



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0046834
(43) 공개일자 2020년05월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 19/08 (2015.01) C07C 11/04 (2006.01)
C07C 11/24 (2006.01) C07C 2/76 (2006.01)
C07C 5/32 (2006.01) C07C 9/06 (2006.01)
H05H 1/24 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 19/08 (2013.01)
C07C 11/04 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0128517

(22) 출원일자 2018년10월25일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

서강대학교산학협력단

서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)

(72) 발명자

하경수

경기도 하남시 위례중안로 215 위례 롯데캐슬
6404동 1102호

김주찬

서울특별시 서대문구 명물길 72, (신촌동) 4층

정재권

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

(74) 대리인

특허법인한얼

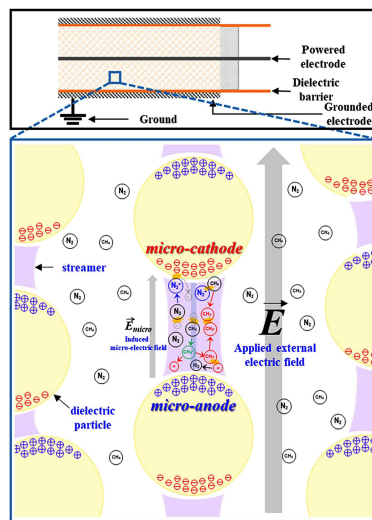
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 유전체 입자들 사이의 갭 거리가 조절된 메탄의 비-산화 커플링 반응용 유전체 배리어 방전 플라즈마 반응기

(57) 요약

본 발명은 메탄 전환을 및/또는 생성물 선택도를 향상시키기 위해 베드(packed-bed) 내 유전체 입자들 사이의 갭 거리의 평균값이 조절된 메탄의 비-산화 커플링 반응용 유전체 배리어 방전 플라즈마 반응기; 및 상기 반응기에, 메탄의 비-산화 커플링 반응을 통해 메탄으로부터 에틸렌 및/또는 에탄을 포함한 C₂ 이상의 탄화수소로 전환시키는 단계를 포함하는 C₂₊ 탄화수소 제조 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C07C 11/24 (2013.01)
C07C 2/76 (2013.01)
C07C 5/321 (2013.01)
C07C 9/06 (2013.01)
H05H 1/2406 (2013.01)
B01J 2219/0894 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 201832006
 부처명 과학기술정보통신부
 연구관리전문기관 한국연구재단
 연구사업명 C1가스리파이너지사업
 연구과제명 메탄으로부터 경질 탄화수소를 경유한 방향족 제조기술 개발
 기 여 율 1/2
 주관기관 서강대학교
 연구기간 2018.01.01 ~ 2018.12.31

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 1/2
 주관기관 서강대학교
 연구기간 2018.04.01 ~ 2019.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

메탄을 비-산화 커플링 반응을 통해 C_{2+} 탄화수소로 비-촉매적으로 전환시 메탄 전환율 및/또는 생성물 선택도를 향상시키기 위해 베드(packed-bed) 내 유전체 입자들 사이의 갭 거리의 평균값이 1~ 20 μm 로 조절된 것이 특징인 메탄의 비-산화 커플링 반응용 유전체 배리어 방전 플라즈마 반응기.

청구항 2

제1항에 있어서, 베드 내 유전체 입자들 사이의 갭 거리는 입자들의 크기에 의해 결정된 것이 특징인 메탄의 비-산화 커플링 반응용 유전체 배리어 방전 플라즈마 반응기.

청구항 3

제1항에 있어서, 베드 내 유전체 입자들의 평균입경이 200 μm 이하로 조절된 것이 특징인 메탄의 비-산화 커플링 반응용 유전체 배리어 방전 플라즈마 반응기.

청구항 4

제1항에 있어서, 원하는 메탄 전환율 및 C_2 선택도를 발휘하는 유전체 입자들 사이의 갭 거리를 제공하도록 크기가 조정된 유전체 입자들을 베드에 충전시킨 것이 특징인 메탄의 비-산화 커플링 반응용 유전체 배리어 방전 플라즈마 반응기.

청구항 5

제1항에 있어서, 추가적인 열 에너지 및 산화제 분자 없이 C-H 결합을 활성화시켜 메틸 라디칼 및 직접 C_2 - C_4 경질 탄화수소를 생성하는 것이 특징인 메탄의 비-산화 커플링 반응용 유전체 배리어 방전 플라즈마 반응기.

청구항 6

제1항에 있어서, 메탄의 비-산화 커플링 반응용 유전체 배리어 방전 플라즈마 반응기를 운전하는 온도에서, 베드 내 유전체 입자는 메탄의 비-산화 커플링 반응의 촉매활성을 발휘하지 아니하는 것이 특징인 메탄의 비-산화 커플링 반응용 유전체 배리어 방전 플라즈마 반응기.

청구항 7

제1항에 있어서, 반응 중 유전체 입자 상에 코크스 형성을 억제하거나 반응 중 유전체 입자에 형성된 코크스를 제거하는 시기를 조절하도록 크기가 조정된 유전체 입자들을 베드에 충전시킨 것이 특징인 메탄의 비-산화 커플링 반응용 유전체 배리어 방전 플라즈마 반응기.

청구항 8

제7항에 있어서, 입자의 크기가 증가함에 따라, 증가된 강도의 마이크로 방전으로 인해, 탈수소화 반응이 촉진되고, 이에 따라 탄소 침적량이 증가되는 것; 및 임의적으로 다공성 유전체 입자의 경우 다공성에 따라 탄소 침적량이 달라진다는 것을 고려하여, 반응 중 유전체 입자에 형성된 코크스를 제거하는 시기를 예측한 것이 특징인 메탄의 비-산화 커플링 반응용 유전체 배리어 방전 플라즈마 반응기.

청구항 9

제1항에 있어서, 플라즈마 방전을 개시하기 위한 최소 문턱 전위차는 하기 수정된 Paschen 방정식에 의해 계산된 것이 특징인 메탄의 비-산화 커플링 반응용 유전체 배리어 방전 플라즈마 반응기.

[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 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 하기 기재된 마이크로-전극 개념들을 하나 또는 둘 이상 사용하여 설명되는 것이 특징인 메탄의 비-산화 커플링 반응용 유전체 배리어 방전 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 상기 수학식 1의 수정된 Paschen의 방정식을 적용함.

청구항 11

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 기재된 반응기에서, 메탄의 비-산화 커플링 반응을 통해 메탄으로부터 에틸렌 및/또는 에탄을 포함한 C₂ 이상의 탄화수소로 전환시키는 단계를 포함하는, C₂₊ 탄화수소 제조 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 베드(packed-bed) 내 유전체 입자들의 재료의 종류와 기공도에 관계없이, 크기 또는 갭 거리를 조절함으로써 탄화수소의 선택도를 조절하는 것이 특징인, C₂₊ 탄화수소 제조 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 베드(packed-bed) 내 유전체 입자들의 크기 또는 갭 거리를 조절함으로써 에탄, 에틸렌 및 아세틸렌의 조성을 제어하는 것이 특징인, C₂₊ 탄화수소 제조 방법.

청구항 14

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 기재된 반응기에서, 메탄의 비-산화 커플링 반응을 통해 메탄으로부터 수소를 생성시키는 단계를 포함하는, 수소 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 메탄 전환을 및/또는 생성물 선택도를 향상시키기 위해 베드(packed-bed) 내 유전체 입자들 사이의 갭 거리의 평균값이 조절된 메탄의 비-산화 커플링 반응용 유전체 배리어 방전 플라즈마 반응기; 상기 반응기에서, 메탄의 비-산화 커플링 반응을 통해 메탄으로부터 에틸렌 및/또는 에탄을 포함한 C₂ 이상의 탄화수소로 전환시키는 단계를 포함하는 C₂₊ 탄화수소 제조 방법; 및 상기 반응기에서, 메탄의 비-산화 커플링 반응을 통해 메탄으로부터 수소를 생성시키는 단계를 포함하는 수소 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

메탄이 천연 가스 자원의 주성분이기 때문에, 메탄을 보다 가치있는 탄화수소 및 연료로 전환하는 것은 가장 중요한 기술 중 하나이다. 효율적인 촉매와 다양한 전환 기술을 사용하여 풍부한 천연 가스 저장고를 활용하려는 연구 노력이 많이 있었다. 경제적인 이유로 가스-to-액체 (gas-to-liquids), 메탄올-to-올레핀, 메탄올 합성, 디메틸 에테르 합성 등을 위해 다소 큰 가스전(gas fields)이 개발 및 사용되어 왔다. 이러한 기술은 가스화 및 개질 반응과 같은 에너지 집약적인 단계들이 관여하고, 통상 매우 높은 온도에서 수행된다. 혹독한 반응 조건은 반응기 재료 및 반응 촉매의 선택을 제한할 수 있다. 이러한 상황 때문에 최적의 반응 조건에 도달하고 최상의 설계로 구현 또는 운전하기가 어렵다. C₂ 화합물들을 생산하는 전형적인 메탄의 비산화성 커플링 반응과 관련하여, 기존의 열화학 반응기에서의 반응은 C-H 결합을 열적으로 활성화시켜 메틸 라디칼을 생성하기 위해 통상 매우 높은 온도 (1,000 °C 이상)를 필요로 한다. 이들 중 BASF 공정은 열분해 기술을 사용하고, Huels arc 공정은 고온 아크 플라즈마를 이용하여 메탄 분자를 활성화시키고 커플링시킨다. 촉매와 공반응물(co-reactants)인 산소를 사용하더라도, 가장 대표적이고 잘 연구된 전환 기술 중 하나인 메탄의 산화 커플링반응(OCM)을 통해 C₂ 화합물(주로 에틸렌과 에탄)을 생산하기 위해서는 적어도 800 °C의 온도가 필요하다. 이 기술은 C₂ 화합물에 대해 다소 높은 수율을 보이지만, OCM 반응의 고 발열율(exothermicity) 문제가 있고, 순수 산소 공급 및 순수한

생성물 생산을 위한 공기 분리 장치로 인한 분리 부담 문제가 있다.

[0003]

이러한 에너지 집약적인 전환 반응, 고비용 분리 장치 및 높은 운전 비용을 피하기 위해, 외부 열 흐름을 최소화하는 다양한 에너지를 사용하는 비전통적인 전환 기술이 최근 주목을 끌고 있다. 그 중에서도 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, 다소 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.

[0004]

예를 들어, 비-열 유전체 장벽 방전(DBD) 플라즈마 방법에 의해 처음으로 오존 생성은 19세기 중반에 도입되었다. 요즘도 오존은 유사한 DBD 기술을 사용하여 상업적으로 생산되고 있다. Norsic 등은 MnO_2 -CuO 기반 촉매와 결합된 DBD 플라즈마에 의한 메탄을 산화 반응을 연구하였다. 비-열 플라즈마 방법을 이용한 NO_x 화합물 제거도 연구되었다. 또한, DBD 플라즈마 및 비-열 플라즈마 기술에 의해 SO_x 와 VOC의 제거가 연구되었다. 최근, 플라즈마에 의한 전환 방법은 고부가가치의 생성물을 생산하는 것으로 보고되었다. Ozkan 등, Rahmani 등, Yap 등은 DBD 플라즈마를 이용함으로써 합성 가스 및 수소를 생산하는 건식 메탄 개질 방법을 도입하였다. Wang 등은 DBD 플라즈마 반응기에서 스팀-강화된 건식 개질 기술을 보고했다. Liu 등은 촉매로 경질 탄화수소(light hydrocarbons)를 생산하기 위한 저온 플라즈마를 연구하였고, 촉매 전환 반응을 포함한 비-산화 반응 경로를 보고했다. 그들은 메탄이 10eV 이상의 전자 또는 수소 라디칼과 반응하여 메틸 라디칼로 전환될 수 있고, 커플링 반응과 같은 후속 반응이 일어날 수 있다고 설명하였다. Nozaki 등은 베드(packed-bed) 유전체 장벽 방전 반응기에서 여기된 $CH(A^2\Delta)$ 라디칼의 회전 및 진동 상태를 광 방출 분광법으로 측정하였다. 그들은 여기된 $CH(A^2\Delta)$ 의 회전 평형이 방사선 수명(radiative lifetime) (2-3 ns) 동안 충분히 확립되었음을 확인했다. 0.25 ~ 1.75 mm 범위의 TiO_2 및 MgO/Al_2O_3 촉매 펠렛에 대해 유사한 접근법이 최근에 발표되었으며, 촉매 펠렛의 크기가 작을수록 라디칼 중간체를 안정화시키고 반응 중 사이의 표면 상호작용을 향상시키는 것으로 보인다고 주장하였다. 또한, 이는 메탄 전환율과 탄화수소 선택도도 증가를 유도하였다고 덧붙였다. 펠렛이 전기장을 굴절시켜 불균일하고 외부에서 인가된 전기장보다 10 ~ 250 배 강하게 만든다고 지적했다. 선행 문헌들에 따르면, 인가 전압으로 인해 충전된 유전체 입자들이 분극화되었을 때, 비드들 사이의 접촉점 근처에서 국부적인 전기장이 강화되었다. 더욱이, 전자 에너지가 증가되었으며, 이는 반응을 위해 더 큰 에너지의 전자들과 반응성 종들을 생성한다. 이는 비-충전 DBD 반응기에 비해 더 높은 반응 전환율을 유도한다. 비-열 플라즈마(non-thermal plasma)를 갖는 베드 반응기에 대해서는, Butterworth 등이 베드 내 작은 입자들이 방전을 개시하는 접촉점의 밀도, 불균일 촉매 반응을 위한 고체와 플라즈마 사이의 계면 영역, 및 가스 - 플라즈마 접촉 체적 분율을 증가시켰다고 지적했다. 또한, 작은 입자를 가진 베드에서 표면 방전이 마이크로 방전보다 지배적이 될 수 있다고 덧붙였다. 단점은 입자가 작을수록 빈 공간에서 방전의 형성을 억제할 수 있고, 베드에 걸쳐 압력 강하를 증가시킬 수 있으며, 반응성 종과 전자의 손실률을 증가시킬 수 있다고 지적했다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005]

본 발명은 유전체 배리어 방전 플라즈마 반응기에서 메탄의 비-산화 커플링 반응에 대한 유전체 입자의 영향을 분석하여, 원하는 반응 결과(메탄의 전환율, 생성물 선택도 및/또는 코크스 형성 억제)를 얻기 위해 재료, 크기, 형상, 기공도 등이 조정된 유전체 입자들이 충전된 베드를 유전체 배리어 방전 플라즈마 반응기에 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0006]

본 발명의 제1양태는 메탄을 비-산화 커플링 반응을 통해 C_{2+} 탄화수소로 비-촉매적으로 전환시 메탄 전환율 및/또는 생성물 선택도를 향상시키기 위해 베드(packed-bed) 내 유전체 입자들 사이의 갭 거리의 평균값이 1~ 20 μm 로 조절된 것이 특징인 메탄의 비-산화 커플링 반응용 유전체 배리어 방전 플라즈마 반응기를 제공한다.

[0007]

본 발명의 제2양태는 제1양태의 반응기에서, 메탄의 비-산화 커플링 반응을 통해 메탄으로부터 에틸렌 및/또는 에탄을 포함한 C_2 이상의 탄화수소로 전환시키는 단계를 포함하는, C_{2+} 탄화수소 제조 방법을 제공한다.

- [0008] 본 발명의 제3양태는 제1양태의 반응기에서, 메탄의 비-산화 커플링 반응을 통해 메탄으로부터 수소를 생성시키는 단계를 포함하는, 수소 제조 방법을 제공한다.
- [0010] 이하, 본 발명을 자세히 설명한다.
- [0011] 본 발명자들은 메탄의 비산화적 커플링 반응에 유전체 장벽 방전 (DBD) 플라즈마 반응기를 사용하고 규칙적인 메조 기공의 실리카(KIT-6), 바다 모래 실리카 및 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 같은 유전체 물질을 베드에 사용하면서, 대기압 및 실온 부근에서 DBD 플라즈마 베드(bed)에서의 커플링 반응을 수행하였다. 이러한 비촉매 반응 시스템은 추가적인 열 에너지 및 산화제 분자 없이 성공적으로 C-H 결합을 활성화시켜 메틸 라디칼 및 경질 탄화수소를 생성할 수 있다. 또한, 유전체 입자의 크기 또는 갭 거리를 적절하게 조절함으로써 에탄, 에틸렌 및 아세틸렌의 조성을 제어할 수 있다. 실험을 통해 유전체 입자들 사이의 갭 거리는 이의 크기(sizes)에 의해 결정될 수 있다는 것을 알아냈으며, 갭 거리의 영향은 전환율 및 선택성에서 유의미한 것으로 나타났다. 특정 갭 거리에서 최대 전환율의 존재는 실험적으로 관찰되었으며, 탄화수소의 선택도는 유전체 입자의 재료 종류와 기공도에 관계없이, 입자의 크기를 조절함으로써 조절할 수 있다는 발견에 기초하여, 도 1에 제시된 바와 같은 마이크로 전극(micro-electrodes) 개념을 새로 개발하였다.
- [0013] 즉, 본 발명은 메탄의 비-산화 커플링반응용 유전체 장벽 방전 (DBD) 플라즈마 반응기에서, 기존의 펄릿 크기 (약 1mm - 10mm)보다 훨씬 작은 입자 크기의 효과를 실험한 결과, (1) 유전체 입자 크기가 감소함에 따라 메탄 전환율이 단순 증가하지 않는다는 것; (2) 전환율은 유전체 입자 크기가 마이크로 스케일 범위(예, 200 μm 이하)에서 최대값을 갖는 것; (3) 크기가 다른 입자들을 사용한 실험을 통해, 탄화수소의 선택도는 재료의 종류와 기공도에 관계없이, 촉매없이 입자의 크기를 조절함으로써 조절할 수 있다는 것; 및 (4) 성능은 유전체 상수, 입자의 형태 등에 영향을 받는 것처럼 보인다는 것을 발견했다. 본 발명은 이에 기초한 것이다.
- [0014] 나아가, 유전체 입자들 사이의 갭 거리는 입자의 크기에 의해 결정된다. 최대 전환율에서 갭 거리는 실험을 통해 관찰하였으며, 마이크로 전극의 개념을 사용하여 더 분석한 결과, 최대 전환율에 대한 최소 문턱 전위차는 하기 수정된 [수학식 1]의 Paschen 방정식에 의해 계산될 수 있다.
- [0015] 따라서, 본 발명은 새로 개발된 마이크로-전극 개념을 사용하여, 실온에서 메탄을 C2-C4 탄화수소로 직접 비-촉매적으로 전환시키는 메카니즘 및 최대 메탄 전환율과 갭 거리와의 관계를 설명하고자 한다.
- [0016] 도 1은 (1) 입자들 사이의 국소 마이크로 전기장, 및 (2) 분극된 마이크로 전극들 사이의 스트리머와 마이크로 방전의 전파(propagation)를 도시하였다. 도 1에서, 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 도달하고, 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 입자에서 시작하여 입자에서 입자로 연속적으로 발생하여 반대 전극의 방향으로 이어진다. 스트리머가 유전체 입자들을 감싸고 있을 때 광 이온화로 인해 국소 전기장의 강도가 강화되기 때문에 전자들이 입자의 하부 표면으로부터 종자처럼 뿌려진다. 종자처럼 뿌려진 전자들은 또 다른 사태(avalanche)를 일으키고 새로운 스트리머들을 시작시킨다. 이 순간에, 질소와 메탄 분자들이 가속된 전자와 충돌하고 결과적으로 양으로 하전된 이온이 생성된다. 강화된 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. 이러한 scheme을 따라, 마치 유도된 전하를 띤 표면이 외부 전극(도 1에서 마이크로-캐소드 및 마이크로-애노드로 표시됨)인 것처럼, 인접한 입자들 사이의 유도된 국소 마이크로 전기장에 Paschen의 방정식을 [수학식 1]과 같이 수정된 형태로 성공적으로 적용할 수 있다.
- [0017] 또한, 세 그룹의 입자 크기(S, M 및 L; $0 < S < 53 < M < 100 < L < 150 \mu\text{m}$)로 분리된 유전체 입자들에 대한 실험적 관찰을 통해, M 입자들을 충전함으로써 메탄의 최대 전환율이 얻어질 수 있음을 발견했다. M 입자들 사이의 갭 거리는 도 3과 표 2에서 관찰된 4-5 μm 의 범위였다. 항복 전압이 낮을수록 더 높은 전환율을 유도한다. 이 두 가지 발견에 기반하여, Paschen의 방정식과 마이크로 전극들 개념을, 전하를 띤 유전체 입자 사이의 간격에 적용하여, 실험 결과를 성공적으로 설명할 수 있다. 따라서, 본 발명은 기존의 Paschen 식과 마이크로 전극

들 개념을 결합하여, 하기 [수학식 1]와 같이 수정된 Paschen의 방정식을 제안한다.

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

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

[0018]

[0019]

도 1에 도시된 마이크로-전극 개념들에 기초하여, 유전체 입자들 간의 최소 문턱 전위차를 성공적으로 추정할 수 있고, 이때 전환율이 최대화된 것으로 나타났다. 따라서, 최소 문턱전위차의 식을 구하기 위해, 갭 거리에 대한 전위차의 미분을 수행하였으며, 그 결과 방정식은 하기 수학식 2와 같다.

수학식 2

$$d_{\text{min,micro}} = \frac{e}{A_p} \cdot \ln\left(1 + \frac{1}{\gamma}\right) \text{ (where, } e = \exp(1)\text{)}$$

또는

$$\gamma = \frac{1}{\exp\left(\frac{Apd_{\text{min,micro}}}{e}\right) - 1}$$

[0020]

[0021]

수학식 1 및 2에서,

[0022]

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

[0023]

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

[0024]

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

[0025]

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

[0026]

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

[0027]

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

[0028]

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

[0029]

k_B : 볼츠만 상수(Boltzmann constant)

[0030]

T : 가스 온도(gas temperature)

[0031]

p : 가스 압력(gas pressure)

[0032]

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

- [0033] B : 가스 분자의 이온화 상수 (ionization characteristic constant of the gas molecule). (Equivalent to $U_i \sigma / k_B T$)
- [0035] 따라서, 본 발명에 따른 메탄의 비-산화 커플링 반응용 유전체 배리어 방전 플라즈마 반응기는 메탄을 비-산화 커플링 반응을 통해 C_{2+} 탄화수소로 비-촉매적으로 전환시 메탄 전환율을 향상시키기 위해 베드(packed-bed) 내 유전체 입자들 사이의 갭 거리의 평균값이 1 ~ 20 μm , 바람직하게는 4 ~ 5 μm 로 조절된 것이 특징이다. 상기 마이크로-전극 개념에 기반한 수학적 1 또는 2의 수정된 Paschen's equation을 응용한 결과, 4 ~ 5 μm 의 갭 거리에서 입자들 간의 가장 낮은 항복 전압을 갖게 하고, 이것이 높은 메탄 전환율로 이끈다는 것을 실험적으로 관찰하였다.
- [0036] 메탄의 비-산화 커플링 반응용 유전체 배리어 방전 플라즈마 반응기를 운전하는 온도에서, 베드 내 유전체 입자는 메탄의 비-산화 커플링 반응의 촉매활성을 발휘하지 아니한 것일 수 있다.
- [0037] 상기 메탄의 비-산화 커플링 반응용 유전체 배리어 방전 플라즈마 반응기는 추가적인 열 에너지 및 산화제 분자 없이 C-H 결합을 활성화시켜 메틸 라디칼 및 직접 C2-C4 경질 탄화수소를 생성할 수 있다.
- [0038] 이때, 유전체 입자들 사이의 갭 거리는 입자들의 크기에 의해 결정할 수 있다. 예컨대, 입자들의 SEM (scanning electron microscope) image들 (도 2)을 다수 샘플링 한 후, 이로부터 입자들 간의 거리를 직접 샘플링 및 카운트하고 통계처리하여 갭 거리를 확인할 수 있다.
- [0039] 따라서, 원하는 메탄 전환율 및 C2 선택도를 얻을 수 있는 유전체 입자들 사이의 갭 거리를 설계하고, 상기 갭 거리를 제공하는 크기로 설계된 유전체 입자들을 베드에 충전시킬 수 있다.
- [0040] 베드 내 유전체 입자들의 평균입경이 200 μm 이하, 바람직하게는 50 ~ 100 μm 로 조절된 것일 수 있다. SEM 분석하였을 때, 50 - 100 μm 입경의 입자들 간의 평균 갭 거리가 4 ~ 5 μm 였고, 상기 마이크로-전극 개념에 기반한 수학적 1 또는 2의 수정된 Paschen's equation을 응용한 결과, 4 ~ 5 μm 의 갭 거리에서 입자들 간의 가장 낮은 항복 전압을 갖게 하고, 이것이 높은 메탄 전환율로 이끈다는 것을 실험적으로 관찰하였다.
- [0042] 또한, 본 발명은 메탄의 비-산화 커플링 반응용 유전체 배리어 방전 플라즈마 반응기에, 반응 중 유전체 입자 상에 코크스 형성을 억제하거나 반응 중 유전체 입자에 형성된 코크스를 제거하는 시기를 조절하도록 크기가 조정된 유전체 입자들을 베드에 충전시킬 수 있다.
- [0043] 고다공성 유전체 입자의 경우, 탄소 침적량이 상당하였다. 탄소 종은 기공 안에 침적된 것처럼 보였다. 탄화수소 수율의 측면에서, $\alpha-Al_2O_3$ 베드에서의 성능은 매우 높았으나, 바다 모래 베드에서 최소량의 코크스가 생성되었다. 입자의 크기가 증가함에 따라, 증가된 강도의 마이크로 방전으로 인해, 탈수소화 반응이 촉진된 것으로 보이고, 이에 따라 탄소 침적량이 증가되었다.
- [0044] 따라서, 입자의 크기가 증가함에 따라, 증가된 강도의 마이크로 방전으로 인해, 탈수소화 반응이 촉진되고, 이에 따라 탄소 침적량이 증가되는 것; 및/또는 다공성 유전체 입자의 경우 다공성에 따라 탄소 침적량이 달라진다는 것을 고려하여, 반응 중 유전체 입자에 형성된 코크스를 제거하는 시기를 예측할 수 있다.
- [0046] 한편, 본 발명의 C_{2+} 탄화수소 제조 방법은 전술한 본 발명에 따른 메탄의 비-산화 커플링 반응용 유전체 배리어 방전 플라즈마 반응기에서, 메탄의 비-산화 커플링 반응을 통해 메탄으로부터 에틸렌 및/또는 에탄을 포함한 C2 이상의 탄화수소로 전환시키는 단계를 포함한다.
- [0047] 상기 C_{2+} 탄화수소는 고부가가치의 화학제품 및 고열량 연료로 전환하기 위한 원료로 사용될 수 있다.
- [0048] 전술한 본 발명에 따른 메탄의 비-산화 커플링 반응용 유전체 배리어 방전 플라즈마 반응기는, 베드(packed-bed) 내 유전체 입자들의 재료의 종류와 기공도에 관계없이, 크기 또는 갭 거리를 조절함으로써 탄화수소의 선택도를 조절할 수 있다. 예컨대, 베드 내 유전체 입자들의 크기 또는 갭 거리를 조절함으로써 에탄, 에틸렌 및 아세틸렌의 조성을 제어할 수 있다.

[0050] 메탄의 비-산화 커플링 반응은 탈수소화 반응을 동반하므로, 본 발명에 따른 메탄의 비-산화 커플링 반응용 유전체 배리어 방전 플라즈마 반응기는 메탄으로부터 수소를 생성시키는데에도 적용될 수 있다.

발명의 효과

[0051] 본 발명은 유전체 배리어 방전 플라즈마 반응기에서 메탄의 비-산화 커플링 반응에 대한 유전체 입자의 영향을 분석하여, 원하는 반응 결과(메탄의 전환율, 생성물 선택도 및/또는 코크스 형성 억제)를 얻기 위해 재료, 크기, 형상, 기공도 등이 조정된 유전체 입자들이 충전된 베드를 유전체 배리어 방전 플라즈마 반응기에 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0052] 도 1은 유도된 마이크로 전기장으로 인한 유전체 입자들 사이의 스트리머 및 반응성 중간체들을 보여주는 개념도이다.

도 2는 (a) fresh α - Al_2O_3 (S), (b) fresh α - Al_2O_3 (M), (c) fresh α - Al_2O_3 (L), (d) fresh sea sand (S), (e) fresh sea sand (M), (f) fresh sea sand (L), (g) fresh KIT-6 (S), (h) fresh KIT-6 (M), 및 (i) fresh KIT-6 (L)에 대한 SEM 분석 이미지들이다.

도 3은 각 미사용 시료의 SEM 이미지로부터 획득된 입자들의 갭 거리 분포를 나타낸 것이다.

도 4는 베드 DBD 플라즈마 반응기 시스템의 개략도이다.

도 5는 (a) α - Al_2O_3 시료들, (b) 바다 모래 시료들, 및 (c) KIT-6 시료들의 측정된 전압 (V)과 전하(Q)의 Lissajous 곡선이다.

도 6은 TOS 60분에서 유전체 입자들이 없는 경우(blank), α - Al_2O_3 , 바다 모래, KIT-6에 대한 반응 성능(a) CH_4 전환율 및 생성물 선택도, (b) CH_4 전환율 및 생성물 수율을 나타낸 것이다.

도 7은 (a) α - Al_2O_3 (S), (b) α - Al_2O_3 (M), (c) α - Al_2O_3 (L), (d) 바다 모래 (S), (e) 바다 모래 (M), (f) 바다 모래 (L), (g) KIT-6 (S), (h) KIT-6 (M), 및 (i) KIT-6 (L)로 충전된 DBD 플라즈마 반응기의 전압 - 전류 프로파일이다.

도 8은 메탄 활성화, 탈수소화, 커플링 및 사슬 성장 반응을 설명하는 반응 경로이다. C_4 및 C_{5+} 는 탄소 원자 4 개를 갖는 탄화수소 분자 및 탄소 원자 5 개 이상을 갖는 탄화수소 분자를 각각 나타낸다.

도 9는 (a) 사용된 α - Al_2O_3 , (b) 사용된 바다 모래, 및 (c) 사용된 KIT-6 시료들의 XRD 패턴들이다. (S), (M), 및 (L)는 각 시료의 크기이고, (F)는 원래 미사용 시료이다. α , θ , 및 $\cdot$ 는 α - Al_2O_3 , θ - Al_2O_3 , 및 quartz 각각의 XRD 피크이다.

도 10은 작은 각 X-선 산란 패턴이다. (a-b) fresh & spent KIT-6 (S), (c-d) fresh & spent KIT-6 (M), 및 (e-f) fresh & spent KIT-6 (L).

도 11은 (a) fresh α - Al_2O_3 , (b) fresh sea sand, (c) fresh KIT-6, (d) spent α - Al_2O_3 , (e) spent sea sand, 및 (f) spent KIT-6의 TEM 이미지들이다.

도 12는 (a) spent α - Al_2O_3 (S), (b) spent α - Al_2O_3 (M), (c) spent α - Al_2O_3 (L), (d) spent sea sand (S), (e) spent sea sand (M), (f) spent sea sand (L), (g) spent KIT-6 (S), (h) spent KIT-6 (M), 및 (i) spent KIT-6 (L)의 SEM 들이다.

도 13은 (a) spent α - Al_2O_3 , (b) spent sea sand, 및 (c) spent KIT-6의 EDS를 이용한 TEM 이미징 분석 결과이다.

도 14는 (a) 사용된 α - Al_2O_3 , (b) 사용된 바다 모래, 및 (c) 사용된 KIT-6 시료들의 TG/DTA 결과들이다.

도 15는 (a) α - Al_2O_3 , (b) 바다 모래 및 (c) KIT-6의 사용된 시료들에 대한 FT-IR 스펙트럼이다. ▲, ●, ■, 및 * 는 각각 CH_3 stretch vibration mode, $\text{C}\equiv\text{C}$ stretching mode or cyano group, $\text{C}=\text{C}$ stretching mode, 및 지방족 장쇄 내 메틸렌 작용기의 asymmetrical C-H bending mode를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0053] 이하, 본 발명을 실시예를 통하여 보다 상세하게 설명한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명을 예시적으로 설명하기 위한 것으로 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0055] 제조예 1: 재료들의 준비

[0056] γ - Al_2O_3 (Sigma-Aldrich, USA)를 1000 °C에서 8 시간 열처리하여 α - Al_2O_3 를 제조하였다.

[0057] 바다 모래는 미국 Fisher Chemical에서 구입했다.

[0058] 규칙적인 메조 기공의 실리카(KIT-6)는 하기와 같은 방법으로 준비했다.

[0059] 6 g의 트리 블록 공중합체 P123 ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$, MW = 5800 g/mol, Sigma-Aldrich, USA)을 35 °C에서 217.64 g의 탈 이온수 및 11.16 g의 HCl (37 %, Sigma-Aldrich, USA)의 혼합물에 녹이고, 교반하면서 균일한 용액을 형성하였다. 이어서, 1- 부탄올 (Sigma-Aldrich, USA) 6 g을 혼합물에 첨가하고 2 시간 동안 교반하였다. 실리카 전구체인 테트라에톡시 실란 (Alfa Aesar, USA) 12.77g을 상기 혼합물에 서서히 가하고 24 시간 동안 교반하였다. 이 혼합물을 폴리프로필렌 병에 넣고 100 °C에서 24 시간 열수 처리한 후 탈이온수와 에탄올로 3 회 세척하였다. 그 다음, 세척된 시료를 110 °C의 오븐에 놓아 24 시간 동안 건조시켰다. 건조된 시료를 550 °C에서 5 시간 동안 하소시켰다.

[0060] 스테인리스강 체를 사용하여 모든 재료들 세 그룹의 입자 크기(S, M 및 L; $0 < S < 53 < M < 100 < L < 150 \mu\text{m}$)로 분리하였다.

[0062] 실험예 1: 충전 재료들의 특성분석

[0063] 제조예 1에서 제조된 각각의 재료에 대해, 상이한 크기를 갖는 3 개의 그룹을 준비하고, 표 1에 기재된 바와 같이 S, M 및 L로 명명하였다. SEM 분석에 의한 이미지들은 도 2에서 제공된다. 입자들 사이의 갭의 분포는 도 3 및 표 1(Gap size distribution between particles obtained from the SEM image of each sample)에 나타나 있으며, 여기서 갭은 입자의 크기와 매우 관련이 있다. α - Al_2O_3 입자의 경우, S, M 및 L 입자들 간의 갭의 평균 값은 각각 4.30, 4.73 및 9.87 μm 이었다.

[0064] 바다 모래와 KIT-6 입자의 경우, 갭은 입자 크기에 따라 증가했다. 전술한 바와 같이, 각 그룹의 입자들은 로그 정규 분포(log-normal distribution)를 갖는 것으로 나타났다.

표 1

Sample	Mean (μm)	Minimum (μm)	Standard deviation (μm)
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (S)	4.30	0.55	3.22
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (M)	4.73	1.12	2.37
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (L)	9.87	3.52	4.15
sea sand (S)	3.04	0.77	0.94
sea sand (M)	4.10	1.05	1.09
sea sand (L)	10.87	4.26	4.44
KIT-6 (S)	2.07	0.59	0.78
KIT-6 (M)	4.23	2.14	0.97
KIT-6 (L)	8.43	3.16	3.15

[0065]

[0067]

실시예 1: 베드 DBD 플라즈마 반응기 및 활성 시험

[0068]

대기압 및 실온에 가까운 온도에서, 실험실에서 제조된(lab-made) 베드 DBD 플라즈마 반응기 시스템(도 4)에서 비-산화 메탄 커플링 반응을 수행하였다.

[0069]

메탄 혼합물 ($\text{CH}_4 : \text{N}_2 = 1 : 1$)의 체적 유속은 40 sccm이었고, 반응 총 시간은 1000 분이었다. 플라즈마 베드의 유전체 장벽으로는 내경 6 mm, 두께 2 mm의 알루미늄 관을 사용하였다. 3 mm 직경의 스테레스강 로드를 전력 전극으로 사용하고 스틸 와이어를 접지 전극으로 사용했다. 150mm 길이의 방전 영역은 접지 전극으로 둘러싸였다. 알루미늄 관 내부 표면과 고전압 전극 사이의 방전 갭은 1.5 mm이고, 이 플라즈마 방전 영역의 체적은 3.181 cm^3 으로 고정하고 체적 기반 공간 속도(SV)는 754.5 h^{-1} 로 설정했다. 각 유전체 충전 재료를 이 영역에 완전히 충전시켰다. 정현파 AC 전원 공급 장치 (0-220V, 60-1000Hz)를 변압기 (0-20kV, 1000Hz)에 연결하고, 이 전기 시스템을 통해 지속적으로 고 전압을 플라즈마 베드에 가했다. 플라즈마 베드에 인가된 전압 및 주파수는 각각 15 kV 및 1 kHz로 고정하였다. 커패시턴스가 1 μF 인 커패시터를 플라즈마 베드와 접지 사이에 직렬로 연결하였다. 플라즈마 베드에 인가된 전압을, 고전압 프로브 (1000 : 1, P6015A, Tektronix)를 사용하여 측정하였다. 1 μF 커패시터의 전압은 커패시터의 각면에 연결된 전압 프로브(10 : 1, P6100, Tektronix)를 사용하여 측정하였다. 전류 프로브(TCP202, Tektronix)를 접지된 전극에 연결하여 DBD 플라즈마 베드를 가로지르는 전류 프로파일을 평가하였다. 프로브를 디지털 오실로스코프(TDS 3012C, Tektronix)에 연결하였다. 플라즈마 베드에 축적된 전기량은 커패시터 양단의 전압과 커패시터의 커패시턴스(1 μF)를 곱하여 계산했다. 도 5는 (a) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 시료들, (b) 바다 모래 시료들, 및 (c) KIT-6 시료들의 측정된 전압 (V)과 전하(Q)의 Lissajous 곡선이 도시되어 있다. 표 2는 Q-V Lissajous 방법에 의해 계산된 방전 전력, 방전 전력 당 총 C2 및 불포화 C2 탄화수소 생성물의 계산된 에너지 수율, 각 베드의 입자 중량, 각 베드의 항복 전압 및 입자들 사이의 계산된 평균 임계 전위차를 보여준다.

[0070]

반응 동안, IR 온도 검출기로 반응기 온도를 측정하였다. 입구의 온도는 거의 실온이었고 베드 온도를 모니터링 하였다. 최고 온도는 반응기의 중앙 영역에서 100 $^{\circ}\text{C}$ 로 관찰되었다. 다른 영역의 관측 온도는 100 $^{\circ}\text{C}$ 이하였고 대부분 실내 온도에 가까웠다. 외부 단열재 또는 오븐은 이 반응기 시스템에서 사용되지 않았다.

[0071]

플라즈마 베드로부터의 유출 가스는 열전도도 검출기(TCD)와 연결된 Porapak-N 및 Molecular Sieve 13X 컬럼 및

화염 이온화 검출기(FID)와 연결된 GasPro 칼럼을 사용하는 가스 크로마토그래피 (6500GC Young Lin Instrument Co., Korea)로 측정하였다. 유출 가스 내 H_2 , N_2 및 CH_4 는 TCD를 사용하여 검출하였다. 유출 가스 내 CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 , C_3H_8 , $1-C_4H_8$ 및 $n-C_4H_{10}$ 는 FID를 사용하여 검출하였다. 생성물 i 의 질량 유속과 이에 상응하는 방전 전력의 비율로 정의된 생성물 i 의 에너지 수율(Y_i)을 표 2에서 계산하였다.

표 2

Sample	Discharge power (W)	$Y_{total\ C_2}$ (g/kWh)	$Y_{unsaturated\ C_2}$ (g/kWh)	Weight of particles (g)	Breakdown voltage ^a (kV)	Threshold ΔV ^b (V)
$\alpha-Al_2O_3$ (S)	44.1	11.26	9.21	5.09	5.56	91.4
$\alpha-Al_2O_3$ (M)	43.5	8.61	5.98	5.06	5.53	90.9
$\alpha-Al_2O_3$ (L)	42.5	8.11	4.27	3.77	5.60	109
sea sand (S)	43.0	7.28	5.32	5.37	6.52	84.0
sea sand (M)	42.0	6.98	4.56	5.27	6.49	79.0
sea sand (L)	42.3	5.50	2.35	4.87	6.93	106
KIT-6 (S)	39.0	4.65	3.02	1.28	4.91	143
KIT-6 (M)	38.5	6.83	4.32	1.00	4.56	81.5
KIT-6 (L)	36.1	7.66	3.62	0.91	5.95	95.8

[0072]

[0073]

a: 도 5의 Q-V 곡선에서 측정됨

[0074]

b: 플라즈마 방전을 개시하기 위한 입자들 사이의 문턱전위차(ΔV), 수학적 식 1로 계산됨

[0076]

1.1 DBD 플라즈마 베드에서의 활성 시험

[0077]

도 6에서 도시된 바와 같이, 베드는 유전체 입자들 사이의 전기 강도가 높아 초기 반응시 블랭크 테스트의 전환율을 보다 모든 경우에서 높은 전환율을 보였다. 도 6a에서, 에틸렌 및 아세틸렌과 같은 C_2 화합물의 선택도는 충전된 베드 테스트에서 블랭크 테스트에서보다 훨씬 높았다. 대조적으로, 블랭크 테스트에서 에탄의 선택도는 충전된 베드 테스트보다 높았다. 수율의 측면에서, 충전된 베드 테스트에서 불포화 C_2 화합물은 도 6b에 도시된 바와 같이 블랭크 시험에서 보다 더 많이 생성되었다. 각 테스트에서의 수소 및 탄소의 몰 균형은 표 3에서 계산되었다. 높은 초기 활성으로 인해 상당한 양의 코크스가 생성되었고 소수의 탄소 발란스들이 100 % 미만으로 측정되었다.

표 3

Sample	Blank	α -Al ₂ O ₃			sea sand			KIT-6		
Size	-	S	M	L	S	M	L	S	M	L
TOS 60 min										
CB (%) ^a	94.22	98.18	82.70	86.68	79.97	75.02	81.10	96.84	75.86	85.72
HB (%) ^b	97.01	98.57	93.51	93.65	95.46	95.09	92.41	99.77	92.03	94.47
TOS 300 min										
CB (%) ^a	93.50	94.00	95.44	95.89	99.12	98.09	90.61	98.71	97.49	94.12
HB (%) ^b	96.09	93.33	95.11	97.19	100.00	99.79	97.43	99.06	98.77	97.14

$$^a \text{ Carbon Balance (CB) (\%)} = \frac{\text{Moles of CH}_4 \text{ not converted} + \sum (x \times \text{Moles of C}_x\text{H}_y \text{ produced})}{\text{Moles of CH}_4 \text{ in the feed}} \times 100$$

$$^b \text{ Hydrogen Balance (HB) (\%)} = \frac{4 \times \text{Moles of CH}_4 \text{ not converted} + 2 \times \text{Moles of H}_2 \text{ produced} + \sum (y \times \text{Moles of C}_x\text{H}_y \text{ produced})}{4 \times \text{Moles of CH}_4 \text{ in the feed}} \times 100$$

[0078]

[0079]

흥미롭게도, 재료와 상관없이 중간 크기의 입자 (크기 M)가 사용되었을 때 전환율이 최대인 것을 발견하였다. 전술한 바와 같이, 유전체 입자들 사이에 새로운 마이크로 전극 개념을 사용하여, 극성 유전체 입자들 사이의 문턱 전위차는, 전극들 간의 항복 전압을 추정하는데 사용될 수 있는 기존의 파셴 법칙에서 약간 수정된 계산법을 사용하여 추정할 수 있다.

[0080]

실험적 관찰을 통해, M 입자들을 충전함으로써 메탄의 최대 전환율이 얻어질 수 있음을 발견했다. M 입자들 사이의 갭 거리는 도 2와 표 2에서 관찰된 4-5 μm 의 범위였다.

[0081]

문턱 전위차의 값을 평가하기 위해, 수정된 Paschen 과 최대 전환율에서의 갭을 적용하여 γ 의 값을 추정했다. γ 는 많은 요인들에 의해 영향을 받기 때문에 일반적으로 정확한 값을 추정하기가 매우 어렵다고 알려져 있다. 본 실시예에서, 반응에 사용된 모든 재료들에 대해 이차적인 전자 방출 계수 γ 를 추정하기 위한 Paschen 식을 적용했다. 이 적용은 실험적 관찰, 특히 플라즈마 베드에서의 메탄 전환율과 입자들 사이의 각 갭 거리를 기반으로 했다. 충전베드 테스트들의 결과들과 블랭크 테스트들의 결과들을 비교함으로써, 본 연구에서 보여준 것과 같이, 증가된 CH₄ 전환율과 생성물 선택도가 관찰되었다. 전환율과 선택도 수준은 반응 조건, 재료들의 종류, 인가된 전력 등에 따라 의존되는 것으로 보인다.

[0083]

1.2 마이크로 방전이 성능에 미치는 영향

[0084]

도 7은 각 베드 테스트에서 전압 - 전류 프로파일을 보여준다. 모든 경우에서 수개의 전류 펄스가 관찰되었다. 이러한 전류 펄스는 플라즈마 베드에서 마이크로 방전의 발생을 나타낸다.

[0085]

표 4은 충전베드 DBD 반응기에서 전압-전류 프로파일로 측정된 각 시료에 대해 마이크로 방전 전류 펄스의 평균 개수와 평균 강도를 보여준다.

표 4

Sample	Average number of valid current	Average intensity of microdischarge
	pulses corresponding to	current pulses
	microdischarges per one cycle (-)	(mA)
Blank	3.3	39.0
α -Al ₂ O ₃ (S)	10.0	47.5
α -Al ₂ O ₃ (M)	13.0	54.0
α -Al ₂ O ₃ (L)	9.3	61.8
sea sand (S)	12.0	48.9
sea sand (M)	13.0	67.5
sea sand (L)	11.0	94.8
KIT-6 (S)	12.3	63.5
KIT-6 (M)	13.3	73.7
KIT-6 (L)	6.0	85.9

[0086]

[0087]

이들 도 7 및 표 4에 따르면, 충전베드 테스트의 경우 블랭크 테스트의 경우와 비교하여 마이크로 방전의 증가된 전류 펄스 수와 강도가 관찰되었다.

[0088]

또한, 표 4에 제시된 바와 같이, 큰 입자가 베드에 충전될 때 마이크로 방전의 강도가 증가했다. 도 7에서 관찰된 바와 같이, M 입자를 사용하는 경우 유효 마이크로 방전들의 수가 가장 많았다. 접촉점의 수 이외에, 마이크로 방전들의 수는 캐패시턴스와 같은 유전체 입자의 전기적 특성과 강력한 상관 관계가 있는 것으로 보였다. 그 결과, 중간 정도의 강도를 갖는 마이크로 방전의 수가 가장 많기 때문에, M 입자의 경우 최대 변환율이 관찰되었다.

[0089]

표 2에 충전된 입자들의 방전 전력 및 무게를 나타내었다. 입자 크기가 작아짐에 따라, 각 재료 (α -Al₂O₃, 바다 모래 및 KIT-6)에서 입자의 무게 및 방전 전력이 증가하는 것으로 보였다. 바다 모래 시료의 경우 방전 전력의 경향은 L 입자에서 매우 약간 벗어난 것처럼 보이지만 실험적 오류로 인한 것일 수 있다. 베드 중량의 증가는 유전체 입자들을 분극화하기 위해 더 많은 방전 전력을 요구할 수 있다는 것을 알았다. 또한, 표 2는 베드 내 항복 전압과 입자들 간의 문턱 전위차를 보여준다. 항복 전압은 도 5의 Lissajous 곡선을 사용하여 추정하였고, 유전체 입자들 사이의 스트리머 또는 방전을 시작하는 전위차를 설명하기 위해, 문턱 전위차는 수정된 파셴 식(수학식 1)을 사용하여 컴퓨터로 계산하였다. 항복 전압과 문턱 전위차는 M 입자의 경우에서 최소값을 보였다. 이것은 M 입자의 경우 전환율이 최대값을 나타냈다는 사실과 매우 관련이 있는 것처럼 보인다. 입자들 사이의 낮은 문턱 전위차는 전체 베드에서 낮은 항복 전압을 유도하는 것으로 보였다. 이 감소된 항복 전압은 도 7와 표 4에 나와 있는 것처럼 베드에서의 마이크로 방전을 보다 쉽게 형성하고 더 많은 수의 마이크로 방전을 촉진시켜, 이로 인해 더 높은 변환 능력(converting capability)이 얻어지는 것임에 틀림없다.

[0091]

1.3 DBD 플라즈마 하의 반응 경로

[0092]

도 8에는 DBD 플라즈마 하의 반응 경로를 도시한 것으로, 메탄 활성화, 탈수소화, 커플링 및 사슬 성장 반응도 설명되어 있다.

[0093]

불포화된 C2 화합물에 대해서, 입자들의 크기가 감소함에 따라 선택도가 증가하는 것으로 나타났다. 플라즈마에 의해 탈수소된 CH_x 화학종은 두 가지 다른 경로를 통해 불포화된 C2 화합물로의 커플링 반응이 일어나는 것으로 보였다. 첫 번째 경로에서 메탄은 CH₃ 라디칼로 탈수소되고 다른 CH₃ 라디칼과 결합하여 C₂H₆ (에탄) 또는 C₂H₄

종을 형성한다. 추가 탈수소화가 단계적으로 일어나, C_2H_4 (에틸렌) 및 C_2H_2 (아세틸렌)이 생성된다. 두 번째 경로에서, CH_3 라디칼은 CH_2 또는 CH 로 더 탈수소화되었으며, 이는 각각 C_2H_4 및 C_2H_2 으로 직접 커플링된다.

[0094] S 입자들의 경우, 총 탄화수소 선택도 ($C_2 - C_4$ 선택도)가 가장 높았다. 가장 높은 비표면적 ($\alpha-Al_2O_3$ 및 바다 모래 입자와 같은 비다공성 물질의 경우 가장 작은 입자가 가장 높은 표면 대 부피 비율)로 인해 발생한 것일 수 있다. 이는 또한 고다공성인 KIT-6 입자에도 유효하다. 일반적으로, 입자의 크기가 작을수록 비 표면적이 커진다. 비 표면적은 V-센터로 명명되고 메틸 라디칼 (CH_3) 생성과 관련이 깊은 표면 산소 이온 결함 사이트들 (surface oxygen ion vacancy sites)의 양에 비례한다. Liu 등에 따르면, 전자적으로 여기된 상태가 기저 상태로 되돌아 갈 때, 에너지가 전자기 방사선의 형태로 방출된다. 이러한 방사선은 가스 방전의 자외선 to 가시광선 방출을 설명해 주고, V-센터는 광 조사로 인해 형성된다. 메틸 라디칼은 V-센터 및 메탄과의 상호 작용에 의해 형성될 수 있다. Ozin 등에 따르면, UV 조사에 의해 광활성화된 V-센터들이 수소 추출을 통해 알칸을 탈수소화시키는 역할을 하며, 추가 탈수소화는 포화 탄화수소로부터 불포화 탄화수소의 형성(즉 에탄으로부터의 에틸렌 형성)을 촉진시킬 수 있다. 이러한 V-센터 효과는 촉매와 매우 유사하다. 그러나, V-센터는 전통적인 촉매제 라기보다는 라디칼을 발생시키는 개시제로 생각된다.

[0095] 게다가, 작은 크기의 입자들로 인한 빈 공간의 감소된 분획은 더 조밀한 환경과 더 높은 압력을 제공한다. 보다 압축된 조건 하에서, 중간체 라디칼들 사이의 유효 충돌의 수는 증가되었음에 틀림없다. 라디칼들의 매우 짧은 수명을 고려할 때, 작은 갭 거리는 사슬 성장 없이 종결되는 것을 피하는 효과적인 충돌의 수를 증가시키는데 도움이 되었을 것이다.

[0096] 결과적으로, S 입자들의 경우 불포화 탄화수소 선택도 및 총 탄화수소 선택도는 재료의 종류 ($\alpha-Al_2O_3$, 바다 모래 및 KIT-6)에 관계없이 3 가지 크기 (S, M 및 L) 중 가장 높았다. 이는 실질적으로 비다공성이거나 고다공성인 물질에 대해서도 마찬가지이다.

[0097] 본 발명자들은 작은 크기의 입자의 경우 현상들을 살펴본 결과, CH_2 및 CH 와 같은 탈수소화된 종은 서로 충돌할 확률이 더 높고, 연속적으로 커플링되어 불포화된 C_2 화합물이 된 것처럼 보였다. 대조적으로, 입자의 크기가 크고(L) 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. 도 7에서 볼 수 있듯이, L 입자들 사이의 방전 강도는 증가하고 입자들의 정전 용량에 따라 증가하는 것으로 알려져 있으며, 이것은, L 입자의 경우 비표면적이 감소하여 방전 횟수가 감소했음에도 불구하고, 개별 마이크로 방전에 의해 전달된 전하량을 증가시켰다.

[0098] 큰 크기로 인해 비표면적은 작은 입자에 비해 상대적으로 작다. 이것은 V 센터의 수와 직접적인 관련이 있다. 상대적으로 적은 수의 V-센터들 때문에, V-센터에서 에탄으로부터의 에틸렌의 양은 더 작은 입자의 경우보다 적게 나타났다. 또한, 라디칼은 커플링 반응을 위해 효과적으로 충돌할 가능성이 상대적으로 낮았다. 대신, 상당량의 메틸 라디칼은 탈수소화 경로(전술한 메커니즘의 제 2 경로)를 따라 갔고 탄소 침적으로 나타났다.

[0100] 1.4 플라즈마 커플링 반응 후 분석 결과

[0101] 입자들 사이의 마이크로 방전 생성에 대해 전술한 메커니즘에서, 생성된 C_xH_y 라디칼은 유전체 입자 표면과 충돌할 수 있다. 이러한 충돌로 인하여 라디칼은 아마도 표면에 부착되어 남아있어 사용된 시료들에서 관찰되었던 탄소성 침적을 형성한 것처럼 보인다. 표 3에 따르면, TOS 300 분의 데이터와 비교하여, 초기 단계 (TOS 60 분)에서는 약간의 시료들에서 탄소의 몰 밸런스가 100 %보다 상당히 낮았다. 이러한 결과는, 이러한 종류의 탄소 침적이 초기 단계에서 지배적으로 발생하는 것으로 나타났다.

[0102] 도 9은 사용된 시료들과 원래의 미사용 시료들 (크기가 제어되지 않음)에 대한 WAXRD (광각 X-선 회절 분광법)의 결과를 보여준다. 도 9a의 알루미늄 시료는 원래의 미사용 시료(F)에서 가장 우세한 위상이 α 상(phase)이었으나, 모든 시료들 중에서 작은 분획의 θ 상도 검출되었음을 보여 주었다. 도 9b에서, 석영상은 미사용 시료와 사용된 시료에서 명확하게 나타난다. 도 9c의 XRD 결과는 미사용 및 사용된 KIT-6 시료들 모두 무정형이라는 것을 보여주었다. 도시된 바와 같이, 각 시료(알루미늄 및 바다 모래 시료들)의 상 및 결정성은 플라즈마 커플링 반응 후에 변화하지 않았다. KIT-6과 관련하여 SAXS 실험을 사용하여, 반응 후 구조적 안정성을 검증하였다. 모든 미사용 시료는 1a3d 이중 연속 상으로 알려진 고도로 규칙적인 메조 기공 구조를 나타냈다(도 10a, c

및 e). 플라즈마 커플링 반응 후, 그들은 고도로 규칙적인 구조를 성공적으로 유지하였고, 각각의 사용된 시료 (b, d 및 f)의 스펙트럼은 현저한 변화를 나타내지 않았다. 사용된 KIT-6 (L)의 스펙트럼 강도는 탄소 침적으로 인해 약간 약해 보였다.

[0103] 도 11은 미사용 시료(a - c) 및 사용된 시료(d - f)의 TEM 이미지를 보여준다. 구조적인 변화는 사용된 시료에서 거의 관찰되지 않았다. 도 12에서, 각각의 사용 된 시료의 입자 표면을 SEM 이미지로 관찰하였다. 사용된 시료들의 표면 상 변화를 관찰할 수 있었으며, 탄소와 같은 침적된 원소는 거의 확인되지 않았지만, 입자 크기가 증가함에 따라 침적량이 증가한 것처럼 보였다. 도 13은 사용한 시료들 EDS를 이용한 TEM 이미징 분석 결과를 보여준다. 사용된 α - Al_2O_3 (a)와 사용된 바다 모래 (b)의 경우, 표면의 탄소 침적은 유의하지 않은 것으로 보인 반면, 사용된 KIT-6 (c)의 경우 상당한 양의 탄소가 사용된 KIT-6에서 관찰되었다.

[0104] 탄소 침적을 평가하기 위해, 사용된 시료들에 대해 TGA와 DTA 분석을 수행하였다. 도 14 및 표 5(사용된 α - Al_2O_3 , 사용된 바다 모래, 및 사용된 KIT-6 시료들의 TG/DTA 결과)에 도시된 바와 같이, 탄소 침적량은 입자의 크기가 증가함에 따라 증가하였다. 큰 입자의 경우 증가된 마이크로 방전의 강도가 탈수소화 반응을 가속시키기 때문에 탄소 침적량이 증가한다는 것이 이해되었다.

[0105] TG / DTA의 결과에서 알 수 있듯이, 약 400 °C 근처 및 500 ~ 600 °C에서 두 개의 주요한 피크가 관찰되었고, 이는 두 개의 서로 다른 탄소 종이 침적되었음을 의미한다. XRD 결과에서, 대부분의 탄소 종은 무정형으로 확인되었으며, 전형적인 산화 처리 또는 플라즈마 조사 기술을 통해 쉽게 제거될 수 있다. 특히, 다공성 KIT-6의 코크스 함량은 사용된 α - Al_2O_3 및 바다 모래 시료보다 유의하게 더 컸다. 이는 탄소 종이 반응이 진행됨에 따라 KIT-6 시료의 수많은 기공안으로 성장할 수 있기 때문인 것으로 보인다.

표 5

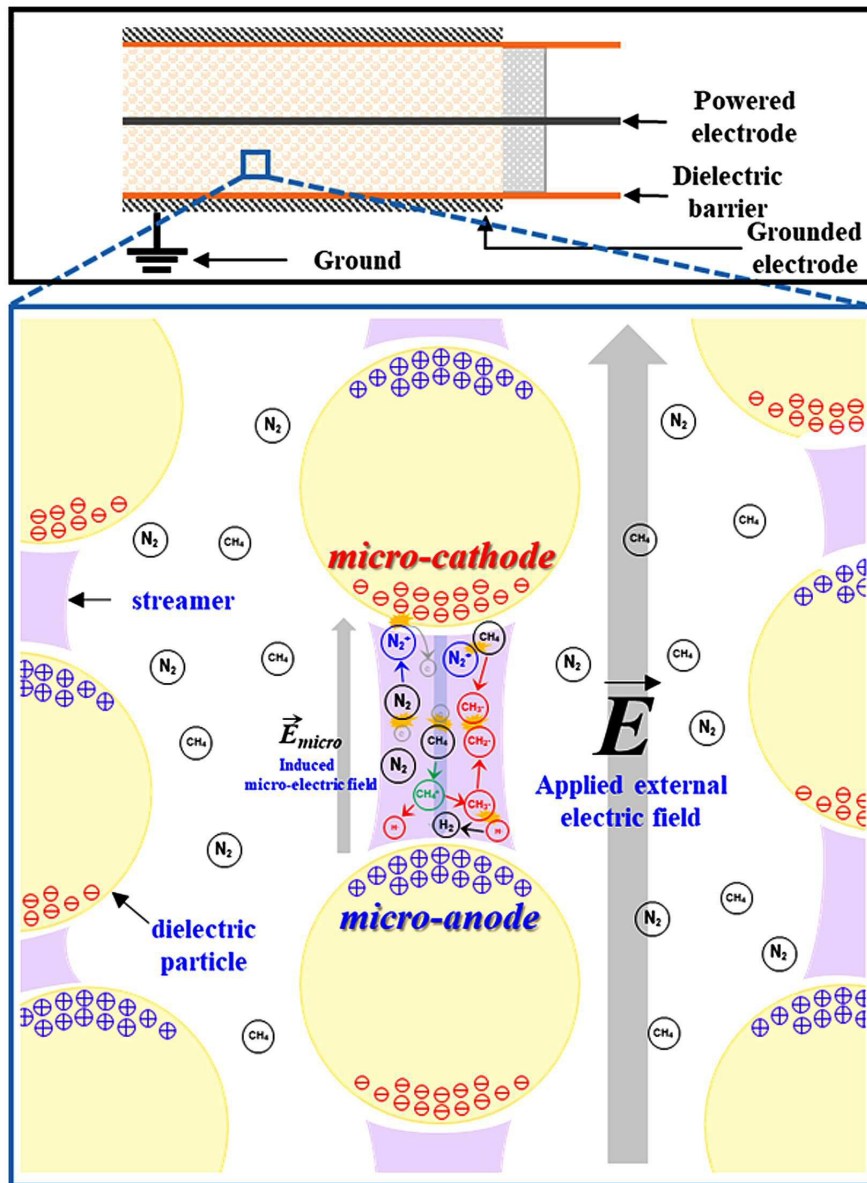
Sample	Weight loss (%)	lower DTA peak (°C)	higher DTA peak (°C)
α - Al_2O_3 (S)	4.32	387	505
α - Al_2O_3 (M)	4.67	373	506
α - Al_2O_3 (L)	9.67	378	506
sea sand (S)	2.52	370	518
sea sand (M)	3.54	379	529
sea sand (L)	5.61	379	533
KIT-6 (S)	9.95	396	648
KIT-6 (M)	31.3	395	624
KIT-6 (L)	37.3	398	606

[0106]

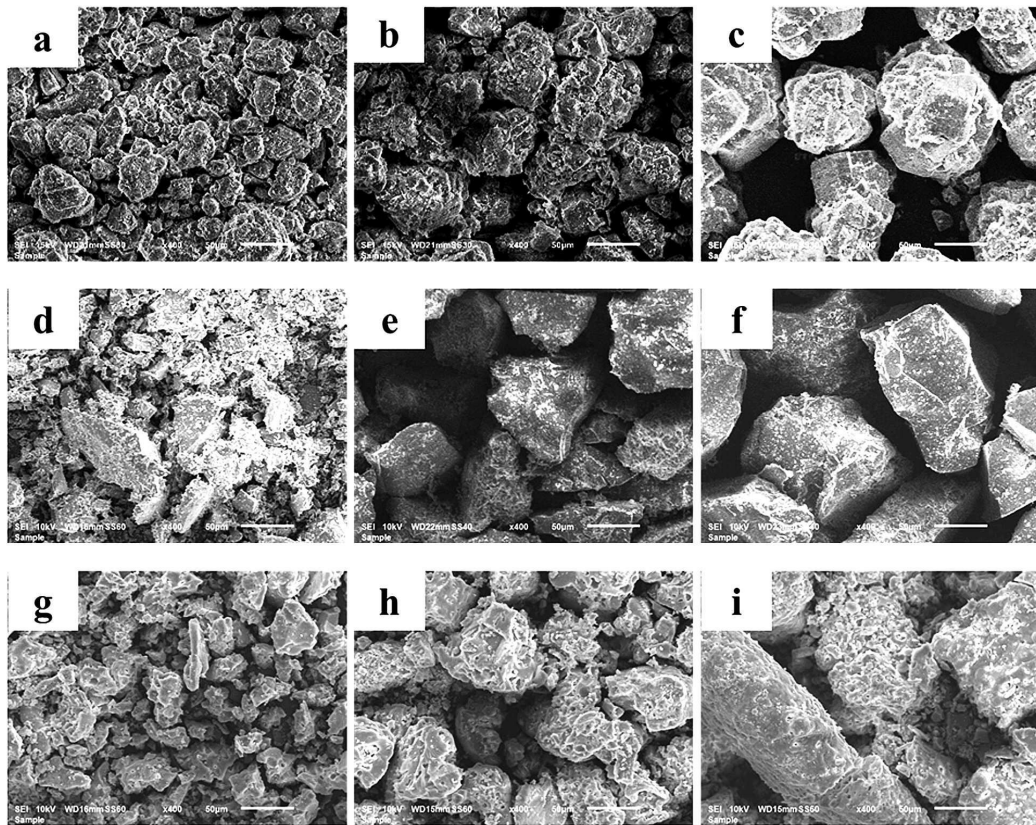
[0107] 도 15는 FT-IR 관찰 결과를 나타낸다. 사용된 모든 시료에서 비슷한 종류의 탄소가 검출되었다. 2850 및 3000 cm^{-1} 에서 CH_3 스트레칭 진동 모드가 관찰되었다. CH_4 와 N_2 사이의 화학 반응으로 인해 2200 cm^{-1} 의 피크가 탄소-탄소 삼중 결합 스트레칭 모드 또는 시아노 그룹 (-CN)으로 지정될 수 있다. 1640 cm^{-1} 과 1463 cm^{-1} 의 피크는 탄소-탄소 이중 결합 스트레칭 모드와 지방족 장쇄의 메틸렌 그룹의 비대칭 C-H 벤딩 모드에 기인할 수 있다. 이러한 모든 특징을 고려할 때, FT-IR 스펙트럼의 탄소 종은 장쇄 탄화수소를 갖는 탄소 침적으로 분류될 수 있다.

도면

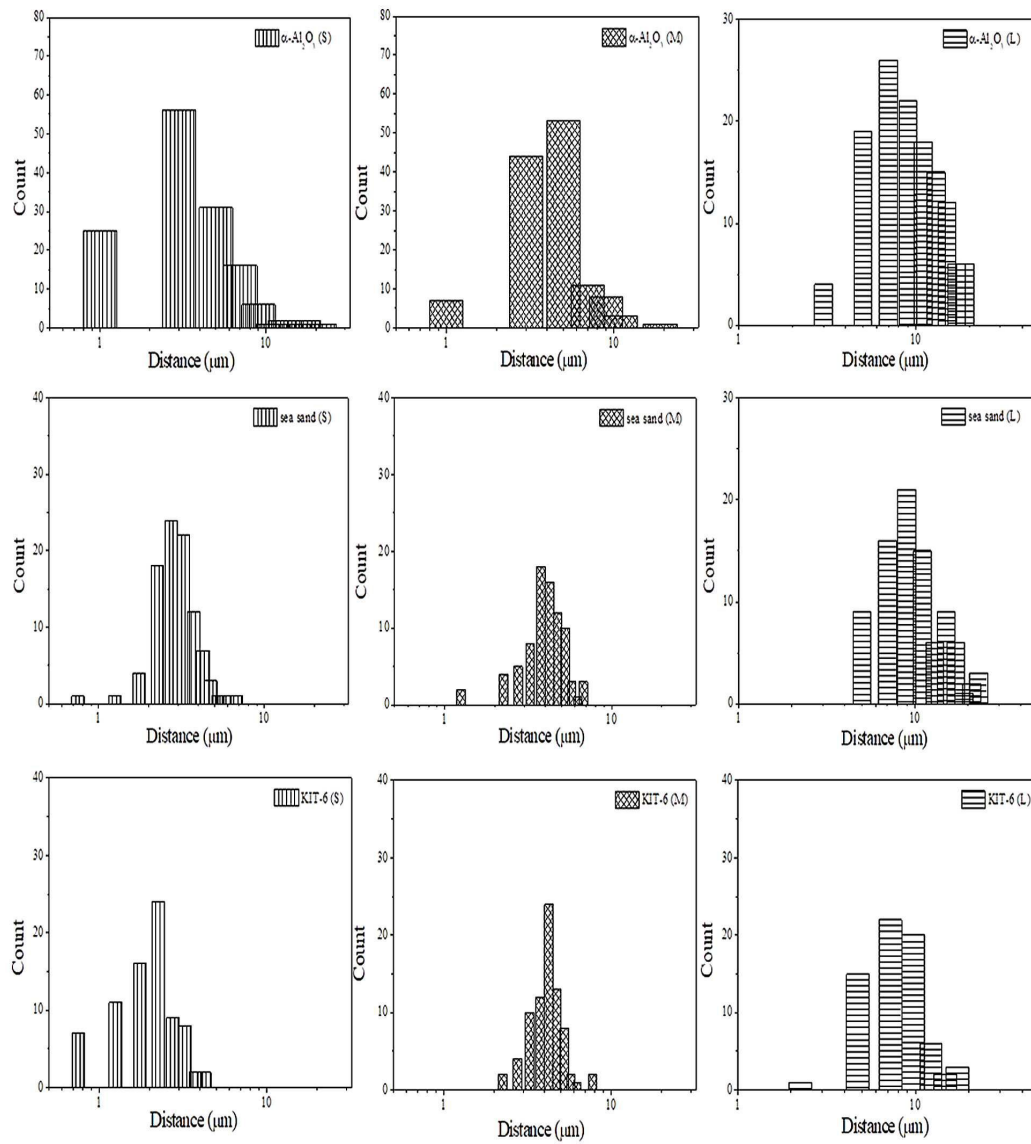
도면1



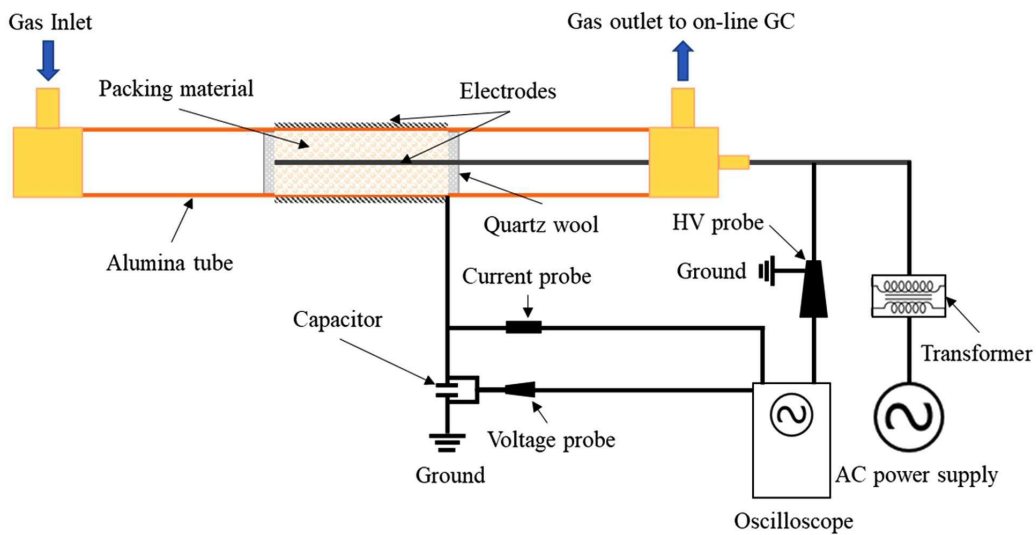
도면2



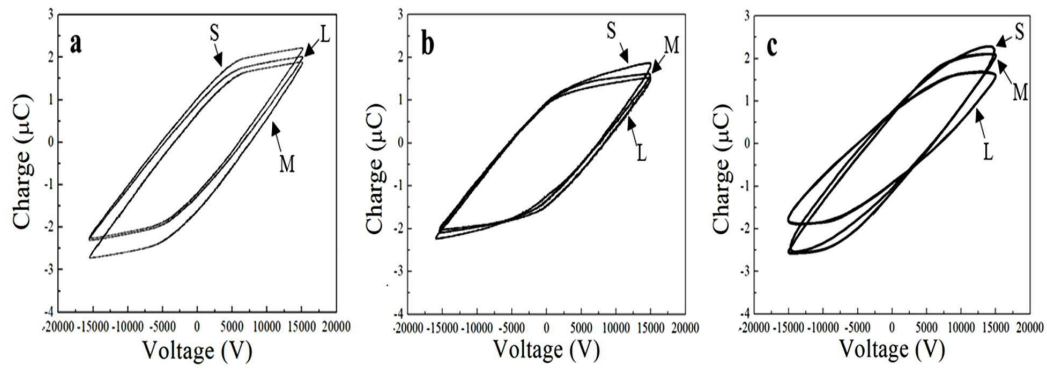
도면3



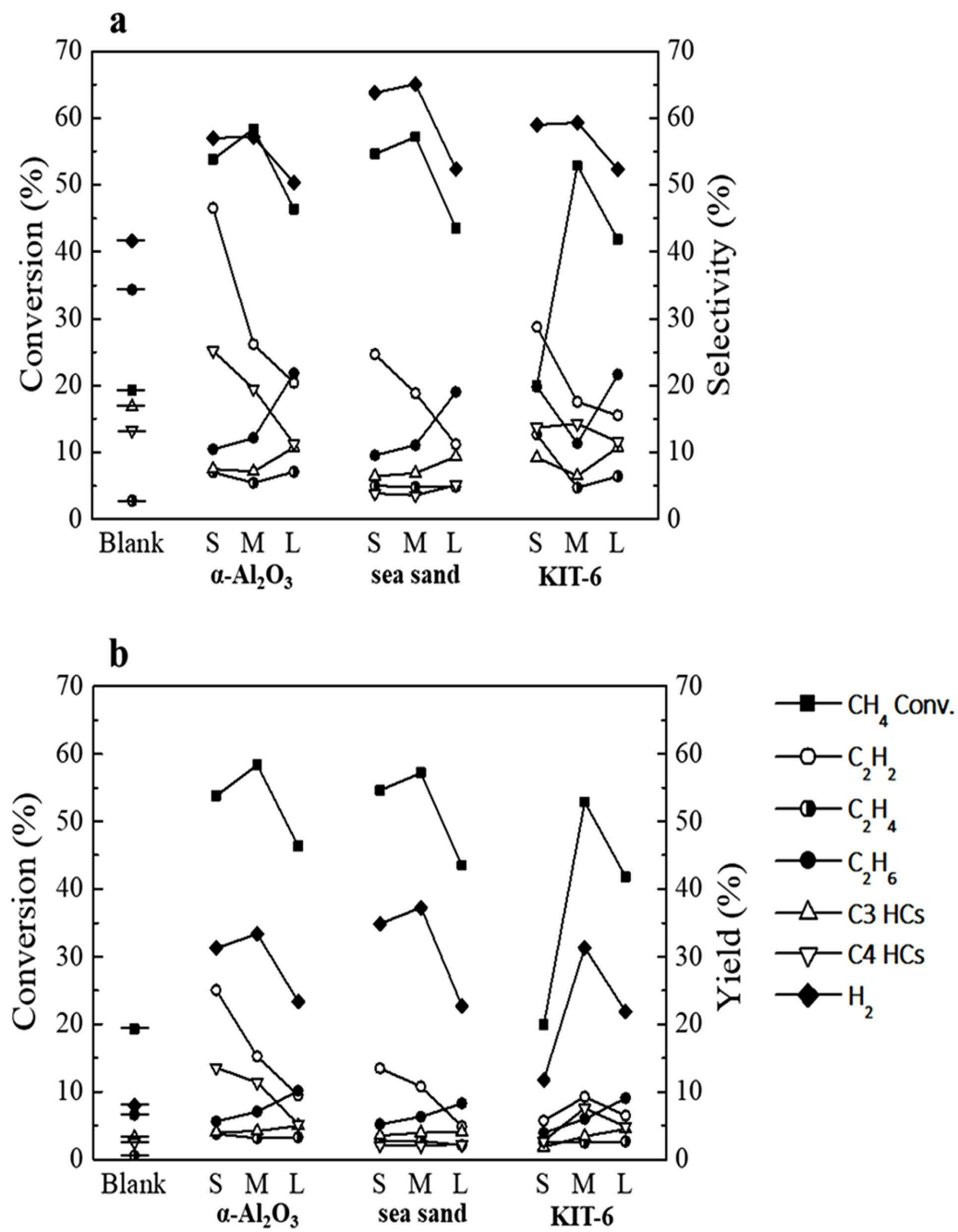
도면4



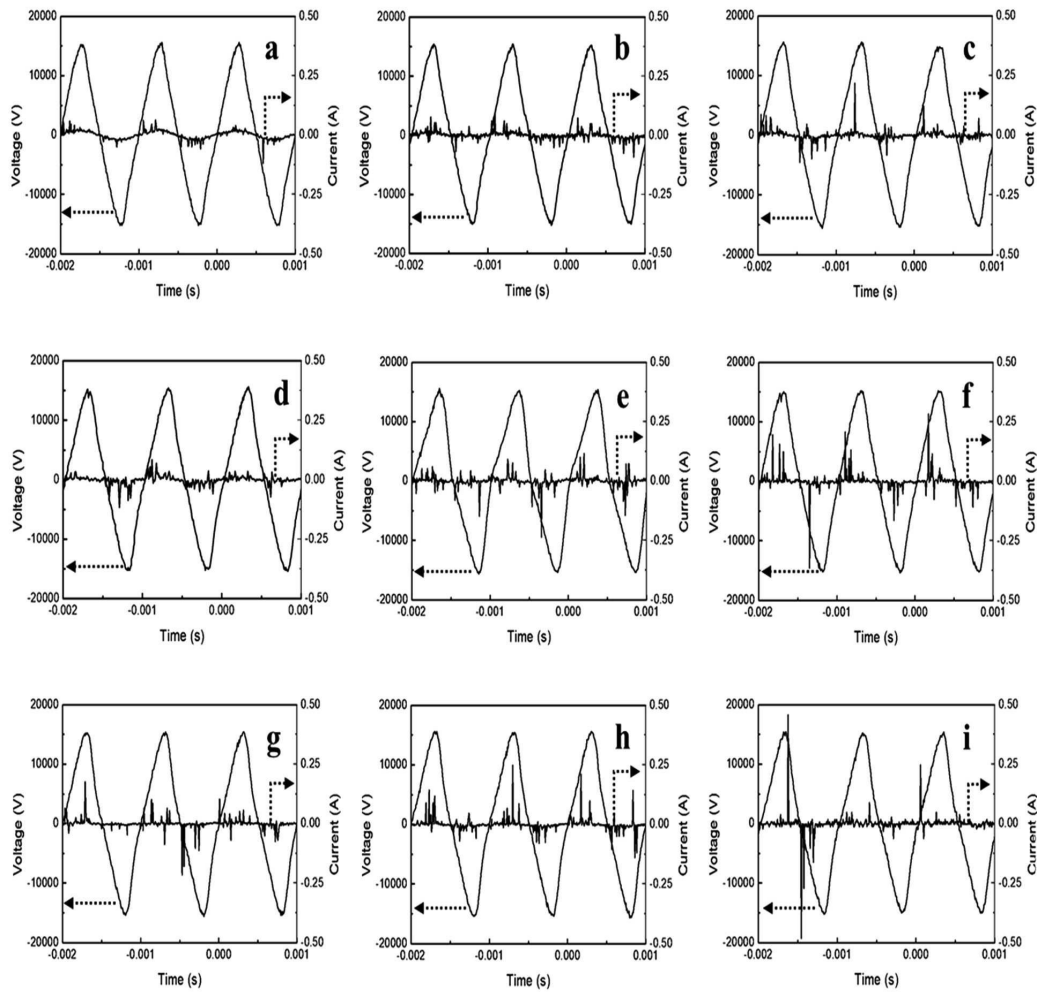
도면5



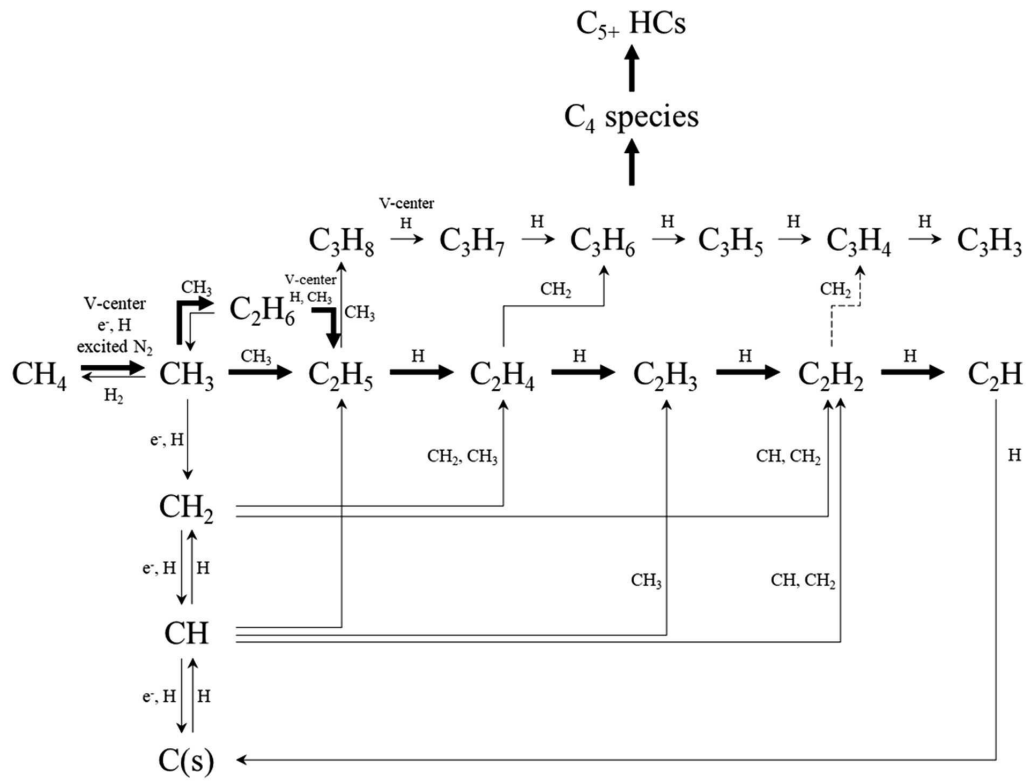
도면6



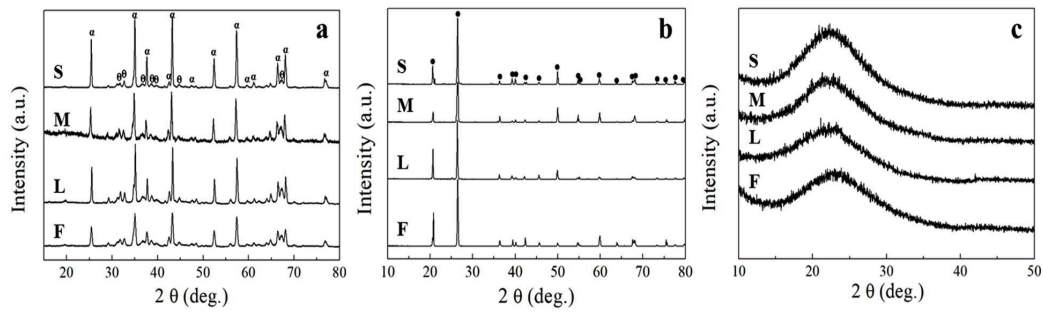
도면7



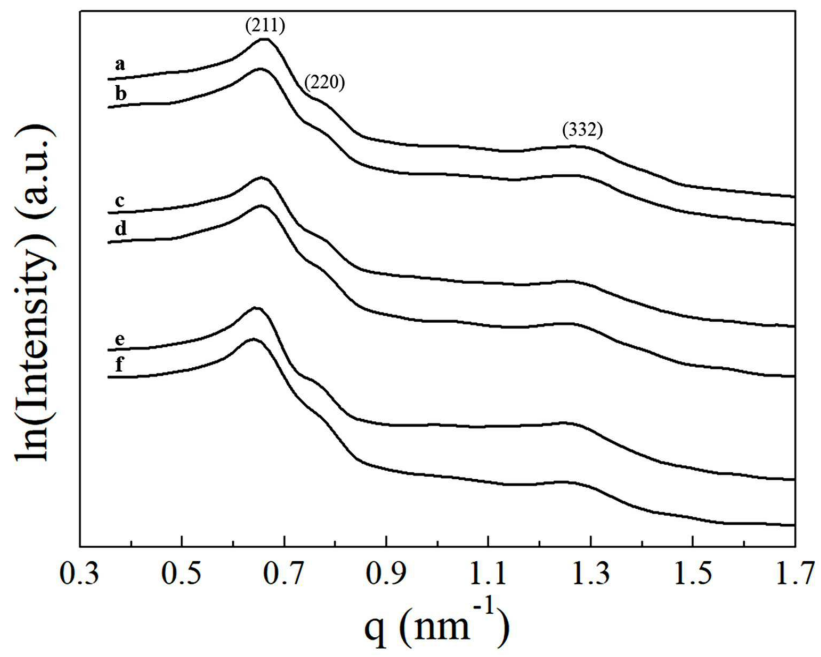
도면8



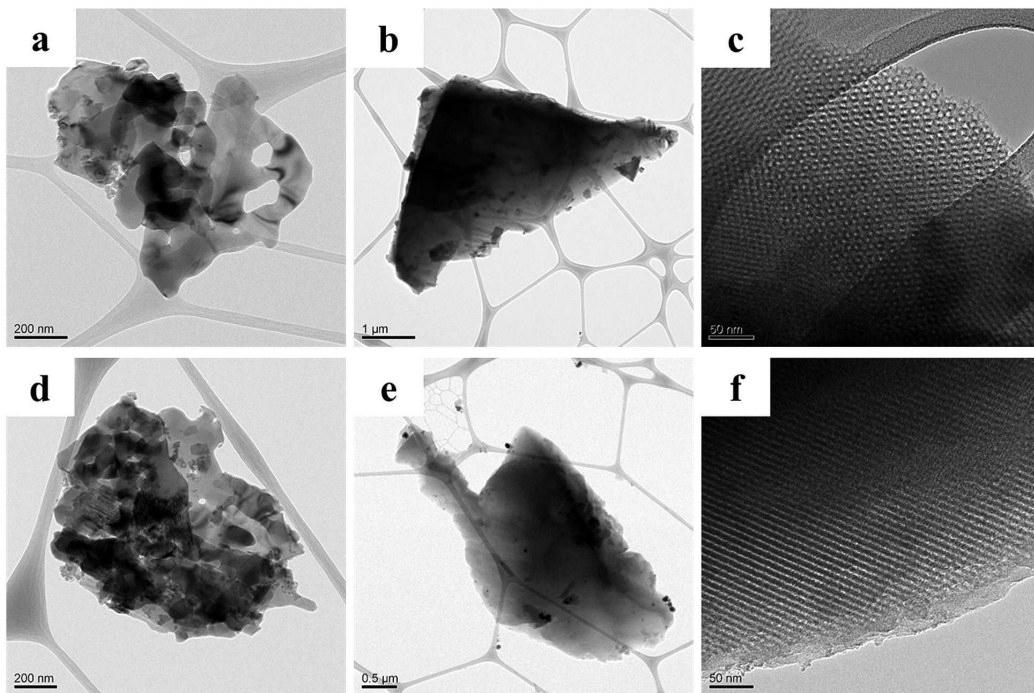
도면9



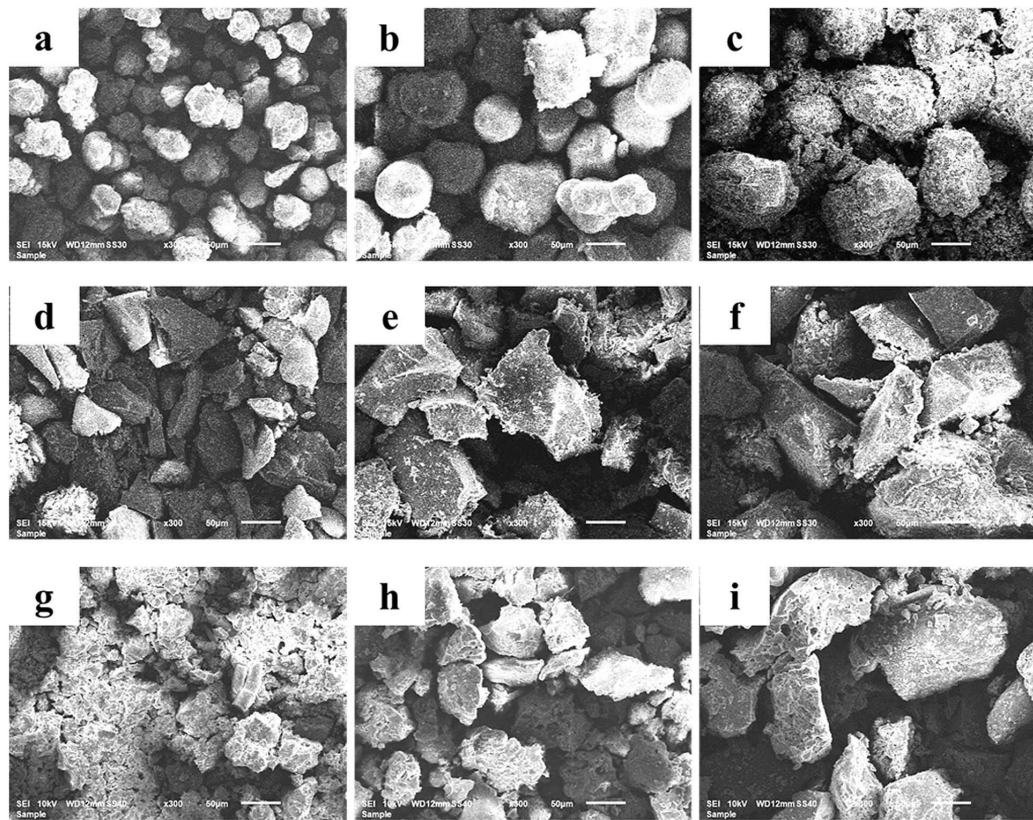
도면10



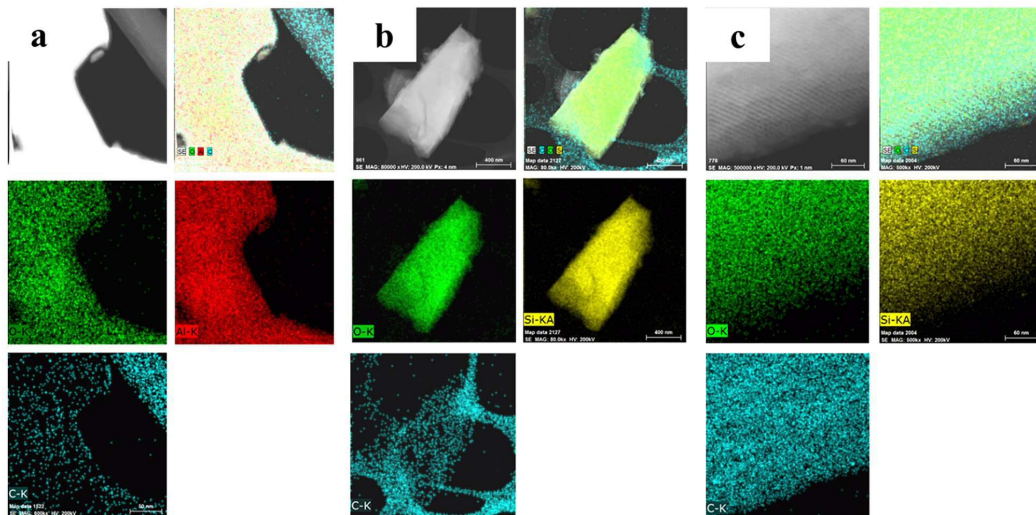
도면11



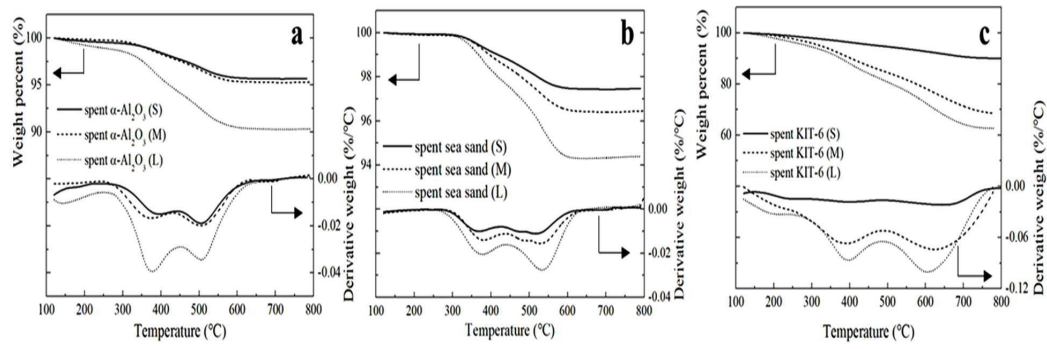
도면12



도면13



도면14



도면15

