

대기압 플라즈마를 이용한 메탄 개질 반응

이 대 훈 · 김 관 태 · 차 민 석 · 송 영 훈[†] · 김 동 현^{**}

Methane Reforming Using Atmospheric Plasma Source

Dae Hoon Lee, Kwan-Tae Kim, Min Suk Cha and Young-Hoon Song

ABSTRACT

Methane reforming processes to obtain hydrogen were investigated experimentally by using atmospheric plasma source. Among possible reforming processes, such as a CO₂ reforming(dry reforming), a partial oxidation (POx), a steam reforming(SR), and a steam reforming with oxygen(SRO or auto-thermal reforming), partial oxidation and the steam reforming with oxygen were considered. We choose a rotating arc plasma as an atmospheric plasma source, since it shows the best performances in our preliminary tests in terms of a methane conversion, a hydrogen production, and a power consumption. Then, the effects of a feeding flow-rate, an electrical power input to a plasma reaction, an O₂/C ratio and a steam to carbon ratio in the case of SRO on the reforming characteristics were observed systematically. As results, at a certain condition almost 100% of methane conversion was obtained and we could achieve the same hydrogen production rate by consuming a half of electrical power which was used by the best results for other researchers.

Key Words : plasma, reforming , hydrogen

1. 서 론

가장 큰 에너지원인 석유 자원의 고갈 예측과 국제 정세에 따른 고유가 상황은 다양한 대체 연료에 대한 필요를 증가시키고 있다. 또한 날로 강화되어 가는 각종 환경 규제는 새로운 연료 혹은 후처리 기술을 요구하고 있다. 천연가스를 원료 혹은 연료로 사용하는 시도는 이미 오래된 기술이지만 최근 들어 석유보다 상대적으로 긴 가용기간의 매장량과 청정특성으로 인해 다양한 화학 공정의 원료 뿐만이 아니라 연료 혹은 첨가제로 직·간접적으로 사용될 수 있어 이의 이용을 위한 새로운 기술의 개발이 다양하게 시도되어지고 있다.[1~3] 천연가스를 활용하는 방안 중의 하나로 개질 반응을 통해 합성가스를 생산하는

방안이 있다. 합성가스는 메탄을, 탄화수소, 암모니아, 수소 등 중요한 화학원료들을 제조하는 C1 화학의 기초물질로 화학공정에서는 이미 오랜 산업 응용의 역사를 가지고 있다.[4] 하지만 이 합성가스를 이용한 배가스의 오염물질 저감 가능성이 타진되면서 최근 들어 새로운 주목을 받고 있다. 따라서 천연가스의 주 성분을 차지하는 메탄의 개질 반응 특성을 파악하는 것은 천연가스의 활용을 위해 필수적이다. 메탄의 다양한 개질 반응들과 반응열에 대한 방법들이 표1에 제시되어 있다.

Table 1. Various reforming process

이름	반응	반응열(kJ/mol)
CDR	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	+ 247.44
SR	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	+ 206.28
POx	$\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$	- 36

천연가스를 합성가스로 개질하기 위한 반응은 생

* 한국기계연구원, 환경기계기술연구부

† 연락처자, yhsong@kimm.re.kr

** 한국전력 전력연구원

성되는 CO/H₂의 비에 따라 다양한 방법들이 있다. 이산화탄소 개질의 경우 CO/H₂ 비가 1에 가까운 값을 가지며 개질반응 중 가장 큰 흡열특성을 가지고 있다. 수증기개질 반응의 경우 공업적으로 가장 널리 이용되는 방법으로 CO/H₂ 비가 3에 가까운 값을 가진다. 산소를 이용한 개질반응의 경우 발열반응으로 다른 개질반응들에 비해 열역학적으로는 가장 유리한 반응에 해당한다. 메탄의 경우 반응하는 산소와 메탄의 비에 따라 완전연소에서 부분연소에 이르기 까지 표2와 같은 다양한 반응들이 발생한다.[5]

Table. 2 Reaction of CH₄ with molecular O₂

반응	반응열(kJ/mol)
CH ₄ +2O ₂ → CO ₂ +2H ₂ O	-802
CH ₄ +3/2O ₂ → CO+2H ₂ O	-519
CH ₄ +3/2O ₂ → CO ₂ +H ₂ +2H ₂ O	-561
CH ₄ +O ₂ → CO ₂ +2H ₂	-319
CH ₄ +O ₂ → CO+H ₂ +2H ₂ O	-278
CH ₄ +1/2O ₂ → CO+2H ₂	-36

본 연구에서는 메탄의 부분산화와 수증기-산소복합개질 방식에 대해서 플라즈마를 이용한 개질반응 특성에 대해 알아보았다. 기존의 개질반응이 전적으로 촉매에 의존하는 반응이었으므로 700~900°C에 달하는 반응 온도로 촉매를 가열해 주기 위해서는 외부적인 가열장치가 필요하고 시동시간이 필요이상으로 길어지는 문제들이 발생하게 된다. 특히 수증기 개질의 경우 시동시간이 1~2시간에 달하게 된다. 부분산화 반응의 경우 메탄의 탈수소화에 의한 코크 형성이 온도 상승에 따라 증가하기 때문에 촉매의 손상이 발생하는 문제점을 안고 있다. 플라즈마를 개질반응에 활용할 경우 작동과 동시에 합성가스가 생성되고 피독과 같은 내구성의 문제가 발생하지 않는 장점이 있다. 하지만 플라즈마를 이용한 연료개질기술이 갖고 있는 단점은 고가의 에너지원 중의 하나인 전기 에너지를 사용한다는 데 있다. 따라서 플라즈마를 이용한 메탄 개질반응은 얼마나 경제적으로 합성가스를 생산해 낼 수 있는가가 중요한 지표가 된다. 따라서 촉매/플라즈마 복합개질 시스템을 개발할 때 시동시간, 내구성 및 경제성이라는 차원에서 상당한 시너지 효과를 발휘하게 될 것으로 기대된다. 이를 배경으로 우선 본 연구에서는 플라즈마를 이용한 부분산화반응 및 수증기-산소 개질반응의 특성과 경제성에 대한 실험적 평가를 수행하였다.

2. 플라즈마 부분산화 반응

2.1 플라즈마 반응기

본 연구에서 사용된 플라즈마 발생기술은 글라이딩 아아크로 특별히 3차원 형상을 가지는 회전글라이딩 아아크를 이용하였다. 반응기에서 개질반응에 필요한 반응물들은 반응기로 유입되면서 스월을 가지도록 설계되었다. 고전압이 연결되는 봉전극과 원통형 접지 전극사이에 인가된 고전압에 의해 전극 사이에 아아크가 발생하고 반응기내의 회전 유동에 의해 아아크가 반응기 후단으로 회전하며 진행해 나가게 된다. 반응기 형상의 단면은 그림 1에 나와 있는 바와 같다. 플라즈마 전원장치는 아크 형성을 위한 15kHz, 최대전압 8KV의 교류 전원장치를 사용하였다.

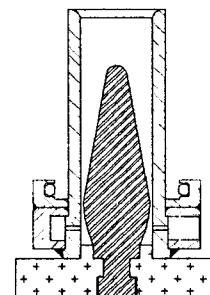


Fig. 1 Schematic of reactor cross section

2.2 실험 장치 및 실험조건

개질반응 생성물은 GC(Gas Chromatograph)로 성분 분석을 수행하였다. MFC를 통해 계량된 메탄, 질소, 산소가 반응기로 공급이 되어지고 고전압 프로브와 전류 프로브를 이용해서 실시간 공급 전력값을 계측하였다. 전체적인 실험장치의 구성은 그림 2에 나와 있는 바와 같다.

개질반응의 특성을 평가하는 변수로 반응물의 유량, 공급되는 반응물에서 메탄과 공기의 상대적 비인 O₂/C 비와 오실로스코프로 측정된 공급전력값을 사용하였다. 내경 25mm인 반응기 형상에서 최적의 유량 값을 알아내기 위해 5~20 lpm 범위의 반응물 유량을 공급하면서 방전 특성 및 개질특성을 확인하고 10 lpm 내외의 값에서 최적의 성능을 보이는 것을 확인하였다. O₂/C는 0.5에서 1.0 사이에서 값을 변화시키면서 관찰하였다.

전력값은 플라즈마가 시작되는 최소 전력값에서 반응기의 impedance 한계로 인한 최대 공급전력값까지 변화시켜 가면서 전력 공급대비 개질성능을 평가하였다. 방전 시작 전력값은 반응기

형상, 반응물 조성에 따라 차이가 나지만 대개 10-40 W 범위이고 공급 가능한 최대 전력값은 반응기 형상에 따라 300-600 W 정도의 범위를 가진다.

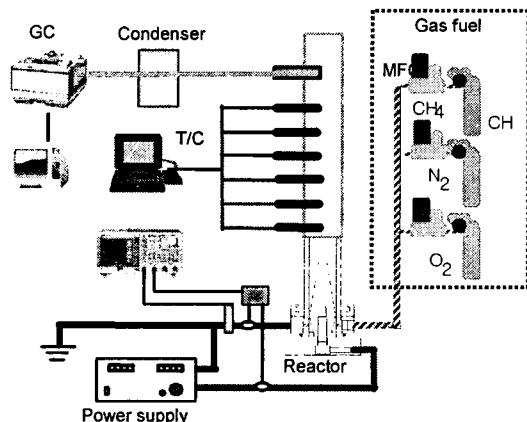


Fig. 2 Experimental apparatus

2.3 실험 결과

반응기에 공급된 유량 11 lpm 조건에서 O_2/C 비에 따른 메탄의 개질 결과가 그림 3에 제시되어 있다. O_2/C 비와 반응 조건에 따라 방전시의 공급 전력이 불연속적으로 변화하는 특성이 있어 같은 공급 전력값의 직접적인 비교는 어려움이 있다. O_2/C 비에 따른 실험 조건은 아래 표 3과 같다.

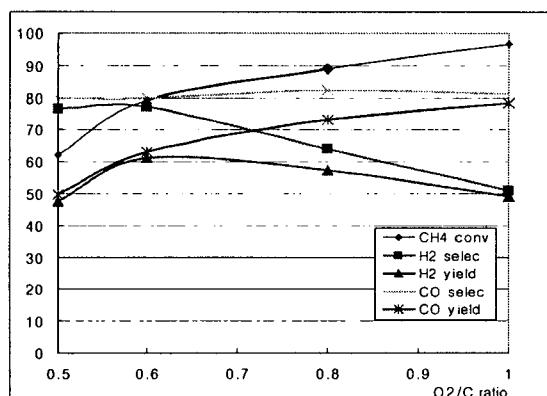


Fig. 3 Reforming result according to each O_2/C ratio condition

O_2/C 비가 증가하면 전체적인 반응에서 완전 산화가 차지하는 비중이 증가하게 된다. 완전산화의 증가는 표2에 제시되어 있는 바와 같이 반응

열을 증가시키고 CO_2 와 H_2O 의 생성을 유발시키게 된다. 이는 O_2/C 비가 높아질수록 수소의 선택도가 감소하는 것을 통해 확인할 수 있다.

Table 3 Test condition matrix

	0.5	0.6	0.8	1.0
Pow.(W)	491	420	338	260
Max(kV)	1.6	1.6	1.55	1.54
RMS(mA)	337	290	250	209

O_2/C 비를 고정시킨 상태에서 공급 전력만을 증가시키면서 개질 특성의 변화를 비교하여 보았다. 그림 4에 전체 유량 11 lpm 조건에서 O_2/C 가 0.8로 고정되었을 때 공급전력량에 따른 개질 특성이 제시되어 있다. 공급전력의 증가에 따라 메탄의 전환률과 수소의 선택도가 증가하는 것을 확인할 수 있다.

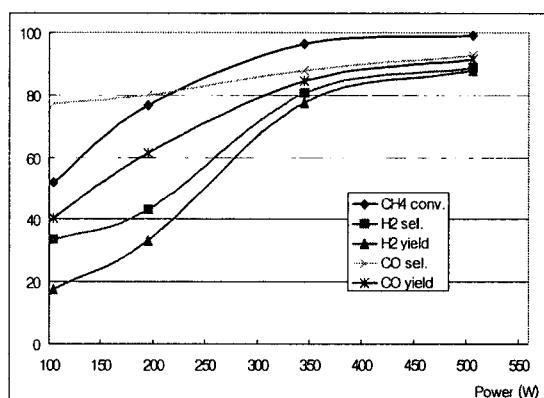


Fig. 4 Reforming result according to each supplied power condition

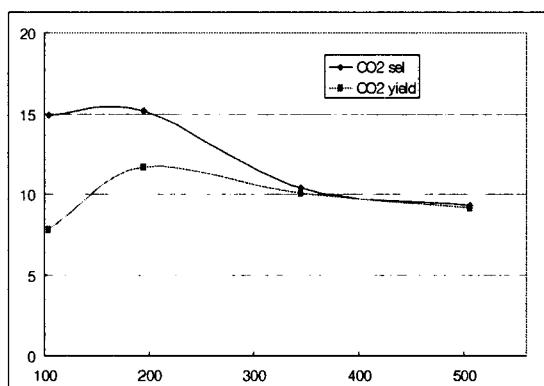


Fig. 5 CO_2 generation in each power condition

공급전력량이 증가하면 전기에너지의 일부가 열에너지의 형태로 반응에 영향을 줄 수 있다. 하지만 그림 5에 나와 있는 바와 같이 CO_2 의 발생량을 비교해 볼 때 공급 전력의 증가는 열에너지의 증가로 인한 효과 보다는 상대적으로 강한 전기장의 영향으로 인한 플라즈마에 의한 개질특성이 더 큰 영향을 주는 것으로 보여진다.

3. 수증기-산소 복합 개질 반응

3.1 플라즈마 반응기

수증기-산소 복합 개질 반응을 하기 위해서는 플라즈마 반응기내로 물 혹은 수증기를 공급해야 한다. 플라즈마 반응기에서 방전이 일어나는 반응기 내로 액상의 물이 공급될 경우 방전에 불리한 조건을 형성하게 된다. 따라서 플라즈마-수증기 복합 개질 반응을 유도하기 위해서는 물을 가열하여 수증기의 형태로 반응기내에 공급하는 방식을 취해야 한다. 이를 위해 초기에 부분 산화 반응을 유도하고 이 때 발생하는 열을 회수하여 물을 가열하는 방식을 취했다. 이 경우 열회수가 용이하지 않아 적정량 이상의 물이 공급될 경우 물-수증기가 함께 반응기로 공급되어 유동과 방전의 불안정 요소가 증가하게 되는 결과를 가져온다. 이의 해결을 위해 추가적인 열교환기를 장착하거나 플라즈마로 형성된 고온부에 물을 집적 분사하는 방식 등을 통해 액상상태의 물 공급으로 야기되는 불안정성을 해결하였다.

3.2 실험 장치 및 실험조건

수증기-산소 복합 개질의 경우 반응물 조성 조건은 수증기의 양과 산소의 양 두 가지에 의해 결정된다. 통상 수증기 개질에서 메탄에 대한 수증기의 상대적인 양을 나타내는 S/C 비 (steam to carbon ratio) 와 O_2/C 로 조건화 하도록 한다. 통상 수증기 개질의 경우 촉매의 코크 침착을 방지하기 위해 S/C를 2~3 정도의 범위로 운용을 한다. 수증기-산소 복합 개질 반응의 경우 운전조건을 잡을 때 과산소, 과수증기의 양이 반응에 미치는 영향에 대해 이해할 필요가 있다. 반응기에 액상인 물을 정량 공급하기 위해 시린지 펌프를 이용하였다. 실험조건은 O_2/C 의 경우 0.2~0.5, S/C의 경우 1~2 범위에서 조정하며 방전 특성, 반응 특성을 관찰하였다.

3.3 실험 결과

방전이 일어나는 반응기 내에 수증기를 공급하

면 물이 가지는 도전 특성으로 인해 공급 전력값이 다소 증가하는 경향이 있다. 수증기 개질은 강력한 흡열반응의 특성을 가지고 있고 다양한 크기의 액적이 분포하게 되므로 동일한 공급 전력 하에서는 전반적으로 메탄의 전환률이 저하되는 특성을 보인다. 하지만 물이 공급되면서 수소의 선택도와 수율은 상당히 증가하는 것을 확인할 수 있다. 그림 6은 직경 20mm 길이 60mm 정도의 반응기 공간에서 250 W의 전력을 공급하면서 8 lpm 유량의 반응물로 POx 반응을 시켰을 때의 개질 결과와 동일한 조건에서 S/C 1.7의 값으로 물을 공급해 주면서 반응을 시켰을 때의 개질 결과에 대한 비교 결과이다. 그림에서 물이 공급되면서 메탄의 전환률이 저하되고 반면 수소와 CO의 선택도가 증가한 것을 확인할 수 있다. 회전 아크의 경우 전자에너지가 수 eV 정도 혹은 그 이하로 그리 높지 않은 것으로 알려져 있다. 메탄과 산소의 경우 물보다 상대적으로 전자와의 충돌로 인한 해리의 발생이 용이하기 때문에 플라즈마로 일부이든 전체이든 수증기 개질반응을 일으킬 때에는 수증기 분위기에서 발생하는 방전 특성의 변화에 대한 이해가 필요한 것으로 보여진다.[6]

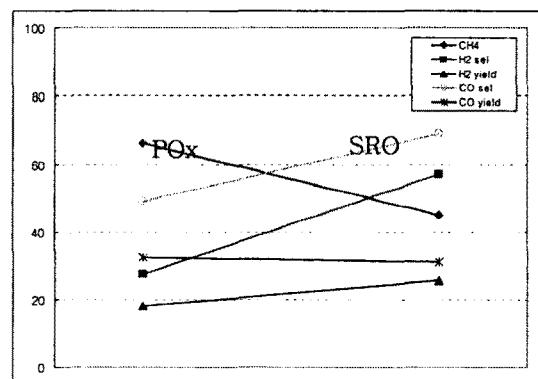


Fig. 6 Comparison of POx and SRO

4. 토론 및 결론

플라즈마를 이용한 메탄의 개질 반응에서 가장 큰 기술적 난점은 경제성에 대한 부분이다. 플라즈마를 통한 합성가스의 생산에 있어 가격을 형성하는 것은 천연가스의 가격, 공급된 전력의 가격, 반응기 설비 가격으로 나누어 생각해 볼 수 있다.[7] 즉 플라즈마를 이용한 합성가스 생산 공정에서 단순히 소모 전력만을 가지고 경제성을 이야기 하는 것이 아니라 원료 가격을 포함한 전공정 수준의 가격 평가가 이루어 져야 한다. 상

업적으로 운용되고 있는 기존의 수증기 개질 시스템의 경우에도 가열을 위한 버너의 설치 및 고온 고압 상태를 유지하기 위한 운전 비용 등을 고려한다면 경제적 측면에서도 경쟁력 있는 기술로 성숙시킬 수 있는 충분한 가능성성이 있음을 알 수 있다. 물론 기술적으로는 위의 3 가지 가격 요소 중 운전 전력을 최소화 하는 것이 경제성을 높이는 가장 좋은 방법임은 이론의 여지가 없다. 현재 기계연구원에서 운전되고 있는 연구 단계의 반응기의 경우 부분산화반응을 통한 수소 생성의 경우 기술적으로 가장 앞선 것으로 평가되는 프랑스의 Orlean 대학의 GREMI에서 발표한 40% 전환에 8kJ/L-H₂ 보다 작은 전력값인 4.5 kJ/L-H₂ 정도의 운전 전력으로 95% 이상의 메탄을 전환할 수 있는 기술을 확보하였다.[7] 동일한 반응기 용량에서 더 많은 메탄을 더 저렴하게 처리하기 위해서는 수증기-산소 개질 반응과 플라즈마-촉매 복합 공정 등을 통해 운전 비용을 획기적으로 줄일 수 있을 것으로 예상된다. 지속적인 연구를 통해 플라즈마를 이용한 메탄의 개질 기술이 합성가스와 수소 에너지 시대의 핵심 기술이 될 것이라 판단된다.

후기

본 연구는 산자부가 지원하는 “미래형 자동차 배기ガ스 제로화 기술개발”과제, 한국전력연구원이 지원하는 발전소용 보일러 저공해화 탈질장치 용 환원제 생성을 위한 부분연료 개질장치의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] Seth Dunn, "Hydrogen futures: towards a sustainable energy system," Int'l J. Hydrogen Energy 27 (2002), 235-264
- [2] L. Bromberg et al., "Plasma Catalytic reforming of methane," Reforming of Diesel Fuel", Int'l J. Hydrogen Energy 24 (1999), 1131-1137
- [3] Navin Khadiya et al, "A Fast Start-up On-Board Diesel Fuel Reformer for NO_x Trap Regeneration and Desulfation," SAE 2004-01-2684
- [4] 전기원 외, "천연가스 개질기술 및 응용," 화학공업과 기술 Vol.17, No.2, (1999), 117-127
- [5] 박상언 외, "탄화수소 개질에 의한 이산화탄소 재활용," 화학공업과 기술 Vol.12, No.1, (1994), 17-29
- [6] T.Kappes et al, "Methane reforming with low energy electron beams," Proc. 16th International Symposium on Plasma Chemistry, Taormina, Italy (2003)
- [7] J. M. Cormier and I. Rusu, "Syngas production via methane steam reforming with oxygen: plasma reactors versus chemical reactors," J. Phys. D: Appl. Phys. 34 (2001), 2798-2803