



## 공 학 석 사 학 위 논 문

# 12 L 급 디젤 엔진용 Cu-Zeolite SCR 촉매의 NOx 저감 성능에 관한 실험적 연구

An Experimental Study on the NOx Reduction Performance of Cu-Zeolite SCR Catalyst for 12 L Diesel Engine

울산대학교 일반대학원

기계공 학

# 유동규

# 12 L 급 디젤 엔진용

Cu-Zeolite SCR 촉매의 NOx 저감 성능에 관한 실험적 연구

# 지 도 교 수 임옥택

이 논문을 공학석사학위 논문으로 제출함

# 2020년 11월

울산대학교 일반대학원 기계공학 유동규 유동규의 공학석사학위 논문을 인준함

심사위원 이상욱 ह 심사위원 이 윤 호 (인 심사위원 임 옥 택 (Ø

울산대학교 일반대학원 2020 년 12 월

## 국문 요약

# 12 L 급 디젤 엔진용

# Cu-Zeolite SCR 촉매의 NOx 저감 성능에 관한 실험적 연구

### 울산대학교 일반대학원 기계공학

유동규

본 연구에서는 대형 상용차용 정속, 천이 운전모드에서의 Cu-Zeolite SCR 촉매의 NOx 저감 성능에 대한 연구를 실시하였다.

SCR 촉매는 일정 온도 이하에서는 촉매가 활성되지 않아 낮은 NOX 저감 성능을 보였다. 이러한 현상은 SCR의 작동구간을 결정하고 결과적으로 NOX 저감효율에 직접적인 영향을 미친다. Cu-Zeolite 촉매는 이러한 SCR 활성온도가 낮아 냉간운전 및 초기 운전모드에서의 NOX 저감 성능이 우수하다. 또한 SCR에서 NOX 저감을 위해 사용되는 암모니아 역시 배출이 제한되는데 암모니아가 배기가스와 함께 배출되는 암모니아 슬립을 컨트롤하기 위해서는 NOX 저감에 필요한 암모니아 양과 SCR 촉매의 암모니아 흡착량이 중요한 요인이다. Cu-Zeolite 촉매는 암모니아 흡착량이 많아 SCR 제어에 유리하다.

천이운전영역에서의 실험은 트럭과 버스의 유럽자동차배기가스 규제표준에서 Euro 6부터 시험주기로 사용되는 천이운전 사이클 WHTC Cycle을 이용하여 수행하였고 냉간시동과 고온시동 시의 결과를 테스트하기 위해 cold WHTC와 hot WHTC, 두 가지로 수행되었다.

정속운전영역에서의 실험은 WHTC와 함께 Euro 6부터 시험주기로 사용되는 속운전 사이클 WHSC Cycle을 이용하여 수행되었다. WHSC의 경우에는 시험모드에 명시된 조건으로 10분간 예열한 뒤 5분간 소킹한 후 모드를 수행하였다.

모드시험 중 요소수 분사는 SCR의 온도가 SCR의 활성온도에 도달한 이후 시작하도록 제어하였다. WHTC의 경우 급격한 토크 변화로 인한 온도 하락으로 활성온도에 도달하는 시간이 WHSC 모드에 비해 오래 걸리고 그로 인해서 활성온도에 도달한 이후의 NOx 저감률은 높은 값을 유지하였지만 전체 Nox 저감률은 WHSC에 비해 낮게 측정되었다. Cu-Zeolite 촉매의 성능을 기존에 일반적으로 사용되는 바나듐 촉매와 비교 실험을 수행하였다. Cu-Zeolite 촉매는 바나듐 촉매과 비교하여 촉매가 활성화되는 온도가 낮아 모드 시험 시 요소수가 분사되는 시점이 빨라 NOx 저감률이 높았다. 바나듐과 Cu-Zeolite 촉매 모두 온도가 상승함에 따라 촉매의 암모니아 흡착량이 감소하였는데 바나듐 촉매은 저온에서의 암모니아 흡착량도 적어 고온에서 SCR에 흡착되어 있던 암모니아가 슬립되는 현상이 발생하였다. Cu-Zeolite 촉매의 경우 암모니아 흡착량이 커 요소수 분사 제어에 유리하여 높은 NOx저감을 달성하며 동시에 암모니아 슬립을 방지할 수 있었다.

국문 요약	i
목 차 i	i
용어정리 ii	i
제1장 서론	1
1.1 연구 배경	1
1.2 연구 동향	2
제2장 연구 목적 8	3
2.1 연구 목적	3
제3장 실험장치 및 방법	9
3.1 실험장치	9
3.1.1 엔진 벤치실험 장치	9
3.1.2 배출가스 분석 장비	1
3.1.3 Urea Dosing System ······ 13	3
3.1.4 Urea-SCR Controller	1
3.1.5 DOC-DPF System	3
3.1.6 SCR System	7
3.2 실험방법	3
3.2.1 요소수 분사 매핑 실험	3
3.2.2 요소수 분사 제어로직 18	3
3.2.3 엔진 벤치실험	)
3.2.4 SCR 실험 ······ 22	2
3.2.5 배출가스 측정 실험	2

제4장 실험결과 22	5
4.1 기초 실험	5
4.1.1 요소수 분사 매핑 실험	5
4.1.2 Mass Air Flow 센서 검증 실험	5
4.2 엔진 벤치실험	6
4.2.1 엔진출력 및 토크 결과	6
4.2.2 모드시험 운전 영역 분포	7
4.3 SCR 실험 ···································	0
4.3.1 Vanadia-SCR의 정화성능 특성 연구 34	0
4.3.2 Cu-Zeolite SCR의 정화성능 특성 연구	2
4.3.3 V-SCR과 Cu-Zeolite SCR 촉매 특성 비교 3	5
4.4 배출가스 측정 실험	6
4.4.1 모드 시험에서의 V-SCR 배출가스 측정 결과	6
4.4.2 모드 시험에서의 Cu-Zeolite SCR 배출가스 측정 결과 4	1
4.4.3 V-SCR과 Cu-Zeolite SCR 촉매 모드 시험 결과 비교 50	0
제5장 결론 5	1

참고문헌(References)	
Abstract	57
감사의 글 (Thanks to)	59

ANR (Ammonia to NOx Ratio) : 암모니아와 NOx의 비율

cDPF (Catalyzed Diesel Particulate Filter) : 촉매식 디젤 미립화 필터

SCR (Selective Catalytic Reduction) : 선택적 환원 촉매

PM (Particulate Matter) : 입자상 물질

NO<sub>x</sub> : 질소산화물

EGR (Exhaust Gas Recireculation) : 배기가스 재순환 장치

LNT (Lean NO<sub>x</sub> Trap) : 질소산화물 흡장촉매

DPF (Diesel Particulate Filter) : 디젤 미립자 필터

DOC (Diesel Oxidation Catalyst) : 디젤 산화 촉매

Urea-SCR : 요소수를 이용한 SCR 시스템

NH<sub>3</sub> Slip : SCR에서 NO<sub>x</sub>와 반응하지 못하고 배출되는 암모니아

WHSC (World Harmonized Steady Cycle) : 실제 상업용 대형 차량의 전 세계적 패턴을 기반으로한 정상상태 엔진 테스트 모드.

WHTC (World Harmonized Transient Cycle) : 실제 상업용 대형 차량의 전세계적 패턴을 기반으로한 천이상태 엔진 테스트 모드.

## 제1장 서론

### 1.1 연구 배경

전 세계적으로 환경오염 문제로 인하여 대기 중에 온실가스 농도가 증가함으로써 지구온난화 및 과거와 다른 기후변동이 일어나고 있다. 환경오염 및 지구 온난화를 막기 위하여 전 세계적으로 자동차 배출가스 규제가 엄격해지고 있으며 미래에는 더욱 더 강화될 전망이다.



Fig. 2-1 유럽 배출가스 규제치

Fig. 1-1은 트럭과 버스를 포함하는 대형 디젤 엔진의 배출기준으로 1992년에 발효된 Euro 1부터 현재 발효 중인 Euro 6로 규제치가 어떻게 변화되어 왔는지 표현한 그래프이다. 현재 적용되고 있는 배출허용 기준량은 PM은 0.01 g/kWh, NOx는 0.4 g/kWh로 이전의 규제치인 Euro 5의 PM 0.02 g/kWh, NOx 0.4 g/kWh와 비교했을 때 매우 큰 폭으로 규제치가 상승하고 있다.

디젤 엔진의 도로 운송 및 독립 시스템에서의 사용이 증가함에 따라, 디젤 엔진은 배기 가스 배출 감소 측면에서 중점을 두어야 할 중요한 부문이 되었다. 따라서 위와 같은 문제로 인해 CI 엔진 배출 분야의 연구가 필요하다. CI 엔진에서 배출되는 배기 가스의 주성분은 입자상 물질(PM), 미연 탄화수소(UBHC), 이산화탄소(CO2), 일산화탄소(CO), 황 산화물(SOx) 및 질소 산화물(NOx)이다. NOx는 연료-공기 혼합물에 존재하는 질소(N2)와 산소(O2)를 결합하여 고온에서 형성되는 산화 질소(NO)와 이산화질소(NO2)의 조합이다. NO2는 대기 중 수증기의 OH-와 결합하여 산성비의 주요 원인인 질산을 형성한다. 기관지염, 천식 폐 감염과 같은 주요 호흡기 증상은 NO2 흡입으로 인해 발생한다. 또한 연구에 따르면 심혈관 및 호흡기 질환으로 인한 조기 사망이 NO2의 존재 때문일 수 있다. 차량 사용 증가와 발전소로 인한 도시 지역의 NOX 배출로 인해 발생하는 또 다른 문제는 스모그이다. 스모그의 약 40 %는 차량 운송에서 발생한다.<sup>1)</sup>

엄격한 배출 기준이 적용됨에 따라 금속 산화물에 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 로듐(Rh)을 포함하는 기존의 양방향 촉매는 더 이상 규정을 만족시킬 수 없다. NOX의 배출 저감 방법 중 연소가 일어난 후에 NOX를 처리하는 경우로는 배기가스 재순환 장치(EGR : Exhaust Gas Recirculation), 질소산화물 흡장 촉매(LNT : Lean NOX Trap) 및 선택적 환원 촉매(SCR : Selective Catalytic Reduction) 등의 기술이 있고, 이러한 배기가스 후처리 장치는 엔진, 작동 조건, 연료를 변경하지 않고 배출량을 줄이는 가장 적합한 옵션이며 엄격한 규제 기준을 충족 할 수 있다.

그 중에서 환원제를 사용하여 NOx를 저감시키는 방법인 SCR이 가장 효과적인 NOx 저감 시스템이며 계속 강화되는 규제에 따라 꾸준히 연구되고 있다. SCR은 촉매 반응 환경에서 특정 성분을 감소시킨다. SCR 기술은 NOx 가스를 순수 질소(N2)로 줄이기 위해 개발되었다. 이 기술에서 암모니아(NH3) 증기는 유해한 NOx 가스를 촉매 부위에서 환경 친화적인 N2와 물(H2O)로 환원한다.<sup>2)</sup>

현재 SCR 촉매는 가격 경쟁력이 높은 바나듐 계열 촉매를 적용하고 있지만 해당 촉매는 저온에서의 정화효율이 상대적으로 낮고 촉매 내부 NH3 저장량이 적어 요소수 분사 제어가 어렵다.<sup>3)</sup> 디젤엔진에서는 배출가스 규제의 주요 규제 사항인 PM, NOx를 모두 저감하기 위해서는 DPF와 SCR이 모두 설치되는데, 일반적으로 SCR은 DPF 후단에 설치되며 이로 인하여 상대적으로 낮은 온도에서 운전된다. Cu-Zeolite 촉매는 상대적으로 가격 경쟁력이 떨어지나, 저온활성도가 우수하고 NH3 흡착량이 매우 높아 NH3 슬립 발생량이 낮아 요소수 분사 제어가 쉽다.

### 1.2 연구 동향

전 세계적으로 EURO 6, Tie 4/stage 4 등의 환경규제를 단계적으로 강화되고 있으며 특히 NOx에 대한 규제가 크게 강화되고 있다. 디젤엔진의 배출가스 저감을 위한 노력 중 CO, THC, PM 등과 비교했을 때 상대적으로 질소산화물 저감에 대한 연구가 미비하였고, 이를 극복하기 위해 많은 연구들이 진행 중이다. THC, PM 등은 기존의 DOC, DPF 등으로도 규제를 만족하지만 NOx의 경우 기존의 후처리 장치의 개선 및 연구가 더 필요하다. 질소산화물 중 N2O는 지구온난화에 끼치는 잠재적 영향 이산화탄소의 약 300배에 달하며, 전 세계적으로 아디프산, 카프로락탐 제조 등 화학 산업 공정 등에서 상당한 양이 배출되고, 인위적으로 발생하는 물질 중 가장 심각한 오존층 파괴물질로 간주된다.<sup>4)5)</sup> 자동차, 산업기계 및 발전소에서도 연소 후 발생되는 CO, THC, NOx 등이 배출되고 이를 제거하기 위해 다양한

배출가스 후처리 장치가 장착되어 사용되고 있다. DOC는 산화 촉매를 이용한 것으로, CO, HC, 디젤 미립자의 유기물 분율(OF), 알데히드 그리고 PAH와 같은 규제되지 않은 배출물을 무해한 생성물로 산화시킨다. DOC의 중요한 기능 중 하나는 산화질소(NO)를 이산화질소 (NO2)로 산화시켜 NOX 감소에 사용되는 DPF 및 SCR 촉매의 성능을 향상에 기여하는 것이다. DPF는 배기가스로부터 PM을 제거하기 위한 표준 장치이고, SCR 시스템은 배기관 NOX 배출을 줄이는 장치이다. 현재에는 NH3-SCR 시스템이 고효율과 넓은 동작 온도 범위로 인해 SCR 시스템 중 가장 널리 사용된다.<sup>6)</sup>

NH3를 이용한 SCR의 기본 반응식은 다음과 같다.

$4\text{NH3} + 4\text{NO} + \text{O2} \rightarrow 4\text{N2} + 6\text{H2O}$	Standard SCR	(1)
$2NH3 + NO + NO2 \rightarrow 2N2 + 3H2O$	Fast SCR	(2)
$8NH3 + 6NO2 \rightarrow 7N2 + 12H2O$	NO2-SCR	(3)

SCR 촉매의 재료로는 바나듐과 제올라이트 계열의 촉매에 대한 연구들이 주를 이룬다. 바나듐 계열의 촉매에 대한 연구로는 V2O5-WO3/TiO2 SCR 촉매에 대하여 모델가스 내 NH3/NOx 비와 NO2/NOx 비 그리고 탄화수소 농도와 촉매 반응온도에 따른 NOx의 전환효율 및 HSO (Hydrolysis + SCR + Oxidation catalysts)와 VHSO (Oxidation + HSO catalysts) SCR 시스템에 대하여 공간속도(GHSV, Gas Hourly Space Velocity)와 모노리스 체적에 따른 정상 및 비정상 NOx의 변환효율을 실험적으로 분석한 연구들이 있다.<sup>7)8)9)</sup>



Fig. 1-2 NO/NO2 비 에 따른 NOx 전환효율, NO 100%, NH3가 반응하는 경우(a) NO 50%, NO2 50%씩 NH3와 반응하는 경우 (b)



Fig. 1-3 공간속도에 따른 NOx 전환효율

또한, Urea-SCR 시스템은 엔진의 상태에 큰 영향을 받는다. SCR은 정상 상태인 엔진에서는 NOx를 저감시키기에는 효과적이지만, 급격한 변화가 있는 실제 운전 상태에서는 배기가스의 온도가 급격히 떨어지고, 이 때문에 SCR 내부 온도가 촉매활성온도 이하로 낮아져 높은 NOx 정화효율과 NH3 슬립 방지라는 두 가지 목표를 동시에 만족시키기는 어렵기 때문에 Urea-SCR 시스템을 천이 구간에서 제어하는 것은 도전 과제로 여겨지고 있다.<sup>10)11)12)13)</sup>

따라서, SCR 내부의 NH3 흡착 및 탈착에 대한 특성 연구가 진행되었다.<sup>14)15)</sup> Urea-SCR 시스템의 성능을 향상시키기 위해서 SCR에 요소수의 양을 실시간으로 정확하게 제어하여 NOX의 저감과 NH3 슬립을 방지하는 기술들이 연구되고 있고, 이러한 NOX와 NH3의 배출을 허용범위에서 피드포워드 컨트롤러로 제어하는 연구가 진행되었고, 두 값을 제어할 때 다른 교란 값을 피드백제어기로 보완하는 연구가 진행되고 있다.<sup>16)</sup>





Fig. 1-4 배기 온도(573K (a), 623K (b), 673K (c))와 요소수 분사 유량에 따른 가수 분해 현상 예측과 실험 값 비교

그 이외에도 배출가스 내 NO와 NO2 비율, SCR 내부온도와 엔진 속도가 NH3 슬립과 NOx 정화효율에 미치는 영향에 대한 연구되었다.<sup>17)</sup> Urea-SCR 시스템은 Steady 조건에서는 굉장히 효과적이지만 Transient 조건에서는 NOx의 정화효율을 높이는 것과 NH3 Slip을 줄이는 것을 동시에 만족하기 어렵다. 이를 위해서는 SCR내부에 흡착되는 NH3량을 실시간으로 파악할 필요가 있고, 파악한 데이터를 토대로 요소수 분사량을 제어하는 로직을 구성해야 했고, 단순 모델링 기법을 사용한 연구가 진행되었다.<sup>18)19)20)</sup> SCR 내부의 NH3 흡착, 탈착시 촉매의 표면 점유율 특성을 반영하여 Transient 운전 영역에서의 요소수의 분사제어 성능을 파악했다.<sup>21)</sup>





Fig. 1-5 NOx 대비 NH3 비율(NSR 0.6 (a), NSR 0.8 (b), NSR 1.0 (c)에 따른 SCR에서의 표면 점유울 특성

SCR로 진입하는 NOx 중 NO와 NO2의 비율이 NOx 저감 효율에 직접적인 영향을 줄 수 있으므로 이를 DOC와 DPF를 통해 제어하려는 노력도 있었고,<sup>22)</sup> 배기가스에 오존을 첨가하여 NOx 내 NO2의 비율을 증가하여 NOx의 저감욜을 증가시키는 연구가 진행되었다.<sup>23)</sup>

SCR은 온도의 영향을 많이 받기 때문에 SCR이 저온인 상태에서의 NO와 NO2의 비율에 따른 반응속도를 분석하여 SCR의 NOX 저감율을 향상시키려는 연구가 진행되었다.<sup>24)</sup> 냉시동할 때 SCR의 효율을 늘리고 SCR 온도를 NOX 저감하는데 최적화하고, 활성온도를 낮추기 위해 Fast-SCR 반응에 대한 연구가 더욱 진행되고 있고,<sup>25)</sup> 저온에서의 NH3와 NO의 반응에 대한 연구가 진행되었다.<sup>26)</sup>, 이를 통해 실제 SCR 모델의 검증과 반응메커니즘의 신뢰성을 확보하여 후처리 시스템의 설계 및 개발에 좋은 영향을 주었다.<sup>27)</sup> 이외에도 다양한 NOX 저감 촉매들이 연구되고 있다.

HC-SCR은 기존 Urea-SCR의 시스템의 복잡성, 요소수 분사 시스템 장착으로 인한 비용 발생, 등의 단점을 극복하기 위해 개발되었다. HC-SCR은 메탄, 프로판, 부탄, 프로펜 같은 탄화수소를 환원제로 사용하고, HC-SCR의 주요 재료로는 Cu와 Al로 제조된 4종의 Cu-Zeolite 계열의 촉매들이 사용된다. HC-SCR에서의 환원 반응은 다음과 같다.

 $HC + NO + O2 \rightarrow N2 + CO2 + H2O$ 

적절한 비율로 제조된 Cu-Zeolite 촉매는 촉매활성 온도가 250°C 이하이고, 환원 반응 시 필요한 환원제인 HC가 배출가스로 존재하고, NOx와 반응하는 비율이 1:2로 소량의 환원제로도 반응이 이루어지는 장점을 가진다.<sup>28)</sup> 또한, SCR 내부의 배기가스 체류시간을 결정하는 공간속도에 따라 전환효율이 크게 영향을 받는다. 배기가스가 SCR 내부에 오래 체류할 수 있도록 공간 속도를 반으로 줄이면 전환효율이 2배 이상 좋아진다.<sup>29)</sup> 하지만, HC-SCR은 SO2에 의해 전환효율이 크게 떨어지는데 특히 저온 구간에서 비활성화되는 폭이 크고 이렇게 비활성화된 촉매들은 물세척, 초음파 진동, 700°C 이상의 가열 등 재생 기술을 통해 촉매의 활성화를 회복해야한다는 단점 또한 존재한다.<sup>30)</sup>

질소산화물 흡장 촉매(LNT : Lean NOx Trap)는 저장성분과 귀금속의 담체로 이루어진 알루미나로 구성된 촉매를 사용하고, 희박(lean)한 사이클과 풍부(rich)한 사이클 두 가지 반응을 이용한다. 희박(lean)한 사이클에서는, NO가 저장 성분에 흡착되고 촉매를 통해 NO2로 산화된 후 질산염의 형태로 촉매표면에 저장된다. 풍부(rich)한 사이클에서는, 저장되었던 NOx가 연료의 불완전연소로 인해 발생한 HC, CO, H2와 귀금속 촉매를 통해 N2로 환원되어 방출 된다. 질소산화물 흡장 촉매 내부에서 일어나는 반응은 크게 두가지로 나뉘지만, 전체적인 반응은 SCR 반응과 유사하고, 질소산화물 흡장 촉매 역시 HC-SCR과 마찬가지로 SO2에 의해 촉매가 비활성화 된다.<sup>31)</sup>

Table. 1-1 Engine cycle에 따른 LNT의 내부 반응

Engine Ccle	Reaction over Pt	Role of BaO
Lean cycle	$NO + O_2 \rightarrow NO_2$	Stored NO2 as nitrates
	$\mathrm{HC} \ + \ \mathrm{NO}_2 \ \rightarrow \ \mathrm{N}_2 \ + \ \mathrm{CO}_2 \ + \ \mathrm{H}_2\mathrm{O}$	
Rich cycle	$H_2 + NO_2 \rightarrow N_2 + H_2O$	Released nitrates as NO2
	$CO + NO_2 \rightarrow N_2 + CO_2$	

질소산화물 흡장 촉매에서 암모니아가 형성되는 능력은 SCR 촉매에 따라 다양하다. Pt/Al2O3 촉매를 이용했을 때는 고온에서 NH3가 많이 형성되는 반면, Pd/Al2O3 촉매는 온도 변화에 의한 영향은 크지 않다.<sup>32)</sup>

질소산화물 흡장 촉매에 흡착되었던 NOx는 SCR 촉매의 환원제를 생성하므로, Urea-SCR에 필요한 요소수 분사 시스템을 필요로 하지 않아 비용을 절감하고, 간단한 시스템을 구성할 수 있다. 또한, SCR의 저온성능은 질소산화물 흡장 촉매에서 생성되는 산화 프로펜 같은 환원제에 의해 좌우되고, 이러한 HC산화물은 SCR에서 효과적으로 이용된다.<sup>33)</sup>

### 제2장 연구 목적

### 2.1 연구 목적

본 연구에서는 cDPF-SCR의 PM-NOx 동시저감 시스템을 적용한 실제 대형 엔진이 배출가스 규제 검증 시 사용되는 모드시험을 수행하였을 때, SCR 전•후단에서 NOx 센서로 질소산화물의 배출량을 측정하여 SCR 촉매의 종류에 따라 배출가스의 양 및 조성이 어떻게 변하는지 파악하고자 하였다.

이를 위해 SCR을 비롯한 후처리장치를 설치 후, 정속운전 및 요소수 정량 분사를 통하여 촉매의 정화특성을 확인하였다. 이 데이터들을 토대로 실제 엔진운전 조건에서 NOx 저감을 위한 제어로직을 구성하고, 이를 검증하기 위해 WHTC, WHSC 모드시험을 수행하여 NOx의 정화성능, 암모니아 슬립 및 고체 침전물의 발생을 방지 등의 관점에서 Cu-Zeolite SCR 촉매로서의 종합적인 성능에 대해 연구하였다.

현대자동차의 12L 디젤엔진 L-엔진을 사용하였고 한국에너지기술 연구원에서 개발한 cDFP 및 SCR을 사용하였다.

12리터급 대형엔진의 Cu-Zeolite SCR 촉매의 질소산화물 정화성능에 대해 연구를 실시한다. SCR은 요소수가 가수분해 됨으로써 생성되는 NH3을 이용하여 디젤 엔진에서 질소산화물을 제거하는 촉매이므로 NOx 와 반응 하지 않고 배출된 NH3 가스는 또 다른 환경오염을 야기할 수 있다. SCR에서 나오는 NH3 슬립을 최소화하고 불필요한 요소수 분사를 줄이기 위해서는 요소수 분사량을 정밀하게 제어하는 기술이 필요하고, 제어를 위해서는 엔진과 촉매 조건에 따른 암모니아 흡착량 등의 SCR의 특성에 대한 연구가 필요하다.

# 제3장 실험 장치 및 방법

### 3.1 실험장치

#### 3.1.1 엔진 벤치실험 장치

Fig. 3-1,2 은 실험에 사용된 엔진과 동력계의 사진이다. 사용된 엔진은 현대 파워텍의 직렬 6기통의 12 L급 대형엔진이다. 압축비는 17이고 배기량은 12,742 cc, 터보차저와 인터쿨러를 이용하여 과급한다. 최고 출력은 1,800 rpm에서 425 PS이고, 최대토크는 1,200 rpm부터 1,960 N·m를 낼 수 있다. 해당 엔진은 EURO 5 규제에 대응하는 엔진으로 EGR을 활용하여 배출가스 규제를 만족하는 D6CD 모델이다. 동력계는 Asynchronous motor를 사용하는 것으로 최대허용 파워는 544 PS, 최대허용 토크는 3,000 N·m, 최대허용 회전수는 4,000 rpm이다. D6CD엔진에 엔진냉각수 온도 조절장치, 흡기 온도 조절장치(인터쿨러 냉각장치), 배기가스 분석기를 엔진에 연결하였다. 엔진은 전용 엔진제어장치(ECU)와 전용 소프트웨어를 통하여 제어하였으며, 엔진과 동력계의 보다 자세한 사항은 아래 표에 나타내었다.



Fig. 3-1 현대파워텍 L 엔진 D6CD 모델

Category	Specification	
Engine model	D6CD	
Displacement	12,742	
Engine type	4 cycle, water cooled	
Injection type	Direct injection	
Fuel	Diesel	
Max. Power	425 PS @ 1,800 rpm	
Max. Torque	1,960 N·m @ 1,200 rpm	
Bore × Stroke	$130 \times 160$	
Cylinder	6	
Compressed Ratio	17	
Turbo Type	Turbo Charger + Intercooler	
Emission standards	Euro 5	

Table 3-1 현대파워텍 L 엔진 D6CD 모델 사양



Fig. 3-2 동력계 실험 장치

Table 3-2 동력계 사양

Category	Specification		
Туре	Asynchronous Motor		
Max. Power	544 PS		
Max. Torque	3,000 N.m		
Max. Engine Speed	4,000 rpm		

#### 3.1.2 배출가스 분석 장비

배출가스를 분석하는데 HORIBA사의 MEXA-9100D 와 MEXA-1400QL-NX 두 가지 장비를 사용하였다. CO, CO2, THC, O2, NOx는 MEXA-9100D를 이용하여 측정하였는데 CO와 CO2는 비분산적외선분석법(NDIR : Infrared analyze), THC는 열식불꽃이온화검출기법(HFID : Heated Flame Ionization Detector), O2는 자기공압분석기법(Magneto-pneumatic), NO와 NOx는 화학적발광기법(Chemiluminescent)으로 측정 되었다.

MEXA-9100D로는 NO, NO2, NH3를 측정할 수 없어 NH3를 이용한 SCR의 주요 방정식을 결정짓는 NO2/NOx 비, 엔진 후단에서의 NH3 배출량을 알 수 없기 때문에 이를 위해 MEXA-1400QL-NX를 사용하였다.

MEXA-1400QL-NX은 양자 캐스케이드 레이저 광법(QCL : Quantum Cascade Laser)을 이용한 적외선 흡수법(IR : Infrared Absorption Spectroscopy)으로 연속 계측이 가능하고 높은 정밀도와 신뢰성을 가진 다이렉트 가스 분석기이다. 해당 연구에서는 MEXA-1400QL-NX을 이용하여 NO, NO2, N2O, NH3를 측정하였다.



Fig. 3-3 MEXA-9100D 배출가스 분석 장치



Fig. 3-4 MEXA-1400QL-NX 배출가스 분석 장치

Category	Specification				
Model		MEXA-9100D			
Measuring component	СО	CO <sub>2</sub>	THC	O <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>
Measuring principle	Infrared analyze	Infrared analyze	Flame ionization	Magneto- pneumatic analyze	Chemiluminesc ent analyze
Measuring range	0 ~ 3,000 ppm	0 ~ 20%	10 ~ 50,000 ppmC	0 ~ 20%	0~2,000 ppm

Table 3-3 MEXA-9100D 사양

#### Table 3-4 MEXA-1400QL-NX 사양

Category	Specification			
Model	MEXA-1400QL-NX			
Measuring				N TI T
component	NO	$NO_2$	$N_2O$	NH3
Measuring	양자 캐스케이드 레이저 분광법 (Quantum			
principle	Cascade Laser Infrared Spectroscopy)			
	Low;	Low;	Low;	Low;
Measuring	0~100 ppm	0~50 ppm	0~100 ppm	0~50 ppm
range	High; 0–5,000	High; 0–5,000	High; 0–5,000	High; 0–5,000
0	ppm	ppm	ppm	ppm

#### 3.1.3 요소수 도징 시스템(Urea Dosing System)

SCR에 분사할 요소수의 정밀한 분사 제어를 위해서는 요소수 펌프에 있는 모터의 듀티 사이클(Duty cycle)과 인젝터의 도징 주파수(Dosing frequency), 듀티 사이클(Duty cycle) 같은 변수들에 따른 유량을 검증하여야 한다.

12리터급 엔진에 적합한 분사량을 구현하기 위하여 현대자동차 대형차량에 사용되는 인젝터를 사용하였다. Fig. 3-5은 실험에 사용된 대형엔진용 인젝터로 현대자동차의 마이티급 차종부터 엑시언트 차종까지 폭넓게 사용되고 있다.

Fig. 3-6는 모터방식용 요소수 펌프 및 모터방식 펌프를 제어할 수 DCU를 나타낸다. 모터방식용 요소수 펌프는 대형엔진용 요소수 인젝터와 동일하게 마이티급 차량부터 엑시언트급 차량까지 사용되며, 폭넓은 유량에 대응할 수 있다. 또한, 자체적인 압력센서를 내장하고 있어 요소수 분사압력 데이터를 실시간으로 확인할 수 있다. 유량은 모터의 Duty에 따라 결정되며, 리프팅밸브의 작동 여부에 따라 Dosing과 Purging가 각각 작동된다. 도징 컨트롤러(Dosing controller)에 프로그램을 통해 위에 언급된 변수들을 입력하여 도징 펌프와 인젝터에 신호를 보내어 작동시킬 수 있고, 오실로스코프에 나타나는 파형을 통해 인젝터와 도징 펌프에 입력하는 전류신호가 제대로 들어가고 있는지 확인할 수 있다.



Fig. 3-5 대형엔진용 인젝터의 설치모습



Fig. 3-6 모터방식용 요소수 펌프(좌) 및 모터방식 펌프 제어용 DCU(우)

3.1.4 요소수 분사 제어기(Urea-SCR Controller)

#### 3.1.4.1 요소수 분사 제어기 하드웨어 구성

요소수 분사 제어기는 요소수 분사제어를 위해 필수적인 배기온도센서, NOX센서 3개, 흡기유량 및 압력센서 데이터를 입력받을 수 있으며, 입력된 센서 정보를 바탕으로 펌프와 인젝터 신호를 출력하여 구동할 수 있도록 구성하였다. 해당 제어기는 4개의 Peak & Hold 출력과 4개의 보조출력을 가지고 있으며, 전류제어를 필요로 하지 않는 Actuator는 보조출력으로 사용할 수 있도록 구성되어 있다. 압력센서는 DPF전·후단의 압력계측, 흡기압력, 요소수 분사 압력등을 실시간으로 계측할 수 있도록 4채널의 입력신호로 구성되어 있다. Urea-SCR 제어기의 하드웨어 전체 구성을 Fig. 3-7에 각각 나타내었으며, 제원을 Table 3-5에 나타내었다.



Fig. 3-7 Urea-SCR 제어기 하드웨어 구성

Input Power	
Norminal Voltage	DC 12V / 24V
Thermo-Couple Inputs (6)	
Туре	К-Туре
Cold Junction Compensation	0~50°C
Temperature Range	0~1,000°C
RTD Inputs (6)	
Туре	PT-200
Temperature Range	0~850°C
Analog Inputs (5)	
Туре	4~20 mA / 0~5∨
Resolution	12bits
Digital Inputs (4)	ł.
Туре	Dry contact / Ground common
Input Device	TLP291(GB-TP,E) / Toshiba Opto. Coupler
Digital Outputs (4)	2
Туре	Open Drain
Max. Load Voltage	60 VDC / 5A Max.
Peak & Hold Outputs (4)	ŀ
Drive Frequency	0.5Hz ~ 50Hz
PWM Duty	0.1% ~ 90%
Control Current	Max. 5A
Communications (6)	
CAN	6ch (3ch from CPU, 3ch from MCP2515)
Serial	CP2102 USB to Serial Bridge
Operating Conditions	
Operating Temperature	0~50°C with Thermo-couple Input
	-20~70°C without Thermo-couple Input
Operating Humidity	10~90% RH

Table 3-5 Urea-SCR 제어기	의 제원
------------------------	------

#### 3.1.4.1 요소수 분사 제어기 소프트웨어 구성

Urea-SCR 제어로직 구동을 위한 소프트웨어는 한국에너지기술연구원에서 이노템즈사와의 용역을 통해 Labview2017 환경에서 개발한 소프트웨어를 사용하였다.

하드웨어와의 통신은 CAN 통신을 통해 데이터를 주고 받을 수 있게 구성하였으며, 전체적인 구성은 다음 Fig. 3-8와 같다. Urea-SCR 제어기 하드웨어에 제어를 위한 센서와 펌프, 인젝터 구동을 위한 Peak & Hold driver가 모두 구성되어 있으며, 소프트웨어에서는 앞서 구성한 제어로직을 통하여 계산된 최종적인 인젝터와 펌프의 구동신호만을 하드웨어로 전달함으로써 작동되도록 되어있다.



Fig. 3-8 Urea-SCR 제어기 하드웨어와 소프트웨어 작동방식

#### 3.1.5 DOC-DPF System

DOC는 직경 12inch, 길이 3inch, 400cpsi를 사용하였고, DPF는 직경 12inch, 길이 12inch, 200cpsi를 사용하였다.



Fig. 3-9 코팅 전(좌)/후(우)의 DOC/DPF 사진

Category	DOC	DPF	
	Major Phase : Cordierite	Major Phase : Cordierite	
Crystalling	Min. 90wt%	Min. 90wt%	
Crystalline	Minor Phase : Mullite, Spinel,	Minor Phase : Mullite, Spinel,	
	etc	etc	
Size	Diameter 12in x Length 3in	Diameter 12in x Length 12in	
Cell Density	400 cpsi	200 cpsi	
Volume	5.6 L	22.2 L	

### 3.1.6 SCR System

SCR은 세라컴에서 제작한 Cu-Zeolite 촉매를 사용하였고 비교를 위해 세라컴에서 제작한 바나듐 계열의 촉매를 사용하였다.



Fig. 3-10 Cu-Zeolite 촉매 사진



Fig. 3-11 바나듐 촉매 사진

Table 3-7 Cu-Zeolite SCR 사양

Category	Specification		
Manufacturer	Ceracomb		
Size	Diameter 12in x Length 6in x 2block		

#### Table 3-8 바나듐 SCR 사양

Category	Specification		
Manufacturer	Ceracomb		
Size	Diameter 12in x Length 6in x 2block		

### 3.2 실험방법

#### 3.2.1 요소수 분사 매핑 실험

요소수 도징(Urea Dosing) 시 요소수의 분사량을 제어하기 위해서는 앞서 말한 변수들을 매핑하는 실험이 필요하다. 요소수 분사 매핑을 하기 위해서는 도징 펌프(Dosing pump)와 인젝터의 분사 지속시간과 주파수를 조정하는 작업이 필요하다. 도징 펌프(Dosing pump)의 경우, 듀티 사이클 만으로 제어되므로 듀티 사이클을 조정하였고, 인젝터는 주파수를 3.3 Hz로 고정하고, 지속시간을 조정하였다. 요소수의 관내 압력은 6 bar를 유지할 수 있게끔 하였고, 이러한 인젝터의 수치 설정은 현대자동차의 도징 컨트롤 유닛(Dosing Control Unit)에 대해 테스트 했던 자동차부품연구원의 연구결과를 참고하였기 때문이다. 참고한 해당 연구 및 앞서 수행했던 연구에서는 요소수의 관내 압력을 5 bar로 설정하였는데 본 연구에서는 대형 도징 펌프를 사용하고 펌프의 작동 방식이 기존 연구와 달라 안정적인 압력 유지와 충분한 요소수 분사량을 얻기 위해 6 bar를 채택하였다.

실험은 인젝터 지속시간을 5 ms에서 300 ms 까지 증가시켜가며 목표 압력을 유지하는 도징 펌프의 듀티 사이클 값을 찾아 일정 시간동안 분사된 요소수의 양을 측정하였다. 검증을 위해 한 포인트 당 2 회씩 실험을 수행하였다.

#### 3.2.2 요소수 분사 제어로직

요소수 분사 제어로직은 큰 틀에서 워밍업 - 분사 - 종료의 순서로 작동한다. 워밍업모드는 LOT와 목표 분사압력(6 bar)에 도달하면, 분사가 시작되며, 분사 종료모드는 퍼징펌프 작동을 통해 목표 압력에 도달 시 종료하도록 설정되어 있다. 요소수의 분사량의 결정은 S/V(Space velocity)와 배기가스 온도에 따른 매핑을 기본으로 하되, SCR의 NOx 정화효율과 암모니아 실시간 흡착량을 반영하여 제어하는 방식으로 하였다. 이를 도식도로 표현하면 아래 Fig. 3-12와 같다.



Fig. 3-12 요소수 분사 제어로직 개략도

요소수의 분사량맵은 SCR의 NOX 정화효율에 따라 크게 5개의 맵으로 구성하였으며, 정화효율이 낮을 때는 분사량을 높게하여 빠르게 정화효율을 높일 수 있도록 하였으며, 정화효율이 높게 유지될 때는 암모니아 흡착량이 너무 빠르게 증가하여 암모니아 슬립이 나타나지 않도록 분사량을 다소 낮게 매핑하였다. 또한, 추가적으로 촉매 별 온도에 따른 최대 암모니아 흡착량, 분사된 요소수양, NOX 정화효율을 이용하여 실시간 암모니아 흡착량을 계산해 그 값이 특정 기준치를 초과하면 NH3 deposition calibration 변수가 적용되어 요소수 분사량을 줄이도록 제어하였다. 이를 통해 암모니아 흡착량을 적절한 범위 내에서 관리하고, 암모니아 슬립을 방지하고자 하였다. 이 때 흡착량의 기준치는 기존에 연구된 문헌을 참고하였고 Fig. 3-13에 나타내었다.



Fig. 3-13 SCR의 종류 별 암모니아 최대 흡착량 비교

#### 3.2.3 엔진벤치 실험

배출가스 측정 실험에 앞서 실험에 사용한 12 L 엔진의 주 운전 영역과 한계에 대한 정보가 필요하다. 엔진을 최대 부하 상태에서 동력계를 이용하여 500 rpm부터 2,350 rpm까지 rpm을 초당 8rpm의 속도로 일정하게 올려가며 해당 지점의 토크와 출력을 측정하였다. 이때 최소 매핑 회전수의 기준은 아이들(Idle) 회전수, 최대 매핑 회전수의 기준은 엔진 최대 출력의 70% 해당하는 출력을 얻을 수 있는 가장 높은 엔진 회전수의 1.02배이다.

이를 통해 12 L 엔진의 엔진 성능 곡선을 얻었고 해당 데이터를 기준으로 모드 시험의 표준 회전수와 표준 토크를 결정하여 이후의 테스트를 위한 모드 시험을 수행하였으며 그 계산식은 아래에 나타내었다.

WHTC 및 WHSC 싸이클에 제시된 표준 회전수는 다음의 식에 의해 환산하여 적용하였다.

 $N_{ref} = N_{norm} \times (0.45 \times N_{lo} + 0.45 \times N_{pref} + 0.1 \times N_{hi} - N_{idle}) \times 2.0327 + N_{idle}$  of 7] ];

N\_lo : 엔진 공칭최대정미마력(Pmax)의 55% 해당하는 마력을 얻을 수 있는 가장낮은 엔진 회전수(rpm) N\_pref : Nidle에서 N95h까지의 누적 토크의 51% 누적토크를 얻을 수

잇는 엔진 회전수(rpm)

N\_hi : 엔진 공칭최대정미마력(Pmax)의 70% 해당하는 마력을 얻을 수 있는 가장높은 엔진 회전수(rpm)

N\_idle : 아이들 회전수(rpm)

N\_95h : 엔진 공칭최대정미마력(Pmax)의 95% 해당하는 마력을 얻을 수 있는 가장높은 엔진 회전수(rpm)



Fig. 3-14 시험엔진회전수의 정의



Fig. 3-15 N\_pref 회전수의 정의

WHTC 및 WHSC 싸이클에 제시된 표준 토크는 다음의 식에 의해 환산하여 적용하였다.

$$M_{ref,i} = \frac{M_{norm,i}}{100} \times M_{\max,i} + M_{f,i} - M_{r,i}$$

여기서;

M\_norm,i : 환산토크(%) M\_max,i : 매핑곡선에서의 최대토크(Nm) M\_f,i : 부착한 부가장치에 의한 흡수토크(Nm) M\_r,i : 제거된 부가장치에 의한 흡수토크(Nm)

#### 3.2.4 SCR 실험

SCR의 성능 검증을 위해 SCR 온도 및 엔진 rpm에 따른 요소수 최적 분사량 실험을 수행하였다. 앞서 엔진벤치 실험의 결과에서 엔진의 주 운전 영역을 파악하였고, 테스트를 통해 WHTC모드와 WHSC 모드의 SCR 온도 분포를 확인할 수 있었다. SCR 실험에서 가장 큰 영향을 미치는 것은 SCR의 온도이므로, 엔진 속도와 SCR 온도에 따라서 요소수 분사량을 달리하였을 때 NOx 정화율이 어떻게 나타나는지에 대한 실험을 진행하였다.

우선 실험에 앞서 이론적으로 현재 배출되고 있는 NOx를 모두 정화하는데 필요한 요소수의 양을 계산하였다. 이때 SCR에서 일어나는 반응은 Standard SCR 반응뿐이라고 가정하여 NOx를 환원시키려면 동일한 양의 NH3을 필요로 한다고 계산하였다. 계산식은 아래와 같다.

$$Stoi. \ Urea = NO_x[ppm] \times (\frac{Airflow [g/s] \times 3600 [s/h]}{28.966 [g/mol]} \times \frac{60 [g/mol]}{0.325 \times 2} \times \frac{1}{1000000}$$

엔진 조건에 따른 요소수 최적 분사량 실험은 엔진의 주 운전 영역인 1,000에서 2,000 rpm, 200에서 350 ℃ 범위에서 수행되었고 엔진 후단, DOC/DPF와 SCR 사이, SCR 후단에서 차례로 MEXA-1400QL-NX을 이용하여 배기가스를 측정하였다. DOC/DPF와 SCR 사이에서 측정된 NOx 배출량과 엔진 홉기포트의 MAF 센서를 이용하여 측정된 공기유량으로 위의 식에 따라 이론적으로 필요한 요소수의 양을 계산하였다. 이렇게 계산된 값을 ANR(Ammonia to NOx Ratio) = 1로 두고 ANR 값을 0.6에서부터 최대 NOx 정화율이 나올 때까지, 또는 NH3 슬립이 일어날 때까지 증가시키며 각 엔진 조건에서의 최대 NOx 정화율과 요소수 최적 분사량을 확인하였다.

#### 3.2.5 배출가스 측정 실험

위의 엔진벤치 실험을 진행 하면서, 엔진 전체 운전영역에 걸쳐 배출가스와 온도를 측정하였다. 엔진 후단, DOC/DPF와 SCR 사이, SCR 후단의 온도와 MEXA-9100D, MEXA-1400QL-NX, DCU의 NOx 센서를 통해 배출가스를 측정하여 엔진 조건에 따른 정화효율을 분석하였다. 엔진의 운전 영역은 엔진벤치 실험을 통해 설정하였다.

운전모드실험은 WHTC(World Harmonized Transient Cycle), WHSC(World Harmonized Stationary Cycle)의 시험 방법을 차용하였고, 기존 요소수 분사 로직을 사용하여 실제 운전 모드에서 NOx의 정화율이 어떻게 변하는지와 Cold 시험과 Hot 시험에서의 NOx 정화율에 대해서 분석하였다.

3.2.5.1 WHTC, WHSC 시험 방법

WHTC는 World Harmonized Transient Cycle의 약자로서, Euro6부터 ETC 모드를 대체하는 시험모드이다. WHTC의 특징은 ETC 모드 대비 중·저부하에서의 천이운전이 집중된다는 특징이 있어, 비교적 낮은 배기가스 온도영역대에서 작동되며, 이로 인하여 일반적으로는 배기가스 정화가 더 어려워졌다는 평가를 받고 있다. WHTC의 목표 엔진회전속도와 토크는 아래 Fig. 3-16과 같다.



Fig. 3-16 WHTC 모드의 목표 엔진회전속도와 토크

WHTC는 Cold 모드와 Hot 모드로 구성되어 있다. Cold 모드는 엔진을 정지한 지 8시간 이상 소킹(Soaking)하여 엔진이 완전히 냉각된 상태에서 실험을 시작하는 모드이며, Hot 모드는 Cold 시험 종료 이후 약 10분(±1분이내)간 소킹 후 시험하였다.

WHSC는 World Harmonized Stationary Cycle의 약자로서 Euro6 이후 ESC를 대체하여 시험하는 모드이다. ESC와 동일하게 13개의 운전점에서 정속운전하여 배출가스를 측정한다는 점에서 동일하지만, 각각의 운전점에서의 운전시간이 각 운전점의 가중계수(Weighting factor)가 반영되어 있다는 점에서 차이가 있다. WHSC의 운전은 대형엔진 시험방법에 따른 환경부고시에 따라 WHSC9번 모드에서 약 10분간 완전예열 후 시동을 종료하고 5분간((±1분이내) 소킹하고 이후 운전을 시작하였다. WHSC의 13가지 운전점은 아래 Table 3-9 와 같다.

Table 3-9 WHSC의 운전점

Speed	Load	Weighting Factor	Mode Length†
%	%		
Motoring	-	0.24	-
0	0	0.17/2	210
55	100	0.02	50
55	25	0.10	250
55	70	0.03	75
35	100	0.02	50
25	25	0.08	200
45	70	0.03	75
45	25	0.06	150
55	50	0.05	125
75	100	0.02	50
35	50	0.08	200
35	25	0.10	250
0	0	0.17/2	210
		1	1895
	Speed   %   Motoring   0   55   55   55   35   25   45   55   35   35   35   35   35   35   35   35   35   35   35   0	Speed Load   % %    Motoring -    0 0    55 100    55 25    55 70    35 100    25 25    35 100    25 25    45 70    45 25    55 50    75 100    35 50    35 25    35 25    35 25    35 25    0 0	Speed Load Weighting Factor   % % -   Motoring - 0.24   0 0 0.17/2   55 100 0.02   55 25 0.10   55 70 0.03   35 100 0.02   25 5 0.010   55 70 0.03   35 100 0.02   25 25 0.08   45 70 0.03   45 25 0.06   55 50 0.05   75 100 0.02   35 50 0.08   35 25 0.10   0 0 0.17/2

# 제4장 실험결과

### 4.1 기초 실험 4.1.1 요소수 분사 매핑 실험

실제 실험을 수행할 때 실제 분사량과 타겟 분사량의 차이를 보정하여 오차를 줄이기 위해서 5 bar, 6 bar, 7 bar에 대해 각각 실험을 수행하였고 이 값을

제어로직에 반영하였다.

실험을 통해 측정된 인젝터 분사 지속시간에 따른 요소수 유량은 선형적으로 나타났으며 분사 압력에 따른 유량 차이는 인젝터 분사 지속시간이 커짐에 따라 더 크게 나타났고 압력 증가에 따른 유량 차이는 선형적이지 않고 압력이 증가함에 따라 증가폭이 감소하였다. 해당 실험의 결과는 Fig. 4-1에 나타내었다.



Fig. 4-1 압력 별 인젝터 분사 유량 실험 결과

#### 4.1.2 MAF(Mass Air Flow) 센서 검증 실험

NOx 저감을 위한 ANR 값 계산에 필요한 공기 유량은 Bosch 사의 MAF 센서를 사용하여 측정하였다. 홉기구에 센서를 설치하여 요소수 분사 제어기로 측정된 전압값을 읽어 Bosch 사에서 제공하는 캘리브레이션 값을 사용하여 공기 유량을 계산하였다. 하지만 실험에 사용한 홉기관이 Bosch 사에서 제공하는 표준 홉기관과 직경이 달라 자인주식회사에 교정시험을 의뢰하여 캘리브레이션 값을 확보한 후, 실험을 통해 검증하였다. 그 결과는 Fig. 4-2에 나타내었다.



Fig. 4-2 Bosch 사 MAF 센서 검증 실험 결과

### 4.2 엔진 벤치실험

#### 4.2.1 엔진출력 및 토크 결과

실험을 통해 사용된 현대 파워텍의 12 L급 엔진의 각 회전수에 대한 최대 토크 및 출력을 Fig. 4-3과 같이 측정하였다.

측정한 결과를 고려했을 때, 엔진속도가 1,000 rpm 부터 2,000 rpm 일 때가 주 운전 영역이라고 추정할 수 있었고, 이를 통해 실험을 진행할 운전 영역을 정하였다.



Fig. 4-3 D6CD 엔진 엔진성능곡선

Table	4-1	D6CD	에지	최고	성능
10010					00

Category	Specification	
최대 토크	1,945.1 N⋅m at 1,142 rpm	
최대 출력	320.9 kW at 1,712 rpm	
최소 매핑 회전수	500 rpm	
최대 매핑 회전수	2,338 rpm	

#### 4.2.2 모드시험 운전 영역 분포

배출가스 측정 실험에 앞서 각 모드에 대한 예비 실험을 수행하여, 각 모드의 실제 운전 영역 분포를 아래 Fig. 4-4, 5 에 나타내었다.

측정한 결과 WHTC 모드에서는 아이들링이 이루어지는 500rpm 구간과 900 ~ 1,400 rpm에서 주로 운전되었고, 토크의 경우에는 1,350rpm에서의 일부 구간을 제외하면 대부분 1,000 N·m 이하에서 운전되었다.

WHSC 모드에서는 정해진 각 운전점에서 정속운전을 하기 때문에 운전 영역이 몇 개의 운전점에 집중되었다. 그러한 운전점들이 1,350 rpm 이하에 위치하였고, 토크 역시 대부분 700 N·m 이하에서 운전되었다.

WHTC, WHSC 두 모드 모두 공통적으로 엔진의 운전영역에 비하여 낮은 엔진회전수와 저부하 운전을 많이 함을 알 수 있었다.



Fig. 4-4 WHTC 모드 운전 영역 분포



Fig. 4-5 WHSC 모드 운전 영역 분포

SCR의 NOX 정화 효율의 가장 주요한 변수인 SCR 온도를 각 모드 운전 중에 측정하였다. 배기가스 온도를 SCR 전·후단에서 각각 측정하여 그 평균값을 SCR 온도로 보았다. 전 운전 영역을 0.1 초 간격으로 측정하여 측정된 온도값을 30 ℃ 간격으로 구간을 나누어 각 구간에 해당되는 값을 카운트하여 Fig. 4-6에 나타내었다.

그래프에서 확인할 수 있듯이, WHTC 모드는 주 운전 온도가 210 ℃에서 240 ℃ 사이로 나타났고, Hot WHTC 모드의 경우에는 Cold WHTC 모드보다 전체적인 온도가 높게 분포되는 모습을 보였다. WHSC 모드는 더 높은 240 ℃에서 300 ℃ 사이에서 운전이 이루어졌다.

SCR의 요소수 분사 기준인 SCR 온도 200 ℃ 이하의 온도 영역에서는 요소수가 분사되지 않기 때문에 NOx 저감이 이루어지지 않는다. 따라서 해당 영역의 길이가 전체 NOx 정화성능에 큰 영향을 준다. 수행된 실험에서 Cold WHTC 모드의 200 ℃ 이하 온도 영역은 전체의 34.1 %, Hot WHTC 모드는 20.5 %를 차지했고 WHSC 모드의 경우에는 모드 시작부터 200 ℃ 이상의 SCR 온도를 보였다.





(C)

Fig. 4-6 모드 운전 시 온도 분포 (a) Cold WHTC, (b) Hot WHTC, (c) WHSC

## 4.3 SCR 실험

#### 4.3.1 Vanadia-SCR의 정화성능 특성 연구

V-SCR의 정화성능을 모드에서 시험하기 위해서는 우선적으로 정속조건에서의 정화효율 특성 시험을 통해 각각의 운전점에서의 정화효율 특성 파악이 선행되어야 한다. 정속조건에서의 정화성능 특성 파악을 위하여, 엔진회전속도는 엔진의 주 운전영역인 1,000 ~ 2,000 rpm 조건에 대해 250 rpm 간격으로 시험하였으며, 배기가스 온도는 모드시험 시의 온도 분포를 고려하여 SCR 전후단 평균온도 기준으로 200 ℃부터 350 ℃까지 50 ℃ 간격으로 시험하였다.





Fig. 4-7 V-SCR의 온도 별 정속조건에서의 정화효율 특성(a) 1,000 rpm, (b) 1,250 rpm, (c) 1,500 rpm, (d) 1,750 rpm, (e) 2,000 rpm

Fig. 4-7는 정속조건 하에서 V-SCR의 온도 별 정화효율 특성시험 결과를 나타낸 것이다. 그래프의 X 축은 ANR 값으로 값이 클수록 요소수의 분사량이 많다는 의미이며, ANR 1의 의미는 NOx와 암모니아 양이 1 : 1이 되는 요소수의 양, 즉 NOx를 완전히 제거하는데 필요한 화학량론적(Stoichiometric) 요소수의 양을 의미한다.

모든 엔진회전속도에서 200 ℃로 운전될 때 ANR이 1이 되었음에도 불구하고 NOx 정화효율은 40 ~ 70% 수준이었다. 이는 낮은 온도조건에서의 Vanadium-SCR의 촉매 활성도가 낮기 때문으로 보인다. 또한, 낮은 온도에서는 요소수의 가수분해 반응이 낮아 암모니아 생성률이 떨어졌기 때문일 수 있다.

1,250 rpm, 200 ℃ 조건과 1,500 rpm, 350 ℃ 조건에 NOx 정화효율이 급격히 감소하는 구간이 발생하였는데, 이는 요소수 분사시간이 길어졌을 경우, 암모니아 슬립이 발생하고 NOx 센서가 암모니아를 구분하지 못하고 NOx로 인식하였기 때문이다. MEXA-1400을 이용해서 SCR 후단에서 암모니아가 배출되었음을 확인할 수 있었다. Fig. 4-7에 별도로 표기하지는 않았으나 특히, 고온, 고부하 조건에서 암모니아 흡착량이 감소하고 요소수의 분사량이 많아지는 특성으로 인해 아주 짧은 시간동안 요소수를 분사하였음에도 암모니아 슬립이 발생했다.



Fig. 4-8 V-SCR의 엔진회전속도에 대한 정화효율 특성 (200 ℃)

200 ℃ 조건을 제외한 다른 온도 조건들에서 모두 전체적으로 높은 정화효율을 보여 엔진회전속도, 즉 공간속도에 따른 경향성을 확인하기는 어려웠으나, Fig. 4-8에서 볼 수 있듯이 200 ℃ 조건의 경우 공간속도가 증가할수록 정화효율이 떨어지는 경향성이 나타났다. 이는 SCR 내부 유동이 빨라져 암모니아와 NOx가 반응할 시간이 부족했기 때문으로 판단된다.

#### 4.3.2 Cu-Zeolite SCR의 정화성능 특성 연구

Cu-Zeolite SCR은 V-SCR과 동일한 제작사인 세라컴사의 SCR로서, 동일한 크기와 동일한 촉매 도포량을 가지고 제작되었다. 단 촉매 종류만 Vanadium에서 Cu-Zeolite로 변경되었다.

Cu-Zeolite SCR에 대해서도 정속조건에서의 온도 별 정화효율 특성을 파악하기 위한 실험을 V-SCR과 동일한 운전조건에서 수행하였으며, Fig. 4-9에 나타내었다. ANR 1.0 200℃ 운전조건에서의 정화효율은 30 ~ 60 % 수준으로 상당히 낮은 결과를 보였고, ANR 1.0, 250℃ 이상 조건일 경우 정화효율이 약 80 ~ 100% 수준으로 나타났다. 암모니아 슬립의 경우, Cu-Zeolite SCR의 암모니아 흡착량이 높아 ANR 1.0 이상의 높은 분사율 실험 중에도 암모니아 슬립이 발생하지 않는 특성을 확인할 수 있었다.



Fig. 4-9 Cu-Zeolite SCR의 온도 별 정속조건에서의 정화효율 특성 (a) 1,000 rpm, (b) 1,250 rpm, (c) 1,500 rpm, (d) 1,750 rpm, (e) 2,000 rpm



Fig. 4-10 Cu-Zeolite SCR의 엔진회전속도에 대한 정화효율 특성

200 ℃ 조건을 제외한 다른 온도 조건들에서는 엔진회전속도, 즉 공간속도에 따른 경향성을 확인하기는 어려웠으나, Fig. 4-10에서 볼 수 있듯이 200 ℃ 조건의 경우 공간속도가 증가할수록 정화효율이 떨어지는 경향을 보여 1750 rpm에서 최저 정화효율을 보였다.

#### 4.3.3 V-SCR과 Cu-Zeolite SCR 촉매 특성 비교

일반적으로 알려진 바에 따르면 300 ℃ 이하의 조건에서는 Cu-Zeolite SCR의 NOx 정화성능이 V-SCR에 비해 뛰어나다고 알려져 있다. 하지만 실제 정속조건에서의 Cu-Zeolite SCR 정화효율은 V-SCR과 비교하였을 때, 비슷한 수준을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 특히나 200℃ 운전조건에서 Cu-Zeolite SCR의 정화효율은 V-SCR와 비교하여 2,000 rpm을 제외하면 다소 낮게 나타났다.

이러한 결과의 이유로 추정해 볼 수 있는 것은 V-SCR, Cu-Zeolite SCR 두 촉매의 플랜지가 서로 상이하여 기존 장비와의 연결과정에서 배기레이아웃이 달라졌고, 이에 따라 배기관 내의 믹서에 대한 영향 역시 달라졌기 때문으로 보인다. 또한 실험이 연속적으로 이루어진 것이 아니라 4 개월 가량의 간극을 두고 이루어져, 각각 여름과 겨울에 실험이 실시되었다는 점이다. 상기의 두 데이터를 비교해본 결과 흡기 온도는 약 5 ℃, 습도는 약 40 % 까지도 차이가 나는 것을 확인 할 수 있었다. 정확한 원인을 확인하기 위해서는 추가적인 논의가 필요할 것으로 보인다. 하지만 암모니아 흡착 특성에 관해서는 V-SCR의 경우 적은 최대 암모니아 흡착량으로 인해 암모니아 슬립이 발생함을 확인하였고, 이에 반해 Cu-Zeolite SCR의 경우 요소수 과분사에도 암모니아 슬립이 나타나지 않음을 확인할 수 있었다.



Fig. 4-11 촉매에 따른 온도 별 NOx 정화효율

### 4.4 배출가스 측정 실험

#### 4.4.1 모드 시험에서의 V-SCR 배출가스 측정 결과

#### 4.4.1.1 V-SCR Cold WHTC 모드 시험

위의 V-SCR 정속운전조건에서의 정화효율 특성을 바탕으로 제어로직을 구성하였으며, 구성된 제어로직을 바탕으로 WHTC 시험을 수행하였다. 아래의 Flg. 4-12~15은 Cold WHTC 모드에서의 NOx 배출특성 및 NH3 슬립 발생 특성을 나타내며, Fig. 4-16, 17는 Cold WHTC 모드에서의 배기가스 온도와 냉각수온 변화 특성을 나타낸다.



Fig. 4-13 V-SCR의 전후단 NOx 배출 특성(Cold WHTC)

SCR의 전·후단 NOx 결과를 살펴보면, 약 730 초부터 SCR 후단의 NOx가 감소하였다. 해당 제어로직은 전·후단의 배기가스 온도가 200℃ 이상일때부터 요소수를 분사하도록 구성되어 있다. 따라서, 요소수는 Fig. 4-13, 16에 나타나듯이 SCR 전·후단 배기가스 온도의 평균이 200 ℃에 도달한 540 초 내외에서 분사가 시작되었으며, NOx의 정화는 배출가스 온도가 230 ℃에 도달한 730 초부터 나타났다. 이후, 약 1300 초까지 높은 NOx 정화효율을 나타내지만, 약 1300초부터 암모니아 슬립이 발생하며, NH3와 N2O가 모두 높게 배출되는 특성을 나타내었다. 이는 약 1200초 이후로 시작되는 급격한 고부하 운전으로 인한 Fig. 4-16에 나타나는 것과 같이 배기가스 온도가 급격히 증가하였기 때문으로 보인다. 급격한 고부하 운전으로 인해, 배기가스 온도는 약 200℃에서 300℃로 빠르게 증가하며, 이로 인하여 V-SCR의 암모니아 최대 흡착량이 감소하게 되어 기존에 흡착되어 있던 암모니아가 탈착되며 암모니아 슬립으로 이어지게 된다. 암모니아 슬립 발생 후 요소수 분사를 중단했음에도 불고하고 암모니아 슬립은 최대 120ppm으로 급격하게 배출된 이후, Cold WHTC가 끝날때까지 20ppm 이내에서 지속적으로 배출되는 것으로 나타났다. N2O 배출은 암모니아 슬립이 발생이 시작될 때 같이 배출되기 시작하여 최대 150ppm 범위에서 WHTC 종료까지 지속적으로 배출되는 것으로 나타났다. 이는 규제치인 10 ppm을 크게 상회하는 값으로 현실적으로 암모니아 슬립이 발생할 시 규제치를 준수하기란 어렵기에 암모니아 슬립을 원천적으로 방지하는 것이 최선이다. 암모니아 슬립 발생 후 곧바로 요소수 분사를 중지했음에도 Cold WHTC 모드 시험 중 배출된 암모니아는 평균 4.1 ppm으로 배출된 총량은 0.781572 g 으로 최대 암모니아 허용치의 약 40 %에 달한다.



Fig. 4-14 V-SCR의 N2O 배출 특성(Cold WHTC)



#### 4.4.1.2 V-SCR Hot WHTC 모드 시험

Hot WHTC는 Cold WHTC가 종료된 이후 약 10분(±1분) 간 소킹 후 재시동하여 시험하였으며, Hot WHTC에서의 NOx 및 NH3 슬립 결과를 Fig. 18~21에 나타내었다. Hot WHTC는 엔진뿐만 아니라 Cold WHTC에 의해 남은 배기열로 인하여 후처리장치 또한 예열된 상태에서 모드를 시작하므로 Fig. 22, 23에 보이는 바와 같이 모드 운전 중 높은 SCR 온도를 보이고, 따라서 상대적으로 높은 정화효율을 나타내었다.

Fig. 4-22에 나타나듯이 모드 시작부터 SCR 온도가 200 ℃보다 높아 처음부터 요소수가 분사되어 높은 NOx 정화효율을 나타내지만, 모드 약 360초부터 620초까지 낮은 저부하 운전이 계속되면서 정화효율이 일시적으로 감소하는 특성을 볼 수 있다. 배기가스 온도 특성을 살펴보면, SCR 후단 온도가 약 150초부터 600초까지 200℃ 미만으로 감소하는 것으로 나타났다.

NH3 슬립과 N2O 배출은 Cold WHTC 모드와 동일한 경향성을 가지는 것으로 나타났다. 약 1300초부터 급격한 배기가스 온도 상승으로 인한 NH3 슬립 발생은 동일하게 발생하였다. Cold WHTC와 마찬가지로 암모니아 슬립 발생 후 요소수 분사를 멈추었음에도 암모니아 배출량은 약 140ppm으로 최대치를 나타낸 이후 약 20ppm 이내에서 지속적으로 발생하는 것으로 나타났다.



Fig. 4-18 V-SCR의 NO, NO2 배출 특성(Hot WHTC)



Fig. 4-19 V-SCR의 전후단 NOx 배출 특성(Hot WHTC)



Fig. 4-22 V-SCR의 전후단 배기가스 온도 특성(Hot WHTC)



앞서 시험한 Cold WHTC와 Hot WHTC의 NOx 배출량 시험결과를 요약하면 아래의 Talbe 4-2와 같다. Cold WHTC에서의 NOx 정화효율은 약 43.4%이며, Hot WHTC에서의 NOx 정화효율은 약 69.3%로 나타났다. Hot WHTC에서의 정화효율이 Cold WHTC 대비 높으나 70%에도 미치지 못하는 수치로 낮게 나타났다. 정속운전조건에서의 결과를 참고할 때, 요소수를 과분사할 경우 NOx 정화효율을 더 높일 수 있을 것으로 보인다. 하지만, 현재의 분사량 수준에서도 NH3 슬립이 높게 발생하고 있어 NOx 정화효율을 높이기 위해 요소수의 분사량을 늘릴 경우, NH3 슬립 또한 더욱 크게 발생할 수 있다.

Table 4-2 V-SCR의 WHTC 모드에서의 NOx 정화성능

Category	Cold WHTC	Hot WHTC	
SCR 전단 NOx 배출량 (g/kWh)	5.49	4.85	
SCR 후단 NOx 배출량 (g/kWh)	3.11	1.49	
NOx 정화효율 (%)	43.4	69.3	

#### 4.4.2 모드 시험에서의 Cu-Zeolite SCR 배출가스 측정 결과

#### 4.4.2.1 Cu-Zeolite SCR Cold WHTC 모드 시험

정속주행시험 결과를 바탕으로 Cu-Zeolite SCR에 대한 매핑을 수행하였으며, 이를 바탕으로 WHTC와 WHSC 모드에 대한 시험을 수행하였다.

Fig. 4-24~29는 Cold WHTC에서의 Cu-Zeolite SCR의 성능 특성을 나타낸다. V-SCR 시험 결과와 동일하게, SCR 전·후단의 평균온도가 200℃가 될 때 분사를 시작하였으며, 이로 인하여 모드가 시작된 이후 약 630초 이후 분사가 시작되어 본격적인 NOx 정화는 약 830초부터 이루어짐을 확인할 수 있다. NOx의 배출은 NO가 대부분이며, NO2의 배출은 매우 낮은 수준이다. 엔진에서 배출되는 NOx의 대부분은 NO이며, NO2는 일반적으로 DOC와 DPF에서 NO가 산화하면서 발생한다. 이렇게 발생된 NO2는 PM이 재생되는 과정에서 다시 환원되어 감소하거나, SCR에 유입될 때, Fast SCR 반응에 의하여 우선적으로 제거된다. 따라서, NO2의 배출량이 매우 낮게 나타나게 된다.



Fig. 4-25 Cu-Zeolite SCR의 전후단 NOx 배출 특성(Cold WHTC)

N2O와 NH3의 배출량은 V-SCR 대비 매우 낮게 나타났다. 앞서 설명한 바와 같이 Cu-Zeolite SCR은 암모니아의 흡착량이 V-SCR 대비 매우 높아 암모니아 흡착량을 제어할 수 있는 범위가 넓고, 이로 인하여 고온, 고부하로 급격히 상승하는 운전과정에서 최대 흡착량이 감소하여도 운전 중에 배출된 암모니아를 충분히 감당할 수 있기 때문에 암모니아가 탈착되지 않아 암모니아 슬립으로 이어지지 않은 것으로 판단된다. 이로 인하여 암모니아 슬립양은 전체 운전 범위내에서 1ppm 이내에서 나타났으며, 이는 측정기기의 오차범위 내에서 운전된 것으로 판단된다. N2O의 배출량은 일부 피크치가 10ppm을 넘어선 것을 제외하고는 대부분의 운전영역에서 10ppm 이내에서 배출되었다.



Fig. 4-26 Cu-Zeolite SCR의 N2O 배출 특성(Cold WHTC)



Fig. 4-27 Cu-Zeolite SCR의 NH3 슬립 발생 특성(Cold WHTC)







Fig. 4-29 Cu-Zeolite SCR의 냉각수온 변화 특성(Cold WHTC)

배출가스 온도는 Cu-Zeolite SCR이 V-SCR과 동일한 크기로 제작되어 전·후단 온도 특성이 유사한 특성을 나타내었다.

#### 4.4.2.2 Cu-Zeolite SCR Hot WHTC 모드 시험

Fig. 4-30~35은 Cu-Zeolite SCR의 Hot WHTC 모드에서의 시험 결과이다. Hot WHTC는 모드 초기부터 요소수 분사가 시작되어 높은 정화효율 나타낸다. V-SCR과 동일하게 300 ~ 600초 영역에서 NOx 정화효율이 다소 떨어지는 구간이 존재하지만, 전체적으로 높은 정화효율을 보이며, 암모니아 슬립 또한 발생하지 않는다는 특징을 보여주었다. 이는 600초 이내에서 배기가스 온도가 약 180 ℃ ~ 200 ℃ 내외에서 낮은 배기가스 온도를 유지하기 때문에 촉매 자체의 정화성능이 떨어졌기 때문이다.

N2O와 NH3의 배출량은 Cold WHTC와 마찬가지로 매우 낮게 나타났다. 암모니아 슬립양은 전체 운전 범위내에서 lppm 이내에서 나타났으며, 이는 측정기기의 오차범위 내에서 운전된 것으로 판단된다.

N2O의 배출량은 일부 피크치가 10ppm을 넘어선 것을 제외하고는 대부분의 운전영역에서 10ppm 이내에서 배출되었다.



Fig. 4-32 Cu-Zeolite SCR의 N2O 배출 특성(Hot WHTC)



#### 4.4.2.3 Cu-Zeolite SCR WHSC 모드 시험

WHSC 모드시험은 Hot WHTC 모드 종료 이후 인증시험 규정에 적합하도록 WHSC 9번 모드에서 10분간 Pre-condition 하였으며, 이후 엔진 시동을 끈 뒤 약 5분간 소킹하고 WHSC 모드시험을 수행하였다. WHSC 모드에 대한 시험결과를 Fig. 4-36~41에 나타내었다.

WHSC 모드에서 NOX 배출특성 역시 WHTC 모드와 유사하게 NO가 대부분 배출되며, NO2의 배출은 거의 이루어지지 않는 것으로 나타났다. WHSC 1번 모드는 공회전(Idle) 조건에서 운전되고 있기 때문에 요소수 분사 이후 낮은 배기가스 온도로 인하여 정화효율이 점차 감소하는 특성을 나타낸다. 이후 WHSC 2번에서 급격한 고부하 운전으로 인해 NOX 정화효율이 일시적으로 감소하지만, 배기가스 온도가 점차 상승함에 따라 정화효율 또한 점차적으로 개선되어 WHSC 3번 이후 대부분의 운전 모드에서 높은 정화성능을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 다만 운전조건이 급격히 변화하는 구간에서는 NOX 정화성능이 일시적으로 감소하는 특성을 확인할 수 있었다.

WHTC와 동일하게 WHSC에서도 전체 운전영역에서 암모니아 슬립은 1ppm 미만으로 측정기기의 오차범위 내에서 측정된 것으로 판단된다. WHSC는 약 220℃의 배기가스 온도에서 약 400℃까지 급격하게 증가할 정도로 배기가스의 온도 변화 측면에서만 보면 더욱 급격한 가속조건을 포함하고 있다. 이러한 가혹한 운전조건 속에서도 암모니아 슬립이 발생하지 않은 것으로 볼 때, 요소수의 분사량이 Cu-Zeolite SCR의 암모니아 흡착량 범위내에서 적절히 제어되고 있는 것으로 판단된다.



Fig. 4-36 Cu-Zeolite SCR의 NO, NO2 배출 특성(WHSC)



Fig. 4-39 Cu-Zeolite SCR의 NH3 슬립 발생 특성(WHSC)



Fig. 4-41 Cu-Zeolite SCR의 냉각수온 변화 특성(WHSC)

N2O의 배출은 WHTC 모드와 유사하게 약 10ppm 범위 내에서 이루어지고 있다. 배기가스 온도는 WHTC 모드보다 고온 영역까지 운전됨을 알 수 있다. Hot WHTC 모드는 최고 배기가스 온도가 약 340 ℃ 범위에서 운전되며, WHSC 모드의 경우 최고 배기가스 온도가 약 390 ℃까지 증가하는 것을 볼 수 있다.

WHTC와 WHSC 모드에 대해서 제어로직의 개선 및 시험결과의 재연성을 확인하기 위하여 WHTC 모드에 대해 7회, WHSC 모드에 대해 4회 반복시험을 수행하였으며, 그 결과를 Table 4-3, 4에 나타내었다. WHTC 모드의 경우 Cold WHTC 모드에서는 최저 48%에서 최대 55.1%의 정화효율을 나타내었으며, Hot WHTC 모드에서는 최저 85%에서 최대 89.4%를 나타내었다. WHSC 모드에서는 최저 85.5%에서 최대 92.3%의 정화효율을 나타내었다.

Test cycle	Cold WHTC			Test cvcle			H	lot WHTC	
Category	SCR 전단 NOx 배출량 (g/kWh)	SCR 후단 NOx 배출량 (g/kWh)	정화효율 (%)	SCR 전단 NOx 배출량 (g/kWh)	SCR 후단 NOx 배출량 (g/kWh)	정화효율 (%)			
1 <sup>st</sup> Test	5.58	2.77	50.3	5.07	0.54	89.4			
2 <sup>nd</sup> Test	5.78	2.59	55.1	5.33	0.57	89.2			
3 <sup>rd</sup> Test	5.77	2.91	49.6	5.14	0.57	89.0			
4 <sup>th</sup> Test	5.78	2.79	51.8	5.23	0.56	89.4			
5 <sup>th</sup> Test	5.45	2.54	53.4	4.88	0.65	86.7			
6 <sup>th</sup> Test	5.41	2.81	48.1	4.83	0.72	85.0			
7 <sup>th</sup> Test	5.50	2.86	48.0	4.73	0.64	86.4			
Avg.	5.61	2.75	50.90	5.03	0.61	87.87			

Table 4-3 Cu-Zeolite SCR의 WHTC 모드에서의 NOx 정화성능

Table 4-4 Cu-Zeolite SCR의 WHSC 모드에서의 NOx 정화성능

Test cycle	WHSC				
	SCR 전단	SCR 후단	저하ㅎ으		
Category	NOx 배출량	NOx 배출량	· (%)		
	(g/kWh)	(g/kWh)	(70)		
1 <sup>st</sup> Test	4.88	0.71	85.5		
2 <sup>nd</sup> Test	5.26	0.58	88.9		
3 <sup>rd</sup> Test	4.42	0.55	87.5		
4 <sup>th</sup> Test	4.61	0.35	92.3		
Avg.	4.79	0.55	88.55		

### 4.4.3 V-SCR과 Cu-Zeolite SCR 촉매 모드 시험 결과 비교

V-SCR과 Cu-Zeolite SCR의 각 모드시험을 정리한 결과는 Table 4-5에 나타내었다. Cu-Zeolite SCR은 V-SCR와 비교하여 Cold WHTC, Hot WHTC 모드 모두 더 높은 NOx 정화효율을 나타내었고, 그 정화효율의 차이는 Cold WHTC 모드에서는 7.5%, Hot WHTC 모드에서는 18.57%로 Hot 모드에서 더 크게 나타났다. 이는 SCR 내부 온도 200 ℃ 이하의 저온 구간에서는 V-SCR과 Cu-Zeolite SCR 두 촉매 모두 비슷하게 낮은 NOx 정화성능을 보이지만 본격적으로 NOx 저감이 시작되는 200 ℃ 이상의 고온 구간에서의 NOx 저감성능 차이 때문으로 보인다.

SCR 성능의 주요 고려사항인 암모니아 슬립 역시 V-SCR은 모드가 진행됨에 따라 누적된 암모니아의 양이 SCR의 최대 암모니아 흡착량을 초과하며 암모니아 슬립이 발생하여 암모니아 규제치인 10 ppm을 Cold WHTC, Hot WHTC 모드 모두에서 만족하지 못하였으나, Cu-Zeolite SCR은 모든 모드에서 1 ppm 이하의 암모니아만 측정되어 규제치를 만족하는 모습을 보였다.

SCR Catalyst	V-SCR		Cu-Zeolite SCR		
Test cycle	Cold WHTC	Hot WHTC	Cold WHTC	Hot WHTC	WHSC
SCR 전단 NOx	5.49	4.85	5.61	5.03	4.79
(g/kWh) SCR 후단 NOx (g/kWh)	3.11	1.49	2.75	0.61	0.55
NOx 정화효율 (%)	43.4	69.3	50.90	87.87	88.55
암모니아 슬립 (ppm)	10 초과	10 초과	1 이내	1 이내	1 이내

Table 4-5 V-SCR과 Cu-Zeolite SCR의 성능 비교

## 제5장 결 론

본 연구에서는 기존에 수행된 연구들을 바탕으로 실제 운행 시와 동일하게 DOC, DPF. SCR을 설치한 엔진을 가지고 다양한 정속 운전조건에서 NOx 배출 특성과 정화성능을 연구를 수행하고, 이를 바탕으로 실제 엔진 운전을 모사한 모드시험에서의 촉매에 따른 유해배출가스 배출특성, NOx 정화성능을 연구하였다. 우선 실제 엔진 운전을 모사한 천이운전 테스트 모드(WHTC)와 정상 상태운전 테스트 모드(WHSC)에서의 요소수 분사 제어 로직을 구성하기 위해 정속조건에서의 요소수 분사량에 따른 배출가스 배출특성, NOx 정화성능을 확인하고자 하였다. 이때 정속 운전조건을 설정하기 위해 기초적인 엔진 성능 시험과 모드시험의 온도분포 시험을 수행하였다. 기초 실험 결과 엔진의 주 운전 영역은 1,000 ~ 2,000 rpm, 모드시험 시 SCR 내부 온도는 대부분 350 ℃ 이하로 유지됨을 확인하였다. 해당 영역에서 운행되는 모드시험의 요소수 분사 제어로직을 구성하기 위해서 정속운전 시험을 수행하였다. 그 결과로 바나듐 SCR과 Cu-Zeolite SCR 모두 SCR 내부 온도 200 ℃ 이하에서는 50% 이하의 매우 낮은 NOx 정화효율을 보였고 SCR 온도가 증가할수록 NOx 정화효율이 증가함을 보였다. 일반적으로 알려진 바와 달리 200 ℃ 이하의 저온영역에서 Cu-Zeolite 촉매가 바나듐 촉매에 비해 낮은 NOx 정화성능을 보였다. 이는 촉매의 연결과정에서의 배기 레이아웃, 믹서 등의 영향이 변화하였을 수 있고 계절적 차이도 영향을 끼쳤을 수 있다. 이에 대한 추가적인 검증이 필요할 것으로 보인다. 바나듐 SCR의 경우 요소수 분사량을 과분사할 경우 ANR값 1로 요소수를 분사했을 때보다 향상된 NOx 정화성능을 얻을 수 있었으나 일부 조건에서 상당히 짧은 시간동안만 요소수 분사와 측정이 이루어졌음에도 SCR 후단으로 암모니아가 배출되었다. 반면 Cu-Zeolite SCR에서는 요소수를 과분사하였을 때 바나듐 SCR과 동일하게 향상된 NOx 정화성능을 얻었으나 암모니아 슬립이 일어나지 않았다.

수행된 정속운전 시험에서의 분사량 별 정화효율 실험결과를 바탕으로 모드시험에서의 요소수 분사 제어 로직을 구성하였다. SCR 전후단에서 NOx의 실시간 값을 측정하여 NOx 정화효율을 계산하고 NOx 정화효율에 따라 5단계의 ANR 값 계산 맵을 활용하여 요소수 분사량을 조정하도록 구성하였다. 추가적으로 암모니아 슬립을 방지하기 위해 촉매 별 온도에 따른 최대 암모니아 흡착량, 분사된 요소수양, NOx 정화효율을 이용하여 실시간 암모니아 흡착량을 계산해 그 값이 기준치를 넘으면 요소수 분사량을 줄이도록 제어하였다.

실제 모드 시험에서 V-SCR과 Cu-Zeolite SCR 모두 SCR 내부 온도가 200 ℃ 이하인 영역에서는 요소수가 분사되지 않아 NOx 정화 역시 이루어지지 않았고, SCR 내부 온도가 230 ℃ 이상인 구간부터 본격적인 NOx 저감이 이루어졌다. 본격적인 NOx 저감이 이루어진 이후에는 온도가 급격히 하락한 일부 구간을 제외하고는 대체로 NOx 저감이 잘 이루어졌다. 두 가지 SCR 촉매 모두 WHSC, Hot WHTC, Cold WHTC 순으로 정화효율이 높게 나타났는데 이는 SCR 온도가 200 ℃ 이상인 WHSC 모드는 100%, Hot WHTC 모드는 79.5%, Cold WHTC 모드는 전체의 65.9%로 영역이 큰 순서와 일치함을 알 수 있다. Cu-Zeolite SCR은 V-SCR와 비교하여 Cold WHTC, Hot WHTC 모드 모두 더 높은 NOx 정화효율을 나타내었고, 그 차이는 Cold WHTC 모드에서는 7.5%, Hot WHTC 모드에서는 18.57%로 Hot 모드에서 더 큰 차이를 보였다. 이는 SCR 내부 온도 200 ℃ 이하의 저온 구간에서는 V-SCR과 Cu-Zeolite SCR 두 촉매 모두 비슷하게 낮은 NOx 정화성능을 보이지만 본격적으로 NOx 저감이 시작되는 200 ℃ 이상의 고온 구간에서의 NOx 저감성능 차이 때문으로 보인다.

고온 구간에서의 NOX 저감성능 차이는 요소수 분사량의 차이로 보인다. 두 SCR 촉매 모두 ANR 값 1 이상의 요소수 과분사 시 향상된 NOX 정화성능을 보였고 이 결과가 제어로직에 반영되었으나, 추가로 암모니아 슬립을 막기 위해 SCR 내부에 일정량 이상의 암모니아가 흡착될 경우 요소수 분사량을 줄이는 로직이 적용되었고, 이는 최대 암모니아 흡착량이 적은 V-SCR에서 충분하지 못한 요소수 분사로 이어져 상대적으로 낮은 정화효율을 보인 것으로 판단된다. 또한 이런 암모니아 슬립을 막기 위한 로직이 적용되었음에도 V-SCR에서는 모드 시작 후 1300여 초가 지난 시점에서 암모니아 슬립이 발생했으며 그 값은 규제치 10ppm을 크게 상회하였고 암모니아가 배출된 시점부터 주요 온실가스 중 하나인 N2O 역시 100 ppm을 넘는 상당한 양이 배출되었다. 이와는 달리 Cu-Zeolite SCR에서는 SCR 후단에서 측정된 암모니아 양이 전구간에서 1 ppm 미만이었고 N2O 역시 14 ppm 이하의 적은 양만 배출되었다.

정속운전 시험의 결과는 일반적으로 알려진 바와 달리 저온 영역에서 V-SCR이 Cu-Zeolite SCR보다 우수한 NOx 정화성능을 보였지만 촉매의 최대 암모니아 흡착량을 고려한 요소수 분사 제어로직으로 모드 시험을 수행한 결과 Cu-Zeolite SCR은 종합적인 NOx 정화성능이 우수하였을 뿐만 아니라 V-SCR에서 발견되는 암모니아 슬립 현상과 과도한 N2O 발생 역시 확인되지 않았으므로 Cu-Zeolite SCR가 V-SCR보다 대형 디젤 엔진의 NOx 저감을 위한 SCR에 더 적합하다고 할 수 있다.

# 참고문헌(References)

1. Ghosh, Rakesh, Jesse Joad, Ivan Benes, Miroslav Dostal, Radim J Sram, and Irva Hertz-Picciotto. "Ambient Nitrogen Oxides Exposure and Early Childhood Respiratory Illnesses." Environment International 39, no. 1 (2012): 96–102.

2. Forzatti, Pio. "Present Status and Perspectives in De-NOx SCR Catalysis." Applied Catalysis A: General 222, no. 1-2 (2001): 221-36.

3. Kamasamudram, Krishna, Neal W Currier, Xu Chen, and Aleksey Yezerets. "Overview of the Practically Important Behaviors of Zeolite-based Urea-SCR Catalysts, Using Compact Experimental Protocol." Catalysis Today 151, no. 3-4 (2010): 212-22.

4. Stocker, Thomas F., Dahe Qin, Gian-Kasper Plattner, Melinda Tignor, Simon K. Allen, Judith Boschung, Alexander Nauels et al. "Climate Change 2013. The Physical Science Basis. Working Group I Contribution to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change-Abstract for decision-makers; Changements climatiques 2013. Les elements scientifiques. Contribution du groupe de travail I au cinquieme rapport d'evaluation du groupe d'experts intergouvernemental sur l'evolution du CLIMAT-Resume a l'intention des decideurs." (2013).

5. Ravishankara, A. R., John S. Daniel, and Robert W. Portmann. "Nitrous oxide (N2O): the dominant ozone-depleting substance emitted in the 21st century." science 326, no. 5949 (2009): 123-125.

6. Radojevic, Miroslav. "Reduction of Nitrogen Oxides in Flue Gases." Environmental Pollution (1987) 102, no. 1 (1998): 685–89.

7. Dumesic, J. A., N-Y. Topsøe, H. Topsøe, Y. Chen, and T. Slabiak. "Kinetics of selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia over vanadia/titania." Journal of catalysis 163, no. 2 (1996): 409-417.

8. Madia, Giuseppe Salvatore. "Measures to enhance the NOx conversion in urea-SCR systems for automotive applications." PhD diss., ETH Zurich, 2002.

9. Gieshoff, J., A. Schäfer-Sindlinger, P. C. Spurk, J. A. A. Van Den Tillaart, and G. Garr. Improved SCR systems for heavy duty applications. No. 2000-01-0189. SAE Technical Paper, 2000.

10. Lü, L., and L. Wang. "Model-based optimization of parameters for a diesel engine SCR system." International Journal of Automotive Technology 14, no. 1 (2013): 13-18.

11. Fu, Mingliang, Yunshan Ge, Xin Wang, Jianwei Tan, Linxiao Yu, and Bin Liang. "NOx emissions from Euro IV busses with SCR systems associated with urban, suburban and freeway driving patterns." Science of the Total Environment 452 (2013): 222–226.

12. Willems, Frank, Robert Cloudt, Edwin Van Den Eijnden, Marcel Van Genderen, Ruud Verbeek, Bram de Jager, Wiebe Boomsma, and Ignace van den Heuvel. Is closed-loop SCR control required to meet future emission targets? No. 2007-01-1574. SAE Technical Paper, 2007.

13. Song, Qingwen, and George Zhu. "Model-based closed-loop control of urea SCR exhaust aftertreatment system for diesel engine." SAE Transactions (2002): 102-110.

14. 조현. 디젤엔진용 CDPF-SCR을 이용한 PM-NOx 동시저감 시스템의 요소수 분사전략에 관한 연구, 2019.

15. 함윤영, and 박수열. "Urea-SCR 시스템의 NH<sub>3</sub> 훕· 탈착 특성 및 모델기반 제어 연구." 한국자동차공학회논문집 24, no. 3 (2016): 302-309.

16. Schär, C. M., C. H. Onder, and H. P. Geering. "Modeling and Control of an SCR System." IFAC Proceedings Volumes 37, no. 22 (2004): 355–360.

17. 김영득, 이상진, 심성민, 김우승, and 이천환. "디젤엔진의 NOx 저감을 위한 SCR DeNOx 촉매의 수치 해석." (2007).

18. Schuler, A., et al. "NH3-SCR on Fe zeolite catalysts-From model setup to NH3 dosing." Chemical Engineering Journal 154.1-3 (2009): 333-340.

19. Colombo, Massimo, et al. "Modelling the ammonia adsorption-desorption process over an Fe-zeolite catalyst for SCR automotive applications." Catalysis today 188.1 (2012): 42–52.

20. Wang, Tae-Joong, et al. "A Study of \$ NH\_3 \$ Adsorption/Desorption Characteristics in the Monolithic \$ NH\_3-SCR \$ Reactor." Transactions of the Korean Society of Automotive Engineers 14.3 (2006): 125-132.

21. 함윤영, and 박수열. "Urea-SCR 시스템의 NH, 홉· 탈착 특성 및 모델기반 제어 연구." 한국자동차공학회논문집 24.3 (2016): 302-309.

22. Chen, Pingen, and Junmin Wang. "Nonlinear and adaptive control of NO/NO2 ratio for improving selective catalytic reduction system performance." Journal of the Franklin Institute 350.8 (2013): 1992–2012.

23. Mok, Y. S., et al. "Optimum NO~ 2/NO~ x ratio for efficient selective catalytic reduction." acta physica slovaca 55.5 (2005): 467.

24. Koebel, Manfred, Giuseppe Madia, and Martin Elsener. "Selective catalytic reduction of NO and NO2 at low temperatures." Catalysis Today 73.3-4 (2002): 239-247.

25. Ciardelli, Cristian, et al. "SCR-DeNOx for diesel engine exhaust aftertreatment: unsteady-state kinetic study and monolith reactor modelling." Chemical Engineering Science 59.22–23 (2004): 5301–5309.

26. Krishnan, Anand T., and André L. Boehman. "Selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia at low temperatures." Applied Catalysis B: Environmental 18.3–4 (1998): 189–198.

27. Wenyi, Tan, et al. "Numerical Optimization of Vanadium Catalyst Volume in SCR Process." REVISTA DE CHIMIE 62.9 (2011): 861–866.

28. Lee, Kyungseok, et al. NOx Reduction with the HC-SCR System over Cu/Zeolite Based Catalysts. No. 2015-01-2012. SAE Technical Paper, 2015.

29. Shibata, Gen, et al. Development of a Micro-Reactor HC-SCR System and the Evaluation of NOx Reduction Characteristics. No. 2015-01-2021. SAE Technical Paper, 2015.

30. Cheng, Xingxing, and Xiaotao T. Bi. "A review of recent advances in selective catalytic NOx reduction reactor technologies." Particuology 16 (2014): 1-18.

31. Takahashi, Naoki, et al. "The new concept 3-way catalyst for automotive lean-burn engine: NOx storage and reduction catalyst." Catalysis Today 27.1-2 (1996): 63-69.

32. Doornbos, Gerben, et al. Comparison of Lab Versus Engine Tests In the Development of a Highly Efficient Ammonia Formation Catalyst for a Passive SCR System. No. 2015–24–2504. SAE Technical Paper, 2015.

33. Zheng, Yang, et al. "Enhanced low-temperature NOx conversion by high-frequency hydrocarbon pulsing on a dual layer LNT-SCR catalyst." SAE International Journal of Engines 8.3 (2015): 1117-1125.

34. Manfred K, Giuseppe M, Martin E, "Selective catalytic reduction of NO and NO2 at low temperatures", Catalysis Today 73, pp. 239-247, 2002

35. Kamasamudram, Krishna, Neal W Currier, Xu Chen, and Aleksey Yezerets. "Overview of the Practically Important Behaviors of Zeolite-based Urea-SCR Catalysts, Using Compact Experimental Protocol." Catalysis Today 151, no. 3-4 (2010): 212-22.

36. 제작자동차 시험검사 및 절차에 관한 규정 별표 10-2

37. Johansen, K., Bentzer, H., Kustov, A., Larsen, K. et al., "Integration of Vanadium and Zeolite Type SCR Functionality into DPF in Exhaust Aftertreatment Systems – Advantages and Challenges," SAE Technical Paper 2014-01-1523, 2014, https://doi.org/10.4271/2014-01-1523.

38. Kamasamudram, Krishna, Neal W Currier, Xu Chen, and Aleksey Yezerets. "Overview of the Practically Important Behaviors of Zeolite-based Urea-SCR Catalysts, Using Compact Experimental Protocol." Catalysis Today 151, no. 3-4 (2010): 212-22.

39. Johansen, K., Bentzer, H., Kustov, A., Larsen, K. et al., "Integration of Vanadium and Zeolite Type SCR Functionality into DPF in Exhaust Aftertreatment Systems – Advantages and Challenges," SAE Technical Paper 2014-01-1523, 2014, https://doi.org/10.4271/2014-01-1523.

## Abstract

# An Experimental Study on the NOx Reduction Performance of Cu-Zeolite SCR Catalyst for 12 L Diesel Engine

## DongGyu Yu Dep. of Mechanical Engineering Graduate School, University of Ulsan

In this thesis, a study on the NOx reduction performance of Cu-Zeolite SCR catalyst at a constant speed and transition mode for large commercial vehicles was conducted.

The SCR catalyst showed low NOx reduction performance because the catalyst was not activated below a certain temperature. This phenomenon determines the operating section of the SCR and consequently directly affects the NOx reduction efficiency. Cu-Zeolite catalyst has excellent NOx reduction performance in cold operation and initial operation mode due to low SCR activation temperature. In addition, the emission of ammonia used for NOx reduction in SCR is also limited. In order to control ammonia slip discharged along with the exhaust gas, the amount of ammonia required for NOx reduction and the amount of ammonia adsorption of the SCR catalyst are important factors. The Cu-Zeolite catalyst is advantageous for SCR control due to a large amount of ammonia adsorption.

The experiment in the transition operation area was performed using the transition operation cycle WHTC Cycle, which is used as a test cycle from Euro 6 in European vehicle exhaust regulation standards for trucks and buses, and cold WHTC and Hot WHTC was performed in two ways.

The experiment in the constant speed operation area was carried out using the constant speed operation cycle WHSC Cycle, which is used as a test cycle from Euro 6 along with WHTC. In the case of WHSC, the mode was performed after preheating for 10 minutes under the conditions specified in the test mode and then soaking for 5 minutes.

During the mode test, urea water injection was controlled to start after the temperature of the SCR reached the active temperature of the SCR. In the case of WHTC, the time to reach the active temperature due to the temperature drop due to the rapid torque change is longer than that in the WHSC mode, and thus

the NOx reduction rate after reaching the active temperature remained high, but the overall Nox reduction rate was compared to WHSC. It was measured low.

performance of the Cu-Zeolite catalyst was compared The with the conventionally used vanadium catalyst. Compared to the vanadium catalyst, the Cu-Zeolite catalyst exhibited a high NOx reduction rate because the urea water was sprayed earlier in the mode test because the temperature at which the catalyst was activated was lower. As the temperature of both vanadium and Cu-Zeolite catalysts increased, the ammonia adsorption amount of the catalyst decreased. However, the ammonia adsorption amount of the vanadium catalyst was also small at low temperature, causing the ammonia adsorbed to the SCR at high temperature to slip. In the case of the Cu-Zeolite catalyst, the ammonia adsorption amount is large, which is advantageous for controlling the injection of urea water, thereby achieving high NOx reduction and at the same time preventing ammonia slip.

### 감사의 글(Thanks to)

2년 동안의 석사과정을 무사히 마칠 수 있도록 지도해주시고 많은 기회를 주신 임옥택 교수님 감사드립니다. 부족한 부분이 많은 저를 이끌어 주시고 연구자의 길을 알려주신 장진영 박사님, 고아현 박사님께 정말 감사드립니다. 한국에너지기술연구원 생활을 하며 새롭게 가지게 된 연구자의 꿈을 이루기 위해 열심히 노력하겠습니다.

한국에너지기술연구원에 왔을 때 적응할 수 있게 챙겨주시고 많은 도움을 주신 고아현 박사님, 신영진 기술원님, 방유마 연구원님과 따뜻하게 맞아주신 한국에너지기술연구원 박사님들 모두 감사드립니다. 덕분에 낯선 환경에서도 무사히 석사과정을 마무리 지을 수 있었습니다.

자주 랩실에 가지 못했음에도 갈 때마다 즐겁게 맞아주고 도와준 범기, 상천이를 비롯한 모든 랩실 동료들에게 감사함을 표합니다.

항상 교수님은 아버지와 같고 우리 모두 형제라며 잘 챙겨준 아디티야 형, 놀러오면 꼭 연락해서 찾아오라던 상천이, 듀이, 이를 비롯한 모든 내연기관 연구실 학생들 모두 모두 각자의 공부 무사히 마무리 짓기를 바랍니다.

놀러갈 때 마다, 만날 때 마다 쉬어갈 수 있는 곳이 되어준 나의 소중한 친구들 고맙고, 석사 과정 중 저를 지탱해주고 함께 해준 유경이 사랑합니다. 끝으로 언제나 나를 지지해주고 믿어주며 사랑해주는 어머니, 아버지, 지민이 가족들 모두 감사하고 사랑합니다.

함께한 모든 분들에게 언제나 행복한 일만 가득하기를 바라며 많은 분들이 주신 도움과 사랑에 감사하며, 보답하며 살겠습니다.