



저작자표시-비영리-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2013년 8월  
박사학위논문

플라즈마 개질에 의한  
고농도 수소생산

조선대학교 대학원

환경공학과

김성천

플라즈마 개질에 의한  
고농도 수소생산

Hydrogen rich gas production by a plasma reforming

2013년 8월 23일

조선대학교 대학원

환경공학과

김성천

# 플라즈마 개질에 의한 고농도 수소생산

지도교수 전 영 남

이 논문을 공학박사학위 신청논문으로 제출함

2013년 4월

조선대학교 대학원

환 경 공 학 과

김 성 천

## 김성천의 박사학위논문을 인준함

위원장	조선대학교	교수 신 대 윤	(인)
위 원	조선대학교	교수 최 형 일	(인)
위 원	조선대학교	교수 홍 명 석	(인)
위 원	전남도립대학교	교수 최 병 순	(인)
위 원	조선대학교	교수 전 영 남	(인)

2013년 6월

조선대학교 대학원

# 목 차

List of Tables .....	V
List of Figures .....	VI
Abstract .....	IX

## 제 1장 서론

1.1 연구배경 .....	1
1.2 연구의 필요성 및 목적 .....	3

## 제 2장 이론적 고찰

2.1 플라즈마의 정의 및 종류 .....	5
2.1.1 플라즈마 방전이론 .....	6
1) 타운젠트 .....	6
2) 스트리머 .....	7
2.1.2 플라즈마 특성 .....	8
2.1.3 플라즈마의 분류 .....	10
1) 고온 플라즈마 .....	10
2) 저온 플라즈마 .....	12
2.2 개질공정 및 플라즈마 개질반응 메카니즘 .....	21
2.2.1 개질공정 .....	21
1) 수증기 개질 .....	23
2) 부분산화 개질 .....	24
3) 자열 개질 .....	25
4) 이산화탄소 개질 .....	26
5) 플라즈마 개질 .....	27
2.2.2 플라즈마 반응 메카니즘 및 데이터 처리 .....	28
1) 플라즈마 개질 메카니즘 .....	28
2) 플라즈마 데이터 처리 .....	30
2.3 연료개질 및 타르 제거기술 동향 .....	33
2.3.1 바이오가스 생산 및 개질기술 현황 .....	33
2.3.2 바이오매스 생산 및 타르 제거기술 현황 .....	35

### 제 3장 바이오가스 플라즈마 개질기 성능 비교

3.1 연구내용	39
3.2 실험장치 및 방법	40
3.2.1 고온 플라즈마 개질기	40
1) 플라즈마트론	40
2) 전원공급장치	42
3) 가스, 수증기 공급 및 측정분석 라인	43
4) 실험방법	44
3.2.2 워터젯 플라즈마 개질기	45
1) 워터젯 플라즈마	45
2) 전원공급장치	47
3) 가스, 물 공급 및 측정분석 라인	48
4) 실험방법	49
3.2.3 단상 글라이딩 아크 플라즈마 개질기	50
1) 글라이딩 아크 플라즈마	50
2) 전원공급장치	52
3) 가스, 수증기 공급 및 측정분석 라인	52
4) 실험방법	53
3.2.4 3상 글라이딩 아크 플라즈마 개질기	55
1) 3상 글라이딩 아크 플라즈마	55
2) 전원 공급장치	56
3) 가스, 수증기 공급 및 측정분석 라인	56
4) 실험 방법	58
3.2.5 가스 공급 및 측정분석 장비	59
3.3 결과 및 고찰	61
3.3.1 플라즈마트론	61
3.3.2 워터젯 플라즈마	65
3.3.3 단상 글라이딩 아크 플라즈마	69
3.3.4 3상 글라이딩 아크 플라즈마	73
3.4 소결론	77

## 제 4장 바이오매스 타르 분해 및 수소 수율 증대

4.1 연구 내용	80
4.1.1 타르의 정의 및 분류	80
4.1.2 바이오매스 열분해 공정의 타르 형성과정	82
4.1.3 타르의 제거방법	83
4.1.4 타르분해 메카니즘	86
4.2 실험장치 및 방법	88
4.2.1 실험장치	88
4.2.2 실험방법	89
4.3 결과 및 고찰	90
4.3.1 수증기 주입량 변화	90
4.3.2 플라즈마 주입전력 변화	92
4.3.3 타르 주입량 변화	94
4.4 소결론	97

## 제 5장 고농도 수소생산을 위한 바이오가스 개질 시스템

5.1 연구 내용	99
5.1.1 수성가스 전이반응	100
5.1.2 선택적 산화반응	100
5.2 실험장치 및 방법	103
5.2.1 실험장치	103
1) 글라이딩 아크 플라즈마 촉매 반응기	104
2) 수성가스 전이반응기	105
3) 선택적 산화반응기	106
4) 전원공급장치와 가스 및 수증기 공급라인	108
5.2.2 실험방법 및 데이터 처리	109
1) 실험방법	109
2) 실험결과 데이터 처리	110
5.3 결과 및 고찰	112
5.3.1 글라이딩 아크 플라즈마 촉매 반응기	113



5.3.2 수성가스 전이반응기 .....	113
1) HTS 반응기 .....	115
2) LTS 반응기 .....	117
5.3.3 선택적 산화반응기 .....	119
1) PROX I 단 반응기 .....	119
2) PROX II 단 반응기 .....	121
5.3.4 고농도 수소생산 개질 시스템 .....	123
5.4 소결론 .....	124
제 6장 결 론 .....	125
참고문헌 .....	127

## LIST OF TABLES

Table 2-1. Several kinds of electron density and temperature .....	9
Table 2-2. Plasma characteristics according to different plasma .....	10
Table 2-3. Main characteristics of reforming technologies .....	22
Table 2-4. Biogas production and utilization in domestic .....	34
Table 2-5. Classification of wood waste and recycling standards .....	36
Table 3-1. Calibrated range, accuracy and relative error of measurement .....	60
Table 3-2. Analysis conditions of gas chromatography .....	60
Table 3-3. Experimental conditions and data for the reference condition of plasmatron .....	61
Table 3-4. Experimental conditions and data for the reference condition of waterjet plasma .....	65
Table 3-5. Experimental conditions and data for the reference condition of DC gliding arc plasma .....	69
Table 3-6. Experimental conditions and data for the reference condition of 3 phase gliding arc plasma .....	73
Table 3-7. Comparison of plasma reformer .....	79
Table 4-1. Tar tolerance concentration in the syngas for the applications .....	80
Table 4-2. List of tar compounds that are considered for different tar classes. ....	80
Table 4-3. Reduction of particles and tars in various producer gas cleaning systems .....	83
Table 4-4. Summary of catalysts advantages and disadvantages .....	84
Table 5-1. Characteristics of commercial catalysts .....	107
Table 5-2. Experimental conditions and data for the reference condition of hydrogen rich gas production system .....	111

## LIST OF FIGURES

Fig. 1-1. Overall diagram of thesis .....	4
Fig. 2-1. Ionization of neutral molecule .....	7
Fig. 2-2. Electron avalanche and streamer growth in positive discharge electrode .....	8
Fig. 2-3. Kinds of thermal plasma torch .....	11
Fig. 2-4. Several kinds of corona .....	14
Fig. 2-5. Photos of corona discharge with and without pulsed .....	14
Fig. 2-6. Schematic diagram of dielectric barrier discharge reactors .....	16
Fig. 2-7. Physical appearance of glow discharge .....	17
Fig. 2-8. Schematic of water jet plasma electric discharge .....	18
Fig. 2-9. Schematic of Gliding arc plasma electric discharge .....	20
Fig. 2-10. Biomass energy via renewable energy production in domestic .....	33
Fig. 2-11. Energy conversion process of biomass .....	37
Fig. 3-1. Schematic diagram of a plasmatron reformer .....	41
Fig. 3-2. Photograph of a plasma discharge of plasmatron .....	41
Fig. 3-3. Schematic diagram of a power supply system .....	42
Fig. 3-4. Photograph of a power supply system .....	42
Fig. 3-5. Schematic diagram of fuel and steam flow system .....	43
Fig. 3-6. Initial operating characteristic of the reformer .....	44
Fig. 3-7. Schematic diagram of a water jet plasma reformer .....	46
Fig. 3-8. Photo of a discharge on the surface of water .....	46
Fig. 3-9. Flow diagram of power supply for the water jet plasma .....	47
Fig. 3-10. Schematic of water jet plasma reforming apparatus .....	48
Fig. 3-11. Diagram of 2-dimension of Glidarc plasma reactor .....	51
Fig. 3-12. Photograph of DC Glidarc plasma discharge .....	51
Fig. 3-13. Schematic of the experimental set up .....	53

Fig. 3-14. Initial operating characteristic of the DC gliding arc plasma reformer .....	54
Fig. 3-15. Schematic diagram of a 3-phase gliding arc plasma reformer .....	55
Fig. 3-16. Photo and circuit diagram of 3-phase AC power supply .....	56
Fig. 3-17. Schematic of the experimental set up .....	57
Fig. 3-18. Initial operating characteristic of the 3-phase gliding arc plasma reformer .....	58
Fig. 3-19. Photography of experiment equipment .....	60
Fig. 3-20. Effect of the various S/C ratios on plasmatron .....	64
Fig. 3-21. Effect of the various water jet plasma input power .....	68
Fig. 3-22. Effect of the various S/C ratios on DC gliding arc plasma .....	72
Fig. 3-23. Effect of the various S/C ratios on 3-phase gliding arc plasma .....	76
Fig. 3-24. Comparison on energy factor of the various plasma reformer .....	78
Fig. 4-1. Intra particle and extra particle tar formation and conversion .....	79
Fig. 4-2. Tar maturation scheme as reaction temperature .....	81
Fig. 4-3. Tar classes as reaction steps .....	82
Fig. 4-4. Tar removal approach in biomass gasification .....	83
Fig. 4-5. Schematic of the experimental apparatus setup .....	87
Fig. 4-6. The effect of the various steam feed rate .....	90
Fig. 4-7. The effect of the various plasma power at 0.3L/min of steam feed rate .....	92
Fig. 4-8. The effect of the various wood chip feed rate on tar concentration .....	94
Fig. 4-9. The effect of the various wood chip feed rate on gas concentration .....	95
Fig. 5-1. Reforming process with variation of fuel cell types .....	98
Fig. 5-2. Photo of a hydrogen-rich gas production system .....	102
Fig. 5-3. Schematic of hydrogen-rich gas production system experiment set up .....	102
Fig. 5-4. Drawing and photo of plasma catalysis reactor .....	104
Fig. 5-5. Photo and drawing of high temperature and low temperature	

shift reactor .....	105
Fig. 5-6. Drawing and photo of PROX I reactor .....	106
Fig. 5-7. Drawing and photo of PROX II reactor .....	106
Fig. 5-8. Initial operating characteristic of the hydrogen-rich gas production system .....	109
Fig. 5-9. Effect of various S/C ratios in the gliding arc plasma reactor ..	113
Fig. 5-10. Effect of S/C ratio, temperature in the HTS reactor .....	115
Fig. 5-11. Effect of S/C ratio and temperature in the LTS reactor .....	117
Fig. 5-12. Effects of input air flow rate and temperature in the PROX I ..	119
Fig. 5-13. Effects of input air flow rate and temperature in the PROX II ..	121
Fig. 5-14. Gas component of reformed gas in the each process .....	122

# ABSTRACT

## Hydrogen rich gas production by a plasma reforming

Seong Cheon Kim

Advisor : Prof. Young Nam Chun, Ph.D.

Department of Environmental engineering,

Graduate School of Chosun University

Renewable energy and environmental pollutions are becoming increasingly more importance due to the rising use of fossil fuels and global warming. With the consequent strengthening focus on developing alternative and clean energy sources, research attention is increasing on the efficient use syngas or hydrogen as an environment-friendly, alternative source of biomass.

Ordinary, fuel reforming methods for syngas production are steam reforming, CO<sub>2</sub> reforming and Partial oxidation reforming in the view of reaction aspect, and others. However, above methods are technological limitations and economical factors to be use alone for reforming.

Plasma reforming technology is considered to be a way with the potential to overcome such weak points. Because plasma is high in energy and can transmit energy to other materials easily, it has suitable characteristics to react easily with low-reactant mixtures. Therefore, it is more effective to combine between plasma reforming and above other existing technologies.

Plasma is classified as thermal or non-thermal according to the electricity density and temperature. High temperature plasma, which is equilibrium thermodynamically, has the characteristic of high ionization by higher energy. This has the merit of good reaction control and conversion rate, but has the demerit of high power consumption. Low temperature plasma, which is non-equilibrium, has the characteristic of low ionization and is therefore applied widely in various fields, because it is obtained easily by discharging gas in the low or even atmospheric pressure state. Although the non-thermal

plasma reforming process is still in its development stage, many results proving the economic feasibility of the process have been reported, demonstrating the possible commercialization of the process. The gliding arc technology is not complex and presents a high flexibility allowing to work in a high range of flow rates and to treat a large amount of chemical species. The main advantage of the gliding arc is that we can easily vary the power in the discharge, by acting on the device of the electrode, and on the voltage level. This study has developed the several plasma reformers, and compared for the each reformers about the hydrogen yield and energy efficiency. As the results, the AC 3-phase Gliding arc plasma reformer by 53.5% of high hydrogen yield and 98.5% of high energy efficiency results.

Pyrolysis technique is the energy conversion technique which produces the industrially useful syngas from various biomass resources. But the energy conversion technique is not easy to use the directly as the fuel. because the condensed tar in process occurs the corrosion and operation problems. Currently plasma technology has been applying to a variety and a division a new method. As to the gliding arc plasma, the control is easy. The conversion ratio and energy efficiency is high. In this study, Experiments should be made to study on optimum design of plasma reformer and reduction of tar.

The steam flow rate, power input, and input tar concentration change were used as variables for the test. In the optimum conditions, light tar, such as benzene, naphthalene, anthracene and pyrene concentration was decreased. The mainly generated reformed gas is the hydrogen, carbon monoxide, and carbon dioxide. The tar generated in the continuous pyrolyzer by using the AC 3-phase gliding arc plasma was removed. Tar concentration was showed benzene 6.02 g/m<sup>3</sup>, naphthalene 1.15 g/m<sup>3</sup>, anthracene 0.013 g/m<sup>3</sup>, pyrene 0.017 g/m<sup>3</sup> respectively. The gas concentrations of the reformed gas were hydrogen 16.1%, carbon monoxide 8.8%, methane 2.6%, ethylene 0.4%, and ethane 0.21% respectively.

The generation of high-purity hydrogen from biogas is essential for efficient operation of fuel cell. In general, most feasible strategies to generate hydrogen from hydrocarbon fuels consist of a reforming step to generate a mixture of hydrogen, carbon monoxide, carbon dioxide and steam followed by

water gas shift(WGS) and preferential oxidation reaction(PrOx) steps. The WGS reaction that shifts CO to CO<sub>2</sub> and simultaneously produces another mole of H<sub>2</sub> was carried out in a two-stage catalytic conversion process involving a high temperature shift (HTS) and a low temperature shift(LTS). In the WGS operation, gas emerges from the reformer is taken through a high temperature shift catalyst to reduce the CO concentration to about 3~4% followed to about 5000ppm via a low temperature shift catalyst. The WGS reactor was designed and tested in this study to produce hydrogen-rich gas with CO to less than 5000 ppm. Also, optimum conditions of PROX I were input air flow rate of 300 mL/min and at the 190 °C. PROX II were input air flow rate of 200 mL/min and at the 190 °C respectively. The results of having passed through each reactor were as follows: 55% of hydrogen yield, 0% of carbon monoxide selectivity, 99% of methane conversion rate, 27% of carbon dioxide conversion rate, respectively.

The concentration of biogas that passed through each reactor shows 57.5% of H<sub>2</sub>, 7ppm of CO, 9.2% of CO<sub>2</sub>, and 3.4% of CH<sub>4</sub> are at the end of the reforming process and overall system efficiency reaches up to 48.2%. Therefore, less than 10 ppm of CO achieved and it is applicable on PEM fuel cell.



# 제 1장 서론

## 1.1 연구배경

화석연료는 고갈에 따른 한계성, 사용 후 재생 불가능, 지역적 편재 등 근본적으로 해결해야 할 몇가지 문제를 안고 있다. 또한 화석연료의 연소 시 발생하는 각종 오염물질, 특히 이산화탄소에 의한 지구온난화와 기후변화 등이 초래하여 관심이 증폭되고 있다. 이와 같은 온실가스 감축, 화석연료의 고갈 및 환경오염 문제를 해결하기 위한 방안으로서 새로운 에너지 자원의 개발에 대한 연구가 전 세계적으로 주목을 받고 있으며, 이 중 탄소 중립원인 바이오매스를 이용하여 전력 및 열원 등으로 전환하여 화석연료의 대체에너지로 사용하기 위한 연구가 진행되고 있다.

바이오매스는 석탄, 석유, 천연가스 다음으로 세계에서 가장 큰 에너지자원으로서 나무, 풀, 농작물, 슬러지 등과 같은 생물학적 연료를 총칭하며, 이외에도 목질계 바이오매스, 도시 고형 폐기물, 식품 산업에서 생긴 찌꺼기, 동물사체, 조류 등이 포함된다<sup>1)</sup>.

바이오매스를 에너지원으로 전환하는 방법에는 고형 연료화, 직접연소에 의한 열 및 전기 생산, 합성가스 혹은 액상연료 전환 등이 있다.

바이오가스 연소 시 이산화탄소의 영향으로 발열량이 낮아지는 문제가 발생한다<sup>2)</sup>. 이러한 문제를 해결하기 위해 이산화탄소를 제거하거나, 개질하여 합성가스를 생산하는 연구 등이 수행되고 있다<sup>3-11)</sup>. 바이오가스를 개질하여 연료전지에 적용하는 연구에서는, 개질에 의해 생산된 수소를 포함한 합성가스가 연료 전지에 사용함으로써 온실가스가 최소로 배출된다고 보고된 바 있다<sup>12)</sup>.

수소를 생산하는 수증기 개질법은 반응시간이 오래걸리고, 700~800℃ 이상의 고온에서 충분한 체류시간을 유지해야 되기 때문에 장치의 대형화가 불가피 하고 에너지 효율이 낮은 단점이 있다. 이러한 단점을 보완하기 위해 촉매를 사용하는 방법<sup>13)</sup>과 플라즈마를 이용한 방법<sup>14-18)</sup>이 연구되고 있는데, 플라즈마 방법은 시스템의 소형화, 빠른 시동 특성과 촉매를 사용하지 않고 화학 반응성을 높일 수 있는 장점이 있다.

바이오매스의 열화학적 전환기술은 가장 큰 주목을 받고 있는 분야로서 세부적으로는 연소, 가스화 및 열분해로 구분할 수 있다. 목질계 바이오매스 및 유기성

폐기물의 성상은 주로 셀룰로오스계와 고분자계로 구성되어 있으며, 발열량은 3,000~4,000kcal/kg으로서 저질의 석탄과 비슷하다. 바이오매스의 열분해 및 가스화 기술은 목질계 바이오매스 및 유기성 폐기물을 산소가 없는 조건에서 고온으로 유지하여 수소, 바이오 오일인 타르 및 char 등을 생산하는 공정이다<sup>19)</sup>.

생성물의 조성 및 수율은 운전조건, 바이오매스의 형태, 조성, 반응 등에 따라 달라지며,<sup>20)</sup> 열분해 및 가스화 기술은 2차 오염물질의 발생이 적어 친환경적이고<sup>21)</sup>, 수소를 포함한 합성가스를 생산할 수 있는 장점이 있지만<sup>22)</sup>, 생성 가스 중에 타르성분이 포함되어 장치와 후속공정의 관로 부식과 고점성에 의한 막힘현상이 발생되기 때문에 생성된 합성가스 성분에서 타르 제거공정이 필수적이다<sup>23-26)</sup>.

따라서 본 연구에서는 바이오가스로부터 수소생산 및 바이오매스의 열분해, 가스화 시 타르발생에 따른 문제점을 해결하고 수소 수율을 증대하기 위한 플라즈마 개질 연구를 수행하였다.

## 1.2 연구의 필요성 및 목적

다양한 폐자원 및 재생에너지의 전환 기술 중 연료 개질은 주로 수증기 개질, 촉매 개질 또는 자열 개질에 의존하고 있지만 기술적인 여러 가지 제약뿐만 아니라 경제성이 낮다는 문제점이 있다. 수증기 개질은 높은 온도(700~800℃)와 높은 압력(3~25 atm)이 요구되며, 개질 효율을 높이기 위해 촉매를 사용할 경우, 연료에 포함된 황이나 질소에 의해 촉매가 피독 되거나 고온에 의한 소결현상으로 촉매의 수명이 단축되는 단점이 있다. 이산화탄소 개질은 반응기의 운전압력이 1~10 atm으로 유지하고, 높은 흡열반응(247 kJ/mol)이 수반되므로 온도를 400~1,000℃ 정도로 유지하기 위한 외부 열원이 필요하다. 부분산화 개질은 반응 시 생성되는 열을 이용하는 장점이 있지만 고농도의 수소를 얻기 어렵고, 촉매 층 입구에서 산화반응이 일어나 1,000℃ 이상까지 높아져서 촉매의 소결현상에 의한 비활성화가 야기되는 경우가 있으므로 반응기를 내열성 재질로 제작하여야 한다.

플라즈마 개질 방법은 상기 다른 개질 방법에 비해 규모가 작고 빠른 시동 특성이 있으며, 다양한 성상의 연료를 개질하는데 효과적이다. 이는 플라즈마가 높은 에너지를 가진 전자를 생성하여 전리, 해리, 여기, 부착 등에 의해 반응성이 큰 활성 화학종(전자, 이온, 원자, 라디칼, H, H\*, H<sup>+</sup>, H<sub>2</sub><sup>\*</sup>, H<sub>3</sub><sup>\*</sup>, O, O<sub>2</sub><sup>+</sup>, O<sub>2</sub><sup>-</sup>, OH, OH\*, HO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>, CH, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, CO\*, CO<sub>2</sub><sup>\*</sup> 등의 여기분자)을 생산하기 때문이다. 이러한 활성 화학종들은 다른 물질에 에너지를 쉽게 전달하는 특징을 가지고 있어 반응성이 낮은 화합물을 분해하거나 전환시킬 수 있는 특성이 있다. 또한 바이오가스 중에 포함된 미량의 황화합물, 할로겐 화합물 등에 대한 영향을 제거하기 위한 전처리 설비가 불필요하고, 저온 플라즈마 개질 공정은 경제적이므로 상용화 가능성이 높다<sup>27)</sup>.

생성된 고온의 고농도 수소를 포함한 합성가스는 고체산화물형 연료전지(SOFC, solid oxide fuel cell) 또는 용융탄산염형 연료전지(MCFC, molten carbonate fuel cell) 등에 직접 적용할 수 있거나 합성가스를 개질가스 정제시스템을 통해 일산화탄소 농도를 10ppm 이하로 저감시켜 고분자 전해질 연료전지(PEMFC : polymer electrolyte membrane fuel cell)에 적용하여 전기 발생 및 열 재이용으로 플라즈마에 공급된 전기 에너지 대비 운전 효율을 높일 수 있다.

따라서 본 연구에서는 바이오가스 플라즈마 개질 및 타르 분해 기술을 개발하기 위하여 다음과 같이 연구를 수행하였다. 먼저 고온 플라즈마 방전을 적용한 플라

즈마트론, 워터젯 플라즈마, 단상 및 3상 플라즈마 개질기를 설계하여 각 조건에 따른 플라즈마의 특성을 나타내고, 바이오가스로부터 카본블랙의 생성이 없는 고농도 수소를 포함한 합성가스 생성이 최적인 개질특성과 운전 영향인자를 파악하여 바이오가스 개질에 최적 결과를 나타내는 플라즈마 개질기를 선택하였다.

바이오가스 개질시 선택된 플라즈마 개질기는 연속식 열분해로를 통해 우드칩에서 생성되는 타르를 처리하는데 적용하였으며, 이에 따른 수증기 주입량, 전력 변화 그리고 주입 타르 농도 변화에 따른 변수별 실험을 진행하였다.

바이오가스의 개질반응을 통해 생성된 합성가스를 고분자 전해질 연료전지에 적용하기 위한 조건으로 일산화탄소를 제거하고 고순도 수소를 얻기 위해 수성가스 전이(WGS, water gas shift)와 선택적 산화(PrOx, preferential oxidation) 반응을 시스템으로 구성하여 전이반응과 선택적 산화 반응에 영향인자를 파악하고 최적 운전조건을 도출하였다.

Fig. 1-1에 본 논문의 연구 범위를 나타냈다.

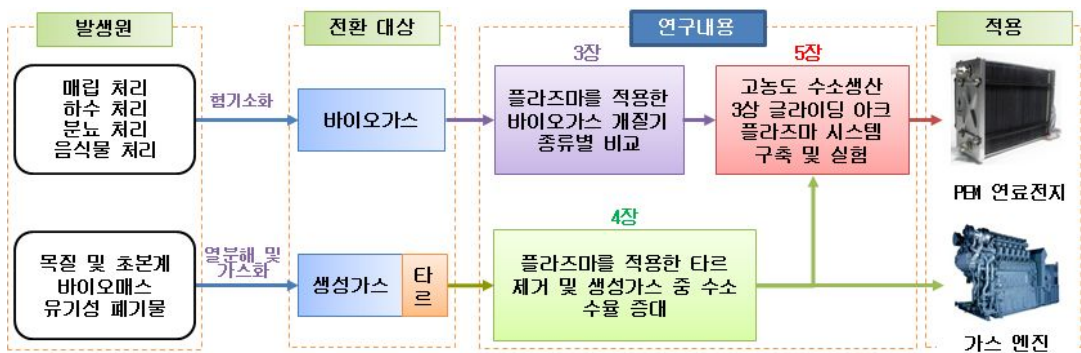


Fig. 1-1. Overall diagram of thesis.

## 제2장 이론적 고찰

### 2.1 플라즈마의 정의 및 종류

전극 사이 기체의 절연 파괴(Electric break down)가 형성될 정도의 전기에너지가 가해지면 떨어진 전극간은 전류가 흐르기 쉬운 상태로 전환된다. 이는 전극간에 전하를 운반하는 전자나 이온이 발생하였기 때문이다. 기체의 원자 또는 분자가 외부에서 가해진 에너지를 받아 원자핵의 근방에 핵외전자로 속박되어 있던 전자를 방출하게 되고 양이온으로 되는 전리현상에 의해 전하 및 이온이 형성된다. 이러한 전리는 기체분자끼리의 충돌 등에 의해 일어난다.

전리현상이 증가되어 하전입자수가 증가하면 음전하의 전자그룹과 양이온 그룹간의 흡인력이 증가되어 전기적으로 중성을 유지하려 한다. 이러한 상태를 거시적인 중성상태라 한다. 따라서 플라즈마를 생성시킬 수 있는 방법은 기체에 에너지를 가하여 가열 혹은 입자의 평균온도를 높여서 충분한 전리 에너지를 형성 하는 것이다. 이와 같이 기체 상태의 어떤 물체를 가열하여 플라즈마가 생성되기 때문에 이를 물질의 제 4상태라고도 한다.

플라즈마의 응용기술은 이미 우리 생활 주변에서부터 산업 전 분야에까지 깊숙이 관련되어 있다<sup>28)</sup>. 가정에서 흔히 사용하는 형광등, 네온 불빛이 가장 간단한 플라즈마의 응용분야이며, 금속이나 고분자재료의 표면처리 기술, 반도체 공정에서 핵심 분야인 박막제조장비 및 식각장비 등도 모두 플라즈마의 방전을 이용하는 기술이다. 플라즈마 기술의 발전이 산업 발전에 크게 기여하였음을 짐작할 수 있다.

플라즈마 기술로서 인체에 유해한 기체들이 포함되어 있는 공장의 배출가스를 처리할 경우 많은 유해 가스들이 제거될 수 있다. 즉 플라즈마를 이용하여 NOx, SOx를 제거할 경우 기존의 습식공정에 비해 화학약품을 사용하지 않고 처리 효율이 향상되는 장점이 있다.

저온 플라즈마는 저압 또는 상압 상태에 있는 기체나 유기 증기들을 전기적으로 방전시키면서 손쉽게 얻을 수 있다.

## 2.1.1 플라즈마 방전이론

기체의 플라즈마 방전을 체계화한 절연파괴 이론<sup>29)</sup>에는 평등 또는 이에 가까운 전계를 만드는 간극에 대하여 첫째, 비교적 낮은 기압 및 좁은 간극 사이에서 전리 작용에 의해 생긴 공간전하에 의한 전계의 왜곡을 무시할 수 있는 영역에 적합한 Townsend 이론이 있으며 둘째, 비교적 높은 기압에서 간극 사이가 넓은 영역에 적용되는 스트리머 이론이 있다.

### 1) 타운젠트

직류 방전에서 절연파괴 과정을 거쳐 플라즈마가 발생하는 과정은 타운젠트 (J.S. Townsend, 1868~1957)에 의해 밝혀졌다. Townsend는 플라즈마가 생성되는 과정은 전자가 입자와 충돌 및 이온화를 일으켜 지수적으로 전자의 수가 증가해 가는 현상이라고 해석하였다. 플라즈마 음극에서 나온 단일 전자는 전기장에서 가속되어, 이온화되기 위한 필요한 에너지를 얻고 기체분자와 충돌 할 때 이온화가 일어나면서 전자가 1개가 더 생성된다. 이 전자는 다시 전기장에 의해 가속되고 입자와의 2차 충돌에서 이온화 반응을 일으킬 수 있게 된다. 이러한 전자의 이온이 증가하는 작용을  $\alpha$ 작용 이라 한다.

이러한 타운젠트 이론은 평등전계 중의 하전입자는 평균 전계 방향으로만 제한하여 다른 방향으로 이동하는 하전 입자는 무시한다는 가정 하에 해석된다. 따라서 직류 글로우 방전이 발생되어 유지되는 조건을  $\alpha$ 작용으로만 해석하는 것은 어려우며, 다른 추가적인 해석이 필요하다. 이온 및 광자가 높은 에너지로 입자 표면에 충돌하면 입자로부터 새로운 전자가 방출되는데, 이를 전자의 2차 방출이라고 한다.

Townsend는 이온이 전기장에서 가속되어 음극으로 충돌할 때 2차 전자가 생성되는 현상을  $\gamma$ 작용이라고 하였다. 2차 전자는 전극 표면에서 양이온, 전자, 여기원자, 전기장, 열에너지 그리고 광자 등과의 반응을 통해서 방출될 수 있다. 이러한 타운젠트의 방전이론의 특징은 전자 증식 기구 중에 전자의 충돌 전리 외에  $\gamma$ 작용이 포함되어 있어  $\gamma$ 작용이 방전 유지의 한가지로서의 필요한 방전을 타운젠트형 방전이라고 한다.

## 2) 스트리머

스트리머는 상기 언급된 전자끼리의 충돌로 인해서 전자가 배가되어 만들어진 전자 또는 양이온 집단에 의한 전계가 인가전압 정도가 되면서 스트리머 방전으로 전환하고 기체의 절연파괴를 일으켜 플라즈마 영역을 생성하는 이론이다. 이는 이론적인 접근으로만 이루어진 타운젠트 이론에 비해 경험적인 결과를 통해 얻어진 이론으로 실제 플라즈마 이론적 근거에 더 적합하다고 할 수 있다.

전극 사이에서 전위차가 형성되고 코로나 개시 전기장에 다르면 기체 분자내의 전자들이 전기장에 의해 운동 에너지를 받아서 중성 가스 분자들과 충돌한다. 충돌 시 전자는 중성 분자에 에너지를 전달하여 Fig. 2-1과 같이 중성 분자의 전자를 이탈시킨다. 또 다시 이 전자와 중성 분자에서 이탈된 전자인 2개의 자유 전자가 중성 기체 분자들과 각각 충돌하여 새로운 전자를 만들 때까지 가속되고, 중성분자들과 각각 충돌하여 2개의 새로운 전자가 다시 생겨서 모두 4개의 자유전자가 된다.

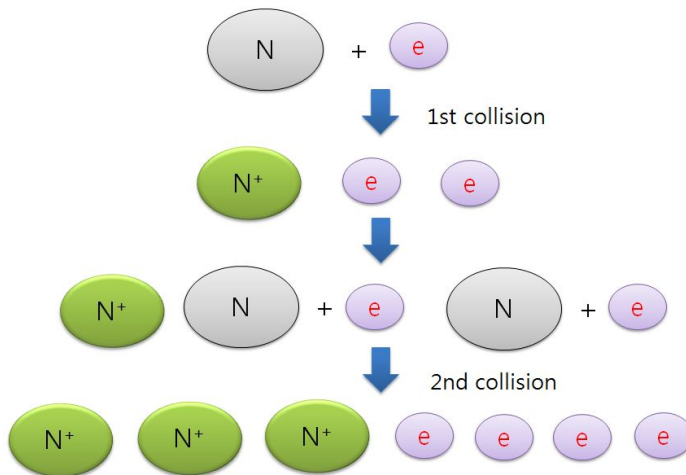


Fig. 2-1. Ionization of neutral molecule.

각각의 자유전자가 수천 개의 자유전자를 만들 때까지 매우 빠른 속도로 이와 같은 과정이 반복되는데 이러한 증식과정을 전자사태(electron avalanche)라고 한다. 전자사태에서 스트리머의 전환조건은 경험적이며, 이런 의미에서 스트리머 이론은 이론으로서 큰 약점을 갖고 있지만, 평등 전계 중의 파괴전압 실험값과 이론

값이 잘 일치하므로 유용하다<sup>30)</sup>.

평등전계 중에서 스트리머가 형성되면 스트리머 선단에 생기는 전자사태가 Fig. 2-2와 같이 차례로 원래의 스트리머와 결합하여 성장하고 절연 파괴로 이어진다<sup>31)</sup>.

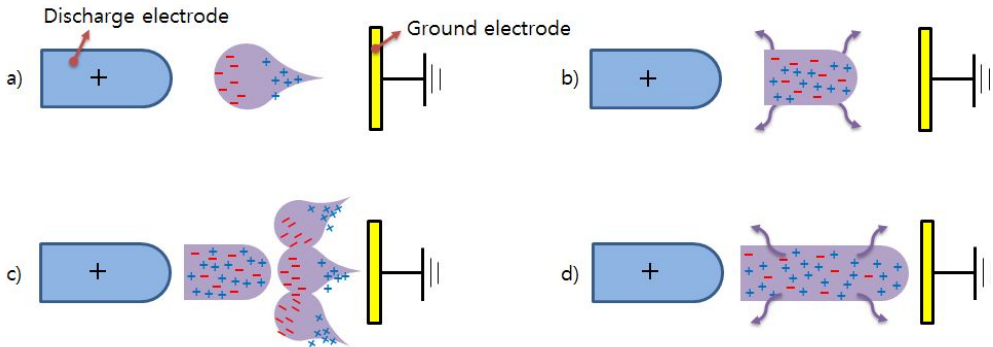


Fig. 2-2. Electron avalanche and streamer growth in positive discharge electrode. a) Electronic avalanche growth, b) streamer formation, c) secondary electronics avalanches formation and d) streamer propagation.

### 2.1.2 플라즈마 특성

온도, 밀도, 이온 종류, 전리도 등 플라즈마의 조건에 따라 플라즈마 생성법은 다르며 기체, 액체, 고체로부터의 생성 등 여러 방법이 있지만, 기체 방전으로 플라즈마를 생성시키는 방법을 많이 사용하고 있다.

보통의 기체는 전기적으로 절연물이지만, 에너지가 가해져 절연파괴가 발생하면 전자 밀도( $n_e$ ), 양이온 밀도( $n_i$ ) 및 중성 원자 밀도( $n_m$ )가 동일한 도체로 전환된다. 전리 기체의 정상 상태는 전리도, 전자 밀도 및 전자 온도 사이의 상관관계에 의하여 그 특징이 달라진다.

특히 열역학적인 평형 상태에서 전리는 열전리에 의하여 생기며, 이러한 평형 상태가 성립하는 것은 전자 온도나 이온 온도 및 기체 온도가 같은 고압 수은등, 대기압 중의 아크 방전 등의 플라즈마에서 뿐이다. 그러나 대부분 전리 기체의 경우 열전리에 의한 열역학적인 평형 상태가 아닌 전계 중의 충돌전리에 의한 상태로 존재한다. 기체의 전리도가 높아지면 전자가 중성 기체와 충돌할 확률( $P_c$ )에 비하여 양이온과 충돌할 확률( $P_{ci}$ )를 무시할 수 없게 된다.



이와 같이  $P_e \approx P_{ci}$ 가 되는 전리도를 경계로 하여  $P_e > P_{ci}$ 를 약전리라고 하며, 그 반대를 강전리라고 한다. 약전리와 강전리의 구분은 기체의 종류, 전자 온도, 하전 밀도 및 기압 등에 의하여 다르지만, 대략 다음 Eq. (1)과 같은 수치를 갖는다.

약전리 기체 :  $x_e < 10^{-4}$

강전리 기체 :  $x_e > 10^{-4}$  .....(1)

Table 2-1에 각종 플라즈마의 전자 밀도 및 전자 온도의 대략적인 수치를 나타내었다. 고기압 중에서의 고온 아크 방전을 제외하고 플라즈마는 주로 약전리 기체에 속한다.

자연계에 존재하는 공기, 다른 모든 가스 내에는 미소한 자유 전자 및 이온이 존재한다. 여기에 강한 전기장을 가해 주면 이온 및 자유 전자는 고 에너지로 가속되어 다른 중성 원자나 분자에 충돌하게 되고, 이때 중성 원자나 분자의 외각 전자가 이 충돌 에너지에 의해 제거되며 전자를 생성하게 되는데 이러한 과정을 이온화라 한다. 이러한 과정으로 이온화된 분자 및 이온은 전기장에 의해 가속되며 연쇄적으로 주위의 중성 분자들과 충돌해 이들을 이온화시켜 전기장 내부는 플라즈마 상태에 도달하게 된다.

Table 2-1. Several kinds of electron density and temperature

Kinds of plasma	$n_e(\text{EA}/\text{cm}^3)$	$T_e(^{\circ}\text{C})$
Weak electrolytic dissociation gas	$10^{10} \sim 10^{12}$	$10^4$
Strong electrolytic dissociation gas	$10^{14} \sim 10^{16}$	$10^5$
Flayer of ionosphere	$10^{16}$	$10^{3.5}$
Electron in metal	$10^{22} \sim 10^{25}$	$10^{2.5}$
Universe space	$1 \sim 10^2$	$10^4$

### 2.1.3 플라즈마의 분류

플라즈마의 상태는 이온 및 전자의 온도에 따라 크게 두 종류로 분류할 수 있다. 먼저 고온 플라즈마(thermal plasma)는 이온화가 높고 열역학적으로 평형상태에 있으며 이온 및 전자의 온도가 수 만도에 도달한다. 열플라즈마에서 엄밀히 물리적으로 정의된 열평형을 의미하는 것은 아니고, 이른바 국소열평형(Local Thermal Equilibrium)상태의 플라즈마, 즉 계 전체가 열평형상태가 아니어도, 그 부분 부분이 열평형상태라고 간주할 수 있는 플라즈마를 말한다.

다른 하나는 이온화 정도가 극히 미미하고(이온 농도 :  $10^{-5} \sim 10^{-6}$ ) 구성 요소들이 열역학적으로 평형상태를 이루고 있지 않으며, 평균적으로 온도가 상온보다 약간 높은 저온 플라즈마(non-thermal plasma)이다.

플라즈마의 전자밀도와 온도에 의한 분류를 Table 2-2에 나타내었다<sup>32,33)</sup>.

Table 2-2. Plasma characteristics according to different plasma

Classification	Thermal plasma	Non-thermal plasma
Electron density, $n_e(\text{cm}^{-3})$	$5 \times 10^{13}$	$10^{10} \sim 10^{17}$
Electron temp., $T_e(\text{eV})$	$3 \times 10^5$	0.5 ~ 7
Gas temp., $T_g(\text{eV})$	$10^3$	$3 \times 10^{-2} \sim 1$
Pressure, P(torr)	$10 \sim 10^3$	$10^{-4} \sim 10$ (Glow) $10 \sim 10^3$ (Corona)
Note	$n_e \approx n_i$ $T_e \approx T_i$	$n_e \gg n_i$ $T_e \gg T_i$

#### 1) 고온 플라즈마

고온 플라즈마는 대기압 상태 하에서 아크 방전 혹은 플라즈마 제트에 의하여 생성된 이온, 전자, 중성자가 기체와 같은 온도를 지니고 있어 열역학적인 평형상태를 가지면서 매우 빠른 속도 하에서 제트 형태의 플라즈마를 형성 하고 있는 것을 말한다. 고온 플라즈마의 기체 온도는 매우 높기 때문에 이를 물질을 전환 하는 방법으로 적용한다.

고온 플라즈마는 평형플라즈마의 전형적인 것으로 대기압에서 아크방전에 의해 생성된다. 열역학적으로 고온 플라즈마란 열 평형상태에 있는 플라즈마를 말하지만 계 전체가 열평형상태는 아닌 국소열평형(local thermal equilibrium)상태이다. 열 플라즈마의 가장 중요한 특징은 플라즈마 내부의 전자와 무거운 입자인 양이온, 라디칼, 원자, 분자 등의 온도가 동일하다는 것과 계 내부의 화학평형이 성립한다는 것이다. 고온 플라즈마는 전자, 이온 및 가스 원자와 분자로 구성된 이온화 기체를 수천에서 수만 °C에 이르는 고온과 높은 열용량을 가진 고속 제트 불꽃 형태로 나타난다. 고온 플라즈마의 경우 플라즈마 중심에서의 기체 온도는 약 20,000 °K~30,000 °K 달하는 초고온으로 고속의 활성 종자, 고열량 들이 다량으로 생성 된다<sup>33)</sup>.

따라서 고온 플라즈마의 고온과 높은 엔탈피 및 에너지 활성을 이용하여 기존의 공정으로는 처리하기 힘들었던 다양한 유해물질 및 무기물질의 분해가 가능하다. 또한 반응시간이 매우 빠르며, 유기용매를 사용하지 않아 후 처리가 필요하지 않기 때문에 다양한 재료의 합성공정에도 활용되고 있다.

고온 플라즈마는 비이송식(non-transferred)과 이송식(transferred)아크의 두 종류로 나눌 수 있다. 이들은 Fig. 2-3와 같이 구성된다.

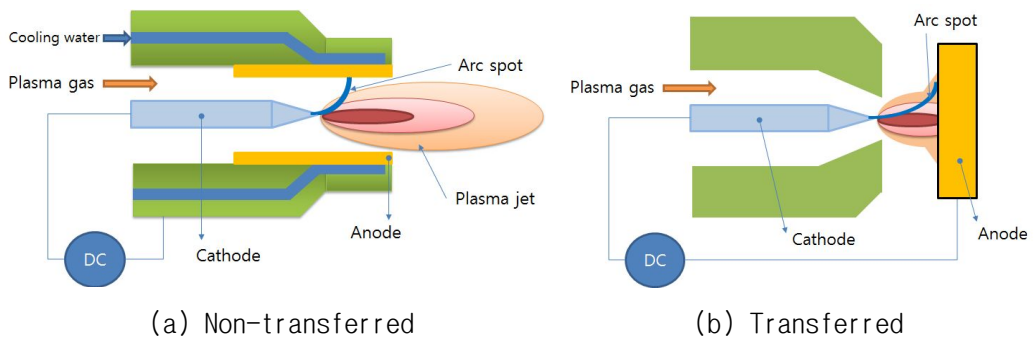


Fig. 2-3. Kinds of thermal plasma torch.

## 2) 저온 플라즈마

저온 플라즈마는 저압 및 상압 상태에 있는 기체나 유기 증기들을 전기적으로 방전을 형성한다. 단 전극 사이에서 아크 방전이 생성되기 직전까지 상태의 플라즈마에 한하며, 전자의 활동성은 높지만 이온이나 가스 분자의 경우 활동성이 낮은 상태를 보인다. 이와 같이 저온 플라즈마는 질량이 작은 전자만이 고온의 특성을 가지며, 질량이 전자의 수만 배에 달하는 이온의 온도는 높이지 않음으로써 저온 플라즈마 상태를 얻기 위해 필요한 전력 에너지는 고온 플라즈마에 비해 매우 적게된다. 그리고 감압 하에서는 주로 글로우 방전(Glow discharge) 형태를 띠게 되는데 반도체 기판의 에칭, 코팅, 세정 작업이나 표면처리 및 개질 등에 사용된다.

상압이나 고압에서의 저온 플라즈마는 화학적 반응성이 큰 생성물을 발생하여 일반적인 방법으로 어려운 화학반응을 촉진시킬 수 있는 특성을 가지고 있다. 이러한 반응물에는 자유 활성기(Free radical)를 포함한 이온들 뿐만 아니라 전자, 자외선, 여기된 원자(Excited atom) 등이 있다. 위의 반응물들은 상대적으로 에너지가 높은 전자들과의 비탄성 충돌(Inelastic collision)에 의해 만들어지게 되는데, 전자의 운동에너지가 가스의 원자나 분자의 전리 현상을 유도하게 되는 원리로 설명된다.

### (1) 코로나 방전

공기 중에서 전계를 인가하면 전계에 의하여 하전입자(양이온, 전자 및 음이온)가 양극과 음극에 부착한다. 그리고 이 하전입자 부착은 전계의 세기에 따라서 그 수가 증가하고 하전입자에 전류가 흐르게 된다. 이온은 전계가 없어지면, 하전입자 부착현상도 사라진다. 이러한 방전을 비자속 방전(nonselving sustaining discharge)이라고 한다. 이 비자속 방전 시 전극배치에 의하여 불평등 전계를 구성하면 전계의 집중에 의하여 부분방전이 개시되어 코로나가 발생된다. 전계가 심한 불평등성을 갖는 간극의 절연파괴는 평등 또는 준평등 전계 간극과 비교하면 극성 효과(polarity effect)가 존재하여 핀 형태의 전극 극성을 양 또는 음극으로함에 따라 절연파괴 형태 특성에 차이를 나타낸다.

또한, 절연파괴 부분은 전계가 핀 형태의 전극 첨단부에서만 강하게 형성하여 안정하게 존재할 수 있다. 이를 부분파괴(partial breakdown) 또는 코로나 방전이

라고 부른다. 코로나 방전 상태에서 전극 간에 전압을 증가시키면 전극 사이를 플래시 오버(flash-over)하는 전로파괴에 다다르게 되고 아크가 형성된다. 간극의 인가전압에 관하여 코로나 방전은 간극 거리에 따른 인가전압이 아크 방전을 갖기 전과 전극 극성에 의해서 분류할 수 있으며, 전압파형에 의해 직류 코로나, 교류 코로나, 충격 코로나, 고주파 코로나로 분류하며, 극성에 의해 양의 코로나와 음의 코로나로 나눌 수 있다. 직류 코로나는 Fig. 2-4에 나타난 것과 같이 핀 형태의 전극을 양극으로 평판 전극을 음전극으로 하여 전압을 인가하고, 전압을 증가시키면 3종류의 코로나 형태로 분류할 수 있다.

a) 글로우 코로나 : 전압이 2 kV 정도에 달하면 핀 형태의 전극 첨단에 보라색의 광점(Light spot)이 나타나며, 회로에 예민한 전류계를 연결하면, 수  $\mu\text{A}$  정도의 전류가 흐르는데 이와 같은 상태의 방전을 글로우 코로나라고 부른다. Fig. 2-4(a)의 핀 형태의 전극 첨단에 얇은 광막으로 포위된 모양으로 되어 있는 것이 광점이다.

b) 브러쉬 코로나 : 글로우 코로나 상태에서 인가 전압을 증가시키면 스파크 방전이 발생하기 전에 핀 형태의 전극 첨단에서 길다란 모양의 코로나가 발생한다(Fig. 2-4(b)). 이 단계의 코로나는 글로우 코로나에 비해 상대적으로 안정하지 못하며, 전류가 10 $\mu\text{A}$ 이상 흐르면서 길이에 따라 광점의 발광정도가 다르게 나타나는 불안정한 상태를 보인다.

c) 스트리머 코로나 : 브러쉬 코로나 상태에서 전압을 더욱 상승시키면 핀 모양의 전극 첨단에서 발생한 광점이 평판형 전극에 도달하게 되며, 플라즈마가 전극 사이를 연결한 것과 같이 보이는 방전 파형이 나타난다(Fig. 2-4(c)). 광점에서 평판형 전극으로 도달하는 전계가 많이 형성되나, 브러쉬 코로나에 비해 불안정 상태를 보이며, 플라즈마 발생영역에서 미세한 전류 증가를 동반 시 아크 형태의 파형으로 전환되어 스트리머 방전이 소멸된다.

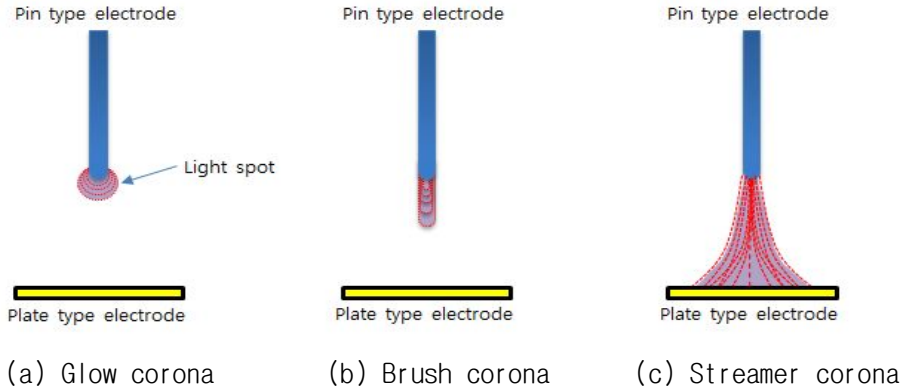
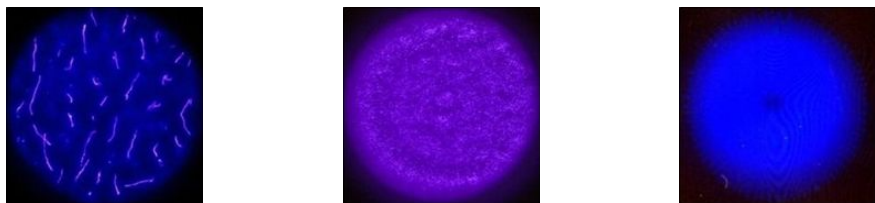


Fig. 2-4. Several kinds of corona.

(2) 펄스 코로나 방전

펄스 고전압을 이용한 플라즈마 화학에서 수 나노 초의 고전압 펄스에 의한 코로나 방전을 펄스 코로나 방전이라 한다. 반응기 내부에 코로나 방전극을 설치하여 양 전극 사이에 가스를 통과시킨 후, 수 나노 초의 고전압 펄스를 수십 Hz~수백 Hz의 주파수로 인가하여 강력한 스트리머 코로나 방전을 발생시킨다. 펄스 코로나 방전은 전자가 가스분자와 비탄성 충돌하여 라디칼을 생성<sup>33)</sup>시키는 상압 비평형 플라즈마 공정이다.

펄스 고전압은 일반 전압에 비해 더 높은 고 전압과 전압 주기가 매우 짧으므로 이온의 분포가 균일해진다는 장점이 있다. 또한 생성된 라디칼에 의해 반응물이 재산화 및 환원되며, 최종생성물은 원래의 공기의 조성상태 또는 입자화되어 제거되기 때문에 별도의 화학첨가제에 의한 2차적인 오염을 줄일 수 있다<sup>34-37)</sup>. 또한 간단한 와이어 플레이트 형식의 반응기를 이용하므로 산업시설에서의 적용은 개조 비용이 적게 드는 장점이 있다.



(a) Non-pulsed (b) Microsecond pulsed (c) Nanosecond pulsed

Fig. 2-5. Photos of corona discharge with and without pulsed.

### (3) 유전체 장벽 방전

유전체 방전은 대기압에서 비평형 상태에서 발생하고, 고 출력의 방전을 형성할 수 있으며 고비용의 펄스 전력 공급기가 없어도 가능하기 때문에 산업체에서 널리 적용되고 있는데, 특히 오존 발생기, 이산화탄소 레이저, 자외선 발생 및 오염물질 처리 장치 등에 널리 응용되고 있다. 유전체 장벽 방전은 물질의 표면을 처리하는데 주로 이용되며, 표면 처리를 통해 인쇄나 접착 특성 및 친수성이 더 좋은 표면을 만들 수 있다. 유전체 방전은 대기압 및 상온에서 방전이 용이하므로 물질의 표면 처리 시, 거의 모든 장치가 유전체 장벽 방전을 이용하고 있다.

유전체 장벽 방전(DBD; dielectric barrier discharge)<sup>38,39)</sup>은 전기 쌍극자가 그 상호작용에 의하여 자발적으로 정렬되는 것으로 정의되며, 국부 전계가 분극에 비례하여 증가하는데 있다. 유전체를 장벽으로 이용한 방전은 일반 상압 플라즈마의 인가전압보다 낮은 전압으로 플라즈마를 발생시킬 수 있다. 외부에서 교류 전압을 높은 비유전율을 가진 유전체 사이에 인가하면 유전체는 분극화되고 강한 전계가 주위에 형성된다. 유전체의 접촉점에는 많은 펄스방전이 발생하게 되고 촉매 화학 반응이 표면에 일어나 여러 분야에 응용되고 있다.

유전체 구층 상에서의 축적 전하량은 그 유전체의 정전용량에 비례하여 증가하는 동시에 Eq. (3)에서와 같이 전하 완화 시 정수  $\tau$ 에 관계하여 시간에 따라 완화된다.

$$Q = Q_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \dots\dots\dots(2)$$

$$\tau = \rho \epsilon_0 \epsilon_r \dots\dots\dots(3)$$

여기서  $Q$ 는 시간  $t$ 에서 축적 전하량,  $Q_0$ 는 초기 축적 전하량,  $\rho$ 는 유전체의 비저항 [ $\Omega \cdot \text{cm}$ ],  $\epsilon_0$ 은 진공중의 유전율인  $8.85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$ ,  $\epsilon_r$ 은 유전체의 비유전율을 각각 나타낸다. 일반적으로 전하 완화 시 정수는 전하의 누설 경로에 따라 결정되는데 유전체를 통한 전하의 완화 시 정수는 유전체의 비저항과 비유전율에 의해 결정되며, 수  $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 의 비저항과 수십에서 수만의 범위를 가지는 비유전율에 의해 수  $\mu\text{sec}$ 의 전하 완화 시 정수를 가지게 된다.

Fig. 2-6 과 같이 유전체 장벽 방전 장치는 두 개의 평행한 금속 전극으로 구성

되어 있으며, 전극 중 하나는 유전체로 덮여있다. 안정적인 플라즈마 작동을 위해 전극 간격은 수 밀리미터 이하로 제한되며 플라즈마 가스는 전극 간격 사이를 통과한다. 유전체 장벽 방전은 파동이나 잡음을 일으키는 스파크를 형성하지 않기 때문에 방전(Silent discharge)이라고 부르기도 한다. 방전은 사인함수 혹은 펄스 형태의 전원으로 점화된다. 작동 가스의 조성, 전압 그리고 여기 주파수에 따라 방전은 필라멘트 형태 혹은 글로우 형태를 나타내며, 필라멘트 형태의 방전은 유전체 층의 표면에서 생성되는 미소 방전 및 스트리머에 의해 형성된다. 플라즈마 가스로 헬륨을 사용할 경우 고 에너지의 준 안정성 헬륨 화학종으로 인해 글로우 방전으로 발전된다.

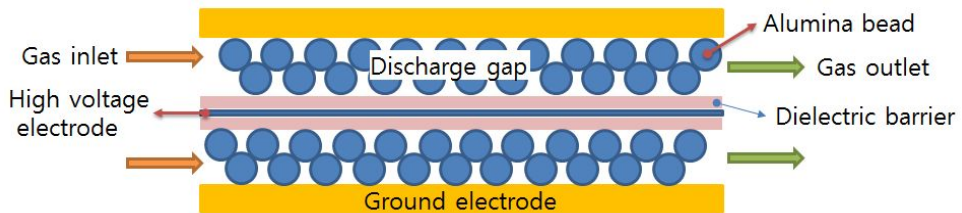


Fig. 2-6. Schematic diagram of dielectric barrier discharge reactors.

#### (4) 글로우 방전

글로우 방전<sup>40,41)</sup> 시에 분자들은 병진운동 에너지의 형태보다는 회전, 진동 에너지의 형태로 존재하며 더욱이 가스내의 분자들은 같은 속도로서 움직이지 않는다. 즉 속도는 맥스웰 분포(Maxwell distribution)형태로 움직이는데 이러한 형태의 분포는 고주파 전계밀도가 존재하지 않는 조건에서는 플라즈마 입자들에 적용이 된다.

글로우 방전의 특징 중 하나는 이온들 및 중성입자들의 볼츠만 온도가 대부분의 경우 대기와 비슷한 반면에 전자들의 온도는 몇 배 더 높다는 것이다. 그러므로 플라즈마는 평균 전자온도와 시스템의 방전밀도의 형태로 특성화되며, 불활성기체 플라즈마와 같은 간단한 시스템에 대해 상관 관계식들의 풀이는 맥스웰 분포도에 기인한다. 맥스웰 분포도에서의 전자 온도는 다음 Eq. (4)와 같이 정의 된다.



$$\varepsilon = 3/2KT_e = 1/2mV_r^2 \dots\dots\dots(4)$$

$K$ 는 볼츠만 상수,  $V_r$ 은 임의의 속도이며, 평균 에너지  $T_e$ 는  $7,733K$ 이다. 글로우 방전에서의 전자온도는 매우 다양하다(수은 증기에서는  $15,000K$ 에서부터 네온 튜브에서 약  $25,000K$ , 다른 플라즈마에서는 약  $100,000K$  이상). 이는 낮은 대기온도 조건에서 플라즈마를 발생시키기 위한 많은 반응들이 일어나게끔 유도하는데 충분한 전자에너지이다. 그러므로 전자볼트( $eV$ ) 온도는 플라즈마 온도보다 더욱 의미 있는 측정치로서 사용된다.

Fig. 2-7에 나타낸 글로우 방전 영역은 플라즈마의 발생 및 유지하는데 있어서 다른 역할을 하며, 모든 플라즈마 영역이 생성되지 않더라도 음극 쪽의 전압 강하 영역만 존재하여도 방전 유지가 가능하다. 이온은 음극 쪽으로 입사될 때 음극 쪽의 전압 강하에 의해서 음극 방향으로 가속되고 음극 면에 충돌하여 2차 전자를 방출하게 된다. 이 때 가속된 전자들이 반응기 내부의 가스 입자와 충돌하면서 이온화 반응을 일으켜 플라즈마를 형성한다. 따라서 음극에서 전압 강하가 일어나는 영역은 입자가 에너지를 얻어 플라즈마 형성 및 유지에 필수적인 영역이다.

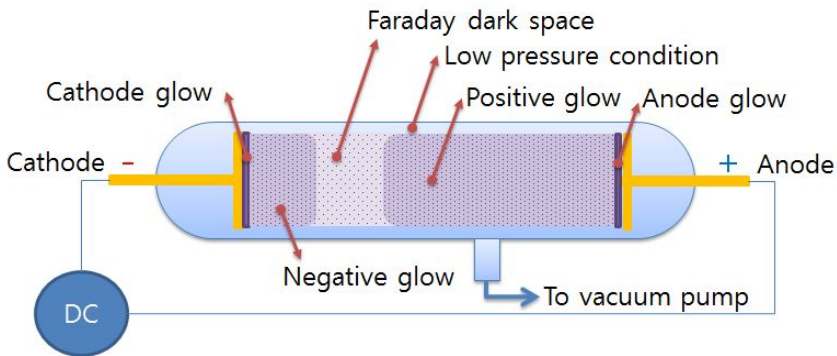


Fig. 2-7. Physical appearance of glow discharge.

(5) 워터젯 플라즈마 방전

상기 언급된 가스를 주입하여 생성되는 플라즈마 방전이 아닌 액상 상태의 매질에 직접 방전을 일으키는 플라즈마의 연구가 진행되고 있다<sup>42-46</sup>). 액상으로 직접 플라즈마 방사를 할 경우 액상에는  $H_2O_2$ 와  $O_3$  등의 다양한 활성종과 수용성 전자가

생성되며<sup>46-48)</sup>, 여기, 물의 이온화 및 해리(dissociation)를 수반한다. 그리고 액상 방전 공정에서 활성종의 생성 기구는 처리된 물질의 여기와 이온화를 통하여 활성 라디칼과 활성 분자 종을 생성하는 전자빔(electron beam radiation), r 선 방사(r-radiation), 광화학 반응, 펄스 방사(pulsed radiolysis) 등의 방사공정의 생성 메카니즘과 유사하다<sup>49-51)</sup>. 반응물에 수분이 포함된 액상인 경우, 전도체인 물에 의하여 플라즈마의 방전영역이 증가하는 장점이 있는데, 이는 가스상의 전기 전도도 보다 물의 전기전도율이 높기 때문이다.

Fig. 2-8에 워터젯 플라즈마 개략도를 나타냈다. 플라즈마에 의해 직접적으로 수분과 반응하게 되면 상기 언급된 다량의 라디칼이 생성되며, 액적의 표면에서 방전이 형성되어 강한 UV radiation, shock-wave가 발생한다. 따라서 다량의 활성 화학종 생성과 이온과 전자간의 충격 빈도를 높여 반응성이 증가된다. 그리고 플라즈마 개질 반응 시 수소 수율을 높이기 위해 수증기를 공급할 경우 히터 및 외부 열원 에너지가 필요하다. 그러나 상기 액상을 이용한 워터젯 방전 플라즈마는 외부로부터 추가적인 열에너지를 사용하지 않고 애 라디컬을 이용하여 개질이 가능하기 때문에 사용되는 에너지의 양이 적은 장점이 있다<sup>52)</sup>.

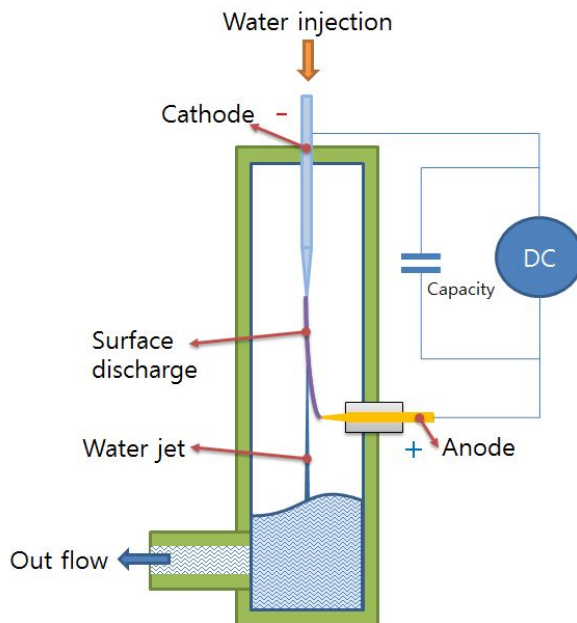


Fig. 2-8. Schematic of water jet plasma electric discharge.

(6) 글라이딩 아크 방전

Fig. 2-9는 글라이딩 아크로 불리는 플라즈마 방전 개략도를 나타냈다. 글라이딩 아크 방전은 높은 플라즈마 밀도와 다른 저온 플라즈마와 달리 비교적 높은 전자온도를 발생시킬 수 있기 때문에 안정한 물질의 화학반응을 유도하기에 용이하다. 따라서 이런 글라이딩 아크 플라즈마는 본 연구의 목적인 플라즈마 개질을 통한 합성가스 생산<sup>53)</sup>뿐만 아니라 여러 분야에서 응용되고 있다<sup>54-60)</sup>.

글라이딩 아크 방전은 마주보는 전극의 가장 가까운 부분에서 절연파괴가 된 후 평형상태에서 비 평형상태로 방전이 전개되어 간다. 이는 마주보는 전극 사이에 높은 전압을 인가하면 전극 사이의 반응가스가 이온화 되면서 절연파괴가 됨으로 두 전극의 가장 짧은 거리에서 방전이 시작된다. 초기 방전이 형성된 후 좁은 전극사이에 형성된 플라즈마를 가스의 유속에 의해서 밀어내 방전구간이 확대된다. 이로써 플라즈마의 아크전이가 일어나지 않으면서 전극 면을 따라 부채꼴 형태로 확대된 플라즈마 방전영역을 형성한다. 따라서 플라즈마 부피가 크고 비교적 큰 전력을 사용해도 비평형 플라즈마를 유지할 수 있는 특성을 가지고 있다.

방전 형성 시간( $\tau_i$ )에 특성은 전자밀도의 운동 에너지로부터 정의되며 다음 Eq. (5)에 의해 계산된다.

$$\frac{dn_e}{dt} = k_i n_e n_0 = \frac{n_e}{\tau_i} \dots\dots\dots(5)$$

여기서,  $k_i$ 는 이온 상수,  $n_e$ 와  $n_0$ 는 전자와 가스의 농도이다. 반응가스가 공기인 경우 방전 형성 시간( $\tau_i$ )은 총 방전 전류가  $I=1A$ 일 경우  $\tau_i \approx 1\mu s$  정도이다.

평형상태는 안정적인 플라즈마 경로가 형성된 후에 진행되며, 전압 증가에 따른 방전길이가  $L$ 은 증가하며, 유입 가스는 약 10m/sec 정도의 속도에서 약한 평형 플라즈마 방전으로 전환된다. 여기서 글라이딩 아크 방전에서 준 평형상태(quasi equilibrium state)는 평형 가스의 온도( $T_0$ )는 쉽게 변화하지 않으며, 평형가스 온도 범위는  $7,000K \leq T_0 \leq 10,000K$  이다.

준 평형상태의 방전 플라즈마는 가스 흐름에 따라 이동되는 것으로 가스의 유속과 글라이딩 아크 방전은 매우 밀접한 관계가 있다. 방전 전력이 200W 정도로 낮고 가스 유속이 10m/sec 이하이면 글라이딩 아크 방전 속도는 가스의 속도와 같

다. 가스의 속도와 가스 유량이 증가하면 글라이딩 아크 방전 전력이 증가하고 아크의 길이는 감소한다.

방전 플라즈마는 플라즈마 전도로 전자 온도는  $T_e = 1eV$ (대략 11,000K 정도)의 높은 값을 유지하고 단계적으로 이온화될 때 가스 온도(대략  $T_0 = 2,000K$ )는 급격히 냉각된다. 비평형 방전이 쇠퇴한 후에 다시 전극간의 가장 짧은 거리에서 새롭게 절연파괴가 일어나는 사이클을 반복하면서 글라이딩 아크 플라즈마를 형성하게 된다.

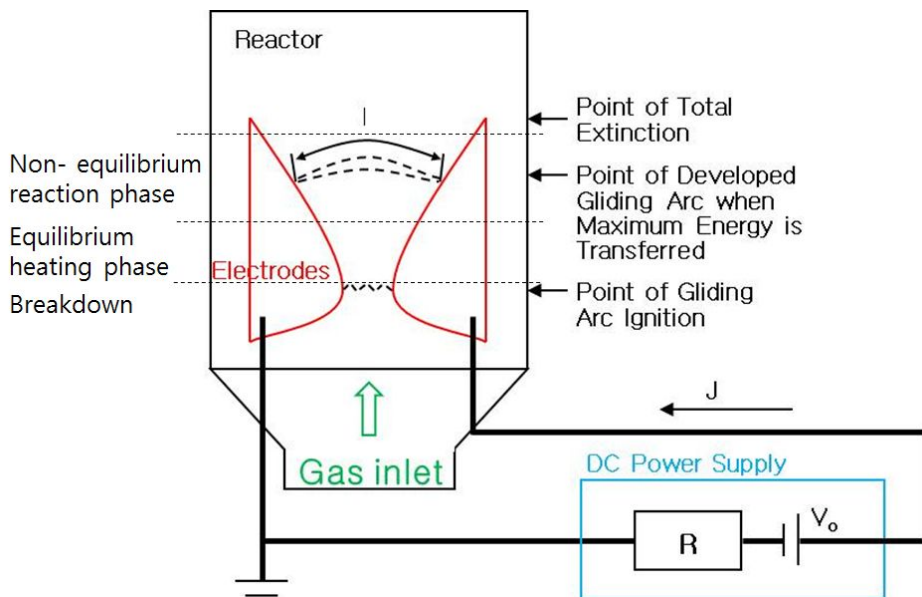


Fig. 2-9. Schematic of gliding arc plasma electric discharge.

## 2.2 개질 공정 및 플라즈마 개질 반응 메카니즘

### 2.2.1 개질 공정

연료 개질 기술은 연료전지 스택(stack)에 필수적인 수소의 생산 및 공급 기술이며, 고효율의 개질기를 위하여 컴팩트화, 경량화, 빠른 시동 특성 및 유연한 동적 응답 특성 그리고 수소 생산비용을 낮추는 것이 중요하다.

연료 개질 기술은 크게 수증기 개질(steam reforming), 부분산화 개질(partial oxidation reforming), 자열 개질(auto-thermal reforming), 이산화탄소 개질(CO<sub>2</sub> reforming), 플라즈마 개질(plasma reforming) 등으로 분류되며, 각 개질반응의 주요 특성을 Table 2-3에 정리하였다. 개질 기술은 반응에 필요한 열 공급 여부, 초기 가동 및 부하변동에 대한 응답특성, 수소생산 효율에 있어서 차이를 보이고 있다.

수증기 개질은 고농도의 수소를 생산할 수 있지만 흡열반응으로서 높은 온도와 압력이 요구된다. 따라서 추가적인 열원 공급장치가 구비되어야 하므로 장치 규모가 크고 초기 시동이 느린 단점을 가지고 있다. 부분산화 개질은 산소를 이용한 발열반응으로서 빠른 시동 특성과 반응기의 소형화가 가능하다. 그러나 산화제로 공기를 사용하는 경우, 질소에 의한 희석으로 고순도 수소를 얻기 어려우며, 고순도의 수소를 위해 공기 중 질소와 산소를 분리해야 하는 추가적인 장치 비용이 필요하다.

자열개질은 부분산화와 수증기 개질을 조합한 개질기술로 초기 시동 및 부하변동에 응답성이 빠르지만 반응기 내부의 온도 제어가 어렵고 장치 구조가 복잡하다. 이산화탄소 개질은 지구 온실가스인 이산화탄소를 소비하면서 에너지 생산이라는 이점이 있지만, 수증기 개질보다 높은 흡열반응이 필요하므로 외부 열원공급이 필수적이다. 수소 생산보다는 GTL(Gas to liquid)과 같은 화학 합성 공정 등에 주로 이용된다.

플라즈마 개질 공정은 자체 플라즈마에서 생성된 열원으로 인해 빠른 시동 특성을 가지고 있으며, 반응 조절이 용이하고 에너지 공급대비 수소 전환율이 높다. 또한 다양한 연료 성상에 적용이 가능하다. 그러나 생성물의 선택도 조절이 어렵고 초기 장치비용이 높은 단점을 가지고 있다.

Table 2-3. Main characteristics of reforming technologies

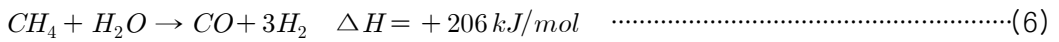
Reforming	Characteristics	Hydrogen conc. (%)
Steam reforming	<ul style="list-style-type: none"> <li>· Endothermal reaction and indirect heating method</li> <li>· Hydrocarbon conversion rate 90-92%</li> <li>· Hydrogen production high</li> <li>· Large scale reactor and slow response time</li> <li>· Reactor operating pressure 3-25 atm and operating temperature 700-800°C</li> </ul>	65~75
Partial oxidation reforming	<ul style="list-style-type: none"> <li>· Exothermal reaction and reactor compact</li> <li>· Excellent Initial start and load response time using direct heating method</li> <li>· Reforming of various fuel</li> <li>· Hydrogen production low</li> </ul>	30~40
Autothermal reforming	<ul style="list-style-type: none"> <li>· Direct heating method combined partial oxidation reforming and steam reforming</li> <li>· Excellent Initial start and load response</li> <li>· No external heater and heat exchanger</li> <li>· Compact and simple reformer</li> <li>· Low cost of hydrogen production</li> </ul>	40~50
CO <sub>2</sub> reforming	<ul style="list-style-type: none"> <li>· High endothermal reaction and external heater need</li> <li>· Reactor operating pressure 1-10 atm and operating temperature 400-1,000°C</li> <li>· Methanol synthesis</li> <li>· Fisher-Tropsch hydrocarbons utilization</li> </ul>	25~35
Plasma reforming	<ul style="list-style-type: none"> <li>· Reformer compact and high electric density</li> <li>· High conversion rate and quickly response time</li> <li>· Reforming of various fuel</li> <li>· Efficiency reduction of CO<sub>2</sub> gas</li> <li>· Expensive cost of intial equipment</li> </ul>	40~50

## 1) 수증기 개질

수증기 개질공정은 1926~1928년 독일 BASF사와 1930년 미국의 Standard Oil사에서 처음 운전한 이래 현재까지 광범위하게 사용되고 있을 뿐만 아니라 이 공정의 열역학, 촉매 및 공업적인 측면에 관해 이미 많은 연구가 수행되었다<sup>61-66)</sup>.

수증기 개질로부터 얻어지는 합성가스는 비교적 다른 개질 방법에 비해 높은 수소함량을 갖기 때문에 수소생산에 주로 이용되고 있다. 또 다른 주요 용도로는 메탄올 합성인데 메탄올 합성에 필요한  $H_2/CO$  비가 2 이므로 수증기 개질에 의해 얻어지는  $H_2/CO$  비를 낮추기 위해 수성가스화 반응에 연결하여 수소 농도를 낮추거나 자열 개질과 같은 2차 개질 반응에서 낮은  $H_2/CO$  비를 조절하기도 한다. 그리고 수증기 개질은 높은 체류시간을 요구하고 탄화수소 전환율을 높이기 위해 다공성을 갖는 지지체에 니켈을 코팅한 촉매 반응기를 병행하여 사용하기도 한다<sup>62,65)</sup>. 수증기 개질의 기본적인 목적은 물과 탄화수소 분자에 포함된 수소를 최대한으로 전환하는 것이라 할 수 있다.

이때 진행되는 반응은 단순 가역 평형반응으로서 다음 Eq. (6)과 같다.



수증기 개질 반응은 강한 흡열반응으로서 고온 및 고압조건에 의하여 정반응의 진행이 수소를 생성하는데 유리하다. Eq. (6)은 양론적으로 필요한 S/C(steam to carbon ratio)비는 10이지만 이와 같은 반응조건 하에서 개질 반응을 진행시킬 경우, Boudouard 반응( $2CO \leftrightarrow CO_2 + C$ )에 의한 코크 생성 반응이 촉진되므로 실질적이지 못하며 최소한 1.7 이상이 되어야 한다. 실제 수증기 개질 공정에서는 보통 S/C 비율을 3.0~3.5 사이에 맞추어 운영되고 있다.

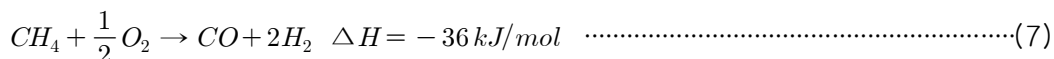
사용되는 촉매의 경우 코발트와 철은 니켈에 비하여 활성이 크게 낮으며, 백금 및 루테늄과 같은 귀금속류 촉매는 활성은 매우 높지만 고가이기 때문에 실제 공정에서는 거의 사용되지 않는다. 수증기 개질에 사용되는 촉매는 높은 활성과 긴 수명을 유지하는 조건이 필요하다. 촉매의 수명에 영향을 주는 요인으로는 고압에 의한 촉매의 손상, 외부 가열에 의한 촉매 층의 용융, 카본에 의한 촉매의 피독, 장시간 사용 시 열적 노화 현상 등이 있다. 촉매의 손상은 개질 반응기 촉매 층 전후단 부의 압력 증가 및 손실을 유발할 수 있으며, 이것은 개질 효율 감소 및

반응기 손상 등을 초래한다.

상기 언급된 문제적 요인에 강한 내성을 갖는 니켈 촉매의 경우, 고온과 수증기 존재 시 촉매의 안정도를 고려해야 한다. 니켈 촉매의 담체로서 사용되는 실리카는 수증기 개질 공정이 운전되는 고온에서 수증기에 의해 서서히 소결되고, 촉매가 붕괴되는 불안정한 특성을 나타낸다. 이러한 특성은 개질기 내부가 고압 일 때 더욱 촉진된다.  $\gamma$ -알루미나와  $\eta$ -알루미나 담체 역시 고온에서 상전이가 일어날 수 있는 불안정한 특성을 갖는다. 따라서 담체로서는 표면적의 열안정성이 높은 물질이 주로 사용된다.

## 2) 부분산화 개질

합성가스는 개질반응에 의해서 뿐만 아니라 탄화수소의 부분산화 개질을 통하여 합성할 수 있다<sup>(69-71)</sup>. 최근의 합성가스 제조방법으로 메탄의 부분산화반응은 메탄올이나 Fisher-Tropsch 합성에 필요한  $H_2/CO$  몰비가 2인 합성가스를 얻을 수 있는 장점이 있기 때문에 수증기 개질반응에서 부분산화 개질 반응 쪽으로 점차 관심이 이동되고 있다. Eq. (7)은 메탄의 부분산화 개질 반응을 나타낸 것이다.



부분산화 개질 반응은 발열반응이므로 흡열반응인 수증기 개질 공정보다 에너지 효율은 높다고 할 수 있다. 더욱이 반응속도도 더욱 빠르기 때문에 단일 단계의 반응 장치를 사용함으로써 소형, 고효율의 공정 설계가 가능하다는 것도 장점 중의 하나이다. 그러나 단점으로는 빠른 반응속도와 발열반응으로 인해 폭발의 위험이 있으며, 산화제인 산소의 경우 공기에서 분리하여 주입하는 설비가 필요하거나 공기를 사용할 경우 수소의 생성량이 질소에 의해 희석되어 감소되는 부분이 단점으로 가지고 있다.

촉매를 이용하지 않는 부분산화 개질 반응 공정은 부반응인 완전 산화 반응의 산물로서 이산화탄소와 물이 생성되기도 한다. 물이 생성될 경우, 부분 산화 개질 반응에서 생성된 열이 자연적으로 수증기 개질 반응으로 이어져 흡열반응이 유발되기도 하는데, 이런 반응 고리는 무촉매 산화 개질의 반응온도를 유지시키는데 어려움을 가져온다. 보통 반응은 1,300~1,400°K 정도에서 발생하는데, 이 상태에

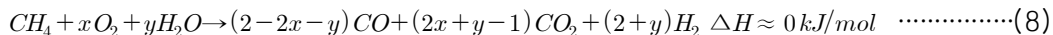


서의 반응은 거의 열역학적인 평형에 가깝게 진행된다. 이 반응의 장점은 높은 압력 하에서도 조업이 가능하나 높은 반응기 온도 때문에 일부 연료의 열분해 반응에 의한 탄소 침적 현상을 유발하는 단점을 가지고 있다.

촉매를 이용한 메탄의 부분산화반응 공정은 높은 메탄의 전환율과 일산화탄소와 수소에 대한 높은 선택성을 나타낼 뿐만 아니라  $CH_4/O_2$  공급비는 1.95~2.0으로서 적절한  $H_2/CO$ 비 2를 얻을 수 있다. 보통 상압, 1,000~1,100°K의 조건에서 합성가스를 제조한다. 하지만 촉매층에서 국부적으로 생성되는 고온의 영역으로 인해 반응 온도를 제어하기가 어렵다. 그리고 촉매층의 탄소의 침적은 촉매의 비활성화를 초래할 수 있는 단점을 가지고 있다.

### 3) 자열 개질

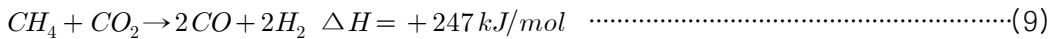
수증기 개질, 부분산화 개질은 이론적으로  $H_2/CO$ 의 몰 비가 각각 3, 2인 합성가스를 제조할 수 있다. 따라서 각각 다른 공정의 조합으로 원하는 조성의 합성가스를 얻을 수 있다. 따라서 합성가스의 몰 비를 조절하기 위해서 흡열 반응인 수증기 개질과 발열 반응인 산화개질이 한 반응기에서 일어나게 하여 총괄 반응열이 0이 되도록 하는 자열 개질이 적용되고 있다<sup>73-75)</sup>. Eq. (8)은 메탄의 이론적 자열 개질 반응을 나타낸 것이다.



보통 자열개질은 수증기 개질 공정이 진행된 후 부분산화 공정이 진행되는 순으로 되어 있는데, 후반부의 부분산화 공정에서 발생하는 열을 열교환기를 통하여 앞쪽의 수증기 개질 공정으로 직접 공급되도록 한다. 이렇게 두 공정의 조합은 기존 수증기 개질공정의 장치 크기보다 약 25%를 줄일 수 있으며, 건설비용도 적게 드는 것으로 알려져 있다. 그러나 수증기 개질과 부분산화 개질 반응이 복합적으로 이루어지기 때문에 반응기 내부의 온도 제어가 어렵고 부분산화 개질시 발생된 열을 확보하는 열교환기 및 수증기 주입 장치를 구비해야 하므로 장치 구조가 복잡한 단점을 가지고 있다.

#### 4) 이산화탄소 개질

이산화탄소 개질<sup>76-78)</sup>은 Fischer-Tropsch에 의해 1920년대 후반부터 처음 연구가 시작되었으며, 이 반응에 대한 본격적인 연구는 1980년대 이후부터 진행되었다. 이 Eq. (9)의 반응은 수소와 일산화탄소의 생산이라는 측면보다는 이산화탄소의 제거라는 관점에서 무척 흥미로운 반응으로서, 최근의 지구 환경보존 문제에서 주요 관심사인 이산화탄소 배출 저감을 위한 목적으로 활발히 연구되고 있다.



메탄의 이산화탄소 개질 반응의 반응조건에 따른 특징은 다음과 같다. 반응물  $CH_4/CO_2$  비의 변화에 대한 특징을 살펴보면,  $CH_4/CO_2$  비가 증가할 때 메탄의 전환율은 증가하고, 이산화탄소의 전환율은 감소한다.  $CH_4/CO_2$  비가 감소할 때는 정반대의 경향을 나타낸다.  $CH_4/CO_2 > 3$  이거나,  $CH_4/CO_2 < 0.4$  인 경우 상대적으로 저농도 반응물의 전환율은 100%에 이른다. 한편, 수소 및 일산화탄소 수율은  $CH_4/CO_2 = 1$ 인 경우 최대로 얻어지며, 합성가스 중  $H_2/CO$  비가 1에 가깝게 생성된다.

$H_2/CO$  비가 1인 경우 상업적으로는 폴리카본네이트, 포름알데히드 등을 생산하기 위한 전 단계의 반응으로 쓰일 가능성이 있는데, 니켈 및 귀금속류 촉매가 이러한 반응에 좋은 결과를 나타낸다는 보고가 있다. 합성가스 제조 시 경제적인 측면에서 볼 때 메탄의 이산화탄소 개질 공정은 메탄의 수증기 개질 공정과 대등하다고 평가되고 있다.

이산화탄소 개질 반응 연구는 현재까지 주로 촉매 및 반응 조건의 선별에 초점이 맞춰져 있다. 이산화탄소 개질 반응의 촉매는 처음에 수증기 개질 촉매를 그대로 적용하면서 개선되기 시작하였지만 수증기 개질 촉매를 이산화탄소 개질 반응에 적용할 경우 코크 생성에 의한 촉매 비활성화가 너무 심해 촉매 비활성화를 억제하기 위한 촉매 설계 방법들이 제시되고 있다.

최근의 연구 결과에서 이산화탄소 개질 반응이 흡열반응이기 때문에 만일 필요한 열을 화석연료의 연소에 의해서 공급받는다면 연소에 의한 이산화탄소 발생이 있으므로 전체 이산화탄소 배출에는 별다른 효과가 없는 것으로 확인된 바 있다.

## 5) 플라즈마 개질

플라즈마 개질<sup>79-85)</sup>은 집적도가 높은 에너지를 이용하여 탄화수소계열의 연료 및 가스를 합성가스로 전환되도록 반응을 촉진할 수 있는 활성 화학종(전자, 이온, 원자, 라디칼, H, H<sup>\*</sup>, H<sup>+</sup>, H<sub>2</sub><sup>\*</sup>, H<sub>3</sub><sup>\*</sup>, O, O<sup>+</sup>, O<sub>2</sub><sup>+</sup>, O<sub>2</sub><sup>-</sup>, OH, OH<sup>\*</sup>, HO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>, CH, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, CO<sup>\*</sup>, CO<sub>2</sub><sup>\*</sup> 등의 여기분자)을 생산하여 반응 효율이 높다. 이러한 활성화학종들의 생성종에 따라 반응 비율을 변화시키게 되고 각각의 상호작용에 의해 여러 가지 방법으로 플라즈마 조건이 변하게 된다. 이러한 상호작용 중 새로운 화학결합과 새로운 분자들을 만들어 내며 이온, 자유 라디칼, 새로운 여기 화학종 등을 형성한다.

고온 플라즈마는 직류 아크 방전에 의해 이온화된 기체가 열 플라즈마를 생성시킨다. 열역학적으로 평형 플라즈마 상태로서 전자의 온도가 이온화된 기체 온도와 비슷하며 전자 밀도가 높은 상태를 유지함으로써 피 대상물질에 에너지를 쉽게 전달하는 특징을 가지고 있다. 따라서 반응성이 낮은 화합물질 및 난분해성 물질도 개질할 수 있는 특징을 가지고 있다.

그리고 플라즈마에 의해 생성된 열이 매우 높기 때문에 넓은 범위의 유량과 다양한 가스 성상에 대해 안정적인 운전 상태를 유지한다. 하지만 개질 공정에서 고온 플라즈마를 형성하는데 소비되는 에너지가 저온 플라즈마에 비해 매우 크기 때문에 경제성을 고려할 필요가 있다. 그리고 고온 플라즈마는 매우 높은 온도의 플라즈마를 형성하므로 불안정성을 낮추기 위해 플라즈마 생성가스로서 안정한 가스인 아르곤 혹은 질소를 주입한다. 따라서 개질 공정에 적용 시 수소 생성량이 플라즈마 가스에 희석되어 감소되는 문제가 있다.

저온 플라즈마의 경우는 저압 또는 상압 상태에 있는 기체나 유기 증기들을 전기적으로 방전시키면서 손쉽게 얻을 수 있어 많은 분야에서 응용되고 있다. 또한 장치의 컴팩트화, 수초의 빠른 시동 및 응답시간, 고분자 탄화수소를 포함한 다양한 종류의 연료 및 바이오에너지 적용 가능, 넓은 범위의 유량과 가스성상에 대해 안정적인 운전상태 유지 등의 특징을 가지고 있다. 그리고 플라즈마 개질에 수증기 개질과 이산화탄소 개질을 적용하여 개질 시 카본 블랙의 생성이 없는 고농도 수소를 얻을 수 있다. 저온 플라즈마 개질 공정은 아직 연구단계이기는 하지만 경제성이 입증된 결과<sup>85)</sup>가 보고되고 있어서 현실적인 상용화 가능성을 보여주고 있

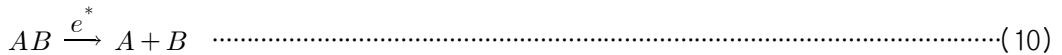
다.

## 2.2.2 플라즈마 반응 메카니즘 및 데이터 처리

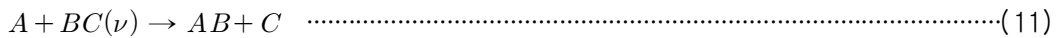
### 1) 플라즈마 개질 메카니즘

#### (1) 플라즈마 반응 메카니즘<sup>86)</sup>

플라즈마에 의해 에너지를 갖는 전자가 생성되고 전자와의 충돌로 인한 전환 메카니즘은 두 가지로 표현 할 수 있다. 한 가지는 직접 분해 메카니즘으로서 바닥 상태(ground state)의 분자가 분해되기 위한 에너지 보다 더 큰 운동에너지를 갖는 전자와 분자가 충돌 할 때 이루어지며, 이는 Eq. (10)으로 표현된다.



다른 메카니즘은 대부분의 비 음전성(non-electronegative) 분자인 N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> 등에 대한 진동 여기작용(vibrational excitation)으로서 전자와 분자의 충돌로 인해 화학적 전환 반응 과정을 거쳐 중간 생성물을 생성하며, 이는 Eq. (11)로 표현 할 수 있다.

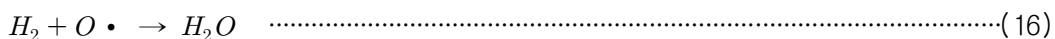
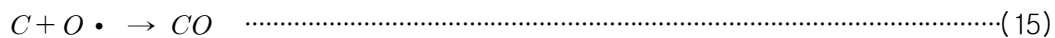
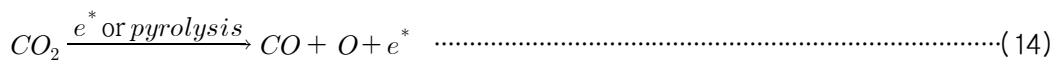
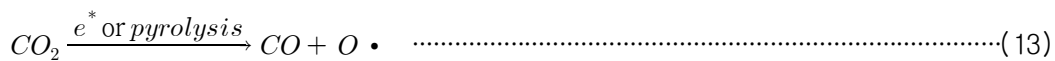
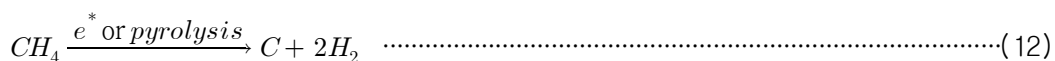


이 진동 여기작용은 Eq. (11)로 표현된 직접 분해 보다 적은 전자의 에너지를 요구하기 때문에 CH<sub>4</sub> 혹은 CO<sub>2</sub>와 같은 안정된 분자를 전환 할 때 가장 효과적인 메카니즘이다. 따라서 전자의 온도가 약 1~3 eV를 갖는 저온 플라즈마에서는 직접 분해를 유도하는 전자보다 진동 여기작용을 유도하는 전자의 수가 더 많으며, 따라서 주입되는 에너지 대부분은 진동 여기반응에 의한 화학적 전환 과정에 더 적합하도록 집중된다<sup>87)</sup>.

#### (2) 플라즈마 CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> 반응 메카니즘

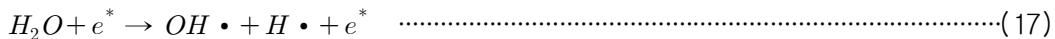
본 연구에서 제시하는 모사 바이오가스인 메탄과 이산화탄소의 혼합가스에 수증기를 주입하여 플라즈마 개질 반응시켰을 때 예상되는 반응은 매우 다양하며 복잡하다. 그러나 단순화하면 상기 언급된 Eqs. (6~9)와 Eqs. (12~16)를 플라즈마의 대표적인 개질 반응으로 나타낼 수 있다<sup>86)</sup>.

Eqs. (12~14)은 매우 높은 에너지를 필요로 하는 흡열 반응이며 에너지를 갖고 있는 전자와의 충돌 및 열-화학적 열분해 반응을 통해 진행된다. Eqs. (15~16)는 플라즈마에 의해 생성된 탄소 및 수소가 라디칼에 의해 전환되는 반응을 나타낸다.

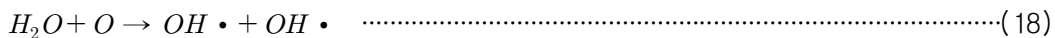


### (3) 애 라디칼 생성 메카니즘<sup>88)</sup>

플라즈마 개질기로 수증기를 주입한 경우, 전자에 의한 물 분자의 분해 반응은 Eq. (17)에 의해 애 라디칼을 생성한다.



또한 애 라디칼은 Eq. (18)에 의해 여기된 물분자와 분해된 산소 원자와의 반응으로 생성된다.



## 2) 플라즈마 데이터 처리

### (1) 가스 전환율

바이오가스 개질반응을 통해 각각의 메탄 및 이산화탄소 전환율을 Eq. (19, 20)에 의해 계산한다.

$$MCR(\%) = \frac{([CH_4]_{input} - [CH_4]_{output})}{[CH_4]_{input}} \times 100 \dots\dots\dots(19)$$

$$CCR(\%) = \frac{([CO_2]_{input} - [CO_2]_{output})}{[CO_2]_{input}} \times 100 \dots\dots\dots(20)$$

여기서,  $[CH_4]_{input}$ 는 메탄의 주입 유량(L/min),  $[CH_4]_{output}$ 는 메탄의 유출 유량(L/min),  $[CO_2]_{input}$ 는 이산화탄소의 주입 유량(L/min),  $[CO_2]_{output}$ 는 이산화탄소의 유출 유량(L/min)이다.

### (2) 에너지 전환 효율

바이오가스 플라즈마 개질 시 파워서플라이, 수증기 생성장치 그리고 주입되는 연료에 포함된 공급에너지 대비 생성된 개질 가스의 에너지 효율을 Eq. (21)에 의해 계산한다.

$$ECE(\%) = \frac{[H_2]_{produced} \times LHV(H_2) + [CO]_{produced} \times LHV(CO)}{IEP_{energy} + HE_{energy} + FUEL_{injected} \times LHV(CH_4)} \times 100 \dots\dots\dots(21)$$

여기서,  $[H_2]_{produced}$ 는 생성된 수소 유량(L/min),  $LHV(H_2)$ 는 수소의 저위 발열량(kJ/Nm<sup>3</sup>),  $[CO]_{produced}$ 는 생성된 일산화탄소 유량(L/min),  $LHV(CO)$ 는 일산화탄소의 저위 발열량(kJ/Nm<sup>3</sup>),  $IEP_{energy}$ 는 플라즈마 주입 에너지(kW),  $HE_{energy}$ 는 수증기 발생장치에 공급되는 에너지(kW),  $FUEL_{injected}$ 는 메탄 주입 유량(L/min), 그리고  $LHV(CH_4)$ 는 메탄의 저위 발열량(kJ/Nm<sup>3</sup>)이다.

(3) 수소 선택도

플라즈마 개질에 의해 전환된 메탄과 수증기로부터 생성된 수소의 선택도는 Eq. (22)에 의해 계산한다.

$$\begin{aligned}
 H_2 \text{ selectivity}(\%) &= \frac{\text{Amount of H atoms in the formed } H_2}{\text{Amount of H atoms in the formed product}} \times 100 \\
 &= \frac{[H_2]_{\text{syngas}}}{2[CH_4]_{\text{converted}} + [H_2O]_{\text{converted}}} \times 100 \dots\dots\dots(22)
 \end{aligned}$$

여기서,  $[H_2]_{\text{syngas}}$ 는 개질가스 중의 물(mol),  $[CH_4]_{\text{converted}}$ 는 주입된 메탄의 전환된 물(mol), 그리고  $[H_2O]_{\text{converted}}$ 는 전환된 수증기의 물(mol)이다. 본 연구에서는 공급된 수증기는 수소로 100% 전환된 것으로 판단하였다.

(4) 수소 수율

공급가스 중 수소를 포함한 가스인 메탄과 수증기가 플라즈마 개질에 의해 생성된 수소에 대해 수소의 수율은 Eq. (23)에 의해 계산한다.

$$\begin{aligned}
 H_2 \text{ yield}(\%) &= \frac{\text{Amount of H atoms in the formed } H_2}{\text{Total amount of H atoms injected}} \times 100 \\
 &= \frac{[H_2]_{\text{syngas}}}{[H_2]_{\text{feed gas}}} \times 100 \dots\dots\dots(23)
 \end{aligned}$$

여기서,  $[H_2]_{\text{syngas}}$ 는 개질가스 중의 생성된 수소 유량(L/min),  $[H_2]_{\text{feed gas}}$ 는 주입된 바이오가스 및 수증기에 포함된 수소 유량(L/min)이다.

(5) 에너지 요구량

생성된 합성가스의 유량 대비 플라즈마 개질기에 공급된 에너지인 비주입에너지 요구량은 Eq. (24)에 의해 계산한다.

$$SER(kJ/mol) = \frac{IEP_{\text{energy}}}{[H_2 + CO]_{\text{produced}}} \dots\dots\dots(24)$$

여기서,  $IEP_{energy}$ 는 플라즈마 주입 에너지(kW),  $[H_2 + CO]_{produced}$ 는 생성된 개질 가스 중 수소와 일산화탄소를 합한 유량(L/min)이다. 여기서  $[H_2 + CO]_{produced}$ 에 일산화탄소는 수증기 전이 반응 과정을 거쳐 일산화탄소 1mol 당 수소 1mol이 생성되므로 포함된다.

(6) 비주입 에너지

플라즈마 개질기의 공급 유량 대비 바이오가스의 플라즈마 개질시 공급된 에너지인 비주입에너지는 Eq. (25)에 의해 계산한다.

$$SIE(kWh/m^3) = \frac{IEP_{energy}}{[Gas\ flow\ rate]_{feed}} \dots\dots\dots(25)$$

여기서,  $IEP_{energy}$ 는 플라즈마 주입 에너지(kW),  $[Gas\ flow\ rate]_{feed}$ 는 플라즈마 개질기로 공급되는 유입 가스 유량(L/min)이다.



## 2.3 연료 개질 및 타르 제거 기술 동향

Fig. 2-10에 국내 신재생에너지 생산량을 나타내었다. 신재생 에너지의 약 10%는 바이오매스이며 그 중 바이오가스, 매립지가스 및 목질계 바이오매스로부터 생산된 에너지가 신재생 에너지의 약 50%에 해당함을 알 수 있다<sup>89)</sup>.

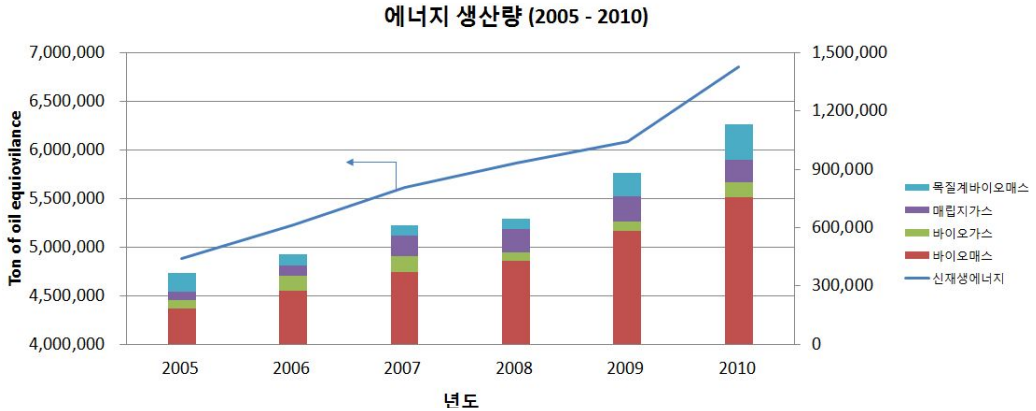


Fig. 2-10. Biomass energy via renewable energy production in domestic.

국내의 바이오가스 생산 기술의 개발은 1988년 대체에너지 기술개발 계획이 수립되면서부터 본격화되었다.

### 2.3.1 바이오가스 생산 및 개질기술 현황

주로 하수처리장의 슬러지 처리시설과 축사의 돈분을 소화하여 생산하고 있다. 그리고 한국에너지기술연구소와 한라중공업에서 공동으로 안양시에 5톤/일 규모, 의왕시에 15톤/일 규모의 음식물 쓰레기 혐기소화 처리 시설을 설치 및 운영하고 있다<sup>90)</sup>.

2011년도 바이오가스 생산량은 총 173,918천<sup>3</sup>으로 전년도(157,074천<sup>3</sup>)에 비해 10.7%(16,844천<sup>3</sup>) 증가하였다. 바이오가스 생산량 중 81%(140,829천<sup>3</sup>)는 이용되고 19%(33,089천<sup>3</sup>)는 미활용되고 있다. 이용량 중에서 98,078천<sup>3</sup>(69.6%)은 시설 내에서 자체 이용되고 있으며, 27,387천<sup>3</sup>(19.4%)은 발전에, 15,364천<sup>3</sup>(10.9%)은 가스공급에 이용되고 있다.

에너지효율이 높고 고부가가치 이용 방식인 가스공급량이 전년도(9,701천<sup>3</sup>)에

비해58.4% 증가하였다. 미활용량의 비중은 2010년(20.8%)에 비하여 1.8% 감소한 19%인 것으로 나타났다<sup>91)</sup>.

Table 2-4. Biogas production and utilization in domestic

년도	바이오가스 생산량 천 m <sup>3</sup> /년, (%)	용도별이용량				미활용 (소각처리)
		소계	발전	가스공급	자체 이용	
2010년	157,074	124,398 (79.2)	25,811	9,701	88,886	32,676 (20.8)
2011년	173,918	140,829 (81)	27,387	15,364	98,078	33,089 (19)

국내 가스개질 기술의 경우, 한국에너지기술연구원 전환공정 연구 센터에서 LNG 부분 산화를 통해 합성가스 제조 시스템을 구성하는 연구<sup>93)</sup>와 한국화학연구원은 합성가스 제조용으로 니켈계열의 개질촉매 및 수증기 개질에 의한 천연가스로부터 합성가스의 제조방법에 대해 연구하였다<sup>94)</sup>. 한국과학기술연구원 반응매체연구센터는 Ni계열의 촉매를 이용하여 가솔린의 자열 개질반응에 의한 수소 전환 및 응용에 관한 연구<sup>95)</sup>를 수행하였으며, 한국에너지기술연구원 수소 시스템 연구센터는 수소스테이션용 천연가스 수증기 개질 반응기 개발에 관한 연구를 진행하였다<sup>96)</sup>. 한국가스공사 연구개발원에서는 천연가스로부터 수소제조 연구를 시작하여 5 Nm<sup>3</sup>/hr 급 소형 수소제조장치 개발을 완료하였다<sup>97)</sup>.

국내에서 플라즈마를 적용한 개질 기술의 경우, 한국과학기술연구원(KIST)의 플라즈마 화학공정연구실에서는 저압 글로우 방전(glow discharge)을 이용하여 메탄으로부터 합성가스를 제조하는 실험을 수행하였으며<sup>98)</sup>, 또한, 일부 포항공과대학, 에너지 기술연구소, 고등기술연구원에서 플라즈마를 이용한 합성가스 생산에 대한 연구가 수행되는 것으로 알려져 있다.

외국의 개질 관련 기술의 경우, 미국의 BP's Warrensville 사와 영국의 Sunbury 연구센터에서는 천연가스 3,000,000 ft<sup>3</sup>/day를 전환할 수 있는 컴팩트한 BP-Davy란 개질기를 개발하였고<sup>99)</sup>, AERC 사는 수증기 개질을 적용하여 석탄, 석유, 천연가스로부터 합성가스를 생산하는 플랜트 개발을 수행하였다<sup>100)</sup>. Midrex Tech. 사는 천연가스를 개질하는 MIDREX 합성가스 개질기를 개발하였고<sup>101)</sup>, Eltron Research 사는 세라믹 봉인기술을 적용하여 천연가스를 합성가스로 전환할 수 있는 CMRs(Catalytic Membrane Reactors)를 개발하였다<sup>102)</sup>. Syntetix(이탈리아),

Methanex(캐나다), ABB Lummus Global(스위스)는 천연가스를 촉매 개질을 통하여 대용량 합성가스를 생산할 수 있는 상업용 CXR 공정을 개발하였고<sup>103)</sup>, 싱가포르의 ARC사와 IMRE는 메탄의 부분 산화를 위한 세라믹 멤브레인 기술이 적용된 촉매 반응기를 개발하였다<sup>104)</sup>.

플라즈마 개질의 경우 미국 MIT의 Plasma Science & Fusion Center에서는 다양한 연료에 적용이 가능한 연료전지용 고온 플라즈마 개질기를 개발하였으며<sup>105)</sup>, 이를 저공해 자동차 엔진개발을 위한 차량 탑재 형으로 적용하기 위한 연구가 진행되고 있으며, TCC(Thermal Conversion Corp.)사에서는 저 발열량의 탄화수소류와 산업 폐기물을 합성가스로 전환하는 고온 플라즈마 토치 방식을 적용한 ICP(Induction-Coupled Plasma) 개질기술을 개발하였다<sup>106)</sup>.

프랑스의 Etues Chimiques et Physiques 사는 플라즈마를 적용한 반응기와 촉매를 결합하여 오일, 탄화수소 등에 범용적으로 사용 가능한 개질기를 연구 하였다<sup>107)</sup>. 에스파니아의 DAVID Fuel Cell Component 사에서는 MWPCR(Micro Wave Plasma Catalyst Reactor)에 수증기 개질에 의한 부분산화를 적용하여 소량의 황 성분과 알콜 액체 등이 포함된 기체 탄화수소 연료로부터 고 순도 수소 합성가스를 제조할 수 있는 개질기를 개발하여 실용화하였다<sup>108)</sup>.

### 2.3.2 바이오매스 생산 및 타르 제거기술 현황

목질계 바이오매스 중 폐목재의 경우 우리나라에서만 2005년 기준 연간 약 510만 톤이 발생하며 2012년에는 연간 580만 톤으로 증가하였다<sup>109)</sup>. 발생량으로는 임목 폐기물이 48 %, 건설 폐기물이 29 % 순으로 가장 많았으며, 처리량은 매립이 50.4 % 로 가장 많고 재활용은 약 35.9 %에 불과한 실정이다. 폐목재의 경우 CCA(chromated copper arsenate)와 요소 수지(urea-formaldehyde resin) 등과 같은 첨가제가 포함되어 있는데 이런 폐목재를 직접 연소 시 환경오염을 일으킬 수 있다. 이에 열분해를 통해 이런 화학 물질을 제거한 생성 가스 및 바이오 오일의 생산에 관한 연구가 여러 학자들에 의해 이루어지고 있다<sup>110-114)</sup>.

따라서 국내에서 환경부는 제도개선을 통한 폐목재 재활용 활성화를 촉진하기 위해 발생원·유해성 등을 고려하여 폐목재 등급을 세분화한 폐목재의 분류 및 재활용기준을 고시하였다. 폐목재의 분류 및 재활용기준에 의하면 고품질로 판단되는 폐목재는 물질재활용으로 우선 이용하고, 이후 배출되는 저급 폐목재는 에너지

원으로 이용하는 것을 원칙으로 하고 있다<sup>115)</sup>.

Table 2-5. Classification of wood waste and recycling standards

구분	분류 기준	재활용 용도·방법
1등급	원목상태 그대로이거나 원목을 기계적으로 가공·처리한 상태의 것으로써 가공·처리과정에서 페인트·기름·방부제 등으로 오염되지 않은 폐목재	나무판 등 목재성형제품·톱밥·성형탄·산업용활성탄·고형연료제품·바이오 에탄올 제조, 축사·제초·퇴비용 원료로 사용, <u>열분해·가스화 원료로 이용</u> , 「폐기물 관리법 시행규칙」 제3조에 따른 에너지 회수기준에 적합 하게 에너지 회수용으로 사용
2등급	가공·처리·사용과정에서 접착제, 페인트, 기름, 콘크리트 등의 물질이 사용되었거나 이에 오염된 폐목재(할로겐족유기 화합물이나 방부제로 처리·오염된 폐목재는 제외)	1등급 폐목재의 재활용 용도·방법 중 톱밥·성형탄 제조용도 및 축사·제초·퇴비용 원료로의 사용을 제외한 용도로 사용 ( <u>열분해·가스화 원료로 이용</u> )
3등급	가공·처리·사용과정에서 할로겐족유기 화합물이나 방부제가 사용되었거나 이에 오염된 폐목재와 「자원의 절약과 재활용촉진에 관한 법률」 시행규칙 제20조의 3제2항의 고형연료제품의 품질·등급기준에 적합하지 않는 폐목재 칩 및 위의 1~2등급에 해당되지 않는 기타 폐목재	<u>열분해·가스화 원료로 이용</u> 하거나 「폐기물 관리법 시행규칙」 제3조에 따른 에너지 회수기준에 적합하게 에너지를 회수하는 용도로만 사용

Fig. 2-11는 주요 바이오매스의 에너지 전환 과정을 나타냈다.

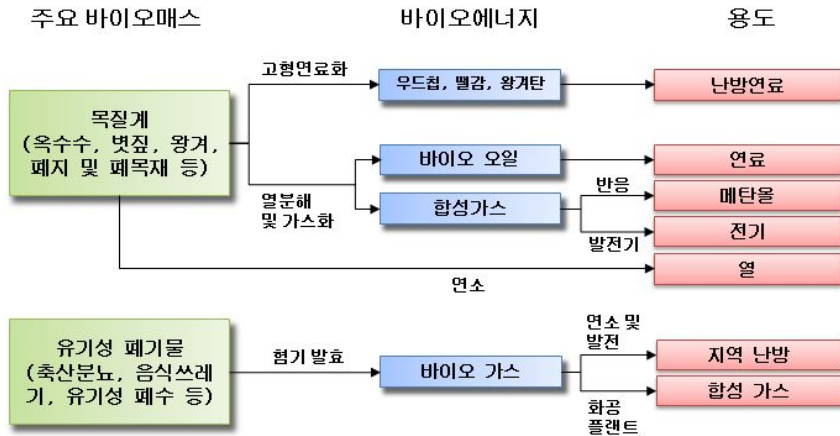


Fig. 2-11. Energy conversion process of biomass.

한국에너지기술연구원 석탄전환연구팀에서는 열분해 타르에 대해서 바이오매스 가스화 시 리그닌 성분으로부터 30% 내외 발생되는 타르와 수트(soot)의 발생을 최소화하기 위해 열분해로 내 제어기술로 저타르 발생용 하향류식 가스화기를 개발하였다. 이 연구를 통해 타르를 추가적인 열분해로 후 제어기술인 가스정제공정이 필요치 않으며 중금속의 경우 반응기 하단부에서 회재와 같이 처리되어 집진설비의 부하를 줄일 수 있다고 보고하였다<sup>116)</sup>.

영엔지니어링(주)에서는 1960년대 미국에서 개발 적용된 Semi Pyrolysis Controlled Air Incinerator 기술을 기초하여 우리나라 폐기물 성상에 적합하도록 램이송형 열분해 가스화 소각로를 개발하였다. 이 기술은 저 산소 상태에서 잔류탄소를 분해, 연소하고 발생하는 열을 열원으로 사용하는 방식으로, 종전의 스토커 타입 보다 비산분진이 1/10정도 밖에 발생되지 않으며 일산화탄소 등이 5ppm이하로 다이옥신 등 2차 오염물질 발생을 최소화 하였다<sup>117)</sup>.

T.R. 환경기술(주)에서는 페타이어 등 고무류를 태워 추출물을 얻기 위해 기존에는 500℃ 이상의 고온을 가하는 방식을 사용했는데 연료부담과 환경오염, 그리고 기계가 쉽게 고장나는 문제가 단점으로 지적되어 왔다. 이에 저온 열분해 장치(T.R.P.-50)를 개발하여 바이오매스를 파쇄 후 예열기로 투입할 때 동시에 촉매를 투입하여 분해활동을 활발하게 진행시켜 연속적으로 저온에서 분해가 가능하게 하

였다<sup>118)</sup>.

열분해 및 가스화 시 생성되는 타르에 대한 국외 연구로는 고온 크래킹(thermal cracking)에 대한 연구가 많이 수행되어 졌는데, 타르분해를 위해서는 높은 온도와 충분한 체류시간의 유지가 중요하다는 결과를 얻었다<sup>119, 120)</sup>. 하지만 바이오매스 타르 생성물의 복잡한 화학성분으로 인하여 고온 크래킹 공정 중 타르성분의 치환 과정(tar transformation)이 명확하게 규명되어 있지 못하다. 이러한 문제를 해결하기 위해 하나 또는 여러 개의 방향족 혼합물을 이용하여 촉매 또는 개질 첨가제의 변화에 대한 타르 분해율에 대한 다양한 연구가 수행되었다<sup>121-126)</sup>.

촉매 타르 크래킹의 경우가 기존의 고온 크래킹보다 타르 분해율이 더 높은 것을 보였다. 하지만 열분해 가스 중 검댕(soot) 또는 코크(coke) 등이 촉매표면에 축적되어 촉매 피독현상을 일으키거나 촉매활성 저하로 인해 개질장치의 효율이 급격히 떨어지는 것은 물론이고 운전비용이 많이 드는 문제점을 가지고 있다.

많은 연구자에 의해 타르 고온 분해기술에 대해 연구가 진행 되었지만, 바이오매스 타르 저감을 위한 개질 첨가제에 대한 영향은 거의 볼 수 없고, 각각의 결과에 대한 비교·분석의 심도 깊은 연구가 진행되어 있지 않다<sup>127, 128)</sup>. 또한, 경질타르(light tar)에 대한 열분해로 후 제어기술의 연구도 상당히 드문 상태이다. 열분해로 후 제어기술의 경우 타르를 분해하여 일반 기상가스로 전환되는데 이런 중요한 역할을 함에도 불구하고, 타르 성분은 이합체화(dimerization), 이성질화(isomerization), 중합(polymerization)의 반응을 통하여 지방족(aliphatic)이나 방향족(aromatic)성분 등의 결합에 의해 타르가 재 생성된다<sup>129-131)</sup>. 이런 과정은 결과적으로 경질타르와 검댕을 형성하게 된다.

고온 크래킹과 촉매 타르 크래킹 문제의 대체 방법으로 바이오매스 배기가스 중 타르제거를 위한 펄스 저온플라즈마 크래킹에 대한 기초연구를 수행하여, 기존의 열 및 촉매 크래킹에 비해 플라즈마 방전의 경우 라디칼(radical) 형성으로 인해 타르 제거율이 높다는 것을 보였다. 하지만 펄스전원 공급장치 제작비용과 짧은 수명이 문제가 되어 이에 대한 연구도 병행하였다<sup>132)</sup>.

## 제 3장 바이오가스 플라즈마 개질기 성능 비교

### 3.1 연구내용

폐기물 매립장, 폐수처리장, 음식물 쓰레기 및 유기성 폐기물의 메탄생성 혐기성 발효조 등에서 발생하는 바이오가스의 대체에너지 이용기술에 대해 점차 관심이 증가되고 있다. 하지만 연소 이용 시 이러한 바이오가스에 포함된 이산화탄소로 인해 직접 발열량이 낮아 연소성이 떨어지고, 암모니아, 황화수소 등의 불순물이 포함되어 대기오염물이 발생된다. 또한, 바이오가스 생성 시 메탄 가스의 조성이 균일하지 않아 직접 연소시켜 열교환에 따른 폐열을 이용할 경우에는 보일러 변동 등의 문제로 인해 일정한 열 공급이 어려운 문제점을 가지고 있다.

따라서 이러한 바이오가스를 직접 연소하기 보다는 양질의 합성가스로 자원화하여 바이오가스에 포함된 불순물을 안전하게 처리하면서 악취와 온실가스 발생량을 크게 줄일 수 있도록 하는 것이 요구된다. 바이오가스를 개질하는 방법으로 부분 산화법, 이산화탄소 개질법, 수증기 개질법 및 플라즈마 개질법 등의 여러 방법이 있다. 그 중 수증기 개질법은 가스 처리량과 수소 생산수율이 높은 장점 등으로 현재 가장 많이 사용되고 있지만 높은 온도와 압력이 요구되며 수소 전환율을 높이기 위해 촉매가 사용되는 단점이 있다. 저온 플라즈마 개질법은 수증기 개질법과는 달리 반응기 온도가 1000℃ 이하로 유지되고 압력은 6bar 미만이며, 촉매가 없는 상태에서 낮은 온도의 개질이 가능한 특징을 가지고 있다.

본 연구에서는 플라즈마 개질법을 이용하여 바이오가스를 양질의 저공해 대체에너지인 합성가스로 전환하기 위한 기술 개발을 수행하였다. 플라즈마 개질은 다양한 연료들을 수소가 풍부한 합성가스로 변환시켜 주는 개질방법이며, 플라즈마 종류에 따라 그 개질 특성이 다르다. 따라서 본 연구에서는 메탄과 이산화탄소를 혼합한 모사 바이오가스를 이용하여 고온 플라즈마를 적용한 플라즈마트론과 워터젯 플라즈마 그리고 단상 및 3상 글라이딩 아크 플라즈마를 적용한 플라즈마 개질기들을 이용하여 바이오가스 개질을 통해 생성된 합성가스의 조성과 플라즈마 개질기의 특성 및 에너지 효율에 대하여 살펴보았다.

## 3.2 실험장치 및 방법

### 3.2.1 고온 플라즈마 개질기

#### 1) 플라즈마트론

고온 플라즈마 방식을 적용하여 설계된 플라즈마트론은 비이송식 타입으로서 불활성가스가 아닌 산화제인 공기를 플라즈마 가스로 사용하였으며 이를 전기아크로 발화시켜 고온의 플라즈마 상태를 유지하여 바이오가스에서 수소와 일산화탄소로 구성된 합성가스로 전환하는 장치이다. 고온 플라즈마 개질 시 플라즈마의 자체 열과 주입되는 공기와 연료의 산화반응에 따른 내부 반응열을 사용하고 수초의 빠른 시동 및 응답시간으로 넓은 범위의 유량과 가스 성상에 대해 적용이 가능하다. 따라서 플라즈마트론을 이용하여 모사 바이오가스 개질을 통해 수소가스를 생성하였고, 수소 생성이 최대이고 메탄의 전환율이 최대인 최적 운전 조건을 파악하였다.

플라즈마트론 개질기의 구조 도면을 Fig. 3-1에 나타냈다. 플라즈마트론은 비평형 플라즈마 방식의 구조로 음전극과 양전극 사이에 공기를 공급하여 고온의 아크 방전을 형성하였다. 따라서 메탄과 이산화탄소로 구성된 저발열량의 바이오 가스를 합성가스로 전환 할 수 있는 개질기이다. 전기의 전도율을 높이기 위해 양전극은 무산소동으로 제작하였으며, 음전극은 열전도율이 낮은 황동으로 제작하였다.

고열에 의한 부식방지를 위해 양전극과 음전극을 각각 이중관 형태로 제작하여 냉각수를 통과시켰다. 혼합기를 설계하여 바이오가스가 접선 방향으로 주입되면서 플라즈마 제트와의 반응을 최대하도록 설계 및 제작하였다. 플라즈마트론에서 형성된 플라즈마 제트 방전 사진을 Fig. 3-2에 나타냈다.



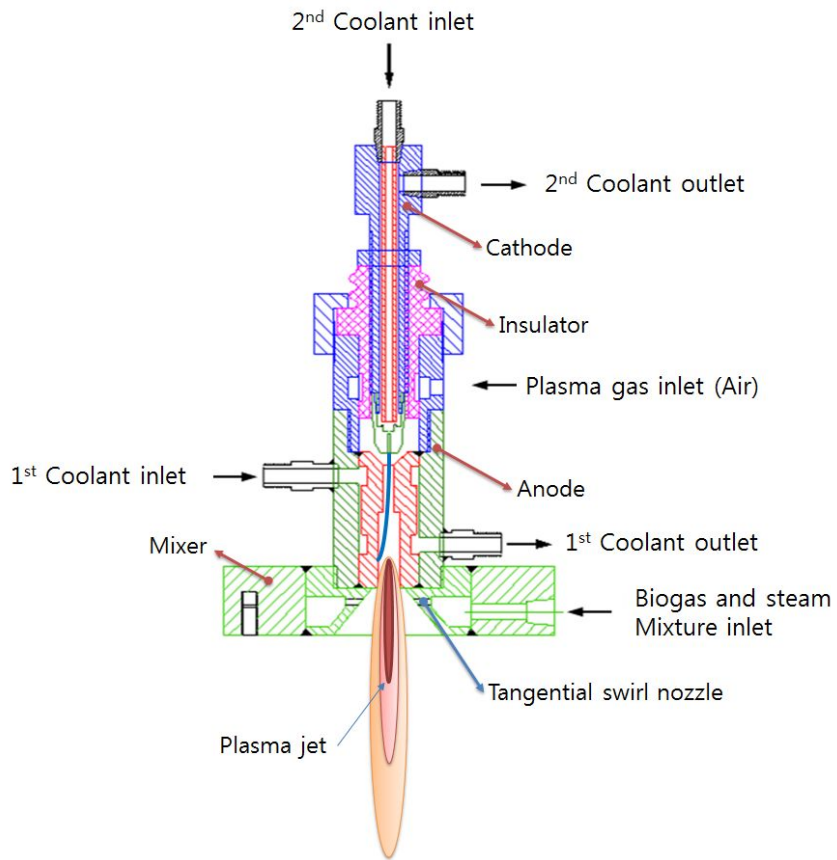


Fig. 3-1. Schematic diagram of a plasmatron reformer .



Fig. 3-2. Photograph of a discharge of plasma jet.

## 2) 전원공급장치

Fig. 3-3은 고온 플라즈마트론 전원 공급장치의 개략도이고, Fig. 3-4는 전원 공급장치의 사진을 나타낸 것으로 고전류 전원 공급기와 점화기, 트리거 시스템으로 구성되어 있다.

전원공급기는 최대 전류 50 A, 최대 전압 200 V로 10kW의 전력을 공급할 수 있다. 점화기는 초기 시동 시 플라즈마트론의 양전극과 음전극에 10kV 고전압을 공급하여 두 전극 간에 스파크를 발생한다. 초기 스파크가 형성된 상태에서 전원공급기의 전류를 증가시켜 플라즈마를 발생시킨다. 이때 트리거 시스템은 두 전극 간에 설정된 전류값 보다 큰 전류가 흐르게 될 경우 점화기의 스파크 발생을 중지시키고 전원공급기의 전류를 공급하여 플라즈마를 지속적으로 유지한다.

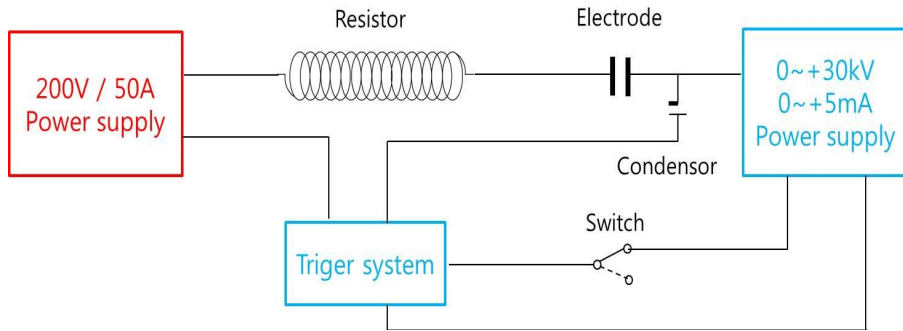


Fig. 3-3. Schematic diagram of a power supply system.

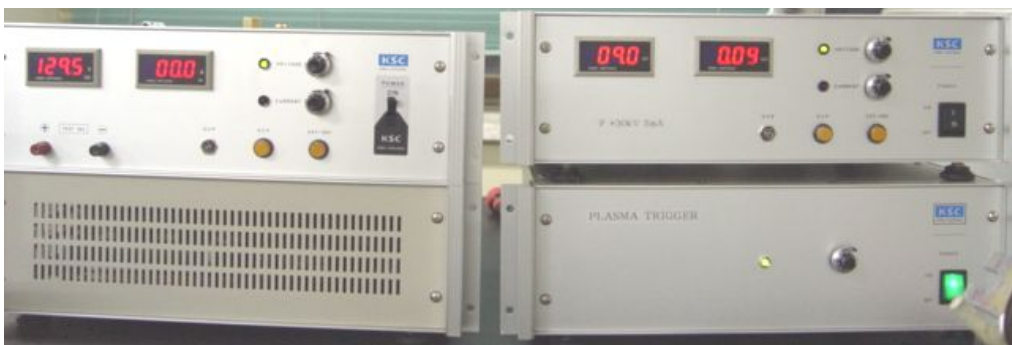


Fig. 3-4. Photograph of a power supply system.

### 3) 가스, 수증기 공급 및 측정분석 라인

Fig. 3-5에 공기와 모사 바이오가스의 공급 및 분석 라인을 나타냈다. 가스, 수증기 공급라인은 모사가스를 공급하기 위해 메탄과 이산화탄소 그리고 이를 혼합하는 믹서와 수증기를 생성시키기 위해 물을 공급하는 물탱크 펌프 그리고 기화기로 구성되어 있다. 수증기를 생성하기 위해 물탱크에 질소를 가압하고 미세조절이 가능한 메터링 밸브에 의해 물의 공급량을 조절한 뒤 기화기로 공급된다. 기화기 내부에는 이류체 노즐을 설치하여 메탄과 이산화탄소가 공급되면 물이 액적으로 분화되면서 수증기로의 전환이 용이하도록 하였다. 따라서 모사바이오가스과 수증기가 완전 혼합되어 플라즈마트론 후단부에 연결된 혼합기로 공급된다.

플라즈마 제트를 형성하는 공기는 콤프레셔에 의해 압축된 공기를 사용하였으며 콤프레셔의 압력 변동을 줄이기 위한 서지 탱크과 공기 중 수분을 제거하도록 워터 트랩을 거쳐 플라즈마 반응기로 주입되도록 구성되어 있다. 전기적 특성을 측정하기 위해 고전압 및 전류 프루브를 설치하여 오실로스코프에서 파형을 파악하였으며, 주입가스 및 개질 가스의 조성을 파악하기 위해 가스크로마토 그래피를 사용하였다.

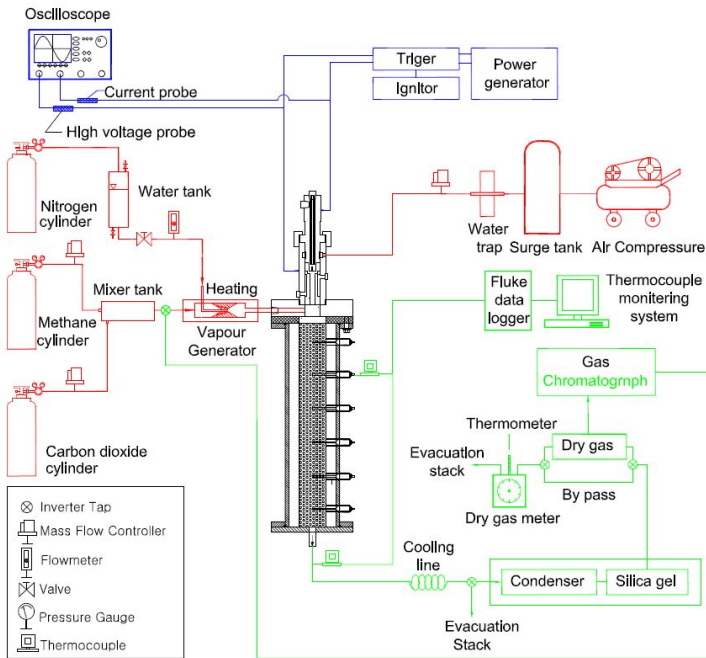


Fig. 3-5. Schematic diagram of fuel and steam flow system.

#### 4) 실험방법

공기를 주입하여 형성된 플라즈마에 의해 반응기 온도를 대략 700℃로 안정화시킨 후 바이오가스와 수증기를 함께 주입하여 반응온도를 1,000℃이상으로 상승시켜 유지하였다. 플라즈마 중심의 온도는 수 천℃에 이르기 때문에 k-타입 열전대를 통한 직접적인 측정이 불가능하였다. 따라서 Fig. 3-5에 보는 것처럼 반응기의 입구에서 두 번째 지점에 열전대를 사용하여 내부의 온도를 연속 모니터링 하였다.

본 실험 조건에 따른 반응기의 시동 온도 특성을 Fig. 3-6에 나타냈다. 안정된 조건에서 플라즈마 반응 후 개질된 바이오가스는 반응기 출구에 설치된 샘플링 포트를 통해 임핀저에서 수분을 제거 한 뒤 건조 가스의 상태로 GC의 샘플링 루프로 유입하여 분석하였다.

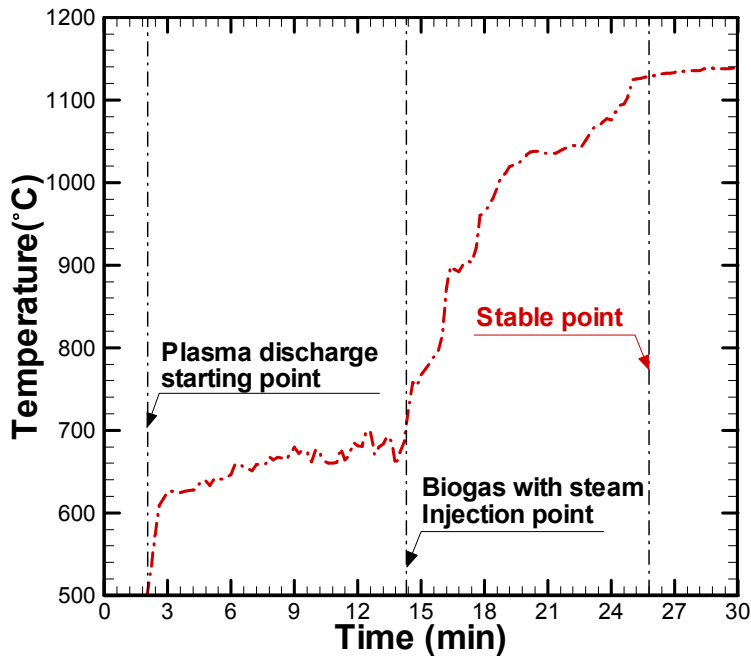


Fig. 3-6. Initial operating characteristic of the reformer.

## 3.2.2 워터젯 플라즈마 개질기

### 1) 워터젯 플라즈마

물을 이용한 플라즈마 방전은 전기전도성이 높은 물의 표면에 플라즈마 영역을 증대 시키며 shock-wave, UV radiation을 방출하여 화학적 및 생물학적 반응에 응용이 가능하기 때문에 다양한 분야에서 이용될 수 있다. 본 연구에서는 물을 미세 노즐에 가압하여 가느다란 물줄기인 워터젯을 생성시키고 이에 고전압을 가하여 플라즈마를 생성하였다. 생성된 플라즈마는 물을 전도체로 사용하여 방전 영역 대비 플라즈마 주입전력이 감소되었다. 워터젯 플라즈마를 이용하여 모사 바이오가스 개질을 통해 수소가스를 생성하였고, 수소 생성이 최대이고 메탄의 전환율이 최대인 최적 운전 조건을 파악하였다.

워터젯 플라즈마 개질기의 구조 도면을 Fig. 3-7에 나타냈다. 반응기 전체 외형은 아크릴을 이용하여 제작하였으며, 양 전극에 전기의 전도율을 높이기 위해 워터젯의 노즐은 무산소동으로 제작하였다. 양전극과 음전극의 절연 및 기밀을 위해 테프론 재질로 반응기 상단부의 마개를 설계 및 제작하였다.

개질기의 외형은 직경 40 mm, 길이 130 mm 이며, 전극들이 위치한 반응기 중심 영역의 관은 석영으로 제작하여 워터젯 플라즈마 내부의 반응을 볼 수 있도록 제작하였다. Nozzle을 지지하는 전극은 STS로 제작하였다. Nozzle과 전극의 간격은 10 mm 이며, 조절이 가능하도록 설계하였다. Nozzle에서 분사되는 Water jet 중심으로부터 전극 간의 간격은 1 mm로 설정하였다. 노즐의 직경은  $\Phi 0.3$  mm이며, 물의 전단력을 낮추기 위해 5mm의 팁을 설치 하였다. 워터젯 플라즈마 반응기 총 용량은 0.5 L 이며, 워터젯 플라즈마 개질기에서 형성된 플라즈마 방전 사진을 Fig. 3-8에 나타냈다.

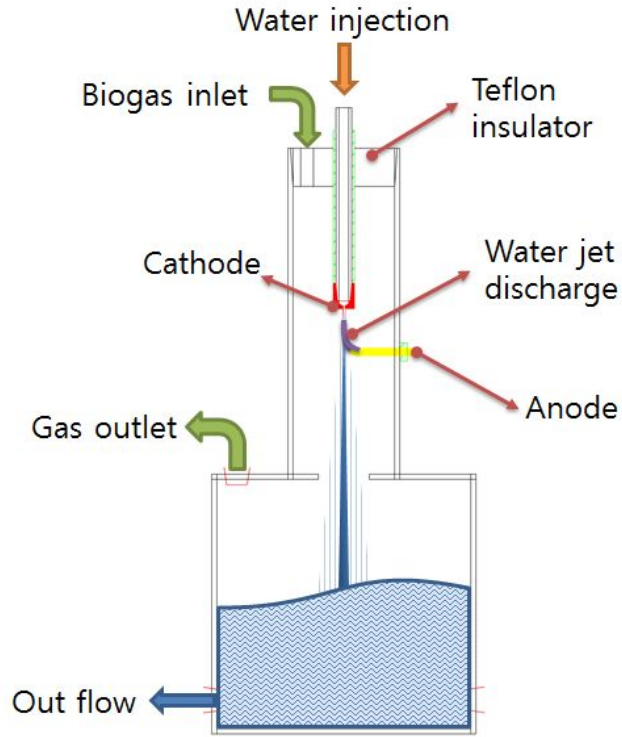


Fig. 3-7. Schematic diagram of a water jet plasma reformer.

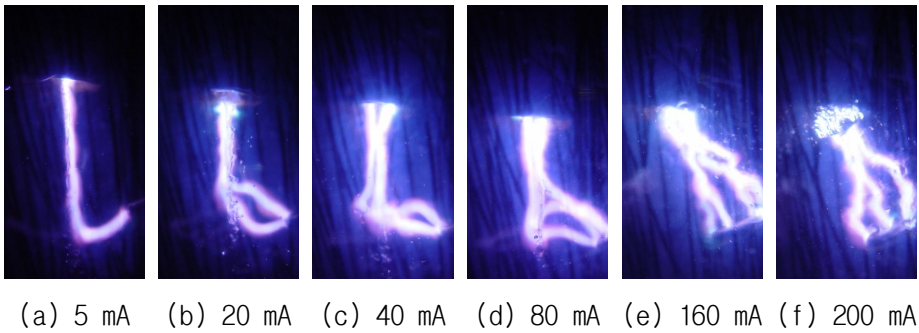


Fig. 3-8. Photo of a plasma discharge on the water jet.

## 2) 전원공급장치

Fig. 3-9는 워터젯 플라즈마 개질기를 실험하기 위한 전원공급장치의 개략도이다. 전원장치 용량은 2 kW (전압 : 10kV, 전류 : 0.2A)이다. 입력전원은 교류 220V이며, 잡음 필터(noise filter)로 입력 전원의 잡음을 제거하였고, 소프트 스타트(soft start)를 통해 충격전류를 방지하였다. 또한 전원장치내의 과전류 및 과전압에 대해 보호회로를 내장하고 있으며, 전압과 전류 제어를 수동으로 조작할 수 있도록 하였다.

그리고 펄스폭 변조(PWM, pulse width modulation) 제어 방식을 적용하여 부하 변동에 따른 출력 전압의 저하가 발생하면 안정화 전원으로서의 응용은 곤란하게 되므로 출력 전압을 안정화 시켜줄 수 있도록 하였다.

전력제어기에서 교류 220V를 정류하여 직류로 변환하고 고전압 트랜스에서 10kV 까지 승압하였다. 또한 출력 측에 고전압 정류회로를 설치하여 안정적인 직류에 출력전압 및 전류가 공급되도록 하였다.

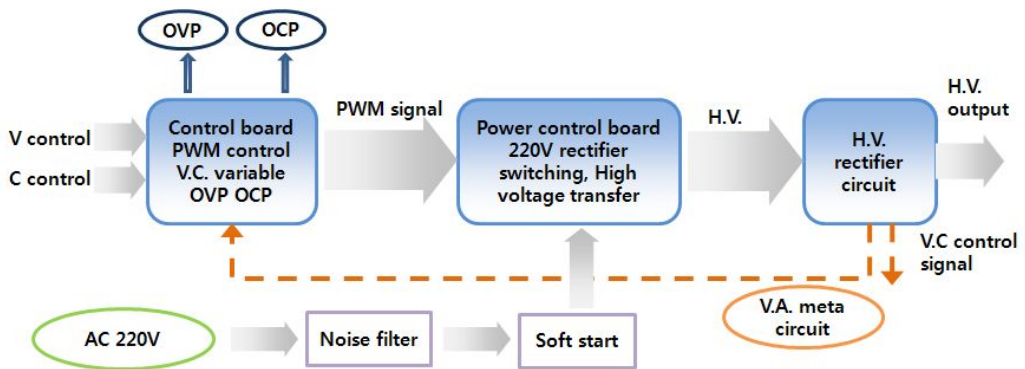


Fig. 3-9. Flow diagram of power supply for the water jet plasma.

### 3) 가스, 물 공급 및 측정분석 라인

Fig. 3-10에 Water jet 플라즈마 개질장치의 모사 바이오가스의 공급 및 분석 라인을 나타냈다. 가스, 물 공급라인은 모사가스를 공급하기 위해 메탄과 이산화탄소 공급라인으로 구성되어있다. 모사 바이오가스로 반응기 내부를 채우고 배출할 수 있는 배출(vent) 가스라인과 유량계와 정량펌프를 설치하여 반응기내 공급된 바이오가스의 일정량을 반응 시킨 뒤 이를 계속적으로 순환하기 위한 다수의 밸브가 설치된 라인으로 구성되어 있다.

워터젯을 생성시키기 위해 물을 공급하는 물 펌프, 입자 필터 그리고 메터링 밸브로 구성되어 있다. 워터젯을 생성하기 위해 반응기 내부에 채워진 물을 물 펌프에 의해 순환시킨다. 순환되는 물에서 반응 잔재물인 카본 및 기타 입자상 물질을 제거하기 위해 필터를 거친 뒤 미세조절이 가능한 메터링 밸브에 의해 물의 공급량을 조절하여 워터젯 플라즈마 노즐로 공급된다. 전기적 특성을 측정하기 위해 고전압 및 전류 프로브를 설치하여 오실로스코프에서 파형을 파악하였으며, 주입 가스 및 개질 가스의 조성을 파악하기 위해 가스크로마토 그래피를 사용하였다.

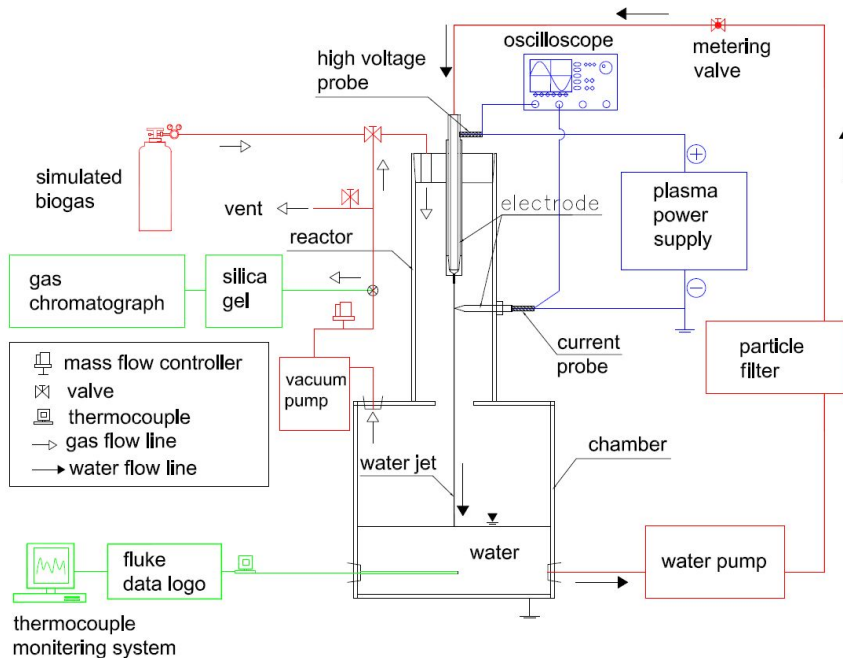


Fig. 3-10. Schematic of water jet plasma reforming apparatus.



#### 4) 실험방법

워터젯 플라즈마 반응기에 바이오가스를 채우기 위해 메탄과 이산화탄소의 비율을 6:4로 1 L/min을 공급하여 1 min 동안 반응기 내부를 퍼지 한 후 바이오가스 공급을 중단한 뒤 상압 조건에서 밸브를 닫고 외부와 밀폐하였다. 이를 정량펌프와 유량계를 통해서 0.5 L/min으로 순환시켜 가스의 체류시간이 1 min이 되도록 하였다.

노즐에서 분사되는 water jet의 유량은 펌프의 전압을 조절하여 53.9 mL/min 로 설정하고, 전압과 전류는 각각 입력전원 공급 장치의 노브를 이용해서 조절되며 전압과 전류는 각각 10 kV, 40 mA로 설정하였다. 워터젯 플라즈마를 발생시키는 전극의 간격은 10 mm로 설정하였으며, 처리시간은 10 min을 설정하였다. 개질된 가스는 반응기 출구에 설치된 샘플링 포트에서 채취하여 GC로 분석하였다.

실험을 통해 수소 생성율 및 전환율이 최적의 조건을 도출하였으며 이를 기준조건으로 정하였다.

### 3.2.3 단상 글라이딩 아크 플라즈마 개질기

#### 1) 글라이딩 아크 플라즈마

글라이딩 아크 방전은 높은 플라즈마 밀도와 비교적 높은 전자온도를 발생시킬 수 있기 때문에 안정한 물질의 분해 및 전환이 용이하다. 단상 글라이딩 아크 플라즈마는 직류 고전압을 전극에 가하여 플라즈마를 생성하였다. 플라즈마 에너지와 반응기 외부에 1 kW 코일 히터를 이용하여 주입되는 바이오가스를 가열하고 반응기의 온도를 일정하게 유지 하였다. 바이오가스와 수증기를 플라즈마 가스로 사용하였으며, 수소 생성이 최대이고 메탄의 전환율이 최대인 최적 운전 조건을 파악하였다.

단상 글라이딩 아크 플라즈마 개질기의 구조도를 Fig. 3-11에 나타냈다. 단상 글라이딩 아크 플라즈마는 2개의 전극인 음극과 양극 사이에 노즐을 통해 공급되는 바이오가스가 글라이딩 아크 방전을 형성한다. 반응기의 외부 가열을 위해 스테인리스 스틸로 반응기 외부를 제작하였으며, 내부의 플라즈마 절연을 위해 내부는 1.5 mm 두께의 세라믹 판으로 절연하였다. 또한 반응기의 외벽에서 가열되는 바이오가스가 내부로 다시 주입되기 위해 이중관 구조로 설계 및 제작하였다. 단상 글라이딩 아크 플라즈마에서 형성된 플라즈마 방전 사진을 Fig. 3-12에 나타냈다.

단상 글라이딩 아크 플라즈마 반응기 내부는 가로 90 mm, 세로 450 mm, 폭 40 mm 인 직사각형으로 되어 있으며, 전체 반응기 내부 용량은 1.6L 이다. 반응기는 플라즈마 반응영역과 후단영역이 배플에 의해 구분되어 있으며, 플라즈마 반응영역의 부피는 1.1 L이고 후단 영역은 0.5 L이다. 반응기 내 방전 전극의 길이는 210mm이고 고온에 의한 방전 전극의 변형을 방지하기 위해 STS 재질을 사용하였다. 축 대칭으로 마주보는 방전 전극의 최소 간격은 2 mm이다. 반응가스 주입 분사 노즐의 직경은  $\Phi 2.5\text{mm}$ 로 반응가스가 반응기 내로 고속으로 분사되도록 하였다.

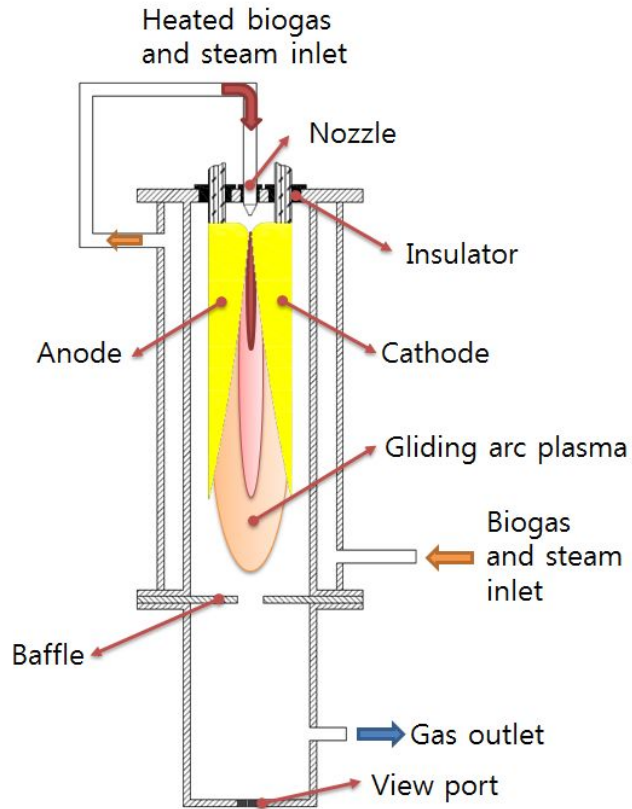


Fig. 3-11. Schematic diagram of a DC gliding arc plasma reformer.



Fig. 3-12. Photograph of DC gliding arc plasma discharge.

## 2) 전원공급장치

입력 전원공급 장치는 반응기 내부에 안정적인 글라이딩 아크 플라즈마를 유지하기 위한 장치로 최대 용량이 2 kW (직류 전압 : 10 kV, 직류 전류 : 0.2 A)이다. 입력 전원 공급장치는 워터젯 플라즈마 개질기에 사용된 전원장치와 동일하다.

## 3) 가스, 수증기 공급 및 측정, 분석 라인

Fig. 3-13은 실험에 사용한 단상 글라이딩 아크 플라즈마 개질장치의 구성도를 나타낸 것이다. 가스 공급라인은 메탄과 이산화탄소는 각각의 MFC에서 유량이 정밀하게 제어되어 혼합탱크에서 혼합되며, 수증기 발생기에서 완전 기화된 수증기와 혼합되어 반응기로 공급된다. 수증기 공급라인에서 물탱크는 불활성 가스인 고압의 질소에 의해 압축되어 있으며, 이 압력에 의해 물탱크에 저장된 물이 수증기 발생장치로 보내진다.

수증기 공급량으로 환산된 물의 양은 미세조절을 위해 메터링 밸브에 의해 조절된 후 유량계를 거쳐 수증기 발생장치로 공급되어진다. 또한, 효과적인 수증기 발생을 위해 이류체 노즐을 설치하여 주입된 수분을 혼합가스의 분사 유속에 의해 미세 액적으로 무화시킨다. 그리고 무화된 액적은 가스 유동부에 설치되어 있는 가열봉과 외부 히터에 의해 수증기 발생장치 전체가 가열되어 있어 순간적으로 완전 기화된다. 반응 가스는 완전 기화된 수증기와 수증기 발생장치에서 혼합되어 반응기로 유입된다.

플라즈마에 공급되는 전압과 전류는 고전압 및 전류 프로브에서 측정하고 디지털 오실로스코프에 의해 파형을 나타냈다. 가스 분석 라인은 주입 가스라인과 반응기 출구에 설치된 샘플링 포트, 가스의 건조 상태를 위한 응축기와 실리카겔로 구성되어 있으며 생성된 가스는 가스크로마토그래프의 샘플링 루프로 연속적으로 유입되어 분석되었다.

온도는 반응기 내부의 부채꼴방전 플라즈마 영역, 촉매반응 영역, 반응기 분사 노즐 전단부에 온도 센서를 설치 한 후 데이터 분석 장치를 통해 실시간으로 모니터링 하였다.

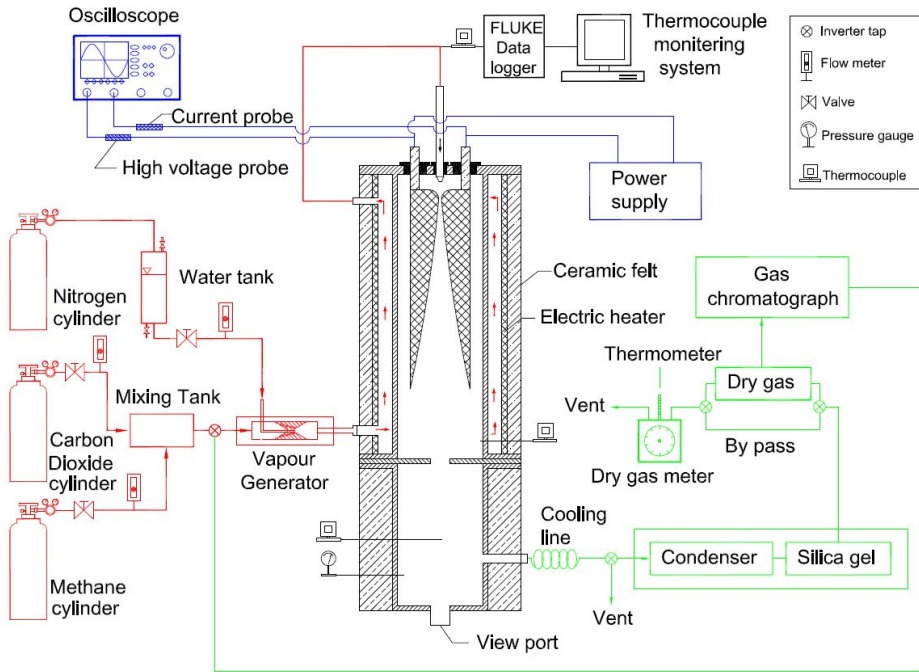


Fig. 3-13. Schematic of the experimental set up.

#### 4) 실험방법

바이오가스 개질 실험은 전기 가열장치로 반응기를 가열하여 반응기 외벽 온도를 850°C까지 가열 한 후 안정화 시킨 다음 메탄, 이산화탄소, 수증기를 개질기로 공급하였다. 플라즈마 입력 전력은 1.37 kW로 고정하였다.

Fig. 3-14는 단상 글라이딩 아크 플라즈마 개질기의 시동 온도 특성을 나타냈다. 반응기의 예열 온도가 약 350°C 정도 진행되면 바이오가스와 수증기를 함께 주입하여 플라즈마를 형성시킨 뒤 반응기의 내부 온도를 850°C로 유지하였다. 안정된 조건에서 플라즈마 반응 후 개질된 바이오가스는 반응기 출구에 설치된 샘플링 포트를 통해 임핀저에서 수분을 제거 한 뒤 건조 가스의 상태로 GC의 샘플링 루프로 유입되어 분석하였다.

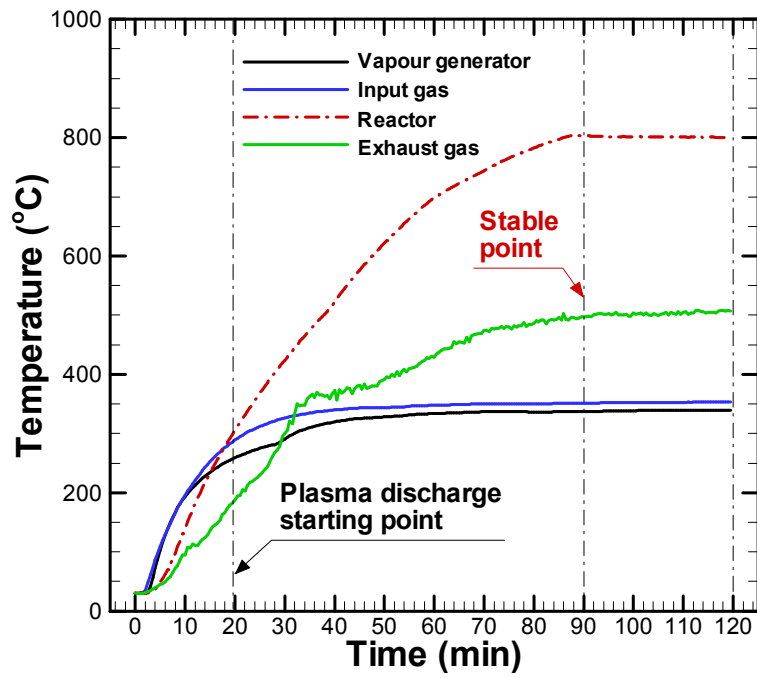


Fig. 3-14. Initial operating characteristic of the DC gliding arc plasma reformer.

### 3.2.4 3상 글라이딩 아크 플라즈마 개질기

#### 1) 3상 글라이딩 아크 플라즈마

3상 글라이딩 아크 플라즈마는 단상 글라이딩 아크 플라즈마와 같은 원리를 적용한 장치이며, 다만 3개의 전극을 설치함으로써 플라즈마 방전 영역을 증가시켰다. 그리고 단상 플라즈마에 적용한 전원 공급장치는 교류를 직류로 변환하는 정류 소자를 적용해야 하지만 3상 전원 공급 장치는 직류 변환을 요구하지 않으므로 단상 전원 공급장치에 비해 단순하며 저렴한 장점을 가지고 있다.

3상 글라이딩 아크 플라즈마 개질기의 구조 도면을 Fig. 3-15에 나타냈다. 3상 글라이딩 아크 플라즈마는 3개의 전극 사이에 노즐을 통해 공급되는 바이오가스가 글라이딩 아크 방전을 형성하므로 메탄과 이산화탄소로 구성된 저발열량의 바이오가스를 합성가스로 전환 할 수 있는 개질기이다. 플라즈마 발생 장치에는 3개의 부채꼴 형상의 전극이 반응기 내부 중심에서 120도 등간격으로 설치되었으며, 반응기 하단의 중심부에는 노즐을 설치하였다. 플라즈마 반응기는 단상 글라이딩 아크 플라즈마와 달리 원통형태의 반응기이며 절연 및 플라즈마 방전 영역을 관찰할 수 있도록 석영관을 설치하였다.

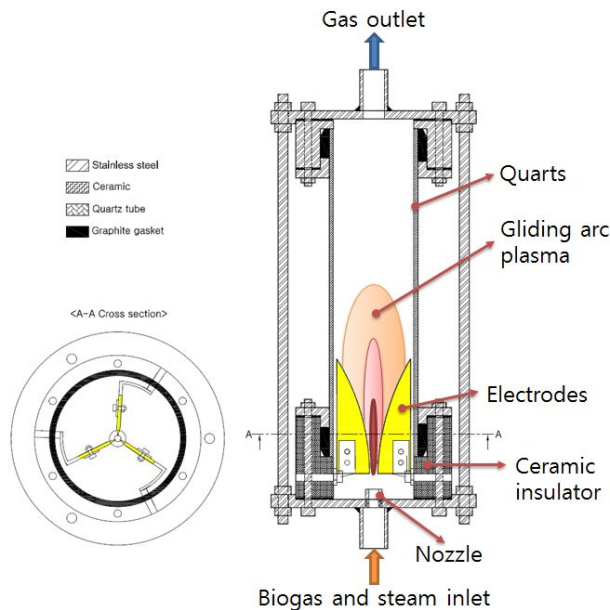


Fig. 3-15. Schematic diagram of a 3-phase gliding arc plasma reformer.

## 2) 전원 공급장치

전원공급 장치는 반응기 내부에 안정적인 플라즈마를 유지하기 위한 장치로 최대용량이 1 kW(교류전압 : 10 kV, 교류전류 : 0.1 A)이다. 입력전원은 교류 3상 220V이며, 입력전원으로부터 2차 변환기에 변환부의 입력 전압과 부합되도록 제작하였다. 출력 제어기에서 교류 220V를 정류하여 직류로 변환하고 고전압 트랜스에서 10kV까지 승압하였다. 또한 출력 측에 고전압 정류회로를 설치하여 안정적인 직류에 출력전압 및 전류가 공급되도록 하였다. Fig. 3-16은 전원공급 장치의 사진을 나타냈다.



Fig. 3-16. Photo and circuit diagram of 3-phase AC power supply.

## 3) 가스, 수증기 공급 및 측정분석 라인

Fig. 3-17은 실험에 사용한 3상 글라이딩 아크 플라즈마 개질 실험 장치의 구성을 나타냈다. 가스 공급라인은 메탄과 이산화탄소는 각각의 MFC에서 정밀 유량 제어되어 혼합탱크에서 혼합되며, 수증기 발생기에서 완전 기화된 수증기와 혼합되어 반응기로 공급된다. 수증기 공급라인은 물탱크, 물펌프 그리고 기화기로 구성되며, 물탱크에 저장된 물이 물 펌프에 의해 정량적으로 조절된 후 수증기 발생장치로 공급되어진다. 기화기 내부에 이류체 노즐을 설치하여 주입된 수분을 바이오 가스의 분사 유속에 의해 미세 액적으로 무화시킨다. 그리고 무화된 액적은 가스



유동부에 설치되어 있는 히터에 의해 수증기 발생장치 전체가 가열하여 액적을 기화시킨다.

플라즈마에 공급되는 전압과 전류는 고전압 및 전류 프로브에서 측정하고 디지털 오실로스코프에 의해 파형을 나타냈다. 가스 분석 라인은 반응기 출구에 설치된 샘플링 포트, 가스의 건조 상태를 위한 쿨러로 구성되어 있으며 생성된 가스는 가스 크로마토그래프로 유입되어 분석되었다.

온도는 반응기 내부의 부채꼴방전 플라즈마 영역, 촉매반응 영역, 반응기 분사 노즐 전단부에 열전대를 설치하여 Lab View에 의해 실시간으로 모니터링 하였다.

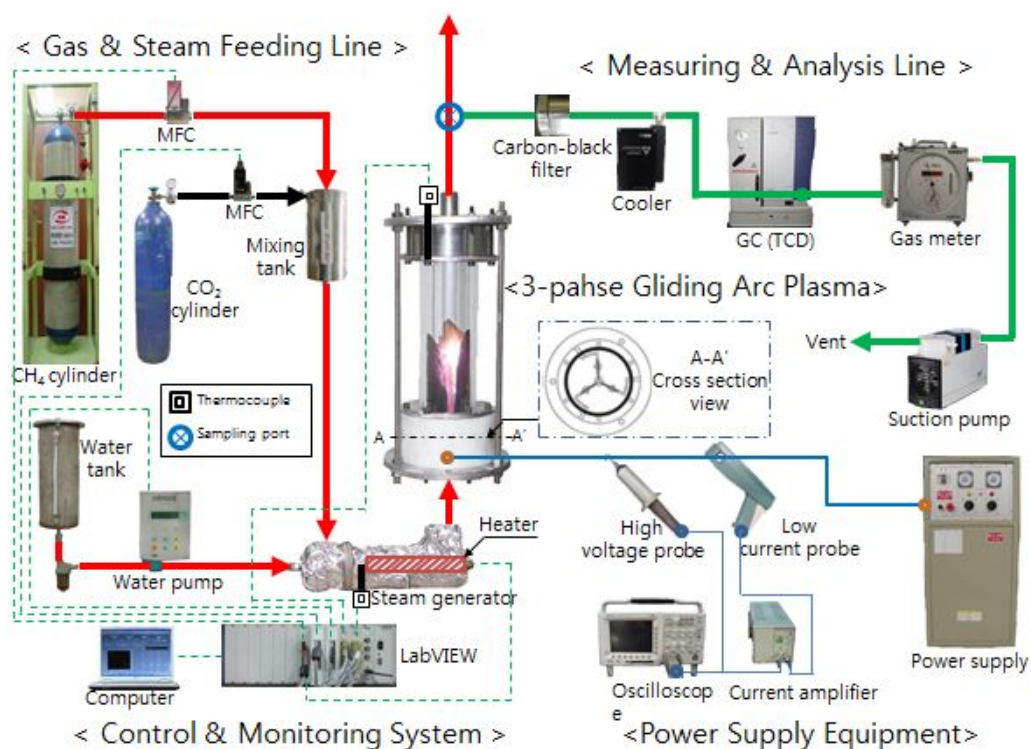


Fig. 3-17. Schematic of the experimental set up.

#### 4) 실험 방법

플라즈마 반응기는 기화기가 300℃로 안정한 상태로 유지한 후 안정된 상태에서 메탄, 이산화탄소 그리고 수증기를 주입하여 플라즈마 내부 반응기 온도가 안정된 상태에서 실험을 수행하였다. 플라즈마 입력 전력은 1.37 kW로 고정하였다. Fig. 3-18에 3상 글라이딩 아크 플라즈마 개질기의 시동 온도 특성을 나타냈다. 안정된 조건에서 플라즈마 반응 후 개질된 바이오가스는 반응기 출구에 설치된 샘플링 포트를 통해 120℃로 가열된 카본 블랙 필터를 통과하면서 입자상 물질을 제거한다. 그리고 냉각기에서 수분을 제거 한 뒤 건조 가스의 상태로 GC의 샘플링 루프로 유입되어 분석하였다.

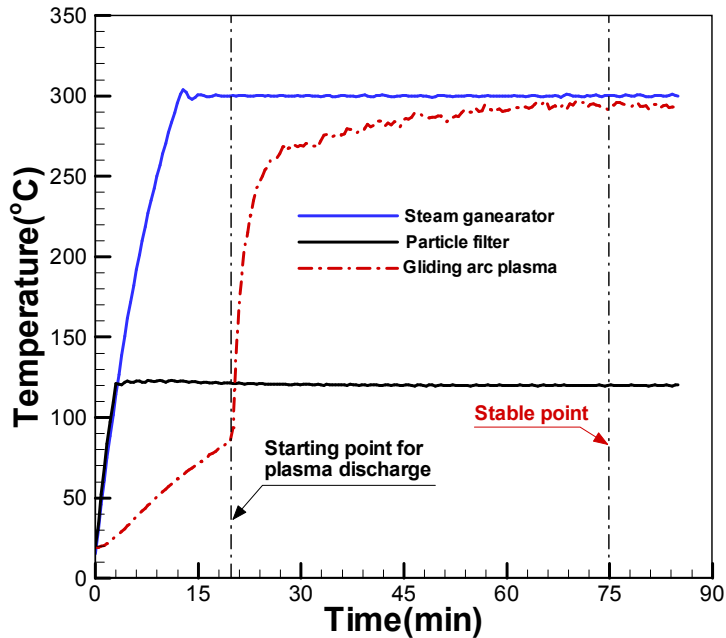


Fig. 3-18. Initial operating characteristic of the 3-phase gliding arc plasma reformer.

### 3.2.5 가스 공급 및 측정 분석 장비

플라즈마 반응기에 공급되는 메탄과 이산화탄소는 각각의 MFC(Line tech, M3030V, Korea), (BRONKHOST, F201AC-FAC-22-V, Netherlands)에 의해 조절되어 주입되며, 수증기 생성을 위한 물 유량은 펌프(KNF, STEPDOS<sup>®</sup>03, Switzerland)를 사용하였다.

측정 장비로는 플라즈마 방전 특성을 파악하기 위하여 고전압 프로브(Tektronix, P6015, USA)와 전류 프로브(Tektronix, A6303, USA)를 이용하여 오실로스코프(Tektronix, TDS 3052, USA)에 파형을 모니터링 하였다. 글라이딩 아크 플라즈마 반응기 내부의 온도는 데이터 로거(KIMO, KTT300, France)를 이용하여 실시간으로 측정하였으며, 다른 부분의 온도 측정은 K-type 열전대를 이용하여 LabVIEW(National Instrument, LabVIEW 8.6, USA)로 실시간 측정하였다. 그리고 LabVIEW를 이용하여 MFC, 물펌프, 히터를 연결하여 컴퓨터로 제어를 하였다. 또한 온도에 따른 히터 작동유무를 자동화 하였다.

가스분석라인은 입자상 물질을 제거하는 스테인레스 재질의 필터(Model LS-25, Advantec, Japan), 수분응축을 위한 냉각기(Model EDP 20-2, M&C, Germany), 가스미터(Model DC-2A, Sinagawa, Japan), 흡입펌프(Model N-820.3FT 18, KNF, Switzerland)를 사용하였으며, 가스 크로마토그래프(Varian, CP-4900, Netherlands)를 이용하였다. 검출기는 TCD 이며 분석조건은 Table 3-2에 나타냈다. 컬럼으로 Molecular Sieve 5A를 사용하여 수소, 일산화탄소, 메탄, 산소 및 질소를 분석하고 Porapak Q를 사용하여 에틸렌, 에탄, 이산화탄소, 프로판을 분석하였다.

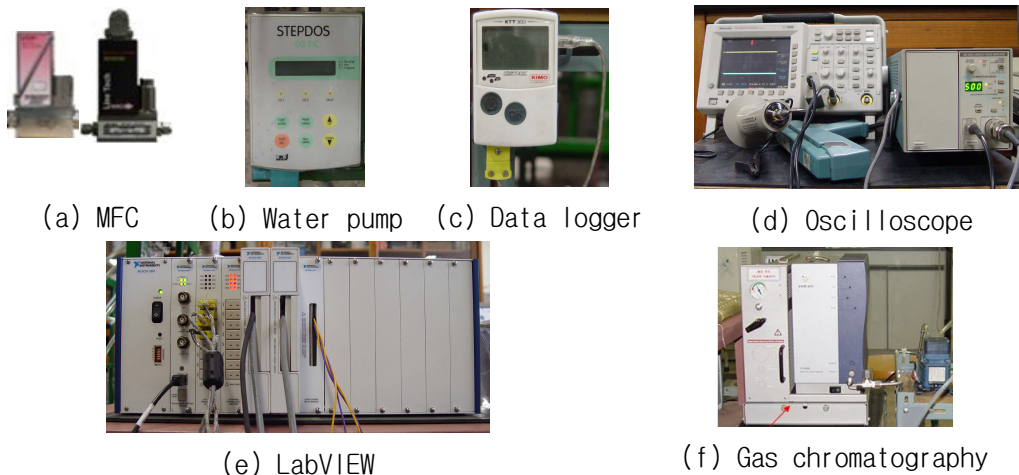


Fig. 3-19. Photography of experiment equipment.

Table 3-1. Calibrated range, accuracy and relative error of measurement

Measurement	Equipment	Calibrated range	Accuracy	Relative error (%)
Mass flow controller (CH <sub>4</sub> )	Line tech, M3030V	0~10 L/min	± 1 %	±0.25
Mass flow controller (CO <sub>2</sub> )	Bronkhorst, F201AC-FAC-22-V	0~15 L/min	±0.1 %	±0.01
Water pump	Knf, STEPDOS <sup>®</sup> 03	0~20 mL/min	± 1.9 %	± 1
Data logger	Kimo, KTT300	-200~1000 °C	± 1.1 °C	±0.4
High voltage	Tektronix, P6015A	1.5~20 kV	± 1 V	±0.005
Current	Tektronix, A6303	0~100 A	±5 mA	±0.01

Table 3-2. Analysis conditions of gas chromatography

Column	Analysis gases	Carrier gas	Operating conditions		Detector
			Column oven [°C]	Detector Temp. [°C]	
Molecular Sieve 5A	H <sub>2</sub> , CO, CH <sub>4</sub> , O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub>	Ar	60	80	TCD
Porapak Q	CO <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	He	60	120	

### 3.3 결과 및 고찰

#### 3.3.1 플라즈마트론

고온 플라즈마 화염이 안정적으로 형성되는 공기 유량과 입력 전력을 각각 5.1 l/min, 6.4 kW로 고정한 후 바이오가스 개질 반응하여 고농도 수소를 포함한 합성가스를 생산하였다. Table 3-3은 기준 조건 시에 개질 결과를 나타낸 것이다. 기준 조건에서 바이오가스 개질반응 결과로 생성된 합성가스 농도는 수소 54.5%, 일산화탄소 6.1%, 이산화탄소 2%, 에틸렌 0.2%, 에탄 0.1% 이었다.

이 결과에서 알 수 있듯이 합성가스의 대부분이 수소이고, S/C 비는 3.5에서 플라즈마 개질이 진행되었을 때 H<sub>2</sub>/CO 비가 8.6으로 이상적인 수증기 개질반응의 H<sub>2</sub>/CO 비 2.0보다 높은 값을 나타내고 있다. 이는 반응식(12), (14)의 플라즈마 개질에 의해 메탄 및 이산화탄소가 카본(carbon)과 일산화탄소로 크래킹(cracking)되고, 수증기 전이 반응인 반응식(26)에 의해 일산화탄소가 이산화탄소로 전환되어 일산화탄소의 농도가 감소하였기 때문이다. 메탄 전환율은 95.6%로 주입된 대부분의 메탄이 개질반응을 통해 합성가스로 전환됨을 알 수 있다. 이때 주입 메탄으로부터 생성되는 수소 수율은 77.7%이다. 플라즈마트론 개질장치에 에너지 전환율은 21.8%와 에너지 요구량은 929.9 kJ/mol을 나타냈다.

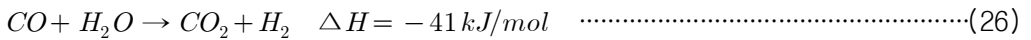


Table 3-3. Reference conditions and results for the thermal plasmatron

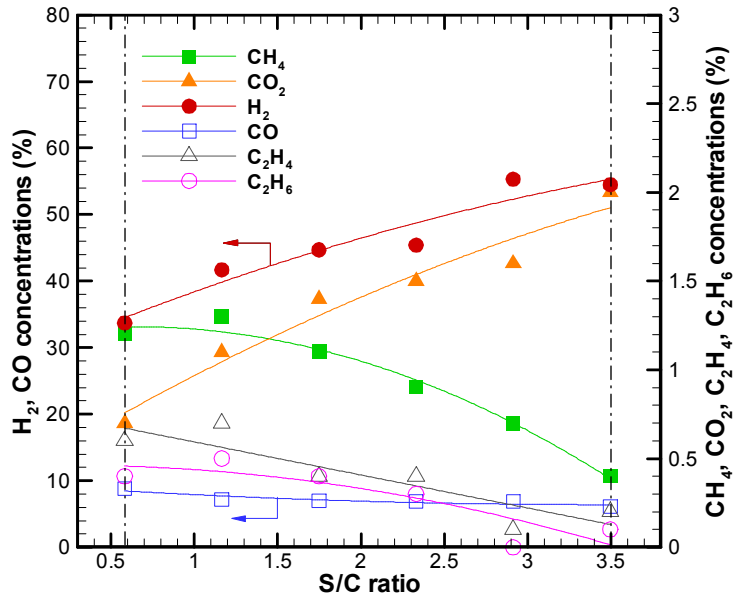
Reference condition											
Conditions		Component ratio (CH <sub>4</sub> :CO <sub>2</sub> )		Air flow rate (L/min)		Steam flow rate (L/min)		S/C ratio		Input power (kW)	Specific energy input (kWh/m <sup>3</sup> )
value		6:4		5.1		7.9		3.5		6.4	7
Experimental data											
SynGas components (%)							CH <sub>4</sub> conversion rate (%)	Energy conversion efficiency (%)	H <sub>2</sub> selectivity (%)	H <sub>2</sub> yield (%)	Specific energy requirement (kJ/mol)
H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	N <sub>2</sub>					
54.5	6.1	0.4	2	0.2	0.1	36.6	95.6	21.8	78.6	77.7	929.9

Fig. 3-20은 바이오가스의 개질특성을 파악하기 위하여 S/C비를 0.58~3.5로 조절하여 개질특성을 파악한 것이다.

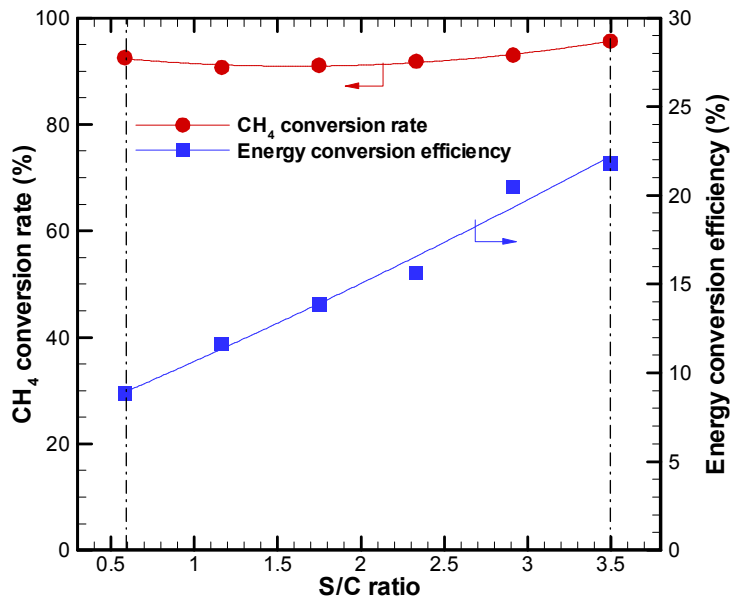
Fig. 3-20 (a)는 개질된 합성가스의 농도를 나타낸 것이다. 수증기 유량비 변화에서 S/C 비가 3.5일 때 합성가스의 주성분인 수소의 생성농도는 54.5%로 최대값을 보이고 있지만 일산화탄소의 경우 6.1%로 감소하며 이산화탄소는 최대2%로 증가하는 경향을 나타냈다. 이는 수증기 공급량이 증가함에 따라 S/C비가 증가하여 수증기 전이 반응에 의해 일산화탄소는 감소하고 이산화탄소가 증가하기 때문이다. Fig. 3-20 (b)는 메탄의 전환율과 에너지 전환 효율을 나타낸 것이다. 메탄의 경우, S/C비가 증가할수록 92.5%에서 95.6%로 증가하였으며 평균 92.4%를 나타냈다. 고온 플라즈마의 경우 반응기 내부 온도가 1000°C 가까이 유지되므로 플라즈마에 의한 개질반응과 수증기에 의한 메탄의 수증기 개질 반응이 동시에 진행되어 메탄의 전환율과 에너지 효율이 증가하는 것으로 나타났다. 에너지 전환 효율은 S/C비가 3.5에서 최대 21.8%로 나타났다.

Fig. 3-20 (c)는 수소의 선택도 및 수율을 나타낸 것이다. 수소 선택도 및 수율은 식 (22), (23)에 의해 계산되었으며, 차이는 메탄의 전환 효율에 의해 수소 선택도는 계산되며, 메탄의 주입량에 의해 수소 수율이 계산된다. 따라서 선택도가 수율보다 높게 나타났으며, 메탄의 전환효율이 증가할수록 선택도와 수율의 결과값의 차이가 감소하는 경향을 나타낸다. 수소의 선택도와 수율은 S/C비가 3.5에서 각각 최대 78.6%와 77.7%로 나타났다.

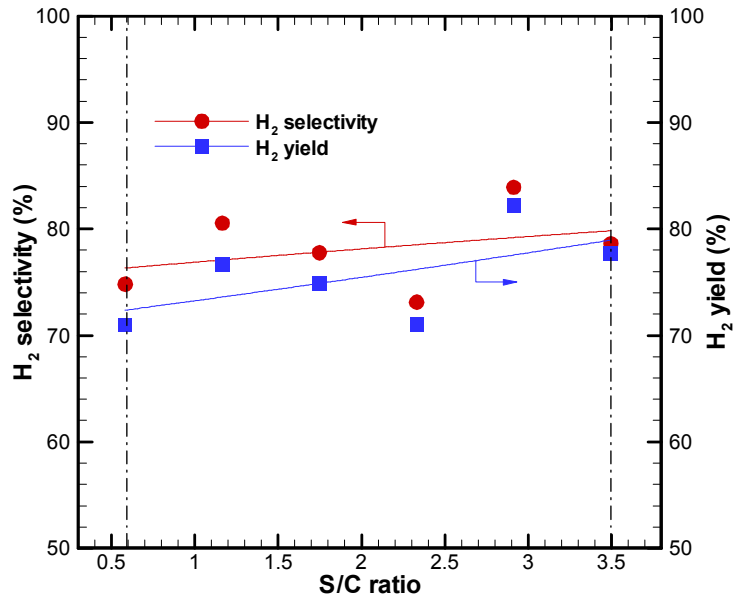
Fig. 3-20 (d)는 에너지 요구량과 비주입 에너지를 나타낸 것이다. 에너지 요구량과 비주입 에너지는 식 (24), (25)에 의해 계산되었으며, 차이는 생성된 합성가스의 mol수에 의해 에너지 요구량은 계산되며, 공급가스량에 의해 비주입에너지는 계산된다. 따라서 에너지 요구량은 합성가스를 생성하는데 필요한 에너지를 나타내며, 비주입에너지는 플라즈마가 처리 가능한 용량을 나타낸다. 에너지 요구량과 비주입에너지는 S/C비가 3.5에서 각각 최소를 나타냈으며 각각 929.9 kJ/mol과 7 kWh/m<sup>3</sup>로 나타났다. 이는 S/C비가 증가하면서 합성가스 생성에 필요한 에너지가 감소하게 되는데 고온플라즈마의 경우, 내부 반응기 온도가 1000°C 이상이므로 공급되는 수증기에 의한 추가적인 수증기 개질반응이 진행되어 요구량이 감소되는 것으로 판단된다.



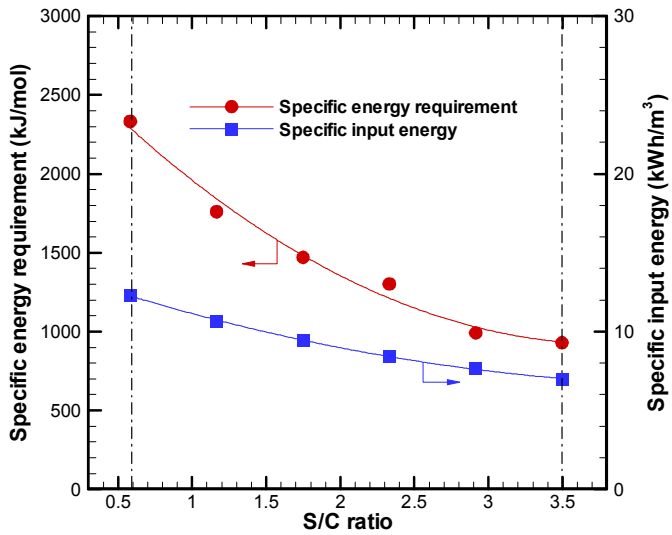
(a) Reformed gas concentrations



(b) CH<sub>4</sub> conversion rate and energy conversion efficiency



(c) H<sub>2</sub> selectivity and yield



(d) Specific energy requirement and input energy

Fig. 3-20. Effect of the various S/C ratios on plasmatron.



### 3.3.2 워터젯 플라즈마

전압을 10 kV로 고정하고 80 mA 이상 공급 시 플라즈마는 Water jet을 작은 액적으로 전환하였으며 작은 액적들에 의해 플라즈마 영역이 증대 되었다. Table 3-4는 기준 조건 시 바이오가스 개질 결과를 나타낸 것이다. 기준 조건에서 바이오가스 개질반응 결과로 생성된 합성가스 농도는 수소 23.9%, 일산화탄소 16.7%, 메탄 22.4%, 이산화탄소 35.1%, 에틸렌 1.2%, 에탄 0.6% 이었다.

이 결과에서 알 수 있듯이 개질가스는 미 반응된 바이오가스 일부와 합성가스로 나타났다. 플라즈마 개질에 의해 메탄 및 이산화탄소가 카본, 수소 및 일산화탄소로 크래킹되고 수증기를 주입하지 않아 일산화탄소의 농도가 16.7%로 나타났다. 메탄 전환율은 63.6%로 주입된 플라즈마에 의해 개질반응을 통해 합성가스로 전환됨을 알 수 있다. 이때 주입 메탄으로부터 생성되는 수소 수율은 19.3%이다. 워터젯 플라즈마 개질장치에 에너지 전환율은 9.4%와 에너지 요구량은 1171.69 kJ/mol을 나타냈다.

그러나 공급 전류가 증가할수록 플라즈마 방전 영역과 메탄의 전환 효율은 증가하지만 양전극의 온도 증가에 따라 플라즈마로 인해 노즐의 홀 부분이 변형되는 침식 현상이 발생 하였다. 그리고 개질 시 생성된 탄소 입자가 물을 순환 시 필터의 부하를 높이고 막힘 현상이 발생됨에 따라 탄소 입자에 대한 분리 방법을 고안할 필요가 있다.

Table 3-4. Reference conditions and results for the water jet plasma

Reference condition										
Conditions		Component ratio (CH <sub>4</sub> :CO <sub>2</sub> )				Water jet flow rate (mL/min)		Input power (kW)		Specific energy input (kWh/m <sup>3</sup> )
value		6:4				10		0.8		5.9
Experimental data										
SynGas components (%)						CH <sub>4</sub> conversion rate (%)	Energy conversion efficiency (%)	H <sub>2</sub> selectivity (%)	H <sub>2</sub> yield (%)	Specific energy requirement (kJ/mol)
H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>					
23.9	16.7	22.4	35.1	1.2	0.6	63.8	9.4	30.2	19.3	1171.7

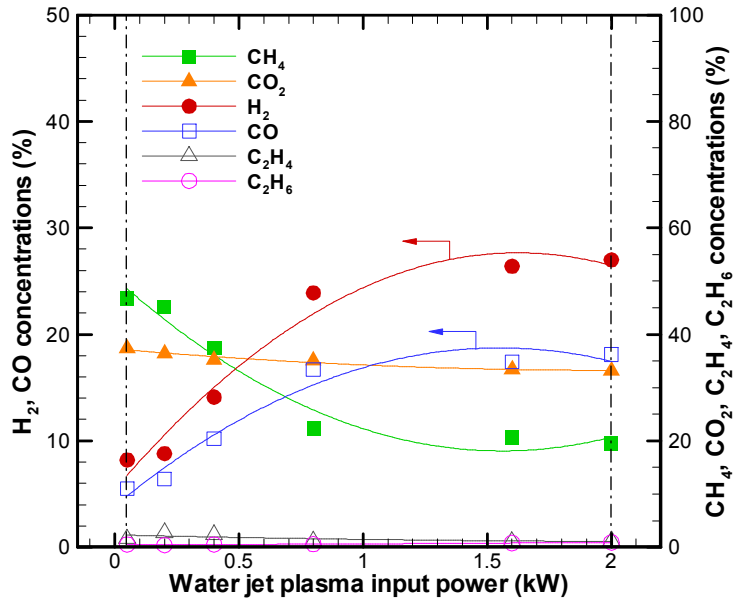
Fig. 3-21은 바이오가스의 개질특성과 워터젯 플라즈마의 특성을 파악하기 위하여 공급전력을 0.05~2 kW로 조절하여 개질특성을 파악한 것이다.

Fig. 3-21 (a)는 개질된 합성가스의 농도를 나타낸 것이다. 공급전력이 증가할수록 수소와 일산화탄소는 각각 8.2%에서 27%로, 5.5%에서 18.1%로 증가하였다. 이는 플라즈마 공급에너지가 증가하여 메탄이 플라즈마 크래킹 반응에 의해 수소, 카본 블랙 및 일산화탄소로 전환되기 때문이다. 그리고 이산화탄소는 37.4%에서 33.2%로 감소하는 경향을 나타냈으며, 이는 이산화탄소의 결합력이 메탄의 결합력에 비해 매우 강하므로 크래킹 반응이 일부 진행되어 이산화탄소의 전환이 메탄에 비해 약한 것으로 판단된다.

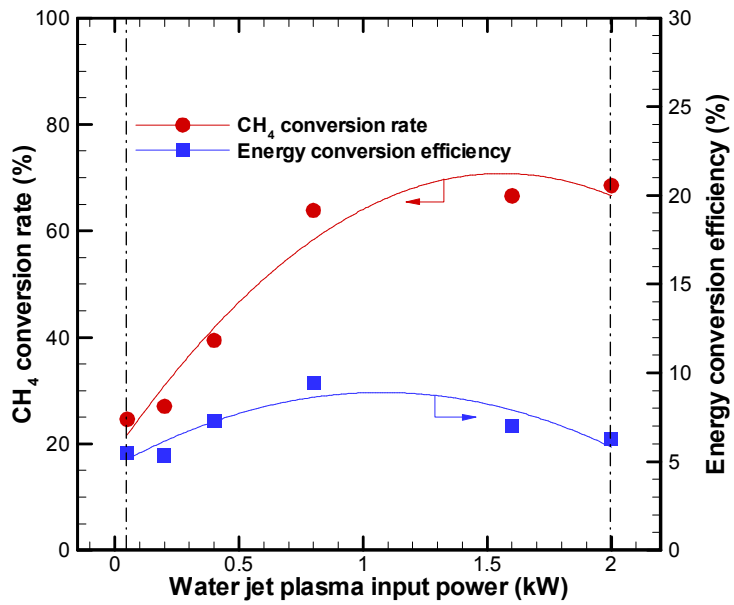
Fig. 3-21 (b)는 메탄의 전환율과 에너지 전환 효율을 나타낸 것이다. 메탄의 경우, 공급전력이 증가할수록 24.6%에서 68.5%로 증가하였다. 워터젯 플라즈마의 경우 공급전력에 의한 방전 영역의 차이가 크게 나타난다. 공급전력이 증가하였을 때 주입되는 워터젯의 입자는 플라즈마의 강도에 의해 반응기 내부에서 고르게 퍼진다. 그러나 0.8kW 이상에서는 공급전력 증가에 비해 메탄의 전환율이 일정하여 에너지 전환 효율은 감소하였다. 에너지 전환 효율은 공급전력이 0.8kW에서 최대 9.4%로 나타났다.

Fig. 3-21 (c)는 수소의 선택도 및 수율을 나타낸 것이다. 메탄의 전환효율이 증가할수록 선택도와 수율의 결과값의 차이가 감소하는 경향을 나타낸다. 수소의 선택도와 수율은 공급전력이 2kW에서 각각 최대 31.8%와 21.8%로 나타났다.

Fig. 3-21 (d)는 에너지 요구량과 비주입 에너지를 나타낸 것이다. 에너지 요구량과 비주입에너지는 공급전력이 0.05kW에서 최소를 나타냈으며 각각 217 kJ/mol과 0.36 kWh/m<sup>3</sup>로 나타났다. 그러나 에너지 전환 효율은 5.5% 정도로 최적 조건은 공급전력이 0.8kW에서 각각 1171.7 kJ/mol과 5.9 kWh/m<sup>3</sup>로 나타났다.



(a) Reforming gas concentrations



(b)  $CH_4$  conversion rate and energy conversion efficiency

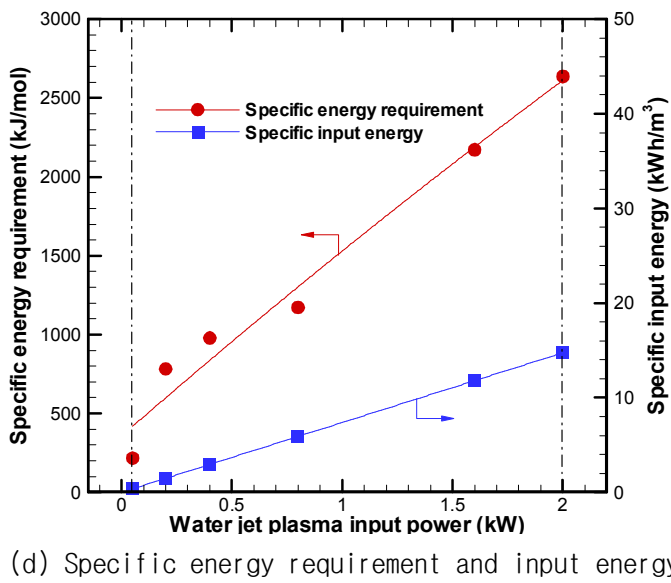
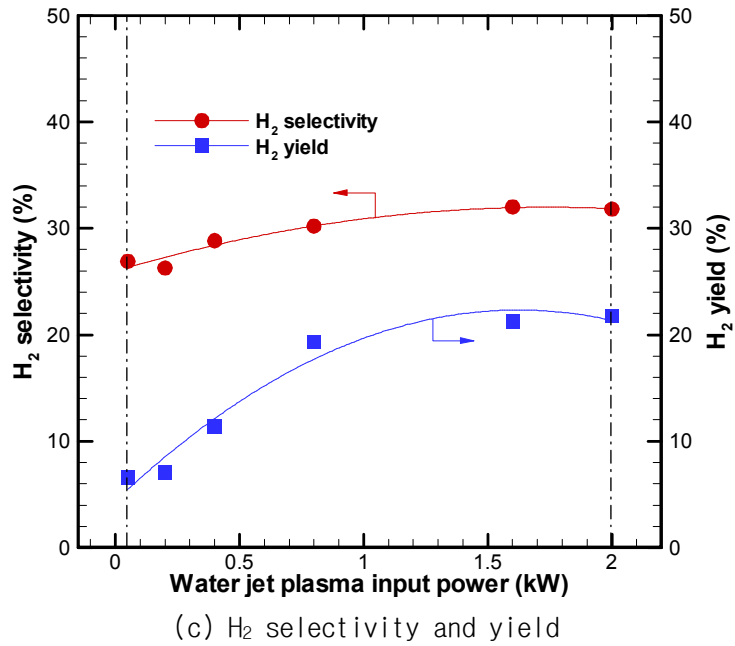


Fig. 3-21. Effect of the various water jet plasma input power.

### 3.3.3 단상 글라이딩 아크 플라즈마

본 연구의 부채꼴방전 플라즈마 반응기는 고온상태의 반응기 내부에 스파크 형성없이 매우 안정적인 방전 상태를 유지하면서 개질 반응하여 바이오가스로부터 고농도 수소를 포함하는 합성가스를 생성하는 운전조건을 연구하고자 에너지 전환 효율이 최대인 조건과 실험결과를 Table 3-5에 나타내었다.

기준조건에서 메탄 개질반응 결과로 생성된 주요 합성가스의 농도는 수소 44.7%, 일산화탄소 13.3%, 메탄 1.9%, 에틸렌 0.6%, 에탄 0.9% 이었다. 위 결과에서 알 수 있듯이 합성가스 대부분이 수소와 일산화탄소이고, H<sub>2</sub>/CO 농도 비는 3.4로 식(1)에 플라즈마 크래킹 반응과 동시에 수증기 개질반응이 우세하게 진행됨을 알 수 있으며, 주입가스인 메탄의 전환율은 86.4%로 주입된 대부분의 메탄이 개질 반응을 통해 합성가스로 전환됨을 알 수 있다. 이때 주입 메탄으로부터 생성되는 수소 수율은 42.7% 이었다. 단상 글라이딩 아크 플라즈마 개질장치에 에너지 전환율은 54.5%와 에너지 요구량은 184.9 kJ/mol을 나타냈다.

Table 3-5. Reference conditions and results for the DC gliding arc plasma

Reference condition										
Conditions		Component ratio (CH <sub>4</sub> :CO <sub>2</sub> )		Steam flow rate (L/min)		S/C ratio		Input power (kW)		Specific energy input (kWh/m <sup>3</sup> )
value		6:4		17.1		3.3		1.37		1.3
Experimental data										
SynGas components (%)						CH <sub>4</sub> conversion rate (%)	Energy conversion efficiency (%)	H <sub>2</sub> selectivity (%)	H <sub>2</sub> yield (%)	Specific energy requirement (kJ/mol)
H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>					
44.7	13.3	1.9	38.5	0.6	0.9	86.4	54.5	44.3	42.7	184.9

Fig. 3-22는 S/C비 변화에 대한 단상 글라이딩 아크 플라즈마의 바이오가스 개질 특성을 파악한 것이다.

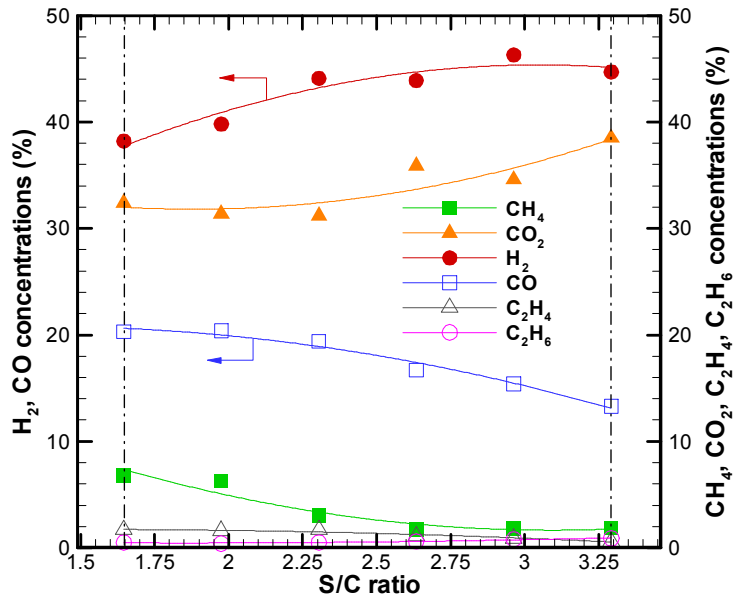
Fig. 3-22 (a)는 개질된 합성가스의 농도를 나타낸 것이다. 수증기 유량비 변화에서 S/C 비가 3일 때 합성가스의 주성분인 수소의 생성농도는 46.3%로 최대값을 나타냈다. 일산화탄소의 경우 S/C비가 증가할수록 20.3%에서 13.3%로 감소하며 이산화탄소는 S/C비가 증가함에 따라 최대 32.4%에서 38.5%로 증가하는 경향을 나타

냈다. 이는 수증기 공급량이 증가하여 S/C비가 증가함에 따라 수증기 전이 반응에 의해 일산화탄소는 감소하고 이산화탄소가 증가하기 때문이다.

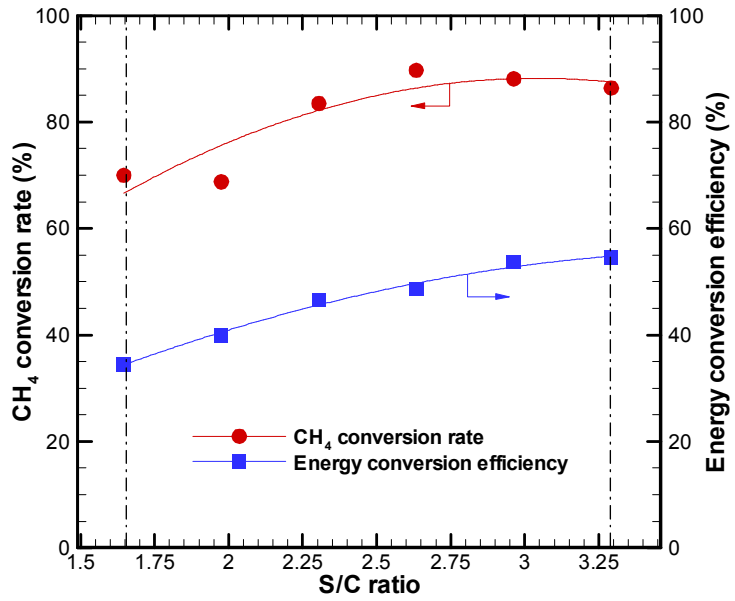
Fig. 3-22 (b)는 메탄의 전환율과 에너지 전환 효율을 나타낸 것이다. 메탄 전환율의 경우, S/C비가 증가할수록 70%에서 86.4%로 증가하였다. 단상 글라이딩 아크 플라즈마의 경우 반응기 외부 온도를 히팅 코일을 이용하여 850°C 가까이 유지하였다. 따라서 플라즈마에 의한 개질반응과 수증기에 의한 메탄의 수증기 개질반응이 동시에 진행되어 메탄의 전환율과 에너지 효율이 증가하는 것으로 나타났다. 메탄 전환율은 S/C비가 2.6이상에서는 감소하는 결과를 나타냈으며, 이는 S/C비의 증가로 공급가스량이 증가하게 되어 반응기 내부의 체류시간이 감소하는 것으로 판단하였다. 에너지 전환 효율은 플라즈마 공급전력과 반응기 외부에 공급된 전력을 합하여 계산하였다. 에너지 전환 효율은 S/C비가 3.5에서 최대 21.8%로 나타났다.

Fig. 3-22 (c)는 수소의 선택도 및 수율을 나타낸 것이다. 메탄의 전환효율이 증가할수록 선택도와 수율의 결과값의 차이가 감소하는 경향을 나타낸다. 수소의 선택도와 수율은 S/C비가 3에서 각각 최대 45.6%와 44.1%로 나타났다.

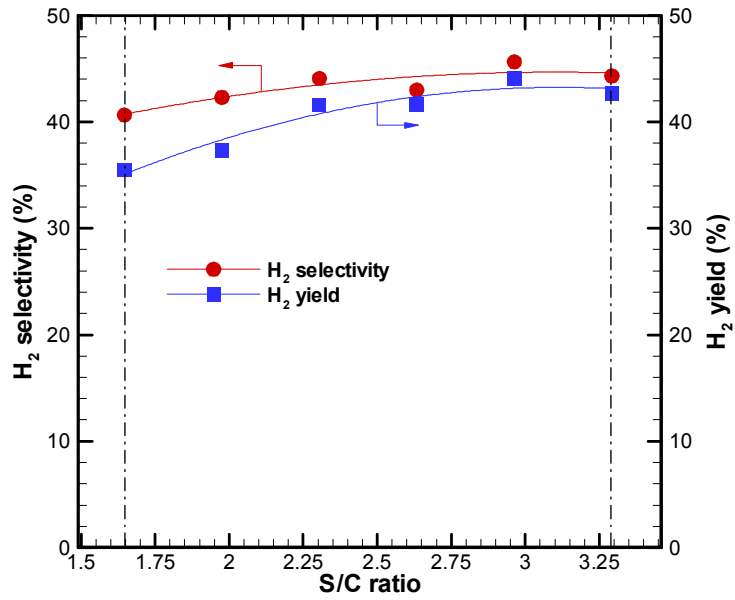
Fig. 3-22 (d)는 에너지 요구량과 비주입 에너지를 나타낸 것이다. 에너지 요구량과 비주입에너지는 S/C비가 3.3에서 각각 최소를 나타냈으며 각각 184.9 kJ/mol 와 1.3 kWh/m<sup>3</sup>로 나타났다. 이는 S/C비가 증가하면서 합성가스에 생성에 필요한 에너지가 감소하게 되는데 단상 글라이딩 아크 플라즈마의 경우, 외부 반응기 온도를 850°C로 유지하므로 공급되는 수증기에 의한 추가적인 수증기 개질반응이 진행되어 요구량이 감소되는 것으로 판단된다.



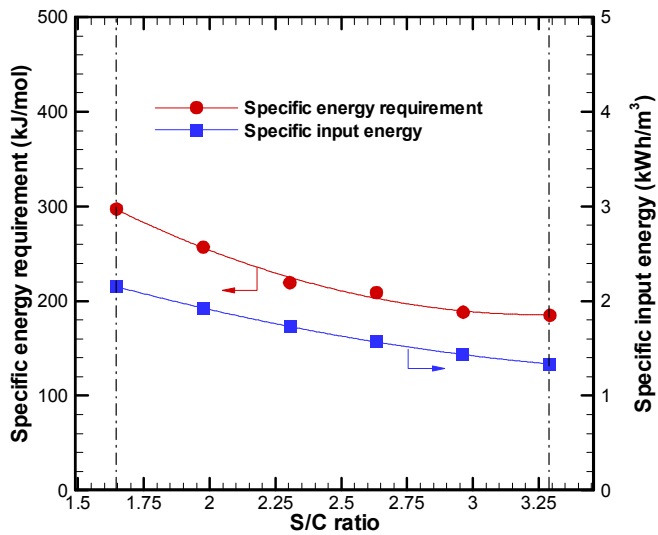
(a) Reformed gas concentrations



(b) CH<sub>4</sub> conversion rate and energy conversion efficiency



(c) H<sub>2</sub> selectivity and yield



(d) Specific energy requirement and input energy

Fig. 3-22. Effect of the various S/C ratios on DC gliding arc plasma.



### 3.3.4 3상 글라이딩 아크 플라즈마

3상 글라이딩 아크 플라즈마 반응기는 단상 글라이딩 아크 플라즈마 실험 결과를 통해 플라즈마 방전 영역을 증가시키기 위해 3개의 전극을 사용하였으며, 정류기를 통해 교류를 직류로 변환하지 않고 교류 전압을 이용하여 안정적인 방전 상태를 유지하였다. 그리고 반응기 내부 구조는 기존의 사각형 형태에서 미반응에 따른 영역이 존재하는 것을 파악하고 원통 형태와 외부가열 없이 그리고 내부 관찰이 가능하도록 수정한 플라즈마 반응기이다.

바이오가스로부터 고농도 수소를 포함하는 합성가스를 생성하는 운전조건을 연구하고자 에너지 전환 효율이 최대인 조건과 실험결과를 Table 3-6에 나타내었다. 기준조건에서 메탄 개질반응 결과로 생성된 주요 합성가스의 농도는 수소 56.2%, 일산화탄소 16.3%, 메탄 1.1% 이었다. 위 결과에서 알 수 있듯이 합성가스의 대부분이 수소와 일산화탄소이고, H<sub>2</sub>/CO 농도 비는 3.4로 이는 Eq. (12)에 의한 플라즈마 크래킹 반응과 일산화탄소가 수증기 전이반응에 의해 감소되었기 때문이다. 주입가스인 메탄의 전환율은 각각 92.7%로 주입된 대부분의 메탄이 개질반응을 통해 합성가스로 전환됨을 알 수 있다. 이때 주입 메탄으로부터 생성되는 수소 수율은 54.6%이다. 3상 글라이딩 아크 플라즈마 개질장치에 에너지 전환율은 98.6%와 에너지 요구량은 61.4 kJ/mol을 나타냈다.

Table 3-6. Reference conditions and results for the 3-phase gliding arc plasma

Reference condition										
Conditions		Component ratio (CH <sub>4</sub> :CO <sub>2</sub> )		Steam flow rate (L/min)		S/C ratio		Input power (kW)		Specific energy input (kWh/m <sup>3</sup> )
value		6:4		11.8		2.9		0.52		0.5
Experimental data										
SynGas components (%)						CH <sub>4</sub> conversion rate (%)	Energy conversion efficiency (%)	H <sub>2</sub> selectivity (%)	H <sub>2</sub> yield (%)	Specific energy requirement (kJ/mol)
H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>					
56.2	16.3	1.1	22.7	0	0	92.7	98.6	54.6	53.5	61.4

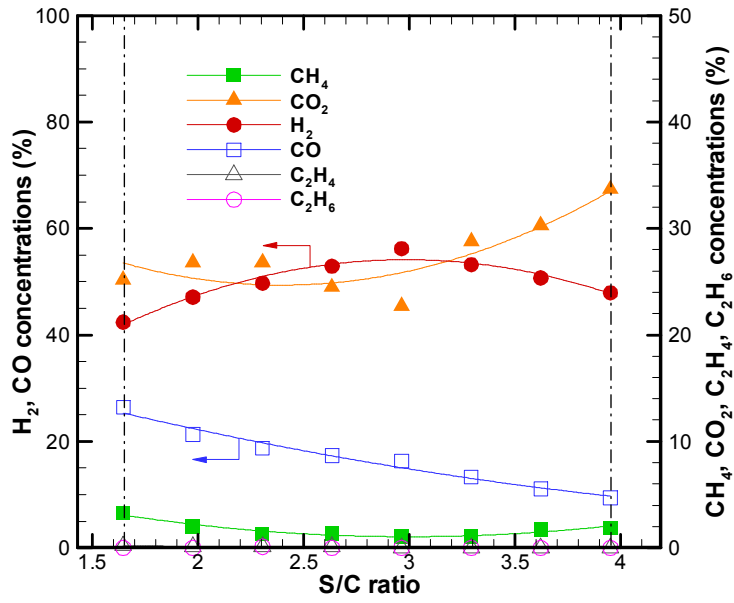
Fig. 3-23은 S/C비 변화에 대한 3상 글라이딩 아크 플라즈마의 바이오가스 개질 특성을 파악한 것이다.

Fig. 3-23 (a)는 개질된 합성가스의 농도를 나타낸 것이다. 수증기 유량비 변화에서 S/C 비가 2.9일 때 합성가스의 주성분인 수소의 생성농도는 56.2%로 최대값을 나타냈다. 일산화탄소의 경우 S/C비가 증가할수록 26.4%에서 9.4%로 감소하며 이산화탄소는 최대 25.4%에서 33.7%로 증가하는 경향을 나타냈다. 이는 수증기 공급량이 증가함에 따라 S/C비가 증가하여 수증기 전이 반응에 의해 일산화탄소는 감소하고 이산화탄소가 증가하기 때문이다.

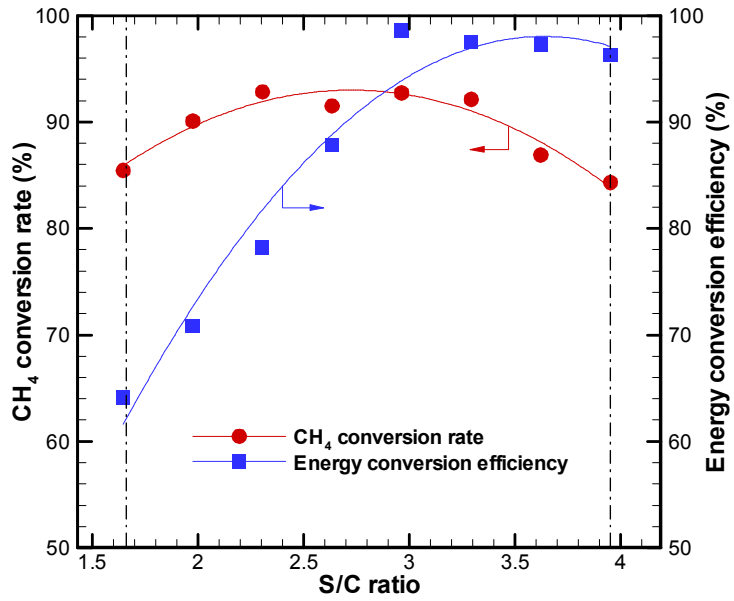
Fig. 3-23 (b)는 메탄의 전환율과 에너지 전환 효율을 나타낸 것이다. 메탄의 경우, S/C비가 1.9에서 2.6으로 증가할수록 85.4%에서 92.7%로 증가하였다. 플라즈마에 의한 개질반응에 의해 메탄의 전환율과 에너지 효율이 증가하는 것으로 나타났다. 메탄의 전환율은 S/C비가 2.6이상에서는 감소하는 결과를 나타냈으며 이는 증가한 수증기량이 플라즈마 방전 시 생성된 전자 밀도에 제한을 가져오고 활성화된 화학종이 수증기에 의해 냉각되기 때문에 수증기 주입량은 잘 조절되어야 한다<sup>120)</sup>. 또한 S/C비의 증가로 공급가스량이 증가하게 되어 반응기 내부의 체류시간이 감소하는 것으로 판단하였다. 에너지 전환 효율은 S/C비가 2.9에서 최대 98.6%로 나타났다.

Fig. 3-23 (c)는 수소의 선택도 및 수율을 나타낸 것이다. S/C비가 2.9에서 선택도와 수율의 차이가 가장 작은 값을 나타냈다. 수소의 선택도와 수율은 S/C비가 2.9에서 각각 최대 54.6%와 53.5%로 나타났으며, 메탄의 전환율과 같은 그래프 유형을 나타냈다.

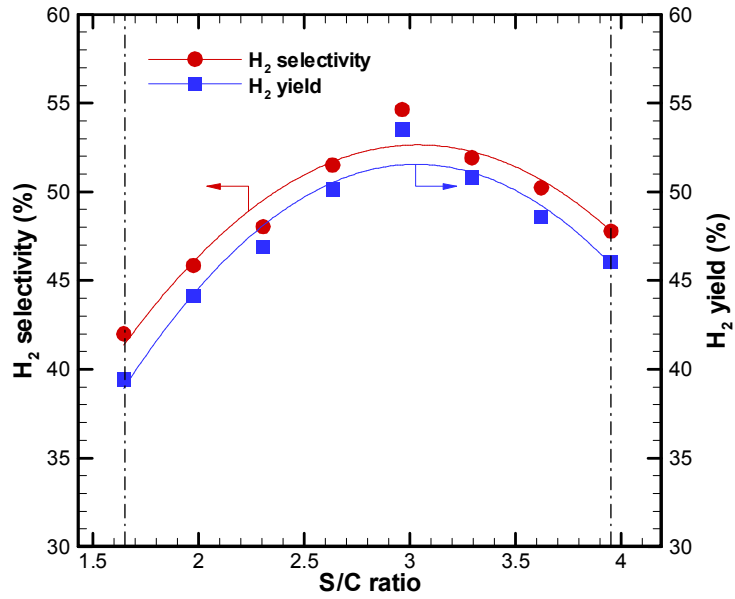
Fig. 3-23 (d)는 에너지 요구량과 비주입 에너지를 나타낸 것이다. 에너지 요구량과 비주입에너지는 S/C비가 2.9에서 각각 최소를 나타냈으며 각각 61.4 kJ/mol과 0.5 kWh/m<sup>3</sup>로 나타났다. 이는 단상 글라이딩 아크 플라즈마에 비해 전력 공급량이 적었으며, 전극의 증가로 플라즈마 방전영역의 증가가 에너지 요구량과 비주입 에너지를 낮추는데 기여한 것으로 판단된다.



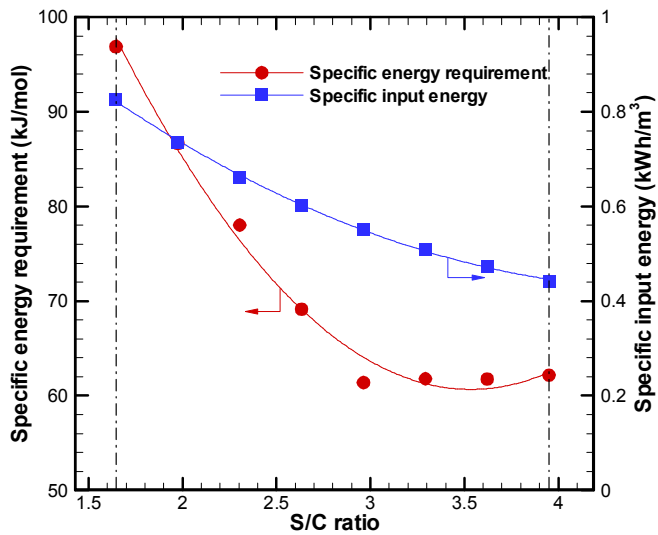
(a) Reformed gas concentrations



(b) CH<sub>4</sub> conversion rate and energy conversion efficiency



(c) H<sub>2</sub> selectivity and yield



(d) Specific energy requirement and input energy

Fig. 3-23. Effect of the various S/C ratios on 3-phase gliding arc plasma.

### 3.4 소결론

플라즈마트론, 워터젯 플라즈마, 단상 및 3상 글라이딩 아크 플라즈마에 대한 메탄 전환율, 수소농도, 에너지 전환율 및 에너지 요구량에 대한 성능 비교 실험 결과는 Fig. 3-24와 같다.

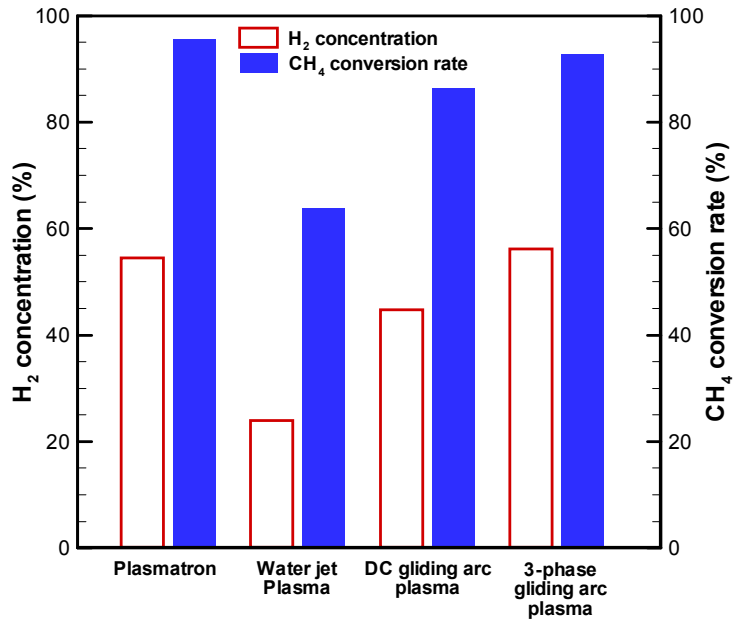
메탄 전환율은 플라즈마트론이 95.6%, 3상 글라이딩 아크 플라즈마가 92.7%, 단상 글라이딩 아크 플라즈마가 86.4% 그리고 워터젯 플라즈마 63.8% 순으로 나타났다. 개질가스 중의 수소 농도는 3상 글라이딩 아크 플라즈마가 56.2%, 플라즈마트론이 54.5%, 단상 글라이딩 아크 플라즈마가 44.7% 그리고 워터젯 플라즈마 23.9% 순으로 나타났다.

에너지 전환율은 3상 글라이딩 아크 플라즈마가 98.6%, 단상 글라이딩 아크 플라즈마가 54.5%, 플라즈마트론이 21.8% 그리고 워터젯 플라즈마 9.4% 순으로 나타났다.

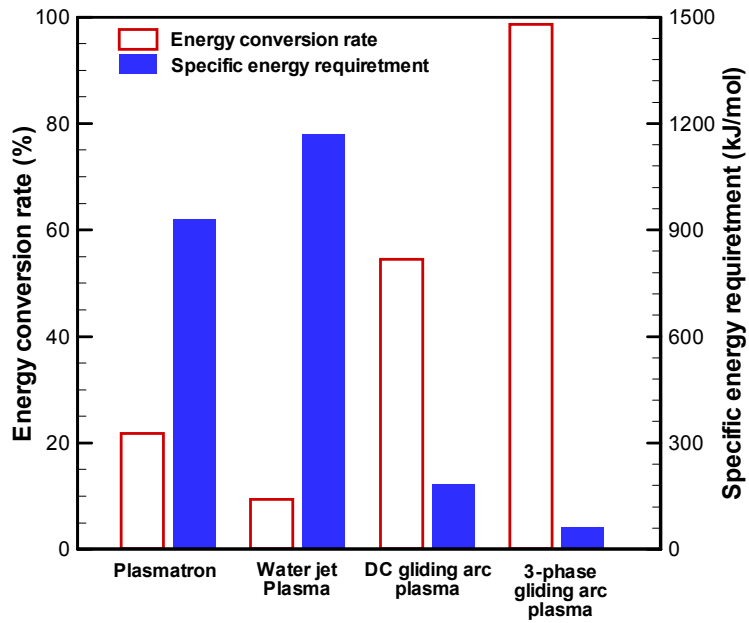
에너지 요구량은 3상 글라이딩 아크 플라즈마가 61.4 kJ/mol, 단상 글라이딩 아크 플라즈마가 184.9 kJ/mol, 플라즈마트론이 930 kJ/mol, 워터젯 플라즈마 1171.7 kJ/mol 순으로 높게 나타났다. 플라즈마트론은 플라즈마를 발생시키는데 공급되는 전력이 큰 원임임을 알 수 있었으며, 단상 글라이딩 아크 플라즈마는 플라즈마 방전영역이 작고 외부에서 가열된 히터의 전력 소비가 큰 문제점이 있다. 그리고 워터젯의 경우 플라즈마 방전영역내 가스 체류시간이 짧고 가스 처리 용량이 적은 문제점을 알 수 있었다.

Table 3.7에 나타낸 타 연구와 비교 결과, 개발된 3상 글라이딩 아크 플라즈마의 효율이 다른 플라즈마 개질기에 비교하여 공급전력이 상대적으로 높지만 메탄 전환율이 높고 처리 가스량이 많아 에너지 효율이 높은 결과를 나타냈다.

따라서 상기 플라즈마 개질기 중 에너지 효율이 높고 에너지 요구량이 적은 3상 글라이딩 아크 플라즈마가 개질 효율이 가장 높은 것을 알 수 있었으며, 4장과 5장에서 제시되는 열분해 타르 제거 시스템과 고농도 수소 생산 바이오가스 개질 시스템에서 3상 플라즈마 개질기를 적용하여 실험 진행하였다.



(a) H<sub>2</sub> concentration and CH<sub>4</sub> conversion rate



(b) Energy conversion rate and specific energy requirement

Fig. 3-24. Comparison on energy factor of the various plasma reformer.

Table 3.7 Comparison of plasma reformer<sup>133)</sup>

Researcher	Yang Y.	Wang Q. et al	Zhang J.Q. et al	Long H. et al	This study
Plasma reformer type	Corona	DBD	Microwave	Cold plasma jet	3 phase AC gliding arc <sup>i)</sup>
Fuel spices (CH <sub>4</sub> :CO <sub>2</sub> )	5:5	5:5	6:4	4:6	6:4
Feed flux (L/min)	0.04	0.02	0.2	8.3	15.8
Input power (kW)	0.046	0.1	0.06	0.77	0.52
Fuel conversion rate (%)	62.4	72.8	70.8	45.6	92.7
Energy conversion efficiency (%)	13	4	47	63	98.6
H <sub>2</sub> selectivity (%)	70	70	-	78.1	53.5
Specific energy requirement (kJ/mol)	1798	7289	307	202	61.4

 i) The result of 3 phase AC gliding arc on optimum condition.

# 제 4장 바이오매스 타르 분해 및 수소 수율 증대

## 4.1 연구 내용

본 연구에서는 바이오매스의 연속식 열분해를 통해 발생하는 타르를 분해하기 위해 상기 3장에서 플라즈마 개질기별 실험 결과를 통해 선정된 3상 플라즈마 개질기를 적용하고 타르 분해를 통해 수소 수율이 높은 합성가스를 생산하고자 하였다. 3상 플라즈마 개질기에 공급되는 수증기 주입량 변화, 플라즈마 주입 전력의 변화 그리고 타르 공급량 변화에 따른 생성가스의 특성(조성, 타르함량)을 비교분석하고자 한다.

### 4.1.1 타르의 정의 및 분류

타르는 물 질량이 78 이상인 탄화수소 화합물로 구성되거나<sup>134)</sup>, 보통 응축성을 띤 탄화수소계 물질의 혼합물로서 방향족 고리 한 개가 포함된 화합물부터 여러 개의 방향족 고리를 포함한 방향족 탄화수소계 물질과 산소를 포함한 복잡한 다환족 방향족 탄화수소를 거시적으로 정의한다<sup>135)</sup>. Fig. 4-1은 바이오매스로부터 타르의 형성과정을 나타냈다. 타르는 바이오매스의 열분해 및 가스화시 고상의 탄소질로부터 생성된다. 일차적인 타르의 생성은 곧 증기화 되어 2차 타르 반응을 통해 구성물의 질량 및 조성이 전환된다. 2차 타르 전환 반응은 바이오매스의 기공과 증기화된 가스상의 타르 그리고 입자의 겉표면에서 발생한다<sup>136)</sup>.

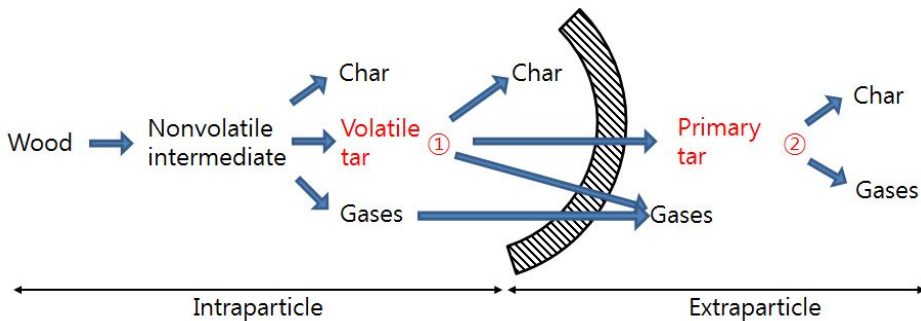


Fig. 4-1. Intra particle and extra particle tar formation and conversion.



탄소의 고분자 화합물인 tar는 350°C 이하에서 끈적끈적한 액체 상태로 존재하며 장치의 배기관로 내부에서 응축된 상태로 남아 있는 타르는 열에 의한 중합반응을 일으킬 수 있다. 따라서 가스화를 통하여 생성된 합성가스를 가스터빈이나 가스엔진에 적용 할 때 tar의 포함이 문제가 되므로 관련 연구자료<sup>136-137)</sup>에 의해 tar의 허용치를 Table 4-1에 나타냈다.

Table 4-1. Tar tolerance concentration in the syngas for the applications

Application	Allowable tar Concentration
IC Engine	< 100 mg/m <sup>3</sup>
Gas Turbine	0.5 mg/m <sup>3</sup>

타르성분은 화학적 특성, 물에 대한 용해도, 응축성, 생성 온도조건의 차이점에 따라서 GC-undetectable, Heterocyclic, Light aromatic, Light PAH compounds, Heavy PAH compounds 5가지 그룹으로 분류될 수 있으며, 타르의 종류는 Table 4-2에 나타내었다<sup>135, 139, 140)</sup>.

Table 4-2. List of tar compounds that are considered for different tar classes

Tar class	Class name	Property	Representative compounds	Compounds considered in this study
1	GC-undetectable	Very heavy tars, cannot be detected by GC	Determined by subtracting the GC-detectable tar fraction from the total gravimetric tar	gravimetric tar
2	Heterocyclic	Tars containing hetero atoms: highly water soluble compounds	Pyridine, phenol, cresols, quinoline, isoquinoline, dibenzophenol	-
3	Light aromatic (1 ring)	Usually light hydrocarbons with single ring; do not pose a problem regarding condensability and solubility	Toluene, ethylbenzene, xylenes, styrene	Benzene
4	Light PAH compounds (2-3 rings)	2 and 3 rings compounds; condense at low temperature even at very low concentration	Indene, naphthalene, methylnaphthalene, biphenyl, acenaphthalene, fluorene, phenanthrene, anthracene	Naphthalene, Anthracene
5	Heavy PAH compounds (4-7 rings)	Larger than 3-ring, these components condense at high-temperatures at low concentrations	Fluoranthene, pyrene, chrysene, perylene, coronene	pyrene

Class1은 GC에 의해 검출되지 않는 매우 큰 고분자의 타르를 의미하며 측정된 타르의 총 중량에서 GC로 검출된 타르의 중량을 빼서 구한다. Class 2는 hetero 원자를 포함한 타르로서 물 용해성이 높으며 대표 화합물로는 피리딘, 페놀, 크레졸 등이 있다. Class 3은 주로 single ring을 가지는 경질 탄화수소류로서 응축성이거나 용해성에 대해서 문제를 제기하지 않는 톨루엔, 자일렌, 스티렌, 에틸벤젠 등이 있다. Class 4는 2~3ring들을 가지며 낮은 온도에서 매우 낮은 농도일지라도 응축이 된다. 화합물로는 메틸나프탈렌, 아세나프탈렌, 인딘, 나프탈렌, 비페닐, 플루오린 등이 있다. Class 5는 3 ring 이상의 큰 고분자 타르들로서 플로란센, 피렌, 크리센, 페릴렌, 크로닌 등이 있다.

#### 4.1.2 바이오매스 열분해 공정의 타르 형성과정

타르는 산소가 포함된 탄화수소류와 복잡한 다환식 방향족 탄화수소류 등이 결합된 단일 고리부터 다환식 방향족 화합물들로 이루어진 복잡한 혼합 형태로 구성되어 있다. 가스화가 시작되면 낮은 온도에서 1차 타르가 생성되고 반응온도가 증가함에 따라 가스 내 2차 반응에 의해 산소와 결합된 1차 타르들이 경질 탄화수소류, 방향족 물질, 올레핀 등이 되며 더 나아가 고온에서 3차 반응을 거쳐 고급탄화수소류 및 큰 중량의 다환 방향족 탄화수소 등으로 변한다. Elliott가 제안한 반응온도의 증가에 따른 타르의 형성과정을 아래 Fig. 4-2에 나타내었다<sup>141)</sup>.



Fig. 4-2. Tar maturation scheme as reaction temperature.

타르를 반응체계에 따라 분류한 것을 아래 Fig. 4-3에 나타내었다. 그림에서 반응 체계에 따라 타르를 3가지 형태로 분류하였다<sup>142)</sup>. 열분해과정에 의해 바이오매스가 낮은 온도에서 매우 빠른 속도로 반응하여 셀룰로오스, 리그닌, 헤미 셀룰로오스에서 파생된 것들에 의해 특징을 짓는 1차 타르 생성물이 생성되고 온도가 증가함에 따라 1차 타르들은 빠른 속도로 페놀류와 올레핀에 의해 특징을 짓는 2차 생성물로 변한다. 그리고 2차 타르들은 높은 온도에서 느린 속도로 안정화된 메틸 아세나프탈렌, 메틸 나프탈렌, 톨루엔, 인딘 등 주로 메틸기를 가진 방향족 화합

물들의 알킬기 생성물과 벤젠, 나프탈렌, 아세나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 피렌 등 치환기가 없는 다환 방향족 탄화수소류로 구성된 응축 생성물인 3차 타르들로 변한다. 이 과정에서 1차 타르들은 3차 타르들이 생성되기 전에 모두 전환된다.

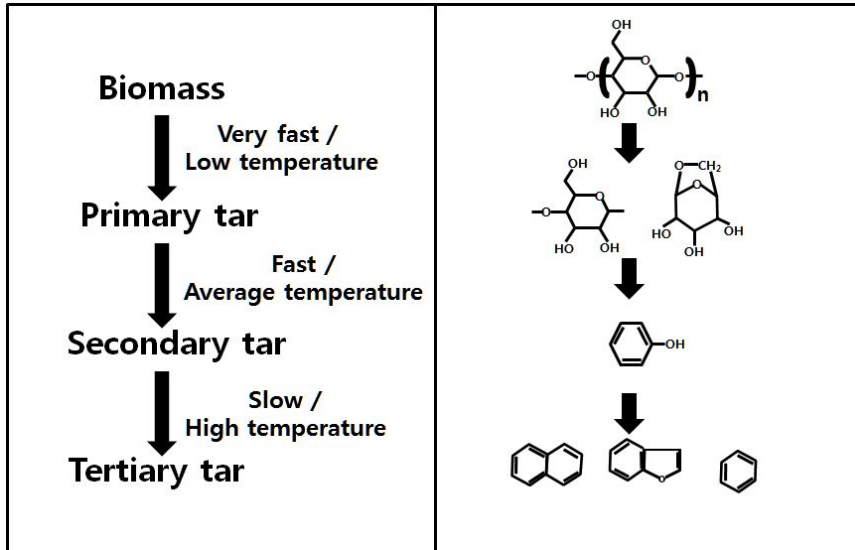


Fig. 4-3. Tar classes as reaction steps.

### 4.1.3 타르의 제거 방법

타르의 제거방법은 크게 두 가지 방법이 제시되고 있다. 가스화기 내에서 처리되는 primary methods와 가스화 후 생성된 가스 중 타르를 제거하는 secondary methods가 있다. Fig. 4-4은 가스화 중 생성되는 타르의 제거 방법을 나타낸 것이다<sup>122)</sup>. Primary methods에는 가스화 공정 중 온도, 압력, 공기비 등을 최적의 운전 조건을 찾는 방법, 첨가제 또는 촉매 등을 사용하는 방법, 그리고 고정층 혹은 유동층과 같은 적절한 가스화기의 디자인이 있다. Secondary methods에는 thermal cracking 혹은 촉매 분해와 같은 화학적 방법과 필터, 스크러버, 전기집진기 등을 사용하는 물리적 방법들이 있다.

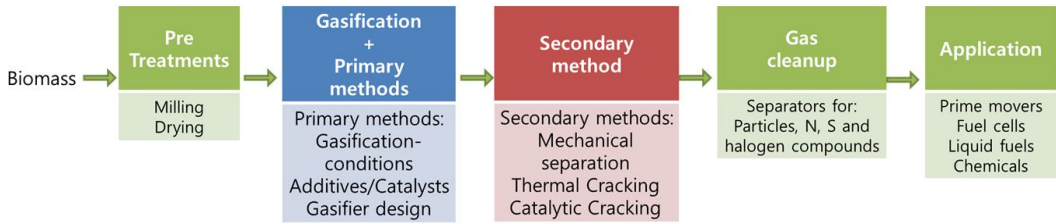


Fig. 4-4. Tar removal approach in biomass gasification.

물리적 방법은 타르 및 가스 중에 포함된 입자상 물질도 같이 제거하는 효과를 가지고 있다. 이 중 워터 스크러버는 타르와 입자상 물질 그리고 다른 오염물질들을 제거하기 위해 많이 적용되고 있다. 워터 스크러버는 설치 및 제작 비용이 저렴한 장점을 가지고 있지만 다량의 폐수를 생성하여 2차 오염을 유발하고 처리비용이 증가되는 단점을 가지고 있다. 그리고 이러한 단점을 극복하기 위하여 물 대신에 오일을 사용하였지만 경제성이 감소하는 문제를 가지고 있다.

그 외 다양한 물리적 방법에 의한 타르와 입자의 제거 효율을 Table 4-3에 나타냈다<sup>143)</sup>.

Table 4-3. Reduction of particles and tars in various producer gas cleaning systems

Mechanical method	Temperature (°C)	Particle reduction (%)	Tar reduction (%)
Sand bed filter	10 ± 208	79-99	50-97
Wash tower	50 ± 60	60-98	10-25
Venturi scrubber	-	-	50-90
Rotational atomizer	<100	95-99	-
Wet electrostatic precipitator	40 ± 50	>99	0-60
Fabric filter	130	70-95	0-50
Rotational particle separator	130	85-90	30-70
Fixed bed tar adsorber	80	-	50
Catalytic tar cracker	900	-	>95

Thermal cracking 은 가스화기 및 열분해로에서 생성된 타르를 고온으로 분해하는 방법이다. 하지만 바이오매스에 의해 형성된 타르는 900°C-1,150°C 범위의 온도에서 0.2g/Nm<sup>3</sup>까지 줄어드는 것을 확인되며, 타르의 체류시간을 증가시킬수록 감소하는 것으로 알려져 있다. 따라서 장치 규모가 증가하게 되고 이에 열원 공급에

대한 에너지 소모가 큰 문제를 가지고 있다.

촉매 분해방법은 상기 Thermal cracking보다 낮은 온도에서 타르 분해를 유도할 수 있기 때문에 많은 관심을 보여 왔다. 촉매 분해방법은 메탄 또는 다른 탄화수소류 그리고 수분들은 금속 표면에 분리 흡착하여 금속촉매작용에 의해 수소 이탈 반응이 일어난다. 그리고 적절한 온도에서 금속 표면에 있는 O, OH, H 래디컬들은 타르와 반응하여 탄화수소류 중간생성물로 전환된다. 그러나 탄소 침적 및 열에 대한 소결 현상이 적고 촉매 비활성화 환경에 강한 촉매의 선정이 필요하며, 재생 방법이 간단하고 비용이 저렴해야 하는 조건이 필요하다. 타르 분해 시 적용한 촉매 종류에 따른 장단점을 Table 4-4에 나타냈다.

Table 4-4. Summary of catalysts advantages and disadvantages

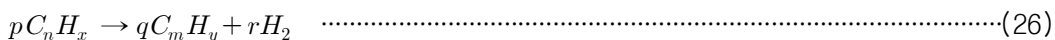
Catalyst	Advantages	Disadvantages
Calcined rocks	Inexpensive and abundant Attain high tar conversion 95% conversion with dolomite Often used as guard beds for expensive catalysts Most popular for tar elimination	Fragile materials and quickly eroded from fluidized beds
Olivine	Inexpensive High attrition resistance	Lower catalytic activity than dolomite
Clay minerals	Inexpensive and abundant Fewer disposal problems	Lower catalytic activity than dolomite Most natural clays do not support the high temperatures (800–850°C) needed for tar elimination (lose pore structure)
Iron ores	Inexpensive Abundant	Rapidly deactivated in the absence of hydrogen Lower catalytic activity than dolomite
Alkali metal based	Natural production in the gasifier Reduce ash-handling problems	Particle agglomeration at high temperatures Lower catalytic activity than dolomite
Activated alumina	High tar conversion comparable to that of dolomite	Rapid deactivation by coke
Transition metal based	Able to attain complete tar elimination at 900°C Increase the yield of CO <sub>2</sub> and H <sub>2</sub> Ni-based catalysts are 8–10 times more active than dolomite	Rapid deactivation because of sulfur and high tar content in the feed Relatively expensive

추가적으로 화학적 전환 방법외에 높은 에너지 전환율을 얻고자 플라즈마를 이용한 타르 전환 기술에 대하여 연구가 진행중에 있다<sup>144, 145)</sup>. 코로나방전, 유전체 방전 및 고온 플라즈마등 다양한 플라즈마 기술 중 글라이딩 아크 플라즈마의 장점은 장치가 컴팩트하고, 수초의 빠른 시동특성 및 응답시간, 타르 성분 중 탄화수소를 포함한 다양한 성분의 연료 및 바이오 가스에 적용이 가능하며, 높은 전환율과 가스 성상에 대해 최적 운전상태 유지 등이 알려져 있다<sup>146)</sup>. 그러나 플라즈마는 방전 영역의 크기와 전자 밀도를 증가시키기 위해 공급되는 전기 에너지가 증가하는 문제점을 가지고 있다.

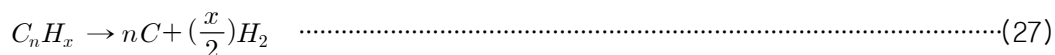
#### 4.1.4 타르분해 메카니즘

3상 글라이딩 아크 플라즈마 반응기에서 타르의 제거 메카니즘은 다음 반응식으로 설명된다. 타르의 크래킹 반응과 카본 블랙 형성 반응이 주요 반응이다<sup>145)</sup>.

- Tar cracking



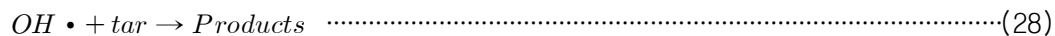
- Carbon formation



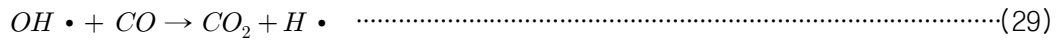
여기서, C<sub>n</sub>H<sub>x</sub>는 큰 분자들의 집합체로 구성된 대표적인 타르 성분을 나타내며, C<sub>m</sub>H<sub>y</sub>는 C<sub>n</sub>H<sub>x</sub>에 비해 적은 탄소수를 갖는 탄화수소를 나타낸다.

플라즈마 개질기에 수증기를 주입한 경우 Eqs. (17), (18)과 같이 플라즈마에 의한 래디컬 생성반응 그리고 Eqs. (28), (29)와 같은 전환반응 및 소멸 반응으로 나타낼 수 있다. 그리고 Eq. (27)에 의해 생성된 카본 블랙의 반응 메카니즘은 식 (30)~(31)과 같다<sup>144, 147)</sup>.

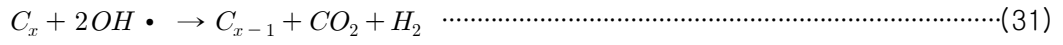
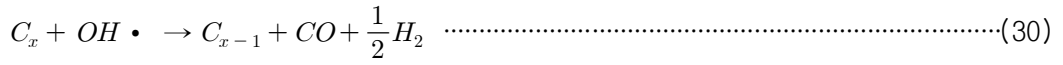
- Radical utilization



- Radical termination



- Soot decomposition



## 4.2 실험 장치 및 방법

### 4.2.1 실험장치

Fig. 4-5는 바이오매스인 우드 칩의 열분해 시 발생하는 타르함유 가스의 플라즈마 개질기 타르 저감을 검증하기 위한 장치이다. 열분해로는 전기로에 의해 온도가 제어되고, 스크류에 의해 우드 칩이 공급되는 구조로 되어있다. 열분해 가스는 질소에 의해 압입 운반되어 플라즈마 개질기로 유입되었다. 또한, steam generator에서 수증기가 발생되어 안정된 플라즈마 방전 유지용 질소와 같이 개질기로 유입되었다. 습식샘플링 방법 및 타르 분석법은 Biomass Technology Groups (BTGs) 방법을 이용하였다. 열분해 가스와 개질 후의 타르 농도는 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 피렌을 분석하였다.

생성가스는 잔여 타르로부터 가스크로마토 그래피의 컬럼을 보호하기 위해 활성탄 및 목화솜 필터를 통과된 후, GC-TCD로 분석되었다. 가스 분석은 GC-TCD(Model CP-4900, Varian, Netherland)를 사용하였다.

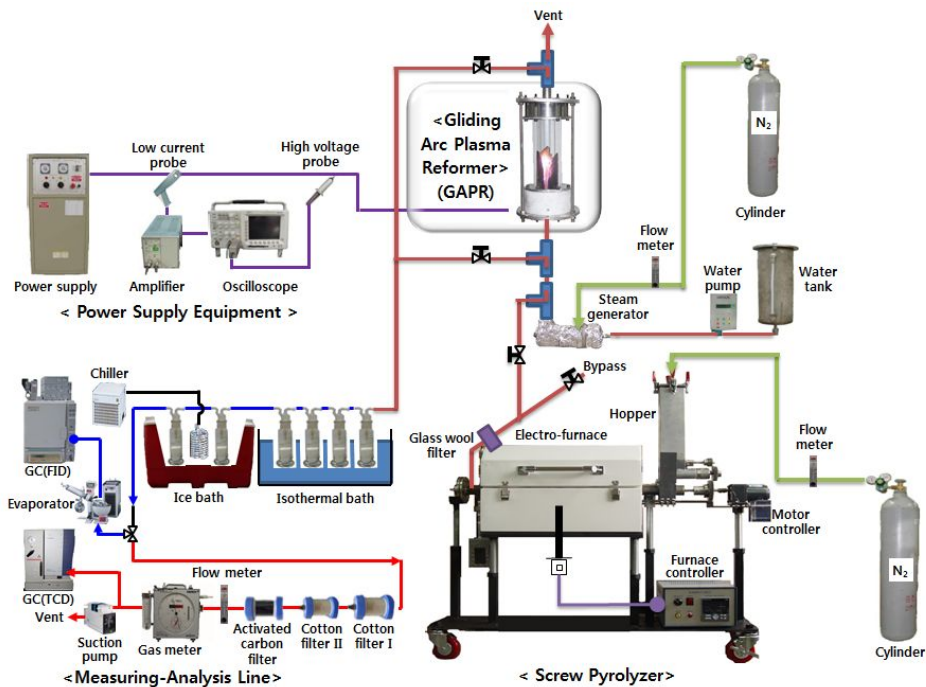


Fig. 4-5. Schematic of the experimental apparatus setup.



#### 4.2.2 실험방법

열분해로 온도는 800°C로 설정하여 우드칩을 주입한 뒤 1시간 동안 안정화 하였다. 안정화한 상태에서 주입가스 농도와 타르를 분석하기 위해 30분 동안 1L/min으로 샘플링을 하였다. 플라즈마 개질기로 열분해 가스를 주입하고 20분 동안 안정화 뒤에 주입가스 농도와 타르를 샘플링 하였다. 타르는 용매로부터 입자상 물질을 거른 뒤 GC-FID로 분석 하였다. 열분해 및 개질 가스는 건조가스 상태로 가스 크로마토그래프의 샘플링 루프를 통하여 GC-TCD를 사용하여 연속적으로 분석하였다. Molecularsieve 5A PLOT는 캐리어가스로 Ar을 사용하여 수소, 일산화탄소, 메탄을 분석하였고, PoraPLOT Q는 캐리어가스로 He을 사용하여 이산화탄소, 에틸렌, 에탄, 메탄을 동시에 분석하였다.

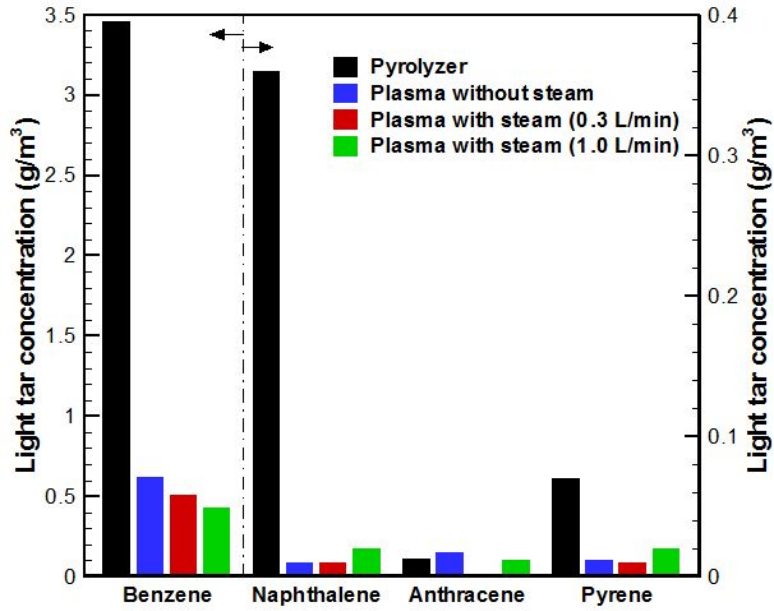
## 4.3 결과 및 고찰

### 4.3.1 수증기 주입량 변화

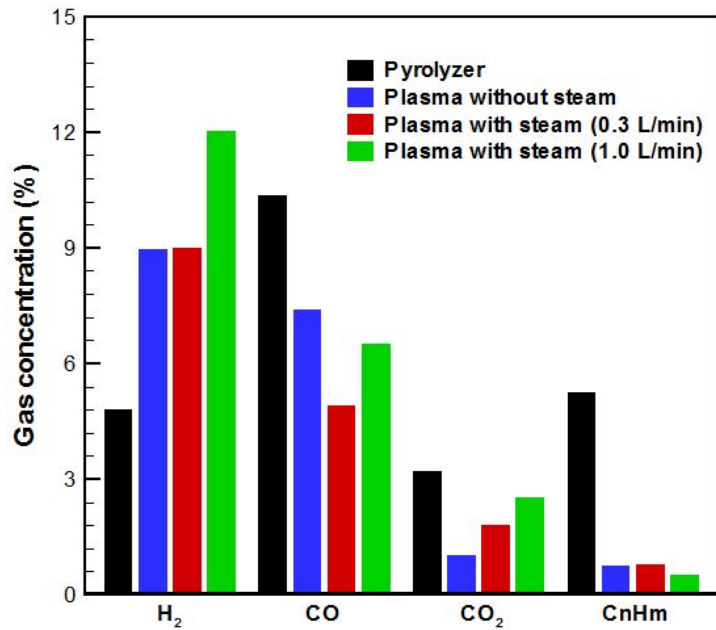
Fig. 4-6은 우드칩 열분해 시 발생하는 타르에 대한 플라즈마 개질 특성을 파악하기 위해 플라즈마 개질기에 수증기 주입량 변화에 따른 실험 결과를 나타냈다. 플라즈마 개질기 실험조건은 플라즈마 주입 전력을 0.17 kW로 유지한 상태에서 진행되었다.

개질기 입구 측, 연속식 열분해로의 농도는 벤젠 3.47 g/m<sup>3</sup>, 나프탈렌 0.37 g/m<sup>3</sup>, 안트라센 0.013 g/m<sup>3</sup>, 피렌 0.07 g/m<sup>3</sup>로 나타났다. 그리고 플라즈마반응과 수증기 주입량이 증가함에 따라 개질기 출구에서 타르농도는 감소한 결과를 나타냈다. 수증기 주입량이 1.0 L/min일 때 벤젠 0.44 g/m<sup>3</sup>, 나프탈렌 0.02 g/m<sup>3</sup>, 안트라센 0.012 g/m<sup>3</sup>, 피렌 0.02 g/m<sup>3</sup> 이었다. 타르의 분해는 Eqs. (26)의 플라즈마 크래킹에 의해 제거된다.

개질기 입구로 유입되는 열분해 가스의 농도는 수소 4.8%, 일산화탄소 10.4%, 이산화탄소 3.2% 그리고 메탄, 에틸렌, 에탄, 메탄의 농도를 더한 C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>은 5.24%를 나타냈다. 플라즈마 개질 반응 후 수소가 증가하였으며 다른 성분은 감소한 결과를 나타냈다. 수증기 주입량이 증가하면서 수소와 이산화탄소는 증가하였으며, 일산화탄소, C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>은 감소하는 경향을 나타냈다. 열분해 시 생성된 경질가스가 수증기 개질 반응에 의해 상호반응이 일어난다.



(a) Light tar contribution.



(b) Gas concentration.

Fig. 4-6. The effect of the various steam feed rate.

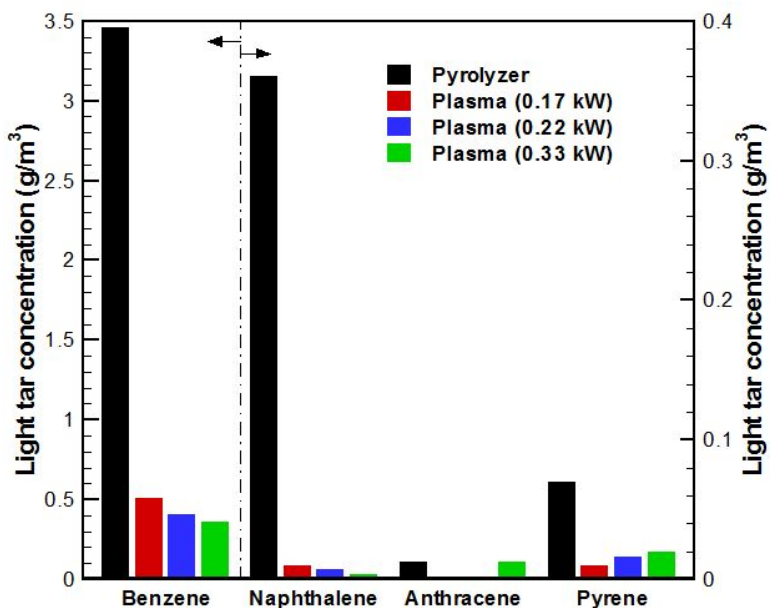
### 4.3.2 플라즈마 주입전력 변화

Fig. 4-7는 플라즈마 주입 전력에 따른 결과를 나타냈다. 주입전력이 증가할수록 타르의 농도는 감소하였으며, 생성가스 중 수소, 일산화탄소는 증가하는 결과를 나타냈다. 이는 플라즈마에 공급되는 전압 및 전류가 증가되어 플라즈마 크랙킹 (Eqs. 1)에 의한 타르 분해가 증가되기 때문이다. 또한, 주입되는 수증기가 플라즈마에 의해 전환되면서 애 래디컬 생성량이 증가되며 ring cleavage에 의해 분해되기 때문이다.

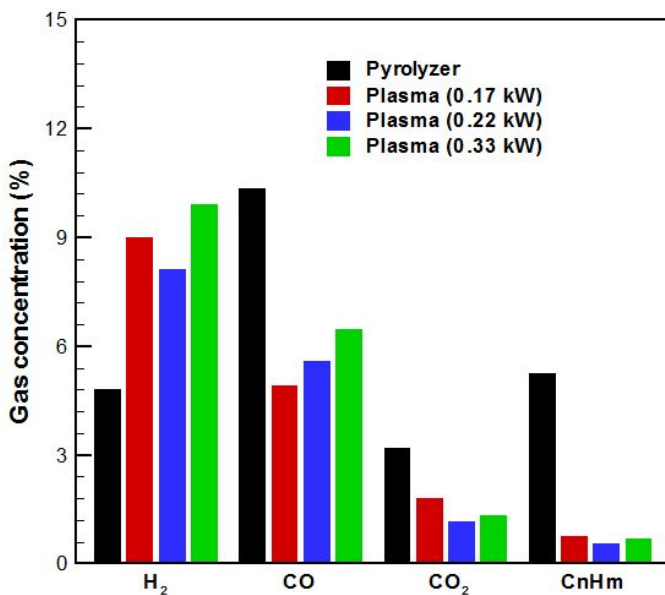
생성 가스 중 이산화탄소 경우는 주입 전력이 증가됨에 따라 플라즈마에 의한 전자의 생성량이 증가하게 되어 이산화탄소 분해 반응(Eqs. 11, 12)에 의해 감소되었다.

연속식 열분해로의 타르 농도는 벤젠  $3.47 \text{ g/m}^3$ , 나프탈렌  $0.37 \text{ g/m}^3$ , 안트라센  $0.013 \text{ g/m}^3$ , 피렌  $0.07 \text{ g/m}^3$ 로 나타났다. 그리고 플라즈마에 공급되는 에너지가 증가함에 따라 개질기 출구에서 타르농도는 감소한 결과를 나타냈다. 주입전력이  $0.33 \text{ kW}$  일 때 벤젠  $0.4 \text{ g/m}^3$ , 나프탈렌  $0.01 \text{ g/m}^3$ , 안트라센  $0.03 \text{ g/m}^3$ , 피렌  $0.04 \text{ g/m}^3$  이었다.

개질기 입구로 유입되는 열분해 가스의 농도는 수소 4.8%, 일산화탄소 10.4%, 이산화탄소 3.2% 그리고 메탄, 에틸렌, 에탄, 메탄의 농도를 더한  $C_nH_m$ 은 5.24%를 나타냈다. 플라즈마 개질 반응 후 수소가 9.9%로 증가하였으며, 일산화탄소는 열분해로 출구의 가스 농도에 비해서는 감소하지만 주입전력이 증가하면서 타르 분해에 따라 6.6%로 증가하였다. 다른 성분은 감소한 결과를 나타냈다. 주입 전력이 증가하면서 수소와 일산화탄소는 증가하였으며, 이산화탄소,  $C_nH_m$ 은 감소하는 경향을 나타냈다.



(a) Light tar contribution.



(b) Gas concentration.

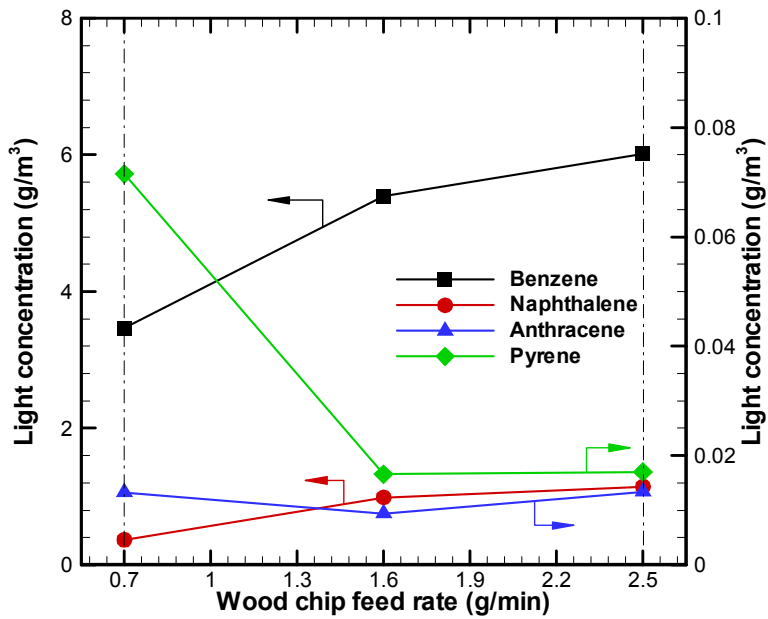
Fig. 4-7. The effect of the various plasma power at 0.3L/min of steam feed.

### 4.3.3 타르 주입량 변화

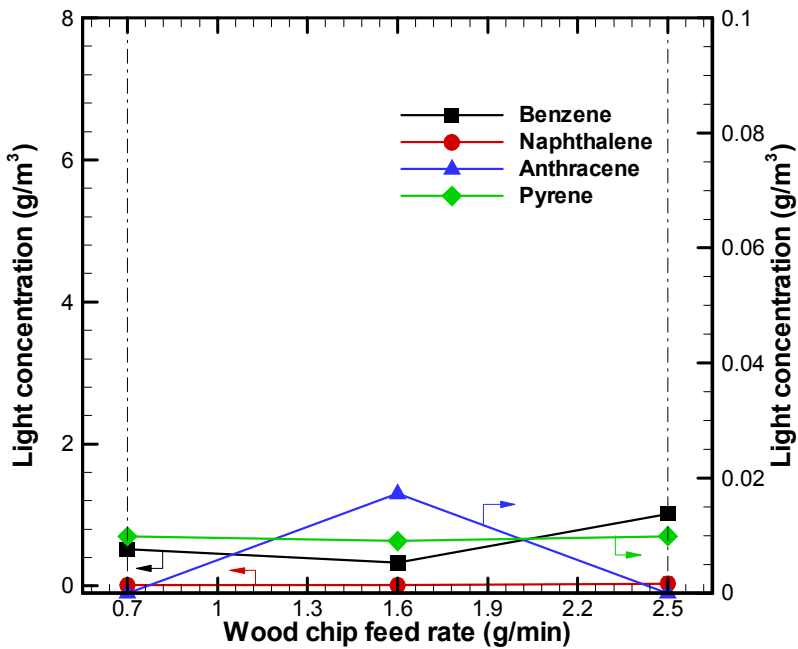
Figs. 4-8, 4-9는 타르 주입량 변화에 따른 결과를 나타냈다. 타르 주입량이 증가할수록 생성가스 중 수소, 일산화탄소는 증가하는 결과를 나타냈다. 플라즈마에서 발생하는 전자 및 활성화화학종의 생성량은 고정된 플라즈마 전력량, 수증기 주입량으로 제한되었기 때문이다. 따라서 타르 주입농도가 증가하여 제거량이 감소하였다.

연속식 열분해로의 타르 농도는 벤젠  $3.47 \text{ g/m}^3$ , 나프탈렌  $0.37 \text{ g/m}^3$ , 안트라센  $0.013 \text{ g/m}^3$ , 피렌  $0.07 \text{ g/m}^3$ 로 나타났다. 그리고 열분해로의 우드칩 주입량이 증가함에 따라 개질기 출구에서 타르농도는 증가한 결과를 나타냈다. 우드칩 공급량이  $2.5 \text{ g/min}$  일 때 벤젠  $6.02 \text{ g/m}^3$ , 나프탈렌  $1.15 \text{ g/m}^3$ , 안트라센  $0.013 \text{ g/m}^3$ , 피렌  $0.017 \text{ g/m}^3$  이었다.

개질기 입구로 유입되는 열분해 가스의 농도는 수소 11.2%, 일산화탄소 9.6%, 이산화탄소 11% 그리고 메탄, 에틸렌, 에탄, 메탄의 농도를 더한  $C_nH_m$ 은 11.7%를 나타냈다. 우드칩 주입량이 증가하여 발생된 타르 농도가 증가하였을 때 플라즈마 개질 반응 후 수소가 16.1%로 증가하였으며, 일산화탄소는 열분해로 출구의 가스 농도에 비해서는 감소하지만 주입전력이 증가하면서 타르 분해에 따라 8.8%로 증가하였다. 탄화수소 계열 또한 증가한 결과를 나타냈다. 주입 공급량이 증가하면서 타르 생성량과 플라즈마 개질에 따라 수소와 일산화탄소 그리고  $C_nH_m$ 은 증가하는 경향을 나타냈다.

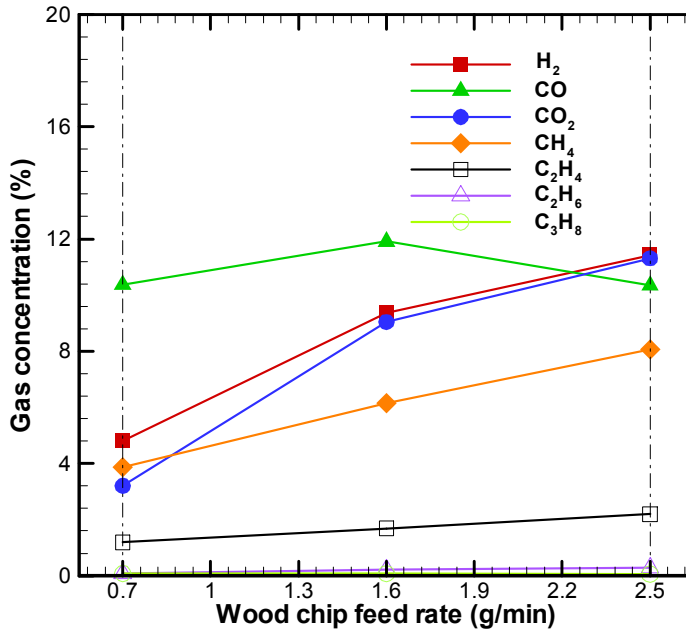


(a) Light tar contribution of Pyrolyzer.

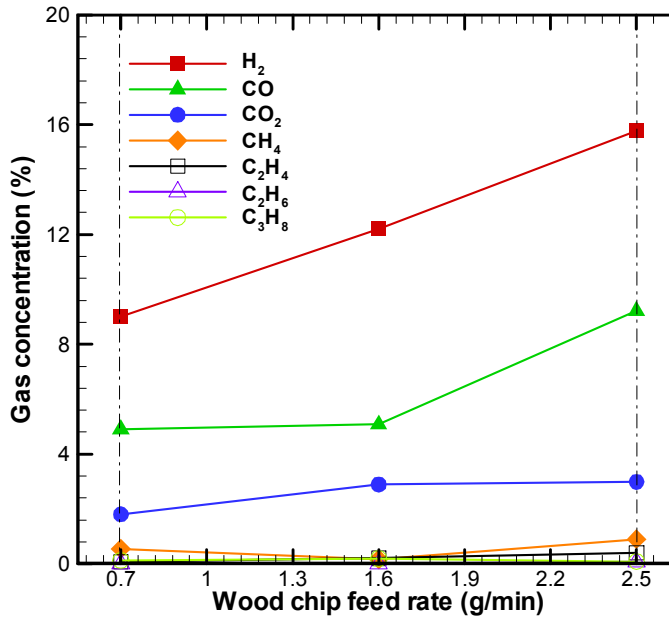


(b) Light tar contribution of plasma reformer.

Fig. 4-8. The effect of the various wood chip feed rate on tar concentration.



(a) Light tar contribution of Pyrolyzer.



(b) Light tar contribution of plasma reformer.

Fig. 4-9. The effect of the various wood chip feed rate on gas concentration.



## 4.4 소결론

열분해 시 생성되는 타르를 저감하기 위한 글라이딩 아크 플라즈마 개질기를 개발하고 우드칩의 열분해 시 발생하는 타르에 대하여 플라즈마 반응기의 수증기 주입량, 입력 전력 변화 그리고 타르 주입량에 대하여 변수별 실험을 수행하였다.

수증기 주입량과 입력 전력은 증가할수록 타르의 제거량은 증가하는 것을 나타냈으며 생성가스 중 수소의 농도가 증가하는 결과를 나타냈다. 타르의 경우 대표 성분의 타르는 86.3%의 제거율을 나타냈다.

연속식 열분해 로를 이용하여 발생된 타르 성분을 글라이딩 아크 플라즈마로 실험한 결과, 플라즈마 적용 시 안트라센과 피렌의 분해 효율은 100%, 72.7%를 나타냈으며 ring 별 타르의 전환의 결과 안트라센과 피렌이 포함된 3ring과 4ring의 전환율은 각각 68.9%, 76%로 나타났다. 가스의 경우 열분해 로에서 수소, 일산화탄소, 이산화탄소, 메탄, 에틸렌, 에탄이 발생 하였으며, 글라이딩 아크 플라즈마 개질기에 의해 수소의 농도를 크게 증가시킬 수 있어서 후속 공정에 적용 시 용이한 것을 확인 하였다.

개질기 입구 측, 연속식 열분해로의 농도는 벤젠 3.47 g/m<sup>3</sup>, 나프탈렌 0.37 g/m<sup>3</sup>, 안트라센 0.013 g/m<sup>3</sup>, 피렌 0.07 g/m<sup>3</sup>로 나타났다. 그리고 플라즈마반응과 수증기 주입량이 증가함에 따라 개질기 출구에서 타르농도는 감소한 결과를 나타냈다. 수증기 주입량이 1.0 L/min일 때 벤젠 0.44 g/m<sup>3</sup>, 나프탈렌 0.02 g/m<sup>3</sup>, 안트라센 0.012 g/m<sup>3</sup>, 피렌 0.02 g/m<sup>3</sup> 이었다.

주입전력이 0.33 kW 일 때 벤젠 0.4 g/m<sup>3</sup>, 나프탈렌 0.01 g/m<sup>3</sup>, 안트라센 0.03 g/m<sup>3</sup>, 피렌 0.04 g/m<sup>3</sup> 이었다.

열분해로의 우드칩 주입량이 증가함에 따라 개질기 출구에서 타르농도는 증가한 결과를 나타냈으며, 우드칩 공급량이 2.5 g/min 일 때 벤젠 6.02 g/m<sup>3</sup>, 나프탈렌 1.15 g/m<sup>3</sup>, 안트라센 0.013 g/m<sup>3</sup>, 피렌 0.017 g/m<sup>3</sup> 이었다.

개질기 입구로 유입되는 열분해 가스의 농도는 수소 11.2%, 일산화탄소 9.6%, 이산화탄소 11% 그리고 메탄, 에틸렌, 에탄, 메탄의 농도를 더한 C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>은 11.7%를 나타냈다. 우드칩 주입량이 증가하여 발생된 타르 농도가 증가하였을 때 플라즈마 개질 반응 후 수소가 16.1%로 증가하였으며, 일산화탄소는 열분해로 출구의 가스 농도에 비해서는 감소하지만 주입전력이 증가하면서 타르 분해에 따라 8.8%로 증가하였다. 탄화수소 계열 또한 증가한 결과를 나타냈다.

글라이딩 아크 플라즈마 개질기로 바이오매스 열분해/가스화 공정에서 발생하는 타르를 효과적으로 저감할 수 있고, 수증기에 의한 추가적인 반응에 의해 수소, 일산화탄소, 이산화탄소가 포함된 합성가스로 전환이 가능함을 확인 하였다. 따라서 열분해 가스 중 생성된 타르를 제거하는데 글라이딩 아크 플라즈마에 의한 제거효율이 높은 결과를 알 수 있다.

# 제 5장 고농도 수소 생산 바이오가스 개질 시스템

## 5.1 연구 내용

화석연료를 이용하여 수소를 생산하기 위한 개질공정은 개질촉매, 개질하고자 하는 연료 및 적용할 연료전지의 종류에 따라 달라진다. Fig. 5-1은 연료전지의 종류에 따라 필요한 연료개질 공정의 단계를 나타낸다.

일반적으로 개질을 위하여 이용되는 화석 연료는 가솔린이나 디젤과 같은 액상 연료와 바이오가스 및 천연가스과 같은 기상연료가 있다. 바이오가스 및 천연가스의 경우 별다른 과정 없이 다른 동종의 반응물과 함께 쉽게 개질반응을 일으킬 수 있는 반면, 가솔린이나 디젤과 같은 액상연료는 가스상의 공기나 물과 함께 개질 반응을 일으키기 전에 기화의 공정이 필요하다. 탄화수소 연료로부터 수소를 분리 해내는 과정은 아래와 같은 3단계를 거쳐 이루어진다.

- (1) 플라즈마 바이오가스 개질 공정
- (2) 수성가스 전이반응 공정
- (3) 일산화탄소의 선택적 산화 제거 공정

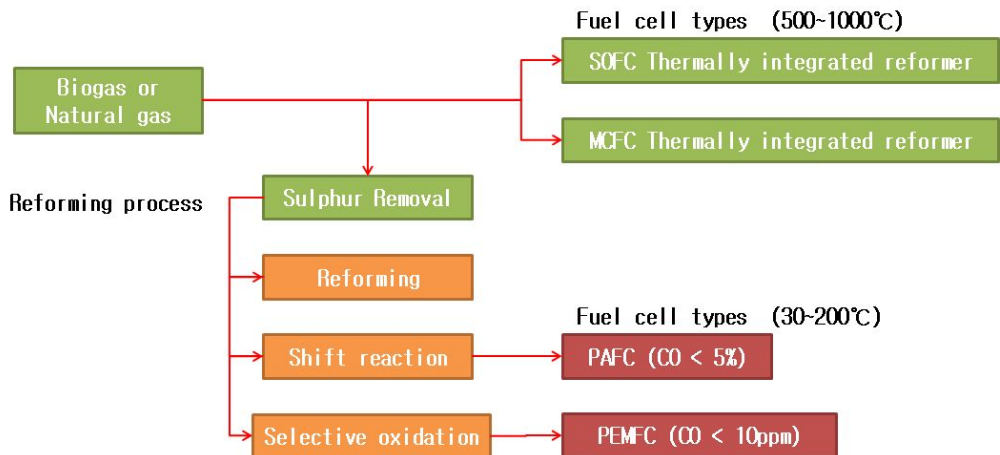


Fig. 5-1. Reforming process with variation of fuel cell types.

### 5.1.1 수성가스 전이반응

수성가스 전이반응은 상용공정에서 수소를 제조하거나 합성가스를 사용하여 다른 화합물을 제조하는데 아주 중요한 반응공정이다<sup>148,149</sup>. 일반적으로 개질에 의한 수소 생산은 탄화수소의 수증기 개질반응 및 부분산화 반응에 의하여 주로 제조되며 부산물로서 일산화탄소가 함께 생성된다. 부산물로서 생성된 일산화탄소는 순수한 수소가 필요한 많은 화학반응에서 불순물로 작용하며, 특히 고분자 전해질 연료전지에서는 Pt계 전극을 피독시켜 효율을 감소시키는 것으로 알려져 있다. 따라서 수성가스 전이반응은 개질반응 공정에서 생성된 수소가스 중의 일산화탄소를 수증기와 반응시켜 이산화탄소와 수소로 전환하는 발열반응이다.

이 반응은 온도와 압력에 의해 반응조성이 결정되어지며 가역반응으로써 반응평형 상수값이 온도가 증가함에 따라 감소함으로 고온에서는 역반응이 진행되어 수소를 소모하여 일산화탄소를 생성하기 때문에 저온에서 유리한 반응이다.

수성가스 전이반응은 필요에 따라 고온 수성가스 전이반응(HTS) 및 저온 수성가스 전이반응(LTS)의 두 단계를 거쳐 일산화탄소 농도를 감소시킨다. 일반적인 상용공정에서는 고온 전이 반응기는 300~500°C 부근에서 Cr/Fe 계열의 촉매를 사용하여 10% 이상의 일산화탄소 농도를 5% 이하로 저감시킨다<sup>150,151</sup>.

저온 전이 반응기는 250~300°C 부근에서 Cu 계열의 촉매를 이용하여 일산화탄소 농도를 약 1% 이하로 감소시킨다. 현재 저온 수성가스 전이반응을 위한 Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매가 많이 개발되어 있는데 활성이 좋을 뿐 아니라 선택도도 높고 고압에서 부반응도 적을 것으로 보고되어 있다.

### 5.1.2 선택적 산화반응

일산화탄소의 선택적 산화반응(PrOx, Preferential Oxidation Reaction)은 개질 반응물내의 일산화탄소를 10 ppm 이하로 낮추기 위한 방법으로 잘 알려져 있다<sup>152,153</sup>. 또한, 선택적 산화반응에 대한 결정적으로 필요한 조건은 높은 일산화탄소에 대한 산화 반응속도와 높은 선택도를 가져야 한다는 것이다. 여기서, 선택도(S, Selectivity)는 Eq. (32)와 같이 산소가 수소 산화 반응에 의해 줄어들기 때문에 이를 포함해서 총 산소 소모량에 대한 일산화탄소 산화반응에 대해 소비되는 산소의 비로 정의된다.

$$S = \frac{\Delta O_2^{(CO)}}{\Delta O_2^{(CO)} + \Delta O_2^{(H_2)}} \dots\dots\dots(32)$$

물의 형성은 연료 전지로 공급할 수 있는 수소의 양을 감소시키지만 선택도는 총 반응의 연료 효율을 감소시키기 위해서는 큰 양은 아니다. 예를 들면 선택도가 50%이면 동일한 이산화탄소(주반응)의 양과 H<sub>2</sub>O(부반응)를 생산하는 것을 암시한다. 개질가스 내의 2% 일산화탄소에 대해 연료 효율이 대략 2.7% 감소하는 것과 동일하다. 유사하게 수소가 감소하는 것은 다른 부반응 즉, 일산화탄소와 이산화탄소들의 메탄화 반응에 의해서도 발생한다.

일산화탄소와 이산화탄소로서 산화에 대해 요구되는 산소량이라는 관점에서 보면 과량의 산소는 흔히 과잉 공기율 λ로 Eq. (33)과 같이 나타낼 수 있다<sup>154)</sup>.

$$\lambda = \frac{2C_{O_2}}{C_{CO}} = \frac{2P_{O_2}}{P_{CO}} \dots\dots\dots(33)$$

여기서 λ = 1 이면 산소가 소모되는 부반응(수소 산화반응)이 없는 조건에서 일산화탄소가 이산화탄소로 완전 산화 반응에 대해 제공하기에 충분하다. Eq. (32)과 Eq. (33)을 비교하면 S와 λ가 상관관계가 있다. 즉 50%의 선택도를 얻을 수 있는 공정 조건이 만약 반응기 출구에서 λ가 ≥ 2 이상이면 일산화탄소가 이산화탄소로 완전히 전환시킬 수 있다. 다른 말로 표현하면 공정의 선택도가 비교적 낮으면 일산화탄소를 이산화탄소로 완전 산화시키는데 필요한 λ값은 높아져야 한다.

전형적인 선택적 산화촉매의 특성은 저온영역에서는 일산화탄소의 활성화 에너지가 수소보다 낮기 때문에 일산화탄소만을 선택적으로 산화시킬 수 있지만, 반응이 진행됨에 따라 발열반응을 수반하기 때문에 열 생성 속도가 열 제거 속도보다 커서 반응기 온도가 증가하게 된다. 따라서 고온에서는 수소의 활성화 에너지가 일산화탄소의 활성화 에너지보다 높지만, 수소의 빈도인자(pre-exponential factor)가 크기 때문에 수소의 산화반응이 일어나 선택도가 낮아지는 문제점이 있다.

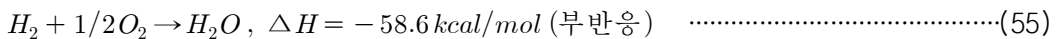
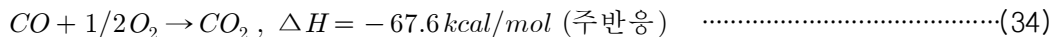
이에 선택적 일산화탄소 산화촉매가 갖추어야 할 요건으로 크게 4가지 정도를

들 수 있다. 즉, i) 300 °C 이하의 저온 영역에서 일산화탄소에 대한 높은 산화 활성, ii) 산화 시 수소에 대한 일산화탄소의 높은 산화 선택도, iii) 99%이상의 일산화탄소 전환율을 나타내는 넓은 온도, iv) 마지막으로 저온수성 전이 반응을 거친 개질 수소가 사용되어야 하기 때문에 개질 수소가스 내에 포함되어 있는 이산화탄소와 H<sub>2</sub>O 각각 혹은 혼합물에 대한 우수한 피독 저항성이 요구되고 있다.

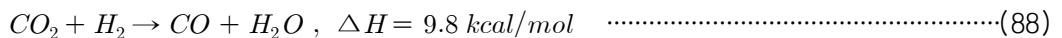
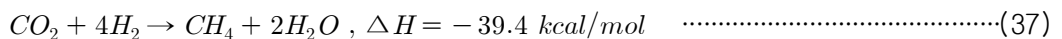
현재 주로 연구되고 있는 선택적 산화반응 촉매로 Pt, Ru, 및 Au 등의 귀금속 계 촉매<sup>155-157)</sup>와 Cu-Ce계 전이금속 촉매<sup>158-161)</sup>를 들 수 있다.

일산화탄소의 농도를 10 ppm 이하로 낮추기 위해서는 선택적 산화반응기가 사용 되는데, 여기서는 첨가되는 공기중에 포함된 산소가 개질 가스 중 다량으로 존재 하는 수소보다 일산화탄소를 선택적으로 산화 반응하여 이산화탄소로 전환하게 된다.

선택적 산화반응은 다음과 같은 반응을 수반하는 것으로 알려져 있다.



이 반응 이외에 수소를 소모하는 3가지 부반응이 일어나며, 그 중 메탄화 반응을 통해 일산화탄소가 메탄으로 전환되지만, 역수성 가스전이 반응을 통해 오히려 일산화탄소를 생성시킬 수도 있다.



이때 위의 두 반응인 Eqs. (36),(37)은 경쟁적인 비가역 반응이고 발열 반응을 수반하기 때문에 반응열을 제거해야 하는 문제점이 있고 반응온도에 따라 촉매의 선택도가 달라지기 때문에 온도 조절이 중요하다.

## 5.2 실험 장치 및 방법

### 5.2.1 실험장치

3상 글라이딩 아크 플라즈마-촉매 반응기에서 생성된 고농도 수소를 포함한 합성가스에 존재하는 일산화탄소를 제거하기 위하여 전이반응기, 선택적 산화 반응을 통과한 후 잔존하는 일산화탄소 농도를 10 ppm이하로 제거하여 PEMFC에 적용하기 위해 통합형 플라즈마 개질 시스템을 구성하였으며 Fig. 5-2는 구성된 장치 사진을 나타낸다. Fig. 5-3은 실험에 사용한 구성된 장치의 상세 구성을 나타낸 것이다. 장치는 글라이딩 아크 플라즈마 개질 시스템, 전원공급장치, 가스/수증기 공급라인, 측정 및 분석라인, 제어 및 모니터링 시스템으로 구성되어 있다.



Fig. 5-2. Photo of a hydrogen-rich gas production system.

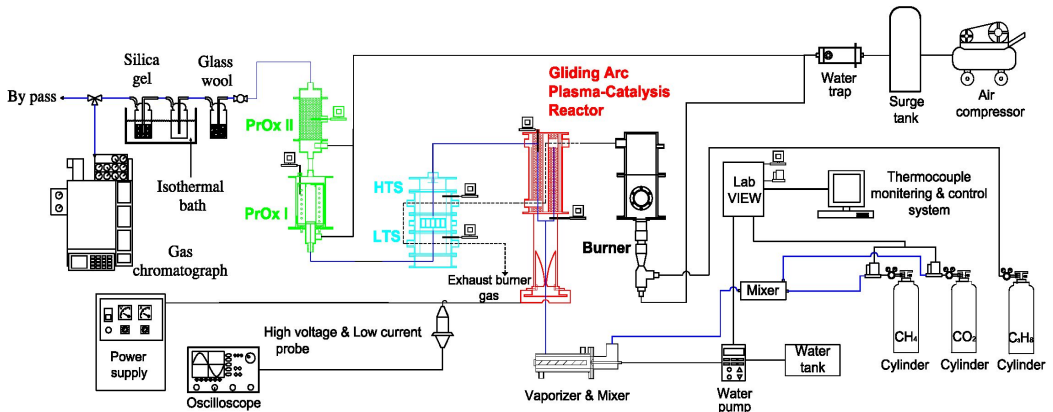


Fig. 5-3. Schematic of hydrogen-rich gas production system experiment set up.

## 1) 글라이딩 아크 플라즈마 촉매 반응기

글라이딩 아크 플라즈마 촉매 반응기는 3상 글라이딩 아크 플라즈마 반응기와 촉매 반응기로 구성되어 있다. Fig. 5-4는 글라이딩 아크 플라즈마 촉매 반응기의 도면과 사진을 나타냈다. 글라이딩 아크 플라즈마 반응기는 직경 80 mm, 높이 200 mm로 3개의 부채꼴 형태의 전극이 반응기 내부에 120도 등간격으로 위치하였으며, 각 전극의 최단 간격은 4 mm를 유지하였다. 반응기 절연 및 전극을 고정을 위하여 세라믹( $\text{Al}_2\text{O}_3$  wt 96%)을 이용하였다.

또한 반응기 중심부에는 직경 3 mm의 가스분사 노즐을 설치하였으며, 글라이딩 아크 플라즈마 반응기 외부는 절연 및 내부를 관찰을 위해 석영관을 사용하였다. 기존 3상 글라이딩 아크 플라즈마 개질반응기의 경우, 메탄과 이산화탄소를 개질하여 56.2%의 수소 농도를 얻을 수 있었지만, 전환율은 92.7%로 미반응 메탄이 존재하였다. 따라서 바이오 가스를 개질하여, 수소의 생성량 높이기 위한 반응기 용량을 증가하였으며, 수소 농도를 높이기 위한 촉매 반응기를 추가하였다.

촉매 반응기의 크기는 직경 114 mm, 높이 245 mm로 촉매층의 균등한 온도 전달을 위해 삼중관으로 제작하였으며, 직경 2 mm의 구형 알루미나( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ )를 담체로 사용한 니켈(Ni) 상용 촉매를 반응기에 충전 하였다. 촉매 반응기에 필요한 열은 플라즈마 개질에 의해 발생하는 열과 버너에서 공급되는 열을 이용하였다. 촉매 반응기에 공급되는 열은 수소 정제 과정 중 필요한 고온전이 및 저온전이 반응기의 반응에 필요한 열로 다시 전달된다. 촉매 반응기에 주입된 촉매는 니켈 촉매( $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ )를 사용하였으며, 촉매의 최적 반응 온도는  $700^\circ\text{C}$ 로서 버너를 사용하여 촉매 온도를 유지 하였다. 버너는 저압가스버너를 사용하였다.



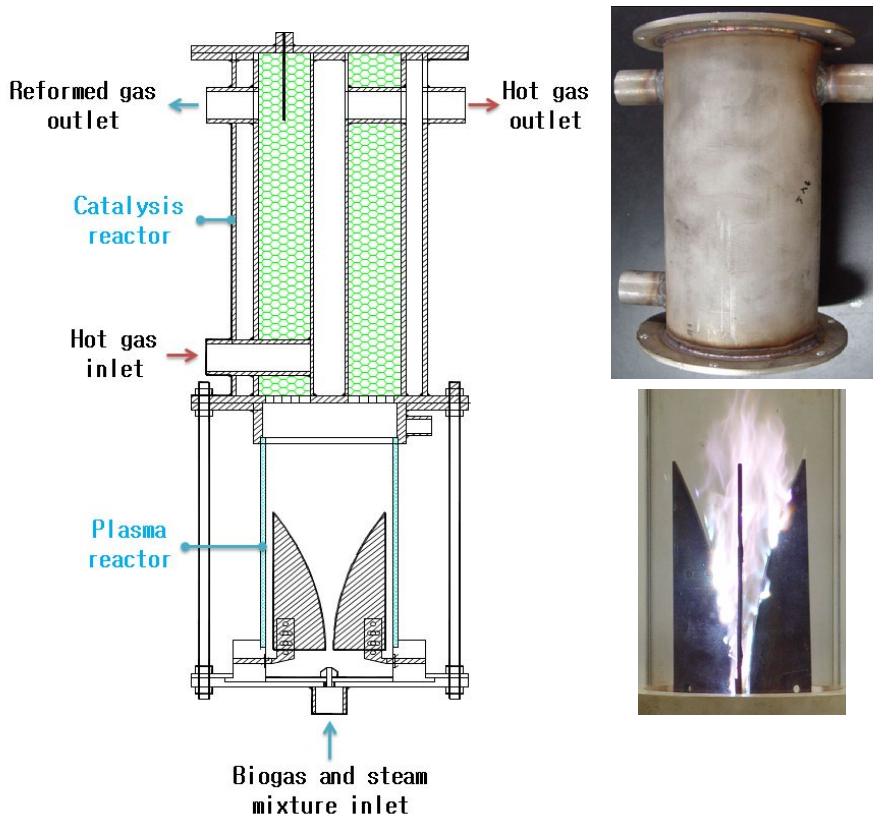


Fig. 5-4. Drawing and photo of plasma catalysis reactor.

글라이딩 아크 플라즈마 반응기에서 생성된 일산화탄소 농도는 평균 12% 정도를 유지한다. 따라서 개질가스를 PEMFC에 주입 시 일산화탄소에 의한 촉매 피독 현상으로 효율이 감소된다. 따라서 개질가스에 포함된 일산화탄소를 10 ppm 미만으로 낮추기 위해 수성가스 전이반응기와 선택적 산화반응기를 설계 및 제작 하였다.

## 2) 수성가스 전이반응기

수성가스 전이반응기(WGS)는 고온전이반응기(high temperature shift reactor)와 저온전이반응기(low temperature shift reactor)로 구성되었으며, 각각 가로 180 mm, 세로 180 mm, 높이 50 mm의 육면체의 이중관으로서 반응기의 용적은 각각

0.8 L, 촉매층의 부피는 0.4 L로 설계 및 제작되었다. Fig.5-5는 실험에 사용한 수성가스 전이반응기의 도면 및 사진을 나타낸 것이다. 글라이딩 아크 플라즈마 촉매 반응기를 거쳐 나온 버너의 폐열 가스는 고온전이반응기(HTS)를 통과하여 저온전이반응기(LTS)로 이동하여 촉매층의 온도를 일정하게 유지시켰다. 또한 전이반응기 내부에 다공 분배판을 설치하여 유입부에서 개질가스와 균일하게 촉매층에 접촉시켰다. HTS와 LTS 반응기 사이에는 열교환기를 설치하여 LTS 반응기의 온도를 조절하였다. 샘플링은 각각 반응기의 후단부에서 실시하였다.

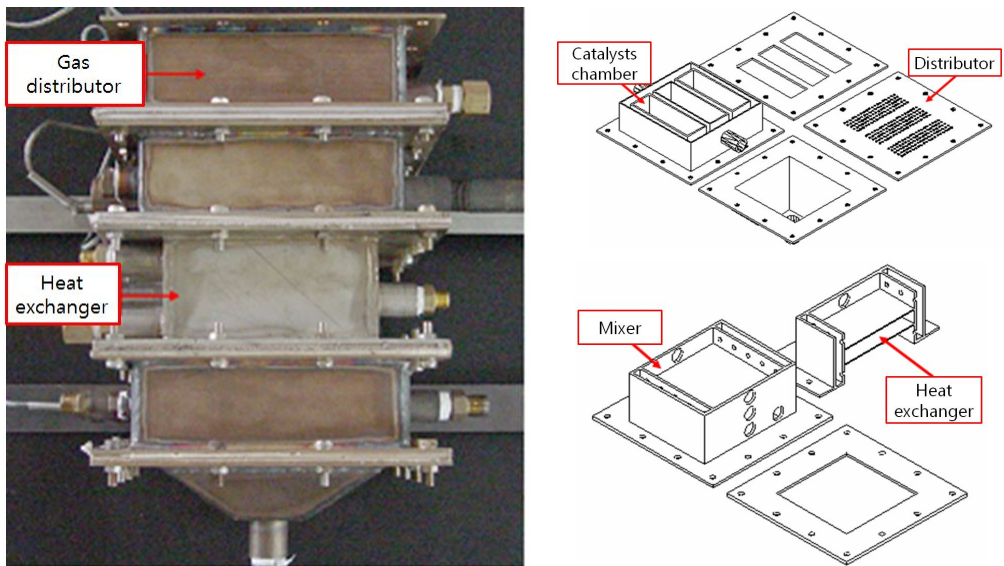


Fig. 5-5. Photo and drawing of high temperature and low temperature shift reactor.

### 3) 선택적 산화반응기

선택적 산화반응기는 PROX I단(preferential oxidation I)과 PROX II단(preferential oxidation II)으로 구성하였으며, Fig. 5-6은 실험에 사용한 PROX I단의 도면 및 사진을 나타낸 것이다. PROX I단은 직경 101 mm, 높이 165 mm로 반응기의 용적은 0.4 L이며, 촉매층을 이중 메쉬관으로 지지하여 수성가스 전이반응기 이후 개질가스가 촉매층과 접촉이 균일하도록 설계하였다. 촉매층 내부에는 나선모양의 열교환기를 설치하여 내부의 온도조절을 하였다. Fig. 5-7은 실험에 사

용한 PROX II 단의 도면 및 사진을 나타낸 것이다. PROX II 단은 직경 76 mm, 높이 205 mm로 반응기의 용적은 0.2 L이며, PROX I 단에서 나온 개질 가스와 공기와의 접촉을 증가시키고 촉매층 내부로 일정하게 들어가게 하기 위한 다공판을 설치하였으며 샘플링은 각각 반응기의 후단부에서 실시하였다.

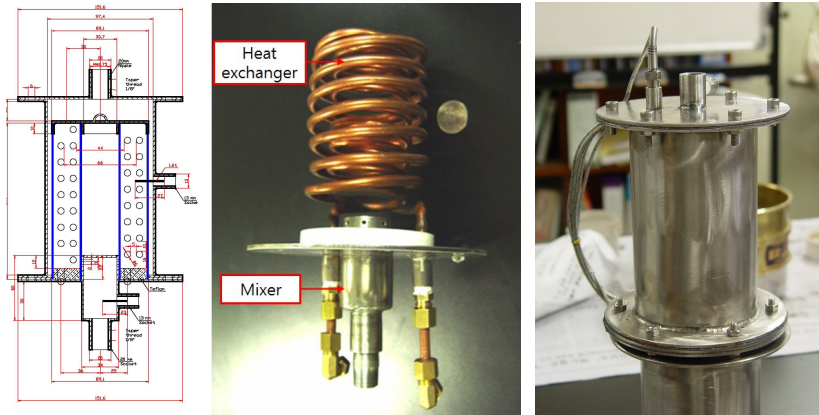


Fig. 5-6. Drawing and photo of PROX I reactor.

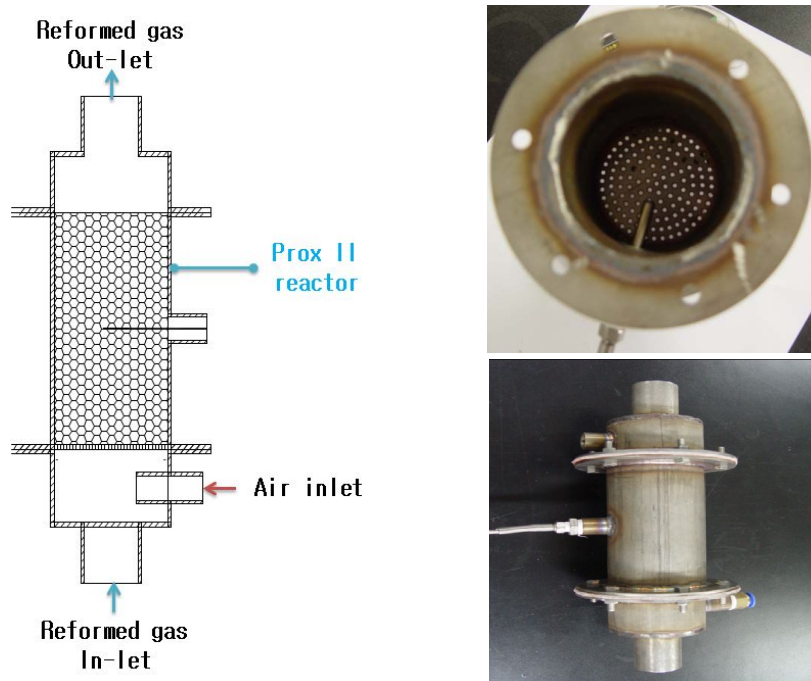


Fig. 5-7. Drawing and photo of PROX II reactor.

그리고 각 반응기별 촉매에 대한 특성을 Table 5-1에 나타냈다. 샘플링은 글라이딩 아크 플라즈마 촉매 반응기 후단부에서 측정을 실시하였다.

Table 5-1. Characteristics of commercial catalysts

Step of reactor	Catalysis Reactor	HTS	LTS	PROX I	PROX II
Composition	NiO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :CuO	Cu: Zn	Pt	Ru
Concentration (Wt.%)	10~14	80:8.5:2	40~44:44~50	2	1.8~2
Support	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Size(mm)	2	3.2×3.2	3.2×3.2	2	2
Manufacturer	Süd-Chemie	Süd-Chemie	Süd-Chemie	Süd-Chemie	Süd-Chemie
Shape	Sphere	Pellet	Pellet	Sphere	Sphere

#### 4) 전원 공급장치와 및 가스 및 수증기 공급라인

전원공급장치(유니콘 테크, UAP-15K1A, Korea)는 안정적인 플라즈마 방전을 유지하기 위해 최대용량이 15 kW (전압: 15 kV, 교류전류: 1 A)인 3상 고전압 파워서플라이를 제작하였다.

가스 및 수증기는 메탄 MFC(LINETECH, M3030V, Korea)와 이산화탄소 MFC(BRONKHOST, F201AC-FAC-22-V, Netherlands)을 이용하여 플라즈마 반응기 하단의 노즐로 공급하였다. 수증기 생성을 위해 정량펌프(KNF, STEPDOS®03, Switzerland)를 사용하여 물을 수증기 발생장치로 공급하였다. 측정 및 분석 장비로는 플라즈마 방전 전력을 측정하기 위하여 오실로스코프(TDS 3052, USA)에 연결된 고전압 probe (Tektronix, P6015, USA)와 전류 probe (Tektronix, A6303, USA)를 이용하였다. 각 반응기의 온도측정은 K-type 열전대를 이용하여 LabVIEW (National Instrument, LabVIEW 8.6, USA)로 실시간 측정하였다. 단 글라이딩 아크 플라즈마 반응기 내부의 온도는 데이터 로거(KIMO, KTT300, France)를 이용하

여 실시간으로 측정하였다.

가스분석은 Micro 가스크로마토그래프(VARIAN, CP-4900, Netherlands)를 이용하여 수소, 일산화탄소 및 CnHm 계열을 동시에 분석하였다.

제어 및 모니터링 시스템은 LabVIEW를 이용하여 MFC, 물펌프, 히터의 작동을 제어하였다.

## 5.2.2 실험방법 및 데이터 처리

### 가. 실험방법

글라이딩 아크 플라즈마 반응기 가스 주입 전 수증기 기화기의 온도를 250°C로 안정한 상태를 유지하였으며, 글라이딩 아크 플라즈마 촉매반응기의 촉매층 온도는 외부 버너를 이용하여 680°C로 유지하였다. 플라즈마 방전 전력은 0.525 kW로 안정적으로 형성한 상태에서 바이오가스를 주입하였다. 바이오가스 구성비 (CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>)의 경우 바이오가스와 비교적 유사한 조건인 6:4의 경우를 기준조건으로 정하였으며, 반복 및 예비실험을 통하여 수소 생산이 최대인 지점의 조건인 메탄 2.4 L/min, 일산화탄소 1.6 L/min, S/C 비 3, 전체 가스량 16 L/min에서 실험을 수행하였다.

실험에 사용된 메탄과 이산화탄소는 MFC에 의해서 유량이 조절되어 주입되고, 수증기는 수증기 공급량으로 환산된 물의 양을 미세조절이 가능한 펌프에 의해 조절된다. 기화기에서 바이오가스와 함께 혼합 유입되어 완전 기화된 혼합기체 상태로 플라즈마 개질 반응기 하단에 위치한 노즐로 주입된다.

개질 가스의 샘플링은 각 반응기 출구에 설치된 샘플링 포트에서 이루어진다. 채취된 시료는 임핀저를 통하여 입자상 물질을 제거한 후 냉각장치를 통과하여 수분을 응축시켜 건조가스의 상태로 가스크로마토그래프의 샘플링 루프를 통하여 연속적으로 유입되어 분석되었다. 검출기는 TCD를 이용하였고, 분석 컬럼으로 수소, 일산화탄소, 메탄은 Molecular Sieve 5A, 에틸렌, 에탄, 이산화탄소는 Porapak Q 컬럼을 사용하였다.

기준 조건 상태에서 수성가스 전이반응기인 HTS, LTS의 수증기 주입량을 변화하여 수증기/탄소비(S/C ratio) 변화와 촉매 층 온도에 변화에 따른 최적조건에 대한 실험을 진행하였다. 또한 선택적 산화반응기인 PROX I단, PROX II단은 공기 주입량과 촉매 층 온도 변화에 대한 최적 조건에 대한 실험을 진행하였다.

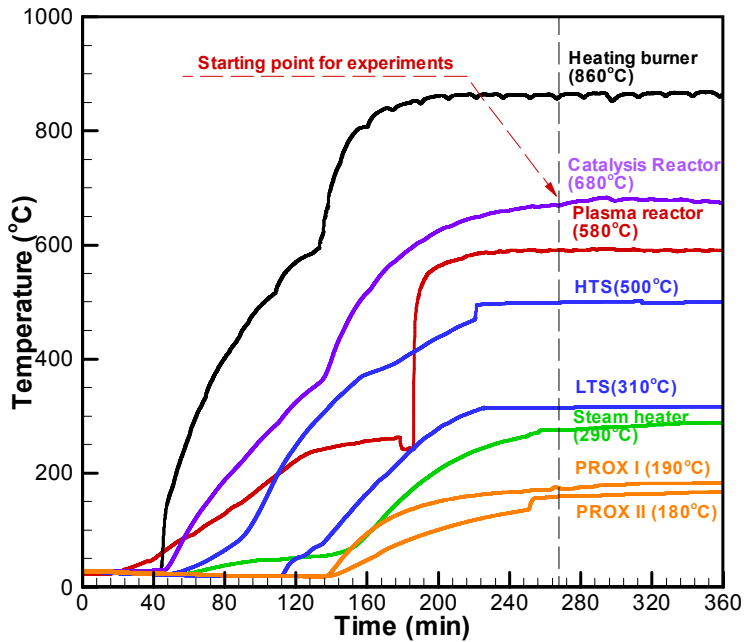


Fig. 5-8. Initial operating characteristic of the hydrogen-rich gas production system.

## 2) 실험결과 데이터 처리

바이오가스의 전환율, 에너지 전환효율, 수소선택도, 수소 수율, 비주입에너지 그리고 비에너지 요구량은 Eqs. (19)~(25)에 의해 계산되어지며, 추가적으로 일산화탄소 및 에틸렌의 선택도를 Eqs. (36), (37)의해 나타냈다.

(1) 일산화탄소 선택도

$$CO\ selectivity(\%) = \frac{[CO]_{produced}}{[CH_4]_{converted} + [CO_2]_{converted}} \times 100 \dots\dots\dots(36)$$

여기서,  $[CH_4]_{converted}$ 는 메탄 전환량(L/min),  $[CO_2]_{converted}$  이산화탄소 전환량이며,  $[CO]_{produced}$ 는 일산화탄소 생성량(L/min) 이다.

(2) 에틸렌 선택도

$$[C_2H_2] \text{ selectivity}(\%) = \frac{2 \times [C_2H_2]_{produced}}{[CH_4]_{converted} + [CO_2]_{converted}} \times 100 \quad \dots\dots\dots(37)$$

여기서,  $[CH_4]_{converted}$ 는 메탄 전환량(L/min),  $[CO_2]_{converted}$  이산화탄소 전환량(L/min)이며,  $[C_2H_4]_{produced}$ 는 에틸렌 생성량(L/min) 이다.

### 5.3 결과 및 고찰

본 연구에서는 바이오가스 가스를 PEMFC 적용하기 위해 글라이딩 아크 플라즈마 촉매 반응기, 전이반응기, 선택적 산화반응기로 구성된 개질 시스템을 통해 최적 조건과 실험 결과에 대해 Table 5-2에 나타냈다.

HTS 반응기는 S/C 비 3에서 최적 조건이었으며, 수소 수율은 평균 60%로 나타났으며, 촉매 층 온도는 500 °C에서 최대 수소 수율을 얻을 수 있었다.

LTS 반응기의 S/C 비 2.9에서 최적 조건이었으며, 수소 수율은 HTS 반응기 보다 평균 2% 증가되었다. 촉매 층 온도는 300 °C에서 최대 수소 수율을 얻을 수 있었다.

PROX I단의 공기 주입량은 300 mL/min에서 수소 수율과 일산화탄소 선택도가 최적조건이었다. 또한 촉매 층 온도는 190 °C에서 최적조건을 나타냈다.

PROX II단의 공기주입은 200 mL/min, 촉매층 온도는 190 °C에서 수소 수율과 일산화탄소 선택도가 최적조건이었으며, 이때의 일산화탄소 선택도는 0%로 일산화탄소가 배출되지 않았다.

바이오가스가 각 반응기를 모두 지난 후의 합성가스는 수소 수율 55%, 메탄 전환율 97%, 이산화탄소 전환율 91%로 바이오가스를 개질하여 생성된 합성가스는 높은 수율을 나타내며, 일산화탄소 선택도는 0%를 나타내고 있어 PEMFC에 적용이 가능할 것으로 보여진다.

Table 5-2. Experimental conditions and data for the reference condition of hydrogen rich gas production system

Reference condition												
Conditions		Component ratio (CH <sub>4</sub> :CO <sub>2</sub> )					Steam flow rate (L/min)		S/C ratio		Input power (kW)	Specific energy input (kWh/m <sup>3</sup> )
value		6:4					12		3		0.52	0.5
Experimental data												
SynGas components (%)								CH <sub>4</sub> conversion rate (%)	Energy conversion efficiency (%)	H <sub>2</sub> selectivity (%)	H <sub>2</sub> yield (%)	Specific energy requirement (kJ/mol)
H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	N <sub>2</sub>						
62.1	11.7	1.1	21.7	0	0	3.4	99.7	98.6	54.6	53.5	63	



### 5.3.1 글라이딩 아크 플라즈마 촉매 반응기

변수별 연구에 앞서 글라이딩 아크 플라즈마 촉매 반응기에서의 개질 가스가 수성가스 전이반응기 및 선택적 산화반응기에 영향을 미치지 않는 최적의 조건을 찾기 위하여 실험을 진행하였다.

Fig. 5-9는 글라이딩 아크 플라즈마 촉매 반응기의 수증기 주입량 변화를 나타낸 것이다. 수성가스 전이반응기는 글라이딩 아크 플라즈마 촉매 반응기와 일체형으로 설계 및 제작되어 있어, 주입되는 수증기가 동시에 사용되기 때문에 수증기 주입량 변화를 실험한 결과를 나타낸 것이다. 글라이딩 아크 플라즈마 촉매 반응기에서 S/C 비 2이하에서는 카본블랙이 형성되었으며, S/C 비 4 이상에서는 수증기 기화장치에 주입되는 물의 양의 증가로 기화장치의 온도가 감소하는 현상이 나타났다. 이런 점들을 고려하여 글라이딩 아크 플라즈마 촉매 반응기에서 카본블랙이 형성되지 않으면서 히터 온도가 유지되는 지점인 S/C 비 2.6~3.4의 범위에서 실험을 진행하였다.

실험결과는 수소 수율은 평균 60%로 비교적 안정되게 나타내고 있다. 메탄 전환율은 평균 99%로 높은 전환율을 나타내고 있어 거의 대부분의 메탄은 합성가스로 전환됨을 알 수 있다. 일산화탄소 선택도는 평균 60%로 안정적으로 나타났으며, Sreethawong 등에 의한 연구결과와 유사한 평균 12%의 에틸렌 선택도를 나타냈다<sup>162)</sup>. 결과적으로 글라이딩 아크 플라즈마 촉매 반응기에서 합성가스 생산이 비교적 안정적으로 형성되는 것을 확인할 수 있었다.

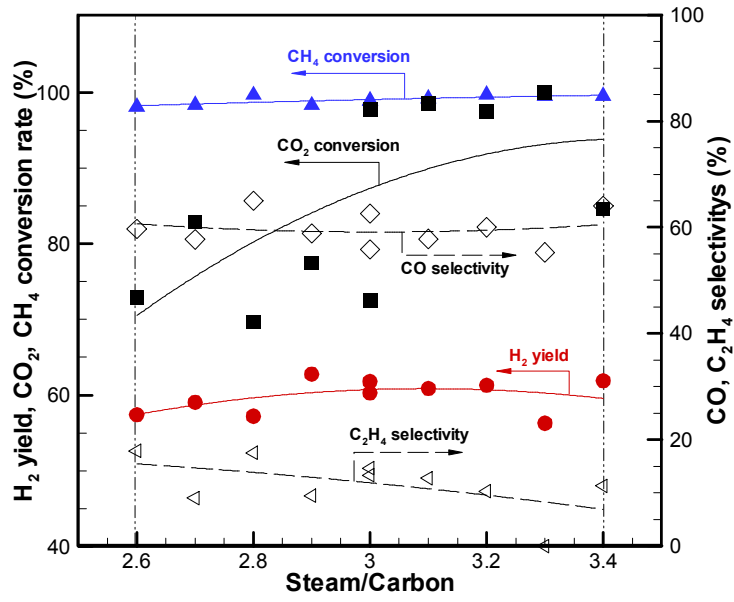


Fig. 5-9. Effect of various S/C ratios in the gliding arc plasma reactor.

## 5.3.2 수성가스 전이반응기

### 1) HTS 반응기

HTS 반응기는 글라이딩 아크 플라즈마 촉매 반응기에서 생성된 합성가스를 HTS 반응기에 통과시켜 수증기 주입량 변화와 촉매 층의 온도 변화를 나타내었다.

Fig. 5-10 (a)는 HTS 반응기의 수증기 주입량 변화에 대하여 나타내었다. 기준 조건에서의 실험결과 수소 수율과 메탄 전환율은 각각 평균 60%, 99%로 글라이딩 아크 플라즈마 촉매 반응기와 비슷하게 유지된다. 하지만 일산화탄소 선택도의 경우 글라이딩 아크 플라즈마 촉매 반응기는 평균 60%를 나타내나 HTS의 경우는 평균 49%로 11% 정도로 감소됨을 알 수 있었다. 이는 HTS 반응기를 통과한 후 Eq. (38)에 의한 반응으로 인하여 일산화탄소 선택도가 감소됨을 알 수 있었다. 수소 수율은 S/C 비 3에서 가장 높은 결과를 나타냈다. 이때의 수소 수율은 62%, 일산화탄소 선택도는 46%를 나타냈다. 다른 바이오가스 개질 논문의 경우 HTS 반응기에서의 수소 수율은 약 60%를 나타내고 있었으며, 일산화탄소 선택도는 95%로 제작된 HTS 반응기의 효율이 높은 것을 알 수 있었다<sup>163)</sup>.

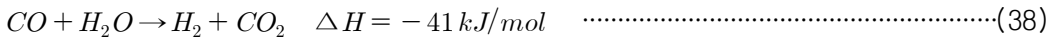
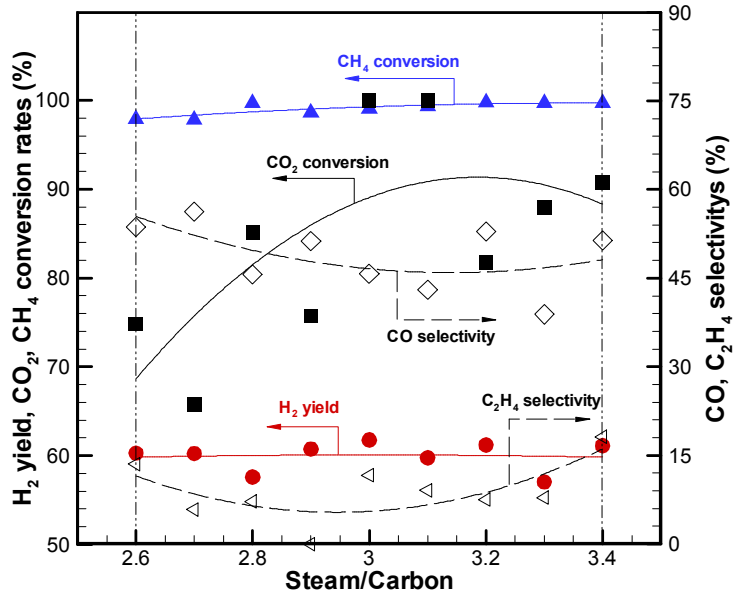
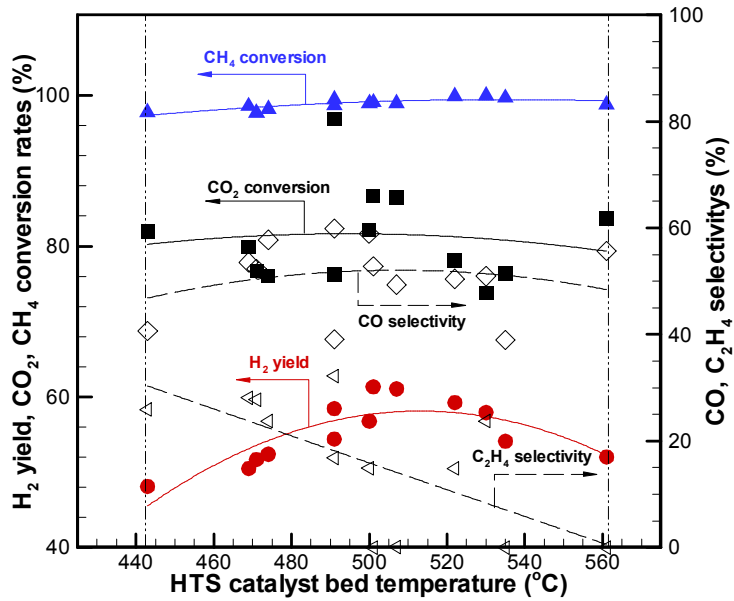


Fig. 5-10 (b)는 HTS 반응기의 촉매층 온도 변화에 대하여 나타내었다. 기준 조건에서 HTS 반응기의 S/C 비 3을 고정으로 한 후 실험을 진행하였다. 440°C 이하에서는 글라이딩 아크 플라즈마 촉매 반응기의 촉매층 온도가 600°C 이하이기 때문에 반응이 거의 일어나지 않았으며, HTS 반응기의 촉매층 온도 560°C에서는 촉매층의 손상에 대한 문제점으로 인해 실험 범위를 440~560°C로 실험을 진행하였다. 최적 조건의 경우 수소 수율의 경우 500°C에서 61%로 최대를 나타내고 있으며, 이때의 메탄 전환율은 99%, 이산화탄소 전환율은 87%, 일산화탄소 선택도 49.3%를 나타내고 있다.



(a) Effect of various S/C ratios on reformed gas



(b) Effect of various catalyst bed temperatures on reformed gas

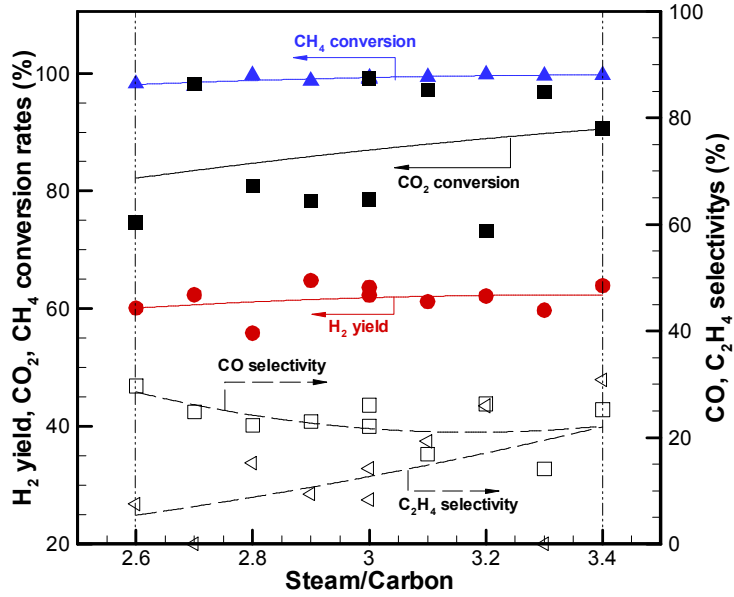
Fig. 5-10. Effect of S/C ratio and temperature in the HTS reactor.

## 2) LTS 반응기

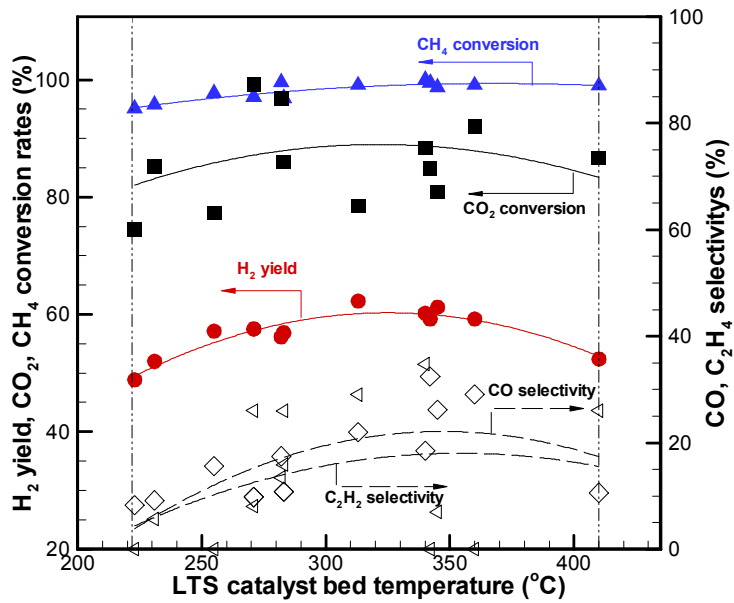
Fig. 5-11은 LTS 반응기에 대한 변수별 실험결과이다. 실험은 HTS 반응기와 동일한 조건인 S/C 비 3, 온도 500 °C를 유지 하였으며, 실험 변수로 수증기 주입량 변화와 촉매층의 온도변화를 나타내었다.

Fig. 5-11(a)는 LTS 반응기의 수증기 주입량 변화에 대하여 나타내었다. 기준조건에서 HTS 반응기 이후 일산화탄소 선택도는 평균 49%를 나타내나 LTS 반응기를 거친 후의 일산화탄소 선택도는 평균 23%를 나타내어 LTS 이후 일산화탄소 선택도가 평균 26%정도 감소되었다. S/C 비 변화는 2.9에서 수소 수율은 최대 65%를 나타내고 있으며, 메탄 전환율 99%, 이산화탄소 전환율 78%, 일산화탄소 선택도 23%를 나타내고 있다. 또한 수증기 주입량의 증가로 일산화탄소 선택도가 감소함을 알 수 있었으며, 수소 수율의 경우도 HTS 반응기 이후 평균 60%에서 평균 62%로 2%의 증가함을 알 수 있었다. 이는 LTS 촉매에 의한 수성가스 전이반응에 의하여 일산화탄소와 수증기의 반응이 추가적으로 나타나기 때문이다.

Fig. 5-11 (b)는 LTS 반응기의 촉매층 온도 변화에 대하여 나타내었다. 기준조건에서의 HTS 반응기 S/C 비 3, 온도 500 °C를 유지한 상태에서 HTS, LTS 반응기 사이의 열교환기를 이용하여 LTS 촉매층 온도를 220~410 °C로 조절하여 실험을 진행하였다. 실험결과는 촉매 온도가 증가함에 따라 310 °C에서 최대 수소 수율인 62%를 나타냈으며, 이때의 메탄 전환율은 99%, 이산화탄소 전환율은 79%, 일산화탄소 선택도 22 %를 나타냈다. LTS의 촉매층 온도의 경우에는 온도에 따라 차이에 따라 수소 수율은 14% 차이가 나며, 일산화탄소 선택도 또한 온도에 영향을 많이 받는 것을 알 수 있는데, 이는 LTS의 Cu/Zn-based 촉매가 온도에 매우 민감하기 때문이다.



(a) Effect of various S/C ratios on reformed gas



(b) Effect of the various catalyst bed temperatures on reformed gas

Fig. 5-11. Effect of S/C ratio and temperature in the LTS reactor.

### 5.3.3 선택적 산화반응기

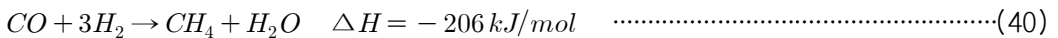
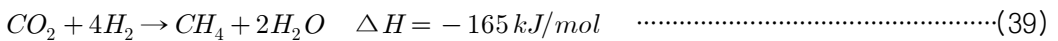
#### 1) PROX 1 단 반응기

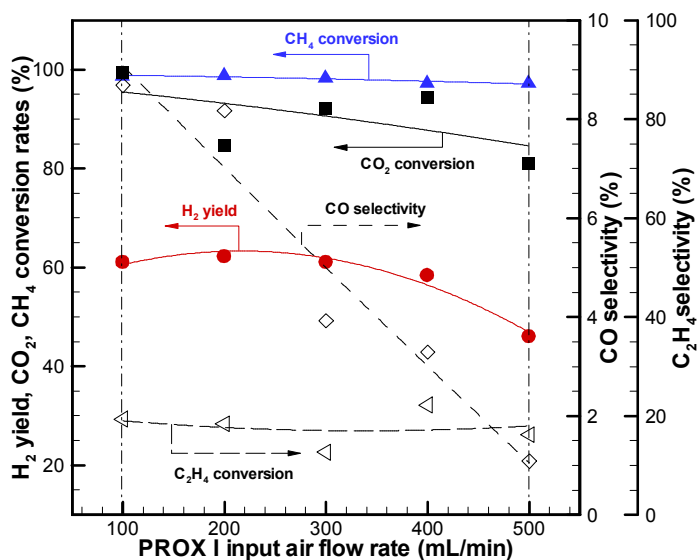
Fig. 5-12은 PROX 1 단 반응기에 대한 변수별 실험결과이다. 실험별 변수로는 공기 주입량 변화 및 촉매층 온도 변화에 대하여 나타냈다.

Fig. 5-12(a)는 PROX 1 단 반응기의 공기 주입량 변화에 대하여 나타내었다. 기준조건에서 PROX 1 단에서의 온도는 190℃로 유지하였다. 공기 주입량이 증가할수록 수소 수율은 62%에서 46%까지 감소됨을 알 수 있었다. 이는 Eq. (35)의 반응에 의하여 주입된 공기와 일산화탄소와 반응 후 잔여 산소와 수소가 반응하기 때문이다. 또한 공기 중에 포함된 질소성분에 의하여 개질가스가 희석되어 수소 수율이 감소되었기 때문이다. 일산화탄소 선택도는 초기 100 mL/min 주입시 9%에서 500 mL/min 주입 시 1%로 감소됨을 알 수 있었다. 최적 조건으로는 수소 수율이 높고, 일산화탄소 선택도가 급격히 감소되는 300 mL/min을 최적 조건으로 하였으며, 이때의 수소 수율은 61%, 메탄 전환율은 98%, 이산화탄소 전환율은 92%, 일산화탄소 선택도는 4%, 에틸렌 전환율 13%를 나타내었다.

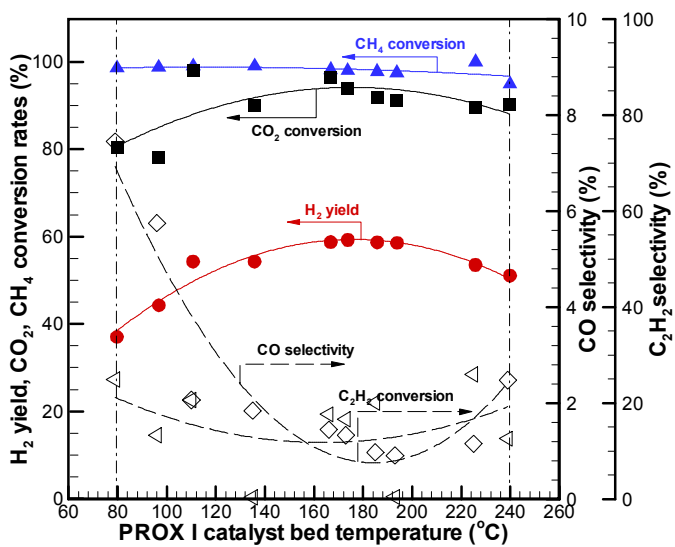
Fig. 5-12(b)는 PROX 1 단 반응기의 촉매층 온도변화에 대하여 나타내었다. 기준조건에서 PROX 1 단의 공기량 변화를 300 mL/min으로 유지하였다. 촉매 층 온도가 증가할수록 수소 수율은 증가되며, 일산화탄소 선택도는 감소된다. 초기 일산화탄소 선택도가 높은 이유로는 촉매 층에 반응이 일어나지 않는 공기에 의한 희석으로 보여지며, 점차 온도가 증가함에 따라 일산화탄소 선택도가 저감됨으로써 Eq. (34)의 반응이 일어난 것으로 보여진다. 그 이상의 온도에서는 메탄 전환율이 약 1% 정도 감소되며, 이산화탄소 전환율이 감소됨을 알 수 있는데, 이는 Eq. (39)에 의한 메탄화 반응이 일어나기 때문인 것으로 보여진다.

Eq. (40)의 경우, Eq. (39) 반응보다 먼저 진행되는 것으로 알려져 있으며, 이것으로부터 최적조건인 190 ℃에서 두 반응이 동시에 이루진 결과, 일산화탄소 선택도의 감소를 나타내고 있는 것을 알 수 있다<sup>164)</sup>. 최적조건에서의 수소 수율은 190 ℃에서 수소 수율 59%를 나타내며 메탄 전환율 97.5%, 이산화탄소 전환율 91%, 일산화탄소 선택도는 0.9%를 나타내었다.





(a) Effect of various input air flow rates on reformed gas



(b) Effect of various catalyst bed temperatures on reformed gas

Fig. 5-12. Effects of input air flow rate and temperature in the PROX I.



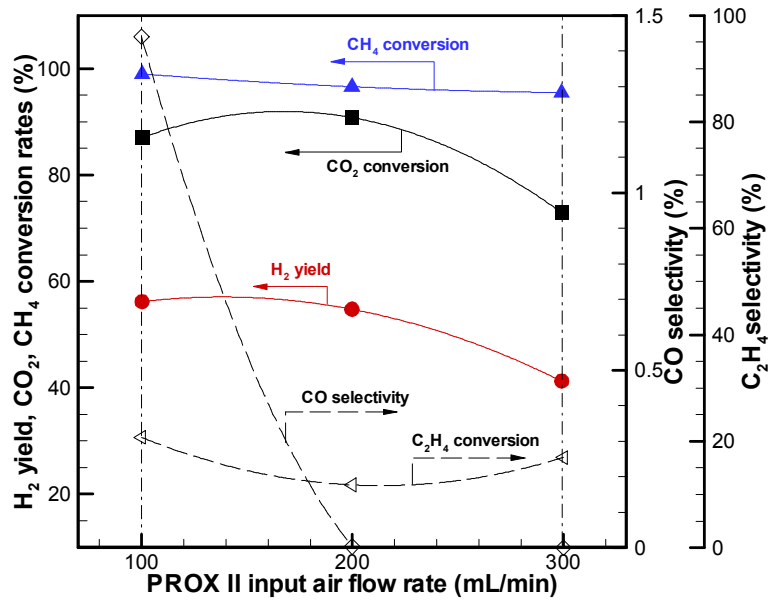
## 2) PROX II 단 반응기

Fig. 5-13은 PROX II 단 반응기에 대한 변수별 실험결과이다. 실험은 PROX I 단에서의 최적 조건인 300 mL/min, 온도는 190 °C로 유지하였다. 실험별 변수로는 공기 주입량 변화 및 촉매층 온도 변화에 대하여 나타내었다.

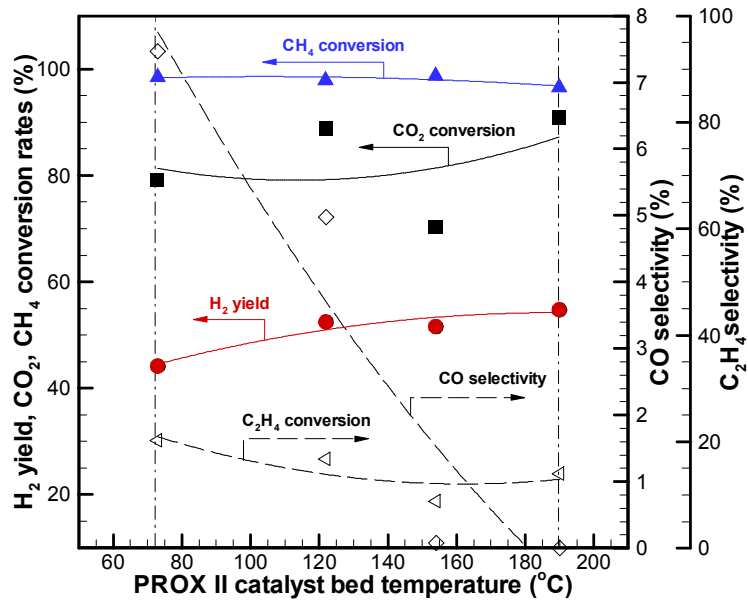
Fig. 5-13(a)는 PROX II 단 반응기의 공기 주입량 변화에 대하여 나타내었다. PROX II 단 반응기의 온도는 190 °C의 안정된 상태를 유지한 후 100~300 mL/min 범위에서 공기를 주입하였다. 공기주입량이 증가되면서 수소 수율은 56%에서 41%까지 감소되었으며, 일산화탄소 선택도의 경우 1%에서 0%까지 감소하였다. 결과적으로 일산화탄소 선택도가 감소하면서 이산화탄소 전환율과 메탄 전환율이 증가하는데 이는 Eq. (34)에 의해서 일산화탄소가 감소되며, Eq. (40)에 의하여 메탄화 반응이 동시에 진행되었기 때문이다.

Fig. 5-13(b)는 PROX II 단 반응기의 촉매층 온도변화에 대하여 나타내었다. PROX I 단의 공기주입량 300 mL/min, 촉매층 온도 190 °C, PROX II 단의 공기 주입량 200 mL/min을 고정한 후 PROX II 단의 온도를 70~190 °C 범위에서 실험을 진행하였다. 촉매층 온도가 증가함에 따라 수소 수율은 190 °C에서 최대 55%를 나타내었으며, 이때의 메탄 전환율 97%, 이산화탄소 전환율 91%, 일산화탄소 선택도 0%를 나타냈다. 촉매층의 온도가 낮을 때 일산화탄소 선택도는 7%에서 온도가 증가할수록 점점 감소하여 0%가 된다.

또한 일산화탄소 선택도가 감소되며 수소 수율이 증가함을 알 수 있는데, 일부의 수소는 Eq. (40)의 메탄화 반응에 참여하거나, 에틸렌 선택도가 온도가 증가함에 따라 감소되는 것을 알 수 있는데, 이것으로부터 미량의 탄화수소 계열에서 수소가 생성되며 일산화탄소와 반응하여 수소 수율의 증가와 일산화탄소 선택도의 감소를 알 수 있다.



(a) Effect of various input air flow rates on reformed gas



(b) Effect of various catalyst bed temperatures on reformed gas

Fig. 5-13. Effects of input air flow rate and temperature in the PROX II.

### 5.3.4 고농도 수소생산 개질 시스템

Fig. 5-14는 각 반응기별 생성된 대표가스의 농도를 나타낸다. 글라이드 아크 플라즈마 촉매 반응기에서 개질된 수소와 일산화탄소 농도는 62%, 11% 이며, 고온 전이반응기는 64%, 11%, 저온전이반응기의 경우 64%, 6%, 농도를 보였다. 각 반응기를 거친 수소농도는 점차적으로 농도가 증가 및 일산화탄소 농도의 감소를 확인할 수 있었다.

선택적 산화반응기 I단의 경우 수소, 일산화탄소, 메탄은 각각 64.2%, 9400 ppm, 1.7%를 나타냈으며, 선택적 산화반응기 II단의 경우 57.5%, 7 ppm, 3.4%를 나타냈다. 선택적 산화반응기 반응기를 거치는 동안 일산화탄소 농도의 감소와 수소농도의 감소가 일어나는데, 이는 주입되는 공기에 의하여 일산화탄소 산화 반응과 동시인 남은 산소에 의한 수소산화 반응인 메탄화 반응이 일어나 일산화탄소, 수소농도 및 소량의 메탄의 증가를 알 수 있었다. 기준조건에서 일산화탄소 농도 최종 7ppm 이하로 연료전지의 전극에 피독을 일으키는 일산화탄소 10 ppm 이하로 이용이 가능할 것으로 보여진다.

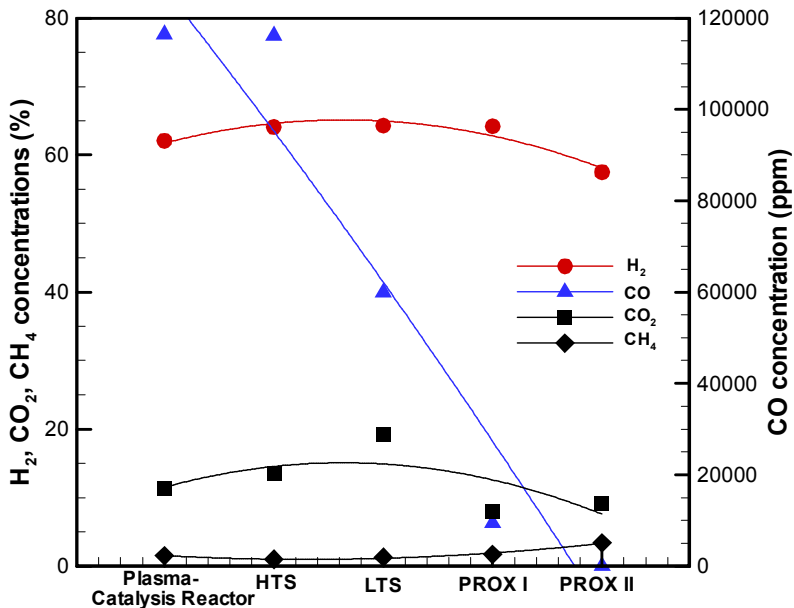


Fig. 5-14. Gas component of reformed gas in the each process.

## 5.4 소결론

바이오가스를 개질하여 PEMFC 적용을 위하여 글라이딩 아크 플라즈마 촉매 반응기, 전이반응기, 선택적 산화반응기로 구성된 개질 시스템을 설계 및 제작하였다.

HTS 반응기는 S/C 비 3에서 최적조건이었으며, 일산화탄소 선택도는 글라이딩 아크 플라즈마 촉매 개질 장치보다 평균 11% 감소함을 알 수 있었다. 수소 수율은 평균 60%로 글라이딩 아크 플라즈마 촉매 개질장치와 비교적 동일하였다. 촉매층 온도 변화는 지속적으로 증가하다 500 °C에서 최대 수소 수율을 얻을 수 있었다.

LTS 반응기의 S/C 비 2.9에서 최적조건이었으며, 일산화탄소 선택도는 HTS 반응기 보다 평균 26% 정도 감소, 수소 수율은 평균 2% 증가되었다. 촉매층 온도변화는 300 °C에서 최적조건이었으며, 온도에 민감하게 반응하였다.

PROX I단의 공기 주입량 변화에서 공기 주입량이 증가할수록 수소 수율이 감소하였으며, 300 mL/min에서 수소 수율과 일산화탄소 선택도가 최적조건이었다. 또한 촉매층 온도는 190 °C에서 최적조건이었으며, 촉매층 온도에 따라 수소 수율 및 일산화탄소 선택도에 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

PROX II단의 공기주입량 변화에서 200 mL/min, 촉매층 온도는 190 °C에서 수소 수율과 일산화탄소 선택도가 최적조건이었으며, 이때의 일산화탄소 선택도는 0%로 일산화탄소가 배출되지 않았다.

바이오가스가 각 반응기를 모두 지난 후의 합성가스는 수소 수율 55%, 메탄 전환율 97%, 이산화탄소 전환율 91%로 바이오가스를 개질하여 생성된 합성가스는 높은 수율을 나타내며, 일산화탄소 선택도는 0%를 나타내고 있어 PEMFC에 적용이 가능할 것으로 보여진다.

## 제 6장 결론

플라즈마를 이용한 고농도 수소생산을 위해 다음과 같이 연구를 수행하였다.

### 1. 바이오가스 플라즈마 개질기 성능 비교

플라즈마트론, 워터젯 플라즈마, 단상 및 3상 플라즈마 개질기의 최적 조건을 파악하여 메탄 전환율, 수소 농도, 에너지 전환율 그리고 에너지 요구량에 따른 성능을 비교 분석하였다.

여러 플라즈마 개질기와 비교 결과, 3상 글라이딩 아크 플라즈마에서 메탄 전환율 92.7%, 개질가스 중의 수소 농도 56.2%, 에너지 전환율 98.6%, 그리고 에너지 요구량 61.4 kJ/mol로 나타나 에너지 효율이 높고 에너지 요구량이 적은 3상 글라이딩 아크 플라즈마가 개질 효율이 가장 높은 결과를 나타냈다.

### 2. 바이오매스 타르 분해 및 수소 수율 증대

3상 글라이딩 아크 플라즈마 개질기를 이용하여 바이오매스 열분해 시 발생하는 타르를 분해하고 생성가스 중 수소 수율의 증대를 위해 수증기 주입량, 입력 전력 변화, 그리고 바이오매스 주입량에 대하여 변수별 실험을 수행하였다.

바이오매스 열분해에서 생성된 타르 및 생성가스는 수증기 주입량 0.3 L/min, 플라즈마 입력전력 0.17 kW 그리고 바이오매스 주입량이 1.6 g/min 에서 타르의 경우 대표 성분의 타르는 평균 86.3%의 제거율을 나타냈다.

생성 가스의 경우 바이오매스 열분해 시 수소 4.6%, 일산화탄소 10.2%, 이산화탄소 3%, 탄화수소류 4.8%로 나타났다. 3상 글라이딩 아크 플라즈마 개질기에 의해 타르가 개질되면서 생성가스는 수소 9%, 일산화탄소 4.8%, 이산화탄소 1.8%, 탄화수소류 0.7%로 나타났다. 따라서 글라이딩 아크 플라즈마 개질기로 바이오매스 열분해/가스화 공정에서 발생하는 타르를 효과적으로 저감할 수 있고, 생성가스를 이용하는 후속 공정에 적용이 가능하다.

### 3. 고농도 수소생산을 위한 바이오가스 개질 시스템

바이오가스의 개질반응을 통해 생성된 합성가스를 고분자 전해질 연료전지에

적용하기 위한 조건으로 일산화탄소를 제거하고 고순도 수소를 얻기 위해 수성가스 전이(WGS, water gas shift)와 선택적 산화(PrOx, preferential oxidation) 반응기를 시스템으로 구성하여 전이반응과 선택적 산화 반응에 영향인자를 파악하고 개질 시스템의 최적 조건을 파악하였다.

플라즈마 촉매 반응기는 기준조건인 S/C 비 3에서 개질 결과로 생성된 합성가스의 농도는 H<sub>2</sub> 62.1%, CO 11.7%, CO<sub>2</sub> 21.7%, CH<sub>4</sub> 1.1%로 나타났다. 메탄 전환율은 99.7%로 주입된 메탄은 대부분 합성가스로 전환되고 있으며, 수소 수율, 수소 선택도 및 에너지 효율은 각각 54.6%, 54.6%, 98.6%이다.

HTS 반응기는 S/C 비 3에서 일산화탄소 선택도는 글라이딩 아크 플라즈마 촉매 개질 장치보다 평균 11% 감소하였으며, 수소 수율은 60%로 글라이딩 아크 플라즈마 촉매 개질장치와 비교적 동일하였다. 촉매층의 온도는 500 °C에서 최대 수소 수율 61%를 나타냈다.

LTS 반응기의 S/C 비 3에서 일산화탄소 선택도는 HTS 반응기 보다 26% 감소하였으며, 촉매층 온도는 300 °C에서 수소 수율은 63%로 2% 증가되었다.

PROX I단의 공기 주입량이 300 mL/min, 촉매층 온도가 190 °C에서 수소 수율과 일산화탄소 선택도는 각각 60%, 4%로 최적조건을 나타냈다.

PROX II단의 공기주입량 변화에서 200 mL/min, 촉매층 온도는 190 °C에서 수소 수율은 55%, 일산화탄소 선택도는 0%로 일산화탄소가 모두 제거되었다.

바이오가스가 각 반응기를 모두 지난 후의 합성가스는 수소 수율 55%, 메탄 전환율 97%, 이산화탄소 전환율 91%로 바이오가스를 개질하여 생성된 합성가스는 높은 수율을 나타내며, 일산화탄소 선택도는 0%를 나타내고 있어 일산화탄소에 민감한 PEMFC에 적용이 가능하다.

## 참고문헌

1. 에너지관리공단. “신·재생에너지 RD&D 전략 2030 시리즈 바이오(목질계)”, p.5, 2008.
2. J. K. Jensen, A. B. Jensen, “Biogas and natural gas fuel mixture for the future”, 1st World Conference and Exhibition on Biomass for Energy and Industry, 2000.
3. Harasimowicz, M., Orluk, P., Zakrzewska-Trznadel, G. and Chmielewski, A. G., “Application of polyimide membranes for biogas purification and enrichment”, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 144, pp. 698-702, 2007.
4. Effendi A., Zhang Z. G., Hellgardt K., Honda K. and Yoshida T., “Steam reforming of a clean model biogas over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in fluidized- and fixed-bed reactors”, *Catalyst Today*, Vol. 77, pp. 181-189, 2001.
5. Purwanto H. and Akiyama T., “Hydrogen production from biogas using hot slag”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 31, pp. 491-495, 2006.
6. Domiguez A., Fernandez Y., Fidalgo B., Pis J. J. and Menedez J. A. “Biogas to syngas by microwaveassisted dry reforming in the presence of char”, *Energy Fuel*, Vol. 21, pp. 2066-2071, 2007.
7. Kolbitsch P., Pfeifer C. and Hofbauer H., “Catalytic steam reforming of model biogas”, *Fuel*, Vol. 87, pp. 701-706, 2007.
8. Muradov N. and Smith F., “Thermocatalytic conversion of landfill gas and biogas to alternative transportation fuels”, *Energy Fuel*, Vol. 22, pp. 2053-2060, 2008.
9. Xu J., Zhou W., Li Z., Wang J. and Ma J., “Biogas reforming for hydrogen production over nickel and cobalt bimetallic catalysts”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 34, pp. 6646-6654, 2009.
10. Yang Y. C., Lim M. S. and Chun Y. N., “The syngas production by partial oxidation using a homogeneous charge compression ignition

- engine” , *Fuel Processing Technology*, Vol. 90, pp. 553-557, 2009.
11. Fan M. S., Abdullah A. Z. and Bhatia S., “Catalytic technology for carbon dioxide” , *Plasma Chemistry Plasma Processing*, Vol. 32, pp.583-596 595, 2012.
  12. L. Lombardi, E. Carnevale and A. Corti, “Greenhouse effect reduction and energy recovery from waste landfill” , *Energy*, Vol. 31, pp. 3208-3219, 2006.
  13. Laosiripojana N., Assabumrungrat S., “Catalytic steam reforming of dimethyl ether (DME) over high surface area Ce-ZrO<sub>2</sub> at SOFC temperature: The possible use of DME in indirect internal reforming operation (IIR-SOFC)”, *Applied Catalysis A: General*, Vol.320, pp. 105-113, 2007.
  14. Zou J. J., Zhang Y. P. and Liu C. J., “Hydrogen production from dimethyl ether using corona discharge plasma” , *Journal of Power Sources*, Vol. 163 pp. 653-657, 2007.
  15. Zou J. J., Zhang Y. P. and Liu C. J., “Hydrogen production from partial oxidation of dimethyl ether using corona discharge plasma” , *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 32, pp. 958-964, 2007.
  16. Zhang Q., Li X., Fujimoto K., and Asami K., “Hydrogen by partial oxidation and reforming of DME” , *Catalysis Letters* , Vol. 102, pp. 197-200, 2005.
  17. Liu C., Marafee A., Mallinson R. and Lobban L., “Methane conversion to higher hydrocarbons in a corona discharge over metal oxide catalysts with OH groups” , *Applied Catalysis A: General*, Vol. 164, pp. 21-33, 1997.
  18. Y. Wang and C. Liu, “Plasma Methane Conversion in the Presence of Dimethyl Ether Using Dielectric-Barrier Discharge” , *Energy fuels*, Vol. 19, pp. 877-881, 2005.
  19. 이덕수, “혼합 고분자폐기물의 열분해 특성에 관한 연구” , *Journal of the Korea Society for Environmental Analysis*, Vol.8, pp.67-71,1990.
  20. 전종기, “바이오매스 열분해/가스화에서의 타르 저감 및 제어기술” ,Kosen



Expert Review, 2000.

21. 이영선, 유경선, 서종관, 임제현, 임용남, 김유진 “서울시 바이오매스 자원 별 급속열분해 특성 분석 (낙엽의 열분해 생성물 조성 분석 및 활용성 평가)”, 서울지역 환경기술개발센터, 2009.
22. Dominguez, A., Menendez, J. A. and Pis, J. J., “Hydrogen rich fuel gas production from the pyrolysis of wet sewage sludge at high temperature”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 77, pp.127-132, 2006.
23. Bergman, P. C. A., Paasen, S. V. B. V. and Boerrigter, H. “The novel “OLGA” technology for complete tar removal from biomass producer gas”, Expert meeting, Pyrolysis and gasification of biomass and waste, Strasbourg, France, 2002.
24. Devi, L., Ptasiński, K. J. and Janssen, F. J. J. G., “A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes”, *Biomass Bioenergy*, Vol. 24, pp.125-140, 2003.
25. Anisa, S. and Zainala, Z. A., “Tar reduction in biomass producer gas via mechanical, catalytic and thermal methods: A review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 15, pp. 2355-2377, 2011.
26. Han, J. and Kim, H., “The reduction and control technology of tar during biomass gasification/pyrolysis: an overview”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 12, pp.397-416, 2008.
27. Garman, D. K., “Fuel Cell Report to Congress”, US DOE Report, ESECS EE-1973 : 8, 2002.
28. Wang, W., Wang, S., Liu, F., Zheng, W. and Wang, D., “Optical study of OH radical in a wire-plate pulsed corona discharge”, *Spectrochimica Acta Part A*, Vol. 63, pp. 477-482, 2006.
29. 김법근, “PPCP를 이용한 NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> 제거장치 개발에 관한 실험적 연구”, 인하대학교 산업대학원, 공학석사, 1995.
30. Giorgio P., Luigi C. and Massimo R., “Industrial Experiments on Pulse Corona Simultaneous Removal of NO<sub>x</sub> and SO<sub>2</sub> from Fuel Gas”, *IEEE Transaction on Industry Applications*, Vol. 26(3), pp. 535-654, 1990.

31. Bourek, Y., Mokhnache, L., Said, N. N. and Kattan, R., "Determination of ionization conditions characterizing the breakdown threshold of a point-plane air interval using fuzzy logic" , *Electric Power Systems Research*, Vol. 81(11), pp. 2038-2047, 2011.
32. Zhou, L. M., and Van Veldhuizen E. M., "Medium-scale Experiments on DeNO/DeSO<sub>2</sub> from flue gas by pulsed Corona Discharge" , Eindhoven University of Technology Research Report, EUT Report 96-E-302, ISBN 90-6144-302-4, Eindhoven, 1-29, 1996.
33. Park, J. S. and Park, D. W., "Synthesis of zincoxide nano-particles using carbon dioxide by DC plasma jet" , *Surface Coating of Technology*, Vol. 205, pp. 79-83, 2010.
34. Tokunaga, O., Nishimura, K. and Washino, M., "Radiation treatment of exhaust gases-II: Oxidation of sulfur dioxide in the moist mixture of oxygen and nitrogen" , *International Journal of Applied Radiation Isotopes*, Vol. 29, pp. 87-90, 1987.
35. Mizuno, A., Clements, J. S. and Davis. R. H., "A method for the removal of sulfur dioxide from exhaust gas utilizing pulsed streamer corona for electron energization" , *IEEE Trans. Industrial Applications*, Vol. 22(3), pp. 516-522, 1986.
36. Sidney Clements, J., Mizuno, A., Finney, W. C. and Davis, R. F. "Combined Removal of SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> and Fly Ash from Simulated Flue Gas using Pulsed Streamer Corona" , *IEEE Trans. Industry Applications*, Vol. 25(1), pp. 62-69, 1989.
37. Masuda, s. and Nakao, H., "Control of NO<sub>x</sub> by Positive and Negative Plised Corona Discharges" , *IEEE Transaction on Industry Applications*, 26(2) : 374-383, 1990.
38. Biedrzycki, K., "Excitation of electric discharges (light emission) at the Rochelle salt surface by electric fields with low and high frequencies" , *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 52(8), pp. 1031-1035, 1991.
39. Kado, s., Sekine, Y., Nozaki, T. and Okazaki, K., "Diagnosis of

- atmospheric pressure low temperature plasma and application to high efficient methane conversion” , *Catalysis Today*, Vol. 89(1-2), pp. 47-55, 2004.
40. Cheng, D. G., Zhu, X., Ben, Y., He, F., Cui, L. and Liu, C. J., “Carbon dioxide reforming of methane over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> treated with glow discharge plasma” , *Catalysis Today*, Vol. 115(1-4), pp. 205-210, 2006.
  41. Patiño, P., Pérez, Y. and Caetano, M., “Coupling and reforming of methane by means of low pressure radio-frequency plasmas” , *Fuel*, Vol. 84(16), pp. 2008-2014, 2005.
  42. Clements, J. S., Sato, M., and Davis, R. H., “Preliminary investigation of pre break down phenomena and chemical reactions using a pulsed high voltage discharge in water. *IEEE transaction. Industrial Applications*, Vol. IA-23, pp. 224-235, 1987.
  43. Gohenn, S. C., Durham, D. E., McCulloch, M., and Heath, W. O., “The degradation of organic dyes by corona discharge” , Presented at the Chemical Oxidation: Technology for the 90's Conference, Nashville, Tennessee, February 19-21, 1992.
  44. Sharma, A. K., Locke, B. R., Arce, P., and Finney, W. C., “A preliminary study of pulsed streamer corona discharge for the degradation of phenol in aqueous solutions” , *Hazardous waste and Hazardous Materials*, Vol. 10(2), pp. 209-219. 1993.
  45. Joshi, A. A., Locke, B. R., Arce, P. and Finney, W. C, “Formation of hydroxyl radicals, hydrogen peroxide and aqueous electrons by pulsed streamer corona discharge in aqueous solution” , *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 41(1), pp. 3-30, 1995.
  46. Clements, J. S., Sato, M., and Davis, R. H., “Preliminary investigation of pre break down phenomena and chemical reactions using a pulsed high voltage discharge in water. *IEEE transaction. Industrial Applications*, Vol. IA-23, pp. 224-235, 1987.
  47. Sharma, A. K., Locke, B. R., Arce, P., and Finney, W. C., “A preliminary study of pulsed streamer corona discharge for the

- degradation of phenol in aqueous solutions” , *Hazardous waste and Hazardous Materials*, Vol. 10(2), pp. 209–219. 1993.
48. Huff, J., “Production of hydrogen peroxide in the pulsed streamer corona process” , Thesis, Department of Chemical Engineering, FAMU/FSU College of Engineering, Tallahassee, F1 32316, 1993.
  49. Hughes, G. “Radiation chemistry” , Clarendon Press, Oxford, 1973.
  50. Beollar, J., “Theoretical foundations radiation chemistry” , Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1969.
  51. Spinks, W. T. and Woods, R. J., “An introduction to radiation chemistry” , Wiley, New York, 1976.
  52. 김성천, 전영남 “Waterjet 플라즈마를 이용한 탄화수소 연료 개질” 대한환경공학회, Vol.28(9), pp. 949–954, 2006.
  53. Indarto, A, Choi, J. W., Lee, H. and Song, H. K., “Effect of additive gases on methane conversion using gliding arc discharge” , *Energy*, Vol.31(14), pp. 2986–2995, 2006.
  54. Janca, J. and Czernichowski, A., “Wool treatment in the gas flow from gliding discharge plasma at atmospheric pressure” , *Surface and Coatings Technology*, Vol.98(1–2), pp. 1112–1115, 1998.
  55. Krawczyk, K. and Mlotek, M., “Combined plasma-catalytic processing of nitrous oxide” , *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 30(3–4), pp. 233–45, 2001.
  56. Moussa, D. and Brisset, J. L., “Disposal of spect tributylphosphate by gliding arc plasma” , *Journal of Hazardous Material*, Vol. 102(2–3) pp. 189–200, 2003.
  57. Abdelmalek, F., Gharbi, S., Benstaali, B., Addou, A. and Brisset, J. L., “Plasma chemical degradation of azo dyes by humid air plasma: Yellow Supranol 4 GL, Scarlet Red Nylosan F3 GL and industrial waste” , *Water Research*, Vol. 38(9), pp. 2339–2347, 2004.
  58. Bellakhal, N. and Dachraoui, M., “Study of the benzotriazole efficiency as a corrosion inhibitor for copper in humid air plasma” , *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 56(2–3), pp. 366–369, 2004.

59. Burlica, R., Kirkpatrick, M. J. and Locke, B. R., "Formation of reactive species in gliding arc discharges with liquid water", *Journal of Electrostatics*, Vol. 64(1), pp. 35–43, 2006.
60. Marouf-Khelifa, K., Abdelmalek, F., Khelifa, A., Belhadj, M., Addou, A. and Brisset, J.L., "Reduction of nitrite by sulfamic acid and sodium azide from aqueous solutions treated by gliding arc discharge", *Separation and Purification Technology*, Vol. 50(3), pp. 373–379, 2006.
61. Rostrup-Nielsen, J. R., "Catalytic Steam Reforming", Springer-Verlag, New York, 1984.
62. Oh, Y. S., Roh, H. S., Jun, K. W. and Back, Y. S., "A highly active catalyst, Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub>/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, for on-site H<sub>2</sub> generation by steam methane, pretreatment effect", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 28, pp. 1387–1392, 2003.
63. Cai, W., Zhang, B., Li, Y., Xu, Y. and Shen, W., "Hydrogen production by oxidative steam reforming of ethanol over an Ir/CeO<sub>2</sub> catalyst", *Catalysis Communications*, Vol. 8(11), pp. 1588–1594, 2007.
64. Mastalir, Á., Patzkó, Á., Frank, B., Schomäcker, R., Ressler, T. and Schlögl, R., "Steam reforming of methanol over Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modified with hydrotalcites", *Catalysis Communications*, Vol. 8(11), pp. 1684–1690, 2007.
65. Nagaoka, S., Sato, K., Nishiguchi, H. and Takita, Y., "Highly active Ni/MgO in oxidative steam pre-reforming of n-butane for fuel cell application", *Catalysis Communications*, Vol. 8(11), pp. 1807–1810, 2007.
66. Zhang, B., Tang, X., Li, Y., Xu, Y. and Shen, W., "Hydrogen production from steam reforming of ethanol and glycerol over ceria-supported metal catalysts", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 32(13), pp. 2367–2373, 2007.
67. El-Bousiffi, M. A. and Gunn, D. J., "A dynamic study of steam-methane reforming", *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol. 50(3–4), pp. 723–733, 2007.

68. Barrio, V. L., Schaub, G., Rohde, M., Rabe, S., Vogel, F., Cambra, J. F., Arias P. L. and Güemez. M. B., "Reactor modeling to simulate catalytic partial oxidation and steam reforming of methane. Comparison of temperature profiles and strategies for hot spot minimization", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 32(10-11), pp. 1421-1428, 2007.
69. Eswaramoorthi, V. S. and Dalai. A. K., "Partial oxidation of methanol for hydrogen production over carbon nano tubes supported Cu-Zn catalysts", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 313(1), pp. 22-34, 2006.
70. Hussam H. I. and Raphael O. I., "Kinetic studies of the partial oxidation of isooctane for hydrogen production over a nickel-alumina catalyst", *Chemical Engineering Science*, Vol. 61(17), pp, 5912-5918, 2006.
71. Horng, R. F., Chen, C. R., Wu, T. S. and Chan, C. H., "Cold start response of a small methanol reformer by partial oxidation reforming of hydrogen for fuel cell", *Applied Thermal Engineering*, Vol. 26(11-12), pp. 1115-1124, 2006.
72. Onozaki, M., Watanabe, K., Hashimoto, T., Saegusa H. and Katayama, Y., "Hydrogen production by the partial oxidation and steam reforming of tar from hot coke oven gas", *Fuel*, Vol. 85(2), pp. 143-149, 2006.
73. Lisboa, J. S., Maia, M. P., Moreira, A. P. E. and Passos, F. B., "Effect of support on autothermal reforming of methane on nickel catalysts", *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 167, pp. 165-170, 2007.
74. Chan, S. H. and Wang. H. M., "Carbon monoxide yield in natural gas autothermal reforming process", *Journal of Power Sources*, Vol. 101(2), pp. 188-195, 2001.
75. Hoang D. L. and Chan. S. H., "Experimental investigation on the effect of natural gas composition on performance of autothermal reforming", *Int. Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 32(5), pp. 548-556, 2007.

76. Jing, Q., Lou, H., Fei, J., Hou, Z. and Zheng, X., “Syngas production from reforming of methane with CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> over Ni/SrO-SiO<sub>2</sub> catalysts in a fluidized bed reactor” , *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 29(12), pp. 1245–1251, 2004.
77. Moon, D. J., Ryu, J. W., Kang, D. M., Lee, B. G. and Ahn, B. S., “CO<sub>2</sub> reforming by CH<sub>4</sub> over Ni-YSZ modified catalysts” , *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 153, pp. 149–152, 2004.
78. Asami, K., Li, X., Fujimoto, K., Koyama, Y., Sakurama, A., Kometani, N. and Yonezawa, Y., “CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> over ceria-supported metal catalysts” , *Catalysis Today*, Vol. 84(1–2), pp. 27–31, 2003.
79. Petitpas, G., Rollier, J. D., Darmon, A., J. Gonzalez-Aguilar, A., Metkemeijer, R. and Fulcheri, L., “A comparative study of non-thermal plasma assisted reforming technologies” , *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 32(14), pp. 2848–2867, 2007.
80. Sarmiento, B., Javier Brey, J., Viera, I. G., González-Elipe A. R., Cotrino, J. and Rico, V. J., “Hydrogen production by reforming of hydrocarbons and alcohols in a dielectric barrier discharge” , *Journal of Power Sources*, Vol. 169(1), pp. 140–143, 2007.
81. Benilov, M. S. and Naidis, G. V., “Modeling of hydrogen-rich gas production by plasma reforming of hydrocarbon fuels” , *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 31(6), pp. 769–774, 2006.
82. Patiño, P., Pérez, Y. and Caetano, M. “Coupling and reforming of methane by means of low pressure radio-frequency plasmas” , *Fuel*, Vol. 84(16), pp. 2008–2014, 2005.
83. Aubry, O., Met, C., Khacef, A. and Cormier, J. M., “On the use of a non-thermal plasma reactor for ethanol steam reforming” , *Chemical Engineering Journal*, Vol. 106(3), pp. 241–247, 2005.
84. Paulmier, T. and Fulcheri, L., “Use of non-thermal plasma for hydrocarbon reforming” , *Chemical Engineering Journal*, Vol. 106(1), pp. 59–71, 2005.
85. Czernichowski, A., “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, 2001.
86. Tao, X., Bai, M., Li, X., Long, H., Shang, S., Yin, Y. and Dai, X., “CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> reforming by plasma e challenges and opportunities” , *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 37, pp. 113-124, 2011.
87. Fridman, A. and Rusanov, V. D., “Theoretical basis of non-equilibrium near atmospheric pressure plasma chemistry” , *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 66, pp. 1267-1274, 1994.
88. Benstaali, B., Moussa, D. and Addou, A., “Plasma treatment of aqueous solutes: Some chemical properties of a gliding arc in humid air” , *The European Physical Journal - Applied Physics*, vol. 4(2), pp. 171-179, 1998.
89. 에너지관리공단 신재생 에너지 센터, 신재생 에너지 정책실.
90. 한라산업개발 : <http://www.hallasanup.com/korean/index.htm>.
91. 국회예산정책처, 유기성 폐자원 바이오가스화 사업 평가, 2012. 11.
93. 한국에너지기술연구원 : <http://www.etis.net/balpyo/cdrs2/28.pdf>, 전환공정연구 센터 문헌 정보.
94. 한국화학연구원 : [http://www.krict.re.kr/smba/body\\_142.html?patent\\_code=20000915001](http://www.krict.re.kr/smba/body_142.html?patent_code=20000915001), 대한민국특허 제0390774호.
95. 문동주, 류종우, 유계상, 이병권 : Ni계 촉매상에서 가솔린의 자열 개질반응 (Autothermal Reforming)에 의한 수소제조 및 응용, *한국수소 및 신에너지학회 논문집*, Vol.15, pp. 274-282, 2004.
96. 서동주, 서유탉, 서용석, 정진혁, 윤왕래 : 수소스테이션용 천연가스 수증기 개질 반응기 개발, *한국수소 및 신에너지 학회 춘계학술대회*, pp.103-109, 2005.
97. 오영삼 : 연료전지용 개질기 소형화 기술, 가스산업과 기술, Vol. 6, pp. 68-79, 2003.
98. 플라즈마 화학공정 연구실 : <http://pccp.kist.re.kr/research.htm>, 대한민국특허 제 224380호.
99. Graham M. N., “Excelling in Delivering Clean Energy and Quality Products from Natural Gas” , *Alternative Fuels and Syngas: The Latest*



- Developments in Technology, Products and Markets, Rio de Janeiro, Brazil, September 2–5(2002).
100. Advanced Energy Research Cooperation : Comparing Syngas to True Fuel.
  101. Rob C., “Magnetizing CO<sub>2</sub> in a CTL plant with the Midrex R Reformer, 2001 Monetizing Stranded Gas Reserves Conference Denver” , Colorado, USA 10–12 October, 2001.
  102. Eltron Research Inc. : <http://www.eltronresearch.com/rel3.htm> Permits Syngas Catalytic Membrane Reactor to Operate at High Pressure.
  103. Johnson Matthey Catalysts : <http://www.syntex.com/news/methanex.htm> Syntex, Methanex & ABB Lummus Global to work together to commercialise new Syngas Technology.
  104. Alberta Research Council : [http://www.arc.ab.ca/whatsnew/newsreleases/IMRE\\_MOU.asp](http://www.arc.ab.ca/whatsnew/newsreleases/IMRE_MOU.asp) ARC signs agreement in Singapore to develop new syngas technology.
  105. MIT Plasma Science & Fusion Center : [http://www.psfc.mit.edu/plasmatech/plasma\\_technology.html](http://www.psfc.mit.edu/plasmatech/plasma_technology.html).
  106. TCC(Thermal Conversion Corp.) : <http://www.thermalconversion.com/technology.htm>.
  107. Etues Chimiques et Physiques : <http://www.glidarc-tech.com>.
  108. 에스파니아 DAVID Fuel Cell Component : [http://www.davidfcc.com/english/products/tx\\_reformador1.htm](http://www.davidfcc.com/english/products/tx_reformador1.htm).
  109. 환경부, “폐자원 발생현황” , 2007.
  110. T. Hirata et. al, 1993, "Pyrolysis and combustion toxicity of wood treated with CCA", Wood Science and Technology, vol.27, pp.35–47.
  111. L. Helsen et. al, 1998, "Total recycling of CCA treated wood waste by low-temperature pyrolysis", Waste Management, vol.18, pp.571–578.
  112. P. Girods et. al, 2008, "Low-temperature pyrolysis of wood waste containing urea-formaldehyde resin", Renewable Energy, vol.33, pp.648–654.
  113. Yongshun et. al, 2010, "Characterization of Products from Pyrolysis of Waste Wood-based Composites Containing Urea-formaldehyde Resins",

- Advanced Materials Research, vol.139, pp.185-189.
114. Pierre Girods et. al, 2009, "Comparison of gasification and pyrolysis of thermal pre-treated wood board waste", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol.85, pp.171-183.
115. 제2008-147호, 환경부고시, 2008.10.21.
116. 윤상구, 최영찬, 김용구, 이재구 : 저타르 발생용 하향류식 가스화기를 이용한 바이오매스 가스화 특성, 2007년 환경공동학술대회, pp. 2404-2407, 2007.
117. (주)영엔지니어링, 환경에너지연구소, <http://www.young-eng.co.kr/>
118. (주)T.R. 환경기술, <http://www.trrecycling.co.kr/main.asp>
119. Antal, M. J. "Effects of reactor severity on the gas-phase pyrolysis of cellulose-and kraft lignin-derived volatile matter" , *Industrial Engineering Product Research Development*, Vol.22, pp. 366-375, 1983.
120. Evans, R. J. and Milne, T. A., "Molecular characterization of the pyrolysis of biomass Fundamentals" , *Energy Fuels*, Vol.1, pp.123-37, 1987.
121. Devi, L., Ptasinski, K. J. and Janssen, F. J. J. G., "Decomposition of naphthalene as a biomass tar over pretreated olivine: Effect of gas composition, kinetic approach, and reaction scheme" , *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol.44, pp. 9096-9140, 2005.
122. Garica, X. A. and Hüttinger, K. J., "Steam gasification of naphthalene as a model reaction of homogeneous gas/gas reactions during coal gasification" , *Fuel*, Vol.68, pp. 1300-1310, 1989.
123. Jess, A., "Catalytic upgrading of tarry fuel gases; a kinetic study with model compounds" , *Chemistry Engineering Proceedings*, Vol. 35, pp. 487-494, 1996.
124. Jess, A. : Mechanisms and kinetics of thermal reactions of aromatic hydrocarbons from pyrolysis of solid fuels. *Fuel*, Vol. 75, pp. 1441-1448, 1996.
125. Simell, P. A., Hepola, J. O. and Krause, A. O. I., "Effects of gasification gas components on tar and ammonia decomposition over hot

- gas cleanup catalysts” , *Fuel*, Vol. 76, pp. 1117–1127, 1997.
126. Roberto, C., Joan, S., Xavier, F. and Daniel, M., “Steam reforming model compounds of biomass gasification tars; Conversion at different operating conditions and tendency towards coke formation” , *Fuel Processing Technology*, Vol. 74, pp. 19–31, 2001.
127. Morf, P., Hasler, P. and Nussbaumer, T., “Mechanisms and kinetics of homogeneous secondary reactions of tar from continuous pyrolysis of wood chips” , *Fuel*, Vol. 81, pp. 843–853, 2002.
128. Wang, Y., Yoshikawa, K., Namioka, T. and Hashimoto, Y., “Performance optimization of two-staged gasification system for woody biomass” , *Fuel processing Technology*, Vol. 88, pp. 243–250, 2007.
129. Devi, L., Ptasiński, K. J. and Janssen, F. J. J. G., “Decomposition of naphthalene as a biomass tar over pretreated olivine: Effect of gas composition, kinetic approach, and reaction scheme” , *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol.44, pp. 9096–9140, 2005.
130. Devi, L., Ptasiński, K. J. and Janssen, F. J. J. G., “Pretreated olivine as tar removal catalyst for biomass gasifiers: investigation using naphthalene as model biomass tar. *Fuel Processing Technology*, Vol. 86, pp. 707–730, 2005.
131. Sharma, R. K., Chan, W. G. and Hajaligol, M. R., “Product compositions from pyrolysis of some aliphatic  $\alpha$ -amino acids” , *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 75, pp. 69–81, 2006.
132. Nair, S. A., Pemen, A. J. M., Yana, K., Van Gompel, F. M., Van Leuken, H. E. M., Van Heesch, E. J. M., Ptasiński, K. J. and Drinkenburg, A. A. H., “Tar removal from biomass-derived fuel gas by pulsed corona discharge” , *Fuel Processing Technology*, Vol. 84, pp.161–173, 2003.
133. Tao, X., Bai, M., Li, X., Long, H., Shang, S., Yin, Y. and Dai, X., “CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> reforming by plasma e challenges and opportunities” , *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 37, pp. 113–124, 2011.

134. Devi, L., Ptasiński, K.J., Janssen, F.J.J.G., “A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes” , *Biomass Bioenergy*, Vol. 24, pp.125–140, 2003.
135. Devi, L., Ptasiński, K.J., Janssen, F.J.J.G., Van Paasen, S.V.B., Bergman, P.C.A., Kiel, J.H.A., “Catalytic decomposition of biomass tars: use of dolomite and untreated olivine” , *Renewable Energy*, Vol. 30, pp. 565- 587, 2005.
136. Morf, P. O., “Secondary Reactions of Tar during Thermochemical Biomass Conversion” , Swiss Federal Institute of Technology Zurich, Degree of Doctor of Technical Sciences, 2001.
137. Rezaiyan, J. and Cheremisinoff, N. P., “Gasification Technologies: A Primer for Engineers and Scientists” , CRC Press; 1 edition, 2005.
138. Aigner, M., “LCV Gas turbine requirements, status, results” , AIR3–CT94– 2284. Second Workshop on activities concerning gasification of biomass, Espoo, Finland. 1996.
139. Li, C., Suzuki, K., “Tar property, analysis, reforming mechanism and model for biomass gasification–An overview.” , *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13, pp.594-604(2009).
140. El-Rub, Z.A. “Biomass char as an in-situ catalyst for tar removal in gasification systems” , PhD thesis, Twente University, Enschede, The Netherlands, 2008.
141. Elliott, D.C. “Relation of reaction time and temperature to chemical composition of pyrolysis oils” , Proceedings of the ACS symposium series 376, pyrolysis oils from biomass, 1988.
142. Milne, T.A., Abatzoglou N. and Evans, R.J., “Biomass gasifier ‘tars’ : their nature, formation and conversion” , NREL/TP– 570–25357, National Renewable Energy Laboratory, 1998.
143. Hasler, P. and Nussbaumer, T., “Gas cleaning for IC engine applications from fixed bed biomass gasification” , *Biomass and Bioenergy*, Vol. 16, pp. 385–395, 1999.
144. Pemen, A. J. M. and Nairn, S. A., “Pulsed Corona Discharges for Tar

- Removal from Biomass Derived Fuel Gas” , *Plasmas and Polymers*, Vol. 8(3), pp. 209–224, 2003.
145. Yu, L. and Li, X., “Decomposition of Naphthalene by dc Gliding Arc Gas Discharge” , *The Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 114(1), pp. 360–368, 2009.
146. Lin, L., “Characteristics of Gliding Arc Discharge Plasma” , *Plasma Science and Technology*, Vol. 8(6), pp. 653–659, 2006.
147. Du, C. and Yan J., “Simultaneous Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Soot Particles from flue Gas by Gliding arc Discharge Treatment” , *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, Vol. 26(5), pp. 517–525, 2006.
148. Kušar, H., Hočevár, S. and Levec, J., “Kinetics of the water-gas shift reaction over nano structured copper-ceria catalysts” , *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 63(3–4), pp. 194–200, 2006.
149. Figueiredo, R. T., Ramos, A. L. D., Andrade, H. M. C. and Fierro. J. L. G., “Effect of low steam/carbon ratio on water gas shift reaction” , *Catalysis Today*, Vol. 107–108, pp. 671–675, 2005.
150. Lei, Y., Cant, N. W and Trimm, D. L., “The origin of rhodium promotion of  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Cr}_2\text{O}_3$  catalysts for the high-temperature water-gas shift reaction” , *Journal of Catalysis*, Vol. 239(1), pp. 227–236, 2006.
151. Yahiro, H., Murawaki, K., Saiki, K., Yamamoto, T. and Yamaura, H., “Study on the supported Cu-based catalysts for the low-temperature water-gas shift reaction” , *Catalysis Today*, Vol. 126(3–4), pp. 436–440, 2007.
152. Liu, Y., Fu, Q. and Stephanopoulos. M. F., “Preferential oxidation of CO in  $\text{H}_2$  over  $\text{CuO-CeO}_2$  catalysts” , *Catalysis Today*, Vol. 93–95, pp. 241–246, 2004.
153. Chen, G., Yuan, Q., Li, H. and Li, H., “CO selective oxidation in a microchannel reactor for PEM fuel cell” , *Chemical Engineering Journal*, Vol. 101(1–3), pp. 101–106, 2004.

154. Kahlich, M. J., Gasteiger, H. A. and Behm, R. J., "Kinetics of the Selective CO Oxidation in H<sub>2</sub>-rich Gas on Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", *Journal of Catalysis*, Vol. 171, pp. 93–105, 1997.
155. Echigo, M. and Tabata, T., "Development of novel Ru catalyst of preferential CO oxidation for residential polymer electrolyte fuel cell systems", *Catalysis Today*, Vol. 90(3–4), pp. 269–275, 2004.
156. Echigo, M., Shinke, N., Takami, S. and Tabata, T., "Performance of a natural gas fuel processor for residential PEFC system using a novel CO preferential oxidation catalyst", *Journal of Power Sources*, Vol. 132(1–2), pp. 29–35, 2004.
157. Luengnaruemitchai, A., Osuwan, S. and Gulari, E., "Selective catalytic oxidation of CO in the presence of H<sub>2</sub> over gold catalyst", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 29(4), pp. 429–435, 2004.
158. Martínez-Arias A., Hungría A. B., Munuera G. and Gamarra. D., "Preferential oxidation of CO in rich H<sub>2</sub> over CuO/CeO<sub>2</sub>: Details of selectivity and deactivation under the reactant stream", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 65(3–4), pp. 207–216, 2006.
159. Marbán, G. and Fuertes, A. B., "Highly active and selective CuO<sub>x</sub>/CeO<sub>2</sub> catalyst prepared by a single-step citrate method for preferential oxidation of carbon monoxide", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 57(1), pp. 43–53, 2005.
160. Liu, Y., Fu, Q. and Stephanopoulos, M. F., "Preferential oxidation of CO in H<sub>2</sub> over CuO–CeO<sub>2</sub> catalysts", *Catalysis Today*, Vol. 93–95, pp. 241–246, 2004.
161. Ratnasamy, P., Srinivas, D., Satyanarayana, C. V. V., Manikandan, P., Senthil Kumaran, R. S., Sachin M. and Shetti, V. N., "Influence of the support on the preferential oxidation of CO in hydrogen-rich steam reformates over the CuO–CeO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> system", *Journal of Catalysis*, Vol. 221(2), pp. 455–465, 2004.
162. Sreethawong, T., Thakonpatthanakun, T. and Chavadej, S., "Partial

- oxidation of methane with air for synthesis gas production in a multistage gliding arc discharge system” *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 32(8), pp. 1067–1079, 2007.
163. Zhang, Z. G., Xu, G., Chen, X., Honda, K. and Yoshida, T., “ Process development of hydrogenous gas production for PEFC from biogas” , *Fuel Processing Technology*, Vol. 85(8-10), pp. 1213-1229, 2004.
164. Li, Z., Mi, W., Gong, J., Lu, Z., Xu, L. and Su, Q., “CO removal by two-stage methanation for polymer electrolyte fuel cell” , *Journal of Natural Gas Chemistry*, Vol. 17(4), pp. 359-364, 2008.