

대기압에서 AC 펄스 배리어 방전을 이용한 메탄 전환

이광식, 여영구, 최재욱*, 이화웅*, 송형근*, 나병기*
 한양대학교 화학공학과, 한국과학기술연구원*

 Plasma Methane Conversion in Pulsed AC
 Dielectric Barrier Discharges at Atmospheric

Kwang-Sik Lee, Yeong-Koo Yeo,
 Jae-Wook Choi*, Hwaung Lee*, Hyung Keun Song*, Byung-Ki Na*
 Dept. of Chem. Eng, Hanyang University
 Clean Technology Center, Korea Institute of Science and Technology*

서론

메탄과 이산화탄소는 대기 중에 존재하는 주요한 온실가스들이다. 메탄 전환반응에 이산화탄소를 이용한 것은 두 가지 목적이 있다. 첫 번째는 대기 중 온실가스의 제거이며, 두 번째는 이산화탄소가 가지고 있는 탄소와 산소의 소스를 이용하여 합성가스인 수소와 일산화탄소를 얻을 수 있기 때문이다. 메탄과 이산화탄소의 반응 생성물로 나오는 가스들 중 합성가스는 메탄올 합성, 산화물 제조, 암모니아 합성, 연료전지 등 사용범위가 넓은 가스이다. 본 연구에서는 합성가스를 제조하기 위해 AC 펄스 배리어 방전을 이용하였다. 반응 변수로는 반응시간, input 전압, 총 유량, 주파수, 메탄과 이산화탄소의 유량 비와 반응기 외벽의 단열효과 등으로 나누어서 실험하였다.

실험

모든 가스의 유량은 mass flow controller로 조절하였고, 전압은 AC high voltage pulse power supply(ITM IHP-1002)를 이용하여 조정하였다. AC high voltage pulse power supply에 대한 특성은 표1에 나타내었다. 반응 20분 후의 반응 생성물을 분석하기 위해 합성가스의 분석은 GC(TCD, Shimadzu; Molecular sieve 5A 와 Porapak Q 와 R(1:1))를 사용하였고 생성된 hydrocarbon분석은 GC(FID, 영인680D; Hayesep Q)를 사용하였다. 반응기는 stainless steel tube(O.D 21.5 ϕ , ID 16 ϕ)내에 SUS spring을 부착하여 외부전극으로 사용하였고 내부 전극은 절연체인 알루미늄 튜브내(O.D 6 ϕ , ID 4 ϕ)에 4 ϕ 외경의 stainless steel tube를 삽입하여 사용하였다. 그리고 내부 전극에 냉각수를 흘려보냈다(그림1). 전하율은 아래와 같이 계산하였다.

표 1. AC power supply의 특성.

Model	IHP-1002, Korea
Frequency	0 - 40kHz
Voltage	0 - 10kV
Current	0 - 200mA
pulse width	1 - 5 μ sec

$$\text{Conversion} [\%] = \frac{[\text{reactant}]_{\text{initial}} - [\text{reactant}]_{\text{final}}}{[\text{reactant}]_{\text{initial}}} \times 100$$

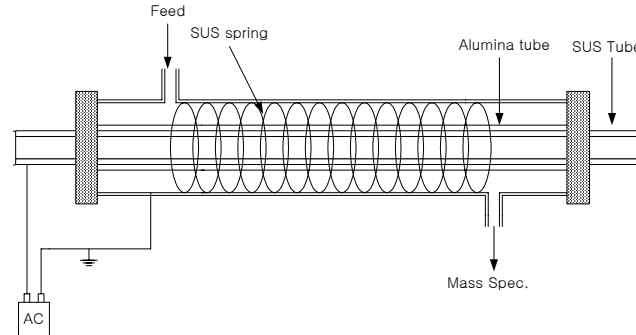


그림 1. Dielectric barrier discharge 반응기.

본 연구에 사용된 반응기가 메탄과 이산화탄소의 전화율 변화에 미치는 영향을 알아보기 위해 다음과 같은 실험을 하였다. 전압과 주파수가 메탄 전환에 미치는 영향에 대하여 알아보기 위해서 전압은 3 - 8.8kV까지 증가시켰으며, 주파수는 10 - 30kHz까지 증가시켜 메탄과 이산화탄소의 전화율에 대하여 알아보았다. 또 펄스폭이 메탄과 이산화탄소의 전화율에 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 전화율에 미치는 영향을 알아보기 위해 메탄과 이산화탄소의 유량비를 1:1로 유지하며 유량을 100 - 500ml/min으로 변화 시켰다. 또 반응기의 열 손실을 줄이기 위해 반응기의 외벽에 단열재(Kaowool, 두께15mm)를 여러 층으로 덮은 후 실험하였다.

결과 및 토의

가. Power supply의 특성 변화

합성가스를 제조하기 위해 power supply의 주파수를 10 - 30kHz로 5kHz씩 증가시키며 메탄과 이산화탄소의 전화율을 알아보았다(그림 2). 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 감소하는 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 3과 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 4과 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.

나. 유량 비와 총 유량이 미치는 영향

합성가스로 제조할 수 있는 물질 중, 메탄올을 합성하기 위한 최적의 가스의 조성은 수

소와 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 5에서 보면 메탄의 전환율은 메탄의 농도가 감소할수록 급격히 증가하였으며, 이산화탄소는 모든 농도범위에서 전환율의 변화가 거의 없었다. 각 생성물의 조성은 표 2와 같이 나타났다. 그림 6에는 총 유량 변화에 따른 메탄과 이산화탄소의 전환율을 나타내었다. 메탄과 이산화탄소의 비는 1:1 이었고, 전압은 7kV, 주파수는 20kHz를 유지하였다. 총 유량이 증가할수록 메탄과 이산화탄소의 전환율은 각각 감소하였다. 이러한 결과는 반응물이 반응기에 체류하는 시간이 유량이 증가할수록 감소하기 때문이다.

다. 열 손실이 전환율에 미치는 영향

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 7에서 보면 단열재를 한번 덮었을 때보다 두 번, 세 번 덮어줄수록 메탄의 전환율이 증가하였다. 이때의 단열재의 겉 표면온도는 45°C, 42°C, 39°C로 측정되었으며, 내부 냉각수의 온도차는 4°C, 4.5°C, 4.8°C로 측정되었다. 이러한 결과는 외부단열에 의해 열 손실이 줄어들어 반응기 내부의 온도가 증가하여 반응에 영향을 미쳤다고 생각된다.

표 2. 메탄과 이산화탄소 유량 비에 따른 생성물의 양

CH ₄ conc. (%)	conversion(%)		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	Sum			
90	38.0	29.1	0.0	3.3	3.7	23.2	2.3	13.1	6.6	52.1	0.0	81.6	
70	44.5	28.6	38.4	2.3	2.9	18.4	1.8	10.9	5.3	80.1	1.9	70.2	
50	56.7	29.7	54.6	1.3	1.7	12.0	1.2	7.5	3.7	81.9	1.2	63.8	
30	70.1	32.8	66.2	0.3	0.4	6.0	3.2	3.1	1.8	81.0	0.8	52.7	
10	99.9	24.4	106.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	106.8	0.3	31.5	

참고 문헌

1. Liu, Xue, Eliasson, He, Li, and Xu, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, **21**, 3 (2001)
2. S. L. Yao, F. Ouyang, A. Nakayama, E. Suzuki, M. Okumoto, and A. Mizuno, *Energy & Fuels*, **14**, 910 (2000)
3. Tao Jang, Yang Li, Chang-jun Liu, Gen-jui Xu, Baldur Eliasson, Bingzhang Xue, *Catalysis Today*, **72**, 229 (2002)
4. Kui Zhang, Ulrich Kogelschatz, and Baldur Eliasson, *Energy & Fuels*, **15**, 395 (2001)

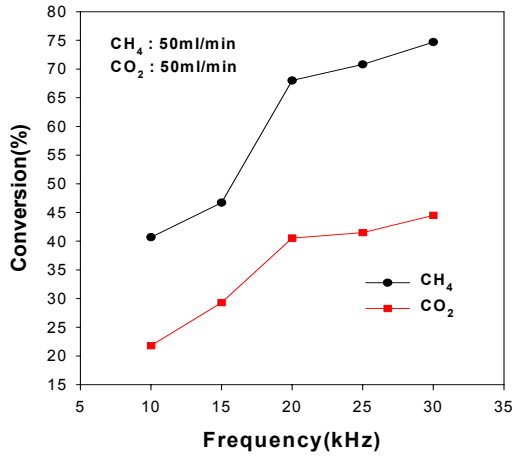


그림 2. 주파수 변화에 따른 영향.

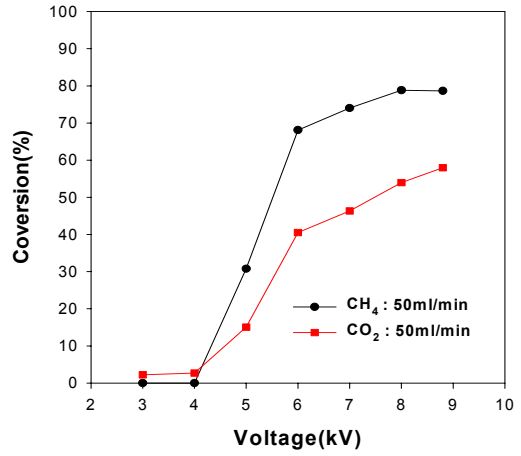


그림 3. 입력전압 변화에 따른 영향.

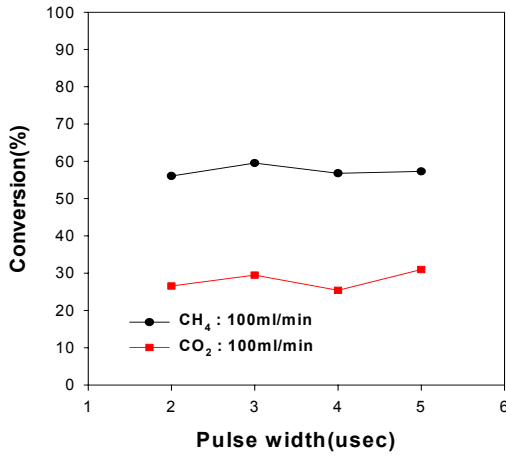


그림 4. 펄스 폭이 전환율에 미치는 영향.

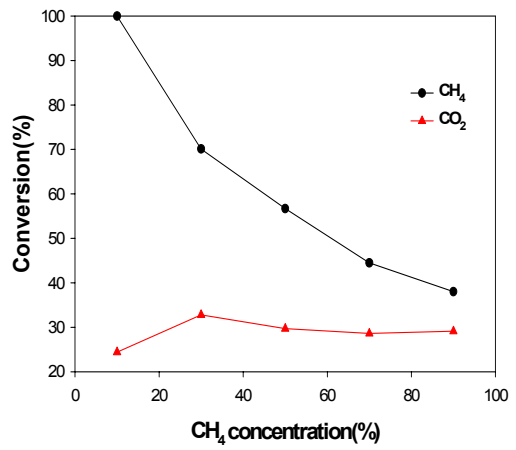


그림 5. CH₄의 농도가 전환율에 미치는 영향.

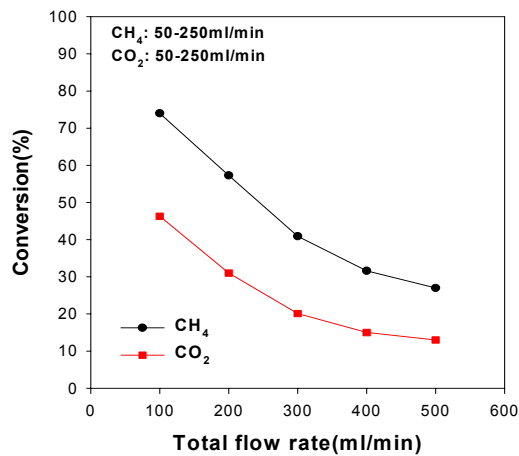


그림 6. 총 유량 변화에 따른 영향.

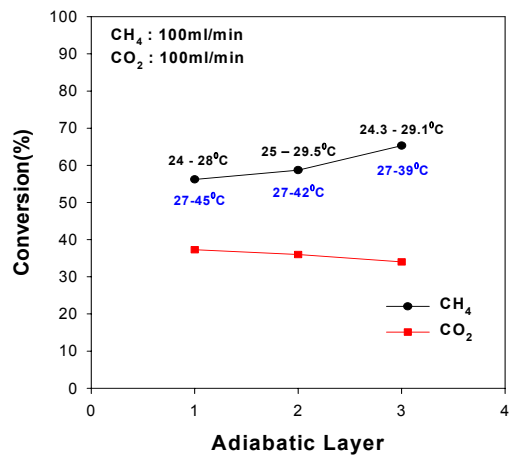


그림 7. 열 손실이 전환율에 미치는 영향.