

디젤의 청정연소를 위한 저온 플라즈마 연료개질 및 개질가스의 디젤엔진 첨가에 관한 연구

김성수[†] · 정수현 · 김진걸*

한국에너지기술연구원 폐기물에너지연구센터 · *순천향대학교 나노화학공학과

(2004년 9월 13일 접수, 2005년 4월 15일 채택)

Nonthermal Plasma-assisted Diesel Reforming and Injection of the Reformed Gas into a Diesel Engine for Clean Combustion

Seong-Soo Kim[†] · Soo-Hyun Chung · Jin-Gul Kim*

Wastes Pyrolysis Research Center, Korea Institute of Energy Research · *Department of Chemical Engineering, Soonchunhyang University

ABSTRACT : A nonthermal plasma-assisted fuel reformer was developed and the effects of operating variables on the performance of this reformer were studied. The H₂-rich reformed gas from the reformer was injected into a diesel engine under an idle condition and the effects of the amount of injected gas on the NO and soot reduction were investigated. It was found that with increasing electric power consumption, the degree of facility of ignition of the reforming reaction in the reformer could be enhanced. The performance of the reformer including H₂ concentration, H₂ recovery, and energy conversion was affected only by the O/C mole ratio. This was because the equilibrium reaction temperature was governed by the O/C mole ratio. With increasing O/C mole ratio, the H₂ recovery and energy conversion passed through the maximum values of 33.4% and 66%, respectively, at an O/C mole ratio between 1.2 and 1.5. The reason why the H₂ recovery and energy conversion increased with increasing O/C mole ratio when the O/C mole ratio was lower than 1.2~1.5 appeared to be that the complete oxidation reaction occurred more enough with increasing O/C mole ratio in this low O/C mole ratio range and accordingly the reaction temperature increased. Whereas the reason why the H₂ recovery and energy conversion decreased with increasing O/C mole ratio when the O/C mole ratio was higher than 1.2~1.5 appeared to be that the complete oxidation reaction was further advanced and the H₂ recovery and energy conversion decreased. As the weight ratio of reformed diesel to total diesel which entered the diesel engine was increased to 18.2~23.5%, NO and soot reduction efficiencies increased and reached as values high as 68.5% and 23.5%, respectively.

Key Words : Nonthermal Plasma, Fuel Reformer, NO, Soot, Diesel Engine

요약 : 저온 플라즈마 연료개질 장치를 개발하여 여러 운전인자가 그 성능에 미치는 영향을 조사하였고 생성된 수소농후 개질가스를 무부하(Idle) 상태의 디젤엔진에 연소용 공기와 같이 주입하여 NO와 매연 저감효율에 미치는 영향을 조사하였다. 전력 소모량이 증가할수록 개질반응의 점화가 더욱 용이하였으나 H₂ 농도, H₂ 수율, 에너지 전환율과 같은 저온 플라즈마 연료개질 장치의 성능은 O/C 비에 의해서만 영향을 받았는데 그 이유는 평형 반응온도가 O/C 비에 의하여 결정되기 때문이다. 저온 플라즈마 연료개질 장치에서의 H₂ 수율과 에너지 전환율은 O/C 비가 증가함에 따라 O/C 비가 1.2~1.5에서 33.4%와 66%의 최고값을 통과하였다. H₂ 수율과 에너지 전환율이 O/C 비가 1.2~1.5 이하인 범위에서 O/C 비가 증가함에 따라 증가하는 이유는 O/C 비가 높아짐에 따라 완전 산화반응이 충분히 일어나서 반응온도가 높아지기 때문으로 보인다. O/C비가 1.2~1.5 이상인 범위에서 O/C 비가 증가함에 따라 H₂ 수율과 에너지 전환율이 감소하는 현상은 과잉산소 조건에서 완전산화반응이 더욱 촉진되어 H₂ 수율과 에너지 전환율이 감소하였기 때문으로 보인다. 무부하 상태의 디젤엔진에 개질가스를 주입시 개질된 디젤/총디젤 무게비가 18.2~23.5%까지 증가할 때 NO저감효율과 매연저거효율은 각각 68.8%와 55.5%까지 증가하였다.

주제어 : 저온 플라즈마, 연료개질장치, 질소산화물, 매연, 디젤엔진

1. 서론

본 연구의 목적은 자동차 또는 선박용 디젤엔진에 적용하기 위한 디젤의 청정연소기술로써 Fig. 1과 같이 디젤엔진으로 공급되는 디젤의 일부를 저온 플라즈마 연료개질

장치에서 부분산화시켜 수소농후 개질가스를 생성하고 이 개질가스를 연소용 공기와 같이 디젤엔진에 주입하여 NO와 매연의 생성을 동시에 저감하는 기술의 타당성을 조사하는 것이었다.

저온 플라즈마는 높은 에너지를 가진 전자를 생성하며 이 전자들은 전리(Ionization), 해리(Dissociation), 여기(Excitation), 부착(Attachment) 등에 의하여 반응성이 큰 라디칼과 이온을 생성하므로 저온에서도 촉매를 사용하지 않고 반응속도가 크며, 촉매반응에서는 촉매의 표면에서만 반응이 일어

[†] Corresponding author
E-mail: sskim@kier.re.kr
Tel: 042-860-3621

Fax: 042-860-3134

나지만 저온 플라즈마 반응에서는 방전이 차지하는 모든 체적에 걸쳐 반응이 일어나기 때문에 그 반응기가 작고 효율적인 것이 장점이다. 이러한 장점으로 인하여 1980년대 후반부터 메탄과 같은 경질탄화수소의 부분산화반응,¹⁻⁴⁾ CO₂와의 개질반응,^{5,6)} 수증기와와의 개질반응,^{7,8)} 아세틸렌 생성반응⁹⁾ 등에 AC 또는 DC 저온 플라즈마 기술이 응용되어 왔다. 이들 반응중 본 연구와 관련이 있는 것은 메탄의 부분산화반응이지만 반응의 목적이 본 연구와 같이 수소농후 개질가스 또는 합성가스의 생성이 아니고 반응물의 O/C 비(산소원자/탄소원자 몰비)가 0.5 이하에서 산화반응을 일으켜 C2 계열 탄화수소 또는 알코올(Alcohol)과 알데하이드(Aldehyde)와 같은 산화화합물(Oxygenate)을 생성하는 것이었다.

본 연구에서와 같이 플라즈마 방전하에 중질탄화수소인 디젤을 공기로 부분산화시키는 연구는 1990년대 후반부터 시작된 것으로 보이며 주로 Bromberg 등¹⁰⁻¹²⁾에 의하여 디젤차량에 적용하기 위한 연구가 수행되었다. 2000년 이전에는 저전압 고전류의 고온 플라즈마를 사용하였으나 전력소모량이 크고 전극의 수명이 1,000시간 이하에 불과한 단점으로 인하여 실용화에 성공하지는 못하였으며, 2000년경

부터 고전압 저전류를 이용하는 저온 플라즈마 연료개질 장치의 연구가 Bromberg 등,¹³⁻¹⁵⁾ Prieto 등¹⁶⁾에 의하여 수행되어 왔다. 특히 Bromberg 등¹³⁻¹⁵⁾의 연구결과는 상당히 진행되어 이미 상용화 단계에 근접한 것으로 알려져 있으나 저온 플라즈마 연료개질 장치의 체원 및 상세한 실험조건은 아직 공개되지 않은 상태이다.

가솔린 엔진 또는 디젤엔진에 수소 또는 수소농후 개질 가스를 첨가하여 NO 및 매연과 같은 대기오염물질의 생성을 저감하는 기술은 이미 1970년대부터 많은 연구가 수행되어 왔다.¹⁷⁻²¹⁾ 특히, Bromberg 등¹²⁾에 의하면 디젤엔진에 수소를 첨가하면 조건에 따라 NO_x와 매연이 1/4~1/2 이상 저감된 것으로 보고된 바 있다.

본 연구에서는 저온 플라즈마 연료개질 장치를 개발하여 여러 운전인자가 그 성능에 미치는 영향을 조사하였고 생성된 개질가스를 무부하(Idle) 상태의 디젤엔진에 연소용 공기와 같이 주입하여 배출가스중의 NO_x와 매연 제거효율의 변화를 조사하였다.

2. 실험방법

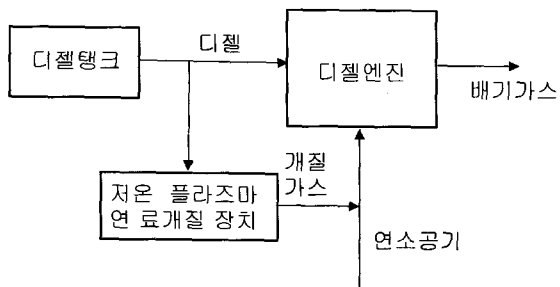


Fig. 1. A schematic diagram of the nonthermal plasma-assisted NO_x and soot reduction technology.

Fig. 2는 본 연구에서 사용된 저온 플라즈마 연료개질 장치와 디젤엔진으로 구성된 실험용 시스템을 보여준다. 이 그림에서 볼 수 있듯이 이 시스템은 디젤 이송 및 주입장치, 저온 플라즈마 연료개질 장치, 전력공급장치, 개질가스 및 배기가스 성분 분석장치로 구성되어 있다. Fig. 2의 장치에서 사용된 디젤은 국내 S사 제품으로 그 성분을 LECO사의 CHN-1000 원소분석기와 SC-432DR 유황분석기로 분석한 결과 C, H, N, S의 함량이 각각 85.25, 13.30, 0.11, 0.03%였고, Parr사의 Parr 1261 발열량 분석기로 분석된 발열량은 10,900 kcal/kg이었다.

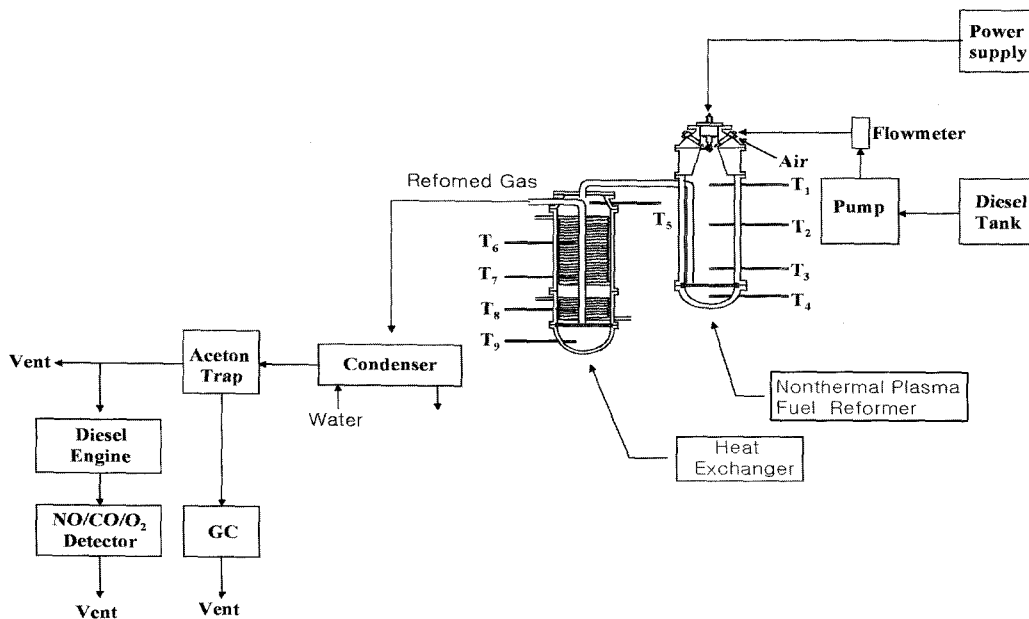


Fig. 2. A schematic diagram of the experimental system.

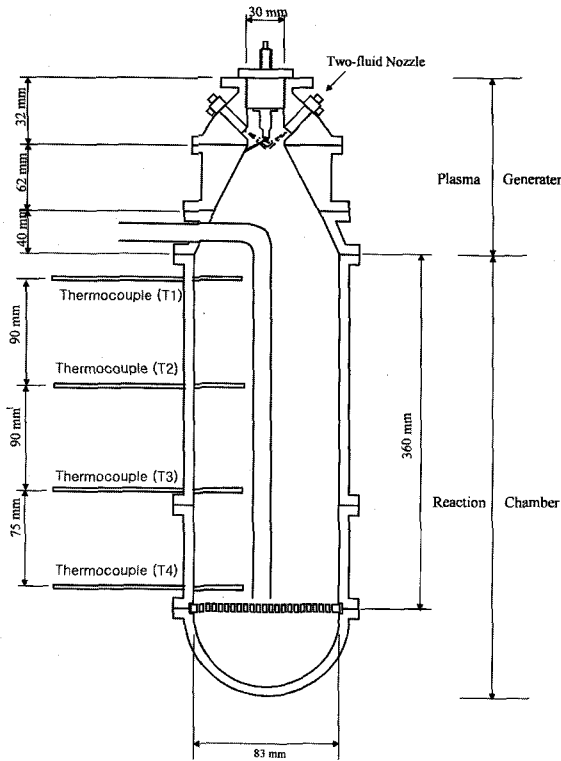


Fig. 3. A schematic diagram of the nonthermal plasma-assisted fuel reformer.

미리 정하여진 O/C 비에 따라 공기유량을 일정하게 유지한 상태에서 3~10 g/min의 디젤이 정량펌프와 유량계를 사용하여 1/4" SUS 관을 통과하고 저온 플라즈마 연료개질 장치(Fig. 3)의 상부에 위치한 점화실(저온 플라즈마 발생장치)로 공급되었다. 디젤은 특별히 제작된 이유체 노즐을 사용하여 미세한 액적 상태로 점화실 내부로 주입되었고 이곳에서 발생하는 저온 플라즈마와 접촉함으로써 디젤의 개질반응이 점화되었다. 이유체 노즐은 2개가 서로 마주보도록 설치되었는데 분무된 액적이 반응기 벽면을 적시고 코크(Coke)가 생성되는 것을 방지하기 위하여 디젤은 1개의 노즐만 사용하여 분무되었고 다른 1개의 노즐에는 공기만 주입하여 이 노즐로부터 주입되는 공기가 일종의 에어 커튼(Air Curtain) 역할을 하도록 하였다. 주입되는 디젤의 점화가 용이하도록 1/4" SUS 관을 가열 테이프(Heating Tape)로 감아 이송되는 디젤을 약 200°C로 예열하였다. 사용된 분무공기의 압력과 유량은 각각 3.5~4.0 kgf/cm²과 1 NL/min이었다. 동일한 조건하에서 물을 분무시 액적의 평균직경은 10~60 μm였으며 분무각은 20~25°였다. 이유체 노즐에서의 분무 공기량이 제한되므로 디젤의 부분산화반응에 필요한 충분한 공기를 공급하기 위하여 20 NL/min의 보조공기가 별도의 1/4" 관 2개를 사용하여 저온 플라즈마 발생장치의 이유체 노즐 윗부분으로 주입되었다.

점화실에서 저온 플라즈마는 1개의 전극봉과 점화실 벽면을 전극으로 사용하여 발생되었는데 전극봉은 승용차 엔진용 스파크 플러그의 접지전극을 제거하여 사용하였고 점화실 벽면의 재질은 구리였다. 전압과 전력의 조절이 가능

한 AC 전력공급장치와 고전압용 변압기를 사용하여 0~15 kV의 전압과 0~60 mA의 전류가 전극으로 공급되었다. AC 전력공급장치는 별도의 파형발생장치와 연결되어 주파수를 0~1.0 kHz 사이에서 조절하였다. 전압 및 전류는 오실로스코프(Yokogawa DL1620; 200 MS/sec), 고전압 측정기(Tektronix P6015A), 저전류 측정기(Yokogawa 700937)를 사용하여 측정하였다.

저온 플라즈마 발생장치 하부에는 반응실이 위치하였는데 저온 플라즈마 방전에 의하여 발생된 가스의 체류시간을 충분히 크게 하여 개질반응을 완료하기 위한 것이었다. 반응용기 내부에는 420 cc의 직경 7 mm 세라믹 볼을 넣어 기화되지 않은 디젤액적이 가열된 세라믹 볼과 접촉하여 반응기로부터 배출되기 전에 기화되어 개질반응이 충분히 일어나도록 하였다. 반응실 내부의 축방향 온도분포를 측정하기 위하여 K-형 열전대(T1~T4)를 7.5~9.0 cm마다 설치하였다.

반응기로부터 배출된 개질가스는 응축기와 아세톤 트랩을 거치며 수분과 유분을 제거후 TCD(Thermal Conductivity Detector)와 Carboxen 1000 컬럼이 장착된 HP6890 GC를 사용하여 On-line으로 H₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₄, N₂ 성분이 분석되었다. 저온 플라즈마 연료개질 반응기의 성능은 개질가스중의 H₂ 농도와 다음과 같이 정의된 H₂ 수율, 에너지 전환율, 단위 소비전력량에 의하여 평가되었다.

$$H_2 \text{ 수율}(\%) = \frac{\text{개질가스에 포함된 } H_2 \text{ 양}}{\text{연료에 포함된 } H_2 \text{ 양}} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{에너지 전환율}(\%) = \frac{\text{개질가스의 에너지 함량}}{\text{연료의 에너지 함량}} \times 100 \quad (2)$$

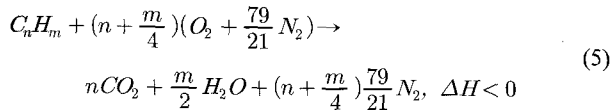
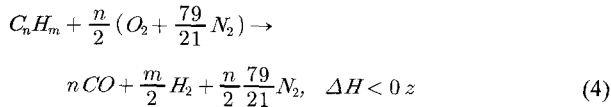
$$\text{단위 소비전력량}(\text{joule/LH}_2) = \frac{\text{전력소모량}}{H_2 \text{ 가스 발생량}} \quad (3)$$

성분이 분석된 개질가스는 디젤엔진의 연소공기 공급관으로 이송되어 연소공기와 섞여 디젤엔진으로 주입되었다. 디젤엔진은 10 마력 규모 Direct Injection식 엔진과 4.6 마력 규모 예혼합식 엔진을 사용하였다. 두 엔진은 모두 단기통 4 행정 엔진이었다. 디젤엔진 배기가스의 NO, CO, O₂ 성분은 Siemens사의 NDIR 방식 분석기를 사용하여 측정하였고 매연농도는 (주)헤스본사의 여과지 광반사식 HBN-1500B 매연측정장치를 사용하여 측정하였다. 10 마력 규모 Direct Injection식 엔진은 연소실 체적이 0.678 L, 무부하 상태에서 실측된 연료 사용량은 27 g/min이었고, 배기가스의 NO농도는 188~206 ppm(18.72%~18.55% O₂), 여과지 광반사식으로 측정시 매연은 감지되지 않았다. 엔진출구에서의 배기가스 온도는 108~115°C로 비교적 낮은 편이었다. 4.6 마력 규모 예혼합식 엔진은 연소실 체적이 0.375 L, 무부하 상태에서 실측된 연료 사용량은 13 g/min이었고, 배기가스의 NO농도는 14 ppm(17.6% O₂), 여과지 광반사식으로 측정된 매연농도는 9%였다. 엔진출구에서의 배기가스 온도는 110~118°C에 불과하였다.

3. 결과 및 논의

3.1. 운전인자가 저온 플라즈마 연료개질장치 성능에 미치는 영향

저온 플라즈마 연료개질 장치에서 일어나는 반응은 이상적으로는 수소농후 개질가스를 생성하는 아래의 부분산화 반응 (4)만 일어나야 하나 이 반응의 발열량이 작으므로 O₂를 부분산화반응에 필요한 이상(O/C 비>1)으로 공급하여 발열량이 큰 완전산화반응 (5)도 동시에 일어나도록 함으로써 반응온도를 고온으로 유지하여 반응속도를 빠르게 유지하는 동시에 디젤의 분해에 필요한 열을 공급하여 주게 된다.



저온 플라즈마 연료개질 장치에서 반응온도는 탄화수소의 부분산화반응 (4)와 완전산화반응 (5)가 일어나는 상대적인 비율에 의하여 결정된다고 볼 수 있는데, 이 상대적인 비율은 주로 O/C 비에 의하여 결정된다. 이론적으로 O/C 비가 1.0이면 부분산화반응 (4)가 일어나는데 적합한 값이며 O/C 비가 2.0이면 완전산화반응 (5)가 일어나는데 적합한 값이다. 통상적으로 저온 플라즈마 연료개질 반응에서는 O/C 비를 1.0 이상으로 유지하여 부분산화반응과 완전산화반응이 동시에 일어나도록 한다.

저온 플라즈마 연료개질 장치에서 일어나는 반응은 방전에 의하여 발생하는 전자가 상온에서 산소분자 및 탄화수소 분자를 라디칼화 또는 이온화하여 시작된다. 반응 (4)와 (5)의 점화 여부는 저온 플라즈마 방전에 의하여 결정되지만 발생하는 반응열에 의하여 반응기내 온도가 점차로 상승하여 평형 반응온도에 도달한다. 따라서 저온 플라즈마 연료개질 장치에서 발생하는 개질가스의 조성은 전력공급과 관련된 전기적 변수인 전압, 주파수, 전력 소모량 보다 는 O/C 비에 의하여 결정된다.

본 연구에서 전력 소모량을 일정하게 유지하는 경우 전압과 주파수는 개질반응의 점화 용이성에 영향을 주지 않았으며 전력 소모량은 개질반응의 점화 용이성에 영향을 주었다. 전력 소모량이 증가할수록 개질반응의 점화가 용이하였는데 이러한 현상은 저온 플라즈마 방전시 생성되는 각 전자의 에너지는 같은 것이 아니고 분포를 가지며 충분히 큰 에너지를 갖는 전자만이 분자를 활성화시켜 반응성 화학종이 생성되도록 하는데 전력소모량이 증가되면 충분한 에너지를 가진 전자의 밀도가 증가하여 탄화수소와 산

소의 라디칼화 또는 이온화가 더욱 용이하여지기 때문이다.⁷⁾ 본 연구에서 디젤을 이류체 노즐을 사용하여 반응기에 주입할 때 전력을 26~28 w 이상으로 유지하고 부분산화반응을 시작하는 경우 주파수 및 전압에 관계없이 연료개질 반응이 모두 용이하게 일어났다.

Fig. 4, Fig. 5, Fig. 6은 Fig. 3의 저온 플라즈마 연료개질 장치에서 35 w(200 Hz)의 전력을 사용하여 실험하였을 때 각각 O/C 비가 반응실 내부 축방향 온도분포, 개질가스 조성, H₂ 수율 및 에너지 전환율에 미치는 영향을 보여준다. Fig. 4에서 수평축의 거리(Distance)는 점화실 출구(반응실 입구)로부터의 거리를 나타내며, O/C 비가 증가하여 부분산화반응 (4)에 대한 완전산화반응 (5)의 비율이 증가함에 따라 반응실 내부의 온도가 계속 증가하여 O/C 비가 1.94일때 반응실 입구에서의 온도가 930°C나 되었다. 반응실 내부의 평균 축방향 온도구배는 4.2~5.8°C/cm였다.

Fig. 5에서 볼 수 있듯이, O/C 비가 0.72~1.94 사이에서 H₂ 농도는 4.2~8.5%였고 CO 농도는 6.1~12.1%였는데 CO 농도가 H₂ 농도보다 항상 높은 현상은 주목할만하다. 이외 CO₂ 농도는 6.5~10.8%, CH₄와 C₂H₄ 농도는 훨씬 낮아 각각 0.64~5.08%와 0.61~2.95%에 불과하였다. O/C 비가 증가함에 따라 H₂와 CO 농도는 O/C비가 0.72와 0.94 사이에서 약간 증가한 이후 계속적으로 감소하였고 반면에

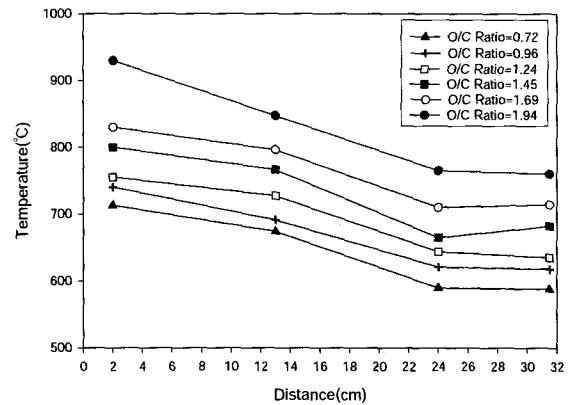


Fig. 4. Axial temperature profiles at various O/C mole ratios.

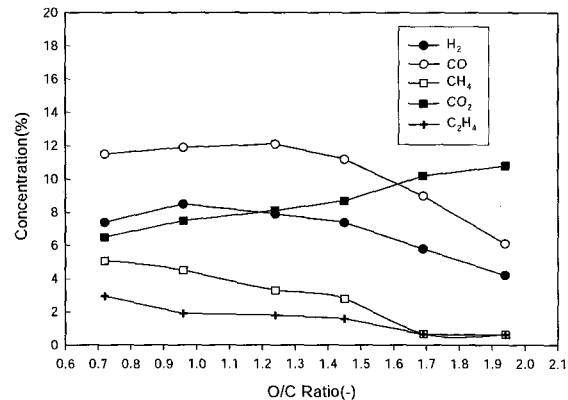


Fig. 5. Effect of the O/C ratio on the composition of reformed gas.

CO₂ 농도는 계속 증가하였으며, CH₄와 C₂H₄ 농도는 계속 감소하였다. O/C 비의 증가에 따른 CO₂ 농도의 증가와 CH₄, C₂H₄ 농도의 감소는 O/C 비가 증가함에 따라 부분 산화반응 (4)에 대한 완전산화반응 (5)의 비율이 점차로 증가였기 때문으로 보인다. Bromberg 등의 고온 플라즈마/촉매 연료개질 장치^{11,22)}와 저온 플라즈마/촉매 연료개질 장치²³⁾를 사용하여 O/C비가 1.0보다 클때 수행한 여러가지 탄화수소 부분산화반응 연구에 따르면, O/C 비가 증가할수록 개질가스의 H₂ 및 CO 농도는 감소하였으며 이러한 사실은 동일한 O/C 비 범위에서 본 연구의 결과와 일치한다. 본 연구의 O/C 비 0.72~0.94 사이에서 O/C비가 증가함에 따라 H₂와 CO 농도가 약간 증가한 결과는 타 연구팀에 의한 비슷한 범위에서의 연구결과가 보고된 바 없어 비교는 할 수 없으나 Fig. 4에서 볼 수 있듯이 O/C 비가 아주 낮을때(0.72) 반응온도가 지나치게 낮아 주입된 디젤의 부분산화반응 (4)가 느리게 일어났기 때문으로 보인다.

Fig. 6은 O/C 비가 증가할 때 식 (1)에 의하여 계산된 H₂ 수율과 식 (2)에 의하여 계산된 에너지 전환율의 변화를 보여준다. H₂ 수율은 O/C 비가 1.2~1.5 사이에서 약 33.4%의 최고값을 가지며 다른 연구팀의 연구결과와 비슷한 O/C 비 범위에서 최고값을 갖는다는 점에서 그 결과가 일치한다.^{11,22,23)} 개질가스의 고위발열량을 기준으로 계산된 에너지 전환율은 실험범위 내에서 47~66%였으며 O/C가 증가함에 따라 H₂ 수율이 최고였던 O/C 비 1.2~1.5 에서 66%의 최고값을 가졌다. H₂ 수율과 에너지 전환율이 O/C 비가 1.2~1.5 이하인 범위에서 O/C 비가 증가함에 따라 증가하는 이유는 부분산화반응 (4)가 효과적으로 일어나기 위해서는 반응온도가 충분히 높아야 하기 때문으로 보인다. O/C 비가 높아짐에 따라 완전산화반응 (5)가 충분히 일어나서 반응온도가 점차로 높아지기 때문으로 보이지만 반응온도가 높아짐으로 인하여 부분산화반응 (4)의 반응속도가 빨라진 것만이 이유인지, 반응온도가 높아짐으로 인하여 디젤연료의 기화와 혼합이 촉진된 것도 이유 중의 하나인지

는 확실하지 않다. O/C비가 1.2~1.5 이상인 범위에서는 O/C 비가 증가함에 따라 H₂수율과 에너지 전환율이 점차 감소하는데 이 현상은 과잉산소 조건에서 완전산화반응 (5)가 더욱 촉진되어 H₂ 수율과 에너지 전환율이 감소하였기 때문으로 보인다. Fig. 6의 H₂ 수율과 에너지 전환율이 최고인 O/C 비에서 식 (3)에 의하여 계산된 단위 소비전력량은 864 joule/L H₂였으며, 이 값은 Bromberg 등¹³⁾의 촉매 개질반응 실험시 단위 소비전력량 1,160 joule/L H₂에 비하여 25.5% 이상 낮았다. 촉매를 사용하지 않고 얻어진 본 연구에서의 단위 소비전력량이 촉매를 사용하고 얻어진 Bromberg 등¹³⁾의 단위 소비전력량보다도 크게 낮은 이유는 본 연구에서 이유체 노즐을 사용하여 디젤을 미세액적으로 분무하였기 때문에 더 적은 전력 소모량으로 디젤의 개질 반응을 점화할 수 있었기 때문으로 보인다.

3.2. 개질가스 엔진주입 실험

소량의 수소 또는 수소농후 개질가스를 디젤엔진에 첨가제로 주입하면 수소의 빠른 화염전파속도에 의하여 더욱 희박한 상태로 연소를 가능하게 하며 국부적인 과열점(Hot Spot)을 감소시켜 NO와 매연의 배출이 저감되는 것으로 알려져 있다.^{12,20,21,24)}

Fig. 7은 10 마력 규모 직접분사식 디젤엔진에 수소농후 개질가스 유량을 점차 증가시키며 연소용 공기와 같이 주입하였을때 NO제거효율의 변화를 보여주고 있다. 이 그림의 수평축에서 개질된 디젤(Reformed Diesel)은 개질가스 생성에 사용된 디젤의 양을 나타내며 총디젤(Total Diesel)은 개질된 디젤과 연소되기 위하여 디젤엔진에 직접 공급된 디젤의 합을 나타낸다. 개질가스는 Fig. 3의 반응기를 사용하여 O/C비 1.4에서 6 g의 디젤을 사용하여 생성되었으며 조성은 H₂ 6.7%, CO 8.1%, CH₄ 2.2%, CO₂ 9.6%였다. 이 그림은 Bromberg 등¹²⁾과 Tsolakis 등²⁰⁾의 연구에서와 같이, 개질된 디젤/총디젤 무게비가 0~18.2% 까지 증가할 때 NO제거효율이 68.9%까지 증가함을 보여 주고 있다.

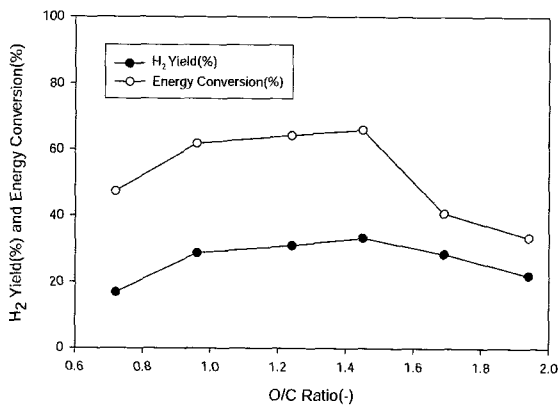


Fig. 6. Effect of the O/C ratio on the H₂ recovery and energy conversion.

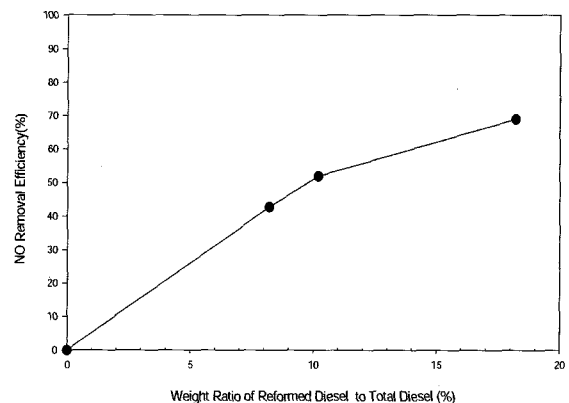


Fig. 7. Effect of the weight ratio of reformed diesel to total diesel on the NO reduction efficiency.

Fig. 8은 개질가스에 포함되었던 여러 가스성분중 H₂의 가스성분이 NO저감에 어떻게 영향을 주는가를 조사하기 위하여 표준혼합가스(H₂/CO/CO₂/CH₄/C₂H₄ = 8.0%/8.0%/1.05%/0.49%/0.49%, 잔여가스 N₂)와 10% H₂ 가스(잔여가스 He)를 별도로 사용하여 주입가스 유량을 변화시켜 가며 그 결과를 서로 비교한 것이다. 이 그림에서 볼 수 있듯이, 표준혼합가스와 10% H₂ 가스는 수소농도가 2.0% 차이가 있음에도 불구하고 동일한 유량에서 NO저감효율이 거의 비슷하였는데, 이러한 현상은 H₂뿐만 아니라 표준혼합가스에 포함된 CO 또는 탄화수소가 어느 정도 NO저감에 영향을 주었을 가능성을 나타낸다. NO저감효율은 표준혼합가스와 10% H₂가스를 주입하는 경우가 개질가스를 주입하는 경우보다 약 10% 가까이 더 높았는데 그 가능한 이유 중의 하나는 이들 가스의 H₂ 성분이 개질가스보다 1.3~3.3% 더 높았기 때문으로 보인다.

Fig. 9는 Fig. 8과 동일 조건에서 배기가스의 CO 농도 변화를 보여준다. 이 그림에서 볼 수 있듯이, 어떤 가스도 주입되지 않았을 때 배기가스의 초기 CO 농도는 233~249 ppm였으나 개질가스와 표준혼합가스의 주입량이 증가함에 따라 수천 ppm 이상으로 증가하였다. 반면에 10% H₂ 가스를 주입하였을 때는 배기가스의 CO 농도가 초기의 245 ppm 이하로 점차 감소하였다. 엔진에 주입된 세가지 가스의 조성을 비교하여 보면, 디젤엔진의 무부하 상태에서는 연소온도가 낮은 관계로 주입가스에 포함된 고농도의 CO 및 탄화수소 성분이 엔진내부에서 완전히 연소되지 않아 디젤엔진 배기가스중의 CO 농도가 증가되었던 것으로 보인다. 부하가 있는 상태에서 엔진을 운전한다면 연소온도가 높아지므로 주입가스에 포함된 CO 및 탄화수소 성분이 완전연소되어 배기가스의 CO 농도가 감소할 것으로 예상된다.

개질가스의 주입이 디젤엔진 배기가스중의 매연저감에 미치는 영향을 조사하기 위하여 비교적 매연이 많이 발생되는 4.6 마력규모 예혼합식 디젤엔진을 사용하여 실험을 수행하였으며 Fig. 10은 그 실험결과를 보여준다. 이 그림에서 볼 수 있듯이, 개질된 디젤/총디젤 무게비가 0~23.5%까지 증가할 때 매연저감효율은 55.5%까지 증가하였다.

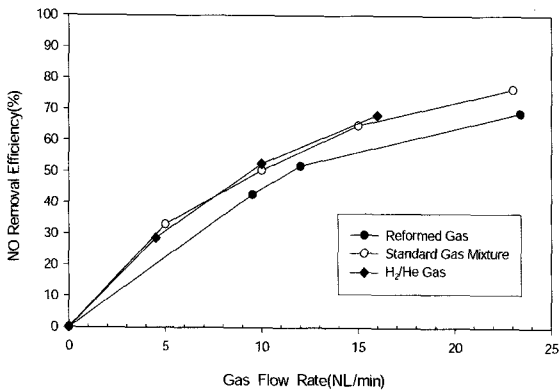


Fig. 8. Effect of the flow rate of various injected gases into a diesel engine on the NO reduction efficiency.

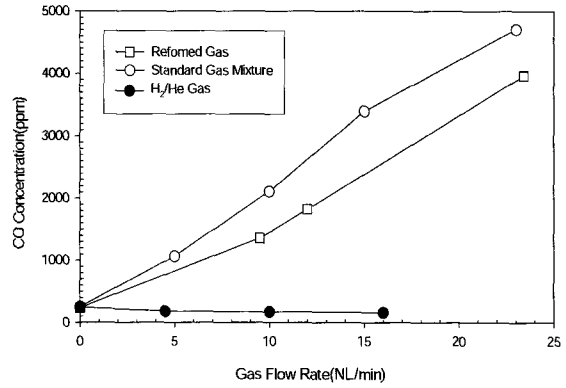


Fig. 9. Effect of the flow rate of injected gas into a diesel engine on the CO concentration of exit gas.

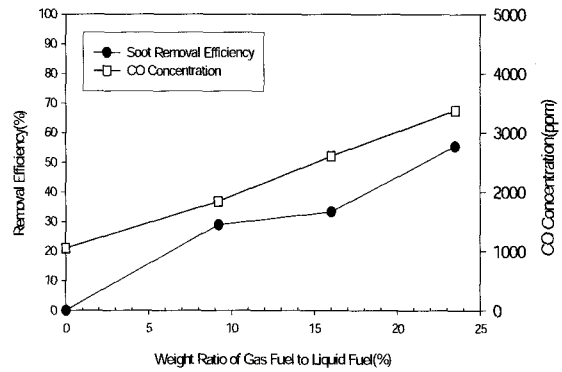


Fig. 10. Effect of the weight ratio of reformed diesel to total diesel on the soot reduction efficiency and CO concentration.

4. 결론

저온 플라즈마 연료개질 장치를 개발하여 운전인자가 그 성능에 미치는 영향을 조사하였고 이 장치를 이용하여 생성된 개질가스를 무부하 상태의 디젤엔진에 연소용 공기와 같이 주입하여 배출가스중의 NO와 매연 저감효율의 변화를 조사하였다. 본 연구에서의 주요 실험결과는 다음과 같이 요약할 수 있다.

1) H₂ 농도, H₂ 수율, 에너지 전환율과 같은 저온 플라즈마 연료개질 장치의 성능은 저온 플라즈마 발생장치에 인가되는 전압이나 주파수에 영향을 받지 않았으며 개질반응의 점화 용이성이 전력 소모량에 의하여 영향을 받았을 뿐이다. 저온 플라즈마 반응기의 성능은 O/C 비에 의해서만 영향을 받았는데 그 이유는 평형 반응온도가 O/C 비에 의하여 결정되기 때문이다.

2) 저온 플라즈마 연료개질 장치에서의 H₂ 수율 및 에너지 전환율은 O/C 비가 1.2~1.5에서 33.4%와 66%의 최고값을 가졌다. H₂ 수율 및 에너지 전환율이 O/C 비가 1.0보다 큰 값에서 최고값을 갖는 이유는 부분산화반응이 효과적으로 일어나도록 충분한 반응온도를 유지하기 위하여 발

열량이 큰 완전산화반응도 동시에 일어나도록 하기 때문이다. H₂ 수율과 에너지 전환율이 O/C 비가 1.2~1.5 이하인 범위에서 O/C 비가 증가함에 따라 증가하는 이유는 O/C 비가 높아짐에 따라 완전산화반응이 충분히 일어나서 반응 온도가 높아지기 때문으로 보인다. O/C비가 1.2~1.5 이상인 범위에서 O/C 비가 증가함에 따라 H₂ 수율과 에너지 전환율이 감소하는 현상은 과잉산소 조건에서 완전산화반응이 더욱 촉진되어 H₂ 수율과 에너지 전환율이 감소하였기 때문으로 보인다.

3) 무부하(Idle) 상태의 디젤엔진에 개질가스를 주입시 개질된 디젤/총디젤 무게비가 18.2~23.5%까지 증가할 때 NO저감효율과 매연제거효율은 각각 68.8%와 55.5%까지 가능하였으나 연소실 온도가 높은 부하상태에서도 효과적인지 확인하기 위한 추가실험이 필요할 것으로 보인다.

사 사

본 연구는 산업자원부 에너지·자원기술개발사업에 의하여 지원되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- Liu, C., Marafee, A., Hill, B., Xu, G., and Mallison, R. G., "Oxidative Coupling of Methane with AC and DC Corona Discharge," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 3295~3301(1996).
- Yao, S. L., Takemoto, T., Ouyang, F., Nakayama, A., Suzuki, E., Mizuno, A., and Okumoto, M., "Selective Oxidation of Methane Using a Non-thermal Pulsed Plasma," *Energy Fuels*, **14**, 459~463(2000).
- Supat, K., Kruapong, A., Chavadej, S., Lobban, L. L., and Mallison, R. G., "Synthesis Gas Production with Air in AC Electric Gas Discharge," *Energy Fuels*, **17**, 474~481(2003).
- Pietruszka, B., Anklam, K., and Heintze, M., "Plasma-assisted Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas in a Dielectric Barrier Discharge," *Appl. Catal., A: General*, **261**, 19~24(2004).
- Larkin, D. W., Caldwell, T. A., Lobban, L. L., and Mallison, R. G., "Oxygen Pathways and Carbon Dioxide Utilization in Methane Partial Oxidation in Ambient Temperature Electric Discharge," *Energy Fuels*, **12**, 740~744 (1998).
- Hwang, B. B., Yeo, Y. K., and Na, B. K., "Conversion of CH₄ and CO₂ to Syngas and Higher Hydrocarbons Using Dielectric Barrier Discharge," *Korean J. Chem. Eng.*, **20**(4), 631~634(2003).
- Supat, K., Chavadej, S., Lobban, L. L., and Mallison, R. G., "Combined Steam Reforming and Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas under Electrical Discharge," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**, 1654~1661(2003).
- Le, H., Loban, L. L., and Mallison, R. G., "Some Temperature Effects on Stability and Carbon Formation in Low Temperature AC Plasma Conversion of Methane," *Cataly. Today*, **89**, 15~20(2004).
- Liu, C., Mallison, R. G., Lobban, L., "Nonoxidative Methane Conversion to Acetylene over Zeolite in a Low Temperature Plasma," *J. Catal.*, **179**, 326~334(1998).
- Cohn, D. R., Ravinovich, A., Titus, C. H., and Bromberg, L., "Near-term Possibilities for Extremely Low Emission Vehicles Using Onboard Plasmatron Generation of Hydrogen," *Int. J. Hydrogen Energy*, **22**(7), 715~723(1997).
- Bromberg, L., Rabinovich, A., Alexeev, N., and Cohn, D. R., "Plasma Reforming of Diesel Fuel," MIT Plasma Science and Fusion Center Report PSFC-RR-99-4(1999).
- Bromberg, L., Cohn, D. R., Ravinovich, A., Surma, J. E., and Virden, J., "Compact Plasmatron-boosted Hydrogen Generation Technology for Vehicular Applications," *Int. J. Hydrogen Energy*, **24**, 341~350(1999).
- Bromberg, L., Cohn, D. R., Ravinovich, A., and Heywood, J., "Emissions Reductions Using Hydrogen from Plasmatron Fuel Converters," *Int. J. Hydrogen Energy*, **26**, 1115~1121(2001).
- Green, J. B., Jr., Domingo, N., Storey, J. M. E., Wagner, R. W., Armfield, J. S., Bromberg, L., Cohn, D. R., Ravinovich, A., and Alexeev, N., "Experimental Evaluation of SI Engine Operation Supplemented by Hydrogen Rich Gas from a Compact Plasma Boosted Reformer," *SAE Technical Paper*, 2000-01-2206(2000).
- Cohn, D. R., "Commercialization of Environmental and Fuel Efficiency Technology Spinoffs of Fusion Research," *Fusion Energy Scientific Advisory Committee Meeting*, Feb. 27~28(2002).
- Prieto, G., Okumoto, M., Shimano, K., Takashima, K., Katsura, S., and Mizuno, A., "Reforming of Heavy Oil Using Nonthermal Plasma," *IEEE Transactions on Industry Applications*, **25**(5), 1484~1489(2001).
- Houseman, J. and Cerini, D. J., "On-board Hydrogen Generator for a Partial Hydrogen Injection Internal Combustion Engine," *SAE Technical Paper*, 740600(1974).
- Kirwan, J. E., Quader, A. A., and Grieve, M. J., "Fast Start-up On-board Gasoline Reformer for Near Zero Emissions in Spark-Ignition Engines," *SAE Technical Paper*, 2002-01-1011(2002).
- Shrestha, S. O. B., LeBlanc, G., Balan, G., and De Souza, M., "A Before Treatment Method for Reduction of Emissions in Diesel Engines," *SAE Technical Paper*,

- 2000-01-2971(2000).
20. Tsolakis, A., Megartis, A., and Wyszynski, M. L., "Application of Exhaust Gas Fuel Reforming in Compression Ignition Engines Fueled by Diesel and Biodiesel Fuel Mixtures," *Energy Fuels*, **17**, 1464~1473(2003).
 21. Tsolakis, A. and Megartis, A., "Catalytic Exhaust Gas Fuel Reforming for Diesel Engines-Effects of Water Addition on Hydrogen Production and Fuel Conversion Efficiency," *Int. J. Hydrogen Energy*, **29**, 1409~1419 (2004).
 22. Bromberg, L., Rabinovich, A., Alexeev, N., and Cohn, D. R., "Plasma Reforming of Natural Gas," *American Chemical Society Meeting*, Anaheim, CA (March 1999).
 23. Bromberg, L., Cohn, D. R., Heywood, J., Rabinovich, A., Hadidi, K., Alexeev, N., Samokhin, A., and Crane, S., "Hydrogen Generation from Plasmatron Reformers and Use for Diesel Exhaust Aftertreatment," *Diesel Engine Emission Reduction Workshop*, Newport, RI, August 24-28(2003).
 24. Tsolakis, A., Megartis, A., and Wyszynski, M. L. "Low Temperature Exhaust Gas Fuel Reforming of Diesel Fuel," *Fuel*, **83**, 1837~1845(2004).