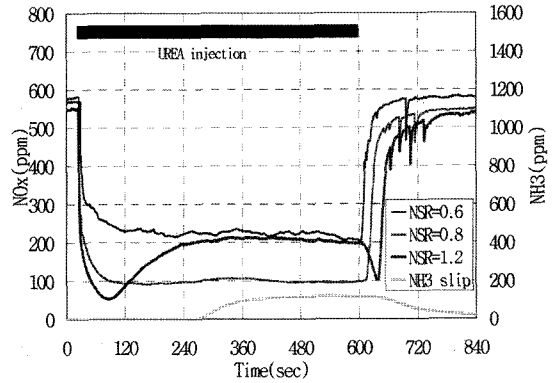


Fig. 5 Measuring of NOx using NOx sensor at NH3 slip condition

slip은 NSR 0.6 조건부터 발생하며 동일한 NSR 조건에서 촉매온도의 증가에 따라 증가함을 알 수 있다.

Fig. 4는 다양한 정적 실험조건에서 CLD 분석기와 NOx sensor로 동시 측정된 결과를 비교한 것으로 결정계수가 0.995로 높아 sensor의 정확도가 비교적 우수함을 알 수 있다. 그러나 NOx sensor는 NH3와 NOx의 cross-sensitivity의 특성을 갖는 문제가 있다. Fig. 5와 같이 NSR이 1.2인 경우 NOx sensor에서의 값은 urea 공급 개시 후 급격히 감소하다가 약 80초 지점부터 다시 증가하여 200ppm 근처로 수렴하는 것을 볼 수 있다. 이러한 현상은 NH3 slip 발생시 NOx sensor의 cross-sensitivity 특성을 나타내는 전형적인 경우이다. NH3 분석기로 측정된 결과 NH3 농도는 약 120 ppm이다. NH3 slip의 발생과 관련해서 NOx sensor는 배기파이프에 직접 장착되고, 또한 1초 이내의 빠른 응답성으로 인해 NH3 slip의 발생

시기를 바로 알 수 있지만 slip 농도의 정확한 값을 구하기 어렵다. 반면 NH3 분석기는 반응시간 자체는 수 초정도로 짧지만 sample 유입시간과 sample이 유입되는 과정에서 sample 라인에 일부 흡착되는 문제로 인해 NH3의 검출이 2분 이상 지연되어 나타났다. 10분 경과 후 urea 공급을 차단하면 약 40초 지연되어 감소하게 된다. 분석기를 사용하여 정확한 NH3 slip량의 측정이 가능하였고, 비록 지연시간이 존재하지만 slip 발생의 거동을 확인할 수 있었다.

### 3.2 정적조건에서의 NOx 저감 특성

Fig. 6-Fig. 9는 1600rpm, 각 부하조건에서 urea 분사량에 따른 NOx 저감 특성을 나타낸 것이다. urea 분사량은 NSR 0.6~1.0 범위이다. 전체적으로 urea 분사량 증가에 따라 NOx가 많이 저감되고, 부하 조건에 따라 NOx 저감 특성이 차이를 나타낸다. 낮은

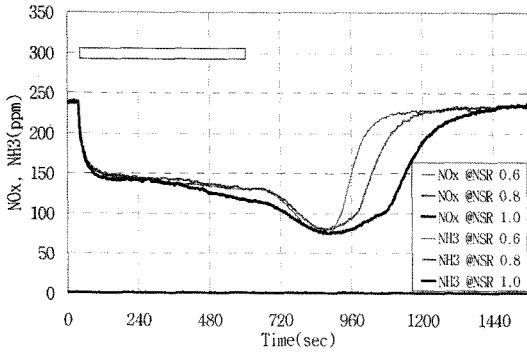


Fig. 6 Effect of urea quantity on NOx reduction at 1600rpm, BMEP 2bar, SCR inlet temperature 200°C

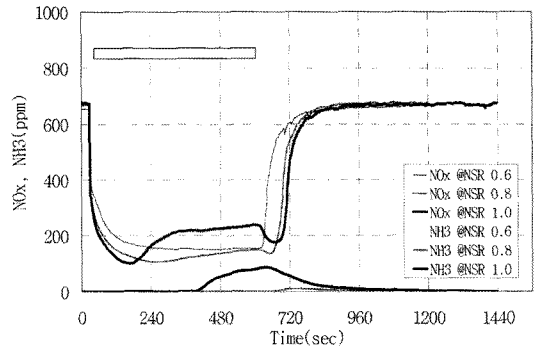


Fig. 8 Effect of urea quantity on NOx reduction at 1600rpm, BMEP 6bar, SCR inlet temperature 320°C

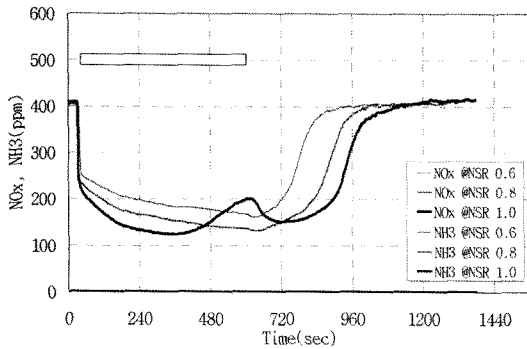


Fig. 7 Effect of urea quantity on NOx reduction at 1600rpm, BMEP 4bar, SCR inlet temperature 260°C

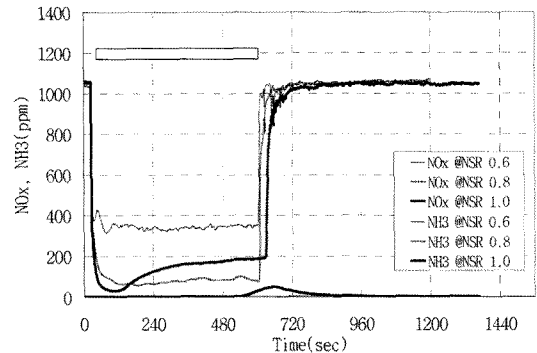


Fig. 9 Effect of urea quantity on NOx reduction at 1600rpm, BMEP 8bar, SCR inlet temperature 375°C

부하조건 등에서 촉매의 온도가 낮을 때 urea 공급이 중단된 이후에도 NOx의 저감 지속기간이 늘어나는 것을 알 수 있다. 즉, 이것은 urea로부터 만들어진 NH<sub>3</sub>가 촉매에 저장되어 공급이 중단된 이후에도 저장된 NH<sub>3</sub>가 소진될 때까지 반응이 일어나기 때문이다. 이와 같이 저온에서 촉매는 NH<sub>3</sub>의 흡착율이 높고 탈착율이 낮아 촉매 표면에 저장할 수 있는 능력이 크며 NOx와의 반응율은 낮은 특성이 있으며, urea 공급 초기 NOx 저감이나, 공급 종료 후 NOx 상승 거동이 서서히 일어나는 것도 그러한 이유에서이다. 한편 부하 증가에 따라 촉매온도가 높을수록 urea의 공급시작과 공급중지점에서 NOx의 감소와 증가가 급격히 일어나는 것을 알 수 있다. 이는 촉매표면온도가 높을수록 NH<sub>3</sub>의 탈착율 및 표면반응율이 증가하고, 촉매표면에 흡착할 수 있는 NH<sub>3</sub>의 양이 적어지기 때문이다. 이와 같이 고온에서는 urea 분사에 따라 응답특성이 즉각적으로 이루어

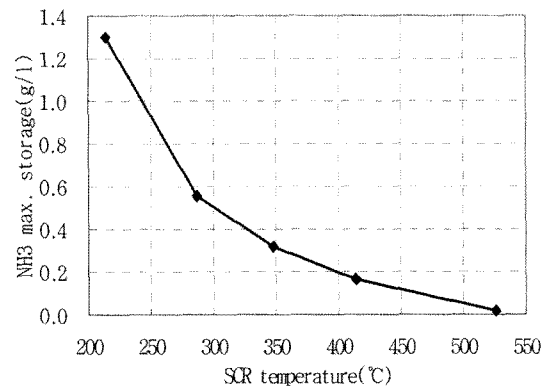


Fig. 10 Maximum allowable NH<sub>3</sub> storage as a function of SCR temperature at 1600rpm

어저 NOx sensor를 이용한 feedback 제어가 용이할 것으로 판단된다.

Fig. 10은 촉매온도 변화에 따른 NH<sub>3</sub> 최대 저장용량을 나타낸 것이다. NH<sub>3</sub> slip의 발생 시기는 urea 공급 중에 후단 NOx 값이 증가하기 시작할 때이고

NH<sub>3</sub> slip이 발생하면 촉매 내 NH<sub>3</sub> 최대 저장용량에 도달한 것으로 가정하였다. NH<sub>3</sub> slip이 발생할 때까지의 시간동안 urea 공급으로 생성된 NH<sub>3</sub>량으로부터 NO<sub>x</sub>와의 반응에 소모된 NH<sub>3</sub>량을 제한 나머지를 NH<sub>3</sub> 최대저장용량으로 하여 단위 촉매체적당으로 계산하였다. 정적조건하에서 NH<sub>3</sub>의 최대저장용량은 온도증가에 따라 급격히 감소함을 알 수 있다. 저온에서 NH<sub>3</sub>의 저장을 어느 이하수준으로 관리하지 못할 경우 온도 증가 시 NH<sub>3</sub> 최대저장용량의 감소와 탈착율의 증가로 인해 NH<sub>3</sub> slip을 유발할 수 있다.

### 3.3 동적조건에서의 NO<sub>x</sub> 저감 특성

Fig. 11은 저부하에서 고부하로 급가속한 경우 engine out NO<sub>x</sub>의 변화를 살펴본 것이다. 가속 후 NO<sub>x</sub>는 급격히 증가한 후, 고부하 정적조건하의 NO<sub>x</sub>로 10분 정도에 걸쳐 서서히 수렴해가는 특성을 나타낸다. 또한 Fig. 12는 가, 감속을 반복하는 경우 엔진토크, engine out NO<sub>x</sub>, 그리고 각 부하조건에서 정적조건에 도달할 경우 예상되는 NO<sub>x</sub>를 나타낸다. 가속 시 정적조건하의 NO<sub>x</sub> 보다 100~200 ppm 정도 낮은 값을 가지며, 반대로 감속 시에는 정적조건보다 다소 높은 NO<sub>x</sub> 값을 갖지만 큰 차이는 없음을 볼 수 있다. 정적조건하에서 엔진속도, 부하별로 engine out NO<sub>x</sub>를 측정하고 look up table로 구성하여 저감 대상량을 결정하는 제어로직에 있어서 이와 같은 동적 특성을 고려하여 보상할 필요가 있음을 알 수 있다.

Fig. 13은 급가속시 SCR 전, 후단의 NO<sub>x</sub> 및 온도 변화를 나타낸다. urea 분사량은 각 부하조건에서 NSR 1로 조정하였다. 가속초기 SCR 후단의 NO<sub>x</sub>는 전단의 NO<sub>x</sub> 증가와 함께 증가하다가 peak값을 이룬 후 감소하는 경향을 나타낸다. 이러한 초기 peak를 줄이기 위해서는 분사지연을 가능한 줄이고 초기 분사량을 증가시킬 필요가 있다. 한편 배기매니폴드 부근의 가스온도는 부하변화에 빠른 응답을 보이지만 SCR 전단부는 가속초기에 부하의 증가에도 불구하고 온도증가는 약 40여초 정도의 지연이 있는 후 증가하고, 감속 시에는 어느 정도 더 증가하다가 나중에 감소하는 경향을 보인다. 가속 초기 일정 기간

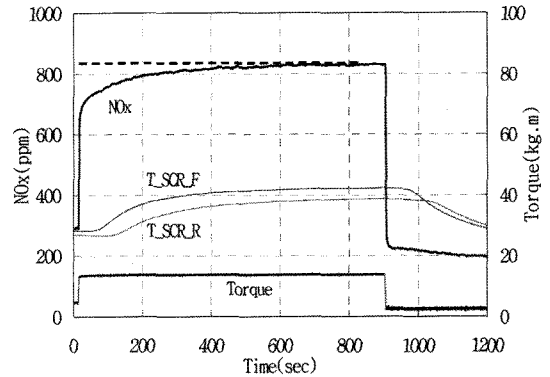


Fig. 11 Engine out NO<sub>x</sub> at transient condition

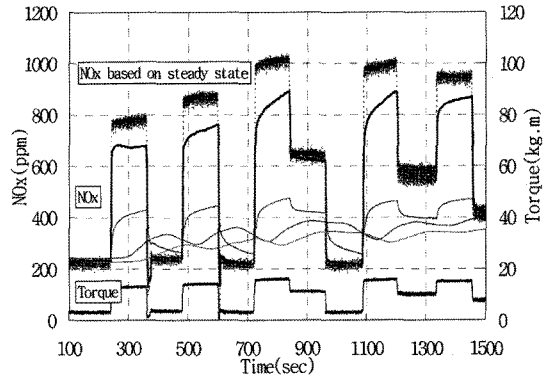


Fig. 12 Comparison of engine out NO<sub>x</sub> with estimated NO<sub>x</sub> at steady state condition

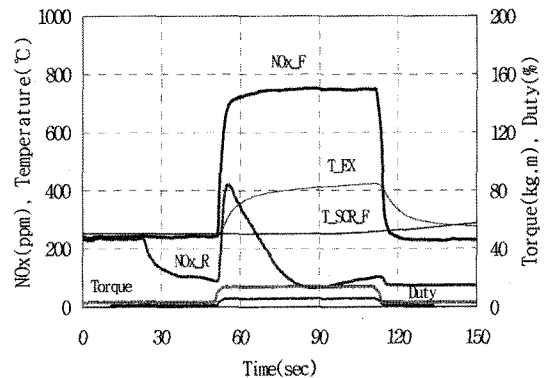


Fig. 13 NO<sub>x</sub> reduction by urea injection at transient condition

동안 NO<sub>x</sub> 변환효율이 떨어지는 것은 증가된 NO<sub>x</sub>에 맞춰 반응에 필요한 urea량이 공급되었지만 저온에서의 낮은 탈착율 및 표면반응율로 인해 반응이 충분히 일어나지 않기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 14는 가, 감속을 반복하는 실험조건에서 SCR

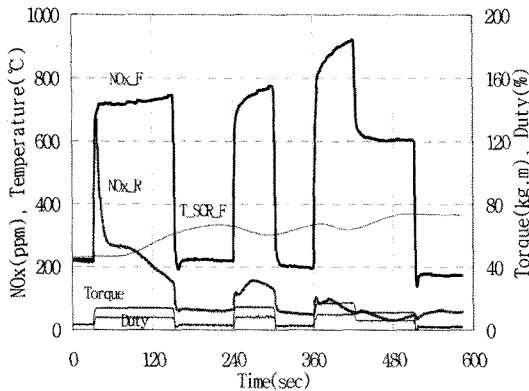


Fig. 14 NOx reduction by urea injection at transient condition(NSR 1)

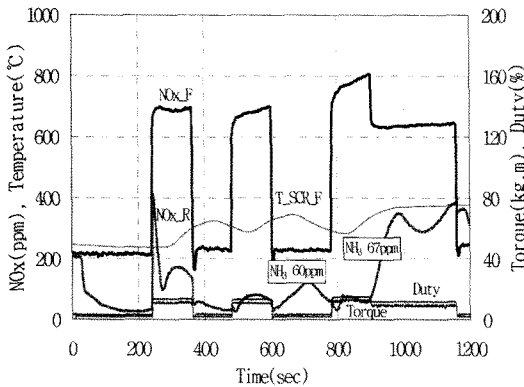


Fig. 15 NOx reduction by urea injection at transient condition (NSR 1.2)

전, 후단의 NOx를 측정하였다. urea량은 NSR 1인 조건으로 공급하였다. 1차 가속 시와 다르게 2차 가속 시에는 초기 NOx의 peak 현상이 보이지 않는데 이는 촉매의 온도가 높아 반응 특성이 좋아지고 또한 그동안 촉매에 어느 정도 저장된 NH<sub>3</sub>로 인해 충분한 NH<sub>3</sub>의 공급이 이루어졌기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 15는 NH<sub>3</sub> slip 현상을 확인하기 위해 urea량을 NSR 1.2로 과잉 공급한 조건으로 가, 감속을 한 경우이다. 두 번째 감속과 세 번째 감속 시에 NOx가 급격히 증가하는 경향을 보이는데 이는 NOx 센서의 NH<sub>3</sub>와의 cross-sensitivity 특성으로 인한 것으로 실제 NH<sub>3</sub> slip이 일어나는 것이다. 가스택 측정기를 이용하여 측정된 결과 각각 60ppm, 67ppm 이었다. 촉매에 NH<sub>3</sub>가 어느 이상 저장된 조건에서 감속을 하

면 engine out NOx의 저감으로 필요한 urea량은 감소되어 공급되는데 실제 촉매온도는 계속 증가하므로, 감소된 NH<sub>3</sub> 최대저장용량 이상으로 NH<sub>3</sub>의 탈착이 이루어져 결국 NH<sub>3</sub> slip이 발생하는 것이다. 이 실험에서는 감속 중에 NH<sub>3</sub> slip이 확인되었지만 가속 중이라도 urea의 분사량이 적당하지 않으면 촉매온도의 증가에 따라 NH<sub>3</sub> slip이 발생할 수 있다. 따라서 높은 NOx 변환효율과 NH<sub>3</sub> slip 방지를 위해서는 모든 운전조건에서 최적의 urea 분사량 결정과 함께 촉매 내 NH<sub>3</sub> 저장량을 관리할 수 있는 제어가 필요하다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 Zeolite 촉매를 사용한 Urea-SCR 시스템의 urea 분사 제어 알고리즘 개발을 위한 기초 연구로 2L 직접분사식 디젤기관을 대상으로 정적운전 및 동적운전조건에서 engine out NOx의 배출 특성, urea 공급시 NOx 저감 특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 촉매의 온도가 낮을수록 NH<sub>3</sub>의 흡착율이 높고 탈착율은 낮으며 촉매 표면에 저장할 수 있는 최대 NH<sub>3</sub>의 양이 증가한다.
- 2) 저부하, 낮은 온도조건에서 충분히 저장된 NH<sub>3</sub>는 가속시 서서히 온도가 증가하면 NH<sub>3</sub>의 최대 저장용량의 감소와 탈착율의 증가로 NH<sub>3</sub> slip이 발생되며, 이러한 조건은 가속 후 감속 시에 잘 나타난다.
- 3) 가속 시 engine out NOx는 정적조건에 비해 100~200 ppm 정도 낮다. 정적조건하에서 엔진속도, 부하별로 engine out NOx를 측정하고 look up table로 구성하여 저감 대상량을 결정하는 제어 로직에 있어서 이와 같은 동적 특성을 고려한 보상이 필요하다.

#### 후 기

본 연구는 환경부 Eco-STAR Project 사업의 무·저공해사업단 지원 하에 수행되었으며 이에 감사드립니다.

### References

- 1) M. Kleemann, M. Elsener, M. Koebel and A. Wokaun, "Investigation of the Ammonia Adsorption on Monolithic SCR Catalysts by Transient Response Analysis," *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol.27, pp.231-242, 2000.
- 2) M. Koebel, M. Elsener and M. Kleemann, "Urea-SCR: A Promising Technique to Reduce NOx Emissions from Automotive Diesel Engines," *Catalysis Today*, Vol.59, pp.335-345, 2000.
- 3) C. Ciardelli, I. Nova, E. Tronconi, B. Konrad, D. Chatterjee, K. Ecke and M. Weibel, "SCR-DeNOx for Diesel Engine Exhaust Aftertreatment: Unsteady-state Kinetic Study and Monolith Reactor Modelling," *Chemical Engineering Science*, Vol.59, pp.5301-5309, 2004.
- 4) F. Willems, R. Cloudt, E. Eijnden, M. Genderen and R. Verbeek, "Is Closed-Loop SCR Control Required to Meet Future Emission Targets?," *SAE 2007-01-1574*, 2007.
- 5) C. Havenith and R. Verbeek, "Transient Performance of a Urea deNOx Catalyst for Low Emissions Heavy-Duty Diesel Engines," *SAE 970185*, 1997.
- 6) L. Hofmann, K. Rusch, S. Fisher and B. Lemire, "Onboard Emission Monitoring on a HD Truck with an SCR System Using NOx sensors," *SAE 2004-01-1290*, 2004.
- 7) T. Wang, S. Baek, M. Jung and G. Yeo, "A Study of NH<sub>3</sub> Adsorption/Desorption Characteristics in the Monolithic NH<sub>3</sub>-SCR Reactor," *Transactions of KSAE*, Vol.14, No.3, pp.125-132, 2006.