

## 저온 플라즈마와 촉매기술을 복합한 반응기에서 탄화수소를 환원제로 하는 질소산화물 저감기술 연구

전상구, 권주성, 문승현, 신대현  
한국에너지기술연구원 청정에너지연구부

### Abatement of NO<sub>x</sub> by Combination of Non-Thermal Plasma and Catalysts using Hydrocarbon Additive

Sang Goo Jeon, Ju Sung Kwon, Seung Hyun Moon and Dae Hyun Shin  
Clean Energy Research Department, Korea Institute of Energy Research

#### 1. 서론

최근 산업의 발달과 더불어 대기오염 물질이 증가되는 반면에 쾌적한 환경에 대한 욕구로 환경 규제기준이 강화되고 있다. 특히 화석연료를 연소시킬 때 배출되는 질소산화물은 산성비, 호흡기질환, 도시의 스모그 현상등을 일으키는 주범으로 1999년부터 배출 규제치가 강화되었다. 따라서 경제적이고 효율적인 유해 배가스 처리기술들의 개발 필요성이 대두되고 있다.

현재 가장 대표되는 배가스 처리기술은 선택적 촉매 환원법(Selective catalytic reduction, SCR)으로서 NH<sub>3</sub>, CO, 탄화수소 등의 환원제를 사용하여 NO<sub>x</sub>를 N<sub>2</sub>로 전환시키는 기술이다. SCR법은 현재까지 신뢰성이 높고, 정화효율이 높아 상업적 질소 산화물 처리 기술로 발전하였다. 그러나, 촉매의 효율을 높이기 위해서는 촉매가 요구하는 일정범위의 온도를 유지하여야 하므로 낮은 배가스의 온도를 다시 재가열하여야 하는 점이 가장 큰 문제점으로 지적되고 있다.

저온 플라즈마를 이용한 배가스 처리기술은 가스상의 물질을 이온화된 원자 또는 원자단 상태로 만들어 화학 반응을 촉진하는 원리를 이용하여 배가스 중의 NO<sub>x</sub>를 제거하는 기술로써 초기 투자비용이 적고, 기존에 설치된 설비의 규모나 공정에 영향을 크게 주지 않고서도 유해가스설비의 설치가 가능한 장점 등이 있다. 그러나 이러한 여러 가지 장점들에도 불구하고 현재로서는 전력 소모가 많으며, 완전히 확립되지 않은 기술이어서 아직 실용화까지는 많은 연구가 필요한 실정이다. 그러므로 운전 전력절감과 탈질 효율을 높이기 위하여 플라즈마와 촉매를 결합하는 새로운 형태의 반응 공정이 개발의 주안점으로 제시되고 있다.

따라서 본 연구에서는 플라즈마/촉매 복합 반응기를 제작하여 탄화수소를 환원제로 하는 플라즈마와 촉매를 결합하는 기술의 가능성을 검토하고, 플라즈마와 결합된 여러 가지 촉매의 탈질 특성 및 첨가제와 온도에 따른 영향 등을 고찰하였다.

#### 2. 실험

##### (1) 촉매

본 연구에서는 플라즈마와 촉매의 복합 시스템에 적합한 촉매의 선정을 목적으로 여러 가지 촉매들을 제조하여 사용하였다. 사용된 촉매로는 오존 분해 촉매인 Mn<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, 저온 SCR촉매인 NiSO<sub>4</sub>, 탄화수소를 환원제로 하는 SCR 촉매인 Cu/ZSM-5, 고표면적을 가진 활성탄소섬유(ACF) 그리고 광촉매인 TiO<sub>2</sub>(3종류)이며, 각각의 촉매 특성에 맞게 제조하였

다. 제조 방법은 함침법, 침전법 그리고 이온교환법을 사용하였으며, 활성탄소섬유와 광촉매의 경우는 상용화된 시료를 구입하여 간단한 열처리를 통해 준비하였다. 그리고, Hombikat TiO<sub>2</sub>의 경우 소성 온도를 달리하여 Anatase와 Rutile의 비에 변화를 주었다. 또한, ACF를 제외한 촉매들을 반응장치에 장착하기 위하여 하니콤 monolith에 washcoating 하여 사용하였다.

## (2) 반응기 설계

플라즈마와 촉매기술을 결합한 반응기를 설계하기 위해서는 플라즈마 반응기 내에서 플라즈마의 발생을 방해하지 않으면서 촉매를 장착할 수 있는 기술을 가장 먼저 고려해야 한다. 또한, 플라즈마의 효과를 촉매에 충분히 전달하기 위하여 방전 영역과 촉매와의 거리를 최대한 가깝게 설계해야 한다.

본 연구에서 설계한 반응기는 [Fig. 1.]에서 보는 바와 같이 전극 내에 촉매를 장착함으로써 촉매로 인하여 플라즈마 발생의 장애를 일으키지도 않으면서 방전과의 거리 또한 최대한 가깝게 할 수 있는 장점이 있다. 뿐만 아니라 전극을 wire와 mesh type으로 만들었기 때문에 가스의 흐름 또한 원활히 할 수 있는 이점이 있다. 그리고 전극의 경우 각각이 하나의 독립적인 개체로 나뉘어져 있기 때문에 원하는 만큼 반응기의 길이를 조절할 수 있고, 하나의 전극에 방전이 일어나는 wire를 수직으로 배치함으로써 플라즈마 방전과 가스의 접촉 효과로 인한 반응 효율 향상에 어느 정도 기여할 수 있도록 설계하였다.

## (3) 기초실험장치 및 방법

[Fig. 2.]는 모사가스를 이용한 실험장치의 구성도를 나타낸 것으로 가스공급계통, 플라즈마 전력공급장치, 플라즈마 반응기 및 가스분석기로 구성되어 있다. 플라즈마 반응기의 최대인가전압과 주파수는 각각 30kV, 1.5kHz이며 본 연구에서는 18kV, 1kHz를 사용하였다. 또한 전력공급장치에서 발생하는 펄스전력의 형태를 Oscilloscope를 이용하여 측정하였으며, 반응 전후의 가스 농도를 분석하기 위하여 IR방식의 NO분석기와 NOx converter를 사용하였다.

실험은 200℃이하에서 진행되었으며, 가스의 공급속도를 3, 5, 7, 10L/min으로 증가시키면서 반응기내 체류시간을 조절하였다. 또한, 가스의 초기 농도는 NO(500ppm), SO<sub>2</sub>(200ppm), O<sub>2</sub>(2.5%), H<sub>2</sub>O(8%)로 고정하였으며, 첨가제인 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>는 NO 농도와 1:1의 비율로 혼합하여 공급하였다.

## 3. 결과 및 검토

[Fig. 3.]은 적용이 가능하며, 탈질 효과가 있을 것으로 판단되는 여러 종류의 환원제를 사용하여 탈질 효율을 비교한 그림이다. 사용한 환원제중에서 이중결합을 가진 탄화수소 계열 즉, 프로필렌과 Oil(등유)이 가장 높은 효율을 나타냈으며, NO는 거의 분석되지 않았다. 이는 프로필렌이 이중결합을 가지고 있어 플라즈마 분위기에서 쉽게 라디칼을 만들 수 있고, 이러한 라디칼들이 반응개시제 역할을 할 수 있기 때문 것으로 판단되며 이번 실험에 사용된 등유 역시 탄화수소의 혼합물로서 환원제로 연료를 사용하는 공정에 높은 가능성을 제시하였다. 그러나, 등유의 성격상 여러 가지 첨가제가 혼합되어 있어 실험 결과에 대한 해석이 어려우므로 본 실험에서는 가능성만을 확인하고 제외하였다.

[Fig. 4.]와 [Fig. 5.]는 플라즈마와 촉매의 상승효과를 알아보기 위하여 플라즈마와 촉매를 각각 따로 연결하는 플라즈마-촉매 반응 실험과 플라즈마와 촉매를 번갈아 반응시키는 플라즈마/촉매 반응실험을 나타낸 것이다. 플라즈마-촉매 실험의 경우 반응온도 150℃에서

NiSO<sub>4</sub>를 제외하고는 플라즈마 단독으로 사용한 것보다 효율이 더 좋지 않았는데, 이는 저온 촉매인 NiSO<sub>4</sub>를 제외하고는 모든 촉매들이 150℃의 낮은 온도에서는 활성화되지 않기 때문이다. 반면 플라즈마/촉매의 경우 광촉매로 사용한 TiO<sub>2</sub> 촉매들이 좋은 결과를 보여주었으며, 높은 표면적을 가진 Hombikat이 가장 좋은 효율을 나타내었다. 이는 플라즈마 방전영역에서 활성화된 라디칼들이 촉매표면에 바로 영향을 주기 때문이다. 특히 이들 라디칼들의 수명이 매우 작기 때문에 플라즈마-촉매 시스템은 이러한 상승효과를 일으키지 못하는 것으로 생각된다.

촉매 성능 비교 결과 가장 좋은 활성을 보였던 TiO<sub>2</sub>의 결정구조에 따른 영향을 알아보기 위하여 Hombikat TiO<sub>2</sub>를 선택하여 950℃ - 1100℃ 사이에서 열처리 한 후에 각각에 대하여 반응실험을 하였다. [Fig. 6.]은 온도에 따른 결정 구조의 변화를 XRD를 통하여 분석한 결과로서 950℃에서는 Anatase만이 그리고 1050℃이상에서는 Rutile 만이 존재하지만 1000℃에서는 Anatase와 Rutile의 비가 3:7로 나타나는 것이 관찰되었다.

[ Fig. 7.]은 결정구조에 변화를 준 TiO<sub>2</sub>들을 플라즈마-촉매 반응시스템과 플라즈마/촉매 반응시스템 각각에 장착하여 성능을 시험한 결과이다. 플라즈마-촉매 반응기에서는 Rutile 결정 구조를 가진 TiO<sub>2</sub>가 가장 좋은 성능을 나타내지만, 플라즈마/촉매 반응기에서는 TiO<sub>2</sub> 결정 구조에 관계없이 70%이상의 좋은 효율을 보이고 있다. 이로 미루어 탄화수소를 환원제로 사용하는 SCR 촉매들의 한계가 플라즈마/촉매 반응기에서 촉매와 환원제의 적절한 조화에 의해 해결될 수 있을 것으로 판단된다.

이상의 실험 결과로 미루어 NO의 플라즈마 반응은 화학 평형에 의해 산화와 환원이 동시에 일어나는 비선택적 반응이지만 촉매 작용에 의해 환원반응으로 반응경로를 유도할 수 있는 것으로 판단된다. 또한, 300℃이상의 고온에서 작용하는 SCR 촉매의 반응 온도 영역을 200℃이하로 낮출 수 있을 것으로 기대된다.

#### 4.참고문헌

- 1) Chang, J. S., 1989, The role of H<sub>2</sub>O and NH<sub>3</sub> on the formation of NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> aerosol particles and DeNO<sub>x</sub> under the corona discharge treatment of combustion flue gases , J. Aerosol Sci. Vol.20, 1087.
- 2) Clements, J.S., Mizuno, A., Finney, W. C. and Davis, R. H., 1989, IEEE Trans. Ind. Applicat., vol. 25, 62-69.
- 3) Iwamoto, M., Yahiro, H., Shundo, S., Yu-u, Y. and Mizuno, N., 1991, Appl. Catal., 69, 91.
- 4) Masuda, S. and Nakao, H., 1990, Control of NO<sub>x</sub> by positive and negative pulsed corona discharge , IEEE Trans. Ind. Applicat., vol. 26, 374-383.
- 5) Oda, T., Kato, T., Takahashi, T. and Shimizu, K., 1998, Nitric oxide decomposition in air by using nonthermal plasma processing with additives and catalyst , IEEE Transactions on industry applications, Vol. 34, No. 2, 268, (March/April).
- 6) Penetrante, B. M. and Schultheis, S.E.(eds), 1993, Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution Control, Springer, Berlin.
- 7) Richter, M., Eckelt, R., Parlitz, B., Fricke, R., 1998, Appl. Catal. B, vol. 15, 129-146.
- 8) Sano, T., Negishi, N., Mas, D. and Takeuchi, K., 2000, Photocatalytic decomposition of N<sub>2</sub>O on highly dispersed Ag<sup>+</sup> ions on TiO<sub>2</sub> prepared by photodeposition , J. of Catalysis, 194, pp71-79.

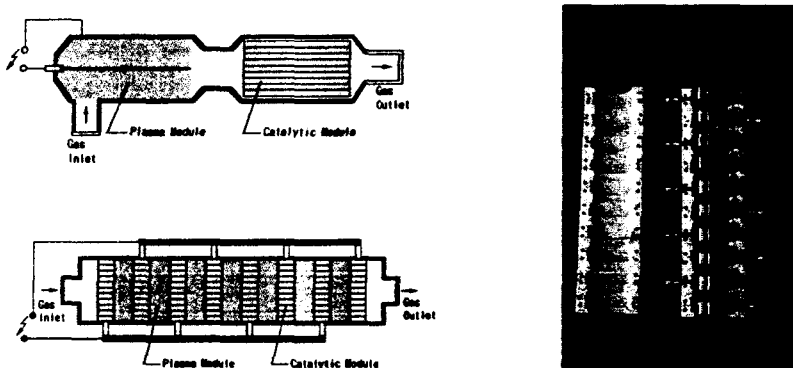


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental system

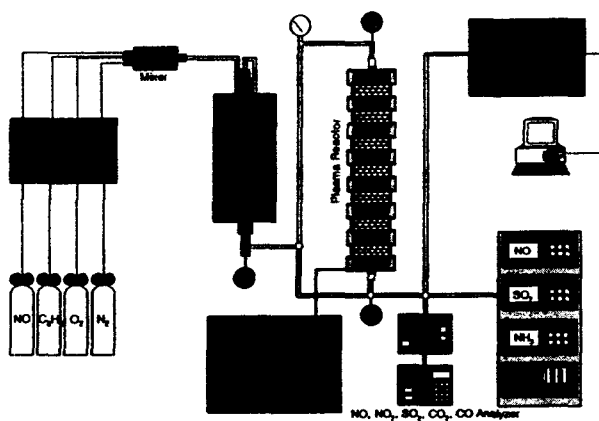


Fig. 2. Schematic diagram of the experimental system



Fig. 3. Comparison of DeNO<sub>x</sub> efficiency according to reductants.

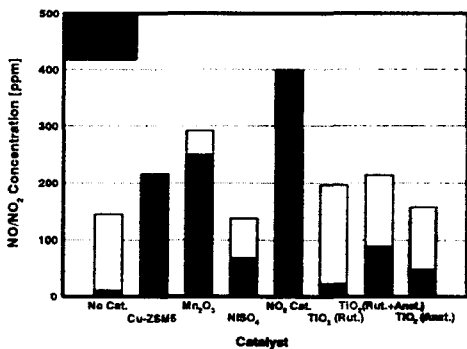


Fig. 4. Activity test of various catalysts in plasma-catalysts reactor.

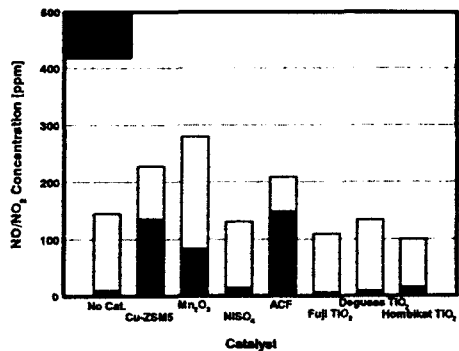


Fig. 5. Activity test of various catalysts in plasma/catalyst reactor.

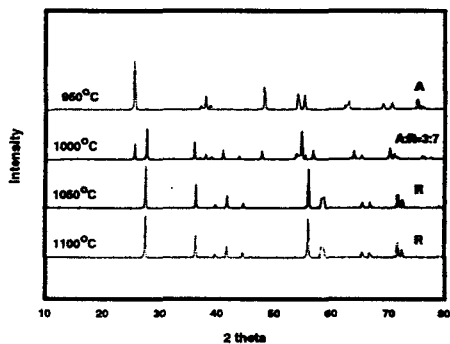


Fig. 6. XRD analysis of Hombikat TiO<sub>2</sub>.

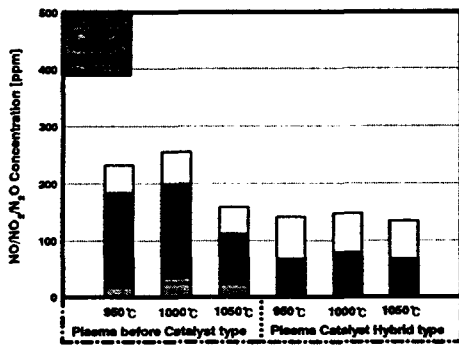


Fig. 7. DeNOx efficiencies of TiO<sub>2</sub> according to its crystal structure