

대기압 플라즈마 반응기에서의 CH₄와 CO₂의 전환처리 특성

김태경 · 이원규[†]

강원대학교 화학공학과

(2011년 8월 13일 접수, 2011년 8월 30일 심사, 2011년 10월 7일 채택)

Conversion Characteristics of CH₄ and CO₂ in an Atmospheric Pressure Plasma Reactor

Tae Kyung Kim and Won Gyu Lee[†]

Department of Chemical Engineering, Kangwon National University, Kangwon 200-701, Korea

(Received August 13, 2011; Revised August 30, 2011; Accepted October 7, 2011)

대기압 플라즈마 반응기를 이용한 메탄과 이산화탄소의 전환처리로 수소와 일산화탄소로 구성된 합성가스를 제조하는 공정특성을 연구하였다. 유전체 격벽 방전방식의 플라즈마 반응기를 인가전력, 혼합가스의 구성비 및 사용된 반응기의 갯수 등의 공정변수들에 대하여 메탄과 이산화탄소의 전환율에 미치는 영향이 분석되었다. 인가전력의 공급에 따라 플라즈마 반응기 자체의 온도 상승이 일어나지만 반응기 온도 증가가 반응기체의 전환율 향상에 효과가 크지 않았다. 그러나 인가전력이 증가할수록 메탄과 이산화탄소의 전환율이 크게 증가하였다. 반응기체인 CH₄/CO₂ 비가 커질수록 CH₄의 전환율은 감소하나 CO₂의 경우는 증가하였다. 전체적으로 반응에 따른 CH₄의 전환율이 CO₂의 전환율보다 큰 경향성을 보인다.

Conversion characteristics of CH₄ and CO₂ was studied using an atmospheric pressure plasma for the preparation of synthesis gas composed of H₂ and CO. The effects of delivered power, total gas flow rate, and gas residence time in the reactor on the conversion of CH₄ and CO₂ were evaluated in a plasma reactor with the type of dielectric barrier discharge. The increase of reactor temperature did not affect on the increase of conversion if the temperature does not reach to the appropriate level. The conversion of CH₄ and CO₂ largely increased with increasing the delivered power. As the CH₄/CO₂ ratio increased, the CH₄ conversion decreased, whereas the CO₂ conversion increased. Generally, the CH₄ conversion was higher than the CO₂ conversion through the variation of the process parameters.

Keywords: greenhouse gas, synthesis gas, atmospheric pressure plasma, dielectric barrier discharge, CH₄ and CO₂ conversion

1. 서 론

이산화탄소는 규제 가능한 가스(controllable gas)로써 전체 온실가스 배출량 중 약 80%를 차지하고 있어 온실가스 처리의 주요 대상이 되고 있다. 지금까지 온실가스 처리에 대한 연구는 이산화탄소를 중심으로 CCS (탄소 포집 및 저장)와 이산화탄소 저감 기술에 대한 연구가 집중되었다. 또한 메탄은 온실효과를 일으키는 두 번째로 중요한 기체로 약 12%의 온실효과를 점하고 있다. 메탄의 긴 소멸주기로 단위 질량당 메탄의 온난화지수는 이산화탄소보다 크다. 최근까지 환경적인 측면과 경제적인 측면에서 메탄과 이산화탄소의 전환반응(CH₄ + CO₂ → 2H₂ + 2CO)을 통한 합성가스(syngas)의 제조가 크게 주목을 받고 있다[1-3]. Syngas는 수소(H₂)와 일산화탄소(CO)의 혼합가스를 말한다. 천연가스, 석탄, 석유, 바이오매스(biomass)로부터 얻을 수 있고, 화학산업과 자동차 연료 등으로 매우 가치가 높은 것으로 평가된다. 이는 온실가스 저감을 목적으로 하는 지구온난화 문제를 해결해 나가는 동시에 syngas 생산을 통한 경제적 효과로 인해 다방면에서

연구되고 있다[4,5].

메탄과 이산화탄소는 매우 안정한 물질로 높은 반응온도를 요구한다. 수증기 개질(steam reforming)을 이용한 전환공정에서는 촉매와 함께 1073 K 이상의 운전온도를 사용한다. 상대적으로 저온에서 진행되는 비평형 대기압 플라즈마를 이용한 메탄과 이산화탄소의 전환처리는 syngas의 제조에 매우 효과적인 방법 중의 하나로 알려졌다[6]. 대기압 플라즈마 시스템은 빠른 전환반응과 함께 진공 플라즈마에서 요구되는 별도의 진공장비도 필요치 않으며, 구현화하기 쉽다는 장점을 나타낸다. 그 중에 dielectric barrier discharge (DBD)는 대기압 조건에서의 저온 플라즈마(non-thermal plasma)방전 방법 중 널리 사용되며 기체분자를 활성화 시키는 데 적합한 방법이다.

본 연구에서는 대기압 상태에서 DBD 반응기를 사용하여 주요 온실가스인 메탄과 이산화탄소의 전환처리를 수행하였다. 플라즈마 반응기에 공급되는 전력, 메탄과 이산화탄소의 혼합비율, 온도 등의 다양한 공정변수에 따른 메탄과 이산화탄소의 전환 효율성을 측정하고 공정 조건의 변화를 분석하였다.

[†] 교신저자(e-mail: wglee@kangwon.ac.kr)

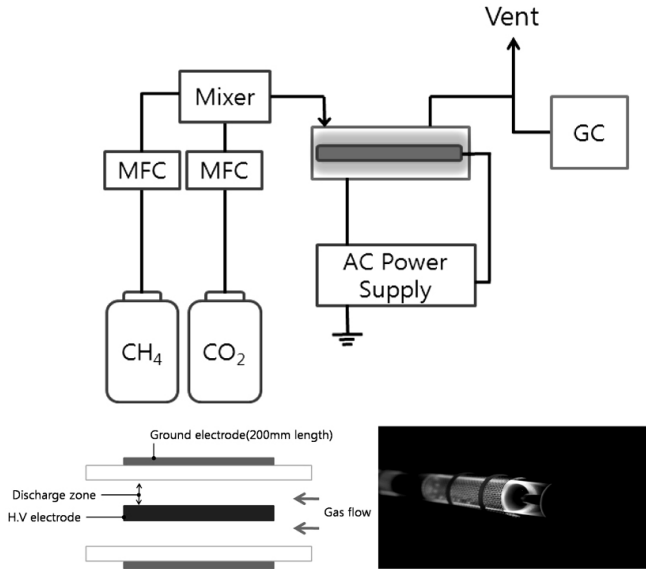


Figure 1. Schematic diagram of atmospheric pressure plasma reactor system.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용되는 대기압 플라즈마 반응 장치를 Figure 1에 나타내었다. DBD 반응기의 유전체로 외경 20 mm, 내경 17 mm, 길이 250 mm의 석영관(quartz tube)을 사용하였으며, 석영관 중심에 스테인리스스틸의 고전압 전극이 위치하며 1 mm의 간격을 두어 반응가스가 흐르도록 하였다. 석영관 외부에 스테인리스스틸 그물망 또는 황동필름을 감아 접지전극으로 사용하였다. 열에 강하고 전기절연성과 가공성이 좋은 테프론을 이용하여 유전체와 전극을 고정하였으며, 반응기 부품이 조립되는 부분에는 실리콘 오링을 사용하여 반응가스가 새는 것을 방지하였다.

반응공정에서 CH₄와 CO₂는 mass flow controller (MFC)로 제어되며, 혼합기를 통해 반응기로 주입된다. 플라즈마 반응기는 AC전원장치와 연결되어 있다. 본 실험에서 사용된 AC전원장치(Uion, P15kVAC)는 주파수 30 kHz, 최대전압 15 kV, 최대전력 2 kW이다. 공급전력은 전압과 전류를 사용한 계산으로 자동으로 패널에 표시된다. Figure 2에 인가전압과 공급전력과의 관계를 나타내었다 전압과 전력은 비례관계를 가지며 전압을 통하여 공급전력을 조절할 수 있음을 보여준다. 공정 조건으로 반응가스인 CH₄과 CO₂의 혼합가스를 사용하였으며, 공급전력은 100, 300, 600 W로 변화시키고, 방전 기체의 유량은 200 mL/min 주입하였으며, CH₄/CO₂ 혼합비율을 2/8, 5/5, 8/2로 변화를 주었다.

반응 후 가스분석은 gas chromatography (GC)를 사용하였다. GC (SHIMADZU GC-14A)는 thermal conductivity detector (TCD)를 검출기로 사용하였다. 분석조건은 SHINCARBON-ST Column (2 × 3 mm I.D)을 사용하여 오븐온도 40부터 200 °C까지 10 °C/min 온도를 상승하였다. Injector와 detector의 온도는 200 °C이며, 운반기체는 헬륨 50 mL/min을 사용하였다. CH₄와 CO₂의 전환율은 다음과 같이 정의하였다.

$$CH_4 \text{ 전환율}(\%) = \frac{\text{소모된 } CH_4 \text{ 몰수}}{\text{도입된 } CH_4 \text{ 몰수}} \times 100$$

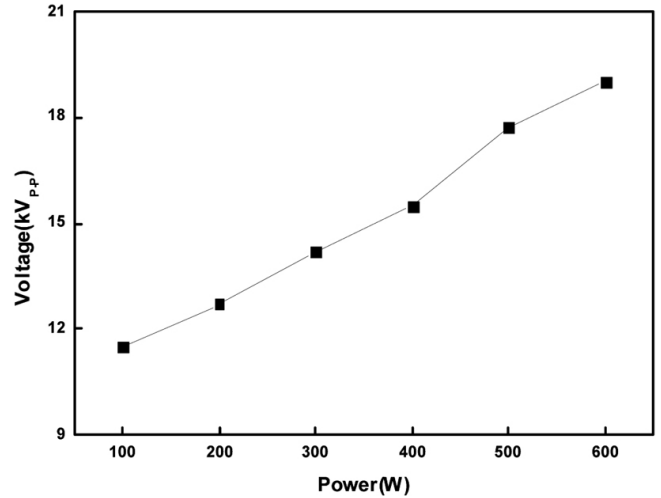
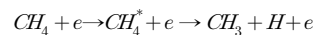
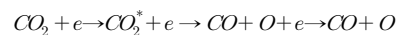
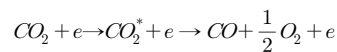


Figure 2. Relationship between applied voltage and delivered power in power supply.

$$CO_2 \text{ 전환율}(\%) = \frac{\text{소모된 } CO_2 \text{ 몰수}}{\text{도입된 } CO_2 \text{ 몰수}} \times 100$$

3. 결과 및 고찰

메탄과 이산화탄소는 매우 안정한 화합물로 쉽게 분해시키기 어렵다. 따라서 비교적 저온에서 반응성을 증대시키기 용이한 플라즈마 내에서의 처리가 주목을 받고 있다. 특히 DBD와 같은 비평형 플라즈마 내에서의 메탄과 이산화탄소의 분해 메커니즘 중 자유 라디칼 공정과 연관된 메커니즘이 많은 연구자들로부터 호응을 얻고 있다. 플라즈마 내에서 메탄과 이산화탄소의 결합을 끊을 수 있는 1~10 eV의 에너지를 갖는 전자의 발생이 핵심으로 메탄과 이산화탄소의 분해 메커니즘은 다음과 같다[2,3].



CO₂^{*}와 CH₄^{*}는 이산화탄소와 메탄의 여기상태를 나타낸다. 이와 같은 분해반응을 바탕으로 플라즈마 내에서 다양한 반응이 일어나게 되며 반응도 및 syngas에 대한 선택도를 높이기 위한 공정조건의 조절이 요구된다.

석영관 플라즈마 반응기에서 투입 전력에 따른 플라즈마 반응기 내의 온도가 반응 시간에 따라 변화하는 것을 알 수 있다. 이것은 공급된 전력이 플라즈마 방전과 반응기체의 전환반응에 따른 에너지 소비 이외에도 반응기를 가열시키는 에너지원으로 사용됨을 의미한다. 플라즈마 반응기에 대한 전력 공급을 100 W로 고정시킨 후에 반응 시간에 따른 반응기의 온도 변화를 측정하였다. Figure 3은 공정시간을 60 min까지 진행하였을 때 나타나는 반응기의 온도를 측정한 결과이다. 공정 초기의 상온에서 60 min이 경과 한 후에 120 °C로 반응기의 온도가 상승하였다. 경향성을 보아 그 이상의 공정시간 경과 후에도 열손실 등을 감안하면 120 °C 근처에서 고정될 것으로 판단된다. 이러한 반응기의 온도상승은 플라즈마 방전조건의 변화를 가져오고,

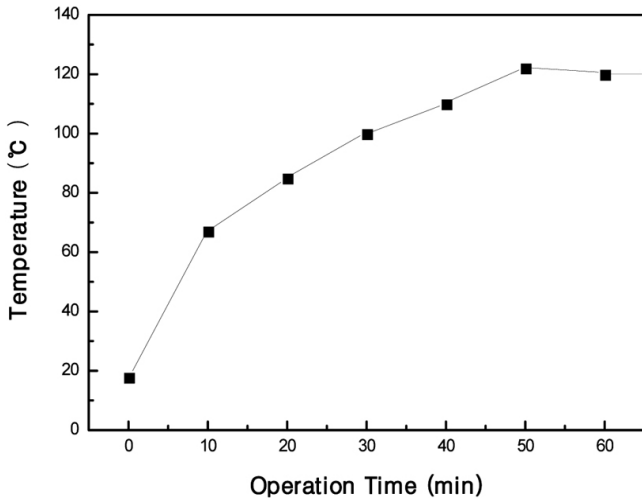


Figure 3. Temperature change of plasma reactor wall according to operation time at delivered power of 100 W.

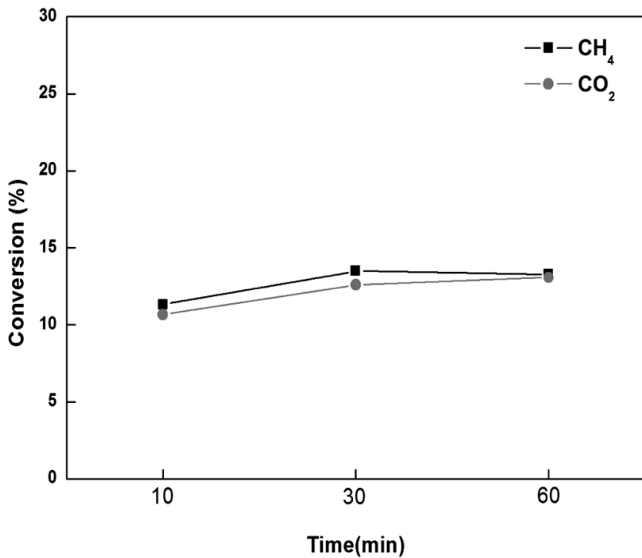


Figure 4. Effect of reaction time on conversion of CH₄ and CO₂ (delivered power of 100 W, total flow rate of 200 mL/min, CH₄/CO₂ ratio in feed = 1 : 1).

유전율의 저하 즉 전기전도성이 높아져 절연과괴의 가능성을 높여 주게 된다[3].

Figure 4는 10, 30, 60 min 간격으로 CH₄와 CO₂의 전환율을 분석하였다. 반응 조건은 100 W의 공급전력과 CH₄/CO₂의 비가 1 : 1인 반응가스의 전체유량이 200 mL/min이다. 이 때 10 min이 경과한 후에 CH₄의 전환율이 11.7%이며 반응기 온도가 67 °C이며, 60 min이 경과했을 때는 반응기 온도가 120 °C 정도로 전환율이 13.8%였다. 전체적으로 같은 온도에서 CH₄의 전환율이 CO₂의 전환율보다 약간 크며 공정처리시간 증가에 따라 약간씩 증가하는 것을 확인할 수 있으며, 이는 반응기 온도의 상승이 어느 정도 영향을 미친 것으로 판단된다. 반응온도는 일반적인 화학반응에서 가장 중요한 변수 중에 하나이다. 메탄과 이산화탄소의 플라즈마 전환반응에서 573 K 이하의 온도범위에서는 반응물의 전환율과 생성물의 선택률이 크게 영향을 받지 않는 것으로 알려졌다[7]. 본 연구에서와 같은 120 °C 이하의 상대적인 저온

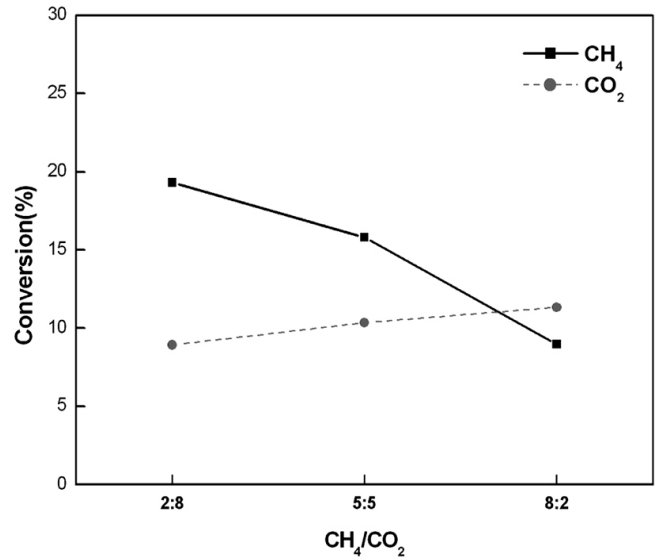


Figure 5. Effect of CH₄/CO₂ mixing ratio in feed gas on conversion of CH₄ and CO₂ (delivered power of 600 W, total flow rate of 200 mL/min).

범위에서의 반응기 온도 상승은 플라즈마 상태에서 반응성에 영향을 크게 주지 않아 전환율 향상에 크게 기여하지 않는다는 것을 알 수 있었다.

메탄과 이산화탄소의 혼합비율에 따른 전환율을 Figure 5에 나타내었다. CH₄/CO₂는 각각 2/8, 5/5, 8/2의 비율로 혼합되고 가스의 총 유량은 200 mL/min 그리고 공급전력은 600 W로 고정되었다. DBD 반응기에서의 탄화수소 반응물의 분포는 CH₄/CO₂ 비와 밀접한 연관성이 있다[8]. 특히 DBD 반응기에서의 CO₂를 함께 주입하는 반응조건에서 메탄의 전환율이 향상된다는 보고가 있다[9]. 본 연구에서는 CH₄/CO₂ 비의 증가에 따라 CO₂의 전환율이 상승하나 CH₄의 경우 혼합비율이 증가하면서 전환율이 감소되는 경향을 보였다. 특히 8 : 2의 경우에 CO₂의 전환율이 CH₄의 전환율보다 커지게 되는 것을 보여 준다. 혼합가스에서의 메탄의 함유량은 생성되는 탄화수소 생성물을 결정하는 중요한 공정 인자가 되며 CO₂가 낮은 경우에는 C2 탄화수소의 생성을 이끌게 된다[10]. 혼합가스에서 CO₂의 양이 많을수록 CO 선택성과 생성물에서 더 많은 산화성분이 생기는 반면에 높은 탄화수소 생성물의 생성을 억제하게 된다. 합성가스의 조성비로 H₂/CO는 혼합기체의 CH₄/CO₂ 비를 통하여 조절할 수 있다[11].

Figure 6에서는 실린더형 플라즈마 반응기를 총 3개까지 연결하여 각각의 반응기를 통과하는 기체들의 성분 분석을 통하여 반응기 단수에 따른 전환율을 나타내었다. 플라즈마 반응기에서 플라즈마가 발생되는 길이는 20 cm이며 3단으로 하면 총 60 cm 길이의 플라즈마 반응기가 만들어진다. 공정 조건으로 혼합가스의 CH₄/CO₂ 비가 1 : 1, 유량은 200 mL/min, 공급전력은 600 W였다. 플라즈마 반응기 단수가 추가될수록 전환율은 약간 증가하나 그 증가폭은 크지 않음을 알 수 있다. 일반적으로 같은 공정조건에서 반응가스가 반응기에 체류하는 시간이 길어짐에 따라 전환율이 증가하나[12,13], 본 실험에서 1단, 2단 그리고 3단 반응기의 경우에 공급전력이 단수에 상관없이 같은 수준의 전력이 공급되어 실질적으로 3단의 경우 각 단에 공급되어지는 전력은 1단에 비하여 1/3 정도였다. Figure 6에서와 같이 단수의 증가에 따라 전환율이 다소 증가하는 현상은 반응기 내에 반응가스의 체류시간이 증가하는 실질적인 공급전력의 감소에 비하여 상대적으로

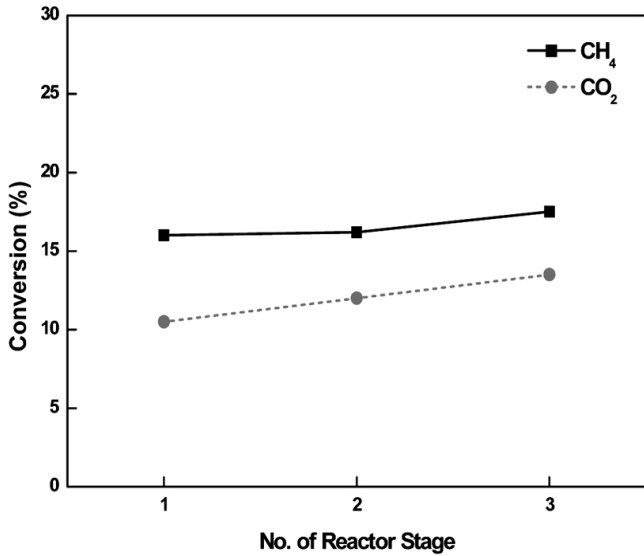


Figure 6. Effect of number of reactor (X-axis) on conversion of CH₄ and CO₂ (delivered power of 600 W, total flow rate of 200 mL/min, CH₄/CO₂ ratio in feed = 1 : 1).

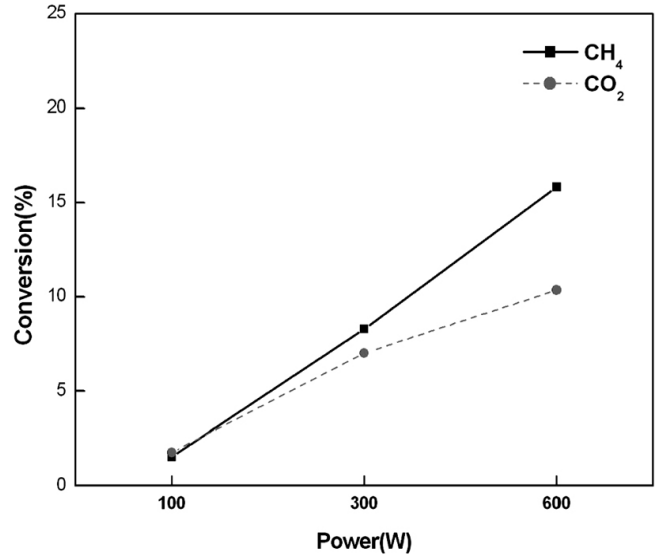


Figure 7. Effect of delivered power on conversion of CH₄ and CO₂ (total flow rate of 200 mL/min, CH₄/CO₂ ratio in feed = 1 : 1).

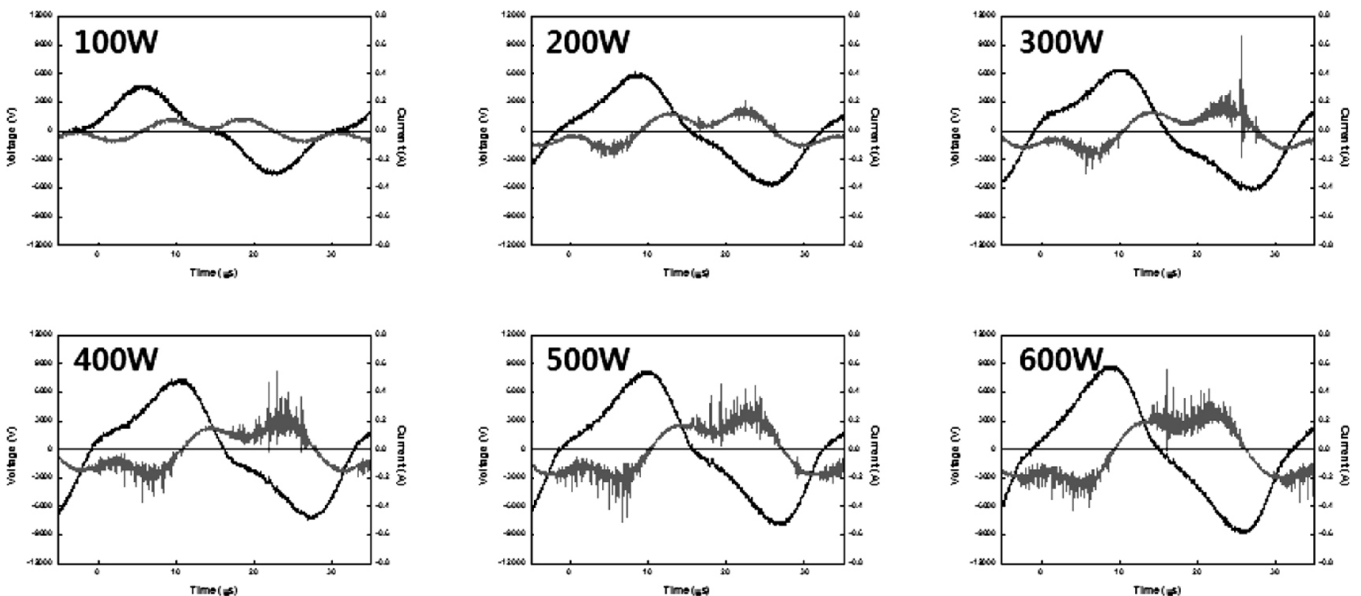


Figure 8. Measured waveforms of applied voltage and induced current according to the variation of delivered power from 100 W to 600 W. Plasma parameters ; frequency : 30 kHz, total flow rate : 200 mL/min, CH₄/CO₂ ratio in feed = 1 : 1.

전환율을 높이는 효과가 있음을 보여준다. 한편 같은 반응기 내에서 체류시간의 증가 효과를 보이는 반응가스의 유량감소는 높은 H₂/CO 비를 갖는 합성가스의 생성에 유리하나, H₂/CO 비에 미치는 전체 혼합기체의 유량은 크지 않다는 보고가 있다[11].

플라즈마 반응기의 인가전력에 따른 전환율은 Figure 7에 나타내었다. 공급전력은 100, 300, 600 W이며 혼합가스 CH₄/CO₂ 비는 1 : 1, 혼합가스의 유량은 200 mL/min으로 유지하였다. 공급전력이 커질수록 혼합가스의 전환율이 증가하는데, CH₄의 전환율은 100 W에서 1.9%, 300 W에서 8.5% 그리고 600 W에서 15.9%를 나타내어 공급전력이 전환율에 미치는 영향이 다른 공정변수에 비하여 가장 크다고 판단된다.

Figure 8은 공급전력의 증가에 따른 반응기 방전패턴으로 오실로스코프(Tektronix TDS2012B)를 이용하여 플라즈마 발생 시의 인가전압과 유도전류를 나타내었다. 인가전압의 증가에 따라 스트리머 방전의 크기와 영역이 커지는 것을 보여 높은 공급전력에서의 반응특성이 향상됨을 예측할 수 있게 한다. 측정되어진 인가전압과 유도전류의 형태는 전형적인 DBD 플라즈마의 파형을 나타내고 있다. 유도전류는 방전전류가 변위전류에 합해진 형태로 본 연구에서 사용된 석영관형 대기압 플라즈마 장치와 같은 DBD 형태에서는 일반적으로 인가전압과 유도전류와의 위상차를 90° 나타내며, 주파수보다 짧은 영역을 가지며 인가전압의 주기에서 상승기와 하강기에 나타난다[14]. 반응의 에너지 효율은 혼합기체의 유량을 증가시키면 플라즈마 반응기에서

의 에너지 효율이 증가한다는 보고가 있었다[15]. 그러므로 적당한 CH₄/CO₂ 비와 상대적으로 낮은 공급전력과 상대적으로 큰 혼합기체의 유량이 보다 높은 에너지 효율을 갖게 하는 공정 최적화에 대한 연구가 향후 필요할 것으로 사료된다.

4. 결 론

메탄과 이산화탄소의 전환처리를 위한 석영관을 이용한 유전체 격벽 방전(dielectric barrier discharge) 방식의 대기압 플라즈마 반응기를 설계하고 제작하였다. 플라즈마 반응기의 물리적 전기적 특성을 평가하였으며, 다양한 공정조건에서 전환특성을 분석하였다. 플라즈마 방전시 반응기의 온도는 공정시간에 따라 상승한 후에 일정온도에서 포화되는 특성을 보였다. 반응기 온도가 상승하면 유전체의 유전율 저하와 전기전도성의 증가로 유전체 파괴 현상이 증가하여 플라즈마 반응기의 내구성에 큰 영향을 주나, 인가전력의 증가가 강한 스트리머 발생을 촉진 시켜 기체의 전환반응에 효과를 증가시킨다. 따라서 플라즈마 반응기에 투입되는 인가전력이 증가할수록 메탄과 이산화탄소의 전환률이 증가하나 상대적으로 낮은 반응기 온도 상승은 전환율 증가에 큰 영향을 주지 않는다. CH₄/CO₂의 비가 커질수록 CH₄의 전환률은 감소하나 CO₂는 증가하였다. 전체적으로 CH₄의 전환율이 공정변수에 상관없이 CO₂의 전환율보다 큰 경향성을 나타내었다.

감 사

이 논문은 교육과학기술부의 재원으로 시행하는 한국과학재단의 연구지원프로그램으로 지원받았습니다(2011-0004760).

참 고 문 헌

1. M. Hokazono and H. Fujimoto, *J. Appl. Phys.*, **62**, 1585 (1987).
2. Y. P. Zhang, Y. Li, Y. Wang, C. J. Liu, and B. Eliasson, *Fuel Process Technol.*, **83**, 101 (2003).
3. M. W. Li, G. H. Xu, Y. L. Tian, L. Chen, and H. F. Fu, *J. Phys. Chem. A*, **108**, 1687 (2004).
4. S. L. Yao, M. Okumoto, A. Nakayama, and E. Suzuki, *Energy Fuels*, **15**, 1295 (2001).
5. U. Roland, F. Holzer, and F.-D. Kopinke, *Appl. Catal. B*, **58**, 217 (2005).
6. T. Jiang, Y. Li, C. Liu, G. Xu, B. Eliasson, and B. Xue, *Catal. Today*, **72**, 229 (2002).
7. M. Heintze and B. Pietruszka, *Catal. Today*, **89**, 21 (2004).
8. B. Eliasson, C. J. Liu, and U. Kogelschatz, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 1221 (2000).
9. K. Zhang, U. Kogelschatz, and B. Eliasson, *Energy Fuels*, **15**, 395 (2001).
10. C. J. Liu, R. Mallinson, and L. Lobbin, *Appl. Catal. A*, **178**, 17 (1999).
11. K. Zhang, B. Eliasson, and U. Kogelschatz, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 1462 (2002).
12. J. Y. Jeong, S. E. Babayan, J. Park, G. S. Selwyn, and R. F. Hicks, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **26**, 1685 (1998).
13. W. S. Kang, J. M. Park, Y. Kim, and S. H. Hong, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **31**, 504 (2003).
14. H. W. Lee, S. H. Nam, A.-A. H. Mohamed, G. C. Kim, and J. K. Lee, *Plasma Process. Polym.*, **7**, 274 (2010).
15. H. K. Song, H. Lee, J. W. Choi, and B. K. Na, *Plasma Chem. Plasma Process.*, **24**, 57 (2004).