

배리어 방전에서 반응기의 유전체 변화에 따른 메탄 개질반응 특성 연구

최재욱, 예성훈, 이화웅, 손홍선, 나병기¹, 송형근*
 한국과학기술연구원, ¹충북대학교 화학공학부
 (hksong@kist.re.kr*)

The influence of dielectric materials on CO₂ reforming of CH₄ using a DBD reactor

Jae-Wook Choi, Sunghoon Yue, Hwaung Lee, Hongsun Seon,
 Byung-Ki Na¹, Hyung Keun Song*
 Clean Technology Center, Korea Institute of Science and Technology,
¹Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University
 (hksong@kist.re.kr*)

서론

산업혁명 이후 지구 내 이산화탄소의 농도는 증가하고 있다. 또한 이산화탄소는 지구 온난화에 주요한 원인으로써 대기 중에 방출되는 양이 연간 30Gt이다[1]. 따라서 이를 재이용하려는 연구가 활발히 시도되고 있고, 그 중 한가지의 방법으로 dry reforming이 거론되고 있다. 메탄과 이산화탄소를 이용한 dry reforming 반응은 다양한 종류의 system[2,3]을 이용하여 진행될 수 있지만, 상온 상압 플라즈마인 배리어 방전을 이용할 경우 고온에서 반응하는 기존의 촉매를 이용한 개질반응에 비하여 에너지 효율 면에서 상당한 경쟁력을 갖는다[4]. 상압 배리어 방전을 이용한 메탄전환반응에서의 실험 변수로 방전 파형의 모양, 인가전압의 크기, 투입되는 기체의 종류, 반응기내 체류시간, 두 전극과의 간격, 내부 전극의 물질의 종류 등이 있으며 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[5].

본 실험에서는 위에서 열거한 실험변수 외에 상압 배리어 방전을 이용한 메탄의 이산화탄소 개질 반응에 있어서 반응기의 내부 유전체 변화가 반응에 얼마나 큰 영향을 주는 지 알아보았다.

본론

1. 실험 장치

실험에 사용된 반응기는 길이가 300mm인 관으로써 외경 8mm, 내경 6mm인 것을 사용하였다. 반응기 내부에 플라즈마를 발생시키기 위해 외벽에 은으로 200mm를 도금한 외부전극과 내부전극으로 외경이 4mm되는 stainless steel spring을 사용하였다. 플라즈마를 발생시키는 전원으로 AC(Auto Electric社)를 사용하였다. 이때 주파수는 20kHz로 고정되어 있고, 전압은 0~10kV, 전류는 0~100mA로 조절이 가능하다. Input power값은 power meter(Metax M3860M)를 이용하여 측정하였고, Discharge power값과 파형의 특성을 파악하기 위해서 Tektronix의 High Voltage Probe(P6015)와 Fluke의 Current Probe(80i-110s)를 연결한 Oscilloscope(Agilent M-54622A)를 이용하였다. 실험전 각 반응기에서의 축전용량은 RLC meter(Fluke, PM6304)로 측정하였다. 앞에서 설명한 개략적인 반응 장치도를 Figure 1.에 나타내었다. 서로 다른 유전물질로 이루어진 반응기의 유전 상수를 비교 분석하기 위해서 Figure 2.와 같이 가로, 세로가 모두 10mm로 일정한 동판을 이용하여 유전체에 최대한 밀착시킨 후, 상온에서의 유전상수를 구하였다.

2. 분석 방법

모든 가스의 유량은 mass flow controller로 조절하였다. 메탄과 이산화탄소의 총 유량은 30ml/min으로 유지시키고 농도비를 각각 50%로 고정시켜 실험하였다. 모든 반응 생성물은 열전도도 검출기를 장착한 GC(Shimadzu GC-14A)와 불꽃 이온화 검출기를 장착한 GC(Younglin 600D)를 on-line으로 연결하여 실시간으로 분석하였다. 모든 실험은 상온 및 상압 하에서 수행하였고 반응물의 반응정도를 알아보기 위해 전화율을 다음과 같이 정의 내렸다.

$$CH_4 \text{ conversion} = \frac{\text{moles of } CH_4 \text{ converted}}{\text{moles of } CH_4 \text{ fed}} \times 100$$

$$CO_2 \text{ conversion} = \frac{\text{moles of } CO_2 \text{ converted}}{\text{moles of } CO_2 \text{ fed}} \times 100$$

결과 및 토의

가. 축전용량과 유전상수와의 관계

서로 다른 종류의 반응기에서 동일한 간격의 스프링을 내부전극으로 사용하여 축전 용량을 측정하였다. 축전 용량 C는 유전율 ϵ 과 비례관계에 있으며, 두 대전체와의 마주보고 있는 면적을 S, 대전체간의 거리를 d라 하면, S에 비례하고 d에 반비례한다. 이는 다음과 같이 정의된다.

$$C = \epsilon \times \frac{S}{d}$$

실험에서 사용된 반응기는 모두 동일한 외경과 두께이고, 재질만 다르다. 따라서 Figure 2와 같이 동일한 실험 조건에서, 축전용량 C는 유전율 ϵ 값에만 의존하게 된다. C값의 증가는 ϵ 의 증가에 기인된 것이고, C와 ϵ 의 관계는 반응기 설계에 있어서 중요한 하나의 상관관계를 가질 수 있다.

기존의 동일 반응기에서 내부 spring 전극의 외경을 변화시키면서 동일한 실험을 수행한 결과, spring 전극의 외경이 커질수록 축전용량이 증가하였고, 전환율도 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 스프링 외경이 축전용량의 증가뿐만 아니라 전환율에 큰 영향을 미침을 알 수 있었다. 마찬가지로 유전 상수 변화에 따른 축전용량의 변화와 이에 따른 변화실험을 관찰해 보았다. 서로 다른 재료인 Quartz, Mullite, Alumina, Zirconia를 작게 자른 후, 100mm² 되는 얇은 두개의 동판을 준비된 4개의 재료에 최대한 밀착하여 Capacitance를 측정하였다. 이를 material capacitance로 표시하였고, 이 값을 이용해 상대적인 permittivity값을 계산했다. 계산된 permittivity값은 Table 1.에 나타냈다. 이는 문헌상에 알려져 있는 값인 Quartz(phosphate) = 5.23, Alumina(99.5%) = 9.5, Zirconia > 20와 큰 차이를 보이지 않았다. 이 결과를 토대로 플라즈마 반응기에서 측정된 reactor capacitance의 차이는 서로 다른 material의 permittivity값에 의한 것으로 확인되었다.

나. 서로 다른 유전상수에 대한 영향

Table 1.에 나타낸 반응기의 reactor capacitance는 반응 전에 RLC meter로 측정된 것으로 Quartz reactor(20.44pF), Mullite reactor(22.03pF), Alumina(26.05pF),

Zirconia(32.40pF)로 나타났다. 이 값은 permittivity의 차이에 의한 값으로 DBD 반응기에서 유전체 변화로 전하율, 수율, 인가 전압, 그리고 전력에 영향을 준다는 결과를 얻었다. 동일한 입력 전압 조건에서 반응기 내에 인가되는 전압(rms value) 및 전류를 oscilloscope로 측정하여 discharge power를 계산하였다. 결과를 Figure 3.과 Figure 4.에 나타내었다. 동일한 discharge power를 인가해줄 경우, 메탄의 전하율은 Zirconia reactor가 가장 높게 나타났으며, 이산화탄소의 전하율도 Zirconia reactor가 가장 높게 나타났다. 또한, 동일한 discharge power에서 Quartz reactor가 가장 낮은 메탄의 전하율을 나타냈고, 이산화탄소의 전하율은 Quartz reactor와 mullite reactor가 가장 낮게 나타났다. Discharge Power가 40W일 때 oscilloscope로 측정한 peak to peak voltage를 비교해 보면 Quartz reactor의 경우 5.16kV, Mullite reactor의 경우 5kV, Alumina reactor의 경우 4.69kV, Zirconia reactor의 경우 4.22kV를 나타냈다. 이를 근거로 $Q = C \cdot V$ 의 식을 이용하여 플라즈마 발생시 소모되는 Q값을 계산해 보면 Zirconia reactor의 경우가 가장 높게 나타났다. 이는 축전용량이 가장 높은 Zirconia 반응기에 인가되는 전압이 가장 낮음에도 불구하고 반응기 내에 소모되는 전하량이 더 크기 때문에 반응에 참여하는 전자의 양이 증가하여 전하율이 증가하는 것으로 생각된다. Figure 5.와 Figure 6.에 나타낸 합성가스의 수율을 비교해 본 결과 Figure 3.의 결과와 동일하게 얻어졌다. 즉, 플라즈마 발생시 반응에 참여하는 활성 전자의 양은 zirconia reactor로 갈수록 증가하였고, 이는 유전상수가 큰 zirconia의 특성에 의한 것으로 생각된다. 이번 실험 결과를 종합해 볼 때, 동일한 Discharge power일 경우 유전상수가 큰 유전체를 사용한 반응기가 메탄과 이산화탄소의 전하율 측면에서 더 효율적이었다.

참고문헌

- [1] B. Ellison, *Cambridge*, 5-15(1996)
- [2] M.A. Pena, J.P. Gomez, J.L.G. Fierro, *Appl. Catal.*, **144**, 7(1996)
- [3] T. Jang, Y. Li, C.J. Liu, G.J. Xu, B. Elliasson, B. Xue, *Catal. Today.*, **72**, 229(2002)
- [4] J.P. Lange, P.J.A. Tim, *Chemical Engineering Science*, **51**, 2379(1996)
- [5] H.K. Song, H. Lee, J.W. Choi, B.K. Na, *Plasma. Chem. & Plasma Proc.*, in press(2004)

Table 1. The different material of capacitance and relative permittivity

	Quartz	Mullite	Alumina	Zirconia
Capacitance(reactor)	20.44pF	22.03pF	26.05pF	32.40pF
Capacitance(material)	2.63pF	3.86pF	4.67pF	9.64pF
Dielectric constant	5.93	6.10	11.62	26.15

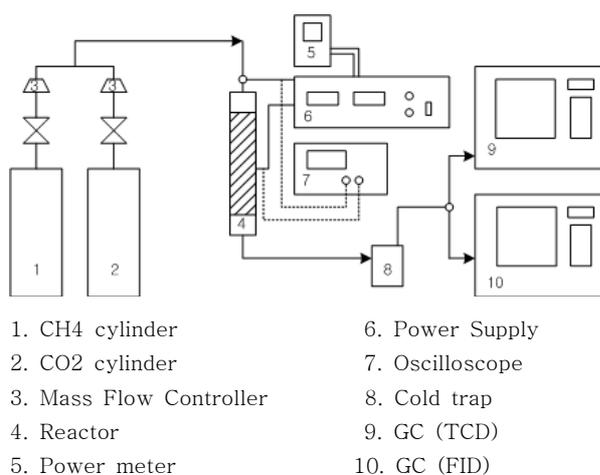


Figure 1. Schematic diagram of reaction system

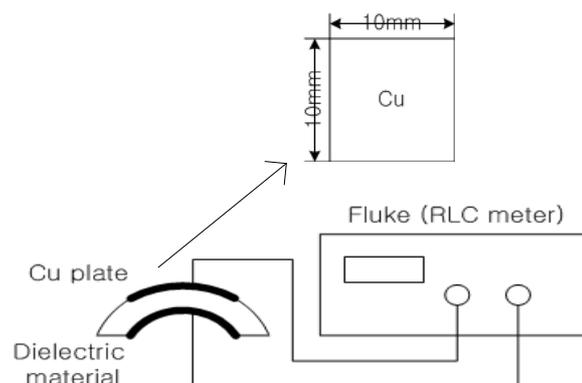


Figure 2. Dielectric constant measurement system

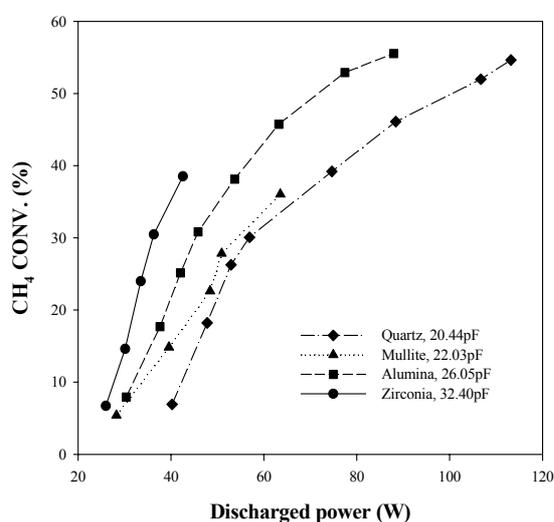


Figure 3. Conversion of methane for different reactor

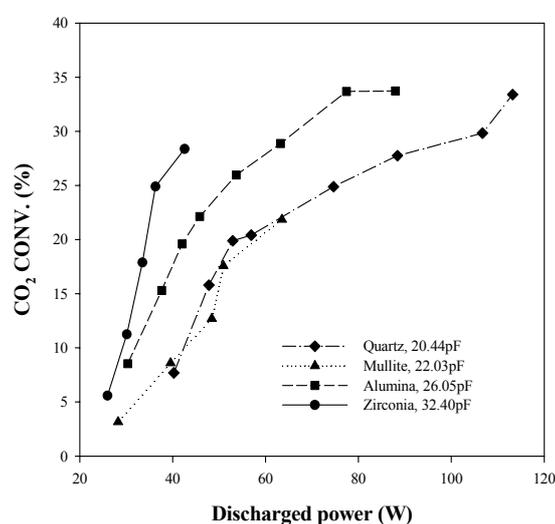


Figure 4. Conversion of carbon dioxide for different reactor

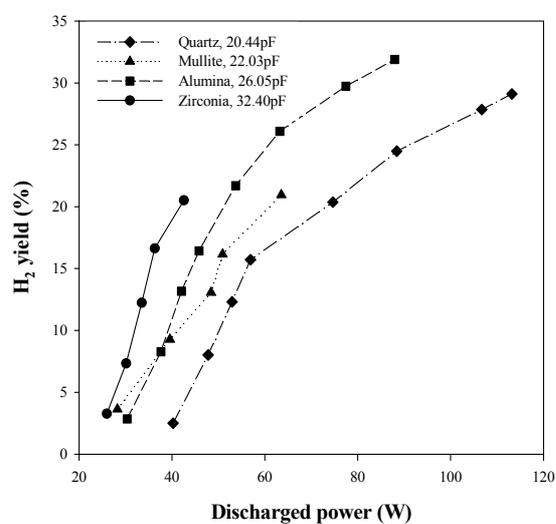
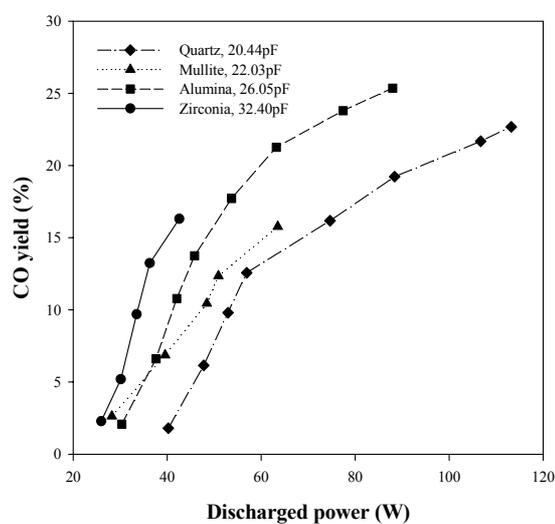
Figure 5. Yield of H₂ for different reactor

Figure 6. Yield of CO for different reactor