

경유자동차 질소산화물 저감을 위한 Urea-SCR 기술 현황

김홍석, 조규백, 정용일 | 한국기계연구원

1. 서론

경유차는 가솔린 등을 사용하는 차량에 비해 상대적으로 압축비를 높게 할 수 있어 연비가 우수하고, 이로 인해 지구온난화를 유발하는 이산화탄소(CO₂) 저감을 위한 가장 가능성 있는 대책으로 손꼽히고 있으나, 유해 배출 가스, 특히 질소산화물(NOx) 및 입자상물질(PM)이 가솔린 엔진에 비해 다량 발생되어 대기 오염의 주범으로 인식되고 있는 실정이다.

하지만 경유차 기술은 1990년대 말부터 연소실 내의 연소 현상을 정밀 제어 할 수 있는 커먼레일 고압연료 분사 기술의 등장으로 연비 및 소음이 향상됨에 따라 급격히 발전하기 시작하였다. 그리고, 2000년부터 매연여과장치(Diesel Particulate Filter)가 실용화되어 경유차에서 배출되는 입자상물질을 90% 이상 저감할 수 있게 되었고, 이제 마지막 남은 경유차 핵심 기술은 NOx 저감기술이라고 단언하는 단계에 이르렀다.^[1]

Urea-SCR 기술은 urea 분사 시스템 기술, 촉매기술, 캐닝기술, 차량 매칭 기술등이 핵심 기술이다. 현재 urea-SCR 기술은 일본 및 유럽을 중심으로 개념정립 단계 및 실증화 단계를 넘어 기업화 단계에 있으며, 향후 5년 이내에는 cost down model이 등장하는 최적화단계에 들어설 것으로 보인다. 본 고에서는 경유차에서 배출되는 질소산화물을 저감하기 위한 urea-SCR 기술의 현황 및 문제점을 기술하고, 이에 대한 해결방안을 논하기로 한다.

2. Urea-SCR 기술 개요

2.1 시스템의 구성

Urea-SCR 시스템은 urea 분사 시스템, 촉매, mixer, 센서등으로 구성된다. 그림 1은 NOx 센서가 장착되지 않는 open loop urea-SCR 시스템을 나타낸다. Urea 분사 시스템은 urea-인젝터, 인젝터 컨트롤러, urea 저장탱크로 구성되는데, urea가 -11°C에서 얼기 때문에 시스템에 대한 보온 방안이 필요하다. 촉매는 SCR 촉매와 산화촉매를 적절히 구성하여 사용하는데 통상 SCR 촉매는 지올라이트 또는 바나디아 계열을 사용한다. 그리고 SCR반응에 도움을 주는 NO와 NO₂ 성분비 조정을 위해 SCR 촉매전단에 산화촉매를 사용하거나 SCR 촉매 후단에는 NH₃의 slip을 방지하기 위해 산화촉매를 추가하여 사용한다. 촉매의 담체는 주로 코디에라이트 재질의 세라믹 하니컴을 사용한다. 그리고 SCR 촉매전단에 urea를 배출가스 중에 균일하게 분산시키기 위하여 mixer를 사용한다.

Close loop 제어방식을 사용하는 경우 Urea 분사량을 feedback 제어를 하기 위해 SCR 입구와 출구에 NOx 센서를 장착하여 사용하기도 한다. NOx sensor는 OBD 모니터링 뿐 만아니라 NOx 정화효율에 영향을 미치는 중요한 부품이다. 하지만 가격이 비싸고, 미국의 Tier-2 Bin5 규제에 대응하기에는 정밀도면에서 한계가 있는 실정이다.^[2]

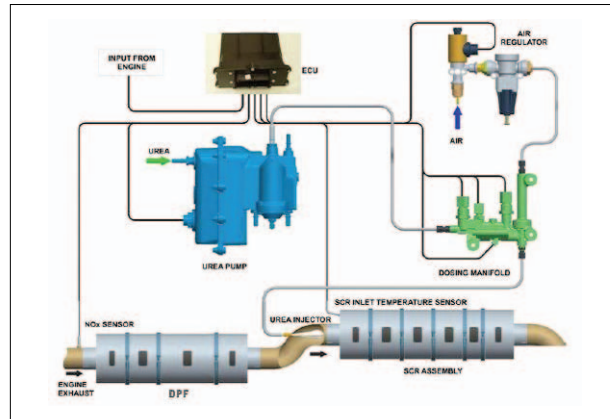
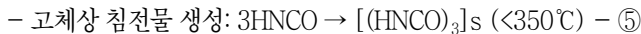
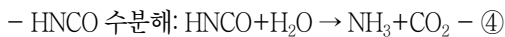
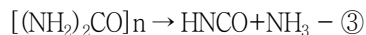
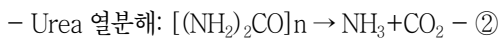
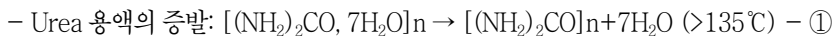


그림 1. urea-SCR 장치의 구성도(존슨매티사)^[3]

2.2 NOx 저감 메커니즘

Urea 용액으로부터 암모니아가 생성되는 반응식은 다음과 같이 정리할 수 있다. 고온의 배기관으로 분사된 urea용액은 가수분해 및 열분해 과정을 거치면서 암모니아가 생성되고, 이 과정에서 ammonium nitrate 또는 황과의 반응에 의해 ammonium sulfate(250℃ 이하, 촉매활성저하의 원인)와 고체상인 [(HNCO)₃]_s 같은 수백 nm의 fine particle이 생성되기도 한다.



암모니아에 의한 NOx의 정화경로는 다음 3가지가 잘 알려져 있으며, 그 중에서 ⑧번 반응이 가장 빠른 특성을 보인다. 즉, SCR 촉매 앞에 DOC를 두면, NO를 NO₂로 산화시킴으로써 반응온도를 낮추고 정화율이 높아지는 효과가 나타난다.^[1]



2.3 기타 NOx 저감기술 대비 장단점

경유자동차용 NOx 저감기술로는 urea-SCR(Selective Catalytic Reduction), HC-SCR, LNT(Lean NOx

Trap) 등 기술이 현재 개발되고 있으나 urea SCR 기술은 다른 후처리 기술에 비해 촉매반응 온도 대역이 넓고, 내구성이 우수하다는 장점이 있으며, 약 60~80% 수준의 높은 NO_x 정화효율을 얻을 수 있어 가장 활발히 연구되고 있다. 그러나, urea-based SCR 기술은 액체상의 urea를 공급하기 위한 대규모 인프라를 필요로 하며, 시스템 측면에서도 액체 상태인 urea를 저장하기 위한 용기 및 분사 장치 등 부수적인 장치들이 필요하기 때문에 경제적인 면에 단점이 있다.

차량에 어떤 NO_x 저감 기술을 적용하는가 하는 문제는 장치의 경제성에 연관된다. (그림 2) LNT에 PGM(Precious Group Metal)을 80g/ft³ 사용하는 경우 2L보다 작은 엔진은 urea-SCR보다 LNT가 경제적으로 유리하고, LNT의 PGM을 50~70% 적게 사용하는 경우 5L보다 작은 엔진은 urea-SCR보다 LNT가 유리하다는 연구결과가 있다.

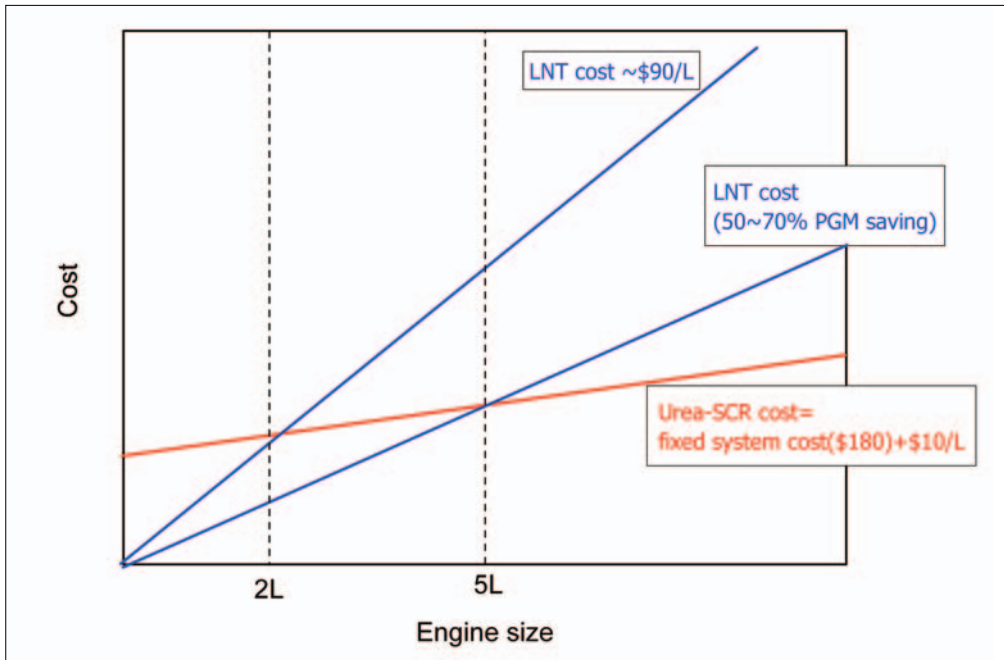


그림 2. NO_x 저감장치의 비용 비교

3. Urea-SCR 기술의 개발동향

3.1 규제동향

3.1.1 유럽

경유승용차의 경우 2009년 9월부터 EURO-5 기준이 새로이 적용된다. (표 1 참고) EURO-5 기준의 NO_x는 EURO-4 대비 25%를 저감해야 하는데, 각 제작사별로 상이한 기술을 적용할 것으로 보인다. cooled EGR 용량 증대, 3세대 전자제어 고압분사시스템 및 산소센서에 의한 정밀 공연비 제어 등 엔진 연소기술로 EURO-5 NO_x

기준을 대응할 것으로 예상된다. 하지만 일부 무거운 차량에는 추가적인 후처리기술이 적용해야 할 것으로 예상되며, urea-SCR 기술 우위에 있는 자동차 회사에서는 LNT등 NOx 저감기술대비 경제성이 확보되는 범위에서 EURO-5 차량에도 urea-SCR 적용을 시도할 것으로 예상된다. NOx 기준이 대폭 강화 되는 EURO-6 기준을 일부 회사에서는 기존의 연소기술을 fine tuning하여 만족시키겠다는 이야기도 있지만^[4] urea-SCR등 후처리기술이 보편적으로 적용 될 것으로 예상된다.

대형경유차의 NOx의 경우, EURO-5에서는 EURO-4 기준 대비 3.5g/kWh에서 2.0g/kWh으로 저감해야하며, PM은 0.02g/kWh로 EURO-4와 EURO-5가 동일하다.(표 2 참고) 물론 EURO-5 기준을 매연여과장치로 만족시킬 수도 있지만 urea-SCR을 사용하는 경우 고연비 운전이 가능한 장점이 있기 때문에 EURO-5 기준을 만족하기 위해서 urea-SCR 기술이 중요한 대책기술이 될 것으로 예상된다.

3.1.2 미국

미국의 heavy duty diesel engine 차량에 2010년부터 적용되는 US2010 NOx와 PM 기준은 각각 0.2g/bhp-hr와 0.01g/bhp-hr이므로 후처리장치로 uea-SCR 기술과 DPF 기술이 함께 적용될 것으로 예상된다.

3.1.3 우리나라

우리나라의 경유자동차 배출허용기준은 유럽의 규제를 준용하므로 제작자동차의 경우 유럽과 유사한 시기에 urea-SCR 시장이 형성될 것으로 예상된다. 특히, 2010년경에는 『수도권대기질개선에관한특별법』 일환으로 도심을 운전 중인 버스 등 운행차에 NOx 저감장치를 보급할 예정이며 이 때 NOx 저감효율이 우수한 urea-SCR 기술이 시장에 선 보일 것으로 예상된다.

표 1. 유럽의 경유승용차 배출허용기준 및 적용시기

	Date	CO(g/km)	HC+NOx(g/km)	NOx(g/km)	PM(g/km)
EURO-4	2005.01	0.5	0.3	0.25	0.025
EURO-5	2009.09	0.5	0.23	0.18	0.005
EURO-6	2014.09	0.5	0.17	0.08	0.005

표 2. 유럽의 heavy duty diesel engine 배출허용기준 및 적용시기

	Date	CO(g/km)	HC+NOx(g/km)	NOx(g/km)	PM(g/km)
EURO-4	2005.10	1.5	0.46	3.5	0.02
EURO-5	2008. 10	1.5	0.46	2.0	0.02

3.2 국외 기술개발 현황

일본의 Nissan Diesel에서는 urea-SCR system을 장착하여 JP 2005 규제(NOx 2g/kWh)를 만족하는 13L급 차량을 시판 중이다. 이 차량에서 저온영역의 NOx는 cooled EGR로 저감하며, DPF없이도 2000bar의 고압분사로 PM을 저감하는 것이 특징이다. SCR촉매로 zeolite를 사용하며, DOC와 NH3 Slip 산화 촉매를 사용한다. 암모니아 slip등 현재까지 발생된 문제점은 없는 것으로 알려져 있다.

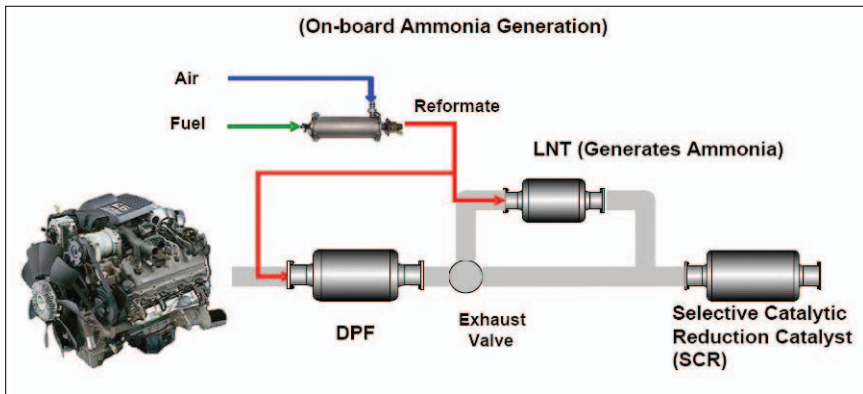


그림 3. Delphi의 암모니아 생성 시스템 구성도^[6]

DaimlerChrysler AG사는 Urea-SCR기술을 이용한 BLUETEC 시스템을 승용차량에 적용하여 US Tier-2 bin 5 또는 CARB LEV 2 규제를 달성하였고, 12만 마일의 내구성을 확인하였다.^[5]

최근 urea를 분사하지 않고, on-board 암모니아를 생성하는 기술이 선보이고 있다. 그림 4.4는 2006년 DEER conference에서 Delphi에서 소개한 on-board 암모니아 생성 시스템의 구성도이며, 연료개질기와 lean NOx trap과 urea-SCR 촉매로 구성되어 있다.^[6] 또한, Mercedes에서도 lean NOx trap과 Delphi와 유사한 on-board 암모니아 생성 시스템을 장착한 3L급 V6 E320 bluetec 모델을 미국에 출시한다고 공개하는 등 NOx 저감 후처리기술로 on-board 암모니아 생성 시스템에 대한 시도가 활발해지고 있다.

3.3 국내 기술개발 현황

환경부에서 지원을 받는 한국기계연구원의 무·저공해자동차사업단에서 urea-SCR 기술의 국산화를 시도하고 있다. SK에너지에서는 자체 SCR 촉매기술과 모토닉의 urea 공급시스템기술을 접목한 urea-SCR 시스템을 개발하고 있으며^[7], 일진전기에서는 전기히터 재질의 금속담체에 SCR을 코팅하고, 배출가스온도가 낮은 운전조건에서 전기히팅함으로써 NOx 저감효율을 향상시키는 urea-SCR 시스템을 개발하고 있다.^[8] 이외에 2003년도부터 산업자원부의 지원으로 자동차부품연구원-두산인프라코어-희성엔겔하드가 공동으로 “EURO-4/5 규제 대응 엔진 및 후처리기술 개발” 과제에서 urea-SCR 기술개발을 진행하고 있다.

4. Urea-SCR 기술의 기술적 과제

4.1 촉매에 따른 NOx 저감 효율

그림 3은 촉매에 따른 urea-SCR의 NOx 저감율을 나타낸다. Pt 촉매의 경우 낮은 온도에서 NOx 저감효율이 좋으며, Zeolite 촉매의 경우 고온에서 우수한 NOx 저감효율을 나타낸다. V2O5/TiO2 촉매의 경우 넓은 온도범위에서 높은 NOx 저감 효율을 보이는 것이 특징이다. 원래에는 NOx 저감용 암모니아 SCR촉매로 Pt 촉매가 개발되었으나, NOx 저감 반응온도가 250℃ 이하로 너무 낮아서 현재는 쓰이지 않는다. V₂O₅/Al₂O₃ 촉매는 NOx 저감효율이 대부분의 온도영역에서 높지만, washcoat인 Al₂O₃의 황피독문제로 V₂O₅/WO₃/Al₂O₃ 촉매가 현재 사용되

고 있다.

유럽에서는 vanadia-based 촉매를 쓰고 있는 반면에, 일본에서는 zeolite SCR을 쓰고 있다. Vanadia-based 촉매는 중금속으로 인체에 위험하다는 보고가 일본에서 있었으며, 미국 캘리포니아에서는 vanadia-based 촉매로부터 발생할 수 있는 vanadium pentoxide를 발암물질 항목으로 분류하였다.

그림 4는 V_2O_5 촉매를 사용하는 urea-SCR에서 NO_2 가 NO_x 저감 성능에 미치는 영향을 나타낸다. urea-SCR에서 NO/NO_2 의 비율은 중요하다. $NO:NO_2:NH_3$ 의 비율이 1:1:2인 경우 배출가스 온도가 $180^\circ C$ 이상에서 100%에 가까운 효율을 보이고 있다.

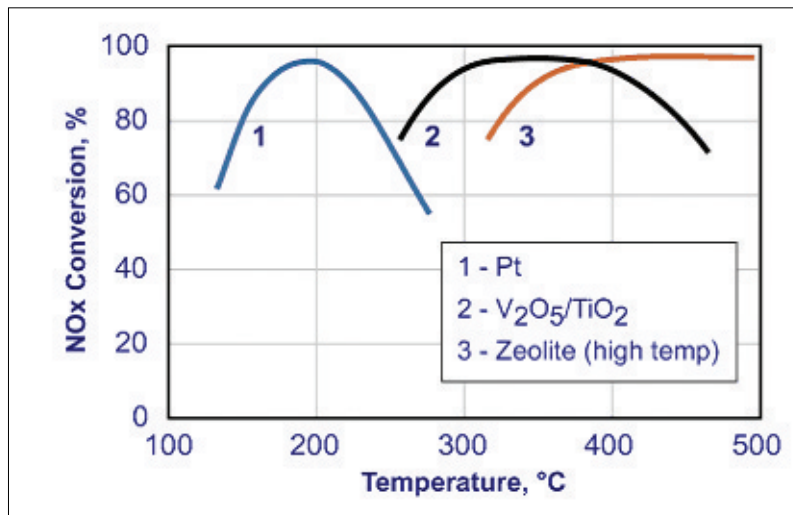


그림 4. urea-SCR의 NOx 저감율에 미치는 NO_2 영향(V_2O_5 촉매)^[9]

4.2 Urea-SCR 촉매 내구성 문제

Urea-SCR 촉매의 내구성을 살펴보면 원래 산업용으로 개발되어 장시간 적용된 기술이기 때문에 신뢰성은 있다. 하지만 자동차는 가혹한 조건에서 운전되므로 내구성에 대한 검증이 반드시 필요하다. 근래 urea-SCR 촉매 및 시스템 내구성에 대한 연구결과들이 발표되고 있다. 디젤승용차에 장착된 DaimlerChrysler AG사의 Bluetec system은 50만km이상의 내구성을 확보한 것으로 알려져 있으며^[5], 미국 Ford 자동차사에서는 DOC/urea-SCR/CDPF 시스템을 장착한 트럭에서 12만 마일운행 후, DOC 후단과 urea-SCR의 전단 부분의 열화가 정확율이 82%에서 74%로 열화된다고 발표하기도 하였다.

4.3 Urea 품질 및 인프라 구축 문제

Urea 인프라 구축은 자동차용 SCR 장치 보급의 가장 큰 애로사항이 되고 있다. 유럽에서는 일본보다 빨리 urea-SCR 시스템의 도입이 검토되었으며, 그와 함께 규격화 활동도 진행되었다. 이미 독일에서는 2002년 11월에 DIN 70070(독일연방공업규격)이 제정되었으며, 2003년 4월에 개정되었다. 그리고 ISO에서는 DIN을 베이스로 urea의 규격화(Diesel engine NOx reduction additive AUS32-Part1: Quality requirement, Part2: Test

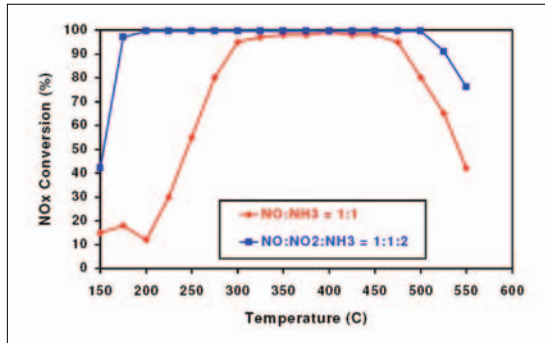


그림 5. V_2O_5 촉매를 사용하는 urea-SCR에서 NO_2 가 NOx 저감 성능에 미치는 영향^[10]

method)가 진행되고 있다. 표 2.6은 DIN 70070의 urea 품질기준이다.

일본에서는 자동차기술회 원동기부회 산하에 요소수용액 분과회를 설치하여 유럽의 DIN규격을 근거한 일본 내 규격화 작업을 시작하였으며, 2005년 10월에 “디젤기관 NOx 환원첨가제 AUS32 제 1부: 정상(JIS K2247-1)”을 제정 발행하였다.

Urea-SCR 기술은 EURO-5 대응 기술로 가장 유력하지만, 소비자가 손쉽게 urea를 구입할 수 있는 인프라의 구축이 필요하다. 사용자의 편리성을 고려하였을 때, urea의 보급은 연료의 보급과 동시에 하는 것이 바람직하다. 일본은 NIPPON KASEI에서 연 33,000kL의 urea 생산능력을 갖추고, 2005년 1월부터 생산 중에 있으며, 공급경로는 Nissan Diesel사로 직접 공급하거나, 유통회사를 통해 전국의 트럭 스테이션 및 주유소에 공급하고 있다. 공급 용기 또는 장치로는 플라스틱용기(10L, 20L)와 전문공급장비(600L, 1000L)를 사용하여 공급하고, urea가 격은 경유가의 89%에 달한다.

국내의 경우도 urea 인프라가 필요한 국내 자동차제조사와 자동차수입사 및 urea 제조 희망사가 연계하여 조속히 국내에 urea를 공급하기 위한 노력이 진행되고 있으며, 조기에 urea 인프라를 구축할 필요성이 있다.

표 3. 독일 DIN 70070의 urea 품질기준

Property	Unit	DIN V 70070
Name		NOx reduction additive AUS 32
Urea content	% wt.	31.8 – 33.3
Density at 20°C	g/cm ³	1.0870 – 1.0920
Refractive index @20°C		1.3817 – 1.3840
Alkalinity as NH ₃ (max.)	%	0.2
Carbonate as CO ₂ (max.)	%	0.2
Biuret (max.)	%	0.3
Formaldehyde (max.)	mg/kg	10
Insolubles (max.)	mg/kg	20
Phosphate, PO ₄ (max.)	mg/kg	0.5
Viscosity (dynamic) @25°C	mPa · s	~1.4 †

4.4 Urea-SCR의 정상작동 확인을 위한 OBD 문제

앞서 기술한대로 urea-SCR 기술은 EURO-5 대응 기술로 가장 유력하지만, 정상적인 urea가 아닌 경우에 대한 대비가 필요하다. European Commission에서는 urea-SCR 시스템에 필요한 OBD로 urea level detection, urea quality detection을 제시하였으며, 차량의 urea 상태에 문제가 있을 경우, 최초 차량정지 후, 운전 중 토크가 제한되는 방식을 채택하였다.

미국 EPA에서는 2006년 11월에 urea-SCR 시스템을 장착하는 경유자동차의 올바른 사용을 위한 지침서(guideline)를 제시하였다. EPA의 guideline에는 Urea-SCR 장치의 부적절한 사용으로 유발되는 사회·환경적 문제를 방지하기 위하여 차량 요구조건(Vehicle compliance)으로 “No operation without urea”를 제시하였으며, urea infrastructure에 대한 요구조건으로 “conveniently located urea filling stations”를 제시하였다.^[11]

5. 맺음말

경유자동차는 지구온난화를 유발하는 자동차배출이산화탄소(CO₂) 저감을 위한 가장 가능성 있는 대책이다. 그러나 향후 경유자동차 시장은 유해 배출물인 질소산화물을 저감하는 기술이 있느냐 없느냐에 달려있다고 해도 과언이 아니며, 현재 NOx 저감효율 및 경제성면에서 가장 유력한 기술은 urea-SCR 기술이다. urea-SCR 기술은 일본 및 유럽을 중심으로 개념정립 단계 및 실증화 단계를 넘어 기업화 단계에 있으며, 향후 5년 이내에는 cost down model이 등장하는 최적화단계에 들어설 것으로 보인다. 하지만 urea-SCR 기술이 범용적으로 적용되기 위해서는 저온에서의 촉매활성화 문제, 내구성문제, urea 인프라구축 문제, NOx 센서의 정밀도 및 경제성 문제, 사용자가 urea를 주입하지 않고 주행하는 경우에 대한 사회적 문제등이 해결되어야 할 과제로 남아있다.

❁ 참고 문헌

- [1] 이춘범, “디젤자동차 질소산화물 저감을 위한 선택적 환원촉매 기술(SCR) 현황”, 한국자동차공학회 Auto Journal, p.21~28, 2006.12.
- [2] 최창은, 김충공, 김기영, 한태식, “북미 Tier2 Bin5 및 EURO6 OBD 대응 SCR 모니터링”, 한국자동차공학회 2007년도 추계학술대회논문집 pp.170~175, 2007.
- [3] Ray Conway, “SCRT technology for retrofit of heavy duty diesel appliations”, 2005 DEER conference
- [4] Ulich Dohle, “Advanced Diesel Technology and Environment”, 2007년 한국자동차공학회 특별강연, Nov. 2007.
- [5] Simon godwin, “Bluetec-heading for 50 state diesel”, 2006 DEER conference
- [6] M. Hemingway, “NOx Remediation on Heavy-Duty Diesel Using On-Board Diesel Fuel Reforming”, 2006 DEER conference
- [7] 신동현 “촉매식 PM 및 NOx 저감장치 개발”, 2007 무·저공해자동차사업 국제심포지움 및 기술교류회 논문집, 2007년 11월.
- [8] 최현하, 김홍석, 정용일, 임인혁, 황재원, “urea-SCR 촉매가 코팅되는 전기히터 시스템의 NOx 저감 성능에

- 관한 연구”, 한국자동차공학회 2007년도 춘계학술대회논문집 pp.401~406, 2007.
- [9] www.dieseln.net
- [10] Claus Gorsmann, “Simultaneous removal of soot particles and nitrogen oxides from diesel exhaust”, Johnson Matthey’s presentation material, 2nd International CTI Forum, 2007.
- [11] EPA, “Certification Procedure for Light-duty and Heavy-duty diesel Vehicles Using Selective Caltalyst Reduction(SCR) Technologies”, Draft Guidance Document, Nov. 2006.



김 홍 석

· 한국기계연구원 환경기계연구본부 친환경엔진연구
팀 선임연구원
· 관심분야 : 내연기관 자동차 배기후처리 기술,
배출가스 측정기술
· E-mail : hongasuk@kimm.re.kr



조 규 백

· 한국기계연구원 환경기계연구본부 친환경엔진연구
팀 선임연구원
· 관심분야 : 내연기관 자동차 배기후처리 기술,
배기후처리용 필터 기술
· E-mail : gybcho@kimm.re.kr



정 용 일

· 한국기계연구원 무저공해자동차사업단장,
책임연구원
· 관심분야 : 내연기관 자동차 배기후처리 기술,
저공해 자동차 환경정책
· E-mail : yjeong@kimm.re.kr