



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년02월10일

(11) 등록번호 10-2075657

(24) 등록일자 2020년02월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 19/08 (2015.01) C07C 11/04 (2006.01)

C07C 2/76 (2006.01) C07C 9/06 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 19/08 (2013.01)

C07C 11/04 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0128518

(22) 출원일자 2018년10월25일

심사청구일자 2018년10월25일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020150078105 A

JP2001514150 A

KR1020040098909 A

KR1020120134420 A

(73) 특허권자

서강대학교 산학협력단

서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)

(72) 발명자

하경수

경기도 하남시 위례중앙로 215 위례 롯데캐슬
6404동 1102호

정재권

서울특별시 구로구 구로동로20길 37-8 (구로동)
홍현빌라 b동 302호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

손민

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 조수익

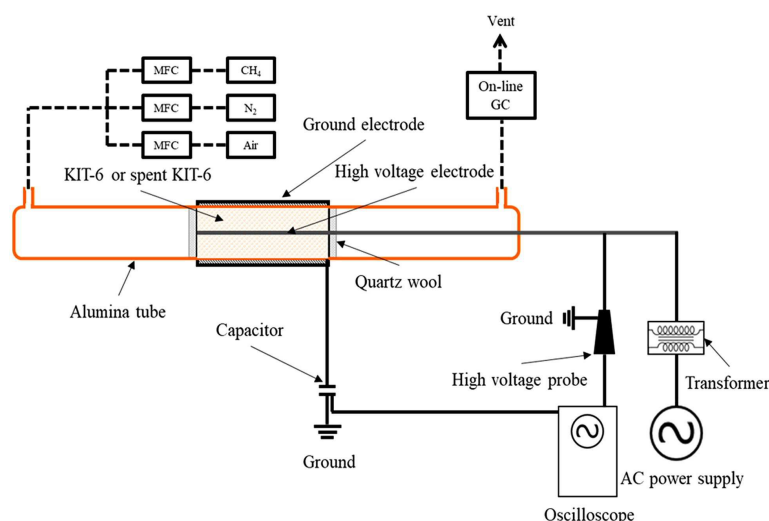
(54) 발명의 명칭 유전체 장벽 방전 플라즈마 반응기에서 비활성화된 메탄 이량화 반응 베드의 재생방법

(57) 요약

본 발명은 방전영역에 메조다공성 유전체 입자들을 구비하는 유전체 장벽 방전 (DBD) 플라즈마 반응기로서, 부분 응에 의해 메조다공성 유전체 입자 상에 형성된 코크를 산화 분위기에서 플라즈마 처리를 통해 제거하도록 설계된 것이 특징인 DBD 플라즈마 반응기; 및 이의 이용에 관한 것이다.

한편, 본 발명에 따라 메탄의 비-산화 커플링 반응을 통해 메탄으로부터 C_{2+} 탄화수소를 제조하는 방법은 방전영역에 메조다공성 유전체 입자들을 구비한 유전체 장벽 방전 (DBD) 플라즈마 반응기에서 메탄의 비-산화 커플링 반응을 통해 메탄으로부터 에틸렌 및/또는 에탄을 포함한 C_2 이상의 탄화수소로 전환시키는 제1단계; 및 방전영역에 제1단계의 반응 중 형성된 코크로 인해 비활성화된 메조다공성 유전체 입자들을 구비한 유전체 장벽 방전 (DBD) 플라즈마 반응기에서 산화 분위기 하 저온 플라즈마로 상기 코크를 제거하는 제2단계;를 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C07C 2/76 (2013.01)

C07C 9/06 (2013.01)

B01J 2219/00252 (2013.01)

B01J 2219/0894 (2013.01)

(72) 발명자

이진원

서울특별시 마포구 신수동 1번지 서강대학교 R관
513호

김주찬

서울특별시 서대문구 명물길 72, (신촌동) 4층

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 201831035

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 중견연구자지원사업

연구과제명 CO 수소화 반응을 위한 고도로 규칙적인 기공구조를 갖는 3차원 그래핀

기 여 율 1/3

주관기관 서강대학교

연구기간 2018.04.01 ~ 2019.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 201832006

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 C1가스리파이너리사업

연구과제명 메탄으로부터 경질 탄화수소를 경유한 방향족 제조기술 개발

기 여 율 1/3

주관기관 서강대학교

연구기간 2018.01.01 ~ 2018.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 201832002

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 C1가스리파이너리사업

연구과제명 C1 가스 전환 기술 공통시험 연구

기 여 율 1/3

주관기관 서강대학교

연구기간 2018.01.01 ~ 2018.12.31

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

방전영역에 메조다공성 유전체 입자들을 구비하는 유전체 장벽 방전 (DBD) 플라즈마 반응기로서, 부반응에 의해 메조다공성 유전체 입자 상에 형성된 코크를 산화 분위기에서 플라즈마 처리를 통해 제거하도록 설계된 것이 특징인 DBD 플라즈마 반응기.

청구항 2

제1항에 있어서, DBD 플라즈마 반응기 내 반응 중 부반응으로 필연적으로 수반되는 코크를 반응에 사용된 종류와 같은 플라즈마를 활용하여 제거하되, 코크 제거하는 재생과정 중 반응 혼합물 대신 산소 함유 혼합물을 공급하도록 설계된 것이 특징인 DBD 플라즈마 반응기.

청구항 3

제1항에 있어서, 메조다공성 유전체 입자는 규칙성 메조다공성 유전체 입자인 것이 특징인 DBD 플라즈마 반응기.

청구항 4

제1항에 있어서, DBD 플라즈마 반응기는 메조다공성 유전체 입자들을 구비한 플라즈마 베드에서 메탄의 비-산화 커플링 반응이 일어나도록 설계된 것이 특징인 DBD 플라즈마 반응기.

청구항 5

제4항에 있어서, 메탄의 비-산화 커플링 반응 동안, 추가적인 열 에너지 및 산화제 분자 없이 C-H 결합을 활성화시켜 메틸 라디칼 및 직접 C2-C4 경질 탄화수소를 생성하는 것이 특징인 DBD 플라즈마 반응기.

청구항 6

제4항에 있어서, 메조다공성 유전체 입자는 메탄의 비-산화 커플링 반응용 촉매 역할을 수행하는 것이 특징인 DBD 플라즈마 반응기.

청구항 7

제4항에 있어서, 메조다공성 유전체 입자는 메탄의 비-산화 커플링 반응용 촉매 활성 성분을 추가로 담지하는 것이 특징인 DBD 플라즈마 반응기.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 하기 기재된 마이크로-전극 개념들을 적어도 하나 이상 사용하여 설명되는 것이 특징인 DBD 플라즈마 반응기.

- (1) 외부 전기장에 의해 충전된 유전체 입자들 사이에 마이크로 전극들이 유도되고, 유전체 입자들 사이의 국소 마이크로 전기장이 유도됨;
- (2) 외부에서 인가된 고전압과 유전체 장벽으로 인해 분극된 마이크로 전극들 사이의 스트리머와 마이크로-방전이 전파(propagation)됨;
- (3) 상기 스트리머 및 마이크로 방전은 하나의 입자의 상부 표면에 도달하고, 상기 입자는 분극화 때문에 양전하를 띠고, 이 순간 하부 표면은 음전하를 띠므로 상부 표면과 하부 표면은 각각 애노드 형(anode-like) 표면과 캐소드 형(cathode-like) 표면이 되며, 이 현상은 외부 캐소드 근처의 입자에서 시작하여 입자에서 입자로 연속적으로 발생하여 반대 전극의 방향으로 이어짐;
- (4) 스트리머가 유전체 입자들을 감싸고 있을 때 광 이온화로 인해 국소 전기장의 강도가 강화되기 때문에 전자

들이 입자의 하부 표면으로부터 종자처럼 뿌려지고, 종자처럼 뿌려진 전자들은 또 다른 사태(avalanche)를 일으키고 새로운 스트리머들을 시작시키며, 이 순간에, 질소와 메탄 분자들이 가속된 전자와 충돌하고 양으로 하전된 이온이 생성되고, 강화된 전기장 하에 생성된 양이온들은 캐소드형 표면으로 가속되어 이동하고, 표면과 충돌하며, 이 충돌은 2차 전자(secondary electrons)를 생성하여 스트리머를 지속시킴;

(5) 유도된 국소 전기장 및 유도된 입자의 대전된 표면은 각각 마이크로 전기장 및 마이크로 전극들로 보고, 마치 유도된 전하를 띠는 표면이 마이크로-캐소드 및 마이크로-애노드인 것처럼, 인접한 입자들 사이의 유도된 국소 마이크로 전기장에 하기 수학식 1의 수정된 Paschen의 방정식을 적용함.

[수학식 1]

$$\ln\left(1 + \frac{1}{\gamma}\right) = A \cdot pd_{\text{micro}} \cdot \exp\left(-\frac{Bpd_{\text{micro}}}{\Delta V_{B,\text{micro}}}\right)$$

또는

$$\Delta V_{B,\text{micro}} = \frac{Bpd_{\text{micro}}}{\ln(pd_{\text{micro}}) + \ln\left[\frac{A}{\ln\left(1 + \frac{1}{\gamma}\right)}\right]}$$

여기서,

$\Delta V_{B,\text{micro}}$: 플라즈마 방전을 개시하기 위한 마이크로-전극들 사이의 문턱전위차(threshold electric potential difference between micro-electrodes to initiate plasma discharges).

d_{micro} : 두 개의 마이크로-전극들 사이의 갭 거리(gap distance between two micro-electrodes)

$d_{\text{min,micro}}$: 두 개의 마이크로-전극들 사이의 최소 갭 거리 (minimum gap distance between two micro-electrodes)

γ : 두번째 Townsend 이온화 계수; 마이크로 음극의 2차 전자 방출 계수 (second Townsend ionization coefficient; secondary electron emission coefficient of micro-cathode)

σ : 가스 분자의 충돌 단면적(collision cross-sectional area of the gas molecule)

E_{micro} : 두 개의 마이크로 전극 사이의 전기장 강도 (electric field strength between two micro-electrodes)

U_i : 가스 분자의 이온화 전위(ionization potential of the gas molecule)

k_B : 볼츠만 상수(Boltzmann constant)

T : 가스 온도(gas temperature)

p : 가스 압력(gas pressure)

A : 가스 분자의 이온화 특성 상수(ionization characteristic constant of the gas molecule) (Equivalent to $\sigma/k_B T$)

B : 가스 분자의 이온화 상수 (ionization characteristic constant of the gas molecule). (Equivalent to $U_i \sigma/k_B T$)

청구항 9

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 유전체 장벽 방전 (DBD) 플라즈마 반응기에서, 부반응으로 형성된 코크로 인해 비활성화된 메조다공성 유전체 입자들로부터 산화 분위기 하 저온 플라즈마로 코크를 제거하는 것이 특징인 메조다공성 유전체 입자들의 재생방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 저온 플라즈마 처리에 의해 제거되는 코크는 무정형 탄소질, 그래파이트성 탄소질(graphitic carbonaceous materials) 또는 둘다인 것이 특징인 메조다공성 유전체 입자들의 재생방법.

청구항 11

제9항에 있어서, 재생된 메조다공성 유전체 입자들은 사용전 규칙성 메조다공성 구조 또는 유전체 입자 고유의 결정구조를 유지하는 것이 특징인 메조다공성 유전체 입자들의 재생방법.

청구항 12

메탄의 비-산화 커플링 반응을 통해 메탄으로부터 C_{2+} 탄화수소를 제조하는 방법에 있어서,

방전영역에 메조다공성 유전체 입자들을 구비한 유전체 장벽 방전 (DBD) 플라즈마 반응기에서 메탄의 비-산화 커플링 반응을 통해 메탄으로부터 에틸렌 및/또는 에탄을 포함한 C_2 이상의 탄화수소로 전환시키는 제1단계; 및
방전영역에 제1단계의 반응 중 형성된 코크로 인해 비활성화된 메조다공성 유전체 입자들을 구비한 유전체 장벽 방전 (DBD) 플라즈마 반응기에서 산화 분위기 하 저온 플라즈마로 상기 코크를 제거하는 제2단계;를 포함하되,
제1단계와 제2단계를 1회 이상 반복하는 것이 특징인 C_{2+} 탄화수소 제조 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 제1단계와 제2단계는 동일한 유전체 장벽 방전 (DBD) 플라즈마 반응기에서 수행되는 것이 특징인 C_{2+} 탄화수소 제조 방법.

청구항 14

메탄의 비-산화 커플링 반응을 통해 메탄으로부터 수소를 제조하는 방법에 있어서,

방전영역에 메조다공성 유전체 입자들을 구비한 유전체 장벽 방전 (DBD) 플라즈마 반응기에서 메탄의 비-산화 커플링 반응을 통해 메탄으로부터 수소를 생성시키는 제1단계; 및
방전영역에 제1단계의 반응 중 형성된 코크로 인해 비활성화된 메조다공성 유전체 입자들을 구비한 유전체 장벽 방전 (DBD) 플라즈마 반응기에서 산화 분위기 하 저온 플라즈마로 상기 코크를 제거하는 제2단계;를 포함하되,
제1단계와 제2단계를 1회 이상 반복하는 것이 특징인 수소 제조 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 제1단계와 제2단계는 동일한 유전체 장벽 방전 (DBD) 플라즈마 반응기에서 수행되는 것이 특징인 수소 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 유전체 장벽 방전 플라즈마 반응기에서 비활성화된 메탄 이량화 반응 베드의 재생방법; 또는 유전체 장벽 방전 플라즈마 반응기에서 비활성화된 메조다공성 유전체 입자들의 재생방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 전통적으로 에틸렌은 석유화학의 납사 개질을 통하여 얻어지며, 아세틸렌은 석탄 혹은 천연가스의 고온 열분해 공정으로 얻어진다. 그러나, 석유는 천연가스, 셰일가스 등의 가스자원보다 매장량이 적고, 가격의 변동도 더 불안정한 것이 사실이다. 석탄의 매장량은 석유에 비해 매우 많고 활용도가 높지만, 전처리에 들어가는 비용과 에너지가 과도하고, 활용과정 중에 분진과 온실가스를 많이 배출하는 특징이 있어 사용량에 제한이 따른다.

[0003] 따라서, 매장량이 풍부하고, 상대적으로 환경문제를 덜 야기하는 화석연료인 천연가스 자원을 적극적으로 활용하고자 하는 연구가 지속적으로 수행되고 있다. 메탄이 천연 가스 자원의 주성분이기 때문에, 메탄을 보다 가치 있는 탄화수소 및 연료로 전환하는 것은 중요하다. 특히, 가스기반 기술로 화학산업에서 필요한 기초유분을 제조할 수 있다면, 기존의 화학산업 인프라구조를 거의 그대로 사용할 수 있어 파급효과가 막대할 것으로 예상된다

다.

- [0004] 석유화학산업에서 매우 중요한 고부가 화합물이면서 석유화학의 쌀이라고 불리는 에틸렌의 합성에 많은 연구자원이 투입되고 있다. 대표적인 기술은 산소를 이용한 산화이량화 방법이 있는데, 아직까지는 수율이 낮아 상용화에는 미치지 못하고 있으며, 기술적으로는 심한 발열, 순산소 제조, 생성기체 혼합물 분리 및 재순환의 어려움이 있는 것으로 알려져 있다.
- [0005] 상용화된 아세틸렌 제조 공정은 섭씨 1500도 이상의 고온의 열분해 기술을 사용하거나, 수 천도에 이르는 고온 플라즈마를 이용하는 Huels 공정이 알려져 있다. 높은 온도로 인하여 반응기나 공정 구성에 어려움이 많고, 에너지 소모가 크며, 부반응에 의해 제거가 힘든 결정성 탄소의 침적이 발생한다.
- [0006] 한편, C2 화합물들을 생산하는 전형적인 메탄의 비산화성 커플링 반응을 기존의 열화학 반응기에서 수행하는 경우, C-H 결합을 열적으로 활성화시켜 메틸 라디칼을 생성하기 위해 통상 매우 높은 온도 (1,000 ℃ 이상)를 필요로 한다.
- [0007] 이러한 에너지 집약적인 전환 반응 및 높은 운전 비용을 피하기 위해, 외부 열 흐름을 최소화하는 비-열 플라즈마 기술이 최근 집중적으로 연구되고 있는데, 가속된 전자 및 이온을 직접 및 효율적으로 이용하여, 상승된 온도로 베드(bed) 내 모든 반응 매개물(reaction medium)을 가열하지 않더라도, 저온에서 메탄 분자의 C-H 결합을 활성화시키기 때문이다. 비-열 플라즈마 반응 시스템에서 전자 온도는 ~ 20000 K까지 증가하며 전자들이 주로 반응에 기여한다. 그러나, 양전하 이온 및 중성 분자를 포함하는 대부분(bulk)의 온도는 실온에 가깝다. 이러한 이유로, 이러한 종류의 플라즈마는 비-열적, 비-평형 플라즈마 (즉, 전자 온도 >> 가스 온도)로 여겨진다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명은, 저온 플라즈마의 한 종류인 유전체 장벽 방전 (DBD) 플라즈마를 이용하여 반응 중 반응 베드 내에서 발생한 탄소침적물, 탄화수소 등 탄소함유 부산물을 제거하는 방법을 제거하고자 한다.
- [0009] 또한, 본 발명은, 저온 플라즈마의 한 종류인 DBD 플라즈마를 이용하여 메조다공성 구조 또는 입자 고유의 결정 구조를 유지하면서 반응 중 발생한 탄소침적물, 탄화수소 등 탄소함유 부산물을 제거하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0010] 본 발명의 제1양태는 방전영역에 메조다공성 유전체 입자들을 구비하는 유전체 장벽 방전 (DBD) 플라즈마 반응기로서, 부반응에 의해 메조다공성 유전체 입자 상에 형성된 코크를 산화 분위기에서 플라즈마 처리를 통해 제거하도록 설계된 것이 특징인 DBD 플라즈마 반응기를 제공한다.
- [0011] 본 발명의 제2양태는 제1양태의 유전체 장벽 방전 (DBD) 플라즈마 반응기에서, 부반응으로 형성된 코크로 인해 비활성화된 메조다공성 유전체 입자들로부터 산화 분위기 하 저온 플라즈마로 코크를 제거하는 것이 특징인 메조다공성 유전체 입자들의 재생방법을 제공한다.
- [0012] 본 발명의 제3양태는 메탄의 비-산화 커플링 반응을 통해 메탄으로부터 C₂₊ 탄화수소를 제조하는 방법에 있어서, 방전영역에 메조다공성 유전체 입자들을 구비한 유전체 장벽 방전 (DBD) 플라즈마 반응기에서 메탄의 비-산화 커플링 반응을 통해 메탄으로부터 에틸렌 및/또는 에탄을 포함한 C2 이상의 탄화수소로 전환시키는 제1단계; 및 방전영역에 제1단계의 반응 중 형성된 코크로 인해 비활성화된 메조다공성 유전체 입자들을 구비한 유전체 장벽 방전 (DBD) 플라즈마 반응기에서 산화 분위기 하 저온 플라즈마로 상기 코크를 제거하는 제2단계;를 포함하되, 제1단계와 제2단계를 1회 이상 반복하는 것이 특징인 C₂₊ 탄화수소 제조 방법을 제공한다.
- [0013] 본 발명의 제4양태는 메탄의 비-산화 커플링 반응을 통해 메탄으로부터 수소를 제조하는 방법에 있어서, 방전영역에 메조다공성 유전체 입자들을 구비한 유전체 장벽 방전 (DBD) 플라즈마 반응기에서 메탄의 비-산화 커플링 반응을 통해 메탄으로부터 수소를 생성시키는 제1단계; 및 방전영역에 제1단계의 반응 중 형성된 코크로 인해 비활성화된 메조다공성 유전체 입자들을 구비한 유전체 장벽 방전 (DBD) 플라즈마 반응기에서 산화 분위기 하 저온 플라즈마로 상기 코크를 제거하는 제2단계;를 포함하되, 제1단계와 제2단계를 1회 이상 반복하는 것이 특징인 수소 제조 방법을 제공한다.
- [0015] 이하, 본 발명을 자세히 설명한다.

- [0016] 본 발명자들은 규칙적인 메조 기공의 실리카(KIT-6)와 같은 유전체 물질을 베드에 구비한 유전체 장벽 방전 (DBD) 플라즈마 반응기에서 상압 및 상온 하 DBD 플라즈마 베드(bed)에서 메탄의 비산화적 커플링 반응을 수행 하면, 추가적인 열 에너지 및 산화제 분자 없이 성공적으로 C-H 결합을 활성화시켜 메틸 라디칼 및 경질 탄화수 소를 생성할 수 있다는 것을 확인하였다.
- [0017] 그러나, 고다공성 유전체 입자의 경우, 탄소 침적량이 상당하였다. 탄소 종은 기공 안에도 침적되었다. 또한, 유전체 입자의 크기가 증가함에 따라, 증가된 강도의 마이크로 방전으로 인해, 탄소 침적량이 증가되었다. TG / DTA 분석을 통해, 두 개의 서로 다른 탄소 종이 침적되었음을 확인하고, XRD 분석을 통해, 대부분의 탄소 종이 무정형으로 확인되었다. 또한, FT-IR 스펙트럼을 통해 상기 탄소 종은 장쇄 탄화수소를 갖는 탄소 침적으로 분 류되었다.
- [0018] 상기 문제를 해결하기 위해, 본 발명은 메탄으로부터 이량화 및 탈수소화를 통해 에탄, 에틸렌, 아세틸렌 등 주 로 C2 화합물과 수소를 제조하는 저온 유전체 장벽 방전 플라즈마 반응기 시스템을 대상으로 실험한 결과, 반응 중 부반응으로 필연적으로 수반되는 탄소 침적 혼합물을 반응에 사용된 종류와 같은 플라즈마를 활용하여 제거 할 수 있음을 발견하였다. 따라서, 본 발명은 반응으로 비활성화가 상당히 진행된 베드를 재생함에 있어, 베드 내 충전물을 들어내지 않고 in situ 로 재생하는 방법을 고안하여 본 발명을 완성하였다.
- [0019] 또한, 상기 문제를 해결하기 위해, 머플라마를 이용한 재생 반응의 경우 충전물의 구조적 안정성에 영향을 끼치 는 반면, DBD 플라즈마를 이용한 무산소 메탄 커플링 반응과 충전물 재생 반응은 충전물의 구조적 안정성에는 영향을 끼치지 않는다는 것을 발견하였다 (실시예 6, 실시예 7, 표 3). 본 발명은 이를 기초한 것이다.
- [0021] 따라서, 본 발명의 일양태에 따라 방전영역에 메조다공성 유전체 입자들을 구비하는 유전체 장벽 방전 (DBD) 플 라즈마 반응기는, 부반응에 의해 메조다공성 유전체 입자 상에 형성된 코크를 산화 분위기에서 플라즈마 처리를 통해 제거하도록 설계된 것이 특징이다.
- [0022] 예컨대, 본 발명의 일양태에 따른 DBD 플라즈마 반응기는, DBD 플라즈마 반응기 내 반응 중 부반응으로 필연적 으로 수반되는 코크를 반응에 사용된 종류와 같은 플라즈마를 활용하여 제거하되, 코크 제거하는 재생과정 중 반응 혼합물 대신 산소 함유 혼합물을 공급하도록 설계된 것일 수 있다.
- [0023] 또한, 본 발명의 일양태에 따른 메조다공성 유전체 입자들의 재생방법은 전술한 유전체 장벽 방전 (DBD) 플라즈 마 반응기에서, 부반응으로 형성된 코크로 인해 비활성화된 메조다공성 유전체 입자들로부터 산화 분위기 하 저 온 플라즈마로 코크를 제거하는 것이 특징이다. 본 발명의 재생방법에서 저온 플라즈마 처리를 통해 재생된 메 조다공성 유전체 입자들은 사용전 규칙성 메조다공성 구조 또는 유전체 입자 고유의 결정구조를 유지할 수 있다. 따라서, 규칙성 메조다공성 유전체 입자들을 재생하는데 본 발명의 DBD 플라즈마 반응 및/또는 재생방법 이 특히 유용하다.
- [0024] 이때, 저온 플라즈마 처리에 의해 제거되는 코크는 무정형 탄소질 및/또는 그래파이트성 탄소질(graphitic carbonaceous materials)일 수 있다.
- [0025] 한편, 본 발명의 일양태에 따른 DBD 플라즈마 반응기는 도 6에 도시된 바와 같이 마이크로-전극 개념들을 사용 하여 설명될 수 있다.
- [0026] 외부 전기장에 의해 충전된 유전체 입자들 사이에 마이크로 전극들이 유도된다. 고전압과 유전체 장벽으로 인해 스트리머와 마이크로 방전이 발생한다. 이러한 스트리머 및 마이크로 방전은 하나의 입자의 상부 표면에 도달하 고, 상기 입자는 분극화 때문에 양전하를 띤다. 이 순간 하부 표면은 음전하를 띤다. 상부 표면과 하부 표면은 각각 애노드 형(anode-like) 표면과 캐소드 형(cathode-like) 표면이 된다. 이 현상은 외부 캐소드 근처의 입자 에서 시작하여 입자에서 입자로 연속적으로 발생하여 반대 전극의 방향으로 이어진다. 스트리머가 유전체 입자 들을 감싸고 있을 때 광 이온화로 인해 국소 전기장의 강도가 강화되기 때문에 전자들이 입자의 하부 표면으로 부터 종자처럼 뿌려진다. 종자처럼 뿌려진 전자들은 또 다른 사태(avalanche)를 일으키고 새로운 스트리머들을 시작시킨다. 이 순간에, 반응분자들이 가속된 전자와 충돌하고 결과적으로 양으로 하전된 이온이 생성된다. 강 화된 전기장 하에 생성된 양이온들은 캐소드 형 표면으로 가속되어 이동하고, 표면과 충돌한다. 이 충돌은 2차 전자(secondary electrons)를 생성하여 스트리머를 지속시킨다. 따라서, 유도된 국소 전기장 및 유도된 입자의 대전된 표면은 각각 마이크로 전기장 및 마이크로 전극들로 볼 수 있다.
- [0027] 따라서, DBD 플라즈마 반응기에서 낮은 항복 전압을 갖도록, 방전영역에 구비된 유전체 입자들 간의 갭 거리를 조절할 수 있으며, 유전체 입자의 평균 갭 거리는 1 ~ 20 μm 인 것일 수 있다. 실험을 통해 유전체 입자들 사이

의 갭 거리는 이의 크기(sizes)에 의해 결정될 수 있으며, 유전체 입자 평균입경은 10 ~ 200 μ m의 마이크로 스케일 범위일 수 있다.

[0028] 또한, 본 발명의 일양태에 따른 DBD 플라즈마 반응기 및/또는 메조다공성 유전체 입자들의 재생방법은, 하기 기재된 마이크로-전극 개념들을 사용하여 설명될 수 있다.

[0029] (1) 외부 전기장에 의해 충전된 유전체 입자들 사이에 마이크로 전극들이 유도되고, 유전체 입자들 사이의 국소 마이크로 전기장이 유도됨;

[0030] (2) 외부에서 인가된 고전압과 유전체 장벽으로 인해 분극된 마이크로 전극들 사이의 스트리머와 마이크로-방전이 전파(propagation)됨;

[0031] (3) 상기 스트리머 및 마이크로 방전은 하나의 입자의 상부 표면에 도달하고, 상기 입자는 분극화 때문에 양전하를 띠고, 이 순간 하부 표면은 음전하를 띠므로 상부 표면과 하부 표면은 각각 애노드 형(anode-like) 표면과 캐소드 형(cathode-like) 표면이 되며, 이 현상은 외부 캐소드 근처의 입자에서 시작하여 입자에서 입자로 연속적으로 발생하여 반대 전극의 방향으로 이어짐;

[0032] (4) 스트리머가 유전체 입자들을 감싸고 있을 때 광 이온화로 인해 국소 전기장의 강도가 강화되기 때문에 전자들이 입자의 하부 표면으로부터 종자처럼 뿌려지고, 종자처럼 뿌려진 전자들은 또 다른 사태(avalanche)를 일으키고 새로운 스트리머들을 시작시키며, 이 순간에, 질소와 메탄 분자들이 가속된 전자와 충돌하고 양으로 하전된 이온이 생성되고, 강화된 전기장 하에 생성된 양이온들은 캐소드형 표면으로 가속되어 이동하고, 표면과 충돌하며, 이 충돌은 2차 전자(secondary electrons)를 생성하여 스트리머를 지속시킴;

[0033] (5) 유도된 국소 전기장 및 유도된 입자의 대전된 표면은 각각 마이크로 전기장 및 마이크로 전극들로 보고, 마치 유도된 전하를 띠는 표면이 마이크로-캐소드 및 마이크로-애노드인 것처럼, 인접한 입자들 사이의 유도된 국소 마이크로 전기장에 하기 수학적 1의 수정된 Paschen의 방정식을 적용함.

[0034] [수학적 1]

$$\ln\left(1 + \frac{1}{\gamma}\right) = A \cdot pd_{\text{micro}} \cdot \exp\left(-\frac{Bpd_{\text{micro}}}{\Delta V_{B,\text{micro}}}\right)$$

또는

$$\Delta V_{B,\text{micro}} = \frac{Bpd_{\text{micro}}}{\ln(pd_{\text{micro}}) + \ln\left[\frac{A}{\ln\left(1 + \frac{1}{\gamma}\right)}\right]}$$

[0035]

[0036] 여기서,

[0037] $\Delta V_{B,\text{micro}}$: 플라즈마 방전을 개시하기 위한 마이크로-전극들 사이의 문턱전위차(threshold electric potential difference between micro-electrodes to initiate plasma discharges).

[0038] d_{micro} : 두 개의 마이크로-전극들 사이의 갭 거리(gap distance between two micro-electrodes)

[0039] $d_{\text{min,micro}}$: 두 개의 마이크로-전극들 사이의 최소 갭 거리 (minimum gap distance between two micro-electrodes)

[0040] γ : 두번째 Townsend 이온화 계수; 마이크로 음극의 2차 전자 방출 계수 (second Townsend ionization coefficient; secondary electron emission coefficient of micro-cathode)

[0041] σ : 가스 분자의 충돌 단면적(collision cross-sectional area of the gas molecule)

[0042] E_{micro} : 두 개의 마이크로 전극 사이의 전기장 강도 (electric field strength between two micro-electrodes)

[0043] U_i : 가스 분자의 이온화 전위(ionization potential of the gas molecule)

[0044] k_B : 볼츠만 상수(Boltzmann constant)

- [0045] T : 가스 온도(gas temperature)
- [0046] p : 가스 압력(gas pressure)
- [0047] A : 가스 분자의 이온화 특성 상수(ionization characteristic constant of the gas molecule) (Equivalent to $\sigma/k_B T$)
- [0048] B : 가스 분자의 이온화 상수 (ionization characteristic constant of the gas molecule). (Equivalent to $U_i \sigma/k_B T$)
- [0050] DBD 플라즈마 반응기에서 메탄의 비-산화 커플링 반응은 상온에서 메탄을 이량화하면서, 에탄, 에틸렌, 아세틸렌, 수소 등을 합성하는 반응으로, 소량의 C3, C4 기체 혼합물이 얻어지며, 부반응으로 인하여 상기 탄소 침적물, 타르 형태의 탄화수소 혼합물이 베드에 생성되어 플라즈마 전환반응의 성능을 떨어뜨린다.
- [0051] 메탄의 비-산화 커플링 반응용 유전체 배리어 방전 플라즈마 반응기는, 충전 베드(packed-bed) 내 유전체 입자들의 재료의 종류와 기공도에 관계없이, 크기 또는 갭 거리를 조절함으로써 탄화수소의 선택도를 조절할 수 있다. 예컨대, 충전 베드(packed-bed) 내 유전체 입자들의 크기 또는 갭 거리를 조절함으로써 에탄, 에틸렌 및 아세틸렌의 조성을 제어할 수 있다.
- [0052] 유전체 입자의 평균 갭 거리는 1 ~ 20 μm 인 것일 수 있다. 실험을 통해 유전체 입자들 사이의 갭 거리는 이의 크기(sizes)에 의해 결정될 수 있으므로, 유전체 입자 평균입경은 10 ~ 200 μm 의 마이크로 스케일 범위일 수 있다.
- [0053] 한편, DBD 플라즈마 반응기에서 메탄의 비-산화 커플링 반응 실험에 따르면, 작은 크기의 유전체 입자의 경우 CH_2 및 CH 와 같은 탈수소화된 종은 서로 충돌할 확률이 더 높고, 연속적으로 커플링되어 불포화된 C2 화합물이 된 것처럼 보였다. 대조적으로, 입자의 크기가 크고 입자들 사이의 공간도 크면, 탈수소화 반응은 커플링 반응보다 더 자주 발생하는 것처럼 보였으며, 이는 추가적인 탄소 침적을 초래했다. 탈수소화 반응으로 인해 탄소 침적량이 증가된 것은 큰 입자의 증가된 정전 용량의 결과인 것으로 보였다. 큰 입자들 사이의 방전 강도는 증가하고 입자들의 정전 용량에 따라 증가하며, 비표면적이 감소하여 방전 횟수가 감소했음에도 불구하고 개별 마이크로 방전에 의해 전달된 전하량을 증가시키기 때문이었다.
- [0055] 본 발명의 일구체예에 따른 DBD 플라즈마 반응기는 메조다공성 유전체 입자들을 구비한 플라즈마 베드에서 메탄의 비-산화 커플링 반응이 일어나도록 설계된 것일 수 있다. 이때, 메탄의 비-산화 커플링 반응 동안, 추가적인 열 에너지 및 산화제 분자 없이 C-H 결합을 활성화시켜 메틸 라디칼 및 직접 C2-C4 경질 탄화수소를 생성할 수 있다. 메조다공성 유전체 입자는 메탄의 비-산화 커플링 반응용 촉매 역할을 수행할 수 있다. 예컨대, 메조다공성 유전체 입자는 메탄의 비-산화 커플링 반응용 촉매 활성 성분을 추가로 담지한 것일 수 있다.
- [0057] 또한, 본 발명의 일구체예에 따른 메탄의 비-산화 커플링 반응을 통해 메탄으로부터 C_{2+} 탄화수소를 제조하는 방법은
- [0058] 방전영역에 메조다공성 유전체 입자들을 구비한 유전체 장벽 방전 (DBD) 플라즈마 반응기에서 메탄의 비-산화 커플링 반응을 통해 메탄으로부터 에틸렌 및/또는 에탄을 포함한 C2 이상의 탄화수소로 전환시키는 제1단계; 및
- [0059] 방전영역에 제1단계의 반응 중 형성된 코크로 인해 비활성화된 메조다공성 유전체 입자들을 구비한 유전체 장벽 방전 (DBD) 플라즈마 반응기에서 산화 분위기 하 저온 플라즈마로 상기 코크를 제거하는 제2단계;를 포함한다.
- [0060] 상기 C_{2+} 탄화수소는 고부가가치의 화학제품 및 고열량 연료로 전환하기 위한 원료로 사용될 수 있다.
- [0062] 상기 제1단계와 제2단계를 1회 이상 반복할 수 있다. DBD 플라즈마 반응기는 저온 플라즈마를 에너지원으로 형성하므로, 제1단계 및/또는 제2단계 수행시 추가의 열 공급이 필요없다.
- [0063] 제1단계와 제2단계는 서로 다른 DBD 플라즈마 반응기에서도 수행될 수도 있으나, 동일한 유전체 장벽 방전 (DBD) 플라즈마 반응기에서 수행되는 것이 바람직하다. 반응 중 부반응으로 필연적으로 수반되는 탄소 침적 혼합물을 반응에 사용된 종류와 같은 플라즈마를 활용하여 제거할 수 있으며, 재생과정 중에는 메탄 함유 반응혼합물 대신 산소 함유 혼합물이 사용되기 때문이다. 즉, 본 발명은 재생을 위하여 메탄 혼합물을 공급하는 대신 산소함유 혼합물 (예를 들면 공기)를 주입하면서, DBD 플라즈마를 사용하여 탄소함유 침적물들을 활성화시킴으로써 분해하여 제거할 수 있다.

- [0065] 한편, 메탄의 비-산화 커플링 반응은 탈수소화 반응을 동반하므로, 본 발명에 따른 메탄의 비-산화 커플링 반응용 유전체 배리어 방전 플라즈마 반응기 및/또는 재생방법은 메탄으로부터 수소를 생성시키는 데에도 적용될 수 있다.
- [0066] 따라서, 본 발명의 일구체예에 따른 메탄의 비-산화 커플링 반응을 통해 메탄으로부터 수소를 제조하는 방법은
- [0067] 방전영역에 메조다공성 유전체 입자들을 구비한 유전체 장벽 방전 (DBD) 플라즈마 반응기에서 메탄의 비-산화 커플링 반응을 통해 메탄으로부터 수소를 생성시키는 제1단계; 및
- [0068] 방전영역에 제1단계의 반응 중 형성된 코크로 인해 비활성화된 메조다공성 유전체 입자들을 구비한 유전체 장벽 방전 (DBD) 플라즈마 반응기에서 산화 분위기 하 저온 플라즈마로 상기 코크를 제거하는 제2단계;를 포함한다.
- [0069] 상기 제1단계와 제2단계를 1회 이상 반복할 수 있다. DBD 플라즈마 반응기는 저온 플라즈마를 에너지원으로 형성하므로, 제1단계 및/또는 제2단계 수행시 추가의 열 공급이 필요없다.

발명의 효과

- [0070] 본 발명은 저온 플라즈마의 한 종류인 유전체 장벽 방전 (DBD) 플라즈마를 이용하여 반응 중 반응 베드 내에 발생한 탄소침적물, 탄화수소 등 탄소함유 부산물을 제거할 수 있다. 특히, 고온 커플링 공정에서 부생하는 결정성 코크를 억제하거나 회피하고, 저온 플라즈마를 통해 저온 메탄 커플링 공정 및/또는 저온 재생 공정을 실현함으로써 에너지 효율을 제고할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0071] 도 1은 유전체 장벽 방전 플라즈마의 실험 장치의 일 구체예를 도시한 것이다.
- 도 2는 실시예 1, 실시예 2, 비교예 1 이후 수거한 충전물에 대해서 TGA를 진행한 후 그 결과를 도시한 것이다.
- 도 3은 제조예 2, 실시예 1, 실시예 2, 비교예 1 이후 수거한 충전물에 대해서 FT-IR 분석을 진행한 후 그 결과를 도시한 것이다.
- 도 4는 실시예 1, 실시예 2, 비교예 1 이후 수거한 충전물에 대해서 TEM 분석을 진행한 후 그 결과를 도시한 것이다.
- 도 5는 제조예 2, 실시예 1, 실시예 2, 비교예 1 이후 수거한 충전물에 대해서 small angle X-ray scattering (SAXS) 분석 진행 후 그 결과를 도시한 것이다.
- 도 6은 유도된 마이크로 전기장으로 인한 유전체 입자들 사이의 스트리머 및 반응성 중간체들을 보여주는 개념도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0072] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0074] **제조예 1:**
- [0075] 유전체 장벽 방전 플라즈마의 실험 장치를 도 1에 나타내었다. 플라즈마 반응기는 길이 700 mm, 외경 10 mm, 내경 6 mm의 알루미나 튜브를 사용하였으며, 이 알루미나 관이 유전체 장벽의 역할을 하였다. 지름이 3 mm인 stainless steel 막대를 고전압 전극으로 사용하였으며, 두께 0.5 mm의 철사를 알루미나 튜브 바깥에 스프링 모양으로 150 mm만큼 감아 접지 전극으로 사용하였다. 교류 전력 공급 장치 (0 ~ 220 V, 60 ~ 1000 Hz)에 변압기 (0 ~ 20 kV, 1000 Hz)를 연결하여 사용하였고, 전압을 측정하기 위하여 오실로스코프, 고전압 프로브를 사용하였다. 또한 반응기에 1 μ F 축전기를 직렬로 연결하여 축전기 양단의 전위차 측정을 통해 플라즈마 반응기의 전하량을 측정하였다.
- [0076] 온라인 Gas Chromatography (6500GC Young Lin Instrument Co., Korea)를 이용하여 반응물에 대한 정량적인 분석을 하였다. 검출기는 FID, TCD 검출기를 사용하였으며 thermal conductivity detector (TCD)로는 Porapak-N, Molecular Sieve 13x를 컬럼으로 사용하였고 flame ionization detector (FID)로는 메타나이저를 사용하였다. TCD로 H₂, N₂, CH₄를 검출하였고 FID로는 CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃, C₄ hydrocarbon을 검출하였다.

[0078] 제조예 2: 충전층 사용 물질 다공성 실리카 KIT-6

[0079] 메조다공성 실리카 KIT-6를 다음과 같은 절차에 따라 제조하였다. 메조다공성 실리카 KIT-6의 3차원 구조를 형성시키기 위하여 구조 유도제로 공중합체인 pluronic p-123를 사용하였다. 이 공중합체는 수용액 내부에서 마이셀 (micelle)을 형성하며 실리콘 이온과의 상호작용 및 자기조립 (self-assembly)을 통해 메조다공성 실리카 구조체를 형성시키는 역할을 하였다. 217.64 ml의 증류수와 37 중량% 염산 수용액 11.16 g을 섞은 수용액에 pluronic p-123 6g을 넣고 약 35 °C의 온도로 pluronic p-123이 완전히 용해될 때까지 빠르게 교반하였다. 이후, KIT-6의 고유 구조인 Ia3d 구조를 형성하기 위하여 6 g의 n-부탄올을 위의 혼합 용액에 추가하여 온도를 유지하면서 2시간 동안 추가로 교반하였다. 이후, 12.77 g의 테트라에톡시실란 (TEOS)를 교반 중인 혼합 용액에 한 방울씩 천천히 투입하였고, 약 35 °C의 온도에서 24시간 동안 빠르게 교반하였다. 이러한 과정을 마친 후, 백색의 실리카 침전물이 형성된 용액을 폴리프로필렌 (polypropylene) 용기에 옮겨 담아 수열 합성 장치로 옮기고, 교반 없이 약 100 °C에서 하루 동안 수열 합성 반응을 진행하였다. 이후, 반응용액 내부에 남아 있는 용매들을 제거하기 위하여 세척 과정을 수행하였다. 증류수 세척 30분 후 여과, 에탄올 세척 30분 후 여과를 각각 3번씩 진행하여 pluronic p-123과 잔여 불순물들을 제거하였다. 이후, 110 °C 오븐에서 하루 동안 건조하였다. 건조를 마친 백색의 실리카 분말을 2 °C/분의 승온 속도로 400 °C까지 승온시킨 후 3시간 유지한 뒤 다시 1 °C/분의 승온 속도로 550 °C까지 승온시킨 후 5시간 동안 유지하여 소성 과정을 진행하였다. 소성 과정이 완료된 백색의 실리카 분말을 체를 이용하여 100-150 μm 으로 소분하여 사용하였다.

[0081] 실시예 1: 충전물을 이용한 무산소 메탄 커플링 반응

[0082] 제조예 1에서 제작한 유전체 장벽 방전 플라즈마 반응기(도 1)를 사용하였다. 알루미늄 튜브에서 고전압 전극과 접지 전극이 감긴 150 mm만큼의 길이에 플라즈마를 발생시켰으며, 알루미늄 튜브 내부의 고전압 전극이 차지하는 부피를 제외한 3.181 cm^3 에 제조예 2를 통해 만든 충전물을 가득 채웠다. 무산소 메탄 커플링 반응은 상온, 상압 조건에서 진행하였으며, CH_4 , N_2 용 MFC가 DBD 플라즈마 베드(plasma bed)로 연결되어 $\text{CH}_4 : \text{N}_2 = 1 : 1$ 의 비율로 주입되며, GHSV (Gas Hourly Space Velocity)는 $2,500 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 로 반응을 진행하였다. 전압 15 kV, 주파수 1000 Hz를 유지하며 실험하였다. 무산소 메탄 커플링 반응은 1000분 동안 진행하였다.

[0083] 생성물은 반응시작 20분 후에 온라인 Gas Chromatography로 분석하였으며, 반복 분석 간격은 40분으로 수행하였다.

[0085] 실시예 2: 저온 플라즈마를 사용한 재생법 실시

[0086] 상기 실시예 1 이후 비활성화된 충전물을 DBD 플라즈마를 이용하여 재생 반응을 진행하였다. 플라즈마 반응기 구성은 도 1에 나타난 것과 동일하게 구성하였으며, 실시예 1과 동일한 부피만큼 충전물을 채워 실험을 진행하였다. 또한 재생 반응은 상온, 상압 조건에서 진행하였으며 MFC가 DBD 플라즈마 베드(plasma bed)로 연결되어 Air를 주입하였으며, GHSV (Gas Hourly Space Velocity)는 $1,250 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 로 재생 반응을 진행하였다. 전압 15 kV, 주파수 1000 Hz를 유지하며 실험하였다. 재생 반응은 720분 동안 진행하였다.

[0088] 비교예 1: 열처리를 통한 재생법 실시

[0089] 상기 실시예 1 이후 비활성화된 충전물을 머플가마 (muffle furnace)를 이용하여 Air 50 sccm의 조건 하에서 5 °C/min 속도로 700 °C까지 승온시킨 후 5시간 동안 유지하였다.

[0091] 실시예 3: 비활성화된 충전물, 재생된 충전물에 대한 TGA 실시

[0092] 실시예 1, 실시예 2, 비교예 1 이후 수거한 충전물에 대해서 TGA를 진행한 후 그 결과를 도식화하여 도 2에 나타내었으며, 질량감소분과 총 코크의 양 및 제거 비율을 표 1에 요약하였다. 실시예 2와 비교예 1의 총 코크의 양을 비교해보면 실시예 2의 효과가 명확해 보이지 않을 수 있지만 제거 비율을 살펴보면 실시예 2과 비교예 1의 차이가 3.23 %p 밖에 나지 않는 것을 확인할 수 있었다. 이는 비교예 1이 대부분의 코크를 제거하였지만 실시예 2 또한 비슷한 수준으로 코크를 제거한다는 것을 보여준다.

표 1

	질량감소분 (%)	총 코크 (충전물 무게당 코크량 (g-coke/g-SiO ₂))	제거 비율 ^a (%)	비고
실시예 1	37.32	0.60	-	반응으로 생성된 코크의 양 확인
실시예 2	2.30	0.02	96.67	플라즈마로 제거한 코크 양
비교예 1	0.06	0.0006	99.90	열처리로 제거된 코크 양

^a 제거된 코크의 양 / 실시예 1의 총 코크의 양

실시예 4: FT-IR을 통한 coke 제거 확인

제조예 2, 실시예 1, 실시예 2, 비교예 1 이후 수거한 충전물에 대해서 FT-IR 분석을 진행한 후 그 결과를 도식화 하여 도 3에 나타내었다. 실시예 1의 경우 3가지의 진동모드가 발견되는 것을 확인하였다. ▲는 CH₃ stretch vibration mode이며 ■는 asymmetrical C=C stretching mode, ●는 asymmetrical C-H bending mode of methylene groups in a long aliphatic chain이다. 반면 실시예 2와 비교예 1에서는 위와 같은 진동모드가 발견되지 않았다. 제조예 2, 실시예 2, 비교예 1의 경우에도 비슷한 1630 cm⁻¹에서 peak 발견되지만 이는 충분히 건조를 진행하였지만 흡착이 되어 떨어지지 않았던 O-H bending mode이다.

또한, 제조예 2, 실시예 1, 실시예 2의 경우 Si-O-Si bonding이 806 cm⁻¹에서 발견되는 반면 비교예 1의 경우에는 816 cm⁻¹에서 발견되었다.

실시예 5: TEM 이미지를 통한 coke 위치 분석

실시예 1, 실시예 2, 비교예 1 이후 수거한 충전물에 대해서 TEM 분석을 진행한 후 그 결과를 도식화하여 도 4에 나타내었다. 실시예 1 이후 충전물의 TEM 이미지를 도 4-A, 실시예 2 이후 충전물의 TEM 이미지를 도 4-B, 비교예 1 이후 충전물의 TEM 이미지를 도 4-C로 나타내었다. 도 4-A를 통하여 coke가 충전물의 표면에 적층형태로 쌓이는 것을 확인할 수 있지만 도 4-B와 도 4-C의 경우에는 적층구조의 coke들이 많이 사라진 것을 확인할 수 있었다.

도 4에 대하여 EDX mapping 분석 결과를 표 2에 나타내었다. 표 2를 보면 도 4-B의 경우에는 carbon의 mass percent가 19.12 %p 감소하였으며 도 4-C의 경우에는 carbon의 mass percent가 31.01 %p 감소하였다. 이는 저온 DBD 플라즈마와 머플가마를 이용하여 비활성화된 충전물의 coke를 효과적으로 제거할 수 있다는 것을 보여준다.

표 2

	Mass percent (%)		
	C	O	Si
도 4-A (실시예 1)	60.60	12.98	26.42
도 4-B (실시예 2)	41.48	25.73	32.79
도 4-C (비교예 1)	29.59	30.23	40.18

실시예 6: XRD 특성분석을 통한 구조적 안정성

제조예 2, 실시예 1, 실시예 2, 비교예 1 이후 수거한 충전물에 대해서 small angle X-ray scattering (SAXS) 분석 진행 후 그 결과를 도식화하여 도 5에 나타내었다. 실시예 1, 실시예 2 이후 수거한 충전물의 SAXS 그래프가 기존의 Fresh 충전물의 SAXS 그래프와 동일한 것을 확인하였다. DBD 플라즈마를 이용한 무산소 메탄 커플링 반응과 충전물 재생 반응은 충전물의 구조적 안정성에는 영향을 끼치지 않는다는 것을 확인하였다. 반면, 비교예 1 이후 수거한 충전물의 SAXS 그래프는 Fresh 충전물의 SAXS 그래프와 다른 것을 확인하였다. 이를 통해 머플가마를 이용한 재생 반응의 경우 충전물의 구조적 안정성에 영향을 끼친다는 것을 확인하였다.

[0108] 실시예 7: BET 특성분석을 통한 구조적 안정성

[0109] 표 3에는 제조예 2, 실시예 2, 비교예 1 각각의 BET surface area, pore volume, pore size를 나타내었다. 표 3를 보면 머플가마를 이용한 재생 반응의 경우에 플라즈마를 이용한 재생보다 구조적으로 안정성을 유지하기 어렵다는 것을 나타낸다.

표 3

	BET Surface Area (m^2/g)	Pore Volume (cm^3/g)	Pore Size (nm)
제조예 2	774.92	1.12	6.40
실시예 2	749.04	0.91	6.05
비교예 1	546.68	0.76	6.01

[0112] 실시예 8: 플라즈마 재생 충전물의 반응성능 검토

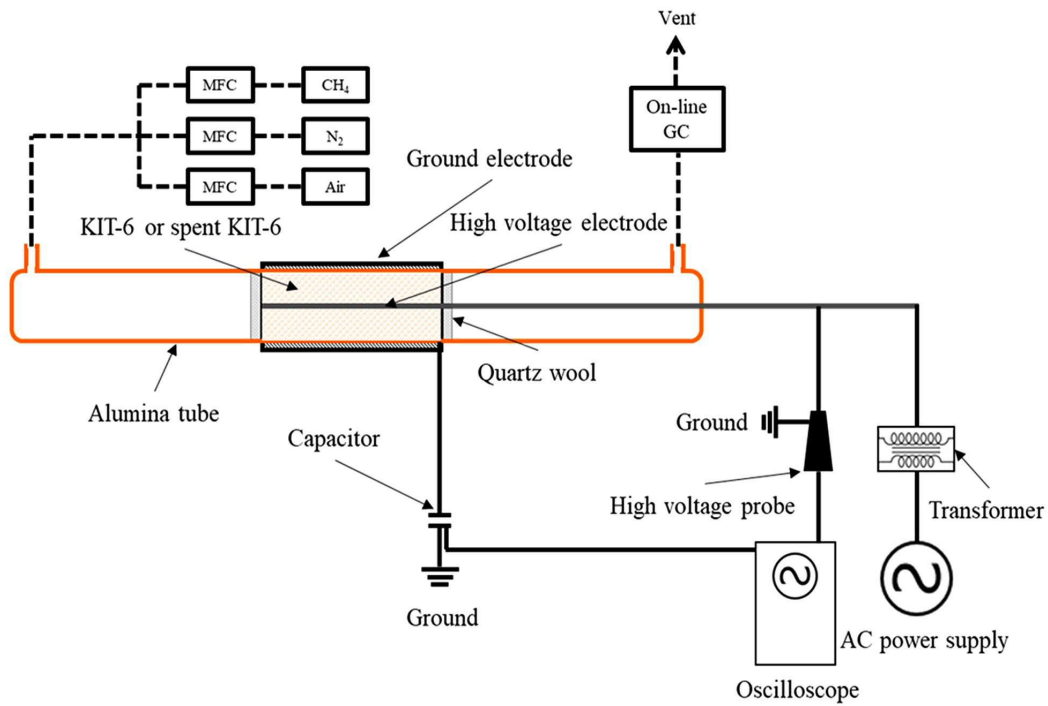
[0113] Fresh KIT-6, 실시예 2 이후 수거한 충전물에 대하여 반응성능 실험을 진행한 후 TOS 60분일 때의 결과를 표 4에 나타내었다. 반응조건은 실시예 1과 같다. 반응 전 충전물인 Fresh KIT-6와 실시예 2의 반응성능을 비교하였을 때 메탄의 전환율은 다소 증가하였지만, C2 hydrocarbon의 선택도는 조금 감소하였다. 이는 완전히 제거되지 않은 미량의 코크가 KIT-6의 표면의 코팅되듯이 남아있어 다소 성능에 영향을 주었다고 사료된다. 하지만, 전반적인 경질탄화수소 수율은 Fresh KIT-6와 비슷한 수준을 유지하였으며 메탄 커플링용 플라즈마 베드로 사용하기에 충분하다고 판단된다.

표 4

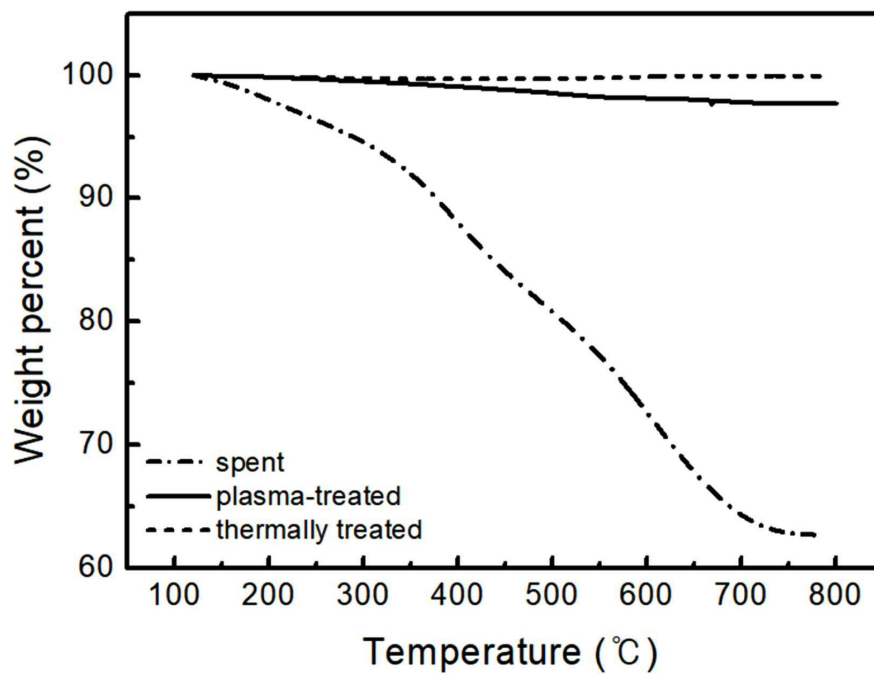
	CH ₄ Conversion(%)	Selectivity (%)				
		acetylene	ethylene	ethane	C3 hydrocarbon	C4 hydrocarbon
Fresh KIT-6	41.80	15.53	6.39	21.64	10.74	11.54
Plasma-treated KIT-6	48.85	10.15	3.81	16.13	10.57	9.08

도면

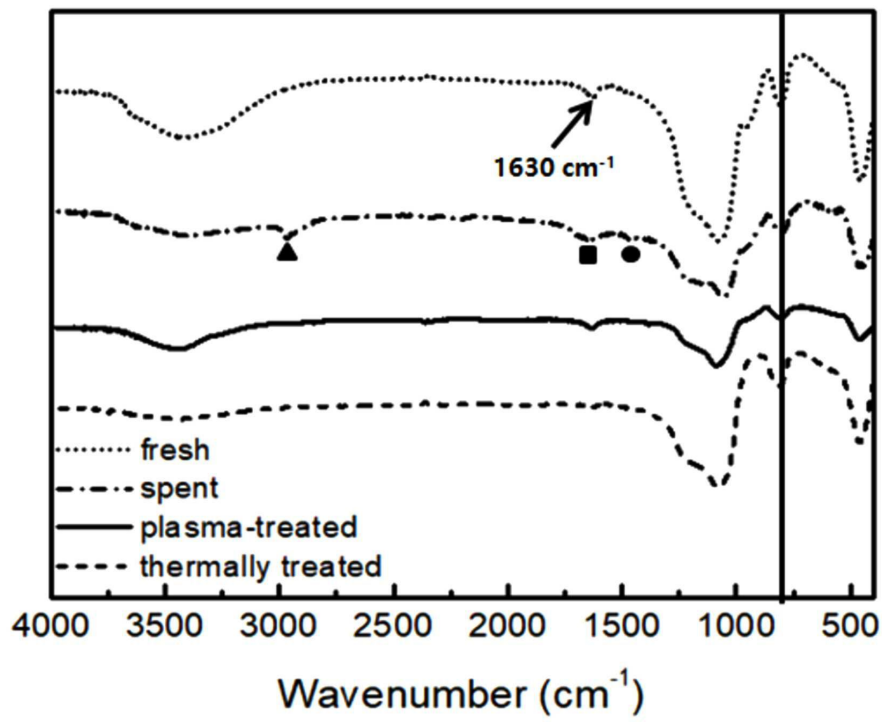
도면1



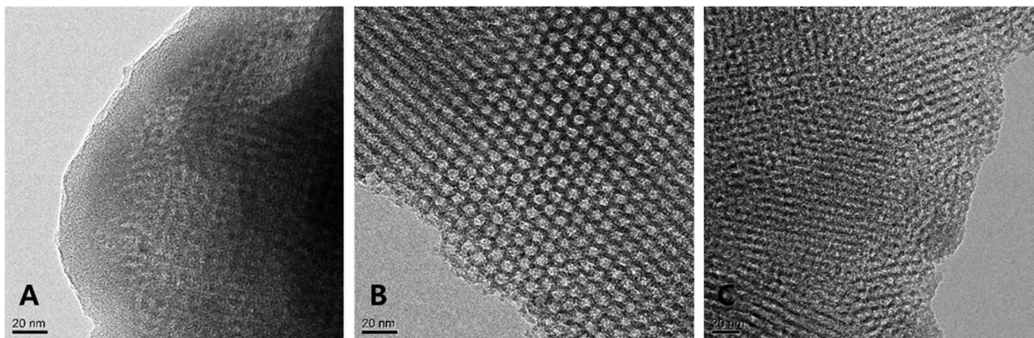
도면2



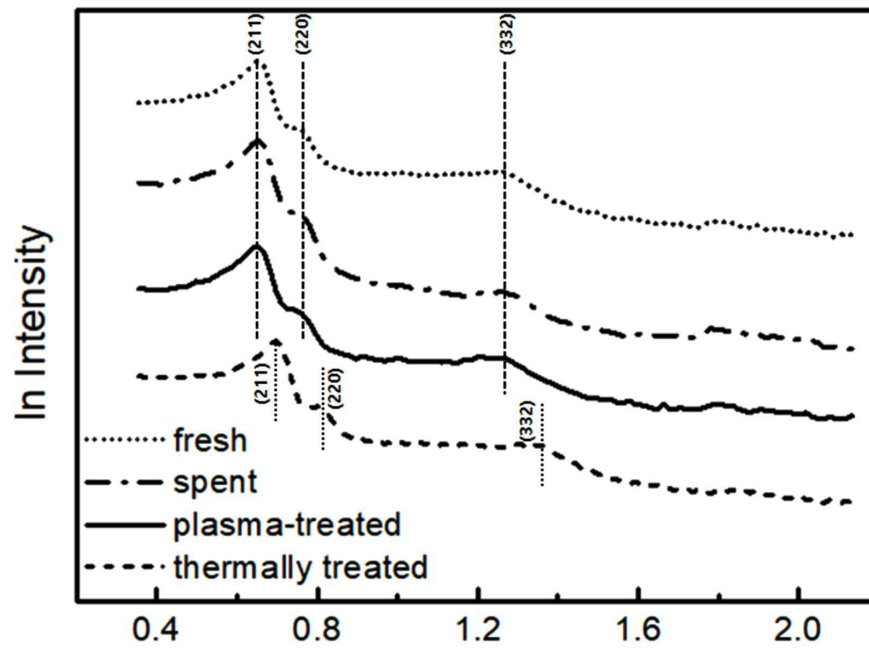
도면3



도면4



도면5



도면6

