

## Plasma-Assisted Catalytic Reduction of NOx

### 서 론

디젤 엔진은 가솔린 엔진에 비해 약 20내지 30% 가량의 높은 연료 효율과 긴 내구성을 갖는다. 또한 가솔린 엔진에서 주로 배출되는 CO<sub>2</sub>, CO, THC 그리고 증발탄화수소 등의 배출량이 디젤 엔진에서는 상대적으로 적어서 지구 온난화 현상을 덜 유발하는 등의 장점이 환경적인 측면에서 긍정적으로 평가되고 있다. 그러나 아직까지 디젤 엔진은 가솔린 엔진에 비해 그 배출가스 방지 기술이 뒤떨어져 디젤 엔진에서 주로 배출되는 질소 산화물이나 매연(Soot) 등의 입자상 물질 (PM)이 대도시 대기 오염의 주범으로 인식되고 있다. 이들 입자상 물질들은 도심에서 발생하는 다른 어떤 입자들보다 빛을 많이 흡수하고, 따라서 시정을 감소시킨다. 특히 질소 산화물은 광화학 스모그의 원인이 되고, 산성비를 내리게 하는 주요 요인이며 입자상 물질은 그 입자가 미세하고 많은 화학물질을 포함하고 있어 대기질 저하, 호흡기 질환이나 폐암 발생 등과 같은 건강상의 피해 그리고 재산상의 피해 등을 유발하여 건강과 환경의 주요 관심사항으로 부각되고 있는 실정이다.

디젤차의 후처리 기술은 첫째 플라즈마(Corona discharge)를 이용한 De-PM 및 De-NOx 시스템, 둘째 연료 첨가제 및 스로틀링 재생방식, 여과재를 사용 배출가스내의 매연을 여과, 포집하는 필터트랩방식(DPF : Diesel Particulate Filter)과, 셋째 운행 조건하에서 매연을 연속적으로 연소시키는 촉매전환 장치로 대변되는 연소식 매연제거 방식(CRT : Continuous Regeneration Trap)으로 구분할 수 있다.

최근 비열 플라즈마를 이용한 배출 가스 저감 기술은 세계적으로 매우 많은 관심을 끌고 있으며, Lawrence Livermore National Laboratory, Ford사, Engelhard사 및 독일의 Siemens사 등이 플라즈마 기술을 응용하여 디젤 엔진 뿐만 아니라, Lean-Burn 가솔린 엔진의 배출 가스 중 유해성분을 제거하기 위하여 연구를 수행 중이다.

현재 수행중인 디젤 엔진 배출가스 후처리 기술중 플라즈마/촉매 복합시스템의 최근 연구결과들에 대해서 간단히 소개하겠다.

## 실험 결과 소개

Fig. 1과 2는 온도를 변화시킬 때 SCR의 성능을 나타낸 그래프이다. Fig 1에서 a), b) 그리고 c)를 비교할 때 NO<sub>x</sub>가 NO일 때 보다 NO<sub>2</sub>일 때 N<sub>2</sub>로의 저감효율이 좋고 NO<sub>x</sub> 총량중 NO<sub>2</sub>의 비율이 높아질수록 NO<sub>x</sub>가 N<sub>2</sub>로 많이 전환하는 것을 볼 수 있으며, NO<sub>2</sub>의 농도가 증가하면 넓은 온도범위에서 촉매가 반응을 하는 것을 알 수 있다. Fig2에서도 마찬가지로의 결과를 볼 수 있다.

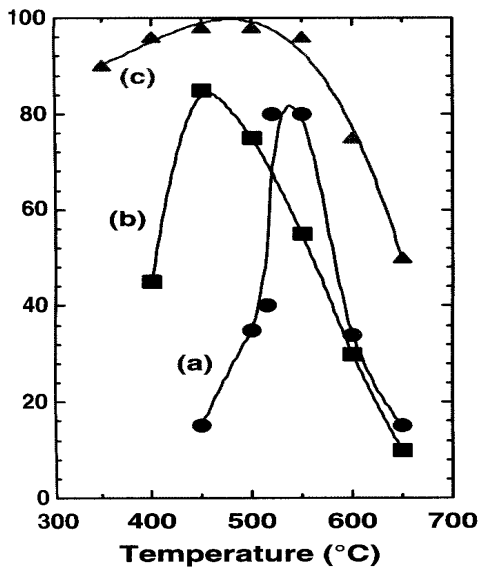


Fig 1. NO<sub>x</sub> reduction to N<sub>2</sub> as a function of temperature. (a) NO over -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) NO or NO<sub>2</sub> over 2wt% Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (c) NO<sub>2</sub> over -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Catalyst weight, 0.25g. Dry gas feed, 1000ppm NO or NO<sub>2</sub>, 1000ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 6% O<sub>2</sub>, balance He at 100ml/min. Space velocity=12,000/hr.

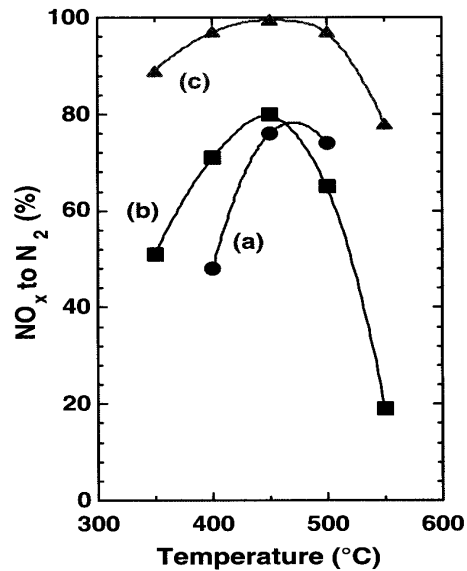
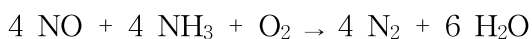


Fig 2. NO<sub>x</sub> reduction to N<sub>2</sub> as a function of temperature. (a) NO over 2wt% Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) NO<sub>2</sub> over 2wt% Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (c) NO<sub>2</sub> over -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Catalyst weight, 0.25g. Dry gas feed, 1000ppm NO or NO<sub>2</sub>, 1000ppm C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, 5% O<sub>2</sub>, balance He at 100ml/min. Space velocity = 12,000/hr.

Fig 3, 4도 위와 유사한 실험결과로 Siemens사에서 실험한 결과로 이경우는 첨가제를 탄화수소가 아닌 암모니아를 사용했으며 촉매는 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>를 사용하였다. 이 경우에 있어서도 NO<sub>x</sub>중 NO<sub>2</sub>의 비율이 증가할수록 NO<sub>x</sub> 저감효율이 증가하는 것을 볼 수 있다. 이경우에 전체온도 범위에서의 반응은 다음과 같다.



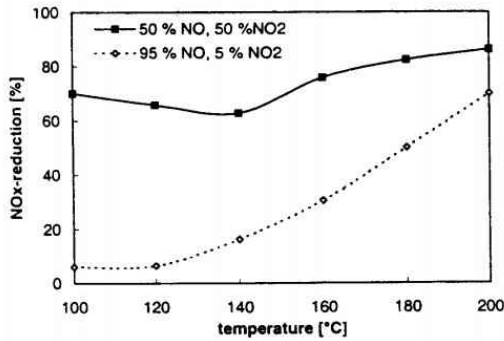


Fig 3. Selective catalytic reduction of NO as a function of temperature with the initial NO concentration as parameter:  $[NH_3]_0=[NO_x]_0, [NO_2] \ll [NO]$ .

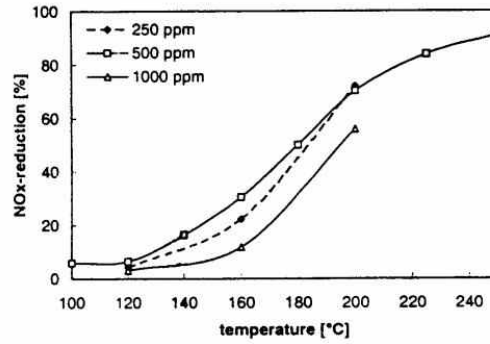
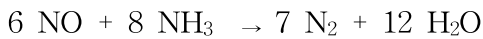


Fig 4. Selective catalytic reduction of a mixture of NO and NO<sub>2</sub> as a function of temperature:  $[NH_3]_0=[NO_x]_0=500\text{ppm}$

이며 온도가 200°C 이하에서는



반응이 더욱 중요해진다.

탄화수소의 존재의 유무에 따른 질소 산화물에 대한 영향이 Fig 5에 나타나 있다. 이때 탄화수소는 프로핀(propene;  $\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2$ )이 사용되었는데, 프로핀의 반응성이 다른 탄화수소에 비하여 높기 때문이며, 이로 인하여 탄화수소의 플라즈마 반응에서의 역할을 쉽게 알 수 있기 때문이다. 그림에서 보이는 바와 같이 탄화수소가 존재하지 않을 경우, NO의 NO<sub>2</sub>로의 산화는 20%가 되지 않으며 온도가 높을 경우(300 °C) O 라디칼에 의한 NO<sub>2</sub>의 환원 반응이 우세하기 때문이다. 이 반응들은 NO의 농도가 아니라 주로 O 라디칼의 농도에 의해서 결정이 되고, O 라디칼의 농도는 에너지 밀도의 입력에 의해 결정된다.

높은 온도에서 탄화수소가 존재하지 않을 경우, NO에서 NO<sub>2</sub>로의 전환 효율은 매우 낮으며, 플라즈마 반응의 에너지를 증가시켜도 NO의 산화나 환원 반응의 효율을 높일 수 없다. Fig 5(b)에서 보이는 바와 같이 프로핀을 1000ppm 넣어 주었을 경우, NO의 NO<sub>2</sub>로의 전환율은 거의 100% 가까이 되며, 이때 에너지 밀도도 상대적으로 낮은 편이다. 이와 같이 탄화수소가 존재할 경우, 주된 반응은 NO의 NO<sub>2</sub>로의 산화이며, 이때 에너지 효율을 증가시킬 수 있다. 이때 NO의 산화 반응을 촉진시키는 라디칼은 O 원자일 수가 없으며, 탄화산소가 플라즈마 반응기에서 산소나 OH 라디칼과 반응하여 생성되는 다른 중간 생성물(intermediate component)일 가능성이 높다. 이 중간 생성물은 하이드로페록사이드 라디칼(hydroperoxide;

HO<sub>2</sub>), 페록시 라디칼(peroxy radical; R-C-O-O)로 알려져 있으며 이들은 매우 강한 산화제로 알려져 있다.

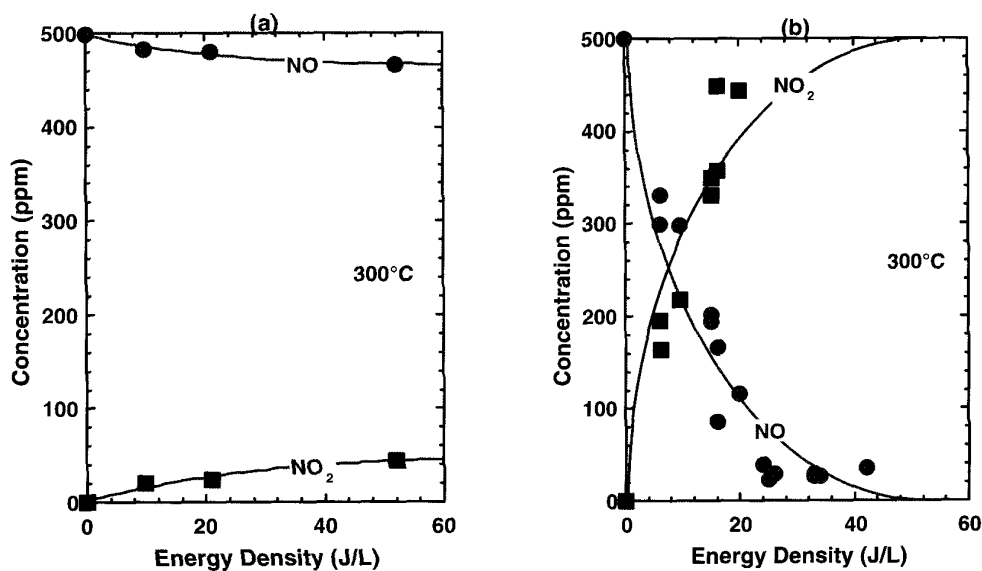
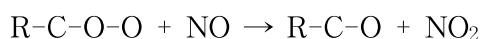
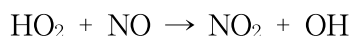
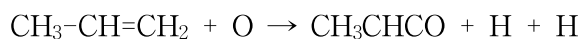
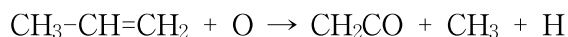


Fig 5. 300°C에서 NO의 플라즈마 산화과정중 프로핀의 영향. 10% O<sub>2</sub>, 나머지는 N<sub>2</sub>인 혼합기에 500ppm NO의 플라즈마과정, a)프로핀이 없을 때, b)1000ppm 프로핀이 있을 때.

이때의 반응은 아래와 같다.



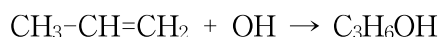
플라즈마 반응에 의해서 생성되는 이들 라디칼의 농도는 입력 에너지 밀도와 탄화수소의 농도에 의해서 결정된다. 플라즈마 반응의 초기에 프로핀은 주로 O 라디칼과 반응을 하는데, 이때 일어날 수 있는 반응은 아래와 같다.



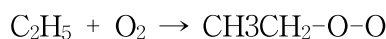
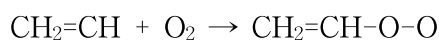
위의 반응 중에 O 라디칼은 첫 번째 반응에서 50%가량 소모되고, 나머지 두 반응에서 각각 25% 가량 소모되는 것으로 알려져 있다. 이 산소 원자는 NO를 산화시키는데 사용되는 것이 라기보다는 주로 탄화산소와 반응을 한다. 300°C의 온도, 반응 초기 단계에서 산소 원자의 98%는 프로핀과 반응하고 단지 2%만이 NO와 반응을 하게되는데 이는 O 라디칼과 프로핀의 반응 속도가 NO보다는 매우 빠르기 때문이다. 따라서 이 결과는 초기의 산소 라디칼이 탄화

수소와 주로 반응하는 것을 보여주고 있다.

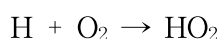
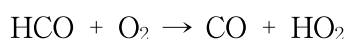
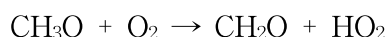
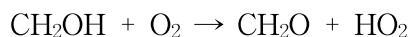
플라즈마 반응의 초기 단계, 즉 전자 충돌에 의한 산소 분자의 분리에 의하여 산소 라디칼이 생성되고, 이 산소 원자가 탄화수소와 반응하여 소모된 후, 다음 반응은 주로 OH 라디칼에 의하여 주도되는데, 이때 가능한 반응들은 아래와 같다.



이때 생성되는 수분은 전자 충돌에 의하여 다시 OH 라디칼을 만들 수 있다. 또한 준안정성 산소 O(<sup>1</sup>D)도 물과 반응하여 OH 라디칼을 만든다. 이와 같이 OH 라디칼은 탄화 수소를 분해하여 탄화수소 라디칼을 만들며, 이들은 다시 NO를 산화하여 NO<sub>2</sub>를 생성한다. 이때 가능한 반응은 아래와 같다.



이 페록시 라디칼들은 매우 산화성이 높기 때문에 NO를 산화 반응시켜 NO<sub>2</sub>를 만들 수 있다. NO를 산화시킬 수 있는 반응물로 HO<sub>2</sub>는 플라즈마내에서 프로핀의 산화 반응 중에 탄화수소 중간 생성물의 반응 중에 만들어지는데 이때의 반응은 아래와 같다.



이와 같이 프로핀의 산화 반응에서 만들어진 중간 생성물로 알데하이드나 알데하이드 라디칼, 알콜 라디칼 또는 수소 원자는 산소와 반응하여 HO<sub>2</sub>를 만들고 이 하이드로페록사이드 라디칼은 NO를 NO<sub>2</sub>로 산화시킨다. 탄화수소가 없을 경우 NO의 산화 반응은 주로 O 원자에 의해서 주도되는데 이때 전기 에너지는 산소 분자를 분리하는데 주로 사용되며, 탄화수소가 있을 경우 NO의 산화 반응은 페록사이드 라디칼이 주도하는데 페록사이드 라디칼을 생성하는 에너지는 산소 원자를 만드는 에너지 보다 적게 든다. 따라서 탄화수소가 존재할 경우 적은 에너지로 NO의 산화 반응을 촉진할 수 있다.

OH 라디칼은 NO나 NO<sub>2</sub>와 반응하여, 아질산(HNO<sub>2</sub>)과 질산(HNO<sub>3</sub>)을 만드는데, 탄화수소가 존재하는 경우 300℃에서 OH는 주로 프로핀이나 알데하이드 같은 중간 생성물과 반응하며 단지 6% 정도의 OH 라디칼이 NO 나 NO<sub>2</sub>와 반응하며, 100℃는 15% 정도 반응하는 것으로 알려져 있다. 이는 OH 라디칼이 탄화수소와 반응하는 속도가 질산화물보다 빠르기 때문

이다. 황산화물의 경우 질산화물의 경우와 마찬가지로 O나 OH가 탄화수소와의 반응속도가 더 빠르기 때문에 SO<sub>2</sub>가 SO<sub>3</sub>로 가는 반응이 억제된다. 따라서 촉매의 피독제로 알려져 있는 SO<sub>3</sub>로의 반응이 억제되기 때문에 플라즈마/촉매 시스템을 사용할 경우 촉매의 피독을 억제할 수 있다.

플라즈마 반응에서 탄화수소는 다음과 같은 중요한 역할을 하는데 첫째 NO에서 NO<sub>2</sub>로 가는 산화반응의 에너지를 줄일 수 있고, 둘째는 질산이나 아질산같은 산의 생성을 억제하며 마지막으로 SO<sub>2</sub>의 산화를 억제하여 촉매의 피독을 줄일 수 있다.

Fig 1~5에서의 경우에서 처럼 SCR법은 NO<sub>2</sub>에 대해서 더 좋은 반응성을 나타내고 플라즈마 장치는 NO를 NO<sub>2</sub>로 적은 에너지를 이용하여 전환시킬 수 있다는 점을 이용하면 플라즈마 장치로 NO를 NO<sub>2</sub>로 전환 시킨 다음 전환된 NO<sub>2</sub>를 SCR법에 의해서 제거하면 더 좋은 NOx 저감효과를 얻을 수 있다.

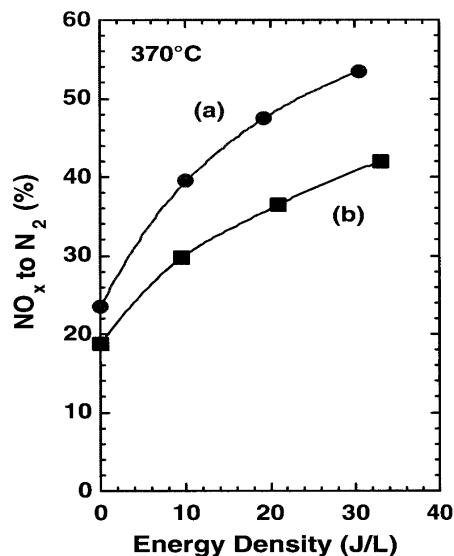


Fig 7. Plasma-assisted catalytic reduction of NOx at 370°C in a pulsed corona plasma reactor packed with  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pellets. Total plasma+catalyst reactor volume=0.5L. The NOx reduction is shown as a function of the energy density input to the plasma. A Cummins B5.9 diesel engine running with a 95kW load was used as the source of NOx. Propene reductant C1/NOx=5. SV:(a)12,000/hr, b)18,000/hr.

Fig 6은 실제 디젤엔진의 배기가스를 채취하여 플라즈마/촉매시스템과 반응시킨 결과이다. 이 결과에서 플라즈마 입력에너지가 20J/L일 때 40% 정도의 저감효율 보이는데 Fig 7과 8을 보면 NOx 저감 효율이 200°C 이상일 때 90%정도가 됨을 볼 수 있다. 이와 같이 실제 디

젤엔진에서의 NO<sub>x</sub>의 저감효율이 더 낮아지는 이유는 다른 혼합기 성분의 영향이 있겠지만 그 중에서 H<sub>2</sub>O에 의한 SCR의 활성이 저하되기 때문으로 알려져 있다.

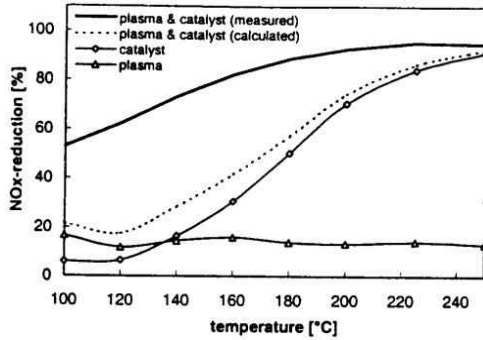


Fig 7. Plasma / SCR of NO<sub>x</sub>;  
[NH<sub>3</sub>]<sub>0</sub>=[NO<sub>x</sub>]<sub>0</sub>=500ppm.

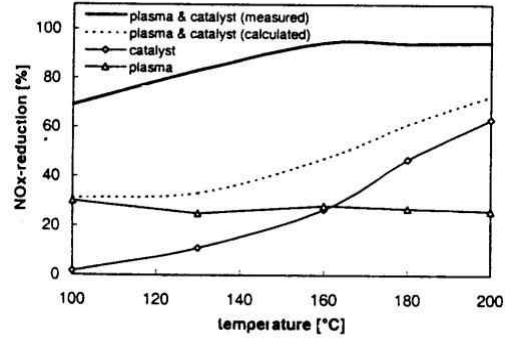


Fig 8. Plasma / SCR of NO<sub>x</sub> using ethene  
as additive;[NH<sub>3</sub>]<sub>0</sub>=[NO<sub>x</sub>]<sub>0</sub>=[C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>]<sub>0</sub> =500ppm.

다음은 Ford사에서 실험한 결과로 Cu-ZSM5와 A 두가지 촉매에 대한 플라즈마 반응의 결과를 보여주는 것으로 Fig 9에서 처럼 Cu-ZSM5를 촉매로 사용했을 때는 플라즈마/촉매시스템에서의 NO<sub>x</sub> 저감효율이 5%정도인데 이는 NO가 플라즈마 반응을 거쳐 NO<sub>2</sub>로 된후 촉매를 지나면서 다시 NO<sub>2</sub>가 NO로 환원되기 때문이다. 그리고 Fig 10의 A 타입의 촉매에서의 NO<sub>x</sub> 저감효율은 50%로 Cu-ZSM5보다 월등히 좋은 성능을 보였다. 이로서 플라즈마/촉매시스템에서는 이에 알맞는 적당한 촉매가 존재하는 것을 알 수 있다.

Component	Formula	Plasma		Conversion %
		Off	On	
nitric oxide	NO	284	260	8
nitrogen diox.	NO <sub>2</sub>	*	*	
nitrous oxide	N <sub>2</sub> O	*	3	
acids	HONO+HNO <sub>3</sub>	*	*	
sumHC	"HC"	1878	1352	28
methyl nitrate	CH <sub>3</sub> ONO <sub>2</sub>	*	*	
methanol	CH <sub>3</sub> OH	*	23	
formaldehyde	CH <sub>2</sub> O	6	136	
Sum N species		281	267	5
CLA NO <sub>x</sub>		261	253	3
CLA Adj. CH <sub>2</sub> O, CH <sub>3</sub> OH		260	215	17

Fig 9. Test results for plasma device followed by Cu-ZSM catalyst.

\* Below detection limit

Component	Formula	Plasma		Conversion %
		Off	On	
nitric oxide	NO	280	117	58
nitrogen diox.	NO <sub>2</sub>	*	3	
nitrous oxide	N <sub>2</sub> O	*	*	
acids	HONO+HNO <sub>3</sub>	*	*	
sumHC	"HC"	1932	1335	31
methyl nitrate	CH <sub>3</sub> ONO <sub>2</sub>	*	*	
methanol	CH <sub>3</sub> OH	*	24	
formaldehyde	CH <sub>2</sub> O	7	146	
Sum N species		286	142	50
CLA NO <sub>x</sub>		290	178	39
CLA Adj. CH <sub>2</sub> O, CH <sub>3</sub> OH		290	137	53
* Below detection limit				

Fig 10. Test result for plasma device followed by proprietary catalyst "A"

## 결 론

NO의 NO<sub>2</sub>로의 산화는 SCR 에서의 NO<sub>x</sub>의 N<sub>2</sub>로의 저감 효율을 증가시키기 위해서 중요한 역할을 한다. 비열플라즈마는 엔진의 희박연소 엔진의 배기가스에서 NO의 NO<sub>2</sub>로의 산화를 효과적으로 수행할 수 있으며, SCR과 비열플라즈마 장치를 결합하면 플라즈마는 NO<sub>x</sub> 저감을 향상시킬수 있으며 촉매단독장치의 결점을 보완해 줄 수 있다. 그리고 플라즈마는 SCR이 넓은 온도범위에서 작용하게 하며, 탄화수소가 첨가될 때 SO<sub>2</sub>의 산화없이 NO를 산화할 수 있고, 이로써 SCR의 황함유물에 대한 저항을 높일 수 있다.



p.s bhchun@bubble.yonsei.ac.kr