

바이오가스 개질을 위한 글라이딩 아크 플라즈마 개질 시스템 개발

김성천 · 양윤철 · 전영남[†]

조선대학교 환경공학과, BK21 바이오가스기반 수소생산 사업팀
(2009년 5월 22일 접수, 2009년 6월 24일 채택)

Development of a Gliding Arc Plasma Reforming System to Produce Hydrogen from Biogas

Seong Cheon Kim, Yoon Cheol Yang, and Young Nam Chun[†]

BK21 Team for Hydrogen Production, Department of Environmental Engineering, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea
(Received May 22, 2009; accepted June 24, 2009)

본 연구의 목적은 바이오가스를 이용하여 고농도 수소 생산과 CO 제거가 가능한 글라이딩 아크 플라즈마 개질 시스템의 개발이다. 이를 위하여 수성가스 전이반응기는 수증기 주입량 변화, 촉매층 온도 변화에 대하여, 선택적 산화반응기는 촉매층 온도변화, 공기주입량에 대하여 실험을 진행하였다. 기준조건은 S/C 비 3, 촉매층 온도 700 °C, 전체가스량 16 L/min, 입력전력 2.4 kW, 바이오가스 구성비(CH₄ : CO₂) 6 : 4이다. 이때의 실험결과는 HTS의 최적조건은 S/C 비 3, 반응온도 500 °C, LTS의 최적조건은 S/C 비 2.9, 반응온도 300 °C이다. 또한 PROX I단의 최적조건은 각각 공기유입량 300 mL/min, 190 °C, PROX II단의 최적조건은 공기유입량 200 mL/min, 190 °C를 나타내었다. 반응기를 모두 지난 후의 합성가스는 H₂ 수율 55%, CH₄ 전환율 97%, CO₂ 전환율 97%, CO 선택도는 0%로 바이오가스를 개질하여 생성된 합성가스는 높은 수율을 나타내며, CO 선택도는 0%를 나타내었다.

The purpose of this study is to investigate the optimal condition for the hydrogen-rich gas production and the CO removal by reforming of gliding arc plasma reforming system using biogas. The parametric screening studies were carried out according to changes of steam feed amount, catalyst bed temperature in water gas reactor and catalyst bed temperature, input air flow rate in preferential oxidation reactor. The standard condition is as follows. The steam/carbon ratio, catalyst bed temperature, total gas flow rate, input electric power and biogas composition rate (CH₄ : CO₂) were fixed 3, 700 °C, 16 L/min, 2.4 kW and 6 : 4, respectively. The results are as follow, HTS optimum operating conditions were S/C ratio of 3 and reactor temperature of 500 °C. LTS were S/C ratio of 2.9 and temperature of 300 °C. Also, PROX I optimum conditions were input air flow rate of 300 mL/min and reactor temperature of 190 °C. PROX II were 200 mL/min and 190 °C respectively. After having passed through each reactor, the results were as follows: 55% of H₂ yield, 0% of CO selectivity, 99% of CH₄ conversion rate, 27% of CO₂ conversion rate, respectively.

Keywords: biogas, H₂ yield, CO removal, PEMFC

1. 서 론

최근 에너지 수요의 증가로 인한 에너지 고갈문제 및 이에 따른 환경문제가 심각하다. 그에 대한 대안으로 재생에너지의 사용과 고효율 에너지로 전환하는 기술이 요구되고 있다.

여러 가지 대안 중 바이오 폐가스는 주로 매립장, 폐수처리장의 하수 슬러지의 혐기성처리에 의해서 생성되며, 구성성분은 메탄 55~70%, 이산화탄소 27~40%, 수소 1% 이하, 황화수소 3% 이하 등으로 구성되어 있다. 이러한 바이오가스를 대기 중으로 방출 시 지구 온난화 현상을 일으켜 환경에 큰 영향을 미친다. 이에 대한 대책으로 바이오 가스를 전환하여 수소에너지로 사용함으로써 온실가스를 저감하는 등 환경 친화적 시스템 구축이 가능하며, 여기서 생성된 수소에너지를 연료전지에 사용함으로써 에너지 효율이 높으며 환경 친화적인

발전올 할 수 있다[1].

일반적인 고분자 전해질 연료전지(polymer electrolyte membrane fuel cell)의 작동온도는 70~80 °C로 에너지원으로 수소와 공기를 이용한다. 사용되는 연료로는 순수한 수소뿐 아니라 고농도 수소가 함유된 합성가스 또한 이용이 가능하며, 액체 연료인 메탄올, 가솔린, 경유 또는 천연가스, 프로판 및 바이오가스 등 다양한 연료에 적용이 가능하다. 또한 높은 에너지 밀도를 가지고 있어 전체 80%로 높은 효율이 증명되었으며, 전기적인 열발전 시스템은 개인 가정용이나 소규모 단지 내 이용이 가능하다. 그러나 문제점으로는 합성가스 생산 시 H₂와 동시에 발생하는 대표가스인 CO는 연료전지 유입 시 전극에 피독되어, 연료전지에 치명적인 영향을 준다. 이러한 CO 농도를 제거하기 위해 CO 제거 단계로 수성가스 전이반응기(water gas shift reactor)와 선택적 산화반응기(preferential oxidation reactor)를 이용하여 연료전지에 주입하게 될 CO 농도를 10 ppm 이하로 만드는 공정이 필요하다 [1,2].

[†] 교신저자(e-mail: ynchun@chosun.ac.kr)

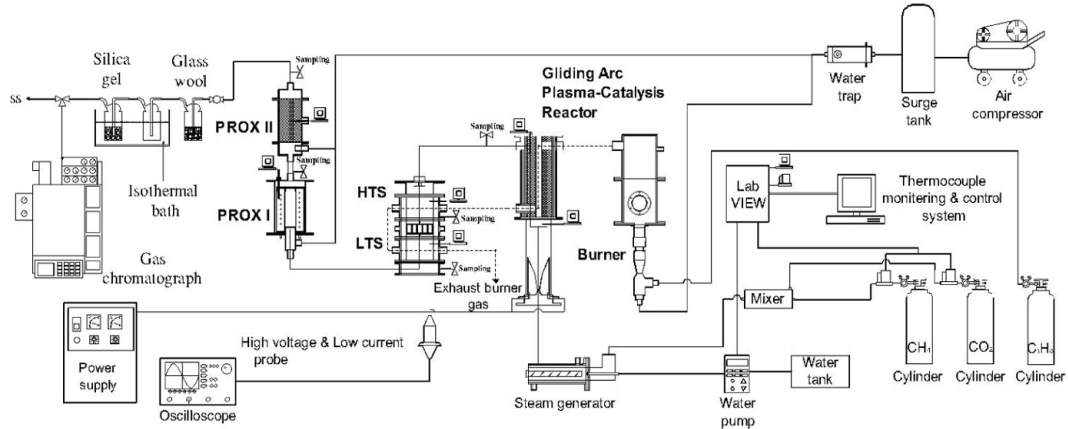


Figure 1. Schematic of the gliding arc plasma system experiment set up.

바이오가스와 같은 탄화수소 계열의 연료를 개질하여 수소를 생산하는 대표적인 공정으로는 수증기 개질(steam reforming), 부분산화(partial oxidation), 자열개질(autothermal reforming) 등으로부터 주로 합성가스가 생성이 된다. 그러나 기술적인 제한과 경제적인 요인 때문에 많은 어려움을 가지고 있다. 이러한 문제점을 보완하기 위한 방법으로 최근 탄화수소 계열 연료를 플라즈마를 이용하여 개질하는 기술의 개발이 진행되고 있다[3]. 일반적으로 플라즈마는 고압, 평형(equilibrium) 플라즈마로 불리는 고온 플라즈마와 저압, 비평형(non-equilibrium) 플라즈마로 불리는 저온 플라즈마로 분류되어 진다. 다양한 종류들 중 특히 저온 플라즈마의 종류인 글라이딩 아크 방전(gliding arc discharge)은 저압 상태 반응 조절이 용이하고 전환율이 높으면서 에너지 효율도 높은 장점을 가지고 있다. 또한 황화수소 및 VOCs 등의 처리에 효율적인 것으로 알려져 있다[4]. 그리하여 최근 높은 에너지 효율과 환경 친화적인 새로운 대안으로 발전하고 있다[5].

실험실에서 제작된 글라이딩 아크 플라즈마 개질 시스템은 빠른 응답시간 및 고분자 탄화수소를 포함한 다양한 종류의 연료 및 바이오가스의 적용이 가능하며, 높은 전환율과 가스성상에 대해 최적 운전 상태를 유지할 수 있는 등의 장점을 가지고 있다. 또한 글라이딩 아크 플라즈마 촉매 반응기 시스템을 이용하여 바이오가스를 개질하여 고농도의 H₂와 CO를 형성하였으며, 여기서 형성된 CO 농도를 수성가스 전이반응기(water gas shift reactor), 선택적 산화 반응기(preferential oxidation reactor)와 연계하여 10 ppm 이하로 제거하는 개질 시스템에 대한 연구를 진행하였다.

2. 실험 장치 및 방법

2.1. 실험장치

Figure 1은 실험에 사용한 글라이딩 아크 플라즈마 개질 시스템을 나타낸 것이다. 장치는 글라이딩 아크 플라즈마 개질 시스템, 전원공급장치, 가스/수증기 공급라인, 측정 및 분석라인, 전체 제어 및 모니터링 시스템으로 구성되어 있다.

글라이딩 아크 플라즈마 개질 시스템은 크게 글라이딩 아크 플라즈마 촉매 반응기, 수성가스 전이반응기, 선택적 산화반응기로 구성되어 있다.

글라이딩 아크 플라즈마 촉매 반응기는 글라이딩 아크 플라즈마 반응기와 촉매 반응기로 구성되어 있다. 글라이딩 아크 플라즈마 반응기는 직경 80 mm, 높이 200 mm로 3개의 부채꼴 형태의 전극이 반응기 내부에 120도로 위치하였으며, 전극 간격은 4 mm를 유지하였다.

Table 1. Characteristics of Commercial Catalysts

Step of reactor	Catalysis reactor	HTS	LTS	PROX I	PROX II
Composition	NiO	Fe ₂ O ₃ :Cr ₂ O ₃ :CuO	Cu:Zn	Pt	Ru
Concentration (%)	10~14	80:8.5:2	40~44:44~50	2	1.8~2
Support	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
Size (mm)	2	3.2 × 3.2	3.2 × 3.2	2	2
Manufacturer	Süd-Chemie	Süd-Chemie	Süd-Chemie	Süd-Chemie	Süd-Chemie
Shape	Sphere	Pellet	Pellet	Sphere	Sphere

반응기 절연 및 전극을 고정을 위하여 세라믹(Al₂O₃ 96 wt%)을 이용하였다. 또한 가스분사 노즐이 직경 3 mm로 설치되어 있으며, 글라이딩 아크 플라즈마 반응기 외통은 절연 및 내부를 관찰할 수 있도록 석영관을 사용하였다.

촉매 반응기는 직경 114 mm, 높이 245 mm로 촉매의 균일한 예열을 위해 삼중관으로 제작하여 내부를 균일하게 예열하였으며, 직경 2 mm의 구형 알루미나(γ -Al₂O₃)를 담체로 하여 함침법으로 제조한 니켈(Ni) 상용 촉매를 촉매 반응기에 충전 하였다. 각 반응기별 촉매에 대한 특성을 Table 1에 나타냈다. 샘플링은 글라이딩 아크 플라즈마 촉매 반응기 후단부에서 측정을 실시하였다.

글라이딩 아크 플라즈마 반응기에서 생성된 CO 농도는 평균 12% 정도를 유지하나 PEMFC에 주입 시 전극에 촉매 피독 현상을 발생시켜 작동이 불가능하게 된다. 따라서 PEMFC에 주입 전 개질가스를 10 ppm 미만으로 낮추기 위해 수성가스 전이반응기와 선택적 산화반응기를 설계 하였다.

수성가스 전이반응기(WGS)는 고온전이반응기(high temperature shift reactor)와 저온전이반응기(low temperature shift reactor)로 구성되었으며, 각각 가로 180 mm, 세로 180 mm, 높이 50 mm로 이중관으로 설계 및 제작되었다. 글라이딩 아크 플라즈마 촉매 반응기를 거쳐 나온 버너 폐열을 가지고 고온전이반응기(HTS)를 통과하여 저온전이반응기(LTS)로 이동하여 촉매층의 온도를 일정하게 유지시켜 주었다. 또한 다공 분배관을 설치하여 유입부에서 개질가스와 균일하게 촉매층에 접촉시켰다. HTS와 LTS 사이에는 열교환기를 설치하여 냉각용

공기와 반응기 사이의 온도를 조절하였으며, 반응기의 용적은 각각 0.8 L로 설계하였으며, 촉매층의 부피는 0.4 L이다. 샘플링은 각각 반응기의 후단부에서 실시하였다.

선택적 산화반응기는 PROX I단(preferential oxidation I)과 PROX II 단(preferential oxidation II)으로 구성되어 있다. PROX I단은 직경 101 mm 높이 165 mm로 촉매층을 이중 메탈관으로 지지하여 수성가스 전이반응기 이후 개질가스가 촉매층과 접촉이 잘 일어나도록 설계하였다. 촉매층 내부에는 나선형의 열교환기를 설치하여 내부의 온도조절을 하였으며, 반응기의 용적은 0.4 L이다. PROX II단은 직경 76 mm, 높이 205 mm로 PROX I단에서 나온 개질 가스와 공기와의 접촉을 증가시키고 촉매층 내부로 일정하게 들어가게 하기 위한 분배층을 설치하였으며, 반응기의 용적은 0.2 L이다. 샘플링은 각각 반응기의 후단부에서 실시하였다.

전원공급장치(유니콘 테크, UAP-15K1A, Korea)는 반응기 내부에 안정적인 플라즈마 방전을 유지하기 위한 장치로 최대용량이 15 kW (전압: 15 kV, 교류전류: 1 A)인 고전압 파워 서플라이를 제작하였다.

가스/수증기는 메탄 MFC (LINETECH, M3030V, Korea)와 이산화탄소 MFC (BRONKHOST, F201AC-FAC-22-V, Netherlands)을 이용하여 가스 유량을 정밀하게 주입되도록 제어하여 플라즈마 반응기 내부로 공급하였다. 수증기는 물탱크에서 공급된 물을 정량펌프(KNF, STEPDOS®03, Switzerland)를 사용하여 수증기 발생장치로 공급하였다.

측정 및 분석 장비로는 플라즈마 방전특성을 파악하기 위하여 오실로스코프(TektronTX, TDS 3052, USA)에 연결된 고전압 probe (Tektronix, P6015, USA)와 전류 probe (Tektronix, A6303, USA)를 이용하여 측정하였다. 온도측정은 K-type 열전대를 이용하여 LabVIEW (National Instrument, LabVIEW 8.6, USA)로 실시간 측정하였다. 글라이딩 아크 플라즈마 반응기 내부의 온도는 온도데이터로거(KIMO, KTT300, France)를 이용하여 실시간으로 측정하였다.

가스분석은 샘플링 라인과 분석 장비인 가스크로마토그래프(SHIMADZU, GC-14B, Japan)와 Micro 가스크로마토그래프(VARIAN, CP-4900, Netherlands)를 이용하여 H₂, CO 및 C_nH_m 계열을 동시에 분석하였다.

제어 및 모니터링 시스템은 LabVIEW를 이용하여 MFC, 물펌프, 히터 제어를 하였으며, 온도 변화 및 실험 조건 변화를 연속적으로 모니터링을 하였다.

2.2. 실험방법

글라이딩 아크 플라즈마 반응기 가스 주입 전 수증기 기화기의 온도가 250 °C로 안정한 상태를 유지하였으며, 글라이딩 아크 플라즈마 촉매반응기의 촉매층 온도는 외부 버너를 이용하여 680 °C까지 유지하였다. 플라즈마 방전 전력은 2.4 kW로 안정적으로 형성한 상태에서 바이오가스를 주입하였다. 바이오가스 구성비(CH₄:CO₂)의 경우 매립장 바이오가스과 비교적 유사한 조건인 6:4의 경우를 기준조건으로 정하였으며, 반복 및 예비실험을 통하여 H₂ 생산이 최대인 지점의 조건인 CH₄ 2.4 L/min, CO₂ 1.6 L/min, S/C 비 3, 전체 가스량 16 L/min에서 실험을 수행하였다.

실험에 사용된 메탄과 이산화탄소는 MFC에 의해서 유량이 조절되어 주입되고, 수증기는 수증기 공급량으로 환산된 물의 양을 미세조절이 가능한 펌프에 의해 조절된다. 이것은 기화기에서 연료와 함께 혼합 유입되어 완전 기화된 혼합기체 상태로 개질 반응기 내부로 주입된다.

개질 가스의 샘플링은 각 반응기 출구에 설치된 샘플링 포트에서 이루어진다. 채취된 시료는 임핀저를 통하여 입자상 물질을 제거한 후 냉각장치를 통과하여 수분을 응축시켜 건조가스의 상태로 각각의

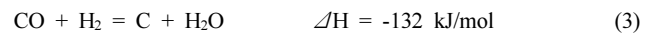
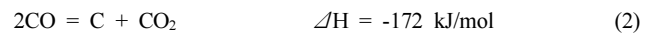
가스크로마토그래프의 샘플링 루프를 통하여 연속적으로 유입되어 분석되었다. 검출기는 TCD를 이용하였고, 분석 컬럼으로 H₂는 Molecular Sieve 5A (SHIMADZU), CO, CH₄는 Molecular Sieve 5A (VARIAN), C₂H₄, C₂H₆, CO₂는 Porapak Q (VARIAN)를 사용하였다.

기준 조건 상태에서 수성가스 전이반응기인 HTS, LTS의 수증기 주입량을 변화하여 수증기/탄소비(Steam/Carbon ratio) 변화와 촉매층 온도에 변화에 따른 최적조건에 대한 실험을 진행하였다. 또한 선택적 산화반응기인 PROX I단, PROX II단은 공기 주입량과 촉매층 온도 변화에 대한 최적 조건에 대한 실험을 진행하였다.

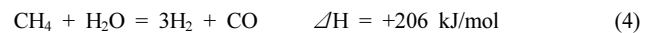
3. 개질 반응 및 실험결과 데이터 처리

3.1. 개질반응

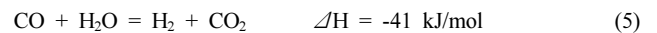
3.1.1. 플라즈마 크래킹 반응[6]



3.1.2. 수증기 개질 반응[7]



3.1.3. 수성가스 전이반응[2]



3.1.4. 선택적 산화 반응[8]



3.1.5. 메탄화 반응[1]



3.2. 실험결과 데이터 처리

3.2.1. 메탄 전환율(CH₄ conversion rate)[9]

주입된 가스 중의 메탄이 전환되는 전환율은 식 (10)과 같다.

$$\text{CH}_4 \text{ conversion rate}(\%) = \frac{[\text{Input CH}_4] - [\text{Output CH}_4]}{[\text{Input CH}_4]} \times 100 \quad (10)$$

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

3.2.2. 수소 수율[10]

수소 수율은 식 (11)에 의해 계산한다.

$$\text{H}_2 \text{ yield}(\%) = \frac{[\text{H}_2]_{\text{syn gas}}}{[\text{H}_2]_{\text{reaction gas}}} \times 100 \quad (11)$$

여기서, $[H_2]_{\text{syngas}}$ 는 합성가스 내의 수소량(%), $[H_2]_{\text{reaction gas}}$ 는 반응가스 내의 수소량(%).

3.2.3. CO₂ 전환율[11]

CO₂ 전환율은 식 (12)에 의해 계산한다.

$$CO_2 \text{ conversion rate}(\%) = \frac{[Input CO_2] - [Output CO_2]}{Input CO_2} \times 100 \quad (12)$$

여기서, $[Input CO_2]$ 는 일산화탄소의 유입농도(L/min), $[Output CO_2]$ 는 유출농도(L/min)이다.

3.2.4. CO 선택도[12]

$$CO \text{ selectivity}(\%) = \frac{[CO]_{\text{produced}}}{[CH_4]_{\text{converted}} + [CO_2]_{\text{converted}}} \times 100 \quad (13)$$

여기서, $[CH_4]_{\text{converted}}$ 는 메탄 전환량(L/min), $[CO_2]_{\text{converted}}$ 이산화탄소 전환량이며, $[CO]_{\text{produced}}$ 는 일산화탄소 생성량(L/min)이다.

3.2.5. C₂H₂ 선택도[12]

$$[C_2H_2] \text{ selectivity}(\%) = \frac{2 \times [C_2H_2]_{\text{produced}}}{[CH_4]_{\text{converted}} + [CO_2]_{\text{converted}}} \times 100 \quad (14)$$

여기서, $[CH_4]_{\text{converted}}$ 는 메탄 전환량(L/min), $[CO_2]_{\text{converted}}$ 이산화탄소 전환량(L/min)이며, $[C_2H_2]_{\text{produced}}$ 는 아세틸렌 생성량(L/min)이다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 글라이딩 아크 플라즈마 촉매 반응기

변수별 연구에 앞서 글라이딩 아크 플라즈마 촉매 반응기에서의 개질 가스가 수성가스 전이반응기 및 선택적 산화반응기에 영향을 미치지 않는 최적의 조건을 찾기 위하여 실험을 진행하였다.

Figure 2는 글라이딩 아크 플라즈마 촉매 반응기의 수증기 주입량 변화를 나타낸 것이다. 수성가스 전이반응기는 글라이딩 아크 플라즈마 촉매 반응기와 일체형으로 설계 및 제작되어 있어, 주입되는 수증기가 동시에 사용되기 때문에 수증기 주입량 변화를 실험한 결과를 나타낸 것이다. 글라이딩 아크 플라즈마 촉매 반응기에서 S/C 비 2 이하에서는 내부에 카본블랙이 형성되었으며, S/C 비 4 이상에서는 수증기 기화장치에 주입되는 물의 양의 증가로 내부 히터의 온도가 감소하는 현상이 나타났다. 이런 점들을 고려하여 글라이딩 아크 플라즈마 촉매 반응기에서 카본블랙이 형성되지 않으면서 히터 온도가 유지되는 지점인 S/C 비 2.6~3.4의 범위에서 실험을 진행하였다.

실험결과는 H₂ 수율은 평균 60%로 비교적 안정되게 나타내고 있다. CH₄ 전환율은 평균 99%로 높은 전환율을 나타내고 있어 식 (4)의 반응으로 거의 대부분의 메탄은 합성가스로 전환됨을 알 수 있다. CO 선택도는 평균 60%로 안정적이었으며, C₂H₂ 선택도는 평균 12%를 나타냈다[5]. 결과적으로 글라이딩 아크 플라즈마 촉매 반응기에서 합성가스 생산이 비교적 안정적으로 형성되는 것을 확인할 수 있었다.

4.2. 수성가스 전이반응기

4.2.1. HTS 반응기

HTS 반응기는 글라이딩 아크 플라즈마 촉매 반응기에서 생성된

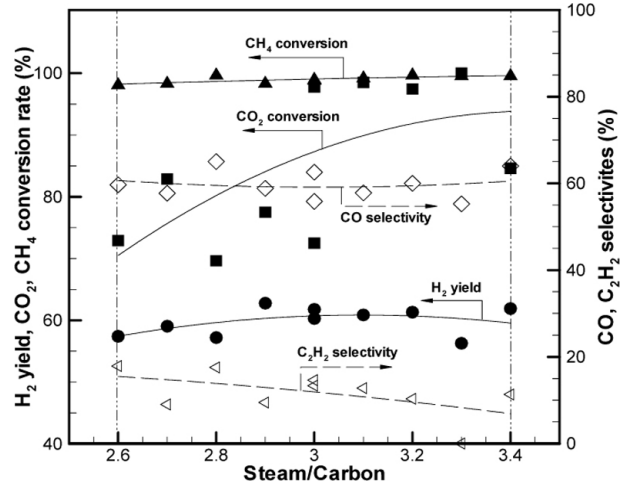


Figure 2. Effect of various S/C ratios in the gliding arc plasma reactor.

합성가스를 HTS 반응기에 통과시켜 수증기 주입량 변화와 촉매층의 온도 변화를 나타내었다.

Figure 3(a)는 HTS 반응기의 수증기 주입량 변화에 대하여 나타내었다. 기준조건에서의 실험결과 H₂ 수율과 CH₄ 전환율은 각각 평균 60%, 99%로 글라이딩 아크 플라즈마 촉매 반응기와 비슷하게 유지된다. 하지만 CO 선택도의 경우 글라이딩 아크 플라즈마 촉매 반응기는 평균 60%를 나타내나 HTS의 경우는 평균 49%로 11% 정도로 감소됨을 알 수 있었다. 이는 HTS 반응기를 통과한 후 식 (5)에 의한 반응으로 인하여 CO 선택도가 감소됨을 알 수 있었다. 전체적으로 비교적 안정된 형상이었으며, H₂ 수율 및 각각의 조건에서 최대인 지점을 S/C 비 3에서 최적 조건임을 알 수 있었다. 이때의 H₂ 수율은 62%, CO 선택도 46%를 나타냈다. 다른 바이오가스 개질 논문의 경우 HTS 반응기에서의 H₂ 수율은 약 60%를 나타내고 있었으며, CO 선택도 95%로 차이를 나타냄을 알 수 있었다[1].

Figure 3(b)는 HTS 반응기의 촉매층 온도 변화에 대하여 나타내었다. 기준조건에서 HTS 반응기의 S/C 비 3을 고정으로 한 후 실험을 진행하였다. 440 °C 이하에서는 글라이딩 아크 플라즈마 촉매 반응기의 촉매층 온도가 600 °C 이하이기 때문에 반응이 거의 일어나지 않았으며, HTS 반응기의 촉매층 온도 560 °C에서는 촉매층의 손상에 대한 문제점으로 인해 실험 범위를 440~560 °C로 실험을 진행하였다. 최적 조건의 경우 H₂ 수율의 경우 500 °C에서 61%로 최대를 나타내고 있으며, 이때의 CH₄ 전환율은 99%, CO₂ 전환율은 87%, CO 선택도 49.3%를 나타내고 있다.

4.2.2. LTS 반응기

Figure 4는 LTS 반응기에 대한 변수별 실험결과이다. 실험은 기준 조건에서 HTS S/C 비 3, 온도 500 °C를 유지 하였으며, 실험 변수로 수증기 주입량 변화와 촉매층의 온도변화를 나타내었다.

Figure 4(a)는 LTS 반응기의 수증기 주입량 변화에 대하여 나타내었다. 기준조건에서 HTS 반응기 이후 CO 선택도는 평균 49%를 나타내나 LTS 반응기를 거친 후의 CO 선택도는 평균 23%를 나타내어 LTS 이후 CO 선택도가 평균 26%정도 감소되었다. S/C 비 변화는 2.9에서 H₂ 수율은 최대 65%를 나타내고 있으며, CH₄ 전환율 99%, CO₂ 전환율 78%, CO 선택도 23%를 나타내고 있다. 또한 수증기 주입량의 증가로 CO 선택도가 감소함을 알 수 있었으며, H₂ 수율의 경우도 HTS 반응기 이후 평균 60%에서 평균 62%로 2%의 증가함을 알 수

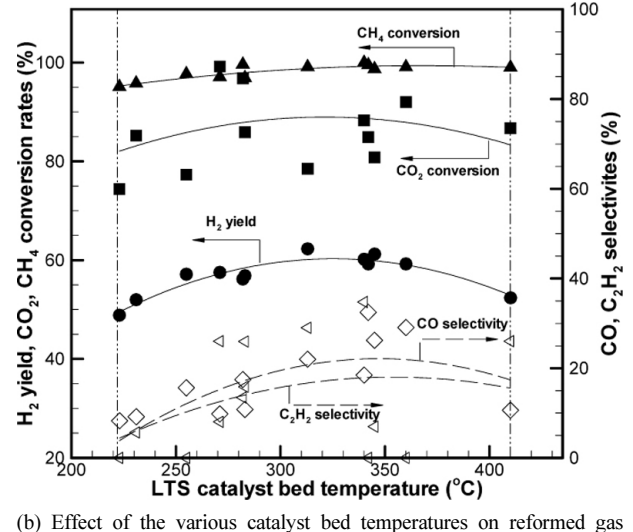
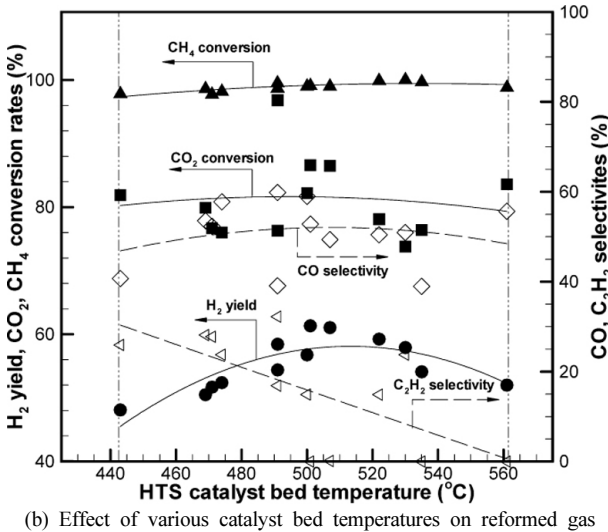
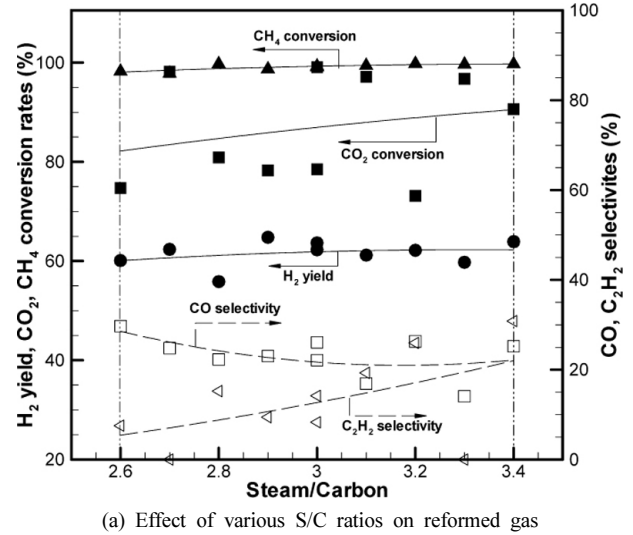
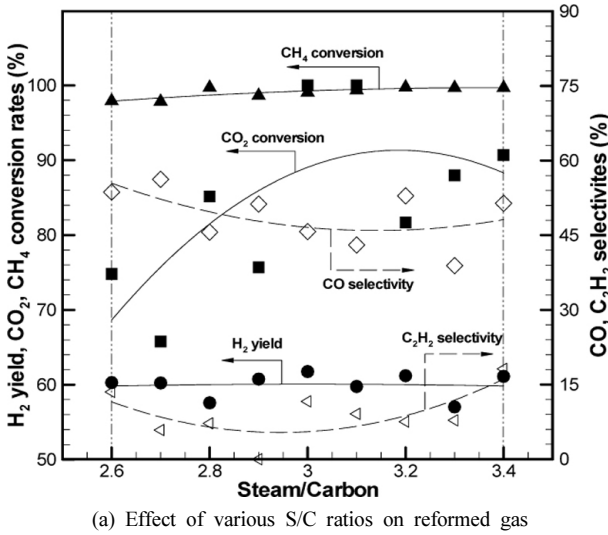


Figure 3. Effect of S/C ratio and temperature in the HTS reactor.

Figure 4. Effect of S/C ratio and temperature in the LTS reactor.

있었다. 이는 LTS 촉매에 의한 식 (5)에 의하여 CO와 H₂O의 반응이 보다 잘 일어난 것으로 보여진다.

Figure 4(b)는 LTS 반응기의 촉매층 온도 변화에 대하여 나타내었다. 기준조건에서의 HTS 반응기 S/C 비 3, 온도 500 °C를 유지한 상태에서 HTS, LTS 반응기 사이의 열교환기를 이용하여 LTS 촉매층 온도를 220~410 °C로 조절하여 실험을 진행하였다. 실험결과는 촉매 온도가 증가함에 따라 310 °C에서 최대 H₂ 수율인 62%를 나타냈으며, 이때의 CH₄ 전환율은 99%, CO₂ 전환율은 79%, CO 선택도 22%를 나타냈다. LTS의 촉매층 온도의 경우에는 온도에 따라 차이가 따라 H₂ 수율은 14% 차이가 나며, CO 선택도 또한 온도에 영향을 많이 받는 것을 알 수 있는데, 이는 LTS의 Cu/Zn-based 촉매가 온도에 매우 민감하기 때문이다.

4.3. 선택적 산화반응기

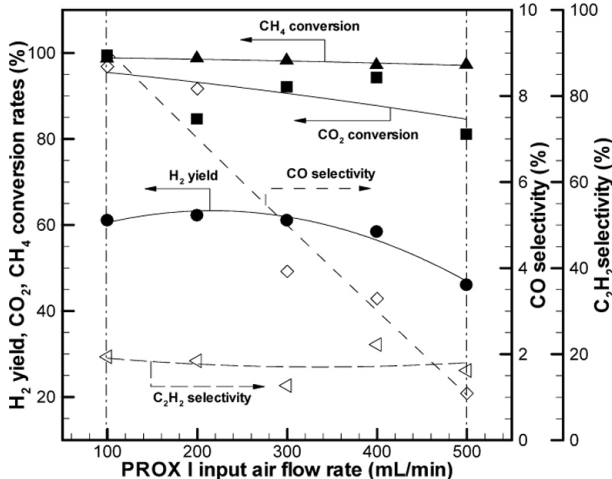
4.3.1. PROX I 단 반응기

Figure 5는 PROX I 단 반응기에 대한 변수별 실험결과이다. 실험별 변수로는 공기 주입량 변화 및 촉매층 온도 변화에 대하여 나타내었다.

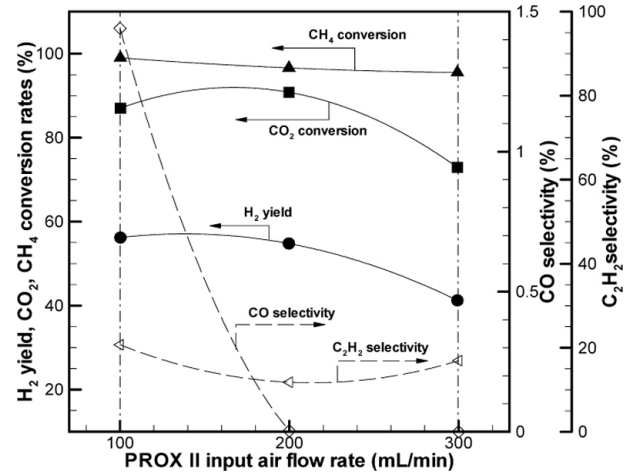
Figure 5(a)는 PROX I 단 반응기의 공기 주입량 변화에 대하여 나타

내었다. 기준조건에서 PROX I 단에서의 온도는 190 °C로 유지하였다. 공기 주입량이 증가할수록 H₂ 수율은 62%에서 46%까지 감소됨을 알 수 있었다. 이는 식 (7)의 반응에 의하여 주입된 공기와 CO와 반응하고 남은 산소와 반응하여 감소되었으며, 또한 공기중에 포함된 질소 성분에 의하여 농도가 희석되어 H₂ 수율이 감소된 것으로 보여진다. CO 선택도는 초기 100 mL/min 주입시 9%에서 500 mL/min 주입시 1%로 감소됨을 알 수 있었다. 최적 조건으로는 H₂ 수율이 비교적 안정적이며, CO 선택도가 급격히 감소되는 300 mL/min을 최적 조건으로 하였으며, 이때의 H₂ 수율은 61%, CH₄ 전환율은 98%, CO₂ 전환율은 92%, CO 선택도는 4%, C₂H₂ 전환율 13%를 나타내었다.

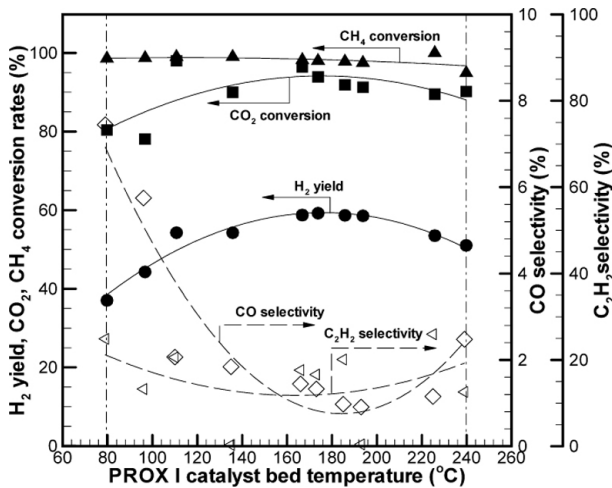
Figure 5(b)는 PROX I 단 반응기의 촉매층 온도변화에 대하여 나타내었다. 기준조건에서 PROX I 단의 공기량 변화를 300 mL/min로 유지하였다. 촉매층 온도가 증가할수록 H₂ 수율은 증가되며, CO 선택도는 감소된다. 초기 CO 선택도가 높은 이유는 촉매층에 반응이 일어나지 않는 공기에 의한 희석으로 보여지며, 점차 온도가 증가함에 따라 CO 선택도가 저감됨으로써 식 (6)의 반응이 일어난 것으로 보여진다. 그 이상의 온도에서는 CH₄ 전환율이 약 1% 정도 감소되며, CO₂ 전환율이 감소됨을 알 수 있는데, 이는 식 (8)의 반응이 일어나기 때문



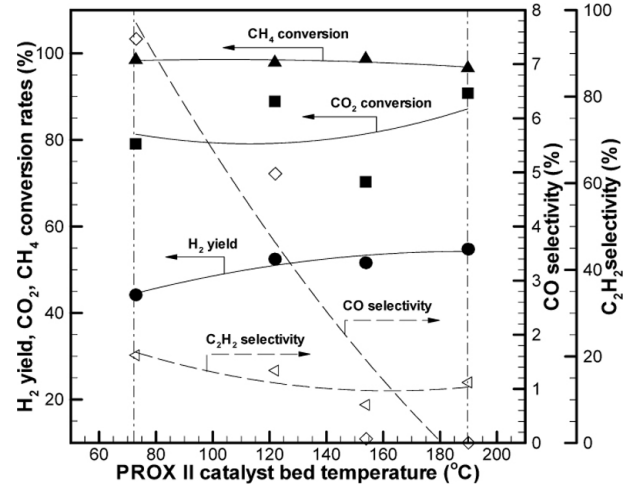
(a) Effect of various input air flow rates on reformed gas



(a) Effect of various input air flow rates on reformed gas



(b) Effect of various catalyst bed temperatures on reformed gas



(b) Effect of various catalyst bed temperatures on reformed gas

Figure 5. Effects of input air flow rate and temperature in the PROX I.

Figure 6. Effects of input air flow rate and temperature in the PROX II.

인 것으로 보여진다. 실제 식 (9)의 경우 일반적으로 식 (8)의 전에 반응되는 것으로 알려져 있는데, 이것으로부터 최적조건인 190 °C에서 두 반응이 동시에 이루어진 결과, CO 선택도의 감소를 나타내고 있는 것을 알 수 있다[13]. 최적조건에서의 H₂ 수율은 190 °C에서 H₂ 수율 59%를 나타내며 CH₄ 전환율 97.5%, CO₂ 전환율 91%, CO 선택도는 0.9%를 나타내었다.

4.3.2. PROX II 단 반응기

Figure 6는 PROX II 단 반응기에 대한 변수별 실험결과이다. 실험은 PROX I 단에서의 최적 조건인 300 mL/min, 온도는 190 °C로 유지하였다. 실험별 변수로는 공기 주입량 변화 및 촉매층 온도 변화에 대하여 나타내었다.

Figure 6(a)는 PROX II 단 반응기의 공기 주입량 변화에 대하여 나타내었다. PROX II 단 반응기의 온도는 190 °C의 안정된 상태를 유지한 후 100~300 mL/min 범위에서 공기를 주입하였다. 공기주입량이 증가되면서 H₂ 수율은 56%에서 41%까지 감소되었으며, CO 선택도의 경우 1%에서 0%까지 감소하였다. 결과적으로 CO 선택도가 감소하면서 CO₂ 전환율과 CH₄ 전환율이 증가하는데 이는 식 (6)에 의해서 CO가 감소되며, 식 (9)에 의하여 CH₄가 재생되는 메탄화 반응이 동시

에 일어난 것으로 보여진다.

Figure 6(b)는 PROX II 단 반응기의 촉매층 온도변화에 대하여 나타내었다. PROX I 단의 공기주입량 300 mL/min, 촉매층 온도가 190 °C, PROX II 단의 공기 주입량 200 mL/min을 고정한 후 PROX II 단의 온도를 70~190 °C 범위에서 실험을 진행하였다. 촉매층 온도가 증가함에 따라 H₂ 수율은 190 °C에서 최대 55%를 나타내었으며, 이때의 CH₄ 전환율 97%, CO₂ 전환율 91%, CO 선택도 0%를 나타냈다. 촉매층의 온도가 낮을 때 CO 선택도는 7%에서 온도가 증가할수록 점점 감소하여 0%가 된다. 또한 CO 선택도가 감소되며 H₂ 수율이 증가함을 알 수 있는데, 일부의 H₂는 식 (9)의 메탄화 반응이 일어나 CO가 감소됨을 알 수 있다. 또한 대표적인 탄화수소 계열인 C₂H₂ 선택도가 온도가 증가함에 따라 감소되는 것을 알 수 있는데, 이것으로부터 미량의 탄화수소 계열에서 H₂가 생성되며 CO와 반응하여 H₂ 수율의 증가와 CO 선택도의 감소를 알 수 있다.

5. 결 론

본 연구에서는 바이오가스를 개질하여 PEMFC 적용을 위하여 글라이딩 아크 플라즈마 촉매 반응기, 전이반응기, 선택적 산화반응기로

구성된 개질 시스템을 설계 및 제작하였다.

바이오가스가 각 반응기를 모두 지난 후의 합성가스는 H₂ 수율 55%, CH₄ 전환율 97%, CO₂ 전환율 91%로 바이오가스를 개질하여 생성된 합성가스는 높은 수율을 나타내며, CO 선택도는 0%를 나타내고 있어 PEMFC에 적용이 가능할 것으로 보여진다.

반응기별 개질 성능에 영향을 미치는 변수로

1) HTS 반응기는 S/C 비 3에서 최적조건이었으며, CO 선택도는 글라이딩 아크 플라즈마 촉매 개질 장치보다 평균 11% 감소함을 알 수 있었다. H₂ 수율은 평균 60%로 글라이딩 아크 플라즈마 촉매 개질장치와 비교적 동일하였다. 촉매층 온도 변화는 지속적으로 증가하다 500 °C에서 최대 H₂ 수율을 얻을 수 있었다.

2) LTS 반응기의 S/C 비 2.9에서 최적조건이었으며, CO 선택도는 HTS 반응기보다 평균 26% 정도 감소, H₂ 수율은 평균 2% 증가되었다. 촉매층 온도변화는 300 °C에서 최적조건이었으며, 온도에 민감하게 반응하였다.

3) PROX I단의 공기 주입량 변화에서 공기 주입량이 증가할수록 H₂ 수율이 감소하였으며, 300 mL/min에서 H₂ 수율과 CO 선택도가 최적조건이었다. 또한 촉매층 온도는 190 °C에서 최적조건이었으며, 촉매층 온도에 따라 H₂ 수율 및 CO 선택도에 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

4) PROX II단의 공기주입량 변화에서 200 mL/min, 촉매층 온도는 190 °C에서 H₂ 수율과 CO 선택도가 최적조건이었으며, 이때의 CO 선택도는 0%로 CO가 배출되지 않았다.

감 사

이 논문은 2006년 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국학술진흥

재단의 지원을 받아 수행된 연구임(KRF-2006-511-D00077).

참 고 문 헌

1. Z.-G. Zhang, G. Xu, X. Chen, K. Honda, and T. Yoshida, *Fuel Process. Tech.*, **85**, 1213 (2004).
2. S.-T. Lin, Y.-H. Chen, C.-C. Yu, Y.-C. Liu, and C.-H. Lee, *J. Power Sourc.*, **148**, 43 (2005).
3. Y. N. Chun and H. O. Song, *Energy Sources*, **30**, 1202 (2008).
4. A. Czernichowski, P. Czernichowski, and M. Czernichowski, *16th Int. Symp. on Plasma Chemistry*, Taormina, Italy (2003).
5. T. Sreethawong, P. Thakonpatthanakun, and S. Chavadej, *Int. J. Hydrogen Energy*, **32**, 1067 (2007).
6. A. Effendi, K. Hellgardt, Z.-G. Zhang, and T. Yoshida, *Fuel*, **46**, 365 (2005).
7. S. C. Kim, C. H. Jung, and E. Y. Yu, *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **7**, 261 (1996).
8. S. Srinivas, A. Dhingra, H. Im, and E. Gulari, *Appl. Catal. Gen.*, **274**, 285 (2004).
9. Y. N. Chun and S. C. Kim, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **57**, 1447 (2007).
10. H. Kabashima, H. Einaga, and S. Futamura, *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **37**, 340 (2003).
11. A. Indarto, J. W. Choi, H. Lee, and H. K. Song, *Energy*, **31**, 2986 (2006).
12. S. L. Yao, M. Okumoto, A. Nakayama, and E. Suzuki, *Energy & Fuels*, **15**, 1295 (2001).
13. Z. Li, W. Mi, J. Gong, Z. Lu, L. Xu, and Q. Su, *J. Nat. Gas Chem.*, **17**, 359 (2008).