

초단열 압축스파크 점화개질기를 이용한 바이오 합성가스 생산 연구

임문섭*, 전영남*[†]

*조선대학교 환경공학과·BK21 바이오가스기반 수소생산 사업팀

Research of Biofuel Syngas Production Using Superadiabatic Compression Spark Ignition Reformer

MUNSUP LIM*, YOUNGNAM CHUN*[†]

*BK 21 Team for Hydrogen Production Dept. of Environmental Engineering,
Chosun Univ., 375 Seoseok-dong, Dong-gu, Gwangju 501-759, Korea

ABSTRACT

Increasing environmental concerns regarding the use of fossil fuels and global warming have prompted researcher to investigate alternative fuels. The purpose of this study is to investigate the syngas production by biogas reforming using a compression spark ignition engine. The parametric screening studies were carried out according to the variations of oxygen enrichment rate, biogas CO₂ ratio, intake gas temperature, and engine revolution. When the oxygen enrichment rate and input gas temperature increased, hydrogen and carbon monoxide were increased. But the biogas CO₂ ratio and engine revolution increased, the syngas were reduced. For the reforming of methane 100% only, generation of hydrogen and carbon monoxide was 58% and 17%, respectively. However when the biogas CO₂ ratio was 40%, hydrogen and carbon monoxide concentration were about 20% each.

KEY WORDS : Engine reformer(엔진개질기), Syngas production(합성가스생산), Oxygen enrichment rate(산소부화율), Biogas reforming(바이오가스 개질)

1. 서 론

현재 우리가 사용하는 에너지원은 대부분 화석 연료의 연소로 얻어지고 있지만, 이 화석연료는 유한하여 곧 매장량의 한계를 나타내게 된다. 더군다

나 연소 후 오염물질로 인한 환경오염문제와 기상 이변의 문제를 야기하고 있어 청정하고 무한한 대체연료를 요구하고 있으며, 대체연료 중 수소에너지를 새로운 에너지원 대안으로 제시하고 있다^{1,2)}. 수소에너지는 연소시 극소량의 NO_x 발생을 제외하고 공해물질이 생성되지 않으며, 가스나 액체로 쉽게 수송 할 수 있으며, 고압가스 및 액체수소,

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

[접수일 : 2009.10.27 수정일 : 2010.2.8 게재확정일 : 2010.2.16]

Metal hydride 등 다양한 형태로 저장이 용이하다. 그리고 수소는 궁극적으로 무한한 물을 원료로 하여 제조할 수 있으며, 사용 후에는 다시 물로 재순환이 이루어지는 장점이 있다.

주로 수소는 화석연료 중 탄화수소류 가스 개질을 통해 생산하고 있다. 그 중 연료성분인 메탄가스는 쓰레기 매립지, 음식물쓰레기 처리장, 하수종말처리장, 가축분뇨 처리장에서 부산물로 발생되며 그 함량이 40~75% 정도에 이른다. 따라서 바이오 가스를 대기 중에 그대로 방출하게 되면 이산화탄소와 함께 지구온난화를 촉진하게 되므로 환경보호와 폐자원을 활용한 에너지 공급원 확보를 위한 면에서 많은 노력이 진행되고 있다³⁾.

이러한 탄화수소 계열의 연료를 개질하는 대표적인 방법으로 수증기 개질⁴⁾, 이산화탄소 개질, 부분산화 개질, 플라즈마 개질법⁵⁾ 등이 있다. 일반적으로 수증기 개질법이 가스 처리량과 수소 생산수율 등의 장점으로 현재 가장 많이 사용되고 있다. 하지만 반응속도가 상대적으로 느려 반응기가 크고 강한 흡열반응으로 높은 온도와 압력이 요구되어진다. 또한 수소 전환율을 높이기 위해 촉매가 사용되는데 이는 바이오가스 내에 포함된 황이나 질소에 의해 오염되어 수명이 짧아지는 문제점을 가지고 있다. 플라즈마 개질법은 낮은 가스처리량에 의한 어려움을 가지고 있다⁶⁾.

이에 새로운 개질 방법으로 부분산화를 적용한 내연기관을 이용하여 개질에 대한 연구를 진행하였다. 내연기관 중 압축비가 높은 디젤기관을 이용하게 되면 연소실 내부에 고온·고압이 형성되어 메탄의 자발화 온도 유지가 가능하여 가연범위 한계가 확장된다. 따라서 연료 농후한 상태에서도 내연기관이 운전되어 효율적인 동력 생산뿐만 아니라 합성가스의 생산율을 향상시킬 수 있는 장점이 있다⁷⁾. 그러나 바이오가스 적용시 낮은 엔탈피의 이산화탄소에 의해 화염전파속도가 떨어지고 출력이 약해지는 부분이 있다⁸⁾. 이러한 영향을 보완하기 위해 내연기관에 흡입되는 공기에 산소를 추가 주입하는 산소부화를 적용하고, 산소/연료비에 따른 안정적인 연소를 위해 스파크 점화기를 설치하였다. 산소

부화는 빠른 연소율에 의해 이론적인 산소/연료비보다 더 연료가 많은 농후한 조건에서 연소를 가능하게 하며, 열효율을 증가시키고, 내연기관의 출력을 높이는 장점이 있다. 또한 주입된 산소에 의해 공기 중에 반응에 관여하지 않는 질소량의 감소로 배기 폐열에 의한 열손실이 줄어들어 연료 소모량이 감소하며, 전열속도가 상승되어 미연성분 및 배기가스량을 줄일 수 있다⁹⁾. 그리고 스파크 점화기에 의해 점화시기를 조절함으로써 노킹(knocking) 현상이나 미연소(misfire) 현상을 제어하고 안정적인 운전을 가능하게 한다.

본 연구에서는 부분산화를 적용한 초단열 압축스파크 점화기관을 이용하여 바이오가스의 개질을 통해 수소를 생산하기 위한 기초 연구이다. 바이오가스의 주성분인 메탄의 개질 특성을 파악하고, 바이오가스를 이용한 실험을 진행하였다. 또한 고농도 수소를 포함한 합성가스의 최대 생산 조건을 파악하기 위하여 개질에 영향을 미치는 산소부화율 변화, 바이오가스 이산화탄소 비 변화, 흡기온도 변화, 엔진회전속도 변화에 따른 개질 특성을 연구하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1 실험장치

초단열 압축스파크 점화개질기의 실험장치는 Fig. 1과 같다. 초단열 압축스파크 점화개질기, 바이오가스공급라인, 산소 및 공기공급라인, 히터 및 히터 조절 장치, ECU 및 ECU 제어프로그램, 측정 및 분석라인으로 구성되어져 있다.

주 반응기는 압축착화방식의 단기통 디젤엔진(Daedong, ND10DE)을 사용하였으며, 주요재원은 표 1과 같다. 초단열 스파크 점화개질기의 회전수를 조절하기 위하여 다이내모(극동엔지니어링, ED-130KW)에 연결하였다.

바이오가스 주성분은 메탄과 이산화탄소로 기존의 액체연료를 차단하기 위하여 밸브를 설치하였다. 메탄이 주성분인 CNG(compressed natural gas)와 이산화탄소의 안정적인 공급과 혼합을 위해 서지

Table 1 Specification of experiment engine

Item	Specification	
Model	Daedong, ND10DE	
Type	Horizontal water-cooled 4 cycle diesel engine	
Cylinder number	1	
Fuel injection	Direct injection	
Bore (mm) & Stroke (mm)	95 × 95	
Compression ratio	18	
Displacement (cc)	673	
Power (PS/rpm)	Max	13/2400
	Rated	10/2200

탱크를 설치하였다. 산소와 공기는 산소실린더와 자연 흡기방식으로 공급되며, 정확한 흡입공기 측정을 위해 터빈유량계(한국후로스시스템, FM-12NT1GDR-2030)를 설치하였다. 개질기 장치에 주입되기 전 바이오 가스 및 혼합공기의 완전한 혼합을 위해 LPG 자동차용 믹서기를 설치하였다. 히터 및 히터 조절장치는 메탄의 연소속도가 낮아서 발생하는 노킹이나 미연소 현상을 제어하기 위하여 믹서기(mixer) 전에 예열을 위해 설치하였다. 히터 조절 장치는 일정한 온도를 유지하여 공급하기 위해 조절이 용이한 마그네틱 방식으로 설치하였다. 흡입가스의 상태에 따라 안정적인 운전상태를 유지하기 위하여 실린더 헤드에 연료 인젝터(fuel injector)를 제거하고 스파크 점화기를 설치하였다. 점화시기를 조절할 수 있도록 ECU 및 ECU 제어프로그램을 설치하였다. 측정 및 분석라인은 온도, 압력, 엔진회전수 측정과 가스 분석으로 구분된다. 흡기 및 배기 온도 측정을 위해 K-type 열전대를 설치하였다. 실린더 헤드에 설치한 스파크 점화기(Kisler, 6117BFD17)에 내장된 압력센서에 의해 내부압력을 측정하였다. 엔진회전수 측정을 위하여 타코미터(HIOKI, 3404)를 설치하였다. 가스 분석 시스템은 샘플링 라인과 가스 크로마토그래프(SHIMADZU-14B)로 구성되어 있다. 가스 샘플링을 위해 배기가스 배출구에 샘플링 프르브를 설치하였고, 검댕(soot)과 수분을 제거하기 위해 임핀저 박스를 설치하였다.

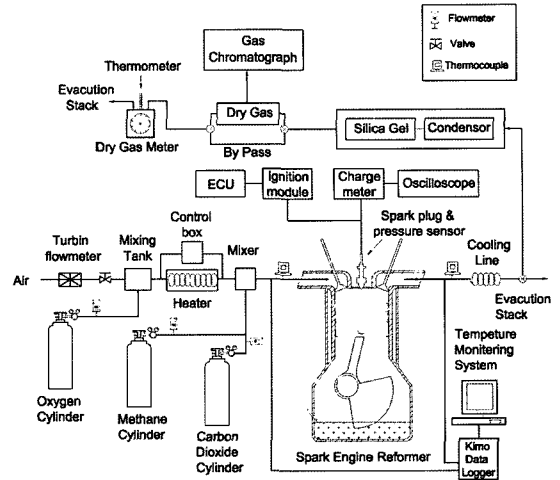


Fig. 1 Schematic of the experimental apparatus.

2.2 실험방법

실험은 초단열 압축스파크 점화개질기를 엔진 다이내모에 연결하여 회전수를 조절하였고, 초기시동은 CNG로 하였다. 시동 후 안정적인 운전을 위하여 설치된 ECU에서 점화시기를 조절하였다. 가스연료인 CNG는 22MPa(224.3kgf/cm³)의 고압으로 충전된 CNG 실린더(95ℓ)에서 공급되며, 고압 및 저압용 레귤레이터를 통해 설정된 출구 압력인 0.15MPa(1.52kgf/cm³)으로 감압하여 연료를 공급하였다. 메탄과 이산화탄소, 산소와 공기의 혼합 기체는 LPG자동차용 벤츄리식 믹서기를 통해서 완전 혼합된 기체로 엔진으로 공급된다. 예열장치를 이용하여 혼합기체를 예열하였고, 흡기와 배기가스의 온도는 데이터 분석장치(KIMO, KTT300)를 이용하여 모니터링하여 재현성을 유지하였다. 실린더 헤드에 설치된 압력센서의 신호를 오실로스코프로 받아 실린더 내부 압력을 측정하였다. 합성가스 분석은 배기가스 배출구에 설치된 샘플링 프르브를 통해 진공펌프로 가스를 흡인하여, 임핀저 박스를 통과한 건조 배기가스를 가스크로마토그래프(SHIMADZU-14B)로 분석하였다. 분석은 TCD 검출기를 이용하였으며, 분석 컬럼은 H₂는 Molecular Sieve 5A(80/100mesh)로 CO는 Molecular Sieve 13X(80/100mesh)로 CO₂ 및 CmHn는 HayeSep R (100/120mesh)을 사용하였다.

Table 2 Experimental conditions and range

Condi-tions	Oxygen enrichment rate (%)	Biogas CO ₂ ratio*	Intake gas temperature (°C)	Engine revolution (rpm)
Range	45.3~100	0~50	40~126	1300~1600

$$* \text{Biogas } CO_2 \text{ ratio} (\%) = \frac{CO_2}{CH_4 + CO_2}$$

실험은 연료 성분을 CNG 100%를 주입하여 엔진 점화시기를 찾고, 온도와 압력을 측정하여 안정적인 운전영역을 유지하며 실험을 진행하였다. 낮은 산소/메탄비인 연료의 과농상태에서 운전을 유지하기 위하여 산소부화율과 흡기온도를 예열하였다. 바이오가스 이산화탄소 비를 0%에서 50%까지 변화를 주었으며, 각 영향변수별 실험 범위는 Table 2와 같다.

실험에 추가된 산소에 의한 산소부화율¹⁰⁾과 메탄 전환율¹¹⁾은 식 (1), 식 (2)로 구하였다.

$$OER(\%) = \frac{0.21A + O_{2add}}{Q_{total}} \times 100 \quad (1)$$

여기서, *OER*는 산소부화율, *A*는 유입 공기량, *O_{2add}*는 추가된 산소량 그리고 *Q_{total}*은 유입 공기량과 추가 산소량의 합이다.

$$[CH_4]_{conv.} (\%) = \frac{[CH_4]_{input} - [CH_4]_{output}}{[CH_4]_{input}} \times 100 \quad (2)$$

여기서, *[CH₄]_{conv.}*은 메탄전환율(%), *[CH₄]_{input}*은 메탄의 유입농도(%), *[CH₄]_{output}*은 메탄의 유출농도(%)이다.

수소 수율은¹²⁾ 식 (3)에 의해 계산된다.

$$H_2 \text{ yield} (\%) = \frac{[H_2]_{syngas}}{[H_2]_{reaction\ gas}} \times 100 \quad (3)$$

여기서, *[H₂]_{syngas}*는 합성가스 내의 수소량(%), *[H₂]_{reaction gas}*는 반응가스 내의 수소량(%)이다.

Fig. 2는 실험엔진의 시동특성을 나타낸 온도 그래프이다. 엔진회전수와 점화각을 조절하여 배기가

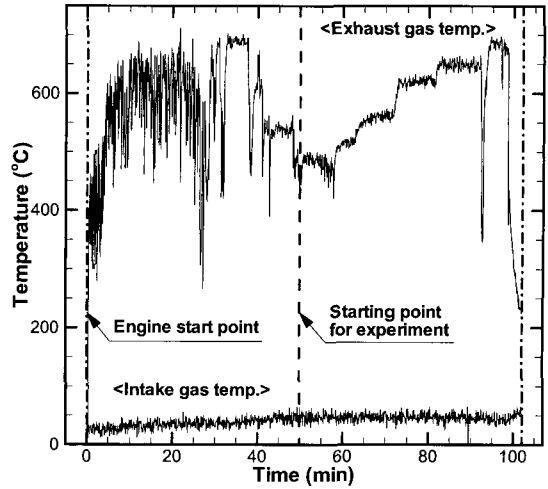


Fig. 2 Characteristics of engine operation.

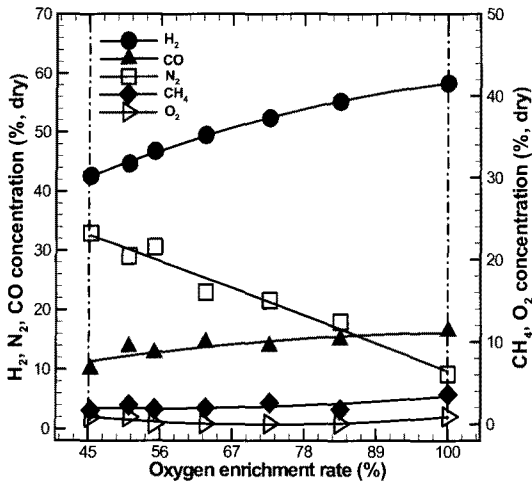
스의 온도를 일정하게 유지시킨 후 변수별 실험을 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

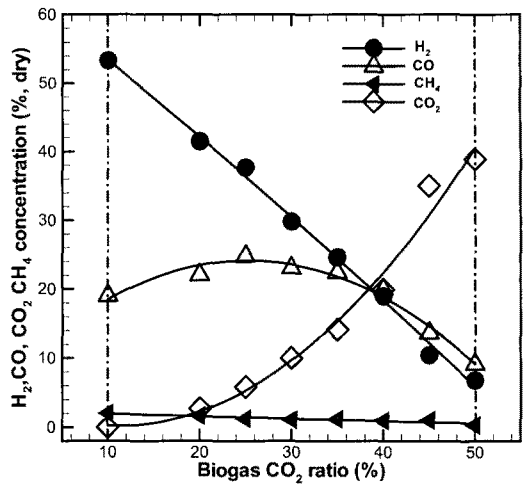
3.1 산소부화율

산소부화율에 대한 메탄 부분산화 개질의 특성을 알아보았다. 반복된 예비 실험을 통해 내연기관이 작동되는 범위에서 안정적이고 수소 생산이 최대인 조건을 기준으로 하였다. 산소/메탄비를 0.53, 엔진회전수는 1300rpm으로 고정하였고, 점화시기는 지각(+25)시켰다. 산소부화율을 45.3~100% 범위로 변화시켜 실험을 진행하였다.

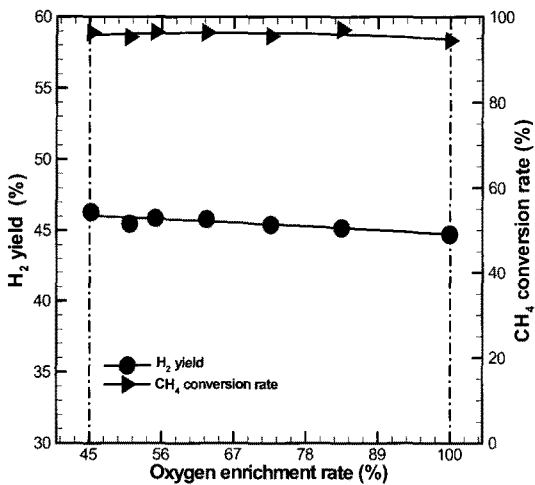
Fig. 3(a)은 산소부화율 변화에 따라 개질특성을 파악하기 위해 수소, 일산화탄소, 메탄, 산소의 농도를 나타내었다. 추가된 산소에 의해 변화되는 산소/메탄비 값을 고정하기 위해 추가산소량에 상당한 공기량을 줄여 유지시켰다. 공급된 산소에 의해 산소부화율이 높아지면 공기 중 질소의 배기 폐열에 의한 열손실이 적어진다. 화염전파속도와 연소율이 향상되어 연소실의 고온이 유지된다. 따라서 산소부화율이 커질수록 수소와 일산화탄소의 생성율은 계속 증가하게 된다. 산소부화율이 100%에서 수소와



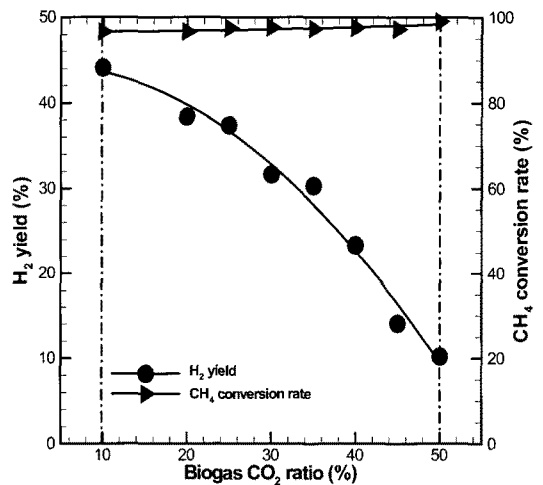
(a) Production of hydrogen, carbon monoxide and other gases



(a) Production of hydrogen, carbon monoxide and other gases



(b) H₂ yield, CH₄ conversion rate



(b) H₂ yield, CH₄ conversion rate

Fig. 3 Effect of the oxygen enrichment rate (CH₄ 100%).

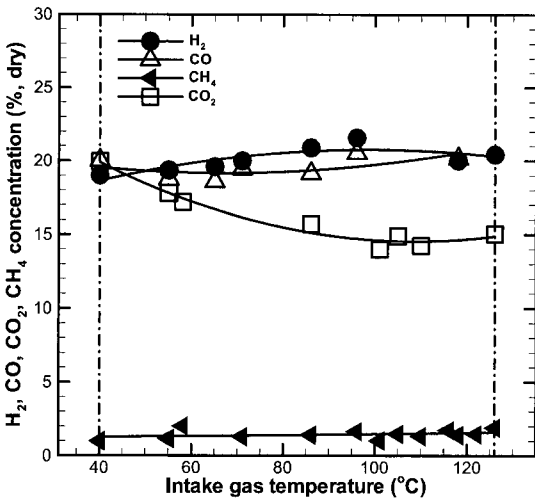
Fig. 4 Effect of the biogas CO₂ ratio (Oxygen enrichment rate 100%).

일산화탄소는 각각 58.29%, 16.47%가 생성되었다. Fig. 3(b)는 실험범위 내에서 메탄 전환율은 94.55~97.03%를 유지하였다. 이때, 수소 수율은 44.72~46.03%를 나타내었다.

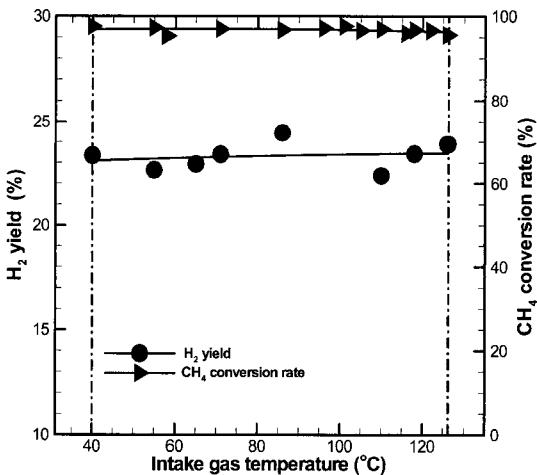
3.2 바이오가스 이산화탄소 비

바이오가스는 발생 형태에 따라 구성비가 조금씩 차이가 난다. 따라서 바이오가스 이산화탄소 비에 따른 개질 특성을 파악하였다. 산소부화율 100%,

총유량 248.11L/min, 점화시기는 지각(+25)시키고, 바이오가스 이산화탄소 비를 50%까지 변화시켜 실험을 진행하였다. Fig. 4(a)는 개질가스 분석 한 것으로, 수소는 바이오가스 이산화탄소 비가 높아질수록 계속 낮아져서 50%에서 6.83%까지 낮아진다. 일산화탄소는 바이오가스 이산화탄소 비가 25%에서 최대 24.77%를 나타낸 이후 낮아지는 경향을 나타내었다. 이산화탄소는 바이오가스 이산화탄소 비



(a) Production of hydrogen, carbon monoxide and other gases

(b) H₂ yield, CH₄ conversion rateFig. 5 Effect of the intake gas temperature (Biogas CO₂ ratio 40%).

가 증가할수록 이산화탄소는 계속 증가하는 추세를 나타내었다.

공급된 메탄은 내연기관을 구동시키기 위한 연료이면서 개질을 위한 연료이다. Fig. 4(b)에서 보는 바와 같이 메탄 전환율은 실험 범위 구간에서 96.62~99.04%를 유지하고 있지만, 수소 수율은 44.12%에서 10.2%로 떨어지고 있다. 수소 수율은 주입된 가스의 수소에 의해 생산된 합성가스 중 수소량을

나타내므로, 증가된 이산화탄소의 의해 줄어든 메탄은 엔진을 구동시키기 위해 사용되어 개질에 필요한 연료량이 적음을 알 수 있다.

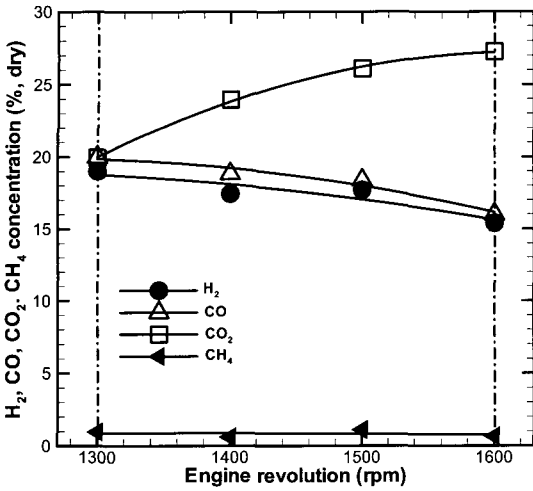
3.3 흡기온도

바이오가스 예열을 통한 개질 특성을 파악하였다. 일반적인 바이오가스 정상인 바이오가스 이산화탄소 비를 40%로 고정하였으며, 예열온도를 40~126°C로 변화시켜 실험을 진행하였다. Fig. 5(a)에서 보듯이 예열을 통해 흡입공기 온도가 증가하게 되면 연소성이 증가되어 일산화탄소가 증가하는 추세를 나타내었다. 수소는 86°C까지 증가하지만 이후로는 거의 비슷한 농도를 나타내었다.

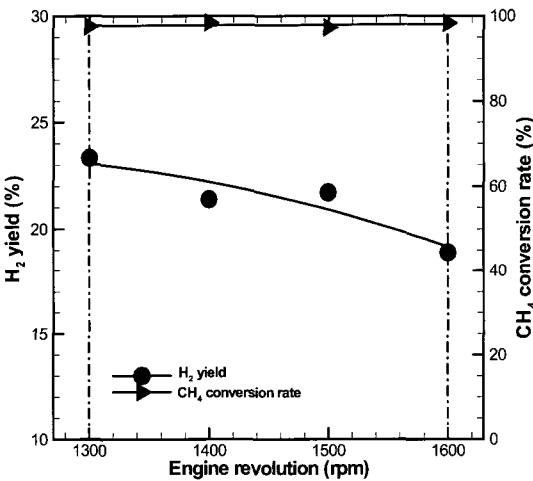
바이오가스의 이산화탄소 개질을 통해 일산화탄소로 전환되어 이산화탄소는 저감되고 일산화탄소는 증가하는 추세를 나타내었다. 이산화탄소는 19.96%에서 15.03%로 낮아졌다. Fig. 5(b)에서 메탄 전환율은 95.55~97.63%를 유지하였고, 수소 수율은 21.18~25.25%를 나타내었다. 바이오가스 이산화탄소 비가 클 경우 낮은 엔탈피를 보완하고자 공급된 외부 열원이 개질에 큰 영향을 미침을 알 수 있다.

3.4 엔진회전속도

엔진회전속도에 따른 개질 특성을 파악하기 위하여 다이내모를 이용하여 엔진회전속도를 조절하여 1300~1600rpm 범위로 실험을 진행하였다. 회전속도가 빨라질수록 동력 유지를 위한 연료 소비율이 증가하게 된다. 따라서 같은 연료량이 공급되면 상대적으로 개질보다는 동력 생산을 위한 연료 소비가 커지게 된다. Fig. 6(a)를 보면 엔진회전수가 1300rpm에서 1600rpm으로 증가할수록 수소와 일산화탄소의 생성량은 줄어들고, 이산화탄소는 증가하는 경향을 보인다. 이산화탄소의 증가는 스파크 압축 점화개질기가 개질 반응보다는 연료 연소 반응이 선행됨을 알 수 있다. Fig. 6(b)에서 메탄 전환율은 97.27~98.5%를 유지하였고, 수소 수율은 23.34%에서 18.9%로 낮아졌다.



(a) Production of hydrogen, carbon monoxide and other gases



(b) H₂ yield, CH₄ conversion rate

Fig. 6 Effect of the engine revolution (Intake gas temperature = 40~46°C).

4. 결 론

초단열 압축스파크 점화점화기를 이용하여 메탄 및 바이오가스 개질 실험을 수행하였다. 이때 메탄 개질은 산소부화율이, 바이오가스 이산화탄소 비, 흡기온도변화, 엔진회전수를 변수로 실험을 진행하였으며 그 결과는 다음과 같다.

1) 산소부화율이 높아질수록 주입된 산소의 영향으로 엔진 내 고온이 형성되어 개질 반응이 활발

해져서 수소 생성이 증가하였다. 산소부화율이 100%일 때, 수소와 일산화탄소는 각각 58.29%와 16.47% 생성되었다.

2) 바이오가스 이산화탄소 비는 50%까지 증가시켜 개질 실험을 진행하였을 때, 수소와 일산화탄소의 생성은 줄어들고, 이산화탄소의 양은 증가하였다. 이산화탄소의 낮은 엔탈피의 영향이 크게 미침을 알 수 있었다.

3) 흡기온도에 의해서는 온도가 높을수록 수소와 일산화탄소가 소폭 증가하였지만, 이산화탄소는 19.96%에서 15.03%로 줄어들었다. 이산화탄소 저감을 위해 외부 열원이 필요함을 알 수 있었다.

4) 엔진회전수는 회전수가 높아질수록 연료 소비율이 커지므로 상대적으로 개질반응에 필요한 연료의 양이 감소하게 되어 수소와 일산화탄소는 조금 감소하였고, 이산화탄소는 증가하였다.

후 기

이 논문은 2008년도 정부재원(교육인적자원부 학술연구조성사업비)으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 연구되었음(KRF-2008-1-000249).

참 고 문 헌

- 1) R. S. Cherry : "A hydrogen utopia", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 29, No. 1-2, 2005, pp. 69-76.
- 2) 김성천, 임문섭, 전영남 : "고온 플라즈마 개질에 의한 메탄으로부터 고농도 수소생산", Vol. 17, No. 4, 2006, pp. 362-370.
- 3) M. L. Wyszynski, A. Megaritis, J. Karlovsky, K. Yap, S. Peucheret, R. S. Lehrle, H. Xu, S. Golunski : "Facilitation of HCCI combustion of biogas at moderate compression ratios by application of fuel reforming and inlet air heating", Journal of KONES Internal Combustion Engines, Vol. 11, No. 3-4, 2004, pp. 347-356.
- 4) A. Tsolakis, A. Megaritis, M. L. Wyszynski : "Low temperature exhaust gas fuel reforming

- of diesel fuel”, Vol. 83, 2004, pp. 1837-1845.
- 5) 김성천, 전영남 : “3상 부채꼴 방전을 이용한 메탄으로부터 수소 생산”, Vol. 18, No. 2, 2007, pp. 132-139.
 - 6) 나익환, 양동진, 최신영, 채태영, 방병열, 양원 : “메탄의 무촉매 부분산화를 통한 합성가스 제조 연구”, Vol. 20, No. 4, 2009, pp. 337-343.
 - 7) G. A. Karim, N. P. W. Moore : “The production of synthesis gas and power in a compression ignition engine”, Journal of the institute of fuel, 1963, pp. 98-105.
 - 8) J. D. Huang, R. J. Crookes : “Assessment of simulated biogas as a fuel for the spark ignition engine”, Fuel, Vol. 77, No. 15, 1998, pp. 1793-1801.
 - 9) D. N. Assanis, R. B. Poola, R. Sekar, G. R. Cataldi : “Study of Using Oxygen-Enriched Combustion Air for Locomotive Diesel Engines”, Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, Vol. 123, 2001, pp. 157-166.
 - 10) 박지현, 전충환, 장영준 : “산소부화공기가 동축 비예혼합 체트의 연소특성에 미치는 영향(I)”, 대한기계학회논문집 B권, Vol. 28, No. 2, 2004 pp. 160-166.
 - 11) Young N. Chun, Seong C. Kim : “Production of Hydrogen-Rich Gas from Methane by Thermal Plasma Reform”, Journal of the Air & Waste Management Association, Vol. 57, 2007, pp. 1447-1451.
 - 12) H. Kabashima, H. Einaga, S. Futamura : “Hydrogen Generation From Water, Methane, and Methanol With Nonthermal Plasma”, IEEE Transactions on Industry Applications, Vol. 37, No. 2, 2003, pp. 340-345.