

대기압 플라즈마 제트에 의한 아세틸렌의 분해

이태욱, 심상은, 백성현, 박동화*
인하대학교 화학공학과
(dwpark@inha.ac.kr*)

Decomposition of Acetylene by Plasma Jet at Atmospheric Pressure

Tae-Uk Lee, Sang-Eun Shim, Sung-Hyeon Baeck, Dong-Wha Park*
Department of Chemical Engineering, INHA University,
(dwpark@inha.ac.kr*)

서론

수소를 대량생산하기 위한 가장 일반적인 공정은 화석 연료 중 천연가스의 수증기 개질 방법으로 천연가스를 고온에서 수증기와 반응시켜 일산화탄소와 수소 합성 가스들을 제조하는 방법이다. 그러나 이들 반응은 수소생성뿐 아니라 NO_x , SO_x 혹은 CO_x 등과 같은 2차 대기환경오염물질을 배출하게 된다[1].

본 실험은 고온, 고효율 및 급냉각의 특성을 갖는 대기압D.C 플라즈마 제트를 이용하여 산화제(물, 산소 등)와 반응 없이 탄화계수소인 아세틸렌을 직접 열분해하여 고순도의 수소와 고품질의 카본블랙을 제조함과 동시에 2차 대기오염원의 생성을 막는 방법이다.

또한 이온화도가 높은 열플라즈마는 열역학적으로 유리한 화학 반응을 가속하거나 흡열 개질 공정에서 요구되는 에너지를 제공하는데 이용될 수 있다[2].

아세틸렌의 수소 전환율은 GC(Gas Chromatography)를 이용하여 분석하였으며, 생성된 카본블랙의 물성치는 SEM, TGA 등을 통해 측정하였다.

실험

이 플라즈마 시스템의 주된 장점은 CO_2 와 다른 오염 물질들(NO_x , SO_x , 등)을 방출하지 않은 청정공정이라는 것이다. 이 공정에서는 두 가지의 생성물이 생성되는데 하나는 카본블랙이며 다른 하나는 수소이다.

Figure 1은 실험 장치에 대한 개략도를 보여주며, Table 1은 장치에 대한 실험 조건을

나타냈다.

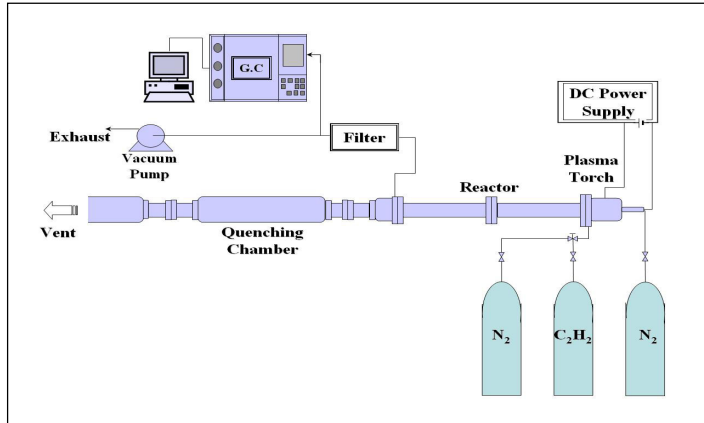


Table 1. Experimental conditions

Plasma formation gas	Nitrogen (5 ~ 12 LPM)
Source gas	Acetylene (1 ~ 10 LPM)
Plasma input power	5 ~ 7 kW

Figure 1. Schematic diagram for the production of hydrogen and carbon black

생성된 입자의 형태와 크기는 SEM(Scanning Electron Microscopy)을 사용하여 측정하였다.

◆ 아세틸렌 전환율을 위한 G.C 분석

이 실험에서 사용된 아세틸렌은 98%순도의 아세틸렌을 사용하였으며, 아세틸렌의 분해율과 생성된 수소의 양을 정성·정량 분석하기 위해 G.C(Chrompack, CP9001)를 사용하였다. 100/200 Carbosieve S-II column을 사용한 TCD에서 200℃(isolated)의 오픈 온도로 분석하였다.

◆ TGA 측정

생성된 카본블랙의 열분해에 대한 열 안정성을 알아보기 위해, 열중량 분석기(METTLER TOLEDO, TGA/SDTA851^o)를 사용하였다. 실험 조건은 산소 분위기하에서 두 단계로 수행하였다. 첫 번째 단계에서는 30℃~500℃의 온도범위에서 승온 속도를 20℃/min으로 하였고, 두 번째 단계에서는 500℃~1000℃의 온도범위에서 승온 속도를 10℃/min으로 하였다. 이렇게 두 단계로 하는 이유는 생성된 카본 블랙의 일반적인 열분해 온도가 500℃ ~ 900℃사이에서 일어나기 때문이다.

결과 및 고찰

주 생성물과 아세틸렌의 전환율은 G.C를 통해서 분석하였고, 전환율은 다음의 식을 이용하였다.

$$\text{Conversion (C}_2\text{H}_2) = [(\text{In C}_2\text{H}_2 - \text{Out C}_2\text{H}_2)/\text{In C}_2\text{H}_2]$$

여기에서, In C₂H₂ 는 반응 전의 아세틸렌의 양이며, Out C₂H₂는 반응 후의 아세틸렌의 양이다. G.C분석 결과 반응 전 아세틸렌의 양을 1 ~ 3 ℓ/min으로 흘려주었을 경우, 아세틸렌은 완전 분해 되어 100%의 전환율을 보였다. 또한 EA(Element Analyzer)분석 결과

생성된 입자는 96~97% 정도가 탄소로 이루어져있으며, 질소가 0.8%정도 함유된 것으로 분석되었다. 반면에 토치 부분에서 채취한 시료의 경우 질소나 황은 검출이 되지 않았으나 수소가 0.25% 함유된 것으로 분석되었다. 아래의 Table 2는 EA분석 결과를 보여준다.

Table 2. Results of the EA (Element Analyzer)

Sample Name	Nitrogen	Carbon	Hydrogen	Sulphur
R(1ℓ/min)	0.85266	96.76163	-	-
R(3ℓ/min)	0.77644	97.17776	-	-
Torch(3ℓ/min)	-	77.1362	0.2527	-

* 각 원소에 대한 기기상의 오차는 N: 0.2%, C: 0.3%, H: 0.01%, S: 0.2% 이다.

표에서 R은 반응기 부분에서 채취한 시료를 말하며, 괄호의 유량은 아세틸렌의 주입 속도를 나타낸다.

Figure 2는 메탄과 아세틸렌분해 시 생성된 입자들의 SEM 이미지를 보여주고 있다. a)와 c)는 아세틸렌을 분해 시 생성된 카본 블랙의 이미지들이며, b)와 d)는 메탄 분해 시 생성된 카본 블랙의 이미지들이다. 또한 a)와 b)는 반응기에서 채취한 시료입자이며, c)와 d)는 냉각부분에서 채취한 시료입자들이다.

입자의 크기는 메탄에서 생성된 카본 블랙의 경우 입자의 분포가 20~50 nm인 반면에 아세틸렌에서 생성된 카본 블랙의 경우 20~30 nm인 비교적 균일한 입자가 형성됨을 볼 수 있다.

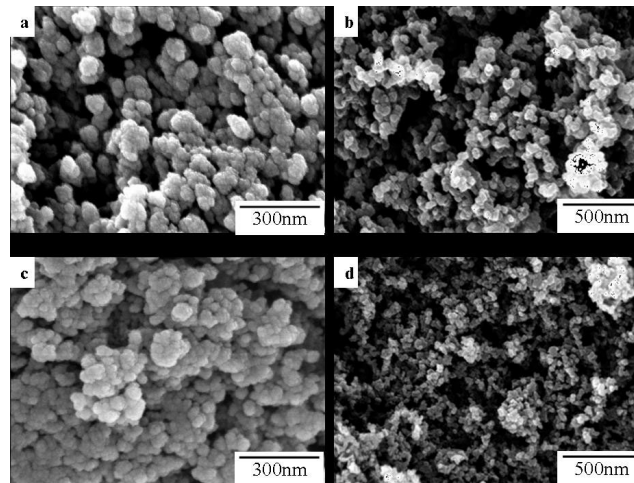


Figure 2. SEM images of the carbon black:

- a) CB from acetylene in the reactor, b) CB from methane in the reactor
c) CB from acetylene in the cooling reactor, d) CB from methane in the cooling reactor

◆ 열안정성

열중량 분석(Thermo Gravimetric Analysis, TGA)의 정량 분석법의 하나인 Doyle[3]에 의

해 제안된 적분 열분해 온도(integral procedural decomposition temperature, IPDT)는 TGA에 의한 분해가 단일 혹은 다단계의 Method로 진행되는 간에 면적 비로 얻어지는 정량적인 값이기 때문에 열 안정성에 대하여 매우 재현성이 있는 정보를 제공해 준다[3,4].

$$\text{IPDT } (^{\circ}\text{C}) = A^* K^* (T_f - T_i) + T_i$$

여기에서, A^* 는 TGA의 전체면적에 대한 곡선의 면적 비 $[(A_1+A_2)/(A_1+A_2+A_3)]$, K^* 는 A^* 의 계수 $[(A_1+A_2)/A_1]$, T_i 는 초기 실험온도(30°C), 그리고 T_f 는 최종 실험온도(1000°C)를 각각 나타낸다.

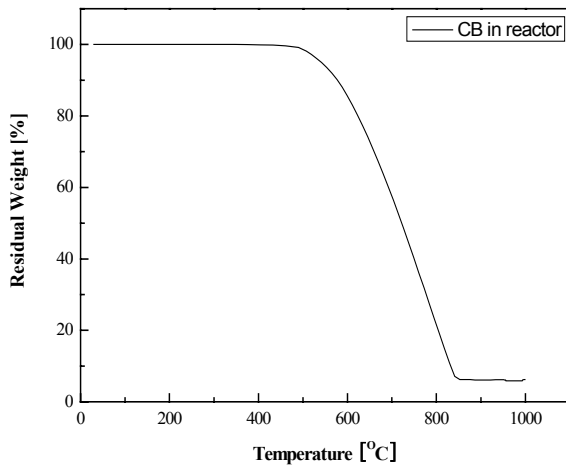


그림3 TGA thermogram of CB

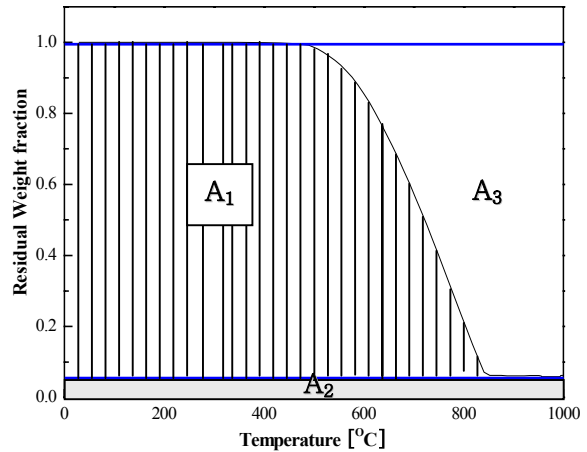


그림4 Schematic representation of A_1 , A_2 , A_3 for A^* and K^*

그림3은 생성된 카본블랙의 열분해에 대한 잔존량과 열안정성을 나타내기 위해 TGA로 분석된 그림이다. 그림에서 볼 수 있듯이 생성된 카본블랙은 480°C 부근에서 열분해가 개시됨을 확인할 수 있다.

그림4는 A^* 와 K^* 를 구성하는 각 영역별 면적을 나타내며 $A^* \cdot K^*$ 값이 클수록 IPDT값도 증가하며 높은 열안정성을 나타낸다[3]. 위 식을 이용한 생성물의 IPDT값은 766.3°C 이다. 따라서 이 실험에서 생성된 카본블랙은 766.3°C 의 열안정성을 보인다.

참고문헌

1. J. Dahl, K. Buechler, R. Finley, T. Stanislaus, A. Weimer, A. Lewandowski, C. Bingham, A. Smeets, and A. Schneider, proceeding of the 2002 U.S. DOE Hydrogen Program Review Meeting
2. L. Bromberg, and R. Ramprasad, International J. of Hydrogen Energy **25** (2000) 1157-1161
3. C. D. Doyle, Estimating Thermal Stability of Experimental Polymers by Empirical Thermogravimetric Analysis, Anal. Chem., **33**, 77(1961).
4. 박수진, 김현철, 박병기, 전도성 아세틸렌 블랙/고밀도 폴리에틸렌 복합재료의 열안정성 및 전기적 특성에 관한 연구, 한국섬유공학회지 **38** 1 (2001) 14-20