

碩士學位論文

플라즈마트론을 이용한 디젤 엔진
배기가스의 NO_x 저감 기술 연구



濟州大學校 大學院

에너지 工學科

左 尙 範

2007年 2月

플라즈마트론을 이용한 디젤 엔진 배기가스의 NO_x 저감 기술 연구

指導教授 李 憲 周

左 尙 範

이 論文을 工學 碩士學位 論文으로 提出함

2007年 12月

左尙範의 工學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 千 院 基 印

委 員 李 憲 周 印

委 員 金 南 鎮 印

濟州大學校 大學院

2007年 12月

NO_x Reduction Technology in Diesel Engine Exhaust by the Plasmatron

Sang-Beom Joa

(Supervised by professor Heon-Ju Lee)

A thesis submitted in partial fulfillment of the requirement
for the degree of Master of Science

2007. 2.

This thesis has been examined and approved.

.....
Thesis director, Heon-Ju Lee, Prof. of Nuclear and Energy Engineering
.....
.....
.....

.....
Date

Department of Nuclear & Energy Engineering
GRADUATE SCHOOL
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY

목 차

LIST OF FIGURES	iii
LIST OF TABLES	vi
SUMMARY	vii
I. 서 론	1
II. 이론적 배경	6
1. 플라즈마의 정의 및 구분	6
2. 입자의 운동	7
1) 입자의 열운동	7
2) 입자의 충돌	11
3. 절연파괴와 플라즈마	11
4. 플라즈마 방전이론	14
1) Townsend 방전이론	14
2) 스트리머 방전이론	15
5. 플라즈마 방전의 종류	16
1) 코로나 방전	16
2) 글로우 방전	17
3) 아크 방전	18
III. 실험장치 및 방법	21

1. 플라즈마트론	21
1) 플라즈마트론 개발	21
2) 직류 아크 플라즈마트론	22
2. 연료개질장치	25
1) 디젤유 및 분무장치	25
2) 연료 개질시스템	26
3) 플라즈마트론의 엔진 적용 실험	29
3. 촉매 실험장치	31
1) 촉매합성	31
2) 촉매 반응실험	33
IV. 실험결과 및 고찰	36
1. 플라즈마트론 실험결과	36
1) 플라즈마트론 특성조사	36
2) 플라즈마트론의 엔진 적용	43
2. 촉매의 특성과 실험결과	50
1) SEM-EDX에 의한 촉매 표면 성분분석 결과	50
2) 촉매의 반응성 조사	51
V. 결 론	70
참 고 문 헌	72

감사의 글

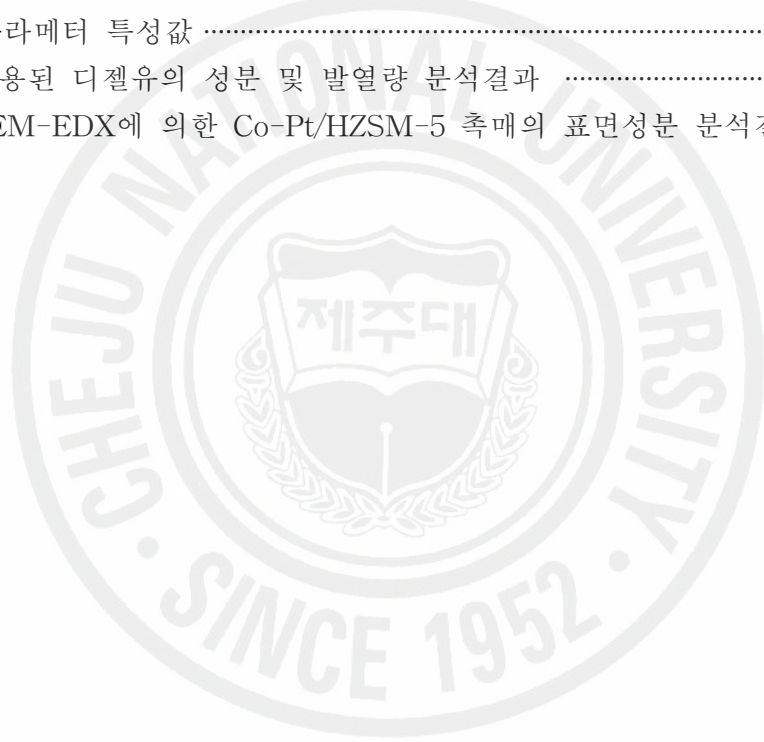
LIST OF FIGURES

그림 1-1. 디젤 소형 화물차 기준변화 및 대응기술	4
그림 1-2. 연료 개질 시스템 개념도	5
그림 2-1. 여러 가지 플라즈마 상태의 밀도와 온도	7
그림 2-2. v 와 $f(v)$ 의 관계	9
그림 2-3. Maxwell-Boltzmann 속도분포 함수상에서의 여러 속도	10
그림 2-4. Maxwell-Boltzmann 에너지분포 함수상에서의 여러 에너지	11
그림 2-5. 저압 DC 방전시 전류-전압 특성	13
그림 2-6. 전자사태(Electron Avalanche)	14
그림 2-7. 스트리머 방전이론	16
그림 2-8. 저압 DC 정상 글로우 방전시 가시영역	17
그림 2-9. 저압 DC 글로우 방전시 전류의 함수로서의 전압과 전자밀도	20
그림 3-1. 직류아크 플라즈마트론 개념도	23
그림 3-2. 플라즈마트론의 동작 사진	23
그림 3-3. 개량형 플라즈마트론 사진	23
그림 3-4. DC power supply의 전류특성	24
그림 3-5. DC power supply의 전압특성	24
그림 3-6. 최초 제작된 플라즈마트론 연료개질 시스템	27
그림 3-7. 체적유동 펌프가 달린 개량된 연료개질 시스템의 개요	27
그림 3-8. 플라즈마트론과 결합된 연료개질 장치	28
그림 3-9. 설치된 디젤엔진 3T90LT-AC	30
그림 3-10. 플라즈마트론에 의한 입자상 물질 저감 실험장치개요	30
그림 3-11. Dry Impregnation에 의한 분말촉매제조 방법	32
그림 3-12. Honeycomb 촉매 제조 방법	32
그림 3-13. 촉매반응기용 촉매 담지 Honeycomb	33
그림 3-14. 저온 플라즈마/희박탈질촉매 반응기	35
그림 3-15. 저온 플라즈마/희박탈질촉매 반응 시스템	35
그림 4-1. 전극간 간격에 따른 전압-전류 특성, $\varnothing_A=2.3$ mm, $Q_{ArCath}= Q_{ArTech}=5$ l/min, $L_{AC} = 5$ and 12 mm.	36
그림 4-2. 양극노즐의 직경에 따른 전압-전류 특성, $Q_{ArCath}= Q_{ArTech}=5$ l/min, $L_{AC} = 5$ mm, $A= 1.5, 2.3$ and 3.5 mm.	37
그림 4-3. 음극부의 기체유량에 따른 전압-전류 특성, $\varnothing_A=1.5$ mm,	

$L_{AC} = 5 \text{ mm}$, $Q_{ArTech} = 5 \text{ l/min}$, $Q_{ArCath} = 2, 4 \text{ and } 5 \text{ l/min}$	38
그림 4-4. 기능유로의 Ar 유량에 따른 전압-전류 특성, $\varnothing_A=3.5 \text{ mm}$, $L_{AC} = 10 \text{ mm}$, $Q_{ArCath} = 5 \text{ l/min}$, $Q_{ArTech} = 2, 4 \text{ and } 5 \text{ l/min}$	38
그림 4-5. 기능유로의 기체 속도가 아음속일 때와 초음속일 때의 전압-전류 특성, $\varnothing_A=2.5 \text{ mm}$, $L_{AC} \sim 5 \text{ mm}$, $Q_{Ar}=2 \text{ l/min}$, $Q_{Air}=10 \text{ l/min}$ for subsonic air flow and $Q_{Air}=32 \text{ l/min}$ for supersonic air flow at $P \sim 2.5 \text{ atm}$	39
그림 4-6. 플라즈마트론의 운전 전력	40
그림 4-7. Measurement result of plasma parameter with Langmuir probe	41
그림 4-8. Semi-log plot of Voltage-Ampere characteristics in Langmuir probe measurement	42
그림 4-9. 개질가스 첨가량에 따른 NO, NO _x 농도 변화	44
그림 4-10. 개질가스 첨가량에 따른 NO ₂ 농도 변화	44
그림 4-11. 플라즈마트론 동작전력에 따른 입상물질의 변화 (LD-6 dust analyzer)	45
그림 4-12. 플라즈마트론 동작전력에 따른 입상물질의 변화 (KD gas analyzer)	46
그림 4-13. 예열 온도에 따른 개질가스의 산소 및 탄화수소 농도	47
그림 4-14. 예열 온도에 따른 질소산화물 농도	48
그림 4-15. 예열 온도에 따른 개질가스 CO 농도 변화	48
그림 4-16. 플라즈마트론 동작전력과 개질반응	49
그림 4-17. 연료 유량에 따른 수소 수율 변화	50
그림 4-18. Co-Pt/HZSM-5 촉매의 SEM 사진	51
그림 4-19. 하니콤 담지 Co-Pt/HZSM-5 촉매를 사용한 SO ₂ 와 H ₂ O의 영향조사	52
그림 4-20. 온도에 따른 NO _x 의 농도변화 Fe/HZSM-5(Honeycomb) + Co-Pt/HZSM-5(Honeycomb)	53
그림 4-21. 온도에 따른 NO _x 의 농도변화 Fe/HZSM-5(Honeycomb) + Co-Pt/HZSM-5(Honeycomb) + 플라즈마트론	54

LIST OF TABLES

표 1-1. 2006년 1월 1일 이후 적용되는 자동차 종류	2
표 1-2. 디젤 소형화물자동차 배출가스 허용기준	3
표 1-3. 디젤 중량자동차 배출가스 허용기준	3
표 2-1. 플라즈마의 구분	6
표 2-2. 입자간 충돌의 종류	12
표 2-3. 저압 DC 글로우 방전의 파라미터 특성값	19
표 2-4. 저압 저밀도 저온 아크 방전과 고밀도 고온 아크방전의 파라미터 특성값	20
표 3-1. 사용된 디젤유의 성분 및 발열량 분석결과	25
표 4-1. SEM-EDX에 의한 Co-Pt/HZSM-5 촉매의 표면성분 분석결과	50



SUMMARY

The diesel vehicle is relatively superior to gasoline vehicle on the fuel consumption, durability and combustion efficiency. However, exhaust emissions from diesel vehicles are known to be harmful to human health and environment.

An experimental study of the diesel fuel reformation by a plasmatron and diesel engine exhaust cleaning by means of plasma chemical pretreatment of fuel is described. Plasma chemical reformation of fuel was carried by a DC arc plasmatron that was fabricated to increase an ability of the gas activation. Some portion of the fuel was activated in an arc discharge and turned into the hydrogen-rich synthesis gas. The yield of reformation for the diesel fuel showed 80 % ~ 100 % when the small quantities of fuel (flow rate up to about 6 cc/min) were reformed. The regulation for an emission from the diesel vehicle is getting more stringent, the research in the field of the in-cylinder processing technologies (pretreatment) becomes more important issue as well as the catalyst after-treatment. The used high durability plasmatron has the characteristics of low contamination level, low anode erosion rate, low plasma temperature, and effective activation of the process gas. The developed fuel reformation system with the plasmatron was connected to the air feeding inlet sleeve of the diesel engine Kookje 3T90LT-AC (Korea) in order to study the reduction of NO_x content in the engine's emission.

Tubular reformation chamber was connected to the engine through the heat exchanger DOVER B10Hx20/1P-SC-S. Its cooling jacket was connected in series with the cooling system of the plasmatron. At the exit of this device gas temperature did not exceed ~40 °C at plasmatron power up to 1.5 kW

which seemed quite acceptable. Gas composition was studied here using RBR-Ecom KD gas analyzer. The design of the DC arc plasmatron applied for the plasma chemical fuel reformation was improved boosting the degree of fuel-air mixture activation that provided the completeness of the partial fuel oxidation reaction up to 100%. Nitrogen was found to be the most effective gas for the synthesis gas production by a plasmatron. The preliminary experiments of introducing the reformation products into a diesel engine resulted in ~25% NO_x cut in the exhaust gas flow. A simulation experiment with the pure hydrogen addition to the inlet of a diesel engine showed that both components of the synthesis gas H₂ and CO fed into the engine play significant role in cutting NO_x content in the engine's emission.

The selective catalytic reduction (SCR) with propylene and decane as reductants in the presence of excess air over (Fe, Co-Pt)/ZSM-5 catalyst was conducted to remove NO_x from Diesel exhaust gases. The SO₂ effect and deactivation test over above catalyst were also executed.

ZSM-5 supported Co, Pt, Fe mixed oxide catalyst showed about 80% of conversion in the presence of NO. However, the activity was decreased when the catalyst was washcoated onto the ceramic monolith. We found that the deNO_x activity over the catalyst was strongly depended on the amount of reductant. Therefore, the amount reductant and how to feed the reductant into the system should be considered as important factors to remove NO_x.

In order to develop the high removal NO_x activity at low temperature and maintain the stable activity at the real exhaust gases condition, metallosilicate and Pt/ZSM-5 catalysts have been used. In case of metallosilicate catalyst, the deNO_x activity was low at the oxidation atmospheric condition. When the Pt was ion-exchanged with ZSM-5, the H-form of ZSM-5 catalyst showed high deNO_x activity. The effect of reductant type on deNO_x activity exhibited that the olefin system provided more higher activity than octane system.

The methane conversion observed in the presence of NO and excess O₂ over alumina supported Pt catalyst. In order to improve the activity and durability, the Co metal ion was added. The result showed that the Co-Pt catalyst gave high activity, and the light off and complete oxidation occurred.



I. 서 론

디젤 자동차는 전체 차량대수에 비하여 대기오염물질의 배출량이 상대적으로 커서 대도시 대기오염에서 차지하는 비중이 크므로 국제적으로 대기오염물질의 배출에 대한 법규제를 강화하는 추세에 있다. 자동차용 디젤엔진에서 배출되는 대기오염물질 중 특히 문제시되는 것은 NO_x와 연료의 불완전연소에 의하여 발생하는 PM이다. 디젤 자동차뿐만 아니라 1997년 9월에는 국제해사기구(IMO)에서 선박으로부터의 대기오염물질의 배출을 금지하는 “선박으로부터의 대기오염 방지협약”을 채택하였다. 이 협약에 따르면, 2000년 1월 이후에 건조되는 모든 선박의 디젤 엔진은 의무적으로 질소산화물 배출규제치를 준수하도록 되어 있다.

우리나라의 경우 대도시에서 자동차로부터 발생하는 대기오염물질이 전체 대기오염물질의 80% 이상을 차지하며 전체 자동차 1,110만대 중 29%인 324만대에 달하는 디젤자동차가 자동차 오염물질 배출량의 64%를 배출하고 있어 환경부는 2000년 4월, 2002년 7월부터 적용할 디젤 자동차의 배출허용기준을 EURO3 수준으로 강화하는 내용을 포함하는 대기환경보전법시행규칙개정안을 발표하였다[1]. 이 안에 따르면 자동차의 종류는 <표 1-1>과 같이 구분되었으며 각 자동차 종류에 따른 대기오염물질 배출기준은 <표 1-2>와 같다.

유럽의 경우 2005년부터 EURO4 기준을 특히 2008년부터는 중량 디젤 자동차 (Heavy Duty Vehicle)에 대하여 더욱 강화된 EURO5 기준을 적용할 계획이다. 미국의 경우도 2007년부터 적용되는 기준은 유럽에 비하여 더욱 엄격하여지는 실정이다. <표 1-2>과 <표 1-3>, [그림 1-1]는 유럽, 미국, 한국의 디젤 소형 화물차 및 디젤 대형 화물차의 배출기준 변화를 비교하여 보여준다.

<표 1-2>과 <표 1-3>, [그림 1-1]에 따르면 국내 배출기준도 유럽 및 미국 배출기준에 따라 급격히 엄격하여 질 것이 예상되며, 국내 자동차 산업의 국내외 시장에서의 경쟁력 확보를 위해서는 따라서 최소한 EURO5 기준에 대응할 수 있는 저감기술의 개발이 시급히 시작되어야 할 것으로 판단된다.

<표 1-1> 2006년 1월 1일 이후 적용되는 자동차 종류(대기환경보전법시행규칙
중 개정령안 2005.12)[1]

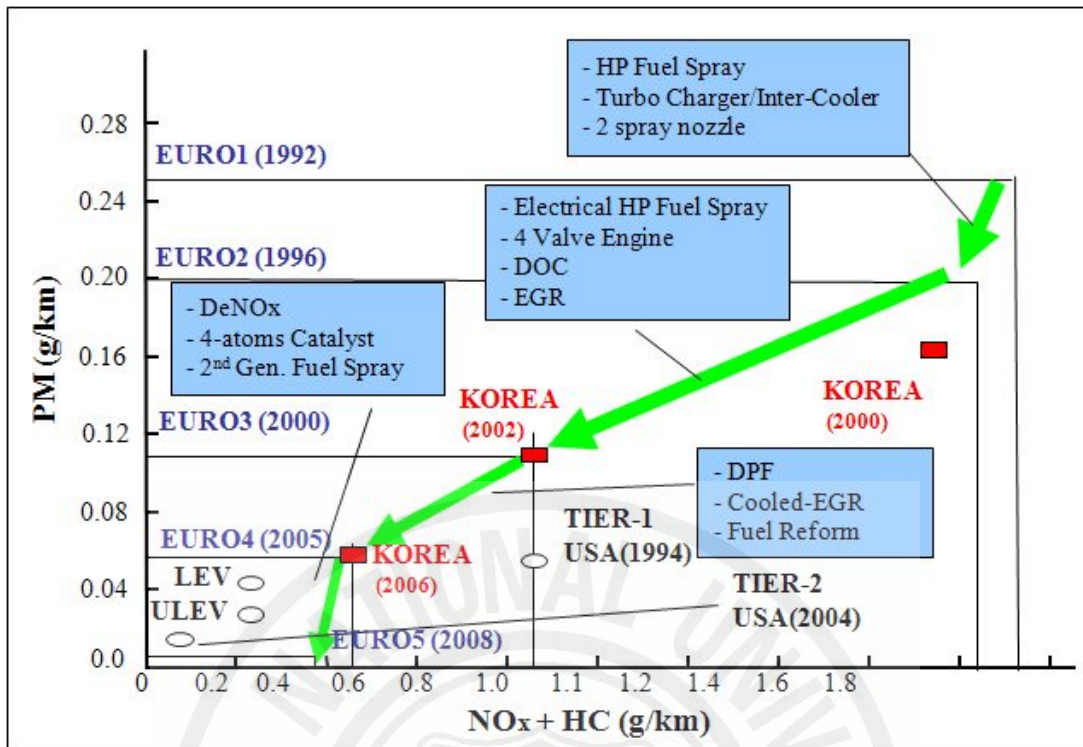
종 류	정 의	규 모	
경자동차	사람 또는 화물을 운송하기 적합하게 제작된 것	엔진배기량 800cc 미만	
승용자동차	사람을 운송하기 적합하게 제작된 것	소형	엔진배기량 800cc 이상, 차량 총중량 3.5톤 미만, 승차인원 8인 이하
		중형	엔진배기량 800cc 이상, 차량 총중량 3.5톤 미만, 승차인원 9인 이상 15인 이하
		대형	차량총중량 3.5톤 이상 12톤 미만
		초대형	차량총중량 12톤 이상
화물자동차	화물을 운송하기 적합하게 제작된 것	소형	엔진배기량 800cc 이상, 차량 총중량 2톤 미만
		중형	엔진배기량 800cc 이상, 차량 총중량 2톤 이상 3.5톤 미만
		대형	차량총중량 3.5톤 이상 12톤 미만
		초대형	차량총중량 12톤 이상
이륜자동차	1인 또는 2인 정도의 사람을 운송하기 적합하게 제작된 것	공차중량 0.5톤 미만	
건설기계	건설공사에 사용하기 적합하게 제작된 것	원동기 정격출력	19kW 이상 560kW 미만

<표 1-2> 디젤 소형화물자동차 배출가스 허용기준

Country Application year		Emission toleration standard (g/km)				Test method
		CO	THC	NOx	PM	
Korea	1996	6.21	0.5	1.43	0.31	CVS-75 mode
	1998			1.4	0.25	
	2000	2.11	0.25	1.06	0.14	
	2004			0.71	0.08	
EU	1998	—	—	1.2	0.17	ECE15+EUDC
	2000	—	—	0.87	0.07	
U.S.A.	1990	3.4	0.25	0.75	0.16	FTP-75
	1994	2.4	0.16	0.63	0.05	
Japan	1995	2.7	0.62	1.82	0.43	10·15Mode
	2000	2.7	0.62	0.98	0.16	

<표 1-3> 디젤 중량자동차 배출가스 허용기준

Country	Application year	Emission standard (g/kwh)				Test method
		Truck		Bus		
		NOx	PM	NOx	PM	
Korea	1996	11.0	0.9	11.0	0.9	D-13
	1998	6.0	0.25	9.0	0.5	
	2000	6.0(7.0)	0.2(0.15)	6.0(7.0)	0.2(0.15)	
	2002	6.0	0.15	6.0	0.1	
EU	1996(EURO2)	7.0	0.15	7.0	0.15	ECE13
	2000(EURO3)	5.0	0.1	5.0	0.1	
	2005(EURO4)	3.5	0.1	3.5	0.1	
U.S.A.	1991	6.8	0.34	6.8	0.34	EPA TEST
	1994	6.8	0.14	6.8	0.1	
	1998~2003	5.4	0.14	5.4	0.07	
Japan	1994	6.8	0.96	6.8	0.96	Japan 13
	1997~2000	6.8	0.25	6.8	0.25	

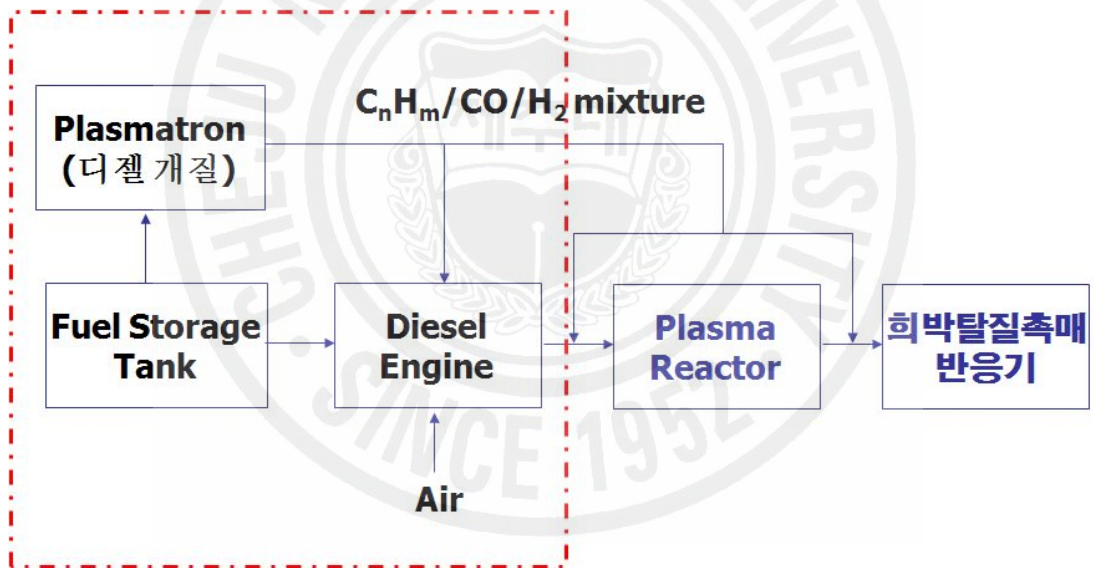


[그림 1-1] 디젤 소형 화물차 기준변화 및 대응기술

현재까지 전세계적으로 개발이 완료되어 상용으로 보급되고 있는 디젤엔진 대기오염물질 저감기술로는 전자식 연료분사기술과 EGR(Exit Gas Recirculation)이 있으나 이 기술들만으로는 급격히 강화되고 있는 배출기준을 맞출 수가 없는 형편이다. 따라서 전세계적으로 DPF, SCR, 탈질흡장촉매 기술과 같은 후처리기술의 개발을 위한 많은 연구가 수행되어 왔으나 아직까지 완전히 상용화되어 있지 않으며, 대부분 기술의 경우 최적 운전조건에서는 80-90%의 상당히 높은 오염물질 제거효율을 보이나 최적 운전조건 이외에서는 성능이 상당히 떨어져 전반적인 오염물질 제거효율은 그다지 만족스럽지 않다고 볼 수 있다. 현재 전세계적으로 급격히 강화되고 있는 디젤엔진 오염물질 배출기준에 대응하기 위해서는, 어느 한가지 저감기술의 독자적 적용만으로는 어려움이 있으며 전처리기술과 후처리기술을 서로 보완하여 사용하는 것이 현실적으로 유일한 해결책이라 볼 수 있다. 이와 같은 국내외의 디젤엔진 대기오염물질 배출저장 기술 개발현황과 관련하여, 본 연구에서는 자동차 또는 선박용 디젤엔진을 대상으로 하는 청정연소

기술로써 디젤연료를 부분산화시켜 수소농후 가스 ($H_2/CO/HC/N_2$ 혼합물)를 생산하는 저온 플라즈마 연료개질 장치와 개발된 저온 플라즈마 연료개질 장치와 디젤엔진과의 연계기술들을 개발하여 매연과 NO_x 의 발생을 동시에 85% 이상 저감하고자 하였다.

[그림 1-2]은 본 연구에서 실험한 연료 개질 시스템의 개념을 보여준다. 디젤엔진에서 연소될 연료의 일부가 저온 플라즈마 연료개질 장치로 공급되어 부분산화반응에 의하여 수소농후 개질가스 ($H_2/CO/HC/N_2$ 혼합물)이 생성되고 이 개질가스의 일부는 디젤엔진으로 공급되어 엔진으로 유입되는 연소용 디젤의 완전연소를 일으키고 연소실 내부의 Peak Temperature를 낮춰 매연과 NO_x 를 저감시키며, 이 개질가스의 일부는 디젤엔진 후단에 설치된 탈질흡장촉매 반응장치의 재생에 사용된다.



[그림 1-2] 연료 개질 시스템 개념도

II. 이론적 배경

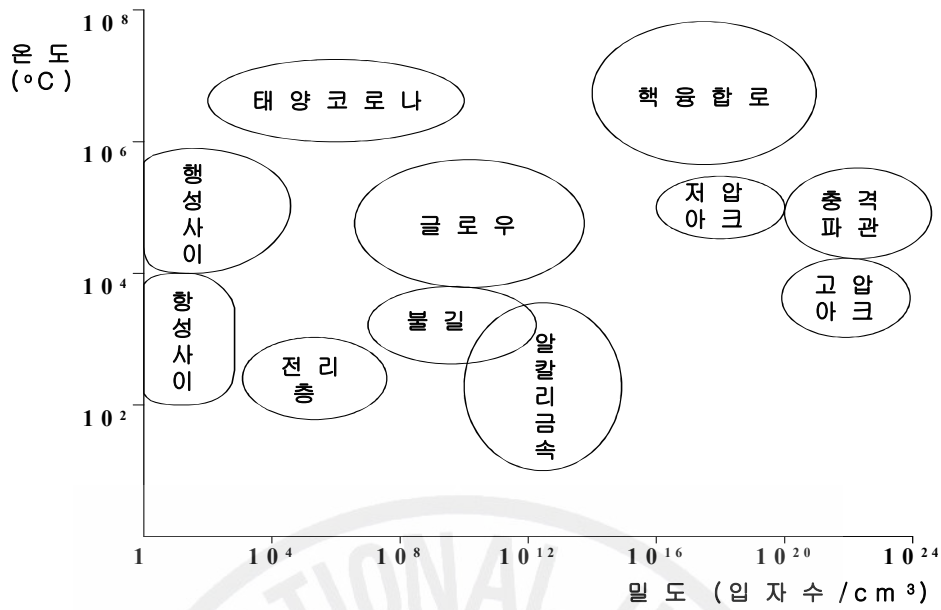
1. 플라즈마의 정의 및 구분

얼음을 계속 가열하면 물이 되고 다시 수증기로 되듯이 고체에 에너지를 가하면 액체, 기체로 되는데 가열이나 방전에 의하여 추가의 에너지를 가하면 기체는 물질의 제4상태인 플라즈마가 된다. 전체적으로 중성인 원자에 에너지를 가하여 주면 원자핵의 주위의 전자가 궤도로부터 이탈하고 중성이던 원자는 이온화(Ionization)되어 양이온이 된다. 에너지의 크기가 증가할수록 양이온과 이탈된 전자의 수도 증가하나 정전인력에 의하여 서로 균일하게 분포하여 한점에서의 전하밀도는 0이 되는데 이러한 상태를 플라즈마라고 한다. 결론적으로 플라즈마는 양과 음의 하전입자들로 구성되어 있으며 전기적으로 거의 중성인 집단이다. 우주에 있는 전체 질량의 99% 이상이 플라즈마 상태로 존재하며 예를 든다면 번개, 형광등, 수은등, 대기 상층부의 전리층, 태양 행성사이의 물질 등이 있다.

플라즈마 상태는 온도와 밀도에 의하여 그 성질이 크게 다르며 [그림 2-1]과 같이 분류될 수 있다. 플라즈마는 <표 2-1>과 같이 고온 플라즈마(High Temperature Plasma, HTP)와 저온 플라즈마(Low Temperature Plasma, LTP)로 대별할 수 있는데 저온 플라즈마는 다시 열 플라즈마(Thermal Plasma)와 비열 플라즈마(Nonthermal Plasma)로 나눌 수 있다[20].

<표 2-1> 플라즈마의 구분

Low Temperature Plasma (LTP)		High Temperature Plasma (HTP)
Thermal LTP	Nonthermal LTP	
$T_e \cong T_i \cong T \leq 2 \times 10^4 \text{ K}$ e.g.: arc plasma at normal pressure	$T_i \cong T \cong 300 \text{ K}$ $T_i \ll T_e \leq 10^5 \text{ K}$ e.g.: low pressure glow discharge	$T_i \cong T_e \geq 10^7 \text{ K}$ e.g.: fusion plasma



[그림 2-1] 여러 가지 플라즈마 상태의 밀도와 온도[4]

2. 입자의 운동

(1) 입자의 열운동

가스와 플라즈마를 구성하는 입자들은 모두가 동일한 속도로 움직이지 않는다. 이들 입자가 서로 작용하여 평형상태에 이르게 된다면 입자가 가지는 속도와 에너지는 Maxwell-Boltzmann 분포함수에 의하여 주어지는 범위에 걸쳐 분포를 하게 된다[92].

가. 속도 분포 함수

Cartesian 좌표계 (x, y, z) 에서 x 방향 속도가 v_x 와 $v_x + dv_x$ 구간사이인 기체분자 수 dn_x 는 다음과 같이 일차원 Maxwell-Boltzmann 분포함수로 주어진다.

$$f(v_x) = \frac{dn_x}{dv_x} = \frac{n}{\pi^{1/2}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{1/2} \exp \left[-\frac{mv_x^2}{2kT} \right] \quad (2-1)$$

x, y, z 방향의 속도가 각각 v_x 와 $v_x + dv_x$ 사이, v_y 와 $v_y + dv_y$ 사이, v_z 와 $v_z + dv_z$ 사이인 입자수는 다음과 같이 주어진다.

$$\frac{d^3 n_{xyz}}{dv_x dv_y dv_z} = \frac{n}{\pi^{3/2}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{mv^2}{2kT} \right] \quad (2-2)$$

속력 v 와 x, y, z 방향의 속도 성분 v_x, v_y, v_z 사이의 관계는 다음과 같다.

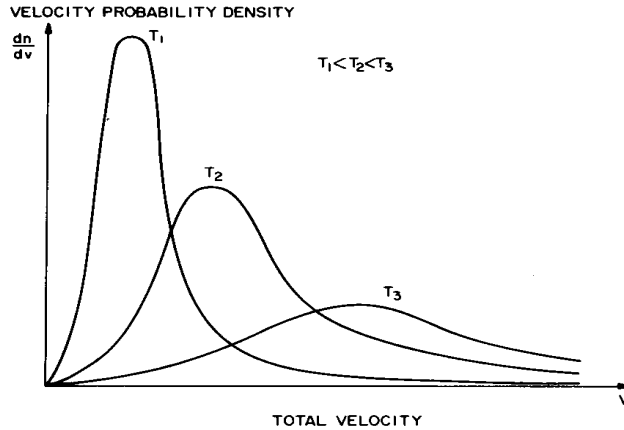
$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \quad (2-3)$$

속력이 v 와 $v + dv$ 인 입자의 수는 속력 v 의 분포함수에 의하여 다음과 같이 주어진다.

$$f(v) = \frac{dn_x}{dv} = \frac{4n}{\pi^{1/2}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{mv^2}{2kT} \right] \quad (2-4)$$

[그림 2-2]는 세 온도 $T_1 < T_2 < T_3$ 에 대하여 v 와 $f(v)$ 의 관계를 보여준다. 이 그림에서 볼 수 있듯이 온도가 높아지면 속력이 큰 입자의 비율이 커진다. 기체의 부피가 일정한 상태를 유지한다면 분포함수 $f(v)$ 의 아래 면적도 일정한 값을 갖는다. 식 (2-4)를 구간 $0 \leq v \leq \infty$ 에서 적분을 하면 $f(v)$ 의 아래 면적은 다음과 같이 단위면적당 입자의 수 n 과 동일하다.

$$\int_0^{\infty} f(v) dv = n \quad (2-5)$$



[그림 2-2] v 와 $f(v)$ 의 관계[21]

속도분포함수의 모멘트(Moment)들은 물리적 의미를 갖는데, 0차 모멘트(Zeroth Moment)는 속도분포함수 아래의 면적과 같으며 식 (2-5)로 주어진다. 1차 모멘트(1st Moment)는 산술평균속력(Arithmetic Mean Speed) 또는 평균열속력(Mean Thermal Speed) \bar{v} 라 부르며 아래와 같이 주어진다.

$$\bar{v} = \frac{1}{n} \int_0^{\infty} v f(v) dv = \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2} \quad (2-6)$$

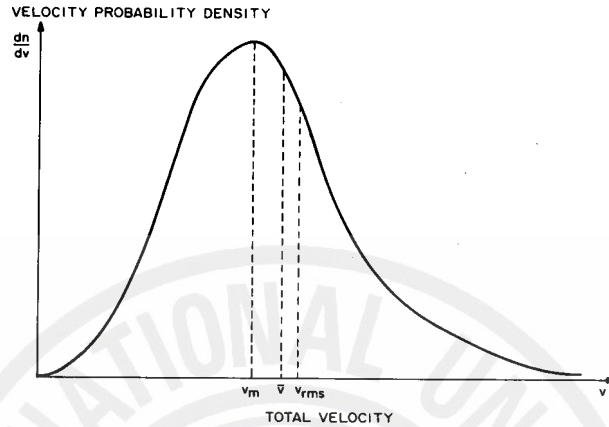
2차 모멘트(2nd Moment)는 입자의 Root Mean Square 속력이며 다음과 같이 주어진다.

$$v_s = \frac{1}{n} \left(\int_0^{\infty} v^2 f(v) dv \right)^{1/2} = \left(\frac{3kT}{m} \right)^{1/2} \quad (2-7)$$

확률분포가 가장 큰 속도를 최대확률속도(Most Probable Velocity) v_m 이라고 하며 식(2-4)를 미분하여 그 결과를 0으로 놓으면 다음과 같이 얻어진다.

$$v_m = \left(\frac{2kT}{m} \right)^{1/2} \quad (2-8)$$

[그림 2-3]은 Maxwell-Boltzmann 속도분포 함수상에서의 여러 속도를 보여준다.



[그림 2-3] Maxwell-Boltzmann 속도분포 함수상에서의 여러 속도[21]

나. 에너지 분포함수

기체의 속도뿐만 아니라 에너지도 Maxwell-Boltzmann 분포를 따른다. 속도 v 에 의하여 운동에너지 w 를 정의하면,

$$w = \frac{1}{2} m v^2 \quad (2-9)$$

이 되고 에너지 분포함수는 다음과 같이 된다.

$$f(w) = \frac{dn_w}{dw} = \frac{2n}{\pi^{1/2}} \frac{m^{1/2}}{(kT)^{3/2}} \exp\left(-\frac{w}{kT}\right) \quad (2-10)$$

식 (2-10)을 미분하고 0으로 놓으면 최대확률 운동에너지(Most Probable Kinetic Energy) w_m 이 다음과 같이 얻어진다.

$$w_m = \frac{kT}{2} \quad (2-11)$$

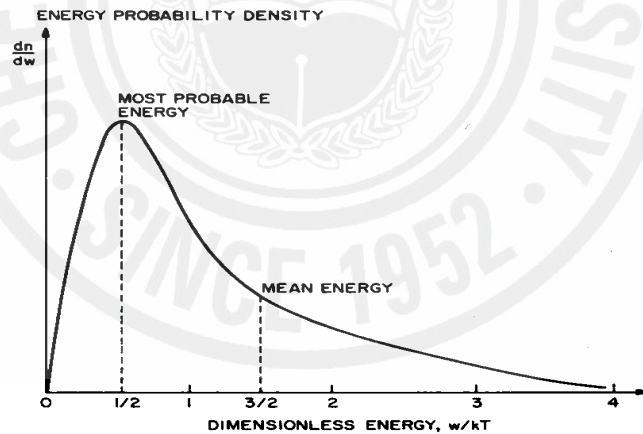
산술평균 에너지는 식 (2-10)의 1차 모멘트에 의하여 다음과 같이 주어진다.

$$\bar{w} = \frac{1}{n} \int_0^{\infty} wf(w)dw = \frac{3}{2} kT \quad (2-12)$$

[그림 2-4]는 에너지분포 함수상에서 여러 에너지 값을 보여준다.

(2) 입자의 충돌

Maxwell-Boltzmann 분포는 기체 또는 플라즈마를 구성하는 입자 상호간의 충돌에 의하여 유지된다. 여러 종류의 두 입자간 또는 그 이상의 입자간 충돌이 전자, 이온, 중성원자 또는 분자 간에 <표 2-2>과 같이 일어날 수 있다.



[그림 2-4] Maxwell-Boltzmann 에너지분포 함수상에서의 여러 에너지[21]

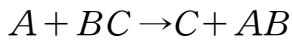
3. 절연파괴와 플라즈마

평행평판 전극 사이의 기체에 DC전압을 가해 점차 증가시키면 저압에서의 전류값은 [그림 2-5]와 같이 비선형적으로 변화한다. 이 그림에서 구간 AB는

Background Ionization 영역으로 이 영역에서는 자연발생 또는 낮은 전압의 인가에 의하여 소실되나 인가되는 전압이 높아짐에 따라 전자와 이온이 가속되어 소실되는 전자보다 전극에 도달되어 흡수되는 전자 및 이온의 수가 점점 더 증가하여 점차로 더 많은 전류가 흐르게 된다. 전압을 더욱 증가시키면 이온과 전자가 더욱 가속되어 전극에 도달하는 이온과 전자의 수가 증가할 수 있으나 전자와 이온의 생성속도에 한계가 있어 전압을 증가시켜도 더 이상 전류가 증가하지 않는 상태에 도달하게 되는데 구간 BC는 이러한 포화영역을 나타낸다. 이 영역에서 전류량은 전극간의 거리 d 에 비례하여 증가한다.

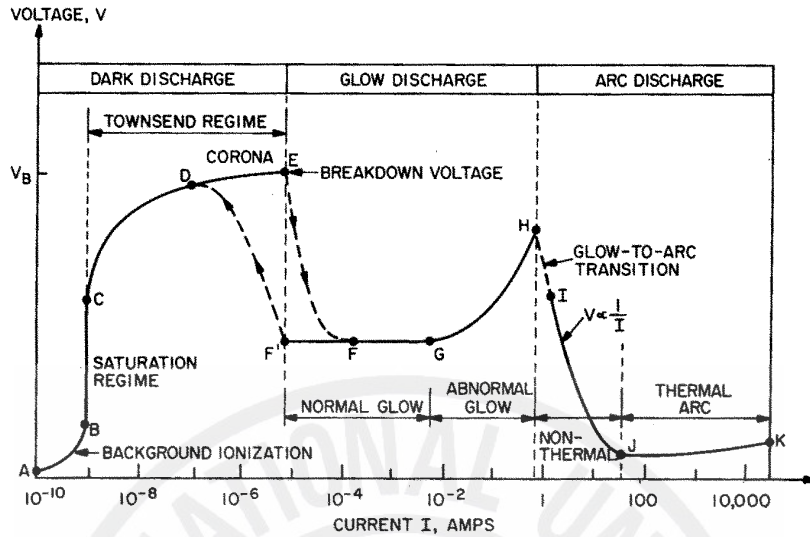
<표 2-2> 입자간 충돌의 종류[21]

전 자		
$e + A \rightarrow A^+ + 2e$	Ionization	(2-13)
$e + A \rightarrow e + A^* \rightarrow e + A + h\nu$	Excitation	(2-14)
$e + A^* + B \rightarrow 2e + A + B^+$	Penning Ionization	(2-15)
$e + A \rightarrow e + A$	Elastic Scattering	(2-16)
$e + AB \rightarrow e + A + B$	Dissociation	(2-17)
$e + AB \rightarrow 2e + A^+ + B$	Dissociative Ionization	(2-18)
$e + AB \rightarrow A^- + B$	Dissociative Attachment	(2-19)
$e + A^+ + B \rightarrow A + B$	Recombination	(2-20)
이 온		
$A^+ + B \rightarrow A + B^+$	Charge Exchange	(2-21)
$A^+ + B \rightarrow A^+ + B$	Elastic Scattering	(2-22)
$A^+ + B \rightarrow A^+ + B^+ + e$	Ionization	(2-23)
$A^+ + B \rightarrow A^+ + B^* \rightarrow A^+ + B + h\nu$	Excitation	(2-24)
$A^+ + e + B \rightarrow A + B$	Recombination	(2-25)
$A^+ + B + C \rightarrow A^+ + B + C$	Dissociation	(2-26)



Chemical Reaction

(2-27)



[그림 2-5] 저압 DC 방전시 전류-전압 특성[21]

구간 CE는 Townsend 영역인데 이 구간에서 전자는 전계로부터 충분한 에너지를 얻어 중성분자의 일부를 이온화하여 전류가 전압의 증가에 따라 지수함수적으로 급격히 증가한다. 특히 구간 DE에서는 전극 표면에서의 첨예한 점이나 면에서 전기장의 국부적인 집중으로 인한 코로나 방전이 일어나는데 국부적인 전기장의 세기는 분위기 중성가스의 절연파괴(Breakdown) 강도를 훨씬 초과한다. 전압이 계속 증가하여 E점에 이르러 전압이 V_B 가 되면 전기적 절연파괴가 일어난다. 구간 AE는 Dark Discharge 영역이라 불리는데 코로나 방전과 전기적 절연파괴 스파크 현상 외에는 방전을 눈으로 볼 수 없기 때문이다.

E점에서 전기적 절연파괴가 일어나면 방전은 글로우 방전 영역으로 전이한다. 이 영역에서는 전류값이 충분히 커서 중성인 분위기 가스의 Excitation이 활발히 일어나서 방전현상을 눈으로 볼 수 있게 된다. E점에서 F점까지 불연속적인 전이가 일어나서 정상 글로우(Normal Glow) 구간에 도달하면 이 구간에서는 전류값이 크게 변화하여도 전압은 거의 일정하다. 전류가 F점에서 G점까지 증가함에 따라, 음극 표면에서 플라즈마 점유 부분이 점점 증가하여 마침내는 G점에서 음

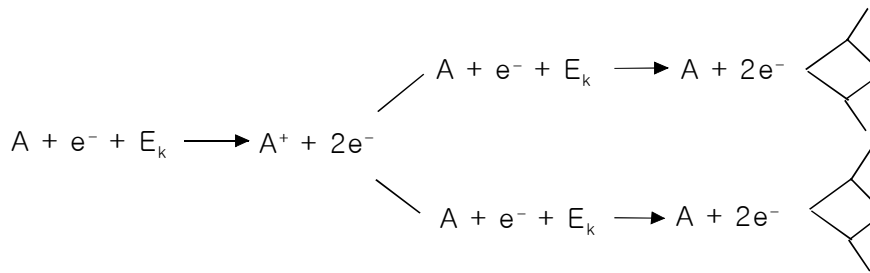
극의 전체가 플라즈마에 점유되고 방전은 비정상 글로우(Abnormal Glow) 영역에서 전이된다. 비정상 글로우 영역 GH에서는 전류값이 증가함에 따라 전압이 증가한다. G점에서 전류값을 감소시키면 F점을 거쳐 E점으로 가는 것이 아니라 방전이 정상 글로우 방전을 유지하며 F점보다 훨씬 전류값이 낮은 F'점까지 간 후 Townsend 영역으로 역전이한다.

H점에서는 음극표면에서의 전류밀도가 음극을 가열하여 백열광을 낼 정도까지 커져서 불연속적인 글로우-아크 전이(점선 HI)를 일으킨다. 이 불연속 전리후에 방전은 I점과 K점 사이에서 안정되고 구간 IK는 아크 영역이며, 이 구간에서는 전류값이 계속 증가하여 J점에서 전류값이 충분히 큰 값에 이를때까지 전류값이 증가함에 따라 전압이 감소한다. 구간 IJ를 저온 아크(Nonthermal Arc) 영역이라 하며 이 영역에서는 전자, 이온, 가스 온도가 모두 다르다. 구간 JK를 고온 아크(Thermal Arc) 영역이라 하며 이 영역에서는 플라즈마가 열적 평형상태에 있어 전자, 이온, 가스의 온도가 거의 같다.

4. 플라즈마 방전 이론

(1) Townsend 방전이론

[그림 2-5]는 C점으로부터 전류가 급격히 증가하여 절연 파괴점 E에 이르게 되는 것을 보여주는데, 이와 같은 급격한 전류의 증가는 전자사태(Electron Avalanche)[22,23]의 발생에 의한 것이다. 전자가 강한 전기장에 의하여 충분히 가속되면 중성기체분자와 충돌하여 전리시키고 이때 발생한 전자가 다른 중성분자와 충돌하여 전리시키는 과정이 일련의 연속적인 Chain 반응에 의하여 일어나 [그림 2-7]과 같이 전자사태가 발생함으로써 전류는 [그림 2-6]의 구간 CE와 같이 지수함수적으로 급격히 증가하며 이 구간을 Townsend 영역이라 한다.

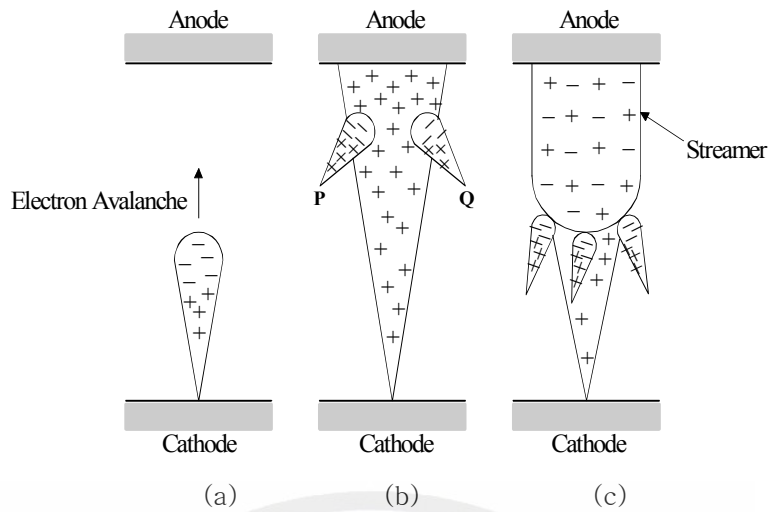


[그림 2-6] 전자사태(Electron Avalanche)

기체의 전리 작용 및 음극에서의 전자방출 작용을 발생시키는 입자로는 전자, 광자, 양이온, 준안정원자 등이 있으며 방전시 이들 중 어느 것이 주된 역할을 하는가에 따라 방전현상의 해석이 달라진다.

(2) 스트리머 방전이론

Townsend 방전이론은 전극간 거리가 짧고 기압이 낮은 경우에는 실험결과와 일치하나 전극간 거리가 길고 압력이 높은 경우의 실험결과를 설명하기 어렵다. 이러한 Townsend 방전이론의 한계를 극복하기 위한 이론이 스트리머(Streamer) 이다[22,23]. 이 이론에 따르면, 음극을 출발한 전자는 α 작용에 의해 주위의 중성 분자를 충돌전리시키며 전자사태를 형성한다. 전자에 비하여 양이온의 이동속도는 매우 느려 [그림 2-7]의 (a)와 같이 전자사태의 뒤에서 공간전하로 분포한다. 전자사태가 양극에 도달하면 전자는 양극에 흡수되고 그림 (b)와 같이 양이온의 원추기둥만 남는다. 양극부근의 양이온 밀도가 대단히 크므로 전기장의 세기가 매우 강해져 전자사태의 선단으로부터 방사된 광자로 인한 광전리에 의해 발생된 광전자가 흡수되며 여러개의 추가 전자사태를 일으키게 된다. 추가 전자사태 배후에 남은 양이온은 주 전자사태에 의해 생긴 공간전하를 강화시켜 다시 추가의 전자사태를 일으켜 점차 음극으로 접근한다. 흡입된 전자는 양이온 기둥 속에 유입되고 도전율이 큰 플라즈마 방전로를 형성하는데 이것이 스트리머이다. 스트리머의 선단은 그림 (c)와 같이 연속해서 전자사태를 흡수하여 음극으로 향하는데 결국에는 전극간이 스트리머로 연결되고 전연파괴가 일어난다.



[그림 2-7] 스트리머 방전이론[8]

5. 플라즈마 방전의 종류

(1) 코로나 방전

코로나는 Townsend 방전의 특징으로 전기적 절연파괴 조건 근처에서 날카로운 점, 모서리, 전선 근처에 강한 전기장이 형성될 때 발생되며 약한 빛을 낸다. 코로나는 전극의 표면에서 국부적인 절연파괴가 일어나 10^{-6} A 정도의 미세전류가 흐름으로써 시작된다. 코로나는 전류가 낮을 때는 Dark Discharge에 속하게 되나 전류값이 커지면 글로우 방전에 접근하게 된다. 코로나는 스파크 또는 절연파괴와 혼동이 되어서는 안되는데, 스파크 또는 절연파괴는 국부적이고 순간적인 고전류 방전이나 코로나는 전류값이 아주 낮은 연속적 방전이다. 코로나 방전시 전류값은 절연파괴시 전류값의 수십-수천분의 일에 불과하다.

표준상태 온도 및 압력하 건조공기의 경우, 거리가 d 만큼 떨어진 평행한 평판 전극에 대하여 절연파괴 전압(Breakdown Voltage)은 다음과 같이 주어진다.

$$V_B = 3000d + 1.35kV \quad (2-49)$$

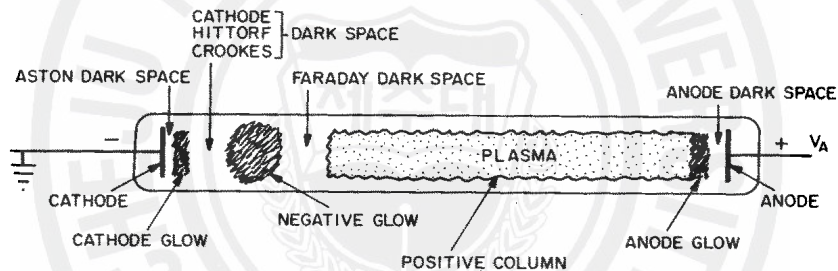
절연파괴 전계는 다음식으로 주어진다.

$$E_B = \frac{V_B}{d} = 3000 + \frac{1.35}{d} \text{ kV/m} \quad (2-50)$$

점 또는 가는 철사 표면에서의 국부적인 전기장의 세기가 식 (2-50)에 의하여 주어진 절연 파괴 전기장의 세기보다 강하면 코로나가 발생한다.

(2) 글로우 방전

글로우 방전(Glow Discharge)란 명칭은 플라즈마가 빛을 내는 현상에 의한 것이다. 이 빛을 내는 현상은 전자의 에너지와 밀도가 높은 경우 충돌시 가시광선을 발생시키기 때문이다[21]. [그림 2-8]는 저압 DC 정상 글로우 방전(Normal Glow Discharge)시 가시영역의 그림을 보여준다.



[그림 2-8] 저압 DC 정상 글로우 방전(Normal Gloe Discharge)시 가시영역[21]

글로우 방전은 γ 작용에 의하여 생긴다. 음극에서 발생된 전자가 가속된 후 중성기체와 충돌하여 Excitation 또는 Ionization이 일어나 양이온이 생성되고 이 양이온이 차가운 음극에 도달하여 음극과 양이온의 충돌에 의하여 전자가 방출된다. 글로우 방전의 특징은 음극 근방의 양전하 하전층이며 이 하전층에서의 전압강하를 음극강하(Cathode Fall)라 한다. 음극강하는 전류밀도가 증가하고 압력이 낮아질수록 증가한다. 전극간의 길이가 충분히 길면 전기적으로 중성인 플라즈마 영역이 양전하 하전층과 양극사이에 존재하며 이 영역을 Positive Column이라 부른다. 이 Positive Column과 양극과의 사이에는 음전하 하전이 층이 존재하며 이 층에서의 전압강하를 양극강하(Anode Fall)라 한다.

정상 글로우 방전인 경우는 음극 표면의 일부에서만 방전이 일어나 전류가 증가함에 따라 전류밀도가 일정한 상태에서 방전면적이 증가하여 결국에는 음극 표면의 전체에서 방전이 일어나게 된다. 전류가 더 증가하면 음극강하가 증가하고 전류밀도가 증가하여 이상 글로우 방전이 일어나게 된다. [그림 2-9]는 [그림 2-8]에서의 글로우 방전 영역을 더 자세히 보여준다.

[그림 2-9]에서 볼 수 있듯이, 절연파괴가 일어난 E점에서 전류를 계속 증가시키면 F점으로 불연속적인 전이가 일어난다. 정상 글로우 방전(Normal Glow Discharge) 영역 FG에서는 전류가 크게 증가할 때 전압은 물론 전류밀도도 거의 일정하다. 이러한 현상은 정상 글로우 방전 영역에서는 전류가 낮을 때 플라즈마가 전극 표면의 일부만 접촉하는 것을 의미한다. 전류가 증가함에 따라 전극표면의 플라즈마 접촉면적은 계속 증가하여 G점에서는 플라즈마가 전극표면의 전체를 덮음으로써 일정한 전류밀도 하에서 필요한 전류가 흐르도록 한다.

GH 구간은 이상 글로우 방전(Abnormal Glow Discharge) 영역이며, 이 영역에서는 음극 전류밀도를 자연적인 값 이상으로 증가시켜 필요한 전류가 흐르도록 하기 위하여 전류가 증가함에 따라 전압이 증가하여 H점에 도달한다.

H점에서 양극과 음극은 가열되어 충분히 뜨거워지고 음극은 전자를 방출하게 된다. 전류를 H점 이후 계속 증가시키면 방전은 아크영역으로 전이한다. <표 2-4>는 저압 DC 글로우 방전의 파라미터 특성값을 예시한다.

(3) 아크 방전

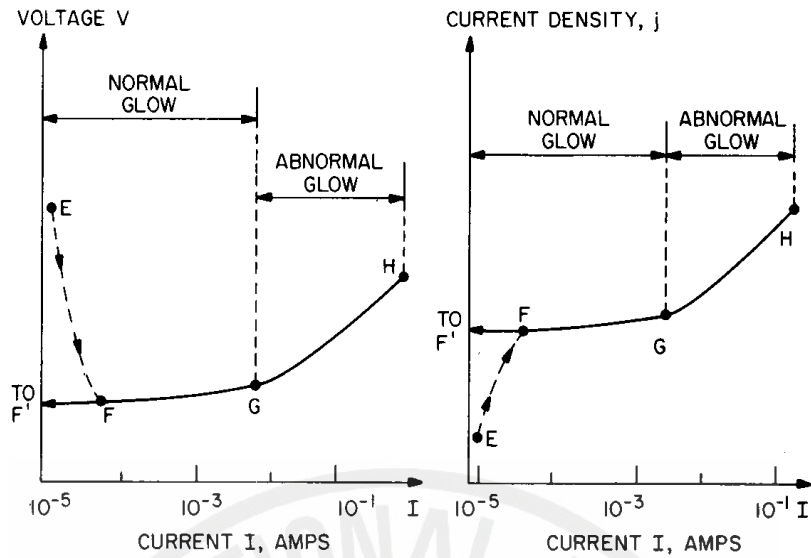
이상 글로우 방전 영역에서 전류를 계속 증가시키면 아크 방전(Arc Discharge) 영역으로 전이된다. 저압하에서 전류값이 1-10 A 정도로 비교적 낮으면 아크 방전과 글로우 방전의 구별이 어려운 경우가 있다. 아크 방전은 빛의 밝기, 전류밀도, 음극강하에 의하여 정의된다. 글로우 방전에 비하여, 아크 방전은 더 밝으며, 전류값과 전류밀도가 높다. 전류값에 의해서만 아크 방전과 글로우 방전을 구분하기는 쉽지 않은데, 그 이유는 1 A 내외의 전류로도 아크방전이 일어나지만 전극표면이 넓으면 전류값이 10 A 이상이 되어도 글로우 방전이 유지되기 때문이다. 반면에 전류값이 아닌 전류밀도와 음극강하에 의한 구분은 상대적으로 용이하다. 아크 방전의 음극강하가 일어나지만, 아크 방전의 경우 수 mm의 양전하

하전층에 걸쳐 10 V 이하의 음극강하가 일어난다.

[그림 2-6]에서 볼 수 있듯이, 아크방전은 글로우-아크 전이영역(HI), 저온 아크(IJ), 고온 아크(JK)의 3 영역으로 나누어진다. 글로우-아크 전이영역은 음극으로부터의 전자방출에 의하여 야기되는데, 이 전자방출은 글로우 방전시 전류밀도가 높을때(H점) 음극이 크게 가열됨으로써 일어난다. I점의 위치는 Power Supply 장치와 회로의 임피던스에 의하여 결정되는데, IJ구간은 아크 영역에서도 저밀도 저온 아크 영역이다. 이 영역에서의 전류값은 1-50 A 정도이며 전류가 증가할수록 전압은 감소한다. 전류값이 20-50 A 정도에서 아크 방전은 고밀도 고온 아크로 전이하며, 이 영역에서 전류가 증가할 때 전압은 약간 증가하거나 거의 일정하다.

<표 2-3> 저압 DC 글로우 방전의 파라미터 특성값[21]

파라미터	낮은 값	보편적인 값	높은 값
Neutral gas pressure (Torr)	10^{-6}	0.5	760
Electrode voltage (V)	100	1000	50000
Electrode current (A)	10^{-4}	0.5	20
Number density (electrons/m ³)	10^{14}	5×10^{15}	6×10^{18}
Electron kinetic parameter (eV)	1	2	5
Power level (W)	10^{-2}	200	250000
Plasma volume (liter)	10^{-6}	0.1	100



[그림 2-9] 저압 DC 글로우 방전시 전류의 함수로서의 전압과 전자밀도[21]

<표 2-4> 저압 저밀도 저온 아크 방전과 고밀도 고온 아크방전의 파라미터 특성값[21]

파라미터	저온 아크	고온 아크
Equilibrium state	Kinetic	Local Thermal Equilibrium
Electron density (electrons/m ³)	10 ²⁰ -10 ²¹	10 ²² -10 ²⁵
Gas pressure (Pa), p	0.1-10 ⁵	10 ⁴ -10 ⁷
Electron temperature (eV), T _e	0.2-2.0	0.1-1.0
Gas temperature (eV), T _g	0.025-0.5	T _g =T _e
Arc current (A), I	1-50	50-10 ⁴
E/p (V/m-Torr)	높음	낮음
IE (kW/cm)	< 1.0	> 1.0
Typical cathode emission	Thermal emission, 저압 아크	Field emission, 고압 아크
Luminous intensity	밝음	눈부심
Transparency	투명	불투명

Ⅲ. 실험장치 및 방법

1. 플라즈마트론

(1) 플라즈마트론 개발

플라즈마 화학반응에 의해 연료를 개질하기 위해서 안정된 동작을 하는 플라즈마 발생장치의 개발이 필요하였다. 최대출력이 2kW를 넘어서까지 동작할 수 있는 직류 아크 플라즈마트론을 개발하였다.

플라즈마 발생을 위해서는 여러 가지 방전 방식이 사용된다. 사용되는 전압의 주파수 특성에 따라 직류 및 교류 방전, 고주파 방전, 마이크로파 방전등으로 구별할 수 있다. 이 가운데 고주파 방전과 마이크로파 방전의 경우는 고가의 전원을 필요로 하는 문제가 있다. 산업적 응용을 위해서는 직류 혹은 저주파의 교류를 사용하는 것이 필요하다.

직류방전 가운데 특수한 진공장치가 필요 없이 대기압에서 작동이 가능하여 산업적 응용이 널리 이루어지는 것은 코로나방전[9]과 여러 종류의 아크방전이다 [2-4]. 배기가스의 정화처리를 위하여 사용되는 경우, 코로나방전을 이용한 장치는 배기구에 설치되어 사용되는 것이 일반적이다. 아크 방전 장치는 이에 비해 엔진의 선단이나 배기구 양쪽에 모두 사용될 수 있다. 참고문헌 [9]의 저자들에 따르면 코로나 장치만으로는 충분한 효과를 거둘 수 없고, 촉매와 결합했을 때 내연기관으로부터의 오염물질을 70% 제거하는 것으로 알려졌다. MIT에서 개발된 다른 아크 플라즈마트론 장치의 경우에는 엔진 선단에 설치되어 수소농후가스로 연료를 개질시켜 사용하여 내연기관으로부터의 유해 배기가스를 90% 이상 저감시키는 것으로 보고되었다[4, 5].

현재까지 수많은 대기압에서 동작하는 플라즈마트론 장치에 대한 연구가 이루어져 왔다. MIT의 과학자들은 냉음극을 갖고 자장에 의해 회전하는 아크로 구성된 직류아크 플라즈마트론으로 연구를 시작하였다[10]. 이후에 통상적인 펄스형 장치로 대체하였고 전극의 침식을 막기 위한 개량이 이루어졌다[11, 12].

고주파나 마이크로파를 이용한 플라즈마트론의 경우는 전극이 직접 플라즈마

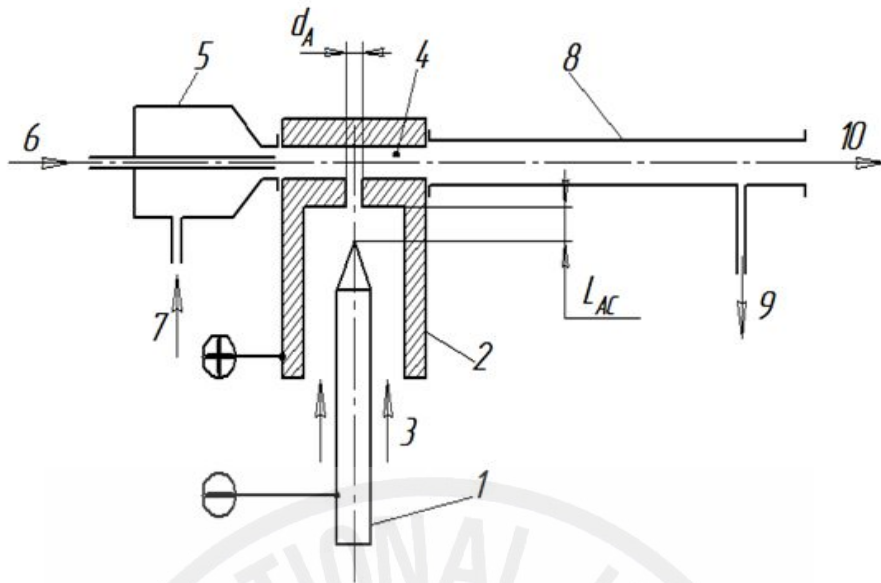
에 노출되지 않아도 되므로 전극의 침식문제가 없어 수명이 길고 플라즈마가 오염되지 않으며 $T_e/T_{gas} \sim 10^2$ 정도로 플라즈마의 비평형도가 높아 기체의 활성도가 높은 장점이 있다. 그러나 앞서 말한 장치의 가격 문제 이외에도 플라즈마트론의 평균 온도가 4,000~6,000 K 로 높고, 전자파의 인체 유해성, 전원의 복잡성 등의 문제가 있다.

따라서 대기압에서 동작하는 직류 플라즈마트론이 낮은 온도에서 충분한 활성도를 보일 수 있고 오염이 적은 플라즈마를 생산하고 수명이 충분하다면 가장 이상적이라 할 수 있고 본 연구에서는 이런 방향으로 연구가 추진되었다.

(2) 직류 아크 플라즈마트론

1) 직류 아크 플라즈마트론의 개요

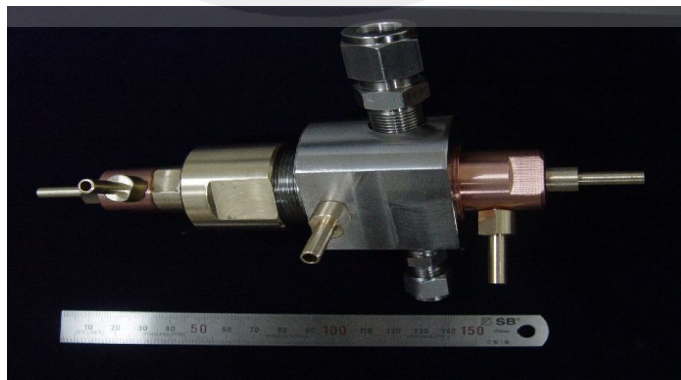
직류 아크 플라즈마트론의 기본 구성은 [그림 3-1]에 보이는 바와 같이 열전자방출형 봉형 음극과 수냉식인 노즐형 양극이다. 음극과 동축인 양극유로에 90°로 연결된 기능유로는 노즐형을 이룬다. 이러한 구조의 선택은 1차적으로 플라즈마 방전의 개시영역이 기능유로와 분리되도록 하여 개질반응이 일어날 때 전극의 오염을 막을 수 있게 하는 것이다. 또 방전전류가 집중되는 양극점(anode spot)을 양극 노즐의 바로 후방에 위치하도록 하여 양극점을 확장시킬 수 있고 따라서 양극점의 전류밀도를 낮추고 침식율(erosion rate)을 열음극의 수준으로 낮추어 플라즈마트론의 수명을 늘이는 것이 목적이었다. 플라즈마트론은 음극주변에 보호기체(Ar)을 도입하는 관 3과 유로 2에 기체를 공급하는 관 7이 설치된다. [그림 3-2], [그림 3-3] 실제 개발된 직류아크 플라즈마트론의 사진이다.



[그림 3-1] 직류아크 플라즈마트론 개념도



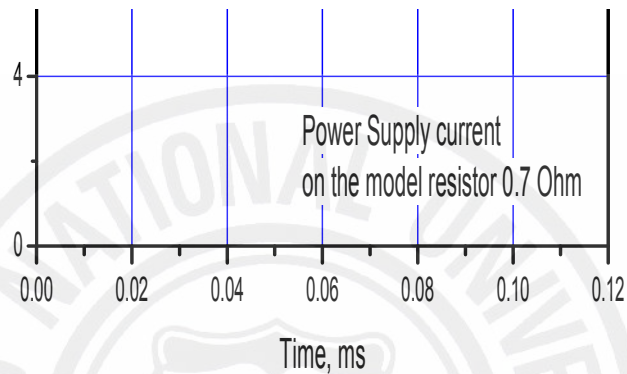
[그림 3-2] 플라즈마트론의 동작 사진



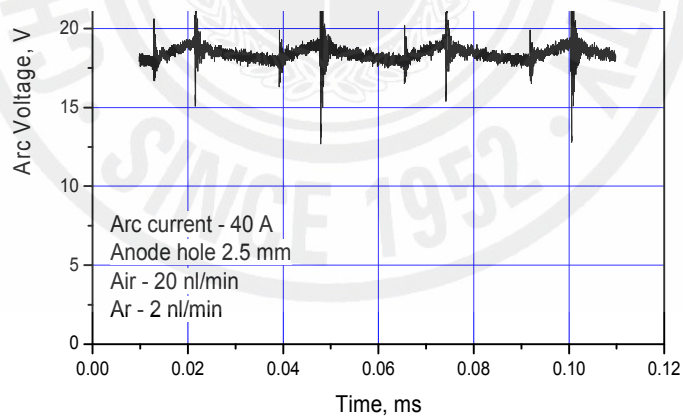
[그림 3-3] 개량형 플라즈마트론 사진

2) 플라즈마트론의 전원

플라즈마트론의 전원으로는 우선 90V, 350A 출력의 Inverter DC TIG 용접기를 사용했다. 이 전원장치에는 아크 개시를 위한 고전압 고주파 발진기가 붙어 있다. 이 전원의 전류파형을 [그림 3-4]에 전압파형을 [그림 3-5]에 보인다. 전압과 전류에는 교류성분이 나타나고 있지만 그 크기가 작아서 전원으로 사용 가능하였다. 20kHz에 해당하는 노이즈는 방전개시용 고전압 펄스의 영향이다.



[그림 3-4] DC power supply의 전류특성



[그림 3-5] DC power supply의 전압특성

2. 연료개질장치

디젤의 개질은 1차적으로 DC방전을 이용한 개질 반응실로 구성된 플라즈마트론 연료개질 장치를 사용하여 수행되었다. 플라즈마 발생장치의 역할은 플라즈마를 발생시켜 개질 반응실의 디젤과 공기의 부분산화반응(반응 (3-1))을 점화하는 것이며 반응실의 역할은 디젤/공기 혼합물의 체류시간을 증가시켜 저온 플라즈마 발생장치에서 시작된 디젤의 부분산화반응이 완결되도록 하여 개질가스의 H₂/CO 함량을 최대화 하는 것이다.



(3-1)

(1) 디젤유 및 분무장치

본 연구에서 사용된 Diesel 연료는 S사 제품이었으며 그 성분은 CHN-1000 Elemental Analyzer(LECO Co., U.S.A.)와 SC-432DR Sulfur Analyzer(LECO Co., U.S.A.), 발열량은 Parr 1261 Calorimeter(Parr Co., U.S.A.)를 사용하여 분석하였다. <표 3-1>에서 볼 수 있듯이 사용된 Diesel의 수소 함량은 13.3%였다. 일반적으로 Diesel의 발화온도는 300~450°C로 보고되어있다.

<표 3-1> 사용된 디젤유의 성분 및 발열량 분석결과

원소함량(wt.%)				발열량 (Kcal/kg)
C	H	N	S	
85.25	13.30	0.11	0.03	10,900

디젤연료는 40ℓ 부피의 가압탱크에 저장되어 있고 유량계를 통하여 개질 반응기의 노즐로 이송되어 디젤/공기 혼합물이 미세한 액적의 상태로 분무되었다. 노즐은 Spraying System Co.의 2유체 미세액적화(atomizing)노즐을 선택하였다. 유량은 가압탱크의 압력 즉 액체의 압력과 미세 액적화에 사용되는 기체의 압력에 의해 결정된다. 또한 액적의 크기도 액체, 기체 압력에 따라 달라진다. 가압과

미세 액적화에 사용되는 기체의 압력은 regulator를 사용하여 조절하였다. 2유체 노즐에는 이 밖에도 액체 공급의 개폐를 조절하는 pneumatic 스위치가 달려 있어 그 동작을 위한 cylinder 기체를 공급해야 한다. 전체를 조절하는 콘트롤 패널이 제작되었고, 여기에는 각 기체의 압력을 볼 수 있고 동작 시간을 미리 설정할 수 있도록 하였다. 최고 5개까지 노즐을 사용할 수 있게 제작하였고 노즐의 앞단에는 개질 반응기의 압력 상승에 의한 역류를 방지하기 위해 check valve가 설치되었다.

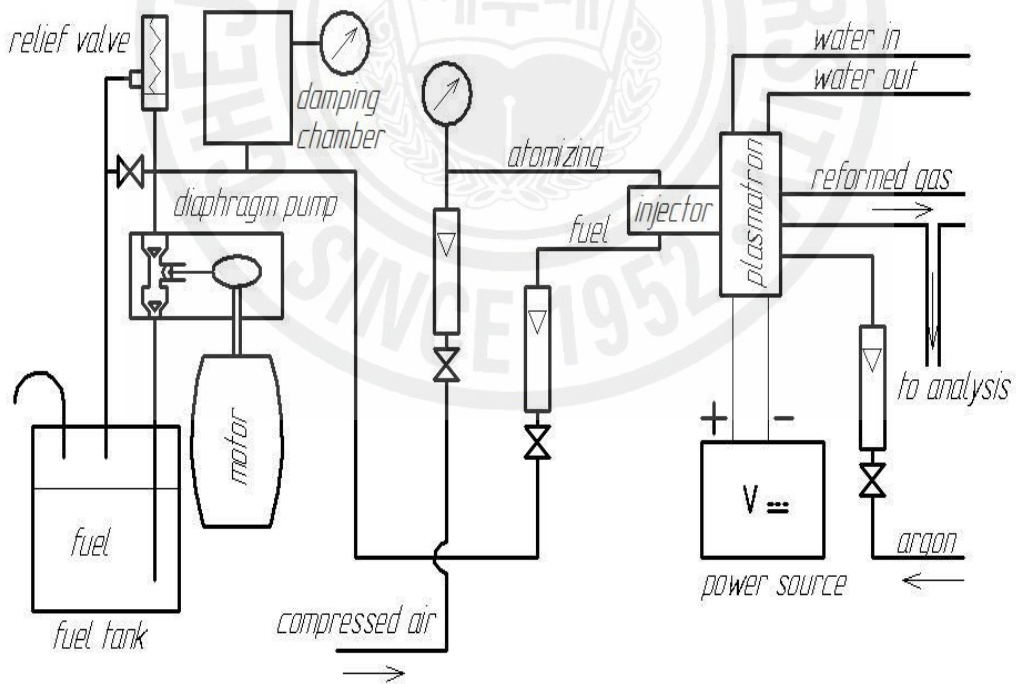
(2) 연료 개질시스템

[그림 3-6]에 보이는 이 시스템은 고압디젤 공급장치와 노즐, 혼합챔버 그리고 개질챔버로 구성되었고 두 챔버 사이에 플라즈마트론을 설치하였다. 이 시스템에서 연료/공기 혼합기체는 플라즈마트론과 개질챔버에서의 고전압방전에 의해 착화되도록 만들어졌다.

그러나 플라즈마 개질 반응에 따른 플라즈마트론 내부압력의 증가에 의해 노즐을 통한 연료의 분무가 불규칙해지는 현상이 때때로 일어났고, 이러한 폐단을 개선하기 위해 체적유동방식의 격막펌프 (천세산업, KEMPION KHV-325-STs, 유량 0~360cc/min, 최고 작동압 25기압)로 연료를 가압하여 노즐에서 분사되도록 설치하였다. 격막의 운동에 따른 유량의 급변을 막기 위하여 완충챔버 AC-S15A (chamber volume $V=500$ cc, working pressure $P \leq 10$ atm)가 유로에 병렬 설치되었다. 이전 시스템에서 양질의 미분화된 액적이 노즐로부터 분출되는 것을 확인할 수 있어서 혼합챔버를 제외하고, 노즐을 플라즈마트론에 직결하였다. [그림 3-7]에 개량된 시스템의 개요를 보이고 [그림 3-8]에는 플라즈마트론을 사용한 개질장치의 사진을 보인다. 여기서 개질챔버는 개질온도의 유지를 위해 직경을 내경 12 mm로 줄였고 길이는 550 mm로 했다.



[그림 3-6] 최초 제작된 플라즈마트론 연료개질 시스템



[그림 3-7] 체적유동 펌프가 달린 개량된 연료개질 시스템의 개요



[그림 3-8] 플라즈마트론과 결합된 연료개질 장치

연료개질의 목적은 내연기관의 연료로 사용되어 연소특성을 개선함으로써 공해물질의 배출을 저감할 수 있고, 배기가스의 매연저감촉매를 재생할 수 있는 합성 기체(H_2+CO)를 얻는데 있다. 연료가 포함된 혼합기체의 화학반응은 다음과 같이 일어난다.



여기서 (3-2)의 반응은 완전산화에 해당하고, (3-3)의 반응은 불완전산화에 해당한다. 수소를 포함한 개질가스를 생성하는 반응은 (3-3)의 반응에 해당한다. 여기서 최대 25%의 수소와 CO를 얻을 수 있다. 비중이 0.8 g/ml 이고 부피가 212 cc 인 디젤연료 1몰의 무게는 170 g 에 해당한다. 대기중에 21.0 vol.%가 존재하는 산소를 고려하면 (3-3)반응에 필요한 공기의 양은 28.3 mol 이다. 이것은 634 nl 에 해당하고, 반응에 적절한 공기의 유량, Q_{AIR} 와 연료유량, Q_F 의 비는 다음과 같다.

$$Q_{AIR} [\text{nl/min.}] \approx 3Q_F [\text{cc/min.}] \quad (3-4)$$

개질 가스의 분석은 가스 크로마토그래프(HP 5890A), RBR-Ecom KD gas analyzer, GASTEC Detector tube(Carbon Monoxide CO, 1- 50% range) 등에 의해 실행했다.

저온 플라즈마 연료개질장치의 성능은 다음과 같은 여러 가지 정의에 의하여 나타내었다.

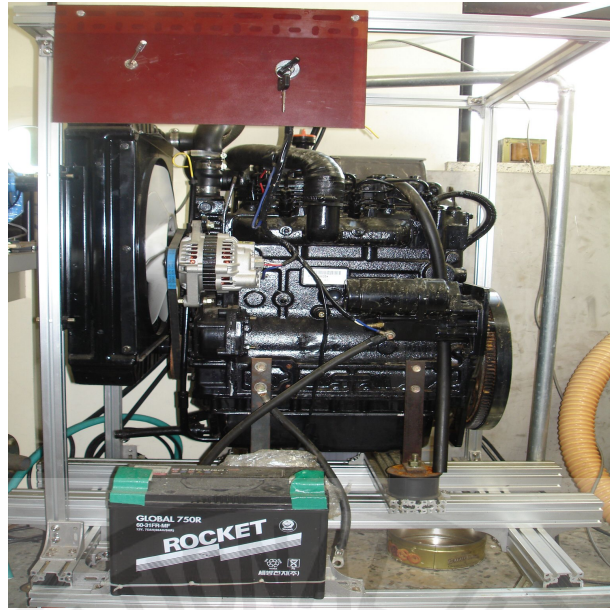
- H₂ 농도 (%)
- H₂ 수율 = $\frac{\text{개질가스에 포함된 H 양}}{\text{연료에 포함된 H 양}}$

플라즈마는 높은 에너지의 전자를 생성하며 이 전자는 여러 가지 종류의 충돌, 즉 Ionization, Dissociation, Excitation, Attachment 등에 의하여 반응성이 큰 라디칼과 이온을 생성시킨다. 저온에서도 촉매를 사용하지 않고도 반응속도가 높으며 촉매반응에서는 촉매의 표면에서만 반응이 일어나지만 플라즈마는 방전이 차지하는 모든 체적에 걸쳐 반응이 일어나기 때문에 반응기가 Compact한 것이 장점이다. 이러한 장점으로 인하여 플라즈마는 탄화수소의 전환반응에 이미 1987년부터 적용되어 왔다[24].

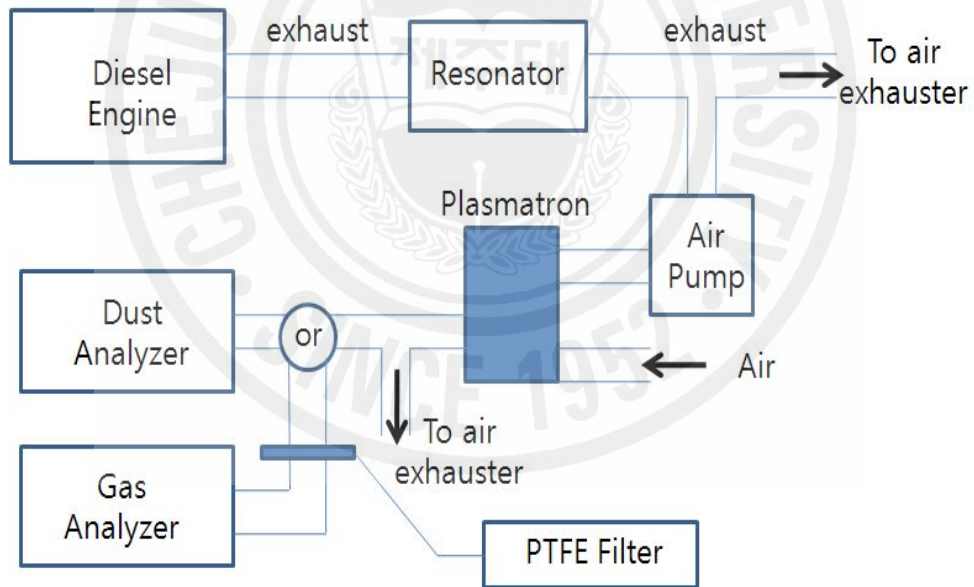
(3) 플라즈마트론의 엔진 적용 실험

1) 개질가스 첨가에 의한 배기가스 중 질소산화물 농도 변화

플라즈마트론에 의해 생산된 개질가스를 Dover B10Hx20/1P-SC-S 열교환기를 통하여 40 °C 이하로 냉각시킨 후, 국제종합기계에서 생산한 4기통 4행정 Cummins 엔진 (모델 3T90LT)의 공기 흡입구에 연결하여 엔진에 첨가하였다. 엔진으로 부터의 배기가스는 RBR-Ecom KD gas analyzer를 사용하여 분석하였다. 엔진의 배기량은 1.8ℓ로서 1,000rpm을 경우 약 100 m³/h의 배기가스가 방출된다. 엔진을 가동한 후 20-30분 공회전시켜 가열한 뒤 질소산화물의 배출량을 재고, 개질 가스를 첨가한 후 측정을 하여 비교하였다.



[그림 3-9] 설치된 디젤엔진 3T90LT-AC



[그림 3-10] 플라즈마트론에 의한 입자상 물질 저감 실험장치개요

2) 플라즈마트론 적용에 의한 배기 중 입자상 물질의 저감

플라즈마트론을 엔진 후단에 적용할 때, 입자상 물질의 저감을 조사하였다. 장치의 개요는 [그림 3-9]에 보인다. 엔진은 72 마력 규모의 4기통 4행정 direct

injection 엔진(배기량 2,367 cc)을 사용하였다. 입상 물질의 측정에는 Sibata LD-6 dust analyzer와 5 μm 필터를 사용한 RBR-Ecom KD gas analyzer가 사용되었다. 측정은 엔진 가동 상태에서 플라즈마트론의 구동 전후의 입상 물질의 비교에 의하여 수행하였다.

3. 촉매 실험장치

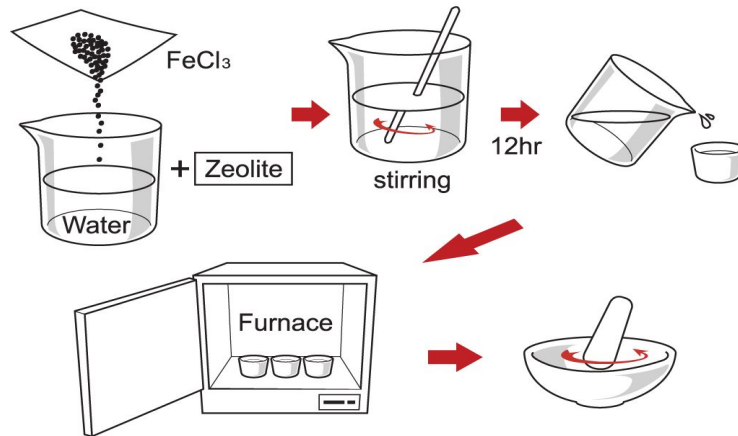
(1) 촉매합성

촉매합성을 위하여 사용된 전이금속은 Fe, Co, Pt였으며 담체는 ZSM-5 2종 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비: 23, 50)과 γ -alumina였다. 촉매는 Dry Impregnation(건식함침법) 방법으로 합성되었다. 합성된 촉매는 XRD, SEM을 통하여 특성을 분석하였다. 선별된 금속촉매를 분말상태의 ZSM-5와 하니콤에 담지하는 공정방법은 아래와 같다.

1) DI (Dry Impregnation)방법에 의하여 분말 ZSM-5에 담지하는 공정

Iron(III) Chloride[FeCl_3] 전구체로 금속성분 무게 기준하여 4% 용액을 만들고 ZSM-5 분말에 함침한 후 110°C로 2시간 승온하여 12시간 유지 후 400°C로 2시간 동안 승온 후 400°C로 3시간 유지시켜 소성하였다.

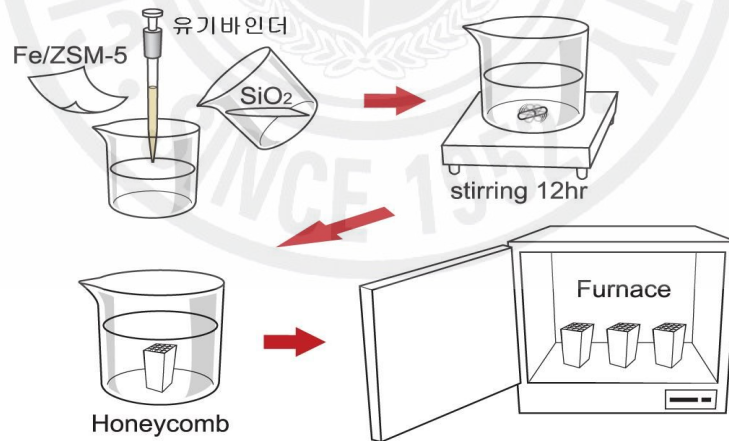
Co-Pt/ZSM5 촉매는 Pt salt [$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$]와 Cobalt(II)Nitrate [$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] ZSM-5 전체 3%(Co : Pt = 2.7% : 0.3%, Co : Pt = 2.4% : 0.6%, Co : Pt = 2.1% : 0.9%)용액을 만들고 ZSM-5 촉매에 함침한 후 110°C로 2시간 동안 승온하여 12시간 유지 후 400°C로 2시간 동안 승온 후 400°C로 3시간 유지시켜 소성하였다.



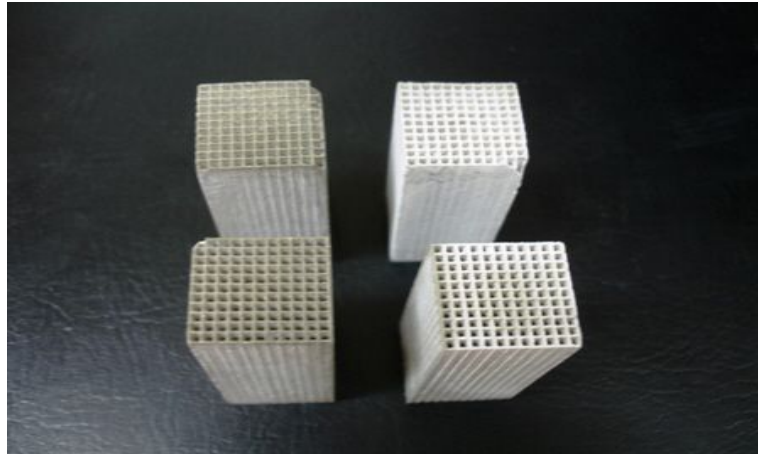
[그림 3-11] Dry Impregnation에 의한 분말촉매제조 방법

2) DI(Dry Impregnation)에 의하여 Honeycomb에 담지하는 공정

Dry Impregnation제조법으로 만든 Fe/ZSM-5, Co/Pt/ZSM-5 촉매를 유기바인더, SiO₂, DI Water 용액을 만들어 혼합한 뒤 Stirrer에서 하루 동안 교반시켰다. 교반 후 Cordierite Honeycomb에 코팅한다. Drying oven에서 110°C, 2시간 승온 110°C, 2시간 유지 400°C, 2시간 승온 400°C 3시간 소성시켰다.



[그림 3-12] Honeycomb 촉매 제조 방법

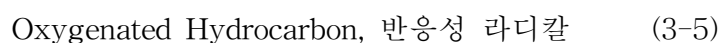


[그림 3-13] 촉매반응기용 촉매 담지 Honeycomb

(2) 촉매 반응실험

촉매제작 및 반응실험은 한국에너지기술연구원에서 수행되었다. [그림 3-15]는 본 연구에서 사용된 저온 플라즈마/희박탈질촉매 반응 시스템을 보여준다. 이 시스템에서는 모사가스를 사용하였는데 탄화수소(환원제)/N₂, NO/N₂, O₂/N₂ 가스를 미리 정하여진 유량에 따라 700 cm³ 부피의 혼합용기로 주입하고 예열한후 가열된 모사가스를 후단의 저온 플라즈마 반응기를 거치거나, 이 저온 플라즈마 반응기를 거치지 않고 촉매 반응기로 직접 이송하였다. 환원제와 NO의 농도는 1000 ppm이고 산소농도는 2 또는 8.0%로 조절하였다.

저온 플라즈마 반응기는 배리어 방전 방식으로 내경 23 mm의 Pyrex 유리관과 이 유리관 내부의 중심에 위치한 외경 17 mm의 Pyrex 유리관으로 구성되었다. 전극은 내경 23 mm 유리관 외부의 구리 Mesh와 외경 17 mm 유리관 내부의 구리 Mesh로 전극을 구성하였다. 필요시 저온 플라즈마 반응기에서 저온 플라즈마를 발생시키고 아래의 반응 (3-5)를 일으켜 혼합가스중 NO가 NO₂로 산화되는 동시에 탄화수소는 환원력이 큰 Light Hydrocarbon, Oxygenated Hydrocarbon, 반응성 라디칼로 전환되도록 하였다.

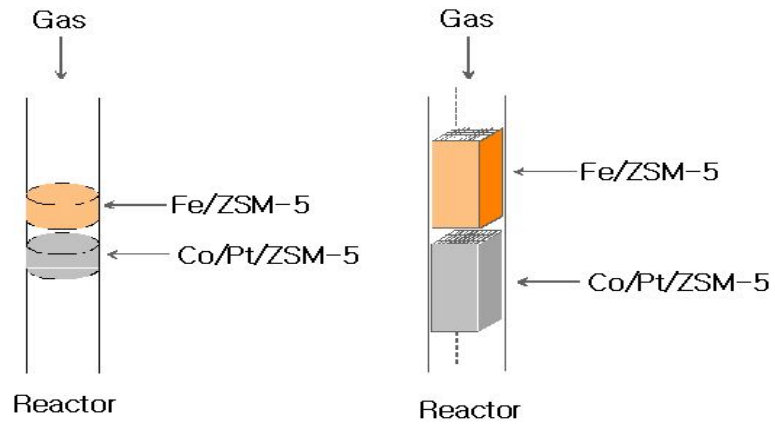


저온 플라즈마 반응기 후단의 촉매반응기는 내경 23 mm의 Pyrex 유리관으로 구성되었으며 1.0 g의 촉매를 5.0 g의 -40 mesh Silica Sand와 섞어 이 혼합물을 Glass Fiber 로 지지하였다.

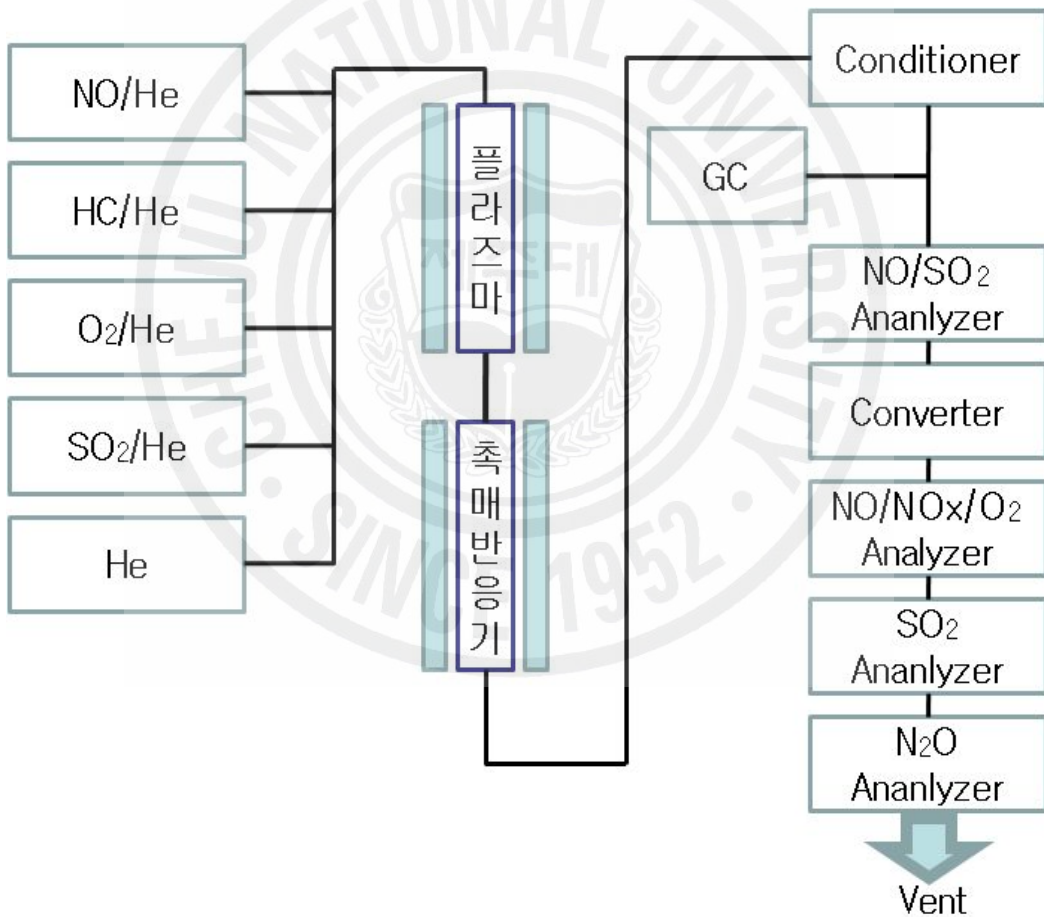
저온 플라즈마 반응기와 촉매반응기는 전기가열장치 내부에 위치하여 0~600°C 사이에서 반응온도를 조절할 수 있도록 하였으며 모사가스의 유량은 1.0 Nℓ/분이었다.

저온 플라즈마 반응기와 촉매반응기 출구에서의 모사가스의 성분은 NDIR 방식의 분석기를 사용하여 NO, NO₂, N₂O, CO, O₂ 농도를 분석하였다.

배기가스의 온도가 충분히 높지 않은 경우에는 배기가스에 포함되어 있는 NO의 일부를 NO₂로 산화시켜 NO_x 제거율을 증가시킬 수 있다[69]. 많은 연구자들에 의해 입증되었듯이 NO와 NO₂ 혼합물의 촉매 환원은 NO가 주성분인 경우보다 더 빠르다[70-76]. 지금까지 펄스코로나방전 및 유전체장벽방전과 같은 저온 플라즈마 기술과 SCR 촉매 공정을 결합하여 질소산화물의 제거효율을 향상시킨 많은 증거들이 보고 되어왔다[77-86]. 이와 같은 복합공정에서 배기가스가 저온 플라즈마 반응을 거치면 NO가 NO₂로 쉽게 산화되고, 이때 생성된 NO와 NO₂ 혼합물은 촉매에서 빠르게 N₂로 환원된다. 배기가스의 온도가 상온보다 매우 높을 때, 저온 플라즈마 반응기에서 NO를 NO₂로 효과적으로 산화시키기 위해서는 에틸렌이나 프로필렌과 같은 탄화수소 반응 첨가제가 필요한 것으로 보고되고 있는데[87], 탄화수소는 저온 플라즈마 반응기에서 여러 과정을 거쳐 포름알데히드, 일산화탄소 등의 유해 부산물을 생성시키기도 한다. 이러한 유해부산물 배출 문제는 저온 플라즈마-촉매 복합공정의 단점이 될 수도 있다.



[그림 3-14] 저온 플라즈마/희박탈질촉매 반응기



[그림 3-15] 저온 플라즈마/희박탈질촉매 반응 시스템

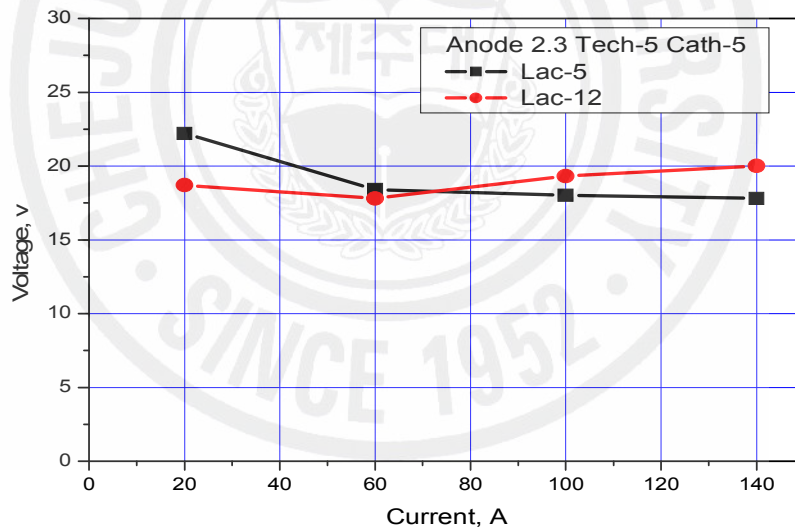
IV. 실험결과 및 고찰

1. 플라즈마트론 실험결과

(1) 플라즈마트론 특성조사

1) 직류아크 플라즈마트론의 전압-전류 특성

플라즈마트론의 특성을 조사하기 위해 전극간 간격($L_{AC} = 3-12$ mm), 양극이 기능유로에 연결되는 토출구 직경($\varnothing_A = 1-3.5$ mm), 음극과 기능유로에 도입되는 기체 유량 ($Q_{Ar} = 1-10$ l/min) 등의 변수를 바꾸어 가며 전압-전류 특성 (V-A Characteristics: VAC)을 조사하였다.



[그림 4-1] 전극간 간격에 따른 전압-전류 특성

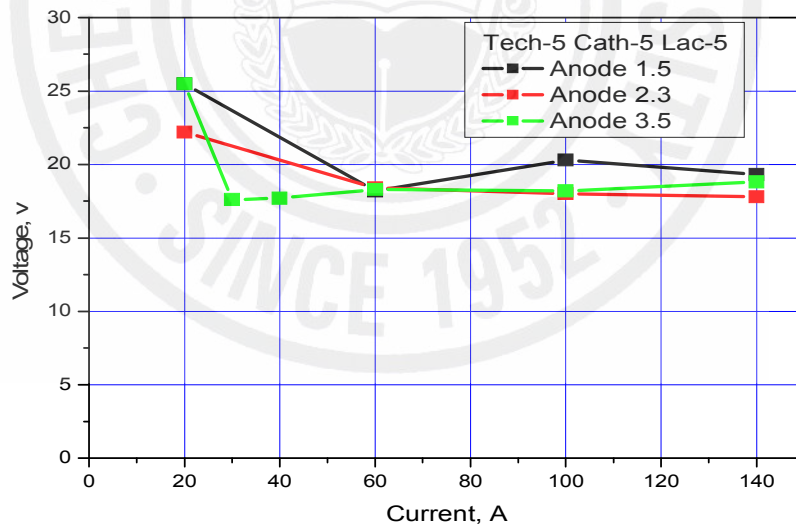
$\varnothing_A = 2.3$ mm, $Q_{ArCath} = Q_{ArTech} = 5$ l/min, $L_{AC} = 5$ and 12 mm.

[그림 4-1]에는 전극간 간격에 따른 전압-전류 특성을 보인다. 양극 노즐의 직경 $\varnothing_A = 2.3$ mm, 음극부의 기체유량과 기능유로의 기체유량이 각각 5 l/min

일 때, 음극과 양극 사이의 간격이 12 mm 일 때는 전류가 증가함에 따라 전압도 증가하는 경향을 보인다. 5 mm 일 때는 전류가 증가하면 전압이 감소하는데 플라즈마의 안정성과 전원과의 정합성 면에서는 이러한 특성이 유리하다.

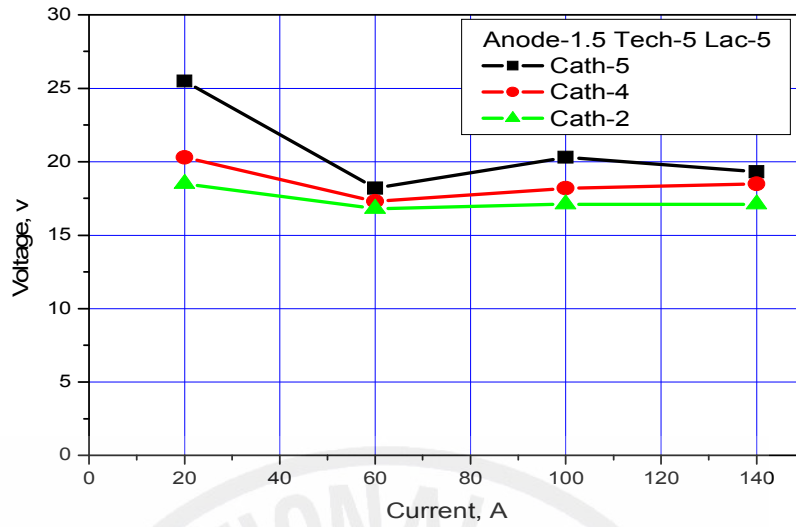
[그림 4-2]에서는 양극노즐의 직경에 따른 전압-전류 특성을 보인다. 전극간 간격을 5 mm, 음극부의 기체유량과 기능유로의 기체유량이 각각 5 l/min 일 때, 양극노즐의 직경을 1.5 mm, 2.3 mm, 3.5 mm 로 바꾸어 가며 전압-전류 특성을 조사하였다. 결과는 [그림 4-1]과 같이 노즐의 직경이 방전에 크게 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.

[그림 4-3]에는 음극부의 기체유량에 따른 전압-전류 특성을 나타낸다. 양극노즐의 직경 1.5 mm, 전극간 거리 5 mm, 기능유로의 Ar 기체유량을 5 l/min 로 고정하고, 음극부의 Ar 기체유량을 2, 4 그리고 5 l/min로 바꾸어 가며 전압-전류 특성을 측정하였다. 유량이 증가하면 같은 전류에서 전압도 증가하였는데, 낮은 전류영역에서는 이러한 변화가 컸지만 60 A 이상의 전류에서는 유량 변화의 영향이 15% 이하의 적은 값을 보였다.



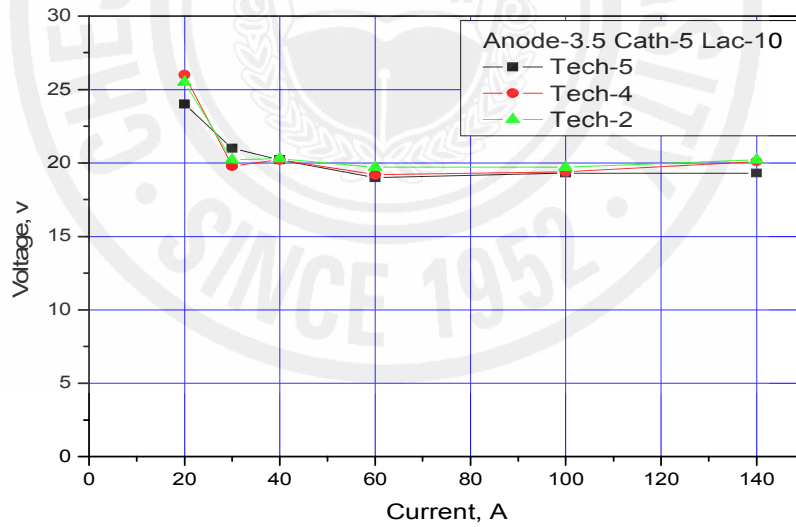
[그림 4-2] 양극노즐의 직경에 따른 전압-전류 특성

Q_{ArCath} and $Q_{ArTech}=5$ l/min, $L_{AC} = 5$ mm, $A= 1.5, 2.3$ and 3.5 mm.



[그림 4-3] 음극부의 기체유량에 따른 전압-전류 특성

$\varnothing_A=1.5$ mm, $L_{AC} = 5$ mm, $Q_{ArTech} = 5$ l/min, $Q_{ArCath} = 2, 4$ and 5 l/min.

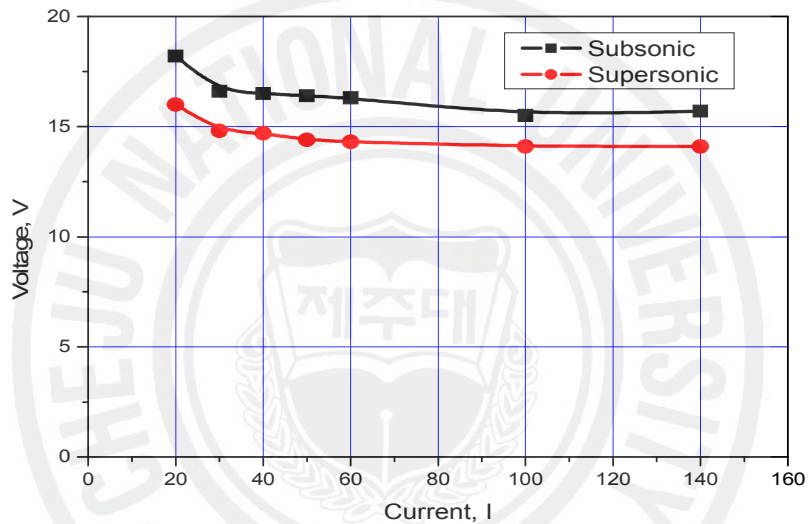


[그림 4-4] 기능유로의 Ar 유량에 따른 전압-전류 특성

$\varnothing_A=3.5$ mm, $L_{AC} = 10$ mm, $Q_{ArCath} = 5$ l/min, $Q_{ArTech} = 2, 4$ and 5 l/min.

[그림 4-4]에는 보다 큰 양극노즐의 직경과 전극간 거리에 대해 기능유로의 유량을 변화시키며 실험을 수행했을 때의 전압-전류 특성을 보인다. 양극노즐의 직경을 3.5 mm, 전극간 간격을 10 mm, 음극부의 Ar 기체유량을 5 ℓ/min로 하고 기능유로에 흐르는 Ar 기체의 유량을 2, 4 그리고 5 ℓ/min로 변화 시켰을 때에는 전압-전류 특성의 변화가 거의 없었다.

[그림 4-5]에는 기능유로의 기체 속도가 아음속일 때와 초음속일 때의 전압-전류 특성을 비교하여 보이고 있다. 초음속일 경우가 아음속인 경우에 비해 전압이 증가하는 결과가 나타났다.



[그림 4-5] 기능유로의 기체 속도가 아음속일 때와 초음속일 때의 전압-전류 특성, $\varnothing_A=2.5$ mm, $L_{AC} \sim 5$ mm, $Q_{Ar}=2$ ℓ/min, $Q_{Air}=10$ ℓ/min for subsonic air flow and $Q_{Air}=32$ ℓ/min for supersonic air flow at $P \sim 2.5$ atm.

2) 양극 침식율의 측정

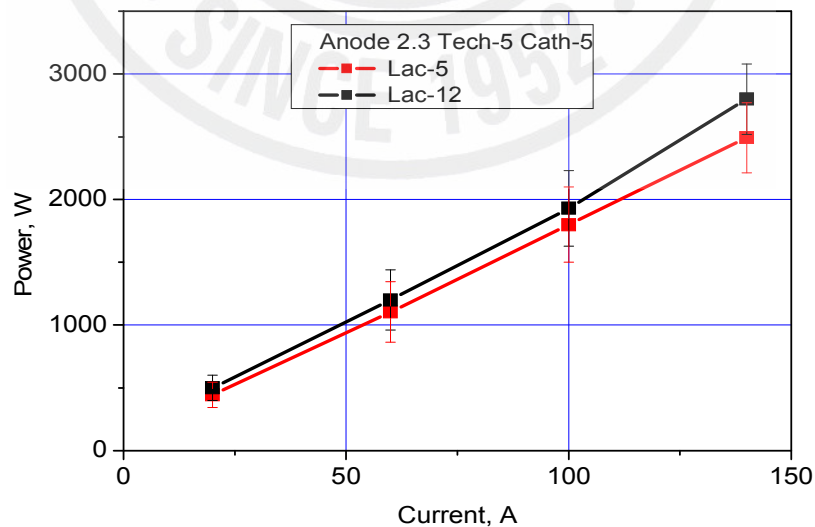
양극 침식율이 중량측정법에 의해 조사되었다. 실험 전의 양극 중량이 0.0001g의 정밀도를 가지고 측정되었다. 플라즈마트론을 수 시간 가동한 후 측정되었다. 양극의 침식율 \dot{m} 은 $\dot{m} = \frac{\Delta G}{I \cdot s}$ 으로 주어진다. 여기서 ΔG (단위 g)는 양극의 중량감소이고, I 는 Ampere로 표시된 아크전류, s 는 초로 표시된 플

플라즈마트론의 동작시간을 나타낸다. 실험에서 사용된 플라즈마트론의 동작 변수는 다음과 같다. 양극노즐 직경 2.5 mm, 전극간 간격 6 mm, $Q_{ArCath}=2\ell/\text{min}$, $Q_{AirTech}=10\ell/\text{min}$, 전류 50 A, 전압 16 V로서 출력 800 W의 조건이었다. 초기 양극의 중량은 25.8632 g 이었고 12 시간 동작 실험 후의 중량은 25.8621 g으로 ΔG 는 0.0011 g 이었다. 따라서 양극 침식율은 다음과 같이 계산되었다.

$$\dot{m} = 1.1 \times 10^{-3} / 50 \times 12 \times 3.6 \times 10^3 \approx 5.1 \times 10^{-10} \text{ g/C}$$

이 수치는 현재까지 알려진 유사한 직류 아크 플라즈마트론 가운데 가장 낮은 것으로, 개발된 플라즈마트론의 수명이 10^4 시간 이상으로 예상될 수 있는 것이다. 또한 양극의 침식율이 낮다는 것은 양극재료인 구리가 증발된 증기에 의한 플라즈마의 오염이 0.1 ppm 이하로 되는 것을 의미하여 플라즈마의 불순물 오염 저감의 면에서도 탁월하다.

제작된 플라즈마트론의 특성을 조사하였다. [그림 4-6]에 모형 4 플라즈마트론의 운전 전력을 보인다. 양극 구멍의 직경은 2.3 mm 이었고, 알곤 유량은 약 2.5 nℓ/min. 이었다. 전극간 간격을 각각 5 mm와 12 mm로 했을 때의 결과이다.



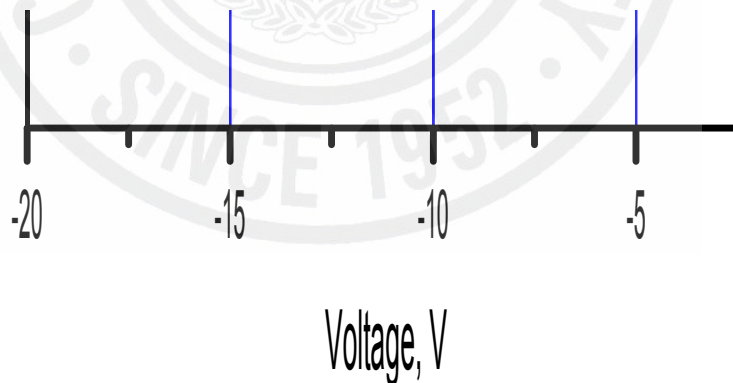
[그림 4-6] 플라즈마트론의 운전 전력

플라즈마트론은 [그림 4-6]에서 보이는 바와 같이 최대 2.8 kW에서 동작이 가능하였고, 안정된 동작을 보이는 이때의 양극 침식율은 약 3.8×10^{-10} g/C 으로 측정되었다.

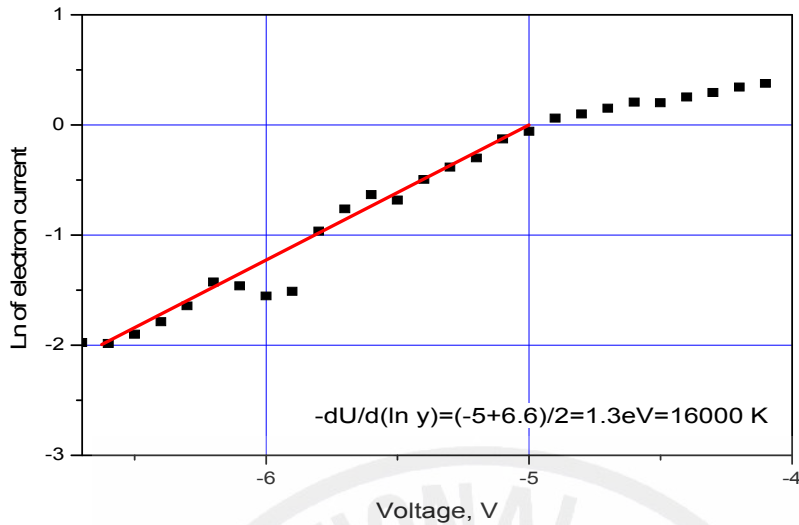
3) 플라즈마 특성 조사

랭뮤어 탐침을 이용하여 플라즈마트론 내의 방전 플라즈마에 대한 특성을 조사하였다. 탐침에 인가하는 전압을 변압기를 사용하여 바꾸어 주면서 플라즈마로부터 탐침에 흐르는 전류를 측정하였다. 전압과 전류는 Tektronix 3054-B 디지털 저장형 오실로스코프에 x-y 모드로 나타나도록 했다.

[그림 4-7]에는 양극점 근처에서 실행된 탐침측정의 결과 중 하나인 전압-전류의 관계를 보인다. 이 측정의 경우에 전극간 거리는 7 mm, 양극노즐의 직경 2.5 mm, $Q_{Ar} = 2$ l/min, $Q_{Air} = 30$ l/min 이었고, 기능유로의 기체압은 2.5 atm 으로 공급되었으며 기능유로의 유속은 초음속으로 계산되었다. 0.3 mm 직경의 금선으로 제작된 탐침의 길이는 3 mm로 그 표면적은 약 2 mm²이다. 플라즈마트론은 50 A의 전류와 18 V의 전압으로 동작하였고 출력은 900 W 이었다. 측정의 결과를 보면 플라즈마 퍼텐셜은 약 -10 V임을 알 수 있다. [그림 4-8]은 탐침전류의 선형 부분을 반대수(semi-log) 그래프로 나타낸 것이다.



[그림 4-7] Langmuir probe로 측정된 플라즈마 특성



[그림 4-8] Langmuir probe로 측정된 전류-전압 특성의 Semi-log plot

측정된 값으로부터 전자의 온도와 밀도를 다음과 같이 계산할 수 있다.

가) 전자 온도

전자 에너지 분포는 electron current에 의해 유도할 수 있다. 전자에너지 분포식은 아래 식으로 표현할 수 있다.

$$f_e(E) = \frac{-4}{A_p e^2} \left(\frac{m_e (V_{plasma} - V)}{2e} \right)^{1/2} \frac{d^2 I_e(V)}{dV^2}$$

여기서 E 의 단위는 eV이고, 전자에너지분포함수 $f_e(E)$ 의 단위는 $m^{-3} eV^{-1}$ 이다. 전자에너지 분포함수는 에너지가 E 에서 $E + dE$ 사이의 전자들의 숫자로 주어진다.

만약에 전자에너지분포가 맥스웰 분포를 따른다고 하면 위 식은 두 번 적분 되어진다. 그리고, 프로브의 포텐셜 함수처럼 electron current는 아래의 플라즈마 포텐셜 voltage에 대하여 찾을 수 있다.

$$I_e(V_{probe}) = I_{e,sat} \exp\left(\frac{-e(V_{plasma} - V_{probe})}{kT_e}\right)$$

$$\therefore T_e = - \frac{V_{plasma} - V_{probe}}{\ln I_{e,sat} - \ln I_e(V_{probe})} = - \frac{du}{d \ln I}$$

나) 전자 밀도

플라즈마 밀도를 가장 잘 측정하는 것이 ion saturation 지점에서 얻는 것이다. 전자밀도를 측정하는 것은 전자의 saturation current로부터 얻어진다. Ion current 측정과 달리 전자 current 측정은 플라즈마에서의 프로브에 의한 영향에 독립적이지 않다.

따라서 전자밀도는

$$n_e = \left(\frac{4I_{e,sat}}{e\pi dl}\right) \cdot \sqrt{\pi m_e / 8kT_e} = 4 \times [10^{15} I_{e,sat} / (\pi dl \sqrt{T_e})] (m^{-3})z$$

이다. 여기서 $I_{e,sat}$ 는 saturation current이고, dl 은 프로브의 직경이다.

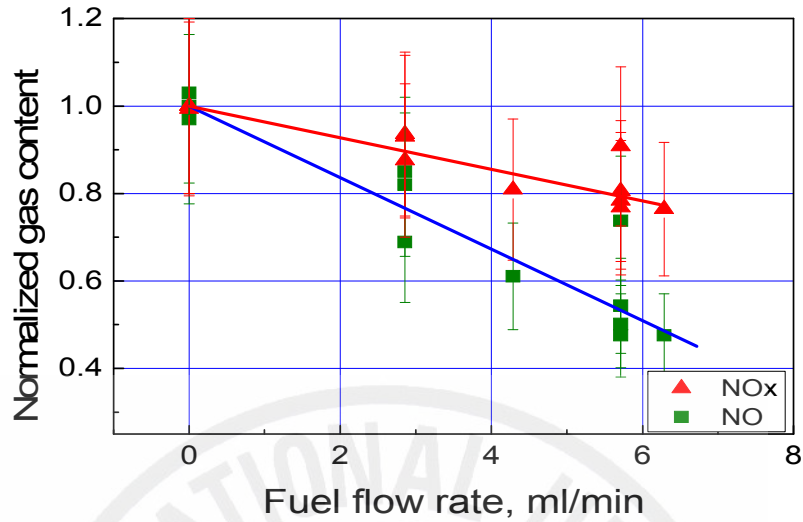
계산된 전자온도 T_e 는 약 1.3 eV, 플라즈마 밀도는 $3 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ 이었다. 플라즈마 밀도의 값은 대기압 플라즈마로서는 낮은 편인데, 측정위치가 아크방전의 주변부이기 때문으로 생각된다. 중심부에서는 높은 온도로 인해 탐침의 침두부가 용융을 일으키는 문제 때문에 측정이 불가능했고, 추후 광학적 방법에 의한 측정이 필요하다.

(2) 플라즈마트론의 엔진 적용

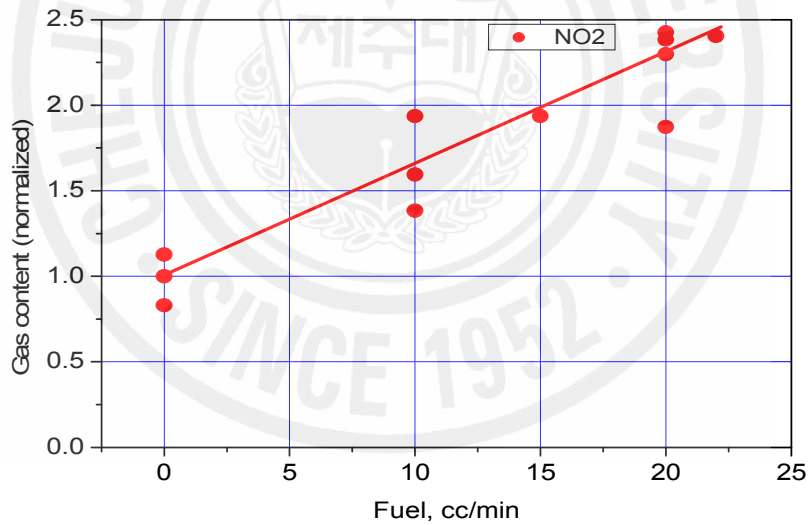
1) 개질가스 첨가에 의한 배기가스 중 질소산화물 농도 변화

처음에는 플라즈마트론을 통과하는 적절한 연료 첨가치가 4-6 cc/min로 추정하고 실험을 수행하였는데, 첨가치를 증가시키는 바에 따라 NOx 감소가 지속되었

으므로 첨가치를 늘려 실험하였다. 결과를 [그림 4-9], [그림 4-10]에 보인다.



[그림 4-9] 개질가스 첨가량에 따른 NO, NOx 농도 변화



[그림 4-10] 개질가스 첨가량에 따른 NO₂ 농도 변화

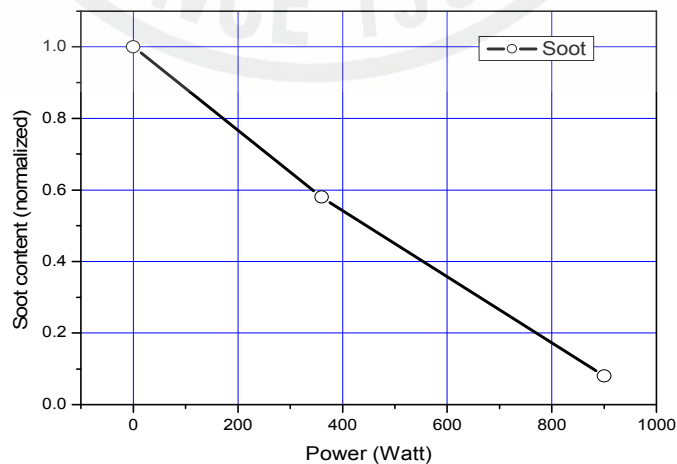
여기에서 보이는 바와 같이 NO와 NOx는 개질가스 첨가의 증가와 더불어 감소한다. 이 결과는 이론적 예견과 다르게 나타났다. 결과에 따르면 22 cc/min의 연료가 개질되어 첨가되었을 때, NO는 최대 50% 이상 감소하였고, 개질가스가 첨가되지 않았을 때 320 ppm이었던 NOx는 25% 감소하여 240 ppm으로 되었다.

개질가스에 존재하는 수소 이외의 기체의 영향인 것으로 여겨진다. 반면 처음 약 45 ppm이던 NO₂는 2.4 배로 증가하였다. 이러한 변화는 NO_x의 전체적 감소라는 의미 이외에도 이후의 촉매에서의 환원반응에 유리한 결과이다.

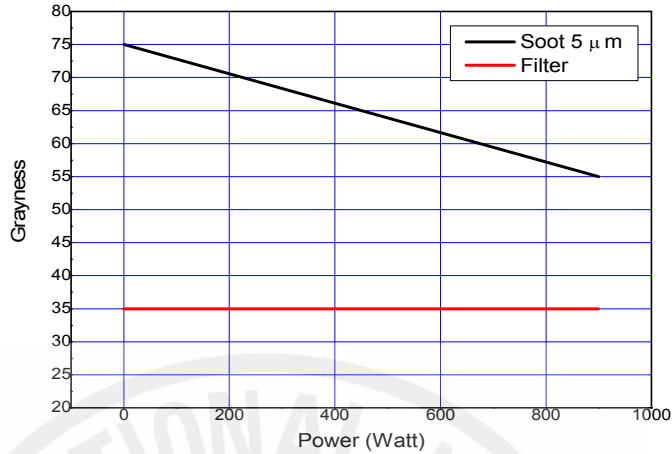
2) 플라즈마트론 적용에 의한 배기 중 입자상 물질의 저감

플라즈마트론의 동작전력에 따른 배기가스 중 입자상 물질의 변화를 [그림 4-11]에 보인다. 결과에 따르면 입상 물질은 플라즈마트론의 가동에 의해 감소하며, 전력에 비례해서 감소한다. 구동전력이 900 W일 때 입상 물질은 초기값의 10% 이하로 감소하였다.

RBR-Ecom KD gas analyzer를 사용한 입상 물질의 검출에는 SM 타입의 Millipore PTFE 5.0 μm 필터가 사용되었다. 단면적 50 mm²의 필터를 4.89 l의 기체가 통과하였을 때, 필터에 입상 물질이 포집되고 이에 따른 필터의 흑화도 (Gray scale) 변화에 의해 입상 물질의 농도가 측정된다. [그림 4-12]에 따르면 필터의 초기 흑화도는 35였고, 5 μm 이상의 크기를 갖는 입상 물질에 의한 흑화도는 플라즈마트론을 적용 안했을 때의 75에서 900 W의 경우에 55로 감소하는 것을 볼 수 있다. 상대적으로 흑화도의 변화가 적은 것은 배기가스에 포함된 입상물질의 크기가 5 μm 이하인 것의 비율이 많은 것을 의미하고 있고, 플라즈마트론에 의한 산화작용에 의해 크기가 작은 탄화수소가 주성분인 입상 물질이 보다 효과적으로 제거되는 것을 시사한다.



[그림 4-11] 플라즈마트론 동작전력에 따른 입상물질의 변화
(LD-6 dust analyzer)



[그림 4-12] 플라즈마트론 동작전력에 따른 입상물질의 변화 (KD gas analyzer)

3) 디젤 엔진에 수소 첨가의 영향

본 실험의 목적은 [그림 3-7]의 플라즈마 연료개질 시스템에서 생성된 H_2 농후 개질가스를 디젤엔진에 연소용 공기와 같이 주입함으로써 매연과 NO_x 의 발생을 저감하는 기술을 개발하는 것이었다. 엔진에서의 연소에 있어 수소 첨가의 영향을 파악하고 적절한 개질가스의 투입량을 결정하기 위해 연소과정에 수소를 첨가하여 배기에의 영향을 살펴보았다.

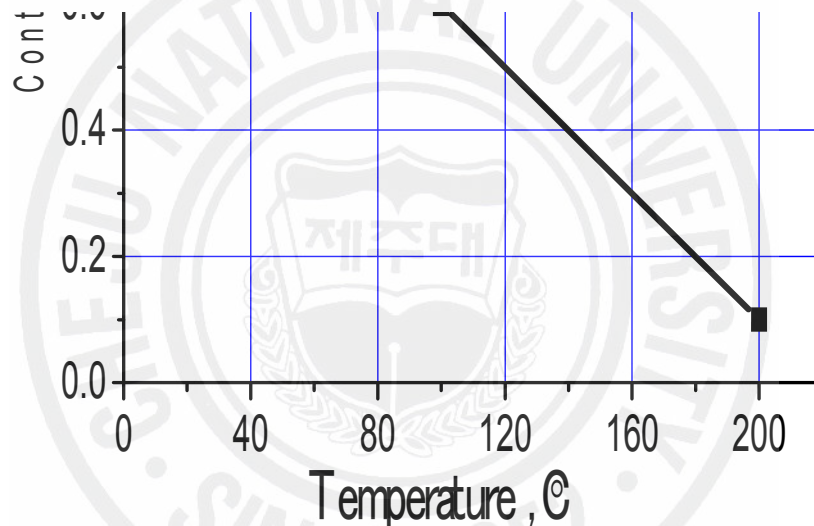
본 실험에서는 72 마력 규모 Direct Injection식 엔진을 사용하였다. 엔진은 4기통 4행정 엔진이었다. 연료 소비율은 $230 \text{ g/Ps} \cdot \text{h}$ 이고, 공회전속도 650 rpm, 배기량 2367 cc이다. 배기가스의 NO_x 농도는 160~200 ppm이었다.

연료예열에 의한 개질 반응에의 영향이 조사되었다. 사용된 플라즈마트론 모형 4는 양극 구멍의 직경 1.5 mm, 전극간 간격 1.5 mm, 음극 보호용 알콘의 유량 $2.0 \text{ n} \ell / \text{min}$, 아크 전류 $I \geq 50A$ 이었다. 1차적으로 연료의 공급을 5 cc/min 으로 하고 공기의 유량은 $5 - 30 \text{ n} \ell / \text{min}$ 으로 하였다. 공급되는 연료는 플라즈마트론에 들어가기 전 250°C 까지 예열을 할 수 있도록 하였다. 예열이 개질에 미치는 영향을 [그림 4-13]~[그림 4-15]에 보인다.

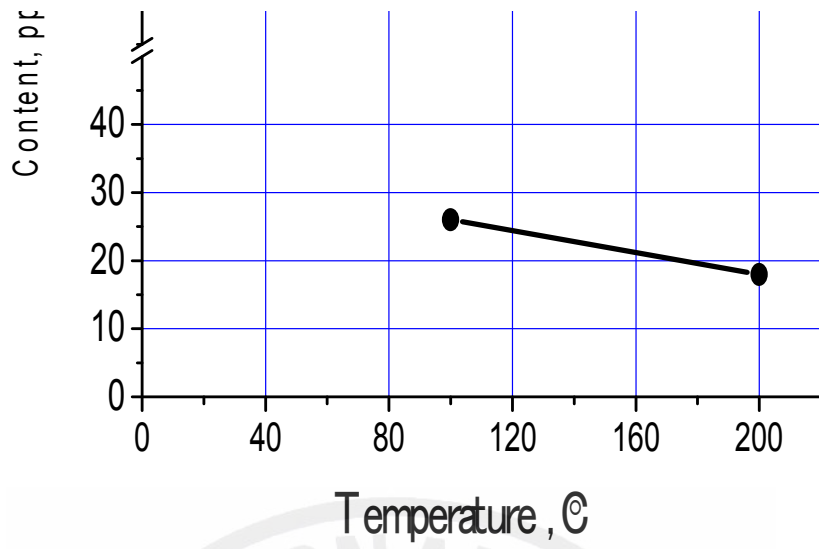
상온에서 유입 공기량 $Q_{AIR} = 7 \text{ n} \ell / \text{min}$ 일 때, 21 %인 산소는 개질에 의해

0.5 - 0.8%로 되었고, CO 산출량은 1.3 %였다. 200°C로 예열하고 $Q_{AIR} = 8.9$ nℓ/min 일 때 안정 연소를 보였고 산소는 0.1%, CO는 3%, CxHy는 0.85%, NOx, NO 그리고 NO₂는 각각 840, 820, 18 ppm 이었다. 예열온도가 상승함에 따라 CO의 발생량이 증가하는 것은 보다 효율적인 산화가 이루어진 결과로 볼 수 있다.

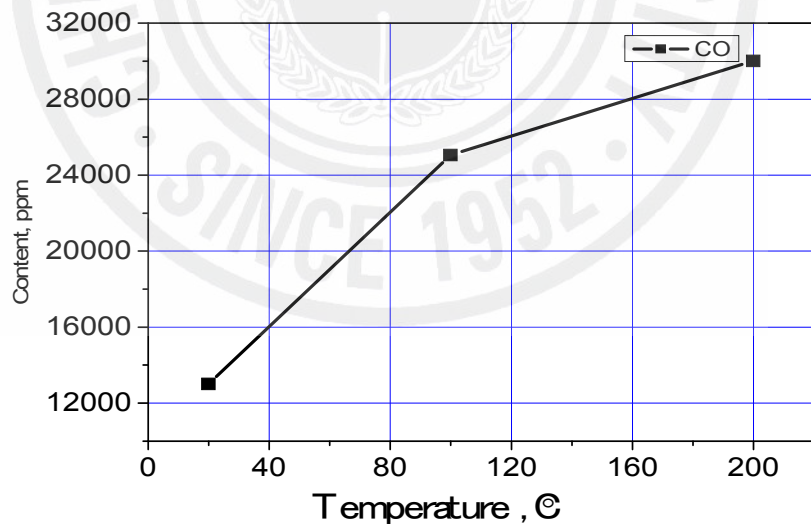
플라즈마트론 동작전력에 따른 개질 반응에의 영향을 CO 농도를 기준으로 조사하였다. 결과를 [그림 4-16]에 보인다. 이 결과는 개질반응이 플라즈마트론의 동작전력에 크게 의존하지 않는 것을 보여주고 있다. 따라서 가능한 낮은 전력에서 운전하는 것이 효율을 높이는데 유리하다는 것을 알 수 있다.



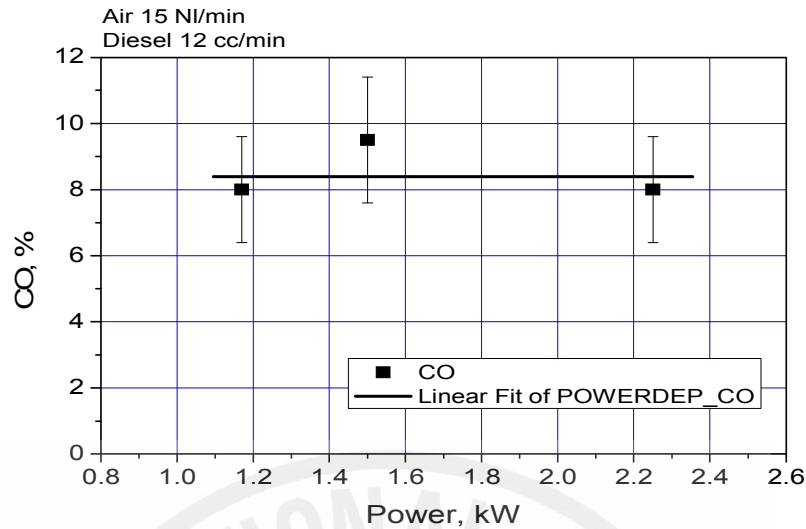
[그림 4-13] 예열 온도에 따른 개질가스의 산소 및 탄화수소 농도



[그림 4-14] 예열 온도에 따른 질소산화물 농도



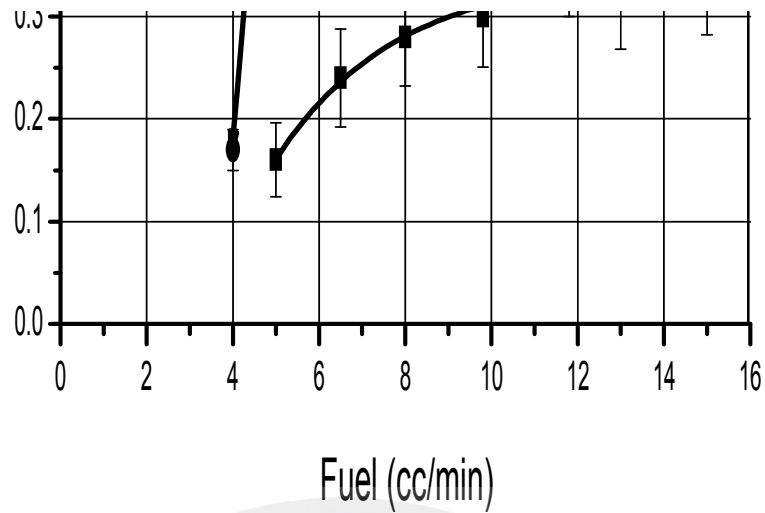
[그림 4-15] 예열온도에 따른 개질가스 CO 농도 변화



[그림 4-16] 플라즈마트론 동작전력과 개질반응

플라즈마트론에 의한 연료 개질에 공기/연료 비율이 미치는 영향이 조사되었다. 이상적인 개질은 앞서 살핀 바와 같이 공기/연료가 3인 조건에서 일어날 것으로 예상되었다. 플라즈마트론의 전류를 100 A, 즉 동작전력 1.5 kW의 조건에서 공기 유량을 15 nℓ/min으로 고정하고 연료의 주입량을 변화시키면서 수소 수율을 측정하였다. 플라즈마트론 모델 4의 경우에는 이론적으로 이상적 조건에서 멀리 떨어진 부분에서 수소 수율이 가장 높았고, 그 최대치가 0.4 정도였다. 이 경우는 플라즈마트론의 동작이 개질에 대해 최적화되지 않은 것으로 생각된다. 플라즈마의 활성 증대를 목적으로 개량된 플라즈마트론 모델 5의 경우에는, 같은 동작 조건에서 공기/연료 비율이 이론치와 가까운 영역에서 수소 수율이 최대로 나타났다. 이 결과를 [그림 4-17]에 보인다. 공기/연료비가 3 근처에서 수소수율의 최대치는 0.6에 달했다.

300°C 정도로 예열된 수증기를 분당 10 g 주입하여 수소의 수율을 높였다. 이 결과도 [그림 4-17]에 같이 보이는데, 최대 수소 수율이 0.9에 달했다.



[그림 4-17] 연료 유량에 따른 수소 수율 변화
(공기 유량 15 nℓ/min, 플라즈마트론 전력 1.5 kW)

2. 촉매의 특성과 실험결과

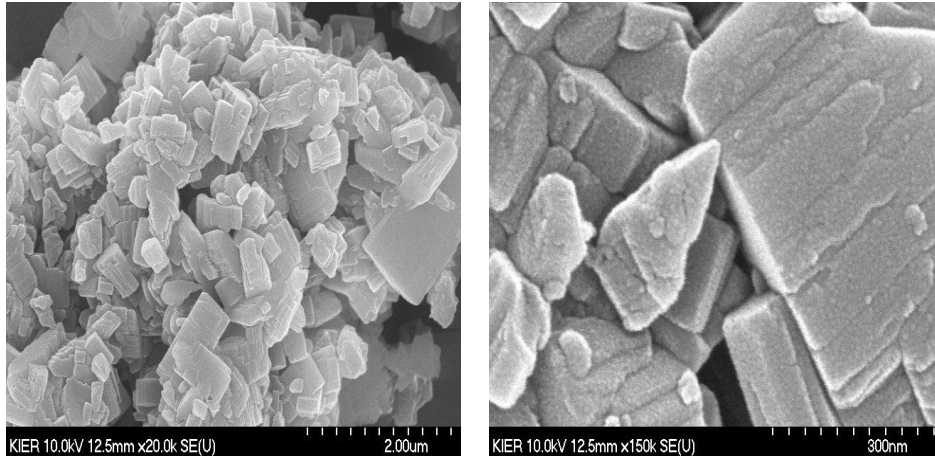
(1) SEM-EDX에 의한 촉매 표면 성분분석 결과

<표 4-1>은 SEM-EDX에 의한 Co-Pt/HZSM-5 촉매의 표면성분 분석결과를 보여준다. 이 표에서 볼 수 있듯이, Co의 wt%는 계산치보다 훨씬 높았고 Pt의 wt%는 계산치보다 훨씬 작았으며, 특히 Co/Pt wt%비가 9:1인 경우 Pt의 검출이 SEM-EDX에 의한 측정이 거의 불가능하였다.

[그림 4-18]는 Co-Pt/HZSM-5 촉매의 SEM 사진을 보여주고 있는데 담지된 Co와 Pt 입자의 크기가 미세한 관계로 HZSM-5의 표면과 구별이 되지 않고 있다.

<표 4-1> SEM-EDX에 의한 Co-Pt/HZSM-5 촉매의 표면성분 분석결과

	Co/Pt wt(%)비=7:3	Co/Pt wt(%)비=8:2	Co/Pt wt(%)비=9:1
O	53.3	47.9	48.1
Al	3.2	3.4	3.4
Si	40.6	44.3	44.8
Co	2.8	3.9	3.5
Pt	0.7	0.5	0.1이하(측정불가)



(a) Co/Pt wt(%)비=7:3

(b)Co/Pt wt(%)비=8:2

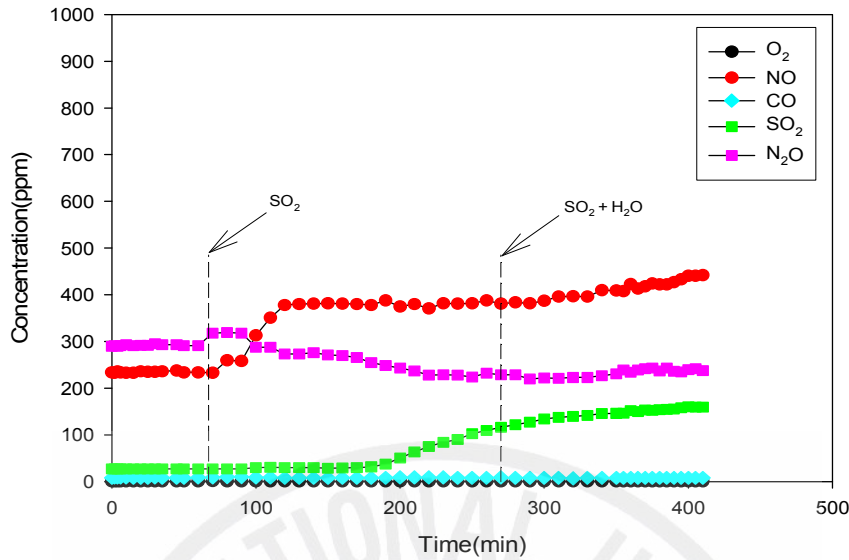
[그림 4-18] Co-Pt/HZSM-5 촉매의 SEM 사진:

(2) 촉매의 반응성 조사

합성된 분말상태의 Fe/ZSM-5 촉매(3.5% Fe)와 Cordierite 하니콤 지지체에 담지된 Fe/ZSM-5 촉매, 분말상태의 Co-Pt/ZSM-5 촉매, Cordierite 하니콤 지지체에 담지된 Co-Pt/ZSM-5 촉매를 대상으로 산소의 영향, 수분과 SO₂의 영향을 조사하였다. 일반적으로 분말 보다는 하니콤 지지체에 담지된 촉매의 반응성이 높았다.

1) 하니콤 담지 Co-Pt/HZSM-5 촉매를 사용한 SO₂와 H₂O의 영향

[그림 4-23]은 하니콤 형태의 Co-Pt/ZSM-5 촉매(백금 함량 1% 미만) 사용시 SO₂와 수분이 촉매의 성능에 미치는 영향을 보여준다. 발생되는 N₂O 농도를 최소화하기 위하여 백금 함량을 낮춘 관계로 130 ppm의 SO₂ 주입시 NO 농도가 230 ppm에서 400 ppm 가까이 증가하였으며 추가로 7%의 수분 주입시 50 ppm 정도 NO가 증가하였으나 전반적으로 상당한 안정성을 보여주고 있다. 백금함량을 문헌에 보고된 바와 0.1~0.5% 수준으로 증가시키는 경우 N₂O 농도가 250 ppm 까지 증가할 수 있으나 SO₂와 수분에 대한 저항성이 상당히 우수할 것으로 예상되며 증가되는 N₂O의 발생은 Fe/ZSM-5 촉매의 사용으로 방지할 계획이다.



[그림 4-19] 하니콤 담지 Co-Pt/HZSM-5 촉매를 사용한 SO₂와 H₂O의 영향조사

2) 다이내모를 이용한 플라즈마트론/촉매 엔진 실험

다이내모에 연결된 엔진을 사용하여 플라즈마트론/촉매 시스템의 NO_x 저감특성을 조사하였다. 촉매부분의 온도는 엔진 rpm과 load 그리고 촉매 전단의 히터를 이용하여 조절하였다. 대략 20 °C에서 250 °C 까지의 온도를 다음과 같이 조절 하였다.

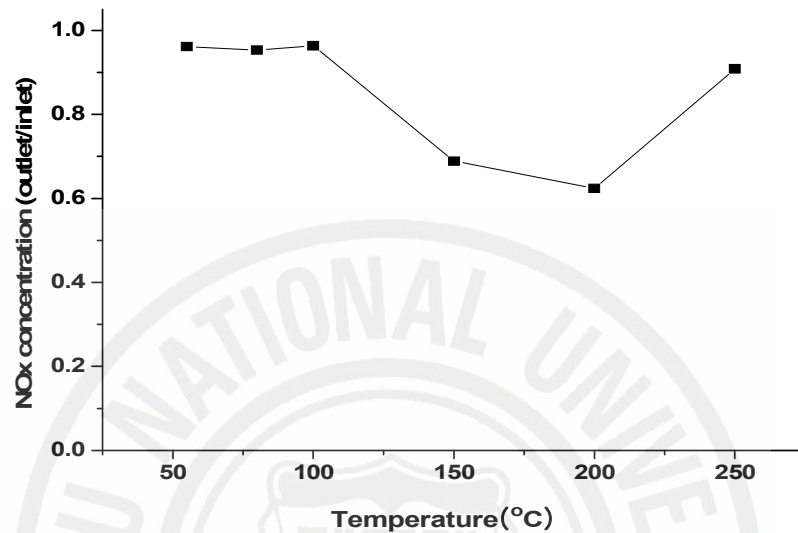
(20 °C ~ 80 °C) : 1500 rpm , 13.56 kg·m

(80 °C ~ 130 °C) : 1500 rpm , 13.56 kg·m + Heater (3kW)

(130 °C ~ 250 °C) : 2000 rpm , 14.19 kg·m + Heater (3kW)

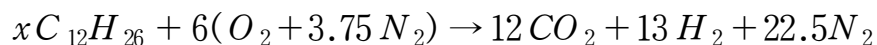
실험에 사용한 촉매(7 x 7 x 5 cm, 총 8개)의 양이 적어서 배기 전체를 처리하지 못하고 manifold를 사용 분기하여 100 m³/h 에 해당하는 일부의 가스만 처리하였다. 촉매[Fe/ZSM-5(Honeycomb), Co-Pt/ZSM-5(Honeycomb)] 혹은 플라즈마트론/촉매를 사용하고 온도에 따른 NO_x의 농도를 조사하였다. 개질가스를 엔진에 도입하지 않을 때 NO_x의 대부분은 NO로 나타났다. [그림 4-20]에는 플

플라즈마트론의 적용 없이 즉 환원제 없이 촉매만을 둔 경우 배기가스의 NOx 농도의 변화를 보인다. NOx 값은 촉매를 거친 후의 값을 촉매 전의 값으로 나누는 것이다. 촉매 전의 NOx 농도는 약 300 ppm 정도였다. 이 경우 200°C에서 가장 높은 NOx 저감을 보였고 약 40 %가 저감되었다.



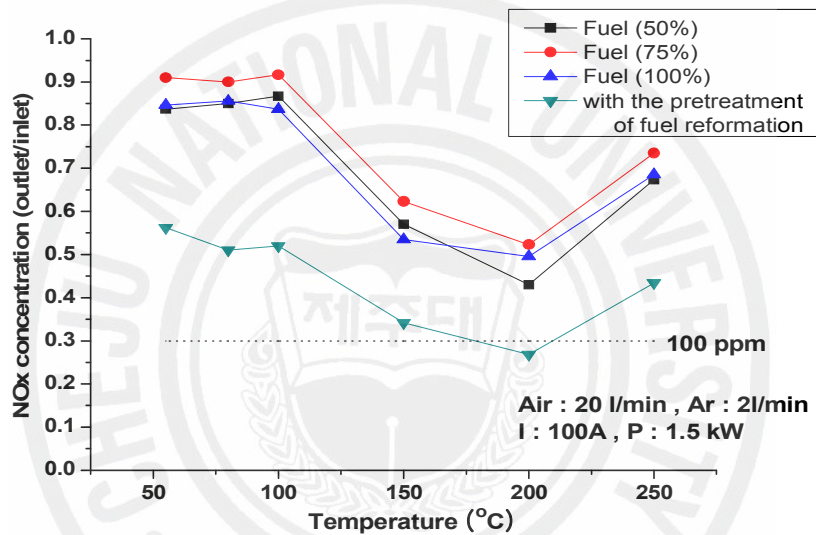
[그림 4-20] 온도에 따른 NO_x의 농도 변화
Fe/ZSM-5(Honeycomb) + Co-Pt/ZSM-5(Honeycomb)

플라즈마트론/촉매를 사용하여 NOx 저감을 실험하였다. 플라즈마트론에서 개질에 사용된 연료의 양은 공기와 혼합되는 비율로써 다음 화학식에서 x의 양을 변화시킨 것이다. x=1 일 경우를 100%로 하고, x=0.5일 경우의 연료를 50%로 한다.



[그림 4-21]에는 몇 가지 연료-공기 혼합 비율에 대해 온도별로 NOx 농도의 변화를 보인다. 또한 최적의 NOx 저감을 보이는 조건하에서 플라즈마트론을 이용한 개질가스 엔진 도입을 부가했을 때의 NOx concentration의 변화를 보여주고 있다. 플라즈마트론에 의한 연료 개질 조건은 연료 유량 8 cc/min, 전류 100

A(1.5 kW)이다. NO_x의 최대 저감은 역시 200°C에서 이루어졌고 저감율은 55 % 정도였다. 개질가스의 엔진도입을 더했을 때 저감율은 최대 70 %를 넘었다. 그림에서 점선은 100 ppm을 나타내는데, 최고 저감의 조건에서 NO_x의 양은 100 ppm보다 적었다. 이 결과는 목표치인 100 ppm 이하의 NO_x 달성을 의미하나, 그 온도창이 좁고 마진이 적어서 안정적인 동작 영역의 확보를 위해서는 플라즈마 트론의 탄화수소 수율 개선 등에 대한 추가 연구가 필요하다.



[그림 4-21] 온도에 따른 NO_x의 농도 변화

Fe/ZSM-5(Honeycomb) + Co-Pt/ZSM-5(HoneyComb) + 플라즈마 트론

V. 결 론

2.8 kW에서 안정된 동작을 보이는 직류 플라즈마트론을 개발하였다. 플라즈마트론의 수명을 결정하는 양극 침식율을 10^{-10} g/C 급으로 낮추어 20,000시간 이상 사용이 가능한 기록적인 결과를 얻었다. 플라즈마 활성을 높인 모델을 개발하여 연료개질에 사용하였다.

플라즈마트론을 사용한 경우, 비환원 촉매에 의한 수소수율이 최대 0.6 정도였다. 수소 수율은 ICI 57-7 수증기 개질촉매의 동시 사용으로 0.9에 이르렀다. 1000rpm에서의 배연량이 약 $100\text{m}^3/\text{h}$ 인 Cummins 3T90LT 엔진에 플라즈마트론에 의한 개질가스 도입으로 NO_x 가 최대 25% 감소되었다. NO는 50% 이상 감소하였고, NO_2 는 2.4배 정도로 증가하였다. 엔진에서 초기에 방출되는 NO_x 가 300-500 ppm임을 감안하면, 개질가스 도입과 복합촉매와 결합하여 100ppm 이하 달성이 가능한 것으로 보인다. 엔진 후단 플라즈마트론 적용에 의해 입상물질을 최대 90% 이상 감소시킬 수 있었다.

다이나모에 연결된 엔진을 사용하여 촉매[Fe/ZSM-5(Honeycomb), Co-Pt/ZSM-5 (Honeycomb)] 혹은 플라즈마트론/촉매를 사용하고 온도에 따른 NO_x 의 농도를 조사하였다. 개질가스를 엔진에 도입하지 않을 때 NO_x 의 대부분은 NO로 나타났다. 촉매 전의 NO_x 농도는 약 300 ppm 정도였고 이 경우 200°C 에서 가장 높은 NO_x 저감을 보였고 약 40 %가 저감되었다. 플라즈마트론에 의한 개질후의 NO_x 의 최대 저감은 역시 200°C 에서 이루어졌고 저감율은 55 % 정도였다. 개질가스의 엔진도입을 더했을 때 저감율은 최대 70 %를 넘었다.

참 고 문 헌

1. Li, Y. and Armor, J. N., "Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides with Methane in the Presence of Excess Oxygen," Appl. Catal. B: Environmental, Vol. 1, Issue 4, L31~L40 (1992).
2. Li, Y. and Armor, J. N., "Selective Catalytic Reduction of NO_x with Methane over Metal Exchange Zeolites," Appl. Catal. B: Environmental, Vol. 2, Issue 2, pp. 239~256 (1993).
3. Li, Y. and Armor, J. N., "Simultaneous, Catalytic Removal of Nitric Oxide and Nitrous Oxide," Appl. Catal. B: Environmental, Vol. 3, Issue 1, pp. 55~60 (1993).
4. Li, Y. and Armor, J. N., "Selective Reduction of NO_x by Methane on Co-Ferrierites : I. Reaction and Kinetic Studies," J. Catal., Vol. 150, Issue 2, pp. 376~387 (1994).
5. Nishizaka, Y. and Misono, M., "Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides by Methane over Palladium-Loaded Zeolites in the Presence of Oxygen" Chem. Lett., No. 8, pp. 1295~1298 (1993).
6. Nishizaka, Y. and Misono, M., "Essential Role of Acidity in the Catalytic Reduction of Nitrogen Monoxide by Methane in the Presence of Oxygen over Palladium-Loaded Catalysts," Chem. Lett., No. 2, pp. 2237 (1994).
7. Misono, M., Hirao, Y., and Yokoyama, C., "Reduction of nitrogen oxides with hydrocarbons catalyzed by bifunctional catalysts," Catal. Today, Vol. 38, Issue 2, pp. 157~162 (1997).
8. Ogura, M., Hayashi, M., Kage, S., Matsukata, M., Kikuchi, E., "Determination of active palladium species in ZSM-5 zeolite for selective reduction of nitric oxide with methane," Appl. Catal. B: Environmental, Vol. 23, Issue 4, pp. 247~257 (1999).

9. Lobree, L.J., Aylor, A.W., Reier, J.A., and Bell, A.T., "NO Reduction by CH₄ in the Presence of O₂ over Pd-H-ZSM-5," J. Catal., Vol. 181, Issue. 2, pp. 189~204 (1999).
10. Yogo, K., Ihara, M., Terasaki, I., and Kikuchi, E., "Selective Reduction of Nitrogen Monoxide with Methane or Ethane on Gallium Ion-Exchanged ZSM-5 in Oxygen-Rich Atmosphere," Chem. Lett., No.2, pp. 229 (1993).
11. Li, Y. and Armor, J. N., "Selective Catalytic Reduction of NO with Methane on Gallium Catalysts," J. Catal., Vol. 145, Issue. 1, pp. 1~9 (1994).
12. Li, Z. and Flyzani-Stephanopoulos, M., J. "On the Promotion of Ag - ZSM-5 by Cerium for the SCR of NO by Methane," J. Catal., Vol. 182, Issue. 2, pp. 313~327 (1999).
13. Zhang, X., Walter, A.B., and Vannice, M.A., "Catalytic Reduction of NO by CH₄ over Li-Promoted MgO," J. Catal., Vol. 146, Issue. 2, pp. 568~578 (1994).
14. Zhang, X., Walter, A.B., and Vannice, M.A., "NO_x Decomposition and Reduction by Methane over La₂O₃," Appl. Catal., B: Environmental, Vol. 4, Issue 2~3, pp. 237~256 (1994).
15. Zhang, X., Walter, A.B., and Vannice, M.A., "NO Adsorption, Decomposition, and Reduction by Methane over Rare Earth Oxides," J. Catal., Vol. 155, Issue. 2, pp. 290~302 (1995).
16. Vannice, M.A., Walters, A.B., and Zhang, X., "The Kinetics of NO_x Decomposition and NO Reduction by CH₄ over La₂O₃ and Sr/La₂O₃," J. Catal., Vol. 159, Issue 1, pp. 119~126 (1996).
17. Shi, C., Walters, A.B., and Vannice, M.A., "NO Reduction by CH₄ in the Presence of O₂ over La₂O₃ Supported on Al₂O₃," Appl. Catal. B: Environmental, Vol. 14, Issue 3~4, pp. 175~188 (1997).
18. Kumthekar, M.W. and Ozkan, U. S., "Nitric Oxide Reduction with Methane over Pd/TiO₂ Catalysts," J. Catal., Vol. 171, Issue 1, pp. 45~53 (1997).

19. Kumthekar, M.W. and Ozkan, U. S., "Activity and Temperature-programmed Adsorption/Desorption Behavior of Pd-TiO₂ Catalysts in NO/CH₄ Reduction and NO Decomposition Reactions," *Catal. Today*, Vol. 35, Issue 1, pp. 107~112 (1997).
20. Kumthekar, M.W. and Ozkan, U. S., "Nitric Oxide Reduction with Methane over Pd/TiO₂ Catalysts," *J. Catal.*, Vol. 171, Issue 1, pp. 54~66(1997).
21. Ozkan, U. S., Kumthekar, M.W., and Karakas, G., "Self-Sustained Oscillatory Behavior of NO+CH₄+O₂ Reaction over Titania-Supported Pd Catalysts," *J. Catal.*, Vol. 171, Issue 1, pp. 67~76 (1997).
22. Mitome, J., Karakas, G., Bryan, K.A., and Ozkan, U.S., "Effect of H₂O and SO₂ on the Activity of Pd/TiO₂ Catalysts in Catalytic Reduction of NO with Methane in the Presence of Oxygen," *Catal. Today*, Vol. 42, Issue 1, pp. 3~11 (1998).
23. Mitome, J., Aceves, E., and Ozkan, U.S., "Role of Lanthanide Elements on the Catalytic Behavior of Supported Pd Catalysts in the Reduction of NO with Methane," *Catal. Today*, Vol. 53, Issue 4, pp. 597~606 (1999).
24. Hamada, H., Kintaichi, Y., Sasaki, M., and Ito, T., "Highly Selective Reduction of Nitrogen Oxides with Hydrocarbons over H-form Zeolite Catalysts in Oxygen-rich Atmosphere," *Appl. Catal.*, Vol. 64, L1~L4 (1990).
25. Mangelson, N.F., Lewis, L., Joseph, J., Cui, W., Machir, J., Williams, N.W., Eatough, D.J., Rees, L.B., Misono, M. and Kondo, K., "Catalytic Removal of Nitrogen Monoxide over Rare earth Ion-Exchanged Zeolites in the Presence of Propene and Oxygen," *Chem. Lett.*, No.6, pp. 1001 (1991).
26. Burch, R. and Scire, S., "Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide with Ethane and Methane on Some Metal Exchanged ZSM-5 Zeolites," *Appl. Catal. B: Environmental*, Vol. 3, Issue 4, pp. 295~318(1994).
27. Burch, R. and Loader, P.K., "Investigation of Pt/Al₂O₃ and Pd/Al₂O₃ Catalysts for the Combustion of Methane at Low Concentrations," *Appl. Catal. B: Environmental*, Vol. 5, Issue 2, pp. 149~164 (1994).

28. Bethke, K.A., Li, C., Kung, M.C., Yang, B., and Kung, H. H., "The Role of NO₂ in the Reduction of NO by Hydrocarbons over Cu-ZrO₂ and Cu-ZSN-5 Catalysts," *Catal. Lett.*, Vol. 31, No. 2-3, pp. 287~299 (1995).
29. Pophal, C., Yogo, T., Yamada, K., Segwa, "Selective Catalytic Reduction of Nitrous Oxide over Fe-MFI in the Presence of Propene as Reductant," *Appl. Catal. B: Environmental*, Vol. 16, Issue 2, pp. 177~186 (1998).
30. Torre-Abreu, C., Ribeiro. M.F., Henriques, C., and Ribeiro, F.R., "Influence of Cocation on Catalytic Activity of CuMOR Catalysts for NO SCR by Propene. Effect of Water Presence," *Catal. Lett.*, Vol. 43, No. 1-2, pp. 25 (1997).
31. Torre-Abreu, C., Ribeiro. M.F., Henriques, C., Ribeiro, F.R., and Delahay, G., "Deactivation of CuMFI Catalysts under NO Selective Catalytic Reduction by Propene: Influence of Zeolite Form, Si/Al Ratio and Copper Content," *Catal. Lett.*, Vol. 43, No. 1-2, pp. 31 (1997).
32. Bethke, K.A. and Kung, HH., "Supported Ag Catalysts for the Lean Reduction of NO with C₃H₆." *J. Catal.*, Vol. 172, Issue 1, pp. 93~102 (1997).
33. Liese, T. and Grünert, W., "Cu - Na - ZSM-5 Catalysts Prepared by Chemical Transport: Investigations on the Role of Brønsted Acidity and of Excess Copper in the Selective Catalytic Reduction of NO by Propene," *J. Catal.*, Vol. 172, Issue 1, pp. 34~45 (1997).
34. Ohtsuka, H., Tabata, T., Okada, O., Sabatino, L.M.F., and Bellussi, G., "A Study on the Roles of Cobalt Species in NO_x Reduction by Propane on Co-Beta," *Catal. Today*, Vol. 42, Issue 1, pp. 45~50 (1998).
35. Shimizu, K., Satsuma, A., and Hattori, T., "Selective Catalytic Reduction of NO by Hydrocarbons on Ga₂O₃/Al₂O₃ Catalysts," *Appl. Catal. B: Environmental*, Vol. 16, Issue 4, pp. 319~326(1998).
36. Burch, R. and Watling, T.C., "The Difference between Alkanes and Alkenes in the Reduction of NO by Hydrocarbons over Pt Catalysts and Lean-burn Conditions," *Catal. Lett.*, Vol. 43, No. 1-2, pp. 19~23 (1997).

37. Chen, W., Lu, H., Pradier, C. -M., Paul, J., and Flodtröm, "Reduction of NO by C₄ Hydrocarbons on Platinum in the Presence of Oxygen: Influence of Sulfur Dioxide," *J. Catal.*, Vol. 172, Issue 1, pp. 3~12 (1997).
38. Yang, R.T. and Li, W., "Ion-Exchanged Pillared Clays: A New Class of Catalysts for Selective Catalytic Reduction of NO by Hydrocarbons and by Ammonia," *J. Catal.*, Vol. 155, Issue 2, pp. 414~417 (1995).
39. Chen, H.-Y., and Sachtler, W.M.H., "Activity and Durability of Fe/ZSM-5 Catalysts for Lean Burn NO_x Reduction in the Presence of Water Vapor," *Catal. Today* Vol. 42, Issue 1-2, pp. 73~83(1998).
40. Chen, H.-Y., Voskoboinikov, T., and Sachtler W.M.H., "Reduction of NO_x over Fe/ZSM-5 Catalysts: Adsorption Complexes and Their Reactivity toward Hydrocarbons," *J. Catal.* Vol. 180, Issue 2, pp. 171~183 (1998).
41. Chen, H.-Y., Voskoboinikov, T., and Sachtler W.M.H., "Reduction of NO_x over Fe/ZSM-5 Catalysts: Mechanistic Causes of Activity Differences between Alkanes," *Catal. Today* Vol. 54, Issue 4, pp. 483~494 (1999).
42. Long, R.Q., and Yang, R.T., "Superior Fe-ZSM-5 Catalysts for Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide by Ammonia," *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 121, No. 23 pp. 5595~5596 (1999).
43. Ma, A.-Z., and Grünert, W., "Selective Catalytic Reduction of NO by Ammonia over Fe-ZSM-5 Catalysts," *Chem. Commun.*, No.1, pp. 71 (1999).
44. Sun, Q., Gao, Z.-H., Chen, H.-Y., and Sachtler, W.M.H., "Reduction of NO_x with Ammonia over Fe/MFI: Reaction Mechanism Based on Isotopic Labeling," *J. Catal.* Vol. 201, Issue 1, pp. 89~99 (2001).
45. El-Malki, E.-M., van Santen, R.A., and Sachtler, W.M.H., "Active Sites in Fe/MFI Catalysts for NO_x Reduction and Oscillating N₂O Decomposition," *J. Catal.* Vol. 196, Issue 2, pp. 212~223 (2000).
46. Feng, X., and Hall, W.K., "FeZSM-5: A Durable SCR Catalyst for NO_x Removal from Combustion Streams," *J. Catal.* Vol. 166, Issue 2, pp. 368~376(1997).

47. Kögel, M., Sandoval, V.H., Schwieger, W., Tissler, A., and Turek, T., "Simultaneous Catalytic Reduction of NO and N₂O Using Fe-MFI Prepared by Solid-State Ion Exchange," *Catal. Lett.* Vol. 51, pp. 23~25 (1998).
48. Joyner, R., and Stockenhuber, M., "Preparation, Characterization and Performance of Fe-ZSM-5 Catalysts," *J. Phys. Chem. B.* Vol.103, No.29, pp. 5963~5976 (1999).
49. Lobree, L.J., HWang, I.-C., Reimer, J.A., and Bell, A.T., "Investigations of the State of Fe in H-ZSM-5," *J. Catal.* Vol. 186, Issue 2, pp. 242~253 (1999).
50. El-Malki, E.-M., van Santen, R.A., and Sachtler, W.M.H. "Active Sites in Fe/MFI Catalysts for NO_x Reduction and Oscillating N₂O Decomposition," *J. Catal.* Vol. 196, Issue 2, pp. 212~223 (2000).
51. Heinrich, F., Schmidt, C., Löffler, E., and Grünert, W., "A Highly Active Intra-zeolite Iron Site for the Selective Catalytic Reduction of NO by Isobutane," *Catal. Comm.* Vol. 2, Issue 10, pp. 317~321 (2001).
52. Kögel, M., Mönnig, R., Schwieger, W., Tissler, A., and Turek, T., "Simultaneous Catalytic Removal of NO and N₂O using Fe-MFI," *J. Catal.* Vol. 182, Issue 2, pp. 470~478 (1999).
53. Rauscher, M., Kesore, K., Mönnig, R., Schwieger, W., Tißler, A., and Turek, T., "Preparation of a Highly Active Fe-ZSM-5 Catalyst through Solid-state Ion Exchange for the Catalytic Decomposition of N₂O," *Appl. Catal. A*, Vol. 184, Issue 2, pp. 249~256 (1999).
54. Hall, W.K., Feng, X., Dumesic, J., and Watwe, R., "Problems in Preparation of FeZSM-5 Catalysts," *Catal. Lett.* Vol.52, No.1-2 pp. 13~16 (1998).
55. Marturano, P., Kogelbauer, A., and Prins, R., "Preparation of Overexchanged Fe-ZSM-5 Zeolites Using the Ferrous Oxalate Method: Why Does It Fail?," *J. Catal.* Vol. 190, Issue 2, pp. 460~468 (2000).
56. Chen, H.-Y., El-Malki, W.-M., Wang, X., van Santen, R.A., and Sachtler,

- W.M.H., "Identification of Active Sites and Adsorption Complexes in Fe/MFI Catalysts for NO_x Reduction," *J. Molec. Catal. A*: Vol. 162, Issue 2, pp. 159~174 (2000)
57. Battiston, A.A., Bitter J.H., and Koningsberger, D.C., "XAFS Characterization of the Binuclear Iron Complex in Overexchanged Fe/ZSM-5 Structure and Reactivity," *Catal. Lett.* Vol.66, No.1-2, pp. 75~79 (2000).
58. Marturano, P., Drozdová, L., Kogelbauer, A., and Prins, R., "Fe/ZSM-5 Prepared by Sublimation of FeCl₃: The Structure of the Fe Species as Determined by IR, ²⁷Al MAS NMR, and EXAFS Spectroscopy," *J. Catal.* Vol. 192, Issue 1, pp. 236~247 (2000).
59. Marturano, P., Drozdová, L., Pirngruber, G.D., Kogelbauer, A., and Prins, R., "The Mechanism of Formation of the Fe Species in Fe/ZSM-5 Prepared by CVD," *Phys. Chem. Chem. Phys.* Vol.3, No.24, pp. 5585~5595 (2001).
60. Voskoboinikov, T., Chen, H.-Y., and Sachtler, W.M.H., "Characterization of Fe/ZSM-5 by Isotopic Exchange with ¹⁸O₂," *J. Molec. Catal. A*: Vol. 155, Issue 1-2, pp. 155~164 (2000).
61. Kucherov, A.V., and Shelef, M., "Quantitative Determination of Isolated Fe³⁺ Cations in FeHZSM-5 Catalysts by ESR," *J. Catal.* Vol. 195, Issue 1, pp. 106~112 (2000).
62. Lu, H., Pradier, C.-M., Flodstrom, A.S., "Catalytic Reduction of Nitric Oxide over Copper. Part II: Influence of Sulfur Dioxide," *J. Mol. Catal. A*: Vol. 112, Issue 3, pp. 459~467 (1996)
63. Arakawa, K., Matsuda, S., and Kinoshita, H., "SO_x Poisoning Mechanism of NO_x Selective Reduction Catalysts," *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 121-122, Issue 1~2, pp. 382~386 (1997)
64. Kim, M.H., Nam, I.-S., and Kim, Y.G., "Characteristics of Mordenite-Type Zeolite Catalysts Deactivated by SO₂ for the Reduction of NO with Hydrocarbons," *J. Catal.*, Vol. 179, Issue 2, pp. 350~360 (1998)

65. Gerardo F. Santori, Albertina G. Moglioni, Virginia Vetere, Graciela Y. Moltrasio Iglesias, Mónica L. Casella and Osmar A. Ferretti, "Hydrogenation of Aromatic Ketones with Pt- and Sn-modified Pt Catalysts," *Appl. Catal. A: Vol. 269, Issue 1-2*, pp. 215~223 (1998)
66. Efthimiadis, E.A., Christoforou, S. C., Nikolopoulos, A.A., and Vasalos, I.A., "Selective Catalytic Reduction of NO with C₃H₆ over Rh/alumina in the Presence and Absence of SO₂ in the Feed," *Appl. Catal. B, Vol. 22, Issue 2*, pp. 91~106 (1999)
67. Mowery, D.L., Graboski, M.S., Ohno, T.R., and McCormick, R.L., "Deactivation of PdO - Al₂O₃ Oxidation Catalyst in Lean-burn Natural Gas Engine Exhaust: Aged Catalyst Characterization and Studies of Poisoning by H₂O and SO₂," *Appl. Catal. B, Vol. 21, Issue 3*, pp. 157~169 (1999).
68. Ohtsuka, H. and Tabata, T., "Effect of Water Vapor on the Deactivation of Pd-zeolite Catalysts for Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Monoxide by Methane," *Appl., Catal. B: Vol. 21, Issue 2*, pp. 133~139 (1999)
69. Bröer, S. and T. Hammer, "Selective catalytic reduction of nitrogen oxides by combining a non-thermal plasma and a V₂O₅-WO₃ /TiO₂ catalyst." *Appl. Catal. B: Environ.*, 28, pp. 101~111 (2000)
70. Pârvulescu, V. I., P. Grange and B. Delmon "Catalytic removal of NO." *Catal. Today*, 46, pp. 233~316 (1998)
71. Koebel, M., M. Elsener and G. Madia, "Reaction pathways in the selective catalytic reduction process with NO and NO₂ at low temperatures.", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, pp. 52~59 (2001)
72. Madia, G., M. Koebel, M. Elsener and A. Wokaun "Side reactions in the selective catalytic reduction of NO_x with various NO₂ fractions.", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, pp. 4008~4015 (2002)
73. Mok, Y. S., V. Ravi, H.-C. Kang and B. S. Rajanikanth, "Abatement of nitrogen oxide in a catalytic reactor enhanced by non-thermal plasma

- discharge.”, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 31(1), pp. 157~165 (2003)
74. Blanco, J., P. Avila, S. Suárez, M. Yates, J. A. Martin, L. Marzo and C. Knapp.. “CuO/NiO monolithic catalysts for NO_x removal from nitric acid plant flue gas.” *Chem. Eng. J.*, 97, pp. 1~9 (2004)
75. Baik, J. H., S. D. Yim, I.-S. Nam, Y. S. Mok, J.-H. Lee, B. K. Cho and S. H. Oh. “Control of NO_x emissions from diesel engine by selective catalytic reduction (SCR) with urea.” *Topics in Catal.*, 30/31, pp. 37-41 (2004)
76. Oda, T., T. Kato, T. Takahashi and K. Shimizu, “Nitric oxide decomposition in air by using non-thermal plasma processing with additives and catalyst.”, *J. Electrostatics*, 42, pp. 151~157, (1997)
77. Oda, T., T. Kato, T. Takahashi and K. Shimizu, “Nitric oxide decomposition in air by using non-thermal plasma processing with additives and catalyst.”, *IEEE Trans. Ind. Appl.*, 34(2), pp. 268~272 (1998)
78. Mok, Y. S., J. H. Kim, S. W. Ham and I. Nam, “Removal of NO and formation of byproducts in a positive pulsed corona discharge reactor.” *Ind. Eng. Chem, Res.*, 39(10), pp. 39~38 (2000)
79. Hoard, J., “Plasma-catalysis for diesel exhaust treatment: current state of art.”, SAE Paper 01FL-63 (2001)
80. Kim, H. H., K. Takashima, S. Katsura and A. Mizuno., “Low-temperature NO_x reduction process using combined systems of pulsed corona discharge and catalyst.”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 34, pp. 604~613 (2001)
81. Khacef, A., J. M. Cormier and J. M. Pouvesle, “NO_x remediation in oxygen-rich exhaust gas using atmospheric pressure non-thermal plasma generated by a pulsed nanosecond dielectric barrier discharge.”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 35, pp. 1491~1498 (2002)
82. Yoon, S., A. G. Panov, R. G. Tonkyn, A. C. Ebeling, S. E. Barlow and M. L. Balmer, “An examination of the role of plasma treatment for lean NO_x reduction over sodium zeolite Y and gamma alumina part 1, plasma

- assisted NO_x reduction over NaY and Al₂O₃.”, *Catal. Today*, pp. 72, 243~250 (2002)
83. Ravi, V., Y. S. Mok, B. S. Rajanikanth and H.-C. Kang, “Catalyst-packed non-thermal plasma reactor for removal of nitrogen oxides.”, *Plasma Sci. Technol.*, 5(1), pp. 1603~1608 (2003)
84. Tonkyn, R. G., S. E. Barlow and J. W. Hoard “Reduction of NO_x in synthetic diesel exhaust via plasma-catalysis treatment.”, *Appl. Cat. B: Environ.*, 40, 207~217 (2003)
85. Kwak, J. H., J. Szanyi and C. H. F. Peden. “Non-thermal plasma-assisted NO_x reduction over alkali and alkaline earth ion exchanged Y. FAU zeolites.”, *Catal. Today*, 89, pp. 135~141 (2004)
87. Mok. Y. S., M. Dors and J. Mizeraczyk, “Effect of reaction temperature on NO_x removal and formation of ammonium nitrate in non-thermal plasma process combined with selective catalytic reduction.”, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 32(2), pp. 799~807 (2004)
88. Dors, M. and J. Mizeraczyk., “Generation of ozone in positive corona and spark discharges.”, *Pol. J. Chem. Technol.*, 4(2), pp. 1~4 (2002)
89. 김성철, 대기압 직류 펄스 배리어 방전을 이용한 메탄전환반응, 석사학위논문 (2000)
90. Hippler, R., Pfau, S., Schmidt, M., Schoenbach, K. H.(Eds.), *Low Temperature Plasma Physics: Fundamental Aspects and Applications*, Wiley-VCH, 1st Edition (2001).
91. Roth, J. R., *Industrial Plasma Engineering, Vol. 1: Principles*, Institute of Physics Publishing Ltd.(1995).
92. 김중일, 고전압 방전 플라즈마: 이론 및 응용, 도서출판 인터비전 (2003).
93. 林 泉, 高電壓プラズマ工學, 丸善株式會社 (1996).
94. Cant, N. W., Liu, I. O. Y., “The Mechanism of the Selective Reduction of Nitrogen Oxides by Hydrocarbons on Zeolite Catalysts,” *Catalysis Today*, Vol. 63, pp.133~146 (2000).

95. Kharas, K. C. C., Robota, H. J., Liu, D. J., "Deactivation in Cu-ZSM-5 Lean-burn Catalysts," *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 2, pp.225~237 (1993).
96. Petunchi, J. O., Hall, W. K., "On the Role of Nitrogen Dioxide in the Mechanism of the Selective Reduction of NO_x over Cu-ZSM-5 Zeolite," *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 2, pp.L17~L26 (1993).
97. Perez-Ramirez, J., Garcia-Cortes, J. M., Kapteijn, F., Mul, G., Moulijn, J. A., Salinas-Martinez de Lecea, C., "Characterization and Performance of Pt-USY in the SCR of NO_x with Hydrocarbons under Lean-burn Conditions," *Applied Catalysis B: Environmental* Vol. 29, pp. 285~298 (2001).
98. Battison, A. A., Selective Catalytic Reduction of NO_x by Hydrocarbons over Fe/ZSM5 Prepared by Sublimation of FeCl₃ : Characterization and Catalysis, Doctoral Degree Thesis, University of Utrecht (2003).
99. van Bokhoven, J. A., Sambe, H., Ramaker, D. E., Koningsberger, D. C., "Al K-Edge Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure (NEXAFS) Study on the Coordination Structure of Aluminum in Minerals and Y Zeolites," *J. Phys. Chem. B.*, Vol. 103, No. 36, pp.7557-7564(1999).

감사의 글

대학원에 입학했을 때가 엇그제 같은데 벌써 2년이라는 시간이 흘렀습니다. 부족한 저에게 논문을 쓸 수 있게 해준 사람들에게 이 자리를 빌어 감사의 마음을 전하려 합니다.

우선, 모자란 저에게 학문의 길을 열어주시고 학문적인 지도뿐만 아니라 삶의 태도에 대해서 일깨워주시며, 포기하고 싶은 순간에 인생의 끈을 놓지 않게 이끌어 주신 지도 교수이신 이현주 선생님께 머리 숙여 깊은 감사드립니다. 그리고 저의 미흡한 논문을 자상하게 심사해 주시고 아낌없는 격려와 지도를 하여 주신 천원기 선생님과 김남진 선생님은 물론 에너지공학과 모든 선생님들께 감사의 말씀을 드립니다.

학부 3학년 때 첫 발을 내딛고 석사 과정을 마치기까지 4여년이라는 시간을 플라즈마응용실험실이란 한 울타리에서 보내면서 항상 많은 조언과 격려를 아끼지 않은 지훈형에게 지면을 빌어 감사의 뜻을 전합니다. 그리고 바쁜 업무 와중에도 늦은 밤까지 곁에서 실험을 도와준 찬주, 민국이에게도 고맙다는 말을 전하며 실험실에 들어온 지 얼마되지 않은 후배들이 나날이 진보하기를 바랍니다.

또한 실험에 많은 조언과 도움을 힘써주신 러시아과학자들, 항상 저를 다독거리며 격려해 주신 준호형을 비롯한 여러 대학원 선배님들께 감사의 말씀을 드립니다. 그리고 서로에게 위로와 격려가 되어주고 곁에서 많은 힘이 되어 주었던 대학원 후배들에게도 고맙다는 말을 전합니다. 또한 본 연구 활동의 제반 연구비를 지원해 주신 산업자원부에 감사드립니다.

끝으로 항상 한결같은 사랑과 믿음으로 멀리서나마 자식을 걱정하시는 어머님과 늘 저에게 큰 힘이 되어 주셨던 누님 내외분들께 진심으로 감사드리며 저를 사랑해주시는 모든 분들께 이 논문을 드립니다.