

## 선택적촉매환원법을 이용한 질소산화물 제거공정에서 플라즈마 방전의 영향

강호철, 목영선, 남인식\*  
 제주대학교 청정화학공학과, 포항공과대학교 화학공학과\*

### Effect of Non-Thermal Plasma Discharge on Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides

Ho-Chul Kang, Young Sun Mok, In-Sik Nam\*  
 Department of Chemical Engineering and Clean Technology, Cheju National University,  
 Department of Chemical Engineering, Pohang University of Science and Technology\*

#### 서론

일반적으로 배기가스의 NO<sub>x</sub>는 95 % 이상이 NO이며 NO<sub>2</sub>는 5 % 이내로 매우 작다. 문헌에 의하면, NO<sub>2</sub>/NO 비율에 따라 촉매의 활성이 크게 달라지는 것으로 보고되어 있는데 [1], 이 결과는 저온 플라즈마 공정과 촉매공정이 결합되었을 때 상승효과가 나타날 수 있음을 의미한다. 잘 알려진 바와 같이 플라즈마 공정은 NO를 NO<sub>2</sub>로 쉽게 산화시키는 특성이 있으므로 배기가스의 NO<sub>2</sub>/NO 비율을 증가시킬 수 있는 간편한 방법일 수 있다. 본 연구는 NO<sub>x</sub> 제거에 미치는 플라즈마-촉매 복합공정에 대해 다루고 있다. 각 단위 공정의 특성을 분석하기 위하여 먼저 플라즈마 반응기와 촉매를 개별적으로 평가한 후 두 공정을 결합하여 복합공정의 특성을 파악하였다.

#### 실험

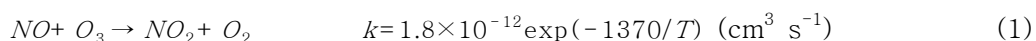
NO<sub>x</sub> 제거를 위한 반응장치는 유전체 충전 플라즈마 반응기와 촉매반응기의 직렬구조로 되어 있다. 플라즈마 반응기는 유리관 (내경: 25.8 mm; 외경: 30.2 mm), 중심의 3/8" 스테인레스 강관 및 유리구슬 (직경 5 mm)로 구성되어 있다. 유리관 및 유리구슬은 유전체 역할을 하며, 스테인레스 강관에는 교류 고전압이 인가된다. 유리관의 외측 표면 31 cm는 알루미늄 포일로 감싸져 접지되어 있다. 반응기와 접지사이의 1.0 μF 캐패시터는 방전전력을 측정하기 위한 것이다.

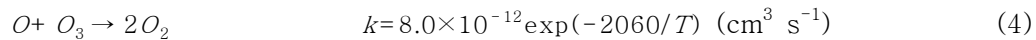
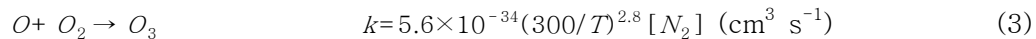
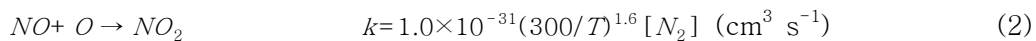
플라즈마 반응기 후단의 촉매반응기는 3/8" 스테인레스 강관에 촉매 (20/30 mesh)를 충전하여 제작되었다. 사용된 촉매는 상용 SCR 촉매인 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>였다. 촉매의 바나듐 및 텅스텐 함량은 각각 1.6 wt.%와 7.3 wt.%이고, BET 표면적은 약 60 m<sup>2</sup>/g이다. 상용 SCR 촉매와의 비교를 위해 Cu-ZSM5 (Si/Al 비율: 14; 20/30 mesh)도 사용되었는데, 이 촉매의 구리함량은 3.3 wt.%이고 BET 표면적은 340 m<sup>2</sup>/g이다. 반응기에 충전된 촉매의 겉보기 부피는 4.2 cm<sup>3</sup>였다.

플라즈마를 단독으로 사용한 경우와 플라즈마/촉매를 결합한 경우는 NO/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/에틸렌 혼합가스가 사용되었고, 촉매 반응기만을 사용한 실험에서는 NO<sub>2</sub>/NO 비율 변화에 따른 NO<sub>x</sub> 제거 특성을 살펴보기 위하여, NO<sub>2</sub> 비율을 10-95 %로 변화시켰다. 배기가스의 총 유량은 2 L/min (상온) 였으며, O<sub>2</sub> 함량은 10 % (v/v), 에틸렌 농도는 디젤 배기가스의 탄화수소 함량과 유사하게 750 ppm으로 조절하였다. 에틸렌은 NO 산화반응을 촉진하며, 촉매에서 환원제로 이용될 수도 있다. 에틸렌이외에 환원제로 NH<sub>3</sub>를 사용하기도 하였다. 반응온도는 100-200 °C의 범위로 변화시켰는데, 반응온도를 이처럼 낮게 설정한 이유는 저온 SCR 반응 가능성을 살펴보기 위함이다.

#### 결과

에너지밀도의 함수로 나타낸 NO와 NO<sub>x</sub> (NO+NO<sub>2</sub>)의 농도가 Fig. 1에 제시되어 있다. 이전의 연구결과에 의하면 상온에서는 대부분의 NO가 쉽게 NO<sub>2</sub>로 전환된다고 보고되어 있으나 [2], Fig. 1에서 볼 수 있듯이 100-200 °C에서는 NO 산화가 느리게 진행되었고, 특히 온도가 높을수록 전환율이 매우 낮았다. 이 결과는 NO와 O 라디칼의 반응속도가 온도에 반비례한다는 것과 온도 증가가 오존 생성을 억제한다는 두 가지 이유로 해석할 수 있다. 주요 반응은 다음과 같다 [3]:

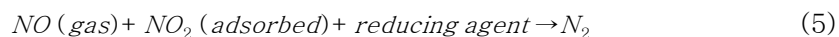




상온에서는 NO 산화반응에 있어서 오존의 역할이 매우 중요하다. 그러나, 식 (3)-(4)에서 알 수 있듯이 고온에서는 오존 생성 잘 일어나지 않고, 또 매우 빠르게 O<sub>2</sub>로 분해되므로 결국 식 (1)과 같은 반응이 NO 산화에 크게 기여하지 못하게 된다. 따라서, 중요한 반응은 식 (2)가 되는데 100-200 °C 범위에서 NO 산화반응이 느려지는 것은 식 (2)의 반응속도가 온도에 따라 감소하기 때문이다. 한편, Fig. 1에 제시하지는 않았지만 NO<sub>x</sub>의 농도는 NO의 산화반응과 관계없이 거의 일정하게 유지되었는데, 이는 NO가 단지 NO<sub>2</sub>로만 산화되었다는 것을 의미한다.

위에서 살펴보았듯이 고온에서는 NO 산화반응이 매우 느린데, 반응을 빠르게 하기 위하여 에틸렌을 첨가제로 주입하였다. 에틸렌은 NO의 산화반응을 촉진하는 역할을 하며 관련 반응들은 문헌에 보고되어 있다 [2]. Fig. 2는 에틸렌 존재하에서 에너지밀도에 따른 NO와 NO<sub>x</sub> 농도의 변화를 나타낸다. 그림에서 알 수 있듯이 에틸렌의 첨가에 따라 NO의 전환율이 크게 높아졌으나, Fig. 1에서와 마찬가지로 NO<sub>x</sub>의 저감은 거의 없었다. 그러나, 에틸렌이 존재할 때는 NO<sub>2</sub>/NO 비율을 크게 증가시킬 수 있으므로 촉매와 결합되었을 때 NO<sub>x</sub> 제거효율이 보다 높아질 수 있다.

촉매 (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>)에서 NO<sub>x</sub> 제거에 미치는 NO<sub>2</sub>의 영향을 살펴보기 위하여 초기 NO<sub>x</sub> 농도는 300 ppm으로 고정하고 NO<sub>2</sub> 분율을 10-95 %로 변화시키며 제거효율을 측정한 결과가 Fig. 3에 제시되어 있다. Fig. 2에서도 살펴보았듯이 플라즈마는 NO의 산화를 유도하여 NO<sub>2</sub> 함량을 증가시키므로, 인위적인 NO<sub>2</sub> 분율 변화는 플라즈마의 영향을 잘 묘사할 수 있다. 최대의 NO<sub>x</sub> 제거효율은 모든 온도에서 NO<sub>2</sub> 분율이 50 % 근처였을 때 일어났다. 이와 같이 NO와 NO<sub>2</sub>가 등몰일 때 최대의 제거효율이 얻어지는 것은 NO<sub>2</sub> 흡착과 관련되는 현상으로 판단된다. 잘 알려진 바와 같이 NO<sub>2</sub>는 쉽게 촉매 표면에 흡착될 수 있다. Fig. 3과 같이 최적의 NO<sub>2</sub> 분율이 존재한다는 것은 기상에도 일정량의 NO가 있어야 반응이 빠르다는 의미이며, 이는 아래와 같이 흡착된 NO<sub>2</sub>가 기상의 NO와 반응하여 N<sub>2</sub>로 환원되는 것이 NO<sub>x</sub> 제거에 있어 중요한 반응임을 나타낸다:



한편, 초기 NO<sub>2</sub> 농도가 95 %일 때의 NO<sub>x</sub> 저감율은 주성분이 NO일 때보다 오히려 낮았는데, 이 결과로부터 에틸렌이 환원제로 사용된 경우 흡착된 NO<sub>2</sub>만이 중요한 것이 아니라 기상의 NO도 반응기구에 있어서 중요함을 알 수 있다.

Fig. 4는 Cu-ZSM5 촉매에서 NO<sub>2</sub> 분율을 10-95 %로 변화시키며 NO<sub>x</sub> 저감을 살펴본 것이다. 100-150 °C에서는 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매와 유사하게 NO<sub>2</sub> 함량이 증가함에 따라 제거율이 조금씩 증가하다가 최대점을 지나 조금 감소하는 경향을 나타내고 있으나, 200 °C에서는 NO<sub>2</sub> 함량에 따라 NO<sub>x</sub> 제거율이 오히려 크게 감소하였다. Fig. 4에 제시하지는 않았지만 모든 온도에서 NO<sub>2</sub> 농도는 항상 0이었다. Cu-ZSM5 촉매에서 특이한 점은 NO<sub>2</sub> 함량이 높을 때 촉매 전단의 NO 농도보다 후단의 NO 농도가 더 높다는 것이다. 예를 들어 촉매 전단의 NO 농도가 15 ppm (NO<sub>2</sub> 95 %)일 때, 후단의 NO 농도는 100 °C에서 135 ppm, 150 °C에서 165 ppm, 200 °C에서 184 ppm이었다. 이는 제올라이트 촉매에서 NO<sub>2</sub>→N<sub>2</sub> 뿐만 아니라 NO<sub>2</sub>→NO 환원반응도 동시에 일어난다는 의미이며 [4], 온도가 높을수록 이러한 환원반응이 심화된다는 것을 나타낸다. 따라서, 플라즈마 촉매 복합공정의 관점에서 보면 단순히 NO<sub>2</sub>→NO 환원반응을 일으키는 Cu-ZSM5는 부적합하다고 할 수 있으며, 아래의 플라즈마-촉매 실험은 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>를 가지고 수행되었다.

Fig. 5는 에너지밀도와 NO<sub>x</sub> 제거효율과의 관계를 나타낸다. 그림에서 알 수 있듯이, NO<sub>x</sub> 제거효율은 에너지밀도에 따라 증가하다가 최대점을 지나 조금 감소하는 경향을 보여 주었다. 최대 제거효율은 반응온도가 낮을수록 낮은 에너지밀도에서 나타났는데, 반응온도가 100, 150, 200 °C이었을 때 각각 10, 30, 45 J/L 근처에서 NO<sub>x</sub> 제거효율이 최대가 되었다. Fig. 2를 참고하면 10, 30, 45 J/L는 각 온도에서 등몰의 NO와 NO<sub>2</sub>를 생성하는 에너지밀도에 해당한다. 이 결과에서 알 수 있는 것은 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매를 사용했을 때 플라즈마 반응기의 운전조건을 NO<sub>2</sub> 함량이 50 %처가 되도록 조절해야 전력절감과 동시에 최대의 NO<sub>x</sub> 제거효율을 얻을 수 있다는 것이다.

위에서 살펴본 바와 같이  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$  촉매는 에틸렌만으로는  $NO_x$  제거효율이 높지 않았다. 따라서, 후속 실험은 300 ppm의  $NH_3$ 를 주입한 상태에서 수행하였다. Fig. 6은  $NH_3$  존재하에서 온도별로 측정된  $NO$ 와  $NO_2$ 의 농도를 나타낸다. 위에서 설명한 바와 같이 고온에서는  $NO$ 의 산화반응속도가 느리므로 높은 온도에서  $NO$ 농도가 높았다. 반면에,  $NO_2$ 의 경우는 오히려 높은 온도에서 농도가 낮았다. 일반적으로 흡착성능은 온도에 반비례하므로 흡착의 관점에서만 본다면 고온에서 농도가 더 높아야 한다. 그러나, 온도가 증가할수록  $NO_2$  농도가 낮아지고 또한 Fig. 3과 Fig. 5에서처럼 적정  $NO_2$  분율이 존재한다는 것은 흡착된  $NO_2$  뿐만아니라 기상의  $NO$ 도 제거반응에 있어서 중요한 역할을 한다는 것을 나타낸다. 즉, 식 (5)와 같이 흡착된  $NO_2$ 와 기상의  $NO$ 가 환원제와 반응하여  $N_2$ 로 환원되는 것이 플라즈마/촉매 복합공정의 주반응으로 판단된다.

## 결론

본 연구에서는 선택적 촉매 환원 공정에서  $NO_x$  제거에 미치는 플라즈마의 역할에 대해 다루었다. 플라즈마 반응기를 단독으로 사용하였을 때 대부분의  $NO$ 는  $NO_2$ 로 산화될 뿐  $NO_x$ 의 저감은 거의 없었다.  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$  촉매는  $NO$ 와  $NO_2$ 가 대략 등몰로 존재할 때 최대의  $NO_x$  제거효율을 나타내었으나,  $Cu-ZSM5$  촉매의 경우  $NO_2$  함량이 증가함에 따라  $NO_x$ 가 질소로 환원되지 않고 단순히  $NO_2 \rightarrow NO$  환원반응을 나타내었다. 플라즈마-촉매 시스템에서는 150 °C에서도 85% 가량의  $NO_x$  제거효율이 얻어졌는데, 플라즈마 반응기와 촉매반응기를 개별적으로 가동하여 얻어진  $NO_x$  제거효율의 합은 약 50%에 그치고 있어 35% 가량의 상승효과를 확인할 수 있었다.

## 감사

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구 (과제번호: R05-2001-000-01247-0) 지원으로 수행되었습니다.

## 참고문헌

1. Luck, F. and Roiron, J.: *Catal. Today*, 4, 205 (1989).
2. Sathiamoorthy, G., Kalyana, S., Finney, W., Clark, R. and Locke, B.: *Ind. Eng. Chem., Res.*, 38, 1844 (1999).
3. Mätzing, H.: "Advances in Chemical Physics, Vol. LXXX", John Wiley & Sons, 315 (1991).
4. Hoard, J.: SAE Paper 01FL-63 (2001).

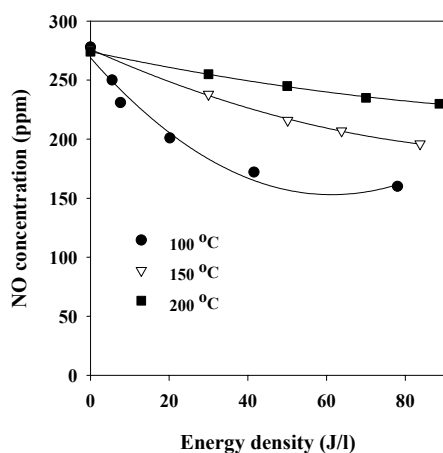


Fig. 1 Concentration of  $NO$  at the outlet of the reactor as a function of energy density.

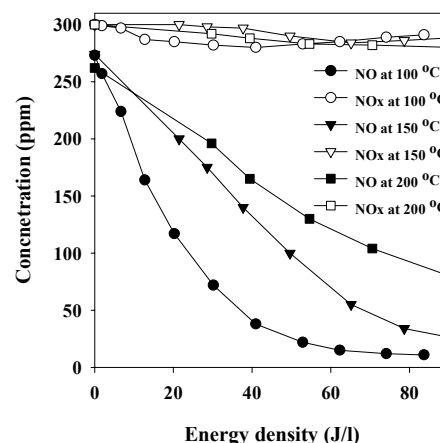


Fig. 2 Variations of  $NO$  &  $NO_x$  at the outlet of the plasma reactor ( $C_2H_4$ : 750 ppm).

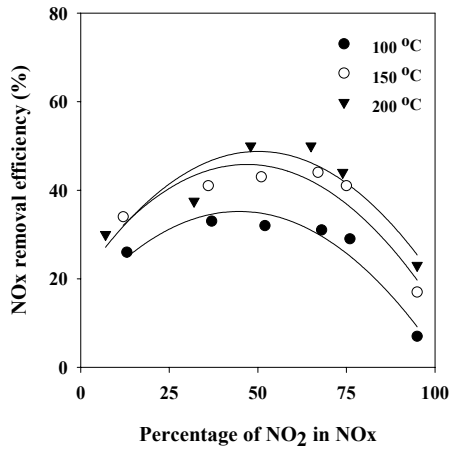


Fig. 3 Effect of NO<sub>2</sub> on the removal of NOx (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>; C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>: 750 ppm).

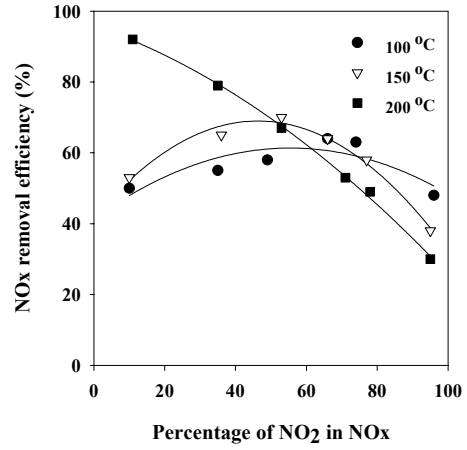


Fig. 4 Effect of NO<sub>2</sub> on the removal of NOx (catalyst: Cu-ZSM5; C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>: 750 ppm).

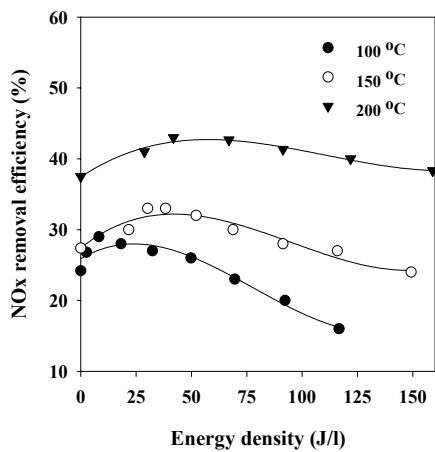


Fig. 5 Effect of energy density on the removal of NOx in the plasma-catalyst system (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>: 750 ppm).

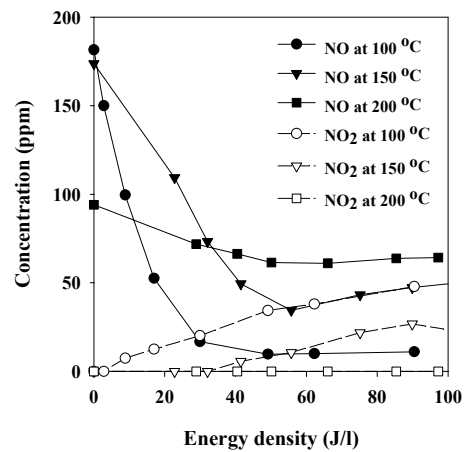


Fig. 6 Variations of NO and NO<sub>2</sub> in the plasma catalyst system as a function of energy density (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>: 750 ppm; NH<sub>3</sub>: 300 ppm).