

3상 교류 부채꼴 방전을 이용한 메탄으로부터 수소 생산

전영남[†], 김성천^{*}, 임문섭^{*}

Production of Hydrogen from Methane by 3phase AC GlidArc Plasma

Young Nam Chun[†], Seong Cheon Kim^{*}, Mun Seup Lim^{*}

Key Words: GlidArc(부채꼴 플라즈마), Reforming(개질), Hydrogen(수소), Partial Oxidation(부분 산화)

Abstract

Steam reforming and catalytic reforming of CH₄ conversion to produce synthesis gas require both high temperatures and high pressure. Non-thermal plasma is considered to be a promising technology for the hydrogen rich gas production from methane. In this study, three phase AC GlidArc plasma system was employed to investigate the effects of gas composition, gas flow rate, catalyst reactor temperature and applied electric power on the CH₄ and H₂ yield and the product distribution. The studied system consisted of three electrode and it connected AC generate power system different voltages. In this study, air was used for the partial oxidation of methane. The results showed that increasing gas flow rate, catalyst reactor temperature, or electric power enhanced CH₄ conversion and H₂ concentration. The reference conditions were found at a O₂/C molar ratio of 0.45, a feed flow rate of 4.9 ℓ/min, and input power of 1kW for the maximum conversions of CH₄ with a high selectivity of H₂ and a low reactor energy density.

기호설명

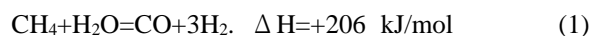
η_R : 개질기 열효율(%)
msyngas : 합성가스의 질량(g/min)
LHVsyngas : 합성가스의 저위 발열량(kcal/m³)
mfuel : 연료의 질량 (g/min)
LHVfuel : 연료의 저위 발열량 (kcal/m³)
RED : 개질기 에너지 밀도(kJ/ℓ)

1. 서 론

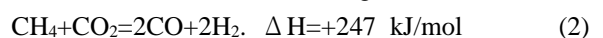
H₂는 환경 친화적인 연료로서 화석연료의 대체

와 환경오염에 대한 대책으로 중요성을 더해가고 있다. H₂를 생산하는 방법으로는 천연가스 혹은 탄화수소 계열의 연료(C_nH_m)로부터 수증기 개질, CO₂ 개질, 부분산화 개질 등의 연구가 진행 중에 있으며 이 중 수증기 개질 방법은 현재 상업화되어 있다. 그러나 수증기 개질 방법은 고온 고압의 수증기를 공급해야 하며 CO₂ 개질 방법 또한 흡열 반응으로서 외부로부터 많은 열에너지가 필요하다.

수증기개질(Steam reforming):



이산화탄소개질(CO₂ reforming):



부분산화 반응은 수증기 개질과 CO₂ 개질 반응과 달리 발열반응을 나타낸다.

부분산화개질(Partial Oxidation):

[†] 전영남, 조선대학교 환경공학과·BK21 바이오가스 기반 수소생산 사업팀

E-mail : ynchun@chosun.ac.kr
TEL : (062)230-7156 FAX : (062)230-7156

^{*} 조선대학교 환경공학과·BK21 바이오가스 기반 수소생산 사업팀



CH₄의 부분산화에 관한 연구내용으로는 백금(Pt), 팔라듐(Pd) 등 귀금속 촉매 및 저가형 니켈(Ni) 촉매를 이용한 부분산화개질과 플라즈마를 이용한 부분산화개질에 대한 연구가 진행되어져 왔다. 플라즈마 방전은 전자 밀도와 온도에 의해 고온 플라즈마와 저온 플라즈마로 나타낸다. 고온 플라즈마는 연료 개질 분야에 연구되어 왔다. 그러나 고온 플라즈마를 생성하기 위해서는 높은 전력이 소모된다. 반면 저온플라즈마에 관한 기술인 부채꼴 플라즈마, 유전체장벽방전, 코로나 방전 등은 낮은 전력소모와 고온이 필요한 촉매 개질방법 보다 낮은 온도에서 개질에 관한 연구가 진행 중에 있다. 하지만 저온 플라즈마에 의한 개질은 낮은 CH₄ 전환율이 문제가 되고 있다.

따라서 본 연구에서는 저전력 3상 교류 Glidarc 플라즈마를 이용하여 낮은 전력을 소비하고 촉매 반응기와 연계하여 CH₄으로부터 H₂ 생산하는 최적 조건에 관한 연구를 수행 하였다.

2. 이론 및 실험방법

2.1 이론

CH₄을 플라즈마 및 니켈(Ni) 촉매를 이용하여 개질 하였을 때 식(4)-(7)와 같은 반응을 기대할 수 있다.

플라즈마 개질반응 (Plasma reforming reaction) :



니켈 촉매 반응 (Ni Catalyst reaction) :



CH₄ 전환율은 식 (8)과 같다.

$$\text{CH}_4 \text{ 전환율}(\%) = \frac{[\text{유입 CH}_4] - [\text{유출 CH}_4]}{[\text{유입 CH}_4]} \times 100 \quad (8)$$

여기서, [유입CH₄]는 CH₄의 유입 농도(mole), [유출CH₄]은 유출 농도(mole)이다.

CH₄으로부터 H₂ 선택도는 식 (9)와 같다.

$$\text{H}_2 \text{ 선택도}(\%) = 0.5 \times \frac{[\text{생성된 H}_2]}{[\text{전환된 CH}_4]} \times 100(\%) \quad (9)$$

여기서, 0.5는 CH₄으로부터 생성될 수 있는 H₂의 mole 수가 2이므로 0.5를 곱한다. 그리고 [생성된H₂]는 생성된 수소 농도(mole), [전환된CH₄]은 전환된 CH₄의 농도(mole)이다.

개질기의 열효율은 식(10)과 같다.

$$\eta R = \frac{m_{\text{syngas}} \times \text{LHV}_{\text{syngas}}}{m_{\text{fuel}} \times \text{LHV}_{\text{fuel}}} \times 100(\%) \quad (10)$$

개질기 에너지 밀도는 식(11)과 같다.

$$\text{RED}(\text{kJ/L}) = 0.1 \times \frac{\text{Power}(\text{kW})}{\text{Gas flow rate}(\ell/\text{s})} \quad (11)$$

Power는 유입전력(kW), Gas flow rate는 전체 가스 유량(ℓ/s)을 나타낸다.

2.2 실험 장치

Fig. 1은 본 연구에서 설계 및 제작된 부채꼴 플라즈마(Glidarc plasma) 개질장치와 시스템을 나타낸 구성도로 부채꼴 플라즈마 개질기, 전원공급장치, 가스 공급라인 및 예열 버너 그리고 측정/분석 라인으로 구성되어 있다. 부채꼴 플라즈마 개질기는 부채꼴 플라즈마 발생 장치, 반응기 그리고 촉매 반응기로 구성되었다. 부채꼴 플라즈마 발생 장치에는 3개의 부채꼴 형태의 전극이 반응기 내부에 120도로 연결이 되어있으며 방전 전극 간에 간격은 3mm 이다. 반응기는 내부 단열 및 절연을 위해 세라믹(99%, Alumina) 재질을 사용하였다. 촉매 반응기는 예열을 위해 이중관으로 제작하였으며 사용된 촉매는 직경 5mm의 구형 알루미나(γ-Al₂O₃)를 담체로 하여 함침법으로 6wt%의 Ni 촉매를 제작하고 충전하였다. 촉매 반응기와 반응기 사이에는 분리판이 구성되어 촉매 지지의 역할과 개질가스의 체류시간을 증대하도록 하였다. 전원공급 장치는 반응기 내부에 안정적인 플라즈마를 유지하기 위한 장치로 최대 용량이 1.4kW (교류전압 : 14kV, 교류전류 : 0.1A)이다. 가스 공급라인은 CH₄, 공기는 각각의 MFC (Bronkhost F201AC-FAC-22-V)에서 정밀 유량 제어되어 혼합탱크에서 혼합된 후 반응기로 공급된다. 측정/분석라인은 전기적 특성 측정, 온도 측정, 가스 분석으로 구분된다. 전기적 특성 측정은 고전압 프르브(Tektronix P6015A)

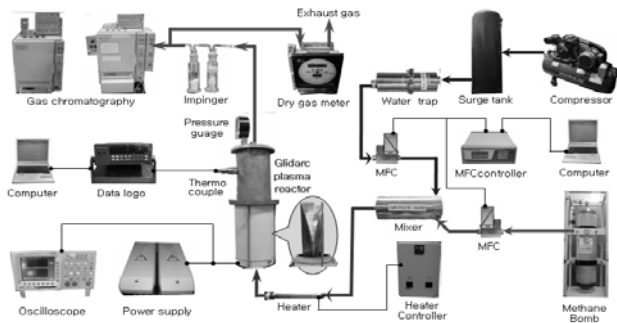


Fig. 1 Experimental apparatus.

와 전류 프르브(Tektronix A6303), 디지털 오실로스코프(Tektronix TDS 3052)에 의해 측정된다. 온도측정은 직경이 0.3mm인 K-type 열전대와 데이터 분석장치(Fluke Data Logger)로 구성되어 있다. 가스분석은 샘플링 라인과 가스크로마토 그래프(SHIMAZU GC-14B) 2대로 구성되어 H₂, CO 및 C_nH_m 계열을 동시에 분석하였다.

2.3 실험 방법

플라즈마 반응기의 내부 온도는 CH₄을 주입한 후 250°C로 안정한 상태를 유지한 후, 이중관으로 제작된 촉매반응기는 예열 버너를 통해 내부온도를 670±10°C까지 안정화하여 본 실험을 수행하였다.

전기적 특성인 입력 전압과 전류는 입력 전원 공급장치의 전압 조절기에 의해 조절되며 이때, 전류는 일정하게 공급하였다. 고전압 프르브와 전류 프르브 그리고 디지털 오실로스코프에 의해 전압, 전류를 각각 측정하였으며 기준 조건인 1kW 일때 전압과 전류 특성은 Fig. 3과 같다.

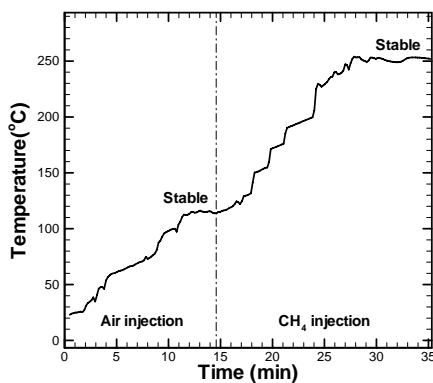


Fig. 2 Initial operating characteristics of the GlidArc plasma reformer.

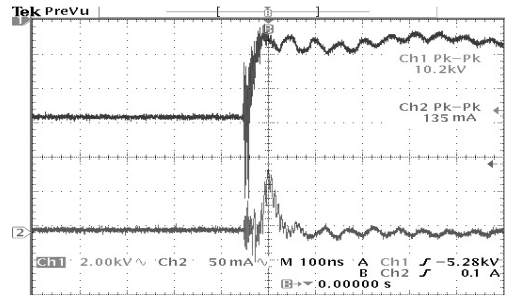


Fig. 3 Voltage and current characteristics of the GlidArc plasma reformer.

공기 공급은 콤프레셔에서 압축된 공기의 변동을 줄이기 위해 서지탱크에서 재 압축하고 응축기에서 공기의 수분을 제거한 뒤 MFC에서 유량 제어 되어 혼합기로 주입되도록 구성되어 있다. CH₄ 공급은 MFC에서 유량을 제어하여 혼합기에서 공기와 혼합하여 주입하도록 구성되어 있다.

H₂ 및 반응 생성물에 대한 분석은 반응기 출구에 설치된 샘플링 포트에서 시료를 채취하여 냉각장치를 통과하여 수분을 응축시켜 제거하고 건가스 기준으로 가스크로마토 그래프에 유입하여 분석되었다. 분석은 TCD 검출기를 이용하였으며, 분석컬럼에서 H₂는 Molecular Sieve 5A(80/100 mesh)로 CO는 Molecular Sieve 13X(80/100 mesh)로 CO₂, CH₄, C₂H₆는 HayeSep R(100/120 mesh)을 사용하였다. 온도는 반응기 내부의 플라즈마 영역, 촉매 영역에 열전대를 설치하여 데이터 분석장치에 의해 실시간으로 모니터링 하였다.

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

촉매 영역의 온도를 670±10°C로 유지하고, CH₄과 공기의 유량을 각각 1.59 l/min, 3.4 l/min로 총 유량은 4.99로 공급하며, 방전 입력 전력은 1 kW이다.

또한, 개질 반응의 주요 영향인자인 O₂/C 변화, 전체 유량(TFR) 변화, 전력변화 그리고 촉매 반응기 예열온도에 대해 연구를 수행하였으며, 각각의 변수에 대한 변화량은 0.4~0.8, 4.9~29.2 l/min, 0.49~1.68 kJ/L, 290~710°C이다. 그리고 촉매 반응기에 Ni 촉매에 사용된 알루미나 담체만을 넣어 동일한 공간속도에서 촉매에 의한 개질

Table 1 Reference of experiment and result

Standard conditions	O ₂ /C ratio	Total flow rate (l/min)	Catalyst reactor temperature (°C)					
Value	0.45	4.9	672					
Syngas concentration (dry vol.%)					CH ₄ conv. rate(%)	H ₂ sel. (%)	Reformer thermal eff. (%)	
H ₂	CO	CO ₂	C ₂ H ₆	CH ₄				N ₂
32.6	4.3	4.2	0.05	9.9	48.9	69.2	2.7	35.2

효율에 대해 연구를 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 산소/탄소 비 변화

Fig. 4는 O₂/C 변화에 따른 실험 결과이다. O₂/C비를 0.4-0.8로 조절하였을 때 주입공기량은 3.4 l/min로 고정하였다. 그리고 CH₄ 주입량은 0.9-1.8 l/min로 조절하였다. 입력 전력은 1 kW로 고정하여 공급하였다. 실험결과 O₂/C 비가 0.45일 때 H₂ 농도는 32.6 %로 최대를 나타냈으며, CO 농도는 4.8 %, 플라즈마 반응기 내부 온도는 평균 408°C를 나타냈다. CH₄ 전환율은 O₂/C 비가 0.45일 때 69.2 %로 최대를 나타냈으며 O₂/C 비가 증가 할수록 높아지지만 0.6 이상에서 전환율은 감소되는 경향을 나타냈다. 이는 반응식(3)에 의해 O₂/C비가 0.5를 넘게 되면 완전산화에 가까워져서 H₂ 및 CO의 생성량이 줄어든다. H₂ 선택도와 개질기 열효율은 CH₄ 전환율과 같은 경향을 나타냈으며 H₂ 선택도와 개질기 열효율은 O₂/C 비가 0.63 일 때 89.6%, 38.4%로 가장 높게 나타났다.

3.2 전체유량 변화

Fig. 5는 유량 변화에 따른 실험 결과이다. 총 유량을 4.9-29.2 l/min로 조절하여 주입하고 O₂/C 비와 입력 전력을 0.45, 1 kW로 고정하였다. 실험결과 총 유량이 증가할수록 H₂ 농도는 점차적으로 최대 44%까지 증가하였으며, CO는 6.3%에서 8.5%로 증가하였다. 플라즈마 반응기 내부 온도는 총 유량이 증가할수록 감소하였으며 29.2 l/min일 때 325°C를 나타냈다. 플라즈마는 주입 유량에 따라 방전 특성이 달라진다. 낮은 유량에서는 방전이 길게 형성되며 유량이 증가할수록 방전이 짧게 형성된다. 현재 플라즈마

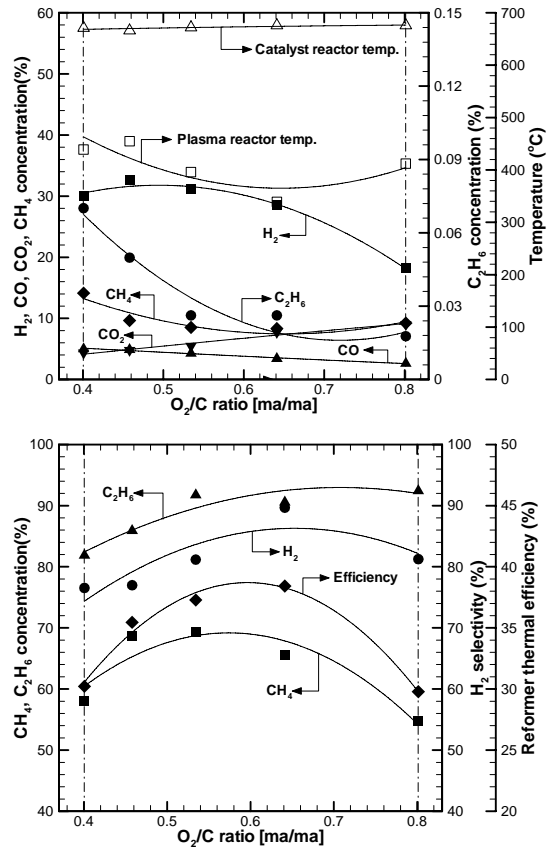


Fig. 4 The effect of the various O₂/C ratios.

반응기의 온도 측정 지점이 전극의 상단이므로 유량이 증가하여 플라즈마 방전 영역의 위치가 점차적으로 낮게 형성되어 온도가 감소하는 것을 알 수 있다. CH₄ 전환율은 29.2 l/min일 때 88.1 %로 최대를 나타냈으며 H₂ 선택도는 78-84.5%로 평균 81.3%를 나타냈다. 개질기 열효율은 총유량이 29.2 l/min일 때 49.8%로 가장 높게 나타났다.

3.3 촉매 온도 변화

Fig. 6은 촉매 반응온도에 따른 실험 결과이다. O₂/C 비는 0.45이며 총유량이 4.99 l/min가 되도록 주입하였다. 입력 전력 1 kW로 고정하였으며 플라즈마 반응기의 내부 온도는 평균 487°C를 나타냈다. 실험결과 촉매 반응기의 내부 온도가 증가할수록 H₂ 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 H₂ 농도를 보이고 있다.

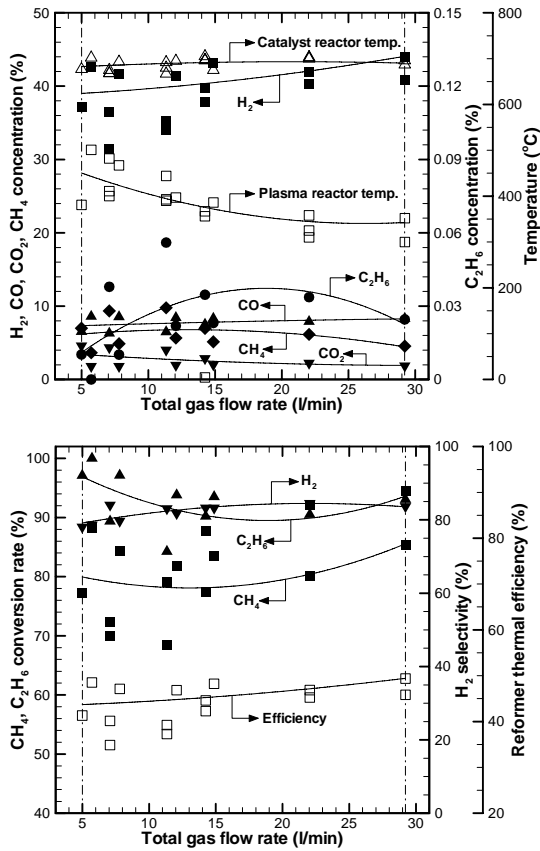


Fig. 5 The effect of the various flow rates.

3.4 입력전력 변화

Fig. 7은 전압변화에 따른 실험 결과이다. O_2/C 비는 0.45이며 총유량이 4.99 l/min가 되도록 주입하였다. 입력전력이 증가할수록 H_2 와 CO 농도는 증가하여 최대 40.1%, 7.9%를 나타냈다. 이때 플라즈마 반응기의 온도는 입력전력을 최대로 공급하였을 때 600°C 까지 상승하였으며 CH_4 전환율과 개질기 열효율은 입력전력을 증가할 수록 높아지며 각각 최대 78%, 48%를 보였다.

3.5 촉매 개질반응 비교

Fig. 8은 촉매 반응기에 담체만을 넣어 Ni 촉매의 영향에 대한 비교 결과이다. O_2/C 비를 0.4-0.8로 조절하였을 때 주입공기량은 3.4 l/min로 고정하였다. 그리고 CH_4 의 주입량은 0.9-1.8 l/min로 조절하였다. 입력 전력은 1 kW로 고정하여 공급하였다. 실험결과 촉매와 촉매가 없는 경우 O_2/C 비가 0.45일 때 H_2 농도가 32.6%, 26.1%를 나타냈으며 촉매에 의해 20% 증가율을 나타냈다. CH_4 전환율과 H_2 선택도는 촉매와 촉매가 없는

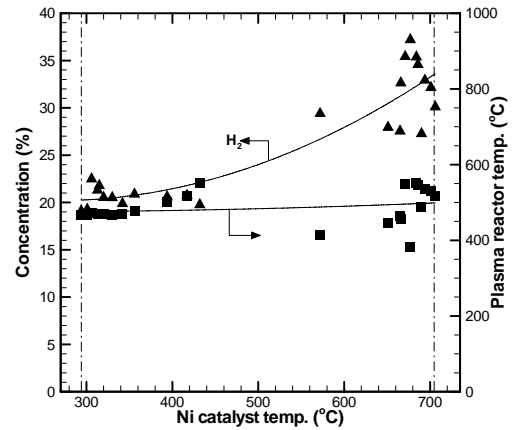


Fig. 6. The effect of catalyst reaction temperatures.

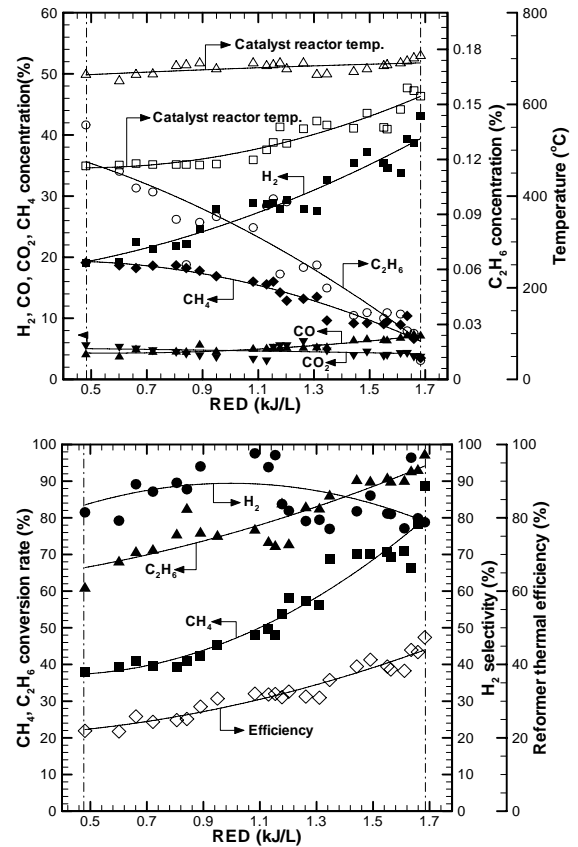


Fig. 7 The effect of the various input power levels.

경우를 비교하였을 때 촉매의 반응에 의하여 31%, 25%의 증가율을 나타냈다.

4. 결론

후 기

“이 논문은 2006년도 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구임”(KRF-2006-511-D00077)

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. and 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 K., and Gurusamy A., 2006, "Roles of carbon dioxide and steam as oxidants in the plasma reforming of aliphatic hydrocarbons," *Catalysis Today*, Vol. 115, pp. 211~216.
- (5) 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.
- (6) Galloni E., Minutillo. M., 2006, "Performance of a spark ignition engine fuelled with reformat gas produced on-board vehicle," *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 3, pp. 271-281.
- (7) Lutz, A. E., Bradshaw, R. W., Bromberg, L. and Rabinovich, A., 2004, "Thermodynamic analysis of hydrogen production by partial oxidation reforming," *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 29, pp. 809~816.

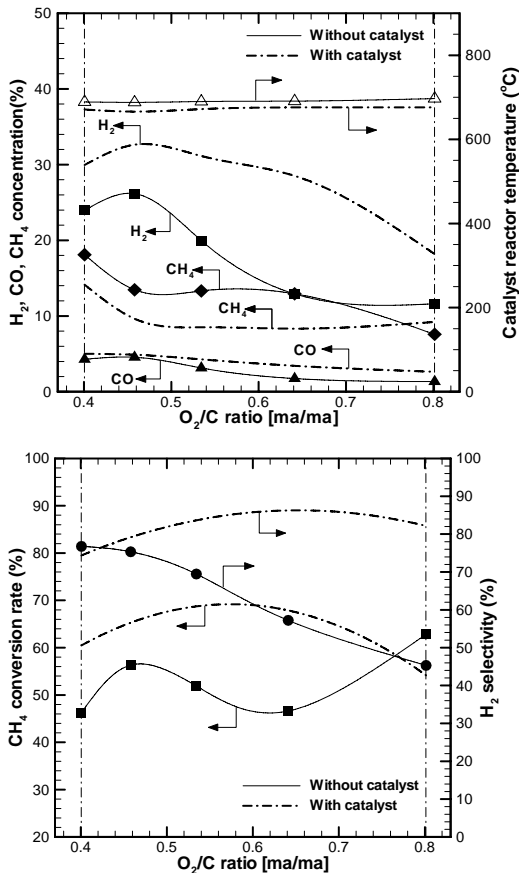


Fig. 8 The effect of the case with and without a catalyst.

본 연구에서는 3상 AC 저온 플라즈마와 Ni 촉매를 이용하여 CH₄ 으로부터 고농도 H₂를 포함한 합성가스 생성에 대한 특성을 파악하였다. 기준 조건에서 CH₄ 개질반응 결과로 생성된 합성가스 농도는 H₂ 32.6%, CO 4.3%, CO₂ 4.2%, C₂H₆ 0.05% 이다. 결과에서 알 수 있듯이 합성가스의 대부분이 H₂이고, H₂/CO 비는 1.52이다. 또한 반응가스인 CH₄ 전환율은 58.7%를 나타냈다.

변수별 연구를 통한 개질 특성을 파악한 결과 O₂/C 비가 0.45일 때 가장 높은 H₂ 농도를 나타냈으며, 전체 유량과 촉매 반응기의 온도가 증가할수록 H₂ 농도는 증가하는 결과를 나타냈다. 촉매 반응기에 Ni 촉매와 촉매를 담지하지 않은 담체(γ -Al₂O₃)에 대하여 비교한 결과 H₂ 농도, CH₄ 전환율, 개질기 열 효율이 각각 20%, 31%, 25%가 증가한 결과를 나타냈다. 온도에 따라 촉매의 활성도가 증대되어 H₂의 농도가 촉매를 추가하지 않은 경우보다 증가된 결과를 나타냈다.