

비열 플라즈마에 의한 NO의 산화에 탄화수소 첨가제가 미치는 영향

신현호* · 윤웅섭**

Effect of Hydrocarbons on the Promotion of NO-NO₂ Conversion in NonThermal Plasma DeNO_x Treatment

Hyun-Ho Shin, Woong-Sup Yoon

Key Words: Nonthermal plasma(비열플라즈마), Hydrocarbon(탄화수소), NO oxidation(NO의 산화)

Abstract

In the present study, a systematic chemical kinetic calculations were made to investigate the augmentation of NO-NO₂ conversion due to the addition of various hydrocarbons (methane, ethylene, ethane, propene, propane) in the nonthermal plasma treatment. It is included in the present conclusion that the reaction between hydrocarbon and oxygen radicals induced by electron collision, is believed to be a primarily process for triggering the overall NO oxidation and the eventual NO_x reduction. Upon the completion of the initiating step, various radicals (OH, HO₂ etc.) successively produced by hydrocarbon decomposition form the primary path of NO-NO₂ conversion. When the initiating step is not activated, hydrocarbon consumption rate appeared to be very low, thereby the targeted level of NO conversion can only be achieved by the addition of more input energy. Present study showed ethylene and propene to have higher affinity with O radical under all conditions, thereby both of these hydrocarbons show very fast and efficient NO-NO₂ oxidation. It was also shown that propene is superior to ethylene in the aspect of NO_x removal.

1. 서 론

최근 고유가로 인하여 가솔린엔진에 비해 높은 경제성을 가지는 디젤엔진이

선호되어지고 있다. 그러나 디젤엔진의 연소환경은 고온, 고압 및 다량의 산소를 포함하고 있어서 thermal NO의 생성에 이상적인 조건을 제공하는 것으로 알려져 있다. 더욱이 전 세계적으로 급속한 차량의 증가로 인하여 전체 대기오염

* 연세대학교 기계공학과 대학원

** 연세대학교 기계공학과

원에서 차량이 차지하는 비율은 날로 급증하고 있는데 1997년도 환경부가 밝힌 서울의 대기오염 보고서에 따르면 차량에 의한 대기오염의 비중이 전체 오염원의 85% 이상을 차지하는 것으로 보고된 바 있다. ⁽¹⁾

이와 같은 자동차의 배기가스로 인한 대기오염의 심각성으로 인하여 전 세계적으로 강력한 규제가 수년 내에 적용될 예정이다. 그림 1은 한국의 소형 디젤차량에서의 배출되는 유해가스의 허용치 기준을 보여주고 있다.

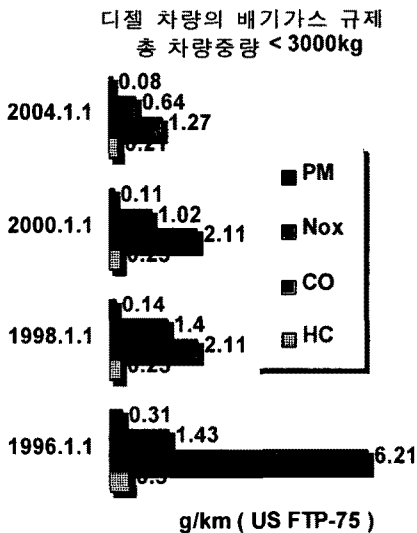


그림 1. 한국의 소형 디젤 차량의 배기가스 규제 총 차량 중량 < 3.0 t

앞에서 언급했듯이 고연비와 고청정성 등의 장점을 갖는 디젤차량의 비중은 날로 증가하고 있으나 앞으로 강화될 디젤 배기가스 기준을 만족시킬 수 있는 차세대저감기술의 개발은 미흡한 상태이다. 그러므로, 디젤엔진에서 배출되는 오염물질에 대한 강화된 규제를 만족시킬 수 있는 기술의 개발은 가장 시급한 과

제라 할 수 있다.

디젤엔진에서 배출되는 오염물질 중에서도 질소산화물(NOx)의 저감을 위한 다양한 기술이 현재 세계 각 국에서 활발히 연구 중에 있다. NOx의 생성을 줄이기 위해 common rail injector를 사용한 연료 분사량의 조절^(2,3) 및 EGR(exhaust gas recirculation) 을 통한 화염온도를 낮추는 기술^(4,5) 등이 현재 실차에 적용되고 있으나 이들 기술만으로 강화된 배기가스 기준을 만족시킬 수 있을 지는 다소 불투명한 상태라 할 수 있다.

이러한 목적에서 보다 높은 NOx의 저감을 위해서 다양한 후처리 기술이 시도되어지고 있는 데 이들 기술로는 SCR (selective catalytic reduction)^(6,7), urea-SCR⁽⁸⁻¹⁰⁾ 및 비열플라즈마 방전을 이용한 NOx 저감들이 활발히 연구되어 지고 있다.^(11,12) 이들 중 비열플라즈마를 이용한 NOx 저감방법이 최근 들어 차세대 후처리기술로서 부각되어지고 있다.

비열플라즈마 방전에서는 전자 및 이온들이 전기장 속에서 가속하며, 이 중 가속된 전자는 안정한 중성 기체분자와 충돌하여 기체분자를 해리시켜 이온 및 활성기를 생성시킨다. 즉 디젤엔진의 배기가스에서 비열 플라즈마 방전은 N₂, O₂, H₂O, CO₂ 등의 가스입자의 해리를 발생시켜 OH, H, O, O(¹D), N, CO 등 다양한 활성기 및 여러 이온을 발생시킨다. 이 중 활성기의 발생은 NO의 NO₂로의 산화와 N₂로의 환원을 통해 NOx의 저감에 기여하게 된다.

그러나 비열 플라즈마 방전에 의한 NOx의 저감기술이 실제 디젤차량에 적용하려면 차량의 총 제동출력의 5% 미만의 낮은 동력을 사용하여 효율적인 NOx 저감을 실현시켜야만 하는데 이를

위해서 일반적으로 펄스 코로나 방전을 통한 입력에너지를 낮추는 방법과 산화제인 탄화수소를 첨가하는 방법이 연구되어 지고 있다. 펄스 코로나 방전은 수백 nano seconds 내의 매우 짧은 시간동안에 발생하여 전자와 이온을 가속시키나, 펄스 발생기간이 매우 짧으므로 무거운 이온들보다 상대적으로 가벼운 전자들이 선택적으로 가속되게 된다. Masuda⁽¹³⁾ 등은 이러한 펄스방전의 에너지 효율적 특성으로 인하여 유력한 차세대 NOx 저감기술로서 제안하였다. 또한, 탄화수소의 첨가는 NO의 NO₂로의 산화를 크게 촉진시킴으로서 NO₂로의 산화시 필요한 에너지를 크게 줄일 수 있는 것으로 보고되고 있다. 탄화수소의 첨가에 의하여 O 와 OH 활성기들이 하이드로퍼옥시(HO₂) 활성기로 전환되며, 이 HO₂에 의한 NO의 NO₂로의 산화과정에서 OH 활성기가 재발생 된다. 이러한 OH기의 재생산으로 인하여 NO가 NO₂로 산화되는 선택적 산화를 촉진시키게 된다.⁽¹⁴⁾

이러한 탄화수소의 입력에너지 저감 특성에 의하여 탄화수소는 비열 플라즈마 방전을 사용한 NOx 저감시 주된 첨가제로 선호되고 있다. 이들 여러 탄화수소 중 에틸렌(C₂H₄)과 프로필렌(C₃H₆)은 여러 실험결과를 통하여 NO의 산화에 효과적인 것으로 알려져 있으나 각종 탄화수소에 대한 산화제로서의 효과에 대해 아직까지 자세히 비교 연구되어진 결과는 없었다.^(11,15,16)

본 연구에서는 탄화수소 산화 반응식에 중점을 둔 화학 반응식을 사용, 반응역학적 수치모사 방법 (Chemical Kinetic Simulation)을 통하여 다양한 탄화수소 종들의 비열플라즈마를 통한 NOx저감

시 특성에 대해 비교 분석하였다. 각각의 탄화수소 종들에 의한 효과를 비교 분석하기 위하여 총 5종의 탄화수소(메탄(CH₄), 에틸렌(C₂H₄), 에탄(C₂H₆), 프로필렌(C₃H₆), 프로판(C₃H₈))의 첨가에 대한 N₂/O₂/H₂O/CO₂ 혼합기에서의 NO의 NO₂로 산화특성을 비교할 것이다.

2. 비열플라즈마의 반응역학적 모델링

2.1 비열 플라즈마 반응의 모사

비열 플라즈마를 사용한 deNOx 기술의 수치적 모사를 위하여 앞서 언급된 펄스 코로나 반응기를 가정하였다. 이는 펄스특성에 기인된 전기에너지의 효율적 사용에 따른 이점 때문이다. 상압 플라즈마 방전 시 환산전계의 세기는 대략적으로 40에서 200 td 사이로 알려져 있다. (1 td = 1.0 × 10⁻¹⁷ V · cm²)⁽¹⁷⁾ 또한 수치적 모사를 위해 펄스 코로나 반응기 내부의 환산전계의 세기는 시간적, 공간적으로 균일하다고 가정하였다.(Homogeneous Plasma Model)

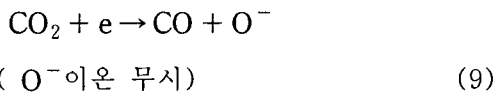
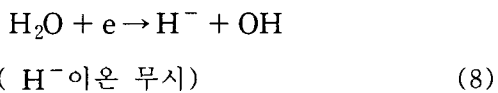
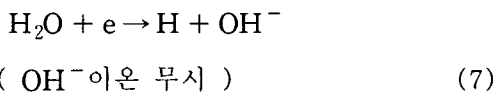
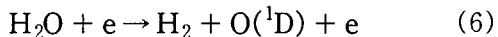
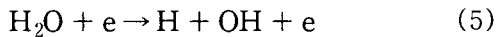
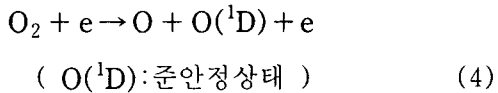
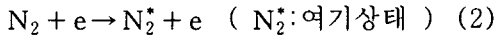
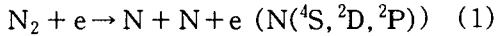
비열 플라즈마 방전 시에는 전자 충돌 반응에 의하여 다양한 종류의 활성기 및 이온들이 생성된다. 이 중에서 이온들과 탄화수소간의 반응들은 아직 상세히 알려진 바가 없으며 이로 인하여 이들의 영향을 정확히 모사하는데에는 어려움이 있다. 일반적으로 이온생성물은 높은 이온화 에너지로 인하여 그 생성량이 다른 활성기에 비해 매우 적으며 본 논문에서는 소개되지 않았으나 앞서 시도했던 이온생성물의 반응식들을 첨가한 계산결과 의 경우 이온생성물들이 전체 NO의 산화 및 환원반응에 미치는 영향이 크지

않음이 확인되었다. 따라서 본 계산에서는 이온 및 전자의 발생은 고려하지 않고 활성기의 발생과 영향에 중점을 둔 단순화 된 플라즈마 모델이 사용되었다.

(Simplified Plasma Chemistry Model)

본 모델은 이온의 생성을 고려하지 않음으로서 상당한 계산 시간의 절감 또한 가능하였다.

본 계산에는 총 9개의 활성기 ($N(^4S, ^2D, ^2P)$, N_2^* , O , $O(^1D)$, OH , H_2 , H)의 생성을 정량적으로 예측함으로써 플라즈마 효과를 반영하였는데, 이들 활성기의 생성반응식은 다음과 같다.



일정한 방전주파수를 가지는 펄스 코로나 방전에서 전자충돌반응에 의한 활성기의 생성의 모사에는 G-value라는 새로운 변수가 사용되는데 여기서 G-value란 100eV의 입력에너지에 대한 전자충돌

반응의 수로 정의된다.⁽¹⁸⁾ G-value의 계산을 위해서는 Boltzmann 분포함수를 계산하여야 하는데 본 연구에서는 상용프로그램인 ELENDF를 사용하였다.⁽¹⁹⁾ 모든 계산에 대해서 시료가스의 조성은 $N_2:77\%$ $O_2:10\%$ $H_2O:6\%$ $CO_2:7\%$ 로 일정하다고 가정하였으며 이는 실제적인 디젤엔진 배기가스의 조성과 유사하다. 디젤엔진의 연소가스는 높은 압축비로 인하여 다량의 산소를 포함하는데, 이와 같이 산소가 농후한 환경에서는 산소의 해리에 의한 O 활성기의 생성이 저 환산전계에서의 플라즈마 방전에 의한 주된 활성기 생성반응이 된다.⁽²⁰⁾ 질소의 해리에 의한 N 활성기의 생성도 발생하나 이는 강한 환산전계에서 주로 발생되므로 실제 코로나 방전이 발생하는 영역에선 N 활성기에 의한 NO의 N_2 로의 환원보다 O 활성기에 의한 NO의 NO_2 로의 산화현상이 지배적이라고 할 수 있다. H_2O 의 분해반응(식(5),(8))으로 부터 OH 활성기도 발생되나 탄화수소가 첨가되었을 경우 대부분의 OH 활성기는 탄화수소의 분해과정 및 이와 관련된 여러 반응에 의해 발생되므로 H_2O 의 분해에 의한 OH 활성기의 생성은 탄화수소 첨가 시 NO의 산화에 큰 영향을 미치지 못한다는 것을 짐작할 수 있다.

2.2 산화반응의 계산

활성기 발생 이후의 화학반응은 반응역학 계산코드인 CHEMKIN-II를 변형하여 계산하였다.⁽²¹⁾ 탄화수소의 산화 반응식은 총 126개의 화학종과 638개의 가역반응으로 이루어지며,⁽²²⁾ 여기상태의 화학종에 대한 반응식으로 80개의 비가역반응이 추가되었다.⁽²³⁾ 반응기 내부의 온도와 압력은 반응 중, 일정하다고 가정하였다.

플라즈마방전에 의한 입력에너지 밀도는 75J/(L·Sec)로 가정하였으며 최대 체류시간(residence time)을 1초까지 계산하였다. 이때 최대 입력에너지 밀도는 75 J/L이 된다. 계산조건은 표 1과 같다.

| | |
|----------|--|
| 시료 가스 조성 | N ₂ :77% O ₂ :10% H ₂ O:6% CO ₂ :7% |
| 압력 및 온도 | 1 atm / 500,600,700K |
| 초기 탄화수소량 | 250, 500, 750, 1000 ppm |
| 첨가제 | CH ₄ C ₂ H ₄ C ₂ H ₆ C ₃ H ₆ C ₃ H ₈ |
| 초기 NOx량 | NO: 500 ppm NO ₂ : 0 ppm |

표. 1 수치모사에 사용된 초기 조건

3. 비열플라즈마 NO-NO₂ 전환에서의 탄화수소 첨가효과

3.1 실험치와의 비교

위에 제시된 비열플라즈마 및 NO의 산화반응에 대한 모델링에 대한 검증은 위하여 계산 결과를 측정값과 비교하였다. 실험에서는 stainless steel 실린더 (φ 36mm× 300mm)와 wire (φ =1.4mm)로 구성된 펄스코로나 반응기를 사용하였으며 펄스 주파수는 30부터 150Hz까지 증가시키면서 입력에너지를 증가시켰다. wire 전극은 고전압 펄스발생기에 연결되어 있어서 다양한 전압 및 펄스반복률 (pulse repetition rate)하에서 펄스폭이 1μs의 펄스를 발생시킨다. 이때 주어진 입력에너지는 전압과 전류파형을 Tektronix P6015 고압 프로브와 A6302/A503B 전류 프로브/증폭기를 통하여 오실로스코프(LeCroy 140)로 측정하였으며 여기에다 펄스반복률을 곱하여 계산하였다.

실험을 통해 발생된 NOx의 정량 분석을 위하여 NOx Analyser (CLA : thermo environmental intruments, Model 42h)가 사용되었으며 본 실험장치의 구성은 그림 2와 같다.

지금까지의 연구를 통하여 알려진 바에 따르면 배기가스에 상당량의 물이 포함되어 있는 경우, 질산(HNO₃) 및 아질산(HNO₂)의 생성이 관측된 바가 있다. 그러나 앞서 제시된 반응모델로서는 질산의 생성을 효과적으로 예측할 수 없었으며, 이를 위해 질산 및 아질산의 생성을 위한 몇몇 반응식들을 NIST Chemical Kinetics Data Base에서 발췌하여 추가하였다.⁽²⁴⁾

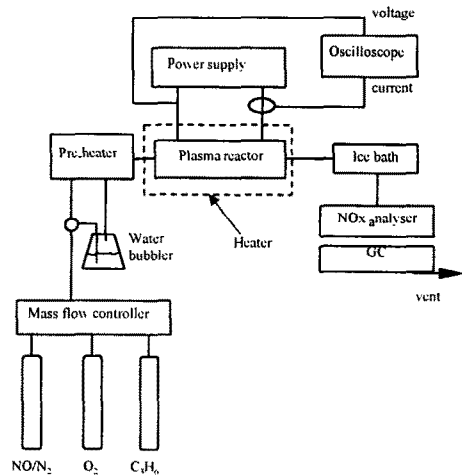


그림 2 비열플라즈마 실험장치 개략도

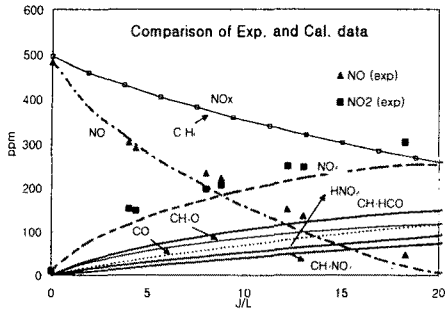


그림 3 프로필렌 500ppm 첨가 시 실험결과와 계산결과의 비교 (N₂:84% O₂:10% H₂O:6% T=200℃ C₃H₆:500ppm NO:484ppm NO₂:12ppm)

계산조건은 질소에 산소가 10%, 물이 6% 포함된 경우이며 프로필렌은 500ppm, 그리고 NO와 NO₂가 각각 484ppm, 12ppm 씩 포함된 경우이다. 물의 첨가를 위해 water bubbler를 사용하였으며 온도는 200℃로 일정하게 유지하였다. 그림 3은 실험결과와 계산결과의 비교한 결과를 보여주는데 그림에서 볼 수 있듯이 NO의 저감 및 NO₂의 생성의 추이가 서로 상당부분 일치함을 볼 수 있었다. 측정생성물의 한계로 인하여 다른 생성물의 생성은 검증되어지지 못하였으며 이는 앞으로 보다 많은 실험등을 통하여 검증되어야 할 것이다.

실험 치와의 비교에 사용된 반응모델은 여러 탄화수소 종의 영향을 비교하는데에는 부적합하였으며 이후의 계산에는 앞서 설명한 2장에서의 화학반응식을 사용하였다.

3.2 각 탄화수소의 특성 비교

그림 4는 위의 탄화수소를 첨가하지 않았을 경우 순수 비열 플라즈마 방전에

의한 NO의 NO₂로의 산화반응을 계산한 결과이며 다음의 식과 같이 반응한다.

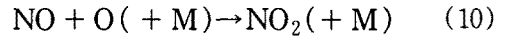


그림 4에서 온도가 높아질수록 NO의 NO₂로의 산화되는 양이 저감되는 것을 볼 수 있는데, 이는 온도가 높아짐에 따라 식 (10)과 같은 산화반응보다는 NO₂의 해리반응이 왕성하게 되어 O 활성기에 의한 NO의 NO₂로의 산화작용이 줄어들기 때문이다. 결과적으로 탄화수소의 첨가가 없을 경우 온도가 높아질수록 NO-NO₂의 변환률은 낮아지게 된다.

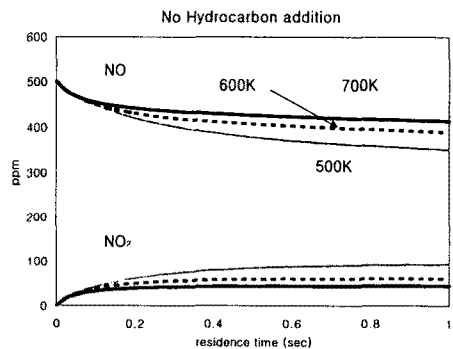


그림 4 탄화수소의 첨가가 없을 경우의 NO 및 NO₂의 변화 (초기 NO: 500ppm NO₂: 0ppm)

그림 5는 750ppm의 메탄이 첨가되었을 경우의 비열 플라즈마에 의한 NO-NO₂의 변환과 부산물의 생성을 보이고 있다. 소량의 nitromethane(CH₃NO₂)의 발생이 관찰되나 전체적으로 매우 적은 양의 메탄만이 반응하여 NO의 저감은 그림 4의 탄화수소 첨가가 없는 경우와 크게 다르지 않았다.

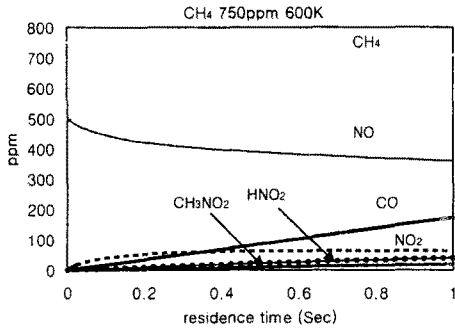


그림 5 메탄(CH₄) 750ppm 첨가시 600K에서의 체류시간에 따른 반응물 생성량

초기 750ppm의 메탄에 대하여 500K와 600K의 경우에 각각 62 ppm 및 76ppm의 NO_x 저감을 보였다. 반면에 고온인 700K의 경우에선 총 NO_x는 75J/L의 입력에너지에서 500ppm에서 350ppm으로 줄어들었으며 저감된 NO_x 대부분이 CH₃NO₂로 전환되었다. 이와 같이 메탄은 NO의 산화에 효과적이지 못함을 알 수 있었다. 단지 고온영역에서는 약간의 산화작용의 활성화가 이루어지나, 저온영역에서는 메탄의 첨가에도 불구하고 NO의 산화에 큰 영향을 미치지 못하였다.

그림 6은 온도 600K인 혼합가스에 750ppm의 에틸렌이 첨가된 경우의 NO-NO₂ 변환 및 생성물의 천이를 보이고 있다. 대부분의 NO가 0.1초 (7.5J/L) 내에 NO₂로 전환됨을 알 수 있는데 이는 메탄의 경우에 비하여 에틸렌이 NO의 산화에 매우 효과적이라는 것을 나타낸다. 또한 일산화탄소의 생성이 급격히 증가하고 있는데 이는 반응성이 높은 에틸렌의 분해가 메탄의 경우보다 훨씬 활발하며 분해된 에틸렌의 상당부분이 CO로 전환됨을 의미한다.

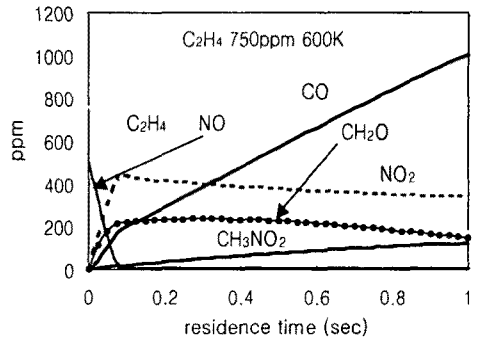
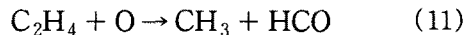
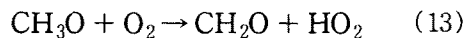
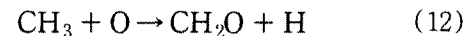


그림 6 에틸렌(C₂H₄) 750ppm 첨가 시 600K에서의 체류시간에 따른 반응물 생성

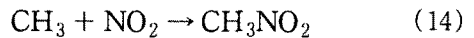
또한 상당량의 formaldehyde(CH₂O)와 nitromethane(CH₃NO₂)이 생성되는 것도 관찰할 수 있다. 이들 생성물들은 식 (11)-(14)의 반응을 통하여 발생한다.



O 활성기에 의한 에틸렌의 분해



formaldehyde의 생성



nitromethane의 생성

750ppm의 에탄이 첨가된 경우의 NO-NO₂ 변환 및 생성물의 천이가 그림 7에 나타나 있다. 에탄을 에틸렌의 경우와 비교하였을 때 NO의 산화가 매우 느린 것을 볼 수 있는데, 메탄과 에틸렌의 경우와 비교했을 때 에탄은 중간 정도의 NO-NO₂ 산화의 증대를 보였다.

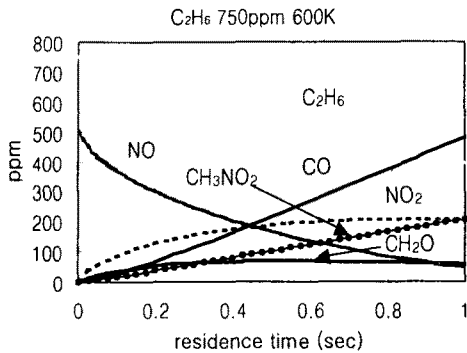


그림 7 에탄(C_2H_6) 750ppm 첨가 시 600K에서의 체류시간에 따른 반응물 생성

그림 8은 프로필렌의 750ppm이 첨가되었을 경우 600K에서의 시간에 따른 반응물 생성을 보이고 있다. 프로필렌도 에틸렌의 경우와 마찬가지로 매우 빠른 NO의 NO_2 로의 전환을 보이고 있다. 주목할 것은 시간이 경과함에 따라, NO_2 의 생성이 최대값에 이르고 감소하는 것을 볼 수 있는데, 이는 NO_2 의 저감된 양의 대부분이 CH_3NO_2 의 생성에 사용된다는 것이다. 에틸렌의 경우와 마찬가지로

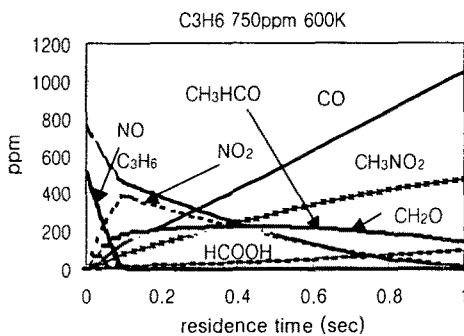


그림 8 프로필렌(C_3H_6) 750ppm 첨가 시 600K에서의 체류시간에 따른 반응물 생성

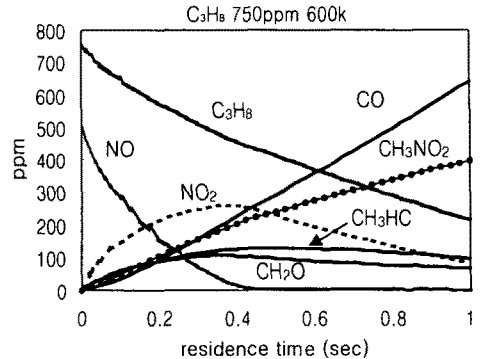


그림 9 프로판(C_3H_8) 750ppm 첨가 시 600K에서의 체류시간에 따른 반응물 생성

일산화탄소의 생성도 급증함을 볼 수 있으며, 상당량의 CH_3HCO (acetaldehyde), $HCOOH$ (formic acid) 등의 생성도 관찰된다.

온도 600K에서 750ppm의 프로판이 첨가되었을 경우의 NO- NO_2 변환 및 발생물의 천이가 그림 9에 나타나 있다. 여기서 프로판의 첨가로 인한 NO의 산화는 에탄의 경우와 비슷했으며, 별도의 계산에서의 결과(그림 12 참조)를 보면 NO의 산화가 온도에 따라 민감하게 변화하며 고온에서는 NO의 저감이 상당히 빠르게 진행되는 것을 볼 수 있었다. 반면에 낮은 온도의 계산 결과에선 고온에서와 같은 산화의 증가가 보이지 않았다. 이는 온도에 따른 프로판의 반응성의 차이가 크기 때문인 것으로 추정된다.

그림 10과 11에는 각각 체류시간에 대한 여러 종류의 탄화수소 첨가에 따른 총 NO_x 양 및 NO의 변화를 보이고 있다. 총 NO_x 의 저감 면에서는 프로필렌이, NO의 산화에 대해서는 에틸렌과 프로필렌 모두 효과적임을 알 수 있다.

그림 12는 500, 600, 700K의 세 온도에서 프로필렌과 프로판의 첨가에 의한 NO의 저감을 비교한 것이다. 프로필렌의 경우, 저온이나 고온영역에서 고른 NO저감 특성을 보이나 프로판의 고온과 저온에서 상당한 차이가 있음을 보여준다.

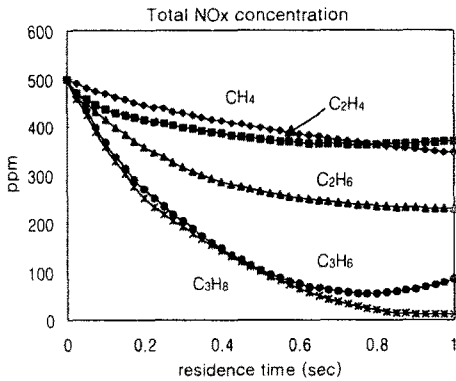


그림 10 700K에서의 각 탄화수소를 초기 750ppm 첨가하였을 경우에 체류시간에 따른 NOx 저감 비교

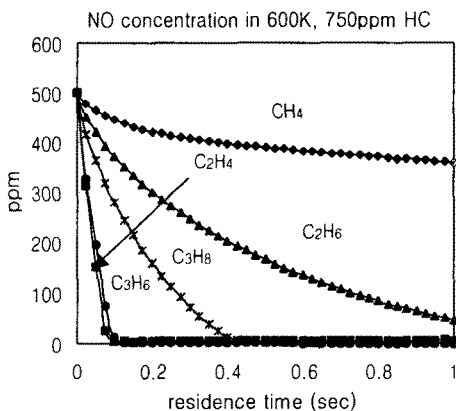


그림 11 각 종 탄화수소 750ppm 첨가 시 체류시간에 따른 NO량 비교 (T= 600K)

일반적으로 비열플라즈마에 의한 NO의

NO₂로의 산화는 저온에서 효과적이거나(그림 4) 탄화수소가 첨가되면 이 경향은 반대로 나타난다. 이는 고온에서는 탄화수소의 분해가 활발해지며 여기서 발생된 활성기를 통한 NO의 산화가 지배적이 되기 때문이다. 또한, 초기 탄화수소량을 250ppm에서부터 1000ppm까지 증가시켜가며 계산해 보면 500ppm의 초기 NO의 경우, 750ppm의 탄화수소 첨가가 가장 만족스런 결과를 보였다.

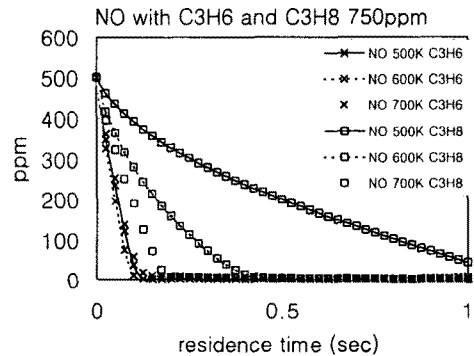


그림 12 프로판 및 프로필렌 첨가 시 (750ppm) 온도에 따른 NO 저감 특성 비교

그림 10의 프로필렌의 계산결과를 자세히 보면 반응말기에서 줄었던 NOx가 다시 약간 증가하는 것을 볼 수 있는데 이는 프로필렌이 빠르게 고갈되어 사라질 경우 역으로 줄었던 NOx가 재생성되었음을 보여준다. 이러한 이유로 500ppm의 초기 NO에 대해서 750ppm보다 탄화수소의 양이 적을 경우 반응 말기에서 위와 같은 현상이 관측되었다. 이러한 탄화수소의 고갈로 인한 NO의 재생성에 대하여 실험에 의한 검증이 요구된다.

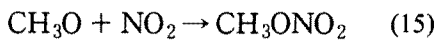
위의 결과에서 비열 플라즈마 deNOx 과정에서 가장 효과적인 탄화수소 첨가

| Hydrocarbon | Reactions | 500K | 600K | 700K |
|-------------------------------|---|----------|----------|----------|
| CH ₄ | CH ₄ +O=CH ₃ +OH | 2.80E+9 | 1.56E+10 | 5.51E+10 |
| C ₂ H ₄ | C ₂ H ₄ +O=CH ₃ +HCO | 1.14E+12 | 1.67E+12 | 2.28E+12 |
| C ₂ H ₆ | C ₂ H ₆ +O=C ₂ H ₅ +OH | 4.34E+10 | 1.48E+11 | 3.71E+11 |
| C ₃ H ₆ | C ₃ H ₆ +O=CH ₃ CO+CH ₃ | 3.34E+12 | 4.69E+12 | 6.25E+12 |
| | C ₃ H ₆ +O=C ₂ H ₅ +HCO | 3.87E+12 | 4.39E+12 | 5.00E+12 |
| C ₃ H ₈ | C ₃ H ₈ +O=nC ₃ H ₈ +OH | 4.38E+10 | 1.71E+11 | 4.79E+11 |
| | C ₃ H ₈ +O=iC ₃ H ₇ +OH | 1.29E+11 | 3.46E+11 | 7.42E+11 |

표 2 500, 600, 700K 에서 탄화수소와 O 활성기 간의 반응률
(k=[cm³/(mol · sec)])

제는 프로필렌과 에틸렌이었다. 에틸렌의 이러한 특성은 Mizuno⁽¹¹⁾⁽²⁵⁾ 및 Niessen⁽²⁶⁾ 등에 의하여 실험으로 검증된 바 있으며 프로필렌의 경우 많은 실험적 연구결과를 통하여 NO의 산화에 효과적인 것으로 보고되었다.⁽²⁷⁾⁽¹⁶⁾

Methyl nitrate (CH₃ONO₂) 및 formaldehyde는 Hoard⁽²⁸⁾ 등의 실험을 통하여 그 생성이 확인되어진 바 있다.



본 연구에 사용된 CH₃ONO₂ 생성반응식은 식 (15)와 같으나 methyl nitrate의 생성에 반드시 필요한 CH₃O는 식 (13)에 나타난 CH₂O의 생성반응에 대부분 사용되므로 methyl nitrate의 생성은 예측되어지지 못하였다. 효과적인 methyl nitrate의 예측을 위해선 앞으로 반응메커니즘에 대한 연구가 필요하다고 볼 수 있다.

3.3 탄화수소가 산화에 미치는 영향

디젤의 배기가스에서 O₂가 차지하는 비율이 5%가 넘을 경우 전자충돌에 의한 O 활성기의 생성이 지배적이다.⁽²⁰⁾ 물론 질소 및 물의 분해로 인한 (식. (1),

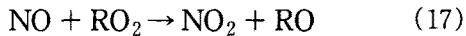
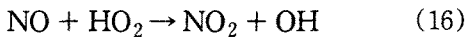
(5),(8)) N 및 OH 도 발생하나 이들의 생성량은 O 활성기에 비하여 매우 낮으므로 NO의 산화 및 저감에 직접적인 영향을 미친다고 보기는 어렵다. 따라서 플라즈마 방전에 의한 O활성기의 생성이 탄화수소의 첨가 시 NO의 산화작용에 미치는 영향이 주된 플라즈마의 효과라 볼 수 있겠다.

표 2에는 각각의 탄화수소와 O 활성기간의 온도가 500, 600 그리고 700K 일때의 반응률을 보여주고 있다. 여기서 모든 온도 범위에서 에틸렌과 프로필렌이 다른 탄화수소 중에 비하여 반응률이 약 10배 이상 높은 것을 알 수 있다. 위의 반응률의 차이에 의하여 플라즈마에 의해 발생된 O 활성기는 에틸렌 및 프로필렌과 직접적으로 반응하여 탄화수소의 분해반응에 사용되며 이로 인한 탄화수소의 분해는 연속적인 활성기의 생성을 촉진시키게 된다. 이러한 탄화수소의 분해에 의한 활성기의 연속적인 생성은 훨씬 낮은 입력에너지로서도 NO의 NO₂로의 전환을 가능하게 해준다. 그러나 메탄의 경우와 같이 탄화수소의 O활성기와의 반응률이 낮다면 플라즈마 방전에 의한 O활성기는 식 (15)에서와 같이 직접적으로 NO의 산화에 주로 사용되게

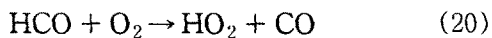
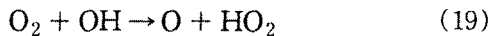
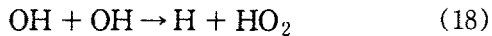
되며 이는 많은 에너지를 필요로 하게 된다.

그러므로, 탄화수소의 O활성기와의 반응으로 인한 초기 분해과정은 NO의 NO₂로의 전환반응에 있어서 중요한 초기화 과정이다. 이러한 초기화 과정을 통해서 생성된 OH 및 탄화수소 활성기는 NO의 NO₂로의 산화를 증진시킨다.

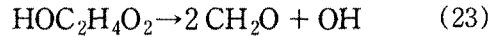
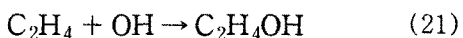
이러한 과정은 식 (16), (17)과 같이 Penetrante⁽¹⁴⁾ 등에 의하여 제시되었던 OH 활성기의 순환적 사용을 야기시키며, 이 과정들을 통하여 탄화수소의 첨가는 OH 활성기의 연속적인 생성에 기여하게 된다.



식 (17)에서 R은 탄화수소 활성기를 의미한다. 여기서 발생된 다량의 OH 활성기들은 HO₂활성기의 생성을 증가시키지만, HO₂ 활성기는 이 밖에도 탄화수소 활성기 및 다른 여러 활성기에 의한 반응에 의해서도 상당량 생성된다. 에틸렌이 첨가되었을 경우에 유력한 HO₂의 활성기 생성에 관여하는 몇 가지 반응을 식(18)-(20)에 나타내었다.



식(11)-(14) 및 식(21)-(23)은 에틸렌의 첨가 시 발생하는 활성기생성에 주요한 반응을 나타내고 있다.



프로필렌이 첨가되었을 경우에도 HO₂의 생성에 의한 NO의 산화는 에틸렌의 경우와 유사하나 프로필렌의 반응경로는 에틸렌에 비하여 복잡하여 본 논문에서는 언급하지 않았다. 프로필렌 첨가 시 에틸렌의 경우와 가장 뚜렷한 차이는 식 (14)에서와 같이 다량의 nitromethane의 생성으로 인한 NOx 저감의 증대로 나타났다.

3.4 일산화탄소(CO)의 생성

일반적으로 비열 플라즈마를 사용한 deNOx 처리에서는 전자충돌반응에 의한 이산화탄소(CO₂)가 해리되어서 되는데 이때 상당량의 일산화탄소가 발생하게 된다.(식(9)) 그러나 NO의 산화를 위해 탄화수소가 첨가된 경우에 탄화수소의 분해에 의한 다량의 일산화탄소가 추가적으로 발생하는 것으로 알려져 있다.⁽²⁹⁾ 이러한 결과는 본 계산결과에서도 관측되었으며 그림 13에 나와 있다.

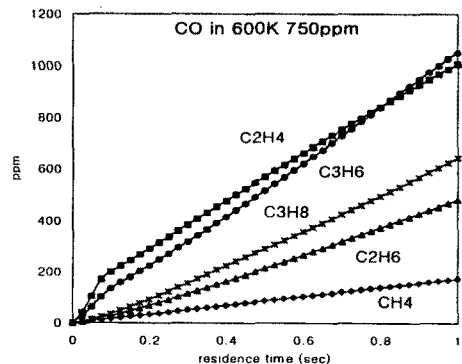


그림 13 각 탄화수소가 750ppm 첨가 되었을 경우에 600K에서의 CO의 체류시간에 대한 발생량

그림에서도 알 수 있듯이 CO의 발생

은 체류시간에 거의 비례하였으며 이는 입력에너지 밀도에 비례한다고도 볼 수 있다. 또한, NO의 산화에 효과적이었던 에틸렌이나 프로필렌의 경우 높은 반응성으로 의한 빠른 분해로 인하여 높은 CO의 생성률을 보여줬다.

4. 결 론

지금까지 반응역학 수치모사 방법을 통하여 비열 플라즈마를 사용한 NO의 NO₂로의 산화과정에서의 첨가제로서의 여러 탄화수소 종들의 영향을 비교 분석하였으며, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 사용된 5가지의 탄화수소 중 NO-NO₂ 산화에 가장 효과적인 것은 에틸렌과 프로필렌이며, 이는 이들 탄화수소의 O활성기와의 높은 반응성에 따른 것이다. 탄화수소와 O활성기와의 반응성에 의하여 전체적인 NO의 NO₂로의 전환에 탄화수소 첨가제의 특성이 결정됨을 알 수 있었다.

2. 탄화수소의 첨가 시, 고온에서의 탄화수소의 반응성의 증가로 온도가 높을수록 NO-NO₂ 변환은 향상된다.

3. 500ppm의 초기 NO에 대하여 750ppm의 탄화수소의 첨가 시 1초의 체류시간에 대한 가장 이상적인 결과를 보였으며, 탄화수소가 고갈되었을 경우 역으로 NO의 NO₂로의 역전환이 관찰되었다.

4. NO-NO₂ 산화과정에 주요한 생성물로 nitromethane(CH₃NO₂)과 formaldehyde(CH₂O)가 발생하였으며, 반응성이

높은 탄화수소일수록 높은 일산화탄소의 생성을 야기하였다. 이는 분해된 탄화수소의 상당 부분이 CO로 전환되기 때문으로 보인다.

본 논문에서 제시된 연구결과는 보다 많은 실험을 통하여 검증되어야만 하며 이를 위해 앞으로도 심도있는 연구가 계속되어야 할 것이다.

참고 문헌

- (1) 환경부 홈페이지,
<http://www.moenv.go.kr/>
- (2) G. M. Reza, B. Rodica, "NOx reduction using injection rate shaping and intercooling in diesel engines", SAE 960845, 1996
- (3) F. Kenji, Y. Takashi, I. Shohei, "Injection rate shaping technology with common rail fuel system (ECD-U2)", SAE 960107, 1996
- (4) L. Christopher A., L. Yiannis, "Cooled EGR--A key technology for future efficient HD diesels", SAE 980190, 1998
- (5) L. Nicos, B. Razmik, H. Roy, C. Laurence, "The effect of exhaust gas recirculation on combustion and NOx emissions in a high-speed direct-injection diesel engines", SAE 960840, 1996
- (6) W. Christopher et al., "Emissions control technology for locomotive engines", SAE 940453, 1994
- (7) Kawanami M, Horiuchi, M. Leyrer, J. Lox, E., Psaras, D., "Advanced catalyst studies of diesel NOx reduction for onhighway trucks.", SAE

- 950154, SAE Trans., Vol. 104, Section 3, 1995
- (8) Havenith, Cornelis , Verbeek Ruud P., "Transient performance of a urea deNOx catalyst for low emissions heavy-duty diesel engines", SAE 970185, 1997
- (9) J.Gieshoff, G.Garr et al., "Improved SCR Systems for Heavy Duty Applications", SAE 2000-01-0189, 2000
- (10) W. R. Miller, J. T. Klein, R. Mueller et al., "The development of Urea-SCR Technology for US Heavy Duty Trucks", SAE 2000-01-0190, 2000
- (11) A.Mizuno, A.Chakrabarti and K. Okazaki, "Application of corona technology in the reduction of Greenhouse gases and other gaseous pollutants", NATO ASI series, Vol. G 34, Part B, Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution Control , Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1993
- (12) G.E.Vogtlin and B.M.Penetrante, "Pulsed corona discharge for removal of NOx from flue gas", NATO ASI series, Vol. G 34, Part B, Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution Control , Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1993
- (13) Senichi Masuda, "Report on Novel Dry DeNOx/DeSOx Technology for Cleaning Combustion Gases from Utility Thermal Power Plant Boilers" , NATO ASI series Vol. G 34, Part B , Non-thermal Plasma Techniques for Pollution Control edited by B.M. Penetrante and S.E.Schultheis , 1993
- (14) B.M.Penetrante et al., "Effect of Hydrocarbons on Plasma Treatment of NOx" , Proceedings of the 1997 Diesel Engine Emissions Reduction Workshop., 1997
- (15) G. Sathiamoorthy et al., "Chemical reaction kinetics and reactor modeling of NOx removal in a pulsed streamer corona discharge reactor", Ind. Eng. Chem. Res. Vol. 38, pp. 1844-1855, 1999
- (16) B. M. Penetrante et al., "Feasibility of plasma aftertreatment for simultaneous control of NOx and particulates", SAE 1999-01-3637, 1999
- (17) A.Deryugin, et al., "Ozone Production and de-NOx Modeling in Dry Air Electrical Discharges" , Plasma Chemistry and Plasma Processing, Vol. 17 NO.1 , 1997
- (18) Christopher R.Mclarnon et al., "Effect of Gas Composition on the NOx Conversion Chemistry in a Plasma" , SAE 982433 , 1998
- (19) W.L.MORGAN et al., "ELENDF: A TIME-DEPENDENT BOLTZMANN SOLVER FOR PARTIALLY IONIZED PLASMAS", Computer Physics Communications 58, pp.127-154 , 1990.
- (20) B.M.Penetrante et al., "Fundamental Limits on Gas-Phase Chemical Reduction of NOx in a Plasma" , preprint for the proceedings of the 1997 Diesel Engine Emissions Reduction Workshop, San Diego, California July 28-31,1997
- (21) Robert J.Kee et al. , "CHEMKIN II - A FORTRAN CHEMICAL

- KINETICS PACKAGE FOR THE ANALYSIS OF GAS-PHASE CHEMICAL AND PLASMA KINETICS", Sandia National Laboratory SAND96-8216, 1996.
- (22) N. Marinov , W.Pitz , C. Westbrook et al. , "An Experimental and Kinetic Calculation of the Promotion Effect of Hydrocarbons on the NO-NO₂ Conversion in a Flow Reactor", Preprint of 27th International Symposium on Combustion Boulder, CO Sep. 2-7, 1998 .
- (23) Matzing.H ,"Chemical Kinetics of Flue Gas Cleaning by Irradiation with Electrons", Advanced in Chemical Physics Vol. 80, pp.315-402 , 1991.
- (24) W.G.Mallard et al, NIST Chemical Kinetic Database Ver. 6.01 , NIST Standard Reference Data, Gaithersburg, MD ,1994
- (25) Akira Mizuno et al., "NOx Removal Process Using Pulsed Discharge Plasma" ,IEEE Transactions on industry applications, Vol. 31, NO. 5 ,September/October 1995
- (26) Wolfgang Niessen et al., "The influence of ethane on the conversion of NOx in a dielectric barrier discharge" , Journal of Physics. D: Applied Physics vol. 31 p542-550, 1998
- (27) Rajesh Dorai and Mark J.Kushner, "Effect of Propene on the Remediation of NOx from Engine Exhausts" , 993683 SAE,1999
- (28) John Hoard , M Lou Balmer , "Analysis of Plasma-Catalysis for Diesel NOx Remediation." , 982429SAE , 1998
- (29) Thomas Hammer, Hans Miessner et al., "Plasma Enhanced Selective Catalytic Reduction: Kinetics of NOx-Removal and Byproduct Formation", 1999-01-3632 SAE, 1999