

# GlidArc 플라즈마를 이용한 메탄 부분산화 및 Ni 촉매 개질 특성

김성천 · 전영남<sup>†</sup>

조선대학교 환경공학부 · BK21 바이오가스기반 수소생산 사업팀

(2008년 1월 29일 접수, 2008년 12월 23일 채택)

## Characteristic of Partial Oxidation of Methane and Ni Catalyst Reforming using GlidArc Plasma

Seong Cheon Kim · Young Nam Chun<sup>†</sup>

BK21 Team for Hydrogen Production · Department of Environmental Engineering, Chosun University

**ABSTRACT** : Low temperature plasma applied with partial oxidation is a technique to produce synthesis gas from methane. Low temperature plasma reformer has superior miniaturization and start-up characteristics to reformers using steam reforming or CO<sub>2</sub> reforming. In this research, a low temperature plasma reformer using GlidArc discharge was proposed. Reforming characteristics for each of the following variables were studied: gas components ratio (O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>), the amount of steam, comparison of reaction on nickel and iron catalysts and the amount of CO<sub>2</sub>. The optimum conditions for hydrogen production from methane was found. The maximum Hydrogen concentration of 41.1% was obtained under the following in this condition: O<sub>2</sub>/C ratio of 0.64, total gas flow of 14.2 L/min, catalyst reactor temperature of 672°C, the amount of steam was 0.8, reformer energy density of 1.1 kJ/L with Ni catalyst in the catalyst reactor. At this point, the methane conversion rate, hydrogen selectivity and reformer thermal efficiency were 66%, 93% and 35.2%, respectively.

**Key Words** : Glidarc, Reforming, SynGas, Hydrogen production, Ni Catalyst

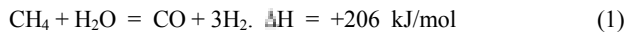
**요약** : 부분산화가 적용된 저온플라즈마는 메탄으로부터 합성가스를 생산하는 기술이다. 저온 플라즈마 기술은 수증기 개질, 이산화탄소 개질을 이용한 개질기 보다 소형화와 시동특성이 우수한 장점을 가지고 있으며 다양한 분야에 적용이 가능하다. 본 연구에서는 GlidArc 방전을 이용한 저온플라즈마 개질기를 제안하였다. 개질 특성을 파악하고자 변수별 연구로서 가스 조성비율(O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>), 수증기 주입량, 니켈과 철 촉매의 비교 및 이산화탄소 주입량에 대해 실험을 수행하였다. 최적의 수소 생산 조건은 O<sub>2</sub>/C비가 0.64, 주입 가스유량은 14.2 L/min, 촉매의 반응기의 내부 온도는 672°C, 주입 가스 량에 대한 수증기 유량 비율은 0.8 그리고 유입전력이 1.1 kJ/L일 때, 41.1%로 최대 수소 농도를 나타냈다. 그리고 이때 메탄의 전환율, 수소 수율 그리고 개질기 열효율은 각각 46.5%, 89.1%, 37.5%를 나타냈다.

**주제어** : 글라이드아크, 개질, 합성 가스, 수소 생산, 니켈 촉매

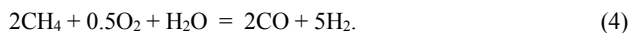
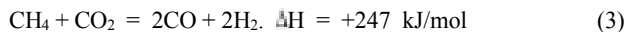
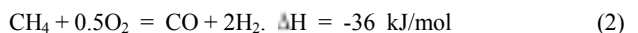
### 1. 서론

수소는 청정에너지로서 환경오염에 대한 대책으로 중요성을 더해가고 있다. 수소와 산소를 사용하는 고체고분자형 연료전지는 최종 부산물로 물을 생성한다. 이러한 연료전지 연구가 진행됨에 따라 수소 생산, 저장 및 운송 등에 관한 연구가 중요시 되고 있다. 수소를 생산하는 기술로 물의 전기 분해 및 화석연료의 개질이 있다. 화석연료의 개질은 수증기 개질,<sup>1)</sup> 촉매 개질, 이산화탄소 개질<sup>2)</sup> 부분산화 개질<sup>3)</sup> 등이 있으며, 여러 형태와 촉매<sup>4)</sup>를 가지고 연구한 결과가 제시 되고 있다. 현재, 수증기 개질 방법은 RPG (Residential fuel cell Power Generation)에 적용하여 실증 연구가 진행되고 있다. 그러나 수증기 개질 방법은 식 (1)

의 흡열반응으로 외부의 열원이 공급필요로 하며, 시동 특성이 느린 문제점을 가지고 있다. 메탄의 촉매 개질에 관한 연구내용으로는 백금(Pt), 팔라듐(Pd) 등 귀금속 촉매<sup>5)</sup> 및 저가형 니켈(Ni), 코발트(Co) 그리고 철(Fe) 촉매<sup>6)</sup> 등을 이용한 연구가 진행되고 있다.



부분산화 반응과<sup>7)</sup> 자열개질 반응은 발열반응을 나타내므로 외부 열원에 대한 문제가 수증기 개질과 CO<sub>2</sub> 개질 반응에 비해 적다.



<sup>†</sup> Corresponding author

E-mail: ynchun@chosun.ac.kr

Tel: 062-230-7156

Fax: 062-230-7156

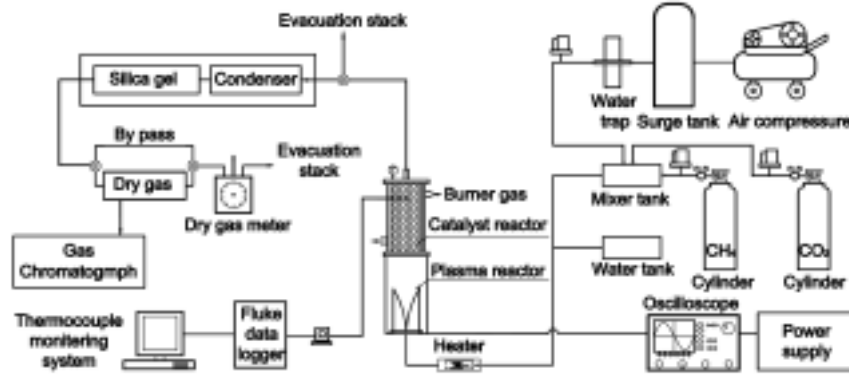


Fig. 1. Experimental apparatus.

또한 플라즈마를 적용하여 탄화수소 계열 연료로부터 수소를 생산하는 연구가 진행되고 있다. 플라즈마는 전자에 의한 직접 분해와 생성된 라디칼의 화학적 반응을 이용하여 합성물질 생산과 가스상 오염물질 처리에 응용할 수 있다.<sup>8)</sup> 플라즈마 개질 연구로는 부채꼴 플라즈마(GlidArc),<sup>9,10)</sup> 유전체장벽방전(Dielectric barrier discharge),<sup>11)</sup> 코로나 방전(Corona discharge)<sup>12)</sup> 등이 있다. 그러나 플라즈마에 의한 개질은 메탄의 전환 효율이 낮아 촉매 반응과 연결하여 연구가 진행되고 있다.

본 연구에서는 부분산화의 발열반응을 이용하여 외부 열원을 최소화하고, 전력 소비를 줄이기 위해 3상 교류 전원 공급기를 사용하였다. 또한 플라즈마 방전 영역을 최대화하기 위해 부채꼴 타입의 전극을 갖는 저온 플라즈마 개질기를 설계하였다. 그리고 플라즈마 반응 외 Ni, Fe 촉매와 이산화탄소에 따른 영향을 파악하여 메탄으로부터 수소를 생산하는 최적 조건에 관한 연구를 수행 하였다.

## 2. 실험 장치 및 방법

### 2.1. 실험 장치

Fig. 1은 실험에 사용한 부채꼴 플라즈마 개질 실험장치를 나타낸 것으로, 플라즈마 개질기, 촉매 반응기, 전원공급장치, 이산화탄소 및 수증기 공급라인, 측정 및 분석 라인으로 구성되어 있다. 플라즈마 개질기는 길이 80 mm, 폭 15 mm, 두께 2 mm의 부채꼴 모양의 전극 3개와 노즐 및 반응기로 구성이 되어있다. 반응기는 1.5 L의 용량으로서 재질은 세라믹( $Al_2O_3$ -99%)을 사용하였다. 부분산화를 이용하기 위해 직경 4 mm의 노즐에 공기와 연료를 주입하여 플라즈마를 발생하였다.

촉매 반응기는 1 L의 용량으로 플라즈마 개질기 상부에 위치하며, 촉매의 예열을 위해 이중관으로 제작하였다. 촉매의 지지와 개질가스의 체류시간을 증대하기 위한 다공의 분리판에 의해 플라즈마 개질기와 구분된다.

촉매는 구형 3 mm의 알루미나( $Al_2O_3$ )에 각각 니켈(Ni-6 wt%) 및 철(Fe-6 wt%) 촉매가 담지된 상용 촉매를 사용하였다. 전원공급장치는 최대 전압 14 kV, 전류 100 mA로 1.4 kW의 전력을 공급할 수 있으며, 3상 교류로서 직류변

환기 없이 전극에 연결된다.

이산화탄소 및 수증기 공급라인은 혼합기와 이류체 노즐과 히터를 구비한 기화기로 구성되어 있다.

측정/분석라인은 전기특성 측정, 온도 측정, 가스 분석으로 구분된다. 전기특성은 고전압 프르브(Tektronix, P6015A), 전류 프르브(Tektronix, A6303)와 디지털 오실로스코프(Tektronix, TDS 3052)에 의해 측정된다. 온도 측정은 직경이 0.3 mm인 k-type 열전대와 데이터 분석장치(Fluke, 3625A)로 구성되어 있다. 가스분석은 샘플링 라인과 마이크로 가스 크로마토그래프(Shimadzu, 14B)로 구성되어 있다.

### 2.2. 실험방법

실험은 공기를 주입하여 형성된 저온 플라즈마에 의해 반응기 온도를 대략 150°C로 안정화 시킨 후 메탄을 함께 주입하여 반응온도를 400°C 이상으로 상승시켜 유지하였다. 이중관으로 제작된 촉매 반응기는 버너를 이용하여 670°C로 예열하였다. 플라즈마 반응기 온도는 분리판에서 1 cm 떨어진 지점에서 측정하였으며, 촉매 반응기 온도는 출구에서 측정하고 온도를 연속 모니터링 하였다. 본 실험 조건에 따른 반응기의 시동 특성은 Fig. 2와 같다. 메탄, 공기 그리고  $CO_2$ 는 MFC(Mass flow controller)에 의해서 유량이 조절되어 주입되고 수증기는 미세조절이 가능한 메터링 밸브에 의해 물을 주입하고 기화기에서 메탄과 함께 유입되어 기화된 혼합기체 상태로 플라즈마 반응기에 위치한 노즐로 주입된다. 개질 가스의 샘플링은 반응기 출구에 설치된 샘플링 포트를 통하여 임핀저에서 수분을 제거하고 건가스의 상태로 GC에서 분석하였다. 분석은 TCD

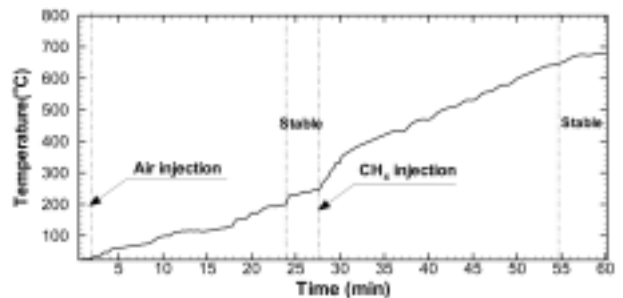


Fig. 2. Start-up characteristics of the plasma reformer.

를 이용하였으며, 분석 컬럼은 Molecular Sieve 5A, Molecular Sieve 13X 그리고 HayeSep R을 사용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

반응 식 (5)~(8)는 플라즈마에 의한 메탄의 크래킹(cracking) 반응을 나타냈다.



주입된 가스중의 메탄이 전환되는 전환율은 식 (9)과 같다.

$$CH_4 \text{ conversion rate}(\%) = \frac{[Input CH_4] - [Output CH_4]}{[Input CH_4]} \times 100 \quad (9)$$

여기서, [Input CH<sub>4</sub>]는 메탄의 유입 농도(mole), [Output CH<sub>4</sub>]은 유출 농도(mole)이다.

전환된 메탄으로부터 수소 및 일산화탄소 선택도는 식 (10), (11)과 같다.<sup>13)</sup>

$$H_2 \text{ selectivity}(\%) = \frac{\text{moles of } H_2 \text{ produced}}{2 \times \text{moles of } CH_4 \text{ converted}} \times 100 \quad (10)$$

$$CO \text{ selectivity}(\%) = \frac{\text{moles of } CO \text{ produced}}{\text{moles of } CH_4 \text{ converted}} \times 100 \quad (11)$$

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

수소 수율은 식 (12)와 같다.

$$H_2 \text{ yield} = \frac{\text{moles of } H_2 \text{ produced}}{2 \times \text{moles of } CH_4 \text{ in feed}} \times 100 \quad (12)$$

개질기의 열효율은 식 (13)과 같다.<sup>14)</sup>

$$\text{Reformer thermal efficiency}(\%) = \frac{\dot{m}_{\text{syngas}} \times LHV_{\text{syngas}}}{\dot{m}_{\text{fuel}} \times LHV_{\text{fuel}}} \times 100 \quad (13)$$

여기서,  $\dot{m}_{\text{syngas}}$ 는 합성가스의 질량분율(g/min),  $LHV_{\text{syngas}}$ 는 합성가스의 저위 발열량(kcal/m<sup>3</sup>),  $\dot{m}_{\text{fuel}}$ 은 연료의 질량분율(g/min),  $LHV_{\text{fuel}}$ 은 연료의 저위 발열량(kcal/m<sup>3</sup>)이다.

개질기 에너지 밀도는 식 (14)와 같다.

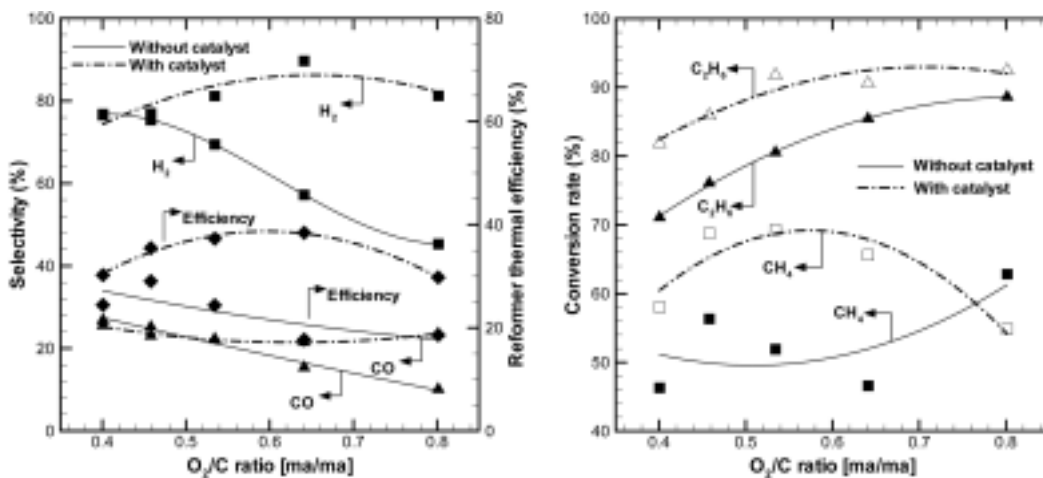
$$\text{Reformer energy density}(\text{kJ/L}) = 0.1 \times \frac{\text{Power}(\text{kW})}{\text{Gas flow rate}(\text{L/s})} \quad (14)$$

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

반복 예비실험을 통해 최적조건을 도출하여 기준조건으로 정하였으며 Table 1에 나타냈다.

**Table 1.** Reference for the experiment and the result

Standard conditions		O <sub>2</sub> /C ratio	Catalyst reactor temp. (°C)			Steam flow ratio	CO <sub>2</sub> /Total gas flow ratio	Input power (kW)	
Value		0.64	672			0.8	0	1.3	
Syngas concentration (dry vol.%)						CH <sub>4</sub> conv. rate (%)	H <sub>2</sub> sel. (%)	CO sel. (%)	Reformer thermal eff. (%)
H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>				
41.1	2.7	4.2	0.05	9.9	48.9	66	93	33	35.2



**Fig. 3.** Comparison result on effect of the Nickel catalyst on selectivity.

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 14.2 L/min로 공급하며, 방전 입력 전력은 1 kW이다. 또한, 개질 반응의 수증기 유량비 변화(0.5~1.32), 니켈, 철 촉매에 따른 비교 그리고 이산화탄소 주입유량 비(0.18~0.64) 변화에 대해 연구를 수행하였다.

Fig. 3은 촉매 반응기에 담체만을 넣어 니켈 촉매의 영향에 대한 비교 결과이다. 입력 전력은 1.3 kW로 고정하여 공급하였다. 그리고  $\text{O}_2/\text{C}$ 비를 0.4~0.8로 조절하였을 때 주입공기량은 3.4 L/min로 고정하였다. 실험결과 촉매가 있는 경우와 없는 경우  $\text{O}_2/\text{C}$ 비가 0.64일 때 수소 선택도가 90.1%, 55.3%를 나타냈으며 촉매에 의해 63.6%의 선택도가 증가하였다. 메탄 전환율과 개질기 열효율은 촉매가 있는 경우와 없는 경우를 비교하였을 때 촉매의 반응에 의하여 65.2%, 80.4%의 증가율을 나타냈다.

Fig. 4는 수증기 주입량에 따른 실험 결과이다. 수증기 주입량 비를 0.5~1.32로 조절하였으며,  $\text{O}_2/\text{C}$  비와 입력 전력을 0.64, 1.3 kW 그리고 총유량을 14.2 L/min로 고정하였다. 반응식 (3)의 부분산화개질반응에 수증기를 추가한 반응식 (4)의 자율개질반응이 진행되어 수소, 이산화탄소 농도가 증가하고, 일산화탄소는 감소하는 것을 알 수 있다. 수증기 주입량 비가 0.8일 때 수소 및 일산화탄소 선택도가 각각 93%, 33%를 나타냈으며, 수증기의 주입결과 일산화탄소의 농도는 부분산화 반응결과와 달리, 수증기 주입량이 증가할수록 CO 전환반응( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ )이 진행되어 일산화탄소의 농도는 감소하였으며, 이산화탄소의 농도는 증가하였다.

Fig. 5는 촉매 반응기에 니켈 촉매와 철 촉매를 비교한 결과이다.  $\text{O}_2/\text{C}$ 비를 0.64, 입력 전력은 1.3 kW로 고정하여 공급하였다. 철 촉매는 니켈 촉매에 비해 산화반응이 우수하여 니켈 촉매에 비해 50% 낮은 일산화탄소 선택도를 나타냈으며 이산화탄소 농도는 50% 정도 높은 결과를 나타냈다. 그러나 철촉매는 낮은 개질 반응으로 평균 55%의 수소 선택도를 보여 탄화수소로부터 수소를 생산하는 니켈 촉매가 적합함을 알 수 있다.

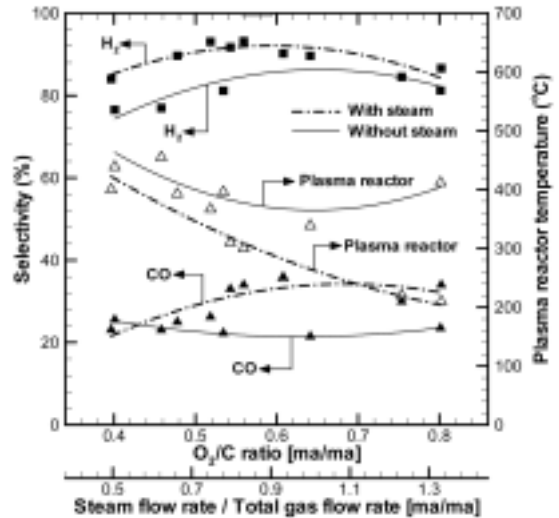


Fig. 4. Experiment result due to changes in steam injection amount on selectivity.

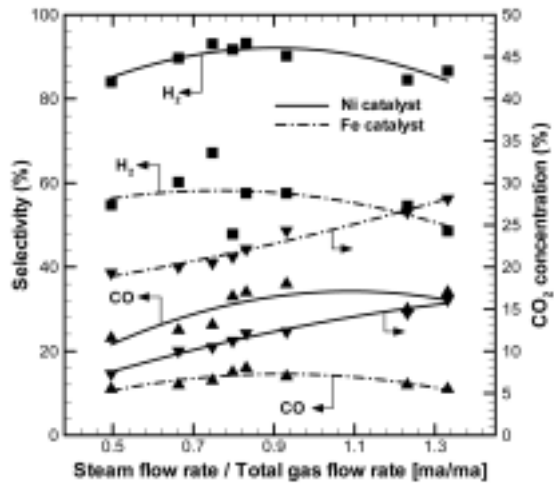


Fig. 5. Comparison of nickle and iron catalyst effects on selectivity.

Fig. 6은 이산화탄소 주입 영향에 대한 결과이다. 이산화탄소 유입농도는 18~45%로 조절하였을 때  $\text{O}_2/\text{C}$ 비는

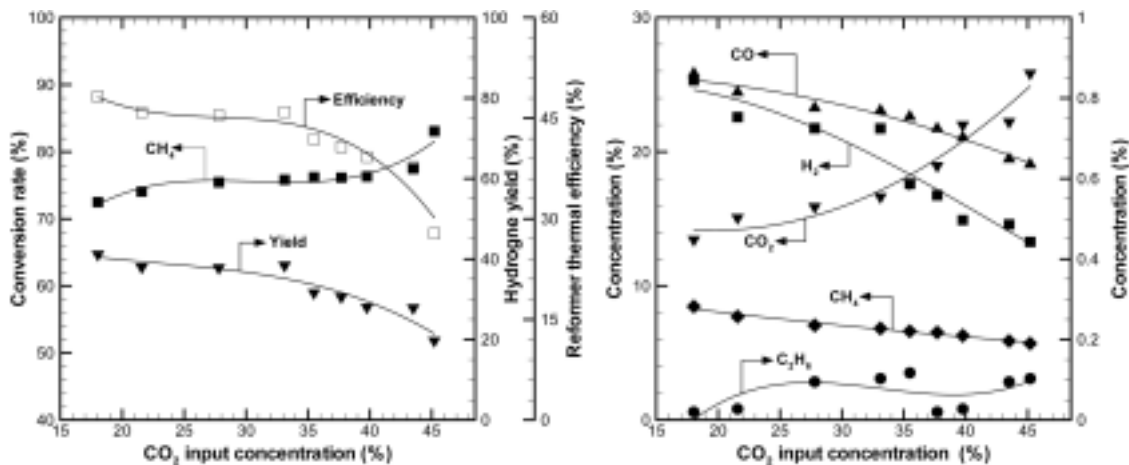


Fig. 6. Comparison result for the effect of  $\text{CO}_2$  injection on selectivity.

0.64, 전체 유량은 14.2 L/min, 입력전력은 1.3 kW 그리고 수증기 유량비는 0.8로 고정하였다. 실험결과 이산화탄소의 주입량이 증가 할수록 수소 수율은 39.8%에서 19.9%로 감소하였으며 개질기 열효율은 49.1%에서 27%로 감소하였다. 메탄의 전환율은 이산화탄소의 유입농도가 증가함에 따라 메탄의 유입농도가 감소하므로 증가하는 결과를 나타냈다. 또한 메탄의 주입량이 감소함에 따라 고정된 공기량에 의해 완전산화 반응에 가까워지므로 이산화탄소 농도 증가와 일산화탄소 농도가 감소하는 것을 알 수 있다.

#### 4. 결론

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

기준 조건에서 메탄 개질반응 결과로 생성된 합성가스 농도는 수소 41.1%, 일산화탄소 2.7%, 이산화탄소 11.2%, 에탄 0.01%이다. 결과에서 알 수 있듯이 합성가스의 대부분이 수소이며, 수소와 일산화탄소 선택도는 각각 93%, 33%를 나타냈다. 또한 반응가스인 메탄 전환율은 88.7%를 나타냈다.

변수별 연구를 통한 개질 특성을 파악한 결과, 다음과 같다.

1) 니켈 촉매의 영향을 비교한 결과, 촉매에 의해 63.6%의 선택도가 증가하고 메탄 전환율과 개질기 열효율은 65.2%, 80.4%의 증가율을 나타냈다.

2) 수증기 주입량 변화 실험 결과, 자열개질 반응 및 CO 전환 반응에 의해 수소, 이산화탄소 농도가 증가하고, 일산화탄소는 감소하는 것을 알 수 있다. 수증기 주입량 비가 0.8일 때 수소 및 일산화탄소 선택도가 각각 93%, 33%를 나타냈으며, 수증기의 반응에 의하여 일산화탄소의 50%가 이산화탄소로 전환되었다.

3) 니켈 촉매를 이용한 결과, 개질 반응으로 평균 90%의 높은 수소 선택도를 나타냈다. 반면 철 촉매는 니켈 촉매에 비해 평균 55%로 낮은 수소 선택도를 나타냈으며, 일산화탄소의 산화반응이 증가하여 개질가스 중 일산화탄소의 농도가 낮고 이산화탄소의 농도가 높은 결과를 나타냈다.

4) 이산화탄소 주입량이 증가할수록 메탄의 주입량이 감소함에 따라 고정된 공기량에 의해 완전산화 반응에 가까워지므로 이산화탄소 농도 증가와 일산화탄소 농도가 감소하였으며, 메탄의 주입 비율이 낮아져 수소 수율은 20%로 감소하는 결과를 나타냈다.

#### 참고 문헌

1. El-Bousiffi, M. A., Gunn, D. J., "A dynamic study of steam-methane reforming," *Int. J. Heat and Mass Transfer*, **50**, 723~733(2007).
2. Múnera, J., Irusta, S., Cornaglia, L., Lombardo, E., "CO<sub>2</sub>

- reforming of methane as a source of hydrogen using a membrane reactor," *Appl. Catal. A: General*, **245**, 383~395(2003).
3. Burke, N. R., Trimm, D. L., "Co-generation of energy and synthesis gas by partial oxidation of methane," *Catalysis Today*, **117**, 248~252(2006).
4. Laosiripojana, N., Assabumrungrat S., "Catalytic dry reforming of methane over high surface area ceria," *Appl. Catal. B: Environ.*, **60**, 107~116(2005).
5. Yanga, S., Kondob, J. N., Hayashia, K., Hiranoa, M., Domenb, K., and Hosono, H., "Partial oxidation of methane to syngas over promoted C12A7," *Appl. Catal. A: General*, **277**, 239~246(2004).
6. Khartona, V. V., Yaremchenko, A. A., Valentec, A. A., Sobyand, V. A., Belyaevd, V. D., Semind, G. L., Veniaminovd, S. A., Tsipisa, E. V., Shaulaa, A. L., Fradea, J. R., and Rochac, J., "Methane oxidation over Fe<sup>+</sup>, Co<sup>+</sup>, Ni<sup>+</sup> and V containing mixed conductors," *Solid State Ionics*, **176**, 781~791(2005).
7. Bromberg, L., Cohn, D. R., Rabinovich, A., Surma J. E., and Virden, J., "Compact plasmatron-boosted hydrogen generation technology for vehicular applications," *Inter. J. Hydrogen Energy*, **24**(4), 341~350(1999).
8. Yang, Y., "Direct Non-oxidative Methane Conversion by Non-thermal Plasma: Modeling," *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, **23**(2), 327~346(2003).
9. Czernichowski, A., "GlidArc Assisted Preparation of the Synthesis Gas from Natural and Waste Hydrocarbons Gases," *Oil & Gas Science and Technology-Rev.*, **56**, 181~198(2001).
10. Iulian, R. and Jean-Marie C., "On a possible mechanism of the methane steam reforming in a gliding arc reactor," *Chem. Eng. J.*, **91**, 23~31(2003).
11. Nair, S. A., Nozaki, T., and Okazaki, K., "Methane oxidative conversion pathways in a dielectric barrier discharge reactor-Investigation of gas phase mechanism," *Chem. Eng. J.*, **132**, 85~95(2007).
12. Zhao, G. B., John, S., Zhang, J. J., Wang, L., Muknahallipatna, S., Hamann, J. C., Ackerman, J. F., Argyle, M. D., and Plumb, O. A., "Methane conversion in pulsed corona discharge reactors," *Chem. Eng. J.*, **125**(2), 67~79(2006).
13. Lee, D. H., Lim, K. T., Cha, M. S., and Song, Y. H., "Optimization scheme of a rotating gliding arc reactor for partial oxidation of methane," *Proceeding of the Combustion Institute*, **31**, 3343~3351(2007).
14. Galloni, E. and Minutillo, M., "Performance of a spark ignition engine fuelled with reformat gas produced on-board vehicle," *Int. J. Hydrogen Energy*, **3**, 271~281(2006).