

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0108461 (43) 공개일자 2014년09월11일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) B01D 53/32 (2006.01) H05H 1/00 (2006.01) B01D 53/62 (2006.01)		(71) 출원인 조선대학교산학협력단 광주광역시 동구 필문대로 309 (서석동)
(21) 출원번호	10-2013-0022063	(72) 발명자 전영남 광주광역시 서구 풍암1로 53, 102동 1303호(풍암동, 현대삼환 아파트)
(22) 출원일자	2013년02월28일	(74) 대리인 위병갑
심사청구일자	2013년02월28일	
기술이전 희망 : 기술양도, 실시권허여, 기술지도		

전체 청구항 수 : 총 6 항

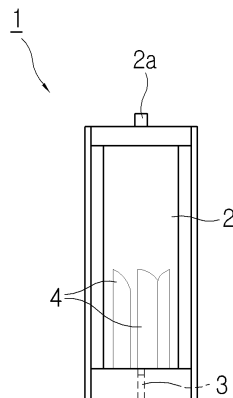
(54) 발명의 명칭 글라이딩 아크 플라즈마트론 및 이를 이용한 이산화탄소 저감 시스템

(57) 요약

본 발명은 글라이딩 아크 플라즈마트론 및 이를 이용한 이산화탄소 저감 시스템에 관한 것으로서, 플라즈마 방전을 관찰하고 전극과의 절연을 위하여 석영관으로 제작되고 상부에는 가스 배출구가 구비되는 케이스와; 이산화탄소를 포함하는 혼합가스를 상기 케이스의 내부에 공급하는 분사노즐과; 상기 케이스의 내측 하부에 간격을 두고 장착되는 전극과; 상기 전극과 대응되는 케이스의 내측면에 장착되는 지지체;로 구성되는 것을 특징으로 한다.

본 발명에 따르면, 3상 글라이딩 아크 플라즈마트론을 적용하여 온실가스 분해 대상 물질인 이산화탄소를 분해할 수 있을 뿐만 아니라 온실가스 분해 대상 물질인 이산화탄소에 메탄과 수증기를 동시에 주입하여 일산화탄소와 탄소의 재합성을 방지할 수 있는 효과가 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2012R1A1A2007144

부처명 교육과학기술부

연구사업명 일반연구자 지원사업 (기초연구사업)

연구과제명 농축포집 이산화탄소 카본블랙 전환 플라즈마트론 기술

기 여 율 1/1

주관기관 조선대학교 산학협력단

연구기간 2012.05.01 ~ 2014.04.30

특허청구의 범위

청구항 1

플라즈마 방전을 관찰하고 전극과의 절연을 위하여 석영관으로 제작되고 상부에는 가스 배출구가 구비되는 케이스와;

이산화탄소를 포함하는 혼합가스를 상기 케이스의 내부에 공급하는 분사노즐과;

상기 케이스의 내측 하부에 간격을 두고 장착되는 전극과;

상기 전극과 대응되는 케이스의 내측면에 장착되는 지지체;로 구성되는 것을 특징으로 하는 글라이딩 아크 플라즈마트론.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 전극에는 3상 교류가 사용되는 것을 특징으로 하는 글라이딩 아크 플라즈마트론.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 이산화탄소 분해율을 높이기 위한 첨가 개질제로 메탄과 수증기를 사용하는 것을 특징으로 하는 글라이딩 아크 플라즈마트론.

청구항 4

이산화탄소와 첨가가스인 메탄을 혼합하여 공급하는 공급부와 상기 혼합가스를 공급받아 물을 스팀방식으로 공급하는 스팀공급부로 구성되는 공급수단과;

상기 공급수단을 통해 전달되는 혼합가스를 분해처리하는 청구항 1 내지 3항 중 어느 한 항의 글라이딩 아크 플라즈마트론과;

상기 공급수단에서 전달되는 혼합가스를 제어하는 제어수단과;

상기 글라이딩 아크 플라즈마트론에 전원을 공급하는 전력공급수단과;을 포함하여 이루어진 것을 특징으로 하는 글라이딩 아크 플라즈마트론을 이용한 이산화탄소 저감 시스템.

청구항 5

발전소와;

상기 발전소에서 배출된 배기가스 중 이산화탄소를 분리시킨 후 상기 이산화탄소와 개질 분해 첨가제를 공급하는 분리기와;

상기 분리기를 통해 전달되는 이산화탄소 및 개질 분해 첨가제를 분해처리하는 청구항 1 내지 3항 중 어느 한 항의 글라이딩 아크 플라즈마트론과;

상기 글라이딩 아크 플라즈마트론을 통해 배출되는 개질 합성가스를 공급받아 상기 발전소에 연료로 공급하는 합성가스연료부와;

상기 글라이딩 아크 플라즈마트론을 통해 배출되는 카본블랙을 공급받아 전기 제품의 원료로 공급하는 카본 블

랙 원료 공급부;를 포함하여 이루어진 것을 특징으로 하는 글라이딩 아크 플라즈마트론을 이용한 이산화탄소 저감 시스템.

청구항 6

청구항 5에 있어서,

상기 글라이딩 아크 플라즈마트론에는 태양광 또는 풍력 발전을 통해 생산된 전기 에너지와 태양열 에너지를 통해 생산된 가열 에너지를 공급하는 재생에너지부가 더 장착되는 것을 특징으로 하는 글라이딩 아크 플라즈마트론을 이용한 이산화탄소 저감 시스템.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 글라이딩 아크 플라즈마트론 및 이를 이용한 이산화탄소 저감 시스템에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 3상 글라이딩 아크 플라즈마트론을 이용하여 이산화탄소를 분해할 수 있도록 한 글라이딩 아크 플라즈마트론 및 이를 이용한 이산화탄소 저감 시스템에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 이산화탄소는 지구기후 변화를 초래하는 온실가스의 주요 원인으로 알려져 있으며 전체 온실가스 배출량 중 약 80%를 차지하고 있다.

[0003] 그리고 교토 의정서의 이산화탄소 배출 감량 의무 조약이 연장되면서 2020년까지 1990년 대비 25~40% 감축을 목표로 하고 있다.

[0004] 이산화탄소는 매우 안정적인 결합을 가진 물질로서, 열역학적 계산을 통해 약 1,500℃에서 화학적 결합이 깨지는 것으로 알려져 있으며, 완전한 탄소와 산소로의 분해는 약 5,000℃ 이상에서 가능한 것으로 알려져 매우 큰 에너지를 공급해야만 분해가 가능하다.

[0005] 그리고 이산화탄소 처리에 대한 연구는 주로 CCS (carbon capture & storage; 탄소 포집 및 저장)와 이산화탄소 저감 기술에 대한 연구로 진행되고 있다.

[0006] 이를 좀더 보충설명하면, 상기 CCS는 이산화탄소가 대량으로 발생하는 곳으로부터 이산화탄소를 분리·포집한 후 압축 및 수송하는 과정을 거쳐 육상 또는 해양지 중에 안전하게 저장하거나 유용물질로 전환하는 기술로서, 상기 CCS는 화력발전소와 같은 기존 산업 인프라의 큰 변경 없이 화석연료의 에너지원 활용이 가능하다.

[0007] 즉 CO₂ 기반 에너지 공급 및 산업구조를 당분간 유지하면서도 이산화탄소 배출감축 요구량을 의무감축 기간 내에 실현시킬 수 있는 대안으로서 그 중요성이 더욱 강조되고 있다.

[0008] 그러나 이산화탄소 저장 시 누출의 위험성과 수송 및 저장 공간 확보에 따른 경제적 비용이 많이 드는 단점이 있다.

[0009] 한편 이산화탄소 저감에 관한 연구로는 촉매 개질법 (Catalytic reforming), 전기-화학적 환원법 (Electrochemical reduction), 그리고 생물학적 고정화법 (Biological fixation)등의 연구가 제시되고 있다.

[0010] 먼저 촉매 개질법의 경우, 철, 구리, 팔라듐과 같은 금속산화물이 담지 된 촉매를 사용하여 CO₂와 CH₄의 개질반응을 통해 석유화학 공업에서 가장 중요한 원료가 되는 수소와 일산화탄소를 생산할 수 있다는 점에서 많은 연구가 진행되어왔는데, 이 반응은 흡열반응으로 높은 에너지를 소모하고 탄소침적에 의한 촉매의 비활성화 문제와 반응 후 촉매의 재생 회수율이 높아야 하는 조건을 필요로 한다.

[0011] 그리고 전기-화학적 환원법은 대량의 이산화탄소를 고정화할 수 있는 방법 중 한가지로서 전기에너지를 간단한 전해환원 반응장치에 투입하여 이산화탄소의 환원반응에 의해 개미산, 메탄올, 에탄올 등과 같은 화학적 자원으로 전환하는 방법이다.

- [0012] 그러나 상기 전기-화학적 환원법은 금속전극, 전해질의 조성, 온도, pH 등에 대한 영향이 크고 전기공급 등의 여러 문제로 의해 실제 적용이나 시스템의 대형화가 효과적으로 이루어지지 않고 있다.
- [0013] 다음으로 생물학적 고정화법은 미생물 또는 미세조류에 의해 이산화탄소를 유기물질로 고정화하는 방법이다.
- [0014] 그러나 미생물 및 조류의 성장속도가 느리고, 오염으로 인한 미세조류 생물량 및 종의 불안정성 문제점과 더불어 많은 양의 이산화탄소를 제거하기 위해서는 넓은 설치 공간이 필요한 단점이 있다.
- [0015] 그리고 상기와 같은 문제점을 극복하고자 특허출원 2009-58597호에는 플라즈마 아크를 이용한 이산화탄소 분해 장치 및 방법이 제시되었다.
- [0016] 이에 따르면 종래 플라즈마 아크를 이용한 이산화탄소 분해장치는 다음과 같은 구성을 포함한다.
- [0017] 챔버에 공급되는 이산화탄소를 압축함과 동시에 함께 녹아져 있는 수분을 건조하는 공기압축 및 가온기와, 상기 공기 압축 및 가온기로부터 고온의 건조된 이산화탄소를 압력 조절용 팽창변을 통해 입력받아 이산화탄소의 화학결합을 탄소와 산소로 분리하기 위한 고온의 플라즈마를 발생시키는 고온 플라즈마 발생기와, 고온 플라즈마 발생기로부터 유입된 고온의 분리가스를 냉각시키는 열교환기와, 상기 열교환기로부터 입력된 냉각상태의 이산화탄소와 그 분리 가스가 혼합된 상태의 가스를 저온 플라즈마로 다시 2차 분리시키는 저온 플라즈마 발생기 및 가스 분리를 위한 멀티 사이클론 분리기를 포함하여 구성된다.
- [0018] 이와 같은 구성에 따르면, 종래 이산화탄소의 분해과정은 다음과 같이 나타낼 수 있다.
- [0019] 먼저, 공기압축 및 가온기를 통하여 공기 중 압축기(컴프레서)를 통하여 공기를 압축함과 동시에 함께 녹아져 있는 수분을 건조시킨 후, 팽창변을 통해 일정한 압력으로 공기를 유입시켜 이산화탄소를 분해하기 위한 준비과정을 진행한다.
- [0020] 이후, 고온 플라즈마 발생기에서 발생하는 플라즈마 아크에 의하여 이산화탄소를 탄소와 산소로 분리하게 된 후 분리된 탄소와 산소는 열교환기를 거치면서 냉각된다.
- [0021] 상기 열교환기의 냉각과정은 분리된 탄소, 산소와 미처 분리되지 못한 이산화탄소가 공존하며 고온상태를 이루게 되는 것을 열교환기를 통하여 이동하는 동안에 고온의 가스가 냉각되어 저온의 가스로 변하는 것이며 이 과정에서 고온의 혼합 가스는 저온저압의 가스가 된다.
- [0022] 이제 저온 저압의 가스는 다시 한번 저온의 플라즈마 발생 발생공정을 거치게 되는데 이는 고온의 플라즈마 발생의 분리공정 보다는 효율이 떨어지지만 미처 탄소와 산소로 분리되지 못한 이산화탄소를 효율을 높이기 위하여 저온 플라즈마 발생기에 의한 2차 처리과정을 진행하게 된다.
- [0023] 이와 같이 분리 분해된 탄소와 산소는 싸이크론 분리기를 통하여 탄소를 분리하여 재활용하는 공정을 진행하게 된다.
- [0024] 이와 같은 플라즈마 아크를 이용하는 이산화탄소 분해장치는 이산화탄소가 고온에 의해 기체압력이 활성화 상태가 된 상태에서 피뢰침 모양의 수많은 내열성의 금속(텅스텐 및 몰리브데늄, 지로코늄, 코발트, 코발트등)의 단일 혹은 합금금속 재질로된 가지침에 발생 되어지는 플라즈마 아크(레이저 빔 등의 열원이 발생하는 불꽃)에 고온 상태에서 방전되면서 탄소와 산소가 분리되도록 한 것이다.
- [0025] 그러나 이산화탄소를 활성화시켜 탄소와 산소로 분리시키기 위해서는 1800℃ 이상의 온도를 유지시켜야 하며, 완전하게 탄소와 산소를 분리하기 위해서는 2000℃ 이상의 초고온에 도달하여야 하나 이를 유지하기 어렵다.
- [0026] 따라서 고온에 의해 이산화탄소를 분해하는 농도가 낮기 때문에 재차 분리공정을 진행하여야 할 뿐만 아니라 플라즈마 아크를 이용하기 위해서 초고온에서 견딜 수 있는 상기 내열성의 금속을 전극으로 이용하여야만 해야하는 문제점이 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0027] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제2011-001188호

(특허문헌 0002) 대한민국 공개특허공보 제2009-071185호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0028] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 3상 글라이딩 아크 플라즈마트론을 적용하여 온실가스 분해 대상 물질인 이산화탄소를 분해할 수 있도록 하는데 그 목적이 있다.
- [0029] 또한 온실가스 분해 대상 물질인 이산화탄소에 메탄과 수증기를 동시에 주입하여 일산화탄소와 탄소의 재합성을 방지할 수 있도록 하는데 그 목적이 있다.

[0030]

과제의 해결 수단

- [0031] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 플라즈마 방전을 관찰하고 전극과의 절연을 위하여 석영관으로 제작되고 상부에는 가스 배출구가 구비되는 케이스와; 이산화탄소를 포함하는 혼합가스를 상기 케이스의 내부에 공급하는 분사노즐과; 상기 케이스의 내측 하부에 간격을 두고 장착되는 전극과; 상기 전극과 대응되는 케이스의 내측면에 장착되는 지지체;로 구성되는 것을 특징으로 한다.
- [0032] 또한 상기 전극에는 3상 교류가 사용되는 것을 특징으로 한다.
- [0033] 또한 상기 이산화탄소에 포함되는 혼합가스는 메탄과 수증기인 것을 특징으로 한다.
- [0034] 또한 이산화탄소를 포함하는 혼합가스를 공급하는 공급부와 상기 혼합가스를 공급받아 스팀방식으로 공급하는 스팀공급부로 구성되는 공급수단과; 상기 공급수단을 통해 전달되는 혼합가스를 분해처리하는 청구항 1 내지 3항 중 어느 한 항의 글라이딩 아크 플라즈마트론과; 상기 공급수단에서 전달되는 혼합가스를 제어하는 제어수단과; 상기 글라이딩 아크 플라즈마트론에 전원을 공급하는 전력공급수단과;을 포함하여 이루어진 것을 특징으로 한다.
- [0035] 또한 발전소와; 상기 발전소에서 배출된 배기가스 중 이산화탄소를 분리시킨 후 상기 이산화탄소와 개질 분해 첨가제를 공급하는 분리기와; 상기 분리기를 통해 전달되는 이산화탄소 및 개질 분해 첨가제를 분해처리하는 청구항 1 내지 3항 중 어느 한 항의 글라이딩 아크 플라즈마트론과; 상기 글라이딩 아크 플라즈마트론을 통해 배출되는 개질 합성가스를 공급받아 상기 발전소에 연료로 공급하는 합성가스연료부와; 상기 글라이딩 아크 플라즈마트론을 통해 배출되는 카본블랙을 공급받아 전기 제품의 원료로 공급하는 카본 블랙 원료 공급부;를 포함하여 이루어진 것을 특징으로 한다.
- [0036] 또한 상기 글라이딩 아크 플라즈마트론에는 태양광 또는 풍력 발전을 통해 생산된 전기 에너지와 태양열 에너지를 통해 생산된 가열 에너지를 공급하는 재생에너지부가 더 장착되는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0037] 본 발명에 따르면, 3상 글라이딩 아크 플라즈마트론을 적용하여 온실가스 분해 대상 물질인 이산화탄소를 분해할 수 있을 뿐만 아니라 온실가스 분해 대상 물질인 이산화탄소에 메탄과 수증기를 동시에 주입하여 일산화탄소와 탄소의 재합성을 방지할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0038] 도 1은 본 발명에 따른 글라이딩 아크 플라즈마트론을 나타낸 정면도.
 도 2는 본 발명에 따른 글라이딩 아크 플라즈마트론을 나타낸 평단면도.
 도 3은 본 발명에 따른 글라이딩 아크 플라즈마트론을 이용한 이산화탄소 저감 시스템 구성도.
 도 4는 본 발명에 따른 글라이딩 아크 플라즈마트론을 이용한 이산화탄소 저감 시스템의 다른 실시 예를 나타낸

구성도.

도 5는 본 발명에 따른 이산화탄소 주입유량에 따른 CO₂분해 영향을 나타낸 그래프.

도 6은 본 발명에 따른 이산화탄소 주입유량에 따른 CO₂분해 영향을 나타낸 그래프.

도 7은 본 발명에 따른 수증기 개질 첨가제 양변화에 따른 CO₂분해 영향을 나타낸 그래프.

도 8은 본 발명에 따른 개질 첨가제 메탄/수증기 비에 따른 비율에 따른 CO₂분해 영향을 나타낸 그래프.

도 9는 본 발명에 따른 기준 조건 결과 비교 그래프.

도 10은 본 발명에 따른 라만 분석에 의한 카본-블랙의 특성을 나타낸 그래프.

도 11은 본 발명에 따른 전자 주사현미경 분석에 의한 카본-블랙의 특성을 나타낸 사진.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0039] 이하, 본 발명의 구성을 첨부된 도면을 참조로 설명하면, 도 1은 본 발명에 따른 글라이딩 아크 플라즈마트론을 나타낸 정면도이고, 도 2는 본 발명에 따른 글라이딩 아크 플라즈마트론을 나타낸 평단면도이며, 도 3은 본 발명에 따른 글라이딩 아크 플라즈마트론을 이용한 이산화탄소 저감 시스템 구성도이고, 도 4는 본 발명에 따른 글라이딩 아크 플라즈마트론을 이용한 이산화탄소 저감 시스템의 다른 실시 예를 나타낸 구성도이다.
- [0040] 본원발명인 글라이딩 아크 플라즈마트론(1)은 상부에 가스 배출구(2a)가 구비되는 케이스(2)와, 이산화탄소가 포함된 혼합가스를 케이스(2)의 내부에 공급하는 분사노즐(3)과, 상기 케이스(2)의 내측 하부에 간격을 두고 장착되는 전극(4)과, 상기 전극(4)과 대응되는 케이스(2)의 내측면에 장착되는 지지체(5)로 구성된다.
- [0041] 즉 상기 글라이딩 아크 플라즈마트론(1)은 분사노즐(3)을 통해 스팀 방식으로 공급되는 이산화탄소가 포함된 혼합가스를 전극(4)을 이용하여 분해 처리할 수 있도록 한 것이다.
- [0042] 여기서 상기 케이스(2)는 플라즈마 방전을 관찰하고 전극과의 절연을 위하여 석영관으로 구성되고, 상기 전극(4)은 원활한 반응을 위하여 칼날 형상으로 형성되며, 상기 전극(4)에는 3상 교류가 사용된다.
- [0043] 그리고 상기 분사노즐(3)을 통해 배출되는 이산화탄소에 포함되는 혼합가스는 일산화탄소와 탄소의 재합성을 방지할 수 있도록 메탄과 수증기가 사용되는 예를 들어 설명하기로 한다.
- [0044] 다음으로 본원발명의 또 다른 특징인 글라이딩 아크 플라즈마트론을 이용한 이산화탄소 저감 시스템(10)을 설명하면 다음과 같다.
- [0045] 상기 글라이딩 아크 플라즈마트론을 이용한 이산화탄소 저감 시스템(10)은 이산화탄소를 포함하는 혼합가스를 스팀 방식으로 공급하는 공급수단(20)과, 상기 공급수단(20)을 통해 전달되는 혼합가스를 분해처리하는 글라이딩 아크 플라즈마트론(1)과, 상기 공급수단(20)에서 전달되는 혼합가스를 제어하는 제어수단(40)과, 상기 글라이딩 아크 플라즈마트론(1)에 전원을 공급하는 전력공급수단(50)과, 상기 글라이딩 아크 플라즈마트론(1)에서 배출되는 혼합가스를 분석하는 측정수단(60) 등으로 구성된다.
- [0046] 여기서 상기 글라이딩 아크 플라즈마트론(1)은 상기와 동일한 구성으로 별도의 설명은 생략하기로 한다.
- [0047] 상기 공급수단(20)은 이산화탄소를 포함하는 혼합가스를 공급하는 공급부(22)와 상기 혼합가스를 공급받아 스팀 방식으로 공급하는 스팀공급부(24)로 구성된다.
- [0048] 즉 상기 공급수단(20)은 공급부(22)에서 공급되는 이산화탄소를 포함하는 혼합가스를 스팀공급부(24)를 통해 스팀 방식으로 글라이딩 아크 플라즈마트론(1)에 공급할 수 있도록 한 것이다.
- [0049] 그리고 상기 공급부(22)는 온실가스 분해 대상 물질인 이산화탄소가 저장되는 이산화탄소 저장용기(22a)와, 개질 첨가 물질이 저장되는 개질 저장용기(22b)와, 상기 이산화탄소 저장용기(22a)와 개질 저장용기(22b)에서 각각 공급되는 가스를 혼합하는 혼합탱크(22c)와, 상기 이산화탄소 저장용기(22a) 및 혼합탱크(22c)의 연결라인(22e)과 개질 저장용기(22b) 및 혼합탱크(22c)의 연결라인(22f)에 각각 장착되고 전달되는 가스의 유량을 조절

하는 질량 유량계(22d)로 구성된다.

- [0050] 즉 상기 공급부(22)는 이산화탄소 저장용기(22a)와 개질 저장용기(22b)에 수납되는 물질을 질량 유량계(22d)를 거쳐 혼합탱크(22c)에 공급되도록 한 것이다.
- [0051] 그리고 본원발명에서 상기 개질 저장용기(22b)에는 메탄이 수용되는 예를 들어 설명하기로 한다.
- [0052] 또한 상기 스팀공급부(24)는 물이 저장되는 물 탱크(24a)와, 상기 물 탱크(24a)에 저장된 물의 양을 조절하여 공급하는 물 펌프(24b)와, 상기 물 펌프(24b)에서 공급되는 물과 공급수단(22)에서 공급되는 혼합가스를 히터(24d)를 이용하여 상기 글라이딩 아크 플라즈마트론(1)에 스팀으로 공급하는 스팀 발생기(24c)로 구성된다.
- [0053] 상기 공급수단(20)에서 전달되는 혼합가스를 제어하는 제어수단(40)은 공급수단(20)의 질량 유량계(22d) 및 물 펌프(24b)와 연결되어 혼합가스 및 물의 유량을 조절하게 된다.
- [0054] 그리고 상기 제어수단(40)은 스팀부(24)와 글라이딩 아크 플라즈마트론(1)에 온도센서(42)를 장착하여 내부의 온도를 실시간으로 모니터링 하게 된다.
- [0055] 상기 글라이딩 아크 플라즈마트론(1)에 전원을 공급하는 전력공급수단(50)은 전기적 특성을 측정하는 전기 측정기(52)와 전원을 공급하는 전원 공급기(54)로 구성된다.
- [0056] 즉 상기 전력공급수단(50)은 글라이딩 아크 플라즈마트론(1)에 전원 공급기(54)를 통해 전원을 공급하면서 전기 측정기(52)를 이용하여 공급되는 전기를 측정하도록 한 것이다.
- [0057] 그리고 본원발명에서 상기 전기 측정기(52)는 고전압 프루브, 전류 프루브, 전류 증폭기, 오실로스코프로 구성되는 예를 들어 설명하기로 한다.
- [0058] 상기 글라이딩 아크 플라즈마트론(1)에서 배출되는 혼합가스를 분석하는 측정수단(60)은 샘플링을 위한 카본 블랙 필터(61)와, 상기 카본 블랙 필터(61)에서 전달되는 가스를 수분 응축하는 냉각기(62)와, 상기 냉각기(62)에서 전달되는 응축된 가스를 분석하는 가스분석기(63)와, 상기 가스분석기(63)에서 배출되는 가스량을 측정하는 가스미터(64)와, 상기 가스미터(64)를 거쳐 전달되는 가스를 흡입한 후 지정된 장소로 배출하는 흡입펌프(65)로 구성된다.
- [0059] 즉 상기 측정수단(60)은 카본 블랙 필터(61)에서 전달되는 가스를 냉각기(62)를 통해 수분 응축한 후, 상기 가스분석기(63) 및 가스미터(64)를 통해 측정한 다음, 흡입펌프(65)를 통해 지정된 장소로 배출되는 것이다.
- [0060] 다음으로 상기 글라이딩 아크 플라즈마트론을 이용한 이산화탄소 저감 시스템(10)의 또 다른 실시 예를 설명하면 다음과 같다.
- [0061] 상기 글라이딩 아크 플라즈마트론을 이용한 이산화탄소 저감 시스템(10)은 전력을 생산하는 발전소(20a)와, 상기 발전소(20a)에서 배출된 배기가스 중 이산화탄소를 분리시킨 후 상기 이산화탄소와 개질 분해 첨가제를 공급하는 분리기(30a)와, 상기 분리기(30a)를 통해 전달되는 이산화탄소 및 개질 분해 첨가제를 분해처리하는 글라이딩 아크 플라즈마트론(1)과, 상기 글라이딩 아크 플라즈마트론(1)을 통해 배출되는 개질 합성가스를 공급받아 상기 발전소(20a)에 연료로 공급하는 합성가스연료부(40a)와, 상기 글라이딩 아크 플라즈마트론(1)을 통해 배출되는 카본블랙을 공급받아 전기 제품의 원료로 공급하는 카본 블랙 원료 공급부(50a) 등으로 구성된다.
- [0062] 즉 상기 글라이딩 아크 플라즈마트론을 이용한 이산화탄소 저감 시스템(10)은 발전소(20a)에서 배출된 배기가스 중 이산화탄소가 멤브레인 분리기(30a)(Membrane separator)에 의해 분리되어 순수 이산화탄소 상태($\text{CO}_2=100\%$)로 부피가 축소되어 글라이딩 아크 플라즈마트론(1)으로 공급된다.
- [0063] 이때 상기 분리기(30a)에는 개질 분해 첨가제로 수증기와 탄화수소 연료(CH_4)가 함께 주입되고, 이들 가스들은 플라즈마트론에서 전기-화학반응에 의해 이산화탄소가 분해(CO_2)된다.
- [0064] 그리고 상기 글라이딩 아크 플라즈마트론(1)에서 분해된 이산화탄소는 각각 개질 합성가스와 카본블랙으로 전환되어 합성가스연료부(40a)와 카본 블랙 원료 공급부(50a)에 전달된다.
- [0065] 다음으로 상기 합성가스연료부(40a)에 공급되는 개질 합성가스는 발전소 연료로 재사용되는데, 이 가스는 수소가 다량 함유되어 있는 양질의 가스로 저공해 연소를 이룰 수 있다.

- [0066] 또한 상기 카본 블랙 원료 공급부(50a)에 공급되는 카본-블랙은 높은 도전성(conductivity)과 비표면적을 가지고 있어 전기적 특수 소재 및 2차 전지 소재 물질에 이용될 수 있다.
- [0067] 결과적으로 플라즈마트론의 용량과 전기에너지 경제성 문제가 없는 조건에서 상기 글라이딩 아크 플라즈마트론을 이용한 이산화탄소 저감 시스템(10)을 이용하면 화석연료 연소장치에서 일부 이산화탄소를 저감시킬 수 있게 되는 것이다.
- [0068] 여기서 상기 글라이딩 아크 플라즈마트론(1)에는 에너지의 효과적 사용을 위해 태양광 또는 풍력 발전을 통해 생산된 전기 에너지와 태양열 에너지를 통해 생산된 가열 에너지를 공급하는 재생에너지부(60a)가 선택적으로 장착될 수 있다.
- [0069] 즉 상기 글라이딩 아크 플라즈마트론을 이용한 이산화탄소 저감 시스템(10)은 재생에너지인 태양광 또는 풍력 발전을 통해 생산된 전기에너지의 일부를 글라이딩 아크 플라즈마트론(1)의 주입 에너지로 활용하거나 태양열 에너지를 글라이딩 아크 플라즈마트론 반응기의 가열 에너지로서 활용할 수 있는 것이다.
- [0070] 여기서 상기 글라이딩 아크 플라즈마트론을 이용한 이산화탄소 저감 시스템(10)에는 태양 및 풍력에너지에 의해 생성된 전기에너지를 수소과잉 합성가스로 저장할 수 있도록 별도의 연료저장수단(70a)이 설치될 수 있음을 밝힌다.
- [0071] 다음으로 상기와 같이 구성되는 글라이딩 아크 플라즈마트론 및 이를 이용한 이산화탄소 저감 시스템의 실시 예를 참조로 설명하면 다음과 같다.
- [0072] 먼저 온실가스 분해 대상 물질인 이산화탄소가 저장되는 이산화탄소 저장용기(22a)와, 개질 첨가 물질이 저장되는 개질 저장용기(22b)와, 상기 이산화탄소 저장용기(22a)와 개질 저장용기(22b)에서 각각 공급되는 가스를 혼합하는 혼합탱크(22c)와, 상기 이산화탄소 저장용기(22a) 및 혼합탱크(22c)의 연결라인(22e)과 개질 저장용기(22b) 및 혼합탱크(22c)의 연결라인(22f)에 각각 장착되고 전달되는 가스의 유량을 조절하는 질량 유량계(22d)로 구성되는 공급부(22)를 구성한다.
- [0073] 그리고 상기 공급부(22)의 일 측으로 물이 저장되는 물 탱크(24a)와, 상기 물 탱크(24a)에 저장된 물의 양을 조절하여 공급하는 물 펌프(24b)와, 상기 물 펌프(24b)에서 공급되는 물과 공급수단(22)에서 공급되는 혼합가스를 히터(24d)를 이용하여 상기 글라이딩 아크 플라즈마트론(1)에 스팀으로 공급하는 스팀 발생기(24c)로 구성되는 스팀공급부(24)를 구성하여 공급수단(20)을 형성한다.
- [0074] 다음으로 상기 공급수단(20)의 일 측으로 상부에 가스 배출구(2a)가 구비되는 케이스(2)와, 상기 공급수단(20)에서 공급되는 혼합가스를 케이스(2)의 내부에 공급하는 분사노즐(3)과, 상기 케이스(2)의 내측 하부에 간격을 두고 장착되는 전극(4)과, 상기 전극(4)과 대응되는 케이스(2)의 내측면에 장착되는 지지체(5)로 구성되는 글라이딩 아크 플라즈마트론(1)을 장착한다.
- [0075] 그리고 상기 공급수단(20)과 글라이딩 아크 플라즈마트론(1)의 일 측으로 공급수단(20)의 질량 유량계(22d) 및 물 펌프(24b)와 연결되어 혼합가스 및 물의 유량을 조절하고 상기 스팀부(24)와 글라이딩 아크 플라즈마트론(1)에 온도센서(42)를 장착하여 내부의 온도를 실시간으로 모니터링하는 제어수단(40)을 장착한다.
- [0076] 다음으로 상기 글라이딩 아크 플라즈마트론(1)의 일 측으로 전기적 특성을 측정하는 전기 측정기(52)와 전원을 공급하는 전원 공급기(54)로 구성되는 전력공급수단(50)을 장착한 후 상기 글라이딩 아크 플라즈마트론(1)의 일 측으로 샘플링을 위한 카본 블랙 필터(61)와, 상기 카본 블랙 필터(61)에서 전달되는 가스를 수분 응축하는 냉각기(62)와, 상기 냉각기(62)에서 전달되는 응축된 가스를 분석하는 가스분석기(63)와, 상기 가스분석기(63)에서 배출되는 가스량을 측정하는 가스미터(64)와, 상기 가스미터(64)를 거쳐 전달되는 가스를 흡입한 후 지정된 장소로 배출하는 흡입펌프(65)로 구성되는 측정수단(60)을 장착하면 글라이딩 아크 플라즈마트론을 이용한 이산화탄소 저감 시스템(10)의 조립은 완료되는 것이다.
- [0077] 여기서 상기 글라이딩 아크 플라즈마트론 및 이를 이용한 이산화탄소 저감 시스템의 조립 순서는 상기와 다르게 구성될 수 있음을 밝힌다.
- [0078] 다음으로 상기와 같이 구성되는 플라즈마트론 장치를 이용한 이산화탄소 분해장치의 실시 예를 살펴보면 다음과

같다.

[0079] 본원발명에서 상기 플라즈마트론 장치를 이용한 이산화탄소 분해장치(10)는 CO₂만의 분해특성 규명을 위해 공급 유량 변화를 주는 제 1 실시 예와, CO₂에 첨가 개질가스(CH₄) 주입량 변화에 대한 분해특성을 규명하기 위해 CH₄/CO₂ 비 변화에 대한 제 2 실시 예와, CO₂에 수증기(H₂O) 주입량 변화에 대한 특성을 규명하기 위해 H₂O/CO₂ 비 변화에 대한 제 3 실시 예와, CO₂에 메탄과 수증기(CH₄+H₂O) 주입량 변화에 대한 특성을 규명하기 위해 CH₄/H₂O 비 변화에 대한 제 4 실시 예를 들어 설명하기로 한다.

표 1

실험	변수	실험조건 (반응기 온도)	비 고
Case 1	CO ₂ 공급량	6 ~ 32 L/min (532~290°C)	CO ₂ 만 공급됨
Case 2	CH ₄ /CO ₂ 비	0.04 ~ 1.8 (487~408°C) (CH ₄ 공급량: 0.5 ~ 9 L/min, CO ₂ 공급량: 13.5 ~ 5 L/min)	전체량(CO ₂ +CH ₄) 고정 = 14 L/min
Case 3	H ₂ O/CO ₂ 비	0.04 ~ 0.22 (495~587°C) (H ₂ O 공급량: 0.5 ~ 2.5 L/min, CO ₂ 공급량: 13.5 ~ 11.5 L/min)	전체량(CO ₂ +H ₂ O) 고정 = 14 L/min
Case 4	CH ₄ /H ₂ O 비 (CH ₄ + H ₂ O)/CO ₂ = 1 고정	0.99 ~ 13.18 (502~444°C) (CH ₄ 공급량: 3.5 ~ 6.5 L/min H ₂ O 공급량: 3.5 ~ 0.5 L/min CO ₂ = 7 L/min)	- 전체량(CO ₂ +CH ₄ +H ₂ O) 고정 = 14 L/min - CH ₄ & H ₂ O 비율변화 - CO ₂ 공급량 고정
Ref. 1	CO ₂ & CH ₄ 실험 CH ₄ /CO ₂ =0.65	CO ₂ = 8.4L/min & CH ₄ = 5.6L/min	- CO ₂ : CH ₄ 비 고정 (6:4) - Case 2 최적조건
Ref. 2	CH ₄ & H ₂ O 실험 CH ₄ /H ₂ O = 13.18	CH ₄ = 6.5L/min & H ₂ O= 0.5L/min	- CO ₂ 고정 (7 L/min) - Case 4 최적조건

[0080]

[0081] 이때 상기 모든 실시 예의 플라즈마 입력전력은 0.6 kW로 일정하게 고정된 상태에서 진행되는 예를 들어 설명하기로 한다.

[0082] 그리고 플라즈마트론에서 CO₂ 및 개질 첨가제(CH₄, H₂O)의 분해와 전환반응에 의한 생성가스는 H₂, CO, O₂, N₂, CO₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆ 및 C₃H₈ 이고, CH₄ 개질 저장용기에는 상용 자동차용 CNG가스가 충전되고 그 성분은 CH₄ 88.9%, C₂H₆ 8.9%, C₃H₈ 1.3%, 기타 0.9%로 구성되는 예를 들어 설명하기로 한다.

[0083] 또한 상기 생성가스 샘플링은 샘플링 포트로부터 가스를 정량 펌프로 1 L/min으로 샘플링 유량을 일정하게 유지하여 가스 분석기로 보내진다.

[0084] 이때 건 농도 기준 농도로 분석하기 위해 냉각기(cooler)를 거쳐 수분을 제거하고, 가스 분석은 GC가 이용되며, Molecular Sieve 5A capillary column(Model MS 5A, Varian, Netherland)에서 H₂, CO, O₂, N₂, CH₄를 분석하며 PorapLOT Q capillary column (Model PPQ, Varian, Netherland)으로 CO₂, C₂H₄, C₂H₆ 및 C₃H₈을 분석되는 예를 들어 설명하기로 한다.

[0085] 더불어 카본 블랙 샘플링은 흡입 펌프로 1 L/min으로 15분간 샘플링하되, 누적 가스량은 가스메타를 이용하여 구하고, 포집 된 카본의 양은 카본 블랙 필터에 포집 전과 후의 무게 차이를 통해 정량화하며, 카본 블랙 필터에 사용된 필터는 고온에 강한 유리 여과지(Model GA-100, Advantec, Japan)를 이용한 예를 들어 설명하기로 한다.

[0086] 그리고 카본 블랙의 물리 화학적 특성을 파악하기 위해 석영관 내벽 및 전극 표면에 부착된 카본 블랙을 포집하여 라만 스펙트럼(Raman spectroscopy) (Model Ntegra, NT-MDT, Russia), 비표면적(B.E.T; Brunauer, Emmett, Teller surface area) (Model NanoPOROSITY-XQ, MiraeSI, Rep. Korea), 주사현미경(Scanning electron microscopy) (Model S-4800, Hitachi Co., Japan) 분석을 이용하는 예를 들어 설명하기로 한다.

[0087] 다음으로 글라이딩 아크 플라즈마트론의 성능 및 효율의 표현하기 위하여, 이산화탄소 및 메탄 전환율, 에너지 분해 효율, 수소 및 일산화탄소 선택도, 그리고 수소수율로 표현하였으며, 그 식들은 식 (1)~(5)와 같이 계산한다.

[0088] 먼저, 이산화탄소 전환율 또는 메탄 전환율은 각 가스의 성분이 얼마나 다른 성분으로 분해 또는 전환되는가를 나타내는 것으로 다음 식 (1)과 같이 구해진다.

$$[0089] \quad \text{MCR}(\%) = \frac{[M]_{\text{input}} - [M]_{\text{output}}}{[M]_{\text{input}}} \times 100 \quad (1)$$

[0090] 여기서, $[M]_{\text{input}}$ 은 이산화탄소 및 메탄의 주입 유량 (L/min) 그리고 $[M]_{\text{output}}$ 은 이산화탄소 및 메탄의 출구 유량 (L/min)이다.

[0091] 그리고 에너지 분해 효율은 플라즈마트론으로 유입되는 전기에너지에 대한 분해된 이산화탄소량으로 다음 식 (2)와 같다.

$$[0092] \quad \text{EDE (L/min} \cdot \text{W)} = \frac{[\text{CO}_2]_{\text{converted}}}{\text{IEP}_{\text{energy}}} \quad (2)$$

[0093] 여기서, $[\text{CO}_2]_{\text{converted}} (= [M]_{\text{input}} - [M]_{\text{output}})$ 는 전환된 이산화탄소 유량(L/min), $\text{IEP}_{\text{energy}}$ 는 공급 전력(W)을 나타낸다.

[0094] 다음으로 일산화탄소 선택도는 전환된 가스의 일산화탄소의 양에 대한 합성가스 중 일산화탄소의 양으로 다음식 (3)와 같다.

$$[0095] \quad \text{CO selectivity}(\%) = \frac{[\text{CO}]_{\text{syngas}}}{[\text{CH}_4]_{\text{converted}} + [\text{CO}_2]_{\text{converted}}} \times 100 \quad (3)$$

[0096] 여기서 $[\text{CO}]_{\text{produced}}$ 는 생성가스 중 일산화탄소의 mol 농도, $[\text{CH}_4]_{\text{converted}}$ 는 전환된 메탄의 mol 농도 그리고 $[\text{CO}_2]_{\text{converted}}$ 는 전환된 이산화탄소의 mol 농도를 나타낸다.

[0097] 그리고 수소 선택도는 전환된 가스의 수소량에 대한 합성가스 중 수소량의 비로 다음 식 (4)과 같다.

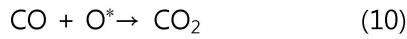
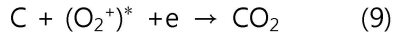
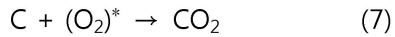
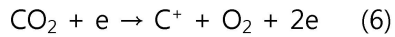
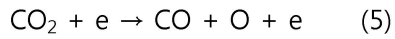
$$[0098] \quad \text{H}_2 \text{ selectivity}(\%) = \frac{[\text{H}_2]_{\text{produced}}}{2[\text{CH}_4]_{\text{converted}} + [\text{H}_2\text{O}]_{\text{converted}}} \times 100 \quad (4)$$

[0099] 여기서 $[\text{H}_2]_{\text{produced}}$ 는 생성가스 중 수소의 mol 농도, $[\text{CH}_4]_{\text{converted}}$ 는 전환된 메탄의 mol 농도 그리고 $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{converted}}$ 는 수증기의 mol 농도를 나타낸다. 수증기는 주입량과 동일한 것으로 한다.

[0100] 다음으로 플라즈마 아크 방전에 의한 이산화탄소 분해 및 전환 주요 반응을 살펴보면 다음과 같다.

[0101] 먼저 순수 이산화탄소 분해 및 생성 반응을 살펴보면, 플라즈마 트론 내에 이산화탄소만 공급된 경우 이산화탄소는 플라즈마 반응장 내에서 전자에 의해 분해되어 CO와 O₂로 생성된다.(식들 5과 6 참조) 그 외에 높은 에너지를 갖은 화학종과 이온들(O⁺, O₂⁺, CO⁺)이 생성된다.

[0102] 그리고 플라즈마 내에서 반응 생성물인 산소 또는 산소이온이 C 또는 CO와 산화 역반응하여 CO₂로 환원된다. (식들 8~11 참조)



[0103]

[0104] 다음으로 이산화탄소 메탄 개질 분해반응을 살펴보면, 이산화탄소가 분해되는 플라즈마트론 반응기에 개질 첨가제로 메탄 주입될 경우 상기에 언급된 반응과 더불어 다음과 같은 추가적 대표반응식들 11~14이 포함된다.

[0105] - 메탄 개질반응



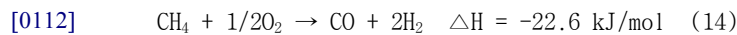
[0107] - 일산화탄소 불균화 반응 (CO disproportionation)



[0109] - 메탄 크래킹 반응



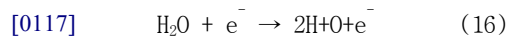
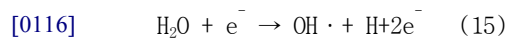
[0111] - 메탄 부분산화 개질반응



[0113] 다음으로 이산화탄소 수증기 개질반응을 살펴보면,

[0114] 개질 첨가제로 수증기가 주입될 경우 다음과 같은 추가적 대표반응식들 15~18이 포함된다.

[0115] - 수증기 분해 반응



[0118] - 수증기 개질 반응



[0120] - 일산화탄소 전이 반응



[0122] - 카본 산화 반응



[0124] 다음으로 글라이딩 아크 플라즈마트론의 이산화탄소 저감 특성을 확인하고자 이산화탄소 분해 및 전환에 영향을 미치는 영향변수(표1 참조)에 대한 실시 예를 수행하였고 그 결과 이산화탄소만 공급시 분해, 메탄 개질 첨가, 수증기 첨가 그리고 메탄과 수증기 동시 첨가했을 때의 이산화탄소 저감 특성을 확인할 수 있었으며 이를 좀더 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

- [0125] 먼저 순수 이산화탄소만 공급시 분해 특성을 도시된 도 5를 참조하여 설명하면 다음과 같다. 이때 상기 플라즈마 주입전력은 0.6KW로 고정된 상태에서 이산화탄소 주입량 변화를 나타낸 것이다.
- [0126] 도시된 도 5(a)는 CO₂ 전환율과 에너지 분해 효율을 나타낸 것으로서, CO₂ 전환율은 이산화탄소 주입량이 증가함에 따라 점차적으로 증가하다 14 L/min에서 최대를 나타낸 후 감소하였는데, 이는 가스 주입량이 증가함에 따라 플라즈마 방전영역이 증가되어 CO₂분해에 영향을 미치는 전자, 라디칼, 이온 등이 증가로 분해가 증가하기 때문이다.
- [0127] 특히, 전자는 식들(5)과 (6)과 같이 이산화탄소를 분해하는데 크게 기여하나 주입량이 14 L/min 이상에서는 CO₂가 플라즈마 방전영역 내의 체류시간의 감소로 그 전환율이 감소되었다.
- [0128] 그리고 에너지 분해 효율(EDE)은 CO₂ 전환율과 유사한 패턴을 나타내지만, 이산화탄소 주입유량이 20L/min에서 최대 값인 0.0035 L/min · W를 나타냈으며, 에너지 효율은 계산식(2)의 정의에서 보듯이 공급전력이 고정된 상태에서 분해된 CO₂의 양이 최대인 상태를 의미한다.
- [0129] 도시된 도 5(b)는 에너지 효율과 CO 선택도를 나타낸 것으로서, 이산화탄소 분해 생성 가스로는 일산화탄소와 산소가 분석되었다. 그 외 미 분해된 이산화탄소의 농도를 나타내었다. CO₂ 분해율이 최대치를 나타내는 부근에서 CO₂의 농도가 최소값을 가지며, CO와 O₂는 최대값을 보인다. 이는 이미 예측된 바와 같이 CO₂가 플라즈마 반응장 내에서 전자에 의해 분해되어 CO와 O₂로 생성되기 때문이다. (식들 (5)과 (6) 참조) 이는 생성가스 중 CO의 농도를 나타내는 CO의 선택도에서도 알 수 있다.
- [0130] 다음으로 이산화탄소 메탄개질 저감 특성을 도시된 도 6을 참조하여 설명하면 다음과 같다.
- [0131] 여기서 이산화탄소 분해를 위해 개질 첨가제로 메탄을 주입한 경우로 총 가스 공급량을 고정한 상태에서 두 가스의 비를 변화시켰고, 가스의 총 유량을 14 L/min 그리고 공급전력은 0.6 kW로 고정한 상태에서, 메탄/이산화탄소 비는 0.04~1.8 의 범위에서 확인하였다.
- [0132] CO₂ 전환율은 CH₄/CO₂ 비가 증가함에 따라 증가하다가 0.65에서 34.5%로 최대값을 나타냈으며, 그 이상에서는 감소되었다. 순수 CO₂만 공급되었을 때와 유사한 패턴을 보이나 CO₂분해 전환율이 상대적으로 높다. 이는 생성 CO의 산화에 의한 CO₂ 환원반응(식 10)에 관여된 O₂가 메탄 부분산화 개질 반응(식 14)에 우선 소모되어 CO₂로의 환원이 억제되기 때문이다. 즉, CH₄이 개질 첨가제로 공급될 경우 CO₂분해 최적 CH₄/CO₂ 비가 존재하며, 그때 CO₂분해는 CO₂만 공급될 때보다 잘 되는 것을 알 수 있다.
- [0133] CH₄ 전환율은 CH₄/CO₂ 비가 0.05일 때 가장 높은 값 73.7%을 보인 후 점차 선형적으로 감소되어 CH₄/CO₂ 비가 1.8에서 20.1%을 나타내었다. 즉, CH₄ 전환율의 경우 CH₄의 양이 증가됨에 따라 이산화탄소 메탄개질 반응(식 11)에 기여 정도가 작아지기 때문이다.
- [0134] 에너지 분해 효율(EDE)은 CO₂ 전환율과 유사한 패턴을 나타내며, CH₄/CO₂ 비가 0.65에서 최대 값인 0.0113 L/min · W 를 나타냈다. 이는 동일 공급에너지에 대한 CO₂ 저감량이 최대인 상태가 최대 전환율을 보이는 CH₄/CO₂ 비가 동일하기 때문이다.
- [0135] CO 선택도는 CH₄/CO₂ 비가 증가함에 따라 급격히 감소되는데, 이는 CH₄/CO₂ 비가 증가할수록 주입 가스 중 CO₂량이 감소되어 전자에 의한 CO₂분해반응(식 5 참조)이 감소하기 때문이다. H₂ 선택도는 CH₄/CO₂ 비가 증가함에 따라 증가하다가 1에서 66.2%로 최대값을 나타냈으며, 그 후 감소되었다. 이는 메탄의 양이 증가함에 따라 메탄개질 분해반응(식 11), 메탄 크래킹 반응(식 13) 등에 의해 수소의 양이 증가되기 때문이다.
- [0136] 그러나 CH₄/CO₂ 비가 1이상에서는 미반응 CH₄의 양이 증가하면서 메탄 크래킹 반응 등이 감소되어 상대적으로 생성 수소의 양도 감소되기 때문이다. H₂/CO비 비는 CH₄/CO₂ 비가 증가함에 따라 증가되는데, 이는 H₂ 생성에 기여하는 CH₄ 공급량이 CO₂에 비해 상대적으로 증가하면서 H₂로 전환되는 양이 많아지기 때문이다.

- [0137] CO_2 와 CH_4 은 공급가스로서 CH_4/CO_2 비가 증가됨에 따라 CO_2 는 분해되어 잔류량이 감소되고 CH_4 의 경우는 그 양이 점차 증가되어 충분 후 모두 전환되지 못하고 점차 증가 되었다. 주요 생성가스는 H_2 와 CO 로 각각 분해 최적조건에서 최대값을 갖는다. CO 의 경우는 O_2 의 농도에서 알 수 있듯이 일부는 O_2 와 산화반응에 의해 CO_2 로 재 합성 되는 것을 알 수 있다.
- [0138] 메탄가스 중 함유되어 있는 탄화수소(C_2H_6 , C_3H_8)는 CH_4/CO_2 비가 증가함에 따라 증가된다. 이는 전환된 잔류 탄화수소의 양이 증가되기 때문이다. 또한 다음 반응 식(20과 21)과 같은 반응에 의해서도 C_2H_4 가 생성되어 그 양이 증가되었다.
- [0139]
$$2\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O} \quad (20)$$
- [0140]
$$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} \quad (21)$$
- [0141] 카본-블랙은 메탄/이산화탄소 비가 증가할수록 증가하였는데, 이는 주입되는 CH_4 의 양이 증가하면서 크래킹 반응(식 13)에 의해 카본-블랙은 증가하기 때문이다.
- [0142] 다음으로 이산화탄소 수증기 개질 저감 특성을 도시된 도 7을 참조하여 설명하면 다음과 같다. 여기서 전체 주입 유량은 14 L/min, 플라즈마 주입전력이 0.6 kW로 고정된 상태에서 이산화탄소 분해를 위한 수증기의 영향을 파악하기 위해 $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ 비의 변화에 따른 결과를 나타낸 것이다.
- [0143] 도시된 7(a)은 CO_2 전환율과 에너지 분해 효율을 나타낸 것으로서, CO_2 전환율은 $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ 비가 0.037일 때 가장 높은 값 7.8%를 보인 후 점차 감소되어 $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ 비가 0.21일 때 1.9%를 나타냈다. 수증기는 플라즈마 상태를 불안정하게 만들며, 수증기 주입량이 증가할수록 불안정성은 증가하였다. 그리고 여기 된 수증기는 이산화탄소보다 오랜 시간 그 에너지를 유지가 어렵고, 수증기가 이산화탄소와 함께 진동 여기된 상태에서는 공급된 에너지가 빠르게 소멸된다. 게다가 수증기는 이산화탄소 전이반응(식18)과 같이 역반응을 일으킨다.
- [0144] 결과적으로 수증기는 CO_2 분해에 큰 영향을 주지 못하며, 오히려 순수 CO_2 만 공급되었을 때 보다 전환율이 전체적으로 작은 것에서 알 수 있듯이 CO_2 분해에 지장을 주고 있음을 알 수 있다.
- [0145] 에너지 분해효율은 $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ 비가 증가함에 따라 실험범위 내에서 0.0018 L/min·W 에서 0.0004 L/min·W 로 감소하였다. 이는 수증기 주입량 증가함에 따라 CO_2 전환율이 감소하기 때문이다.
- [0146] 그리고 도시된 도 7(b)은 CO_2 선택도와 가스의 농도를 나타낸 것으로서, CO 선택도는 $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ 비가 증가됨에 따라 감소되는데, 이는 일산화탄소 전이반응(식18)에 의해 CO 의 농도 감소되기 때문이다. 그리고 $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ 비가 증가될수록 생성가스의 양이 감소되는데 이는 이미 언급된 바와 같이 수증기가 플라즈마 가스분해에 지장을 주기 때문이다. 수증기 주입시 카본-블랙이 생성되지 않는데, 이는 일부 생성된 카본(C)가 카본산화반응(식19)에 의해 가스로 산화되기 때문이다.
- [0147] 다음으로 이산화탄소 메탄과수증기 첨가 개질 저감특성을 도시된 도 8을 참조하여 설명하면 다음과 같다.
- [0148] 즉 이산화탄소 분해를 위해 개질 첨가제로 메탄과 수증기를 동시에 주입한 경우로 이산화탄소 가스 공급량을 7 L/min으로 고정한 상태에서 메탄과 수증기 가스량의 비를 변화시켰고, 가스의 총 유량은 14 L/min 그리고 공급 전력은 0.6 kW로고정하였다.
- [0149] 그리고 도시된 도 8(a)은 CO_2 와 CH_4 전환율과 에너지 분해효율을 나타낸 것으로서, CO_2 전환율은 $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ 비가 증가함에 따라 실험범위 내에서 점차적으로 22.6%에서 43.0%로 증가하였다. 이는 메탄 주입량이 증가하면서 메탄 부분 산화반응(식 14)에 의해 O_2 가 소모되어 식(10)에 의한 CO_2 로의 산화 환원이 억제되기 때문이다. 즉, H_2O 보다 CH_4 이 CO_2 분해 시 역반응을 억제하는 효과가 더 큰 것을 알 수 있다. CH_4 전환율은 $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ 비가 증가됨에 따라 소량 감소하였다. CH_4 전환은 이산화탄소 메탄개질 반응(식 11)과 수증기 개질 반응(식 17)이 동시에 진행되

는데, 상대적으로 이산화탄소 메탄 개질 반응이 수증기 개질 반응에 비해 에너지 엔탈피가 높아 CH_4 량이 증가됨에 따라 상대적으로 메탄 전환율이 감소된다.

[0150] 에너지 분해 효율은 $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ 비율이 증가함에 따라 증가되며, 이산화탄소 전환율과 같은 경향을 나타냈다. 이는 이미 언급된 바와 같이 메탄 주입량 증가로 CO_2 로의 환원이 억제되어 이산화탄소 분해율이 증가 되었기 때문이다.

[0151] 도시된 도 8(b)은 CO 와 H_2 선택도와 H_2/CO 비를 나타낸 것으로서, CO 선택도는 $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ 비가 증가할수록 급격히 감소하였고, H_2 선택도는 점차적으로 증가하였다. 이는 CH_4 의 양이 증가됨에 따라 메탄의 크래킹 반응(식 13)에 의해 CO 보다 C 와 H_2 로 전환되기 때문에 CO 가 감소되고 H_2 가 증가되었기 때문이다. 따라서, H_2/CO 비도 $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ 비가 증가할수록 증가하였다.

[0152] 도시된 도 8(c)은 주요 생성가스의 농도를 나타낸 것으로서, CO_2 와 CH_4 은 공급가스로서 $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ 비가 증가됨에 따라 CO_2 는 분해되어 메탄 개질 분해반응(식11)에 의해 점차 감소되었고, CH_4 의 경우 그 양이 증가되어 충분 후 모두 전환되지 못하고 점차 증가 되었다. 주요 생성가스는 CO 와 H_2 로 $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ 비가 증가됨에 따라 CO 는 점차 감소되었고 H_2 는 증가되었다. CO 는 수증기 주입이 감소함에 따라 수증기 개질 반응(식 17)이 감소되어 CO 생성량이 감소되는 것을 알 수 있다. 그리고 H_2 는 CH_4 의 주입량이 증가할수록 메탄의 크래킹 반응에 의해 H_2 생성량이 증가하였다. O_2 는 탄소(C) 등의 산화에 의해 거의 모두 산화되었다.

[0153] 도시된 도 8(d)은 탄화수소가스 및 카본-블랙 농도를 나타낸 것으로서, 메탄가스 중에 함유되어 있는 탄화수소(C_2H_6 , C_3H_8)는 $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ 비율 증가됨에 따라 그 양이 증가되어 CH_4 전환율이 감소되어 그 잔류량이 증가되었다. 에틸렌(C_2H_4)은 이미 식들(20)과 (21)설명에서와 같이 2차 생성물인데 메탄의 양이 증가됨에 따라 우선적으로 메탄 개질 분해반응(식11)에 의해 CH_4 와 CO_2 가 소모되어 2차 생성반응이 점차 감소되기 때문이다. 그리고 카본 블랙은 $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ 비가 증가할수록 증가하였는데, 이는 주입되는 CH_4 의 양이 증가하면서 크래킹 반응(식 13)에 의해 카본-블랙이 증가되기 때문이다.

[0154] 다음으로 기준조건 이산화탄소 저감 특성을 비교해보면 다음과 같다.

[0155] 순수 이산화탄소는 매우 안정한 물질로서 플라즈마에 의해 분해(식들 5와 6)되나 분해된 반응물이 재결합 반응(식들 7~10)에 의해 전환율이 감소된다. 따라서 본 발명에서는 플라즈마 방전을 이용하여 이산화탄소 분해 시 메탄 또는 수증기 개질 분해 첨가제를 추가하여 이산화탄소의 전환율을 증대시키고자 각 경우 별 실시 예(Case1-Case4)를 진행하였다.

[0156] 상기 각 경우 별 실시 예 중 이산화탄소 전환율이 높고 카본-블랙이 생성된 경우인 Case 2와 Case 4의 기준조건에 대해 그 결과를 비교하였다. 여기서 기준조건은 각 경우에 대한 이산화탄소 분해 가 최대인 조건인 경우로 표 1에서 Ref. 1과 Ref. 2이다

[0157] 도시된 도 9는 두 기준조건에 대해 카본-블랙을 제외한 실시 예의 결과를 나타낸 것으로서, 이산화탄소 전환율(CO_2 CR)와 메탄 전환율(CH_4 CR)은 Ref. 2인 경우가 높지만, 에너지 분해 효율은 Ref. 1인 경우 더 높았다. Ref. 2가 이산화탄소 전환율이 우수한 것은 수증기에 의한 카본 산화반응(식 19)에 의해 이미 생성된 카본을 산소에 의해 CO_2 로 재 전환되는 반응(식들 7-10)을 억제하기 때문이다. 또한, 메탄전환율이 큰 것은 메탄 수증기 개질반응(식17)에 의해 메탄이 전환되기 때문이다. 그리고 Ref. 1이 에너지 분해효율이 큰 것은 상대적으로 Ref. 2의 경우 첨가된 수증기가 플라즈마 상태를 불안정하게 만들어 플라즈마 방전 에너지 유지를 어렵게 하기 때문이다. 결과적으로 Ref. 2의 경우 이산화탄소 분해 시 에너지 소모가 크기 때문이다. Ref. 2의 경우 메탄 수증기 개질반응(식 17)에 의해 H_2 와 CO 값이 크고, 이미 언급된 바와 같이 카본 산화반응에 의해 카본-블랙이 양이 작다.

[0158] Ref. 1과 Ref. 2의 두 경우에 대한 상기 결과 외에 이산화탄소 분해 시 생성된 카본-블랙을 두 가지 상용 카본-블랙과 물리적 특성을 비교한 결과, 비교대상인 상용 카본-블랙은 잉크, 타이어 소재로 사용되는 카본-블랙(HS45, Orion engineered carbon, Rep. Korea)과 전자부품의 전도성 소재로 사용되는 카본-블랙(HIBLACK 420B,

Orion engineered carbon, Rep. Korea)으로 고 방향족 중질유로부터 열분해 공정을 통해 생산된 2가지 카본-블랙을 사용하였다.

- [0159] 카본-블랙의 물리적인 특성을 파악하기 위해 라만 스펙트럼 분석, 비표면적(B.E.T), 주사현미경(SEM) 분석을 수행하였으며, 그 결과는 다음과 같다.
- [0160] 이를 도시된 도 10을 참조하여 설명하면, 흑연은 SP^2 혼성결합으로 된 하나의 층을 가지고 있으며, 층 방향으로는 π 결합으로 인해 전기 전도성을 띠므로, 도전성물질로 활용이 가능하다. 라만 분석 시 흑연과 같은 결정성인 sp^2 혼성 탄소구조는 G-band ($1,585\text{ cm}^{-1}$)라 불리는 부근에서 특성 피크가 나타난다.
- [0161] 따라서 G-band 영역에 피크가 존재한다면 결정성이 있는 물질이라고 볼 수 있으며 반면에 약 $1,350\text{ cm}^{-1}$ 부근에서 나타나는 D-band의 특성 피크로부터 구조의 결함 정도를 판단할 수 있다.
- [0162] 글라이딩 아크 플라즈마트론에 의해 생성된 카본-블랙의 경우 두 경우 모두 $1,330\text{ cm}^{-1}$ 부근과 $1,570\text{ cm}^{-1}$ 부근에서 각각 피크가 관찰되었다. 일반적으로, $1,330\text{ cm}^{-1}$ 의 피크는 카본의 미세입자와 불규칙적인 배열을 갖는 나노튜브들에 의해 나타나며, $1,570\text{ cm}^{-1}$ 의 피크는 순수 카본 물질에 의해 나타난다.
- [0163] 기준 조건에서 샘플링 된 카본 블랙 두 경우 모두 D-band의 피크를 가지므로 탄소의 격자결함을 포함하는 탄소 계층의 무질서 구조를 가지는 것을 알 수 있다.
- [0164] 그러나 기준조건 카본-블랙이 상용 카본인 HS45에 비해 높은 G-band의 피크가 존재하는데 이는 흑연과 같은 SP^2 혼성 결합을 가지고 있는 것을 확인할 수 있다. 따라서 상용 카본 HIBLACK 420B에 비해서는 못하지만 기준조건에서 생성된 두 경우 모든 카본-블랙이 G-band 영역이 강하게 나타나므로 도전성 물질로 활용이 가능할 것으로 판단된다.
- [0165] 카본-블랙의 기공도 특성을 파악하기 위해 비표면적을 BET 분석에 의해 구했고, 기준조건 카본-블랙과 상용 카본의 그 결과를 비교하기 위해 표 2에 나타내었다. 여기서 각 기준 조건에서 생성된 카본-블랙의 비 표면적은 HIBLACK 420B보다 작지만 HS-45보다 크다.
- [0166] 상용 카본 두의 경우는 기상탄화수소를 열분해에 의해서 생성된 열 탄소블랙(Thermal black)으로 HIBLACK 420B와 같이 열분해 온도가 높을수록 비표면적이 큰 것으로 알려져 있다.
- [0167] 본 발명에서의 플라즈마 방전에 의해 생성되는 플라즈마 블랙은 이산화 탄소 크래킹(식 6)과 메탄 크래킹(식 13) 반응에 의해 카본-블랙이 생성된다. 따라서 상대적으로 플라즈마가 안정되고 에너지 강도가 큰 Ref. 1이 보다 많은 카본-블랙이 형성되었다.
- [0168] 그러나 카본-블랙의 비표면적은 Ref. 1 보다 Ref. 2 조건에서 비표면적은 약 18% 증가 되었고, 이는 응결된 탄소덩어리 내 일부 탄소가 카본 산화반응(식 19)에 의해 표면 산화되어 세공을 형성하였기 때문이다.
- [0169] 높은 비표면적을 갖는 카본-블랙은 고 에너지 밀도를 갖는 2차 전지 및 초고용량 콘덴서에서 충전화합물 형성, 도핑 또는 고비표면적 형성 기능 등 고 활성 탄소재료가 가진 기능을 전극 물질로서의 활용이 시도되고 있다.

표 2

조건	Ref. 1	Ref. 2	HS-45	HIBLACK 420B
비표면적 (m^2/g)	123.15	145.23	80.0	185.4

- [0170]
- [0171] 다음으로 도시된 도 11은 주사현미경(SEM)을 통해 생성된 카본-블랙의 표면을 $100,000$ 배로 확대하여 나타낸 사진으로, 카본-블랙은 반데르발스(Van Der Waals) 인력으로 결합한 응집체, 즉 “Structure”라 부르는 집합 상태로 존재하는 경우가 많고, 입경이 작을수록 응집하기가 쉬운 것으로 알려져 있다.
- [0172] 상용 카본은 구형의 형태를 갖추고 있었으나 각 기준조건에서 생성된 카본-블랙은 입경이 미세하여 흑연 적층판들이 서로 이어 붙은 형태로 성장하여 도시된 도 11(a) 그리고 (b)와 같이 종이가 구겨진 듯한 형상의 박편 카

본-블랙 입자를 형성하였다.

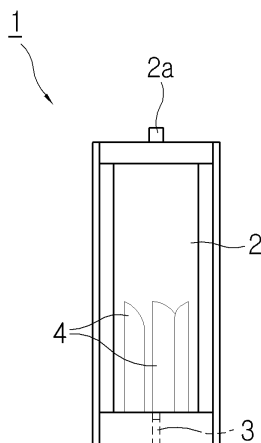
- [0173] 또한 기준조건 두 경우 모두 박편 카본-블랙 입자를 형성하여 HIBLACK 420B 보다 입자 크기가 다소 크고 불규칙 배열이지만, HS-45보다는 입자 크기가 작은 것을 알 수 있다. 이와 같은 형상 차이는 표 2의 BET 비표면적 값 차이로 이어져, HIBLACK 420B에 미치지 못하지만 두 기준조건의 카본-블랙이 HS-45 보다 더 높게 나타났다.
- [0174] 이와 같이 본원발명의 플라즈마트론 장치를 이용한 이산화탄소 분해장치는 이산화탄소 1차 분해물질인 일산화탄소와 탄소의 재합성을 방지하기 위해 재질 첨가제인 메탄과 수증기를 동시에 주입하는 것이 효과적이라는 것을 알 수 있었다.
- [0175] 그리고 플라즈마 카본이 Raman spectroscopy통해 결정성이 양호한 카본-블랙이 형성되어 도전성이 양호하다는 것을 확인하였으며, BET와 SEM 분석을 통해 카본 블랙의 비표면적과 기공도가 우수하다는 것을 알 수 있었다.
- [0176] 카본블랙이 전도성과 기공도가 우수한데 적용 가능한 반도체 및 차세대 전지 분야에 활용할 수 있을 것으로 판단된다.
- [0177] 이상에서 첨부된 도면을 참조하여 본 발명인 글라이딩 아크 플라즈마트론 및 이를 이용한 이산화탄소 저장 시스템을 설명함에 있어 특정형상 및 방향을 위주로 설명하였으나, 본 발명은 당업자에 의하여 다양한 변형 및 변경이 가능하고, 이러한 변형 및 변경은 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

부호의 설명

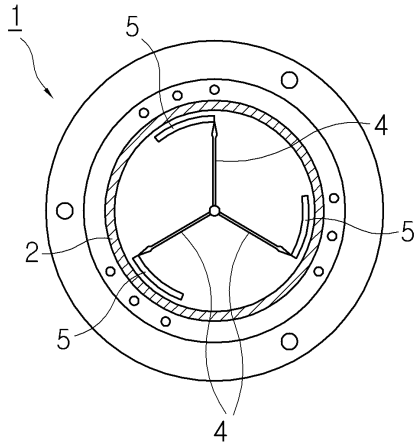
- [0178] 1 : 글라이딩 아크 플라즈마트론
 10 : 글라이딩 아크 플라즈마트론을 이용한 이산화탄소 저장 시스템,
 20 : 공급수단,
 40 : 제어수단,
 50 : 전력공급수단,
 60 : 측정수단.

도면

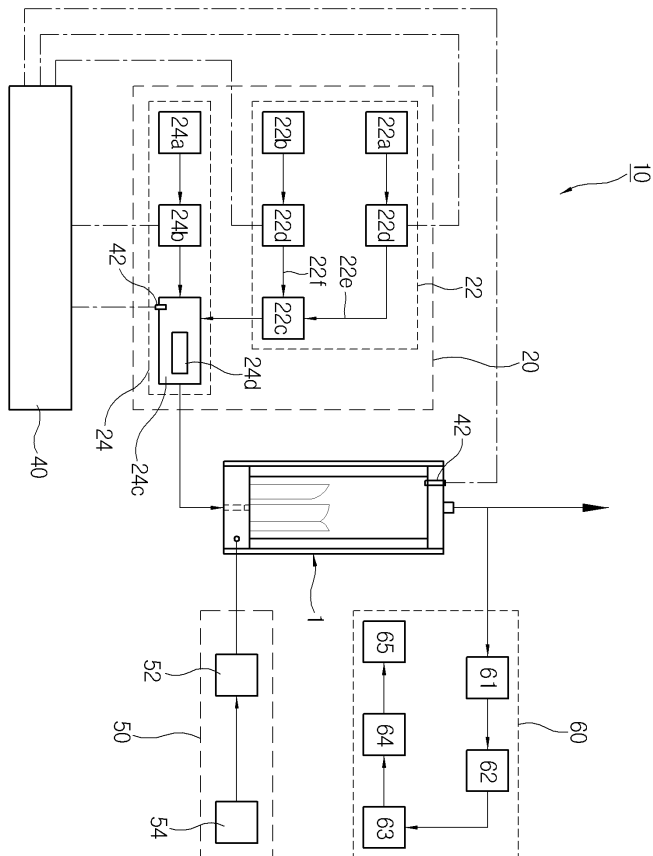
도면1



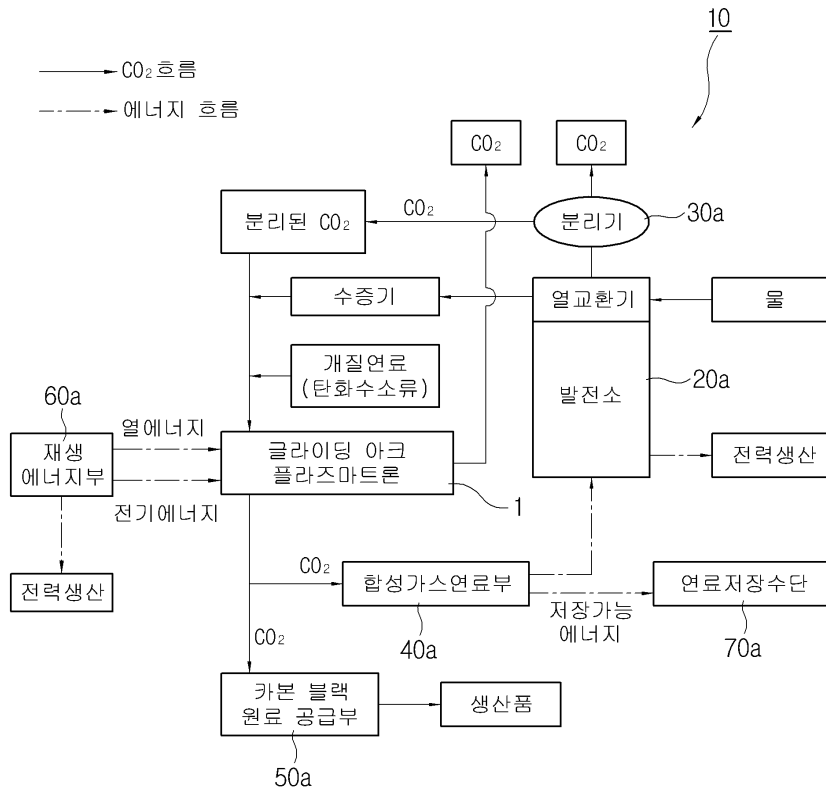
도면2



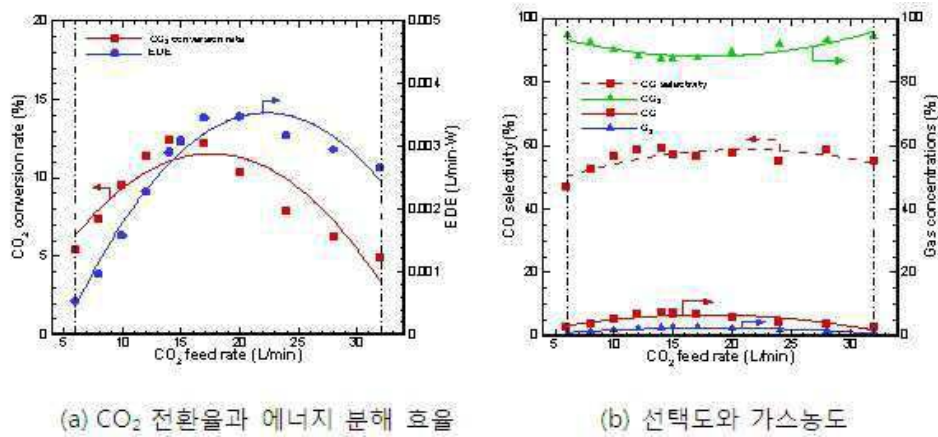
도면3



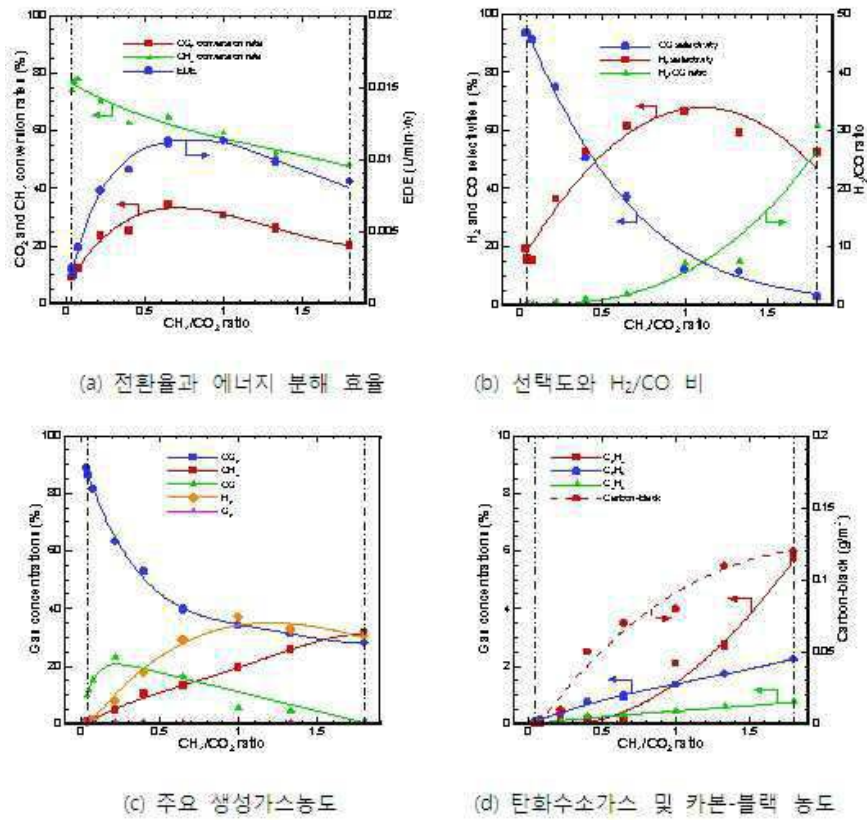
도면4



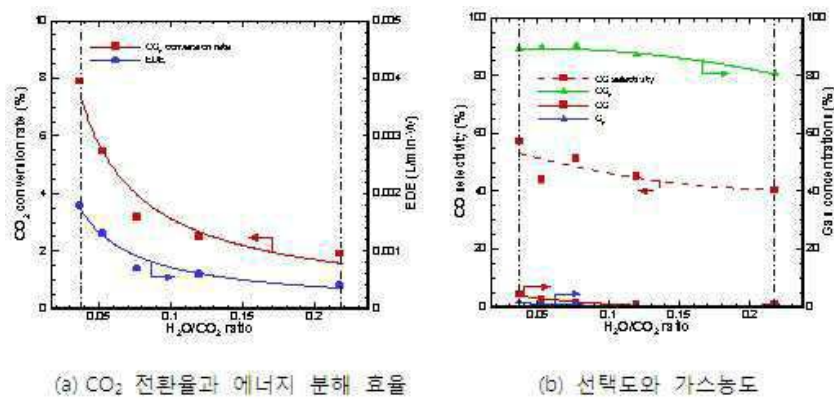
도면5



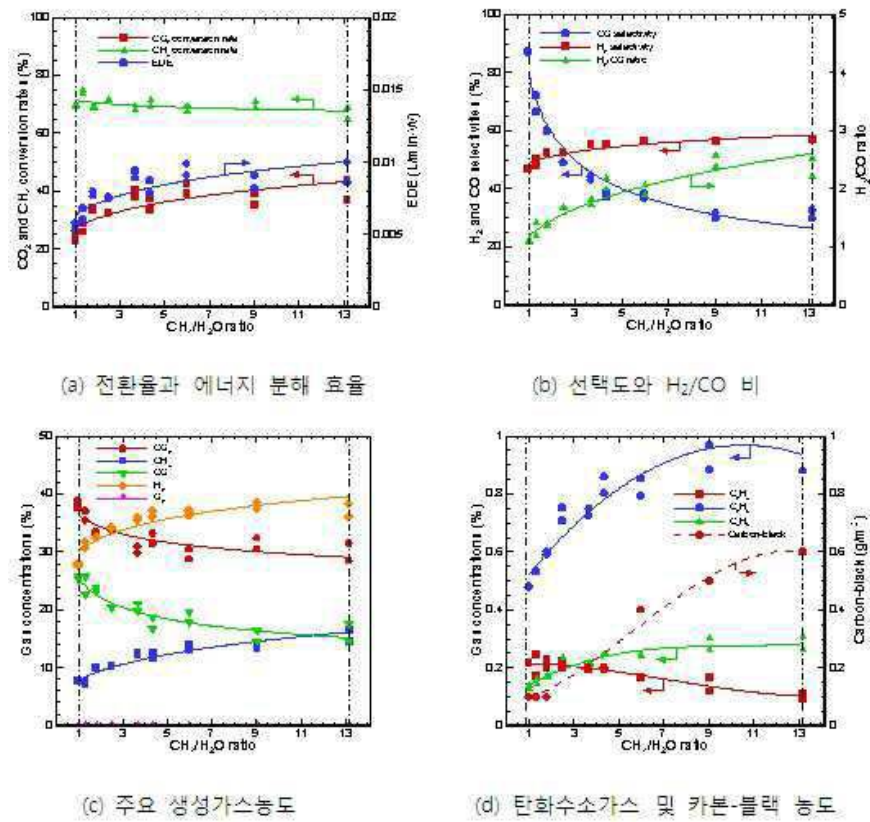
도면6



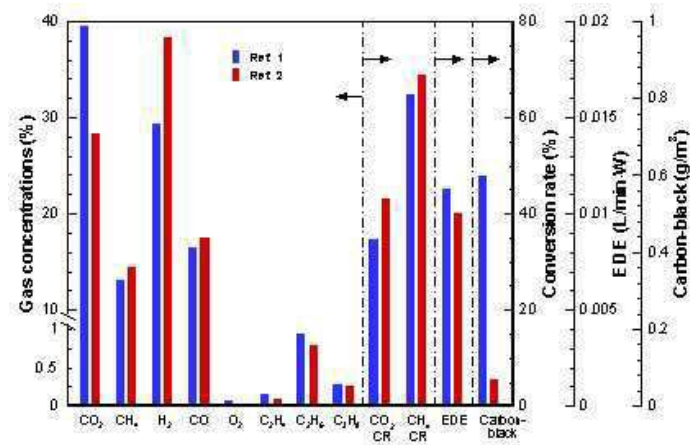
도면7



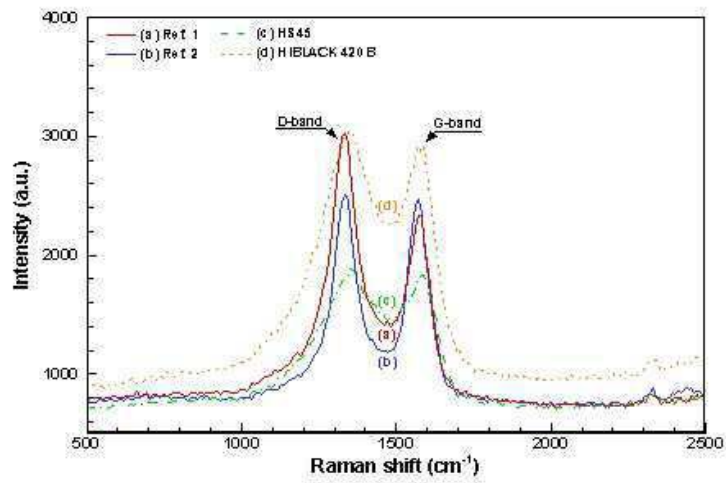
도면8



도면9



도면10



도면11

