디젤엔진 배출가스 질소산화물 저감을 위한 Solid SCR용 Ammonium Carbonate 중간생성물인 재응고 물질의 분석 연구

신 종 국¹⁾ · 이 호 열¹⁾ · 윤 천 석^{*2)} · 김 홍 석³⁾

한남대학교 대학원 기계공학과 · 한남대학교 기계공학과³⁾ · 한국기계연구원 그린동력연구실³⁾

Analytical Study on Re-solidification Materials(Ammonium Carbonate Intermediates) for NOx Reduction of Exhaust Emissions in Diesel Engine with Solid SCR

Jong Kook Shin¹⁾ · Hoyeol Lee¹⁾ · Cheon Seog Yoon^{*2)} · Hongsuk Kim³⁾

¹⁾Department of Mechanical Engineering, Graduate School, Hannam University, Daejeon 306-791, Korea

²⁾Department of Mechanical Engineering, Hannam University, Daejeon 306-791, Korea

³⁾Engine Research Center, Korea Institute of Machinery & Materials,

156 Gajeongbuk-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

(Received 27 December 2013 / Revised 30 January 2014 / Accepted 4 February 2014)

Abstract : Urea solution as a reductant of SCR has been widely used to reduce NOx emissions from diesel engine. But it has lots of problems which are freezing at low temperature due to liquid state, deposition of solid formation in the exhaust, dosing device, and complex package such as mixers for uniform concentration of ammonia. In order to overcome these obstacle, ammonium carbonate which is one of solid ammonium materials to produce ammonia gas directly by sublimation process is considered. Simple reactor with visible widow was designed to predict equilibrium temperature and pressure of ammonium carbonate. To simulate real operation conditions under automobile environment, several cycles of heating and cooling condition were settled, two different re-solidification materials were extracted from the reactor and visible window. Analytical study is performed to characterize these unknown materials by XRD (X-Ray Diffraction), FT-IR(Fourier Transform Infrared Spectroscopy), and EA(Elemental Analyzer). From analytical results, re-solidification materials from heating and cooling cycles are very similar to original material of ammonium carbonate.

Key words : Solid SCR(고체상 선택적 환원촉매), Ammonium carbonate(암모늄 카보네이트), Ammonium carbamate(암모늄 카바메이트), XRD(X-Ray Diffraction), FT-IR(Fourier Transform Infrared Spectroscopy), EA (Elemental Analysis)

1. 서 론

세계적으로 강화되는 차량용 디젤엔진 배출가스 환경규제에 따라, 엔진 내부의 고온 산화분위기에 서 공기 중의 질소와 산소가 결합하여 생성되는 질

소산화물 저감을 위한 후처리장치가 필수적으로 요구된다. 질소산화물을 저감시키는 기술 중, 액체우레아를 사용하는 SCR(Selective Catalytic Reduction; 선택적 환원촉매)은 저감능력이 우수하여 현재 유럽을 중심으로 시장이 형성되고 있다.

SCR 환원제로 사용하는 우레아 수용액은 배기가

*Corresponding author, E-mail: csyoon@hnu.kr

스 온도가 저온영역인 200°C 이하에서 고형물질이 생성되어 분사시스템의 dosing 장치에 적층되는 문제점이 발생되며, SCR 촉매 전면에서 균일한 암모니아 농도를 유지하기 위한 믹서의 추가설치 등 시스템이 복잡해진다. 또한 차량의 다양한 배기조건 하에서 암모니아로 변환되는 불확실한 우레아 양으로 분사시스템을 제어하는 것은 상당히 어려운 문제이다. 그러나 암모니아 가스를 직접 배기가스에 분사할 수 있다면 이러한 문제는 개선되거나 해결될 수 있으며, SCR 촉매도 그대로 사용할 수 있다는 장점이 있다.

선행 연구문헌 조사에 의하면, 독일의 FEV와 Tenneco는 고체상의 ammonium carbamate를 solid SCR 시스템에 적용하여 버스와 트럭을 대상으로 시험을 진행 중이며,¹⁾ 덴마크의 Amminex사와 Navistar사는 metal ammine를 이용한 Solid SCR²⁾을, Pierburg사는 solid urea를,³⁾ AlzChem Trostberg GmbH사는 liquid based SCR인 GuFo(guanidinium formate)⁴⁾에 관한 연구를 수행하였다. 이호열 등은 암모니아 생성물질인 solid urea, ammonium carbonate, ammonium carbamate의 반응물에 관한 연구를,⁵⁾ 김홍석 등은 Solid SCR을 농기계 엔진시험에 적용하여 타당성 연구를 수행하였다.⁶⁾

암모니아 저장물질의 하나인 ammonium carbonate는 열분해 온도가 낮기 때문에 상온에서 적절한 열원을 인가하면 고체 상태에서 직접 기체 상태로 승화되며 암모니아 가스를 발생한다. 본 연구에서는 ammonium carbonate가 승화된 후, 냉각됨에 따라 생성되는 부산물질에 관한 분석연구를 수행하였다. 가시화창을 포함하는 간이반응기를 제작한 후, 반응기를 heater로 가열하며 냉각수 온도를 조절하여 압력과 온도를 계측하고, 포화압선도를 구하였다. 또한 냉각수 배관에 응고된 물질과, 자동차 작동환경을 모사하기 위하여 수차례 가열과정과 냉각과정을 반복하여 간이반응기 내부에 응고된 부산물질을 획득하였다. 획득된 고체상 물질의 성분분석은 XRD(X-Ray Diffraction), FT-IR(Fourier Transform Infrared Spectroscopy), EA(Elemental Analyzer)를 이용하였다. 분석결과로부터, 응고된 물질과 수차례 가열 및 냉각을 통해 획득된 부산물질은 ammonium

carbonate의 성분과 유사하다는 것을 확인할 수 있었다.

2. 실험 장치 및 방법

2.1 반응기 실험 장치

Fig. 1은 가시화 반응장치의 개략도를 나타낸다. 반응기의 side arm에서 응고물질의 생성여부를 확인할 수 있도록 가시화창을 설치하였고, 반응기를 가열할 수 있는 heater(700 W급)와 heater controller, 냉각수 온도조절이 가능한 수조, 반응기 내부 및 반응기를 통과하는 냉각수 배관의 온도와 압력을 측정할 수 있는 열전대(k-type)와 압력센서(Sensys, PSCB0 050BAPG-B), 데이터 획득장치(DAQ GL-800)로 구성된다.

Fig. 1 Schematic diagram of simple reactor with visible window

2.2 물질특성 분석

2.2.1 XRD (X-Ray Diffraction)

미지의 광물질이나 무기화합물을 식별할 때 사용하는 XRD는 시료에 X선을 주사하여 입사각, 산란각, 극성, 파장, 에너지의 함수로 산란강도를 관측할 수 있어, 용도가 다양한 비파괴 방법으로 천연 또는 가공물질의 결정구조와 화학적 조성에 대한 자세한 정보를 찾아낼 수 있다. Fig. 2는 본 연구의 물질분석에 사용한 XRD의 사진으로, 한국화학연구원에서 보유한 Bruker사의 D8 Advance 모델이다. X-Ray generator는 3 kW 조건으로 Ni 필터를 거친 Cu/Kα X-선($\lambda=1.54 \text{ \AA}$)을 이용하여 $2\theta=5\sim90^\circ$ 범위에서

Fig. 2 XRD (X-Ray Diffraction)

3°/min의 주사속도로 고체물질의 시료를 측정하였다. 여기서 2θ 는 XRD에서 입사된 X선이 시료에 주사되어 반사되는 각도를 의미한다.

2.2.2 FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)

미지의 혼합물의 구성성분을 계량화하는데 사용되는 FT-IR은 유기물이나 무기물의 화학성분을 구분하는데 가장 유용하며, 고체, 액체, 기체의 분석에 적용된다. 흡수된 빛의 파장은 화학결합의 특성으로, 적외선 흡수스펙트럼을 해석하여 분자의 화학적 결합이 결정되며, 흡수강도는 농도에 비례한다. Fig. 3은 한국화학연구원의 FT-IR 사진으로, 재료에 대한 분광분석을 위하여 SensIR Technologies사의 Travel IR을 사용하였고, 시료 표면에서 전반사하는 빛을 측정하면서, 시료 표면의 흡수스펙트럼을 얻을 수 있는 전반사 측정법(ATR/Attenuated Total Reflection)으로 측정하였다.

Fig. 3 FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)

2.2.3 EA (Elemental Analyzer)

5가지 유기 원소(C, H, N, S, O)를 분석하기 위해 사용되는 EA는 화합물의 정량분석이 가능하고 화

Fig. 4 EA (Elemental Analyzer)

합물의 분자 구조를 조사하는데 적용된다. Fig. 4는 유기원소의 분석을 위한 한국고분자연구소의 EA 사진으로, Thermo Finnigan사의 EA1110 모델을 사용하였다. 재료의 원소 분석을 위해 고온영역(1000 °C)에서 tungstic anhydride, copper wire의 촉매를 사용하여 각각 CO_2 , H_2O , NO_2 , SO_2 로 산화시키고, 발생가스를 GC(gas chromatograph)컬럼으로 분리하여, TCD(thermal conductive detector)를 이용하여 검출하였다. 위 촉매의 기준으로부터 각각의 C, H, N, S의 검량곡선을 원소의 함량으로 정량화 할 수 있다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Ammonium Carbonate 포화압선도

Ammonium carbonate는 가열함에 따라 온도의 함수인 평형 증기압(equilibrium gas pressure)을 생성한다. 이러한 압력은 dosing 장치 설계와 사용하려는 암모니아 저장물질의 최종 선택 시 가장 중요한 고려사항이 된다. Fig. 1의 반응기 체적 395 CC에 ammonium carbonate 50 g을 넣고, 온도를 변화하며 용기 내에 가스압력을 측정하여, Fig. 5와 같이 온도의 함수에 따른 압력을 나타내었다. 포화압선도에서 표시한 본 실험 측정값의 정확도 확인을 위하여 참고문헌⁷⁾의 ammonium carbonate 포화압력과 비교하였다. 약간의 차이가 존재하는 이유는 압력용기의 기밀도 및 압력센서의 오차에 기인하는 것으로 생각된다.

온도 90°C 이하에서 반응기의 압력은 약 5.4 bar 이하로, 이러한 값은 dosing 용기가 견디어야 하는 최소압력을 의미한다. 식 (1)과 같은 ammonium carbonate($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$)의 화학양론식에 의하면, 반응

Fig. 5 Comparison of saturation pressure curves for ammonium carbonate

물인 ammonium carbonate 1 mol이 생성물 4 mol을 발생하므로, 측정된 압력은 완전히 암모니아 가스의 수준을 반영하지 못한다.

Dosing 용기 내부에 처음부터 존재한 공기와 생성물인 이산화탄소(CO₂)와 물(H₂O)의 기여부분을 보정하면, 암모니아 가스의 분압을 계산할 수 있다.

Fig. 6은 온도에 따른 암모니아 가스의 분압을 나타내는 그래프로, Fig. 5의 데이터와 화학식 (1)로부터 계산하였다. 본 실험결과와 참고문헌⁷⁾과 차이는 Fig. 5에서 기술한 이유와 동일하다.

Fig. 5의 포화선도를 기본으로, 냉각수의 온도와

Fig. 6 Ammonia gas pressure as a function of temperature

Table 1 Photo of ammonium carbonate, depending on the temperature of cooling channel and reactor pressure

Sample name	A	B
Cooling temperature (°C)	60	68
Reactor pressure (bar)	2.7	2.7
Picture
Sample name	C	D
Cooling temperature (°C)	78	80
Reactor pressure (bar)	2.7	4.0
Picture

Fig. 7 Indication points of Table 1 for equilibrium diagram of ammonium carbonate

반응기 압력에 대하여, ammonium carbonate로부터 승화된 암모니아 가스가 재응고되는 현상을 고찰하기 위하여 반응기 옆에 설치된 가시화창을 통하여 육안으로 확인하였다. 반응기 압력, 냉각수 온도가 다른 4가지 경우에 대하여 응고여부를 판단할 수 있는 사진을 Table 1에 정리하였고, 해당 온도 및 압력을 포화압력 선도인 Fig. 7에 표시하였다.

Table 1의 point A, B, D는 Fig. 7의 포화선도 좌측 영역에 위치하기 때문에, 예상한 것과 같이 ammonium carbonate 중간물질이 배관 바깥쪽에 하얗게 응고되거나 응고되기 시작하는 것을 확인할 수 있었다. 또한,

포화선도의 우측영역에 위치한 C에서는 ammonium carbonate가 기화된 상태이기 때문에, 배관 바깥쪽이 매끈한 것을 알 수 있었다.

3.2 Ammonium Carbonate의 재응고물질 획득 실험

Fig. 8은 재응고물질인 ac-1을 획득하기 위하여 시간에 대한 온도 및 압력을 monitoring한 그래프이다. 2.1절에서 설명한 가시화 반응장치의 반응기 내에, 일정량의 ammonium carbonate를 주입하고, 반응기 내부의 온도와 압력을 모니터링하며, heater controller로 상온에서 약 95°C까지 10°C/min로 승온시킨 후, 반응기 내부를 밀폐시켜 압력을 유지하였다. Ammonium carbonate를 충분히 승화시키기 위해 압력(8.5 bar), 온도(95°C)를 장시간 유지하였으며, 약 8시간 냉각 후, 가시화창을 통해 부산물질의 응고를 확인하고 압력을 서서히 낮추어 ammonium carbonate의 승화 후, 응고된 물질인 ac-1을 채취하였다.

Fig. 9는 재응고물질인 ac-2를 채취하기 위하여 가열 및 냉각과정을 3회 반복한 실험 protocol로, 시간에 대한 반응기 내부의 압력 및 온도를 나타낸다. 자동차 작동환경을 모사할 목적으로, ac-1 획득조건을 기본으로 하여, heating & cooling 조건을 3회 반복 후, 반응기 내부의 응고물질 ac-2를 획득하였다. 1 cycle의 조건은 상온에서 95°C까지 가열하는데 45분, 95°C를 유지하는데 15분, 그 후 3시간에 걸쳐 히터를 off하여 냉각하였다. Table 2는 ac-2를 채취하기 위한 1 cycle의 온도 및 시간조건을 정리한 것이

Fig. 8 Experimental protocol for reactor temperature and pressure with ac-1

Fig. 9 Experimental protocol for heating and cooling conditions in reactor with ac-2

Table 2 1 cycle for heating and cooling conditions in reactor with ac-2

Time(min)	Remark
0	Start at room temperature, and heater on
45	Increase temperature up to 95°C
60	Keep 95°C, and heater off
240	Cool down to room temperature

다. 3회 cycle에 걸쳐 온도는 동일한 패턴을 갖는 반면에, 1회 cycle과 달리 2회 cycle부터 압력이 점진적으로 상승하는 것은 압력센서에 ammonium carbonate가 부분적으로 막힘에 따라 시간이 지날수록 압력이 상승하는 것을 볼 수 있다. 실제로는 압력이 유지되기 때문에 물질 획득에는 영향을 미치지 않는다.

3.3 Ammonium Carbonate의 재응고물질 XRD 분석

Fig. 10은 ammonium carbonate와 ammonium carbonate의 반응기 실험을 통해 얻은 부산물질인 재응고 물질(ac-1, ac-2), ammonium carbonate의 재응고 과정에서 생성될 수 있는 ammonium carbamate와 solid urea의 XRD 스펙트럼을 나타낸다. 5가지의 ammonium salts는 모두 백색의 결정 고체로, XRD 경향으로부터 물질의 차이와 유사점의 정보를 찾을 수 있다. Ammonium carbonate의 XRD 스펙트럼을 보면 29.68°, 23.9°, 30.92°, 24.45°, 31.03°, 36.43°에서 XRD peak를 확인할 수 있다. Ammonium carbonate의 재응고물질인 ac-1과 ac-2의 XRD 스펙트럼에서, 일부 원소가 부족한 피크 21.91°, 16.56°를 제외하고는

Fig. 10 XRD spectra of ac-1, ac-2, ammonium carbonate, ammonium carbamate, and solid urea standards

ammonium carbonate XRD peak와 거의 유사한 것을 알 수 있다.

Table 3은 참고문헌^{8,9)}의 ammonium carbonate와 5가지 물질에 대하여 가장 강한 3개의 XRD peak와 상대적 강도(relative intensity)를 요약한 것이다. Spacing 값은 아래의 Bragg's Law를 이용하여 XRD 측정결과로부터 얻은 2θ 로 구하였다.^{8,9)}

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2)$$

$$\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{n}{2d\cos\theta} \quad (3)$$

Table 3 XRD summary data (wavelength 1.54056 Å)

Standard	2θ (deg)	d (spacing-Å)	Relative intensity(%)
Ammonium carbonate ¹⁰⁾	29.6	3.01	100
	23.4	3.74	49.7
	34.4	2.60	42.8
Ammonium bicarbonate	29.68	3.002	100
	23.9	3.669	37.1
	30.92	2.893	17.0
ac-1	29.76	2.995	100
	23.87	3.674	69
	26.22	3.365	54.1
ac-2	29.72	2.999	100
	23.87	3.674	48.7
	26.19	3.368	37.8
Ammonium carbamate	30.32	2.945	100
	32.37	2.777	15.82
	19.53	4.447	11.41
Solid urea	22.26	3.924	100
	35.44	2.564	17.75
	36.96	2.474	9.43

여기서 d는 주기구조의 폭을, θ 는 결정면과 입사된 빛 사이의 각도, λ 는 빛의 파장을, n은 정수를 각각 나타낸다. d값이 증가할수록 파장이 증가되지만 실질적인 기기 분리능은 $d\theta/d\lambda$ 와 관련이 있다. Ammonium carbonate의 재응고물질(ac-1, ac-2)은 참고문헌¹⁰⁾의 ammonium carbonate의 spacing 값과 4%의 차이가 있으나, 거의 유사한 물질로 볼 수 있다.

XRD 스펙트럼 결과 및 spacing 값으로부터 반응기 내에 ammonium carbonate 외에 다른 물질이 존재하지 않을 때, 수차레 승화와 냉각과정 횟수에 관계없이 재응고물질은 ammonium carbonate 본연의 상태로 존재한다고 생각할 수 있다.

3.4 Ammonium Carbonate의 재응고물질 FT-IR 분석

Fig. 11은 ammonium carbonate와 ammonium carbonate의 재응고물질(ac-1, ac-2), ammonium carbonate의 재응고 과정에서 생성될 수 있는 ammonium carbamate와 solid urea의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸다. Ammonium carbonate의 스펙트럼에서 1300-1600 cm^{-1} bands는 carbonate 이온의 CO group이며, 3033 cm^{-1} bands는 ammonium 이온에서 비롯된 것이다.¹¹⁾ Ammonium carbonate와 ammonium carbonate의 재응고물질(ac-1, ac-2)은 모두 ammonium carbonate의 스펙트럼과 거의 유사한 것으로 나타났다. 한편, ac-2의 스펙트럼에서는 1123 cm^{-1} bands의 크기가 작아진 것을 볼 수 있는데, 승온과 냉각과정이 반복됨에 따라 수분이 거의 증발되면서 OH group이 사라지는 것으로 추정된다.

FT-IR 분석결과로부터 ac-1과 ac-2의 시료가 ammonium carbonate와 일치하는 것을 확인할 수 있다.

3.5 Ammonium Carbonate의 재응고물질 Elemental Analyzer 분석

탄소, 수소, 질소 및 산소는 반응 생성물로서, 이들 화합물중 ammonium carbonate와 반응기 실험을 통해 얻은 부산물질(ac-1, ac-2), ammonium carbonate, ammonium bicarbonate, ammonium carbamate를 EA 분석하였다.

반응 생성물의 조성은 EA 분석 결과물로부터 연립 방정식 (4)와 (5)를 이용하여 계산할 수 있다. X는

Fig. 11 FT-IR spectra of ac-1, ac-2, ammonium carbonate, ammonium carbamate, and solid urea standards

반응물에서 ammonium bicarbonate(분자량 : 79.06 g/mol)의 질량 백분율을, Y는 반응물에서 ammonium carbonate(분자량 : 96.09 g/mol)의 질량 백분율을 각각 나타낸다. C는 탄소(분자량 : 12.01 g/mol)의 질량 백분율이며, N은 질소(분자량 : 14.01 g/mol)의 질량 백분율로, 모두 EA에 의해 결정된다.

$$C = \frac{12.01}{79.06} X + \frac{12.01}{96.09} Y \quad (4)$$

$$N = \frac{14.01}{79.06} X + \frac{28.02}{96.09} Y \quad (5)$$

식 (4), (5)를 X와 Y에 관한 식으로 정리하면, 식 (6), (7)로 나타낼 수 있다.¹⁰⁾

$$X = 79.06 \left(\frac{2C}{12.01} - \frac{N}{14.01} \right) \quad (6)$$

$$Y = 96.09 \left(\frac{N}{14.01} - \frac{C}{12.01} \right) \quad (7)$$

Table 4는 재응고물질(ac-1, ac-2), 비교대상인 ammonium carbonate, ammonium carbamate, ammonium bicarbonate의 EA 분석 결과를 정리한 것이다. 분석결과를 통하여 재응고물질(ac-1, ac-2)과 ammonium carbonate는 질소의 함량만 약 8 %가량 차이가 나지만 나머지 탄소와 수소의 차이는 없었다. 또한 ammonium bicarbonate와 가장 유사한 것을 EA 분석을 통하여 확인하였다. 문헌에 의하면⁷⁾ ammonium carbonate는 가열 및 냉각 과정을 통하여 ammonium

Table 4 EA summary data (detection limit 0.05%)

Standard	Standard	Element (%)
Ammonium carbonate	Nitrogen	25.34
	Carbon	15.39
	Hydrogen	7.54
Ammonium carbamate	Nitrogen	34.98
	Carbon	14.80
	Hydrogen	8.18
Ammonium bicarbonate	Nitrogen	17.43
	Carbon	15.22
	Hydrogen	6.88
ac - 1	Nitrogen	17.76
	Carbon	15.50
	Hydrogen	6.66
ac - 2	Nitrogen	16.87
	Carbon	13.29
	Hydrogen	5.69

bicarbonate, ammonium carbamate, solid urea의 성분이 혼합된다고 기술되었으나, XRD 및 FT-IR의 분석 결과로부터 ammonium bicarbonate, ammonium carbamate와 유사하게 나타나지만 solid urea와는 성분이 다르다는 것을 알 수 있다.

또한 식 (6), (7)을 통해 ac-1의 분석 결과를 대입하면 ammonium bicarbonate의 함량이 100%가 넘는 것으로 확인되는데 그 이유는 분석된 데이터가 성분이 100%가 아닌 백분위의 오차로 볼 수 있다. ac-2의 경우 ammonium bicarbonate와 ammonium carbonate의 성분 비교 결과 ammonium bicarbonate와 ammonium carbonate의 성분뿐만 아니라 다른 성분도 포함되어 있기 때문에 100%의 성분으로 단정될 수 없다.

4. 결 론

본 연구에서는 Solid SCR 시스템에 사용가능한 암모니아 생성물질인 ammonium carbonate를 선정하여 승화된 후, 냉각됨에 따라 생성되는 부산물질에 관한 분석연구를 수행하였다.

- 1) 가시화 반응실험장치를 제작하여, 온도변화에 따른 ammonium carbonate의 포화압선도를 구하였다.
- 2) Ammonium carbonate의 포화압선도를 이용하여, 가시화창의 배관에서 ammonium carbonate의 재응고물질(ac-1)을 획득하였고, heating & cooling의 3회 조건(protocol)을 통해 ammonium carbonate

의 재응고물질(ac-2)를 채취하였다.

- 3) Ammonium carbonate의 재응고물질(ac-1과 ac-2)의 XRD, FT-IR, EA 시험 분석 결과에 따르면 원시료로 사용된 ammonium carbonate는 승화과정을 통하여 원시료인 ammonium carbonate와 ammonium bicarbonate, ammonium carbamate의 성분과 유사한 물질인 것으로 확인되었다.

후 기

본 연구는 환경부 글로벌탑 환경기술개발사업 친환경자동차 기술개발 사업단 과제 연구비 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

- 1) M. Tatur, D. Tomazic, F. Lacin, H. Sullivan and A. Kotrba, Solid SCR Demonstration Truck Application, Presentation Materials, DEER, 2009.
- 2) T. Johannessen, "Compact Ammonia Storage Systems for Fuel-efficient NO_x Emissions Reduction," CTI Conference on SCR Systems, Stuttgart, Germany, 2010.
- 3) News Report, Pierburg GmbH Fine-tune the Post-treatment of Exhaust Gases in Diesel Engines - Urea to Combat Nitrogen Oxide, Newline, 1, 2007/1, February/March, 2007.
- 4) C. Gerhart, H. Krimmer, B. Hammer, B. Schulz, O. Kröcher, D. Peitz, T. Sattelmayer, P. Toshev, G. Wachtmeister, A. Heubuch and E. Jacob, "Development of a 3rd Generation SCR NH₃-Direct Dosing System for Highly Efficient DeNO_x," SAE 2012-01-1078, 2012.
- 5) H. Lee, C. S. Yoon and H. Kim, "A Study on Reaction Rate of Solid SCR for NO_x Reduction of Exhaust Emissions in Diesel Engine," Transactions of KSAE, Vol.21, No.6, pp.183-194, 2013.
- 6) H. Kim, H. Lee, C. S. Yoon, S. Woo and Y. Jeong, "A Feasibility Study on the Solid Ammonium SCR System for Control of Diesel NO_x Emissions," KSAE Annual Conference Proceedings, pp.502-505, 2012.
- 7) G. Fulks, G. B. Fisher, K. Rahmoeller, M. Wu and E. D'Herde, "A Review of Solid Materials as Alternative Ammonia Sources for Lean NO_x Reduction with SCR," SAE 2009-01-0907, 2009.
- 8) C. B. Sclar and L. C. Carrison, "Phase Composition of Commercial Ammonium Carbonate," Science, Vol.14, pp.1205-1207, 1963.
- 9) B. D. Cullity and S. R. Stock, Elements of X-Ray Diffraction, 3rd Edn., Prentice Hall, New Jersey, 2001.
- 10) L. Meng, S. Burris, H. Bui and W. Pan, "Development of an Analytical Method for Distinguishing Ammonium Bicarbonate from the Products of an Aqueous Ammonia CO₂ Scrubber," Analytical Chemistry, Vol.77, Issue 18, pp.5947-5952, 2005.
- 11) U. Baisch, S. Pagano, M. Zeuner and W. Schnick, "Carbon Dioxide Fixation by Organolanthanides and Thermal Degradation into Amorphous and Higher Condensed Ln/O/C/N Solids," European Journal of Inorganic Chemistry, Vol.2006, Issue 17, pp.3517-3524, 2006.