

## 메탄으로부터 촉매와 유전체 장벽 방전 반응기를 활용한 C<sub>2</sub> 화합물의 합성

오지환 · 전종현 · 정재권 · 하경수<sup>†</sup>

서강대학교 화공생명공학과  
04107 서울특별시 마포구 백범로 35  
(2017년 6월 11일 접수, 2017년 8월 1일 수정본 접수, 2017년 8월 4일 채택)

## Synthesis of C<sub>2</sub> Chemicals from Methane in a Dielectric Barrier Discharge (DBD) Plasma Bed

Ji-Hwan Oh, Jong Hyun Jeon, Jaekwon Jeoung and Kyoung-Su Ha<sup>†</sup>

Chemical Biomolecular Engineering, Sogang University, 35, Baekbeom-ro, Mapo-gu, Seoul, 04107, Korea  
(Received 11 June 2017; Received in revised form 1 August 2017; accepted 4 August 2017)

### 요 약

유전체 장벽 방전 반응기에서 규칙적인 메조기공 갖는 촉매를 사용하여 플라즈마 에너지를 이용한 메탄의 직접전환 반응 연구를 수행하였다. 촉매는 MgO/OMA (ordered mesoporous alumina), MgO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 MgO/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 사용하여 반응하였다. Pulse 고전압을 이용한 플라즈마 반응기에서 촉매 MgO/OMA를 사용하였을 때 C<sub>2</sub> 화합물의 선택도는 67%로 최고의 성능을 나타내었다. 금속산화물 종류, 규칙적인 메조기공 구조, 알루미늄의 상변화 그리고 전원공급방식에 따른 효과를 고려하여 반응기 성능 및 생성물 분포를 비교하였다. BET (Brunauer, Emmett, Teller), X 선 회절, 주사전자현미경, 열 무게 분석으로 촉매의 반응 전후의 특성을 분석하였다.

**Abstract** – The direct synthesis of C<sub>2</sub> chemical directly from methane was studied by employing catalysts with ordered mesopores in a dielectric barrier discharge plasma reactor. The reaction was carried out using MgO/OMA (ordered mesoporous alumina), MgO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MgO/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as catalysts. When MgO/OMA was applied, it showed excellent performance in the plasma reactor using pulse-type power supply and the selectivity of C<sub>2</sub> chemicals was measured as 67%. The effects of metal oxide type, textural property of support, alumina phase and power supply type on catalytic performance were investigated especially in terms of C<sub>2</sub> chemical formation. BET (Brunauer, Emmett, Teller), X-ray diffraction, transmission electron microscope and thermogravimetric analysis were used to investigate the characterization of the catalyst before and after the reaction.

Key words: Plasma, DBD, Methane, Acetylene, Ethylene, Catalyst

### 1. 서 론

인구 증가와 경제 발전으로 에너지 수요가 증가함에 따라, 친환경적인 에너지원의 필요성이 대두되고 있다. 화석연료보다 환경에 최소한의 영향을 줄 에너지원으로 셰일가스, 치밀가스, 석탄층 메탄가스와 같은 비전통 천연가스가 개발되며 각광받고 있다. 천연가스의 주성분인 메탄가스로부터 다양한 고부가가치 액체 연료로 전환시키는 Gas-to-Liquids (GTL) 기술이 주목받고 있다[1,2]. 또한, 셰일 형성에 따라 온실가스인 메탄 배출량이 증가하게 되어[3] 메탄가스를 활용할 기술의 중요도가 커지게 되었다. 메탄가스를 액체 탄화수소로 전환시키면, 기존 석유 관련 기반시설, 운반 시설을 그

대로 사용하여 운반이 쉽고 수송비용을 절감할 수 있다[4].

메탄가스를 이용하여 반응성이 큰 아세틸렌, 에틸렌을 생성할 수 있다. 에틸렌은 폴리에틸렌, 에틸렌글리콜 등 다양한 석유화학제품의 기초원료로 이용되며 산업적으로 이미 많은 역할을 하고 있다[5]. 아세틸렌은 삼중 고리화 반응을 통하여 벤젠, 톨루엔, 자일렌과 같은 고부가가치 액체 탄화수소를 만들 수 있다[6]. 따라서 메탄가스를 불포화 C<sub>2</sub> 화합물인 아세틸렌, 에틸렌으로 전환하는 기술은 셰일가스를 통한 친환경 에너지원 개발을 촉진시킬 수 있는 잠재력을 가지고 있다.

메탄가스를 이용한 반응에는 메탄의 산화 결합 반응(oxidative coupling of methane)과 비산화 결합 반응(non-oxidative coupling of methane)이 있다. 산화 결합 반응은 메탄을 보다 쉽게 활성화시키지만, C<sub>2</sub> 생성물의 수득률이 25%를 넘지 못했다[7,8]. 비산화 결합 반응은 700 °C 이상의 온도에서 메탄 전환율이 10%를 넘지 못했다[9,10].

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: philoseus@sogang.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

메탄의 비산화 결합 반응에서 플라즈마와 촉매를 혼성시켜 메탄 전환율 10%를 극복하려 하였다. 플라즈마 중 저온 플라즈마 발생을 통해 에너지를 가하면 상온에서도 메탄을 활성화시킬 수 있어, 열화학 반응의 한계를 넘어설 수 있다. 그리고 촉매를 함께 사용하여 생성물의 분포를 변화시킬 수 있다[11,12]. 촉매에 사용한 금속산화물은 촉매 표면의 메탄 coupling 반응을 돕는 활성 산소 종을 전달하는데 영향을 준다고 알려져 있어[13] 값이 싸고 쉽게 구할 수 있는 Mg, Ni, Fe 전구체를 사용하였다.

본 연구에서는, 메탄을  $C_2$  화합물로 전환하기 위해 규칙적인 메조기공 갖는 물질을 지지체로 한 MgO 기반의 촉매를 사용하였다. EISA (evaporation induced self-assembly)법을 통해 알루미늄 물질을 규칙적인 메조기공 갖는 지지체로 제조하였다[14,15]. 각 지지체에 초기습식함침(incipient wetness impregnation)법을 이용하여 MgO 금속산화물 촉매를 합성하였다. 저온 플라즈마 종류 중 균일한 에너지를 가할 수 있고, 화학반응에 필요한 강한 에너지를 가할 수 있는 유전체 장벽 방전(DBD) 플라즈마를 촉매와 함께 혼성하여 반응에 이용하였다. 금속산화물 종류, 규칙적인 메조기공 구조, 알루미늄 상변화 그리고 전원공급방식에 따라 생성물 중  $C_2$  화합물의 분포 및 메탄 전환율이 어떤 영향을 받는지 비교하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 촉매 제조

본 연구에서는 OMA (ordered mesoporous alumina),  $\gamma-Al_2O_3$ ,  $\alpha-Al_2O_3$ 를 지지체로 사용하여 3 wt% MgO 촉매를 제조하였다. OMA는 Pluronic® P123 (PEO-PPO-PEO triblock copolymer,  $M_w=5800$ , Sigma Aldrich) 2 g을 에탄올 10 g에 녹인 후 25 °C에서 12 시간 동안 휘저어 주어 용액 A를 만들어 준다. 또 다른 용액 B에는 에탄올 13.4 g을 25 °C에서 휘저어 주며, aluminum-isopropoxide 4.13 g을 서서히 첨가하여 분산시키고, 65% 질산을 4.68 g 첨가한 후 1 시간 동안 휘저어 만든다. 두 용액 A, B를 섞고 5 시간 동안 휘저어 준다. 60 °C로 승온하여 공기 분위기에서 EISA (evaporation induced self-assembly)법을 2 일 간 진행하면, 균일한 줄이 건조된 형태로

얻어진다. 이를 공기 분위기에서 2 °C/min의 승온 속도로 400 °C까지 승온 한 후, 1 °C/min의 승온 속도로 600 °C에서 5 시간 동안 소성하였다.  $\gamma-Al_2O_3$  (SASOL),  $\alpha-Al_2O_3$  (SASOL)는 상업용 지지체로 이용하였다.

금속산화물 담지를 위해 마그네슘 전구체로  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (Sigma Aldrich)를 이용하였으며 3 wt% MgO를 습식 함침법(incipient wetness impregnation method)을 이용하여 담지 후 공기 분위기에서 2 °C/min의 승온 속도로 400 °C까지 승온한 후, 1 °C/min의 승온 속도로 600 °C에서 5 시간 동안 소성하였다.

### 2-2. 촉매 특성 분석법

촉매의 비표면적 및 총 기공부피를 측정하기 위해 액체질소 온도 (-196 °C) 하에서 Micromeritics의 ASAP 2020 장비를 사용하여 질소 흡착을 진행하였다. 촉매의 비표면적은 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 식을 이용하여 계산하였다. 기공 크기 분포는 BJH (Barrett-Joyner-Hallenda) 식을 이용하여 탈착 곡선으로부터 구하였다. 제조된 지지체의 결정성 및 반응 전후의 결정성 변화를 확인하기 위해 Rigaku의 D/MAX-2500/pc diffractometer, MiniFlex 기기( $\lambda=1.5418$  Å)를 이용하여 X 선 회절 분석을 하였다. D/MAX-2500/pc diffractometer는 0.02 degree  $s^{-1}$ 의 주사 속도로  $2\theta=0.5\sim3^\circ$  범위에서 측정하였고, MiniFlex는 0.02 degree  $s^{-1}$ 의 주사 속도로  $2\theta=10\sim80^\circ$  범위에서 측정하였다. 촉매 구조 및 반응 후 상태를 확인하기 위해 JEOL의 투사 전자 현미경인 JEM-2100F 장비를 사용하여 200 kV에서 측정하였다. 시료는 Lacey C-A 300 mesh TEM micro-grid에 무수에 탄올로 분산 후 음과 처리하여 55 °C에서 건조하였다. 반응 후 촉매에 침적된 코크의 양을 비교하기 위하여 TA instrument의 Q-50 장비를 사용하여 40~800 °C 범위에서 승온 속도 50 °C/min으로 열 무게 분석을 진행하였다.

### 2-3. 실험 장치

Fig. 1은 알루미늄 관 내 충전된 촉매에 플라즈마를 생성시켜 메탄가스를 반응시키기 위한 실험 장치의 개략도이다. 고전압 전극으로 사용되는 스테인리스 스틸 막대의 지름은 3 mm이고, 알루미늄

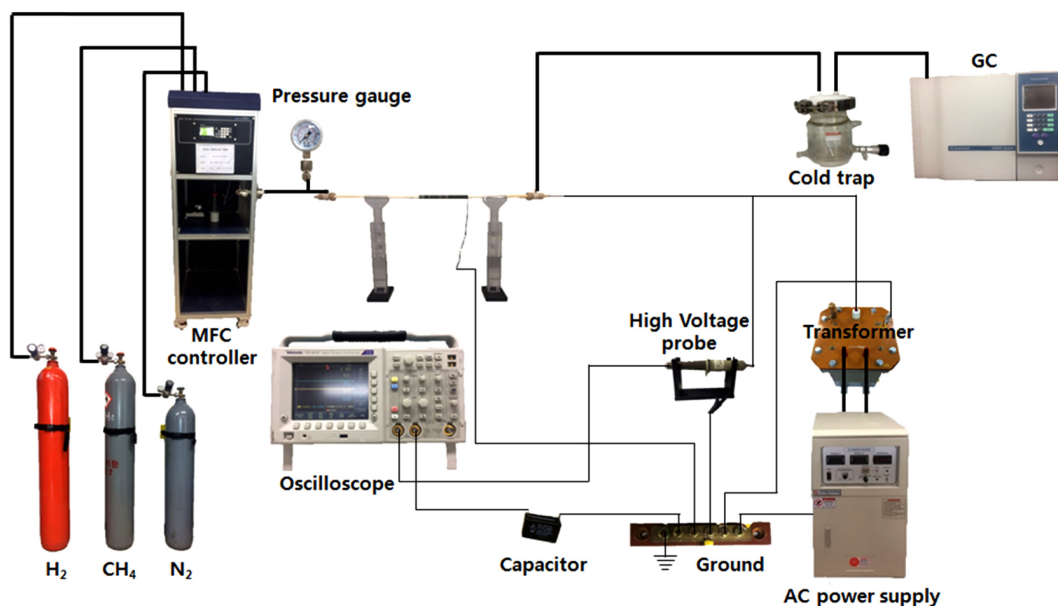


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

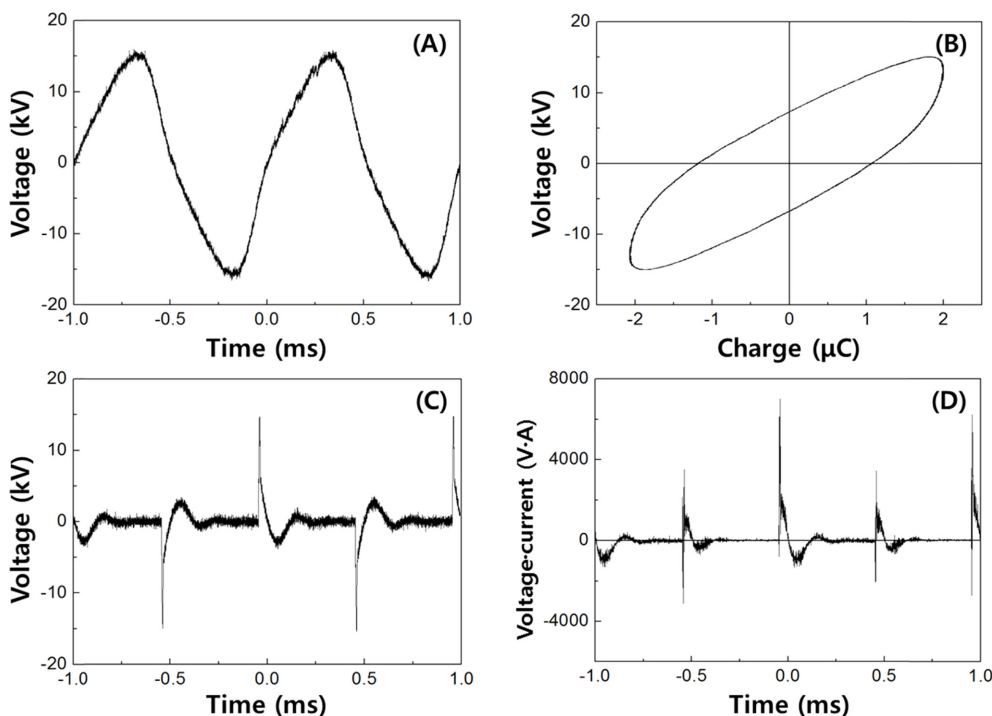


Fig. 2. Waveform of (A) the voltage and (B) the charge-voltage plot in AC power supply (peak voltage : 15 kV). Waveform of (C) the voltage and (D) the (voltage-current)-time plot in pulse power supply (peak voltage : 15 kV).

관의 외경과 내경은 각각 10 mm, 6 mm이다. 접지 전극은 지름 0.5 mm의 철사를 알루미늄관 바깥 부분으로 스프링 형태로 150 mm 길이만큼 감았다. 플라즈마 방전이 일어나는 반응기의 유효길이, 즉, 고전압 전극과 접지 전극 사이의 방전 간격은 1.5 mm이다. 플라즈마 방전이 일어나는 영역은 2.375 cm<sup>2</sup>의 부피로 촉매를 가득 충전하여 실험하였다. 반응기는 상온에서 반응하였다. AC 고전압 발생장치는 전압 조절장치(0~220 V, 60~1000 Hz)에 변압기(0~20 kV, 1000 Hz)를 연결하여 사용하였고, 전압 15 kV, 주파수 1 kHz를 유지하며 실험하였다. Pulse 고전압 발생장치로는 전원공급장치(0~20 kV, 1~10 kHz)를 사용하였고, 전압은 15 kV로 유지하고, 주파수는 1 kHz로 유지하며 실험하였다. AC DBD 플라즈마 반응에서의 전압-시간 그래프와 방전 전력 계산을 위한 전압-전하 선도를 나타내었고, Pulse DBD 플라즈마 반응에서의 전압-시간 그래프와 방전 전력 계산을 위한 전압, 전류의 곱-시간 그래프를 Fig. 2에 나타내었다. 반응기와 접지 사이에 1 μF 콘덴서가 직렬로 연결되어 반응기에 충전된 전하를 측정하였다. AC 고전압 전극에서는 1000:1 고전압 프로브(P6015A, Tektronix)와 콘덴서 양단에서 10:1 전압 프로브(P6100, Tektronix)를 사용하여 전압을 측정하고 Lissajous plot을 이용하여 식 (1)과 같이 방전 전력을 계산하였다[16-17].

$$\begin{aligned} \text{Power} &= \frac{1}{T} \int_0^T V(t)I(t)dt = \frac{1}{T} \int_0^T V_a(t)C_m \frac{dV_m(t)}{dt} dt \\ &= \frac{1}{T} \int_0^T V_a C_m dV_m = \frac{1}{T} \int_0^T V_a dQ_m \end{aligned} \quad (1)$$

식 (1)에서  $V_a$ 는 플라즈마 반응기에 인가되는 전압을 나타낸다.  $C_m$ 은 콘덴서의 정전 용량,  $V_m$ 은 콘덴서에서의 전압, 그리고  $Q_m$ 은 콘덴서의 전하량을 나타낸다.

Pulse 고전압에서는 고전압 프로브와 전류 프로브(TCP202,

Tektronix)를 사용하여 식 (2)를 통해 방전 전력을 계산하였다[18,19]. 디지털 오실로스코프(TDS 3012C, Tektronix)를 사용하여 전압, 전류 파형을 측정하였다.

$$\text{Power} = \int V(t)I(t)dt \times \text{frequency} \quad (2)$$

반응기에 공급되는 기체는 메탄(99.95%, 동아산업가스), 질소(99.99%, 동아산업가스)이고, 유량조절기를 이용하여 20 sccm으로 조절되었다. 압력계(1~7 bar)를 이용하여 반응기 압력을 측정하였고, 상압에서 반응하였다. 반응 후 생성물은 열전도도검출기와 불꽃이온화검출기가 장착되고 컬럼으로는 Porapak N과 Molecularsieve를 장착한 가스 크로마토그래피(YL6500, 영린기기)를 사용하였다. 생성물 확인을 위해 표준가스(CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>)를 사용하였다. 메탄직접전환 반응의 생성물 확인은 표준가스에 포함된 가스로 제한하였다.

메탄 전환율은 아래의 식 (3)으로 정의된다.

$$\text{CH}_4 \text{ 전환율}[\%] = \frac{\text{소모된 CH}_4 \text{의 몰수}}{\text{공급된 CH}_4 \text{의 몰수}} \times 100\% \quad (3)$$

생성된 C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> 및 C<sub>4</sub> 탄화수소 선택도는 아래의 식 (4)로 정의된다.

$$\text{C}_x\text{H}_y \text{ 선택도}[\%] = \frac{\text{생성된 C}_x\text{H}_y \text{의 몰수}}{\text{소모된 CH}_4 \text{의 몰수}} \times 100\% \quad (4)$$

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 반응 전 촉매의 물리적 특성 분석

제조된 OMA 지지체의 특성파악을 위해 XRD 및 TEM 분석을

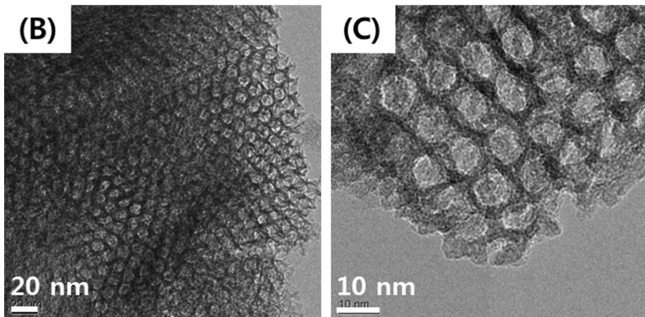
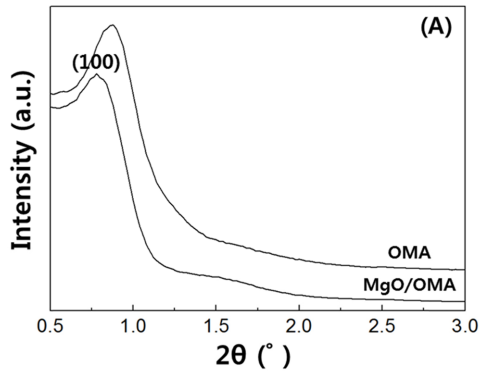


Fig. 3. (A) Small-angle XRD patterns of OMA (Ordered mesoporous alumina) and MgO/OMA. TEM images of OMA. The bars are (B) 20 nm and (C) 10 nm.

수행하였고 결과를 Fig. 3에 나타내었다. OMA 지지체 및 MgO/OMA 촉매의 XRD 패턴 분석에서 (100) 피크가 나타나는 것으로

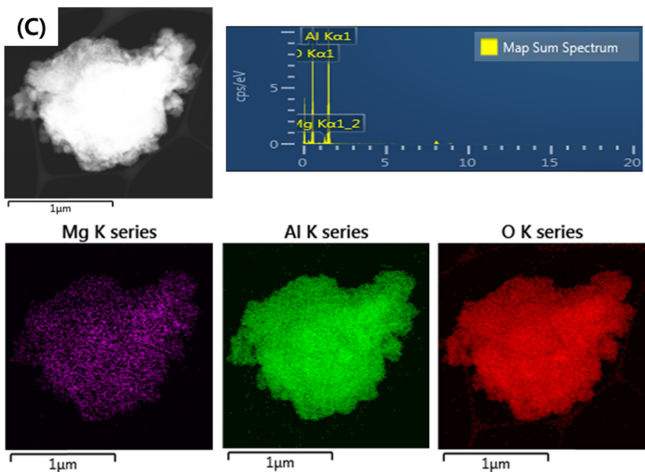
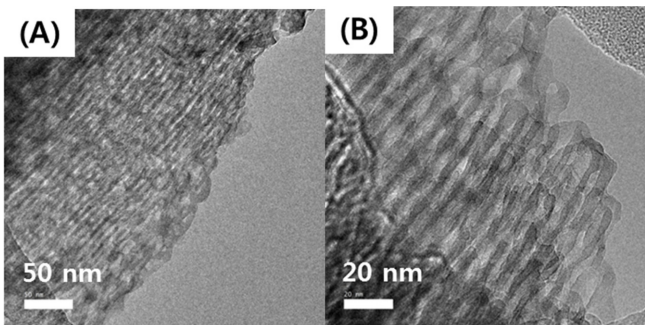


Fig. 4. TEM images of MgO/OMA. The bars are (A) 50 nm and (B) 20 nm. (C) EDS mapping image and EDS spectra of MgO/OMA.

규칙적인 격자구조가 생성된 것을 확인하였다. OMA 지지체의 투과전자현미경 사진에서 규칙적인 기공을 가진 2D hexagonal 구조가 형성된 것을 확인하였고, 기공의 크기는 7~8 nm이다. MgO/OMA 촉매 제조 후 TEM 분석과 MgO 금속 담지를 확인하기 위해 EDS 측정된 것을 Fig. 4에 나타내었다. MgO/OMA의 EDS mapping 분석 결과 MgO 금속이 OMA 기공에 분산되어 있음을 확인하였다.

제조된 지지체 및 촉매의 질소 흡착 등온선을 나타내어 촉매 모두가 메조기공을 갖는 질소 흡착 등온선의 형태를 나타내는 것을 확인하였고, 기공 크기 분포를 Fig. 5에 나타내었다. BET 방법을 이용하여 계산한 비표면적과 BJH 방법을 이용하여 계산한 전체 기공 부피와 평균 기공 크기는 Table 1에 나타내었다.

촉매에 사용한 지지체 중 OMA는  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 에 비해 275  $\text{m}^2/\text{g}$ 의 높은 비표면적을 갖고 전체 기공 부피도 가장 크게 나타났다. 촉매 제조 후 비표면적의 감소율은 OMA (26.91%)와  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (7.19%)로 나타났고, 전체 기공 부피도 OMA,  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 지지체에 비해 감소하였다. 비표면적과 전체 기공 부피의 감소는 촉매의 활성금속이 지지체에 함침되어 나타났다고 판단된다. 평균 기공 크기는 OMA가 7~8 nm로 균일한 기공 크기가 좁은 범위에서 형성됨을 확인하였고,  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 는 8~11 nm의 범위에서 기공 크기가 분포하였다.  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 는 비표면적 및 전체 기공 부피도 작게 나타났는데, 1200  $^\circ\text{C}$ 의 고온에서  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 가  $\alpha$  상으로 상변화하며 기공이 많이 수축되어 줄었기 때문이다[20].

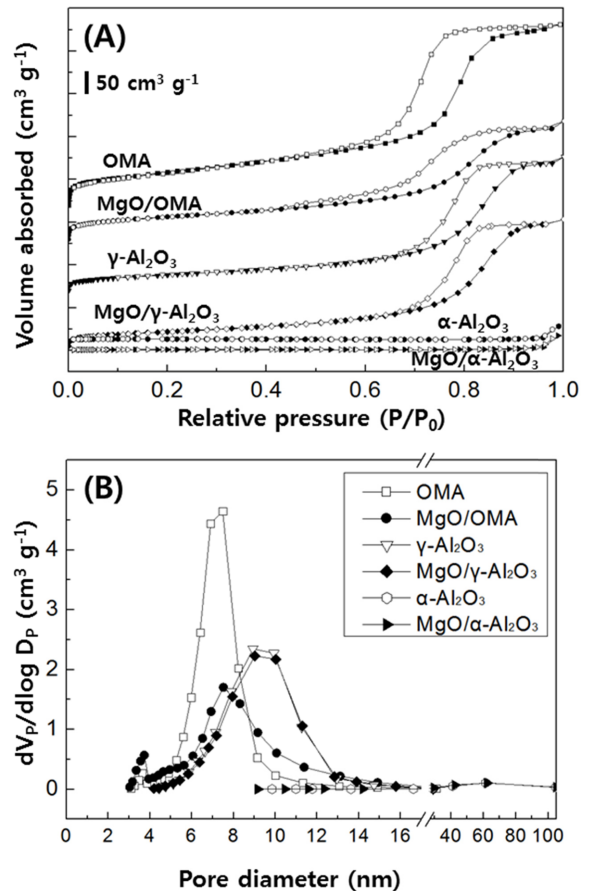
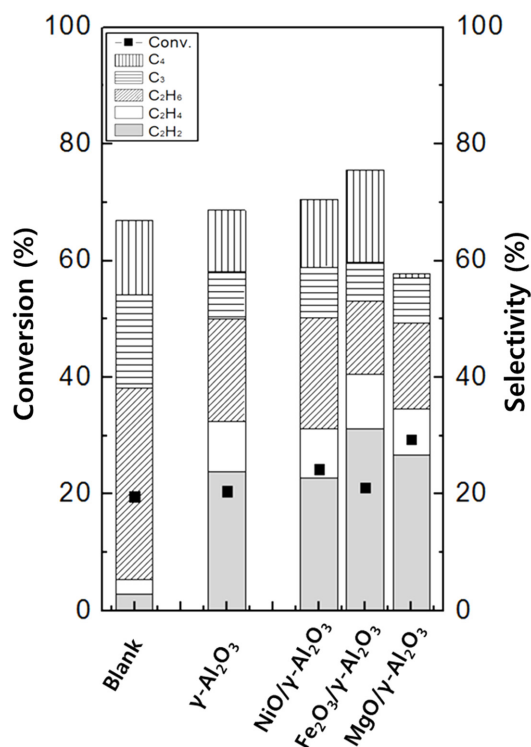


Fig. 5. (A)  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherms of OMA, MgO/OMA,  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  and MgO/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (filled symbols: adsorption isotherms, open symbols: desorption isotherms). (B) Pore-size distribution curves of OMA, MgO/OMA,  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  and MgO/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .



**Table 1.** BET surface area, average pore diameter and total pore volume of supports and 3 wt% MgO supported catalysts calcinated at 600 °C

Catalyst	BET surface area (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	Average pore diameter (nm)	Total pore volume (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )
OMA	275	6.98	0.611
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	153	8.75	0.452
α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.71	52.24	0.048
MgO/OMA	201	6.89	0.366
MgO/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	142	8.79	0.434
MgO/α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.14	48.20	0.052

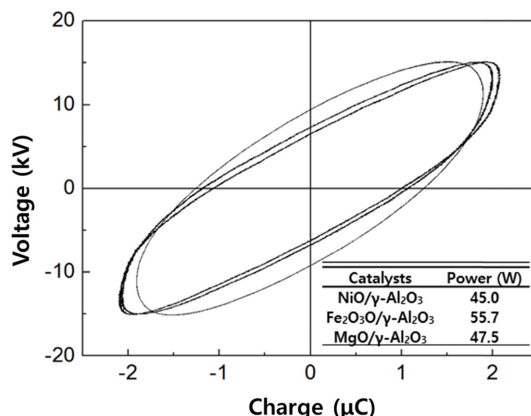
**Fig. 6.** Effect of metal oxide-supported γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts on CH<sub>4</sub> conversion and selectivity in DBD plasma reactor (Temperature : room temperature, pressure : 1 atm, T-O-S : 3 hr, feed gas : CH<sub>4</sub> 20 sccm/N<sub>2</sub> 20 sccm, AC voltage : 15 kV, frequency : 1 kHz).

### 3-2. 반응 실험

#### 3-2-1. 금속산화물 종류에 따른 영향

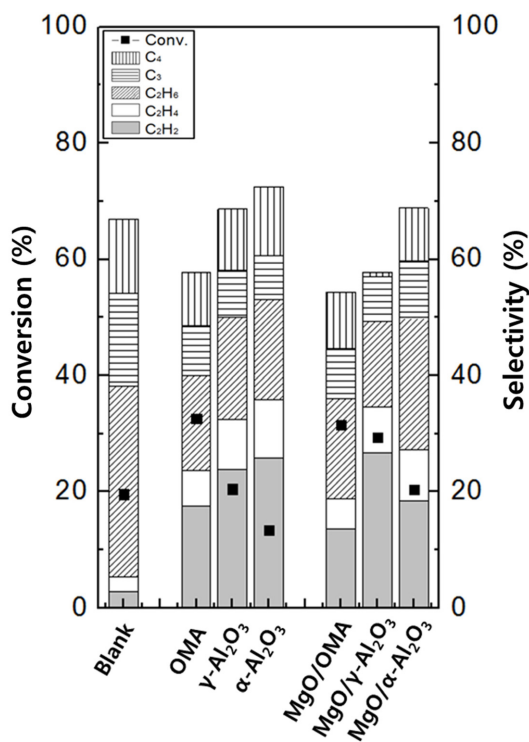
AC DBD 플라즈마 반응에서 지지체 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 다른 금속 산화물 NiO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 MgO를 담지하여 제조한 촉매의 반응성능을 Fig. 6에 나타내었다. 반응에 사용한 촉매의 방전전력을 계산한 그래프와 표를 Fig. 7에 나타내었다. 반응시간 3 hr에서의 결과를 나타내었고, Blank는 플라즈마 영역에 아무것도 충전하지 않은 빈 관에서 실험한 결과이다.

Blank와 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 비교하면, 전체 C<sub>2</sub> 화합물 선택도가 10%p 증가하고 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 선택도가 크게 증가한 것을 확인하였다. 반응관에 지지체를 충전하여도 플라즈마에 의한 C<sub>2</sub> 화합물 선택도 분포가 변화한 것을 확인하였다. NiO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 비해 메탄 전환율 및 생성물 선택도가 차이가 나지 않았다. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 MgO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 전체 C<sub>2</sub> 화합물 선택도는 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 지지체와 변화가 없지만, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 및 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 선택도는 증가하였다.

**Fig. 7.** Waveform of the charge-voltage plot in AC power supply (Temperature : room temperature, pressure : 1 atm, T-O-S : 3 hr, feed gas : CH<sub>4</sub> 20 sccm/N<sub>2</sub> 20 sccm, AC voltage : 15 kV, frequency : 1 kHz).

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 MgO 금속산화물이 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 보다 불포화 C<sub>2</sub> 화합물로의 전환하게 하는 데 영향을 주었다고 판단된다. 금속산화물이 촉매 표면의 메탄 coupling 반응을 돕는 활성 산소 종을 전달하는데 영향을 준다고 알려져 있다[21]. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 메탄 전환율은 큰 차이가 없는데 비해 MgO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 메탄 전환율도 증가하여 추후 실험에서의 금속산화물로 MgO 금속산화물을 사용하였다.

각 촉매에서 계산한 방전 전력은 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 다른 촉매에 비해 높았지만, 비슷한 값으로 계산되었다. 전압-전하 선도에서 나타나듯이 그래프가 거의 겹쳐지게 나와 방전전력은 큰 차이가 없었다. 조건이 전압 15 kV, 주파수 1 kHz로 동일하여 큰 차이 나타나지 않는다.

**Fig. 8.** Effects of blank, alumina, and alumina-supported MgO catalysts on CH<sub>4</sub> conversion and selectivity in AC DBD plasma reactor (Temperature : room temperature, pressure : 1 atm, T-O-S : 3 hr, feed gas : CH<sub>4</sub> 20 sccm/N<sub>2</sub> 20 sccm, AC voltage : 15 kV, frequency : 1 kHz).

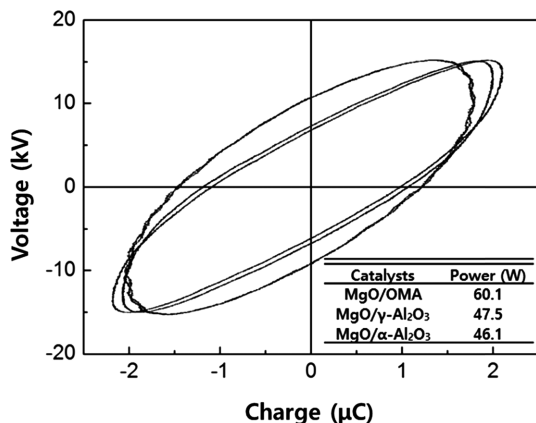


Fig. 9. Waveform of the charge-voltage plot in AC power supply (Temperature : room temperature, pressure : 1 atm, T-O-S : 3 hr, feed gas : CH<sub>4</sub> 20 sccm/N<sub>2</sub> 20 sccm, AC voltage : 15 kV, frequency : 1 kHz).

### 3-2-2. AC DBD 플라즈마 반응의 지지체 종류에 따른 영향

AC DBD 플라즈마 반응에서 지지체 종류를 달리하여 MgO를 담지하여 제조한 촉매의 반응성능을 Fig. 8에 나타내었다. 반응에 사용한 촉매의 방전전력을 계산한 그래프와 표를 Fig. 9에 나타내었다. 반응시간 3 hr에서의 결과를 나타내었다.

지지체를 비교하면, 전체 C<sub>2</sub> 화합물 선택도는 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, OMA순으로 높았으나, 메탄 전환율은 반대로 OMA, γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>순으로 높았다. α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 비표면적 및 전체 기공 부피가 가장 작아 microdischarge 가 다른 촉매에 비해 적게 발생하여 메탄 전환율이 낮은 것으로 판단된다. 그러나 반응이 진행되면서 침적되는 코크가 기공이 적은 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 적게 형성되므로 C<sub>2</sub> 선택도는 높게 유지된다고 판단하였다.

동일한 지지체별로 MgO 금속산화물을 담지한 촉매와 비교하면, MgO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 지지체에 비해 메탄 전환율이 증가하였다. 금속산화물이 플라즈마를 더 강하게 발생시킨 것으로 보인다. 그러나 MgO/OMA는 메탄 전환율이 차이가 없는데 OMA 기공에 빠르게 침적되기 시작한 코크가 MgO/OMA 촉매에서의 메탄 전환율 향상을 방해한 것으로 보인다. 마찬가지로, MgO/OMA에 형성된 코크로 인하여 C<sub>2</sub> 화합물 선택도도 감소하였다. MgO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 지지체에 비해 C<sub>2</sub> 화합물 선택도는 변화가 없지만, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 선택도는 향상된 것으로 보아 MgO 금속산화물이 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>를 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>로 전환시키는 데 효과가 있는 것으로 판단된다. AC DBD 플라즈마 반응에서는 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 지지체가 C<sub>2</sub> 화합물 선택도가 가장 높았다. MgO/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 지지체에 비해 C<sub>2</sub> 화합물 선택도가 전체적으로 감소하였는데 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 기공부피가 작은 만큼 MgO 금속산화물이 매우 적은 양이 담지되어 메탄 전환율은 향상시켰으나 침적된 코크가 MgO 금속산화물이 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>로 전환하는데 방해하는 것으로 보인다.

각 촉매에서 계산한 방전 전력은 MgO/OMA가 다른 촉매에 비해 높았지만, 비슷한 값으로 계산되었다. 전압-전하 선도에서 나타나듯이 그래프가 거의 겹쳐지게 나와 방전전력은 큰 차이가 없었다. 조건이 전압 15 kV, 주파수 1 kHz로 동일하여 큰 차이 나타나지 않는다.

### 3-2-3. Pulse DBD 플라즈마 반응의 지지체 종류에 따른 영향

Pulse DBD 플라즈마 반응에서 지지체 종류를 달리하여 MgO를

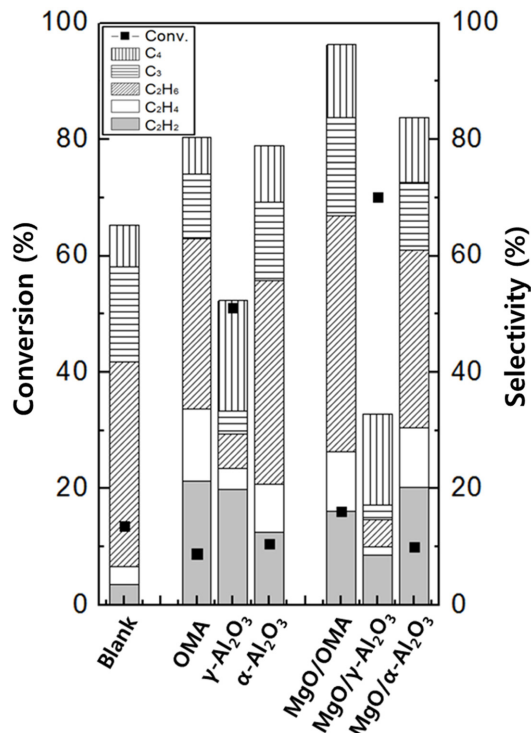


Fig. 10. Effect of blank, alumina, and alumina-supported MgO catalysts on CH<sub>4</sub> conversion and selectivity in pulse DBD plasma reactor (Temperature : room temperature, pressure : 1 atm, T-O-S : 9 hr, feed gas : CH<sub>4</sub> 20 sccm/N<sub>2</sub> 20 sccm, Pulse voltage : 15 kV, frequency : 1 kHz).

Table 2. Discharge power of MgO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MgO/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in pulse DBD plasma reactor (Temperature : room temperature, pressure : 1 atm, T-O-S : 9 hr, feed gas : CH<sub>4</sub> 20 sccm / N<sub>2</sub> 20 sccm, Pulse voltage : 15 kV, frequency : 1 kHz)

Catalysts	Power (W)
MgO/OMA	5.22
MgO/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.03
MgO/α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.52

담지하여 제조한 촉매의 반응성능을 Fig. 10에 나타내었다. 반응시간 9 hr에서의 결과를 나타내었다. 반응에 사용한 촉매의 방전전력을 Table 2에 나타내었다.

동일한 지지체별로 MgO 금속산화물을 담지한 촉매와 비교하면, MgO/OMA는 OMA 지지체에 비해 메탄 전환율이 10%p가 증가하였고, MgO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 지지체에 비해 20%p 증가하였다. Blank와 비교하여 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 C<sub>2</sub> 화합물 선택도가 크게 감소하였지만, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 선택도는 증가하였다. MgO/OMA와 MgO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 OMA 및 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 지지체에 비하여 불포화 C<sub>2</sub> 화합물 선택도가 감소하였는데 이는 침적된 코크의 영향으로 해석된다. MgO/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 앞서 설명한 것처럼 표면적 및 기공 부피가 크지 않아 메탄 전환율이 큰 차이가 없는 것으로 판단된다. 그러나 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 선택도가 크게 증가하여 C<sub>2</sub> 화합물 선택도가 증가한 것을 확인하였다. Pulse DBD 플라즈마 반응에서는 MgO/OMA가 가장 높은 C<sub>2</sub> 화합물 선택도를 나타내었다.

각 촉매에서 계산한 방전 전력은 2~5 W로 비슷한 값으로 계산되었다. AC DBD 플라즈마 반응에 비해 짧은 시간에 강한 에너지를

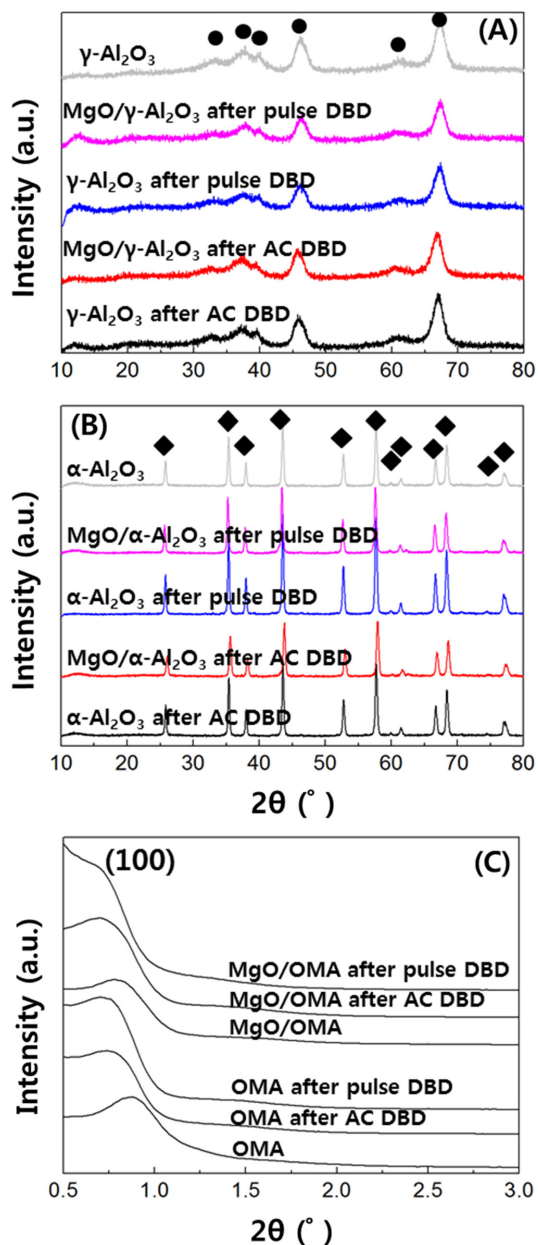


Fig. 11. XRD patterns of alumina supports and 3 wt% MgO supported alumina catalysts after AC or pulse DBD plasma reaction. (A)  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (B)  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (C) OMA and MgO/OMA.

주는 pulse 방식으로 매우 낮은 방전전력이 계산되었다. 마찬가지로 조건이 전압 15 kV, 주파수 1 kHz로 동일하여 다른 촉매에서도 큰 차이 나타나지 않는다.

### 3-3. 반응 후 촉매의 물리적 특성 분석

반응 전과 후의 촉매 구조 및 상 변화를 확인하기 위해 XRD 분석을 수행하였고 결과를 Fig. 11에 나타내었다. 각 지지체 및 촉매를 반응 전과 후의 XRD 분석을 통해 비교한 결과, 피크 위치가 동일하므로 상이 변하지 않은 것을 확인하였다. OMA 지지체 및 촉매의 경우 또한, (100) 피크가 뚜렷이 나타나 규칙적인 메조기공 구조가 유지되는 것 확인하였다. 반응 후 OMA 지지체 및 촉매의 (100) 피크가 왼쪽으로 이동하였는데, 반응 후 코크가 침적되어 메

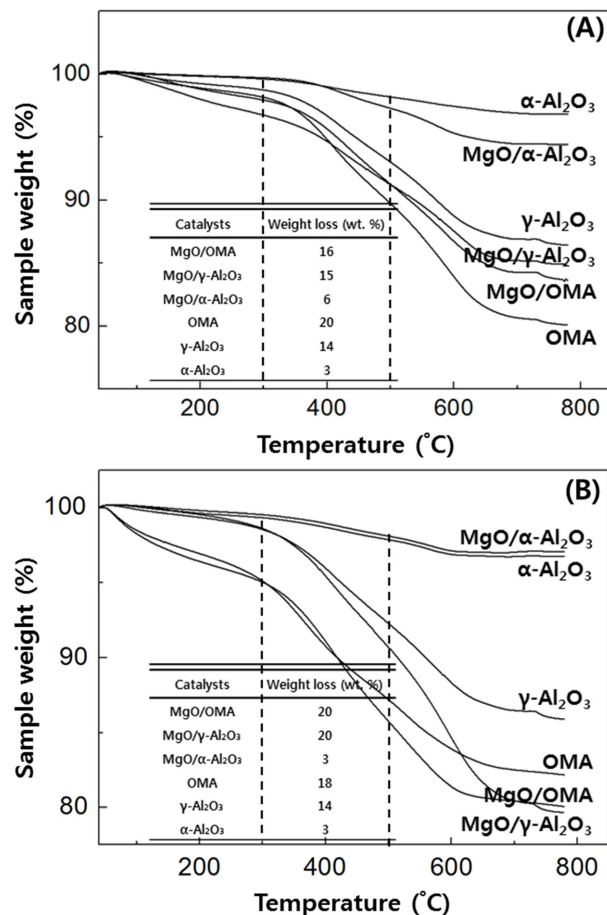


Fig. 12. TGA data for alumina supports and 3 wt% MgO supported alumina catalysts after (A) AC DBD plasma reaction and (B) pulse DBD plasma reaction.

조기공의 격자 사이 거리가 증가한 것을 나타낸다.

반응 촉매 및 지지체의 TGA 분석 결과를 Fig. 12에 나타내었고, 무게 감소량(%)을 표로 정리하였다. TGA 분석 중 300 °C에서의 무게 감소는 시료에 물리 흡착된 물과 촉매표면의 반응성이 큰 반응 중간체에 의한 것이고, 500 °C에서의 무게 감소는 시료 표면에 침적된 코크의 산화과정으로 인한 감소로 알려져 있다[22]. AC DBD 플라즈마 반응에서는 MgO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 코크의 양이 비슷하여 코크에 의한 방해로 촉매 성능이 저하되는 효과가 크지 않고, MgO 금속 산화물에 의한 메탄 전환율 및 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 선택도 향상으로 나타났다. 그러나 MgO/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 코크 양이 기공 부피에 비해 많은 양이 침적되어 코크에 의한 촉매 성능 저하가 크게 나타났다고 판단된다.

Pulse DBD 플라즈마 반응에서는 MgO/OMA 및 MgO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 OMA,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 보다 코크 양이 많이 침적되어 불포화 C<sub>2</sub> 화합물 선택도 모두가 감소한 것으로 나타났다. MgO/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 코크 양이 비슷하여 코크 방해를 크게 받지 않아 C<sub>2</sub> 화합물 선택도가 모두 증가하였다.

## 4. 결 론

OMA 지지체의 규칙적인 메조기공 구조와 7~8 nm의 균일한 기

공 크기는 XRD 및 TEM 분석을 통하여 확인하였다. AC DBD 플라즈마 반응 결과,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  지지체가 가장 높은  $\text{C}_2$  화합물 선택도를 보였고, pulse DBD 플라즈마 반응에서는  $\text{MgO}/\text{OMA}$  촉매가 가장 높은  $\text{C}_2$  화합물 선택도를 나타내었다. AC 및 Pulse DBD 플라즈마 반응 전과 후의 촉매 구조가 유지된 것을 XRD 분석을 통해 확인하였다.  $\text{C}_2$  화합물 선택도가 높은  $\text{MgO}/\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  및  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 에서의 침적된 코크 양이 적음을 TGA 분석을 통하여 확인하였다.

## References

- Wood, D. A., Nwaoha, C. and Towler, B. F., "Gas-to-liquids (GTL): A Review of An Industry Offering Several Routes for Monetizing Natural Gas," *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, **9**, 196-208(2012).
- Taifan, W. and Baltrusaitis, J., "CH<sub>4</sub> Conversion to Value Added Products: Potential, Limitations and Extensions of a Single Step Heterogeneous Catalysis," *Applied Catalysis B: Environmental*, **198**, 525-547(2016).
- Howarth, R. W., Santoro, R. and Ingraffea, A., "Methane and the Greenhouse-gas Footprint of Natural Gas from Shale Formations," *Climatic Change*, **106**(4), 679-690(2011).
- Behroozsarand, A. and Zamaniyan, A., "Simulation and Optimization of an Integrated GTL Process," *Journal of Cleaner Production*, **142**, Part 4, 2315-2327(2017).
- Parshall, G. W., "Industrial Applications of Homogeneous Catalysis. A Review," *Journal of Molecular Catalysis*, **4**(4), 243-270 (1978).
- Martinez, M., Michelini, M. del C., Rivalta, I., Russo, N. and Sicilia, E., "Acetylene Cyclotrimerization by Early Second-Row Transition Metals in the Gas Phase. A Theoretical Study," *Inorganic Chemistry*, **44**(26), 9807-9816(2005).
- Hutchings, G. J., Scurrell, M. S. and Woodhouse, J. R., "Oxidative Coupling of Methane Using Oxide Catalysts," *Chemical Society Reviews*, **18**(0), 251-283(1989).
- Lunsford, J. H., "The Catalytic Oxidative Coupling of Methane," *Angewandte Chemie International Edition in English*, **34**(9), 970-980(1995).
- Xu, Y. and Lin, L., "Recent Advances in Methane Dehydro-aromatization Over Transition Metal Ion-modified Zeolite Catalysts Under Non-oxidative Conditions," *Applied Catalysis A: General*, **188**(1-2), 53-67(1999).
- Guo, A., Wu, C., He, P., Luan, Y., Zhao, L., Shan, W., Cheng, W. and Song, H., "Low-temperature and Low-pressure Non-oxidative Activation of Methane for Upgrading Heavy Oil," *Catalysis Science Technology*, **6**(4), 1201-1213(2016).
- Kasinathan, P., Park, S., Choi, W. C., Hwang, Y. K., Chang, J.-S. and Park, Y.-K., "Plasma-Enhanced Methane Direct Conversion over Particle-Size Adjusted MOx/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M=Ti and Mg) Catalysts," *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, **34**(6), 1317-1330(2014).
- Pietruszka, B. and Heintze, M., "Methane Conversion at Low Temperature: the Combined Application of Catalysis and Non-equilibrium Plasma," *Catalysis Today*, **90**(1-2), 151-158(2004).
- Istadi and Amin, N. A. S., "Co-generation of Synthesis Gas and C<sub>2</sub>+ Hydrocarbons from Methane and Carbon Dioxide in a Hybrid Catalytic-plasma Reactor: A Review," *Fuel*, **85**(5), 577-592(2006).
- Morris, S. M., Fulvio, P. F. and Jaroniec, M., "Ordered Mesoporous Alumina-Supported Metal Oxides," *Journal of the American Chemical Society*, **130**(45), 15210-15216(2008).
- Yuan, Q., Yin, A.-X., Luo, C., Sun, L.-D., Zhang, Y.-W., Duan, W.-T., Liu, H.-C. and Yan, C.-H., "Facile Synthesis for Ordered Mesoporous  $\gamma$ -Aluminas with High Thermal Stability," *Journal of the American Chemical Society*, **130**(11), 3465-3472(2008).
- Ashpis, D., Laun, M. and Griebeler, E., "Progress Toward Accurate Measurements of Power Consumption of DBD Plasma Actuators," in *50th AIAA Aerospace Sciences Meeting including the New Horizons Forum and Aerospace Exposition* (American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2012).
- Lee, H. W., Ryu, S. G., Park, M. K., Park, H. B. and Hwang, K. C., "Decomposition of Trichloroethylene Using a Ferroelectric Packed-Bed Plasma Reactor," *Korean J. Chem. Eng.*, **41**(3), 368-376(2003).
- Hooshmand, N., Rahimpour, M. R., Jahanmiri, A., Taghvaei, H. and Shirazi, M. M., "Hexadecane Cracking in a Hybrid Catalytic Pulsed Dielectric Barrier Discharge Plasma Reactor," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **52**(12), 4443-4449(2013).
- Khalifeh, O., Mosallanejad, A., Taghvaei, H., Rahimpour, M. R. and Shariati, A., "Decomposition of Methane to Hydrogen Using Nanosecond Pulsed Plasma Reactor with Different Active Volumes, Voltages and Frequencies," *Applied Energy*, **169**, 585-596(2016).
- Rajendran, M. and Bhattacharya, A. K., "Low-temperature Formation of Alpha Alumina Powders from Carboxylate and Mixed Carboxylate Precursors," *Materials Letters*, **39**(3), 188-195(1999).
- Korf, S. J., Roos, J. A., Veltman, L. J., Ommen, J. G. van and Ross, J. R. H., "Effect of Additives on Lithium Doped Magnesium Oxide Catalysts Used in the Oxidative Coupling of Methane," *Applied Catalysis*, **56**(1), 119-135(1989).
- Koo, K. Y., Roh, H.-S., Seo, Y. T., Seo, D. J., Yoon, W. L. and Park, S. B., "Coke study on MgO-promoted Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst in Combined H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> Reforming of Methane for Gas to Liquid (GTL) Process," *Applied Catalysis A: General*, **340**(2), 183-190(2008).