

〈논문〉 SAE NO. 2000-03-0089

## 펄스코로나 방전에서 프로핀(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)이 NO-NO<sub>2</sub> 변환에 미치는 영향에 관한 연구

### Effect of Propene(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) on NO-NO<sub>2</sub> Conversion Process in a Pulsed Corona Discharge

박 광 서\*, 전 배 혁\*\*, 전 광 민\*\*\*  
Kwang-Seo Park, Bae-Hyeock Chun, Kwang-Min Chun

#### ABSTRACT

Investigated was the effect of propene(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) on the NO-NO<sub>2</sub> conversion in dry exhaust gases from lean burn engine using a pulsed corona discharge. A kinetic model was developed to characterize the plasma chemistry in simulated exhausts containing propene. The model uses ELENDF program to solve Boltzmann equation for electron energy distribution function, and CHEMKIN-II program to solve stiff ODE(ordinary differential equation) problems for species concentrations. The corona discharge energy per pulse and the time-space averaged E/N were obtained by fitting the model to experimental data. The model calculation shows good agreement for NO and NO<sub>2</sub> concentrations with the experimental data, and predicts the formation of byproducts such as CH<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>HCO, CO and CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>. Propene enhances the NOx conversion enormously at lower energy density and the NOx conversion increases with the increase of initial propene and oxygen concentration, and temperature.

주요기술용어 : NO-NO<sub>2</sub> conversion(NO-NO<sub>2</sub> 변환), propene(프로핀), corona discharge(코로나 방전), emission(배기), engine(엔진)

#### 1. 서 론

희박 연소 가솔린 엔진 또는 디젤 엔진은 연비가 좋고 CO<sub>2</sub> 배출량이 적기 때문에 많은 연구자

들의 주목을 받고 있다. 그러나, 이 엔진은 희박한(lean) 상태에서 연소가 이루어지기 때문에 기존의 가솔린 자동차에 사용되는 삼원 촉매(Three Way Catalyst)는 질소산화물(NO<sub>x</sub>)의 정화 효율이 현저히 저하되어 사용이 불가능하며, 그 대안으로 탄화수소를 이용한 SCR(Selective Catalytic Reduction) 방식이 연구되고 있다.<sup>1)</sup> 희박연소 엔진용 NO<sub>x</sub> SCR 장치(lean NO<sub>x</sub> SCR)는 산소에 의해 NO를 NO<sub>2</sub>

\* 회원, 동양공업전문대학 기계과

\*\* 회원, 연세대학교 자동차기술연구소

\*\*\* 회원, 연세대학교 기계공학과

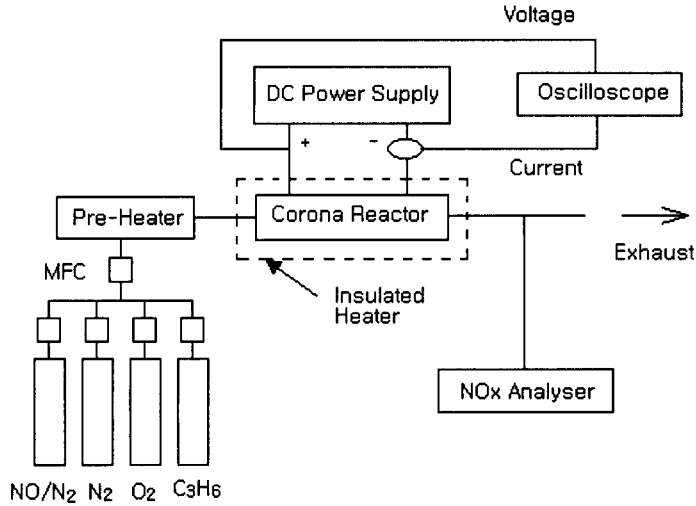


Fig.1 Schematic diagram of experimental setup

로 산화시키고, NO<sub>2</sub>는 탄화수소를 이용하여 N<sub>2</sub>로 환원시키는 방식이다. NO<sub>x</sub> 저감용으로 연구되고 있는 촉매들은 일반적으로 NO<sub>2</sub>가 NO보다 N<sub>2</sub>로 환원하기가 훨씬 쉬운 것으로 알려져 있다. 이런 이유로 lean NO<sub>x</sub> SCR에는 환원촉매 앞에 산화촉매를 사용하는 다단식이 개발되고 있지만, 산화촉매가 NO뿐만 아니라 탄화수소도 산화시켜 탄화수소의 환원능력을 저하시키는 문제가 발생한다.

최근 활발히 연구되고 있는 방식은 플라즈마와 촉매를 결합하여 NO<sub>x</sub>를 제거하는 방식이다.<sup>1-5)</sup> 펄스 코로나 방전을 이용한 비열 플라즈마 (nonthermal plasma) 방식은 희박한 연소 조건에서 NO를 NO<sub>2</sub>로 산화시키는데 매우 효율적이기 때문에 촉매는 NO<sub>2</sub>를 N<sub>2</sub>로 환원시키는 역할만 하게 되어 촉매의 선정에 보다 유연성을 들 수 있으므로 NO<sub>x</sub> 제거율을 증대시킬 수 있다. 또한 플라즈마 방전 반응에 탄화수소(Ethene, Propene, Octane)가 존재하게 되면 NO-NO<sub>2</sub> 변환율이 현저히 증가하게 되어 NO의 산화에 필요한 코로나 방전 에너지를 저감할 수 있다는 연

구 결과도 있다.<sup>6-11)</sup>

본 연구는 펄스 코로나 방전에서 프로핀이 NO-NO<sub>2</sub> 변환에 미치는 영향을 파악하기 위하여 이론적 해석을 위한 모델링 기법을 도입하였으며, 이를 실험결과와 비교하였다. 프로핀 및 산소의 초기 농도, 그리고 온도의 변화가 NO<sub>x</sub> 변환에 미치는 영향도 분석하였다. 전자충돌반응에 대한 계산은 ELENDF 프로그램, 화학반응에 대한 계산은 CHEMKIN-II 프로그램을 사용하였고, 모델링의 초기 조건으로 필요한 전기 방전 특성, 즉 펄스당 방전 에너지와 평균 전기장 (E/N)은 실험 결과와 조화시켜 선택하였다. 선택된 모델을 기준으로 계산한 결과 NO와 NO<sub>2</sub>의 농도는 실험결과와 정량적으로도 일치함을 보여주며, 부산물(byproduct)의 생성량을 예측할 수 있었다.

## 2. 실험장치 및 방법

실험장치는 박광서 et al.<sup>12)</sup>이 사용한 것과 동일한 장치를 사용하였으며, 개략도는 Fig. 1과 같

다. 플라즈마 반응기는 내경 36mm, 길이 300mm의 스테인레스 원통 중심에 직경 1mm의 전극선을 설치하였다. 전압과 전류는 각각 고전압 프로브(Tektronix, P6015A)와 전류 측정장치(Tektronix, A6302, A503s)를 이용하여 그 파형을 오실로스코프(LeCroy)로 기록하여 분석하였으며, NO<sub>x</sub>는 화학발광법(chemiluminescence)을 이용하는 NO<sub>x</sub> 미터(Thermo Environmental Instruments, Model 42h)로 측정하였다.

플라즈마 반응기 내의 가스 온도를 변화시키기 위하여 예열기를 플라즈마 장치 입구에 설치하고, 반응기 외부에는 단열재로 감싼 전열선을 설치하여 가열하였다. 실험 중에는 반응기 입구와 출구의 가스 온도를 측정하여 설정 온도가 유지됨을 확인하였다.

전원은 DC 펄스 파워를 사용하였으며, 펄스 폭은 약 1.5μs 이고 주파수는 225Hz 범위에서 가변이 가능하다. 펄스 파형의 불균일로 인하여 실험 조건마다 일정한 코로나 방전 전압을 유지하기가 곤란하여 본 실험에서는 1차측의 입력 전압을 140V로 고정시켜 사용하였으며, 이 때의 방전 전압은 약 20KV이다.

반응 가스에 전달되는 에너지 밀도(energy density)는 방전 전력(discharge power)을 가스 유량으로 나눈 값으로 입력 에너지에 대한 반응 효율을 비교하는데 주로 사용되며, 다음의 식으로 계산한다.

$$E = \frac{P_d}{Q_f} = \frac{f \cdot \int V(t) \cdot I(t) dt}{Q_f} \quad (1)$$

식에서 E는 에너지 밀도(J/L), P<sub>d</sub>는 코로나 방전 전력(W), Q<sub>f</sub>는 표준상태(1atm, 25°C)에서 측정된 가스 유량(L/sec), f는 펄스 주파수(Hz), V(t)와 I(t)는 시간에 대해 측정된 방전 전압(V)과 전류(A)이다. 식에서 표시된 바와 같이 에너지 밀도는 펄스의 전기 특성, 주파수, 또는 가스 유량을 조절하여 변화시킬 수 있으며, 본 실험에

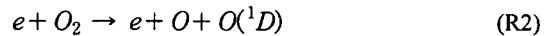
서는 가스 유량을 1L/min으로 고정시키고 펄스 주파수를 30~220Hz로 가변하여 에너지 밀도를 변화시켰다.

### 3. 모델링

코로나 방전 반응에서 자유 전자는 전기장에 의하여 에너지를 얻으며, 분위기 가스(background gas)와의 충돌 반응에 의하여 에너지를 잃는다. 이러한 에너지 변환에 의하여 이온, 준안정물질(metastables), 원자, 자유 라디칼(free radical) 등과 같은 다양한 species가 생성되며, 이때 생성된 species는 화학 반응성이 매우 크기 때문에 다른 가스 입자와 반응하여 안정적인 물질을 생성한다. 이와 같이 전자 충돌 반응에 의하여 생성되는 라디칼의 생성량은 화학반응을 계산하는 CHEMKIN의 입력 데이터로 사용된다. 라디칼 생성량은 이전 연구<sup>12-14)</sup>에서 제시한 방법을 이용하여 구하였다.

전자충돌 반응상수(k)와 전자의 이동속도(v<sub>d</sub>)는 볼츠만 전달 함수(Boltzmann transport equation)를 계산하는 프로그램인 ELENDFI<sup>15)</sup>를 사용하였으며, ELENDFI 계산의 입력 데이터로 필요한 각 species의 전자 충돌 단면(electron collision cross-sections) 데이터는 Kinema사<sup>16)</sup>, Siglo사<sup>17)</sup>, 및 JILA<sup>18)</sup>의 인터넷 홈페이지에서 제공하는 data, 그리고 나고야공대 Hayashi 교수의 data<sup>19)</sup> 등을 참조하였다.

분위기 가스가 N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>인 경우 코로나 방전시 전자 충돌에 의하여 산소 원자(O) 라디칼이 발생하는 반응은 다음과 같다.



각 반응식에 대한 반응상수(k)를 식의 번호와

동일하게 하고, 펄스 지속 시간,  $t_s$ ,이 매우 짧다고 가정하면 코로나 방전에서 발생하는 [O]의 농도는 다음과 같이 구할 수 있다.

$$\Delta[O] = (k_1 + k_2 + 2k_3)[e][O_2]t_s \quad (2)$$

(식2)로부터 CHEMKIN의 화학반응 계산에 입력 data로 필요한 방전 펄스당 산소 원자(O) 라디칼의 생성량(radical concentration per pulse)은 다음 식으로 구한다.

$$X_o = \frac{(k_1 + k_2 + 2k_3)}{qv_d(E/N)} \cdot \frac{[O_2]}{N} \cdot \frac{E_p}{V_R} \quad (3)$$

식에서 q는 쿨롱 상수, E는 전기장 세기, N은 가스 농도,  $E_p$ 는 펄스당 스트리머 방전에 의해 소비되는 에너지이며,  $V_R$ 은 플라즈마 반응장치 내부 체적이다. 다른 라디칼에 대하여도 같은 방법으로 생성량을 구한다.

NO의 저감량과 부산물의 생성량을 계산하기 위한 화학반응식 계산은 CHEMKIN-II 프로그램[20]을 이용하였다. ELENDIF를 이용하여 계산된 라디칼의 생성량과 실험에서 구한 펄스당 에너지의 양은 CHEMKIN의 입력 data로 활용하였다. 프로핀이 포함된  $N_2/O_2$  혼합가스에서 NO 저감 계산과 관련하여 고려한 species와 화학반응식의 수는 각각 142, 816개이다. 화학반응에 대한 반응상수는 Matzing<sup>21)</sup>과 Marinov<sup>22)</sup>의 data를 기본으로 하여 NIST database<sup>23)</sup>와 GRI-Mech version 3.0<sup>24)</sup>으로 확인하였으며, 일부 반응상수를 수정 및 추가하였다. Matzing의 data중 이온 반응식은  $NO_x$  제거 반응에 거의 영향을 미치지 않는 것을 예비 계산을 통하여 확인하였으므로, 본 계산에서는 제외하였다.

본 연구의 모델링에서 계산의 단순화를 위하여 가정한 사항은 다음과 같으며, 각 가정의 배경에 대한 이론적 분석은 박광서 et al.<sup>12)</sup>에 의하여

상세히 언급되었다.

- 전자 충돌 반응에 의한 라디칼 생성은 방전 초기의 극히 짧은 초기에 완료된다.

- 코로나 반응기 내부의 유동은 플러그 유동(plug flow)이다.

- 펄스 발생 기간(pulse-on period)에 반응장치 내부에는 스트리머가 균일하게 발생한다.

- 플라즈마 화학 반응은 등온 과정이다.

- 초과수에 관계없이 모든 방전 펄스의 전기적 특성은 동일하다. 즉, 모든 펄스의 방전 에너지와 전기장 세기가 동일하다고 가정하여, 매 펄스 계산마다 입력되는 라디칼의 양을 동일하게 하였다.

## 4. 결과 및 토의

### 4.1 라디칼 생성량

Fig. 2는 90%  $N_2$ , 10%  $O_2$ 의 혼합가스에 코로나 방전을 가했을 때 생성되는 펄스당 라디칼 생성량을 (식3)에 의하여 계산한 결과이다. 식에서 전자충돌 반응상수와 전자 이동 속도는 ELENDIF를 이용하여 구하였으며, 펄스당 입력 에너지(10mJ/pulse)는 실험에서 구하였다. 이 때 구한 방전펄스당 라디칼 생성량과 방전 에너지의 양은 CHEMKIN을 이용하여 화학반응 연립방정

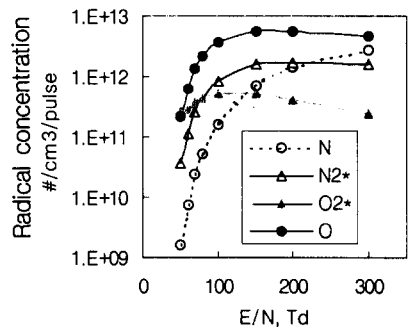


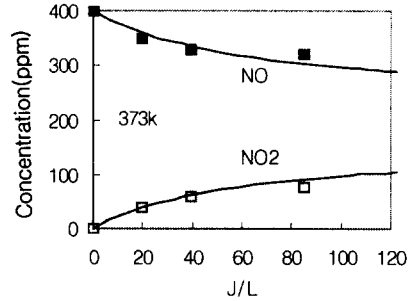
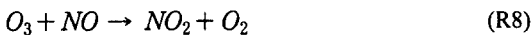
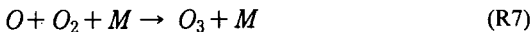
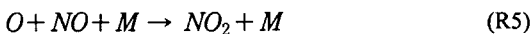
Fig. 2 Calculated radical concentration produced per pulse for a mixture of 10%  $O_2$ , balance  $N_2$

식을 계산하는데 입력 데이터로 사용된다.

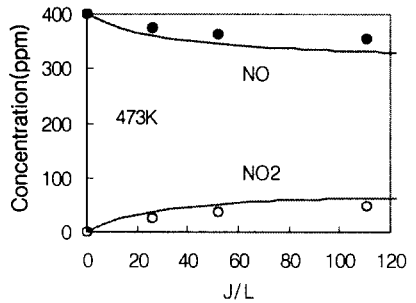
NO를 N<sub>2</sub>로 환원시키는데 중요한 역할을 하는 질소 원자(N)의 생성량은 전기장 세기에 따라 증가하는 것을 보여준다. 그러나, 산소가 포함되는 경우에는 상당한 양의 산소 원자(O)가 생성되며, 특히 낮은 전기장에서 N보다 훨씬 많은 양의 O가 생성되는 것을 알 수 있다. 이는 산소 분자의 해리(dissociation) 에너지(5.1eV)가 질소 분자의 그것(9.8eV)보다 낮아서 상대적으로 산소 분자가 해리되기 쉽기 때문이다. 본 연구의 계산 조건(10% O<sub>2</sub>, 전기장 세기=80Td)에서는 N보다 약 40배 많은 O가 생성되는 것을 보여준다. 따라서 산소가 다량으로 함유되어 있는 배기가스 조건에서 플라즈마에 의한 NO 저감은 대부분 O에 의한 산화 반응임을 알 수 있다.

#### 4.2 프로핀이 없는 경우의 NO 저감 특성

Fig. 3는 400ppm의 NO를 포함하는 N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> 혼합가스(10% O<sub>2</sub>)에 프로핀을 첨가하지 않고 코로나 방전을 인가하였을 때의 NO 저감 특성을 나타낸다. 전기장의 세기는 80Td로 하였으며, 이 때 실험 data와 일치하는 결과를 얻을 수 있었다. 에너지 밀도가 증가함에 따라 NO 저감량은 증가하며, 이 때 저감된 NO의 대부분은 NO<sub>2</sub>로 산화하여 NO<sub>x</sub>(NO+NO<sub>2</sub>)의 총량은 거의 변화가 없는 것을 알 수 있다. O<sub>2</sub>가 존재할 때 NO 저감에 중요한 영향을 미치는 화학 반응은 다음과 같다.



(a)



(b)

Fig. 3 Model calculation(line), compared with the experimental data(point) for a gas mixture of 10% O<sub>2</sub>, balance N<sub>2</sub> with 400ppm NO at (a) 373K and (b) 473K

NO를 무해한 가스인 N<sub>2</sub>로 환원시키는 반응(R4)은 가장 바람직한 반응이며, N<sub>2</sub>만 존재하는 경우의 NO 저감 특성을 결정한다. 배기가스에 O<sub>2</sub>가 존재하는 경우 코로나 방전에 의하여 생성된 고에너지의 전자는 O<sub>2</sub>와 충돌 반응을 하여 다량의 O를 생성한다. 이때 생성된 O는 NO를 직접 산화시켜 NO를 저감시키기도 하지만(R5), 동시에 NO<sub>2</sub>를 다시 NO로 환원시키는 반응(R6)에도 간여하여 NO의 산화를 억제하는 작용도 한다. 또한 반응 초기에는 O의 50%가 산소와 반응하여 오존(O<sub>3</sub>)을 생성하며(R7), 이 때 생성된 O<sub>3</sub>이 NO와 반응하여 NO<sub>2</sub>로 산화시키는 작용을 한

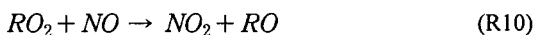
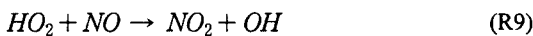
다(R8).

Fig. 3(a)와 (b)는 각각 가스 온도가 373K와 473K일 때의 NO 저감 특성을 에너지 밀도에 따라 나타낸 것이며, 에너지 밀도 100J/L에서 373K일 때는 25%, 473K일 때는 15%의 NO-NO<sub>2</sub> 변환 효율을 보여준다. 온도가 증가하면 NO를 산화시키는 데 관여하는 반응(R5, R7)의 반응상수가 감소함에 따라 상대적으로 NO<sub>2</sub>의 환원반응(R6)이 우세해지기 때문에 NO 저감량과 NO<sub>2</sub> 생성량이 감소한다.

### 4.3 프로핀이 있는 경우의 NO 저감 특성

Fig. 4는 10% O<sub>2</sub>, 373K에서 600ppm의 프로핀을 첨가하였을 때의 NO 저감량 및 NO<sub>2</sub> 생성량에 대한 실험 결과를 계산 결과와 비교한 것인데, 대체로 일치하는 경향을 보여주고 있다. 프로핀을 첨가하면 20J/L의 낮은 에너지 밀도에서도 이미 50%의 NO-NO<sub>2</sub> 변환 효율이 이루어지며, 프로핀이 없는 경우 10%의 변환 효율을 보여주는 Fig. 3(a)와 비교하여 프로핀 첨가에 의한 NO 산화 반응 증진 효과가 상당함을 알 수 있다.

이와 같이 프로핀이 존재하는 경우의 NO 저감 효과는 NO<sub>2</sub>로의 산화 반응에 의한 것이며, 프로핀 첨가에 의하여 NO 산화 반응의 에너지 효율을 증가시킬 수 있다. 이 때 NO의 산화 반응을 촉진시키는 물질은 프로핀이 O 및 O<sub>2</sub>와 반응하여 생성되는 하이드로페록사이드(hydroperoxide; HO<sub>2</sub>) 라디칼과 페록시(peroxy; RO<sub>2</sub>) 라디칼이라는 중간 생성물이다. 이들은 매우 강한 산화제로 알려져 있으며, 이 때의 NO 산화 반응은 다음과 같다.<sup>9)</sup>



반응 (R10)에서 R은 탄화수소 라디칼을 의미

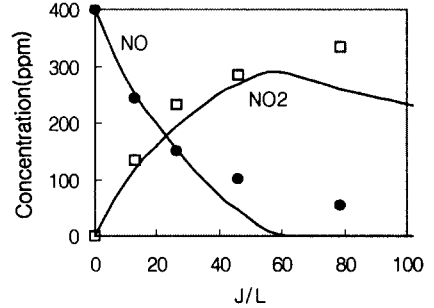
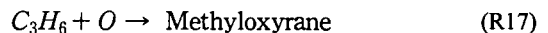
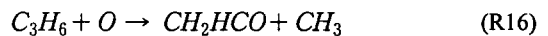
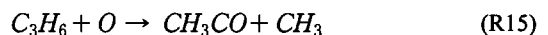
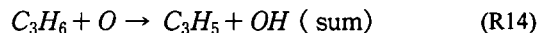
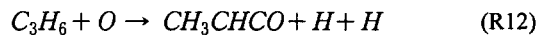
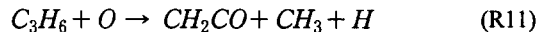


Fig. 4 Model calculation(line), compared with the experimental data(point) for a gas mixture of 400ppm NO, 10% O<sub>2</sub>, base N<sub>2</sub>, with 600ppm propene at 373K

한다.

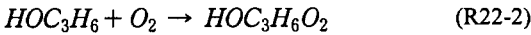
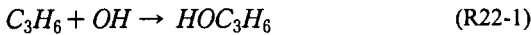
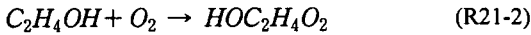
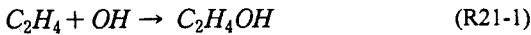
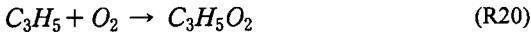
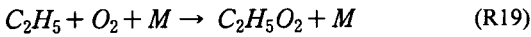
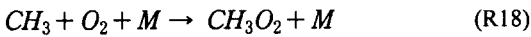
플라즈마 반응에 의하여 생성되는 이들 라디칼의 농도는 입력 에너지 밀도와 탄화수소의 농도에 의해서 결정된다. 플라즈마 반응 초기에 프로핀은 O와 반응하여 CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>, HCO 등과 같은 탄화수소 라디칼을 생성하며, 이 때의 반응은 다음과 같다.



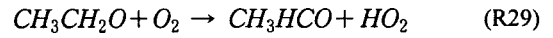
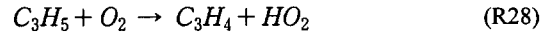
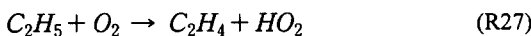
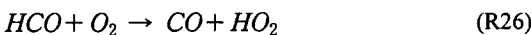
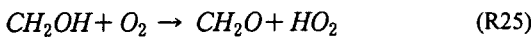
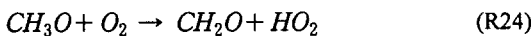
반응 (R14)의 C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>는 이성체(isomer) 3가지

(CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>CH=CH, CH<sub>2</sub>=CCH<sub>3</sub>) 모두에 대한 반응을 나타내며, 분자 구조식의 등호(=)는 C와 C 사이의 이중 결합(double bond)을 의미한다.

반응 (R11)-(R17)에 의하여 생성된 탄화수소 라디칼은 산소와 반응하여 RO<sub>2</sub>로 만들어지며, 반응 (R10)에 의하여 NO를 NO<sub>2</sub>로 산화시킨다. RO<sub>2</sub> 생성 반응은 다음과 같다.



반응 (R11)-(R17)에 의하여 생성된 H와 탄화수소 라디칼, 그리고 반응 (R10)에 의하여 생성되는 RO는 산소와 반응하여 HO<sub>2</sub>를 만들며, 이때 생성된 HO<sub>2</sub>는 반응 (R9)에 의하여 NO를 NO<sub>2</sub>로 산화시킨다. HO<sub>2</sub> 생성 반응은 다음과 같다.

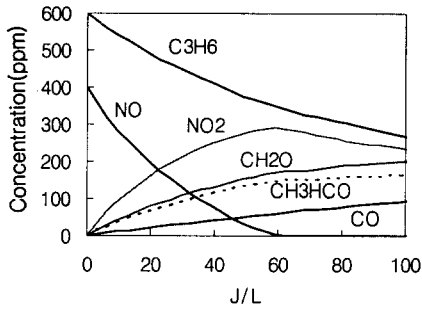


이와 같이 프로핀의 플라즈마 반응에서 만들어지는 부산물로는 포름알데하이드(CH<sub>2</sub>O), 아세트알데하이드(CH<sub>3</sub>HCO), 일산화탄소(CO) 등이 있으며, NO 및 NO<sub>2</sub>와의 반응에 의하여 질산(HNO<sub>3</sub>), 아질산(HNO<sub>2</sub>), Nitro-methane(CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>), Methyl nitrite(CH<sub>3</sub>ONO), Methyl nitrate(CH<sub>3</sub>ONO<sub>2</sub>) 등이 만들어진다.

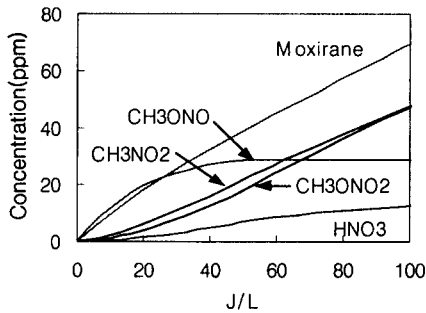
Fig. 5는 Fig. 4와 동일 조건에서 플라즈마 반응을 하였을 때의 부산물 생성량에 대한 예측 결과를 보여준다. 100J/L 이내에서는 에너지 밀도가 증가함에 따라 프로핀의 반응이 증가하면서 부산물의 생성량도 대부분 증가함을 알 수 있다. 100J/L의 에너지 밀도에서 알데하이드는 200ppm의 높은 생성량이 예측되었다.

Fig. 6은 프로핀 600ppm을 첨가한 플라즈마 화학반응에서 온도 변화에 의한 NO-NO<sub>2</sub> 변환 특성과 부산물 생성량을 계산한 결과이다. Fig. 4와 동일 조건에서 온도만 373K, 473K, 573K로 변화시켰으며, 에너지 밀도가 26.2J/L일 때의 species 농도를 비교하였다. 프로핀이 없을 때는 온도가 증가함에 따라 NO-NO<sub>2</sub> 변환율이 감소하였는데(Fig. 3 참조), 프로핀을 첨가한 경우에는 이와 반대로 온도 증가에 따라 NO 산화 반응이 촉진됨을 보여준다. 이에 대한 설명으로, "NO + O", "O<sub>2</sub> + O"의 반응상수는 온도 증가에 따라 감소하는 반면, "프로핀 + O"의 반응상수는 증가하기 때문이다. 온도가 증가하면 "프로핀 + O"의 반응이 촉진됨에 따라 프로핀 저감량과 프로핀의 반응 중간 생성물인 알데하이드(CH<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>HCO), CO, CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> 등의 생성량이 증가하는 것을 알 수 있다.

Fig. 7은 플라즈마 반응 초기의 산소 원자(O) 소멸율을 각 반응별로 온도에 따라 계산한 결과



(a)

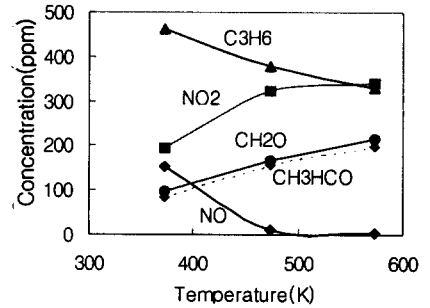


(b)

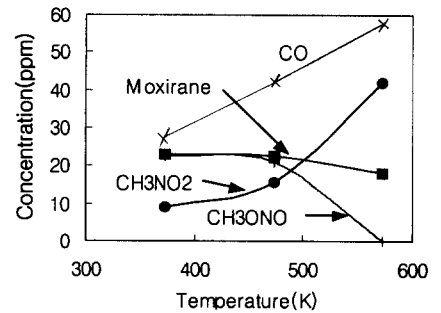
Fig. 5 NO-NO<sub>2</sub> conversion and byproduct formation with the same condition as in Fig. 4 by modelling calculation

이다. 프로핀이 없는 경우 NO 저감에 큰 영향을 미치는 반응 (R5)과 (R7)에 의한 O 소멸율은 온도 증가에 따라 감소하며, 프로핀과의 반응 (R11)-(R17)에 의한 O 소멸율은 전반적으로 증가하는 경향을 보인다. 373k에서는 프로핀과의 반응에 의하여 75%, NO와 O<sub>2</sub>와의 반응에 의하여 25%의 O가 소멸하며, 473k에서는 90%, 10%, 573k에서는 95%, 5%로 온도 증가에 따라 "프로핀 + O"의 반응이 NO 저감에 절대적으로 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

Fig. 8은 플라즈마 화학반응에서 프로핀의 초기 농도가 NO-NO<sub>2</sub> 변환 특성과 부산물 생성량에 미치는 영향을 계산한 결과이다. 프로핀의 초



(a)



(b)

Fig. 6 Effect of gas temperature on the plasma DeNO<sub>x</sub> oxidation from modelling predictions in a gas mixture containing 400ppm NO, 10% O<sub>2</sub>, balance N<sub>2</sub> with 600ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> at energy density of 26.2J/L

기 농도를 200-800ppm으로 변화시키면서, 10% O<sub>2</sub>, 온도는 473K, 에너지 밀도가 26.2J/L일 때의 species 농도를 비교하였다. 프로핀의 농도가 증가함에 따라 "프로핀 + O"의 반응이 촉진되어 NO 저감량과 NO<sub>2</sub>, 알데하이드(CH<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>HCO)의 생성량은 선형적으로 증가하며, 600ppm 이상의 프로핀 농도에서는 증가율이 둔화되는 것을 보여준다. CO의 생성량은 미세하게 증가한다.

Fig. 9는 플라즈마 화학반응에서 산소의 초기



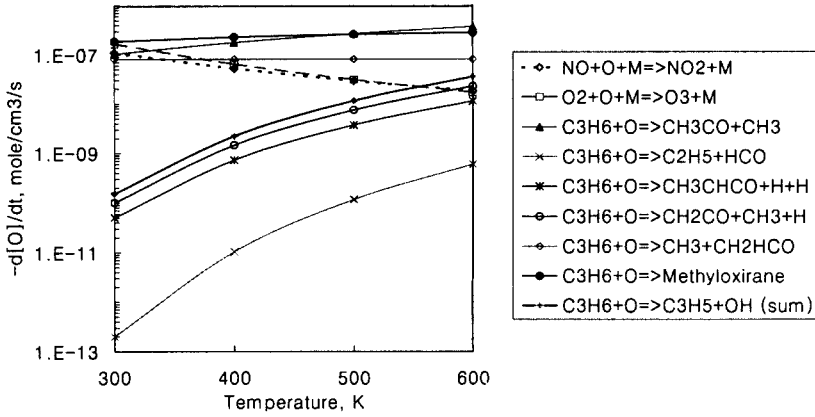


Fig. 7 Effect of chemical reaction on the atomic oxygen[O] consumption rate with various temperature

농도가 NO-NO<sub>2</sub> 변환 특성과 부산물 생성량에 미치는 영향을 계산한 결과이다. Fig. 8과 동일 조건에서 산소의 초기 농도만 2-10%로 변화시켰으며, 초기 프로핀의 농도는 600ppm이다. 산소의 농도가 증가함에 따라 전자 충돌 반응에 의한 O의 생성량이 증가하여 O 및 O<sub>2</sub>와의 반응이

촉진된다. 계산 결과, 산소 농도가 증가함에 따라 프로핀, NO의 저감량과 부산물인 NO<sub>2</sub>, 알데하이드, CO 등의 생성량이 선형적으로 증가하는 것을 보여준다.

### 5. 결론

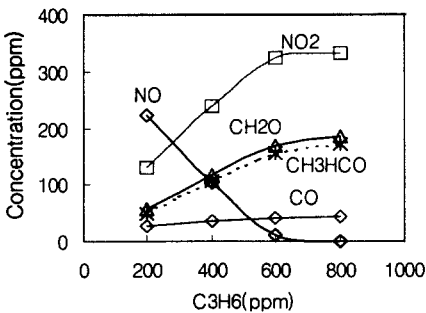


Fig. 8 Effect of initial propene concentration on the plasma DeNO<sub>x</sub> oxidation from modelling predictions in a gas mixture containing 400ppm NO, 10% O<sub>2</sub>, balance N<sub>2</sub> at 473K and energy density of 26.2J/L

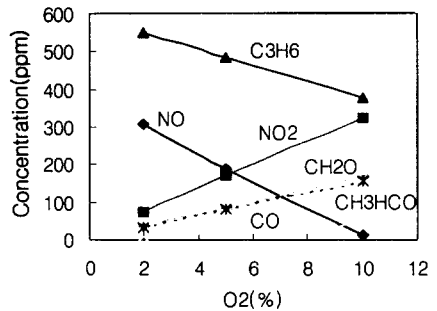


Fig. 9 Effect of O<sub>2</sub> concentration on the plasma DeNO<sub>x</sub> oxidation from modelling predictions in a gas mixture containing 400ppm NO, balance N<sub>2</sub> with 600ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> at 473K and energy density of 26.2J/L

본 연구는 펄스 코로나 방전 화학 반응에서 프로핀이 NO-NO<sub>2</sub> 변환 효율에 미치는 영향에 관하여 실험 및 모델링을 통하여 분석한 것이다. 실험은 NO, NO<sub>2</sub>를 측정하여 계산 결과와 비교하였으며, 기타 species에 대하여는 계산에 의한 예측 결과를 제시하였다. 모델링 기법은 이전의 연구 결과<sup>12)</sup>를 이용하였으며, 전자 충돌 반응 계산은 ELENDF 프로그램을 사용하였고, NO<sub>x</sub> 제거 화학 반응은 stiff ODE(ordinary differential equation) solver인 CHEMKIN-II 프로그램을 사용하였다.

프로핀이 있는 경우 NO-NO<sub>2</sub> 변환 효율이 크게 향상되어 NO 산화에 필요한 방전 에너지를 줄일 수 있으며, 이 때의 주요 NO 산화 반응은 "프로핀 + O"의 반응에 의하여 생성된 HO<sub>2</sub> 및 RO<sub>2</sub>에 의하여 이루어지는 것을 알았다. 프로핀의 산화 반응 및 질소산화물과의 반응에서 만들어지는 중간 생성물로는 CH<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>HCO, CO, CH<sub>3</sub>ONO, CH<sub>3</sub>ONO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>, Methyloxyrane 등이 있으며, 373K의 온도에서 10%의 O<sub>2</sub>와 600ppm의 프로핀을 포함한 경우에 100J/L의 에너지 밀도에서 알데하이드는 200ppm의 높은 생성량이 예측되었다.

온도가 증가하면, 프로핀이 없는 경우에는 NO-NO<sub>2</sub> 변환 효율이 감소하는 반면, 프로핀이 있는 경우에는 효율이 증가한다. 이는 온도 증가에 따라 "O + NO"의 반응 상수는 감소하고 "프로핀 + O"의 반응 상수는 증가하기 때문이다. 프로핀의 반응이 촉진됨에 따라 부산물인 알데하이드 및 NO<sub>2</sub>의 생성량도 증가한다.

프로핀 및 산소의 초기 농도를 변화시키는 조건에서는, 이들 농도가 증가할수록 NO-NO<sub>2</sub> 변환율과 부산물의 생성량도 증가한다.

## 후 기

본 연구는 한국과학기술재단이 후원하는 "디젤엔진의 입자상 물질과 질소산화물 동시 저감에 관한 기초적 연구" 과제의 일부로 연구된 것이며, 실험

에 관계하여 도움을 준 이형상군에게 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

- 1) Penetrante, B.M., et al., "Plasma-assisted catalytic reduction of NO<sub>x</sub>", SAE paper 982508, 1998.
- 2) Hammer, T, et al., "Plasma enhanced selective catalytic reduction : Kinetics of NO<sub>x</sub>-removal and byproduct formation", SAE paper 1999-01-3632.
- 3) Hoard, J. and Balmer, M.L., "Analysis of plasma - catalysis for diesel NO<sub>x</sub> remediation", SAE paper 982429, 1998.
- 4) Slone, R., et al., "Pulsed corona plasma technology for the removal of NO<sub>x</sub> from diesel exhaust", SAE paper 982431, 1998.
- 5) Lepperhoff, G., et al., "Lean-combustion spark - ignition engine exhaust aftertreatment using nonthermal plasma", SAE paper 982412, 1998.
- 6) Vogtlin, G.E., Penetrante, B.M., "Pulsed corona discharge for removal of NO<sub>x</sub> from flue gas", Non - Thermal Plasma Techniques for Pollution Control, NATO ASI Series, Vol. G34, Part B, pp.187-198, 1993.
- 7) Mizuno, A., et al., "NO<sub>x</sub> removal process using pulsed discharge plasma", IEEE Trans. on Industry Applications, Vol. 31, No. 6, 1995.
- 8) 박철용, 한재원, 신동남, "배연가스의 NO<sub>x</sub> 제거용 코로나 방전장치에서 OH 발광 스펙트럼 측정 및 관련 반응 연구", 한국연소학회 논문집, 4권 1호, 1999.
- 9) Penetrante, B.M., et al., "Effect of

- hydrocarbons on plasma treatment of NO<sub>x</sub>", Proc. of the 1997 Diesel Engine Emissions Reduction Workshop, 1997.
- 10) Doray, R. and Kushner, M.J., "Effect of propene on the remediation of NO<sub>x</sub> from engine exhausts", SAE paper 1999-01-3683, 1999.
  - 11) Penetrante, B.M., et al., "Feasibility of plasma aftertreatment for simultaneous control of NO<sub>x</sub> and particulates", SAE paper 1999-01-3637.
  - 12) 박광서, et al, "N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 혼합가스에서 펄스코로나 방전을 이용한 NO<sub>x</sub> 제거 모델링에 관한 연구", 제19회 한국연소학회 심포지엄 논문집, pp.117 - 128, 1999.
  - 13) Mok, Y.S., et al, "Mathematical analysis of positive pulsed corona discharge process employed for removal of nitrogen oxides", IEEE Trans. on Plasma Science, Vol. 26, No. 5, 1998.
  - 14) Rosocha, L. A., et al, "Treatment of hazardous organic wastes using silent discharge plasmas", Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution Control, NATO ASI Series, Vol. G34, Part B, pp.281-308, 1993.
  - 15) Morgan, W. L., Penetrante, B. M., "ELENDF: A time-dependent Boltzmann solver for partially ionized plasmas", CPC 58, pp.127-152, 1990.
  - 16) Kinema사 홈페이지, [www.sni.net/~morgan/](http://www.sni.net/~morgan/)
  - 17) Siglo사 홈페이지, [www.csn.net/~leanne/](http://www.csn.net/~leanne/)
  - 18) JILA사 홈페이지, [jilawww.colorado.edu/](http://jilawww.colorado.edu/)
  - 19) Hayashi, M., "Electron collision cross sections for molecules determined from beam and swarm data", in "Swarm studies and inelastic electron-molecule collisions", Springer-Verlag, New York, 1987.
  - 20) Kee, R.J., et al., "CHEMKIN-II : A FORTRAN chemical kinetics package for the analysis of gas - phase chemical kinetics", Sandia National Lab. report SAND89-8009B UC-706, 1992.
  - 21) Matzing, H., "Chemical kinetics of flue gas cleaning by radiation with electrons", Adv. Chem. Phys., vol. 80, pp. 315-402, 1991.
  - 22) Marinov, N.M., et al, "An experimental and kinetic calculation of the promotion effect of hydrocarbons on the NO-NO<sub>2</sub> conversion in a flow reactor", 27th Int. Symp. on Combustion, Sept. 1998.
  - 23) Mallard W.G., et al., "NIST chemical kinetics database - ver. 6.01", NIST standard ref. data, Gaithersburg, MD, 1994.
  - 24) GRI - Mech 홈페이지, [www.me.berkeley.edu/gri\\_mech/](http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/)