

## 마이크로웨이브 플라즈마와 촉매를 이용한 메탄으로부터 수소 및 C2+ 화학원료 제조에 관한 연구

조원일·백영순·김영채\*

한국가스공사 연구개발원 화학공정연구팀, \*한양대학교 화학공학과  
(2001년 1월 25일 접수, 2001년 3월 5일 채택)

### Manufacture of Hydrogen and C2+ Chemicals from Methane using Microwave Plasma and Catalyst

Wonihl Cho · Youngsoon Baek and Young Chai Kim\*

Dept. of Chemical Process Research, Korea Gas Corporation R&D Center, Dongchun-Dong,  
Yeonsu-Ku, Incheon, 406-130, Korea

\*Department of Chemical Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea  
(Received 25 January 2001 ; Accepted 5 March 2001)

#### 요 약

저는 마이크로웨이브 플라즈마와 촉매반응에 의한 메탄을 활성화하여 C2+ 화합물과 수소로 전환하는 반응을 고찰하였다. 금속 촉매인 Fe, Ni과 귀금속 촉매인 Pt, Pd 계열의 촉매로 본 실험을 수행하였다. 메탄의 유속이 20ml min<sup>-1</sup>일때 플라즈마의 출력이 증가할수록 C2+ 생성물은 29에서 42%로 증가하였으며, 동시에 메탄의 커풀링 반응에서 발생하는 수소는 0.6에서 0.65 볼분율을 나타내었다. 촉매는 플라즈마 영역 후단에 위치하였을 때, C2+ 생성물이 일정한 수율을 나타내는 반면 에틸렌과 아세틸렌의 선택도는 향상되었다. 플라즈마 반응후 ECR 전기장과 Pd-Ni 이원촉매를 위치했을 때 최고의 C2+ 수율은 64%로 관찰되었다.

**Abstract** - The microwave plasma and catalytic reaction have been employed to investigate the activation of methane to hydrogen and higher hydrocarbons at low gas temperature. The catalytic activity of Fe, Ni, Pt, Pd metal catalysts were also studied in this reaction system. With increasing plasma power at a CH<sub>4</sub> flow rate of 20 ml/min, C2+ products increased from 29 to 42%, whereas hydrogen from 60 to 65%. When catalysts were loaded below the plasma region, the selectivity of ethylene and acetylene increased, but the yield of C2+ products remained constant. The usage of ECR electric field and Pd-Ni bimetal catalyst produced a maximum C2+ yield of 64%.

**Key words** : microwave plasma, hydrogen, C2+ products, catalytic reaction, Pd-Ni catalyst

#### 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 화학원료의 활용연구가 활발히 진행되고 있다.[1-4] 천연가스는 석탄과 석유에 이은 중요한 에너지 자원으로 현재 확인된 매장량은 약 8.9×10<sup>9</sup> TOE 정도로 석유보다 사용기간이 길 것으로 추정되고 있으며, 매장량이 비교적 고르게 분포되어 있어 원거리 가스 기술(remote gas technology) 방향으로 연구가 진행되고 있다.

그러나, 천연가스는 처리와 수송의 어려움 때문에 수송이 용이한 액체원료로 전환하는 것이 요구되어 왔으나 액화와 기화 공정을 통한 높은 투자비와 비효율로 수요자에게 공급되는 실정이다. 따라서 천연가스를 직접 또는 간접전환 방법으로 화학원료를 제조하는 연구가 활발히 수행되고 있

으며, 한편으로는 천연가스로부터 신에너지 개발인 수소에 에너지화 하여 공급하는 연구가 80년대이후 지속적으로 진행되어 왔다. 화학공업의 원료로서는 일부가 개질공정(reforming process)을 통하여 합성가스(CO+H<sub>2</sub>)로 전환되어 메탄올, 포름알데히드, 저급올레핀 및 합성수 탄화수소(oxygenate)에 이용되고 있으나 이러한 공정은 에너지 및 장치비용이 거대하며 투자비가 크고 효율이 떨어지므로 '합성가스'라는 중간단계를 거치지 않고 메탄의 분해반응(decomposition)을 통하여 고급탄화수소로 전환시키는 직접 전환공정에 관심이 집중되고 있다.[5-8]

이러한 직접전환반응중 최근에 물리적 에너지인 열 플라즈마를 사용한 메탄변환이 시도되고 있다. 아크 방전, 글로우 방전, AC 또는 DC 방전, 고온 플라즈마, 광에너지 등의 물리적인 에너지를 가하여 고온에서 메탄을 분해한 후 기상상태로 반응시켜 에탄, 에틸렌 및 아세틸렌 등의 C2+ 화합물과 카본블랙 및 수소를 제조하는 방법을 사용하고 있다. 그러나 기존의 연구되어진 결과로는 에너지의 집중(energy intensive) 문제를 해결해야 하는 어려움이 남아

\*주저자 : wicho@kogas.re.kr

있다. 초기연구자들인 Kawahara, Wan, McCarthy[9-12] 같은 연구자들은 고온, 고출력의 플라즈마 변환시스템을 이용하여 이를 실험하였으나 여전히 에너지 사용의 문제가 남아있다.

본 연구에서는 저온 플라즈마의 에너지원으로 저출력 마이크로웨이브(microwave)와 촉매반응을 이용한 메탄 변환시스템을 사용하여 메탄에서 C2+ 화합물, 수소를 제조하는 메탄의 직접반응을 수행하여 플라즈마 반응 및 촉매반응 특성 및 수소제조 반응성을 고찰하고자 한다.[13]

## 2. 실험

### 2.1. 실험방법

美 ASTEX사의 모델 S250C인 150W, 2.45GHz의 마그네트론 마이크로웨이브 발생기에 의하여 메탄분자의 선택적인 활성실험을 수행하였으며, 이를 위한 실험장치 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 천연가스는 90%가 메탄이므로 99.99%의 순도를 갖는 Methason사의 메탄을 사용하여 플라즈마 전환반응을 수행하였다.

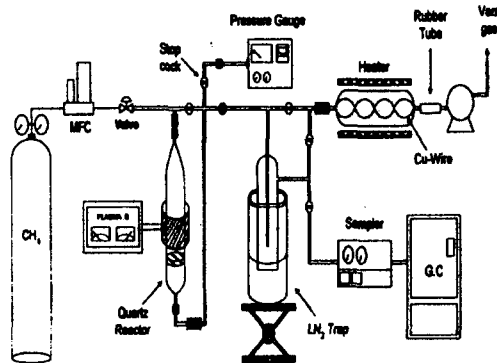


Fig. 1. Schematic diagram of plasma catalytic reaction of methane.

메탄가스는 진공에서도 정밀하게 조절 가능한 질량유량계를 이용하여 반응기로 주입토록 하였으며 초기에 시스템내부를 청정상태로 유지하기 위해서 진공펌프로 10<sup>-6</sup> torr 까지 초진공 세정하였다. 각 라인은 초진공을 유지하기 위하여 진공용 Cajon fitting을 사용하였다. 반응관은 외경 25mm의 석영관을 사용하였으며, 플라즈마의 발생은 비교적 플라즈마 영역이 작은 내경 26mm와 길이 20mm인 마이크로웨이브 cavity내에 일어나도록 美 ASTEX사의 마이크로웨이브 플라즈마 발생기와 접속하였다. 플라즈마 출력은 tuner에 의하여 forward와 reflected 출력을 조절하고 모니터링 계기로 측정하였다.

메탄가스가 반응관내로 주입되어 마이크로웨이브 플라즈마에 의해서 분해되면, 생성물을 -190℃ 이하의 액체질소 트랩에 포집시켰다. 포집이 안된 활성분자들이 진공펌프내 오일과 반응하는 것을 방지하기 위하여, 이를 300℃로 가열된 구리선 트랩으로 통과시켜 안정한 물질로 변환시켰다.

### 2.2. 생성물의 분석

진공하에서 플라즈마에 의하여 생성된 생성물을 분석하기 위하여, 생성물을 액체질소용기를 사용하여 액체상태로 포집하여 반응이 종료된 후 반응물을 시스템내의 포집기에서 기화시켜서 증가된 시스템내의 압력을 이용하여 생성물을 다음과 같이 구한다.

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 환산부피인자(V/V\*)를 구한 후 아래의 식(1)에 따라서 산정하게 된다.

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

여기서, P<sub>C<sub>2</sub><sup>+</sup></sub>는 생성물의 기화후 시스템내 C<sub>2</sub><sup>+</sup> 생성물의 몰수이고, Q<sub>CH<sub>4</sub></sub>는 반응가스의 몰수를 의미한다. 분석가스의 정성 및 정량분석은 가스 크로마토그래피로 분석하였다. 생성물의 분석은 영린기기의 M600D 가스 크로마토그래피를 사용하였으며 분석용 칼럼은 C2 탄화수소분리에 우수한 Porapak N칼럼을 사용하여 TCD로 분석했다.

메탄의 전환반응의 실험조건은 플라즈마 출력용 40~120W, 시스템내의 진공압력은 플라즈마를 형성 될 수 있는 5~15torr의 압력, 메탄의 유속은 2~40ml/min, 반응시간은 40분이다.

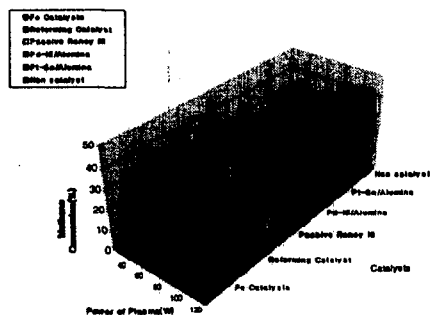


Fig. 2. Comparison of conversion on various reaction system type ; Non catalytic plasma & Catalytic plasma reaction of methane ; methane flow : 20ml/min, system pressure : 10 torr

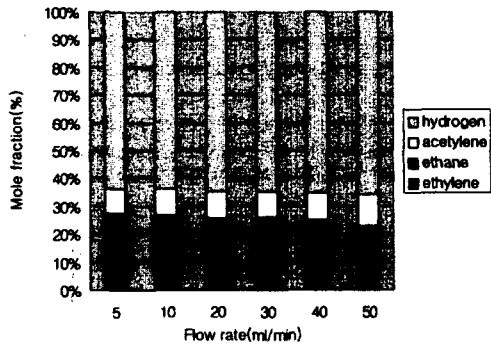
## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 플라즈마에 의한 메탄의 전환실험

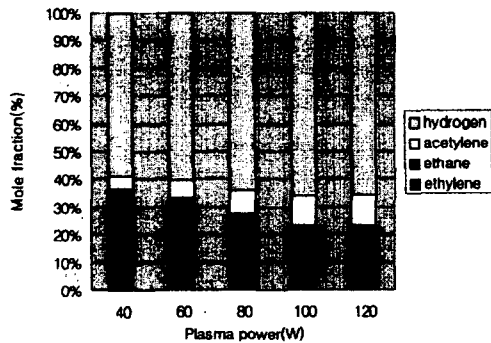
플라즈마는 일종의 전기 전도성을 띤 기체라고 정의할 수 있다. 기체 종류로는 이온, 전자, 자유라디칼 및 기체상상태와 여기상태의 여러 화학종으로 이뤄져 있다. 이러한 플라즈마는 상업적으로 다이아몬드 코팅, CVD 등에 응용되고 있다. 메탄이 플라즈마 영역에서는 메틸라디칼

과 수소원자로 분해되어 재결합 되면서 주로 C2+ 화합물인 에탄, 에틸렌 및 아세틸렌등의 생성물을 만들어낸다.

Fig. 2는 플라즈마의 출력과 촉매에 따라서 메탄의 전환율에 미치는 영향을 보여주고 있는데, 촉매를 사용하지 않은 경우에는 촉매를 플라즈마 영역안에 위치하게 설치한 관계로 촉매를 사용하지 않은 경우보다 낮은 전환율을 보여 주고 있다. 이러한 현상은 플라즈마에 의해서 촉매 표면이 개질되어 생기는 현상으로, 여기서는 플라즈마 영역안에서의 촉매반응이 메탄의 전환반응에 크게 영향을 미친을 알 수 있는 정보를 제공해준다. 즉 마이크로웨이브 파장을 잘 흡수하는 Fe 촉매와 Pt 촉매는 마이크로웨이브 출력이 증가할수록 전환율이 증가하는 경향을 보여주고 있으며, Ni 계열 촉매인 개질촉매, Raney Ni, Pd-Ni 촉매에서는 상대적으로 낮은 전환율을 보여주고 있다.



(a)



(b)

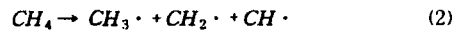
Fig. 3. Plot of selectivity of products ; hydrogen and C2+ chemical, as a function of (a) flow rate at the plasma power of 100W and (b) plasma power at the flow rate of 20ml/min.

상기의 반응실험에서 촉매를 사용하지 않은 경우에 유량이 작고 출력이 크면 클수록 플라즈마에 대한 접촉시간이 길어지므로 C2+로의 전환율이 향상된다. 즉 20ml/min의 유속에 40W에서 120W의 실험 범위에서 29~42.2%의 전환율을 나타냈다. 수소의 생산은 C2화합

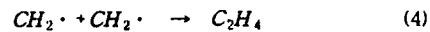
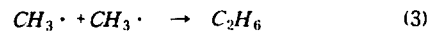
물로 생성될 때 메틸라디칼에서 떨어져 나온 수소의 양으로 60~65% 물분율로 제조된다. 플라즈마의 출력과 유량에 따른 에틸렌, 에탄 및 아세틸렌 및 수소의 선택도를 물분율로 Fig. 3에 나타내었다. 플라즈마의 출력의 증가함에 따라서 에탄의 선택도는 감소하며 에틸렌과 아세틸렌등의 선택도는 향상됨을 확인할 수 있다. 이는 저출력(<80W)보다는 고출력(>80W)에서 메틸라디칼이 마이크로웨이브 플라즈마에 의해서 수소라디칼으로 분해를 유도하여 CH<sub>2</sub>· 또는 CH· 라디칼을 생성 에틸렌과 아세틸렌으로 급속하게 반응을 유도한 것으로 판단된다. 고출력에서는 촉매반응의 반응속도보다는 플라즈마에 의한 라디칼 반응속도가 크기 때문에 에틸렌의 수율이 급속하게 떨어지는 것은 물론 coke의 생성이 급속하게 진행되어서 전환율이 낮아진다. 플라즈마의 영역에서 촉매는 우선 해리된 수소 라디칼을 흡수하여 C-H결합을 활성화하는 기회물 제공함으로써 탄화수소라디칼의 흡착과 생성물의 탈착을 위한 표면을 제공한다고 판단된다.

즉, 마이크로웨이브 플라즈마의 출력이 증가하고 유량의 감소는 다음 화학식을 제안하여 설명할 수 있다.

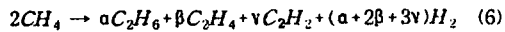
메탄에 대해서 플라즈마에 의하여 메틸, 에틸, 아세틸과 같은 활성분자(자유라디칼)를 생성하고



이와 같은 반응에서 다음과 같은 자유라디칼의 재결합으로 에탄, 에틸렌 및 아세틸렌등을 생성하리라 사료된다.

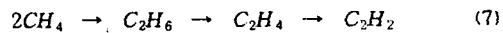


따라서 이러한 반응이 반응조건에 따라 일정한 비율로 나타내어지고 수소의 생성을 동반하는 반응이므로 다음과 같은 반응식으로 전개할 수 있다[12].



여기서,  $\alpha + \beta + \gamma = 1$ 이다.  $\alpha, \beta, \gamma$ 의 비율은 각 생성물의 선택도를 나타내준다. Fig. 3의 (a)와 (b)를 비교하여 살펴보면 생성물은 반응기체의 유량에 지배받는 것이 아니라, 플라즈마의 세기 즉 출력에 종속적인 반응을 보여주고 있다. 플라즈마의 출력이 증가하면서 에탄의 선택도가 떨어지는 반면, 에틸렌 및 아세틸렌의 선택도가 향상되는데 80W이상에서는 에틸렌라디칼과 아세틸라디칼등으로 메탄의 수소분해 반응을 촉진시키는 것으로 사료된다. 이로써 80W이상에서 에틸렌과 아세틸렌의 선택적인 활성도를 조절할 수 있을 것으로 기대된다.

또다른 가능한 메카니즘은 메탄으로부터 연속적으로 에틸렌과 아세틸렌을 생성하는 다음의 화학식이다[11].



두 개의 메탄분자가 연속적으로 반응하여 최종적으로 아세틸렌을 생산하게 되는 식(7)은 메탄분자의 플라즈마 내 접촉시간이 증가하는 영역이 광범위하고 출력이 높을 때 가능하다.

메탄분자에서 C2 생성물로의 전환반응은 강한 C-H 결합의 높은 해리 활성화 에너지를 마이크로웨이브 플라즈마에 의해서 제공 받아 라디칼 상태로 전환되나, 결합 에너지가 가장 낮은 반응메카니즘인 불포화 탄화수소로의 재결합으로 메틸라디칼이 주로 식(3)과 같이 에탄의 선택도가 높은 쪽으로 반응이 진행된다고 사료된다.

3.2. 촉매선정 및 촉매와 플라즈마의 혼용 전환실험

Fig. 2의 결과를 바탕으로 촉매반응과 플라즈마 반응과의 혼용 실험을 위하여, 마이크로웨이브 파장을 잘 흡수하여 활성이 뛰어난 것으로 알려진 Fe, Ni, Pd, Pt 등 계열의 촉매를 제조 또는 상용화된 제품을 이용하여 반응실험을 수행하였다.

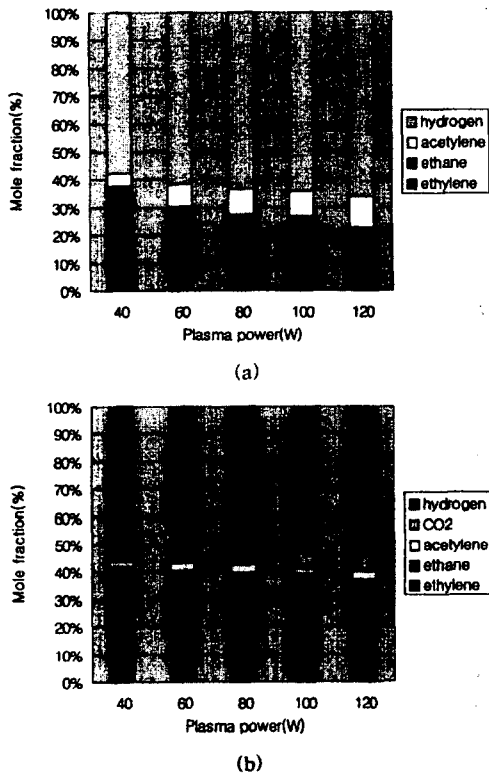


Fig. 4. Comparison of selectivity between transition metal and solid oxide catalyst at the flow rate of 20 ml/min. (a) Fe catalyst (b) NiO-MgO catalyst

Fig. 4는 플라즈마 출력에 따라서 마이크로웨이브 파장을 잘 흡수하는 금속성분인 Fe 와 Ni 촉매의 산화물 형태인 NiO-MgO 촉매에 대한 C2+ 생성물과 수소와의 선택도를 나타내었다. Fe 촉매상에서 반응한 경우, C2+ 화합물의 선택도는 40% 이내로 플라즈마 출력이 높을수록 에탄(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)의 선택도는 감소하는 반면 이중 에틸 라디칼(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>·)과 아세틸 라디칼(C<sub>2</sub>H·)의 증가로 에틸렌과 아세틸렌이 증가하여 상대적으로 메탄의 커플링반응

에서 수소의 양을 가장 많이 내놓는 반응이므로 수소의 선택도가 증가한다. 특히 100W 이상에서는 반응관내에 coking이 현저하게 증가하는 현상이 관찰되는데 coke나 polymer등을 고려한다면 수소의 선택도 뿐만아니라 총 전환율은 증가하게 될 것으로 예측할 수 있다.

금속산화물 촉매인 상업용 개질촉매인 NiO-MgO 촉매상에서 플라즈마 메탄 직접전환반응에 의한 결과를 Fig. 4의 (b)에 나타내었다. 그림에서 보는 것과 같이 합 수소 촉매상에서는 메탄의 분해반응에 의해서 생성된 탄소와 촉매상의 산소가 결합하여 CO<sub>2</sub>가 발생하는 데 저 출력에서는 2-3%의 선택도를 갖으나 고출력으로 갈수록 에너지가 높아짐에 따라서 산화상태의 촉매표면의 산소가 여기되면서 6-7%의 CO<sub>2</sub>를 생산하게 되는 것으로 사료된다. 앞에서 메탄의 분해반응에서 에틸 또는 아세틸 라디칼보다는 메틸 라디칼을 생성시켜 에탄으로 가는 반응이 용이한 것을 확인한 바 있다. 따라서 산화 상태인 촉매 표면에서 메탄에서 분해된 탄소전자가 산소와 결합함으로써 에틸렌이나 아세틸렌으로 전환하는 반응을 방해하는 현상을 나타내는 것으로 보여진다. 결과적으로 수소 생산에 제한을 받는 것으로 생각되며, 이때 반응기내에 수증기가 일부 관찰되어 수소제조시 산소의 영향을 고려한 반응을 선택해야 할 것으로 보여진다.

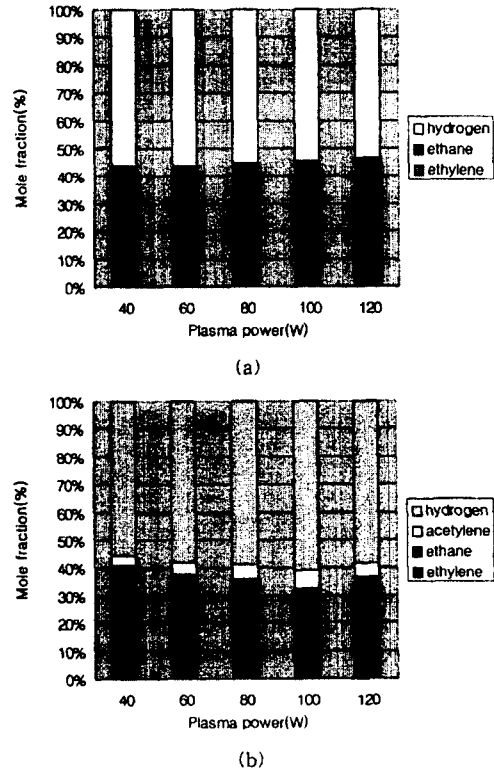


Fig. 5. Comparison of selectivity of commercial noble bimetal catalysts at the flow rate of 20 ml/min. (a) Pt-Sn catalyst (b) Pd-Ni catalyst

Fig. 5의 (a)는 탈수소화반응으로 사용되는 Pt-Sn 상용촉매를 대상으로 플라즈마 촉매 전환반응을 수행한 후 나타낸 도표이다. Pt-Sn 촉매상에서는 에탄과 에틸렌만을 생산하는 반응을 보여 주었다. 이는 아세틸렌으로 가는 라디칼 형성이 없는 것으로 Pt 촉매보다는 마이크로웨이브 파장을 반송시키는 Sn 촉매의 영향으로 생각되어지며, 따라서 보다 많은 에너지를 요구하는 아세틸렌으로의 반응을 부분적으로 제한하는 것으로 판단된다. (b)는 귀금속 팔라듐이 첨가된 Pd-Ni 촉매를 대상으로 메탄의 전환반응을 수행한 결과이다. 에탄의 선택도가 보다 높게 나타나는데 이 경우, 촉매반응기내에 coke와 polymer가 많이 형성되는 경우를 관찰할 수 있는데 플라즈마 반응기와 촉매반응기가 밀접하게 붙어있어 메틸라디칼 또는 다른 라디칼에 의해서 촉매의 활성점을 잠식하는 결과를 나타내어 촉매의 성능을 저하하는 요인으로 판단된다. 따라서 촉매반응기와 플라즈마 반응기의 사이의 적절한 거리를 유지하여 촉매의 활성을 극대화시키는 방안을 강구해야 할것으로 보인다.

따라서 플라즈마 반응후 촉매반응의 영향을 고찰하기 위하여 Fig. 6과 같이 Pd-Ni 촉매를 대상으로 촉매반응기내에 온도를 상온과 300℃로 변화시키면서 C<sub>2</sub><sup>+</sup> 생성물과 수소의 수율(yield)을 비교하여 열원에 의한 촉매활성에 대하여 고찰하였으며 또한 플라즈마와 촉매반응기 사이의 거리의 영향을 고찰하기 위하여 반응기 사이를 1cm에서 10cm까지 변화 시켜 가면서 각각에 대한 수율을 고찰하였다. Fig. 6의 결과에서 보는 바와 같이 촉매상에 300℃의 열원을 공급함으로써 총 전환율이 58%로 향상되어 앞서의 전환율 42.2%보다 약 15%이상의 전환율 향상을 기대하게 되었다. 또한 열원을 공급하지 않고 플라즈마와 촉매반응기 사이의 거리를 1cm에서 10cm까지 띄워 놓았을 경우 1~2cm 정도를 띄워놓고 반응실험을 수행할 경우 50%이상의 전환율 결과가 나타나 플라즈마와 촉매사이의 일정한 거리를 유지하는 것이 바람직한 것으로 보여진다. 플라즈마에 의해서 메탄분자가 분해반응을 통하여 촉매 표면에 화학증착하게 되는 영역을 벗어나는 거리를 유지하는 것이 바람직하다.

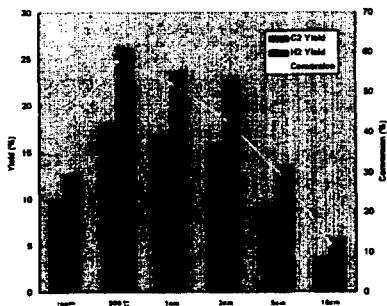


Fig. 6. The effect of catalytic temperature and distance between plasma and catalytic reactor at the plasma power of 100W and the flow rate of 20ml/min

### 3.3. 이원촉매 반응실험

3.1과 3.2의 실험결과를 바탕으로 귀금속 이원촉매(binary catalyst)를 제조하여 실험을 수행하였으며, 이원촉매로는 귀금속(Pt,Pd), 전이금속(Ni) 및 상용업으로 개발된 촉매등을 전구체(precursor)로 갖는 물질로부터 Pd-Ni계와 Pt-Sn계를 제조하였다. 촉매반응기의 온도는 300℃로 유지하고 플라즈마 반응기로부터 2cm를 띄우고 촉매반응이 이뤄지도록 하였으며, 유량은 20ml/min 메탄으로 하였고, 시스템 압력은 10torr를 유지시켰다.

또한 플라즈마의 주발생장치가 마이크로웨이브라는 점을 착안하여 전자기장을 플라즈마와 촉매반응기 사이에 위치하여 플라즈마의 영역에서 전자 e<sup>-</sup>나 활성분자 radical의 밀도를 높여주고자 하였다. 즉, 전하된 물질에 외부에 작용하는 전기적 및 전자기적인 힘은 Lorentz force 법칙에 의하여 나타내진다.

$$F = q(E + v \times B) \quad (8)$$

여기서 v는 분자의 속도이며, B = μ<sub>0</sub>H는 전자기적 유도항이다. 여기서 전자기적인 힘인 Lorentz force는 플라즈마에서 전하밀도 ρ와 전류밀도 J에 영향을 미친다. 만약 전하밀도 ρ와 전류밀도 J가 전자기 E와 자장 B에 선형관계이면, 식(8)은 마찬가지로 선형관계에 있다. 따라서 전자기장을 플라즈마에 걸어주면 전환율을 향상시켜줄 것으로 사료된다. Table 1은 이들 반응기에서 수행한 결과를 정리하였다.

Pt-Sn 촉매의 경우 C<sub>2</sub><sup>+</sup> 화합물의 수율이 45%이며 수소의 수율은 70~80%로 나타났으며, 특히 전자기장(EFI)을 장착했을 경우 보다 높은 수율을 보여주었다. 이는 Lorentz 힘이 플라즈마 전하에 양(+)의 방향으로 영향을 주어 향상된 결과라고 사료되며, 여기서 주의할 것은 Pt-Sn 촉매상에서 플라즈마출력 80W에 C<sub>2</sub><sup>+</sup> 화합물은 최고의 수율을 갖는 것으로 나타났으나 수소 생성물은 전반적으로 출력이 증가하면 수율이 증가하는 것을 나타내 C<sub>2</sub><sup>+</sup> 화합물을 제조와 수소의 제조는 독립적인 반응설계가 가능하리라 판단된다. 즉 C<sub>2</sub><sup>+</sup> 화합물은 주어진 플라즈마 시스템의 최적조건을 선정하는 것이 무엇보다도 중요하며 수소의 제조는 출력이 클수록 보다 높은 수율을 얻을 수 있을 것으로 보여진다. Pt-Sn 촉매 보다 Pd-Ni 촉매의 경우가 매우 높은 C<sub>2</sub><sup>+</sup> 화합물과 수소의 수율을 나타내었으며 전환율도 전자기장내 100W의 플라즈마 출력에서 63.7%로 나타나 C<sub>2</sub><sup>+</sup> 화합물과 수소제조에 매우 중요한 정보를 제공한다. 또한 수소 생산은 출력의 증가할수록 증가하는 경향을 보여주어 있는데 이는 노르웨이 Kvaerner사의 열 플라즈마에 의한 수소 및 카본블랙 제조 공정에 의하면 수십 kW 또는 그이상에서의 출력에서 완전한 수소제조가 가능하며 카본블랙은 부생산물로 활용하여 경제성을 확보한 결과와 일치하는 사례로 보여진다. 따라서 보다 경제적이면서 높은 출력을 얻기 위한 플라즈마 발생장치를 조사하여 수소제조에 필요한 공정을 선정하는 것이 중요하리라 판단된다.

Table. 1. Results of plasma and catalytic reaction of methane activation with ECR(Electron Cyclotron Resonance) electric field system

Catalyst System	Power (W)	Conversion (%)	Selectivity(%)			C <sub>2</sub> Yield (%)	H <sub>2</sub> Yield (mole %)
			C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>		
Pt-Sn	40	45.4	19.6	61.8	10.8	41.9	60.6
	60	47.8	23.3	59.0	8.7	43.5	62.9
	80	48.2	24.6	51.8	19.1	46.0	76.2
	100	47.7	29.4	44.7	20.3	45.0	78.4
	120	44.8	30.3	36.7	23.6	40.6	75.3
Pt-Sn with ECR	40	46	20.1	63.2	8.6	42.3	59.4
	60	48.6	23.1	59.2	9.2	44.5	64.6
	80	50.2	26.3	52.3	12.3	45.6	71.2
	100	52.8	30.1	42.5	14.2	45.9	76.8
	120	51.3	33.5	38.2	18.6	46.3	82.6
Pd-Ni	40	47.3	20.3	62.0	10.8	44.0	63.8
	60	48.6	26.3	50.0	16.8	45.2	74.3
	80	51.1	28.3	46.9	23.2	50.3	88.5
	100	50.9	34.9	36.9	19.8	46.6	84.6
	120	47.6	25.5	33.3	37.3	45.7	93.4
Pd-Ni with ECR	40	52.1	19.6	63.2	9.6	48.1	68.4
	60	55.2	27.5	51.0	16.3	52.3	85.5
	80	58.3	29.9	47.5	18.6	56.0	95.0
	100	63.7	34.5	37.1	20.7	58.8	107.2
	120	59.3	29.8	31.2	32.5	55.4	111.7

4. 결 론

저출력의 마이크로웨이브 플라즈마에 의해 연속적으로 메탄을 활성화하여 C<sub>2</sub><sup>+</sup> 화합물과 수소로 전환하는 반응에서 다음과 같은 결과를 얻었다.

메탄으로부터 C<sub>2</sub><sup>+</sup> 화합물을 얻는데는 플라즈마 시스템에서 최적의 조건이 존재하며 이는 높은 출력에서는 카본 라디칼에 의한 coke와 polymerization에 기인한 것으로 보여지며 저출력 플라즈마 시스템에서도 라디칼이 형성되어 에탄, 에틸렌, 아세틸렌 등의 탄화수소를 생성하여 고출력의 이전의 연구결과에 비하여 경제적 효율 향상을 기대할 수 있다고 사료된다. 또한 촉매 반응기와 혼용실험에서 촉매가 메탄의 커플링 반응과 수소제조 메커니즘에 많은 유효한 기회를 제공함으로써 선택도에 영향을 미침을 고찰할 수 있었다.

또한 플라즈마의 발생장치가 파장에 의한 에너지 밀도를 향상시킬 수 있는 성질을 이용하여 전자기장을 장착하여 실험한 결과 기존의 플라즈마와 촉매반응보다 높은 활성을 보여주었으며, Pt-Sn 촉매 보다 Pd-Ni 촉매 상의 반응을 비교하면 Pd-Ni 촉매가 높은 전환율을 보여주었다.

상기의 실험으로부터 메탄의 활성화에 주요한 상품가치를 갖고 있는 천연가스로부터 C<sub>2</sub><sup>+</sup> 탄화수소로의 전환 반응과 수소제조는 향후 신연료 및 신에너지 개발에 중요한 역할을 할 것으로 기대된다.

감 사

본 연구는 한국가스공사 연구개발원의 연구비로 수행한 연구결과이며, 이에 감사사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. C. A. Lui, A. Marafee, B. Hill, G. Xu, R. G. Mallinson and L. L. Lobban : Ind. Eng. Chem. Res. 25 (1996), 3295
2. H. E. Curry-Hyde, R. F. Howe : "Natural Gas Conversion II", Elsevier Science Publishers (1993)
3. A. E. Sherry, B. B. Wayland : Am. Chem. Soc., 112 (1990), 1259-1261
4. Y. Amenomiya, V. I. Birss, M. Goledzinowski, J. Galuszka, and A. R. Sanger : Catal. Rev. Sci. Eng., 32 (1990), 163
5. K. C. C. Kharas, and J. H. J. Lunsford : Am. Chem. Soc., 111 (1989), 2336
6. J. H. Lunsford : Langmuir, 5 (1989), 12
7. B. K. Magali, and G. J. Sven : Appl. Catal. A:General, 147 (1996), 1
8. M. S. Ioffe, S. D. Pollington, and J. K. S. Wan : J. Catal., 151 (1995) 349
9. Y. Kawahara : U. S. Patent No. 3,663,394 (May 16, 1972)
10. Y. Kawahara : J. Phys. Chem. 73 (1969), 1648
11. J. K. S. Wan : Patent 4,574,038 (Mar. 4, 1986)
12. R. L. McCarty : J. Chem. Phys. 22 (1954), 1360
13. W. Cho, Y. Baek, D. Park, Y.C. Kim, and M. Anpo : Res. Chem. Intermed., 24 (1998) 1, 55