

아크젯 플라즈마에서의 메탄개질의 최적화

황나경* · 이대훈** · 송영훈**†

PROCESS OPTIMIZATION OF METHANE REFORMING IN ARC JET

Na kyung Hwang*, Dae Hoon Lee** and Young-Hoon Song**†

ABSTRACT

Characteristic of partial oxidation of methane using arc-jet plasma by AC power is investigated. Arc-jet reactor used in this work is slightly modified from typical arc jet reactor so that it can make and sustain stable state of plasma. Methane conversion, selectivity of chemicals such as hydrogen and hydrocarbon materials in the product are analyzed. Parametric approach on the performance of the reactor or detail on the partial oxidation process is carried with O_2/C ratio as parameter. In addition to the results, SED and arc length is changed to understand the effect of current-voltage correlation on the reforming performance and relative role of thermal process.

Key Words : Arc jet, Refroming, CH₄, Partial oxidation

기 호 설 명

SED Specific Energy Density (kJ/L)

서 론

탄화수소 연료로부터 수소를 제조하는 기술은 향후 연료전지는 물론 수소를 연료로 하는 연소 기기에도 활용도가 기대되고 있다. [1] 탄화수소로부터 수소를 발생시키는 반응으로는 열분해, 부분산화, 수증기 개질 반응 등이 있으며, 이들 반응을 유도하기 위해서는 촉매, 연소 및 고온의 아크 플라즈마 화학반응이 이용되어 왔다. [2~5] 수 천 K에 이르는 고온의 아크 플라즈마 화학반응은 촉매 및 연소반응에 비해 산업적인 활용이

현재까지는 제한적이었으나, 본 기술은 1) 수 초 이내에 수소발생이 가능하고 2) 여타의 반응에 비해 반응기 부피가 작다는 장점이 있어 자동차 엔진과 같이 중소형 연소기기에의 적용이 적극적으로 검토되고 있다. [6~8]

현재 플라즈마를 이용한 수소발생기술에서 자주 논의되고 있는 사항 가운데 하나로는 플라즈마로 유도된 반응기구(reaction mechanism)가 아직까지 분명하게 규명되고 있지 않다는 데 있다. 플라즈마는 고온의 열을 발생함과 동시에 탄화수소 분자를 직접 분해할 수 있는 에너지를 갖는 전자를 발생할 수 있는데, 많은 실험에서 사용된 플라즈마 반응기는 열에 의한 열화학 반응 및 전자에 의한 플라즈마 화학반응이 동시에 존재하고

* 과학기술연합대학원대학교

** 한국기계연구원

† 연락처, yhsong@kimm.re.kr

있어 각 반응의 역할 및 특성이 구분되어 알려져 있지 않다. 한편, 최근 Lee 등이 메탄의 부분산화반응에 있어 플라즈마의 영향에 대한 연구결과를 발표하였는데, 여기서는 아크길이라는 새로운 반응 파라미터를 제시하고, 발생하는 아크의 길이 및 두께와 반응결과의 상관관계를 가지고 플라즈마 반응기구가 반응의 특성에 영향을 주는 것을 보였다. 그러나 이 실험에서 사용된 반응기 역시 열화학 및 플라즈마 화학반응이 공존하여 정확한 반응공정 분석이 어려운 한계를 가진다. [11] 따라서, 본 연구에서는 열화학 반응과 플라즈마 화학반응이 공간적으로 분리된 반응기를 제안하였고, 이에 따라 아크 플라즈마 반응기에서 나타나는 두 가지 서로 다른 반응의 특성을 살펴볼 수 있었다.

2. 실험장치 및 방법

2.1 실험장치 및 실험조건

실험장치 구성은 Fig. 1 과 같으며, Fig. 2와 같은 내부구조의 아크제트 플라즈마 발생장치를 사용하였다. 아크는 반응기 내부의 전극 봉 및 반응기 출구의 접지 판 (plate) 사이에서 발생하고 있다. 접지 판에는 직경 2 mm의 노즐이 있으며, 이를 통과한 반응가스는 제트형태로 반응기 출구로 빠져나오게 제작되었다. 반응기에서 사용된 고전압 및 접지 전극은 직경 3mm, 길이 100mm의 동-텅스텐 합금 재질로 제작되었으며 접지 전극은 스테인레스 스틸로 제작되었다. 플라즈마 전원장치는 아크 형성을 위한 10kHz, 최대전압 12KV 교류전원이 사용되었다. 각각의 반응 가스 유량조절을 위해 MFC (mass Flow Controller)가 사용되었고, 반응 후 생성가스의 성분 분석은 GC (HP 6890)를 이용하였다.

아크제트 플라즈마 반응기가 가지는 특징은 반응공간이 내부의 아크 영역과 외부의 제트 영역으로 나누어진다는 것이다. 이 때 직접 아크가

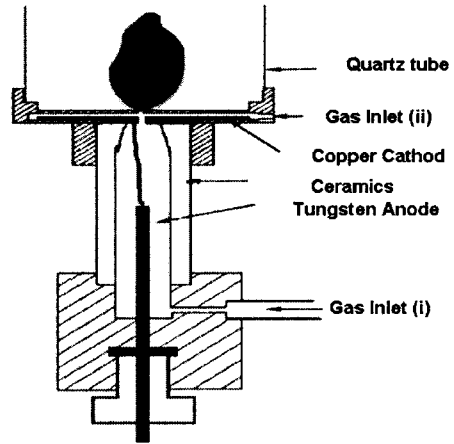


Fig 2. Schematic diagram of an arc-jet plasma reactor

발생하는 내부의 영역은 3000K ~ 6000K 에 달하는 고온 영역이며, 외부의 제트 영역은 520K의 저온 영역이다. 따라서 실험에 앞서 어느 영역이 반응에 지배적인 영향을 미치는 지를 확인할 필요가 있다. 이를 위해 연료 주입 위치를 변화시켜 가며 상대적인 반응 특성을 비교하는 실험을 수행하였다. 두 반응 영역의 상대적인 역할과 특징에 대해 얻어진 결과를 바탕으로 아크제트 반응기에서의 운전변수인 SED(Specific Energy Density), O_2/C 비 그리고 아크 길이가 미치는 영향을 변화시켜 가며 개질 특성을 알아보았다. 반응기의 개질 특성은 메탄의 변환율과 수소의 선택도를 통하여 살펴보았는데, 수소의 선택도는 식 (1) 과 같이 정의하였다.

$$H_2 \text{ Selectivity} = 0.5 \times \frac{\text{mole}(\text{Produced } H_2)}{\text{mole}(\text{Converted } CH_4)} \times 100 \quad (1)$$

3. 결과 및 토의

3.1 반응영역

아크제트 플라즈마 반응기에서 발생하는 두 개의 영역 중 메탄의 개질이 주로 일어나는 영역을 알아보기 위하여 연료의 주입위치를 변경하며 실험을 수행하였다. 즉, 실험 조건은 Fig 2, 에서 1) Gas Inlet (i)에 반응가스를 모두 주입하는 방법 2) Gas Inlet (i)에 플라즈마 발생가스인 N_2 와 Gas Inlet(ii)에 반응가스를 주입하는 방법 3) 양쪽 모두 같은 양의 반응가스를 주입하는 방법으로 실험하였다. 반응에서 사용한 메탄과 산소의 O_2/C 비는 이론상 부분산화반응이 최적화 될 수 있는 조건인 0.6에서 진행되었으며, 이때의 유량

Fig 1. Experimental Setup

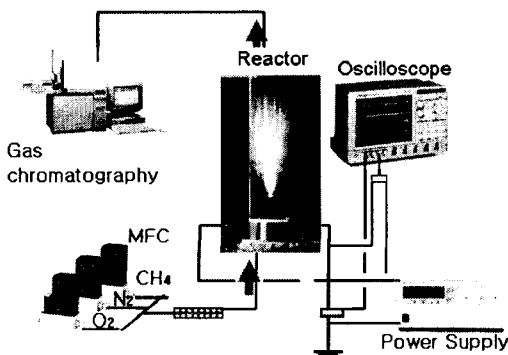


Table 1. Comparisons of reaction in each region

	CH ₄ conversion (%)	H ₂ Selectivity (%)	C ₂ H ₂ Selectivity (%)
Inlet i	29.83	31.07	7.68
Inlet ii	2.90	50.83	19.06
Inlet i + ii	26.34	18.90	4.53

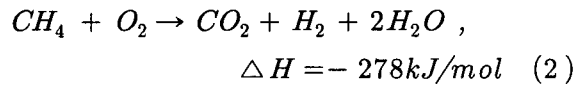
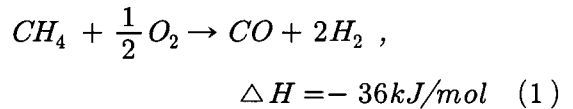
은 1), 2)의 경우 30lpm 이었으며, 3)의 경우 i)은 30lpm ii)은 15lpm을 각각 주입하였다. 본 실험에서 아크의 길이는 각 조건 모두 1.5cm였으며, 반응가스 유량 당 투입 전력을 나타내는 SED (Specific Energy Density, J/L) 값은 실험조건에 관계없이 0.6J/L로 고정하였다

실험결과는 반응가스를 모두 주입한 1) Gas Inlet (i)에 반응가스를 모두 주입한 경우 메탄의 전환율은 30%, 2) Gas Inlet (i)에 플라즈마 발생 가스인 N2와 (ii)에 반응가스를 주입하는 방법의 경우 메탄의 전환율은 3% 3) 양쪽 모두 같은 양의 반응가스를 주입하는 방법은 19%의 메탄전환율을 보였으며, 수소 선택도의 경우 각각 1) 31% 2) 50% 3) 18% , 아세틸렌은 1) 7.7%, 2) 19.06%, 3) 4.5%가 생성되었다. 이를 통해 메탄의 부분산화반응이 일어나는 주된 영역은 반응기 내부의 고온의 영역임을 알 수 있으며, 수소 및 아세틸렌의 결과로 미루어 고온의 반응기 내부영역에서는 열화학반응이 지배적임을 알 수 있었다. 또한, 제트영역은 매우 작은 메탄 전환율에 비해 높은 수소와 아세틸렌의 선택도를 나타냈는데, 이를 통하여 제트영역에서는 플라즈마 반응이 지배적임을 알 수 있었다. 이는, Kado등이 발표한 저온 플라즈마에서 나타나는 메탄의 분해 특성에 따르면, 순차적인 탈수소화 반응경로인 열화학 반응경로와는 달리, 전자가 직접 메탄을 분해하는 반응을 거치며, 수소 및 아세틸렌의 선택도가 열화학 반응에 비해 높게 나타난다는 연구결과와 일치한다.[12,13]

각 영역에서의 메탄의 전환율을 비교하였을 때, 아크제트 반응기에서 플라즈마 반응과 열화학반응이 공존하고, 각각의 반응을 구분하여 반응경로를 파악할 수 있으나, 아크제트에서의 메탄 전환율이 상대적으로 매우 작으므로, 본 실험에서는 반응기 내부 영역에서 일어나는 고온의 영역이 반응에 더 지배적 역할을 하고 있다는 판단 하에, 이하의 모든 실험에서 Gas Inlet(i)에 반응가스를 모두 주입한 경우만을 고려하였다

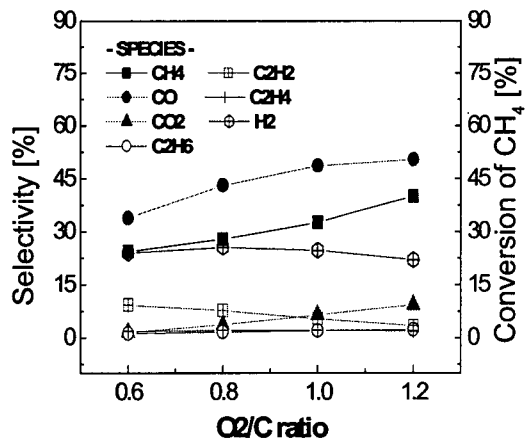
3.2 O₂/C 비율

부분산화반응은 O₂/C비에 따라 전체 반응에서 부분산화와 완전산화가 차지하는 비율이 변하게 된다. 식 (1) 과 (2) 에 나와 있는 바와 같이 완전산화의 경우 부분산화보다 매우 많은 양의 열을 내어 놓는 발열반응이기 때문에 O₂/C비에 따라 개질 반응의 특성이 달라진다. 따라서 본 실험에서는 이론상 (1)의 부분산화반응이 일어나기 적합한 O₂/C 0.6과 (2)의 완전산화반응이 일어나기 적합한 O₂/C 1.0의 범위를 포함하는 범위의 O₂/C비율 0.6 ~ 1.2에 관해 실험을 수행하였다. 이 때의 유량은 모두 30lpm 이었으며, SED는 1 kJ/L, 아크길이는 1.5cm 였다.



메탄 부분산화 반응의 이론 당량비는 O₂/C 0.5 일 때이다. 하지만 실험 조건에 따라 열손실과 일부 완전 연소 반응을 통해 발생하는 열에 의한 효과 등을 고려할 때 실제적으로 O₂/C 비 0.6~0.8 사이에서 수소선택도가 최고 값을 보이게 된다. 또한, O₂/C 비가 0.8 이상인 과잉산소조건

Fig. 3 Dependence of the H2 selectivity, yield and CH4 conversion rates on O2/C ratio for partial oxidation of methane



에서 메탄 전환율은 계속해서 증가하고, 수소선택도는 감소하였는데, 이를 통하여 O₂/C 비가 증가함에 따라 완전산화반응이 더욱 촉진됨을 알 수 있다.[14] 위의 결과를 통하여, 아크의 길이변화 실험에서의 적절한 O₂/C비를 찾은 것 외에도, 반응결과가 온도변수에 지배적인 영향을 받고 있는 것을 확인할 수 있었다.

3.3 유량당 투입된 전기에너지 - SED[kJ/L]

유량 당 투입된 전기에너지의 영향을 보기위해 아크길이 3cm, 반응가스 유량 30lpm으로 고정된 상태에서 실험에서 사용된 Power Supply로 투입 가능한 전력량 범위를 고려하여 SED 0.7 ~ 1.3의 범위에서 실험하였다.

SED는 반응물 1L당 공급된 전기 에너지로써, Fig. 4는 모든 변수가 동일한 조건 하에서 SED가 증가함에 따른 결과이다. 그림과 같이 메탄 전환율은 전기에너지가 증가함에 따라 증가하는데 반해, 수소선택도의 변화는 미미한 편으로 무시할 만 하다. 이는 반응기에 공급된 전력이 증가할수록 열에너지로 변환된 전기 에너지의 양이 증가하여 고온의 환경이 조성되므로 메탄의 분해가 증가하지만 전기장이 증가하거나 전자의 에너지가 증가하지는 않으므로 플라즈마 만의 효과가 투입된 에너지의 증가에 비해 그리 크지 않은 것이 그 원인인 것으로 판단된다.

3.4 아크의 길이변화

동-텅스텐 합금 재질의 봉전극을 움직여 두 전극간의 거리가 1.0 ~ 3.0 cm로 조정되도록 하였다. 이렇게 하면 전극 간 발생하는 아크의 길

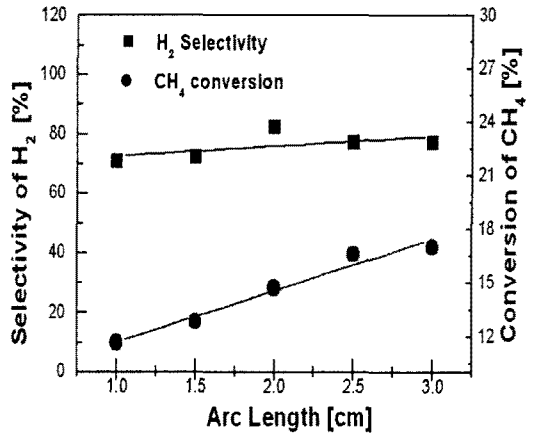


Fig. 5 H₂ selectivity and CH₄ Conversion versus Arc length at SED 0.6

이가 전극간의 간격에 의해 변화하게 된다. 아크 길이의 영향을 알아보기 위한 실험에서 아크 길이 위의 변수들에 대해서는 SED 와 O₂/C를 각각 0.6kJ/L, 0.8 로 고정하였다. 유량은 30lpm으로 고정하고 실험하였다.

실험결과와 Fig. 5 에 나타난 바와 같이 아크 길이에 따라 전압이 선형적으로 변화하는 전형적인 아크의 특성을 보이고 있다. 아크가 길어지게 되면 메탄 전환율은 증가하였으나 수소선택도는 거의 변화를 보이지 않았다. 결과에 대한 해석을 위해 각 조건에서의 전기장의 크기를 확인하여 보았다. 전기장의 크기는 Fig. 7 에 나와 있

Fig. 4 H₂ selectivity and CH₄ Conversion versus SED

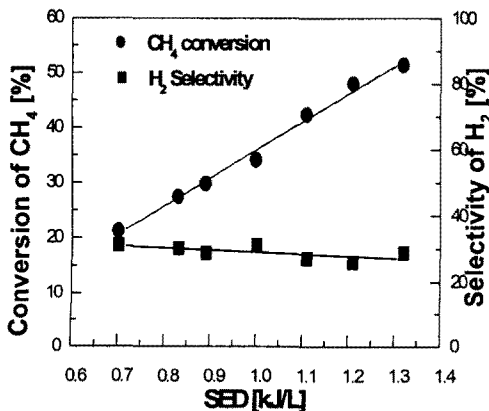
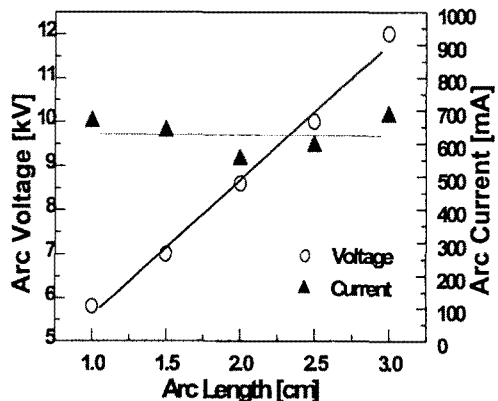


Fig. 6 Arc current and voltage versus Arc length at SED 0.6



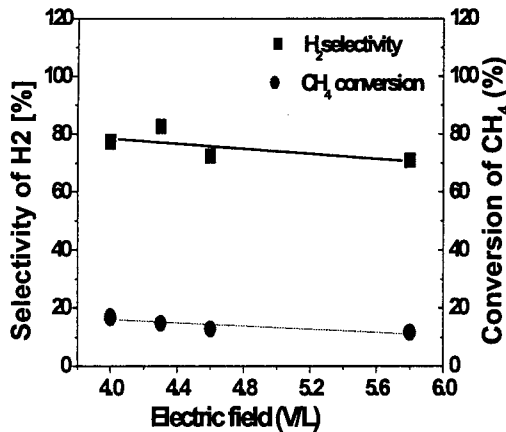


Fig. 7 H₂ selectivity and CH₄ Conversion versus Electrical field

는 바와 같이 아크의 길이변화에도 불구하고 큰 변화가 없음을 알 수 있다. 이는 아크의 길이가 길어짐에 따라 유사한 크기의 전류 밀도에서 전압이 높아지면서 공급 전력량이 증가한 것이 아니라 전류 밀도가 증가하여 전력값을 상승시킨 것이 그 원인인 것으로 판단된다. 즉 아크의 길이는 길어졌지만 실제 플라즈마 내에 전자들의 강도는 큰 변화가 없었다는 것을 의미한다. 즉 아크의 길이가 길어진 효과는 아크 반응 영역 내에서 고온의 환경을 용이하게 조성한 것이므로 아크길이가 길어짐에 따라 아크에서 발생하는 열이 많아지게 되고 메탄의 열적 분해를 촉진한 것으로 보여 진다.

4. 결 론

아크제트 플라즈마 반응기에서 아크길이에 따라 바뀌는 전압으로부터 조성되는 실험조건의 변화를 최소화하기 위한 장치를 개발하였고, 이에 따라 아크제트 플라즈마 에서의 메탄의 부분산화 반응에 미치는 각 인자별 영향을 조사하였다. 본 연구에서의 주요한 실험결과는 다음과 같이 요약 할 수 있다.

- 1) 아크 플라즈마 반응기에서의 주된 반응은 고속의 아크가 주입된 가스에 의해 대기압 상온으로 밀려 나가면서 형성하는 난류의 저온 아크제트영역보다는 양극 간 반응기 내부에서 발생하는 플라즈마와 이로 인해 형성된 내부 고온의 환경 조건에 의한 것이 지배적으로 보였다.
- 2) O₂/C 비에 따른 실험에서 반응은 부분산화 반응에서 완전산화반응으로 진행되는 동안 발생하는 반응열로 인한 반응온도가 높아져, 메탄의

변환율은 증가함을 보였고, 수소의 선택도의 경우, 0.6 ~ 0.8 영역에서 최고점을 보이다가 완전산화반응이 더욱 촉진되는 그 이상에서 감소하였다. 한편 O₂/C 비에 따른 CO₂ 선택도의 증가로 반응이 완전산화반응의 비중이 더 커지는 조건으로 가고 있음을 보였다.

3) 유량 당 투입되는 전기에너지에 따라 메탄의 전환율은 증가하고, 수소의 선택도는 큰 영향을 받지 않았는데, 이는 가해지는 전기에너지에 따라 내부 반응온도가 높아져 메탄의 전환율에는 영향을 미치지 않지만, 플라즈마로 인한 직접분해의 영향은 미미한 것이 그 원인인 것으로 볼 수 있다.

4) 아크길이에 따른 메탄전환율과 수소의 선택도를 볼 때, 아크길이의 증가는 반응기의 내부온도를 높이는 플라즈마에서 발열량을 증가시키기 때문에 메탄의 전환율은 증가하나, 수소의 선택도는 큰 변화를 보이지 않았다.

5) 아크제트 플라즈마에서의 메탄의 부분산화반응에서 직접적인 플라즈마 반응기구로서의 역할보다 효과적으로 열적인 환경을 조성할 수 있는 반응기구로서의 역할을 하고 있는 것을 확인하였다.

후 기

본 연구는 한국기계연구원 청정환경기계연구센터의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사 드립니다.

참고문헌

- (1) A. Naidja, C.R. Krishna, T. Butcher, D. Mahajan, "Cool flame partial oxidation and its role in combustion and reforming of fuels for fuel cell systems", *Progress in Energy and Combustion Science* 29 (2003), 155-191
- (2) Jean Marie Comier and Iulian Rusu, 2001, "Syngas production via methane steam reforming with oxygen : plasma reactors versus chemical reactors", *Appl. Phys.* 34, pp. 2798 - 2803
- (3) Tomohiro Nozaki, Akinori Hattori and Ken Okazaki, 2004, "Partial oxidation of methane using a microscale non-equilibrium

- plasma reactor" ,Catalysis today 98, pp. 607-616
- (4) 송영훈, 차민석, 김관태, 이대훈, "플라즈마/화염을 이용한 부분산화연구", 2005, 춘계연소학회 논문집, 277 - 282
- (5) Wang S, Lu GQ, Millar GJ, 1996, " Carbon dioxide reforming of methane to produce synthesis gas over metal-supported catalysts: state of the art", Energy Fuel ;10(4):896.904.
- (6) J. E. Kirwin, A.A. Quader, M. J. Grieve, "First Start-up On-Board Reformer for Near Zero Emissions in Spark-Ignition Engines", SAE 2002-01-1011
- (7) J. W. Heffel, "NOx Emission and performance data for a hydrogen fueled internal combustion engine at 1500 rpm using exhaust gas recirculation", Int'l J. Hydrogen Energy, 28, 901-908, 2003
- (8) G. A Karim, "Hydrogen as a spark ignition engine fuel", Int'l J. Hydrogen energy, 28, 569-577, 2003
- (9) D.H.Lee, K-T.Kim, M.S. Cha and Y.H. Song, 2006, " Optimization scheme of a rotating gliding arc reactor for partial oxidation of methane", Combustion symposium, proceeding
- (10) Shigeru Kado, Kohei Urasaki, Yasushi Sekine, Kaoru Fujimoto, Tomohiro Nozaki and Ken Okazaki, 2003, "Reaction mechanism of methane activation using non-equilibrium pulsed discharge at room temperature" Fuel 82, pp. 2291 - 2297
- (11) Shigeru Kado, Kohei Urasaki, Yasushi Sekine, Kaoru Fujimoto, 2003 "Direct conversion of methane to acetylene or syngas at room temperature using non-equilibrium pulsed discharge", fuel 82, 1377-1385
- (12) Supat. K., Chavadj, S., Lobban, L.L., and Mallison R.G., 2003, " Combined Steam Reforming and Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas under Electrical Discharge," Ind. Eng. Chem. Res., 42, 1654 - 1661