

## 상압 배리어 방전을 이용한 메탄의 이산화탄소 개질 반응에서 교류 파형의 효과

이충훈, 이관영, 이화웅<sup>†</sup>, 최재욱<sup>†</sup>, 송형근<sup>†</sup>, 나병기<sup>†</sup>  
 고려대학교 화공생명공학과, 한국과학기술연구원<sup>†</sup>

## The Effect of Alternate Current Waveform on The CO<sub>2</sub> Reforming of Methane with Dielectric-Barrier Discharge

Chung-Hun Lee, Kwan-Young Lee,  
 Hwaung Lee<sup>†</sup>, Jae-Wook Choi<sup>†</sup>, Hyung Keun Song<sup>†</sup> and Byung-Ki Na<sup>†</sup>  
 Department of Chemical & Biological Engineering, Korea University  
 Clean Technology Center, Korea Institute of Science and Technology<sup>†</sup>

### 서론

온실 가스인 메탄과 이산화탄소는 매우 안정한 물질이므로 기존의 전통적인 partial oxidation, autothermal reforming, combined reforming and carbon dioxide reforming을 이용함에 있어 고온·고압 조건이 필요하고, 그에 따라 자연히 부반응이 유도되어 부반응을 억제하기 위하여 적당한 촉매를 선정하여 그 활용이 필요하다. 그러나 저온 플라즈마인 상압 배리어 방전을 이용한 메탄 전환반응은, 전자를 통한 radical 반응으로 반응조건이 고온·고압인 기존의 메탄전환 반응에 비해서 에너지 비용 면에서 상당히 경제적이므로 그 의미가 크다.

상압 배리어 방전을 이용한 메탄전환반응에서 주요한 변수로는 방전종류·인가전압·이산화탄소의 농도·반응기내 체류시간·내부 전극과 외부전극 사이의 간격·반응기내의 압력·내부전극 물질의 종류 등이며 이에 대한 연구가 현재 활발히 진행되고 있다. 최근 인가 전압의 파형을 pulse 형태로 공급해 줄 때, 메탄 전환반응에서 pulse voltage, rise time 그리고 pulse frequency에 대한 연구가 corona 방전의 경우에 대해 진행되었다.

본 실험에서는 위에서 열거한 메탄전환 반응의 실험변수에 대한 기본적인 연구를 수행함에 있어서 상압 배리어 방전을 이용한 메탄의 이산화탄소 개질 반응에 AC전원이 입력될 경우, 그 파형의 형태가 반응에 미치는 영향에 대한 실험을 수행하였다.

### 실험

#### 가. 실험 장치

실험에 사용된 반응기는 외경 8mm, 내경 6mm, 그리고 길이가 300mm인 석영으로 된 관을 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 Figure 1.과 같다. 전자의 plasma generator로부터 출력된 파형은 Figure 1.(a)과 같이 순수한 AC의 사인파 곡선과 유사하다. 그리고 후자의 plasma generator로부터 출력된 파형은 Figure 1.(b)와 같이 generator 내부의 전기회로를 통해 사인파를 변조시켜 만든 pulse waveform형태의 파형이다. Figure 1.(b)-(c)에서 점선은 pulse waveform이 이상적인 bipolar DC pulse라고 가정했을 경우의 pulse waveform을 나타낸 것이다. 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.

#### 나. 분석 방법

반응 생성물은 열전도도 검출기를 장착한 GC(Younglin 600D)와 불꽃 이온화 검출기를 장착한 GC(HP 5890)를 on-line으로 연결하여 실시간으로 분석하였다.

모든 실험은 상온·상압 하에서 수행하였고 반응물의 반응정도를 알아보기 위해 전화율의 개념을 이용하였고 다음과 같이 정의하였다.

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

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

### 결과 및 토의

#### 가. 서로 다른 파형에 대한 영향 비교

인가 전압을 증가시키면서 sinusoidal waveform과 pulse waveform의 영향에 대해 실험을 하였다. 이 때 oscilloscope로 파형을 측정된 결과 peak 전압을 증가시키면 주기와 주파수는 일정한 반면 파형의 진폭이 증가하였다. 이것은 주기와 주파수가 같은 서로 다른 파형에서, 인가 전압을 증가시켜도 단지 파형의 폭만 변화하여 두 파형에 대한 비교 기준이 peak 전압일 때 재현성이 좋음을 말해준다. Figure 2는 인가 전압을 증가시켜 주면서 입력 파형이 sinusoidal waveform과 pulse waveform일 때 메탄과 이산화탄소의 전화율을 나타낸 것이다.

입력 파형이 sinusoidal waveform일 때, 인가 전압이 증가하면 메탄과 이산화탄소의 전화율은 증가하였다. 또한 입력 파형이 pulse waveform일 때, 인가 전압이 증가할수록 sinusoidal waveform과 같이 메탄과 이산화탄소의 전화율이 증가하였다. 그러나 동일한 주기와 주파수에서 인가전압 2kV일 때, 입력 파형 sinusoidal waveform인 경우 메탄과 이산화탄소의 전화율이 6.2%와 3.1% 그리고 입력 파형이 pulse waveform인 경우 메탄과 이산화탄소의 전화율은 6.5%와 4.1%로 거의 비슷하였다. 그런데 인가 전압이 3kV보다 큰 경우, 동일한 전압을 인가하였을 경우 sinusoidal waveform보다 pulse waveform에서 메탄과 이산화탄소의 전화율이 더 큰 결과를 나타냈고 인가 전압이 증가할수록 전화율 차이는 증가하였다.

그러므로 동일한 peak 전압을 인가할 경우 입력 파형을 sinusoidal waveform으로 공급하는 것보다 pulse waveform으로 공급하는 것이 메탄과 이산화탄소의 전화율 측면에서 더 효율적이다.

#### 나. pulse waveform에서 pulse width에 대한 영향

pulse waveform의 pulse width를 변화시키면서 oscilloscope로 측정된 파형을 Figure 3에 나타내었다. 그리고 동일한 peak 전압을 인가했을 때 pulse width에 따른 메탄과 이산화탄소의 전화율 그리고 이 때 oscilloscope로 측정된 전압에 대한 결과는 Figure 4와 같다. pulse width가 감소함에 따라 메탄의 전화율은 거의 일정한 반면 이산화탄소의 전화율은 완만하게 증가하였다. plasma generator에서 입력 전압은 동일하였지만 oscilloscope로 측정된 rms voltage는 pulse width 감소에 따라 점차적으로 감소였다. 이는 pulse width 감소에 따라 전류 역시 감소하는 현상을 나타내게 되어 동일한 메탄과 이산화탄소의 전화율을

연기 위해 인가되는 전체 전력이 감소함을 알 수 있다.

그러므로 동일한 입력 전압 조건에서 좁은 pulse width가 에너지 측면에서 더 효율적이다.

다. pulse waveform에서 frequency에 대한 영향

동일한 입력 전압 조건에서 입력 파형의 주파수를 변화시키면서 실험을 수행하였다. 이에 대한 결과는 Figure 5에 나타내었다. 입력 전압의 주파수를 증가시키기에 따라, 주파수가 10kHz에서 40kHz로 증가시켰을 경우 메탄의 전환율은 14.5%에서 57.0%로 이산화탄소의 전환율은 8.1%에서 37.5%로 점차적으로 증가하였다. 이 경우 입력 전압은 동일하였지만 oscilloscope로 실제(rms value) 측정된 전압, 전류 그리고 전력은 주파수가 증가함에 따라 증가하였다. 이는 단위시간내의 pulse 수가 많아짐으로 인해 소모 전력이 증가하는 현상을 보인 것이다.

그러므로 동일한 입력 전압 조건에서 큰 주파수가 메탄과 이산화탄소의 전환율 측면에서 더 유리하다.

### 참고문헌

- [1] M.A. Pena, J.P. Gomez, and J.L.G. Fierro. : *Appl. Catal.*, **144**, 7(1996).
- [2] Baldur Eliasson, Chung-jun Liu, and Ulrich Kogelschatz. : *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 1221(2000).
- [3] Baldur Eliasson, Ulrich Kogelschatz, Bingzhang Xue, and Li-Ming Zhou. : *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 3350(1998).
- [4] S.L. Yao, E. Suzuki, N. Meng, and A. Nakayama. : *Energy and Fuels.*, **15**, 1300(2001).

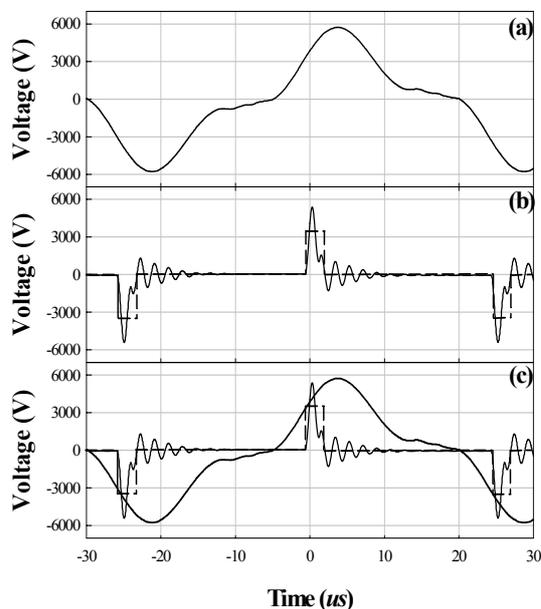


Figure 1. The shape of waveforms. (a) AC waveform, (b) AC pulse waveform and (c) overlapped waveforms. Conditions: Frequency, 20kHz; Input voltage, 3.5kV.

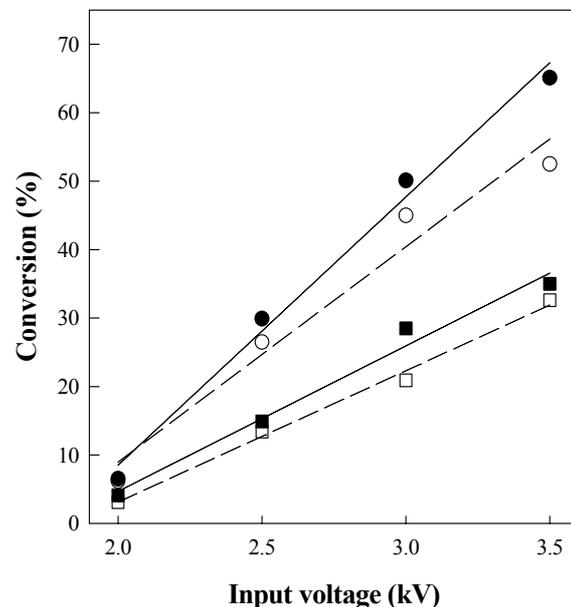


Figure 2. The effect of waveform. Conditions: Total flow rate, 30ml/min; feed ratio(CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>), 1; Frequency, 20kHz. Symbols: ○, sinusoidal waveform; ●, pulse waveform; ●, CH<sub>4</sub>; ■, CO<sub>2</sub>.

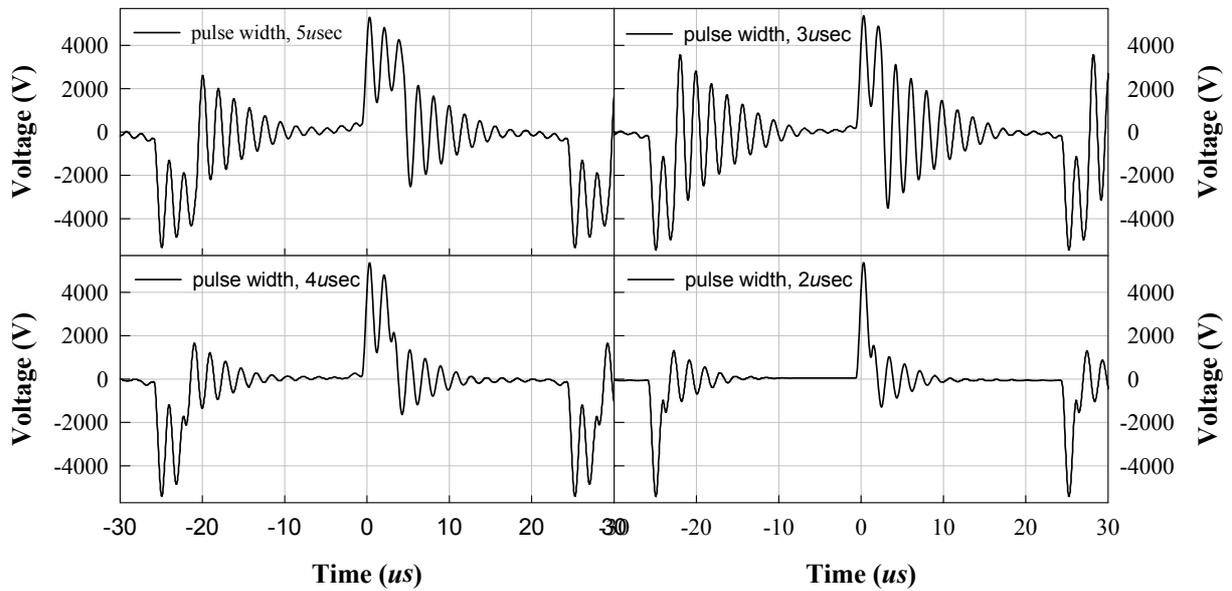


Figure 3. The waveform of each pulse width. Conditions: Input voltage, 3.5kV; frequency, 20kHz.

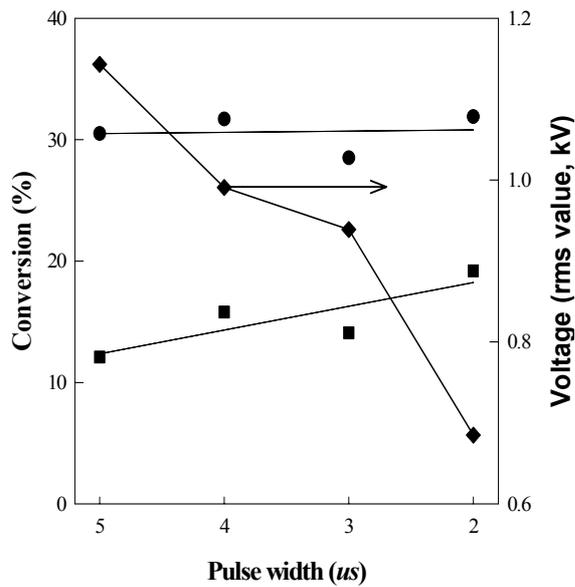


Figure 4. The effect of pulse width. Conditions: Total flow rate, 30ml/min; Feed ratio(CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>), 1; Input voltage, 2.5kV; Frequency, 20kHz. Symbols: ●, CH<sub>4</sub> conversion; ■, CO<sub>2</sub> conversion; —, rms voltage.

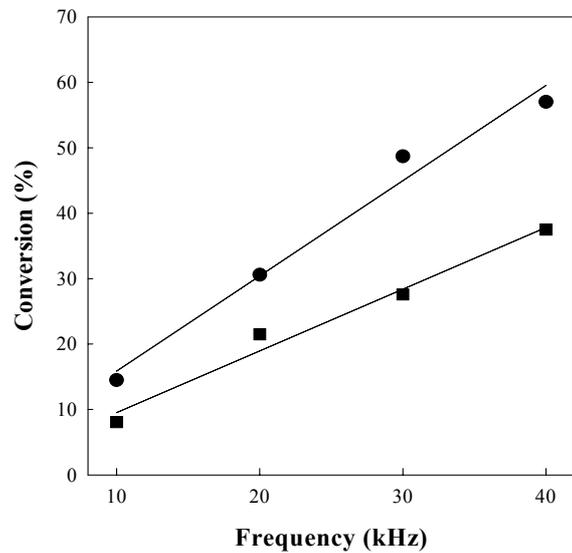


Figure 5. The effect of pulse frequency. Conditions: Total flow rate, 30ml/min; Feed ratio(CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>), 1; Input voltage, 2.5kV; pulse width, 5µs. Symbols: ●, CH<sub>4</sub> conversion; ■, CO<sub>2</sub> conversion.