

# 플라즈마/ 촉매 복합시스템을 이용한 De-NOx 기술

전 배 혁, 전 광 민, 이 형 상, 남 창 수 · 연세대학교

## 1. 서 론

디젤 엔진은 가솔린엔진에 비해 약 20내지 30% 가량의 높은 연료 효율과 긴 내구성을 갖는다. 또한 가솔린엔진에서 주로 배출되는 CO<sub>2</sub>, CO, THC 그리고 증발 탄화수소 등의 배출량이 디젤엔진에서는 상대적으로 적어서 지구 온난화 현상을 덜 유발하는 등의 장점이 환경적인 측면에서 긍정적으로 평가되고 있다. 그러나 아직까지 디젤엔진은 가솔린엔진에 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 입자들도 다 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.

최근 비열 플라즈마를 이용한 배출 가스 저감 기술은 세계적으로 매우 많은 관심을 끌고 있으며, Lawrence Livermore National Laboratory, Ford 사, Engelhard사, 독일의 Siemens사 및 국내 연구기관에서 플라즈마 기술을 응용하여 디젤엔진 뿐만 아니라, Lean-Burn 가솔린엔진의 배출 가스 중 유해성분을 제거하기 위하여 연구를 수행 중이다.

## 2. 본 론

### 2.1. 배기가스 규제동향

디젤 기관은 아주 작은 크기에서 실린더 내경이 1m에 가까운 대형에 이르기까지 다양한 크기를 갖고 있고 관련 기술도 크기에 따라 차이가 난다. 공해 배출물중 가장 중요한 성분으로 NOx와 PM을 들 수 있다.

디젤기관은 공기를 압축한 후 연료를 분사하고 이 연료가 일부 증발하고 압축에 의해 온도가 올라간 공기와 섞이며 가열되어 자연발화하여 연소가 일어난다. 엔진의 압축비가 높고 연소가 급격히 일어남으로 내부의 온도가 높아 NOx의 생성이 많고 가솔린엔진과 달리 공기와 연료가 미리 섞여 있지 않기 때문에 입자상 물질(Particulate Matter, PM)이 많이 배출된다. <표 1>은 한국과 유럽의 중량디젤차에

〈표 1〉 배출가스 허용기준(단위 g/kWh)

적용년도	THC	CO	NOx	PM	매연	시험방법	비고
2000~2001	1.2	4.9	6.0	0.25 (0.1)	25%	ESC	시행
2002~	1.2	4.9	6.0	0.15 (0.1)	25%	ESC & ELR	시행 예정
1999. 10. Euro III EEV's only	0.25	1.5	2.0	0.02		ESC & ELR	
2000. 10	0.66	2.1	5.0	0.10	0.8m		
Euro IV	0.46	1.5	3.5	0.02	0.5m		
Euro V	0.46	1.5	2.0	0.02	0.5m		

\* ESC(European Stationary Cycle), ELR(European Load Response)

대한 배출가스 허용기준치를 나타낸 것으로 유럽은 2000년 10월부터 NOx를 5.0, 2.0g/kWh로 규제를 강화하며, PM의 경우도 0.1, 0.02g/kWh로 그 규제치가 강화될 예정이다. 우리나라도 올해부터 NOx와 PM의 배출 규제치를 강화시킬 예정이다. 그래서 이러한 규제를 만족시킬 수 있는 기술개발이 시급하다.

## 2.2. 플라즈마

플라즈마(plasma)는 최소한 부분적으로 이온화된 가스를 말하는 때 이 가스는 전자(electron), 광자(photon), 이온화된 원자나 분자, 자유 활성기(free radical) 및 중성인 원자, 분자들로 구성되어 있으며, 전체적으로 전기적 중성(neutral)인 상태다. 플라즈마

를 제 4의 물질로 인식하기 시작한 것은 1879년으로 William Crookes에 의해서다. 낮은 온도의 고체에 열을 가하게 되면 녹기 시작하여 액체로 변하게 되고, 더욱 열을 가하게 되면, 녹아서 기체 상태가 된다. 이 기체에 더욱 열을 가하게 되면, 개개의 원자들은 전자들과 양이온들로 분리가 되며 이 상태가 고체, 액체 또는 기체가 아닌 제 4의 물질이다. 우주에 있는 물질의 99%가 플라즈마 상태에 있고, 일반적으로 온도가 10,000K가 넘으면 모든 원자나 분자는 이온화되어 플라즈마가 된다. 태양이나 우주의 별들은 온도가 5,000-7,000K의 분포를 갖는데, 이들은 거의 플라즈마 상태에 있다. 우리가 자연에서 볼 수 있는 플라즈마는 번개, 북극광

(Aurora Borealis)이나 남극광(Aurora Australis)등이 있다. 플라즈마란 용어는 플라스마 Rangmuir에 의해서 1928년에 이온들과 전지로 구성된 집합체로 중성인 집합체(collection)에 처음 사용되었는데, 이후에 사용되고 있다.

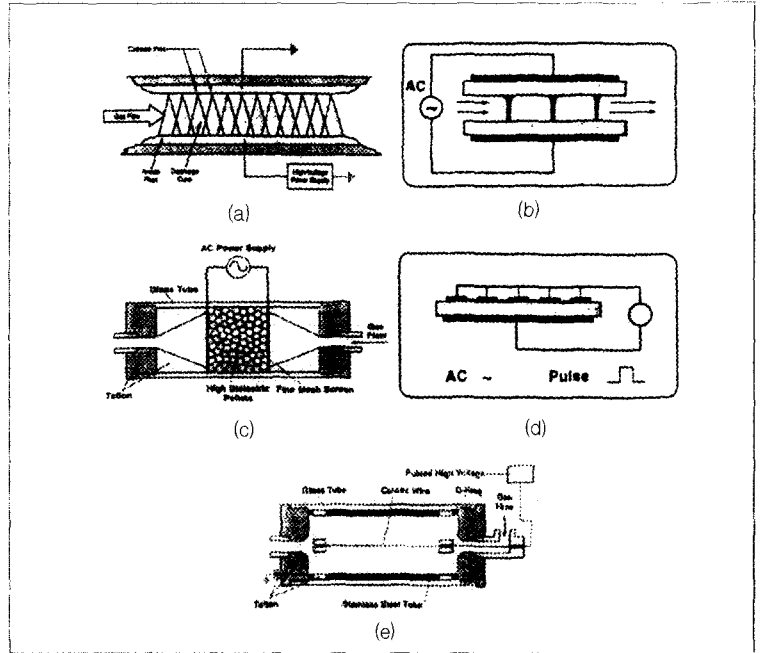
상업에서의 비열 플라즈마는 주로 공기 오염물이나 해로운 물질들을 제거하는데 개발되어 왔는데, 전자빔 조사나 전기적 방전에 의해서 만들어진다. 전자빔의 경우 전압 상태와 속도에 따라 일전자를 발생하고 전압이 높아 높은 에너지의 전자빔을 얇은 티타늄 관을 통하여 주위 가스 분자들에 조사하는데, 이때 분자들이 이온화하거나 분리 또는 여기되면서 플라즈마가 발생하게 된다. 전자빔 조사법은 폐가스의

건설 세상에 주로 이용되어 왔는데, 전자가속기의 가격이 매우 높음 뿐더러 인체에 해로운 X-ray의 발생 등으로 인하여 사용의 제한을 받고 있다.

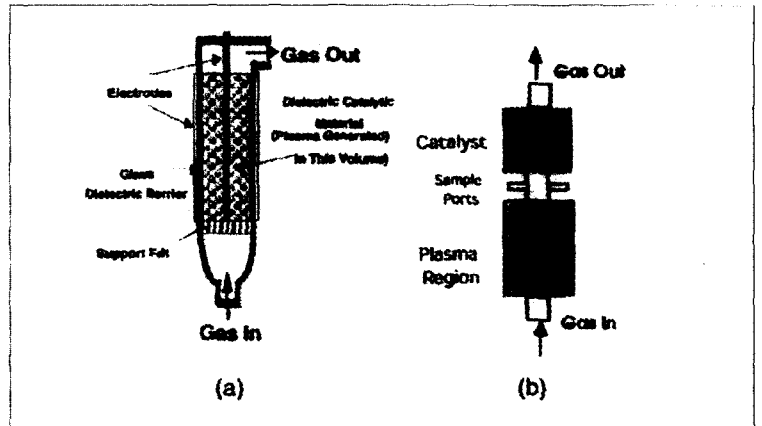
날카로운 침(point)들이나 가는 와이어(wire)같이 곡률 반경이 작은 도전체에 높은 전기장을 걸어 주게되면 불균일 전기장(non-uniform electric field)이 걸리는데, 저압하에서 일어나는 글로우 방전같이 전체적으로 균일한 플라즈마가 발생하지 않고, 극들 사이에 국부적인 방전(localized discharge)이 일어나며, 이를 코로나(corona)방전이라 한다. 흔히 볼 수 있는 코로나 방전 현상은 번개나 고전압 전선 주위에 생기는 방전이 있으며, 일식때 태양 주위에 생기는 화염과의 유사성에서 붙여진 이름이다.

이때 전극들 사이에 이온화 채널(ionization channel)이 생기며, 여러 방향으로 가지치고(branched) 가는 실같은(filamentary) 형태를 띄고 있어서, 이 채널을 스트리머(streamer)라고 한다. 스트리머는 1ns 정도의 시간에 발생하며 1 $\mu$ s 정도 지속되며, 스트리머 끝의 크기는 대략 20 $\mu$ m이다.

코로나 방전으로 인하여 상압하에서 적은 에너지를 사용하는 플라즈마 공법이 가능하게 되었는데, 코로나의 부분 방전 특성으로 인하여, 주로 저농도의 대



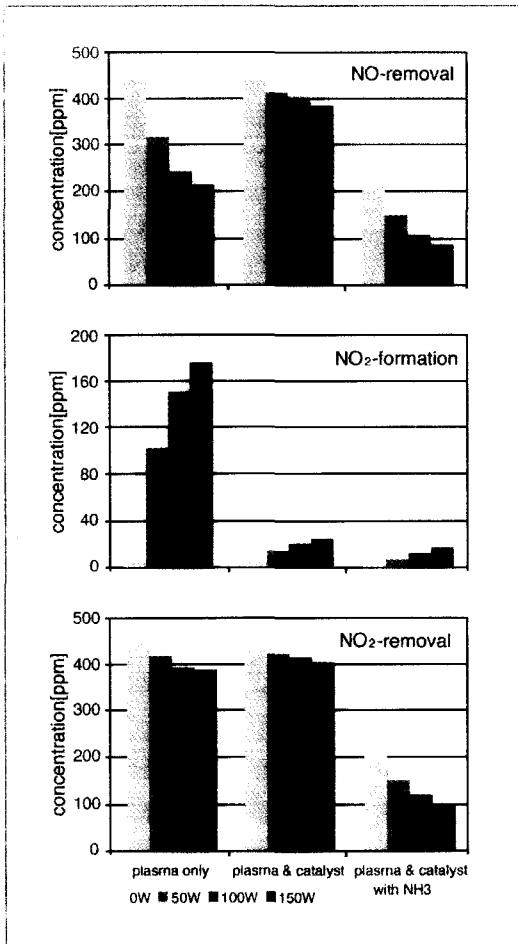
〈그림 1〉 (a) 침판형 반응기 (b) 무성방전 반응기 (c) 고정총 반응기 (d) 표면방전 반응기 (e) 펄스 코로나 방전반응기[8]



〈그림 2〉 플라즈마/촉매 복합시스템 [5]

기 오염물 처리에 이용하고 있는 실정이다. 반응기는 전극들의 형태, 반응기의 기하학적 구조 및

파워 서플라이(DC, AC, pulsed DC등)에 따라 분류되는데 예로는 〈그림 1〉과 같다.



〈그림 3〉 NOx 농도 변화 (첨가제 NH3)[4]

### 2.3. 플라즈마/촉매 복합 기술

플라즈마/촉매 복합의 기본적인 시스템은 플라즈마 반응기 부분과 촉매 부분으로 구성되며, 〈그림 2〉와 같이 플라즈마 부분과 촉매장치 부분이 분리된 2단 형태와 촉매 부분이 플라즈마 반응영역에 포함되어 있는 1단 형태가 있다. [3]

플라즈마/촉매 시스템으로 대

부분 플라즈마 반응에서 NO<sub>2</sub>로 산화된 NO<sub>x</sub>를 촉매부분에서 N<sub>2</sub>로 환원시키기 위해 요소, 암모니아, 그리고 탄화수소를 첨가제로 이용하는 방법들이 많이 연구되고 있다.

〈그림 3〉은 독일의 Siemens에서 발표한 자료로 플라즈마/촉매장치에 플라즈마 장치만을 사용한 것, 플라즈마/촉매 복합장치를 이용한 것, 그리고 플라즈마/촉매복합장치에 NH<sub>3</sub>를 첨가했을 때 NO<sub>x</sub> 농도변화를 보여주고 있는데, 입력 에너지가

150W 일 때 최고 75% 이상 저감됨을 보여주고 있다. 그러나 첨가제로 NH<sub>3</sub>를 사용한다는 것은 효율은 좋으나 따로 NH<sub>3</sub>를 공급하여야 한다는 점과 가격이 올라가고 공급망을 갖추어야 하는 문제가 있으며 또 다른 환경 문제를 일으킬 수 있다는 단점을 갖고 있다.

다음으로 탄화수소를 첨가제로 사용하는 방법이 있는데 탄화

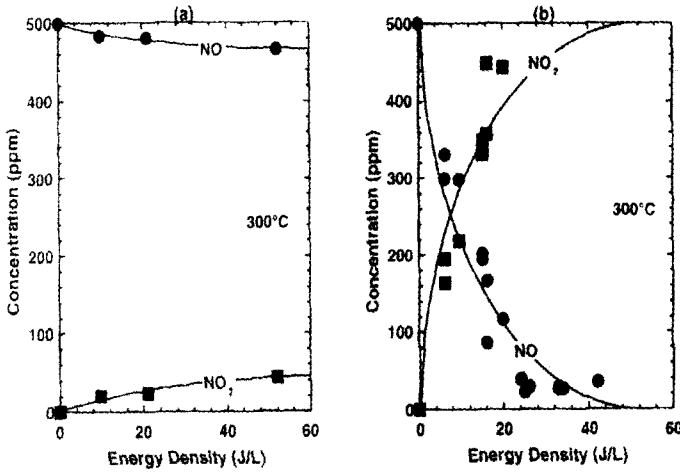
수소는 기본적으로 촉매에 포함되어 있어 추가적인 에너지가 필요 없으며, NO<sub>x</sub>를 환원시키는데 부족한 탄화수소를 post-injection 방법등을 이용하여 공급할 수 있을 것으로 보인다.

탄화수소를 첨가제로 이용한 플라즈마/촉매 장치에 있어서 플라즈마와 촉매의 기본적인 역할을 각각 나누어 볼 수 있는데 먼저, 플라즈마 반응은 탄화수소와 산소가 존재할 때 일산화질소(NO)를 이산화질소(NO<sub>2</sub>)로 산화시키고, 탄화수소는 부분적으로 산화시키며, 촉매는 일산화질소를 첨가제로 하여 이산화질소를 질소로 선택적으로 환원시킨다. 〈그림 4〉와 〈그림 5〉는 이와 같이 보여주는 그래프이다.

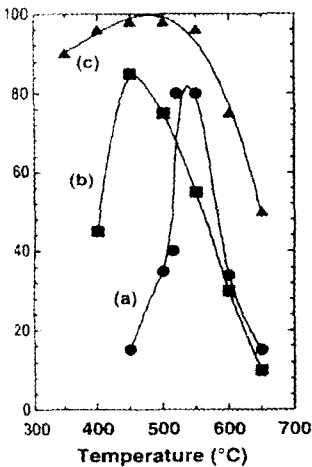
〈그림 4〉는 입력 에너지가 높을 때 탄화수소가 존재하면 NO의 NO<sub>2</sub>로의 전환률이 증대됨을 보여주고 있다. 그림에서 보이는 바와 같이 탄화수소가 존재하지 않을 경우, NO의 NO<sub>2</sub>로의 전환은 20%가 되지 않으며 이는 온도가 높을 경우(300℃) O<sub>2</sub> 라디칼에 의한 NO<sub>2</sub>의 환원 반응이 우세하기 때문이다.

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 4(b)에서 보이는 바와 같



〈그림 4〉 플라즈마 반응에서 프로핀의 영향. 300°C, N<sub>2</sub> 분위기에서 500ppm NO, 10% N<sub>2</sub> (a)프로핀 0 ppm (b) 프로핀 1000ppm[2]



〈그림 5〉 NOx의 N<sub>2</sub>로의 저감률  
 (a) NOx=NO,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 (b) NOx=NO or NO<sub>2</sub> 2wt%ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 (c) NOx=NO<sub>2</sub>,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 헬륨분위기  
 에 1000ppm NOx, 1000ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>,  
 6% O<sub>2</sub>, 유속 1000ml/min,  
 공간속도 = 12,000/hr [2]

이 프로핀을 1,000ppm 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, 에너지 효율을 높일 수 있다.

이때 NO의 산화 반응을 촉진시키는 라디칼은 O 원자일 수가 없으며, 탄화수소가 플라즈마 반응기에서 산소나 OH 라디칼과 반응하여 생성되는 다른 중간 생성물 (intermediate component)일 가능성이 높다.

이 중간 생성물은 하이드로페록사이드 라디칼 (hydroperoxide radical; HO<sub>2</sub>), 페록시 라디칼(peroxy radical; R-C-O-O) 등의 매우 강한 산화제

로 알려져 있다.

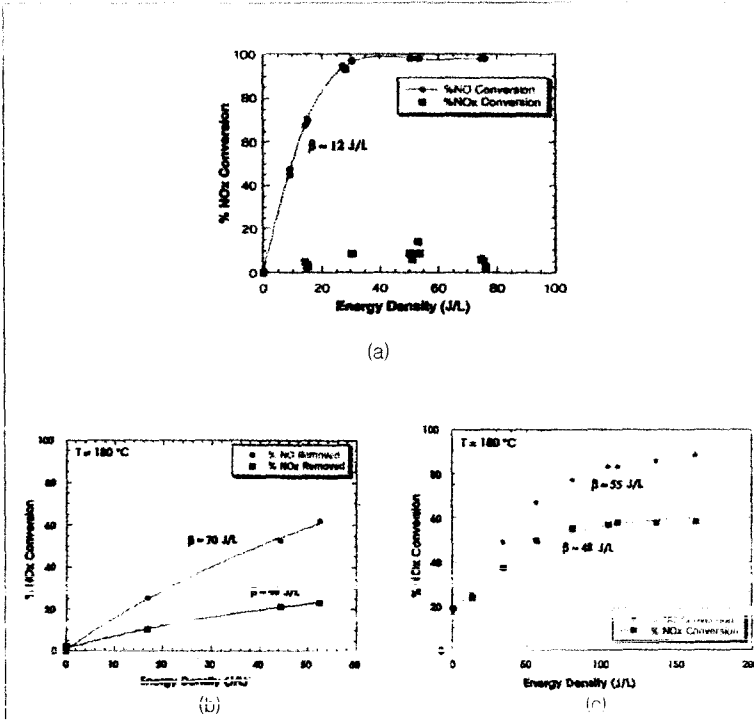
〈그림 5〉는 촉매로  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 사용하고 온도를 변화시킬 때 SCR(Selective Catalytic Reduction)의 성능을 나타낸 그래프로, (a)는 NOx가 NO일 때이고 (b)는 NOx의 성분이 NO와 NO<sub>2</sub>가 섞여 있을 때며, (c)는 NOx가 전부 NO<sub>2</sub>일 때를 나타낸다.

(a), (b), 그리고 (c)를 비교하여 보면 NOx성분중 NO<sub>2</sub>의 비율이 증가 할수록 촉매에서 NOx의 N<sub>2</sub>로의 저감이 증가하고 촉매의 활성온도 범위가 넓어짐을 보여준다.

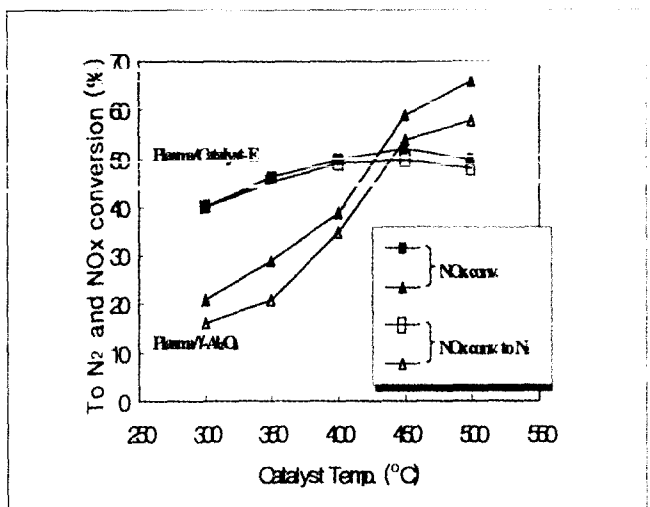
〈그림 6〉은 Alcoa  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu-ZSM-5, 그리고 Na-ZSM-5 세가지 촉매에 대한 플라즈마/촉매 장치에서 NOx 전환률을 보여주는 것으로 〈그림 5〉에서 보여지는 결과와는 달리  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에서 NOx 저감이 크지 않은데, 이것은 촉매의 제조방법이나 촉매 성분등에 따라 많은 차이가 나기 때문이다.

Na-ZSM-5를 사용할 때 입력 에너지가 150J/L 이상에서 60%이상의 NOx 전환률을 보인다. 〈그림 6〉의 (b), (c)에서와 같이 촉매종류에 따라서 플라즈마/촉매장치의 그 특성이 많이 달라지는 것을 알 수 있다.

〈그림 7〉은 연세대학교 내연기관 실험실과 고려대학교 촉매공학 실험실에서 실험한 결과로  $\gamma$ -알루미나와 Catalyst-E에 대



〈그림 6〉 에너지밀도에 따른 NOx 전환률 (a) Alcoa  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pellet, (b) Cu-ZSM-5, (c) Na-ZSM-5.



〈그림 7〉 플라즈마/촉매장치에서 온도에 따른 NOx의 N<sub>2</sub>로의 전환. He분위기 1660ppm NO, 23ppm NO<sub>2</sub>, 10% O<sub>2</sub>, 1800ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 공간속도 13,000/hr [7]

하여 He 분위기에서 플라즈마/촉매 결합을 이용한 플라즈마 촉매 실험을 한 결과로 이 경우에 플라즈마/촉매 장치들을 통해 없어진 NOx는 거의 모두 N<sub>2</sub>로 전환되었다.

그리고 Catalyst-F의 경우에는 300°C에서 500°C에 걸쳐 40% 이상의 NOx 저감률을 보이고 있다.

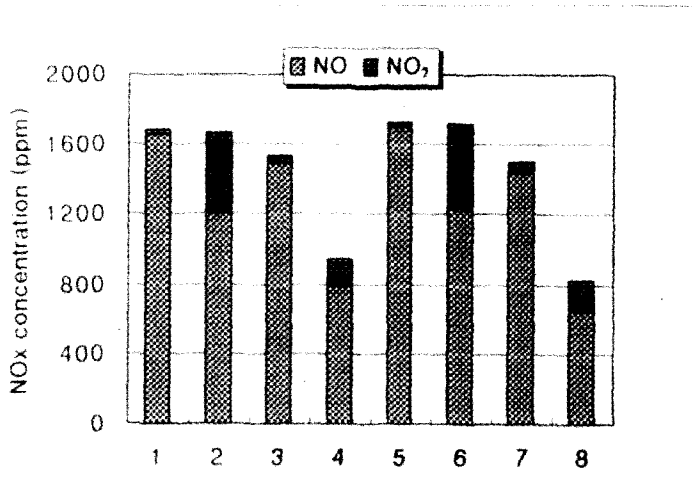
He 분위기에서 실험한 결과가 실제 N<sub>2</sub> 분위기에서도 같은 결과를 보인 것은 앞의 실험 결과와 (그림 8)에 있다. 두 경우가 거의 비슷한 결과를 보인 것을 알 수 있다.

(그림 9)은 플라즈마/촉매 장치에 대해서 분위기 변화에 따른 NOx 저감률 변화에 대해서 분위기를 바꾸어 NOx 저감률 변화를 나타낸다. 일반적으로 플라즈마 장치에서 NOx가 N<sub>2</sub>로 전환되는 반응은 일어난다. 그 결과 두가지 경우 모두에 대해 비슷한 결과를 얻었고 플라즈마/촉매 장치를 사용하지 않을 때 50% 정도의 전환률을 보였다.

이외에도 국내의 위하내 고온기술원, 국민대등에서 플라즈마를 이용한 질소산화물 저감연구가 활발히 진행되고 있다.

### 3. 결론

디젤엔진에서 NOx와 PM을 저감하기 위한 노력들이 많은 나라에서 이루어지고 있으면 그 한 방법으로 플라즈마와 촉매를 결합한 기술이 선보이고 있다.



	1	2	3	4
balance gas	He	He	He	He
plasma	X	O	X	O
Catalyst	X	X	O	O
	5	6	7	8
balance gas	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
plasma	X	O	X	O
Catalyst	X	X	O	O

〈그림 8〉 분위기 가스를 N<sub>2</sub> 와 He로 하였을 때 플라즈마/촉매장치에서 NOx 저감률. 1660ppm NO, 23ppm NO<sub>2</sub> 10% O<sub>2</sub>, 1800ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>. Catalyst-E 300°C. 공간 속도 13,000/hr. 에너지밀도: 10J/L (He), 36J/L (N<sub>2</sub>) [7]

플라즈마/촉매장치에서 NO의 NO<sub>2</sub>로의 산화는 SCR 에서의 NOx의 N<sub>2</sub>로의 저감 효율을 증가시키기 위해서 중요한 역할을 한다.

비열플라즈마는 희박연소 엔진의 배출가스에서 NO의 NO<sub>2</sub>로의 산화를 효과적으로 수행할

수 있으며, SCR과 비열플라즈마 장치를 결합하면 플라즈마는 NOx 저감을 향상시킬 수 있으며 촉매단독장치의 결점을 보완해 줄 수 있다.

그리고 플라즈마는 SCR이 넓은 온도범위에서 작용하게 하며, 탄화수소가 첨가될 때 SO<sub>2</sub>의 산

화없이 NO를 산화할 수 있고 이로써 SCR의 황함유물에 대한 저항을 높일 수 있다.

이런 점으로 미루어 볼 때 플라즈마/촉매 장치를 이용한 자동차 배기중의 질소산화물 저감은 촉매단독으로 사용되는 경우보다 여러 가지로 이점을 가지고 있으며 앞으로도 활발한 연구가 진행될 것이고, 실현가능성이 높다고 생각된다.

〈참고문헌〉

1. C. R. McLarnon, B. M. Penetrante, SAE Paper 982433
2. B. M. Penetrante et al, SAE Paper 982508
3. J. Hoard, M. L. Balmer et al, SAE Paper 982511
4. T. Hammer, H. Miessner et al, SAE Paper 1999-01-3632
5. M. L. Balmer, J. Hoard et al, SAE Paper 1999-01-3640
6. B. M. Penetrante et al, SAE Paper 1999-01-3687
7. 전광민, 전배혁, 이관영등, 한국자동차공학회 추계학술대회 논문집 SAE Paper 99380169
8. J.S.Chang, Non-thermal Plasma Techniques for Pollution Control, p1~p28