

# 플라즈마-탄화수소 선택적 촉매환원공정을 이용한 질소산화물 저감 연구

조진오<sup>\*,\*\*</sup> · 목영선<sup>\*,†</sup>

\*제주대학교 생명화학공학과, \*\*제주도상하수도본부  
(2017년 12월 2일 접수, 2017년 12월 22일 심사, 2017년 12월 23일 채택)

## Conversion of NO<sub>x</sub> by Plasma-hydrocarbon Selective Catalytic Reduction Process

Jin-Oh Jo<sup>\*,\*\*</sup> and Young Sun Mok<sup>\*,†</sup>

\*Department of Chemical and Biological Engineering, Jeju National University, Jeju 63243, Republic of Korea  
\*\*Jeju Special-Governing Province Water Supply and Sewerage Headquarter, Jeju 63343, Republic of Korea  
(Received December 2, 2017; Revised December 22, 2017; Accepted December 23, 2017)

### 초 록

본 연구에서는 온도가 큰 폭으로 변화하는 배기가스에 대응하기 위하여 플라즈마 촉매 공정을 이용하여 넓은 온도범위(150~500 °C)에서 질소산화물(NO<sub>x</sub>)의 전환효율을 향상시키고자 하였다. 촉매 자체의 활성이 높은 고온에서는 NO<sub>x</sub> 저감이 효과적으로 일어나므로 고온 영역에서는 플라즈마 발생을 중지한 채 운전하고, 저온영역에서는 촉매상에 플라즈마를 발생시켜 NO<sub>x</sub> 전환효율을 증가시켰다. 촉매의 종류, 반응온도, 환원제(n-헵테인)의 농도 및 에너지 밀도의 변화가 NO<sub>x</sub> 전환효율에 미치는 영향을 조사하였다. 다양한 촉매를 비교분석한 결과, 고온에서 촉매에 의한 NO<sub>x</sub> 전환효율은 Ag-Zn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 경우가 90% 이상으로 가장 우수하였다. 저온 영역에서는 탄화수소 선택적 환원 공정에 의해 NO<sub>x</sub>가 거의 제거되지 않았으나, 플라즈마를 촉매상에서 발생시킬 경우 약 90%의 높은 NO<sub>x</sub> 전환효율을 나타내었다. 배기가스의 온도변화에 대응하여 플라즈마를 촉매상에 생성시켜 운전할 경우 150~500 °C에서 NO<sub>x</sub> 전환효율을 높게 유지할 수 있다.

### Abstract

A plasma-catalytic combined process was used as an attempt to improve the conversion efficiency of nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>) over a wide temperature range (150~500 °C) to cope with the exhaust gas whose temperature varies greatly. Since the catalytic NO<sub>x</sub> reduction is effective at high temperatures where the activity of the catalyst itself is high, the NO<sub>x</sub> reduction was carried out without plasma generation in the high temperature region. On the other hand, in the low temperature region, the plasma was created in the catalyst bed to make up for the decreased catalytic activity, thereby increasing the NO<sub>x</sub> conversion efficiency. Effects of the types of catalysts, the reaction temperature, the concentration of the reducing agent (n-heptane), and the energy density on NO<sub>x</sub> conversion efficiency were examined. As a result of comparative analysis of various catalysts, the catalytic NO<sub>x</sub> conversion efficiency in the high temperature region was the highest in the case of the Ag-Zn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst of more than 90%. In the low temperature region, NO<sub>x</sub> was hardly removed by the hydrocarbon selective reduction process, but when the plasma was generated in the catalyst bed, the NO<sub>x</sub> conversion sharply increased to about 90%. The NO<sub>x</sub> conversion can be maintained high at temperatures of 150~500 °C by the combination of plasma in accordance with the temperature change of the exhaust gas.

**Keywords:** nitrogen oxides, plasma, catalyst, hydrocarbon selective catalytic reduction

## 1. 서 론

화석연료의 연소공정에서는 필연적으로 질소산화물(NO<sub>x</sub>)이 발생하게 된다. 질소산화물은 휘발성유기화합물과 함께 미세 먼지 및 광화학 스모그(photochemical smog) 생성의 주요 원인 물질이다[1]. 질소

산화물을 제거하는 일반적인 방법으로는 흡수(absorption), 흡착(adsorption), 촉매 환원법(catalytic reduction) 등 다양한 기술이 알려져 있으며, 이 중 촉매를 기반으로 하는 기술이 질소산화물 저감에 매우 효과적인 방법으로서 널리 사용되고 있다[2-8]. 일반적으로 질소산화물 저감에 사용되는 촉매는 250-450 °C의 온도에서는 탁월한 활성을 나타내지만, 온도가 더 높거나 낮을 경우 질소산화물 제거효율이 크게 감소하는 경향이 있다[9-11].

선택적 촉매 환원공정(selective catalytic reduction, SCR)에서 질소산화물이 효과적으로 제거되는 온도 범위가 넓지 않아, 많은 연구자들이 저온 NO<sub>x</sub> 환원 성능을 개선하기 위해 많은 노력을 기울여왔다[12-15]. 또한, 연소개소에 따라 배기가스 온도가 변동하는 경우가 많

† Corresponding Author: Jeju National University,  
Department of Chemical and Biological Engineering, Jeju 63243,  
Republic of Korea  
Tel: +82-64-754-3682 e-mail: smokie@jeju.ac.kr

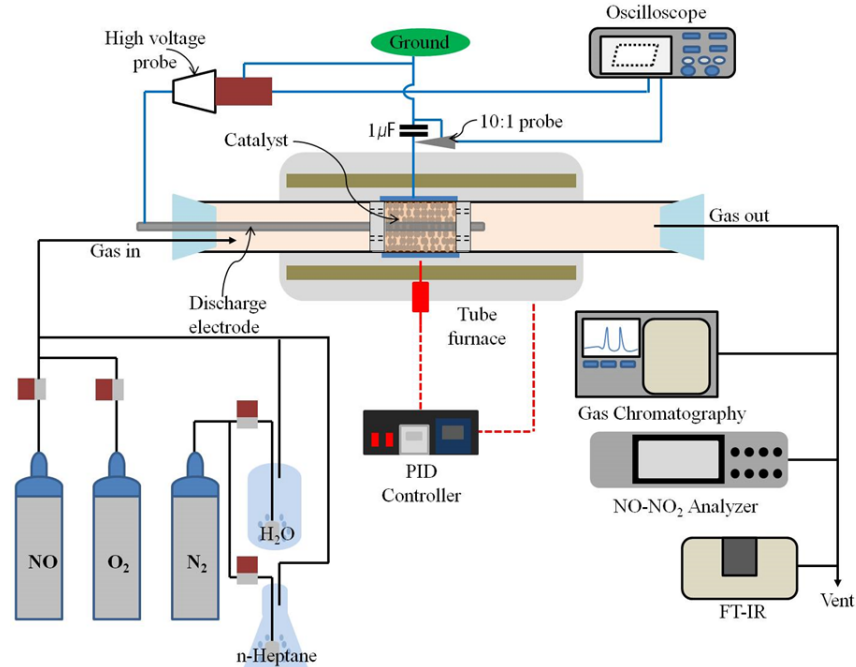


Figure 1. Schematic diagram of the plasma-coupled HC-SCR reactor system.

아 안정적인 질소산화물 저감 효율을 유지하기 위해서는 고온 및 저온에서 촉매의 활성이 유지되는 것이 중요하다. 저온에서 질소산화물의 저감 효율을 향상시키기 위해 NO/NO<sub>2</sub> 비율을 변화시켜 촉매의 반응성을 높이거나, 저온 플라즈마를 조합하여 촉매활성을 향상시키는 연구가 많이 이루어졌다[12,14,15]. 암모니아를 환원제로 이용하는 선택적 촉매 환원법(NH<sub>3</sub>-SCR)의 경우 NO/NO<sub>2</sub> 비율을 1 : 1로 조절하면 촉매 반응이 빨리 일어나 질소산화물 전환 효율이 높아진다고 알려져 있다[16,17]. 탄화수소 선택적 촉매 환원법(hydrocarbon SCR, HC-SCR)의 경우에는 NO<sub>2</sub>의 농도를 증가시키면 반응성이 향상되는 것으로 보고되고 있다[18]. 또한, 플라즈마(plasma)를 촉매 공정에 결합시킬 경우에는 NO<sub>x</sub>의 주성분인 NO가 NO<sub>2</sub>로 쉽게 산화되고, 환원제인 탄화수소가 부분적으로 산화되어 질소산화물 환원 성능이 향상된다고 보고되어 있다[19,20]. 플라즈마를 촉매 공정에 결합하는 방법으로는 촉매층 내에서 플라즈마를 발생시키는 1단계 방법[20-23]과 촉매층과 플라즈마 발생영역이 각각 별도로 구성된 2단계 방법[19,24-27]이 있다. HC-SCR의 경우 1단계 또는 2단계 반응기 모두 높은 NO<sub>x</sub> 전환효율을 나타낸다[19,20,28]. 그러나 400 °C 이상의 고온에는 플라즈마 공정을 촉매와 결합했을 때의 효과가 없다. 400 °C 이상의 온도에서는 환원제인 탄화수소가 플라즈마 및 촉매에 의해 산화되어 NO<sub>x</sub> 환원에 이용되지 못하므로 NO<sub>x</sub> 저감효율이 감소하게 된다[29,30].

본 연구에서는 NO<sub>x</sub>의 환원제로 n-헵테인(n-heptane)을 사용하는 HC-SCR 공정을 기본으로 하여 고온에서는 촉매 공정(HC-SCR)을 단독으로 이용하고, 저온에서는 플라즈마와 촉매가 결합된 공정(플라즈마-HC-SCR)을 이용하여 150-500 °C의 넓은 온도범위에서 NO<sub>x</sub>를 효과적으로 저감하고자 하였다. 우선 다양한 금속 촉매를 이용하여 온도변화에 따른 NO<sub>x</sub> 저감효율을 조사하였고, 이를 바탕으로 선정된 촉매를 가지고 1단계 플라즈마-HC-SCR 반응기를 구성하였다. 플라즈마가 촉매에 결합된 경우에는 다양한 온도에서 반응기에 공급되는 전압을 변화시키며 플라즈마 세기에 따른 NO<sub>x</sub> 전환효율을 조사하였다.

## 2. 실험장치 및 방법

본 연구에서는 촉매 지지체로  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 사용하였는데 이 지지체는 비표면적(specific surface area)이 넓고 열적 안정성이 우수하여 촉매 지지체로 가장 널리 사용되는 재료 중 하나이다[31]. 사용된  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (비표면적 : 175 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, Alfa Aesar, USA)는 지름이 3.2 mm, 길이가 3.7 mm인 원통형 펠릿(pellet) 형태이다. 촉매 전구물질로 AgNO<sub>3</sub> (Sigma-Aldrich, USA), Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O (Junsei, Japan), Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O (Junsei, Japan), Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O (Sigma-Aldrich, USA), Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O (Kanto Chemical, Japan), RuCl<sub>3</sub> (Sigma-Aldrich, USA), NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> (Junsei, Japan), Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O (Sigma-Aldrich, USA), Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O (Acros Organics, Belgium) 및 Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O (Junsei, Japan)을 사용하여 Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Zn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ce/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 제조하였다. 위의 금속염 전구물질을 각각 증류수에 녹여 수용액을 제조한 후 지지체인  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 함침(impregnation)시키고, 110 °C의 오븐에서 12 h 건조한 다음 550 °C의 전기로에서 공기분위기로 6 h 소성하였다[32]. 제조된 촉매의 금속 담지량은 모두 2.0%(w/w)가 되도록 하였다.

Figure 1은 HC-SCR에 플라즈마가 결합된 플라즈마-HC-SCR 실험 장치의 개략도를 나타낸 것이다. 실험 장치는 크게 반응기, 기체 주입부, 전력 인가부, 분석부로 이루어져 있다. 반응기는 고온에서도 운전이 가능하도록 세라믹 튜브(내경 : 27 mm, 외경 : 35 mm, 두께 : 4 mm)로 제작되었으며, 세라믹 튜브에는 직경이 6 mm인 스테인리스 스틸(stainless steel) 재질의 전극을 동축으로 삽입하여 방전전극(discharging electrode)으로 사용하였다. 세라믹 튜브 외부에는 구리선이 50 mm 감싸져 있으며, 접지 전극의 역할을 한다. 방전전극과 접지 전극 사이에 교류(alternating current, AC) 고전압이 인가되면 세라믹 튜브 내부에서 플라즈마가 발생하게 된다. 플라즈마가 발생하는 영역에 촉매가 위치하도록 촉매층 양 끝을 세라믹 부싱(ceramic bushing)

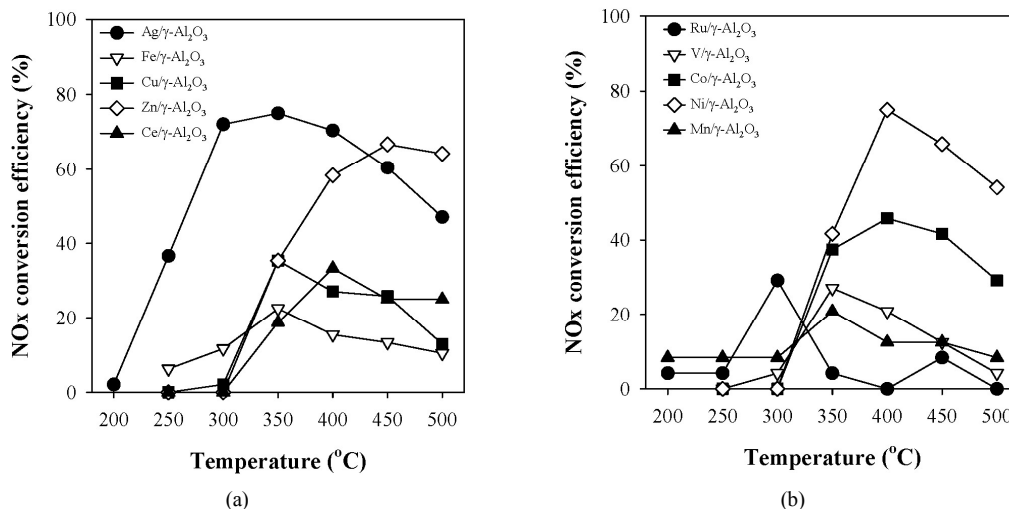


Figure 2. NO<sub>x</sub> conversion efficiency of various catalysts supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a function of reaction temperature (200~500 °C).

을 이용하여 고정하였으며, 이 공간에 충전된 촉매의 양은 20 g이었다. 반응기 온도를 제어하기 위해 비례적분 제어가 장착된 튜브형 퍼니스(DTF-50300, Daehung Science, Korea) 내부에 플라즈마-HC-SCR 반응기를 설치하였다.

반응기로 공급되는 기체(모사배기가스)는 질소(87%), 산소(10%), 수분(3%) 그리고 NO (300 ppm)로 이루어져 있다. 각 기체의 유량을 정밀 조절하기 위해 유량조절기(mass flow controller, AFC 500, Atovac, Korea)를 사용하였다. 플라즈마-HC-SCR 반응기에 주입되는 공급 기체의 총 유량은 2 L min<sup>-1</sup> (공간속도 : 4800 h<sup>-1</sup>)이었다. 환원제인 n-헵테인과 수분은 증기압을 이용하여 주입하였다. Figure 1과 같이 n-헵테인과 물이 담겨있는 용기를 항온수조에 넣고 일정한 온도를 유지하며 산기관(gas diffuser)을 통해 일정량의 질소를 주입하면 n-헵테인과 수분이 포화된다.

플라즈마 발생을 위해 교류 고전압(주파수 : 60 Hz, 최대 피크전압 : 30 kV)을 공급하였으며, 반응기에서 소모된 방전전력(discharge power)은 Lissajous 전압-전하 선도를 이용하여 계산하였다. 전하를 측정하기 위해 커패시터(1  $\mu$ F)를 플라즈마-HC-SCR 반응기에 직렬로 연결하고 커패시터 양단에 걸리는 전압을 10 : 1 전압 프로브(voltage probe, P69139, Tekronix, USA)를 사용하여 측정하였다. 방전 전극에 인가되는 전압은 1000 : 1 고전압 프로브(P6015, Tekronix, USA)를 사용하여 측정하였다. 측정된 전압은 디지털 오실로스코프(TDS 3034, Tekronix, USA)에 기록 및 저장되었다. NO<sub>x</sub> 농도 분석에는 NO-NO<sub>2</sub> 분석기(rbr-Computertechnik GmbH, DE/dcom-KD, Iserlohn, Germany)가 이용되었다. n-헵테인의 농도는 불꽃 이온화 검출기(flame ionization detector, FID)와 60 m 길이의 모세관 컬럼(BR-624ms, Bruker, USA)이 장착된 가스크로마토그래프(gas chromatograph, Bruker 450-GC, USA)로 분석되었다.

### 3. 결과 및 고찰

Figure 2에는  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 담지된 다양한 금속촉매를 이용하여 온도 변화에 따른 NO<sub>x</sub> 전환효율을 측정한 결과가 제시되어 있다. 반응온도는 200-500 °C 범위에서 50 °C 간격으로 변화되었다. 이 실험에서는 촉매 자체의 온도별 활성을 조사하기 위하여 플라즈마를 발생시키지

않은 상태에서 NO<sub>x</sub> 전환효율을 조사하였다. 환원제인 n-헵테인의 농도는 257 ppm로 고정하였으며, 이때 C<sub>1</sub>/NO<sub>x</sub> 비율은 1/6이었다. Figure 2에서 보는 바와 같이 NO<sub>x</sub> 전환효율이 50% 이상인 촉매는 Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (350 °C에서 전환효율 약 75%), Zn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (450 °C에서 전환효율 약 68%), Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (400 °C에서 전환효율 약 75%)로 나타났으며, 반응온도를 최대 NO<sub>x</sub> 전환효율이 나타나는 온도 이상으로 더욱 증가시킬 경우 오히려 NO<sub>x</sub> 전환효율이 감소하였다.

저온에서는 플라즈마-HC-SCR 공정을 이용하여 NO<sub>x</sub> 전환효율을 향상시킬 수 있으나, 고온에서는 플라즈마의 역할이 없으므로 촉매만을 이용하여 NO<sub>x</sub> 전환효율을 증가시켜야 한다. 고온 영역에서의 촉매 활성을 향상시키기 위해 NO<sub>x</sub> 전환효율이 가장 높은 Ag와 500 °C의 고온에서 NO<sub>x</sub> 전환효율이 가장 높은 Zn을 각각 1%씩 담지하여 Ag-Zn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 제조하였다. Figure 3(a)는 Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Zn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 Ag-Zn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 NO<sub>x</sub> 전환효율을 반응온도별로 비교한 그림이다. Figure 3(a)에서와 같이 350 °C 이하에서는 Ag-Zn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 NO<sub>x</sub> 전환효율이 Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매보다 낮았다. 이는 Ag-Zn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 Ag 담지량이 1%로 Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 2%보다 낮았기 때문이다. 그러나 350~450 °C 사이에서는 Ag-Zn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 NO<sub>x</sub> 전환효율이 단일 금속이 담지된 Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>나 Zn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>보다 높게 나타났다. 500 °C의 높은 온도에서도 Zn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매 보다는 다소 낮기는 하였으나 전환효율이 50% 이상으로 높게 나타났다. Figure 3(b)~3(d)는 Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Zn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ag-Zn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 사용했을 때 반응기 출구의 NO와 NO<sub>2</sub> 농도를 나타낸다. Figure 3(b)를 보면 Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 사용한 경우 350 °C 이하에서는 온도의 증가에 따라 NO가 N<sub>2</sub>로 효과적으로 환원되고, NO<sub>2</sub> 농도는 낮게 유지되고 있음을 알 수 있다. 350 °C 이상에서 NO<sub>x</sub> 전환효율이 낮은 것은 NO가 N<sub>2</sub>로 환원되지 못하기 때문이다. Figure 3(c)는 Zn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 사용했을 때의 결과로서, 300 °C 이상의 온도에서 NO가 NO<sub>2</sub>로 산화되지만 450 °C 이상에서는 대부분의 NO<sub>2</sub>가 N<sub>2</sub>로 전환됨을 확인할 수 있다. Ag와 Zn을 각각 1%씩 혼합한 Ag-Zn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 경우에는 Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 마찬가지로 NO<sub>2</sub>의 농도가 낮게 유지되며 NO<sub>x</sub> 전환효율은 NO의 농도에 의해 크게 좌우되는 것을 볼 수 있다.

Figure 4와 Figure 5는 비표면적 분석기(surface area analyzer, Autosorb-1-MP, Quantachrome Instruments, USA)와 X-선 회절기

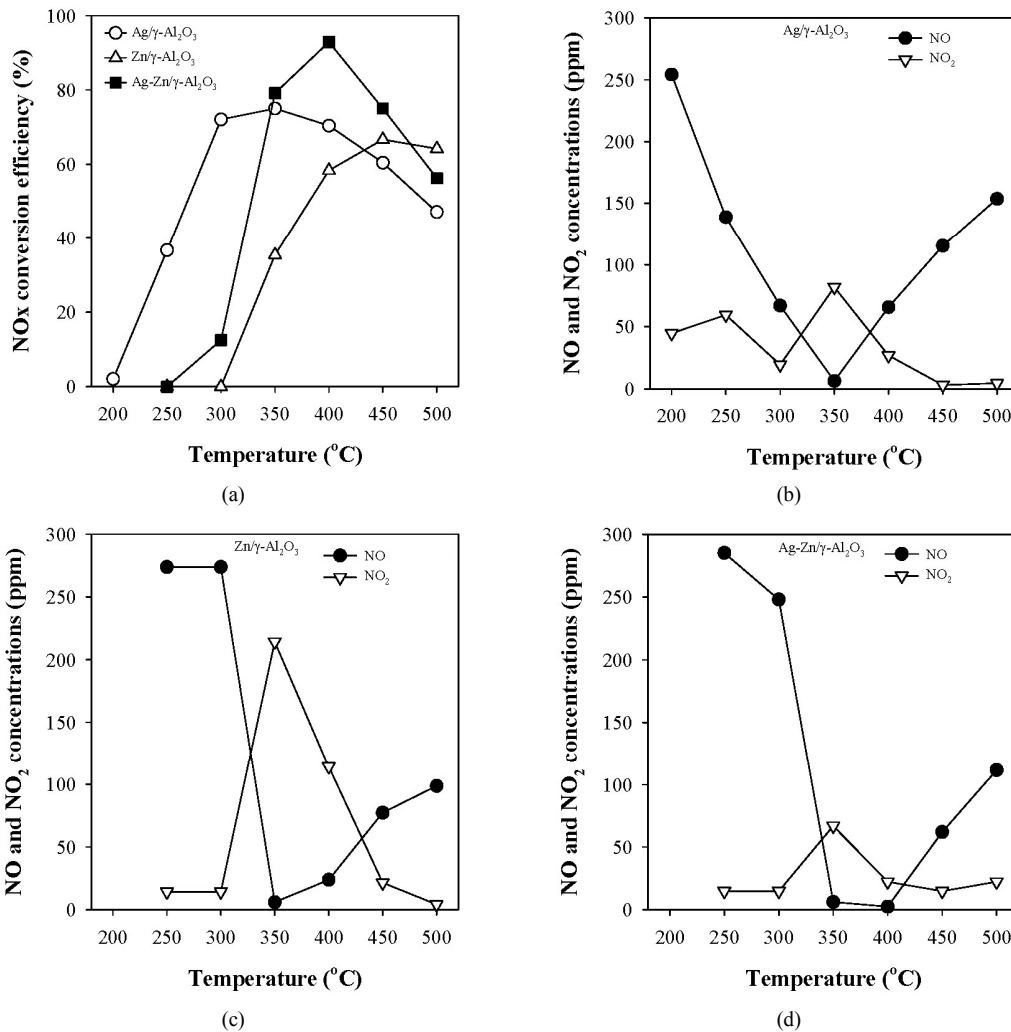


Figure 3. Temperature dependence of (a) NO<sub>x</sub> conversion efficiencies for Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Zn/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ag-Zn/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) NO and NO<sub>2</sub> concentrations for Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (c) NO and NO<sub>2</sub> concentrations for Zn/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and (d) NO and NO<sub>2</sub> concentrations for Ag-Zn/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

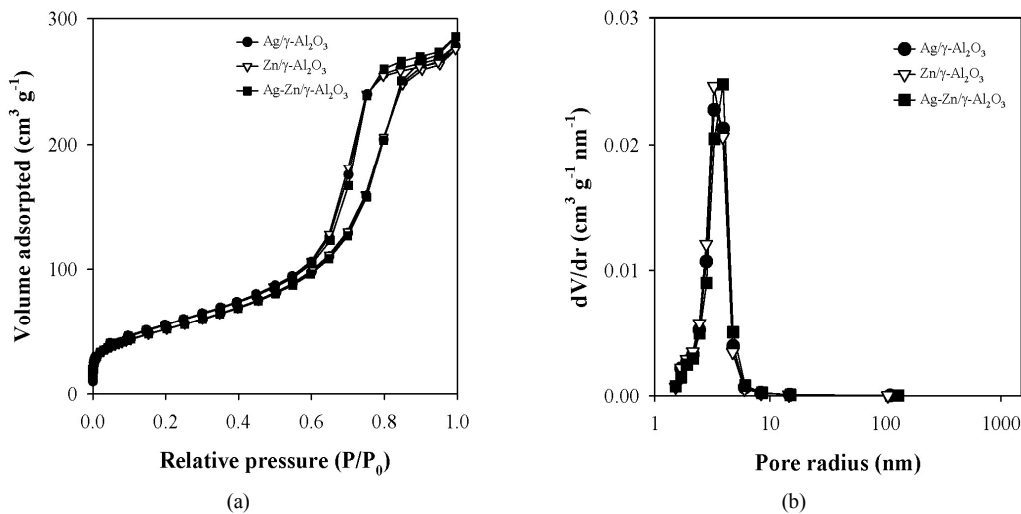


Figure 4. (a) N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms, and (b) the corresponding pore size distribution curves of Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Zn/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ag-Zn/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts.

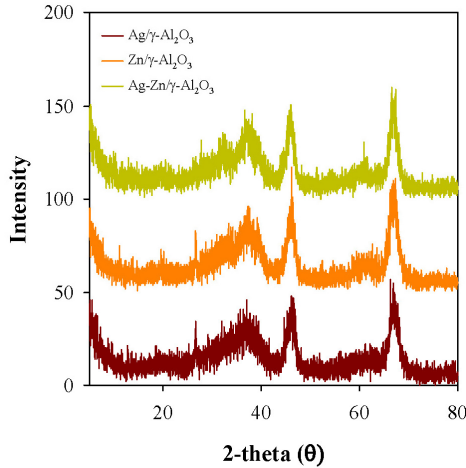


Figure 5. X-ray diffractograms of Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Zn/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ag-Zn/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts.

(X-ray diffractometer, D/MAX2200H, Rigaku, Japan)를 이용하여 촉매의 물리적 특성을 파악한 것이다. 촉매의 비표면적은 -196 °C에서 N<sub>2</sub>의 흡착-탈착 등온선의 상대 압력(P/P<sub>0</sub>)을 이용하여 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 방법으로 계산되어 진다. 기공 크기 분포는 N<sub>2</sub>의 흡착-탈착 등온선의 탈착 데이터로부터 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 방법으로 결정된다. Figure 4(a)는 촉매 종류별 N<sub>2</sub> 흡착-탈착 등온선으로 Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Zn/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ag-Zn/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매 모두 IUPAC에 의해 정의된 전형적인 메조기공 물질의 특성(type IV)을 보이며, 비표면적은 186-188 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>로 거의 유사하였다. Figure 4(b)에서 보는 바와 같이 평균 기공 크기는 3.2-3.9 nm (공극 체적 : 0.44- 0.46 cc g<sup>-1</sup>)로 나타났다. 기공 크기 분포는 촉매 활성의 중요한 요소이며 5 nm 이하의 기공 크기가 질소산화물의 촉매환원에 유리하다고 보고되어 있다[33]. Figure 5는 촉매의 X-선 회절 분석 결과이다(X-ray source : Cu Kα; voltage : 40 kV; current: 40 mA; scanning speed : 4° min<sup>-1</sup>; scanning range : 5~80°). 그림과 같이 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 의해 나타나는 특성피크(37.48, 45.8, 66.9°)가 관찰되었으나 Ag와 Zn의 피크는 관찰되지 않았다. 선행 연구에 의하면[33], 은(Ag) 촉매는 담지량 8% 이상에서 특성 피크가 관찰되는 물질이다. 본 연구에서는 Ag 함량이 낮아 특성 피크가 나타나지 않았으며, Zn 또한 함량이 1%로 낮아 피크가 관찰되지 않았다.

Figure 6은 플라즈마-HC-SCR 반응기에 공급되는 교류 고전압을 증가시키기에 따라 반응기에 인가되는 에너지밀도(specific input energy, SIE)가 어떻게 변화되는지를 나타낸다. 에너지밀도는 Lissajous 전압-전하 선도를 이용하여 측정된 방전전력으로부터 다음과 같이 계산된다.

$$SIE(JL^{-1}) = P/Q \quad (1)$$

식 (1)에서 P는 방전전력(W), Q는 기체의 유량(L s<sup>-1</sup>)이다. 방전전압 변화에 따른 에너지 밀도는 온도의 증가에 따라 증가하는 경향을 보이며, 350 °C일 때의 에너지밀도가 150 °C일 때의 값보다 약 2배 이상 높았다. 이와 같이 온도가 증가함에 따라 에너지밀도가 증가하는 것은 온도가 높을수록 동일한 전압에서도 기체 분자가 쉽게 이온화되기 때문이다[34]. 일정한 압력에서 온도가 증가하면 기체밀도가 감소하므로 분자간 거리가 멀어지고, 이에 따라 자유전자가 더욱 높은 에너지로 가속될 수 있으므로 중성분자와 충돌 시 이온화 가능성이 높아진다.

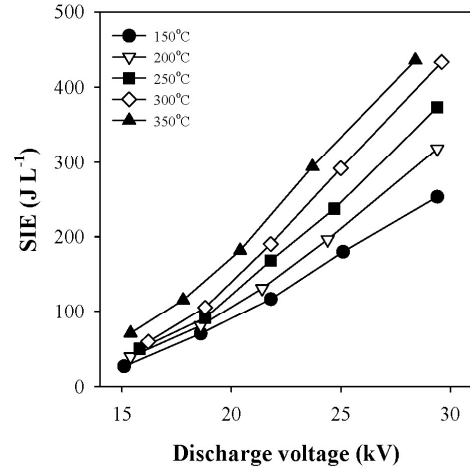


Figure 6. Dependence of specific input energy (SIE) on the applied voltage at different reactor temperatures.

Figure 7은 Ag-Zn/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 사용하여 플라즈마-HC-SCR 반응기에 플라즈마를 발생시킨 후 NO<sub>x</sub> 전환효율 및 n-헵테인 소비량을 측정된 것이다. 앞의 Figure 3(a)에서 보면 촉매 단독 공정에서 Ag-Zn/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 최대 NO<sub>x</sub> 전환효율을 나타내는 온도 범위는 350~450 °C로, 이 온도범위에서는 플라즈마를 결합하지 않아도 NO<sub>x</sub>가 효과적으로 제거된다. 그러나 이보다 낮은 온도영역에서는 촉매의 NO<sub>x</sub> 제거 활성이 낮으므로 플라즈마를 사용하여 NO<sub>x</sub> 전환효율을 높이고자 하였다. 플라즈마-HC-SCR 반응기의 온도는 150-350 °C 범위에서 50 °C 간격으로 변화시키며, 각 온도마다 공급되는 교류 고전압을 15~30 kV로 증가시키며 NO<sub>x</sub> 제거 실험을 실시하였다. 교류 고전압을 변화시키면 Figure 6과 같이 에너지밀도가 변화된다. 반응기에 공급되는 기체의 조성은 앞에서와 마찬가지로 n-헵테인(257 ppm), NO<sub>x</sub> (300 ppm), 산소(10%), 수분(3%)이었다. 플라즈마-HC-SCR 공정에서 NO<sub>x</sub> 전환효율은 Figure 7(a)에서 보는 바와 같이 촉매 단독 공정에 비해 크게 향상됨을 확인할 수 있다. 이 그림에서 에너지밀도가 0 J L<sup>-1</sup>에서의 값이 촉매만의 NO<sub>x</sub> 제거효율이다. 플라즈마에 의한 NO<sub>x</sub> 전환효율 향상 효과는 특히 온도가 낮을수록 두드러졌는데, 예를 들면, 반응기 온도가 250 °C일 때, 촉매의 NO<sub>x</sub> 전환효율은 ~3%에 불과하지만 플라즈마를 결합했을 때는 90%에 근접한 높은 전환효율을 나타내었다. 또한, Figure 7(a)에서 보는 바와 같이 NO<sub>x</sub> 전환효율에 있어서 최적의 에너지 밀도가 존재함을 알 수 있다. 본 연구에서는 최적 에너지 밀도가 50~90 J L<sup>-1</sup>으로 나타났다. 최적 에너지 밀도 이상으로 에너지 밀도가 증가하게 되면 NO<sub>x</sub> 전환과 동시에 플라즈마에 의해 N<sub>2</sub>와 O<sub>2</sub>가 반응하여 NO<sub>x</sub>를 생성하기도 하며, 환원제인 n-헵테인이 이산화탄소로 산화되는 비율이 증가하므로 NO<sub>x</sub>를 환원시키지 못하게 되어 결국 일정 수준 이상으로 에너지 밀도가 증가하면 NO<sub>x</sub> 전환효율이 저하된다. Figure 7(a)에서 보면 반응기 온도가 300~350 °C인 경우 에너지 밀도가 증가함에 따라 NO<sub>x</sub> 전환효율이 크게 감소하는데, 이와 같은 현상은 에너지 밀도를 증가시키기에 따라 n-헵테인이 산화되어 NO<sub>x</sub>를 환원시킬 수 있는 능력이 감소하였기 때문이다(Figure 7(b)). 즉 n-헵테인이 NO<sub>x</sub>를 환원시키며 자신이 산화되어야 하는데 온도와 에너지밀도가 높은 상태에서는 산소 및 플라즈마에 의해 생성된 다양한 활성종과 반응하여 산화되어 버리므로 NO<sub>x</sub>를 환원시키지 못한다. 촉매공정에 비해 플라즈마가 결합된 촉매공정의 NO<sub>x</sub> 전환효율이 높은 것은 n-헵테인이 플라즈마에 의해 분해될 때 생성되는 분해부산

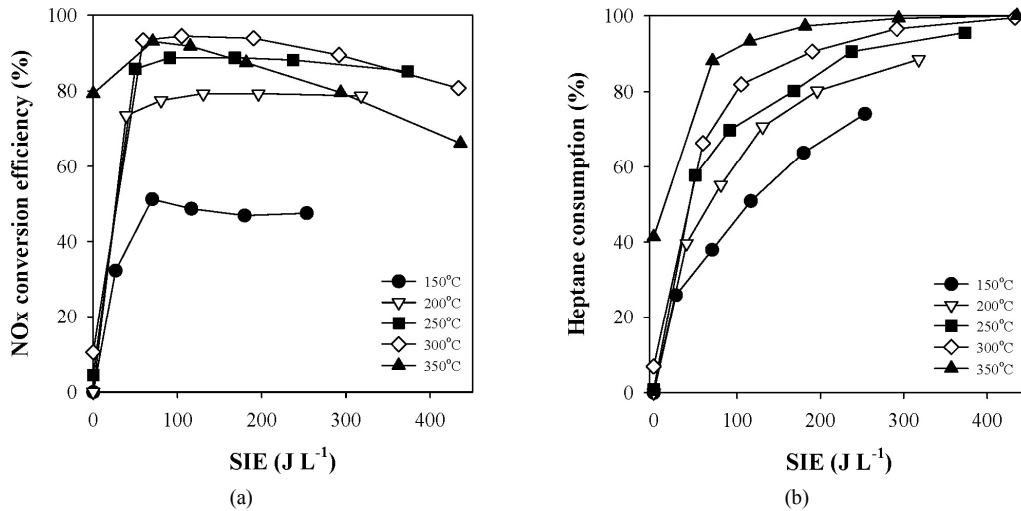


Figure 7. Effects of reaction temperature and specific input energy on (a) NO<sub>x</sub> conversion efficiency and (b) n-heptane consumption.

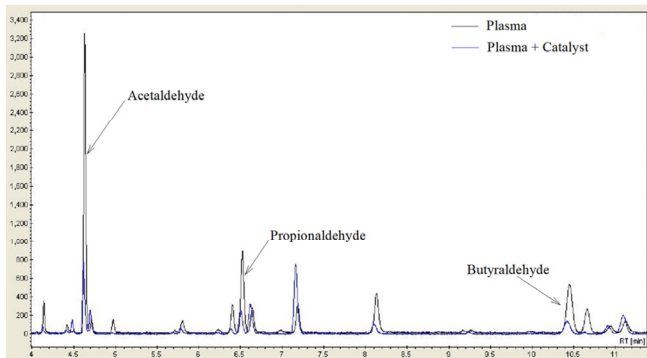


Figure 8. Gas chromatograms of the n-heptane decomposition products by plasma and the reaction products of n-heptane and NO<sub>x</sub> by plasma-HC-SCR (n-heptane : 257 ppm; temperature : 250 °C; discharge voltage : 29 kV).

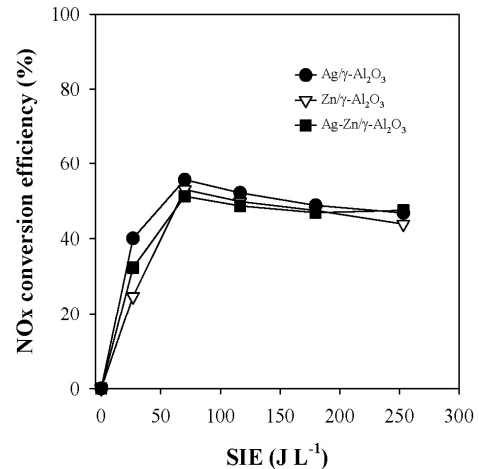


Figure 9. NO<sub>x</sub> conversion efficiencies for Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Zn/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ag-Zn/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts as a function of specific input energy (temperature : 150 °C).

물이 n-헵테인 그 자체보다 환원제로서 더 우수한 성능을 나타내기 때문이다. 문헌에 의하면 디젤 연료를 바로 NO<sub>x</sub> 환원제로 주입한 경우보다 플라즈마를 이용하여 개질한 후 주입한 경우 NO<sub>x</sub> 전환효율이 더 높다[35,36]. 이러한 NO<sub>x</sub> 전환효율 증가는 플라즈마 개질 과정에서 디젤 연료가 알데하이드와 알코올과 같은 부분적으로 산화된 탄화수소를 생성하기 때문이다[35]. 플라즈마-HC-SCR 반응기에서는 플라즈마에 의해 생성되는 산소 라디칼(O), 오존(O<sub>3</sub>) 등의 활성 산화종에 의해 NO는 NO<sub>2</sub>로, 탄화수소는 C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>z</sub> 형태의 산화물로 전환될 수 있다 [37,38]. Figure 8은 n-헵테인이 플라즈마에 의해 분해되었을 때의 기체 크로마토그램과 플라즈마-HC-SCR 반응기에서 NO<sub>x</sub>와 n-헵테인을 반응시켰을 때의 생성물 기체 크로마토그램을 비교한 그림이다. n-헵테인이 플라즈마에 의해 분해되었을 때의 기체 크로마토그램은 반응기에 촉매를 충전하지 않고 NO<sub>x</sub>가 없는 상태에서 측정된 결과이다. Figure 8에서 보는 바와 같이 n-헵테인이 플라즈마에 의해 분해되면 아세트알데하이드, 프로피온알데하이드, 부틸알데하이드와 같은 부분 산화된 탄화수소가 생성된다. 이외에도 크로마토그램에서 알 수 있듯이 여러 미확인된 저분자 탄화수소가 생성된다. 플라즈마에 의해 생성된 다양한 n-헵테인 분해 생성물의 피크 크기가 플라즈마-HC-SCR 후단에서 크게 감소하는 것을 확인할 수 있는데, 이는 n-헵테인 분해

부산물인 NO<sub>x</sub>를 환원시키는 소비되었기 때문이다.

Figure 9는 플라즈마-HC-SCR 반응기에서 촉매의 종류에 따른 NO<sub>x</sub> 전환효율을 나타낸다. 실험은 150 °C에서 수행되었으며 촉매는 Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Zn/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ag-Zn/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 세 종류였다. 반응기에 공급되는 기체의 조성은 n-헵테인(257 ppm), NO<sub>x</sub> (300 ppm), 산소(10%), 수분(3%)이었다. 그림에서 보는 바와 같이 세 촉매 모두 에너지밀도별 NO<sub>x</sub> 전환효율은 큰 차이가 없었다. 촉매 단독공정에서는 촉매의 종류에 따라 최적의 활성을 나타내는 온도가 상이하나, 플라즈마-HC-SCR 공정의 경우 150 °C와 같이 낮은 온도에서는 플라즈마의 영향이 지배하기 때문에 촉매 단독공정과 달리 촉매의 종류에 따른 NO<sub>x</sub> 전환효율 차이가 크게 나타나지 않았다.

NO<sub>x</sub> 전환효율은 촉매의 종류 뿐 아니라 주입되는 탄화수소 환원제의 농도에도 크게 영향을 받는다[19]. Figure 10은 반응온도 150 °C에서 n-헵테인의 농도를 C<sub>1</sub>/NO<sub>x</sub> 비율 기준으로 4~7로 변화시키며 NO<sub>x</sub> 전환효율을 측정할 결과이다. 에너지밀도는 0~250 J L<sup>-1</sup>로 변화시켰다. Figure 10(a)에서 보는 바와 같이 탄소농도 변화에 따른 NO<sub>x</sub> 전환효율

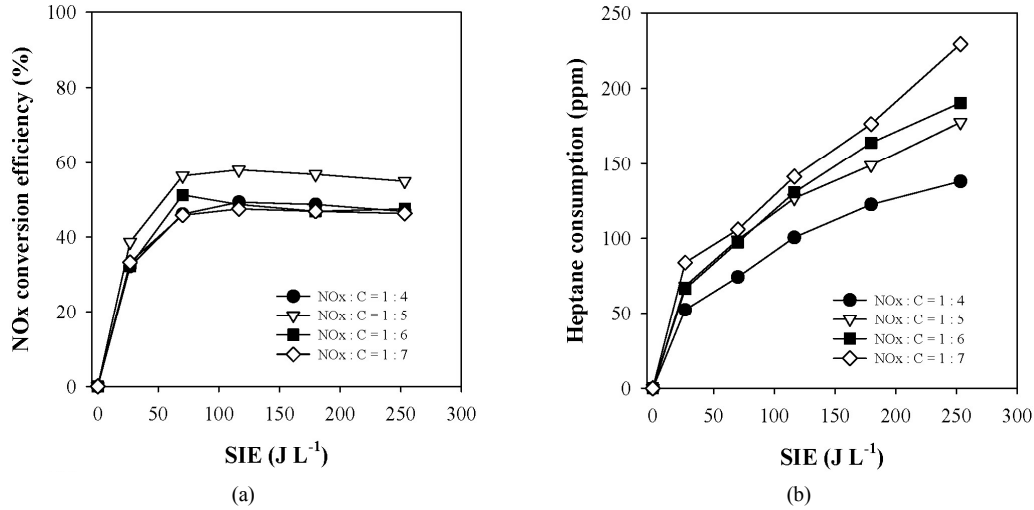


Figure 10. Effects of n-heptane concentration and specific input energy on (a) NO<sub>x</sub> conversion efficiency and (b) n-heptane consumption.

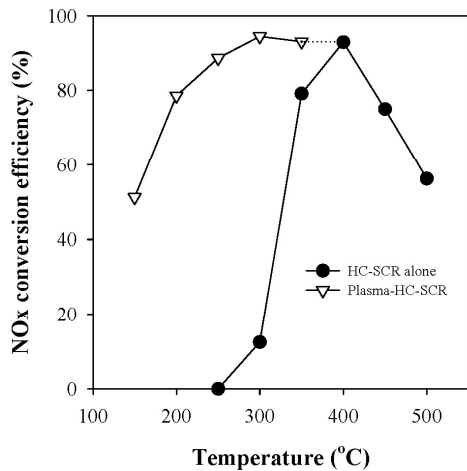


Figure 11. NO<sub>x</sub> conversion efficiencies of the catalyst-alone and plasma-HC-SCR at different temperatures.

은 에너지 밀도 80 J L<sup>-1</sup>일 때 가장 높았으며, C<sub>1</sub>/NO<sub>x</sub> 농도 비율이 5일 때 가장 높은 NO<sub>x</sub> 전환효율(~60%)을 보여주었다. C<sub>1</sub>/NO<sub>x</sub> 비율을 6 이상으로 증가시킨 경우에는 오히려 전환효율이 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 플라즈마-HC-SCR 반응기에서 최적의 환원제 농도가 존재함을 의미하여 환원제가 과량으로 주입될 경우 탄화수소가 촉매의 활성점을 점유하여 NO<sub>x</sub>의 흡착을 방해하기 때문으로 해석된다. Figure 10(b)를 보면 에너지밀도가 70 J L<sup>-1</sup> 이상으로 높은 경우를 제외하면, C<sub>1</sub>/NO<sub>x</sub> 비율 5~7에서 n-헵테인 소비량이 서로 유사하다. 이 결과는 플라즈마-HC-SCR 공정에서 n-헵테인이 NO<sub>x</sub>를 환원시키거나 플라즈마에 의해 산화된 양이 서로 비슷하다는 것을 의미한다. 따라서 탄화수소 환원제 농도가 최적 농도보다 증가하게 되면 미 반응된 탄화수소가 증가하여 플라즈마-HC-SCR 공정에서 NO<sub>x</sub> 환원을 방해할 수 있다.

Figure 11은 촉매 단독공정 (HC-SCR)과 플라즈마-HC-SCR 공정의 NO<sub>x</sub> 전환효율을 반응온도의 함수로 나타낸 것이다. 촉매는 Ag-Zn/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이었으며, C<sub>1</sub>/NO<sub>x</sub> 비율은 6이었다. Figure 11에서 보는 바와 같이 350 °C 이하에서는 플라즈마-HC-SCR 공정을 이용하고 400 °C 이상에서는 HC-SCR 공정을 이용할 경우 250~400 °C 사이에서는 90%

이상의 NO<sub>x</sub> 전환효율을 나타내며, 저온인 150 °C와 고온인 500 °C에서도 최소 50% 이상의 NO<sub>x</sub> 전환효율을 얻을 수 있다. 이와 같이 HC-SCR 공정에서 플라즈마를 온도에 따라 적절히 사용할 경우 넓은 온도범위에서 높은 NO<sub>x</sub> 전환효율을 유지할 수 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 플라즈마-HC-SCR 공정을 이용하여 넓은 온도범위에서 NO<sub>x</sub>를 효과적으로 저감하고자 하였다. 다양한 금속의 NO<sub>x</sub> 제거 활성을 평가하여 넓은 온도범위에 대응할 수 있는 두 가지 금속을 선정하였는데, Ag-Zn/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 400 °C일 때 90% 이상의 NO<sub>x</sub> 전환효율을 나타내는 등 고온에서 우수한 NO<sub>x</sub> 전환효율을 보였다. 저온 영역에서는 촉매 반응기에 플라즈마가 결합된 플라즈마-HC-SCR을 이용하여 NO<sub>x</sub> 전환효율을 향상시키고자 하였다. 150~350 °C의 온도에서 플라즈마-HC-SCR 공정을 운전한 결과 250~350 °C에서 90% 이상의 NO<sub>x</sub> 전환효율을 보였으며, 150 °C인 경우에도 50% 이상의 전환효율을 나타내었다. 플라즈마-HC-SCR 공정에서 NO<sub>x</sub> 전환효율을 향상시키는 주요 요인은 n-헵테인이 분해되어 환원 능력이 높은 알데하이드류 등의 부분 산화 탄화수소가 생성되기 때문으로 이해된다. 본 연구에서 플라즈마-HC-SCR 공정의 최적 운전 조건은 에너지밀도 50~90 J L<sup>-1</sup>, 그리고 C<sub>1</sub>/NO<sub>x</sub> 비율 5이었다. 저온 영역에서는 플라즈마-HC-SCR 공정을 이용하고, 400 °C 이상의 고온에서는 플라즈마 없이 촉매만 이용할 경우 250~400 °C 사이의 온도에서는 90% 이상, 150 °C와 500 °C에서도 비교적 높은 NO<sub>x</sub> 전환효율을 유지할 수 있다.

#### 감 사

이 논문은 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업(과제번호 : 2016R1A2A2A05920703)이며, 연구비지원에 감사드립니다.

#### References

1. M. Z. Jacobson, *Air Pollution and Global Warming: History, Science, and Solutions* (ISBN: 978-1107691155), 2<sup>nd</sup> Ed.,

- Cambridge University Press, UK (2012).
- L. Schill, S. S. R. Putluru, R. Fehrmann, and A. D. Jensen, Low-temperature NH<sub>3</sub>-SCR of NO on mesoporous Mn<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>/TiO<sub>2</sub> prepared by a hydrothermal method, *Catal. Lett.*, **144**, 395-402 (2014).
  - X. Cheng and X. T. Bi, A review of recent advances in selective catalytic NO reduction reactor technologies, *Particuology*, **16**, 1-18 (2014).
  - S. Brandenberger, O. Krocher, M. Casapu, A. Tissler, and R. Althoff, Hydrothermal deactivation of Fe-ZSM-5 catalysts for the selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub>, *Appl. Catal. B*, **101**, 649-659 (2011).
  - P. S. Metkar, M. P. Harold, and V. Balakotaiah, Experimental and kinetic modeling study of NH<sub>3</sub>-SCR of NOx on Fe-ZSM-5, Cu-chabazite and combined Fe- and Cu-zeolite monolithic catalysts, *Chem. Eng. Sci.*, **87**, 51-66 (2013).
  - K. Zhang, L. Xu, S. Niu, C. Lu, D. Wang, Q. Zhang, and J. Li, Iron-manganese-magnesium mixed oxides catalysts for selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>, *Korean J. Chem. Eng.*, **34**, 1858-1866 (2017).
  - L. Xu, S. Niu, C. Lu, D. Wang, K. Zhang, and J. Li, NH<sub>3</sub>-SCR performance and characterization over magnetic iron-magnesium mixed oxide catalysts, *Korean J. Chem. Eng.*, **34**, 1576-1583 (2017).
  - Z. Guan, J. Ren, D. Chen, L. Hong, F. Li, D. Wang, Y. Ouyang, and Y. Gao, NO<sub>x</sub> removal by non-thermal plasma at low temperatures with amino groups additives, *Korean J. Chem. Eng.*, **33**, 3102-3108 (2016).
  - K. Eranen, L. E. Lindfors, F. Klingstedt, and D. Y. Murzin, Continuous reduction of NO with octane over a silver/alumina catalyst in oxygen-rich exhaust gases: Combined heterogeneous and surface-mediated homogeneous reactions, *J. Catal.*, **219**, 25-40 (2003).
  - Y. J. Kim, H. J. Kwon, I. Heo, I.-S. Nam, B. K. Cho, J. W. Choung, M.-S. Cha, and G. K. Yeo, Mn-Fe/ZSM5 as a low-temperature SCR catalyst to remove NOx from diesel engine exhaust, *Appl. Catal. B*, **126**, 9-21 (2012).
  - T. T. Yang, H. T. Bi, and X. X. Cheng, Effects of O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O on NOx adsorption and selective catalytic reduction over Fe/ZSM-5, *Appl. Catal. B*, **102**, 163-171 (2011).
  - L. Zhang, X.-L. Sha, L. Zhang, H. He, Z. Ma, L. Wang, Y. Wang, and L. She, Synergistic catalytic removal NO<sub>x</sub> and the mechanism of plasma and hydrocarbon gas, *AIP Adv.*, **6**, 075015 (2016).
  - T. Y. Lee and H. Bai, Low temperature selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> over Mn-based catalyst: A review, *AIMS Environ. Sci.*, **3**, 261-289 (2016).
  - C. Ciardelli, I. Nova, E. Tronconi, D. Chatterjee, and B. Bandl-Konrad, A "nitrate route" for the low temperature "fast SCR" reaction over a V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> commercial catalyst, *Chem. Comm.*, **23**, 2718-2719 (2004).
  - M. Iwasaki and H. Shinjoh, A comparative study of "standard", "fast" and "NO<sub>2</sub>" SCR reactions over Fe/zeolite catalyst, *Appl. Catal. A*, **390**, 71-77 (2010).
  - M. Koebel, G. Madia, and M. Elsener, Selective catalytic reduction of NO and NO<sub>2</sub> at low temperatures, *Catal. Today*, **73**, 239-247 (2002).
  - A. Grossale, I. Nova, E. Tronconi, D. Chatterjee, and M. Weibel, The chemistry of the NO/NO<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub> "fast" SCR reaction over Fe-ZSM5 investigated by transient reaction analysis, *J. Catal.*, **256**, 312-322 (2008).
  - M. Piumetti, S. Bensaid, D. Fino, and N. Russo, Catalysis in diesel engine NO<sub>x</sub> after treatment: A review, *Catal. Struct. React.*, **1**, 155-173 (2015).
  - R. G. Tonkyn, S. E. Barlowa, and J. W. Hoard, Reduction of NO<sub>x</sub> in synthetic diesel exhaust via two-step plasma-catalysis treatment, *Appl. Catal. B*, **40**, 207-217 (2003).
  - H. Pan, Y. Guo, Y. Jian, and C. He, Synergistic effect of non-thermal plasma on NOx Reduction by CH<sub>4</sub> over an In/H-BEA catalyst at low temperatures, *Energy Fuels*, **29**, 5282-5289 (2015).
  - H. L. Chen, H. M. Lee, S. H. Chen, M. B. Chang, S. J. Yu, and S. N. Li, Removal of volatile organic compounds by single-stage and two-stage plasma catalysis systems: A review of the performance enhancement mechanisms, current status, and suitable applications, *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 2216-2227 (2009).
  - Q. H. Trinh and Y. S. Mok, Environmental plasma-catalysis for the energy-efficient treatment of volatile organic compounds, *Korean J. Chem. Eng.*, **33**, 735-748 (2016).
  - J. C. Whitehead, Plasma-catalysis: The known knowns, the known unknowns and the unknown unknowns, *J. Phys. D*, **49**, 243001 (2016).
  - C. E. Stere, W. Adress, R. Burch, S. Chansai, A. Goguet, W. G. Graham, F. De Rosa, V. Palma, and C. Hardacre, Ambient temperature hydrocarbon selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> using atmospheric pressure non-thermal plasma activation of a Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, *ACS Catal.*, **4**, 666-673 (2014).
  - Q. Yu, T. Liu, H. Wang, L. Xiao, M. Chen, X. Jiang, and X. Zheng, Cold plasma-assisted selective catalytic reduction of NO over B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Chin. J. Catal.*, **33**, 783-789 (2012).
  - N. Jiang, K.-F. Shang, N. Lu, H. Li, J. Li, and Y. Wu, High-efficiency removal of NO<sub>x</sub> from flue gas by multitooth wheel-cylinder corona discharge plasma facilitated selective catalytic reduction process, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **44**, 2738-2744 (2016).
  - B. Guan, H. Lin, Q. Cheng, and Z. Huang, Removal of NO<sub>x</sub> with selective catalytic reduction based on nonthermal plasma preoxidation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **50**, 5401-5413 (2011).
  - P. Talebizadeh, M. Babaie, R. Brown, H. Rahimzadeh, Z. Ristovski, and M. Arai, The role of non-thermal plasma technique in NO<sub>x</sub> treatment: A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **40**, 886-901 (2014).
  - M. K. Kim, P. S. Kim, B. K. Cho, I.-S. Nam, and S. H. Oh, Enhanced NO<sub>x</sub> reduction and byproduct removal by (HC + OHC)/SCR over multifunctional dual-bed monolith catalyst, *Catal. Today*, **184**, 95-106 (2012).
  - C. Hamill, R. Burch, A. Goguet, D. Rooney, H. Driss, L. Petrov, and M. Daous, Evaluation and mechanistic investigation of a AuPd alloy catalyst for the hydrocarbon selective catalytic reduction (HC-SCR) of NO<sub>x</sub>, *Appl. Catal. B*, **147**, 864-870 (2014).
  - M. Magureanu, D. Dobrin, N. B. Mandache, B. Cojocaru, and V. I. Parvulescu, Toluene oxidation by non-thermal plasma combined with palladium catalysts, *Front. Chem.*, **1**, 7 (2013).
  - Q. H. Trinh and Y. S. Mok, Plasma-catalytic oxidation of acetone in annular porous monolithic ceramic-supported catalysts, *Chem. Eng. J.*, **251**, 199-206 (2014).
  - H. He, C. Zhang, and Y. Yu, A comparative study of Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for the selective catalytic reduction of NO by C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, *Catal. Today*, **90**, 191-197 (2004).



34. Y. S. Mok, V. Ravi, H. C. Kang, and B. S. Rajanikanth, Abatement of nitrogen oxides in a catalytic reactor enhanced by nonthermal plasma discharge, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **31**, 157-165 (2003).
35. B. K. Cho, J.-H. Lee, C. C. Crellin, K. L. Olson, D. L. Hilden, M. K. Kim, P. S. Kim, I. Heo, S. H. Oh, and I.-S. Nam, Selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by diesel fuel: Plasma-assisted HC/SCR system, *Catal. Today*, **191**, 20-24 (2012).
36. X. Y. Bao, M. A. Malik, D. G. Norton, V. B. Neculaes, K. H. Schoenbach, R. Heller, O. P. Siclovan, S. E. Corah, A. Caiafa, L. P. Inzinna, and K. R. Conway, Shielded sliding discharge-assisted hydrocarbon selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> over Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts using diesel as a reductant, *Plasma Chem. Plasma Process.*, **34**, 825-836 (2014).
37. R. Dorai and M. J. Kushner, Effect of multiple pulses on the plasma chemistry during the remediation of NO<sub>x</sub> using dielectric barrier discharges, *J. Phys. D*, **34**, 574-583 (2001).
38. B. S. Rajanikanth and A. D. Srinivasan, Pulsed plasma promoted adsorption/catalysis for NO<sub>x</sub> removal from stationary diesel engine exhaust, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, **14**, 302-311 (2007).