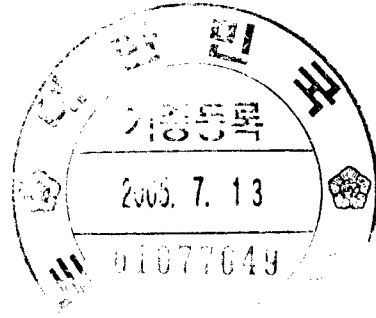


국가지정연구실사업
National Research Laboratory Program

저온 플라즈마를 이용한 화학반응 공정기술의 개발
A Research on the Development of Chemical Process using Low Temperature Plasma

연구기관
한국과학기술연구원

과 학 기 술 부



제 출 문

과학기술부 장관 귀하

본 보고서를 “저온 플라즈마를 이용한 화학반응 공정 기술의 개발”과제의 보고서로 제출합니다.

2004 . 6.

주관연구기관명 : 한국과학기술연구원

주관연구책임자 : 송 형 근

연 구 원 : 이 화 응

” : 최 재 욱

” : 양 기 석

여 백

보고서 초록

과제관리번호	M1-0104-00-0110	해당단계 연구기간	2001.7 - 2004.6	단계 구분	1단계 / 2단계
연구사업명	중 사업명	특정연구개발사업			
	세부사업명	국가지정연구실사업			
연구과제명	중 과제명				
	세부(단위)과제명	저온 플라즈마를 이용한 화학반응 공정 기술의 개발			
연구책임자	송 형 근	해당단계 참여연구원수	총 : 9 명 내부 : 9 명 외부 : 명	해당단계 연구비	정부: 1,045,588 천원 기업: 천원 계: 1,045,588 천원
연구기관명 및 소속부서명	한국과학기술연구원 환경·공정 연구부		참여기업명		
국제공동연구	상대국명 :	상대국연구기관명 :			
위탁연구	연구기관명 :	연구책임자 :			
요약(연구결과를 중심으로 개조식 500자 이내)				보고서 면수	
<ul style="list-style-type: none"> - 전원장치의 종류에 따른 반응기구제어 및 전력효율성 여러 전원장치를 비교하여 펄스 폭이 작은 펄스 전원이 가장 경제적인을 확인. 펄스 전원을 이용하면 에너지 효율을 크게는 50% 정도까지 줄일 수 있음. - 합성가스 제조시 메탄의 전환율 100% 달성 메탄과 이산화탄소의 반응에 있어서 반응기의 일부를 외부에서 가열하는 경우 약 300℃의 온도에서 메탄의 전환율이 100%에 달하고 이때 반응 선택도가 H₂와 CO만 100% 발생하는 것을 확인. - 합성가스 제조시 CO₂가 전혀 발생하지 않는 특수 조건 발견 CO₂의 발생이 억제되는 대신 CO의 수율을 한층 높여지게 되어 합성가스 및 수소 제조의 새로운 방법으로 사용 가능. - 합성가스의 H₂/CO ratio 제어방법 개발 합성가스를 제조하는 과정에서 원하는 비율의 합성가스를 만들어낼 수 있는 것은 후속 공정의 경제성에 매우 중요한 요소로서 본 연구에서는 합성가스의 비율을 제어할 수 있는 방법을 개발. - 플라즈마 촉매환원 및 sol-gel 촉매제조 금속촉매의 환원방법으로 저온 플라즈마를 이용하면 보다 경제적이고도 빠른 시간 내에 촉매를 환원시킬 수 있음을 입증. Sol-gel법을 이용한 플라즈마반응용 촉매제조. - 고전압, 고주파 bipolar pulse power supply 개발 한국전기연구원과 협력하여 플라즈마 화학반응에 가장 적합한 전원장치를 개발하기 위한 차원에서 특수한 스위치 기술이 적용된 고주파 pulse power supply를 개발. - Quartz의 온도에 따른 유전성 변화 반응기의 유전체로 사용되는 quartz가 특정한 열적 조건에서 재료의 물성이 변화하여 특별한 거동을 하는 것을 발견. - Gliding arc plasma를 이용한 화학반응에 대한 연구(메탄분해반응 및 염소화합물 분해) 					
색인어 (각 5개 이상)	한 글	저온 플라즈마, 메탄, 이산화탄소, 촉매, 합성가스			
	영 어	Low temperature plasma, methane, carbon dioxide, catalyst, synthesis gas			

여 백

요 약 문

I. 제 목

저온 플라즈마를 이용한 화학반응 공정 기술의 개발

II. 연구개발의 목적 및 필요성

화합물중에는 다른 물질로 변환시키기 위한 활성화에너지가 매우 높아서 고온 및 고압에서 반응을 시켜야 하는 것들이 많이 있다. 플라즈마는 높은 에너지를 갖고 있으며 다른 물질에 에너지를 쉽게 전달하는 특징을 갖고 있기 때문에 반응성이 낮은 화합물질도 이러한 플라즈마의 특성을 이용한다면 쉽게 변화시킬 수 있다. 예를 들면, 천연가스의 주성분인 메탄도 활성화에너지가 높으므로 반응을 시키기 매우 어려운 물질중의 하나이나, 메탄이 플라즈마상태로 되면 쉽게 여러 가지 반응이 일어난다.

화학공업의 주 원료인 원유가 고갈되면 이를 매장량이 풍부한 천연가스나 석탄이 대신하게 된다. 따라서 기존에 원유를 원료로 사용하는 화학공장들의 공정을 그대로 이용하기 위해서는 천연가스를 반응성이 높은 적당한 원료로 변환하는 과정이 필요하다. 즉, 메탄을 반응시켜서 C2 혹은 C3 화합물로 변환만 시키면 거기서 각종 화학공업의 원료를 쉽게 만들어낼 수 있다. 지금까지는 이를 위하여 촉매만을 사용한 반응을 많이 연구하였지만, 전환율이 매우 낮아서 실용화를 하는 데에 한계에 부딪혀 있다. 따라서 전환율을 높일 수 있는 획기적인 반응방법의 개발이 절실히 요구되며 경제적인 공정이 개발되는 경우 화학공업이 갖는 시장규모를 고려하면 그 의미는 지대하다 할 것이다.

그 해결책의 하나로 최근 플라즈마를 이용하는 연구가 선진국을 중심으로 급격히 진행되고 있다. 많은 연구가 진공하에서 플라즈마를 발생시켜서 메탄을 전환하는 방향으로 이루어지고 있는데 이는 진공하에서 플라즈마의 밀도가 높으므로 반응성이 높기 때문이다. 하지만 진공하에서는 단위질량의 공급물을 반응시키기 위하여 반응기의 크기가 매우 커져야 하므로 상업화를 하기에 어려움이 있다.

본 연구에서는 새로운 개념의 반응 공정으로써 플라즈마의 높은 반응성과 기존의 촉매의 특성을 살려서 반응성이 낮은 화합물을 쉽게 변환시킬 수 있으며 또한 경제성 있는 공정을 개발하고자 한다. 경제성 있고 상업적 가치가 있는 반응공정을 개발하기 위해서는 진공보다는 상압 혹은 그 이상의 압력에서 플라즈마와 촉매와의 결합이 필수적이며 이러한 공정을 메탄전환반응이나 메탄을 합성에 응용하여 그 성능을 입증하고자 하였다.

III. 연구개발의 내용 및 범위

- 배리어방전을 이용한 상압 플라즈마 반응기 개발 실험
- 방전극의 형태에 따른 반응기 효율 실험
- 배리어의 종류에 따르는 반응기 효율 실험
- 1kW용량의 반응기 설계 및 제작
- 촉매의 변화에 의한 반응성 및 선택도의 변화실험
- 촉매의 전처리 방법에 의한 변화 실험
- 플라즈마 내의 촉매의 위치에 따르는 반응성 실험
- 전환율을 50%이상으로 향상시킬 수 있는 플라즈마와 촉매를 결합한 반응기의 개발

IV. 연구개발결과

- 전원장치의 종류에 따른 반응기구제어 및 전력효율성

여러 전원장치를 비교 실험한 결과 경제적으로는 펄스 폭이 작은 펄스 전원이 가장 우수함을 확인하였다. 펄스 전원을 이용하면 에너지를 크게는 50% 정도까지 줄일 수 있었다. 또한 펄스의 종류 및 전압 파형에 따라 반응 메커니즘이 크게 영향을 받음도 확인하였다. 배리어 방전을 유도하는 방법으로 여러 전원장치를 이용하고 있으나 현재 펄스보다 AC 전원을 많이 사용하고 있어 본연구결과는 활용도가 클 것으로 판단된다.

- 합성가스 제조시 메탄의 전환율 100% 달성

메탄과 이산화탄소의 반응에 있어서 반응기의 일부를 외부에서 가열하는 경우 약 300℃의 온도에서 메탄의 전환율이 100%에 달하고 이때 반응 선택도가 H₂와 CO만 100% 발생하는 것을 확인하였다. 합성가스 제조시 가장 이상적인 반응을 유도하는 데 성공한 것이다. 이는 유전체의 전기 및 열적 특성에 기인하는 것으로 판단되며 추가 연구를 진행 중에 있다.

- 합성가스 제조시 CO₂가 전혀 발생하지 않는 특수 조건 발견

메탄 개질 반응에 있어서 CO₂ 대신 물을 이용하는 경우 H₂와 CO의 수율이 높아지고 hydrocarbon의 생성을 억제하는 현상을 볼 수 있으나 CO₂의 발생이 한가지 문제로 남아있었는데 본 연구에서 특정 전원조건 및 feed 조건에서 CO₂가 발생하지 않는 영역을 발견하였다. CO₂의 발생이 억제되는 대신 CO의 수율을 한층 높이게 되어 합성가스 및 수소 제조의 새로운 방법으로 사용할 수 있다.

- 합성가스의 H₂/CO ratio 제어방법 개발

합성가스를 제조하는데 있어서 H₂/CO 비는 매우 중요한 요소로서 그 비율에 따라 합성할 수 있는 화합물을 다양하게 제어할 수 있다. 합성가스를 제조하는 과정에서 원하는 비율의 합성가스를 만들어낼 수 있는 것은 후속 공정의 경제성에 매우 중요한

요소로서 본 연구에서는 합성가스의 비율을 제어할 수 있는 방법을 개발하였다.

- 순수 메탄의 분해 메카니즘 규명

순수한 메탄을 이용한 플라즈마 반응실험을 통하여 메탄 분해의 주된 경로를 파악할 수 있었다. 메탄 분해반응에서 생성되는 생성물을 각각 feed로 사용하여 다시 이들 화합물의 반응 경로를 파악하는 방법을 이용하여 반응기구를 제시하였다. 이 반응 기구를 보면 메탄이 분해되어 생성되는 주 생성물은 물론 다시 메탄으로 돌아오는 역반응까지 알 수 있어 반응 전환율의 평형도 예측할 수 있다.

- 플라즈마 촉매환원

금속촉매의 환원방법으로 저온 플라즈마를 이용하면 보다 경제적이고도 빠른 시간 내에 촉매를 환원시킬 수 있음을 입증하였다. 이 방법을 이용하면 특히 플라즈마 촉매반응에 있어서 기존의 방법보다 훨씬 간단하게 환원과정을 수행할 수 있다. 기존에는 금속촉매를 환원시키는 경우에 수소 분위기에서 금속에 따라 300~700℃ 정도의 온도를 이용하였다.

- 고전압, 고주파 bipolar pulse power supply 개발

한국전기연구원과 협력하여 플라즈마 화학반응에 가장 적합한 전원장치를 개발하기 위한 차원에서 특수한 스위치 기술이 적용된 고주파 pulse power supply를 개발하였다. Rising time 200ns, 펄스폭 2 μ s, 주파수 2000pps 의 성능을 가지는 대한민국 최초, 최고 성능의 펄스 발생기를 개발하였다. 이 장치는 본 연구실에서 지속적으로 테스트를 수행하고 있다.

- Quartz의 온도에 따른 유전성 변화

반응기의 유전체로 사용되는 quartz가 특정한 열적 조건에서 재료의 물성이 변화하여 특별한 거동을 하는 것을 발견하였다. 초전성과 유사한 거동을 하는 것으로 판단되는 이 현상은 지금까지 quartz에 대해 보고된 바 없는 현상으로써 온도에 따른 quartz의 유전성이 변하는 현상으로 해석되어진다. 무기재료분야에서도 한번도 보고되지 않은 새로운 현상으로써, Quartz의 물성에 대한 새로운 현상을 찾아낼 수 있을 것으로 보인다.

- 유전체의 종류에 따른 반응성 비교

서로 다른 유전율을 가지는 여러 반응기를 이용하여 유전율과 축전용량이 반응 전환율 및 생성물에 미치는 영향에 대해 고찰하였다. 같은 조건에서라면 유전체의 유전상수가 큰 물질이 전환율 및 선택도에 유리한 것으로 확인되었다.

- Sol-gel법을 이용한 플라즈마반응용 촉매 제조

Sol-gel법을 이용하여 알루미늄 및 타이타니아 xerogel을 제조하였으며 이를 이용하여 귀금속 촉매를 제조하였다. 담체의 종류에 따라 반응특성이 달라짐을 확인할 수 있었다.

- Gliding arc plasma를 이용한 화학반응

새로운 시도로서 gliding arc plasma를 이용하여 메탄의 분해반응에 대한 실험을 수행한 결과 메탄 분해에 gliding arc plasma가 효과적임을 확인하였다. 또한 다른 반응에의 응용을 위하여 유해 염소화합물의 분해에 대한 실험을 수행하여 유해 염소화합물의 분해에도 효과적으로 이용할 수 있음을 확인하였다.

V. 연구개발결과의 활용계획

- 1kW급 반응기에서 메탄 전환율 60% 이상, C₂, C₃ 선택도 50% 이상 획득하였으며 이를 보완한 반응기 개발을 통하여 메탄의 화학원료화를 촉진하고, 메탄의 부가가치를 높일 수 있다.

- 주 원료가 이산화탄소와 메탄이므로 이산화탄소를 이용하여 화학 원료인 합성가스를 제조함으로써 메탄의 원료화는 물론 온실가스 제거에도 기여할 수 있다. 또한 향후 대두될 탄소세 부과에 대하여 이산화탄소 이용 기술로 활용될 수 있다.

- 본 연구에서 일부 확인한 바와 같이 난분해성 온실기체인 PFC를 최고 100% 분해할 수 있기 때문에 이와 유사한 난분해성 오염가스를 분해 처리하는 데 활용할 수 있다.

- 메탄과 물의 반응에서 수소를 과량으로 생산할 수 있는 조건을 확립하였는데 이산화탄소와 함께 반응하는 경우보다 수소의 발생량이 200%이상이다. 이를 이용하면 미래 대체에너지인 수소의 경제적인 생산공정을 확보할 수 있을 것이다.

- 플라즈마 반응기는 전기만을 사용하는 청정공정으로 오염물질의 배출을 줄일 수 있어 화학산업의 발전에 크게 이바지할 것이다. 비록 전기를 사용하지만 플라즈마에 이용되는 에너지는 가열에 의한 에너지보다 적으며 반응공정에 따라 최대 50%까지 에너지를 절약하는 효과를 볼 수 있다.

- 메탄을 연료이외의 화학 원료로 사용할 수 있기 때문에 원유에만 의존하는 화학공업의 원료면에서 새로운 장을 열 수 있을 것이다.

- 촉매 제조시 산화, 환원 반응을 플라즈마를 이용하면 가열방법으로 제조하는 경우와 거의 동일한 효과를 가져올 수 있으며, 에너지는 50%정도로 줄고, 제조 시간도 30~50% 절약할 수 있었다. 이 방법을 이용하면 반응 분야 뿐 아니라 촉매 제조와 같은 고체 표면 처리 분야에도 다방면으로 활용할 수 있다.

- 플라즈마 반응에 촉매를 결합하여 생성물의 선택도를 제어함으로써 다양한 종류의 화학반응을 유도할 수 있다. 따라서 다양한 촉매를 개발함으로써 응용분야를 크게 확대할 수 있을 것으로 보인다.

S U M M A R Y

Title :

A RESEARCH ON THE DEVELOPMENT OF CHEMICAL PROCESS USING LOW TEMPERATURE PLASMA

Objectives :

Methane is the major component of natural gas and one of the possible alternative energy sources. Among all greenhouse gases, however, methane with CO₂ also contributes the most of man-made greenhouse effect. Any successive process development of a feasible utilization of both CH₄ and CO₂ will signify the achievement of double objectives of slowing down a buildup greenhouse gases in the atmosphere and better carbon resource utilization. CO₂ reforming of methane to synthesis gas has recently attracted considerable interest as one method of solving this objective. This process is very energy-extensive due to the high reaction temperature. A desirable alternative is the plasma methane conversion. Plasma methane conversion is very effective not only in that methyl radicals could be easily made by the high energy of plasma, but also in that various kinds of chemical reactions could be induced through the high energy. This method also overcomes the drawback of the high temperature required by conventional catalytic processes. There are usually two ways for plasma methane conversion. One is the indirect plasma methane conversion to liquid fuels or other chemicals by way of synthesis gas such as dry reforming, and the other is direct plasma methane conversion to more valuable hydrocarbons.

This study used a dielectric-barrier discharge to cause the reaction of methane to form synthesis gas as an indirect methane conversion process. For barrier discharge, one or both of the surfaces of two electrodes should be surrounded with dielectrics such as glass or alumina, so that direct discharge may not be occurred in the gap between the two electrodes under high voltage. The difference between dielectricities of gas and solid gives strong electric field to gas and high energy-level plasma may be generated. Numerous literatures can be cited to illustrate the many efforts to develop plasma methane conversion processes. Currently, research using nonequilibrium plasma is being done to convert methane into useful products such as

higher hydrocarbons, synthesis gas, and organic oxygenate liquid products. tio, feed position of each feed gases and geometry of reactor were changed variously.

Results :

IV. Results

- Effect of the power supply type on the reaction mechanism control and power efficiency

Through the comparison experiments of the several power supplies, it has been confirmed that the pulse power supply with the small pulse width is the most feasible economically. The maximum 50% of the energy consumption could be reduced using the pulse power supply. Also, it was found that the reaction mechanism could be controlled according to the type of the pulse and the voltage waveform. Presently several power supplies have been used for DBD, and AC power supplies have been more used than pulse power supplies. Therefore, it is expected that the results of this work will be used widely.

- 100% conversion of methane for the production of syngas

In case of the external heating a part of the reactor, the conversion of methane was 100% at about 300°C for the reaction between methane and CO₂. In that case it was confirmed that the reaction selectivity was 100% for H₂ and CO. It means that the most ideal reaction for the synthesis of the syngas is induced successfully. It appears that the success of the reaction resulted from the electrical and thermal properties of the dielectric materials. Further research is carrying out.

- Special condition for no CO₂ production for the synthesis of syngas

CO₂ production was a problem for the methane reforming reaction although the yield of H₂ and CO was increased and the production of the hydrocarbon was reduced in case of using water instead of CO₂. In this work a special condition of the power and feed for no CO₂ production was found. The yield of CO was greatly increased and the CO₂ production was lowered; therefore, it can be used as a new route for the syngas and hydrogen manufacture.

- Development of the control method of H₂/CO ratio of the syngas

The H₂/CO ratio is a very important factor for the manufacture of the syngas. Various compounds can be synthesized by controlling this ratio. In this work the

method for controlling the ratio of the syngas was developed. The production of the syngas with the wanted ratio is very important for the economy of the processing followed.

- Identification of pure methane decomposition mechanism

The main decomposition mechanism of methane could be seen through the plasma reaction experiments using pure methane. The products generated from the methane decomposition reaction were recycled and the reaction routes of those compounds were identified. By doing that, the reaction mechanism was prepared. The reaction mechanism can predict the main products of the methane decomposition reaction, the reverse reaction routes, and the equilibrium conversion of the reaction.

- Plasma catalytic reduction

It has been proved that as a reduction method of metal catalysts, the use of low temperature plasma is more economic and fast. This method, specially plasma catalyst reaction, allow much more simple reduction compared with conventional methods. In case of reducing metal catalysts using the conventional methods, the temperature of 300 ~ 700°C was used in a hydrogen atmosphere according to the kind of metals.

- Development of the high voltage and high frequency bipolar pulse power supply

The high frequency pulse power supply equipped with the special switch technology was developed to provide the most suitable power supply for the plasma chemical reaction with the cooperation of Korea Electrotechnology Research Institute. The power supply has the rising time of 200 ns, the pulse width of 2 μ s, the frequency of 2000pps; these capabilities are the first and the best in Republic of Korea. Presently this power supply is continuously performing the tests in our laboratory.

- Dielectric change as a function of the quartz temperature

The quartz used as a dielectric material of the reactor showed the special behaviour caused by the change of the material properties in the special thermal condition. It seems that the special behaviour is similar to pyroelectric and a new phenomenon. Also, it appears that the dielectric of the quartz was changed with the temperature. This is a new phenomenon in the area of the inorganic material. It is expected that a new phenomenon of the quartz property can be found.

여 백

C O N T E N T S

Chapter 1. Introduction	21
Section 1. Objectives of the research	21
Section 2. Necessity of the research	23
1. A viewpoint of technology	23
2. A viewpoint of industry & economics	27
3. A viewpoint of society & culture	27
Section 3. Scope & method of research	28
1. Effect of reactors and power supplies	28
2. Conversion of pure methane	31
3. Catalytic reaction	31
4. Oxidants variation and scale up test	32
Chapter 2. State of the Arts	35
Section 1. Plasma reaction	35
Section 2. Plasma-catalytic reaction	37
1. Necessity of catalyst	37
2. Applications of plasma-catalytic reaction	38
3. Problems and solutions	44
Section 3. Gliding arc plasma	45
1. Introduction	45
2. State of the arc of gliding arc plasma	46
Chapter 3. Results and Discussion	49
Section 1. Conversion of pure methane	49
1. Experiments using cylinder-wire type reactor	49
2. Experiments using spring electrode	59

Section 2. CO ₂ reforming of methane	63
1. Effect of dielectrics and electrode shape	63
2. Effect of feed position	73
3. Comparison of various power supplies	85
4. Effect of dielectric materials	135
Section 3. Plasma-Catalytic Reaction	153
1. Plasma-Catalytic Reaction using pure methane	153
2. Plasma-Catalytic Reaction of CO ₂ reforming of methane	165
3. Plasma assisted reduction	221
4. Preparation of catalysts for plasma reaction using sol-gel method	227
Section 4. Scale-up test	242
1. Experimental methods	242
2. Results	246
Section 5. Gliding arc plasma	267
1. Power supply	267
2. Reactors	267
3. Dissociation of methane using gliding arc	269
4. Dissociation of chlorocompounds using gliding arc	273
Chapter 4. Achievement	297
Section 1. Achievement of objectives	297
Section 2. Contribution of industry	298
Chapter 5. Possibilities of Other Applications	299
Chapter 6. Information of overseas technology collected within the research	301
Chapter 7. References	303

목 차

제 1 장 연구개발과제의 개요	21
제 1 절 연구개발의 목적	21
제 2 절 연구개발의 필요성	23
1. 기술적 측면	23
2. 경제.산업적 측면	27
3. 사회.문화적 측면	27
제 3 절 연구범위 및 방법	28
1. 반응기 및 전원의 영향	28
2. 순수 메탄 전환반응	31
3. 촉매반응	31
4. Oxidants 변화 및 scale up	32
제 2 장 국내외 기술개발 현황	35
제 1 절 플라즈마 화학반응	35
제 2 절 플라즈마 촉매반응	37
1. 플라즈마 반응에서 촉매의 필요성	37
2. 플라즈마 촉매반응의 응용분야	38
가. 메탄 개질 반응	40
나. NOx 제거	41
다. VOC 분해반응	42
라. Nano particle인 촉매 제작	43
마. 촉매 제조 및 표면처리	44
3. 문제점 및 해결 방안	44
제 3 절 Gliding arc plasma	45
1. 개 요	45
2. 국내외 기술개발 현황	46
가. 외국의 연구사례	46

나. 국내의 연구사례	47
다. 연구개발 사례에 대한 평가	48
제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과	49
제 1 절 순수한 메탄의 전환반응	49
1. Cylinder-wire형 반응기를 이용한 메탄의 전환반응	49
가. 실험	49
나. 실험 결과	50
2. 스프링형 내부전극을 이용한 반응기에서의 메탄의 전환반응	59
가. 실험	59
나. 실험결과	59
제 2 절 메탄을 이용한 이산화탄소의 개질반응	63
1. 스프링 전극 반응기에서 전극의 형태와 유전체의 영향	63
가. 실험	63
나. 실험 결과	63
2. 스프링 전극 반응기에서 feed 위치의 영향	73
가. 실험	73
나. 실험결과	73
(1) 일자형 반응기를 이용한 반응실험	73
(2) 가지달린 반응기를 이용한 반응실험	78
3. 전원의 종류에 따른 반응성 비교	85
가. 실험 장치	85
(1) 반응기	85
(2) power supply	85
(3) 실험 방법	89
(4) 계산 배경	89
나. 실험 결과 및 고찰	93
(1) 교류 전원을 이용한 실험	93
(가) 도입 기체 조성의 영향	93
(나) 인가전압의 영향	95
(다) 주파수의 영향	95
(라) 도입기체 유량에 따른 영향	99
(마) 반응기 geometry의 영향	106
(2) Bipolar pulse를 이용한 실험	115
(가) peak voltage의 영향	115

(나) frequency의 영향	115
(다) bipolar pulse에서 전압과 주파수 영향의 비교	123
(3) unipolar pulse를 이용한 실험	123
(가) 전압의 영향	123
(나) frequency의 영향	123
(다) 전압과 주파수 영향의 비교	129
(4) bipolar pulse와 unipolar pulse의 비교	130
4. 유전체 종류에 따른 메탄 전환반응 실험	135
가. 실험장치	135
나. 실험 결과	135
(1) 축전용량과 유전상수와의 관계	135
(2) 서로 다른 유전재료에 대한 영향	138
제 3 절 촉매를 이용한 반응실험	153
1. 순수 메탄 전환반응에 있어서 촉매반응 실험	153
가. 촉매 성능 실험	153
나. 백금촉매 실험 결과	153
2. 메탄의 이산화탄소 개질반응의 촉매반응 실험	165
가. 촉매의 종류에 따른 반응실험	165
나. Ni/Al ₂ O ₃ 촉매를 이용한 반응실험	171
(1) 실험장치 및 방법	171
(가) 촉매 제조	171
(나) Catalysts characterization	171
(다) 실험장치	178
(라) 분석	178
(2) 실험 결과 및 고찰	182
(가) 촉매가 없는 경우의 CO ₂ 개질반응	182
(나) 촉매를 사용한 경우의 CO ₂ 개질반응	193
(다) 촉매의 가열을 이용한 CO ₂ 개질반응	204
3. 플라즈마를 이용한 촉매 환원	221
가. 플라즈마 촉매환원의 개요	221
나. 실험방법	222
다. 실험 결과	222
(1) 백금 촉매를 이용한 플라즈마 촉매환원 실험결과	222
(2) 코발트 촉매를 이용한 플라즈마 촉매환원 실험결과	225
4. Sol-gel법을 이용한 플라즈마 반응용 촉매 제조	227
가. 실험장치 및 방법	227

나. Pt/Al ₂ O ₃ 촉매의 실험결과	228
다. Pt/TiO ₂ 촉매의 실험결과	235
라. 기타 촉매	236
제 4 절 반응기 scale-up 실험	242
1. 실험 장치 및 방법	242
가. 이산화탄소를 이용한 메탄전환반응	245
나. 산소를 이용한 메탄전환반응	245
다. 물을 이용한 메탄전환반응	245
2. 실험결과 및 고찰	246
가. 이산화탄소를 이용한 메탄전환반응	246
나. 산소를 이용한 메탄전환반응	254
다. 물을 이용한 메탄전환 반응	262
제 5 절 Gliding arc plasma	267
1. 플라즈마 발생기	267
2. 반응기	267
3. 글라이딩 아크 방전을 이용한 메탄 분해반응	269
가. 실험장치 및 방법	269
나. 실험 결과	269
4. 글라이딩 아크 방전을 이용한 유기염소화합물 분해	273
가. 전하율 및 에너지 계산 방법	273
나. 글라이딩 아크 발생을 위한 반응기 선택	275
다. 글라이딩 아크를 이용한 CHCl ₃ 분해실험	279
(1) 전압, 전류 및 전력파형	279
(2) 초기농도 및 공급유량의 영향	279
(3) 입력 주파수의 영향	279
(4) 에너지 효율 비교	283
(5) 생성물 분석	283
라. 글라이딩 아크를 이용한 CCl ₄ 분해실험	287
(1) 전압, 전류 및 전력파형	287
(2) 초기농도 및 공급유량의 영향	287
(3) 입력 주파수의 영향	291
(4) 에너지 효율 비교	291
(5) 생성물 분석	291

제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도	297
제 1 절 목표 달성도	297
제 2 절 관련분야에의 기여도	298
제 5 장 연구개발결과의 활용계획	299
제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보	301
제 7 장 참고문헌	303

여 백

제 1 장 연구개발과제의 개요

제 1 절 연구개발의 목적

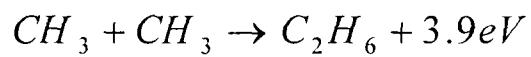
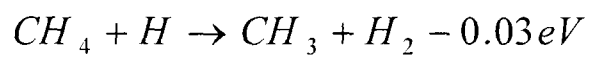
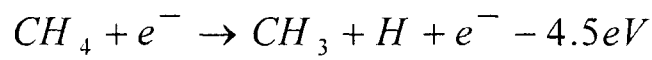
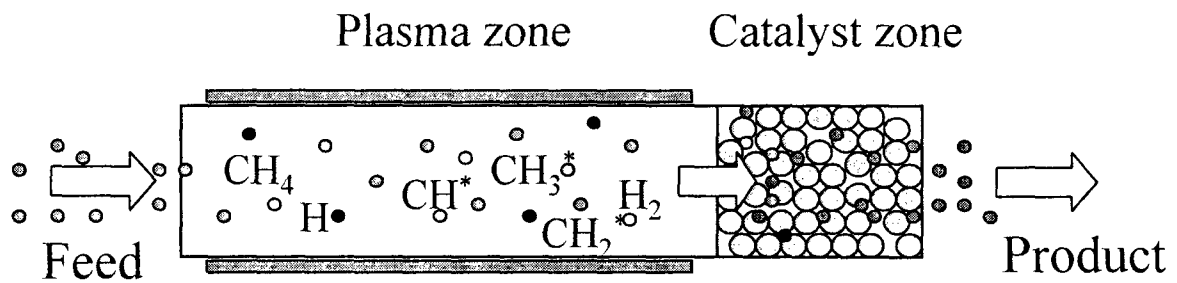
지난 20세기에 화학공업은 비약적인 발전을 하였으며, 인류의 삶의 질을 높이는 데에 지대한 공헌을 하였다. 이는 화학공업을 통하여 회분식공정이 연속공정으로 대체되면서 화학물질들이 대량으로 생산될 수 있었기 때문이다. 하지만 현재 화학공업은 기술적으로 포화되어 있을 뿐 아니라, 새로운 개념의 화학공정의 정립을 필요로 하고 있다. 즉, 최근의 화학공업은 새로운 형태의 반응을 필요로 하고 있다. 이러한 관점에서 본 연구에서 추진하고자 하는 플라즈마 및 촉매를 이용한 반응공정은 화학공업분야에 새로운 이정표를 제시할 것으로 예상된다.

화학공업의 주 원료인 원유가 고갈되면 이를 매장량이 풍부한 천연가스나 석탄이 대신하게 된다. 따라서 기존에 원유를 원료로 사용하는 화학공장들의 공정을 그대로 이용하기 위해서는 천연가스를 반응성이 높은 적당한 원료로 변환하는 과정이 필요하다. 즉, 메탄을 반응시켜서 C2 혹은 C3 화합물로 변환만 시키면 거기서 각종 화학공업의 원료를 쉽게 만들어낼 수 있다. 지금까지는 이를 위하여 촉매만을 사용한 반응을 많이 연구하였지만, 전환율이 매우 낮아서 실용화를 하는 데에 한계에 부딪혀 있다. 따라서 전환율을 높일 수 있는 획기적인 반응방법의 개발이 절실히 요구되며 경제적인 공정이 개발되는 경우 화학공업이 갖는 시장규모를 고려하면 그 의미는 지대하다 할 것이다.

그 해결책의 하나로 최근 플라즈마를 이용하는 연구가 선진국을 중심으로 급격히 진행되고 있다. 많은 연구가 진공하에서 플라즈마를 발생시켜서 메탄을 전환하는 방향으로 이루어지고 있는데 이는 진공하에서 플라즈마의 밀도가 높으므로 반응성이 높기 때문이다. 하지만 진공하에서는 단위질량의 공급물을 반응시키기 위하여 반응기의 크기가 매우 커져야 하므로 상업화를 하기에 어려움이 있다.

화합물중에는 다른 물질로 변환시키기 위한 활성화에너지가 매우 높아서 고온 및 고압에서 반응을 시켜야 하는 것들이 많이 있다. 플라즈마는 높은 에너지를 갖고 있으며 다른 물질에 에너지를 쉽게 전달하는 특징을 갖고 있기 때문에 반응성이 낮은 화합물질도 이러한 플라즈마의 특성을 이용한다면 쉽게 변화시킬 수 있다. 예를 들면, 천연가스의 주성분인 메탄도 활성화에너지가 높으므로 반응을 시키기 매우 어려운 물질중의 하나이나, 메탄이 플라즈마상태로 되면 쉽게 여러 가지 반응이 일어난다.

본 연구에서는 새로운 개념의 반응 공정으로써 플라즈마의 반응성과 기존의 촉매의 특성을 살려서 반응성이 낮은 화합물을 쉽게 변환시킬 수 있으며(그림 1-1) 또한 경제성 있는 공정을 개발하고자 한다. 경제성 있고 상업적 가치가 있는 반응공정을 개발하기 위해서는 진공보다는 상압 혹은 그 이상의 압력에서 플라즈마와 촉매와의 결합이 필수적이며 이러한 공정을 메탄전환반응이나 메탄올 합성에 응용하여 그 성능을 입증하고자 하였다.



.....

그림 1-1. 플라즈마 촉매 반응의 개념도

제 2 절 연구개발의 필요성

1. 기술적 측면

플라즈마는 물질의 제 4의 상태로 정의되는 특수한 상태의 기체이며, 플라즈마 기술은 산업 전 분야에 걸쳐 응용되고 있는 핵심 기술로서, 전기·전자, 기계, 물리, 화학 등의 전 분야의 기본 지식이 요구되는 기초 기술이다.

플라즈마 및 촉매를 이용하여 새로운 화학반응기를 개발하는 것은 화학공학에 있어서 매우 중요한 전환점을 제시할 것이다. 기존의 촉매 반응이 갖고 있는 한계점을 극복하고 새로운 화학반응의 패러다임을 제시할 수 있다.

화학적으로 매우 안정된 화합물을 반응시킬 경우에 고온, 고압하에서 반응이 일어나는데, 이 경우에는 온도를 높이기 위한 에너지가 많이 필요하고, 고압에 견딜 수 있는 반응기의 재질을 선택하는 것이 문제이다. 하지만 플라즈마에 의해서 생성된 라디칼이 촉매의 표면에서 반응을 하게되면, 저온 상압하에서 반응을 시킬 수 있게 되므로, 에너지를 절약할 수 있으며, 저가의 재료를 사용하여 반응기를 제작할 수 있으므로 매우 경제적이다. 이를 위하여 본 연구에서는 우선적으로 천연가스의 대부분을 차지하고 있는 메탄을 이용하여 보다 부가가치가 높은 메탄올 등을 합성하거나, 에틸렌 등의 higher hydrocarbon으로 직접 전환하는 반응을 중점적으로 연구하였다.

플라즈마 기술의 특징으로는 플라즈마의 높은 에너지를 에너지원으로 사용할 수 있는 많은 응용기술이 있다는 점이다. 현재 많이 응용되는 분야는 전자재료분야, 환경분야, 용접, 용융, 코팅 등이 있다. 고온 플라즈마는 용접이나 용융, 소각 등 매우 높은 온도를 필요로 하는 공정에 사용된다. 저온 플라즈마는 이온화된 정도가 낮은 상태로서 CVD, diamond-like carbon film, polymer 코팅 등의 코팅분야, 고분자 중합, 생약학 및 광학 등의 분야에서 많이 사용되고 있다. 이와 같이 플라즈마 기술은 산업 전반에 걸쳐 다양한 응용이 이루어지고 있어 분야에 따라서 이미 많은 연구가 이루어졌거나, 이루어지고 있는 필수 기본 기술로 발전하고 있다.(그림 1-2) 이러한 플라즈마 기술의 연구 필요성은 논의의 여지가 없으나 현재 일부 응용분야를 제외하고는 국내에서 개발된 기술이 거의 없기 때문에 기초적인 플라즈마의 특성 연구 및 이를 이용한 응용 연구가 절실히 필요한 시점이다. 이들 응용분야 중에서 플라즈마 응용분야 중 화학반응 기술은 저온 플라즈마를 이용하여 기존의 방법으로 반응이 어려운 물질들을 반응시키거나 난분해성 화합물을 분해하거나 혹은 기존의 화학반응을 대체하기 위한 기술이다. 그러나 이 분야의 연구는 다른 응용분야에 비해 거의 연구가 이루어지지 않고 있는 실정이다.(그림 1-3)

플라즈마의 높은 에너지를 이용하면 주로 고온을 필요로 하는 화학반응을 쉽고 경제적으로 수행할 수 있다. 따라서 본 기술은 다양한 형태의 플라즈마에 대한 기초 지식을 바탕으로 복잡한 메커니즘을 가지는 화학반응을 원하는 방향으로 유도할 수 있는 방법 및 그 공정을 개발하는 것을 내용으로 하고 있으며 이는 플라즈마 응용의 한 분야로서 향후 기술 우위를 점할 수 있는 유리한 기술로 판단된다.

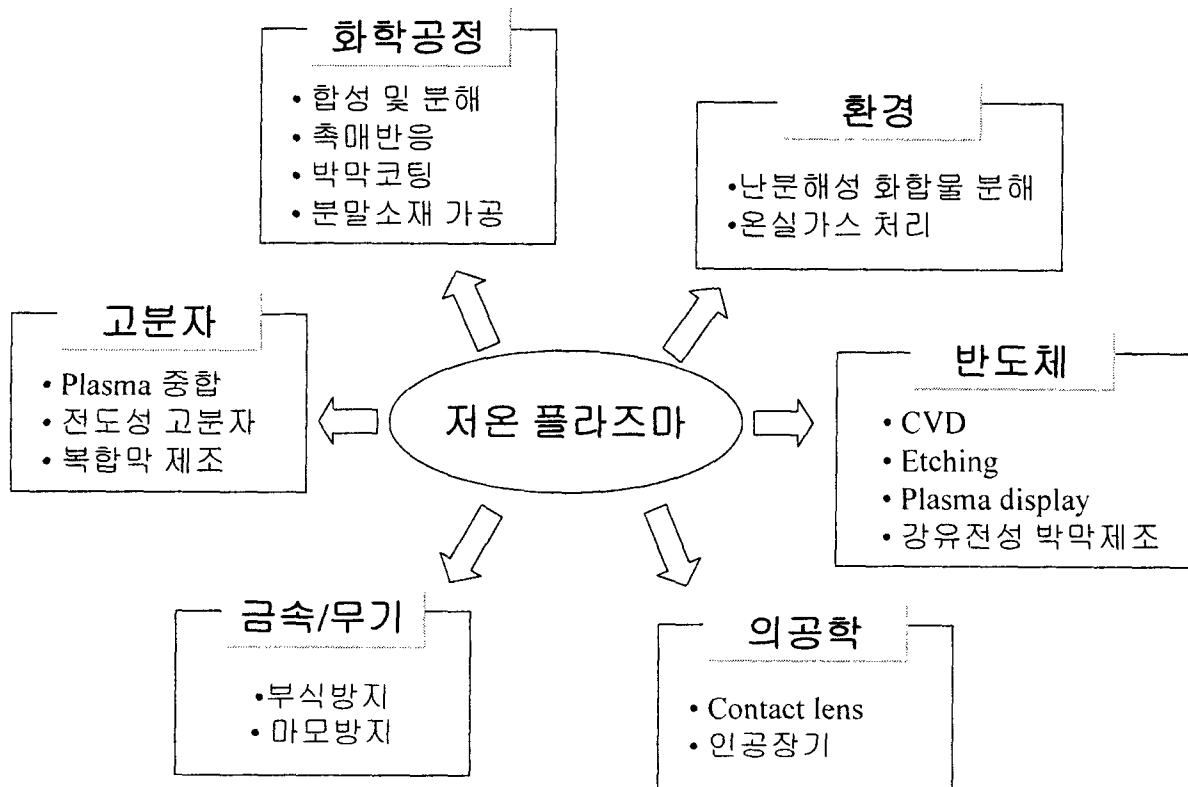


그림 1-2. 저온 플라즈마의 응용분야

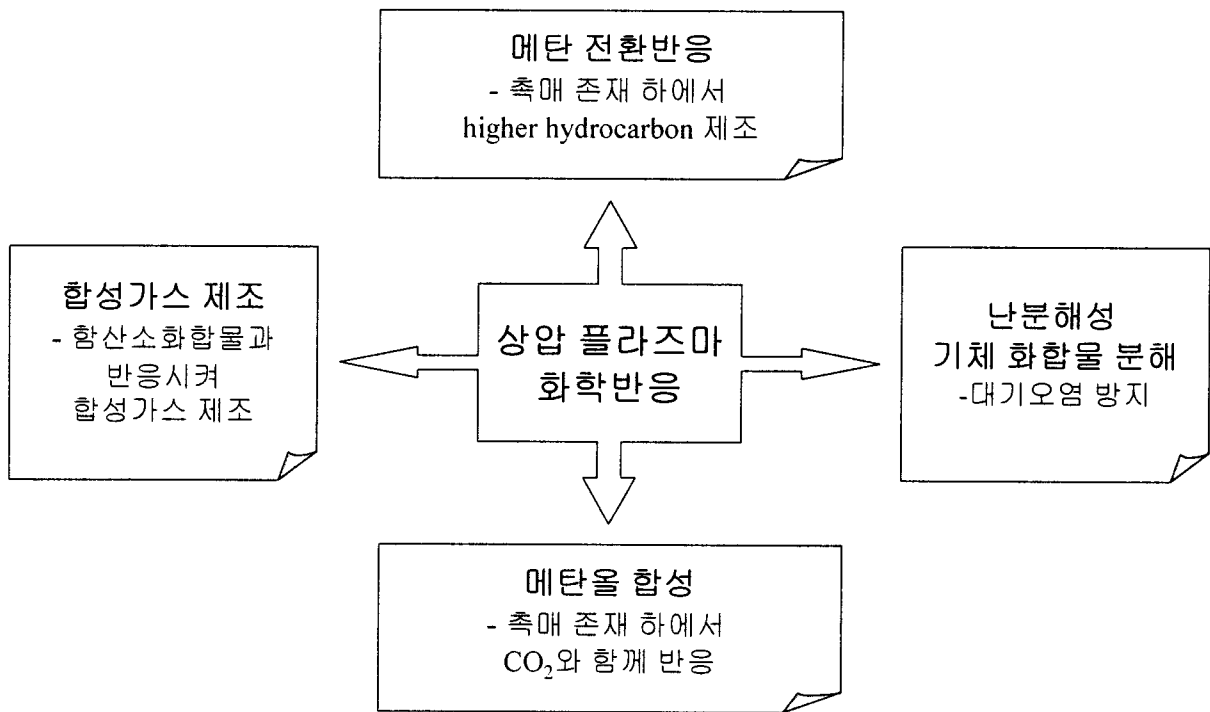


그림 1-3. 상압플라즈마를 이용한 화학반응의 종류

플라즈마 화학반응 기술에 있어서 가장 중요한 핵심은 원하는 반응에 적합한 형태의 에너지를 제공하는 적절한 플라즈마를 찾고 이를 이용하여 경제적으로 화학반응을 유도하는데 있다. 특히 상압 저온 플라즈마 기술은 화학반응을 유도하는데 가장 적합한 것으로 판단되고 있으며 이를 촉매반응과 연계하여 중점적으로 연구한다면 다양한 화학반응을 경제적으로 수행하는데 큰 역할을 담당하게 될 것이다.

플라즈마는 발생방법에 따라 다양한 형태의 플라즈마를 생성할 수 있고 이를 각각 다른 용도로 사용할 수 있다는 점이 특징이다. 화학반응에 있어서 현재 이용 가능한 형태의 플라즈마로는 발생 방법에 따라 저압 glow discharge, 저압 microwave discharge, 상압 corona 및 barrier discharge 등이 있는데 이들 각 방법은 이미 응용 분야에 따라서 많이 이용되고 있기 때문에 발생장치 및 기본 장비의 수급에는 큰 문제가 없는 상태이나 이들 가운데 원하는 화학반응에 적합한 단독 혹은 복합 플라즈마를 선택하고 반응의 생산성 및 수율을 향상시키기 위한 기초 기술과 공정기술을 접목하여 실용 가능한 공정을 개발하는 것이 향후 중점적으로 연구될 과제다. 다시 말해서, 플라즈마 화학반응공정 개발은 일단 원하는 반응기구에 가장 적합한 형태의 플라즈마를 선정하고 원하는 전환율 및 수율을 얻을 수 있는 가능한 다양한 촉매를 포함하는 공정을 구성하고 설계한 뒤, 고압의 전원을 사용하는 플라즈마의 안정성을 고려하여 쉽게 이용할 수 있는 공정의 선택이 이루어져야 한다.

플라즈마 기술은 산업 전반에 걸쳐 다양한 응용분야를 가지는 기술이기 때문에 그 중요성은 충분히 인식되고 있으나, 응용 분야별 플라즈마 source가 모두 다르고 특성이 또한 다르기 때문에 어느 한 특정한 플라즈마 기술을 이용하여 공정을 개발하는 경우에는 많은 시행착오와 연구가 수반되어야 한다. 따라서 플라즈마 기술 전반에 걸친 know-how의 축적은 이러한 시행착오를 최소화시켜 단 시간 내에 가시적인 결과를 도출할 수 있는 중요한 요소가 된다.

화학반응에서 촉매의 선택이 매우 중요하듯, 플라즈마 반응에서는 플라즈마의 형태 및 반응기의 구조가 매우 중요한 변수가 된다. 이는 기본적으로 많은 경험을 통한 database가 확립되어 있어야만 시행착오를 최소화할 수 있는 중요한 문제로서 기존의 플라즈마 연구 경험 및 성과 등은 매우 중요한 핵심 기초기술이 될 것이다. 본 연구실에서는 지난 수년간의 연구를 통하여 각 종류의 플라즈마의 특성 및 반응 메커니즘에 관한 know-how 및 database가 풍부하게 갖추어져 있으며 이를 바탕으로 최대한 단시간 내에 상압 플라즈마 반응 공정을 개발할 수 있을 것으로 판단된다.

기존에 여러 형태의 촉매와 플라즈마를 사용하여 화학반응을 유도하였는데 몇몇 반응들은 플라즈마의 에너지만으로 반응을 유도할 수 있는 경우도 있었으며, 추가적으로 선택도 및 전환율의 향상을 꾀하기 위하여 플라즈마와 촉매반응을 연계하여 반응할 경우, 40% 이상 향상된 선택도를 얻을 수 있었다. 따라서 플라즈마 반응에의 촉매의 이용은 향후 연구되어야 할 매우 중요한 과제라 할 수 있다. 실제로 플라즈마 화학반응에 있어서 가장 문제가 되는 부분이 반응 생성물의 선택도 문제로서, 이를 해결하기 위한 대안으로서 촉매의 이용은 매우 중요한 해결 방안으로 판단된다. 본 연구에서는 이러한 필요성을 인

식하고 여러 촉매를 이용한 실험을 수행한 경험을 바탕으로 이를 수정, 보완하여 응용함으로써, 선택도 및 전환율의 향상을 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

현재 플라즈마 화학반응을 이용하여 머지 않은 장래에 큰 효과를 낼 수 있는 연구로는 화학원료 측면에서 부존 자원인 CH_4 를 변환시켜 기초 화학원료를 합성하는 것과, 환경적인 측면에서 큰 문제가 되고있는 CO_2 를 변환시켜 유용한 자원으로 전환하는 공정을 개발하는 것이다. 또한 플라즈마 화학반응은 합성 뿐 아니라 분해반응도 광범위하게 이용할 수 있는 기술로써 염색폐수와 같은 난분해성 화합물을 분해하는데도 직, 간접적으로 응용할 수 있는 기술이다. 따라서 플라즈마 화학반응은 기존 방법으로 처리하기 어려운 물질들을 비교적 쉽게 전환시킬 수 있다는 장점을 가지고 있어, 향후 물질에 따라 새로운 공정을 설계함으로써 화학산업의 여러 방면에 응용할 수 있다.

2. 경제.산업적 측면

우리나라의 경제에서 화학공업이 차지하는 비중은 약 19%정도로 매우 크다. 따라서 화학공업의 발전은 우리나라 경제의 발전과 직결된다. 이러한 화학공업에서 새로운 반응 공정의 개발이 우리나라 경제 및 산업에 미치는 영향은 지대하다.

플라즈마를 이용한 화학반응 기술은 그 응용분야가 다양하기 때문에 상용 공정기술이 개발된다면 이를 바탕으로 다양한 공정을 개발, 이용할 수 있기 때문에 상압플라즈마 공정의 개발은 경제, 산업적으로 실로 큰 파급효과를 얻을 수 있다. 대표적인 응용공정으로 천연가스의 주성분인 메탄의 전환반응을 들 수 있으며 안정한 화합물의 하나인 이산화탄소의 전환반응, 배가스 control 등이 있다.

우리나라는 대부분의 에너지 및 자원을 외국에서 수입하고 있다. 그 중에서 원유의 수입량이 차지하는 비중이 매우 크다. 특히 천연가스는 저온 액화를 시킨 후에 수송을 해야 하므로 천연가스 산지에 비해서 가격이 매우 비싸다. 현재 계획중에 있는 시베리아 천연가스 수송 파이프라인이 완성되면 비교적 싼 가격의 천연가스를 공급받을 수 있게 되고, 고갈되어 가는 원유를 대체할 것으로 기대되는 천연가스를 화학공업의 원료로 전환할 수 있는 경제적인 공정을 개발한다면, 우리나라 화학공업의 발전에 크게 기여할 수 있을 것으로 판단된다.

3. 사회.문화적 측면

과학기술의 발달은 인류의 삶의 질을 향상시키는 데에 이바지해야 한다. 플라즈마를 이용한 반응기술을 통하여 인류가 쾌적한 삶을 살아가는 데 기여할 수 있다. 예를들면, 지구온난화의 주범인 메탄과 이산화탄소를 화학원료로 전환하여 부가가치가 높은 제품을 만듦으로서 사회적으로 크게 문제되고 있는 환경문제를 새로운 각도에서 해결할 수 있는 방안을 제시할 수 있다. 메탄이나 이산화탄소 뿐 아니라 global warming potential이 가장 큰 것으로 알려지고 있는 PFC와 같은 난분해성 배가스를 제어할 수 있으며, 간접적으

로 플라즈마 기술을 이용하면 난분해성 폐수의 처리가 가능하므로 환경오염 방지 측면에서는 물론, 산업계에서 겪고 있는 어려움도 해결하여 산업발전에 기여할 수 있을 것이다. 또한 플라즈마 화학반응 공정은 청정공정으로서 반응과정에서 오염물질의 배출을 최대한 억제할 수 있어 환경오염 산업으로 인식되고 있는 화학산업의 기존 이미지를 쇄신하는데 크게 기여할 수 있을 것으로 기대된다.

제 3 절 연구범위 및 방법

본 연구는 저온 플라즈마 및 화학 촉매를 이용하여 상압에서 선택적 화학반응을 일으킬 수 있는 새로운 개념의 상압 플라즈마 촉매 반응기 및 반응공정을 개발하는 것이 목적이다. 이 목적을 달성하기 위하여 본 연구에서는 아래 그림 1-4에 나타낸 것과 같이 4개의 개별 목표를 설정하고 각각 독립적으로 연구를 수행하였다. 이를 통하여 최종적으로는 반응시스템을 최적화하게 된다. 반응 시스템은 메탄과 이산화탄소의 반응을 기본반응으로 선택하였다. 이 반응의 중요성은 메탄 및 이산화탄소가 모두 중요한 온실기체라는 점과 그 배출량이 많다는데 있다. 이 반응을 이용하여 합성가스 등을 만드는 경우 두 가지 목적을 한꺼번에 달성하는 경우가 되는데, 그 하나는 온실가스 감축이며 또 하나는 천연가스의 활용기술 개발이다. 또한 이와 더불어 이산화탄소 대신 사용 가능한 경제적인 oxidants를 이용함으로써 원하는 반응 생성물을 얻을 수 있도록 연구를 진행하였다.

각각의 축은 반응기체와 촉매, 전원과 반응기이다. 그림의 각 화살표는 각각 다른 화살표와 연결될 수 있으며 매우 다양한 경우의 수가 성립되게 된다. 본 연구에서는 이 많은 경우의 수를 효과적으로 검증하고 결과를 축적하기 위하여 다음 그림 1-5에서 나타낸 방법으로 세부 연구를 진행하였다. 방법론 역시 네 개의 큰 축을 이루고 있으며 각각 독립적으로 진행되었다.

1. 반응기 및 전원의 영향

가장 먼저 확인한 내용이 반응기의 모양 및 재질, 전극의 재질 및 형태에 관한 영향을 알아본 것이다. 반응존의 길이, dead volume, cooling 등의 변수를 실험하였다. 전체의 일관성 및 재현성을 위하여 반응기의 고정은 매우 중요한 것으로서 본 연구에서는 만들기 쉬우면서도 재현성이 우수한 코일형태의 내부전극을 이용하였으며 외부전극으로는 부분방전의 영향을 없애기 위하여 은을 코팅하여 사용하였다.

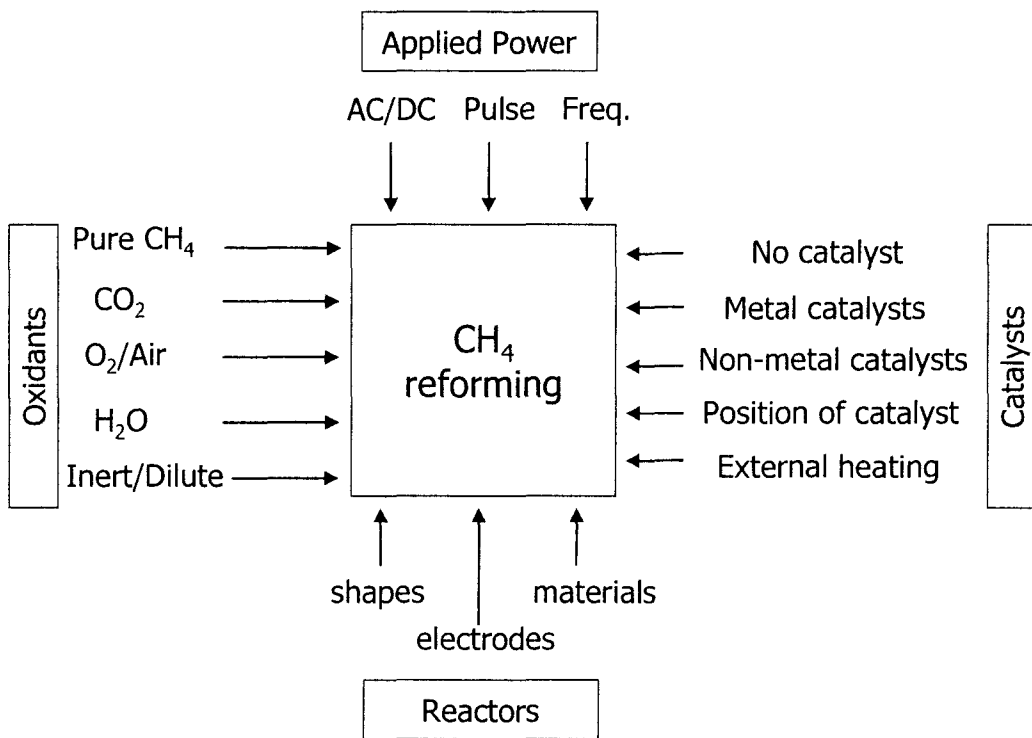


그림 1-4. 연구개발 추진 전략

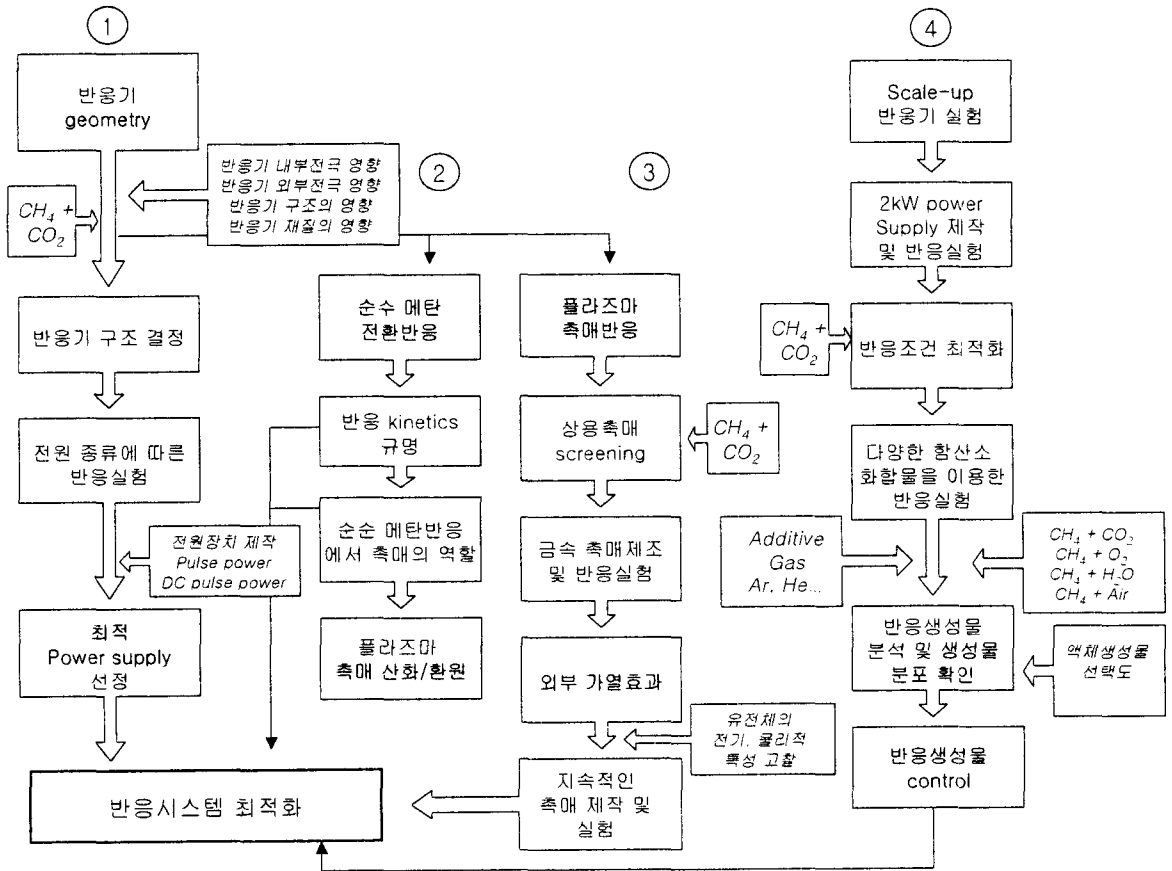


그림 1-5. 연구 추진 방법

반응물의 유량 및 조성에 따른 반응성, 합성가스의 조성 조절을 위한 flow pattern 변화, 전기장 외부에서의 자기장의 영향 등의 실험을 통하여 전환율 및 선택도를 향상시켰다. 또한 feed flow의 pattern을 변화시킴으로써 생성물인 합성가스의 비를 자유로이 조절할 수 있음을 알 수 있었는데 반응물의 도입 path를 조절함으로써 광범위한 영역에서 H₂/CO ratio를 제어할 수 있었다. 기존에 이 비율을 변화시키는 방법으로는 도입 원료의 비율을 바꾸는 방법이 유일하였으나 본 연구에서는 반응기의 구조를 변화시켜 동일한 feed 조건에서도 원하는 조성의 합성가스를 제조할 수 있도록 하였다. 이를 통하여, 또한, 어느 정도의 반응 메커니즘을 파악할 수 있었는데, methyl radical 및 산소 radical의 상호 synergic effect를 규명할 수 있었다.

다음으로 전원의 종류에 따른 반응의 영향을 알아보기 위하여 여러 가지 전원을 제작, 구매하여 반응실험을 수행하였다. 사용한 전원의 종류는 고주파 AC전원, 두 가지 형태의 bipolar 펄스 전원, unipolar 펄스 전원, 상용주파수의 고전압 교류전원 등이 있다. 배리어 플라즈마는 전극간의 공간에 유전체가 존재하여 두 전극의 직접 접촉이 없기 때문에 일반적으로 직류전원을 사용하면 하전입자가 극쪽으로 축적되는 wall charge 현상이 나타나므로 주로 교류전원을 이용하였다. 그러나 교류전원은 지속적으로 에너지가 공급되는 대신에 전류의 흐름이 너무 작아 원하는 반응이 일어나지 않을 수 있는 문제가 있다. 따라서 다양한 종류의 펄스 발생기를 이용하여 펄스의 효과를 알아본 결과 펄스를 이용하면 일반 고주파 교류보다 훨씬 경제적인임을 확인할 수 있었다. 이 과정에서 전기연구원과 함께 새로운 펄스파워발생기를 제작하는 결과를 얻었다.

2. 순수 메탄 전환반응

또 다른 방법으로서 순수 메탄 전환반응을 병행하였다. 순수한 메탄을 higher hydrocarbon으로 전환시키는 방법으로써 메탄 이외에는 반응물이 없으므로 반응 메커니즘을 규명하는데 유리하다. 가장 먼저 메탄의 분해반응에 관한 kinetics를 규명하기 위하여 생성물로 생성되는 hydrocarbon들의 반응을 고찰하였으며 메탄 분해반응에서 생성되는 생성물을 각각 feed로 사용하여 다시 이들 화합물의 반응 경로를 파악하는 방법을 이용하여 메탄의 분해 기구를 제시하였다.

순수 메탄 전환반응에서 촉매의 효과를 알아보기 위하여 다양한 금속촉매를 (Mn, Mo, Co, Ni, Fe, Pt) 제조하여 메탄의 분해반응 실험을 수행하였다. Co, Ni, Fe 촉매가 전환율이 상대적으로 높게 나타났으며 실험 결과 가장 특이한 점은 Ni과 백금 촉매를 사용하였을 때 촉매를 사용하지 않은 경우보다 좋은 결과를 얻을 수 있었다.

이와 더불어 순수 메탄의 촉매 반응실험 중, 촉매를 제조하는 과정에서 필수적인 산화, 환원 과정을 플라즈마를 이용하여 수행할 수 있음을 발견하였으며, 이를 실험을 통하여 입증하였다.

3. 촉매반응

순수한 메탄의 촉매반응과 병행하여 이산화탄소를 이용한 메탄 개질 반응에서 촉매를 이용하여 생성물의 선택도를 제어하는 연구를 수행하였다. 다양한 종류의 상용촉매를 사용하여 실험하였고, 여러 종류의 금속촉매를 본 실험실에서 직접 제조하여 반응실험을 하였다. 기존의 상용 금속촉매(Cu-Zn, Cu-Cr, ..)등을 이용한 경우 선택도의 변화가 약간은 생기지만 큰 변화가 아니어서 본 실험실에서 제조한 촉매를 실험에 이용하였다. Ni, Cu, Co, Fe, Mn 등의 금속촉매를 알루미나에 담지시킨 촉매를 제조하였다. 그 중 Ni 촉매를 이용한 실험을 다양하게 변화시키며 실행하였고, 이 과정에서 메탄 및 이산화탄소의 전환율이 100%가 되는 실험 조건을 발견하였다. 이때의 생성물은 순수한 합성가스였으며 다른 생성물이 없는 이상적인 반응이었다. 800℃ 이상의 온도에서는 Ni 촉매만으로 100%의 메탄 전환율을 얻을 수 있으나 본 연구에서는 플라즈마와 반응기의 외벽을 300℃내외의 온도로 가열한 경우 동일한 결과를 얻을 수 있음을 발견하였다. 이 경우 에너지는 가열로만 반응시키는 경우의 70% 정도였으며 30%이상 에너지 절약효과를 가져오게 된다. 이 현상은 유전체를 quartz로 사용한 경우만 발생하는데 이는 quartz의 물성이 특정 조건에서 변화를 일으키면서 생기는 현상으로 판단된다. 초전성과 유사한 거동을 하는 것으로 판단되는 이 현상은 지금까지 quartz에 대해 보고된 바 없는 것으로써 온도에 따른 quartz의 유전성이 변하기 때문으로 해석되며, 앞으로 좀더 심도 있는 연구를 진행할 예정이다.

4. Oxidants 변화 및 scale up

전술한 추진 방향과 병행하여 규모가 큰 반응기를 제작하여 반응실험을 병행하였다. 전원은 2kW 용량의 펄스전원을 이용하였으며 이 반응기를 이용하여 여러 실험을 체계적으로 수행하였다.

실험 초기 이 형태의 반응기를 이용하면 고농도의 오존을 제조할 수 있음을 또한 확인하여 새로운 형태의 오존발생기로 응용하기도 하였다. 오존은 공업적으로 많은 용도를 가지는 중요한 기체중 하나이다.

메탄과 이산화탄소의 실험을 기준으로 반응 조건을 확보하고 이를 바탕으로 inert 기체와 dilute 기체의 도입에 따른 반응 결과를 알아보았고 다음으로 산소함유물질을 바꾸어 가면서 반응 생성물의 변화에 대해 고찰하였다. 산소를 함유하면서 원료가격이 저렴한 물질로는 이산화탄소 외에 산소, 물, 공기 등이 있다. 메탄과 산소와의 반응을 유도하는 경우에도 소량 포함되어있는 질소나 수소 등에 영향을 받아 반응기구가 달라지게 된다.

이산화탄소대신 산소를 이용하는 경우에는 합성가스의 비는 큰 변화가 없으나 액상생성물의 양이 현저하게 늘어나는 것을 확인할 수 있었다. 이는 활성이 강한 산소원자가 메탄과 비탄성 충돌을 하여 반응생성물로 acetic acid, methanol, formic acid, formaldehyde 및 H₂O를 생성하기 때문으로 판단된다.

메탄과 이산화탄소의 반응의 경우 합성가스인 H₂/CO 비는 약 1을 유지하지만 메탄과

수증기를 반응시키는 경우에는 비가 5 이상인 경우가 대부분이며, 조건에 따라서는 10 이상 되는 생성물도 얻을 수 있었다. 이는 수소의 수율이 높음을 의미하는데 이 방법을 이용하면 경제적인 수소제조 공정의 개발도 가능하다.

메탄과 물의 반응에서 생성물 중에 CO_2 가 있음을 볼 수 있는데 CO_2 의 생성은 CO 의 수율을 떨어뜨리는 역효과를 낳게되는데 특정 조건에서 CO_2 의 생성을 완전히 배제할 수 있음을 찾아내었다. 이 결과로부터 전원 조건에 따라 생성되는 라디칼이나 이온의 에너지가 달라져서 다른 메카니즘으로 반응이 진행된다는 사실을 알 수 있었다.

여 백

제 2 장 국내외 기술개발 현황

제 1 절 플라즈마 화학반응

지금까지 플라즈마를 이용한 화학반응 공정은 반도체 산업을 중심으로 많이 이용되어져 왔다. 특히 CVD나 다이아몬드 코팅 등의 박막 형성용으로 플라즈마가 사용되고 있으며 많은 상용 공정이 운영되고 있는 상태이다. 그러나 박막 코팅용 공정은 진공에서 조업되는 저압 플라즈마를 이용하고 있으며 공정의 특성상 저압 공정이 큰 문제가 되지 않기 때문에 glow 방전을 중심으로 가장 많은 연구가 되어있는 상태이다.

반면, 플라즈마를 이용한 화학반응 공정은 현재까지 상용화되어 사용되고 있는 것이 없는 상태이다. 화학반응의 특성상 생성물의 수율이 중요시 되므로 진공하에서의 조업이 화학반응에는 적당하지 않기 때문에 화학반응을 위해서는 상압 플라즈마의 이용이 필수적이다. 상용되고 있는 대표적인 것으로서 오존 발생기가 있으며 그 이외의 용도로 상업화된 공정은 거의 없는 상태이다. 최근들어 환경오염 방지의 일환으로 PFC 제거용 플라즈마 반응기가 미국을 중심으로 판매되기 시작했으며 국내의 몇몇 업체 및 연구소에서도 이의 연구가 시작된 상태이다.

현재 가장 많은 연구가 진행되고 있는 분야로는 천연가스의 활용을 목적으로 메탄의 분해반응에 관련된 연구이다.

천연가스는 그 매장량이 막대하고 또한 광범위한 지역에 분포하고 있기 때문에 매우 유용한 자원중 하나이다. 따라서 천연가스를, 특히 메탄을 액체연료 또는 화합물과 같은 보다 유용한 물질로 전환시키려는 연구가 활발히 진행되고 있다. 그러나, 메탄은 포화탄화수소로서 매우 안정한 물질이기 때문에 이러한 유용한 화합물로의 전환에는 많은 어려움이 있다.

천연가스는 합성가스를 거쳐 액체연료 또는 화합물로 전환되거나 C2탄화수소 또는 메탄올로 직접 전환될 수 있다. 오늘날 상업적으로 운전되는 대부분의 천연가스 전환 과정은 천연가스를 수증기 개질(stream reforming)에 의해 합성가스로 전환한 후, 이를 중간체로서 이용하여 메탄올이나 가솔린을 합성한다. 천연가스의 수증기 개질 반응은 대량의 에너지를 필요로 하는 흡열반응으로서 800°C이상의 고온에서 이루어지며 실제로 유용한 액체연료를 만들기 위해서는 합성가스로부터 메탄올 등을 합성하는 또 다른 공정이 필요하다. 따라서, 이러한 문제점들을 극복하기 위해 현재 합성가스를 경유하지 않고 메탄올을 직접 전환시키는 기술에 대한 광범위한 연구가 진행되고 있다. 이러한 메탄의 직접 전환에 대한 연구는 산화 이량화(oxidative coupling)를 이용하는 방법, 열 분해법(pyrolysis) 및 플라즈마를 이용하는 방법 등 다양한 방향에서 진행이 되고 있다.

산화 이량화 반응은 메탄올을 직접 에탄이나 에틸렌 등으로 전환시키는 반응으로, 제올라이트계의 촉매 등을 사용하여 가솔린 등의 액체 탄화수소 연료로 합성하게 된다. 이러한 산화 이량화에 관한 연구는 세계적으로 많은 연구자들에 의해 수행되었다. 메탄 산화 이

량화 반응은 메탄의 전환반응시 ΔG° 가 음의 값을 갖도록 산소를 메탄과 함께 도입하는데, 이러한 경우 메탄의 산화반응이 C2 탄화수소 전환 반응에 비해 열역학적으로 유리하며, 속도론적으로도 더 빠르므로, 실제 메탄으로부터 유용한 물질을 얻기 위해서는 그들의 선택성을 높일 수 있는 효율적인 촉매의 개발이 필수적이다. Li/MgO, Sm₂O₃, La₂O₃, PbO/MgO 등의 촉매들이 개발되었으며, 지금까지 최고 25% 정도의 C2 수율을 보이고 있다. 그러나 높은 메탄 전환율과 C2 선택도를 얻기 위해서는 여전히 600°C 이상의 온도에서 반응을 시켜야 한다는 단점이 있다.

열분해법은 고온에서 메탄을 직접 C2탄화수소로 전환시키는 반응이다. Fischer와 Pichler, 그리고 Wheeler와 Wood는 체류시간을 제어함으로써 최초로 열분해에 의해 탄소와 수소가 아닌 다른 생성물이 얻어짐을 확인하였다. 이 후 메탄의 열분해 반응에 관한 연구, 특히 아세틸렌을 얻기 위해 고온 열분해에 관한 연구가 진행되었다. 그 결과 아세틸렌 합성을 위한 많은 상업적 공정들이 개발되었고 성공적으로 운전되고 있다. 최근에는 주로 에틸렌과 아세틸렌을 동시에 합성하는 공정에 관한 연구가 진행되고 있다. 그러나 1200°C 이상의 고온에서 진행되는 열분해법에 의한 메탄 전환반응의 경우, 주 생성물이 아세틸렌이므로 그 효율성에 한계가 있다.

플라즈마에 의한 메탄의 활성화는 플라즈마의 높은 에너지에 의해서 메틸 라디칼을 쉽게 얻을 수 있다는 장점을 가지고 있을 뿐 아니라, 이를 이용하여 여러 가지 다양한 화학 반응을 유도할 수 있다는 점에서 매우 유용하다고 할 수 있다. 80년대 초 Mach와 Frost는 1~2 mmHg의 압력하에서 글로우 방전을 이용한 메탄의 전환 반응에 관해 발표하였다. 에탄, 에틸렌, 아세틸렌, 수소 등과 반응기 벽에 퇴적된 탄화수소의 층이 주요 생성물이었으며, 메탄의 전환율은 98%였다. 본 연구실에서도 글로우 방전을 이용하여 90% 이상의 메탄 전환율을 보고한 바 있다. 그러나 글로우 방전은 진공상태에서 발생되므로 공정의 투자비와 운전비용의 증가가 불가피함으로 경제적인 면에서 그 한계를 나타낸다. 따라서 최근에는 대기압 상에서 플라즈마를 이용하는 기술, 특히 코로나 방전에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그러나 코로나 방전은, 진공상태에서 상대적으로 메탄 분자의 수가 적기 때문에 한 개의 메탄 분자에 충분한 에너지를 공급할 수 있는 글로우 방전과는 달리, 대기압에서 메탄 분자의 수가 많아 한 개의 메탄 분자에 충분한 에너지를 공급하기가 어렵기 때문에 메탄의 전환율에 한계를 나타내고 있다. 한편, 코로나 방전의 근본적인 문제점들을 해결하기 위해 Mallinson 등은 반응온도를 400 ~ 600°C로 유지하면서 산화 금속 촉매하에 코로나를 발생시켜 메탄 전환반응을 수행하였으나 메탄의 전환율은 약 30%를 넘지 못하였다.

또 다른 최근의 연구는 상압 플라즈마를 이용한 메탄의 전환반응을 위하여 산소를 이용한 OCM 반응과 CO₂를 함께 이용한 메탄을 합성 반응 등이 주로 연구되고 있다. 플라즈마 종류로는 barrier discharge와 microwave discharge를 주로 사용하고 있다. Eliasson 등은 최근의 연구에서 메탄과 이산화탄소를 함께 이용하여 합성가스 및 기타 higher hydrocarbon을 생성하는 반응을 실험하였는데 barrier discharge를 이용한 실험에서 이산화탄소의 함량이 클 때(약 80%) 메탄 전환율을 최대 64%까지 얻었다고 보고하였다.

플라즈마의 한 application으로서 화학반응 분야는 다른 분야에 비해 비교적 늦게 시작되어 최근에 많이 연구되는 분야이다. 본 연구가 시작되던 2000년경 플라즈마 화학반응에 관련된 연구는 많지 않은 상태였고 review paper 등에 현재 trend의 하나로 소개되는 정도였다. 따라서 본 연구는 전 세계적으로 동시에 진행되고 있는 연구과제이기 때문에 경쟁력이 계속 유지되는 상태이다. 실제로 해외 저명 저널에서 연구논문 review를 많이 요청하고 있는 것이 좋은 예가 될 수 있다.

플라즈마 화학반응 중 메탄을 이용하는 분야는 최근 2년간 많은 연구가 있어왔다. 최근에는 주로 일본과 중국에서의 연구가 활발한 실정이며, 확립된 공정이 있는 것이 전혀 없는 분야이기 때문에 주로 기초적인, 사실을 확인하려는 위주의 실험들이 주로 행해져 왔다. 따라서 최근 2년동안 개발된 괄목한 공정 및 결과는 아직 세계적으로도 없는 상황이며 많은 시행착오를 거쳐 새로운 시도들이 계속 이루어지고 있다. 본 연구실의 연구에서도 많은 시도를 계속하고 있는 가운데 의도하지 않은 결과도 여러 가지 얻을 수 있었다.

본 연구실에서 연구 방향으로 삼았던 새로운 개념의 반응 공정으로써 플라즈마 촉매공정은 반응성과 기존의 촉매의 특성을 살려서 반응성이 낮은 화합물을 쉽게 변환시킬 수 있는 공정으로 계속적으로 연구가 진행중에 있다. 경제성 있고 상업적 가치가 있는 반응공정을 개발하기 위해서는 새로운 촉매의 개발이 필수적인데 이는 기존의 촉매는 고온에서 활성을 가지는 특성을 가지나 플라즈마반응에서의 촉매의 작용은 기존의 촉매작용과 그 개념부터 달라져야 하기 때문이다. 저온에서 반응성을 가지는 촉매도 중요하지만 더욱 중요한 것은 물질의 라디칼 반응이나 이온반응을 촉진하는 특성을 가지는, 다시 말해서 촉매의 기능상 변화를 유도하는 새로운 개념의 촉매 개발을 의미한다. 이러한 이유에서 촉매에 관한 연구는 전 기간의 연구를 통하여 지속적으로 이루어져야 한다.

제 2 절 플라즈마 촉매반응

1. 플라즈마 반응에서 촉매의 필요성

화학반응은 반응물질의 반응에 필요한 에너지를 보통 열에너지를 공급함으로써 이루어진다. 고온 플라즈마를 이용한 화학반응 역시 플라즈마 제트의 매우 높은 열원을 반응에 필요한 열원으로 사용하기 때문에 반응 기구 면에서 큰 차이는 없다. 그러나 저온 플라즈마를 이용한 화학반응은 전기적인 방전에 의한 자유전자나 라디칼, 이온 등이 반응의 매개체가 되기 때문에 기존의 화학반응과는 다르게 진행된다. 플라즈마의 높은 에너지에 의해서 높은 에너지를 가지는 다량의 전자가 생성되며 이 전자가 반응을 시작할 수 있는 에너지를 제공하게 되는데 이들 전자가 반응물 분자와 충돌함으로써 반응물질이 활성을 가지게 된다. 이들 분자들은 주로 라디칼의 형태로 활성화 되면서 다른 분자들과 충돌을

계속하면서 반응을 이어가게 된다. 라디칼 혹은 이온반응으로 반응속도가 상당히 크기 때문에 순간적으로 반응이 완료되는 경우가 많다는 것도 플라즈마 반응의 장점이다. 전자 및 라디칼, 이온들의 충돌에 의한 연쇄 반응은 반응기 내부의 열역학적 평형이 이루어질 때 까지 지속적으로 이어져 플라즈마 안에서 반응 평형을 이루게 된다. 따라서 저온 플라즈마는 평균온도가 크게 높지 않은데도 불구하고 쉽게 반응을 유도할 수 있는 것이다. 플라즈마에 의해 여기된 전자나 분자들은 그 에너지가 수 eV 이상으로 매우 높기 때문에 상대적으로 안정한 화합물들을 이용한 반응에 매우 유리하다는 특징을 가진다. 메탄이나 이산화탄소 등 열적으로 매우 안정한 화합물들의 분해에 플라즈마가 많이 이용되는 것도 이러한 이유에서 이다. 이러한 이유에서 플라즈마는 지금까지 안정된 화합물이나 난분해성 폐기물의 처리와 같이 주로 분해를 목적으로 사용되어져 왔다. 분해가 목적인 경우 플라즈마는 기존의 소각이나 열분해 보다 훨씬 쉽고 경제적으로 이용할 수 있다.

그러나 이러한 장점이 플라즈마 화학반응에서의 단점으로 작용하게 되는데, 화학반응은 반응물이 일부 분해되어 원하는 물질로 다시 합성되어야 하는 과정이 필요한데 플라즈마 내에서는 반응기구를 제어하기 어렵다는 것이 그것이다. 반응물 뿐 아니라 전자 및 이온 라디칼이 혼재하는 반응 시스템에서 원하는 화합물을 선택적으로 합성하는 것이 어렵다는 의미이다. 한 예로서 플라즈마에서 메탄의 분해반응의 경우, CH_3 , CH_2 , CH 및 H 라디칼 등이 생성될 수 있으며 이들 라디칼들 및 전자의 충돌로 인하여 C2~C4 혹은 그 이상의 hydrocarbon이 다양하게 생성되게 된다. 실제 실험 데이터를 보면, 플라즈마에 의한 메탄 분해 반응의 생성물은 수소를 비롯하여 C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 , C_3H_8 , C_3H_6 , C_3H_4 , C_4H_{10} 등의 기체가 주로 생성되며 일부는 중합반응을 통하여 고분자 형태로 반응기 내벽에 deposit 되게 된다. 플라즈마 화학반응에 있어서 촉매의 필요성이 여기서 대두되게 되는데 위에서 설명한 플라즈마의 장점을 이용하면서 촉매의 선택도를 접목하여 반응 생성물을 제어하고자 하는 것이 플라즈마 촉매반응의 기본 목적인 것이다. 이와 같이 플라즈마의 에너지와 촉매의 특징을 잘 활용한다면 청정공정으로서의 플라즈마 화학반응 및 촉매공정 분야의 새로운 패러다임을 제시할 수 있을 것이다.

2. 플라즈마 촉매반응의 응용분야

일반적으로 촉매 반응은 높은 온도에서 수행되어진다. 촉매가 없는 상태라면 반응을 위해 필요한 온도는 보통 더 높아지게 된다. 그러나 플라즈마는 앞서 언급한 바와 같이 높은 에너지의 전자 및 라디칼을 생성할 수 있어서 열역학적으로 높은 온도가 요구되는 반응을 반응조건상 상온에서 반응을 일으킬 수 있기 때문에 플라즈마 그 자체로서 일종의 촉매 역할을 한다. 일반적으로 열화학 반응과 플라즈마반응을 통해 얻어진 생산물이 동일한 전화율을 갖는다면, 열화학 반응에 의한 것보다 플라즈마 반응에 의한 것이 에너지 측면에서 보다 효과적일 수 있다. 그러나, 플라즈마 반응에 의해 얻어지는 생산물은 yield에 있어서 불리하기 때문에 생산물의 yield 한계를 극복하기 위한 방법으로 촉매를 이용할 수 있다. 또한 플라즈마만 이용한 반응의 경우 생성물의 선택도를 제어하기 어렵

기 때문에 촉매를 함께 반응에 이용하게 되는데 플라즈마 반응은 거의 기상반응이므로 heterogeneous 촉매를 주로 이용하며 이 촉매 역시 반응기구에 따라 적절히 선택되어야 함은 물론이다.

플라즈마 촉매반응을 이용하여 개발 가능한 혹은 개발해야 할 공정은 크게 다음과 같이 분류할 수 있다.

- 수소에너지 개발
- 석탄가스화 발전 기술 개발
- 지구온난화 문제 해결
(이산화탄소 처리 기술 개발)
- 무공해 자동차 동력원 개발
- 대기 환경 정화장치 개발

위에서 분류한 기술들은 거시적인 관점에서 이루어져야 할 연구 과제들로서 실제로 모든 경우의 연구가 활발히 진행되고 있는 것은 아니다. 실제로 플라즈마만을 이용하여 수소를 제조할 수도 있고 이산화탄소를 처리할 수도 있다. 즉, 가능한 모든 플라즈마 반응에 촉매를 이용할 여지가 있다는 것이다. 그렇기 때문에 플라즈마와 촉매와의 결합은 앞으로 많은 연구가 필요한 분야라고 할 수 있겠다. 현재 플라즈마와 촉매를 이용한 화학 반응 공정에 대한 연구는 기초단계로서 발표된 결과가 많지 않은 실정이기 때문이다.

화학반응에 이용할 수 있는 플라즈마의 종류는 여러 가지가 있을 수 있다. 물론 모든 종류의 플라즈마를 화학반응을 목적으로 사용할 수 있으며 편의상 플라즈마를 많이 사용하는 이름으로 분류를 하였을 때 화학반응에 이용할 수 있는 플라즈마들을 표 2-1에 나타내었다.

표 2-1. 화학반응에 응용할 수 있는 플라즈마

고온 플라즈마	Torch plasma	Transferred arc
		Non-transferred arc
	Microwave discharge (상압)	
	Glow discharge (상압)	
저온 플라즈마	Gliding arc discharge (상압)	
	Corona discharge (상압)	
	Spark discharge (상압)	
	Barrier discharge (상압)	
	Glow discharge (저압)	
	Microwave discharge (저압)	

표 1에 보인 플라즈마들은 화학반응을 목적으로 사용되었거나 사용할 수 있는 플라즈마이다. 이 중에 고온 플라즈마의 경우는 현재에도 몇 가지 응용분야에서 사용되고 있다. 상압 마이크로웨이브 플라즈마의 경우는 그 자체로서 PFC 등의 난분해성 배출기체 처리 등 분해반응을 목적으로 사용되며 플라즈마 토치의 경우는 용접이나 용융 외에도 나노 입자 제조와 부분적으로 화학반응에도 이용되고 있다. 용융이나 용접을 목적으로 하는 경우에는 주로 transferred arc가 사용되고 있으며 화학반응이나 나노 입자 제조 등의 목적에는 non-transferred arc가 더 적합하다. 최근에는 소형 연료 개질기를 위하여 non-transferred arc와 gliding arc를 사용하는 연구가 보고 되어 있다. Gliding arc의 경우는 상압 반응에 있어서도 전원의 특성에 따라 고온 플라즈마로도, 혹은 저온 플라즈마로도 응용이 가능하다. 반면 glow discharge나 microwave discharge의 경우는 조업 압력 및 전원 용량에 따라 고온 플라즈마와 저온 플라즈마로 응용 가능하다. 물론 고온 플라즈마로의 이용은 용융이나 분해 쪽의 응용분야에 사용하며, 저온 플라즈마로의 이용은 화학 반응에 보다 적합하다.

저온 플라즈마의 경우는 주로 화학반응에 이용되고 있으며 앞의 그림 1에 보인 응용 분야들에 적용할 수 있다. 코로나 방전의 경우는 에너지 밀도가 가장 낮은 플라즈마로서 주로 분해가 잘 되는 물질의 분해나 반응에 사용된다. 주 사용 분야는 오존발생 및 공기정화, SOx 및 NOx 제거 등이다. 진공 플라즈마는 그 특성상 제품의 생성을 목적으로 하는 화학반응에 적용하기 어렵다. 생산성이 너무 낮기 때문이다. 따라서 진공플라즈마는 표면 개질이나 코팅, 반도체 제조공정 중의 식각이나 세정 등에 많이 이용된다. 이 진공 플라즈마는 현재 가장 많은 상업적 공정이 이용되고 있는 분야이기도 하다. 상압 배리어 방전(DBD, Dielectric Barrier Discharge)의 경우가 최근 화학반응을 목적으로 가장 많이 연구되어지는 플라즈마이다. 여러 목적의 화학반응이 배리어 방전을 이용하여 연구되고 있으며 최근 연구 경향을 보면 크게 몇 가지로 분류할 수 있는데, 촉매를 이용하여 향상된 결과를 얻은 것으로 발표한 연구 분야는 메탄전환 및 개질 반응, 공기중의 NOx제거, 공기중의 VOC 등 미량화합물 제거, 촉매제조 및 촉매표면처리, 나노물질합성 등이다. 여기서는 이들 각 분야에 대해 좀 더 살펴보기로 한다.

가. 메탄 개질 반응

메탄 개질 반응은 미래의 유효한 에너지를 생산하는 기술로 메탄과 부가적으로 어떤 가스를 투입시키는지에 따라 dry reforming, partial oxidation, steam reforming으로 나누어진다. 메탄 개질 반응에 대한 활용은 여기서 끝나지 않는다. 활용도와 응용하기에 따라 생산물이 변할 수 있다. 즉, 투입되는 기체의 종류, 반응기 형태, 촉매의 선택에 따라 만들고자 하는 생산물이 초점을 달리 할 수 있다. 생산물의 종류도 플라즈마 중합을 이용한 고체 필름에서부터, 액체 연료로써 사용이 가능한 methanol 합성, 화학공업에 있어서 가장 기초가 되는 합성가스의 생산까지 다양하게 선택할 수 있다. 하지만, 최근 에너지 확보를 둘러싼 이라크 전 이후 에너지에 대한 관심도가 좀더 높아졌다. 따라서 1970년대 오일쇼크 이후 유가의 상승으로 인해 천연가스를 이용한 액체연료의 개발이 경제성을 가질

수 있다는 가능성과 함께 액체연료를 합성하기 위한 원료물질로 합성가스를 생산하는 것이 중요 사항이 되었고, 에너지와 촉매를 동시에 이용해 화학적 에너지를 변화시켜 고부가가치의 물질을 생산하는 공정들이 개발되고 있다. 그 중 천연가스와 CO₂로부터 합성가스를 생산하는 공정이 VIII족의 금속촉매들(Fe, Co, Ni, Ir, Pt, Ru, Rh, and Pd)에 의해 선택적으로 잘 일어난다고 알려져 있다. 하지만 기존의 열에너지를 공급하는 공정의 경우 촉매 사용이 필수적일 뿐만 아니라 투입되는 열에너지에 의해 그 효율성이 떨어지는 것이 사실이다. 따라서 이런 효율성을 우선 고려해 볼 때, 플라즈마를 이용하여 반응성이 낮은 화합물질을 라디칼화시켜 다른 물질로 쉽게 변화시키는 동시에 촉매를 이용해 생성물의 선택도를 높이는 것이 가장 이상적일 것이다.

DBD를 이용한 연구가 많은데 Zhang 등은 이산화탄소와 메탄의 직접 전환반응을 이용하여 C₄ 물질과 합성가스인를 만드는데 촉매로 zeolite NaA, zeolite NaY, zeolite HY 사용하였다. zeolite가 가지는 기공 크기의 차이와 정전기적인 특성의 차이가 플라즈마 반응기 내에서 다른 반응 특성을 나타낸다. 이 연구에서는 zeolite HY가 고탄화수소인 C₄ 계열과 합성가스 생산에 가장 높은 선택성을 보여주었다. 또한 Jiang 등은 zeolite A를 사용했을 경우 carbon black의 형성이 억제되었으며, 메탄 전환반응에서 흔히 발생하는 플라즈마-중합에 의한 필름 형성도 억제되었다고 보고하였다. 생성물로 합성가스와 함께, 탄소가 작은 탄화수소와 액체 연료가 일부 생성되며 전환율과 선택도는 CH₄/CO₂의 투입 비율, 반응기 내의 머무름 시간, 인가전압에 따라 변한다.

또 다른 연구로 코로나 방전을 이용하는 예도 있는데 Zhang 등은 펄스 코로나 플라즈마를 이산화탄소와 메탄 전환반응에 활용하였을 때 주 생성물은 C₂ 탄화수소였고, 부 생성물은 CO와 H₂ 였다. 촉매로 La₂O₃/v-Al₂O₃ 사용시 플라즈마에 의하여 시너지 효과가 나타났다고 하였으며, C₂의 생성물 분포는 Pd-La₂O₃/v-Al₂O₃ 촉매를 사용하였을 때 La₂O₃/v-Al₂O₃와는 다르게 나타났다고 발표하였다.

이 밖에 고온 플라즈마나 진공 플라즈마, 혹은 마이크로웨이브 플라즈마를 이용한 메탄 개질 반응에 관한 연구도 여러 건 보고 되고 있다.

나. NO_x 제거

배기 연소가스 중에 포함되어 있는 환경오염물질은 광화학 스모그와 산성비등을 발생시키는 원인으로 작용하고 있다. 이는 기후변화와 함께 앞으로 산성비에 따른 토지의 황폐화에 이르기까지 많은 사회문제로 나타나 있다. 질소산화물(NO_x)과 SO₂는 가장 대표적인 물질로써, 기존의 제거 방법들로는 선택적 촉매환원법 및 flue gas desulfurization법이 알려져 있다. 그러나, 이러한 방법들은 NO_x와 SO₂의 고효율적인 제거는 가능하나 고투자비용과 폐기물처리등을 필요로 한다.

따라서 보다 효율적이고 저투자 비용이 필요한 처리방법이 필요하게 되었고, 현재 보다 낮은 온도에서 쉽게 오염물질이 분해가 이루어 질 수 있는 촉매가 개발되고 있다. 그 중 광촉매는 저농도의 대기오염물질(NO_x, SO₂ 등)의 제거에 효과적으로 보고되어 있다. 하지만, 오염물질의 농도가 높아질 경우는 제거에 많은 시간이 걸린다는 단점이 있다. 따

라서 이를 보완하기 위한 방법으로 저온 방전 플라즈마 기술을 동시에 도입함과 동시에 제거효율을 향상시키는 연구가 최근에 활발히 진행되고 있다.

NO_x 제거에 zeolite, NaY, γ -alumina를 이용하면 플라즈마 반응하에서 NO는 NO₂로 산화되고, propylene은 CO, CO₂, acetaldehyde, formaldehyde로 부분산화 또는 완전 산화된다. 플라즈마와 NaY촉매를 함께 사용할 경우, 180°C와 230°C 범위에서 NO_x의 최대 전환율이 70%로 나타났고, 이보다 높거나 낮은 온도에서는 반응성이 떨어지는 것으로 나타난다. γ -alumina에서는 전환율이 NaY 촉매 사용시 보다 높은 80%의 NO_x가 제거되었다. 두 촉매 모두 aldehydes가 부생성물로 생성될 때, NO_x 제거율이 떨어졌다. 따라서 플라즈마를 이용한 NO_x 제거 공정에서 생성된 aldehyde가 중요한 촉매 불활성 인자로 작용함이 보고 되었다. 또한 NO_x의 선택적 촉매 환원반응(SCR)을 상압플라즈마내에 모노리스형 V₂O₅-WO₃/TiO₂ 촉매를 이용하여 100°C와 250°C도 온도 범위에서 암모니아 기체를 환원 agent로 첨가하여 실행하면, 플라즈마가 없는 상태의 140°C 이하 온도에서는 NO_x 제거 반응은 거의 일어나지 않았으나 플라즈마와 촉매를 동시에 사용하는 경우 촉매만 이용하는 경우보다 동일 전환율로 볼 때 반응온도가 100°C 가량 더 낮은 결과를 보였다.

하지만 기존의 방법들은 주로 case study의 형태를 벗어나지 못하고 있으며 어떤 촉매가 선택적 환원에 가장 좋은지 이론적인 뒷받침이 미비한 실정이다. 따라서 대기오염물질의 제거에 있어서 필요한 활성 radical을 생성을 최적화 시키고 또 생성된 활성 radical을 반응에 유효하게 이용하는 방법에 대한 연구가 과제로 남아 있다.

다. VOC 분해반응

저온 플라즈마를 이용한 대기상의 오염물질 제거 기술이 국내 또는 해외 연구소에서 활발히 이루어지고 있다. 1997년에 최초로 석탄을 이용한 화력발전소의 배연탈황/탈질을 위한 2000 Nm³/hr급 파일롯트 플랜트가 한국중공업과 한국기계연구원에 의해서 개발 발표되었다. 하지만, 이 후 보다 좋은 에너지효율의 요구에 따라 저온플라즈마를 활용한 유해가스 처리기술이 연구되기 시작했다. 저온 플라즈마는 고온으로 excite 된 전자들에 의한 반응으로 주변의 배경가스들을 가열시킬 필요가 없이 화학반응을 유도할 수 있는 기술로 특히 저농도의 유해가스처리에 있어서 적합한 기술이다. 플라즈마 반응기에 의하여 방전이 시작될 때, 전자는 1eV당 약10,000 K 정도의 전자온도를 가지며, 전기장에 의해 가속운동을 하면서 주위의 가스들과의 충돌에 의해 이온화, 해리 등의 현상이 발생된다. 코로나 방전에 있어서 글로우, 브러쉬, 스트리머, 스파크 등 여러 형태의 방전 형태가 나타나고 전자들과 이온의 ecitation energy 방출에 의한 빛도 발산한다. 반응이 일어나는 중에 ·O, ·OH, ·HO₂와 같은 산화성 라디칼이 생성되어 VOCs를 산화시킨다. 휘발성 유기화합물(VOC) 중 toluene은 자동차 배기가스 속에 많이 포함되어 있어 수출용 자동차 개발을 위한 규제 물질의 하나다. toluene은 특히 정상온도가 될 때만 삼원환원촉매에 의해서 분해가 된다. 따라서 보다 분해가 용이한 system의 개발이 필요한데, Yamamoto 등이 Dielectric packed plasma를 이용해서 TCE, CFC, Xylene 등을 분해하는 연구업적을

발표한 바 있다. 이를 기초로 톨루엔 분해 반응 연구가 보다 활발히 이루어지고 있다. Li 등은 또한 휘발성유기화합물을 분해하기 위한 보다 개선된 공정으로 plasma와 광촉매인 TiO₂를 동시에 사용하여, DC streamer corona plasma 반응기 위에 pellet 타입형 광촉매 층을 얹어 실험하여 플라즈마와 광촉매층의 결합은 더 많은 streamer를 발생하게 하여 toluene 제거에 보다 효과적이라고 발표하였다. 또한 Ogata 등은 방향족 화합물인 benzene, toluene, o-xylene을 분해하기 위해서 background 가스와 함께 BaTiO₂ pellet으로 채워진 플라즈마 반응기를 이용하였다. 분해 효율은 o-xylene이 가장 높았고, toluene, benzene순 이었다. 수증기를 첨가 기체로 사용할 경우 방향족 화합물의 제거를 방해하는 요소로 작용하여 반응성이 떨어졌으며, benzene의 분해 억제정도가 다른 두 물질에 비해 상대적으로 컸다고 발표하였다. 또한 3가지의 반응기체를 동시에 첨가할 경우, benzene이 가장 분해하기 힘들었다. 이는 반응기체들이 촉매 표면으로의 물리적인 확산 정도와 반응기체의 분자크기간의 중요한 상관관계가 있기 때문이다.

라. Nano particle인 촉매 제작

최근 NT에 대한 관심의 증가와 함께 플라즈마를 이용한 nano 촉매의 개발이 새롭게 부각되고 있다. 2003년 올해 과학기술부는 다른 9개의 부처가 참여하는 총 2천496억 규모의 나노발전시행계획을 확정 발표했고, 2010년까지 연도별 NT종합발전계획을 수립, 시행하고 있다. 여기에 플라즈마 기술이 최근 들어 활용되어지고 있으며, 플라즈마를 이용한 촉매의 개발은 일반적으로 제작한 촉매보다 그 특성이 우수해질 수 있다. 그 이유로 플라즈마를 활용하여 촉매를 합성할 경우 촉매 입자의 크기가 서브마이크론 크기 이하로 줄어들 수 있기 때문이다. 또한 부가적으로 고순도 이면서도 대량 생산이 가능하다는 장점이 있다. 촉매에 있어서 서브마이크론 크기일 이하일 경우 촉매의 비표면적이 커지고, 단위면적당의 촉매의 활성점이 많아져 전반적인 촉매의 내구성이 향상된다. 플라즈마를 이용해 만들어진 촉매는 다양한 산업 분야에서 응용되어질 수 있다. 이렇게 개발된 촉매는 반도체 표면 재료 합성 소재로서 사용되기도 하고, 의약품 분야 및 화학공업분야에도 사용될 수 있다. 플라즈마에 의한 초미립자 제조공정으로 기상합성고정이 대표적인데 초고온, 고효성과 급격한 온도구배(냉각속도:~106K/s)등이 특징이다. 고온 플라즈마를 이용한 예로 Oh 등은 반응기 내에 precursor로 TiCl₄를 사용하여 TiO₂ 나노분말을 합성하였다. 광촉매의 활성을 보다 개선시키기 위해 SiCl₄와 (CH₃COCHCOCH₃)₃Fe을 플라즈마 반응기 내에 첨가시키고 3종류의 만들어진 광촉매(pure TiO₂, Si-doped TiO₂, Fe-doped TiO₂) 파우더의 활성도를 acetaldehyde의 광분해 반응을 이용해 관찰했다. pure TiO₂의 경우 anatase일 때 UV-light하에서 acetaldehyde의 분해가 가장 컸고, Si-doped TiO₂의 경우 Si의 함량이 적게 함유될 때 가장 활성도가 컸다. Fe-doped TiO₂의 경우 가시광선 영역에서 실험했으며, Fe-doped 함량이 증가할수록 촉매 활성도는 점차로 증가했지만, 15%이상이 될 경우 활성도가 높아지지 않았다. 플라즈마를 이용하여 만든 TiO₂의 경우 크기가 50nm 인 anatase가 90%이상 얻어졌고, aldehyde의 분해 효과가 컸다고 보고하였다. 기상합성공정은 이와 같이 고온 플라즈마를 이용한 방법이지만, 에너지 소비가 큰 단

점을 지니고 있다. 따라서 최근 DBD를 이용한 nano 촉매의 합성이 새로이 개발되고 있으며, 촉매의 대량생산이 가능성 타진과 함께 기존의 방법으로 제조된 촉매보다 반응에 있어서도 더 우수한 특성을 보여줄 거라 기대한다.

마. 촉매 제조 및 표면처리

플라즈마를 이용한 고체의 표면처리 기술은 기존에 많이 사용되던 기술이다. 주로 저압 플라즈마를 이용한 식각이나 증착반응에 사용되었으며 기타 금속의 부식성 증가, 내마모성 증가, 그리고 고분자 물질의 친수성 및 소수성 부여 등 표면의 성질을 바꾸는 용도로 많이 사용되어 왔다. 그러나 최근에는 촉매특성을 제어하고 촉매를 제조하는 한 과정으로서 플라즈마 공정이 연구되고 있다. 촉매 표면을 저온 플라즈마를 이용하여 표면처리함으로써 특정 반응의 선택도를 향상시키거나 촉매의 안정성을 증가시키려는 연구가 진행되고 있으며 또한 촉매 제조의 과정 중에 oxidation과 reduction 과정을 가열 대신 플라즈마 에너지를 이용하여 수행하는 방법 등이 제시되었다. 이 연구에서는 플라즈마를 이용하여 촉매를 환원시키면 환원시간을 50%정도 감소시킬 수 있으며 가열에 의한 환원에 비해 20-60% 정도 에너지를 절약할 수 있다는 것을 보였다. 이들 방법들은 초기 연구단계로서 몇 가지 경우에 대하여 연구되었으나 촉매 특성의 제어라는 목적 하에서 많은 연구가 진행되어야 할 분야라고 생각된다.

3. 문제점 및 해결 방안

플라즈마 반응에 있어서 적은 에너지로 가장 많은 플라즈마 에너지 밀도를 유지시킬 수 있는 방법이 DBD라고 알려져 있다. DBD는 일반적으로 상온 상압 플라즈마 반응으로 기타 여분의 장치가 필요 없이, 반응기와 power supply만 존재하면 되며, 반응장치 구성에 있어서도 다른 반응기보다 단순하며 조업하기 수월하다. 하지만, 상온 상압이라는 이유 때문에 촉매 반응에 있어서 적절한 촉매의 선택이 가장 큰 문제가 되고 있다. 기존의 상용촉매 중에 낮은 온도에서 높은 활성을 지니는 촉매는 지구상에 많이 존재하지 않는다. 또한 비교적 저온에서 촉매활성을 갖는다는 대부분의 촉매들은 귀금속류로써 촉매 제조비용이 적지 않다. 대표적인 귀금속류는 Pt, Pd, Ru, Rh 등이 있으며 상업화하기에는 가격적 부담이 큰 물질들이다. 따라서 DBD 상태에서는 그 system 상황에 맞는 촉매의 선택이 가장 중요시되고 있고, 기존의 촉매를 이용하는데서 벗어나 새로운 플라즈마 반응용 촉매의 개발이라는 발상의 전환이 필요한 시점이다. 최근에 많이 연구되고 접하고 있는 촉매들이 위에서 언급한 광촉매들이다. 플라즈마에서 배경가스들의 전자적인 여기(excitation)와 안정화(recombination)로부터 발생하는 $E=hu$ 라는 에너지를 이용하여 반응을 유도하는 것이다.

또 다른 방법으로 DBD 반응기를 단열을 시키거나 소량의 에너지를 가해 줌으로써 발생하는 플라즈마의 밀도를 증가시켜주는 것이다. 전자들의 온도는 앞에서 언급한 것과 같이 1eV의 전자가 가지는 열에너지는 10000K이며 그 전자들의 밀도가 커지면 보다 두드

러진 반응 현상을 관찰할 수 있게 된다. 하지만, 이도 DBD 반응의 특성상 특정 범위의 온도 이상은 공급하기 어려운 실정이다. DBD 반응시 과도한 온도의 공급은 유전체의 손상을 쉽게 가져오게 되고, 정상상태의 반응을 일으키기 어렵게 만들기 때문이다. 하지만, 반응기의 정전용량이 커지거나 유전체의 유전상수 값이 클 경우 반응기의 내구성은 보다 커지게 된다. 따라서 반응기 마다 올릴 수 있는 한계온도 범위가 바뀌게 되고, 이를 통해 반응기의 안정성 확보와 촉매의 선택성을 높일 수 있는 가능성이 확보된다. 물론 반응기 마다 내구성이 다르므로 반응기 마다 최대로 견딜 수 있는 온도 범위 지정이 꼭 필요한 물론이다. 이는 무수한 실험을 통해서 결과를 database화 시켜야 하는 과제를 안고 있다. 반응기 내에 온도 공급에 따른 내구성이 확보되면 플라즈마 밀도의 증가와 함께 전자적인 여기 현상이 증대되고 플라즈마 촉매가 활성을 갖게 된다. 이 상태에서는 투입되는 열에너지와 투입되는 플라즈마 에너지의 합을 기준으로 순수한 열에너지만 사용하는 경우보다 경제성을 갖게 되는 공정을 개발하는 것이 최종적인 앞으로의 과제라고 생각된다.

제 3 절 Gliding arc plasma

1. 개 요

휘발성유기화합물(VOC)은 증기압이 높아 대기중으로 쉽게 증발되고, 대기중에서 질소 산화물과 공존시 태양광의 작용을 받아 광화학반응을 일으켜 오존 및 PAN 등과 같은 광화학 산화성 물질을 생성시켜 광화학스모그를 유발하며 지구온난화 현상의 원인 물질로 알려져 있다. 이러한 휘발성유기화합물(VOC)은 유기용제와 액체연료의 사용, 수송 및 저장시에 그리고 자동차와 같은 이동배출원에서 사용되는 연료에 의해 대기 중으로 배출된다. 현재 산업체에서 많이 사용되고 있는 용매와 화학 및 제약공장 등에서 배출되는 다양한 유기가스, 저비점 액체연료, 파라핀, 올레핀, 방향족 화합물 뿐만 아니라 우리 생활주변에서 흔하게 사용되는 유기물질들이 거의 휘발성유기화합물에 포함된다.

휘발성유기화합물을 제거하는 방법으로는 흡착, 열적 산화방법, 촉매산화, 플라즈마 처리법 등이 있다. 흡착방법은 가장 광범위하게 사용되는 반면, 반응기가 제한된 용량을 가지고 있으며 사용된 흡착제의 재생 및 처리에 문제가 있으며, 열적 산화방법은 휘발성유기화합물의 농도가 높은 경우에 효과적이지만 저농도의 휘발성유기화합물을 처리할 때는 에너지 효율이 높지 않으며 2차 오염물질이 생성될 수 있다는 문제점이 있다. 촉매산화방법은 저온에서 높은 분해효율을 나타내나 반응기가 제한된 용량을 가지고 있으며 주기적으로 활성 물질을 교체해 주어야 한다는 제약을 가지고 있다. 따라서, 최근에 플라즈마를 이용한 휘발성유기화합물의 분해반응에 대한 연구가 진행되고 있다. 플라즈마는 이온화되어 있고 전체적으로 전기적 중성을 띄고 있는 기체를 가리키며, 자연에 존재하는 플라즈마로서 잘 알려져 있는 것은 번개와 오로라이다. 이들은 각각 상대적으로 높은 압력과

극히 낮은 압력 하에서 발생된다. 플라즈마를 이용하면 기체가 이온화되어서 반응성이 매우 높아지므로 화학적으로 매우 안정한 물질을 분해하는 데에 적합한 기술이다. 이러한 플라즈마 이용한 휘발성유기화합물의 분해방법은 코로나 방전, 배리어 방전등과 같은 저온 플라즈마를 이용하는 방법과 마이크로웨이브, 플라즈마 토치 등과 같은 고온 플라즈마를 이용하는 방법이 있다.

글라이딩 아크 방전은 0.05~12atm의 넓은 압력범위에서 높은 전자 온도를 발생시키지만 유입된 유체의 온도가 비교적 낮아 저온플라즈마에 속한다. 대부분의 아크 방전은 고온플라즈마인 경우와 다르다고 할 수 있다. 이와 같이 글라이딩 아크 방전은 저온플라즈마의 특성을 가지고 있기 때문에, 즉 아크 방전의 특성을 지니면서도 열적으로 안정하기 때문에 다양한 화학공정 반응에 응용에 유리하다. 글라이딩 아크 방전의 특징은 두 개의 전극 사이에 유입되는 유체의 속도가 매우 빠르며, 높은 전압, 낮은 전류의 방전을 통해서 반응이 일어난다는 것이다. 방전 형태는 두 전극의 가장 가까운 거리 지점에서부터 전극을 따라 활주하듯이 퍼져나가다가 사라진다. 또한 즉각적으로 나타나다 사라지기도 한다. 방전의 경로는 전극의 기하학 형태와 유체의 특성, 플라즈마 발생기의 특성에 의해 결정된다. 따라서 방전의 형태와 경로는 일정하지 않으며 매우 불규칙하게 나타난다. 또한 전극의 형태와 개수를 조절하여 다양한 반응을 시도할 수도 있다. 글라이딩 아크 방전의 또 다른 특징은 유입되는 유체의 상태, 즉 상이나 온도에 상관없이 처리할 수 있다는 것이다.

2. 국내의 기술개발현황

가. 외국의 연구사례

현재 프랑스의 Orleans University, 미국 Illinois University, 폴란드 Wroclaw University, 일본 Haiden Laboratory Inc, 미국 Synergy Technologies Corporation 등에서 글라이딩 아크 방전에 대한 연구되어지고 있으며, 이를 이용한 H₂S, NO_x, VOCs의 제거에 대한 연구들이 현재 진행 중에 있다. 현재까지 발표된 연구사례는 다음과 같다.

■ 악취제거

H₂S와 mercaptan은 악취발생의 주요 원인이다. 최근 들어 황화합물의 소각작업 및 하수 쓰레기의 증가로 인하여 이러한 악취물질의 공기 중에 방출이 심해지고 있다. H₂S는 악취뿐만 아니라 독성을 지니고 있기 때문에 공기 중에 0.2ppm정도만 존재해도 매스꺼운 냄새를 맡게 되며 10ppm정도 사람에게 상당한 피해를 주며, mercaptan은 H₂S보다 더욱 치명적이라고 알려져 있다. 기존의 처리기술로 H₂S와 mercaptan을 처리하면 주 생성물이 SO₂인데, 이 역시 대기를 오염시키며 엄청난 독성을 지닌다. 따라서, H₂S와 mercaptan이 SO₂로 산화되는 것을 방지하기 위해서는 상압에서 낮은 flammability를 유지하면서 반응물을 최대한 회색시켜 반응해야 한다. 반응 시에도 이러한 조건을 유지하여야 하는데, 이는 저온플라즈마의 하나인 글라이딩 아크 방전이 적합하다고 보여진다. 기

존의 열분해 방식이나 다른 종류의 플라즈마 반응은 대부분이 고열이 발생함으로 SO_2 의 전환 반응을 피할 수 없기 때문이다. 프랑스의 Dalaine 등은 글라이딩 아크 반응기를 이용한 H_2S 의 분해 반응을 실행하였다. 플라즈마 발생기의 주파수에 따른 반응 효과를 비교 분석하기 위하여 50Hz의 낮은 주파수 영역과 25kHz의 높은 주파수 영역에서 반응을 수행하였으며, 25Hz에서 70%이상의 전환율을 얻음으로 높은 주파수보다 성능이 우수함을 확인하였다. 주파수가 낮을수록 방전길이가 길어짐으로 전환율이 증가하는 것으로 보여지며, 높은 전압을 이용하기 때문에 비용이 많이 든다는 단점이 있다.

■ VOCs 제거

플라스틱 제조, 페인트 제조, 전기, 기계, 제지 등의 화학공정 및 산업현장에서 방출되는 공기에는 다량의 VOCs가 포함되어 있다. VOCs에는 방향족 탄화수소, 에스테르류, 알콜류 등이 있다. 현재까지는 응축, 흡수, 막분리, 소각 등의 공정을 통해 이러한 VOCs를 제거하고 있다. 응축을 제외하고 모든 공정들의 촉매 및 열을 이용하여 최종적으로 연소 단계를 거쳐 제거한다. 촉매를 이용한 소각은 촉매가 쉽게 오염이 되며, 열을 이용한 소각은 850°C 이상에서 회석된 VOCs를 처리해야 함으로 비용이 많이 든다는 단점이 있다. Czernichowski 등은 글라이딩 아크 반응기를 이용하여 Xylene을 처리함으로 낮은 온도에서 플라즈마를 통한 VOCs의 최종 연소가 가능하다는 것을 보여 주었다. 이 실험은 자동차 페인트 터널로부터 방출되는 공기를 유량이 $120\text{Nm}^3/\text{h}$ 로 하여 실제 산업과 비슷한 여건에서 수행되었다. 그 결과 160ppm의 o-xylene이 30ppm으로 감소하였고, 이 때의 에너지는 $1\text{Nm}^3/\text{h}$ 를 처리하는데 100Wh가 이용되었다. 이는 실제 산업의 연소단계에서 처리하는 비용보다 낮은 편이다.

■ N_2O 전환반응

N_2O 는 온실가스로서 오존층을 파괴하며 매우 안정하며, 환경에 악영향을 미치는 물질 중에 하나이다. Krawczyk 등은 글라이딩 아크 방전을 이용하여 N_2O 의 분해 및 전환반응에 대한 연구를 수행하였다. 총유량은 150, 200, 300, 400N l/hr 로 변화시켰으며 N_2O 의 초기농도는 2.5, 5, 10vol%로 변화시켰다. 실험 결과 두 전극을 사용하였을 때 N_2O 의 NO로의 전환율은 20~37%였으며, 총전환율은 최대 80%이었다.

나. 국내의 연구사례

국내의 휘발성유기화합물 또는 배기가스 처리기술 개발은 주로 저온플라즈마 중에 코로나 방전 또는 유전체방전을 이용한 기술에 대해 연구가 수행되고 있다. 저온플라즈마를 이용하여 배가스 중에 포함된 NO_x 또는 SO_2 , CO_2 를 제거하는 기술은 상당부분 진척되어 파일롯 플랜트까지 개발되었으며, 현재는 이러한 저온플라즈마의 응용범위가 확대되고 있다. 하지만, 아직까지 국내에서는 글라이딩 아크 방전을 이용한 VOC 제거기술개발에 대한 연구사례가 발표된 예가 없다. 저온플라즈마를 이용하여 환경독성물질을 처리하는 국내의 대표적인 연구그룹과 다음과 같다.

- 기계연구원 플라즈마 환경연구실의 김석준 박사팀은 코로나 방전을 이용한 탈황탈질 시스템의 개발 및 최적화에 대한 연구를 수행하였으며, 그 결과로 1997년에 석탄화력발전소의 배연탈황/탈질을 위한 2000Nm³/hr 규모의 파일럿플랜트를 개발하여 발표하였다. 또한, 펄스 코로나 방전과 광촉매를 결합시킨 시스템을 이용하여 질소산화물의 제거에 대한 연구를 수행하였으며, 펄스 코로나 방전을 이용한 VOC 제거기술에 대한 연구도 수행하고 있다. 최근에는 저온 플라즈마와 흡착제를 이용하여 VOC 중에서 높은 농도로 나타나는 톨루엔을 대상으로 연구를 수행하고 있다.
- 제주대학교 청정화학공학과 목영선 교수팀에서는 기존의 NOx 제거기술 중에 고정오염원 및 이동오염원 모두에 적합하고 많은 장점들을 가지고 있어 실용화 측면에 유리하다고 판단되는 SCR 공정에서 저온플라즈마가 NOx 제거에 미치는 영향에 대한 연구를 수행하였으며, 철광석 소결공정에서 배출되는 배가스로부터 NOx/SO₂를 동시에 제거하기 위해 펄스 코로나 방전을 이용한 파일럿 플랜트 규모의 연구도 수행하였다. 또한 고온플라즈마의 하나인 마이크로웨이브 방전을 이용한 톨루엔 및 트라이클로로에틸렌의 분해반응에 대한 연구를 수행하고 있다.
- 인하대 화학공학과 박동화 교수팀은 고온열플라즈마의 하나인 플라즈마 토치를 이용한 난분해성 물질 및 VOC 처리에 관한 연구를 수행하고 있다. 대표적인 난분해성 물질인 PFCs 및 CFCs를 열플라즈마를 이용하여 처리하는 기술을 연구하였다. 또한, 대표적인 지구 온난화가스인 이산화탄소에 첨가가스로 수소, 메탄, 수증기를 도입하여 열플라즈마를 이용하여 분해하는 연구를 수행하였다.

다. 연구 개발사례에 대한 평가

대기중에 배출되는 유해환경물질의 새로운 처리방법으로 저온플라즈마 기술들이 대두되고 있다. 현재까지 외국에서는 저온플라즈마의 하나인 코로나 방전, 유전체 방전을 이용하여 분진, 산성가스(SO_x, NO_x, HCl등), 지구온난화 가스(CO_x, NO_x, PFCs등), 오존분해가스(freons, halon등), 휘발성유기화합물, 독성가스등을 처리하는 연구가 상당히 진전되어 왔으며, 처리대상물질에 따라 기존의 처리방법과 대등하거나 또는 그 이상의 처리효율을 나타낸다. 하지만, 국내에서는 이러한 저온플라즈마를 이용한 연구가 주로 산성가스인 NO_x, SO_x에 집중되었으며, 최근에는 그 연구범위가 휘발성유기화합물, 오존분해가스등으로 점차 확대되고 있는 실정이다. 그리고, 플라즈마 기술은 아직 정립단계에 있는 기술이 아니기 때문에 여러 가지 문제점들을 가지고 있다. 처리대상물질과 농도에 따라 적합한 플라즈마원을 선택하여야 하며, 그 효율이 물질에 따라 큰 차이를 나타내며, 처리후에 원하지 않는 부산물이 생길 수 있는 가능성이 있다. 하지만, 플라즈마 기술은 앞으로의 성장 가치가 매우 크고 아직까지 상업화된 기술이 없기 때문에 안정하고 경제적인 공정을 개발하면 곧 최고의 경쟁력이 되어 기술 우위를 점유할 수 있을 것으로 판단된다.

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

제 1 절 순수한 메탄의 전환반응

1. Cylinder-wire형 반응기를 이용한 메탄의 전환반응

가. 실험

(1) 메탄 전환율, C₂, C₃ 및 C₄ 탄화수소 화합물의 선택도 및 수율

AC 배리어 방전을 이용한 메탄의 분해반응 연구에서 반응물로 사용된 메탄은 다른 가스와 혼합하지 않고 순수한 메탄만을 사용하였다. 따라서 메탄 전환율은 다음과 같이 정의된다.

$$\text{CH}_4 \text{ 전환율} = (\text{소모된 CH}_4 \text{의 몰 수} / \text{공급된 CH}_4 \text{의 몰 수}) \times 100\%$$

C₂, C₃ 및 C₄ 탄화수소화합물의 선택도 및 수율은 다음과 같이 정의한다.

$$\text{C}_2\text{H}_2 \text{의 선택도} = 2 \times (\text{생성된 C}_2\text{H}_2 \text{의 몰 수} / \text{반응에 소모된 CH}_4 \text{의 몰 수}) \times 100\%$$

$$\text{C}_2\text{H}_4 \text{의 선택도} = 2 \times (\text{생성된 C}_2\text{H}_4 \text{의 몰 수} / \text{반응에 소모된 CH}_4 \text{의 몰 수}) \times 100\%$$

$$\text{C}_2\text{H}_6 \text{의 선택도} = 2 \times (\text{생성된 C}_2\text{H}_6 \text{의 몰 수} / \text{반응에 소모된 CH}_4 \text{의 몰 수}) \times 100\%$$

$$\text{C}_3\text{H}_4 \text{의 선택도} = 3 \times (\text{생성된 C}_3\text{H}_4 \text{의 몰 수} / \text{반응에 소모된 CH}_4 \text{의 몰 수}) \times 100\%$$

$$\text{C}_3\text{H}_6 \text{의 선택도} = 3 \times (\text{생성된 C}_3\text{H}_6 \text{의 몰 수} / \text{반응에 소모된 CH}_4 \text{의 몰 수}) \times 100\%$$

$$\text{C}_3\text{H}_8 \text{의 선택도} = 3 \times (\text{생성된 C}_3\text{H}_8 \text{의 몰 수} / \text{반응에 소모된 CH}_4 \text{의 몰 수}) \times 100\%$$

$$\text{C}_4\text{H}_{10} \text{의 선택도} = 4 \times (\text{생성된 C}_4\text{H}_{10} \text{의 몰 수} / \text{반응에 소모된 CH}_4 \text{의 몰 수}) \times 100\%$$

$$\text{C}_2 \text{ 탄화수소화합물의 수율} = \text{CH}_4 \text{ 전환율} \times \Sigma(\text{C}_2\text{H}_2, \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_2\text{H}_6 \text{의 선택도})$$

$$\text{C}_3 \text{ 탄화수소화합물의 수율} = \text{CH}_4 \text{ 전환율} \times \Sigma(\text{C}_3\text{H}_4, \text{C}_3\text{H}_6, \text{C}_3\text{H}_8 \text{의 선택도})$$

$$\text{C}_4 \text{ 탄화수소화합물의 수율} = \text{CH}_4 \text{ 전환율} \times \text{C}_4\text{H}_{10} \text{의 선택도}$$

(2) 실험

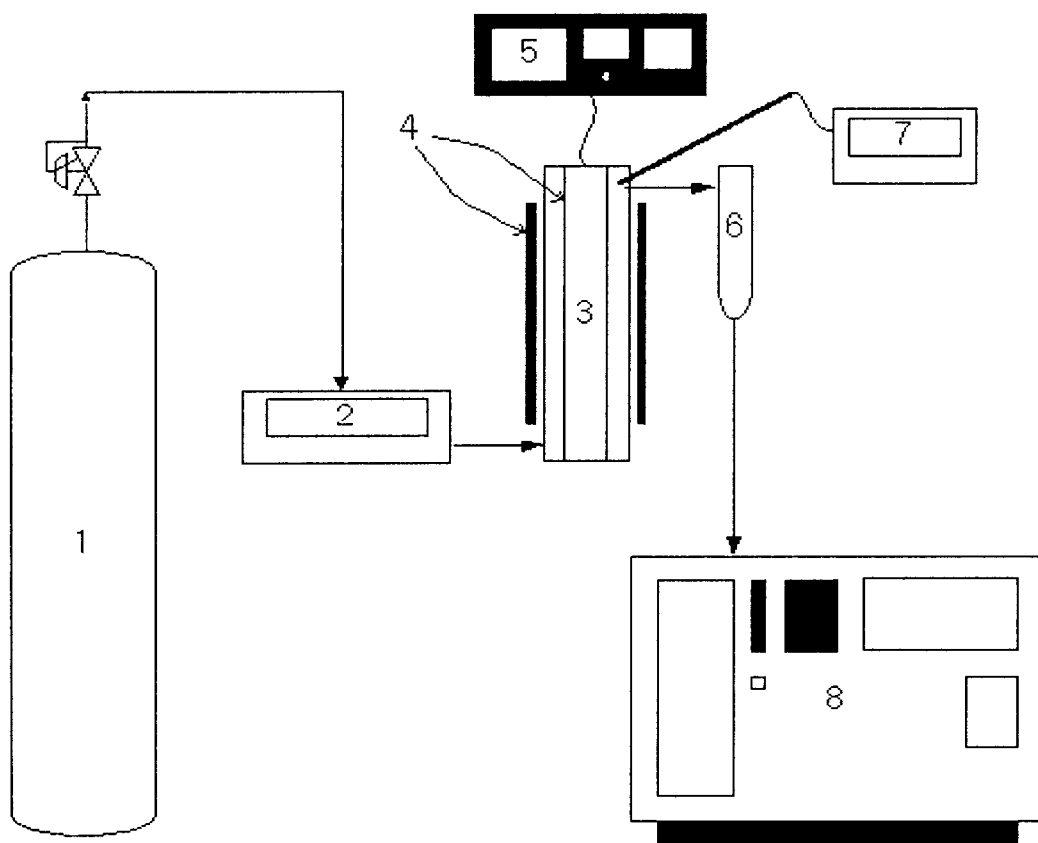
본 연구에 사용된 실험장치는 그림 3-1에 나타내었다. 반응기는 내경(i.d)이 8mm이고 길이가 270mm인 석영관으로 제작하였다. 반응기의 내부전극은 직경이 0.45mm인 두 개의 스테인레스 선(stainless steel wire)을 설치하였다. 반응기의 외부전극은 두께가 0.05mm이고 길이가 200mm인 동판을 사용하였다. 실험에 사용된 AC 전력발생장치는 최대전압과 전류가 각각 20kV와 35mA이고 주파수는 60Hz으로 고정된 것을 사용하였다.

실험에서 전압은 11~19kV까지 변화시켰다. AC 배리어 방전을 이용한 메탄 전환반응 실험에서 반응물은 다른 보조가스와 혼합을 하지 않고 순수한 메탄만을 사용하였다. 메탄의 유량을 조절하기 위해 MFC(Bronkhorst, B-5534-FA)를 사용하였으며, 메탄의 유량을 변화시키면서 체류시간 변화에 따른 메탄 전환율과 생성물의 선택도에 대한 영향을 파악하였다. 생성물의 성분 분석을 위해 FID를 장착한 gas chromatograph(HP 5890)을 사용하였으며, column은 Haysep D를 충전 하여 사용하였다. 생성물은 순도가 99.5%이상인 표준가스(CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_4 , C_3H_6 , C_3H_8 및 C_4H_{10})를 구입하여 각 성분들을 정성 하였다. 그리고 모든 실험은 대기압에서 수행하였다.

나. 실험 결과

(1) 전압(applied voltage)에 따른 메탄 전환율과 선택도 영향

배리어 방전에서 전압의 크기는 내부 전자장의 세기와 밀접한 관계가 있다. 반응물인 메탄분자를 활성화시키기 위한 플라즈마 화학반응에서 전압은 가장 중요한 변수들 중 하나이다. 배리어 방전이 일어나는 영역에서 전압의 증가는 전극으로부터 더 많은 전자를 방출하며, 메탄분자의 C-H 결합을 끊어줄 수 있는 가능성이 증가할 수 있다. 그림 3-2는 메탄의 유량이 6ml/min일 때 전압 변화에 따른 메탄 전환율과 생성물의 수율을 나타낸 것이다. 전압이 11kV에서 19kV로 증가되었을 때 메탄의 전환율은 5.7%에서 10.0%로 증가하였다. 전압이 증가할 수록 반응 생성물 중 C_2H_6 와 C_3H_8 의 수율이 증가하였으며, C_2H_2 , C_2H_4 및 C_3H_6 의 수율은 거의 변화가 없는 것을 확인할 수 있다. 반응 생성물 중 C_2H_2 , C_2H_4 및 C_2H_6 의 선택도는 3%이하로 거의 일정한 값을 나타냈다. 전압이 증가할 때 C_2H_6 의 선택도는 28%에서 30% 사이의 값을 나타냈으며, 13kV에서는 21%였다. 전압이 11kV에서 19kV로 증가하여도 C_3H_8 의 선택도는 약 13%로 거의 일정한 값을 나타냈다. 전압 변화에 따른 생성물의 성분 분석 결과 미확인 물질의 선택도가 약 50%정도였다. 그림 3-2에서와 같이 AC 배리어 방전을 이용한 메탄 분해반응에서 C_2H_6 와 C_3H_8 과 같은 알칸(alkane)이 주 생성물이다. 본 연구에서 사용된 반응기에서 메탄은 방전영역을 통과하게 되고, 이때 전자의 충돌에 의해 메탄분자가 활성화되어 메틸 라디칼과 수소 원자를 생성하게 된다. 배리어 방전을 이용한 메탄 분해반응의 주생성물인 C_2H_6 와 C_3H_8 는 메탄으로부터 분해된 메틸 라디칼의 중합반응에 의해 생성된 것으로 판단된다. Thanyachotpaiboon 등은 AC 비평형 플라즈마에서 메탄을 이용한 탄소수가 큰 탄화수소 화합물을 생성하는 연구를 수행하였다. 순수한 메탄 20ml/min이 반응기로 공급하고, 주파수가 50Hz로 일정한 상태에서 전압을 11kV까지 증가시키면서 생성물의 성분분석을 수행하였다. 이때, 전압이 증가하여도 생성물의 선택도에는 거의 영향을 미치지 못했고, C_2H_6 가 주 생성물 이었으며, 탄소수가 큰 탄화수소화합물이 소량 생성되는 것을 확인하였다. Eliasson 등은 메탄의 연쇄반응이 다음과 같은 경로에 의해 진행된다고 발표하였다.



- | | |
|-------------------------|--------------------------|
| 1. Gas Cylinder | 5. AC Power Supply |
| 2. Mass Flow Controller | 6. Sample Cylinder |
| 3. Plasma Reactor | 7. Temperature Indicator |
| 4. Electrodes | 8. GC |

그림 3-1. Cylinder-wire 형 반응기를 이용한 메탄전환 반응 실험장치

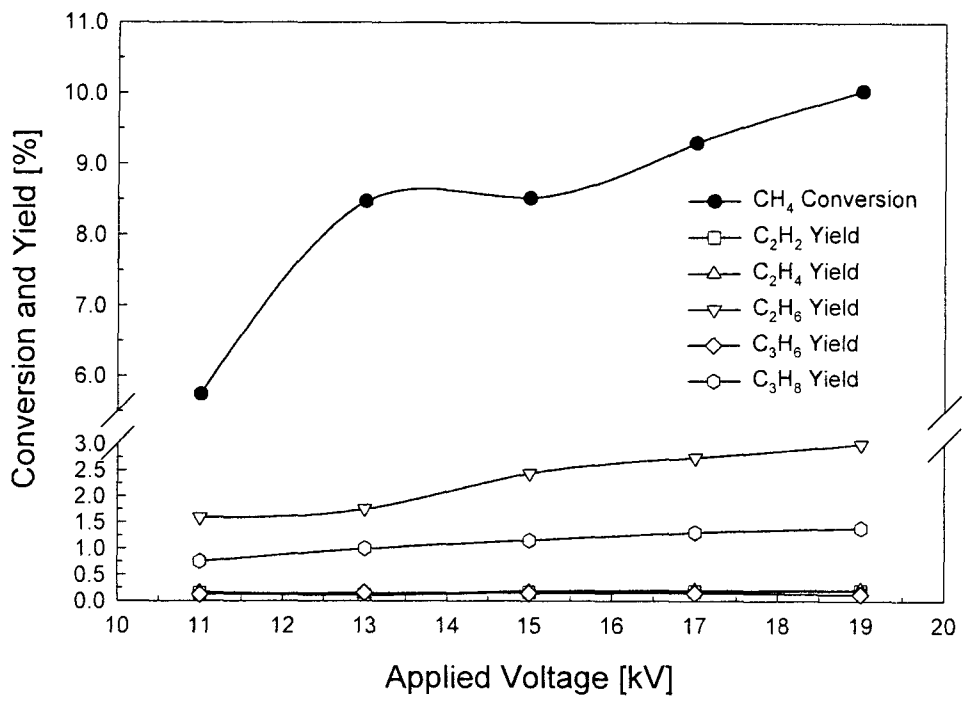
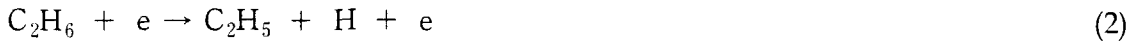


그림 3-2. 인가전압에 따른 메탄의 전환율 및 생성물의 수율; 메탄 유량=6ml/min



식 (2)에서와 같이 알칸(alkane)이 분해되어 탄소수가 더 큰 탄화수소화합물로 중합이 될 때 수소원자들이 생성된다. 본 연구에서는 순수한 메탄을 대상으로 배리어 방전을 시켰을 경우 생성되는 수소의 선택도를 측정하기 위해 TCD를 장착한 GC로 생성물을 분석하였다. 메탄유량이 6ml/min이고 전압이 17kV였을 때 수소의 선택도는 3.17%였다. 실험부분에서도 언급하였듯이 생성물 분석은 CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_4 , C_3H_6 , C_3H_8 및 C_4H_{10} 로 한정하였다. 따라서 앞에서 언급한 탄화수소화합물과 수소를 제외한 미확인물질 중 주생성물은 확인할 수 없었다.

(2) 배리어 방전에서 메탄분해 메커니즘

그림 3-2에서와 같이 AC 배리어 방전에서 메탄 분해반응의 주생성물은 C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 와 C_3H_8 인 것을 확인할 수 있으며, 이런 물질들이 최종 생성물로 배출되거나 혹은 반응기 내부의 플라즈마가 발생하는 영역에서 분해되거나 다른 탄화수소화합물들과 재 중합반응이 일어나 탄소수가 큰 탄화수소화합물들이 생성된다. 배리어 반응기의 플라즈마 영역에서 메탄의 분해반응을 보다 명확하게 파악하기 위해 반응기에 CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_4 , C_3H_6 , C_3H_8 및 C_4H_{10} 을 공급물로 투입하여 생성물을 분석하였다. 실험에 사용된 탄화수소화합물은 순도가 99.5%이상인 것을 사용하였으며, 공급되는 탄화수소화합물의 유량은 모두 6ml/min으로 고정시키고 전압을 17kV로 고정하여 반응 실험을 수행하였다. 이런 조건에서 공급물로 사용된 탄화수소화합물의 전환율과 반응 생성물의 선택도를 표 3-1에 나타내었다. 반응물이 C_2H_4 였을 때 C_2H_2 와 C_3H_8 의 선택도가 다른 탄화수소화합물보다 높게 나타났으며, 반응물이 C_2H_6 와 C_3H_6 였을 때 각각 C_2H_4 와 C_2H_6 의 선택도가 특히 높았다. 반응물이 C_3H_8 이었을 때 다른 탄화수소화합물에 비해 CH_4 , C_2H_6 와 C_3H_6 의 선택도가 높았다. 표 3-1에서의 결과는 배리어 방전에서 메탄의 분해반응이 다음과 같은 경로로 진행되는 것으로 판단된다. 활성화된 C_1 탄화수소는 다른 C_1 탄화수소와 결합하여 에탄(ethane)을 생성한다. 에탄은 메탄으로 분해되거나 탈수소화반응에 의해 아세틸렌(acetylene)과 에틸렌(ethylene)으로 분해된다. 생성된 아세틸렌과 에틸렌은 다시 활성화된 C_1 탄화수소와 반응하여 탄소수가 3개인 프로판(propane)과 프로필렌(propylene)을 생성하거나 C_2 탄화수소화합물과 반응하여 부탄(butane)을 생성한다. 표 3-1에서의 결과를 바탕으로 배리어 방전에서 메탄의 분해반응 메커니즘을 그림 3-3과 같이 제시할 수 있다. 다음절에서는 그림 3-3에서 제시한 반응 메커니즘으로부터 유도된 속도식을 수치해석법으로 계산한 결과와 실험값을 비교하여 반응속도상수를 구하고, 이런 결과로부터 분해반응이 일어나는 주경로를 제시하였다.

표 3-1. 각 feed 기체별 반응특성; applied voltage = 17kV; feed flowrate = 6ml/min

Reactants	Conversion [%]	Product Selectivity [%]							
		CH ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₄	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀
CH ₄	9.30	-	1.99	2.17	29.48	-	1.63	14.03	0.04
C ₂ H ₂	9.52	1.34	-	-	0.34	1.32	1.16	2.62	-
C ₂ H ₄	31.44	0.39	9.42	-	1.84	-	0.91	13.79	-
C ₂ H ₆	27.44	1.09	4.91	58.56	-	1.68	1.29	3.67	0.02
C ₃ H ₄	12.27	1.66	16.27	1.37	1.22	-	4.81	-	-
C ₃ H ₆	25.31	0.93	3.42	3.68	33.26	4.01	-	2.85	0.03
C ₃ H ₈	13.31	25.54	3.43	6.84	10.41	0.51	13.28	-	0.20
C ₄ H ₁₀	18.84	2.42	2.01	2.01	2.19	-	2.26	5.04	-

(3) 체류시간 변화에 따른 메탄 전환율과 생성물의 선택도 영향

플라즈마가 발생하는 영역에서 메탄의 체류시간 변화는 메탄의 전환율과 생성물의 선택도에 중요한 변수가 될 수 있다. 배리어 반응기의 플라즈마 영역에서 메탄의 체류시간이 증가할수록 플라즈마 에너지에 의해 메틸 라디칼과 같은 활성화된 탄소 종(activated species)의 생성은 증가되며, 이런 물질들은 연쇄반응에 의해 C₂, C₃ 또는 C₄ 이상의 탄화수소화합물의 수율을 증가시킬 수 있다. 배리어 반응기에서 체류시간은 플라즈마가 발생하는 부피를 기준으로 하여 메탄의 유량변화로부터 24sec에서 150sec까지 변화시켰다. 전압이 17kV 일 때 체류시간 변화에 따른 메탄 전환율과 생성물의 선택도에 대한 결과를 보면, 체류시간인 24sec에서 150sec로 증가할수록 메탄 전환율은 증가하는 경향을 나타냈으며, C₃H₈의 선택도는 증가하는 경향을 나타냈다. 반면, C₂H₂, C₂H₄와 C₂H₆는 감소하는 경향을 나타냈다. 배리어 반응기의 플라즈마 영역에서 반응물인 메탄의 체류시간이 증가할수록 메탄분자는 전극에서 발생하는 전자와 더 많은 충돌 기회를 갖게되며, 이것은 메틸 라디칼의 생성을 증가시키게 된다. 생성된 메틸 라디칼은 다른 메틸 라디칼과 반응하여 탄소수가 큰 탄화수소화합물들을 생성하게 된다. 표 3-1에서 살펴본 바와 같이 반응물이 C₂H₄였을 때 C₂H₂와 C₃H₆의 선택도가 다른 생성물보다 높았다. 반응물이 C₂H₆였을 때 C₂H₄의 선택도가 가장 높았고 C₂H₂와 C₃H₈의 선택도가 높게 나타났다. 체류시간이 24sec였을 때 C₂H₆의 선택도는 32.40%로 최대 값을 나타냈다. 반면, C₃H₈의 선택도는 체류시간이 150sec였을 때 15.50%로 최대 값을 나타냈다. 이런 결과들을 종합해볼 때 C₂ 탄화수소가 반응물일 경우 탈수소화반응이 주도적으로 일어나며 C₃H₈의 선택도가 다른 생성물보다 높은 것을 확인할 수 있다.

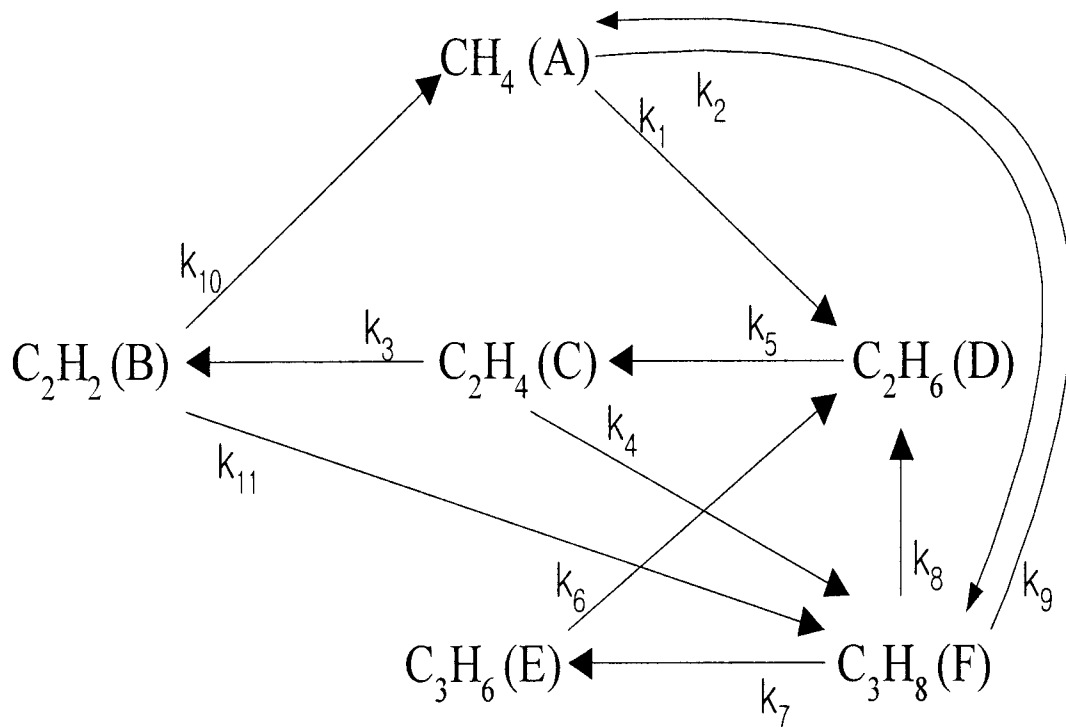


그림 3-3. 배리어방전에서의 메탄분해 모델

그림 3-3에서 제시했던 배리어 방전에서 메탄의 분해반응 모델을 풀기 위해 다음과 같은 가정을 도입하였다.

1. 모든 반응은 1차 반응이다.
2. 반응 생성물 중 코크(coke)와 수소는 무시할 수 있다.
3. 생성물은 CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 와 C_3H_8 로 안정화된다.

위 가정을 도입하여 그림 3-3의 반응모델은 다음과 같은 속도식으로 표현할 수 있다.

$$\frac{dC_A}{dt} = k_9 C_F + k_{10} C_B - (k_1 + k_2) C_A \quad (4)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = k_3 C_C - (k_{10} + k_{11}) C_B \quad (5)$$

$$\frac{dC_C}{dt} = k_5 C_D - (k_3 + k_4) C_C \quad (6)$$

$$\frac{dC_D}{dt} = k_1 C_A + k_6 C_E + k_8 C_F - k_5 C_D \quad (7)$$

$$\frac{dC_E}{dt} = k_7 C_F - k_6 C_E \quad (8)$$

$$\frac{dC_F}{dt} = k_2 C_A + k_{11} C_B + k_4 C_C - (k_7 + k_8) C_F \quad (9)$$

위 식에서 C_A , C_B , C_C , C_D , C_E 와 C_F 는 각각 CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 와 C_3H_8 의 농도이다. $k_1 - k_{11}$ 은 그림 3-3에서 제시한 메커니즘의 속도상수들이다. 배리어 반응기를 이용한 메탄의 분해반응에서 C_3H_4 와 C_4H_{10} 의 수율은 0.02%이하의 값을 나타냈다. 이 값은 다른 반응 생성물들과 비교했을 때 매우 적은 값이므로 두 항은 반응속도식에서 무시하였다.

반응속도상수 $k_1 - k_{11}$ 와 반응시간 변화에 따라 생성된 탄화수소화합물의 선택도는 4th order Runge-kutta 방법을 이용하여 구하였으며, 반응속도상수는 표 3-2에 나타내었다. 표 3-2에서 반응속도상수 k_4 ($\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8$ formation)가 가장 큰 값을 나타냈는데, 이것은 반응시간이 증가할수록 메탄의 분해반응에 의해 생성된 C_2H_4 가 C_1 화학 종들과 급격한 반응에 의해 C_3H_8 이 주도적으로 생성되는 것을 의미한다. 반응상수 k_9 ($\text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{CH}_4$ formation)이 두 번째로 큰 값을 나타냈으며, 이것은 메탄 분해반응에 의해 생성된 C_3H_8 이 쉽게 메탄으로 다시 분해되는 것을 의미한다. 또한 반응속도상수 k_3 ($\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2$ formation), k_5 ($\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4$ formation), k_6 ($\text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4$ formation)가 k_2 ($\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8$ formation), k_7 ($\text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6$ formation), k_8 ($\text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$ formation)보다 큰 값을 나타냈다.

Kozlove 등은 대기압 조건에서 배리어 방전을 이용한 메탄과 이산화탄소를 혼합하여

유기화합물을 합성하는 연구를 수행하였으며, St. Aune와 Zhitnev 등의 연구결과를 인용하여 발표하였다. St. Aune 등은 배리어 반응기에서 순수한 메탄으로부터 C₂ 탄화수소화합물의 생성 메커니즘을 제시하였으며, 실험을 통해 다음과 같은 세 단계로 진행된다는 것을 증명하였다.



Liu 등은 메탄/수소/산소를 반응 가스로 투입하고 헬륨을 희석 가스(dilute gas)로 투입하여 코로나 방전을 이용하여 저온 플라즈마 실험을 수행하였다. 이 연구에서 메탄의 반응 메커니즘을 제시하였으며, 주 반응경로는 식 (10)과 유사하였다. 본 연구에서 배리어 방전을 이용하여 순수한 메탄을 분해하였을 때 앞에서 제시한 그림 3-3과 표 3-2를 고려하면 주 반응 경로는 다음과 같이 진행되는 것으로 판단된다.

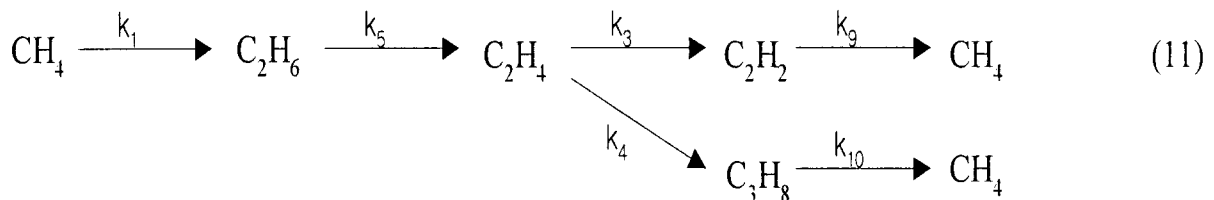


그림 3-4에서는 식 (4)-(9)로부터 계산된 값과 실험 값을 비교하였으며, 이 두 값이 매우 잘 일치하는 것을 확인할 수 있다. 따라서, 본 논문에서 제시한 플라즈마에 의한 메탄 분해반응 메커니즘이 매우 합리적이라는 것을 확인할 수 있다. 또한 반응 속도식이 메탄의 전환 및 C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆와 C₃H₈의 생성을 설명하는데 매우 합리적인 것을 확인할 수 있다.

표 3-2. 그림 3-3에서 제시한 모델에서의 반응속도 상수

Rate Constants [sec ⁻¹]										
k ₁	k ₂	k ₃	k ₄	k ₅	k ₆	k ₇	k ₈	k ₉	k ₁₀	k ₁₁
0.045	0.001	0.36	0.98	0.11	0.24	0.049	0.046	0.01	0.83	0.012

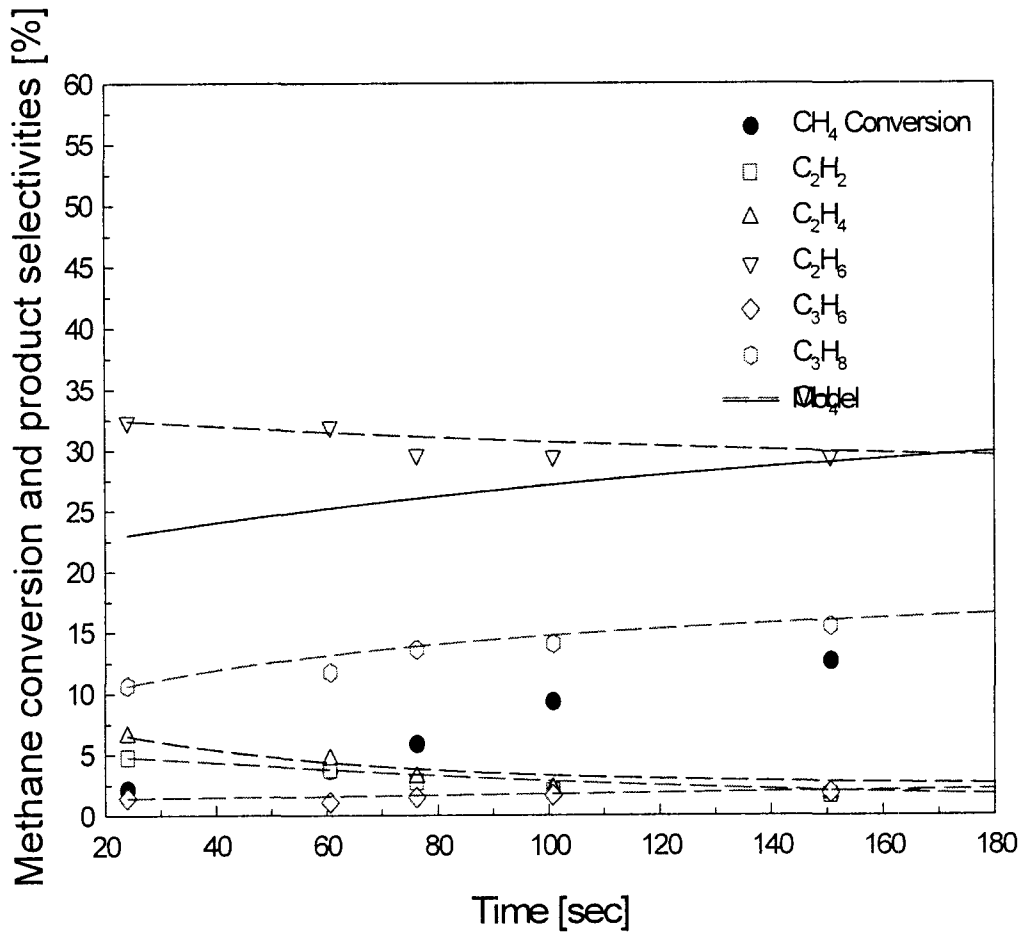


그림 3-4. 생성물 분포에 있어서 체류시간의 영향; applied voltage = 17kV

2. 스프링형 내부전극을 이용한 반응기에서의 메탄의 전환반응

가. 실험

반응기는 석영관 외부에 일정 길이로 은도금을 하여 외부전극으로 이용하였고, 내부전극으로는 직경 5mm인 스프링을 사용하였다. 순수한 메탄과 이산화탄소를 feed로 이용하였으며 유량은 15ml/min로 고정하였다. 반응영역의 길이에 따른 순수한 메탄 및 이산화탄소의 전환율 및 생성물의 선택도를 알아보기 위하여 반응존의 길이를 은도금 한 길이를 달리하여 제작한 반응기로 실험하였다. 반응영역은 각각 5cm, 10cm, 15cm, 20cm로 하였다. Power supply(Auto electric, Model H1421)는 교류 전원을 사용하였는데 주파수는 20 kHz, 전압 0 ~ 10 kV, 내에서 조절이 가능하다. Input power는 power meter(Metax M3860M)를 이용하여 측정하였고, 각 반응기에서의 스프링의 간격 및 외부 지름에 따른 축전용량은 RCL meter(Fluke, PM6304)로 측정하였다. 합성가스의 분석은 GC(TCD, 영인680D, Porapak Q,R(1:1) + Molecular sieve 5A)를 사용하였고 생성된 hydrocarbon분석은 GC(FID, HP5890, Heysep D)를 사용하였다. 실험에 사용한 반응장치의 모습을 그림 3-5에 보였다.

나. 실험결과

순수한 메탄과 이산화탄소에 대한 반응영역별 전환율과 선택도 및 수율을 표 3-3과 3-4에 정리하였고 각각의 전환율은 그림 3-6에 보였다. 실험조건은 유량 15ml/min, 인가전압 3kV, 주파수 20kHz였다. 그림에서 볼 수 있는바와 같이 반응영역이 길어질수록 메탄의 전환율은 증가하는 경향을 보였다. 반면, 이산화탄소의 전환율은 반응영역이 10cm 이상인 경우 거의 일정한 값을 보였는데 이는 이산화탄소가 산소와 일산화탄소로 분해되는 반응의 반응평형에 도달한 것으로 여겨진다. 반응생성물로는 메탄의 경우, H_2 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_4 , C_3H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} 등이었으며 반응기 내벽과 내부전극에 고체가 침착되는 현상을 볼 수 있었다. 반응영역 5cm인 경우 반응 전환율은 낮지만 생성된 hydrocarbon들은 비교적 높은 선택도를 보임을 알 수 있었으며 그밖의 경우에는 비슷한 정도의 선택도를 나타내었다. 이산화탄소의 경우는, 주 생성물이 산소와 일산화탄소이며 반응영역이 큰 경우 일산화탄소가, 반응영역이 작은 경우는 산소가 각각 높은 선택도를 보였다. 메탄 전환반응에서 반응영역 길이가 10cm 이상인 경우 전환율의 증가는 크지 않았으나 반응생성물의 수율은 완만한 증가를 계속하고 있음을 확인할 수 있다.

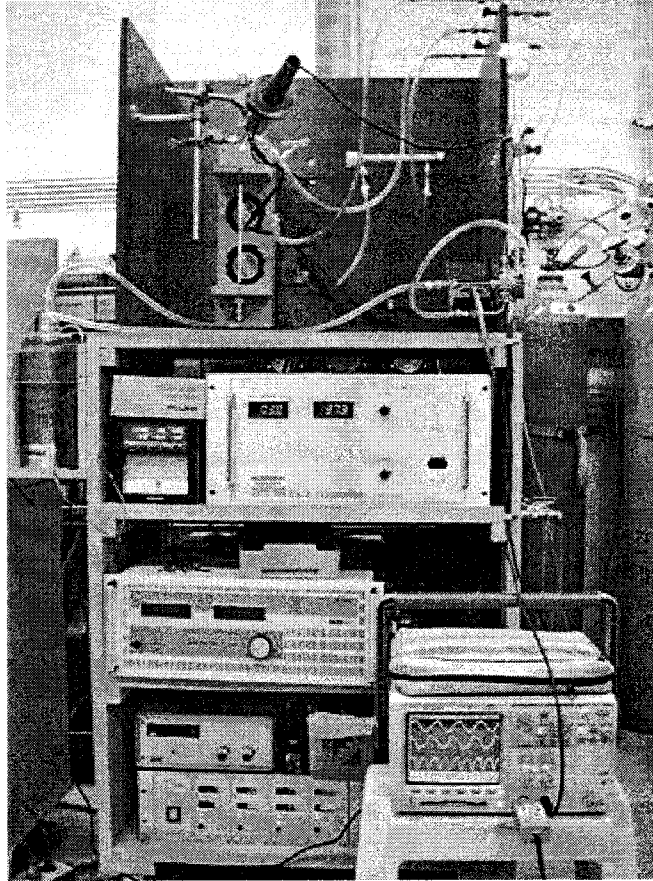


그림 3-5. 스프링형 내부전극을 이용한 배리어 반응기의 반응장치 모습

표 3-3. 반응영역 크기에 따른 순수한 메탄의 전환반응 결과

Lehgh of reaction zone(cm)	CH ₄ conversion (%)	Selectivites and yields of products									
			C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₄	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	sum	H ₂
5	15.0	sel.(%)	3.2	2.9	30.0	0.3	2.9	17.0	13.0	69.3	
		yield(%)	0.48	0.44	4.5	0.05	0.44	2.6	2.0	10.4	14.5
10	29.2	sel.(%)	2.0	1.9	22.0	0.1	1.9	12.8	9.5	50.1	
		yield(%)	0.6	0.6	6.4	0.03	0.6	3.7	2.8	14.6	23.1
15	28.2	sel.(%)	2.0	2.2	26.2	0.1	2.2	15.2	9.0	56.9	
		yield(%)	0.6	0.6	7.4	0.03	0.6	4.3	2.5	16.0	24.3
20	29.4	sel.(%)	1.8	2.3	27.1	0.1	2.3	15.5	9.5	58.6	
		yield(%)	0.5	0.5	8.0	0.03	0.7	4.6	2.8	17.2	24.5

표 3-4. 반응영역 크기에 따른 순수한 이산화탄소의 전환반응 결과

Lehgh of reaction zone(cm)	CO ₂ conversion (%)	Selectivites and yields		
		CO	O ₂	
5	17.0	sel.(%)	48.8	28.2
		yield(%)	8.3	4.8
10	24.3	sel.(%)	44.2	25.7
		yield(%)	10.8	6.3
15	25.7	sel.(%)	44.1	23.8
		yield(%)	11.3	6.1
20	22.0	sel.(%)	52.4	14.1
		yield(%)	11.5	3.1

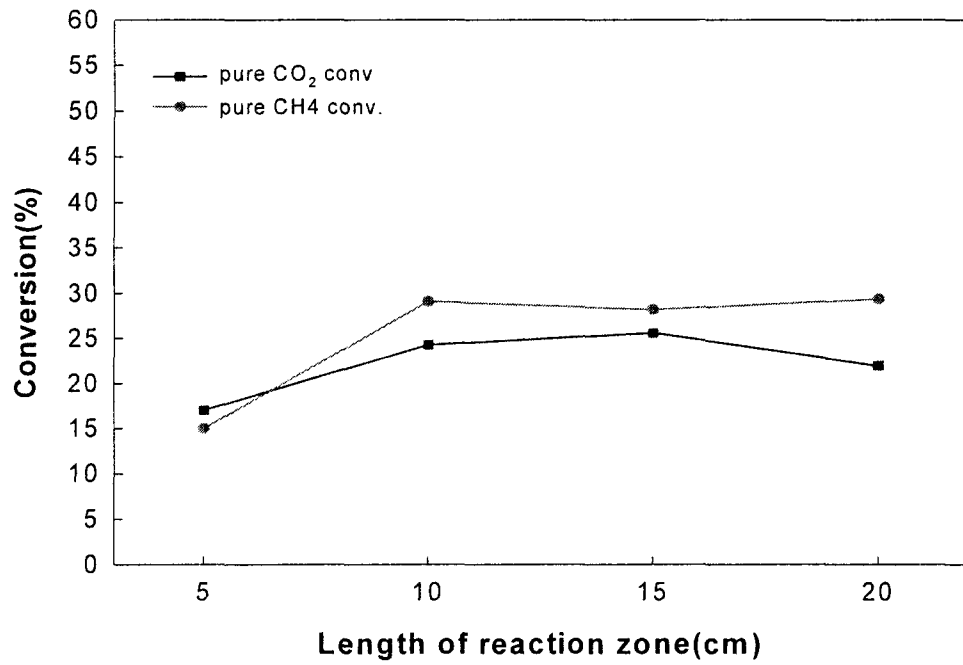


그림 3-6. 반응영역 길이에 따른 순수한 메탄과 이산화탄소의 전환율

제 2 절 메탄을 이용한 이산화탄소의 개질반응

1. 스프링 전극 반응기에서 전극의 형태와 유전체의 영향

가. 실험

반응기는 유전체로 알루미나관과 석영관을 사용하였다. 이들 반응기의 길이는 250 mm, 플라즈마 영역의 길이는 150 mm, 내부지름은 각각 5 mm, 6 mm이다. 내부전극으로는 스테인레스 재질의 스프링을 사용하였다. 외부전극은 처음에는 0.05 mm의 구리관에 감아 사용하였으나 부분 방전에 따른 전력손실을 줄이기 위하여 유전체관 표면에 은도금을 하여 사용하였다. 은도금된 유전체관 내부에 스프링을 간단히 끼우는 것만으로 반응기가 완성되므로 반응기의 세척 및 전극교체가 매우 용이하다. Power supply(Auto electric, Model H1421)는 교류 전원을 사용하였는데 주파수는 20 kHz, 전압 0 ~ 10 kV, 전류 0 ~ 100 mA 내에서 조절이 가능하다. Input power는 power meter(Metax M3860M)를 이용하여 측정하였고, 각 반응기에서의 스프링의 간격 및 외부지름에 따른 축전용량은 RCL meter(Fluke, PM6304)로 측정하였다. 합성가스의 분석은 GC(TCD, 영인 680D, Porapak Q,R(1:1) + Molecular sieve 5A)를 사용하였고 생성된 hydrocarbon 분석은 GC(FID, HP5890, Heysep D)를 사용하였다.

내부전극인 스프링의 간격이 메탄과 이산화탄소의 전환율에 미치는 영향을 알아보기 위해서 알루미나관의 경우 외경 4.2 mm의 스프링을 0.7, 1.4, 2.7, 3.2, 4.2, 5.4 mm의 간격으로 설치하고 석영관의 경우는 외경 5 mm의 스프링을 2, 3, 4, 5 mm으로 설치하여 각각의 반응기 축전용량을 측정하였다. 그리고 외경 따른 영향을 보기 위해서 반응기는 석영관을 이용하였으며 스프링의 간격을 3 mm로 고정하고 스프링의 외경을 3.1, 4, 5, 5.9 mm로 변화시켜가며 축전 용량을 측정하였다. 각각의 반응기에 대하여 동일한 전압(3 kV)과 유량(30 sccm)에서 반응실험을 하였다.

나. 실험 결과

메탄올을 합성하기 위한 최적의 합성가스의 조성은 수소와 일산화탄소의 비가 2:1인 경우이다. 이 비율을 얻기 위한 메탄과 이산화탄소의 도입 유량비를 확인하기 위하여 CH₄/CO₂비를 1에서 5까지 변화시켜가면서 실험하였다. 총유량은 30 sccm으로 고정하였다. 반응기는 알루미나관 반응기를 이용하였으며 전환율은 외경4.2 mm, 간격 3 mm인 스프링을 내부전극으로 사용하였다. 유량비가 늘어날수록 약간씩 감소하였으나 그에 따른 합성가스의 비는 크게 증가하는 경향을 보였는데 이를 그림 3-7과 3-8에 나타내었다. 메탄의 전환율은 30~40 % 합성가스의 선택도는 45 ~ 50 % 정도였다. CH₄/CO₂비가 3 일 때 생성된 합성가스의 H₂/CO비가 2였으며 반응 후 생성된 생성물의 종류 및 선택도는 표 3-5에 정리하였다.

반응기에 각각 다른 간격의 스프링을 내부전극으로 장착하고 각각의 축전 용량을 측정하였다. 알루미나 관을 사용한 경우를 그림 3-9에, 석영관을 사용한 경우를 그림 3-10에

나타내었다.

그림에서 보는 바와 같이 스프링 간격이 넓어질수록 축전용량은 작아지게 되는데 이는 대전된 면적이 감소하기 때문이며 (1)식에서 A의 감소에 기인된 것이다. 그러나 반응실험 결과 전극간격의 차이에도 불구하고 전환율은 거의 일정한 경향을 나타냈으며 CO와 H₂의 선택도는 큰 차이없이 일정하게 나타났다. 알루미늄 관을 사용한 경우의 전환율과 합성가스 선택도를 그림 3-11에, 석영관을 이용한 경우를 알루미늄 그림 3-12에 나타내었다. 석영관을 이용한 경우는 반응기 내경 및 스프링 외경이 달라 같은 실험 조건에서 메탄의 전환율이 전반적으로 낮게 나타났지만, 전극의 간격에 대해서는 거의 영향을 받지 않는 결과를 나타내었다.

석영관을 이용하여 스프링 외경을 변화시키면서 동일한 실험을 수행하였다. 스프링의 간격은 3 mm로 일정하게 하여 각각의 스프링 외경에 해당되는 반응기의 축전용량을 측정하여 그림 3-13에 나타내었다. 스프링의 외경이 커질수록 축전용량이 커짐을 볼 수 있다. 스프링의 외경 증가는 식(1)에서 대전체 사이의 거리인 l 값이 줄어든다는 것을 의미한다. 반응 결과를 그림 3-14에 보였는데, 앞 절에서와 달리 스프링의 외경이 늘어날수록 전환율이 높아지는 것을 볼 수 있다. 그러나 외경이 6 mm인 경우는 전환율이 조금 감소하는 것을 볼 수 있는데 이 경우는 방전 gap이 거의 없어 기체가 플라즈마 영역을 통과하는 분율이 상대적으로 너무 작기 때문이라고 판단이 된다.

이상의 결과를 통해서 스프링의 외경이 전환율에 큰 영향 미침을 알 수 있었다. 결국 반응기 설계시 방전 gap이 가장 중요한 요인임을 알 수 있었다. 스프링의 간격에 따라서 전환율이 영향받지 않으므로 내부 전극의 교체시에도 실험 데이터의 신뢰성을 가질 수 있음을 확인하였다.

표 3-5. 메탄과 이산화탄소의 유량비에 따른 반응생성물

Ratio	Selectivity(%)									
	H ₂	CO	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₄	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	Sum
1	24.928	27.587	0.749	0.453	10.534	0.052	0.229	5.042	1.505	71.079
2	27.259	17.154	1.226	0.768	13.071	0.051	0.421	6.894	1.954	69.544
3	29.332	14.851	1.645	1.043	14.697	0.058	0.595	8.034	1.764	72.017
4	32.973	14.468	1.765	1.210	16.840	0.087	0.714	9.135	1.574	78.764
5	35.896	12.437	3.215	1.923	20.738	0.068	1.057	11.491	1.951	88.775

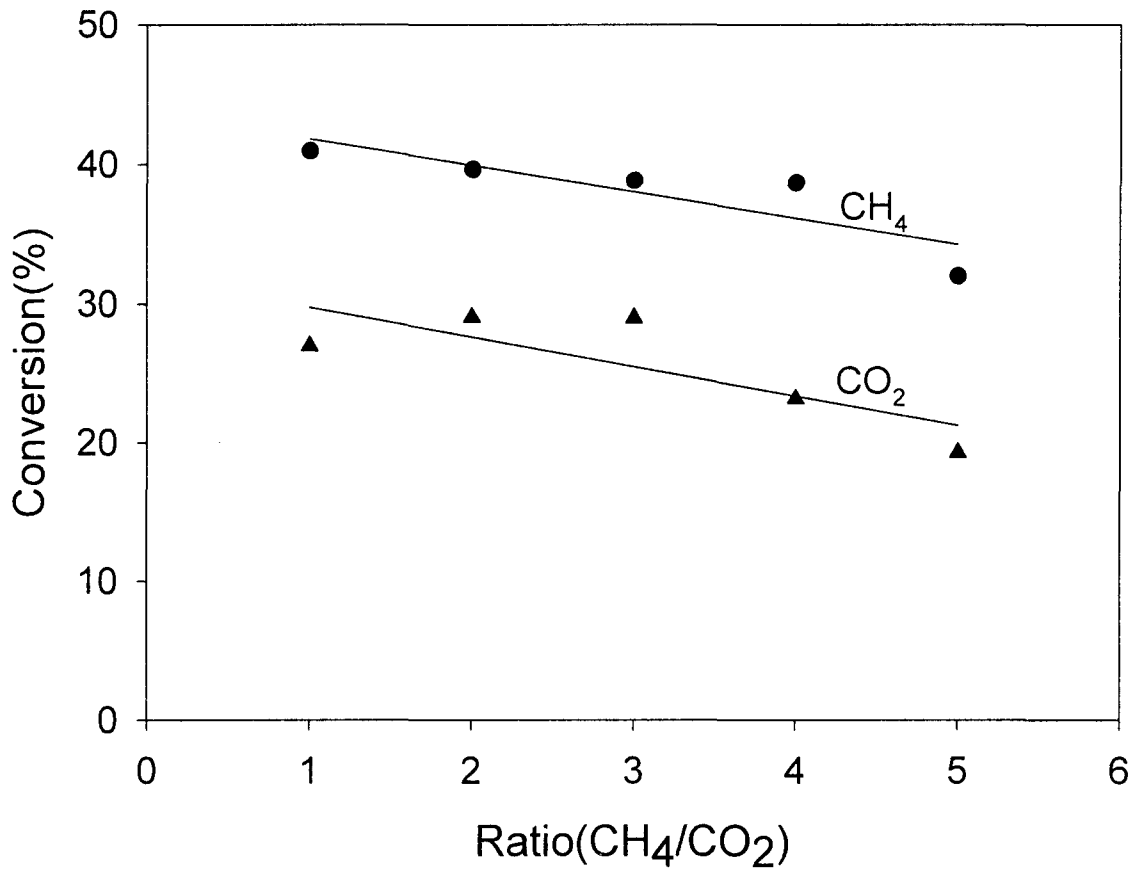


그림 3-7. 메탄과 이산화탄소의 유량비에 따른 전환율의 변화

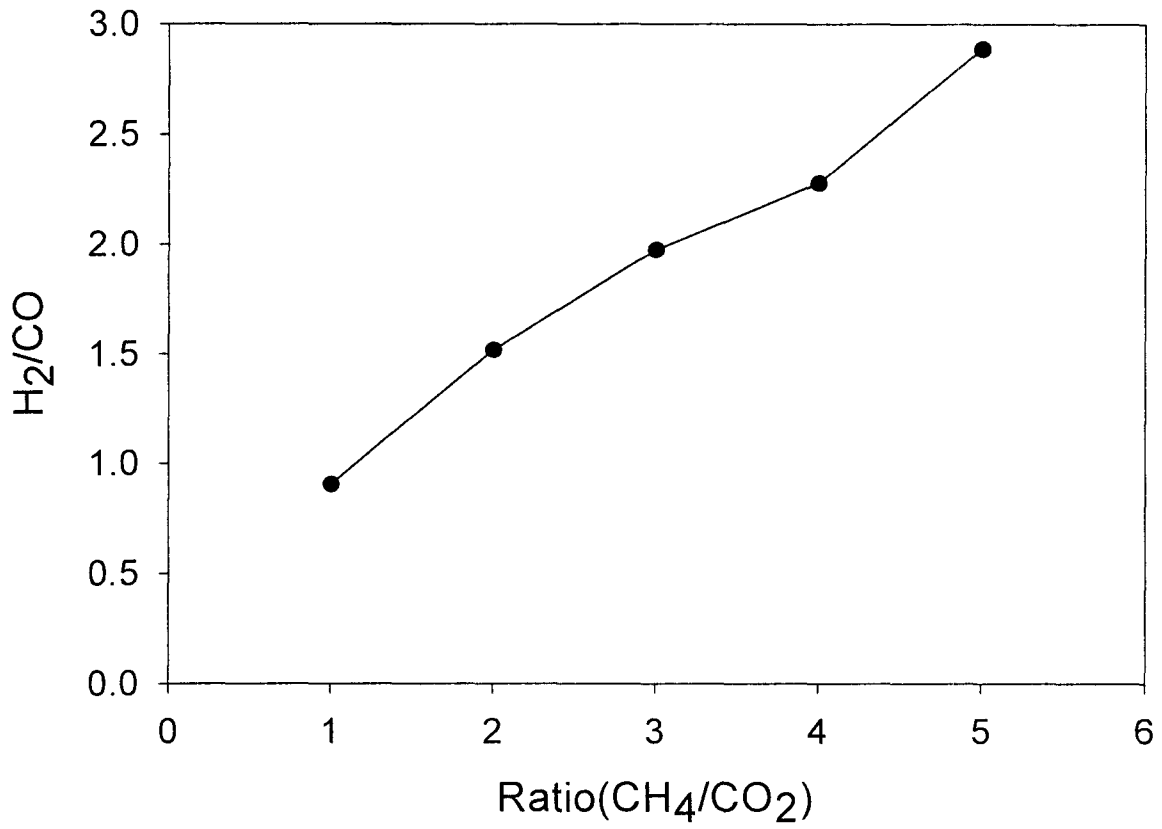


그림 3-8. 메탄과 이산화탄소 유량비에 따른 합성가스의 비

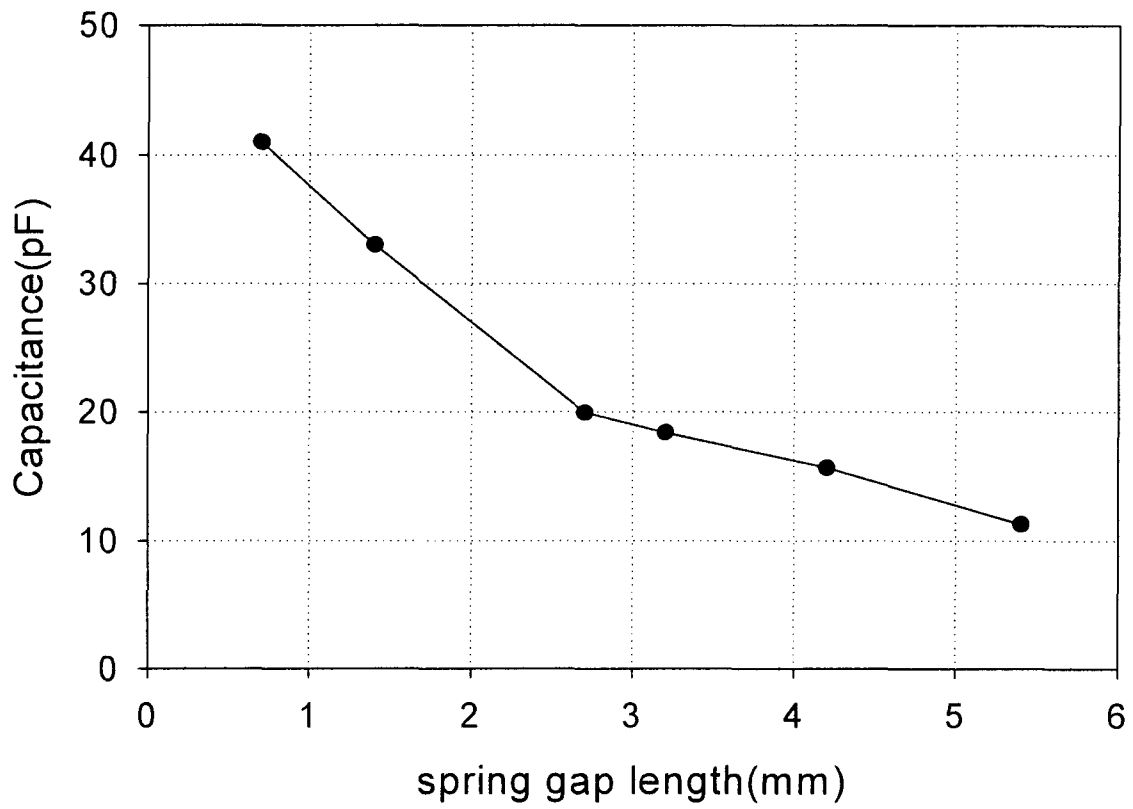


그림 3-9. 스프링 간격의 변화에 따른 알루미나관의 축전용량

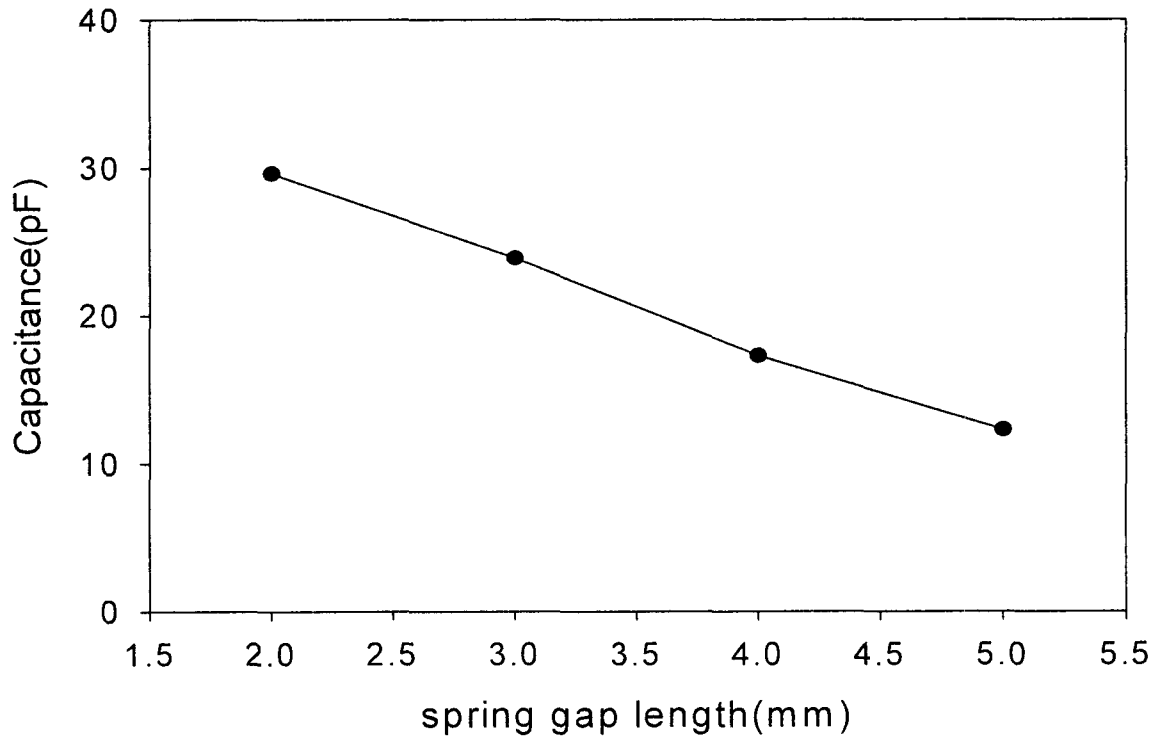


그림 3-10. 스프링 간격의 변화에 따른 석영관의 축전용량.

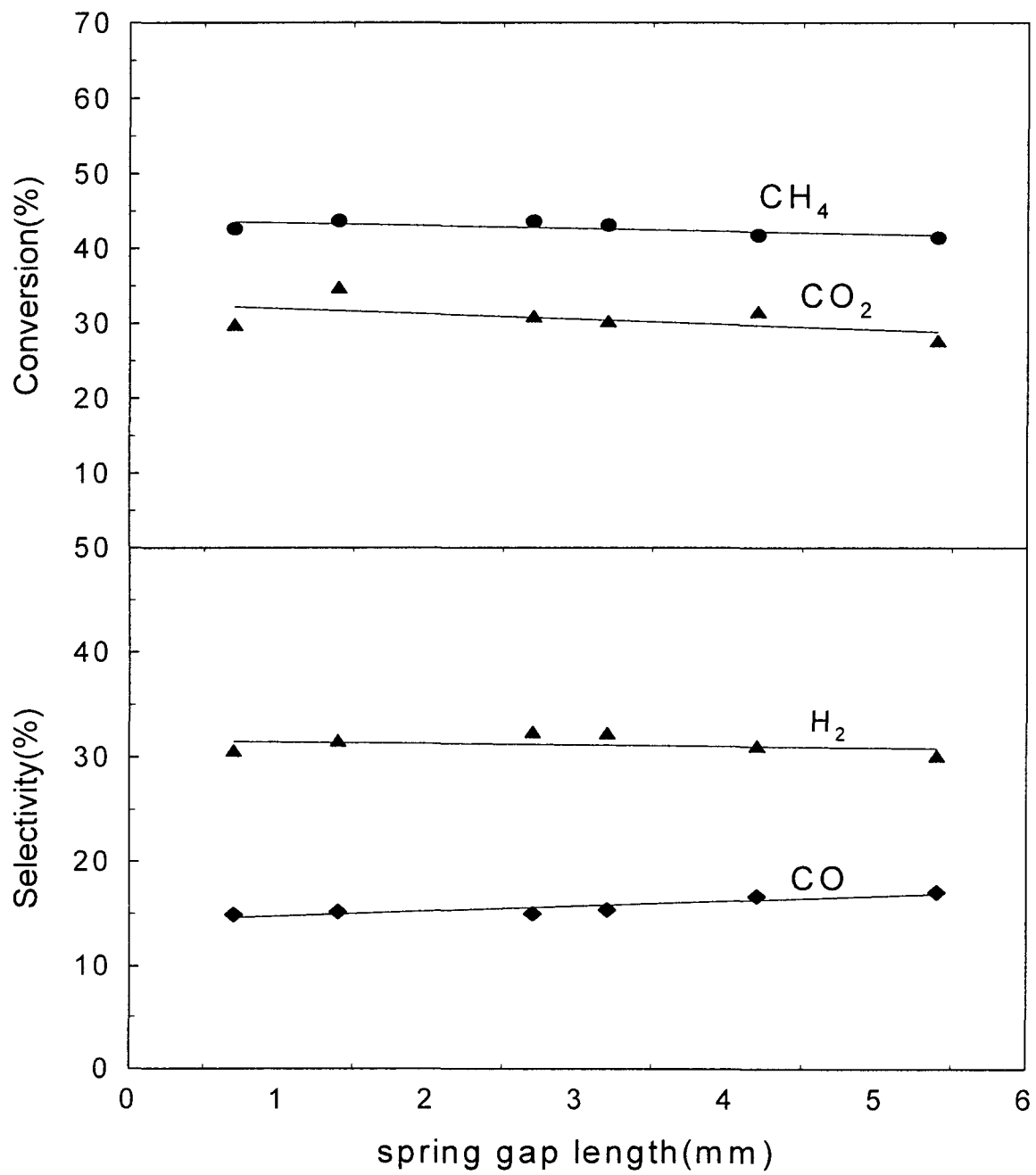


그림 3-11. 스프링간격의 변화에 따른 알루미나관에서의 전환율과 합성가스의 선택도

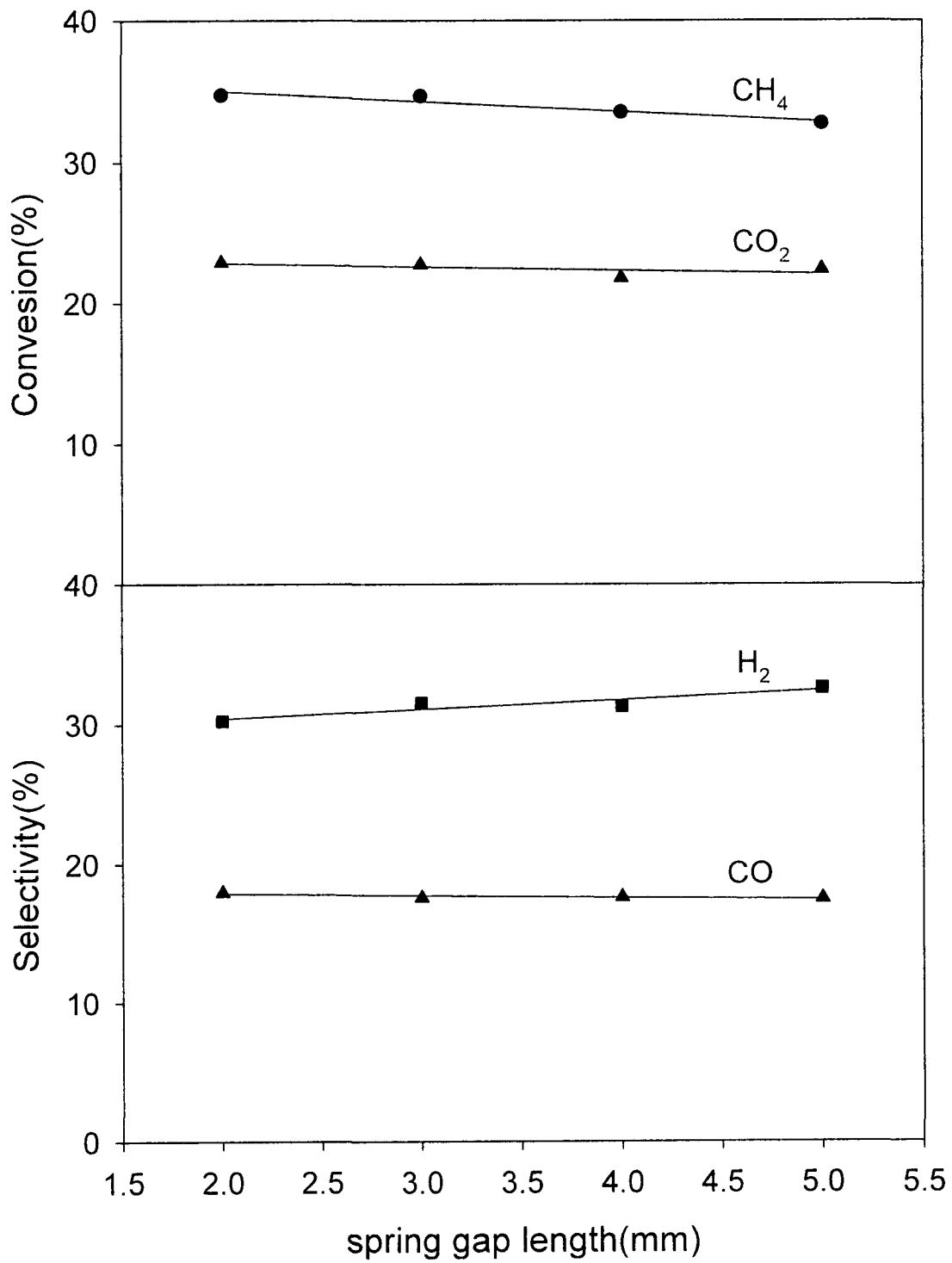


그림 3-12. 스프링간격의 변화에 따른 석영관에서의 전환율과 합성가스의 선택도

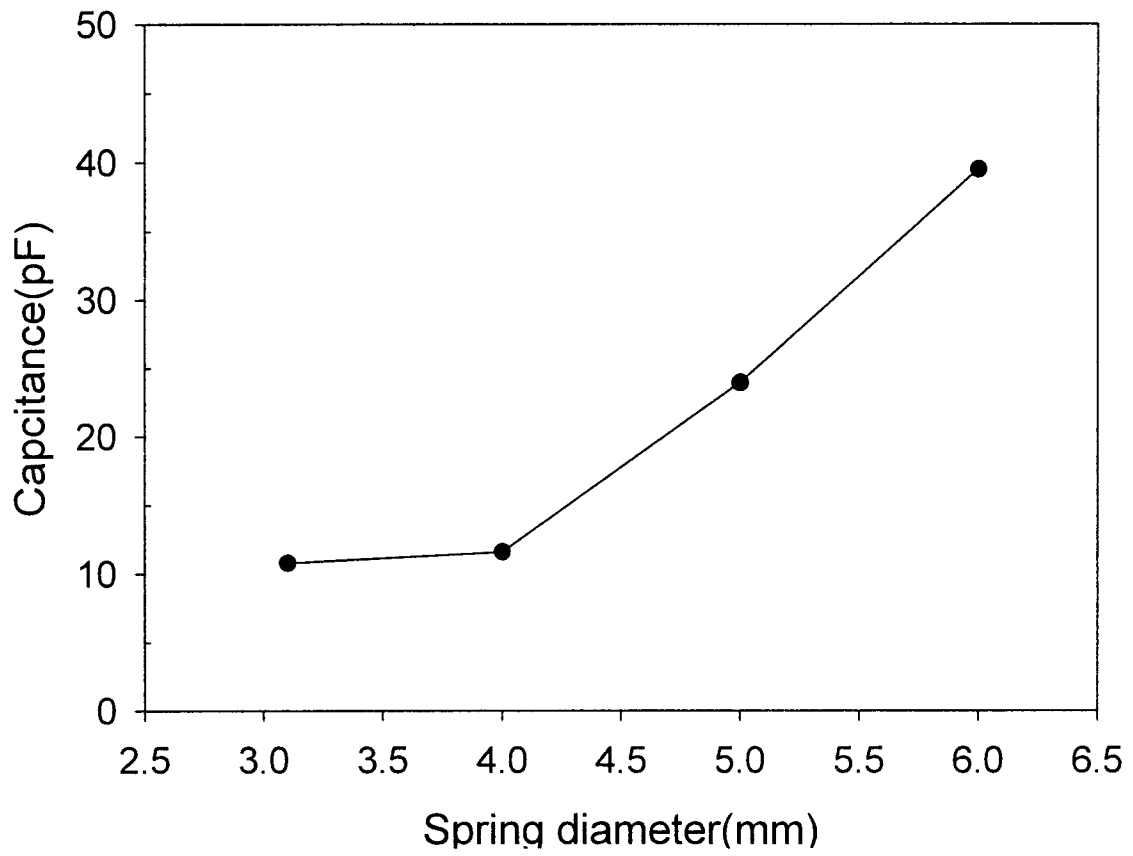


그림 3-13. 스프링 외경에 따른 quartz 튜브에서의 축전용량

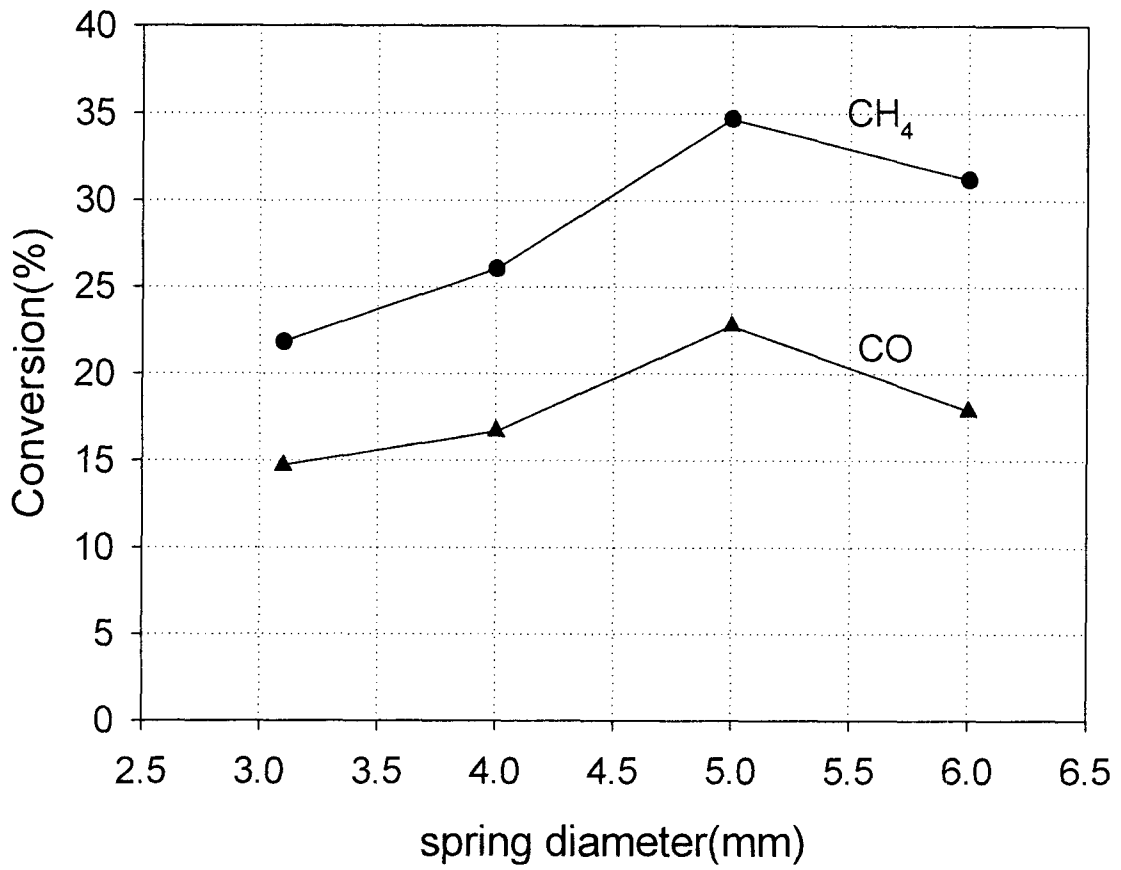


그림 3-14. 스프링 외경에 따른 전환율

2. 스프링 전극 반응기에서 feed 위치의 영향

가. 실험

반응기는 석영관 외부에 일정 길이로 은도금을 하여 외부전극으로 이용하였고, 내부전극으로는 직경 5mm인 스프링을 사용하였다. 메탄과 이산화탄소를 혼합하여 feed로 이용하였으며 총 유량은 30ml/min로 고정하였다. 반응영역의 길이는 20cm로 고정하였으며 이번에는 반응영역 중간에 가지를 달아 기체가 도입되는 부분을 바꾸어가면서 반응실험을 수행하였다. 본 연구에서 사용한 반응기는 3가지 형태를 가지는데 이를 그림 3-15에 나타내었다. 그림에서 보는바와 같이 가장 위의 직선형 반응기는 메탄과 이산화탄소를 동시에 혼합하여 반응실험을 하는데 사용하였으며 아래 두가지 반응기는 각각 전체 반응영역의 1/4 지점과 1/2 지점에 가지를 달아 기체의 흐름을 변화시킬 수 있도록 하였다. 반응실험이 가능한 경우의 수를 보면 총 7가지의 경우가 있는데 각각의 경우를 도입기체의 유량비를 바꾸어가면서 반응실험을 수행하였다. 이 경우의 수를 그림 3-16에 보였다.

Power supply(Auto electric, Model H1421)는 교류 전원을 사용하였는데 주파수는 20 kHz, 전압 0 ~ 10 kV, 내에서 조절이 가능하다. Input power는 power meter(Metax M3860M)를 이용하여 측정하였고, 각 반응기에서의 스프링의 간격 및 외부지름에 따른 축전용량은 RCL meter(Fluke, PM6304)로 측정하였다. 합성가스의 분석은 GC(TCD, 영인 680D, Porapak Q,R(1:1) + Molecular sieve 5A)를 사용하였고 생성된 hydrocarbon분석은 GC(FID, HP5890, Heysep D)를 사용하였다.

나. 실험결과

(1) 일자형 반응기를 이용한 반응실험

먼저, 일자형 반응기를 이용하여 메탄과 이산화탄소를 1:1로 혼합한 혼합기체를 반응물로 하여 반응영역의 길이 및 일정 반응영역에서의 전압별 전환율 변화를 알아보았다. 인가전압 3kV, 총 유량 30ml/min로 실험하였다. 순수한 기체의 실험결과와는 달리 두 기체를 혼합하여 도입하는 경우 반응영역의 길이 증가에 따라 지속적으로 전환율이 상승됨을 확인할 수 있었다. 이 결과를 그림 3-17에 보였는데, 이는 이산화탄소가 분해되어 산소 라디칼이 생기고 이 라디칼이 메탄의 분해에 도움을 주기 때문에 일어난 현상이라고 판단된다.

이번에는 반응영역의 길이를 20cm로 고정하고 인가전압을 증가시키면서 각 기체의 전환율 및 선택도를 살펴보았다. 그 결과를 그림 3-18에 나타내었는데 그림의 (a)는 전환율을, (b)는 생성물의 수율을 각각 나타낸다. 인가전압이 증가함에 따라 메탄 및 이산화탄소의 전환율은 모두 증가하는 경향을 보였으며 반응 생성물인 수소와 일산화탄소의 선택도 및 수율도 함께 증가함을 알 수 있다. 그러나 합성가스의 비인 H₂/CO 비는 전압에 관계없이 거의 일정한 값을 보임을 알 수 있었다. 따라서 합성가스의 비는 전압에는 관계없이 반응물의 조성 등 다른 변수를 변화시켜야 함을 알 수 있었으며 전압의 증가에 따른 본 실험에서 얻은 최대 전환율은 메탄이 75%, 이산화탄소가 55% 였다.

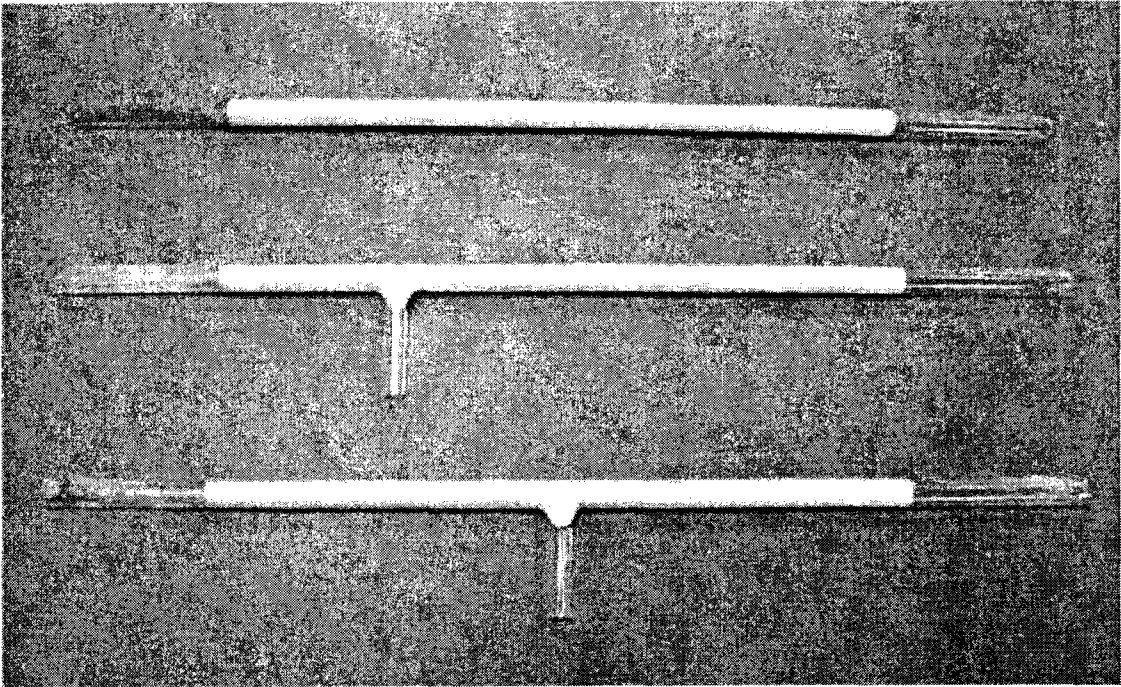


그림 3-15. 반응에 사용된 반응기의 형태

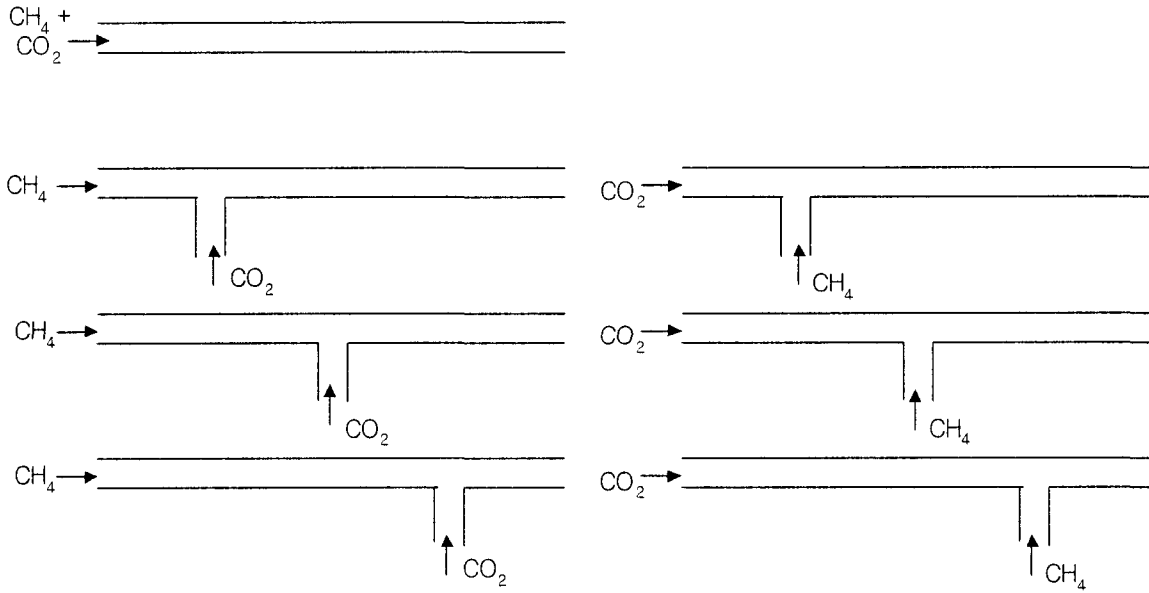


그림 3-16. 반응기에 도입되는 기체 순서

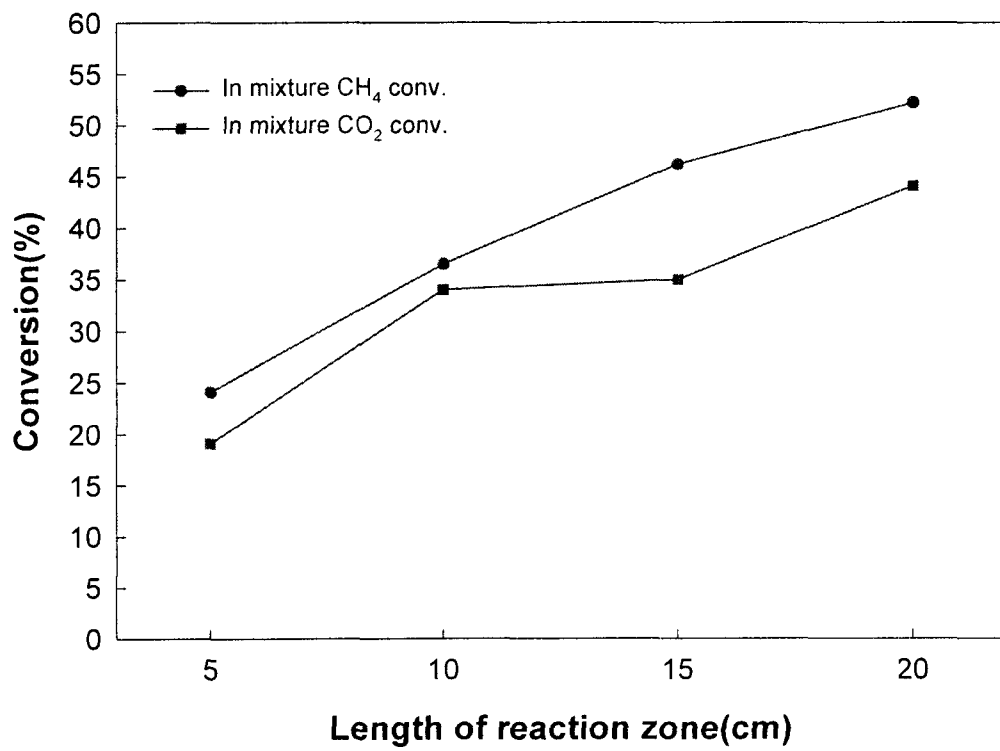
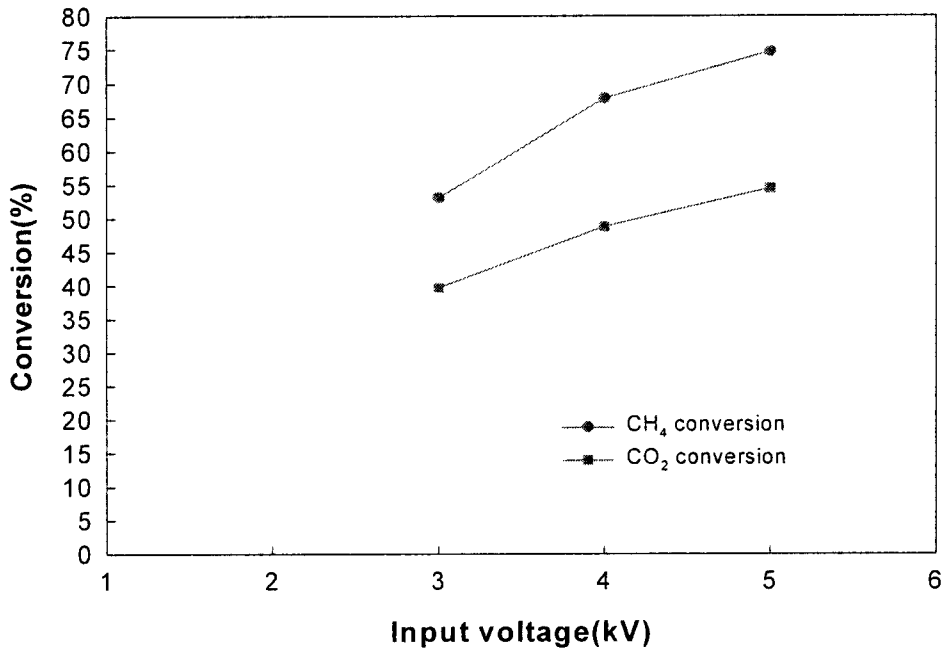
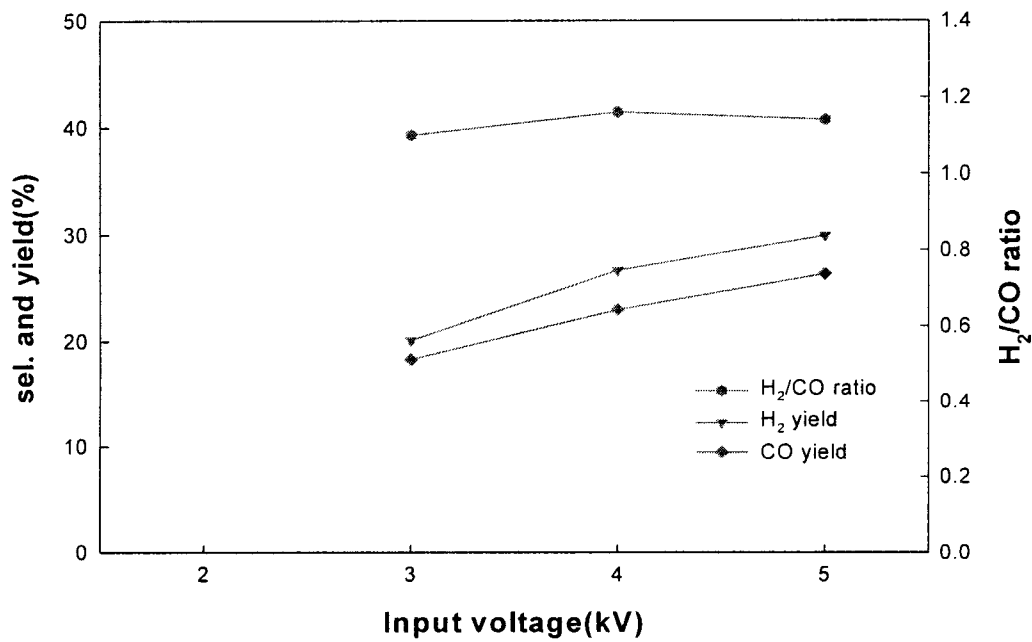


그림 3-17. 반응영역의 크기에 따른 혼합기체에서의 메탄과 이산화탄소의 전환율



(a) conversion



(b) selectivity, yield, and H₂/CO ratio

그림 3-18. 전압에 따른 메탄과 이산화탄소의 전환율 및 합성가스의 수율

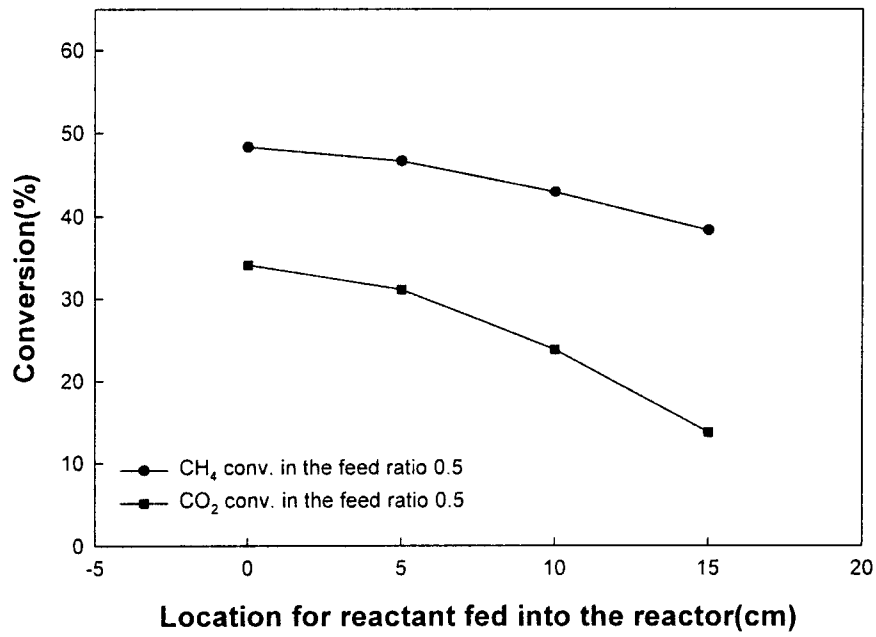
(2) 가지달린 반응기를 이용한 반응실험

앞의 그림 3-15에서 보였던 3가지 가지달린 반응기를 이용하여 그림 3-16에 제시한 일곱가지 유형의 feed 방법으로 메탄과 이산화탄소의 유량비를 달리하면서 실험을 수행하였다. 인가전압은 마찬가지로 3kV로 고정하였고 총 유량은 30ml/min로 하였다. 도입기체 유량비를 변화시켰는데 CO₂/CH₄ 비로 0.5, 1, 2의 유량비로 실험하였다. 유량비 3가지와 feed 유형 7가지를 변화시켜 총 21가지의 경우의 수를 확인하였다. 그 결과를 그림 3-19에서 3-24에 실었다. 반응물 유량비(CO₂/CH₄)가 0.5인 경우 메탄을 주 가지에 도입하고 이산화탄소를 중간에 보조 가지에 도입한 경우를 그림 3-19에, 반대로 이산화탄소를 주 가지에 도입하고 메탄을 보조 가지에 도입한 경우를 그림 3-20에 각각 나타내었다. 같은 방법으로 유량비가 1.0인 경우를 그림 3-21과 3-22에, 유량비가 2인 경우를 그림 3-23와 3-24에 각각 나타내었다.

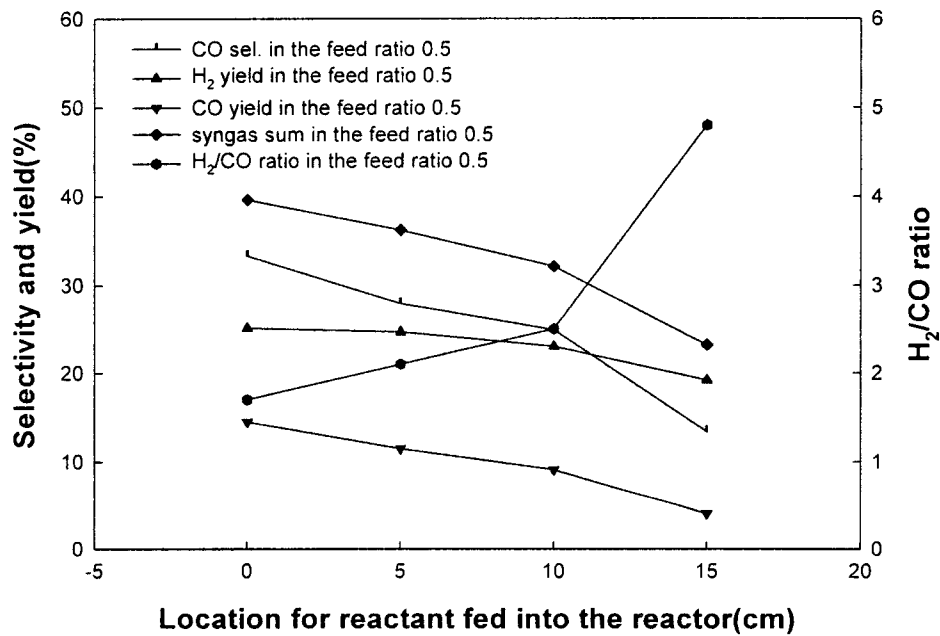
전체적인 경향을 보면 메탄을 먼저 도입하고 이산화탄소가 나중에 도입되는 경우는 전반적으로 이산화탄소의 도입시기가 늦어질수록 메탄과 이산화탄소의 전환율이 모두 감소하는 것으로 나타났다. 그러나 합성가스의 비(H₂/CO)는 반대로 점차 증가하는 것을 볼 수 있다. 반면, 이산화탄소를 먼저 도입하고 메탄이 나중에 도입되는 경우는 메탄의 도입시점이 늦어질수록 메탄의 전환율은 감소하고 이산화탄소의 전환율은 증가하거나 일정한 것을 알 수 있다. 이산화탄소의 유량이 커질수록 이 경우에서 이산화탄소의 전환율 증가가 둔화되며 feed 유량비가 2.0 까지 올라가면 이산화탄소의 전환율도 함께 감소하였다. 그러나 감소하는 정도는 메탄보다 작아서 전환율이 메탄과 이산화탄소가 역전되는 현상이 나타났다. 합성가스의 비는 앞의 경우와 반대로 점차 감소함을 볼 수 있었다. 또한 모든 실험에서 공통으로 나타나는 현상은 이산화탄소의 분율이 증가할수록 전체적인 전환율이 증가한다는 점이고, 합성가스의 비가 작아져 CO의 발생량이 많아진다는 점이다.

생성물의 양을 보면, 원하는 생성물인 합성가스의 경우 각 경우에 따라 H₂/CO의 비가 0.3에서 4.8까지 광범위한 범위에서 생성되었다. 이는 feed 위치와 유량을 잘 조절하여 원하는 조성의 합성가스를 얻을 수 있음을 의미한다. 예를 들어 합성가스비 1.7을 얻기 위해서는 feed 유량비 0.5로 두 기체를 동시에 넣어 반응시켜도 되고, feed 유량비를 1로 하는 경우 이산화탄소를 반응기 중간에 도입시키면 얻을 수 있으며, feed 유량이 2인 경우는 이산화탄소를 반응기 후반부에서 도입시키면 됨을 알 수 있다.

합성가스 이외에 반응기 내부전극과 내벽에 고체물질이 deposit됨을 확인할 수 있었는데 이 현상은 이산화탄소의 유량이 커지면 감소하는 경향을 보였으며 이때에는 고상의 생성물 대신 액상 생성물이 다소 발생하였는데 대부분 물과 oxygenate로 이루어져 있다. 이 액상 생성물 부분의 연구는 향후 추가로 연구될 계획이다.

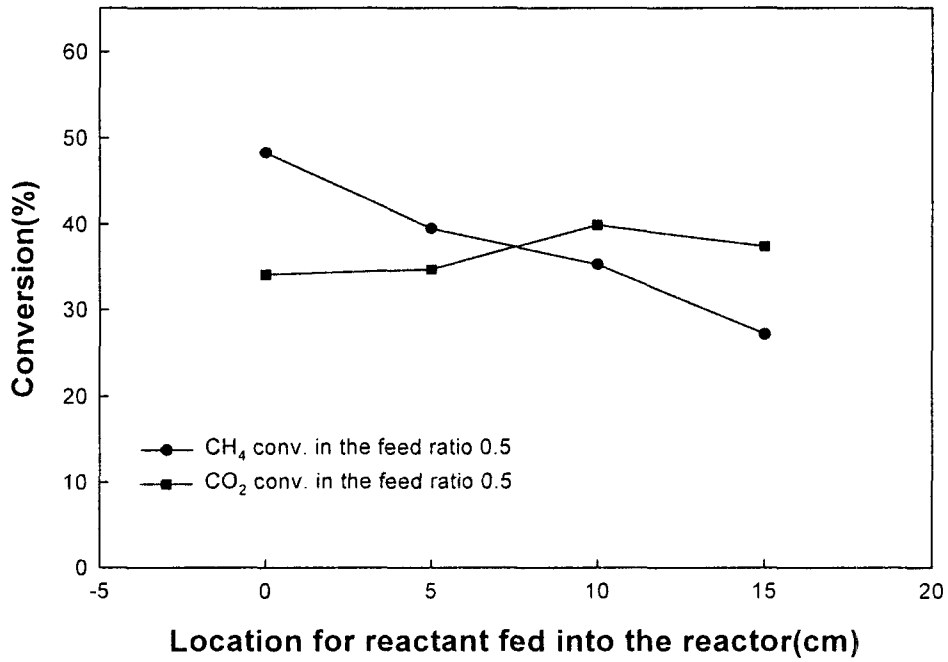


(a) conversion

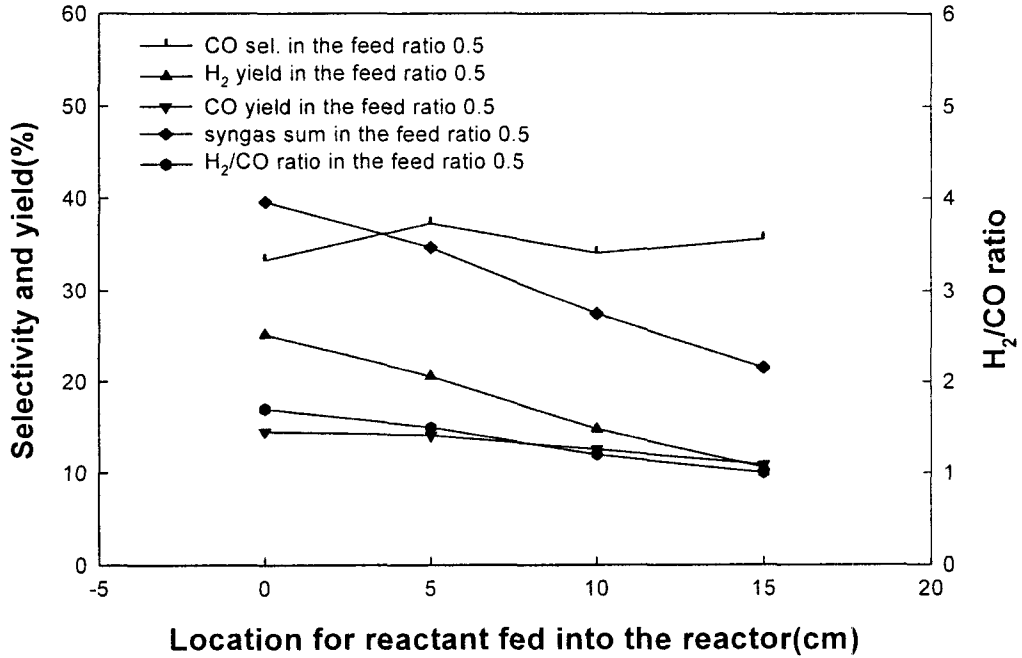


(b) selectivity, yield, and H₂/CO ratio

그림 3-19. Feed 유량비(CO₂/CH₄) 0.5에서 CO₂ 도입 위치의 영향

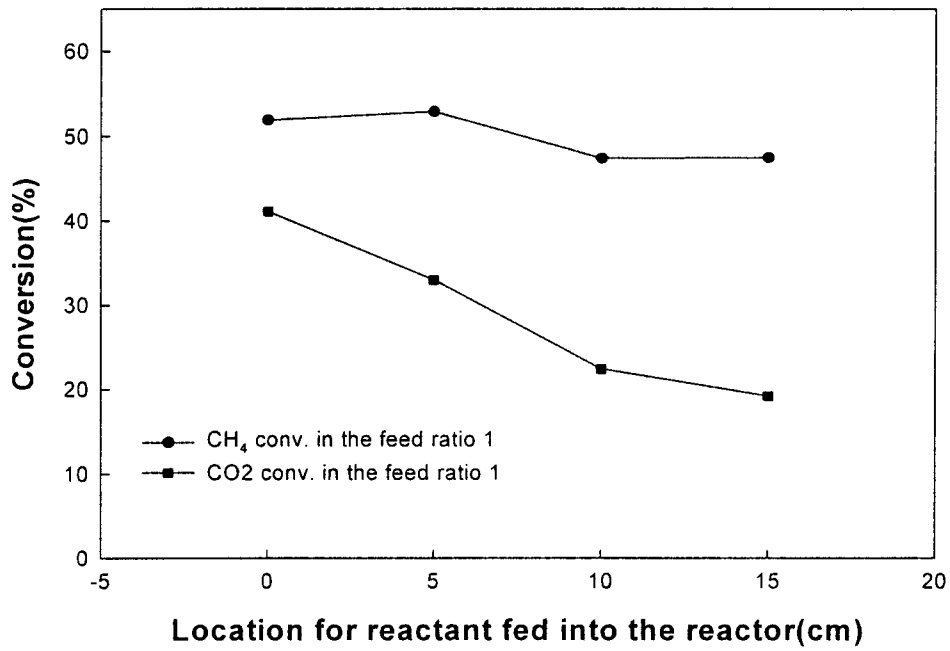


(a) conversion

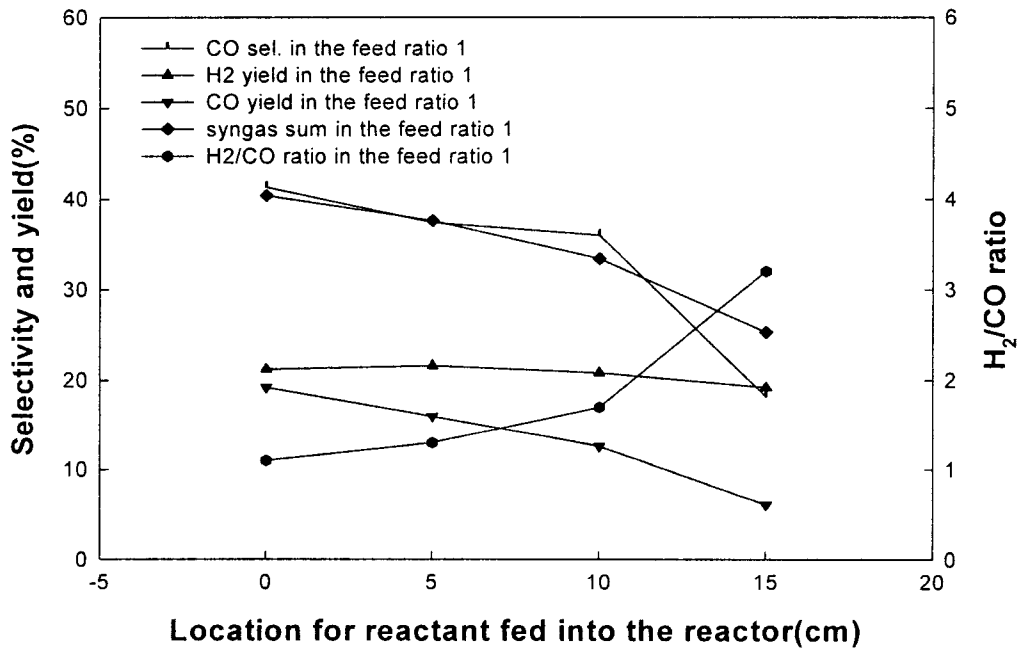


(b) selectivity, yield, and H₂/CO ratio

그림 3-20. Feed 유량비(CO₂/CH₄) 0.5에서 CH₄ 도입 위치의 영향

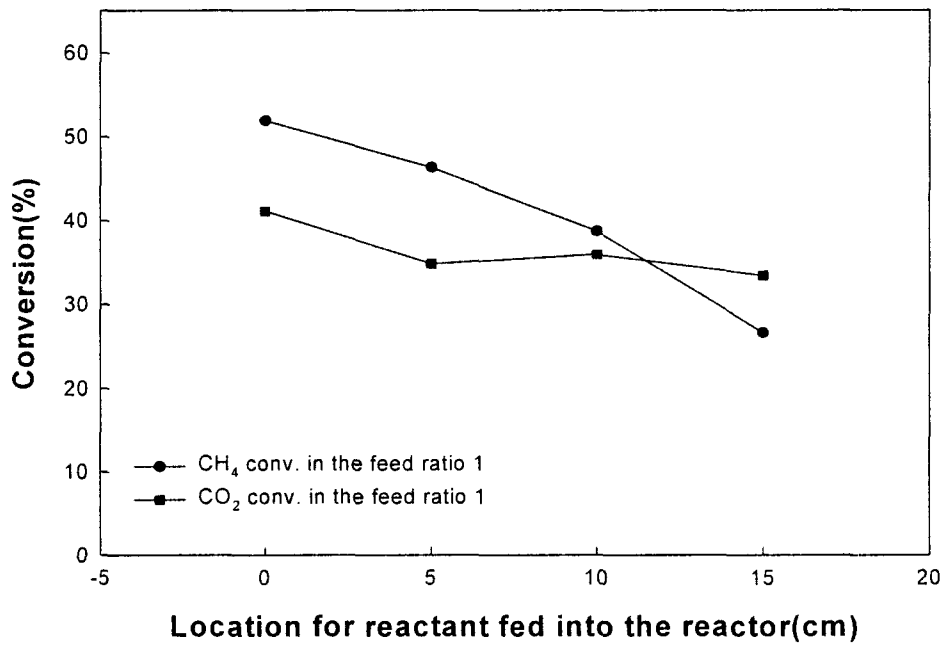


(a) conversion

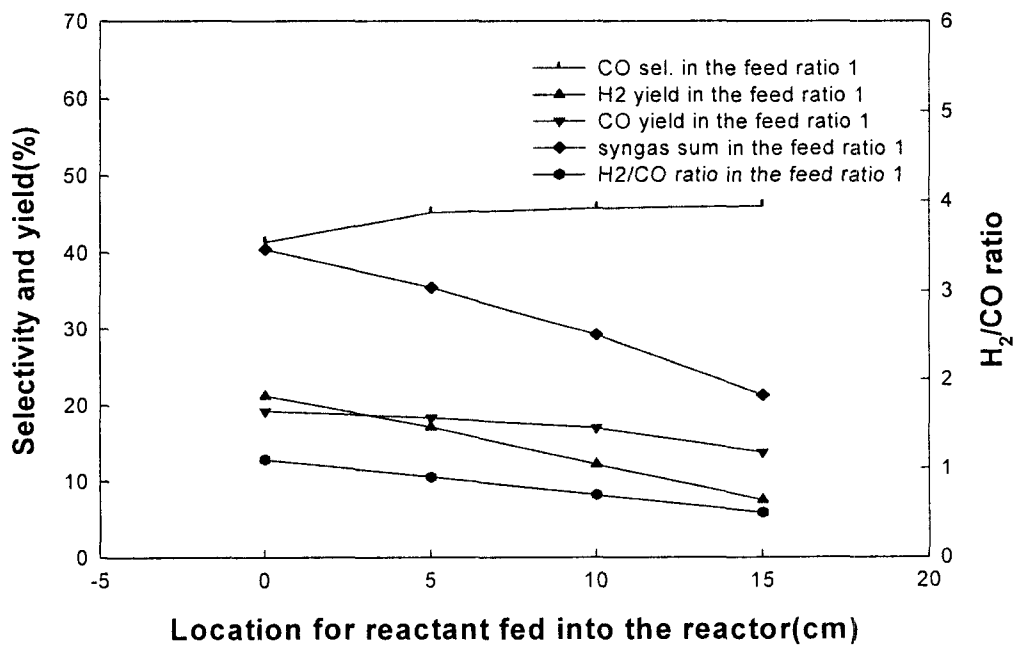


(b) selectivity, yield, and H₂/CO ratio

그림 3-21. Feed 유량비(CO₂/CH₄) 1.0에서 CO₂ 도입 위치의 영향

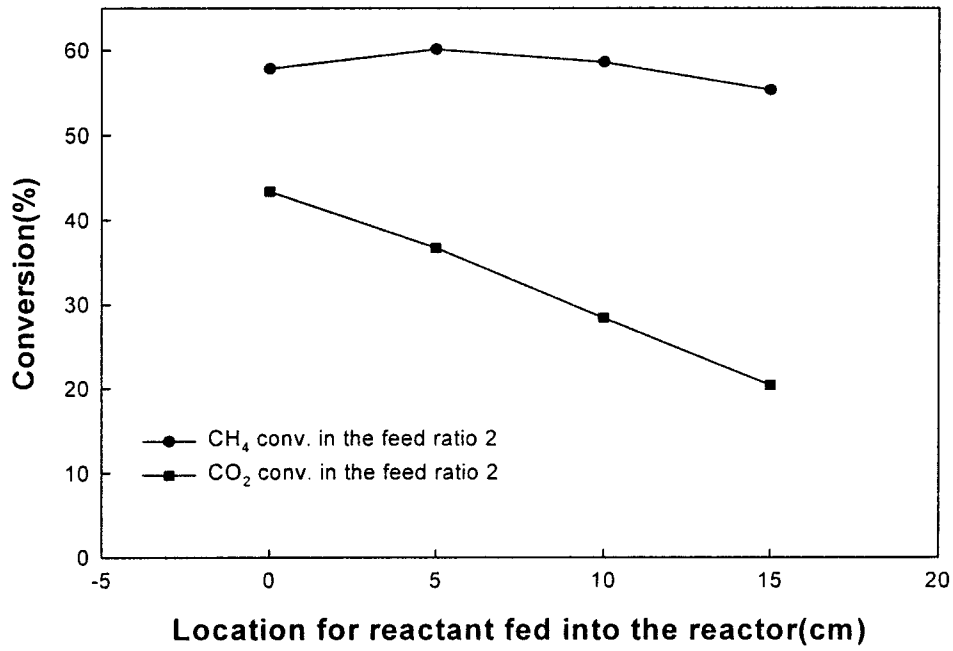


(a) conversion

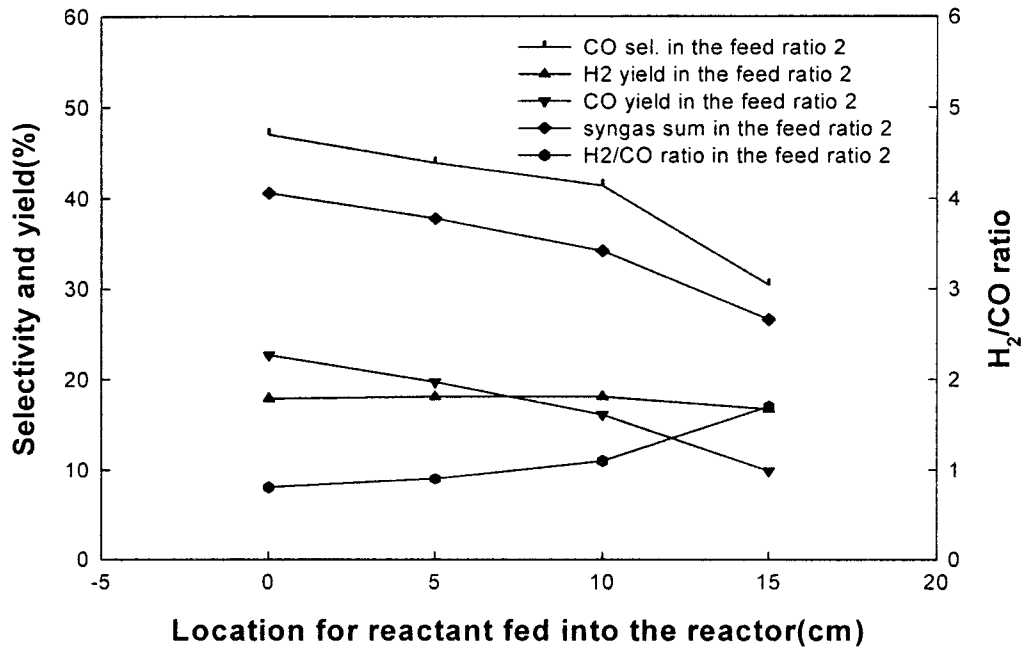


(b) selectivity, yield, and H₂/CO ratio

그림 3-22. Feed 유량비(CO₂/CH₄) 1.0에서 CH₄ 도입 위치의 영향

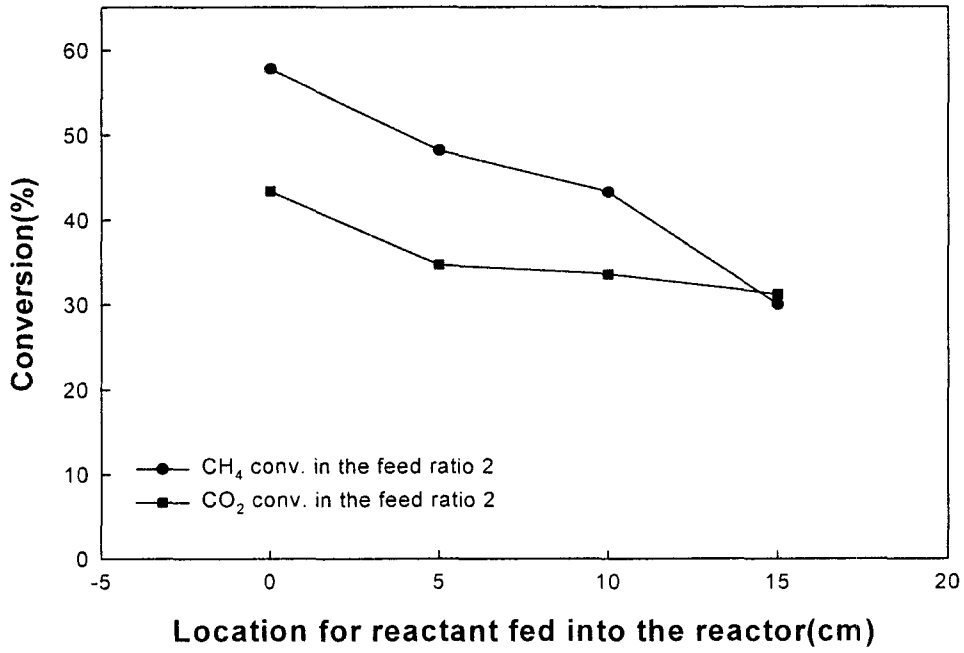


(a) conversion

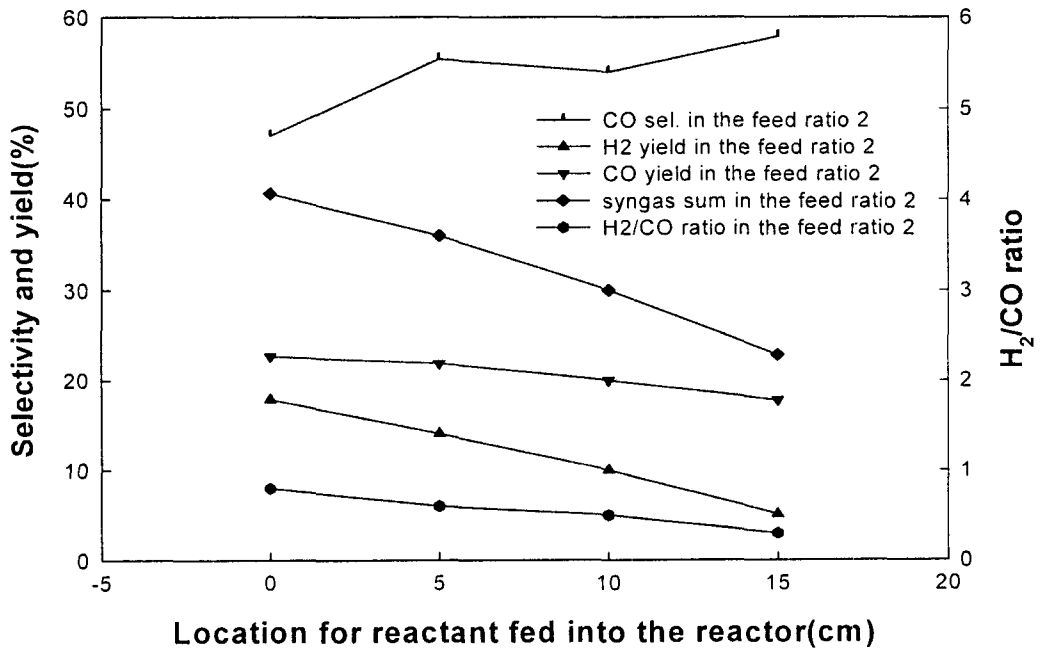


(b) selectivity, yield, and H₂/CO ratio

그림 3-23. Feed 유량비(CO₂/CH₄) 2.0에서 CO₂ 도입 위치의 영향



(a) conversion



(b) selectivity, yield, and H₂/CO ratio

그림 3-24. Feed 유량비(CO₂/CH₄) 2.0에서 CH₄ 도입 위치의 영향

3. 전원의 종류에 따른 반응성 비교

가. 실험 장치

(1) 반응기

그림 3-25 ~ 그림 3-27은 본 실험에 사용된 반응기를 나타낸 것이다. 상압 배리어 방전에서 많이 쓰이는 유전체로 알루미나, 유리, 그리고 석영이 있다. 이 세 가지의 유전체 중에서 석영의 유전율이 가장 우수하다. 알루미나의 경우 열적 내구성 측면에서 우수하나 유전율이 가장 낮고 반응후의 탄소 침착으로 시간에 따른 전화율이 감소 문제가 있다. 본 연구의 예비 실험에서 이와 같은 사실이 입증 되었다. 즉 알루미나 관을 유전체로 사용할 경우 반응 횟수가 거듭될수록 알루미나의 표면에 탄소가 침착되어 메탄과 이산화탄소의 전화율이 감소하였다. 그리고 유리관을 반응기로 사용할 경우 약 6.5kV 이상의 조건에서 외부 전극의 표면온도 상승과 이에 더해 glow가 집중되는 이른바 hot spot이 생기면서 반응기가 손상되었다. 그래서 본 실험에서는 유전체로 석영으로 된 관을 선택하여 실험을 수행 하였다. 그림 3-25~그림 3-27 과 같은 석영관을 유전체로 하고 외부 전극을 은으로 도금한 반응기를 제작 하여 실험을 수행 하였다.

(2) power supply

반응기에 고전압을 인가해주기 위해서 네 가지의 서로 다른 power supply를 사용하였다. 본 실험에 사용된 power supply에서 공급된 각각의 전압 파형을 나타낸 것이 그림 3-28 이다. 그림 3-28 에서 (a)는 사인파형과 같이 양의 방향과 음의 방향을 한 주기로 하여 반응기에 공급되는 교류 전압 파형이다. (b)는 bipolar pulse로 그림과 같이 (a)의 교류와 같은 주파수를 가지면서 동시에 양의 방향과 음의 방향을 한 주기로 반응기에 공급되는 펄스 형태의 전압 파형이다. (c)는 (b)와 같이 bipolar pulse이나 주파수가 상대적으로 낮은 주파수를 갖는 전압 파형이다. 마지막으로 (d)는 그림과 같이 양의 방향으로 반응기에 공급되는 unipolar pulse의 전압 파형이다. 위에서 설명한 교류(20kHz), bipolar pulse(20kHz), bipolar pulse(2000pps), 그리고 unipolar pulse(2000pps) 형태의 전압 파형을 공급해주는 네 가지의 power supply가 사용되었고, 각각의 power supply에 대한 제원은 표 3-6에 나타내었다.

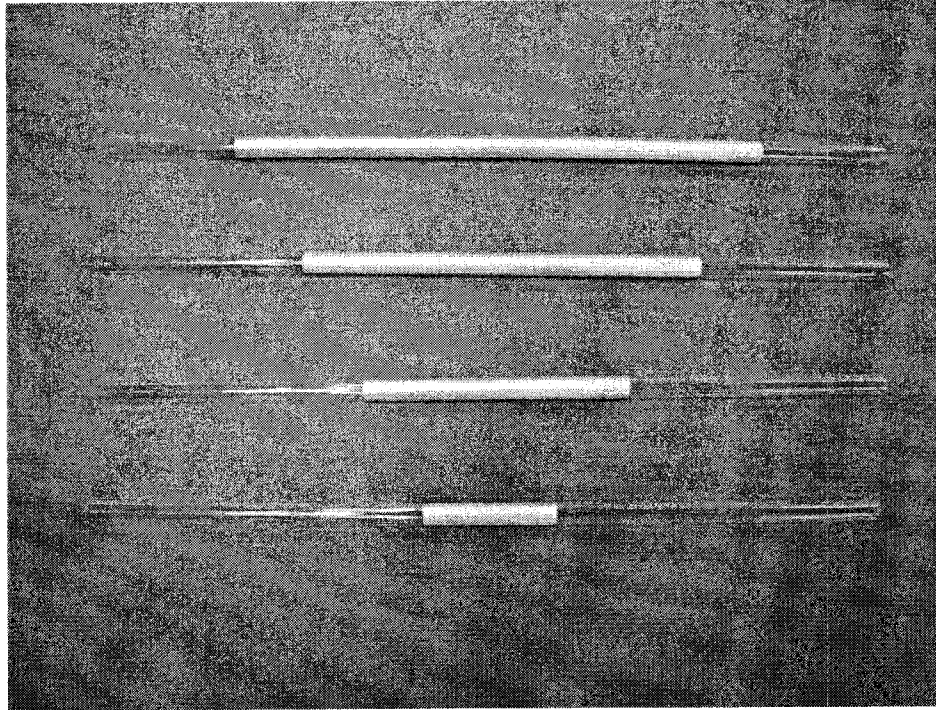


그림 3-25. The straight reactors. specifications: outer electrode, silver coating(5cm, 10cm, 15cm, 20cm, 25cm, and 30cm; inner electrode, SUS wire(O.D. 5mm, I.D. 4mm); dielectric material: quartz tube(O.D. 8mm, I.D. 6mm).

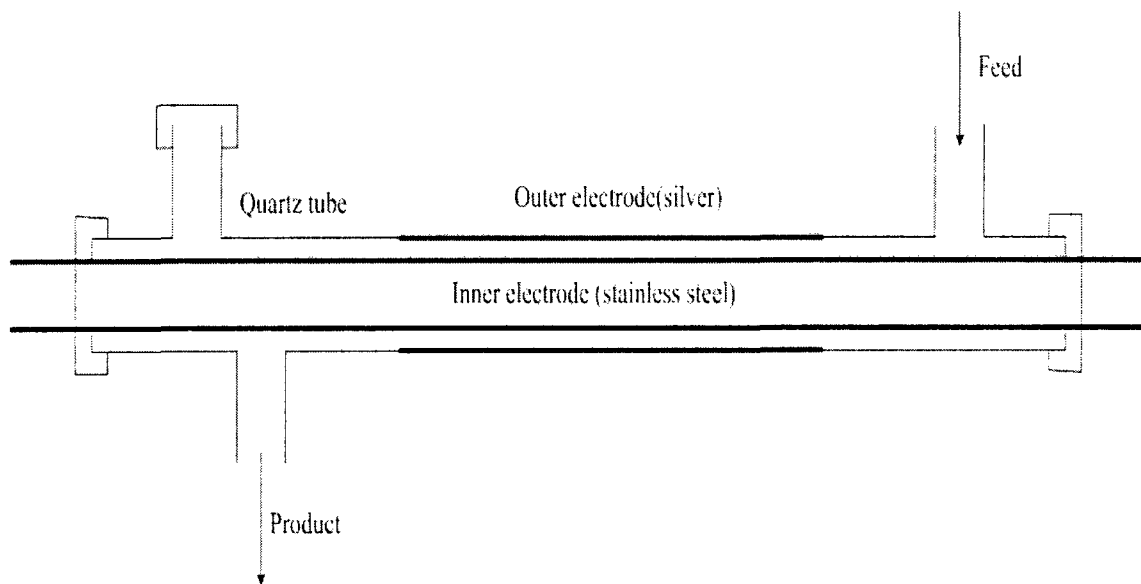


그림 3-26. The schematic drawing of reactor. specifications: outer electrode, silver coating (20cm); inner electrode, SUS tube (O.D. 6.4mm); dielectric material: quartz tube(O.D. 10mm, I.D. 8mm).

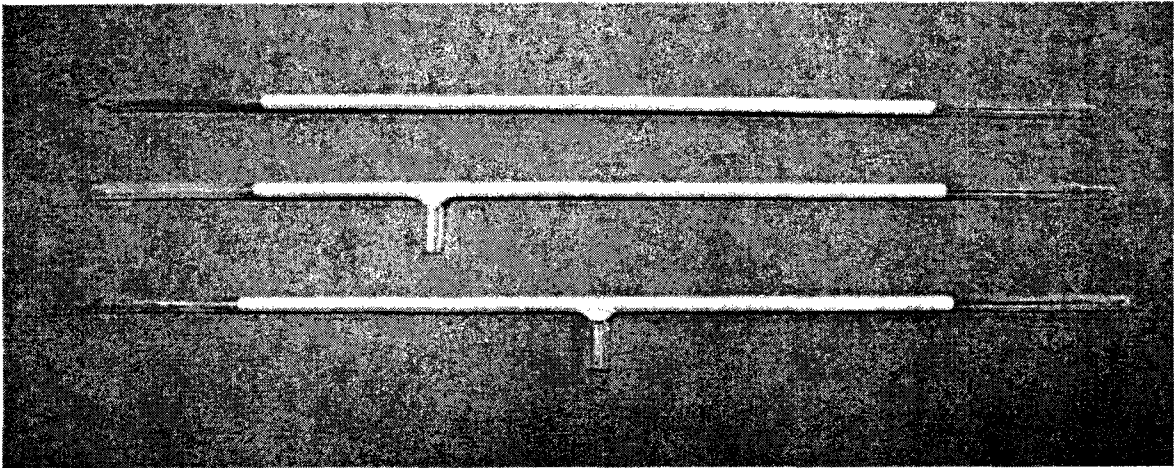


그림 3-27. The branched reactor. specifications: outer electrode, silver coating (20cm); inner electrode, SUS wire(O.D. 5mm, I.D. 4mm); dielectric material, quartz tube (O.D. 8mm, I.D. 6mm).

(3) 실험 방법

실험에 사용된 반응기는 외경 8mm, 내경 6mm, 그리고 길이가 300mm인 석영관을 사용하였다. 반응기에 고전압을 인가해 주기 위하여 외부에 은으로 200mm를 도금하고 내부에는 재질이 stainless steel인 스프링을 사용하였다. 인가해주는 전압의 파형을 변화시켜 주기 위해 Auto Electric사의 high voltage generator(H1412)와 ITM사의 intelligent high voltage pulse generator(IHP-1002)를 사용하였다. 인가되는 파형의 특성을 파악하기 위하여 Tektronix의 high voltage probe(P6015)와 Fluke의 current probe(80i-110s)를 연결한 oscilloscope(Agilent M-54622A)를 이용하여 파형의 특성을 기록하였다. 각각의 plasma generator로부터 출력된 파형은 그림 3-28 와 같다. 전자의 plasma generator로부터 출력된 파형은 그림 3-28의 (a) 와 같이 순수한 AC의 사인파 곡선과 유사하다. 그리고 후자의 plasma generator로부터 출력된 파형은 그림 3-28 의 (b) 와 같이 generator 내부의 전기회로를 통해 사인파를 변조시켜 만든 pulse waveform형태의 파형이다. 또한 후자의 generator는 pulse width와 frequency가 조절 가능하도록 설계되었는데, 본 실험에서는 동일한 peak 전압을 인가해 주었을 때, 메탄 전환반응에서 sinusoidal waveform과 pulse waveform에 대한 영향, pulse width 그리고 frequency에 대한 영향에 대해서 실험을 수행하였다. 그림 3-29는 실험 장치를 나타낸 그림이다. 메탄과 이산화탄소를 일정 유량으로 제작된 반응기에 도입하기 위해서 mass flow controller를 사용하였다. 그림 3-28과 같은 각각의 파형을 발생하는 power supply를 이용하여 반응기에 고전압을 인가해 주었다. 고전압 프로브와 전류 프로브를 연결한 오실로스코프를 통하여 반응기내 공급되는 파형에 대한 전기적 특성을 수집하였다. 반응 후 생성물은 열전전도 검출기(thermal conductivity detector)와 불꽃 이온화 검출기(flammable ionization detector)를 장착한 두 대의 gas chromatograph를 이용하여 실시간으로 분석하였다. 반응기내 절연과 과 이상의 고전압이 인가되면 반응이 유도되어 외부 전극의 온도가 상승한다. 그러나 고전압을 인가하기 때문에 일반적인 수은 온도계나 thermocouple을 사용할 수가 없다. 그래서 적외선 온도계를 이용하여 반응기 외부 전극의 온도를 측정하였고 일반 수은 온도계를 이용하여 적외선 온도계의 온도를 보정해 주었다.

(4) 계산 배경

(가) 전화율의 정의

두 대의 gas chromatograph를 이용하여 반응 전과 후의 메탄과 이산화탄소를 정량화 하였다. 그래서 다음과 같이 메탄과 이산화탄소의 전화율을 정의하여 계산을 하였다. X_{CH_4} 는 CH_4 의 전화율, X_{CO_2} 는 CO_2 의 전화율, $n_{CH_4, in}$ 는 반응전의 CH_4 의 몰수 그리고 $n_{CO_2, in}$ 는 반응전의 CO_2 몰수 이다. 또한 $n_{CH_4, out}$ 는 반응후의 CH_4 의 몰수 그리고 $n_{CO_2, out}$ 는 반응후의 CO_2 의 몰수를 나타낸다.

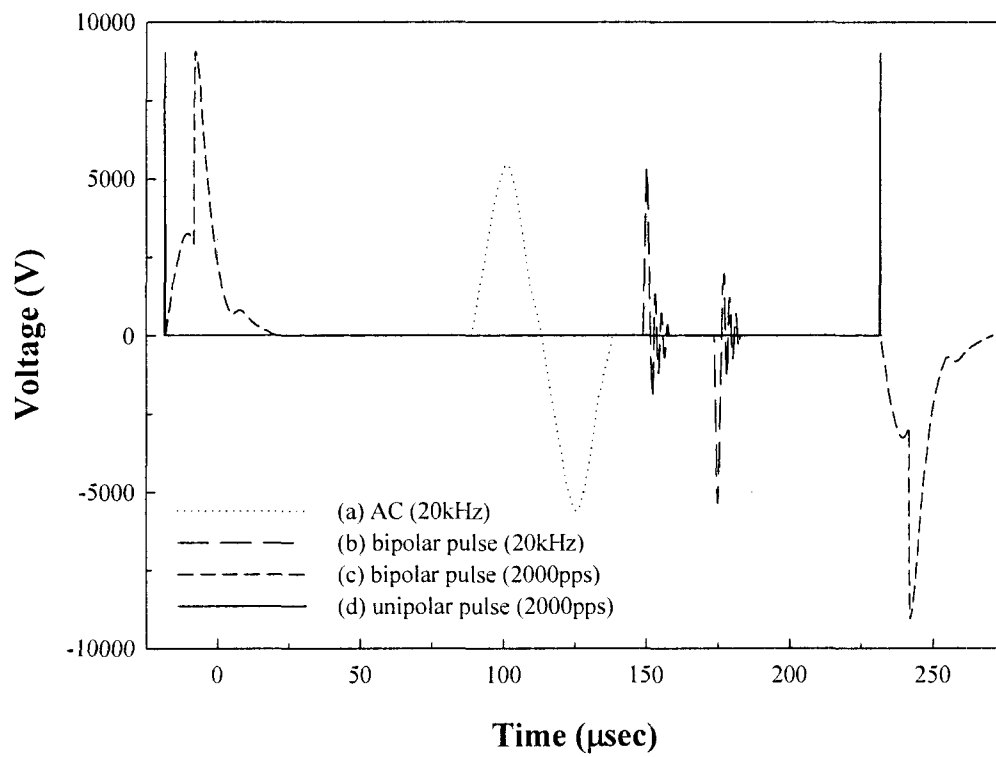


그림 3-28. The voltage waveforms of four different power supplies.

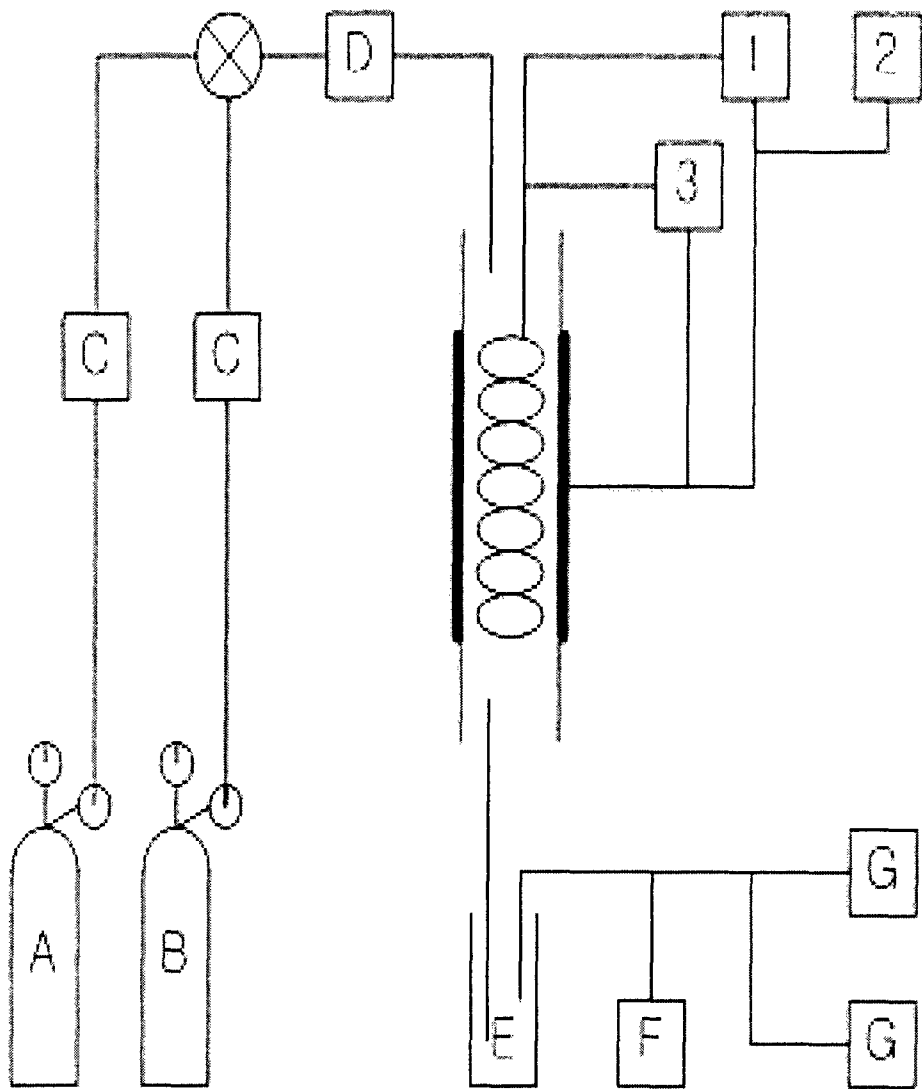


그림 3-29. The experimental setup. A: CH₄ cylinder; B: CO₂ cylinder; C: Mass Flow Controller; D: Mixer; E: Cold trap; F: bubble flow meter; G: Gas Chromatograph; 1: Power supply; 2: Power meter; 3: Oscilloscope.

표 3-6. The Specifications of power supplies

Power Supply	Polarity	Voltage	Current	Power	Frequency
AC	alternate	0 ~ 10 kV	0 ~ 100 mA	500 W	8.5 ~ 20 kHz
AC modulation	bipolar	0 ~ 10 kV	0 ~ 0.2 mA	2 kW	10 ~ 40 kHz
pulse	bipolar	5 ~ 10 kV	250 A	2 kW	0 ~ 1 pps
pulse	unipolar	0 ~ 20 kV	250 A	2 kW	0 ~ 2 pps

$$X_{CH_4} = \frac{n_{CH_4, in} - n_{CH_4, out}}{n_{CH_4, in}} * 100$$

$$X_{CO_2} = \frac{n_{CO_2, in} - n_{CO_2, out}}{n_{CO_2, in}} * 100$$

(나) 에너지의 정의

교류는 단위 시간동안에 그림 3-28의 (a)와 같이 양의 방향과 음의 방향을 한주기로 주파수만큼의 전압을 인가해 준다. 이에 반해서 bipolar pulse는 단위 시간동안에 그림 3-28의 (b)와 (c) 같은 펄스 형태의 파형을 양의 방향과 음의 방향을 한주기로 하여 각각의 주파수만큼 전압을 인가해 준다. 마지막으로 unipolar pulse는 단위시간동안 그림 3. 4의 (d)와 같은 양의 방향으로 각각의 주파수만큼 전압을 인가해 준다. 본 실험에서는 이러한 서로 다른 세 가지의 파형에 대한 비교를 하기 위해서 전압과 전류 파형에 대한 데이터를 실시간으로 수집하였다. 그래서 다음과 같은 동일한 기준에 의해서 모든 파형에 대한 specific input energy를 계산하여 비교하였다.

$$Specific\ input\ energy = \frac{Discharge\ energy}{Flow\ rate\ of\ feed\ gas} (J/mL)$$

$$Pulse\ power = \int V(t) \times I(t) dt (W)$$

$$Discharge\ energy = Pulse\ power \times Pulse\ frequency (J/s)$$

여기서 $V(t)$ 는 시간에 따른 전압, $I(t)$ 는 시간에 따른 전류를 나타낸다.

나. 실험 결과 및 고찰

(1) 교류 전원을 이용한 실험

(가) 도입 기체 조성의 영향

그림 3-30은 반응기로 30ml/min의 유량으로 기체가 도입될 때 도입 기체중 CO_2 의 농도에 대한 메탄과 이산화탄소의 전화율을 나타낸 것이고, 이 때의 생성물을 나타낸 것이 표 3-7이다. CO_2 농도가 50%보다 큰 경우는 도입기체중 메탄에 비해서 이산화탄소가 많이 도입되는 것이고 반대로 CO_2 농도가 50% 보다 작은 것은 도입기체중 메탄에 비해서 이산화탄소가 적게 도입되는 것을 말한다. 그림 3-30에서 순수한 메탄만 반응시킬 경우 전화율이 17.8%이고 $\text{C2}(\text{C}_2\text{H}_2+\text{C}_2\text{H}_4+\text{C}_2\text{H}_6)$, $\text{C3}(\text{C}_3\text{H}_4+\text{C}_3\text{H}_6+\text{C}_3\text{H}_8)$ 그리고 $\text{C4}(\text{i-C}_4\text{H}_{10}+\text{n-C}_4\text{H}_{10})$ 의 선택도는 각각 46.4%, 24.4%, 18.8%이다. 여기에 이산화탄소를 첨가하여 반응시키면 이산화탄소의 농도가 20%에서 80%으로 증가함에 따라 메탄의 전화율은 36.9%에서 55.7%로 증가 하였다. 그림 3-30에서 순수한 이산화탄소만 반응시킬 경우 이산화탄소의 전화율이 16.6% 이었다. 순수한 메탄과 이산화탄소를 각각 반응시킨 경우 전화율이 각각 17.8%와 16.6%인데 반하여 메탄과 이산화탄소를 동시에 반응시킨 경우 메탄과 이산화탄소의 전화율이 모두 높았다. 이산화탄소만 반응시킬 경우 일산화탄소와 산소만 생성되는데 혼합물을 반응시킬 경우 산소가 전혀 생성되지 않았다. 이것은 이산화탄소의 산소원이 메탄과 또한 메탄이 분해 되어 생성된 수소와 탄화수소와 반응하여 다른 생성물이 생성되는 것을 말해준다.

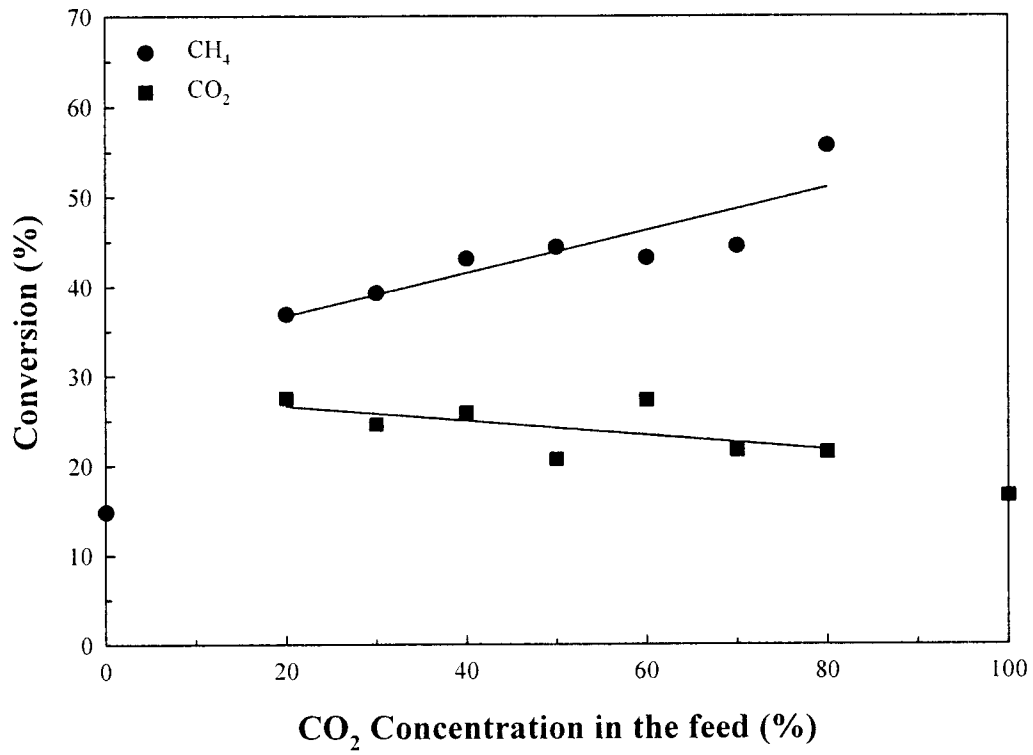


그림 3-30. The effect of CO₂ concentration. Conditions: AC power supply; peak voltage 3.9kV; frequency 20kHz; total flow rate 30ml/min.

표 3-7. The selectivity of products with CO₂ concentration

CO ₂ content (%)	power (W)	Selectivity (%)									H ₂ /CO ratio
		CO	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₄	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	sum	
0	72	-	2.6	2.9	40.9	0.7	1.8	21.9	18.8	89.6	-
20	85	32.0	2.0	1.5	20.5	0.1	0.8	11.6	7.8	76.3	2.50
30	85	47.8	1.4	1.0	20.2	0.1	0.6	11.2	5.9	88.3	1.70
40	83	50.6	1.0	0.8	16.6	0.1	0.4	8.5	3.9	81.8	1.35
50	82	65.4	0.7	0.5	15.1	0.1	0.2	7.0	2.8	91.8	1.09
60	80	83.5	0.4	0.3	10.9	0.1	0.1	4.6	2.5	102.4	0.77
70	77	103.6	0.2	0.2	8.5	0.1	0.1	2.8	1.6	117.2	0.63
80	86	106.9	0.1	0.2	3.2	0.0	0.0	0.5	1.2	112.1	0.53
100	72	122.7	-	-	-	-	-	-	-	122.7	-

(나) 인가전압의 영향

반응기내 공급되는 교류 파형에서 인가전압에 따른 교류 전압을 나타낸 것이 그림 3-31이고 메탄과 이산화탄소의 전화율을 나타낸 결과와 그 때의 생성물에 대한 결과를 나타낸 것이 그림 3-32와 표 3-8이다. 그림 3-31은 인가전압을 증가함에 따라 단순히 최고 전압의 수치만 2.56kV에서 5.12kV로 증가함을 보여준다. 여기서 최고 전압이 2.56kV에서 5.12kV로 증가함에 따라 메탄과 이산화탄소의 전화율이 각각 3.0%에서 53.9%, 0.9%에서 30.9%로 증가하였다. 인가전압이 증가하면 반응기내 공급되는 power가 증가하고 그에 따라 반응기에 공급되는 에너지가 증가하게 된다. 즉 인가전압이 증가함에 따라 방전되는 전자의 세기가 증가하게 되므로 메탄과 이산화탄소의 전화율이 증가하게 된다. 표 3-8의 인가 전압 증가에 따른 power 수치 증가가 이것을 뒷받침 해준다. 또한 표 3-8의 반응 생성물의 결과로부터, 반응기의 discharge power가 증가할수록 일산화탄소와 C2에서 C4 까지의 탄화수소의 선택도가 감소하고 H₂/CO ratio는 거의 일정 하였다. 이것으로부터 인가전압이 증가할수록 일산화탄소와 탄화수소 류가 반응하여 분자량이 높은 alcohol 류와 oxygenate가 생성된다는 것을 알 수 있다.

(다) 주파수의 영향

다음은 교류에서 주파수에 대한 영향을 알아보기 위해서 최고 전압을 5.3kV 으로 고정 시킨 후 주파수를 변화시키면서 실험을 수행 하였다. 주파수 변화에 따른 전압 파형을 나타낸 것이 그림 3-33이고 메탄과 이산화탄소의 전화율을 나타낸 것이 그림 3-34이며 그 때의 생성물에 대한 결과를 나타낸 것이 표 3-9 이다.

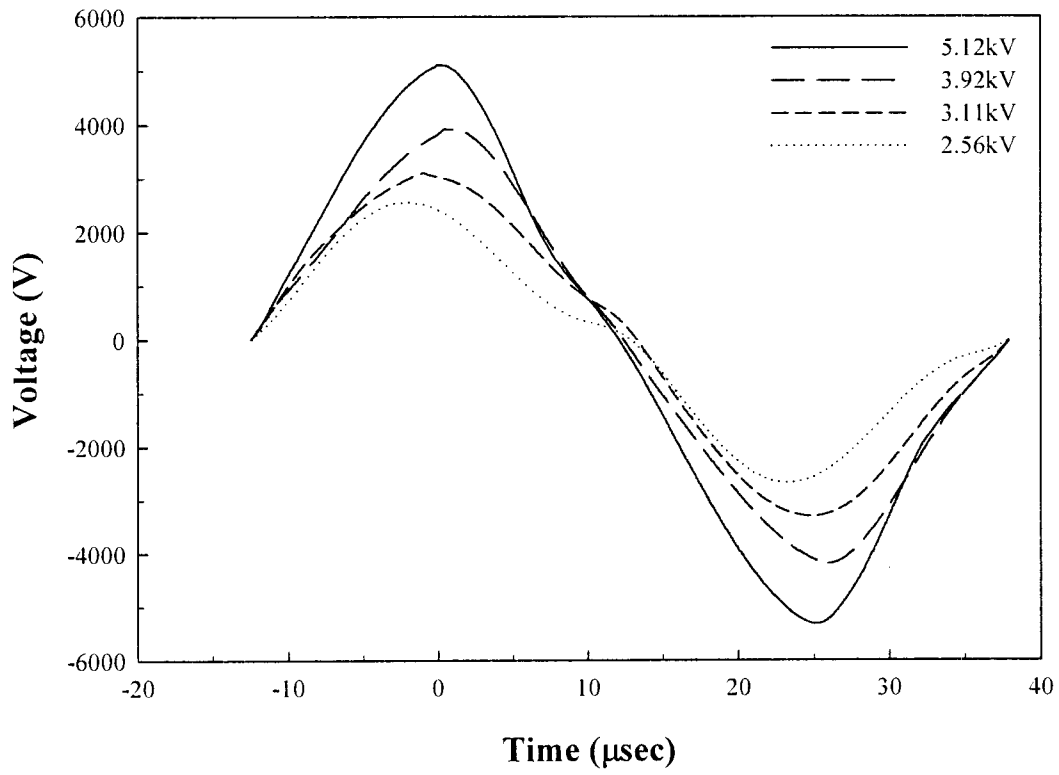


그림 3-31. The voltage waveforms with increasing input voltage.

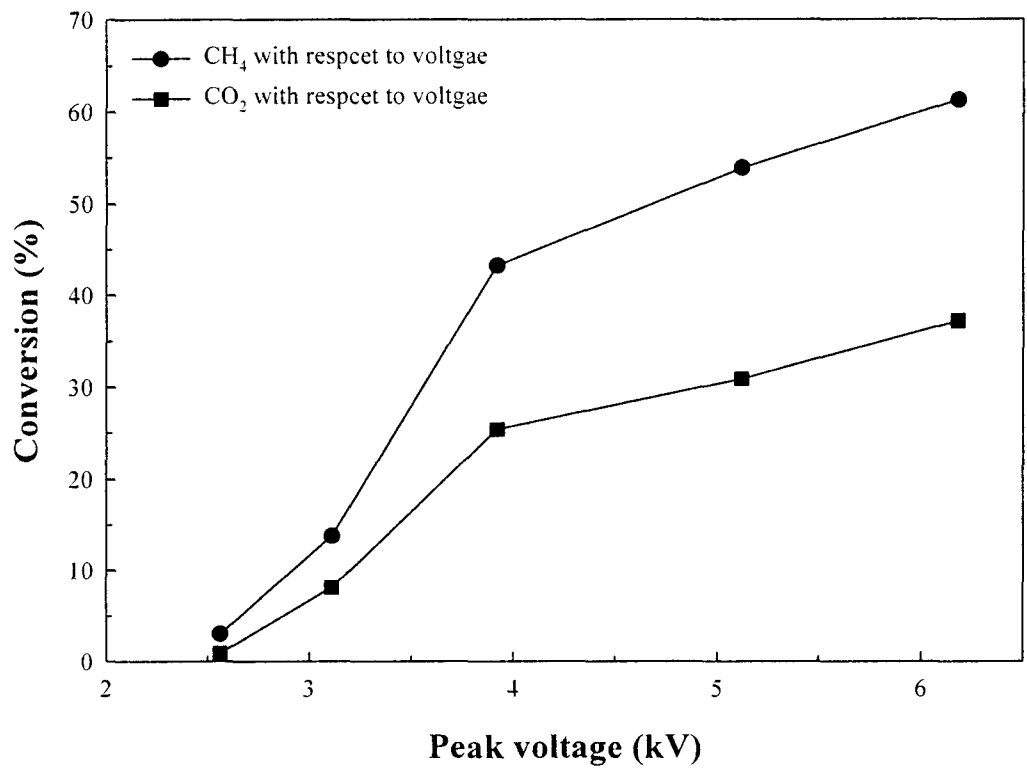


그림 3-32. The effect of input voltage on the conversion of CH₄ and CO₂ in AC.
 Conditions: frequency 20kHz; feed ratio(CO₂/CH₄) 1.

표 3-8. The selectivity of products with input voltage in AC

Voltage (kV)	power (W)	Selectivity (%)									H ₂ /CO ratio
		CO	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₄	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	sum	
2.56	31	68.8	5.1	5.0	22.2	1.7	0.3	2.2	11.7	116.9	1.01
3.11	41	65.6	2.0	1.1	21.1	0.4	0.2	5.2	3.6	99.2	1.06
3.92	83	57.4	0.6	0.4	14.2	0.1	0.2	6.3	3.0	82.3	1.06
5.12	112	56.7	0.7	0.4	11.6	0.1	0.3	5.9	3.6	79.4	1.07

표 3-9. The selectivity of products with frequency in AC

Frequency	power (W)	Selectivity (%)									H ₂ /CO ratio
		CO	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₄	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	sum	
8.5kHz	64	56.3	0.9	0.5	15.3	0.6	0.2	6.1	4.4	84.3	1.06
10kHz	69	54.6	0.8	0.5	14.7	0.1	0.3	6.4	3.9	81.3	1.08
15kHz	93	54.3	0.8	0.5	12.6	0.1	0.3	6.0	4.1	78.7	1.08
20kHz	112	54.9	0.8	0.4	11.7	0.0	0.3	5.9	3.5	77.6	1.08

그림 3-33으로부터 주파수를 증가하여도 최고 전압은 5.3kV로 고정되고 주파수만이 변함을 알 수 있다. 그림 3-34에서 주파수가 8.5kHz에서 20kHz로 증가함에 따라 메탄과 이산화탄소의 전환율이 각각 31.9%에서 53.6, 19.3%에서 31.1%로 증가하였다. 이것은 인가 전압에 대한 영향과 같이 주파수를 증가하면 반응기에 공급되는 discharge power가 증가하기 때문이다. 주파수가 증가할수록 공급되는 discharge power가 64W에서 112W로 증가하였고 인가전압의 영향과 같이 C₂, C₃, 그리고 C₄의 선택도가 각각 16.7%에서 12.9%로, 6.9%에서 6.2%로, 4.4%에서 3.5%로 감소하였다. 그러나 이에 반해 주파수가 증가함에 따라 일산화탄소의 선택도는 54.9%에서 56.6%로 거의 일정하였다.

이상의 두 결과, 즉 인가전압과 주파수 변화에 대한 메탄과 이산화탄소의 전환율을 discharge power로 나타낸 것이 그림 3-35이고 일산화탄소와 탄화수소의 선택도를 비교한 것이 그림 3-36과 그림 3-37이다. 그림 3-35에서 공급되는 교류파형의 인가전압과 주파수가 증가하면 반응기에 공급되는 discharge energy가 증가하여 메탄과 이산화탄소의 전환율이 증가하였다. 그런데 반응기에 공급되는 discharge power가 같을 경우 peak voltage와 주파수에 관계없이 메탄과 이산화탄소의 전환율은 같다. 마찬가지로 그림

3-36과 그림 3-37에서 보면 discharge power 가 같으면 인가전압과 주파수에 관계없이 일산화탄소와 탄화수소의 선택도가 같다. 이것은 교류의 경우에 주파수와 인가전압의 변화에 관계없이 메탄과 이산화탄소의 전화율과 생성물의 선택도는 discharge power의 함수로 나타낼 수 있음을 말해준다.

(라) 도입기체 유량에 따른 영향

도입되는 기체 유량에 따른 메탄과 이산화탄소의 전화율을 나타낸 것이 그림 3-36이고 그 때의 생성물에 대한 결과를 나타낸 것이 표 3-10 이다. 그림 3-36에서 도입되는 기체 유량이 10ml/min에서 50ml/min으로 증가함에 따라 메탄과 이산화탄소의 전화율이 각각 70.3%에서 28.4%, 51.3%에서 15.2%로 감소하였다. 도입 기체의 유량이 증가하면 상대적으로 기체의 반응기내 체류시간이 감소한다. 체류시간이 감소하면 메탄과 이산화탄소의 분자와 방전에 의한 전자와의 충돌수도 감소하게 되는데, 그래서 체류시간의 증가할수록 메탄과 이산화탄소의 전화율이 감소하는 것이다. 그러나 표 3-10에서 유량이 10ml/min에서 50ml/min 으로 증가해도 discharge power와 일산화탄소의 선택도가 각각 81W~86W와 68.0%~74.9%로 거의 일정하였다. 또한 유량이 10ml/min에서 50ml/min 으로 증가할수록 C2, C3, C4 계 탄화수소의 선택도가 각각 20.9%에서 7.1%, 9.0%에서 3.5%, 4.3%에서 2.0%로 감소하였고 H₂/CO ratio도 1.15에서 0.92로 감소하였다. 이것은 유량이 증가하여 체류시간이 감소함에 따라 생성되는 일산화탄소에 비하여 수소의 양이 감소하기 때문이다.

이상의 두 결과, 즉 인가전압의 영향과 도입 기체 유량의 영향을 비교한 결과를 나타낸 것이 표 3-11과 그림 3-37이다. 유량을 고정한 후 인가전압을 증가하면 discharge power가 증가한다. 또한 peak voltage를 3.9kV로 고정한 후 유량을 감소시키면 discharge power가 81W~86W로 거의 일정하다. 그래서 이것을 에너지로 비교해 보기 위해서 discharge power를 도입기체의 유량으로 나눈 specific input energy를 이용하였다. 그림 3-37에서 원과 사각형은 각각 메탄과 이산화탄소의 전화율을 나타내고 검정색과 흰색은 각각 인가전압과 도입기체 유량에 따른 결과를 나타낸다. 각각의 인가전압과 유량이 감소함에 따라 반응기에 도입되는 에너지가 증가해서 메탄과 이산화탄소의 전화율이 증가 하였다. 그러나 인가전압과 유량이 변하더라도 공급되는 에너지가 같으면 메탄과 이산화탄소의 전화율이 같다. 즉 전압과 유량에 관계없이 메탄과 이산화탄소의 전화율은 반응기에 도입되는 에너지의 함수로 나타낼 수 있다.

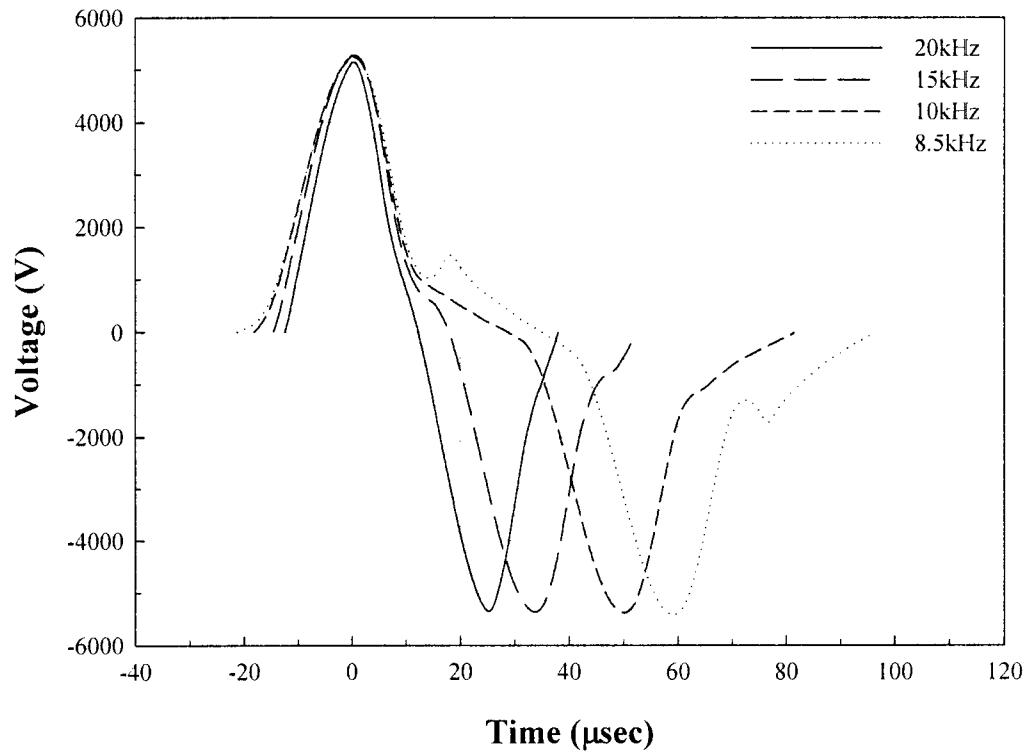


그림 3-33. The voltage waveforms with increasing frequency.

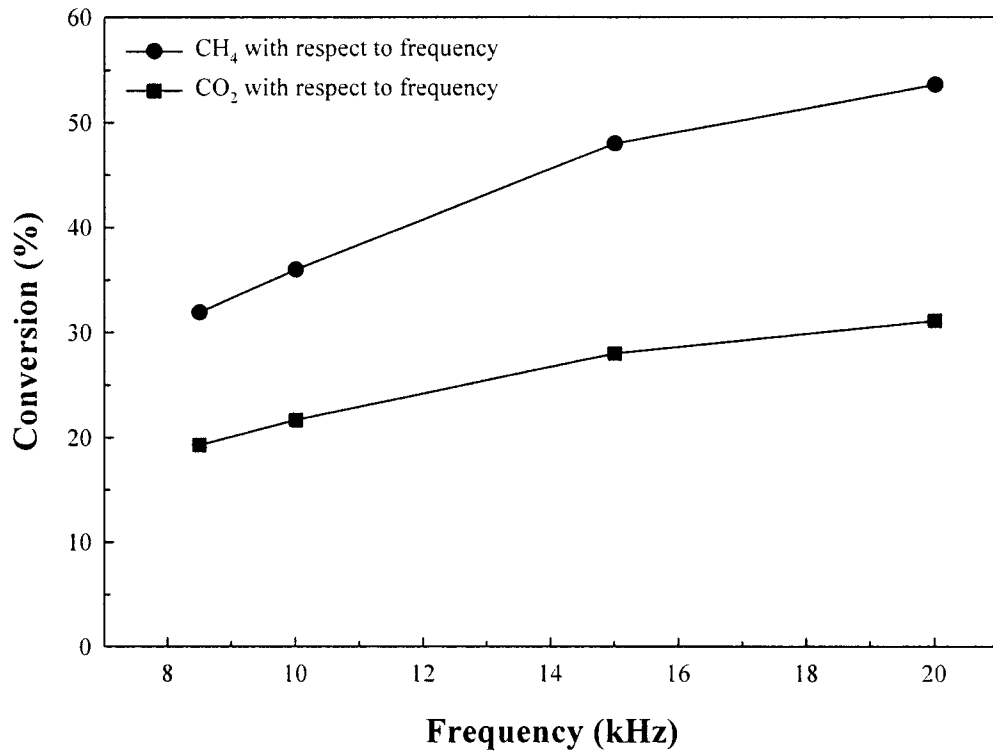


그림 3-34. The effect of frequency on the conversion of CH₄ and CO₂ in AC.
Conditions: peak voltage 5.3kV; feed ratio(CO₂/CH₄) 1.

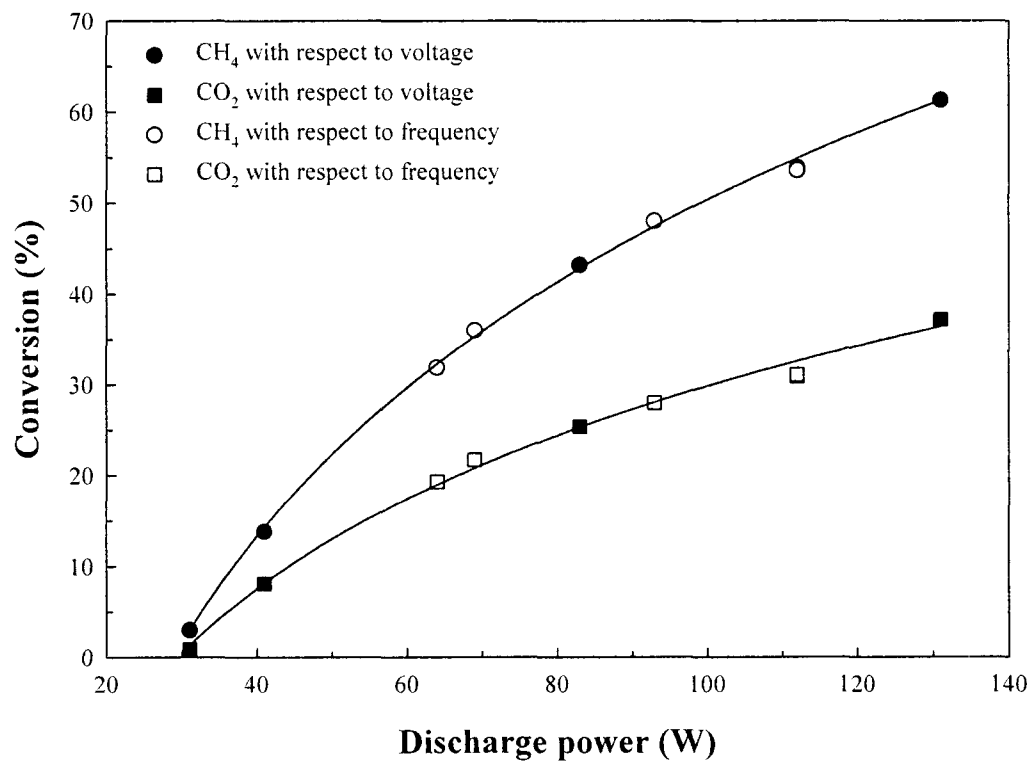


그림 3-35. Comparison of voltage and frequency variation of the conversion of CH₄ and CO₂ in AC. Conditions: feed ratio(CO₂/CH₄) 1; total flow rate 30ml/min.

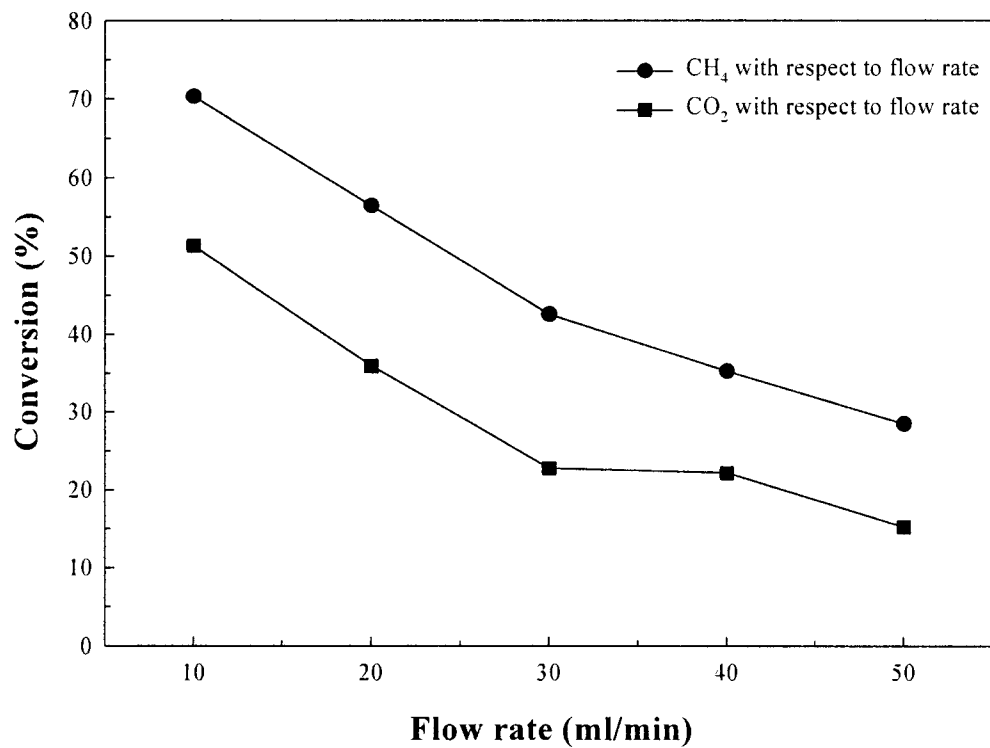


그림 3-36. The effect of flow rate on the conversion of CH₄ and CO₂ in AC
 Conditions: feed ratio(CO₂/CH₄) 1; peak voltage 3.9kV; frequency 20kHz.

表 3-10. The selectivity of products with flow rate in AC

flow rate (ml/min)	Discharge power (W)	Selectivity (%)									H ₂ /CO ratio
		CO	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₄	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	sum	
10	83	68.0	1.0	0.7	19.2	0.1	0.3	8.6	4.3	102.2	1.15
20	86	71.6	0.7	0.5	16.2	0.1	0.3	7.4	3.6	100.4	1.00
30	82	74.9	0.6	0.5	15.2	0.1	0.2	7.2	3.3	102.0	0.98
40	82	70.8	0.4	0.3	10.7	0.1	0.2	5.4	3.3	91.2	0.97
50	81	73.7	0.2	0.1	6.8	0.0	0.1	3.4	2.0	86.4	0.92

表 3-11. The comparison of voltage and flow rate variation

	Peak voltage (kV)	flow rate (ml/min)	Specific input energy (J/mL)	CH ₄ conversion	CO ₂ conversion
variation of input voltage	2.56	30	62.00	3.0	0.9
	3.11	30	82.00	13.8	8.1
	3.92	30	166.00	43.2	25.4
	5.12	30	224.00	53.9	30.9
variation of flow rate	3.89	50	99.60	28.4	15.2
	3.89	40	129.00	35.2	22.1
	3.86	30	164.00	42.5	22.7
	3.88	20	246.00	56.4	35.9
	3.90	10	486.00	70.3	51.3

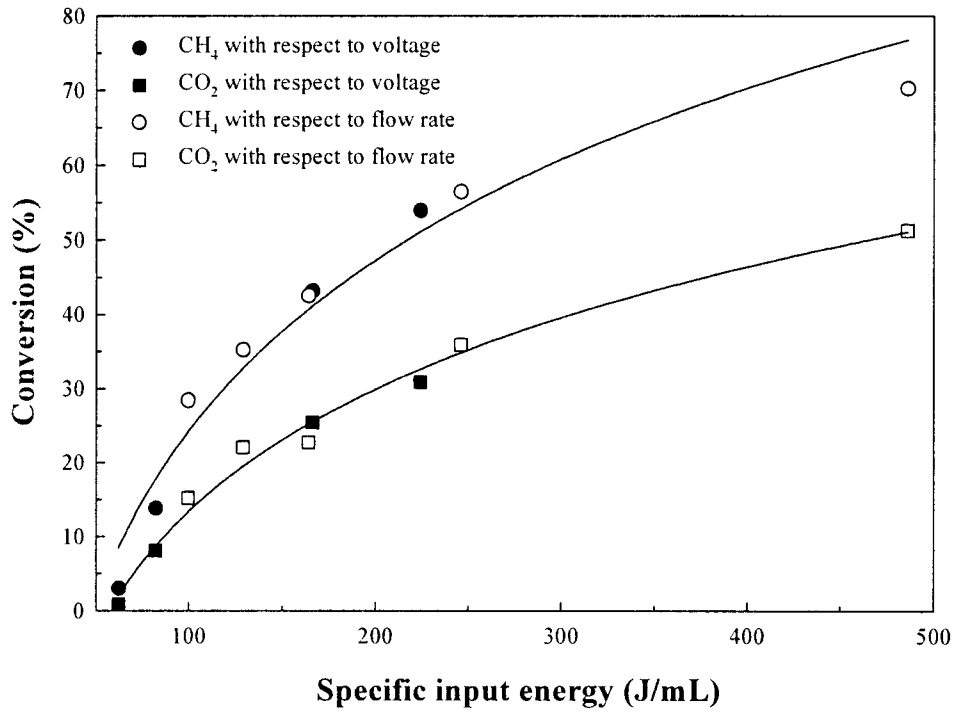


그림 3-37. Comparison of voltage and flow rate on the conversion of CH₄ and CO₂ in AC. Conditions: frequency 20kHz; feed ratio(CO₂/CH₄) 1.

(마) 반응기 geometry의 영향

이상의 결과로부터 도입되는 기체의 조성이 같을 경우 메탄과 이산화탄소의 전환율은 교류에서 주파수, 인가전압, 그리고 반응기내 체류 시간에 관계없이 공급 에너지만의 함수로 나타낼 수 있다. 이것을 좀더 확장하여 본 반응에서 메탄과 이산화탄소의 전환율이 방전길이와 두 전극사이의 거리, 즉 반응기 geometry와의 관계를 알아보려고 다음과 같은 실험을 수행하였다.

① 방전길이의 영향

이상의 결과는 방전길이가 20cm인 반응기를 사용하였는데, 방전길이가 늘어나면 반응기의 capacitance의 증가로 인하여 반응기 용량이 커지고 또한 공급되는 에너지도 증가하게 된다. 여기서 반응기의 용량에 대한 영향을 알아보기 위해서 도입 기체의 조성과 도입 기체의 유량을 각각 30ml/min과 15ml/min으로 고정한 후 그림 3-25의 방전길이가 5cm, 10cm, 15cm, 20cm, 25cm, 그리고 30cm인 반응기를 가지고 실험을 하였다. 이 때 반응기 체류시간에 대한 메탄과 이산화탄소의 전환율을 나타낸 것이 표 3-12와 그림 3-38이고 에너지로 환산하여 결과를 나타낸 것이 그림 3-39이다. 그림 3-38과 그림 3-39에서 원과 사각형은 각각 메탄과 이산화탄소의 전환율을 나타낸다. 또한 검정색은 방전 길이를 20cm를 고정한 경우 유량에 따른 결과이고 흰색은 유량을 30ml/min으로 고정한 경우 방전 길이에 대한 결과를 나타낸다. 두 경우 모두 기체의 반응기내 체류시간이 증가함에 따라 메탄과 이산화탄소의 전환율이 증가하였다. 그러나 반응기내 기체의 체류 시간이 같을 경우 도입되는 기체의 유량과 방전 길이에 관계없이 메탄과 이산화탄소의 전환율이 같다. 그리고 체류시간이 6.3초에서 31.7초로 증가함에 따라 discharge power는 81W~86W로 거의 일정한 반면 방전 길이를 5cm에서 30cm로 증가함에 따라 discharge power는 43W에서 104W로 증가하였다. 이것은 또한 반응기의 geometry가 결정되면 반응기에 공급되는 power가 거의 일정함을 말해준다. 그러나 유량을 감소하여 체류시간을 증가시킨 경우와 유량을 고정한 후 반응기의 방전 길이를 증가하여 체류시간을 증가시킨 경우에 각각 specific input energy로 환산하면 99.6 J/mL에서 486.0 J/mL, 99.6 J/mL에서 486.0 J/mL로 증가한다. 이것의 결과인 그림 3-39에서 보면, 같은 specific input energy인 경우 방전 길이가 변화와 유량 변화에 관계없이 메탄과 이산화탄소의 전환율이 같다.

이상의 결과로부터 교류에서 인가 전압, 주파수, 반응기내 기체의 체류시간, 그리고 방전 길이에 관계없이 메탄과 이산화탄소의 전환율은 에너지의 함수로 나타낼 수 있음을 알 수 있다.

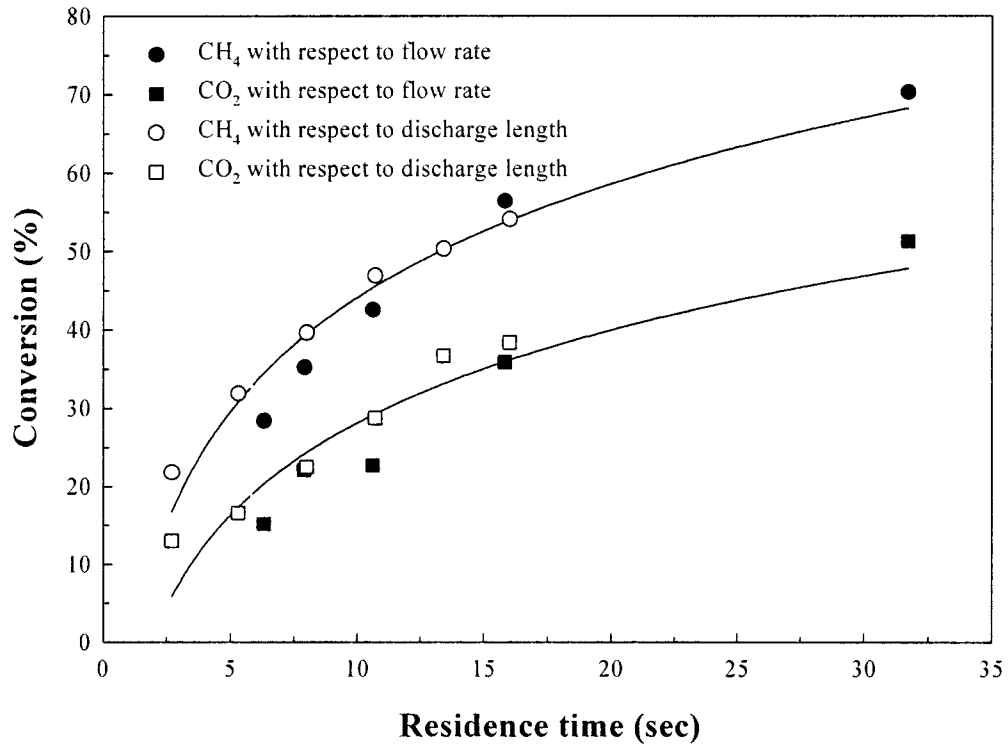


그림 3-38. Comparison of flow rate and reactor-capacity on the conversion of CH₄ and CO₂ in AC.

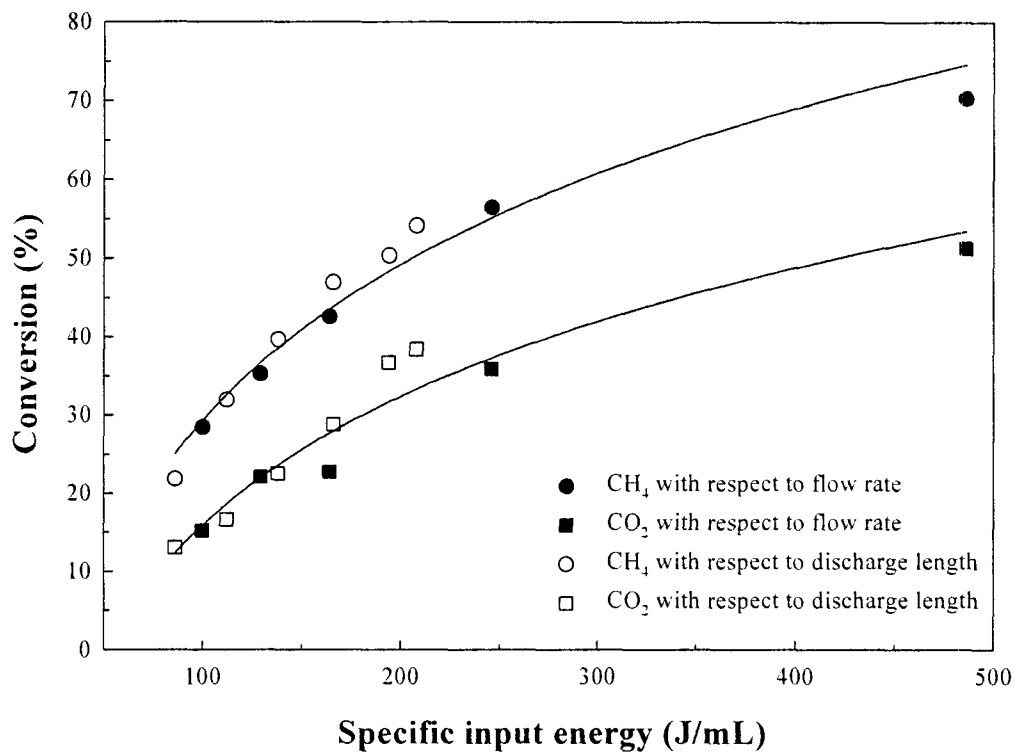


그림 3-39. Comparison of flow rate and discharge on the conversion of CH₄ and CO₂ in AC.

표 3-12. The comparison of flow rate and reactor-capacity variation

	residence time (s)	flow rate (ml/min)	discharge length (cm)	CH ₄ conversion	CO ₂ conversion
variation of flow rate (fixed discharge gap)	6.3	50	20	28.4	15.2
	7.9	40	20	35.2	22.1
	10.6	30	20	42.5	22.7
	15.8	20	20	56.4	35.9
	31.7	10	20	70.3	51.3
variation of discharge length (fixed flow rate)	2.7	30	5	21.8	13.0
	5.3	30	10	31.9	16.6
	8.0	30	15	39.6	22.5
	10.7	30	20	46.6	28.8
	13.4	30	25	50.3	36.7
	16.0	30	30	54.1	38.4

② 방전 부피의 영향

위 결과에서 두 전극 사이의 거리가 일정할 때 방전 길이와 관계없이 메탄과 이산화탄소의 전화율은 에너지의 함수로 나타낼 수 있다는 결론을 얻었다. 그러면 이번에는 방전 길이가 일정할 때 두 전극 사이의 거리가 반응에 어떠한 영향을 주는지 알아보려고 다음과 같은 실험을 수행 하였다. 지금까지는 내부전극인 스프링의 중심방향으로 빈 공간이 존재하는 반응기로 실험을 하였는데, 이번에는 스프링 중앙에 외경이 4mm인 석영관을 삽입하여 그 공간을 없앤 반응기를 제작하였다. 또한 방전길이가 20cm로 같고 외경이 10mm, 내경이 8mm인 석영관 내부에 6.4mm인 stainless steel 관을 삽입하여 내부 전극으로 사용하여 제작한 반응기로 실험을 수행 하였다. 반응기의 자세한 구조는 그림 3-36과 같다. 본 실험의 메탄과 이산화탄소의 전화율을 기체의 체류시간에 대하여 나타낸 결과가 그림 3-40과 그림 3-41이고 에너지에 대하여 나타낸 결과가 그림 3-42와 그림 3-43이다. 각각의 그림에서 원은 내부 전극을 스프링으로 사용한 반응기에 대한 결과이고 사각형은 스프링 중앙에 4mm석영관을 삽입한 반응기에 대한 결과이고 마지막으로 삼각형은 내경인 8mm인 석영관에 외경이 6.4mm인 stainless steel 관을 내부 전극으로 한 반응기에 대한 결과 이다. 또한 검정색은 메탄의 전화율을 나타내고 흰색은 이산화탄소의 전화율을 나타낸다.

결과를 분석해보면 다음과 같다. 각각의 결과는 체류시간의 증가에 따라 반응기에 공급되는 discharge power의 거의 일정한 반면 메탄의 전화율은 증가 하였다. 이것은 반응기가 고정된 상태에서 체류시간을 증가하여도 반응기에 공급되는 discharge power는 일정

하나 기체의 체류시간이 증가함으로써 메탄 분자가 전자와 충돌할 빈도수가 커져서 전화율이 증가하는 것이다. 그러나 동일한 체류시간일 경우에 스프링을 내부전극으로 하고 내부에 석영관을 삽입한 반응기의 경우에 메탄 전화율이 가장 높았고 내부전극을 스프링만을 사용한 반응기의 경우 메탄 전화율이 가장 낮았다. 이것은 스프링 내부에서는 방전이 개시되지 않아 반응이 진행 되지 않기 때문이다. 스프링 내부에 석영관을 삽입한 전후의 반응기 부피는 5.18cc에서 2.77cc로 거의 1/2로 부피가 감소하였고 전화율은 약 2배가 증가한 결과가 이를 뒷받침해 준다. 그림 3-42는 같은 결과를 에너지로 나타낸 것이다. 그림 3-42의 결과에서 보면, 동일한 에너지가 반응기에 공급될 경우 스프링을 내부전극으로 한 반응기, 그 내부에 석영관을 삽입한 반응기, 그리고 8mm 내경의 석영관 중앙에 6.4mm의 stainless steel 관을 내부전극으로 사용한 반응기 모두의 경우 메탄이 전화율이 같다. 즉 반응기 방전 부피 혹은 두 전극 사이의 거리에 관계없이 메탄의 전화율은 에너지만의 함수로 표현된다는 사실을 반증한다. 그림 3-41과 그림 3-43은 같은 실험에서 이산화탄소의 전화율을 나타낸 결과인데 이것은 메탄과 같은 결과로 나타났다.

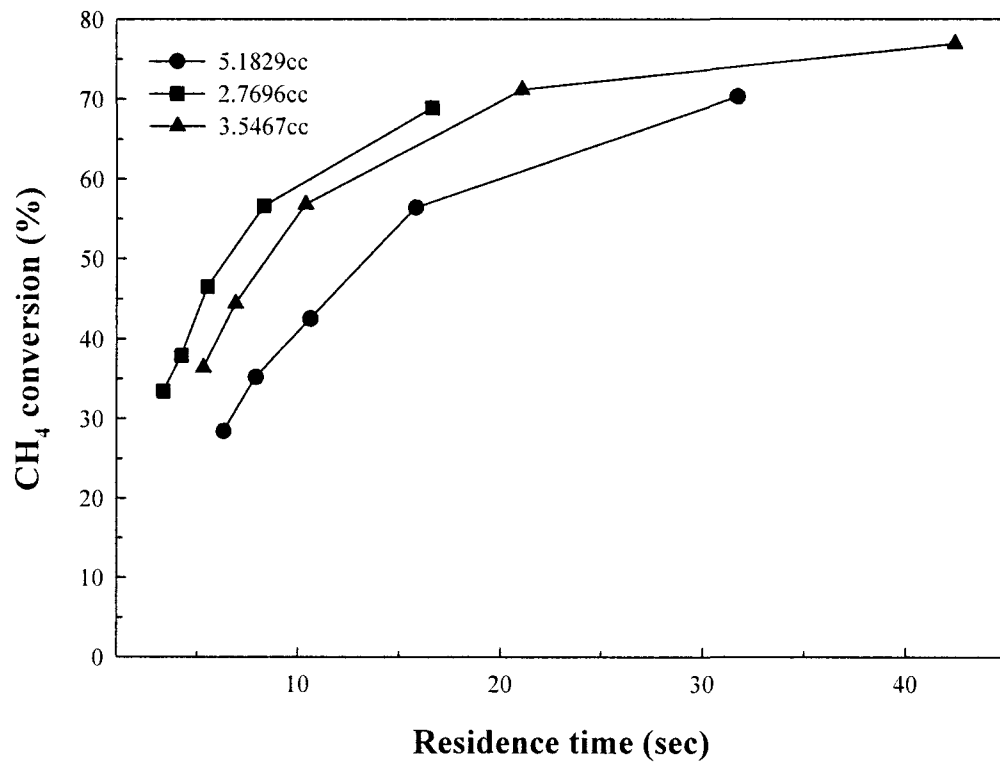


그림 3-40. Effect of electrode gap (reactor volume) on the conversion of CH₄ in AC.

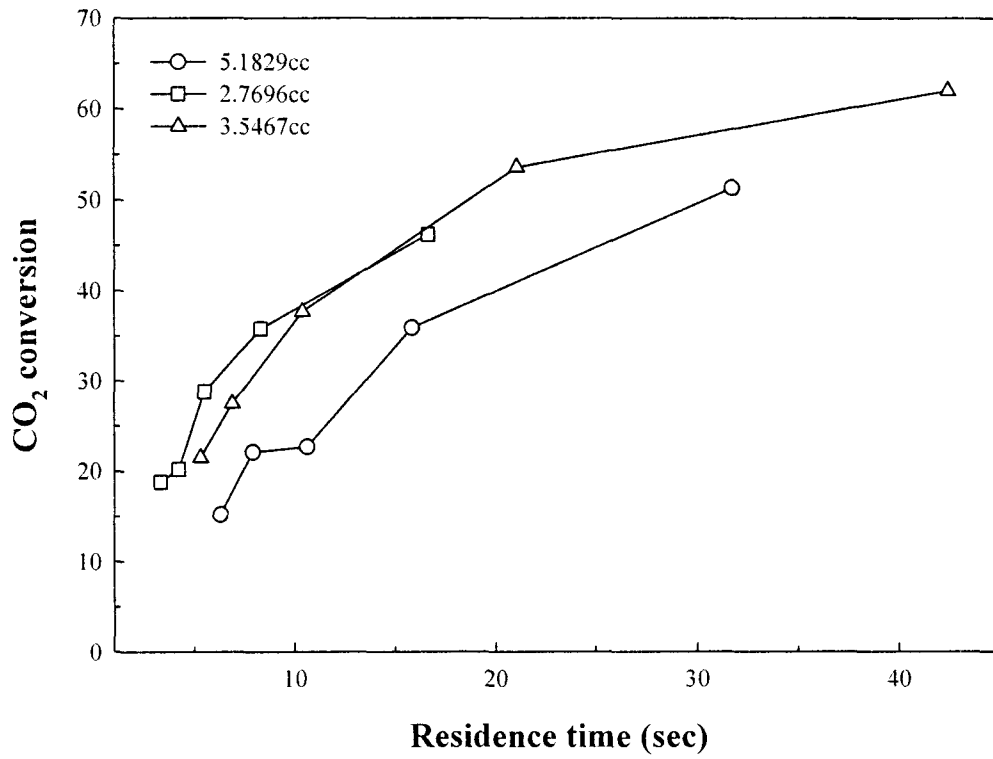


그림 3-41. Effect of electrode gap (reactor volume) on the conversion of CO₂ in AC.

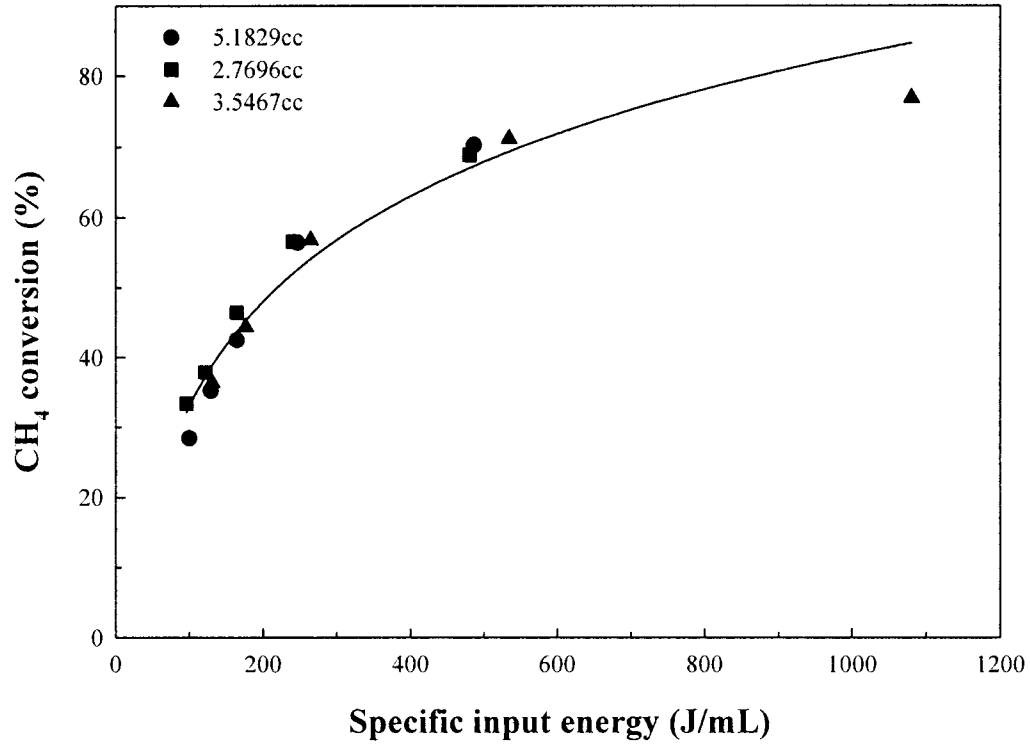


그림 3-42. Relation between input energy vs. CH₄ conversion with changing the discharge volume.

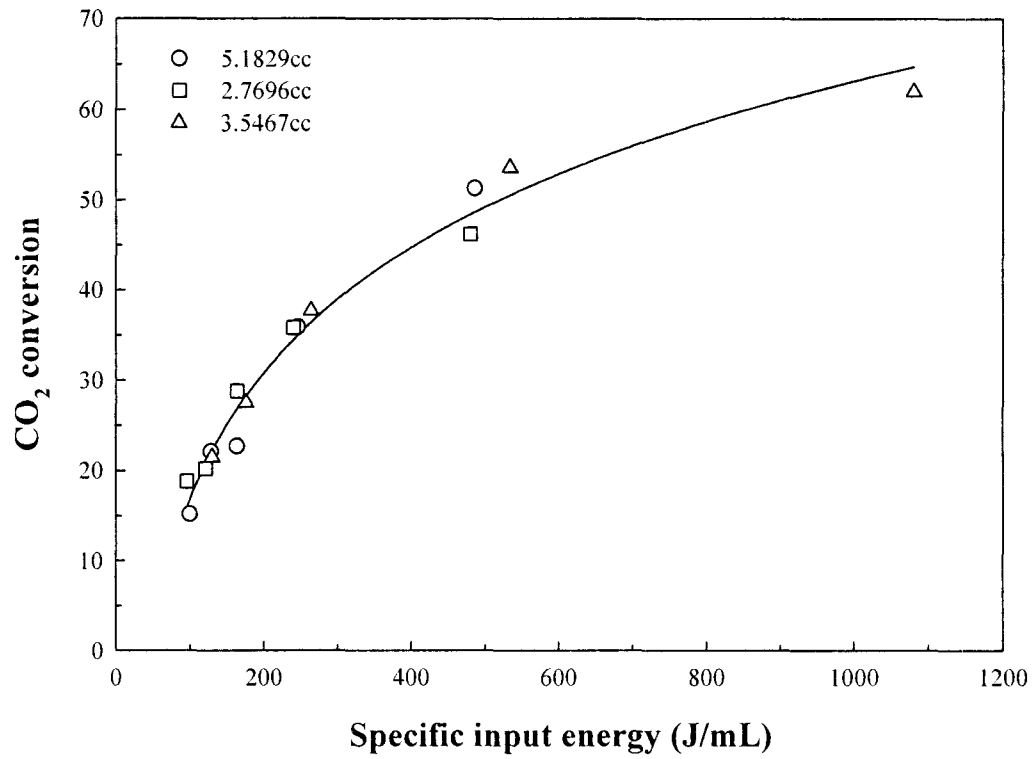


그림 3-43. Relation between input energy vs. CO₂ conversion with changing the discharge volume.

(2) Bipolar pulse를 이용한 실험

이상의 모든 결과로부터 교류에서는 인가전압, 주파수, 반응기내 기체의 체류시간, 방전 길이, 전극사이의 거리 혹은 방전 부피와 관계없이 메탄과 이산화탄소의 전화율은 오직 에너지의 함수로 나타낼 수 있다는 중요한 결론을 얻을 수 있다.

지금까지 반응기에 사인파 형태의 교류 파형이 공급될 경우, 도입 기체의 조성, 인가전압, 주파수, 도입 기체의 유량, 반응기 geometry에 대한 영향에 대한 실험을 종합적으로 수행하여 위와 같은 중요한 결론을 얻었다. 그러면 반응기에 pulse 형태의 전압 파형이 공급될 경우 반응에 어떠한 영향을 미치는지, 그리고 pulse 중에서 bipolar pulse와 unipolar pulse중 어떠한 것이 메탄과 이산화탄소의 전화율 측면에서 더 효율적인지를 알아보기 위해서 다음의 실험을 진행하였다.

Pulse 에는 voltage파형에 따라 bipolar pulse와 unipolar pulse가 있다. 그림 3-44에서 점선이 bipolar pulse, 실선이 unipolar pulse 파형이다. 즉, bipolar pulse는 그림 3-44와 같이 전압 파형에서 양의 방향과 음의 방향 성분이 주기적으로 나타나는 것이고, unipolar pulse는 전압 파형에서 양의 방향의 성분만 나타나는 것이다.

(가) peak voltage의 영향

그림 3-45는 인가전압에 따른 bipolar pulse의 양의 성분에 대한 전압 파형이다. bipolar pulse 에서 전압에 대한 메탄과 이산화탄소의 전화율을 나타낸 것이 그림 3-46이고 그 때의 생성물에 대한 결과를 나타낸 것이 표 4-13이다. 반응기에 bipolar pulse 전압 파형이 공급될 경우 전압이 4.99kV에서 10.15kV로 증가할수록 메탄과 이산화탄소의 전화율이 각각 9.8%에서 22.8%, 7.0%에서 15.8%로 증가하였다. 그리고 생성물중 일산화탄소의 선택도는 60.4%~68.5%로 거의 일정한 반면 C₂, C₃, 그리고 C₄ 계 탄화수소의 선택도는 각각 22.7%에서 15.6%, 4.3%에서 3.9%, 3.3%에서 1.9%로 감소하였다. 전압 증가에 따라 메탄과 이산화탄소의 전화율이 증가하는 것은 교류에서의 인가전압영향과 같이 도입되는 에너지가 증가하여 메탄과 이산화탄소의 excitation되는 양이 증가하기 때문이다.

(나) frequency의 영향

그림 3-47과 그림 3-48은 bipolar pulse에서 최고 전압을 약 9kV로 고정하여 주파수 변화에 따른 전압 파형을 나타낸다. 이 그림에서 주파수를 400pps에서 2000pps로 증가하여도 최고 전압은 변화가 없고 단지 양의 성분과 음의 성분 사이의 시간 간격이 변화하게 된다. 즉, 주파수를 증가하면 전압 파형에서 양의 성분과 음의 성분을 한 주기하여 단위 시간에 공급되는 횟수가 증가한다. 주파수에 대한 메탄과 이산화탄소의 전화율 결과를 나타낸 것이 그림 3-49이고 그 때의 생성물에 대한 결과를 나타낸 것이 표 4-14이다. 그림 3-49와 표 3-14로부터 다음과 같은 사실을 알 수 있다. bipolar pulse에서 최고 전압을 9kV로 고정한 후 주파수를 400pps에서 2000pps로 증가시키면 메탄과 이산화탄소의 전화율이 각각 6.1%에서 21.7%, 3.5%에서 14.8%로 증가했다. 이 때 생성되는 일산화탄소의

선택도는 거의 일정한 반면 C2, C3, 그리고 C4 계의 탄화수소의 선택도는 감소하였다.

표 3-13. The selectivity of products with voltage in bipolar pulse

peak voltage (kV)	SIE (J/mL)	Selectivity (%)									H ₂ /CO ratio
		CO	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₄	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	sum	
4.99	16.54	66.9	0.9	0.9	20.9	0.6	0.1	3.6	3.3	97.2	0.93
6.00	23.86	68.5	0.7	0.7	20.5	0.3	0.1	3.9	2.1	96.8	0.93
6.95	30.72	67.1	0.8	0.7	19.7	0.4	0.1	4.1	2.9	95.7	0.93
7.95	39.64	61.4	0.7	0.5	17.5	0.3	0.1	3.9	2.2	86.7	0.94
9.02	52.82	60.4	0.5	0.4	16.7	0.6	0.1	3.9	2.1	84.6	0.94
10.15	71.24	61.2	0.6	0.4	14.6	0.3	0.1	3.5	1.9	82.6	0.94

표 3-14. The selectivity of products with frequency in bipolar pulse

Frequency (pps)	SIE (J/mL)	Selectivity (%)									H ₂ /CO ratio
		CO	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₄	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	sum	
400	9.59	55.6	0.1	1.1	17.5	0.6	0.1	2.1	4.6	71.7	0.90
800	19.3	55.4	0.8	0.7	17.4	0.5	0.1	2.7	2.3	79.8	0.91
1200	28.25	60.6	0.7	0.6	18.1	0.4	0.1	3.4	2.2	86.2	0.92
1800	46.17	67.4	0.5	0.4	17.2	0.7	0.1	3.8	2.4	82.6	0.94
2000	52.81	58.1	0.4	0.3	16.3	0.2	0.0	3.7	1.5	80.5	0.93

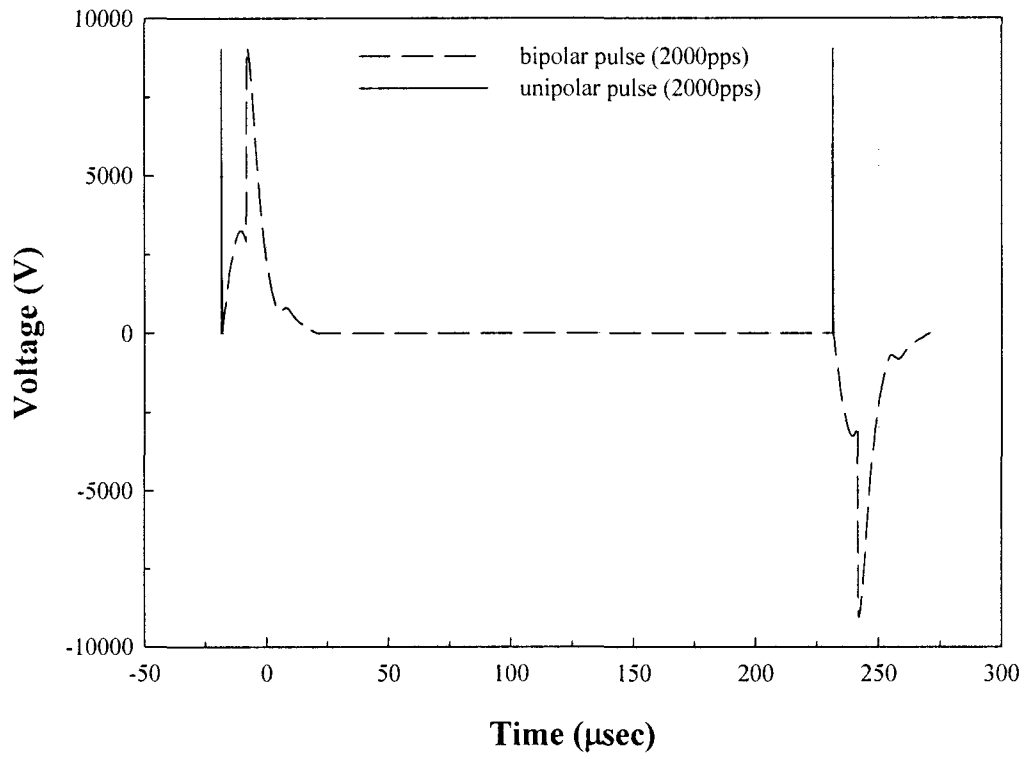


그림 3-44. The waveforms of bipolar and unipolar pulse.

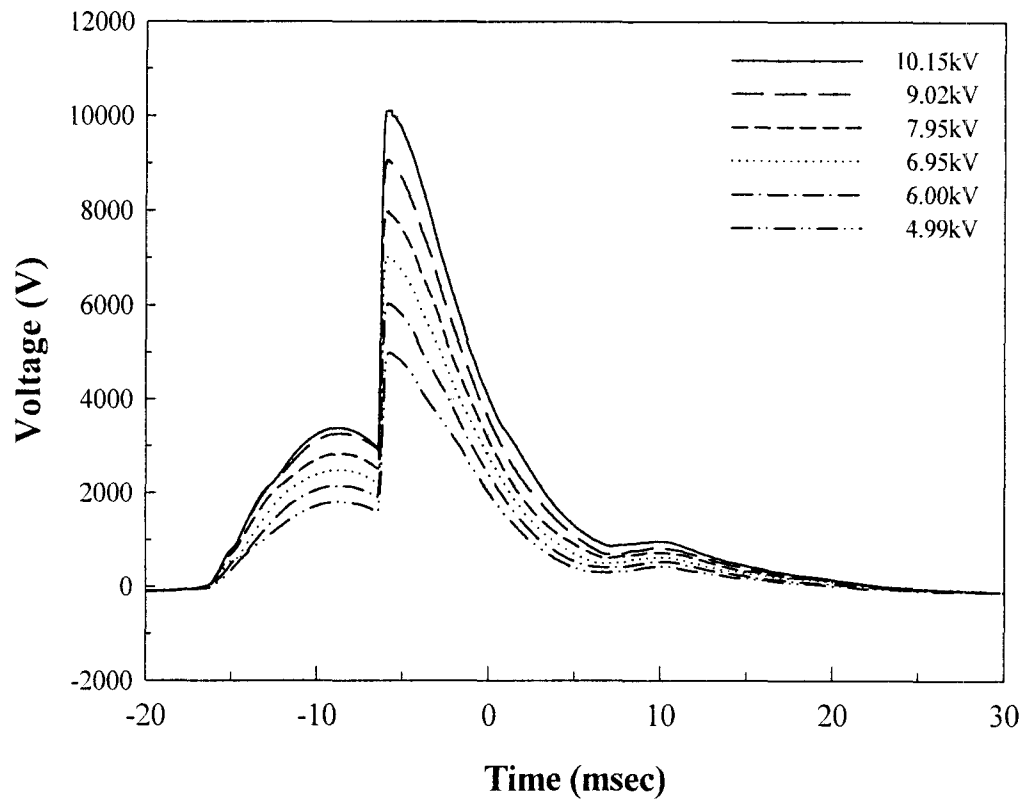


그림 3-45. Single pulse pattern of bipolar pulse power supply with increasing peak voltage.

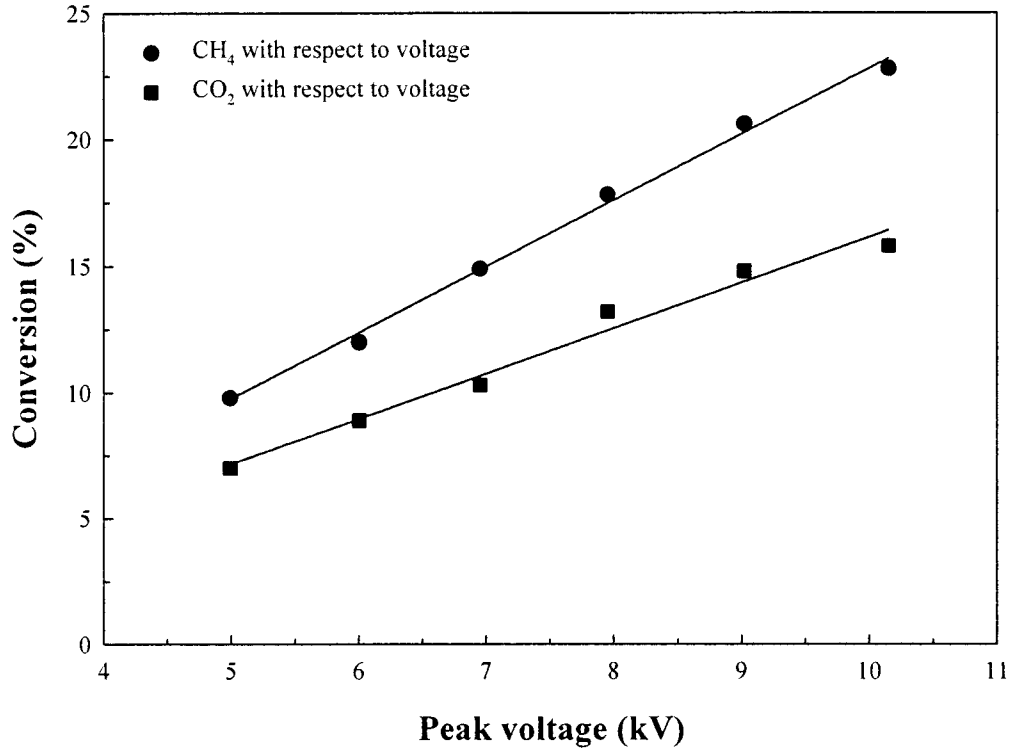


그림 3-46. Effect of pulse voltage on the conversion of CH₄ and CO₂ using bipolar pulse power supply.

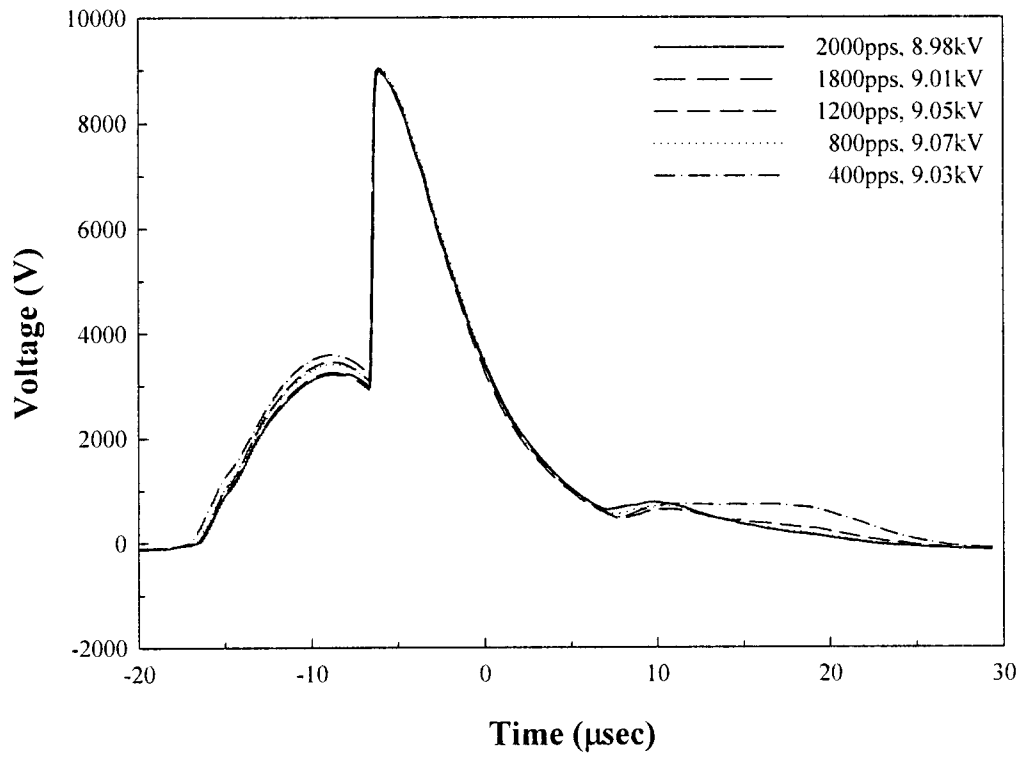


그림 3-47. Single pulse pattern of bipolar pulse power supply with increasing frequency..

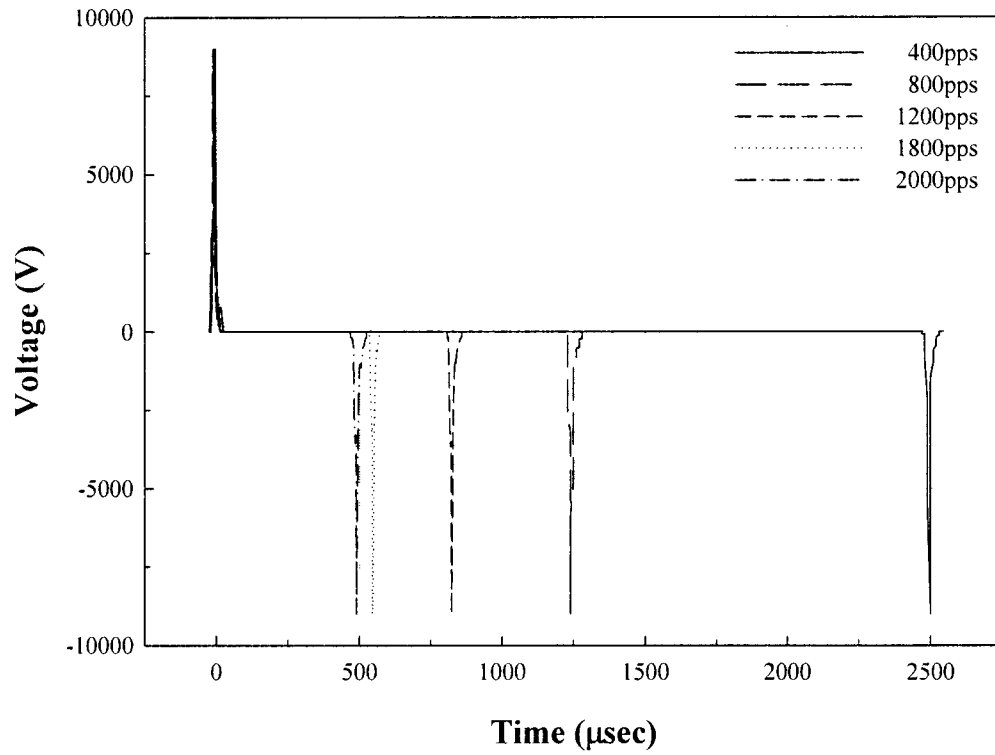


그림 3-48. The voltage waveforms with increasing frequency in bipolar pulse.

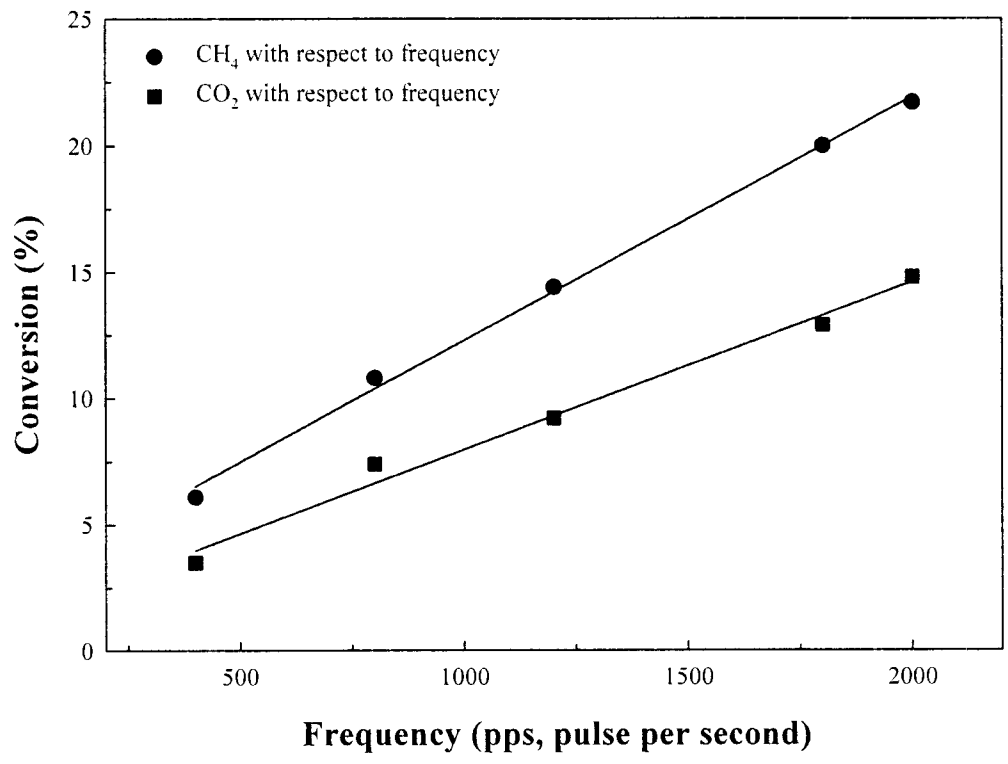


그림 3-49. The effect of frequency on the conversion of CH₄ and CO₂ in unipolar pulse.

(다) bipolar pulse에서 전압과 주파수 영향의 비교

그림 3-50과 그림 3-51은 bipolar pulse의 피크 전압과 주파수를 각각 4.99kV~10.15kV, 400pps~2000pps로 변화시킴에 따른 결과를 에너지를 변수로 하여 나타낸 것이다. 전압을 증가한 경우에 최고 전압을 4.99kV에서 10.15kV로 증가함에 따라 반응기에 공급되는 에너지가 16.31J/mL에서 69.17J/mL로 증가하였고 메탄과 이산화탄소의 전화율이 각각 9.8%에서 22.8%로, 7.0%에서 15.8%로 증가하였다. 또한 피크 전압을 9kV로 고정시키고 주파수를 400pps에서 2000pps로 증가함에 따라 에너지가 9.598J/mL에서 51.72J/mL로 증가하였고, 메탄과 이산화탄소의 전화율이 각각 6.1%에서 21.7%로, 3.5%에서 14.8%로 증가하였다. 두 결과를 동시에 비교해 보면, bipolar pulse로 동일한 에너지를 공급할 경우 반응기에 도입되는 에너지가 같으면 메탄과 이산화탄소의 전화율이 같다. 그리고 그림 3-51에서 에너지가 같으면 생성되는 C2, C3, 그리고 C4 계의 탄화수소 선택도도 같다. 즉 bipolar pulse로 공급할 경우 메탄과 이산화탄소의 전화율과 생성물의 조성 역시 에너지의 함수로 나타낼 수 있다는 결론을 얻을 수 있다.

(3) unipolar pulse를 이용한 실험

(가) 전압의 영향

그림 3-52는 unipolar pulse에서 전압증가에 따른 파형이다. 이에 대한 결과를 나타낸 것이 그림 3-53과 표 3-15이다. unipolar pulse에서 최고 전압을 6.40kV에서 15.44kV로 증가함에 따라 메탄과 이산화탄소의 전화율이 각각 8.9%에서 40.6%, 5.7%에서 28.4%로 증가하였다. 또한 표 3-15에서 최고 전압이 증가함에 따라 일산화탄소의 선택도는 60.0%~63.3%로 거의 일정한 반면 C2 탄화수소의 선택도는 21.4%에서 13.4%로 감소하였다.

(나) frequency의 영향

unipolar pulse의 경우에 bipolar pulse와 마찬가지로 주파수를 200pps에서 2000pps로 증가시킬 경우 최고 전압은 일정하고 단지 전압파형에서 양의 성분이 단위시간당 공급되는 횟수에만 관계된다.

unipolar pulse에서 주파수에 대한 메탄과 이산화탄소의 전화율을 나타낸 결과가 그림 3-54이고 그 때의 생성물에 대한 결과를 나타낸 것이 표 3-16이다. unipolar pulse에서 최고 전압을 약 9kV로 고정한 후 주파수를 200pps에서 2000pps로 증가하면 메탄과 이산화탄소의 전화율이 각각 3.8%에서 24.5%, 1.9%에서 17.0%로 증가한다. 이 때의 생성물은 비교해 보면, 주파수가 증가함에 따라 일산화탄소의 선택도와 C2 계 탄화수소의 선택도는 각각 68.6%에서 54.0%, 26.1%에서 15.5%로 감소하였다. 이것은 주파수가 증가할수록 공급되는 에너지가 증가하여 excitation되어 분해 되는 메탄과 이산화탄소의 분자수가 증가하기 때문이다.

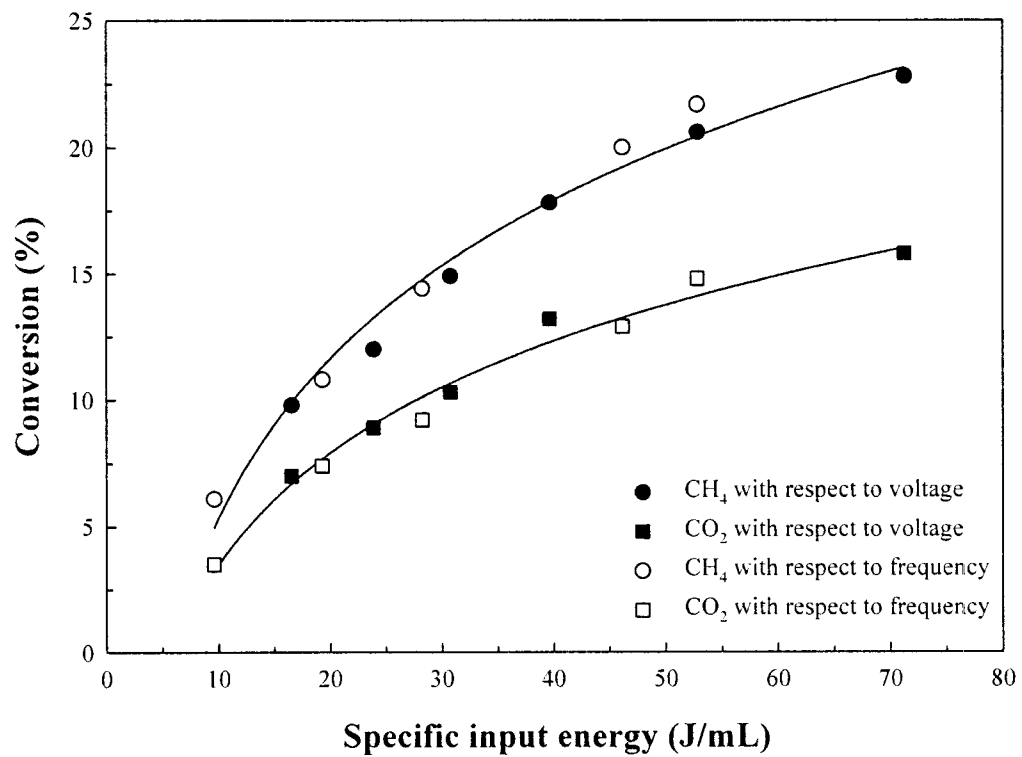


그림 3-50. Comparison of voltage and frequency on the conversion of CH₄ and CO₂ in bipolar pulse.

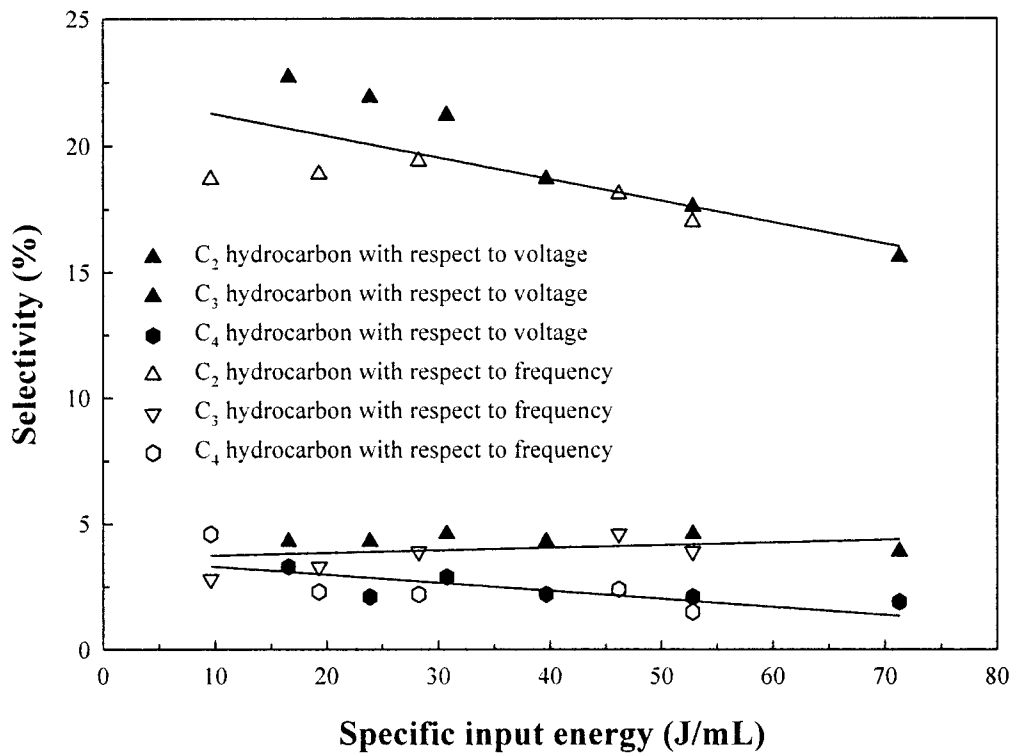


그림 3-51. Comparison of voltage and frequency on the selectivity of products in bipolar pulse.

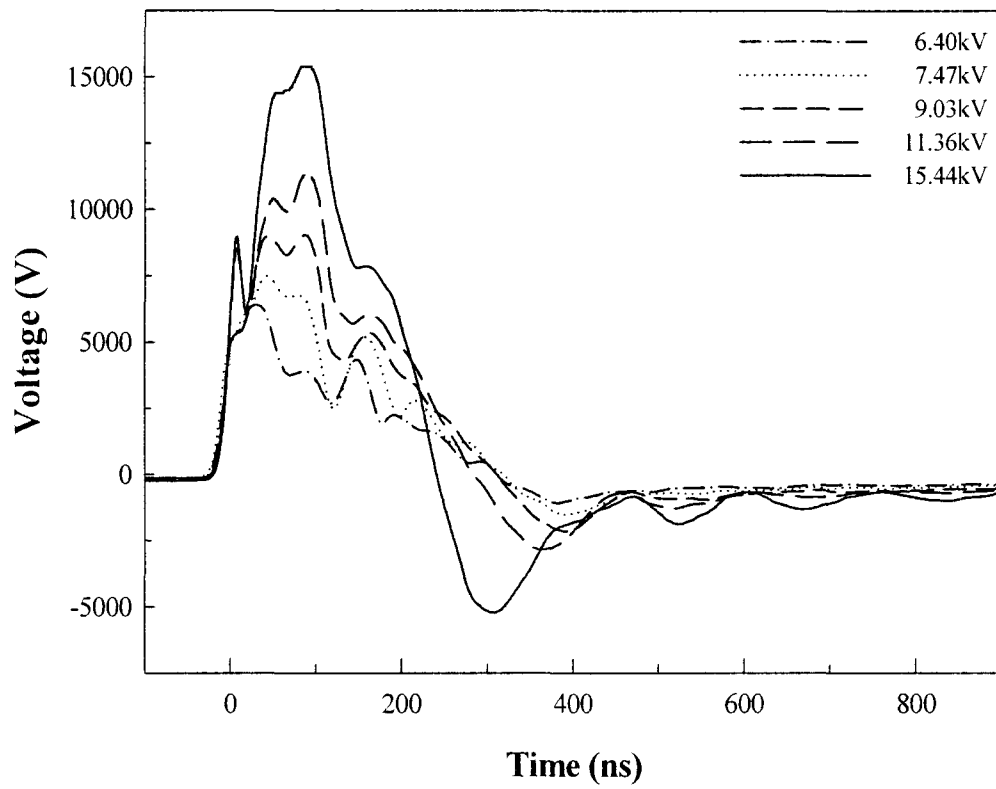


그림 3-52. The voltage waveforms with increasing voltage in unipolar pulse.

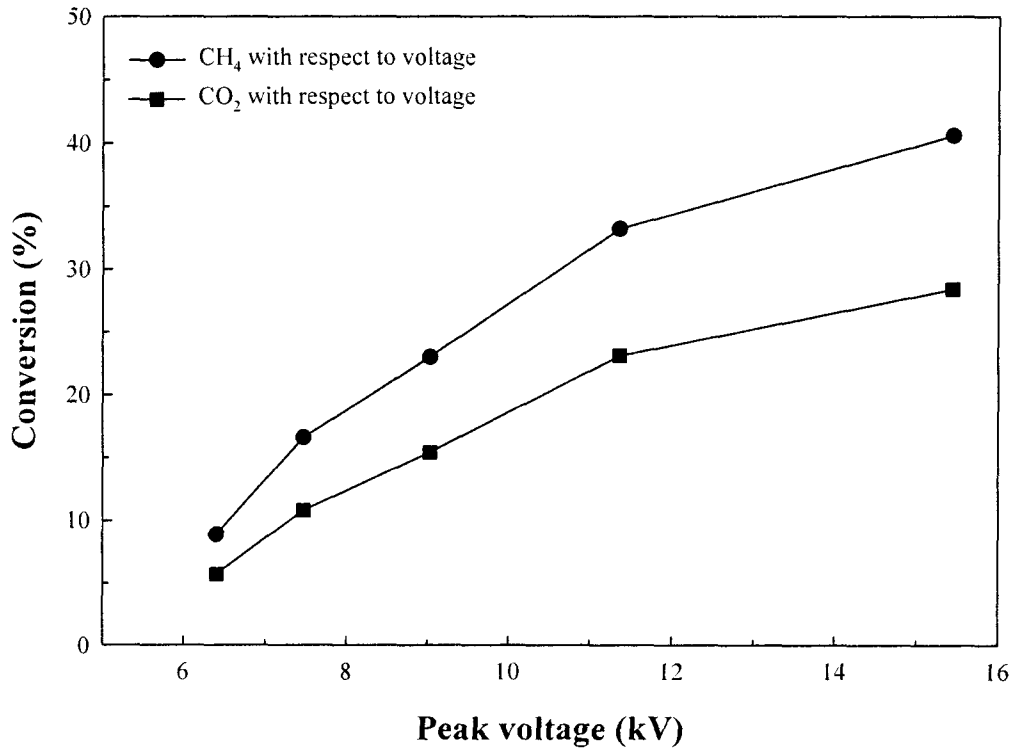


그림 3-53. The effect of peak voltage on the conversion of CH₄ and CO₂ in unipolar pulse.

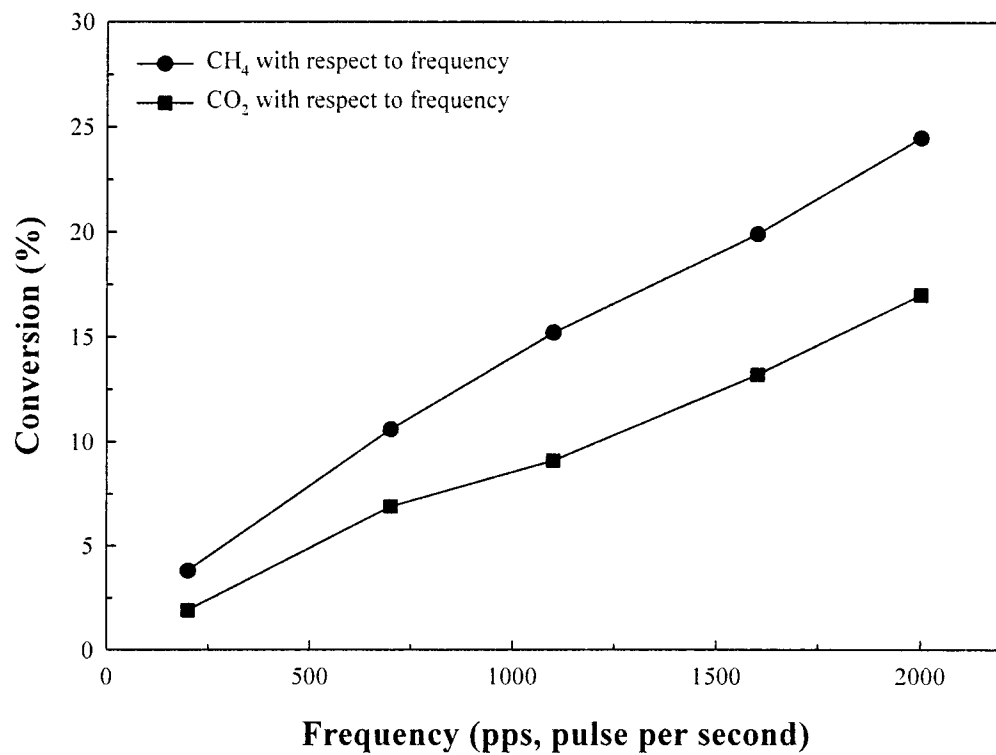


그림 3-54. The effect of frequency on the conversion of CH₄ and CO₂ in unipolar pulse.

표 3-15. The selectivity of products with peak voltage in unipolar pulse

peak voltage (kV)	SIE (J/mL)	Selectivity (%)									H ₂ /CO ratio
		CO	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₄	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	sum	
6.40	16.47	60.5	1.3	0.8	19.3	0.6	0.1	3.8	2.2	88.7	1.02
7.47	30.59	60.9	0.8	0.6	17.8	0.3	0.1	4.3	2.6	87.4	0.99
6.03	50.45	60.0	0.6	0.4	16.4	0.3	0.1	4.6	2.4	84.9	0.97
11.36	84.91	61.5	0.4	0.3	14.2	0.2	0.2	4.4	2.3	83.5	0.95
15.44	160.27	63.3	0.3	0.2	12.9	0.2	0.1	4.6	1.8	83.4	0.95

표 3-16. The selectivity of products with frequency in unipolar pulse

Frequency (pps)	SIE (J/mL)	Selectivity (%)									H ₂ /CO ratio
		CO	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₄	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	sum	
200	8.42	68.6	2.5	1.3	22.3	1.0	0.1	2.3	3.9	102.1	0.93
700	35.21	60.6	1.0	0.7	18.4	0.4	0.1	3.2	3.0	87.5	0.96
1100	54.99	60.2	0.8	0.8	17.2	0.6	0.1	3.5	3.3	86.6	0.96
1600	78.77	59.1	0.6	0.5	16.1	0.1	0.1	4.0	1.6	82.3	0.96
2000	100.90	54.0	0.5	0.4	14.6	0.3	0.1	4.0	2.1	75.9	0.97

(다) 전압과 주파수 영향의 비교

그림 3-55와 그림 3-56은 unipolar pulse의 경우 피크 전압과 주파수의 변화에 따른 메탄과 이산화탄소의 전화율을 에너지를 변수로 비교한 결과이다. 주파수를 고정한 후 최고 전압을 6.40kV에서 15.44kV로 증가할 경우 반응기에 도입되는 에너지가 32.94J/mL에서 320.55J/mL로 증가하였다. 이와 같이 최고 전압을 9kV로 고정한 후 주파수를 200pps에서 2000pps로 증가한 경우에 도입된 에너지가 8.42J/mL에서 100.90J/mL로 증가하였다. 이것은 앞서 언급한 것과 같이, unipolar pulse의 경우 최고 전압과 주파수를 각각 증가하면 도입되는 에너지가 증가하여 메탄과 이산화탄소의 전화율이 증가한다는 사실을 뒷받침해 준다. 그런데 그림 3-55와 그림 3-56에서 반응기에 공급되는 에너지가 같은 경우

에 최고 전압과 주파수에 관계없이 메탄과 이산화탄소의 전화율과 생성되는 C2, C3, 그리고 C4 계 탄화수소의 선택도가 같다. 이것은 unipolar pulse의 경우에 교류와 bipolar pulse와 같이 메탄과 이산화탄소의 전화율을 에너지의 함수로 나타낼 수 있음을 나타낸다.

(4) bipolar pulse와 unipolar pulse의 비교

이상에서 bipolar pulse와 unipolar pulse 각각의 경우에 메탄과 이산화탄소의 전화율이 에너지만의 함수라는 결론을 얻었다. 그러면 같은 에너지가 반응기에 도입될 경우 서로 다른 파형인 bipolar pulse와 unipolar pulse중 메탄과 이산화탄소의 전화율 측면에서 어떤 것이 더 효율적인지 알아보려고 다음과 같이 비교하였다.

그림 3-57과 그림 3-58은 각각 반응기내 bipolar pulse와 unipolar pulse가 도입될 경우에 에너지를 함수로 메탄과 이산화탄소의 전화율과 생성되는 탄화수소의 선택도를 비교한 것이다. 그림에서 점선은 주파수 2000pps일 때 unipolar pulse에 대한 결과이고 실선은 같은 주파수를 가지는 bipolar pulse에 대한 결과이다. 반응기에 bipolar pulse로 에너지를 공급할 경우 에너지가 16.31J/mL에서 69.17J/mL로 증가함에 따라 메탄과 이산화탄소의 전화율이 각각 9.8%에서 22.8%, 7.0%에서 15.8%로 증가하였다. 또한 unipolar pulse의 경우 에너지가 32.96J/mL에서 295.8J/mL로 증가함에 따라 메탄과 이산화탄소의 전화율이 각각 8.9%에서 40.6%, 5.7%에서 28.4%로 증가하였다. 그러나 이상의 결과를 동시해 비교하면 다음과 같은 중요한 결과를 얻을 수 있다. 즉 16.31J/mL에서 69.17J/mL의 에너지 조건에서 같은 주파수를 가지는 bipolar pulse와 unipolar pulse가 동일한 에너지로 공급 될 경우 unipolar pulse보다 bipolar pulse일 때 메탄과 이산화탄소의 전화율이 더 컸다. 상압 배리어 방전은 외부의 전압파형에 따라 반응기 내부에서 전하의 충전과 방전이 되풀이 되면서 반응이 진행된다. 충전과 방전은 서로 배치되는 개념, 즉 전하가 서로 반대방향으로 이동하게 된다. 그리고 전류파형의 극성은 전압 파형의 극성을 따라가는 방향으로 된다. 그러므로 전압이 한 방향으로 유도되는 unipolar pulse 보다 양방향으로 전압파형이 유도되는 bipolar pulse의 경우 상압 배리어 방전에 더 유리하다. 결과적으로 unipolar pulse보다 bipolar pulse가 충전과 방전이 더 유리하여 반응기내 동일한 에너지를 공급할 경우 메탄과 이산화탄소의 전화율 측면에서 더 효율적이다.

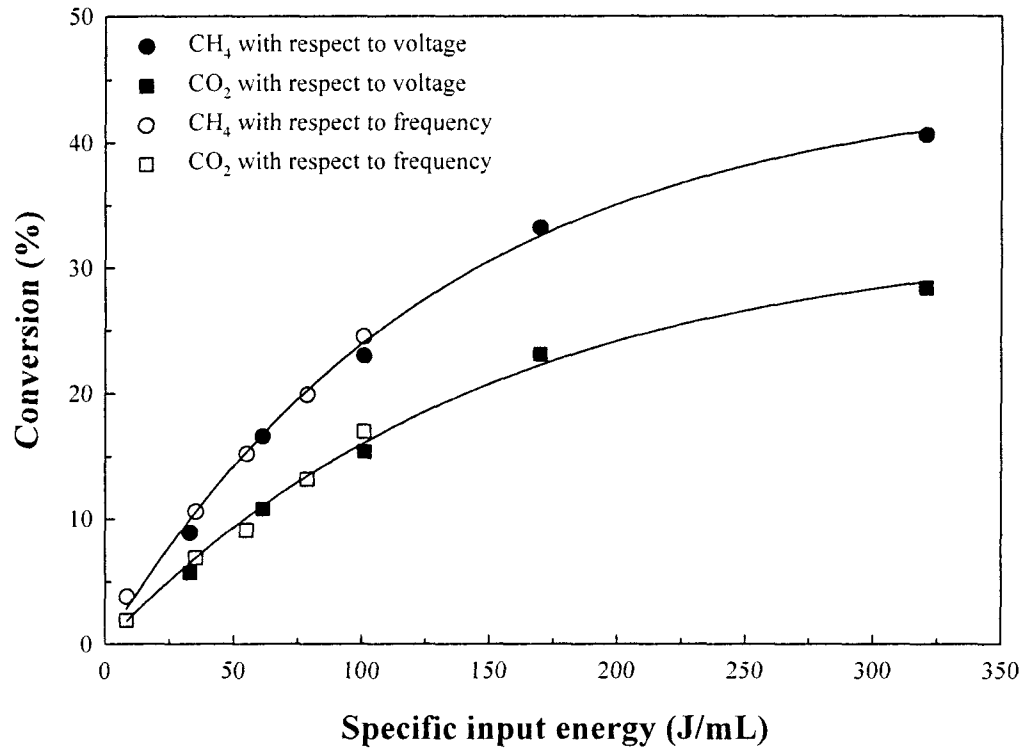


그림 3-55. Comparison of voltage and frequency on the conversion of CH₄ and CO₂ in unipolar pulse.

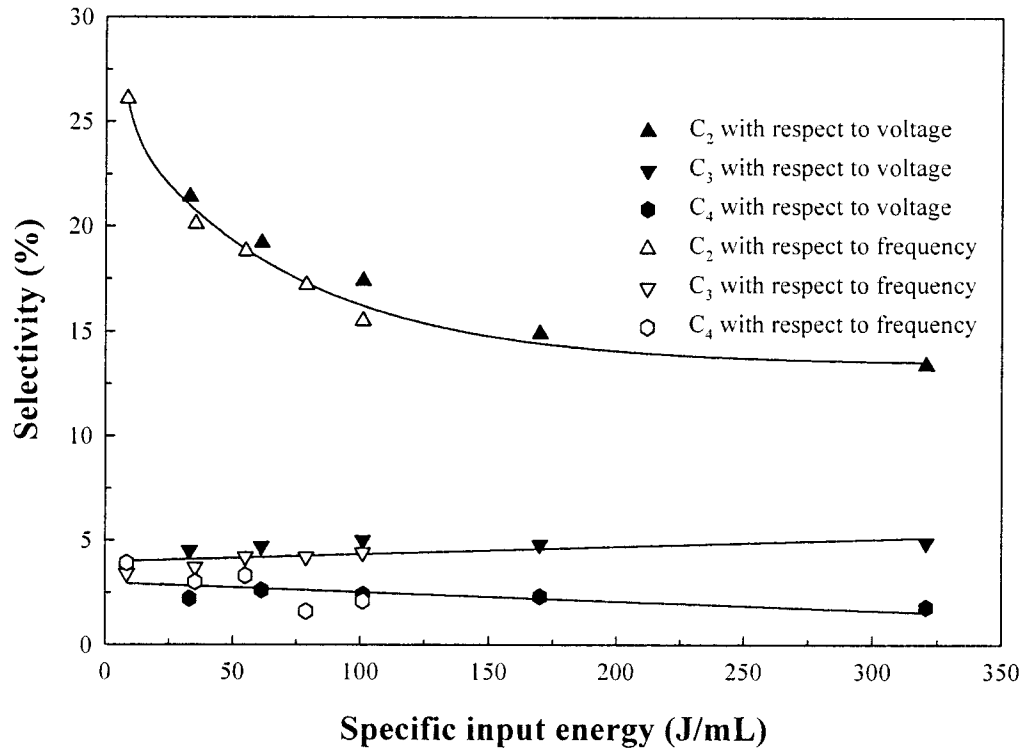


그림 3-56. Comparison of voltage and frequency on the selectivity of CH₄ and CO₂ in unipolar pulse.

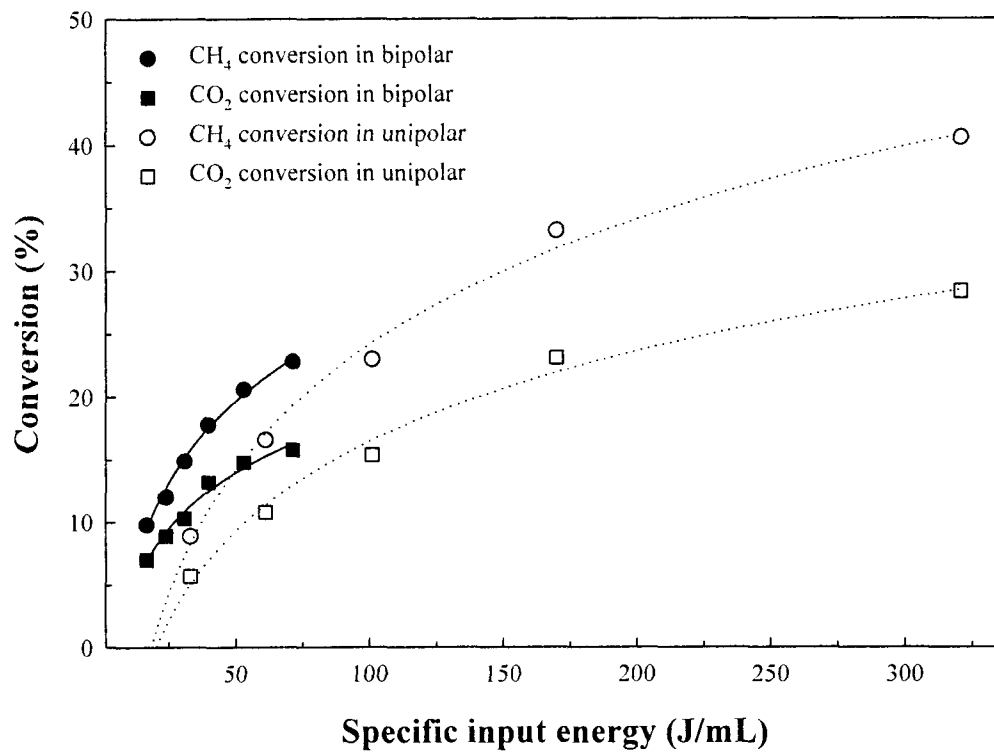


그림 3-57. Comparison of bipolar and unipolar pulse on the conversion CH₄ and CO₂.

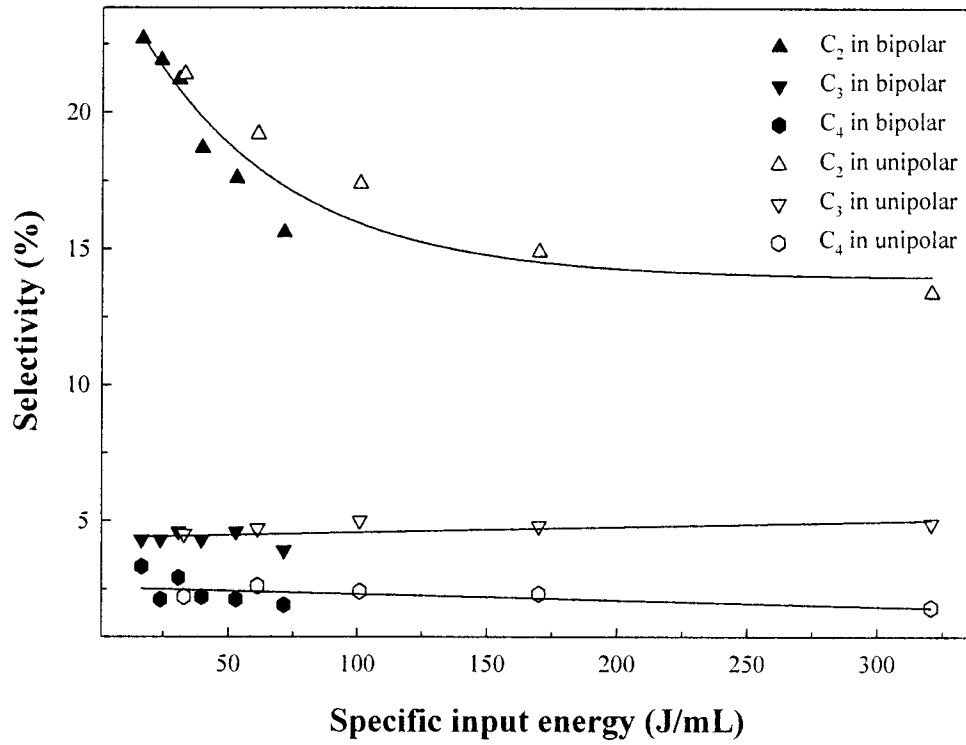


그림 3-58. Comparison of bipolar and unipolar pulse on the selectivity of products.

4. 유전체 종류에 따른 메탄 전환반응 실험

가. 실험 장치

실험에 사용된 반응기는 길이가 300mm인 관으로써 외경 8mm, 내경 6mm인 것을 사용하였다. 반응기 내부에 플라즈마를 발생시키기 위해 외벽에 은으로 200mm를 도금한 외부전극과 내부전극으로 외경이 4mm되는 stainless steel spring을 사용하였다. 플라즈마를 발생시키는 전원으로 high voltage AC power supply(Auto Electric社)를 사용하였다. 이때 주파수는 20kHz로 고정되어 있고, 전압은 0~10kV, 전류는 0~100mA로 조절이 가능하다. Input power값은 power meter(Metax M3860M)를 이용하여 측정하였고, Discharge power값과 파형의 특성을 파악하기 위해서 Tektronix의 High Voltage Probe(P6015)와 Fluke의 Current Probe(80i-110s)를 연결한 Oscilloscope(Agilent M-54622A)를 이용하였다. 개략적인 반응 장치도를 그림 3-59에 나타내었다. 실험전 각 반응기에서의 축전용량은 RLC meter(Fluke, PM6304)로 측정하였다. 서로 다른 유전물질로 이루어진 반응기의 유전상수를 비교 분석하기 위해서 그림 3-60과 같이 가로, 세로가 모두 10mm로 일정한 동판을 이용하여 유전체에 최대한 밀착시킨 후, 상온에서의 유전상수를 구하였다.

모든 가스의 유량은 mass flow controller로 조절하였다. 메탄과 이산화탄소의 총 유량은 30ml/min으로 유지시키고 농도비를 각각 50%로 고정시켜 실험하였다. 모든 반응 생성물은 열전도도 검출기를 장착한 GC(Shimadzu GC-14A)와 불꽃 이온화 검출기를 장착한 GC(Younglin 600D)를 on-line으로 연결하여 실시간으로 분석하였다. 모든 실험은 상온 및 상압 하에서 수행하였고 반응물의 반응정도를 알아보기 위해 전화율을 다음과 같이 정의하였다.

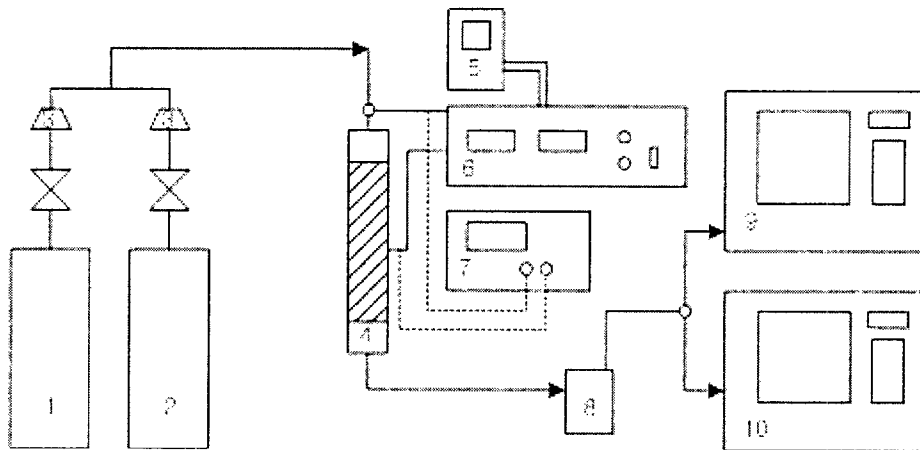
$$CH_4 \text{ conversion} = \frac{\text{moles of } CH_4 \text{ converted}}{\text{moles of } CH_4 \text{ fed}} \times 100$$

$$CO_2 \text{ conversion} = \frac{\text{moles of } CO_2 \text{ converted}}{\text{moles of } CO_2 \text{ fed}} \times 100$$

나. 실험 결과

(1) 축전용량과 유전상수와의 관계

서로 다른 종류의 반응기에서 동일한 간격의 스프링을 내부전극으로 사용하여 축전 용량을 측정하였다. 축전 용량 C는 유전율 ϵ 과 비례관계에 있으며, 두 대전체와의 마주보고 있는 면적을 S, 대전체간의 거리를 d라 하면, S에 비례하고 d에 반비례한다. 이는 다음과 같이 정의된다.



1. CH₄ cylinder

2. CO₂ cylinder

3. Mass Flow Controller

4. Reactor

5. Power meter

6. Power Supply

7. Oscilloscope

8. Cold trap

9. GC (TCD)

10. GC (FID)

그림 3-59. Schematic diagram of reaction system

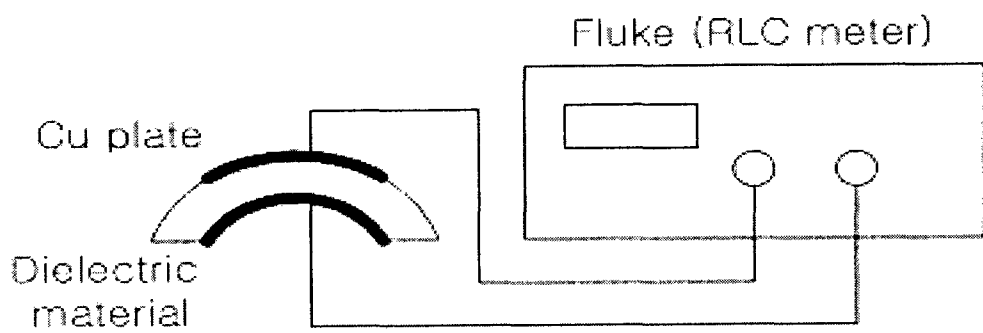


그림 3-60. Dielectric constant measurement system

$$C = \epsilon \times \frac{S}{d}$$

실험에서 사용된 반응기는 모두 동일한 외경과 두께이고, 재질만 다르다. 따라서 그림 3-60과 같이 동일한 실험 조건에서, 축전용량 C는 유전율 ϵ 값에만 의존하게 된다. C값의 증가는 ϵ 의 증가에 기인된 것이고, C와 ϵ 의 관계는 반응기 설계에 있어서 중요한 하나의 상관관계를 가질 수 있다.

기존의 동일 반응기에서 내부 spring 전극의 외경을 변화시키면서 동일한 실험을 수행한 결과, spring 전극의 외경이 커질수록 축전용량이 증가하였고, 전환율도 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 스프링 외경이 축전용량의 증가뿐만 아니라 전환율에 큰 영향을 미침을 알 수 있었다. 마찬가지로 유전 상수 변화에 따른 축전용량의 변화와 이에 따른 변화실험을 관찰해 보았다. 서로 다른 재료인 Quartz, Mullite, Alumina, Zirconia를 작게 자른 후, 1cm² 되는 얇은 두개의 동판을 준비된 4개의 재료에 최대한 밀착하여 Capacitance를 측정하였다. 이를 material capacitance로 표시하였고, 이 값을 이용해 상대적인 permittivity값을 계산했다. 계산된 permittivity값은 Table 1.에 나타냈다. 이는 문헌상에 알려져 있는 값인 Quartz(phosphate) = 5.23, Alumina(99.5%) = 9.5, Zirconia > 20와 큰 차이를 보이지 않았다. 이 결과를 토대로 플라즈마 반응기에서 측정된 reactor capacitance의 차이는 서로 다른 material의 permittivity값에 의한 것으로 확인되었다.

(2) 서로 다른 유전재료에 대한 영향

표3-17에 나타낸 반응기의 reactor capacitance는 반응 전에 RLC meter로 측정한 것으로 Quartz reactor(20.44pF), Mullite reactor(22.03pF), Alumina(26.05pF), Zirconia(32.40pF)로 나타냈다. 이 값은 유전체 고유의 permittivity 차이에 의한 값으로 DBD 반응기에서 유전체 변화로 전환율, 수율, 인가 전압, 그리고 전력에 영향을 준다는 결과를 얻었다. 동일한 입력 전압 조건에서 반응기 내에 인가되는 전압(rms value) 및 전류를 oscilloscope로 측정하여 discharge power를 계산하였다. 결과를 그림 3-61과 그림 3-62에 나타내었다. 동일한 discharge power를 인가해줄 경우, 메탄의 전환율은 Zirconia reactor가 가장 높게 나타났으며, 이산화탄소의 전환율도 Zirconia reactor가 가장 높게 나타났다. 또한, 동일한 discharge power에서 Quartz reactor가 가장 낮은 메탄의 전환율을 나타냈고, 이산화탄소의 전환율은 Quartz reactor와 mullite reactor가 가장 낮게 나타났다. Discharge Power가 40W일 때 oscilloscope로 측정한 peak to peak voltage를 비교해 보면 Quartz reactor의 경우 5.16kV, Mullite reactor의 경우 5kV, Alumina reactor의 경우 4.69kV, Zirconia reactor의 경우 4.22kV를 나타냈다. 이를 근거로 $Q = C \cdot V$ 의 식을 이용하여 플라즈마 발생시 소모되는 Q값을 계산해 보면 Zirconia reactor의 경우가 가장 높게 나타났다. 이를 그림 3-63에 나타내었다. 이는 축전용량이 가장 높은 Zirconia 반응기에 인가되는 전압이 가장 낮음에도 불구하고 반응기 내에 소모되는 전하량이 더 크기 때문에 반응에 참여하는 전자의 양이 증가하여 전환율이 증가하는 것으로 생각된다. 그림 3-64와 그림 3-65에 나타낸 합성가스의 수율을 비교해 본 결과 그림 3-61의 결과와 동일하게 얻어졌다. 즉,

플라즈마 발생시 반응에 참여하는 활성 전자의 양은 zirconia reactor로 갈수록 증가하였고, 이는 유전상수가 큰 zirconia의 특성에 의한 것으로 생각된다. 이번 실험 결과를 종합해 볼 때, 동일한 discharge power일 경우 유전상수가 큰 유전체를 사용한 반응기가 메탄과 이산화탄소의 전화율 측면에서 더 효율적이었다.

같은 discharge power값에서 유전율이 다른 각 반응기의 전압 및 전류 파형을 살펴보면 그림 3-66과 그림 3-67에 보인 바와 같이 반응기별 특징이 분명히 나타났다. 유전율이 큰 zirconia의 경우는 전압이 낮고 전류값이 높은 것을 볼 수 있으며 반대로 유전율이 낮은 quartz의 경우는 전압이 높고 낮은 전류가 흐르고 있음을 볼 수 있다. 유전율이 큰 재질이 상대적으로 큰 전류를 통과시킬 수 있음을 보여주는 결과이다.

표 3-17. The different material of capacitance and relative permittivity

	Quartz	Mullite	Alumina	Zirconia
Capacitance(reactor)	20.44pF	22.03pF	26.05pF	32.40pF
Capacitance(material)	2.63pF	3.86pF	4.67pF	9.64pF
Dielectric constant	5.93	6.10	11.62	26.15

반면, 같은 재질의 반응기를 이용할 때 축전용량의 변화가 반응에 미치는 영향을 알아보기 위하여 서로 두께가 다른 세 개의 mullite 반응기를 제작하여 반응실험을 수행하였다. 반응기의 두께가 다를 경우 같은 유전상수를 가지는 재료라도 반응기 규격이 변하면 서로 다른 축전용량을 가지게 되는데 실험에 사용한 mullite 판의 경우 0.7, 1.0, 1.5mm의 벽두께를 가진 판을 사용하였다. 이 경우반응기 각각의 축전용량은 27.29, 22.03, 20.20pF 이었다. 이 세 개의 반응기를 이용한 반응실험 결과를 그림 3-68과 그림 3-69에 나타내었다. 메탄과 이산화탄소 모두 같은 경향의 결과를 보였으며 앞의 결과와 마찬가지로 축전용량이 큰 반응기에서 높은 전화율을 나타내었다. 발생된 수소와 일산화탄소의 수율을 각각 그림 3-70과 그림 3-71에 나타내었고, 각 경우의 Q(electric charge)값을 그림 3-72에 보였다. 앞의 실험과 거의 유사한 결과를 볼 수 있으며, 실험 결과로부터 반응기 재질보다도 반응기의 실제 축전용량이 반응에 더 큰 영향을 준다고 볼 수 있다.

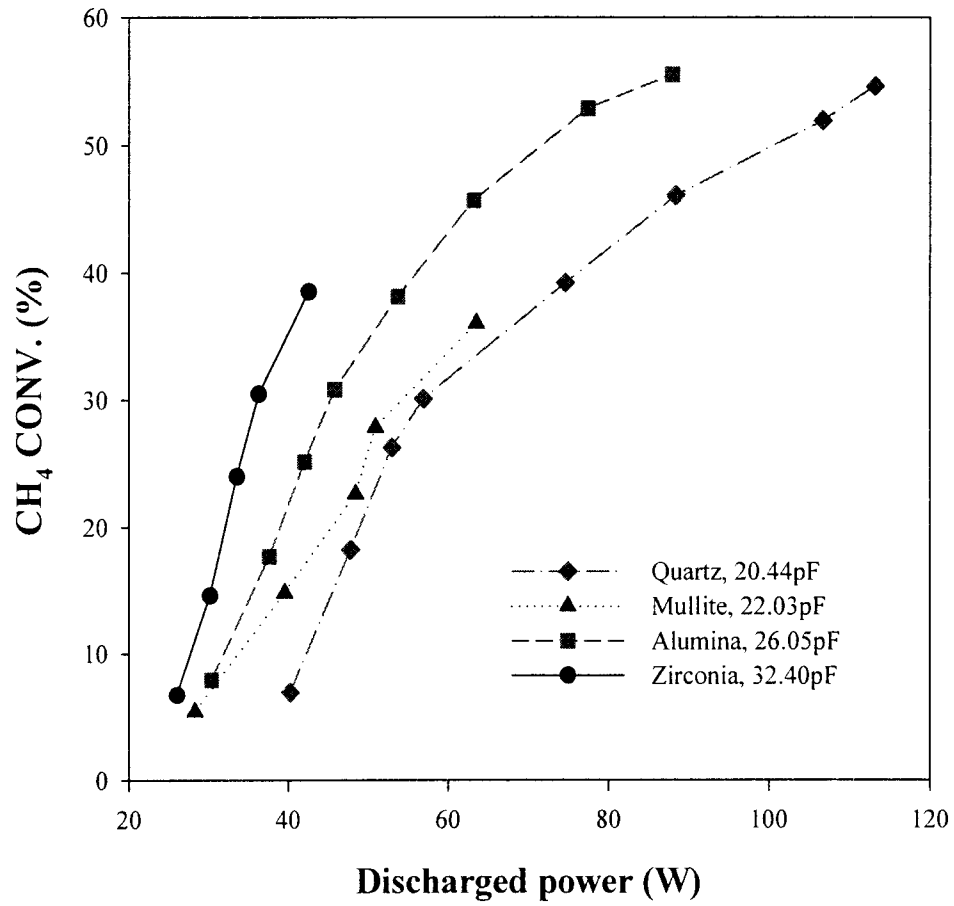


그림 3-61. Effect of dielectric materials on CH₄ conversion

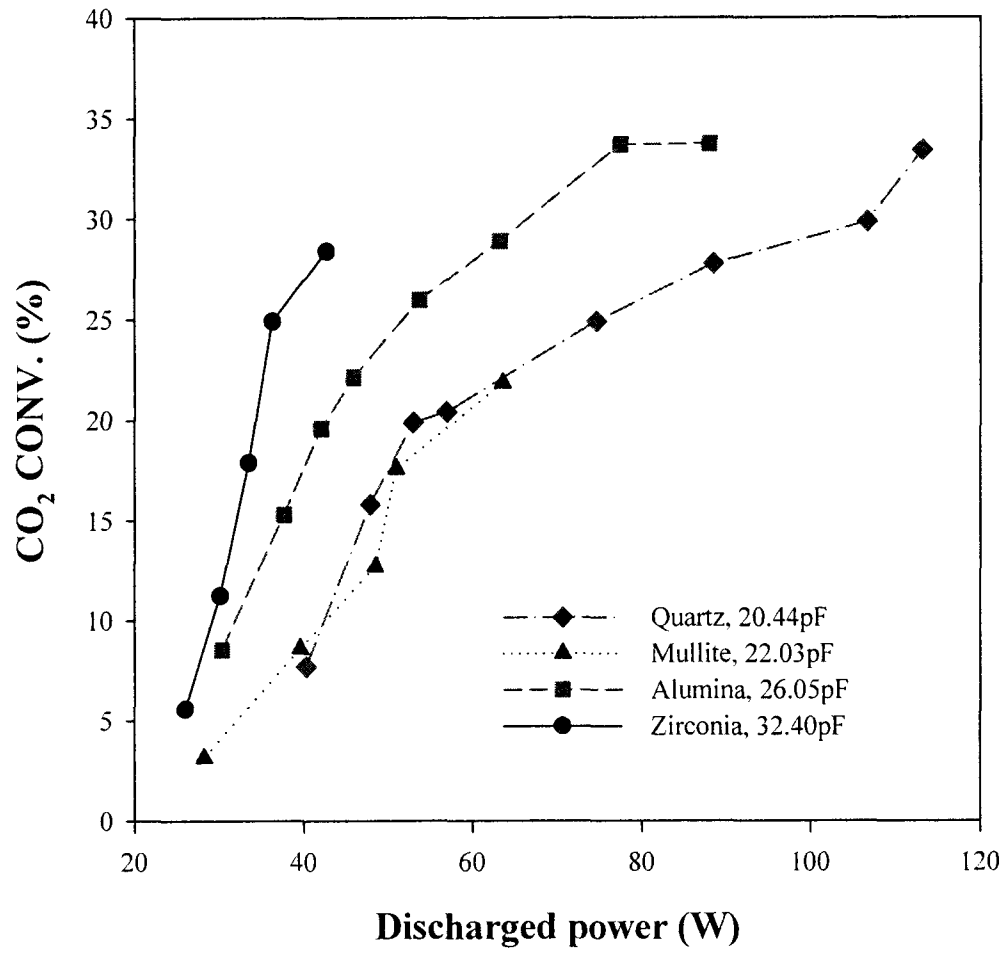


그림 3-62. Effect of dielectric materials on CO₂ conversion

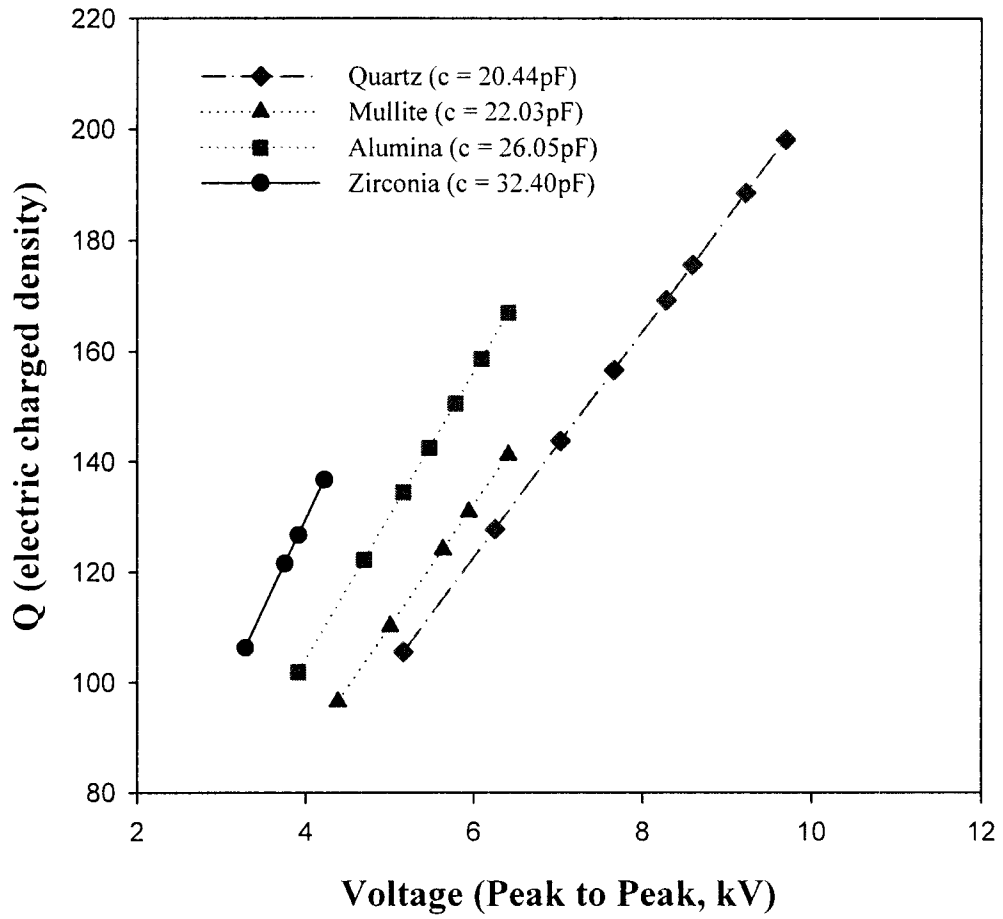


그림 3-63. Effect of dielectric materials on electric charge density

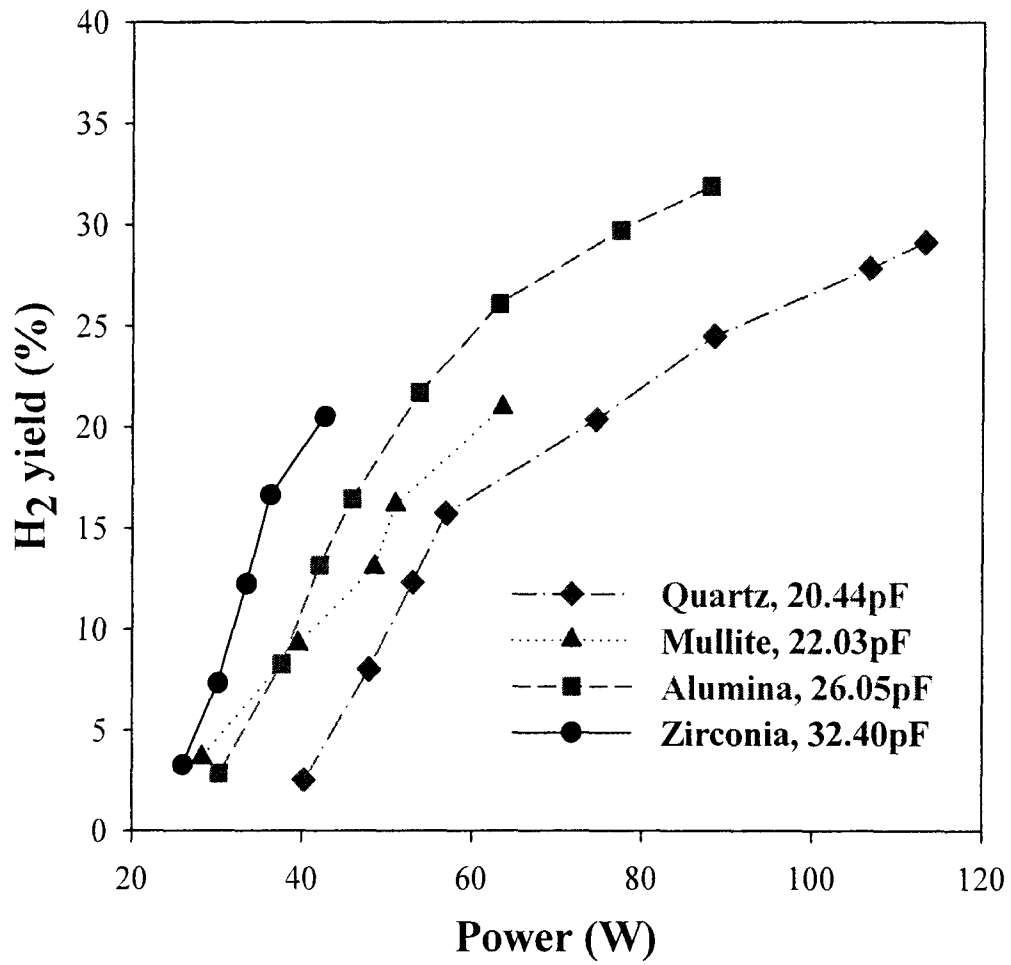


그림 3-64. Effect of dielectric materials on H₂ yield

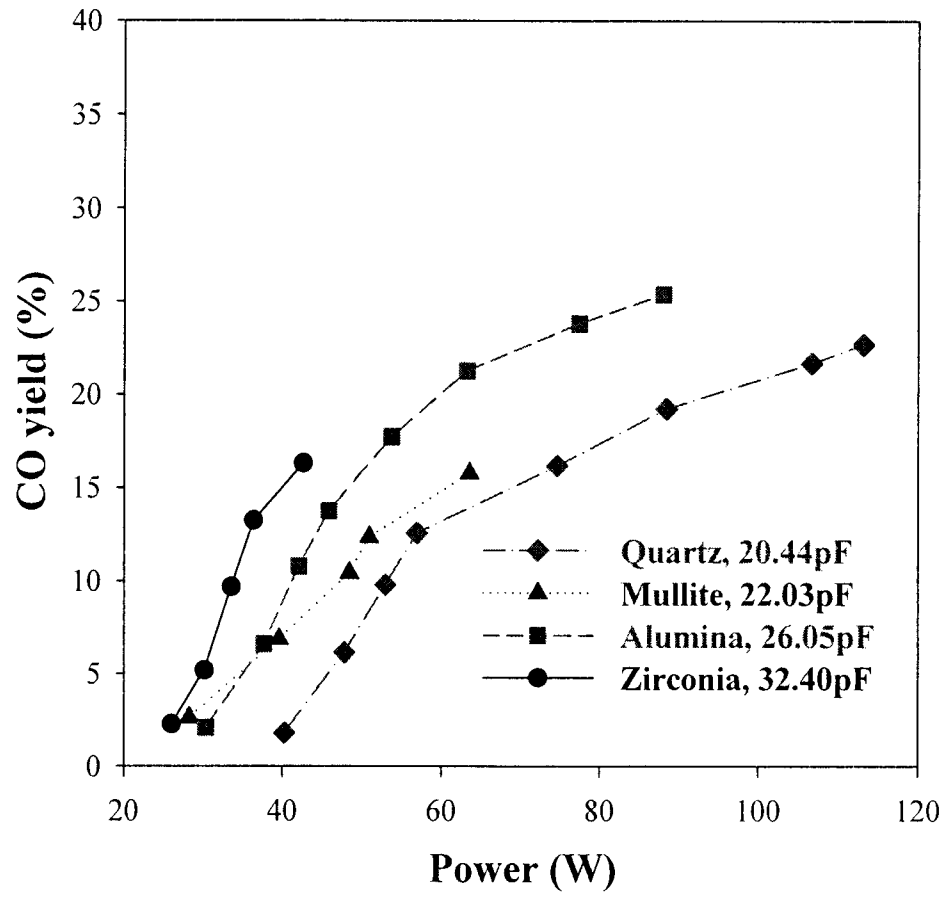


그림 3-65. Effect of dielectric materials on CO yield

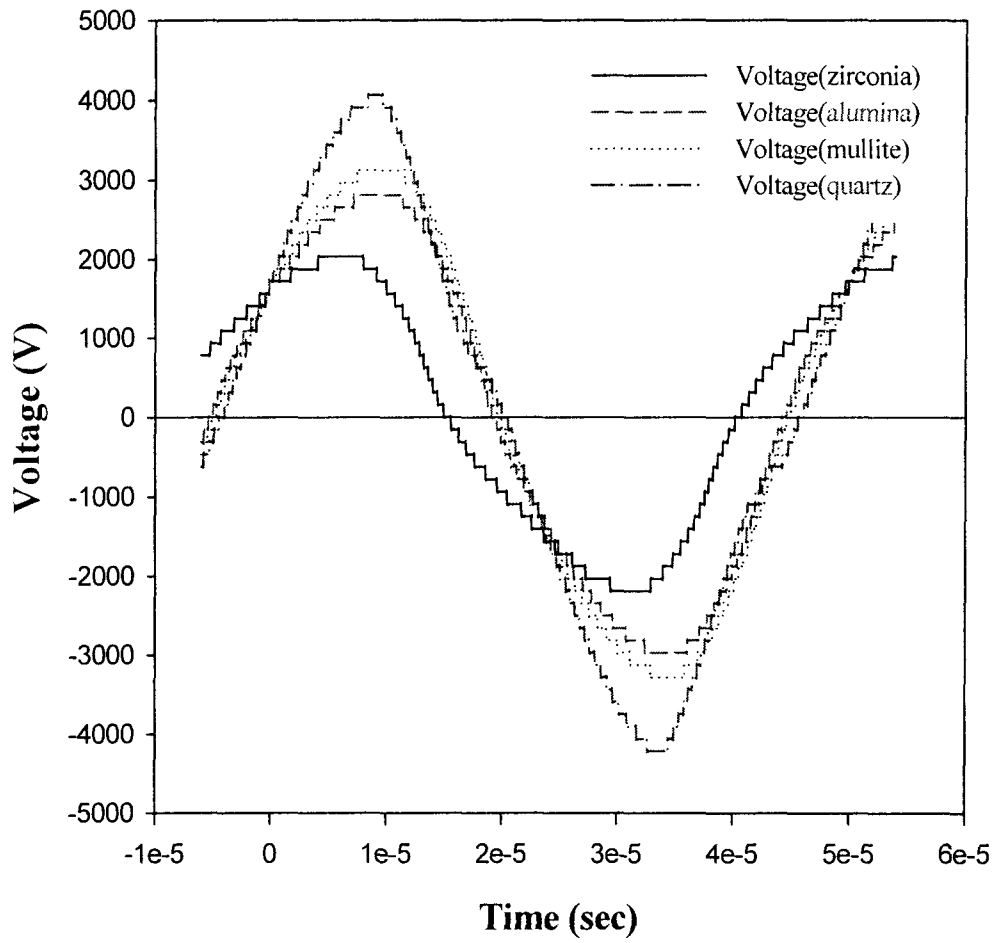


그림 3-66. Voltage waveforms of each reactors

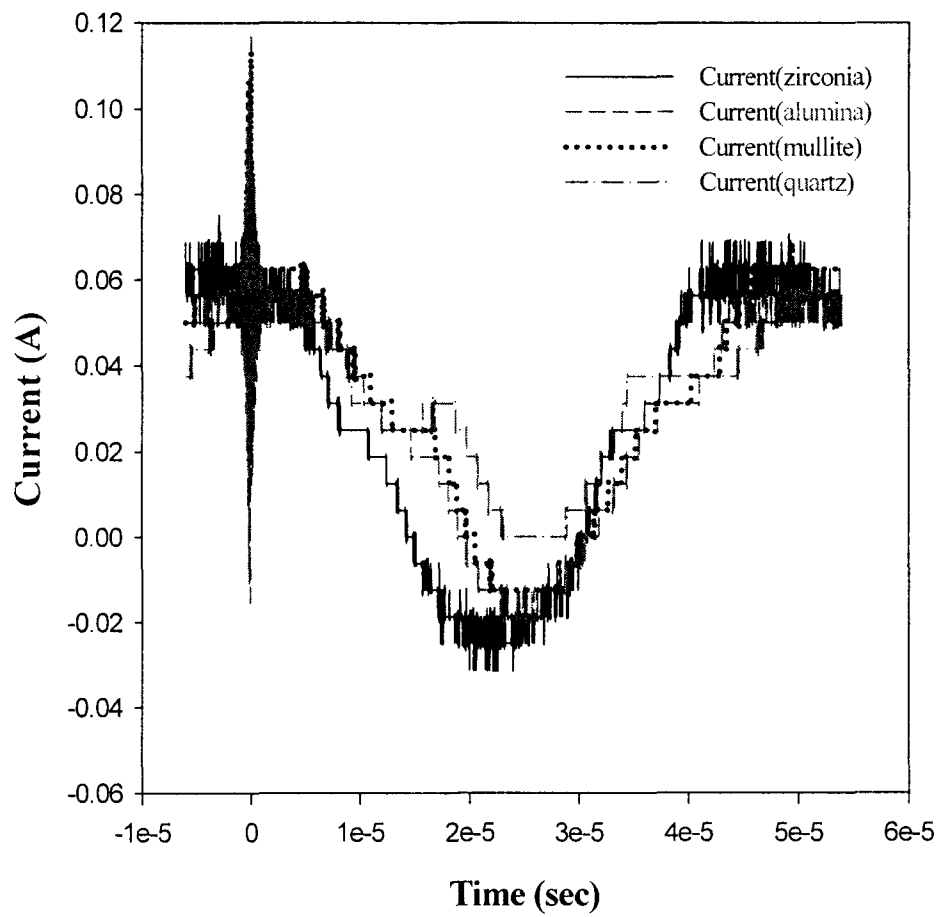


그림 3-67. Current waveforms of each reactors

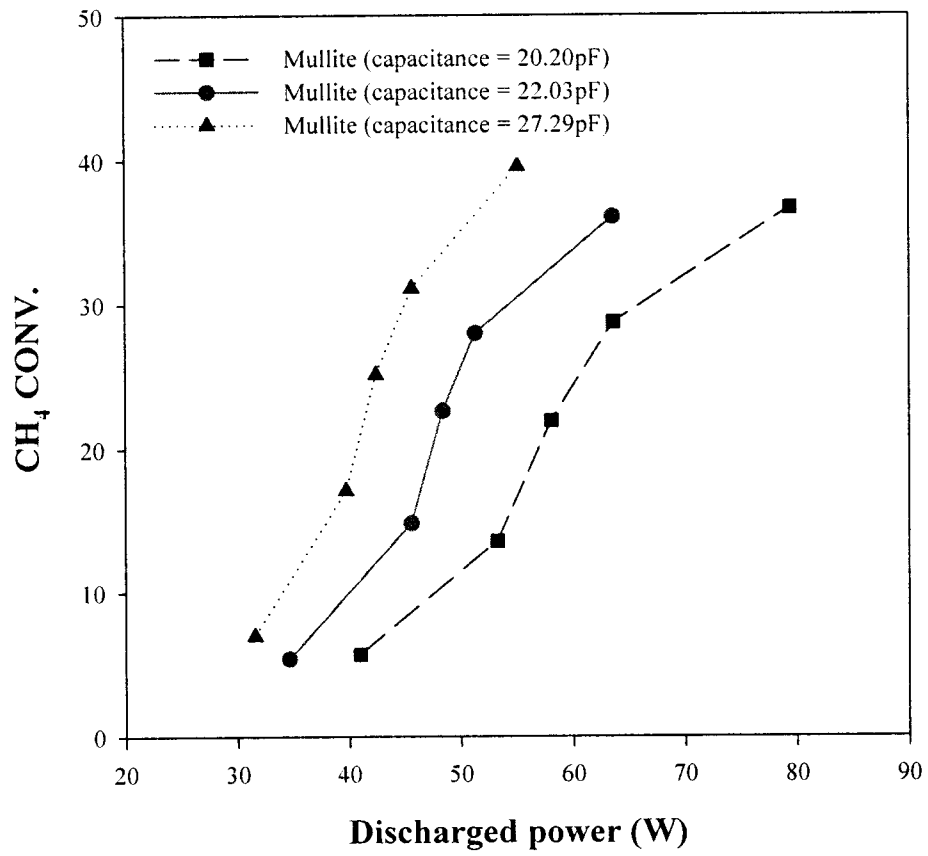


그림 3-68. Effect of reactor capacitance on the CH₄ conversion

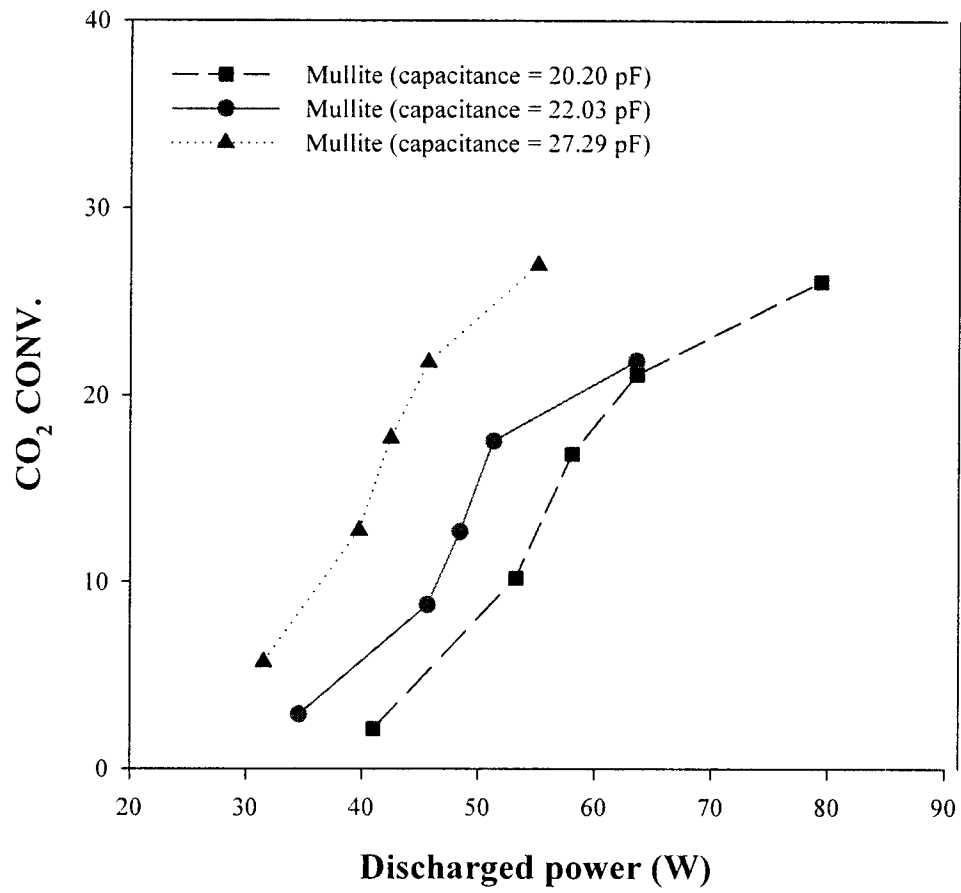


그림 3-69. Effect of reactor capacitance on the CO₂ conversion

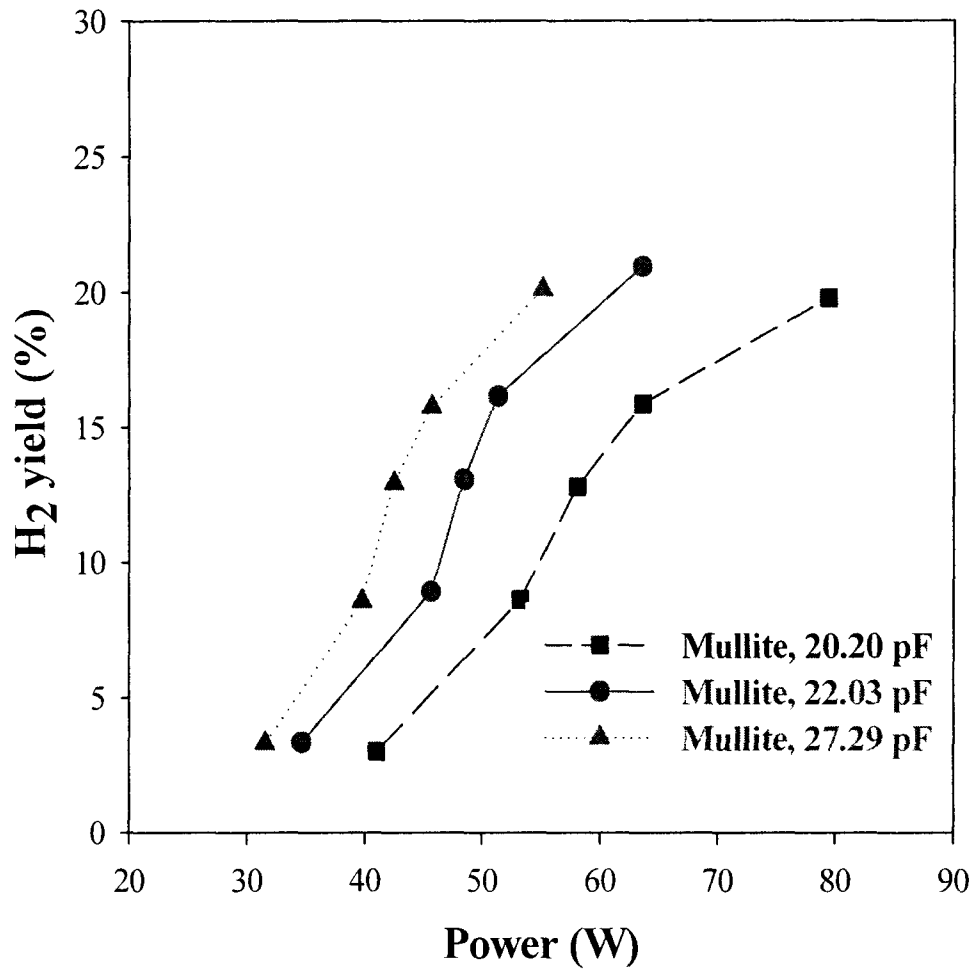


그림 3-70. Effect of reactor capacitance on the H₂ yield

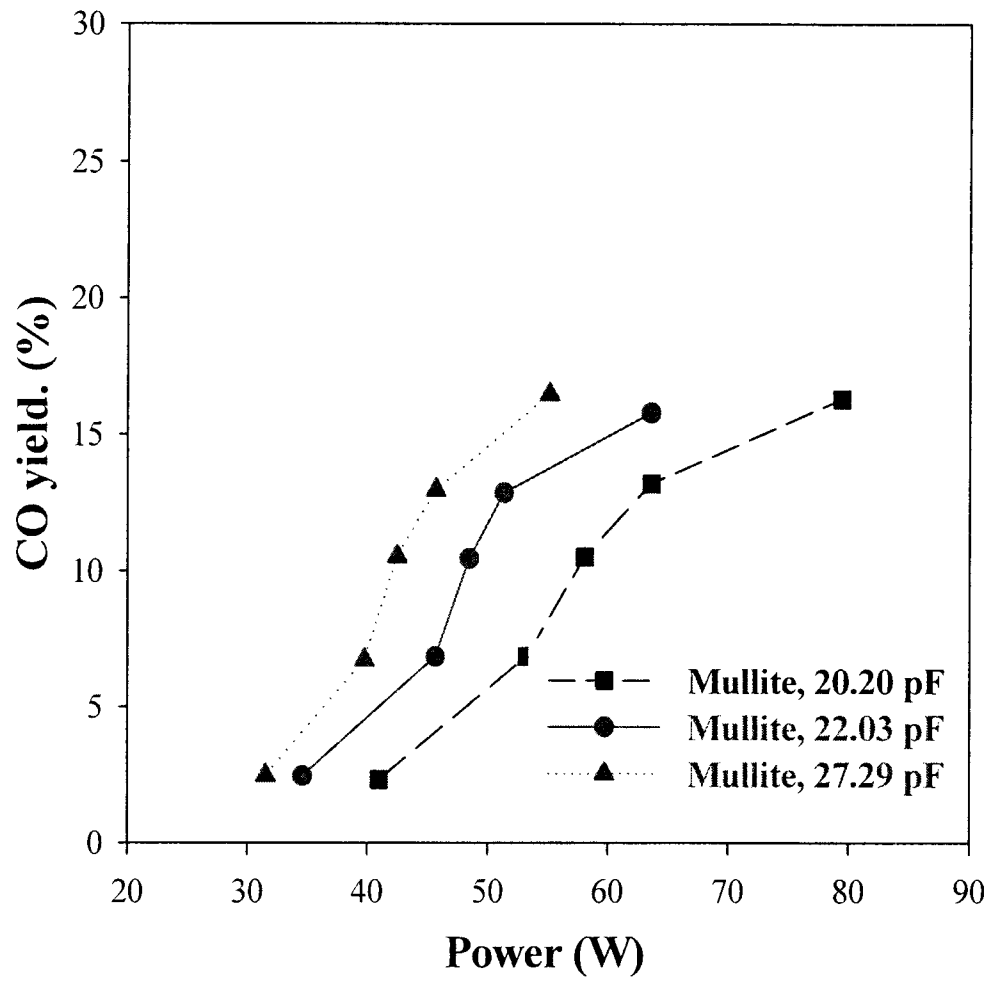


그림 3-71. Effect of reactor capacitance on the CO yield

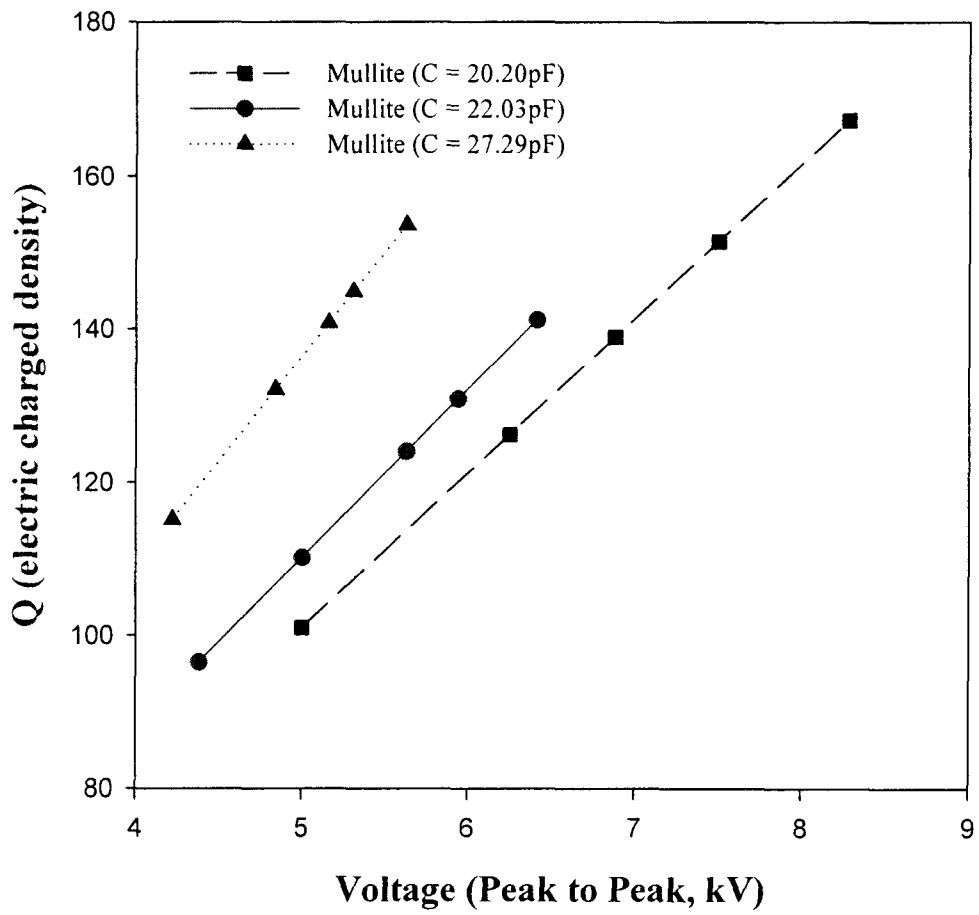


그림 3-72. Effect of reactor capacitance on electric charge density

이상의 결과에서 보면 유전체 변화에 따른 실험결과 Zirconia 반응기의 축전용량이 가장 큰 값을 나타냈고, Quartz와 Mullite 반응기가 작은 값을 나타냈다. 축전용량이 큰 반응기일수록 CH₄와 CO₂의 전화율이 크게 나타났다. 이는 반응에 유전체의 유전상수에 기인한 값으로 반응에 참여하는 전하량과 관계가 있다. 동일한 Mullite 반응기 실험에서 축전용량이 큰 반응기 일수록 CH₄와 CO₂의 전화율이 크게 나타났다. 이는 축전용량에 영향을 주는 d 값의 감소로 인한 것이며, 앞의 결과와 같이 반응에 참여하는 전하량이 증가하기 때문인 것으로 생각된다. 전체적으로 보면 alumina를 유전체로 사용하는 경우가 가장 효율적이라고 판단되는데 그 이유는 가장 넓은 범위에서 실험이 가능하면서도 상대적으로 큰 유전상수 값을 가지기 때문이다. Zirconia와 mullite의 경우, power가 높아지면서 반응기의 물리적 균열이 생기는 현상이 발생했으나 alumina나 quartz의 경우는 전기적으로 좋은 내구성을 보여주었다.

제 3 절 촉매를 이용한 반응실험

1. 순수 메탄 전환반응에 있어서 촉매반응 실험

가. 촉매 성능 실험

플라즈마를 이용한 메탄의 전환반응시 촉매가 반응에 미치는 영향을 알아보기 위하여 여러 가지 촉매를 이용하여 반응실험을 수행하였다. Cylinder-wire 형 반응기를 이용하고 순수한 메탄을 반응물로 한 경우에 대하여 먼저 연구를 수행하였다. 실험에 이용한 실험 장치를 그림 3-73에 보였다. 여러 가지 금속 촉매를 제조하여 반응실험을 수행하였는데, 모든 금속촉매는 초기함침법으로 제조하였으며 먼저 촉매성능을 테스트하기 위한 기초 반응실험을 수행하였다. 그 결과를 표 3-18~3-22에 정리하였다. 표에서 보인바와 같이 사용한 금속으로는 Mn, Mo, Co, Ni, Fe 였다. 촉매 제조에 관한 사항으로는 담체는 모두 활성알루미나를 600도에서 소성하여 처리하였고, 담체의 크기는 20~48mesh 이며, 모두 400도, 500도, 600도에서 소성해서 실험하였고, 환원은 하지 않았다. 실험시 메탄유량은 모두 6ml/min, 인가전압은 모두 17kV(35mA, 60Hz)로 하였다. Co, Ni, Fe 촉매가 전환율이 상대적으로 높게 나타났으며 실험 결과 가장 특이한 점은 Ni를 사용한 경우였는데 에탄과 프로판의 선택도가 눈에 띄게 증가함을 볼 수 있었다.

다음으로는 백금 촉매를 여러 가지 변수를 변화시키면서 제조하여 반응실험을 하였다. 백금촉매의 제조 변수로는 백금의 함량, 소성온도를 변화시켰으며 반응시의 반응기 내 충전 위치를 또 다른 변수로 하였다. 백금의 함량은 1~5wt%로 하였고 함침 후 200 °C에서 두시간 건조시켰다. 소성은 300~600°C에서 산소 100ml/min를 흘리면서 두시간 동안 수행하였다. 백금의 전구체로는 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 를 이용하였다. 촉매의 충전은 전체 반응영역 200mm 중에서 15~45mm 사이의 부피로 변화시키면서 채워 실험하였다.

나. 백금촉매 실험 결과

먼저 최적의 환원온도를 알아내기 위하여 초기함침법으로 제조된 3wt% Pt/Al₂O₃ 촉매에 대하여 TPR(temperature programmed reduction)을 수행하였다. 촉매 1g을 반응기에 채우고 수소를 10ml/min의 유량으로 흘리면서 온도를 상온에서 600°C까지 분당 5°C의 속도로 승온시켰다. 400°C와 600°C로 소성한 두 종류의 촉매에 대하여 TPR 실험을 수행한 결과를 그림 3-74에 나타냈다. 400°C에서 소성한 촉매의 경우는 100°C와 150°C 두차례에 걸쳐 환원되는 현상이 나타났으며 600°C에서 소성한 촉매의 경우는 250°C 정도에서 환원이 일어나는 것을 확인할 수 있었다.

백금 함량의 영향을 알아보기 위하여 1, 3, 5 wt%의 백금촉매를 소성온도를 바꾸어가며 제조하여 각각의 반응성을 테스트하였다. 인가전압 17kV, 전류 35mA에서 메탄 유량을 6ml/min로 고정하고 실험한 결과를 그림 3-75에 보였다. 백금 함량이 증가하면 전환율도 증가하는 경향을 나타냈으며 1wt% 촉매의 경우 촉매가 없는 경우의 전환율과 비슷한 수치를 보였다.

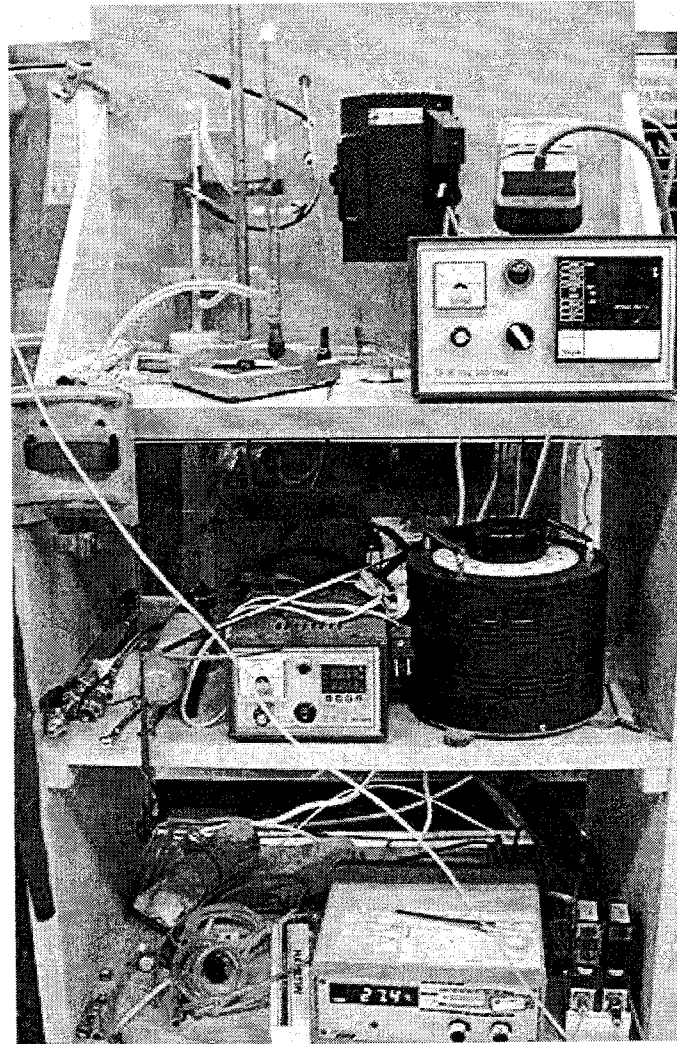


그림 3-73. 순수 메탄 전환반응을 위한 촉매반응 장치

표 3-18. 5wt% Mn/Al₂O₃ 촉매의 반응실험 결과

5wt% Mn/ Al ₂ O ₃			
Calcination Temperature[°C]	400°C	500°C	600°C
Conversion[%]	5.47	5.42	8.04
C ₂ H ₂	2.47	2.29	2.36
C ₂ H ₄	2.88	2.75	2.70
C ₂ H ₆	33.75	34.45	32.44
C ₃ H ₄	-	-	-
C ₃ H ₆	0.70	2.17	1.25
C ₃ H ₈	17.38	15.45	14.27
C ₄ H ₁₀	-	-	-

표 3-19. 5wt% Mo/Al₂O₃ 촉매의 반응실험 결과

2wt% Mo/ Al ₂ O ₃			
Calcination Temperature[°C]	400°C	500°C	600°C
Conversion[%]	7.30	6.51	7.05
C ₂ H ₂	2.31	2.05	2.29
C ₂ H ₄	2.80	2.56	2.82
C ₂ H ₆	32.43	31.18	35.33
C ₃ H ₄	-	-	-
C ₃ H ₆	0.59	1.87	2.03
C ₃ H ₈	12.92	12.30	13.73
C ₄ H ₁₀	-	-	-

표 3-20. 5wt% Co/Al₂O₃ 촉매의 반응실험 결과

5wt% Co/ Al ₂ O ₃			
Calcination Temperature[°C]	400°C	500°C	600°C
Conversion[%]	13.88	13.05	12.17
C ₂ H ₂	1.34	0.98	1.37
C ₂ H ₄	1.67	1.65	2.03
C ₂ H ₆	21.50	21.65	23.61
C ₃ H ₄	-	-	-
C ₃ H ₆	0.39	0.33	1.14
C ₃ H ₈	8.15	7.76	8.60
C ₄ H ₁₀	-	-	-

표 3-21. 5wt% Ni/Al₂O₃ 촉매의 반응실험 결과

5wt% Ni/Al ₂ O ₃			
Calcination Temperature[°C]	400°C	500°C	600°C
Conversion[%]	14.07	7.21	5.46
C ₂ H ₂	0.91	2.57	2.33
C ₂ H ₄	1.49	3.29	4.07
C ₂ H ₆	19.39	44.20	59.77
C ₃ H ₄	-	-	-
C ₃ H ₆	0.33	0.73	3.01
C ₃ H ₈	7.21	15.25	59.77
C ₄ H ₁₀	-	-	-

표 3-22. 5wt% Fe/Al₂O₃ 촉매의 반응실험 결과

5wt% Fe/Al ₂ O ₃			
Calcination Temperature[°C]	400°C	500°C	600°C
Conversion[%]	15.0	14.17	14.17
C ₂ H ₂	0.95	1.07	0.78
C ₂ H ₄	1.34	1.50	1.30
C ₂ H ₆	16.42	16.68	18.38
C ₃ H ₄	-	-	-
C ₃ H ₆	0.32	0.34	0.29
C ₃ H ₈	6.18	6.74	6.41
C ₄ H ₁₀	-	-	-

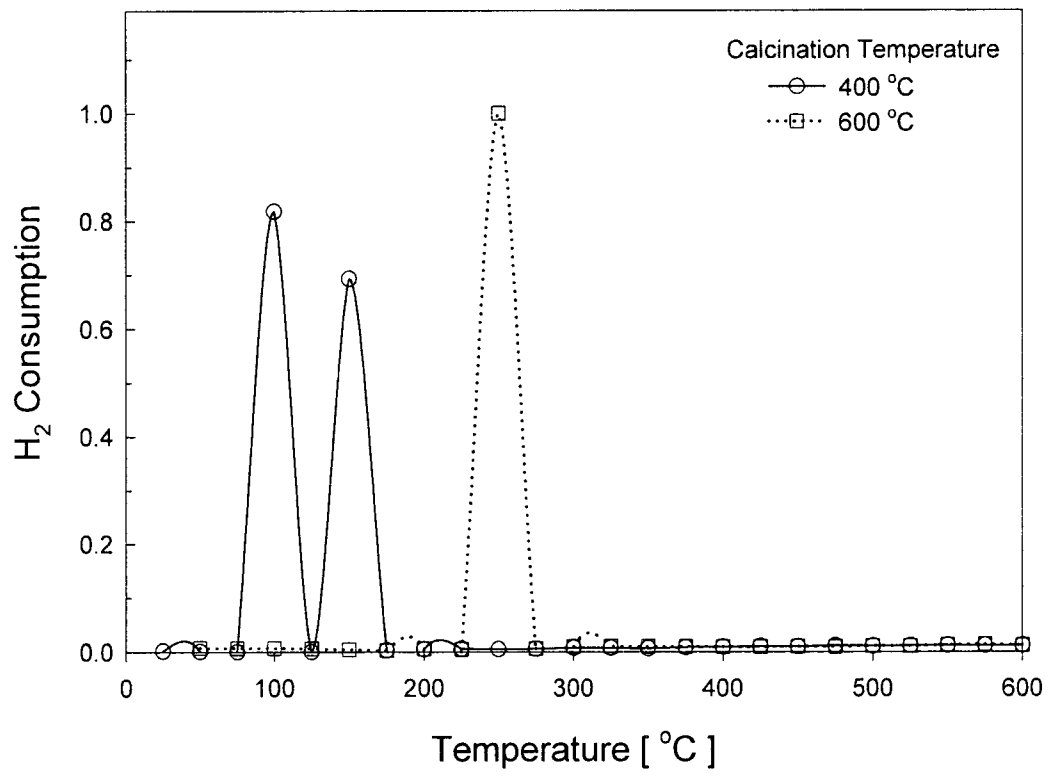


그림 3-74. TPR 실험 결과

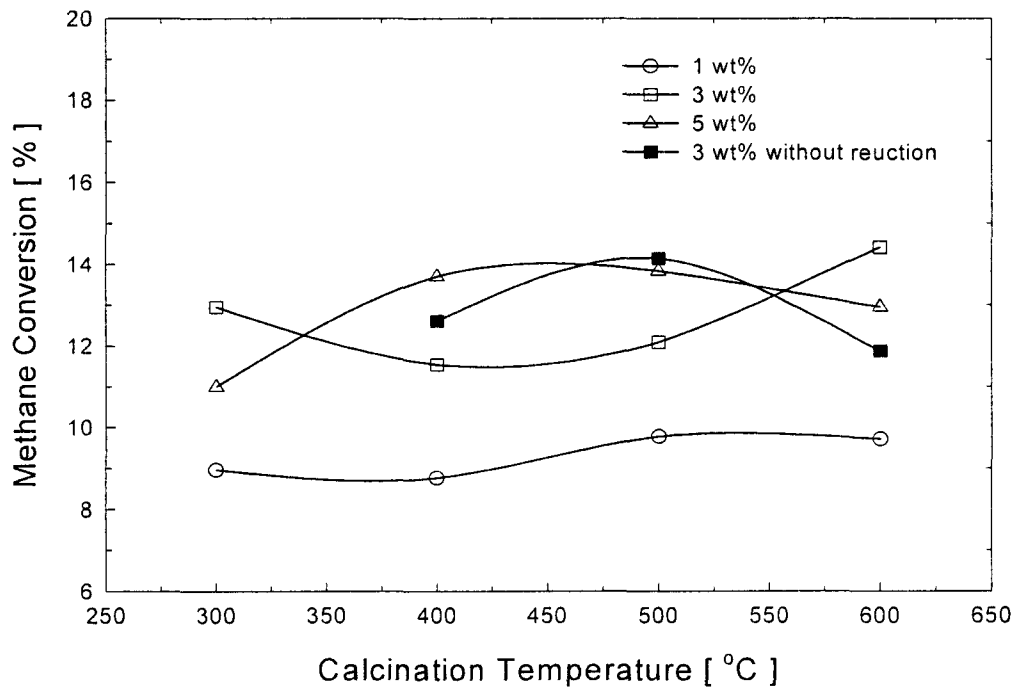


그림 3-75. 메탄 전환율에 있어서 소성온도 및 백금 함량의 영향

다음으로 산화 온도에 따른 생성물을 비교해 보았다. 3wt% Pt/Al₂O₃ 촉매를 환원시키지 않고 여러 온도에서 소성만 시킨채로 반응시킨 결과 얻은 생성물의 선택도 및 수율을 표 3-23에 나타내었다. 표에서 볼 수 있는 바와 같이 환원하지 않은 백금 촉매는 메탄 분해반응의 선택도에 크게 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다.

표 3-23. 환원하지 않은 경우 백금함량과 소성온도에 따른 생성물의 선택도와 수율

Pt loading (wt%)	Calcination temperature (°C)								
	300		400		500		600		
	select. (%)	yield (%)	select. (%)	yield (%)	select. (%)	yield (%)	select. (%)	yield (%)	
3wt% Pt/Al ₂ O ₃ without reduction	C ₂ H ₂	-	-	6.97	0.88	1.19	0.17	0.83	0.10
	C ₂ H ₄	-	-	1.97	0.25	1.55	0.22	1.42	0.17
	C ₂ H ₆	-	-	23.66	2.98	21.35	3.02	29.48	3.50
	C ₃ H ₆	-	-	0.44	0.06	0.33	0.05	0.28	0.03
	C ₃ H ₈	-	-	8.46	1.07	7.33	1.04	8.03	0.95

표 3-24에는 여러 온도에서 소성시킨 촉매를 400°C에서 두시간 환원시킨 후에 반응실험을 한 결과 얻어진 각 생성물의 선택도를 나타내었다. 300°C에서 소성한 촉매도 환원과정을 거치는 경우 반응 생성물이 눈에 띄게 증가한 것을 볼 수 있으며 전체적으로 에탄과 프로판의 선택도가 현저히 증가하였다. 1 wt%와 3wt% 촉매의 경우 400°C에서 소성한 촉매가 가장 높은 선택도를 보였으며 5wt% 촉매의 경우는 300°C 소성한 촉매가 가장 높은 선택도를 나타냈다. 전체적으로 비교했을 때 에탄과 프로판의 선택도는 400°C에서 소성한 3 wt% 촉매가 가장 우수하였다. 환원하지 않은 촉매와 비교했을 때는 환원한 경우가 약 두배 정도 높은 값을 나타내었다. 이상의 결과는 Pt 촉매의 환원은 반응생성물 중 알칸류의 선택도를 높여주는 것으로 판단된다.

촉매의 충전량과 위치의 영향을 알아보기 위하여 각기 다른 반응영역에 촉매를 각각 다른 양을 채우고 반응실험을 행하였다. 플라즈마 영역의 길이는 200mm로 동일하며 촉매는 400°C에서 소성시키고 400°C에서 환원시킨 3wt% Pt/Al₂O₃를 이용하였다. 실험조건으로는 역시 17kV 전압에 6ml/min의 메탄유량을 사용하였다. 실험 결과를 표 3-25에 나타내었다. 메탄의 전환율은 촉매량의 증가에 따라 증가하였으며 반응영역 외부에 촉매를 채우는 경우는 촉매를 채우지 않은 경우보다 오히려 낮은 전환율과 선택도를 보였다. 반면, 에탄과 프로판의 선택도는 촉매의 양이 많아질수록 오히려 점차 감소하는 경향을 보여, 1g의 촉매를 플라즈마 영역 내부에 채운 경우가 가장 좋은 선택도를 보임을 알 수 있었다.

표 3-24. 400℃ 환원한 경우 백금함량과 소성온도에 따른 생성물의 선택도와 수율

Pt loading (wt%)		Calcination temperature (°C)							
		300		400		500		600	
		select. (%)	yield (%)	select. (%)	yield (%)	select. (%)	yield (%)	select. (%)	yield (%)
1wt% Pt/Al ₂ O ₃	C ₂ H ₂	2.29	0.21	1.65	0.14	2.11	0.20	2.12	0.21
	C ₂ H ₄	2.97	0.27	2.45	0.21	2.97	0.28	2.93	0.28
	C ₂ H ₆	42.40	3.80	49.02	4.29	46.97	4.43	45.28	4.40
	C ₃ H ₆	1.00	0.90	4.32	0.38	1.21	0.11	0.73	0.07
	C ₃ H ₈	13.51	1.21	15.10	1.32	13.04	1.23	13.29	1.29
3wt% Pt/Al ₂ O ₃	C ₂ H ₂	0.38	0.05	1.53	0.18	1.38	0.17	0.55	0.08
	C ₂ H ₄	0.75	0.10	2.37	0.27	2.12	0.26	1.02	0.15
	C ₂ H ₆	36.85	4.77	49.11	5.67	34.49	4.17	30.03	4.33
	C ₃ H ₆	0.35	0.05	0.41	0.05	0.64	0.08	0.37	0.05
	C ₃ H ₈	8.80	1.14	12.15	1.40	9.68	1.17	7.69	1.11
5wt% Pt/Al ₂ O ₃	C ₂ H ₂	1.67	0.18	0.49	0.07	0.37	0.05	0.14	0.02
	C ₂ H ₄	2.42	0.27	0.91	0.12	0.82	0.11	0.34	0.04
	C ₂ H ₆	50.30	5.53	33.07	4.53	33.84	4.68	38.97	5.05
	C ₃ H ₆	1.02	0.11	0.36	0.05	0.58	0.08	0.13	0.02
	C ₃ H ₈	14.44	1.59	8.47	1.16	8.90	1.23	9.71	1.26

표 3-25. 촉매의 양과 위치 변화에 따른 메탄의 전환율 및 생성물의 선택도

		Calcination temperature (°C)				
		without catalyst	1g (out of plasma zone)	1g (in the plasma zone)	2g (in the plasma zone)	3g (in the plasma zone)
Conversion(%)		12.27	10.08	11.54	13.0	18.70
Selectivity (%)	C ₂ H ₂	2.64	-	1.53	-	0.02
	C ₂ H ₄	2.76	-	2.37	-	0.10
	C ₂ H ₆	31.16	27.51	49.11	35.81	31.37
	C ₃ H ₆	0.16	-	0.51	-	0.02
	C ₃ H ₈	13.34	8.81	12.15	8.55	6.40
	C ₄ H ₁₀	-	3.17	-	2.55	1.78

메탄 전환반응에 있어서 일반적으로 장시간 반응을 시키게 되면 반응기 내벽이나 전극에 고체 탄화수소류가 침착되어 반응성이 떨어지게 된다. 반응시간 경과에 따라 촉매 활성점에 고체 생성물이 흡착되어 활성이 감소할 수도 있으므로 시간 경과에 따른 활성의 감소정도를 알아보기 위하여 20시간의 장시간 반응실험을 수행하였다. 촉매는 400℃에서 소성시키고 400℃에서 환원시킨 3wt% Pt/Al₂O₃를 이용하였다. 실험조건으로는 역시 17kV 전압에 6ml/min의 메탄유량을 사용하였다. 실험결과를 그림 3-76에 나타내었는데 20시간동안 전환율은 1% 이내에서 큰 변동 없이 유지되었다.

20시간 반응실험을 마친 촉매를 TG(thermogravimetric) 분석을 이용하여 무게변화를 관찰해 보았다. 0.2g의 시료를 이용해 분석한 TGA/DTA curve를 그림 3-77에 보였다. 산소와 질소를 각각 5ml/min의 유량으로 흘리면서 5℃/min의 속도로 800℃까지 승온시켰다. 그림에서 보면, 200℃까지는 산소와 질소를 이용한 두 경우가 거의 비슷한 유형을 보였으며 200℃ 이상에서는 산소분위기에서 승온시킨 경우가 무게 손실이 컸다. DTA curve를 보면 200℃이상에서 온도증가에 따라 거의 선형적으로 무게가 감소하고 있음을 볼 수 있다. 200℃ 이하에서는 휘발성이 강한 탄화수소류가 증발 및 탈착하는 과정으로 볼 수 있으며 그 이상의 온도에서는 촉매 표면에 흡착된 탄화수소류들이 점차 분해되어 가는 과정을 보여주고 있는 것이다. 질소분위기의 무게 감소는 8.7%, 산소분위기에서는 9.5%의 무게 감소가 관찰되었다.

제조한 촉매의 표면에 Pt가 분산된 정도를 파악하기 위하여, 이상에서 실험한 모든 Pt 촉매를 XRD로 분석하여 그 XRD pattern을 그림 3-78에 보였다. Pt의 경우는 2θ값으로 39.67, 46.28, 81.50에서 주 피크가 관찰되는데 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 알루미늄 이외의 큰 Pt 피크는 관찰되지 않아, 본 실험에서 제조한 촉매는 함량이나 기타 변수에 관계없이 모두 고른 분산정도를 나타내고 있음을 알 수 있었다.

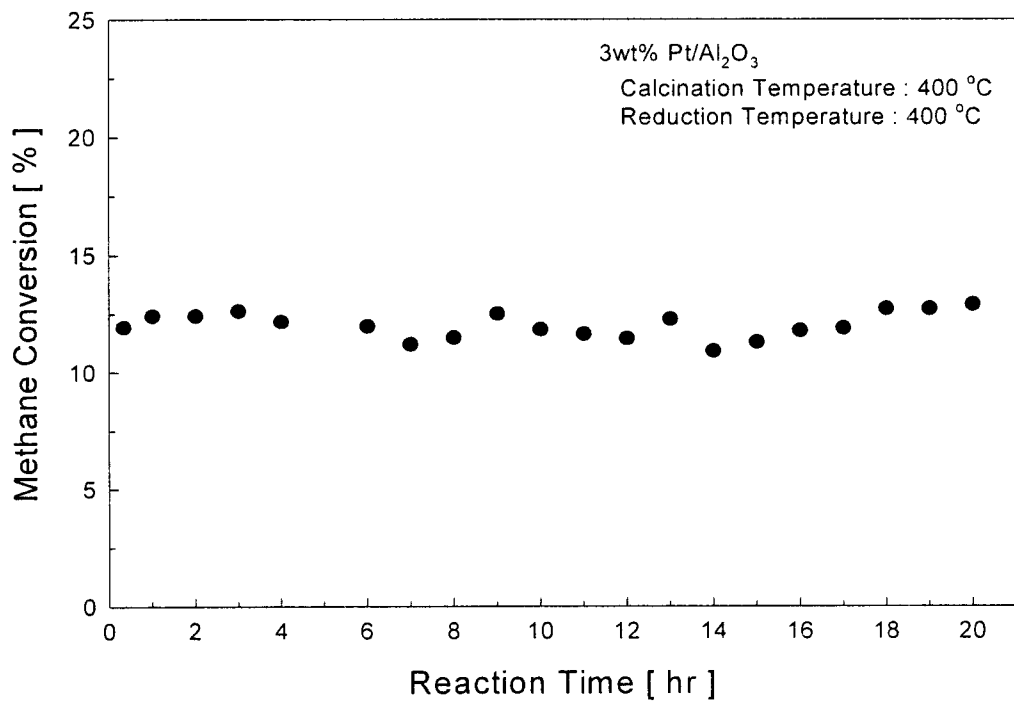


그림 3-76. 반응시간 경과에 따른 메탄 전환율의 변화

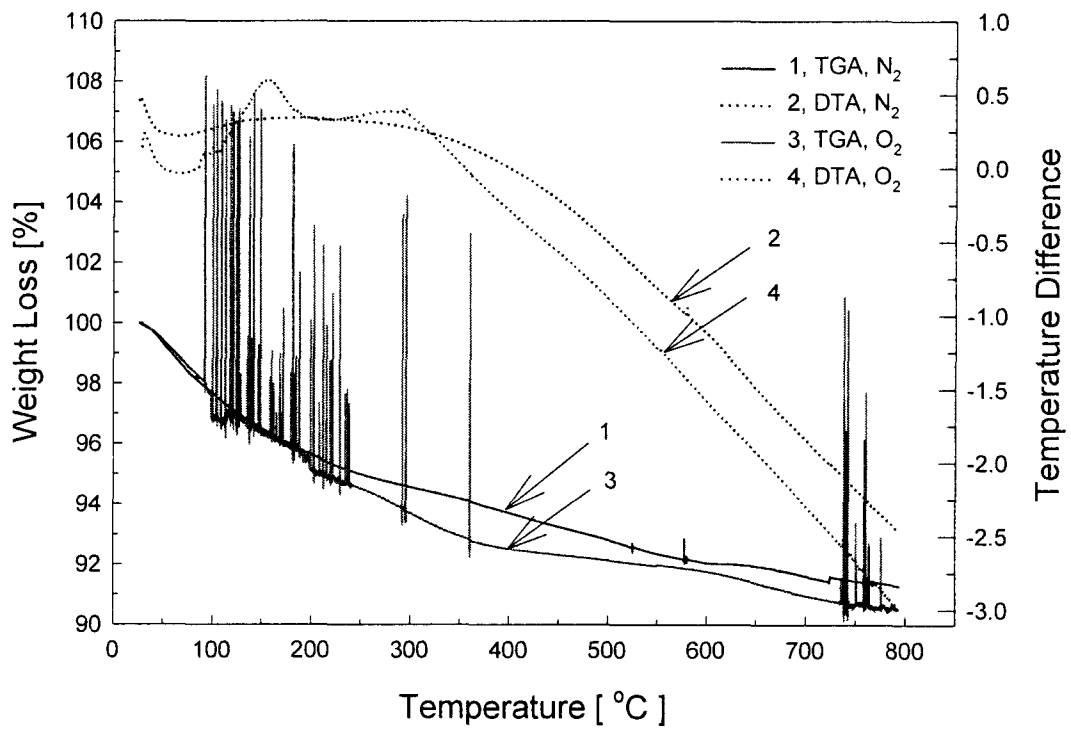


그림 3-77. TGA/DTA curves (기체유량 5ml/min)

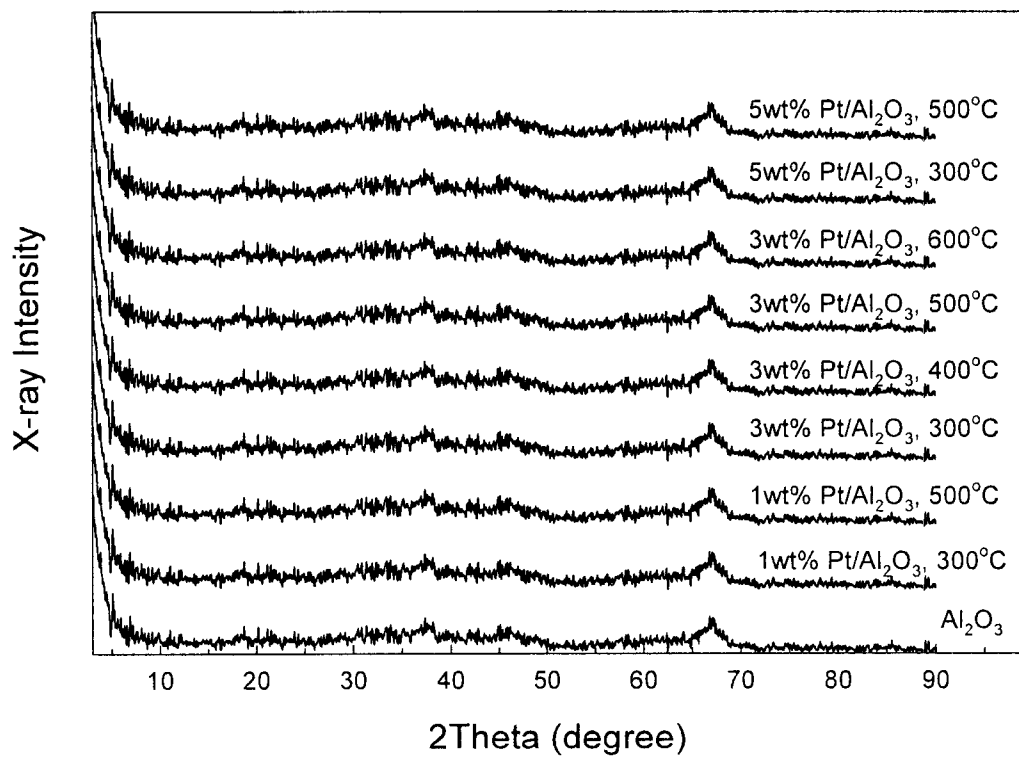


그림 3-78. 각 Pt 촉매의 XRD pattern

2. 메탄의 이산화탄소 개질반응의 촉매반응 실험

가. 촉매의 종류에 따른 반응실험

메탄과 이산화탄소를 반응물로 하여 여러 촉매를 이용한 반응실험을 수행하였다. 반응기는 내부전극으로 스프링을 사용한 quartz 반응기를 사용하였으며 모든 경우 반응영역은 200mm로 일정하게 고정하였다. 외부전극은 quartz 관 외부에 200mm 되도록 은도금을 하여 제작하였다. 실험변수는 총 유량 30ml/min로 메탄과 이산화탄소를 1:1로 하였다. 인가전압은 3~4 kV, 주파수는 20 kHz로 고정하였다. 반응실험에 사용한 장치를 그림 3-79에 보였다.

사용한 촉매는 촉매의 선택을 위하여 우선 주로 사용되는 상용촉매를 중심으로 테스트하였다. 1wt% Pt/Al₂O₃, Cu-Al₂O₃, activated alumina, TiO₂를 이용하여 테스트 하였으며 인가전압을 3.5kV로 고정하고 촉매만 변화시켜 실험하였다. 금속촉매의 경우는 300℃ 수소분위기에서 두시간 환원시킨 후 반응시켰으며 모두 1g의 촉매를 반응영역 하부에 채워서 실험하였다. 표 3-26에 각 촉매에 대한 메탄과 이산화탄소의 전환율 및 반응생성물의 선택도를 나타내었다. 표에서 볼 수 있는 바와 같이 모든 촉매에 있어서 메탄의 뚜렷한 전환율 상승은 볼 수 없었으나 이산화탄소의 경우는 전체적으로 전환율이 높음을 알 수 있었다. 그러나 촉매의 종류에 관계없이 이산화탄소의 전환율은 비슷한 값을 나타내었다.

표 3-26. 촉매의 종류에 따른 메탄과 이산화탄소의 전환율 및 생성물의 선택도

촉매종류	Conversion (%)		Selectivity (%)									
	CH ₄	CO ₂	H ₂ /CO	H ₂	CO	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	sum
Pt/Al ₂ O ₃	47.79	27.73	1.14	61.62	54.17	0.53	0.44	12.69	0.24	6.84	1.69	76.6
act-Al ₂ O ₃	49.75	28.11	1.15	58.78	51.06	0.54	0.38	11.58	0.22	5.82	1.42	71.0
Cu-Al ₂ O ₃	51.13	28.15	1.20	58.06	48.26	0.09	0.60	11.55	0.38	6.33	1.79	69.0
TiO ₂	48.99	27.65	1.22	59.28	48.59	0.66	0.50	12.13	0.33	6.64	1.94	70.8
None	46.15	18.04	1.35	65.76	48.85	0.74	0.47	13.86	0.34	7.56	2.04	73.9

각 촉매에 있어서 인가전압에 증가에 따른 변환율 및 생성물의 선택도를 관찰하였다. Cu-Al₂O₃ 촉매의 경우를 그림 3-80에, TiO₂ 촉매의 경우를 그림 3-81에, activated alumina를 사용한 경우를 그림 3-82에, 1wt% Pt/Al₂O₃를 사용한 경우를 그림 3-83에 각각 나타내었다. 모든 경우에 있어서 전압의 증가에 따라 전환율이 상승하는 것을 볼 수 있으나 생성물인 수소나 일산화탄소의 선택도는 큰 변화가 없었다. 또한 모든 경우에 있어서 C₂ 화합물의 선택도는 전압의 증가에 따라 감소하는 경향을 보였다.

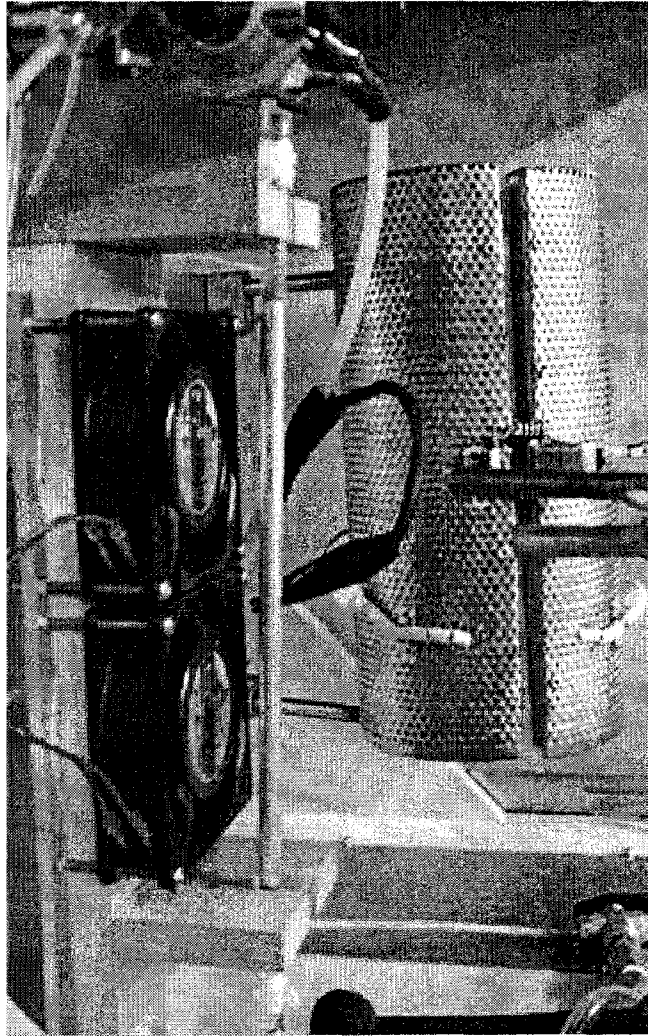


그림 3-79. 이산화탄소 개질반응용 반응실험 장치의 모습

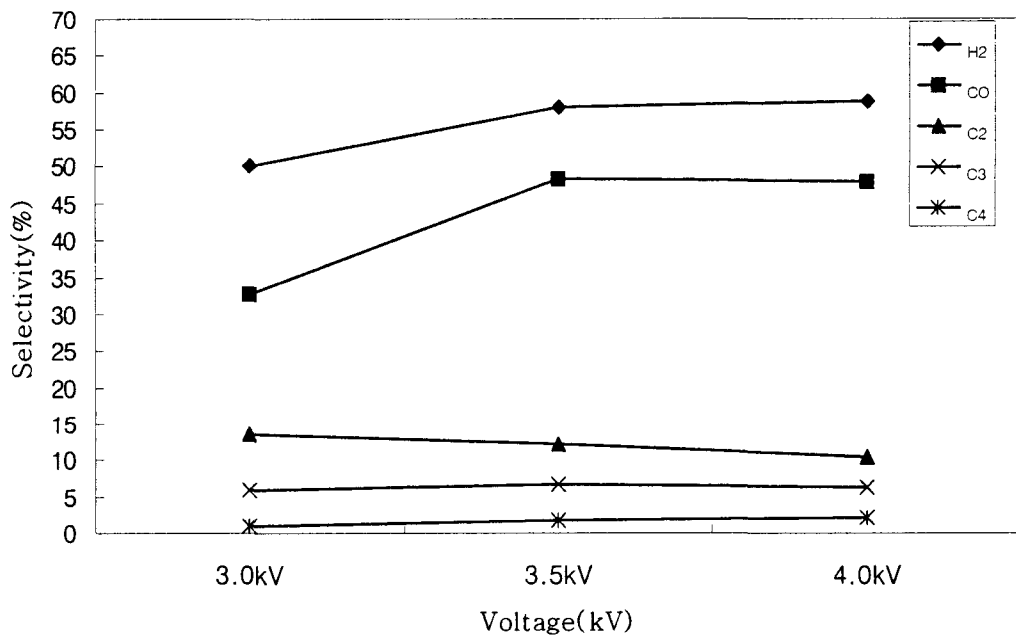
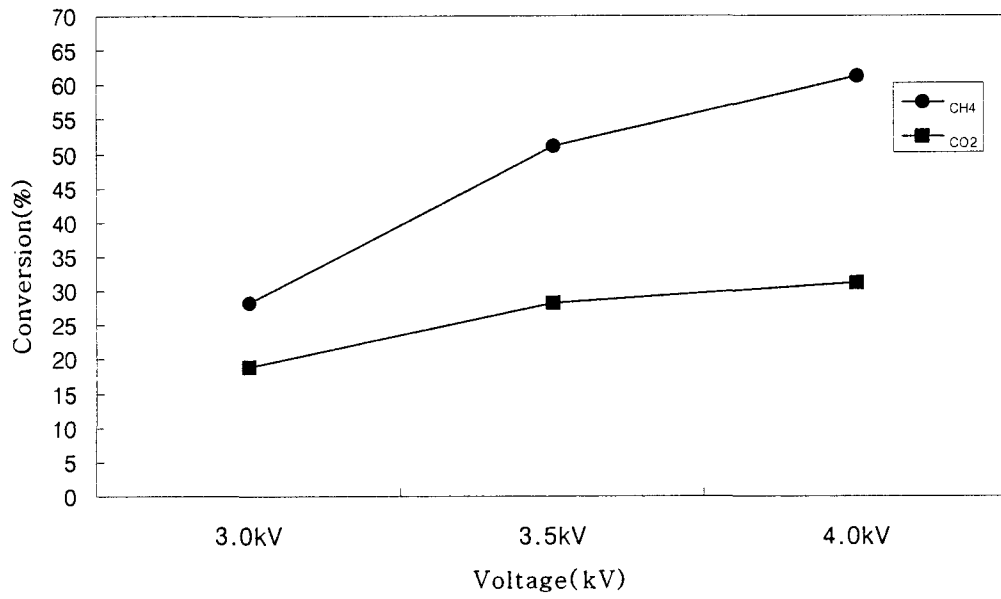


그림 3-80. Cu-Al₂O₃ 촉매를 이용한 경우 전압에 따른 전환율 및 선택도

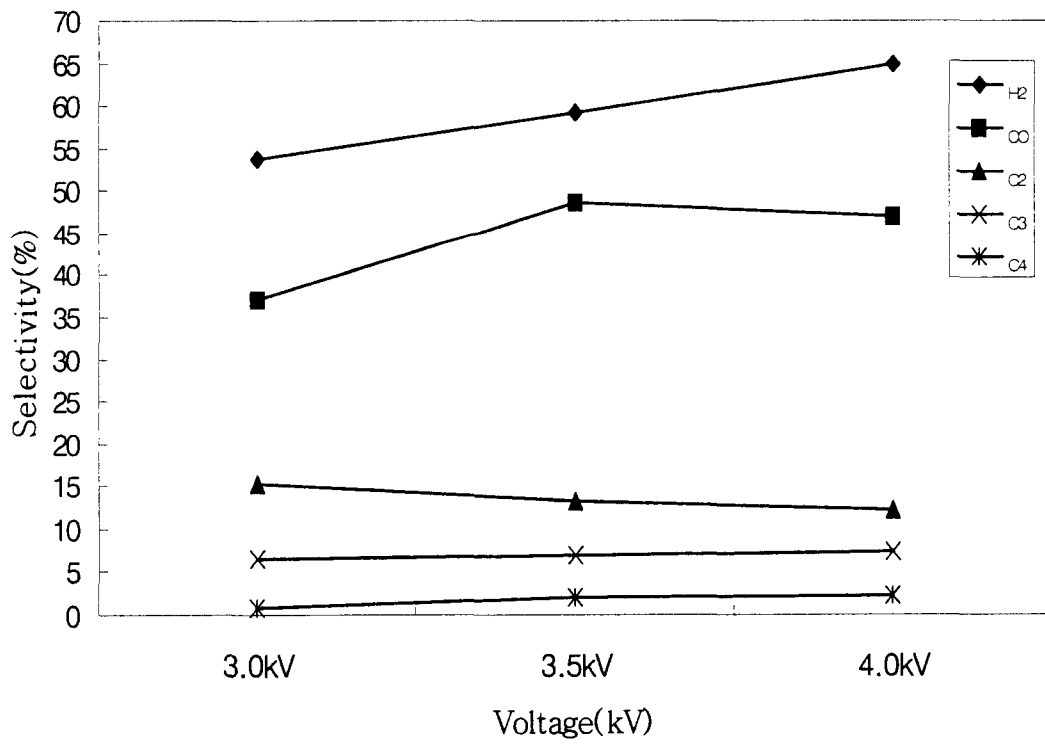
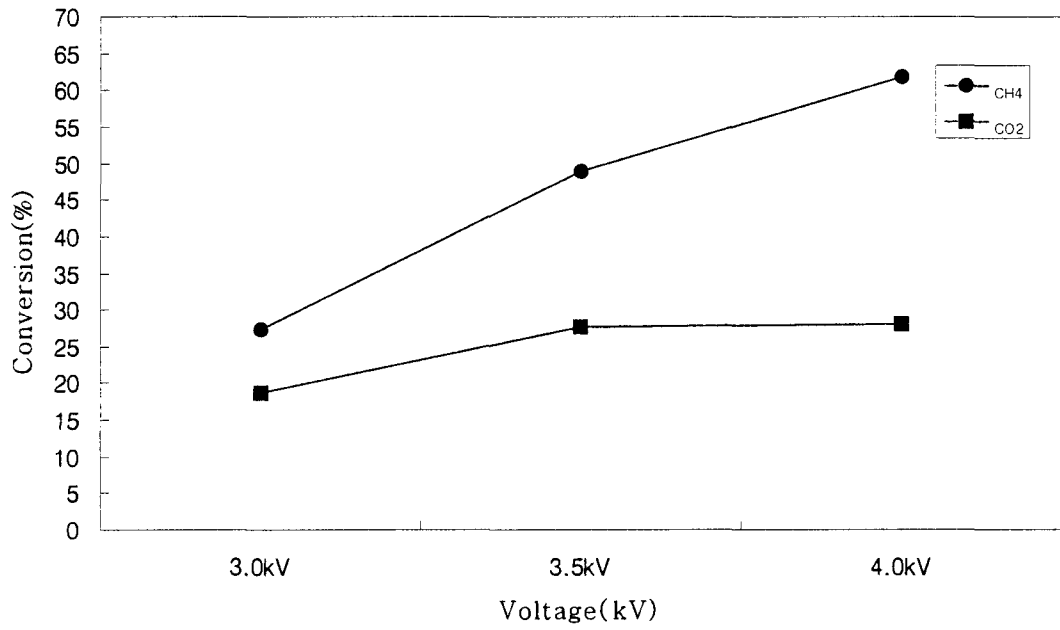


그림 3-81. TiO₂ 촉매를 이용한 경우 전압에 따른 전환율 및 선택도

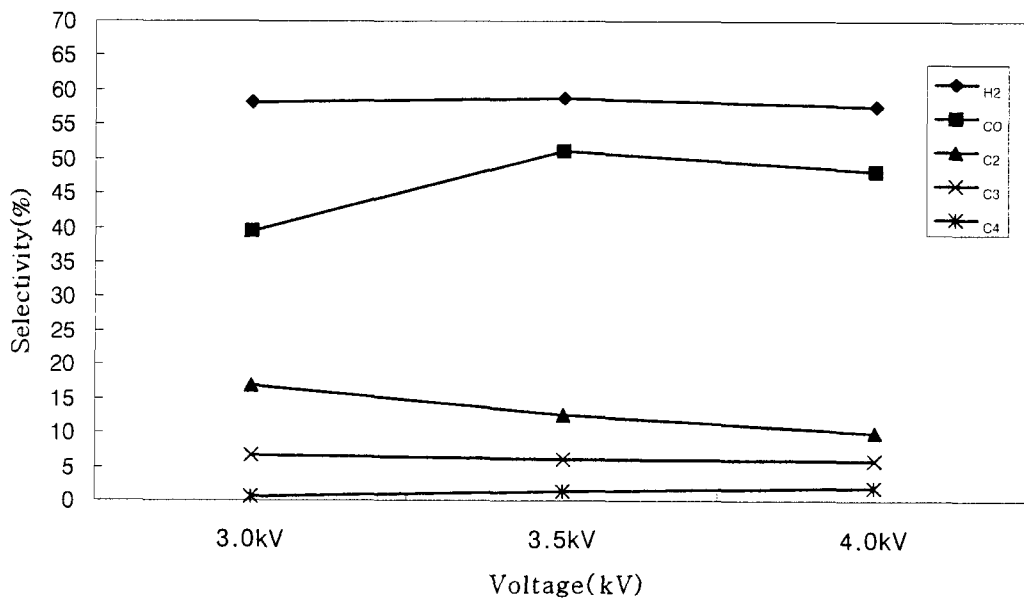
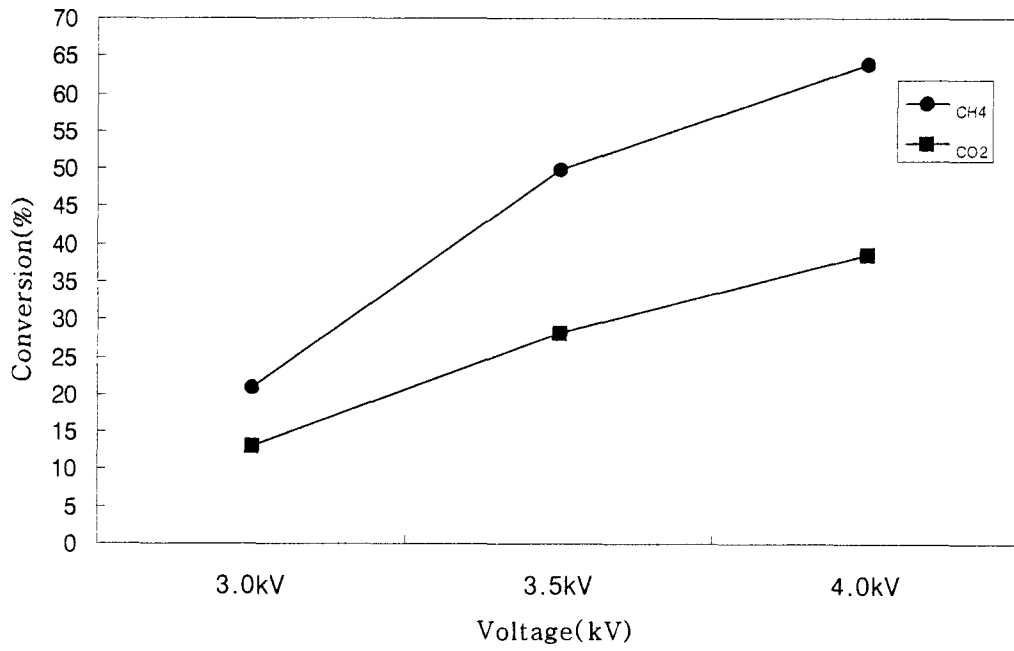


그림 3-82. Activated alumina 촉매를 이용한 경우 전압에 따른 전환율 및 선택도

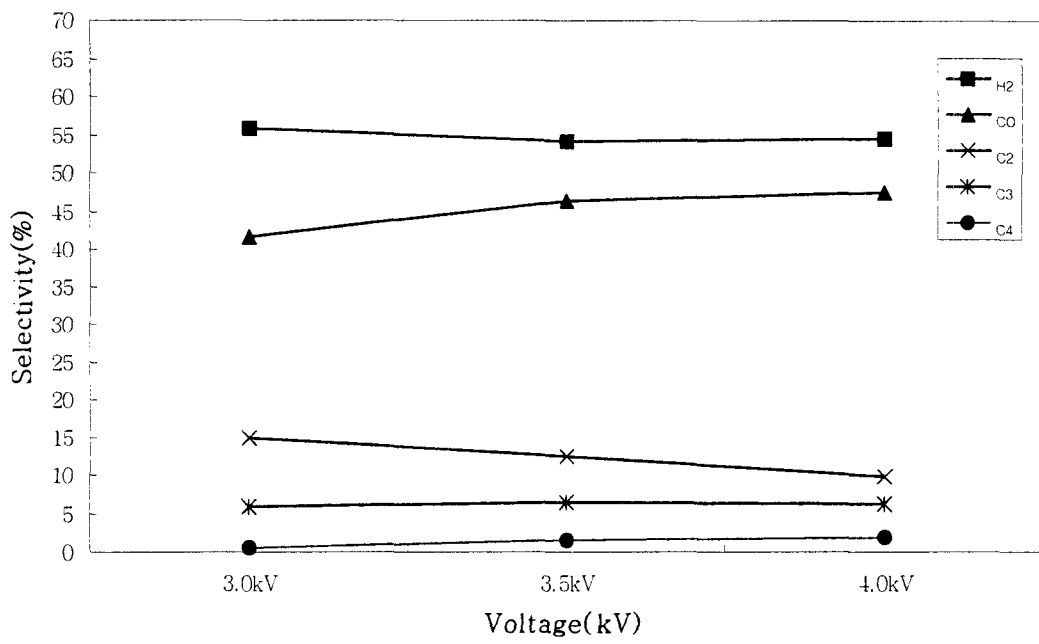
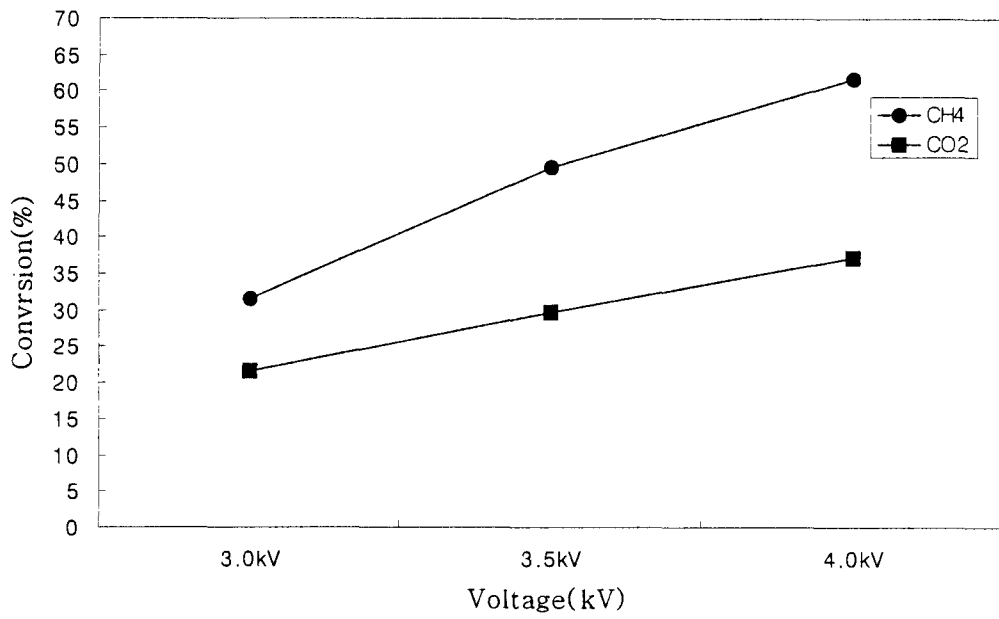


그림 3-83. 1wt% Pt/Al₂O₃ 촉매를 이용한 경우 전압에 따른 전환율 및 선택도

나. Ni/Al₂O₃ 촉매를 이용한 반응실험

(1) 실험장치 및 방법

(가) 촉매 제조

본 실험에 사용된 촉매는 γ -Al₂O₃(Strems Chemicals. Inc.)로 초기함침법을 이용해 제조하였다. γ -Al₂O₃는 원통형의 직경이 3-4mm고 길이가 4-5mm로 초기함침을 하기 전 1023K에서 8시간 동안 충분한 산소를 흘려주면서 소성하였다. 이를 Tyler mesh로 10/20 mesh되게 sieving한 후 미리 계산된 양의 질산염 수용액 Ni(NO₃)₂ · 6H₂O(Junsei Chemical Co. Ltd.)을 Ni의 무게비율에 따라 (2wt%, 5wt%, 7wt%, 10wt%)함침시킨 후 393K에서 overnight 시켰다. 이를 다시 773K - 973K로 소성 온도를 다양하게 변화시켜 가며 5시간 동안 소성하였다. 소성이 끝난 후 973K에서 2hr동안 환원하였다.

(나) Catalysts characterization

초기 함침법으로 제작된 촉매의 활성화 실험은 상압 배리어 방전을 이용했다. 모든 실험은 촉매 1g 하에서 수행되어졌고, 실험 조건은 다음과 같다. 플라즈마 인가전압은 130W이고, 주파수는 20kHz이며, 도입되는 CO₂와 CH₄의 총유량이 30ml/min이다. 5hr이나 연속된 반응 실험을 통해 촉매의 활성화가 얼마나 감소하는지 관찰했다. 열을 이용한 일반적인 촉매반응과는 다르게 5시간동안 반응시 메탄과 이산화탄소의 전환율 감소는 나타나지 않았다. 또한 일반적으로 알려진 급격한deactivation도 일어나지 않았다. 선택도에 있어서 최종 H₂는 5%가 감소했고, CO는 3%가 감소했다. 본격적인 실험에 돌입하기 전, 기본적인 촉매 분석을 하였다. 분석한 촉매는 973K에서 소성한 5wt% Ni/Al₂O₃이었다. 지지체로 사용된 알루미나의 기본적인 BET 표면적은 134였으며, 5wt% Ni 금속을 담지시켜 소성할 경우 124로 떨어졌다.(표 3-27) BET 표면적 측정에 사용된 장비는 Quantachrome autosorb를 사용했고, 이어서 분석한 XRD는 RINT2000 wide angle goniometer를 이용하여 분석했다. 소성후의 촉매 XRD peak와 순수 알루미나 상태일 때 나타난 XRD peak가 동일한 것으로 봐서 Ni 금속이 고르게 담지된 것으로 생각된다. 그림 3-84에 나타난 XRD peak (c)는 환원 후 곧바로 plasma 반응을 수행한 결과로써, 고온의 전자에 의해 일부 Ni 금속 덩어리가 형성된 것으로 생각된다. Ni 금속 덩어리의 확인을 위해 FE-SEM을 분석했고, 그림 3-85에 나타내었다. 그림 3-85에 보이는 조그만 덩어리를 중심으로 EDAX 분석을 시행하였고, 분석 결과는 그림 3-86과 같이 나타났다. 최종 5시간 동안 플라즈마 반응기 내에서 반응시킨 5wt%/Al₂O₃ 촉매의 coking 정도를 분석하기 위해 TG 분석을 (TG 2960 SDT) 수행하였다. 결과는 그림 3-87에 나타내었다. 촉매의 환원 온도를 결정하기 위해 H₂와 N₂의 유량비를 2:8로 하여 TCD로 분석하였다. 상온에서부터 973K까지 4K/min로 상승시키며 몇도에서 환원하는지 관찰하였다. 그림 3-88에 나타난 TPR 결과로부터 5wt% Ni/Al₂O₃가 440°C 근처에서부터 환원이 시작된다는 것을 확인할 수 있었다.

表 3-27. BET surface area of 5wt% Ni/Al₂O₃ catalyst

Supports	State	BET Area (m ² g ⁻¹)	Ni dispersion (%)
γ-Al ₂ O ₃	fresh	136.7	-
Ni/Al ₂ O ₃	after calcined ¹	124.7	-
Ni/Al ₂ O ₃	after reduction ²	121.3	-
Ni/Al ₂ O ₃	after reaction	106.6	-

¹at 973K for 5hr

²at 973K for 2hr

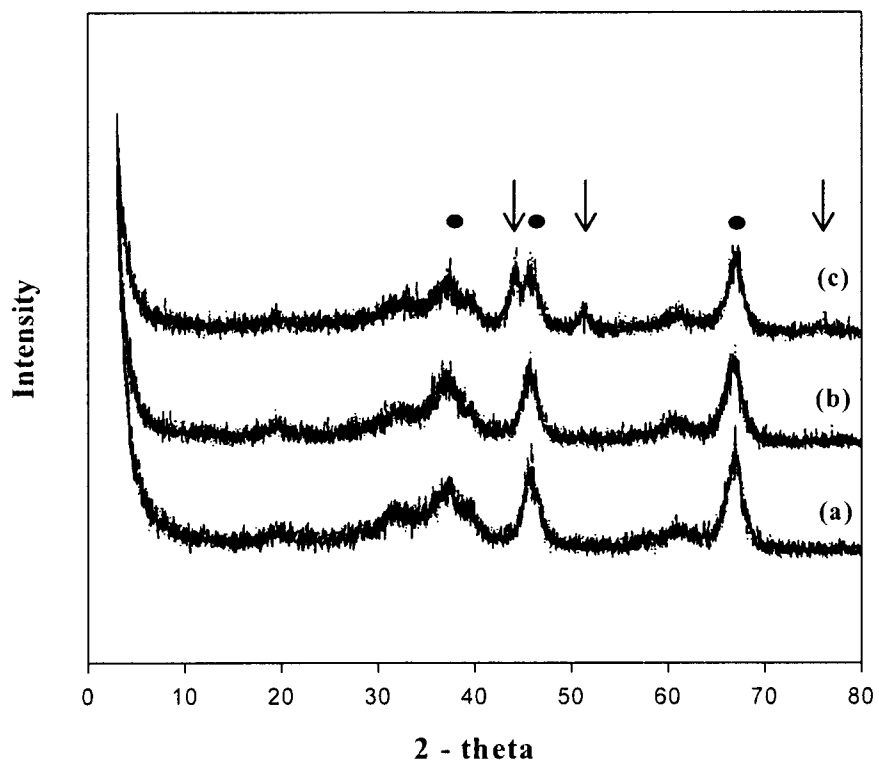


그림 3-84. XRD peak of catalyst: (a) γ - Al_2O_3 (b) $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ after calcination (c) $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ after reduction; ● γ - Al_2O_3 , ↓Ni

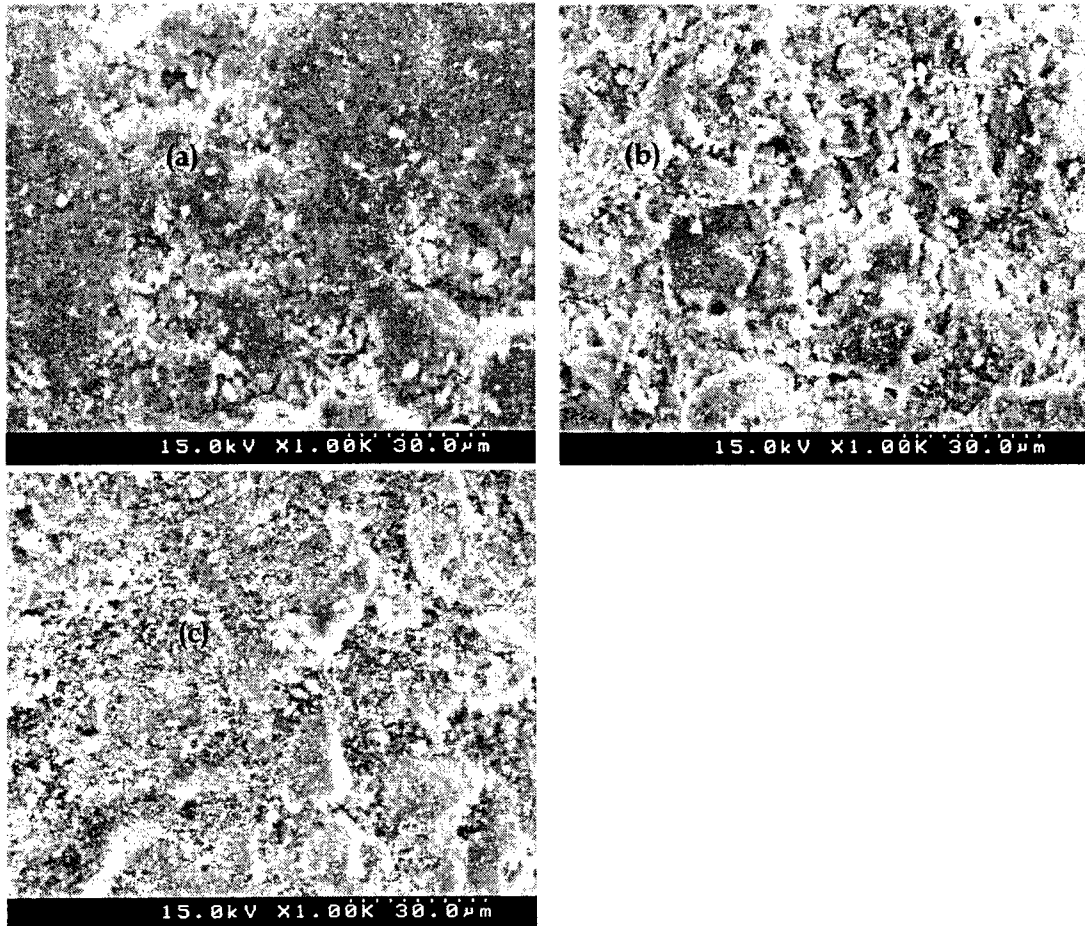


그림 3-85. FE-SEM image of $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst: (a) γ - Al_2O_3 (b) $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ after calcination at 973K (c) $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ after reduction at 973K

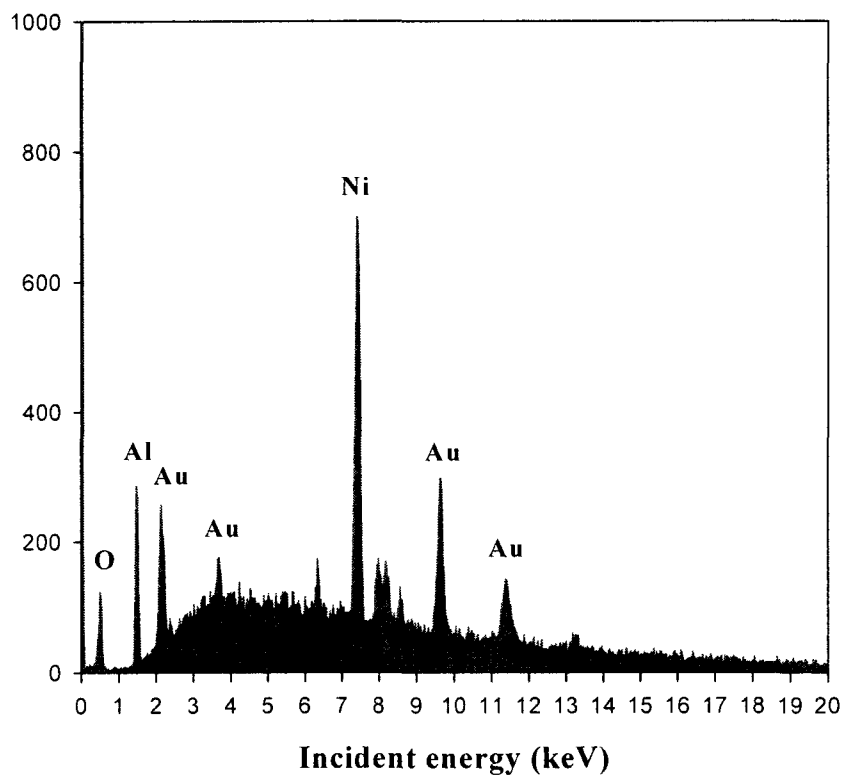


그림 3-86. EDAX analysis of Ni/Al₂O₃ catalyst after reduction

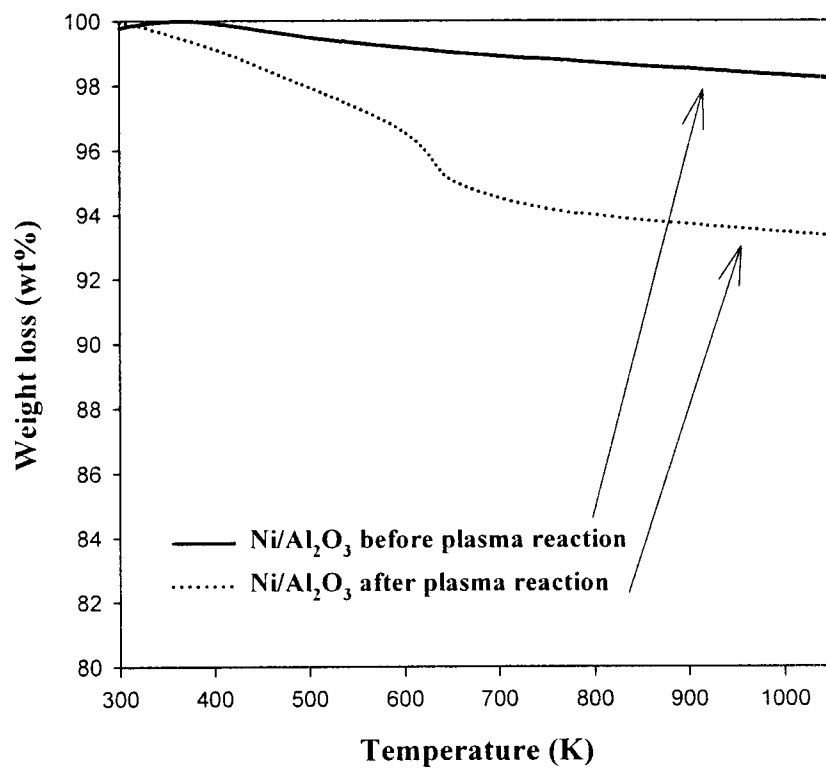


그림 3-87. TG profiles of Ni/Al₂O₃ catalyst

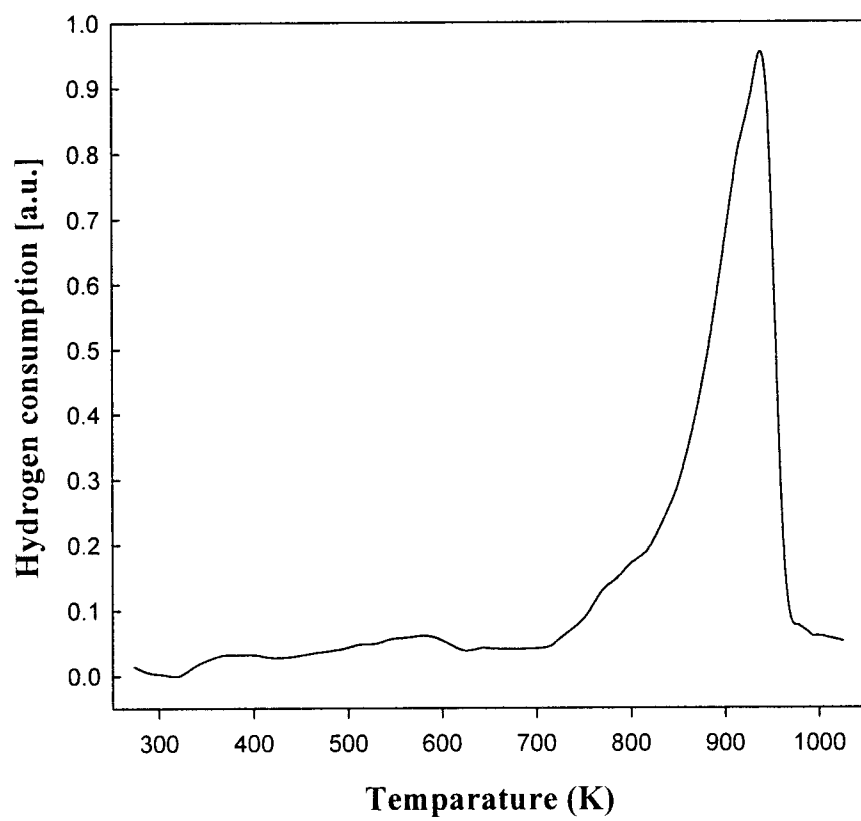


그림 3-88. TPR data of 5wt% Ni/Al₂O₃ catalyst

(다) 실험장치

개략적인 반응장치도를 그림 3-89에 나타내었다. 반응기는 50cm길이에 내경이 6mm인 quartz tube를 사용하였다. 반응기 내부에 플라즈마를 발생시키기 위해 외부전극으로 유전체인 quartz tube 반응기 외벽에 20cm 길이로 은을 입혔으며, 외경이 4mm되는 sus spring을 내부전극으로 이용하였다. 플라즈마를 발생시키는 전원으로 최대 10kV에 100mA까지 발생시킬 수 있는 AC(Auto電氣, A1831)를 사용했으며, CH₄와 CO₂는 MFC(DIGITAL FLOW DFC-4000)를 사용하여 조절하였다. 출구유량은 비누거품 유량계(HP bubble flowmeter)로 측정하였다. 반응기의 하단의 20cm는 히터로 단열시켰다. heater로 단열시킨 부위는 따로 K-type의 thermocouple를 이용하여 온도 측정을 하였다. 이렇게 구성된 반응 시스템을 통해 플라즈마와 heat에 의한 촉매의 활성변화를 관찰할 수 있었다. 다음과 같이, 제작한 5wt% Ni/Al₂O₃ 촉매를 플라즈마가 발생하는 부분에 직접 위치시킬 수가 있고, 또한 플라즈마가 발생하는 영역과 분리시켜 촉매만 따로 가열하도록 설치했다.

모든 반응물 및 생성물의 분석을 위해 가스크로마토그래피 두 대를 이용하였으며, 영인 GC 600D의 경우 컬럼으로 Hayesep Q(100/120 mesh)를 사용했고, detector는 FID를 사용했다. 나머지 한 대는 Shimadzu GC-14A로 컬럼은 Molecular Sieve 5A(80/100 mesh)와 Porapac Q+R(1:1, 80/100 mesh)를 series로 연결 이용했고, detector는 TCD를 사용했다. 매회 분석하는 시료의 양을 일정하게 하기 위해 각각 6-port sampling valve(FID:0.5ml, TCD:1ml)를 설치하였다.

(라) 분석

모든 실험 결과는 다음에 정의한 전화율, 선택도, 수율과 carbon sum의 식을 이용해 계산했다.

메탄과 이산화탄소의 전화율 정의는 다음과 같다;

$$\text{Conversion}(\%) = \frac{(\text{moles of reactant})_{i_{(in)}} - (\text{moles of reactant})_{i_{(out)}}}{(\text{moles of reactant})_{i_{(in)}}} \times 100$$

생성물들에 대한 선택도와 수율은 다음과 같이 정의했다;

$$\text{Selectivity}(\%) = \frac{(\text{number of carbon}) \times (\text{moles of product})}{\sum [(\text{moles of reactant})_{i_{(in)}} - (\text{moles of reactant})_{i_{(out)}}]} \times 100$$

$$\text{Yield}(\%) = \frac{(\text{number of carbon}) \times (\text{moles of product})}{\sum (\text{moles of reactant})_{i,j}} \times 100$$

여기서 첨자 i와 j는 다음을 나타낸다.

i = CH₄, CO₂ j = CO, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆, C₃H₈, C₄H₁₀

여기서 사용된 선택도는 탄소 원자를 가진 분자들을 기준으로 계산했다.

수소와 합성가스의 몰비는 다음과 같이 정의했다.

$$\text{Yield of H}_2(\%) = \frac{\text{moles of H}_2 \text{ produced}}{\text{moles of CH}_4 \text{ in feed} + \text{moles of CO}_2 \text{ in feed}} \times 100$$

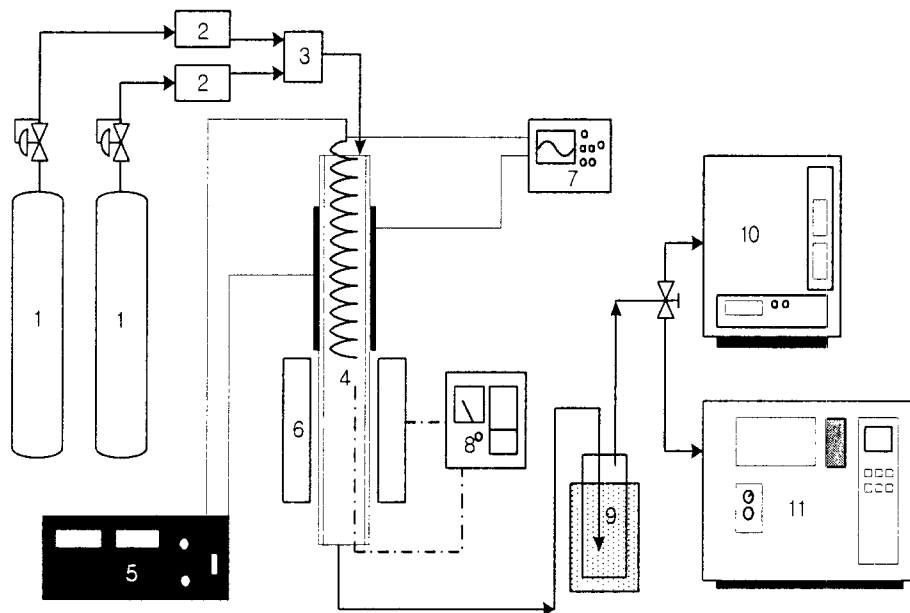
$$\text{H}_2/\text{CO ratio} = \frac{\text{moles of H}_2 \text{ produced}}{\text{moles of CO produced}} \times 100$$

플라즈마 시스템은 파워에 따라 반응 특성이 달라지기 때문에 공급되는 전압의 모양과 계산된 전력 값이 중요한 인자가 된다. 반응기를 포함한 플라즈마 시스템이 소비하는 전력을 인가전력이라 지칭했으며, power-meter(METEX M-3860)를 이용하여 실시간으로 측정하였다. 이와는 별도로 전압과 전류의 파형을 관찰하기 위해 한대의 digital oscilloscope(Agilent 54622A)를 이용하였고, 전압 분배기와 전류 탐침기를 이용하여 파형의 형태를 기록하였다. 또한 아래 수식을 이용하여 순수하게 반응기내에 도입되는 전력을 계산할 수 있었다. 이를 방전 전력이라 지칭하였고, 방전전력은 인가전력에 비해 크기가 작았다. 이는 전원 기기의 효율을 특징 지워주는 역할을 했으며, 방전에 쓰이지 않고 회로나 기타 저항에 의해 소모되는 에너지를 따로 계산할 수 있었다. 방전 전력은 다음과 같이 정의 내렸으며, 한 주기 동안 소비되는 에너지는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$P = \frac{1}{T} \int_0^T v(t) i(t) dt$$

$$T = \frac{1}{f}$$

여기서 T는 주기를 나타내며, P는 방전된 전력을 나타낸다. 주기(T)와 주파수(f)는 역수 관계이며 (12)와 같다. 그림 3-90에 사용된 전압과 전류의 파형을 나타내었다. 측매가 플라즈마 반응기 내에 위치할 경우 전류와 전압파형이 변하지 않음을 확인할 수 있었다.



- | | |
|---|--------------------|
| 1. Gas Cylinder (CH_4 , CO_2) | 6. Furnace |
| 2. Mass Flow Controller | 7. Oscilloscope |
| 3. Gas Mixture | 8. Heat Controller |
| 4. Plasma Reactor | 9. Cold Trap |
| 5. AC Power Supply | 10. GC (TCD) |
| | 11. GC (FID) |

그림 3-89. A schematic diagram of experimental apparatus

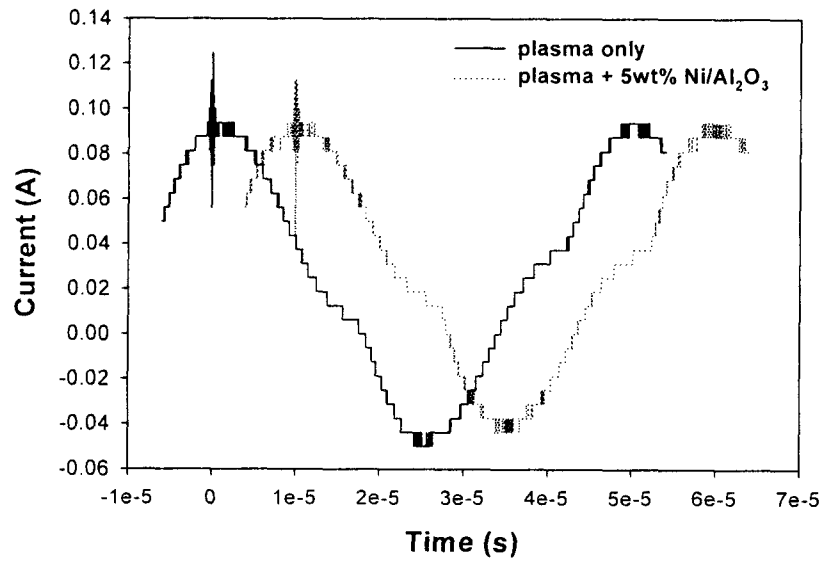
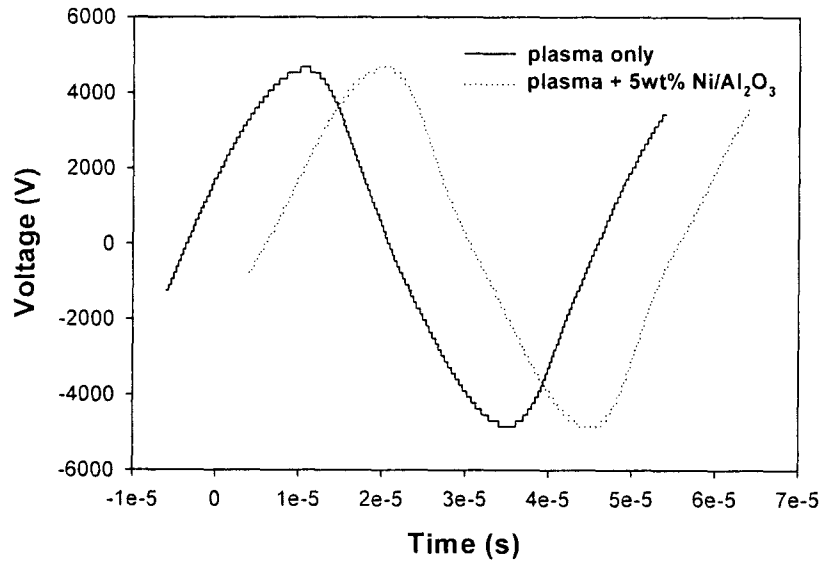


그림 3-90. Waveform of ac high voltage and discharge current

(2) 실험 결과 및 고찰

(가) 촉매가 없는 경우의 CO₂ 개질반응

① Power의 영향

인가전압의 크기는 내부 기전력의 세기와 직접적인 연관성을 가지며, 플라즈마에서 가장 중요하게 생각하는 유효 전자의 개수와 밀접한 연관성을 가진다. CH₄ 전화율과 수율에 입력 전압이 미치는 영향을 조사하기 위하여, 20kHz의 고정 주파수를 유지한 상태에서 인가전력을 0W부터 130W의 범위까지 변화시켰다. 이때 전체 가스 유량은 30ml/min, 그리고 CH₄/CO₂ 비율은 1로 설정하였다. 본 실험을 통해 반응기의 특성을 파악할 수 있었다. 인가전력이 130W 이상 공급되면, 유전체가 파열되면서 반응기에 구멍이 생긴다. 따라서 이에 대한 예방책이 요구된다. 인가전력이 80W 이하로 떨어지면 플라즈마가 간헐적으로 발생하는 경향을 보였으며, 이로 인해 전화율의 재현성이 떨어짐을 확인했다. 인가전력과 인가전압은 비례관계에 있으며, 플라즈마가 최초로 발생하는 인가전압을 파악하는 것이 중요했다. 여기서 사용된 반응기의 경우 2.0kV 이상의 전압에서 break-down이 이루어짐을 확인하였다. 위 실험을 통하여 플라즈마는 80W 이상에서 안정적으로 플라즈마가 발생했고, 또한 메탄과 이산화탄소의 전화율도 재현성 있게 나타났다. 따라서, 본 실험을 통하여 유효 작동 전압의 범위는 80W에서 130W까지 적당하다는 것을 결론을 도출할 수 있다.

그림 3-91은 CH₄ 및 CO₂ 전환에 대한 전압의 효과를 보여준다. CH₄ 및 CO₂의 전화율은 인가전압의 증가에 따라 선형적으로 증가한다. CH₄의 전화율은 동일한 산화농축(oxygen concentration)의 인가된 전압이 증가함에 따라 함께 증가하였다. 오실로스코프로 측정된 방전 전력은 반응기 내의 입력 전력과 선형적인 연관성이 있으며, 플라즈마 반응기 내에서의 내부 전기장(internal electric field)의 세기 및 가장 중요한 요인인 유효전자의 개수와 연관이 있다. 인가전압의 증가에 따른 전화율의 증가는 플라즈마 내에 발생하는 활성 전자의 증가를 유발하며, 이들에 의하여 CH₄ 분자의 C-H bond가 쉽게 끊어질 수 있고, 또한 CO₂ 분자에 C=O bond를 단편화시킬 수 있는 가능성이 있다.

그림 3-92를 보면, 인가전력이 증가할 때 H₂ 및 CO의 수율이 함께 증가함을 관찰할 수 있었다. 이는 높은 인가전력에서 더욱 활성이 큰 물질이 발생할 수 있음을 가리킨다. 따라서, 생성물인 일산화탄소와 수소 및 탄화수소의 수율은 인가전력이 증가함에 따라 동시에 증가한다. 표 3-28에 나타난 결과에서 알 수 있듯이, 합성가스 내에서의 H₂/CO의 몰비는 인가전력이 증가할수록 급격하게 감소하는 것으로 나타났다. 보다 낮은 인가전력은 H₂/CO 생성비율이 낮은 합성가스의 제조를 돕는다. 표 3-28 역시 인가전력이 증가할 때마다 C₂ 탄화수소의 감소되는 선택도를 보여준다. 이는 메틸 라디칼이 전력이 증가할수록 사슬반응(Chain reaction)에 의한 보다 높은 탄화수소로 변형되기 때문으로 생각된다. 이는 반응 후 생성된 반응기 내에 남아있는 탄소 침적물로부터 짐작할 수 있다. 반응 후의 내부전극을 원소 분석한 결과 C-C에 의한 결합 물질이 존재함을 발견하였다.

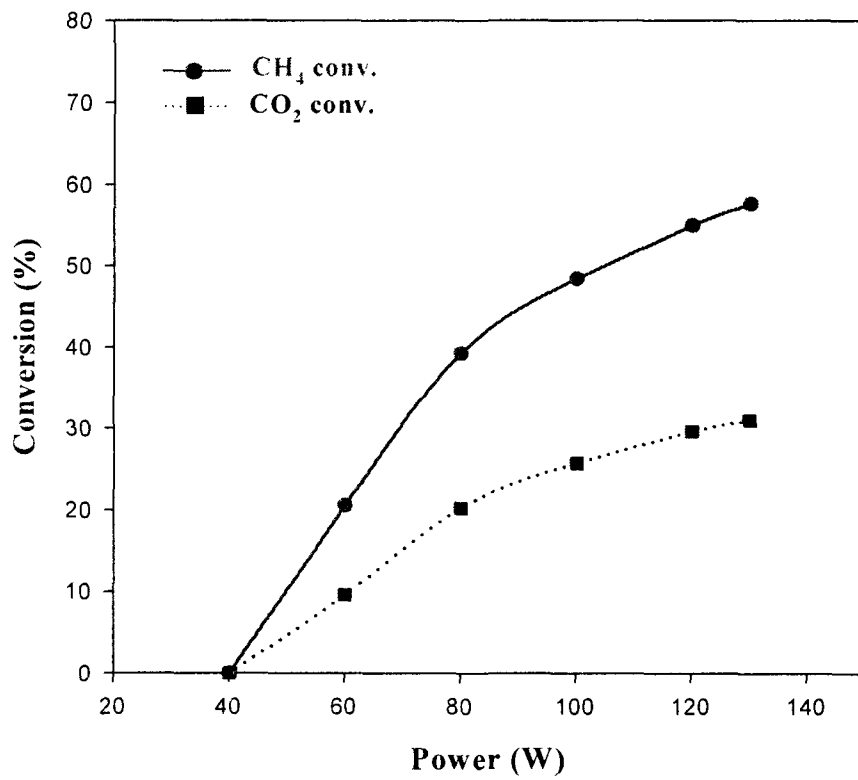


그림 3-91. Influence of the input power on CO₂ reforming of methane
 (Without catalyst; pressure, 1bar; flow rate, 30ml/min; CH₄/CO₂ in the feed, 1)

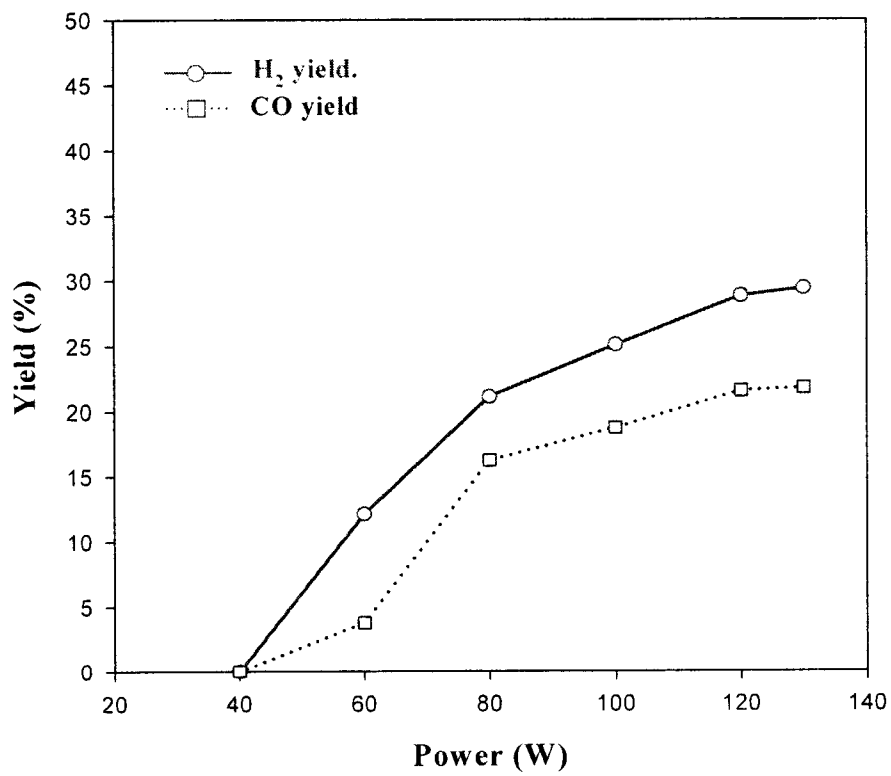


그림 3-92. Influence of the input power on product yield

(Without catalyst; pressure, 1bar; flow rate, 30ml/min; CH₄/CO₂ in the feed, 1)

표 3-28. Effect of input power selectivities and H₂/CO ratio; without catalyst

power(W)	H ₂ /CO ratio	Selectivity (%)						C sum ^c
		CO	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ ^a	C ₄ ^b	
80	1.30	54.64	0.68	0.46	12.30	6.23	3.90	78.22
yield(%)			0.10	0.07	1.83	0.62	0.29	
100	1.34	50.53	0.56	0.39	10.55	5.89	3.89	71.81
yield(%)			0.10	0.07	1.95	0.73	0.36	
120	1.34	50.94	0.53	0.38	9.36	5.66	3.36	70.23
yield(%)			0.11	0.08	1.98	0.80	0.35	
130	1.35	49.17	0.49	0.35	8.86	5.53	2.99	67.39
yield(%)			0.11	0.08	1.96	0.82	0.33	

^a C₃: C₃H₄, C₃H₆, C₃H₈

^b C₄: n-C₄H₁₀, i-C₄H₁₀

^c C sum: The sum of C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃, C₄ and CO selectivity

② 유량의 영향

이번 실험은 앞에서 행했던 조건에서 반응기 내로 주입되는 메탄과 이산화탄소의 총 유량을 변화시켜서 실험을 했다. 총유량 변화에 따른 메탄과 이산화탄소의 전화율 변화는 그림 3-93과 같이 나타났다. 반응기 내에 주입되는 총 유량이 증가할수록 메탄과 이산화탄소의 전화율은 감소하였다. 플라즈마 반응에서 유량변화는 도입되는 기체들의 반응기 내의 머무름 시간과 큰 연관성을 가진다. 130W로 고정된 인가전압과 20kHz로 고정된 주파수에서 플라즈마 영역을 통과하는 반응물의 머무름 시간이 짧으면 그만큼 활성전자나 라디칼에 충돌하여 해리될 확률이 줄어든다. 따라서 유량을 10ml/min에서 40ml/min으로 증가시킬 경우, 메탄의 전화율이 74%에서 49.05%로 떨어졌고 이산화탄소는 44.98%에서 22.99%로 떨어졌다. 생성물인 합성가스에 대한 영향은 그림 3-94에 나타났다. 유량증가에 따른 전화율의 감소로 합성가스의 수율도 감소하였다. 반면 탄화수소인 C₂ - C₄의 수율은 유량증가에 따라 증가하였다. 생성된 탄화수소에 대한 결과를 표 3-29에 나타내었다. 유량이 증가할수록 합성가스의 비율은 1.01에서 1.32로 변화하였다. 생성물의 선택도에서 있어서 합성가스가 차지하는 비율이 다른 생성물과 비교해볼 때 가장 높게 나타났다.

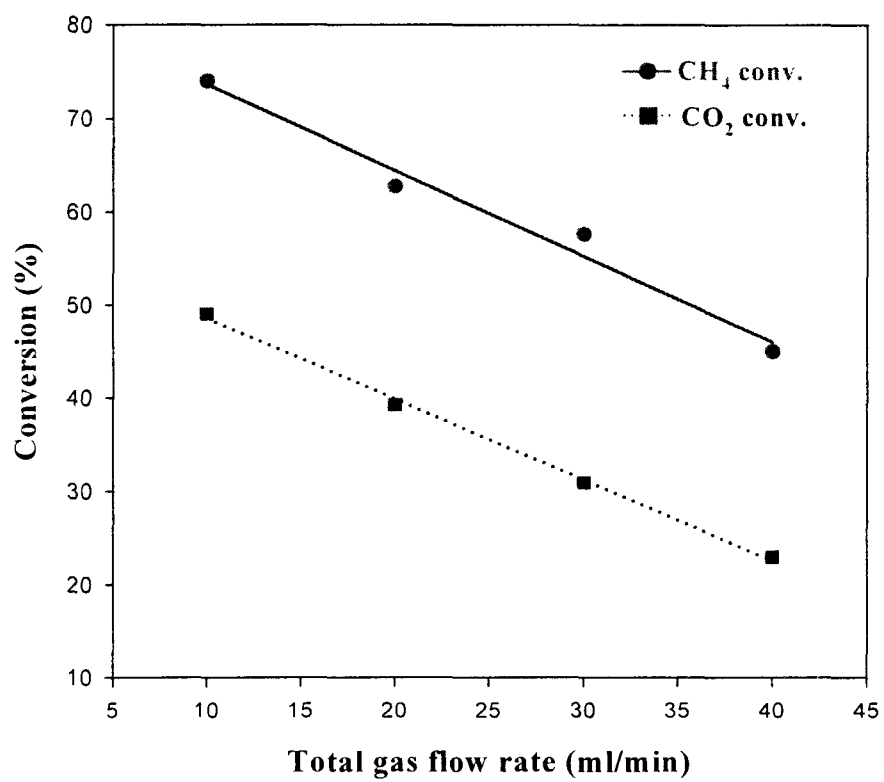


그림 3-93. Influence of the flow rate on CO₂ reforming of methane (without catalyst; Pressure, 1bar; flow rate, 30ml/min; CH₄/CO₂ in the feed, 1)

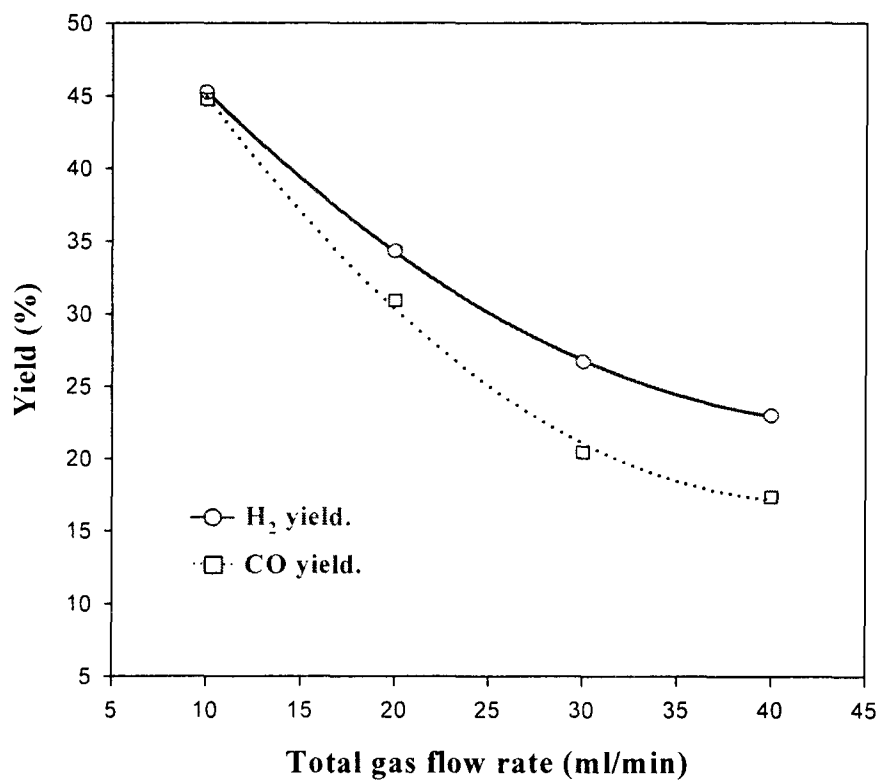


그림 3-94. Influence of the flow rate on product yield

(without catalyst; Pressure, 1bar; flow rate, 30ml/min; CH₄/CO₂ in the feed, 1)

표 3-29. Effect of flow rate on product selectivity and H₂/CO ratio
; without catalyst

Flow rate	H ₂ /CO ratio	Selectivity (%)						C sum ^c
		CO	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ ^a	C ₄ ^b	
10	1.01	73.83	0.22	0.13	4.49	2.98	1.58	83.24
yield(%)			0.07	0.04	1.36	0.61	0.24	
20	1.11	60.83	0.40	0.27	7.12	4.59	2.39	75.61
yield(%)			0.10	0.07	1.81	0.78	0.30	
30	1.31	49.02	0.55	0.37	8.94	5.33	3.03	67.24
yield(%)			0.11	0.08	1.86	0.74	0.32	
40	1.32	51.26	0.62	0.46	11.45	6.53	3.18	73.51
yield(%)			0.11	0.08	1.94	0.74	0.27	

^a C₃: C₃H₄, C₃H₆, C₃H₈

^b C₄: n-C₄H₁₀, i-C₄H₁₀

^c C sum: The sum of C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃, C₄ and CO selectivity

③ CH₄/CO₂ 비의 영향

도입기체의 유량변화에 따른 메탄과 이산화탄소의 전화율 및 선택도의 변화를 관찰했다. 앞 실험과는 다르게 도입되는 반응기체의 유량을 30ml/min으로 고정시키고, 메탄/이산화탄소의 유량만 0.5에서 4까지 변화시켜 관찰했다. 인가전력과 주파수도 전 실험과 동일하게 130W 20kHz로 고정시켰다. 전화율과 수율에 대한 결과가 그림 3-95와 그림 3-96에 나와 있다. 메탄의 유량비가 증가할 경우 전화율은 64%에서 40.4%로 크게 감소하였다. 반면 이산화탄소는 유량비가 증가할 경우 조금 증가하다가 감소하는 경향을 보였다. 수소의 수율에 있어서 25.82%로부터 33.81%로 증가하였고, 반면 CO의 수율은 30.08%에서 7.32%로 크게 감소하였다. 이는 메탄에 비하여 이산화탄소는 플라즈마 영역을 통과하면서 일산화탄소로 해리되었다가 산소원자와 재결합하는 역반응이 일어나기 때문으로 생각된다. 그 밖에 표 3-30에 CH₄/CO₂에 대한 유량비 변화에 따른 탄화수소의 선택도와 합성가스의 수율변화를 나타내었다. 실험결과 메탄과 이산화탄소의 유량이 변화면 H₂/CO의 생성비율도 0.86에서 4.62로 크게 변화함을 확인 할 수 있었다. 반면 C₂ - C₄인 탄화수소의 선택도에 있어서 도입되는 메탄의 유량비가 증가할 경우 C₂는 5.24%에서 17.98%로 크게 증가하였다. 이를 통해 도입되는 메탄 기체의 양은 H₂/CO에 대한 큰 변화와 함께 C₂와 같은 탄화수소를 보다 많이 생성시킬 수 있다는 결론을 얻을 수 있었다. 이와는 반대로 도입되는 메탄 기체의 양 감소시킬 경우, H₂/CO의 생성비가 메탄을 합성에 유리한 1에 접근한다는 결론을 얻었다.

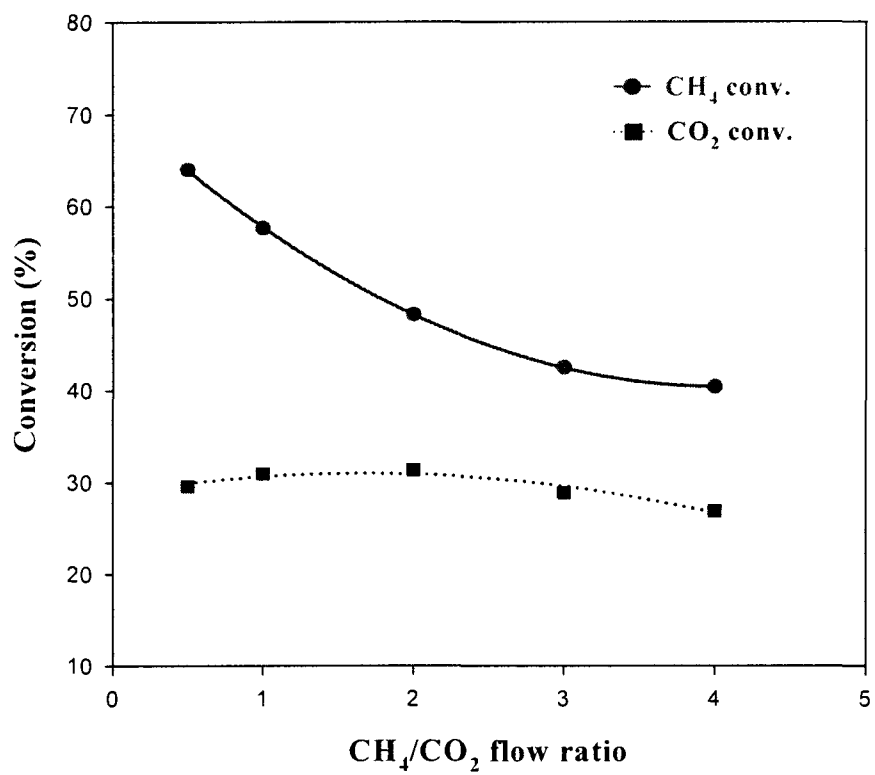


그림 3-95. Influence of the mixing ratio on CO₂ reforming of methane

(without catalyst; Pressure, 1bar; flow rate, 30ml/min; CH₄/CO₂ in the feed, 1)

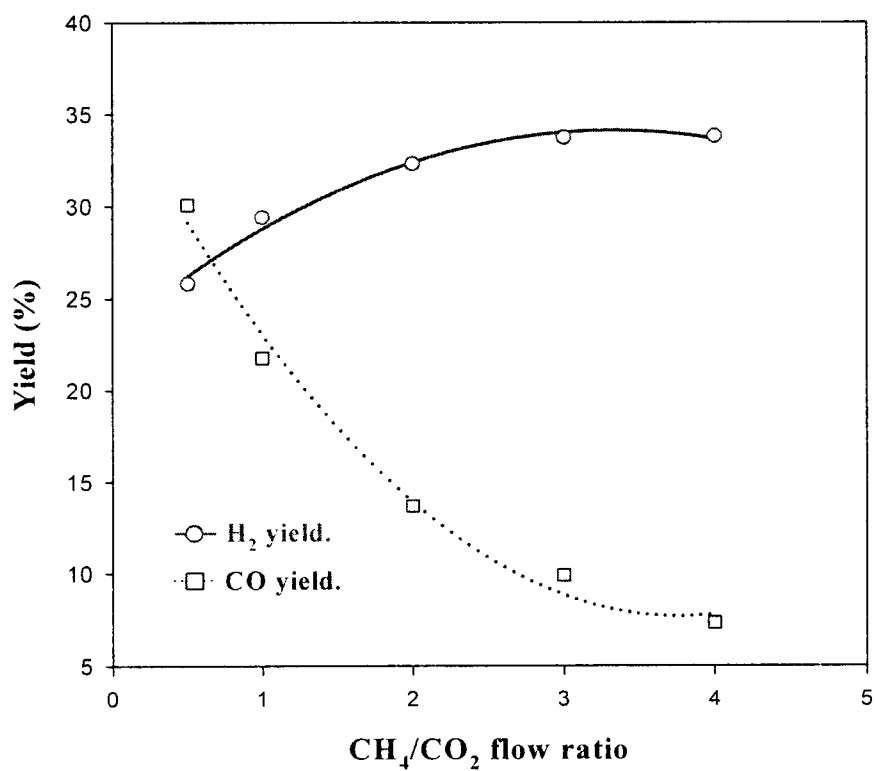


그림 3-96. Influence of the mixing ratio on product yield

(without catalyst; Pressure, 1bar; flow rate, 30ml/min; CH₄/CO₂ in the feed, 1)

표 3-30. Effect of CH₄/CO₂ ratio on product selectivities and H₂/CO ratio
; without catalyst

CH ₄ /CO ₂	H ₂ /CO ratio	Selectivity (%)						C sum ^c
		CO	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ ^a	C ₄ ^b	
0.5	0.86	73.85	0.23	0.17	4.84	2.91	1.45	83.44
yield(%)			0.05	0.03	0.99	0.40	0.15	
1	1.35	49.17	0.49	0.35	8.86	5.53	2.99	67.39
yield(%)			0.11	0.08	1.96	0.82	0.33	
2	2.36	32.21	0.81	0.63	11.56	7.69	4.33	57.24
yield(%)			0.17	0.13	2.46	1.09	0.46	
3	3.41	25.47	1.27	0.95	13.79	9.41	5.72	56.61
yield(%)			0.25	0.18	2.68	1.22	0.56	
4	4.62	19.50	1.60	1.42	14.96	10.21	6.21	53.90
yield(%)			0.30	0.27	2.81	1.28	0.58	

^a C₃: C₃H₄, C₃H₆, C₃H₈

^b C₄: n-C₄H₁₀, i-C₄H₁₀

^c C sum: The sum of C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃, C₄ and CO selectivity

④ 온도 측정

본 실험은 상압 상태에서 CH₄와 CO₂의 총유량을 30ml/min으로 고정하고, CH₄과 CO₂의 몰 비를 1로 했을 때, 인가전력 변화에 따른 반응기내의 bulk 기체 온도를 측정하였다. 플라즈마는 전기적인 특성을 가지고 있으므로, 전류가 통할 수 있는 thermocouple을 이용하는 대신 알코올 온도계를 이용하였다. 알코올 온도계를 DBD 반응기 하단에 수직 방향으로 설치하여 플라즈마가 발생하는 영역에 최대한 가깝게 위치시켰다. DBD 반응기에 공급되는 공급가스의 전력 증가에 따른 온도의 변화를 관찰했다. 본 실험에 사용된 알코올 온도계는 THOMAS SCIENTIFIC사에서 제조된 것으로, 673K까지 측정가능하다. 본 온도계의 측정 오차 범위는 -5에서 +5이다. 실험을 실시하기 이전 온도는 293K으로 설정하였다. 그림 3-97을 보면, DBD 내부의 온도는 인가전압이 증가함에 따라 증가함을 확인할 수 있었다. 이 실험의 결과로 인가전압이 최대인 130W일 때, 반응기체의 온도는 대략 340K으로써 cold 플라즈마임을 확인할 수 있었다. 반응기내의 온도 상승은 반응에 참여하는 전자와 라디칼에 의한 것으로 생각된다.

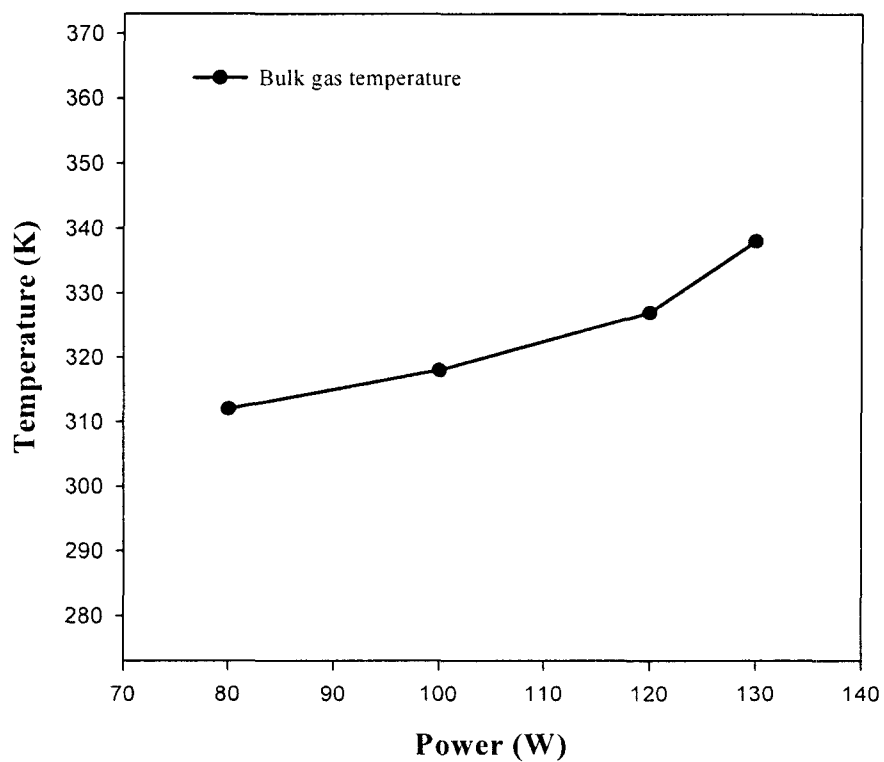


그림 3-97. Influence of the input power of bulk gas temperature on CO₂ reforming of CH₄

(without catalyst; Pressure, 1bar; flow rate, 30ml/min; CH₄/CO₂ in the feed, 1)

(나) 촉매를 사용한 경우의 CO₂ 개질반응

① 금속촉매의 Screening test

본 실험에서는 이산화탄소 메탄 전환반응에 대한 금속 담지 촉매의 반응 활성도 및 그에 따른 선택성의 차이를 비교해 보았다. 촉매로서 5wt%의 Ni/Al₂O₃, 5wt%의 Fe/Al₂O₃, 5wt%의 Co/Al₂O₃ 및 5wt%의 Cu/Al₂O₃이 사용되었다. γ-Al₂O₃ 지지체에 금속 산화물 담지는 초기 함침법으로 제조하였다. 모두 동일한 방법으로 제작하였고, 제작방법은 앞에서 설명한 방법을 따랐다. 제작된 촉매들은 모두 플라즈마가 발생하는 동일한 영역에 위치시켰다. 반응기 내에서 충전된 촉매의 양도 1g로 동일시하였다. 총유량을 30ml/min로 고정하였고, CH₄/CO₂의 몰 비는 1로 하여 실험하였다. 본 실험에서 주파수는 20 kHz로, 인가전압은 130W로 각각 설정하였다. 그림 3-98는 금속 담지 산화물 촉매가 CH₄ 전환반응에 끼치는 효과를 보여 준다. Ni/Al₂O₃ 촉매를 첨가하였을 때, CH₄ 전환율이 가장 높았으며 반응성도 좋게 나타났다. 촉매반응이 CH₄ 향상을 일으킨 원인으로 보여 진다. Ni 금속에 대한 메탄 분자와 이산화탄소 분자의 흡착 및 반응이 어느 정도 영향을 준 것으로 예상하고 있다. 이는 앞에서 언급한 Ni금속 촉매의 반응 기작과 큰 연관성이 있는 것으로 보고 있다. 하지만, 아직까지는 플라즈마 내에서 발생하는 촉매 반응에 대한 보다 정확하게 규명된 반응 기작이 밝혀져 있지 않은 만큼 그 변화하는 특성과 보다 정확한 반응 기작을 연구할 필요가 있다.

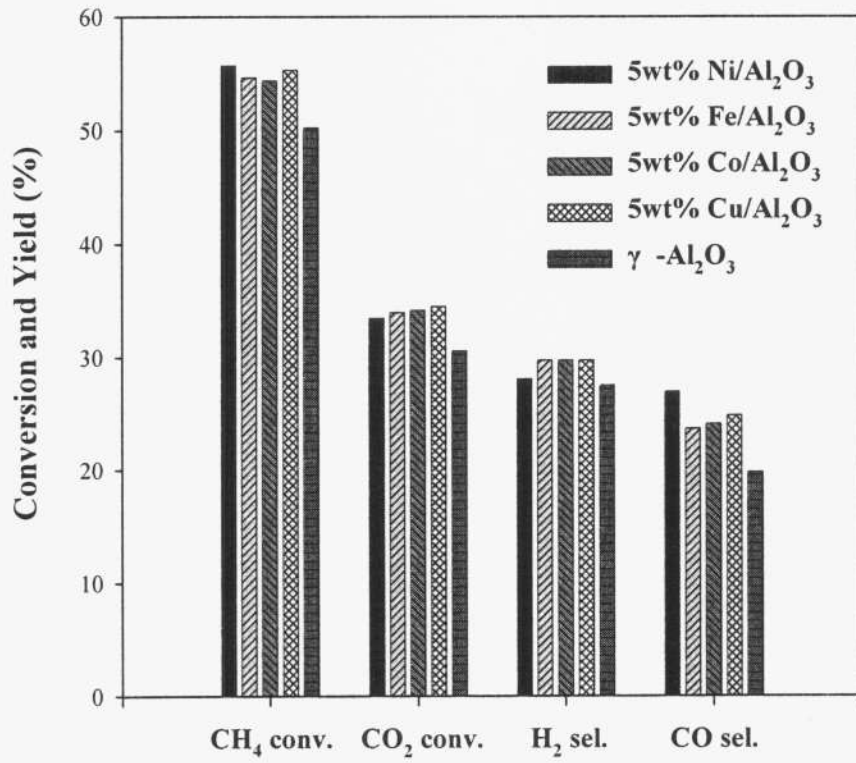


그림 3-98. Characteristics of 5wt%metal/Al₂O₃ catalyst on CO₂ reforming of methane

(Pressure, 1bar; flow rate, 30ml/min; CH₄/CO₂ in the feed, 1)

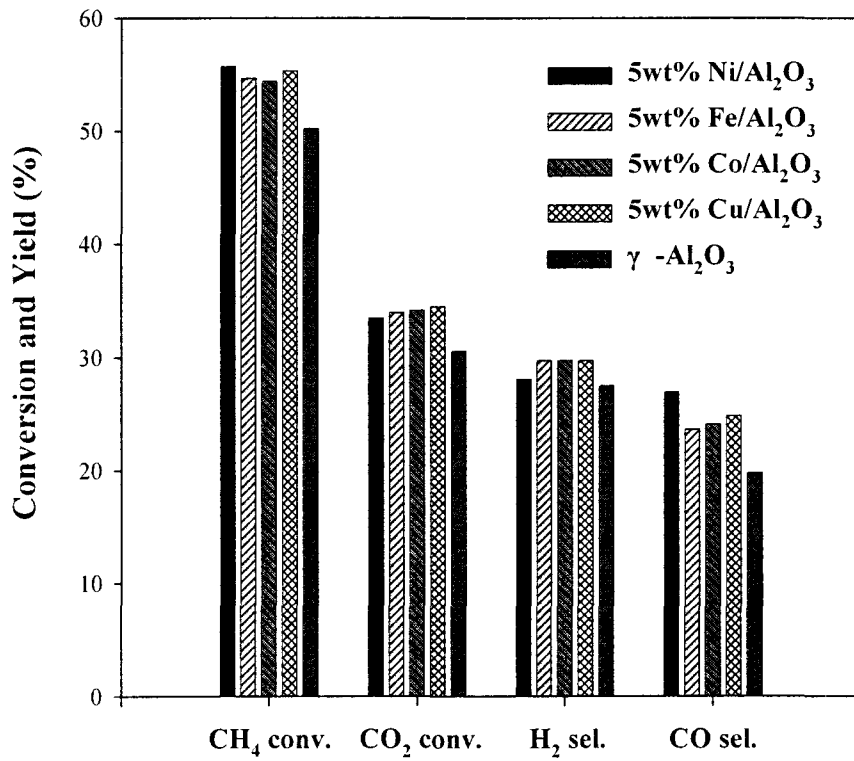


그림 3-98. Characteristics of 5wt%metal/Al₂O₃ catalyst on CO₂ reforming of methane

(Pressure, 1bar; flow rate, 30ml/min; CH₄/CO₂ in the feed, 1)

② 금속산화물 촉매의 screening test

앞의 실험 결과를 토대로 Ni 금속 산화물 촉매의 활성도를 높이고자 또 다른 금속을 혼합하여 산화물 촉매를 만들어 보았다. 본 실험의 연구결과를 토대로 금속 산화물 촉매에 있어서 Ni-metaloxide 촉매는 순수 Ni/Al₂O₃ 촉매 보다 반응 활성이 떨어진다는 결론을 얻을 수 있었다. 실험에서 Ni-MnO/Al₂O₃, Ni-ZnO/Al₂O₃, Ni-CeO/Al₂O₃, Ni-Co/Al₂O₃ 등의 다양한 촉매를 초기 함침법을 이용하여 앞에서 언급한 동일한 방법으로 촉매를 제작하였다. 그림 3-99는 두 가지 금속산화물 촉매에 대한 메탄과 이산화탄소의 전화율 변화를 보여주고 있다. Ni-metal catalyst는 Ni/Al₂O₃ 보다 합성가스의 생성이 저조한 것은 명백하므로(그림 3-100 참조), 본 실험에서는 Ni/Al₂O₃ 촉매에 초점을 맞추어 연구를 진행하였다.

③ Ni 함량과 소성온도의 영향

Ni 금속의 담지량 변화에 따른 전화율 변화에 대해 관찰해 보았다. Ni 금속의 담지량을 2wt%에서부터 10wt%까지 변화를 주어 동일한 촉매 제조 방법으로 제조하였다. 모든 실험조건은 앞의 실험 조건과 동일하게 하여 실험하였다. 실험결과는 표 3-31에 보여준 바와 같다. 금속 담지량 변화에 따른 CH₄과 CO₂의 전화율 변화는 큰 차이가 나지 않았다. 플라즈마에 내 5wt%로 담지시킨 Ni/Al₂O₃ 촉매를 사용할 경우, 합성가스와 C2-C4 탄화수소는 가장 높은 선택성을 보여줬다. 하지만, 다른 Ni 금속의 담지량에 비해 선택성에 차이가 크게 나지 않았다. 본 실험을 통하여, 니켈의 담지량의 변화는 전화율이나 생성물의 distribution에 별로 영향을 주지 않는 것을 알 수 있었다. 아울러, 전화율과 생성물질의 선택성에 소성온도가 끼치는 영향이 더 큼을 확인할 수 있었다. 표 3-31은 소성 온도 변화에 따른 전화율과 수율 변화도 함께 보여주고 있다. 소성 온도가 높을수록 CH₄과 CO₂의 전화율이 증가하는 것이 확인되었다. 촉매가 973K의 온도에서 소성 되었을 때, CH₄ 및 CO₂의 전화율과 합성가스의 선택성이 가장 높은 수치로 나타났다. 따라서 본 실험의 결과를 토대로 5wt% Ni/Al₂O₃ 촉매를 선정하게 되었고, 또한 소성온도는 973K로 결정하였다.

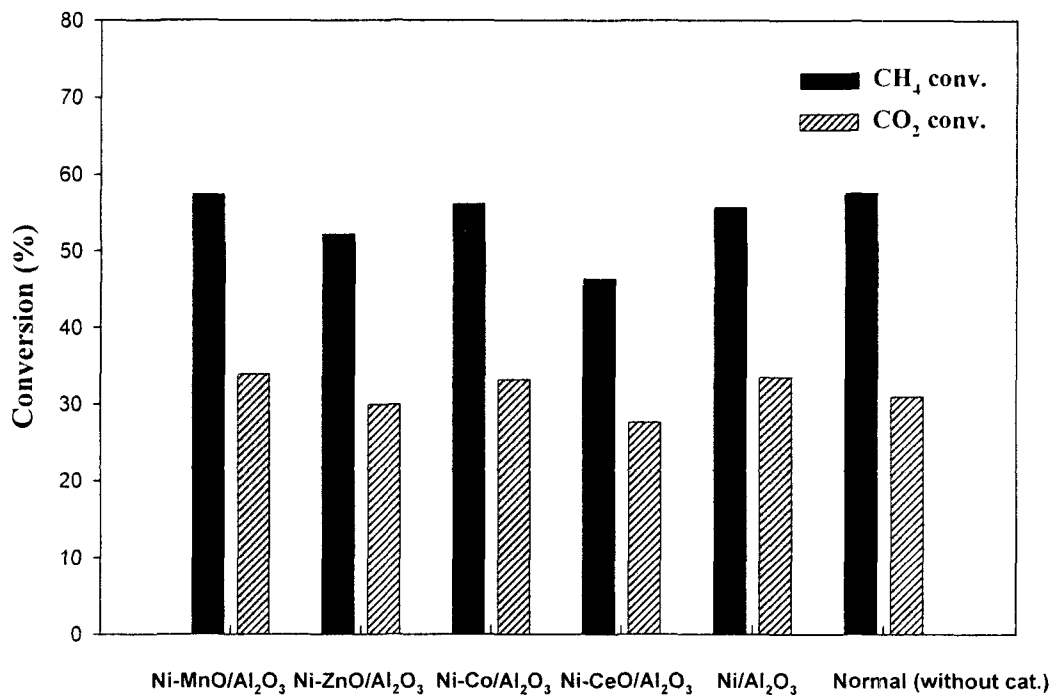


그림 3-99. Characteristics of bimetal/Al₂O₃ catalyst on CO₂ reforming of methane

(Pressure, 1bar; flow rate, 30ml/min; CH₄/CO₂ in the feed, 1)

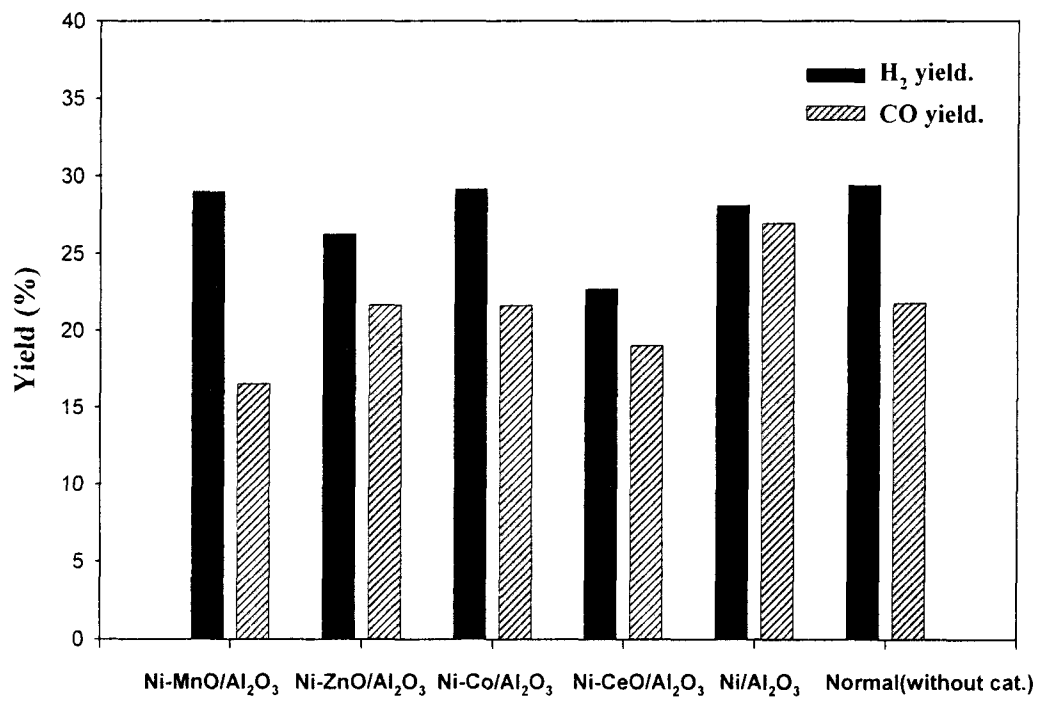


그림 3-100. Characteristics of bimetal/Al₂O₃ catalyst on syngas yield
(Pressure, 1bar; flow rate, 30ml/min; CH₄/CO₂ in the feed, 1)

표 3-31. Effect of Ni contents and calcination temperature

Calcination temp(K)	CH ₄ conversion(%)				CO ₂ conversion(%)			
	Metal contents				Metal contents			
	2wt%	5wt%	7wt%	10wt%	2wt%	5wt%	7wt%	10wt%
773	45.0	49.6	40.8	33.9	33.0	35.3	30.7	26.9
873	49.2	55.3	47.6	57.2	35.1	38.8	33.8	40.4
973	55.4	55.7	55.5	55.2	32.7	33.5	32.6	32.7

Calcination temp(K)	H ₂ yield(%)				CO yield(%)			
	Metal contents				Metal contents			
	2wt%	5wt%	7wt%	10wt%	2wt%	5wt%	7wt%	10wt%
773	20.5	22.5	17.5	14.8	16.5	17.5	13.3	11.4
873	23.3	25.8	22.0	26.1	17.6	20.1	17.0	20.4
973	28.2	28.1	28.9	28.5	26.5	27.0	27.9	26.8

(with Ni/Al₂O₃ catalyst, 1g; Pressure, 1bar; flow rate, 30ml/min;
CH₄/CO₂ in the feed, 1; plasma input power, 130W)

④ 반응기 내 촉매 위치의 영향

상온, 상압 플라즈마 반응기내에 주입된 5wt% Ni/Al₂O₃ 촉매의 위치변화에 따른 전화율과 수율 변화를 조사하였다. 본 실험의 구성은 그림 3-101에 나타내었다. 주파수와 인가전력은 각각 20kHz와 130W로 전과 동일하게 설정되었다. 그림 3-102는 DBD 반응기의 촉매위치에 따른 차이를 보여주고 있다. 위 그림에 따르면, CH₄와 CO₂의 전화율은 반응기의 중앙이나 하단부에 위치했을 때 가장 높은 활성을 갖는다는 결론을 얻을 수 있다. 이는 활성화된 전자가 플라즈마 영역 내에서 생성되고, 이러한 생성된 전자들이 메틸 라디칼(methyl radical), CO 라디칼(CO radical)을 형성시켜 고온의 온도와 함께 촉매 표면에서 어떤 영향을 끼치는 것으로 생각되어진다. 또한 반응기 내의 온도변화도 촉매의 활성변화를 줄 수 있다. 이와 같은 촉매 위치에 따른 활성변화는 높은 에너지를 갖는 라디칼들과 전자에 의해 촉매 표면에 직접적인 영향을 줄 것으로 판단하고 있다. 게다가 CO 및 H₂의 수율 역시 type 2와 type 3에서 증가하는 것으로 나타났다. 즉, 상압 배리어 방전에서 촉매는 플라즈마 영역에 위치할 경우 하단에 위치할수록 보다 유리한 것으로 조사되었다. 이는 플라즈마 인가전력을 변화시켰을 경우에도 동일하게 나타났다. 아울러, 앞의 표 3-28과 뒤의 표 3-32의 비교를 통하여, CO의 선택성은 Ni/Al₂O₃ 촉매가 들어 있는 DBD 반응기에서 증가함을 확인할 수 있었다. 본 실험의 결과를 통해 Ni/Al₂O₃가 촉매로서 플라즈마 하단에 위치할 경우 가장 높은 활성을 보여줬으며, 인가전력의 변화에도 불구하고 CO의 높은 선택성과 높은 수율을 보여줬다. 과거 Kado 등이 위와 유사한 실험을 수행하여 발표한 연구가 있다.

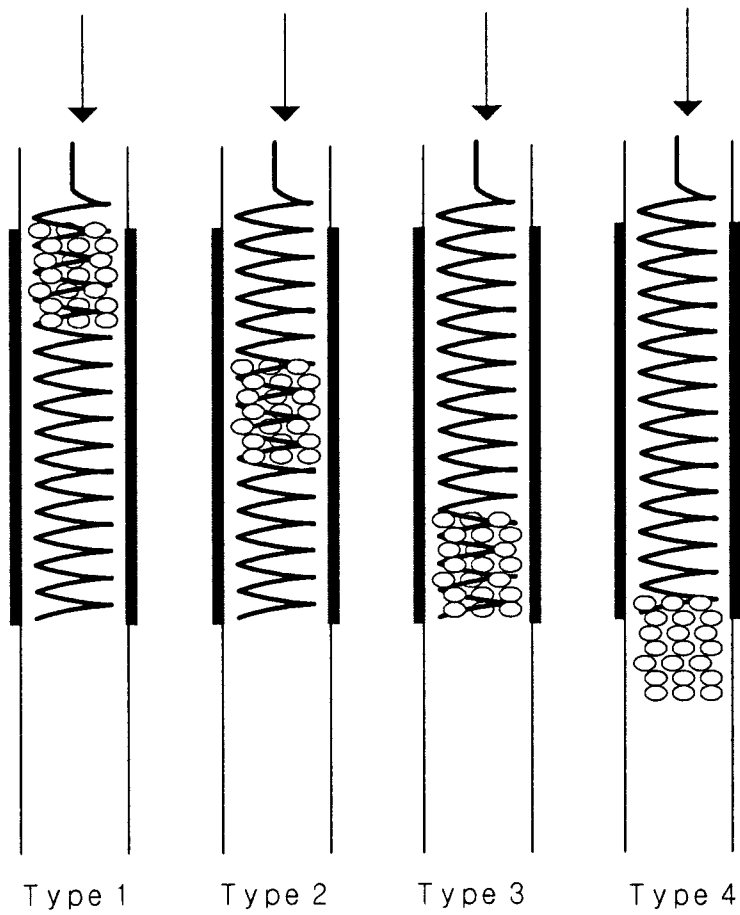


그림 3-101. The schematic diagram of Ni/Al₂O₃ catalyst according to the different location of plasma reactor

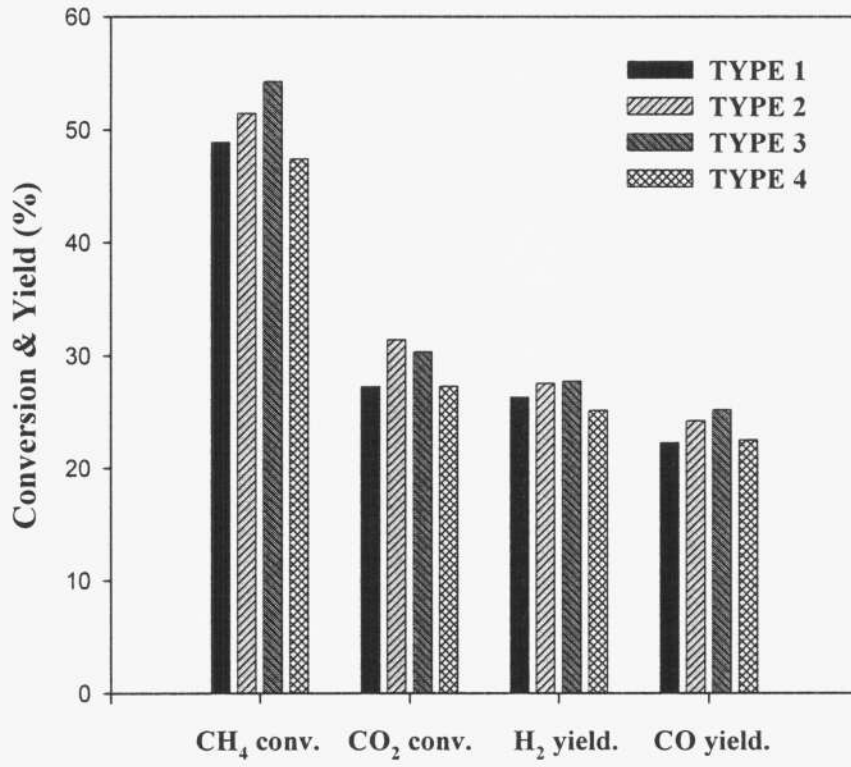


그림 3-102. Influence of different location of Ni/Al₂O₃ catalyst on CO₂ reforming of CH₄

(Pressure, 1bar; flow rate, 30ml/min; CH₄/CO₂ in the feed, 1)

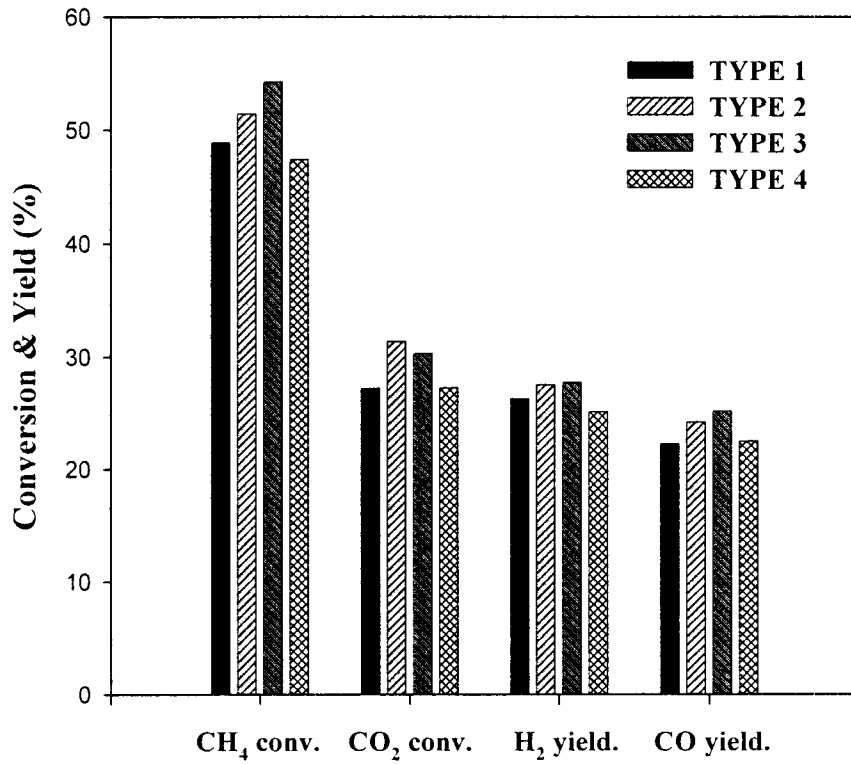


그림 3-102. Influence of different location of Ni/Al₂O₃ catalyst on CO₂ reforming of CH₄

(Pressure, 1bar; flow rate, 30ml/min; CH₄/CO₂ in the feed, 1)

표 3-32. Comparison of the syngas formation over Ni/Al₂O₃ catalyst

	Power (W)	conversion (%)		CO selectivity(%)	H ₂ /CO ratio	C sum
		CH ₄	CO ₂			
	80	39.35	21.14	60.74	1.14	88.48
with	100	48.32	25.44	64.57	1.07	90.25
Ni/Al ₂ O ₃	120	54.27	30.35	63.76	1.07	87.82
(type3)	130	56.39	30.27	64.02	1.07	88.15

(Pressure, 1bar; reactor wall temp, 298~338K; catalyst amount, 1g; CH₄/CO₂ ratio in feed, 1/1; total gas feed flow, 30ml/min)

⑤ 체류시간의 영향

반응기 내에서의 메탄에 대한 CO₂개질반응의 체류시간을 동일하게 변화시켜 봤을 경우에 대해 생각해 봤다. 인가전력과 주파수는 각각 130W 그리고 20kHz로 설정하였다. 그림 3-103는 4 type의 반응기를 도시한다. 촉매가 플라즈마 반응기 내에 위치할 경우 그에 따른 반응기 내의 부피가 감소하게 되고, 이에 따라 도입되는 기체의 유량이 변하게 된다. 따라서 유량변화에 대한 보정했을 경우 동일한 체류시간을 가질 때 반응의 전화율과 수율의 변화가 있는지 관찰해 보았다. 반응에 이용된 반응기들의 차이점은 다음과 같이 하였다. Type 1과 type 2의 차이는 내부전극 중앙에 외경 3mm의 유리관(quartz rod)을 삽입하였는지에 따라 구별되며, type 1와 type 3은 전극 내부에 촉매로 채웠는지에 따라 구별된다. type 4의 반응기는 위 type 2와 type 3 반응기의 특징을 조합시켜 구성하였다. 반응기 내부의 크기가 감소할 경우, 도입되는 기체의 유량을 감소시키면 동일한 체류시간을 유지할 수 있다. 플라즈마 영역을 통과하는 기체들의 체류시간을 일정하게 유지하기 위해서, 도입 기체의 총 유량을 type 1, type2, type3, type4별로 각각 30ml/min, 22.4ml/min, 17ml/min 및 12.4ml/min로 맞추어 주었다. 서로 다른 4가지 type의 반응기에서 도입 기체의 체류시간은 모두 11.2sec로 계산되었다. 그림 3-104의 결과로, 동일한 체류시간에서 메탄과 이산화탄소의 전화율은 type4로 갈수록 증가하였고, 합성가스의 수율도 증가하였다. 이는 기존 반응기에서 무용부피가(dead volume's exclusion) 존재하기 때문으로 생각된다. 내부 전극의 중앙부에는 무용부피가 존재하는데, 이 때문에 공급 가스의 일부가 플라즈마 영역을 거치지 않고 그냥 통과하기 때문으로 생각된다.

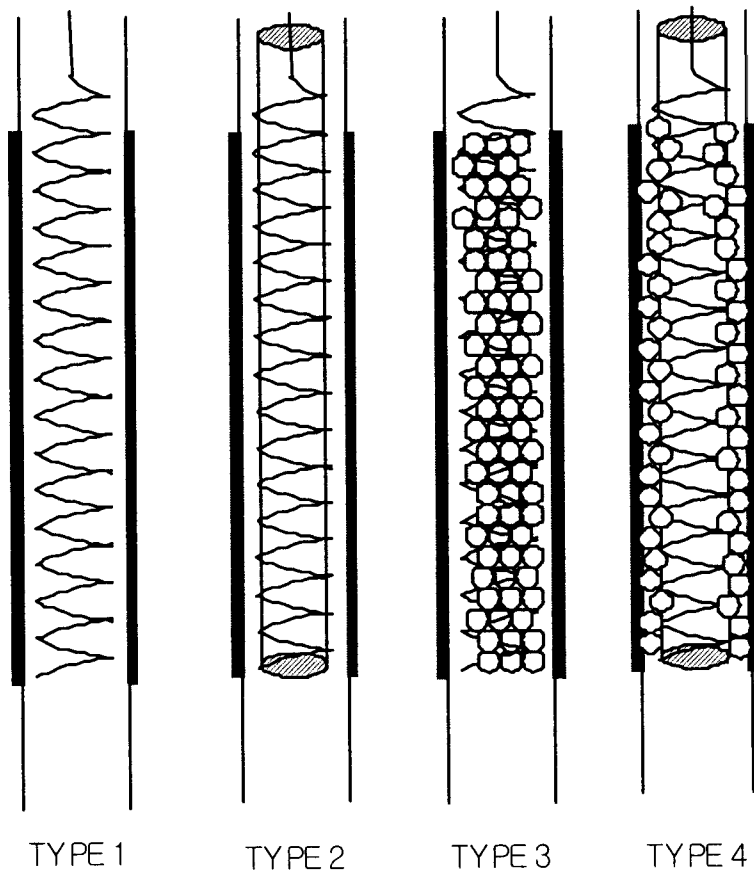


그림 3-103. The schematic diagram of different DBD reactor setting

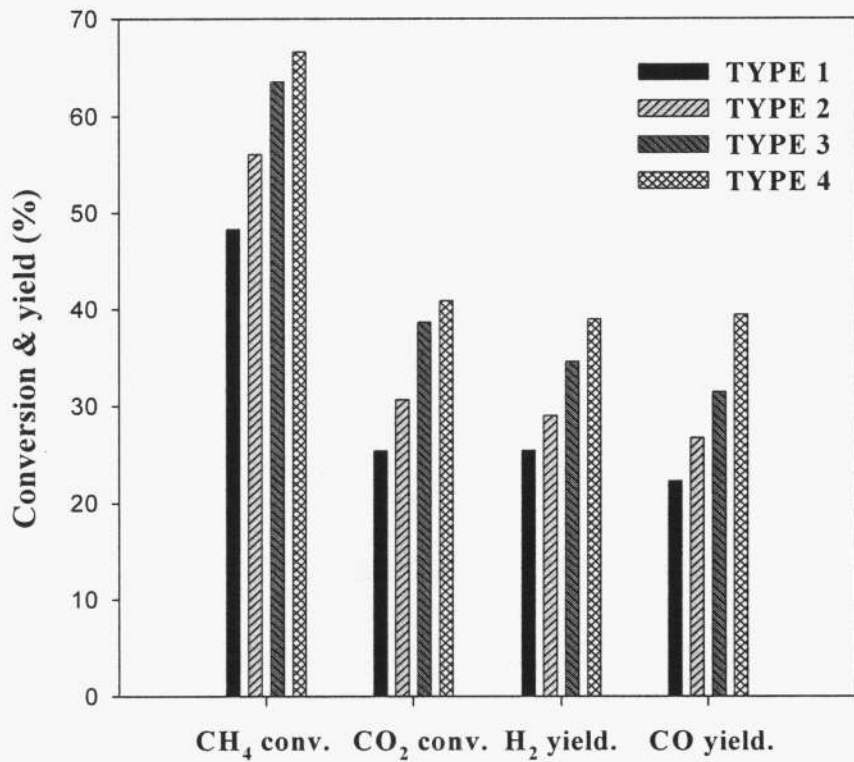


그림 3-104. Influence of dead volume at the same residence time in the plasma reactor

(Pressure, 1bar; flow rate, 30ml/min; CH₄/CO₂ in the feed, 1)

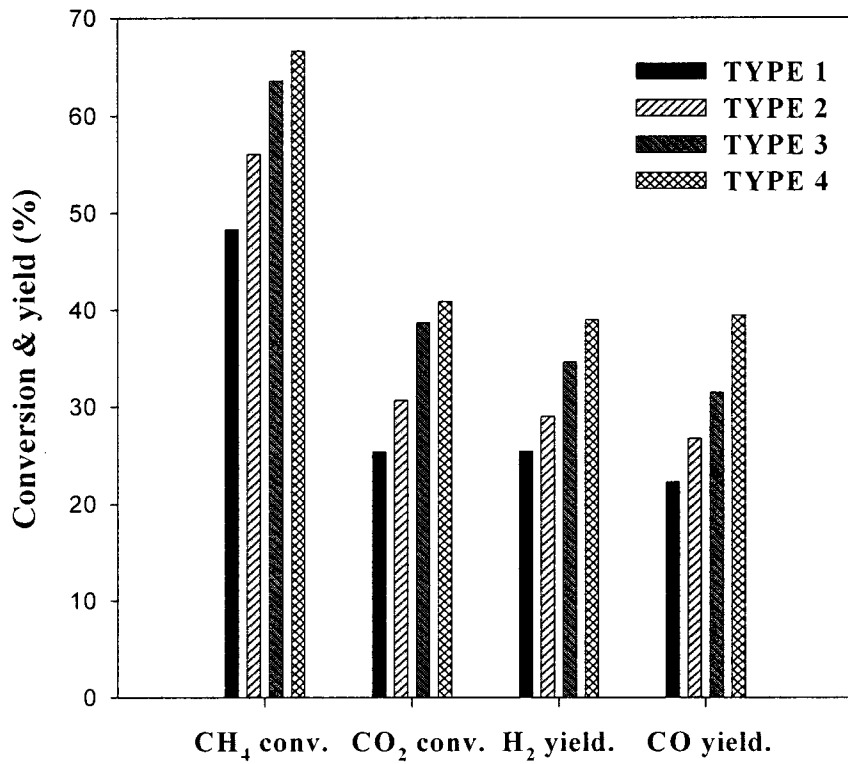


그림 3-104. Influence of dead volume at the same residence time in the plasma reactor

(Pressure, 1bar; flow rate, 30ml/min; CH₄/CO₂ in the feed, 1)

(다) 촉매의 가열을 이용한 CO₂ 개질반응

① 가열의 효과

지금까지의 플라즈마 촉매 반응은 상온인 플라즈마 상태에서 수행하였다. 인가전력을 높여도 340K 이상의 온도를 얻을 수 없었다. Ni/Al₂O₃ 촉매를 기존의 상온, 상압 플라즈마에 이용할 경우 CO의 선택성이나 수율변화를 관찰 할 수 있었지만, 순수 촉매 반응과 같은 높은 선택성을 얻을 수 없었다. 이는 플라즈마가 가지는 한계였고, 특정 생성물에 대한 선택성의 감소는 크게 제어하기 힘들었다. 따라서 촉매에 또 다른 에너지를 인가하여 촉매의 활성을 높여볼 필요가 있었다. 촉매를 사용하지 않을 경우 이산화탄소 메탄 전환반응에서 생성되는 생성물은 합성가스, 탄화수소, 물, 메탄올과 같은 액체, 및 탄소 필름이 형성된다. 즉, 다양한 부반응물이 생성되는 한계가 존재했다. 이런 한계를 조금이나 극복할 수 있는 방법은 촉매에 활성을 부여해서 부 생성물을 줄이는 방법이 있다. 따라서, 본 실험에서는 반응기에 열에너지를 추가적으로 공급해서 촉매의 활성을 높이고자 실험하였다. 열과 촉매만을 사용하는 전통적인 공정에 플라즈마를 도입하여 응용실험을 수행했다. 본 실험은 그림 3-105에 보여준 바와 같이 진행되었다.

플라즈마 에너지와 열 에너지가 촉매가 채워져 있는 영역에 동시에 공급되어질 때, 특정 온도 이상에서 아주 좋은 결과를 얻었다. 이때까지의 실험과는 다르게 플라즈마 인가전력을 80W로 낮춰 실험을 수행하였다. 기존의 실험과 동일하게 130W를 인가해 줄 경우 반응기에 구멍이 생기는 현상이 발생하였다. 따라서 보다 안전한 에너지 공급이 필요했고, 80W에서 플라즈마가 비교적 안정하게 발생하였다. 따라서 플라즈마 인가전력을 80W로 고정된 상태에서 Heater의 온도를 서서히 올려주면서 실험하였고, 이 경우 473K까지는 전화율 변화가 크게 나타나지 않았다. 하지만, 온도가 573K일 때 메탄과 이산화탄소의 급격한 전화율의 변화를 관찰 할 수 있었다. 그림 3-106 및 그림 3-107은 이 실험에 대한 전화율의 변화를 보여 주고 있는데, 인가 전압이 80W이고 heater의 온도가 573K인 조건에서는, CH₄의 전화율은 97.45%였으며 CO₂의 전화율은 100%로 나왔다. 또한 H₂의 선택도는 100%였으며, CO는 96.92%를 보였다.

이어서, 동일한 촉매를 이용하여 플라즈마를 인가하지 않은 조건에서 순수 온도 상승에 따른 촉매의 활성 변화를 관찰하였다. 그 결과는 그림 3-108 및 그림 3-109에 보여진 바와 같이 나타났다. 이 실험에서, heater의 온도가 1073K 이상일 때, CH₄ 전화율이 98%가 나왔고, 또한 CO₂ 전화율이 100%였다. 앞서 기술한 두 개의 실험을 비교해 볼 때, 동일한 전화율을 얻기 위해서 플라즈마를 사용하지 않을 때 보다 플라즈마를 사용할 경우 500K 이란 온도를 낮출 수 있다는 결론을 얻었다. 그림 3-110 및 그림 3-111은 각각 실험 도중에 변화된 전압 및 전류의 값을 oscilloscope로 측정된 것이다. Heater의 공급 온도가 473K 이하였을 때, 전압 및 전류의 파형은 그림 3-110과 같았고, 573K 일 때는 그림 3-111과 같았다. 위와 같은 실험 결과가 도출된 이유에 대해 아직 명쾌하게 밝혀진 바는 없지만, 분명한 것은 Ni/Al₂O₃촉매는 573K인 온도에서 플라즈마의 80W라는 인가전력만으로 충분한 활성을 가질 수 있다는 결과를 얻었다.

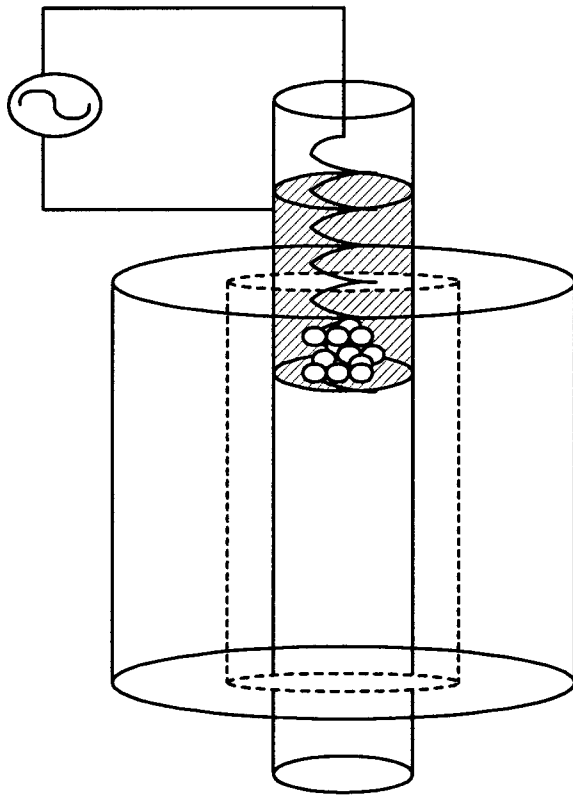


그림 3-105. The schematic diagram of the plasma-heat system

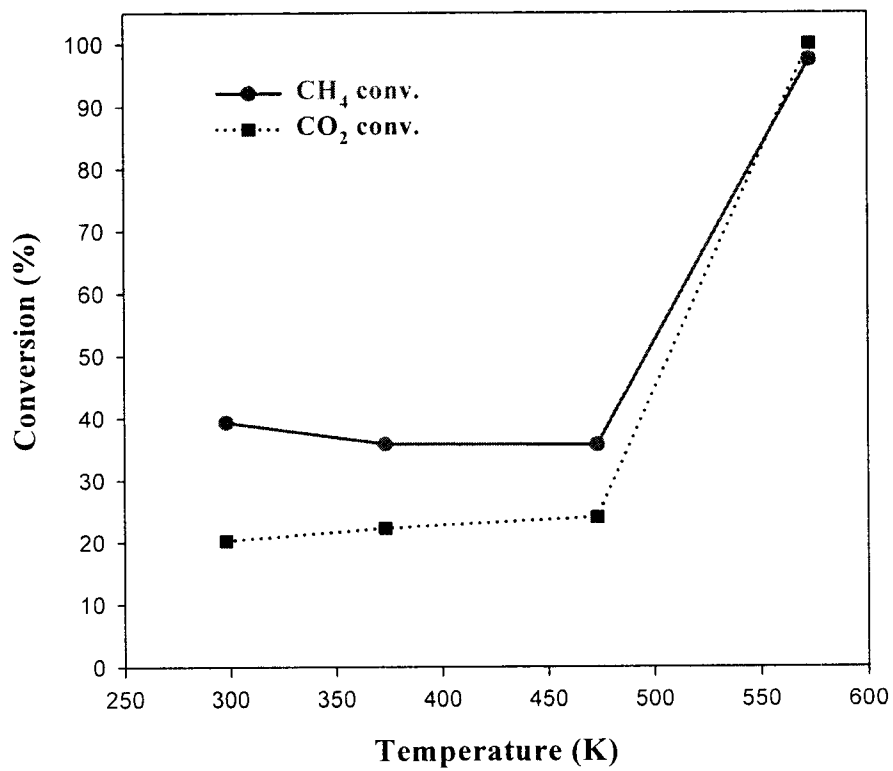


그림 3-106. Influence of the gas temperature over Ni/Al₂O₃ on CO₂ reforming of CH₄ conversion

(input power, 80W; Pressure, 1bar; flow rate, 30ml/min; CH₄/CO₂ in the feed, 1)

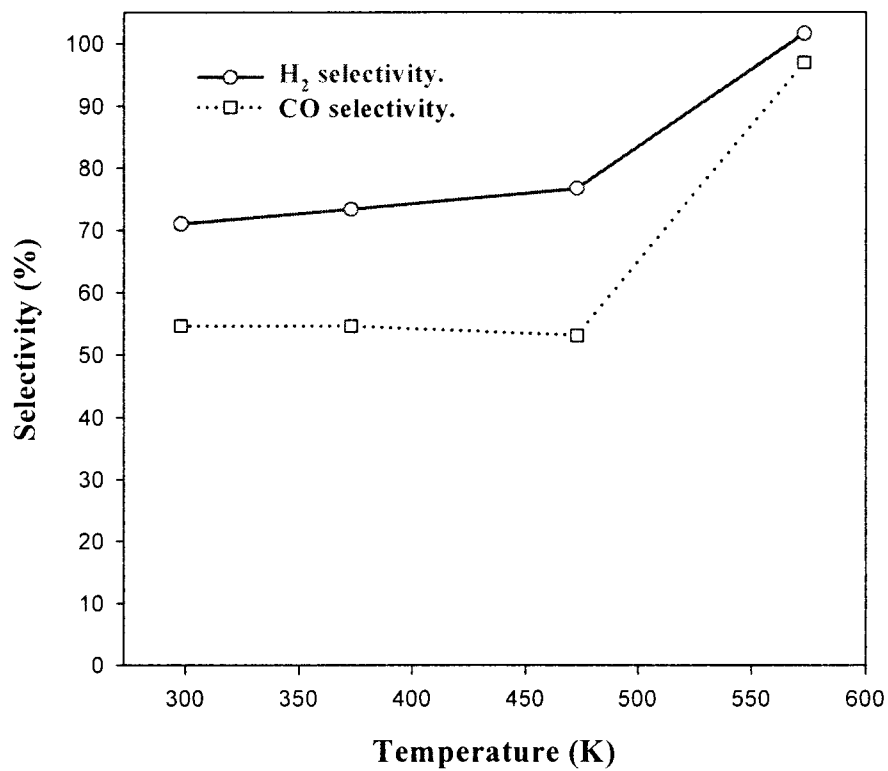


그림 3-107. Influence of the gas temperature over Ni/Al₂O₃ on syngas yield

(input power, 80W; Pressure, 1bar; flow rate, 30ml/min; CH₄/CO₂ in the feed, 1)

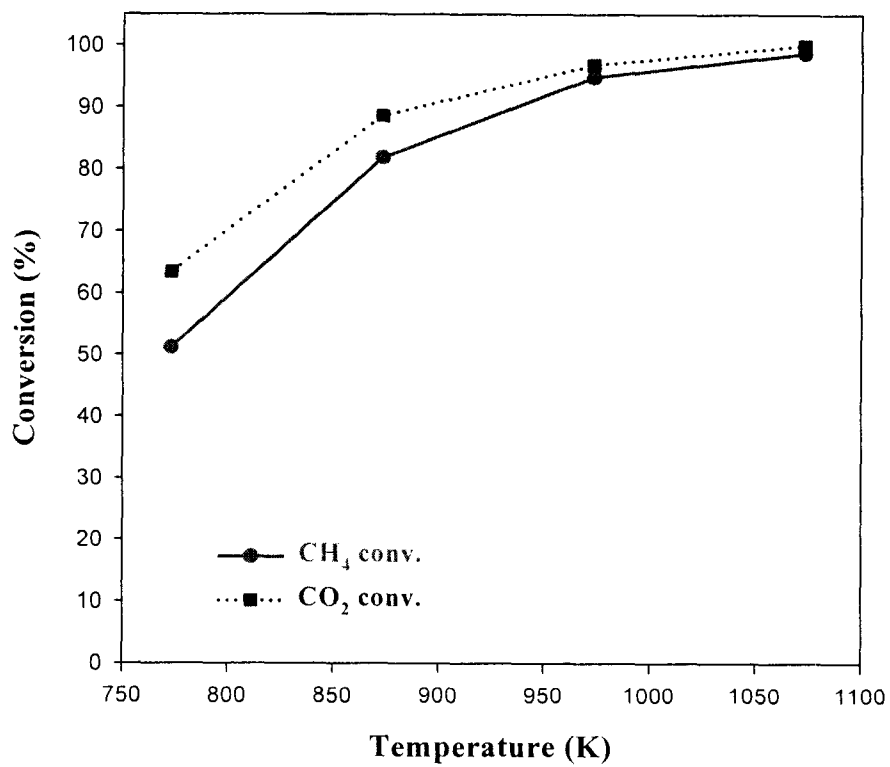


그림 3-108. Influence of the gas temperature over Ni/Al₂O₃ on CO₂ reforming of CH₄ conversion

(without plasma; Pressure, 1bar; flow rate, 30ml/min; CH₄/CO₂ in the feed, 1)

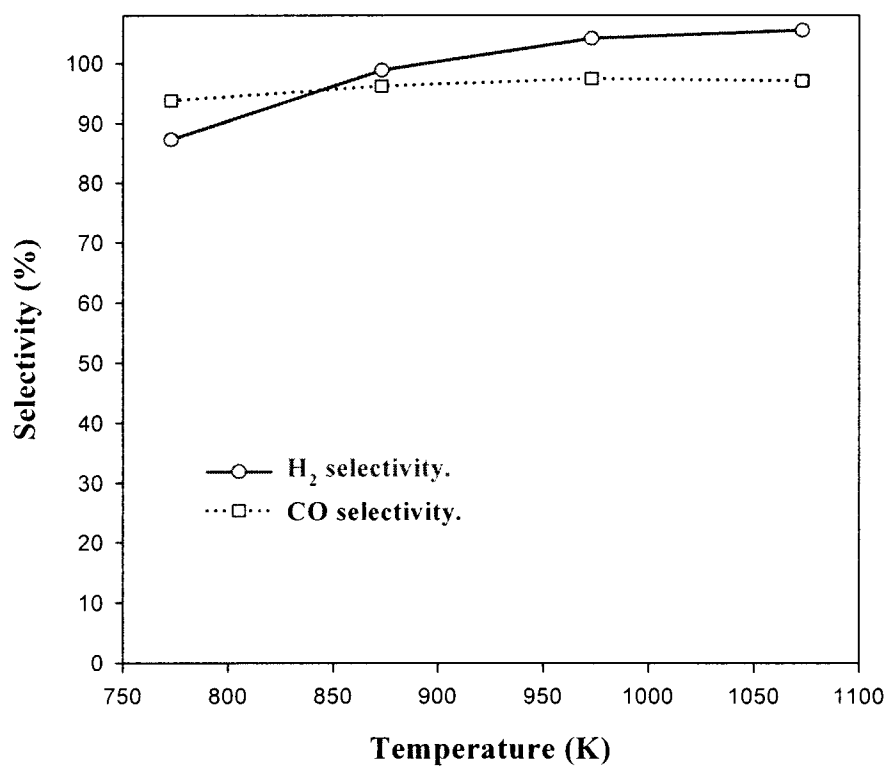


그림 3-109. Influence of the gas temperature over Ni/Al₂O₃ on syngas yield

(without plasma; Pressure, 1bar; flow rate, 30ml/min; CH₄/CO₂ in the feed, 1)

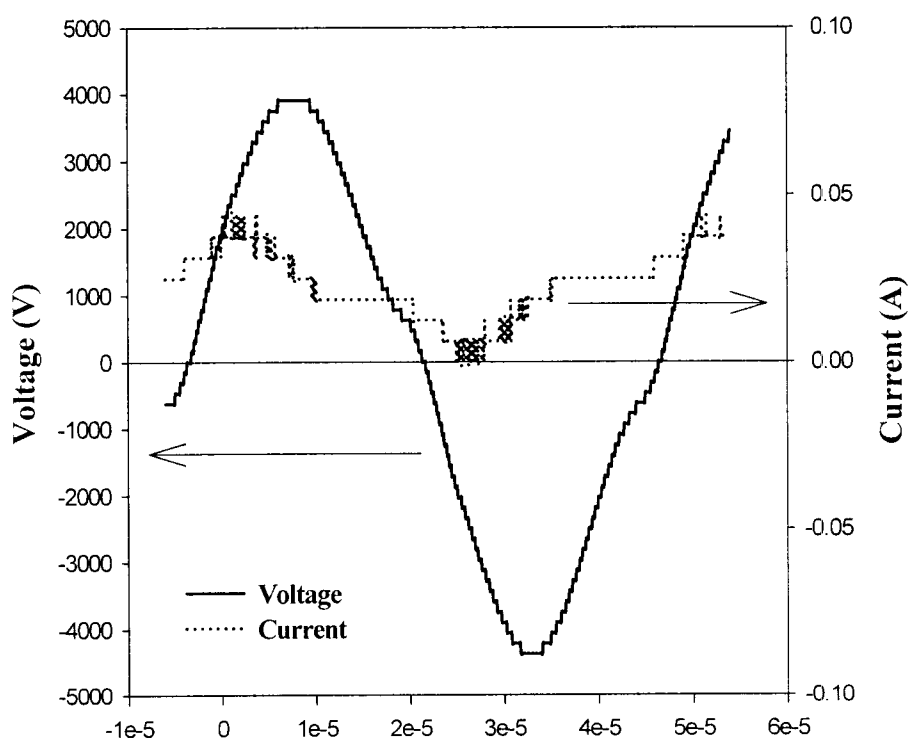


그림 3-110. Waveform of voltage and discharge current at 298K

(plasma input power, 80W; Pressure, 1bar; flow rate, 30ml/min; CH₄/CO₂ in the feed, 1)

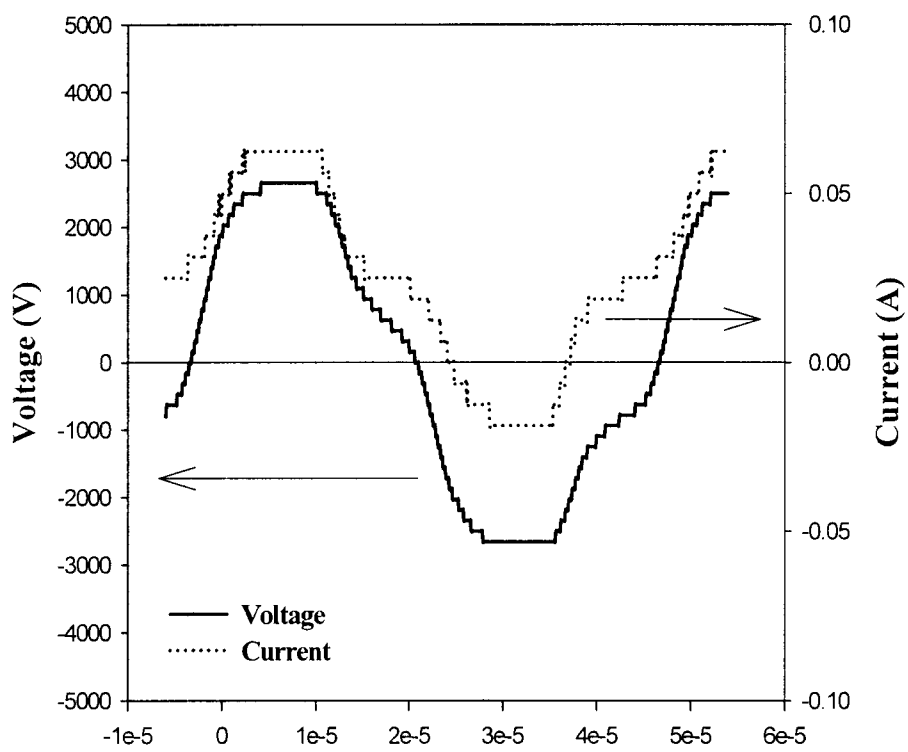


그림 3-111. Waveform of voltage and discharge current at 573K

(plasma input power, 80W; Pressure, 1bar; flow rate, 30ml/min; CH₄/CO₂ in the feed, 1)

② 온도변화에 따른 플라즈마 효과

본 실험은 앞의 실험과는 약간 다른 실험으로, 촉매 영역과 플라즈마 영역을 분리시켜서 실험하였다. 플라즈마에 의하여 깨진 반응물들이 촉매 영역을 거치면서 발생하는 변화를 관찰했다. 촉매 영역의 heater를 이용해 열을 따로 공급하였다. 플라즈마 인가전력은 앞의 실험과 동일하게 80W로 공급하였다.

이 실험의 경우도 촉매가 위치하는 부위에 따라 서로 다른 반응 기작이 일어남을 확인할 수 있었다. 촉매를 플라즈마 반응이 일어나는 영역과 인접한 하단부에 위치시킬 경우, 촉매는 heater에 의한 영향뿐만 아니라 플라즈마에 의해서 발생한 라디칼과 활성 전자들에 영향을 받게 된다. 반면, 촉매를 플라즈마 영역과 떨어진 영역에 위치시킬 경우 플라즈마에 의한 영향을 전혀 받을 수 없었고, 또한 이에 대한 결과도 다르게 나타났다.

본 실험의 구성은 그림 3-112에서 보여지는 바와 같다. 모든 생성물은 GC로 분석했으며, auto sampler에 의하여 동일한 양만큼 주입되었다. 본 실험의 결과는 그림 3-113 및 표 3-33에 도시하였다. 그림 3-112에서 보여진 바와 같이 메탄과 이산화탄소의 전화율은 773K에서 약간 감소하다가 873K에서부터 증가하였다. 본 연구에서 플라즈마를 인가하지 않을 경우 메탄과 이산화탄소 전화율은 673K에서 증가하였다. 촉매를 플라즈마 반응에 인접시켜서 반응한 이번 실험을 통해 플라즈마를 인가할 경우 모든 온도 영역에 걸쳐 메탄과 이산화탄소의 전화율이 증가함을 확인할 수 있었다. 특히, 973K 영역에서 CH_4 과 CO_2 의 전화율은 플라즈마를 인가하지 않을 경우보다 각각 37.32% 그리고 19.9% 증가하였다. 이번 실험을 통해, 활성화된 라디칼, 전자 및 플라즈마에 의해서 생성되는 열에너지가 촉매 표면의 반응 활성을 촉진시켜주는 것으로 관찰되고 있다. 표 3-32는 CO 및 catalytic DBD 반응 및 촉매 반응 내에서의 탄화수소(higher hydrocarbon)의 선택성의 변화를 보여주고 있다. Ni/ Al_2O_3 촉매를 사용할 경우 열에너지에 따른 생성물을 분석한 결과 메탄과 이산화탄소가 오직CO 와 H_2 로 전환되는 것으로 분석되었다. 이는 열장치에서 Ni/ Al_2O_3 촉매가 사용되었을 경우에, 생성되는 주요 물질이 합성가스(syngas)임을 보여주는 결과였다. Ni 금속산화물 촉매에 대한 기작은 앞에서 충분히 논의되었다. 일반적으로 촉매만 사용할 경우 일산화탄소의 선택성은 반응기 내의 온도가 증가할수록 함께 증가한다. 하지만, 플라즈마를 인가할 경우 부반응물이 생성되기 때문에 일산화탄소의 선택성이 감소하게 된다. 하지만 이번 실험 결과에서는 촉매영역의 온도가 873K이 되었을 때 메탄과 이산화 탄소의 전화율이 증가함과 동시에 부반응물이 발생하지 않음을 확인할 수 있었다. 이에 따라 기존 촉매만 사용할 경우 계산된 합성가스의 선택성 보다 높은 결과를 얻을 수 있었고, 수율 또한 증가하는 것으로 확인되어 졌다.

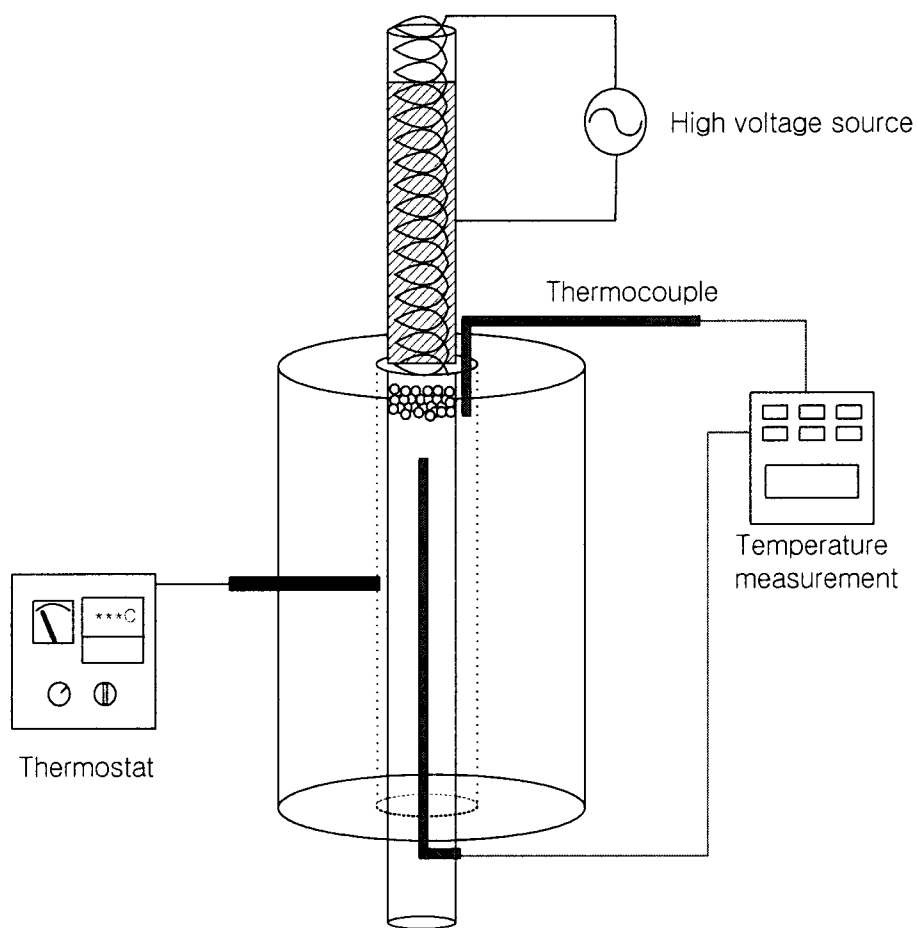


그림 3-112. The schematic view of the plasma-catalyst reactor

(flow is downstream; Pressure, 1bar; flow rate, 30ml/min; CH₄/CO₂ in the feed, 1)

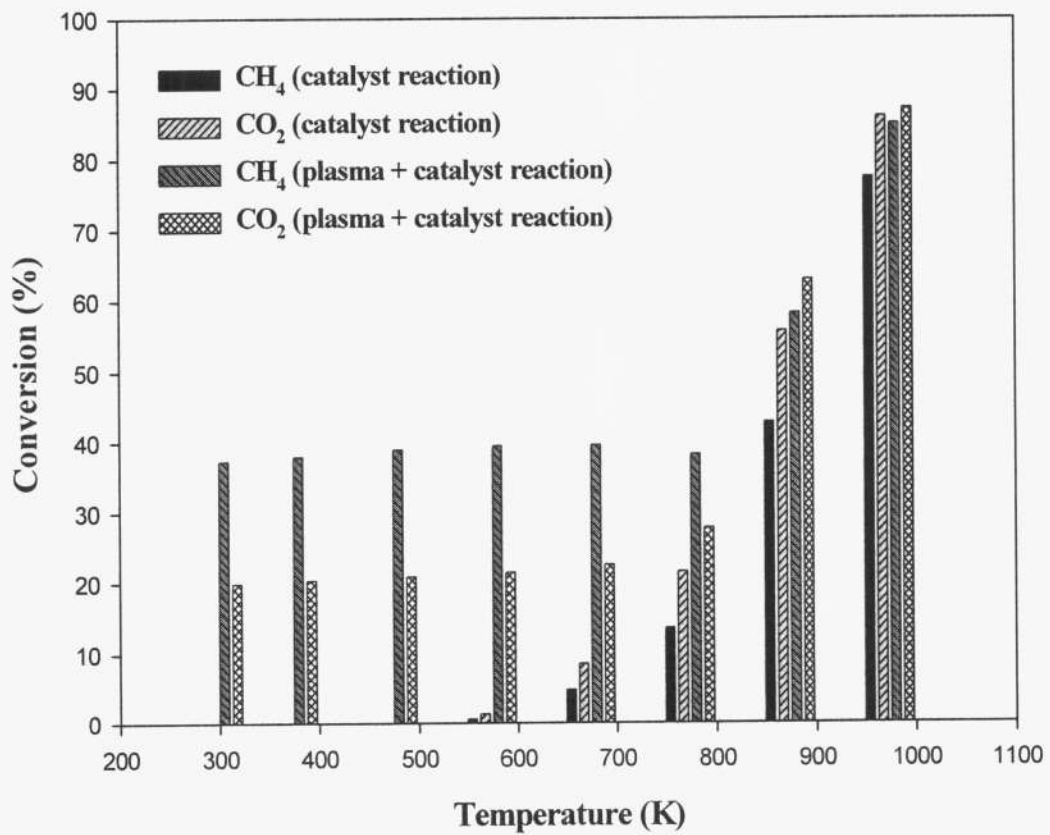


그림 3-113. Plasma enhanced CO₂ reforming of CH₄ over Ni/Al₂O₃

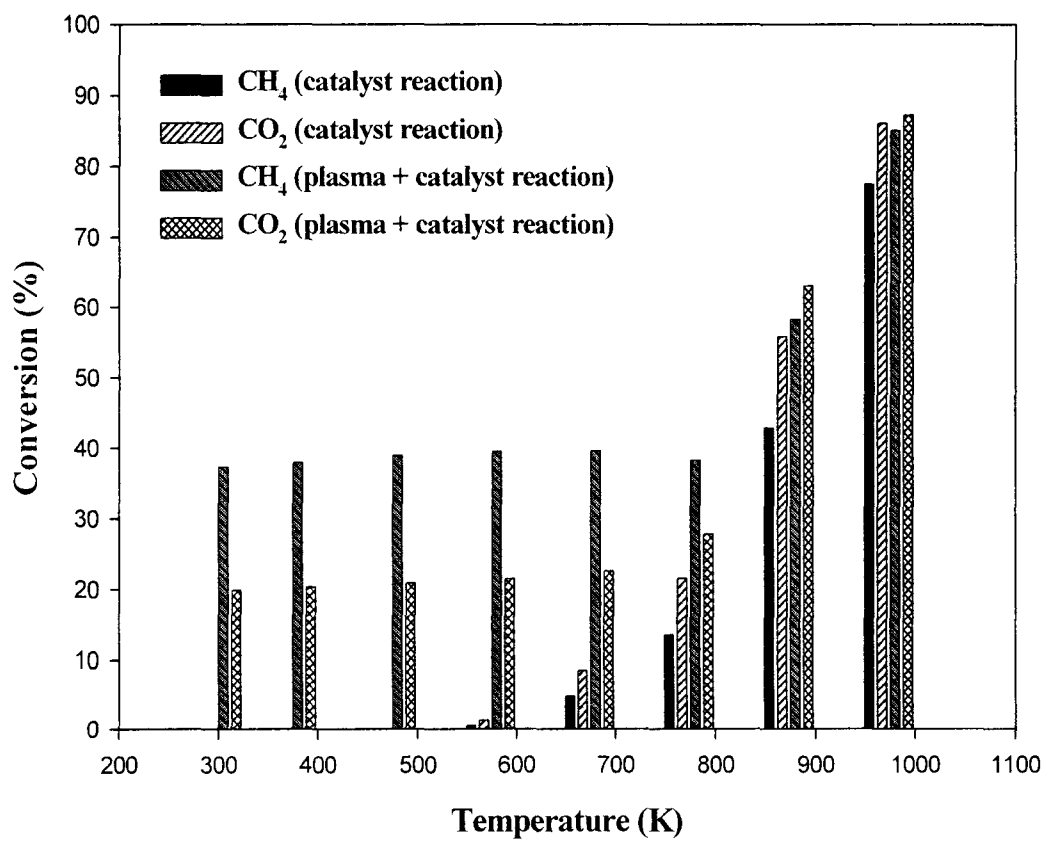


그림 3-113. Plasma enhanced CO₂ reforming of CH₄ over Ni/Al₂O₃

표 3-33. Syngas and by-product for the plasma-catalyst system

Temp(K)	H ₂ /CO ratio	Selectivity (%)						C sum ^c
		CO	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ ^a	C ₄ ^b	
573	1.21	51.99	0.00	0.74	15.41	7.39	2.78	78.32
yield(%)			0.00	0.11	2.36	0.75	0.21	
673	1.01	65.55	0.00	0.32	14.38	7.00	3.01	90.24
yield(%)			0.00	0.05	2.37	0.77	0.25	
773	0.84	77.89	0.00	0.00	10.37	3.41	1.13	92.80
yield(%)			0.00	0.00	1.84	0.40	0.10	
873	0.80	98.46	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	98.46
yield(%)			0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
973	0.93	98.16	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	98.16
yield(%)			0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	

^a C₃: C₃H₄, C₃H₆, C₃H₈

^b C₄: n-C₄H₁₀, i-C₄H₁₀

^c C sum: The sum of C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃, C₄ and CO selectivity

연속된 실험에서 플라즈마의 인가전력을 증가시켜 보았다. CH₄ 및 CO₂ 전환에 영향을 미치는 유효 전자의 수 및 활성화된 라디칼에 인가전압이 어떤 역할을 하는지 실험하였다. Heater의 온도가 823K 일 때, 인가전력을 80W에서 130W로 증가시켜 보았지만, CH₄ 및 CO₂의 전환율은 변하지 않았다(그림 3-114 참조). 본 실험장치는 그림 3-112과 같이 구성하였다. 플라즈마가 인가되지 않았을 때에, 823K의 온도에서 CH₄ 과 CO₂의 전환율은 각각 34.86 과 39.72 이었다. 하지만, 플라즈마 인가전력이 공급되었을 때, CH₄ 및 CO₂의 전환율은 각각 50.62 및 56.00로 증가하였다. 이 현상은 앞의 실험에서도 동일하게 나타났다. 플라즈마가 인가되면 촉매표면에 활성 증가를 가져오고, 전환율 상승과 함께 선택도도 증가시킨다. 그러나, 플라즈마 인가전력을 100W 또는 130W로 상승했을 때, 전환율의 증가는 더 이상 보이지 않았다. 이는 디지털 오실로스코프(digital oscilloscope)로 측정된 방전전력을 통해서도 알 수 있듯이 인가전력의 증가와 함께 방전전력도 증가하였다(그림 3-115 & 3-116 참조). 상기 오실리코프 데이터를 살펴보면, 방전전압의 증가와 함께 전류도 증가함을 볼 수 있다. 인가전력이 80W, 100W, 130W로 증가하였을 때, 측정된 방전전력(discharged power) 역시 69.37W, 78.24W, 99.86W 증가하였다.) 이와 같이, 플라즈마 에너지의 공급은 초기 전환율 증가에 영향을 주지만, 그 이상의 전력 증가로는 더 이상의 전환율 향상을 얻을 수 없다는 예비 결론을 도출하였다. 즉, 플라즈마 촉매 시스템에서 플라즈마에 의한 또한 평형 전환율이 존재하는 것으로 생각되어 진다. 또한 플라즈마에 의해 발생된 활성 라디칼이나 전자들은 인접한 촉매 영역(0.283cm²)에서만 제한적으로 작용하기 때문에 촉매 활성 증가에 제한적일 수 밖에 없었을 것으로 생각한다.

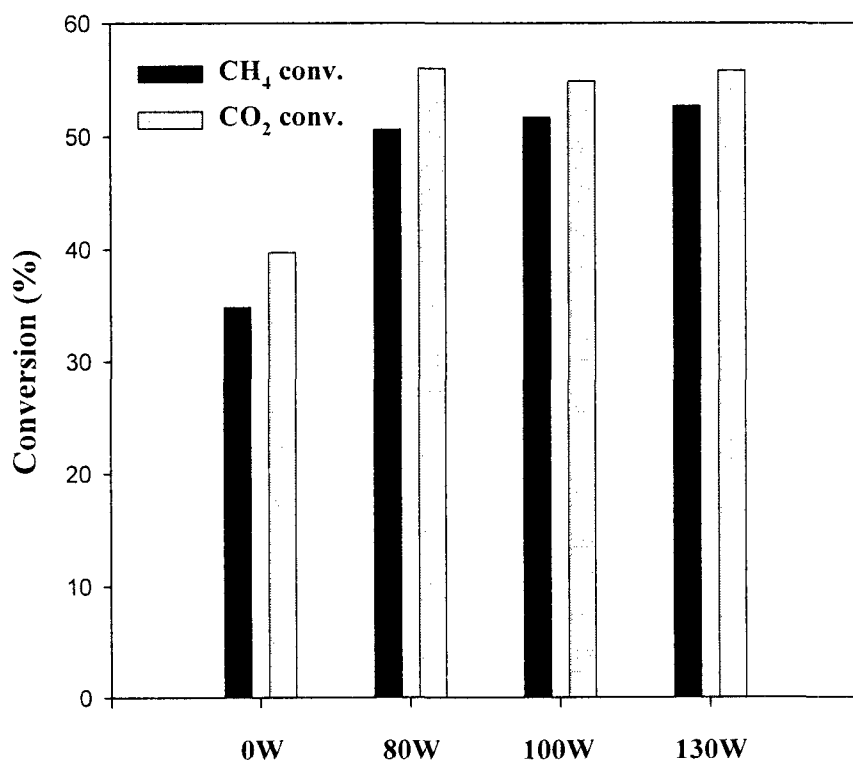


그림 3-114. The results of different input power at the same plasma-catalyst system

(pressure, 1bar; catalyst amount, 1g; furnace temperature, 823K; CH₄/CO₂ ratio in feed, 1/1; Total gas feed flow rate, 30ml/min)

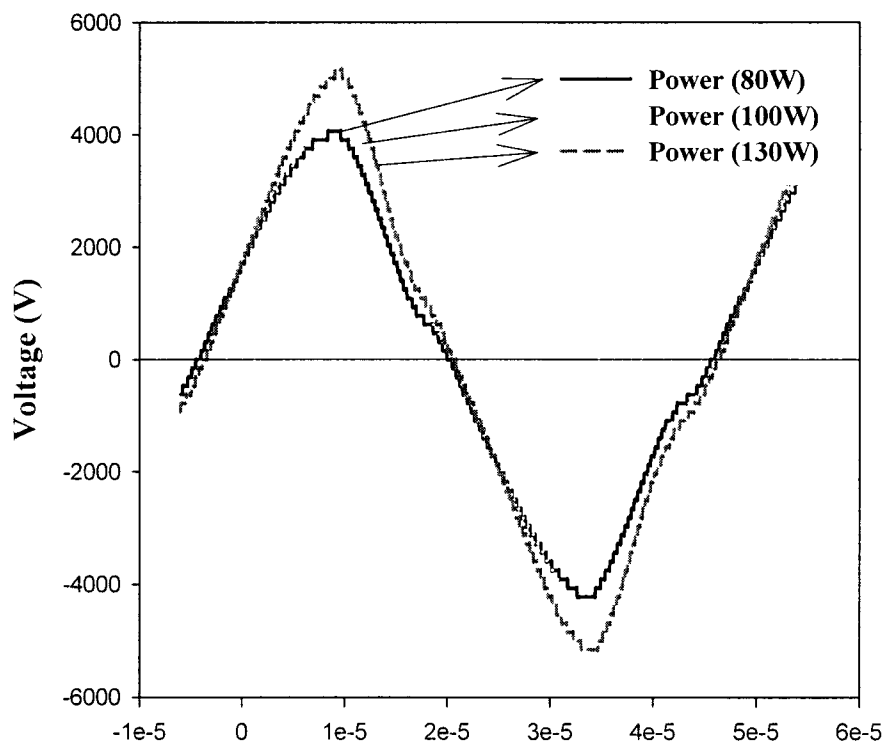


그림 3-115. Waveform of ac voltage for the plasma-catalyst system

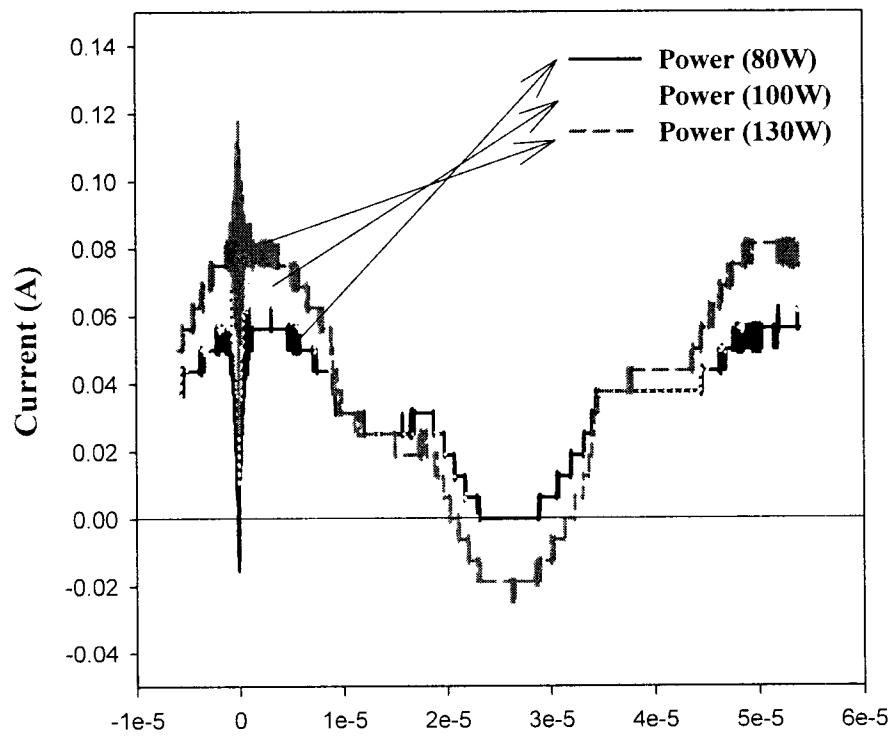


그림 3-116. Waveform of discharge current for the plasma-catalyst system

④ Effect of different sequence

플라즈마 반응 후의 촉매 반응이 일어날 경우와 촉매 반응 후의 플라즈마 반응이 일어날 경우 분자의 반응 기작은 다르게 나타날 것이다. 본 실험은 그림 3-117에서 보여진 구성대로 설치하였다. 촉매반응 후 플라즈마 반응이 일어날 경우 CH₄ 및 CO₂ 전환율은 촉매영역의 온도가 증가함에 따라 똑같은 S자 곡선을 그리며 증가하였다. 위 반응기체들의 전환율은 순수한 촉매 반응을 통해 얻은 전환율 보다 높았다. 촉매반응 후 플라즈마 반응을 할 경우, 플라즈마 반응 후 촉매반응이 일어난 경우와 다른 선택성을 보여줬다. 이는 플라즈마 반응기에 도입되는 반응 기체들이 다르기 때문이라 생각된다. 678K 이상의 온도에서 CH₄ 및 CO₂의 기체들은 촉매 영역을 통과한 후에 CO 및 H₂를 생성한다. 이렇게 생성된 합성가스에 의해 플라즈마를 통과하게 되는 기체는 CH₄, CO₂, H₂, CO로 늘어나게 된다. 이와 같이 합성가스의 생성으로 인하여 총 공급되는 기체의 유량은 증가하게 된다. 또한 플라즈마 영역을 통과하면서 발생할 수 있는 분자들의 해리 및 합성에 의해서 생성물의 선택도가 변하게 된다. 이 실험을 통해 얻은 최종 생성물들의 분석을 통해 알칸계 탄화수소가 생성됨을 확인할 수 있었다(표 3-34). 플라즈마 반응 후 촉매 반응이 일어나는 시스템과 촉매 반응 후 플라즈마 반응이 일어나는 시스템은 최종 생성물에 있어서 큰 차이를 보여주었다. 최종 생성물의 형성은 최종적으로 거치는 반응기에 의하여 결정됨을 알 수 있었다. 두 경우 모두다 973K 이상의 온도에서는 전환율과 수율에 있어서 동일한 지점으로 수렴하였고, 이는 플라즈마 촉매 시스템이 갖는 새로운 평형전환 (equilibrium conversion)이 존재할 수 있다는 가능성을 제시해 주었다.

표 3-34. Syngas and by-product for the catalyst-plasma system

Temp(K)	H ₂ /CO ratio	Selectivity (%)						C sum ^c
		CO	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ ^a	C ₄ ^b	
573	1.10	58.46	0.00	0.74	14.89	6.59	2.82	83.50
yield(%)			0.00	0.12	2.34	0.69	0.22	
673	1.04	67.72	0.00	0.46	13.50	5.69	2.34	89.71
yield(%)			0.00	0.08	2.19	0.61	0.19	
773	0.93	86.80	0.00	0.25	8.41	3.27	1.22	99.94
yield(%)			0.00	0.05	1.87	0.48	0.14	
873	0.98	88.77	0.00	0.05	3.20	1.11	0.33	93.46
yield(%)			0.00	0.02	1.06	0.25	0.05	
973	0.98	90.54	0.00	0.04	1.28	0.45	0.09	92.40
yield(%)			0.00	0.02	0.55	0.13	0.02	

^a C₃: C₃H₄, C₃H₆, C₃H₈

^b C₄: n-C₄H₁₀, i-C₄H₁₀

^c C sum: The sum of C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃, C₄ and CO selectivity

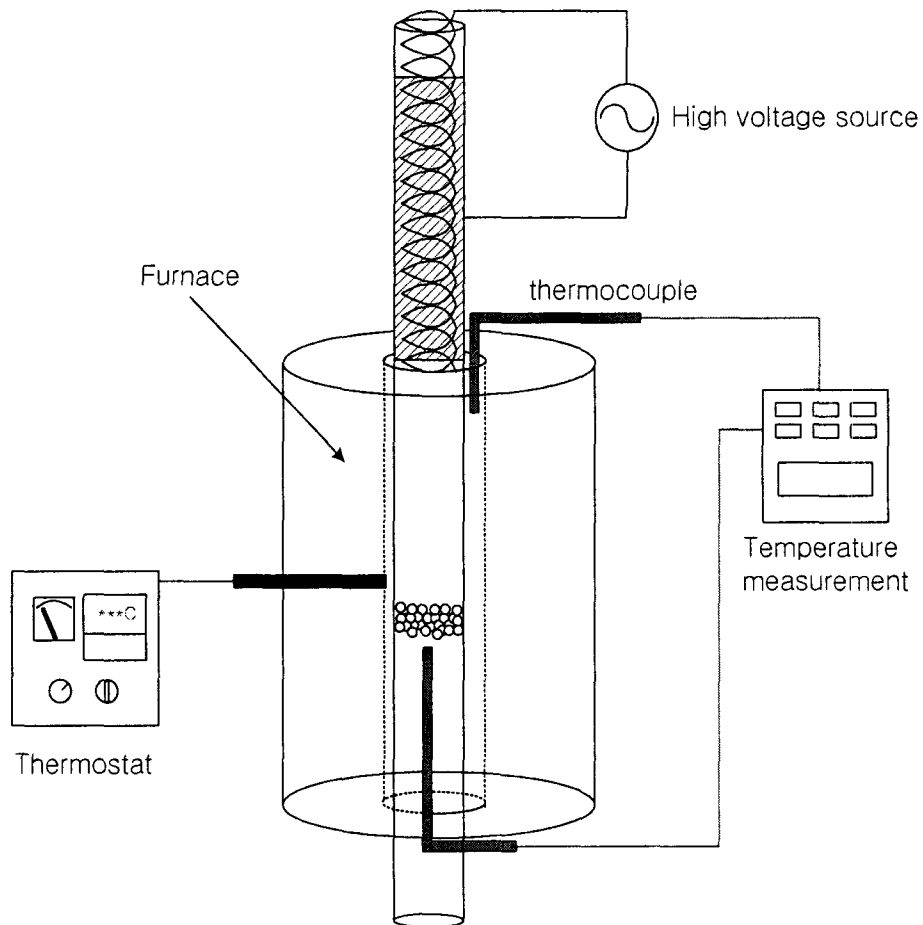


그림 3-117. The schematic diagram of the catalyst-plasma reactor

(flow is upstream; Pressure, 1bar; flow rate, 30ml/min; CH₄/CO₂ in the feed, 1)

3. 플라즈마를 이용한 촉매 환원

가. 플라즈마 촉매환원의 개요

본 연구에서는 금속 촉매를 환원하는 방법에 있어서, 기존의 가열에 의한 환원 방법 대신에 저온 플라즈마를 이용하여 촉매를 환원함으로써, 고온 조건을 만들어 주기 위한 별도의 발열 장치가 필요 없고, 환원 반응 시간을 단축시킬 수 있어 경제적이고, 효과적인 저온 플라즈마를 이용한 촉매 환원 방법을 개발하였다.

현재 화학반응에 사용하고 있는 촉매 중 대부분은 금속을 담체에 입힌 금속 촉매이다. 이들 금속 촉매는 금속염을 전구체로 하여 용매에 전구체를 용해시키고, 이를 여러 방법에 의해 비금속 담체에 입히는 과정을 거쳐 제조된다. 이 촉매는 전구체에 들어있는 염의 성분을 제거하고, 순수한 금속을 얻기 위하여 산소분위기에서 고온의 가열을 통한 산화과정을 거치게 된다. 산화과정은 산소 및 공기 분위기에서 고온을 유지하여 금속 전구체에 함유된 불순물들을 제거하고 촉매 표면을 순수한 금속 산화물로 만들어 주는 과정이다. 이 과정까지 끝난 촉매는 그 상태로 보관 및 유통이 되고, 실제 사용하기 직전에 환원과정을 거치게 된다. 이 산화과정을 거친 촉매는 담체 위에 금속이 금속 산화물의 형태로 담지된 형태가 되는데, 이것이 일반적으로 통용되는 금속 촉매의 형태이다.

그러나, 이를 실제 반응에 이용하기 위해서는 순수 금속, 즉 금속의 산화수가 0인 금속이 촉매의 표면에 위치해야 하므로, 일반적으로 환원 과정을 거치게 된다. 이러한 촉매의 환원 과정은 화학반응에 촉매를 이용하기 위한 매우 중요한 과정으로서 촉매가 촉매로서의 활성을 가지도록 만들어 주게 된다.

환원은 표면이 금속 산화물인 촉매를 순수 금속으로 치환해주기 위한 과정으로써, 금속 촉매를 활성화하는 과정이다. 환원 공정에서는 수소를 이용하는데, 고온에서 수소를 흘려주게 되면, 표면의 금속 산화물에 붙어있던 산소가 수소와 반응하여 물을 형성하고, 그 결과 순수한 금속이 남게 된다.

촉매의 환원 방법으로 몇 가지 방법이 이용되고 있는데, 예를 들어 기상 수소에 의한 환원 방법, 전기화학적 환원 방법 또는 유기 또는 무기 환원제의 첨가를 통한 환원 방법 등이 있다.

가장 일반적인 환원 방법은 고온의 로에서 수소 기체를 흘리면서 환원 반응을 수행하는 방법이며, 이 때 환원을 요하는 금속의 종류에 따라 250~900℃ 정도의 열을 필요로 한다. 그러나 이러한 고온 조건에서의 환원 방법은, 화학반응에 이용되는 반응기가 가열이 어려운 구조로 되어있거나, 추가의 가열이 힘든 상태의 위치에 있는 경우, 촉매의 환원이 곤란한 문제점이 있다. 따라서 고온의 온도조건을 필요로 하지 않으면서도, 환원 반응이 용이하게 이루어지는 새로운 촉매 환원 방법의 개발이 요구된다.

본 연구에서는 촉매 환원의 새로운 방법으로써, 금속 화합물을 포함하는 촉매를 저온 플라즈마 상태에서 수소 함유 기체와 접촉시키는 것에 의해 환원시키는 방법을 이용하였다.

금속 촉매의 환원시 요구되는 온도 조건은 금속의 종류에 따라 달라지는데, 보통 온도 조절환원(TPR, Temperature Programmed Reduction) 실험을 거쳐 해당 금속에 맞는 환원 온도를 결정하게 된다. 본 연구에서는 이와 같은 고온에 의한 열에너지 대신에 플라즈마 에너지를 이용하여 금속 촉매를 환원시켰다.

나. 실험방법

일반적인 촉매 제조 방법으로 초기함침법을 예로 들어 설명하면, 다음과 같다.

먼저 담체의 세공부피(cc/g)에 해당하는 양만큼의 증류수에 금속염을 녹인 후, 금속염 수용액을 한 방울씩 담체의 세공부피(cc/g)에 해당하는 양만큼 떨어뜨리면서 담체 입자의 내부까지 잘 스며들도록 저어준다. 그 후, 오븐에서 120°C 이상의 온도로 일정시간 동안 유지시켜 수분을 제거한다. 산소분위기에서 400°C 이상의 온도로 촉매를 소성시킨다. 이렇게 제조된 촉매를 플라즈마 반응기 내부에 넣고, 수소를 질소에 대하여 부피비로 5% 내지 30%로 혼합하여 유전체 장벽 방전 반응기로 흘려주면서 플라즈마를 발생시켜 촉매를 환원시킨다.

본 연구에서 플라즈마를 발생시키기 위하여 사용되는 전력은 기존의 가열 방법으로 환원시키는 경우 40 내지 85% 수준으로 기존의 방법보다 경제적이다. 플라즈마를 발생시키기 위한 전력은 플라즈마를 발생시킬 수 있는 정도의 전원이란 어느 것이나 사용 가능하지만, 에너지 효율 및 경제성을 고려할 때, 고주파 교류, 고주파 펄스 발생기가 적합하며, 특히 고주파 양극 DC 펄스 발생기가 가장 효율적이었다.

플라즈마 상태에서 일정시간이 경과되면, 반응기 내부에서 촉매의 환원이 완료된다. 촉매가 환원된 후, 다시 공기와 접촉하게 되면 일부이긴 하지만 촉매 표면이 약간 산화되어 촉매 활성을 잃게 되므로, 촉매를 환원시킨 후에는 가급적 촉매를 공기 중에 노출시키지 않는 것이 바람직하다. 따라서 저온 플라즈마를 이용하여 환원시킨 촉매에 바로 반응물질을 통과시켜 플라즈마 화학반응을 유도하는 것이 가장 효과적이다.

이 방법을 이용하면 촉매 환원에 소요되는 환원 반응 시간을 단축시킬 수 있다. 다시 말해서, 기존의 가열 방법을 이용하는 경우 반응기를 가열하는데 시간이 필요하고, 환원 반응 개시후 고온에서 2시간 이상의 시간을 필요로 하였다. 그러나, 이 방법을 이용할 경우 반응기를 가열하는 시간이 전혀 필요 없으며, 바로 환원과정이 시작되고, 한시간 이내에 촉매 대부분의 환원이 끝나기 때문에 훨씬 신속하게 촉매를 환원시킬 수 있다.

다. 실험 결과

(1) 백금 촉매를 이용한 플라즈마 촉매환원 실험결과

$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 전구체로 하는 알루미나를 담체로 하여 초기함침법을 이용하여 제조한 1wt% Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 촉매를 내용적 10cc의 실린더-와이어(cylinder-wire)형 배리어 방전

반응기 하단에 1g으로 채우고, 수소와 질소를 1:4의 부피비로 혼합하여 배리어 방전 반응기로 흘려주면서 저온 플라즈마를 발생시켰다. 플라즈마에 의해 활성화된 수소분자가 알루미늄에 담지된 금속 산화물 촉매 표면의 산소원자와 결합하여 물을 형성하면서 환원 반응이 진행된다.

그림 3-118은 저온 플라즈마를 이용하여 금속(백금 및 코발트) 촉매를 환원할 때, 시간 경과에 따른 수소 소모량을 나타낸다. 그림 3-118에서 보는 바와 같이, 반응 초기에 수소가 급격히 소모되었으며, 40분 이내에 백금 촉매의 환원이 거의 완료되는 것을 확인할 수 있다.

이렇게 환원된 촉매의 반응성을 확인하기 위하여 메탄전환 반응을 실시하였다.

표 3-35는 1wt% Pt/ γ -Al₂O₃ 촉매를 초기함침법으로 제조하여 산소분위기 하에서 400°C와 500°C의 온도로 소성한 후, 400°C의 온도에서 수소 및 질소 기체를 반응기에 흘려주면서 환원한 촉매와 저온 플라즈마를 이용하여 환원한 촉매를 이용하여 배리어 방전 반응기에서 플라즈마를 이용한 메탄전환 반응을 수행한 후, 반응 전환율과 생성물의 선택도를 비교한 결과이다. 이 때 반응물인 메탄의 유량은 30ml/min로 하였고, 플라즈마 환원시 사용한 전압은 3kV였다. 반응 전환율은 소모된 메탄량과 도입된 메탄량의 비이고, 선택도는 생성된 생성물의 양과 전환된 메탄량의 비이다.

표 3-35에서 보는 바와 같이, 저온 플라즈마를 이용하여 촉매를 환원한 경우 메탄의 반응 전환율이 조금씩 높은 것을 확인할 수 있다. 또한 반응 생성물의 선택도는 고온에서 환원한 촉매와 저온 플라즈마를 이용하여 환원한 촉매를 비교했을 때 거의 차이가 없는 것을 확인할 수 있다.

표 3-36은 400°C의 온도에서 수소 및 질소 기체를 반응기에 흘려주면서 환원한 백금 촉매와 저온 플라즈마를 이용하여 환원한 백금 촉매를 플라즈마 반응이 아닌 일반적인 가열 반응에 적용하여 실험한 결과이다. 이 때 반응온도는 전기로를 이용하여 650°C를 유지하였다.

표 3-35. Pt 촉매를 이용한 환원방법에 따른 생성물의 선택도 비교

	1wt% Pt/ γ -Al ₂ O ₃				
	400°C에서 2시간 환원후 반응실험		플라즈마 환원후 반응실험		
	400°C 소성	500°C 소성	400°C 소성	500°C 소성	
메탄 전환율 [%]	30.62	25.94	36.41	33.25	
선택도 [%]	C ₂ H ₂	-	0.87	0.51	0.48
	C ₂ H ₄	0.31	1.53	1.25	1.23
	C ₂ H ₆	30.87	39.95	36.96	37.62
	C ₃ H ₆	0.14	0.80	1.59	2.39
	C ₃ H ₈	15.23	13.68	16.01	15.86
	C ₄ H ₁₀	11.21	7.27	8.29	8.28

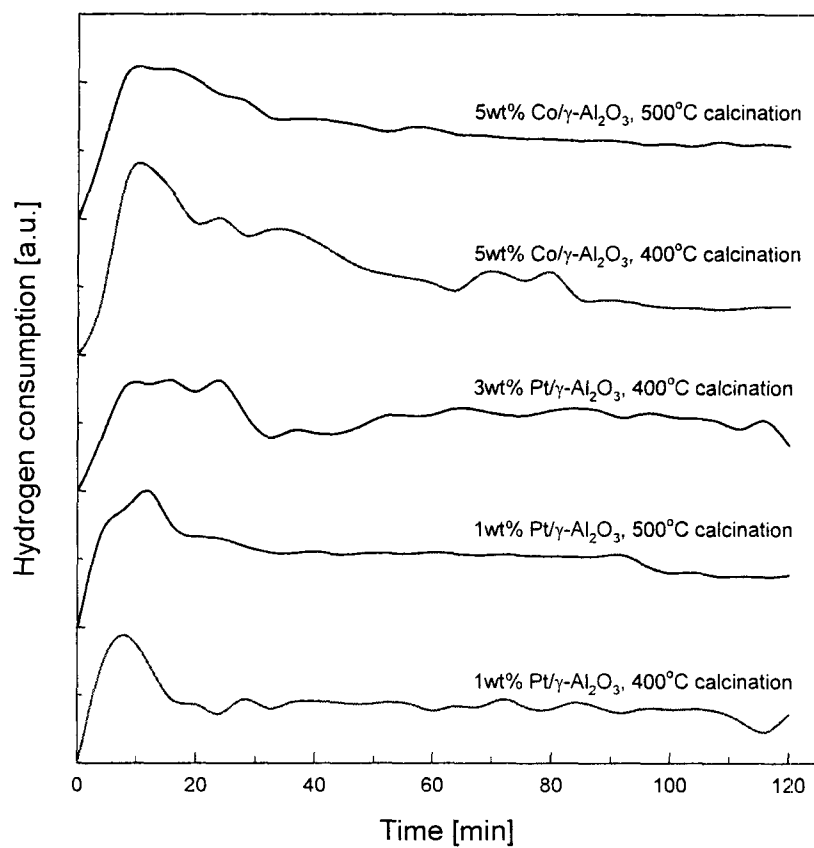


그림 3-118. 시간에 따른 수소 소모량

표 3-36. 환원방법에 따른 650℃에서 반응 결과

1wt% Pt/ γ -Al ₂ O ₃ , 400℃소성		
	400℃에서 2시간 환원 후 650℃에서 반응실험	플라즈마 환원 후 650℃에서 반응실험
메탄 전환율 [%]	32.48	31.40
선택도 [%]	C ₂ H ₂	-
	C ₂ H ₄	0.89
	C ₂ H ₆	1.25
	C ₃ H ₆	0.08
	C ₃ H ₈	0.05
	C ₄ H ₁₀	0.91

표 3-36에서 보는 바와 같이, 가열에 의해 환원된 촉매와 저온 플라즈마를 이용하여 환원된 촉매는 거의 유사한 반응 전환율을 보였으며, 이로부터 촉매가 저온 플라즈마에 의해 훌륭히 환원되었음을 확인할 수 있었다.

표 3-35 및 표 3-36의 결과로부터 저온 플라즈마를 이용하여 환원한 촉매는 플라즈마 반응뿐만 아니라, 일반적인 반응에도 동일하게 적용가능함을 확인할 수 있다.

저온 플라즈마를 이용한 환원에서 환원은 플라즈마 발생과 동시에 개시되며 두시간 동안 환원시켰는데, 이때 사용된 전력은 64W로써, 2시간동안 공급한 에너지로 환산하면 468kJ에 해당한다. 반면, 가열방법으로 환원시키는 경우에는 일단 반응기를 400℃ 또는 500℃까지 히터를 이용하여 가열하고, 이때부터 기체를 흘리면서 2시간동안 환원반응 시키는데, 이 때 사용한 전력은 환원과정 동안만 고려한 경우 400℃에서 환원시 455kJ, 500℃에서 환원시 584kJ이다. 그러나, 환원 반응의 개시 전에 400℃ 또는 500℃까지 가열하는데 소요되는 에너지까지 고려한다면, 400℃에서 환원시 775kJ, 500℃에서 환원시 1042kJ의 에너지를 공급한 것이 된다. 즉, 저온 플라즈마를 이용하여 촉매를 환원한 경우, 400℃에서 환원한 경우의 62%, 500℃에서 환원한 경우의 45%에 해당하는 에너지만 소모되었다.

(2) 코발트 촉매를 이용한 플라즈마 촉매환원 실험결과

Co(NO₃)₂ · 6H₂O를 전구체로 하고 알루미나를 담체로 하여 초기함침법을 이용하여 제조한 5wt% Co/ γ -Al₂O₃ 촉매를 내용적 10cc의 실린더-와이어형 배리어 방전 반응기 하단에 1g으로 채우고, 수소와 질소를 1:4의 부피비로 혼합하여 반응기로 흘려주면서 저온 플라즈마를 발생시켰다. 플라즈마에 의해 활성화된 수소분자가 알루미나에 담지된 금속 산화물 촉매 표면의 산소원자와 결합하여 물을 형성하면서 환원 반응이 진행된다.

그림 3-118에 시간경과에 따른 수소 소모량을 함께 나타내었다. 그림 3-118에서 보는 바와 같이, 반응 초기에 수소가 급격히 소모되었으며, 60분 이내에 코발트 촉매의 환원이 거의 완료되는 것을 확인할 수 있다.

촉매의 반응성을 알아보기 위하여 위의 백금 촉매와 같은 반응 실험을 실시하였다.

표 3-37은 5wt% Co/ γ -Al₂O₃ 촉매를 초기함침법으로 제조하여 산소분위기 하에서 400°C와 500°C의 온도로 소성한 후, 5wt% Co/ γ -Al₂O₃ 촉매에 대해 400°C의 온도에서 환원한 촉매와 저온 플라즈마를 이용하여 환원한 촉매를 이용하여 배리어 방전 반응기에서 플라즈마를 이용한 메탄전환 반응을 수행한 후 반응 전환율과 생성물의 선택도를 비교한 결과이다. 이 때 반응물인 메탄의 유량은 30ml/min로 하였고, 플라즈마 환원시 사용한 전압은 3.3kV였다.

표 3-37. Co 촉매를 이용한 환원방법에 따른 생성물의 선택도 비교

	5wt% Co/ γ -Al ₂ O ₃				
	400°C에서 2시간 환원후 반응실험		플라즈마 환원후 반응실험		
	400°C 소성	500°C 소성	400°C 소성	500°C 소성	
메탄 전환율 [%]	38.78	38.69	36.69	31.52	
선택도 [%]	C ₂ H ₂	0.88	3.19	0.58	1.53
	C ₂ H ₄	2.46	2.29	2.02	1.99
	C ₂ H ₆	21.31	20.01	28.30	25.69
	C ₃ H ₆	1.07	1.35	0.84	1.31
	C ₃ H ₈	10.23	9.03	16.58	13.51
	C ₄ H ₁₀	5.32	5.40	7.21	5.32

표 3-37에서 보는 바와 같이, 가열에 의해 환원된 촉매와 저온 플라즈마를 이용하여 환원된 촉매의 반응 전환율은 거의 유사하였으며, 500°C에서 소성한 촉매의 반응 전환율이 약간 감소하긴 하였으나, 고온에서 환원한 촉매보다 에탄과 프로판에 대한 선택도는 더 향상된 것을 확인할 수 있다.

한편, 저온 플라즈마를 이용하여 2시간동안 코발트 촉매를 환원시키는데 사용된 전력은 101W로써, 에너지로 환산하면 634kJ에 해당한다. 반면, 가열방법으로 촉매를 환원시키는 경우에는 환원 반응 개시전에 반응기의 온도를 400°C 또는 500°C까지 가열하는데 드는 에너지까지 고려하여 400°C에서 환원시 775kJ, 500°C에서 환원시 1042kJ의 에너지가 사용되었다. 즉, 플라즈마를 이용하여 코발트 촉매를 환원한 경우 400°C에서 환원한 경우의 82%, 500°C에서 환원한 경우의 61%에 해당하는 에너지만 소모되었다.

이상의 결과로부터, 금속의 종류의 관계없이 저온 플라즈마를 이용한 촉매 환원 방법을 이용하여 금속 촉매를 훌륭하게 환원할 수 있음을 알 수 있다.

이상에서 설명한 바와 같이, 저온 플라즈마를 이용한 촉매 환원 방법은 기존의 가열에 의한 환원 방법 대신에 저온 플라즈마를 이용하여 촉매를 환원함으로써, 고온 조건을 만들어 주기 위한 별도의 발열 장치가 필요 없고, 환원 반응 시간을 단축시켜 경제적이다.

4. Sol-gel 법을 이용한 플라즈마 반응용 촉매 제조

가. 실험 장치 및 방법

Sol-gel 법을 이용하여 Pt/Al₂O₃ 촉매를 제조한 후 소성시킨 촉매를 대상으로 배리어 반응기에서 플라즈마 에너지를 이용한 환원 특성 및 메탄의 전환반응 특성 연구를 수행하였다. 메탄 전환반응 특성에서 Pt의 담지량과 소성온도를 변화 시키면서 촉매를 제조하여 메탄 전환반응 특성을 파악하였다. 촉매는 DBD 반응기 내에서 환원을 시켰으며 메탄의 반응 전환율 및 생성물의 선택성에 대한 영향을 파악하였다.

길이 270mm이고 내경이 8mm인 quartz tube를 반응기로 이용하여 DBD 반응을 유도하였다. 외경이 0.45mm인 두개의 스테인레스 wire를 내부전극으로 이용하였으며 반응기 외벽엔 200mm의 길이로 은을 코팅하여 외부전극으로 이용하였다. Pulse power supply(ITM, 0-10kV, 10-40kHz, 펄스폭 2-5 μ s)를 전원으로 사용하였으며 도입 기체인 메탄은 MFC(Bronkhorst, B-5534-FA)를 이용하여 제어하였다. 반응 생성물은 두개의 gas chromatograph(HP 5890 equipped with a Haysep Q packed column and FID detector, Younglin M600D equipped with TCD)를 이용하여 분석하였다.

알루미나 xerogel 촉매 제조를 위해 sec-butanol, aluminium tri-sec-butoxide (ATB; Al[O(CH₃)C₂H₅CH]), acetone 및 methanol과 같은 시약이 사용되었다. 백금의 전구체로는 H₂PtCl₆·6H₂O를 사용하였다. 백금이 담지된 알루미나 xerogel 촉매는 다음과 같은 방법으로 제조하였다. 먼저, sec-butanol 100ml에 ATB 50ml를 가한다. Acetone 10ml에 담지하고자 하는 백금의 양을 계산하여 H₂PtCl₆·6H₂O를 녹이고, 이것을 sec-butanol 용액에 첨가한다. Methanol 100ml에 증류수 10.6ml를 넣고, 이것을 앞서 준비한 용액에 서서히 첨가하면 Pt-alumina gel이 생성된다. 생성된 gel을 oven에 넣고 120°C의 온도에서 24시간 이상 건조시킨다.

타이타니아 촉매 제조를 위해서는 다른 조건은 동일하고 타이타니아 xerogel의 제조를 위하여 TTIP(titanium isopropoxide)를 사용하였다.

제조한 촉매는 20~42mesh의 크기로 분류하여 400°C와 600°C 사이에서 산소분위기에서 2시간동안 산화시켰으며, 산화과정에서 이용한 산소의 유량은 100ml/min였다. 반응에 사용한 촉매의 양은 0.3g 으로 플라즈마 영역 하단부에 채워서 실험하였다. 촉매 하부에는 작은 유리구슬을 채워 반응 중 촉매의 이탈을 방지하였으며, 모든 실험은 상온, 상압에서 수행되었다.

아래에 사용될 용어 중 전환율은,

$$\text{CH}_4 \text{ conversion} = \frac{\text{moles of CH}_4 \text{ consumed}}{\text{moles of CH}_4 \text{ introduced}} \times 100$$

각 생성물 중 C₂, C₃ and C₄ hydrocarbon의 선택도는,

$$\text{Selectivity of } C_xH_y = x \cdot \frac{C_xH_y}{\text{moles of } CH_4 \text{ consumed}} \times 100$$

수소의 선택도는,

$$\text{Selectivity of } H_2 = 0.5 \frac{\text{moles of } H_2 \text{ formed}}{\text{moles of } CH_4 \text{ consumed}} \times 100$$

각 생성물의 수율은,

$$\text{Yields of } C_xH_y = \text{Conversion of } C_xH_y \times \text{Selectivity of } C_xH_y$$

로 정의하였다.

나. Pt/Al₂O₃ 촉매의 실험 결과

플라즈마는 높은 에너지를 가지고 있으므로 촉매의 제조 및 환원을 위해 적용할 수 있는 적합한 방법 중 하나이다. 금속산화물 촉매를 환원하기 위해 일반적으로 고온을 이용하여 수소를 흘리면서 환원을 한다. 플라즈마 상태에서 환원 기체인 수소는 높은 에너지를 공급받게 되고, 이 기체가 금속산화물 촉매 표면의 산소를 띄어 내서 촉매의 환원을 유도할 수 있다. 이런 아이디어를 적용하여 sol-gel 법으로 제조한 Pt 산화물 촉매를 dielectric-barrier reactor에 넣고 환원 연구를 수행하였으며, 이렇게 환원된 촉매를 이용하여 메탄의 전환반응 특성을 연구하였다.

Sol-gel 법으로 제조한 촉매는 20-48 mesh의 크기로 sieving을 한 후에 400°C, 500°C 및 600°C에서 소성을 시켰다. 소성을 위해 관형 로(tubular furnace)에서 산소를 100 ml/min으로 공급하였으며, 각각의 온도에서 2시간 동안 유지를 시켰다. 메탄 전환반응 실험과 제조된 촉매의 환원을 위해 반응실험에서 사용한 것과 동일하게 ITM에서 구입한 power supply [0-10kV, 10-40kHz, 2-5µs]를 이용하였다. 수소와 질소를 1:4의 부피 비로 10ml를 혼합하여 반응기 내로 공급하였으며 3kV의 전압을 인가하여 2시간 동안 환원실험을 수행하였다. 환원반응 실험을 위해 반응기 내에 충전한 촉매의 양은 0.3g이었으며, 매 실험마다 같은 양의 촉매를 넣고 실험하였다. 촉매의 환원 과정과 메탄의 반응 실험 과정 중 가해지는 일(power)은 oscilloscope(Agilent 54641A)를 이용하여 전압과 전류를 적분하여 구하였다. 측정된 에너지 값은 실험조건에 따라서 37-39W를 나타냈다. 환원과정에서 소모되는 수소의 양은 TCD가 장착된 GC(Younglin M600D)를 이용하여 분석했다.

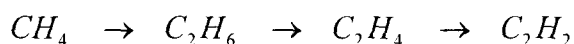
그림 3-119에 sol-gel 법으로 제조한 Pt 촉매에 대해 플라즈마 에너지를 이용한 PAR 결과를 나타냈다. 3wt% Pt/Al₂O₃ 촉매를 400°C에서 소성한 경우 10분 이내에 뚜렷한 수

소 소모 peak를 나타냈고, 40분까지 수소의 소모가 진행됐다. 그러나 500℃와 600℃에서 소성시킨 촉매는 10분 이내에 나타났던 수소 peak의 크기는 감소하는 경향을 나타냈고, 환원시간이 늘어났다. 5wt% Pt/Al₂O₃ 촉매를 400℃와 500℃에서 소성한 경우 환원 초기에 하나의 peak가 뚜렷하게 나타났고, 대부분의 환원이 30분 이내에 마무리되는 것을 확인할 수 있다. 그러나 소성온도가 600℃인 경우 400℃와 500℃에서 소성한 경우와는 다른 형태의 환원 peak를 나타냈으며, 수소의 소모량은 환원을 마무리하는 시점까지 계속되었다. 플라즈마 에너지를 이용한 환원 특성 결과를 고려했을 때, 5wt% Pt/Al₂O₃ 촉매를 600℃에서 소성시킨 경우 소성과정에서 다른 형태의 결합구조를 가진 물질이 생성된 것으로 판단된다.

표 3-38에 sol-gel 방법으로 제조된 촉매의 금속 담지량과 소성온도 변화에 따른 메탄 전환율과 생성물에 대한 selectivity를 나타냈다. 반응실험 전에 0.3g의 촉매를 충전한 후 수소와 질소를 1:4의 부피 비로 혼합하여 유속을 10 ml/min로 하여 2시간 동안 플라즈마를 이용한 환원(PAR)을 수행하였다. 환원 후 곧바로 30 ml/min의 메탄 가스를 흘려주었고, 인가 전압을 3.0 kV로 맞춘 후 반응실험을 수행하였다. 먼저, DBD 반응기 내에서 촉매가 있으므로 해서 생기는 반응특성을 명확히 파악하기 위해서 촉매가 없는 조건에서 반응실험을 수행하였다. 이 때 메탄의 전환율은 36.71%였고, 주생성물은 C₂H₆, C₂H₄와 C₂H₂였으며 각각의 selectivity는 15.42%, 9.74%와 12.71%였다. 또한 생성물 중에서 수소의 selectivity가 47.45%로 매우 높았다. 지지체(support) 역할을 하는 알루미나만을 sol-gel법으로 합성하여 400~440℃ 사이의 온도로 소성하여 반응실험을 수행하였다. 메탄 전환율은 소성온도에 따라서 34.10~40.24%의 값을 나타냈고, 소성온도가 증가할수록 약간씩 증가하는 경향을 나타냈다. 알루미나만을 사용하였을 경우 촉매를 사용하지 않았을 때와 가장 특징적인 차이점은 아세틸렌(C₂H₂)이 생성되지 않았고, 알칸의 selectivity가 뚜렷하게 증가하였다. Liu 등은 ZSM-5와 같은 산촉매를 이용하여 메탄 전환반응 특성연구를 수행하였다. Sol-gel 법으로 제조한 알루미나만을 DBD 반응기에 넣고 메탄 전환반응 실험을 수행할 경우에도 ZSM-5와 같이 촉매로서의 역할을 하는 것으로 판단된다. 3wt% Pt/Al₂O₃ 촉매를 400℃, 500℃와 600℃에서 소성하여 반응실험을 수행했을 때 메탄 전환율은 37.73%, 42.31%와 53.17%로 급격하게 증가하였다. 소성온도가 400℃에서 600℃로 증가했을 때 메탄의 전환율은 40.92%가 증가하였다. 또한 3wt% Pt/Al₂O₃ 촉매를 600℃에서 소성한 촉매는 촉매를 사용하지 않았을 때보다 메탄 전환율이 44.84%가 증가하였다. 5wt% Pt/Al₂O₃ 촉매의 경우 소성 온도가 증가할수록 메탄 전환율은 감소하는 경향을 나타냈다. 금속의 담지량이 늘어나고 소성온도가 올라갈수록 지지체(support) 표면에 촉매 활성을 띄는 금속의 입자들이 서로 뭉쳐져서 활성점의 표면적이 줄어들 수 있다. 이런 경우 반응물인 메탄과 촉매의 활성점인 Pt 입자의 접촉 기회가 줄어들 수 있으며 메탄의 전환율도 감소할 수 있다. 이런 이유 때문에 메탄 전환율이 감소된 것으로 판단된다. 소성에 의한 활성점의 크기 증가는 XRD를 이용하여 정성적인 분석이 가능하다.

촉매가 없는 상태에서 메탄 전환반응 실험을 수행한 경우 주 생성물은 C₂ 탄화수소화합물이었다. 본 연구 이전에 메탄 전환반응의 주요 생성물들을 이용하여 반응 경로 및 속

도론적 연구를 수행하였다. DBD 반응기에서 촉매가 없을 경우 단순화된(simplified) 메탄의 주요 반응 경로는 다음과 같은 것을 확인 하였다.



반면, Pt 촉매를 DBD 반응기 내에 넣고 메탄 전환반응 실험을 했을 경우 아세틸렌이 생성되지 않았으며, 주 생성물은 C_2H_6 , C_3H_8 와 C_4H_{10} 과 같은 알칸(alkane)이었다. 3wt% Pt/ Al_2O_3 촉매를 600°C에서 소성한 경우 C_2H_6 의 수율(yield)은 16.14%로 가장 높은 값을 나타냈다. 이 값은 촉매를 사용하지 않았을 때보다 2.85배가 증가한 것이다. 동일한 조건에서 C_3H_8 의 수율은 6.20%였으며 촉매가 없을 때보다 4.5배가 증가하였다. 이전 연구에서 incipient wetness method를 이용하여 20~40 mesh의 알루미나 담체에 3wt% Pt를 담지하여 500°C로 소성한 후 메탄 전환반응 실험을 수행하였다. 이 경우도 알칸(alkane)이 주 생성물이었으며, C_2H_6 의 수율은 13.19%였다. Sol-gel 법으로 제조한 촉매를 동일한 조건에서 실험했을 때 C_2H_6 의 수율이 14.02%로 약간 증가하였다.

5wt% Pt/ γ - Al_2O_3 촉매의 경우 각각의 소성온도에서 알칸의 selectivity는 증가하였지만 메탄의 전환율이 줄어들었다. 따라서 주생성물의 수율은 감소하였다. 전환율 감소는 앞에서도 언급을 했지만, 촉매 활성점의 소결(sintering)로 인한 표면적 감소 때문인 것으로 판단된다. 특히 600°C에서 소성을 한 경우에는 Pt를 3wt% 첨가한 경우보다 메탄 전환율이 반정도로 떨어진 것을 확인할 수 있다.

그림 3-120은 sol-gel 법으로 제조한 촉매를 사용하여 DBD 반응기에서 실험을 수행하였을 경우 주 생성물인 C_2H_6 와 C_3H_8 의 수율(yield)을 소성온도 변화에 따라 나타낸 것이다. 담지량이 3wt%일 경우 수율은 증가하는 경향을 나타냈지만, 5wt%일 경우에는 미소하게 감소하는 경향을 나타냈다. 5wt%에서 수율의 감소는 촉매의 표면적 감소 때문인 것으로 판단된다.

그림 3-121은 본 연구에 사용된 촉매에 대해 XRD 분석 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 #1은 상용 γ - Al_2O_3 를 구입하여 XRD를 분석한 것이며, #2-#4는 sol-gel 법으로 제조한 γ - Al_2O_3 를 400°C, 420°C 및 440°C에서 소성시킨 것이다. Sol-gel 법으로 제조한 알루미나와 상용 알루미나를 비교했을 때 다소 다른 XRD 패턴을 나타냈다. 3wt%와 5wt% Pt/ γ - Al_2O_3 촉매를 각각 400°C, 500°C와 600°C에서 소성했을 때 결과를 #5-#10에 나타냈다. Pt를 담지한 후 400°C와 500°C로 소성한 촉매는 Pt를 담지 하지 않은 γ - Al_2O_3 와 비슷한 결과를 나타냈다. 그러나 3wt%와 5wt% 촉매를 600°C에서 소성한 경우 상용 알루미나와 유사한 XRD 패턴을 나타냈을 뿐만 아니라 Pt 금속의 Peak도 측정되었다. Pt의 담지량이 5wt%였을 경우 Pt Peak은 더 크게 나타났다. 앞에서 반응결과를 설명할 때 5wt% Pt/ γ - Al_2O_3 촉매의 경우 메탄 전환율이 감소하였다. XRD 분석 결과에서 확인한 바와 같이 촉매표면에서 활성점 역할을 하는 Pt의 입자들이 고온의 소성과정(calcination)에서 소결(sintering)이 일어나 활성점의 표면적이 감소하였기 때문인 것을 확인할 수 있다.

表 3-38. Effect of Pt loading and calcination temperatures on methane conversion and selectivity. (methane flowrate : 30 ml/min)

			CH ₄ conv. (%)	Selectivity(%)						
				C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	C ₄ H ₁₀	H ₂
without catalyst			36.71	15.42	9.74	12.71	3.74	1.90	2.00	47.45
Sol-Gel method	γ-Al ₂ O ₃	400℃ calcined	34.19	19.19	5.92	-	7.97	0.15	7.00	9.38
		420℃ calcined	36.10	16.02	7.06	-	5.97	1.24	4.00	10.31
		440℃ calcined	40.24	14.02	9.54	-	4.75	0.62	3.31	11.19
	3wt% Pt/Al ₂ O ₃	400℃ calcined	37.73	28.83	1.91	-	7.77	0.34	2.61	12.97
		500℃ calcined	42.31	33.13	2.20	-	13.46	0.56	6.05	9.03
		600℃ calcined	53.17	30.35	1.22	-	11.67	0.17	6.28	11.06
	5wt% Pt/Al ₂ O ₃	400℃ calcined	33.01	37.37	0.25	-	11.50	0.20	7.45	10.48
		500℃ calcined	28.97	39.57	0.35	-	11.72	0.63	5.02	10.06
		600℃ calcined	28.18	39.01	0.37	-	13.18	1.61	8.85	9.33
Incipient wetness method [†]	3wt% Pt/Al ₂ O ₃	500℃ calcined	36.65	37.21	1.04	0.38	17.66	1.07	12.55	35.81

*Catalysis Today 89 (2004) 193-200.

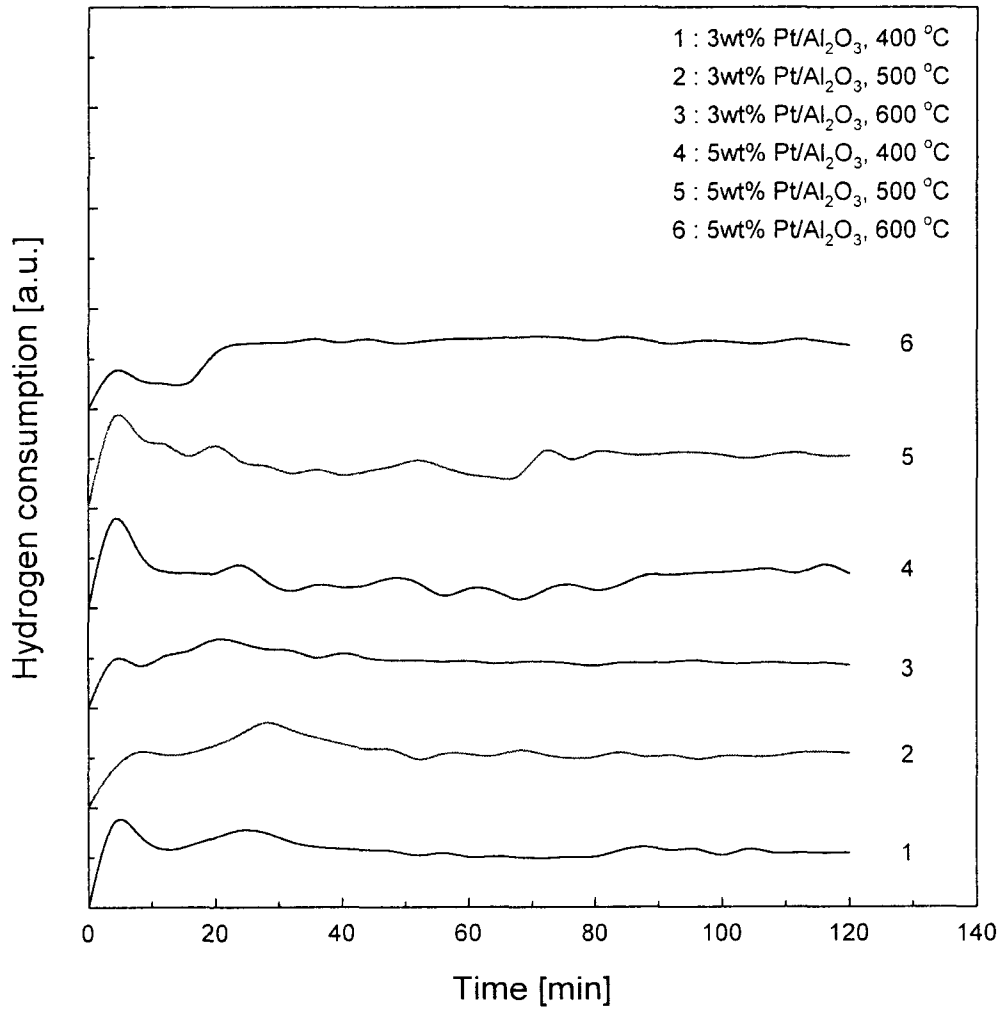


그림 3-119. PAR profile of prepared catalysts (Pt/ γ -Al₂O₃); hydrogen and nitrogen flowrate = 10ml/min (20vol.% H₂ in N₂).

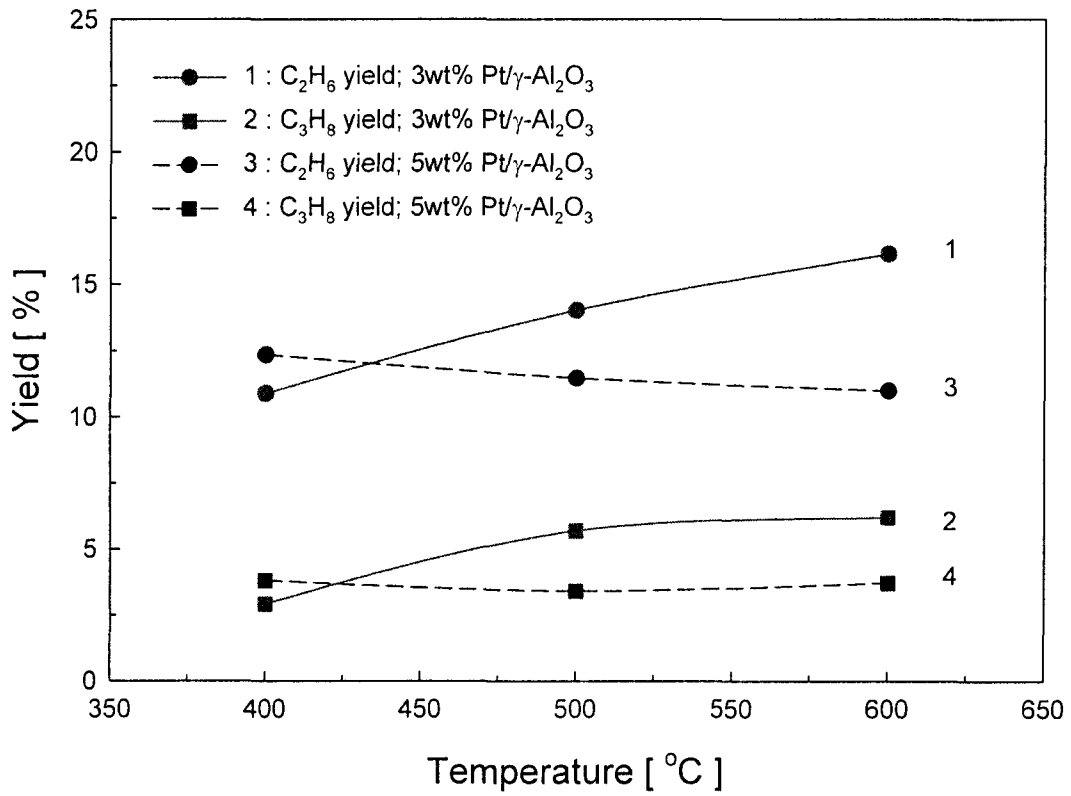
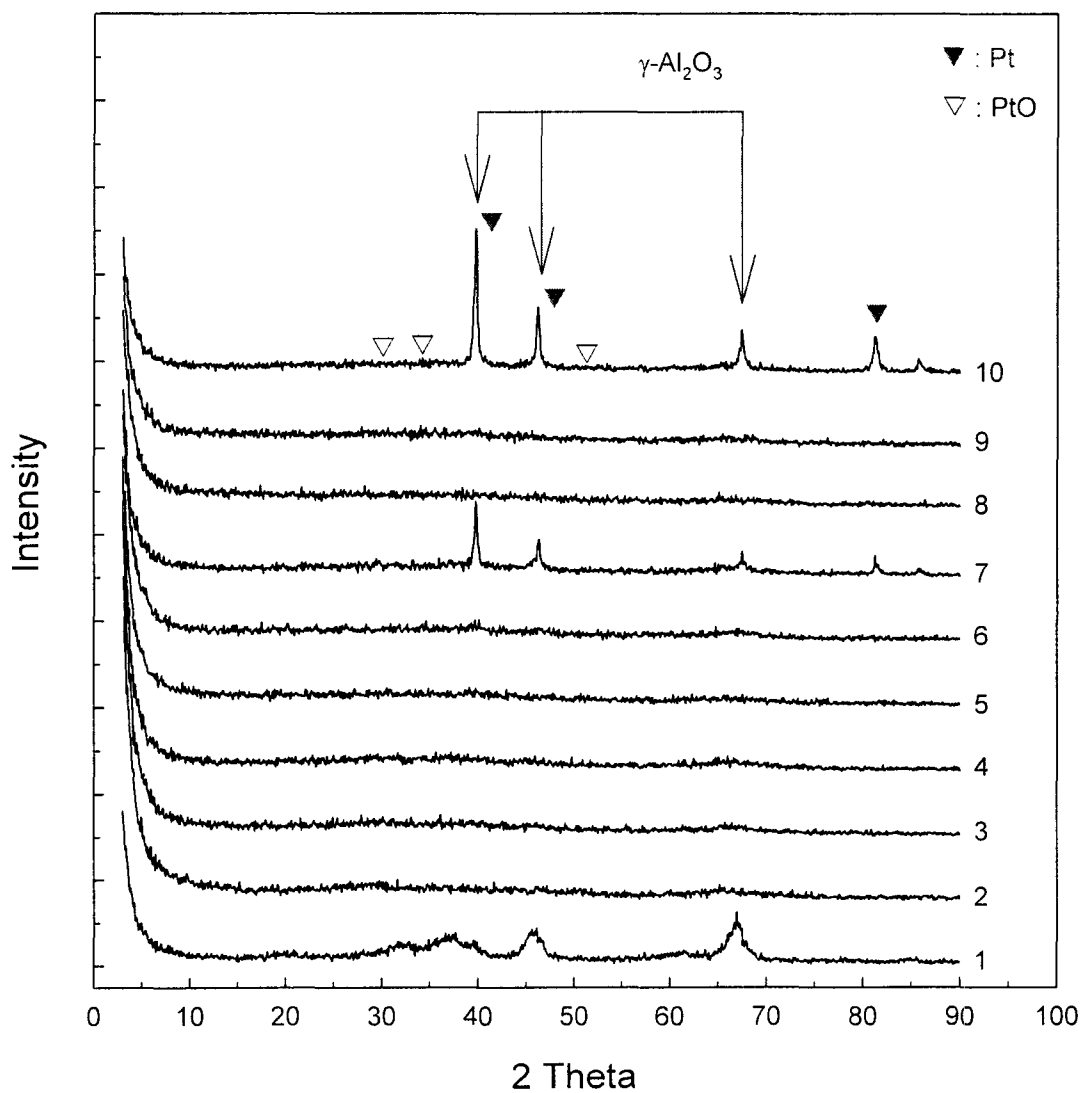


그림 3-120. Effect of the Pt loading and calcinations temperature on the yield of ethane and propane; methane flowrate = 30 ml/min; after PAR.



(1) γ -Al₂O₃, (2) γ -Al₂O₃, 400 °C calcination, (3) γ -Al₂O₃, 420 °C calcinations, (4) γ -Al₂O₃, 440 °C calcinations, (5) 3wt% Pt/ γ -Al₂O₃, 400 °C calcination, (6) 3wt% Pt/ γ -Al₂O₃, 500 °C calcination, (7) 3wt% Pt/ γ -Al₂O₃, 600 °C calcination, (8) 5wt% Pt/ γ -Al₂O₃, 400 °C calcination, (9) 5wt% Pt/ γ -Al₂O₃, 500 °C calcination, (10) 5wt% Pt/ γ -Al₂O₃, 600 °C calcination

그림 3-121. XRD patterns for the catalysts of Pt/Al₂O₃.

다. Pt/TiO₂ 촉매의 실험 결과

다음으로 알루미늄 대신 타이타니아 xerogel을 제조하여 이를 담체로 이용하여 촉매를 제조하였다. 다른 조건은 동일하게 유지하고 단지 담체만 교체한 것이다.

그림 3-122에 sol-gel 법으로 제조한 Pt/TiO₂ 촉매에 대해 플라즈마 에너지를 이용한 PAR 결과를 나타냈다. 3wt% Pt/TiO₂ 촉매를 400°C에서 소성한 경우 10분 이내에 뚜렷한 수소 소모 peak를 나타냈고, 60분까지 수소의 소모가 진행됐다. 그러나 500°C에서 소성시킨 촉매는 초기 peak가 뚜렷하지 못하나 환원시간은 60분 정도로 유사하게 나타났다. 5wt% Pt/TiO₂ 촉매를 400°C와 500°C에서 소성한 경우 전 영역에 걸쳐 완만한 환원이 일어남을 볼 수 있으며 100분을 전후하여 환원이 일어남을 볼 수 있었으나 소성온도가 600°C인 경우는 초기 급속한 환원이 이루어짐을 볼 수 있다. 이 경우 약 70분 정도면 환원이 마무리됨을 알 수 있다.

표 3-39에 sol-gel 방법으로 제조된 Pt/TiO₂ 촉매의 금속 담지량과 소성온도 변화에 따른 메탄 전환율과 생성물에 대한 selectivity를 나타냈다. 반응실험 전에 0.3g의 촉매를 충전한 후 수소와 질소를 1:4의 부피 비로 혼합하여 유속을 10 ml/min로 하여 2시간 동안 플라즈마를 이용한 환원(PAR)을 수행하였다. 환원 후 곧바로 30 ml/min의 메탄 가스를 흘려주었고, 인가 전압을 3.0 kV로 맞춘 후 반응실험을 수행하였다. 먼저, DBD 반응기 내에서 촉매가 있으므로 해서 생기는 반응특성을 명확히 파악하기 위해서 촉매가 없는 조건에서 반응실험을 수행하였다. 이 때 메탄의 전환율은 36.71%였고, 주생성물은 C₂H₆, C₂H₄와 C₂H₂였으며 각각의 selectivity는 15.42%, 9.74%와 12.71%였다. 또한 생성물 중에서 수소의 selectivity가 47.45%로 매우 높았다. 지지체(support) 역할을 하는 타이타니아 sol-gel법으로 합성하여 400~600°C 사이의 온도로 소성하여 반응실험을 수행하였다. 메탄 전환율은 소성온도에 따라서 37.73~50.51%의 높은 값을 나타냈고, 소성온도가 증가할수록 약간씩 증가하는 경향을 나타냈다. 타이타니아만을 사용하였을 경우 촉매를 사용하지 않았을 때와 가장 특징적인 차이점은 전환율이 상당히 높다는 점과 에틸렌의 선택도가 상대적으로 높다는 점이었다. 600°C의 온도에서 환원시킨 titania xerogel을 사용한 반응실험에서 전체 실험에서 얻은 전환율 중에서 최고의 값을 얻을 수 있었다.

Pt/TiO₂ 촉매를 DBD 반응기 내에 넣고 메탄 전환반응 실험을 했을 경우 역시 아세틸렌은 생성되지 않았으며, 주 생성물 역시 C₂H₆, C₃H₈와 C₄H₁₀과 같은 알칸(alkane)이었다. Pt/TiO₂ 촉매의 경우, 전체적으로 환원온도에 관계없이 전환율이 일정한 값을 보였으며 생성물의 선택도도 특별한 특징 없이 고르게 분포되었다. Pt/TiO₂ 촉매의 특징으로는 더블본드를 가지는 에틸렌이나 프로필렌의 생성이 거의 없다는 점이다. 실험 결과 타이타니아의 경우 백금을 담지시키지 않은 순수 타이타니아가 더 좋은 촉매 활성을 보였다.

그림 3-123은 본 연구에 사용된 촉매에 대해 XRD 분석 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 #1은 3wt%, #2는 5wt%의 촉매를 나타내며 Pt는 전체적으로 고르게 분포되어 피크를 찾아볼 수 없었으며 TiO₂의 경우는 rutile phase와 anatase phase가 고르게 분포되어 있으며 anatase의 peak가 현저히 크게 보임을 확인할 수 있었으며, 함량의 변화에 따라 #2

가 약간 큰 peak를 보이는 것을 제외하고는 거의 동일한 형태를 보여주었다.

표 3-39. Effect of the calcinations temperature for Pt on titania(TiO₂) catalyst on methane conversion and selectivity. (methane flowrate : 30 ml/min)

		CH ₄ conv. (%)	Selectivities (%)						
			C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	C ₄ H ₁₀	H ₂
Without catalyst		36.71	14.42	9.74	12.71	3.74	1.90	2.00	47.45
TiO ₂	400°C calcined	37.73	17.97	3.20	-	9.12	1.15	6.61	9.88
	500°C calcined	32.89	18.60	4.39	-	8.47	1.29	5.55	9.77
	600°C calcined	50.51	11.42	14.42	-	3.23	1.58	3.01	15.38
3wt% Pt/TiO ₂	400°C calcined	38.06	24.82	0.56	-	11.82	0.24	9.25	10.00
	500°C calcined	37.56	25.07	0.59	-	11.89	0.26	12.31	9.97
	600°C calcined	39.55	22.74	0.75	-	10.91	0.83	8.88	10.62
5wt% Pt/TiO ₂	400°C calcined	38.84	27.99	0.09	-	8.78	0.07	7.63	11.10
	500°C calcined	38.15	33.21	0.37	-	6.13	-	4.80	10.74
	600°C calcined	39.87	23.60	0.27	-	10.97	0.32	6.84	9.77

라. 기타 촉매

본 연구에서는 지속적으로 촉매를 제조하여 성능 테스트를 수행하고 있으며 현재 제조하여 실험하고 있는 촉매의 특성을 다음의 그림 3-124 ~ 그림 3-126에 나타내었다.

Pt 대신 Ru를 사용한 촉매로서 그림 3-124는 Ru/Al₂O₃ 촉매의 환원온도에 따른 PAR profile을 나타낸 것이고 그림 3-125는 이 촉매들의 XRD pattern을 보인 것이다. 또한 그림 3-126은 Ru/TiO₂ 촉매의 XRD pattern을 나타낸 것이다. Ru/TiO₂ 촉매의 경우, Pt 촉매보다 PAR 과정에서 초기에 높은 수소 사용을 볼 수 있으며 전체적으로 비슷한 경향을 보이고 있다. 또한 환원온도가 높아지면 타이타니아의 anatase 상이 rutile 상으로 점차 변이되고 있음을 볼 수 있다.

이 이외에도 sol-gel법을 이용, 담체를 변화시켜 촉매를 제조하여 실험을 지속하고 있으며 향후 이 연구는 다른 실험과 병행하여 지속적으로 수행될 계획이다.

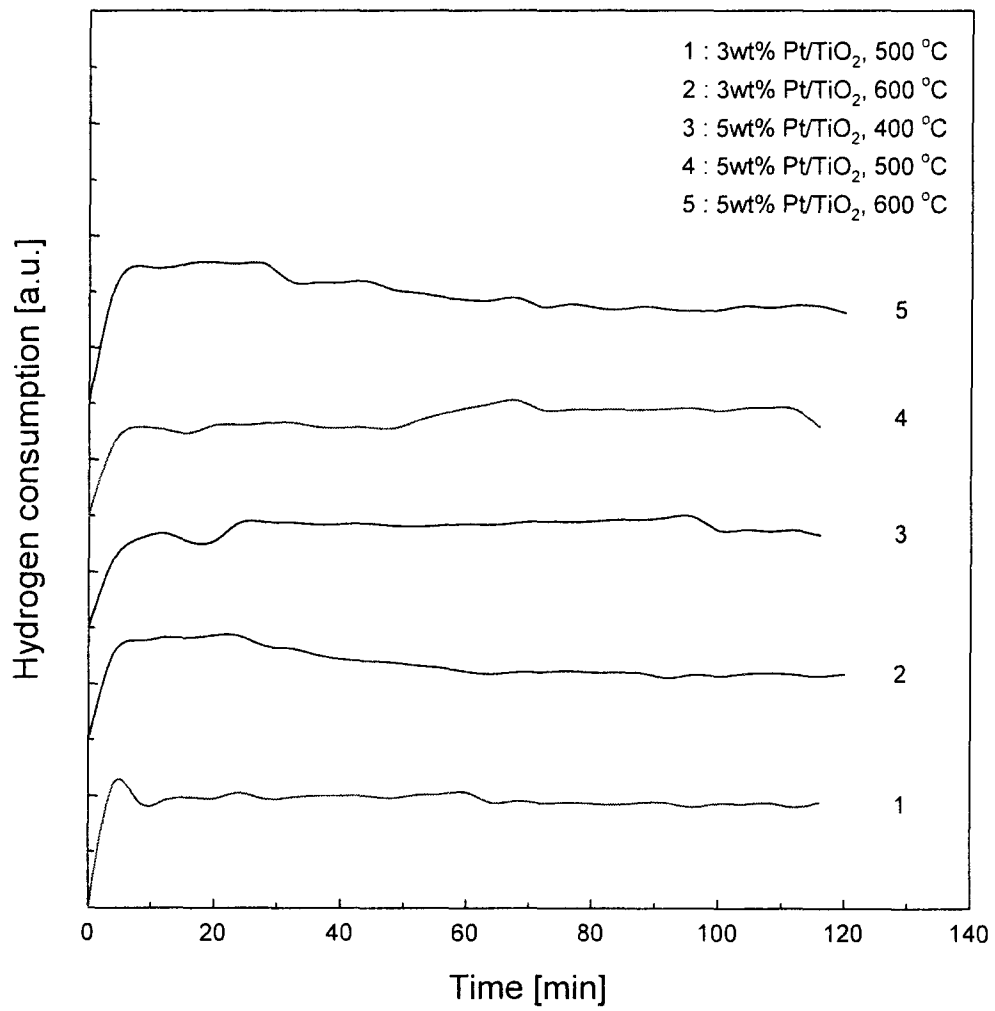


그림 3-122. PAR profile of prepared catalysts (Pt/TiO₂); hydrogen and nitrogen flowrate=10ml/min(20vol.% H₂ in N₂).

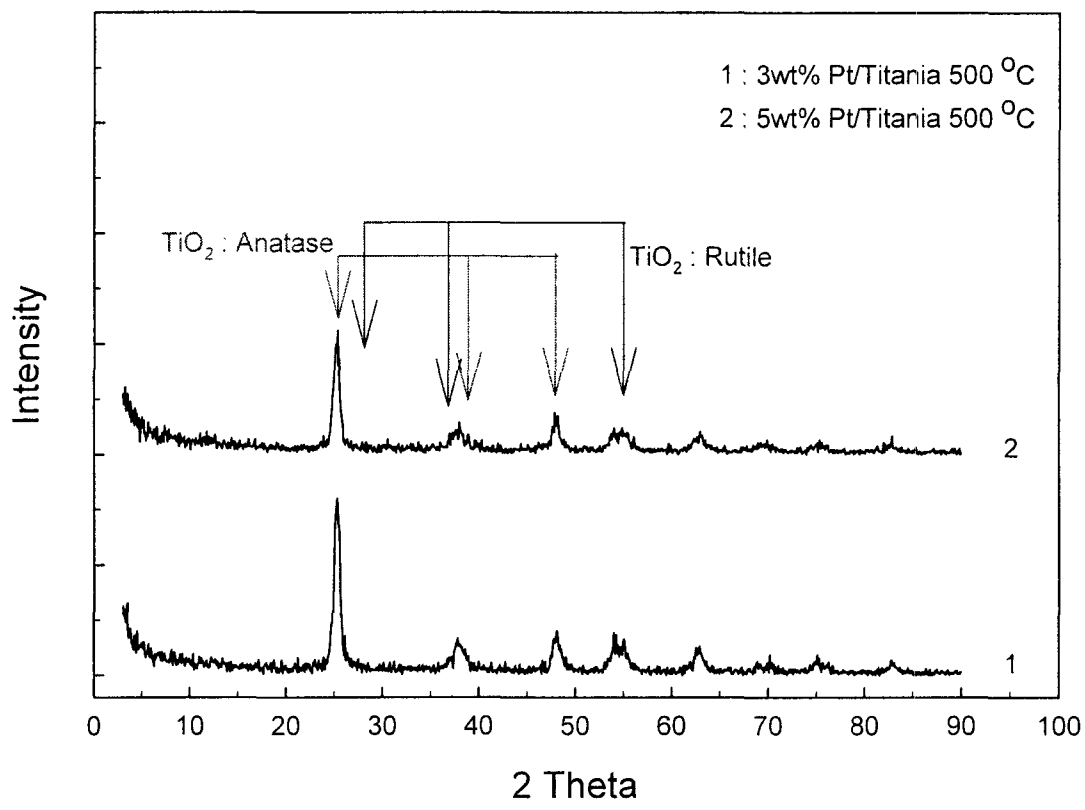


그림 3-123. XRD patterns for the catalysts of Pt/TiO₂.

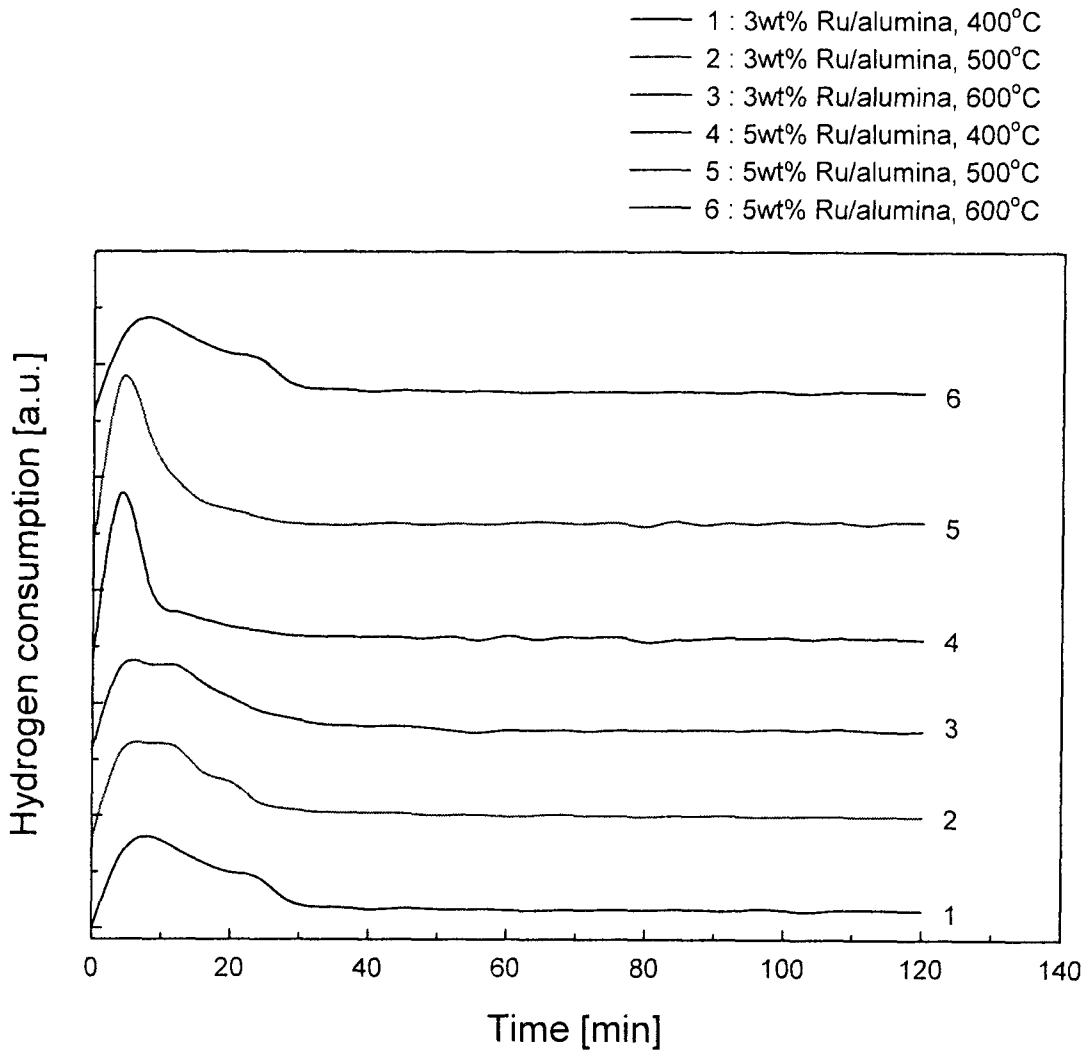


그림 3-124. PAR profile of prepared catalysts (Ru/Al₂O₃); hydrogen and nitrogen flowrate=10ml/min(20vol.% H₂ in N₂).

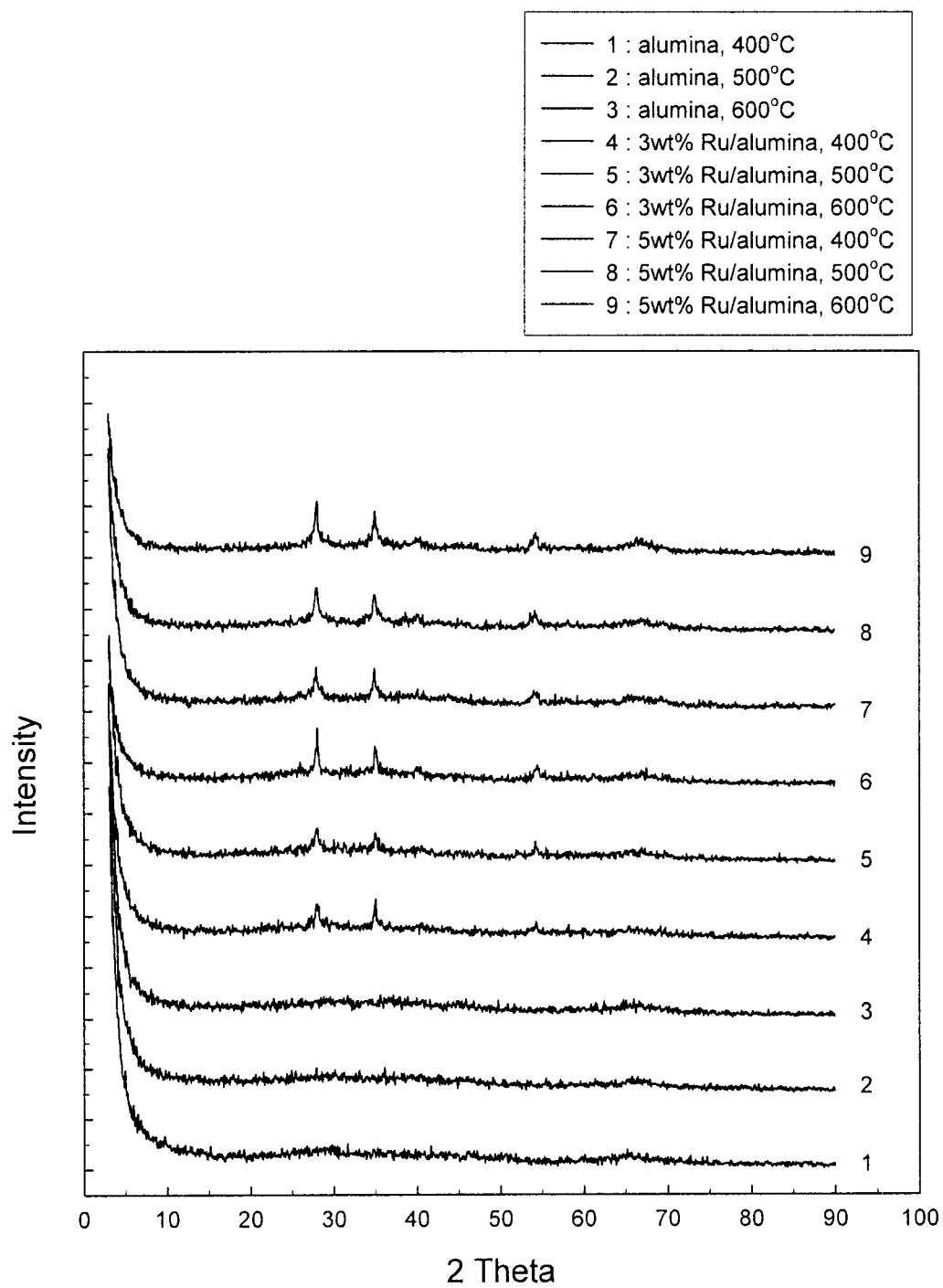


그림 3-125. XRD patterns for the catalysts of Ru/Al₂O₃.

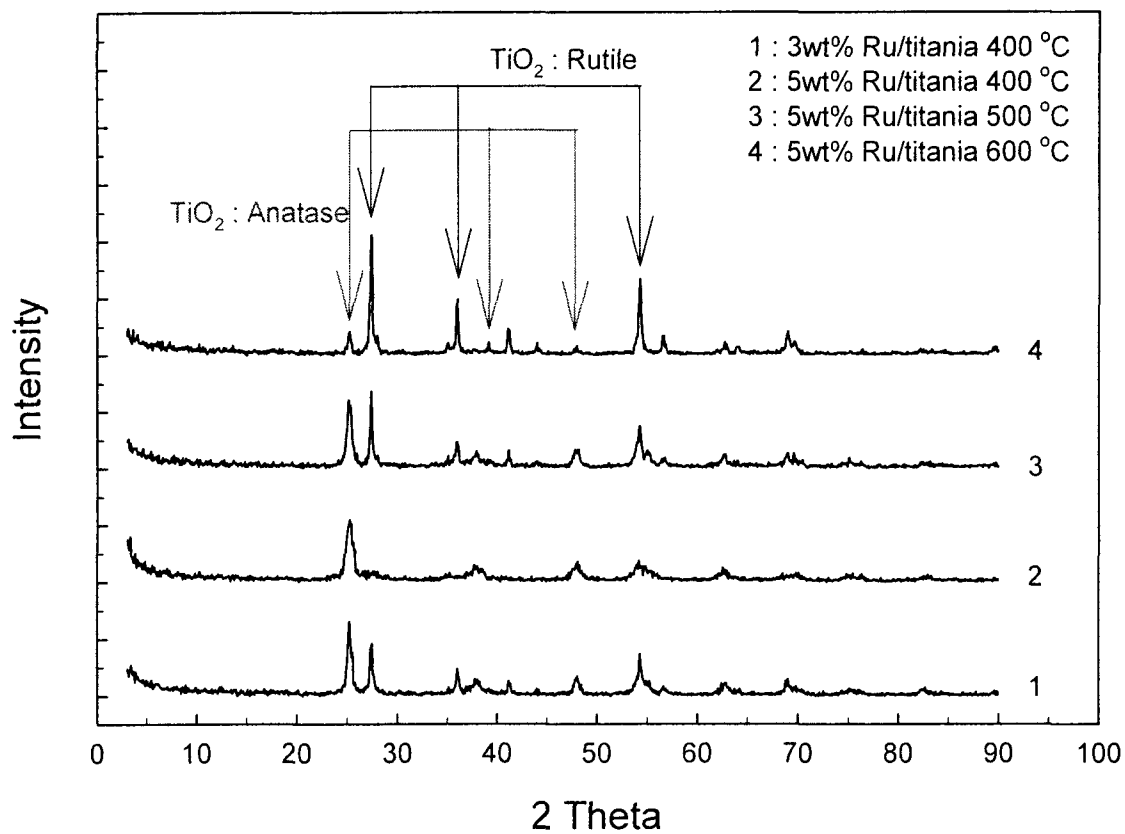


그림 3-126. XRD patterns for the catalysts of Ru/TiO₂.

제 4 절 반응기 scale-up 실험

1. 실험 장치 및 방법

반응기의 scale-up을 위하여 500W 용량의 반응기를 설계하여 기초실험을 행하였다. 반응기는 내구성 및 안정성을 위하여 유리재질이 아닌 스테인레스 스틸을 이용하여 제작하였으며 유전체로는 1mm 두께의 알루미나관을 이용하였다. 내부전극을 4mm 스테인레스 관으로 하고 그 위에 내경이 일치하는 알루미나 관을 끼워 이를 내부전극으로 사용하였다. 이 내부전극 내부에는 냉각수를 흘려 높은 파워에서 문제가되는 발열문제를 해결하려 하였다. 외부전극은 스테인레스 관 내부에 외경이 일치하는 두께 1.2mm의 스테인레스 스프링을 용접하여 고정한 것을 사용하였다. 기체가 흐르는 방전채널의 간격은 약 2mm 정도이다. 실험에 사용한 반응기를 그림 3-127에 보였다.

배리어 방전을 이용한 메탄전환 반응장치는 그림 3-128과 같이 구성하였다. 반응기체는 CH_4 , CO_2 , O_2 , H_2O , Ar, He 등으로 구성되어 있으며 반응기체의 유량은 Mass Flow Controller(MFC)를 이용하여 조절하였다. 플라즈마를 발생시키는 전원으로는 국내의 ITM사에서 제작한 Pulsed AC Power Supply를 사용하였으며 사양을 표 3-40에 나타내었다. 플라즈마 발생시 소모되는 인가전압 및 전류의 상태 및 측정값을 알기 위해서 오실로스코프(AGILENT사)를 이용하였다. 플라즈마 생성물의 정량 및 정성분석은 GC(TCD, shimadzu사, FID, 영인)를 이용하여 온라인으로 측정하였다. 플라즈마 반응기는 내경 14 mm, 길이 250mm의 스테인레스 스틸 튜브이며 직경 0.5mm의 스테인레스 스틸 스프링을 반응기 내벽에 용접하여 외부전극으로 사용하였고, 내부전극으로는 외경 4mm의 스테인레스 스틸 튜브를 유전체인 알루미나 튜브에 삽입하여 사용하였다(그림 3-127). 내부전극을 튜브로 이용함으로써 반응기 내부에 냉각수를 순환시킬 수 있어 방전시 발생하는 고온의 열로 인하여 반응기의 내구성이 약해지는 현상을 막을 수 있는 장점이 있었다. 그리고 반응된 생성물 중에서 물이 있으면 GC의 컬럼을 상하게 하기 때문에 GC내에 물이 들어가는 것을 막기 위해서 반응 후 나오는 기체를 -5°C 로 유지되는 cold trap을 통과하게 반응장치를 구성하였다. 그리고 반응기체의 유량을 측정하기 위해서 cold trap 이후에 Flow meter를 설치하여 반응 전후의 유량을 측정하였다.

표 3-40. Characteristic of AC power supply.

Company	ITM
voltage	~10 kV
current	~200 mA
frequency	10~40 kHz

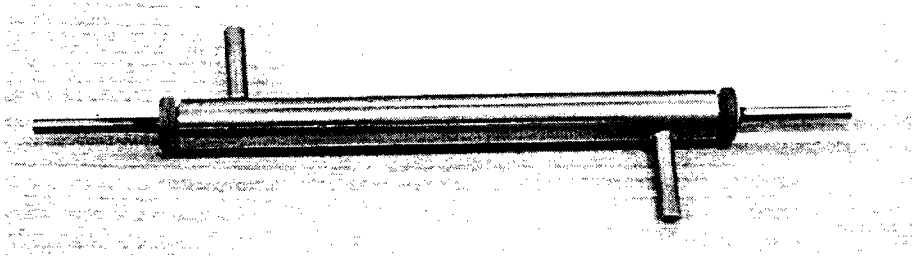
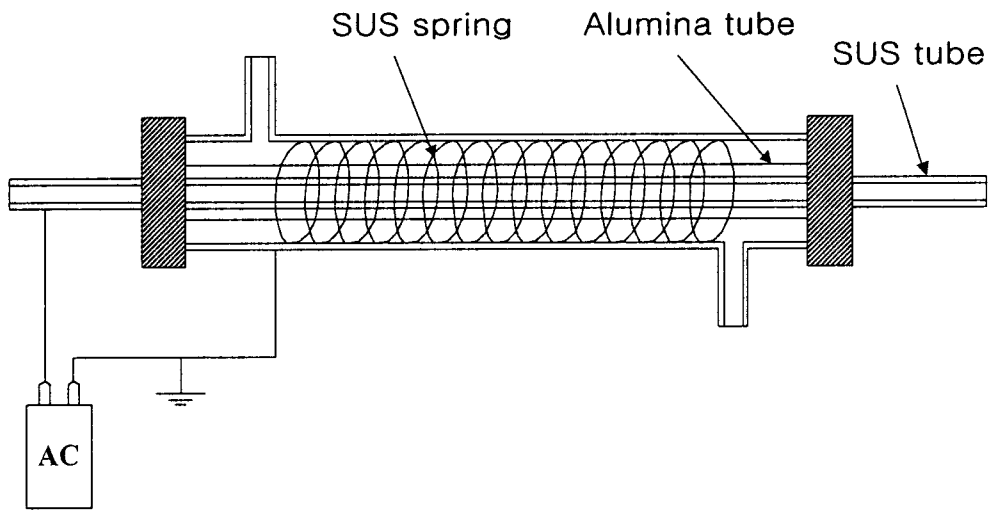


그림 3-127. Scale-up 반응기의 외형

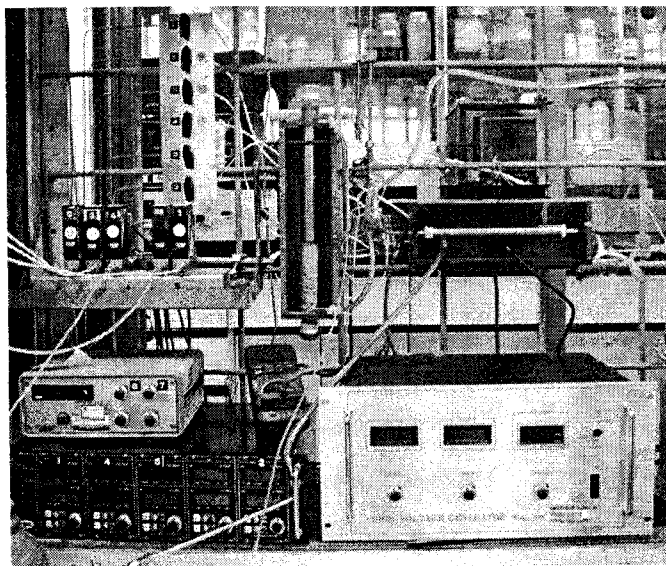
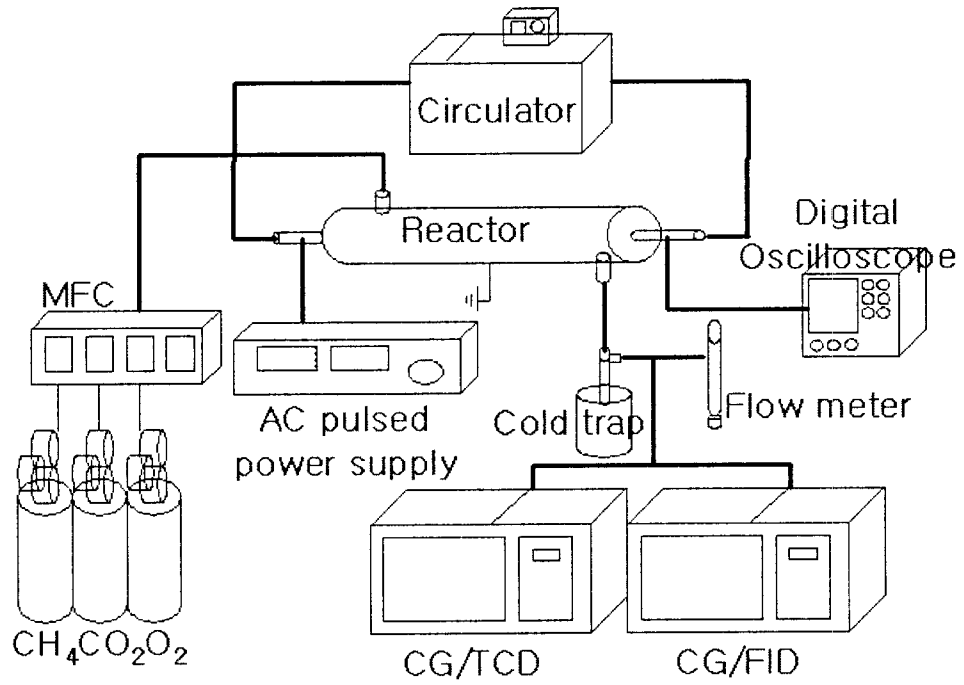


그림 3-128. 반응실험 장치의 전체 모습

가. 이산화탄소를 이용한 메탄전환반응

본 실험에서는 대표적인 온실가스인 이산화탄소와 메탄을 이용하여 생성물에 미치는 영향과 전환율을 알아보기 위해 다음과 같은 실험을 하였다. 전압과 주파수가 메탄 전환에 미치는 영향에 대하여 알아보기 위해서 주파수와 전압은 10 - 30kHz(6kV)까지 증가시켰으며, 3 - 8.8kV(20kHz)까지 증가시켜 메탄과 이산화탄소의 전환율에 대하여 알아보았다. 또, 펄스폭이 메탄과 이산화탄소의 전환율에 미치는 영향을 알아보기 위해 펄스폭을 2 - 5 μ sec로 조정하며 실험하였다. 메탄과 이산화탄소의 최적의 비를 찾기 위해서 총 유량은 200ml/min으로 유지시키고 메탄의 농도를 10, 30, 50, 70, 90%로 변화시키며 실험하였다. 총 유량의 변화가 반응물의 전환율에 미치는 영향을 알아보기 위해 메탄과 이산화탄소의 유량비를 1:1로 유지하며 유량을 100 - 500ml/min으로 변화시켰다. 또 반응기의 열 손실을 줄이기 위해 반응기의 외벽에 단열재(Kaowool, 두께15mm)를 여러 층으로 덮은 후 실험하였다.

나. 산소를 이용한 메탄전환반응

본 실험에서는 메탄과 산소의 반응이 생성물에 미치는 영향을 알아보았다. 반응변수로는 총 유량을 200ml/min, 전압은 6kV으로 일정하게 유지하였으며, 메탄의 유량을 120ml/min 에서 180ml/min까지 20ml/min씩 증가시키며 메탄과 산소의 유량비에 따른 전환율 및 생성물의 변화에 대해 알아보았다. 그리고 메탄과 산소의 비를 3:2, 전압은 6kV로 일정하게 유지하였다. 총 유량을 50ml/min 에서 250ml/min로 50ml/min씩 증가시켰을 때의 생성물과 전환율의 변화에 대해 실험하였다. 인가전압에 따른 영향을 알아보기 위해서 메탄과 산소의 유량을 각각 120ml/min, 80ml/min씩 총 유량을 200ml/min으로 일정하게 유지하며, 인가전압을 4kV 에서 8kV까지 1kV씩 증가시켰다. 메탄과 산소의 반응에 부가적으로 Ar과 He을 반응에 이용하였다. 총 유량은 200ml/min, Ar과 He은 10ml/min, 전압은 6kV으로 일정하게 유지하였으며, 산소의 유량은 20ml/min에서 180ml/min까지 증가시켜 주었다. 그리고 비활성가스(Ar and He)를 첨가하였을 때 농도에 따른 메탄 전환율의 영향을 알아보기 위해서 총 유량은 200ml/min, 메탄과 산소의 비는 3:2로 일정하게 유지하였으며, 전압은 6kV이었다. Ar과 He의 농도는 5% 에서 70%로 증가시켰다. 본 실험에 사용된 진동수는 모두 20kHz로 일정하게 공급되었다.

다. 물을 이용한 메탄전환반응

본 실험에서는 메탄과 물의 반응에서 수소와 일산화탄소의 생성량에 미치는 영향과 CO₂, C₂, C₃, C₄의 생성량 변화에 대하여 알아보았다. 물은 반응기내로 증기화 하여 투입하기 위해서 유입라인을 170℃로 일정하게 유지하였으며, 유량을 조절하기 위하여 실린지 펌프를 이용하였다. 반응변수로는 메탄의 농도, 인가전압 그리고 진동수 등이었다. 메탄과

물의 비에 따라 생성물의 변화를 알아보기 위해서 총 유량을 500ml/min, 인가전압을 6kV, 진동수를 20kHz로 일정하게 유지시켰다. 그리고 메탄의 농도를 20, 40, 60, 80%로 변화시켰다. 그리고 전압과 진동수의 변화에 따라 생성물의 분포 및 파워에 대한 영향을 알아보기 위해서 메탄의 유량과 물의 유량을 각각 90ml/min, 180ml/min로 일정하게 유지하였다. 전압은 4kV에서 7kV까지 변화시켰으며 각 전압마다 진동수를 10kHz에서 40kHz로 변화시켜 보았다.

2. 실험결과 및 고찰

가. 이산화탄소를 이용한 메탄전환반응

합성가스를 제조하기 위해 power supply의 주파수를 10 - 30kHz로 5kHz씩 증가시키며 메탄과 이산화탄소의 전화율을 알아보았다(그림 3-129). 메탄과 이산화탄소의 각 유량은 50ml/min이었으며, 전압은 6kV, 펄스 폭은 5 μ sec 이었다. 메탄과 이산화탄소는 주파수를 증가시킬수록 전화율이 증가하였으며, 주파수가 20kHz 이상에서부터 전화율의 증가량이 둔화되는 것을 알 수 있었다. 그리고 각 전압에 따른 실험에서 총 유량은 100ml/min이었고 메탄과 이산화탄소의 유량비는 1:1이었다. 전압은 3 - 8.8kV까지 변화시켰고 주파수와 펄스폭은 각각 20kHz, 5 μ sec 이었다. 그림 3-130과 같이 전압이 증가할수록 메탄과 이산화탄소의 전화율은 계속 증가하였다. 전압이 4kV까지는 메탄과 이산화탄소의 반응이 거의 일어나지 않았으며 5kV이상 전압을 인가하면서 전화율이 증가하였다. 그리고 인가전압이 6kV이상에서부터 전화율의 증가량이 감소하였다. 펄스 폭에 대한 영향을 알기 위해 총 유량 200ml/min, 메탄과 이산화탄소의 유량 비는 1:1로 유지시키며, 전압과 주파수를 각각 7kV, 20kHz로 고정시켰다. 그림 3-131과 같이 펄스 폭을 2 - 5 μ sec까지 변화시켜도 전화율의 변화는 거의 없었다. 하지만, 전압 probe로 측정된 결과 전압 RMS값이 1.56, 1.96, 2.29, 2.55kV로 펄스 폭을 증가시키면 전압이 조금씩 증가함을 알 수 있었다. 합성가스로 제조할 수 있는 물질 중, 메탄올을 합성하기 위한 최적의 가스의 조성은 수소와 일산화탄소의 비가 2:1인 경우이다. 이러한 비율을 얻기 위해 메탄의 농도를 10, 30, 50, 70, 90%로 변화시키면서 실험하였다. 총 유량은 200ml/min으로 유지하였으며, 전압과 주파수는 각각 7kV, 20kHz로 고정시켰다. 그림 3-132에서 보면 메탄의 전화율은 메탄의 농도가 감소할수록 급격히 증가하였으며, 이산화탄소는 모든 농도범위에서 전화율의 변화가 거의 없었다. 각 생성물의 조성은 표 3-41과 같이 나타났다. 그림 3-133에는 총 유량 변화에 따른 메탄과 이산화탄소의 전화율을 나타내었다. 메탄과 이산화탄소의 비는 1:1 이었고, 전압은 7kV, 주파수는 20kHz를 유지하였다. 총 유량이 증가할수록 메탄과 이산화탄소의 전화율은 각각 감소하였다. 이러한 결과는 반응물이 반응기에 체류하는 시간이 유량이 증가할수록 감소하기 때문이다. 그리고 반응기의 외부 열 손실을 최소화하기 위해서 반응기의 겉 표면을 단열재(Kaowool)을 사용하여 덮어주었다. 단열재의 두께는

15mm이었으며, 단열재 겉 표면의 온도를 측정하기 위해서 단열재 표면에 온도계를 부착하여 단열층수에 따른 단열 효과를 알아보았다. 반응조건으로, 메탄과 이산화탄소의 유량을 각각 100ml/min로 유지하였으며, 전압과 주파수는 각각 7kV와 20kHz로 고정시켜 실험하였다. 또 내부냉각수의 온도변화를 알아보기 위해 유입부분과 출구부분의 온도를 thermal couple을 이용하여 측정하였다. 그림 3-134에서 보면 단열재를 한번 덮었을 때보다 두 번, 세 번 덮어줄수록 메탄의 전환율이 증가하였다. 이때의 단열재의 겉 표면온도는 45℃, 42℃, 39℃로 측정되었으며, 내부 냉각수의 온도차는 4℃, 4.5℃, 4.8℃로 측정되었다. 이러한 결과는 외부단열에 의해 열 손실이 줄어들어 반응기 내부의 온도가 증가하여 반응에 영향을 미쳤다고 생각된다.

표 3-41. Product distributions according to CH₄/CO₂ ratio.

CH ₄ conc. (%)	conv.(%)		selectivity (%)							H ₂ /CO ratio	H ₂
	CH ₄	CO ₂	CO	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀		
90	38.0	29.1	0.0	3.3	3.7	23.2	2.3	13.1	6.6		81.6
70	44.5	28.6	38.4	2.3	2.9	18.4	1.8	10.9	5.3	1.9	70.2
50	56.7	29.7	54.6	1.3	1.7	12.0	1.2	7.5	3.7	1.2	63.8
30	70.1	32.8	66.2	0.3	0.4	6.0	3.2	3.1	1.8	0.8	52.7
10	99.9	24.4	106.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.3	31.5

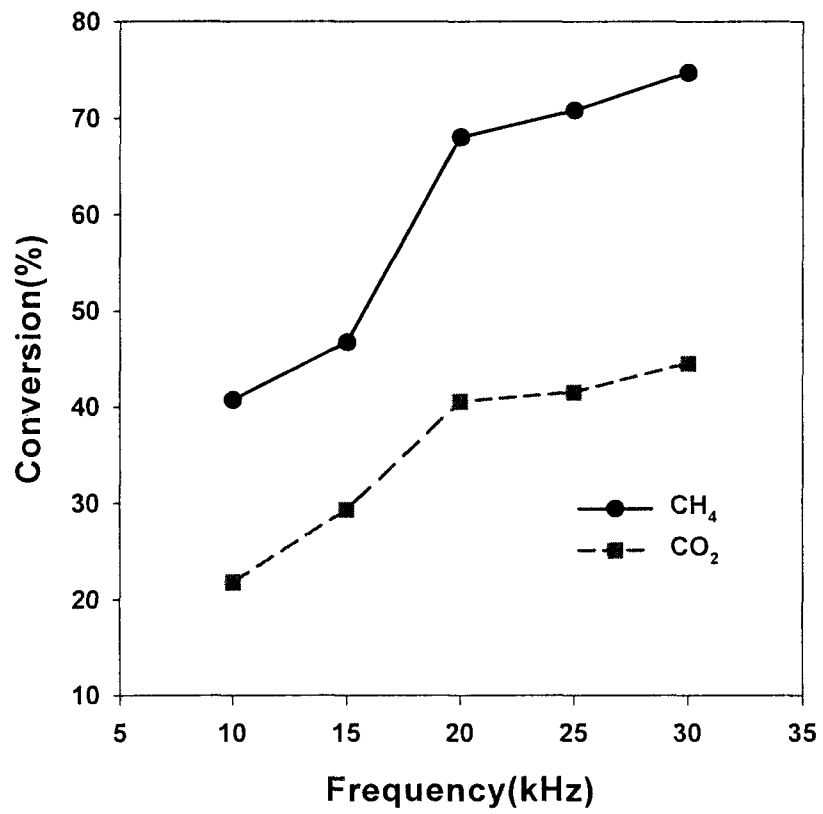


그림 3-129. Effect of frequency with CO₂(CH₄:50ml/min, CO₂:50ml/min)

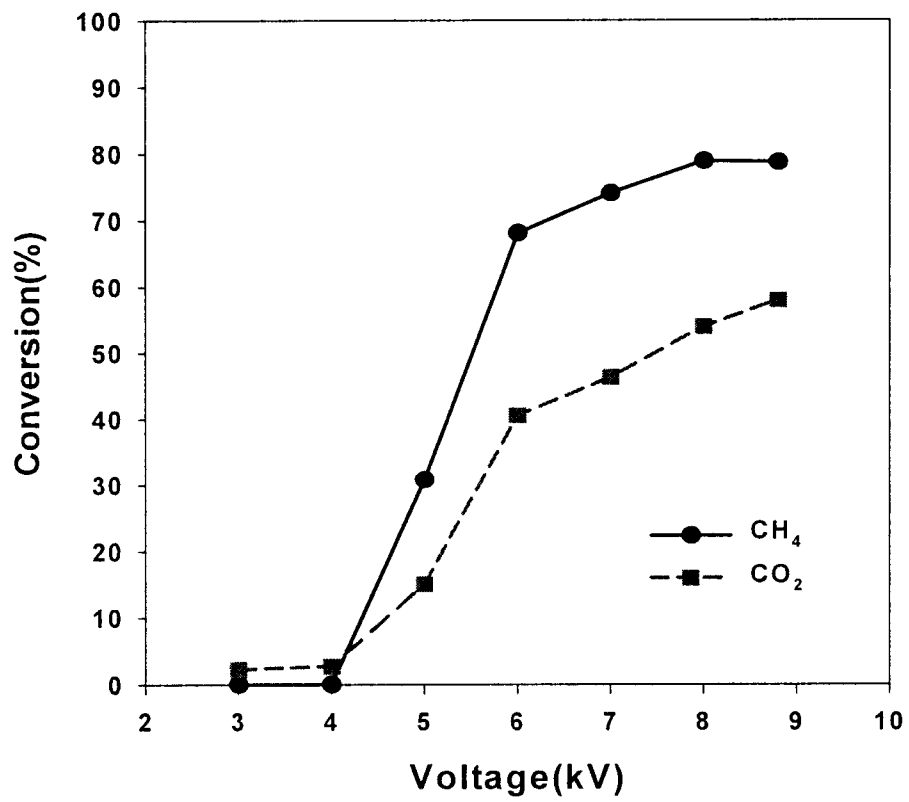


그림 3-130. Effect of voltage with CO₂(CH₄:50ml/min, CO₂:50ml/min)

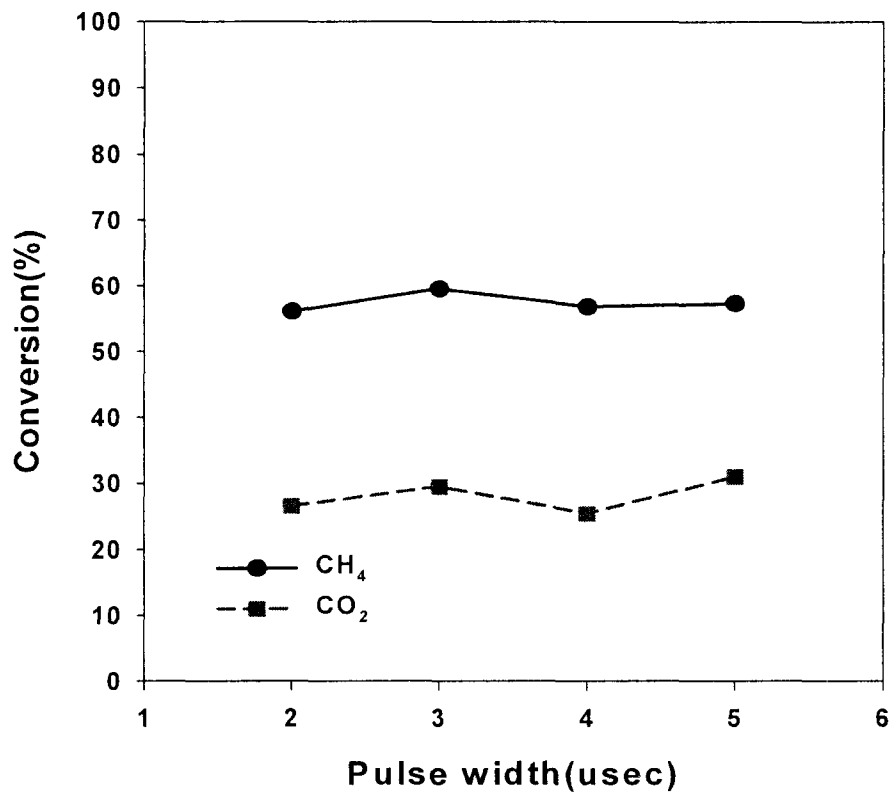


그림 3-131. Effect of pulse width with CO₂(CH₄:100ml/min, CO₂:100ml/min)

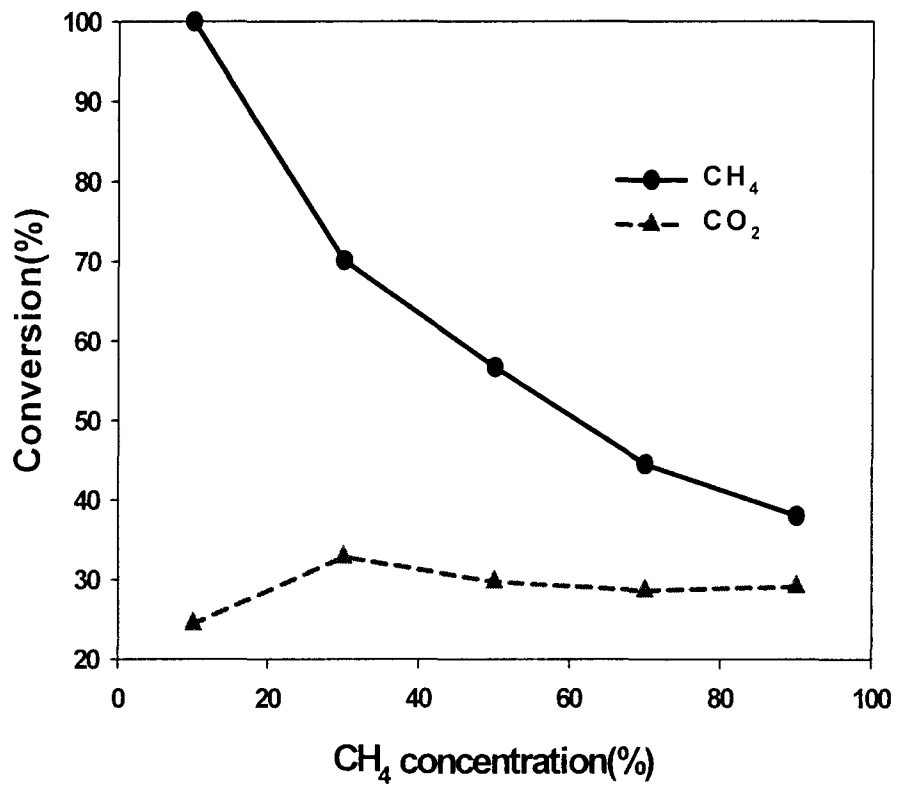


그림 3-132. Effect of methane concentration with CO₂.

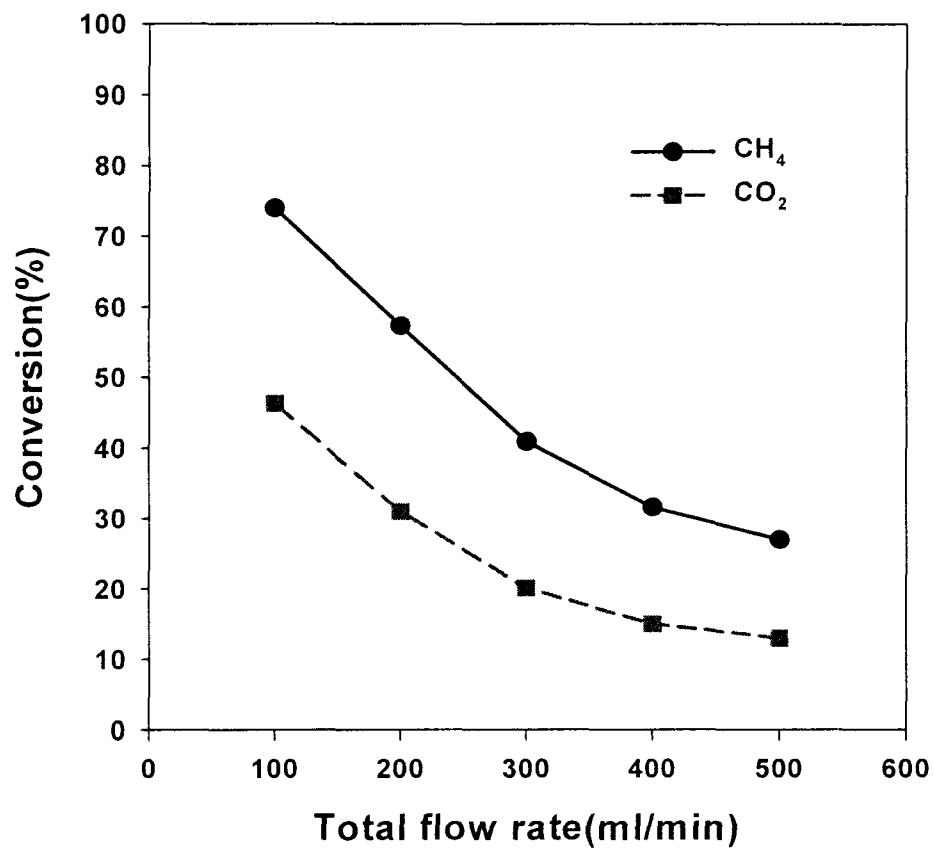


그림 3-133. Effect of total flow rate with CO₂(CH₄:50-250ml/min, CO₂:50-250ml/min)

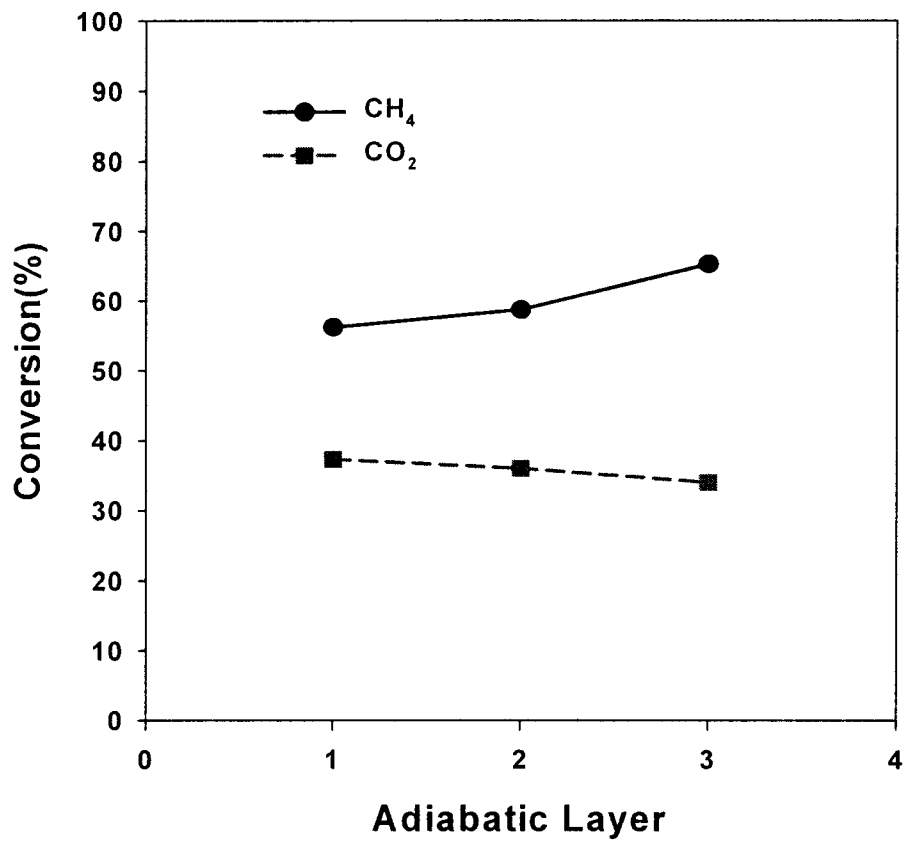


그림 3-134. Effect of adiabatic layer(CH₄:100ml/min, CO₂:100ml/min)

나. 산소를 이용한 메탄전환반응

그림 3-135는 메탄 농도에 따른 전환율을 알아보았다. 메탄의 유량을 120ml/min에서 180ml/min으로 증가시켰을 때 총 유량을 일정하게 유지하기 위해서 산소의 유량은 80ml/min에서 20ml/min으로 감소 시켰다. 전압과 진동수는 각각 6kV, 20kHz 이었다. 산소를 반응시켰을 때는 유량에 관계없이 전환율이 100%이었지만, 메탄의 전환율은 유량을 증가시킬수록 71%에서 30%로 선형적으로 감소하는 것을 알 수 있었다. 표 3-42는 생성물의 수율을 나타내었다. 메탄의 유량이 증가함에 따라서 에탄, 프로판 그리고 부탄 등의 알칸계열의 탄화수소의 수율이 증가하였으며 CO, CO₂, H₂의 수율은 감소하는 것을 알 수 있었다. 그리고 반응 후 cold trap에 담겨진 액상 물질은 메탄의 유량이 적을수록 더 많은 양이 생성되어진 것을 알 수 있었다. 생성된 액상 물질의 분석결과, 약80%가 물이었고 소량의 acetic acid, formic acid, methanol 등이 분석되었다. 총 유량의 변화에 따른 생성물의 변화와 전환율을 알기 위해서 그림 3-136과 같이 실험을 하였다. 메탄과 산소의 비는 3 : 2, 인가전압은 6kV, 진동수는 20kHz로 일정하게 유지하였으며, 총 유량은 50ml/min에서 250ml/min까지 50ml/min씩 증가시켰다. 메탄의 전환율은 98%에서 74%로 급격히 감소하였으며, 산소의 전환율은 총 유량이 250ml/min에서 조금 떨어지기 시작하였다. 이러한 결과는 반응기 내부에서 체류시간이 짧아지면서 반응기체가 플라즈마와의 접촉 기회가 줄어들었기 때문이다. 전압과 CH₄/O₂비에 따른 영향을 알아보았다. 총 유량은 200ml/min, 진동수는 20kHz로 일정하게 유지하였다. 반응 변수로 전압은 4kV에서 7kV까지 증가시켰으며, 메탄과 산소의 비는 한계폭발 범위에 들지 않도록 1.5에서 9까지 다양하게 변화시켰다. 그림 3-137에서 보면 4kV에서는 다양한 비의 변화에도 불구하고 메탄의 전환율은 거의 0%이었다. 이러한 결과는 메탄과 산소의 반응 시 4kV에서는 플라즈마가 생성되지 않았기 때문이다. 그리고 5kV이상의 결과에서는 CH₄/O₂의 비가 작을수록 메탄의 전환율은 커졌다. 그림 3-138은 7kV에서 CH₄/O₂의 비에 따른 생성물의 수율을 나타내었다. CO와 H₂ 수율은 CH₄/O₂의 비가 작아질수록 증가하였다. 하지만, C₂, C₃, C₄와 같은 탄화수소화합물의 수율은 CH₄/O₂의 비가 커질수록 증가하는 경향을 보였다 이러한 결과는 산소의 양이 증가하면 플라즈마에 의해 산소원자가 더 많은 양이 해리되어 메탄에서 해리된 C와 함께 결합되어 일산화탄소의 수율을 증가시켰다. 반면에 메탄의 양이 증가하면 산소의 유량이 줄어들어 분해된 산소원자가 적어져서 상대적으로 많은 양의 탄소원자와 수소원자들의 결합에 의해서 탄화수소화합물의 수율이 증가되었다.

그리고 그림 3-139는 반응 후에 반응기내에 남겨진 고체물질을 분석하였다. CH₄/O₂의 비가 커질수록 반응기내에 절연체로 사용하고 있는 세라믹 튜브에 검은색의 물질이 증가하였다. IR분석결과, 이것은 대부분 메탄과 산소의 분해에 의한 탄화수소화합물이었다. 그림 3-140은 메탄과 산소 혼합물의 폭발한계를 고려하여 총 유량은 200ml/min, 전압은 6kV, 진동수는 20kHz, CH₄ : O₂ = 3 : 2 로 유지하면서 Ar과 He의 농도를 5%에서 70%까지 조금씩 증가시켰다. 헬륨의 농도를 증가시켰을 때는 메탄의 전환율이 89%에서 61%로 급

격히 감소하였다. 하지만, 아르곤을 반응에 이용하였을 때는 농도를 증가 시켰음에도 불구하고 메탄 전환율의 변화가 헬륨의 변화보다 훨씬 적었다. 그리고 두 경우 모두 산소의 전환율은 100%였다. 표 3-43은 액상생성물을 분석한 결과이다. 대부분의 생성물은 물이었으며, Formic acid를 제외한 나머지 생성물은 아르곤을 반응시켰을 때 더 좋은 결과를 나타내었다.

표 3-42. Product distributions according to methane flowrate.

CH ₄ flow rate (ml/min)	yield(%)								H ₂ /CO ratio	H ₂
	CO	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	CO ₂	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀		
120	51.3	0.0	0.0	1.9	42.2	0.0	0.4	0.1	1.8	90.1
140	36.5	0.3	0.2	3.1	36.2	0.1	0.6	0.2	1.9	70.1
160	23.4	0.3	0.2	3.9	30.6	0.1	0.1	0.3	2.2	51.9
180	2.3	0.1	0.2	4.7	14.2	0.1	1.5	0.6	15.9	37.4

표 3-43. Analysis of liquid products.(wt%) CH₄ : 120ml/min, O₂ : 80ml/min, Additive gas : 10ml/min, Voltage : 6kv, Frequency : 20kHz.

Additive gas	Methanol	Ethanol	Acetic acid	Formic acid	Propionic acid	Butanoic acid
Ar	0.399	0.229	0.376	0.343	0.135	0.029
He	0.193	0.110	0.195	0.590	0.044	0.008

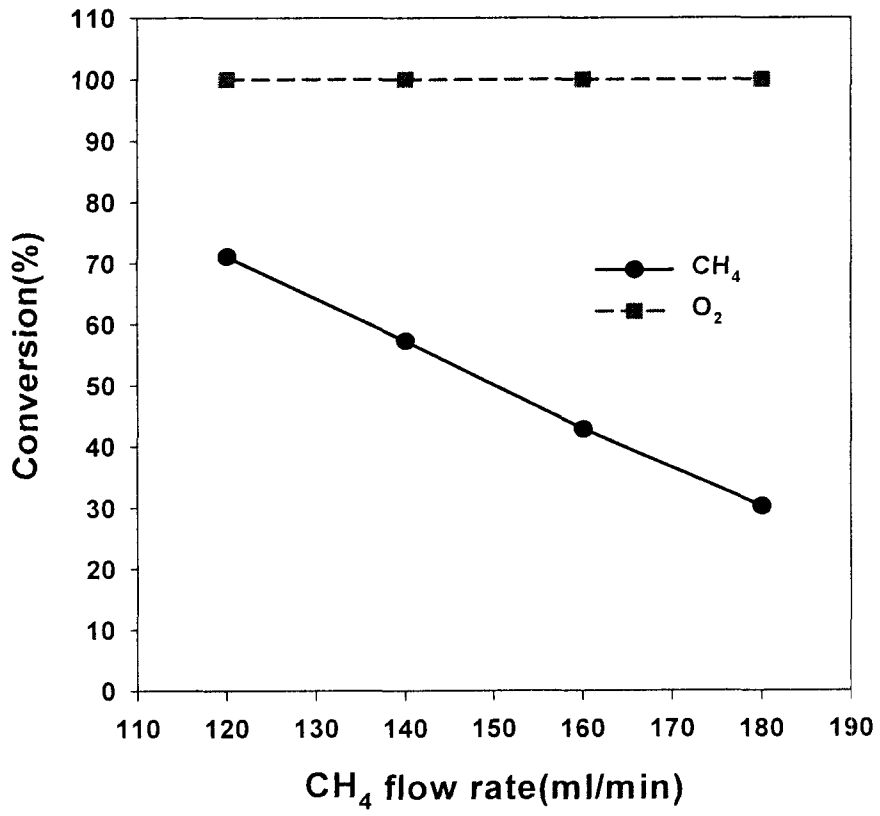


그림 3-135. Effect of methane concentration.

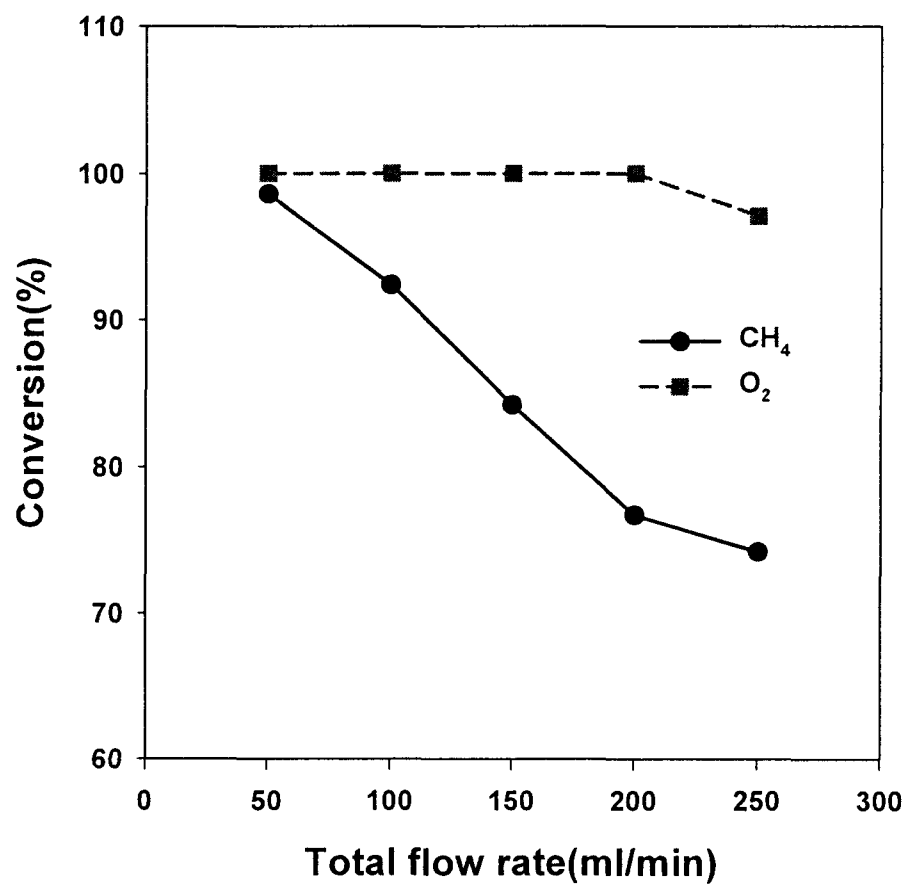


그림 3-136. Effect of total flow rate.

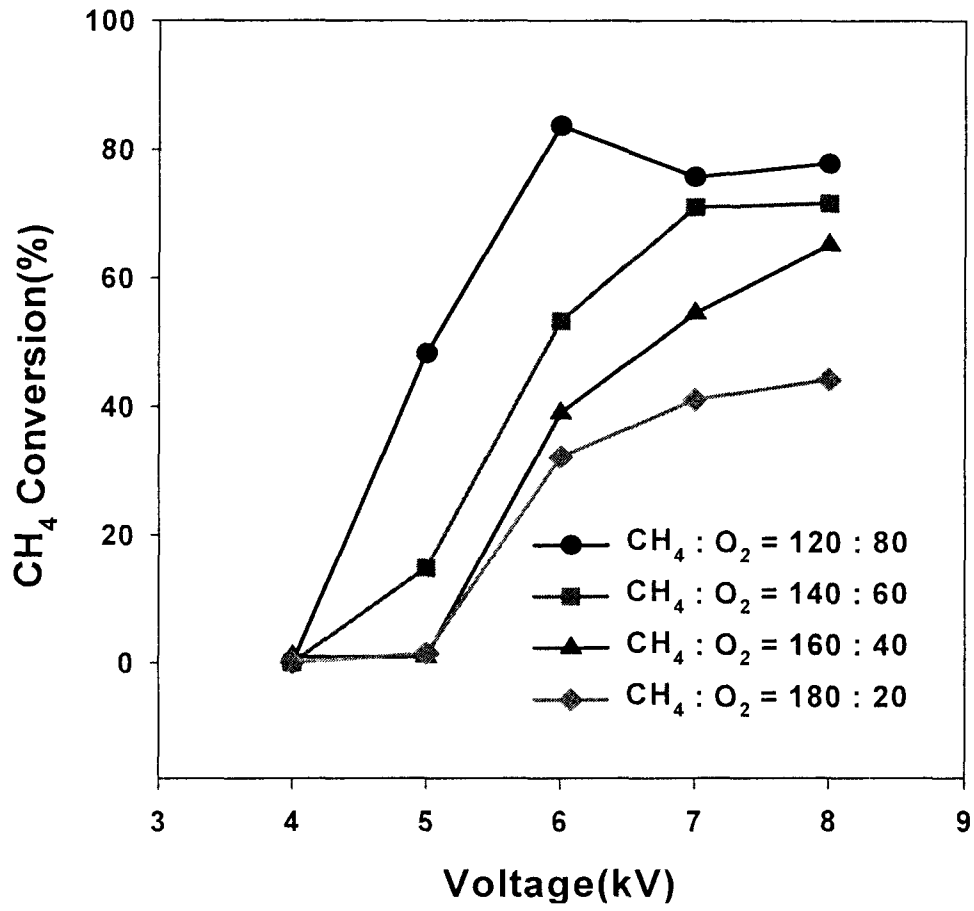


그림 3-137. Effect of input voltage and CH₄/O₂.

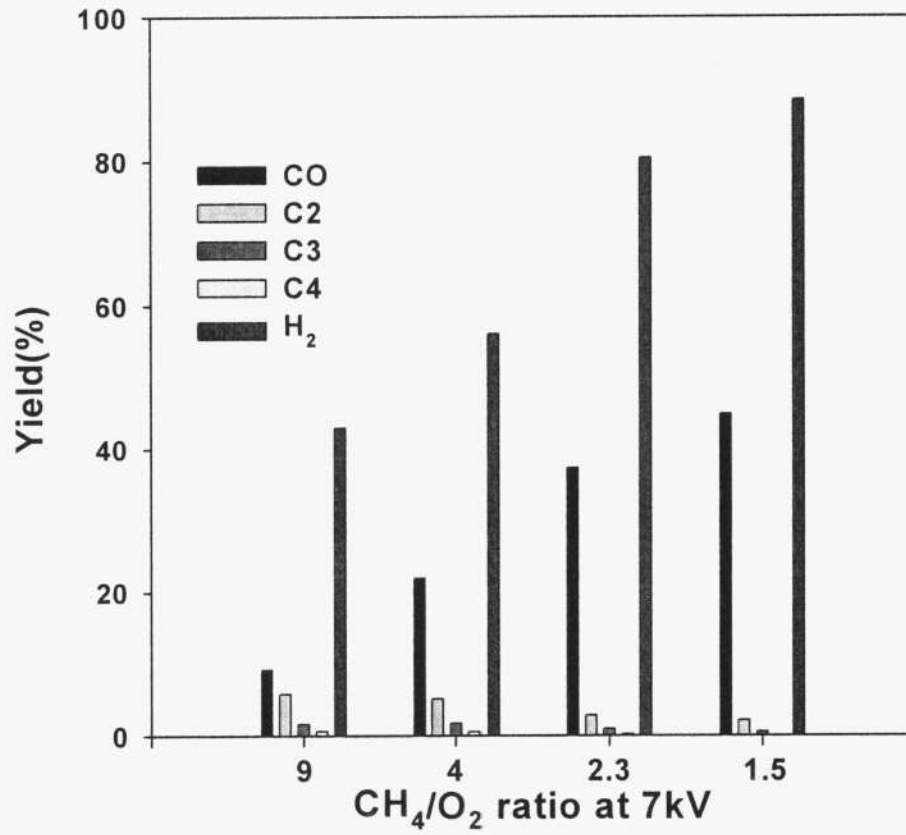


그림 3-138. Effect of the CH₄/O₂ at 7kV.

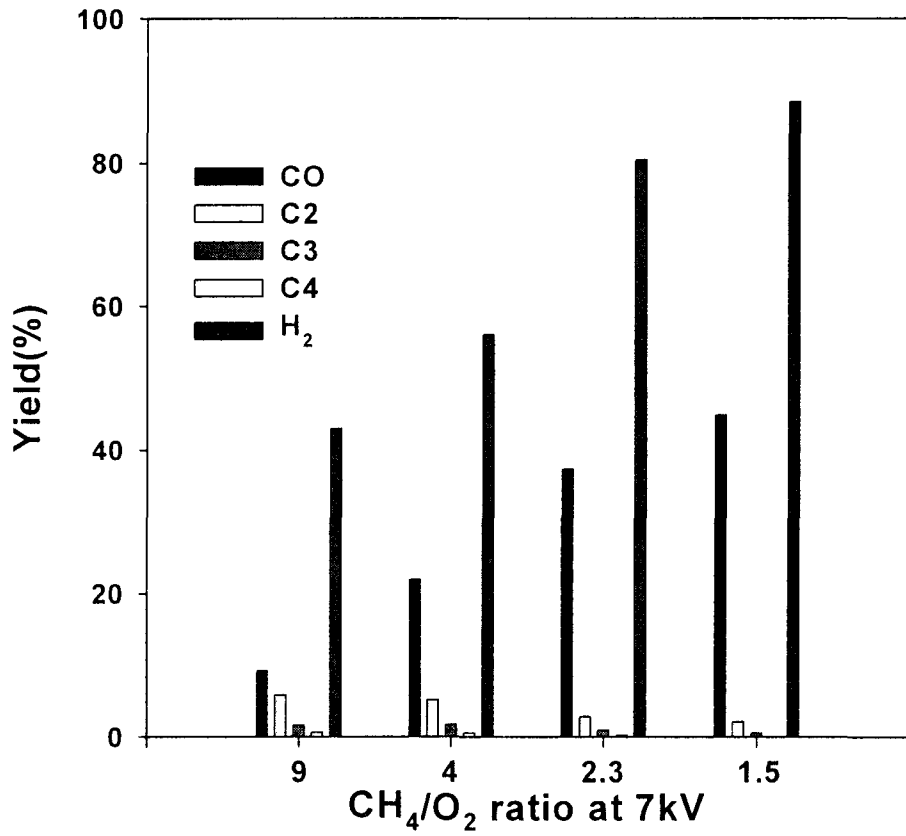


그림 3-138. Effect of the CH₄/O₂ at 7kV.

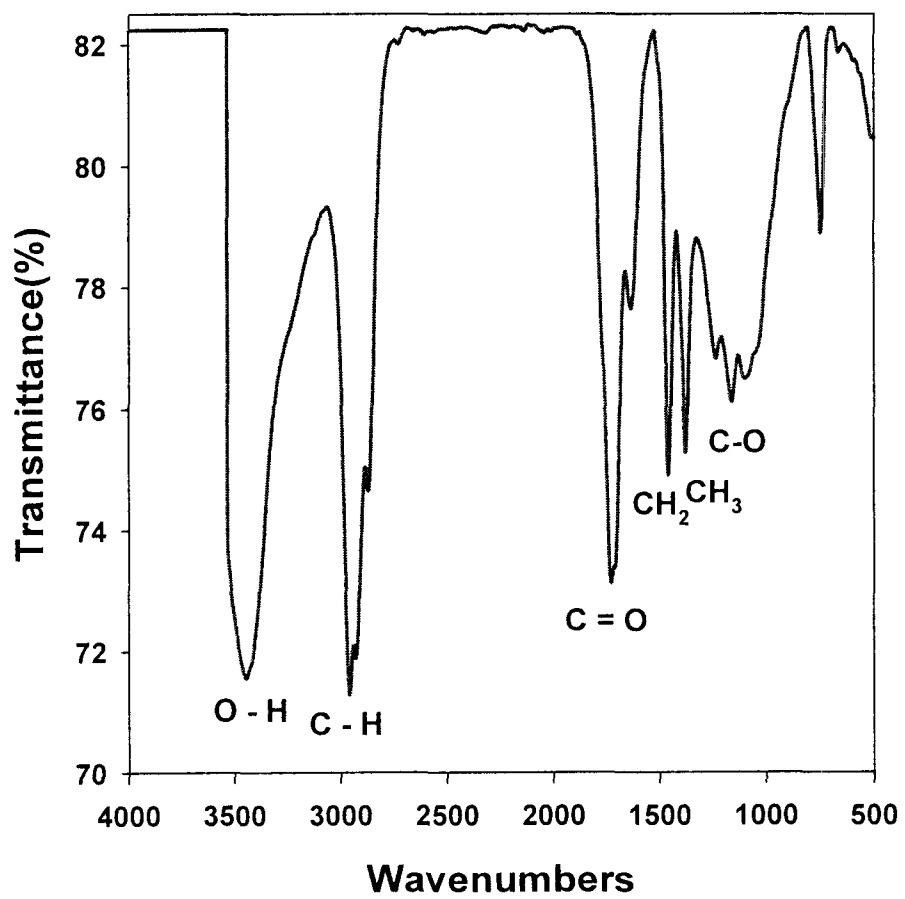


그림 3-139. Analysis of solid deposit.

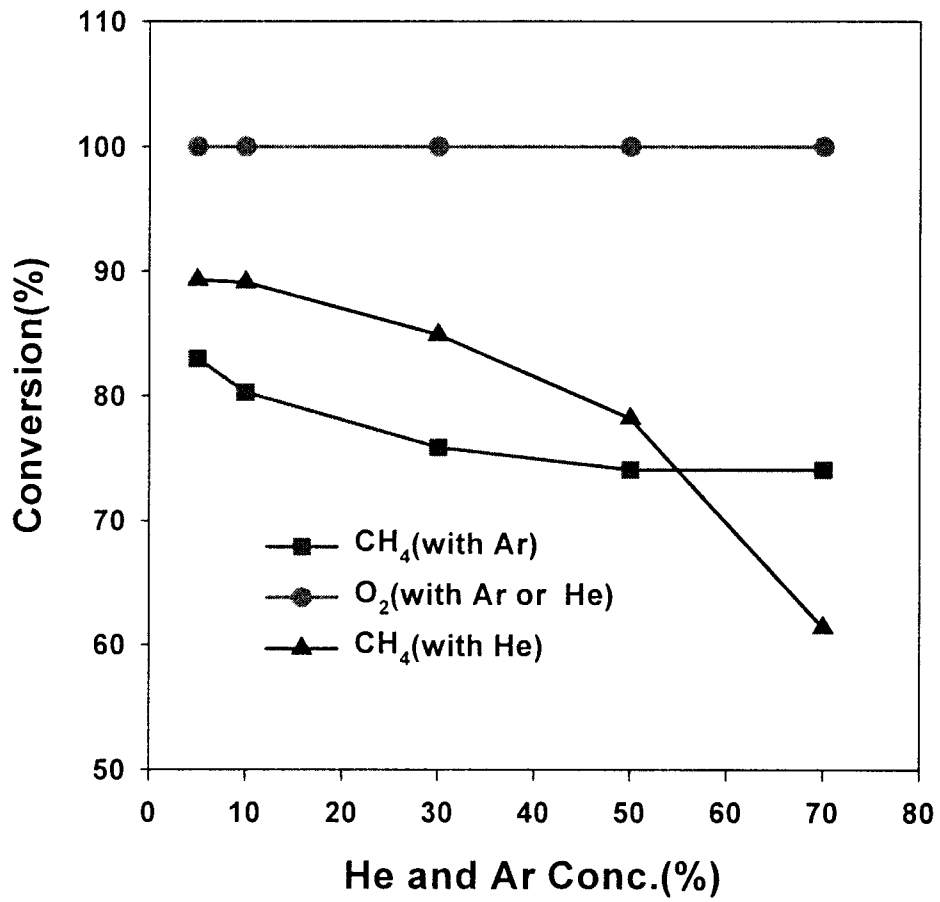


그림 3-140. Effect of additive gases.

다. 물을 이용한 메탄전환 반응

본 실험은 배리어 방전을 이용하여 메탄과 물을 분리하여 수소와 일산화탄소의 수율 및 탄화수소화합물의 분포에 관하여 알아보았다. 그림 3-141은 메탄농도에 따른 메탄의 전환율과 수소의 수율을 나타내었다. 총 유량은 500ml/min, 전압은 6kV, 진동수는 20kHz이었으며, 메탄의 농도는 20%에서 80%로 20%씩 증가시켜보았다. 메탄 전환율은 농도를 20%에서 80%로 증가시켰을 때 36.3%에서 12.9%로 급격히 감소하였으며, 수소의 수율은 73.6%에서 15.8%로 메탄 전환율보다 더욱 급격히 감소하는 것을 알 수 있었다. 그림 3-142는 전압과 진동수의 변화에 따른 메탄의 전환율을 나타내었다. 총 유량은 270ml/min, 메탄과 물의 유량은 각각 90ml/min, 180ml/min 이었으며, 전압은 4kV에서 7kV까지 1kV씩 증가시켰으며, 또한, 진동수도 10kHz에서 40kHz까지 10kHz씩 증가시켰다. 메탄의 전환율은 진동수와 전압의 증가에 따라 증가하였으며, 진동수보다는 전압에 따른 영향이 더 큰 것을 알 수 있었다. 그림 3-143에 진동수가 20kHz일때의 탄화수소화합물의 수율을 나타내었다. 각 생성물 중 C_2H_2 와 C_2H_4 등은 5kV(20kHz)이하의 전압에서 다른 생성물의 수율 보다는 많은량이 생성되었으며, 전압을 증가하였을 때는 수율이 감소하는 것을 알 수 있었다. 생성물 중 알칸계열인 C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} 등은 전압이 점점 증가할수록 수율이 증가하였다. 이러한 결과로부터 파워를 조정함으로써 선택적으로 생성물을 얻을 수 있었다. 그림 3-144는 수소의 수율을 나타내었다. 전압과 진동수를 증가시킬수록 수소의 수율은 증가하였으며, 전압을 4kV에서 7kV로 증가시켰을 때보다 진동수를 10kHz에서 40kHz로 증가시켰을 때 수율의 증가폭이 더 크다는 것을 알 수 있었다.

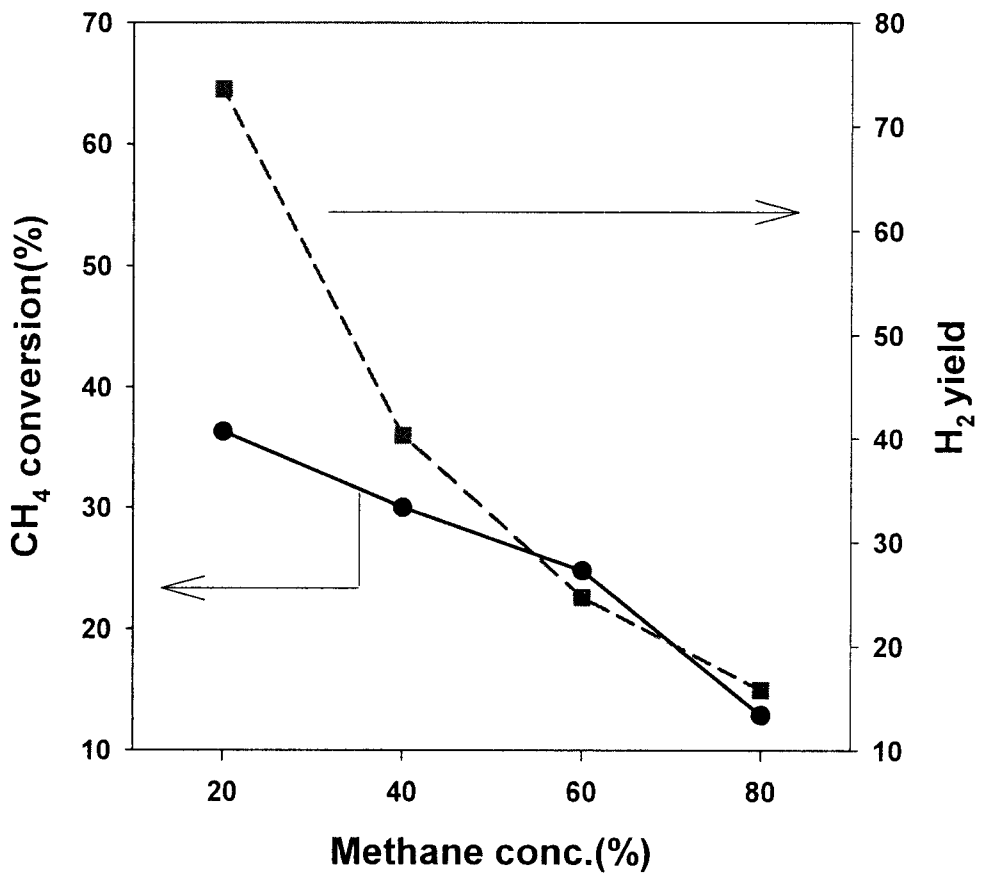


그림 3-141. Effect of methane concentration.

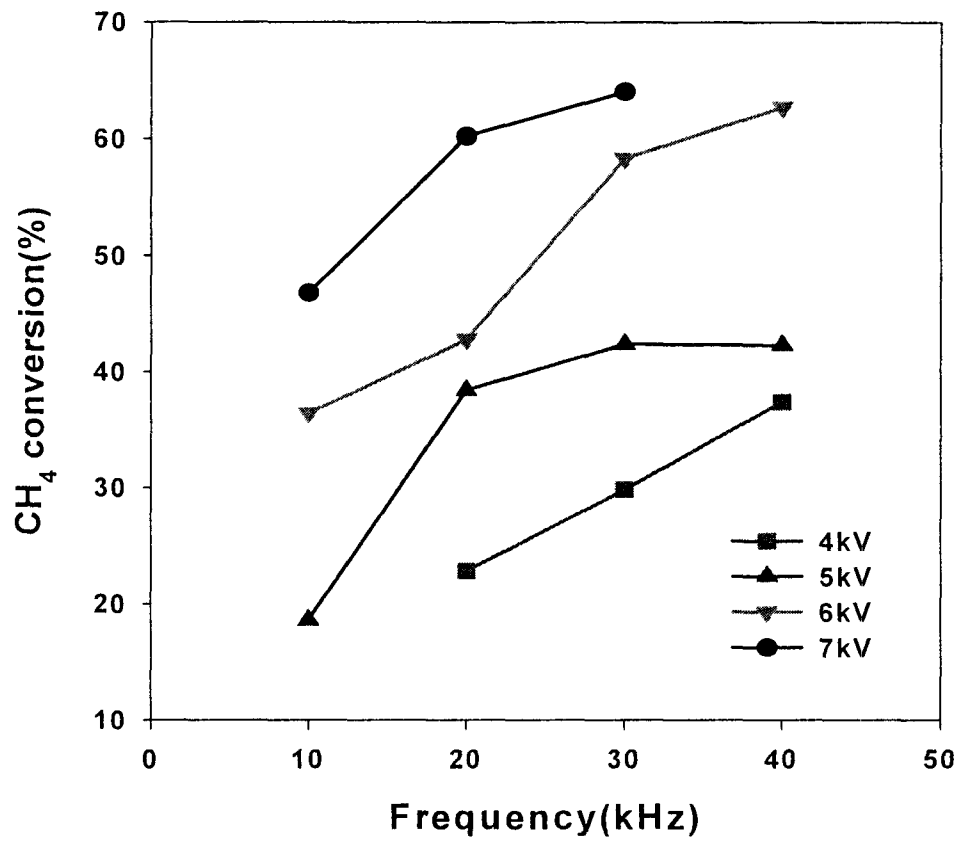


그림 3-142. Effects of voltage and frequency.

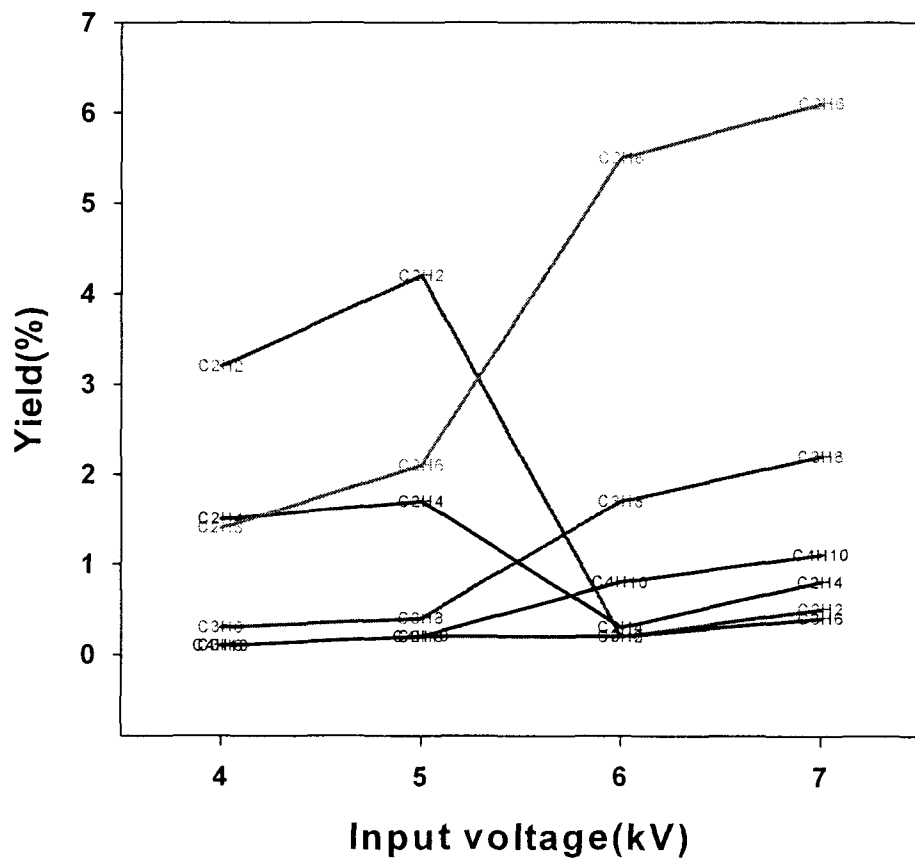


그림 3-143. Distribution of products with voltage.

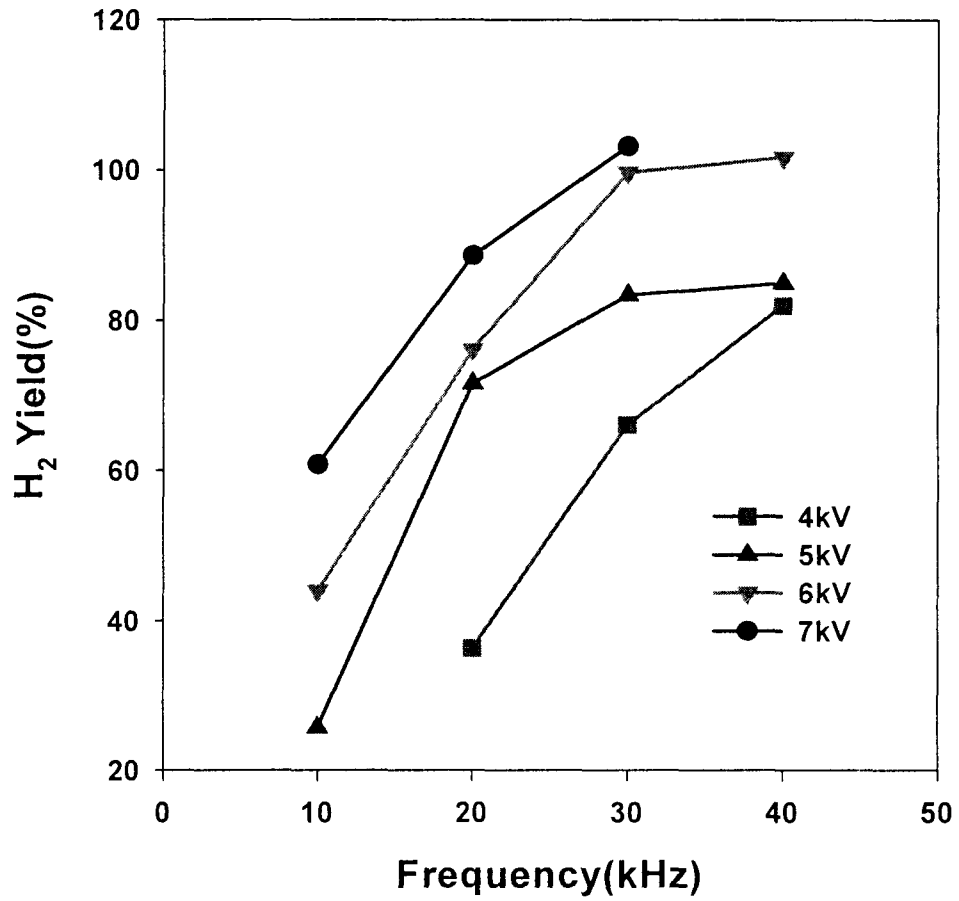


그림 3-144. Yield of H₂ with power increment.

제 5 절 Gliding arc plasma

1. 플라즈마 발생기

플라즈마는 형태 및 특성에 따라 다양한 방법으로 발생시킬 수 있다. 플라즈마는 전기적인 방전을 이용하기 때문에 플라즈마를 발생시키기 위해서는 우선적으로 안정적으로 운전될 수 있는 power supply의 제작이 가장 중요하다. 본 연구에서는 안정적으로 글라이딩 아크 방전을 발생시키기 위하여 두 종류의 power supply를 제작, 구매하여 실험에 이용하였다. 본 연구에서 사용한 power supply의 종류와 그 사양을 각각 표 3-44와 3-45에 나타내었다.

표 3-44. Specification of AC power supply.

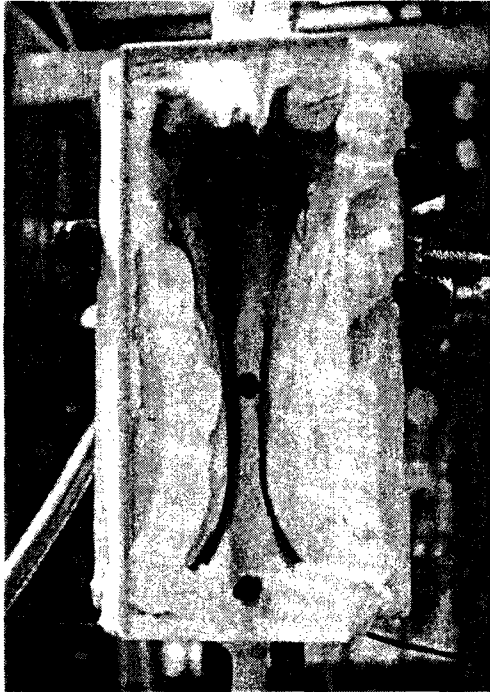
Model	A1831, Auto 전기
Power	0 ~ 1.0 kW
Frequency	10 ~ 20 kHz
Input voltage	0 ~ 10 kV
Current	0 ~ 100 mA

표 3-45. Specification of DC power supply.

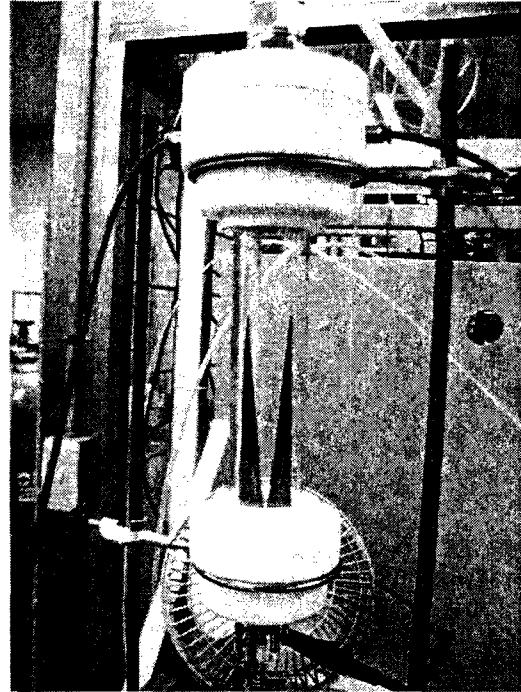
Model	YSE-20D, 영신알에프
Output Voltage	0 ~ -10 kV
Max Output Current	0.2 A
Voltage Stability	±2 V
Efficiency	80% or more

2. 반응기

본 연구에서는 상압에서 글라이딩 아크 방전을 발생시키기 위하여 여러 가지 형태의 반응기를 제작하여 실험을 수행하였다. 글라이딩 아크 방전을 안정적인 조건에서 발생시킨 후 이를 이용하여 클로로화합물과 같은 휘발성유기화합물을 효과적으로 분해할 수 있는 최적의 조건을 찾기 위해서이다. 글라이딩 아크는 전극의 형태와 재질, 그리고 플라즈마 기체의 유량에 의해 발생 형태가 변하기 때문에 여러 가지 형태 및 재질을 가진 전극을 이용하여 효과적으로 글라이딩 아크를 발생시킬 수 있는 반응기를 결정하고자 하였다. 글라이딩 아크를 안정적으로 발생시키기 위해서 제작 및 실험한 반응기는 2종류이며, 그림 3-145에 나타내었다.



(a) Type I



(b) Type II

그림 3-145. Gliding arc discharge reactor.

3. 글라이딩 아크 방전을 이용한 메탄분해 반응

가. 실험 장치 및 방법

앞에서 언급한 반응기와 전원장치를 이용하여 메탄분해 반응 실험을 수행하였다. 실험 장치를 그림 3-146에 나타내었다. 반응기는 그림 3-145(b)에 나타낸 반응기를 사용하였으며, 외경 50mm, 길이 300mm의 석영관이며, 블레이드 형태의 스테인레스 스틸판 두 개를 플라즈마 전극으로 사용하였다. 플라즈마 전극의 길이는 100mm이며, 두 전극사이의 간격은 1mm이며 feed gas(메탄)가 도입되는 노즐의 구멍은 0.3mm 였다. 인가되는 파형의 특성을 파악하고 반응기에서 소모된 전력을 측정하기 위하여 Tektronix의 high voltage probe(P6015)와 Fluke의 current probe(80i-110s)를 연결한 oscilloscope(54641A, Agilent)를 이용하여 파형의 특성을 기록하였다. AC power supply를 사용하였으며, 전체의 반응시스템에서 소모된 전력을 측정하기 위하여 powermeter (M3860-M, Metex)를 power supply의 입력전원에 연결하였다. 반응기체와 플라즈마 생성물의 정량 및 정성분석은 Mass spectrometer(QMS 420, Pfeiffer Vacuum)와 G.C.(680D, 영인)를 이용하여 온라인으로 분석하였다. G.C.에서 사용한 충전물질은 Bentonite이고 컬럼의 길이가 6ft이며, 검출기로는 FID를 이용하였다. Feed로는 99.95%의 순수 메탄을 이용하였고 유량은 MFC (Tylan, FC-280s)를 이용하여 제어하였다. 유량은 1, 1.5, 2NL/min로 변화시켰다. 반응 전후의 유량은 wet test meter(Ritter, 5L capacity)를 이용하여 측정하였다.

분해반응의 플라즈마 에너지 효율을 비교하기 위해 전하율과 선택도를 아래의 식과 같이 정의하였다.

$$\text{Conversion of methane} = \frac{\text{moles of converted methane}}{\text{moles of initial methane}} * 100$$

$$\text{Selectivity of C}_2\text{H}_2 = \frac{2 \times \text{moles of acetylene produced}}{\text{moles of converted methane}} * 100$$

$$\text{Selectivity of H}_2 = \frac{\text{moles of hydrogen produced}}{2 \times \text{moles of converted methane}} * 100$$

나. 실험 결과

순수 메탄 분해 실험에 있어서 반응 생성물을 알아보면 방전이 시작되면 바로 반응기 내벽에 많은 양의 carbonaceous deposition이 생성됨을 볼 수 있다. 시간이 지날수록 생성된 분말 때문에 반응기 내벽이 완전히 검게 변하며 내부의 glow가 거의 안보이는 정도까지 이르게 된다. 이는 흑색의 미세한 가루로서 실험 조건이 일반적인 carbon black의 생성 조건과 비슷하므로 이 생성물 또한 carbon black으로 유추된다. 현재 이 생성물의 분석이 진행되고 있다.

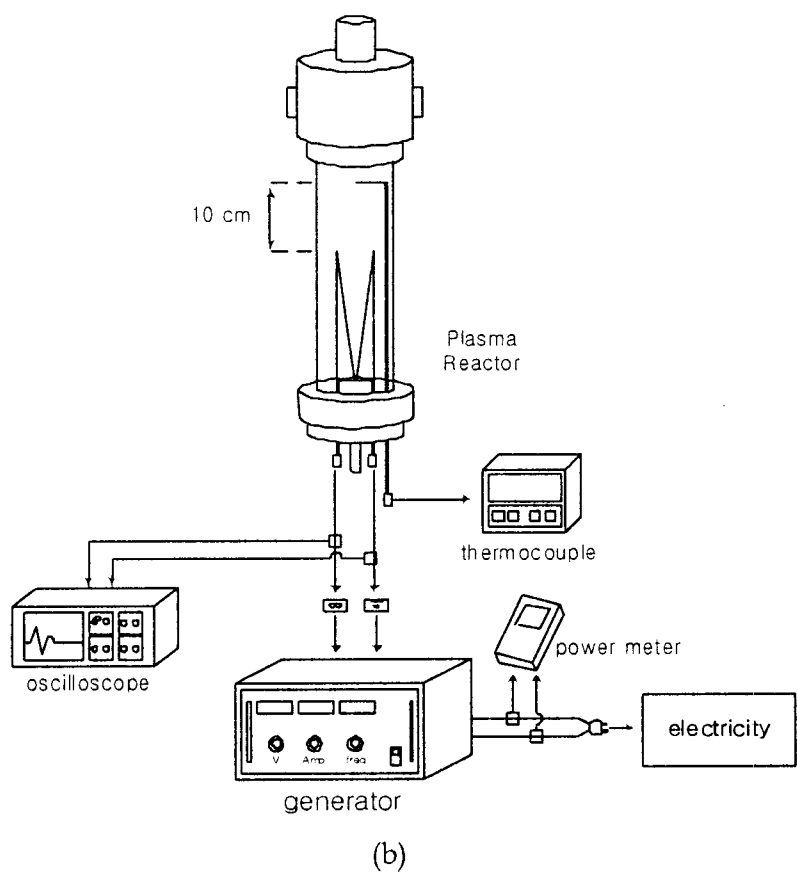
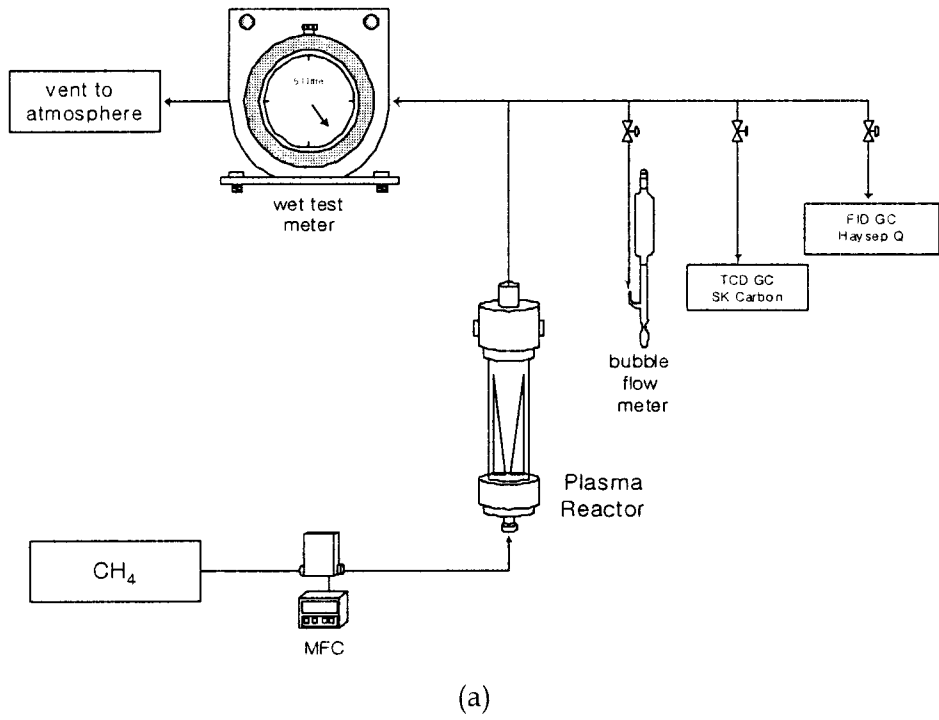


그림 3-146. Schematic diagram of (a) experimental setup and (b) plasma reactor

기상의 반응 생성물의 조성을 알아보기 위하여 GC를 이용한 분석을 수행하였다. GC를 이용하여 분석할 때 시간에 따른 전화율의 변화 및 선택도를 다음의 표 3-46에 나타내었다. 15분이 지날 때 까지 계속 변화를 보이며 약 20분 후에 안정적인 조성을 얻을 수 있었다. 표를 보면, 초기에 전환된 메탄이 수소로 변화되는데 시간이 좀 소요됨을 알 수 있는데 이 초기시간동안 주로 많은 양의 carbon 화합물이 생성되는 것으로 판단된다. 표에서 알 수 있듯이 1.5Nl/min 유량에서 메탄 전화율이 45%이상의 높은 값을 가짐을 알 수 있다. 기체 생성물은 주로 수소와 아세틸렌으로 다른 기상 화합물은 거의 없으며 그 양도 상당히 작았다. 아세틸렌의 선택도는 약35% 정도였다.

표 3-46. 반응시작 후 시간 경과에 따른 메탄의 전화율 변화 및 생성물의 선택도
(유량: 1.5Nl/min, 주파수 20kHz)

time (min)	CH ₄ conversion (%)	H ₂ selectivity (%)	C ₂ H ₂ selectivity (%)	H-balance
1.5	38.71	0.00	8.28	0.02
3	42.50	17.55	4.56	0.19
5	54.27	30.33	21.8	0.36
8	41.29	49.58	35.72	0.59
10	43.94	42.55	36.28	0.52
15	44.87	39.87	35.16	0.49

다음으로, 도입 메탄의 유량변화에 따른 전화율의 변화를 알아보았다. 메탄의 유량을 1리터에서 2리터까지 변화시키면서 분해실험을 한 결과를 표 3-47에 나타내었다. 유량이 증가함에 따라 메탄의 전화율이 감소함을 알 수 있으며 이는 체류시간의 감소 때문에 나타나는 현상이다. 그러나 비교적 저온에서 조업되는 플라즈마라는 점에서 보면 1Nl/min의 큰 유량에서 55%의 메탄 전화율을 보인다는 것은 상당히 높은 값이라 볼 수 있다. 이때 선택도는 반대로 유량 증가에 따라 증가함을 볼 수 있었으며 수소의 선택도는 약 40~50%, 아세틸렌의 선택도는 26~48% 로 증가함을 알 수 있었다.

표 3-47. 도입 메탄 유량변화에 따른 실험 결과

gas flow rate (l/min)	CH ₄ conversion (%)	H ₂ selectivity (%)	C ₂ H ₂ selectivity (%)	H-balance
1.00	55.04	39.19	26.32	0.46
1.50	47.78	46.06	36.00	0.55
2.00	34.43	50.11	48.00	0.62

교류전원의 주파수 변화에 따른 반응실험 결과를 표 3-48에 나타내었다. 글라이딩 아크 방전의 경우는 전압과 전류값을 임의로 정해주는 것이 아니고 전압을 올리다보면 어느 순간 breakdown이 일어나면서 방전이 시작된다. 이는 방전전극의 간격, 기체 유량 등의 변화에 따라 정해지게 되며 실험 변수로 제어할 수 있는 부분이 전원의 주파수이다. 주파수가 높아지게 되면 메탄의 전화율은 소폭 증가하는 경향을 보이는데 15kHz에서 20kHz 까지 높아지는 동안 약 40~48%로 증가함을 알 수 있었다. 그러나 유량변화에서와는 달리 주파수 변화에 따라 수소나 아세틸렌의 선택도에는 거의 변화가 없었다.

표 3-48. Frequency 변화에 따른 실험 결과

frequency (kHz)	CH ₄ conversion (%)	H ₂ selectivity (%)	C ₂ H ₂ selectivity (%)	H-balance
15.00	40.93	42.32	34.60	0.51
16.25	42.34	34.11	34.08	0.43
17.50	43.79	42.80	34.08	0.51
19.00	45.09	42.37	35.32	0.51
20.00	47.78	46.06	36.00	0.55

4. 글라이딩 아크 방전을 이용한 유기염소화합물 분해

글라이딩 아크 방전의 다른 응용을 위해 메탄 분해반응과 병행하여 다른 화합물의 분해를 시도해 보았다. 본 연구에서는 휘발성유기화합물의 분해를 시도하고자 하였다.

글라이딩 아크 방전을 이용한 염소화합물 분해 시스템은 그림 3-147과 같이 구성하였다. 플라즈마 발생기체로는 공기를 사용하였으며, 유량은 Mass Flow Controller를 이용하여 조절하였다. 반응기는 그림 3-145(b)에 나타난 반응기를 사용하였으며, 외경 50mm, 길이 300mm의 석영관이며, 블레이드 형태의 스테인레스 스틸판 두 개를 플라즈마 전극으로 사용하였다. 플라즈마 전극의 길이는 150mm이며, 두 전극사이의 최소간격은 1.5mm이다. 염소화합물의 농도는 항온조를 이용하여 온도를 일정하게 유지시킨 상태에서 운반기체의 유량을 조절하여 변화시켰다. 인가되는 파형의 특성을 파악하고 반응기에서 소모된 전력을 측정하기 위하여 Tektronix의 high voltage probe(P6015)와 Fluke의 current probe(80i-110s)를 연결한 oscilloscope(54641A, Agilent)를 이용하여 파형의 특성을 기록하였으며, AC power supply를 사용할 경우에는 전체의 반응시스템에서 소모된 전력을 측정하기 위하여 powermeter (M3860-M, Metex)를 power supply의 입력전원에 연결하였다. 반응기체와 플라즈마 생성물의 정량 및 정성분석은 Mass spectrometer(QMS 420, Pfeiffer Vacuum)와 G.C.(680D, 영인)를 이용하여 온라인으로 분석하였다. G.C.에서 사용한 충전물질은 Bentonite이고 컬럼의 길이가 6ft이며, 검출기로는 FID를 이용하였다.

처리대상물질로는 유기염소화합물 중에서 CHCl_3 와 CCl_4 를 선정하였으며, 실험의 반응조건으로는 유기염소화합물의 초기농도, 유량, 인가주파수 등이 있다. 이들 반응조건을 변화시켜 가며 전환율, specific input energy, 생성물 등을 살펴보았다. 대상물질의 농도는 대략 1~25% 범위에서 변화시켰으며, 기체의 총유량은 3~5LPM, 주파수는 15~20kHz로 변화시키면서 각 조건에서의 분해효율을 비교하였다.

가. 전환율 및 에너지의 계산 방법

Gas chromatograph를 이용하여 반응 전과 후의 클로로포름의 양을 정량화 하였으며, 다음과 같이 전환율을 정의하여 각각의 실험조건에서 반응의 효율을 비교하였으며, 분해 반응의 플라즈마 에너지 효율을 비교하기 위해 Specific input energy를 아래의 식과 같이 정의하였다.

$$\text{Conversion}(\%) = \frac{[\text{Mole of Chlorocarbon}]_{in} - [\text{Mole of Chlorocarbon}]_{out}}{[\text{Mole of Chlorocarbon}]_{in}} \times 100$$

$$\text{Specific input energy} = \frac{\text{Discharge power}}{\text{Flow rate of feed gas}} \quad (\text{W/mol})$$

$$\text{Discharge power} = \int V(t) I(t) dt \quad (\text{W})$$

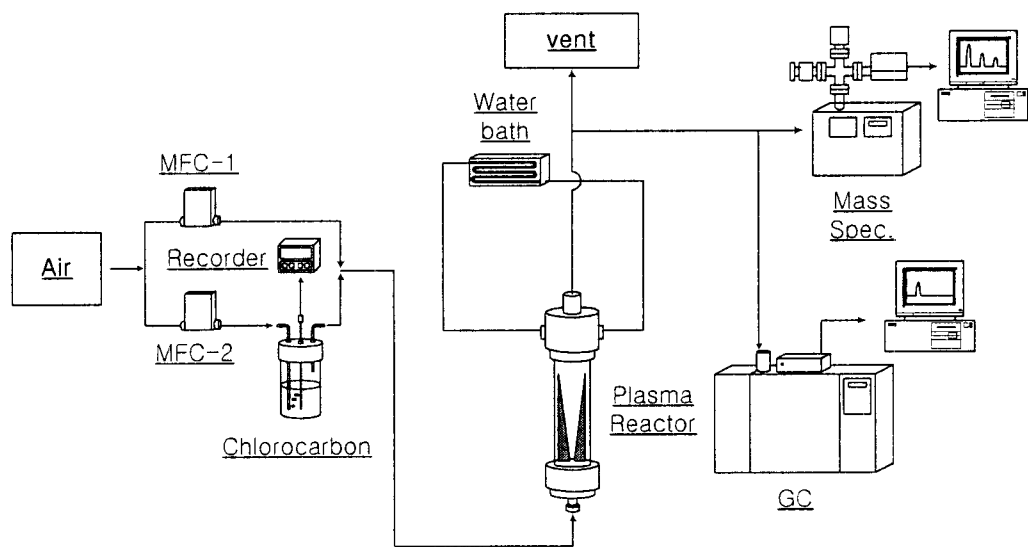


그림 3-147. Schematic diagram of experimental apparatus.

나. 글라이딩 아크 발생을 위한 반응기 선택

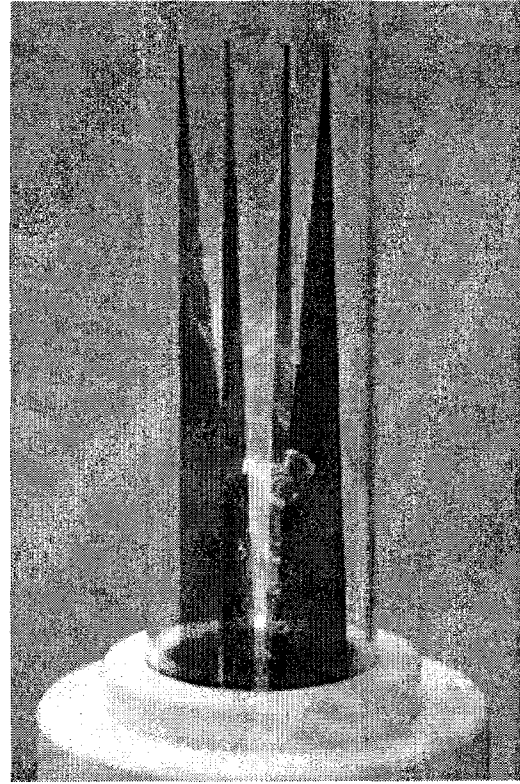
효율적인 플라즈마 반응기 개발을 위해 다음과 같은 연구를 수행하였다. 상압에서 글라이딩 아크 방전의 안정적인 발생 여부를 확인하기 위해 2종류의 반응기를 제작하여 실험하였다. Type I 반응기는 전극으로 외경 1mm의 텅스텐와이어를 사용하였으며 전극간의 최단거리는 4mm이고 플라즈마가 발생하는 것을 쉽게 관찰하기 위해 반응기로 quartz plate를 사용하였으며, Type II 반응기는 전극으로 스테인레스 스틸판을 이용하였으며 길이는 100mm, 전극간의 최단거리는 1.5mm이며 반응기는 quartz tube로 제작하여 플라즈마로 인해 발생하는 열에 견딜 수 있으면서 발생형태를 관찰하기 쉽게 제작하였다.

먼저, 동일한 AC power supply를 사용하여 두 가지 종류의 반응기에서 글라이딩 아크 방전의 발생 상태를 관찰하였다(그림 3-148). 그림에서 알 수 있듯이 Type I 반응기의 경우 플라즈마가 반응기의 전 영역에서 발생되며 그 강도가 Type II 반응기와 비교해 보았을 때 훨씬 더 세다는 것을 확인할 수 있었다. 하지만, Type I과 II 반응기 모두 플라즈마가 안정적으로 발생하는 것을 관찰하였다. 플라즈마 발생기체인 공기의 유량은 글라이딩 아크 방전의 발생형태 및 특성을 결정하는 중요한 변수이다. 따라서 플라즈마 기체인 공기의 유량을 5~20LPM으로 변화시키면서 글라이딩 아크 방전의 발생 상태를 관찰하였다. 두 반응기 모두 공기의 유량이 낮을수록 플라즈마의 발생영역이 점차 확대되고 방전 길이가 증가하였으며, 출구부분의 온도가 증가하였다. 동일한 반응기에서 전원의 종류를 변화시켰을 때는 방전의 형태는 큰 차이를 확인할 수 없었지만, AC 전원의 경우 주파수에 따라 방전길이와 같은 플라즈마의 특성이 변하며 주파수의 증가에 따라 반응기에 주입되는 전력이 증가함을 알 수 있었다.

그림 3-149~그림 3-150에 글라이딩 아크 방전 발생시 반응기에 인가된 전압과 전류파형을 시간에 따라 측정한 결과를 나타내었다. 전압과 전류파형의 형태는 두 반응기에서 크게 차이가 나지 않으며, 전류는 전압과 약간의 시간차를 두고 최대값에 도달한다는 것을 확인할 수 있었다. 그리고, Type I 반응기가 Type II 반응기보다 좀 더 낮은 전압에서 breakdown이 일어나며, 최대 인가전압도 Type II 반응기보다 높다는 것을 알 수 있다.



(a) Type I



(b) Type II

그림 3-148. Generation of gliding arc discharge in gliding arc reactors.

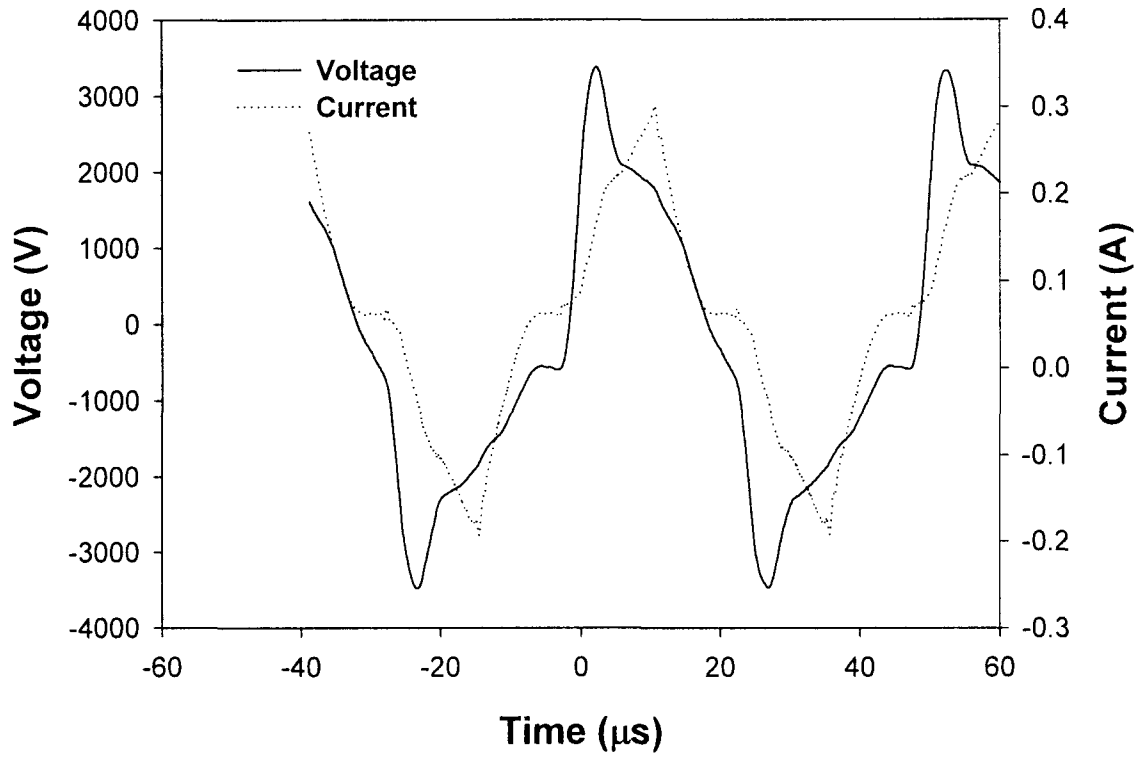


그림 3-149. Waveform of voltage and current in Type I reactor.

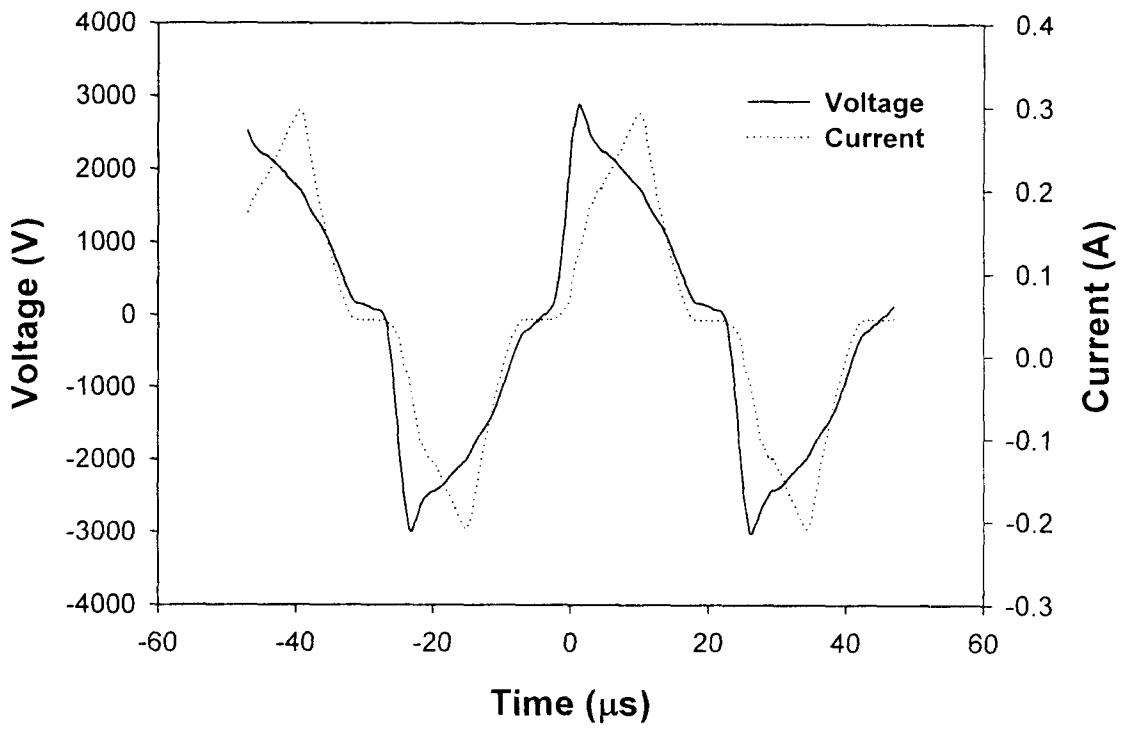


그림 3-150. Waveform of voltage and current in Type II reactor.

다. 글라이딩 아크를 이용한 CHCl_3 분해 실험

(1) 전압, 전류 및 전력 파형

반응기에 인가되는 전압과 전류의 특성 및 실제로 반응기에서 소모되는 전력을 측정하기 위해 oscilloscope를 이용하여 실시간으로 기록하였다. 그림 3-151에 유량이 5LPM이고 인가주파수가 20kHz 일 때 반응기에 인가된 전압 및 전류 파형을 나타내었다. 본 연구에서 사용된 power supply는 전압이 양의 방향과 음의 방향으로 주기적으로 인가되는 교류 전압 파형이라는 것을 확인할 수 있었고, 부하로 인해 전압 파형이 완벽한 사인곡선 형태를 띠지 못하고 변형된 것을 알 수 있다. 전류 파형은 전압파형과 거의 동일한 시간에 발생되기 시작하지만 전압파형과 약간의 시간차를 두고 최대값에 도달하는 것을 알 수 있다.

플라즈마 반응에서 공급된 power는 반응의 효율을 결정하는 중요한 요소이다. 따라서, 위의 전압 및 전류 파형을 이용하여 power profile을 계산하였다. 그림 3-152에 oscilloscope에서 측정된 전압과 전류파형을 이용하여 계산된 power profile을 나타내었다. 순간적으로 소모되는 최대 power는 대략 800W 정도라는 것을 알 수 있으며, 이를 이용하여 반응기에서 소모된 power를 계산하였다.

(2) 초기농도 및 공급유량의 영향

먼저 클로로포름의 초기농도에 따른 전환율을 살펴보기 위해서 운반기체의 유량을 각각 3, 4, 5LPM으로 고정시킨 후, CHCl_3 의 초기농도를 변화시켜 가면서 실험하였다. 모든 실험에서 인가주파수는 20kHz로 동일하게 유지시켰다. 그림 3-153에 유량과 초기농도가 CHCl_3 의 전환율에 미치는 영향을 나타내었다. 유량이 3LPM인 경우에는 CHCl_3 의 농도가 12%에 도달될 때까지 전환율 100%를 유지하였으나, CHCl_3 의 농도를 20%까지 증가시키자 전환율이 60%로 감소되는 것을 확인할 수 있었다. 유량이 4LPM인 경우도 위의 결과와 마찬가지로 CHCl_3 의 농도가 증가함에 따라 전환율이 급격하게 감소하였으며, 유량이 5LPM인 경우에도 역시 CHCl_3 의 농도가 증가함에 따라 전환율이 감소하였지만 유량이 3, 4LPM인 경우와 비교해 보면 농도의 영향이 상대적으로 감소한다는 것을 확인할 수 있다. 이는 농도가 증가함에 따라 상대적으로 각각의 CHCl_3 분자에 전달되는 플라즈마 에너지가 감소하기 때문이라고 생각된다. 동일한 초기 농도에서 각 유량에 따른 전환율을 살펴보면, 유량이 증가함에 따라 전환율이 크게 감소한다는 것을 확인할 수 있다. 이는 유량의 증가로 인한 체류시간의 감소로 CHCl_3 분자의 결합을 파괴할 수 있는 유효전자와의 충돌 확률이 감소하기 때문이다.

(3) 입력주파수의 영향

인가주파수는 플라즈마 반응기에 투입되는 에너지와 관계가 있다. 따라서 다른 조건은 동일하게 유지시킨 후 주파수의 변화가 CHCl_3 의 분해반응에 어떠한 영향을 미치는가를 확인하였다. 유량이 3.5, 4LPM으로 변화시켰으며 이때 CHCl_3 의 농도는 각각 10, 12 vol%

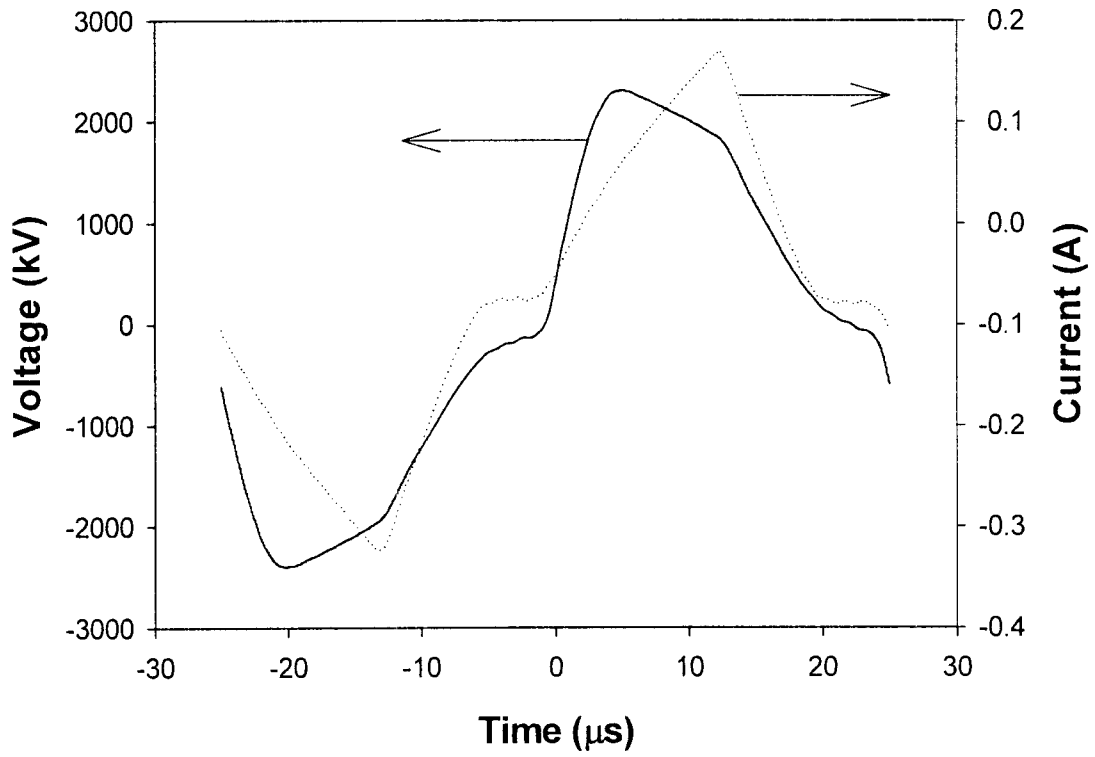


그림 3-151. Waveform of current and voltage in the mixture of air and CHCl_3 .

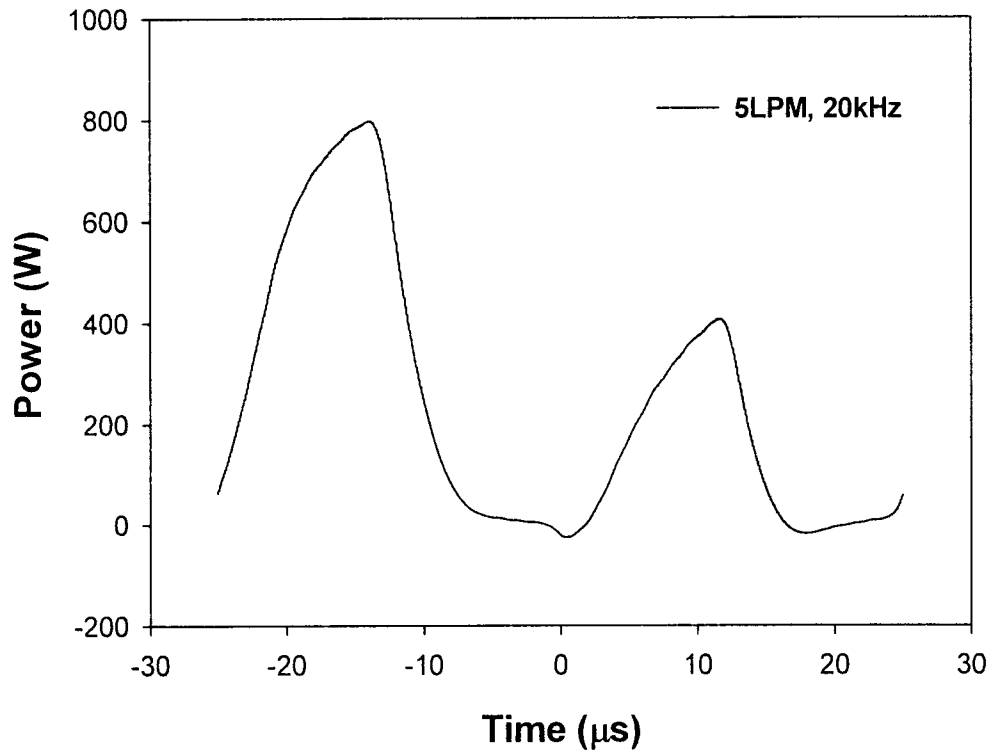


그림 3-152. Power profile in the mixture of air and CHCl_3 .

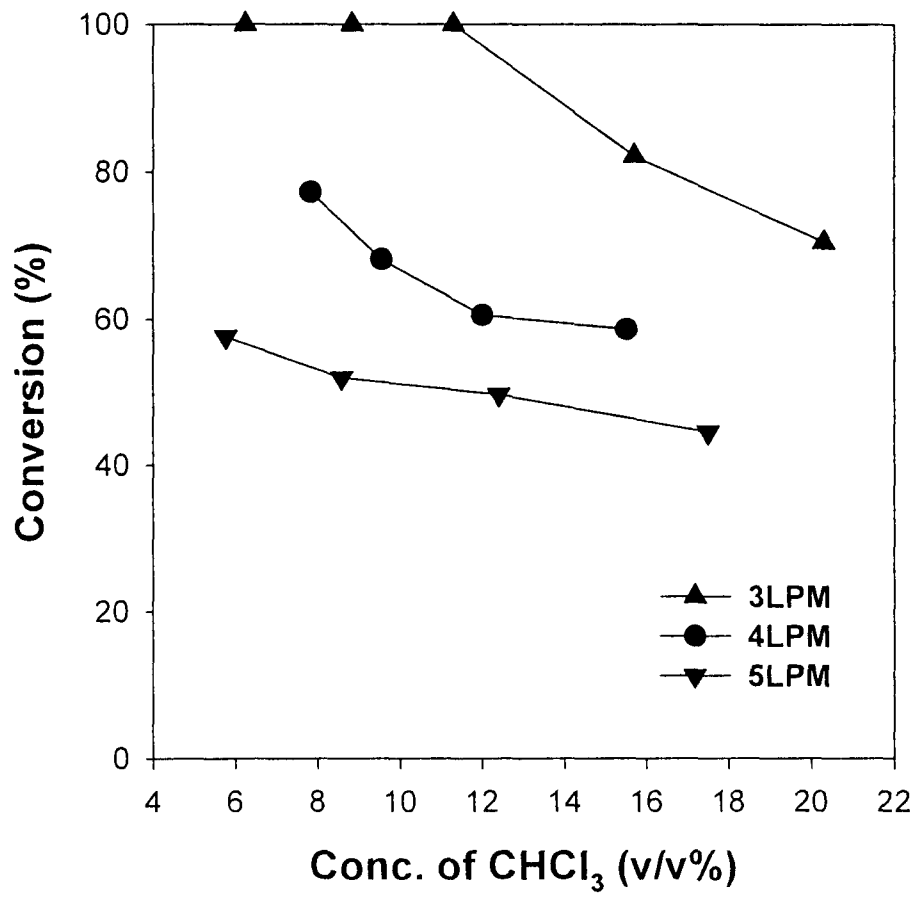


그림 3-153. Effect of initial concentration and flow rate on CHCl₃ conversion.

이었다. 인가 주파수는 15~20kHz 범위에서 변화시켰다. 그림 3-154에 각각의 유량에서 주파수의 변화가 CHCl_3 전환율에 미치는 영향을 나타내었다. 주파수를 15kHz에서 20kHz로 증가시키자 CHCl_3 의 전환율이 유량이 3.5LPM인 경우에는 60%에서 87%로 증가하였으며 4LPM인 경우에는 53%에서 67%로 증가하였으며, 총유량이 3.5LPM인 경우에 전환율의 증가폭이 훨씬 더 크다는 것을 알 수 있었다. 이는 인가주파수의 증가로 인해 플라즈마 반응기에 인가되는 전기장이 증가하여 단위시간당 내부 전기장에 투입되는 전기에너지의 증가하기 때문이다. 즉, 분해반응에 사용되는 높은 에너지를 가진 전자의 밀도가 증가되어 CHCl_3 분자의 탄소-수소 및 탄소-염소 결합을 파괴할 가능성이 그만큼 커지기 때문이다.

(4) 에너지 효율 비교

플라즈마반응에서 에너지효율은 플라즈마 공정의 성능을 비교 및 판단할 수 있는 척도가 된다. 따라서, 각 실험조건에서의 에너지 효율을 비교하기 앞서 정의된 식을 이용하여 specific input energy를 계산하였다. 그림 3-155에 specific input energy에 따른 CHCl_3 의 전환율을 나타내었다. 반응기에 공급되는 specific input energy가 증가함에 따라 CHCl_3 의 전환율이 총유량에 상관없이 증가하였으며, 총유량이 3.5LPM인 경우가 4LPM인 경우보다 훨씬 더 많은 에너지를 소모한다는 것을 확인할 수 있었다. 즉, 반응기에 공급되는 specific input energy가 동일한 경우에는 공급기체의 유량이 큰 경우가 CHCl_3 의 전환율이 높다는 것을 알 수 있으므로 에너지 효율측면에서 살펴보면 공급기체의 유량이 큰 경우가 클로로포름의 분해반응에 유리하다는 것을 알 수 있다. 그리고, 이러한 specific input energy와 전환율의 상관관계를 파악하면 실험조건이 다른 경우에도 대략적으로 CHCl_3 전환율의 예측이 가능하다.

(5) 생성물 분석

플라즈마 생성물의 분석은 반응메커니즘을 연구하고 플라즈마 공정이 실제공정에 적용 가능한지를 판별할 수 있는 중요한 요소이므로 플라즈마 반응전후의 mass spectrum을 비교하여 플라즈마 생성물을 분석하였다. 그림 3-156에 글라이딩 아크 방전을 이용하여 CHCl_3 를 처리하였을 때 플라즈마 반응 전후의 mass 스펙트럼을 나타내었다. 총유량은 4LPM, CHCl_3 의 농도는 대략 8%이며, 인가주파수 20kHz이다. 플라즈마를 발생시키기 전 반응물의 스펙트럼을 살펴보면 82와 47은 CHCl_3 main peak이며, 32와 16은 O_2 , 28과 14은 N_2 의 main peak이다. 플라즈마 상태에서 반응이 정상상태에 도달한 후 mass spectrum상의 생성물을 살펴보면 CHCl_3 (82, 47)의 main peak가 크게 감소하였으며 O_2 (32, 16)의 main peak 약간 감소한 것을 확인할 수 있다. 그리고, CO_2 의 main peak인 44가 크게 증가하였으며 Cl_2 의 main peak인 69와 71, CCl_4 의 main peak인 117이 나타나는 것을 확인할 수 있다. 따라서, 플라즈마를 이용하여 CHCl_3 를 분해시키면 주생성물은 CO_2 와 Cl_2 이며 미량의 CCl_4 가 플라즈마 반응에서 생성된 CCl_3 와 Cl_2 의 반응에 의해 생성된다는 것을 알 수 있다.

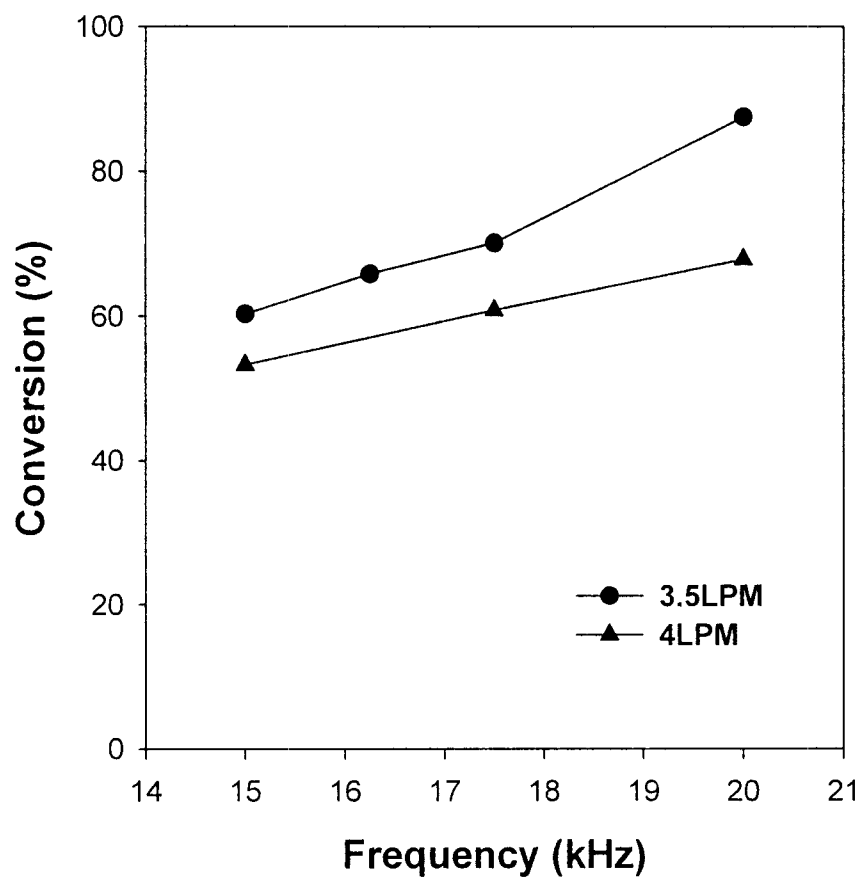


그림 3-154. Effect of frequency on CHCl_3 conversion.

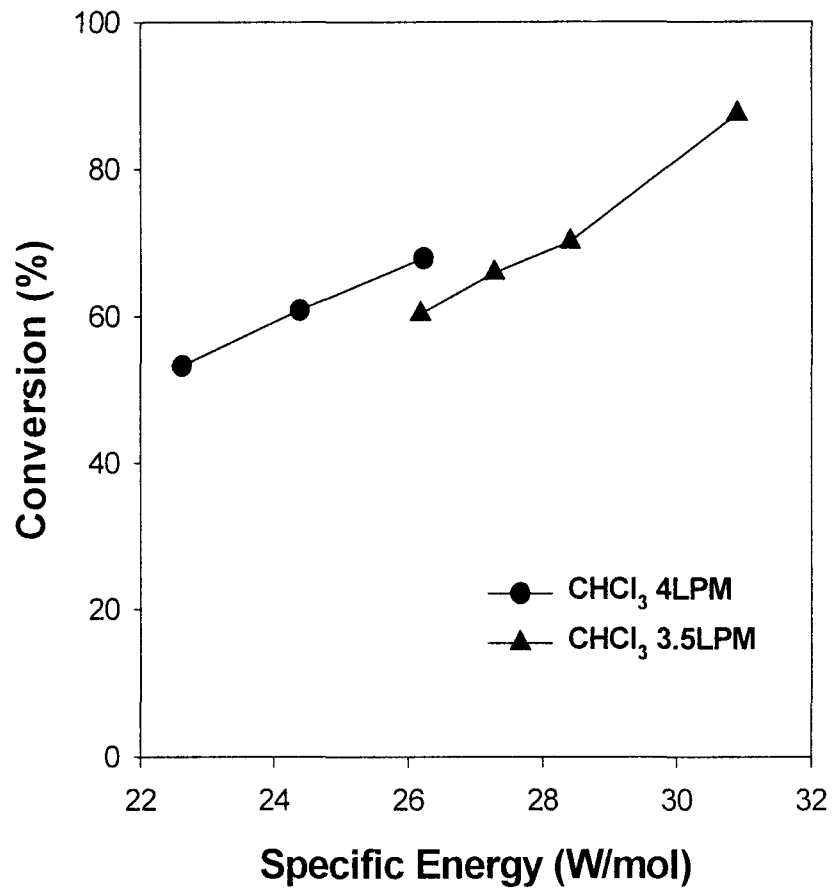


그림 3-155. Effect of specific energy on CHCl₃ conversion.

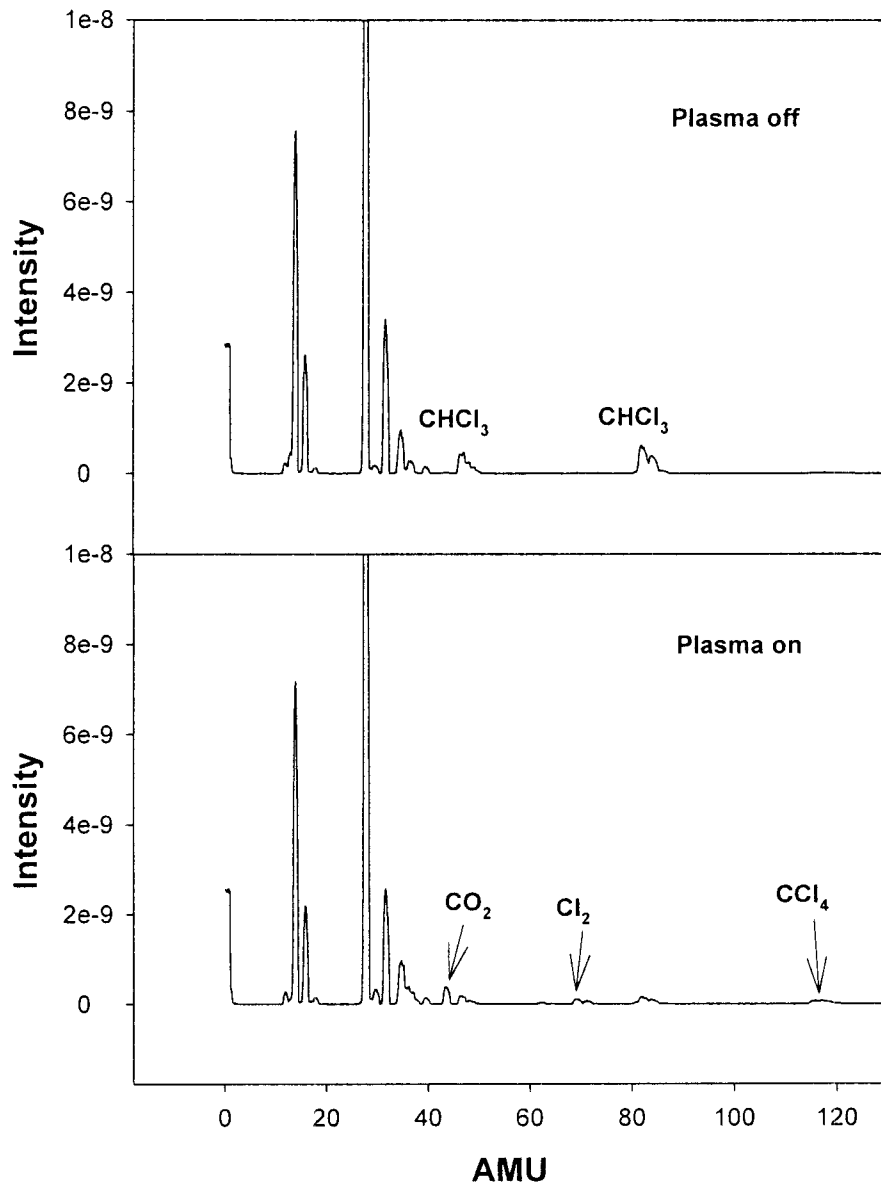


그림 3-156. QMS spectra in the mixture of air and CHCl_3 .

라. 글라이딩 아크를 이용한 CCl_4 분해실험

(1) 전압, 전류 및 전력 파형

그림 3-157에 CCl_4 의 분해실험시 반응기에 인가된 전압 및 전류 파형을 나타내었다. 총 유량은 5LPM이고 인가주파수는 20kHz이다. 그림에서 알 수 있듯이 인가된 전압 및 전류파형은 CHCl_3 의 전압 및 전류파형과 거의 비슷한 양상을 나타냈다. 전압파형은 부하로 인해 사인곡선형태에서 약간의 변형이 일어난 형태이었으며 CHCl_3 의 전압파형과 비교해보면 동일한 유량과 인가주파수 조건에서 최대전압이 약간 상승하였다는 것을 알 수 있다. 전류파형의 경우에도 CHCl_3 와 거의 비슷한 형태로 발생되었으며, 전류의 최대값만 약간 감소하였다는 것을 확인할 수 있었다.

그림 3-158에 위에서 측정한 전압 및 전류파형을 이용하여(그림 3-156) oscilloscope에서 계산된 power profile을 나타내었다. Power profile의 형태는 CHCl_3 와 마찬가지로 두 개의 peak이 한 주기로 반복되어 나타났으며, 순간적으로 소모되는 최대 power는 600W 정도였다. 하지만, 이를 이용하여 반응기에서 소모된 실제 power를 계산하였을 때는 CHCl_3 와 거의 비슷한 값을 나타내었다.

(2) 초기농도 및 공급유량의 영향

CCl_4 의 초기농도에 따른 전환율을 살펴보기 위해서 초기농도를 변화시켜 가면서 실험하였다. 총유량은 3, 4, 5LPM으로 변화시켰고 인가주파수는 20kHz로 동일하게 유지시켰다. 그림 3-159에 유량과 초기농도의 변화에 따른 CCl_4 전환율을 나타내었다. 유량이 3LPM인 경우에는 CCl_4 의 최대전환율은 약 63%이며, 초기농도가 증가함에 따라 전환율이 급격하게 감소하였다. 유량이 4, 5LPM인 경우에도 마찬가지로 초기농도가 증가함에 따라 전환율이 각각 53%에서 41%, 47%에서 36%로 감소하였다. 이는 농도가 증가함에 따라 실제로 CCl_4 분자에 전달되는 플라즈마 에너지가 감소하기 때문이라고 생각된다. 비슷한 초기농도에서 총유량의 변화가 CCl_4 전환율에 미치는 영향을 살펴보면, 총유량이 증가함에 따라 CHCl_3 분해실험과 마찬가지로 CCl_4 의 전환율도 급격하게 감소한다는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과로부터 글라이딩 아크 방전을 이용한 CHCl_3 와 CCl_4 분해 실험에서 총유량과 초기농도는 처리대상물질의 전환율을 결정하는 중요한 요소라는 것을 알 수 있었다.

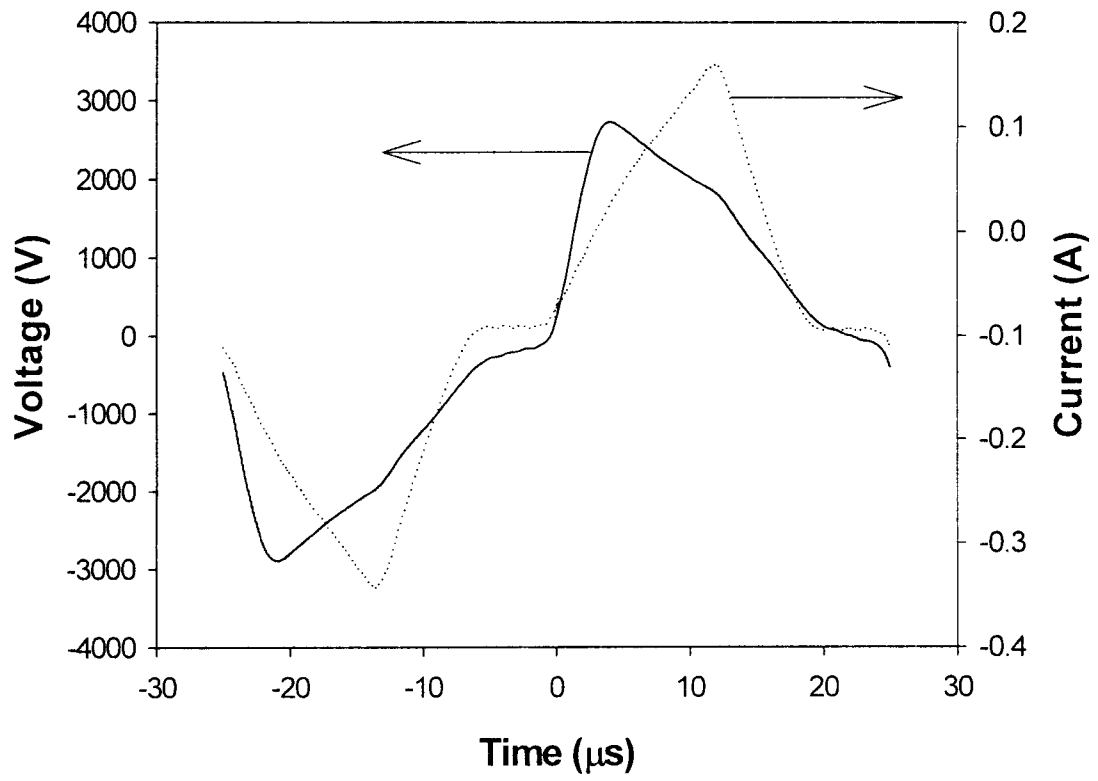


그림 3-157. Waveform of current and voltage in the mixture of air and CCl_4 .

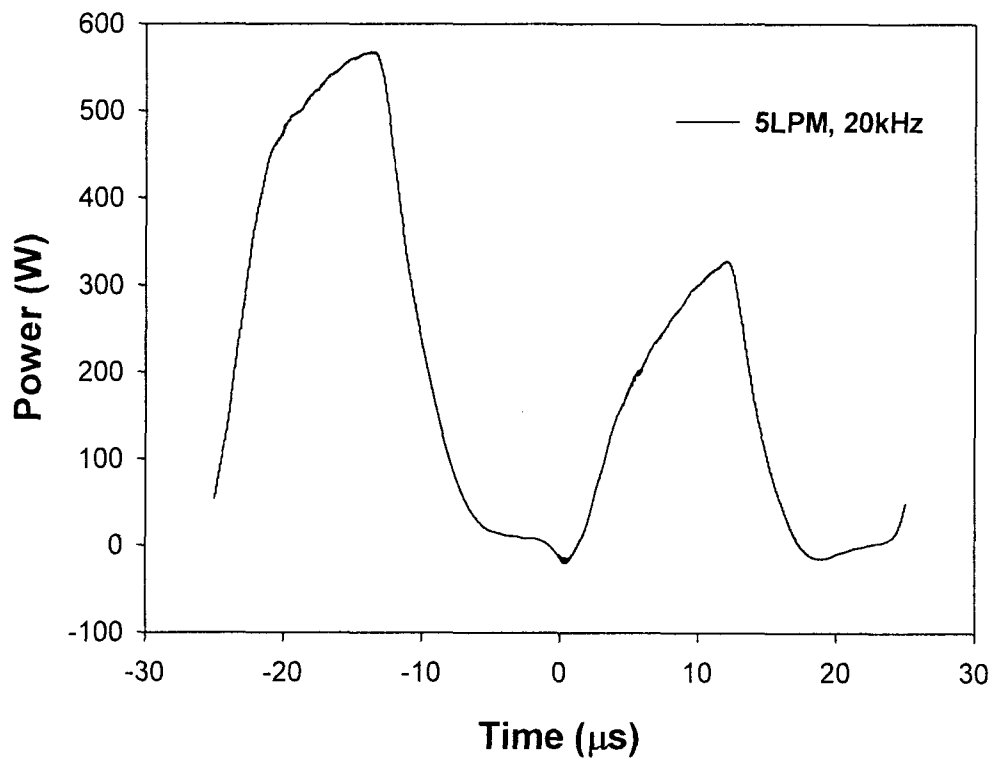


그림 3-158. Power profile in the mixture of air and CCl₄.

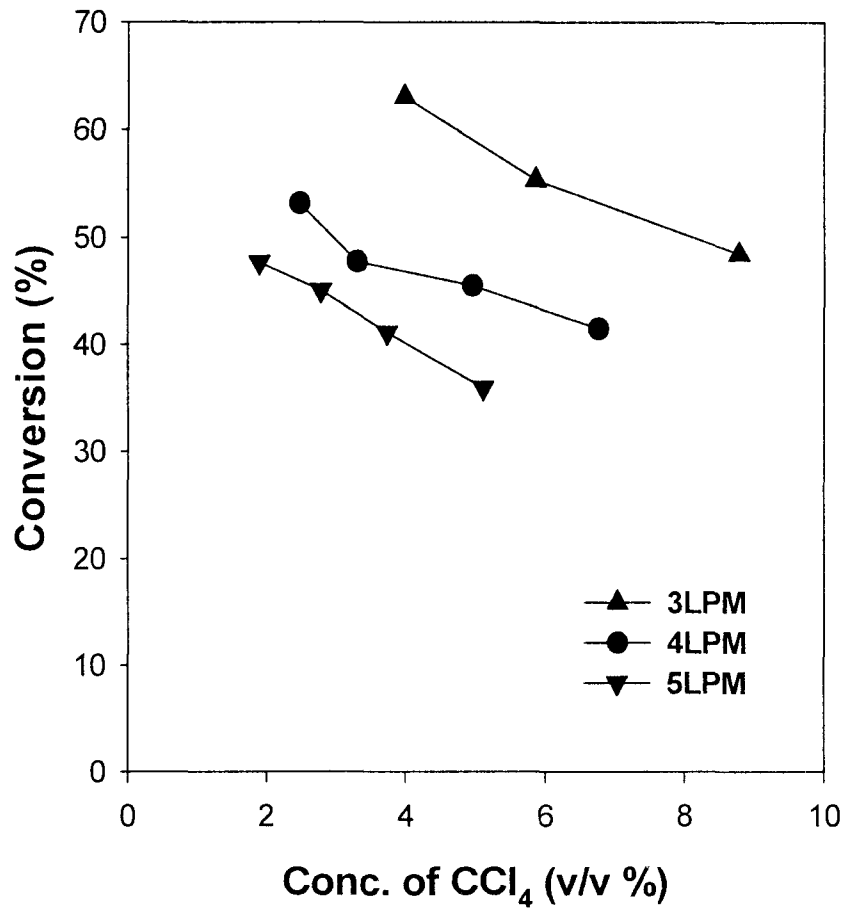


그림 3-159. Effect of initial concentration and flow rate on CCl₄ conversion.

(3) 입력주파수의 영향

위의 CHCl_3 분해실험과 마찬가지로 인가주파수의 변화가 CCl_4 의 분해반응에 미치는 영향을 살펴보았다. 총유량이 3, 4, 5LPM으로 변화시켰으며 인가 주파수는 15, 17.5, 20kHz로 변화시켰다. 그림 3-160에 각각의 유량에서 주파수의 변화가 CCl_4 전환율에 미치는 영향을 나타내었다. 주파수를 15kHz에서 20kHz로 증가시키자 CCl_4 의 전환율이 유량이 3LPM인 경우에는 11% 증가하였으며 4LPM인 경우에는 15%, 5LPM인 경우에는 약 25% 증가하였다. CHCl_3 분해실험과 마찬가지로 총유량이 작을수록 전환율의 증가폭이 훨씬 더 크다는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과로부터 글라이딩 아크 방전을 이용한 분해실험에서 인가주파수도 역시 처리대상물질의 전환율을 결정하는 중요한 변수라는 것을 확인할 수 있었고, 이것은 인가주파수의 증가로 인해 시스템에 공급되는 에너지가 증가되었기 때문이라는 것을 power 측정 및 계산을 통해 확인할 수 있다.

(4) 에너지효율 비교

총유량과 specific input energy에 따른 CCl_4 의 전환율을 그림 3-161에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 각 유량 조건에서 반응기에 공급되는 specific input energy가 증가함에 따라 CCl_4 의 전환율이 증가하였으며, 위의 CHCl_3 의 결과와 마찬가지로 총유량이 증가함에 따라 specific input energy가 감소한다는 것을 알 수 있다. 그리고, 에너지 효율측면에서 살펴보면 위의 CHCl_3 의 결과와 마찬가지로 공급기체의 유량이 큰 경우가 훨씬 더 효율적임을 알 수 있다. 총유량이 4LPM인 경우에 specific input energy를 비교해 보면, CHCl_3 과 CCl_4 모두 대략 22~26Wh/mol 범위의 에너지가 소모된 것을 확인할 수 있었으며, 이로부터 specific input energy는 처리대상 물질의 종류와 상관없이 총유량에 의존한다는 것을 알 수 있다. 하지만, 동일한 specific input energy가 반응기에 공급되었을 경우에는 CHCl_3 의 전환율이 CCl_4 보다 높다는 것을 알 수 있으며, 이는 CHCl_3 분자를 분해하는데 필요한 에너지가 CCl_4 분자를 분해하는데 필요한 에너지보다 낮다는 것을 의미한다.

(5) 생성물 분석

글라이딩 아크 방전을 이용하여 CCl_4 를 처리하였을 때 플라즈마 반응 생성물을 확인하고, CHCl_3 를 처리하였을 때의 생성물과 비교하기 위해 mass 스펙트럼을 분석하였다. 그림 3-162에 CCl_4 처리시 플라즈마 반응 전후의 mass spectrum을 나타내었다. 총유량은 4LPM이며 CCl_4 의 농도는 대략 5%이고, 인가주파수 20kHz이다. 먼저 플라즈마를 발생시키기 전 반응물의 스펙트럼을 살펴 보면 117, 82, 47은 CCl_4 main peak이며, 32와 16은 O_2 , 28과 14은 N_2 의 main peak이다. 플라즈마를 발생시킨 후 반응이 정상상태에 도달하는 20분이 경과한 후에 mass spectrum상의 생성물을 살펴보면 CCl_4 (117, 82, 47)의 main peak가 크게 감소하였으며, CCl_4 와의 반응으로 인해 O_2 (32, 16)의 main peak 약간 감소한 것을 확인할 수 있다. CO_2 의 main peak인 44가 크게 증가하였으며 Cl_2 의 main peak인 69와 71이 새롭게 나타난 것을 확인할 수 있었다. 그 이외에 새롭게 생성된 peak은

관찰할 수 없었으며, CCl_4 분해반응시 주생성물은 CHCl_3 분해반응과 마찬가지로 CO_2 와 Cl_2 이라는 것을 알 수 있었다.

이상의 실험에서 글라이딩 아크 방전을 이용한 유기염소화합물의 분해반응에 관한 연구를 수행하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 먼저 상압에서 글라이딩 아크 방전이 안정적으로 발생하는 반응기를 설계 및 선택하기 위해 두 종류의 반응기를 제작하여 기초 테스트를 수행하였다. Type I 반응기는 전극으로 외경 1mm의 텅스텐와이어를 사용하였으며 반응기의 외벽은 quartz plate를 사용하였으며, Type II 반응기는 전극으로 스테인레스 스틸판을 사용하였으며 길이는 100mm, 반응기의 외벽은 quartz tube로 제작하였다. 동일한 플라즈마 기체, 유량, power supply 조건에서 전극으로 스테인레스 스틸 판을 이용한 Type II 반응기가 플라즈마가 더 안정적으로 발생하였으며 전극의 내구성과 제작 측면에서 유리하다고 판단되었다. 따라서, 이후의 유기염소화합물 분해실험에서는 Type II 반응기를 이용하여 실험하였다.

2. 상압 플라즈마인 글라이딩 아크 방전을 이용하여 유기염소화합물의 분해실험을 수행하였다. 처리대상물질로는 다양한 유기염소화합물 중 현재 고무, 플라스틱, 제약산업 등에서 반응물질 또는 용매로 많이 사용되고 있는 CHCl_3 과 CCl_4 를 선정하였다. 이 두 물질을 처리대상물질로 선정하여 플라즈마 반응의 중요한 변수인 총유량, 반응물의 초기농도, 인가주파수가 전환율에 미치는 살펴보았으며, 그 때의 생성물의 변화를 관찰하였다. CHCl_3 과 CCl_4 의 전환율은 인가주파수가 높을수록 증가하였으며, 총유량 및 반응물의 초기농도가 높을수록 감소하였다. CHCl_3 과 CCl_4 의 최대전환율은 각각 100%, 63%이었다. 플라즈마 반응 전후의 mass spectrum을 비교하여 플라즈마 반응 생성물을 확인하였으며, 그 결과 CHCl_3 과 CCl_4 은 플라즈마 반응에 의해 주로 CO_2 와 Cl_2 로 전환된다는 것을 알 수 있었으며 CHCl_3 분해반응시에는 미량의 CCl_4 가 형성됨을 확인할 수 있었다.

3. 플라즈마 반응의 에너지 효율을 비교하기 위해서 specific input energy를 정의하였으며, 이를 이용하여 specific input energy에 따른 각 실험조건에서의 전환율을 비교하였다. CHCl_3 과 CCl_4 에서의 specific input energy를 비교해 보면 동일한 전환율을 얻으려면 CCl_4 를 분해하는데 훨씬 더 많은 에너지가 요구된다는 것을 확인할 수 있었다. 그리고, specific input energy는 처리대상 물질의 종류보다는 공급기체의 총유량에 의존한다는 것을 확인할 수 있었으며, 에너지 효율은 총유량 및 초기농도가 클수록 높다는 것을 알 수 있었다.

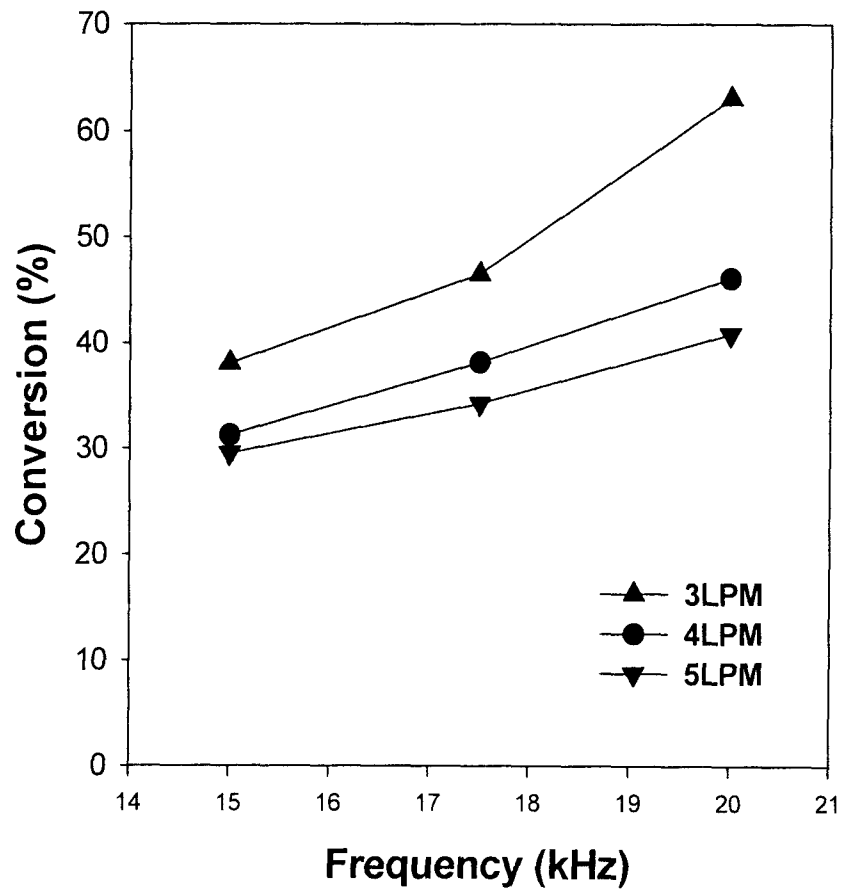


그림 3-160. Effect of frequency on CCl_4 conversion.

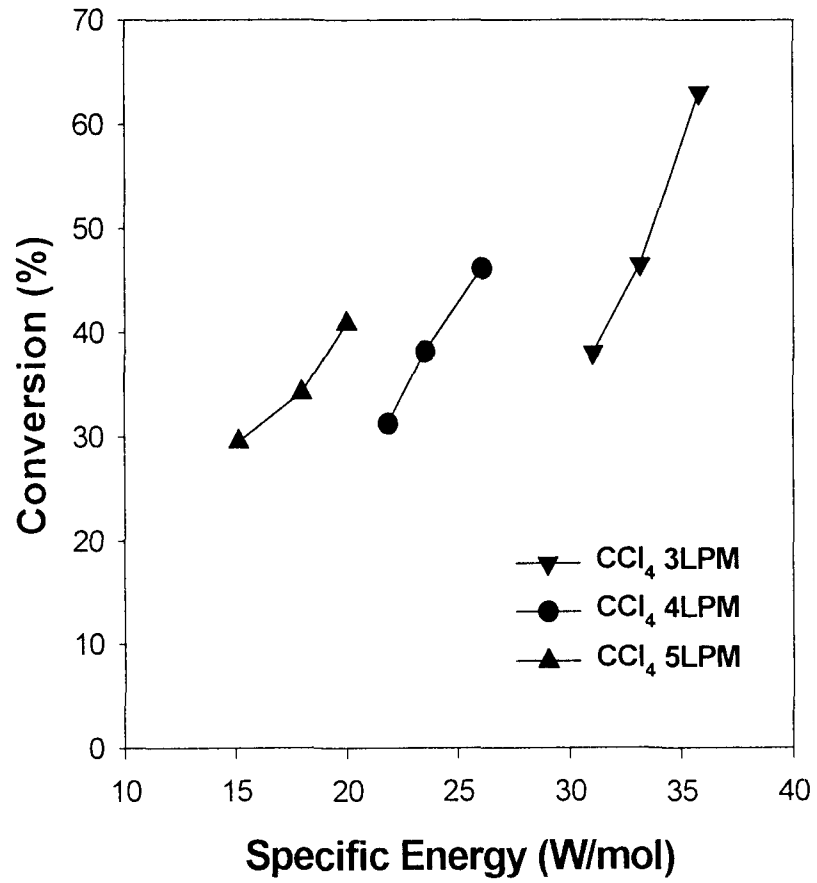


그림 3-161. Effect of specific energy on CCl₄ conversion

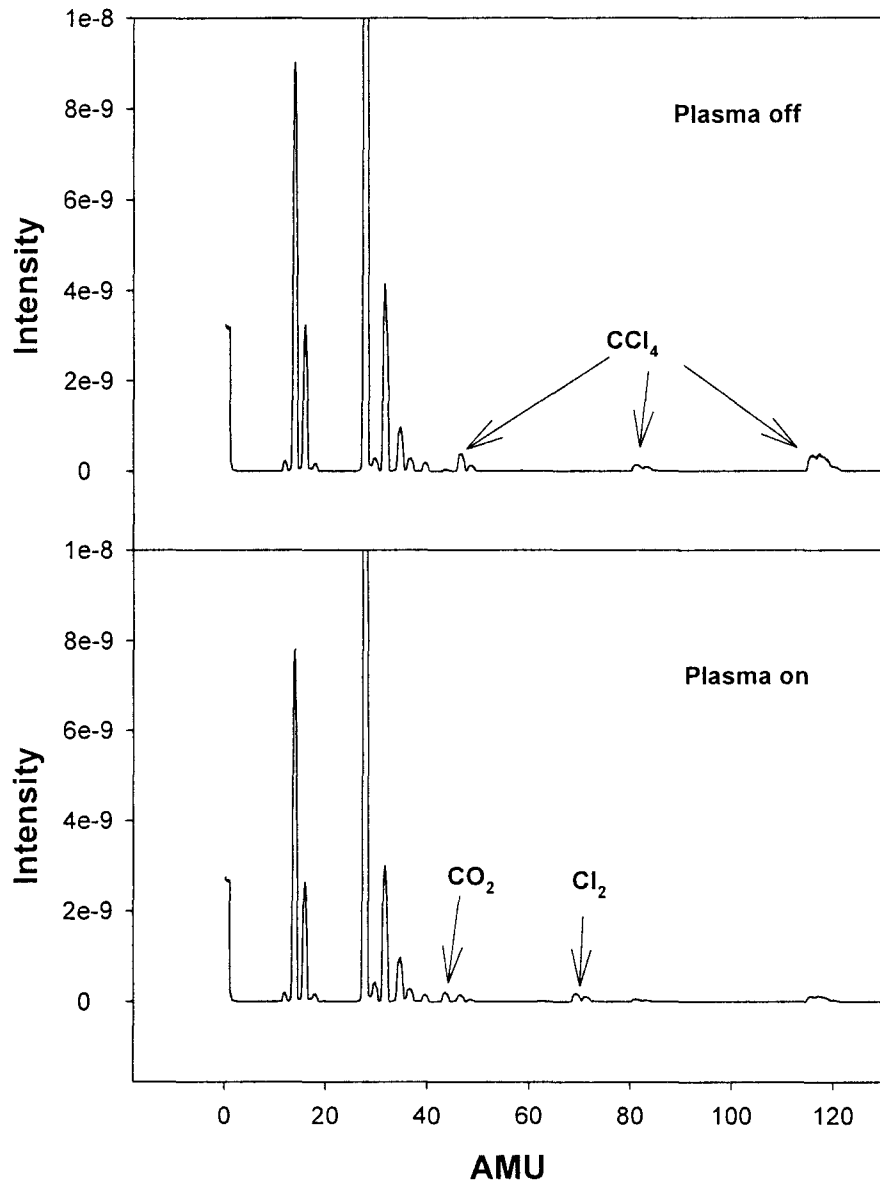


그림 3-162. QMS spectra in the mixture of air and CCl₄.

여 백

제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

제 1 절 목표 달성도

번호	세부연구개발목표	달성내용	달성도 (%)
1	배리어방전을 이용한 상압 플라즈마 반응기 개발 실험	배리어 방전용 반응기를 다양한 구조로 제작하여 실험에 이용함으로써 반응기의 geometry가 반응에 미치는 영향을 확인.	100
2	방전극의 형태 및 배리어 종류에 따른 반응기 효율 실험	반응기 구조 중, 전극의 형태 및 종류를 바꾸어 실험함으로써 전극의 구조 및 형태에 따른 반응성 변화 확인. - 내부(wire, spring & SUS, Pt, W) 및 외부전극(Cu, Au, Ag, spring) 형태에 따른 비교 - quartz, pyrex, alumina를 유전체로 이용하여 유전체에 따른 비교	100
3	1kW용량의 반응기 설계 및 제작	- 내구성이 강한 스테인레스 스틸로 반응기 설계 제작 - 2kW 용량의 bipolar pulse power supply (modulated AC) 제작 - 2kW 용량의 bipolar DC pulse power supply 제작	100
4	촉매의 변화에 의한 반응성 및 선택도의 변화실험	- 내구성이 강한 스테인레스 스틸로 반응기 설계 제작 - 2kW 용량의 bipolar pulse power supply (modulated AC) 제작 - 2kW 용량의 bipolar DC pulse power supply 제작	100
5	촉매의 전처리 방법에 의한 변화 실험	촉매의 전처리 조건 변화에 따른 실험을 통하여 전처리 조건이 반응에 영향이 있음을 실증하고 또한 전처리 과정 중 환원과정 및 산화과정을 플라즈마를 이용하여 쉽게, 경제적으로 수행할 수 있음을 실험적으로 입증함.	100
6	전환율을 50%이상으로 향상시킬 수 있는 플라즈마와 촉매를 결합한 반응기의 개발	플라즈마를 이용하여 반응 전환율 70% 이상을 달성하였으며, Ni 촉매를 이용한 경우에 특정조건에서 전환율 100%를 얻을 수 있었음.	100

번호	세부연구개발목표	달성내용	달성도 (%)
7	5kW 용량의 플라즈마와 촉매 반응 시스템의 개발	대용량 기체를 처리할 수 있는 반응기 설계.	100
8	반응기구 예측 촉매반응 실험 및 촉매제조 메탄 이외의 반응 시스템 테스트	새로운 반응용 촉매를 sol-gel법으로 제조하여 반응실험을 하였으며 촉매반응에 있어서 반응기구를 제시하였으며 새로운 시스템인 gliding arc 방전을 이용한 메탄 전환 반응은 물론 다른 반응으로써 유해 염소화합물을 분해하는 실험을 수행함	100

제 2 절 관련분야에의 기여도

- 플라즈마 반응은 그 응용분야가 광범위하므로 화학공업 분야 이외에도, 환경분야 및 재료분야에도 파급효과가 있을 것이다.
- 플라즈마 반응의 촉매는 기존의 촉매와 그 개념이 달라야 하므로 플라즈마 촉매반응은 촉매 분야에 있어서도 커다란 진보를 가져올 것이다.
- 5kW급 플라즈마 반응기를 통하여 메탄의 이용 외에도 다른 용도의 화학반응에 쉽게 응용이 가능할 것이다.
- 지속적으로 플라즈마 반응을 이론적으로 접근함으로써 물리적 현상은 물론 플라즈마 화학에도 크게 기여할 수 있으리라 기대된다.
- 본 기술은 세계적으로도 개발 단계에 있는 첨단 기술로 본 연구를 통하여 기술 우위를 확보할 수 있을 것이다.
- 메탄 전환 반응에 응용함으로써 메탄의 부가가치를 높일 수 있을 것이다.
- 원유에만 의존하는 화학공업의 원료면에서 새로운 장을 열 수 있을 것이다. 특히 이번 이라크전에서 확인했듯이 원유의 문제는 전 세계적인 경제문제와 직결되므로 에너지에 관한 연구는 그 파급효과가 매우 크다.
- 플라즈마 촉매 반응은 청정공정으로써 오염물질의 배출을 줄일 수 있어 화학산업의 발전에 크게 이바지할 것이다.

제 5 장 연구개발결과의 활용계획

자원으로서의 메탄의 가치는 2년 전이나 지금이나 변화 없이 중요하다. 화학공업의 주원료인 원유가 고갈되면 이를 매장량이 풍부한 천연가스나 석탄이 대신하게 된다. 따라서 기존에 원유를 원료로 사용하는 화학공장들의 공정을 그대로 이용하기 위해서는 천연가스를 반응성이 높은 적당한 원료로 변환하는 과정이 필요하다. 즉, 메탄을 반응시켜서 C2 혹은 C3 화합물로 변환만 시키면 거기서 각종 화학공업의 원료를 쉽게 만들어낼 수 있다.

최근 중동의 이라크 전쟁에서 보았듯이 현재는 과거보다 에너지로서의 원유의 중요성이 더욱 현실적으로 피부에 와 닿는 문제가 되었으며 석유를 대체하고자 하는 메탄의 용도는 과거 어느 때보다 커지고 있다고 볼 수 있다. 따라서 메탄을 이용한 획기적인 반응방법의 개발이 절실히 요구되며 경제적인 공정이 개발되는 경우 화학공업이 갖는 시장규모를 고려하면 그 의미는 지대하다 할 것이다.

플라즈마 공정은 환경보호 차원에서의 Clean technology로서의 역할을 수행할 수 있는 새로운 공정이다. 시간이 갈수록 오염되는 공기, 전혀 줄지 않고 있는 CO₂ 배출 등 최근의 환경문제는 시간이 갈수록 더욱 어려워지고 있다. 화학공정은 오염유발산업으로써 실제로 많은 공정에서 오염원을 배출하고 있다. 환경오염 억제를 위해서는 현재 노력하고 있는 배출 오염물의 후처리가 아닌 보다 적극적인 방법인 새로운 저오염 기술개발이 필수적이다. 이러한 새로운 공정의 개발은 상당한 시일이 요구되는 것이 일반적이고 대부분은 선진국에 그 기술이 뒤쳐져 있는 실정이다. 청정공정으로서의 플라즈마 공정은 실질적인 무공해 공정으로써 개발이 완료된다면 대기오염 차원에서도 지대한 공헌을 할 것임이 틀림없다. 따라서 플라즈마 화학공정은 end-of-pipe 기술이 아닌 청정기술로서의 환경기술로 다방면에 활용이 가능할 것이다. 이러한 중요성은 비단 2년, 아니 5년이 경과한다하더라도 전혀 줄어들지 않을 것이며 보다 적극적이고 공격적으로 저오염 공정 개발에 박차를 가해야 할 것이다.

주 원료가 이산화탄소와 메탄이므로 이산화탄소를 이용하여 화학 원료인 합성가스를 제조함으로써 메탄의 원료화는 물론 온실가스 제거에도 활용할 수 있다. 또한 향후 대두될 탄소세 부과에 대하여 이산화탄소 이용 기술로 활용될 수 있다.

본 연구에서 일부 확인한 바와 같이 난분해성 온실기체인 PFC를 최고 100% 분해할 수 있기 때문에 이와 유사한 난분해성 오염가스를 분해 처리하는 데 활용할 수 있다.

메탄과 물의 반응에서 수소를 과량으로 생산할 수 있는 조건을 확립하였는데 이산화탄소와 함께 반응하는 경우보다 수소의 발생량이 200%이상이다. 이를 이용하면 미래 대체 에너지인 수소의 경제적인 생산공정을 확보할 수 있을 것이다.

플라즈마 반응기는 전기만을 사용하는 청정공정으로 오염물질의 배출을 줄일 수 있어 새로운 공정의 개발을 통해 화학산업의 발전에 크게 이바지할 것이다. 비록 전기를 사용하지만 플라즈마에 이용되는 에너지는 가열에 의한 에너지보다 적으며 반응공정에 따라 최대 50%까지 에너지를 절약하는 효과를 볼 수 있다.

메탄을 연료이외의 화학 원료로 사용할 수 있기 때문에 원유에만 의존하는 화학공업의 원료면에서 새로운 장을 열 수 있을 것이다.

촉매 제조시 산화, 환원 반응을 플라즈마를 이용하면 가열방법으로 제조하는 경우와 거의 동일한 효과를 가져올 수 있으며, 에너지는 50%정도로 줄고, 제조 시간도 30~50% 절약할 수 있었다. 이 방법을 이용하면 반응 분야 뿐 아니라 촉매 제조와 같은 고체 표면 처리 분야에도 다방면으로 활용할 수 있다.

플라즈마 반응에 촉매를 결합하여 생성물의 선택도를 제어함으로써 다양한 종류의 화학반응을 유도할 수 있다. 따라서 다양한 촉매를 개발함으로써 응용분야를 크게 확대할 수 있을 것으로 보인다.

이상에서 언급한 여러 가지 활용 가능성을 구체화하기 위하여 추가의 연구가 필요하며, 본 연구에 이어지는 2단계 연구에서 이를 더욱 구체화하고 실현 가능한 기술로 만들기 위한 연구가 계속 진행될 것이다.

제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보

본 연구를 수행하면서 새로운 시도를 하게 되었는데, 이는 새로운 형태의 플라즈마인 글라이딩 아크방전(gliding arc discharge)이다. 이 방법은 아크 방전의 일종이나 특이하게 저온 플라즈마의 응용에 사용할 수 있는 방법이다. 작은 전원으로도 충분히 많은 양의 기체를 처리할 수 있는 장점이 있으며 최근 들어서 악취나 난분해성 화합물의 분해 등의 응용에 적용되기 시작하였다. 글라이딩 아크는 두개의 경사진 전극 사이를 아크가 미끄러지듯 이동하며 발생하게 되는데 전원의 종류 및 전압, 전류의 크기에 따라 고온과 저온의 특성을 선택적으로 이용할 수 있다는 장점이 있다.

현재 프랑스의 Orleans University, 미국 Illinois University, 폴란드 Wroclaw University, 일본 Haiden Laboratory Inc, 미국 Synergy Technologies Corporation 등에서 글라이딩 아크 방전에 대한 연구되어지고 있으며, 이를 이용한 H₂S, NO_x, VOCs의 제거에 대한 연구들이 현재 진행 중에 있다. 현재까지 발표된 연구사례는 다음과 같다.

■ 악취제거

H₂S와 mercaptan은 악취발생의 주요 원인이다. 최근 들어 황화합물의 소각작업 및 하수 쓰레기의 증가로 인하여 이러한 악취물질의 공기 중에 방출이 심해지고 있다. H₂S는 악취뿐만 아니라 독성을 지니고 있기 때문에 공기 중에 0.2ppm정도만 존재해도 매스꺼운 냄새를 맡게 되며 10ppm정도 사람에게 상당한 피해를 주며, mercaptan은 H₂S보다 더욱 치명적이라고 알려져 있다. 기존의 처리기술로 H₂S와 mercaptan을 처리하면 주 생성물이 SO₂인데, 이 역시 대기를 오염시키며 엄청난 독성을 지닌다. 따라서, H₂S와 mercaptan이 SO₂로 산화되는 것을 방지하기 위해서는 상압에서 낮은 flammability를 유지하면서 반응물을 최대한 회색시켜 반응해야 한다. 반응 시에도 이러한 조건을 유지하여야 하는데, 이는 저온플라즈마의 하나인 글라이딩 아크 방전이 적합하다고 보여진다. 기존의 열분해 방식이나 다른 종류의 플라즈마 반응은 대부분이 고열이 발생함으로 SO₂로의 전환 반응을 피할 수 없기 때문이다. 프랑스의 Dalaine 등은 글라이딩아크 반응기를 이용한 H₂S의 분해 반응을 실행하였다. 플라즈마 발생기의 주파수에 따른 반응 효과를 비교 분석하기 위하여 50Hz의 낮은 주파수 영역과 25kHz의 높은 주파수 영역에서 반응을 수행하였으며, 25Hz에서 70%이상의 전환율을 얻음으로 높은 주파수보다 성능이 우수함을 확인하였다. 주파수가 낮을수록 방전길이가 길어짐으로 전환율이 증가하는 것으로 보여지며, 높은 전압을 이용하기 때문에 비용이 많이 든다는 단점이 있다.

■ VOCs 제거

플라스틱 제조, 페인트 제조, 전기, 기계, 제지 등의 화학공정 및 산업현장에서 방출되는 공기에는 다량의 VOCs가 포함되어 있다. VOCs에는 방향족 탄화수소, 에스테르류, 알콜류 등이 있다. 현재까지는 응축, 흡수, 막분리, 소각 등의 공정을 통해 이러한 VOCs를 제거하고 있다. 응축을 제외하고 모든 공정들의 촉매 및 열을 이용하여 최종적으로 연소 단

계를 거쳐 제거한다. 촉매를 이용한 소각은 촉매가 쉽게 오염이 되며, 열을 이용한 소각은 850℃ 이상에서 희석된 VOCs를 처리해야 함으로 비용이 많이 든다는 단점이 있다. Czernichowski 등은 글라이딩 아크 반응기를 이용하여 Xylene을 처리함으로써 낮은 온도에서 플라즈마를 통한 VOCs의 최종 연소가 가능하다는 것을 보여 주었다. 이 실험은 자동차 페인트 터널로부터 방출되는 공기를 유량이 120Nm³/h로 하여 실제 산업과 비슷한 여건에서 수행되었다. 그 결과 160ppm의 o-xylene이 30ppm으로 감소하였고, 이 때의 에너지는 1Nm³/h를 처리하는데 100Wh가 이용되었다. 이는 실제 산업의 연소단계에서 처리하는 비용보다 낮은 편이다.

■ N₂O 전환반응

N₂O는 온실가스로서 오존층을 파괴하며 매우 안정하며, 환경에 악영향을 미치는 물질 중에 하나이다. Krawczyk등은 글라이딩 아크 방전을 이용하여 N₂O의 분해 및 전환반응에 대한 연구를 수행하였다. 총유량은 150, 200, 300, 400Nℓ/hr로 변화시켰으며 N₂O의 초기농도는 2.5, 5, 10vol%로 변화시켰다. 실험 결과 두 전극을 사용하였을 때 N₂O의 NO로의 전환율은 20-37%였으며, 총전환율은 최대 80%이었다.

제 7 장 참고문헌

- [1] Liu, C.J., Xue, B., Eliasson, B., He, F., Li, Y. and Xu, G.H., *Plasma Chem. Plasma Process.*, 21, 301(2001).
- [2] Yao, S.L., Okumoto, M., Nakayama, A. and Suzuki, E., *Energy & Fuels*, 15, 1295(2001).
- [4] Kado, S., Urasaki, K., Sekine, Y. and Fujimoto, K., *Chem. Commun.*, 415(2001).
- [5] Liu, C.J., Eliasson, B., Xue, B., Li, Y. and Wang, Y., *React. Kinet. Catal. Lett.*, 74, 71(2001).
- [6] Jiang, T., Li, Y., Liu, C.J., Xu, G.H., Eliasson, B. and Xue, B.Z., *Catal. Today*, 72, 229(2002).
- [7] Kraus, M., Egli, W., Haffner K., Eliasson, B., Kogelschatz, U. and Wokaun, A., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4, 668(2002).
- [8] Yao, S., Nakayama, A. and Suzuki, E., *AIChE J.*, 47(2), 419(2001).
- [9] Okumoto, M. and Mizuno, A., *Catalysis Today*, 71, 211(2001).
- [10] Okazaki, K., Kishida, T., Okawa, K. and Nozaki, T., *Energy Conversion & Management*, 43, 1459(2002).
- [11] Zhang, K., Eliasson, B. and Kogelschatz, U., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 1462(2002).
- [12] Yoon, S., Panov, A.G., Tonkyn, R.G., Ebeling, A.C., Barlow, S.E. and Balmer, M.L., *Catalyst Today*, 72, 243(2002).
- [13] Li, D., Yakushiji, D., Kanazawa, S., Ohkubo, T. and Nomoto, Y., *Journal of electrostatics*, 55, 311(2002).
- [14] Ogata, A., Ito, D., Mizuno, K., Kushiyama, S., Gal, A. and Yamamoto, T., *Applied Catalysis A: General*, 236, 9(2002).
- [15] Song, Y.-H., Kim, S.-J., Choi, K.-I. and Yamamoto, T., *Journal of Electrostatics*, 55, 189(2002).
- [16] Demidiouk, V., Moon, S.I. and Chae, J.O., *Catalysis communication*, 4, 51(2002).
- [17] Larkin, D.W., Lobban, L.L. and Mallinson, R.G., *Catalysis Today*, 71, 199(2001).
- [18] Heintze, M. and Magureanu, M., *J. of Catalysis*, 206, 91(2002).
- [19] Yosida, Z., Yosue, H. and Nogami, G., *J. of Electrochem. Society*, 148(5), D55(2001).
- [20] Takemoto, T., He, D., Teng, Y., Nakayama, A., Tabata, K. and Suzuki, E., *J. of Catalysis*, 198, 109(2001).
- [21] Yao, S.L., Okumoto, M., Nakayama, A. and Suzuki, E., *Energy & Fuels*, 15, 1300(2001).
- [22] Larkin, D.W., Lobban, L.L. and Mallinson, R.G., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 1594(2001).

- [23] Filimonova, E.A. and Amirov, R.Kh., *Plasma Physics Reports*, 27(8), 708(2001).
- [24] Li, Y., Liu, C.J., Eliasson, B. and Wang Y., *Energy & Fuels*, 16, 864(2002).
- [25] Park, B.-K., Kim, Y.-H., Jang, B.-C., Cho, J.-H. and Kim, G.-H., *J. of Korean Vacuum Society*, 10(4), 440(2001).
- [26] Xu, X., *Thin Solid Films*, 390, 237(2001).
- [27] Petit, M., Jidenko, N., Goldman, A., Goldman, M. and Borra, J.P., *Rev. Sci. Instrum.*, 73(7), 2706(2002).
- [28] Bogaerts, A., Neyts, E., Gijbels, R. and Mullen, J., *Spectrochimica Acta Part B*, 57, 609(2002).
- [29] Napartovich, A.P., *Plasmas & Polymers*, 6, 1(2001).
- [30] He, F., Liu, C.J., Eliasson, B. and Xue, B., *Surf. Interface Anal.*, 32, 198(2001).
- [31] A.A. Fridman, S. Nester, L.A. Kennedy, A.V. Saveliev and O. Mutaf-Yardimci, *Progress in Energy & Combustion Science*, 25, 211 (1999)
- [32] I.V. Kuznetsova, N.Y. Kalashnikov, A.F. Gustol, A.A. Fridman and L.A. Kennedy, *J. Appl. Phys.*, 92(8), 4231 (2002)
- [33] O. Mutaf-Yardimci, A.V. Saveliev, A.A. Fridman and L.A. Kennedy, *J. Appl. Phys.*, 87(3), 1632 (2000)
- [34] K. Krawczyk and M. Mlotek, *Applied Catalysis B: Environmental*, 30, 233 (2001)
- [35] V. Dalaine, J.M. Cormier, S. Pellerin and P. Lefauchaux, *J. Appl. Phys.*, 84(3), 1215 (1998)
- [36] I. Rusu and J.M. Cormier, *Chem. Eng. J.*, 91, 23 (2003)
- [37] J. Janca and A. Czernichowski, *Surface & Coating Technology*, 98, 1112 (1998)
- [38] B. Benstaali, A. Addou and J.L. Brisset, *Materials chemistry & Physics*, 78, 214 (2002)
- [39] W.X. Zhang, C.B. Wang and H.L. Lien, *Catalysis Today*, 40, 387 (1998)
- [40] C. Fitzsimmons, F. Ismail, J.C. Whitehead and J.J. Wilman, *J. Phys. Chem. A.*, 104, 6032 (2000)
- [41] C.H. Tsai, W.J. Lee, C.Y. Chen and W.T. Liao, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 2384 (2001)
- [42] K.A. Foglein, J. Szepvolgyi and A. Dombi, *Chemosphere*, 50, 9 (2003)
- [43] F.J. Spiess, X. Chen, S.L. Brock, S.L. Suib, Y. Hayashi and H. Matsmoto, *J. Phys. Chem. A*, 104, 11111 (2000)
- [44] M.G. Bryukov, I.R. Slagle and V.D. Knyazev, *J. Phys. Chem. A*, 105, 3107 (2001)
- [45] K.P. Francke, and H. Miessner and R. Rudolph, *Catalysis Today*, 59, 411 (2000)
- [46] C.T. Li, R. Yang, M. Shih, P.J. Tsai, L.T. Hsieh and C.Y. Chen, *Chem. Eng. J.*, 92, 177 (2003)
- [47] Y.S. Mok, H.C. Kang, M.H. Cho and I.S. Nam, *Korean J. Chem. Eng.*, 20(2), 239

(2003)

- [48] A. Ogata, N. Shintani, K. Mizuno, S. Kushiyama and T. Yamamoto, *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **35**(4), 753 (1999)
- [49] D. Li, D. Yakushiji, S. Kanazawa, T. Ohkubo and Y. Nomoto, *J. Electrostatics*, **55**, 311 (2002)
- [50] V. Demidiouk, S.I. Moon and J.O. Chae, *Catalysis Comm.*, **4**, 51 (2003)
- [51] A. Ogata, D. Ito, K. Mizuno, S. Kushiyama, A. Gal and T. Yamamoto, *Applied Catalysis A: General*, **236**, 9 (2002)
- [52] A. Ogata, H. Einaga, H. Kabashima, S. Futamura, S. Kushiyama and H.H. Kim, *Applied. Catalysis B: Environmental*, **46**, 87 (2003)
- [53] H.H. Kim, Y.H. Lee, A. Ogata and S. Futamura, *Catalysis Comm.*, **4**, 347 (2003)
- [54] B. Ellison, *Cambridge*, 5-15 (1996).
- [55] M.A. Pena, J.P. Gomez, and J.L.G. Fierro, *Appl. Catal.*, **144**, 7(1996).
- [56] T. Jang, Y. Li, C.J. Liu, G.J. Xu, B. Elliasson, B. Xue, *Catal. Today.*, **72**, 229(2002).
- [57] J.P. Lange, J.A. Tim, *Chemical Engineering Science*, **51**, 2397(1996).
- [58] H.K. Song, H. Lee, J.W. Choi, and B.K. Na, *Plasma. Chem. & Plasma Proc.*, **24**, 57(2004).

여 백

특정연구개발사업 연구결과 활용계획서

사업명	중사업명			
	세부사업명	국가지정연구실사업		
과제명	저온 플라즈마를 이용한 화학반응 공정 기술 개발			
연구기관	한국과학기술연구원	연구책임자	송형근	
총연구기간	2001년. 7월. 11일. ~ 2004년. 7월. 10일. (36개월)			
총 연구비 (단위 : 천원)	정부출연금	민간부담금	합계	
	1,045,588	0	1,045,588	
기술분야				
참여기업				
공동연구기관				
위탁연구기관				
연구결과활용 (해당항목에(√) 표시)	1. 기업화 ()	2. 기술이전()	3. 후속연구추진(√)	4. 타사업에 활용()
	5. 선행 및 기초연구()	6. 기타목적활용(교육,연구)()	7. 활용중단(미활용)()	

특정연구개발사업 처리규정 제 31조(연구개발결과의 보고) 제 2항에 의거 연구결과 활용계획서를 제출합니다.

첨부 : 1. 연구결과 활용계획서 1부.
2. 기술요약서 1부

2004 년 6 월 22 일

연구책임자 : 송 형 근 (인)

연구기관장 : 김 유 승 (직인)

과학기술부장관 귀하

여 백

연구결과 활용계획서

1. 연구목표 및 내용

저온 플라즈마 및 화학 촉매를 이용하여 상압에서 선택적 화학반응을 일으킬 수 있는 새로운 개념의 5kW 용량의 상압 플라즈마 촉매 반응기 및 공정을 개발하여 다음의 반응에 적용하여 실증함.

- 메탄을 C2 및 C3로 50% 이상 전환.
- 메탄과 이산화탄소로부터 메탄올을 직접 생산.

2. 연구수행결과 현황(연구종료시점까지)

가. 특허(실용신안) 등 자료목록

발명명칭	특허공고번호 출원(등록)번호	공고일자 출원(등록)일자	발명자 (출원인)	출원국	비고
플라즈마를 이용한 촉매의 환원방법	10-2003-31131	2003/5/16	송형근 외	한국,미국	
반도체 소자를 이용한 양방향 고압 펄스 전원 장치		2003/4	송형근 외 (전기연 공동출원)	한국	
플라즈마와 오존을 이용한 염색폐수 처리장치	341460	2002/6/7	송형근 외	한국	

나. 프로그램 등록목록

프로그램 명칭	등록번호	등록일자	개발자	비고

다. 노하우 내역

라. 발생품 및 시작품 내역

마. 논문게재 및 발표 실적

○ 논문게재 실적(필요시 별지사용)

학술지 명칭	제목	게재연월일	호	발행기관	국명	SCI게재 여부
Korean J. Chem. Eng.	Conversion of Methane to Higher Hydrocarbons in Pulsed DC Barrier Discharge at Atmospheric Pressure	2001. 4	18(2)	KiChE	한국	SCIE
Plasma Chem. & Plasma Proc.	The Effect of Vibrational Excitation of Molecules on Plasmachemical Reactions Involving Methane and Nitrogen	2003.1	23(1)	Pleunm publishing	미국	○
Korean J. Chem. Eng.	Decomposition of Tetrafluorocarbon in Dielectric Barrier Discharge Reactor	2002. 12	19(6)	KiChE	한국	SCIE
Korean J. Chem. Eng.	The Decomposition of CO ₂ in Glow Discharge	2002. 8	19(4)	KiChE	한국	SCIE
J. Chem. Eng. Jpn.	Estimation of the Methane Conversion in a Capacitively Coupled Radio-Frequency Plasma	2002. 11	34(11)	JiChE	일본	○
Plasma Chem. & Plasma Proc.	Effect of electrical pulse forms on the CO ₂ reforming of CH ₄ using atmospheric barrier discharge	2004. 1	24(1)	Pleunm publishing	미국	○
Cat. Today	Plasma assisted reduction on supported metal catalyst using atmospheric barrier discharge	2004	89	Elsevier	미국	○
Cat. Today	Synthesis gas production via dielectric barrier discharge over Ni/Al ₂ O ₃ catalyst	2004	89	Elsevier	미국	○
Korean J. Chem. Eng.	A Kinetic Study on the Conversion of Methane to Higher Hydrocarbons in a Radio-Frequency Discharge	2004	21(3)	KiChE	한국	SCIE
J. Chem. Eng. Jpn.	Methane conversion to higher hydrocarbons in a dielectric barrier discharge with Pt/Al ₂ O ₃	in press		JiChE	일본	○

학술지 명칭	제목	게재연월일	호	발행기관	국명	SCI계재 여부
J. Ind. Eng. Chem	Kinetics of methane decomposition in a dielectric barrier discharge	2003	9(6)	KI&EC	한국	SCIE
계 : 11						

○ 학술회의 발표 실적(필요시 별지사용)

학술회의 명칭	제목	게재연월일	호	발행기관	국명
2nd International Symposium on Pulsed Power and Plasma Applications	The Effect of the Electric Pulse Polarity on the CO ₂ Reforming of CH ₄ using Dielectric Barrier Discharge	2003. 10			일본
225th ACS National Meeting	Synthesis gas production via dielectric barrier discharge over Ni/Al ₂ O ₃ catalyst	2003. 3		ACS	미국
225th ACS National Meeting	Effect of electrical pulse forms on the CO ₂ reforming of methane using atmospheric dielectric barrier discharge	2003. 3		ACS	미국
9th APCChE Congress	Conversion of Tetrafluorocarbon with Dielectric Barrier Discharge and Catalysts	2002. 10			뉴질랜드
9th APCChE Congress	Synthesis-Gas Production from the Methane and Carbon Dioxide using Atmospheric Dielectric Barrier Discharge	2002. 10			뉴질랜드
9th APCChE Congress	Methane Conversion to Higher Hydrocarbons in AC Dielectric Barrier Discharge with Pt/Al ₂ O ₃	2002. 10			뉴질랜드
2nd International Symposium on Pulsed Power and Plasma Applications	The Effect of Zeolite and Supported Metal Catalysts on the Conversion of Methane to Higher Hydrocarbons in a Dielectric Barrier Discharge at Atmospheric Pressure	2001. 10			한국
2nd International Symposium on Pulsed Power and Plasma Applications	Decomposition Characteristics of Methane in an AC Barrier Discharge at Atmospheric Pressure	2001. 10			한국
화공학회	Gliding arc plasma processing for chloromethane decomposition	2004. 4			

학술회의 발표 실적(계속)

학술회의 명칭	제목	게재연월일	호	발행기관	국명
화공학회	The Influence of dielectric materials on CO ₂ reforming of CH ₄ using a DBD reactor	2004. 4			
청정기술학회	글라이딩 아크 방전을 이용한 크로로포름의 분해반응에 관한 연구	2003. 11			한국
화공학회	저온 플라즈마를 이용한 금속산화물 촉매의 산화 및 환원특성 연구	2003. 10			
화공학회	The Effect of Plasma on CO ₂ Reforming of Methane over Ni/Al ₂ O ₃ Catalyst	2003. 10			
화공학회	The Influence of Pulse Form on CO ₂ reforming of CH ₄ by Atmospheric Dielectric Barrier Discharge	2003. 10			
화공학회	Characteristic Study of Gliding Arc Discharge	2003. 10			한국
화공학회	배리어 방전을 이용한 메탄의 수증기 개질에서 인가전압과 진동수가 생성물분포에 미치는 영향	2003. 10			한국
화공학회	저온 플라즈마를 이용한 금속산화물 촉매의 환원특성 연구	2003. 4			한국
화공학회	저온 플라즈마를 이용한 메탄의 이산화탄소 개질반응에 있어서 전압과형의 영향	2003. 4			한국
화공학회	상압 배리어방전과 Ni/Al ₂ O ₃ 촉매를 이용한 메탄개질 반응에서 외부가열 효과	2003. 4			한국
화공학회	Product Distribution of Methane Conversion Reaction with Various Oxygen-containing Gas using Atmospheric Barrier Discharge	2003. 4			한국
화공학회	상압 배리어 방전을 이용한 메탄의 이산화탄소 개질 반응에서 교류 파형의 효과	2002. 10			한국
화공학회	상압 배리어 방전과 Ni/Al ₂ O ₃ 를 이용한 메탄의 이산화탄소 개질반응에 대한 연구	2002. 10			한국
화공학회	대기압에서 AC 펄스 배리어 방전을 이용한 메탄 전환	2002. 10			한국
화공학회	대기압에서 AC 펄스 배리어 방전을 이용한 메탄 전환	2002. 4			한국
화공학회	AC 배리어 방전을 이용한 메탄의 분해반응 속도 연구	2002. 4			한국

학술회의 발표 실적(계속)

학술회의 명칭	제목	게재연월일	호	발행기관	국명
화공학회	대기압에서 배리어방전을 이용한 CF ₄ 의 제거	2002. 4			한국
화공학회	배리어 방전을 이용한 메탄과 이산화탄소의 전환반응에서 내부전극의 영향	2002. 4			한국
계 : 27					

3. 연구성과

본 연구는 2단계 연구중 1단계가 완료된 상태로서, 향후 2단계 연구를 통하여 플라즈마 화학반응 및 플라즈마 촉매반응 공정 개발에 지속적인 연구가 진행될 예정이다. 기술이전 관련 사항은 2단계 연구 후에 구체적으로 진행할 계획이며, 본 보고서에서는 1단계 완료시점에서의 대표적인 연구 결과를 제시하는 것으로 대신하고자 한다.

- 전원장치의 종류에 따른 반응기구제어 및 전력효율성

본 연구실에서는 여러 전원장치를 비교 실험한 결과 경제적으로는 펄스 폭이 작은 펄스 전원이 가장 우수함을 확인하였다. 펄스 전원을 이용하면 에너지를 크게는 50% 정도까지 줄일 수 있었다. 또한 펄스의 종류 및 전압 파형에 따라 반응 메카니즘이 크게 영향을 받음도 확인하였다(논문투고). 배리어 방전을 유도하는 방법으로 여러 전원장치를 이용하고 있으나 현재 펄스보다 AC 전원을 많이 사용하고 있어 본연구결과는 활용도가 클 것으로 판단된다.

- 합성가스 제조시 메탄의 전환율 100% 달성

메탄과 이산화탄소의 반응에 있어서 반응기의 일부를 외부에서 가열하는 경우 약 300℃의 온도에서 메탄의 전환율이 100%에 달하고 이때 반응 선택도가 H₂와 CO만 100% 발생하는 것을 확인하였다. 합성가스 제조시 가장 이상적인 반응을 유도하는 데 성공한 것이다. 이는 유전체의 전기 및 열적 특성에 기인하는 것으로 판단되며 추가 연구를 진행 중에 있다(학회발표).

- 합성가스 제조시 CO₂가 전혀 발생하지 않는 특수 조건 발견

메탄 개질 반응에 있어서 CO₂ 대신 물을 이용하는 경우 H₂와 CO의 수율이 높아지고 hydrocarbon의 생성을 억제하는 현상을 볼 수 있으나 CO₂의 발생이 한가지 문제로 남아있었는데 본 연구에서 특정 전원조건 및 feed 조건에서 CO₂가 발생하지 않는 영역을 발견하였다. CO₂의 발생이 억제되는 대신 CO의 수율을 한층 높이게 되어 합성가스 및 수소 제조의 새로운 방법으로 사용할 수 있다.

합성가스의 H₂/CO ratio 제어방법 개발

합성가스를 제조하는데 있어서 H₂/CO 비는 매우 중요한 요소로서 그 비율에 따라 합성할 수 있는 화합물을 다양하게 제어할 수 있다. 합성가스를 제조하는 과정에서 원하는 비율의 합성가스를 만들어낼 수 있는 것은 후속 공정의 경제성에 매우 중요한 요소로서 본 연구에서는 합성가스의 비율을 제어할 수 있는 방법을 개발하였다(논문제출).

순수 메탄의 분해 메카니즘 규명

본 연구에서는 순수한 메탄을 이용한 플라즈마 반응실험을 통하여 메탄 분해의 주된 경로를 파악할 수 있었다. 메탄 분해반응에서 생성되는 생성물을 각각 feed로 사용하여 다시 이들 화합물의 반응 경로를 파악하는 방법을 이용하여 반응기구를 제시하였다. 이 반응 기구를 보면 메탄이 분해되어 생성되는 주 생성물은 물론 다시 메탄으로 돌아오는 역반응까지 알수 있어 반응 전환율의 평형도 예측할 수 있다.

플라즈마 촉매환원

본 연구에서는 금속촉매의 환원방법으로 저온 플라즈마를 이용하면 보다 경제적이고도 빠른 시간 내에 촉매를 환원시킬 수 있음을 입증하였다. 이 방법을 이용하면 특히 플라즈마 촉매반응에 있어서 기존의 방법보다 훨씬 간단하게 환원과정을 수행할 수 있다. 기존에는 금속촉매를 환원시키는 경우에 수소 분위기에서 금속에 따라 300~700℃ 정도의 온도를 이용하였다(특허출원).

고전압, 고주파 bipolar pulse power supply 개발

본 연구에서는 한국전기연구원과 협력하여 플라즈마 화학반응에 가장 적합한 전원장치를 개발하기 위한 차원에서 특수한 스위치 기술이 적용된 고주파 pulse power supply를 개발하였다. Rising time 200ns, 펄스폭 2 μ s, 주파수 2000pps의 성능을 가지는 대한민국 최초, 최고 성능의 펄스 발생기를 개발하였다. 이 장치는 본 연구실에서 지속적으로 테스트를 수행하고 있다(특허출원).

Quartz의 온도에 따른 유전성 변화

본 연구실에서는 반응기의 유전체로 사용되는 quartz가 특정한 열적 조건에서 재료의 물성이 변화하여 특별한 거동을 하는 것을 발견하였다. 초전성과 유사한 거동을 하는 것으로 판단되는 이 현상은 지금까지 quartz에 대해 보고된 바 없는 현상으로써 온도에 따른 quartz의 유전성이 변하는 현상으로 해석되어진다. 무기재료분야에서도 한번도 보고되지 않은 새로운 현상으로써, Quartz의 물성에 대한 새로운 현상을 찾아낼 수 있을 것으로 보인다. 향후, 보다 심도 있는 검증을 거쳐 발표할 계획이다.

Ozone 발생기 개발

본 연구실에서는 플라즈마 연구의 scale-up 반응기를 이용한 경우 산소만을 feed

하였을 때 고농도의 오존을 발생시킬 수 있음을 발견하고 이를 실험적으로 입증하고 최적화하여 새로운 형태의 오존발생기를 개발하였다(특허출원). 본 발명에서 제시한 반응기를 이용하면 방전이 일어나는 공간의 양측을 모두 냉각수를 이용하여 냉각함으로써 온도의 상승을 완전히 배제하여 고농도 오존을 얻을 수 있을 뿐만 아니라 반응기 부피도 크게 줄일 수 있었다. 또한 각 부품의 분해 및 조립이 매우 간단하여 유지, 보수가 쉽고, 병렬 또는 직렬로 연결하여 원하는 농도와 유량의 오존을 얻을 수 있는 특징이 있다.

기술 요약서

■ 기술의 명칭

※기술이란? 과제 수행결과 확보된 신기술, 산업재산권, 기술적 노하우 등 개발된 성과중 수요자에게 공급할 수 있는 형태의 기술을 의미함

■ 기술을 도출한 과제현황

과제관리번호	M1-0104-00-0110			
과제명	저온 플라즈마를 이용한 화학반응 공정기술 개발			
사업명	특정연구개발사업			
세부사업명	국가지정연구실사업			
연구기관	한국과학기술연구원	기관유형	연구소	
참여기관(기업)				
총연구기간	2001. 7. 11 ~ 2004. 7. 10			
총연구비	정부(1,045,588)천원 민간()천원 합계(1,045,588)천원			
연구책임자 1	성명	송 형 근	주민번호	470825 - 1046324
	근무기관 부서	한국과학기술연구원 환경,공정연구부	E-mail	hksong@kist.re.kr
	직위/직급	책임연구원	전화번호	02-958-5241
연구책임자 2	성명		주민번호	
	근무기관 부서		E-mail	
	직위/직급		전화번호	
실무연락책임자	성명	이 화 응	소속/부서	한국과학기술연구원 환경,공정연구부
	직위/직급	연구원	E-mail	hwaung@kist.re.kr
	전화번호	02-958-5246	FAX	02-958-5209
	주소	(136-791) 서울 성북구 하월곡동 39-1		

■ 기술의 주요내용

[기술의 개요]

화합물중에는 다른 물질로 변환시키기 위한 활성화 에너지가 매우 높아서 고온 및 고압에서 반응을 시켜야 하는 것들이 많이 있다. 플라즈마는 높은 에너지를 갖고 있으며 다른 물질에 에너지를 쉽게 전달하는 특징을 갖고 있기 때문에 반응성이 낮은 화합물질도 이러한 플라즈마의 특성을 이용한다면 쉽게 변화시킬 수 있다.

화학공업의 주 원료인 원유가 고갈되면 이를 매장량이 풍부한 천연가스나 석탄이 대신하게 된다. 따라서 기존에 원유를 원료로 사용하는 화학공장들의 공정을 그대로 이용하기 위해서는 천연가스를 반응성이 높은 적당한 원료로 변환하는 과정이 필요하다. 전환율을 높일 수 있는 획기적인 반응방법의 개발이 절실히 요구된다. 그 해결책의 하나로 최근 플라즈마를 이용하는 연구가 선진국을 중심으로 급격히 진행되고 있다. 본 연구에서는 새로운 개념의 반응 공정으로써 플라즈마의 높은 반응성과 기존의 촉매의 특성을 살려서 반응성이 낮은 화합물을 쉽게 변환시킬 수 있으며 또한 경제성 있는 공정을 개발하고자 한다.

<기술적 특징>

(1) 플라즈마 기술의 특징은 플라즈마의 높은 에너지를 에너지원으로 사용할 수 있는 많은 응용기술이 있다는 점이다. 현재 많이 응용되는 분야는 전자재료분야, 환경분야, 용접, 용융, 코팅 등이 있다.

(2) 저온 플라즈마는 이온화된 정도가 낮은 상태로서 CVD, diamond-like carbon film, polymer 코팅 등의 코팅분야, 고분자 중합, 생약학 및 광학 등의 분야에서 많이 사용되고 있다. 플라즈마 기술은 산업 전반에 걸쳐 다양한 응용이 이루어지고 있어 분야에 따라서 이미 많은 연구가 이루어지고 있는 필수 기본 기술로 발전하고 있다.

(3) 플라즈마 화학반응 기술에 있어서 가장 중요한 핵심은 원하는 반응에 적합한 형태의 에너지를 제공하는 적절한 플라즈마를 찾고 이를 이용하여 경제적으로 화학반응을 유도하는데 있다. 특히 상압 저온 플라즈마 기술은 화학반응을 유도하는데 가장 적합한 것으로 판단되고 있으며 이를 촉매반응과 연계하여 중점적으로 연구한다면 다양한 화학반응을 경제적으로 수행하는데 큰 역할을 담당하게 될 것이다

[용도 · 이용분야]

(1) 이산화탄소를 이용하여 화학 원료인 합성가스를 제조함으로써 메탄의 원료화는 물론 온실가스 제거에도 기여할 수 있다. 또한 향후 대두될 탄소세 부과에 대하여 이산화탄소 이용 기술로 활용될 수 있다

(2) 난분해성 온실기체인 PFC를 최고 100% 분해할 수 있기 때문에 이와 유사한 난분해성 오염가스를 분해 처리하는 데 활용할 수 있다.

(3) 메탄과 물의 반응에서 수소를 과량으로 생산할 수 있는 조건을 확립하였는데 이산화탄소와 함께 반응하는 경우보다 수소의 발생량이 200%이상이다. 이를 이용하면 미래 대체에너지인 수소의 경제적인 생산공정을 확보할 수 있을 것이다.

■ 본 기술과 관련하여 추가로 확보되었거나 개발중인 기술

[기술개요]

기술명	
개발단계	<input type="checkbox"/> 연구개발 계획 <input type="checkbox"/> 연구개발 중 <input type="checkbox"/> 연구개발 완료
기술개요	

[기술을 도출한 과제현황]

과제관리번호			
과제명			
사업명			
세부사업명			
연구기관		기관유형	
참여기관(기업)			
총연구기간			
총연구비	합계 : ()백만원 - 정부 : ()백만원 민간 : ()백만원		
연구책임자	소속		성명
	전화번호		E-mail
연구개발 주요내용			