



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)



碩士學位論文

저온 플라즈마-촉매 공정을 이용한  
탄소산화물의 메탄화 반응 연구

濟州大學校 大學院

에너지化學工學 專攻

左 銀 珍

2012年 2月



# 저온 플라즈마-촉매 공정을 이용한 탄소산화물의 메탄화 반응 연구

指導教授 睦 英 善

左 銀 珍

이 論文을 工學 碩士學位 論文으로 提出함

2012年 2月

左銀珍의 工學 碩士學位 論文을 認准함

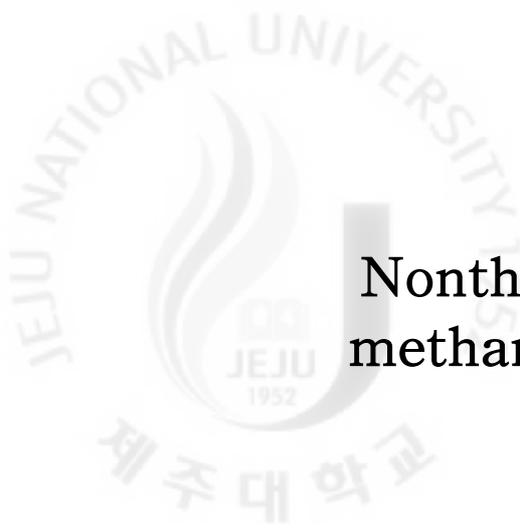
審査委員長 \_\_\_\_\_ (印)

委 員 \_\_\_\_\_ (印)

委 員 \_\_\_\_\_ (印)

濟州大學校 大學院

2012年 2月



# Nonthermal plasma-catalytic methanation of carbon oxides

Eunjin Jwa

(Supervised by professor Young Sun Mok)

A thesis submitted in partial fulfillment of the requirement  
for the degree of Master of Engineering

2012. 2.

This thesis has been examined and approved.

.....  
Thesis director, Young Sun Mok, Prof. of Energy & Chemical Engineering

.....  
.....  
.....

.....  
Date

Major of Energy & Chemical Engineering  
FACULTY OF APPLIED ENERGY SYSTEM  
GRADUATE SCHOOL  
JEJU NATIONAL UNIVERSITY

## SUMMARY

This work dealt with plasma-assisted catalytic hydrogenation of carbon oxides ( $\text{CO}_x$ ) to produce methane, a main component of synthesis natural gas (SNG). Conventionally, the conversion of chemically stable  $\text{CO}_x$  ( $\text{CO}$  and  $\text{CO}_2$ ) into  $\text{CH}_4$  is performed in the presence of catalysts (of group VIII elements such as Ni, Ru and Co) at relatively high temperatures in the range of 300~400°C. From the practical application point of view, the operating temperature of the catalytic process should be as low as possible so that the process consumes the least amount of energy for heating up the gas and the formation of coke is relieved. As an alternative process, this work proposed the combination of nonthermal plasma with catalysis. While plasma-catalytic reforming of hydrocarbons has been extensively studied elsewhere, the application of plasma-catalysis to the production of methane is scarce in the literature.

A coaxial dielectric barrier discharge (DBD) reactor packed with different catalysts was employed for the production of methane. The reactor was energized by alternating current (AC) voltage (frequency: 1 kHz) in the range of 0~10.3 kV. The molar ratio was fixed at 3.0 ( $\text{H}_2/\text{CO}$ ) for  $\text{CO}$  methanation and at 4.0 ( $\text{H}_2/\text{CO}_2$ ) for  $\text{CO}_2$  methanation, respectively. The characteristics of several heterogeneous catalysts such as Ni/ $\alpha$ -alumina, Ni/ $\text{TiO}_2/\alpha$ -alumina and Ni/ $\beta$ -zeolite were comparatively examined with and without the plasma. The relevant components in the effluent gas ( $\text{CO}_x$ ,  $\text{CH}_4$  and  $\text{H}_2$ ) were analyzed by a gas chromatograph. The DBD plasma was found to help improve the catalytic conversion of carbon oxides into methane particularly at low temperatures and nickel contents. On the other hand, with bare alumina or zeolite, there was no catalytic conversion of  $\text{CO}_x$  at 180~300°C, even with the application of nonthermal plasma, which suggests that the plasma itself

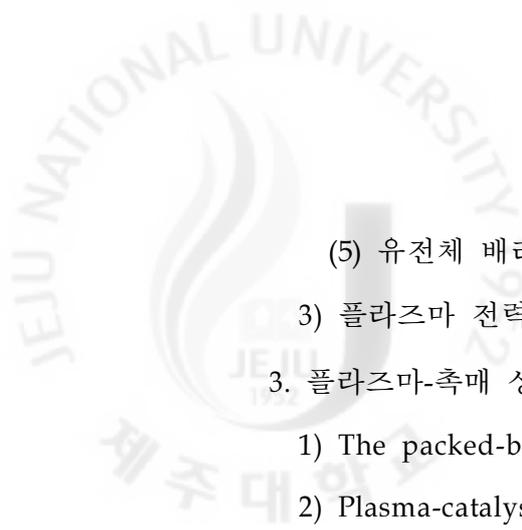
hardly converts CO<sub>x</sub> into methane, even though it can assist the catalytic reactions.

The CO methanation can be explained by the so-called carbide mechanism, which states that CO is adsorbed on the catalyst surface and immediately dissociated into C and O when the temperature is high enough to overcome the activation barrier for this process. Subsequently, the hydrogenations of the adsorbed C and O take place, leading to the formation of methane. Presumably, the rate-determining step (RDS) is the dissociation of the adsorbed CO into C and O. The acceleration of the RDS by the plasma is quite probable, because energetic species like electrons and excited molecules can take part in the dissociation of the adsorbed CO, which may partly explain why the conversion of carbon oxides increases under the plasma discharge condition. The methanation of CO<sub>2</sub> is known to proceed via the same route as that of CO, once CO<sub>2</sub> is dissociated into CO and O. Overall, the rate of CO<sub>2</sub> methanation was somewhat lower than that of CO methanation, which is obviously because CO<sub>2</sub> has two C-O bonds to break, i.e., CO<sub>2</sub> methanation requires one more step to go. Apart from the change in the catalytic activity due to the plasma discharge, an X-ray diffraction analysis showed that the particle size of Ni got smaller and Ni was more uniformly dispersed on the support when the catalyst was exposed to the discharge. As a result, the increased effective reaction sites must have improved the catalytic methanation rate, more or less. Other plasma actions like local heating can also affect the catalytic activity. Further study is needed to identify which plasma action has a dominant influence on the catalytic methanation.



## 목 차

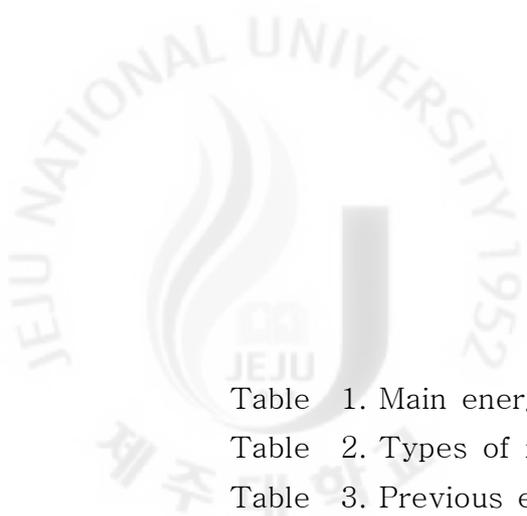
SUMMARY .....	i
목 차 .....	iii
LIST OF TABLES .....	vi
LIST OF FIGURES .....	vii
I. 서론 .....	1
II. 이론적 배경 및 선행연구 .....	4
1. 개질 반응 및 메탄화 반응 .....	4
1) 촉매 및 담지의 특성 .....	6
(1) $\beta$ -zeolite의 특성 .....	6
(2) 촉매 제조 방법 .....	8
2) 메탄화 반응 선행연구 .....	8
3) 메탄화 반응기구 .....	11
2. 플라즈마의 소개 .....	13
1) 플라즈마의 분류 .....	14
2) 플라즈마의 종류 .....	16
(1) 코로나 방전 .....	17
(2) 글로우 방전 .....	16
(3) 글라이딩 아크 방전 .....	17
(4) 대기압 제트 플라즈마 .....	18



(5) 유전체 배리어 방전 .....	18
3) 플라즈마 전력 측정 .....	19
3. 플라즈마-촉매 상호작용 .....	21
1) The packed-bed reactor .....	23
2) Plasma-catalyst configurations .....	23
4. 탄소 산화물(CO <sub>x</sub> ) 메탄화 반응에 필요한 계산 .....	26
1) 물질 수지를 통한 전환율 및 선택도 계산 .....	26
2) 열역학적 평형상수의 결정 .....	26
3) 열역학적 평형전환율의 계산 .....	30
(1) CO 메탄화 반응에서의 평형전환율 결정 .....	30
(2) CO <sub>2</sub> 메탄화 반응에서의 평형전환율 결정 .....	30
5. 분석 장비 .....	33
1) 가스 크로마토그래피(Gas chromatography, GC) .....	33
(1) 열전도성 검출기(Thermal conductivity detector, TCD) .....	35
2) 푸리에 변환 적외선 분광기(Fourier-transform infra-red spectroscopy, FTIR) .....	36
3) 주사 전자 현미경(Field emission scanning electron microscopy, FE-SEM) .....	36
4) 투과 전자 현미경(Transmission electron microscope, TEM) .....	38
5) 엑스선 회절기(X-ray diffraction analyzer, XRD) .....	38
III. 연구 방법 .....	40
1. 촉매준비 .....	40
2. 실험 방법 .....	40
IV. 연구 결과 .....	43



1. DBD 플라즈마를 이용한 촉매적 CO <sub>x</sub> 메탄화 특성 .....	43
1) CO <sub>x</sub> 의 메탄 전환 효율 변화 .....	43
2) CO <sub>x</sub> 의 선택도 .....	48
3) 담지 종류 (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , zeolite)가 메탄화에 미치는 영향 .....	48
4) 니켈 함량이 메탄화에 미치는 영향 .....	52
5) TiO <sub>2</sub> 가 메탄화에 미치는 영향 .....	58
2. 방전전압과 온도가 전환효율에 미치는 영향 .....	62
3. 온도에 따른 방전전력 비교 .....	62
4. DBD 플라즈마 촉매적 메탄화 반응에 따른 니켈 입자 변화 .....	65
1) TEM 분석결과 .....	65
2) XRD 분석결과 .....	65
V. 결 론 .....	69
참고문헌 .....	69



## LIST OF TABLES

Table 1. Main energy reservation. ....	1
Table 2. Types of reforming reaction and methanation. ....	5
Table 3. Previous experimental conditions of methanation. ....	10
Table 4. Rate equation for CO methanation. ....	12
Table 5. Rate equations for CO <sub>2</sub> methanation. ....	12
Table 6. Plasma types for the chemical reaction. ....	15
Table 7. Conversion efficiency and selectivity equation from balance of CO <sub>x</sub> methanation. ....	27
Table 8. Constants for the heat capacity equation. ....	29
Table 9. $\Delta G$ and $\Delta H$ of formation at 298 K. ....	29
Table 10. Mass balance before and after reaction of CO methanation. ....	32
Table 11. Mass balance before and after reaction of CO <sub>2</sub> methanation. ....	32
Table 12. Estimated particle sizes of 10 wt% Ni/ $\beta$ -zeolite before and after plasma-catalytic methanation. ....	67



## LIST OF FIGURES

Fig. 1. Traditional indirect methanation process. ....	2
Fig. 2. Pore structure of $\beta$ -zeolite. ....	7
Fig. 3. Positive and negative corona. ....	17
Fig. 4. Example of gliding arc plasma. ....	17
Fig. 5. Example of atmospheric pressure plasma jet. ....	18
Fig. 6. Schematic diagrams of planar, coaxial and surface DBD configuration. ....	20
Fig. 7. Example of Lissajous charge-voltage plot. ....	22
Fig. 8. Schematic diagram of different plasma-catalyst configurations, a) plasma only system, b) single-stage arrangement, c) two-stage arrangement with plasma pre-processing, d) two-stage process with plasma post-processing. ....	24
Fig. 9. Schematic diagram of experimental apparatus. ....	25
Fig. 10. Equilibrium constant for CO <sub>x</sub> methanation. ....	31
Fig. 11. Equilibrium conversion efficiencies of CO <sub>x</sub> methanation. ....	34
Fig. 12. Gas chromatography (Varian, CP-4900) ....	35
Fig. 13. Thermal conductivity detector (200 nL volume, Varian, CP-4900 Micro-GC) ....	36
Fig. 14. Fourier-transform infra-red spectroscopy (Bruker optik, IFS-66/S) ....	37
Fig. 15. Field emission scanning electron microscopy (JEOL Ltd., JSM-6700F) ....	37
Fig. 16. Transmission electron microscope (JEOL, EM-2010) ....	38
Fig. 17. X-ray diffraction analyzer (Rigaku Instruments C., D/MAX2200H) ....	39
Fig. 18. SEM images of support and photocatalyst (TiO <sub>2</sub> ), a) TiO <sub>2</sub> (anatase), b) bare alumina, c) bare zeolite. ....	41
Fig. 19. SEM images of 2.5~10 wt% Ni/zeolite, a) Ni 2.5%, b) Ni 5.0%, c) Ni 7.5%. ....	41
Fig. 20. Plasma-catalytic reactor, a) plasma-catalytic reactor, b) plasma-catalytic reactor installed in a tube furnace. ....	42

Fig. 21. Schematic diagram of catalytic plasma reactor. ....	44
Fig. 22. Conversion efficiencies of CO with and without nonthermal plasma (catalyst: 10 wt% Ni/alumina, voltage: 10.3 kV). ....	45
Fig. 23. Conversion efficiencies of CO <sub>2</sub> with and without nonthermal plasma (catalyst: 10 wt%Ni/alumina, voltage: 10.3 kV). ....	47
Fig. 24. Selectivity toward CH <sub>4</sub> of CO with and without nonthermal plasma (catalyst: 10 wt% Ni/alumina, voltage: 10.3 kV) ....	49
Fig. 25. Selectivity toward CH <sub>4</sub> of CO <sub>2</sub> with and without nonthermal plasma (catalyst: 10 wt% Ni/alumina, voltage: 10.3 kV). ....	50
Fig. 26. Comparison of CO conversion over Ni/alumina and Ni/zeolite with and without nonthermal plasma (content of Ni: 10 wt% , discharge: 9.4 kV) ....	51
Fig. 27. Comparison of CO <sub>2</sub> conversion over Ni/alumina and Ni/zeolite with and without nonthermal plasma (content of Ni: 10 wt% , discharge: 9.4 kV). ....	53
Fig. 28. Conversion efficiencies of CO with and without nonthermal plasma (catalyst: 0~10 wt% Ni/zeolite, discharge: 10.3 kV). ...	55
Fig. 29. Conversion efficiencies of CO <sub>2</sub> with and without nonthermal plasma (catalyst: 0~10 wt% Ni/zeolite, discharge: 10.3 kV). ...	56
Fig. 30. Conversion efficiencies of CO with and without nonthermal plasma (catalyst: 2.5~5 wt% Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , discharge: 10.3 kV). ....	57
Fig. 31. Conversion efficiencies of CO <sub>2</sub> with and without nonthermal plasma (catalyst: 2.5~5 wt% Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , discharge: 10.3 kV). ....	59
Fig. 32. Conversion efficiencies of CO over different catalysts (Ni and TiO <sub>2</sub> content: 10 wt% , discharge: 10.3 kV). ....	60
Fig. 33. Conversion efficiencies of CO <sub>2</sub> over different catalysts (Ni and TiO <sub>2</sub> content: 10 wt% , discharge: 10.3 kV). ....	61
Fig. 34. Effect of the applied voltage on the conversion of CO (catalyst: 5 wt% Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ). ....	63
Fig. 35. Relationship between the discharge power and the applied voltage at different temperatures ....	64
Fig. 36. TEM images of 10 wt% Ni/ $\beta$ -zeolites before and after plasma-catalytic reaction, a) before reaction (scale: 50 nm), b) after reaction(scale: 20 nm), c) before reaction (scale: 0.2 $\mu$ m), d) after reaction(scale: 0.2 $\mu$ m). ....	66
Fig. 37. X-ray diffraction patterns of 10 wt% Ni/ $\beta$ -zeolites before and after plasma-catalytic reaction. ....	67

## I. 서 론

플라즈마 기술은 주로 반도체 산업을 중심으로 식각, 코팅, 의료, 디스플레이, 환경 분야 등 산업적 응용 범위가 다양해지고 있다. 이 중 환경 분야의 연구는 비교적 늦게 시작되었지만 최근에 활발하게 연구되고 있으며 주로 플라즈마를 화학반응 공정에 결합시킨 것이다. 또한 현재까지 가장 많은 연구가 진행되고 있는 분야는 천연가스 활용을 목적으로 메탄을 분해하여 화학공정을 통해 메탄올, 가솔린과 같은 유용한 물질로 전환하는 것이다.

플라즈마는 물질의 라디칼이나 이온반응을 촉진시키는 새로운 개념의 촉매로써 본 연구에서는 대개 300~400℃의 온도에서 유리한 반응을 나타내는 탄소 산화물의 메탄화 반응의 저온 활성을 위해 유전체 배리어 방전을 응용하였다. 플라즈마를 메탄화 반응 공정에 이용하는 경우는 메탄 개질 반응에 비해서 아직 많이 연구되지 않았다.

메탄화(Methanation)는 석탄 가스화 및 액화 공정의 핵심으로 본 공정에 적용되는 촉매 반응기가 매우 중요한 역할을 한다. 석탄은 세계에서 가장 풍부한 화석연료로써 다른 에너지에 비해 보존량이 3~5배에 달하는 가장 현실적인 에너지 대안으로 꼽힌다. 석탄으로부터 합성 천연 가스(Synthetic natural gas, SNG)를 제조하는 전환공정은 70년대 오일쇼크가 발생한 이후로 활발한 연구 개발이 시도되다가 원유가격이 안정화되고 천연가스가 채굴되기 시작하면서 공정개발이 지연되었다. 그러나 90년대 후반에 들면서 지구 온난화 및 석유 고갈 등의 문제가 대두되면서, 에너지 이용기술 개발의 일환으로 다시 연구되기 시작하였다.

Table 1. Main energy reservation.

에너지 자원	석유	천연가스	석탄
가채년수	40.6년	60.7년	204년

*BP statistical review of World energy, 2003*

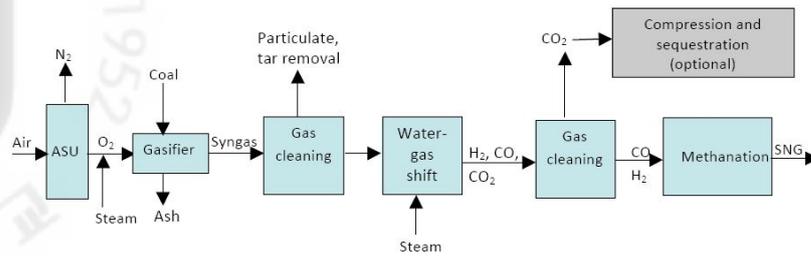


Fig. 1. Traditional indirect methanation process.

CO의 메탄화는 연료전지에서 사용하는 H<sub>2</sub> 가스에 잔존하는 CO의 제거 방법 중의 하나로 이용되고 있다. 전극에 촉매독으로 작용하는 CO는 H<sub>2</sub> 가스 내에서 존재하는 약 0.5%를 20 ppm 이하 수준으로 감소시켜야 하며, 이를 제거시키는 방안은 메탄화 외에도 멤브레인을 이용하는 방법과 CO의 선택적 산화 방법이 있다. 그러나 멤브레인은 가격이 비싸고 고온에서 H<sub>2</sub>를 분리시키기 위한 고온에서의 고압축 공정을 필요로 하고, 선택적 산화 방법의 경우는 공기 또는 산화시킬 수 있는 가스를 첨가해야 한다. CO의 메탄화는 VIII족의 금속촉매(Fe, Co, Ni, Ir, Pt, Ru, Rh, Pd)에 의해 진행되며 CO의 농도를 20ppm 수준까지 낮출 수 있어 선택적 산화 방법과 더불어 유용하게 사용되고 있다.

CO<sub>2</sub> 메탄화 연구 개발은 온실가스 배출량을 줄이고 기후변화에 대처하기 위한 하나의 해결책으로 제시되고 있다. 이미 기존의 발전소 및 시스템이 CO<sub>2</sub> 배출 구조로 고착화되어 있어 2010년 CO<sub>2</sub> 배출량(30.4 Gt)은 전년 대비 5.3%로 증가하여 사상 최고 수준을 기록하였으며, 2035년 CO<sub>2</sub> 배출량은 36.4 Gt으로 전망되고 있다. 1992년 유엔연합환경개발회의(United Nations Conference on Environment and Development, UNCED)에서 기후변화협약(United Nations Framework Convention on Climate Change, UNFCCC) 및 1997년 교토 의정서가 채택된 후 2005년 발효되면서, 2012년까지 온실가스 배출량을 줄이고 기후변화에 대처하기 위해 CO<sub>2</sub> 배출 절감에 있어 지속적인 노력을 기울이고 있다.

CO 및 CO<sub>2</sub>는 메탄으로 전환하기 위한 활성화 에너지가 매우 높으므로 고온 및 고압에서 수소와 반응을 시켜야 한다. 높은 에너지를 갖고 있는 플라즈마는 다른 물질에 그 에너지를 쉽게 전달 할 수 있으며 메탄화 연구에 이러한 플라즈마의 특성을 이용한다면, 활성 온도를 낮추면서 전환효율을 높일 수 있다. 현재까지는

메탄화를 위한 기본 공정에 대개 300°C 이상의 열에너지를 필요로 하고, 탄소 산화물을 메탄화로 전환시키는 촉매만을 사용한 반응을 많이 연구하였다. 하지만 전환율이 낮아 실용화 한계에 부딪히고, 주어진 온도에서 운전 시 촉매 표면의 코크 형성에 따른 비활성화의 문제가 초래되어 장시간의 사용에 제한이 있다. 또한 사용된 촉매의 잦은 교체와 높은 에너지 소비는 메탄 개질 반응의 전체적인 운전비용을 증가시킨다. 그러므로 저온활성 및 전환율을 증가시킬 수 있는 반응 방법의 개발이 절실히 요구되며, 화학공업이 갖는 시장규모를 고려할 때, 플라즈마에 의한 메탄화 반응 연구는 큰 의미를 갖고 있다.

본 연구는 플라즈마-촉매 복합 공정을 이용한 CO 및 CO<sub>2</sub> 메탄화 반응에 있어 온도의 영향에 따른 전환율 및 선택도, 담지의 영향, 촉매의 함량, 광촉매(TiO<sub>2</sub>) 결합 영향에 대한 연구를 다루고 있다. 촉매에 의한 메탄 전환 반응은 주로 온도에 의존하며 플라즈마 결합의 경우 기존 공정 온도 보다 저온 영역에서 활성이 증가될 것으로 판단된다.

또한 플라즈마 방전 전압 및 방전 전력과 온도에 따른 전환효율에 대해 조사하였다. 다음 장에서 소개하는 몇몇의 플라즈마-촉매 공정의 개질반응 연구 결과에서는 방전 전압 및 전력이 증가함에 따라 전환효율이 증가하였고, 메탄화 반응에서도 비슷한 영향을 줄 것으로 예상된다.

마지막으로 TEM (Transmission electron microscope) 및 XRD (X-ray diffraction) 분석을 통해 플라즈마 반응 전·후의 촉매 표면을 조사하였다.

## II. 이론적 배경 및 선행연구

### 1. 개질 반응 및 메탄화 반응

개질 반응은 이산화탄소 개질 반응, 부분 산화 반응, 수증기 개질 반응이 있으며 일반적으로 Ni을 기본으로 한 촉매에서 600℃ 이상의 온도에서 전환된다. 이산화탄소 개질 반응(Dry reforming)은 1928년 이후부터 Fischer & Tropsch 등에 의해 처음 연구되었다. 이 반응은 메탄과 이산화탄소를 활용하여 합성가스(CO/H<sub>2</sub>)를 얻을 수 있으며 수증기 개질 반응에 비해 고농도 일산화탄소가 함유된 합성가스를 얻을 수 있다. 부분 산화 반응(Partial oxidation)은 메탄과 산소를 반응시켜 합성가스(CO/H<sub>2</sub>)를 얻는 방식으로 두 공급물의 몰 비를 조절하여 완전 산화가 아닌 부분 산화 반응이 일어나도록 산소의 양을 적게 사용해야 한다. 부분 산화 반응은 발열 반응으로 외부의 열 공급이 필요 없으나 부분 산화로 인한 탄소 침적으로 촉매 활성을 감소시켜 촉매 지지체와 반응기의 재료 선정이 중요하다. 수증기 개질 반응(Steam reforming)은 고온에서 메탄과 물을 반응시켜 합성가스(CO/H<sub>2</sub>)를 얻는 반응으로 화공분야에서 가장 높은 농도의 H<sub>2</sub>를 얻을 수 있어 경제성이 좋은 공정이다. 하지만 메탄과 물의 반응이 흡열 반응이므로 외부의 열 공급이 반드시 수반되어야 한다. 수증기 개질 반응은 반응기의 부피가 큰 대규모 공장 생산에 적당하다. 그리고 수성가스 전환 반응(Water gas shift)은 일산화탄소와 물의 반응에서 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 가스가 발생되며 수증기 개질의 반응에서 발생된 일산화탄소에 의해서 발생할 수 있다.

메탄화 반응은 CO의 메탄화와 CO<sub>2</sub>의 메탄화가 있다. 탄소 산화물의 메탄화 반응은 CO 또는 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>의 반응으로 메탄이 생성되며, 발열 반응이다. 보통 Ni, Ru, Co 촉매 하에 300~400℃ 범위에서 전환이 잘 되므로 개질 반응에 비해서 반응 온도가 낮다. 앞서 설명한 개질 및 메탄화 반응의 엔탈피 및 반응 조건은 Table 2에 정리하였다.



Table 2. Types of reforming reaction and methanation.

Reforming reaction			
Method	Reaction	$\Delta H_{298}^{\circ}$ (kJmol <sup>-1</sup> )	Reaction conditions
Dry reforming	$CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2CO + 2H_2$	247	~750°C Ni, Ru, Co etc.
Partial oxidation	$CH_4 + \frac{1}{2}O \leftrightarrow CO + 2H_2$	-36	500~800°C mainly Ni-based catalyst
Steam reforming	$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$	206	697~827°C mainly Ni-based catalyst
Water gas shift	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	-41	
Methanation reaction			
CO methanation	$CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$	-206	300~400°C Ni, Ru, Co etc.
CO <sub>2</sub> methanation	$CO_2 + 4H_2 \leftrightarrow CH_4 + 2H_2O$	-165	300~400°C Ni, Ru, Co etc.

### 1) 촉매 및 담지의 특성

화학반응에서 활성화 에너지는 반응을 일으키는 데 필요한 최소한의 에너지를 뜻한다. 이 활성화 에너지가 크고 작음은 반응의 속도가 빠르고 느림을 의미하며 촉매 자체는 변하지 않고 이 활성화 에너지를 낮추거나 높여 반응 속도를 제어하는 물질이다. 대개 촉매라 하면 활성화 에너지를 낮추고 반응 속도를 빠르게 하는 정촉매를 의미한다. 촉매가 사용되지 않을 경우에는 반응물끼리 충돌하여 활성화 중간체를 형성한 뒤 생성물로 전환되지만 촉매를 사용한 경우에는 촉매 표면 흡착, 표면반응, 탈착을 포함하는 새로운 반응 메커니즘을 형성하고 고유의 활성화 에너지를 낮출 수 있다. 그러므로 저온 활성이 가능하며 주로 온도에 영향을 받는다.

천연가스의 개질이나 메탄화 반응을 위한 촉매는 고온에서 진행할 수 있는 열적 안정성과 기계적 강도를 가져야 한다. 일반적으로 촉매의 성능을 보안하기 위해 열 안정성과 강도가 강한 지지체 표면에 금속을 얇게 담지시켜 효율을 높인다. 촉매와 지지체의 상호작용은 메탄화 속도에 있어 중요한 변수가 될 수 있다. 금속 담지 촉매에서 지지체는 금속의 열적, 기계적 안정성 등의 물리적 성질을 향상시키는 역할을 한다. 담체의 종류는 크게 세 가지로 구분된다. 첫째,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 와 같이 열적 안정성이 우수하고 실리카와 같은 표면적이 넓은 비활성 담체이다. 둘째, 알루미나, 실리카-알루미나, 제올라이트와 같은 산성이 있는 지지체이다. 셋째,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ 와 같이 활성 촉매인 니켈과 강한 상호작용을 하는 지지체가 있다. 널리 알려진 사용되고 있는 지지체로  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 는 기계적 강도가 강하며 비표면적이 넓어 활성금속의 활성점을 높일 수 있다. 특히  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 사용한 연구가 많이 보고되었다[1~3]. 그러나  $\text{Al}_2\text{O}_3$  지지체는 탄소 침적에 의해 촉매를 장시간 사용 할 시 안정성이 떨어진다.  $\text{CeO}_2$  및  $\text{ZrO}_2$  지지체는 탄소에 대한 저항성이 우수하고 높은 산소전달력으로 촉매의 활성에 기여한다고 보고되었다[4].

#### (1) $\beta$ -zeolite의 특성

제올라이트(zeolite)가 촉매로 사용된 것은 1960년 초 합성제올라이트가 크래킹 반응에서 실리카 알루미나보다 촉매 활성이 높다는 점이 알려졌다. 제올라이트의 구조는 사면체구조인  $\text{SiO}_2$ 와  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 기본 물질로 하여 네 개의 산소 원자와 결합하여 정사면체 배위구조로 이루어진 다공성 알루미늄 실리케이트 결정이다. 제

올라이트는 음전하를 갖고 있고 음전하를 상쇄하기 위하여 다양한 양이온  $M^+$ 이 존재한다. 제올라이트가 산성도를 나타내는 것은 구성원소의 전기적인 균형을 위해 존재하는 양이온 때문이다. 또한 제올라이트를 구성하는  $SiO_2/Al_2O_3$ 의 몰 비는 산성도나 촉매 물성 뿐 아니라 열이나 산에 대한 안정성, 흡수 성질 등을 결정하는 주요 인자가 된다.

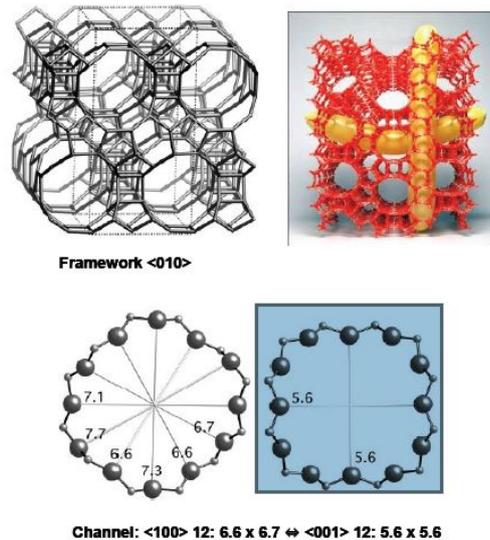


Fig. 2. Pore structure of  $\beta$ -zeolite[5].

제올라이트 세공 속의 표면적은 보통  $1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 에 이르며 넓은 표면적은 활성점을 넓은 면적에 분포시키는데 매우 유리하며 제올라이트를 유용한 촉매로 사용하는데 크게 기여한다. 또한 제올라이트 속으로 들어갈 수 있는 분자들만이 선택적으로 반응하고 세공 속에서 생성된 분자들 중 세공 밖으로 빠져 나온 분자들만이 생성물로 얻어지므로 제올라이트 크기 선택적 또는 형상 선택적인 흥미로운 촉매 반응을 일으키고 있다.

본 연구에서 사용된  $\beta$ -zeolite (BEA)는 약 0.7 nm의 세공 크기를 갖는다. 세공은 12개의 산소 원자 고리로 이루어져 있으며, 세공의 크기는  $5.6 \times 5.6 \text{ \AA}$ 과  $6.6 \times 6.7 \text{ \AA}$ 로 결정면에 따라 조금 다르다. BEA는 tetraethylammonium hydroxide (TEAOH)를 구조 유도 물질(structure-directing agent)을 사용하여 수열합성하며, 합성모액의 조성과 조건에 따라 Si/Al 몰 비를 5~100까지 폭넓게 조절할 수 있다. BEA의 세공은 비교적 커서 물질의 확산이 용이하고, 실리카 함량이 많아

수열 안정성은 우수하고 산성도는 낮은 편이다.

## (2) 촉매 제조 방법

메탄화 반응에 사용되는 촉매의 제조방법은 크게 세 가지로 침전법, 이온교환법, 함침법이 있다. 침전법은 활성물질을 녹인 용액과 지지체를 한번에 교반시킨 뒤 NaOH, NH<sub>4</sub>OH와 같은 염기용액으로 pH를 조절하여 촉매를 제조하는 방법이다. 침전법을 이용하여 촉매를 제조할 경우 다량의 활성물질을 한번에 담지시킬 수 있으나 분산도가 낮다.

이온교환법은 용액에 존재하는 불용성 고체의 특정 이온을 같은 부호를 가진 주위의 다른 이온과 가역적으로 교환하는 방법이다. Lee 등[6]은 NaY 제올라이트의 Na를 K, Ba, Li, Ca, Mg, H 이온 질산염용액으로 이온교환한 뒤 소성하여 제조한 촉매로 CO<sub>2</sub>의 메탄화 반응을 수행하였다. 이온교환법으로 촉매를 제조할 경우 분산도가 높으나 한 번에 담지 되는 양이 적다는 단점이 있다.

함침법은 활성물질이 들어있는 용액과 지지체를 혼합하여 활성물질을 지지체에 담지시키는 방법이다. 접촉방법에 따라 분무법, 증발건조법, incipient wetness법, 흡착법 등으로 구분하며 일반적으로는 함침법 중 incipient wetness 방법이 널리 사용되고 있다.

## 2) 메탄화 반응 선행연구

1900년대 초 Sabatier와 Senderens는 H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>의 혼합물로부터 CH<sub>4</sub>를 처음으로 합성하였고, 이후 70여 년간 대부분은 CO의 메탄화 반응에 대한 연구가 활발히 진행되었다. 초기 연구에서 메탄 합성에는 Ni과 Co 촉매가 좋은 활성을 보였고, Cu, Fe, Pt, Pd 등의 촉매는 그다지 활성이 좋지 않았다[7].

1920년대 초에는 Fischer, Tropsch, Dilthy에 의해 다양한 금속에서 800℃까지 온도를 올리며 메탄화 특성이 연구되었다. 현재까지 CO의 메탄화 연구 목적은 주로 연료 전지 연료로 사용되는 수소 내의 미량의 CO를 제거하기 위한 것으로, 수소 가스에 잔존하는 0.5~1%의 CO는 촉매독으로 작용하므로 20 ppm 이하로 제거해야 한다. 1925년 연구 결과 메탄화 반응 활성은 Ru>Ni>Co>Fe>Mo 순으로 나타났다[7]. 1970년대까지 메탄화 반응의 활성 및 선택도를 높이기 위한 조촉매, 담체, 공정조건, 반응기 설계, 피독현상 등에 관한 수많은 연구가 진행되

었다[8].

1980년대 이전까지는 CO<sub>2</sub>의 메탄화 반응에는 그다지 큰 관심을 보이지 않다가 온실가스 감축을 위해 CO<sub>2</sub>의 발생량을 줄이거나 전환시키기 위한 연구 개발이 활발해지면서 여러 관련 논문이 발표되었다[6,9]. 주요 내용으로 Park 등[10]은 CO<sub>2</sub>의 메탄화 반응이 CO의 메탄화 반응보다 메탄화 반응속도가 크며 온도가 낮을수록 차이가 더 크다고 보고하였다. 그리고 CO<sub>2</sub>의 메탄화 반응은 먼저 CO<sub>2</sub>가 흡착된 CO와 활성 산소로 해리되고, 그 다음은 CO의 메탄화 반응과 같은 경로를 따른다고 발표하였다. Fujita 등[11]은 CO 메탄화에서 흡착 C의 수소화 반응에 관여하는 속도상수는 CO<sub>2</sub> 메탄화에서 흡착 C가 수소화 반응에 관여하는 속도상수가 같음을 발견하였다.

2000년 이후에는 유가의 급등과 에너지 문제 우려로 석탄 가스화 및 액화 공정에서 중요한 비중을 차지하는 메탄화 연구가 재개되고 있고 이후에 발표된 연구에서 메탄화 반응에 사용된 촉매와 반응 온도는 Table 3에 정리하였다.

메탄화 반응 연구는 주로 200~500°C 온도 영역에서 Ru, Ni, Co, Pt, Pd 등의 촉매와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, YSZ, CeO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> 등의 담지를 이용하여 수행되었다. 연구 방법은 대부분 fixed bed reactor에 촉매를 충전 후 반응기에 혼합가스를 동시에 흘려 정상상태 도달 후 생성가스를 GC로 분석하는 방법이 일반적이며, Lee 등[6] 및 Fujita 등[11]은 승온 탈착(Temperature-programmed desorption, TPD) 및 승온 표면 반응(Temperature-programmed surface reaction, TPSR) 연구를 통해서 메탄화 반응에 관여하는 가스 성분들의 흡·탈착 특성을 연구하였다.

Takenaka 등[12]은 메탄화 반응에서 Co, Ni, Ru가 활성이 좋으며 Ni 촉매의 경우 MgO<Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><SiO<sub>2</sub><TiO<sub>2</sub><ZrO<sub>2</sub> 순으로 담지종류에 따라 촉매 활성이 달라짐을 밝혔고, Ni/ZrO<sub>2</sub> 촉매는 250°C에서 71% 전환율을 나타내었다. Yong 등[16]이 연구한 CO와 CO<sub>2</sub>의 공메탄화 연구는 CO 제거를 목표로 하는 실제 가스에 CO<sub>2</sub>가 소량이 섞여 있음을 가정한 것으로 대부분의 결과 CO의 메탄화가 완료된 후 CO<sub>2</sub>의 메탄화가 진행된다고 보고하였다. 이러한 이유로 CO가 촉매에 강한 흡착을 하며 흡착탄소와 수소로 해리되고, CO<sub>2</sub> 보다 먼저 수소화 반응에 참여하기 때문으로 생각되었다. Paraskevi 등[15]은 유입가스 첨가되는 수증기는 수성가스 역 전환반응(Reverse water-gas shift, RWGS)을 유도하여 CO의 메탄화 효율에

Table 3. Previous experimental conditions of methanation.

반응가스 조성 (%)	촉매	반응온도	
CO(0.8), H <sub>2</sub> (33.5), He(67)	Co, Ni, Ru, Fe, Pt, Pd	200~450℃	[12]
CO <sub>2</sub> (15), H <sub>2</sub> (60), H <sub>2</sub> O(0.8), CO(0.5), He(25)			
CO(15), H <sub>2</sub> (40), CO <sub>2</sub> (10), N <sub>2</sub> balance	2.6% Ni/CeO <sub>2</sub>	350~500℃	[4]
CO(0.9), CO <sub>2</sub> (24.5), H <sub>2</sub> (68.9), H <sub>2</sub> (5.7)	1~7% Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	200~300℃	[13]
CO(1), H <sub>2</sub> (50), He balance	Ru, Rh, Pt, Pd Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> support	200~500℃	[14]
CO <sub>2</sub> (15), H <sub>2</sub> (50), He balance			
CO(1), CO <sub>2</sub> (15), H <sub>2</sub> (50), He balance			
CO(1), CO <sub>2</sub> (15), H <sub>2</sub> (50), H <sub>2</sub> O(0~30), He balance	0.5~5% Ru Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> , YSZ, CeO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> support	200~320℃	[15]
CO(1.6), CO <sub>2</sub> (12.5), H <sub>2</sub> (37.5), N <sub>2</sub> balance	5~10% Ru, 10~35% Ni Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> support	250~350℃	[16]
CO(0.5), CO <sub>2</sub> (18), H <sub>2</sub> (40), H <sub>2</sub> O(15)	4% Ru/ $\gamma$ -alumina	300~340℃	[2]

는 영향을 주지 않고, CO<sub>2</sub> 메탄화 전환 효율을 감소시킨다고 보고하였다. Ru과 같은 귀금속 촉매는 메탄화 반응에 높은 활성을 갖고 있으나 비싸므로, 저렴하고 메탄화 반응에 높은 활성을 보이는 Ni과 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 담지로 사용하는 촉매가 보편적으로 사용되고 있다.

최근에도 메탄화 반응에 있어 촉매와 담지의 영향, 조촉매 및 유입가스 내 수증기 첨가 등에 대한 연구는 끊임없이 수행되고 있으나 아직 실용화 단계에는 이르지 못하고 있으며 고온 운전 조건과 촉매의 비활성화 문제의 개선은 완전히 해결하지 못한 채로 남아 있다.

### 3) 메탄화 반응기구

Park 등[10]은 메탄화 반응기구에 대해서 연구 발표(1992)하였다. 기존에 보고된 논문을 토대로 CO 메탄화 반응에 대한 기구는 CO 삽입(insertion) 반응기구와 carbide 반응기구로 압축되고 있으나 명확한 결론은 내리지 못하고 있다(Table 4). CO 삽입기구는 일산화탄소가 촉매 표면에 흡착한 후 수소화되며 수소화된 CHOH-M에서 C와 O의 결합이 깨어져 CH-M과 OH-M으로 되고 CH-M이 수소화되는 과정으로 설명하고 있다. CO carbide 반응기구는 일산화탄소가 촉매 표면에 흡착한 후 바로 해리되어 C-M과 O-M이 수소화되는 과정으로 설명한다. 율속 단계는 두 가지로 제시되고 있으며 각각은 흡착된 일산화탄소의 해리과정과 흡착된 탄소의 수소화 과정이다. 또한 두 가지 과정 중에서 실제 율속 단계는 아직 확실하지 않다는 의견도 있다.

일산화탄소의 메탄화 반응은 기상의 CO<sub>2</sub>가 촉매 표면에서 CO-M과 O-M으로 해리흡착을 하며 CO-M은 CO 메탄화 반응기구와 동일한 경로를 거쳐 진행된다고 알려져 있다. 메탄화 반응 속도식은 Table 5에 요약하였다. Choe 등[16]은 카바이드 반응의 CO의 메탄화 과정에서 탄소 형성과정과 탄소 메탄화로 나눌 수 있다고 보고하였다. 메커니즘 상에서 C-O 결합이 C와 O로 해리되는 단계가 속도 결정 단계(Rate determining step, RDS)이고 2.97 eV의 활성화 에너지를 갖는다고 보고하였다. 즉, 메탄화 속도는 탄소-산소 결합 해리의 속도에 의해 주도되며 CO 흡착이나 표면탄소의 계속적인 수소화 반응에 영향을 받는다.

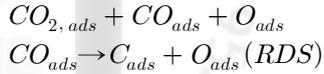
Table 4. Rate equation for CO methanation[10].

CO insertion mechanism		Carbide mechanism	
RDS	rate equations	RDS	rate equations
CO-M + H-M $\rightleftharpoons$ CHO-M	$k_1 \frac{K_{CO}P_{CO}(K_{H_2}P_{H_2})^{0.5}}{(1 + K_{CO}P_{CO} + \sqrt{K_{H_2}P_{H_2}})^2}$	C-M + H-M $\rightleftharpoons$ CH-M + M	$k \frac{K_{CO}P_{CO}(K_{H_2}P_{H_2})^{0.5}}{(1 + K_{CO}P_{CO} + \sqrt{K_{H_2}P_{H_2}})^2}$
HCO-M + H-M $\rightleftharpoons$ HCHO-M	$k_2' \frac{K_{CO}K_{H_2}P_{CO}P_{H_2}}{(1 + K_{CO}P_{CO} + \sqrt{K_{H_2}P_{H_2}})^2}$	CH-M + H-M $\rightleftharpoons$ CH <sub>2</sub> -M + M	$k_2' \frac{K_{CO}K_{H_2}P_{CO}P_{H_2}}{(1 + K_{CO}P_{CO} + \sqrt{K_{H_2}P_{H_2}})^2}$
HCHO-M + H-M $\rightleftharpoons$ CH-M + H <sub>2</sub> O-M	$k_3' \frac{K_{CO}P_{CO}(K_{H_2}P_{H_2})^{1.5}}{(1 + K_{CO}P_{CO} + \sqrt{K_{H_2}P_{H_2}})^2}$	CH <sub>2</sub> -M + H-M $\rightleftharpoons$ CH <sub>2</sub> -M + M	$k_3' \frac{K_{CO}P_{CO}(K_{H_2}P_{H_2})^{1.5}}{(1 + K_{CO}P_{CO} + \sqrt{K_{H_2}P_{H_2}})^2}$
$k_2' = k_3K_1$		CH <sub>3</sub> -M + H-M $\rightleftharpoons$ CH <sub>4</sub> -M + M	$k_4' \frac{K_{CO}P_{CO}(K_{H_2}P_{H_2})^3}{(1 + K_{CO}P_{CO} + \sqrt{K_{H_2}P_{H_2}})^2}$
$k_3' = k_3K_1K_2$		CO-M + M $\rightleftharpoons$ C-M + O-M	$k_1 \frac{K_{CO}P_{CO}}{(1 + K_{CO}P_{CO} + \sqrt{K_{H_2}P_{H_2}})^2}$
$k_4' = k_4K_1K_2K_3$			
M: active site			

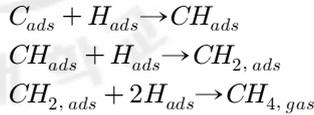
Table 5. Rate equations for CO<sub>2</sub> methanation[10].

RDS : CO <sub>2</sub> adsorption
MASI : H-M
$N_{CH_4} = \frac{K_{CO_2} P_{CO_2}}{(1 + K_{H_2}^{1/2} P_{H_2}^{1/2})^2}$
RDS : H <sub>2</sub> adsorption
MASI : Dissociatively adsorbed CO <sub>2</sub>
$N_{CH_4} = \frac{K_{H_2} P_{H_2}}{(1 + K_{CO_2}^{1/2} P_{CO_2}^{1/2})^2}$
RDS : CO-M adsorption
MASI : H-M, CO-M, O-M
$N_{CH_4} = \frac{k_1 k_{CO_2} k_6^{-1} k_7^{-1} P_{H_2} P_{CO_2} / P_{H_2O}}{(1 + k_{CO_2} k_6^{-1} k_7^{-1} P_{H_2} P_{CO_2} / P_{H_2O} + k_8 k_7 P_{H_2O} / P_{H_2} + k_{H_2} \sqrt{P_{H_2}})^2}$
RDS : C hydrogenation
MASI : H-M, C-M, CO-M
$N_{CH_4} = \frac{k_8 K_{CO_2}^{1/3} K_{H_2}^{1/3} P_{CO_2}^{1/3} P_{H_2}^{5/6}}{(1 + K_{H_2}^{1/2} P_{H_2}^{1/2} + K_{CO_2}^{1/3} K_{H_2}^{1/3} P_{CO_2}^{1/3} P_{H_2}^{1/3})^2}$
RDS : CH hydrogenation
MASI : CH-M, H-M, CO-M
$N_{CH_4} = \frac{k_8 K_{CO_2}^{1/3} K_{H_2}^{1/3} P_{CO_2}^{1/3} P_{H_2}}{(1 + K_{H_2}^{1/2} P_{H_2}^{1/2} + K_{CO_2}^{1/3} K_{H_2}^{1/3} P_{CO_2}^{1/3} P_{H_2}^{1/2})^2}$
RDS : rate determining step.
MASI : most abundant surface intermediates.

Step 1. Adsorbed carbon formation

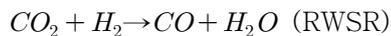


Step 2. Carbon methanation



CO의 결합 세기는  $1,072 \text{ kJmol}^{-1}$  ( $11 \text{ eV molecule}^{-1}$ )이지만 촉매 표면에 흡착되었을 때 결합 세기가 약해질 수 있다. 본 연구에서 플라즈마로부터 발생한 활성 종은 흡착된 CO의 탄소-산소 결합을 깨는 데에 도움을 주며 속도 결정 단계를 촉진시킬 수 있다.

CO<sub>2</sub>의 메탄화 반응은 흡착되어 먼저 CO와 O로 해리되며 여기서 해리된 CO의 수소화는 CO 메탄화 과정과 동일하다. 일부 촉매 종류에 따라서는 수성가스 역변환 반응(Reverse water shift reaction, RWSR)에 의해 부산물로 CO를 생성할 수 있다[10].



## 2. 플라즈마의 소개

플라즈마는 기존의 고체, 액체, 기체의 특성을 지닌 상이 아닌 분자, 원자, 전자, 이온, 라디칼이 혼재되어 있는 상태이다. 일반적으로 열에 의해서 에너지가 증가하는데 플라즈마는 전기장, 에너지 빔 또는 단열 가스 압축에 의한 가스에 의해서 발생된다. 전리된 원자 또는 분자가 외부로부터 에너지를 받아 전자를 방출하고 양성 이온이 되는 현상으로 기체 분자와 고속 전자의 충돌, 단파장 광에 의한 충돌, 기체 분자끼리의 충돌 등에 의해 일어난다. 이 반응이 단시간에 연쇄적으로 발생하게 되면 자유 전자의 수는 기하급수적으로 증가하고 양성 이온의 전자에 대한 흡입력이 커져 전기적으로 중성을 유지하게 된다. 이 경우 전자 그룹의 이동에 의한 양성 이온과의 변위는 차가 커지지 않고 전체적으로 계속 중성을

유지하려 한다.

우주의 99%는 플라즈마로 구성되어 있으며 태양 코로나, 태양 바람, 성운과 같은 자연적 현상에서 관찰된다. 또한 플라즈마는 지구 대기의 상층(고도 100 km 이상)에 존재하여 우주 방사선과 상호작용을 하며 대기 가스 분자들로부터 이온층이라 불리는 전자들을 생산한다.

### 1) 플라즈마의 분류

플라즈마는 크게 두 가지 종류로 고온 플라즈마(Thermal plasma)와 저온 플라즈마(Non-thermal plasma)가 있다. 고온 플라즈마는 이온화 정도가 높고 활성 종들이 열역학적으로 평형상태에 있으며 평균온도가 수만도에 달한다. 고온 플라즈마는 평형에 도달하기 위한 충분한 에너지와 시간을 통해 플라즈마 방전이 형성되며 가스 분자와 전자의 온도가 같다. 저온 플라즈마는 이온화 정도가 미미하고 구성 활성 종들이 열역학적으로 평형을 이루고 있지 않으며 평균 온도가 상온보다 약간 높은 플라즈마를 말한다. 저온 플라즈마에서는 높은 에너지를 지닌 전자( $10^3 \sim 10^5$  K)가 상대적으로 온도가 낮은 활성화된 중, 이온, 중성 분자들과 함께 존재한다. 이러한 활성 종들이 화학반응의 개시를 촉진시키며 화학반응에 있어서는 주로 저온 플라즈마를 사용한다.[17]. Table 6은 화학반응에 응용할 수 있는 플라즈마를 나타낸 것이다. 고온 플라즈마의 경우 주로 용접과 용융(Transferred arc) 및 나노 입자 제조에 사용하며 부분적으로 화학반응에도 이용(Non-transferred arc) 된다. Gliding arc의 경우는 전원의 특성에 따라 고온 플라즈마 및 저온 플라즈마로 응용 가능하다. 저온 플라즈마 중 코로나 방전은 에너지 밀도가 낮은 플라즈마로 오존 발생, 공기정화,  $SO_x$ ,  $NO_x$  제거에, 물질의 분해에 주로 사용된다. 진공 플라즈마의 경우는 표면 개질, 코팅, 반도체 제조 공정 중 식각, 세정에 많이 이용 된다. 상압 배리어 방전의 경우가 최근 들어 화학반응을 목적으로 가장 활발하게 연구되고 있으며 주로 메탄 개질 반응,  $NO_x$  제거, 휘발성 유기 화합물(Volatile organic compounds, VOC) 분해반응, 나노 입자 촉매 제조 및 표면처리에 응용된다.

플라즈마의 성질은 플라즈마 안의 전자와 기체 분자와의 충돌에 의해 결정된다. 전자의 충돌 에너지가 커서 비탄성 충돌을 하게 될 경우 기체 분자 내의 핵 주



Table 6. Plasma types for the chemical reaction.

<b>Thermal plasma</b>	Torch plasma	Transferred arc
		Non-transferred arc
	Microwave discharge (atmosphere pressure)	
	Glow discharge (atmosphere pressure)	
<b>Non-thermal plasma</b>	Gliding arc discharge (atmosphere pressure)	
	Corona discharge (atmosphere pressure)	
	Spark discharge (atmosphere pressure)	
	Barrier discharge (atmosphere pressure)	
	Glow discharge (low pressure)	
	Microwave discharge (low pressure)	

위를 돌고 있는 궤도 전자는 에너지를 얻는다. 그 결과 전자는 에너지 준위가 높은 오비탈 궤도를 돌게 되는 현상을 여기 현상이라 하며, 이와 같은 높은 에너지 상태의 분자를 여기 분자라 한다. 여기 분자 주변의 전자는 안정화되기 위하여 단시간 내에 낮은 에너지 준위로 이동하고 이때 에너지의 차이는 빛으로 방출된다. 빛의 색은 가스 분자에 따라 고유하며 질소 가스의 경우 보라색을 띤다. 또한 충돌 에너지가 전자의 구속 에너지 보다 클 경우에는 분자내의 전자가 밖으로 빠져나와 이온화 또는 전리 반응이 일어난다. 또한 분자의 결합이 끊어질 경우 각각 구성 원자로 해리 반응이 일어나는데 이 때 해리된 원자는 각각 비공유 전자를 갖고 있으므로 화학반응을 일으키기 쉽다.

## 2) 플라즈마의 종류

### (1) 코로나 방전(Corona discharges)

대기압 또는 그 부근의 압력에서 침상 전극의 간격을 수 cm로 하고 약 2000V의 전압을 인가할 경우 전극 선단에 형성된 강한 전계가 파괴되며 수  $\mu\text{A}$  정도의 미약한 전류가 흐르게 된다. 전극 주변의 전기장은 대단히 불균형하며 전계 강도는 침상 전극에서 판상 전극 방향으로 급격히 낮아진다. 전극의 끝 부분에서 형성된 양성 이온은 음극의 판상전극 방향으로 이동하며 이동하는 부분에서의 이온화나 분자의 여기반응이 일어나는 것을 코로나 방전이라 한다.

코로나 방전이 구름 형태 일 때 전기적 바람에 의해 고전압이 전이되면 천둥 등의 자연 현상 형태로 발견된다. 코로나 방전은 두 전극사이의 지속적이거나 펄스 DC 전압에 의해 형성된다.

양극 또는 음극 코로나 양쪽에서 고전류 흐름이 형성되면 오히려 방전 공간 사이에서 다리 형상의 Fig. 3과 같은 스파크 방전을 형성한다. 스파크 방전은 좁은 영역에서 제한적으로 발생하며 불안정한 전류를 생산하고 소음이 발생되고 국소적인 가열을 하므로 화학반응에서 바람직하지 않은 결과를 초래한다.

### (2) 글로우 방전(Glow discharge)

극히 낮은 압력인 0.5 mmHg 정도에서 기체를 수 cm 채운 방전관에 전극을 놓고 높은 전압을 가하면 전류가 흐르면서 희미한 빛이 발생한다. 이러한 현상을 글로우 방전이라 하며, 각 기체에 따라 특유한 색을 발산한다. 글로우 램프는 네온사

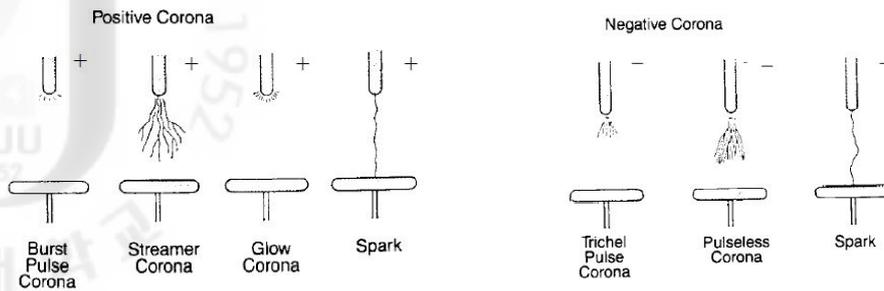


Fig. 3. Positive and negative corona[18].

인이나 형광등에서 볼 수 있고 네온사인의 빛나는 부분은 에너지 밀도가 작지만 전자와 이온으로 이온화된 플라즈마 상태이다.

(3) 글라이딩 아크 방전(Gliding arc discharges)

상압 글라이딩 아크 방전은 Fig. 4에서 보이듯이 가스가 흐를 수 있는 두 개의 평평한 칼 모양의 전극으로 구성된다. 유입 가스를 흘리며 전원을 인가하며 천천히 상승시키면 주변 전극의 가장 가까운 부분에서 아크 플라즈마가 발생한다. 초기 방전이 형성되면 가스의 흐름에 의해 전극을 타고 전극의 상부로 이동한다. 플라즈마가 전극 꼭대기에 도달했을 때 상부로 이동한 플라즈마는 전극의 마지막 부분에서 소화된다. 아크가 사라지면 동시에 전극이 가장 가까운 부분에서 재

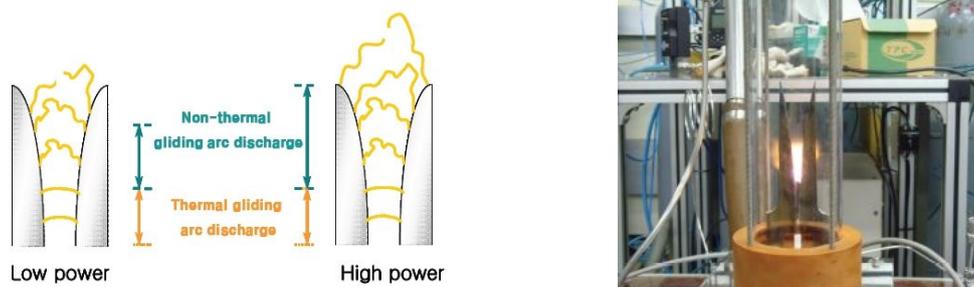


Fig. 4. Example of gliding arc plasma[19].

점화되고 이 현상이 반복적으로 유지된다. 글라이딩 아크는 고온 및 저온 플라즈마의 특성을 둘 다 지니고 방전 전력과 가스 유속에 영향을 받는다. 글라이딩 아크 방전은 상대적으로 가스 흐름(several  $Lmin^{-1}$ )이 큰 경우에 적합하고 DC 또

는 AC로 운전된다. Kim [19]은 전력변화에 따른 유기 화합물 벤젠의 분해를 위해 GAD 플라즈마의 방전 특성을 연구하였다. 또한 바이오가스 개질을 위한 GAD 시스템이 개발되어 60%의 H<sub>2</sub> 수율과 99%의 높은 메탄 전환율을 얻을 수 있었다.

#### (4) 대기압 제트 플라즈마(Atmospheric pressure plasma jet, APPJ)

대기압 플라즈마 제트 또는 대기압 글로우 방전은 상압에서 저온 영역을 잘 유지할 수 있는 AC의 잘 발달된 형태이다. 본 방전은 헬륨과 아르곤과 같은 내부 가스를 필요로 하여, 이들 가스는 방전에 사용되지만 농도가 너무 높을 경우 파괴 전류의 증가에 의해 플라즈마 발생이 불안정할 수 있다. 등축형 APPJ는 Fig.5에 나타나 있다.

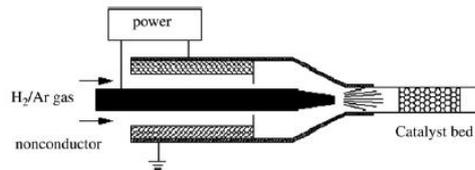


Fig. 5. Example of atmospheric pressure plasma jet[18].

고전압이 흐르는 내부 전극은 노즐의 모양으로 바깥 전극에 의해 둘러싸여 있다. 플라즈마는 보통 1~2 mm 방전 거리를 두고 평판형 형태로도 생성될 수 있으며 노즐을 통해서 유도된다. 플라즈마 제트는 미세전극 장치 생산과 표면 처리 분야에서 널리 사용되고 있으며, 최근 들어서는 촉매 사전처리를 위해서도 대기압 플라즈마 방전 응용이 연구되고 있다. Liu 등[20]은 메탄의 이산화탄소 개질 반응에 사용하는 Ni/SiO<sub>2</sub> 촉매 제조 공정에 APPJ를 응용하여 Ni 입자 크기가 16.34 nm에서 8.87 nm로 작아지고 비표면적이 증가했다고 보고하였다.

#### (5) 유전체 배리어 방전(Dielectric barrier discharges, DBD)

유전체 배리어 방전은 강한 저온 플라즈마로 상압 및 50~500 kHz의 AC 전압에서 유도된다. DBD는 특히 많은 산업적인 응용에 적합하도록 만들어져 상대적으로 고방전 전력에서 가스의 범위에 따라 안정한 방전을 형성할 수 있다. 한 쌍의 전극에서 한쪽 또는 양쪽 전극의 표면을 석영, 유리, 세라믹 등의 절연체(유전

체)로 감싸고 전극 간에서 직접 방전이 일어나지 않도록 한 뒤 교류 전압을 가했을 때 발생하는 방전을 유전체 배리어 방전(무성 방전)이라고 한다. DBD 형태는 Fig. 6에 보이는 것처럼 평판, 원통, 표면 방전형이 있다.

방전이 발생하는 공간은 0.1 mm에서 몇 센티미터 단위로도 변화시킬 수 있다. 전극 사이에 1기압 이상의 기체를 채워 교류 전압을 인가하면 전계와 평행한 방향으로 무수히 많은 매우 가느다란 광 줄기가 발생하는데 이것을 스트리머라 한다. 스트리머의 전하는 전극에 흘러 들어가지 않고 고체 표면에 축적된다. 이러한 벽에 축적된 전하가 증가하면 기체 속의 전계가 떨어질 때 방전은 그치지만 다음 AC 전압의 반 사이클에서는 전극의 전계와 벽에 축적된 전하의 전계 방향이 같으므로 방전이 쉽게 재형성된다. 즉, 한번 방전을 일으키면 그 후 낮은 전압에서도 방전을 유지할 수 있고 유전체 표면에서 잔존하는 전하 분포에 따라 달라진다.

### 3) 플라즈마 전력 측정

전력 P는 전압과 전류의 곱으로 계산할 수 있다. DBD의 경우 수십 나노 초(nanosecond)의 시간동안 코로나 스트리머(corona streamer)의 생성과 소멸이 반복적으로 일어나므로 방전 전력의 측정은 쉽지 않다. 그러므로 전류 측정에 있어 순간 전력의 계산은 오차가 클 수 있고 이러한 문제를 해결하는 방법으로 전류를 시간에 따라 적분한 전하량으로 구하는 전압-전하(V-Q) 곡선 방법이 있다.

반응기에 투입된 전력량(discharge power)은 반응기에 가해진 전압(V)과 반응기를 통해 흐르는 전류(I)의 곱으로 구할 수 있다. 식 (1)에서 T는 교류의 주기(cycle)이다. 또한 전류는 전달면을 통하여 이동하는 시간에 따른 전하의 변화로 정의되므로 다음과 같이 정리할 수 있다.

$$P = \frac{1}{T} \int_0^T V \cdot I dt \quad \text{식 (1)}$$

$$I = \frac{dq}{dt} \quad \text{식 (2)}$$

$$dq = CdV \quad \text{식 (3)}$$

DBD 반응기에서 소모된 전력은 반응기에 입력되는 고전압과 1 μF 캐패시터

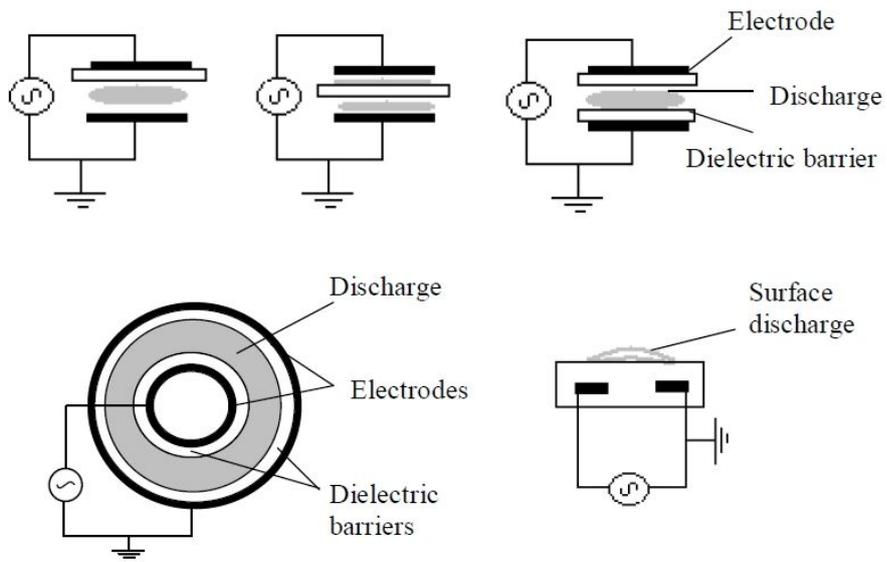


Fig. 6. Schematic diagrams of planar, coaxial and surface DBD configuration[18].

양단의 전압(전하량)을 측정하여 분석할 수 있다. DBD 반응기를 전기적으로 하나의 캐패시터로 취급할 수 있으며, 대용량의 캐패시터를 DBD 반응기와 직렬로 연결할 경우 각 캐패시터에 충전된 전하량은 같다. 1  $\mu\text{F}$  캐패시터를 사용하는 이유는 캐패시터 양단 전압으로 부터 충전된 전하를 바로 읽을 수 있기 때문이다. 식 (3)으로 부터 전하(Q)는  $C \times V$ (C: 캐패시턴스; V: 전압)로 나타낼 수 있다. Fig. 7은 방전극 및 1  $\mu\text{F}$  캐패시터 양단에서 측정한 전압과 상응하는 전압-전하(charge-voltage plot)으로 평행사변형의 면적은 교류 한 주기당 DBD 플라즈마 방전 에너지에 해당한다. 평균 방전전력은 교류 한 주기당 방전 에너지에 교류 주파수(1000 Hz)를 곱하여 계산할 수 있다.

### 3. 플라즈마-촉매 상호작용

플라즈마와 촉매의 상호작용은 단일 촉매-DBD 반응기에서는 매우 복잡하다. 기존의 화학반응은 반응에 필요한 열에너지 공급을 받아 이루어진다. 고온 플라즈마를 이용한 화학반응도 플라즈마 제트의 높은 열원을 이용하여 진행되는데, 저온 플라즈마는 기존의 화학반응과는 다르게 진행된다. 저온 플라즈마는 전기적인 방전에 의해 생성된 자유 전자, 라디칼, 이온 등의 활성 종이 반응의 매개체로 작용한다. 저온 플라즈마를 발생시키는 경우 높은 에너지를 갖는 전자가 다량으로 생성되며 이들 전자는 반응 개시에 필요한 에너지를 제공하고 반응 가스 분자들과 충돌하면서 활성을 띠게 된다. 이런 활성 분자들은 주로 라디칼이나 이온들이며 다른 반응 가스들과도 연쇄적으로 충돌하며 반응을 이어간다. 그리고 나노초 수준의 짧은 순간에 반응이 완료될 정도로 이들 분자에 의한 반응속도가 매우 크다. 활성 종들의 충돌에 의한 연쇄반응은 반응기 내부에서 열역학적 평형에 도달할 때까지 지속적으로 이루어지므로 평균온도가 크게 높지 않아도 저온 플라즈마에 의해서 화학반응이 쉽게 유도될 수 있다. 더욱이 CO와 CO<sub>2</sub>와 같이 상대적으로 안정한 화합물을 화학반응에 유도할 수 있도록 저온 플라즈마에 의해 여기된 전자 및 활성 분자들은 수 eV 이상의 에너지를 갖고 있다. 그러므로

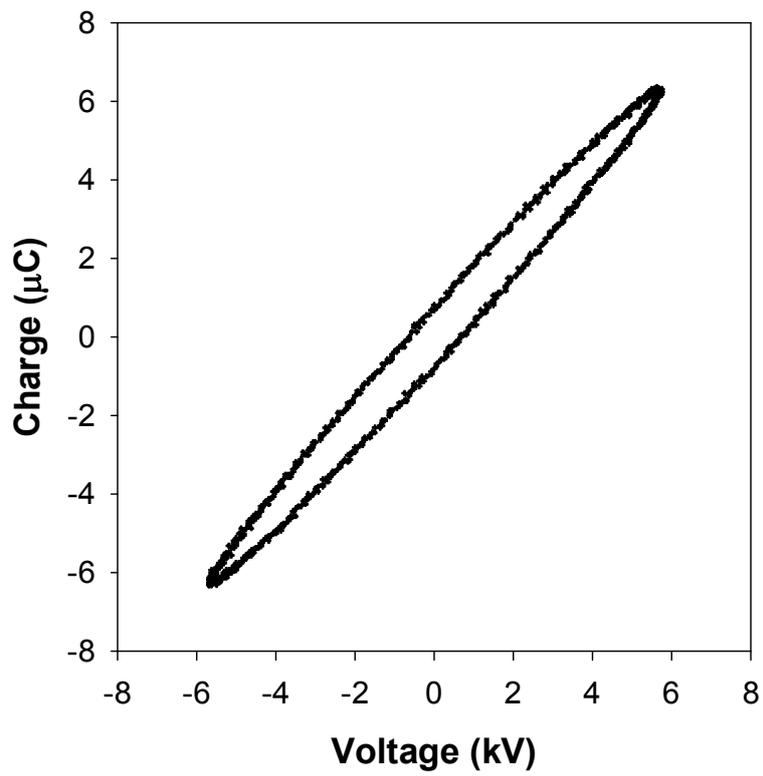


Fig. 7. Example of Lissajous charge-voltage plot.

플라즈마는 지금까지 안정한 화합물이나 난분해성 화합물을 분해하기 위해서 사용되어 왔으며, 기존 소각법 또는 열분해 방식에 비해 쉽고 경제적으로 이용이 가능하다. 이러한 플라즈마의 장점을 살려 원하는 생성물을 얻기 위한 촉매의 선택성을 접목할 경우 기존 촉매 공정에 비해 더욱 새로운 유형으로써 경제적인 공정으로의 발전 가능성이 크다.

이온과 라디칼 생성을 위해서는 5~20 eV의 에너지가 필요하므로, 내부 에너지만으로 플라즈마 반응을 촉진시키기에는 매우 어렵다. 그러나 활성 에너지는 반응 분자들이 촉매 표면에서 흡착되었을 때 낮아지며 플라즈마에 의해 생성된 전자가 약한 결합의 해리를 도울수록 화학반응이 가속 될 수 있다. 또한 진공 상태일수록 이러한 화학반응이 더욱 촉진될 수 있어, 저온 플라즈마를 적용할 경우 일부 이용되기도 한다. 게다가 라디칼과 같은 활성 종이 흡착할 때 필요한 에너지는 바닥상태인 가스 분자가 흡착을 할 때보다 낮다. 이와 같은 촉매-플라즈마의 영향은 효율 향상에 기여하며 촉매 표면의 해리흡착반응은 종종 속도 결정 단계와 연관이 있다[17].

#### 1) The packed-bed Reactor

DBD 반응기의 한 형태인 packed-bed DBD 반응기는 두 개의 평행한 전극의 사이에서 알루미늄과 같은 유전체 펠렛으로 충전되어 있다. 전기장으로 이끄는 흐름은 유전체 펠렛 사이 접촉 지점에서 더욱 강화되며 정전기력을 집중시킨다. 접촉 지점들 사이의 거리가 가깝기 때문에 평균 전기장의 세기가 강화되고, 전자 에너지는 증가에 따라 packed-bed effect라 부른다. 전기장은 유전체 상수, 굴곡, 충전물 접촉각에 따라서 10에서 250까지 증가한다. 전기장 세기가 높을수록 전기 에너지는 더욱 상승한다. 기존 DBD 반응기와 같이 미세방전은 AC 전압에 의해서 유도된다. Packed-bed 형상에서는 상대적으로 낮은 인가전압(<30 kV)에서도 전극 거리(~5 cm)에 따라 방전을 개시할 수 있다. Packed-bed DBD 반응기는 등축형 반응기와 함께 촉매와 결합하였을 때 안정하게 전하를 형성하기 때문에 실험에서 많이 사용되고 있다[21].

#### 2) Plasma-catalyst configurations

저온 플라즈마는 Fig. 8에 제시한 것처럼 단일 또는 직렬 형태로 촉매와 결합시킬 수 있다. 단일 단계 시스템에서 플라즈마와 촉매의 직접적인 상호작용을 하게 한다. 반응기에는 플라즈마에 의해 활성화된 원자, 분자, 라디칼, 전자, 양성자와 같은 수명이 짧은 활성 종들이 포함되어 있다. 직렬 촉매-플라즈마 배열에서 촉매가 플라즈마 방전의 상류 또는 하단에 위치한다.

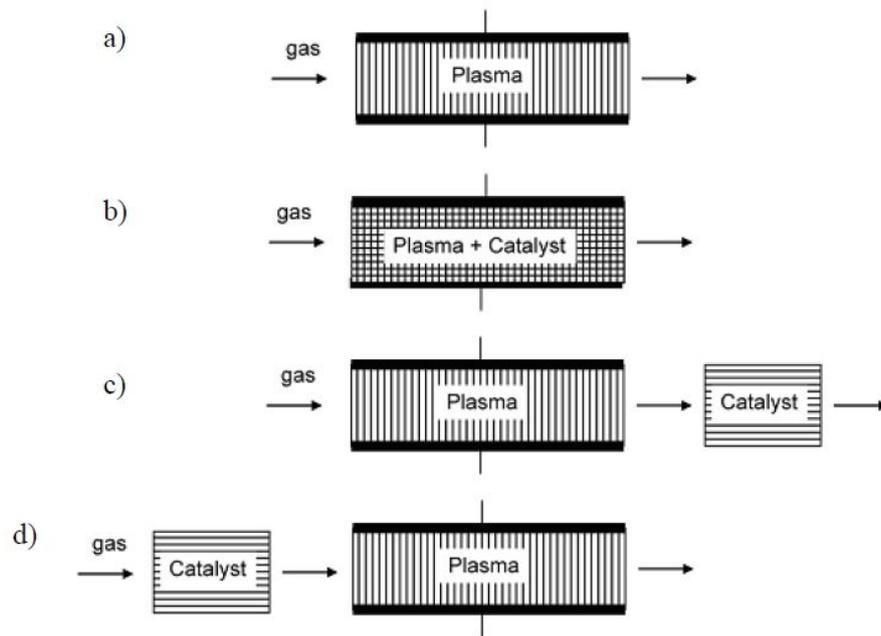


Fig. 8. Schematic diagram of different plasma-catalyst configurations, a) plasma only system, b) single-stage arrangement, c) two-stage arrangement with plasma pre-processing d) two-stage process with plasma post-processing[18].

이와 같은 형태에서 생성되는 활성 종은 반응 결과의 최종 생성물이 되거나 플라즈마 전·후 촉매 처리로부터 생긴 장수명의 중간체이다. 진동하는 활성 종들은 일반적으로 대기압 하 1~100 나노 초의 짧은 수명을 갖는데 직렬 단계의 촉매-플라즈마 반응에 의한 것과는 다르다. 한편 Ye 등[22]은 단일 촉매-플라즈마 공정에서도 메탄의 이산화탄소 개질 반응에 있어 반응기내 촉매의 위치를 달리한

4가지 유형의 DBD 반응을 연구하였다(Fig. 9). 연구 결과 위치에 따른  $\text{CH}_4$  전환율은 2% 정도로 차이가 거의 없었으나  $\text{CO}_2$  전환율의 경우 type 2와 type 3에서 10%의 차이를 보였다.

본 탄소 산화물의 연구에서는 단일 DBD 반응기를 사용하며 방전 공간 사이에 촉매를 직접 충전하여 사용하여 나노 초 수준으로 존재하는 활성 종들과 직접적인 플라즈마와 상호작용을 유도하였다.

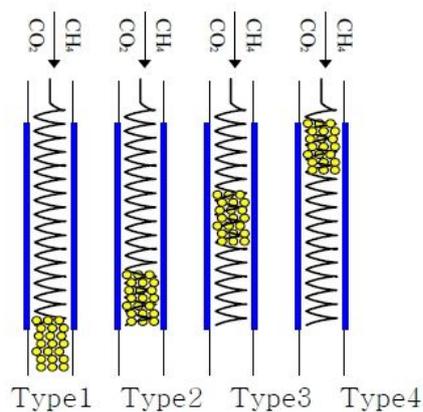
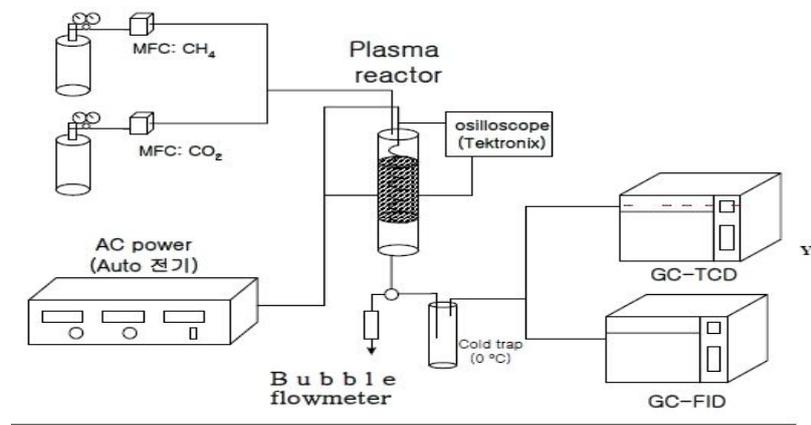


Fig. 9. Schematic diagram of experimental apparatus[22].

#### 4. 탄소산화물(CO<sub>x</sub>) 메탄화 반응에 필요한 계산

##### 1) 물질 수지를 통한 전환율 및 선택도 계산

생성물 CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>는 GC(Varian, CP-4900)를 통해서 분석되며 CO와 H<sub>2</sub>에 의한 메탄 생성 반응 (CO+3H<sub>2</sub>↔CH<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>O)에서 탄소에 대한 물질 수지식으로 부터 전환율 및 선택도 방정식을 유도할 수 있다.

여기서 F는 전체 몰유량(mol min<sup>-1</sup>)이고 F<sub>CO</sub>, F<sub>CH<sub>4</sub></sub>, F<sub>H<sub>2</sub></sub>, F<sub>H<sub>2</sub>O</sub>는 각 성분의 출구 몰유량(mol min<sup>-1</sup>)으로 F<sub>CO,0</sub>(CO의 입구 몰유량(mol min<sup>-1</sup>))와 CO의 전환효율 X을 사용하여 표현하면 다음과 같다. 반응기 출구의 수분은 1차적으로 응축관을 통해서 제거되나 상온에서 전체 몰유량의 포화증기압 정도로 존재한다고 가정하였다(25℃ 수증기의 포화증기압=3.166 kPa으로 대기압(101.3 kPa)에 대한 분율을 약 0.03으로 환산하였다.)[14]. 물질 수지식을 기초로 식 (4)에 대입하면 각 반응의 전환효율 및 선택도를 계산할 수 있고, 성분의 몰유량 및 몰분율을 Table 7에 정리하였다.

$$X = \frac{F_{CO,0} - F_{CO}}{F_{CO,0}} = 1 - \frac{F_{CO}}{F_{CO,0}} = 1 - \frac{F \cdot C_{CO}}{F_0 \cdot C_{CO,0}} \quad \text{식 (4)}$$

##### 2) 열역학적 평형상수의 결정

어떤 반응의 온도 T에 대한 반응열은 아래와 같고 P는 생성물, R은 반응물을 의미한다.

$$\Delta H = \sum n_P H_P - \sum n_R H_R \quad \text{식 (5)}$$

어떤 임의 온도에서 반응열을 구하기 위해서 위의 식 (5)을 일정한 압력 하에서 온도로 편미분 했을 경우

$$\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T} = \Delta C_P \quad \text{식 (6)}$$

비열은 온도의 함수로써



Table 7. Conversion efficiency and selectivity equation from balance of CO<sub>x</sub> methanation.

	CO methanation	CO <sub>2</sub> methanation
물질수지 식	$F = F_{CO} + F_{CH_4} + F_{H_2} + F_{H_2O}$	$F = F_{CO_2} + F_{CH_4} + F_{H_2} + F_{H_2O}$
각 성분의 몰유량 (mol min <sup>-1</sup> )	$F_{CO} = F_{CO,0}(1 - X)$ $F_{CH_4} = F_{CO,0}X$ $F_{H_2} = 3F_{CO,0}X$ $F_{H_2O} = 0.03F$	$F_{CO_2} = F_{CO_2,0}(1 - X)$ $F_{CH_4} = F_{CO_2,0}X$ $F_{H_2} = 4F_{CO_2,0}X$ $F_{H_2O} = 2 \cdot 0.03F$
각성분의 몰분율	$f_{CO} = \frac{F_{CO,0} - F_{CO,0}(1 - X)}{F}$ $f_{CH_4} = \frac{F_{CH_4,0} - F_{CO,0}(1 - X)}{F}$ $f_{H_2} = \frac{F_{H_2,0} - 3F_{CO,0}X}{F}$ $f_{H_2O} = \frac{F_{H_2,0} - 0.03F}{F}$	$f_{CO_2} = \frac{F_{CO_2,0} - F_{CO_2,0}(1 - X)}{F}$ $f_{CH_4} = \frac{F_{CH_4,0} - F_{CO_2,0}(1 - X)}{F}$ $f_{H_2} = \frac{F_{H_2,0} - 4F_{CO_2,0}X}{F}$ $f_{H_2O} = \frac{F_{H_2,0} - 2 \cdot 0.03F}{F}$
전환율	$X = \frac{C_{CO,0} - \frac{C_{CO}}{0.97}}{C_{CO,0} - \frac{3}{0.97 \cdot 4}C_{CO}}$	$X = \frac{C_{CO_2,0} - \frac{C_{CO_2}}{0.94}}{C_{CO_2,0} - \frac{4}{0.94 \cdot 5}C_{CO_2}}$
선택도	$Selectivity = \frac{f_{CH_4}}{f_{CH_4} + f_{CO}}$	$Selectivity = \frac{f_{CH_4}}{f_{CH_4} + f_{CO}}$

$$\frac{C_P^{ig}}{R} = A + BT + CT^2 \quad \text{식 (7)}$$

298K(=25°C)에서 임의의 온도 T까지 적분하면

$$\Delta H = \Delta H_{298} + \int_{298}^T \Delta C_P dT \quad \text{식 (8)}$$

(7) 식을 (8)에 대입하여 정리하면 아래식과 같다.

$$\Delta H = \Delta H_{298} + R \left\{ \Delta A(T - 298) + \frac{\Delta B}{2}(T^2 - 298^2) + \frac{\Delta C}{3}(T^3 - 298^3) \right\} \quad \text{식 (9)}$$

평형상수에 미치는 온도의 영향을 살펴보면

$$\Delta G = -RT \ln K = \sum n_P (\Delta G_f)_P - \sum n_R (\Delta G_f)_R \quad \text{식 (10)}$$

여기서  $\Delta G$ 는 Gibbs 표준 자유에너지 변화,  $\Delta G_f$ 는 Gibbs 표준 생성 자유에너지, R은 기체상수, T는 절대온도,  $n_P, n_R$ 은 생성물과 반응물의 몰수이다.

일반온도 T에서의 평형상수는 Van't Hoff의 일정한 압력의 평형식으로부터

$$\ln K = \frac{1}{R} \int \frac{\Delta H}{T^2} dT \quad \text{식 (11)}$$

로 나타낼 수 있고, 정압비열이 온도의 함수일 때

$$\Delta H = \Delta H_0 - R \left\{ \Delta A T + \frac{\Delta B}{2} T^2 + \frac{\Delta C}{3} T^3 \right\} \quad \text{식 (12)}$$

$$\Delta H_0 = \Delta H_{298} - R \left\{ \Delta A (298) + \frac{\Delta B}{2} (298)^2 + \frac{\Delta C}{3} (298)^3 \right\} \quad \text{식 (13)}$$

식 (12)과 식 (13)을 (11)에 대입하고 적분하면

$$\ln K = -\frac{\Delta H_0}{RT} + \Delta A \ln T + \frac{\Delta B}{2} T + \frac{\Delta C}{6} T^2 + I \quad \text{식 (14)}$$

여기서, I는 적분상수이다.

CO<sub>x</sub> 메탄화 반응에 관여하는 성분의 몰열용량 계수는 Table 8 에 주어져 있다. 그리고, 식 (5)와 (10)을 따라 계산된 CO<sub>x</sub> 메탄화 반응에 관여하는 반응의 표준 생성 엔탈피와 Gibbs 에너지를 정리하면 Table 9와 같다.

위의 계산으로부터 CO 메탄화에 있어  $\ln K_{298} = 57.26$ ,  $H_0 = -189,050 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ,  $I = 25.25$ 을 대입했을 때 반응의 평형상수는 다음 식과 같이 정리된다.



Table 8. Constants for the heat capacity equation.

	$A$	$10^3 B$	$10^6 C$
CO	3.376	0.557	
CO <sub>2</sub>	5.457	1.045	
H <sub>2</sub>	3.249	0.422	
CH <sub>4</sub>	1.702	9.081	-2.164
H <sub>2</sub> O	3.407	1.450	
$\Delta = (CH_4 + H_2O) - (CO + 3H_2)$	$\Delta A = -8$	$\Delta B = 8.714 \cdot 10^{-3}$	$\Delta C = -2.164 \cdot 10^{-6}$
$\Delta = (CH_4 + 2H_2O) - (CO_2 + 4H_2)$	$\Delta A = -9.937$	$\Delta B = 9.248 \cdot 10^{-3}$	$\Delta C = -2.164 \cdot 10^{-6}$

Table 9.  $\Delta G$  and  $\Delta H$  of formation at 298 K, unit:  $\text{Jmol}^{-1}\text{L}^{-1}$

	$\Delta H_{f,298}^0$	$\Delta G_{f,298}^0$
CO	-110,525	-137,169
CO <sub>2</sub>	-393,509	-394,359
CH <sub>4</sub>	-74,520	-50,460
H <sub>2</sub> O	-241,818	-228,572
$\Delta = (CH_4 + H_2O) - (CO + 3H_2)$	$\Delta H_{298}^0 = -205,813$	$\Delta G_{298}^0 = -141,863$
$\Delta = (CH_4 + 2H_2O) - (CO_2 + 4H_2)$	$\Delta H_{298}^0 = -164,647$	$\Delta G_{298}^0 = -113,245$

$$\ln K = -\frac{(-189,050)}{RT} + (-8)\ln T + \frac{8.714 \cdot 10^{-3}}{2} T + \frac{(-2.164 \cdot 10^{-6})}{6} T^2 + 25.25 \quad \text{식 (15)}$$

위의 식을 통하여 온도범위 200~1,000K에 따른 평형상수는 Fig. 10에 도시하였다.

CO<sub>2</sub> 메탄화에서는  $\ln K_{298} = 45.71$ ,  $H_0 = -143,222 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 으로 계산이 되며 평형상수는 식 (16)과 같이 계산된다.

$$\ln K = -\frac{(-143,222)}{RT} + (-9.937)\ln T + \frac{9.248 \cdot 10^{-3}}{2} T + \frac{(-2.164 \cdot 10^{-6})}{6} T^2 + 43.17 \quad \text{식 (16)}$$

### 3) 열역학적 평형 전환을 계산

#### (1) CO 메탄화 반응에서의 평형 전환을 결정

CO:H<sub>2</sub>의 비율을 1:3으로 한 각 성분의 반응 전·후 몰수, 변화량, 몰분율은 Table 10과 같이 표시할 수 있다.

평형상수는 압력과 몰분율의 상관관계 ( $y_i = \frac{P_i}{P} = \frac{n_i}{n}$ )에서 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$K = \frac{P_{CH_4} P_{H_2O}}{P_{CO} P_{H_2}^3} = \frac{y_{CH_4} y_{H_2O}}{y_{CO} y_{H_2}^3} \frac{1}{P^2} = \frac{n_{CH_4} n_{H_2O}}{n_{CO} n_{H_2}^3} \frac{n^2}{P^2} \quad \text{식 (17)}$$

그리고 Table 10에서 구한 각 가스의 몰분율을 식(17)에 대입하면

$$K = \frac{x^2(4-2x)^2}{(1-x)(3-3x)^3} \frac{1}{P^2} \quad \text{식 (18)}$$

$$x = 1 - \frac{\sqrt{\frac{3\sqrt{3}}{2} \sqrt{K} P + 1}}{\frac{3\sqrt{3}}{2} \sqrt{K} P + 1} \quad \text{식 (19)}$$

로 나타낼 수 있다.

#### (2) CO<sub>2</sub> 메탄화 반응에서의 평형 전환을 결정

또한 평형 계산을 위하여 반응 전 후에 따라 각 성분의 몰분율을 Table 11과 같이 나타낼 수 있으며 계산을 통하여 구한 400~1,000K 범위의 최종 평형 전환율은 Fig. 11이다.

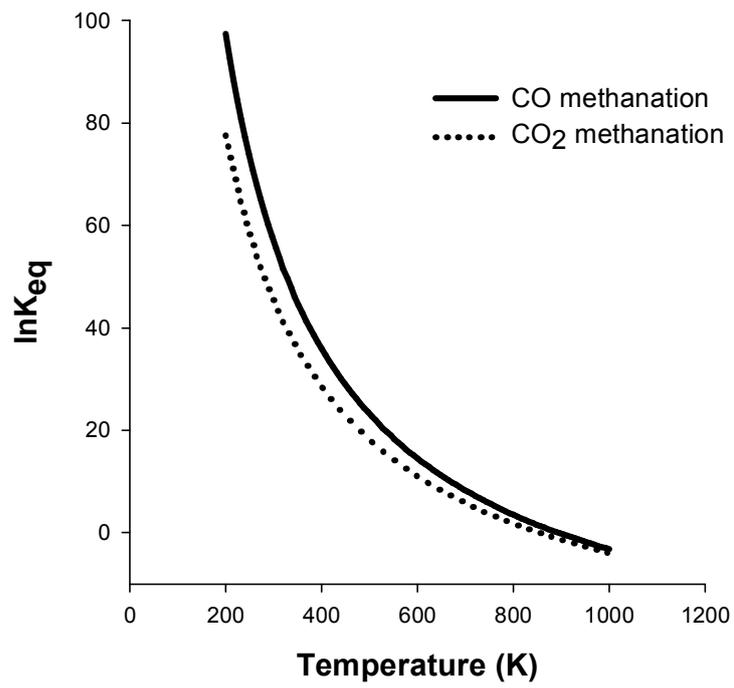


Fig. 10. Equilibrium constant for CO<sub>x</sub> methanation.



Table 10. Mass balance before and after reaction of CO methanation.

	반응 전 몰수	변화량	반응 후 몰수 (평형)	몰분율
CO	1	-x	1-x	$1-x/(4-2x)$
H <sub>2</sub>	3	-3x	3-3x	$3-3x/(4-2x)$
CH <sub>4</sub>	0	+ x	+ x	$x/(4-2x)$
H <sub>2</sub> O	0	+ x	+ x	$x/(4-2x)$
total	n <sub>0</sub> =4	-2x	n=4-2x	1

Table 11. Mass balance before and after reaction of CO<sub>2</sub> methanation.

	반응 전 몰수	변화량	반응 후 몰수 (평형)	몰분율
CO <sub>2</sub>	1	-x	1-x	$1-x/(5-2x)$
H <sub>2</sub>	4	-4x	4-4x	$4-4x/(5-2x)$
CH <sub>4</sub>	0	+ x	+ x	$x/(5-2x)$
H <sub>2</sub> O	0	+ 2x	+ 2x	$2x/(5-2x)$
total	n <sub>0</sub> =5	-2x	n=5-2x	1

$$K = \frac{P_{CH_4} P_{H_2O}^2}{P_{CO} P_{H_2}^4} = \frac{y_{CH_4} y_{H_2O}^2}{y_{CO} y_{H_2}^4} \frac{1}{P^2} = \frac{n_{CH_4} n_{H_2O}^2}{n_{CO} n_{H_2}^4} \frac{n^2}{P^2} \quad \text{식 (20)}$$

$$K = \frac{x \cdot (2x)^2 (5-2x)^2}{(1-x)(4-4x)^4} \frac{1}{P^2} \Leftrightarrow \sqrt{K} \cdot 8P = \frac{x(5-2x)}{(1-x)^2} \sqrt{\frac{x}{1-x}} \quad \text{식 (21)}$$

$$A = \sqrt{K} \cdot 8P = \frac{x(5-2x)}{(1-x)^2} \sqrt{\frac{x}{1-x}} \quad \text{식 (22)}$$

CO 메탄화 반응의 경우 400~700K 영역에서 평형 전환율이 거의 90% 이상을 나타내는데, 이 값은 평형에 도달하기 위한 무한대의 시간을 고려한 값이다. 실제로는 짧은 반응 시간 동안 생성물의 농도를 측정하기 때문에 저온 영역일 경우 메탄이 거의 생성되지 않으며, Ni, Ru과 같은 금속 촉매가 있어야 전환 효율이 증가한다. 최대 전환율은 촉매나 반응 속도와 관계가 없으며 화학반응의 상업적 공정을 개발하기 위해서는 화학평형과 반응속도가 모두 고려되어야 한다. Fig. 11에 도시한 것과 같이 CO<sub>2</sub> 메탄화 반응에 있어 온도에 따른 평형 전환율은 CO 메탄화의 평형 전환율과 유사한 경향을 나타낸다. 평형상태에 이를 경우 600K 이하의 온도 범위에서 거의 90% 이상의 전환효율을 나타내며 700K 이상에서는 급격히 감소한다. 식 (20)에 따르면 압력과 평형 전환효율의 관계를 설명할 수 있는데, 본 논문에 도시하지는 않았으나 압력이 증가할수록 평형 전환율도 증가할 것으로 판단된다. CO<sub>2</sub>의 메탄화의 경우 평형 전환효율은 CO 평형 전환효율보다 조금 낮으며, 실제 연구결과로 CO의 메탄화 반응온도보다 약 40°C 이상 높은 온도가 요구된다.

## 5. 분석 장비

### 1) 가스 크로마토그래피(Gas chromatography, GC)

가스 크로마토그래피(Varian, CP-4900)는 반응 가스의 혼합물 분석에 사용되었다(Fig. 12). 일반적으로 크로마토그래피는 혼합물로부터 순수한 물질을 화학적으로 분리하기 위한 것으로 가스와 액체 분석 모두에 사용된다. 크로마토그래피는 혼합물에 포함된 이동

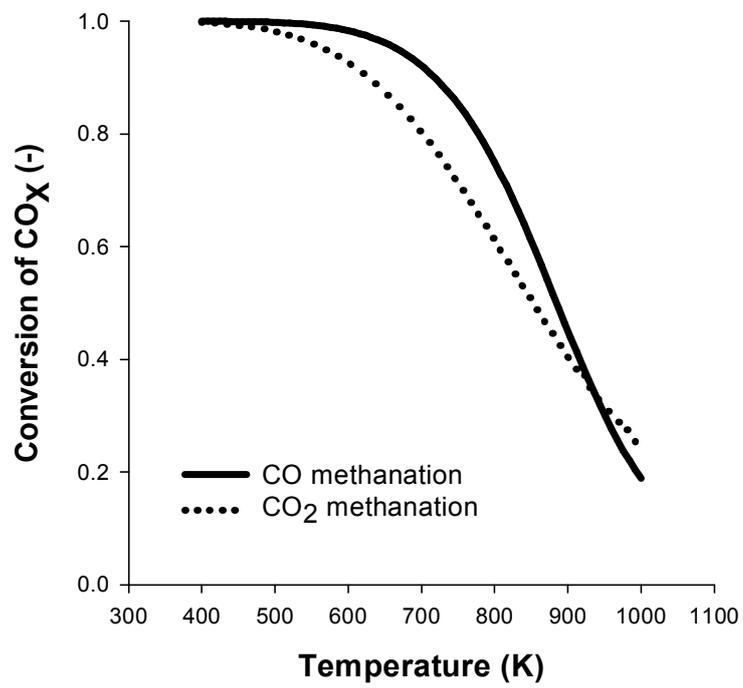


Fig. 11. Equilibrium conversion efficiencies of CO<sub>x</sub> methanation.

상과 이동상을 추출할 수 있는 고정상을 필요로 한다. 가스 크로마토그래피에서는 이동상으로 헬륨과 아르곤과 같은 비활성가스를 사용하고, 운반 가스는 고정상이 담겨 있는 칼럼을 통해 지속적으로 지나간다.

GC 칼럼은 분리하고자 하는 혼합물의 유형에 따라 다양한 액체 또는 고체가 코팅된 튜브로 구성되어 있다. 분리를 목적으로 하는 혼합물은 칼럼 안으로 주입된다. 가스종들은 칼럼의 벽에서 정전기적 상호작용의 의해서 칼럼을 통과하는 각기 다른 속도로 칼럼을 통과한다. 따라서 가스 혼합물들은 각각의 구성원으로 분리되고 칼럼 끝 부분에 도달할 때의 특정 시간에서 감지된다. 칼럼 내의 각 분자의 머무름 시간을 측정함으로써 구성 가스들을 크로마토그램의 문헌 값과 비교하여 확인한다. 머무름 시간은 가스 농도, 유속, 압력, 칼럼 재질과 온도에 의해 영향을 받으므로 적절한 칼럼의 재질 선택과 작동 조건이 매우 중요하다. 각 가스에 의해 생성된 전기적 신호는 가스의 특정 머무름 시간에 맞춰 가스 크로마토그램상의 피크를 결과로 보여주는 검출기에 도달한다. 각 가스의 피크 면적은 가스의 농도에 비례한다.



Fig. 12. Gas chromatography (Varian, CP-4900).

(1) 열전도성 검출기(Thermal conductivity detector, TCD)

열전도성 검출기(TCD)를 통한 운반가스의 분리 매개는 열전도성이다(Fig. 13). TCD 검출기는 몇 가지 전기저항측정기(Wheatstone bridge)에 존재하는 필라멘트로 구성되어 있다. 칼럼 유출물과 비교 가스는 분석 필라멘트가 담긴 두 개의 셀로 들어간다. 다른 필라멘트는 다리를 구성하며, 저항으로 구성되므로 다리를 통하는 전압에 따라 발생하는 전하들은 고정된 전류가 적용되었을 때 저항의 변화에 비례한다. 분석 필라멘트의 저항은

온도에 의존하고, 가스가 감지한 열적 전도성에 영향을 받는다. 다리를 통해 측정된 전압 신호는 GC 응답 신호에 제공하기 위해 증폭된다. 분석 필라멘트로는 전기적 열 텅스텐-레늄 또는 백금 선이 사용된다. 필라멘트는 비선형 응답을 가지므로 각각의 분석된 가스의 유형을 보정해야 한다.

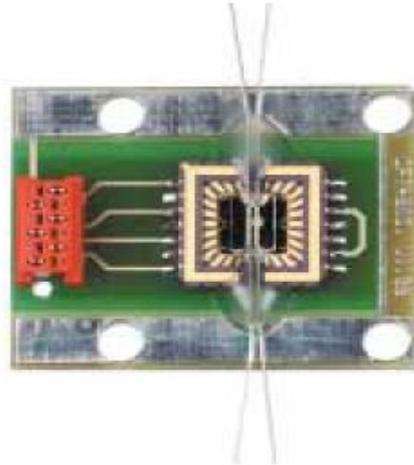


Fig. 13. Thermal conductivity detector (200 nL volume, Varian, CP-4900 Micro-GC).

## 2) 푸리에 변환 적외선 분광기(Fourier-transform infra-red spectroscopy, FTIR)

고체, 액체, 가스의 분석에 있어서 GC와 함께 푸리에 변환 적외선 분광기(Bruker optik, IFS-66/S)가 사용되었다(Fig. 14). 적외선(Infrared ray, IR)이 가스 샘플에 방사되면 흡착은 적외선 파장이 분자의 진동 주파수와 공명할 때 발생한다. 진동 주파수는 같으나 흡수된 에너지의 결과로 가스 결합 폭이 진동 모드에 따라 달라진다. 화학 결합에 따른 각 적외선 방사의 흡수는 지문을 뜻하는 각 분자의 적외선 스펙트럼의 유형을 창조하며 특정 파장에서 발생한다. 적외선 활성 흡수를 위해서 적외선 방사와 쌍극자 모멘트 변화 사이에는 상호작용이 있으며,  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$  과 같은 단일핵 원자는 분자 진동과 같은 쌍극자 모멘트의 변화가 없고 적외선에 비활성적이다. 다원자 분자들은 몇 가지 기본적인 진동 형태를 가지고 있고 복잡한 흡수 스펙트럼을 보인다.

## 3) 주사 전자 현미경(Field emission scanning electron microscopy, FE-SEM)

SEM(JEOL Ltd., JSM-6700F)은 촉매의 미세 표면을 관찰하기 위해 사용되었다(Fig. 15).



Fig. 14. Fourier-transform infra-red spectroscopy (Bruker optik, IFS-66/S).



Fig. 15. Field emission scanning electron microscopy (JEOL Ltd., JSM-6700F).

SEM은 전자의 가속화된 빔( $\lambda \approx 0.12 \text{ \AA}$ )을 사용하여 표면 구조의 이미지를 보여주며 측정 스케일은 10 nm보다 작다. 주사전자현미경은 일반적으로 광학현미경에서 이용되는 가시광선보다 매우 짧은 파장을 갖는 전자를 광원으로 이용하므로 해상력이 우수하고 초점심도가 깊어 초미세 표면구조를 입체감 있게 관찰 할 수 있는 장비이다. 신호가 감지되면 더욱 증폭되어 양 극의 튜브로 유입되고 표면 구조 이미지를 생성한다. 소스는 열이온화 텅스텐 필라멘트이고 전압이 인가되면 높은 전자 에너지(1~30 keV)를 발생시킨다. 진공 하에서 고전압을 필라멘트에 가하면 열 전자빔이 방출되고, 이 열 전자빔이 전

도성을 가진 시료표면에 입사된 후 전자빔은 그 에너지의 대부분은 열 발생으로 잃게 된다. 나머지 10% 정도는 시료의 구성 원자를 여기 또는 전리시키는데 사용되고 일부는 산란되어 시료에서 밖으로 나오게 된다. 이때 여러 가지 정보를 가진 신호를 방출하면, 이들 중 2차 전자를 이용하여 광증폭기를 통해 CRT에 이미지를 형성한다. 또한 이들 신호 중 특정 X선을 방출하는데, 이 특정 X선의 에너지 값을 분류하여 시료의 화학조성에 대한 정성 및 정량 분석이 가능하게 한다.

#### 4) 투과 전자 현미경(Transmission electron microscope, TEM)

TEM 측정을 위해 JEM-2010 (JEOL)이 사용되었다(Fig. 16). 진공 하에서 고전압을 필라멘트에 가하면 전자빔이 방출되어지고, 이 전자빔이 초 박질 시료를 통과한 후 형광판 위에 2차원의 이미지를 형성한다. 이들 이미지는 전자선이 시료를 투과할 때에 생기는 산란대조와 위상대조에 따라 상의 대조에 의한 명암을 형성하게 되어 미세구조를 관찰할 수 있게 된다. 또한 이들 전자빔들은 시료와 반응하여 회절상에 의한 결정구조의 분석도 가능하다.



Fig. 16. Transmission electron microscope (JEOL, EM-2010).

#### 5) 엑스선 회절기(X-ray diffraction analyzer, XRD)

엑스선 회절은 원자의 결정 구조를 특징화하는 분석 방법이다. 전자석 장의 영향으로 결정구조 내 전자들이 진동한다. 발생하기 쉬운 엑스선과 전자 진동 거동 사이의 파괴간섭은 거의 모든 방향에서 발생한다. 몇 가지 특정 방향에서 파장은 상 안의 구조에 의한

간섭을 발생시키고 각  $\theta$  (다가오는 방사의 각과 동등) 건본 표면으로의 엑스레이 반사를 결과로 한다. 반사된 엑스선 강도는 주로 원자 주변의 전자 밀도에 의존한다. 원자와 원자상호간의 거리는 각 결정 구조에 따라 결정되며 특정 XRD 패턴을 보여준다. XRD 패턴을 얻기 위해 단색 엑스레이로 조준된 빔은 결정 표면으로 바로 전달된다. 엑스레이 소스와 감지기는 반사된 방사로부터 목적된 범위로 다가오며 샘플의 표면에서 자동적으로 회전한다. 엑스선 파우더 회절에서 샘플은 고체를 얇은 파우더 형태로 뿜아서 준비하며 샘플 홀더에 매끄럽게 압축 시켜 놓으며, 샘플면이 부드러울수록 반사 강도가 높다.

XRD 분석을 위해 D/MAX2200H (Rigaku Instruments C, Fig. 17)을 사용하였고 본 장비는  $5\sim 90\theta$  범위에서  $0.042 \text{ min}^{-1}$  스캔 속도로 상온에서 운전되었으며 XRD의 방사 소스는 구리 음극에서 생성되고  $1.45060 \text{ \AA}$ 의 파장을 방사한다.



Fig. 17. X-ray diffraction analyzer (Rigaku Instruments C., D/MAX2200H).

### III. 연구 방법

#### 1. 촉매 준비

촉매 지지체로 사용하는 알루미나( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Sigma-Aldrich) 및 베타형 제올라이트 (Cosmo Fine Chemical) 볼은 막자사발에서 1~2 mm의 크기로 분쇄한 뒤 체에 걸러졌다. 알루미나의 BET(Brunauer-Emmett-Teller) 비표면적은  $195.7 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 이다.  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  촉매 및  $\text{Ni}/\beta\text{-zeolite}$  촉매는 1~2 mm 알루미나 또는  $\beta\text{-zeolite}$  펠렛과 니켈질산( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Acros Organics) 수용액을 함침 시켜 제조하였다. Ni의 양은 니켈질산 수용액의 농도에 따라 2.5에서 12.5 wt%까지 변화시켰다.  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  혹은  $\text{Ni}/\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  촉매 제조의 경우  $\text{TiO}_2$ 의 농도를 10 wt%로 하여 수용액과 알루미나 지지체를 함침 시킨 뒤 Ni의 양을 달리하여 혼합하였다. 촉매는 함침 뒤에, 110°C 오븐에서 건조되고 상압 550°C에서 6시간 동안 소성되었다. 마지막으로 소성한 촉매는 550°C에서 6시간 동안 수소를 흘리며 환원시켰다. 담지로 사용한 alumina 및 zeolite, 광촉매의 SEM 이미지는 Fig. 18와 Ni 함량에 따른 제올라이트의 SEM 이미지는 Fig. 19에 정리하였다.

#### 2. 실험 방법

Fig. 20는 본 연구에서 사용된 플라즈마 반응기를 나타낸 것이다. 플라즈마-촉매 충전 반응기는 석영관(길이: 600 mm; 내경: 15 mm; 두께: 1.5 mm)과 6.4 mm 중심의 스테인리스 강철 재질의 방전전극으로 구성되어 있으며, 접지 전극은 석영관의 바깥 표면에 구리호일을 감아 제작하였다. 플라즈마 반응기 내부는  $17 \text{ cm}^3$ 의 촉매 펠렛으로 충전 되었다. 플라즈마의 유효 반응 길이는 110 mm

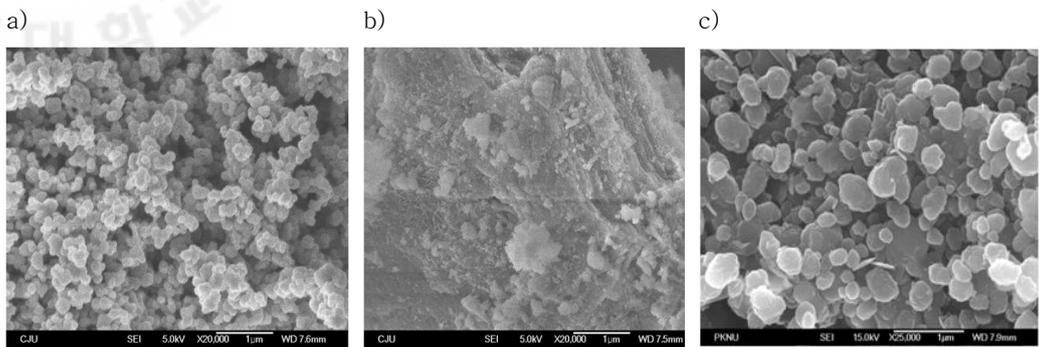


Fig. 18. SEM images of support and photocatalyst (TiO<sub>2</sub>).  
 a) TiO<sub>2</sub> (anatase), b) bare alumina, c) bare zeolite.

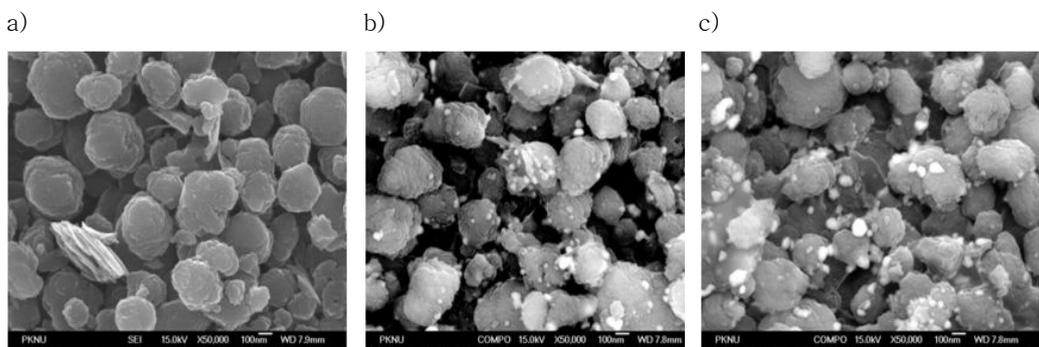
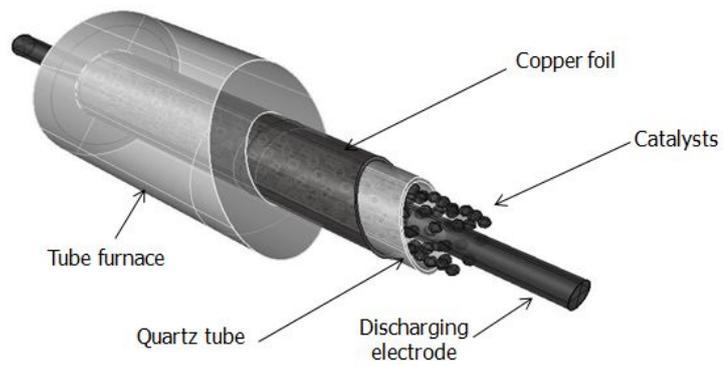


Fig. 19. SEM images of 2.5~10 wt% Ni/zeolite.  
 a) Ni 2.5%, b) Ni 5.0%, c) Ni 7.5%.

a)



b)

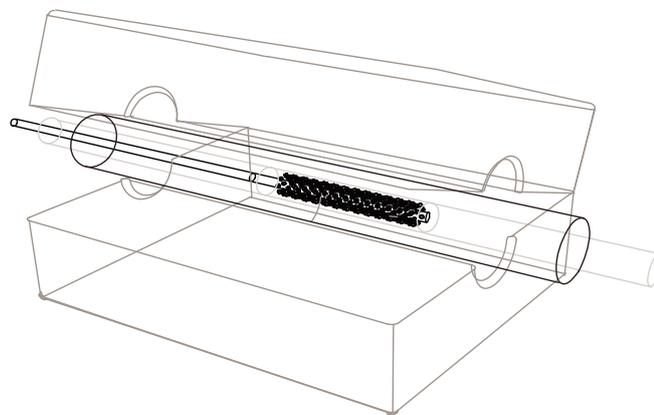


Fig. 20. Plasma-catalytic reactor, a) plasma-catalytic reactor, b) plasma-catalytic reactor installed in a tube furnace.

이다. 교류 전류(AC) 고전압(1kHz 주파수)은 6.5~10.3 kV 범위로 스테인리스 강철 막대로 인가되고, 촉매 충전 반응기 내부에서 저온 플라즈마를 발생시켰다. 플라즈마-촉매 반응기는 유입가스의 희망 온도에서 가열하기 위해 Fig. 15처럼 전기 튜브로에 설치되었다.

Fig. 21는 플라즈마-촉매 반응 공정의 도식도이다. CO/H<sub>2</sub> 또는 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 가스는 유량 흐름 조절계(MKS Instruments, Inc)를 통해서 일정한 유량으로 유입되었다. CO의 메탄화 동안 유입되는 H<sub>2</sub>와 CO의 몰 비율은 3.0이고, CO<sub>2</sub>의 메탄화에서의 H<sub>2</sub>와 CO<sub>2</sub> 몰 비율은 4.0이다. 탄소 산화물의 메탄화에서 유입가스 CO/H<sub>2</sub>의 유속은 12,000 cm<sup>3</sup>h<sup>-1</sup>이고, CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>는 15,000 cm<sup>3</sup>h<sup>-1</sup>이다. 반응기로부터 나오는 생성 가스는 헬륨으로 희석되고, 99.999% 헬륨을 운반가스로 하는 10 m Pora Plot Q 칼럼이 장착된 가스 크로마토그래피(Micro GC CP-4900, Varian)를 통해 분석되었다. H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> 각 가스는 가스 크로마토그램에 나타난 피크로부터 머무름 시간 및 넓이를 농도에 따라 보정되었다. 탄소 산화물의 메탄화 실험은 200~360℃의 온도 범위에서 20℃ 간격으로 측정되었고, 플라즈마-촉매에 인가된 전압은 1,000:1 고전압 프로브(P6015, Tektronix)와 디지털 오실로스코프(TDS 3032, Tektronix)로 측정되었다. 플라즈마에서 소비된 방전 전력은 전하-전압 리사주로 계산하였다.

## IV. 연구 결과

### 1. DBD 플라즈마를 이용한 촉매적 CO<sub>x</sub> 메탄화 특성

#### 1) CO<sub>x</sub>의 메탄 전환 효율 변화

Fig. 22은 CO의 180~300℃ 온도 영역에서 측정된 플라즈마에 의한 메탄 전환 효율을 나타낸다. 촉매는 10 wt% Ni/alumina를 사용하였고, 10.3 kV의 플라즈마 전압 인가 전·후의 효율을 평형전환율과 비교하였다. 촉매만 사용한 반응에서는

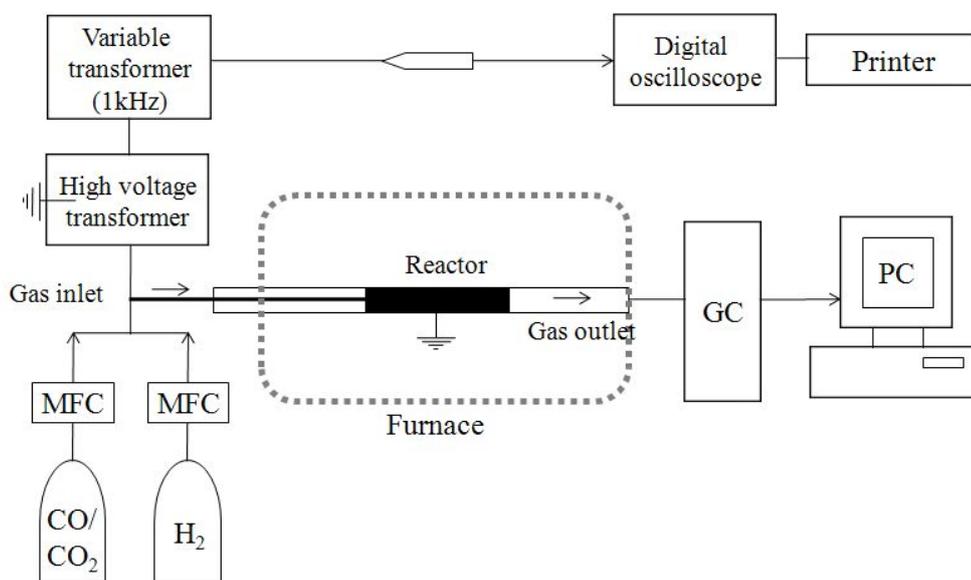


Fig. 21. Schematic diagram of catalytic plasma reactor.

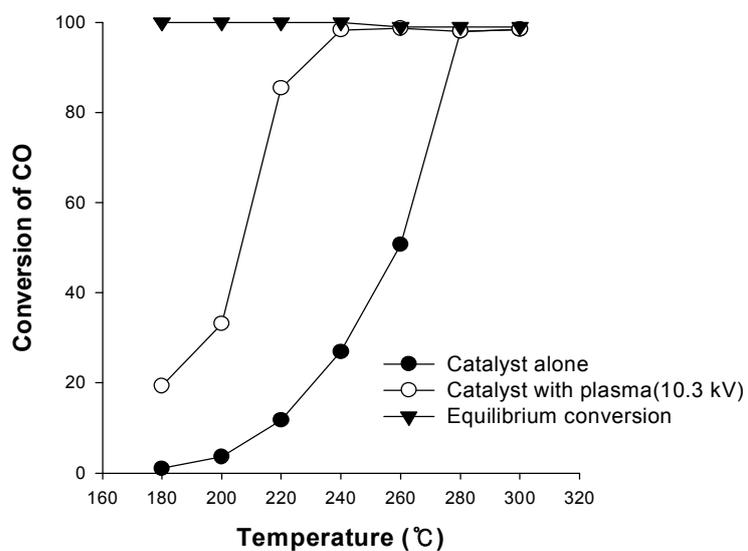


Fig. 22. Conversion efficiencies of CO with and without nonthermal plasma (catalyst: 10 wt% Ni/alumina, voltage: 10.3 kV).

240°C까지 효율이 천천히 증가하다가 260~300°C 근처 지점에서는 급격히 증가하였다. 본 촉매에 플라즈마를 결합한 경우에는 활성이 미미했던 200~240°C 구간에서 CO의 전환 효율이 상당히 증가하였다. 220°C에서 촉매만 사용한 경우에는 전환율이 약 11%에 미치지 못하였으나 플라즈마에 의해 85%까지 증가하였으며 240°C에서는 90%의 효율이 관찰되고 그 이상의 온도에서는 일정하게 유지되었다. 같은 온도 범위에서 평형 전환율은 거의 100%에 가까운 값으로 충분한 반응 시간을 두고 계산된 결과이다. 실제 공정에서는 운동학적인 한계가 존재하므로 저온 영역에서 CO의 활성을 최대화하기 위해서는 촉매와 열에너지가 필요하다. 대개 화학반응의 활성을 위해서 열에너지를 공급해주는데, 플라즈마의 경우 전기에너지는 CO의 메탄 전환 메커니즘에 관여하는 활성 종의 증가 및 촉매 표면의 반응을 촉진한다. C와 O 라디칼 형성은 라디칼 반응의 개시에 중요한 영향을 미치며, 촉매상에서도 높은 열적 에너지를 필요로 한다. 이러한 활성 종 형성에 기여하기 위해 사용된 DBD 플라즈마는 CH<sub>4</sub>와 H<sub>2</sub>O를 형성할 수 있는 활성화된 분자, 원자, 자유라디칼, 이온을 생성한다. 특히 플라즈마 방전 동안 발생하는 높은 에너지의 전자 발생은 CO의 CH<sub>4</sub> 전환에 중요한 역할을 하고 있다. CO 메탄화 반응의 경우 흡착된 CO의 결합이 약해졌을 때 활성 전자에 의해 흡착 탄소와 산소로 해리되는 주 메커니즘의 반응 속도가 플라즈마에 의해 보다 쉽게 일어날 수 있고, 수소화된 흡착 탄소의 탈착 속도 증가에 기여하였다.

CO<sub>2</sub>의 메탄 전환효율은 Fig. 23에 제시하였으며, 앞서 설명한 CO 메탄화 반응과 같은 온도 범위, 촉매 하에서 동일한 방법으로 수행되었다. 일반적으로 CO<sub>2</sub>의 메탄화는 흡착된 CO<sub>2</sub>의 흡착 CO와 활성 산소로 해리되는 반응으로 시작한다. 그러므로 같은 촉매를 사용한 경우에도 CO<sub>2</sub> 전환효율이 CO 전환효율에 비해서는 약 2~5%가 낮게 측정되었다. 본 연구에서는 플라즈마에 의한 효율 향상이 200~240°C 온도 범위에서 두드러지게 나타났으며, 300°C 이상에서는 촉매 자체의 효율이 좋기 때문에 거의 90%의 효율을 보였다. CO<sub>2</sub>의 메탄화 반응에서도 식 (22)로 계산된 평형 전환율은 거의 100%에 가깝기 때문에 실제 전환율과 평형 전환율의 차이가 CO 메탄화 반응에 비해 크게 나타났다. 마찬가지로 플라즈마에 의해 생성된 라디칼, 이온, 자유 전자에 의한 속도 향상이 전환효율 증가에 큰 기여를 한 것으로 판단된다.

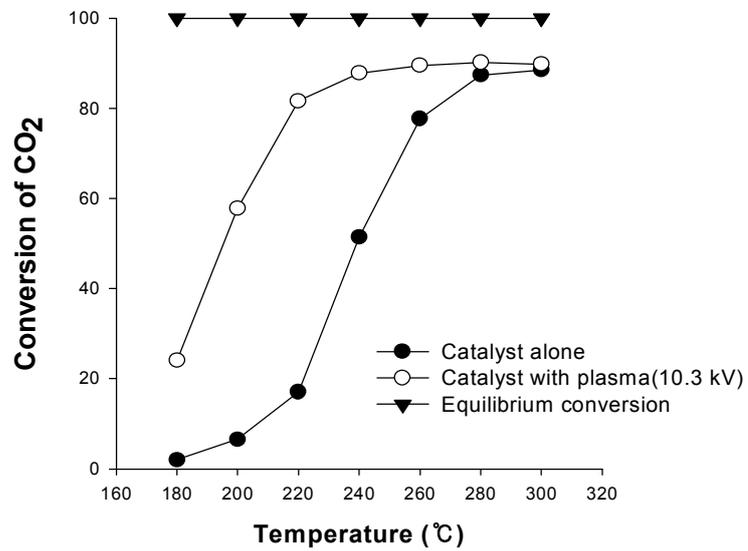


Fig. 23. Conversion efficiencies of CO<sub>2</sub> with and without nonthermal plasma (catalyst: 10 wt% Ni/alumina, voltage: 10.3 kV).

## 2) CO<sub>x</sub>의 선택도

Fig. 24, 25는 CO 및 CO<sub>2</sub> 메탄화에 있어 생성가스인 CH<sub>4</sub>으로의 선택도를 나타낸다. 선택도는 Table 7의 식으로부터 계산되었고 10 wt% Ni/alumina를 사용한 반응에서 180~300°C 온도 범위에서 플라즈마 유·무에 따라 조사되었다. CO 메탄화 결과, CH<sub>4</sub> 외에도 CO<sub>2</sub>가 부산물로 생성될 수 있다. 선택도는 220~240°C 일부 온도 범위에서 플라즈마 결합 시 4% 가량 감소될 수 있으나 온도에 상관없이 거의 85% 이상이었다. 저온 플라즈마는 메탄화 속도를 증진시킬 수 있는 것으로 보이지만 CH<sub>4</sub>로의 선택성을 증가시키지는 않았다. CO<sub>2</sub> 메탄화의 경우 260°C 이상 온도에서 플라즈마에 의해 선택도가 더욱 향상될 수 있음을 확인하였다. CO<sub>2</sub>의 메탄화 반응에서 CO의 생성은 본 온도 범위에서 역 수성가스 변환 반응( $CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$ )에 의해 생성된 것으로 판단된다.

## 3) 담지 종류(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, zeolite)가 메탄화에 미치는 영향

Fig. 26은 DBD 반응기에서 10 wt% Ni를 함유하고 alumina 또는 zeolite 담지에 따른 플라즈마 방전 전·후의 CO 메탄화의 효율을 나타낸 것이다. 상압과 180~320°C의 실험 조건에서 9.4 kV의 전압을 DBD 반응기에 적용하였다. 본래 다른 전압에서 수행된 결과를 순수한 alumina 또는 zeolite 담지만 사용했을 때는 플라즈마에 의한 CO의 CH<sub>4</sub> 전환이 잘 일어나지 않았지만, Ni이 함유된 촉매에서는 메탄화가 진행되었으며 담지의 종류에 따라 효율이 다르게 나타났다. 플라즈마 전압을 인가하기 전에는 Ni의 촉매 활성만으로 메탄화가 진행되었다. Ni/alumina 촉매의 경우 zeolite 촉매보다 메탄화가 저온에서 먼저 진행되었고 각각 260°C, 300°C에서 98%까지 전환되었다. 두 촉매의 성능의 차이가 가장 큰 영역은 240~280°C의 온도 범위였으며 260°C에서 무려 40%의 효율 차이를 보였다. 본 촉매 공정에 플라즈마를 인가했을 때는 결과가 상당히 다르게 나타났다. Ni/alumina 촉매보다 Ni/zeolite 촉매가 플라즈마에 의한 효율이 크게 상승하였다. Ni/alumina에서 플라즈마에 의한 효율은 220, 240, 260°C 영역에서 각각 40, 60, 47% 이상으로 더욱 증가하였다. Ni/zeolite 촉매를 사용했을 때는 180~260°C 영역에서 90% 이상으로 플라즈마에 의해 메탄화 전환 효율이 크게 향상하였다. 본 연구 결과는 Fig. 11에 제시한 CO 메탄화 평형 전환율과 비슷하게 나왔으며

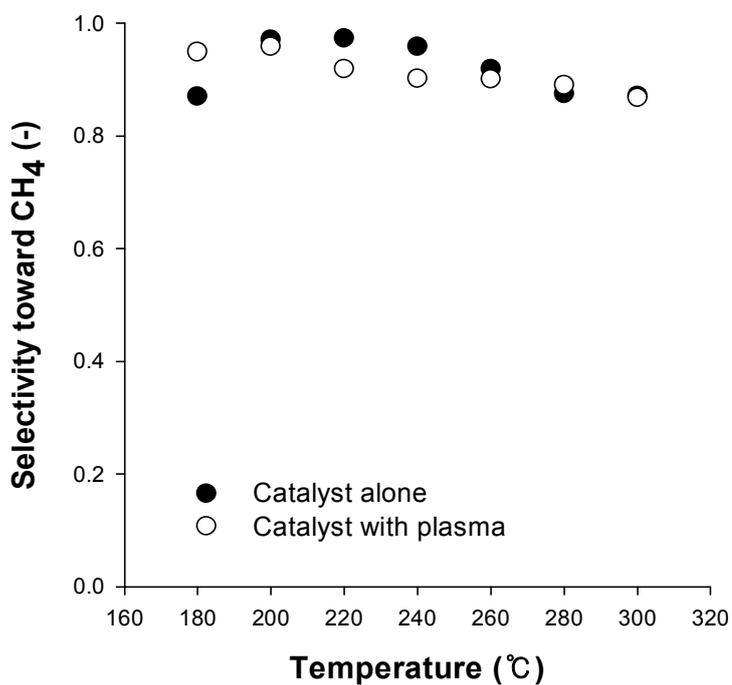


Fig. 24. Selectivity toward CH<sub>4</sub> of CO with and without nonthermal plasma (catalyst: 10 wt% Ni/alumina, voltage: 10.3 kV)

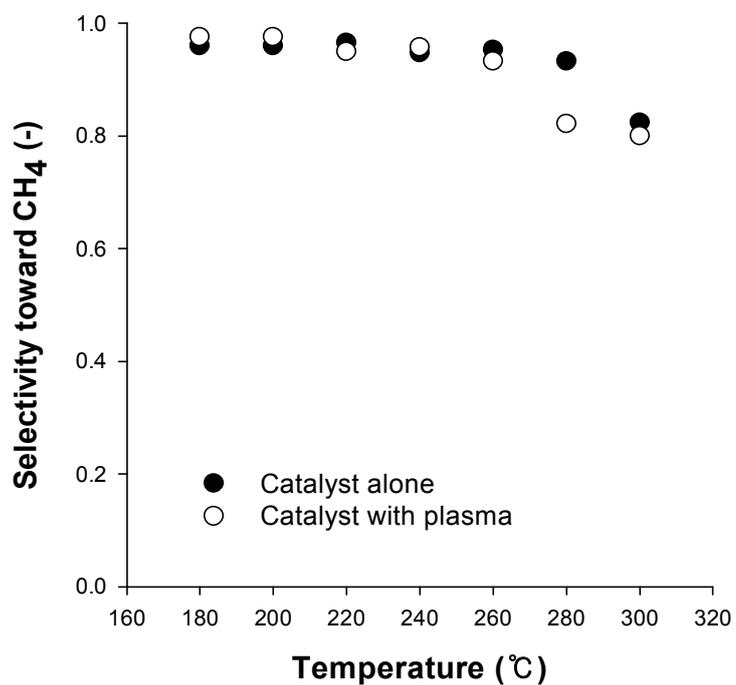


Fig. 25. Selectivity toward CH<sub>4</sub> of CO<sub>2</sub> with and without nonthermal plasma (catalyst: 10 wt% Ni/alumina, voltage: 10.3 kV).

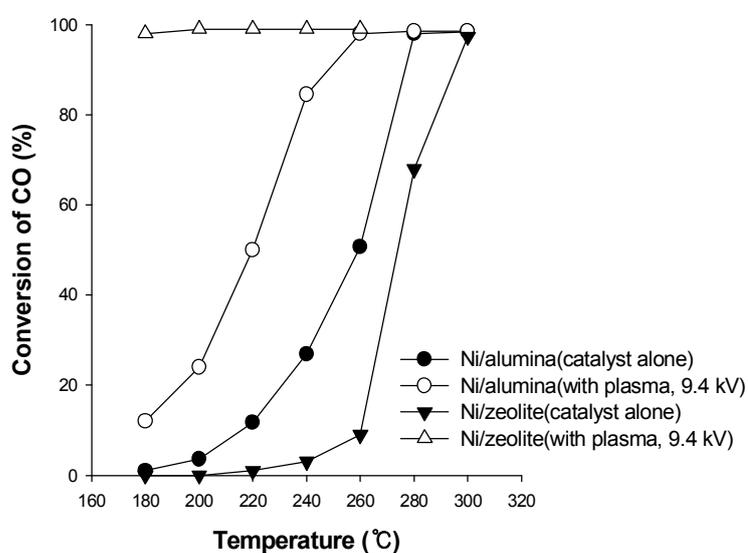


Fig. 26. Comparison of CO conversion over Ni/ $\alpha$ -alumina and Ni/ $\beta$ -zeolite with and without nonthermal plasma (content of Ni: 10 wt% , voltage: 9.4 kV).

본 온도 영역에서 거의 100%에 이르렀으며, zeolite를 담지로 사용한 경우 플라즈마에 의한 메탄화 속도가 상당히 증가하였음을 알 수 있다.

메탄화 반응의 활성화 에너지를 낮추기 위해서는 니켈과 같은 메탄화에 대한 활성이 높은 촉매가 필요하고, 촉매의 성능은 담지와 상호관계에 따라서도 영향을 받는다. 제올라이트 촉매는 알루미나 촉매에 비해 탄소 침적이 잘 발생하지 않으며 미세세공에 의한 넓은 표면적으로 플라즈마에 의한 상승효과가 컸던 것으로 판단된다. 본 연구 결과로부터 촉매와 담지의 상호작용에 따른 반응 속도의 향상은 반응의 종류에 따라 달라질 수 있으며 그에 따른 플라즈마의 영향도 촉매 및 담지 선택에 따라 그 상승효과를 나타낼 수 있음을 확인하였다.

10 wt% Ni/alumina 및 Ni/zeolite 촉매에서 CO<sub>2</sub>의 플라즈마-촉매 공에 따른 결과는 Fig. 27에 나타나 있다. 촉매만 사용할 경우 순수한 니켈촉매에 의한 효율 향상은 alumina 담지의 경우 zeolite 담지를 사용할 때보다 증가하였으며 약 260°C에서 Ni/alumina 촉매의 경우 84%, Ni/zeolite 촉매의 경우 17%로 가장 큰 차이를 보인다. 플라즈마 결합 시에는 CO 메탄화 결과와 비슷한 거동을 보였으며 Ni/zeolite 촉매를 사용한 경우에 효율 향상이 두드러지게 증가하였다. 본 180~360°C 범위에서 계산된 평형전환효율은 거의 99%였다. Ni/zeolite 촉매의 경우 Ni/alumina 촉매를 사용할 때보다 최대 효율이 4% 높게 측정되었다. Ni/zeolite를 사용한 본 연구에서 플라즈마 공정 하에 100°C의 반응온도를 감소시키는 결과를 도출하였다.

앞서 설명한 바와 같이 CO<sub>2</sub>의 수소화 메커니즘에서도 흡착된 CO의 C와 O로의 해리반응은 속도 결정단계이며 CO<sub>2</sub> 메탄화의 경우 CO<sub>2</sub>의 CO와 O의 해리를 수반하므로 최대한으로 반응하기 위해서는 CO 메탄화 보다 더 높은 온도를 필요로 하였다. CO<sub>2</sub> 메탄화 반응에서도 CO 라디칼이나 전자와 같은 활성 종의 생성은 DBD 플라즈마에 의해 촉진되며, 플라즈마에 의한 가스의 활성화는 Ni/zeolite 촉매에서 반응에 있어 상승효과를 보였다.

#### 4) 니켈 함량이 메탄화에 미치는 영향

연구 결과로부터 메탄화에 있어 순수한 알루미나와 제올라이트 촉매는 비활성을 보이며, Ni/alumina 및 Ni/zeolite 촉매는 높은 활성을 보임을 확인하였다. 연

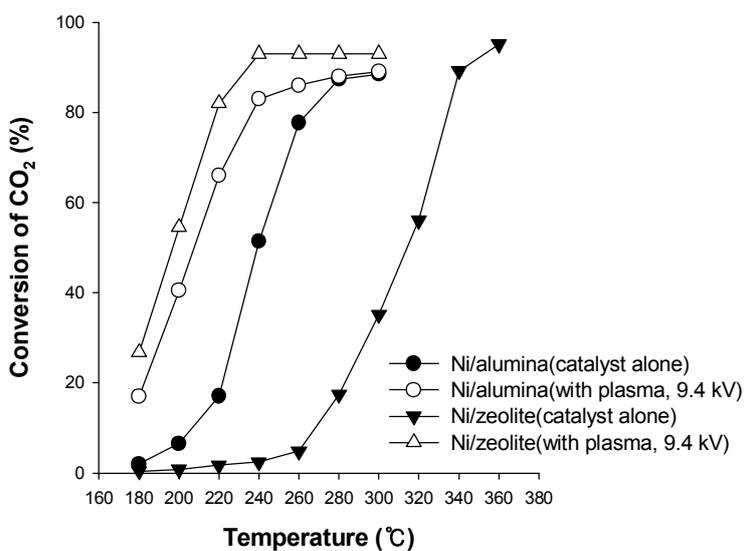


Fig. 27. Comparison of CO<sub>2</sub> conversion over Ni/ $\alpha$ -alumina and Ni/ $\beta$ -zeolite with and without nonthermal plasma (content of Ni: 10 wt% , voltage: 9.4 kV).

구 결과에 따르면 Ni/zeolite 촉매가 Ni/alumina보다 낮은 전압에서도 플라즈마에 의한 효율 향상 효과적이었다. 메탄화 속도는 순수한 지지체에 담지된 촉매의 함량에 따라서도 달라질 수 있으며 그에 따른 DBD 플라즈마의 영향을 알아보기 위해 다음의 연구를 수행하였다. Fig. 28와 29은 10 wt% Ni/zeolite 사용에 대한 CO와 CO<sub>2</sub> 메탄화 효율을 나타낸다. 전체 유속을 1 atm에서 H<sub>2</sub>/CO(몰 비율: 3)과 H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>(몰 비율: 4)의 비율로 각각 200 cm<sup>3</sup>min<sup>-1</sup>과 250 cm<sup>3</sup>min<sup>-1</sup>로 일정하게 하고, 압력(상압) 및 온도(180~260℃)가 같은 조건에서 촉매의 Ni의 함량만 변화시킨 뒤 플라즈마의 유·무에 따른 CO와 CO<sub>2</sub> 메탄화의 영향을 조사하였다. 저농도 영역에서 촉매만 사용했을 경우에는 온도가 증가하더라도 메탄화 효율이 낮고 그 값이 10% 이상 넘지 않았다. 그러나 DBD 반응기에서 메탄 전환은 상당히 향상되었으며 이것은 온도와 DBD 플라즈마의 시너지적인 효과에 의한 것이다. Fig. 28에 보이는 것처럼 CO 메탄화에 있어서 플라즈마 사용에 따라 7.5~10%의 Ni이 함량된 촉매의 효율은 8~9배로 증가하였다. CO<sub>2</sub>전환에서도 저온 플라즈마에 의해서 240℃에서 효율이 7~8배 향상되었다. 탄소 산화물의 메탄화 과정에서 전환율은 니켈 함량이 증가함에 따라 증가하였는데, 더 많은 Ni이 담지될수록 반응에 관여하는 CO, C, O 라디칼의 농도가 증가하므로 전환율이 상승하였다. 플라즈마에 의해서는 이와 같은 활성 종의 농도가 더욱 증가하므로 저농도의 Ni이 담지된 촉매에서도 높은 전환효율을 나타낸 것으로 보인다. 이러한 플라즈마의 효과는 5% 이하의 저농도의 니켈 함량에서는 메탄화 반응을 향상시켰고, 그 이상의 함량에서는 니켈 자체의 전환효율이 높기 때문에 저온 플라즈마의 영향력이 다소 적었다.

Fig. 30는 200~300℃ 온도에서 Ni 함량에 따른 CO 전환 효율의 변화를 보여주며 촉매사용에 있어 저온 플라즈마의 영향을 비교한 것이다. 반응기에 조사된 플라즈마 발생 인가 전압은 10.3 kV이다. 순수한 알루미나를 사용한 반응에서는 CO가 CH<sub>4</sub>로 전환되지 않았고, 저온 플라즈마만을 반응에 발생시킨 경우에도 메탄은 거의 형성되지 않았는데, 저온 플라즈마 자체로는 촉매적 메탄화 반응을 촉진시킬 수는 있으나 CH<sub>4</sub>으로 전환시키지 않았다. 그러나 Ni의 담지량이 증가함에 따라 CO의 전환율은 증가하였고 저온 플라즈마가 결합될 경우 더욱 증가하는 경향을 보였다. 플라즈마에 의한 전환율의 증가는 앞서 설명한 플라즈마에 의

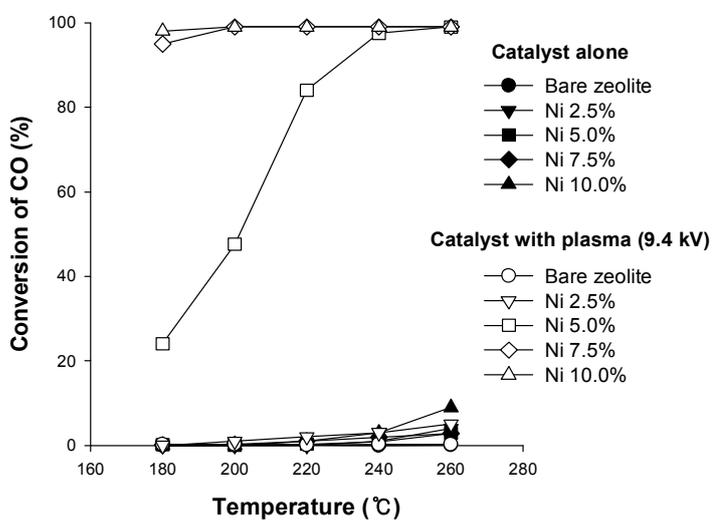


Fig. 28. Conversion efficiencies of CO with and without nonthermal plasma (catalyst: 0~10 wt% Ni/ $\beta$ -zeolite, voltage: 9.4 kV).

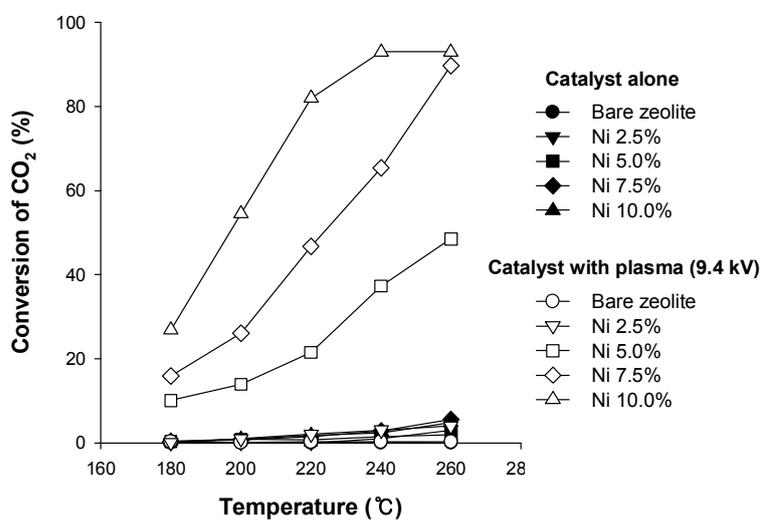


Fig. 29. Conversion efficiencies of CO<sub>2</sub> with and without nonthermal plasma (catalyst: 0~10 wt% Ni/ $\beta$ -zeolite, voltage: 9.4 kV).

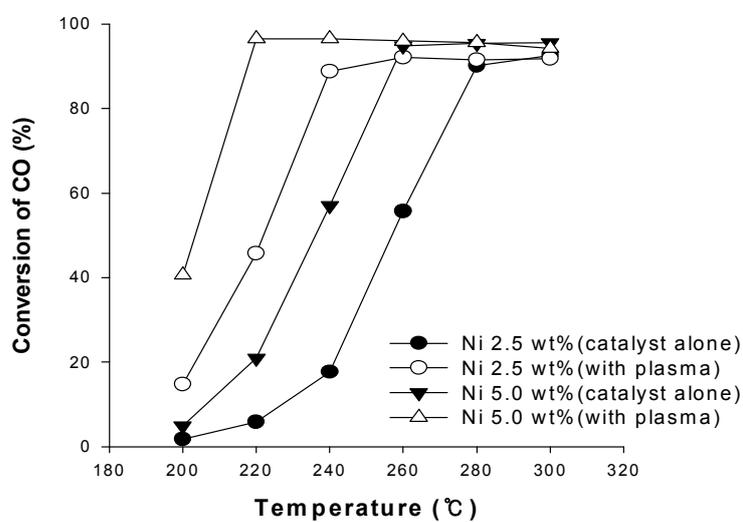


Fig. 30. Conversion efficiencies of CO with and without nonthermal plasma (catalyst: 2.5~5 wt% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, discharge: 10.3 kV).

한 속도 결정 단계의 가속화로부터 설명될 수 있다. 저온 플라즈마는 Ni 함량이 2.5~5.0 wt% 범위에서 전환 속도를 크게 상승시킬 수 있지만 그 이상의 Ni 함량에서는 촉매 자체의 활성이 높으므로 저온 플라즈마의 효과는 미미하였다.

Fig. 31는 200~300°C 온도에서 2.5~5%의 Ni이 담지된 촉매를 사용한 경우의 CO<sub>2</sub> 전환 효율을 플라즈마 유·무에 따라 비교한 것이다. 플라즈마 발생 인가 전압은 10.3 kV였다. Fig. 30에서 알 수 있듯이 CO 메탄화의 경우, Ni/alumina 상에서 CO<sub>2</sub>의 CH<sub>4</sub>전환은 플라즈마에 의해서 상당히 향상되었다. 그러나 전반적으로 CO<sub>2</sub>의 전환은 CO의 전환율보다 다소 낮았다. CO<sub>2</sub>의 낮은 전환율은 CO<sub>2</sub>가 두개의 해리가 가능한 탄소-산소 결합을 갖고 있어, 메탄으로 전환하기 위해서는 추가적인 반응 단계가 요구되기 때문으로 판단된다.

#### 5) TiO<sub>2</sub>가 메탄화에 미치는 영향

Fig. 32과 33은 4가지 촉매에 대한 탄소 산화물의 전환 효율을 나타낸 것으로 온도 범위 180~320°C에서 수행되었다. 사용된 플라즈마 인가 전압은 10.3 kV로 조절되었다. Fig.에서 보는 바와 같이 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 사용했을 때는 플라즈마와 반응 온도에 상관없이 CH<sub>4</sub>이 생성되지 않았는데, 이는 플라즈마에 의해 발생된 UV 양성자와 가스상의 반응이 메탄화에 직접적으로 적용되지 않았음을 의미한다. 실제로 결합에너지가 3.2 eV인 Anatase상의 TiO<sub>2</sub> 광촉매는 390 nm보다 낮은 파장의 UV 양성자에 의해 활성화된다. CO와 CO<sub>2</sub>의 전자 충돌에 의한 활성화에 의해서도 다양한 파장의 UV를 방출하지만 연구결과 메탄화에 있어 광촉매의 효과는 미미하였다. Ni/TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매에서 보인 메탄 전환은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 결과와는 확연히 달랐다. Ni이 담지된 촉매가 CO와 CO<sub>2</sub>의 전환에 크게 영향을 주었고, 촉매만 사용했을 때와는 다르게 저온 플라즈마 결합에 의해서 온도의 영향이 극대화하였다. 효율은 240°C에서 CO메탄화는 98%, CO<sub>2</sub> 메탄화는 90%의 결과를 나타냈다. CO 메탄화와 유사한 경향으로 CO<sub>2</sub>의 전환은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매에서는 발생하지 않았으며 미량의 CO<sub>2</sub>가 CO로 전환되었다. 상대적으로 Ni/TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 탄소 산화물의 메탄화에서 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매보다 성능이 낮은 것으로 보였는데 앞서 설명한 바와 같이

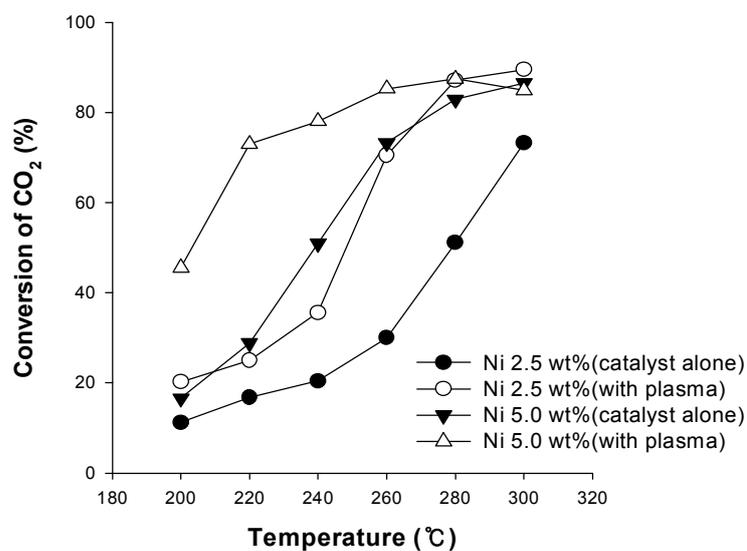


Fig. 31. Conversion efficiencies of CO<sub>2</sub> with and without nonthermal plasma (catalyst: 2.5~5 wt% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, discharge: 10.3 kV).

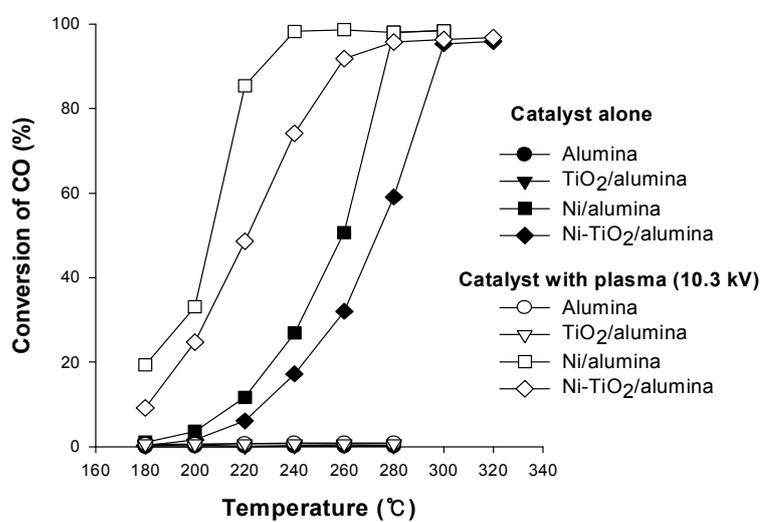


Fig. 32. Conversion efficiencies of CO over different catalysts (Ni and TiO<sub>2</sub> content: 10 wt% , discharge: 10.3 kV).

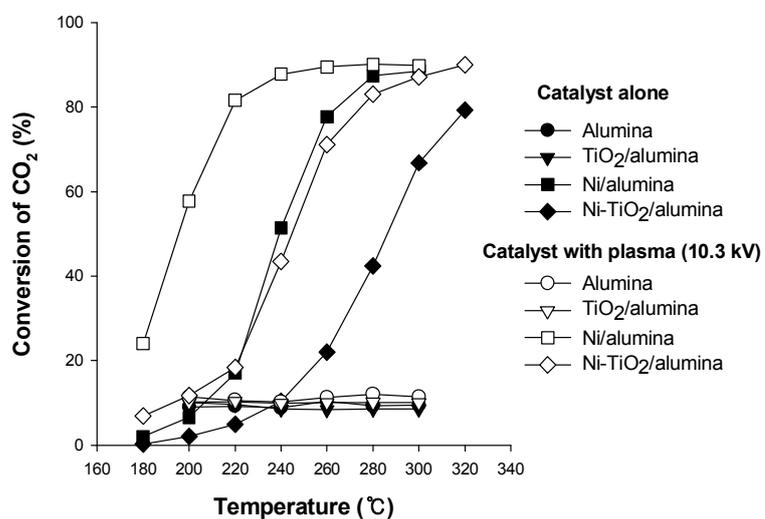


Fig. 33. Conversion efficiencies of CO<sub>2</sub> over different catalysts (Ni and TiO<sub>2</sub> content: 10 wt% , discharge: 10.3 kV).

저온 플라즈마에 의해 발생한 UV 양성자가 메탄화 반응에 영향을 주지 않는 것으로 보인다. 사전의 보고된 연구에 따르면  $\text{TiO}_2$ 를 담지체로 사용한  $\text{Pt/TiO}_2$ ,  $\text{Rh/TiO}_2$ ,  $\text{Ir/TiO}_2$ 와 같은 귀금속 촉매는 빛 에너지를 유도하는  $\text{CO}_2$ 의 해리를 위한 반응에 효과적이거나, 본 연구에서 수행된  $\text{Ni/TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 연구 결과와는 달랐다. 본 결과를 통해  $\text{TiO}_2$ 의 광촉매적 활성은 활성 금속의 사용과 관계가 있는 것으로 고려된다. 또한  $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ 보다 낮은 전환 효율을 나타낸  $\text{Ni/TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  촉매는 상대적으로 BET 비표면적이 작았으며 각각  $138.5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 와  $116.4 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 로 측정되었다.

## 2. 방전 전압과 온도가 전환효율에 미치는 영향

200~260°C 온도 범위에서 조사된 CO 메탄화 반응에서 인가 전압의 영향은 Fig. 34과 같고, 5 wt% Ni/alumina이 충전된 반응기에 플라즈마를 발생시켜 조사하였다. 온도 및 유량, 몰 비율은 그대로 유지하면서 전압은 0에서 10.3 kV까지 증가시켰다. Fig. 28에서와 같이 방전 전력은 온도 또는 가스 조성보다는 주로 전압에 지배되었다. 0 kV에서 CO 전환은 플라즈마의 발생 없이 촉매만 사용한 경우이다. 200~240°C 구간에서 구해진 CO 전환율은 전압의 증가에 따라 급격한 증가를 보였다. 반대로 260°C 온도에서는 플라즈마 발생 유·무에 따라 전환율의 변화는 크지 않았는데 본 온도에서 촉매 자체의 활성이 높기 때문이다. 위의 결과로부터 촉매가 충분한 활성을 나타내지 못하는 저온 영역일 경우에는 저온 플라즈마가 메탄화 반응에 있어 전환율 향상에 효과적인 것으로 보인다.

## 3. 온도에 따른 방전 전력 비교

Fig. 35는 6.4, 8.5, 10.3 kV의 전압에서 방전 전력에 따른 반응 온도의 영향을

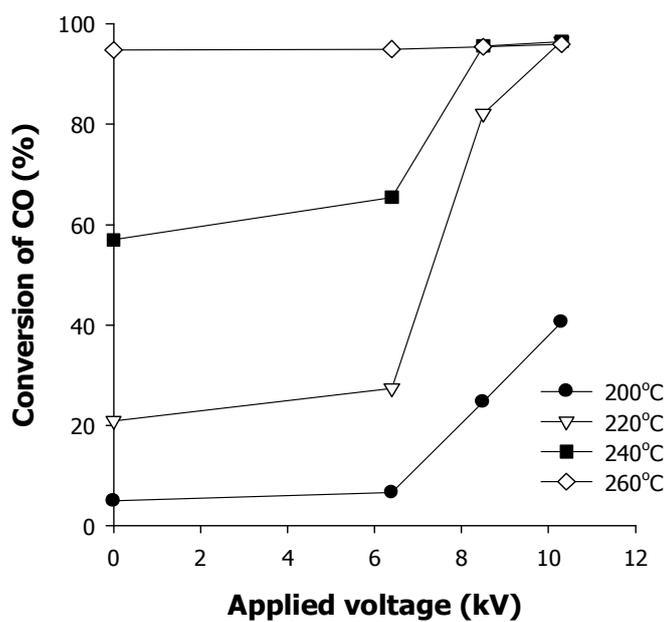


Fig. 34. Effect of the applied voltage on the conversion of CO (catalyst: 5 wt% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

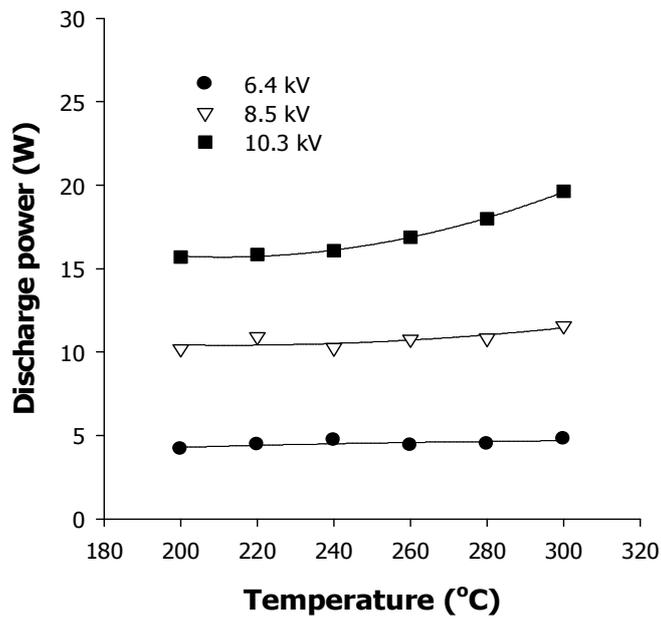


Fig. 35. Relationship between the discharge power and the applied voltage at different temperatures.

나타낸 것이다. 반응 온도는 본 연구에서 중요한 변수로 작용하며 반응 온도에 따른 방전 전력의 의존성이 조사되었다. 보통 일정한 전압에서 온도가 증가하면 가스 분자들이 쉽게 이온화되고 가스의 밀도가 감소되면서 방전 전력이 증가된다. Fig. 35에 보여지는 것처럼 인가전압이 높을수록 같은 온도 범위에서 방전 전력이 증가하였다. 특히 10.3 kV의 전압을 인가할 경우 가스 밀도가 현저히 감소함을 알 수 있다. 본 연구 결과는 H<sub>2</sub>/CO의 몰 비가 3일 때, 순수한 알루미늄 펠렛 충전 시의 결과이며 동일한 전압과 온도 조건에서 H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 혼합물의 몰 비가 4일 때의 측정 값도 방전 전력이 거의 유사하였다. 또한 같은 조건에서 순수 알루미늄과 니켈-알루미늄 펠렛이 충전된 경우의 큰 차이는 없었으며, 방전 전력은 인가전압에 주로 의존하였다.

#### 4. DBD 플라즈마 촉매적 메탄화 반응에 따른 니켈 입자 변화

##### 1) TEM 분석 결과

Fig. 36은 플라즈마-촉매 반응 전·후에 따른 10% Ni/zeolite 촉매의 TEM 측정 결과이다. 반응 전 촉매는 수소 하에 550°C에서 환원되었다. 측정 사진에서 짙게 보이는 검은색 점이 Ni 입자로서 기공이 많은 제올라이트의 표면에 20에서 30 nm의 크기로 결합된 것을 확인할 수 있다. a)와 c)는 플라즈마 반응 전 촉매를 50 nm와 0.2 μm의 스케일에서 촬영한 것이고, b)와 d)는 플라즈마 반응 후 20 nm와 0.2 μm의 스케일에서 촬영한 것이다. Fig. 36에서는 담지 주변에 Ni이 고르게 분포된 것을 확인할 수 있으며 플라즈마 전·후에 큰 차이 없이 플라즈마에 의한 니켈의 비활성화도 크게 작용하지 않은 것으로 확인되었다. 니켈의 분산 변화에 대해서 설명하기 위해 Ni 입자의 크기와 분산도를 계산하여 XRD 분석을 시도하였다.

##### 2) XRD 분석 결과

플라즈마 반응 전과 후의 10 wt% Ni/zeolite 촉매를 분석한 XRD 결과는 Fig. 37

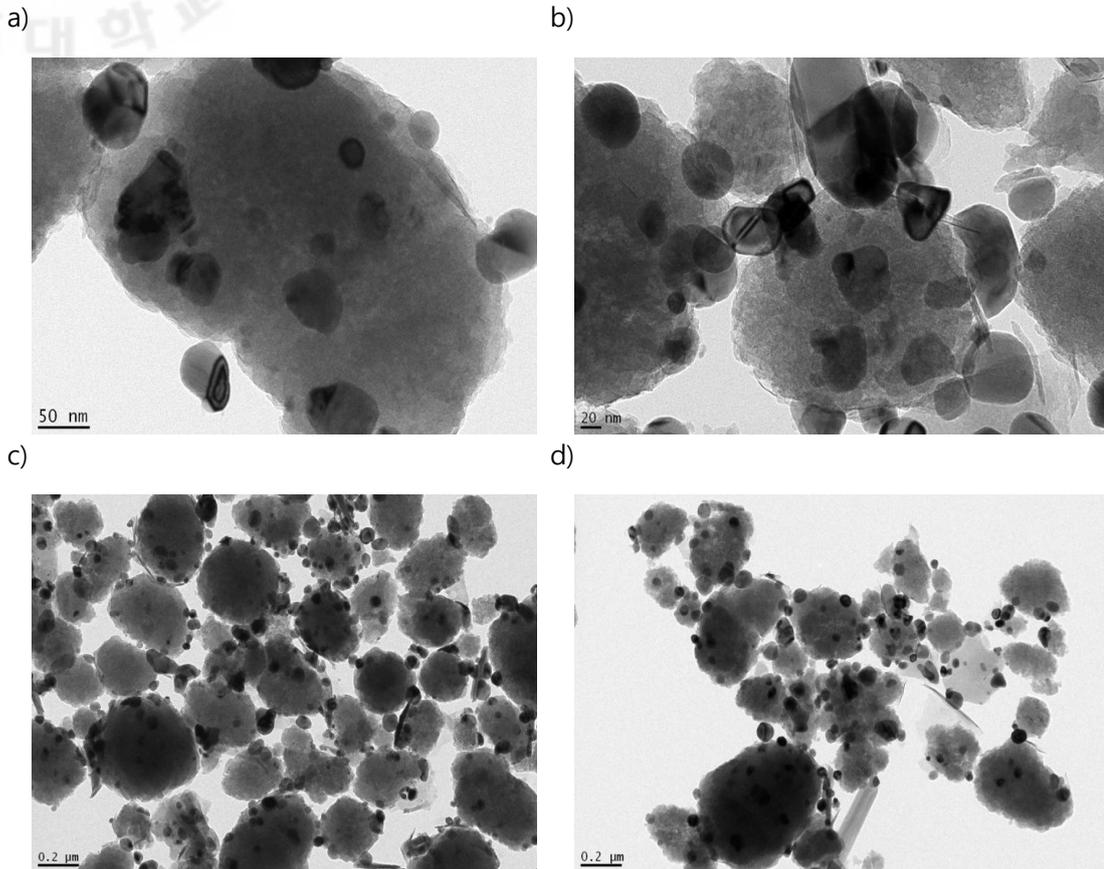


Fig. 36. TEM images of 10 wt% Ni/ $\beta$ -zeolites before and after plasma-catalytic reaction, a) before reaction (scale: 50 nm), b) after reaction(scale: 20 nm), c) before reaction (scale: 0.2  $\mu$ m), d) after reaction(scale: 0.2  $\mu$ m).

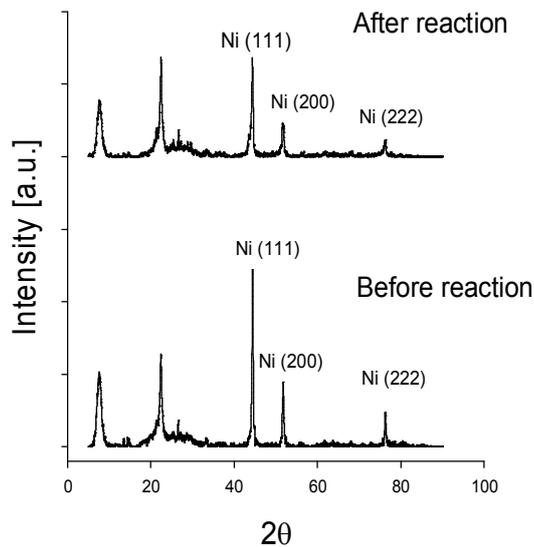


Fig. 37. X-ray diffraction patterns of 10 wt% Ni/ $\beta$ -zeolites before and after plasma-catalytic reaction.

Table 12. Estimated particle sizes of 10 wt% Ni/ $\beta$ -zeolite before and after plasma-catalytic methanation.

Ni (111)	입자 크기 (nm)	분산도 (%)
반응 전	25.8	3.9
반응 후	18.7	5.3

에 나타난다. Ni 입자를 나타내는 피크는  $2\theta=44.4, 51.8, 76.3$ 에서 나타난다. 본 시료는 TEM 분석 시에 사용한 것과 동일하다. 결과로부터  $2\theta=\text{NiO}$ 의 피크가 관찰되지 않은 것으로 보아 Ni 입자는  $\text{CO}/\text{H}_2$ 와  $\text{CO}_2/\text{H}_2$ 의 플라즈마 반응 동안 NiO로 산화되지 않았음을 알 수 있다. 두 촉매의 Ni 입자의 크기는 Table 12에 제시하였고 Scherrer's equation에 의해 계산되었다.

$$\text{Particle size}(\text{\AA}) = \frac{k \cdot \lambda}{B \cdot \cos\theta} \quad (\text{Scherrer's formula})$$

$k$ =constant dependent on crystallite shape (0.89)

$\lambda$ =X-ray wavelength (1.54Å)

$B$ =FWHM (full width at half max)

$\theta$ =Bragg angle

$B$ 는 Ni(111) 입자 피크 높이의 1/2이 되는 너비,  $\theta$ 는 피크가 나타난 각도를 대입하여 계산할 수 있었다. 분산도는 100을 입자크기로 나눈 값이다. 평균 니켈 입자 사이즈는 가파른 Ni 입자 피크를 기준으로 하였다. 연구 결과에서 계산한 반응 전 Ni(111)의 평균 크기는 25.8 nm이며 반응 후 측정된 니켈 피크 높이는 낮아졌고 계산결과 평균 니켈 입자 사이즈는 18.7 nm 였다. 또한 니켈 입자의 분산도는 플라즈마 반응 후에 3.9%에서 5.3%로 증가하였다. 이는 플라즈마 반응 후에 니켈 입자는 더 작아지며 지지체의 기공에서 더욱 고르게 분산됨을 의미한다. 이 결과는 Liu 등[19]에 의해 보고된 것과 잘 일치하며 이러한 플라즈마에 의한 촉매 성능 향상에 중점을 두고 촉매 제조과정에서만 플라즈마를 결합한 연구도 보고되었다. 메탄화 반응에 있어 니켈 촉매의 비활성화에 따른 잦은 교체는 지속적인 사용에 있어 중대한 문제점으로 지적되고 있었다. 그러나 DBD 플라즈마의 촉매 공정 결합은 니켈 입자의 분산도에 기여를 함으로써 니켈 입자의 비활성화 단점을 보완하며 장기간 사용에 따른 교체 횟수를 절감할 수 있을 것으로 보인다.

## V. 결 론

본 연구에서는 저온 플라즈마에 의해 활성화된 촉매적 메탄화 공정에 대해 살펴 보았다. 저온 플라즈마 반응기로는 촉매가 충전된 원통형 DBD 반응기를 사용 하였고 촉매로는 2.5~5 wt% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0~10 wt% Ni/zeolite, 10 wt% Ni/TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 사용하여 180~300℃의 온도 영역에서 연구를 수행하였다. 주요 연구 결론은 다음과 같다.

10 wt% Ni/alumina의 촉매가 충전된 DBD 반응기에서 220℃에서 10.3 kV의 전압을 인가할 경우, CO 전환율은 촉매만 사용했을 때보다 플라즈마에 의해 74%까지 증가하였다. CO<sub>2</sub> 전환율도 220℃에서 플라즈마에 의해 55% 이상 증가 하였다. CO 및 CO<sub>2</sub> 메탄화 둘 다 300℃ 이상에서는 촉매 자체의 활성이 좋으므로 플라즈마 방전 하에도 최대로 나타난 전환율 이상으로는 더 증가하지 않았다. 저온에서 플라즈마에 의한 전환효율 향상 이유로는 플라즈마에 의해 발생된 라디칼, 이온, 자유 전자 등의 활성 종이 메탄화 반응의 속도 결정 단계(흡착된 CO의 해리반응)속도 향상에 기여한 것으로 판단된다. 같은 조건에서 측정된 CO 및 CO<sub>2</sub>의 CH<sub>4</sub>으로의 선택도는 전 온도 범위에서 80% 이상이었다. 고온에서의 선택도 감소는 역 수성가스 변환 반응( $CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$ )에 의한 것으로 판단된다.

10 wt% Ni이 담지된 alumina 또는 zeolite 촉매의 전환효율을 비교함으로써 지지체에 따른 메탄화 효율을 비교할 수 있었다. CO 및 CO<sub>2</sub> 메탄화에서 촉매만 사용했을 때는 alumina를 담지로 한 촉매가 zeolite를 담지로 한 촉매보다 성능이 좋았다. 그러나 같은 플라즈마 전압, 온도 조건에서 zeolite 담지를 사용한 촉매의 경우 alumina 담지를 사용한 촉매보다 저온 활성이 크게 향상되었다. CO 메탄화에서 Ni/alumina 촉매의 경우 220~260℃에서 약 40~60%의 효율 향상을 나타냈고 zeolite를 담지로 사용한 경우는 180℃ 이상의 온도에서 90% 이상으로 효율이 증가하였다. CO<sub>2</sub>의 경우도 DBD 플라즈마 방전 하에서 220℃ 이상의 온도에서 zeolite 담지를 사용한 경우 전환효율이 가장 높았다. zeolite 촉매가 플라즈마에 의한 메탄 활성이 높은 이유는 SEM 측정 상에서 alumina 촉매보다 메조

세공에 의한 표면적이 크며, 탄소 침적이 느리고 분해 반응을 빨리 진행시키는 것으로 판단된다. 또한 제올라이트는 Si/Al의 비율이 작을수록 친수성이 강해지는데 메탄화 반응이 진행되면서 생성된 물이 플라즈마 에너지에 의해 탈착이 활성화 되어 전환효율을 높였을 것으로 생각된다.

플라즈마에 의한 메탄화 전환효율은 저농도 Ni이 담지된 촉매의 활성화도 향상시킨다. zeolite가 담지된 촉매는 저농도일 경우 10% 이상을 넘지 않았고 Ni 담지량이 증가할수록 전환효율이 향상되었다. DBD 플라즈마 방전이 결합되면 담지의 종류에 상관없이 저농도의 Ni이 담지된 촉매의 성능도 크게 향상시켰다. 그러한 이유로 플라즈마에 의한 반응에 관여하는 반응물로부터 CO, C, O 라디칼의 농도가 증가하고, Ni 농도가 높은 경우에는 촉매 자체의 활성이 높기 때문에 저온 플라즈마의 영향력이 다소 적었다.

촉매에 담지된  $\text{TiO}_2$ 의 효과는 플라즈마 반응에 비해 다소 미약하였다. 오히려  $\text{Ni/TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 BET 비표면적이  $116.4 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 으로  $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$  ( $138.5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ )보다 작은 것으로 보아 촉매 활성이 더 낮은 것으로 판단된다.

플라즈마 방전 전력은 주로 인가 전압 증가에 따라 증가하며, 인가전압이 높을수록 메탄화 속도가 더욱 향상되었다. 그리고 플라즈마-촉매 반응 후, XRD 결과로부터 니켈의 입자 크기는 25.8 nm에서 18.7 nm로 감소하였으며, 더 작은 니켈 입자가 촉매 지지체의 고르게 분산 됐음을 알 수 있었다.

따라서 촉매적 메탄화 반응에 있어 저온 플라즈마는 반응의 CO와  $\text{CO}_2$ 의 메탄화 전환을 향상 및 저온 활성화에 기여하였고, 플라즈마 반응 후 니켈의 분산도를 증가시킴으로서 메탄화 반응에 기여하였다.

## 참고문헌

1. Song, H. K., Choi, J. W., Yue, S. H., Lee, H. and Na, B. Ki., "Synthesis Gas Production via Dielectric Barrier Discharge over Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst", Catal. Today, 89, 27-33(2004).
2. Camilla., S. S., Guido, S. and Vito, S., "CO-selective Methanation over Ru- $\gamma$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts in H<sub>2</sub>-rich Gas for PEMFC Applications", Chem. Eng. Sci., 65(1), 590-596(2010).
3. Antoine, B., Colas, S., Marc, J., George, H., Alejandro, K., Patricio, R., "Methanation of CO<sub>2</sub>: Further Insight Into The Mechanism over Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst", Appl. Catal. B: Environ.,(2011).
4. Kim, S. H., C, J. H., Han, J., Nam, S. W., Lim, S. W. and Lee, H. I., "Water-gas Shift and Methanation Reaction over Ni Bulk Catalyst Promoted by CeO<sub>2</sub>", Appl. Chem., 11(2), 429-432(2007).
5. 이윤제, "BEA 제올라이트에서 폴리에틸렌의 액상 분해 반응: 입자 크기와 메조세공이 촉매 분해활성에 미치는 영향", 전남대학교 대학원(2009).
6. Lee, K. Y., Kim, H. W., Kim, G. J. and Ahn, W. S., "A Study on The Methanation of Carbon Dioxide over Ni/Y-type Zeolites", J. Kor. Ind & Eng. Chem., 4(2), 365-372(1993).
7. 홍도민고, "Methanation of carbondioxide on supported rhodium catalyst", 강원대학교 대학원,(1996).
8. Raymond, C. E., Laxman, N. M., Om, P. M., Philip, L. W. and Jr, "Magnetic and Catalytic Properties of Sintered Nickel Catalysts for The Methanation Reaction", J. Chem. Tech. Biotechnol., 29, 1-7(1979).
9. Seo, S. G., Park, J. L. and Park, N. C., "Methanation of CO<sub>2</sub> over Supported Nickel Catalyst", J. Kor. Soc. Environ. Eng., 21(2), 253-261(1999).
10. Park, S. H., Kim, J. H., Lee, T. J. and Kim, D. H., "Methanation Kinetics of Carbon Oxides over Supported Ru and Ni Catalysts", J. Kor. Ins. Chem. Eng, 30(4), 423-432(1992).
11. Fujita, S. I. and Takezawa, N. "Difference in The Selectivity of CO and CO<sub>2</sub> Methanation Reactions", Chem. Eng. J., 68, 63-68(1997).

12. Takenaka, S., Shimizu, T. and Otsuka, K., "Complete Removal of Carbon Monoxide in Hydrogen-rich Gas Stream through Methanation over Supported Metal Catalysts", *Int. J. Hyd. E.*, 29, 1065-1073(2004).
13. Robert, A. D., Yong, W., Guan, G. X., James, J. S., Jamelyn H. and Daniel, R. P., "Selective CO Methanation Catalysts for Fuel Processing Applications", *Appl. Catal. A: General*, 326, 213-218(2007).
14. Paraskevi, P., Dimitris, I. K. and Xenophon, E. V., "Selective Methanation of CO over Supported Noble Metal Catalysts: Effects of The Nature of The Metallic Phase on Catalytic Performance", *Appl. Catal. A: General*, 344, 45-54(2008).
15. Paraskevi, P., Dimitis, I. K. and Xenophon, E. V., "Selective Methanation of CO over Dupported Ru Vatalysts", *Appl. Catal. B: Environ.*, 88, 470-478(2009).
16. Yong, M., Gunther, K., Ralf, Z., Volker, H. and Holger, L., "Selective Methanation of Carbon Oxides in a Microchannel Reactor-Primary Screening and Impact of Gas Additives", *Catal. Today*, 125, 81-87(2007).
17. 홍찬주, "Effects of 3 wt% Ir, Pd, Re/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst on the production of synthesis gas using dielectric-barrier discharge", 연세대학교 대학원(2007).
18. Gallon, H. J., "Dry Reforming of Methane Using Non-Thermal Plasma-Catalysis", University of Manchester, Thesis of Doctor(2010).
19. 김중각, "Characteristics of Gliding Arc Plasma from Power Chage", 인하대학교 대학원(2007).
20. Liu, G., Li. Y., Chu, W., Shi, X., Dai, X and Yin, Y., "Plasma-assisted Preparation of Ni/SiO<sub>2</sub> Catalyst Using Atmospheric High Frequency Cold Plasma Jet", *Catal. Communications*, 9, 1087-1091(2008).
21. Lee, H., "A Study of The CO<sub>2</sub> Reforming of Methane Using Nonthermal Plasma", Yonsei Universtiy ,Thesis of Master(2007).
22. Ye, S. H., Hong, S. I., Lee, H., Choi, J. W., Song, H. K. and Na, B. K., "CO<sub>2</sub> Reforming of Methane in Dielectric Barrier Discharge with Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", *Theories and Applications of Chem. Eng.*, 8(2), 4677-4680(2002).
23. Smith, J. M., Van Nees, H. C. and Abbott, M. M., *Chemical Engineering Thermodynamics*, McGrow-Hill Korea, 677-678(2002).
24. Hwang, K. S. and Lee, D. K., "Effects of Ni Loading in Reforming Reaction

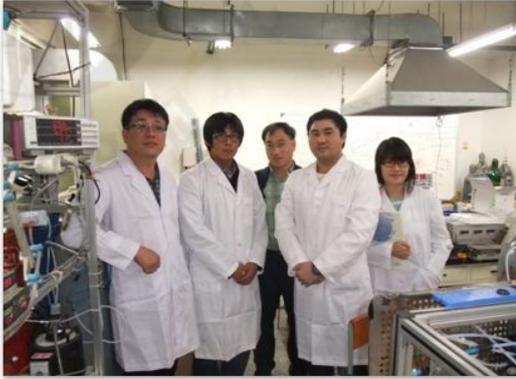
- of Carbondioxide with Methane", J. Kor. Soc. Environ. Administration, 8(2), 199-205(2002).
25. Eliasson, B., Liu, C. J. and Kogelschatz, U., "Direct Conversion of Methane and Carbon Dioxide to Higher Hydrocarbons Using Catalytic Dielectric-Barrier Discharges with Zeolite", Ind. Eng. Chem. Res, 39, 1221-1227(2000).
26. Pietruszka, B. and Heintze, M., "Methane Conversion at Low Temperature: The Combined Application of Catalysis and Non-equilibrium Plasma", Catal. Today, 90, 151-158(2004).
27. 박종래, "니켈담지 촉매에 의한 이산화탄소의 메탄화 반응", 전남대학교 대학원, (1995).
28. Choe, S. J., Kang, H. J., Kim, S. J., Park, S. B., Park, D. H. and Huh, D. S., "Adsorbed Carbon Formation and Carbon Hydrogenation for CO<sub>2</sub> Methanation on the Ni(111) Surface: ASED-MO Study", Bull. Korean. Chem. Soc, 26(11), 1682-1688(2005).
29. Tomohiro, N., Akinori, H. and Ken, O., "Partial Oxidation of Methane Using a Microscale Non-equilibrium Plasma Reactor", Catal. Today, 98, 607-616(2004).
30. Christophe, D. B., Tom, M., Jan, V. D., Sabine, P., Bert, V., Steven, C. and Annemie, B., "Dielectric Barrier Discharges Used for The Conversion of Greenhouse Gases: Modeling The Plasma Chemistry by Fluid Simulations", Plasma Sources Sci. Tech., 20, 11(2011).
31. Liu, C. J., Xu, G. H. and Wang, T., "Non-thermal Plasma Approaches in CO<sub>2</sub> Utilization", Fuel Proc. Tech. 58, 119-134(1999).
32. Hwang, N. K., Cha, M. S. and Song, Y. H., "Effects of CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> Addition on Methane Dry Reforming Using Arc-jet Plasma Reactor", 한국연소학회지, 13(4), 47-53(2008).

## 연구 활동

논문 제목	학술지명	발행기관	발행 연월	역할	비고
Nonthermal plasma methanation of CO over Ni-TiO <sub>2</sub> alumina	한국 화학 공 학 회 2010년도 가을 총회 및 학술대 회	한국 화학 공 학 회	2010. 10	주저자	
Decomposition of 1,1,1,2-tetrafluoroethane (HFC-134a) in a nonthermal plasma-catalytic reactor	18th SAPP & Workshop on Pl asmas as a Plan etary Atmosph ere Mimics	슬로바키아	2011. 01	공동 저자	
Nonthermal plasma-assisted catalytic methanation of CO and CO <sub>2</sub> over nickel-loaded alumina	Energy and Sus tainability III	Wessex Institu te, Wit Press Spain	2011. 04	주저자	
Disinfection of potable water by using plasma	한국 화학 공 학 회 2011년도 봄 총 회 및 학술대회	한국 화학 공 학 회	2011. 04	공동 저자	
니켈/알루미나 촉매상에서 CO의 플라즈마 촉매 메탄화 반응에 미치는 니켈 함량의 영향	한국 공업 화학 회 춘계 학술대회	한국 공업 화학 회	2011. 05	주저자	
Water treatment by using a dielectric barrier discharge nonthermal plasma reactor	한국 공업 화학 회 춘계 학술대회	한국 공업 화학 회	2011. 05	공동 저자	
이산화탄소를 이용한 탄화수소 에너지 생산 장치 및 방법		특허청	2011. 06	공동 발명자	특허
Characteristics of green phosphors synthesized in the presence of nonthermal plasma discharge	The 15th Intern ational Symposi um On Advance d Display Mater ials and Devices	The Society of Polymer Scien ce, Japan	2011. 06	공동 저자	
Sterilization on microorganisms in aquaculture water by using underwater dielectric barrier discharge plasma	5th International Congress of Che mistry and Envi ronment	Malaysia	2011. 06	공동 저자	
Conversion of carbon oxides into methane in a nonthermal plasma-catalytic reactor	The European P hysical Journal- Applied Physics	Édition Diffusi on Presse Scie nces, France	2011. 08	주저자	

Sterilization on microorganisms in aquaculture water by using underwater dielectric barrier discharge plasma	Research Journal of Chemistry and Environment	Research Journal of Chemistry and Environment, India	2011. 08	공동저자	
Plasma-assisted catalytic methanation of CO and CO <sub>2</sub> Ni-zeolite catalyst	6th Asia Pacific Chemical Reaction Engineering Symposium	Institute of Process Engineering, Chinese Academy, China	2011. 09	주저자	
Plasma-assisted catalytic methanation of CO and CO <sub>2</sub> Ni-zeolite catalyst	Fuel Processing Technology	ELSEVIER, Netherlands	2011. 11	주저자	투고중
Ni/γ-alumina 층진 유전체 베리어 방전을 이용한 CH <sub>4</sub> 의 CO <sub>2</sub> 개질반응 연구	한국공업화학회 추계 학술대회	한국공업화학회	2011. 11	주저자	
저온 플라즈마 방전 하에서의 Sr <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> : Eu <sup>2+</sup> 형광체 합성	한국공업화학회 추계 학술대회	한국공업화학회	2011. 11	공동저자	우수논문상
Inactivation of <i>E. coli</i> by pulsed electric field and dielectric barrier discharge plasma	GIWEH-ICWRE 2011	ICWRE, Morocco	2011. 11	공동저자	

석사과정을 마무리 하며...



대학원 생활을 시작하며  
나의 연구실



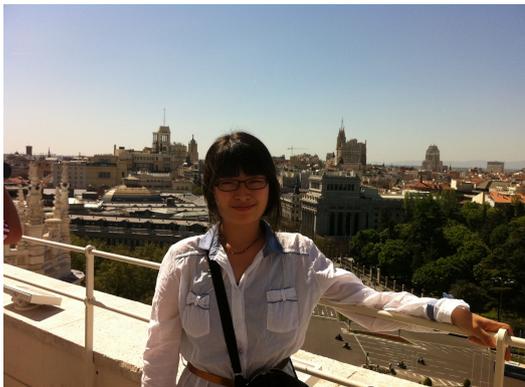
학회에 갈 때는 멋있고 당당하게  
한국화학공학회



배 나온 아저씨들과 함께  
특허청



쿠알라룸푸르의 뱀 장수 가족들  
말레이시아



마드리드에서의 홀로서기  
스페인



베이징에서 대한민국을 외치다  
중국