

플라즈마를 이용한 LPG연료 개질 특성연구

김창업^{1†}

¹한국기계연구원

Characteristics of LPG Fuel Reforming using Plasma Technology

CHANGUP KIM^{1†}

¹Korea Institute of Machinery and Materials, 156, Gajeongbuk-Ro, Yuseong-Gu, Daejeon 305-343, Korea

Abstract >> In this study, characteristics of reforming process of automotive liquefied petroleum gas (LPG) fuel using plasma reactor are investigated. Because plasma reformer technology has advantages of a fast start-up and wide fuel/oxidizer ratio of operation, and reactor size is smaller and more simple compared to typical combustor and catalytic reactor, plasma reforming is suitable to the on-board vehicle reformer. To evaluate the characteristics of the reforming process, parametric effect of O₂/C ratios, reactant flow rate and metal form on the process were investigated. In the test of varying O₂/C ratio from partial oxidation to stoichiometry combustion, conversion of LPG was increased but selectivity of H₂ decreased. The optimum condition of O₂/C ratio for the highest H₂ yield was determined to be around 1.0 for 20~50 lpm, and 1.35 for 100 lpm. Specific energy density (SED) was major factor in reforming process and higher SED leads to higher H₂ yield. And metal form in the reformer increased H₂ yield of about 34 % as compared to the case of no metal form. The result can be a guide to map optimal condition of reforming process.

Key words : Reforming(개질), LPG(액화석유가스), Plasma(플라즈마)

Nomenclature

SED : specific energy density (kJ/l)

1. 서론

전 세계적으로 기후 변화와 온난화에 따른 환경오염이 심각해지는 가운데 차량에 대한 배출가스 규제가 더욱 엄격해지고 있다. 이에 따라 가솔린 및 디젤

차량과 더불어 LPG 차량도 강화되어 가는 규제에 대응하기 위한 배출가스 저감 기술 개발이 요구되고 있는 실정이다¹⁾. 그 일환으로 LPG 연료의 경우 액상 분사시스템이 개발되어 양산화 되었고, 최근 수소경제시대와 맞물려 LPG연료의 청정성 및 자동차연료로서의 장점을 가진 차 수소연료의 장점을 포함하는 단계인 H LPG 시대로 나아가고 있다²⁻⁴⁾.

이미 많은 연구를 통해 기존의 자동차 연료에 수소를 첨가하여 연소 및 배기성능을 상당히 개선할 수 있음이 밝혀진 바 있다^{5,6)}. 합성가스의 경우 수소를 포함하고 있어 수소 연료와 유사한 효과를 얻을 수 있으며, 탄화수소계 연료의 개질을 통하여 생산할

[†]Corresponding author : cukim@kimm.re.kr

Received : 2014.09.25 in revised form 2015.02.25 Accepted: 2015.02.28

Copyright © 2015 KHNES

수 있기 때문에 기존 인프라를 활용하면서도 수소가 용 시스템으로 전환을 시도할 수 있는 가교 역할을 할 수 있다. 이러한 합성가스는 연소 시 오염물질의 배출이 낮고 합성가스 자체가 높은 환원성을 가지는 특성으로 인해 탈질 장치 등에 공급하는 환원제로도 주목을 받고 있다⁷⁾.

탄화수소계 연료로부터 합성가스를 생성시키는 반응으로는 크게 수증기개질, 부분산화개질, 열분해 등이 있으며 이들 반응을 유도하기 위해서는 촉매, 연소 및 플라즈마 화학반응이 이용되어 왔다⁸⁾. 한정된 물과 빠른 시동과 응답성이 필요한 자동차에 적용하기 위해서는 물 공급이 필요 없는 부분산화 개질 방식과 촉매 활성화 시간이 필요한 기존 촉매형 개질기 보다는 빠른 기동시간과 연소기 부하변동 응답성, 단순하고 소형화가 가능한 반응기 구조 등의 장점을 가진 플라즈마 반응 방식이 적합할 것으로 판단된다. 한편으로 이 방식은 물의 공급 및 촉매의 활용이 없기 때문에 수소수율 저감이라는 단점을 갖게 된다⁹⁾.

이에 본 논문에서는 플라즈마 개질 반응기를 이용한 부분산화 개질을 통해 자동차용 LPG on-board형 개질장치의 개질특성을 알아보고, 개질 효율을 높이는 변수의 최적화 실험을 진행하였다.

2. 실험장치 및 실험방법

2.1 실험장치

Fig. 1은 실험장치의 개략도이다. 실험장치는 크게 전원 공급 장치, 가스 공급부, 플라즈마 반응기, 가스 계측기로 구성되어 있다. 본 실험에서 사용된 플라즈마 반응기는 고온, 저온 플라즈마 기법의 장점을 모아서 이용하는 글라이딩 아크방전 (Gliding Arc Discharge) 방법을 사용하였다. Fig. 2에서처럼 반응물이 반응기로 유입되면서 선회유동을 가지도록 설계되었으며, 내경 32mm로 고전압이 연결되는 원추형 전극과 원통형 접지 전극 사이에 인가된 고전압에 의해

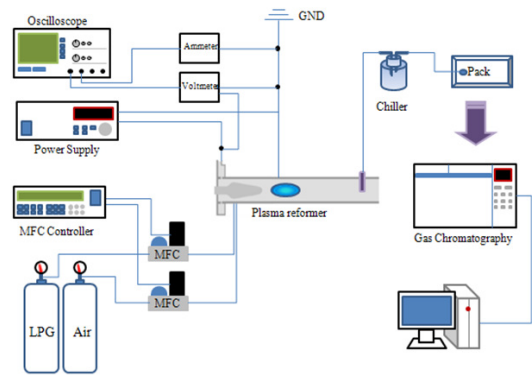


Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup

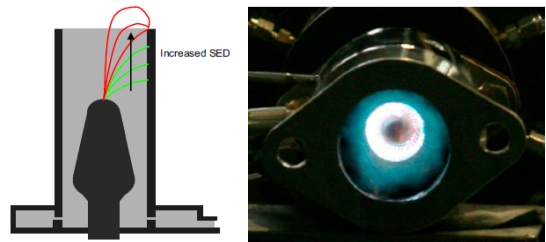


Fig. 2 Schematic diagram of a plasma reformer and photograph of plasma reforming

전극 사이에 아크가 발생하고 반응기 내의 회전 유동에 의해 아크가 반응기 후단으로 회전하며 진행하게 된다¹⁰⁾.

전원공급장치는 10 kHz, 최대전압 10 kV의 교류전원을 사용하였고, 고전압 프로브 (Tektronix, P6015A), 전류 프로브 (Tektronix, TCP202)를 이용해 오실로스코프 (Tektronix, TDS5054B)로 실시간으로 계측하였다. 반응기로 공급되는 LPG연료와 공기유량은 유량계 (mass flow controller, MFC BROOKS 5851E)를 통해 정밀하게 제어하였다.

개질 반응 생성물은 반응기 후단에 설치된 샘플링 포트에서 포집되고 냉각기를 통과하며 수분, 탄소입자 등을 제거한 후, 가스크로마토그래피 (Gas Chromatography, Agilent 6890N)에서 불꽃이온검출기 (Flame ionization detector, FID, HP-AL/KCL), 열전도도검출기 (thermal conductivity detector, TCD, 80/100 PORAPAK Q) 칼럼으로 성분 분석을 하였다.

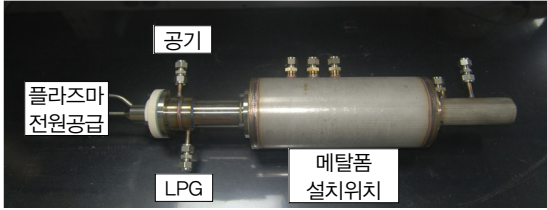


Fig. 3 Photography of the reformer

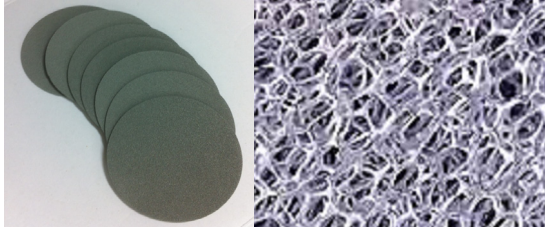


Fig. 4 Photography of metal forms and internal structure (x20)

2.2 실험방법

부분산화 개질 반응의 특성을 파악하기 위해 플라즈마 반응기로 공급되는 LPG와 공기의 상대적 비인 O₂/C 비와 총 유량 등을 변수로 사용하였다. Fig. 3에 전체적인 개질기의 모습이 나타나 있다.

플라즈마 개질에서는 공급되는 연료의 O₂/C 비에 따라 성능 변화가 나타나기 때문에, 개질시 높은 수소 선택도와 수율을 동시에 만족시키는 O₂/C 비를 찾기 위해 부분산화 조건 (O₂/C : 0.5)에서부터 완전산화 조건 (O₂/C : 1.625)으로 변화시키면서 실험을 진행하였다. 공급되는 반응물의 전체 단위 유량 당 공급전력 (SED) 변화가 개질에 미치는 영향을 보기 위해 총 유량을 20~50, 100 lpm으로 변화시켰으며, 공급 전력은 200 W로 고정시켰다.

개질기의 내부온도 유지 및 개질 성능의 향상을 위하여 메탈폼을 이용한 실험도 진행되었다. Fig. 4의 메탈폼은 촉매 담체로 사용되는 세라믹, 금속 계의 펠릭형, 모노리스형 등의 담체에 비해 열린 기공 구조를 지녀 기공 크기가 580 μm 로 크고 압력강하가 낮다. 재질은 인코넬 625 금속이며, 무게가 가볍고

세라믹 재질에 비해서 열전도도 및 경제성이 우수하며 단위 체적당 표면적비가 큰 특성이 있다.

LPG 개질기의 특성 및 성능은 LPG 전환율, 수소 선택도 및 수율로써 평가하였다. 실험에 사용된 LPG 연료는 GC 분석결과, 65 % C₄H₁₀, 35 % C₃H₈ 였다.

식 (1)은 공급된 LPG가 개질에 참여한 정도를 나타내는 LPG 전환율 식이다.

$$C_4H_{10} \text{ Conversion (\%)} = \frac{\text{mole(Converted } C_4H_{10}\text{)}}{\text{mole(Input } C_4H_{10}\text{)}} \times 100 \quad (1)$$

여기서 Input C₄H₁₀은 반응기로 공급된 LPG의 유입량이고, Converted C₄H₁₀은 개질된 LPG의 양이다.

수소 선택도는 반응에 참여한 LPG 중 발생한 수소 발생량을 나타내며 식 (2)로 계산하였다.

$$H_2 \text{ Selectivity(\%)} = \frac{1}{5} \times \frac{\text{mole(Produced } H_2\text{)}}{\text{mole(Converted } C_4H_{10}\text{)}} \times 100 \quad (2)$$

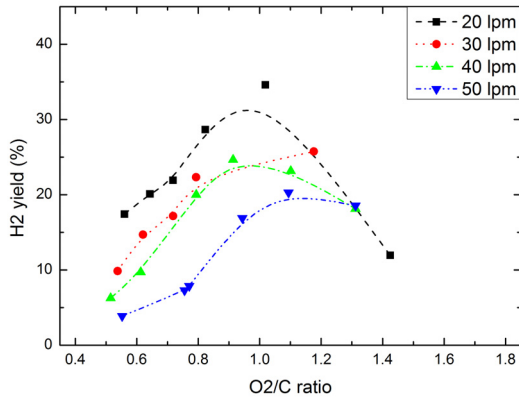
Produced H₂는 합성가스 내의 수소량이다.

수소 수율은 반응기로 공급된 LPG의 유입량에 대한 수소의 발생량이며, 식 (3)과 같다.

$$H_2 \text{ Yield(\%)} = \frac{1}{5} \times \frac{\text{mole(Produced } H_2\text{)}}{\text{mole(Input } C_4H_{10}\text{)}} \times 100 \quad (3)$$

3. 결과 및 고찰

본 논문에서는 플라즈마 개질시 O₂/C 비에 따른 LPG연료의 기본 개질특성 파악 및 메탈폼 적용에 따른 개질특성 변화 결과를 확인하였다.



Flowrate (lpm)	O ₂ /C	SED (kJ/l)	H ₂ yield (%)
20	1.02	0.6	34.6
30	1.18	0.4	25.7
40	0.91	0.3	24.6
50	1.09	0.2	20.3

Fig. 5 Comparison of H₂ yields with 20~50 lpm and O₂/C ratios

3.1 O₂/C 비 변화에 따른 기본 개질특성

부분산화 방식을 이용하는 플라즈마 개질에서는 공급되는 O₂/C 비에 의해 개질의 성능 변화가 나타난다. 이론적으로는 O₂/C 비가 0.5인 부분산화조건에서 연료로 사용한 LPG가 모두 개질반응에 참여하며, 발생하는 생성물의 30%가 수소이며, O₂/C 비가 증가함에 따라 완전산화의 비중이 증가하기 때문에 수소의 생성량이 감소하게 된다.

하지만 실제 반응에서는 개질기를 통과하는 반응물의 유속이 빨라 반응시간이 부족하고, 실험 조건에 따라 발생하게 되는 열손실과 완전 연소 반응에 의한 발생 열 등으로 인해 이론적인 값과 차이가 발생하게 된다.

본 실험에서는 부분산화 조건에서부터 완전산화 조건까지 O₂/C 비를 변화시켜 가며 개질 특성 및 성능을 확인하였다. Fig. 5는 반응물의 총 유량 20~50 lpm 조건에서 O₂/C 비에 따른 LPG의 개질 결과이다.

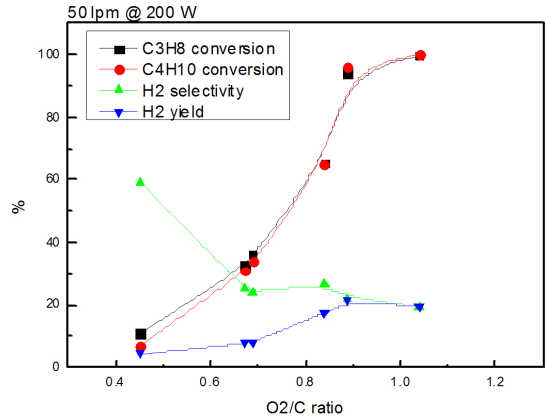


Fig. 6 Basic reforming results with O₂/C ratios and 50 lpm condition

최대 수소수율은 이론상 O₂/C 비 0.5 부근이지만, 실제 실험에서는 약 1.0 부근으로 파악되며, 최대 수소수율은 20.3 ~ 34.6 % 까지 확보되었다.

본 실험의 공급 전력은 200 W 로 반응물의 공급 유량이 커지면 SED가 작아지게 되며, 반응시간의 감소가 나타나서 결과적으로 수소수율이 작아지는 되었다. 즉, 전체 유량 20 lpm 조건에서 34.6%의 수율을 얻었지만 50 lpm 조건에서는 20.3 % 정도의 수율을 얻을 수 있었다.

Fig. 6은 총 유량 50 lpm 일 때의 개질 결과이다. O₂/C 비가 증가함에 따라 LPG 전환율은 증가하며, 수소 선택도는 감소하고 수율은 증가하다가 감소하는 경향을 확인 할 수 있다. 이러한 경향이 나타나는 이유는 O₂/C 비가 증가하면서 전체적인 반응에서 부분산화보다 완전산화가 차지하는 비중이 증가하게 되기 때문이다. 이는 완전산화시 유발되는 H₂ 연소로 인한 H₂ 생성량의 감소, CO₂ 생성량 증가로 확인할 수 있다.

완전산화의 증거인 CO₂는 Fig. 7의 O₂/C 비에 따른 CO₂ 발생량이 O₂/C 비의 증가에 따라 많아지는 것을 통해 알 수 있다. 또한 O₂/C 비가 증가함에 따라 LPG 전환율은 증가하여 반응에 참여하는 LPG연료의 양은 많아지지만, 반응에 참여한 LPG 중에서

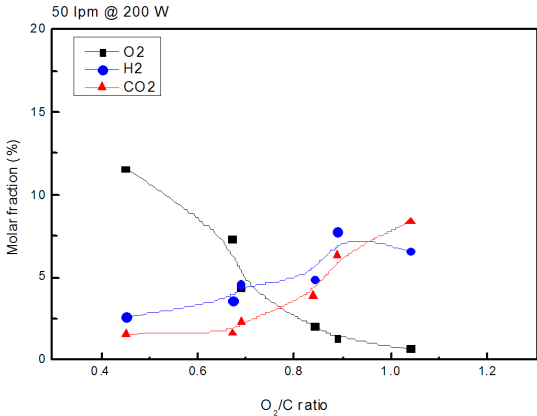


Fig. 7 Molar fractions of CO₂, H₂ and O₂ with O₂/C ratios and 50 lpm condition

발생된 수소의 상대적인 양을 나타내는 수소 선택도가 감소하는 것을 볼 때, LPG연료의 H가 H₂가 아닌 H₂O로 변경되었음을 예측 할 수 있다.

3.2 메탈폼 적용실험

메탈폼 효과를 비교하기 위해 메탈폼 2장을 개질기 중앙부 중간부분에 설치하였고, 총 유량을 20, 50, 100 lpm으로 변화시켜가며 실험을 진행하였다. 개질 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 유량 증가에 따라 수소 수율 및 선택도가 최대가 되는 O₂/C 비가 점점 증가하였으며, 100 lpm의 경우 O₂/C 비 1.35 조건에서 최대점이 나타났다. 100 lpm에서 완전산화에 근접하는 O₂/C 비에서 부분산화반응이 일어나는 현상은 일차적인 개질과정에서의 반응물 엔탈피 감소와 개질반응 생성물인 수소가 연소되면서 상대적으로 약한 발열량으로 완전연소조건을 형성할만한 열적 활성화를 이루지 못한 것이 그 원인으로 판단된다. 결과적으로 지연된 완전산화반응이 얻어지도록 작용하게 된 것으로 판단된다.

Fig. 9에는 50 lpm 조건에서 메탈폼의 유무에 대한 실험결과를 나타내었다. 개질기에 메탈폼을 장착할 시에 27% 이상의 수소수율을 보여 주었으며, 메탈

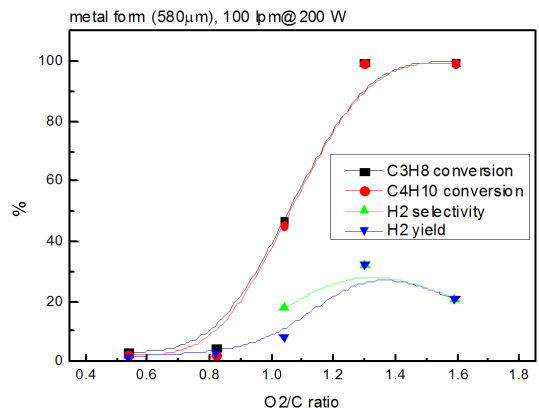
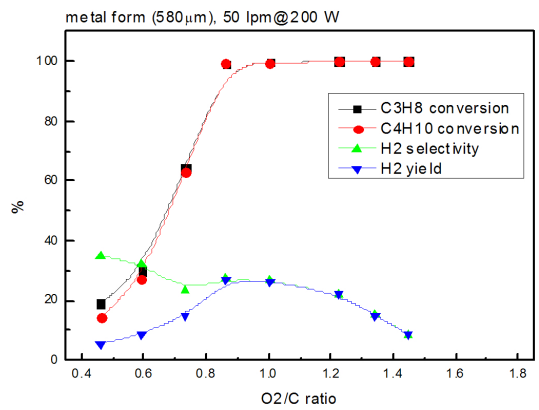
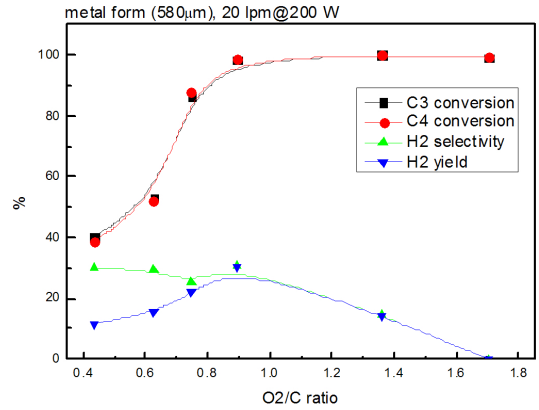


Fig. 8 Reforming results with O₂/C ratios and SEDs of reformer equipped with metal forms

폼이 없는 경우대비 34% (절대 6.9%)가 상승하였다. 이는 메탈폼이 갖는 개질기 내부온도 유지 능력으로 인한 개질 성능의 향상이 나타난 것으로 보이

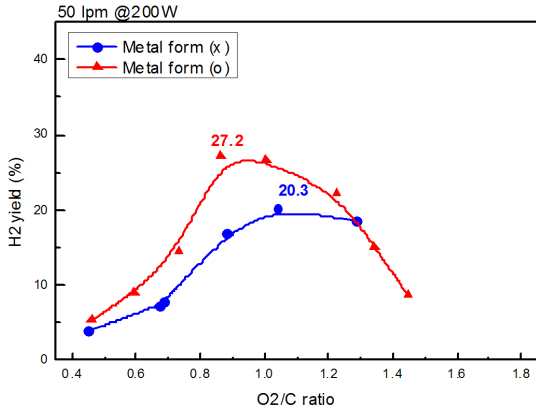


Fig. 9 Comparison of H₂ yields with O₂/C ratios of reformer equipped with metal forms

며, 이는 향후 최적화 및 상세 실험을 통한 보다 심도 있는 연구가 이어져야 할 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 플라즈마 반응을 이용한 LPG 연료의 부분산화 개질 특성을 파악하기 위해 O₂/C 비와 반응물의 SED을 변수로 실험하였으며, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 공급되는 공기의 산소와 LPG의 상대적 비인 O₂/C 비를 변화시켜가며 실험한 결과, 최대 수소 수율을 나타내는 O₂/C 비는 1.0 부근이며, 100 lpm의 고유량 조건에서는 열원 부족으로 인해서 O₂/C 비가 1.35 까지 높아졌다.
- 2) 단위 유량 당 공급전력은 개질특성을 결정짓는 주요 인자이며 SED의 증가는 개질 반응의 활성도를 증가시켜 LPG 전환율과 수소 수율의 증가를 가져오게 된다.
- 3) 수소수율을 향상시키기 위해 메탈폼을 적용한 결과, 메탈폼 장착 전과 비교하여 높은 수율을 얻을 수 있었으며, 50 lpm의 경우 약 34% (절대 6.9%)의 수율 향상이 나타났다.

후 기

본 연구는 환경부가 지원하는 “수소-LPG 혼소 엔진 및 개질장치 원천기술 개발” 사업의 지원 아래 이루어졌습니다.

References

1. Junhong Park, Jongtae Lee, Sunmoon Kim, Jeongsoo Kim, Daeil Kang, Yunsung Lim and Boyoung Han, "Estimation on the Emission Reduction of SULEV LPG Vehicles," J. KOSAE Vol. 28, NO.1, pp.66~76, 2012.
2. Kernyong Kang, Daeyup Lee, Seungmook Oh and Changup Kim, "Performance of an Liquid Phase LPG Injection Engine for Heavy Duty Vehicles," SAE 2001-02-1958, 2001.
3. Changup Kim, Daeyup Lee, Seungmook Oh, Kernyong Kang, Hoimyoung Choi and Kyoungdoug Min, "Enhancing Performance and Combustion of an LPG MPI Engine for Heavy Duty Vehicles," SAE 2002 International Congress and Exposition, 2002-01-0449, 2002.
4. Yunwhan Park, Deahoon Lee, Changup Kim, Kernyong Kang, "Characteristics of LPG fuel Reforming in Plasma Reformer for Hydrogen Production," KIGAS Vol.17, No.6, 2013
5. Tunestål, P., Christensen, M., Einewall, P., Andersson, T. et al., "Hydrogen Addition For Improved Lean Burn Capability of Slow and Fast Burning Natural Gas Combustion Chambers," SAE Technical Paper 2002-01-2686, 2002.
6. Miyamoto, T., Hasegawa, H., Yagenji, T., Seo, T. et al., "Effects of Hydrogen Addition to Intake Mixture on Cyclic Variation of Diesel Engine," SAE Technical Paper 2011-01-1964, 2011.
7. Kirwan, J., Quader, A., and Grieve, M., "Fast Start-Up On-Board Gasoline Reformer for Near

- Zero Emissions in Spark-Ignition Engines," SAE Technical Paper 2002-01-1011, 2002.
8. Tomohiro Nozaki, Akinori Hattori, Ken Okazaki, 2004, "Partial oxidation of methane using a micro-scale non-equilibrium plasma reactor," *Catalysis today* 98, pp. 604-616.
 9. L. Bromberg, D. R. Cohn, A. Rabinovich, J. E. Surma, and J. Virden, "Compact plasmatronboosted hydrogen generation technology for vehicular applications," *Int.J. Hydrogen Energy*, Vol. 24, pp. 341-350, 1999.
 10. Dae Hoon Lee, Kwan-TAE Kim, Min Suk Cha, Young-Hoon Song, "Effect of excess oxygen in plasma reforming of diesel fuel," *Int.J. Hydrogen Energy*, Vol. 35, pp. 4668-4675, 2010.