

<학술논문>

GlidArc 플라즈마를 이용한 메탄의 개질 특성 및 수소 생산에 관한 연구

김 성 천* · 전 영 남†

(2007년 7월 16일 접수, 2007년 10월 9일 심사완료)

Study on Characteristic of Methane Reforming and Production of Hydrogen using GlidArc Plasma

Seong Cheon Kim and Young Nam Chun

Key Words: Methane Reforming(메탄 개질), Hydrogen(수소), GlidArc Plasma(글라이드아크 플라즈마)

Abstract

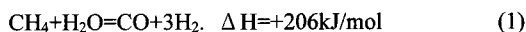
Popular techniques for producing hydrogen by converting methane include steam reforming and catalyst reforming. However, these are high temperature and high pressure processes limited by equipment, cost and difficulty of operation. Low temperature plasma is projected to be a technique that can be used to produce high concentration hydrogen from methane. It is suitable for miniaturization and for application in other technologies. In this research, the effect of changing each of the following variables was studied using an AC GlidArc system that was conceived by the research team: the gas components ratio, the gas flow rate, the catalyst reactor temperature and voltage. Results were obtained for methane and hydrogen yields and intermediate products. The system used in this research consisted of 3 electrodes and an AC power source. In this study, air was added for the partial oxidation reaction of methane. The result showed that as the gas flow rate, the catalyst reactor temperature and the electric power increased, the methane conversion rate and the hydrogen concentration also increased. With O₂/C ratio of 0.45, input flow rate of 4.9 ℓ/min and power supply of 1 kW as the reference condition, the methane conversion rate, the high hydrogen selectivity and the reformer energy density were 69.2%, 32.6% and 35.2% respectively.

1. 서 론

수소는 환경 친화적인 연료로서 화석연료의 대체 에너지원이며, 환경오염에 대한 대책으로 중요성을 더해가고 있다. 수소를 생산하는 연구로는 천연가스 혹은 탄화수소 계열의 연료(C_nH_m)로부터 수증기 개질, 이산화탄소 개질, 부분산화 개질, 자열개질(autothermal reforming) 그리고 촉매 개질 등의 연구가 진행 중에 있으며

이 중 수증기 개질 방법은 1930년대부터 상업화 되어 사용하고 있다. 그러나 수증기 개질 방법은 고온 고압의 수증기를 공급해야 하며, 이산화탄소 개질과 수증기 개질 방법 또한 식 (1), (2)와 같이 흡열 반응으로서 외부로부터 많은 열에너지가 필요하다.

수증기개질(Steam reforming):



이산화탄소개질(CO₂ reforming):



† 책임저자, 회원, 조선대학교 환경공학과, BK21 바이오 가스 기반 수소생산 사업팀

E-mail : ynchun@chosun.ac.kr

TEL : (062)230-7156 FAX : (062)230-7156

* 조선대학교 환경공학과, BK21 바이오가스 기반 수소 생산 사업팀

부분산화 반응은 수증기 개질과 CO₂ 개질 반응과 달리 발열반응을 나타낸다.

부분산화개질(Partial Oxidation):

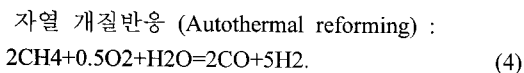


메탄의 부분산화에 관한 연구내용으로는 백금(Pt), 팔라듐(Pd)⁽¹⁾ 등 귀금속 촉매 및 저가형 니켈(Ni), 철(Fe) 촉매를 이용한 부분산화개질에 대한 연구가 진행되어져 왔다. 또한 플라즈마를 이용하여 크래킹을 통한 반응과 플라즈마와 촉매가 연계된 반응을 이용한 연구가 진행 중에 있다. 플라즈마는 전자에 의한 직접 분해와 생성된 라디칼의 화학적 반응을 이용하여 합성물질 생산과 가스상 오염물질 처리에 응용할 수 있다. 플라즈마 방전은 전자 밀도와 온도에 의해 고온 플라즈마와 저온 플라즈마로 분류되며, 플라즈마트론(Plasmatron)은 고온 플라즈마로서 연료 개질 분야에 연구되어 왔다. 그러나 고온 플라즈마를 생성하기 위해서는 높은 전력의 소모와 전극의 침식 등의 문제가 발생된다. 반면 저온 플라즈마에 관한 기술은 부채꼴 플라즈마(Glidarc)^(2,3) 유전체장벽방전(DBD, Dielectric Barrier Discharge)⁽⁴⁾ 코로나 방전(Corona discharge) 등이 있다. 촉매 반응과 연계하여 낮은 전력소모를 위한 반응기의 최적 설계와 낮은 온도에서 반응이 유리한 촉매 개질에 관한 연구가 진행 중에 있다. 하지만 저온 플라즈마에 의한 개질은 메탄의 전환 효율이 문제가 되고 있다. 따라서 본 연구에서는 저온 플라즈마를 이용하여 낮은 전력을 소비하고 방전 영역을 최대화하기 위해 부채꼴 타입의 전극을 갖는 개질기를 설계하였다. 또한 촉매 반응기와 연계하여 메탄으로부터 수소를 생산하는 최적 조건에 관한 연구를 수행하였다.

2. 이론 및 실험방법

2.1 이론

플라즈마를 이용하여 메탄을 개질 하였을 때 식 (4)와 같은 반응을 기대할 수 있다.⁽⁵⁾



주입된 가스중의 메탄이 전환되는 전환율은 식 (5)와 같다.

$$\text{CH}_4 \text{ conv. rate}(\%) = \frac{[\text{In CH}_4] - [\text{Out CH}_4]}{[\text{In CH}_4]} \times 100 \quad (5)$$

여기서, [Input CH₄]는 메탄의 유입 농도(mole), [Output CH₄]는 유출 농도(mole)이다.

전환된 메탄으로부터 수소 수율은 식 (6)과 같다.⁽⁶⁾

$$\text{H}_2 \text{ yield}(\text{mol}\%) = 0.5 \times \frac{\text{H}_2 \text{ conc.}}{\text{initial CH}_4 \text{ conc.}} \times 100 \quad (6)$$

여기서, 0.5는 메탄으로부터 생성될 수 있는 수소의 몰수가 2이므로 0.5를 유입 메탄 농도에 곱한다.

개질기의 열효율은 식 (7)과 같다.⁽⁷⁾

$$\text{Reformer thermal eff.}(\%) = \frac{\dot{m}_{\text{syngas}} \times \text{LHV}_{\text{syngas}}}{\dot{m}_{\text{CH}_4} \times \text{LHV}_{\text{CH}_4}} \times 100 \quad (7)$$

여기서, \dot{m}_{syngas} 는 합성가스의 질량분율(g/min), LHV_{syngas}는 합성가스의 저위 발열량(kcal/m³), \dot{m}_{CH_4} 은 연료의 질량분율(g/min), LHV_{fuel}은 연료의 저위 발열량(kcal/m³)이다.

개질기 에너지 밀도는 식 (8)과 같다.

$$\text{RED}(\text{kJ/L}) = \frac{\text{Power}(\text{kW})}{\text{Gas flow rate}(\text{L/s})} \quad (8)$$

여기서, RED (reformer energy density)는 개질기 에너지 밀도(kJ/L), Power는 유입전력(kW), Gas flow rate는 전체 가스 유량(L/s)을 나타낸다.

2.2 실험장치

Fig. 1은 본 연구에서 설계 및 제작된 비평형 플라즈마 개질장치와 시스템을 나타낸 구성도로 플라즈마 개질기, 전원공급장치, 가스 공급라인 그리고 측정/분석 라인으로 구성되어 있다. 비평형 플라즈마 개질기는 부채꼴 형태의 전극을 갖는 플라즈마 발생 장치, 반응기 그리고 촉매 반응기로 구성되어 있다. 부채꼴 플라즈마

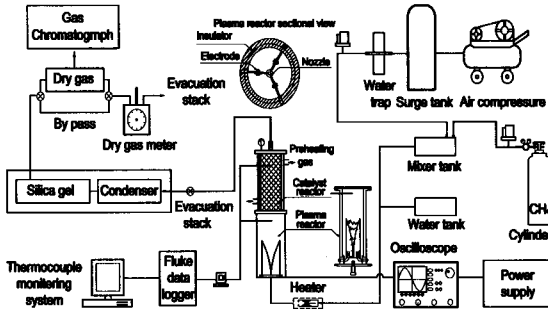


Fig. 1 Experimental apparatus

발생 장치에는 3개의 부채꼴 형태의 전극이 반응기 내부에 120도로 연결이 되어있으며 전극 간에 최소간격은 3mm 이다. 반응기는 내부 단열 및 절연을 위해 세라믹(99%, Alumina) 재질을 사용하였다. 촉매 반응기는 예열을 위해 이중관으로 제작하였으며 사용된 촉매는 직경 5mm 구형 알루미나(γ - Al_2O_3)를 담체로 하여 함침법으로 6wt%의 Ni 촉매와 Fe 촉매를 충전 하였다. 촉매 반응기와 반응기 사이에는 분리판이 구성되어 촉매 지지의 역할과 개질가스의 체류 시간을 증대하도록 하였다. 전원공급 장치의 최대 공급 용량이 1.4kW (교류전압 : 14kV, 교류 전류 : 0.1A)이다. 가스 공급라인은 메탄과 공기를 각각의 MFC (Bronkhost F201AC-FAC-22-V)에서 정밀 유량 제어하여 혼합탱크에서 혼합한 후 반응기로 공급하였다. 측정/분석라인은 전기적 특성 측정, 온도 측정, 가스 분석으로 구분된다. 전기적 특성 측정은 고전압 프르브 (Tektronix P6015A)와 전류 프르브(Tektronix A6303), 디지털 오실로스코프(Tektronix TDS 3052)를 이용하였다. 온도측정은 직경이 0.3mm 인 K-type 열전대를 전극에서 상향으로 5 cm 떨어진 지점과 촉매 반응기의 정중앙에 설치하였으며, 데이터 분석장치(Fluke Data Logger)를 이용하였다. 가스분석은 샘플링 라인과 가스크로마토 그래프(SHIMAZU GC-14B) 2대로 구성되어 수소, 일산화탄소 및 탄화수소 계열을 동시에 분석하였다.

2.3 실험 방법

플라즈마 반응기의 내부 온도는 플라즈마 반응기와 촉매반응기의 온도를 측정하였다. 플라즈

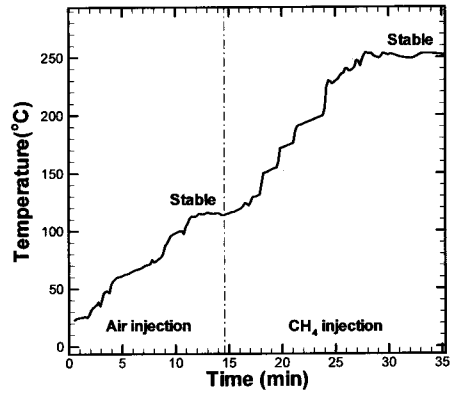


Fig. 2 Intial operating characteristics of the GlidArc plasma reformer

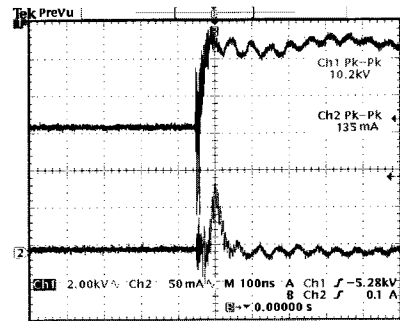


Fig. 3 Voltage and current characteristics of the GlidArc plasma reformer

마 반응기는 메탄을 주입한 후 250°C로 안정한 상태를 유지한 후, 그리고 이중관으로 제작된 촉매 반응기는 버너를 통해 내부온도를 670±10°C까지 유지한 후 안정된 상태에서 실험을 수행하였다.

전기적 특성인 입력 전압과 전류는 전원공급 장치의 전압 조절기에 의해 조절되며 이때, 전류는 일정하게 공급하였다. 고전압 프르브와 전류 프르브 그리고 디지털 오실로스코프에 의해 전압, 전류를 각각 측정하였으며, 기준 조건인 1.3 kW 일 때 전압과 전류 특성은 Fig. 3과 같다.

공기 공급은 콤프레서에서 압축된 공기의 변동을 줄이기 위해 서지탱크에서 재 압축하고 응축기에서 공기의 수분을 제거한 뒤 MFC에서 유량 제어 되어 혼합기로 주입되도록 구성되어 있다. 메탄 공급은 MFC에서 유량을 제어하여 혼합기에서 공기와 혼합하여 주입하도록 구성되어 있다.

수소 및 반응 생성물에 대한 분석은 반응기 출구에 설치된 샘플링 포트에서 시료를 채취하였다. 냉각장치를 통과하여 수분을 응축시켜 제거하고 건가스 기준으로 가스크로마토 그래프에 유입하여 분석되었다. 분석은 TCD 검출기를 이용하였으며, 분석컬럼에서 수소는 Molecular Sieve 5A(80/100 mesh)로 일산화탄소는 Molecular Sieve 13X(80/100 mesh)로 이산화탄소, 메탄, 그리고 탄화수소계열은 HayeSep R(100/120 mesh)을 사용하였다. 온도는 반응기 내부의 플라즈마 영역, 촉매 영역에 열전대를 설치하여 데이터 분석 장치에 의해 실시간으로 모니터링 하였다.

실험 방법은 많은 반복 예비실험을 통해 최적 조건을 도출하여 기준조건으로 정하였으며 Table 1에 나타냈다.

촉매 영역의 온도를 $670 \pm 10^\circ\text{C}$ 로 유지하고, 메탄과 공기의 유량을 각각 4.5 l/min, 9.7 l/min로 총 유량은 14.2로 공급하며, 방전 입력 전력은 1.3 kW이다.

또한, 개질 반응의 주요 영향인자인 O_2/C 비 변화, 전체 유량(TFR) 변화, 수증기 유량비 변화, 전력변화(RED) 그리고 촉매 반응기 예열온도 및 니켈, 철 촉매에 대해 연구를 수행하였으며, 각각의 변수에 대한 변화량은 0.4-0.8, 4.9~29.2 l/min, 0.5~1.32, 0.49~1.68 kJ/L, 290~710°C이다. 그리고 촉매 반응기에 Ni 촉매와 Fe 촉매를 사용하여 비교 하였으며, 사용된 알루미늄 담체만을 사용하여 동일한 공간속도에서 촉매에 의한 개질 효율에 대해 연구를 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

Table 1은 실험기준 조건과 결과를 나타냈다. Fig. 4는 O_2/C 비 변화에 따른 실험 결과이다. O_2/C 비를 0.4-0.8로 조절하였으며, 입력 전력은

Table 1 Reference of experiment and result

Standard conditions	O_2/C ratio	Total flow rate (l/min)	Ni-Catalyst reactor temp. ($^\circ\text{C}$)	Steam flow ratio	reformer energy density (kJ/L)
Value	0.45	14.2	672	0.8	1.1
Syngas concentration (dry vol.%)			CH_4 conversion rate (%)	H_2 yield (%)	Reformer thermal efficiency (%)
H_2	CO	CO_2	C_2H_6	CH_4	N_2
41	4.3	4.2	0.05	9.9	48.9
			69.2	77.5	35.2

1.3 kW로 고정하여 공급하였다. 실험결과 O_2/C 비가 0.45일 때 수소 농도는 32.6 %로 최대를 나타냈으며, 일산화탄소 농도는 4.8 %, 플라즈마 반응기 내부 온도는 평균 408°C 를 나타냈다. 메탄 전환율은 O_2/C 비가 0.45일 때 69.2 %로 최대를 나타냈으며 O_2/C 비가 증가 할수록 높아지지만 0.6 이상에서 전환율은 감소되는 경향을 나타냈다. 이는 반응식 (3)에 의해 O_2/C 비가 0.5를 넘게 되면 완전 산화에 가까워져서 수소 및 일산화탄소의 생성량이 줄어들며 이산화탄소의 생성량이 증가하였기 때문이다. 수소의 선택도와 개질기 열효율은 메탄 전환율과 같은 경향을 나타냈으며 수소 선택도와 개질기 열효율은 O_2/C 비가 0.63 일 때 89.6%, 38.4%로 가장 높게 나타났다.

Fig. 5는 유량 변화에 따른 실험 결과이다. 총 유량을 4.9~29.2 l/min로 조절하여 주입하고 O_2/C 비와 입력 전력을 0.45, 1.3 kW로 고정하

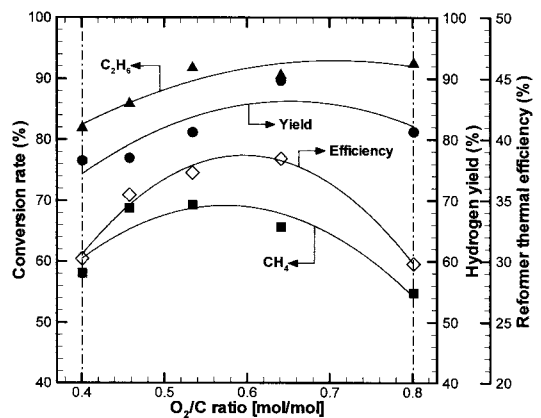
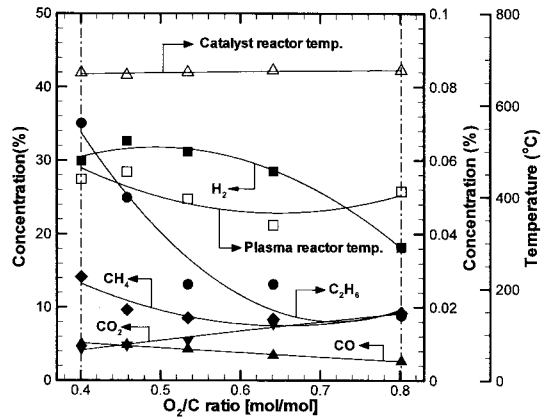


Fig. 4 The effect of the various O_2/C ratios

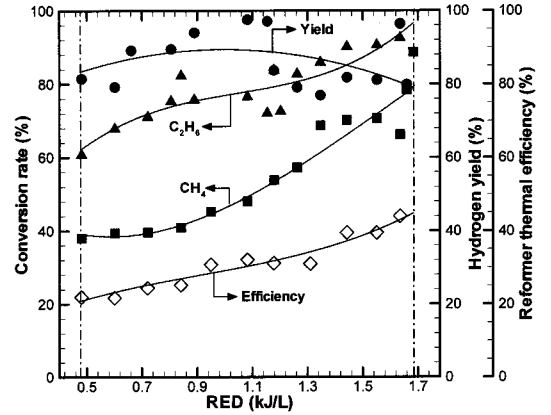
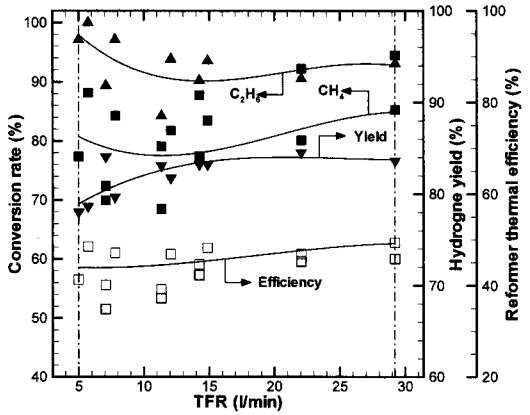
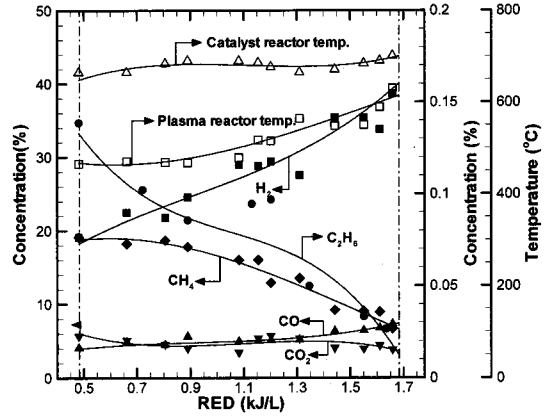
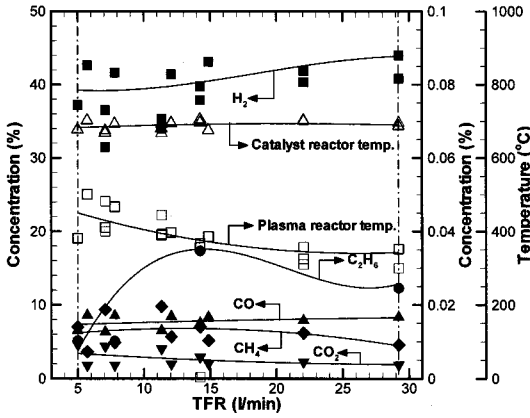


Fig. 5 The effect of the various flow rates

Fig. 6 The effect of the various input power levels

었다. 실험결과 총 유량이 증가할수록 수소의 농도는 점차적으로 최대 44%까지 증가하였으며, 일산화탄소 농도는 6.3%에서 8.5%로 증가하였다. 플라즈마 반응기 내부 온도는 총 유량이 증가할수록 감소하였으며 29.2 l/min일 때 325°C를 나타냈다. 유량이 증가하게 되면 플라즈마의 길이가 성장하다가 충분한 길이가 되기 전에 재 방전이 일찍 발생되어 보다 더 효과적인 열전달이 발생하는 길이가 긴 non-thermal 조건의 플라즈마 상태로 가지 못하였다. 따라서 상대적으로 전자 온도는 높지만 기체 온도는 낮은 것으로 측정이 되었다. 11 l/min일 때 수소 농도는 18.4%, 일산화탄소 농도는 12.1%, 반응 온도 269°C를 나타냈다. 메탄 전환율은 29.2 l/min일 때 88.1%로 최대를 나타냈으며 수소 수율은 78-84.5%로 평균 81.3%를 나타냈다. 개질기 열효율은 총 유량이 14.2 l/min일 때 49.8%를

나타냈다. Fig. 6은 전압변화에 따른 실험 결과이다. O₂/C 비는 0.45이며 총유량이 14.2 l/min가 되도록 주입하였다. 입력전력이 증가할수록 수소와 일산화탄소 농도는 증가하여 최대 40.1%, 7.9%를 나타냈다. 이때 플라즈마 반응기의 온도는 입력전력을 최대로 공급하였을 때 600°C까지 상승하였으며 메탄 전환율과 개질기 열효율은 입력전력을 증가할수록 높아지며 각각 최대 78%, 48%를 보였다.

Fig. 7은 수증기 주입량에 따른 실험 결과이다. O₂/C 비와 입력 전력을 0.45, 1.3kW 그리고 총유량을 14.2 l/min로 고정하였다. 수증기 주입량 비를 0.5~1.32로 조절하였으며, 그 결과 비가 0.8일 때 수소 농도가 41%를 나타냈으며, 수증기의 반응에 의하여 일산화탄소의 50%가 이산화탄소로 전환되었으며, 수증기 주입량이 증가할수록

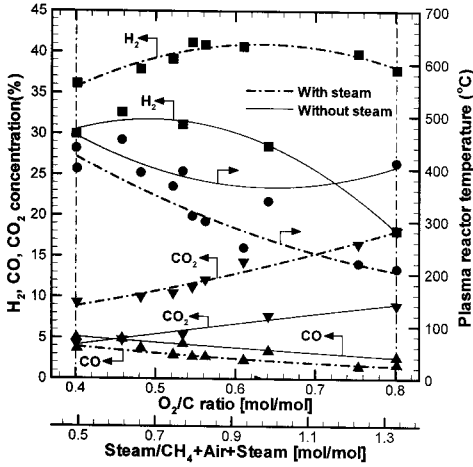


Fig. 7 The effect of the various steam flow rate

일산화탄소의 농도는 감소하였으며, 이산화탄소의 농도는 증가하였다.

Fig. 8은 촉매 반응기에 니켈 촉매와 철 촉매를 비교한 결과이다. O₂/C비를 0.43, 입력 전력은 1.3 kW로 고정하여 공급하였다. 철 촉매는 니켈 촉매에 비해 산화반응이 우수하여 니켈 촉매에 비해 50%정도 낮은 일산화탄소의 농도를 나타냈으며 이산화탄소 농도는 50%정도 높은 결과를 나타냈다. 그러나 철 촉매의 경우 낮은 개질 반응으로 평균 15%의 수소 농도와 평균 50% 정도의 낮은 메탄 전환율을 나타냈다.

Fig. 9는 촉매 반응온도에 따른 실험 결과이다. O₂/C 비는 0.45이며 총유량이 4.99 l/min가 되도록 주입하였다. 입력 전력 1.3 kW로 고정하였으며 플라즈마 반응기의 내부 온도는 평균 487°C를 나타냈다. 실험결과 촉매 반응기의 내부 온도가 증가할수록 수소 농도는 최대 36.2%를 나타냈다. 촉매 반응기의 온도가 300°C에서는 촉매가 활성화되기 위한 온도 조건에 미치지 못하므로 플라즈마에 의한 개질 결과로 평균 21%의 수소 농도를 보이고 있다.

Fig. 10은 촉매 반응기에 담체만을 넣어 니켈 촉매의 영향에 대한 비교 결과이다. O₂/C비를 0.4-0.8로 조절하였을 때 주입공기량은 3.4 l/min로 고정하였다. 그리고 메탄 주입량은 0.9-1.8 l/min로 조절하였다. 입력 전력은 1.3 kW로 고정하여 공급하였다. 실험결과 촉매와 촉매가 없는 경우 O₂/C비가 0.45일 때 수소 농

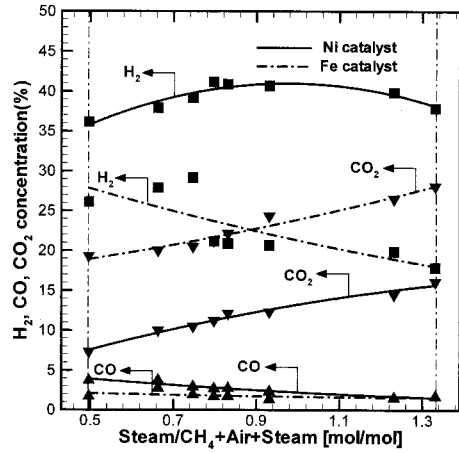


Fig. 8 Compare with the effect of Ni and Fe catalyst

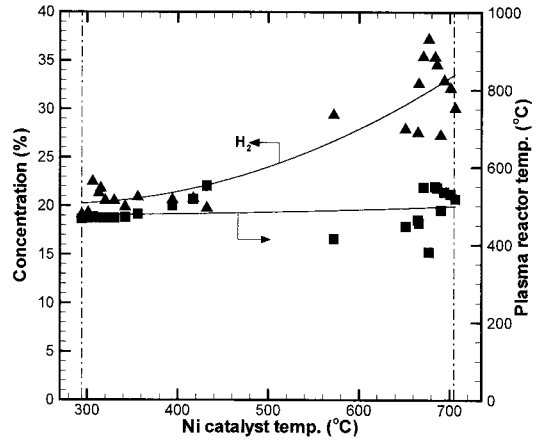


Fig. 9. The effect of catalyst reaction temperatures

도가 32.6%, 26.1%를 나타냈으며 촉매에 의해 20% 증가율을 나타냈다. 메탄 전환율과 수소 선택도는 촉매와 촉매가 없는 경우를 비교하였을 때 촉매의 반응에 의하여 31%, 25%의 증가율을 나타냈다.

4. 결론

본 연구에서는 저온 플라즈마와 촉매를 이용하여 메탄으로부터 고농도 수소를 포함한 합성가스 생성에 대한 특성을 파악하였다.

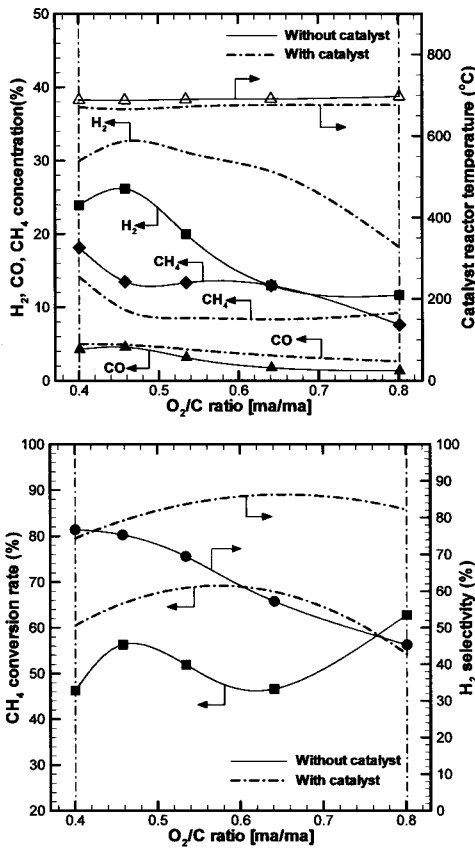


Fig. 10 The effect of the case with and without a catalyst

기준 조건에서 메탄 개질반응 결과로 생성된 합성가스 농도는 수소 41%, 일산화탄소 4.2%, 이산화탄소 4.3%, 에탄 0.05% 이다. 결과에서 알 수 있듯이 합성가스의 대부분이 수소이며, H₂/CO 비는 9.7이다. 또한 반응가스인 메탄 전환율은 69.2%를 나타냈다.

변수별 연구를 통한 개질 특성을 파악한 결과 O₂/C 비가 0.45일 때 가장 높은 수소 농도를 나타냈으며, 전체 유량과 촉매 반응기의 온도가 증가할수록 수소의 농도는 증가하는 결과를 나타냈다. 촉매 반응기에 니켈 촉매 철 촉매를 충전하여 비교한 결과 개질특성에는 니켈 촉매가 우수한 결과를 나타냈다. 또한 촉매를 담지하지 않은

담체(γ -Al₂O₃)에 대하여 비교한 결과 수소 농도, 메탄 전환율, 개질기 열효율이 각각 20%, 31%, 25%가 증가한 결과를 나타냈다. 온도에 따라 촉매의 활성도가 증대되어 수소 농도가 촉매를 추가하지 않은 경우보다 증가된 결과를 나타냈다.

참고문헌

- (1) Nishimoto H., Nakagawa K., Ikenaga N., Nishitani-Gamo M., Ando T. and Suzuki T., 2004, "Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas Over Oxidized Diamond Catalysts," *Applied Catalysis A: General*, Vol. 264, No. 1, pp. 65~72.
- (2) Czernichowski, A., 2001, "GlidArc Assisted Preparation of the Synthesis Gas from Natural and Waste Hydrocarbons Gases," *Oil & Gas Science and Technology-Rev. IFP*, Vol. 56, pp. 181~198.
- (3) Iulian, R., Jean-Marie C., 2003, "On a Possible Mechanism of the Methane Steam Reforming in a Gliding arc Reactor," *Chemical Engineering Journal*, Vol. 91, pp. 23~31.
- (4) Shigeru, F., Hajime, Kabashima. and Gurusamy, Annadurai., 2006, "Roles of CO₂ and H₂O as Oxidants in the Plasma Reforming of Aliphatic Hydrocarbons," *Catalysis Today*, Vol. 115, pp. 211~216.
- (5) Chen, L., Lua, Y., Hong, Q., Lin, J. and Dautzenberg, F. M., 2005, "Catalytic Partial Oxidation of Methane to Syngas Over Ca-decorated-Al₂O₃-Supported Ni and NiB Catalysts," *Applied Catalysis A: General*, Vol. 292, pp. 295~304.
- (6) Lee, D. H., Lim, K. T., Cha, M. S. and Song, Y. H., 2007, "Optimization Scheme of a Rotating Gliding arc Reactor for Partial Oxidation of Methane," *Proceeding of the combustion Institute*, Vol. 31, pp. 3343~3351.
- (7) Enzo, G. and Mariagiovanna, M., 2006, "Performance of a Spark Ignition Engine Fuelled with Reformate Gas Produced on-Board Vehicle," *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 3, pp. 271~281.