

Plasma Exhaust Treatment

金萬永, 선임연구원乙, 崔圭勳, 수석연구원, 디젤엔진시험팀, 譯
W. Addy Majewski, PhD, President of Ecopoint Inc., <http://www.dieselnet.com/tg.html>, 著

Abstract

비열플라즈마(non-thermal plasma, NTP) 기술은 NO_x , 입자상물질(particulate matter, PM), 그리고 탄화수소(hydrocarbons)와 같은 디젤 및 가솔린의 배출물질을 저감할 수 있는 잠재성을 가지고 있다. 하지만 플라즈마(plasma) 연구의 초점은 주로 질소산화물(nitrogen oxides, NO_x)의 저감에 맞추어져 있다. 한편, 희박조건(lean condition)에서 플라즈마가 방전(discharge)될 때 산화반응이 우세하기 때문에 플라즈마 그 자체로는 NO_x 저감에 비효율적이다. 대신, 플라즈마와 촉매가 결합된 시스템(combined plasma-catalyst system)이 제안되어 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 연구 초기의 발표된 자료에 의하면 플라즈마는 촉매 선택도(catalyst selectivity)와 정화율(removal efficiency)을 향상시킬 수 있는 것으로 알려지고 있다. 현재의 플라즈마 배기 후처리장치 기술(plasma exhaust treatment technology)은 대부분 아직 개발의 초기단계이다. 따라서 이러한 장치가 과연 배기가스 저감에 유용한 도구가 될지 어떨지에 대한 예측은 아직 시기상조이다.

1. Introduction

배기가스의 비열플라즈마(non-thermal plasma, NTP) 방전(discharge)은 디젤엔진의 NO_x 와 PM 및 희박 가솔린엔진(lean gasoline engine)의 NO_x 와 냉시동 탄화수소(cold start hydrocarbons)를 저감시킬 수 있는 잠재적인 방법(potential method)으로서 그 연구가 활발히 진행되고 있다. 한편, 희박 배기가스(lean exhaust)에 플라즈마를 방전(discharge)할 경우 산화반응이 우세하다. 상용 플라즈마 시스템의 경우 발전설비의 배기가스(flue gas)에서 NO가 NO_2 로 변하는 산화반응, 암모니아(ammonia)가 암모니아 질산염(ammonia nitrate)으로 변하는 반응, 그리고 이에 따른 불순물의 제거(scrubbing)를 통하여 NO_x 를 제어하기도 한다. 또한, 플라즈마 시스템은 VOC의 제거효과도 있는 것으로 밝혀지고 있다.

산화반응과는 반대로, 화학물질의 저감(chemical reduction)은 희박(lean) NO_x 제어에서 플라즈마가 지녀야 할 중요한 기능이다. 최근, NO_x 를 저감시키기 위하여 촉매(catalyst)에 플라즈마를 결합시키는 시스템이 제안되고 있는데, 이는 플라즈마가 촉매의 선택도(selectivity)와 정화율(removal efficiency)을 향상시킬 수 있는 잠재력을 지니고 있음에 기인한 것이다.

하지만 문헌상에 발표된 플라즈마 연구에 대한 자료는 거의 없는 실정이다. 플라즈마에

대한 연구는 일부의 개인회사에서 주로 수행되었고 이들은 발표를 꺼리고 있기 때문이다. 또한, 플라즈마에 대한 연구는 조그마한 시험실에서 주로 이루어지고 있기 때문에 데이터의 잘못된 해석 또한 종종 나타난다. 또한 플라즈마 내의 정체불명 화합물(unknown chemical compound)의 생성을 간과하기 쉬울 뿐만 아니라 정상상태의 제거(steady-state removal)가 일어날 때 시험장비에 물질이 흡착(adsorption)되는 것인지 혹은 저장(storage)되는 것인지를 구분이 모호할 수가 있다.

비열플라즈마(non-thermal plasma) 기술은 아직도 정립이 되어 있지 않은 상황으로서 보다 많은 진전이 요구된다. 또한 이 기술이 장차 가치있는 NO_x 또는 PM 제거(removal) 시스템이 될 수 있을 지는 여전히 미지수이다.

2. Non-Thermal Plasma

플라즈마는 넓은 범위의 길이스케일(length scale)에 걸쳐서 전체적으로는(overall) 전기적인 중성상태(electrically neutral)로 남아 있으려는 경향을 가지고 있는 양전하(positive charge) 및 음전하(negative charge)로 구성되어 있는 가스로서, 여러 단계의 여기상태(states of excitation)에 있는 자유전자(free electron), 이온(ion), 라디칼(radical), 원자(atom), 그리고 분자(molecule)로 이루어져 있다. 플라즈마는 “열(thermal)” 또는 “뜨거운(hot)” 플라즈마와 “비열(non-thermal)” 또는 “차가운(cold)” 플라즈마로 구분된다. 열 플라즈마(thermal plasma)의 경우, 하전된 입자의 운동에너지(kinetic energy of charged particles)(즉, 온도)와 분위기 가스(background gas)의 운동에너지(즉, 온도)는 서로 비슷하다. 이런 형태의 플라즈마에서 전자에너지(electron energy)는 충돌(collision)을 통하여 가스흐름의 다른 요소들로 전달된다. 한편, 이러한 과정은 모두 고온에서 일어나기 때문에 열플라즈마(thermal plasma)를 유지하기 위해서는 많은 양의 열을 시스템에 공급해야 한다. 열플라즈마(thermal plasma)의 한 예로서 전기적 아크 방전(electrical arc discharge)을 들 수 있다.

한편, 비열플라즈마(non-thermal plasma)의 경우 전자(electron)는 무질서 운동(random motion)을 하는 분위기가스 분자에 상응하는 에너지보다 훨씬 높은 운동에너지를 가지고 있다. 한편, 비열 플라즈마(non-thermal plasma)는 저압(low pressure)에서 활성화된다. 대기압 조건에서 비열플라즈마(non-thermal plasma)를 유지하기 위해서는 국지적인 높은 전기장(high local electrical field)이 요구된다. 하지만 일정온도 이상이 되면 비열플라즈마(non-thermal plasma) 상태가 유지되지 못하고 열플라즈마 방전(thermal plasma discharge)이 일어나는 최대 전기장이 존재한다. 비열플라즈마(non-thermal plasma)를 사용하는 의도는 배기가스에서 충돌(collision)을 통하여 자유전자(free radical)를 생성시킬 뿐만 아니라 원하는 화학적 변화를 촉진시키는 전자(electron)에 선택적으로(selectively) 입력 전기에너지(input electrical energy)를 전달하는 것이다. 비열플라즈마(non-thermal plasma)의 예로는 형광튜브(fluorescent tube)의 가스주입(gas filling)을 들 수 있다. 이 가스의 온도는 단지 약 40 °C 에 지나지 않지만 시스템에 있는 자유전자(free radical)의 온도는 10,000 °C 가 넘는다.

비열플라즈마(non-thermal plasma)는 전기코로나 방전(electrical corona discharge), 라디오 주파수 방전(radio frequency discharge), 극초단파 방전(microwave discharge), 또는 전자광선(electron beam)

등 여러 가지의 방법으로 생성시킬 수 있다. 한편, 배기가스의 NO_x 저감 대책으로 고려될 수 있는 비열플라즈마(non-thermal plasma, NTP) 기술에는 다음과 같은 다섯 가지가 있다. (Wheaton, 1997)

- Corona Discharges** : 아래의 Figure 1 에 나와 있는 코로나 방전(corona discharge)은 다른 방전(discharge)과는 달리 유전체(誘電體, dielectric)이 관여하지 않는다는 특징을 가지고 있다. 대신에 곡률(radius of curvature)이 작은 날카로운 금속표면(sharp metallic surface)에서 전자의 대규모 방전(electron avalanche)이 시작된다. 플라즈마가 열적모드(thermal mode) 및 아크(arc)를 형성하지 못하도록 방지하기 위하여 전기장(electric field)에는 펄스(pulse)가 발생되어야 한다. 코로나 반응기(corona reactor)에서의 전기장의 세기는 약 50 kV/cm 정도이다

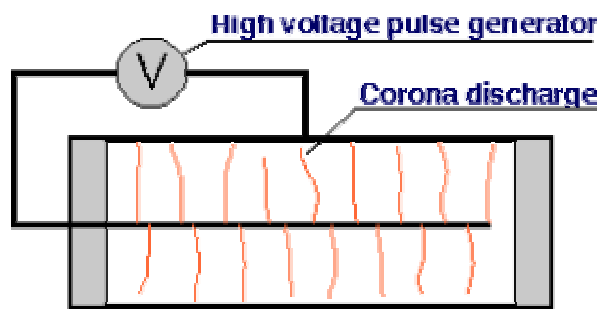


Figure 1 Corona Discharge

- Surface Plasma Discharge** :여기에서 전기장(electric field)은 표면과 평행하다. 전극(電極, electrode)의 하나는 유전체(誘電體, dielectric)의 한쪽에 부착되어 있다. 전극(electrode)의 다른 하나는 유전체(dielectric)의 다른 한쪽에 놓여 있지만 유전체(dielectric)를 완전히 감싸지는 못한다. 플라즈마는 gas와 접촉해 있는 이 유전체(dielectric)의 표면 근처에서 생성된다. 작동이 되고 있을 때, 표면 플라즈마(surface plasma)는 펄스(pulse)로 유전체(dielectric) 표면 전체를 뒤덮는다. 이러한 방전(discharge)의 특징은 약 100 억분의 수초(nanoseconds) 후 전하(charge)는 유전체(dielectric) 표면에서 성장하기 시작하는데, 이는 유전체(dielectric) 바깥의 전기장을 감소시키는 효과를 가지고 있는데, 이로 인하여 결국 방전(discharge)이 중지된다는 것이다.
- Dielectric Barrier Discharges** : 이 방전(discharge)은 전극(electrode)의 하나는 유전체(dielectric)와 분리되어 있다는 것이 표면방전(surface discharge)과 다른 점이다. 코로나 방전(corona discharge)가 유사하게 작은 스케일의 전자(electron) 방전광(放電光, streamer)이 형성되는데, 전기장(electric field)이 유전체(dielectric)와 수직일 때, 밀도가 약 $100/\text{cm}^3$ 인 방전광(streamer)이 형성된다. 이러한 작동모드는 에너지가 낮은 전자의 생성을 용이하게 하고, 결국, 목표하는 저감반응의 산화반응도(oxidation reactivity)를 증가시킨다.
- Dielectric Packed Bed Reactor** : 이 반응기(reactor)의 경우 조그만 구슬(pellet) 형태의 유전체(dielectric)가 전극(electrode) 사이에 배치된다. 조그만 구슬(pellet)들은 구형(spherical),

조약돌 모양(pebble-shaped), 또는 다른 형태의 덩어리 등 매우 다양하다. 가우스 법칙(Gauss's law)과 구슬(pellet) 사이의 유전체상수(dielectric constant)의 차이 및 분위기가스(surrounding gas)에 따른 국지적 전기장(local electric field)의 향상을 관측할 수 있다. 아래의 Figure 2 에 실린더 형상의 반응기(packed bed reactor)가 도시되어 있다. 두 개의 평평한 전극(electrode) 사이에 구슬(pellet)이 놓여 있는 형태 등 다른 형태의 반응기(reactor)도 충분히 사용가능하다.

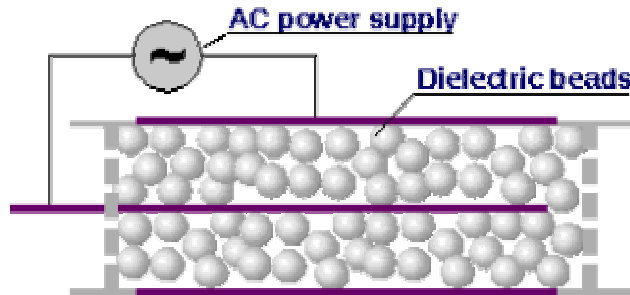


Figure 2 Packed Bed Reactor

이러한 반응기의 장점으로는 (1) 형상의 단순함(simplicity), 그리고 (2) 플라즈마/촉매 시스템(plasma/catalyst system)으로서 이러한 형태의 반응기(reactor)가 매력적인 대안이 될 수 있게 하는 촉매구슬(catalyst pellet)의 사용가능성(possibility)을 들 수 있다. 한편, 단점으로는 높은 압력강하(high pressure drop)와 펠릿(pellet)의 마멸(attrition) 등이 있다.

- **Electron Beam Reactor** : 전자광선(electron beam)은 음극관(cathode tube)과 같은 별도의 발생기(generator)에서 형성되어 배기가스 흐름에 분사된다. 전자의 에너지는 다른 반응기(reactor)보다 전자광선 반응기(electron beam reactor)의 경우가 훨씬 높다. 또한 전자에너지는 제어할 수 있기 때문에 기체상 반응효율(gas phase reaction efficiency)이 높다. 한편, 이 반응기의 단점은 전자발생관(electron generator)과 같은 별도의 장치가 필요할 뿐만 아니라 전자를 가스로 전달하는 효율이 낮다는 것이다.

비열플라즈마(non-thermal plasma)를 유지시키면서 적용할 수 있는 최대의 전기장을 EBT (electrical breakdown threshold)라고 한다. N_2 또는 공기의 방전(discharge)이 일어나는 대기압 조건에서 EBT 는 약 4 eV 정도의 전자 평균에너지(electron mean energy)에 해당한다. 전자의 평균 운동에너지의 범위에서 작동하는 비열플라즈마 반응기(non-thermal plasma reactor)는 약 3~6 eV 의 범위에 놓인다. 이러한 전자 에너지 범위는 공기 또는 배기가스에 해당하는 가스 혼합물에서의 산소라디칼(oxygen radical)의 최대 생성량에 해당한다. NTP 반응기(reactor)가 오존 생성기(ozone generator)로서 효율적인 것은 바로 이 때문이다.

플라즈마 연구의 또 다른 한 방향은 NTP 반응기(reactor)의 효율을 향상시키는 것이다. 플라즈마 반응에 따른 다음과 같은 두 가지 종류의 효율, 즉, (1) 전기적 변환효율(electrical conversion efficiency), 그리고 (2) 화학반응 효율(chemical processing efficiency)이 고려되고 있다. 전기

적 변환효율(electrical conversion efficiency)은 입력전력(input electrical power)이 플라즈마 내에 있는 전자에 의해 포집되는 효율을 나타낸다. 한편, 화학반응 효율(chemical processing efficiency)은 플라즈마 내에 퇴적된 에너지의 양에 대한 제거 또는 분해된 오염물질의 양을 일컫는 용어로서, NO_x 분자 한 개당 에너지 비소모량(specific energy consumption)을 전자볼트(electron volt, eV)로 나타내거나, 혹은 단위 $\text{kW}\cdot\text{h}$ 당 NO_x 를 그램(gram, g)로 나타낸다. 이러한 두 가지의 효율 중에서 보다 중요한 것은 화학반응 효율(chemical processing efficiency)로서 높은 전기효율(high electrical efficiency)을 갖는 반응기를 설계하기 전에 반드시 사용자의 요구조건을 만족시킬 수 있어야 한다.

한편, NTP의 효율을 증가시키기 위하여 다음과 같은 세 가지의 방안이 고려되고 있다.

- 플라즈마 반응기의 전극구조(electrode structure)의 최적화,
- 반응기에 적용되는 전압파형(voltage wave form)의 최적화,
- 이성반응(heterogeneous reactions)의 장점 활용.

3. NO_x Control by Plasma

디젤과 승용차 차량의 배기가스는 플라즈마에 노출되었을 때 화학변화를 일으킨다. 논리적으로 보면, 산화반응은 산소가 있는 경우에 우세하다. 탄화수소, 일산화탄소, 그리고, 어느 정도의 범위에서는 디젤의 입자상물질의 산화반응이 이러한 반응에 포함된다. 한편, 산화질소(nitric oxide, NO)는 플라즈마에 의해 NO_2 로 산화될 수 있는데, 발전설비의 연소후가스(flue gas)의 처리에 플라즈마의 이러한 산화특성이 이용되고 있다. (Penetrante, 1993) 발전설비의 연소후가스(flue gas)의 처리에 있어서 플라즈마의 목적은 NO를 NO_2 로 산화시켜 최종적으로 질산염(nitric acid)을 얻는 것이다. 이후 질산염과 암모니아의 반응을 통하여 암모니아염(ammonia salt)이 생성된다. 하지만 이러한 NO_x 제거 방법은 트럭이나 승용차에 이용할 수 없음은 명백한 사실이다. 한편, 내연기관에서 배출되는 배기가스의 플라즈마 후처리장치의 목적은 산소가 있는 경우의 NO_x 를 저감시키는 것이다. 특히 플라즈마 연구의 당면한 과제는 우세한 산화반응 속에서 어떻게 하면 원하는 저감반응을 최대화 시키느냐 하는 것이다. 디젤 배기가스의 경우 입자상물질의 제거 또한 플라즈마 시스템의 또다른 장점이다.

한편, 차량의 플라즈마 시스템에 있어서 화학적 산화반응(chemical oxidation)에 의한 NO_x 의 제거와 화학적 저감반응(chemical reduction)에 의한 NO_x 의 제거 사이의 명확한 구분을 할 필요가 있다. 이 중에서 바람직한 반응은 질소 및 산소와 같은 해롭지 않은 반응생성물로의 화학적 저감반응(chemical reduction)이다. 한편, 플라즈마 화학반응을 다룬 문헌들을 살펴보면, 많은 저자들은 NO_2 와 질산(nitric acid)으로 산화됨에 따른 NO 제거(removal)의 경우에도 “NO 저감(reduction)”이라는 용어를 사용하고 있다. 하지만, 플라즈마에 대한 실험적 연구만으로는 NO 또는 NO_x 농도의 감소를 파악하기가 쉽지 않다. 한편, 플라즈마 반응에 의해 생성될 수 있는 반응생성물에는 결코 바람직하지 않은 질소화합물 등이 포함될 수 있다. 이러한 부산물(by-product) 또한 시험실 장치

로는 검출하기가 어렵다. 아(亞)질산(nitrous acid) 및 질산(nitric acid) 이외에도 질산염(nitrate), 아질산염(nitrite), 또는 유기질아질산염(organonitrite) 등은 반응기의 벽면, 입자상물질, 또는 펠릿(pellet)이 사용되는 경우 펠릿의 표면 등에 부착될 수 있다. 비록 NO의 화학적 저감반응(chemical reduction)이 우세하기는 하지만 아질산염(nitrous oxide, N₂O)이 생성될 수도 있다. N₂O는 비록 규제대상 배기물질은 아니지만 결코 바람직하지 않은 생성물로 인식되고 있는 물질이다.

이론적 고찰과 이미 수행된 플라즈마 연구에 따르면 플라즈마 후처리기술에서 얻을 수 있는 NO_x의 감소량을 예측할 수 있다. 플라즈마에 의한 NO의 저감과 관련한 세가지의 최소에너지 한계(minimum energy limit)를 다음과 같이 생각할 수 있다.

- NO의 열분해(dissociation) 에너지 한계(energy limit)
- 질소라디칼(radical)의 생성한계(production limit)
- 산소의 영향

3.1 Dissociation Energy Limit

열분해 에너지 한계(dissociation energy limit)는 NO 분자를 열분해시키는데 필요한 최소 에너지와 관련이 있다. 이상적인 상황에서 전자의 운동에너지는 최종적으로 N₂와 O₂ 분자로 변환되는 N 및 O 라디칼이 생성되는 NO 분자의 열분해 반응 과정에서 완전히 소산된다. NO 분자를 열분해시키기 위해 필요한 에너지는 6.5eV이다. 단순한 계산을 통하여 이 에너지는 입력 에너지밀도(input energy density)의 J/l 당 40 ppm의 NO를 열분해 시키는 양에 해당함을 알 수 있다. 여기에서 입력 에너지밀도(input energy density)는 가스에 포집된 에너지를 가스의 유량으로 나눈 값으로 정의된다. 만일 100 kW 엔진의 단위 출력(kW) 당 배기가스의 유속이 1.5 l/s 일 경우 500 ppm의 NO가 배출된다면, 플라즈마로 모든 NO를 열분해시키기 위하여 필요한 최소에너지는 약 2 kW 또는 엔진 전체 출력의 약 2% 정도이다.

실제 NO의 농도는 매우 낮기 때문에 NO의 직접열분해(direct dissociation)는 일어날 가능성이 낮다. 전자의 운동에너지는 주로 배기가스의 주요성분인 N₂와 O₂에 퇴적된다. 또한 전자가 가지고 있는 상당한 양의 에너지는 N₂의 진동여기(vibration excitation)와 같이 NO의 열분해를 증진시키지 않는 다른 반응에서 손실되기도 한다.

3.2 Radical Production Energy Limit

라디칼의 생성에너지 한계(radical production energy limit)는 N과 O 라디칼(radical)의 생성과 같은 좀 더 실제적인 반응경로를 가정함으로써 예측할 수 있다. 아래의 반응식은 플라즈마에 의한 질소와 산소의 열분해 반응을 나타낸다.





여기에서 $N(^4S)$ 와 $N(^2D)$ 는 각각 기저상태(ground-state)와 준안정(準安定) 여기상태(metastable excited-state)의 질소원자를 나타내고, $O(^3P)$ 와 $O(^1D)$ 는 각각 기저상태(ground-state)와 여기상태(excited-state)의 산소원자를 나타낸다.

$N(^4S)$ 는 NO 를 저감시킬 수 있는 유일한 플라즈마 화학종(species)이다. 만일 시스템에서 생성될 수 있는 유일한 라디칼이 $N(^4S)$ 이라면, 위의 (2)~(4) 반응은 일어나지 않는다. 이와 함께 다음과 같이 모든 질소원자는 NO 의 저감에 전부 사용될 수 있다. 즉,



이 경우 NO 를 감소시키기 위해 필요한 에너지는 단순히 N_2 의 전자충격 열분해(electron-impact dissociation)로부터 N 을 발생시키기 위해 필요한 에너지이다. 단위 입력에너지(input energy) 당 N_2 열분해의 횟수는 전자의 평균에너지가 증가할수록 증가한다. 한편, EBT (electrical breakdown threshold)로 인하여 비열플라즈마(non-thermal plasma) 반응기의 전자 평균에너지는 약 4 eV 정도이다. 만일 전기방전 한계(electrical breakdown limit)가 증가하여 약 10 eV 가 되었다고 가정해 보자. 이 경우 평균에너지가 10 eV 인 전자에 있어서 100 eV 의 입력에너지를 공급하면 열분해되는 N_2 분자의 개수는 약 1.25 개 정도임을 예측할 수 있다. 이 수치는 생성되는 N 원자 한 개당 40 eV 의 전기에너지가 소비됨을 의미한다. 이 에너지는 가장 이상적인 플라즈마 환경하에서 질소원자 한 개를 생성하는, 즉, 반응식 (5)에 따라 결국 NO 분자 한 개를 감소시키는 데에 필요한 최소에너지이다. 또한 이 수치는 입력 전기에너지 밀도 1 J/l 당 6.5 ppm 의 NO 를 저감시키는 것에 해당한다. 앞서와 마찬가지로, 만일 500 ppm 의 NO 가 배출되는 100 kW 엔진에서 1 kW 당 배기유량이 1.5 l/s 이라면, 플라즈마를 이용하여 모든 NO 를 저감시키기 위해 필요한 최소에너지는 10 kW 이상, 또는 엔진 전체출력의 10% 이상이 된다.

3.3 Effect of Oxygen

비록 수치로 나타내기는 어렵지만 산소의 영향으로 인하여 NO 의 저감에 필요한 최소에너지는 위에서 고찰한 것보다 증가한다. 이는 다음과 같은 세 가지 이유에 기인한다. 즉,

- O_2 의 열분해 에너지는 N_2 의 열분해 에너지보다 작기 때문에 입력 전기에너지의 상당한 부분이 반응식 (3)과 (4)에 따른 산화라디칼(oxidative radical)이 생성되는 O_2 의 열분해에서 소산되어 버린다. 생성된 기저상태(ground state)의 산소원자는 NO 를 NO_2 로 산화시킨다.
- 준안정(準安定, metastable) 질소원자, $N(^2D)$ 는 산소와 우선적으로 반응하여 NO 를 생성한다. 만일 전자 평균에너지가 증가하여 O_2 보다 N_2 의 열분해가 보다 선호된다면 여기상태(excited state)의 질소원자가 보다 많이 생성된다.

- 준안정(準安定, metastable) 산소원자, $O(^1D)$ 는 H_2O 와 반응하여 OH 라디칼을 생성하고, 이 라디칼은 다시 NO 및 NO_2 와 차례로 반응하여 이 물질들을 각각 아(亞)질산(nitrous acid) 및 질산(nitric acid)를 변환시킨다.

NO의 저감에 필요한 최소에너지 한계(minimum energy limit)이 높다는 사실에 비추어 볼 때, 이성 반응(heterogeneous reaction)이 없는 경우 플라즈마 처리 그 자체만으로는 배기가스의 NO_x 를 저감시키는 효과적인 도구라고 말할 수 없다. 오히려, 플라즈마는 배기가스 후처리 촉매와 같은 다른 기술과 결합되어 사용되어야 한다. 실현가능성이 있는 한가지 예는 아래에서 설명하는 플라즈마를 보조장치로 이용하는 선택적촉매 저감(plasma-assisted selective catalytic reduction) 장치일 것이다.

4. Plasma-Assisted Catalyst

비열플라즈마(non-thermal plasma)는 희박 NO_x 촉매(lean NO_x catalyst), 특히 탄화수소(HC)를 이용한 SCR(selective catalytic reduction)의 성능을 향상시킬 수 있는 잠재력(potential)을 가지고 있다. 플라즈마/탄화수소/ NO_x (plasma/hydrocarbons/ NO_x) 시스템의 경우 전환율(conversion efficiency)이 증가하고 촉매의 활성온도창(temperature window)이 매우 넓어진다고 밝혀지고 있다.

플라즈마 반응기에서 표면화학(surface chemistry) 현상의 중요성을 지적한 첫번째 논문이 1997년에 발표되었다. (Tonkyn, 1997) 시험에 사용된 반응기는 펠릿형 플라즈마 반응기(packed bed plasma reactor)로서 서로 다른 유전체 패킹(dielectric packing)으로 채워져 있는 작은 반응기이다. 이 시험에는 7.5% O_2 , 4% CO_2 , 2% H_2O , 0.2% CO, 750 ppm C_3H_6 , 그리고 270 ppm의 NO가 함유되어 있는 모의 배기가스가 이용되었고, 반응기의 공간속도(space velocity)는 약 7,500/hr이었다. 패킹 재료로는 지르코니아(zirconia), 바륨 티탄산염(barium titanate), 그리고 여러 가지 타입의 제올라이트(zeolite)가 고려되었다. 시험은 베드(bed)의 온도를 100, 140, 그리고 180°C로 변경하면서 수행되었고, 깨끗한 상태(fresh state) 및 소결상태(sintered state)의 제올라이트(zeolite) 재료가 고려되었다.

반응기의 입구 및 출구에서의 NO와 NO_x 의 농도가 측정되었다. 시험결과, NO_x 의 감소보다 NO의 감소가 더욱 컸는데, 이는 NO가 부분적으로 NO_2 로 산화되었음을 의미하는 것이다. 시험 결과는 NO와 NO_x 의 정규농도(normalized concentration)를 입력에너지 밀도(input energy density)의 함수로 나타내었다.

시험에 사용된 일부 제올라이트(zeolite)의 성능 결과가 아래의 Figure 3에 도시되어 있다. 여기에서 실선은 약간의 표면적을 제외한 나머지 표면은 800°C로 소결된 재료를 나타내고, 점선은 깨끗한 제올라이트(fresh zeolite)를 나타낸다. 한편, “fraction reduced”라고 표시되어 있는 점선은 NO_x 의 농도변화와 NO의 농도변화의 구성비(ratio)를 나타내고 있다. 결과를 살펴보면, 두 경우 모두 NO의 감소 경향은 서로 비슷하지만 NO_x 성능은 소결공정(sintering process)에서 급격히 변하였음을 알 수 있다. 깨끗한 제올라이트(fresh zeolite)의 경우 높은 에너지 밀도에서 NO_x 의 전환

율은 약 50% 정도이지만, 소결된 제올라이트(sintered zeolite)의 경우 NO_x 전환율은 20%에 지나지 않는다.

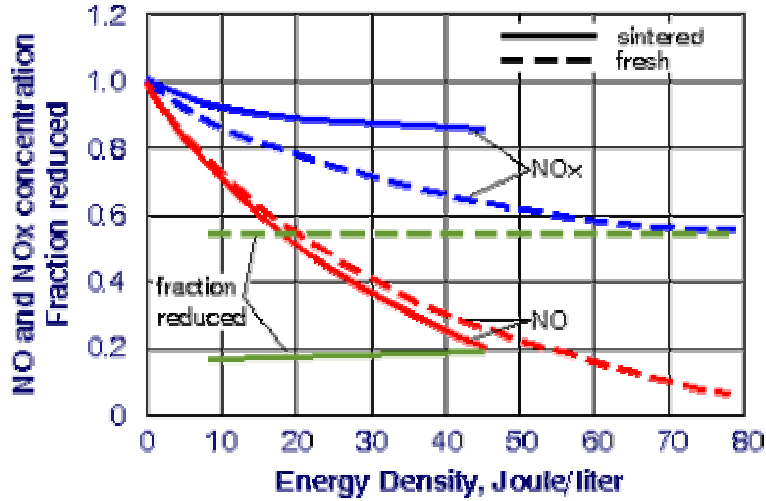


Figure 3 NO_x Performance of Fresh and Sintered Zeolite

이와 함께 산소와 프로핀(propene, C₃H₆)의 농도를 변경시키며 추가의 시험을 진행되었는데, 여기에서, 산소 및 프로핀(propene)의 첨가로 인하여 에너지 효율(energy efficiency)이 향상하였다. 즉, 낮은 에너지밀도(energy density)에서도 NO_x의 전환이 발생하였다. 하지만 산소 또는 프로핀(propene) 농도의 증가는 산화되어 감소되는 NO의 분율에는 영향을 미치지 않았다. 한편, 이러한 성능은 제올라이트계(zeolite based) 희박 NO_x 촉매(lean NO_x catalyst)의 거동과 유사한데, 희박 NO_x 촉매(lean NO_x catalyst)의 경우 산소와 탄화수소의 농도를 증가시킴으로서 성능이 향상된다고 보고된 바 있다.

한편, 이러한 거동의 분석을 통하여 NO의 경우 2단계(two-step) 화학반응을 거치는 것으로 미루어 짐작할 수 있다. 즉, 첫째 단계는 플라즈마에 의하여 기체상(gas phase)의 NO가 NO₂로 산화반응을 하는 것이다. 둘째 단계는, 촉매의 표면에서 일어나는 반응으로서, 프로핀(propene)과의 반응을 통하여 NO_x가 감소하는 반응이다. 패킹(packaging) 재료(즉, 촉매)는 둘째 단계 반응의 성능에 큰 영향을 미친다.

1998년 Penetrante와 그의 동료들에 의해 플라즈마를 보조장치로 이용하는(plasma assisted) 희박 NO_x 촉매(lean NO_x catalyst)에서 중간생성물 N₂O의 중요성에 대한 이론이 제기되었다. (Penetrante, 1998) 그의 이론에 따르면, 플라즈마를 보조장치로 이용하는(plasma assisted) NO_x의 선택적 저감(selective reduction)은 기본적으로 다음과 같은 두 단계의 반응을 통하여 이루어진다. 즉,

- (1) **Oxidation of NO to NO₂ by plasma in the presence of hydrocarbons** : 반응생성물에는 NO₂ 뿐만 아니라 부분적으로 산화된 HC도 포함되는데, 이들은 또한 촉매의 성능을 향상시키는 재료로 작용한다. 여기에서 HCs는 고온에서 NO의 산화율(oxidation rate)을 증

가시킴으로서 중요한 역할을 수행하는 것으로 알려져 있다. 만일 시스템에 HCs가 존재하지 않는다면 고온에서 플라즈마에 의한 NO의 산화율은 감소하는데, 그 이유는, NO의 재생성(re-production)에 따른 산소라디칼에 의한 NO₂의 반대급부적 감소(counterproductive reduction)를 들 수 있다. HCs를 사용하는 시스템의 경우 연쇄반응을 거쳐, 산소는 프로핀(propene)과 반응하여 HO₂ 라디칼을 생성한다. 이후 HO₂는 NO에서 NO₂로 변환되는 반응의 주요 라디칼(main radical)이 된다.

- (2) **Selective catalytic reduction of NO₂ to N₂ using hydrocarbons** : NO₂는 촉매활성점(catalytic site)에서 HC와 반응하는 중요 화학종(main species)이라는 주장이 제기되고 있다. 따라서, 비열플라즈마 촉매(non-thermal plasma catalyst)는 NO를 산화시키기 위하여 촉매성분(formulation)에 Pt과 같은 산화제(oxidation component)를 포함시켜야 한다. 플라즈마를 사용함으로써 촉매의 산화(oxidation)기능과 저감(reduction)기능을 분리할 수 있는데, 이로 인하여 여러 가지의 새로운 희박 NO_x 촉매(lean NO_x catalyst)의 도입이 가능하다. 촉매 산화(catalytic oxidation)와 대립되는 것으로서 NO에 대한 플라즈마 산화(plasma oxidation)역시 선택성(selectivity)을 가지고 있다. 예를 들어, SO₂를 SO₃로 산화시키지 않고서도 NO를 산화시키는 것이 가능하다. 따라서, 이와 같은 플라즈마 보조장치를 이용한 촉매 시스템(plasma assisted catalyst system)은 전통적인 촉매보다 유황(sulfur)에 대하여 유연성이 보다 크다.

이러한 이론을 뒷받침하기 위한 시험의 하나로서, 프로핀(propene)을 이용한 NO_x SCR (selective catalytic reduction) 시스템에 NO와 NO₂의 형태로 NO_x를 공급(feed gas)하여 이에 대한 모의 가스시험을 수행하였다. 여기에는 모노리스 담체(monolithic substrate)에 γ -Al₂O₃이 코팅된 촉매가 사용되었다. 시험 결과, 공급가스(feed gas)에 있는 NO₂의 전환율이 NO의 전환율보다 훨씬 높은 결과가 나왔다.

하지만 모든 연구에서 NO₂의 중요성이 확인된 것은 아니다. 예를 들어, Hoard 등(1998)이 수행한 연구의 경우 이와는 정반대의 결과가 도출되었다. 즉, NO_x의 전환율은 NO₂가 아니라 주로 NO의 저감에 의한 것이었다. 따라서, 서로 다른 촉매시스템에서는 서로 다른 타입의 반응이 일어나고 있음을 확인할 수 있다.

한편, 암모니아 그리고/또는 우레아(urea)를 이용한 NO_x SCR (selective catalytic reduction) 시스템에 플라즈마를 적용한 시험이 수행되었다. 이 시험의 예비보고서에에서는, 촉매의 효율은 특히 저온일 경우 플라즈마에 의하여 향상될 수 있다고 보고되고 있다. (Hammer, 1998)

5. Particulate Matter Control by Plasma

플라즈마를 이용한 디젤 입자상물질의 제거에 대한 발표자료는 거의 없는 실정이다. 아래의 Figure 4에 나와 있는 PM의 제거효율(removal efficiency)은 SwRI에서 발표된 자료이다. (Fanick, 1995) 시

험에 사용된 엔진은 Toyota 2.2 l 디젤엔진으로서 차시(chassis) 다이내모미터에서 60 mph 의 속도 및 13.1 hp 의 부하(road load)에서 시험이 진행되었다. 배기가스의 일부를 추출하여 바륨 티탄산염 (barium titanate) 형태의 세라믹을 이용하는 소형 플라즈마 반응기(packed bed plasma reactor)가 사용되었다.

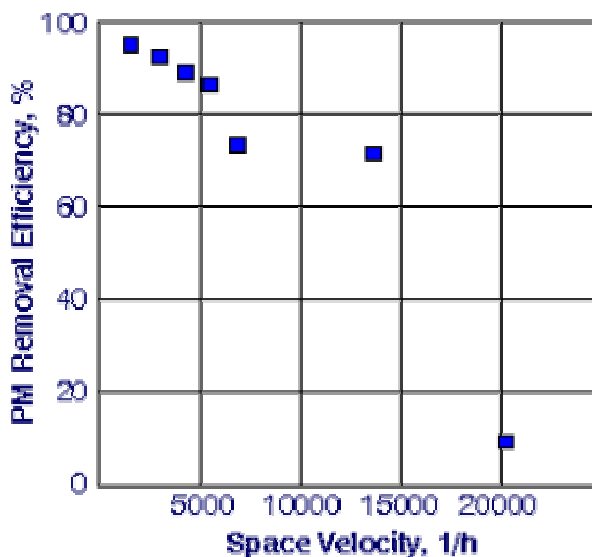


Figure 4 Particulate Matter Removal

이 결과를 살펴보면, 공간속도(space velocity)가 낮은 경우에 PM 의 제거효율(removal efficiency)이 매우 높게 나타나고 있는데, 이로부터 입자상물질의 SOF 와 기본탄소부분(elemental carbon fraction)은 플라즈마의 영향을 많이 받음을 알 수 있다. 한편, 이 논문의 저자들은, 시험에 사용된 2.2 l 도요타 디젤엔진의 모든 배기가스를 처리하기 위해서는 약 1.1kW 의 전력이 소모될 것이라고 예측하였다.

한편, 플라즈마에 의한 디젤 PM 의 제거효율이 이렇게 높게 나온 다른 시험은 아직 존재하지 않는다.

참 고 문 헌

1. Fanick, E. R., 1995, DOE Diesel Emissions Workshop.
2. Hammer, T., and Broer, S., 1998, "Plasma Enhanced Selective Catalytic Reduction of NOx for Diesel Cars," SAE 982428.
3. Hoard, J., and Balmer, M. L., 1998, "Analysis of Plasma-Catalysis for Diesel NOx Remediation," SAE 982429.
4. Penetrante, B. M., and Schultheis, S. E. (editors), 1993, "Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution

Control: Part B - Electron Beam and Electrical Discharge Processing," Springer-Verlag, Berlin.

5. Penetrante, B. M., et al., 1997, "Fundamental Limits on NO_x Reduction by Plasma," SAE 971715.
6. Penetrante, B. M., et al., 1998, "Plasma-Assisted Catalytic Reduction of NO_x," SAE 982508.
7. Tonkyn, R., et al., 1997, "Vehicle Exhaust Treatment Using Electrical Discharge Methods," SAE 971716.
8. Whealton, J. H., et al., 1997, "Non-Thermal Plasma Exhaust Aftertreatment: A Fast Rise-Time Concept," SAE 971718.