

Water Jet 플라즈마를 이용한 탄화수소 연료 개질

김성천 · 전영남[†]

BK21 바이오가스 기반 수소생산 사업팀 · 조선대학교 환경공학부

(2006년 6월 13일 접수, 2006년 9월 27일 채택)

Reforming of Hydrocarbon Fuel Using Water Jet Plasma

Seong-Cheon Kim · Young-Nam Chun[†]

BK21 Team for Biohydrogen Production · Department Environmental Engineering, Chosun University

ABSTRACT : The purpose of this paper is to develop water jet plasma reactor and investigate the optimal condition of the syngas production by reforming of hydrocarbon fuel. Fuel used was propane and plasma was generated by arc discharge on water jet surface. Discharge slipping over the water surface has a number of advantages such as a source of short-wave and UV radiation, and it can be used for biological and chemical purification of water. Parametric screening studies were conducted, in which there were the variations of power (0.18~0.74 kW), water jet flow rate(38.4~65.6 mL/min), electrode gap(5~15 mm) and treatment time(2~20 min). When the variations were 0.4 kW, 53.9 mL/min, 10 mm and 20 min respectively, result of maximum H₂ concentration was 61.6%, intermediates concentration were 6.1% and propane conversion rate was 99.8%.

Key Words : Plasma, Reforming, Hydrogen, Water Jet, Syngas

요약 : 본 연구는 Water jet 플라즈마 반응기를 개발하고 탄화수소 연료의 개질을 통한 합성가스 생산의 최적 조건을 연구하였다. 연료는 프로판을 사용하였다. 그리고 수표면에 아크 방전을 가하여 플라즈마를 발생하였다. 수표면의 방전은 short-wave, UV radiation 등을 발생시키는 이점을 가지고 있어 물의 생물학적 그리고 화학적 처리에 이용할 수 있다. 전력, Water jet의 유량, 전극간격 뿐만 아니라 처리시간에 따른 영향에 대해 연구하였다. 변수별 연구는 전력을 0.18~0.74 kW, Water jet의 유량을 38.4~65.6 mL/min, 전극간격을 5~15 mm 그리고 처리시간을 2~20 min에 따라 수행하였다. 상기 변수별 연구에서 0.4 kW, 53.9 mL/min, 10 mm and 20 min일 때 수소는 최대 61.6%를 나타냈으며 이 때 중간생성물의 농도는 6.1% 그리고 프로판 전환율은 99.8%를 나타냈다.

주제어 : 플라즈마, 개질, 수소, 워터 제트, 합성가스

1. 서 론

산업의 발전과 인구증가에 의한 에너지 수요급증과 화석연료의 사용 증가로 인해 지구온난화의 문제가 발생됨에 따라 다양한 대체에너지 개발에 대한 연구가 진행되고 있다. 태양열, 풍력, 소수력, 지열 등을 이용하는 대체에너지 개발 중 탄화수소계열의 연료를 개질하여 syngas로 전환하거나 고농도의 수소를 생산하여 내연기관 및 연료전지에 적용하는 연구가 진행되어 왔다.

연료의 개질을 통한 수소의 생산방법으로는 오랜 기간 동안 연구되어 왔으며, 대표적인 방법으로 수증기 개질법(Steam reforming), 부분산화 개질법(Partial oxidation reforming), CO₂ 개질법(CO₂ reforming) 등이 있으며, 최근 저온 플라즈마(Non-thermal plasma) 기술에 대한 관심이 높아지면서 Glidarc Plasma, DBD(Dielectric barrier discharge), Corona discharge 등 다양한 플라즈마 기술이 개질에 적용되고 있다.^{1,2)} 플라즈

마는 방전이 차지하는 모든 체적에 걸쳐 반응이 일어나기 때문에 반응기의 규모가 작고 효율적이다. 그러나 전극 간에 발생하는 플라즈마의 영역과 효율을 증대하기 위해서는 많은 전기력을 필요로 한다.

본 연구는 전극 간에 물을 사용하는 Water jet 저온 플라즈마 개질장치를 고안하였다. 플라즈마 방전은 수표면에 플라즈마 영역을 증대 시키며 short-wave, UV radiation을 방출하여 생물학적 및 화학적 반응에 응용 가능하기 때문에 다양한 분야에서 이용될 수 있다.³⁾ 따라서, 본 연구에서는 플라즈마 영역의 증대와 소요전력의 감소를 위해 유량, 전력변화 및 전극의 간격, 체류시간에 따른 변수별 연구를 수행하여 최적의 운전조건을 규명하고, 프로판의 수소 전환을 조사하여 플라즈마 개질기의 성능을 파악하였다.

2. 이론 및 실험방법

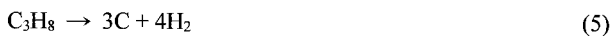
2.1. 이론

프로판을 플라즈마 개질 반응시켰을 때 예상되는 반응을 다음 식 (1)-(6)에 나타내었다.⁴⁾ 프로판의 분해반응에서는 식

[†] Corresponding author
E-mail: ynchnun@chosun.ac.kr
Tel: 062-230-7156

Fax: 062-230-7156

(1)-(4)에서 메탄, 에탄, 에틸렌 등의 중간생성물을 기대할 수 있다. 이러한 중간 생성물은 반응 면적, 시간 그리고 입력 전력의 증가에 따라 연속적인 반응이 진행되어 농도가 감소하게 된다. 식 (5),(6)은 메탄의 직접분해와 프로판의 직접 분해를 나타냈다. 이 과정에서는 탄소를 얻을 수 있으며, 이론적으로 일산화탄소와 이산화탄소는 생성되지 않는다.



주입된 프로판의 전환율은 식 (7)에 의해 계산되어진다.⁵⁾

$$\eta = \left[\frac{V_{X_{in}} - V_{X_{out}}}{V_{X_{in}}} \right] \times 100 \quad (7)$$

여기서, η 는 성분 X의 전환율(%), $V_{X_{in}}$ 은 성분 X의 유입농도(%), $V_{X_{out}}$ 은 성분 X의 유출농도(%)이다.

2.2. 실험장치

Fig. 1은 본 실험에서 사용한 Water jet 저온 플라즈마 개질장치를 나타낸 것으로, Water jet Nozzle, Water 공급 장치, 입력전원 공급 장치, 프로판 공급라인, 측정/분석라인으

로 구성되어 있다. 개질기는 외형은 직경 40 mm, 길이 130 mm이며, 반응기는 석영으로서 내부의 반응을 볼 수 있도록 제작하였다. Nozzle은 황동으로 제작되었으며, 전극은 STS로 제작하였다. Nozzle과 전극의 간격은 10 mm이며 조절이 가능하도록 설계하였다. Nozzle에서 분사되는 Water jet과 전극의 간격은 약 1 mm이다. 노즐의 직경은 $\Phi 0.3$ mm이며, 반응기 총 용량은 0.5 L이다. 입력 전원공급 장치는 개질기에 안정적인 플라즈마 방전을 유지하기 위한 장치로 최대 용량이 2 kW(직류 전압 : 10 kV, 직류 전류 : 0.2 A)로서 양극은 Nozzle 그리고 음극은 전극이다. 프로판 공급라인은 반응기 내를 프로판으로 채우고 배출할 수 있는 배출(vent) 가스라인과 유량계와 정량펌프를 설치하여 반응기내에서 일정량을 계속적으로 순환하기 위한 라인으로 구성되어 있다. 측정/분석라인은 온도 측정, 가스, 전기적 특성 분석으로 구분된다. 온도 측정은 제작된 K-type 열전대와 데이터 분석장치(Fluke Hydra Data Logger)로 구성되어 있으며 온도 변화를 실시간으로 컴퓨터로 모니터링 하였다. 가스분석은 샘플링 라인과 가스크로마토그래프(SHIMADZU-14B)로 구성되어 있으며, 분석 컬럼으로 H₂는 Molecular Sieve 5A(80/100 mesh)로 CO는 Molecular Sieve 13X(80/100 mesh)로 C₃H₈, CO₂, CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₃H₆, C₃H₄는 HayeSep R(100/120 mesh)을 사용하였다. 전기특성은 고전압 프르브(Tektronix P6015A), 전류 프르브(Tektronix A6303)와 디지털 오실로스코프(Tektronix TDS 3052)에 의해 측정하였다.

2.3. 실험방법

실험은 반응기를 프로판으로 채우기 위해 프로판을 1 min 동안 퍼지 한 후 프로판 공급을 중단하고 반응기 유로를 외부와 밀폐하였다. 이를 정량펌프와 유량계를 통해서 0.5 L/min으로 순환하였다. 노즐에서 분사되는 water jet의 유량은 펌프의 전압을 조절하여 53.9 mL/min로 설정하고, 전압과 전

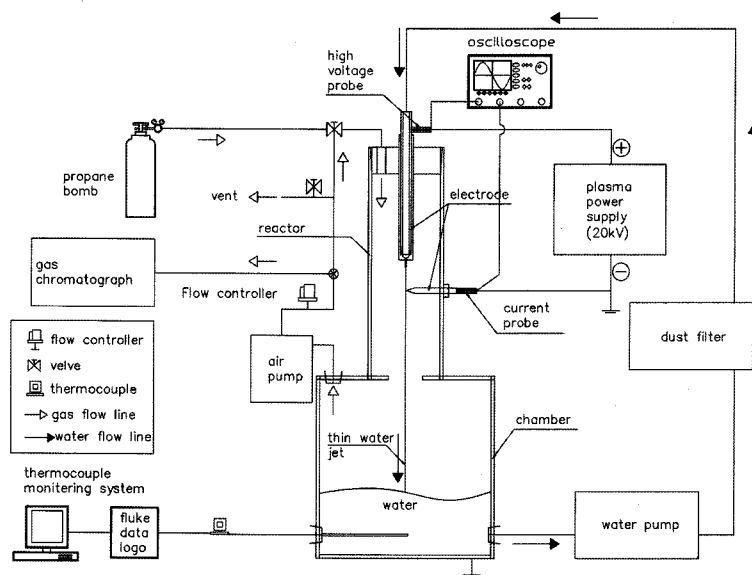


Fig. 1. Schematic of water jet plasma reforming apparatus.

Table 1. Experimental conditions and data for standard condition

Experimental conditions							
Conditions	Water flow rate (mL/min)	Input power (kW)	Electrode gap (mm)	Treatment time (min)			
Value	53.9	0.4	10	20			
Experimental data							
Syngas components(%)					Non-reaction gas(%)	Syngas production efficiency(%) ¹⁾	
Main	Intermediates					C ₃ H ₈	$\eta_{C_3H_8}$
H ₂	CH ₄	C ₂ H ₂	C ₃ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₄		
61.6	3.3	1.2	0.1	1.5	0	0.2	99.8

¹⁾ Calculated by Eq. (7)

류는 각각 입력전원 공급장치의 노브(knob)를 이용해서 조절되며, 10 kV, 40 mA로 설정하였으며 전력은 0.4 kW이다. 플라즈마를 발생시키는 전극의 간격은 10 mm로 설정하였으며, 처리시간은 10 min을 설정하였다. syngas는 반응기 출구에 설치된 샘플링 포트에서 채취하여 syngas의 농도를 분석하였다.

예비실험을 통해 수소 생성을 및 전환율이 최적인 조건을 도출하였으며 이를 기준조건으로 정하여 실험을 수행하였다. 실험조건 및 실험결과를 Table 1에 나타내었다. 수소의 생성율을 높이기 위해 개질반응의 영향인자인 유량, 유입 전력, Nozzle과 전극의 간격 그리고 처리시간에 대한 변수별 연구를 수행하였으며, 각각의 변수에 대한 변화량은 38.3~65.7 mL/min, 0.18~0.74 kW, 5~15 mm 그리고 2~20 min이다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서 고안한 플라즈마 발생장치의 방전 사진을 Fig. 2에 나타냈으며 10 kV로 전압이 고정된 상태에서 전류를 5~200 mA로 증가하였을 때 생성되는 방전의 형태를 보여주고 있다. 플라즈마에 인가한 전류를 증가할수록 Water jet 표면에 발생하는 플라즈마는 강한 빛을 발생하였으며 보다 연속적인 흐름을 보였다. 100 mA 이상 공급 시 플라즈마는

Water jet을 작은 액적으로 전환하였으며 작은 액적들에 의해 플라즈마 영역이 증대 되었다. 그러나 전류의 증가로 인해 전극의 온도가 증가하게 되었으며 강한 플라즈마로 인해 노즐의 홀 부분이 변형되는 침식 현상이 발생 하였다. 따라서 본 연구에서는 안정적인 플라즈마를 형성하고 전극의 온도에 크게 영향을 주지 않는 40 mA를 기준 조건으로 하여 실험을 수행하였다.

3.1. 입력 전력 변화

가스의 처리시간을 10 min, Water jet의 유량을 53.9 mL/min, 전극의 간격을 10 mm로 고정하고 유입 전력변화에 따른 수소, 프로판의 전환율, 중간생성물에 대한 특성은 Fig. 3과 같다. 동일 처리 시간에서 유입전력이 증가 할수록 수소의 농도는 증가 하였다. 그러나 전극의 침식현상과 플라즈마를 안정적으로 장시간 발생 할 수 있는 조건에서 공급 가능한 전류는 40 mA이었다. 수소의 농도는 0.4 kW일 때, 44.5%를 나타냈으며 프로판 전환율은 73%를 나타냈다. 중간생성물은 0.5 kW 이하에서는 프로판의 개질이 진행되어 농도가 증가하다가 0.5 kW 이상에서는 감소하였다. 이는 중간생성물의 개질 반응이 진행되어 농도가 점진적으로 감소함을 알 수 있다.

3.2. Water jet 유량 변화

위의 결과로부터 처리시간을 10 min, 전력변화의 최적조건인 40 mA, 전극의 간격을 10 mm로 고정하여 Water jet의 유량변화에 따른 수소, 프로판의 전환율, 중간생성물에 대한 특성은 Fig. 4와 같다. 수소의 농도는 Water jet의 유량이 53.9 mL/min일 때, 48.3%로 가장 높게 나타났으며, 프로판 전환율은 74.5%로 나타났다. 중간생성물의 경우 유량이 증가할수록 감소하는 경향을 나타냈다. 유입 전력과 Water jet의 유속변화에 대한 실험을 통해 수소의 생성율은 유입전력과 Water jet의 유량과 밀접한 관계가 있음을 알 수 있었다. Water jet의 유량이 증가 할수록 플라즈마는 Water jet의 빠른 유속에 의해 단속적으로 발생하는 현상을 나타내어 수소의 농도는 낮아지게 되며 중간생성물 또한 감소하는 경향을 나타냈다.

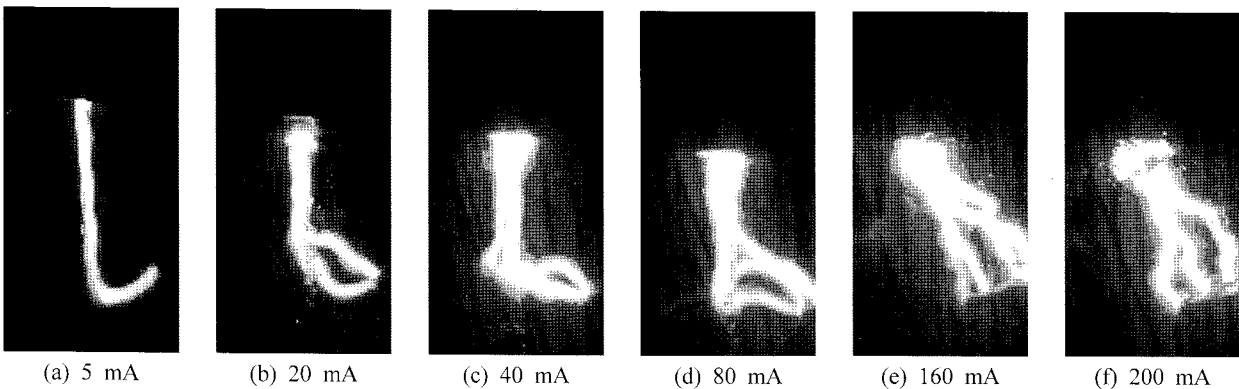
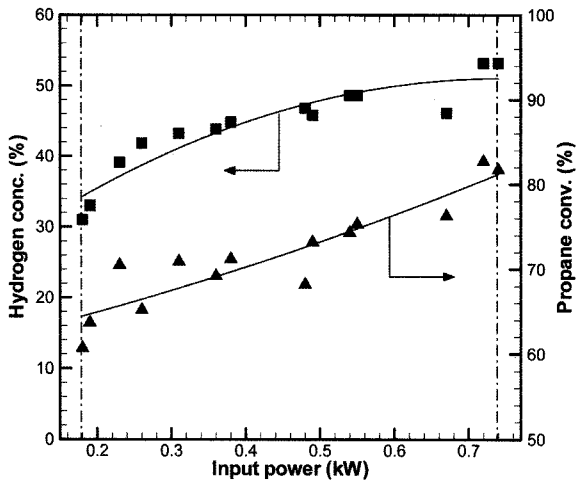
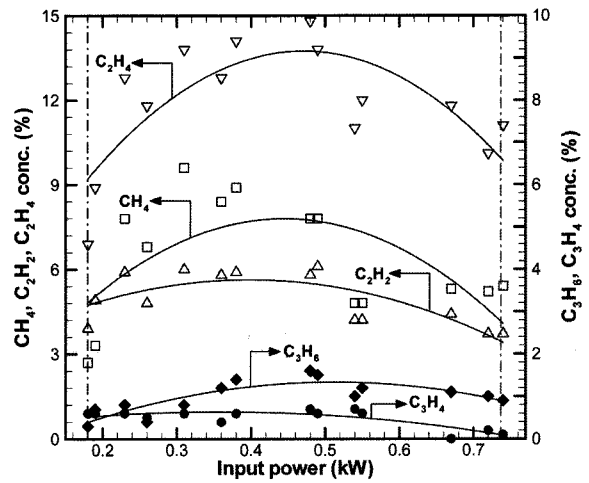


Fig. 2. Photo of a discharge on the surface of water.

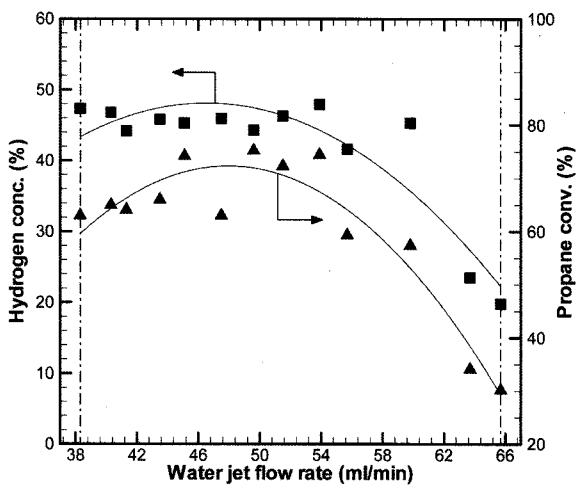


(a) H₂ concentration and C₃H₈ conversion rate

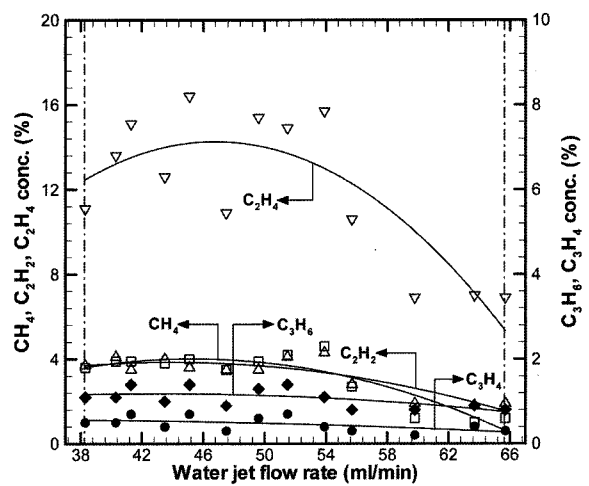


(b) Intermediates concentration

Fig. 3. Effect of the various input powers for 53.9 mL/min of water flow rate, 10 mm of electrode gap and 10 min treatment time.

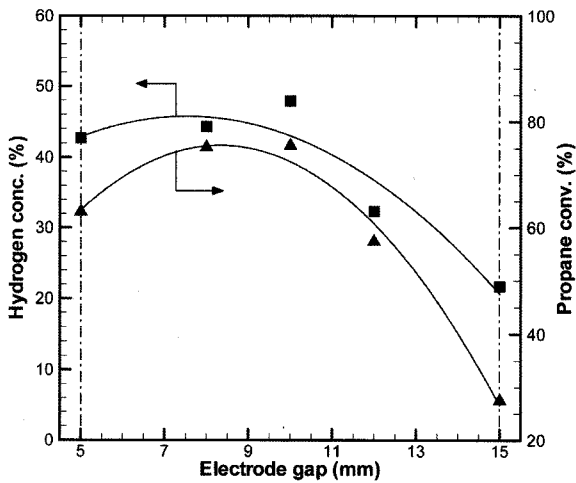


(a) H₂ concentration and C₃H₈ conversion rate

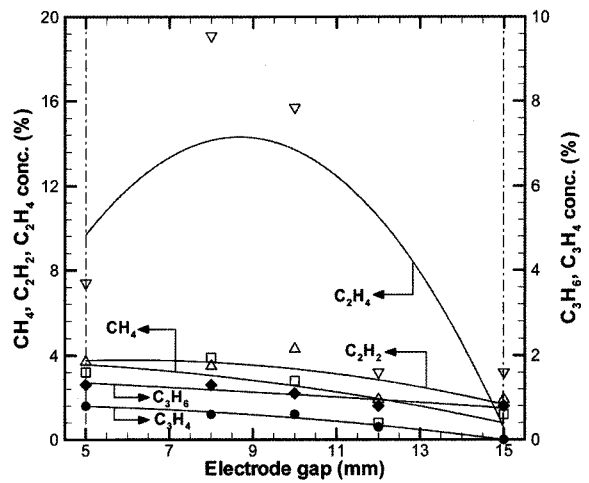


(b) Intermediates concentration

Fig. 4. Effect of the various water jet flow rate for 0.4 kW of input power, 10 mm of electrode gap and 10 min of treatment time.

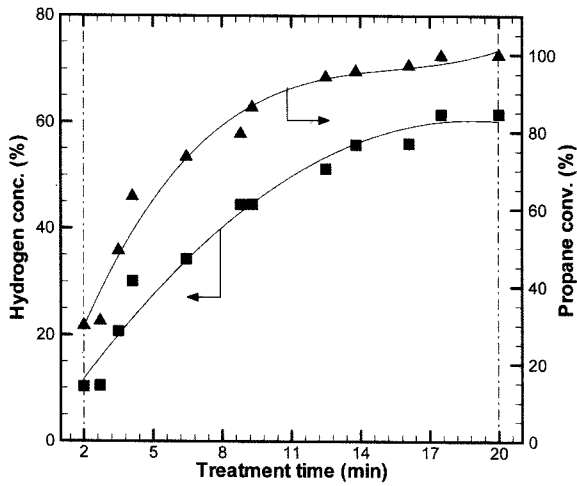


(a) H₂ concentration and C₃H₈ conversion rate

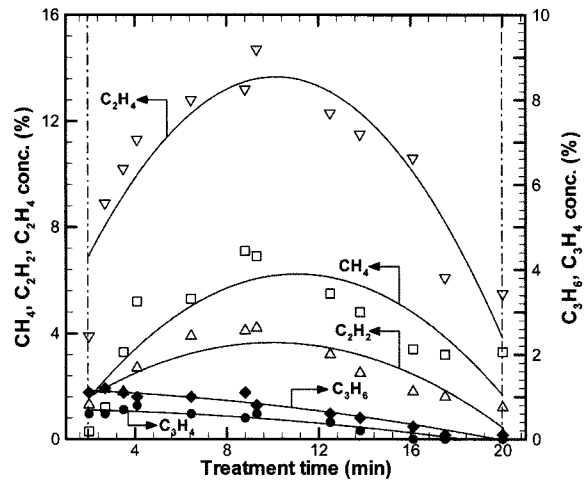


(b) Intermediates concentration

Fig. 5. Effect of the various electrode gap for 0.4 kW of input power, 53.9 mL/min of water flow rate and 10 min of treatment time.



(a) H₂ concentration and C₃H₈ conversion rate



(b) Intermediates concentration

Fig. 6. Effect of the various treatment time for 0.4 kW of input power 10 mm of electrode gap and 53.9 mL/min of water flow rate.

3.3. 전극 간격 변화

위의 결과로부터 처리시간을 10 min, 전력변화의 최적조건인 40 mA, Water jet의 유량을 53.9 mL/min로 고정하여 전극 간격 변화에 따른 수소, 프로판의 전환율, 중간생성물에 대한 특성은 Fig. 5와 같다. 전극의 간격이 10 mm일 때 수소의 농도는 47.8 %로 가장 높게 나타났으며, 프로판 전환율은 75%로 나타났다. 전극의 간격은 10 mm 미만에서는 플라즈마의 영역이 감소하여 개질가스의 수소 농도가 줄어드는 경향을 나타냈으며 전극에 열이 높아지게 되어 침식현상이 발생하였다. 10 mm 이상에서는 단속적으로 플라즈마를 발생하여 수소 및 중간생성물의 농도가 감소하는 경향을 나타냈다. 15 mm 이상에서는 플라즈마 및 방전이 형성되지 않았다.

3.4. 처리 시간 변화

위의 실험결과를 통해 얻어진 최적 조건에서 처리시간 변화에 따른 수소, 프로판의 전환율, 중간생성물에 대한 특성을 Fig. 6에 나타냈다.

프로판은 반응기 내에서 20분 정도에 98% 이상 전환되었으며 이때 수소, 프로판 전환율 및 중간생성물은 61.6%, 99.8%, 9.8%로 나타났다. 중간생성물은 처리시간 10 min을 전 후로 하여 증가하다가 감소하는 경향을 나타냈으며 이는 처리시간이 증가할수록 프로판의 직접 분해에 의해 중간생성물의 농도가 감소하고 수소와 탄소의 농도가 증가함을 알 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 Water jet을 이용한 플라즈마 개질기를 개발하여 프로판의 개질 연구를 수행하였다. 그리고 변수별 연구로서 전력, Water jet 유량, 전극간격, 체류시간에 대한 실험 결과는 다음과 같다.

기준조건의 개질반응 결과 합성가스 중에 H₂ 농도는 61.2%를 보였다. 이 농도 결과에서 알 수 있듯이 유입전력과 반응시간이 최대일 때 수소의 생성도 최대였으며, 본 연구에 사용된 반응기는 Water jet 유량과 전극의 간격이 53.9 mL/min, 10 mm일 때 개질성능이 가장 우수함을 확인할 수 있다. 따라서 개질효율의 증가를 위해서는 유입전력과 체류시간을 늘리는 방법을 선택할 수 있지만 본 연구에서 사용된 반응기는 열에 의한 전극의 침식현상을 줄이고 반응기 내부의 조건에 따라 0.4 kW, 그리고 20 min일 때 최적 조건임을 알 수 있다. 본 연구 결과 플라즈마트론 개질 방법 보다 25배가 적은 0.4 kW의 전력을 사용하며 개질 성능으로는 플라즈마트론은 부분산화로서 다량의 N₂가 포함된 개질가스를 생성하는 반면 Water jet를 이용한 플라즈마는 탄화수소 가스의 직접분해를 통해 고 순도의 수소를 얻을 수 있다. 반면, 현재 반응기의 설계가 최적화되지 않은 상태로 빠른 시간 내에 수소를 생성할 수 있는 시동성과 응답성이 플라즈마트론에 비해 낮은 단점을 가지고 있다. 따라서 반응 후 개질가스 내의 탄소의 발생량과 성상에 대한 연구 및 에너지 효율에 대한 연구 그리고 시동성과 응답성의 증대를 위한 연구를 진행할 필요가 있다.

참고문헌

1. Bromberg, L., Rabinovich, A., Alexeev, N., and Cohn, D. R., "Plasma reforming of diesel fuel," PSFC/JA-99-4(1999).
2. Czernichowski, A. and Czernichowski, P., "Conversion of hydrocarbons assisted by gliding electric arcs in the presence of water vapor and/or carbon dioxide," USA Patent 5,993,761(1999).
3. Shmelev, M. V. and Margolin, A. D., "Propagation of an Electric Discharge over the Surface of Water and Se-

- miconductor," *High Temperature*, **41**(6), 735~741(2003).
4. Barsan, M. M. and Thyron, F. C., "Kinetic study of oxidative dehydrogenation of propene over Ni-CO molybdate catalyst," *Catalysis Today*, **81**, 159~170(2003).
 5. Kim, S. S., Chung, S. H., and Kim J. G., "Nonthermal Plasma-assisted Diesel Reforming and Injection of the Reformed Gas into a Diesel Engine for Clean Combustion," *J. of KSEE*, **27**(4) 394~401(2005).