

# 간헐적 플라즈마 방전이 질소산화물의 탄화수소 선택적 촉매환원에 미치는 영향

윤경환 · 목영선<sup>†</sup>

제주대학교 화학공학과  
(2023년 7월 14일 접수, 2023년 7월 25일 수정, 2023년 7월 25일 채택)

## Effect of Intermittent Plasma Discharge on the Hydrocarbon Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides

Kyeong-Hwan Yoon and Y. S. Mok<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Jeju National University, Jeju 63243, Republic of Korea  
(Received July 14, 2023; Revised July 25, 2023; Accepted July 25, 2023)

### 초 록

촉매(Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 충전형 유전체 장벽 방전 플라즈마 반응기를 이용한 질소산화물(NO<sub>x</sub>)의 선택적 촉매 환원을 조사하였다. 촉매 상에서 간헐적으로 플라즈마를 발생시킬 때 NO<sub>x</sub>의 환원제인 탄화수소가 부분 산화되어 알데하이드류를 생성하였으며, 알데하이드류의 높은 환원력으로 인해 촉매를 단독으로 사용한 경우에 비해 높은 NO<sub>x</sub> 전환율을 보여 주었다. 동일한 운전 조건(온도: 250 °C; C/N: 8)에서 비교한 NO<sub>x</sub> 저감 효율은 탄화수소(n-헵테인), 프로피온알데하이드, 뷰티르알데하이드에 대해 각각 47.5%, 92%, 96%로 나타났으며, 알데하이드류의 높은 질소산화물 환원 성능이 확인되었다. 간헐적 플라즈마 발생시 적정 조건을 파악하기 위하여, 고전압 on/off 주기를 0.5~3 min으로 조절하였고, 연속적인 플라즈마 발생의 경우와 동일한 에너지밀도에서 NO<sub>x</sub> 저감 성능을 비교하였다. 고전압을 2 min 간격으로 on/off 하여 간헐적으로 플라즈마를 생성시켰을 때 연속적인 플라즈마 발생 대비 가장 높은 질소산화물 저감 효율이 얻어졌다. 동일한 에너지밀도에서도 간헐적 플라즈마 방전의 경우가 연속 플라즈마에 비해 높은 NO<sub>x</sub> 저감 효율을 보이는 것은, 탄화수소가 분해되어 생성되는 알데하이드류 등의 중간생성물들이 NO<sub>x</sub> 저감 반응에 보다 효율적으로 이용되었기 때문이다.

### Abstract

The selective catalytic reduction (SCR) of nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>) was investigated in a catalyst (Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) packed dielectric barrier discharge plasma reactor. The intermittent generation of plasma in the catalyst bed partially oxidized the hydrocarbon reductant for NO<sub>x</sub> removal to several aldehydes. Compared to using the catalyst alone, higher NO<sub>x</sub> conversion was observed with the intermittent generation of plasma due to the formation of highly reductive aldehydes. Under the same operating conditions (temperature: 250 °C; C/N: 8), the NO<sub>x</sub> reduction efficiencies were 47.5%, 92%, and 96% for n-heptane, propionaldehyde, and butyraldehyde, respectively, demonstrating the high NO<sub>x</sub> reduction capability of aldehydes. To determine the optimal condition for intermittent plasma generation, the high voltage on/off cycle was adjusted from 0.5 to 3 min. The NO<sub>x</sub> reduction performance was compared between continuous and intermittent plasma generation on the same energy density basis. The highest NO<sub>x</sub> reduction efficiency was achieved at 2-min high voltage on/off intervals. The reason that the intermittent plasma discharge exhibited higher NO<sub>x</sub> reduction efficiency even at the same energy density, compared to the continuous plasma generation case, is that the intermediate products, such as aldehydes generated from hydrocarbon, were more efficiently utilized for the reduction of nitrogen oxides.

**Keywords:** Intermittent plasma generation, Selective catalytic reduction, Nitrogen oxides

## 1. 서 론

주요 대기오염물질의 하나인 질소산화물(NO<sub>x</sub>)은 대부분 화석연료

의 연소과정에서 생성되며, 대기 중에서 다양한 2차 오염물질로 변환되어 환경 및 인체에 부정적인 영향을 미친다[1,2]. 연소 개선을 통한 질소산화물의 발생 억제에는 한계가 있으므로 후처리 기술을 이용하여 질소산화물을 제거시켜야 하며, 대표적인 질소산화물 후처리 기술은 탄화수소나 암모니아(또는 요소)를 환원제로 이용하는 선택적 촉매환원(selective catalytic reduction, SCR) 공정이다[3-6]. SCR 이외에 삼원촉매(three-way catalyst, TWC), NO<sub>x</sub> 저장 환원(NO<sub>x</sub> storage reduction, NSR) 등의 촉매 기술이 알려져 있으나, 삼원촉매는 배기가스의 산소

<sup>†</sup> Corresponding Author: Jeju National University  
Department of Chemical Engineering, Jeju 63243, Republic of Korea  
Tel: +82-64-754-3682 e-mail: smokie@jejunu.ac.kr

농도가 높은 디젤엔진에는 적용이 불가하고, NO<sub>x</sub> 저장 환원 기술은 고가의 귀금속을 많이 함유하고 있는 촉매를 사용하기 때문에 경제성 측면에서 개선되어야 할 필요성을 가지며, 촉매의 내열성 또한 해결 과제이다.

SCR은 사용되는 환원제의 종류에 따라, NH<sub>3</sub>-SCR, 요소-SCR (urea-SCR), 탄화수소-SCR (HC-SCR) 등으로 구분된다. NH<sub>3</sub>-SCR은 고정오염원에서 질소산화물을 효과적으로 저감할 수 있는 상용화된 방법이나[7], 암모니아 수송 문제로 인해 이동오염원에 적용하기가 까다로워, 디젤엔진과 같은 이동오염원에는 암모니아 대신 요소(urea)를 환원제로 하는 요소-SCR이 적용되고 있다. 또한 디젤 연료를 곧바로 환원제로 사용하는 탄화수소-SCR에 대한 연구도 매우 활발하게 이루어지고 있다[3,6-8]. 탄화수소-SCR 공정에 이용되는 전형적인 촉매의 하나는 Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이며, 저가의 금속을 사용함에도 NO<sub>x</sub> 환원 과정에서 높은 활성과 안정성을 지니고 있고, N<sub>2</sub> 선택성 또한 우수하다[8,9].

SCR 공정은 특정 온도 영역에서는 높은 질소산화물 저감 성능을 나타내지만, 그보다 높거나 낮은 온도에서는 촉매 활성이 낮아지는 문제점이 있어서 배기가스 온도 변동이 심한 이동오염원의 경우는 성능 개선이 필요하다. 넓은 온도 범위에서 SCR 성능을 향상시킬 수 있는 방법의 하나로 연구되고 있는 것은 플라즈마 기술이다[2,10-13]. 플라즈마는 고전압에 의해 생성되는 이온화된 분자, 전자, 라디칼들의 집합체이고[14-16], 다양한 과정을 통해 촉매 반응을 촉진할 수 있다. 촉매 상에서 안정적인 플라즈마를 생성할 수 있는 방법의 하나는 유전체 장벽 방전(dielectric barrier discharge, DBD)이다[17]. DBD 플라즈마 생성을 위해서는 고전압 전극과 접지 전극 사이에 유전체 장벽이 필요하며, 전극 양단에 교류 고전압이 공급된다. 유전체 방벽의 존재로 인해 플라즈마가 스파크(spark)나 아크(arc) 방전으로 전이되지 않으므로 촉매 상에서 안정적으로 플라즈마를 생성할 수 있다.

본 연구에서는 넓은 온도 범위에서 질소산화물 저감 성능을 향상시키기 위하여 탄화수소-SCR과 플라즈마를 결합하였다. Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 충전하여 촉매 반응기를 제작하였고, 촉매 상에서 생성되는 DBD 플라즈마가 질소산화물 저감에 미치는 영향을 조사하였다. 디젤연료를 대표하는 탄화수소는 도데케인(C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>)이지만, 도데케인은 상온에서 증기압이 매우 낮아(18 Pa), 실험실 규모 실험에서 기화시켜 주입하기가 곤란하여, 대신 증기압이 비교적 높은 n-헵테인을 사용하였다. 촉매 상에서 플라즈마를 연속적으로 생성시킬 경우, 환원제인 탄화수소 일부가 완전히 산화될 수 있고, 또한 탄화수소가 분해되어 생기는 중간생성물들이 질소산화물 저감 반응에 효과적으로 이용되지 못할 수 있으므로 플라즈마를 간헐적으로 생성시키며 질소산화물 저감 실험을 수행하였다.

## 2. 실험 재료 및 방법

### 2.1. 촉매 제조

촉매 지지체는 펠렛 형태의 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Thermo Scientific Chemicals, USA)였으며, Ag의 전구물질로 질산은(AgNO<sub>3</sub>, Samchun Pure Chemical Co., Korea)을 사용하여 Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 제조하였다. 먼저, 산화알루미늄 펠렛을 에탄올로 세척하여 불순물을 제거하고 100 °C로 예열된 오븐에서 완전 건조시켰다. 증류수 30 mL에 0.945 g의 질산은을 용해시켜 전구물질 용액을 제조하고, 제조된 질산은 용액에 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 침시킨 후 100 °C로 예열된 오븐에서 완전 건조시킨 다음, 550 °C의 공기 분위기에서 6 h 동안 소성하였다. 최종적으로 제조된 Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 은(Ag) 함량은 2 wt%였다. Figure 1은 장방출주사전자현미경(field emission scanning electron microscope, MIRA3, TESCAN, USA)을 이용하여 촬영한 이미지와 EDS (energy dispersive spectro-

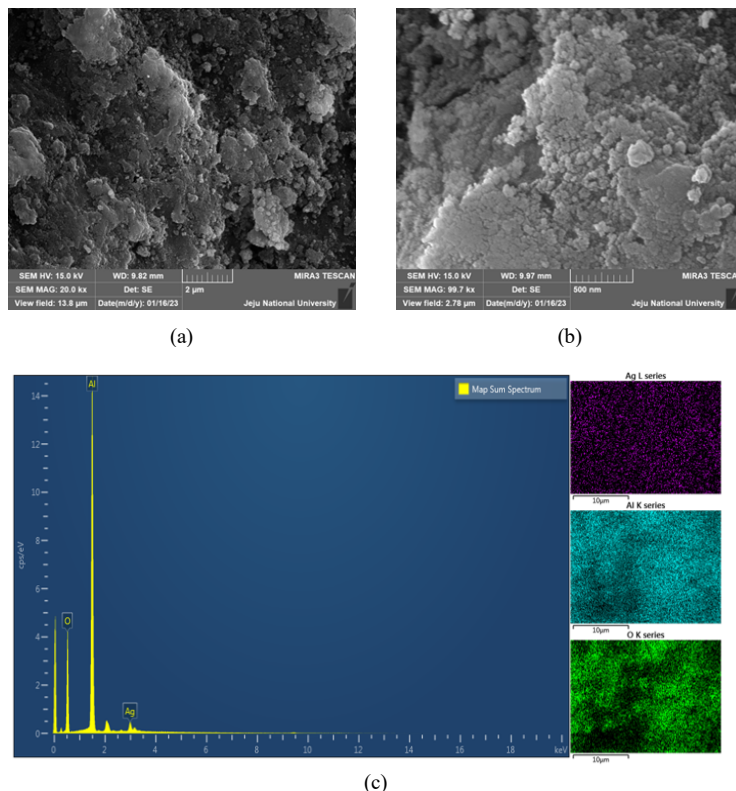


Figure 1. Scanning electron microscope images of (a) bare  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and (c) EDS elemental mapping result.

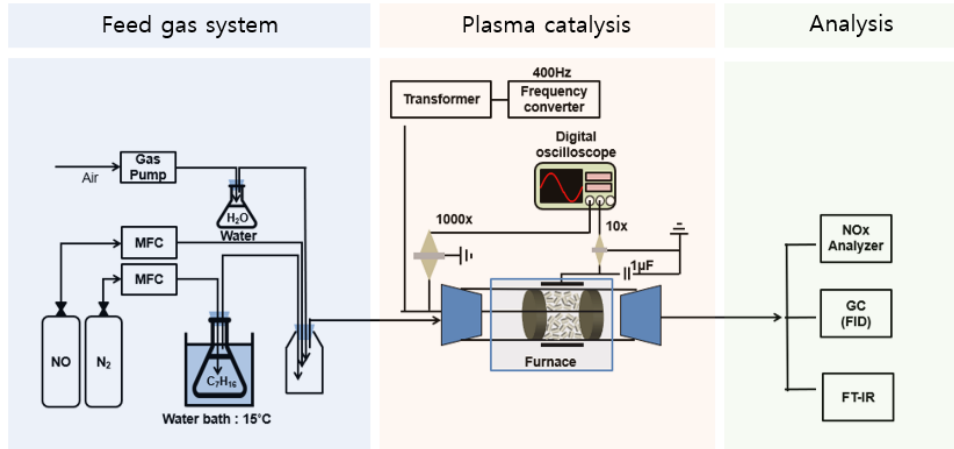


Figure 2. Schematic diagram of the plasma-coupled HC-SCR reactor system.

scopy) 원소 mapping 결과로서, Ag 금속이 촉매에 담지되어 있음을 확인할 수 있다. 본 연구에서는 촉매의 안정성에 대한 테스트는 수행하지 않았지만, Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 탄화수소-SCR에 사용되는 대표적인 촉매로서 반응 전후에 촉매 자체의 변화는 없을 것으로 판단된다[18-20].

2.2. 실험장치 및 방법

Figure 2는 플라즈마-촉매 반응기의 개략도이다. 알루미늄 세라믹 관(내경: 23 mm, 외경: 29 mm) 중심에 스테인리스 스틸 막대(6 mm)를 관통시키고(고전압 전극), 알루미늄 관 내부의 빈 공간에 20 g의 Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 충전한 다음, 다공 세라믹 링으로 촉매 층을 고정하였다. 알루미늄 관 외부는 구리 박막(길이: 75 mm)으로 감싸져 있으며 접지전극의 역할을 한다. 전극 양단에 교류(60 Hz) 고전압을 인가하면, 알루미늄 관 내부에서 플라즈마가 발생한다. 관형 가열로에 반응기를 설치하고 가열로 온도를 150~300 °C로 조절하였다. 가열로 온도와 촉매층 후단에서 측정된 기체 온도의 편차는 10 °C 이내였다. 반응기에 주입되는 기체는 공기, 수분, 질소산화물, 탄화수소로 이루어져 있으며 전체 유량은 2 L/min으로 고정하였다. 사용된 촉매가 20 g이므로 공간속도는 6,000 mL/g<sub>cat</sub>이다. NO (5%) 표준기체는 유량 조절기(MFC-500, Atovak, Korea)를 이용하여 주입되었으며, NO와 공기의 혼합 과정에서 일부의 NO가 자발적으로 NO<sub>2</sub>로 산화되어, 300 ppm의 NO<sub>x</sub> 중 약 285 ppm는 NO로, 약 15 ppm는 NO<sub>2</sub>로 존재하였다. 수분은 약 3%였으며, 공기 중에 포함된 이산화탄소는 400~450 ppm이었다. 전술한 바와 같이 탄화수소 환원제로는 n-헵테인(n-C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>, Samchun Chemicals, Korea)을 사용하였으며, 15 °C로 유지된 항온수조(JSRC-06C, JS Research, Korea)에 담겨진 n-헵테인 용기에 N<sub>2</sub> (99.9%)를 포화시켜 주입하였다. C<sub>1</sub>을 기준으로 한 탄화수소의 농도는 NO<sub>x</sub> 농도의 8배였다(C/N: 8). 플라즈마 발생을 위해 주파수 변환기(KSP-3B, Sampoon Power, Korea)와 변압기가 사용되었다. 우선 주파수변환기로 교류 주파수를 400 Hz로 조절한 다음, 변압기에서 고전압으로 승압시켰다. 최대전압은 20 kV였다. 간헐적인 플라즈마 발생의 영향을 조사하기 위하여, 고전압 공급 on/off 시간을 0.5~3 min으로 변화시켰고, 연속적으로 플라즈마를 생성했을 때의 질소산화물 제거 결과와 비교하였다. 플라즈마 반응기에 공급된 전압은 디지털 오실로스코프(TBS 1000C, Tektronix, USA)와 1000:1 고전압 프로브(P6015A, Tektronix, USA)를 이용하여 측정하였고, 전하량은 전압 프

로브(P6139B, Beaverton, USA)와 1.0 µF 커패시터를 사용하여 측정하였다. 측정된 고전압과 전하량을 통해 반응기에 투입된 방전 전력이 계산되었다.

플라즈마-촉매 반응 후 탄화수소로부터 발생하는 CO와 CO<sub>2</sub>는 푸리에 변환 적외선 분광광도계(FTIR-7600, Lambda Scientific, Australia)를 이용하여 분석되었고, NO와 NO<sub>2</sub>의 농도는 다중 기체 분석기(rbr-ecom-MK6000+, ecom GmbH, Germany)로 분석되었다. 탄화수소의 농도변화는 기체크로마토그래프(DS 6200, DONAM SYSTEM INC., Korea)와 불꽃이온화 검출기(flame ionization detector, FID)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 플라즈마 방전 특성

Figure 3은 전압(피크 전압)을 9 kV로 고정하고, 기체 온도를 150~300 °C로 변화시키며 측정된 전압-전하 선도로서, Lissajous figure라고도 불린다. 전압-전하 선도의 내부 면적은 교류 1주기당 전달된 에너지에 해당하며, 교류 1주기당 전달된 에너지에 주파수(400 Hz)를 곱하면 플라즈마 반응기에서 소비된 방전 전력(P)이 계산된다[12,17]. 비입력에너지(specific input energy, SIE)는 방전전력을 기체 유량으로 나눈 값으로서 J/L의 단위를 갖는다.

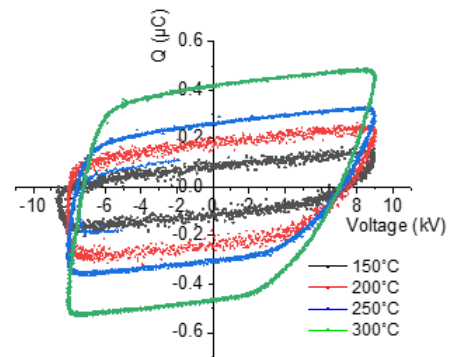


Figure 3. Voltage-charge Lissajous figures at different temperatures (9 kV).

$$SIE\left(\frac{J}{L}\right) = \frac{P(J/s)}{F(L/s)} \quad (1)$$

여기서, P는 방전전력(W or J/s)을 나타내고, F는 기체의 유량(L/s)을 의미한다. 그림과 같이 동일한 전압이 공급되었음에도 온도의 증가에 따라 전압-전하 선도의 면적이 증가됨을 알 수 있는데, 이 결과는 온도가 증가할수록 더 많은 에너지가 반응기에 투입되어 플라즈마의 밀도가 높아짐을 나타낸다. 일정한 압력에서의 온도 증가는 기체 밀도의 감소를 의미한다. 즉, 온도가 높을수록 분자 간의 거리가 멀어져 평균 자유 행로(mean free path)가 길어지므로, 전기장 내에서 전자가 더 높은 속도로 가속되어 높은 에너지를 가지게 되므로 더 많은 기체가 이온화되어 플라즈마의 밀도가 높아진다. 또한 온도가 증가함에 따라 분자의 해리가 활발히 일어나므로 더 많은 라디칼들이 생성되어 반응을 촉진할 수 있다[13,16].

Figure 4는 전압이 SIE에 미치는 영향을 온도별로 조사한 결과를 나타낸다. 우선 각 조건에서 전압-전하 선도를 이용하여 방전 전력을 측정하고, 식 (1)과 같이 방전 전력을 기체 유량으로 나누어 SIE를 계산하였다. 온도를 고정하고 전압을 증가시키면 전기장 세기가 강해지므로 전자가 더 높은 속도로 가속되고 높은 에너지를 갖게 되므로 방전 전력이 증가하는 것은 당연하다. Figure 4와 같이 전압의 증가에 따라 SIE가 지수 증가의 모습을 보이는 이유는 전압과 전류가 모두 증가하였기 때문이다. 즉, 더 높은 전압에서 더 많은 기체가 이온화되므로 전류가 커지므로 전압과 전류의 곱으로 표현되는 전력은 지수 증가의 모습을 보인다. 동일한 SIE를 나타내는 전압은 온도가 높을수록 낮아지는데, 그 이유는 앞서 설명한 바와 같이 기체의 밀도가 낮아짐으로 해석할 수 있다. 기체의 밀도가 낮아지면, 즉, 온도가 증가되면 플라즈마가 개시되는 전압도 낮아지고 낮은 전압에서도 높은 방전 전력을 보이게 된다[13,21]. 위의 Figure 3에서도 온도의 증가에 따라 전압-전하 선도의 면적이 커짐을 확인하였다.

### 3.2. 플라즈마-촉매에 의한 질소산화물 저감

탄화수소-SCR에서는 산소의 존재하에서 탄화수소가 산화되고 질소산화물은  $N_2$ 로 환원된다[22-24]. Figure 5는 여러 온도(150~300 °C)에서 SIE를 변화시키며 측정된 NO의 농도와  $NO_x$  제거율을 나타낸다. 여기서  $NO_x$ 는 NO와  $NO_2$ 의 합이다. 플라즈마는 연속으로 생성되었으며, 이 결과를 간헐 플라즈마 생성의 경우와 비교를 위한 기본 자료로 활용하였다. NO의 농도는 SIE에 따라 지속적으로 감소하며, 온도가 높을수록 더 낮은 NO 농도가 관찰되었다. 저온에서는 NO의 환원 속도도 낮고 플라즈마에 의해 생성된 산화성 라디칼과 오존에 의해 일부 NO가  $NO_2$ 로 산화된다. 300 °C에서 SIE가 75 J/L를 넘어서면 NO 농도가 증가하는 것은 플라즈마에 의한 NO의 생성 속도가 제거 속도보다 빨라지기 때문으로 해석할 수 있다[2].  $NO_x$  전환율은 다음 식에 의해 계산되었다.

$$NO_x \text{ conversion} (\%) = \left[1 - \frac{C_{NO_x(out)}}{C_{NO_x(in)}}\right] \times 100\% \quad (2)$$

$NO_x$  전환율 또한 온도와 SIE를 증가시키기에 따라 증가하였다. 300 °C를 제외한 모든 온도에서 SIE에 따라  $NO_x$  전환율이 증가하다가 더 이상 증가하지 않는 현상을 확인할 수 있다. 300 °C에서는 오히려 SIE를 75 J/L 이상으로 증가시키게 되면  $NO_x$  전환율이 감소하는데, 이 결과는 위에 설명한 바와 같이 플라즈마에 의한 NO의 생성 속도가

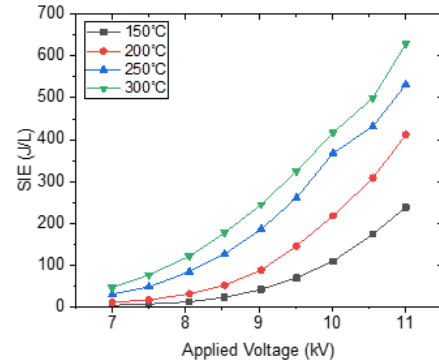


Figure 4. Effect of temperature and applied voltage on the specific input energy.

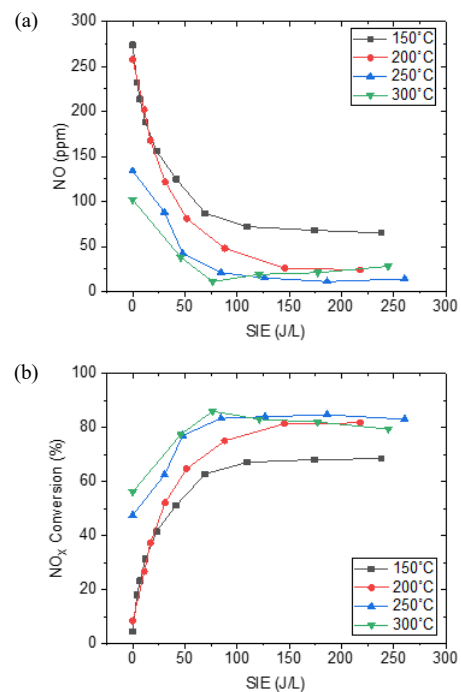


Figure 5. Effect of SIE at various temperatures on (a) NO concentration and (b)  $NO_x$  conversion.

제거 속도보다 빨라지기 때문이다. 또한 SIE가 너무 높을 경우 환원제로 이용되어야 할 탄화수소가 플라즈마에 의해 완전 산화되어 이산화탄소로 전환되므로  $NO_x$  전환율이 감소하게 된다. 이와 같이 플라즈마-촉매를 결합하는 경우 질소산화물 저감을 위한 적정 SIE가 존재한다. 온도별로 조금 차이가 있기는 하나, SIE를 일정 값 이상으로 증가시켜도  $NO_x$  전환율이 크게 증가하지 않으므로 경제성을 고려하면 적정 SIE는 대략 60~80 J/L이다.

플라즈마-촉매 반응기에서 탄화수소(n-헵테인)의 전환율을 조사한 결과는 Figure 6과 같다. n-헵테인의 전환율은 다음 식에 의해 계산되었다.

$$\text{Conversion of } n\text{-heptane} (\%) = \left[1 - \frac{C_{n\text{-heptane}(out)}}{C_{n\text{-heptane}(in)}}\right] \times 100\% \quad (3)$$

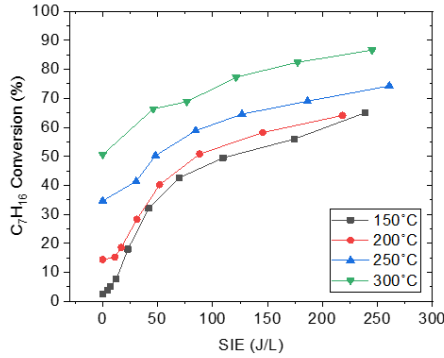
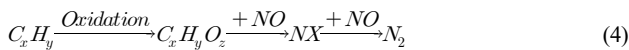


Figure 6. Effect of SIE at various temperatures on the conversion of hydrocarbon.

촉매만 사용한 경우(SIE = 0), 150 °C에서 n-헵테인이 거의 반응하지 않았고, 온도가 증가될수록 전환율이 증가하는 경향을 보였다. SIE를 증가시키며 플라즈마 밀도를 높이면 모든 온도에서 n-헵테인 전환율이 꾸준히 증가하는데, 이 결과는 다양한 산화성 활성 성분들(O, OH, O<sub>3</sub>)의 생성 농도가 높아지기 때문이다. 전환되는 n-헵테인은 부분적으로 산화되어 질소산화물 환원 반응에 관여할 수도 있고, SIE가 너무 높으면 완전히 산화될 수도 있다. 완전히 산화되어 CO<sub>2</sub>로 전환되면 NO<sub>x</sub> 환원을 위한 환원제가 부족하게 되므로 일정 SIE를 넘어서면 더 이상 NO<sub>x</sub> 전환율이 증가하지 못한다.

앞의 Figure 5와 같이 플라즈마의 생성에 따라 저온에서도 NO<sub>x</sub> 전환율이 증가되는 이유를 해석하기 위하여 주입된 탄화수소의 분해 생성물을 기체크로마토그래피를 사용하여 분석하였다. Figure 7은 9 kV의 전압에서 얻어진 반응기 입구와 출구의 기체크로마토그램으로서, 미지의 피크들을 식별하기 위하여 동일한 분석환경에서 생성 가능한 성분들의 기체크로마토그램과 비교하였다. 모든 미지의 피크들을 확인하지는 못하였으나, 주요 피크들은 아세트알데하이드(acetaldehyde), 프로피온알데하이드(propionaldehyde), 뷰티르알데하이드(butyraldehyde)와 같은 알데하이드류(C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>2</sub>)인 것으로 나타났다. 따라서 플라즈마의 발생시, 특히 적정 SIE에서 NO<sub>x</sub> 전환율이 향상되는 것은 알데하이드류의 생성과 알데하이드류의 높은 NO<sub>x</sub> 환원율로 해석할 수 있다 [25].

탄화수소-SCR에서 환원제로 탄화수소(C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>)를 사용하지만, 궁극적으로 NO<sub>x</sub>를 환원시키는 것은 여러 반응과정을 거쳐 C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>로부터 생성되는 NX (NH<sub>3</sub>, NCO, HNO 등)이다[26]. 대략적인 반응 경로는 다음과 같다.



암모니아-SCR이 일반적으로 유사한 조건에서 탄화수소-SCR보다 성능이 높은 것은 NX (NH<sub>3</sub>)를 곧바로 사용하기 때문이다. 알데하이드류가 실제 NO<sub>x</sub> 환원율을 촉진하는지를 검증하기 위하여 촉매만 단독으로 사용하여, 알데하이드류와 n-헵테인의 NO<sub>x</sub> 저감 성능을 비교하였다. 탄화수소(C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>)를 환원제로 사용하면 알데하이드류(C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>2</sub>)로 전환되는 과정이 필요하지만, 알데하이드류(C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>2</sub>)를 곧바로 사용하게 되면 여러 단계의 반응 과정이 축소되므로 NO<sub>x</sub> 환원 성능이 증가될 수 있다. Figure 8(a)는 알데하이드류(프로피온알데하이드, 뷰티르알데하이드)와 n-헵테인 환원제들의 NO<sub>x</sub> 전환율을 비교한 것이

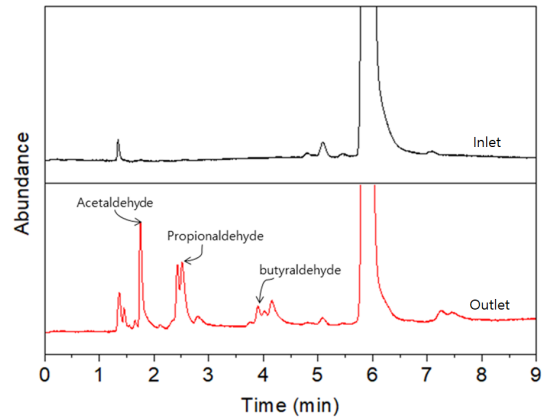


Figure 7. Gas chromatograms obtained at the inlet and outlet of the plasma-catalytic reactor (n-heptane: 342 ppm; temperature: 250 °C; voltage: 9 kV).

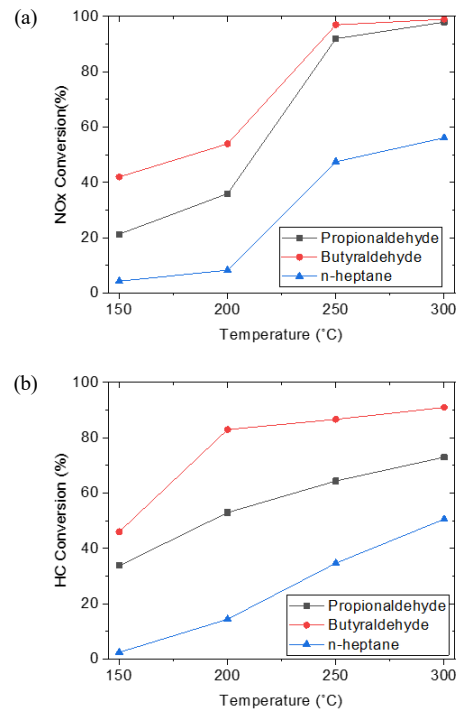


Figure 8. Catalytic conversions of NO<sub>x</sub> and hydrocarbon reducing agents.

다. 같은 기준으로 비교하기 위하여 모든 환원제의 C/N은 8로 고정하였다. 그림과 같이 전체 실험 온도 범위에서 프로피온알데하이드와 뷰티르알데하이드가 n-헵테인보다 더 높은 NO<sub>x</sub> 저감 성능을 보여주었다. 이 결과는 플라즈마-촉매 공정에서 플라즈마의 주요 역할 중 하나가 탄화수소를 알데하이드류로 전환시키는 것임을 의미하며, SCR 반응과정에서 저온에서도 NO<sub>x</sub> 환원율이 향상되는 이유이기도 하다. 탄화수소는 이산화탄소로 산화되는 과정에서 질소산화물을 환원시키므로 NO<sub>x</sub> 환원율이 높으면 탄화수소 전환율도 높다. Figure 8(b)와 같이 탄화수소의 전환율 경향도 Figure 8(a)의 NO<sub>x</sub> 환원율과 일치하였다. 즉, 실험 온도 범위에서 프로피온알데하이드와 뷰티르알데하이드가 n-헵테인보다 더 높은 전환율을 나타냈다.

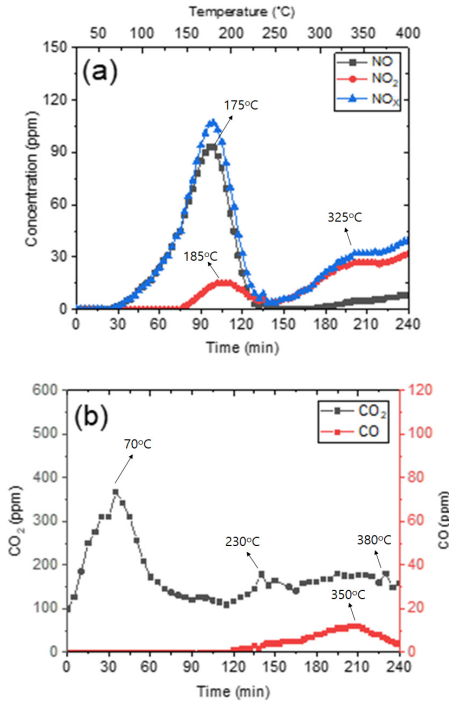


Figure 9. TPR profiles of (a) NO, NO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> and (b) CO and CO<sub>2</sub> obtained with n-heptane reducing agent.

3.3. 승온 반응 분석

알데하이드류(프로피온알데하이드, 뷰티르알데하이드)와 n-헵테인의 NO<sub>x</sub> 전환 특성을 보다 면밀히 분석하기 위하여 승온 반응 (temperature programmed reaction, TPR) 분석을 실시하였다. 탄화수소-SCR의 TPR 분석을 위하여 상온(25 °C)에서 질소산화물과 환원제 혼합 기체(촉매량: 20 g; NO<sub>x</sub>: 300 ppm; C/N: 8; 유량: 2 L min<sup>-1</sup>)를 1 h 동안 촉매에 흡착시킨 후, 온도를 25 °C부터 400 °C까지 1.5~1.6 °C min<sup>-1</sup>의 속도로 가열하였다.

Figures 9~11은 각각 n-헵테인, 프로피온알데하이드 및 뷰티르알데하이드를 환원제로 사용했을 때의 TPR 실험 결과로서, NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>의 거동과 탄화수소로부터 생성되는 CO<sub>2</sub>의 발생 거동을 보여주고 있다. 환원제로 n-헵테인을 사용한 경우(Figure 9), 온도를 증가시키에 따라 NO가 먼저 탈착되기 시작하며, 약 175 °C에서 최대 농도를 나타낸다. NO에 비해 촉매에 더 강하게 흡착하고 있는 NO<sub>2</sub>는 더 높은 온도인 150 °C에서 탈착되기 시작하여 약 185 °C에서 최대값을 나타낸다. 또 다른 탈착 피크는 325 °C 근처에서 나타나는데, 이는 Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 은이 다른 산화 상태로 존재함을 의미한다[27-29]. 즉, Ag<sub>2</sub>O, AgO 등 산화 상태가 다른 Ag 흡착 활성점이 존재하고, 산화 상태에 따라 흡착 강도가 서로 다르다. CO<sub>2</sub>는 70 °C 전후에서 최대값을 보이며, 230 °C와 380 °C 근처에서도 피크가 관찰된다. 혼합 기체 제조 시 대기 중의 공기를 사용하였으므로, 70 °C 전후에서 나타나는 CO<sub>2</sub> 피크는 탄화수소가 산화되어 생성된 것은 아니고, 공기 중의 CO<sub>2</sub>가 촉매에 흡착되었다가 탈착된 것이다. 70 °C 전후에서 n-헵테인이 산화되지 않는다는 것은 Figure 6과 Figure 8에서도 확인할 수 있다. 일산화탄소(CO)는 훨씬 높은 온도에서 생성되기 시작하여 350 °C 부근에서 최대 값을 나타내나 농도는 15 ppm 이하로 매우 낮았다.

Figure 10과 Figure 11은 프로피온알데하이드와 뷰티르알데하이드를 환원제로 사용했을 때의 TPR 실험 결과이다. 알데하이드류를 환원

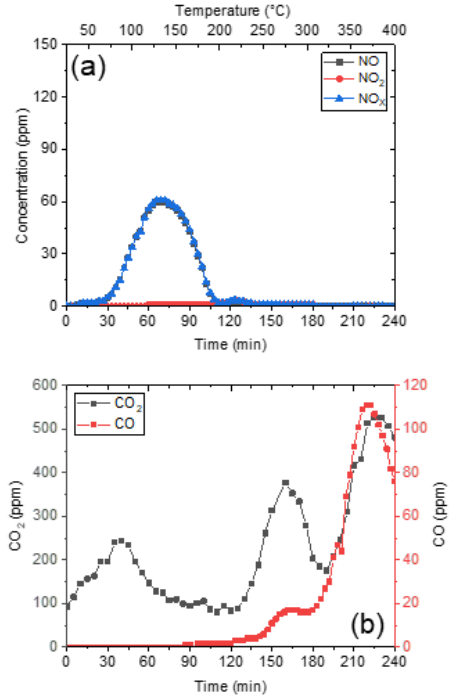


Figure 10. TPR profiles of (a) NO, NO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> and (b) CO and CO<sub>2</sub> obtained with propionaldehyde reducing agent.

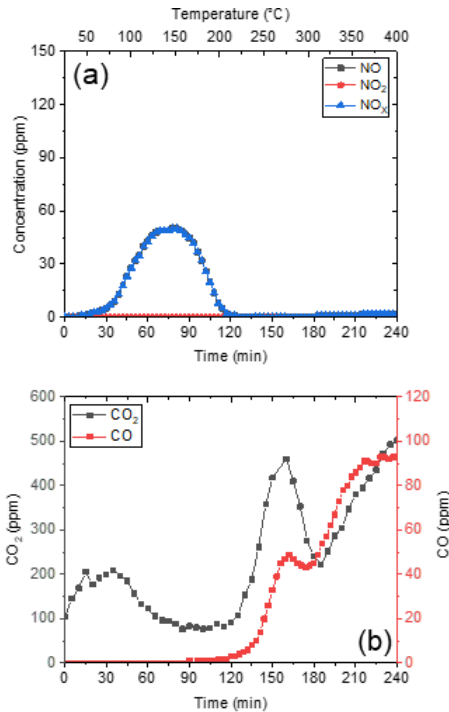


Figure 11. TPR profiles of (a) NO, NO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> and (b) CO and CO<sub>2</sub> obtained with butyraldehyde reducing agent.

제로 사용했을 때는 NO<sub>2</sub>가 거의 관찰되지 않아, NO 기호(black square)와 NO<sub>x</sub> (NO+NO<sub>2</sub>) 기호(blue triangle)가 서로 겹친다. NO는 약 70 °C에서 탈착되기 시작하여 125 °C 근처에서 최대 농도(프로피온알데하이드와 뷰티르알데하이드와 대해 각각 65 ppm과 50 ppm)를 나타

내었다. n-헵테인과 비교했을 때 125 °C 근처에서의 최대 NO 농도가 훨씬 낮는데, 이 이유는 Figure 8에서도 보여주었듯이 저온에서도 프로피온알데하이드와 뷰티르알데하이드에 의해 NO가 효과적으로 환원되기 때문이다. 또한 n-헵테인의 경우와 달리 NO<sub>2</sub> 탈착 피크가 관찰되지 않았는데, 이 결과는 알데하이드류가 NO<sub>2</sub>도 잘 환원시키기 때문으로 해석된다. 앞서서도 설명하였듯이 70 °C 전후에서 나타나는 CO<sub>2</sub> 피크는 공기 중의 CO<sub>2</sub>가 촉매에 흡착되었다가 탈착된 것이다. 250 °C와 380 °C 부근의 온도에서 나타나는 CO<sub>2</sub> 농도 피크는 산화 상태가 다른 Ag 흡착 활성점의 존재를 나타낸다. n-헵테인을 환원제로 사용했을 때와 달리 250 °C와 360 °C 부근의 온도에서 강한 CO 피크가 관찰되었는데, 상당량의 알데하이드류가 불완전 산화되었음을 알 수 있다. TPR 실험 결과에 의해서도 뷰티르알데하이드 > 프로피온알데하이드 > n-헵테인 순으로 NO<sub>x</sub> 전환이 효과적인 것으로 재차 확인되었다.

### 3.4. 간헐적 플라즈마 방전에 의한 NO<sub>x</sub> 전환

플라즈마-촉매에 의한 질소산화물 저감 반응에서 간헐적 플라즈마 생성과 연속적인 플라즈마 생성의 차이를 조사하였다. 플라즈마-촉매를 이용한 배기가스 질소산화물 제거 공정이 다른 기술과 경쟁하기 위해서는 전력 소비량이 엔진출력의 5% 이하가 되어야 한다고 보고되어 있는데, 이를 SIE로 환산하면 30 J/L 가량이다[30]. 플라즈마를 간헐적으로 발생시키기 위해 고전압 공급 on/off 시간을 0.5~3 min으로 변화시켰다. 예를 들면, 3 min 동안 고전압 공급을 통해 플라즈마를 생성시키고, 같은 시간인 3 min 동안 고전압을 차단하였다. 플라즈마 발생시 60 J/L로 운전하고, 같은 시간 동안 고전압을 차단하면 평균 SIE가 30 J/L이 되며, 30 J/L의 SIE에서 연속적으로 플라즈마 생성한 경우의 질소산화물 저감 결과와 비교하였다.

Figure 12는 고전압 공급 on/off 시간을 0.5~3 min으로 변경하며 여러 온도에서 측정된 NO<sub>x</sub> 농도를 나타낸다. 고전압 on/off에 따라 농도가 순간적으로 변하지만, 본 연구에서 사용한 질소산화물 농도 분석기는 최소 2 min이 경과해야 농도가 안정화되므로 실시간 농도측정이 불가능하다. 따라서 반응기 출구 기체를 10 L 포집하여 각 운전 조건별로 평균 NO와 NO<sub>2</sub> 농도를 측정하였다. 평균 SIE가 30 J/L일 때의 NO<sub>x</sub> 농도는 150~250 °C의 전 온도범위에서 고전압 on/off 시간이 2 min일 때 가장 낮았다. 실선으로 표시된 농도는 연속으로 플라즈마를 발생시킨 경우의 NO<sub>x</sub> 농도이며, 2 min 간격으로 간헐적으로 플라즈마를 생성시킬 때 연속으로 플라즈마를 발생시킨 경우보다 효과적으로 NO<sub>x</sub>를 제거할 수 있었다. 특히 온도가 높아질수록 간헐 플라즈마의 영향이 더 커졌다. 간헐적으로 플라즈마를 생성할 때 동일한 SIE에서도 더 효과적으로 NO<sub>x</sub>가 제거되는 것은 탄화수소의 분해로부터 발생하는 알데하이드류 등 중간생성물들이 NO<sub>x</sub> 제거에 효과적으로 이용되기 때문으로 해석된다. 연속으로 플라즈마를 생성하면 알데하이드와 같은 중간생성물들이 NO<sub>x</sub> 제거에 참여하기도 하지만, 플라즈마 상태의 활성 성분들에 의해 더욱 산화되어 이산화탄소가 되는 비율이 높아지므로 질소산화물의 환원에 대한 기여도가 상대적으로 낮아지게 된다. 그러나 간헐적으로 플라즈마를 생성하면 중간생성물들이 이산화탄소로 전환되기에 앞서 NO<sub>x</sub> 환원 반응에 참여하게 되므로 더 효과적으로 NO<sub>x</sub> 제거에 이용될 수 있다. 한편, 고전압 on/off 주기가 0.5 또는 1 min으로 짧을 때는 연속으로 플라즈마를 생성한 경우보다 NO<sub>x</sub> 제거 성능이 낮았다. 이 결과는 설정된 전압으로 상승시키기까지 일정 시간이 걸리기 때문에 실질적으로 플라즈마가 생성된 시간이 고전압 on/off 주기인 0.5 또는 1 min보다 더 짧았기 때문이다.

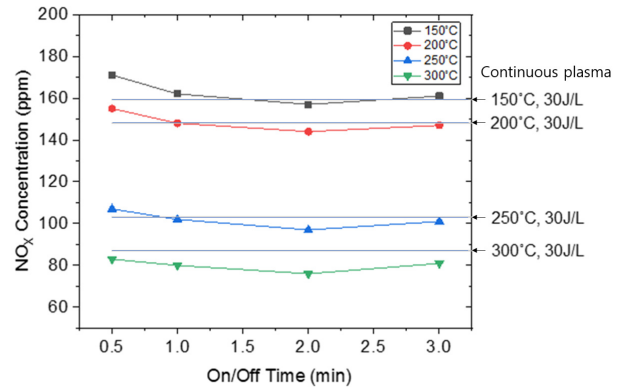


Figure 12. Comparison of NO<sub>x</sub> concentration between intermittent and continuous plasma generation at various temperatures (average SIE: 30 J/L).

## 4. 결 론

본 연구에서는 탄화수소-SCR과 플라즈마를 결합하여 질소산화물 저감 성능을 향상시키고자 하였다. 촉매 상에서 플라즈마를 생성시킬 경우, 탄화수소가 부분적으로 산화되어 알데하이드류의 중간생성물을 발생시키는 것으로 확인되었으며, 이에 따라 150 °C 이하의 저온에서도 질소산화물 저감 성능이 향상될 수 있었다. 이러한 NO<sub>x</sub> 저감 향상 효과는 승온 반응 분석을 통해서도 확인되었다. 동일한 운전 조건에서 비교한 NO<sub>x</sub> 저감 효율은 n-헵테인, 프로피온알데하이드, 뷰티르알데하이드 순으로 증가하였다. 연속적으로 플라즈마 발생시켰을 때보다 고전압을 on/off 하며 간헐적으로 플라즈마를 생성시켰을 때 더 높은 질소산화물 저감 효율이 얻어졌으며, 특히 2 min 간격으로 on/off 시켰을 때 가장 좋은 효과를 나타냈다.

## 감 사

이 논문은 2023학년도 제주대학교 교원성과지원사업에 의하여 연구되었음.

## References

1. J. A. Lasek and R. Lajnert, On the issues of NO<sub>x</sub> as greenhouse gases: an ongoing discussion, *Appl. Sci.*, **12**, 10429 (2022).
2. D. B. Nguyen, N. Matyakubov, S. Saud, I. Heo, S. J. Kim, Y. J. Kim, J. H. Lee, and Y. S. Mok, High-throughput NO<sub>x</sub> removal by two-stage plasma honeycomb monolith catalyst, *Environ. Sci. Technol.*, **55**, 6386-6396 (2021).
3. S. Sato and A. Mizuno, NO<sub>x</sub> removal of simulated diesel exhaust with honeycomb discharge, *Int. J. Plasma Environ. Sci. Technol.*, **4**, 18-23 (2010).
4. K. Skalska, J. S. Miller, and S. Ledakowicz, Trends in NO<sub>x</sub> abatement: A review, *Sci. Total Environ.*, **408**, 3976-3989 (2010).
5. M. Radojevic, Reduction of nitrogen oxides in flue gases, *Environ. Poll.*, **102**, 685-689 (1998).
6. D. Lin, L. Zhang, Z. Liu, B. Wang, and Y. Han, Progress of selective catalytic reduction denitrification catalysts at wide temperature in carbon neutralization, *Front. Chem.*, **10**, 946133 (2022).

7. P. Forzatti, Present status and perspectives in de-NO<sub>x</sub> SCR catalysis, *Appl. Catal. A Gen.*, **222**, 221-236 (2001).
8. P. M. More, N. Jagtap, A. B. Kulal, M. K. Dongare, and S. B. Umbarkar, Magnesia doped Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sulfur tolerant catalyst for low temperature HC-SCR of NO<sub>x</sub>, *Appl. Catal. B Environ.*, **144**, 408-415 (2014).
9. T. Furusawa, K. Seshan, J. A. Lercher, and L. Lefferts, Selective reduction of NO to N<sub>2</sub> in the presence of oxygen over supported silver catalysts, *Appl. Catal. B Environ.*, **37**, 205-216 (2002).
10. C. T. Bowman, Control of combustion-generated nitrogen oxide emissions: Technology driven by regulation, *Symp. (Int.) Combust.*, **24**, 859-878 (1992).
11. B. M. Penetrante, R. M. Brusasco, B. T. Merritt, W. J. Pitz, G. E. Vogtlin, M. C. Kung, H. H. Kung, C. Z. Wan, and K. E. Voss, Plasma-assisted catalytic reduction of NO<sub>x</sub>, *International Fall Fuels and Lubricants Meeting and Exposition*, October 19-22, San Francisco, California (1998).
12. V. T. Nguyen, D. B. Nguyen, I. Heo, and Y. S. Mok, Plasma-assisted selective catalytic reduction for low-temperature removal of NO<sub>x</sub> and soot simulant, *Catalysts*, **9**, 853 (2019).
13. S. Lee, J. W. Lee, S. Saud, R. M. Bhattarai, Y. S. Mok, N. Matyakubov, and D. B. Nguyen, Comparison between in-/injected-plasma catalysis for enhancing hydrocarbon selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> at low temperatures, *Chem. Eng. J.*, **469**, 143977 (2023).
14. J. Meichsner, M. Schmidt, R. Schneider, and H.-E. Wagner, *Nonthermal Plasma Chemistry and Physics*. 1<sup>st</sup> ed., 7-36, CRC Press, New York, USA (2012).
15. A. M. Vandenbroucke, R. Morent, N. De Geyter, and C. Leys, Non-thermal plasmas for non-catalytic and catalytic VOC abatement, *J. Hazard. Mater.*, **195**, 30-54 (2011).
16. H. Lee, D. H. Lee, Y. H. Song, W. C. Choi, Y. K. Park, and D. H. Kim, Synergistic effect of non-thermal plasma-catalysis hybrid system on methane complete oxidation over Pd-based catalysts, *Chem. Eng. J.*, **259**, 761-770 (2015).
17. B. Eliasson, M. Hirth, and U. Kogelschatz, Ozone synthesis from oxygen in dielectric barrier discharges, *J. Phys. D Appl. Phys.*, **20**, 1421-1437 (1987).
18. H. Kubota, S. Mine, T. Toyao, and K. Shimizu, Regeneration of atomic Ag sites over commercial  $\gamma$ -aluminas by oxidative dispersion of Ag metal particles, *Catal. Sci. Technol.*, **13**, 1459-1469 (2023).
19. X. She and M. Flytzani-Stephanopoulos, Activity and stability of Ag-alumina for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with methane in high-content SO<sub>2</sub> gas streams, *Catal. Today*, **127**, 207-218 (2007).
20. B. Sawatmongkhon, K. Theinnoi, T. Wongchang, C. Haoham, C. Wongkhorsub, E. Sukjit, and A. Tsolakis, Catalytic oxidation of diesel particulate matter by using silver and ceria supported on alumina as the oxidation catalyst, *Appl. Catal. A Gen.*, **574**, 33-40 (2019).
21. Y. Wang, Y. Chen, J. Harding, H. He, A. Bogaerts, and X. Tu, Catalyst-free single-step plasma reforming of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> to higher value oxygenates under ambient conditions, *Chem. Eng. J.*, **450**, 137850 (2022).
22. S. W. T. Sitshebo, HC-SCR of NO<sub>x</sub> emissions over Ag-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts using diesel fuel as a Reductant, PhD Thesis, The University of Birmingham, Birmingham, United Kingdom (2010).
23. K. Shimizu, A. Satsuma, and T. Hattori, Catalytic performance of Ag-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for the selective catalytic reduction of NO by higher hydrocarbons, *Appl. Catal. B Environ.*, **25**, 239-247 (2000).
24. S. S. Kim, D. H. Jang, and S. C. Hong, A Study of the reaction characteristics on hydrocarbon selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> over various noble metal catalysts, *Clean Technol.*, **17**, 225-230 (2011).
25. I. Saito, H. Sano, H. Nomura, and Y. Sugauma, Effect of products of low temperature oxidation reaction on NO<sub>x</sub> reduction in HC-SCR system, *Proc. Combust. Inst.*, **39**, 4881-4888 (2023).
26. T. Maunula, Y. Kintaichi, M. Haneda, and H. Hamada, Preparation and reaction mechanistic characterization of sol-gel indium/alumina catalysts developed for NO<sub>x</sub> reduction by propene in lean conditions, *Catal. Lett.*, **61**, 121-130 (1999).
27. V. Soni, V. Goel, P. Singh, and A. Garg, Abatement of formaldehyde with photocatalytic and catalytic oxidation: A review, *Int. J. Chem. React. Eng.*, **19**, 1-29 (2021).
28. H. He, Y. Li, X. Zhang, Y. Yu, and C. Zhang, Precipitable silver compound catalysts for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by ethanol, *Appl. Catal. A Gen.*, **375**, 258-264 (2010).
29. G. B. Hoflund, Z. F. Hazos, and G. N. Salaita, Surface characterization study of Ag, AgO, and Ag<sub>2</sub>O using x-ray photoelectron spectroscopy and electron energy-loss spectroscopy, *Phys. Rev. B*, **62**, 11126-11133 (2000).
30. V. Puchkarev, Pulsed power conditions for cost effective diesel exhaust treatment, *25<sup>th</sup> International Power Modulator Symposium and 2002 High-Voltage Workshop*, June 30-July 3, Hollywood, CA, USA (2002).

#### Authors

Kyeong-Hwan Yoon; B.Sc., Master Student, Department of Chemical Engineering, Jeju National University, Jeju 63243, Republic of Korea; soodpon@jejunu.ac.kr

Y. S. Mok; Ph.D., Professor, Department of Chemical Engineering, Jeju National University, Jeju 63243, Republic of Korea; smokie@jejunu.ac.kr