

## 플라즈마 이용 메탄 분해 특성

김관태\* · 송영훈\*\* · 이대훈\* · 차민석\* · 류정인\*\*

### Characteristics of CH<sub>4</sub> Decomposition by Plasma

Kwan-Tae Kim\*, Young-Hoon Song\*\*, Dae Hoon Lee\*, Min Suk Cha\* and Jeong-In Ryu\*\*

#### ABSTRACT

Various types of plasma source applied in CH<sub>4</sub> decomposition process are compared. DBD by pulse and AC power, spark by pulse and AC power, rotating arc and hollow cathode plasma are chosen to be compared. The results show that CH<sub>4</sub> conversion per given unit power is relatively high in hollow cathode plasma and rotating arc that induces rather high temperature condition and that is why both thermal dehydration and plasma induced decomposition contribute for the overall process. In case of DBD wherein high temperature electron and low temperature gas molecule coexist, the process shows low conversion rate, for in rather low temperature condition the contribution of thermal dehydration is lowered. Selectivity of C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> is shown to be a good parameter of the relative contribution of plasma chemistry in the overall process. From the results we concluded that required condition of plasma source for a cost effective and high yield CH<sub>4</sub> decomposition is to have characteristics of both thermal plasma and non thermal plasma in which temperature is high above a certain threshold state for thermal dehydration and electron induced collision is maximized in the same breath.

**Key Words** : Plasma, CH<sub>4</sub> Decomposition, Plasma source

#### 기 호 설 명

C <sub>in</sub>	Initial concentration	P	Power
T	Temperature	TF <sub>in</sub>	Total inlet flow rate

#### 1. 서 론

엔진 또는 중소규모의 연소기에서 연소를 제어하기 위한 방법 가운데 하나로 수소 또는 합성가스를 이용하는 기술의 실용성이 최근 입증되면서 플라즈마를 이용한 탄화수소 연료의 개질기술의 중요성이 부각되고 있다[1-5]. 전통적으로 탄화

수소 연료의 개질 및 가스화기술은 연소 또는 촉매기술을 바탕으로 발전해왔으나, 이들 기술은 대규모 산업설비기술로서 개발되어온 기술이기 때문에 중소규모의 연소기기의 연소제어를 위해 요구되는 특성을 갖추고 있지 못한 단점이 있다. 예를 들어 플라즈마 개질기는 1) 빠른 기동시간(start-up time) 및 연소기 부하변동에 대해 빠른 응답성, 2) 단순하고 소형화된 반응기 구조, 3) 반응 과정에서 발생된 C의 부착문제에 덜 민감한 성능을 갖추고 있는 반면, 기존의 연소 또는 촉매 개질기는 이상과 같은 특성이 결여되어 있다. 따라서 플라즈마를 이용한 개질 기술은 중

\* 한국기계연구원

\*\* 충남대학교 기계공학과

† 연락처, yhsong@kimm.re.kr

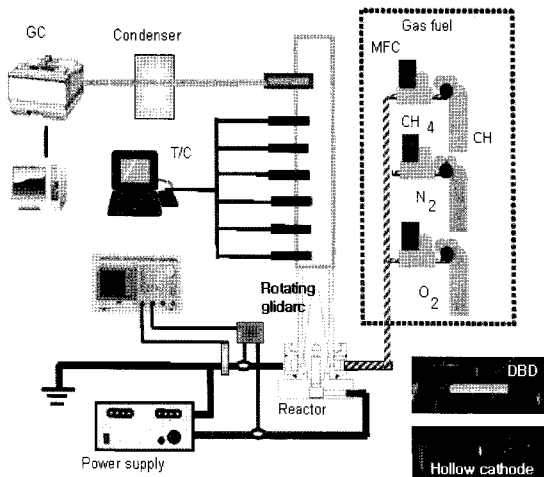


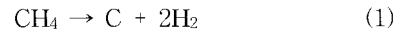
Fig.1 Schematics of test apparatus with rotating arc generator

소규모의 연소기와 연계된 기술로서 높은 잠재력을 갖고 있다고 할 수 있다.

높은 기술적인 잠재력에도 불구하고 플라즈마를 이용한 개질기술의 가장 큰 단점으로는 값비싼 전기에너지를 통해 공정이 운전되기 때문에 기존의 상용화된 촉매공정에 비해 운전비용이 2 - 3 배 높다는 점을 들 수 있다[6]. 따라서 현재 관련 기술개발에 있어 중요한 관심사 가운데 하나는 보다 적은 전력투입으로 보다 많은 수소 또는 합성가스를 발생시킬 수 있는 기술개발에 있다. 플라즈마 개질기의 운전비용을 줄일 수 있는 기술은 여러 방안이 있을 수 있으나, 무엇보다도 개질공정에 효과적인 플라즈마 발생기술을 찾는 데에서 출발하고 있음이 분명하다. 이에 따라 지금까지 여러 연구자들은 DBD[7], 스파크[8], 마이크로웨이브[9], 아크, Gliding arc[10,11] 등을 사용하여 플라즈마 발생기술의 종류에 따라 개질공정에 소요되는 전기 에너지가 크게 감소될 수 있음을 발표한 바 있다. 그러나 앞서 수행된 이들 여러 연구에서는 부분산화 (Partial Oxidation) 반응, 수증기 개질 (steam reforming), 산소가 투입된 수증기 개질(steam reforming with oxygen) 등 여러 종류의 반응을 각 연구자마다 다르게 사용했기 때문에 소요된 전기 에너지의 감소가 개질공정에서 비롯되었는지 아니면 플라즈마 발생기술에 기인한 것인지 구분하기 어려운 문제점이 공통적으로 지적될 수 있다.

본 연구에서는 이상과 같은 문제점을 해결하기 위해 DBD, 스파크, rotating arc, hollow cathode 플라즈마 등 다양한 종류의 플라즈마 발생기술을 활용하여 다음과 같은 메탄의 직접분해 반응을 일으키고, 이를 통해 어떠한 종류의 플라즈마 발

생기술이 메탄의 분해반응에 효과적인지를 규명하고자 하였다.



본 연구에서 일반적으로 합성가스를 얻기 위해 자주 활용되는 수증기 개질 또는 부분산화반응이 아니라 메탄의 직접분해 반응을 선정하여 실험을 수행한 이유는 1) 반응경로가 간단하기 때문에 반응에 대한 분석이 비교적 용이하고, 2) 메탄의 분해반응은 개질반응의 종류에 관계없이 공통적으로 가장 먼저 나타나 전체 개질반응에 영향을 주는 중요한 반응이기 때문이었다. 본 연구에서는 플라즈마의 특성 즉, 전자온도 및 농도, 가스 온도 등이 비교적 잘 알려진 플라즈마 발생기술을 이용하여 메탄분해 실험을 수행하였으며 [12-16], 이로 인해 별도로 플라즈마에 대한 진단 (diagnostics) 실험을 하지 않고서도 플라즈마 특성에 따른 메탄 분해의 특성을 규명할 수 있도록 하였다.

## 2. 실험 방법

Figure 1은 본 실험이 수행된 실험장치의 개략도이다. 본 실험장치는 크게 나누어 플라즈마 반응기, 전원장치, 가스 공급부 그리고 전력 및 가스계측기로 구성되어 있다. 본 실험에서 사용된 플라즈마 반응기로는 DBD, spark, hollow cathode 플라즈마 및 rotating arc 반응기가 사용되었고, 각 반응기에 사용된 전원장치 및 투입전력, 가스조성 및 유량은 Table 1과 같다. 본 실험에서 사용된 AC 전원장치는 주파수가 10 kHz 이고, 전압은 rms 값을 기준으로 3 - 5 kV 였다. 한편, 펄스 전원장치는 주파수가 1 kHz, 전압은 1 kV 내외에서 운전 하였으며, 펄스 폭은 100 nsec 이내였다. rotating arc 및 hollow cathode 플라즈마 반응기에 투입된 가스유량이 DBD 또는 스파크 반응기보다 큰 이유는 이들 반응기의 운전을 위해서는 나중에 설명되어 있듯이 많은 양의 가스를 이용하여 초기에 아크로 비롯되어 발생된 플라즈마의 가스온도를 낮추기 위해서였다. 반응기에 공급된 가스는 질소 95 % 및 메탄 5 %로 설정되었는데, 메탄의 농도가 높을 경우 일부 반응기에서는 분해반응의 결과로 생성된 C가 반응기에 부착되어 안정된 운전이 어렵기 때문에 메탄의 농도를 낮추었다. 반응기 후단에서 생성물은 필터를 통과한 후 GC (HP 6890)를 이용해 성분 분석을 수행하였으며, 본 실험에서 분석된 탄화수소는 C3까지 측정하였다. 본 연구에서 사용된 플라즈마 발생기술의 종류는 1) 펄스 및 AC 전원으로 발생된 DBD 방전,

Table 1. Operating conditions of the plasma reactor

type of plasma	TF <sub>in</sub> (lpm)	C <sub>in</sub> CH <sub>4</sub> (%)	P(W)	SED (kJ/l)
AC DBD	0.5	5	380	48
Pulsed DBD	0.5	5	78	9.36
AC Spark	0.5	5	60	7.2
Pulsed Spark	0.5	5	112	13.44
Rotating Arc	10	5	430	2.58
Hollow cathode	5	5	100	1.2

2) 펄스 및 AC 스파크, 3) rotating arc, 4) hollow cathode 플라즈마였으며, 이들 플라즈마 발생기술에 대한 자료는 다른 문헌에 상세히 소개되어 있기 때문에 [12-16], 본 논문에서는 이들 플라즈마의 발생방법 및 대표적인 특징에 대해서만 간략히 언급하기로 한다. DBD 방전은 일반적으로 고전압 교류전원을 사용하여 Fig. 2 (a)와 같이 금속의 전극 사이에 전기적인 유전체(quartz, 알루미늄, 석영 등)를 가로 놓은 구조를 통해 발생된다. 여기서 유전체는 1) 공급 받은 교류전력을 충전 및 방전을 반복하고, 2) 과도한 전류가 흐르는 것을 방지하여 아크로의 이행을 억제하는 역할을 수행한다. 한편, 통상 DBD 방전을 위해서는 산업용 오존 발생기와 같이 AC전력을 사용하나, 본 연구에서는 DC 펄스전력을 동일한 반응기에 공급하여 일반적인 DBD 방전보다 전자의 에너지가 높은 플라즈마를 발생시켜 메탄의 분해특성을 비교하였다. 여기서 펄스전력을 활용할 경우 전자의 에너지가 높아지는 이유는 펄스전력의 경우 교류전력보다 높은 전기장을 유도하기 때문에 전자가 더 가속될 수 있기 때문으로 설명되고 있다. DBD 반응기에서 발생된 플라즈마는 Fig. 2 (b)의 예와 같이 미세한 방전(micro discharge)이 반응기 내부의 여러 지점에 분포된 현상을 하게 된다. 미세방전이 갖는 전류밀도는 낮으며 전자의 수밀도(number density)도  $10^{12}$ - $10^{14}/\text{cm}^3$  정도로 아크에 비해 최소 10 배가량 작다. 대부분의 DBD 방전은 평균적인 전자의 온도는 50,000 - 100,000 K에 이를 만큼 높은 반면, 가스온도는 500 K 미만인 것

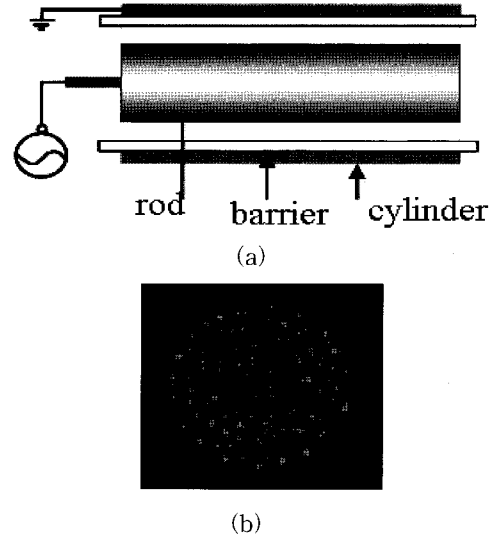


Fig. 2 (a) Schematic of DBD reactor, (b) Micro-discharge generated at plate type dielectric barrier

로 알려져 있다[12-15]. 여기서 전자온도 10,000 K는 약 1 eV의 전자 에너지에 해당하며, 100,000 K의 전자온도는 약 10 eV의 전자에너지에 해당하고 있다. 또한 평균적인 전자온도가 100,000 K 즉, 10 eV인 경우 전자의 에너지는 폭 넓게 분포하고 있기 때문에 실제로는 10 eV 이상의 에너지를 갖는 전자들도 상당 수 존재하기 때문에 이들 높은 에너지를 갖는 전자들이 메탄의 분해반응에 상당히 기여하는 것으로 볼 수 있다.

Figure 3은 스파크 반응기 및 반응기 내에서 발생된 스파크 사진으로, 스파크를 일으키기 위해 반응기 양쪽에는 텅스텐 재질의 뾰족한 형상으로 된 한 쌍의 전극을 제작하고 각 전극에 고전압 및 접지선을 연결하였다. 본 실험에서 사용된 전원장치는 앞서 소개된 펄스 코로나 및 AC DBD 방전을 발생하기 위해 사용되었던 펄스전원 및 고전압 AC전원이었다. 따라서 본 실험에서 사용된 AC 및 펄스 스파크는 AC DBD 및 펄스 코로나에서 사용된 전원장치와 동일하지만, 스파크 방전은 앞서의 코로나 및 DBD에 비해 공간적으로 좁은 곳에서 플라즈마가 발생되고 있다. 이와 같이 전극의 구조에서 차이가 남에 따라 스파크의 경우 코로나 및 DBD에 비해 플라즈마의 밀도가 상대적으로 높으며, 이 경우 가스온도 또한 DBD 보다 500 K 가량 높은 1,000 K인 것으로 알려져 있다[8, 14]. AC 스파크와 펄스 스파크의 차이점에 대해서는 잘 알려져 있지 않으나, DBD의 경우와 마찬가지로 펄스 스파

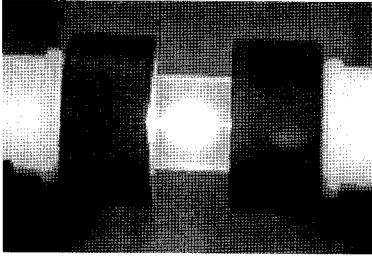


Fig. 3 Spark and reactor operated with AC power or pulsed power supplies

크의 경우 상대적으로 높은 에너지를 갖는 전자들의 수가 많은 반면, 펄스 스파크의 방전시간이 AC 스파크보다는 짧기 때문에 가스온도는 상대적으로 낮을 것으로 예상할 수 있다.

Figure 4는 rotating arc의 발생 모습으로, 반응기는 원통형 튜브 및 내부에 동심 축으로 자리 잡고 있는 전극으로 구성되어 있다. 반응기 내부의 형상은 Fig. 1에서 볼 수 있듯이 반응기 입구 부분에서는 접지된 튜브와 고전압 전극 간의 간격이 1 - 2 mm 이내로 작고 반응기 출구 부분에서는 전극 간의 간격이 12 mm 이상으로 증가되어 있다. 본 기술은 전극 사이를 통과하는 반응기체의 유속을 빠르게 할 경우 고온의 아크가 기체와 함께 마끄러지면서 회전 및 이동을 동시에 하기 때문에 고온으로 인한 전극의 손상이 적어지는 장점이 있어 '60년대부터 아크를 연구하는 연구자들이 활용해온 기술로 알려져 있다[10, 11]. rotating arc는 1) 전극 사이가 가까운 지점에서 아크가 처음으로 발생되며, 2) 아크는 반응기에 공급된 가스에 의해 전극 간의 거리가 먼 반응기 후단부로 밀려나면서 아크의 길이 및 부피가 증가되고, 3) 반응기의 최종 후단부에서 아크가 소멸되어 다시 전극 간의 거리가 짧은 곳에서 아크발생이 시작되는 과정을 반복하는 과정을 밟고 있다. 본 플라즈마 발생기술에서는 아크의 길이 및 부피가 증가되면서 아크와 주변 기체간의 대류 열 및 물질전달 (convective heat and mass transfer)에 의해 가스의 온도가 전자의 온도에 비해 낮아진 저온 플라즈마의 특성을 갖는 것으로 알려져 있다. 특히, 저온 플라즈마의 특성이 강한 반응기 후단부에서의 가스온도는 2,000 - 3,000 K 정도인 반면, 전자의 평균적인 온도는 약 10,000K에 이르는 것으로 알려져 있어, 통상 10,000 K 이상인 아크의 가스온도보다 상당히 낮다.

Figure 5는 hollow cathode 플라즈마가 발생된 모습으로, 플라즈마가 직경이 1mm인 hole 밖으로 밀려나오고 있음을 볼 수 있다. 본 발생기술에서는 반응기 내부에서 발생한 아크가 직경이 1mm인 채널을 통과하는 과정 및 플라즈마가 출

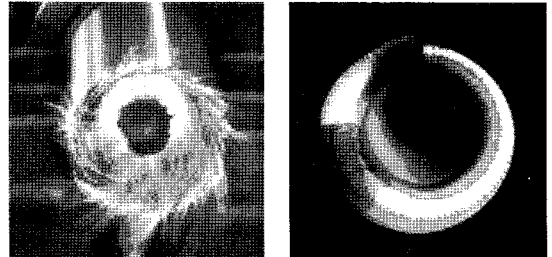


Fig. 4 (a) Rotating arc (long exposure), (b) 1/125 sec exposure

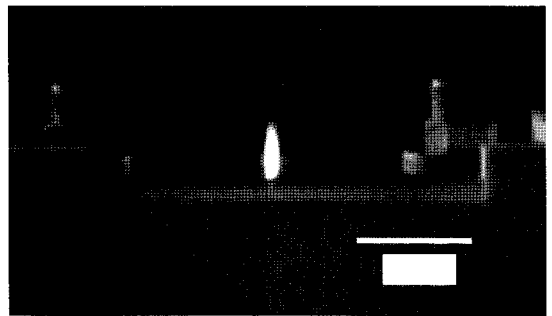


Fig. 5 Hollow cathode plasma generated by 1 mm dia. of channel

외부로 밀려나오는 과정을 거치면서 플라즈마의 가스온도가 낮은 저온 플라즈마로 변환되고 있다. 회전 글라이딩 아크의 경우 반응기 출구에서는 팽창된 아크 선(arc string)이 반응기 출구에 균일하게 분포할 수 없다는 단점이 있으나, hollow cathode 플라즈마의 경우 가스출구의 hole 크기가 작아 모든 반응가스가 플라즈마 공간과 직접적으로 접촉될 수 있다는 장점이 있다. 현재까지 알려진 바로 hollow cathode 플라즈마의 가스온도는 약 2,000 K인 것으로 알려져 있으나[16], 본 발생기술에 대해 특히, 대기압 조건에서의 구체적인 플라즈마 특성에 대한 자료는 많지 않다.

이상에서 언급된 플라즈마 발생기술에 대해 지금까지 알려진 특성을 요약해보면 table 2와 같다. Table 2에서 나타나 있듯이 실험에서 사용된 플라즈마 발생기술 가운데 DBD는 가장 높은 전자의 온도를 갖는 반면, 가스온도는 가장 낮은 특성을 갖고 있다[12, 13]. 스파크의 경우는 DBD와 같이 반응기 내의 여러 지점에서 미세방전이 발생되지 않고 전극 주위에서만 국부적으로 방전이 발생되기 때문에 플라즈마를 구성하고 있는 입자들 간의 잦은 충돌로 인해 DBD보다 높은 가스온도를 발생하는 것으로 알려져 있다[8, 14]. rotating arc 및 hollow cathode 플라즈마의 가스

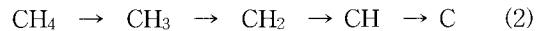
온도는 DBD 또는 스파크보다 높으나, 평균적인 전자온도는 최대 1/10 수준으로 낮은 것으로 알려져 있다[10]. 일반적으로 플라즈마를 분류할 때 높은 전자온도를 갖는 반면 낮은 가스온도를 갖는 플라즈마를 저온 플라즈마(non-thermal plasma 또는 cold plasma)라고 하며, 전자 및 가스온도가 비슷한 경우를 고온 플라즈마 (thermal plasma)로 부르고 있다. 본 실험에서 사용된 플라즈마는 모두 가스온도가 전자의 평균적인 온도보다 낮기 때문에 저온 플라즈마로 분류될 수 있으며, 본 실험에서 사용된 플라즈마를 저온 플라즈마의 특성이 강한 순서대로 나열해보면 DBD > 스파크 > hollow cathode 플라즈마 > rotating arc 라고 할 수 있다.

### 3. 실험 결과 및 토의

Table 3은 각 플라즈마 발생기술에 따른 메탄의 분해율, 투입에너지, 생성물의 농도를 제시한 자료이며, Fig. 6은 Table 3을 토대로 메탄의 분해율 및 단위 투입 에너지 당 메탄의 분해율을 제시하였다. 여기서 단위 투입 에너지(SED, Specific Energy Density, J/L)는 반응기에 공급된 전기에너지를 반응기에 공급된 가스유량으로 나눈 값으로 정의하였다. 따라서 본 Fig.은 어떠한 종류의 플라즈마 발생기술이 보다 적은 에너지로 메탄을 보다 많이 분해할 수 있는지를 나타내고 있다. Fig. 6에서 볼 수 있듯이 메탄 분해율의 절대적인 값은 AC 스파크가 가장 높았지만,

투입된 에너지를 고려할 경우 메탄의 분해율은 hollow cathode 및 rotating arc의 경우가 높게 나타났다. 따라서 이상의 실험결과를 통해 대표적인 대기압 저온 플라즈마인 DBD는 펄스 및 AC를 막론하고 메탄의 분해를 위해 지나치게 많은 전기 에너지를 소비하는 것으로 나타났으며, 이와는 반대로 저온 플라즈마의 특성이 상대적으로 약한 rotating arc 및 hollow cathode 플라즈마의 경우 에너지 측면에서 효과적인 분해반응을 유도하고 있음을 알 수 있었다. 본 실험결과는 어떠한 종류의 플라즈마 발생기술이 메탄을 분해하는데 유리한지를 제시하고는 있지만 어떠한 이유로 rotating 및 hollow cathode plasma가 메탄 분해에 효과적이었는지를 설명하고 있지는 못하고 있다. 따라서 플라즈마를 이용한 메탄 분해반응에 대해 추가적인 해석을 시도하였다.

메탄을 플라즈마로 분해하는 반응경로에는 크게 두 가지 경로가 있다. 하나는 고온의 열화학 반응(thermo-chemical reactions)에 의해 다음과 같은 탈수소화 반응을 거치는 경로를 들 수 있으며, 본 반응은 고온의 열분해 또는 연소반응에서도 흔히 나타날 수 있는 반응이다.



플라즈마에 의한 메탄 분해의 또 다른 반응경로는 플라즈마로 발생된 전자와 메탄분자 간의 직접적인 충돌에 의해 다음과 같이  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$ ,  $\text{C}$ 를 동시에 발생하는 반응경로 즉, 플라즈마 화학반응 (plasma chemistry)이며, 이를 위해서는

Table 2 Characteristics of plasma

	types of power	$T_{\text{gas}}$ [K]	$T_{\text{electron}}$ [K]	electron No. density [ $\text{cm}^{-3}$ ]
AC DBD	AC	> 500	50,000 - 100,000	$10^{12}$ - $10^{13}$
pulsed DBD	pulse	> 500	50,000 - 100,000	$10^{12}$ - $10^{13}$
AC spark	AC	~ 1,000	10,000 - 100,000	-
pulsed spark	pulse	~ 1,000	10,000 - 100,000	-
gliding arc	AC	3,000	> 10,000	$10^{14}$ - $10^{15}$
hollow cathode plasma	AC	2,000	> 10,000	-

Table 3 Produced gas compositions with different type of plasma generation

	AC DBD	Pulsed DBD	Pulsed Spark	AC Spark	Hollow cathode	Rotating arc
CH <sub>4</sub> conv. (%)	14.76	12.375	49.405	82.930	25.772	42.170
H <sub>2</sub> (%)	0.520	0.210	1.373	2.920	0.850	1.310
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (%)	0.106	0.065	0.026	0.000	0.014	0.002
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (%)	0.007	0.003	0.031	0.024	0.015	0.011
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (%)	0.018	0.009	0.002	0.000	0.000	0.000
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (%)	0.002	0.000	0.005	0.000	0.003	0.000
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (%)	0.008	0.003	0.459	0.860	0.270	0.420

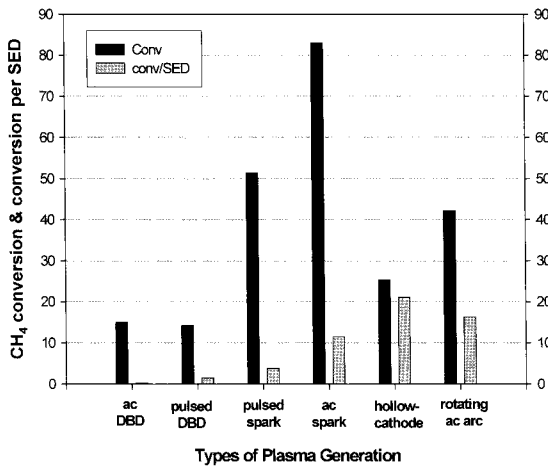
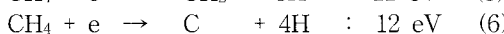
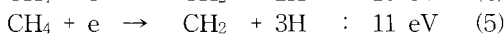
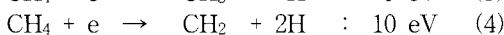


Fig. 6 CH<sub>4</sub> decomposition rates with different plasma generation techniques

9 - 12 eV에 이르는 높은 전자의 에너지가 필요하며 본 반응은 가스의 온도와는 무관하게 진행될 수 있다.



본 연구에 앞서 수행된 타 연구자들의 연구에 의하면 위의 두 가지 반응 경로는 플라즈마로 메탄을 분해할 경우 동시에 나타나게 되나, 플라즈마로 발생된 전자 및 가스온도에 따라 각각의 반응경로가 전체 반응에의 기여하는 정도가 달라

지면서 최종적으로 생성된 가스의 선택도가 크게 달라지는 것으로 알려져 있다[8, 17].

플라즈마에 의한 메탄분해 반응에서 플라즈마로 인해 발생된 가스온도가 극히 낮은 경우 즉, DBD의 경우 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>의 선택도가 높아지는 것으로 알려져 있으며[17], 이는 반응과정 중에 생성된 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>가 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>로 바뀌는 추가적인 탈수소화 반응이 낮은 온도로 인해 저하되기 때문으로 알려져 있다. 한편, 가스온도가 상대적으로 높은 경우 탈수소화 반응이 계속되어 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>의 선택도는 낮아지는 반면 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>의 선택도가 높아지는 것으로 알려져 있다. Fig. 7은 본 실험에서 사용된 플라즈마 발생기술에 따른 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 및 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>의 선택도를 제시한 그림이며, Fig. 7에 제시된 바와 같이 가스온도가 낮은 AC 및 펄스 DBD의 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>의 선택도는 여타의 플라즈마 발생기술에 비해 높으나 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>의 선택도는 낮게 나타나 있다. 따라서 메탄의 분해 실험을 통해 얻은 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 및 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>의 선택도는 DBD로 인해 발생된 가스온도가 상당히 낮았음을 입증하는 자료라고 할 수 있다. 그리고 보다 중요한 사항은 플라즈마로 발생된 가스온도가 낮아 탈수소화 반응의 기여도가 낮은 경우 메탄의 전환율이 현저히 저하됨을 알 수 있었기 때문에 메탄 분해반응에서 가스온도가 높은 플라즈마가 유리함을 알 수 있었다. 여기서 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 및 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>의 선택도는 각각 다음과 같이 정의하였다.

$$\text{C}_2\text{H}_6 \text{ selectivity} = 2 \frac{\text{Generated C}_2\text{H}_6 (\%)}{\text{Converted CH}_4 (\%)} \quad (7)$$

$$\text{C}_2\text{H}_2 \text{ selectivity} = 2 \frac{\text{Generated C}_2\text{H}_2 (\%)}{\text{Converted CH}_4 (\%)} \quad (8)$$

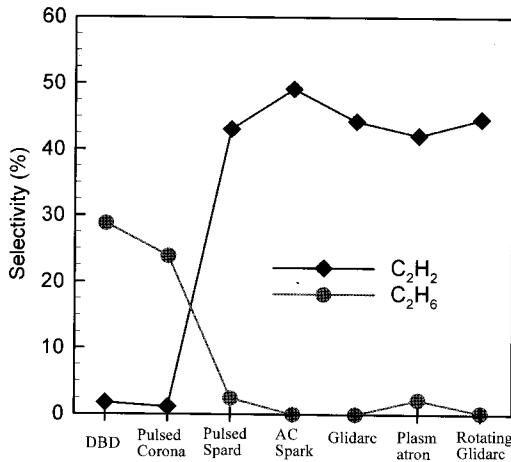


Fig. 7 Comparison of C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> selectivity for various plasma sources

Figure 7은 가스온도가 높은 플라즈마가 메탄의 전환공정에 효과적인 것으로 나타나 있으나, 이는 매우 조심스럽게 해석할 필요가 있다. 즉, 극단적인 예로 10,000 K 이상의 가스온도를 갖는 아크인 경우 높은 메탄의 전환율을 얻을 수 있으나, 이 경우 처리 대상이 되는 가스의 엔탈피가 필요 이상으로 높아 투입에너지 당 메탄의 전환율은 오히려 저하될 수 있는 것으로 알려져 있다[10]. 한편, Kado 등은 스파크와 같이 가스온도가 1,000 K 내외가 되어 활발한 탈수소화반응이 진행될 수 있는 경우 에너지가 높은 전자에 의해 메탄분자가 직접 C, CH, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>로 분해(dissociation)되는 플라즈마 chemistry 반응경로의 기여도가 높음을 CH<sub>4</sub>의 수소 동위원소분자인 CD<sub>4</sub>의 분해실험을 통해 입증한 바 있다[8]. 이는 Fridman 등이 가스온도가 2,000 - 3,000 K인 gliding arc을 이용하여 에너지 측면에서 효과적인 메탄전환을 수행한 실험결과를 잘 설명하는 연구결과로 볼 수 있다[10]. 플라즈마 chemistry 반응경로의 기여도가 큰 플라즈마 발생기술을 이용하여 메탄을 분해한 Kado 및 Fridman 등의 실험에서는 공통적으로 80 % 이상의 높은 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>의 선택도를 얻고 있으며, 따라서 단위 투입에너지 당 높은 메탄의 전환율을 보인 플라즈마는 높은 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>의 선택도를 나타낼 것으로 기대할 수 있다. 플라즈마 발생기술에 따른 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>의 선택도를 살펴보기 위해 투입에너지 당 H<sub>2</sub> 및 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>의 선택도를 Fig. 8에 제시하였다. 그림에서 볼 수 있듯이 단위 투입에너지 당 높은 메탄의 전환율을 보인 HCP(Hollow Cathode Plasma) 및 rotating arc의 경우 단위 투입 에너지 당 H<sub>2</sub> 선택도(H<sub>2</sub> selectivity/SED)에 비해 상대적으로 높은 단위 투입에너지 당 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>의 선택도(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>

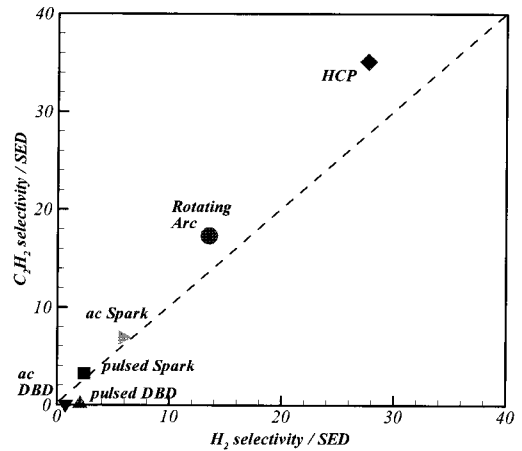


Fig. 8 Relative dominance of H<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> selectivity

selectivity/SED)를 갖고 있음을 볼 수 있었다. 여기서 H<sub>2</sub>의 선택도는 다음과 같이 정의하였다.

$$H_2 \text{ selectivity} = 0.5 \frac{\text{Generated } H_2 (\%)}{\text{Converted } CH_4 (\%)} \quad (9)$$

#### 4. 결론

운전전력의 투입이 적으면서도 높은 수소 또는 합성가스 발생량을 얻을 수 있는 플라즈마 개질기술을 개발하기 위한 기초연구로서 DBD, 스파크, rotating arc 등 서로 특성이 다른 다양한 플라즈마 발생기술을 이용하여 메탄의 직접분해실험을 수행하였다. 본 연구에서 사용된 플라즈마는 전자의 온도 및 농도, 가스온도가 비교적 잘 알려진 플라즈마였으며, 이에 따라 메탄의 분해반응을 플라즈마의 특성에 따라 분석하기가 용이하였다. 실험 및 분석결과에 의하면 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 단위 에너지 투입 당 메탄의 전환율은 가스온도가 비교적 고온인 hollow cathode 플라즈마 및 rotating arc가 높았으며, 이는 이들 플라즈마에 의해 탈수소화 반응 및 높은 에너지를 갖는 전자의 직접적인 메탄의 분해반응 즉, 플라즈마 chemistry 반응에 의한 것임을 알 수 있었다.

2) 전자의 온도는 높으나 가스온도가 낮은 DBD의 경우 지나치게 탈수소화 반응이 억제되기 때문에 높은 에너지를 투입하더라도 메탄의 전환율을 극히 낮았다.

3) 메탄분해에 효과적인 플라즈마는  $C_2H_2$ 의 선택도가 비교적 높았으며, 이는 플라즈마 chemistry 반응에 기인하는 것으로 설명될 수 있었다. 특히, 단순한  $C_2H_2$ 의 선택도에 따른 비교보다는 단위 투입 에너지 당  $C_2H_2$ 의 선택도를 비교해보면 메탄의 분해에 효과적인 플라즈마일수록 그와 같은 경향이 더욱 두드러지게 나타났다.

4) 에너지 투입이 적고 높은 메탄의 분해를 위해서는 일정한 가스온도 이상을 발생하며, 이와 동시에 저온 플라즈마의 특성이 강한 플라즈마 발생기술이 유리함을 알 수 있었다.

## 후 기

본 연구는 산자부가 지원하는 “미래형 자동차 배기가스 제로화 기술개발”과제, 한국전력연구원이 지원하는 발전소용 보일러 저공해와 탈질장치용 환원제 생성을 위한 부분연료 개질장치의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

- [1] A. Czernichowski, "Gliding arc. Applications to Engineering and Environment Control," *Pure & Appl. Chem.*, 66, 6, 1994, pp.1301-1310.
- [2] L. Broomberg, D.R. Cohn, A. Rabinovich, J. Heywood", "Emission reductions using hydrogen from plasmatron fuel converters," *Int. J. Hydrogen Energy*, 26, 2001, pp.1115-1121.
- [3] T.D. Andrea, P.F. Henshaw, D.S.-K Ting, "The addition of hydrogen to a gasoline-fuelled SI engine," *Int. J. Hydrogen Energy*, 29, 2004, pp.1541-1552.
- [4] A. Naidja, C.R. Krishna, T. Butcher, D. Mahajan, "Cool flame partial oxidation and its role in combustion and reforming of fuels for fuel cell systems," *Progress in Energy and Combustion Science* 29, 2003, pp.155-191.
- [5] S.O. Akansu, Z. Dulger, N. Kahraman, T.N. Veziroglu, "Internal combustion engines fueled by natural gas-hydrogen mixtures," *Int. J. Hydrogen Energy*, 29, 2004, pp.1527-1539.
- [6] J. M. Cormier and I. Rusu, "Syngas production via methane steam reforming with oxygen: plasma reactors versus chemical reactors," *J. Physics D: Appl. Phys.* 34, 2001, pp.2798-2803.
- [7] B. Pietruszka and M. Heinze, "Methane Conversion at low temperature: the combined application of catalysis and non-equilibrium plasma," *Catalysis Today*, 90, 2004, pp.151-158.
- [8] S. Kado, K. Urasaki, Y. Sekine, K. Fujimoto, T. Nozaki, K. Okazaki, "Reaction mechanism of methane activation using non-equilibrium pulsed discharge at room temperature," *Fuel*, 82, 2003, pp.2291-2297.
- [9] H. Sekiguchi, S. Nakanishi, K. Fukuda, H. Inagaki, "Hydrogen production from hydrocarbon using atmospheric pure steam plasma generated by microwave discharge," *proceedings of 16th Int'l Symposium on Plasma Chemistry*, Taormina, Italy, June 22-27, 2003.
- [10] A. Fridman, S. Nester, L.A. Kennedy, A. Saveliev, O. Mutaf-Yardimici, "Gliding Arc Discharge," *Progress in energy and Combustion Science* 25, 1999, pp.211-231.
- [11] S. Pellerin, J.-M. Cormier, F. Richard, K. Musiol, J. chapelle, "Determination of the electrical parameters of a bi-dimensional d.c. Glidarc," *J. Physics D: Applied Physics*, 32, 1999, pp.891-897.
- [12] Y.H. Kim, S.H. Hong, M.S. Cha, Y.-H. Song, S.J. Kim, "Measurements of electron energy by emission spectroscopy in pulsed corona and dielectric barrier discharges," *J. Adv. Oxid. Technol.* Vol. 6, 2003, pp.17-22.
- [13] Y.H. Kim, W.S. Kang, J.M. Park, S.H. Hong, Y.H. Song, S.J. Kim, "Experimental and numerical analysis of streamers in pulsed corona and dielectric barrier discharges," *IEEE Trans. Plasma Sci.* Vol. 32, No. 1, 2004, pp. 18-24.
- [14] T. Nozaki, Y. Miyazaki, Y. Unno, K. Okazaki, "Energy distribution and heat transfer mechanisms in atmospheric pressure non-equilibrium plasmas," *J. Physics D: Applied Physics*, 34, 2001, pp.3383-3390.
- [15] S. Pellerin, J.M. Cormier, F. Richard, K. Musiol, J. Chapelle, "A spectroscopic diagnostic method using UV OH band spectrum," *J. Physics D: Applied Physics*, 29, 1996, pp.726-739.
- [16] K.H. Schoenbach, A. H.-Habachi, W. Shi, M. Ciocca, "High-pressure hollow cathode discharge," *Plasma Sources Sci. Technol.*, 6, 1997, pp.468-477.
- [17] D. W. Larkin, L. Zhou, L. L. Lobban and R. G. Mallison, "Product Selectivity Control and Organic Oxygenate Pathways from Partial Oxidation of Methane in a Silent Electric Discharge Reactor," *Ind. Eng. Chem. Res.* 40, 2001, pp.



5496-5506.

[18] S. Kado, K. Urasaki, Y. Sekine, K. Fujimoto, T. Nozaki, K. Okazaki, "Reaction mechanism of methane activation using non-equilibrium pulsed

discharge at room temperature," *Fuel* 82, 2003, pp.2291-2297.

[19] Fridman and L. Kennedy, *Plasma Physics and Engineering*, Taylor & Francis, 2004.