



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](#)

석사학위논문

간헐적 플라즈마 방전이 질소산화물의
탄화수소 선택적 촉매환원에 미치는 영향

윤경환

제주대학교 대학원

에너지화학공학과

2023년 8월



간헐적 플라즈마 방전이 질소산화물의 탄화수소 선택적 촉매환원에 미치는 영향

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함

윤 경 환

제주대학교 대학원

에너지화학공학과

지도교수 목영선

윤경환의 공학 석사 학위논문을 인준함

2023년 8월

심사위원장 _____ 이 호 원 _____

위 원 _____ 목 영 선 _____

위 원 _____ 양 진 아 _____






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

A Thesis submitted to the graduate school of
Jeju National University in partial fulfillment of
the requirements for the degree of Master of Engineering
under the supervision of Young Sun Mok

The thesis for the degree of Master of Engineering
by Kyeong-Hwan Yoon
has been approved by the dissertation committee

2023. 8.

Chair	_____ Ho Won Lee _____	
Member	_____ Young Sun Mok _____	
Member	_____ Jin Ah Yang _____	

목 차

그림 차례	3
요약	5
I. 서론	7
II. 이론적 배경	10
2. 1. 질소산화물 (NO_x)	10
2. 2. 선택적 촉매 환원법(SCR)	12
2. 2. 1. 암모니아 선택적 촉매 환원법(NH_3 -SCR)	12
2. 2. 2. 탄화수소 선택적 촉매 환원법(HC-SCR)	15
2. 2. 3. 수소 선택적 촉매 환원법(H_2 -SCR)	16
2. 3 비열 플라즈마 (Non-Thermal Plasma)	17
2. 4 유전체 장벽 방전 (Dielectric Barrier Discharge, DBD)	19
III. 실험 방법 및 재료	21
3. 1. Ag/ γ - Al_2O_3 촉매 제조	21
3. 2. 실험장치 및 방법	23
IV. 결과 및 고찰	26
4. 1. 방전 특성	26
4. 2. 온도와 비에너지밀도에 따른 플라즈마-촉매 복합공정	30
4. 3. 산소함유탄화수소와 NO_x 전환의 영향	33

4. 4. 승온환원 (Temperature-Programmed Reducton: TPR) 분석	38
4. 5. 간헐적 플라즈마 방전에 따른 NO _x 전환 특성	42
V. 결론	46
참고문헌	47
Abstract	53

LIST OF FIGURES

Fig. 1.	Proposed SCR mechanisms over FeTiO _x catalyst in different temperature ranges	14
Fig. 2.	Illustrations of various NTP reactor configurations	18
Fig. 3.	Illustrations of packed-bed reactors (a) parallel-plate and (b) cylindrical types	20
Fig. 4.	SEM images of the (a) bare γ -Al ₂ O ₃ pellet, (b) Ag/Al ₂ O ₃ pellet and (c) EDS elemental mapping images	22
Fig. 5.	Schematic diagram of the plasma-coupled HC-SCR reactor system	25
Fig. 6.	Voltage-Charge Lissajous figures at different temperature(9kV)	27
Fig. 7.	Effect of temperature and applied voltage on the (a) discharge power and (b) specific input energy(SIE)	29
Fig. 8.	Conversion by plasma-catalyst at various temperatures and energy density (a) NO (b) NO ₂ on steady state reaction	31
Fig. 9.	NO _x conversion by plasma-catalyst at various temperatures and energy density	32
Fig. 10.	Conversion of n-heptane by plasma-catalyst at various temperatures and energy density	34
Fig. 11.	GC-chromatograms of the n-heptane decomposition products (including n-heptane: 342ppm; temperature: 250°C; applied voltage: 9kV)	35
Fig. 12.	Conversion with catalyst-alone of hydrocarbon conversion with propionaldehyde, butyraldehyde, n-heptane	36
Fig. 13.	Conversion with catalyst-alone of NO _x with propionaldehyde, butyraldehyde, n-heptane	37
Fig. 14.	TPR profiles pre-adsorbed on Ag/Al ₂ O ₃ of (a) NO _x and (b) CO, CO ₂ (C ₁ /N: 8; HC: n-heptane)	39

Fig. 15.	TPR profiles preadsorbed on Ag/Al ₂ O ₃ of (a) NO _x and (b) CO/CO ₂ (C ₁ /N: 8; HC: propionaldehyde)	40
Fig. 16.	TPR profiles preadsorbed on Ag/Al ₂ O ₃ of (a) NO _x and (b) CO/CO ₂ (C ₁ /N: 8; HC: butyraldehyde)	41
Fig. 17.	Concentration of NO and NO ₂ depending on various temperatures and intermittent plasma discharge time of plasma (SIE:60J/L)	43
Fig. 18.	Comparison with NO _x concentration of 30J/L according to intermittent plasma discharge time of plasma (steady state SIE:60J/L).	44
Fig. 19.	Comparison of NO _x conversion rates between intermittent plasma discharge time values and the steady-state conversion ..	45

간헐적 플라즈마 방전이 질소산화물의 탄화수소 선택적 촉매환원에 미치는 영향

윤 경 환

제주대학교 대학원 에너지화학공학과

요약

본 연구에서는 Ag/ γ -Al₂O₃ 촉매와 유전체 장벽 방전을 결합한 플라즈마-SCR 복합공정을 통해 질소산화물(NO_x)의 선택적 촉매 환원법 개선에 대한 연구를 수행했다. 실험은 반응 온도범위가 150°C에서 300°C이며, 환원제로서 n-heptane을 342ppm, NO_x 농도는 300ppm, 공간속도는 약 4800hr⁻¹, 전체 C1/N=8의 조건을 선정하여 진행했다.

실험 결과, 플라즈마의 반응으로 인해 생성된 전자 라디칼 및 활성 산화종 등이 복합적인 작용으로 환원제의 산화를 촉진하는 산소함유탄화수소가 생성되고, 이에 따라 높은 NO_x 전환효율을 확인했다.

방전 조건, 온도 및 에너지 밀도의 증가에 따라 탄화수소 및 질소산화물의 효율적인 전환과 탄화수소 선택적 환원이 가능함을 확인하였으며, 플라즈마 방전을 통한 n-heptane의 반응에서는 산소함유탄화수소(C_xH_yO_z)로 분해되는 것을 확인하였고, 각 화합물이 n-heptane에 비해 SCR 과정에서 향상된 반응성을 나타냈

다. 촉매 단독 반응에서 산소함유탄화수소가 환원제로 사용되는 실험에서 질소산화물의 전환효율을 조사하여, 250°C에서 n-heptane, propionaldehyde, butyraldehyde의 질소 산화물 전환 효율이 각각 47.5%, 92%, 96%로 나타났으며, 산소함유탄화수소가 단독 환원제로 사용되는 조건에서 n-heptane보다 높은 전환 효율을 확인했다.

간헐적 플라즈마 방전에서는 정상 상태와 비교하여 동일한 시간당 에너지 밀도에서 더 높은 질소산화물 전환 효율이 확인되었으며, 간헐적 플라즈마 방전에서 높은 에너지밀도의 가동 시간은 탄화수소 전환의 향상으로 인해 질소산화물 전환 효율이 증가함을 확인했다. 이 연구는 산업 및 환경 관련 분야에서 플라즈마와 결합된 대기 오염물질 제거 및 대기 정화에 적용 가능성을 제시한다.

I. 서 론

현대 사회에서는 산업 발전과 교통 증가로 인해 대기오염이 심각한 문제로 대두되고 있다. 그 중에서도 질소산화물(NO_x)은 대기 중의 오염물질로서 특히 주목받고 있는데, 주로 공업 및 교통부문에서 발생하는 연소과정에서 생성되며, 대기 중 다양한 화합물로 변환되어 환경 및 인체 건강에 부정적인 영향을 미친다 [1]. 질소산화물은 대기 중의 대기오염물질로서 심각한 환경적 문제를 초래할 수 있다. 광화학 스모그, 산성비, 오존층 고갈 등을 유발하는 환경오염물질로, 질소산화물과 디젤 미립자 모두 저감이 필요하다. 주요 공급원 중 하나는 디젤 연소 엔진에서 발생하는 배기가스며 [2], 연소 과정에서 발생하는 질소산화물은 배기 과정에서 촉매와 환원제를 사용함으로써 감소된다 [3].

주요 연소로 인한 대기오염 물질은 황산화물, 입자상 물질, 일산화탄소, 탄화수소 및 질소산화물로서, 질소산화물은 광화학 스모그, 산성비 및 지표면 오존의 형성, 성층권 오존층의 파괴, 심지어 지구온난화의 원인이 되기 때문에 대기의 주요 오염물질로 간주된다 [4-5]. 질소산화물이 대기환경에 심각한 영향을 미치기 때문에 법적인 규제를 만들어 질소산화물의 배출량을 저감하고자 노력하고 있다. 대기환경보전법을 통한 배출규제강화, 질소산화물 배출부과금, 총량구제 및 배출권 거래제도 등 특별법을 제정하여 시행하고 있다 [6].

연료의 연소과정에서 생성되는 질소산화물의 전처리 기술은 한계가 있으므로 후처리 기술의 개발이 중요한데, 현재 질소산화물의 후처리 기술은 습식법과 건식법으로 구분된다. 습식법은 산화제 및 환원제를 통한 처리방법으로 폐수처리비용, 질소산화물의 낮은 저감 효율, 복잡한 공정 및 고가의 흡수제 등의 단점이 있는데, 건식법은 선택적 촉매 환원법, 선택적 비촉매 환원법, 플라즈마 이용기술 및 활성탄 이용기술로 저렴한 유지비용과 단순한 공정의 장점이 있다.

배기가스를 처리하거나 휘발성 유기화합물(Volatile Organic Compounds,

VOCs)의 분해 등 플라즈마 화학공정을 위한 다양한 형태의 전기방전이 개발되고 있다[3]. 현재 배기가스 중 질소산화물을 제거하는 방법으로는 삼원촉매(Three Way Catalyst, TWC), 저장 환원촉매(NO_x Storage Reduction, NSR), 선택적 환원촉매(Selective Catalytic Reduction, SCR), 저온 다단연소법, 질소산화물 연소기를 활용한 등연소법 등이 있다. 삼원촉매는 배기 중 산소 농도가 높은 곳에서 활용하기 힘들고, 저장 환원촉매는 질소산화물 배기가스의 환원효율이 낮아 연비가 낮아지는 문제점, 연소기를 활용한 기술은 설치 및 운영비용이 저렴하고 쉽다는 장점이 있으나 근본적 질소산화물 제거 불충분 및 일부 공정 한정 단점이 있다[7]. 선택적 촉매 환원은 효율적인 질소산화물 저감 효과 및 다른 후처리 시스템에 비해 저렴한 촉매물질을 사용하고, 낮은 운영 및 유지보수 비용으로 이점이 있다. 그리고 법규 준수를 위한 효과적인 방법으로서 많은 국가와 지역에서 대기 오염 규제가 강화되는데[6], 선택적 환원법은 환경 보호와 경제성, 법규 측면에 유리하다.

선택적 환원법은 대표적으로 암모니아 선택적 환원법(NH₃-SCR)과 탄화수소 선택적 촉매 환원법(HC-SCR)으로 구분된다. NH₃-SCR은 질소산화물 저감을 위한 실용적인 방법으로 상용화되었으나[8], 대량의 NH₃는 유독 및 부식성으로 인한 문제 및 반응되지 않은 암모니아슬립이 환경에 배출될 수 있다는 단점이 있고 또한 NH₃는 SO₃와 H₂O와 반응하여 식 (1)과같이 아황산 암모늄을 형성할 수 있다.



점착성이 있는 NH₄HSO₄는 부식성인 액체로서 연소 및 장비손상을 야기할 수 있다. 석탄 및 석유를 사용하는 공기 가열기에서 오염과 부식되는 현상이 발생한다[9-10]. NH₃-SCR의 단점을 고려하여, 탄화수소화합물을 SCR공정에서 대체 환원제로 이용하여 다양한 촉매와 환원제가 광범위하게 연구되고, Ag/Al₂O₃와 같은 금속산화물 촉매는 탄화수소에 의한 NO_x 환원 과정에서 높은 활성과 안정성을 가지고 있고, N₂ 선택성 및 NO_x 제거율이 우수하기 때문에 채택된다.

Ag/Al₂O₃ 촉매는 DeNO_x 분야에서 다른 귀금속에 비해 저렴한 가격으로 실용적인 용도에 가장 적합한 촉매로, 이 촉매는 NO 감소에 대한 높은 활성도와 N₂에 대한 높은 선택도를 보여주며[11], 최근 연구에 따르면 Pt/Al₂O₃ 및 Cu/ZSM-5보다 더 뛰어난 NO_x 감소 성능이 Ag⁺ 이온과 Ag_n^{δ+} 클러스터가 탄화수소와의 반응성이 증가하여 활성이 향상되기 때문으로 보고된다[11-12].

이에 본 연구에서는 질소산화물 제거에 반응성이 좋은 촉매로 Ag, 촉매 지지체는 γ -Al₂O₃를 선정하여 촉매를 제조하고, 디젤엔진에서 배출되는 배기가스를 모사하여 HC-SCR의 질소산화물 전환 효율향상을 위해 플라즈마를 복합한 공정으로 실험을 진행하였다. 촉매의 활성을 확인하기 위해 다양한 반응기 온도(150°C~300°C)별 플라즈마 발생 전압에 따른 비에너지밀도(Specific Input Energy, SIE)의 변화(0J/L~60J/L)에서 질소산화물의 전환 효율을 기반으로 동일 시간당 에너지밀도에서 간헐적 플라즈마 방전과 정상상태에서의 운전에서 질소산화물 저감 효율을 비교하고자 한다.

II. 이론적 배경

2.1. 질소산화물(NO_x)

대기 중에서 주로 존재하는 질소 산화물(NO_x)은 일산화질소(NO)와 이산화질소(NO₂)로 [13]. 디젤엔진의 배기 가스는 미세먼지, 질소산화물 및 유독가스 오염물질의 배출로 심각한 대기 오염을 초래하고 있다[14]. 질소산화물은 주로 자동차, 발전소, 산업시설 등에서 발생하는 연소과정에서 생성되어 환경적으로 미치는 영향은 1차 오염물질로서 자외선에 의해 산소와 반응하여 대기 중 일부로 존재하는 휘발성 유기화합물과 반응하여 대기 중 오존을 발생시키고, 광화학스모그, 산성비를 발생시킨다. 최근 몇 년간 디젤 엔진 배출 기준에 기반한 여러 배출규제가 도입되고 있다[6].

일반적으로 연소 반응에서 고온으로 형성되는 Thermal NO_x, 연료 내에 존재하는 질소가 연소 과정에서 전환되는 Fuel NO_x, 직접적인 연료 분자나 질소 분자와의 화학 반응에 생성되는 Prompt NO_x로 구분된다.

질소산화물에서 주로 연소되어 배출되는 일산화질소의 주요 원인은 Thermal NO_x로서, Zeldovich 메커니즘에 의한 대기 질소의 산화로 반응식은 다음과 같다 [13].

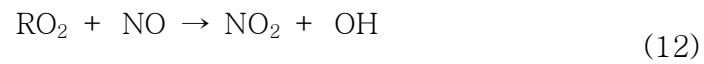
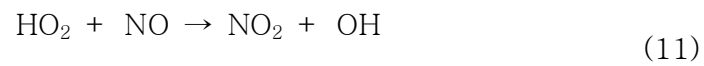
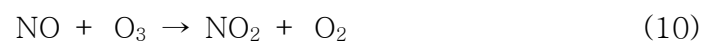


반응 영역과 연소 가스에서 비평형 상태의 O 및 OH 농도로 인해 Thermal NO_x 메커니즘의 속도가 가속화되거나 O 원자와 N₂의 반응으로 N₂O를 형성하는

재결합반응을 통해 생성되는 Prompt NO_x으로 반응식은 다음과 같다[11].



휘발성 유기화합물(VOCs : Volatile Organic Compounds)이 존재하는 경우 질소산화물로 인한 광화학스모그 발생 과정은 식(8)~(12)와 같고, RO₂의 산화로 NO와 반응해 오존의 농도가 증가한다.[15]



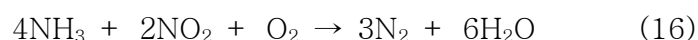
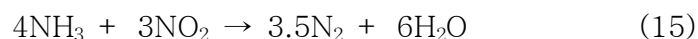
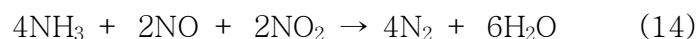
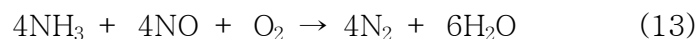
2.2. 선택적 촉매환원법(SCR)

2.2.1. 암모니아 선택적 촉매 환원법 (NH₃-SCR)

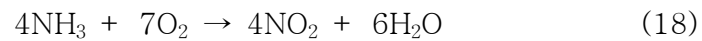
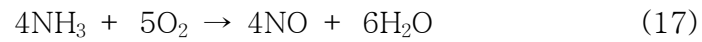
NH₃-SCR은 촉매와 암모니아를 사용하여 NO_x를 제거하는 과정으로, 일반적으로 백금, 팔라듐, 바나듐 등의 금속 촉매가 사용된다. 암모니아가 촉매 표면에 흡착되고, 이후 산소가 촉매 표면에 흡착되어 활성산소로 변한다. 이 활성 산소는 NO_x 분자와 반응하여 질소와 물로 환원된다. 이 반응은 선택적으로 진행되며, NH₃와 NO_x 사이의 반응이 우선적으로 나타나는 특징이 있다.

질소산화물 저감을 위한 NH₃-SCR 공정에서 촉매는 일반적으로 SiO₂, TiO₂, 탄소계 물질에 담지된 금속 또는 금속 산화물(alumina, silica, zirconia and titania) 등이 활용된다. Fig. 1은 Fe₂O₃-TiO_x 촉매에서의 SCR 반응 메커니즘이다[16]. 저온에서는 L-H 메커니즘을 통한 과정에서 인접한 Ti 원자에 흡착된 NH⁴⁺가 촉매 표면의 질산염과 반응하여 [NH₄⁺]₂NO₂ 중간체를 형성한다. 고온에서는 E-R 메커니즘을 통해 촉매 표면에 흡착된 NH₃는 Fe³⁺에 의해 활성화되어 NH₂로 변환되고, NH₂가 가스 상의 NO와 반응하여 NH₂NO를 형성하여 최종적으로 N₂와 H₂O로 분해된다.

일반적으로 NH₃-SCR의 반응은 Langmuir-Hinshelwood 반응 메커니즘으로 반응식은 다음과 같다[16-18].



암모니아의 산화과정에서 일산화질소(NO), 이산화질소(NO₂)와 같은 질소산화물 생성 반응식은 다음과 같다.



환원제로 사용되는 암모니아는 그 독성이 높고 취급이 어려워 공급과 보관을 위한 별도의 시설을 필요로한다. 또한 고온에서 생성된 N₂O는 전체적인 선택성을 감소시키는 요인으로 작용하며, 미반응 암모니아는 대기로 방출되어 환경문제를 야기하는 단점이 있다.

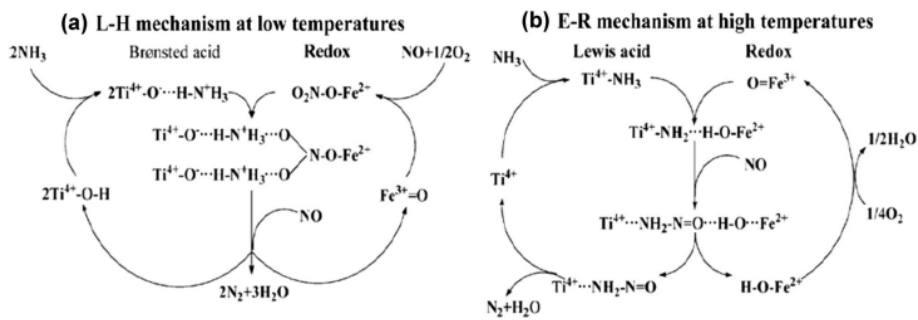
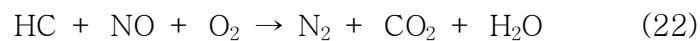


Fig. 1 Proposed SCR mechanisms over FeTiOx catalyst in different temperature ranges[16].

2.2.2 탄화수소 선택적 촉매 환원법 (HC-SCR)

탄화수소 선택적 촉매 환원법(HC-SCR)은 NH₃-SCR공정의 단점을 고려하여 암모니아 대신 탄화수소를 대체 환원제로 사용하는 연구가 진행되고 있다. 질소 산화물의 HC-SCR에서는 촉매에 따라 탄화수소 기반의 다양한 환원제(C_xH_y)를 사용하고 HC-SCR의 전반적인 반응은 다음과 같다[19].



선행연구에서 HC-SCR에 제올라이트계 및 귀금속 산화물계는 황산화과 산소, 수증기공존 하 활성이 저하되는 문제점이 나타났는데, Ag/Al₂O₃ 촉매가 높은 활성도와 선택도로 인해 NO_x 감소에 가장 효과적인 촉매로 보고되었다[11]. 연구를 위한 촉매는 촉매 지지체는 γ-Al₂O₃를 사용하였으며, Ag기반 촉매는 탄화수소에 의한 질소산화물의 선택적 촉매 환원에도 매우 잘 수행되며, Pt기반 촉매의 대체물로 사용될 수 있다[20].

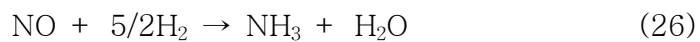
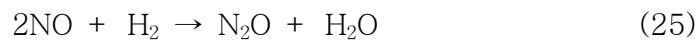
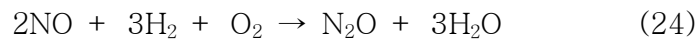
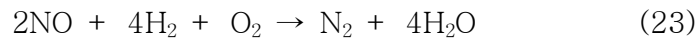
이러한 높은 활성도와 선택도는 디젤 엔진에서 배기가스의 환원제로 사용될 때 다양한 탄화수소 및 산소함유탄화수소(C_xH_yO_z)의 존재로 사용될 때 관찰됐다. 과도하게 높은 C₁/N의 비율은 촉매가 코크스로 인해 촉매 활성이 감소하는 경향이 있고 낮은 C₁/N의 비율은 환원제가 부족하기 때문에 NO_x 전환 활성이 충분하지 않다. 높은 온도에서 환원제의 산화가 일반적이므로, 높은 온도에서 NO_x 전환 효율을 유지하기 위해선 더 많은 양의 환원제를 필요로 하고[19], 암모니아의 저장과 안전문제, 설치 공간의 문제 등의 NH₃-SCR에 비해 환원제는 경제성, 수송, 안정성, 촉매의 수명이 유리하다[21].

2.2.3 수소 선택적 촉매 환원법 (H₂-SCR)

150°C 이하의 낮은 온도에서 높은 활성 및 N₂ 선택도를 갖는 기술로 과잉산소 환경에서 NO의 선택적 환원 반응에 대한 선택성이 높고 2차 오염의 우려가 적은 Pt, Pd 및 Rh과 같은 귀금속을 첨가한 촉매들이 연구되었는데[22] 우수한 활성을 보이는 온도가 80~120°C로 온도범위가 낮으며, SO₂, CO, H₂O에 의한 활성 저하 및 낮은 N₂선택도가 단점으로 있다[6, 23].

H₂-SCR의 반응 메커니즘에는 두가지 메커니즘이 있고, 하나는 NO의 이탈로 인해 N_{ad} 종들이 생성되고 다른 하나는 NO₂ 및 질산염 종들이 반응 중 활성 중간체로 참여하는 메커니즘이다[24].

H₂-SCR의 전반적인 반응은 다음 식(23)~(28)과 같다.

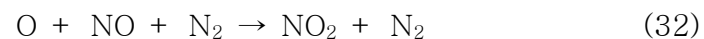
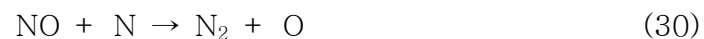


2.3. 비열 플라즈마 (Non-Thermal Plasma)

플라즈마는 물질의 네 번째 상태로서, 실험실, 산업 및 자연에서 생성된다. 플라즈마는 고전압 전기장이나 열 에너지를 가스나 물질에 공급하여 생성가능하며, 재료 가공, 환경 제어, 에너지시스템과 같은 다양한 분야에서 활용되고 있다. 이온화된 원자, 분자 및 전자들의 가스 집합체이고, 원자나 분자가 이온화되려면 전기장에 의해 가속된 전자와 원자, 분자와의 충돌 과정에서 이온화가 이뤄진다. 가벼운 질량으로 인해 저온 플라즈마 시스템에서 전자는 전기장에 의해 선택적으로 가속되어 $10^4 \sim 10^5$ K(약 1~10 eV)의 높은 전자 온도 때문에 매우 높은 활성화 에너지를 필요로 하는 반응공정을 구현할 수 있다[25].

비열 플라즈마는 비촉매적 및 촉매적 휘발성 유기화합물(VOC) 제거를 위한 기술로 사용된다. 이 기술은 오염물질을 고온, 전기적으로 활성화된 플라즈마 상태로 변환하여 제거하는 것을 목표로 하는데, 비열 플라즈마는 고전압 전기 방전을 사용하여 VOC 분자를 활성화시키고 화학반응을 유도한다. 활성화 외에도 이온화, 해리, 전자 첨가와 같은 다른 과정들이 방전 영역에서 발생한다[26].

플라즈마 반응기내에 공급되는 반응가스에 에너지를 가하였을 경우 라디칼의 반응 생성식은 다음과 같다[27].



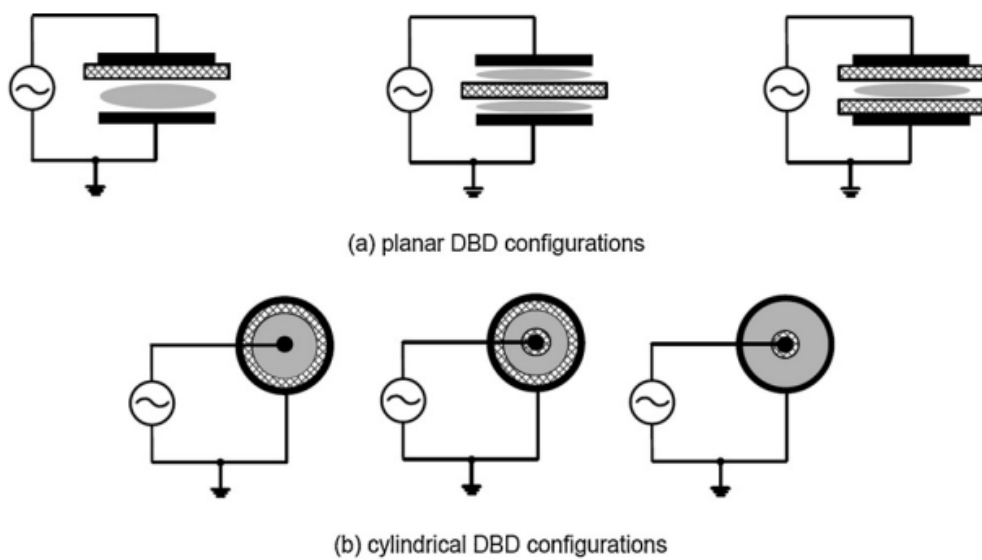


Fig. 2 Illustrations of various NTP reactor configurations[26].

2.4. 유전체 장벽 방전 (Dielectric Barrier Discharge, DBD)

DBD 플라즈마(Dielectric Barrier Discharge: 유전체 장벽 방전)는 고전압 전극과 접지 전극 사이에 교류 전압과 적어도 하나의 유전체 장벽을 필요로 하고 일반적으로 원통형 구성으로 작동된다. 유전체 방벽으로 인해 DBD는 절연체로 구분된 전극 간에 가해지는 고전압 전기적 방전으로 생성되는 비평형(Non-equilibrium) 플라즈마인데, 미세방전에서 고온 전자가 생성되고 온도를 크게 증가시키지 않고 플라즈마로 인한 화학 반응을 시작할 수 있다[28].

방전 간격 내 특정 위치의 전자 밀도가 임계값에 도달하면 개별적이고 짧은 지속시간을 가진 전류, 즉 마이크로 방전이 형성된다. 이러한 방전으로 전달된 전하가 DBD 플라즈마의 표면에 축적되어 전기장이 감소하는데, 감소된 전기장에 따라 이온화보다 전자 부착이 우세해지고, 마이크로 방전은 소멸된다. 교류 전압의 극성이 변경되면 전자 밀도가 다시 절연과피점에 도달하면 같은 위치에서 마이크로 방전의 형성이 반복된다[29, 30].

전자 충돌 반응에 의해 라디칼이 생성되어 화학 반응을 시작한다. 일반적으로 사용되는 배기가스는 N_2 , O_2 , H_2O 및 CO_2 가 함유되고, 연료의 불완전 연소로 인해 NO_x , CO , H_2 및 연소되지 않은 탄화수소가 포함된다. NO_x 의 플라즈마 처리로는 주로 H_2O 및 O_2 의 존재로 인해 산화적으로 이루어지며, 주로 NO_2 , HNO_3 , HNO_2 로 변환되고, NO_x 를 N_2 로 환원하는 목적으로 사용되며[31] 탄화수소가 존재하는 상황에서 플라즈마는 NO 를 NO_2 로 변화시키는 반응에 따라 NO_2 를 N_2 로 환원시키기 위해 $\gamma-Al_2O_3$ 촉매와 결합하여 NO_x 가 N_2 로 전환되는 것이 보고되었다[32].

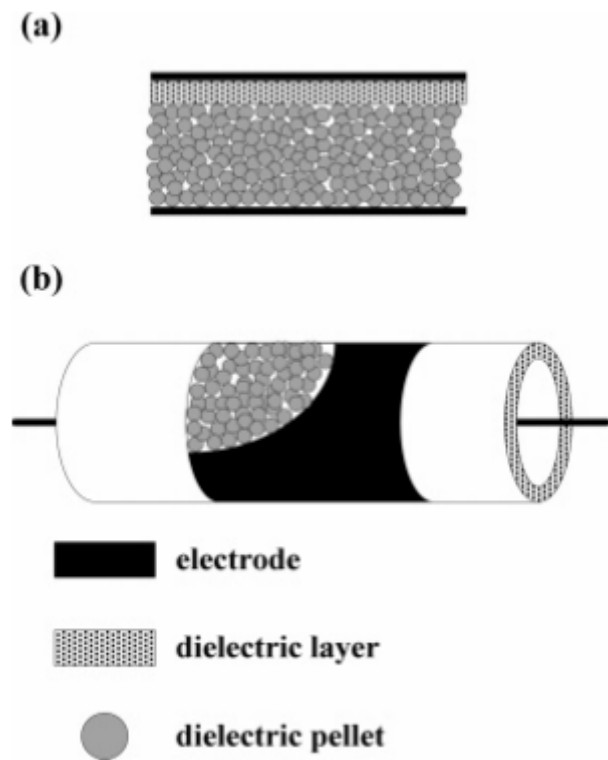


Fig. 3 Illustration of packed-bed reactors (a) parallel-plate and (b) cylindrical types[31].

Ⅲ. 실험 방법 및 재료

3.1. Ag/ γ -Al₂O₃ 촉매 제조

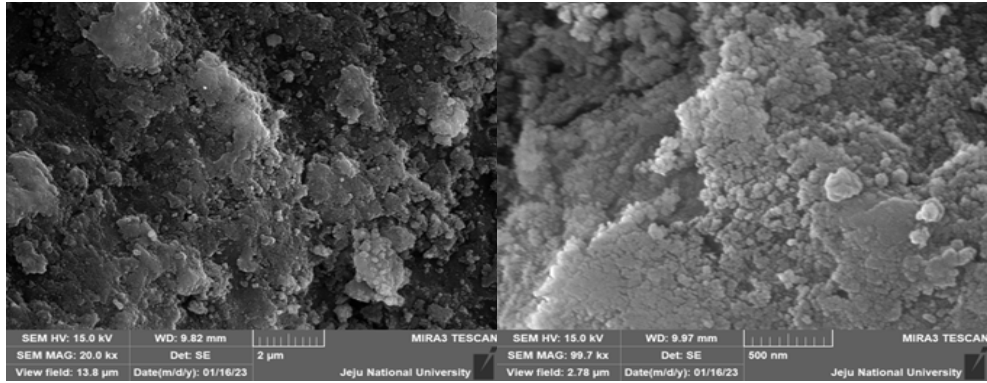
본 연구에서 사용된 촉매는 γ -phase aluminum oxide(Thermo Scientific Chemicals, U.S.A.)펠렛형태를 지지체로 사용하고, 촉매 표면에 Ag를 코팅하기 위해 질산은(AgNO₃, SAMCHUN PURE CHEMICAL CO., LTD.)을 활용하여 질소산화물 제거에 HC-SCR 실험에 활용하기 위해 제조했다. SCR에 활용되는 Ag/Al₂O₃촉매는 높은 열 안정성을 가지고, 가동 온도 범위 내에서 NO_x 감소에 적합하다[33].

촉매 제조에 앞서, 에탄올을 활용하여 펠렛 촉매를 세척하고 100°C로 예열된 오븐에서 완전건조하여 불순물을 제거하였다. 증류수 30mL에 0.945g의 AgNO₃를 용해시켜 촉매를 함침시킨 후 100°C로 예열된 오븐에서 완전건조하는 과정을 펠렛 촉매 표면에 코팅층이 균일해질 때 까지 반복하였다. 건조된 펠렛 촉매는 퍼니스를 활용하여 550°C의 온도로 공기 분위기에서 6시간동안 소성하여 촉매 지지체에 금속을 코팅하여 Ag/ γ -Al₂O₃ (Ag: 2 wt%)펠렛 촉매를 제작하였다.

다음 Fig. 4는 금속산화물을 장방출주사전자현미경(MIRA3, TESCAN, USA)을 이용하여 촬영한 이미지다. Fig. 4 (a)는 Bare상태의 촉매 장방출 주사전자현미경 이미지로, 거칠고 많은 공간을 확인할 수 있다. Fig. 4 (b)는 Ag를 코팅한 촉매로서 Bare상태와 비교하여 표면에 코팅이 된 것으로 파악되었다. Fig. 4 (c)는 EDS 맵핑 이미지로 Ag금속만 촉매 표면에 존재하는 것을 확인했다.

(a)

(b)



(c)

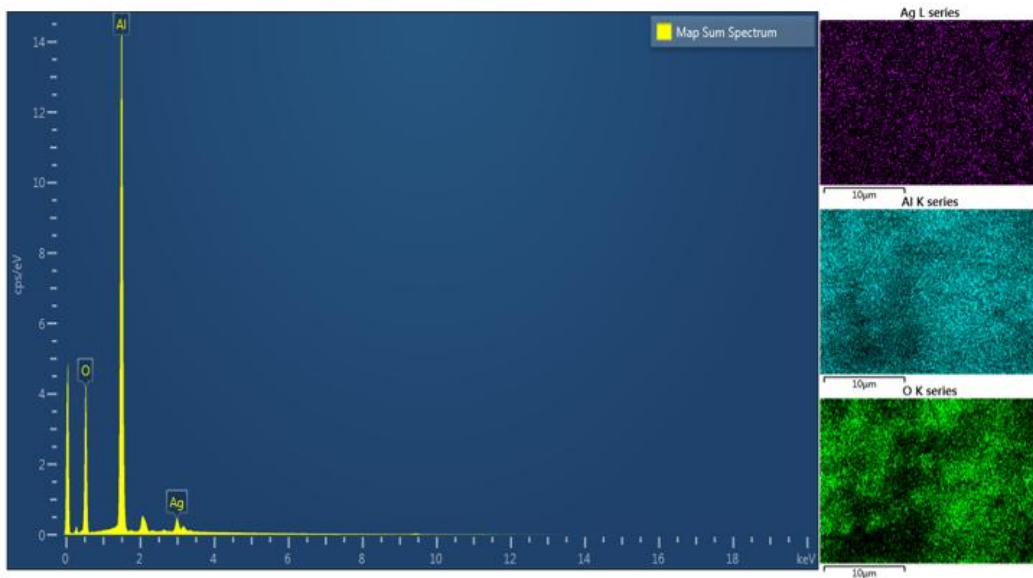


Fig. 4 SEM images of the (a) bare γ - Al_2O_3 pellet, (b) $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ pellet and (c) EDS elemental mapping images.

3.2. 실험장치 및 방법

플라즈마-촉매 시스템의 개략도는 Fig. 5와 같으며 촉매 반응기는 알루미나 관(내경: 23mm, 외경: 29mm) 중앙으로 스테인리스 막대(외경: 6mm)를 방전전극으로 고정시키고 알루미나 관 내부에는 20g의 Ag/γ-Al₂O₃ 펠렛 촉매를 충전하고 양 측에 다공성 세라믹 링으로 촉매를 고정했다. 알루미나 관 외부에는 구리 박막(길이: 75mm)을 감싸서 접지전극으로 사용하여 전압을 인가하면 방전전극과 알루미나관 내부에서 플라즈마가 발생한다.

반응기의 온도를 제어하기 위해 퍼니스(SH-FU-80STG, SAMHEUNH ENERGY, korea)를 설치하고, 반응 온도는 촉매 및 플라즈마-촉매 공정에서 150°C~300°C로 설정하였다.

일반 대기중의 공기를 펌프(DOA-P704-AC, GAST Manufacturing. INC., U.S.A.)를 활용하여 반응기에 주입되는 기체의 전체 유량은 2 L min⁻¹으로 조절하였으며 사용된 탄화수소는 n-heptane(C₇H₁₆, 99%, Samchun Chemicals, korea)으로 N₂ (99.9%)표준기체를 활용하여 증기압의 계산을 통해 주입량을 설정하고 농도를 일정하게 유지하기 위해 항온수조(JSRC-06C, jsresearch, korea)를 이용하여 n-heptane을 보관한 용기를 15°C로 유지하였다. N₂ 및 NO (5%) 표준기체는 유량 조절기(MFC-500, Atovak, korea)를 이용하여 유압조절기 (GMC1200, Atovak, korea)를 통해 기체유량을 조절하여 모사가스를 주입했다. NO는 가스 혼합 과정에서 자발적으로 NO₂로 산화되어 혼합이 완료된 모사 가스는 285ppm의 NO와 15ppm의 NO₂로 구성된다.

플라즈마 발생은 최대전압 20kV, 주파수 400Hz, 용량 2kVA의 트랜스(Tae Hwa Electric Co., korea)를 주파수변환기(KSP-3B, SAMPOOMG POWER SOURCE SYSTEM, korea)로 인가전압을 조절하였다. 1000:1 고전압 프로브(P6015A, Tektronix)와 저전압 프로브(P6139B, Beaverton, OR, USA)1μF을 활용

하여 오실로스코프(TBS 1000C, Tektronix, U.S.A.)를 통해 방전 전력을 측정하였다.

축매, 플라즈마-축매 반응 후 분해된 n-heptane으로부터 배출되는 CO₂를 측정하기 위해 푸리에 변환 적외선 분광광도계 FTIR(FTIR-7600, Lambda Scientific, australia)을 이용하였고, NO_x 분석기(rbr-ecom-MK6000+, ecom GmbH, germany)를 통해 배출되는 기체의 NO, NO₂의 농도를 측정하였으며, n-heptane의 농도변화는 가스크로마토그래피(DS 6200, DONAM SYSTEM INC., korea)의 불꽃이온화 검출기(Flame Ionization Detector, FID)를 통해 측정하였다.

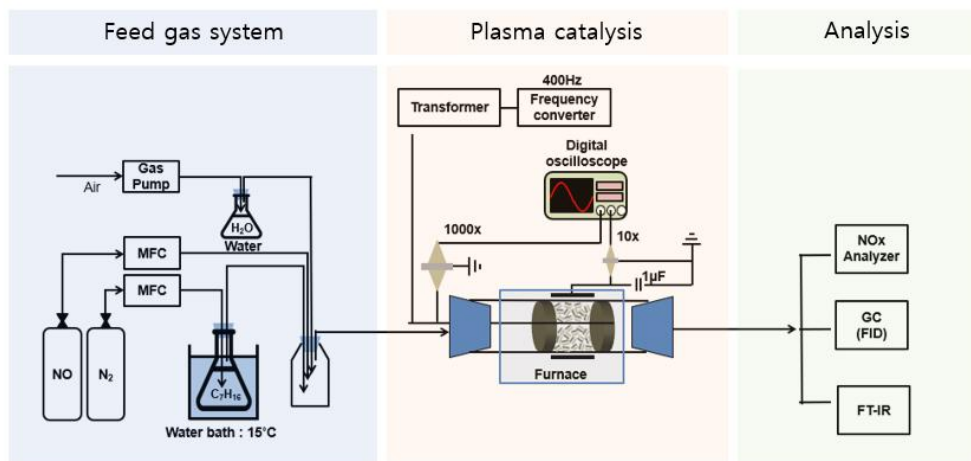


Fig. 5 Schematic diagram of the plasma-coupled HC-SCR reactor system.

IV. 결과 및 고찰

4.1. 방전 특성

대기압 플라즈마 반응기 내에서 소모된 방전 전력은 다음의 식(34)에 따라 V-Q Lissajous(전압-전하)선도의 면적을 측정하여 반응기에서 소모된 플라즈마 전력을 구할 수 있다[34].

$$\text{Discharge power, } P(W) = \int_{t_0 - \frac{T}{2}}^{t_0 + \frac{T}{2}} V_{DBD}(t) dq(t) = \int C \sum_{k=1}^n \frac{V1_{k+1} - V2_{k+1} + V1_k - V2_k}{2} (V2_{K+1} - V2_k) \quad (34)$$

이 때, P는 방전전력(단위: W)를 의미하고 V1은 고전압 프로브에 적용된 전압, V2는 저전압프로브에 적용된 전압을 측정하여 계산한다. 또한 비에너지밀도 (SIE)는 플라즈마-축매 반응기의 에너지 소비를 추정하기 위해 활용하는데, 식 (35)과 같이 계산할 수 있다.

$$SIE\left(\frac{J}{L}\right) = \frac{P\left(\frac{J}{s}\right)}{F\left(\frac{L}{s}\right)} \quad (35)$$

이 때, P는 방전전력(W)를 나타내고, F는 기체의 유량($\frac{L}{s}$)을 의미한다.

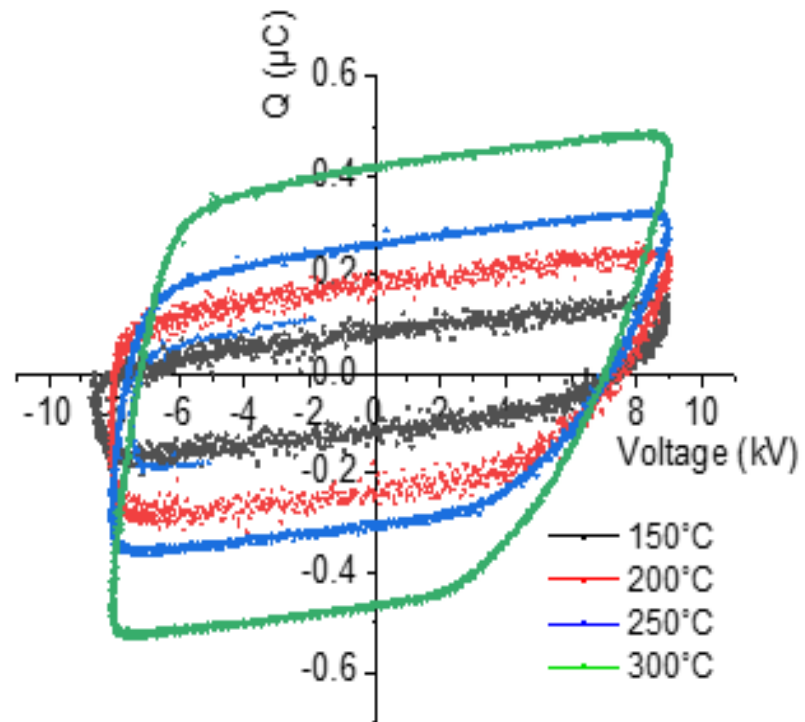


Fig. 6 Voltage-Charge Lissajous figures at different temperature(9kV).

Fig. 6은 플라즈마-촉매 복합 반응기에서 Ag/ γ -Al₂O₃ 촉매를 통해 유량 2 L min⁻¹(including NO_x: 300ppm; n-heptane: 342ppm), 각 온도별(150°C ~ 300°C) 전압 9kV를 인가한 경우 오실로스코프를 활용하여 측정된 Lissajous 선도이고 X축은 전압을, Y축은 전하량을 의미한다. Fig. 7은 온도에 따른 인가 전압에 따른 방전 전력의 관계를 측정 결과이다. 동일한 입력 전압과 주파수에서, 플라즈마 전력은 온도가 증가함에 따라 비례하는데 더 활발한 라디칼인 전자와 이온은 더 높은 온도에서 쉽게 생성됨을 의미한다[28].

또한 동일한 인가전압에서 온도의 변화는 Lissajous 도형의 형태에 영향을 미치는데, 이는 온도가 플라즈마 반응동안 방전 특성에 영향을 최대 적용 전압이 감소하고 전류 펄스의 밀도와 강도가 증가하는 것을 보인다. 이는 높은 온도가 반응기의 커패시턴스 특성을 향상시키고, 적용된 전압의 각 주기에서 절연체 표면에 축적된 전하량을 증가시킬 수 있다는 것을 나타내고 일정한 방전 전력을 유지하는 상황에서 높은 온도에서 낮은 항복전압(Breakdown voltage)이 발생하기 때문이다[35-36].

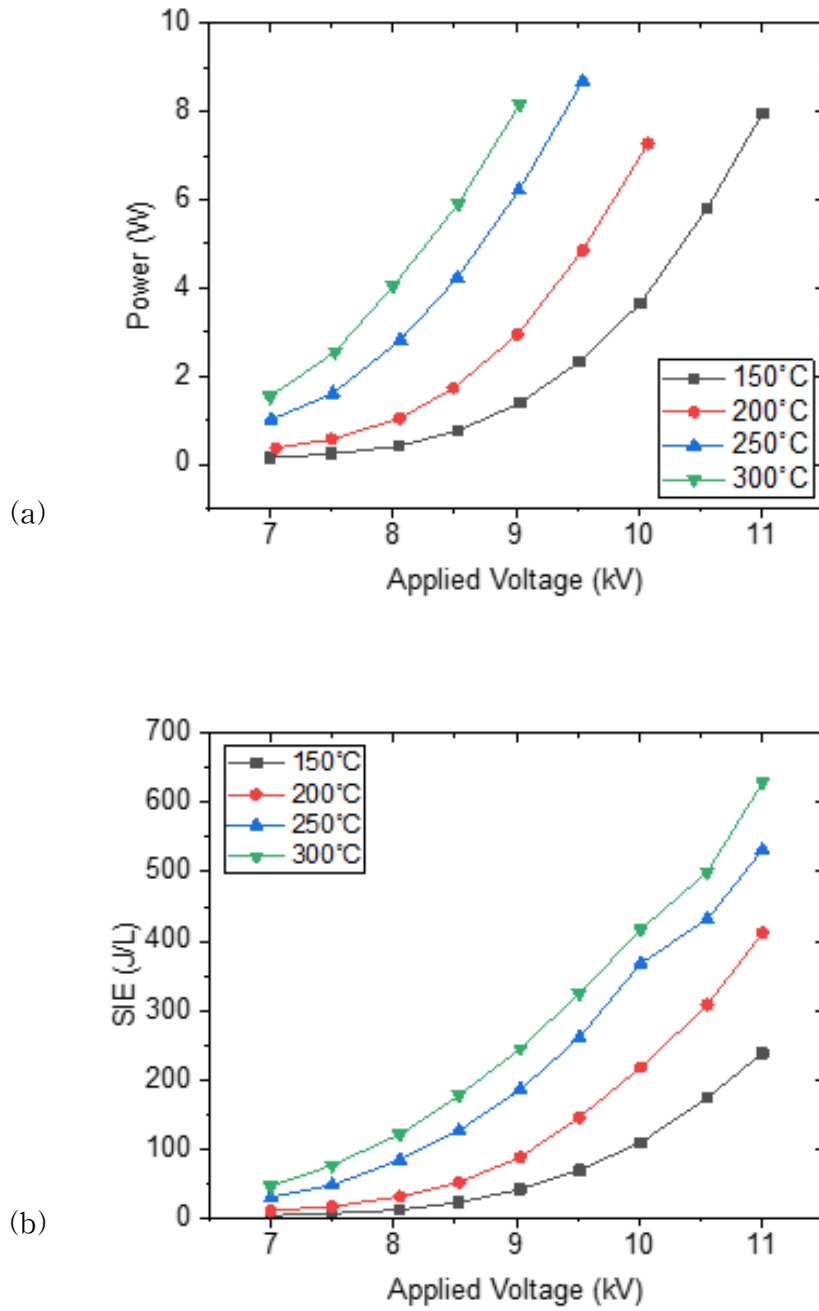


Fig. 7 Effect of temperature and applied voltage on the (a) discharge power and (b) specific input energy(SIE).

4.2. 온도와 비에너지밀도에 따른 플라즈마-촉매 복합공정

Fig. 8은 각 온도구간(150°C ~ 300°C)에서 비에너지 밀도에 따른 (a) NO의 농도, (b) NO₂의 농도변화를 나타내었다. 모사가스는 총 유량 2 L min⁻¹ (n-heptane: 342ppm; NO_x: 300ppm; C₁/N: 8)로서, Fig. 9에서 높은 온도, 높은 비에너지 밀도에서 NO_x 전환효율이 증가하는 경향을 확인할 수 있으며, 250°C의 180 J L⁻¹의 비에너지밀도에서 85%의 NO_x 전환 효율을 보인다.

그러나 Fig. 9에서 고온(≥300°C)환경의 플라즈마에 의해 NO_x 전환효율이 감소하는 경향을 보이는데, 이는 고온에서 반응하는 경로가 더 많이 존재함에 따라 경쟁적인 반응이 포함될 수 있는데, 탄화수소 분자들은 더 높은 에너지상태에 있으며, NO_x와 경쟁하여 활성화된 상태로 반응할 가능성이 있다. 플라즈마 발생영역에 의한 n-heptane의 분해시 산소함유탄화수소(C_xH_yO_z)가 생성되며 질소산화물의 환원성에 영향을 보이는 경향이 있다. Fig. 10은 온도와 비에너지밀도에 따른 플라즈마-촉매 복합공정에서 환원제의 전환효율을 조사한 결과로, 탄화수소의 전환효율 역시 고온, 높은 비에너지밀도에서 높은 전환효율을 확인했다.

$$\text{Conversion of } n\text{-heptane } (\%) = \left[1 - \frac{C_{n\text{-heptane}(out)}}{C_{n\text{-heptane}(in)}} \right] \times 100\% \quad (36)$$

$$\text{NO}_x \text{ conversion } (\%) = \left[1 - \frac{C_{\text{NO}_x(out)}}{C_{\text{NO}_x(in)}} \right] \times 100\% \quad (37)$$

이 때, C는 성분의 농도(ppm), NO_x는 NO+NO₂이다.

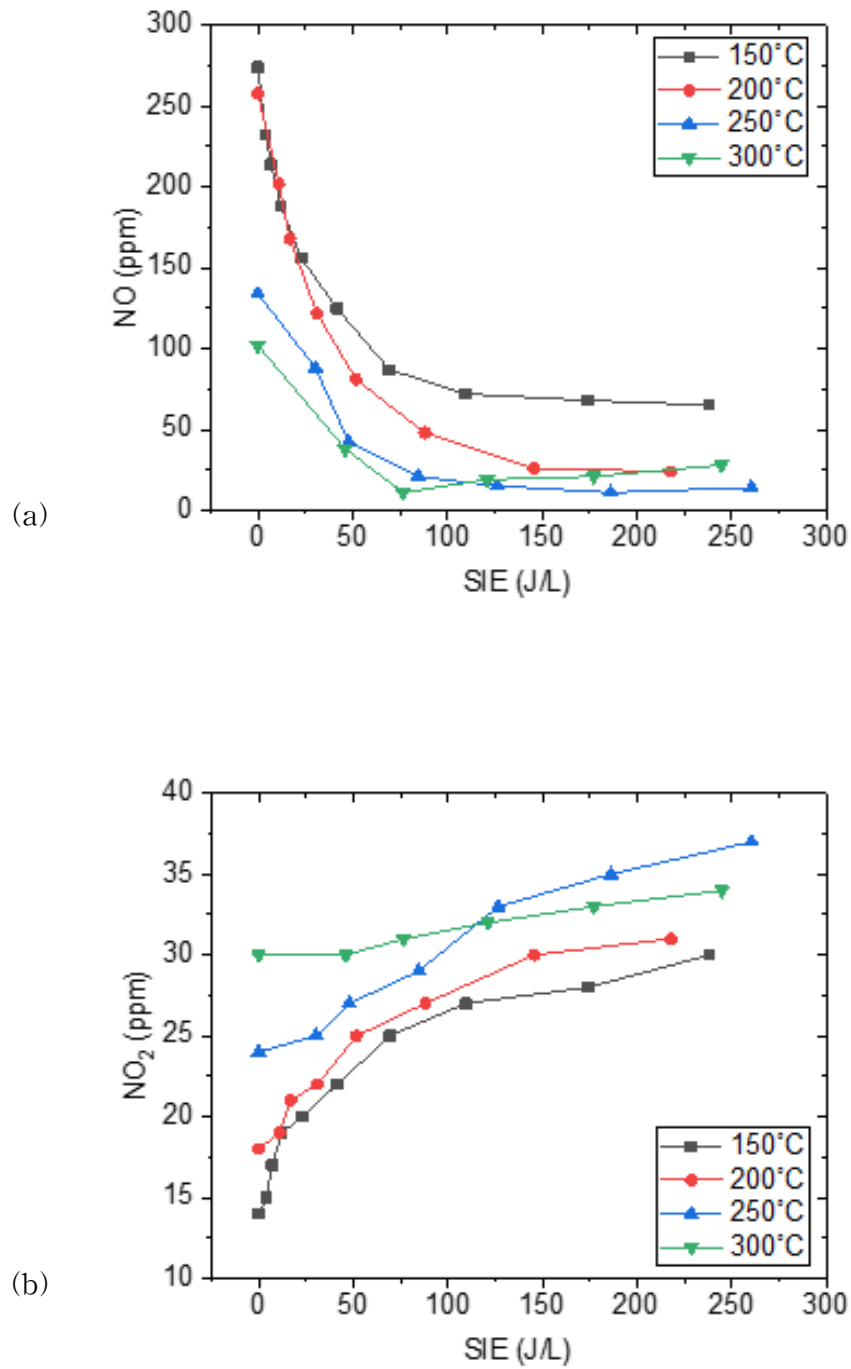


Fig. 8 Conversion by plasma-catalyst at various temperatures and energy density (a) NO (b) NO₂ on steady state reaction.

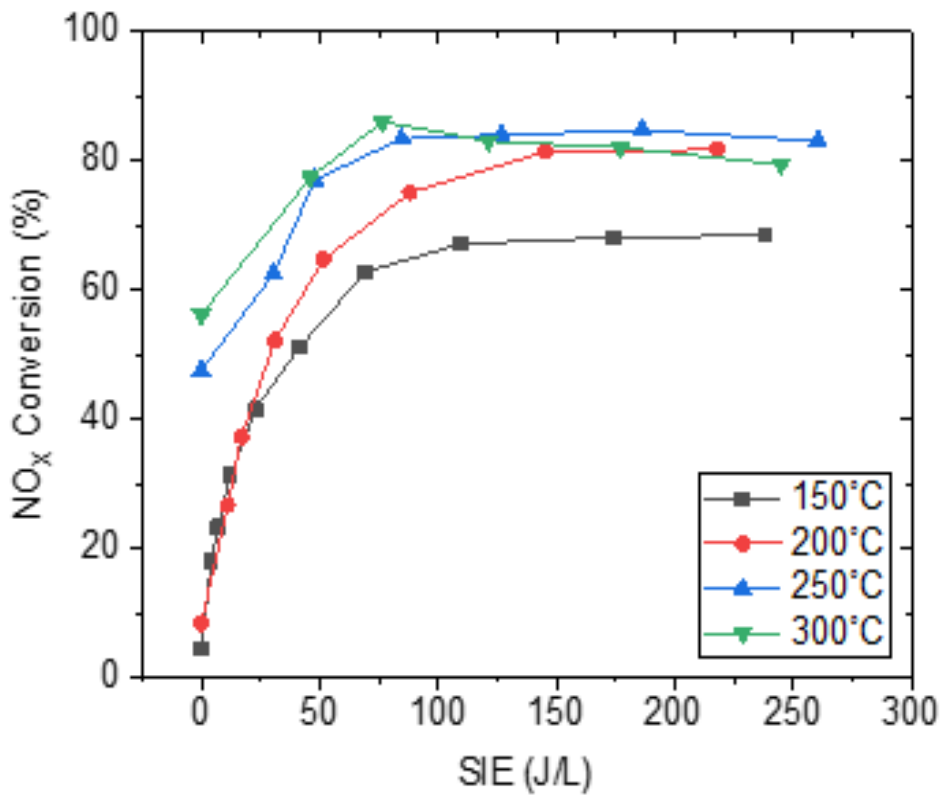


Fig. 9 NO_x conversion by plasma-catalyst at various temperatures and energy density.

4.3. 산소함유탄화수소와 NO_x 전환의 영향

주입된 탄화수소가 DBD-Plasma에 의해 산화되어 산소함유탄화수소로 형성되고, 산소함유탄화수소가 저온범위에서 NO_x 전환효율을 향상 시키는 현상을 확인하기 위해 가스 크로마토그래피를 사용하여 반응 후 가스를 크로마토그램으로 분석함으로써 확인되었으며, 동시에 피크 검출을 동일한 환경에서 분석하여 표준 샘플과 비교하여 식별했다.

Fig. 11을 통해 동일한 조건에서(온도: 250°C; n-heptane: 342ppm; 인가전압: 9kV) n-heptane이 부분적인 산화로 산소함유탄화수소 및 다른 탄화수소등으로 형성된 것을 확인할 수 있다. 검출결과로 아세트알데하이드(acetaldehyde: C₂H₄O), 프로피온알데하이드(propionaldehyde: C₃H₆O), 뷰틸알데하이드(Butyraldehyde: C₄H₈O)등이 형성됨을 확인했다.

촉매단독 조건에서 질소산화물의 전환효율이 산소함유탄화수소를 각각 단독으로 환원제를 사용하는 실험결과 Fig. 12~13에서, 산소함유탄화수소 화합물의 존재가 확인된다. 따라서 플라즈마의 주요 역할은 사용되는 탄화수소로부터 SCR과정에서 반응성이 높은 부분 산화 화합물(알데하이드)를 생성하여 환원효율 증가를 목적으로 플라즈마와 촉매의 복합공정을 활용한다.

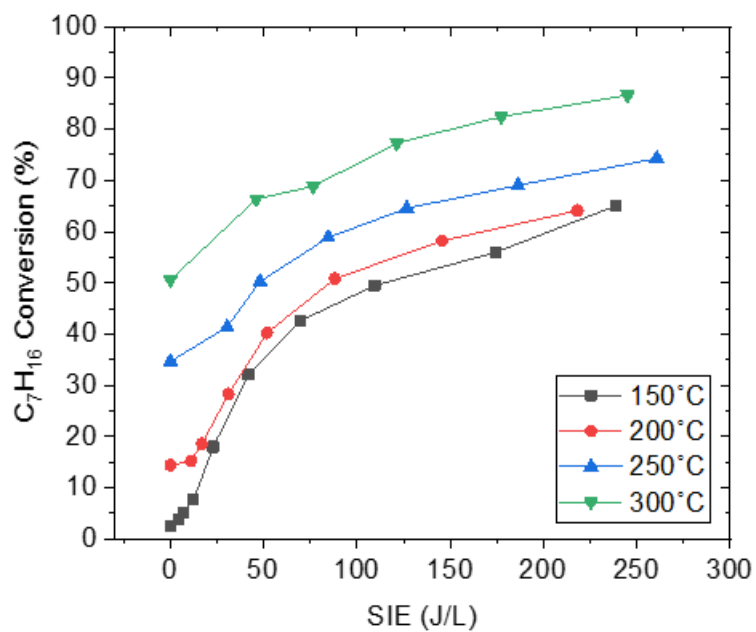


Fig. 10 Conversion of n-heptane by plasma-catalyst at various temperatures and energy density.

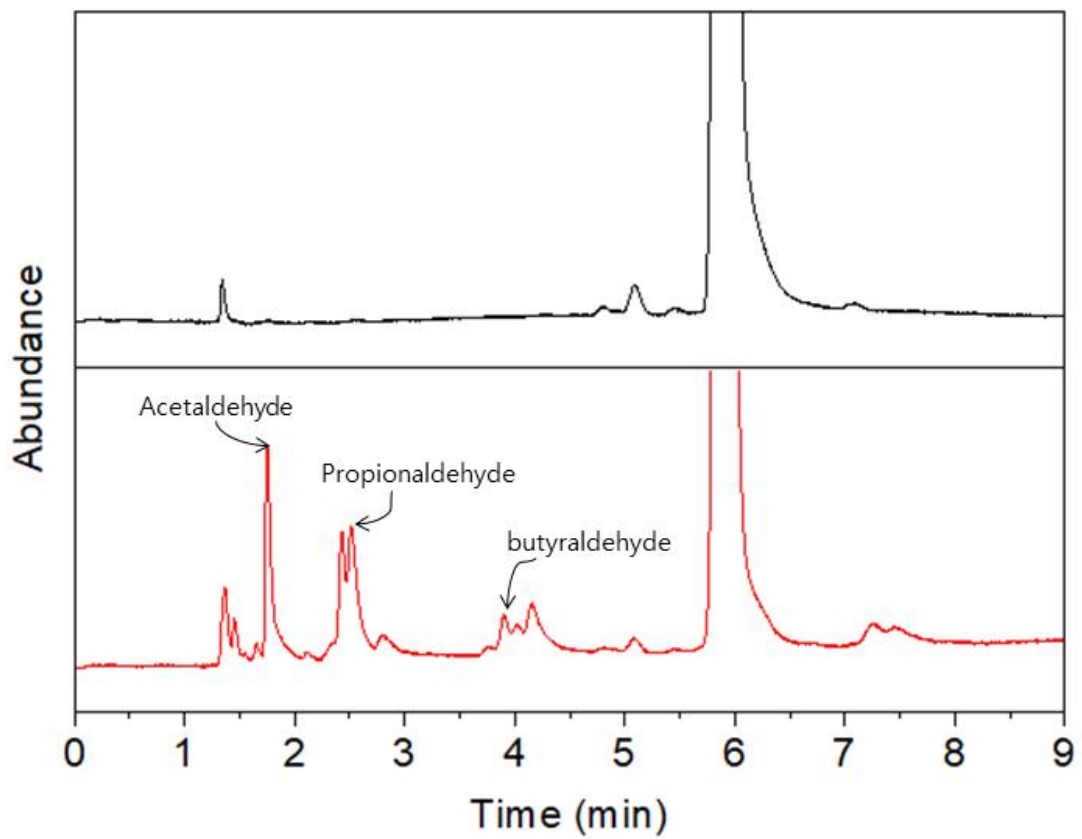


Fig. 11 GC-chromatograms of the n-heptane decomposition products (including n-heptane: 342ppm; temperature: 250°C; applied voltage: 9kV)

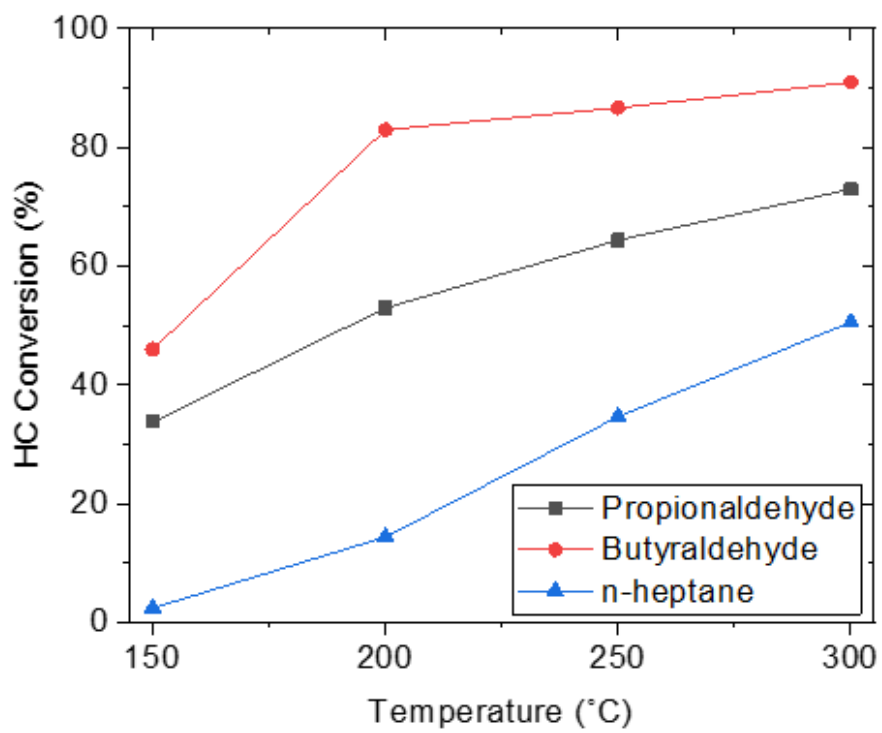


Fig. 12 Conversion with catalyst-alone of hydrocarbon conversion with propionaldehyde, butyraldehyde, n-heptane

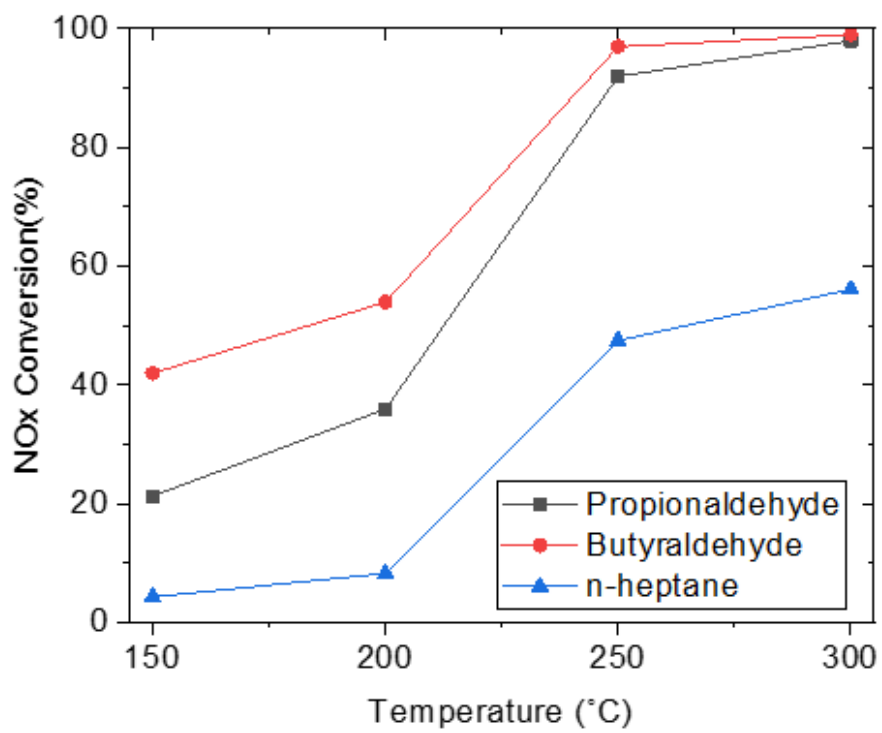


Fig. 13 Conversion with catalyst-alone of NO_x with propionaldehyde, butyraldehyde, n-heptane

4.4. 승온환원 (Temperature-Programmed Reducton: TPR) 분석

TPR분석은 HC-SCR에서 촉매 물질의 환원 특성을 연구하기 위해 촉매 물질 표면에 흡착된 기체를 환원시키는 온도를 확인하며 환원 특성을 관찰한다. 촉매 표면에 사용된 금속 산화물은 환원 과정에서 CO 및 CO₂가 생성되는데, 촉매 제작에 사용된 금속 산화물에 따라 다양한 환원 온도가 존재한다. NO_x의 전환효율은 Ag₂O의 산화물 상태에서 높은 NO_x의 전환효율을 기대할 수 있다[30].

TPR실험은 동일한 촉매로 상온, 대기압환경에서 온도 범위를 상온(25°C)부터 가열 속도는 1.5~1.6°C min⁻¹으로 설정했다. 온도는 25°C부터 400°C까지 증가했고, 환원 이전에는 촉매(20g)을 25°C에서 1시간동안 모사가스((C1/N=8, n-heptane: 342ppm, NO_x: 300ppm, 총 유량:2 L min⁻¹)를 흡착시킨다.

TPR 실험 결과는 Fig. 14~16에 나타나있고, (a)는 NO_x의 농도를 나타내고 butyraldehyde > propionaldegyde > n-heptane 순으로 NO_x 전환이 효과적인 것으로 확인되었으며 산소함유탄화수소 단독으로 플라즈마 방전이 없는 탄화산화수소 조건에서 질소산화물의 전환효율이 가장 높은 것을 Fig. 13으로 확인한 내용을 통해 산소함유탄화수소가 질소산화물 전환효율에 영향을 끼친다는 것을 확인했다.

n-heptane의 흡착환경에서 약 225°C이후 NO_x의 농도의 검출은 다른 산소함유탄화수소(butyraldehyde, propionaldehyde, 등)가 NO_x의 전환효율이 n-heptane보다 높은 활성도를 의미한다. (b)는 CO와 CO₂의 농도를 나타내는데, CO₂농도의 피크는 Ag/Al₂O₃ 촉매 상에서 활성부위를 가지고 있고 이는 각 활성부위가 탄화수소의 산화에 관여한다는 것을 알 수 있다[37].

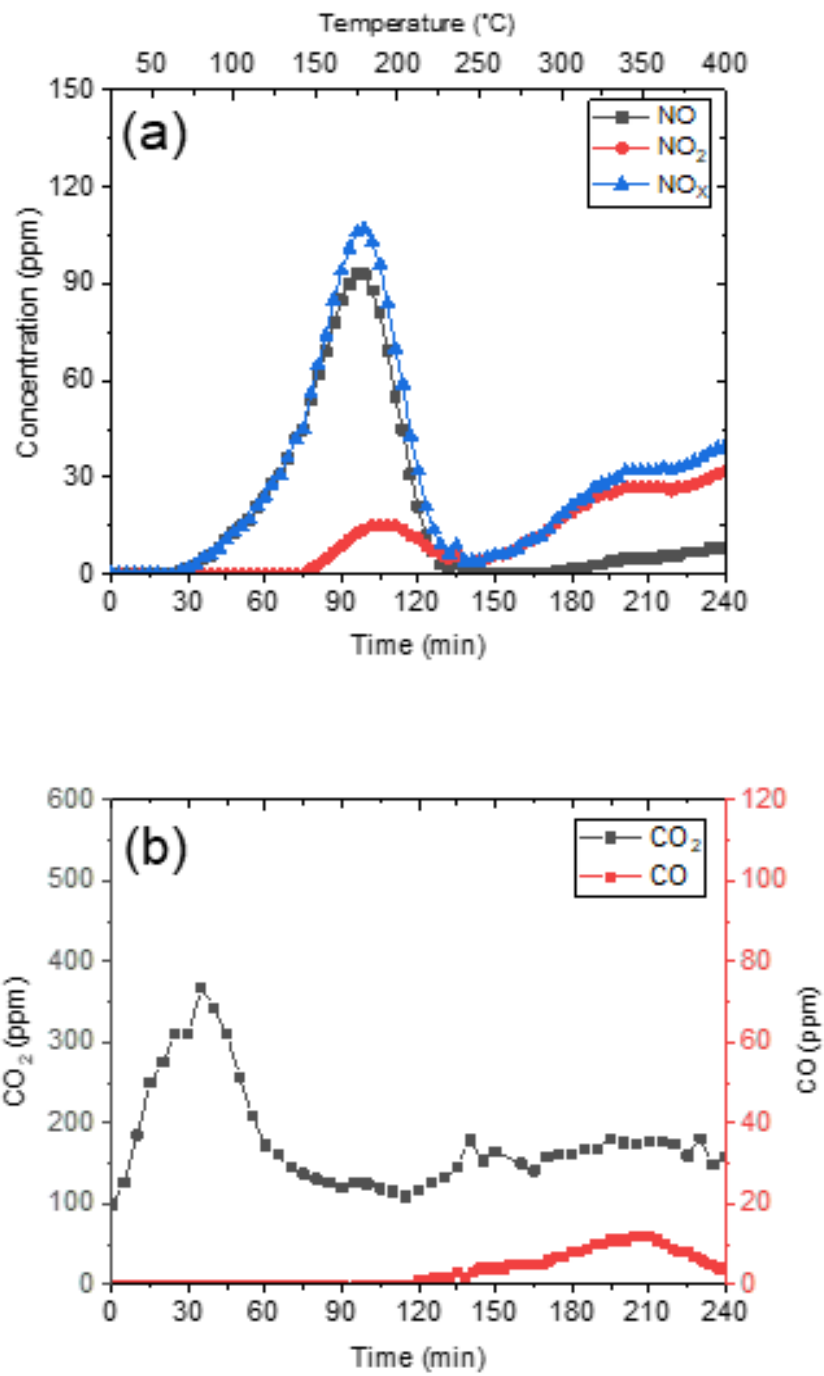


Fig. 14 TPR profiles pre-adsorbed on Ag/Al₂O₃ of (a) NO_x and (b) CO, CO₂
(C₁/N: 8; HC: n-heptane)

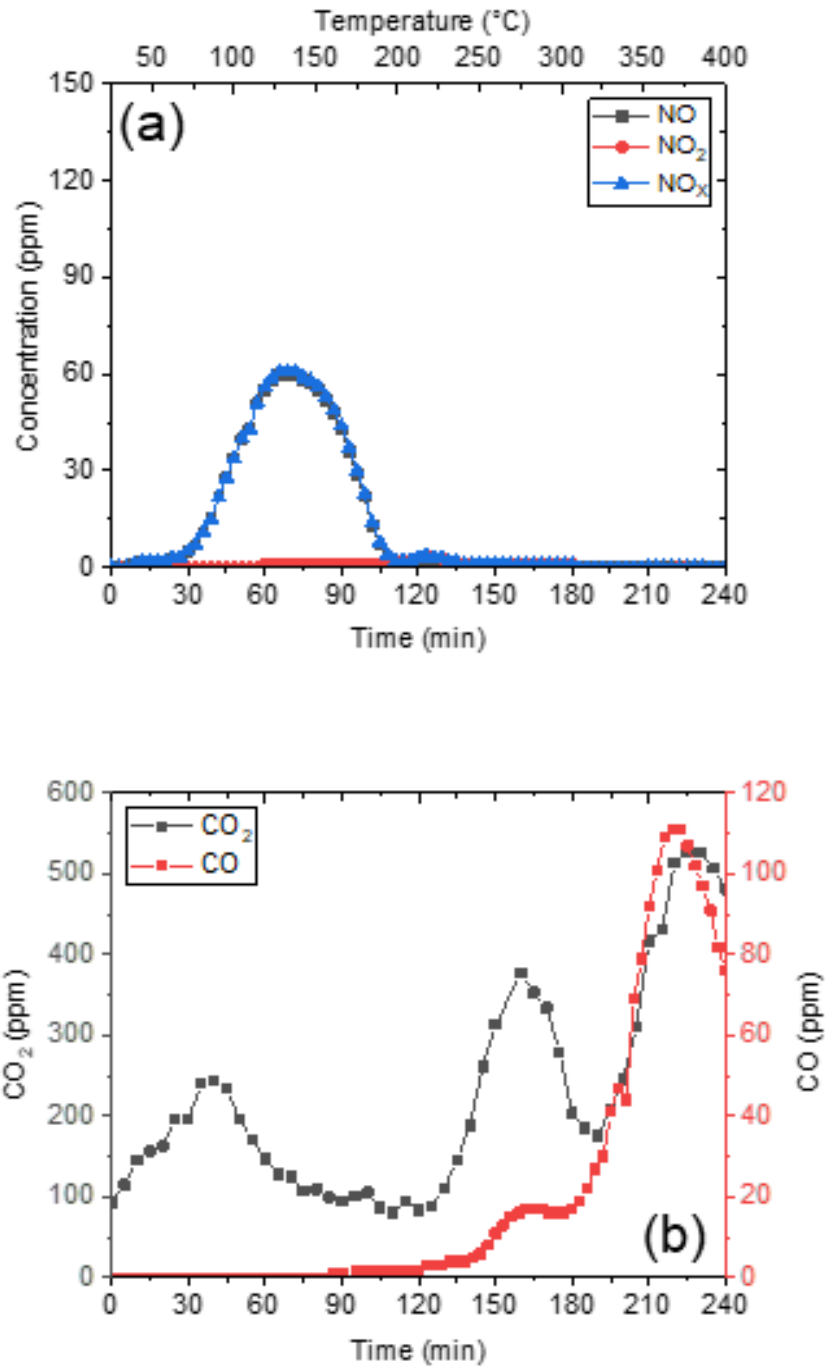


Fig. 15 TPR profiles preadsorbed on Ag/Al₂O₃ of (a) NO_x and (b) CO/CO₂
(C₁/N: 8; HC: propionaldehyde)

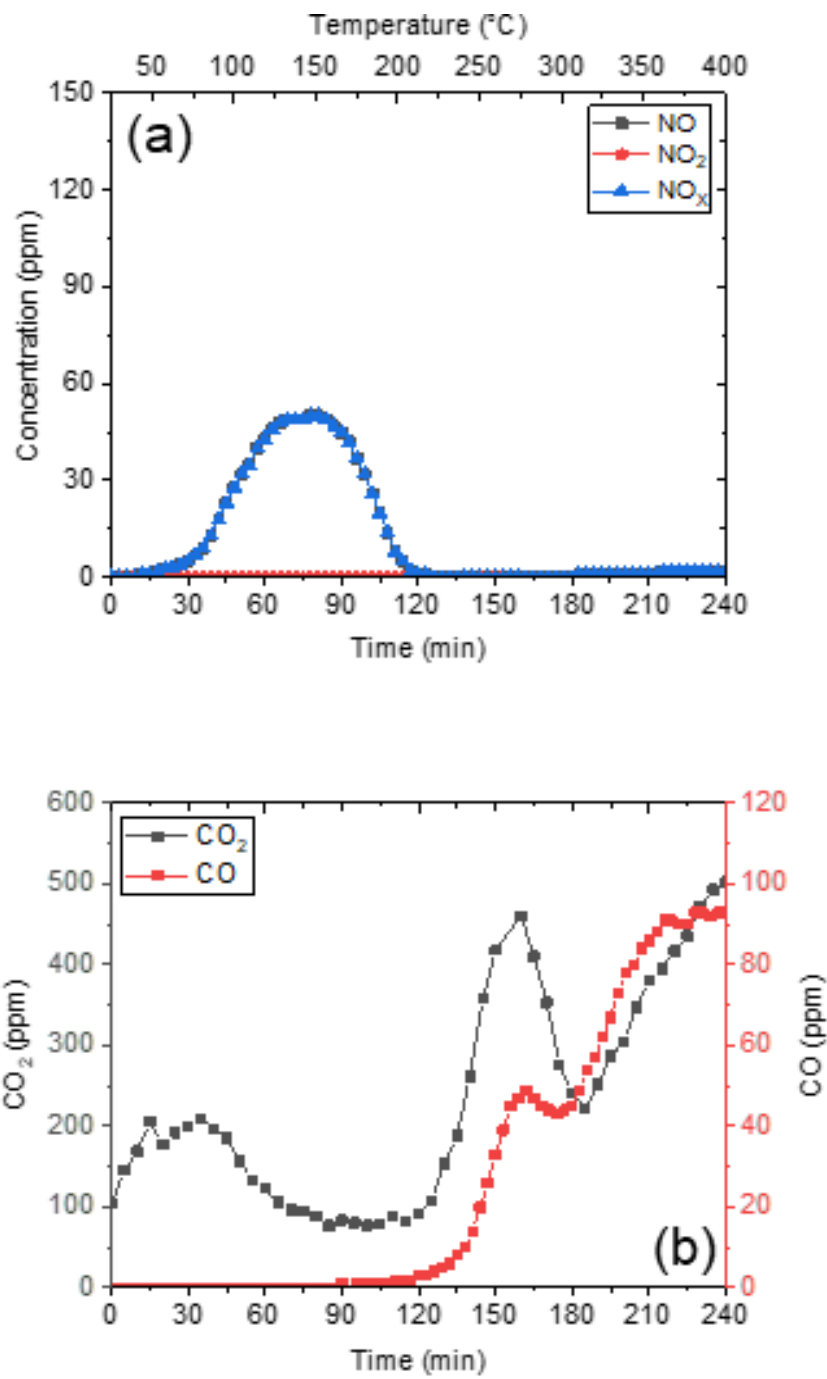


Fig. 16 TPR profiles preadsorbed on Ag/Al₂O₃ of (a) NO_x and (b) CO/CO₂
(C₁/N: 8; HC: butyraldehyde)

4.5. 간헐적 플라즈마 방전에 따른 NO_x 전환 특성

간헐적 플라즈마 방전에 따른 NO_x 전환효율이 플라즈마를 지속적으로 방전하는 정상상태의 환경과의 차이를 확인하기 위해 간헐적인 플라즈마 방전을 통한 질소산화물 전환 실험을 시행했다. 정상상태의 운전에서 각 온도별로 NO_x 전환효율의 상승이 나타나는 비에너지밀도는 $60 \frac{J}{L}$ 를 기준으로 선정했고 간헐적 플라즈마 방전시간은 켜진 시간과 꺼진 시간을 동일하게, 에너지밀도의 기준은 Fig. 9에서 계산된 인가전압을 내삽하여 조정했다. 반응된 가스는 테들러 백((주)탑트레이딩이엔지, Korea)에 간헐적 방전되는 사이클을 2번 포집하여 농도측정에 사용했다.

Fig. 17는 각 온도별, 간헐적 플라즈마 방전시간별 NO와 NO₂의 농도를 측정할 결과다. 간헐적 플라즈마 방전시간이 증가할수록 NO의 농도는 감소하고 NO₂의 농도는 증가하는데 촉매 단독반응의 경우 부분산화탄화수소 형태로 산화된 탄화수소가 NO의 산화반응을 촉진시켜 NO₂의 농도가 증가하기 때문이다[38].

Fig. 18는 포집된 간헐적 플라즈마방전 반응기체의 농도와 정상상태에서 동일 시간당 에너지밀도에서 질소 산화물의 전환효율을 비교한 결과다. 150°C~250°C에서 포집된 가스의 NO_x 농도가 간헐적 플라즈마 방전시간이 2분에서 높은 전환효율을 보이고 정상상태에서 동일 시간당 에너지밀도보다 약 2.2% 상승했다.

이후 증가된 방전시간에서 질소산화물 전환효율이 감소하는 경향은 Fig. 17에서 장시간의 방전시간으로 인해서 NO의 농도감소에 비해 NO₂의 농도증가로 플라즈마 인가시간은 2분에서 가장 적합함을 Fig. 19에서 비교하여 나타냈다. 300°C에서 가장 좋은 NO_x 전환효율을 보이는데, 이는 Fig. 5, Fig 6에서 나타난바와 같이 300°C의 환경에서는 에너지밀도($\geq 76.3 \frac{J}{L}$)구간까지 NO_x의 높은 전환효율로 다른 온도에 비해 간헐적 플라즈마 방전의 영향도 적은 것으로 확인했다.

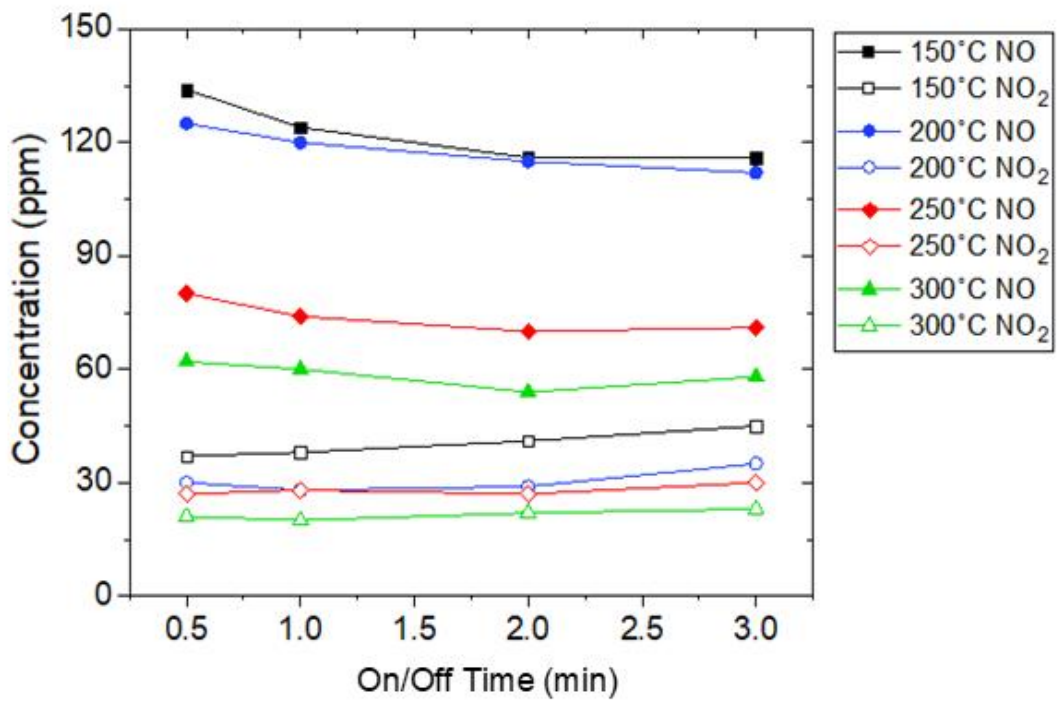


Fig. 17 Concentration of NO and NO₂ depending on various temperatures and intermittent plasma discharge time of plasma(SIE:60J/L).

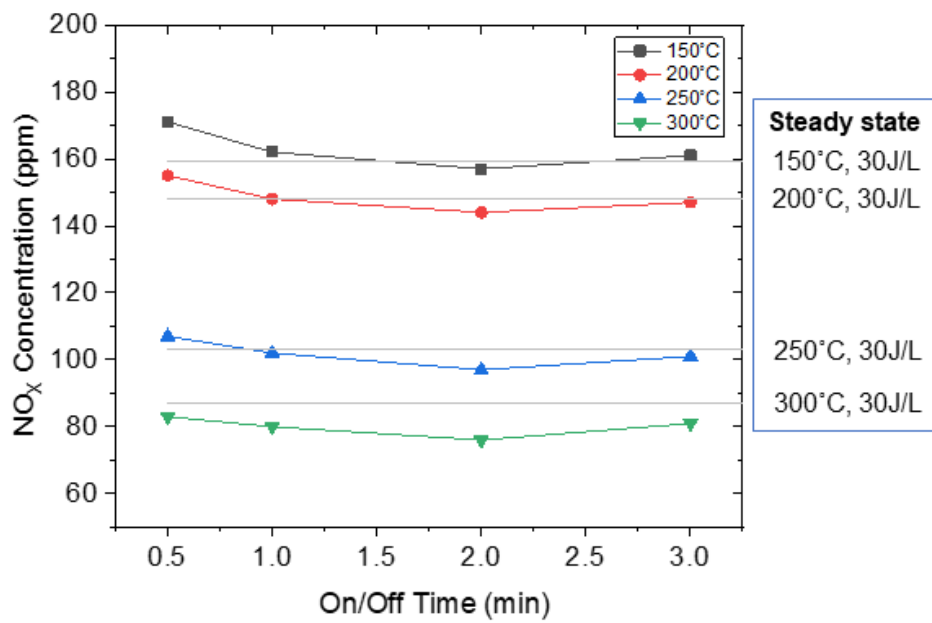


Fig. 18 Comparison with NO_x concentration of 30J/L according to intermittent discharge time of plasma (steady state SIE:60J/L).

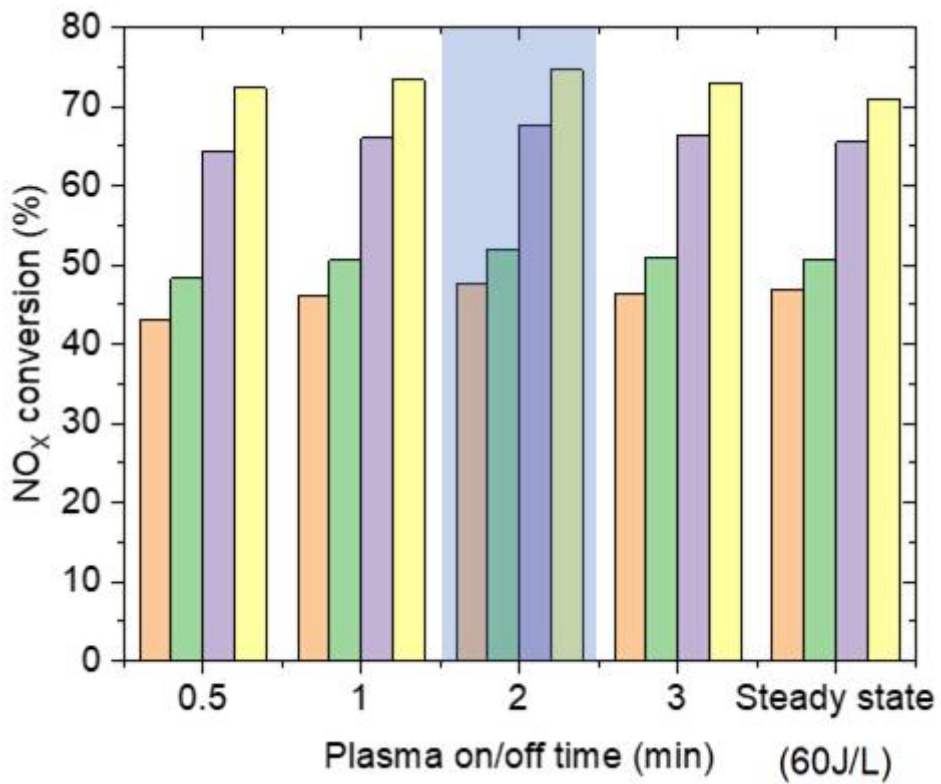


Fig. 19 Comparison of NO_x conversion rates between intermittent plasma discharge time values and the steady-state conversion.

V. 결론

본 연구에서는 n-heptane을 활용한 HC-SCR 공정에서 온도, 인가전압에 따른 질소산화물(NO_x)의 전환특성을 파악하고, 플라즈마-촉매 공정을 통하여 낮은 온도에서 NO_x 저감, TPR을 통한 촉매물질의 환원 특성 및 간헐적 플라즈마 방전에 따른 NO_x 저감의 연구를 수행하였다.

금속산화물의 촉매를 통한 HC-SCR 전환특성은 플라즈마-촉매 공정의 효과를 확인하기 위해 높은 온도와 비에너지 밀도에서 NO_x 전환효율이 증가율이 증가했다. 또한 환원제의 특성을 확인하기 위해 산소함유탄화수소와 n-heptane의 전환효율을 촉매단독 조건에서 측정한 결과로 butyraldehyde > propionaldehyde > n-heptane 순으로 전환효율을 확인했다. 플라즈마 반응으로 인해 생성된 전자라디칼 및 활성 산화종 등이 복합적인 작용으로 인해 n-heptane의 산화를 통한 산소함유탄화수소의 농도가 증가하여 NO의 산화속도가 향상되어 높은 NO_x 전환효율을 나타낸다[38].

간헐적 플라즈마 반응의 확인하기 위해 질소산화물의 농도와 시간당 평균 에너지밀도의 비교를 통해 2분의 간헐적 플라즈마 방전시간에서 가장 높은 NO_x 전환효율을 확인했다.

따라서 본 연구에서는 플라즈마-촉매 복합공정에서 환원제로 사용된 n-heptane이 산소함유탄화수소로 전환되고, 복합적인 반응으로 NO의 산화속도가 향상되어 높은 NO_x 전환효율을 가지고, 250°C, 186.2 $\frac{J}{L}$ 의 비에너지밀도에서 가장 높은 질소산화물 전환효율을 얻고, 60 $\frac{J}{L}$ 의 비에너지밀도에서 2분의 간헐적 플라즈마 방전에서 인가시간당 가장 높은 NO_x의 전환효율을 얻을 수 있다.

참 고 문 헌

1. Janusz Andrzej Lasek and Radoslaw Lajnert, On the Issues of NO_x as Greenhouse Gases: An Ongoing Discussion, Institute of Energy and Fuel Processing Technology, 12(20) 10429 (2022).
2. Nguyen D. B., Matyakubov N., Saud S., Heo I., Kim S. J., Kim Y. J., Lee J. H., Mok Y. S. High-Throughput NO_x Removal by Two-Stage Plasma Honeycomb Monolith Catalyst. *Environmental Science and Technology*, 55(9) 6386 - 6396 (2021).
3. Sato S., Mizuno A, NO_x Removal of Simulated Diesel Exhaust with Honeycomb Discharge. *International Journal of Plasma Environmental Science & Technology*, 4(1) 18 - 23 (2010).
4. Skalska, K., Miller, J. S. and Ledakowicz, S. Trends in NO_x abatement: A review, *Science of The Total Environment*, 408(19) 3976 - 3989 (2010).
5. Radojevic, M., Reduction of nitrogen oxides in flue gases. *Environmental Pollution*, 102(1) 685 - 689 (1998).
6. 배기가스 질소산화물 제거를 위한 선택적촉매환원법(SCR) 기술동향, *공업화학 전망*, 19(5) 12-24 (2016).
7. 신동우, 박삼식, 윤대현, 박진우, 신경민, 평판형 선택적촉매환원 촉매 제조방법 및 이를 통해 제조된 평판형 선택적촉매환원 촉매, 특허 출원번호 KR101659818B1, 출원일 2015년 9월 30일, 등록일 2016년 9월 20일.
8. Forzatti, P., Present status and perspectives in de-NO_x SCR catalysis. *Applied Catalysis A: General*, 222(1-2) 221 - 236 (2001).

9. Javed, M. T., Irfan, N., and Gibbs, B. M.. Control of combustion-generated nitrogen oxides by selective non-catalytic reduction. *Journal of Environmental Management*, 83(3) 251 - 289, (2007).
10. Lyon, R. K., Thermal DeNO_x controlling nitrogen oxides emissions by a noncatalytic process. *Environmental Science & Technology*, 21(3) 231 - 236 (1987).
11. Pavan M. More, Neelam Jagtap, Atul B. Kulal, Mohan K. Dongare, Shubhangi B. Umbarker, Magnesia doped Ag/Al₂O₃ - Sulfur tolerant catalyst for low temperature HC-SCR of NO_x, *Applied Catalysis B: Environmental*, 144 408-415 (2014).
12. T. Furusawa et al., Selective reduction of NO to N₂ in the presence of oxygen over supported silver catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 37(3) 205-216 (2002).
13. Craig T. Bowman, Control of Combustion-Generated Nitrogen Oxide Emissions: Technology Driven by Regulation, *Symposium (International) on Combustion*, 24(1) 859-878 (1992).
14. E. P. Weijers, A. Y. Khlystov, G. P. A. Kos, and J. W. Erisman, Variability of particulate matter concentrations along roads and motorways determined by a moving measurement unit, *Atmospheric Environment*, 38(19) 2993-3002 (2004).
15. 임태현, 플라즈마-촉매 환원공정에서 촉매의 특성이 질소산화물 저감에 미치는 영향, *제주대학교 석사학위 논문* (2016).

16. Xiaosheng Huang, Guodong Zhang, Gongxuan Lu and Zhicheng Tang, Recent Progress on Establishing Structure - Activity Relationship of Catalysts for Selective Catalytic Reduction (SCR) of NO_x with NH₃, *Catalysis Surveys from Asia*, 22(1) 1-19 (2017).
17. Seung-chai Jung and Woong-sup Yoon, The Effect of an Oxidation Precatalyst on the NO_x Reduction by NH₃-SCR Process in Diesel Exhaust, *Transactions of KSAE*, 16(5) 68-76 (2008).
18. Poong Mo Park, Ha Young Lee, Sang-Gu Yeo, Jae-Rang Yoon and Jong In Dong, The Reaction Characteristics of NO_x/N₂O and NH₃ in Crematory Facility SCR Process with Load Variation, *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*. 33(6) 605-615 (2017).
19. Simbarashe wilson timothy sitshebo, HC-SCR of NO_x Emissions Over Ag-Al₂O₃ Catalysts Using Diesel Fuel As A Reductant, The University of Birmingham, Doctor of Philosophy (2010).
20. Shimizu, K, Satsuma, A and Hattori, T., Catalytic Performance of Ag-Al₂O₃ Catalyst for the Selective Catalytic Reduction of NO by Higher Hydrocarbons. *Applied. Catalys B: Environmental*, 25(4) 239 - 247 (2000).
21. Sung Su Kim, Du Hun Jang, and Sung Chang Hong, A Study of the Reaction Characteristics on Hydrocarbon Selective Catalytic Reduction of NO_x Over Various Noble Metal Catalysts, *Clean Technology*, 17(3) 225~230 (2011).
22. Juyoung Kim, Kwang Ha and Gon Seo, Selective Catalytic Reduction of

- NO by H₂ over Pt-MnO_x/ZrO₂-SiO₂ Catalyst, *Korean Chem. Eng. Res.*, 52(4) 443-450 (2014).
23. P. G. Savva and C. N. Costa, Hydrogen lean-DeNO_x as an alternative to the ammonia and hydrocarbon selective catalytic reduction (SCR), *Catalysis Reviews*, 53(2) 91-151 (2011).
24. Shufang Yanga, Xinping Wang, Wenling Chub, Zhuonan Song and Shuai Zhao, An investigation of the surface intermediates of H₂-SCR of NO_x over Pt/H-FER, *Applied Catalysis B: Environmental*, 107(3-4) 380-385 (2011).
25. Jürgen Meichsner, Martin Schmidt, Ralf Schneider, Hans-Erich Wagner, *Nonthermal plasma Chemistry and Physics*, CRC Press, 3-5 (2013).
26. Arne M. Vandenbroucke, Rino Morent, Nathalie De Geyter, Christophe Leys, Non-thermal plasmas for non-catalytic and catalytic VOC abatement, *Hazardous Materials*, 195 30-54 (2011).
27. Hei-Jae Park, Nae-Woo Lee, Jae-Wook Choi and Woo-Sbu Lim, A Study on Removal of NO_x by Low Temperature Plasma, *Korean Chem. Eng. Res.*, 48(4) 540-543 (2010).
28. Lee, H., Lee, D. H., Song, Y. H., Choi, W. C., Park, Y. K., & Kim, D. H. Synergistic effect of non-thermal plasma-catalysis hybrid system on methane complete oxidation over Pd-based catalysts. *Chemical Engineering Journal*, 259(1) 761 - 770 (2015).
29. B. Eliasson, M. Hirth, and U. Kogelschatz, Ozone synthesis from oxygen

- in dielectric barrier discharges, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 20(11) 1421 - 1437 (1987).
30. G. J. Pietsch, Peculiarities of dielectric barrier discharges, *Contributions to Plasma Physics*, 41(6) 620 - 628 (2001).
31. Hsin Liang Chen, How Ming Lee, Shiaw Huei Chen, and Moo Been Chang, Review of Packed-Bed Plasma Reactor for Ozone Generation and Air Pollution Control, *Industrial & Engineering Chemistry Research*. Eng. Chem. Res. 47(7) 2122-2130 (2008).
32. Peneteante B. M., Brusasco R. M., Merritt B. T., Pitz W. J., Vogtlin G. E., Kung M. C., Kung H. H., Wan C. Z. and Voss K. E, Plasma-Assisted Catalytic Reduction of NO_x, *JOURNAL OF FUELS AND LUBRICANTS*, 107(4) 1221-1231 (1998).
33. J.M. Herreros P. George M. Umar A. Tsolakis, Enhancing selective catalytic reduction of NO_x with alternative reactants/promoters, *Chem. Eng*, 252 47-54 (2014).
34. Van Toan Nguyen, Duc Ba Nguyen, Iljeong Heo and Young Sun Mok, Plasma-Assisted Selective Catalytic Reduction for Low-Temperature Removal of NO_x and Soot Simulant, *Catalysts*, 9(10) 853 (2019).
35. Yaolin Wang, Yanzhen Chen, Jonathan Harding, Hongyuan He, Annemie Bogaerts and Xin Tu, Catalyst-free single-step plasma reforming of CH₄ and CO₂ to higher value oxygenates under ambient conditions, *Chemical Engineering Journal*, 450(1) 137860 (2022).

36. Sumin Lee, Jae W. Lee, Shirjana Saud, Roshan Mangal Bhattarai, Young Sun Mok, Nosir Matyakubov and Duc Ba Nguyen, Comparison between in-/injected-plasma catalysis for enhancing hydrocarbon selective catalytic reduction of NO_x at low temperatures, *Chemical Engineering Journal*, 469 143977 (2023).
37. Shirjana Saud, Duc Ba Nguyen, Seung-Geon Kim, Ho Won Lee, Seong Bong Kim and Young Sun Mok, Improvement of Ethylene Removal Performance by Adsorption/Oxidation in a Pin-Type Corona Discharge Coupled with Pd/ZSM-5 Catalyst *Catalysts*, 10(1) 133 (2020).
38. Rajesh Dorai and Mark J Kushner, Effect of Multiple Pulses on the Plasma Chemistry during the Remediation of NO_x using Dielectric barrier Discharges, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 34(3) 574-583 (2001)

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

Kyeong-Hwan Yoon

Department of Energy and Chemical Engineering
The Graduate School
Jeju National University

Abstract

In this study, a plasma-SCR hybrid process combining Ag/ γ -Al₂O₃ catalyst and dielectric barrier discharge plasma was investigated to improve the selective catalytic reduction (SCR) of nitrogen oxides (NO_x). The experiments were conducted in the temperature range of 150°C to 300°C, using n-heptane as the reducing agent at a concentration of 342ppm, NO_x concentration of 300ppm, and a space velocity of approximately 4800 hr⁻¹ with a C1/N ratio of 8.

The results showed that the combined action of the electron radicals and active oxidizing species generated by the plasma enhanced the oxidation of

the reducing agent, leading to increased concentrations of oxygen-containing hydrocarbons. This resulted in improved oxidation rates of NO, leading to higher NO_x conversion efficiency.

It was observed that under varying discharge conditions, temperature, and energy density, efficient conversion of hydrocarbons and selective reduction of nitrogen oxides were achieved. In the reaction of n-heptane through plasma discharge, it was confirmed that it decomposed into oxygen-containing hydrocarbons (C_xH_yO_z), and these compounds exhibited enhanced reactivity in the SCR process compared to n-heptane alone. In experiments where oxygen-containing hydrocarbons were used as sole reducing agents, the conversion efficiencies of nitrogen oxides at 250°C were found to be 47.5%, 92%, and 96% for n-heptane, propionaldehyde and butyraldehyde, respectively, indicating higher efficiency compared to n-heptane.

Intermittent plasma discharge showed higher nitrogen oxide conversion efficiency at the same energy density per unit time compared to steady-state discharge. The increased operating time with high energy density in intermittent plasma discharge led to enhanced decomposition of the reducing agent, resulting in increased nitrogen oxide conversion efficiency. This study suggests the potential application of plasma coupled with catalysis for the removal of atmospheric pollutants and air purification in industrial and environmental fields.