

3D 매트릭스 개질기를 활용한 모사 바이오가스 부분산화 및 수증기 영향 연구

임문섭*, 전영남*[†]

*조선대학교 공과대학 환경공학과·BK21 바이오가스기반수소생산 사업팀

The Study of Effect of Steam on Partial Oxidation for Model Biogas using 3D Matrix Reformer

MUNSUP LIM*, YOUNGNAM CHUN*[†]

*BK21 Team for Hydrogen Production·Department of Environmental Engineering,
Chosun University 375 Seoseok-dong Dong-gu, Gwagnju, 501-759, Korea

ABSTRACT

New type of syngas generator based on the partial oxidation of biogas in volumetric permeable matrix reformers was suggested as an effective, adaptable and relatively simple way of syngas and hydrogen production for various low-scale applications. The use of biogas as an energy source reduces the chance of possible emission of two greenhouse gases, CH₄ and CO₂, into the atmosphere at the same time. Its nature of being a reproducible energy source makes its use even more attractive.

Parametric screening studies were achieved as air ratio, biogas component ratio, input gas temperature, Steam/Carbon ratio. As the air ratio was low, the production of the hydrogen and carbon monoxide increased in the condition that 3D matrix reformer maintains the stable driving. As it was the simulation biogas in which the carbon dioxide content is high, the flammable range became narrow. And the flammable range was extended if the injected gas was preheated. The stable driving was possible in the low air ratio. The amount of hydrogen production was increased as S/C ratio increased.

KEY WORDS : 3D matrix reformer(3D 매트릭스 개질기), Biogas(바이오가스), Hydrogen(수소), Air ratio(공기비), S/C ratio(수증기/탄소 비)

1. 서 론

현재 우리가 사용하는 에너지원은 대부분 화석 연료의 연소로 얻어지고 있지만, 이 화석연료는 유

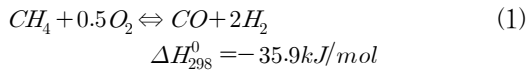
한하여 곧 매장량의 한계를 가질 수밖에 없다. 더군 다나 연소 후 오염물질로 인한 환경오염문제를 야 기하고 있어 청정하고, 무한한 대체연료를 요구하 고 있으며, 그 대안으로 수소에너지를 제시하고 있 으며¹⁾, 화석연료 및 바이오가스를 원료로 하여 수소 제조를 위한 다양한 개질 방법들이 연구되고 있다²⁾.

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

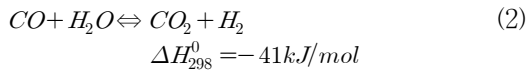
[접수일 : 2011.11.22 수정일 : 2011.12.19 게재확정일 : 2011.12.27]

수소는 현대사회에서 심각하게 직면해 있는 온실가스 배출로 인해, 전력 생산에 있어서 중요한 역할을 담당할 수 있다. 그러나, 수소 공급을 위한 인프라 시설 부족과 높은 생산 비용은 수소의 광범위한 사용에 있어서 제한 요소로 작용한다. 이러한 제한 요소에도 불구하고 수소는 온난화 가스에 의한 문제를 단시간에 효율적으로 해결이 가능하므로, 다양한 수소 생산 방법이 연구되고 있다³⁾. 그 중 부분산화반응은 발열반응으로 간접 열전달장치가 필요하지 않으며, 전체 공정이 보다 단순하고, 빠른 초기시동이 우수하다. 또한 수증기를 주입하여 일산화탄소와 수증기에 의해 수성가스 전환반응이 진행된다.

- 부분산화반응



- 수성가스 전환반응



본 연구에서는 합성가스와 수소를 생산하기 위하여 IR 방사가 형성되어 다공성 매트릭스에서 탄

화수소 가스의 산화 변환을 기반으로 한다. 다공성 재료를 통하여 유입되는 예혼합 연료-공기가 반응 영역을 통과하면서 연소되고, 연소열의 일부는 다공체에 축적되어 고 에너지 환경에서 연속 연소가 가능하게 한다. 이것은 일반 피가열물의 가열시간 단축 등 에너지 이용 효율이 높고, 화염 온도의 불균일성에 따른 피가열물의 국부 과열 현상을 근본적으로 해결할 수 있다^{4,5)}.

다공성 매질로 되어 있는 금속 매트릭스는 탄화수소 연소로부터 강렬한 IR 방사를 형성시켜 화염면의 온도를 낮출 수 있다. 낮아진 온도에 의해 질소산화물의 발생을 억제하고, 연소한계를 향상시킨다. 따라서, 연료 희박조건에서도 안정적인 산화를 유지시킨다^{6,7)}.

본 연구에서는 매트릭스 재질, 공기비, 모사 바이오가스 성분비, 주입가스 온도, 수증기/탄소 비 변화를 변수로 하여, 바이오가스 개질 특성을 파악하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1 실험장치

실험장치는 Fig. 1과 같다. 3D 매트릭스 개질기,

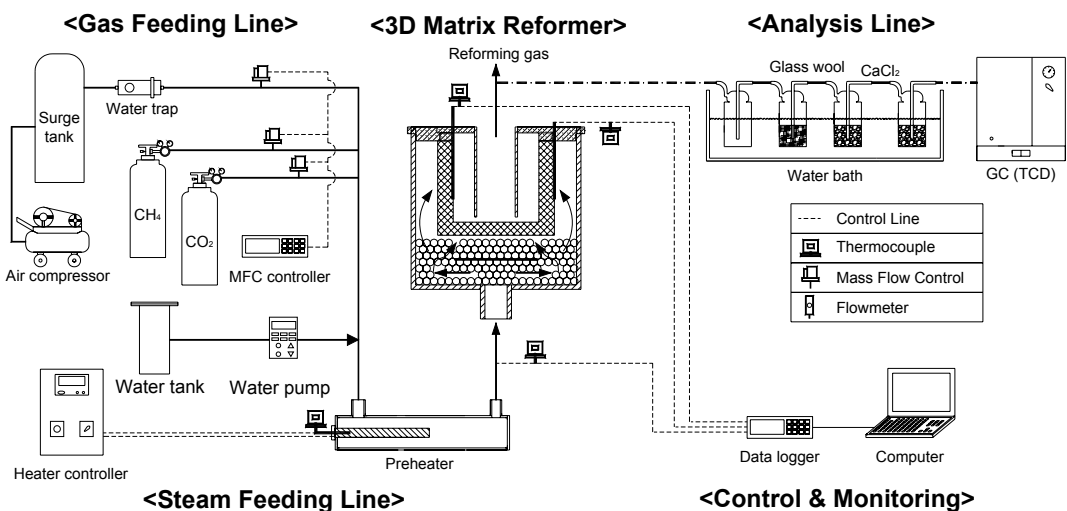


Fig. 1 Schematic of the experimental setup for 3D matrix burner reformer

가스 공급 라인, 수증기 공급 라인, 컨트롤 및 모니터링 시스템, 분석라인으로 구성된다.

3D 매트릭스 개질기는 다공성 금속 폼으로 만들어진 육각모양의 매트릭스를 원통형 버너 내부에 설치하였으며, 이미터(emitter)를 매트릭스 내부에 설치하였다. 버너 바닥에는 세라믹 불과 배플을 설치하여, 매트릭스 전면에 균일하게 가스를 공급할 수 있게 하였다.

가스 공급 라인은 주성분이 메탄인 압축천연가스(CNG, compress natural gas)와 이산화탄소, 산화제인 공기로 구성되며, 각각 MFC로 조절하여 공급된다. 공기의 수분을 제거하기 위해 워터 트랩을 설치하였다. 수증기 공급 라인은 물 저장 탱크와 정량 펌프(STEPDOS03, KNF, Switzerland), 수증기 발생장치로 구성된다.

컨트롤 및 모니터링 시스템은 유량을 조절하기 위한 MFC Control과 수증기 발생장치 온도를 조절하기 위해 컨트롤 박스를 설치하였다. 매트릭스 표면 안과 밖, 수증기 발생장치 및 공급 라인에 K-type 열전대를 설치하고, 데이터 로거(Model Hydra data logger 2625A, Fluke, USA)를 이용하여 온도를 연속적으로 모니터링하였다.

분석라인은 개질가스의 입자상 물질과 수분을 제거하기 위해 Water bath에 임핀저를 설치하였고, 가스 분석을 위해 가스크로마토 그래프(CP-4900, Varian, Netherland)를 설치하였다.

2.2 실험방법

모사 바이오가스, 공기, 수증기를 혼합하여 예열 온도를 일정하게 유지하여 3D 매트릭스 개질기에 주입하였다. 각 실험 변수에 맞는 가연한계를 설정을 하고, 3D 매트릭스 개질기가 안정적으로 유지되는 조건에서 실험을 진행하였다. 각각의 실험장치에서 공기비는 공기량 20L/min 를 일정하게 유지하여 다양한 모사 바이오가스 비에 의해 변화되었다.

개질된 가스는 반응기 출구에 설치된 샘플링 포트에서 채취하였다. 채취된 시료는 임핀저를 통하여 입자상 물질과 수분을 제거한 후 건조가스 상태

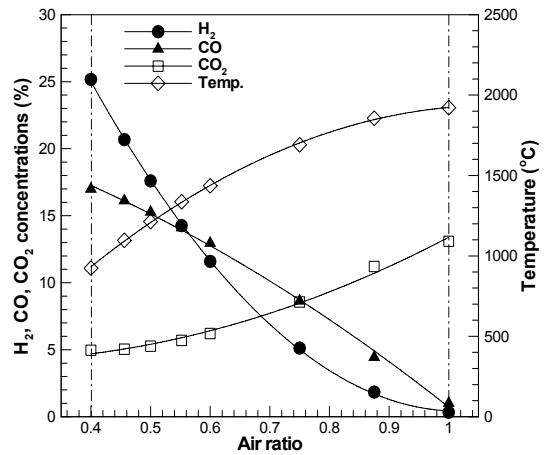


Fig. 2 Adiabatic temperature and product concentrations vs. Air ratio for biogas (CO₂=20%) combustion; T₀= 25°C

로 가스크로마토그래프의 샘플링 루프를 통하여 연속적으로 분석하였으며, GC-TCD를 사용하였다. 컬럼은 MolSieve 5A PLOT는 캐리어가스로 Ar을 사용하여 H₂, CO, CH₄을 분석하였고, PoraPLOT Q는 캐리어가스로 He을 사용하여 CO₂을 동시에 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 열역학 계산

부분산화반응의 생성물 분배에 영향을 미치는 주요한 열역학 요소는 부분산화반응 온도와 공기비이다. 따라서, 공기비, 모사바이오가스 정상비, S/C 비를 변수로 열역학 계산에 의해 온도와 생성물 농도 결과를 Fig. 2 에서 Fig. 5에 나타내었다. 열역학 계산은 Gaseq를 이용하였다.

공기비와 S/C ratio는 식 (3), (4)와 같이 나타낼 수 있다.

$$\text{공기비} = \frac{\text{실제공기량} \left[\frac{L}{\text{min}} \right]}{\text{이론공기량} \left[\frac{L}{\text{min}} \right]} \quad (3)$$

$$S/C \text{ ratio} = \frac{\dot{N}_{H_2O}}{N_{CH_4}} \left[\frac{\text{mol}}{\text{mol}} \right] \quad (4)^8$$

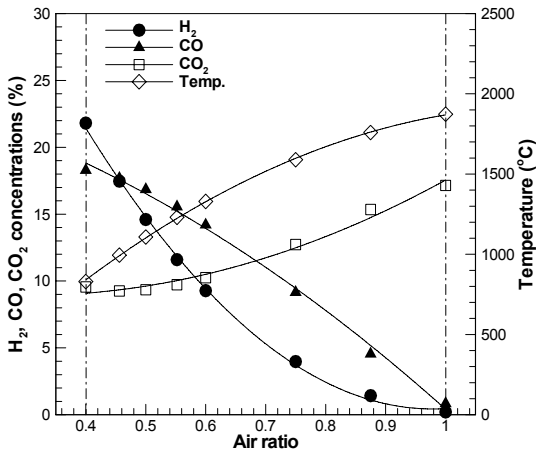


Fig. 3 Adiabatic temperature and product concentrations vs. Air ratio for biogas (CO₂=40%) combustion; T₀= 25°C

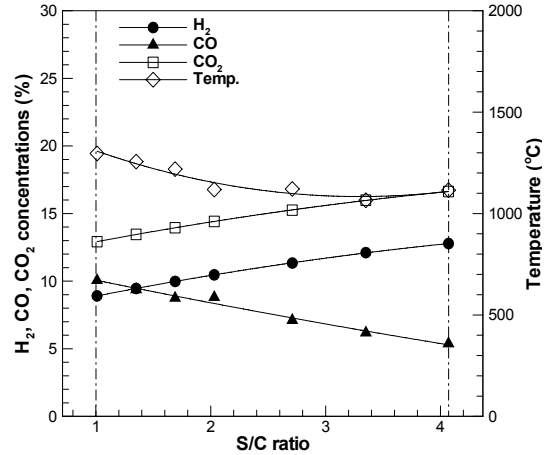


Fig. 5 Product concentrations vs. Air ratio for biogas (40% CO₂); T₀ = 300°C, Air ratio=0.65

Fig. 2와 Fig. 3은 이산화탄소가 각각 20%, 40%가 함유되고, 나머지 메탄으로 구성된 모사 바이오가스를 사용하여 공기비 0.4~1에 따른 결과이다. 모사 바이오가스에 이산화탄소의 함량이 커질수록 수소와 일산화탄소의 생성량이 줄어들고, 이산화탄소 생성량은 증가하였다.

Fig. 4는 주입가스 온도를 300°C로 예열한 결과로 이산화탄소 40%, 메탄 60% 구성된 모사 바이오

가스를 이용하였다. Fig. 5는 수증기를 주입한 결과로 S/C비 1~4 조건에 따른 결과를 나타내고 있다. S/C비가 증가할수록 일산화탄소는 감소하며, 수소와 이산화탄소는 증가하였다. Fig. 2에서 Fig. 5까지의 열역학 계산에 의한 결과와 실험 결과는 같은 경향을 나타내었다.

3.2 매트릭스 재질 변화

개질 반응기의 3D 매트릭스는 육각기둥 모양으로 세라믹과 metal form의 두 가지 재질을 이용하여 제작하였다.

3D 매트릭스 개질기의 첫 번째 형태는 크롬-니켈 폼 타일로 제작되었다. porosity는 0.9이며, 매트릭스 내부의 표면적(S)은 109cm²이다. 모사 바이오가스(이산화탄소 40%) 개질에 의한 생성물의 농도와 매트릭스 온도를 Fig. 6에 나타내었다. 개질을 위한 가연한계는 세라믹보다 조금 넓었으며, 주요한 생성물인 수소와 일산화탄소의 농도는 각각 10.9%, 14.7%를 나타내었다. 3D 매트릭스 개질기의 두 번째 형태는 구멍 뚫린 15mm 두께의 세라믹 타일로 제작하였다. 원통형 채널의 직경은 1.2mm로, 전체 채널의 단면적과 타일 전체 면적의 비는 0.25이다. 공기비 0.62~0.7 조건에서 모사 바이오가스

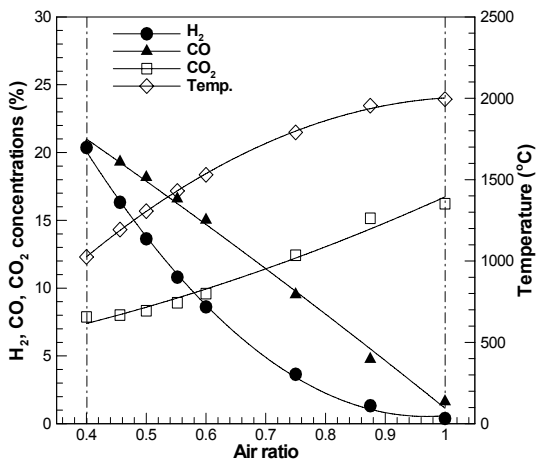


Fig. 4 Product concentrations vs. Air ratio for biogas (40% CO₂); T₀ = 300°C

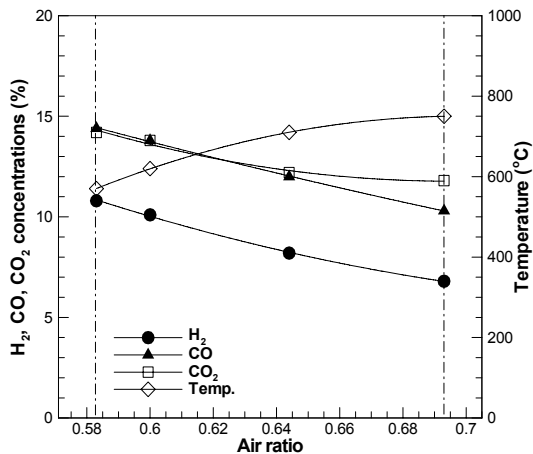


Fig. 6 Matrix temperature and product concentrations vs. Air ratio for biogas (CO₂ 40%) combustion in metal foam

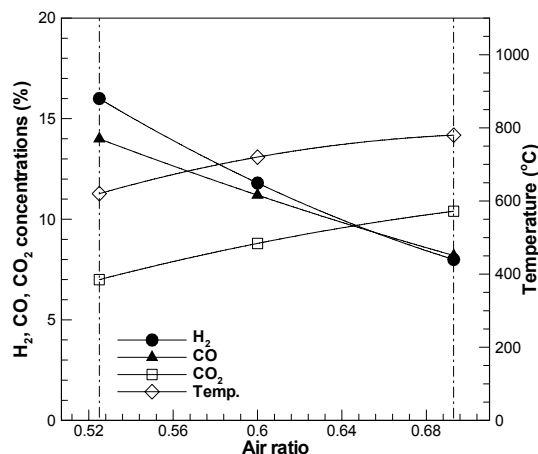


Fig. 8 Matrix temperature and product concentrations vs. Air ratio for biogas (CO₂ 20%) combustion

의 안정한 개질 반응을 갖는다. 다양한 공기비에서의 모사 바이오가스(이산화탄소 40%) 개질에 의한 주요한 반응생성물 농도와 온도를 Fig. 7에 나타내었다. 수소와 일산화탄소의 농도는 주입 혼합기의 공기비가 낮아질수록 증가하였고, 이산화탄소는 감소하였다. 매트릭스의 온도는 900°C를 유지하였다.

두 형태의 3D 매트릭스를 비교하였을 때, 금속 폼으로 만들어진 3D 매트릭스 개질기가 더 낮은 공

기비에서 안정적으로 운전되었으며, 낮은 매트릭스 온도에서 합성가스가 비슷하게 생성되었다. 이러한 결과에 따라 금속 폼이 가연한계의 증가와 합성가스를 효율적으로 생산함에 따라, 이 후에 진행된 실험은 금속 3D 매트릭스 개질기를 활용하였다.

3.3 모사 바이오가스 성분비 변화

Fig. 8과 Fig. 9는 모사 바이오가스 성분비 변화

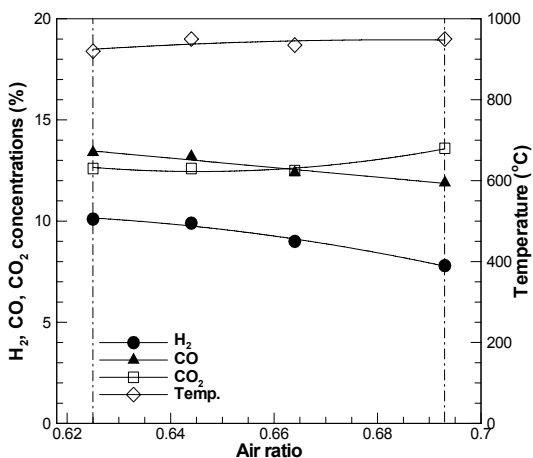


Fig. 7 Matrix temperature and product concentrations vs. Air ratio for biogas (CO₂ 40%) combustion in ceramic

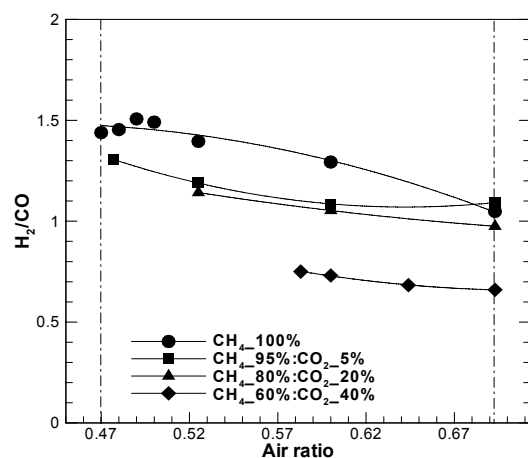


Fig. 9 H₂/CO ratio vs. Air ratio for various biogas mixture (0~40% CO₂) combustion

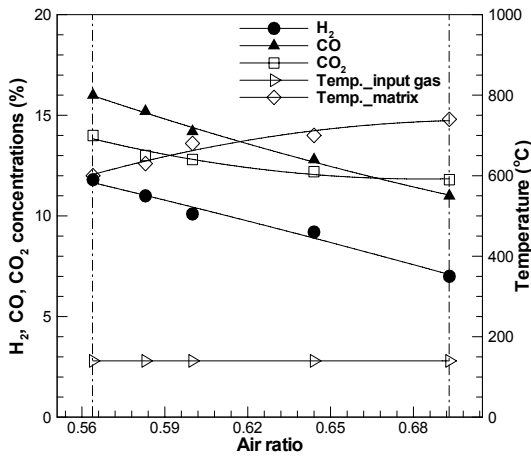


Fig. 10 Matrix and initial temperature and product concentrations vs. Air ratio for biogas (CO₂ 40%) combustion; T_{input gas} = 140°C

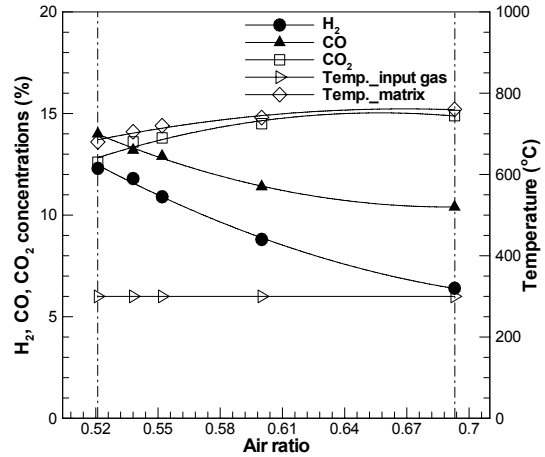


Fig. 11 Matrix and initial temperature and product concentrations vs. Air ratio for biogas (CO₂ 40%) combustion; T_{input gas} = 300°C

에 따른 결과이다. 이산화탄소의 함유량은 0~40%로 다양하다.

Fig. 8은 이산화탄소 함유량이 20%일 때, 가스 농도와 온도를 나타내었으며, Fig. 9는 다양한 함유량에서의 H₂/CO 비를 나타내었다. 이산화탄소의 농도가 증가할수록 가연한계는 좁아졌으며, 이산화탄소가 5%, 40%가 함유되고 나머지 메탄으로 구성된 모사 바이오가스에서의 가연한계는 각각 공기비 0.47, 0.58을 나타내었다. Fig. 4~5에서 나타낸 것처럼, 이산화탄소의 양이 증가할수록 주요한 생성물 분배에 영향을 받아 H₂/CO 비가 감소함을 나타내었다. 3D 매트릭스 개질기는 매우 짧은 연소 시간, 매트릭스와 이미터(emitter)의 상호작용에 의해 매트릭스 내부 표면에서 어떤 수트(soot)도 형성되지 않았다.

3.4 주입가스 온도 변화

모사 바이오가스의 안정적인 전환과 더 넓은 연소 한계를 형성시키기 위해 주입가스 온도의 영향을 연구하였다. Fig. 10과 Fig. 11은 주입가스 예열에 의한 결과를 나타낸 그림으로, 각각 140°C, 300°C로 온도를 유지하였다. 이산화탄소가 40%가 함유되고 나머지 메탄으로 구성된 모사바이오가스를 이

용하였다.

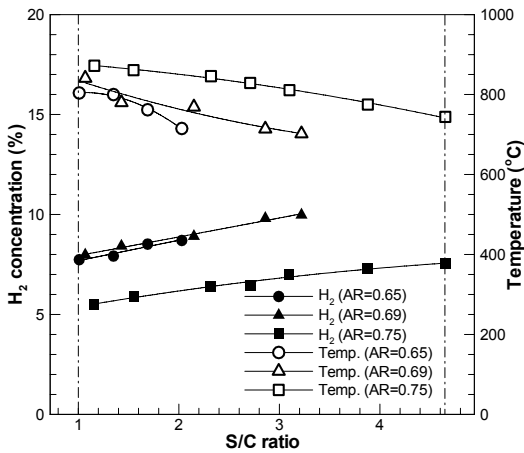
바이오가스에 이산화탄소의 함유량이 많아질수록 가연한계가 좁아지므로, 안정적인 변환을 위하여 더 넓은 가연한계를 유지하기 위하여 진행하였다.

예열온도가 증가할수록 가연한계는 넓어져서, 300°C에서 공기비가 0.52로, 상온에서의 공기비 0.58보다 넓어졌음을 확인할 수 있었다.

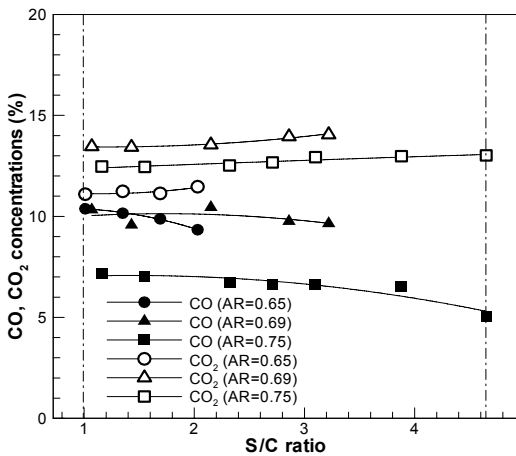
3.5 수증기/탄소 비 변화

모사 바이오가스의 부분산화 개질반응과 수증기 영향을 파악하고자 다양한 S/C 비에 따른 결과를 Fig. 12에 나타내었다. 수증기를 주입함에 따라 수소 생산에는 부분산화반응에 대해서는 감소하게 되고, 수성가스 전환반응에 의해서는 증가하게 되어, 최종적인 상호작용에 의해 수소는 증가하는 추세를 나타내게 된다.

수증기를 포함한 주입가스의 예열온도를 300°C로 유지하였다. 수증기 주입시 공기비 0.65 이하에서는 매트릭스 개질기가 안정적인 반응을 유지하지 못하였다. 실험을 진행한 공기비 0.65, 0.69, 0.75에서도 수증기 주입량을 증가시켜 각각의 S/C 비가 2.03, 3.22, 4.65 이상이 되면 안정적인 반응을 유지



(a) H₂ concentration, Temperature



(b) CO, CO₂ concentrations

Fig. 12 The effect of the various S/C ratio

하지 못하였다. 이는 증가된 수증기에 의한 냉각 효과에 따른 결과로 S/C 비가 증가할수록 매트릭스의 온도가 낮아짐을 확인할 수 있다^{9,10}.

Fig. 12(a)에서 공기비가 클수록 온도가 높은 이유는 부분산화반응보다 메탄이 연소되는 경향이 커지기 때문이다. 따라서 공기비가 커질수록 합성가스 생산에 불리하게 된다^{10,11}. 이는 Fig. 12에서 수소와 일산화탄소의 농도로 확인할 수 있다. 수성가스 전환반응(water gas shift reaction)에 의해 S/C 비가 커질수록 수소는 증가하는 경향을 나타내며,

일산화탄소는 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 열역학 계산에 의해 나타낸 Fig. 5와 같은 결과를 보였다.

5. 결 론

바이오가스를 이용한 수소생산을 위한 개질 연구로, 다공성 금속 폼으로 제작된 매트릭스에 의한 부분산화반응과 추가 주입된 수증기 영향에 대한 실험을 진행하여, 공기비, 모사바이오가스 성분비, 주입가스 예열온도, 그리고 수증기 추가 주입에 따른 영향을 파악하였다.

3D 매트릭스의 재질은 세라믹보다 금속 폼으로 제작할 경우 가연한계의 증가와 합성가스 생산에 효율적이었다.

3D 매트릭스 개질기가 안정적인 운전을 유지하는 조건에서 공기비가 낮을수록 수소와 일산화탄소의 생산이 증가하였다. 이산화탄소 함유량이 높은 모사 바이오가스일수록 가연범위가 좁아졌으며, 주입가스를 예열하면 가연범위를 확장시켜, 낮은 공기비에서 안정적인 운전이 가능하였다.

수증기의 주입량이 증가할수록 물과 일산화탄소의 반응에 의해 수소와 이산화탄소의 생성량은 증가하고, 일산화탄소 생성량은 감소하였다. 하지만 수증기의 영향으로 낮은 공기비에서는 화염이 불안정하여 가연한계가 좁아졌고, 공기비 0.65부터는 안정된 화염을 유지하였다.

후 기

이 논문은 2010년도 한국연구재단의 지원을 받아 연구되었음(NRF-2010-616-D00047).

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, 전영남, "3상 교류 부채꼴 방전을 이용한 메탄으로부터 수소 생산", 한국수소 및

- 신에너지학회, Vol. 18, No. 2, 2007, pp. 132-139.
- 3) H. Y. BONG, Parallel application of Blends of Natural Gas and Hydrogen in internal combustion engines and fuel cells, Final report, March 2007.
 - 4) T. Takeno, K. Sato, "An excess enthalpy flame theory", Combustion Science and Technology, Vol. 20, 1979, pp. 73-84.
 - 5) A. I. Bakry, "Stabilized Premixed Combustion within Atmospheric Gas Porous Inert Medium (PIM) Burner", International Conference on Energy and Environment 2006, 28-30 August 2006, pp. 1-9.
 - 6) V. S. Arutyunov, V. M. Shmelev, M. Y. Sinev, O. V. Shapovalova, "Syngas and hydrogen production in a volumetric radiant burner", Chemical Engineering Journal, Vol. 176-177, 2011, pp. 291-294.
 - 7) V. S. Arutyunov, V. M. Shmelev, I. N. Lobanov, G. G. Politenkova, "A generator of synthesis gas and hydrogen based on a radiation burner", Theoretical Foundations Chemical Engineering, Vol. 44, 2010, pp. 20-29.
 - 8) P. Kolbitsch, C. Pfeifer, H. Hofbauer, "Catalytic steam reforming of model biogas", Fuel, Vol. 87, 2008, pp. 701-706.
 - 9) W. H. Chen, T. W. Chiu, C. I. Hung, "Hydrogen production from methane under the interaction of catalytic partial oxidation, water gas shift reaction and heat recovery", Hydrogen Energy, Vol. 35, 2010, pp. 12808-12820.
 - 10) K. V. Dobrego, N. N. Gnezdilov, S. H. Lee, H. K. Choi, "Partial oxidation of methane in a reverse flow porous media reactor. Water admixing optimization", Hydrogen Energy, Vol. 33, 2008, pp. 5535-5544.
 - 11) A. E. Lutz, R. W. Bradshaw, L. Bromberg, A. Rabinovich, "Thermodynamic analysis of hydrogen production by partial oxidation reforming", Hydrogen Energy, Vol. 29, 2004, pp. 809-816.