

# 디젤 엔진 공회전조건에서 Cu-zeolite SCR 촉매의 오존 분사에 다른 NO<sub>x</sub> 거동 및 환원 메커니즘에 관한 연구

김양화<sup>1)</sup> · 임옥택<sup>2)</sup> · 오광철<sup>3)</sup> · 김홍석<sup>\*4)</sup>

울산대학교 일반대학원 기계공학과<sup>1)</sup> · 울산대학교 기계공학부<sup>2)</sup> · 한국자동차연구원 친환경기술연구소<sup>3)</sup> · 한국기계연구원 모빌리티동력연구실<sup>4)</sup>

## A Study on NO<sub>x</sub> Behavior and NO<sub>x</sub> Reduction Mechanism of Cu-zeolite SCR Catalyst with O<sub>3</sub> Injection at the Idle Condition of a Diesel Engine

Yanghwa Kim<sup>1)</sup> · Ockteack Lim<sup>2)</sup> · Kwangchul Oh<sup>3)</sup> · Hongsuk Kim<sup>\*4)</sup>

<sup>1)</sup>Graduate School of Mechanical Engineering, Ulsan University, Ulsan 44610, Korea

<sup>2)</sup>School of Mechanical Engineering, Ulsan University, Ulsan 44610, Korea

<sup>3)</sup>Advanced Powertrain R&D Center, Korea Automotive Technology Institute, 303 Pungse-ro, Pungse-myeon, Cheonan-si, Chungnam 31214, Korea

<sup>4)</sup>Korea Institute of Machinery & Materials, 156 Gajeongbuk-ro, Yuseng-gu Daejeon 34103, Korea

(Received 8 October 2023 / Revised 10 January 2024 / Accepted 16 January 2024)

**Abstract** : The effect of the ozone supply to the SCR catalyst was investigated to reduce NO<sub>x</sub> emissions under low-temperature conditions in diesel engines. These experiments were done at an idling condition, in which the exhaust gas temperature was less than 100 °C. In this study, it is found that when ozone is supplied, NO is oxidized to NO<sub>2</sub> or HNO<sub>3</sub>, and these are adsorbed as a form of NO<sub>3</sub> on the catalyst. When NH<sub>3</sub> and ozone are supplied together, NO<sub>2</sub> or HNO<sub>3</sub> generated by ozone react with NH<sub>3</sub> to form NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. The NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> generated in this way is converted to N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O under an SCR suitable condition of NO supply and rising temperature. It means that the supply of ozone can improve the performance of NO reduction to a certain extent under low-temperature conditions where an SCR reaction does not normally occur.

**Key words** : NO<sub>x</sub>(질소산화물), Selective catalytic reaction(선택적 환원촉매), Cu zeolite catalyst(구리 제올라이트 촉매), Ozone injection(오존 분사), Diesel engine(디젤 엔진)

### 1. 서론

2000년대 이후 디젤 자동차에 SCR(Selective Catalytic Reaction) 기술이 사용되면서 디젤 자동차에서 배출되는 NO<sub>x</sub> 양은 매우 감소하였다.<sup>1,2)</sup> 특히, 2010년 이후 높은 정화 효율과 열적 안정성을 갖는 Cu-zeolite 촉매가 소개되어 사용되었고, SCR 촉매의 반응 메커니즘이 심도 있게 연구되는 등 SCR 기술은 지속해서 발전해 왔다.<sup>3-5)</sup> 최근 SCR 촉매를 부착한 디젤 자동차는 배출가스 온도가 높은 조건에서는 NO<sub>x</sub>를 거의 완벽히 정화한다. 하지만 배출가스 온도가 낮은 조건에서는 여전히 많은 양의 NO<sub>x</sub>가 배출되고, 이는 대기오염에 큰 영향을 미치고 있다. 향후 디젤 자동차의 저온 배출 NO<sub>x</sub>에 대한 배출허용

기준은 더욱 강화될 것으로 예상하며, 저온 배출 NO<sub>x</sub> 저감 기술 개발이 필요한 상황이다.<sup>6)</sup> 버너를 이용해 배출가스 온도를 높이고, 요소수 대신에 암모니아 가스를 공급하는 등 저온에서 배출되는 NO<sub>x</sub>를 저감하기 위해 다양한 기술이<sup>7,8)</sup> 소개되고 있으나 여러 가지 단점이 존재하여 이 문제가 완벽히 해결된 상황은 아니다.

오존을 배출가스 중에 분사하면 저온에서 NO가 산화되어 NO<sub>2</sub>가 생성된다. 배출가스 중에 NO만 존재하는 것보다 NO와 NO<sub>2</sub>가 함께 존재하는 것이 SCR의 NO<sub>x</sub> 저감 효율 향상에 유리하다는 것은 널리 알려진 사실이다.<sup>9,11)</sup> 물론, 배출가스 중의 NO를 NO<sub>2</sub>로 전환하기 위하여 DOC(Diesel Oxidation Catalyst)를 이용할 수도 있지만, 이

\*Corresponding author, E-mail: [hongsuk@kimm.re.kr](mailto:hongsuk@kimm.re.kr)

<sup>†</sup>This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium provided the original work is properly cited.

방법은 DOC가 활성화되는 배출가스 온도와 관계가 있기 때문에 배출가스 온도가 약 200 °C 미만의 저온에서는 적용할 수 없다.

오존을 이용하여 NO의 산화 특성을 고찰한 선행 연구는 다수 존재한다. 이 선행 연구들에 의하면 오존을 분사하였을 때 촉매가 없는 상온 조건에서도 NO가 NO<sub>2</sub>로 빠르게 전환된다.<sup>12-16)</sup> 그리고, 오존 공급량이 적어서 O<sub>3</sub>/NO 몰 비율이 낮을 때(< 1)에는 NO<sub>2</sub>를 생성하고, 더 높은 O<sub>3</sub>/NO 몰 비율(> 1) 조건에서는 주로 NO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 등이 생성된다.<sup>17)</sup>

오존을 이용한 배출가스 저감에 관한 연구는 오존으로 습식 스크러버의 NO<sub>x</sub> 수용성을 높이는 연구<sup>18)</sup>와 SCR 촉매로 유입되는 배출가스 중의 NO와 NO<sub>2</sub> 비율을 1:1로 만들어 Fast SCR 조건을 유도함으로써 NO<sub>x</sub> 저감률을 높이고자 하는 연구<sup>12,19)</sup>의 두 종류가 존재한다. Qian 등은<sup>12)</sup> Cu-CHA zeolite 촉매 시료에 NH<sub>3</sub>를 흡착시킨 후 NO와 오존을 함께 공급하는 실험을 하였으며, IR(Infra-Red) 분석기를 이용하여 NO 등 화학종의 변화를 고찰하였다. 이 연구에서는 오존을 이용해 NO를 산화시키면 NO<sub>3</sub> 형태로 Cu-zeolite 촉매에 흡착되고, 이 NO<sub>3</sub>는 약 300 °C 이상에서 NO<sub>2</sub> 형태로 탈착되어 나오거나 암모니아와 반응하여 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>가 생성되는 현상이 관찰되었다. 그들은 이 연구를 통해서 오존을 분사하여 NO<sub>x</sub>를 NO<sub>3</sub> 형태로 촉매에 흡착시키거나 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>로 변환시키고, 고온에서 이 물질들에 대한 SCR 반응을 유도함으로써 NO<sub>x</sub> 저감 효율을 높일 수 있다고 주장하였다. 한편, Masato Nagata 등은<sup>20)</sup> LNT(Lean NO<sub>x</sub> trap) 전단에 오존을 공급하는 연구를 하였다. 그 결과 오존의 산화를 통하여 NO<sub>x</sub> 흡착률을 높이고, 이에 따라 저온 NO<sub>x</sub> 저감률이 향상되는 것을 확인하였다.

현재까지 수행된 대부분의 오존 이용 SCR 연구는 샘플 촉매와 간이반응기를 사용하여 수행되었고, 실제 디젤 엔진을 대상으로 직접 오존을 공급하여 SCR 반응을 연구한 경우는 매우 드물다. 그리고, 현재까지 디젤 엔진의 배출가스 중에 오존공급량을 변화시켜가면서 SCR 촉매 내에서 NO<sub>x</sub>의 거동이 어떻게 변화하는지에 대한 자세한 연구는 수행된 바 없다. 따라서, 본 연구는 공회전 조건에서 운전되는 디젤 엔진의 배출가스 중에 오존과 NH<sub>3</sub>를 공급하였을 때 Cu-zeolite SCR 촉매 내에서의 NO<sub>x</sub> 거동 변화를 파악하고, 저온 NO<sub>x</sub> 저감 성능 개선에 대한 가능성을 고찰하는 것을 목표로 한다.

## 2. 실험장치 및 방법

본 연구에서 사용한 실험장치의 개략도는 Fig. 1과 같

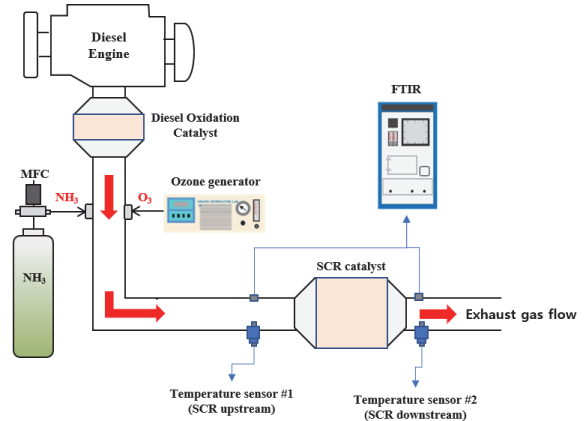


Fig. 1 The schematics of experimental setup

다. 디젤 엔진과 DOC와 SCR 촉매로 구성된 배기 후 처리시스템, 오존 발생 장치, NH<sub>3</sub> 공급장치, 배출가스 측정 장비로 구성된다. 본 연구에서 사용된 디젤 엔진은 Euro-4 배출허용기준을 만족하는 4행정 4기통 디젤 엔진으로 주요 제원은 Table 1에 나타내었다. 실험에 사용된 SCR 촉매는 연구에 사용된 엔진의 차량에 장착된 상용 Cu-zeolite 촉매로 제원은 Table 2와 같다. 배기관에 오존과 NH<sub>3</sub>를 분사하였으며, 오존공급을 위해서 최대 300 W 전력으로 33.6 g/h의 오존을 공급할 수 있는 오존 생성기(오존텍, LAB-1)를 2대 병렬로 사용하였다. 따라서 본 연구에서 오존 생성을 위해 600 W의 전기가 공급되었다는 것은 오존 생성기 2대를 최대부하로 사용했다는 것을 의미한다.

NH<sub>3</sub>는 NH<sub>3</sub>가 담긴 고압 실린더로부터 직접 공급하였

Table 1 Specifications of engine

Cylinder number	4
Engine displacement volume (L)	3.9
Rated power (kW)	120
Rated engine speed (RPM)	2,400
Air supply system	Turbo-charger & intercooler
Fuel supply system	Common rail & direct injection

Table 2 Specifications of catalysts

Cu-SSZ-13 zeolite	
Diameter [cm]	20.32
Length [cm]	30.48
Volume [L]	9.9
Cell density [cpspi]	400

다. NH<sub>3</sub>는 NO<sub>x</sub>와 1:1에 근사한 비율로 공급되었다. 배출가스와 NH<sub>3</sub>는 AVL사의 FTIR(AVL SESAM i60)을 이용하여 측정하였다. FTIR 장치는 측정 채널이 하나로 한 지점의 배출가스 성분만을 측정할 수 있으므로 SCR 전·후단의 배출가스 성분 측정이 필요할 경우 전단을 측정 후 샘플링 프로브를 이동시켜 후단을 측정하는 방식을 취하였다. SCR 촉매 전·후단의 온도는 K-type 열전대를 이용하여 측정하였다.

Fig. 2는 SCR 촉매 전단에 오존을 분사했을 때 NO<sub>x</sub>의 거동을 알아보기 위한 실험 절차를 나타낸다. 이 실험은 엔진 공회전조건에서 수행되었다. 실험 시작 후 약 180초 지난 후 SCR 전단에 오존 분사를 시작하고, 오존 분사

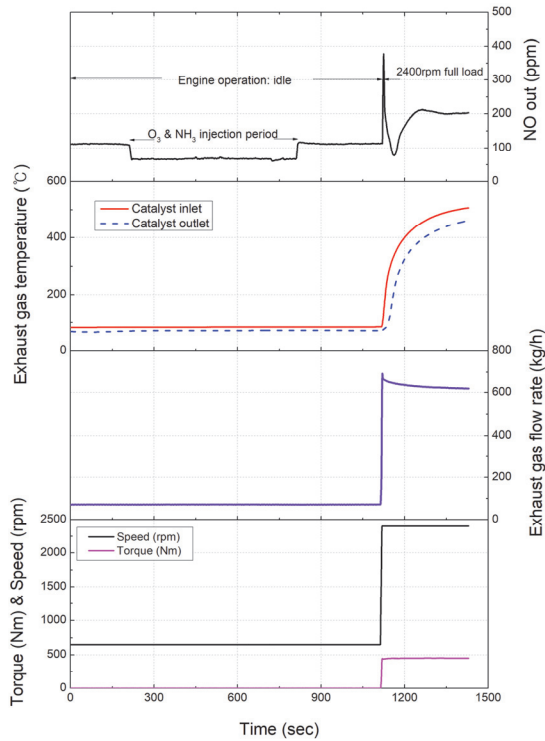


Fig. 2 Experimental procedure of this study (O<sub>3</sub> & NH<sub>3</sub> injection event & engine operation condition are described.)

Table 3 O<sub>3</sub> amount and O<sub>3</sub>/NO molar ratio with respect to power of O<sub>3</sub> generator at the condition of engine idle

	Power of O <sub>3</sub> generator (W)			
	0	86	170	600
O <sub>3</sub> amount(g/h)	0	7.8	17.4	63.6
O <sub>3</sub> /NO molar ratio	0	0.5	1.1	4.1

시작 시점에서 600초가 지난 후에 오존 분사를 중지하였다. 오존 분사 시에는 오존 생성기의 전기공급량을 변화시켜 해당 실험에서 필요한 양의 오존이 배기관에 공급되도록 하였다. Table 3은 엔진이 공회전 상태일 때 오존 생성기의 전력에 따른 오존 발생량과 이때의 O<sub>3</sub>/NO 몰비(Molar ratio)를 나타내었다. 참고로 이 연구에서 언급되는 O<sub>3</sub>/NO 몰비는 오존이 분사되지 않는 조건에서 SCR 촉매 전단에서 배출되는 NO에 대한 오존의 몰비를 나타낸다.

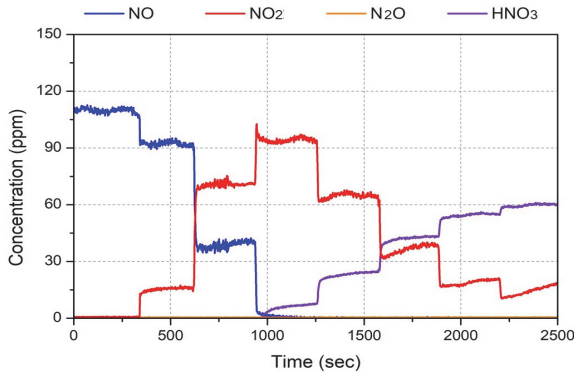
필요시 오존이 분사되는 기간에 NH<sub>3</sub>를 같이 공급하여 SCR에서의 NO<sub>x</sub> 거동을 관찰하였다. 오존과 NH<sub>3</sub> 공급이 중단된 후 300초 동안 엔진 공회전 상태를 유지한 후에 2,400 rpm 전부하조건으로 엔진 운전조건을 변화시켰다. 공회전조건에서 전부하조건으로 변화하는데 걸리는 시간은 10초였다. 2,400 rpm 전부하조건은 약 300초 운전하여 촉매 온도가 충분히 상승하고, 촉매에 흡착되어 있던 NO<sub>x</sub> 및 NH<sub>3</sub>가 충분히 탈착되거나 반응될 수 있도록 하였다.

### 3. 결과 및 고찰

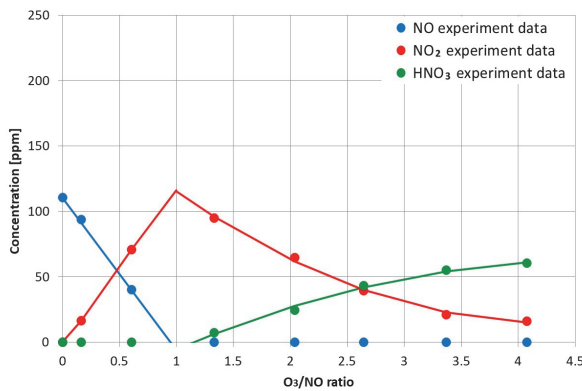
#### 3.1 오존 분사에 따른 SCR 촉매 전단에서의 NO<sub>x</sub> 거동

Fig. 3은 오존공급량에 따른 배출가스 중의 NO, NO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub>의 농도 변화를 나타낸다. SCR 전단에서 측정된 배출가스 농도이며, 오존 분사 지점으로부터 배출가스 측정 위치까지는 약 1 m 떨어져 있고, 그 사이에는 아무것도 존재하지 않는다. Fig. 3(a)은 실시간 데이터이며, Fig. 3(b)은 실시간 데이터를 평균하여 구한 데이터이다. O<sub>3</sub>/NO<sub>inlet</sub> 몰 비율이 '1'까지는 오존 공급량이 증가함에 따라 NO가 감소하고, NO<sub>2</sub>가 증가한다. O<sub>3</sub>/NO<sub>inlet</sub> 몰 비율이 1보다 클 경우 NO<sub>2</sub>는 감소하며 HNO<sub>3</sub>가 증가하는 것을 알 수 있다. 선행 연구<sup>12,15)</sup>에서는 오존에 의해 NO가 산화되어 NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 생성되는 화학반응 메커니즘을 반응식 (R1) ~ (R5)와 같이 제시하였으며, 본 연구의 실험 결과도 이 반응 메커니즘으로 잘 설명된다. O<sub>3</sub>/NO<sub>inlet</sub> 몰 비율이 높은 경우 (>2)에서 측정되는 질소산화물의 총 함이 NO<sub>inlet</sub> 보다 낮다. 그 이유는 측정에 사용된 FTIR이 NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub>의 질소산화물만 측정 가능하여 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, NO<sub>3</sub> 등의 다른 질소산화물을 측정하지 못하기 때문으로 보인다.



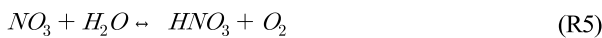


(a) Variation of concentrations of gas species with respect to time



(b) Variation of concentrations of gas species with respect to O<sub>3</sub>/NO molar ratio

Fig. 3 The effect of O<sub>3</sub> injection amount on the variation of gas species concentration (without SCR catalyst, engine idle condition.)

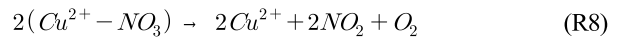
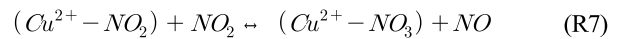
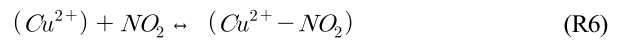


### 3.2 오존 분사에 따른 SCR 촉매 전·후단에서의 NO<sub>x</sub> 거동 비교

Fig. 4는 엔진 공회전조건에서 오존을 공급하지 않은 경우(Fig. 4(a))와 오존을 공급한 경우(Fig. 4(b))에 대해서 SCR 촉매 전·후단에서 측정된 배출가스 농도를 나타내는 그래프이다. NH<sub>3</sub>를 분사하지 않았으므로 SCR 촉매에서 NH<sub>3</sub>와 NO의 반응은 발생하지 않는다. 오존을 공급하지 않은 Fig. 4(a) 결과에 의하면 1,100초까지의 공회전조건에서는 SCR 전단 및 후단 NO의 농도는 약 105 ppm으로 일정하다. 그리고 SCR 전단 및 후단의 NO<sub>2</sub> 농도도 '0'으로 동일하다. 하지만 엔진 운전조건이 전부하조건으로 전환되면 배출가스 온도가 상승하여 DOC에서

일부의 NO가 NO<sub>2</sub>로 산화되어 배출됨에 따라 SCR 전단의 NO<sub>2</sub> 농도가 상승한다. 그리고 SCR 후단에서 측정되는 NO<sub>2</sub>는 시간이 조금 흐른 후(약 1,300초)에 SCR 전단의 NO<sub>2</sub> 농도와 유사해지는데 이는 1,100초에서 1,300초 사이에서 유입되는 NO<sub>2</sub>가 촉매에 흡착되기 때문으로 보인다. 1,100초에서 1,300초 사이에 NO<sub>2</sub>가 촉매에 흡착되는 과정에서 NO의 농도는 SCR 전단보다 SCR 후단이 더 높게 측정되고 있다. 이는 NO<sub>2</sub>가 촉매에 흡착되는 과정에서 NO가 배출되는 것을 의미한다.

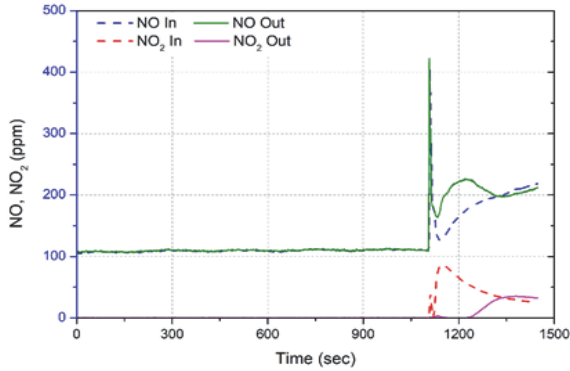
참고문헌<sup>21)</sup>에 의하면 NO<sub>2</sub>가 유입되는 경우 Cu-zeolite 촉매 내부에서는 다음과 같은 반응이 발생한다.



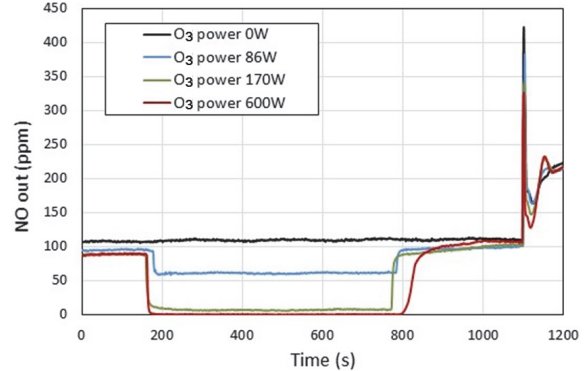
이 반응 메커니즘에 의하면 NO<sub>2</sub>는 저온에서 (R6)의 반응을 통해 촉매의 Cu<sup>2+</sup>에 화학 흡착된다. NO<sub>2</sub>가 더욱 많이 존재하는 조건에서는 (R7) 반응을 통해 Cu<sup>2+</sup>-NO<sub>3</sub>로 흡착되는데, 이 과정에서 NO가 발생하게 된다. 즉, Fig. 4(a)의 엔진 전부하조건에서 SCR 전단의 NO 농도가 SCR 후단의 NO 농도보다 높은 이유는 (R7) 반응으로 NO<sub>2</sub>가 Cu<sup>2+</sup>-NO<sub>3</sub>로 흡착되면서 NO가 발생하는 것으로 설명할 수 있다. 또한, Cu<sup>2+</sup>-NO<sub>3</sub>는 (R8) 반응에서와 같이 NO<sub>2</sub>로 탈착되기도 한다.

Fig. 4(b)는 오존을 공급한 경우 SCR 촉매 전·후단에서의 NO와 NO<sub>2</sub> 농도의 변화를 나타낸다. 이 실험에서는 오존공급을 위해서 오존 생성기에 86 W의 전력량을 공급하였으며, NH<sub>3</sub>는 분사하지 않았다. 오존 분사 기간(170 ~ 870s)에 SCR 전단에서 NO가 감소하고, NO<sub>2</sub> 농도는 증가한다. 이는 오존이 NO를 NO<sub>2</sub>로 산화시킨다는 것을 의미한다. 하지만 SCR 후단에서 측정되는 NO 농도는 SCR 전단의 NO 농도보다 높음을 알 수 있다. 이는 (R6)과 (R7)의 반응으로 인해 NO가 NO<sub>3</sub>로 촉매에 흡착되면서 NO가 생성되기 때문으로 보인다. 또한, 오존 분사 기간에 SCR 후단에서 NO<sub>2</sub>는 측정이 되지 않는 것으로 보아 NO<sub>2</sub>는 전부 SCR 촉매에 흡착되는 것으로 보인다. 1,100초에 엔진 운전조건이 공회전에서 전부하조건으로 전환되는 순간에 일부의 NO<sub>2</sub>가 SCR 후단에서 측정된다. 이는 오존을 공급하지 않은 Fig. 4(a)의 경우와는 다른 결과로 (R6)의 정반응과 (R7) 반응으로 촉매에 흡착되어 있는 NO<sub>2</sub>나 NO<sub>3</sub> 중에서 약하게 결합되었던 일부 NO<sub>2</sub>나 NO<sub>3</sub>가 (R6)의 역반응과 (R8) 반응을 겪으면서 NO<sub>2</sub>의 형태로 탈착되는 것으로 보인다.

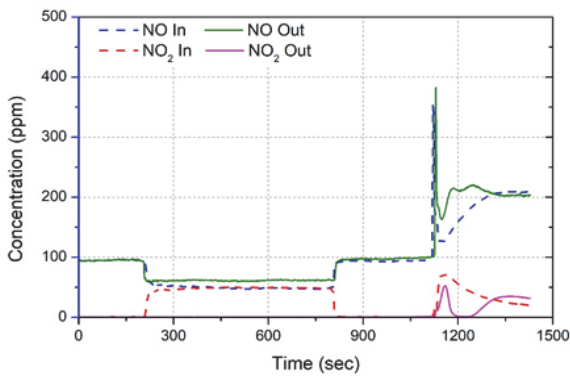




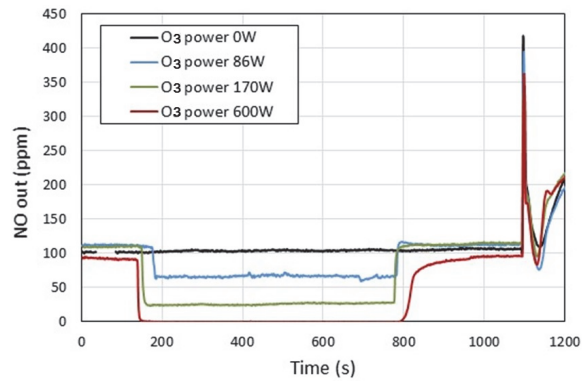
(a) O<sub>3</sub> generator power off



(a) Without NH<sub>3</sub>



(b) O<sub>3</sub> generator power: 86 W



(b) With NH<sub>3</sub>

Fig. 4 The effect of O<sub>3</sub> injection on the NO<sub>x</sub> behavior in case of without NH<sub>3</sub>(Engine operating condition changed from idle to full load of 2,400 rpm at about 1,100 s)

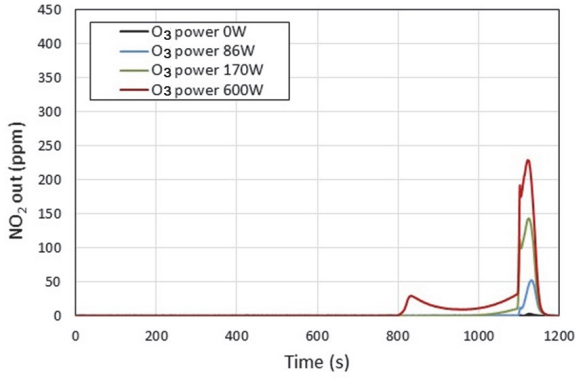
Fig. 5 Effect of O<sub>3</sub> injection on NO behavior with respect to the power of O<sub>3</sub> generator

### 3.3 오존과 암모니아 분사 시 오존공급량에 따른 SCR 촉매 후단에서의 NO<sub>x</sub> 거동 비교

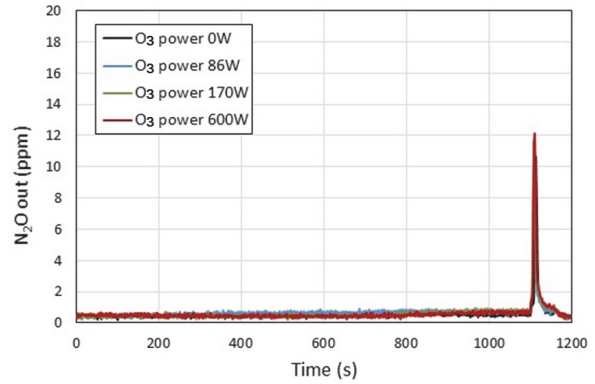
Fig. 5는 오존 공급량에 따른 NO의 거동을 알아보기 위하여 SCR 촉매 후단에서 NO 농도를 측정된 그림이다. Fig. 5(a)는 NH<sub>3</sub>를 분사하지 않고, 오존만을 공급한 경우이다. 이 실험 결과에 의하면 오존공급량이 증가함에 따라 SCR 촉매 후단에서 측정되는 NO 농도는 점차 감소한다. Fig. 5(b)는 NH<sub>3</sub>와 오존을 동시에 공급한 경우이다. Fig. 5(a)와 다른 점은 오존 생성기에 86 W와 170 W의 전력을 공급하였을 때의 SCR 후단의 NO 농도가 동일 조건의 Fig. 5(a)보다 약간씩 낮다는 것이다. 이는 이미 언급한 바와 같이 (R6)과 (R7)의 반응으로 인해 NO가 NO<sub>3</sub>로 촉매에 흡착되는 과정에서 NO가 발생하기 때문으로 보인다. 하지만 오존 생성기에 600 W의 전력량을 공급하였을 때는 SCR 후단의 NO 농도가 ‘0’으로 NH<sub>3</sub>를 공급하지 않은 Fig. 5(a)와 동일하다. 오존 생성기에 600 W의 전력량을 공급하면 (R2) ~ (R5) 반응을 통해 NO는 NO<sub>2</sub>가

아닌 HNO<sub>3</sub> 형태로 SCR 촉매에 유입되기 때문에 NO<sub>2</sub>가 Cu<sup>2+</sup>-NO<sub>2</sub>와 반응하여 Cu<sup>2+</sup>-NO<sub>3</sub>로 흡착되는 과정에서 발생하는 NO는 없는 것으로 보인다.

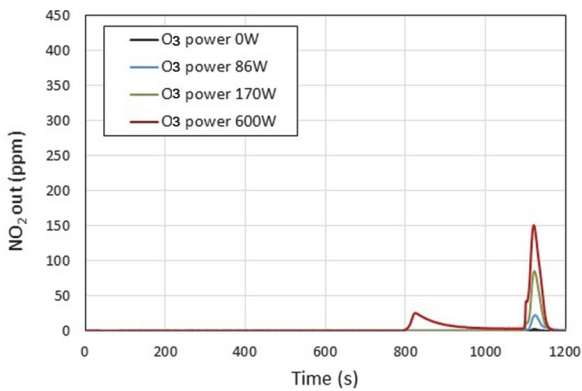
Fig. 6은 오존 분사에 따른 NO<sub>2</sub>의 거동을 알아보기 위하여 SCR 촉매 후단에서 측정된 NO<sub>2</sub> 농도를 나타낸 그림이다. Fig. 6(a)는 NH<sub>3</sub>를 분사하지 않고, 오존만을 공급한 경우이다. 이 실험 결과에 의하면 엔진 운전조건이 공회전에서 전부하로 변화하여 온도가 상승하는 시점(1,100 s)에서 NO<sub>2</sub>가 탈착되어 나온다. 그리고, 오존 공급량이 많을수록 천이조건에서 탈착되는 NO<sub>2</sub>의 양도 많아진다. 이는 오존 공급량이 많을수록 더 많은 양의 NO<sub>3</sub>가 흡착되어 있다가 NO<sub>2</sub> 분자로 방출되는 것으로 보인다. 한편 오존공급량이 많은 조건(600 W)에서는 오존 분사가 중지된 후 엔진 공회전조건(800 ~ 1,100 s)에서도 NO<sub>2</sub>가 배출되는 것을 볼 수 있다. 오존공급량이 많은 조건(600 W)에서는 HNO<sub>3</sub> 형태로 SCR 촉매 전단에 유입되는데 약한 세기로 많은 양의 NO<sub>3</sub>가 흡착되어 있고, 오존 분사가 중지되어 평형상태가 깨어지면 이들이 NO<sub>2</sub>로 배출되는 것



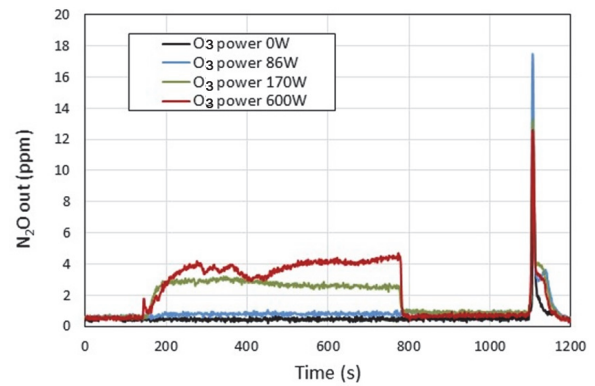
(a) Without NH<sub>3</sub>



(a) Without NH<sub>3</sub>



(b) With NH<sub>3</sub>



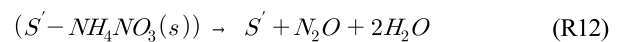
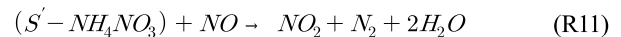
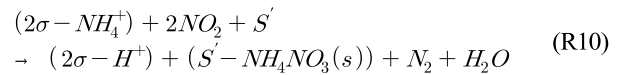
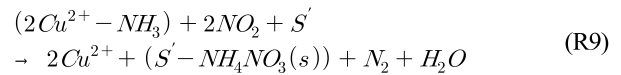
(b) With NH<sub>3</sub>

Fig. 6 Effect of O<sub>3</sub> injection on NO<sub>2</sub> behavior with respect to the power of O<sub>3</sub> generator

Fig. 7 Effect of O<sub>3</sub> injection on N<sub>2</sub>O release with respect to the power of O<sub>3</sub> generator

으로 보인다. 이와 같은 NO<sub>2</sub>의 저온 조건 탈착은 SCR 반응이 가능한 고온 조건에서 탈착되지 못함으로써 NO<sub>x</sub> 저감에 부정적 기여를 하게 되는 것으로 판단된다.

Fig. 6(b)은 NH<sub>3</sub>를 분사하면서 오존을 공급한 경우이다. NH<sub>3</sub>를 분사하지 않은 Fig. 6(a)과 다른 점은 SCR 후단에서 측정되는 NO<sub>2</sub> 농도가 Fig. 6(a)에 비해 적다는 것이다. NH<sub>3</sub>를 공급하지 않으면 흡착된 NO<sub>2</sub>가 물수의 큰 변화 없이 그대로 탈착되는 반면, NH<sub>3</sub>가 공급되는 조건에서는 (R9)와 (R10)과 같이 2 mol의 NO<sub>2</sub>가 NH<sub>3</sub>와 반응하여 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>로 전환되고, (R11)과 같이 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>가 NO와 반응하여 1 mol의 NO<sub>2</sub>가 형성되기 때문에 SCR 후단에서 측정되는 NO<sub>2</sub> 농도가 적어지는 것으로 보인다. Seki 등은<sup>17)</sup> 제올라이트 촉매에 존재하는 루이스 산 점(Lewis acid site, Cu<sup>2+</sup>) 또는 브뢴스테드 산 점(Brønsted acid site, o)에 NH<sub>3</sub>가 흡착된 후 NO<sub>2</sub>와 반응하여 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>가 생성되는 반응경로를 다음과 같이 제시하였고, 본 연구의 실험 결과를 잘 설명한다.



위 식에서 Cu<sup>2+</sup>는 Lewis 산 점으로 NH<sub>3</sub>를 배위결합 형태로 흡착한다. 그리고, σ는 Brønsted 산 점으로써 NH<sub>3</sub>를 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 형태로 흡착된다. S'는 제올라이트 촉매에서 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>가 생성되는 Site를 의미한다.

Fig. 7은 SCR 촉매 후단의 N<sub>2</sub>O 농도를 나타낸 그림이다. Fig. 7(a)은 NH<sub>3</sub>를 분사하지 않고, 오존만을 공급한 경우로서 엔진 운전조건이 공회전에서 전부하로 변화하는 천이시점에서 미량 N<sub>2</sub>O가 발생하는 것을 알 수 있다. N<sub>2</sub>O 발생량은 오존 공급량과는 무관하게 최댓값이 약

12 ppm 정도로 비슷하였고, 총발생량을 의미하는 그래프의 면적도 유사하였다. 통상 SCR 촉매에서 N<sub>2</sub>O는 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>의 열분해로 발생하는 것으로 알려져 있다. 하지만 Fig. 7(a)에서는 NH<sub>3</sub>를 공급하지 않았고, 이에 따라 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>가 생성되지 않았을 것으로 추측되므로 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>로부터 생성된 것은 아니고, 이 경우에는 엔진 연소나 DOC에서 발생하는 것으로 보인다. Fig. 7(b)은 NH<sub>3</sub>와 오존을 동시에 공급한 경우의 그림이다. 오존 공급량이 증가할수록 오존이 공급되는 구간(170 ~ 770s)에서 N<sub>2</sub>O 배출량이 많아지는 것을 알 수 있다. 이는 (R9) 및 (R10) 반응으로 생성되는 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 양이 많아지고, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>가 (R12) 반응으로 분해되는 N<sub>2</sub>O 양이 많아진다는 것을 의미한다.

Fig. 8은 이 실험에서 오존을 분사하지 않았을 때 배출되는 NO의 양 대비 오존을 분사하는 동안 저감되는 NO의 양(몰 수)을 나타낸다. 이미 언급한 바와 같이 오존을 분사하면 오존공급량에 따라 NO가 NO<sub>2</sub>나 HNO<sub>3</sub> 등으로 전환됨에 따라 NO는 저감된다. 이에 따라 오존 생성기에 공급되는 전력량이 클수록 많은 양의 NO가 저감되는 것을 알 수 있다. 그리고, NO 저감량은 NH<sub>3</sub> 공급 여부와 관계없이 유사함 알 수 있다. 실험 결과 NH<sub>3</sub>를 공급한 경우와 공급하지 않았을 경우 NO 저감량이 완벽히 같지 않고 약간의 차이가 발생하는 이유는 매 실험이 완벽하게 동일한 조건(대기조건, 엔진/촉매 상태 조건 등)에서 수행되지 않았기 때문에 발생하는 것으로 보인다.

Fig. 9는 실험 전 과정에서 배출된 NO<sub>2</sub>의 총 몰수를 비교하여 나타낸다. 오존 생성기에 공급되는 전력이 클수록 많은 양의 NO<sub>2</sub>가 배출되는 것을 알 수 있다. 이는 오존을 많이 공급할수록 NO가 많이 NO<sub>2</sub>나 HNO<sub>3</sub> 전환되어 촉매에 흡착되어 있다가 탈착되기 때문이다. 그리고, NO<sub>2</sub> 배출량은 NH<sub>3</sub> 공급할 때가 NH<sub>3</sub>를 공급하지 않았을

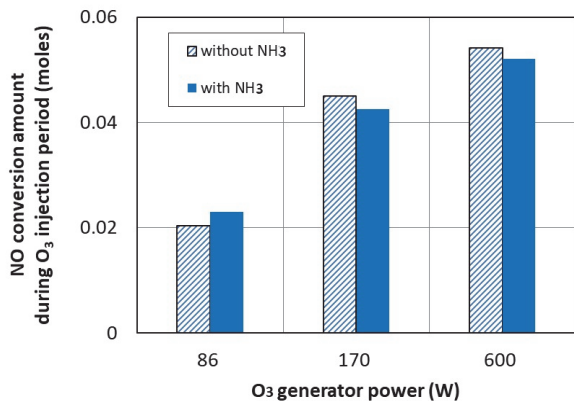


Fig. 8 Comparison of NO conversion amount during the O<sub>3</sub> injection period

때보다 약 50 % 수준으로 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 엔진의 운전조건이 바뀌어 전부하조건에서 NO가 유입되면서 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 일부가 N<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O로 전환되는 영향을 받는 것으로 보인다.

Fig. 10은 실험 전 과정에서 배출된 N<sub>2</sub>O의 총 몰수를 비교하여 나타낸다. NH<sub>3</sub>를 공급하지 않았을 때 배출되는 N<sub>2</sub>O 양은 오존 생성기에 공급되는 전력량과 무관하게 거의 일정함을 알 수 있다. NH<sub>3</sub>를 공급하지 않았을 때 배출되는 N<sub>2</sub>O는 Fig. 7의 설명에서 언급한 바와 같이 엔진 연소나 DOC에서 발생하는 것으로 보인다. 그리고, NH<sub>3</sub>를 공급할 때가 NH<sub>3</sub>를 공급하지 않았을 때보다 N<sub>2</sub>O 배출량은 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 오존에 의한 NO<sub>2</sub>나 HNO<sub>3</sub>가 NH<sub>3</sub>와 반응하여 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>를 생성하고, 그 일부가 열분해되어 N<sub>2</sub>O로 전환되기 때문으로 보인다. 참고로 오존 발생기에 600 W의 전력을 공급하고, NH<sub>3</sub>를 공급했을 때 발생한 N<sub>2</sub>O의 양은 0.0031 mol로써 이 조건에서 NO<sub>2</sub> 배출량의 10.4 %이었다.

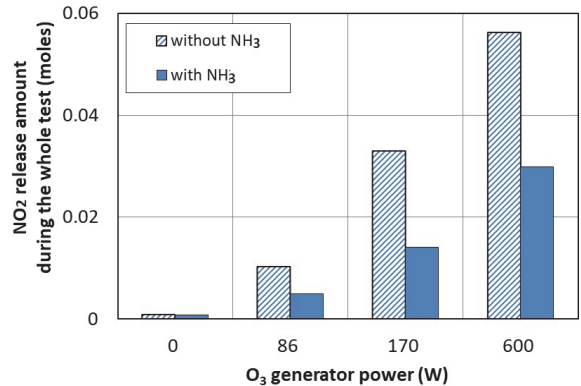


Fig. 9 Comparison of NO<sub>2</sub> release amount during the whole test period

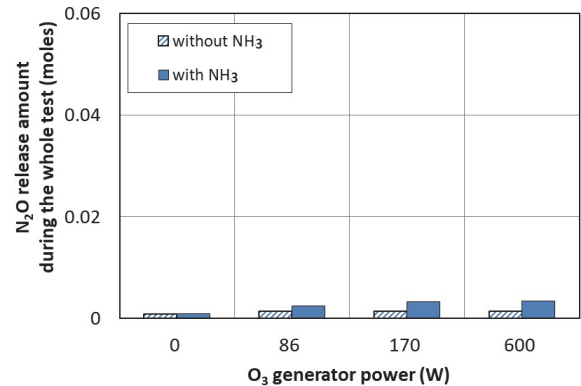


Fig. 10 Comparison of N<sub>2</sub>O release amount during the whole test period

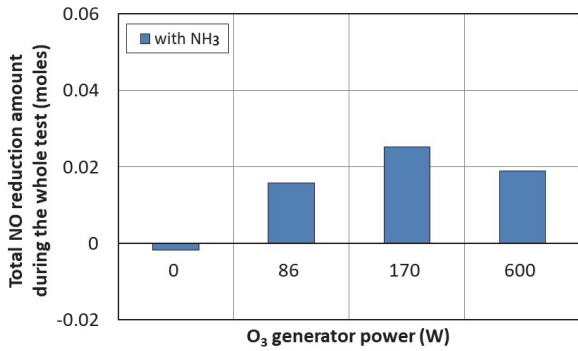


Fig. 11 Comparison of total NO reduction amount during the whole test period

Fig. 11은 실험 전 과정에서 저감된 NO의 총 몰수를 비교하여 나타낸다. 실험 전 과정에서 저감된 NO의 몰수는 O<sub>3</sub>를 공급하는 동안 감소된 NO의 몰수에서 실험 전 과정 동안 발생한 NO<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>O의 몰수를 제하여 얻어졌다. O<sub>3</sub>를 공급하지 않았을 때 NO는 거의 저감되지 않는다. O<sub>3</sub> 공급량이 170 W가 될 때까지는 오존 생성기에 공급된 전기량이 증가할수록 NO 저감량이 증가하다가 오존 생성기에 더 많은 전기량(600 W)이 공급되면 NO 저감량이 감소되는 경향을 보인다. 이는 Fig. 6(a)에서 설명한 바와 같이 O<sub>3</sub> 공급량이 O<sub>3</sub>/NO<sub>inlet</sub> 몰비가 1.0 이상인 경우 NO<sub>2</sub>가 더 산화된 HNO<sub>3</sub> 형태로 SCR 촉매 전단에 유입되는데 약한 세기로 많은 양의 NO<sub>3</sub>가 흡착되어 있다. Idle 조건에서 오존 분사가 중지되어 평형상태가 깨어지면 이들이 NO<sub>2</sub>로 배출되기 때문으로 해석된다. 따라서 O<sub>3</sub> 공급 시에 NH<sub>3</sub>가 함께 공급되며, O<sub>3</sub>/NO<sub>inlet</sub> 몰비를 “1”인 시점인 오존 생성기 170 W에서 가장 좋은 저온 영역 NO 저감률을 갖는다.

#### 4. 결론

디젤 엔진의 저온 조건 NO<sub>x</sub> 저감을 위해 오존을 Cu-zeolite 촉매 전단에 공급하였고, 이때 NO<sub>x</sub>의 거동을 관찰하였으며, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) SCR 전단에 공급된 오존은 NO와 선택적으로 반응하여 NO<sub>2</sub>로 산화시킨다. 오존공급량을 더 증가시키면 NO<sub>2</sub>가 산화되어 NO<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub> 등으로 전환된다.
- 2) NO는 Cu-zeolite 촉매에 흡착되지 않지만, 오존에 의해 전환된 NO<sub>2</sub>와 HNO<sub>3</sub>는 Cu-zeolite 촉매에 흡착된다. NO<sub>2</sub>가 촉매에 흡착되는 과정에서 NO가 발생하고, 탈착 과정에서 NO를 소모하는 것으로 보아 NO<sub>3</sub> 형태로 흡착되는 것으로 보인다. 오존을 많이 공급하여 생성된 질소산화물(HNO<sub>3</sub>)은 흡착과정에서 NO를

발생하지 않으며, 오존공급이 중지되었을 때 낮은 온도에서도 NO<sub>2</sub>로 탈착되는 특성을 보였다. SCR NO<sub>x</sub> 저감 반응에 흡착과정에서 NO가 발생하지 않는 것은 긍정적으로 기여하며, 낮은 온도에서 NO<sub>2</sub>가 탈착되는 것은 부정적으로 기여할 것으로 판단된다.

- 3) 오존과 NH<sub>3</sub>를 동시에 공급하면 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>가 형성된다. NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>는 NO가 유입되고 온도가 상승하는 조건에서 N<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O로 전환되고, 이 과정에서 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 생성 반응에 참여한 NO의 약 50%가 N<sub>2</sub>로 전환된다.
- 4) 오존과 NH<sub>3</sub>를 동시에 공급할 때 오존공급량이 증가하면 N<sub>2</sub>O 배출량이 증가하였고, 그 배출량은 NO<sub>2</sub> 배출량의 10% 수준이었다.
- 5) 저온에서 오존과 NH<sub>3</sub>를 공급하면 NO를 촉매에 NO<sub>3</sub> 형태나 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>로 흡착시킬 수 있으며, 추후 엔진 운전조건이 고온 조건으로 변화되는 과정에서 흡착되어 있던 NO<sub>3</sub>나 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>를 N<sub>2</sub>로 전환하여 NO<sub>x</sub> 저감률을 일부 향상시킬 수 있을 것으로 보인다.

#### 후 기

이 연구는 환경부/한국환경산업기술원의 지원으로 (과제명: 비대칭 S-DPF 이용 운행 대형차 복합재생 PM-NO<sub>x</sub> 동시저감 장치 성능 최적화 개발 및 DPF 파손 진단 기술 개발, 과제번호: 2021003390004) 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

#### References

- 1) S. Sato, and M. Hosoya, “Improvement of Low-Temperature Performance of the NO<sub>x</sub> Reduction Efficiency on the Urea-SCR Catalysts,” SAE 2013-01-1076, 2013.
- 2) J. Girard, G. Cavataio, R. Snow, and C. Lambert, “Combined Fe-Cu SCR Systems with Optimized Ammonia to NO<sub>x</sub> Ratio for Diesel NO<sub>x</sub> Control,” SAE International Journal of Fuels and Lubricants, Vol.1, No.1, pp.603-610. 2009.
- 3) R. Zhang, N. Liu, Z. Lei, and B. Chen, “Selective Transformation of Various Nitrogen-Containing Exhaust Gases Toward N<sub>2</sub> Over Zeolite Catalysts,” Chemical Reviews, Vol.116, pp.3658-3721, 2016.
- 4) A. M. Beale, F. Gao, I. Lezcano-Gonzalez, C. H. F. Peden and J. Szanyi, “Recent Advances in Automotive Catalysis for No<sub>x</sub> Emission Control By Small-Pore Microporous Materials,” Chemical Society Reviews, Vol.44, pp.7371-7405, 2015.



- 5) F. Liu, Y. Yu, and H. He, "Environmentally-Benign Catalysts for the Selective Catalytic Reduction of NO<sub>x</sub> From Diesel Engines: Structure-Activity Relationship and Reaction Mechanism Aspects," *Chemical Communications*, Vol.50, pp.8445-8463, 2014.
- 6) H. S. Kim, and Y. I. Jung, "The Trend and Prospect on the Policies and Technologies for Reducing Emissions and Green House Gases from Vehicles Using Internal Combustion Engines since 2000," *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, Vol.39, No.5, pp.696-709, 2023.
- 7) H. Lee, C. Yoon, and H. Kim, "A Study on Reaction Rate of Solid SCR for NO<sub>x</sub> Reduction of Exhaust Emissions in Diesel Engine," *Transactions of KSAE*, Vol.21, No.6, pp.183-194, 2013.
- 8) W. Kang, H. Jang, S. Woo, S. Lee, S. Yi, and H. Kim, "A study on the Possibility of Using a Burner for SDPF System to Reduce Emissions of In-use Non-road Vehicles," *Transactions of KSAE*, Vol.30, No.8, pp.649-659, 2013.
- 9) H. Y. Chen, S. Mulla, E. Weigert, K. Camm, T. Ballinger, J. Cox, and P. Blakeman, "Cold Start Concept (CSC™): A Novel Catalyst for Cold Start Emission Control," *SAE International Journal of Fuels and Lubricants*, Vol.6, pp.372-381, 2013 .
- 10) F. Gao, and C. H. F. Peden, "Recent Progress in Atomic-Level Understanding of Cu/SSZ-13 Selective Catalytic Reduction Catalysts - Review," *Catalysts*, Vol.8, No.4, p.140, 2018.
- 11) Y. Tsukamoto, S. Utaki, T. Fukuma, and J. Kusaka, "Reactivity Analysis and Modeling of Cu-SCR Based on NH<sub>3</sub>-SCR Mechanism Considering Cu Redox," *Transactions of Society of Automotive Engineers of Japan*, Vol.49, pp.1211-1216, 2018.
- 12) Y. Qian, S. Yasumura, S. Mine, T. Toyao and K. Shimizu, "Low-Temperature NO<sub>x</sub> Capture and Reduction Via NO Oxidation by O<sub>3</sub> on Cu-CHA," *Applied Catalysis A, General*, Vol.655, 2023.
- 13) F. Lin, Z. Wang, Z. Zhang, Y. He, Y. Zhu, J. Shao, D. Yuan, G. Chen, and K. Cen, "Flue Gas Treatment With Ozone Oxidation: An Overview on NO<sub>x</sub>, Organic Pollutants, and Mercury," *Chemical Engineering Journal*, Vol.382, Paper No.123030, 2020.
- 14) Y. S. Mok, and H. J. Lee, "Removal of Sulfur Dioxide and Nitrogen Oxides By Using Ozone Injection and Absorption-Reduction Technique," *Fuel Processing Technology*, Vol.87, pp.591-597, 2006.
- 15) R. Ji, J. Wang, W. Xu, X. Liu, T. Zhu, C. Yan, and J. Song, "Study on the Key Factors of NO Oxidation Using O<sub>3</sub>: the Oxidation Product Composition and Oxidation Selectivity," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol.57, pp.14440-14447, 2018.
- 16) K. Skalska, J. S. Miller, and S. Ledakowicz, "Kinetic Model of NO<sub>x</sub> Ozonation and Its Experimental Verification," *Chemical Engineering Science*, Vol.66, pp.3386-3391, 2011 .
- 17) I. Jögi, K. Erme, J. Raud, and M. Laan, "Oxidation of NO by Ozone in the Presence of TiO<sub>2</sub> Catalyst," *Fuel*, Vol.173, pp.45-51, 2016.
- 18) S. Bhowmick, A. Badiwal, and K. T. Shenoy, "Removal of NO<sub>x</sub> Using Ozone Injection and Subsequent Absorption in Water," *Chemical Engineering Journal Advances*, Vol.15, Paper No.100511, 2023.
- 19) M. Liu, J. Li, Z. Liu, Y. Zhao, N. Jiang, and Y. Wu, "Improve Low-Temperature Selective Catalytic Reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> by O<sub>3</sub> Injection," *International Journal of Plasma Environmental Science & Technology*, Vol.14, 2020.
- 20) M. Nagata, Y. Hanaki, A. Ikeda, and Y. Sekine "Effect of Ozone Addition to Lean NO<sub>x</sub> Trap Method Using Plasma-Catalyst System," *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, Vol.34, pp.1303-1315, 2014.
- 21) K. Seki, and J. Kusaka, "Reaction Analysis and Modeling of Fast SCR in a Cu-Chabazite SCR Catalyst Considering Generation and Decomposition of Ammonium Nitrate," *SAE 2021-24-0073*, 2021.