대기압 플라즈마를 이용한 메탄의 건식개질과 부분산화반응의 비교

황나경†* · 차민석* · 이대훈* · 송영훈*

Study on dry reforming and partial oxidation of methane.

Na Kyung Hwang, Min Suk Cha, Dae Hoon Lee and Young-Hoon Song

Key Words : Dry reforming(건식개질), Partial oxidation(부분산화반응), Methane(메탄), Plasma(플라즈마).

Abstract

Plasma techniques have been proposed to generate a hydrogen enrich gas to investigate a feasibility of plasma techniques on a fuel reforming, we considered a dry reforming and a partial oxidation with methane in the atmospheric pressure. For these experiments, we employed an arc jet plasma reactor. The effects of input power and oxidizer in each process were investigated by product analysis, including carbon monoxide, hydrogen, ethylene, propane, and acetylene as well as methane and carbon dioxide. In both processes, input electrical power activated the reactions significantly. The increased ratio of the carbon dioxide to methane in the dry reforming doesn't affect to a methane conversion, whereas increased ratio of oxidizer to methane in the partial oxidation was very effective for the reaction. Moreover, for a simultaneous treatment of methane and carbon dioxide, a feasibility of a dry reforming combined with partial oxidation also has been investigated

1. 서 론

화석연료로부터 수소를 발생시키는 기술은 반세기 이전부터 상용화된 오랜 역사를 갖고 있으며, 특히 화석연료 가운데에서도 메탄은 기체상을 가지는 연료 특성을 가지고 있고 다양한 화학 합성의 기초가 되기 때문에 활발하게 연구되어지고 있다[1-4].

메탄을 화학적으로 이용하기 위해서는 개질을 통해 수소와 일산화 탄소로 구성되는 합성가스를 만드는 것이 유리하다. 개질 방법에 따라서는 촉매를 이용하는 방법, 플라즈마를 이용하는 방법 등이 있다. 이 중 플라즈마를 이용한 메탄의 개질은 전통적인 촉매 반응공정 기술에 비해 반응의 기동시간이 매우 짧고, 반응기의 부피가 소형화 될 수 있는 장점을 가지고 있다.

메탄의 개질 공정은 반응물의 종류에 따라 부분산화법, 수증기 개질법, 건식 개질법 등이 있으며 이들 반응물들은 종류에 따라 탄소침적의 방지, 추가적인 열역학적 열원 등의 기능을 하게 된다. 각 개질 방법에 따라 첨가되는 반응물은 H_2O, O_2, CO_2 등이 있으며 각각의 반응식은 아래와 같다[5-9].

Steam reforming : $CH_4 + H_2O \rightarrow 3H_2 + CO$
($\Delta H = 229$ kJ/mol) (1)

Partial oxidation : $CH_4 + 1/2O_2 \rightarrow 2H_2 + CO$
($\Delta H = -38$ kJ/mol) (2)

Dry reforming : $CH_4 + CO_2 \rightarrow 2H_2 + 2CO$
($\Delta H = 247$ kJ/mol) (3)

이상의 반응 가운데 수증기 개질 반응의 경우는 다른 반응에 비해 탄소침적의 문제가 적기 때문에

† 과학기술연합대학원대학교
E-mail : hnk@kimm.re.kr
TEL : (042)868-7402 FAX : (042)868-7284
* 한국기계연구원

표면화학 반응을 이용하는 촉매공정에 유리하다. 이에 따라 현재 상용화된 대부분의 메탄 개질 공정은 촉매를 이용한 수증기 개질 반응을 기반으로 운전되고 있다. 한편, 건식 개질 반응은 지구 온난화 가스인 메탄과 이산화탄소를 동시에 활용하여 부가가치가 높은 합성가스를 발생시킬 수 있다는 장점으로 인해 최근 다수의 연구가 수행되고 있으나, 지금까지 관련 연구의 대부분을 차지하고 있는 촉매를 이용한 건식 개질 공정은 탄소침적의 문제로 인해 공정의 운전조건이 제한적이라는 단점이 지적되고 있다[10-11].

탄소침적의 문제로부터 자유로운 개질 공정으로는 플라즈마로부터 발생된 전자 및 화학적 활성종인 이온, 라디컬과 함께 열을 반응에 이용하는 플라즈마 개질 공정을 들 수 있다. 플라즈마 개질 공정은 플라즈마의 온도에 따라 저온 플라즈마 및 고온 플라즈마 공정으로 구분되고 있다. 1000 K 미만의 가스온도를 발생하는 저온 플라즈마 공정은 전자가 메탄을 직접 분해 함으로서 반응이 시작되는데, 지금까지의 연구결과에 의하면 본 기술은 메탄을 분해하는데 소요되는 에너지가 지나치게 크다는 단점이 지적되고 있다[12-14]. 수 천 K 의 가스온도를 발생하는 고온 플라즈마를 이용하는 개질 공정은 대형 플랜트에 적용되고 있는 촉매를 이용한 수증기 개질 공정과는 달리 비교적 소규모의 적용 처 즉, 자동차 또는 연소기에 수소를 공급하는 용도로 연구가 활발하며, 이 경우에 적용되고 있는 개질 반응은 부분산화 또는 수증기 반응이 대부분이다.

이상에서 살펴본 바와 같이 촉매 또는 플라즈마를 이용하는 개질 공정 가운데, 지금까지 상대적으로 연구가 활발하지 않았던 개질 공정은 건식 개질 공정이라고 할 수 있으며, 촉매공정의 경우 탄소침적의 문제로 인해 그리고 플라즈마 공정의 경우는 투입전력 대비 합성가스의 수율이 낮다는 문제점으로 인해 기술개발이 더디게 진행되어왔다. 본 연구에서는 탄소침적 문제가 적은 고온 플라즈마 반응기를 이용하여 건식 개질에 대한 연구를 수행하였으며, 특히 투입전력을 줄이기 위해 부분산화를 동시에 일으켜 이로부터 발생된 반응열이 건식 개질 반응에 얼마나 긍정적인 효과를 가져다 주는지를 살펴보았다. 또한, 투입에너지를 효과적으로 활용하기 위해 효율적 개질공정을 이해하기 위한 연구에 중점을 두고 연구가 수행되었다

2. 실험장치 및 실험조건

메탄의 건식 개질과 부분 산화반응에 대한 연구를 수행하기 위하여 비교적 단순한 구조이면서 많은 양의 유량을 처리할 수 있는 아크제트 플라즈마 반응기를 이용하였다. Figure 1 과 같이 실험에서 이용한 반응기에서 플라즈마의 발생은 반응기 내부의 전극 봉과 반응기 출구의 접지 판 (plate) 사이에서 발생하며, 접지 판에 위치한 직경 2 mm 의 노즐출구를 통과하면서 반응가스와 함께 제트 형태로 빠져 나오도록 제작되었다.

반응기에 사용된 고전압 및 접지 전극은 직경 5 mm 길이 100 mm 의 동-텅스텐 합금 재질로 제작되었으며 접지 전극은 스테인레스 스틸로 제작되었다.

실험장치의 구성은 가스 공급부, 플라즈마 반응기, 전원장치, 가스 분석기로 구성되었다. 아크 발생을 위한 전원장치는 20 kHz, 최대전압 18 kV 교류전원이 사용되었으며, 실시간 공급 전력 값은 고전압 프로브와 전류 프로브를 이용하여 계측하였다. 메탄, 질소, 산소, 이산화탄소의 가스유량은 MFC (Mass Flow Controller)를 이용하여 공급 하였으며, 반응 후 생성가스는 응축기(Chiller)를 통해 수분을 제거한 후 GC (HP6890)를 통해 성분분석을 하였다.

반응특성의 비교를 위해, 운전에 있어 개질 성능에 영향을 줄 수 있는 변수들 중 공급 전력량과 메탄대비 산화제의 양을 변화시켜 가며 각 변수가 개질 성능에 미치는 영향과 반응 특성을 파악할

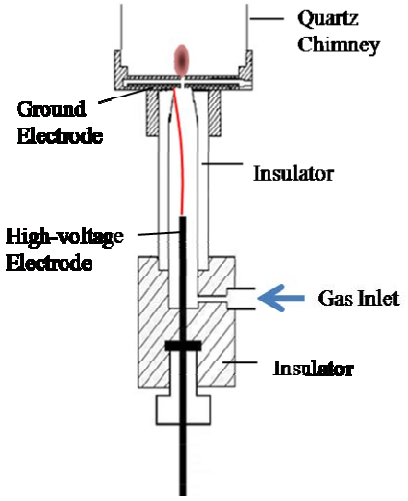

Fig. 1 Schematic diagram of an arc-jet plasma reactor

수 있도록 하였으며, 이 때 반응기의 개질 특성은 산화제와 메탄의 전환율, 그리고 생성물의 선택도를 통하여 살펴보았는데, 이는 다음과 같이 정의하였다.

$$CH_4\ \text{conversion} = \frac{\text{mole(Consumed } CH_4)}{\text{mole(Input } CH_4)} \times 100 \quad (4)$$

$$CO_2\ \text{conversion} = \frac{\text{mole(Consumed } CO_2)}{\text{mole(Input } CO_2)} \times 100 \quad (5)$$

$$\text{CO selectivity in dry reforming} = \frac{\text{mole(Generated CO)}}{\text{mole(Converted } CO_2 + \text{Converted } CH_4)} \times 100 \quad (6)$$

$$\text{CO selectivity in partial oxidation} = \frac{\text{mole(Generated CO)}}{\text{mole(Converted } CH_4)} \times 100 \quad (7)$$

$$H_2\ \text{selectivity} = \frac{0.5 \times \text{mole(Generated } H_2)}{\text{mole(Converted } CH_4)} \times 100 \quad (8)$$

$$C_2H_2\ \text{selectivity in partial oxidation} = \frac{2 \times \text{mole(Generated } H_2)}{\text{mole(Converted } CH_4)} \times 100 \quad (9)$$

$$C_2H_2\ \text{selectivity in dry reforming} = \frac{2 \times \text{mole(Generated } H_2)}{\text{mole(Converted } CH_4 + \text{Converted } CO_2)} \times 100 \quad (10)$$

3. 운전인자에 따른 비교

3.1 공급전력량에 따른 비교

부분 산화반응과 건식 개질의 반응특성을 살펴보기 위해, 공급전력량에 따른 비교 실험을 수행하였다. 이 때, 공급 전력량은 실험에서 이용한 전원 공급장치의 공급 가능한 전력량을 고려하여 0.5 - 1.1 kW 의 범위에서 공급하였다. O_2/CH_4, CO_2/CH_4 는 생성물의 탄소침적을 고려하여 각각 0.8, 1.0 이었으며, 전체 유량은 30 lpm, 전극간 거리는 2 cm 으로 고정하였다.

공급 전력량에 따른 비교 실험결과 Fig. 2 와 같이 부분산화반응의 경우에는 메탄과 O_2 의 산화반응으로 메탄 전환율은 증가하였고, 수소와 CO 의 선택도는 떨어지는 것으로 나타났다.

또한, 건식반응에서 메탄의 전환율은 부분 산화반응과 마찬가지로 공급된 전기에너지의 증가에 따라 CO_2 의 전환율과 함께 증가하였다. 그러나, Fig. 3 과 같이 생성물의 선택도의 변화를 고려하면, 건식 개질에서 발생하는 반응은 부분산화반응에서 일어나는 메탄의 산화과정 외에도 다른 메커니즘이 추가적으로 발생하는 것으로 보여진다. 이 때, 고려할 수 있는 반응경로로는 Eq. (11), (12), (13) 이 있다[15].

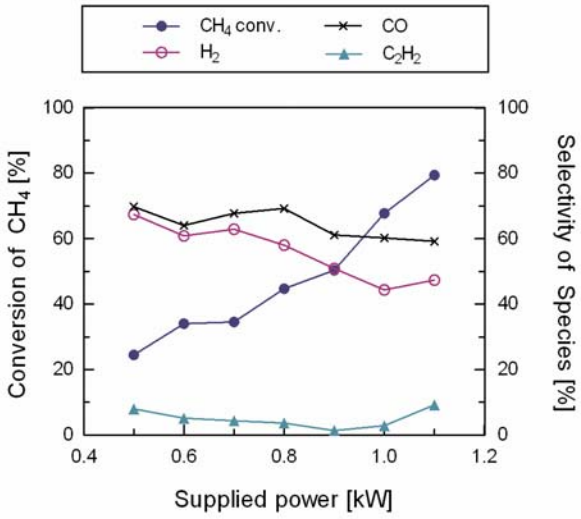

Fig. 2 The selectivity of the species and CH_4 conversion rates with supplied power in Partial oxidation.

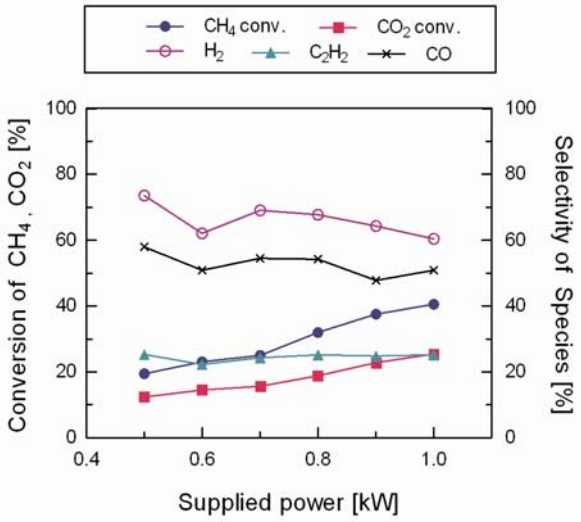

Fig. 3 The selectivity of the species and CH_4, CO_2 conversion rates with supplied power in Dry reforming.

$$CH_4 + * \rightarrow CH_3^* \rightarrow CH_2^* \rightarrow CH^* \rightarrow C^* \quad (11)$$

$$CO_2 + * \rightarrow CO_2^* \rightarrow CO + O^* \quad (12)$$

$$CH_x^* + O^* \rightarrow CO + H_2 + e^* \quad (13)$$

이상의 반응 중 메탄의 탈수소화반응은 CH_X 여기종의 생성과 함께, C_2H_4, C_2H_6, C_3H_6, C_3H_8 과 같은 화학종의 생성반응을 유도할 수 있다. 또한, CO_2 의 분해반응은 CO 와 O 라디컬을 생성할 수 있으며, 여기서의 O 라디컬은 메탄의 탈수소화반응으

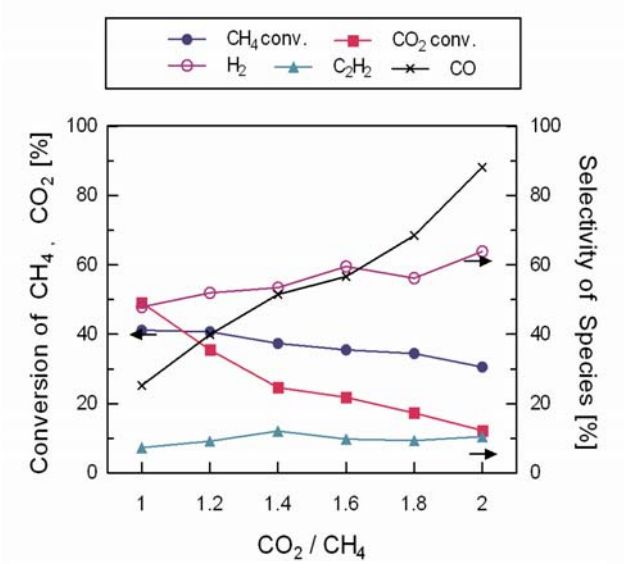

Fig. 4 The selectivity of the species and CH_4 , CO_2 conversion rates with CO_2/CH_4 in Dry reforming.

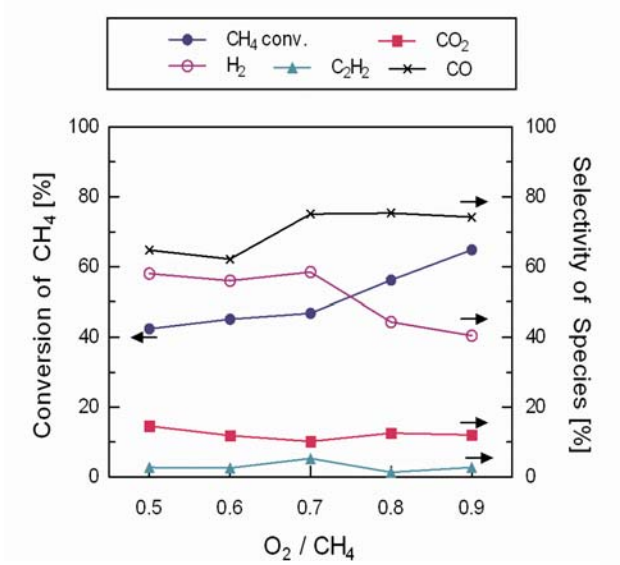

Fig. 5 The selectivity of the species and CH_4 conversion rates with O_2/CH_4 in Partial oxidation.

로부터 생성된 CH_X 여기종과 결합하여 CO 와 H_2 를 생성할 수 있다.

위와 같은 반응 메카니즘을 고려하면, 건식 개질에서 공급전력량의 증가에 따른 CO 와 H_2 의 선택도의 감소는 메탄의 탈수소화 과정에서 생성된 CH 여기종과 CO_2 의 분해과정에서 생성된 O 라디컬의 결합반응보다 메탄의 탈수소화 반응이 활발히 일어난 결과로 해석된다. 또한, 이로 인해 메탄의 분해과정에서 생성된 여기 종끼리의 결합과정이 촉진됨으로써 C_2H_2 의 선택도가 증가하고 있는 것으로 보여진다.

이로부터 메탄의 건식 개질과 부분 산화반응에서 전기적 에너지의 변화에 따른 반응 경로의 파악과 함께, 건식 개질에서는 공급전력량이 CO 와 H_2 의 생성 메카니즘에 중요한 영향을 줄 수 있는 인자임을 확인할 수 있었다.

3.2 산화제의 유량에 따른 비교

3.2.1 건식 개질에서의 CO_2 의 증가

메탄의 건식 개질에서 CO_2/CH_4 의 비를 변화함으로써 반응 메카니즘과 CO_2 의 역할을 파악할 수 있다. 따라서 본 실험에서는 이론상 건식 개질이 일어나기 적합한 CO_2/CH_4 = 1 로부터 산화제의 양을 점차 증가시킨 CO_2/CH_4 = 2 의 범위까지 실험을 수행하였다. 이 때의 총 유량은 모두 30 lpm 이었으며, 메탄의 유량은 3 lpm 으로 고정하였다. 한편, 공급전력량은 1 kW, 전극간 거리는 2 cm 였다.

실험 결과는 Fig. 4 에 나타내었다. CO_2 의 증가에 따라 메탄의 전환율은 약간 감소하였을 뿐 두드러진 변화는 보이지 않는다. 이는 고정된 투입전력량으로 일정한 열에너지가 공급된 반응조건에서, CO_2 의 양이 증가됨에 따라 흡열반응인 CO_2 분해반응이 촉진되면서 전체 반응온도가 감소한 결과로 보여진다. 이로부터 메탄의 분해는 산화제의 역할에 의한 반응보다 공급전력량에 의한 온도변화에 더 큰 영향을 받고 있음을 알 수 있다.

한편, CO_2/CH_4 의 양이 증가됨에 따라 CO 와 H_2 의 선택도의 변화가 크게 증가하였다. 이 때, 앞서 언급한 바와 같이 실험결과에서 CH_4 의 전환율에 큰 변화가 없는 것을 고려하면, CO_2 의 증가에 의한 CO_2 의 분해과정이 CO, H_2 와 C_2H_2 의 생성에 보다 밀접한 영향을 끼치고 있는 것으로 해석할 수 있다.

3.2.2 부분산화반응에서의 O_2 의 증가

부분산화 반응에서 O_2 의 증가는 전체 반응에서 Eqn. (2)와 같은 부분산화 반응과 Eqn. (10)과 같은 완전산화반응이 차지하는 비율을 의미한다.

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow 2H_2O + CO_2 \quad (\Delta H = -802\ kJ/mol) \quad (10)$$

건식 개질과 부분산화 개질에서 O_2/C 의 역할을 비교하기 위해 총 유량 30 lpm, 메탄유량 3 lpm 으로 고정하고 O_2/CH_4 비율 0.5 - 1.1 의 범위에서 실험을 수행하였다.

메탄의 부분산화반응에서 이론 당량비는 0.5 이다. 그런데 실험결과 수소와 CO 의 선택도의 최고값은 O_2/CH_4 = 0.7 의 조건에서 보였는데, 이는 실험조건에 따른 열 손실과 일부 완전연소반응을 통해 발생하는 열에 의한 효과 등에 의한 것으로 볼 수 있다. 메탄의 전환율은 O_2/CH_4 = 0.8 이상인 과

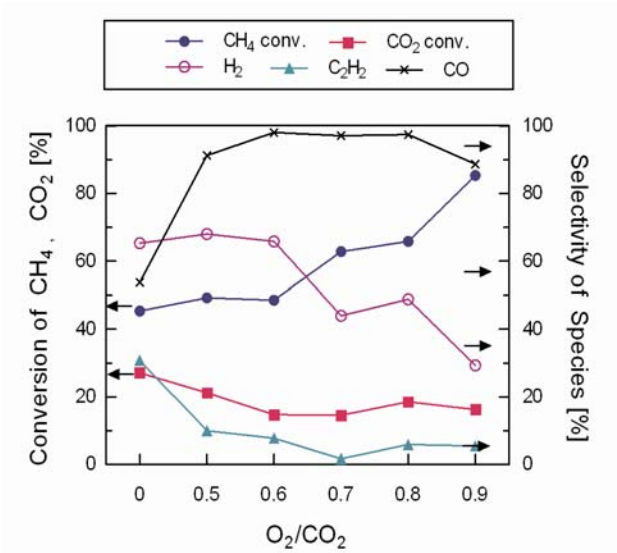

Fig. 6 The selectivity of the species and CH_4 , CO_2 conversion rates with O_2/CO_2 in Dry reforming combined partial oxidation.

잉산소조건에서 계속 증가하고, 수소의 선택도는 감소하였는데, 이를 통해 부분산화반응에서는 산화제인 O_2 의 영향으로 완전산화반응이 더욱 촉진됨을 알 수 있었다.

4. 건식 개질과 부분산화반응의 결합

앞서 수행한 실험조건에서는 건식 개질의 경우 메탄의 최대 전환율은 약 40% 정도로 부분산화반응에 비해 상대적으로 낮았다. 이 공정에서 메탄의 전환율의 효율적 증가를 위해, 건식 개질과 부분산화반응을 결합한 개질 방법의 가능성을 살펴보고자 하였다.

실험은 건식 개질과 부분산화반응이 결합된 실험조건(CH_4: O_2: CO_2 = 2: 0.5: 1)과 건식 개질과 완전산화반응이 결합된 실험조건의 범위 (CH_4: O_2: CO_2 = 2: 2: 1)에서 진행되었으며, 이 때의 전체 유량은 30 lpm 으로 고정되었고, 공급전력량은 1 kW, 전극간 거리는 2 cm 이었다.

실험결과에서, O_2 의 공급이 없는 O_2/CO_2 = 0 인 조건을 O_2/CO_2 = 0.5 인 조건과 비교하여 보면, O_2 에 의한 산화작용으로 CH_4 의 전환율이 증가한 것을 볼 수 있다. 이 때 O_2 에 의해 생성된 O 라디컬이 건식개질에서 발생한 것으로 보여지는 $CH_x^* + O^* \rightarrow CO + H_2 + e^*$ [15]과 같은 분해과정을 야기함에 따라 CO 와 H_2 의 선택도가 증가한 것으로 보여진다. 또한 이 과정의 촉진으로, 앞서 언급한 바와 같이 CH_4 로부터 C_XH_Y 이 생성되는 기전이 감소하게 되어 C_2H_2 의 선택도가 낮아 진 것으로 볼 수 있다. 결과적으로 이러한 O_2 의 분해로 인한 반응기전은, CO_2 에서 생성된 O 라디컬의 역할을 대신함으로 CO_2 로부터 생성된 O 라디컬은 CO_2 로 재 합성 될 수 있게 된다. 즉 이러한 원인으로 실험결과에서 CO_2 의 전환율은 감소한 것으로 해석된다.

한편, CH_4: O_2: CO_2 = 2 : 0.6 : 1 이상의 조건을 Fig.5 의 결과와 비교하여보면, CH_4 의 전환율과 생성물의 선택도의 변화 경향이 매우 비슷함을 알 수 있다. 이로부터 건식 개질과 부분산화반응이 결합된 반응에서는 부분산화반응의 비율이 커질수록, O_2 에 의한 메탄의 산화반응이 촉진되고 있음을 알 수 있다.

5. 결 론

아크제트 플라즈마 반응기를 이용하여 메탄으로부터 수소를 생산하기 위한 반응공정 중 대표적 발열반응인 부분산화반응과 흡열반응인 건식 개질에 대한 연구를 수행하였다.

각 반응에서 운전인자인 공급전력량과 산화제와 메탄의 비인 O_2/CH_4, CO_2/CH_4 의 비가 반응에 미치는 영향을 조사하였으며, 그로부터 다음과 같은 결론을 도출할 수 있었다.

(1) 부분산화반응의 경우 O_2 와 메탄과의 산화반응으로 메탄의 분해반응이 일어나는 것을 알 수 있었고, 이는 공급전력량과 산화제에 의해 반응온도가 높을수록 더욱 활성화 될 수 있었다.

(2) 건식 개질에서 메탄의 분해 반응은 부분산화반응에서 일어나는 메탄의 산화과정 외에도 메탄의 탈수소화반응에서 생성된 CH_X 여기종의 합성반응, CO 와 O 라디컬을 생성하는 CO_2 의 분해반응, 그리고 위의 두 반응에서 생성된 O 라디컬과 CH_X 여기 종끼리의 결합반응에 의해 반응생성물의 선택도가 결정되며, 이 반응 메카니즘은 실험조건으로 주어진 공급전력량과 산화제에 의해 영향을 받을 수 있는 것을 확인하였다.

(3) 건식 개질에서, 메탄의 전환율을 높이기 위하여 건식 개질에 부분산화반응을 활성화 시킬 수 O_2/CH_4 를 증가시켜 메탄과 이산화탄소의 전환율을 상승시킴으로써, 두 반응의 결합반응의 가능성을 확인하였다.

참고문헌

(1) S. L. Suib and R. P. Zerger, 1993, *"A direct, continuous, low-power catalytic conversion of methane to higher hydrocarbons via microwave plasmas"*, J. Catal., Vol. 139, No. 2, pp. 383-391.

(2) M Okumoto, S Rajanikanth, S Katsura, and A Mizuno., 1998, *" Nonthermal plasma approach in direct methanol synthesis fromCH4 "*, IEEE Trans. Ind. Appl., Vol. 34, No.5, pp. 940-944.

(3) H. lesueur, A. czernichowski, and J. chapelle, 1994, *"Electrically assisted partial oxidation of methane"* Int. J. of hydrogen E., Vol.19, pp.139-144.

(4) C. Liu, L.L. Lobban, R.G. Mallinson and Liu, C.; 1998, *"Experimental investigations on the interaction between plasmas and catalyst for plasma catalytic methane conversion over zeolites "* Studies in surface & catal., Vol.119, pp.361-364.

(5) D. W. Larkin, T. A. Caldwell, L. L. Lobban, and Richard G. Mallinson, 1998, *"Oxygen Pathways and Carbon Dioxide Utilization in Methane Partial Oxidation in Ambient Temperature Electric Discharges"*, Energy Fuels , Vol. 12, No. 4, pp. 740-744.

(6) L. Bromberg, , a, D. R. Cohna, A. Rabinovicha and N. Alexeevb, 1999, *"Plasma catalytic reforming of methane"*, Int. J. of Hydrogen E., Vol.24, pp. 1131-1137.

(7) A. E. Lutz , R. W. Bradshaw , L. Bromberg and A. Rabinovich, 2003, *"Thermodynamic analysis of hydrogen production by partial oxidation reforming"* , Int. J. Hydrogen E., Vol.29, pp.809-816.

(8) D.-g. Chenga, X. Zhua, Y. Bena, F. Hea, L. Cuib and C-j. Liu, 2006,*"Carbon dioxide reforming of methane over Ni/Al2O3 treated with glow discharge plasma"*, Catalysis Today, Vol.115, No. 1, pp.205-210.

(9) S. L. Yao, F. Ouyang, A. Nakayama, E. Suzuki, M. Okumoto, and A. Mizuno, 2000, *"Oxidative Coupling and Reforming of Methane with Carbon Dioxide Using a High-Frequency Pulsed Plasma"*, Energy Fuels, Vol. 14, No. 4, pp. 910-914.

(10) Y. Li, Y. Wang, X. Zhang, and Z. Mi, 2008, *"Thermodynamic analysis of autothermal steam and CO_2 reforming of methane"*, Int. J. Hydrogen E., Vol.33, pp.2507-2514.

(11) V. R. Choudhary and K. C. Mondal, 2006, *"CO2 reforming of methane combined with steam reforming or partial oxidation of methane to syngas over $NdCoO_3$ perovskite-type mixed metal-oxide catalyst"*, Applied Energy, Vol.83, pp. 1024-1032.

(12) X.S. Li, A.M. Zhu, K.J. Wang, Y. Xu, and Z.M. Song, 2004, *"Methane conversion to C_2 hydrocarbons and hydrogen in atmospheric non-thermal plasmas generated by different electric discharge techniques"*, Catalysis Today, Vol.98, No.4, pp.617-624.

(13) T. Oberreuther, C. Wolff, and A. Behr, 2003, *"Volumetric plasma chemistry with carbon dioxide in an atmospheric pressure plasma using a technical scale reactor"*, IEEE Trans. , Vol.31, No. 1, pp. 74-78.

(14) I. Istadi and N.A.S. Amin, 2006, *"Co-generation of synthesis gas and C_{2+} hydrocarbons from methane and carbon dioxide in a hybrid catalytic-plasma reactor : A review"*, Fuel, Vol. 85, pp.577-592.

(15) A. Huang, G. Xia, J. Wang, S. L. Suib, Y. Hayashi, and H. Matsunoto, 2000, *"CO_2 reforming of CH_4 by atmospheric pressure ac discharge plasmas"*, Journal of catalysis, Vol. 189, pp.349-359.