

## 플라즈마 반응에 의한 메탄 활성화에 관한 연구

조원일, 백영순, 김병일\*, 김영채\*

한국가스공사 연구개발원 이용기기연구실, \*한양대학교 화학공학과

(1998년 11월 13일 접수, 1998년 11월 27일 채택)

## The study on the methane activation by a plasma

Won Ihl Cho, Young Soon Baek, Byung Il Kim\*, Young Chai Kim\*

*Div. of Gas Utilization, Korea Gas Corporation R&D Center  
Ansan City, Kyunggi-Do, 425-150, Korea*

*\*Department of Chemical Engineering, Hanyang University,  
Seoul 133-791, Korea*

*(Received 13 November 1998; Accepted 27 November 1998)*

### 요 약

저온 플라즈마를 이용한 메탄 직접 전환반응은 진공에서 메탄만을 원료로 마이크로웨이브나 라디오 주파수(R.F)등의 에너지를 가하여 플라즈마 상태로 반응시켜 에틸렌, 에탄, 아세틸렌 등의 C2 화합물을 생성하는 방법이다. 이러한 직접적인 메탄 전환의 장점은 산소를 가하지 않으므로 산소에 의한 부생성물이 없는 점과 저온 플라즈마를 이용하므로 저에너지 공정이라는 것을 들 수 있다. 본 연구에서는 마이크로웨이브와 라디오 주파수(R.F)를 이용하여 저온 플라즈마 반응으로 메탄 전환반응을 수행하였고 일반적인 플라즈마 반응에 사용되는 관형 반응기 외에도 독자적인 시리즈 반응기를 설계하여 성능실험을 수행하였다. 또한 플라즈마와 촉매를 이용한 반응실험을 수행 촉매의 영향을 확인하였다. 저온 플라즈마를 이용한 메탄 전환 반응의 특성을 분석한 자료는 공정의 실용화를 위한 반응기 설계 및 반응속도를 분석하기 위한 기초자료로 기대된다.

**Abstract** - Methane, the major constituent of natural gas, had been converted to higher hydrocarbons by microwave and radio-frequency plasma in vacuum condition. Methane had been activated to plasma by suppling high energy then converted to ethane, ethylene, acetylene. The direct conversion process of methane had produced few by-products and demanded low-energy.

The plasma sources were microwave and radio-frequency. Two types of reactor had been used to activate methane. One is common single tubular-type reactor and the other is series coil-type reactor which used for the first time in this study. To produce more C2 products, methane had been converted by a plasma and catalyst.

The results of this study could be used to study mechanism of plasma reaction of methane, design the plant-scale reactor.

**Key words** : Methane Activation, Natural Gas, Microwave plasma, Radio-Frequency plasma, Inductive coupling, Capacitive coupling, Catalysis

## 1. 서 론

천연가스는 석탄과 석유에 이어 사용량이 많은 중요한 에너지 자원이며 현재까지 확인된 매장량은 약  $8.9 \times 10^9$  TOE 정도로 사용할 수 있는 기간이 석유보다 길 것으로 추정되고 있다. 산지에 따라 다소 차이가 있으나 주성분은 메탄이 76.4~99.8%로 대부분을 차지하며 에탄, 프로판, 부탄 등의 가스와 C5 이상의 액체 탄화수소가 소량 섞여 있고 대부분은 연료로 사용하고 일부(<1%)만이 화학제품의 원료로 이용하고 있다[1,2].

1950~60년대에 들어 파이프라인이 정비되고 LNG 수송이 시작된 이후 천연가스의 이용이 급격히 증대되었으나 천연가스의 특성상 생산지와 소비지가 멀리 떨어져 있고 원유에 비해 수송하기가 용이하지 않아서 5% 정도는 생산지에서 태워 버리는 등 아직도 수송 과정의 손실이 많다. 따라서 천연가스를 쉽게 운송할 수 있도록 고부가가치의 석유화학 원료인 에틸렌, 아세틸렌 등의 C2 화합물이나 차세대 에너지원으로 주목받는 수소로 전환시킨다면 에너지의 효율적인 활용과 석유 고갈에 대비한 석유화학공업의 원료 확보 측면에서 대단히 바람직하다. 이러한 사실을 주시한 선진국들에서 이미 천연가스 활용 연구가 활발하게 이루어지고 있으며 부존자원이 없는 국내여건상 석유 의존도를 줄이고 석유화학원료 생산의 신기술을 확보할 수 있도록 천연가스를 이용하여 화학공업의 원료와 수소를 생성하는 연구는 그 가치가 높다[2].

주성분이 메탄인 천연가스를 이용하여 보다 유용한 다른 탄화수소 화합물을 만드는 기술의 핵심은 두 가지로 요약된다. 첫째는 원료 메탄을 얼마만큼 바라는 생성물로 변환시킬 수 있는가 하는 변환효율의 문제이며, 둘째는 원하는 생성물을 얻을 수 있게 하는 선택적인 활성화의 문제이다[3,4]. 특히 중요시되는 것은 선택적으로 원료를 활성화시키는 문제로 안정된 구조를 가진 메탄의 C-H 결합의 강한 결합력 때문에 선택적 활성화는 제어하기 어려워 촉매를 이용하는 많은 연구자들에게 중요한 해결과제다[5,6]. 최근에는 물리적 에너지를 사용한 메탄변환이 시도되고 있다. 아크 방전, 글로우 방전, 고온 플라즈마, 광에너지 등의 물리적인 에너지를 가하여 고온에서 메탄을 분해한 후 기상상태로 반응시켜 에틸렌 및 아세틸렌을 생성하는 방법이다. 그러나 이 방법들은 모두 에너지를 많이 사용하는 문제가 지적되고 있다. 따라서 최근에 시도되고 있는 방법이 에너지를 비교적 적게 사용하고 반응 조건이 단순한 저온 플라즈마 시스템을

이용하는 것이다[7]. 플라즈마는 고체, 액체, 기체에 이은 물질의 4번째 상으로 기체의 일부가 전리되어 고반응성을 띠는 이온, 전자, 중성 입자로 구성되어 있고 전체적으로는 전기적 중성이나 외부 자기장에 영향을 받는 전도성 기체이다

본 연구에서 메탄을 활성화하여 에틸렌과 아세틸렌 등의 생성물을 얻는데 필요한 에너지원은 저출력의 마이크로웨이브 플라즈마와 RF (Radio-Frequency) 플라즈마를 이용한다. 이는 에너지 사용 문제의 해결책을 제시할 수 있는 기술이며, 산소를 첨가하는 부분산화반응과는 달리 메탄만을 단독으로 전환하므로 에탄, 에틸렌, 아세틸렌 등 반응을 통해 얻어지는 주생성물들 외에 발생하는 수소, 고순도 탄소 같은 부생성물들 또한 가치가 있다는 점이 장점이다. 상온에서 저온 플라즈마를 이용하여 메탄전환 실험을 수행하여 기존의 부분산화 반응과 고온 플라즈마를 이용한 실험과 비교하였으며, 플라즈마 영역의 크기, 플라즈마 발생인, 원료의 유량, 플라즈마 출력 등의 변화에 따른 영향을 고찰하였다. 또 얻어진 결과를 바탕으로 에틸렌 선택도 향상을 위한 새로운 반응기를 설계하였으며, 플라즈마와 촉매를 함께 사용했을 경우의 영향에 대해 실험하였다.

## 2. 실 험

### 2.1 플라즈마에 의한 메탄전환 실험장치

저온 플라즈마를 이용한 반응은 10torr 이하의 진공에서 주로 수행 되므로 이를 위한 장치는 진공을 유지시킬 수 있는 구조가 필수적으로 요구된다. 이를 위해 오일 펌프와 반응 장치의 청정 유지를 위한 터보 펌프를 이용하여 진공 시스템을 설치하였다. 원료 메탄은 유량 제어기(MFC)를 통해 정확히 제어된 유량이 반응기로 공급된다. 공급된 메탄은 반응기를 통과하면서 플라즈마 작용구간을 지나고 이 구간에서 마이크로웨이브나 RF의 작용을 받아 플라즈마 상태가 되며 반응을 일으키게 된다. 촉매를 사용한 실험에서 촉매를 놓는 구역은 반응기 안에 위치한 유리 필터의 위이며 이 곳에 사용하고자 하는 촉매를 놓고 플라즈마와 촉매를 동시에 사용한 실험을 하게 된다. 반응을 통해 생성된 에틸렌, 아세틸렌, 에탄, 수소 및 미반응 메탄은 플라즈마와 촉매 구간을 통과한 후 액체질소 트랩을 거치면서 에틸렌, 아세틸렌, 에탄은 트랩에 포집되어 검출된다.

반응이 끝난 후에는 반응기를 외부와 차단시키고, 액체질소 트랩에서 액체질소를 제거시키고,

면 트랩의 온도가 상온이 되면서 생성물이 미리 측정된 부피를 아는 영역에서 기화되고 이때의 팽창 압력을 측정해서 생성물 수율을 계산하게 된다. 생성물 선택도의 분석은 이 기화된 생성물을 기체 크로마토그래프로 보내어 분석한다. 이상의 실험 조건을 검토하여 플라즈마에 의한 천연가스 전환 장치를 설계 하였으며 전체 장치를 Fig. 1에 도식적으로 나타내었다.

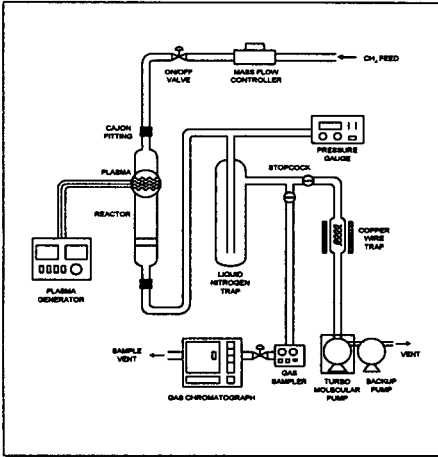


Fig 1. Schematic Diagram of Methane Conversion Apparatus.

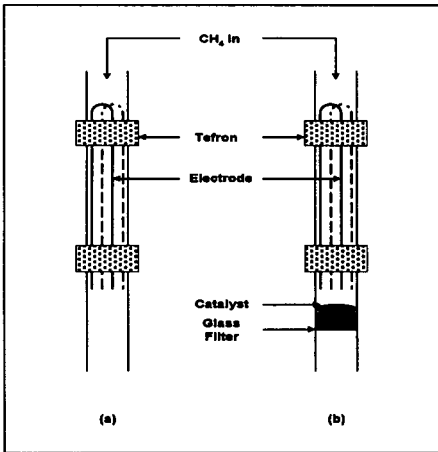


Fig 2. Diagram of single reactor in the capacitive coupling type of RF plasma.

(a) Without Catalyst (b) With Catalyst

기화 후 시스템내 증가된 압력(P)과 진공(P\*)하에 있는 100ml내 벌브(V\*)에 차 있는 압력의

증가를 부피(V)로 환산하기 위하여, 이상기체라고 가정하고 이상기체상태방정식( $PV=P^*V^*$ )을 이용하여 시스템의 환산압력인자( $P/P^*$ )과 환산 부피인자( $V/V^*$ )을 구한 후 아래의 (1)식에 따라서 산정하게 된다.

$$\text{전환율(또는 } C_2+ \text{ 생성율)} = \frac{P_{C_2+}}{Q_{CH_4}} \quad (1)$$

여기서,  $P_{C_2+}$ 는 생성물의 기화후 시스템내  $C_2+$  생성물의 몰수이고,  $Q_{CH_4}$ 는 반응가스의 몰수를 의미한다. 생성물의 분석은 Shimatsu Co.의 GC 17A를 사용하였으며 분석용 칼럼은  $C_2$  탄화수소분리에 우수한 Porapak N컬럼을 사용하여 검출기는 TCD로 분석했다.

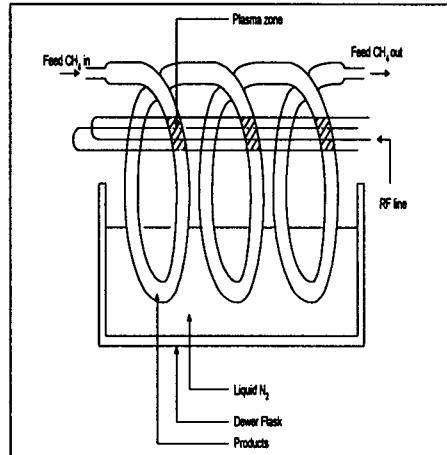


Fig 3. Diagram of series reactor in the capacitive coupling type of RF plasma.

## 2.2 반응기의 설계

반응기는 Fig. 2와 같이 세가지 종류를 사용하였다. Fig. 2의 (a)와 같이 촉매 없이 플라즈마 단독으로 약 9cm, 50cm의 플라즈마 구간에서 메탄의 전환 반응을 실험할 수 있도록 관형 반응기를 사용하여 수행하였으며, 플라즈마와 촉매의 혼용 실험을 위해서 Fig. 2의 (b)와 같이 비촉매형 관형 반응기 내에 다공성의 유리 필터를 넣어서 촉매를 놓고 실험할 수 있도록 설계한 관형 반응기를 이용하여 촉매와의 혼용 실험을 수행하였다. 실제 공급되는 에너지가 원료 메탄을 충분히  $C_2$ 생성물로 바꿀수 있는데 반해 실험결과와는 그렇지 않은점에 착안하여 보다 에너지를 효율적으로 사용할 수 있도록 코일형으

로 반응기를 설계하고 윗부분에서는 플라즈마 반응을, 아랫부분에서는 액체질소에 의한 생성물의 검출을 반복하여 6회 수행하여 생성된 생성물이 다시 분해 되지 않도록 실험할 수 있는 시리즈 반응기를 Fig. 3과 같이 설계하였다.

높은 주파수의 출력장치를 사용할 경우 적절하게 반응기와 출력장치사이를 제어하면 전극을 반응기 안에 넣지 않고도 에너지를 원료기체에 전하는 것이 가능해진다. 이러한 설계에서 반응기는 석영관이나 Pyrex관 같은 비전도성 물질로 만들어져야 일반적인 목적에 적합하다. 마이크로웨이브를 사용했을 경우는 cavity를 사용하여 반응기에 플라즈마 출력을 전해주게 되며 RF를 사용할 때는 직접 제작한 전극을 이용하여 반응기 외부에서 에너지를 전하게 된다.

이러한 전극은 직접적으로 방전과 접촉하지 않기 때문에 이런 방전을 비전극 방전 (electrodeless discharge)이라고 부른다. 에너지를 비전극 방전 플라즈마에 보내기 위한 방법들은 아래 Fig. 4에 나타내었다. 비전극 플라즈마 발생을 위한 이러한 전극들은 다음의 두가지로 분류된다. Inductive coupling은 출력 장치에서 발생한 고주파가 매칭 유닛을 거쳐 코일모양으로 관형 반응기를 감는 모양이다. Fig. 4의 (a)번에 해당한다. Capacitive coupling은 출력이 반응기밖에 위치한 두 개의 분리된 전극을 통해 전달되게 된다. 전극은 두 개의 고리 모양으로 구성된 (b)번이나 두 개의 판으로 반응기를 둘러싼 (c)와 같은 구성이 일반적이다.

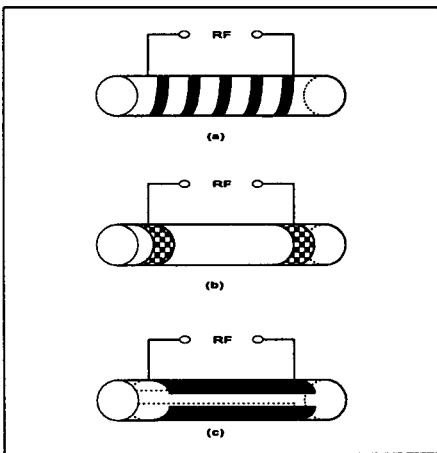


Fig 4. RF coupling methods to electrodeless reactors.

- (a) Inductive Type
- (b), (c) Capacitive Type

### 2.3 실험 방법

일반적으로 플라즈마에 의한 메탄 전환 실험에서는 실험조건을 원료 메탄의 유량, 반응압력, 플라즈마 출력의 세기, 반응시간 등으로 나누어 실험하였고 본 연구에서는 반응시간이 큰 영향을 주는 요인이 아니라고 판단하여 실험을 원료 유량, 반응 압력, 플라즈마 출력의 세기, 플라즈마 에너지원의 종류, 플라즈마 영역의 크기, 반응기의 형태, 전극의 종류, 촉매를 사용하는 실험으로 나누어 수행하였다. 실험압력은 3~10torr, 플라즈마 출력은 40~150watt, 촉매로는 Fe, Ni, Pt를 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 마이크로웨이브 플라즈마를 이용한 전환실험

메탄의 플라즈마 전환 반응에서 반응압력의 영향을 확인하기 위하여 촉매 없이 플라즈마의 단독 반응으로 메탄의 전환 실험을 수행하였다. Fig. 5~7에 6, 10torr에서의 실험 결과 비교를 나타내었다. 원료 메탄의 유량은 40mL/min을 공급해 주면서 40분동안 실험하였으며 각각의 압력조건에서 플라즈마 출력을 40~120watt 까지 20watt 씩 증가시켜 가며 실험하였다.

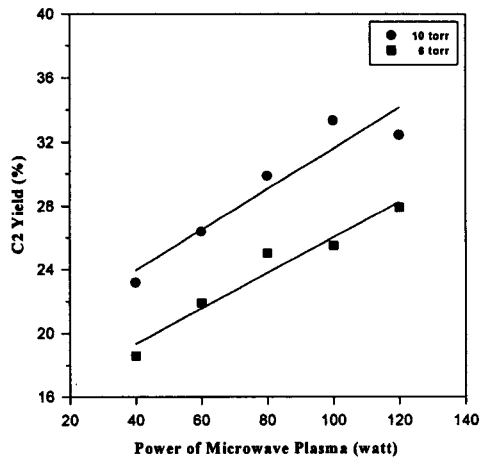


Fig 5. Comparison of C2 yield by varying reaction pressure

(Microwave Plasma, 40 mL/min CH<sub>4</sub>)

Fig. 5에서 볼수 있듯이 6, 10torr에서 수행한 압력에 따른 실험 결과는 메탄의 C2 수율과 에

틸렌의 선택도 모두 압력이 10torr일 때가 더 좋을 것을 보여주고 있다. 이는 상대적인 속도를 비교해보면 플라즈마 작용구간을 10torr에서 통과하는 시간이 약 0.05초 인데 비해 6torr에서는 약 0.03초이고 따라서 플라즈마에 의해 작용받는 시간이 짧았다는 사실을 의미한다. 이상의 사실은 일반적으로 플라즈마 시스템에서 저압을 유지할수록 강한 플라즈마 발생효과를 얻는데 반하는 사실이다. 즉, 플라즈마에 의한 메탄의 전환공정에서 반응의 최적 압력이 존재한다는 것을 확인하였다.

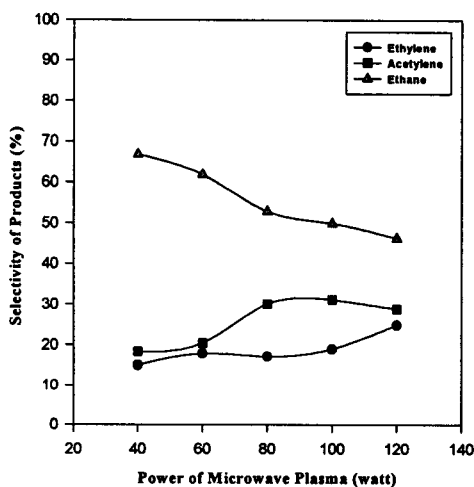


Fig 6. Composition of products with varying microwave power at 10torr (Microwave plasma, 40 mL/min CH<sub>4</sub>)

10torr(Fig. 6)에서는 100watt에서 33.35%의 C2 수율을 얻었으며 120watt에서 24.89%의 에틸렌 선택도를 얻었다. 플라즈마 출력에 따라 C2 수율과 에틸렌 선택도가 비례하여 증가하는 경향을 나타냈으며 에틸렌과 아세틸렌이 증가하면서 에탄이 감소하였다. 반면 6torr(Fig. 7)에서는 120watt에서 27.93%의 C2 수율을 보였으며 100watt에서 18.14%의 에틸렌 선택도를 얻었다.

마이크로웨이브 플라즈마는 저압일수록 발생이 잘되며 전환 효율도 좋으나 본 실험에서는 압력이 낮아짐에 따라 유속이 비례적으로 증가하기 때문에 10torr일 때가 6torr일 때보다 플라즈마 구간내 체류시간이 길어져서 상대적으로 더 좋은 결과를 나타내었다. 이 결과는 플라즈

마를 이용한 메탄의 전환공정에서 원료의 유속, 즉 플라즈마 구간내의 체류시간이 반응에 중요한 요인임을 나타낸다. 10torr에서 최대 C2 수율은 33.35%였으며 에틸렌의 선택도는 24.89%였는데, 이 값은 기존의 저온 플라즈마 공정[7]과 비교해 볼 때 비슷하거나 다소 나은 결과를 나타내며, 이상의 실험을 통해 저출력 실험조건에서 마이크로웨이브에 의한 플라즈마 변환공정의 실용성을 실증하였다고 볼 수 있다. 또 6torr의 실험조건에서 플라즈마 출력이 120watt일 때 30% 이상의 아세틸렌 선택도를 얻은 것 또한 반응생성물의 제어에 중요한 결과라고 해석된다.

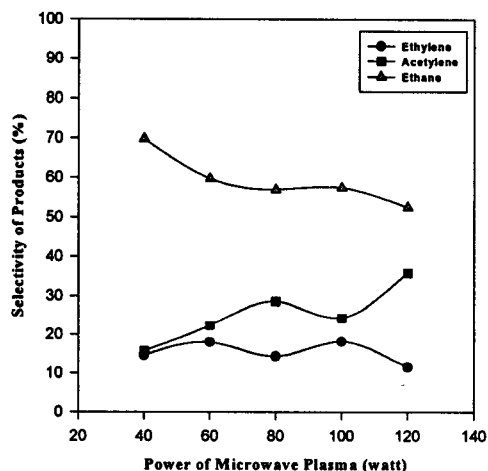


Fig 7. Composition of products with varying microwave power (Microwave plasma, 40 mL/min CH<sub>4</sub>)

40~120watt에서의 실험 결과에서 플라즈마 출력이 증가함에 따라 메탄의 전환율이 비례적으로 증가하는 결과를 얻었다. 그러나 기존의 연구들과 다른 점은 플라즈마 출력이 상대적으로 저출력이라는 점으로, 상대적으로 낮은 플라즈마 출력을 이용해서 기존의 고출력(500~2000 watt)을 사용한 실험과 유사한 결과를 얻었다는 사실은 이 공정의 실용화 가능성을 보여준다 [8,9,10].

촉매를 사용한 실험과 촉매 없이 실험한 결과를 Table 1에 나타내었다. 촉매를 사용하기 위한 반응기의 특성상 반응기 하부에 위치한 유리 필터의 영향을 확인하기 위해 촉매용 반응기에서 촉매 없이 실험한 결과를 함께 비교하였다.

일반적으로 촉매는 별도의 온도 조건에서 실험하여야 하나 본 실험에서는 저온 플라즈마 상태의 온도가 400°C 정도가 되므로 별도의 승온 조작용이 플라즈마 상태의 온도를 이용한 반응을 시도하였다. 실험 결과는 촉매를 이용하였을 경우 약간의 에틸렌 선택도 증가 효과가 있었으며, 100watt에서 비촉매형 반응기에서는 33.35%의 C2 수율을 얻었는데 비해 촉매형 반응기에서 촉매를 사용한 경우와 사용하지 않은 경우 모두 24~26%의 C2 수율을 얻은 것은 촉매를 사용한 실험에서 반응기에 설치된 유리 필터에 의한 압력증가로 실제 반응 압력이 높아진 것을 고려하더라도 촉매의 사용이 전환율보다는 생성물의 선택도에 관계된다는 점을 확인할 수 있다. 즉, 플라즈마에 의해 작용받는 시간이 길어질수록 에틸렌의 선택도가 증가한다는 점과 촉매의 사용이 에틸렌의 선택도를 증가시킨다는 점을 보여준다. 따라서 최적 촉매 설계가 플라즈마 반응 실험에 의한 메탄으로부터 에틸렌의 선택도를 향상시킬 수 있는 중요한 자라고 사료된다.

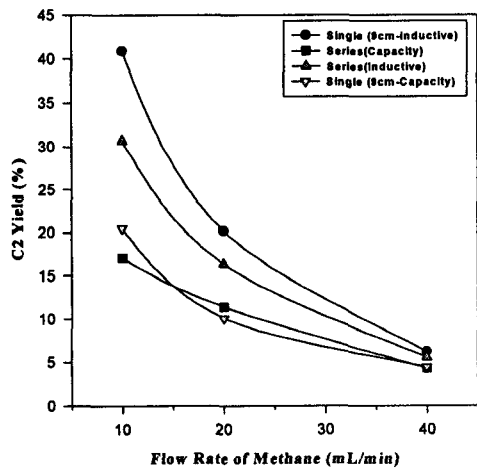
**Table 1. The effect of catalyst with microwave plasma**  
(reaction pressure 10 torr, 40mL/min CH<sub>4</sub>,  
Microwave power 100watt, catalyst Fe 1g)

	C2 수율(%)	선택도(%)		
		에틸렌	에탄	아세틸렌
Glass filter가 있는 반응기	24.26	24.76	51.54	22.24
Glass filter가 없는 반응기	33.35	18.94	49.91	31.15
촉매를 사용한 실험(Fe)	26.22	28.58	45.91	25.52

**3.2 R.F. 플라즈마를 이용한 전환 실험**

RF를 이용한 실험은 원료에 RF 출력을 가하기 위한 전극의 종류를 변화시키는 실험, 반응기 형태를 변화한 실험, 그리고 플라즈마 영역의 크기의 영향을 고려한 실험을 수행하였으며, 부가적으로 RF 플라즈마와 촉매의 혼용 반응을 실험하였다. 이러한 실험은 마이크로웨이브는 상대적으로 플라즈마 출력 밀도가 높으나 반응 전극 및 반응기 변화가 어렵고 RF는 출력은 약하나 전극이나 반응기 변화에 적용하기 쉽다는 특성에 의한 것이다. 따라서 RF에 의한 전환 실험은 마이크로웨이브를 사용한 실험에 비해 낮은 압력인 3~4torr의 압력 범위와 150watt의 플라즈마 출력 조건에서 실험하였다.

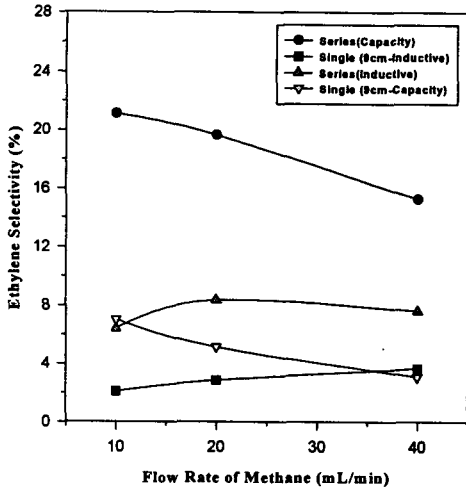
두 가지 형태의 반응기로 동일조건에서 실험한 결과 Fig. 8, 9에서 보여지듯이 기존에 사용하던 관형 반응기에서의 메탄의 C2 수율이 코일형 반응기를 사용했을 때보다 높았으나 에틸렌의 선택도는 시리즈 반응기에서 크게 증가한 값을 얻었으며 그 증가의 폭은 capacitive 전극을 사용했을 때 보다 높은 값을 보였다. 시리즈 반응기에서는 플라즈마 상태와 액체질소에 의해 안정화된 상태를 반복하며 반응이 진행되기 때문에 상대적으로 에너지 효율이 낮아져서 이러한 결과가 나온 것으로 보이며 메탄의 C2 화합물로의 전환율은 플라즈마에 의해 일정 시간 이상 계속 작용을 받았을때가 최적의 상태를 얻게 됨을 의미한다.



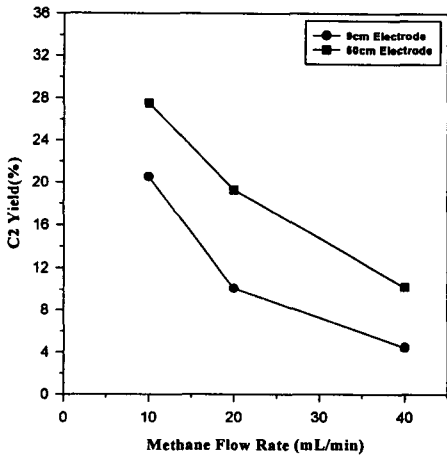
**Fig 8. C2 yield changes by varying reactor and electrode**

(R.F. plasma power : 150W, system pressure : 3~4 torr)

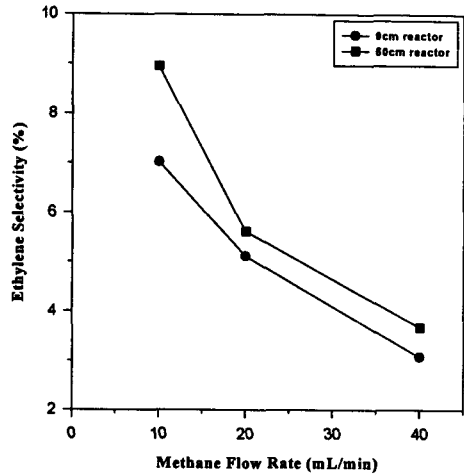
또한 RF 플라즈마의 장점인 플라즈마 영역의 조절이 비교적 자유롭다는 점을 이용하여 플라즈마 작용 구간의 길이가 50cm인 긴 반응기를 설치하여 이를 이용한 실험결과를 Fig. 10에 나타내었다. 동일한 출력 조건에서 플라즈마 구간의 길이가 증가 했을때의 영향을 확인 할 수 있었다. 증가된 플라즈마 영역의 실험 결과는 플라즈마 구간의 증가에 따른 C2 수율의 증가를 다소 확인할 수 있었으며 반면에 에틸렌의 선택도는 큰 변화를 보이지 않았다.



**Fig 9. Ethylene selectivity changes by varying reactor and electrode**  
(R.F. plasma power : 150W, system pressure : 3~4 torr)



**Fig 10. C2 Yield enhanced by increasing plasma area**  
(R.F. power : 150W, capacitive electrode, system pressure : 3~4 torr)



**Fig 11. Ethylene selectivity enhanced by increasing plasma area**  
(R.F. power : 150W, capacitive electrode, system pressure : 3~4 torr)

그러나 길이의 증가에 비례하여 메탄의 전환율이 크게 증가하지 않는다는 사실은 생성물이 재 분해 된다는 기존의 추측을 확인하게 해주는 결과라고 보여진다. 반면에 에틸렌의 선택도는 큰 변화를 보이지 않았는데 마찬가지로 시리즈 반응기의 경우와 비교해 보면 출력의 세기를 분산시킨 긴 구간내에서도 생성된 생성물들이 분해되기에 충분한 힘을 받고 있음을 확인할 수 있었다.

촉매를 이용하여 플라즈마에 의한 메탄 전환공정의 효율을 보다 높이려는 목적으로 촉매를 선정하여 그 영향을 고찰한 것을 Table 2에 요약하였다. 플라즈마와 함께 사용한 촉매는 탈수소 성능이 우수한 것으로 알려진 Pt, Ni 등의 촉매를 사용하였다. 촉매는 플라즈마 영역을 지난 1cm 이내에 위치하며 별도의 온도를 가하지 않고 실험하였다.

실험 결과 Pt와 Ni을 사용했을 때 모두 메탄의 전환율은 크게 감소하였으며 에틸렌의 선택도는 약간의 증가를 보였다. 그러나 이 결과를 놓고 Pt, Ni 같은 촉매가 플라즈마를 이용한 메탄의 전환 공정에서 크게 유용하다고 결론 지을 수는 없으며 단지 촉매의 영향을 확인하는 수준의 작용을 했다고 본다. 따라서 보다 적합한 촉매를 계속 검토하며 그 성능을 실험하는 것이 필요하다.

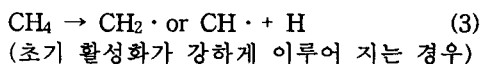
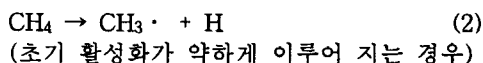
**Table 2. Effects of catalyst with RF plasma**

(R.F. power : 150W, reaction length : 9cm ,  
capacitive electrode, pressure : 3~4 torr)

메탄 유량(mL/min)		5	10	20
Pt 0.02g	C2 수율 (%)	18.95	11.03	4.61
	에틸렌 선택도	11.81	7.95	8.07
Ni 0.03g	C2 수율 (%)	17.91	10.30	4.37
	에틸렌 선택도	8.90	4.56	6.10

**3.3 플라즈마에 의한 메탄 활성화의 반응기구**

플라즈마에 의한 메탄 전환 반응은 크게 두가지 단계로 이루어진다. 그 첫단계는 메탄이 에너지를 받아서 플라즈마로 활성화되는 단계이며, 이렇게 활성화된 화학종들이 다시 반응하여 생성물을 형성하는 단계가 두 번째 단계로 생각된다. 초기 분해 반응은 다음 두 가지 경우로 나누어 볼수 있다.



만약 같은 플라즈마 출력을 사용한 반응이라도 이렇게 초기 해리정도가 차이가 있다면 이러한 중간체들의 반응에 의해 최종적인 반응 생성물의 조성은 큰 차이를 보일 것이다. 이는 전극의 형태를 바꾸어 실험한 결과에서 잘 나타나고 있다. RF를 사용한 실험에서 동일한 150w의 출력을 사용하여 실험하였으나 capacitive 전극에서는 에틸렌 선택도가 향상되고 C2 수율이 낮은 것은 (2)식과 같은 반응 위주로 반응이 진행되기 때문이다. capacitive 전극의 특성상 플라즈마 영역 전체가 균일한 플라즈마 밀도를 가지는 데 반해 inductive 전극은 플라즈마 영역의 상태가 균일하지 않기 때문에 특정 구간에서는 더 많은 에너지가 집중적으로 가해질 수 있다. 따라서 동일한 출력을 사용했다라도 inductive 전극을 사용한 반응장치에서는 특정 부분에서 더 강한 에너지를 공급하게 되어 (3)식의 반응이 초기반응으로 일어나는 가능성이 보다 증가한다고 생각된다. 초기 연구자들인 Wan, McCarthy 등과 같은 연구자들은 플라즈마 발생원의 출력의 증가에 따른 반응의 변화에 중점을 두어 실

험하였고 그 결과 최고 2000watt 까지 출력을 증가시켜 실험하여 100%에 가까운 메탄의 전환율과 30% 이상의 에틸렌의 선택도를 얻었음을 보고하고 있다[8,9,10]. 그러나 이미 지적했듯이 이 반응에는 그렇게 높은 에너지 공급이 필요한 것은 아니며 오히려 에너지 문제가 가장 큰 문제점으로 지적되고 있는 상태이다. 따라서 본 실험 결과의 중요한 의미는 출력의 증가 외에도 전극이나 반응기의 개선, 분리 기술, recycle 등 플라즈마 발생 상태 및 반응 장치의 변화만으로도 반응 결과를 크게 향상시킬 수 있음을 보여주고 있다[11,12]. 이러한 사실은 플라즈마 반응에서 초기 활성화 정도가 반응에 주요한 요인임을 증명해 준다.

두 번째 단계인 활성화된 메탄이 반응하여 생성물을 생성하는 반응에서 실제 변환 자체에 사용되는 에너지는 공급되는 에너지에 비해 훨씬 적은 양이다. 따라서 다음과 같은 가정으로 실험을 수행하였다.

- (가정 1) 생성된 에틸렌이나 아세틸렌이 메탄으로 반응한다.
- (가정 2) 생성된 활성화 화학종들이 다시 메탄으로 환원된다.

독자적으로 설계한 시리즈 반응기는 이러한 가정을 확인하기 위해 설계된 것이다. 시리즈 반응기는 플라즈마 활성화, 액체 질소 트랩에 의한 검출을 6회 반복하는 구조로 되어 있어 부분 부분의 반응을 통해 얻어지는 중간 생성물들의 조성을 추측할 수 있다. 만일 (가정 2)와 같이 생성된 활성화 화학종들이 다시 메탄이 되는 것이 주 반응이라면 시리즈 반응기를 통해 메탄은 액체질소 트랩에 의해 검출되지 않으므로 활성화된 화학종과 메탄으로의 환원만을 반복하여 최종 생성물의 양이 크게 줄어들 것이고 (가정 1)처럼 생성물들의 변화 반응이 있다면 생성된 생성물은 바로 검출되어 에틸렌과 아세틸렌의 선택도가 증가한 결과를 확인할 수 있을 것이기 때문이다. 반응기 형태를 변화하여 실험한 실험 결과는 이러한 가정을 확인 할 수 있었다. capacitive, inductive 반응기 모두에서 시리즈 반응기를 사용했을 때, 에틸렌의 선택도가 확실하게 증가했다는 점이 이를 보여주고 있다. 즉 이 결과는 플라즈마 반응을 통해서 얻어진 생성물이 활성을 가진 수소 원자 등과 반응하여 다른 물질로 변환하는 (가정 1)을 뒷받침 할 수 있다. 동시에 C2 수율의 감소 역시 확인되었는데 수율의 감소는 (가정 2)와 같이 메탄으로 환원된다는 가정보다는 플라즈마에 의하여 활성을 가지게 된 화학종들이 액체질소 영역을 거치면

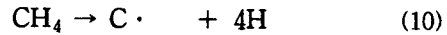
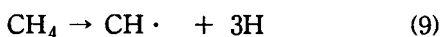
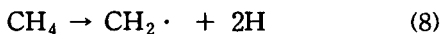
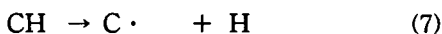
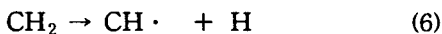
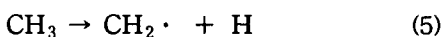
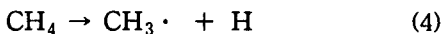


서 활성이 감소하기 때문으로 생각된다.

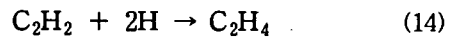
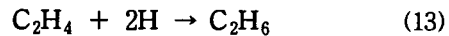
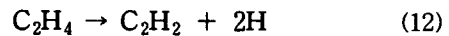
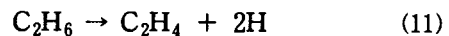
즉, 반응기 형태에 따른 실험에서 시리즈 반응기에서 보여진 에틸렌 선택도 증가는 원료 메탄이 활성화된 플라즈마 상태와 액체질소에 의해 생성물이 안정화되어 검출되는 상태를 반복하며 반응이 진행되어 생성물의 재분해를 방지할 수 있었기 때문에 이러한 결과가 나온 것으로 보이며 플라즈마를 이용한 메탄 전환 반응의 선택도 제어에 중요한 두 번째 요인으로 생성물의 재반응을 막는 것임을 확인할 수 있었다.

마찬가지로 전극의 길이를 50cm로 늘려서 플라즈마 영역을 증가시킨 결과와 비교해 보면 플라즈마 영역이 긴 경우가 C2 수율이 좋은 것은 출력의 긴 영역으로 분산되므로 상대적으로 긴 시간동안 메탄이 플라즈마 작용을 일으켜서 보다 많은 양이 이온화되기 때문으로 생각된다. 따라서 동일한 출력 조건에서 반응구간의 길이를 충분히 길게 해주고 생성물의 분해를 막기 위한 시리즈 반응기와 같은 방법을 사용했을 때 가장 좋은 결과를 얻을 것이라고 추측할 수 있다.

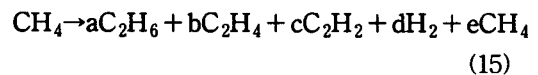
현재까지 플라즈마를 이용한 천연가스 전환에 대한 명쾌한 메커니즘은 규명되지 않고 있다. 이는 플라즈마에 의해 메탄이 작용 받아 활성화 라디칼종인  $CH_3\cdot$ ,  $CH_2\cdot$ ,  $CH\cdot$ ,  $C\cdot$ ,  $H\cdot$  등의 다양한 중간 생성물이 발생하고 이러한 물질이 서로 반응하고 재결합하여 생성물을 형성하여 가능한 경우의 수가 많기 때문이다. 따라서 현재 여러 연구자들이 많은 연구결과를 내고 있지만 확실히 확인된 것은 없는 실정이다. 여기서는 얻어진 실험 결과를 바탕으로 가능한 몇 가지 경우를 고려해 보았다. Suib 등은 1993년에 발표한 논문에서 플라즈마에 의한 메탄 변환 반응을 라디칼 반응으로 설명하였다[7]. 그는 가능한 거의 모든 경우를 나열하여 그 가능성을 설명하였는데 그중 본 실험과 일치하는 결과를 통해 이 반응의 메커니즘을 설명하려 한다. 플라즈마에 의해 작용 받아 생기는 초기 반응은 수소원자가 메탄에서 해리되는 것이라 생각된다. 메탄의 예를 보면 다음의 일곱 가지가 주로 형성될 수 있다.



플라즈마에 의해 작용 받아 생성된 이러한 반응 중간체들이 반응기 내에서 재결합하여 C2 생성물을 형성하게 되는데 반응 (4)식은 capacitive 전극에서, (5), (6)식은 inductive 전극에서 발생 확률이 증가한다. 따라서 각각의 활성화 정도는 전극의 종류에 따라 차이를 나타내게 된다. 중요한 점은 생성된 생성물이 재분해되는 것을 고려하지 않을 수 없으며 따라서 단지 출력만을 이용하여 중간반응을 제어해서 전체반응을 원하는 방향으로 진행시키기는 어렵다는 점이다. 출력의 감소는 일단 그만큼 메탄의 플라즈마 밀도가 낮아져서 C2 수율이 감소하는 것을 의미하기 때문이다. 생성물의 재분해 반응 중 가능성이 높은 것은 다음 (11), (12)식과 같다.



여기서 (13)식의 반응과 같이 에틸렌이나 아세틸렌이 단계적으로 수소원자와 반응하여 에탄 등의 물질로 변환되는 것이 보다 유효한 에틸렌의 선택도를 저하하는 요인이 된다. 본 실험에서는 이를 막는 것에 중점을 두어 시리즈 반응기를 이용해 실험을 수행하여 생성물의 재반응 가정이 적합함을 확인했다. 전체 반응식은 다음과 같이 생각할 수 있다.



실험 결과로 보면 위 전체 반응식이 주어질 때, a, b, c를 크게 하기 위해서는 플라즈마의 출력을 높이거나 플라즈마 구간을 길게 해 주고, b를 높이기 위해서는 capacitive 전극을 사용하거나 시리즈 반응기 등을 이용하여 생성물의 재분해를 막아주는 것이 좋다. 이상의 메커니즘은 현재로서는 가정하고 있는 수준이며 정확한 메커니즘을 규명하기 위해서는 보다 많은 실험과 고찰이 요구되고 있다.

#### 4. 결 론

(1) 플라즈마에 의해 메탄을 전환하여 C2 생성

물을 생성하는 반응에서 플라즈마 출력의 세기외에도 전극의 종류 및 반응기 형태를 개선하여 수율과 생성물의 선택도를 제어할 수 있다.

- (2) 새로운 형태의 반응기인 시리즈 반응기를 설계하여 그 성능을 실험한 결과 우수한 에틸렌 선택도를 얻었으며 시리즈 반응기의 개선은 생성물의 선택도를 제어하는데 기여할 것으로 생각된다.
  - (3) 마이크로웨이브 플라즈마에 의한 결과가 RF를 사용한 결과보다 에너지 효율면에서 우수했으나 상대적으로 가격이 저렴한 RF 플라즈마에 의한 전환기술의 가능성을 확인하였으며, 장치의 응용이 쉬운 RF 플라즈마 반응기는 반응기나 전극 개선으로 충분한 효과를 얻을 수 있음을 확인하였다.
  - (4) 긴 전극을 사용하여 플라즈마 영역을 증가한 결과 같은 출력에서 C2 수율 증가의 효과를 확인하였다. 플라즈마에 의해 작용받는 시간이 메탄의 초기 해리도를 증가시킬 것을 확인하였다.
  - (5) 촉매를 사용한 실험결과는 생성물의 선택도가 약간 증가하는 효과를 보였으나, 선택도를 크게 높이거나 C2 수율을 높이는 효과를 보지는 못하였고 촉매의 영향을 확인하는 정도의 결과를 보였다. 따라서 앞으로 최적 성능의 촉매를 검토하여 영향을 개선하는 것이 필요하다.
6. Keller, G. B., Bhasin, M. M., "Synthesis of Ethylene via Oxidative Coupling of Methane", *J. Catal.*, **73**, 9-19 (1982)
  7. Suib, L. S., Zenger, P. R., "A Direct, Continuous, Low-Power Catalytic Conversion of Methane to Higher Hydrocarbons via Microwave Plasmas", *J. Catal.*, **139**, 383-391 (1993)
  8. Kawahara, Y., "Process for The Vapor Phase Rearrangement of Hydrocarbons Utilizing Microwave Energy", U.S. Patent 3,663,394 (1969)
  9. Wan, J. K. S., "Microwave Induced Catalytic Conversion of Methane to Ethylene and Hydrogen", U.S. Patent 4,574,038 (1986)
  10. McCarthy, R. L., "Chemical Synthesis from Free Radicals Produced in Microwave Fields", *J. Chem. Phys.*, **22**, 1360-1365 (1954)
  11. Makri, M., Jiang, Y., Yentekakis, V., Vayenas, C. G., "Oxidative Coupling of Methane to Ethylene with 85% Yield in a Gas Recycle Electrocatalytic or Catalytic Reactor-Separator", *11th International Congress on Catalysis - 40th Anniversary Studies in Surface Science and Catalysis*, **101**, 387-396 (1996)
  12. Garnier, O., Shu, J., Grandjean, B. P. A., "Membrane-Assisted Two-Step Process for Methane Conversion into Hydrogen and Higher Hydrocarbons", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 553-558 (1997)

### 감사의 글

본 연구는 한국가스공사 연구비에 의하여 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

### 참고문헌

1. Curry-Hyde, H. E., Howe, R. F., "Natural Gas Conversion II", Elsevier Science Publishers (1993)
2. 정기현, "석유화학공업", 보진재 (1994)
3. Sherry, A. E., Wayland, B. B., "Metalloradical Activation of Methane", *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 1259-1261 (1990)
4. Kharas, K. C. C., Lunsford, J. H., "Catalytic Partial Oxidation of Methane over BaPbO<sub>3</sub>: Possible Involvement of Peroxide Ion", *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 2336-2337 (1989)
5. Pitchai, R., Klier, K., "Partial Oxidation of Methane", *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **28**, 13-88 (1986)