

## 메탄개질에서의 아크젯 플라즈마의 역할

황나경\* · 이대훈\*\* · 송영훈\*\*\*

### Investigation on The Role of Arc-jet Plasma in Methane Reforming

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

#### ABSTRACT

A reaction mechanism of methane partial oxidation, which consists of thermal and plasma chemistry reaction pathways, has been investigated using with an arc-jet reactor. The reaction zone of the arc-jet reactor is spatially separated into thermal and non-thermal plasma zone. Methane conversion rates, selectivity of H<sub>2</sub> and C<sub>2</sub> chemicals in each zone are obtained, which reveals clearly different characteristics of reaction pathways depending on the temperature conditions. The conversion rates obtained in thermal plasma zone is higher than those in non-thermal plasma zone. The selectivity, however, obtained in non-thermal plasma zone is significantly higher than those in thermal plasma zone. Further parametric study on O<sub>2</sub>/C ratio, arc length and SED shows that the present process is mainly governed by thermal chemistry pathways.

**Key Words** : Arc jet, CH<sub>4</sub>, Partial oxidation, Reforming

#### 기 호 설 명

SED Specific Energy Density (kJ/L)

#### 1. 서 론

연료전지의 연료공급기술 또는 연료에 수소를 첨가하여 초청정연소를 유도하는 기술의 중요성이 부각되면서 최근 수소를 제조하는 기술에 대한 많은 연구가 수행되고 있다[1~3.] 수소를 발생시키는 반응으로는 열분해, 부분산화, 수증기 개질 반응 등이 있으며, 이들 반응을 유도하기 위해 촉매, 연소 및 고온의 아크 플라즈마 화학 반응이 이용되어 왔다[4~8].

전통적으로 수소를 제조하는 공정인 촉매공정의 경우 운전에 필요한 설비 등의 문제로 인해 반응기를 중.소형화 하기가 어렵다는 한계가 있다. 또한 촉매의 예열을 위한 기동시간이 많이 필요하기 때문에 자동차 엔진과 같이 빠른 기동을 필요로 하는 연소장치에의 적용에는 어려움이 있었다. 하지만 플라즈마를 이용한 수소 제조의 경우 이러한 단점을 극복할 수 있어 촉매 기술의 한계를 극복할 수 있는 기술로서의 가능성이 적극적으로 검토되고 있다[9~12]. 그러나 이러한 충분한 잠재력과 가능성에도 불구하고, 아직까지 정확한 수소발생기구(mechanism)에 대한 이해는 부족한 상황이다. 예를 들어 일부 연구자는 플라즈마로부터 발생된 열에 의해 탄화수소가 수소로

\* 과학기술연합대학원대학교

\*\* 한국기계연구원

† 연락처자. vhsong@kimm.re.kr

전환되는 열화학(thermo-chemistry)반응을 주된 수소발생 기구로 주장하는 반면[13], 일부 연구자들은 플라즈마에서 발생된 높은 에너지를 갖는 전자가 직접 탄화수소 분자를 분해(dissociation)시키는 플라즈마 화학(plasma chemistry)반응의 중요성을 주장하고 있다[14~16]. 기존의 많은 실험에서 사용된 플라즈마 반응기는 열에 의한 열화학 반응 및 전자에 의한 플라즈마 화학반응이 동시에 존재하고 있어 각 반응의 역할 및 특성이 구분되어 알려져 있지 않기 때문에 반응기구를 파악하는데 더욱 한계가 있다. 한편, 최근 Lee 등이 메탄의 부분산화반응에 있어 플라즈마의 영향에 대한 연구결과를 발표하였는데, 여기서는 아크길이라는 새로운 반응 파라미터를 제시하고, 발생하는 아크의 길이 및 두께와 반응결과에 상관관계를 가지고 플라즈마 반응기구가 반응의 특성에 영향을 주는 것을 보였다[14]. 그러나 이 실험에서 사용된 반응기 역시 열화학 및 플라즈마 화학반응이 공존하여 정확한 반응공정 분석이 어렵다.

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. 실험장치 및 실험조건

실험장치 구성은 Fig. 1 과 같이 가스 공급부, 플라즈마 반응기, 전원장치, 가스분석기로 구성되었으며, 실험에서 사용한 반응기는 Fig. 2와 같은 내부구조를 가지고 있다. 아크는 반응기 내부의 전극 봉 및 반응기 출구의 접지판(plate) 사이에서 발생한다. 접지판에는 직경 2 mm의 노즐이 있어 아크를 밀며 올라오는 반응가스가 이를 통과하면서 제트형태로 반응기 출구를 빠져나오도록 제작하였다. 반응기에서 사용된 고전압 및 접지 전극은 직경 3 mm, 길이 100 mm의 동-텅스텐 합금 재질로 제작되었으며 접지 전극은 스테인레스 스틸로 제작되었다. 플라즈마 전원장치는 아크 형성을 위한 10 kHz, 최대전압 12 KV 교류전원이 사용되었다. 각각의 반응 가스 유량조절을 위해 MFC (mass Flow Controller)가 사용되었고, 반응 후 생성가스의 성분 분석은 GC (HP 6890)를 이용하였다.

본 연구를 위해 설계 및 제작된 아크제트 플라즈마 반응기가 가지는 특징은 반응공간을 고온의 아크영역과 저온의 아크제트 영역으로 구분할 수 있다는 것이다. 고온의 아크 영역은 Fig. 2 에서

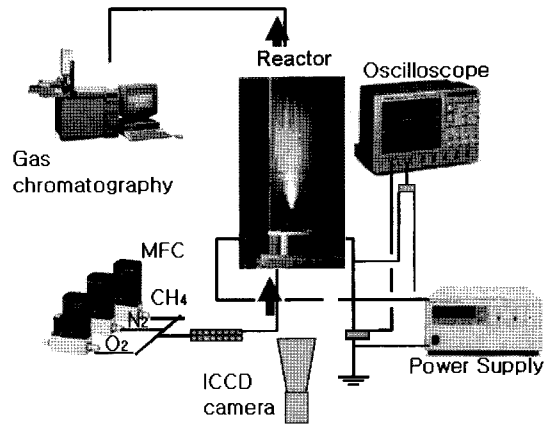


Fig. 1 Experimental Setup

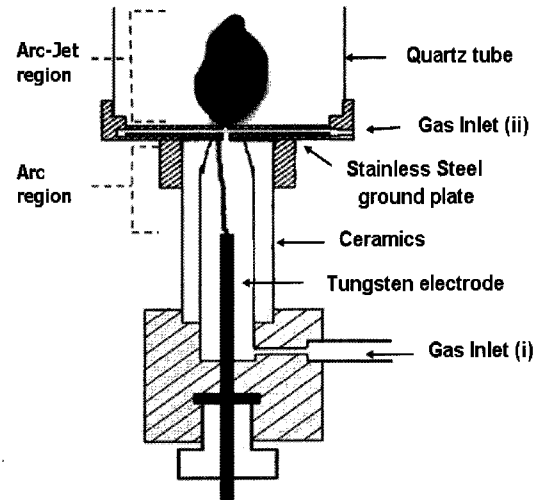
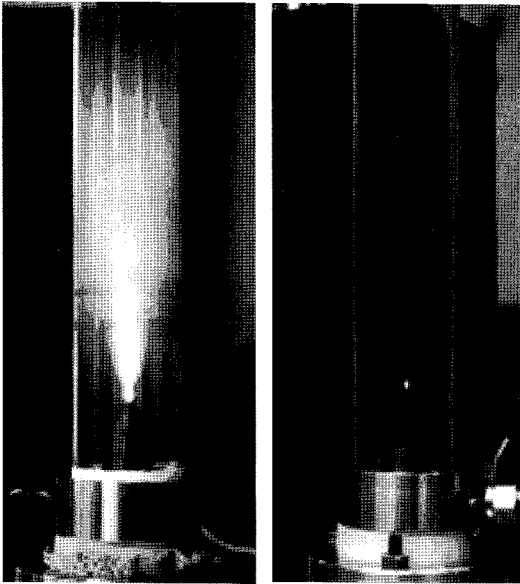


Fig 2. Schematic diagram of an arc-jet plasma reactor

보듯이 전극 봉과 접지 판 사이에 발생된 아크 및 주변공간이며, 저온의 아크제트 영역은 접지판 이후의 공간을 지칭한다. 고온의 아크온도는 3000~6000 K에 이르는 것으로 알려져 있으며 [12], 저온의 아크제트 온도는 열전대로 측정된 결과 520 K였다. 이에 따라, 본 실험에서는 반응기의 연료 주입 위치를 변화시킬 수 있도록 반응기를 제작하여 메탄의 부분산화 반응을 고온 및 저온영역에서 분리시켜 두 반응영역의 상대적인 역할과 특징에 대해 살펴 볼 수 있었다. 또한, 이를 바탕으로 아크제트 플라즈마에서의 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.



(a) N<sub>2</sub> (b) N<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub>

Fig. 3 Comparisons of Jet shape by discharge gas

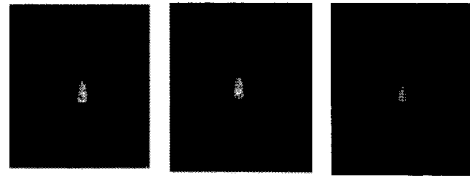
$$H_2 \text{ Selectivity} = 0.5 \times \frac{\text{mole}(\text{Produced } H_2)}{\text{mole}(\text{Converted } CH_4)} \times 100 \quad (1)$$

### 3. 결과 및 토의

#### 3.1.1 반응가스

앞서 언급한 바와 같이 본 반응기에서는 반응 영역이 고온의 아크영역과 저온의 아크제트 영역으로 구분된다. 아크제트 영역에서는 Fig. 3에서 관찰될 수 있는 바와 같이 반응가스에 따라 방출되는 빛이 다른데, 이를 통하여 반응가스 내 화학반응을 일으킬 가능성이 큰, 높은 에너지의 입자의 존재 정도를 비교할 수 있다. Fig. 3(a)와 같이 반응기에 질소만을 공급하여 아크를 발생시킬 경우, 반응이 일어나지 않은 질소 가스분자가 온대 상당수는 여기 상태(excited state)로 에너지 준위가 올라간 다음 비교적 생존시간(life-time)이 긴 준안정(meta-stable) 상태로 존재하고, 이것이 넓은 아크 제트로 가시화되었다.

한편, 반응가스가 메탄, 산소 및 질소로 구성된 경우 질소의 경우에 비해 매우 짧은 아크 제트가 나타남을 관찰할 수 있었다. 비록 짧은 길이의 아크이지만, 일반적으로 플라즈마 반응은 수 nano 초 이내에서도 일어날 수 있기 때문에 이



(a) C<sub>2</sub> (b) CH (c) OH

Fig. 4 Radicals in Jet region pictured by CCD camera

공간에서도 화학반응이 진행될 가능성이 있다. 따라서, ICCD 및 광학필터(Optical filter)를 사용하여 아크 제트에서 C<sub>2</sub>, CH 및 OH 각각의 자발광을 가시화하여, 화학반응의 가능성을 알아보았다. 그 결과, Fig. 4에서 보듯이 화학반응이 아크제트 영역에서도 존재함을 알 수 있었다. 한편, 아크제트영역에서의 가스 온도 측정결과가 520 K 정도로 낮음을 고려하면, 이 영역은 가스의 온도는 낮지만 전자온도는 상대적으로 높아 여전히 화학반응이 일어날 수 있는 저온 플라즈마 반응공간이라고 정의할 수 있다.

#### 3.1.2 반응영역

이상과 같이 살펴본 결과 고온 아크 영역에서는 열화학 반응이 지배적일 것으로 예상되었으며, 저온의 아크 제트 영역에서는 저온 플라즈마 화학반응 특성이 강할 것으로 예상되었다. 따라서 각기 다른 반응영역에서의 상대적인 메탄부분산화반응의 특성을 살펴보기 위해 연료의 주입 위치를 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<sub>2</sub>를 Gas Inlet(ii)에 반응가스를 주입하는 방법 3) 양쪽 모두 같은 양의 반응가스를 주입하는 방법으로 실험하였다. 반응에서 사용한 메탄과 산소의 O<sub>2</sub>/C비는 열손실등을 고려해서 이이론상 부분산화반응 조건인 0.5보다 조금 높은 0.6에서 진행되었으며, 이때의 유량은 1), 2)의 경우 30 lpm 이었으며, 3)의 경우 i)은 30 lpm ii)은 15 lpm을 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.

Table 1은 메탄의 주입방법에 따른 메탄의 전환율, 수소 선택도, 그리고 아세틸렌의 선택도를 제시하고 있다. 본 실험결과에서 보듯이, 메탄의 전환율은 메탄이 (i)의 주입위치에서 공급되었을 경우 가장 높은 반면, 메탄이 (ii)의 주입위치에서 공급될 경우 가장 낮은 값을 보이고 있다. 이는 아크가 발생되고 있는 고온의 반응영역에 반응가스가 비교적 오래 체류할 경우 메탄의 전

Table 1. Comparisons of reaction in each region

	CH <sub>4</sub> conversion (%)	H <sub>2</sub> Selectivity (%)	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> 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

환율이 높아지고 있는 것으로 해석되었다. 한편, 수소 및 아세틸렌의 선택도는 메탄이 (ii)의 주입 위치에서 공급될 경우 높게 나타났는데, 이는 고온의 아크 영역에서 나타난 반응경로와 저온의 아크 제트 영역에서 일어난 반응경로가 서로 다르다는 것으로 해석되었다. 이와 같은 해석은 Kado등이 스파크 방전을 이용하여 비교적 낮은 온도에서 메탄을 분해한 연구결과와도 일치하고 있다.[15][16] 즉, Kado 등은 스파크 방전과 같은 저온 플라즈마 조건에서 나타나는 메탄의 분해특성은 1) 열화학반응 경로인 순차적인 탈수소화 반응경로와는 다르게 전자가 직접 메탄을 분해하는 반응경로를 거치며, 2) 이 경우 수소 및 아세틸렌의 선택도가 열화학 반응에 비해 높게 나타남을 규명한 바 있다. 본 실험에서도 앞서의 연구결과 같이 경향을 보이고 있어, 저온의 아크 제트영역에서는 플라즈마 화학반응경로가 우세하게 나타나는 것으로 해석하였다.

각 영역에서 메탄의 전환율을 비교하였을 때, 아크제트 반응기에서 플라즈마 화학반응과 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(ii)에 반응가스를 모두 주입한 경우만을 고려하였다.

### 3.2 O<sub>2</sub>/C 비율

O<sub>2</sub>/C비는 반응조건에서 부분산화반응과 완전산화반응이 차지하는 비율을 의미한다. 식 (2)와 (3)에 나와 있는 바와 같이 완전산화의 경우 부분산화보다 매우 많은 양의 열을 내어 놓는 발열반응이기 때문에 개질 반응의 특성은 O<sub>2</sub>/C비에 따라 달라질 수 있다. 따라서 본 실험에서는 식 (2)의 부분산화반응이 주로 일어나는 O<sub>2</sub>/C 0.6 조건과 부분 산화 반응 외에 식(3)와 같은 완전산화반응이 증가하는 O<sub>2</sub>/C 1.0의 범위를 포함하는 범위의 O<sub>2</sub>/C비율 0.6~1.2에 관해 실험을 수행하였다. 이 때의 유량은 모두 30 lpm 이었으

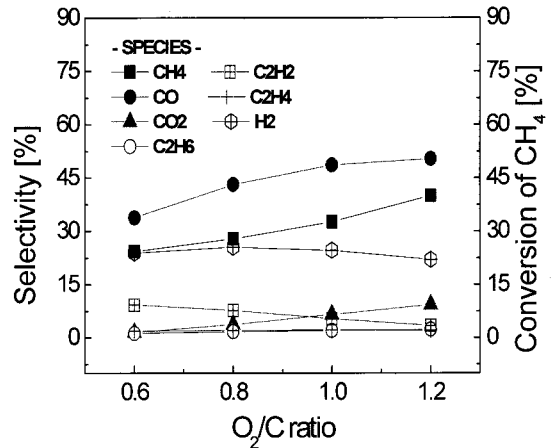
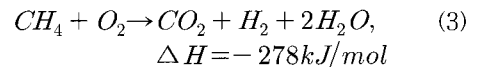
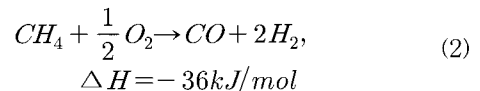


Fig. 4 Dependence of the H<sub>2</sub> selectivity, yield and CH<sub>4</sub> conversion rates on O<sub>2</sub>/C ratio for partial oxidation of methane

며, SED는 1 kJ/L, 아크길이는 1.5cm 였다.



메탄 부분산화 반응의 이론 당량비는 O<sub>2</sub>/C 0.5 일 때 이다. 그러나 실제로는 O<sub>2</sub>/C비 0.6~0.8에서 수소 선택도가 최고 값을 보였는데, 이는 실험 조건에 따라 열손실과 일부 완전 연소 반응을 통해 발생하는 열에 의한 효과 등에 의한 것으로 볼 수 있다. 또한, O<sub>2</sub>/C 비가 0.8 이상인 과잉산소조건에서 메탄 전환율은 계속해서 증가하고, 수소선택도는 감소하였는데, 이를 통하여 O<sub>2</sub>/C 비가 증가함에 따라 완전산화반응이 더욱 촉진됨을 알 수 있다. 위의 결과를 통하여, 아크를 이용한 메탄개질에 있어 적절한 O<sub>2</sub>/C비를 찾는 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 3 cm, 반응가스 유량 30 lpm으로 고정된 상태에서 실험에서 사용된 전원장치로 투입 가능한 전력량 범위를 고려하여 SED 0.7~1.3의 범위에서 실험하였다.

SED는 반응물 1 L당 공급된 전기 에너지로, Fig. 4는 모든 변수가 동일한 조건 하에서 SED가 증가함에 따른 결과이다. 그림과 같이 메탄

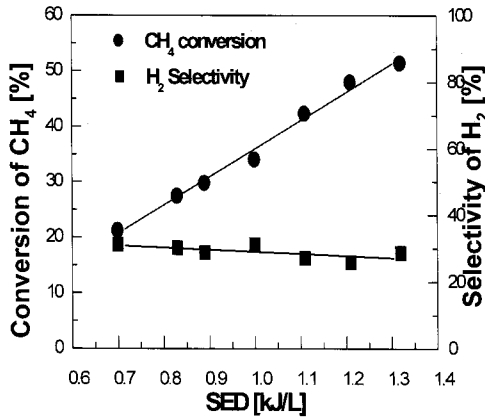


Fig. 5 H<sub>2</sub> selectivity and CH<sub>4</sub> Conversion versus SED

전환율은 SED가 증가함에 따라 증가하는데 반해, 수소선택도의 변화는 미미한 편으로 무시할 만 하다. 이는 반응기에 공급된 전력이 증가하면 열에너지가 증가하여 고온의 환경이 조성되므로 메탄의 분해가 증가한다. 하지만 본 실험의 결과는 전력이 증가하는 것이 전기장의 크기나 전자의 에너지를 증가시키지는 않아서 플라즈마 화학 반응이 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 길이

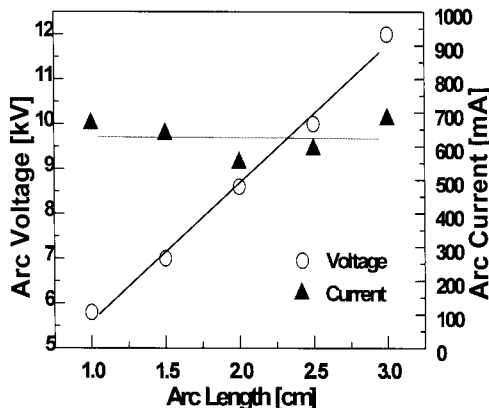


Fig. 6 Arc current and voltage versus Arc length at SED 0.6

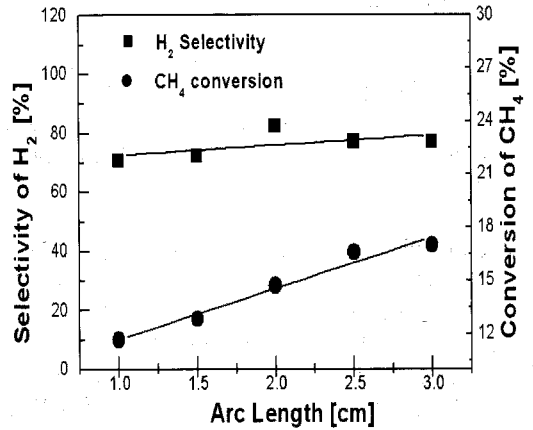


Fig. 7 H<sub>2</sub> selectivity and CH<sub>4</sub> Conversion versus Arc length at SED 0.6

가 전극간의 간격에 의해 변화하게 된다. 아크 길이의 영향을 알아보기 위한 실험에서 아크 길이 외의 변수들에 대해서는 SED와 O<sub>2</sub>/C를 각각 0.6 kJ/L, 0.8 로 고정하였다. 유량은 30 lpm 으로 고정하고 실험하였다.

실험결과는 Fig. 8에 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. 이는 아크의 길이가 길어짐에 따라 유사한 크기의 전류 밀도에서 전압이 높아지면서 공급 전력량이 증가한 것이 아니라 전류 밀도가 증가하여 전력 값을 상승시킨 것이 그 원인인 것으로 판단된다. 즉 아크의 길이는 길어졌지만 실제 플라즈마 내에 전자들의 강도는 큰 변화가 없었다는 것을 의미한다. 따라서 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. 결론

고온의 반응영역과 저온의 반응영역이 동시에 존재하는 아크젯 플라즈마 반응기에서 각 인자가 메탄의 부분산화 반응에 미치는 영향을 조사한 결과 다음과 같은 결과를 도출할 수 있었다.

- 1) 아크젯 플라즈마에서는 반응공간에 따라 반응기 내부의 고온의 아크 영역에서는 열화학반응

경로가 주로 나타나고, 반응기 출구의 아크제트 영역에서는 플라즈마 반응경로가 주로 나타난다.

2) 메탄 분해에 지배적인 반응은 고온의 아크영역이 형성하는 열화학반응에 의한 것이나, 반응기 출구의 저온의 아크제트영역에서의 플라즈마 반응은 높은 수소 및 아세틸렌 선택도를 보이고 있다.

3)  $O_2/C$  비가 증가하면서 반응에서 완전산화반응이 차지하는 비율이 높아지면서 증가한 반응열로 인한 반응온도의 상승은 메탄 전환율을 증가시켰고, 수소의 선택도의 경우  $O_2/C$  0.8 이상에서 감소하였다. 한편  $O_2/C$  비에 따른  $CO_2$  선택도의 증가를 통해서도  $O_2/C$  비의 증가가 완전산화반응의 비중을 커지게 함을 확인할 수 있다.

4) 유량 당 투입되는 전기에너지에 따라 메탄의 전환율은 증가하고, 수소의 선택도는 큰 영향을 받지 않았는데, 이는 가해지는 전기에너지가 열에너지로 작용하여, 내부 반응온도가 높아짐에 따른 결과로, 메탄의 전환율에는 영향을 미치지만 플라즈마로 인한 직접분해의 영향은 미미한 것이 그 원인인 것으로 볼 수 있다.

5) 아크길이에 따른 메탄전환율과 수소의 선택도를 볼 때, 아크길이의 증가는 플라즈마로부터 발생하는 열이 전달될 수 있는 면적의 증가로 발열량이 많아져 내부온도를 높이기 때문에, 메탄의 전환율은 증가하나, 수소의 선택도는 큰 변화를 보이지 않았다.

6) 아크제트 플라즈마를 이용한 메탄의 부분산화 반응에서 플라즈마는 직접적인 플라즈마 반응기 구조로서의 역할보다 효과적으로 열적인 환경을 조성할 수 있는 반응기구로서의 역할을 하고 있는 것을 확인하였다.

## 후 기

이 연구는 산업자원부 지원의 “미래형 자동차 배기제로화 기술개발”과제의 일부로 수행되었으며, 연구비 지원에 감사드립니다.

## 참고문헌

- (1) L. Broomberg, D. R. Cohn, A. Rabinovich, J. Heywood, "Emission reductions using hydrogen from plasmatron fuel converters," *Int. J. Hydrogen Energy*, 26, 2001, pp. 1115-1121.
- (2) T. D. Andrea, P. F. Henshaw, D.S.-K Ting, "The addition of hydrogen to a gasoline-fuelled SI engine," *Int. J. Hydrogen Energy*, 29, 2004, pp. 1541-1552.
- (3) S. O. Akansu, Z. Dulgar, N. Kahraman, fueled by natural gas-hydrogen mixtures," *Int. J. Hydrogen Energy*, 29, 2004, pp. 1527-1539.
- (4) J. M. Comier and I. Rusu, "Syngas production via methane steam reforming with oxygen : plasma reactors versus chemical reactors," *Appl. Phys.* 34, 2001, pp. 2798-2803.
- (5) T. Nozaki, A. Hattori and K. Okazaki, "Partial oxidation of methane using a micro-scale non-equilibrium plasma reactor," *Catalysis today* 98, 2004, pp. 607-616.
- (6) 송영훈, 차민석, 김관태, 이대훈, "플라즈마/화염을 이용한 부분산화연구," *춘계연소학회 논문집*, 2005, pp. 277-282.
- (7) S. Wang, G. Q. Lu and G. J. Millar, "Carbon dioxide reforming of methane to produce synthesis gas over metal-supported catalysts: state of the art," *Energy Fuel* 10(4), 1996 pp. 896-904.
- (8) K. Supat, S. Chavadj, L. L. Lobban and R. G. Mallison, " Combined Steam Reforming and Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas under Electrical Discharge," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 2003, pp. 1654-1661.
- (9) J. E. Kirwin, A. A., Quader and M. J. Grieve, "First Start-up On-Board Reformer for Near Zero Emissions in Spark-Ignition Engines," *SAE* 2002-01-1011.
- (10) 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* Vol.28, 2003, pp. 901-908.
- (11) G. A. Karim, "Hydrogen as a spark ignition engine fuel", *Int'l J. Hydrogen energy*, Vol.28, 2003, pp. 569-577.
- (12) T. Nozaki, A. Hattori and K. Okazaki, "Partial oxidation of methane using a microscale non-equilibrium plasma reactor," *Catalysis today* 98, 2004, pp. 607-616
- (13) M. S. Benilov and G. V. Naidis, "Modeling of hydrogen-rich gas production by plasma reforming of hydrocarbon fuels," *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol.31, No.6, 2006, pp.769-774.
- (14) D. H. Lee, K-T. Kim, M. S. Cha and Y. H. Song, "Optimization scheme of a rotating gliding arc reactor for partial oxidation of methane," *Combustion symposium, proceeding*, 2006.

(15) S. Kado, K. Urasaki, Y. Sekine, K. Fujimoto, T. Nozaki and K. Okazaki, "Reaction mechanism of methane activation using non-equilibrium pulsed discharge at room temperature," Fuel 82, 2003, pp. 2291-2297.

(16) S. Kado, K. Urasaki, Y. Sekine and K. Fujimoto, "Direct conversion of methane to acetylene or syngas at room temperature using non-equilibrium pulsed discharge," Fuel 82, 2003, pp. 1377-1385.