

저온 플라즈마 촉매반응에 의한 고부가가치 원료 제조기술 연구

조원일, 오영삼, 박달령, 백영순, 김영채¹
한국가스공사 연구개발원 이용기기연구실, 한양대학교 화학공학과¹

The study on the manufacture technology of high value added chemicals by low temperature plasma and catalysts

Wonihl Cho, Youngsam Oh, Dalryung Park, Youngsoon Baek, and
Youngchai Kim¹
Div. of Gas Util., KOGAS R&D Center,
Dept. of Chem. Eng., Hanyang Univ.¹

서 론

80년대 천연가스는 두차례의 오일쇼크와 석유자원의 고갈로 인한 대체 청정연료로 우리나라에서 수입하여 현재 연료로만 사용하고 있다. 그러나 최근 메탄의 활성화 반응을 통하여 천연가스로부터 고부가가치의 석유화학원료로의 활용연구가 활발히 이뤄지고 있다.

현재 천연가스는 산지에서 액화시켜 수송하여 국내 인수기지내에 저장하여 이를 다시 기화시킴으로써 소비자에게 활용하고 있으나 이에 필요한 에너지 가격을 감안한다면 90%이상의 천연가스를 손실하는 셈이다. 따라서 메탄가스의 활성화에 의한 화학원료화는 단기적으로는 수송의 효율을 높이는 것과 장기적으로 값싼 천연가스를 고품위의 합성석유제품 원료로 제조함으로써 자원의 효율적인 활용면에서 그 의미가 크다고 하겠다.

지금까지 연구결과에 의하면, 메탄의 활성화는 열역학적으로 발열반응인 산소를 매체로 하여 금속이나 혼합 금속 산화물 촉매에 의한 산화이합체반응(oxidative coupling)에 의한 C₂+ 탄화수소 합성에 관한 반응연구이다. 또한 최근에는 혼합 산화물 촉매와 더불어 효율적이고 경제적인 연구로써 전기방전(electric-arc)이나 플라즈마 방전(plasma discharge)등에 의한 메탄 활성화에 관한 연구가 진행되고 있다.

본 연구는 플라즈마의 일종인 저온 플라즈마의 방전과 촉매 반응을 이용하여 천연가스로부터 고품위의 원료인 에틸렌, 에탄 및 아세틸렌등 탄화수소로 변환하는 전환공정 개발에 목적을 두고 있다.

이 론

메탄은 매우 안정한 화합물로서 에탄, 에틸렌 및 아세틸렌등으로의 전환반응은 흡열반응이며 메탄올등으로 전환시켜려면 고온의 에너지가 필요하다. 또한 메탄과 에탄등의 포화 탄화수소에서 선택적인 활성화는 C-H결합의 높은 해리 에너지로 인한 어려움이 있다. 따라서 최근 15년간 C-H결합의 활성화, 그 중에서도 원하는 생성물을 얻을 수 있게 하는 선택적인 활성화에 폭넓은 연구가 진행되어

왔고 특히 불균일촉매반응으로 메탄가스 산화 이합체 반응(oxidative coupling of methane)과 부분산화(catalytic partial oxidation of methane)과 같은 유용한 프로세스가 있으나, 산업화 수준에 까지 개발하는데 아직 미흡하다.

Kawahara, Wan, MaCarthy 등의 연구자들은 고온, 고출력의 플라즈마 변환 시스템을 이용하여 고체 탄소 등에 메탄을 흡착시켜 Radio - Frequency 및 Microwave 등의 강한 에너지로 메탄 등의 분해반응에서 탄소의 역할 등에 관하여 고찰하였다. 그러나 고출력으로 에너지 측면에서 비효율적이라 사료된다. 따라서 본 연구에서는 에너지 측면에서 효율적이라고 생각되는 저출력의 저온 플라즈마(cold plasma)를 이용하여 메탄의 분해반응을 고찰하고자 하며, 또한 선택성을 높이기 위하여 촉매를 이용한 혼용시스템을 구축하여 고찰하고자 한다.

플라즈마는 일종의 전기 전도성을 띤 기체라고 정의할 수 있다. 기체 종류로는 이온, 전자 및 기저상태와 여기상태의 여러 화학종으로 이뤄져 있다. 이러한 플라즈마는 상업적으로 다이아몬드 코팅, CVD 등에 응용되고 있다.

실 험

(1) Microwave 플라즈마 반응

Microwave 발생기에 의하여 메탄의 선택적인 활성실험을 위한 실험장치를 Fig.1에 나타내었다. 천연가스의 주성분인 메탄은 99.99%의 순도를 갖는 Methason사의 기체를 사용하여 전환반응을 수행하였다.

메탄가스는 진공하에서도 정밀하게 조절가능한 질량유량계를 이용하여 반응기로 유입토록 하였으며 최초의 시스템내를 청정상태와 초진공상태로 유지하기 위해서 진공펌프로 10^{-6} torr 까지 초진공 세정하였으며 진공 Cajon fitting을 사용하였다. 반응관은 지름 25mm의 석영관을 사용하였으며, 플라즈마의 발생은 내경이 25mm인 microwave cavity를 연결하여 초고주파 플라즈마 발생기와 접속하여 forward와 reflected 출력을 측정할 수 있도록 하였다.

진공하에서 생성물을 분석하기 위하여 에탄, 에틸렌 및 아세틸렌 등을 액체질소 trap을 사용하여 액체상태로 포집후 시스템내의 포집기에서 기화시켜서 G.C로 분석하였다. 생성물의 분석은 영린기기의 M600D 가스크로마토그래피를 사용하였으며 분석용 칼럼은 Porapack N칼럼을 사용하였다.

(2) RF 플라즈마 반응

13.56MHz의 RF 플라즈마 반응기는 특별히 Thermal 플라즈마에 가까운 성능을 갖는 1.4kW 출력을 내는 발생장비를 사용하였다. 이는 Thermal 플라즈마에서 메탄의 직접분해반응이 가능하기 때문이며, 천연가스로부터 직접분해반응을 유도하여 수소와 카본블랙을 생산한다면 충분히 경제성이 있다고 판단되기 때문에 본 연구를 수행하게 되었다.

결과 및 고찰

플라즈마 출력과 유량을 변수로 하여 수행한 실험과 촉매를 사용한 실험 조건 중 80W에 관한 압력(P), 플라즈마 출력(W), 메탄의 유량(Q), % conversion, 잔류시간(V/Q) 및 반응속도(sec^{-1})에 관하여 Table 1에 요약하였다.

Table 1. Determination of Reaction Rates

P(torr)	Power(W)	Conversion(%)	V/Q(sec)	Rate(sec ⁻¹)
10	80	38.2	0.602	0.622

(1) Microwave 플라즈마 반응 결과

이전의 실험결과를 바탕으로 이원촉매(binary catalyst)를 제조하여 실험을 수행하였으며, 이원촉매로는 귀금속(Pt,Pd), 전이금속(Ni) 및 상용업으로 개발된 촉매 등을 precursor로 갖는 물질에서 Pt-Sn계와 Pd-Ni계를 제조하여 각각 KGCHY-1 과 KGCHY-2로 명명하였다. 또한 플라즈마 반응의 경우 반응기의 arrangement 가 반응기의 효율적인 설계에 중요한 인자로 작용하는데, 여기서 세가지의 유형의 반응기 arrangement에 따라서 실험을 수행하였다. 특히 전자기장을 플라즈마와 촉매반응기 사이에 위치하여 플라즈마의 영역에서 전자 e⁻나 활성분자 radical의 밀도를 높여주고자 하였다. 즉, 전하된 물질에 외부에 작용하는 전기적 및 전자기적인 힘은 Lorentz force 법칙에 의하여 나타내진다.

$$F = q(E + v \times B) \quad (1)$$

여기서 v 는 분자의 속도이며, $B = \mu_0 H$ 는 전자기적 유도항이다. 여기서 전자기적인 힘인 Lorentz force는 플라즈마하에서 전하밀도 ρ 와 전류밀도 J 에 영향을 미친다. 만약 전하밀도 ρ 와 전류밀도 J 가 전자기 E 와 자장 B 에 선형관계이면, 식(1)은 마찬가지로 선형관계에 있다. 따라서 전자기장을 플라즈마에 걸어주면 전환율을 향상시켜줄 것으로 사료된다. Table 2.은 이들 반응기에서 수행한 결과를 정리하였다.

Table 2. Summary of Microwave Plasma and Catalysis

Catalyst	Reactors	Plasma Power(W)	dc Power	Productivity (%)	Products Selectivity(%)		
					Ethylene	Ethane	Acetylene
KGCHY-1	Plasma	100		46	29.2	46.7	24.1
	Catalyst			16.8	-*	91.26	-*
	Plasma+Catalyst	80		46.3	22.3	50.4	27.3
	Catalyst+Plasma	80		48.2	25.7	54.3	20
	Plasma+EFI	100	8V, 2A	45.5	28.9	49.6	21.5
	Plasma+EFI+Catalyst	100	8V, 2A	49.4	32.4	33.2	34.4
	Catalyst+EFI+Plasma	100	8V, 2A	52.8	24.3	47.4	28.3
KGCHY-2	Plasma	100		46	29.2	46.7	24.1
	Catalyst			27.8	0.5	84	3
	Plasma+Catalyst	80		51.1	30.2	45.9	23.9
	Catalyst+Plasma	80		52.7	27.2	48.7	24.1
	Plasma+EFI	100	8V, 2A	45.5	28.9	49.6	21.5
	Plasma+EFI+Catalyst	100	8V, 2A	58.9	42.1	44	13.9
	Catalyst+EFI+Plasma	100	8V, 2A	63.7	37.4	40.2	22.4

(2) RF 플라즈마 반응 결과

본 연구에서 수행한 RF 플라즈마 발생장치는 50W~1,200W의 medium power의 범위로 상기에서 설명한 카본블랙만을 생산하기는 곤란한 점이 있다. 그러나 Fig. 2에서와 같이 RF 플라즈마 반응기만을 사용한 반응에서는 C2+ 탄화수소 화합물과 카본블랙이 일부 관찰되었다. 특히 저출력(<100W)에서는 카본블랙(여기

서는 플라즈마 블랙이라 칭함)이 거의 관찰되지 않았으나, 600W이상에서 10%의 카본블랙이 20%로 선택도가 향상되면서 전체적인 전환율도 46%에서 57%로 증가됨을 확인할 수 있다.

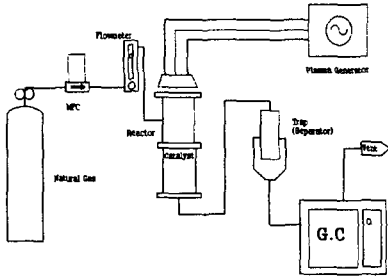


Fig. 1. Schematic diagram of methane conversion process

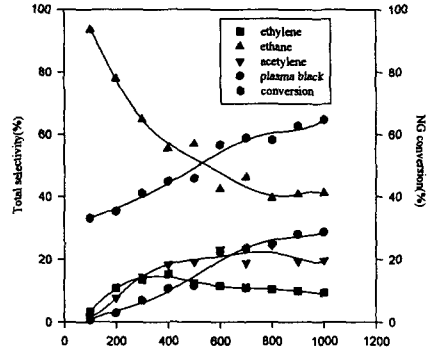


Fig. 2. Plot of selectivity and conversion as a function of power of RF plasma reaction, 20ml/min of NG flow.

이는 메탄 한 분자가 고출력의 플라즈마 영역에 있어서 메틸, 에틸 또는 아세틸이 거의 수소수가 적은 카본 라디칼로 전환되어 이의 재결합(recombination)에 기인한 것으로 판단되며 C2화합물의 경우 600W에서 거의 일정한 선택도를 나타내는 것으로 보아 이 출력이상에서 C2 화합물로 전환에 열역학적인 한계가 있음을 의미한다.

결론

저출력의 플라즈마와 촉매반응에 의하여 연속적으로 메탄을 활성화하여 C2생성물로 전환하는 반응에서 다음과 같은 결과를 얻었다.

메탄으로부터 C2생성물을 얻는데는 저출력 플라즈마 시스템에서도 최적의 라디칼이 형성하여 에탄, 에틸렌, 아세틸렌 등의 탄화수소를 생성하고 이는 고출력의 이전의 연구결과에 비하여 경제적 효율 향상을 기대할 수 있다고 사료된다. 또한 촉매와의 혼용실험에서 촉매가 반응 메커니즘에 많은 유효한 기회를 제공함으로써 선택도에 영향을 미침을 고찰할 수 있었다.

RF 플라즈마 반응실험에서는 카본블랙과 수소를 생성하는 반응을 일부 제시하였다. 기존의 카본 블랙을 제조하는데는 CO₂ 발생을 초래하기 때문에 심각한 환경문제가 되고 있다. 따라서 이상의 RF 플라즈마 실험을 통하여 플라즈마 블랙을 제조하는 공정이 CO₂의 생산을 억제하면서 21세기의 에너지원인이며 고부가가치의 수소(H₂)를 제조하면서 동시에 카본블랙을 제조할 수 있는 고효율, 고성능의 플라즈마 시스템 공정이다.

참고문헌

1. Kawahara, Y., U. S. Patent No. 3,663,394 (May 16, 1972)
2. Ioffe, M. S., Pollington, S. D. and Wan, J. K. S., J. Catal., 151, 349 (1995)