

플라즈마트론을 이용한 촉매 개질 특성 연구

김 성 천*, 전 영 남[†]*

*조선대학교 환경공학부

Study on Characteristic of Reforming with Catalyst Using Plasmatron

SeongCheon Kim*, YoungNam Chun[†]*

*Division of Environmental Engineering, Chosun Univ.
375 Seoseokdong Dongu, Gwangju, 501-759, Korea

ABSTRACT

The purpose of this paper is to investigate the optimal condition of the Syngas production by reforming of fuel using plasmatron. Plasma was generated by air and arc discharge. The effects of applied steam, CO₂ or Ni-catalyst on fuel conversion, as well as hydrogen yield and H₂/CO ratio were studied.

When the variations of O₂/fuel ratio, H₂O/fuel flow ratio and CO₂/fuel flow ratio were 0.94~1.48, 4.3~10 and 0.8~3.05, respectively. Under the condition mentioned above, result of H₂O/fuel flow ratio was maximum H₂ concentration, or 28.2~31.6%, and result of H₂O/fuel flow ratio with catalyst was minimum CO concentration or 6.6~7.1%. and H₂/CO ratio were 3.89~4.86.

주요기술용어 : Plasmatron(플라즈마트론), Thermal plasma(고온 플라즈마), Syngas(합성 가스), Hydrogen yield (수소수율)

1. 서 론

산업의 발전과 인구 증가에 의한 에너지 수요 급증으로 화석 연료 고갈의 문제에 대한 대체 에너지 개발의 연구가 증가되고 있다. 현재 다양한

대체에너지 개발에 대한 연구가 진행되고 있는데 그 중 탄화수소 계열의 연료를 개질하여 Syngas 전환하거나 고농도의 수소를 생산하는 기술에 대한 연구이다. 수소의 경우, 청정에너지라는 인식으로 전 세계가 환경문제로 고심하고 있는 지금 차세대의 에너지원으로 기대가 되고 있다. 또한 대부분의 에너지 시스템에서 이용될 수 있으므로, 기존의 화석연료 에너지 시스템에 대체하여 사용할 수 있는 가장 적합한 특성을 가지고 있다고 할

[†] Corresponding author : ynchun@chosun.ac.kr

수 있다. 연료의 개질을 통한 수소 생산 방법으로 수증기 개질법(steam reforming)¹⁾, 부분산화 개질법(partial oxidation reforming)²⁾, CO₂ 개질법(CO₂ reforming)³⁾ 등이 있다. 일반적으로 개질방법 중 수증기 개질법이 가스 처리량과 수소 생산 수율 등의 장점으로 현재 가장 많이 사용되고 있지만 반응기가 크고 반응속도가 상대적으로 느리며 강한 흡열반응으로 높은 온도와 압력이 요구된다. 이에 최근에는 저온 및 고온 플라즈마 기술에 대한 관심이 높아지면서 고온 플라즈마를 적용한 플라즈마트론(Plasmatron)⁴⁾, 저온 플라즈마를 적용한 부채꼴형 플라즈마 개질 (Glidarc plasma reforming)⁵⁾ 등 다양한 플라즈마 기술이 개질에 적용되고 있다. 플라즈마트론(Plasmatron)은 부분산화 개질을 적용하여 다양한 연료들을 수소가 풍부한 Syngas로 변환시키며 플라즈마트론 내부에서 공기와 연료혼합물을 전기아크로 발화시켜 고온의 플라즈마 상태를 유지하여 개질한다. 또한 개질시 자체 내부 반응열을 사용하고 수초의 빠른 시동 및 응답시간으로 넓은 범위의 유량과 가스 성상에 대해 적용이 가능하다.

본 연구에서는 플라즈마트론을 이용하여 프로판 연료의 개질을 통해 양질의 저공해 대체에너지인 수소가스가 풍부한 Syngas를 생성하였고, 수소 수율과 연료 전환율이 최대인 최적 운전 조건을 파악하였다. 또한 개질시 수증기 유량비, 이산화탄소 유량비 변화와 각각 변수에 대한 Ni 촉매를 충전한 경우에 대해 개질특성을 파악 및 비교 하였다.

2. 실험 장치 및 방법

2.1 실험 장치

Fig. 1은 실험에 사용한 플라즈마트론 개질 실험장치를 나타낸 것으로, 플라즈마트론, 전원공급장치, 연료가스 및 수증기 공급라인, 측정 및 분석 라인으로 구성되어 있다. 플라즈마트론은 공기를 사용하여 플라즈마를 형성하고 고온에 의한 전극의 침식 현상을 완화하기 위해 두 전극에 냉각수

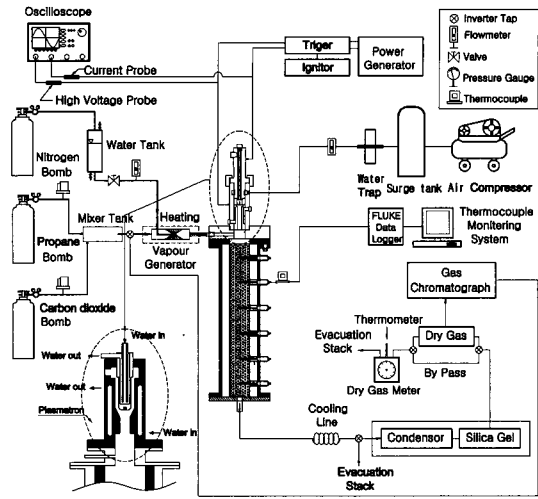


Fig. 1 Schematic of the experimental apparatus.

를 공급한다. Fig. 1의 좌측 하단에 플라즈마트론 세부도를 나타낸 것으로 크기는 길이 180mm, 외경이 40mm이며 혼합기, 그리고 반응기로 연결된다. 반응기에 추가되는 촉매는 니켈 담지 촉매를 사용하였다. 담체로는 Al₂O₃를 사용하였으며, 담지된 니켈의 양은 20 wt%이었다. 촉매는 함침법으로 제조하였으며, 제조된 촉매는 130℃에서 가열하면서 물을 증발시키고 Dry oven에서 120℃로 24시간 건조하였다. 건조된 촉매는 소성로에서 약 800℃에서 5시간 소성하였으며 소성된 촉매는 약 5mm 정도의 크기를 선별하여 반응에 이용하였다. 혼합기에서는 완전 기화된 수증기 또는 예열된 이산화탄소와 연료가 함께 기화기에서 완전 혼합되어 접선방향에서 개질 반응기로 주입된다. 반응기는 길이 300mm, 외경 80mm인 스테인리스 관으로 구성되어 있으며 스테인리스 관 내부에는 15mm의 두께로 단열을 위한 Castable(TC-100)이 설치되어 있다.

전원공급장치는 전원공급기, 점화기와 트리거 시스템으로 구성되어 있으며, 전원공급기는 최대 전류 50 A, 최대 전압 200 V로 10 kW의 전력을 공급할 수 있으며 점화기(ignitor)는 30 kV까지 고전압을 공급하며, 트리거(trigger) 시스템은 플

라즈마 아크발생을 위한 점화 역할 및 전류제어를 하여 플라즈마를 지속적으로 안정하게 유지한다.

측정/분석라인은 전기특성 측정, 온도 측정, 가스 분석으로 구분된다. 전기특성은 고전압 프로브(Tektronix P6015A), 전류 프로브(Tektronix A6303)와 디지털 오실로스코프(Tektronix TDS 3052)로 구성되어 있다. 온도 측정은 직경이 0.3mm 인 R-type 열전대와 데이터 분석장치(Fluke Hydra Data Logger)로 가스분석은 샘플링 라인과 가스크로마토그래프(SHIMADZU - 14B)로 구성되어 있다.

2.2 실험방법

실험은 공기를 주입하여 형성된 플라즈마에 의해 반응기 온도를 대략 700°C로 안정화 시킨 후 연료를 함께 주입하여 반응온도를 1,000°C 이상으로 상승시켜 유지하였다. 플라즈마 화염의 온도는 수 천°C에 이르기 때문에 열전대를 통한 직접적인 측정이 불가능하여 Fig. 1에 보는 것처럼 반응기의 입구에서 가스흐름 방향 두 번째 지점에 열전대를 사용하여 온도를 연속 모니터링 하였다. 본 실험 조건에 따른 반응기의 시동 특성은 Fig. 2와 같다. 프로판 연료, 공기 그리고 이산화탄소는 MFC(F201AC-FA-22-V)에 의해서 유량이 조절되어 주입되고 수증기는 수증기 공급량으로 환산된 물의 양을 미세조절이 가능한 메터링 밸브에 의해 조절된 후 기화기에서 연료와 함께 유입되어 완전 기화된 혼합기체 상태로 개질 반응기 내로 주입된다. 합성가스의 채취는 반응기 출구에 설치된 샘플링 포트에서 이루어지며, 채취된 시료는 냉각장치를 통과하여 수분을 응축시켜 수분량을 측정하고 건가스의 상태로 가스크로마토그래프의 샘플링 루프로 연속적으로 유입되어 분석되었다. 검출기는 TCD를 이용하였고 분석 컬럼으로 H₂는 Molecular Sieve 5A(80/100 mesh), CO는 Molecular Sieve 13X(80/100 mesh), CH₄, CO₂, C₃H₄는 HayeSep R(100/120 mesh)을 사용하였다.

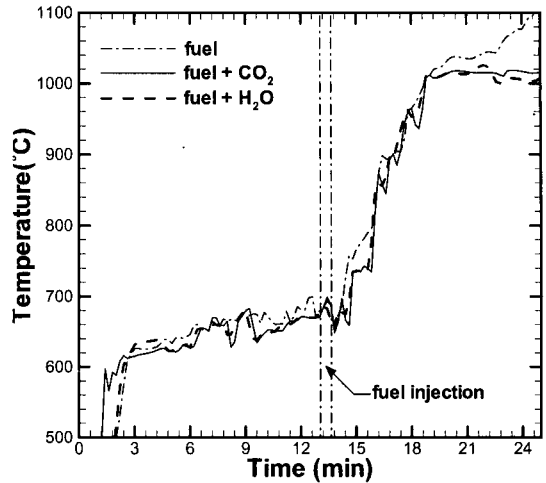


Fig. 2 Initial operating characteristic of the reformer.

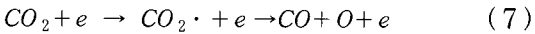
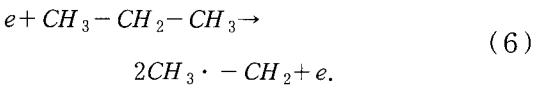
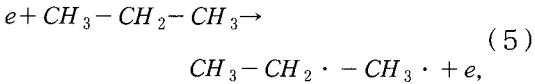
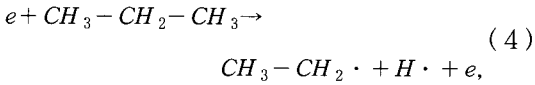
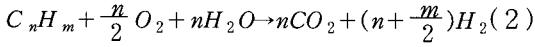
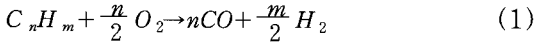
실험은 O₂/fuel 비 변화에 따른 반복 실험을 통해 수소의 농도가 최대인 조건을 기준조건으로 하여 분석하였다. O₂/fuel 비를 고정한 상태에서 수증기를 추가하여 H₂O/fuel 비 변화에 따른 실험을 진행하고 Ni 촉매를 반응기에 추가하여 결과를 비교 분석하였다. 또한 이산화탄소에 대한 개질 영향을 파악하기 위해 수증기 대신 이산화탄소를 주입하여 CO₂/fuel 비 변화에 따른 실험과 Ni 촉매를 반응기에 추가하여 결과를 비교 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

반응 식(1)-(3)는 탄화수소계(C_nH_m)의 대표적인 개질반응으로 부분산화 개질반응(partial oxidation)과 CO 전환반응(CO shift reaction) 그리고 자열 개질 반응(autothermal reaction)⁶⁾을 나타낸 것이다.

반응 식(4)-(7)은 플라즈마에 의한 크래킹(cracking) 반응으로 식(4)-(6)은 C₃H₈, 식(7)은 CO₂에 대해 나타났다.

고온 플라즈마가 적용된 플라즈마트론의 개질 효율을 파악하기 위하여 수소 수율(H₂ yield), 에너지 전환율, 주입가스 전환율은 식(8)-(10)에 의하여 계산되어진다.



$$H_2 \text{ 수율}(\%) = \frac{\text{개질가스의 H양}}{\text{연료의 H양}} \times 100 \quad (8)$$

$$\text{에너지전환율}(\%) = \frac{\text{개질가스의 에너지합량}}{\text{연료의 에너지합량}} \times 100 \quad (9)$$

$$\text{주입가스전환율}(\%) = \frac{\text{유입농도} - \text{유출농도}}{\text{유입농도}} \times 100 \quad (10)$$

본 연구의 실험조건은 Table 1에 나타냈으며, O₂/fuel 비의 실험을 Case R, H₂O/fuel 비에 반응기에 촉매의 유무에 따라 촉매가 없는 경우 Case R-S1, 촉매가 있는 경우 Case R-S2, 그리고 CO₂/fuel 비도 반응기에 촉매유무에 따라 촉매가 없는 경우 Case R-D1, 촉매가 있는 경우를 Case R-D2로 하여 각각의 변수에 대해 실험을 수행하였다.

Fig. 3은 O₂/fuel 비의 실험 결과와 H₂O, CO₂, Ni 촉매를 반응에 추가한 결과 중 개질가스의 주성분인 수소 농도가 최대인 조건을 기준으로 비교한 것이다.

Case R-S1의 경우가 수소의 농도가 32.5%로 가장 높게 나타났으며, CO는 Case R-S2에서 가장 낮게 나타났으며 CO₂는 가장 높게 나타났다. 이는 Ni 촉매에 의한 반응과 식 (3)에 나타낸 CO

Table 1. Experimental conditions and value

conditions	O ₂ /fuel ratio		H ₂ O/fuel ratio		CO ₂ /fuel ratio		Input Power (kW)
	non Cat. ¹⁾		non Cat.	Ni Cat.	non Cat.	Ni Cat.	
	Case R	Case R-S1	Case R-S2	Case R-D1	Case R-D2		
value	0.94 ~ 1.48		4.3 ~ 10		0.8 ~ 3.05		8

¹⁾Cat.: Catalyst.

전환 반응에 정반응이 우세하여 CO는 감소하고 CO₂는 증가함을 알 수 있다. 반면 수소 농도에 대한 Ni 촉매의 영향은 크게 나타나지 않았다. Case R-D1과 Case R-D2의 경우는 Case R-S1과 Case R-S2 보다 상대적으로 수소의 농도가 낮게 나타났으며 CO의 농도는 매우 높게 나타났다. 이는 식 (7)의 플라즈마에 의한 CO₂의 크래킹 반응이 우세하게 진행되었기 때문이다.

3.1 연료 유량비

Fig. 4는 주입산소를 고정하고 연료를 변화시켜 개질 실험한 것으로 O₂/fuel 비의 개질반응 결과를 나타냈다. Fig. 4(a)는 O₂/fuel 비의 변화에 따른 생성된 합성가스 중 H₂와 CO의 농도 범위를 나타낸 것으로 각각 15.12%~30.13%, 17.5%~20.1%의 범위를 보이고 있다. 위 결과에서 알 수 있듯이 합성가스의 주성분이 H₂와 CO이며,

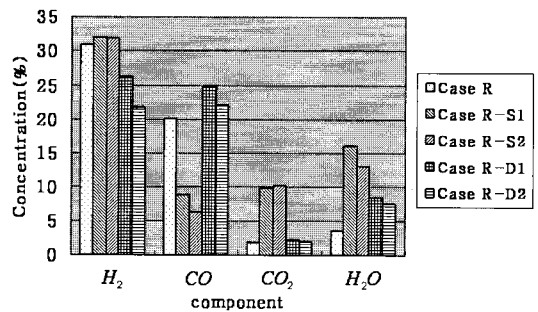
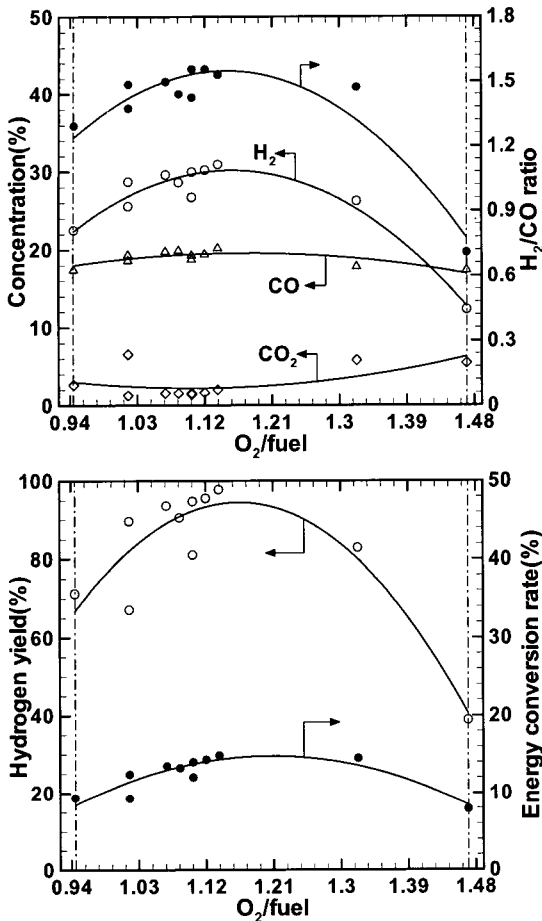


Fig. 3 Concentration of major component in reformed gas according to maximum H₂.



(a) Syngas concentration and H_2/CO ratio
 (b) Hydrogen yield and Energy conversion rate

Fig. 4 Effect of the $O_2/fuel$ ratios.

H_2/CO 비는 최대 1.62를 나타냈다. 또한 Fig. 4(b)는 수소 수율과 에너지 전환율을 나타낸 것으로 각각 20.6%~98%, 8.2%~16.4%의 범위로 $O_2/fuel$ 비가 1.13인 경우 최대의 수소 수율과 에너지 전환율을 나타냈다. 부분산화 개질 반응인 식(1)에서 보는 것처럼 O/C 비가 0.5인 경우에서 가장 개질반응이 활성화되어 Syngas 생성이 최적임을 알 수 있다. 하지만 $O_2/fuel$ 비가 증가하면 완전산화 반응에 가까워져서 CO_2 농도가 증가하고 H_2 와 CO의 농도는 감소됨을 알 수 있다. 따라서 $O_2/fuel$ 비가 1.13인 조건을 기준 실험조건으로 하

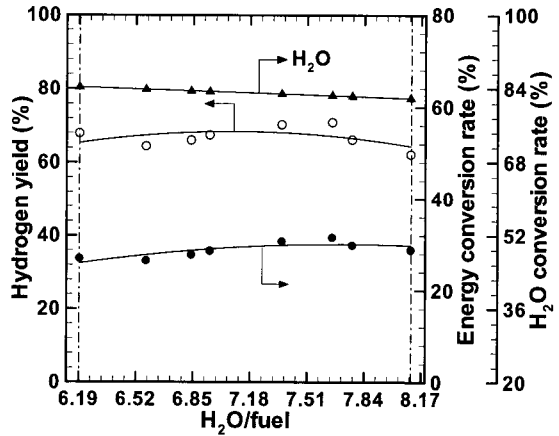
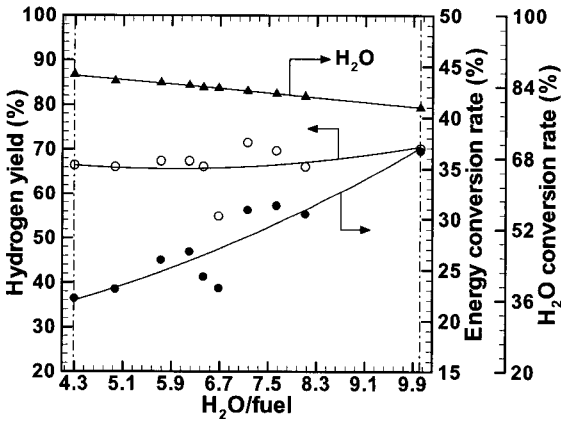
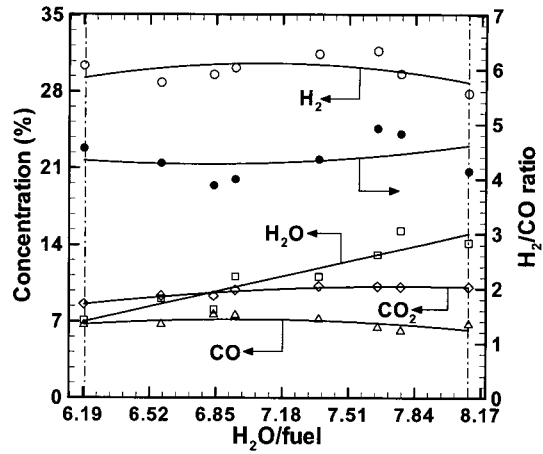
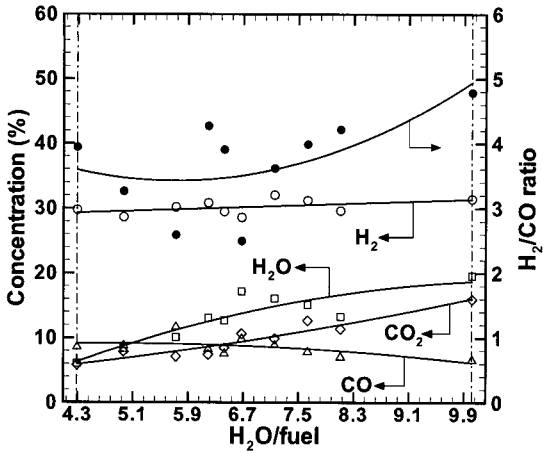
여 $H_2O/fuel$, $CO_2/fuel$ 비의 변화에 따른 실험을 진행하였다.

3.2 수증기 유량비

Fig. 5는 Case R의 기준 실험 조건에서 수증기를 첨가하여 나타난 개질 반응의 결과이다. Fig. 5(a)에서 $H_2O/fuel$ 비가 6.8일 때 H_2 농도는 3.16%로 최대이며, CO는 $H_2O/fuel$ 비가 6.7일 때 12.1%로 최대이다. 여기서 H_2 의 농도는 Case R과 비교하여 $H_2O/fuel$ 비의 변화에 대해 변화폭이 크지 않았지만 CO의 경우 Case R보다 농도가 약 50%정도가 감소하였으며 $H_2O/fuel$ 비의 증가에 따라 감소하고 있다. 부분산화개질 반응에 수증기를 추가한 경우 식(2)의 자열개질 반응과 식(3)의 CO 전환반응이 충분한 수증기 상태에서 정반응이 우세하게 진행됨으로 H_2/CO 비가 높게 나타나며 이때 H_2/CO 비는 2.3~4.8의 범위를 나타내고 있다.

Fig. 5(b)에서 수소 수율은 66.3~71.2%, 에너지 전환율은 23.3~36.9%의 범위로 나타났다. H_2O 전환율은 최대 88%를 나타냈으며 주입량이 증가함에 따라 전환율은 감소하고 있다. Case R과 비교하여 수소 수율은 낮게 나타났으며, 에너지 전환율은 높게 나타났다. 이는 식(8)에 의한 수소수율 계산 시 수증기에 포함된 수소를 함께 계산하여 낮게 나타났으며 에너지 전환율은 수증기 주입에 따라 개질가스의 주성분인 H_2 의 생성이 높아졌기 때문이다.

Fig. 6은 Case R-S1의 실험 조건에서 반응기에 Ni 촉매를 충전하여 나타난 개질 반응의 결과이다. Fig. 6(a)에서 H_2 와 CO의 농도는 $H_2O/fuel$ 비가 각각 7.7, 6.85일 때 30.5%, 7.1%로 최대값이며 Case R-S1에 비해 H_2 의 농도는 Ni 촉매에 대한 개질영향이 크지 않았다. 반면 CO의 경우 Case R-S1보다 약 25%정도, CO_2 는 50%정도가 감소되었으며 농도가 거의 일정하게 나타났다. 이는 Ni 촉매가 CO와 CO_2 를 저감시키며 서로 준평형 상태에 도달할 때까지 반응하게 하는 것을 알



(a) Syngas concentration and H_2/CO ratio
 (b) Hydrogen yield, Energy and H_2O conversion rate

(a) Syngas concentration and H_2/CO ratio
 (b) Hydrogen yield, Energy and H_2O conversion rate

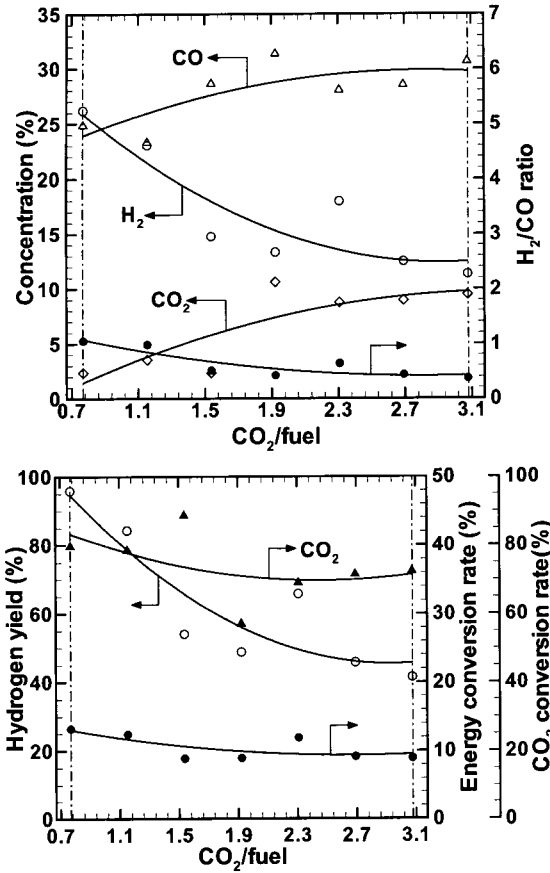
Fig. 5 Effect of the $H_2O/fuel$ ratios.

Fig. 6 Effect of the $H_2O/fuel$ ratios with Ni Catalyst.

수 있다. Fig. 6(b)에서 수소 수율은 62.1~72.1%, 에너지 전환율은 32.1~38.8%의 범위로 나타났다. H_2O 전환율은 Case R-S1보다 작은 80.4%에 최대값을 나타냈으며 주입량이 증가함에 따라 전환율은 감소한다. Case R-S2의 경우 Case R-S1보다 높은 H_2/CO 비가 생성되는 것은 Fig. 6(a)에 설명한 것처럼 Ni 촉매에 의해 CO가 저감됨으로 상대적으로 H_2/CO 비는 높게 나타남을 알 수 있다.

Fig. 7은 Case R의 기준 실험 조건에 수증기 대신 이산화탄소를 첨가하여 나타난 개질 반응의 결과이다. Fig. 7 (a)에서 H_2 와 CO의 농도는 $CO_2/fuel$ 비가 각각 7.8, 1.94 일 때 26.3%, 31.9%로 최대값이며 CO_2 주입량이 증가할수록 H_2 농도는 감소한다. 반면 CO의 경우 플라즈마에 의한 CO_2 크래킹 반응인 식 (7) 반응이 우세하게 진행됨으로 CO의 농도가 증가함으로 H_2/CO 비가 1이하로 낮게 나타나고 있다. Fig. 7 (b)에서 수소 수율은 42~96%의 범위를 보이고 있는데 CO_2 주입 유량이 증가할수록 수소 수율은 낮아진다. 이때

3.4 이산화탄소 유량비

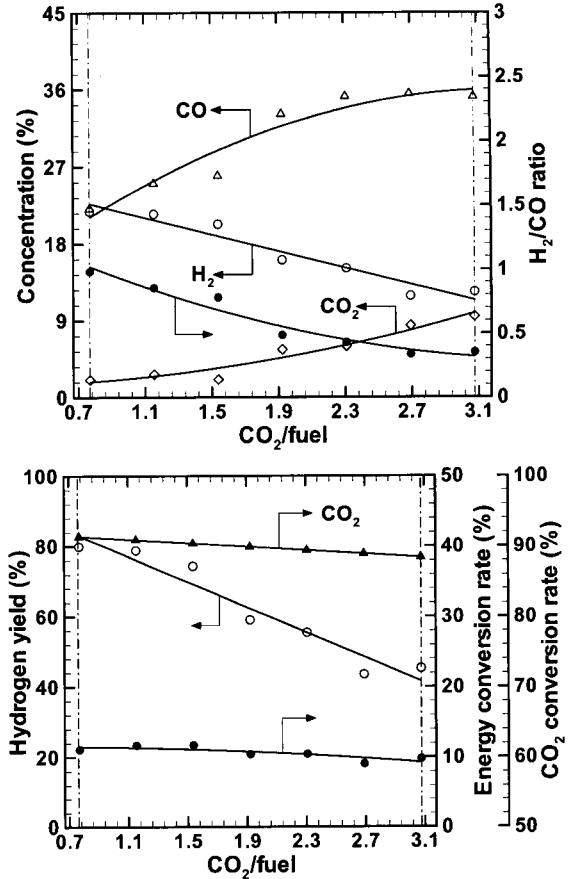


(a) Syngas concentration and H₂/CO ratio
(b) Hydrogen yield, Energy and CO₂ conversion rate

Fig. 7 Effect of the CO₂/fuel ratios.

에너지 전환율과 CO₂ 전환율은 각각 9.1~12.5%, 90.1~70.3% 범위를 보이고 있다. 주입되는 CO₂는 식(7)의 플라즈마에 의한 크래킹으로 CO로 전환됨으로 높은 전환율을 보이나 Fig. 7(a)의 H₂ 농도를 보는 것처럼 H₂ 생성의 주성분인 프로판 연료의 주입량이 감소함으로 H₂ 생성이 낮아 에너지 전환율은 감소한다.

Fig. 8은 Case R-D1의 실험 조건에서 반응기에 Ni 촉매를 충전하여 나타난 개질 반응의 결과이다. Fig. 8(a)에서 H₂와 CO 농도는 각각 13.5~21.4%, 21.6~35.3%의 범위를 보이고 있다. Case



(a) Syngas concentration and H₂/CO ratio
(b) Hydrogen yield, Energy and CO₂ conversion rate

Fig. 8 Effect of the CO₂/fuel ratios with Ni Catalyst.

R-D1에 비해 CO 농도만 더 높게 나타났고 다른 개질가스의 농도는 비슷한 경향을 보이고 있다. 이는 Ni 촉매에서 반응할 수 있는 CO의 양 보다 플라즈마에 의한 크래킹 반응으로 생성된 CO가 많음을 알 수 있다. Fig. 8(b) 수소 수율과 에너지 전환율은 각각 9.7~11%, 44~80%의 범위를 보이고 있으며, CO₂ 전환율은 79~83.1% 범위를 보이고 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 부분산화 개질을 적용한 플라즈

마트론을 이용하여 프로판 개질 연구를 수행하여 수소 수율이 최대인 최적 운전조건을 도출하고 H₂O, CO₂ 그리고 Ni 촉매를 반응에 추가하여 실험한 결과는 다음과 같다.

기준조건인 개질반응 결과 O₂/fuel 비가 1.13인 경우 합성가스 중에 H₂와 CO 농도는 30.13%, 20.1% 로 최대값을 보였으며 H₂/CO 비는 1.62를 보였다. 또한 수소 수율과 에너지 전환율은 각각 98%, 16.4%로 최대값을 보였다. 이 결과에서 알 수 있듯이 연료 전환율이 최대일 때 수소의 생성도 최대이며, O₂/fuel 비가 1.13일 때 개질성능이 가장 우수함을 확인할 수 있다.

개질 성능에 영향을 미치는 운전인자인 H₂O/fuel, CO₂/fuel 그리고 반응기에 Ni 촉매를 추가하여 개질특성을 파악한 결과는 다음과 같다.

첫째, 주입되는 기준조건인 O₂/fuel 비가 고정된 상태에서 H₂O 유량비가 증가하면 CO가 CO₂로 전환되는 CO 전환반응과 자열 개질 반응의 정반응이 우세하게 진행됨으로 CO의 농도는 점차적으로 감소한다.

둘째, 이산화탄소 유량비가 높을수록 플라즈마에 의한 CO₂의 크래킹 반응이 진행되어 CO 농도가 증가하여 H₂/CO 비는 감소한다.

셋째, 반응기에 Ni 촉매를 추가한 결과 수증기 유량비에서는 CO와 CO₂가 저감되고 일정 농도를 유지한다. 반면 이산화탄소 유량비에서는 CO 농도가 증가하였지만 다른 개질가스는 Ni 촉매에 대한 영향이 크지 않았다.

따라서 개질 가스중의 수소 농도를 높이기 위해서는 H₂O와 Ni 촉매를 추가하는 방법이 적합함을 알 수 있다. 그리고 지구 온난화 물질로 알려진 CO₂를 플라즈마 개질에 사용함으로써 개질 가스 생산과 처리기술에 적용할 수 있을 것으로 사료된다.

References

- 1) P. Beckhaus, A. Heinzl, J. Mathiak, J. and J. Roes : "Dynamic of H₂ production by steam reforming", J. Power Sources, Vol. 127, 2004, p. 294.
- 2) E. L. Andrew, W. B. Robert, L. Bromberg, and R. Alex : "Thermodynamic analysis of hydrogen production by partial oxidation reforming", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 29, 2004, p. 809.
- 3) S. G. Wang, Y. W. Li, J. X. Lu, M. Y. He, and H. Jiao : "A detailed mechanism of thermal CO₂ reforming of CH₄", J. Molecular Structure, Vol. 673, 2004, p. 181.
- 4) L. Bromberg, A. Rabinovich, N. Alexeev, and D. R. Cohn : "Plasma reforming of diesel fuel", PSFC/JA-99-4.
- 5) Czernichowski, A. and Czernichowski, P. : "Conversion of hydrocarbons assisted by gliding electric arcs in the presence of water vapor and/or carbon dioxide", USA Patent 5, 993, 761, 1999.
- 6) L. A. Rosocha, D.M. Coates, D. Platts, and S. Stange : "Plasma-enhanced combustion of propand using a silent discharge", Physics of Plasmas, Vol. 11, No.5, 2004, p. 2950.