



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

碩士學位論文

플라즈마-촉매 환원공정에서  
촉매의 특성이 질소산화물  
저감에 미치는 영향

濟州大學校 大學院

에너지化學工學 專攻

任 泰 憲

2016年 2月

플라즈마-촉매 환원공정에서  
촉매의 특성이 질소산화물  
저감에 미치는 영향

指導教授 玄 榮 珍

任 泰 憲

이 論文을 工學 碩士學位 論文으로 提出함

2016年 2月

任泰憲의 工學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 \_\_\_\_\_ ㉠

委 員 \_\_\_\_\_ ㉠

委 員 \_\_\_\_\_ ㉠

濟州大學校 大學院

2016年 2月

# Effect of catalytic characteristics on the plasma–catalytic reduction of nitrogen oxides

Tae Heon Ihm

(Supervised by professor Young Jin Hyun)

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

2016. 2.

This thesis has been examined and approved.

-----  
-----  
-----

2016. 02

Major of Energy & Chemical Engineering  
FACULTY OF APPLIED ENERGY SYSTEM  
GRADUATE SCHOOL  
JEJU NATIONAL UNIVERSITY

## 목차

SUMMARY .....	1
LIST OF FIGURS.....	3
LIST OF TABLE.....	5
I. 서론.....	6
II. 이론적 배경 .....	10
1. 질소산화물 (NO <sub>x</sub> ) .....	10
2. 선택적 촉매 환원법 (Selective Catalytic Reduction, SCR) .....	16
1) 암모니아-선택적 촉매 환원법 (NH <sub>3</sub> -SCR) .....	16
2) 탄화수소-선택적 촉매 환원법 (HC-SCR) .....	20
3. 유전체 배리어 방전 (Dielectric Barrier Discharges, DBD) .....	22
III. 재료 및 방법 .....	26
1. 촉매 제조 .....	26
2. 실험장치 및 방법 .....	27
IV. 결과 및 고찰 .....	33
1. 촉매 공정을 통한 NO <sub>x</sub> 전환 특성 .....	33
1) 촉매의 크기에 따른 NO <sub>x</sub> 전환 특성 .....	33
2) n-heptane농도에 따른 NO <sub>x</sub> 전환 특성 .....	37
3) 금속촉매의 형태에 따른 NO <sub>x</sub> 전환 특성.....	39
4) 촉매 특성 .....	45
a) 비표면적 분석 .....	45
b) X선 회절분석 (X-ray Diffraction Spectroscopy, XRD).....	49
c) X선 광전자 분광법 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) .....	51
2. 플라즈마-촉매 복합 공정을 통한 NO <sub>x</sub> 전환 특성 .....	53

1) 방전 전력 .....	53
2) 촉매 공정, 플라즈마-촉매 복합 공정 비교.....	57
3) 온도에 따른 플라즈마-촉매 복합 공정 특성 .....	60
4) n-heptane 농도에 따른 NO <sub>x</sub> 전환 특성 .....	66
5) 산소 농도에 따른 NO <sub>x</sub> 전환 특성 .....	69
6) 수분 농도에 따른 NO <sub>x</sub> 전환 특성 .....	70
V. 결론 .....	73
참고 문헌 .....	75

## SUMMARY

This study investigated the shape and size effects of supported metal oxide catalysts on the catalytic and plasma-catalytic reduction of nitrogen oxides ( $\text{NO}_x$ ) which cause various adverse effects on both environment and human health such as optical smog, acid rain, ground ozone formation, chest pain, and pulmonary edema symptoms.

In the first part, conventional hydrocarbon-selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$  over  $\gamma$ -alumina supported metal oxides ( $\text{M}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , M: Ag, Cu and Ru) was studied in a reaction temperature range of 250 to 400°C. For  $\text{Ag}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalyst, the  $\text{NO}_x$  reduction efficiency increased as the size of Ag decreased, following the order: 20 nm > 50 nm > 80 nm. In addition, the shape effect of catalysts on the  $\text{NO}_x$  reduction was examined with spherical- and wire-shape nanoparticles. A higher catalytic activity for  $\text{NO}_x$  reduction was observed with Ag and Cu wires than with the spheres, while spherical- and wire-shape Ru exhibited similar  $\text{NO}_x$  reduction efficiency to each other. Among the metal oxides examined, the best catalytic activity for  $\text{NO}_x$  reduction was obtained with Ag wire, showing almost complete  $\text{NO}_x$  removal at a temperature of 300°C. For Cu and Ru catalysts, considerable amounts of NO was oxidized to  $\text{NO}_2$ , rather than reduced to  $\text{N}_2$ , leading to lower  $\text{NO}_x$  reduction efficiency.

In the second part of this study, a hybrid plasma–catalyst system for  $\text{NO}_x$  reduction was investigated. Effects of various parameters including concentrations of hydrocarbon and oxygen, humidity, reaction temperature and plasma specific input energy (SIE) on the  $\text{NO}_x$  conversion were examined. At a reaction temperature of  $250^\circ\text{C}$  and a SIE of  $42 \text{ J/L}$ ,  $83\%$   $\text{NO}_x$  conversion was achieved with the wire catalyst, whilst that obtained with the spherical Ag was considerably lower with  $69\%$  under the same conditions. In presence of plasma, the reactor performance was greatly enhanced compared to that of the conventional thermal catalysis which contributed only  $31\%$  to  $\text{NO}_x$  conversion (on wire Ag) at  $250^\circ\text{C}$ . It is deduced that the oxidation of NO to  $\text{NO}_2$  was first facilitated in plasma by oxidizing species such as atomic oxygen and ozone followed by the selective catalytic reduction of NO and  $\text{NO}_2$  mixture to  $\text{N}_2$  by n–heptane and plasma–induced hydrocarbon intermediates. By increasing the n–heptane concentration, the  $\text{NO}_x$  conversion was observed to increase with increasing the  $\text{C}_1/\text{NO}_x$  ratio up to a value of 5 and saturated thereafter. Meanwhile, the reactor performance increased with increasing the oxygen content from 3 to 15%, especially at low values of SIE. In contrast, humidity negatively affected the  $\text{NO}_x$  conversion, which was lower at higher  $\text{H}_2\text{O}$  vapor content.



## LIST OF FIGURS

Fig. 1	NO <sub>x</sub> emissions from different sources [17].	15
Fig. 2.	An integrated mechanism for reduction of NO with NH <sub>3</sub> [24]	19
Fig.3.	Schematic diagrams of planar, coaxial and surface DBD configurations [35]	24
Fig. 4.	SEM images of (a) spherical Ag (20 nm), (b) spherical Cu, (c) spherical Ru, (d) wire Ag, (e) wire Cu and (f) wire Ru.	30
Fig. 5.	Schematic diagram of the experimental setup for NO <sub>x</sub> removal.	32
Fig. 6.	TEM images of (a) spherical Ag(20)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (b) spherical Ag(50)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> and (c) spherical Ag(80)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	35
Fig. 7.	Effect of catalyst particle size on NO <sub>x</sub> conversion over spherical Ag/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> catalysts.	36
Fig. 8.	Effect of n-heptane content on NO <sub>x</sub> conversion over spherical Ag(20)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	38
Fig. 9.	Effect of the shape of metal oxides on NO <sub>x</sub> conversion.	42
Fig. 10.	Temperature dependence of (a) NO and (b) NO <sub>2</sub> concentrations over different wire-shape catalysts.	43
Fig. 11.	FT-IR spectra of the effluent gas for (a) wire Ag/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	44
Fig. 12.	Nitrogen adsorption/desorption isotherms of the different catalysts.	46
Fig. 13.	BJH pore size distribution of the different catalysts.	47
Fig. 14.	XRD patterns of (a) Ag/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (b) Cu/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> after calcination and (d) Ru/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> after calcination.	50
Fig. 15.	XPS spectra of (a) spherical Ag/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (b) wire Ag/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	52
Fig. 16.	Voltage-Charge Lissajous.	55
Fig. 17.	Dependence of specific input energy on the applied voltage at different reactor temperatures.	56

Fig. 18. NO <sub>x</sub> conversions over Ag/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> with different shapes in the presence and in the absence of plasma.....	59
Fig. 19. Effects of temperature and specific input energy on the (a) NO <sub>x</sub> conversion and (b)NO, NO <sub>2</sub> concentrations over wire Ag/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . .....	62
Fig. 20. Effects of temperature and specific input energy on the NO, NO <sub>2</sub> concentrations over bare γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	63
Fig. 21. FT-IR spectra of the effluent gas over wire Ag/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> with plasma at 250°C. ....	64
Fig. 22. n-heptane, CO <sub>2</sub> , CO and N <sub>2</sub> O concentrations as a function of specific input energy over wire Ag/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> at 250°C .....	65
Fig. 23. Effects of n-heptane concentration and specific input energy on the (a) NO <sub>x</sub> conversion and (b)NO, NO <sub>2</sub> concentrations over wire Ag/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	68
Fig. 24. Effect oxygen concentration and specific input energy on the (a)NO <sub>x</sub> conversion and (b)NO, NO <sub>2</sub> concentrations over wire Ag/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	71
Fig. 25. Effects water vapor concentration and specific input energy on the (a) NO <sub>x</sub> conversion and (b)NO, NO <sub>2</sub> concentrations over wire Ag/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	72

## LIST OF TABLE

Table 1. Symptoms of the NO <sub>2</sub> concentration in human body [2] .....	14
Table 2. Gas phase reactions involving electrons and heavy species [34] .....	25
Table 3. List of prepared catalysts and notation.....	31
Table 4. Physical structure data of the different catalysts. ....	48

## I. 서론

경제 발전과 더불어 산업화가 가속화됨에 따라 석탄과 석유와 같은 화석연료의 사용량의 증가로 인해 대기오염이 심각하게 유발되고 있다. 일반적인 대기오염물질로는 CO, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, Total Suspended Particle (TSP), Particle Matter (PM), Volatile Organic Compounds (VOCs), NH<sub>3</sub> 등이 있으며, 질소산화물(NO<sub>x</sub>)의 경우에는 1950년대 발생한 L.A. 스모그에 의해 대중들에게 알려졌다. 국립환경과학원에서 조사한 결과에 따르면 국내의 경우에는 2011년도 대기오염물질의 배출량 중 NO<sub>x</sub> 기여율이 29.4%에 이른다고 하였다[1]. NO<sub>x</sub>는 대기중의 탄화수소 및 자외선과 광화학 반응을 하여 스모그와 오존 등 대기오염을 일으킨다. 또한, 동물 및 인체에 흡입 시 호흡곤란, 흉통, 폐부종 등의 증상을 나타내는 원인물질로 알려져 있다[2].

이와 같은 질소산화물의 환경적 및 인체의 부정적인 영향으로 인하여 NO<sub>x</sub>의 배출 규제 및 관리가 필요한 실정이다. 현재 해외에서는 CARB (California Air Resources Board, California in USA)법, EPA (Environmental Protection Agency, USA)법, EU (European Union, Euro)법 등을 제정하여 질소산화물 저감을 위한 규제를 전세계적으로 하고 있으며, 국내에서도 1978년 6월 대기환경보전법을 제정하여 배출가스 및 NO<sub>x</sub> 배출에 대한 규제를 실시하고 있다. 또한, 많은 연구자들은 질소산화물 저감에 대한 다양한 연구를 진행 하고 있다.

현재 NO<sub>x</sub>를 제거하는 방법으로는 습식 처리법과 건식 처리법으로 나눌 수 있으며, 습식법의 경우 공정이 복잡하고, 흡수제가 고가이며, 부산물의 분리 및

정제가 어려워 2차 오염을 유발시킬 수 있다. 따라서 최근에는 건식법을 이용한 질소산화물 저감 기술에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 건식 처리법에는 선택적 촉매 환원법 (Selective Catalytic Reduction, SCR), 선택적 비촉매 환원법 (Selective Non-Catalytic Reduction, SNCR), 저온 플라즈마를 이용한 기술 등이 있다. 이 중 선택적 촉매 환원법 (SCR)은 현재 가장 많이 사용되는 기술로 다른 기술에 비해 경제적이며, 안전성 면에서 우수하다. SCR은 촉매와 환원제를 이용하여  $\text{NO}_x$ 를 인체에 무해한 질소 ( $\text{N}_2$ )와 수증기 ( $\text{H}_2\text{O}$ )로 환원하는 방법으로 환원제의 종류에 따라 다양한 촉매가 사용된다.

SCR은 크게 암모니아-선택적 촉매 환원법 ( $\text{NH}_3$ -SCR)과 탄화수소-선택적 촉매 환원법 (HC-SCR)으로 나눌 수 있다.  $\text{NH}_3$ -SCR은 1970년대에 일본에서 처음 개발되었으며, 반응 온도가  $300\sim 400^\circ\text{C}$ 일 때  $\text{NO}_x$  제거효율이  $80\sim 100\%$ 로 나타난다. 하지만  $\text{NH}_3$ -SCR 공정에서 환원제인 암모니아와 배기가스의 황산화물이 반응하여 생성되는 황산암모늄은 촉매의 피독과 설비부식을 일으켜 반응기의 사용수명을 단축시키는 원인이 된다[3]. 또한 암모니아는 이취미 및 유독성을 가지고 있어서 수송, 보관 및 운전상의 많은 문제가 있다. 또한, 이동오염원에 적용할 경우 별도의 저장공간에 암모니아 또는 요소를 충전해야 하는 단점이 있다. 이에 따라 최근에 암모니아 대신 메탄, 프로판, 알코올 등의 탄화수소를 환원제로 이용하는 HC-SCR이 각광받고 있다. HC-SCR은 일본과 미국에 의해 처음으로 제안되었으며, 현재 활발히 연구가 진행되고 있다. 이동오염원(자동차)의 경우 환원제를 탄화수소로 사용하게 되면 별도의 환원제를 보관할 필요 없이 원료(디젤, 휘발유)에서 직접 공급할 수 있기 때문에  $\text{NH}_3$ -SCR보다 적용하기가 유리하다[4].

일반적으로,  $\text{NH}_3$ -SCR의  $\text{NO}_x$  전환 효율은 90%가 넘는 반면 HC-SCR은 60~80%의  $\text{NO}_x$  전환 효율을 보이고 있다[4,5]. 이에 따라 HC-SCR의  $\text{NO}_x$  전환 효율을 향상시킬 필요가 있다. HC-SCR의  $\text{NO}_x$  전환 효율을 향상시킬 수 있는 방법은 크게 다음의 두 가지를 들 수 있다. 첫째, 촉매의 활성을 개선시키는 방법이다[5-8]. Meng 등[8]은  $\text{NH}_3$ -SCR 반응에서 nanorod와 nanoparticle 형태의 코발트 산화물 촉매를 이용하여  $\text{NO}_x$  전환 효율을 비교 분석한 결과 150°C에서 nanoparticle의 경우 약40%의  $\text{NO}_x$  전환 효율을 보인 반면, nanorod의 경우  $\text{NO}_x$  전환 효율이100%에 가까웠다. 이와 같은 현상은 촉매의 형태에 따라 촉매 표면에 흡착되는 환원제의 양과 환원반응 속도가 달라져  $\text{NO}_x$  전환 효율에 영향을 끼친 것이라고 하였다.

둘째, 플라즈마 공정과 같은 다른 공정을 SCR과 접목시키는 방법이 있다. Miessner 등[9]은 촉매 반응기 (HC-SCR)와 플라즈마 반응기를 직렬로 배치 (Post Plasma Catalysis, PPC)하여  $\text{NO}_x$ 를 제거하였다. 플라즈마-촉매 복합 공정을 사용할 경우 촉매 공정보다  $\text{NO}_x$  제거 효율이 향상되며, 그 이유는 플라즈마 공정에 의해 NO가  $\text{NO}_2$ 로 쉽게 산화되기 때문이다.  $\text{NO}_2$ 는 NO에 비해 HC-SCR에서  $\text{N}_2$ 로 환원이 더욱 잘 일어나는 것으로 보고되고 있다[9]. 일반적으로 저온 플라즈마는 탄화수소를 알데히드(RCHO)같은 부분산화탄화수소( $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ )로 전환시키고, NO를  $\text{NO}_2$ 로 쉽게 산화시키는 특성이 있다[10-12].

하지만, PPC 시스템의 경우 플라즈마에 의해 SCR 공정을 위한 반응물인  $\text{NO}_2$ 와 부분산화탄화수소의 농도를 증가시킬 수는 있으나, SCR 공정 자체에 영향을 주지는 못한다. 플라즈마가 SCR 촉매 표면에서 발생하지도 않을 뿐만 아니라 플라즈마에 의해 생성된 라디칼의 수명 또한  $\mu\text{S}$ 수준으로 짧기 때문이다. 이러

한 문제를 보완하기 위해 촉매를 플라즈마 반응기에 충전하는 방법(In Plasma Catalysis, IPC)이 제안 되었다[13]. Fan 등[13]에 의하면 ICP 반응기를 이용하여  $\text{NO}_x$ 를 제거하였으며, 실험결과 200℃에서 촉매 공정에서는 55%의  $\text{NO}_x$  전환 효율이 나타났지만, 플라즈마-촉매 복합 공정에서는 91%이상에 높은  $\text{NO}_x$  전환 효율이 나타났다. 이는 PPC와 마찬가지로 촉매공정보다는 플라즈마-촉매 복합 공정(ICP)이 더욱 우수한 것으로 보고하고 있다.

이에 본 연구에서는 HC-SCR 공정의  $\text{NO}_x$  전환 효율을 향상시키기 위해 촉매의 활성 증진과 플라즈마-촉매 복합 공정을 이용하고자 한다. 촉매의 활성 증진 연구를 위한 촉매는 Ag, Cu, Ru, 촉매 지지체는  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 선정하였으며, 촉매의 형태에 따른  $\text{NO}_x$ 의 전환 효율을 확인하기 위해 spherical과 wire 형태의 촉매를 이용하여  $\text{NO}_x$  전환 효율을 비교하였다. 또한 촉매 크기에 따라 비표면적의 차이가 발생하여  $\text{NO}_x$  전환 효율이 달라질 수 있으므로 20 nm, 50 nm, 80 nm Ag 촉매를 이용하여 크기에 따른  $\text{NO}_x$  전환 효율을 관찰하였다.

플라즈마-촉매 복합 공정은 기존 문헌을 바탕으로 PPC 형태보다는 IPC 형태의 시스템이  $\text{NO}_x$  전환 효율이 우수한 것으로 판단되어 IPC 형태를 채택하였으며, 온도는 HC-SCR (300~500℃) 공정 보다 낮은 150~250℃에서 실험을 진행하였다. 플라즈마-촉매 복합 공정의 영향 인자를 확인하기 위해 온도, 비에너지밀도 (Specific Input Energy, SIE), 탄화수소 ( $\text{C}_7\text{H}_{16}$ ) 농도, 산소농도 등의 변화에 따른  $\text{NO}_x$  전환 효율을 고찰하였다.

## II. 이론적 배경

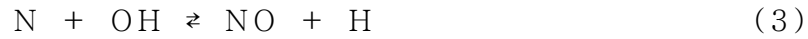
### 1. 질소산화물 ( $\text{NO}_x$ )

대기 중에 질소산화물은  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ 가 있으며, 이는 대기오염물질로 규제되고 있다. 특히  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO} + \text{NO}_2$ )는 광학스모그, 오존 발생, 산성비를 일으키는 주 원인 물질로 고정오염원 (화력발전소, 소각로, 보일러)과 이동오염원 (디젤자동차, 선박)에서 발생되며, 엔진, 보일러와 같은 열기관의 효율을 높이기 위해서 고온열원의 온도를 높이는 과정에서 필연적으로  $\text{NO}_x$ 가 발생하게 된다. 일반적으로 대기 중으로 배출되는  $\text{NO}_x$ 는 대부분  $\text{NO}$ 로 존재하며,  $\text{NO}_x$ 는 생성되는 형태에 따라 크게 연료  $\text{NO}_x$  (Fuel  $\text{NO}_x$ ), 고온  $\text{NO}_x$  (Thermal  $\text{NO}_x$ ), Prompt  $\text{NO}_x$ 로 구분된다.

연료  $\text{NO}_x$ 는 화석 연료 중에 질소원자가 포함된 탄화수소가 고온 분위기에서 산화되어 생성된  $\text{NO}_x$ 를 의미한다. 연료  $\text{NO}_x$ 의 생성량은 산소농도, 연료 중 질소함량, 휘발성분의 함량, 온도의 변화에 따라 영향을 받는다.

고온  $\text{NO}_x$ 는 연소과정에서 대기 중에 있는 질소 ( $\text{N}_2$ )가 산소 ( $\text{O}_2$ )에 의해 산화되는 것으로 높은 활성화 에너지를 요구한다. 일련의 반응속도는 반응온도에 의해 크게 좌우되며,  $1300^\circ\text{C}$ 이상에서 고온  $\text{NO}_x$ 의 생성이 급격히 증가하게 된다. 고온  $\text{NO}_x$ 는 고온영역에서, 체류시간이 길수록, 공기비가 높을수록 많이 발생한다. 고온  $\text{NO}_x$ 의 생성 반응을 일반적으로 Zeldovich 반응기구라 하며 반응식은 다음과 같다[14].



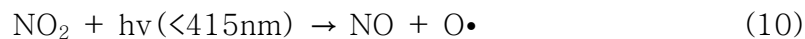
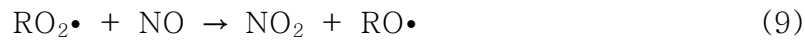
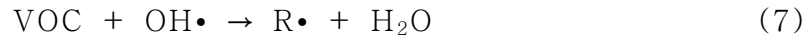


Prompt NO<sub>x</sub>는 연소과정에서 탄화수소가 대기 중에 있는 질소와 반응하여 생성되는 NO<sub>x</sub>로, Zeldovich 반응기구를 따르지 않고 Fenimore에 의해 제시된 또 다른 NO 생성기구에 의해서 생성된다[15]. 반응식은 다음과 같다.



Prompt NO<sub>x</sub>의 발생량은 연소 온도보다는 탄화수소와 질소의 농도에 영향을 받는다. 하지만, 고온 NO<sub>x</sub>나 연료 NO<sub>x</sub>에 비해 Prompt NO<sub>x</sub>의 발생량은 매우 적으므로 중요하지 취급되지 않는다. 일반적으로, 연소과정에서 발생한 NO<sub>x</sub>는 연료 NO<sub>x</sub>가 약 5%전후이며, 나머지는 모두 공기중의 N<sub>2</sub>와 O<sub>2</sub>의 반응에 의해 생성된 고온 NO<sub>x</sub>이다[4].

NO<sub>x</sub>는 NO와 NO<sub>2</sub>로 이루어져 있으며, 대기 중에 탄화수소와 반응하여 광화학 스모그를 일으킨다. 반응식은 식 (7)~(11)와 같다[16].



NO<sub>2</sub>는 적갈색의 기체이며 1 ppm이상의 농도에서도 시야를 가리게 되어 스모그의 원인이 된다. 또한 식 (10)~(11)에서는 NO<sub>2</sub>가 415 nm이하의 자외선을 받아 NO와 O·로 분해 되며 O·는 산소와 반응하여 오존 (O<sub>3</sub>)을 발생된다. 따라서 NO<sub>x</sub>에 의해 스모그가 발생하면 필연적으로 대기 중에 오존 농도가 증가하게 되어 2차적인 피해가 발생하게 된다. 또한, NO<sub>x</sub>를 흡입할 경우, 체내의 호흡기를 통해 흡수 및 가수분해되어 질산 (HNO<sub>3</sub>) 및 아질산 (HNO<sub>2</sub>)을 형성하고, 이로 인해 수소이온이나 아질산염 (Nitrite)이온이 체내에 생성되어 독성을 유발한다. 이와 같은 독성으로 인해 NO<sub>x</sub>에 노출되면 호흡곤란, 흉통, 폐부종 등의 증상이 나타나게 된다. Table 1은 NO<sub>2</sub>의 노출농도별 증상에 대해 나타낸 것이다[2].

Fig. 1는 2003~2012년 국내 분야별 NO<sub>x</sub> 배출량을 나타낸 것이다[17]. NO<sub>x</sub>의 배출규제 및 저감장치 설치 등으로 매년 NO<sub>x</sub>의 배출량은 감소하고 있으나, 도로이동오염원 및 비도로이동오염원과 같은 이동오염원의 비중이 매년 50%이상인 것을 확인할 수 있다. 이는 자동차, 항공기, 선박 등의 수요가 급증하고 있

으며, 이동오염원의 특성상  $\text{NH}_3$ -SCR 장치를 설치할 수 없는 경우가 많아 이동  
오염원의 배출비중이 증가하고 있음을 의미한다.

Table 1. Symptoms of the NO<sub>2</sub> concentration in human body [2]

NO <sub>2</sub> concentration	Symptom
1-5 ppm	cough, headache, Grinch
15 - 20 ppm	cough, stimulation, difficulty with [in] breathing
25 - 100 ppm	pneumonia, bronchiolitis
150 ppm over	laryngismus, acute obliterating bronchiolitis, pulmonary edema
500 ppm over	bronchial asthma, chronic bronchitis, pulmonary emphysema

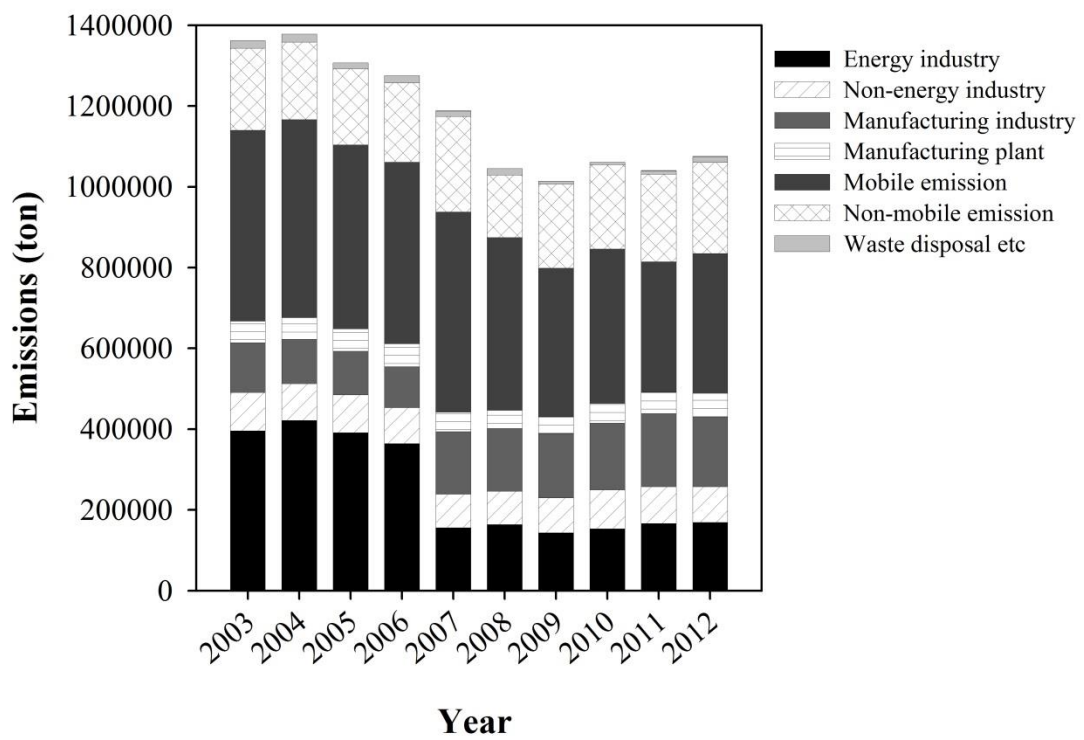


Fig. 1 NO<sub>x</sub> emissions from different sources [17].

## 2. 선택적 촉매 환원법 (Selective Catalytic Reduction, SCR)

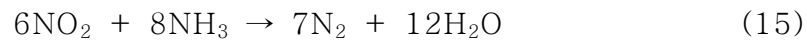
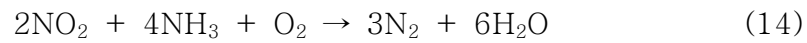
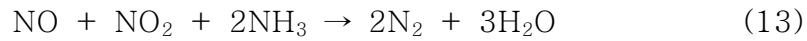
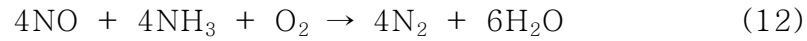
선택적 촉매 환원법은  $\text{NO}_x$  와 환원제를 인체에 무해한 질소와 수증기로 전환시키는 방법이다. 선택적 촉매 환원법은 사용되는 환원제에 따라 암모니아-선택적 촉매 환원법 ( $\text{NH}_3$ -SCR)과 탄화수소-선택적 촉매 환원법 (HC-SCR)으로 나눌 수 있다.  $\text{NH}_3$ -SCR 은 환원제로 암모니아 ( $\text{NH}_3$ ), 요소[18-20]를 사용하며, HC-SCR 는 에틸렌, 에탄올, 메탄, 프로판 등[21-22]과 같은 탄화수소를 환원제로 사용한다. 일반적으로 SCR 은 300~400℃ 온도 범위에서 운전되며, 촉매로는 Pt,  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ,  $\text{CuO}/\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  등을 사용한다[14].

### 1) 암모니아-선택적 촉매 환원법 ( $\text{NH}_3$ -SCR)

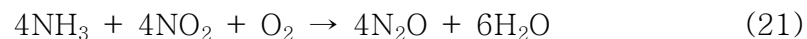
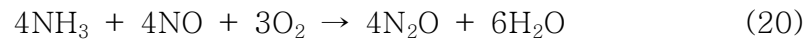
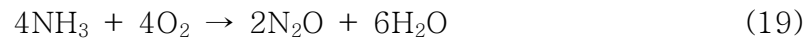
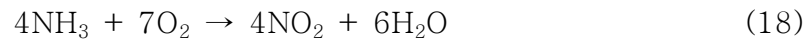
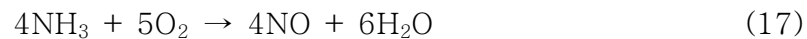
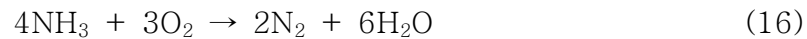
$\text{NH}_3$ -SCR은 가스 중의  $\text{NO}_x$  제거를 위하여 암모니아를 환원제로 사용하는 방법으로 1970년대에 일본의 Mitsubishitk사에 의해 처음 개발되었다.  $\text{NH}_3$ -SCR 은 발전소, 소각장, 보일러 등과 같은 고정오염원에 많이 사용 되고 있다.  $\text{NH}_3$ -SCR에 사용되는 촉매로는  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  등이 있으며, 특히  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 촉매는 350~400℃에서 활성이 높으며,  $\text{SO}_2$ 의 피독 저항이 높아  $\text{NH}_3$ -SCR 촉매로 가장 많이 사용되고 있다[16]. Fig. 2은  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 촉매에 의한 암모니아와  $\text{NO}_x$ 의 반응 메커니즘이다[24].  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  촉매를 사용할 경우  $\text{V}_2\text{O}_5$ 의  $\text{V}^{5+}$ 에 암모니아가 결합하고 촉매의 염기 점에는 산성인 산화질소가 결합하여 서로 반응하게 된다. 이와 같이  $\text{V}^{3+} \rightleftharpoons \text{V}^{5+}$ 의 산화·환원 과정에서 산화질소가 질소로 환원된다. 결론적으로 Fig. 2과 같이 산-염기반응과 산화·환원반응이 맞물려 진행되면서 질소산화물이 질소로 환원이

진행된다.

일반적으로  $\text{NH}_3$ -SCR반응식은 다음과 같다[23].



$\text{NH}_3$ -SCR반응은 위와 같이 발생하지만 산소가 없을 경우 식 (13), (15)에 의한 환원반응만 발생하게 된다. 또한  $\text{NH}_3$ -SCR반응에서는  $\text{NO}_x$  환원반응과 동시에 식 (16)~(21)와 같이  $\text{NH}_3$  산화반응이 일어나게 된다[23].



위 식과 같이 암모니아의 산화과정에서 일산화질소 ( $\text{NO}$ ), 이산화질소 ( $\text{NO}_2$ ),

아산화질소 ( $N_2O$ )와 같은 질소산화물이 생성된다. 따라서  $NH_3$ -SCR은  $NO_x$ 를 환원시키는 것도 중요하지만, 암모니아 산화반응을 최소화하여야 한다.  $NH_3$ -SCR의 제거효율은 반응온도 300~400℃에서 가장 효과적이지만, 250℃이하에서는 촉매 활성이 낮아져  $NO_x$ 의 제거효율이 급격히 감소한다. 또한 환원제로 사용되는 암모니아는 독성 (유해화학물질관리법), 악취 유발, 폭발성 (고압가스관리법) 등의 문제가 있어 자동차와 같은 이동오염원에 적용하기가 어렵다[4,25].



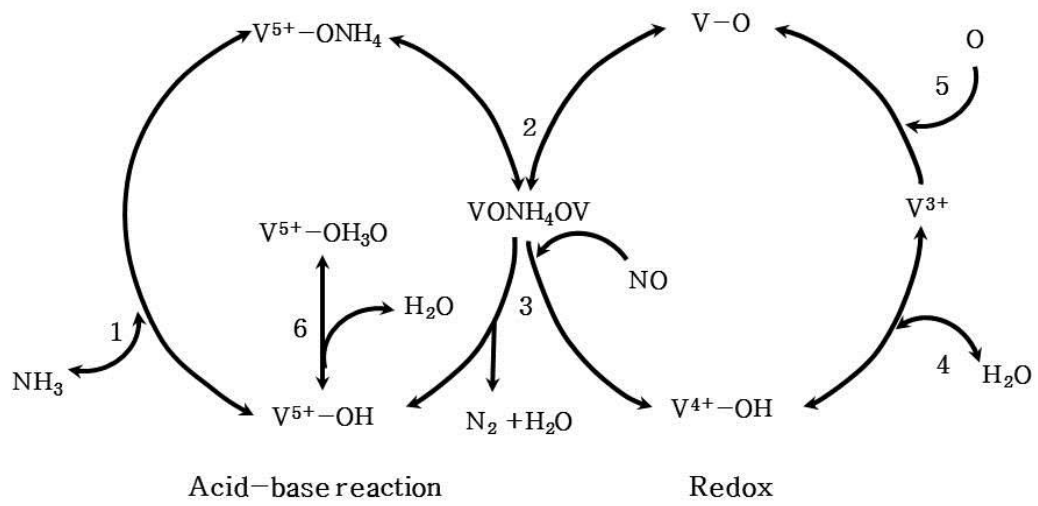


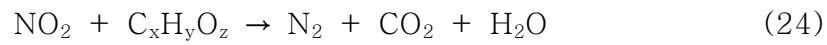
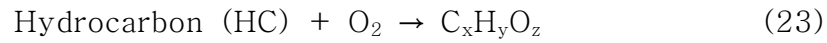
Fig. 2. An integrated mechanism for reduction of NO with  $\text{NH}_3$  [24].

## 2) 탄화수소-선택적 촉매 환원법 (HC-SCR)

HC-SCR은 일본에 Iwamoto와 미국에 Armor에 의해 처음으로 제안되었으며, 1990년 이후 활발히 연구가 진행되고 있다[4,25]. HC-SCR에 사용되고 있는 촉매로는 Pt, Pd, Ag, Ni, Cu 등이 있으며, 촉매 지지체로는 제올라이트 계열과 알루미나 ( $Al_2O_3$ ) 등을 사용하고 있다. 귀금속 촉매의 경우 황산화물 ( $SO_x$ )에 대한 저항력이 강하여 촉매 피독 현상을 방지할 수 있으며, 낮은 온도에서도 활성을 보이는 장점이 있다. 하지만  $NO_x$  제거 효율을 나타내는 온도범위가 좁고,  $N_2O$ 를 형성하는 단점이 있다. 이에 따라 최근에는 귀금속 촉매를 대체하기 위하여 Ag, Cu, Fe 등과 같은 전의금속 촉매를 이용한 연구가 진행되고 있다.

이 등[25]에 의하면 HC-SCR 연구에  $Ag/Al_2O_3$  촉매를 사용할 경우  $Pt/Al_2O_3$ 와  $Cu/ZSM-5$ 보다 더 높은  $NO_x$  전환 효율을 나타내었으며, 이는  $Ag^+$  및  $Ag_n$  Cluster에 의해 탄화수소와 반응성이 향상되어  $NO_x$  전환 효율이 증가되었다고 보고하였다. Furusawa 등[26]에 의하면 같은 Ag금속 촉매의 경우에도 지지체의 종류에 따라  $NO_x$  전환 효율이 다르며, 촉매의 활성은  $Ag/Al_2O_3 > Ag/ZSM-5 > Ag/HY$  순으로 나타났다. 이는 금속 촉매와 지지체 간에 상호작용에 인한 것으로 보고하고 있다. 또한 알루미나 ( $Al_2O_3$ )계 촉매는 환원제의 탄소수가 많을수록 반응 활성이 증대되어  $NO_x$  전환 효율이 향상되는 것으로 알려져 있으며, 또한  $NH_3$ -SCR에 비해 수송, 보관 및 운전상의 안전성이 우수하며, 경제적인 면에서도 큰 차이가 없다[27]. HC-SCR의 반응식은 다음과 같다[28].





HC-SCR은 식 (22)과 같이 NO와 산소가 반응하여 NO<sub>2</sub>로 산화되고, 탄화수소는 식 (23)에 의해 C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>z</sub>로 부분산화 된다. 식(22)과 (23)에서 생성된 NO<sub>2</sub>와 C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>z</sub>는 촉매의 활성점에서 반응하여 NO<sub>2</sub>는 N<sub>2</sub>로 환원되고, C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>z</sub>는 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O로 산화된다. 이처럼 HC-SCR에서 NO가 N<sub>2</sub>로 환원되기 위해서는 우선적으로 NO<sub>2</sub>와 C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>z</sub>가 존재하여야 NO<sub>x</sub>전환 효율이 증가하게 된다.

### 3. 유전체 배리어 방전 (Dielectric Barrier Discharges, DBD)

유전체 배리어 방전은 1857년 독일의 Siemens에 의해 처음 개발되었으며, 대기압에서 열역학적 비 평형 방전을 발생시켜 전자의 온도는 약 1~10 eV 이나, 전체의 온도는 400°C 이하의 저온 플라즈마의 한 종류이다. 유전체 배리어 방전은 오존을 발생시키는 가장 일반적인 방법으로 잘 알려져 있다. 유전체 배리어 방전은 한 쌍의 전극 (고전압 전극, 접지 전극)과 한쪽 또는 양쪽 전극 사이에 석영, 유리, 세라믹 등의 절연체 (유전체)을 배치하여 전극 간에 직접 방전이 일어나지 않도록 한 뒤 방전을 일으키는 방법이다. 유전체 배리어 방전 반응기의 형태는 평판, 원통, 표면 방전 등의 형태가 있으며, Fig. 4에 나타내었다[29,30].

두 개의 전극 사이에 교류 고전압을 인가하면 전계와 평행한 방향으로 무수히 많은 광 줄기가 발생하는데 이것을 스트리머라 한다. 스트리머의 전하는 접지 전극에 흘러 들어가지 못하고 유전체 표면에 축적된다. 이렇게 유전체에 축적된 전하가 증가되며, 기체 속의 전계가 떨어지면서 방전은 순간 정지하게 된다. 다음 교류 전압의 반 사이클에서는 전극의 전계와 유전체에 축적된 전하의 전계 방향이 같으므로 방전에 용이하다. 즉, 한번 방전이 일어나면 그 후 낮은 전압에서도 방전이 유지될 수 있다[31-33]. 플라즈마 발생영역에서 기체 반응은 다음 Table 2와 같다[31,34]. 여기서 e는 전자이며, A와 B, M은 이온, 분자, 원자 등을 의미한다. 일반적으로 플라즈마에 의해 산소원자, 오존, 여기된 질소, 다양한 라디칼 등의 활성종을 발생시키며, 이러한 활성종을 증가시키기 위해서는 방전전력 또는 비에너지밀도를 증가시켜야 한다.

Nie 등[35]에 의하면 DBD 반응기를 HC-SCR 반응 전에 배기 가스를 처리함으로써 NO가 오존, 산소원자, 라디칼 등에 의해 낮은 온도에서 NO<sub>2</sub>로 산화반응이 진행되며, 탄화수소가 부분적 산화로 인해 C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>z</sub>를 생성하게 된다. 이렇게 생성된 NO<sub>2</sub>와 C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>z</sub>로 인해 낮은 온도에서도 HC-SCR 반응이 향상되고, 더 높은 NO<sub>x</sub> 전환 효율을 나타낸다고 보고하였다.

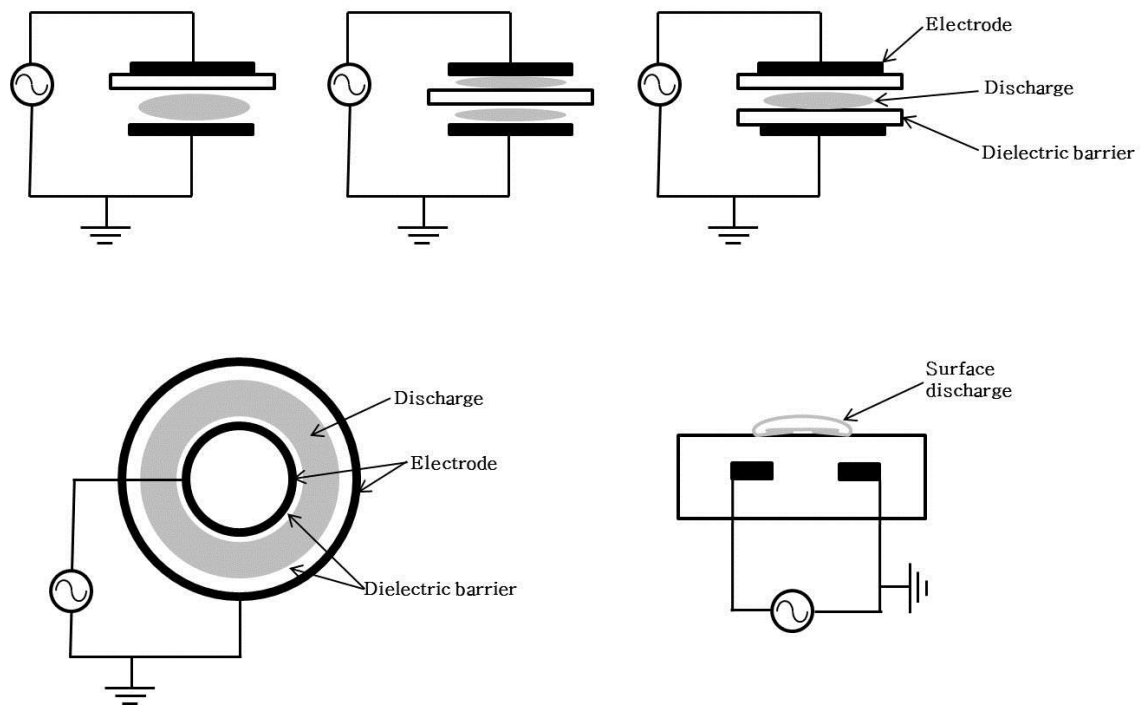


Fig.3. Schematic diagrams of planar, coaxial and surface DBD configurations [35].

Table 2. Gas phase reactions involving electrons and heavy species [34]

Name	Reactions	Description
Excitation of atoms or molecules	$e + A_2 \rightarrow A_2^* + e$ $e + A \rightarrow A^* + e$	Leads to electronically excited state of atoms and molecules by energetic electron impact.
De-excitation	$e + A_2^* \rightarrow A_2 + e + h\nu$	Electronically excited state emits electromagnetic radiations on returning to the ground state.
Ionization	$e + A_2 \rightarrow A_2^+ + e$	Energetic electrons ionize neutral species through electron detachment and positively charged particles are formed.
Dissociation	$e + A_2 \rightarrow 2A + e$	Inelastic electron impact with a molecule causes its dissociation without ions.
Dissociative attachment	$e + A_2 \rightarrow A^- + A + e$	Negative ions are formed when free electrons attach themselves to neutral species.
Dissociative ionization	$e + A_2 \rightarrow A^+ + e$	Negative ions can also be produced by dissociative ionization reactions.
Volume recombination	$e + A + B \rightarrow A + B$	Loss of charged particles from the plasma by recombination of opposite charges.
Penning dissociation	$M^* + A_2 \rightarrow 2A + M$	Collision of energetic metastable species with neutral leads to ionization or dissociation.
Penning ionization	$M^* + A \rightarrow A^+ + M + e$	
Charge exchange	$A^+ + B \rightarrow B^+ + A$	Transfer of charge from incident ion to the target neutral between two identical or dissimilar partners.
Recombination of ions	$A^- + B^+ \rightarrow AB$	Two colliding ions recombine to form a molecule.
Electron-Ion recombination	$e + A_2^+ + M \rightarrow A_2 + M$	Charge particles are lost from the plasma by recombination of opposite charges.
Ion-ion recombination	$A^+ + B^- + M \rightarrow AB + M$	Ion-ion recombination can take place through three body collisions.

### III. 재료 및 방법

#### 1. 촉매 제조

본 연구에서 촉매 지지체는  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Alfa Aesar, 175 m<sup>2</sup>/g, U.S.A.)를 사용하였으며, 촉매는 20 nm, 50 nm, 80nm spherical Ag 및 wire Ag, spherical Cu, wire Cu를 CNVISION Co., Ltd, Korea에서 구입하여 사용하였다. 또한, spherical Ru는 RuCl<sub>3</sub> (Sigma-aldrich, U.S.A) 0.195g을 증류수 25ml에 용해시켜 1M의 NH<sub>3</sub> (Junsel Chemical Co., Japan) 수용액과 반응 시킨 후 침전물을 회수하여 제조하였다. Wire Ru는 위의 RuCl<sub>3</sub>수용액에 폴리에틸렌글리콜 (Sigma-aldrich, USA) 0.4 g을 첨가하고 1M의 NH<sub>3</sub>수용액과 반응 시킨 다음 침전물을 회수하여 제조하였다. 다음 Fig. 4는 금속산화물을 주사전자현미경 (Scanning Electron Microscope, SEM, JSM-6700F, JEOL, Japan)이용하여 촬영한 이미지이다.

Fig. 4 (a)~(c)는 각각 spherical Ag (20 nm), Cu, Ru의 주사전자현미경 이미지로, Cu와 Ru의 경우 60~100 nm 크기의 입자 분포를 확인할 수 있다. Fig. 4 (d)~(f)는 각각 wire Ag, Cu, Ru의 주사전자현미경 이미지로, 거친 Cu의 표면과 달리 Ag는 비교적 매끈해 보이지만 약간 거친 표면이 관찰되었다. Ru의 경우 아주 매끄러운 표면을 관찰할 수 있다. wire Ag, Cu, Ru의 두께는 각각 60~80 nm, 200~400 nm, 그리고 80~100 nm로 파악되었다.



촉매는 분말형태의  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  와 위에서 제조한 각각의 금속입자를 고르게 혼합시킨 후 직경 10 mm 의 펠렛으로 제조한다. 제조된 펠렛은 110°C에서 12 시간 건조하여 수분을 제거하고 분쇄한 후 채를 이용하여 1.10~3.35 mm 크기의 펠렛만 선별하였다. 선별된 펠렛은 관형 가열로 (tube furnace)를 이용하여 온도 500°C, 공기 분위기에서 6 시간동안 소성한다. 제조된 촉매는 Table 3 에 정리되어 있다.

## 2. 실험장치 및 방법

Fig. 5 는 플라즈마-촉매 복합 공정의 개략도이다. 플라즈마-촉매 복합 공정은 크게 플라즈마-촉매 복합 반응기, 기체주입장치, 전력장치, 분석기로 나눌 수 있다. 플라즈마-촉매 복합 반응기는 내경 17.5 mm (두께:2 mm)의 석영관으로 이루어져 있고, 석영관 중앙에는 방전전극 (3.2 mm 스테인레스 스틸)이 동축으로 삽입되어 있으며, 석영관 외부에는 알루미늄 박막이 코팅되어 접지전극과 연결되어 있다. 알루미늄 박막의 코팅 길이는 4 cm 이며, 플라즈마는 알루미늄 박막이 코팅된 영역에서만 발생한다. 전압을 인가하게 되면 방전전극과 석영관 내부에서 플라즈마가 발생하게 된다. 플라즈마-촉매 복합 공정의 경우 촉매는 플라즈마 발생영역에 충전하여 실험을 진행하였으며, 촉매층을 고정하기 위해 quartz wool 을 촉매층 양단에 설치하였다. 반응기의 외부에는 비례미분적분제어기 (PID controller)를 탑재한 퍼니스 (DTF-50300, 대흥과학, Korea)를 설치

하여 반응기의 온도를 제어하였다. 반응 온도는 촉매 공정일 때는 200~500℃이며, 플라즈마-촉매 복합 공정에서는 150~250℃로 설정 하였다.

실험을 진행하기에 앞서 촉매의 불순물을 제거하기 위해 반응기 온도를 450℃로 유지하면서 산소 (200 mL/min)가스를 1 시간동안 주입하여 불순물을 제거하였다. 플라즈마-촉매 복합 반응기에 주입되는 기체의 전체 유량은 2 L/min 로 하였으며, 주입되는 기체의 종류는 N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, NO 등이 있다. 반응기에 주입되는 기체의 유량을 일정하게 유지하기 위해 정밀 유량 조절기 (MFC-500, Atovac, Korea)를 이용하였다. N<sub>2</sub> (99.995%), O<sub>2</sub> (99.995%), NO (NO 5%, N<sub>2</sub> balance)는 표준기체를 사용하였으며, n-heptane 은 n-heptane (Sigma-Aldrich, U.S.A)이 담겨있는 용기 내부에 디퓨저를 설치하여 일정량의 질소기체를 디퓨저를 통해 용기 내부에 주입한 후 n-heptane 의 증기압을 계산하여 주입량을 설정하였다. 이때, n-heptane 의 농도를 일정하게 유지하기 위해 항온수조를 이용하여 n-heptane 이 담겨있는 용기를 10℃로 유지하였다. 수분을 주입하는 방법은 n-heptane 을 주입하는 방법과 동일하게 하였으며 증류수가 담겨있는 용기는 30℃로 유지하였다.

플라즈마 발생을 위해 최대전압 26 kV, 주파수 60 Hz, 최대전력 150 W 이며, 반응기에 주입되는 전압은 전압조절기를 이용하였다. 방전 전력은 오실로스코프 (TDS 3034, Tektronix)와 1000 : 1 고전압 프로브 (Probe P6015, Tektronix), 10:1 전압 프로브 (P69139, Tektronix)를 이용하여 측정하였다. 측정원리는 Lissajous 선도 (전압-전하 선도)를 이용하였다. 방전전압은 1000 : 1 고전압 프로브를 이용하여 측정하였으며, 전하량은 1.0  $\mu$ F 커패시터 (DMF-45105, Deadong) 양단에 10:1 전압 프로브를 연결하여 커패시터 양단에서 측정되는 전압차에 커패시터 용량을 곱한 값이다.

반응기에서 배출되는 기체의 분석은 NO<sub>x</sub> 분석기 (rbr-Computertechnik GmbH, DE/dcom-KD, Germany)와 푸리에 변환 적외선 분광광도계 (FTIR-7600, lambda scientific, Australia)을 이용하였다. NO<sub>x</sub> 분석기를 이용하여 NO, NO<sub>2</sub>의 농도를 측정하였으며, n-heptane, CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O는 푸리에 변환 적외선 분광광도계 (FT-IR)을 이용하여 측정하였다. FT-IR의 측정가능 파수는 1,000~4,000 cm<sup>-1</sup>, resolution은 1 cm<sup>-1</sup>, 반복횟수는 10회로 설정하였으며, 측정cell의 길이는 16 cm, window의 재질은 CaF<sub>2</sub>를 사용하였다.

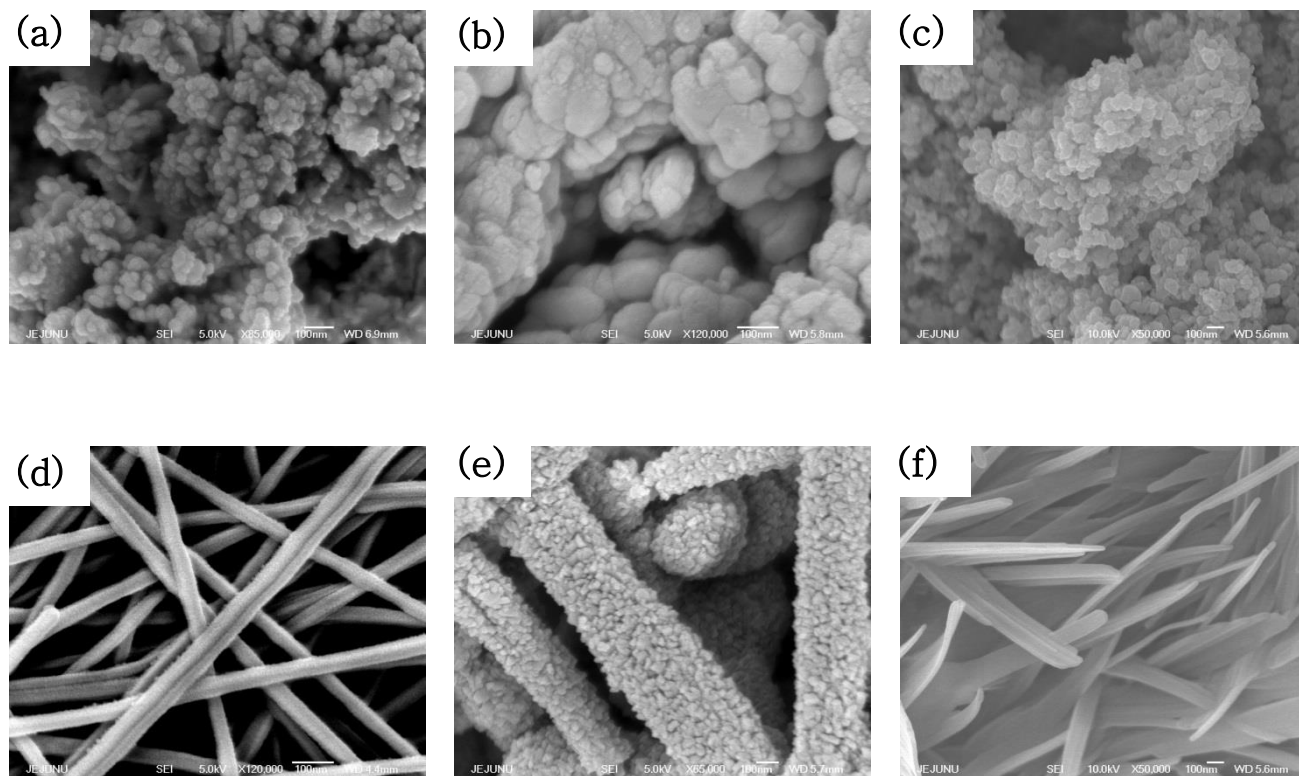


Fig. 4. SEM images of (a) spherical Ag (20 nm), (b) spherical Cu, (c) spherical Ru, (d) wire Ag, (e) wire Cu and (f) wire Ru.

Table 3. List of prepared catalysts and notation

Catalyst	Meatal loading (wt%)	Shape	Notation
Ag/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.0	spherical (20, 50,80 nm)	spherical Ag (20, 50 ,80) / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
		wire	wire Ag / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Cu/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.0	spherical	spherical Cu / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
		wire	wire Cu / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Ru/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.0	spherical	spherical Ru / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
		wire	wire Ru / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

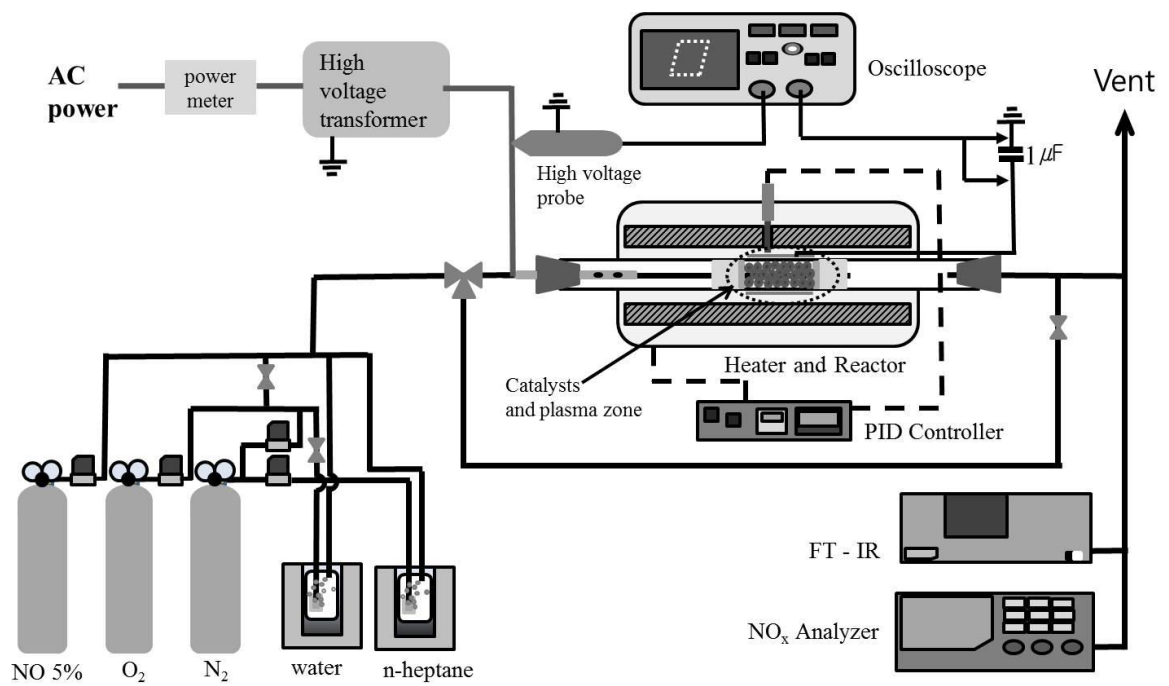


Fig. 5. Schematic diagram of the experimental setup for NO<sub>x</sub> removal.

## IV. 결과 및 고찰

### 1. 촉매 공정을 통한 NO<sub>x</sub> 전환 특성

#### 1) 촉매의 크기에 따른 NO<sub>x</sub> 전환 특성

금속 촉매의 크기에 따른 NO<sub>x</sub> 전환 특성을 알아보기 위해 서로 다른 spherical Ag(20, 50, 80 nm)을  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 담지하여 사용하였다. Fig. 6은 각각의 spherical Ag를  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 지지체에 담지한 spherical Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 전계방사형 투과전자현미경 (Transmission Electron Microscope, TEM, JEM-2010, JEOL, Japan)을 이용하여 촬영한 사진이다.

Fig. 7은 제조한 spherical Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 반응기에 10g 충전 후 반응온도 (200~500℃)별 NO<sub>x</sub> 전환 효율을 측정한 결과이다. 반응기 입구가스 조건은 NO<sub>x</sub> 300 ppm, 산소 10 (v/v)%, n-heptane 257 ppm이었다. 일반적으로 반응물은 금속 촉매의 활성점에 흡착 및 표면에서 반응하기 때문에 금속 촉매의 크기가 작을수록 비표면적이 증가하여 반응이 우수할 것으로 예상되며, 촉매의 결정형태에 따라 NO<sub>x</sub> 전환 효율이 달라질 수도 있다. 실험결과 NO<sub>x</sub>는 250℃ 이상에서 촉매에 의해 전환이 일어나며, 300~400℃에서 90%이상의 높은 전환 효율을 보였다. 특히 250℃에서 금속촉매의 크기에 따른 NO<sub>x</sub> 전환 효율은 80 < 50 < 20 nm 순으로 나타났으며, 이는 금속 촉매의 비표면적 증가 즉, 활성점이 증가하였기 때문이다. Mayne 등[7]은 Ni 촉매를 이용한 탄화수소 개질 실험에서 금속의 입자 크기가 작을수록 비표면적이 증가하며, 개질반응을 촉진

시키는 촉매의 활성점이 증가하였다고 보고하였다. 450℃ 이상에서는 오히려 NO<sub>x</sub> 전환 효율이 감소하였는데 이는 n-heptane 이 450℃ 이상에서 spherical Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 에 의해 이산화탄소와 수분으로 완전 산화되어 환원제의 역할을 할 수 없기 때문이다.



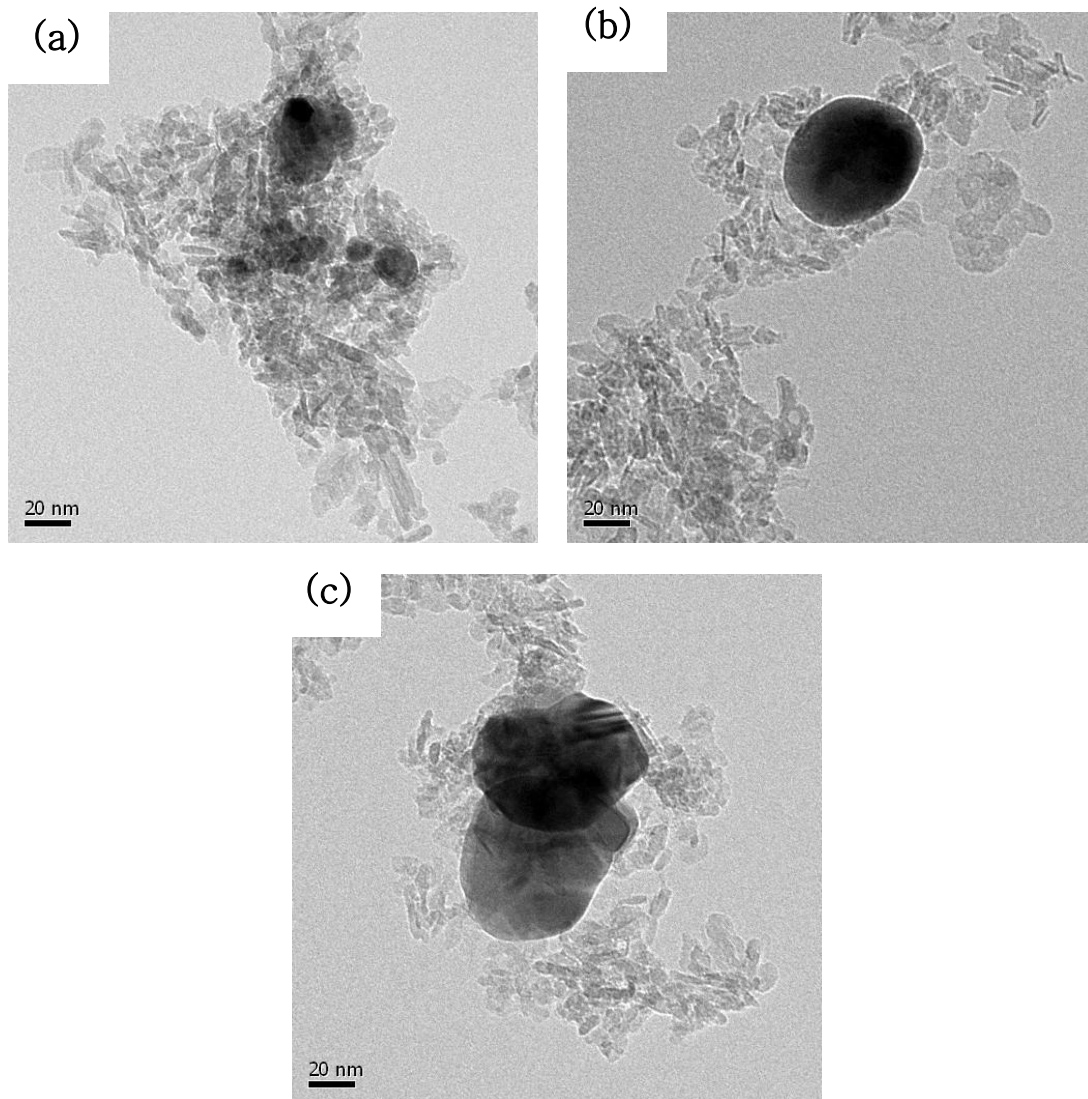


Fig. 6. TEM images of (a) spherical Ag(20)/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (b) spherical Ag(50)/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  and (c) spherical Ag(80)/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

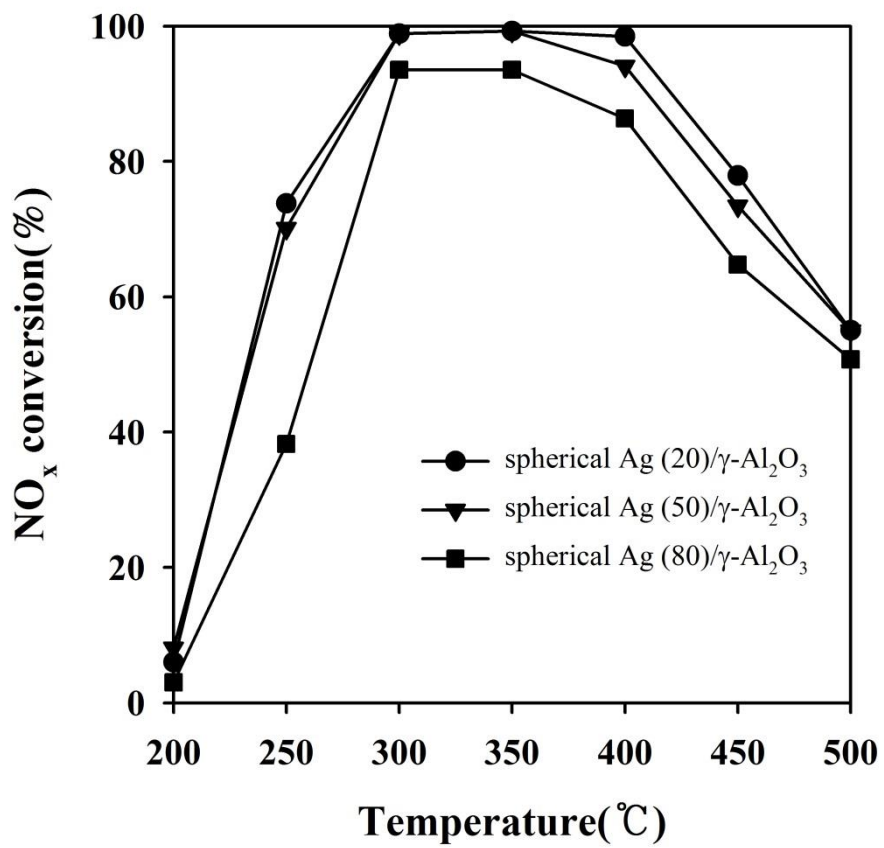


Fig. 7. Effect of catalyst particle size on NO<sub>x</sub> conversion over spherical Ag/  
γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts.

## 2) n-heptane 농도에 따른 NO<sub>x</sub> 전환 특성

Fig. 8은 환원제의 농도에 따른 NO<sub>x</sub> 전환 효율을 조사한 결과로 n-heptane의 농도를 0~300 ppm (C<sub>1</sub>/NO<sub>x</sub> ratio: 0~7)로 변화하여 실험을 진행하였다. 촉매는 spherical Ag(20 nm)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10g)를 사용하였다. 반응기 입구 가스 조건은 NO<sub>x</sub> 300 ppm, 산소 10 (v/v)%이었다. Fig. 8과 같이 탄화수소의 농도가 증가할수록 NO<sub>x</sub> 전환 효율 또한 증가하는 것을 확인할 수 있었다. Shimizu 등 [22]의 연구에 의하면, 탄화수소의 탄소수가 증가할수록 전환 효율이 증가하였으며, Heouel 등 [36]은 환원 온도에 따라 최적의 C<sub>1</sub>/NO<sub>x</sub> 비율이 다르고, 탄화수소의 종류에 따라서도 NO 전환 효율이 달라진다고 보고하였다. 이처럼 SCR에서 C<sub>1</sub>/NO<sub>x</sub> 비율은 환원반응에 중요한 인자로 파악된다. 하지만 탄화수소의 농도가 증가할 경우 미 반응한 n-heptane 또는 n-heptane의 부산물이 대기 중으로 배출되어 2차적인 오염을 발생 시킬 수 있다. 본 연구에서는 C<sub>1</sub>/NO<sub>x</sub> 비율이 6이상 일 때 300~400℃ 온도구간에서 NO<sub>x</sub> 전환 효율에 큰 차이가 없으므로 6 내외가 적절한 C<sub>1</sub>/NO<sub>x</sub> 비율로 판단된다.

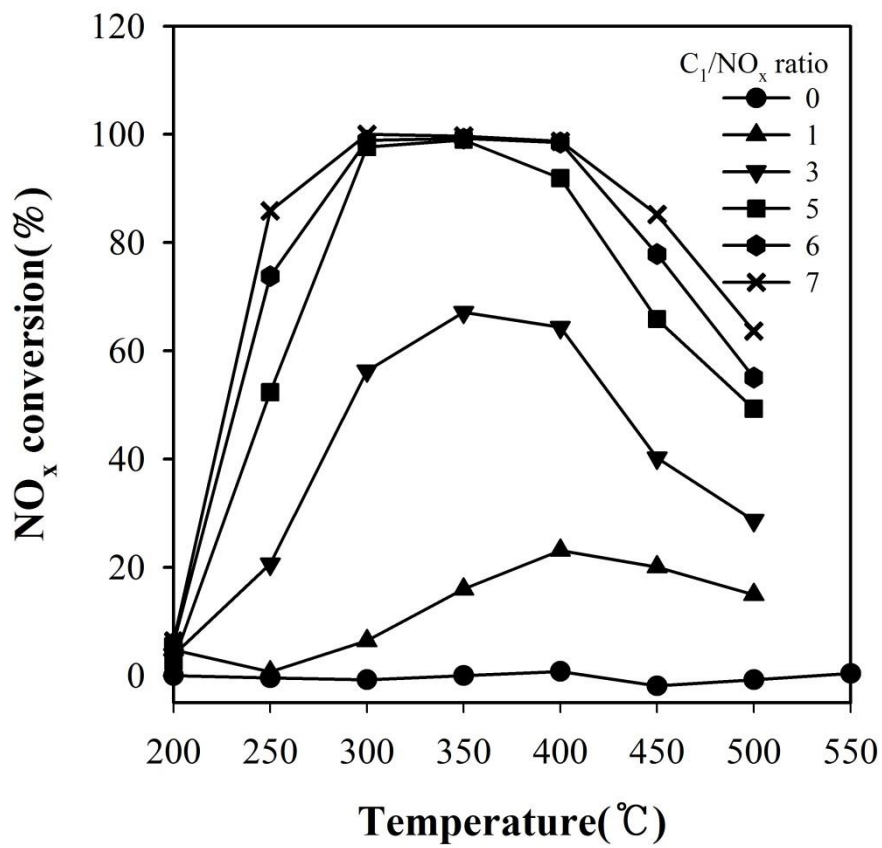


Fig. 8. Effect of n-heptane content on NO<sub>x</sub> conversion over spherical Ag(20)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 3) 금속촉매의 형태에 따른 NO<sub>x</sub> 전환 특성

Fig. 9 는 Ag, Cu, Ru 촉매의 형태 (spherical, wire)에 따른 NO<sub>x</sub> 전환 효율을 나타냈다. 반응기에 충전된 촉매 양은 Ag 촉매의 경우 10g 이었으며, Cu 촉매와 Ru 촉매의 경우 20g 이었다. 또한 Ag 의 경우 spherical Ag(80 nm)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 를 사용하였다. Fig. 9 와 같이 NO<sub>x</sub>가 전환되는 온도는 촉매의 형태 (spherical, wire)와 큰 상관성이 없었으며, Ag 촉매는 300℃, Cu 촉매는 350℃, 그리고 Ru 촉매는 250℃에서 최대 NO<sub>x</sub> 전환 효율을 보였다. Ru 촉매의 경우 형태에 따른 NO<sub>x</sub> 전환 효율은 큰 차이가 없었으나, Ag 와 Cu 촉매의 경우에는 spherical 보다는 wire 형태일 때 전반적으로 NO<sub>x</sub> 전환 효율이 높았다.

Meng 등[10]은 NH<sub>3</sub>-SCR 공정에서 Co 촉매를 이용한 경우 Co 촉매의 형태 (nanoparticle, nanorod)에 따라 NO<sub>x</sub> 전환 효율의 차이가 나타났으며, 이는 nanorod Co 촉매가 nanoparticle Co 촉매보다 촉매표면에 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>가 상당히 많이 존재하였고, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>는 활성점으로 작용되어 NH<sub>3</sub>와 흡착작용으로 환원 반응이 촉진되었다고 보고하였다. 이처럼 wire Ag, Cu 촉매가 반응물과 흡착이 잘 일어남으로 spherical 촉매보다 NO<sub>x</sub> 전환 효율이 증가한 것으로 판단된다.

촉매 종류별 NO<sub>x</sub> 전환 효율을 비교한 결과 Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 순으로 나타났다. 이는 기존의 논문과도 일치하는 결과이다. 루세늄의 경우 일반적으로 200℃에서 탄화수소가 산화되어 환원제로 주입되는 n-heptane 이 200℃이상에서 이산화탄소와 수분으로 산화되어 NO<sub>2</sub>가 환원되지 않는다[37]. Ag 는 HC-SCR 공정에서 주로 사용되는 촉매로 수분이 존재할 경우 NO<sub>x</sub> 전환 효율이 약 60~80%로 우수한 것으로 알려져 있다[5].

Fig. 10 은 wire 형태의  $\text{Ag}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  촉매를 사용한 경우 온도에 따른  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  농도 변화를 측정한 것이다. wire  $\text{Ag}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 경우  $350^\circ\text{C}$  전후에서  $\text{NO}$  및  $\text{NO}_2$ 가 검출되지 않았으며, 이는  $\text{NO}_x$  전환 효율이 약 100%에 이른다는 것을 의미한다. wire  $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 경우  $350^\circ\text{C}$ 에서 산화반응에 의해  $\text{NO}$  농도가 최소 (약 30ppm)가 되지만,  $\text{NO}_2$ 가  $\text{N}_2$ 로 환원이 잘 일어나지는 않아  $\text{NO}_x$  전환 효율은 약 60%에 이른다. wire  $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 경우  $\text{Ag}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  보다 낮은  $300^\circ\text{C}$ 에서 산화반응에 의해  $\text{NO}$  농도가 최소 (약 35ppm)가 되고  $\text{NO}_2$ 의 농도가 증가하지만 앞에서 언급한 바와 같이 환원제인 n-heptane의 산화에 의해  $\text{NO}_2$ 가  $\text{N}_2$ 로 환원되지 않아  $350^\circ\text{C}$ 이상에서는  $\text{NO}_x$  전환 효율은 6%이하 수준이다. Li 등[37]도  $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$  촉매는 단순히  $\text{NO}$ 를  $\text{NO}_2$ 로 산화시킬 뿐  $\text{NO}_2$ 를  $\text{N}_2$ 로 환원시키지는 못한다고 보고하고 있다.

Fig. 11 은 Fig. 9 와 같은 조건에서 wire  $\text{Ag}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  와 wire  $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  를 사용하였을 때, 배출되는 가스의 FT-IR 스펙트럼이다. n-heptane 은 파수  $2932\text{ cm}^{-1}$ 에서 최대 흡광도를 보였으며,  $\text{CO}_2$ 는  $2360\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{CO}$ 는  $2116\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{NO}_2$ 는  $1603\text{ cm}^{-1}$ 에서 최대 흡광도를 나타낸다.

반응온도 별 FT-IR 스펙트럼을 분석한 결과 wire  $\text{Ag}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  나 wire  $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  모두 온도가 증가할수록 n-heptane의 흡광도는 감소하는 반면에  $\text{CO}_2$ 와  $\text{H}_2\text{O}$  ( $1900\sim 1370\text{ cm}^{-1}$ ) 흡광도는 크게 증가하였다. n-heptane은  $\text{NO}_x$ 의 환원 과정 (환원제로 작용) 및 촉매의 산화 활성화에 의해  $\text{CO}_2$ 와  $\text{H}_2\text{O}$ 로 산화된다. wire  $\text{Ag}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 사용한 경우 (Fig.11(a))의  $350^\circ\text{C}$  이상에서와 같이 n-heptane이 완전 산화되어  $\text{CO}_2$ 와  $\text{H}_2\text{O}$  이외의 피크가 존재하지 않았으며,

NO<sub>x</sub> 또한, 전환효율이 100%에 가까워 NO 와 NO<sub>2</sub> 피크가 관찰되지 않았다. 하지만, wire Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 를 사용한 경우에는 (Fig.11(b))에서 보는 바와 같이 반응온도 350℃에서 미 반응한 n-heptane 피크 및 NO<sub>2</sub>, CO 피크가 관찰되었다. CO 는 n-heptane 의 불완전 산화에 의해 생성되었으며, NO<sub>2</sub> 는 촉매상에서 NO 의 산화에 의해 생성된 것이다.

즉 HC-SCR 공정의 최종산물은 N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O 일 때 최적이라고 할 수 있으며, 이러한 관점에서 볼 때 높은 NO<sub>x</sub> 전환 효율과 환원제인 탄화수소의 완전산화를 일으키는 Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 HC-SCR 에 가장 적합한 촉매라고 할 수 있다.

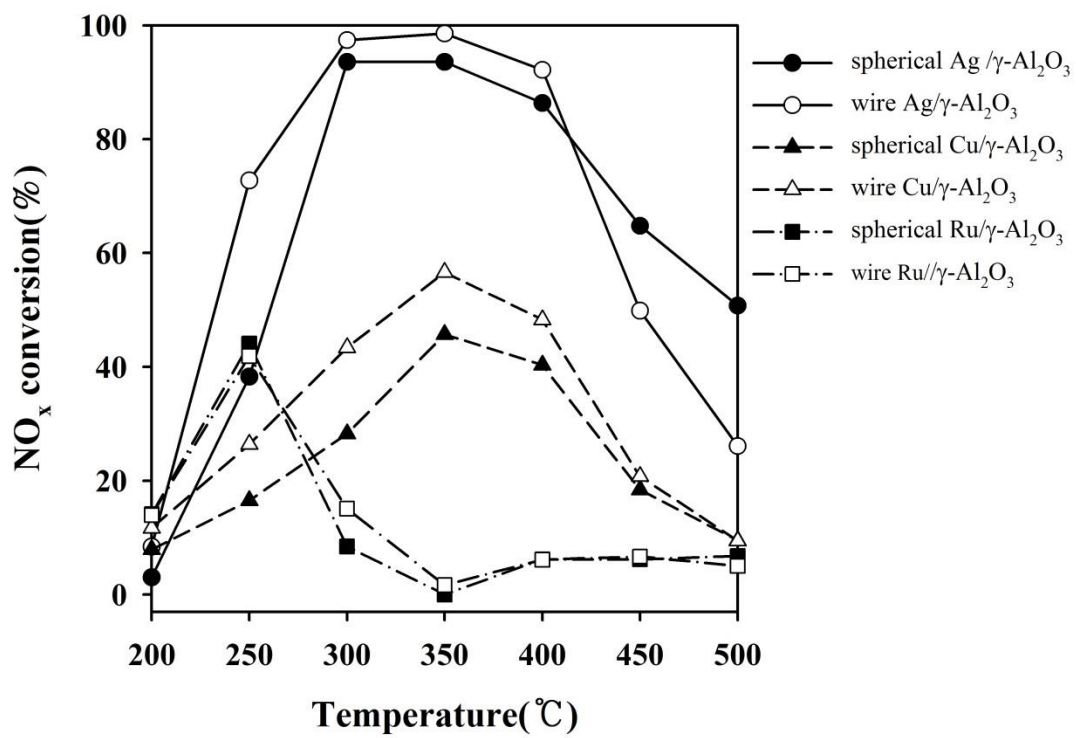


Fig. 9. Effect of the shape of metal oxides on NO<sub>x</sub> conversion.



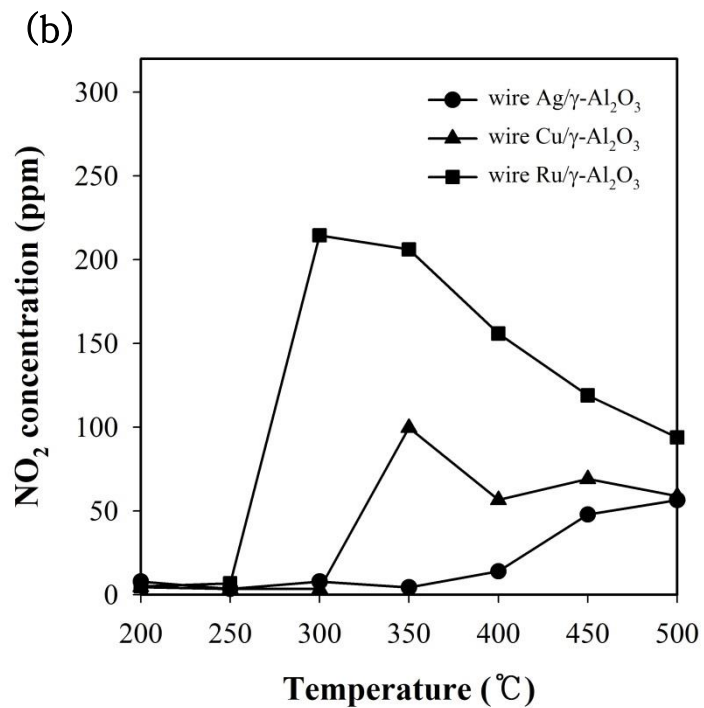
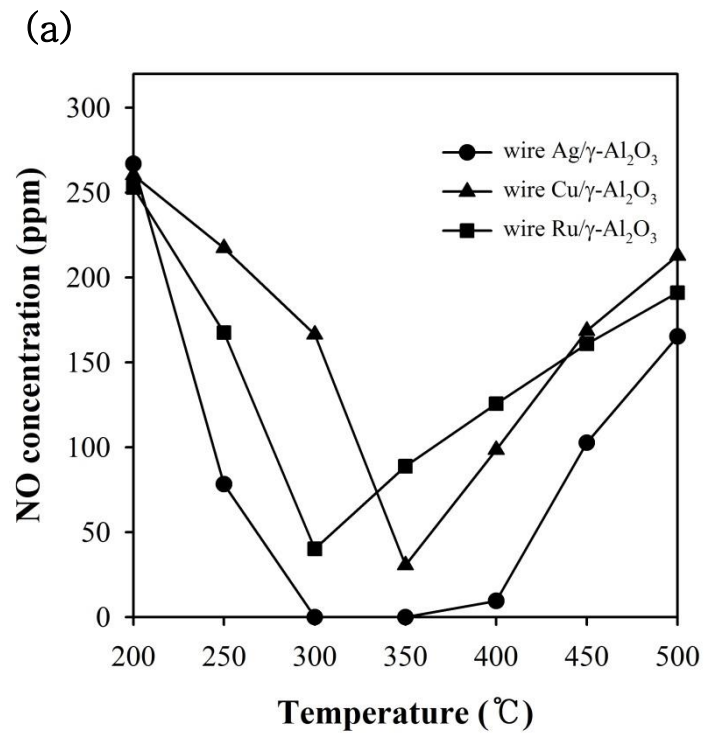


Fig. 10. Temperature dependence of (a) NO and (b) NO<sub>2</sub> concentrations over different wire–shape catalysts.

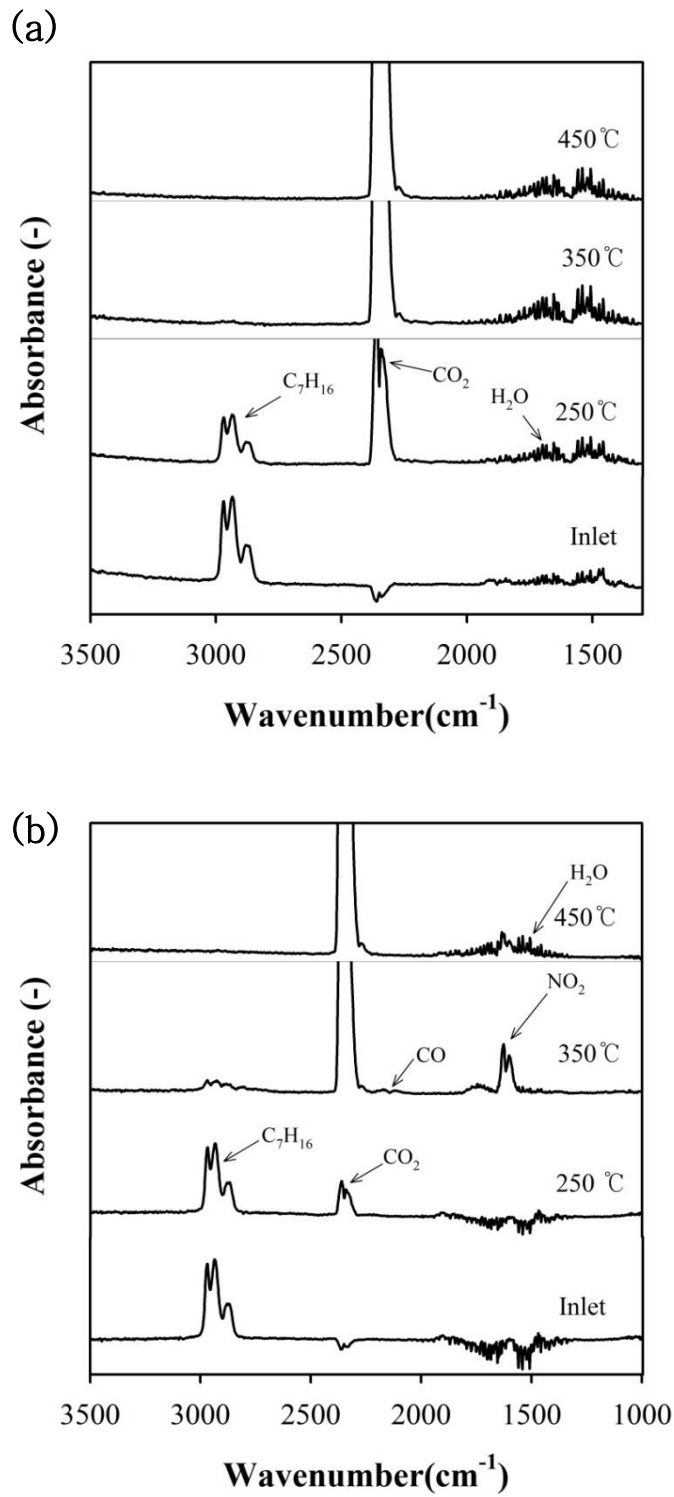


Fig. 11. FT-IR spectra of the effluent gas for (a) wire Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and (b) wire Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### 4) 촉매 특성

##### a) 비표면적 분석

Fig. 12는 비표면적 분석기 (Surface Area & Pore Size Analyzer, Autosorb-1-mp, USA)를 이용하여 촉매의 질소 흡/탈착 등온선이며, 이를 통해 촉매의 물리적인 특성을 알아보았다. 그 결과 촉매의 질소 흡/탈착 분기점은 0.5 P/P<sub>0</sub> 이상의 압력범위에서 관찰되었다. 이는 IUPAC에 정의된 전형적인 IV형상을 나타내며, IV형상은 실린더 형태의 포어 (pore)를 의미한다[39]. Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 다른 촉매에 비해 volume absorbed가 증가하였으며, 이는 포어의 전체 부피가 증가한 것을 의미한다. Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 지지체인  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 비슷하였다. 하지만 Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 비해 volume absorbed가 낮으며 결국 전체 부피가 감소한 것으로 나타났다. Fig. 13은 촉매의 BJH 포어 사이즈 분포를 나타낸 것이다.  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 포어 반지름 분포는 2~4 nm로 측정 되었으며, Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우 포어 반지름이 2~5.5 nm로 증가하였다. 이는 소성과정에서  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 열에 의해 팽창하게 되어 반지름이 증가하게 된 것으로 판단된다[31]. Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우 포어 반지름은 2~5 nm이며 다른 촉매에 비해 전체부피가 작은 것을 확인할 수 있었다. Table 4는 촉매 종류에 따른 비표면적과 포어 반지름 등 물리적 특성을 나타내었다. 특히 비표면적은 촉매에서 중요한 인자로 잘 알려져 있다. Table 4에서 보면 비표면적 (Surface Area)은 Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매 순서로 비표면적이 넓은 것을 확인할 수 있으며, 이는 Fig. 9의 NO<sub>x</sub> 전환 효율과도 일치하는 것이다. 하지만 NO<sub>x</sub> 전환 효율에서는 wire 형태의 촉매가 높았으나, 비표면적은 wire 형태의 촉매 보다 spherical 형태의 촉매가 넓은 것을 확인할 수 있었다.

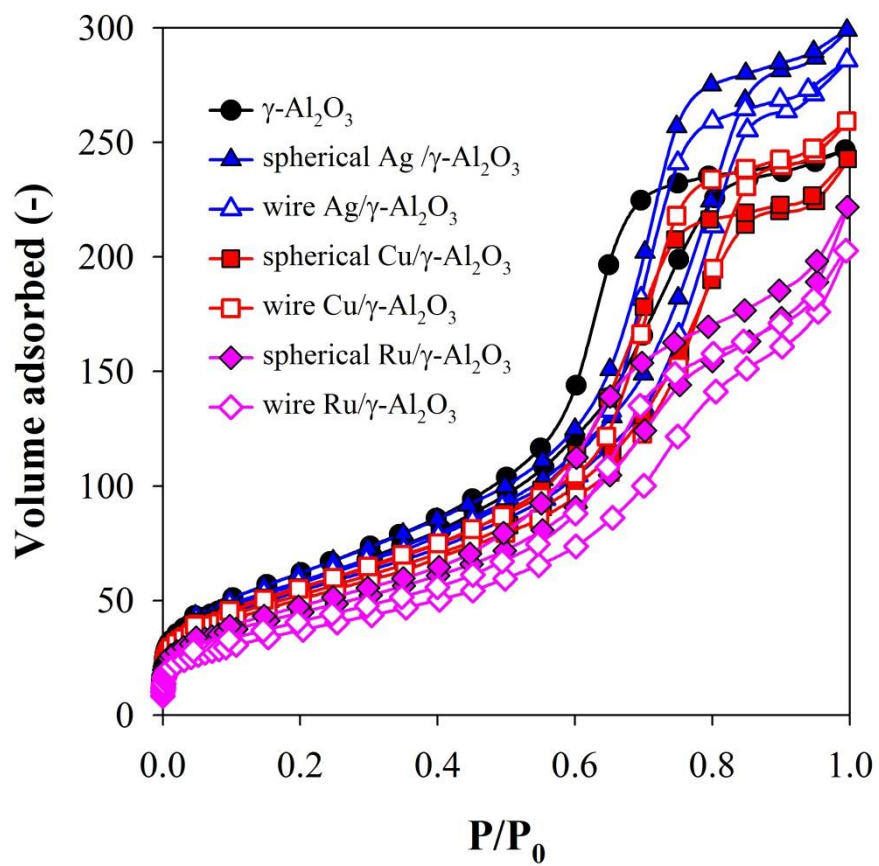


Fig. 12. Nitrogen adsorption/desorption isotherms of the different catalysts.

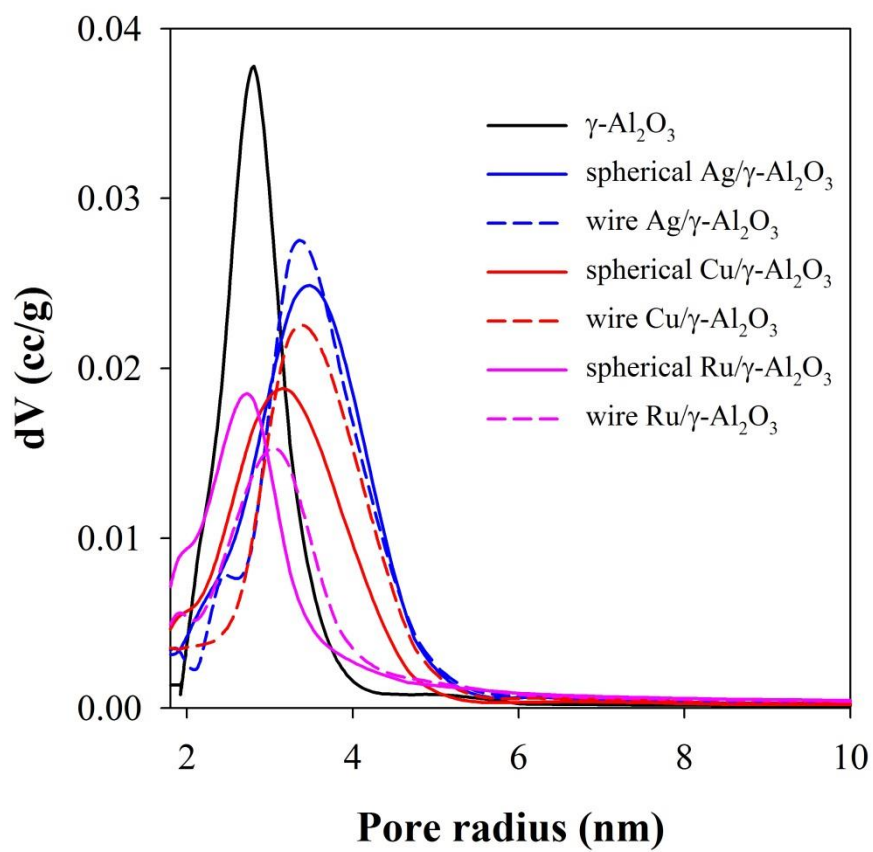


Fig. 13. BJH pore size distribution of the different catalysts.

Table 4. Physical structure data of the different catalysts

	$\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$	spherical Ag / $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$	wire Ag / $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$	spherical Cu / $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$	wire Cu / $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$	spherical Ru / $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$	wire Ru / $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$
Slope	15.784	16.054	17.305	17.939	18.468	20.924	24.829
Intercept	0.2981	0.2727	0.2453	0.2362	0.2809	0.3066	0.466
Correlation coefficient, r	1.0000	0.999997	0.999974	0.999999	0.999978	0.999986	0.999972
C constant	53.949	59.871	71.555	76.937	66.75	69.251	54.278
Surface area ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	216.54	213.302	198.431	191.610	185.742	164.031	137.685
Pore volume ( $\text{cc}/\text{g}$ )	0.388	0.469	0.456	0.375	0.400	0.351	0.316
Pore radius Dv(r) (nm)	2.8103	3.2878	3.2599	3.2687	3.2319	2.8216	3.2311

b) X선 회절분석 (X-ray Diffraction Spectroscopy, XRD)

촉매의 결정구조를 확인하기 위해 X선 회절분석기 (Rigaku, D/MAX2200H, Japen)를 이용하여 촉매를 분석하였으며, 분석결과는 Fig. 14와 같이 나타났다. X선 회절분석기의 분석 조건은 X-ray source로 Cu를 사용하였으며, voltage는 40 kV, current는 40 mA, scanning speed는 4°/min, scanning rang는 20~90°로 설정하여 분석하였다.

Fig. 14(a)는 spherical (80 nm), wire Ag가 담지된  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 X선 회절 패턴으로 소성이전에는 Ag의 특성피크 (38°(111), 44°(200), 64°(220), 77°(311), 81°(222))와  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 특성피크 (37°(311), 39°(222), 46°(400), 67°(440))가 관찰된 반면, 소성 이후 spherical (80 nm), wire Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에서 Ag의 피크 또는 Ag<sub>2</sub>O, AgO피크가 관찰 되지 않았다. He 등[38]에 의하면 Ag<sub>2</sub>O는 담지량이 8wt%이상에서 특성피크가 관찰되며, 낮은 담지량에서는 관찰되지 않는다고 보고하고 있다. 따라서 본 연구에서 사용한 Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우 Ag의 담지량이 2 wt%로 제조되었기 때문에 특성피크가 나타나지 않았으며, 대부분의 Ag는 소성 과정에서 Ag<sub>2</sub>O로 산화된 것으로 판단된다. Fig. 14(b)는 spherical, wire Cu가 담지된  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 소성 후 XRD 분석결과로 CuO의 고유 특성피크 (32(110), 35°, 38°(111), 49(202))가 관찰되었다. Fig. 14(c)는 spherical, wire Ru가 담지된  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 소성 후 측정된 것으로 RuO<sub>2</sub>의 특성피크 (28°(110), 35°(101), 39°(200), 54°(211))을 관찰할 수 있었다. 따라서  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 담지된 모든 금속은 금속산화물 상태로 존재하는 것으로 판단된다.

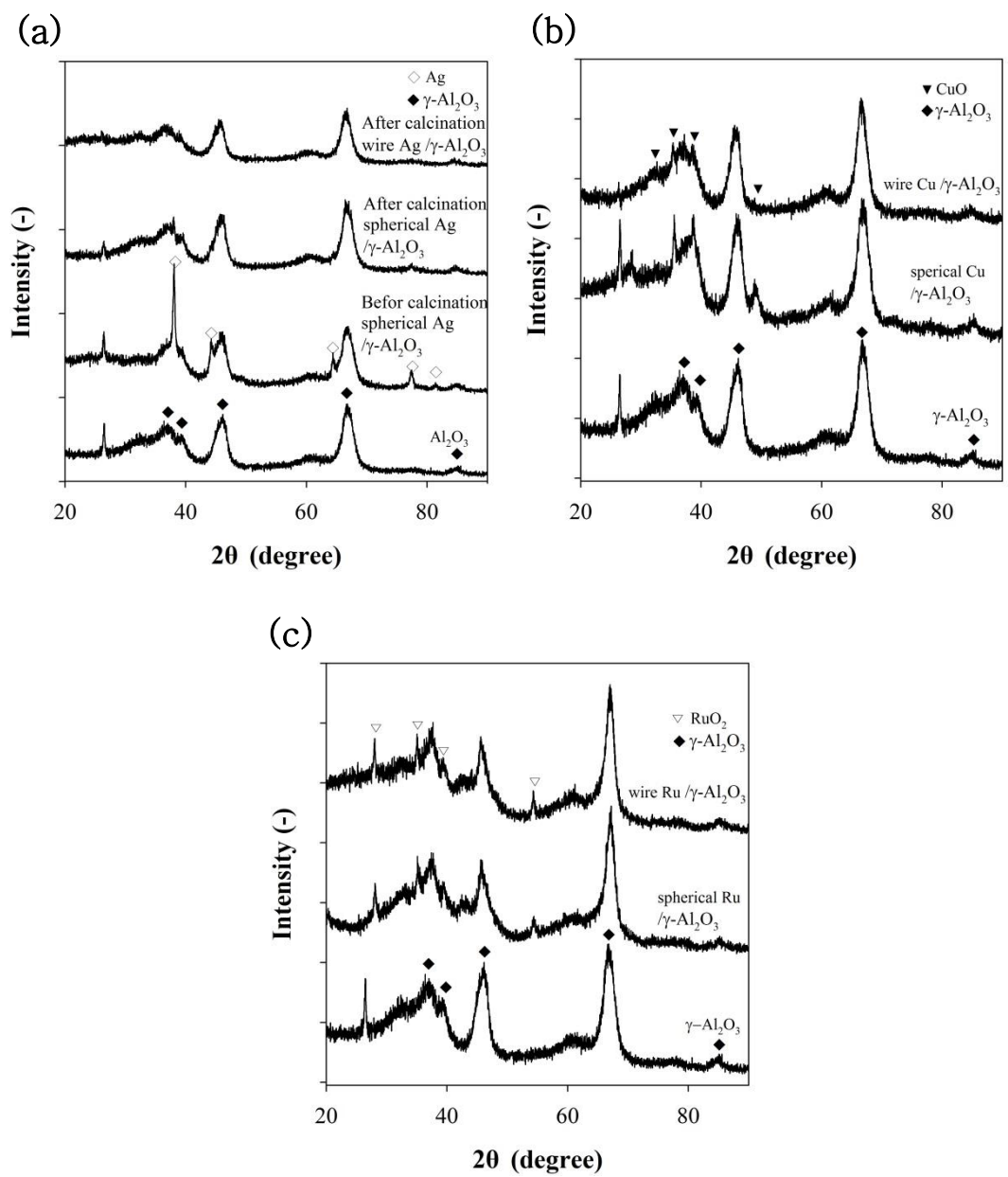


Fig. 14. XRD patterns of (a) Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> after calcination and (d) Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> after calcination.



c) X선 광전자 분광법 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)

Fig. 15 는 XPS (Thermo Fisher Scientific, U.K)를 이용하여 spherical (80 nm), wire Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 를 분석한 결과이다. XPS 분석조건은 Al Ka, hv=1486.6 eV, 15 kV, 150 W 로 설정하였다. 일반적으로 Ag3d 피크는 Ag3d<sub>5/2</sub> 그리고 Ag3d<sub>3/2</sub> 에 대한 피크가 나타나며, 결합에너지는 Ag3d<sub>5/2</sub> (368 eV)가 Ag3d<sub>3/2</sub> (374 eV)보다 6 eV 만큼 낮은 것이 특징이다. 또한 Ag3d<sub>5/2</sub> 는 367.7 eV (Ag<sup>+</sup>이온 또는 Ag<sub>2</sub>O)와 368.5 eV (metallic Ag)로, Ag<sup>+</sup>이온 또는 Ag<sub>2</sub>O 는 HC-SCR 에서 중요한 활성점으로 작용한다[5,40].

Fig. 15 에서 (a)spherical (80 nm)Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 와 (b)wire Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 를 비교하였을 때 wire Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 의 367.7eV (Ag<sup>+</sup>이온 또는 Ag<sub>2</sub>O)피크가 spherical (80 nm)Ag 의 피크보다 상대적으로 큰 것을 확인 할 수 있다. 이는 wire Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매가 spherical (80 nm)Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 보다 촉매 표면에 Ag<sup>+</sup>이온 또는 Ag<sub>2</sub>O 가 많은 것을 의미한다. 즉, 본 연구에서는 금속이 금속산화물로 존재한다고 하였으므로 wire Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매 표면에 Ag<sub>2</sub>O 가 spherical (80 nm)Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>보다 많이 존재하는 것이다. Fig. 9 의 실험결과 NO<sub>x</sub> 전환 효율은 wire Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 가 spherical (80 nm)Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 보다 높았다. 즉, HC-SCR 에서 중요한 활성점으로 작용하는 Ag<sup>+</sup>이온 또는 Ag<sub>2</sub>O 농도의 증가에 의한 NO<sub>x</sub> 전환 효율이 상승하는 현상과 잘 일치하였다.

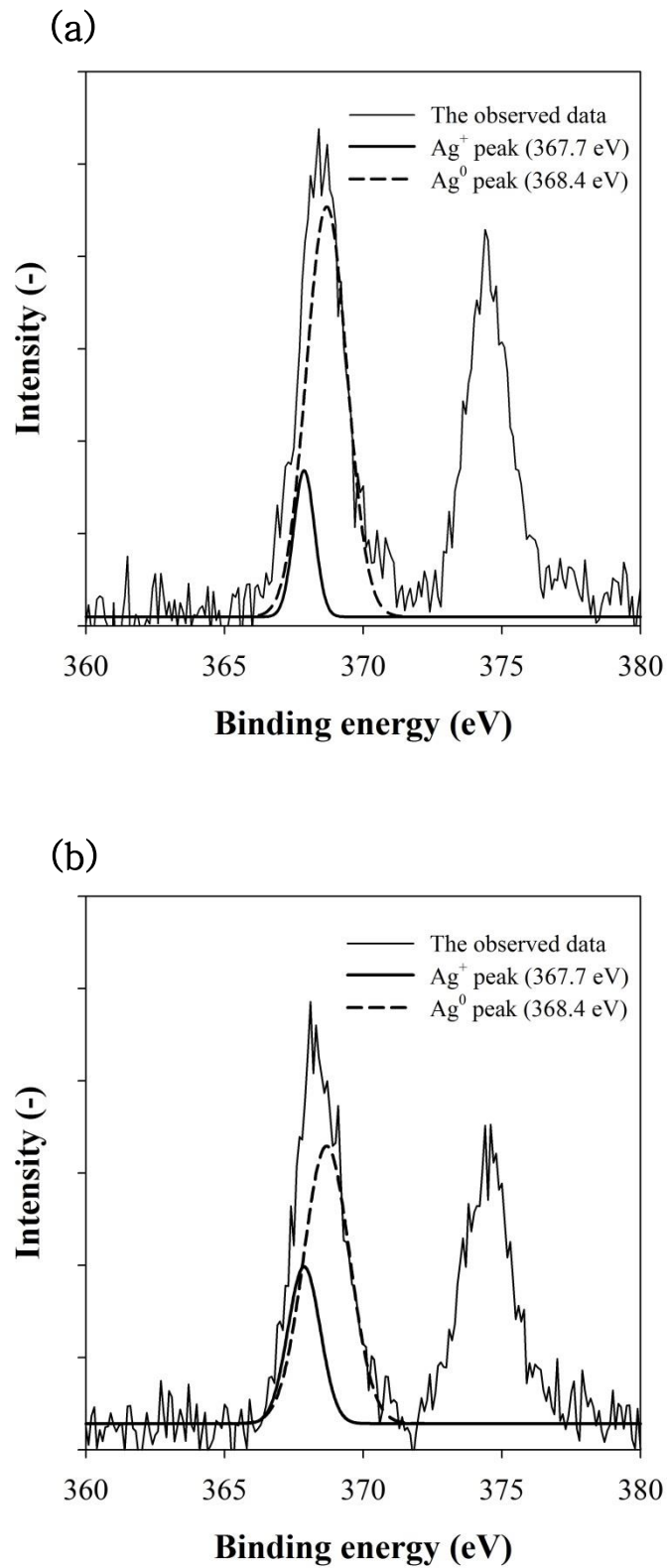


Fig. 15. XPS spectra of (a) spherical Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b) wire Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## 2. 플라즈마-촉매 복합 공정을 통한 NO<sub>x</sub> 전환 특성

### 1) 방전 전력

플라즈마 반응기에서 소모된 방전 전력은 Lissajous(전압-전하)선도를 이용하여 계산할 수 있다. Lissajous(전압-전하)선도의 면적은 한 주기동안 반응기에서 소모된 에너지를 의미하며, 방전 전력은 다음 식 (25)를 이용하여 구할 수 있다[41].

$$P = f \oint U(t) dQ = 4fC_d U_0 (U_{max} - \frac{C_g + C_d}{C_d} U_0) \quad (25)$$

여기서  $f$ 는 주파수 (60 Hz)이며,  $C_d$ 와  $C_g$ 는 유전체와 기체의 캐패시턴스 (F), 그리고  $U_0$ 는 절연과괴가 일어나는 전압,  $U_{max}$ 는 최대전압을 의미한다. 또한 비에너지밀도 (Specific Input Energy, SIE)는 식 (26)와 같이 계산할 수 있다.

$$SIE \text{ (J/L)} = P/Q \quad (26)$$

여기서  $P$ 는 방전전력 (단위: W)을 나타내고,  $Q$ 는 기체의 유량 (단위: L/s)이다. 플라즈마 반응기의 성능에 영향을 주는 다양한 변수 중 SIE는 가장 중요한 인자로 작용하며, 모든 변수를 SIE 하나로 통합할 수 있다. 이와 같이 SIE는 플

라즈마 공정에서 널리 사용되는 파라미터이다[41].

Fig. 16 은 플라즈마-촉매 복합 반응기에 wire Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 담지하여 유량 2 L/min (NO<sub>x</sub> 300 ppm, O<sub>2</sub> 10 v/v%, n-heptane 257 ppm, balance N<sub>2</sub>), 반응온도 250℃, 전압 22 kV 를 인가한 경우 오실로스코프를 이용하여 측정한 Lissajous (전압-전하)선도이다. Lissajous 선도는 X 축이 전압이며, Y 축은 전하량을 나타낸다. 식 (25)를 이용하여 Fig. 16 의 방전 전력을 계산한 결과 방전 전력은 2.97 W 로 나타났으며, 식 (26)에 의해 방전 전력을 전체 가스 유량 (0.033 L/s(=2 L/min))으로 나눈 비에너지밀도 (SIE)는 89.2 J/L 로 계산되었다.

Fig. 17 은 온도에 따른 전압과 방전 전력의 관계를 나타낸 것이다. 그림과 같이 동일한 전압에서 온도가 높을수록 비에너지밀도가 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이는 동일한 압력에서 기체온도가 높게 되면 기체분자간의 거리가 멀어져 기체의 온도가 상승할수록 전자가 더 빨리 가속됨으로 기체분자를 더 쉽게 이온화시킬 수 있기 때문이다. 또한 기체의 이온화 정도가 클수록 전도저항이 낮아져 전류가 증가하게 되며, 결국 방전 전력이 증가하게 된다[42].

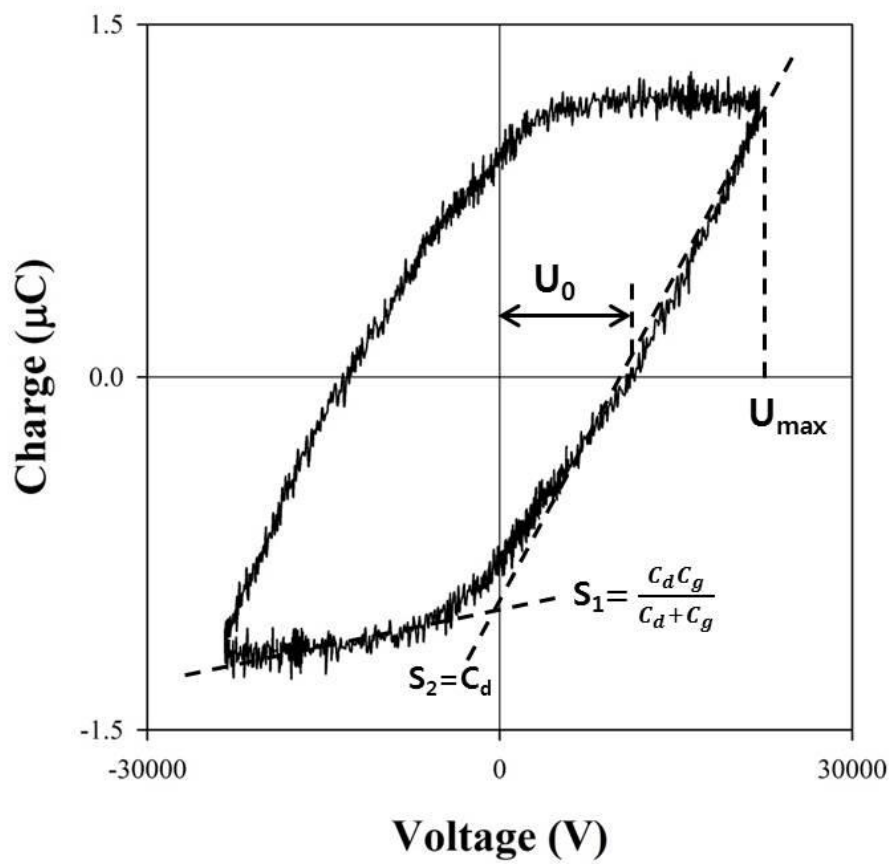


Fig. 16. Voltage–Charge Lissajous.

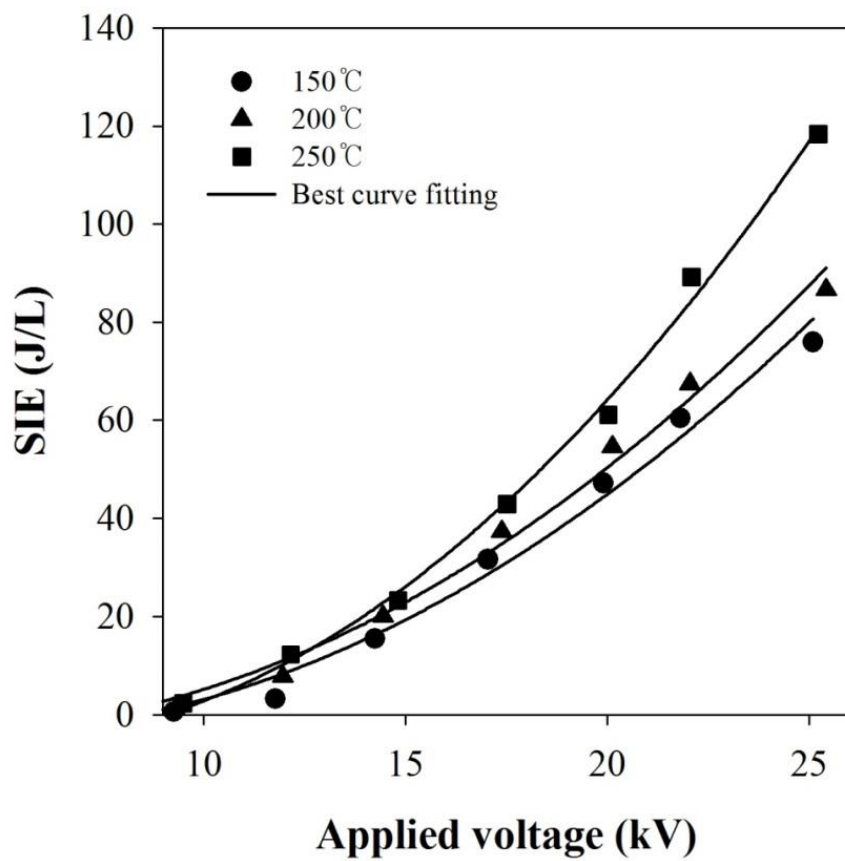


Fig. 17. Dependence of specific input energy on the applied voltage at different reactor temperatures.

## 2) 촉매 공정, 플라즈마-촉매 복합 공정 비교

Fig. 18 은 촉매 공정과 플라즈마-촉매 복합 공정의  $\text{NO}_x$  전환 효율을 측정한 결과이다. 반응기 입구가스 농도는  $\text{NO}_x$  300 ppm, n-heptane 257 ppm,  $\text{O}_2$  10 (v/v)% 이며, 반응 온도는 150~250°C로 설정하였다. 플라즈마-촉매 복합 공정의 비에너지밀도는 42 J/L 로 실험을 진행하였다. 플라즈마는 알루미늄 박막이 코팅된 길이와 같은 4 cm 에서 발생되며, 촉매는 이와 동일한 공간 (4 cm, 7 g, 공간속도:  $12,474 \text{ h}^{-1}$ )에 충전 하였다. 금속 산화물의 형태에 따른  $\text{NO}_x$  전환 효율을 비교하기 위해 촉매는 spherical, wire Ag/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  이용하였다.

Fig. 18 의 250°C 에서  $\text{NO}_x$  전환 효율을 보면 wire Ag/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  사용한 경우 촉매 공정에서는  $\text{NO}_x$  전환 효율이 약 30%인 반면, 플라즈마-촉매 복합 공정에서는 약 84%의  $\text{NO}_x$  전환 효율을 나타내었다. Nie 등[35]은 촉매 공정에 비해 PPC 형태의 플라즈마-촉매 복합 공정에서  $\text{NO}_x$  전환 효율이 높아지는 것을 확인하였으며, 그 원인으로 플라즈마 반응기에 의해 NO 와 탄화수소가  $\text{NO}_2$ , 부분 산화탄화수소 ( $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ )로 산화반응이 일어나며, HC-SCR 에 의해  $\text{NO}_2$  와 부분 산화탄화수소 또는 탄화수소가 촉매 표면에서 반응하여  $\text{NO}_2$  가 질소( $\text{N}_2$ )로 환원 된다고 보고하였다[9,11-13,35].

또한, IPC 형태의 플라즈마-촉매 복합 공정에서는 플라즈마에 의해 생성된 다양한 라디칼이 NO 와 탄화수소의 산화뿐만 아니라 SCR 공정의 반응에도 영향을 줄 수 있을 뿐만 아니라[13], 플라즈마 발생시 동반되는 열에 의해 SCR 촉매가 국부적으로 촉매활성이 향상 될 수 있다. 방전이 개시되면 플라즈마 반응기는 커패시터와 가변저항으로 표현될 수 있다[41]. Fan 등[13]은 IPC 형태의 플

플라즈마-촉매 복합 공정을 이용하여  $\text{NO}_x$  를 제거한 결과 100℃에서 약 70%, 200℃에서 약 92%의  $\text{NO}_x$  전환 효율을 얻었다.

촉매 형태에 따른  $\text{NO}_x$  전환 효율을 비교한 결과, 250℃에서 촉매 공정, 플라즈마-촉매 복합 공정 모두 wire  $\text{Ag}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  가 spherical  $\text{Ag}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  보다 높은  $\text{NO}_x$  전환 효율을 보였다. 이는 앞에서 언급한 바와 같이 wire  $\text{Ag}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  촉매의 경우 촉매의 활성이 우수하여 촉매 공정에서  $\text{NO}_x$  전환 효율이 향상되었다. 플라즈마-촉매 복합 공정 에서도 촉매 공정과 동일하게 wire  $\text{Ag}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  촉매를 사용한 경우  $\text{NO}_x$  전환 효율이 향상되는 결과를 얻을 수 있었다. 이에 따라 이후의 실험에서는 wire  $\text{Ag}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  를 이용하여 연구를 진행하였다.



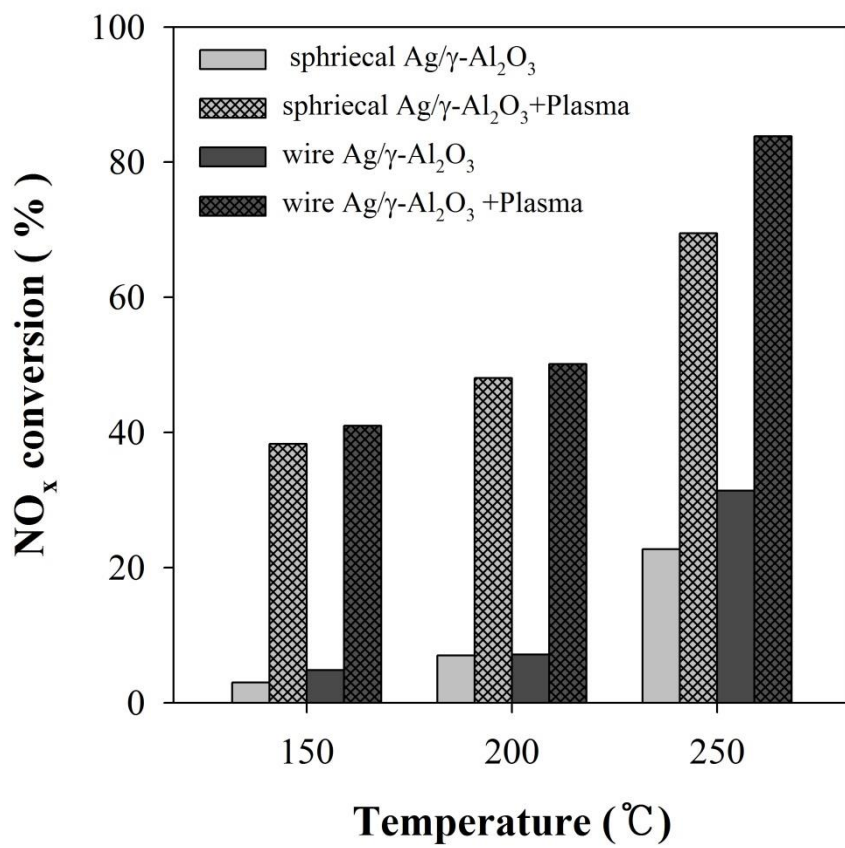


Fig. 18. NO<sub>x</sub> conversions over Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with different shapes in the presence and in the absence of plasma.

### 3) 온도에 따른 플라즈마-촉매 복합 공정 특성

Fig. 19 는 150, 200, 그리고 250°C에서 비에너지밀도에 따른 (a)NO<sub>x</sub> 전환 효율, (b)NO, NO<sub>2</sub> 농도 변화를 나타내었다. 촉매는 NO<sub>x</sub> 전환 효율이 우수한 wire Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 사용하였다. 반응기 입구가스 조건은 Fig. 18 과 동일하다. 그 결과 Fig. 19(a)에서는 온도가 높을수록 NO<sub>x</sub> 전환 효율이 증가하는 것을 확인할 수 있으며, 특히 반응온도 250°C에서 61 J/L 이상의 비에너지밀도를 가했을 때 90%의 NO<sub>x</sub> 전환 효율을 보인다.

Fig. 19(b)에서 보는 바와같이 NO의 농도는 반응온도와 비에너지밀도가 높을수록 감소하였으며, 플라즈마 공정에 의해 NO는 NO<sub>2</sub>로 산화되는 특성을 가지고 있다. Fig. 20은 이러한 플라즈마 특성을 확인하기 위해 Fig. 19와 동일한 조건에서 wire Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 대신 wire Ag가 담지되지 않은  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 반응기에 충전 후 실험을 진행한 결과이다. 전반적으로 NO<sub>x</sub>의 농도 변화는 나타나지 않았지만 NO가 NO<sub>2</sub>로 산화반응이 일어나는 것을 확인할 수 있었다. 또한 온도가 높을수록 NO가 NO<sub>2</sub>로 더 빨리 산화되는 것을 관찰할 수 있었다. Fig. 19(b)와 Fig. 20을 비교한 결과 플라즈마 방전에 의해 NO가 NO<sub>2</sub>로 산화되며, wire Ag에 의해 NO<sub>2</sub>가 N<sub>2</sub>로 환원된다. 하지만, Fig. 19(b)에서 온도가 낮을수록 배출 NO<sub>2</sub>의 농도가 증가하였으며, 이는 촉매가 200°C이하에서 활성이 낮아지기 때문에 환원반응이 현저히 감소하기 때문인 것으로 판단된다

Fig. 21은 Fig. 19와 같은 조건 중 반응온도 250°C에서 2.3, 43, 118 J/L의 비에너지밀도를 가했을 때, 배출되는 가스를 FT-IR을 이용하여 분석한 스펙트럼이다. 또한, Fig. 22는 Fig. 21과 같은 조건에서 비에너지밀도 변화에 따른 배출 가스 성분의 농도 변화를 분석한 결과이다. FT-IR 스펙트럼 분석결과 Fig.

21 에서 확인할 수 있듯이 비에너지밀도가 증가할수록 n-heptane ( $2932\text{cm}^{-1}$ )의 흡광도가 감소하며,  $\text{CO}_2$  ( $2360\text{cm}^{-1}$ )와  $\text{H}_2\text{O}$  ( $1900\sim 1370\text{cm}^{-1}$ )의 흡광도는 증가하였다. 또한,  $\text{CO}$  ( $2116\text{cm}^{-1}$ )와  $\text{N}_2\text{O}$  ( $2236\text{cm}^{-1}$ )의 피크도 관찰되었다 [19,20].

일반적으로 탄화수소가 플라즈마 발생영역에 주입되면 1 차적으로 부분산화탄화수소 ( $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ )화 되고, 최종적으로 이산화탄소와 일산화탄소, 물( $\text{H}_2\text{O}$ )이 된다. 비에너지밀도 변화에 따른 배출 가스 성분의 농도 변화는 Fig. 22 에서 보는 바와 같이 에너지밀도가 증가함에 따라 n-heptane 은 감소하고, 이산화탄소, 일산화탄소는 증가하는 경향을 보였다. 또한,  $\text{N}_2\text{O}$  의 경우, 일반적으로 에너지밀도가 증가할수록 이와 비례하는 경향을 보이지만 본 실험에서는 20 ppm 이하의 일정한 값을 유지하였다. 이는 플라즈마 공정에서 생성된  $\text{N}_2\text{O}$  의 일부가  $\text{NO}_2$  로 산화된 후 wire Ag 에 의해  $\text{N}_2$  로 환원되어 일정한 농도를 유지하는 것으로 판단된다.

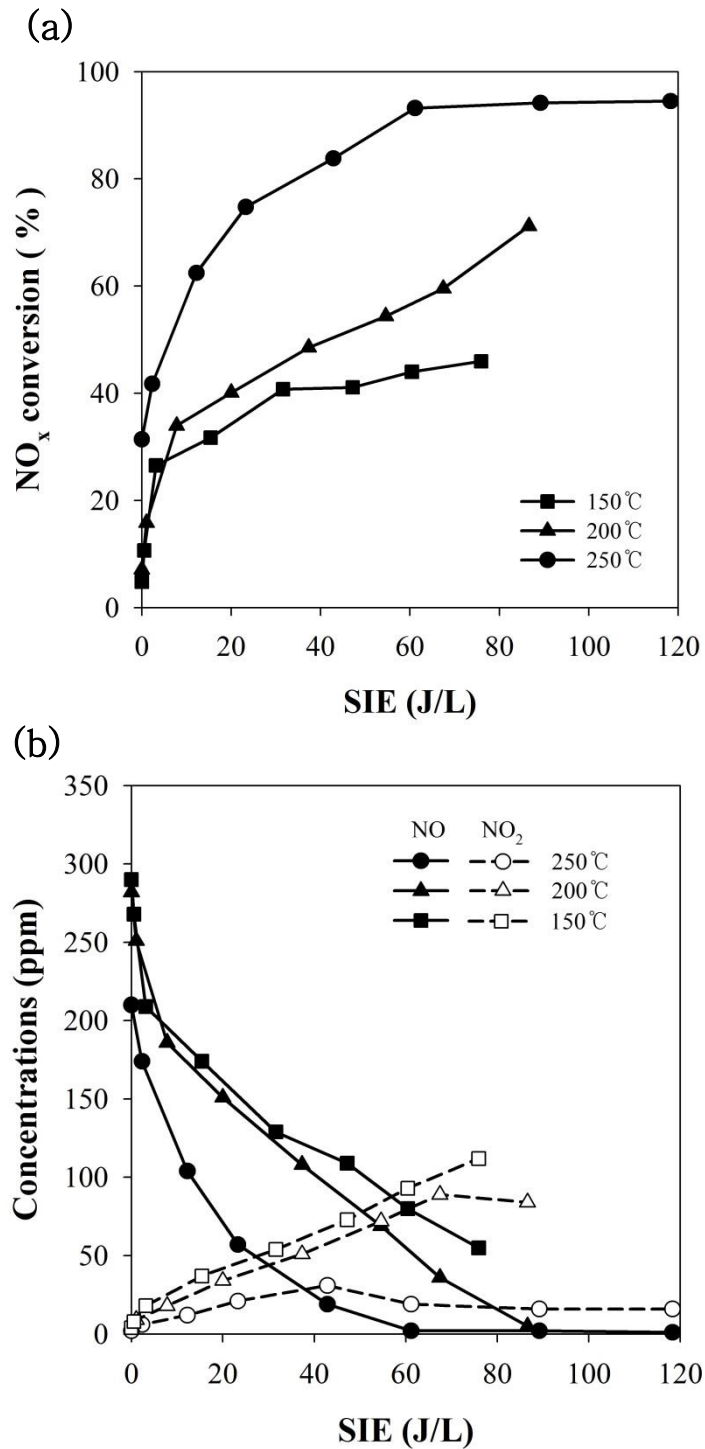


Fig. 19. Effects of temperature and specific input energy on the (a) NO<sub>x</sub> conversion and (b) NO, NO<sub>2</sub> concentrations over wire Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

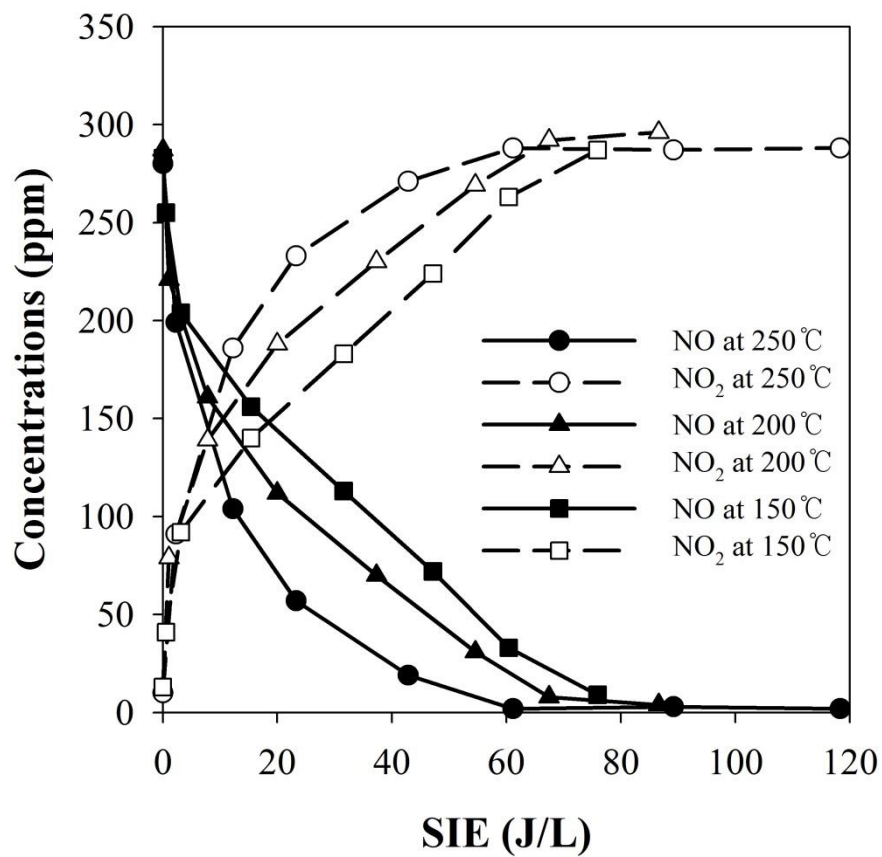


Fig. 20. Effects of temperature and specific input energy on the NO, NO<sub>2</sub> concentrations over bare  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

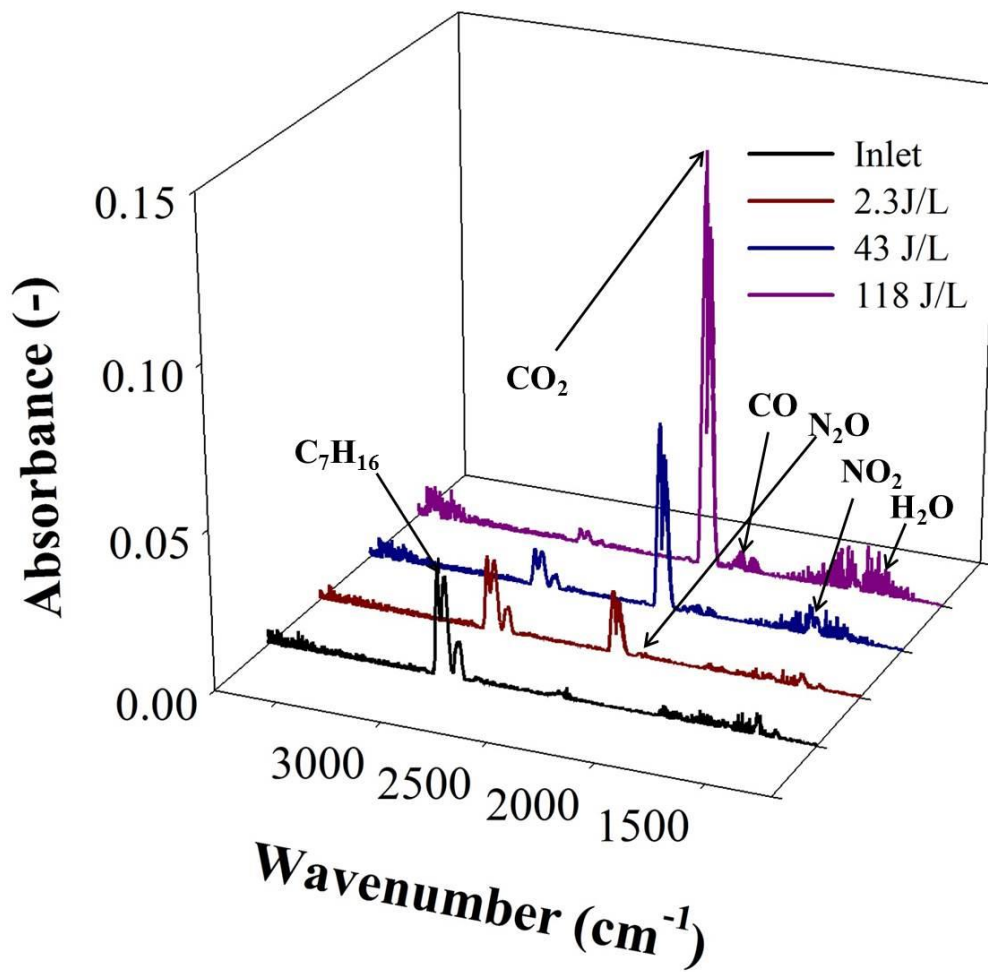


Fig. 21. FT-IR spectra of the effluent gas over wire Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with plasma at 250 °C.

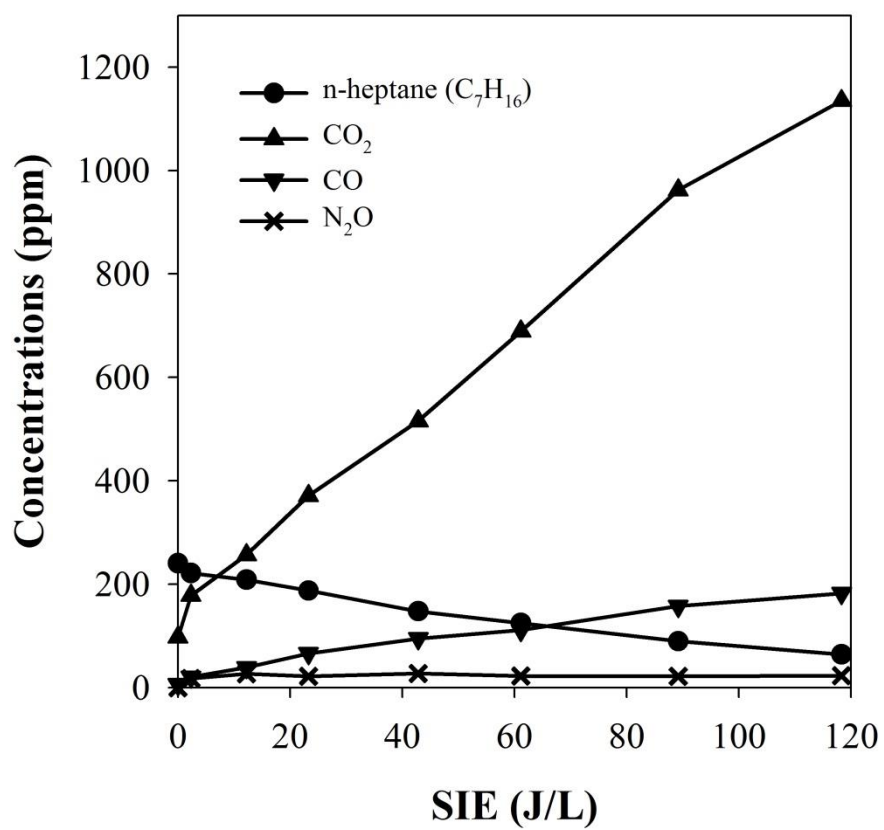


Fig. 22. n-heptane, CO<sub>2</sub>, CO and N<sub>2</sub>O concentrations as a function of specific input energy over wire Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at 250°C.

#### 4) n-heptane 농도에 따른 NO<sub>x</sub> 전환 특성

촉매 공정에서 초기 탄화수소의 농도는 NO<sub>x</sub> 전환 효율에 있어 중요한 인자로 파악 되었다. 이처럼 플라즈마-촉매 복합 공정에서 탄화수소의 영향을 알아보기 위해 실험을 진행하였다. Fig. 23 은 플라즈마-촉매 복합 공정에서 초기 n-heptane 의 농도에 따른 (a)NO<sub>x</sub> 전환 효율, (b)NO, NO<sub>2</sub> 의 농도 변화를 나타내었다. 촉매는 wire Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 를 사용하였고, 반응온도는 250℃이며, 반응기 입구가스 농도는 NO<sub>x</sub> 300 ppm, 산소 10 (v/v)% 이었다. n-heptane 농도는 86~257 ppm (C<sub>1</sub>/NO<sub>x</sub> ratio: 2~6)로 독립변수를 주었다.

C<sub>1</sub>/NO<sub>x</sub> 비율이 증가할수록 NO<sub>x</sub> 전환 효율도 증가하였으며, C<sub>1</sub>/NO<sub>x</sub> 비율이 5 이상에서는 NO<sub>x</sub> 전환 효율이 거의 일치하였다(Fig. 23(a)). 또한 Fig. 23(b)와 같이 NO 와 NO<sub>2</sub> 측정결과 C<sub>1</sub>/NO<sub>x</sub> 비율이 증가함에 따라 NO 의 농도가 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 플라즈마 방전에 의해 생성된 오존, 산소 라디칼 등이 NO 뿐만 아니라 n-heptane 과 반응하여 R (알킬기) 또는 RO, RO<sub>2</sub> 와 같은 부분산화탄화수소 형태로 산화되며, 이렇게 생성된 부분산화탄화수소는 NO 의 산화반응을 촉진시켜 NO<sub>2</sub> 의 농도가 증가하게 된다. 주요 반응은 다음과 같다[42-44].







이처럼 n-heptane 의 농도가 높게 되면 NO 의 산화속도는 향상되고, 이로 인해 HC-SCR 공정의 반응물인 NO<sub>2</sub> 의 농도는 증가하게 된다. 하지만 C<sub>1</sub>/NO<sub>x</sub>가 5 이상에서는 NO 의 산화속도가 일정하게 유지되었다. Fig. 23(b)에서 C<sub>1</sub>/NO<sub>x</sub> 비율이 5,6 일 때 NO<sub>2</sub> 농도를 비교해 본 결과 같은 비에너지밀도에서 농도가 일정함을 확인할 수 있으며, 비에너지밀도가 87 J/L 이상에서 NO<sub>2</sub> 농도가 20 ppm 으로 일정하게 유지되었다. 이는 촉매 활성이 더 이상 증가하지 않는다는 것을 의미한다.

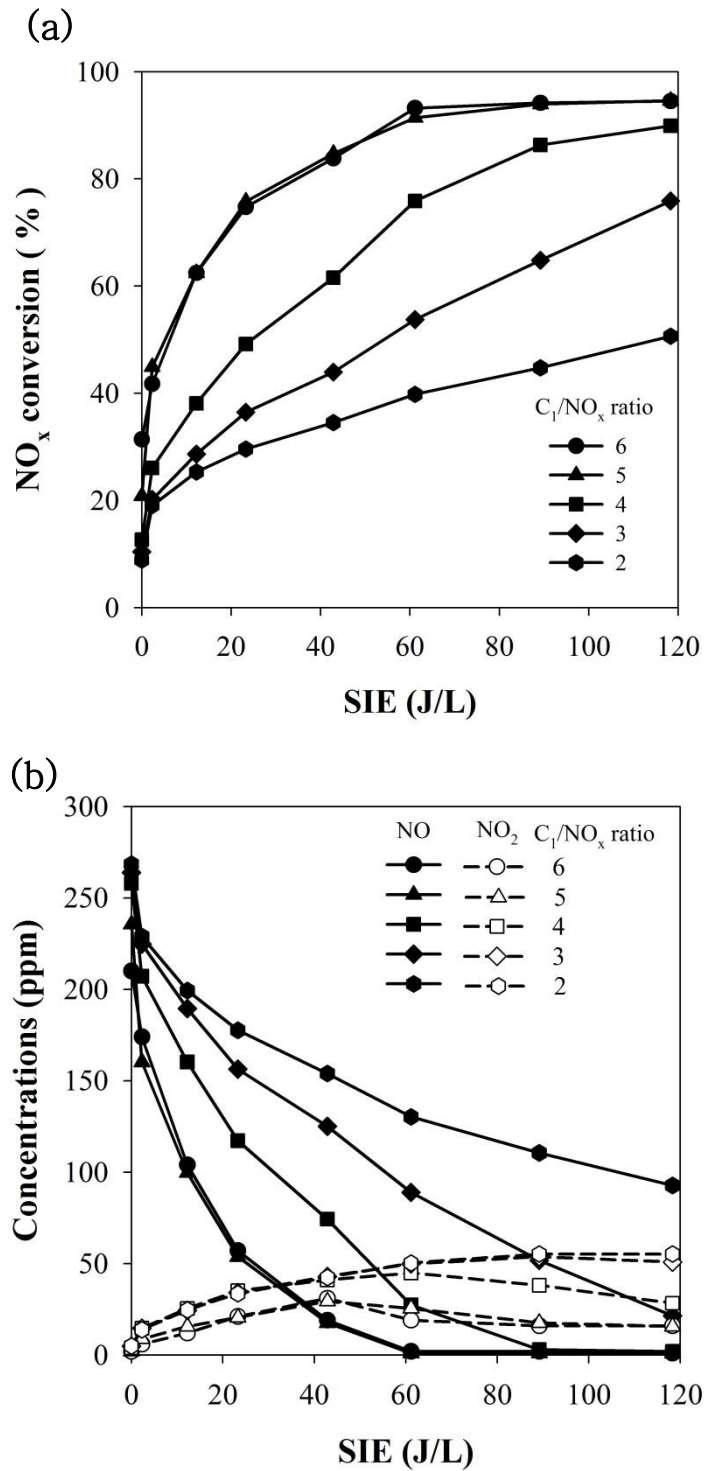


Fig. 23. Effects of n-heptane concentration and specific input energy on the (a) NO<sub>x</sub> conversion and (b) NO, NO<sub>2</sub> concentrations over wire Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### 5) 산소농도에 따른 NO<sub>x</sub> 전환 특성

Fig. 24 는 초기 산소농도에 따른 (a)NO<sub>x</sub> 전환 효율, (b)NO, NO<sub>2</sub> 의 농도 변화를 분석한 결과이다. 촉매는 wire Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 를 사용하였으며, 반응온도는 250℃에서 수행하였다. 반응기 입구가스 농도는 NO<sub>x</sub> 300 ppm, n-heptane 257 ppm 으로 설정하였다. 산소농도 변화는 3~15%로 하였다. Fig. 24(a)에서 산소농도가 증가할수록 낮은 비에너지밀도에서 높은 NO<sub>x</sub> 전환 효율을 보였으며, 특히 산소 농도가 15%일 때 비에너지밀도 2.3 J/L 에서도 80%이상의 전환 효율을 보였다. 이는 산소 농도가 증가함에 따라 플라즈마에 의해 산소 라디칼, 오존 등 활성산화종 발생량의 증가로 인해 NO 와 n-heptane 의 산화속도가 향상되어 NO<sub>2</sub>, 부분산화탄화수소의 농도가 발생하게 되고 이로 인해 NO<sub>x</sub> 전환 효율이 상승한 것으로 판단된다. 비에너지밀도가 118 J/L 일 경우, 3% 산소 농도 조건에서도 산소 라디칼과 오존 등 활성산화종이 충분히 발생되어 86%이상의 NO<sub>x</sub> 전환 효율을 나타낸다. Fig. 24(b)에서 산소 농도가 증가할수록 NO 의 농도가 감소하는 경향을 보였으며, 이는 NO 의 산화속도 증가로 인해 NO<sub>2</sub> 로 전환되는 속도가 증가한 것이다. 일반적으로 암모니아 SCR 공정은 NO 와 NO<sub>2</sub> 가 암모니아와 반응하여 N<sub>2</sub> 로 환원되는 반응으로 반응물인 NO 와 NO<sub>2</sub> 어느 한 물질만 존재하게 되면 NO<sub>x</sub> 전환 효율이 감소하게 된다. 하지만 HC-SCR 공정은 NO 와 NO<sub>2</sub> 가 탄화수소와 반응하여 N<sub>2</sub> 로 환원되는 반응으로 탄화수소와의 반응성이 NO 에 비해 NO<sub>2</sub> 가 우월하다. 따라서 HC-SCR 공정에서는 NO 를 모두 산화시켜 NO<sub>2</sub> 로 전환시키는 공정이 중요하다. 따라서 HC-SCR 공정은 산소농도가 높은 공정에 적용이 유리한 공정이다.

#### 6) 수분농도에 따른 NO<sub>x</sub> 전환 특성

Fig. 25 는 초기 수분 농도에 따른 (a)NO<sub>x</sub> 전환 효율, (b)NO, NO<sub>2</sub> 의 농도 변화를 나타내었다. 촉매는 wire Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 를 이용하였으며, 반응온도는 250℃에서 수행하였다. 반응기 입구가스 농도는 NO<sub>x</sub> 300 ppm, 산소 10 (v/v)%, n-heptane 257 ppm 으로 설정하였다. 수분은 0~12 (v/v)% 로 주입하였다. Fig. 25(a)에서 전반적으로 수분 농도가 증가함에 따라 NO<sub>x</sub> 전환 효율이 감소하였다. Fig. 25(b)에서 보는 바와 같이 수분 농도에 무관하게 NO 의 농도는 비에너지밀도가 증가함에 따라 감소하였다. 이는 NO 의 산화는 플라즈마 방전에 의한 것으로 수분의 영향은 거의 받지 않는 것으로 파악된다. 하지만, NO<sub>2</sub> 의 농도를 분석한 결과, 수분의 농도가 증가할수록 배출되는 NO<sub>2</sub> 의 농도가 증가하는 현상을 확인하였다. 이는 수분과 NO<sub>2</sub> 가 wire Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 의 표면에서 경쟁흡착 관계를 형성하여 NO<sub>2</sub> 가 N<sub>2</sub> 로 환원되는 속도가 저하된 것으로 판단된다.

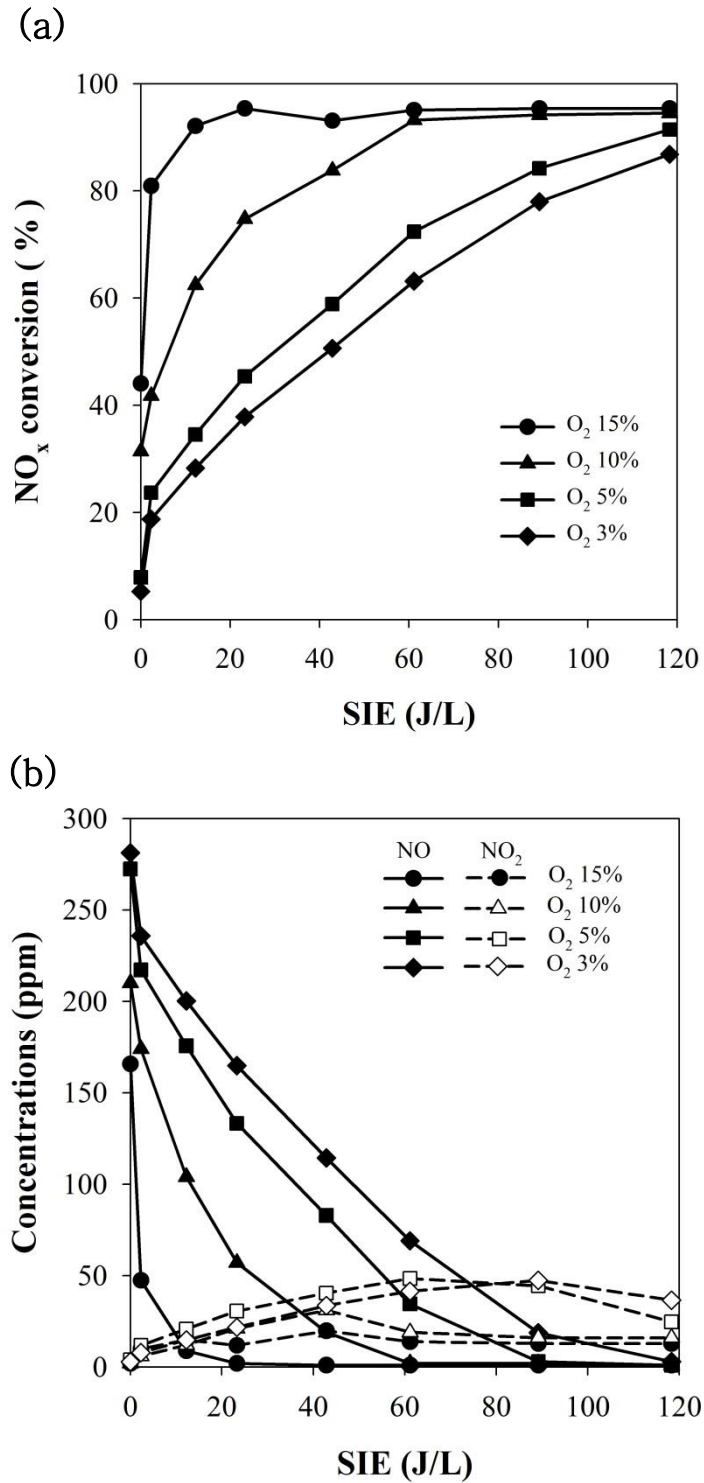


Fig. 24. Effect oxygen concentration and specific input energy on the (a)NO<sub>x</sub> conversion and (b)NO, NO<sub>2</sub> concentrations over wire Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

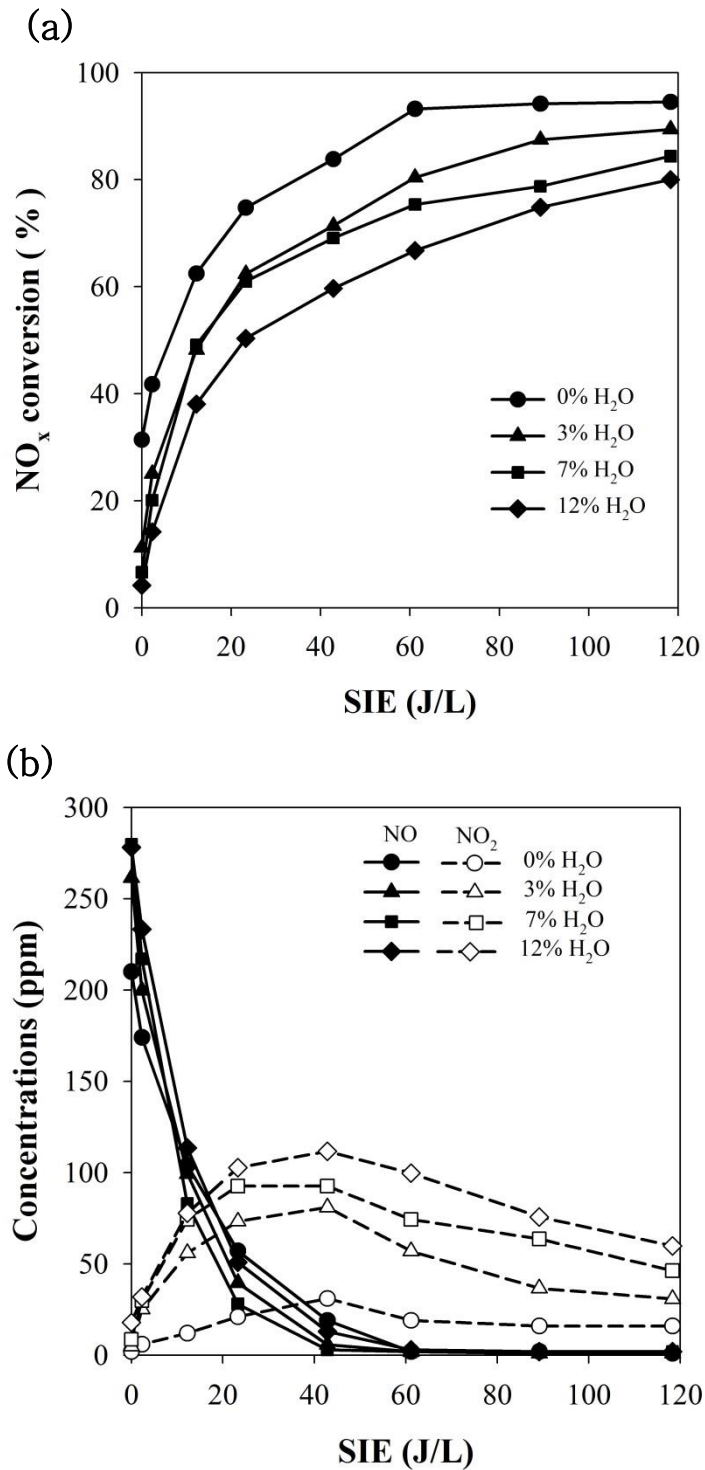


Fig. 25. Effects water vapor concentration and specific input energy on the (a) NO<sub>x</sub> conversion and (b) NO, NO<sub>2</sub> concentrations over wire Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## V. 결론

본 연구는 HC-SCR 공정에서 촉매의 특성 즉, 촉매의 종류, 크기, 형태에 따른 질소산화물 ( $\text{NO}_x$ ) 전환 특성을 파악하였으며, 또한 플라즈마-촉매 복합 공정을 통하여 SCR 반응 온도보다 낮은 온도 ( $150\sim 250^\circ\text{C}$ )에서  $\text{NO}_x$  저감에 대한 연구를 수행하였다.

금속 촉매의 크기에 따른  $\text{NO}_x$  전환 특성을 조사한 결과 입자의 크기가 작을수록 비표면적이 증가하여  $\text{NO}_x$  전환 효율이 향상되었으며, 환원제로 사용된 n-heptane 의 농도가 증가할수록  $\text{NO}_x$  전환 효율이 증가하였다. 또한 촉매의 형태와 종류에 따른 영향은 spherical 과 wire 의 Ag, Cu, Ru 촉매를 가지고 관찰하였으며,  $\text{NO}_x$  전환 효율은  $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 < \text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 < \text{Ag}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  순으로 분석되었다. Ag, Cu 촉매의 경우 wire 가 spherical 보다 높은  $\text{NO}_x$  전환 효율을 보였으며 Ru 촉매의 경우 형태에 따른  $\text{NO}_x$  전환 효율은 큰 차이가 없었다. 따라서 HC-SCR 공정에서 wire  $\text{Ag}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  를 사용할 경우 높은  $\text{NO}_x$  전환 효율을 얻을 수 있다.

플라즈마-촉매 복합 공정의 시너지효과를 확인하기 위해 촉매는 wire  $\text{Ag}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  를 선정하였다. 실험결과 플라즈마-촉매 복합 공정의  $\text{NO}_x$  전환 효율은 촉매 공정에 비해 약 40~50% 이상 향상되었다. 이는 플라즈마 방전에 의해 발생된 전자, 다양한 라디칼, 활성산화종, 등 플라즈마의 복합적 작용에 의해 NO 와 n-heptane 의 산화속도가 향상되어  $\text{NO}_2$  와 부분산화탄화수소 ( $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ )의 농도가 증가하게 되었을 뿐만 아니라 IPC 반응기 형태를 이용함으로써 플라즈마

발생시 동반되는 열에 의한 촉매의 국부적으로 촉매활성이 향상되어  $\text{NO}_x$  전환 효율이 증가한 것으로 판단된다. 이에 따라 플라즈마-촉매 복합 공정은 HC-SCR 공정 보다 낮은 온도에서 높은  $\text{NO}_x$  전환 효율을 얻을 수 있다.

n-heptane, 산소, 수분농도에 따른  $\text{NO}_x$  전환 효율을 분석한 결과 n-heptane 농도가 높을수록 NO의 산화속도가 증가하게 되어  $\text{NO}_x$  전환 효율은 향상되지만,  $\text{C}_1/\text{NO}_x$  비율이 5 이상에서는 일정하게 유지된다. 산소농도에 따른  $\text{NO}_x$  전환 효율은 산소농도가 높을수록 플라즈마 방전에 의해 활성산화종의 농도가 증가하여  $\text{NO}_2$ 와 부분산화탄화수소의 농도가 증가되어  $\text{NO}_x$  전환 효율이 향상된다. 또한, 수분 농도가 증가할 경우에는 NO의 농도 변화는 큰 변화가 없으나,  $\text{NO}_2$ 는 수분 농도가 증가할수록 배출되는  $\text{NO}_2$ 의 농도도 증가하게 된다. 이는  $\text{NO}_2$ 와 수분이 촉매 표면에서 경쟁흡착 관계를 형성하여 환원속도가 현저하게 감소하기 때문이다.

따라서 본 연구에서 플라즈마-촉매 복합 공정의 최적조건은 wire Ag/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 사용하고, 반응온도 250°C,  $\text{C}_1/\text{NO}_x$  비율 5 (n-heptane), 산소 농도 (15%), 수분 농도 (0%)의 가스 조건에서 운행 할 경우 가장 높은  $\text{NO}_x$  전환 효율 (96%)을 가질 것으로 판단된다. 하지만 실제 공정에서는 수분을 함유(약 10 (v/v)% 이상)하고 있기 때문에  $\text{NO}_x$  전환 효율은 이보다 감소할 것으로 예상된다.



## 참고 문헌

1. 국립환경과학원, 대기오염물질 배출량, (2011).
2. J. H. Kim, D. H. Kim, B. C. Son, C. H. Lee, J. W. Kim, D. H. Moon, C. U. Lee, and J. I. Kim, A case of lung injury due to acute exposure to oxides of nitrogen, *Korean J. Occup. Environ. Med.*, 12, 302–309, (2000).
3. J. G. Kim, S. J. Yoo, and S. S. Kim, Synergy effect of Fe/ZSM-5 and Co-Pt/ZSM-5 for NO<sub>x</sub> removal, *한국산학기술학회논문지*, 10, 2390–2395, (2009).
4. D. S. Kim, J. K. Lee, and T. W. Kim, Environmentally friendly ethanol-SCR catalytic process for reduction of NO<sub>x</sub> from stationary source, *Prospectives of Industrial Chemistry*, 6, 1–10, (2003).
5. D. Y. Yoon, J. H. Park, H. C. Kang, P. S. Kim, I. S. Nam, G. K. Yeo, J. K. Kil, and M. S. Cha, DeNO<sub>x</sub> performance of Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst by n-dodecane: effect of calcination temperature, *Appl. Catal., B*, 101, 275–282, (2011).
6. B. G. Shin, J. H. Kim, S. H. Yoon, H. S. Lee, D. W. Shin, and W. S. Min, Preparation and thermal degradation behavior of WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> catalyst for selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub>, *Kor. J. Met. Mater.*, 49, 596–600, (2011).
7. J. M. Mayne, K. A. Dahlberg, T. A. Westrich, A. R. Tadd, and J. W. Schwank, Effect of metal particle size on sulfur tolerance of Ni catalysts during autothermal reforming of isooctane, *Appl. Catal., A*, 400, 203–214, (2011).
8. B. Meng, Z. Zhao, X. Wang, J. Liang, and J. Qiu, Selective catalytic reduction of nitrogen oxides by ammonia over Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocrystals with different shapes, *Appl. Catal., B*, 129, 491–500, (2013).
9. H. Miessner, K. P. Francke, and R. Rudolph, Plasma-enhanced HC-SCR of NO<sub>x</sub> in the presence of excess oxygen, *Appl. Catal., B*, 36, 53–62, (2002).
10. J. O. Jo, Y. S. Mok, Oxidation of isoproryl alcohol in air by a catalytic plasma reactor system, *Appl. Chem. Eng.*, 25, 531–537,

(2014).

11. R. G. Tonkyn, S. E. Barlowa, and J. W. Hoard, Reduction of NO<sub>x</sub> in synthetic diesel exhaust via two-step plasma-catalysis treatment, *Appl. Catal., B*, 40, 207–217, (2003).
12. K. G. Rappé, J. W. Hoard, C. L. Aardahl, P. W. Park, C. H. F. Peden, and D. N. Tran, Combination of low and high temperature catalytic materials to obtain broad temperature coverage for plasma-facilitated NO<sub>x</sub> reduction, *Catal. Today*, 89, 143–150, (2004).
13. H. Y. Fan, C. Shi, X. S. Li, X. F. Yang, Y. Xu, and A. M. Zhu, Low-temperature NO<sub>x</sub> selective reduction by hydrocarbons on H-Mordenite catalysts in dielectric barrier discharge plasma, *Plasma Chem. Plasma Process.*, 29, 43–53, (2009).
14. 권우현, 저비용 촉매를 이용한 NO의 저온 선택적 촉매 환원 반응 연구, 서울시립대학교, 석사학위 논문, (2015).
15. C. P. Fenimore, Formation of nitric oxide in premixed hydrocarbon flames, *Symp. (Int.) Combust.*, 13, 373–380, (1971).
16. 홍승재, Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매에 의한 질소산화물 제거 반응에서 황 전처리 영향, 청주대학교, 석사학위 논문, (2009).
17. 국립환경과학원, 대기오염물질 배출량, (2012).
18. S. J. Lee and S. C. Hong, Characterization of V/TiO<sub>2</sub> catalysts for selective reduction, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, 19, 512–518, (2008).
19. H. J. Ha, J. H. Choi, and J. D. Han, The effect of promoter on the SO<sub>2</sub>-resistance of Fe/zeolite catalysts for selective catalytic reduction of NO with ammonia, *Clean Technol.*, 21, 153–163, (2015).
20. H. J. Ha, J. H. Choi, and J. D. Han, Selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with ammonia over Cu and Fe promoted zeolite catalysts, *Clean Technol.*, 19, 287–294, (2013).
21. L. E. Lindfors, K. Eranen, F. Klingstedt, and D. Y. Murzin, Silver/alumina catalyst for selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> to

- $N_2$  by hydrocarbons in diesel powered vehicles, *Top. Catal.*, 28, 1–4, (2004).
22. 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*, 25, 239–247, (2000).
23. V. I. PaÅrvulescu, P. Grange, and B. Delmon, Catalytic removal of NO, *Catal. Today*, 46, 233–316, (1998).
24. 서곤, 김건중, 촉매: 기본개념, 구조, 기능, 청문각, (2014).
25. J. H. Lee, J. H. Park, S. S. Kim, S. J. Yoo, and J. G. Kim, Effect of SO<sub>x</sub> on HC–SCR kinetics over Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, *Trans Korean Hydrog New Energy Soc.*, 22, 714–720, (2011).
26. T. Furusawa, K. Seshan, J. A. Lercher, L. Lefferts, and K. Aika, Selective reduction of NO to N<sub>2</sub> in the presence of oxygen over supported silver catalysts, *Appl. Catal., B*, 37, 205–216, (2002).
27. 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).
28. 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, The University of Birmingham, Doctor of philosophy, (2010).
29. 좌은진, 저온 플라즈마–촉매 공정을 이용한 탄화산화물의 메탄화 반응 연구, 제주대학교, 석사학위 논문, (2012).
30. H. J. Gallon, Dry reforming of methane using non–thermal plasma–catalysis, University of Manchester, Doctor of philosophy, (2010).
31. 고란영, 저온 플라즈마 방전 하에서의 Sr<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup> 형광체의 합성, 제주대학교, 석사학위 논문, (2013).
32. 조진오, 저온 플라즈마–촉매 하이브리드 공정을 이용한 휘발성 유기화합물과 CO 동시 제거 특성 연구, 제주대학교, 박사학위 논문, (2015).

33. 장두일, 대기압에서 교류고전압 유전체장벽방전 플라즈마를 이용한 형광체 분말의 소수성 향상, 제주대학교, 박사학위 논문, (2013).
34. V. Nehra, A. Kumar, and H. K. Dwivedi, Atmospheric non-thermal plasma sources, *Int. J. Eng.*, 2, 53–68, (2008).
35. Y. Nie, J. Wang, K. Zhong, L. Wang, and Z. Guan, Synergy study for plasma-facilitated  $C_2H_4$  selective catalytic reduction of  $NO_x$  over  $Ag/\gamma-Al_2O_3$  catalyst, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 35, 663–669, (2007).
36. V. Houel, P. Millington, R. Rajaram, and A. Tsolakis, Fuel effects on the activity of silver hydrocarbon-SCR catalysts, *Appl. Catal., B*, 73, 203–207, (2007).
37. L. Li, L. Qu, J. Cheng, J. Li, and Z. Hao, Oxidation of nitric oxide to nitrogen dioxide over Ru catalysts, *Appl. Catal., B*, 88, 224–231, (2009).
38. H. He, C. Zhang, and Y. Yu, A comparative study of  $Ag/Al_2O_3$  and  $Cu/Al_2O_3$  catalysts for the selective catalytic reduction of NO by  $C_3H_6$ , *Catal. Today.*, 90, 191–197, (2004).
39. Z. Q. Zou, M. Meng, L. H. Guo, and Y. Q. Zha, Synthesis and characterization of  $CuO/Ce_{1-x}Ti_xO_2$  catalysts used for low-temperature CO oxidation, *J. Hazard. Mater.*, 163, 835–842, (2009).
40. Y. Pei, X. Chen, D. Xiong, S. Liao, and G. Wang, Removal and recovery of toxic silver ion using deep-sea bacterial generated biogenic manganese oxides, *PLoS One*, 8, www.plosone.org, (2013).
41. M. S. P. Sudhakaran, J. O. Jo, Q. H. Trinh, and Y. S. Mok, Characteristics of packed-bed plasma reactor with dielectric barrier discharge for treating ethylene, *Appl. Chem. Eng.*, 26, 495–504, (2015).
42. Y. S. Mok, H. C. Kang, H. W. Lee, and I. S. Nam, Effect of plasma discharge on selective catalytic reduction of nitrogen oxides, *Hwahak Konghak*, 41, 256–263, (2003).

43. R. Dorai and M. J. Kushner, Effect of multiple pulses on the plasma chemistry during the remediation of  $\text{NO}_x$  using dielectric barrier discharges, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 34, 574–583, (2001).
44. B. S. Rajanikanth and A. D. Srinivasan, Pulsed plasma promoted adsorption/catalysis for  $\text{NO}_x$  removal from stationary diesel engine exhaust, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, 14, 302–311, (2007).