

Microwave 플라즈마와 촉매반응에 의한 천연가스로부터의 수소 및 카본블랙 제조

조원일*, 나영진, 신동근, 이승호, 백영순
 한국가스공사 연구개발원 LNG기술연구센터
 (wicho@kogas.re.kr*)

Production of Hydrogen and Carbon Black from Natural Gas by a Microwave Plasma and Catalytic Reaction

Wonihl Cho*, Young Jin Ra, Donggun Shin, Seung-Ho Lee, Youngsoon Baek
 LNG Technology Research Center, R&D Division, Korea Gas Corporation
 (wicho@kogas.re.kr*)

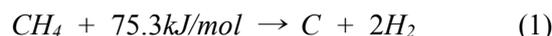
서론

천연가스의 주성분인 메탄의 직접 전환법은 유용한 화학생산물을 얻기위한 방법으로서 광범위하게 연구되어져왔다. 최근 10여년간, 플라즈마 촉매를 이용한 메탄 전환이라는 고부가가치 화학제조공정이 새로운 아이디어로 떠올랐다[1].

메탄으로부터 수소를 생산하기위해 자주 사용되는 수증기 개질법은 수증기를 사용함으로써 인해 지구온난화를 유발하는 CO₂를 발생시키는 단점이 있다. 그러므로, 환경친화적인 수소 생산 방법을 개발하는 것은 지구온난화의 방지와 생산에 필요한 에너지를 절약한다는 측면에서 매우 유용하다. 수소와 카본블랙을 생산하기 위해 플라즈마를 사용할경우에 CO₂방출량과 생산 에너지가 감소된다고 보고되고 있다[1,2].

이번 실험에서는 현재 우리가 연구하고 있는 microwave 플라즈마와 촉매반응을 이용한 천연가스로부터 수소 및 카본블랙 제조공정 개발에 대해 살펴보고자 한다[2]. 본 실험의 고출력 플라즈마공정에서는 메탄의 열분해에 의해 수소와 카본블랙이 생산된다.

다음의 화학반응식에 의한 메탄의 분해반응에 의해서 수소와 부생산물인 카본블랙을 얻었을 수 있다.



Fulcheri등에 의하면[3], 1600°C에서 메탄 분해의 total enthalpy는 43.5kcal/mol 이고 카본의 질량에 관련된 에너지는 대략 생산된 카본 1kg당 3-5kWh정도이다. 본 논문에서는 microwave 플라즈마에 의한 메탄의 열분해 반응과 이로부터 응용가능한 CO₂-free 수소제조공정에 대해 알아보았다.

본론**1. 실험방법**

Fig. 1은 이번 실험에 사용된 microwave 플라즈마 장치의 구성도이다. 플라즈마 촉매반응을 연구하기 위하여 실험용 반응기를 실험에 적합하도록 설계하였으며, 플라즈마 촉매반응정도를 측정하기 전에 N₂를 흘리면서 시료를 473K에서 가열냉각을 하였다. 메탄으로부터 수소와 카본블랙을 제조하기 위해 Fig.1에서 보는바와 같이 microwave waveguide와 resonator가 연결되어 있는 외경 6"의 quartz tube형태의 플라즈마 반응기를 사용하여 microwave 플라즈마 (2.45GHz, iplas co.)를 이용 플라즈마 촉매반응을 실험하였다. 수소는 플라즈마 가스로서 사용되었다. 반응에 의해 생성된 수소는 TCD (thermal conductivity analyzer, Teledyne, 2000A-EU)를 사용하여 분석하였다.

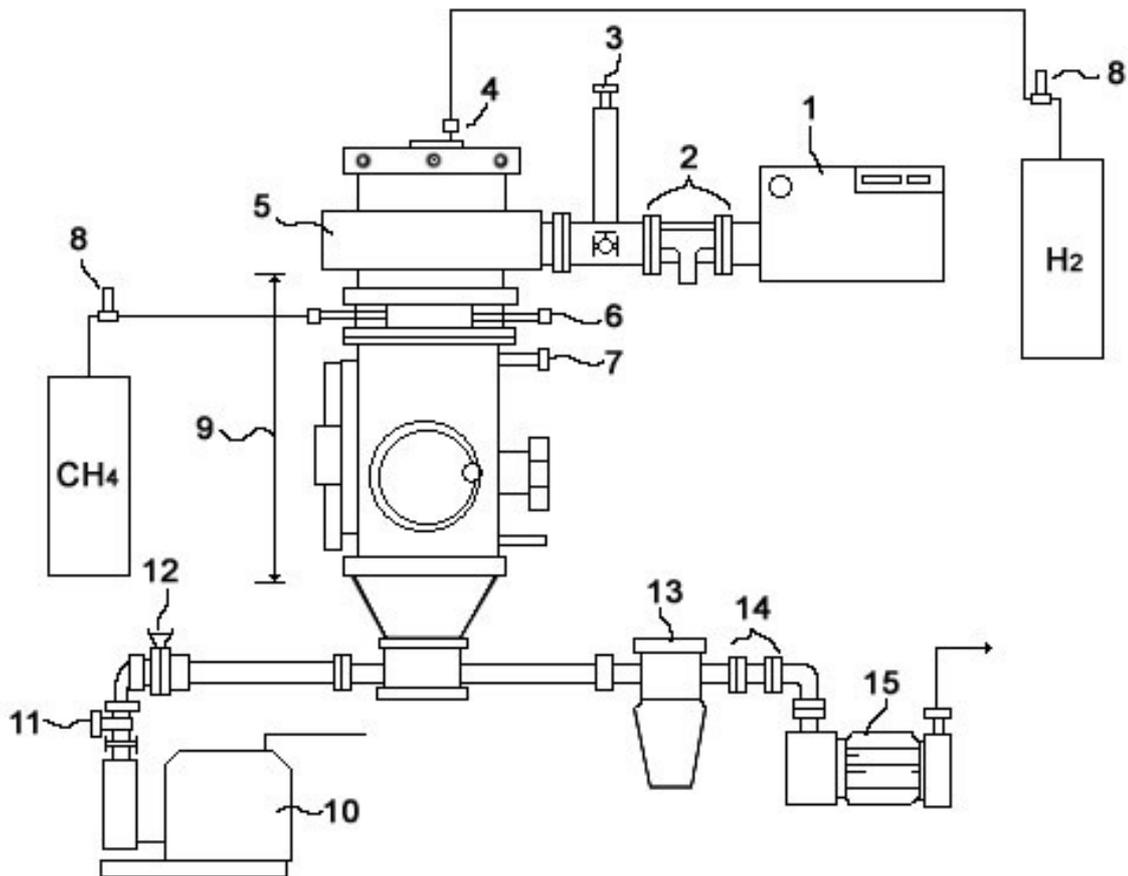


Figure 1. Experimental set for microwave plasma and catalytic reaction process.

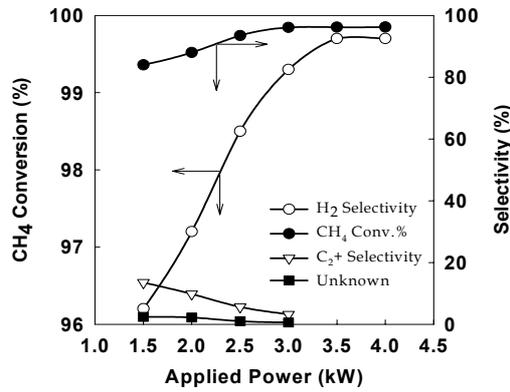
Magnetron (1), Waveguide (2), E H tuner (3), Microwave quartz tube (4), Plasma Generator (5), Jet inlet nozzle (6), Cooling line inlet (7), MFC (8), Microwaveplasma reactor (9), Vacuum pump (10), Control valve for pressure (11, 12), Cyclone (13), Filter (14), Mechanical diaphragm pump (15)

메탄이 After-Glow Discharge Reactor로 잘 분산되어 유입되도록 jet nozzle 형태의 분사 장치를 이용하였다. 반응에 의해 생성된 생성물은 cyclon에서 카본블랙이 포집되도록 하였으며 기체상의 생성물은 filter를 거쳐 mechanical diaphragm pump를 통해 on-line G.C로 분석하였다.

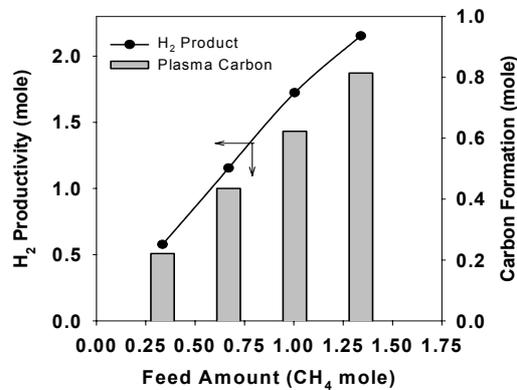
2. 실험결과

Fig. 2 (a)는 플라즈마의 출력에 따른 수소와 카본블랙의 전화율과 선택도를 보여주고 있다. 메탄의 전화율은 3kW출력의 플라즈마 촉매반응에서 96%이상이었으며, 그 이상의 출력에서는 수소의 선택도가 83%에서 95%정도를 나타내고 있다. 플라즈마의 출력을 높임에 따라 카본블랙과 수소의 선택도가 증가함을 알 수 있었다. 1몰의 메탄을 주입하였을 경우에 0.6몰의 카본과 1.62몰의 수소가 생산되었다.

Fig. 3에는 bench scale의 반응에서 메탄의 유량에 따른 전화율과 카본블랙의 수율을 나타내었다. 메탄의 유량이 1.0 LPM일때, 메탄의 전화율과 카본블랙의 수율이 최대였으며, 그 이상에서는 전화율과 수율이 감소하였다. 유량이 5.0 LPM일 때에는 수율이 50%정도 감소하는 것으로 나타났으며, 전화율이 감소함에 따라 수율이 정규화(normalized)됨을 알 수 있다. 정규화된 수율(normalized yield)은 카본블랙의 전화율과 선택도를 측정하는데 이용된다[4].



(a)



(b)

Figure 2. Conversion and yields of hydrogen and carbon black as a function of applied power (a) and the productivity of hydrogen and carbon as a function of feed amount (b).

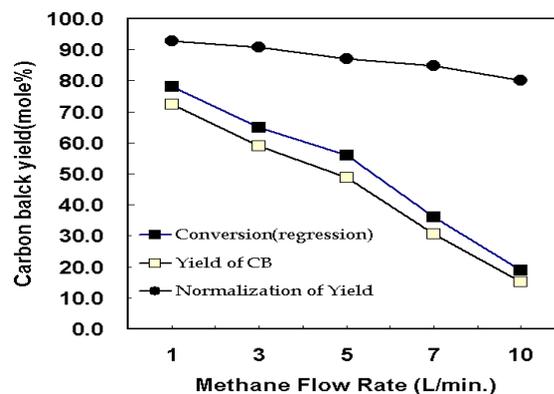


Figure 3. Carbon black yield as a function of methane feed rate, plasma power is constant at 3kW.

많은 에너지를 소비하는 플라즈마에 의한 메탄의 분해반응은 CO₂-free 공정과 카본블랙을 생성하는 장점을 갖고 있어서, 기존의 수소제조 공정보다 충분한 가격 경쟁력을 갖

는다. Table 1은 상기의 방법으로 제조한 카본블랙의 물리적인 특성중 표면적, 미세기공의 부피를 비교한 것으로 플라즈마에 의해서 생성된 카본블랙(플라즈마 블랙)은 일반 카본블랙보다 비표면적이 클 뿐 아니라, 특수카본블랙으로 사용할 수 있는 칼라블랙 또는 전기전도성 블랙의 성질을 갖고 있음을 알 수 있다.

Table 1. BET surface area of various carbon black.

Carbon black	BET surface area (m ² /g)	Langmuir surface area(m ² /g)	Mean particle size (nm)
Thermal black	50~120	75.7~171	40~200
Furnace black	100~ab. 200	150~300	ca. 20~30
Plasma black	213.23	293.05	20~30

결론

21세기의 새로운 에너지원으로 수소에너지 활용을 위하여 CO₂ free의 환경친화적인 에너지 생산 공정개발의 일환으로 저진공에서 2.45GHz microwave 플라즈마에 의한 메탄의 분해반응에 대한 실험적인 연구결과를 고찰하였다. 3.0kW 이상의 플라즈마 출력에서 수소의 수율이 95%이상됨을 확인하였으며, 부생성물로 생성된 카본블랙은 특수 카본블랙으로 기본 특성을 보여주고 있다. 향후 대기압 조건에서 플라즈마에 의한 메탄으로부터 수소 및 카본블랙 제조를 연속공정으로 개발하고자 한다.

참고문헌

1. W. Cho, Y. Baek, S.-K. Moon, Y. C. Kim, Catalysis Today, 74, 207 (2002)
2. W. Cho, Y. Baek, Y. C. Kim, M. Anpo, Res. Chem. Intermed., 28, 343 (2002)
3. L. Fulcheri, Y. Schwob, Int. J. Hydrogen Energy, 20, 197 (1995)
4. J. R. Fincke et al, Plasma Chemistry and Plasma Processing, 22, 105 (2002)