

용량성 rf 플라즈마를 이용한 메탄으로부터의 합성가스 제조

송형근, 최재욱, 이화웅, 김승수[†], 나병기^{†*}

한국과학기술연구원 청정기술연구센터
136-791 서울시 성북구 하월곡동 39-1

[†]한중대학교 토목환경공학과
240-713 강원도 동해시 지흥동 산119

[†]충북대학교 화학공학부
361-763 충북 청주시 개신동 12번지

(2006년 8월 8일 접수; 2006년 8월 23일 채택)

Preparation of Synthesis Gas from Methane in a Capacitive rf Discharge

Hyung Keun Song, Jae-Wook Choi, Hwaung Lee, Seung-Soo Kim[†], and Byung-Ki Na^{†*}

Clean Technology Research Center, KIST
39-1 Hawolgok-dong, Sungbuk-ku, Seoul 136-791, Korea

[†]Department of Civil & Environmental Eng., Hanzhong University
119 Jiheung-dong, DongHae, Gangwon-do 240-713, Korea

[†]School of Chem. Eng., Chungbuk National University
12 Gaesin-dong, Cheongju, Chungbuk 361-763, Korea

(Received for review August 8, 2006; Revision accepted August 23, 2006)

요 약

저압에서 용량성 라디오 주파수 방전을 이용하여 메탄을 합성가스로 전환시키는 반응을 고찰하였다. 플라즈마에서 발생된 높은 에너지를 갖는 전자들이 메탄분자와 산소를 함유하고 있는 기체 분자들과 충돌에 의해 합성가스로 전환되었다. 입력전력, 합산산화합물의 종류, 합산산화합물과 메탄의 조성이 메탄 전환율 및 수소와 일산화탄소의 수율에 미치는 영향을 살펴보았다. 메탄 전환율은 최대 100%이었으며, 합성가스이외의 다른 화합물들은 거의 생성되지 않았다. 입력전력이 증가함에 따라 메탄전환율과 합성가스의 수율이 증가하였으며, 합산산화합물의 종류에 따라 각각 다른 조성의 합성가스를 생성할 수 있었다. 메탄과 합산산화합물을 함께 반응시킴으로써 순수한 합성가스를 제조할 수 있었는데 합산산화합물의 종류에 따라 합성가스의 조성을 조절할 수 있었으며 불순물이 거의 없는 순수한 생성물을 얻을 수 있었다.

주제어 : 메탄, 플라즈마 반응, rf 방전, 합성가스

Abstract—Conversion of methane to synthesis gas in a capacitive rf plasma at low pressure was experimentally studied. In this plasma, electrons which had sufficient energy-level collided with the molecules of methane or oxygen-containing gas, which were then activated and converted to synthesis gas. The effect of input power, various oxygen-containing gas and composition of the gas mixture were investigated. The conversion of methane reached up to 100%. In all cases, hydrogen and carbon oxide were produced as primary products, and other compounds was generated. The conversion of methane and the yield of hydrogen and carbon oxides were increased with increasing the input power. Depending on the oxygen-containing gases, the composition of synthesis gas was varied.

Key Words : methane, plasma reaction, rf discharge, synthesis gas

* To whom correspondence should be addressed.
E-mail : nabk@chungbuk.ac.kr

1. 서 론

천연가스는 그 매장량이 막대하고 또한 전 세계에 광범위하게 분포하고 있어 안정적인 공급이 가능하며 석유의 대체에너지로써 매우 중요한 역할을 담당하고 있다. 석유나 석탄과 같은 화석 연료가 고갈되어 가고 있는 시점에서 천연가스의 주성분인 메탄은 연료로서의 가치뿐만 아니라 석유대체 원료로서의 그 가치가 점점 증대하고 있다. 따라서, 천연가스의 주성분인 메탄을 이용하여 보다 유용한 화합물질로 전환시키기 위한 연구가 활발하게 이루어지고 있다[1].

화학공정에서 기초 원료로 사용되고 있는 합성가스는 다양한 경로를 거쳐서 석유화학산업의 기초원료인 암모니아, 메탄올, DME(Dimethyl Ether), 수소, 그리고 Fisher-Tropsch 반응에 의해 알코올과 액체탄화수소연료 등으로 전환된다. 이러한 천연가스를 이용한 합성가스 개질반응은 크게 수증기 개질반응, 부분산화반응, CO₂ 개질반응 등으로 나뉘며, 반응의 종류에 따라 합성가스의 조성이 다르므로 적용범위가 조금씩 다르게 된다.

수증기 개질반응은 천연가스나 탄화수소를 합성가스로 전환시키는 공정이다. 1926년에 처음 개발된 이후에 현재까지 사용되고 있으며 지속적으로 공정의 개선이 이루어져 왔다[2, 3]. 천연가스의 수증기 개질반응은 주로 Ni 촉매하에서 1100 K 이상의 온도와 15~30 기압의 압력에서 이루어진다. 이러한 수증기 개질반응은 에너지가 많이 소모되는 흡열반응이며, 생성물인 H₂/CO의 몰비가 3으로써 메탄올 합성이나 Fisher-Tropsch 공정 등의 원료로 사용되기 위해서는 추가의 공정이 필요하게 되며, 전체공정 중에서 합성가스를 제조하기 위한 공정 비용이 약 60~70%를 차지한다는 단점이 있다.

부분산화 반응은 메탄과 산소의 혼합물에 적은 양의 수증기를 첨가하여 수소 또는 합성가스를 제조하는 공정으로 생성물인 H₂/CO의 비가 2로써 메탄올 합성이나 Fisher-Tropsch 공정 등에 바로 응용되어질 수 있는 장점을 갖고 있다[4]. 이 반응은 약한 발열반응이기 때문에 수증기 개질반응보다 에너지 이용 측면에서 효율적이며, 반응속도가 매우 빠르므로 작은 규모의 반응기에서 훨씬 더 높은 생산성을 갖고 있다. 하지만, 보다 낮은 온도에서 우수한 활성을 보이며 코크의 생성과 소결에 의한 촉매의 비활성화에 강한 촉매의 개발이 가장 중요한 과제이다.

천연가스의 CO₂ 개질반응은 산소를 함유하는 화합물로 수증기 대신 이산화탄소를 이용한다. 이러한 CO₂ 개질반응은 수증기 개질반응보다 더 강한 흡열반응으로 다량의 에너지를 소비하며, 생성물인 H₂/CO의 비는 1이다. CO₂ 개질반응은 이산화탄소 제조산업[5]뿐만 아니라 반응에 이산화탄소를 이용함으로써 지구 온실효과의 가장 큰 원인인 이산화탄소를 소비시키는 공정 [6, 7]이라는 면에서 중요하다. 하지만, 보다 낮은 온도에서 우수한 활성을 보이며 코크의 생성과 소결에 의한 촉매의 비활성화에 강한 촉매의 개발이 가장 중요한 과제이다.

이러한 문제점들을 해결하기 위해 최근에는 플라즈마를 이용한 메탄전환반응에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 플라즈마에 의한 메탄의 활성화는 플라즈마의 높은 에너지에 의해서 메틸 라디칼을 쉽게 얻을 수 있다는 장점을 가지고 있을 뿐 아니

라 이를 이용하여 여러 가지 다양한 화학반응을 유도할 수 있다는 점에서 매우 유용하다고 할 수 있다. 최근에는 대기압 플라즈마를 이용하는 기술, 코로나 방전 또는 배리어 방전에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[8-10]. 그러나 진공상태에서 상대적으로 메탄 분자의 수가 적기 때문에 한 개의 메탄 분자에 충분한 에너지를 공급할 수 있는 글로우 방전과는 달리[11-14], 코로나 방전은 대기압에서 메탄 분자의 수가 많아 한 개의 메탄 분자에 충분한 에너지를 공급하기가 어렵다.

본 연구에서는 저압에서 rf 플라즈마를 이용하여 메탄을 합성가스로 전환시키는 반응에 대하여 연구하였다. 이는 화학적으로 매우 안정한 화합물인 메탄이 플라즈마 상태에서 쉽게 메틸 라디칼로 분해될 것이라는 생각에 착안한 것으로 일산화탄소의 생성에 필요한 산소를 함유한 물질로는 물과 이산화탄소 그리고 공기를 이용하였다. 이러한 플라즈마를 이용한 화학반응은 반응에 소요되는 시간이 매우 짧다는 특징이 있다. 즉, 반응기 내부에 플라즈마를 발생시키면 수 초 내에 반응이 이루어지며 정상 상태를 유지하기 위한 시간도 수분 정도로 매우 짧다. 이는 순간적으로 전원이 주어지면 바로 반응이 완료됨을 의미하며 이를 잘 조절하면 에너지 사용량을 최대한으로 줄일 수 있다. 반응에 이산화탄소를 이용한 것은 또 다른 중요한 의미를 가지는데 이는 지구 온실효과의 주범으로 손꼽히는 이산화탄소를 이용하여 유용한 화합물을 생성할 수 있다는 점에서 매우 중요하다.

2. 실험장치 및 방법

플라즈마를 발생시키기 위한 power supply로는 ac, dc, audio frequency, radio frequency, microwave 등 광범위한 주파수가 사용될 수 있으나 일반적으로 전극을 반응기의 외부에 설치하고자 하는 경우에는 radio frequency 이상의 주파수를 사용하여야 한다. 따라서 본 연구에서는 플라즈마를 이용하여 메탄으로부터 합성가스를 제조하기 위한 실험을 위하여 용량성 rf 플라즈마를 이용하였다. 플라즈마 반응기내의 압력은 10~20 torr를 유지하였다. 본 실험에서는 전원으로 0~300 W 출력의 rf 플라즈마 발생기를 이용하였으며 플라즈마 발생기의 사양을 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Specification of rf generator

rf power supply	
Model	ST-350, Auto electric, Korea
Power	0~300 W
Frequency	13.560 MHz
Input	AC 110/220 V
Output	rf variable
Matching network	
Model	LC-1000, Auto electric, Korea
Power	0~300 W
Frequency	13.560 MHz
Input Z	50 Ω
Output Z	30~300 Ω

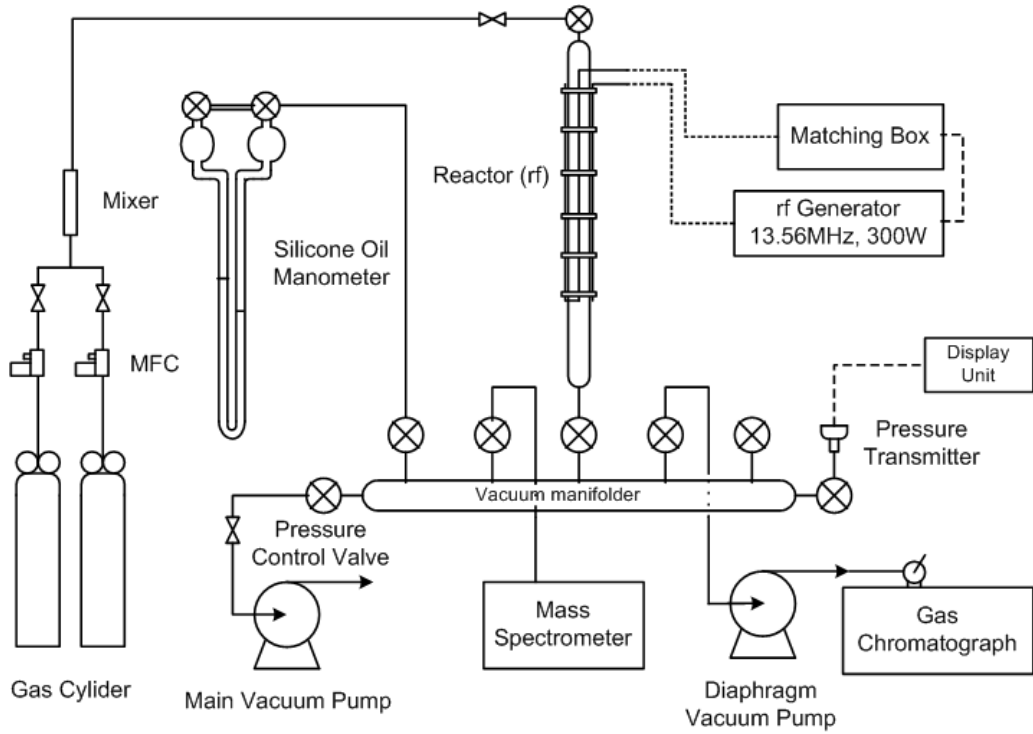


Figure 1. Schematic diagram of plasma reaction apparatus.

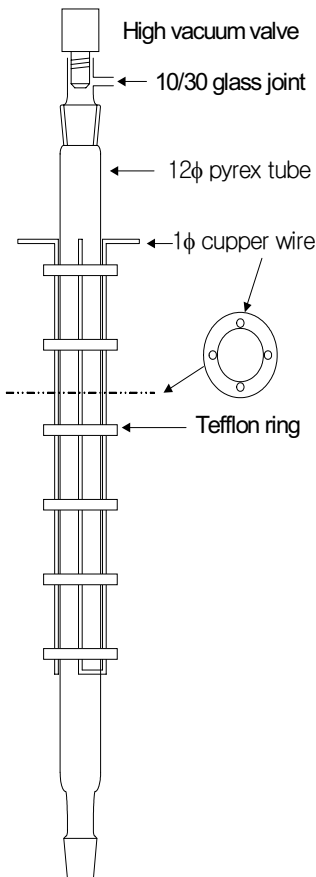


Figure 2. Capacitive type plasma reactor

저압에서 플라즈마 반응실험을 하기 위한 장치로서 Figure 1 과 같은 장치를 구성하였다. 반응기는 pyrex 재질로 제작되었으며 실험에 이용한 용량성 플라즈마 반응기를 각각 Figure 2 에 나타내었다.

플라즈마를 이용한 합성가스 제조실험은 다음과 같이 수행되었다. 먼저 진공펌프를 이용하여 시스템 내부의 압력을 진공으로 유지시킨 상태에서 원료기체의 유량을 MFC(Bronkhorst, Hi-tec)로 조절하여 반응기 내부로 유입시킨다. 원료기체가 혼합물인 경우에는 각 기체의 유량을 조절하며 이들은 혼합기를 통하여 서로 혼합된다. 원료기체는 반응기의 상부에서 도입되어 하부로 흘러가며 반응기 내부에서 반응을 하게 된다. 반응기를 지나온 반응물은 manifold를 통하여 배출되며 이때 분석도 함께 이루어진다. 반응기 및 manifold 내부의 압력은 PT(MG6, Metra, Inc) 및 manometer를 이용하여 측정된다.

원료 및 생성 기체의 분석은 mass spectrometer(QMS 200, Balzers)를 이용하여 수행되었다. Sample은 vacuum manifold에서 on-line으로 연결하여 분석하였고 시간에 따른 조성의 변화를 관찰하였다. 각 원료기체는 메탄 및 이산화탄소를 기준으로 하여 calibration하였고 여기서 계산된 calibration factor를 이용하여 농도를 계산하였다. 물과 같이 액체의 원료가 도입되는 경우에는 micro metering valve를 이용하여 진공에서 기화되는 기체의 양을 조절하여 기준기체와 함께 feed하며 calibration을 수행하였으며 물의 분압을 측정하여 농도로서 환산하였다. 반응에서 생성되는 생성물(acetylene, ethylene 등)의 경우에도 순수한 기체를 이용하여 기준기체에 대한 calibration을 행하여 정량분석에 이용하였다. GC를 이용

하는 경우에는 6-port sampling valve 및 diaphragm 진공펌프를 이용하여 on-line으로 sampling하여 분석하였다. 사용한 GC는 영인과학의 GC680D였으며 분석용 column은 capillary column (Supelco Co., PETROCOL-DH, 250 μ m, 100 m)을 이용하였으며 detector는 FID를 이용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

반응결과에서 전환율은 다음의 식으로 계산하였다.

$$\text{전환율} = \frac{\text{도입한 기체의 양} - \text{미반응 기체의 양}}{\text{도입한 기체의 양}}$$

3.1. 메탄과 이산화탄소의 반응

메탄과 함께 이산화탄소를 흘리면서 플라즈마를 발생시키는 경우에는 반응 생성물로 수소와 일산화탄소를 얻을 수 있었다. 이 혼합물은 합성가스로 잘 알려진 유용한 가스이며 여러 화학 반응에서 매우 중요한 원료로 사용되고 있다. 생성되는 합성가스의 양은 도입되는 메탄과 이산화탄소의 혼합비에 따라 달라지나 기상 생성물은 미반응 메탄과 이산화탄소 이외에는 거의 순수한 합성가스를 얻을 수 있었다. 그 밖의 부산물은 에탄 정도로 그 양은 극히 적었다. 메탄과 이산화탄소는 화학적으로 안정한 물질이어서 반응시키기 위해서 높은 온도를 필요로 하지만, 플라즈마의 높은 에너지하에서는 반응성이 매우 높다[11, 13].

메탄과 이산화탄소 혼합비를 1 : 2에서 1 : 4 까지 변화시키며 실험하였고, 입력 power는 100~300 W로 실험하였으며, 반응 압력은 13~21 torr를 유지하였다. 메탄의 전환율은 실험조건에 따라 29~100%, 이산화탄소의 전환율은 실험조건에 따라 16~71%를 나타내었다. 이때 반응 생성물로 얻어진 합성가스는 반응한 메탄을 기준으로 수소의 경우 0.81~2 배까지, 일산화탄소의 경우 0.56~1.9 배까지 얻을 수 있었다.

메탄과 이산화탄소를 원료로 하여 반응시킨 실험결과를 Figures 3~5에 수록하였다. Figure 3은 메탄과 이산화탄소의 비가 1 : 2인 경우의 반응결과이다. 반응기체의 총 유량은 55 cm³/min을 유지하였다. 입력전력이 100 W에서 300 W로 증가함에 따라서, 메탄의 전환율은 29%에서 89%로 증가하였으며 이산화탄소의 전환율은 20%에서 60%로 증가하였다. 반면에 반응한 메탄을 기준으로 수소의 생성량은 0.92에서 0.81로 감소하고, 일산화탄소의 생성량은 0.84에서 0.59로 감소하였다. Figure 4는 메탄과 이산화탄소의 비가 1:3인 경우의 실험결과이며, Figure 3의 결과와 비슷한 경향을 보여주고 있다. Figure 5는 메탄과 이산화탄소의 비가 1:4인 경우의 실험결과이다. 300 W에서 메탄의 전환율은 100%를 나타내었으며, 수소와 일산화탄소의 생성량은 2.0을 나타내었다. 하지만 이산화탄소의 전환율은 오히려 감소하여 56%를 나타내었다. 이상의 결과에서 이산화탄소보다는 메탄이 전환이 잘 되는 것을 알 수 있으며, 메탄과 이산화탄소의 비가 1 : 4를 유지하는 것이 100%의 메탄 전환율을 유지할 수 있었다. 한편 입력전력을 증가시키에 따라서 수소와 일산화탄소의 생성율은 감소하는 경향이 나타났는데, 이

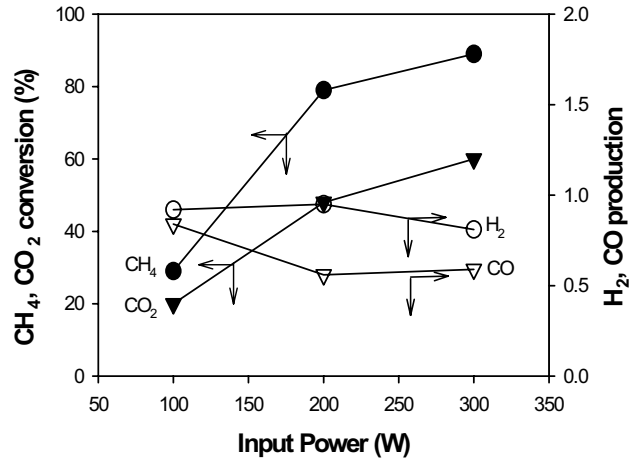


Figure 3. Conversion of feed and production of syn-gas (CH₄ : CO₂ = 1 : 2, feed flow rate = 55 cm³/min).

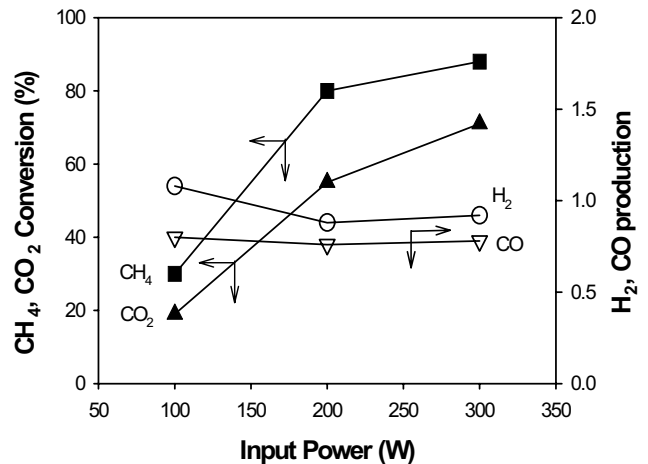


Figure 4. Conversion of feed and production of syn-gas (CH₄ : CO₂ = 1 : 3, feed flow rate = 55 cm³/min).

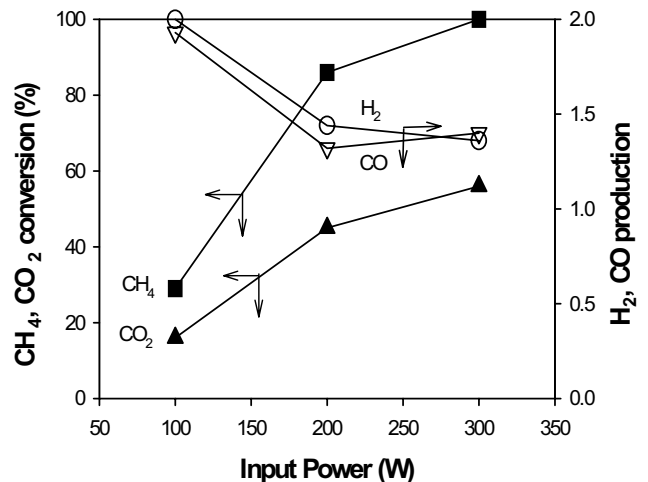


Figure 5. Conversion of feed and production of syn-gas (CH₄ : CO₂ = 1 : 4, feed flow rate = 55 cm³/min).

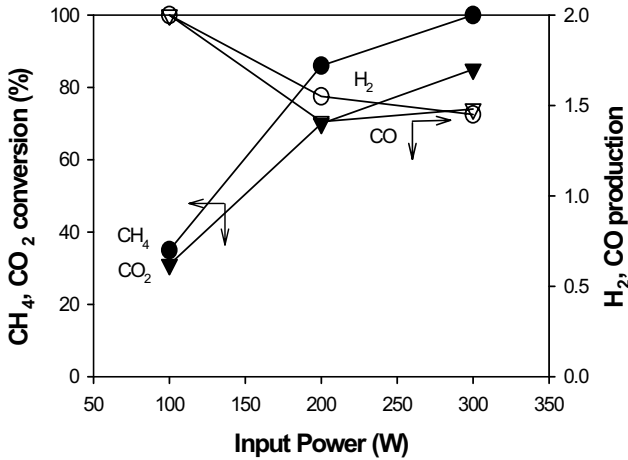


Figure 6. Conversion of feed and production of syn-gas (CH₄ : CO₂ : N₂ = 1 : 1 : 3.5, feed flow rate = 55 cm³/min).

는 플라즈마 에너지가 높아서 부반응이 많이 일어나는 것으로 해석할 수 있다. 100 W에서 200 W로 에너지가 증가하면 전환율이 급격히 증가하지만, 200 W에서 300 W로 에너지가 증가할 때는 전환율의 증가가 크지 않았다. 본 실험에서 사용된 플라즈마 반응기의 용량으로는 200 W 정도의 에너지를 공급하는 것이 가장 효율적임을 알 수 있었다.

반응시 질소를 함께 공급하면 전환율이 증가한다는 결과가 보고되었다[12]. 질소의 영향을 고찰한 실험결과를 Figure 6에 수록하였다. Figure 5와 비교하여 메탄과 이산화탄소의 비가 1:1인 조건임에도 300 W에서 메탄의 전환율은 100%를 유지하였으며, 이산화탄소의 전환율은 85%를 나타내었다. 수소와 일산화탄소의 생성량은 각각 1.45와 1.48로 약간씩 증가하였다. 이 결과는 질소가 플라즈마에 의해서 에너지를 받으면, 이 에너지를 반응물과 충돌하면서 전달하여 반응물의 에너지가 증가하는 것을 도와주는 역할을 한다는 이론과 일치한다[12]. 따라서 반응이 어려운 이산화탄소의 전환율이 증가한 것으로 해석된다.

3.2. 메탄과 공기의 반응

메탄과 함께 공기를 흘리면서 플라즈마를 발생시키는 경우에도 반응 생성물로 수소와 일산화탄소를 얻을 수 있었다. 생성되는 합성가스의 양은 도입되는 메탄과 공기의 혼합비에 따라 달라지나 기상 생성물은 미반응 메탄과 이산화탄소 이외에는 합성가스와 이산화탄소, 물 그리고 극히 미량의 HCN이 생성되었다.

메탄과 공기의 혼합비를 1 : 3에서 1 : 4로 변화시키고, 입력 power는 100~300 W범위에서 실험하였고, 반응물의 유량은 55 cm³/min을 유지하였으며, 반응압력은 24 torr를 유지하였고, 그 결과를 Figure 7, 8에 수록하였다. 이때 반응 생성물로 얻어진 합성가스의 양은 반응한 메탄을 기준으로 수소의 생성량이 0.74~1.55를, 일산화탄소의 생성량이 0.01~0.46을 얻을 수 있었다. Figure 7은 메탄과 공기의 비를 1:3으로 유지한 실험이며, Figure 8은 1:4로 유지한 실험이다.

메탄의 전환율은 실험조건에 따라 47~100% 였다. 공기 중

의 질소는 거의 불활성 물질로 작용하여 앞에서 기술한 바와 같이 에너지만 공급하는 역할을 하게되며 반응에 관여하는 물질은 산소로써 산소는 거의 모든 경우에 있어서 100%의 전환율을 보였다. 공기중의 산소는 약 21% 정도로 공기 전체의 유량을 고려했을 때 산소는 상대적으로 적은 양이기 때문이다. 이때 이산화탄소가 분해된 메탄의 양을 기준으로 27~100% 정도가 생성되었다. 공기와 메탄의 반응에서는 초기 반응에서 이산화탄소와 물이 상당량 발생하며 이는 본 연구에서 이용한 반응물로서 한번의 재순환 과정을 통해서 고순도의 합성가스를 얻을 수 있다.

그림에서 보면, 이산화탄소의 경우와 경향은 비슷하게 나타나고 있지만 한 가지 다른 점은 이산화탄소의 생성량이다. 전력이 낮은 경우보다 높은 경우가 이산화탄소의 발생량이 줄어들고 있으며 반면, 일산화탄소의 양은 증가하는 경향을 보인다. 수소의 양이 증가하는 경향과 일산화탄소의 양이 증가하는 경향이 다르므로 합성가스의 조성은 달라지게 된다. Figure 7과 8을 비교

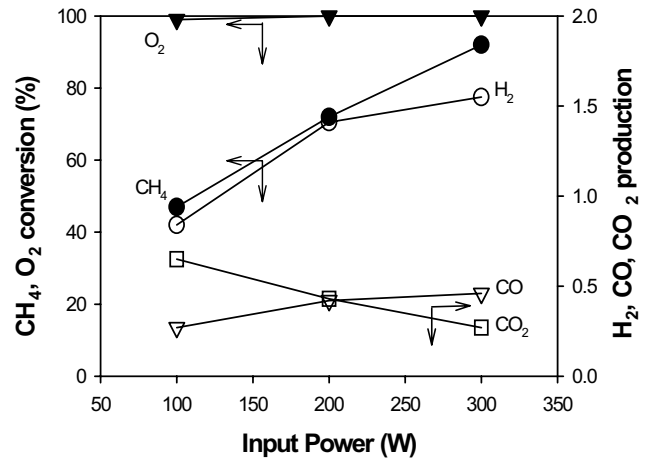


Figure 7. Conversion of feed and production of syn-gas and CO₂ (CH₄ : CO₂ = 1 : 3, feed flow rate = 55 cm³/min).

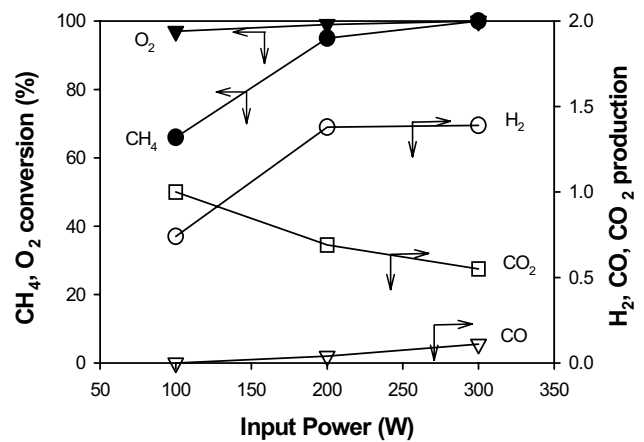


Figure 8. Conversion of feed and production of syn-gas and CO₂ (CH₄ : CO₂ = 1 : 4, feed flow rate = 55 cm³/min).

하면 도입되는 메탄의 양이 많은 경우가 전환율은 낮아지지만 일산화탄소의 발생량은 증가하고 이산화탄소의 발생량은 감소하는 현상을 나타낸다. 이는 조건에 따라 다른 조성의 합성가스가 생성된다는 의미이다.

3.3. 메탄과 수증기의 반응

메탄과 함께 수증기를 흘리면서 플라즈마를 발생시키는 경우에도 반응 생성물로 수소와 일산화탄소를 얻을 수 있었다. 생성되는 합성가스의 양은 도입되는 메탄과 수증기의 혼합비에 따라 달라지나 기상 생성물은 미반응 메탄과 이산화탄소 이외에는 거의 순수한 합성가스를 얻을 수 있었다. 그 밖의 부산물은 이산화탄소로 그 양은 극히 적었다.

Figure 9는 메탄과 수증기의 혼합비를 5.5 : 4.4로 유지하였으며, Figure 10은 3.2 : 6.8로 유지하면서 실험한 결과를 수록하였다. 입력 power는 100~300 W의 범위에서 실험하였으며,

압력은 12-15 torr를 유지하였다. 메탄의 전환율은 반응조건에 따라 32~83%, 물의 전환율은 32~65%를 나타내었다. 이때 반응 생성물로 얻어진 합성가스의 양은 반응한 메탄을 기준으로 수소의 경우 1.9~2.7을, 일산화탄소의 경우 0.12~0.44를 얻을 수 있었다.

Figure 9, 10에서 볼 수 있는 바와 같이 물을 이용하는 경우에는 수소의 생성량과 일산화탄소의 생성량이 다른 경향을 보인다. 수소는 전력의 크기에 거의 관계없던지 아니면 경우에 따라 200 W에서 최고값을 보이다가 300 W까지 전력을 높이면 오히려 감소하는 경향을 보인다. 수소의 입장에서 200 W의 경우가 최적이나 일산화탄소의 경우는 이와 달리 power의 증가에 따라 지속적으로 증가하는 경향을 볼 수 있다. 이 경우도 공기에서와 마찬가지로 실험 조건에 따라 합성가스의 조성이 다르게 생성되게 된다.

4. 결론

여러 가지 형태의 플라즈마 가운데 가장 적합한 형태의 플라즈마로 용량성 라디오 주파수(radio-frequency) 플라즈마를 선택하였고, 이 플라즈마를 저압 하에서 실험을 행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

입력전력, 함산소화합물의 종류, 함산소화합물과 메탄의 조성이 메탄 전환율 및 수소와 일산화탄소의 수율에 미치는 영향을 살펴보았다. 메탄 전환율은 최대 100%이었고, 합성가스인 수소와 일산화탄소가 주 생성물이었으며, 공기를 반응물로 사용한 경우에 이산화탄소가 생성되었고, 다른 화합물들은 거의 생성되지 않았다. 입력전력이 증가함에 따라 메탄전환율과 합성가스의 수율이 증가하였으며, 함산소화합물의 종류에 따라 각각 다른 조성의 합성가스를 생성할 수 있었다. 메탄과 함산소화합물을 함께 반응시킴으로써 순수한 합성가스를 제조할 수 있었는데 함산소화합물의 종류에 따라 합성가스의 조성을 조절할 수 있으며 불순물이 거의 없는 순수한 생성물을 얻을 수 있었다.

플라즈마를 이용하면 안정한 메탄을 대부분 분해시켜 화학반응에 이용할 수 있음을 알 수 있었다. 마찬가지로 이산화탄소를 분해시켜 순수한 산소와 일산화탄소의 혼합물을 얻을 수 있었다. 이 때 순수한 메탄이나 이산화탄소만으로 반응을 시키는 것보다, 일정한 양의 불활성 기체를 혼합하여 주면 반응 전환율이 높아짐을 알 수 있었으며, 메탄의 경우에는 반응기 내부의 고분자 물질의 생성을 억제할 수 있었다.

본 연구에서 실험한 방법으로는 이산화탄소를 사용했을 경우에는 도입한 메탄과 이산화탄소의 비율에 따라 분해된 메탄의 양을 기준으로 수소의 생성량이 0.81에서 2, 일산화탄소의 생성량이 0.56에서 1.9까지의 양을 얻을 수 있었다. 메탄과 공기를 반응물로 사용할 경우에는, 수소가 0.74부터 1.55, 일산화탄소가 0.01에서 0.46이 생성되었다. 물을 사용한 경우에는 수소가 1.9에서 2.7, 일산화탄소가 0.12에서 0.44 정도를 얻을 수 있었다. 따라서 발생하는 수소와 일산화탄소의 비는 사용하는 함산소 화합물의 종류와 도입 유량(혼합비)에 따라 달라지며, 함산소 화합물의 종류와 유량에 따라 수소와 일산화탄소의 비를 조절하

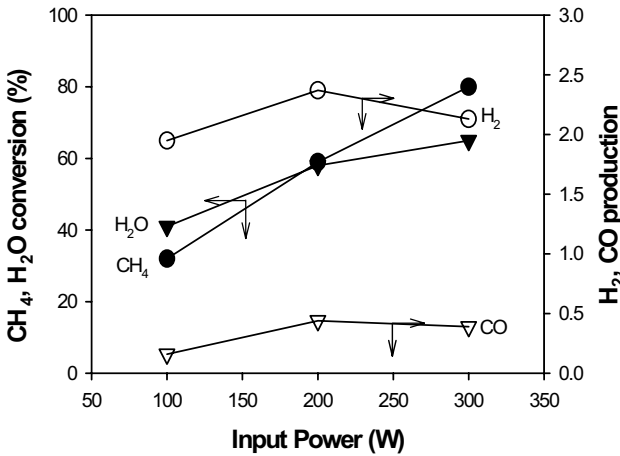


Figure 9. Conversion of feed and production of syn-gas (CH₄ : H₂O = 5.5 : 4.4, feed flow rate = 18 cm³/min).

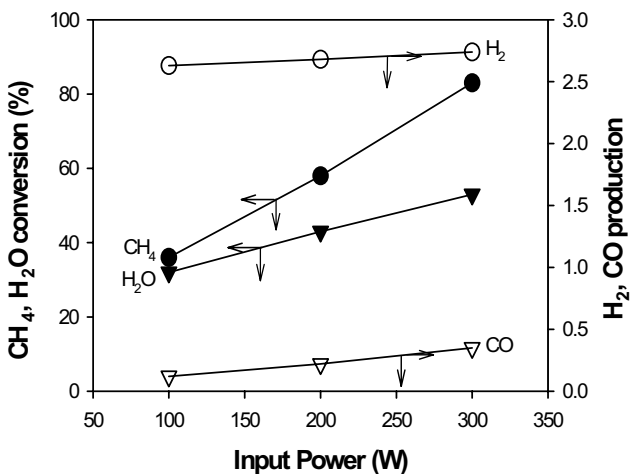


Figure 10. Conversion of feed and production of syn-gas (CH₄ : H₂O = 3.2 : 6.8, feed flow rate = 16 cm³/min).

는 것이 가능하였다.

감 사

이 논문은 2005학년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비지원에 의하여 연구되었음에 감사드립니다.

참고문헌

1. Werder, I., "Reactions of Synthesis Gas," *Fuel Processing Technol.*, **48**, 189-297 (1996).
2. Satterfield, C. N.: "Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice," McGraw-Hill, New York, 1991.
3. Nam, S. W., Yoon, S. P., Ha, H. Y., Hong, S. A., Maganyuk, A. P., "Methane Steam Reforming in a Pd-Ru Membrane Reactor," *Korean J. Chem. Eng.*, **17**(3), 288-291(2000).
4. Dave, N. and Foulds, G. A., "Comparative Assessment of Catalytic Partial Oxidation and Steam Reforming for the Production of Methanol from Natural Gas," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 1037-1043 (1995).
5. Teuner, S., "A New Process to Make Oxo-feed," *Hydrocarbon Processing*, **66**(7), 52-56 (1987).
6. Ashcroft, A. T., Cheetham, A. K., Green, M. L. H, and Vernon, P. D. F., "Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas using Carbon Dioxide," *Nature*, **352**, 225-226 (1991).
7. Richardson J. T. and Paripatyadar, S. A., "Carbon dioxide reforming of methane with supported rhodium," *Appl. Catal.*, **61**, 293-309 (1990).
8. Song, H. K., Lee, H., Choi, J. W, and Na, B. K., "Effect of Electrical Pulse Forms on the CO₂ Reforming of Methane using Atmospheric Dielectric Discharge," *Plasma Chem. & Plasma Proc.*, **24**(1), 57-72 (2004).
9. Song, H. K., Choi, J. W, Yue, S. H., Lee, H., and Na, B. K., "Synthesis gas production via dielectric barrier discharge over Ni/γ-Al₂O₃ catalyst," *Catal. Today*, **89**, 27-33 (2004).
10. Hwang, B. B., Yeo, Y. K., and Na, B. K., "Conversion of CH₄ and CO₂ to Syngas and Higher Hydrocarbons Using Dielectric Barrier Discharge," *Korean J. Chem. Eng.*, **20**(4), 631-634 (2003).
11. Savinov, S. Y., Lee, H., Song, H. K., and Na, B. K., "A Kinetic Study on the Conversion of Methane to Higher Hydrocarbons in a Radio-Frequency Discharge," *Korean J. Chem. Eng.*, **21**(3), 601-610 (2004).
12. Savinov, S. Y., Lee, H., Song, H. K., and Na, B. K., "The Effect of Vibrational Excitation of Molecules on Plasmachemical Reactions Involving Methane and Nitrogen," *Plasma Chem. & Plasma Proc.*, **23**(1), 159-173 (2003).
13. Savinov, S. Y., Lee, H., Song, H. K., Na, B. K., "The Decomposition of CO₂ in Glow Discharge," *Korean J. Chem. Eng.*, **19**(4), 564-566 (2002).
14. Lee, H., Savinov, S. Y., Song, H. K., Na, B. K., "Estimation of the Methane Conversion in a Capacitively Coupled Radio-Frequency Plasma," *J. Chem. Eng. Jpn.*, **34**(11), 1356-1365 (2001).