[UCI]I804:24011-200000232795

*2006*年 *8*月

碩士學位論文

고온플라즈마를 이용한 수소 생산 연구

朝 鮮 大 學 校 大 學 院

環 境 工 學 科

金 聖 千

고온플라즈마를 이용한
수소 생산 연구

A Study on Hydrogen Production using
Thermal Plasma

2006年 8月 25日

朝 鮮 大 學 校 大 學 院

環 境 工 學 科

金 聖 千

고온플라즈마를 이용한
수소 생산 연구

指 導 敎 授　田　榮　男

이 論文을 工學碩士學位申請 論文으로 提出함.

2006年　4月　　日

朝 鮮 大 學 校 大 學 院

環 境 工 學 科

金　　聖　　千

金聖千의 碩士學位論文을 認准함

委員長　朝鮮大學校 敎授　申　大　允　　印

委　員　朝鮮大學校 敎授　李　仁　化　　印

委　員　朝鮮大學校 敎授　田　榮　男　　印

2006年　5月　日

朝 鮮 大 學 校 大 學 院

목 차

LIST OF TABLES ····· iii

LIST OF FIGURES ····· iv

ABSTRACT ····· viii

제*1*장 서론 ····· 1

제*2*장 이론 및 고찰 ····· 3

제1절 플라즈마

1. 고온 플라즈마 ····· 3

2. 저온 플라즈마 ····· 4

제2절 개질방법 및 플라즈마트론 ····· 5

1. 수소제조를 위한 개질방법 ····· 5

가. 수증기 개질 ····· 5

나. 부분산화 개질 ····· 5

다. 이산화탄소 개질 ····· 6

2. 플라즈마트론 ····· 7

제*3*장 실험장치 및 방법 ····· 11

제1절 실험장치 ····· 11

1. 플라즈마트론 개질기 ····· 11

2. 전원공급장치 ····· 13

3. 가스 및 수증기 공급라인 ····· 14

4. 측정장치 ····· 15

제2절 실험방법 ····· 18

제4장 실험결과 및 고찰 ····· 21

제1절 프로판 개질 특성 ····· 21

1. 공급산소 영향 ····· 22

2. 이산화탄소 영향 ····· 24

3. 수증기 영향 ····· 28

제2절 바이오가스 개질 특성 ····· 32

1. 공급산소 영향 ····· 34

2. 수증기 영향 ····· 37

3. 전력 변화 ····· 40

제5장 결론 ····· 43

참고문헌 ····· 45

LIST OF TABLES

Table 1. Analytical item and method for experiment ····· 17

Table 2. The composition of biogas from anaerobic digestion ····· 20

Table 3. Experimental conditions and range of propane reforming ····· 20

Table 4. Experimental conditions and data for the reference condition of biogas ···· 20

LIST OF FIGURES

Fig. 2-1. Conceptional schematic of a plasmatron. ····· 7
Fig. 2-2. Comparison of plasma flame characteristic. ····· 9
Fig. 3-1. Schematic diagram of a plasmatron reformer. ····· 12
Fig. 3-2. Photograph of a plasmatron reformer. ····· 13
Fig. 3-3. Schematic diagram of a power supply system. ····· 14
Fig. 3-4. Photograph of a power supply system. ····· 14
Fig. 3-5. Schematic diagram of fuel and steam flow system. ····· 15
Fig. 3-6. Photograph of thermocouple monitoring system. ····· 16
Fig. 3-7. Photograph of electrical monitering system. ····· 17
Fig. 3-8. Photograph of gas chromatography. ····· 18
Fig. 3-9. Initial operating characteristic of the reformer. ····· 19
Fig. 4-1. Concentration of major component in reformed gas according to maximum H_2. ····· 22
Fig. 4-2. Effect of the O_2/C_3H_8 ratios. ····· 23
Fig. 4-3. Effect of the CO_2/C_3H_8 ratios. ····· 23
Fig. 4-4. Effect of the CO_2/C_3H_8 ratios with Ni Catalyst. ····· 24
Fig. 4-5. Effect of the H_2O/C_3H_8 ratios. ····· 26
Fig. 4-6. Effect of the H_2O/C_3H_8 ratios with Ni Catalyst. ····· 27
Fig. 4-7. Effect of the various biogas component ratios. ····· 28
Fig. 4-8. Effect of the various biogas flow ratios. ····· 30
Fig. 4-9. Effect of the various vapor flow ratios. ····· 32
Fig. 4-10. Effect of the various input powers. ····· 33

ABSTRACT

Study of Reforming Characteristic Using Thermal Plasma

Seong Cheon Kim
Advisor : Prof. Young Nam Chun, Ph.D.
Department of Environmental Engineering,
Graduate School of Chosun University

The objective of this study is to development a DC Arc Plasma reformer. DC Arc Plasma reformer is generated by air and arc discharge. High temperature Plasma can generate very high temperatures using electricity. And it used to burn a waste material or remove hazardous gas. Also, to produce the hydrogen fuel and syngas from hydrocarbon.

High temperature plasma torch (so called plasmatron) was design for hydrogen production reformer. Plasmatron is a compact fuel reformer for fuel about several type.

Experiments were carried out to have the optimal operating conditions by reforming propane. Partial oxidation which oxidizes as rich mixture was achieved. Parametric studies were achieved about the effects of oxygen, vapor ,carbon dioxide and Ni-catalyst with propane and then with biogas.

제1장 서론

세계적으로 자원은 한정되어 있으며, 우리나라의 경우는 부존자원이 부족하여 대부분을 수입에 의존하고 있다. 따라서 에너지 자원을 효율적으로 이용하는 것은 매우 중요한 과제임이 분명하다. 화석연료의 사용 증가는 지구의 대기 중에 이산화탄소 및 지구의 환경에 막대한 영향을 미치고 있다. 산업의 발달에 따라 자연계가 평형 정화 능력을 점차 상실함에 따라 이들 가스의 농도는 증가하고 있다. 현재 해수면의 상승 및 앨리뇨와 같은 이상 기후 등은 세계적으로도 위협적인 요소로 작용하고 있다. 따라서 각국에서는 다양한 대체에너지 개발에 대한 연구가 진행되고 있으며, 그 중 수소에너지는 청정에너지라는 인식으로 차세대의 에너지원으로 기대가 되고 있다. 또한 대부분의 에너지 시스템에서 이용될 수 있으므로, 기존의 화석연료 에너지 시스템에 대체하여 사용할 수 있는 가장 적합한 특성을 가지고 있다고 할 수 있다.

수소를 생산하는 방법으로는 현재 연료의 개질을 통한 수소의 생산 방법으로 오랜 기간동안 연구되어져 왔으며 방법으로는 수증기 개질법(Steam reforming)[1], 부분산화 개질법(Partial oxidation reforming)[2], CO_2 개질법(CO_2 reforming)[3] 등이 있다. 최근 저온 및 고온 플라즈마 기술에 대한 관심이 높아지면서 플라즈마트론(Thermal plasma reforming)[4], Glid Arc Plamsa[5], DBD[6]등 다양한 플라즈마 기술이 개질에 적용되고 있다. 개질방법 중 수증기 개질법이 가스 처리량과 수소 생산 수율 등의 장점으로 현재 가장 많이 사용되고 있지만 반응기가 크고 반응속도가 상대적으로 느리며 강한 흡열반응으로 높은 온도와 압력이 요구되어진다. 플라즈마트론(Plasmatron)은 부분산화 개질을 적용하여 다양한 연료들을 수소가 풍부한 Syngas로 변환시켜 주는 개질장치이다. 플라즈마트론 내부에서 공기를 전기아크로 발화시켜 고온의 플라즈마 상태를 유지하여 탄화수소계열의 연료에서 수소와 일산화탄소가 풍부한 Syngas로 전환된다. 개질시 플라즈마의 자체 열과 부분산화에 따른 내부 반응열을 사용하고 수초의 빠른 시동 및 응답시간으로 넓은 범위의 유량과 가스 성상에 대해 적용이 가능하다.[7]

또한 폐기물 매립장, 폐수처리장, 음식물 쓰레기의 메탄 생성 혐기성 발효조 등에서 발생되는 바이오가스의 대체에너지 이용기술에 대한 관심이 점차 증가하고 되고 있다. 하지만 이러한 바이오가스의 경우 직접 연소 시 발열량이 낮아 연소성이 떨어지고 H_2S, NH_3 등의 불순물이 포함되어 다량의 대기오염물질이 발생된다. 혐기성 발효조에서 생성되는 바이오가스의 조성이 발효조의 안정화 정도에 따라 균일하지 않아 직접 연소시켜 폐열을 이용할 경우에는 보일러 변동(boiler fluctuation) 등의 문제로 인해 일정한 열 공급이 어려운 문제점을 가지고 있다. 따라서 바이오가스를 직접 연소하기보다는 양질의 합성가스(SynGas)로 자원화하여 휘발성 유기화합물을 안전하게 처리하면서 악취 등을 크게 줄일 수 있도록 하는 것이 요구된다.

본 논문에서는 플라즈마트론을 이용하여 프로판과 혐기성 소화조에서 발생한 바이오가스에 대해 플라즈마 개질을 통하여 양질의 저공해 대체에너지인 수소가스를 생성하였고, 수소 생성이 최대이고 연료의 전환율이 최대인 최적 운전 조건을 파악하였다. 또한 프로판을 개질시 수증기, 이산화탄소 그리고 반응기에 Ni 촉매를 첨가하여 개질특성을 파악 및 비교 하였다.

제2장 이론 및 고찰

제1절 플라즈마

플라즈마란 섭씨만도 이상의 고온에서 물질이 이온화된 상태로, 고체, 액체, 기체를 뒤이은 제 4의 물질상태로 불린다. 이와 같은 고온에서는 충돌에 의하여 원자나 분자로부터 음전하를 띈 전자가 분리되며, 전자와 양전하를 띈 이온이 혼돈상태로 섞여있다. 따라서 매우 불안정한 기체 상태로 존재하게 된다.

1. 고온 플라즈마

국부적 열역학 평형(local thermodynamic equilibrium, LTE) 플라즈마는 기체의 온도가 $10^6 \sim 10^8$ K($10^2 \sim 10^4$ eV)로 매우 높을 때, 온도는 6000 K로 낮지만 압력은 대기압 정도일 때와 같은 환경에서 존재한다.[8)]

압력이 증가하면 전자와 무거운 종들과의 충돌이 증가하는데 압력이 대기압 정도이면 전자와 기체의 온도가 같아진다. 예를 들면 1기압에서 작동되는 전기 아크 방전에서나 플라즈마 제트에서는 전자의 온도가 거의 기체 온도와 같다(Te; 전자의 온도 = Tg; 기체의 온도). 플라즈마 중심에서 기체 온도는 20,000~30,000 K에 이른다. 대기압 고밀도 아크 플라즈마는 기존 토치보다 더 높은 온도와 열 전송률을 가져 가열용 토치로 사용되고 있다.

이러한 대기압의 LTE 플라즈마를 고온 플라즈마라 부른다. 고온 플라즈마는 플라즈마 스프레이로 코팅 또는 증착할 때나 광석을 녹이기 위해 추출 야금(extractive metallurgy)을 할 때 사용된다. 핵융합용 플라즈마는 $10^{-8} \sim 10^{-3}$ Torr의 압력에서 무거운 입자들이 매우 높은 에너지를 가지고 있는 LTE 플라즈마이며 이를 열 플라즈마 또는 고온플라즈마라고 한다.

2. 저온 플라즈마

낮은 압력에서 방전은 전자와 무거운 입자 사이에 열역학적인 평형이 이루어지

지 않는다. 이러한 플라즈마를 비 LTE 플라즈마라고 부르며 전자의 온도가 기체의 온도보다 훨씬 높다($T_e>>T_g$). 전자온도는 약 10^4~10^5(1~10 eV)이지만 기체 온도는 T_g는 실내 온도 정도로 낮아 이를 저온 플라즈마라고 부른다.[9)]

상대적으로 낮은 온도에서 물리 화학 반응을 일어나게 할 수 있는 능력을 가진 저온 플라즈마는 특정한 목적을 가지고 개발되고 있으며, 저온 플라즈마의 응용 범위는 매우 넓기 때문에 현재 마이크로 전자 소자 제조에서부터 금속 경도 개선 및 환경오염 물질의 처리장치에 이르기 까지 다양한 분야에서 사용되고 있다.

제2절 개질 방법 및 플라즈마트론

1. 수소 제조를 위한 개질 방법

가. 수증기 개질

탄화수소의 수증기개질은 매우 일반적으로 사용하는 방법이다. 많은 반응들은 시스템 상에서 존재하는 산소에 기인한 반응을 수반하지만 전체적인 화학적 변환은 일반적으로 다음 식 (1)과 같다.[10)]

$$C_nH_{2n+2} + nH_2O \rightarrow nCO + (2n+1)H_2 \quad (1)$$

이러한 반응 또한 높은 흡열반응이다. 그래서 수증기 개질에서는 높은 온도에서 촉매를 첨가해서 반응을 촉진시킨다. 이 반응에서는 공급되는 연료뿐만 아니라 물에서까지 수소를 추출하므로 높은 수소 산출의 잠재성을 가지고 있다. 그러나 외부에서 반응열을 가해 수증기 생성과 반응기의 내부 열을 높여주어야 하며, 늦은 시동성이 문제점으로 나타나고 있다.

나. 부분산화 개질

이 반응은 탄화수소와 적은 양의 산소와의 반응으로 이루어진다. 이때 산소와 수소는 1:1로 반응하여 CO를 생성하므로 수소와 일산화탄소가 주요산물이다. 적용되는 화학반응식은 (2)와 같다.[11)]

$$C_nH_{2n+2} + \frac{1}{2}O \rightarrow nCO + (n+1)H_2 \quad (2)$$

이 반응은 산소가 소요될 때까지의 연료가스의 빠른 연소와, 이에 뒤따른 수소와 일산화탄소가 생성되는 비교적 느린 반응으로 이루어진다. 그러나 위에서 설명한

흡열반응과는 다르게 이 반응을 일으키는데 소요되는 에너지는 일정시간에 처리되는 양에 비례해서 증가하지는 않는다. 이 반응은 특정한 환경 하에서 스스로 유지되고, 최소의 에너지 비용으로 높은 수준의 변환을 일으킬 수 있으며 시동성이 빠른 장점이 있다.

그러나 반응온도에 따라 다소 차이는 있으나, H_2, CO를 제외하고, CO_2, C(고체, soot), H_2O등이 1,200℃까지 소량으로 나온다.

다. 이산화탄소 개질

이 반응은 강한 흡열반응으로서 주어진 온도에서의 이론적 최대 전환률인 평형 전환률은 온도가 높아짐에 따라 증가하여 650℃이상의 온도에서 반응이 개시되며, 보통 850℃ 정도에서 반응이 진행된다. 적용되는 화학반응식은 (3)과 같다. [12)]

$$CO_2 + C_nH_{2n+2} \rightarrow (n+1)CO + (n+1)H_2 \quad (3)$$

이 반응은 반응기체의 탄소 대 수소의 비가 높기 때문에 열역학적으로 탄소의 형성이 용이하다는 특징이 있다. 이산화탄소 개질에서 얻어지는 혼합가스는 기존의 수증기 개질 반응에 비하여 수소와 일산화탄소의 비가 1:1에 가깝기 때문에 Fisher-Tropsch 합성, 초산의 제조에 효과적이며, 기후협약에 따라 처리물질로 규정된 이산화탄소를 합성가스로 전환할 수 있기 때문에 주목을 받고 있다.

2. 플라즈마트론

현재 MIT에서 연구되어지고 있는 플라즈마트론(Plasmatron)은 다양한 연료들을 수소가 풍부한 Syngas로 변환시켜 주는 개질장치이다.[13] 플라즈마트론 내부에서 공기와 연료혼합물을 전기아크로 발화시켜 플라즈마 상태를 유지하고 개질된 가스는 수소와 일산화탄소가 풍부한 Syngas로 전환된다. 현재 MIT에서는 수소가스와 휘발유 혼합물을 이용하여 자동차 내연기관의 효율과 오염물질을 저감하는데 적용하여 연구하고 있다. Fig. 2-1에 플라즈마트론의 개념도를 나타내었다.

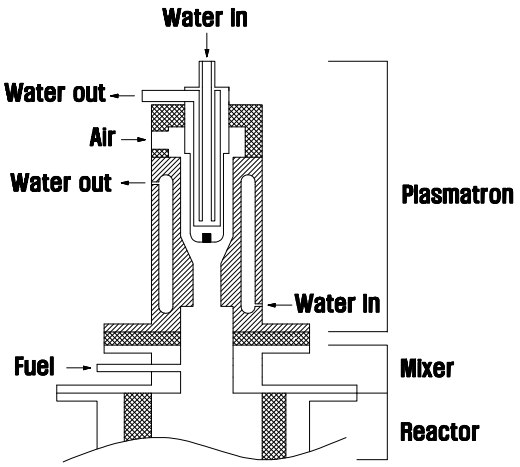
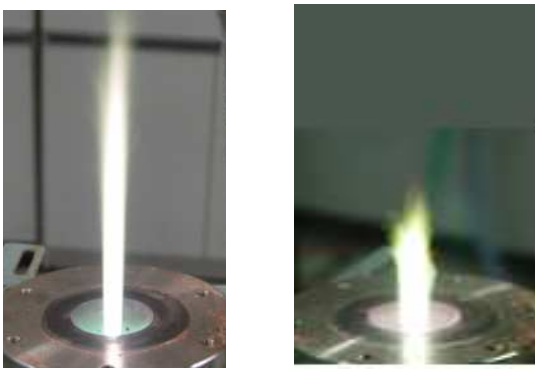


Fig. 2-1. Conceptional schematic of a plasmatron.

플라즈마트론은 Fig. 2-1에 나타낸 것처럼 세 가지 영역으로 나눌 수 있다. 첫째 영역은 플라즈마트론으로서 두 전극 사이로 공기가 주입되면서 아크 방전을 형성하고 전극의 열적 침식을 줄이기 위해 두 전극으로 냉각수가 순환된다. 둘째 영역은 혼합영역으로서 고온의 아크 방전과 접선방향으로 주입된 연료가 만나 개질 반응을 형성하게 된다. 공기에 의한 부분산화 개질 특성을 나타내며 고온의 아크 방전이 빠른 시간에 나타나는 특징을 지닌다. 세 번째 영역은 반응기로서 플라즈마에 의해 개질된 연료가 반응기 내부에서 촉매와 함께 화학반응이 일어나는 지점이다.

Fig. 2-2은 공기와 프로판을 주입할 때의 플라즈마 화염 형태를 나타낸 것이다. 플라즈마 형성 가스는 기체 특성에 따라 다른 열용량 등 열역학적 특성을 갖고 있어 주입 가스에 따라 플라즈마 화염 형태가 크게 차이가 난다. Fig. 2-2 (a)는 공기만을 주입한 상태에서 플라즈마를 형성시킨 경우로 공기 중의 주성분인 질소가 불활성 기체로 열용량과 이온화율이 낮아 높은 온도의 플라즈마를 발생하여 플라즈마의 화염이 Fig. 2-2 (b)의 프로판과 공기를 혼합하여 주입한 경우에 비해 길게 형성되고 매우 안정적이다.

Fig. 2-2 (b)에 플라즈마 화염을 보면 프로판의 이온화율이 불활성 기체인 질소에 비해 높고 접선방향에 주입되는 프로판의 강한 난류에 의한 부분산화 반응이 일어나 화염이 짧게 형성되고 있다.



(a) air injection (b) biogas injection

Fig. 2-2. Comparison of plasma flame characteristic.

반응 식(4)-(7)는 플라즈마에 의한 크랙킹(Cracking) 반응으로 (4)-(6)은 C_3H_8(propane)[14]에 대해 나타냈으며, (7)는 CO_2[15]에 대해 나타냈다.

반응 식(8)-(10)는 C_nH_m의 대표적인 개질반응으로 부분산화 개질반응(Partial Oxidation)과 CO 전환반응(CO shift reaction) 그리고 자열 개질 반응(Auto thermal)[16]을 나타낸 것이다.

반응 식(11)-(13)은 바이오가스 중의 주성분인 메탄의 대표적인 개질반응으로 수증기, 이산화탄소, 부분산화 개질반응을 나타낸 것이다.[17)]

고온 플라즈마 개질 반응기의 개질 효율을 파악하기 위하여 수소 수율(H_2 yield), 에너지 전환율, 전환율[18)]은 (14)-(16)에 의해 계산되어진다.

$$e + CH_3 - CH_2 - CH_3 \rightarrow CH_3 - CH_2 \cdot + H \cdot + e, \quad (4)$$

$$e + CH_3 - CH_2 - CH_3 \rightarrow CH_3 - CH_2 \cdot - CH_3 \cdot + e, \quad (5)$$

$$e + CH_3 - CH_2 - CH_3 \rightarrow 2CH_3 \cdot - CH_2 + e. \quad (6)$$

$$CO_2 + e \rightarrow CO_2 \cdot + e \rightarrow CO + O + e \quad (7)$$

$$C_nH_m + \frac{n}{2} O_2 = nCO + \frac{m}{2} H_2 \quad (8)$$

$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2 \quad (9)$$

$$C_nH_m + \frac{n}{2} O_2 + nH_2O = nCO_2 + (n + \frac{m}{2})H_2 \quad (10)$$

$$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2 \qquad \triangle H = +226kJ/mol \quad (11)$$

$$CH_4 + 2CO_2 = 2CO + 2H_2 \qquad \triangle H = +261kJ/mol \quad (12)$$

$$CH_4 + \frac{1}{2} O_2 = CO + 2H_2 \qquad \triangle H = -44kJ/mol \quad (13)$$

$$H_2 \text{ 수율}(\%) = \frac{\text{개질가스 H양}}{\text{연료 H양}} \times 100 \quad (14)$$

$$\text{에너지전환율}(\%) = \frac{\text{개질가스의 에너지함량}}{\text{연료의 에너지함량}} \times 100 \quad (15)$$

$$\text{전환율}(\%) = \frac{\text{유입농도} - \text{유출농도}}{\text{유입농도}} \times 100 \quad (16)$$

본 연구에서는 바이오 가스와 프로판을 이용하여 합성가스 생산에 영향을 미치는 수증기, 이산화탄소, 촉매, 전력변화에 대해 실험적 연구를 수행하였다.

제3장 실험장치 및 방법

본 실험에 사용한 장치는 크게 플라즈마트론 개질기, 전원공급장치, 가스 및 수증기 공급라인, 측정장치로 구성되어 있다.

제1절 실험장치

1. 플라즈마트론 개질기

본 연구에서 개발한 플라즈마트론 개질기를 Fig. 3-1과 Fig. 3-2에 나타내었다. 플라즈마트론은 고온의 아크 방전(Arc discharge)을 형성하므로 메탄과 이산화탄소로 구성된 저발열량의 바이오 가스를 합성가스로 전환 할 수 있는 개질기 이다. 전기의 전도율을 높이기 위해 전극은 순동과 황동의 재질을 사용하였으며 열에 의한 부식방지를 위해 전극을 이중관으로 제작하여 냉각수를 통과하였다. 또한 반응기 내벽을 단열 캐스터블로 처리하여 열손실을 최소화하였으며, 혼합기를 설계하여 연료와 플라즈마와의 반응을 최대한 반응 할 수 있는 구조로 설계하였다.

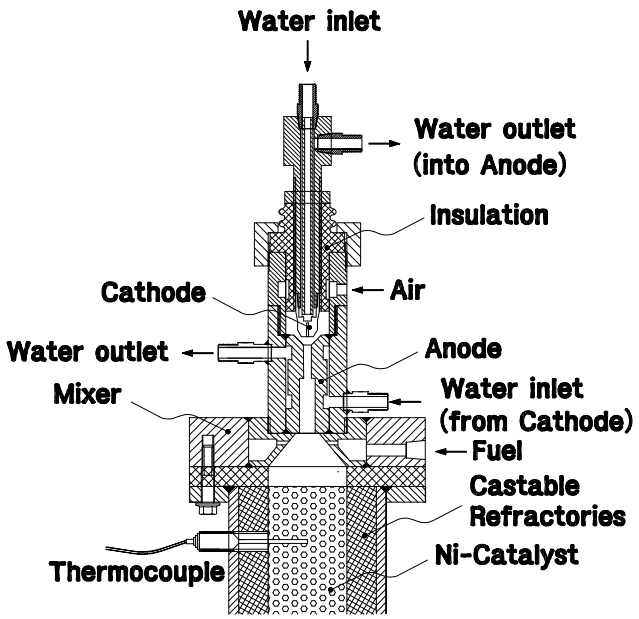


Fig. 3-1. Schematic diagram of a plasmatron reformer.

Fig. 3-2. Photograph of a plasmatron reformer.

2. 전원공급장치

Fig. 3-3은 전원공급장치의 개략도이며 Fig. 3-4는 전원공급장치의 사진을 나타낸 것으로, 전원공급기와 점화기, 트리거 시스템으로 구성되어 있다. 전원공급기는 최대 전류 50 A, 최대 전압 200 V로 10kW의 전력을 공급할 수 있다. 점화기는 초기 시동 시 플라즈마트론에 10kV 고전압을 공급하여 두 전극 간에 스파크를 발생한다. 트리거 시스템은 두 전극 간에 설정된 전류값 보다 큰 전류가 흐르게 될 경우 점화기의 스파크를 멈추고 전원공급기의 전류를 공급하여 플라즈마를 지속적으로 유지한다.

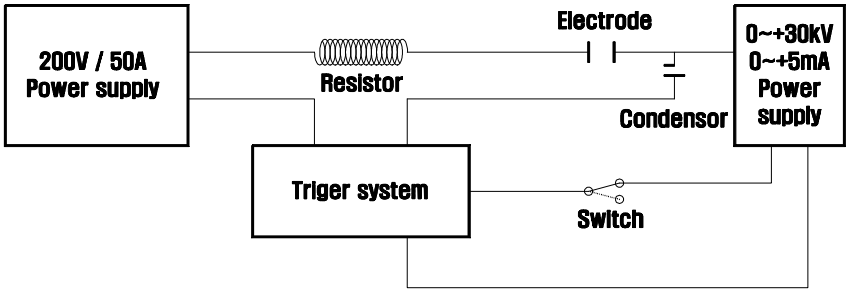


Fig. 3-3. Schematic diagram of a power supply system.

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

3. 가스 및 수증기 공급라인

Fig. 3-5에 공기와 연료의 공급유로를 나타내었다. 가스/수증기 공급라인은 프로판, 공기 그리고 이산화탄소가 MFC(F201AC-FA-22-V)에 의해서 주입되며, 미세조절이 가능한 메터링 밸브에 의해 물을 주입하여 기화기로 공급된다. 기화기에서 발생된 수증기는 프로판 그리고 이산화탄소와 완전 혼합되어 개질 반응기로 공급된다.

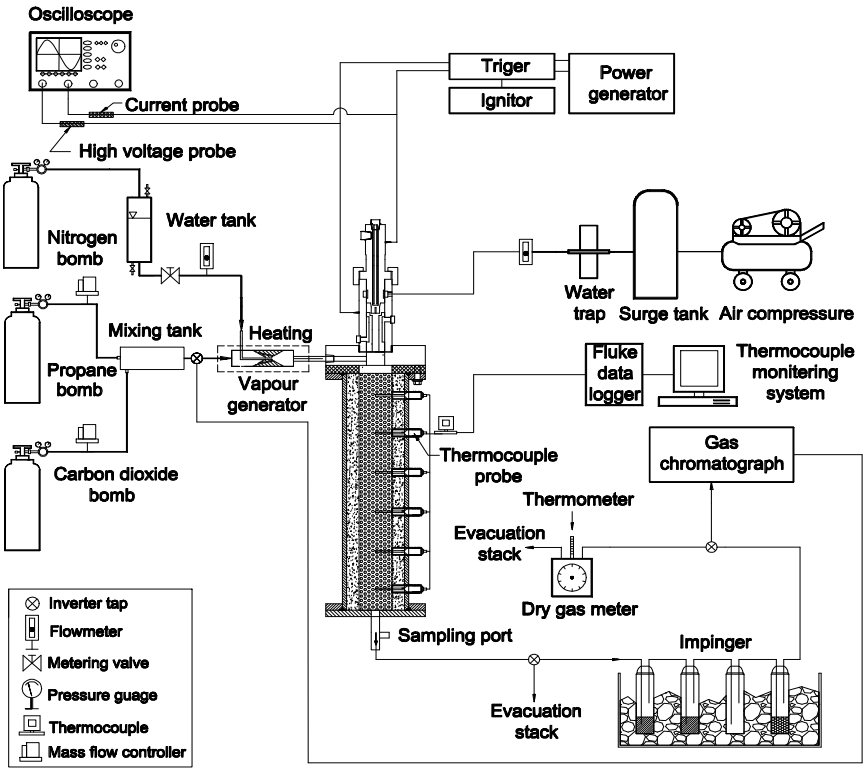


Fig. 3-5. Schematic diagram of fuel and steam flow system.

4. 측정장치

고온의 개질가스 온도를 측정하기 위하여 R-type 열전대(Pt/Rh 13%)와 K-type 열전대를 이용하였다. 반응기 내부의 열손실을 방지하기 위하여 열전대는 냉각시키지 않았다. 온도 측정기는 (Fluke-2625A Hydra data logger)를 사용하였으며, 일정시간 측정 후 평균값을 취하였다. Fig. 3-6에 온도측정 장치를 나타내었다.

Fig. 3-6. Photograph of thermocouple monitoring system.

전기특성은 고전압 프르브(Tektronix P6015A), 전류 프르브(Tektronix A6303)와 디지털 오실로스코프(Tektronix TDS 3052)에 의해 측정된다. Fig. 3-7에 전기측정 장치를 나타내었다.

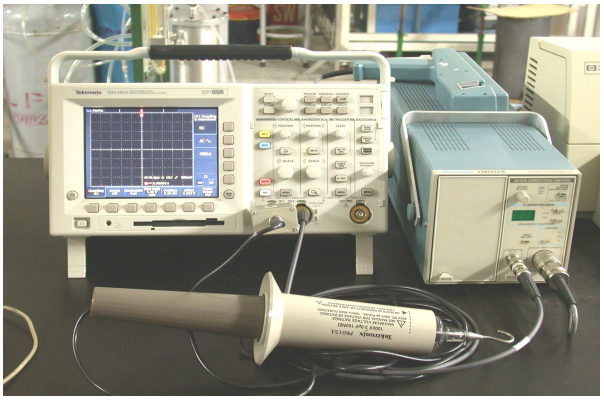


Fig. 3-7. Photograph of electrical monitoring system.

개질가스의 농도를 측정하기 위하여 시료채취관을 연료주입 지점과 배출 지점에 삽입하여 개질가스가 측정라인으로 공급되도록 하였다. 개질가스는 soot을 제거하기 위하여 유리섬유를 통과한 후 응축기 및 진공펌프를 통하여 건식 가스미터에서 가스 유량을 측정한다.

개질가스농도는 H_2, CO, CO_2, CH_4, C_2H_2, C_2H_4, C_3H_4, C_3H_6, C_3H_8 대해 각각 측정하였다. 가스분석은 샘플링 라인과 가스크로마토그래프(SHIMADZU - 14B)로 구성되어 있다. Table 1.에 측정항목과 측정 방법을 나타내었으며 Fig. 3-8에 개질가스 분석장치인 Gas chromatograph를 나타내었다.

Table 1. Analytical item and method for experiment

Item	Method
H_2	Gas Chromatography (TCD) Molecularsieve 5A
CO	Gas Chromatography (TCD) Molecularsieve 13X
CH_4, CO_2, C_2H_2, C_2H_4, C_3H_6, C_3H_8,	Gas Chromatography (TCD) HaySep R
Temperature	R-type, K-type (Hydra data logger)

Fig. 3-8. Photograph of gas chromatography.

제2절 실험방법

공기를 주입하여 형성된 플라즈마에 의해 반응기 온도를 대략 700℃로 안정화 시킨 후 프로판을 함께 주입하여 반응온도를 1,000℃이상으로 상승시켜 유지하였다. 플라즈마 중심의 온도는 수 천℃에 이르기 때문에 열전대를 통한 직접적인 측정이 불가능하여 Fig. 3-5에 보는 것처럼 반응기의 입구에서 두 번째 지점에 열전대를 사용하여 내부의 온도를 연속 모니터링 하였다. 본 실험 조건에 따른 반응기의 시동 특성은 Fig. 3-9와 같다. 프로판, 공기 그리고 이산화탄소 는 MFC(F201AC-FA-22-V)에 의해서 유량이 조절되어 주입된다. 혐기성 발효조에서 생성된 바이오가스는 저장탱크에 저장하여 유량계에 의해 조절되어 주입된다. 수증기는 미세조절이 가능한 메터링 밸브에 의해 물을 기화기로 주입하여 프로판과 함께 혼합기체 상태로 반응기내로 주입된다. 합성가스는 반응기 출구에 설치된 샘플링 포트에서 채취되며, 임핀져에서 수분량을 측정하고 건가스의 상태로 GC의 샘플링 루프로 유입되어 분석하였다. 분석은 TCD를 이용하였으며, 분석 컬럼은 Molecular Sieve 5A, Molecular Sieve 13X 그리고 HayeSep R을 사용하였다.

O_2/C_3H_8 비의 변화에 따른 실험을 거쳐 수소의 농도가 가장 높게 나온 조건을 분석하였다. 조건에 따른 O_2/C_3H_8 비를 고정한 상태에서 수증기를 주입하여 H_2O/C_3H_8 비의 변화에 따른 실험을 진행하고 Ni 촉매를 반응기에 주입하여 결과를 비교 분석하였다. 또한 이산화탄소를 주입하여 CO_2/C_3H_8 비의 변화에 따른 실험과 Ni 촉매를 반응기에 주입하여 결과를 비교 분석하였다. 이후 프로판 대신 혐기성 발효조로부터 생산된 바이오가스를 이용하여 개질실험을 수행하였다.

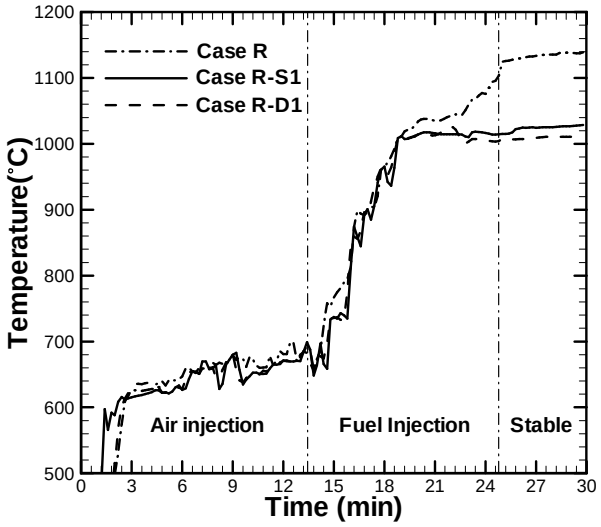


Fig. 3-9. Intial operating characteristic of the reformer.

혐기성 발효조에서 생성되는 바이오가스는 채취시마다 구성비(CH_4/CO_2)가 1.03~2.12로 차이를 보이고 있다(Table 2 참조). 따라서 바이오가스 구성비의 변화에 대해 반복된 예비실험을 통해 수소의 생성율과 바이오가스 주성분인 메탄의 전환율이 최대인 조건을 기준조건(Table 2 참조)으로 정하였다.

또한 기준 조건을 기준으로 하여 개질 반응에 영향인자인 O/C 비, 수증기 유량비, 입력전력 변화에 대한 변수별 연구를 수행하였으며, 각각의 변수에 대한 변화량은 0.6~2.01, 0.21~0.52, 6.5kW~10kW이다.

Table 2. The composition of biogas from anaerobic digestion

Sample	Biogas composition (%)					CH_4/CO_2
	CH_4	CO_2	C_3H_4	H_2O	Traces	
1	48.5	46.53	0.96	3.6	0.31	1.03
2	48.2	37.6	7.62	6.1	0.28	1.28
3	60.3	28.4	6.14	4.7	0.46	2.12

Table 3, Table 4.에 프로판 개질실험과 바이오가스 실험의 변수별 연구를 나타내었다.

Table 3. Experimental conditions and range of propane reforming

conditions	O_2/C_3H_8 ratio	H_2O/C_3H_8 ratio		CO_2/C_3H_8 ratio		Input Power (kW)
	Without Cat.[1)]	Without Cat.	With Cat.	Without Cat.	With Cat.	
	Case R	Case R-S1	Case R-S2	Case R-D1	Case R-D2	
range	0.94 ~ 1.48	4.3 ~ 10	6.1 ~ 8.1	0.8 ~ 3.05		8

[1)]Cat.: Catalyst.

Table 4. Experimental conditions and data for the reference condition of biogas

Conditions		Component ratio (CH_4/CO_2)		O/C ratio		Vapor flow ratio (H_2O/TFR[1)])		Input power (kW)			
value		2.12		0.87		0.36		8			
Experimental data											
SynGas components (%)		Non-reaction gas				Syngas production efficiency(%)			H_2/CO	H_2 yield (%)	Energy conversion(%)[2)]
H_2	CO	CH_4	CO_2	C_3H_4	H_2O	CH_4	C_3H_4	H_2O			
40.23	18.61	4.1	15.1	0.06	2.67	89.6	85	89.5	2.16	61	54.4

[1)] TFR : Total flow rate(ℓ /min), i.e., Biogas + Air + H_2O
[2)] Calculated by Eq. (16)

제 *4*장 실험결과 및 고찰

제 *1*절 프로판 개질특성

본 연구의 실험조건은 Table 3에 실험조건을 나타냈으며, Fig. 4-1에 O_2/C_3H_8 실험결과와 H_2O, CO_2, Ni 촉매를 반응에 추가한 결과 중 최대 수소 농도를 기준으로 비교하여 나타냈다.

Case R-S1의 경우 수소의 농도가 32.5%로 가장 높게 나타났다. CO는 Case R-S2에서 가장 낮게 나타났으며 CO_2는 가장 높게 나타났다. 이는 Ni 촉매에 의한 반응과식 (9)에 나타낸 CO 정반응에 의해 CO는 감소하고 CO_2는 증가함을 알 수 있다. CO의 농도는 Ni 촉매에 의한 영향이 약하게 나타났으며, 수소 농도에 대한 영향은 크게 나타나지 않았다. Case R-D1과 Case R-D2의 경우, Case R-S1, Case R-S2 보다 상대적으로 수소의 농도가 낮게 나타났으며 CO의 농도는 매우 높게 나타났다. 이는 식 (7)의 플라즈마에 의한 크랙킹 반응으로 CO_2가 CO로 전환 되어 CO의 농도가 증가됨을 알 수 있다.

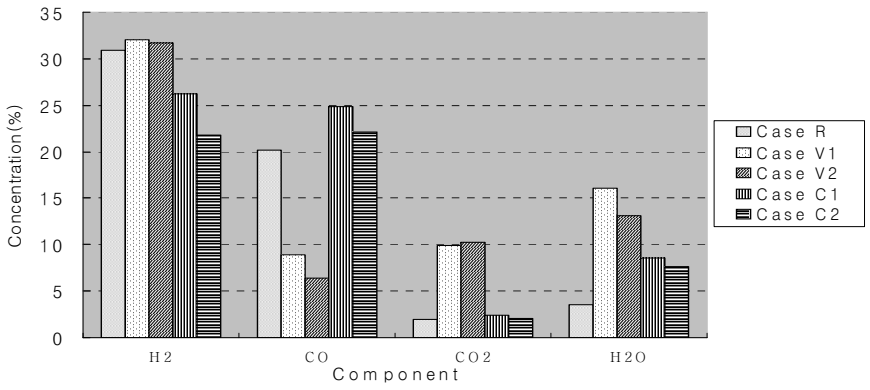
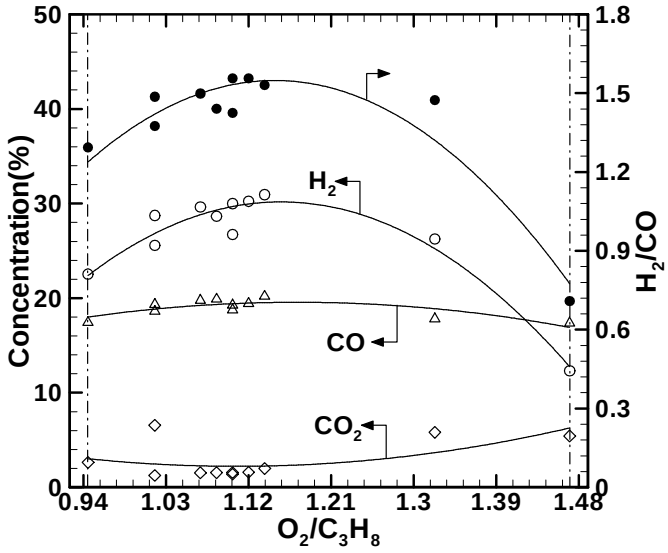


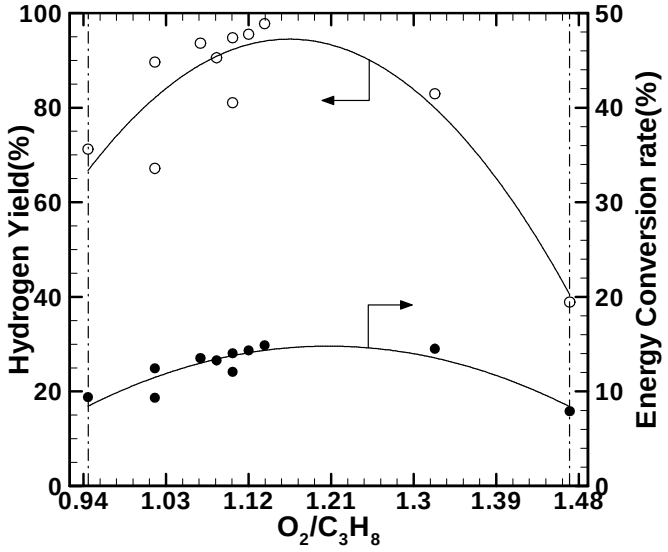
Fig. 4-1. Concentration of major component in reformed gas according to maximum H_2.

1. 공급산소 영향

Fig. 4-2는 기준 실험인 O_2/C_3H_8 개질반응 결과를 나타냈다. Fig. 4-2 (a)는 O_2/C_3H_8 비의 변화에 따른 생성된 합성가스 중 H_2와 CO의 농도 범위를 나타낸 것으로 각각 15.12%～30.13%, 17.5%～20.1%의 범위를 보이고 있다. 결과에서 알 수 있듯이 합성가스의 주성분이 H_2이며, H_2/CO 비는 최대 1.62를 타나냈다. 또한 Fig. 4-2 (b)는 수소 수율(H_2 yield)과 에너지 전환율을 나타낸 것으로 각각 20.6%～98%, 8.2%～16.4%의 범위로 O_2/C_3H_8 비가 1.13인 경우 최대의 수소 수율(H_2 yield)과 에너지 전환율을 나타냈다. 부분산화에 의한 개질 반응인 식(8)에 의해서 산소와 탄소의 비가 0.5인 경우에 가장 이상적인 SynGas가 생성됨을 알 수 있다. 본 실험의 결과를 통해서도 O_2/C_3H_8 비가 증가하면 완전 산화 반응에 가까워져서 CO_2 농도가 증가하고 H_2와 CO의 농도는 감소됨을 알 수 있다. 따라서 O_2/C_3H_8 비에서 최대인 조건을 기준조건으로 하여 H_2O/C_3H_8, CO_2/C_3H_8 비의 변화에 따른 실험을 진행하였다.



(a) Concentration and H_2/CO ratio



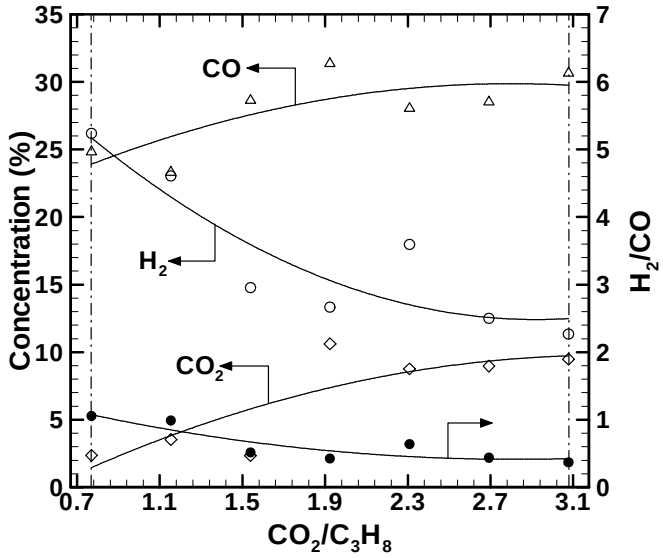
(b) Yield and Energy Conversion rate

Fig. 4-2. Effect of the O_2/C_3H_8 ratios.

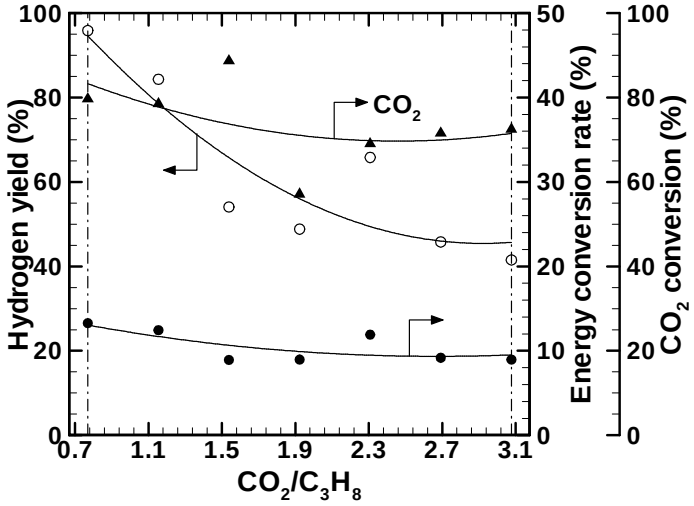
2. 이산화탄소 영향

Fig. 4-3은 Case R의 기준 실험 조건에서 CO_2를 추가하여 나타난 개질 반응의 결과이다. Fig. 4-3 (a)에서 H_2와 CO의 농도는 각각 26.3%, 31.9%가 최대값이며 CO_2의 주입량이 증가할수록 H_2의 농도는 감소하였다. 반면 CO의 경우 플라즈마에 의한 CO_2의 크랙킹 반응인 식(7)에 의해 농도가 증가함을 알 수 있다. H_2/CO의 비는 1이하를 나타났다.

Fig. 4-3 (b)에서 H_2 yield는 42～96%의 범위를 보이고 있다. CO_2의 유량이 처음 주입되는 경우 상대적으로 수소 수율은 높게 나타났지만 증가할수록 50%이하에 그쳤다. 에너지 전환율과 CO_2의 전환율은 9.1～12.5%, 70.3～90.1% 범위를 보이고 있다. 주입되는 CO_2의 경우 CO로 높은 전환율을 보이나 CO가 H_2의 발열량에 비해 상대적으로 작아 에너지 전환율은 낮게 나타났다.



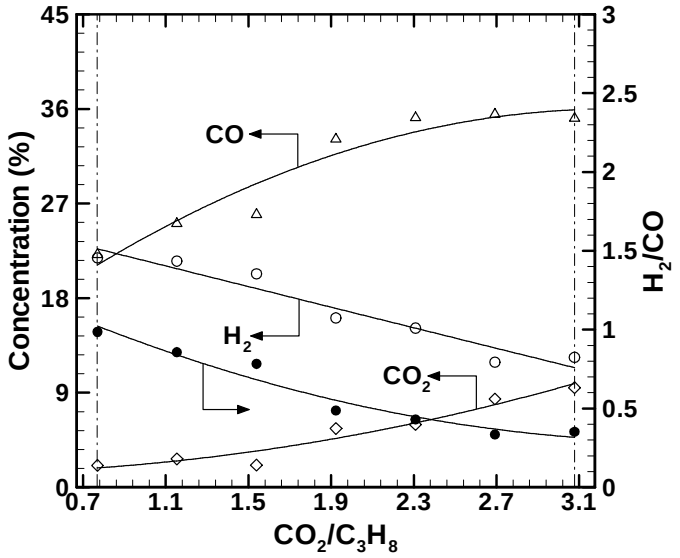
(a) Concentration and H_2/CO ratio



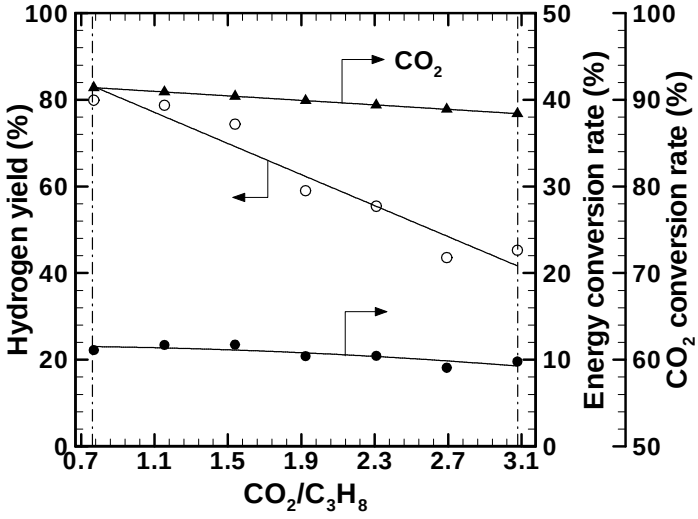
(b) Yield, Energy and CO_2 Conversion rate

Fig. 4-3. Effect of the CO_2/C_3H_8 ratios.

Fig. 4-4는 Case C1의 실험 조건에서 반응기에 Ni 촉매를 추가하여 나타난 개질 반응의 결과이다. Fig. 4-4 (a)에서 H_2와 CO 농도는 13.5～21.4%, 21.6～35.3%를 보이고 있다. Case C1에 비해 CO 농도만 더 높게 나타났고 다른 개질가스의 농도는 비슷한 경향을 보이고 있다. Case V2의 경우 촉매에 의해 CO와 CO_2 농도가 Case V1보다 낮게 나타났으며, Case C2는 Case C1에 비해 CO 농도는 높게 나타났다. 이는 Ni 촉매에서 반응할 수 있는 CO의 양 보다 플라즈마에 의한 cracking 반응으로 생성된 CO가 많음을 알 수 있다. Fig. 4-4 (b)에서 수소 수율과 에너지 전환율은 9.7～11%, 44～80%의 범위를 보이고 있다. CO_2의 전환율은 79～83.1% 범위를 보이고 있다.



(a) Concentration and H_2/CO ratio



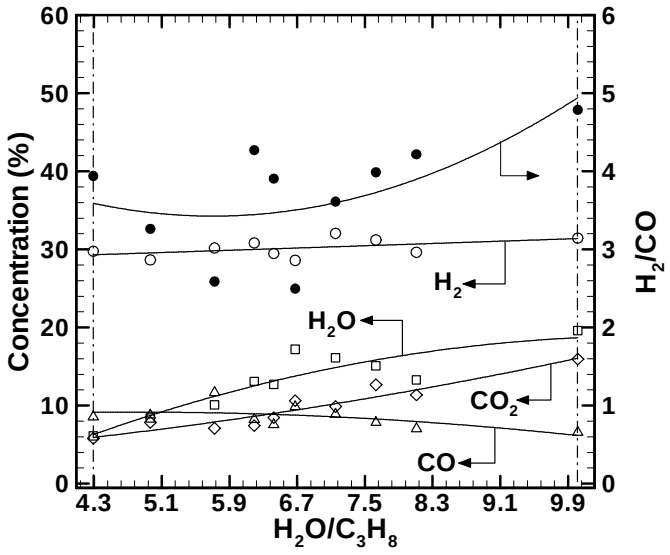
(b) Yield, Energy and CO_2 Conversion rate

Fig. 4-4. Effect of the CO_2/C_3H_8 ratios with Ni Catalyst.

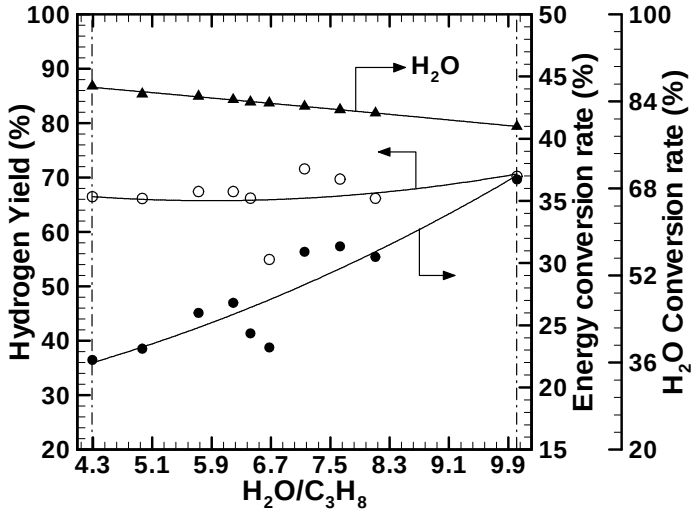
3. 수증기 영향

Fig. 4-5는 Case R의 기준 실험 조건에서 수증기를 추가하여 나타난 개질 반응의 결과이다. Fig. 4-5 (a)에서 H_2와 CO 농도는 각각 31.6%, 12.1%가 최대값이며 H_2 농도는 H_2O/C_3H_8 비의 변화에 대해 큰 영향을 나타내질 않았다. 반면 CO의 경우 Case R보다 약 50%정도가 감소하였으며 H_2O/C_3H_8 비의 증가에 따라 감소하고 있다. 부분산화개질 반응에 수증기를 추가한 경우 식(9)과 자열개질반응(Autothermal)인 식(10)에 의해서 CO가 CO_2로 전환되어 H_2/CO 비가 2.3～4.8의 범위를 나타내는 SynGas로 전환됨을 알 수 있다.

Fig. 4-5 (b)에서 H_2 yield는 66.3～71.2%, 에너지 전환율은 23.3～36.9% 범위로 나타났다. H_2O 전환율은 최대 88%를 나타냈으며 주입량이 증가함에 따라 전환율은 낮아진다. 이는 식(15)에 의한 수소수율 계산 시 수증기에 포함된 수소를 함께 계산하여 높은 값을 나타났으며 에너지 전환율은 수증기 주입에 따라 개질가스의 주성분인 H_2의 생성이 높아졌기 때문이다.



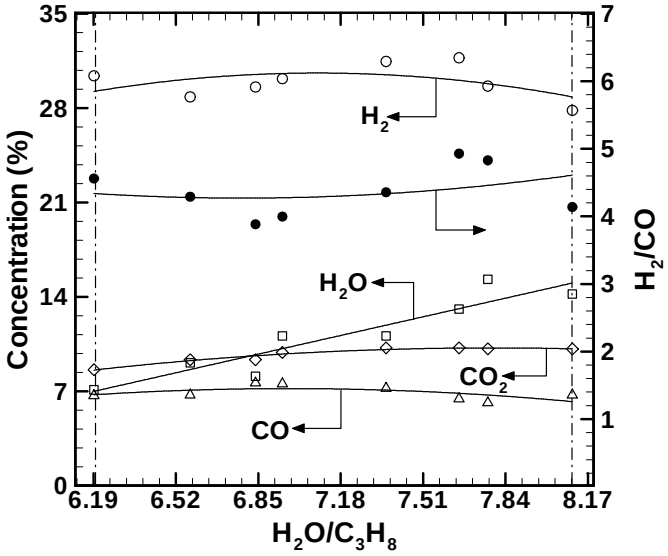
(a) Concentration and H_2/CO ratio



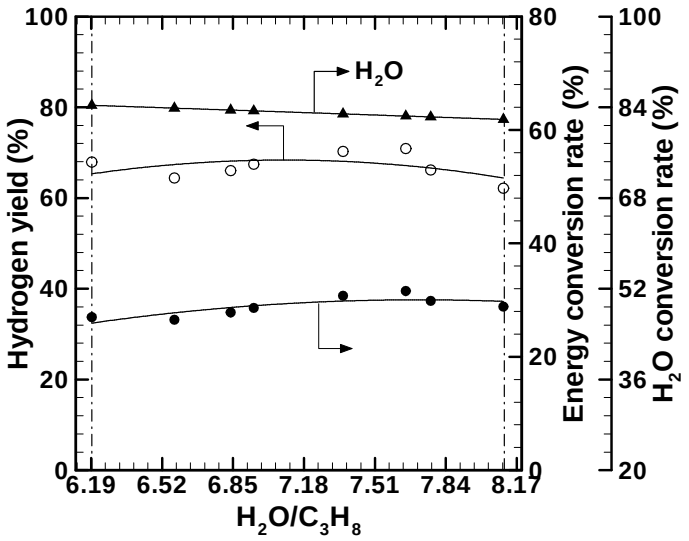
(b) Yield, Energy and H_2O Conversion rate

Fig. 4-5. Effect of the H_2O/C_3H_8 ratios.

Fig. 4-6는 Case V1의 실험 조건에서 반응기에 Ni 촉매를 추가하여 나타난 개질 반응의 결과이다. Fig. 4-6 (a)에서 H_2와 CO의 농도는 각각 30.5%, 7.1%가 최대값이며 H_2의 농도는 Ni 촉매에 대해 크게 영향 받질 않았다. 반면 CO의 경우 Case V1보다 약 25%정도, CO_2는 50%정도가 감소되었으며 Case V1에 비해 거의 일정하게 나타났다. 이는 Ni 촉매에서 CO와 CO_2가 반응하여 서로 준평형 상태가 도달될 때까지 반응하는 것을 알 수 있다. Fig. 6 (b)에서 H_2 yield는 62.1～72.1%, 에너지 전환율은 32.1～38.8%의 범위로 나타났다. H_2O의 최대 전환율은 Case V1보다 작은 80.4%를 나타냈으며 주입량이 증가함에 따라 전환율은 떨어진다. Case V2의 경우 Case V1보다 높은 H_2/CO의 비가 생성됨을 알 수 있다.



(a) Concentration and H_2/CO ratio



(b) Yield, Energy and H_2O Conversion rate

Fig. 4-6. Effect of the H_2O/C_3H_8 ratios with Ni Catalyst.

제 2절 바이오가스 개질 특성

프로판 개질에 이어 혐기성 발효조에서 발생하는 바이오가스의 구성비가 발효조의 상태에 따라 차이가 크게 나타남으로 고온 플라즈마 개질을 통해 바이오가스를 양질의 저공해 대체에너지인 합성가스로 전환하기 위한 기술 개발을 수행하고자한다.

Fig. 4-8는 바이오가스 구성비가 각각 1.03, 1.28, 2.12에서 수소 생성과 메탄의 전환율이 최대일 때의 결과를 비교한 것으로 CH_4과 H_2O의 전환율과 합성가스 중의 대표가스의 농도를 나타낸 것이다. 바이오가스의 구성비 2.12일 때 CH_4과 H_2O의 전환율을 최대로 각각 89.6%, 89.5%이며, H_2와 CO의 농도도 각각 40.23%, 18.61%로 최대값을 나타내고 있다.

바이오가스 중의 주성분인 메탄의 개질반응은 수증기 개질반응이 우세하게 진행됨으로 인해 수증기의 농도가 점진적으로 감소하며 CO_2 농도가 감소하는 것처럼 나타나는 것은 바이오가스내의 CO_2의 초기농도가 낮기 때문이다(Table 1 참조). 따라서 본 연구에서는 메탄의 전환율이 최대이고 수소의 생성이 최대인 바이오가스 구성비 2.12를 기준으로 정하였으며 그 때의 실험조건 및 실험 결과는 Table 2에 나타내었다.

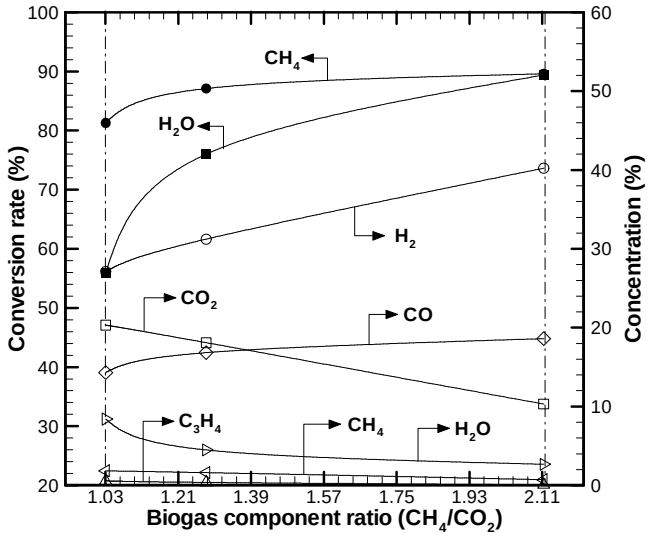


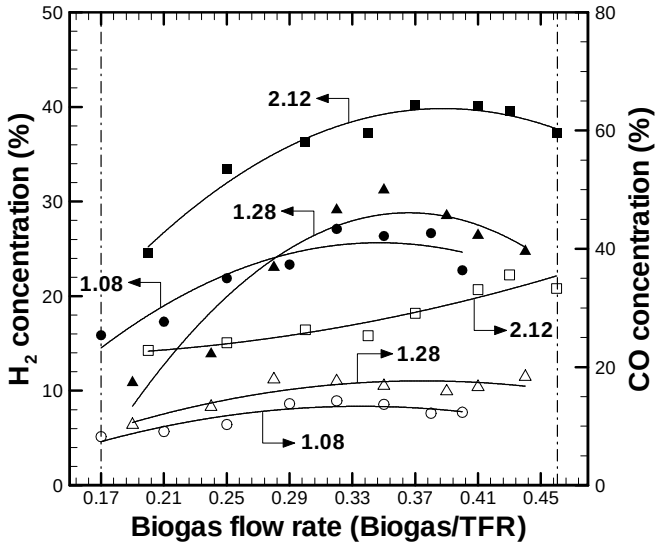
Fig. 4-8. Effect of the various biogas component ratios.

또한 수소 생성율을 높이고 메탄의 전환율을 향상시키기 위해 개질 반응에 영향 인자인 산소/탄소 비(O/C ratio), 수증기 유량비(H_2O/TFR), 입력전력 변화에 대한 변수별 연구를 수행하였으며, 그 결과는 다음과 같다.

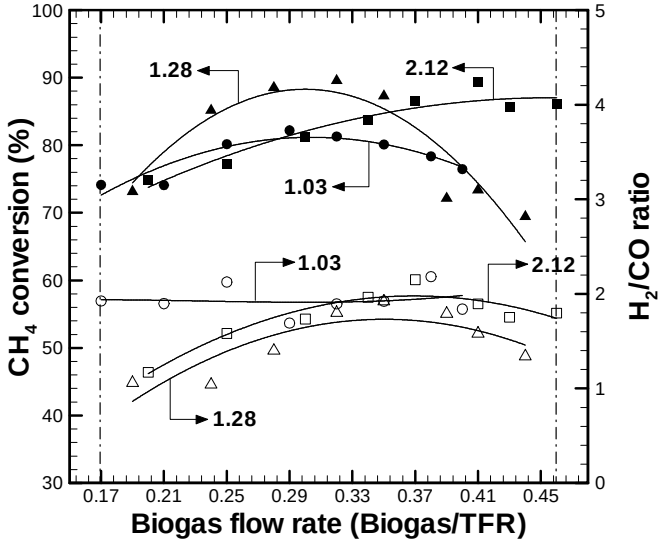
1. 공급산소 영향

Fig. 4-9은 바이오가스 유량비 변화에 대한 바이오가스 구성비가 불균일한 바이오가스의 개질특성을 파악하기 위하여 바이오가스 유량비를 0.17～0.46까지 변화를 통해 개질특성을 파악한 것이다.

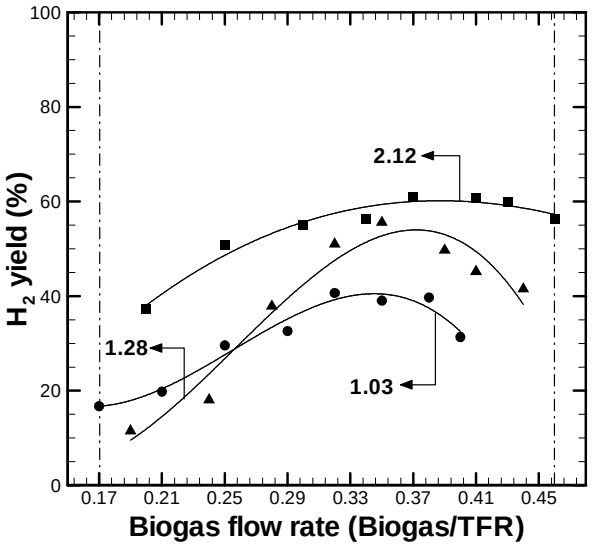
Fig. 4-9 (a)는 합성가스 중 주요한 대표 가스인 수소와 일산화탄소의 농도를 나타낸 것이다. 바이오가스 구성비(CH_4/CO_2)가 각각 1.03, 1.28, 2.12인 바이오가스에 대해 바이오가스 유량비를 점차적으로 증가시킬 경우 합성가스의 주성분인 수소는 바이오가스의 유량비가 각각 0.32～0.37에서 최대인 27.11%～40.23%의 수소 농도를 보이고 바이오가스 유량비를 더 증가시키면 낮은 변화폭으로 감소하고 있다. 일산화탄소의 농도는 바이오가스 유량비가 증가할수록 점차적으로 증가하고 있는데 이는 주입되는 수증기량이 고정된 상태에서 바이오가스 유량비가 커짐으로 식(11)에 의한 반응이 우세하게 진행되기 때문으로 사료된다. Fig. 4-9 (b)는 메탄의 전환율과 H_2/CO 비를 나타낸 것으로 각각의 바이오가스 구성비에서 메탄의 전환율이 최대일 때 수소의 생성량이 최대임을 확인할 수 있다[Fig. 4-9 (a) 참조]. H_2/CO 비는 바이오가스의 구성비가 1.03일 때 수소와 일산화탄소의 생성량의 변화폭이 유사하여 H_2/CO 비가 거의 일정하다. Fig. 4-9 (c)는 수소 수율(H_2 yield)을 나타낸 것으로 식(15)에 의해 계산되어진다. 수소 수율은 Fig. 4-9 (a)의 개질가스 중의 주성분인 수소의 농도와 거의 유사한 경향을 보이고 있다. 바이오가스 유량비가 0.32～0.37에서 수소 수율이 40.6～61%로 최대값을 나타내고 있다.



(a) Concentration selected SynGas



(b) Conversion rate and H_2/CO



(c) Hydrogen yield

Fig. 4-9. Effect of the various biogas flow ratios.

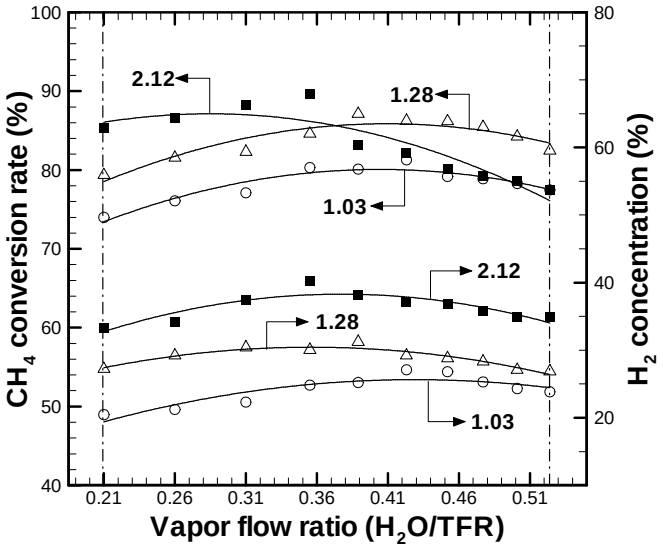
2. 수증기 영향

Fig. 4-10는 수증기 유량비 변화에 대한 바이오가스의 개질특성을 파악하기 위하여 수증기 유량비를 0.21～0.52까지 변화를 통해 개질특성을 파악한 것이다.

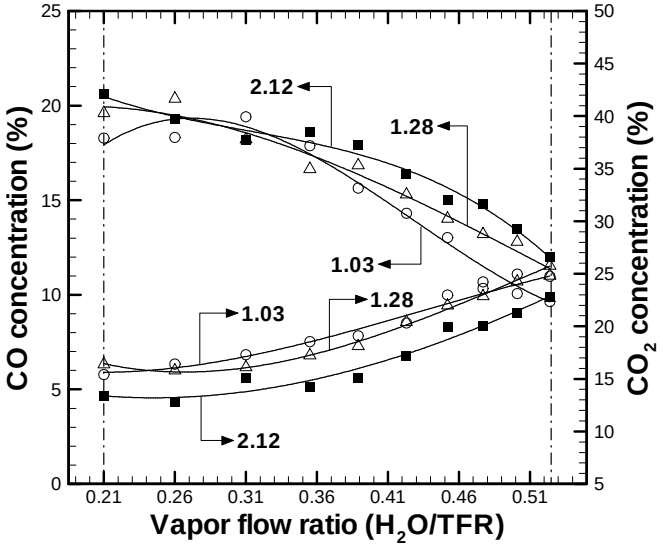
Fig. 4-10 (a)는 메탄의 전환율과 합성가스의 대표가스인 수소의 농도를 나타낸 것이다. 수증기 유량비 변화에서 메탄의 전환율이 최대일 때 합성가스의 주성분인 수소의 생성농도는 최대값을 보이고 있지만 Fig. 4-10 (b)의 일산화탄소는 수증기 유량비가 낮을수록 식(12)-(13)의 반응이 우세하여 일산화탄소의 생성량이 높다. 수소의 농도가 바이오가스 유량비 0.32～0.37에서 최대값을 보이다가 낮아지는 것은 개질반응의 주성분인 메탄의 농도밀도가 낮아졌기 때문이다. 바이오가스 구성비가 높을수록 수증기의 유량비가 낮은 범위에서 최대 메탄 전환율과 수소 생성량을 나타내고 있는데 이는 바이오가스 내의 메탄에 농도가 높을수록 메탄과 수증기의 개질반응인 식(11)의 반응이 우세하게 진행되기 때문이다.

Fig. 4-10 (b)는 일산화탄소와 이산화탄소의 농도를 나타낸 것으로 바이오가스 구성비가 낮을수록 바이오가스내의 이산화탄소의 농도가 높아짐으로 개질을 통해 생성되는 일산화탄소의 농도가 높게 나타나며 수증기 유량비가 증가할수록 생성된 일산화탄소가 반응에 충분한 수증기에 의해 식(14)의 반응이 활발하게 진행됨으로 인하여 반응기 출구에서 이산화탄소의 농도가 점차적으로 증가하고 있다.

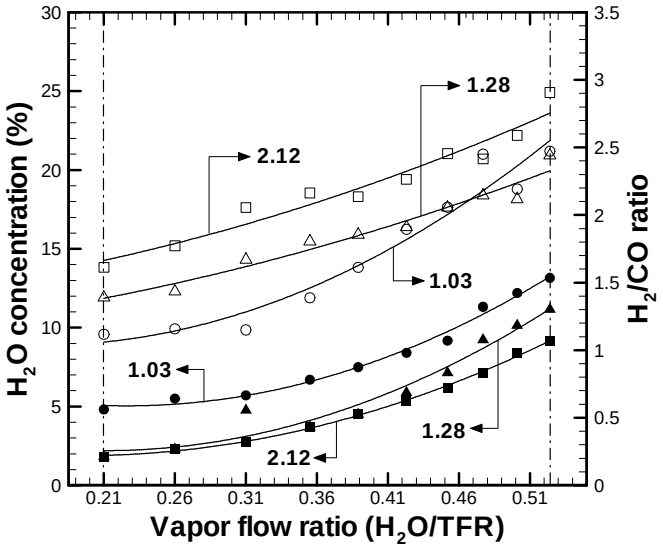
Fig. 4-10 (c)는 수증기 농도와 H_2/CO 비를 나타낸 것으로 수증기 유량비가 증가할수록 반응에 필요한 수증기 주입량 이상으로 주입됨으로 미반응 수증기 량이 점차적으로 증가하고 있다. H_2/CO 비는 수증기 유량비 증가에 따라 증가하고 있는데 이는 Fig. 4-10 (b)에서 보는 것처럼 생성된 일산화탄소의 농도가 점차적으로 감소하기 때문이다.



(a) Conversion rate and H_2 concentration



(b) Concentration selected SynGas



(c) H_2O concentration and H_2/CO ratio

Fig. 4-10. Effect of the various vapor flow ratios.

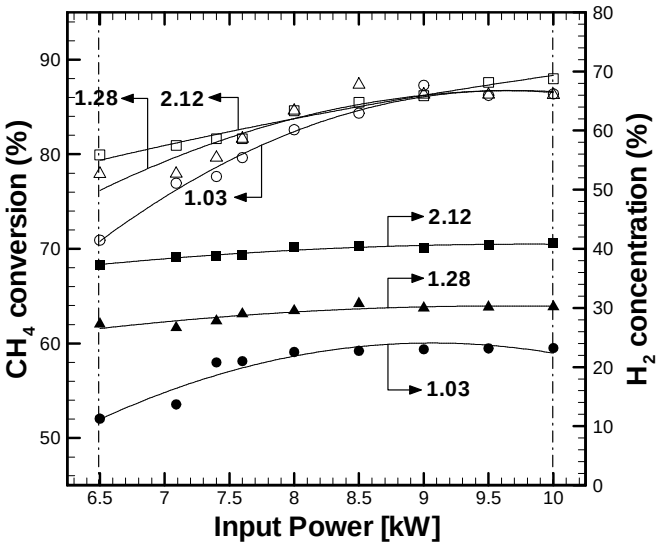
3. 전력변화

Fig. 4-11는 모든 변수는 기준 조건과 동일하게 유지한 상태에서 입력 전력을 6.5kW～10kW로 변화시켰을 때의 실험결과이다.

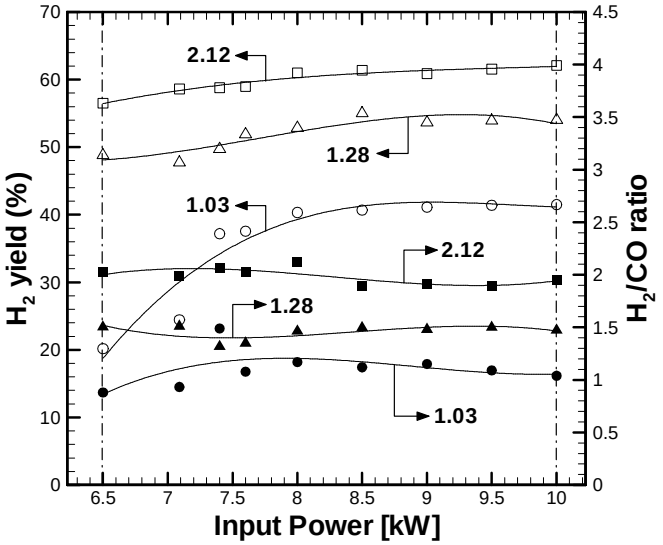
Fig. 4-11 (a)는 메탄의 전환율과 수소의 농도를 나타낸 것으로 입력 전력이 증가함에 따라 바이오가스의 주성분인 메탄의 전환율 점차적으로 증가하며 이때의 수소 생성량도 증가하고 있다. 이는 고온 플라즈마 방전 시 생성되는 각 전자의 에너지가 충분히 큰 전자만이 가스 분자를 활성화시켜 반응성 화학종이 생성되도록 하는데 입력전력 량이 증가되면 충분한 에너지를 갖는 전자밀도가 증가하여 바이오가스와 산소의 라디칼화 또는 이온화가 더욱 용이하여져 개질반응이 활성화되었기 때문이다.[19)]

Fig. 4-11 (b)는 수소 수율(H_2 yield)과 H_2/CO 비를 나타낸 것으로 수소 수율의 경우는 Fig. 4-11 (a)의 수소의 농도변화와 유사한 특성을 나타내며, H_2/CO 비는 입력전력의 변화에 따라 변화폭이 크지 못하는데 이것은 합성가스의 주성분인 수소와 일산화탄소의 농도가 입력전력 증가에 따라 비례적으로 증가하고 있음을 알 수 있다.

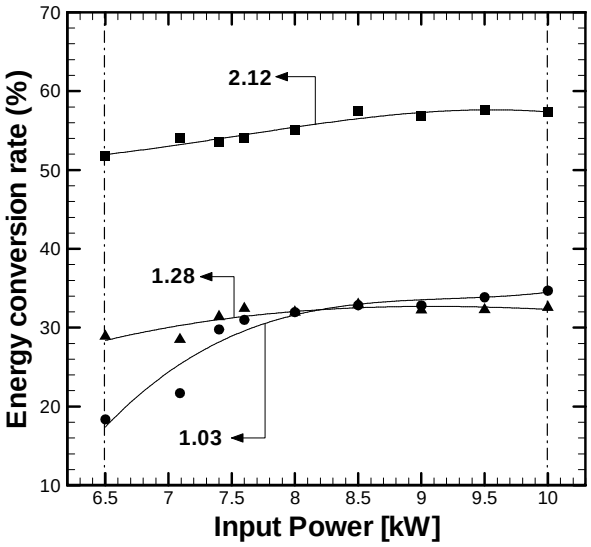
Fig. 4-11 (c)는 에너지 전환율을 나타낸 것으로 식(16)에 의하여 계산되어진다. 에너지 전환율은 입력전력이 8kW이상에서는 전력소비량의 증가에 비해 에너지 전환율의 증가량이 크지 못하다는 것은 불필요한 에너지의 소모가 크다는 것을 알 수 있다. 따라서 최적 입력전력 8kW를 최적 운전조건으로 정하였다.



(a) Conversion rate and H_2 concentration



(b) Concentration selected SynGas



(c) Energy conversion rate

Fig. 4-11. Effect of the various input powers.

제5장 결론

본 연구에서는 부분산화 개질법으로 플라즈마트론을 이용하여 프로판(C_3H_8)과 바이오가스 개질 연구를 수행하여 수소 생성율이 최대인 최적 운전조건을 도출하고 H_2O, CO_2 그리고 Ni 촉매를 반응에 추가하여 실험한 결과는 다음과 같다.

기준조건의 프로판 가스의 개질반응 결과 합성가스 중에 H_2와 CO 농도 범위는 각각 15.12～30.13%, 17.5～20.1%의 범위를 보였다. 이 농도 결과에서 알 수 있듯이 프로판의 전환율이 최대일 때 수소의 생성도 최대이며, H_2/CO 비는 0.7～1.62이다. 또한 수소 수율과 에너지 전환율은 각각 20.6～98%, 8.2～16.4%의 범위를 나타냈으며, O_2/C_3H_8의 비가 1.13인 경우 개질성능이 가장 우수함을 확인할 수 있다.

개질 성능에 영향을 미치는 운전인자인 H_2O/C_3H_8, CO_2/C_3H_8 그리고 반응기에 Ni 촉매를 추가하여 개질특성을 파악한 결과는 다음과 같다.

주입되는 기준조건의 O_2/C_3H_8 비가 고정된 상태에서 H_2O 유량비가 증가하면 CO 전환반응(CO shift reaction)중 정반응인 CO가 CO_2로 전환반응과 자열 개질 반응(Auto thermal)우세하게 진행됨으로 CO 농도는 점차적으로 감소한다.

CO_2의 유량비가 높을수록 플라즈마에 의한 CO_2의 크랙킹 반응이 진행되어 CO의 농도는 증가하고 수소의 농도는 감소하게 되어 H_2/CO 비는 감소한다.

반응기에 Ni 촉매를 추가한 결과 수증기 유량비에서는 CO와 CO_2 저감되고 일정 농도를 유지한다. 반면 CO_2 유량비에서는 Ni 촉매에 대한 영향이 거의 나타나질 않았다.

바이오가스의 개질반응 결과로는 개질기에서 바이오가스 구성비별 수소 생성 및 바이오가스의 주성분인 메탄의 전환율이 최대인 운전조건을 기준조건으로 하였을 때, 바이오가스의 구성비는 2.12이며, 최적 운전조건은 O/C 비가 0.87, 수증기 유량비 0.36, 입력 전력 8kW이다. 생성된 합성가스의 농도 H_2 40.23%, CO 18.61% 이고, 메탄과 수증기의 전환율은 각각 89.6%, 89.5%이며, H_2 수율, 에너지 전환율, H_2/CO 비는 각각 61%, 54.4%, 2.16이다.

변수별 연구로 O/C 비, 수증기 유량비에 대한 개질 특성을 파악한 결과 각각의 변수가 0.84, 0.36일 때 수소 생성이 40.23 %로 최대이며, 입력전력은 10 kW일 때 수소 생성이 40.9 %로 최대이다. O/C 비가 1이하에서는 부분산화 개질에 의한 H_2, CO 생성이 높고 O/C 비가 1이상에서는 완전산화반응에 의해 H_2, CO 농도가 감소한다. 수증기 유량비가 증가할수록 CO가 CO_2로 전환되는 반응인 정반응이 우세하여 CO_2 농도가 점차적으로 증가하고 CO의 감소로 인해 H_2/CO의 비도 계속적으로 증가한다. 입력 전력은 증가할수록 메탄과 수증기의 전환율은 높아지고 H_2와 CO의 생성도 점차적으로 증가한다.

참고문헌

1. Beckhaus, P., Heinzel, A., Mathiak, J. and Roes, J. “Dynamic of H_2 production by steam reforming”, *J. of Power Sources*, 127, pp. 294～299, 2004.
2. Lutz, A. E., Bradshaw, R. W., Bromberg, L. and Rabinovich, A. “ Thermodynamic analysis of hydrogen production by partial oxidation reforming”, *Int. J. of Hydrogen Energy*, 29, pp. 809-816, 2004.
3. Wang, S.G., Li, Y.W., Lu, J.X., He, M.Y. and Jiao, H. “A detailed mechanism of thermal CO_2 reforming of CH_4”, *J. of Molecular Structure*, 673, pp.181～189, 2004.
4. Bromberg, L., Rabinovich, A., Alexeev, N. and Cohn, D. R. “Plasma reforming of diesel fuel”, PSFC/JA-99-4, 1999.
5. Rusua, I. and Cormier, J. M. “On a possible mechanism of the methane steam reforming in a gliding arc reactor”, *Chemical Engineering Journal*, 91, p.23, 2003.
6. Pietruszka, B., Anklam, K. and Heintze, M. "Plasma-assisted partial oxidation of methane to synthesis gas in a dielectric barrier discharge", *Applied Catalysis A: General*, 261, p.19, 2004.
7. Bromberg, L., Cohn, D. R. and Rabinovich, A. “Plasma reforming of Methane”, *Energy & fuels*, 12, p.11, 1998.
8. Alfred G., "Cold plasma in Materials Fabrication", John Wiley & Sons, Inc. 1994
9. Brown, S. C. "Basic Data of plasma Physics", Cambridge, MA : MIT press, 1959
10. 김동구, “플라즈마기술을 이용한 수소가스 제조 기술” 충남대학교, 석사학위논문, 2000.

11. Lutz, A. E., Bradshaw, R. W., Bromberg, L. and Rabinovich, A. "Thermodynamic analysis of hydrogen production by partial oxidation reforming" *Int. Journal of Hydrogen Energy*, 29, p.809, 2004.
12. Czernichowski, P. and Czernichowski, A., USA Patent 5,993,761, 1999.
13. Hadidi, K., Bromberg, L., Cohn, D. R., Rabinovich, A., Alexeev, N. and Samokhin, A. "Plasma Catalytic Reforming of Biofuels", PSFC-JA-03-28, 2003.
14. Rosocha, L. A., Coates, D. M., Platts, D. and Stange, S. "Plasma-enhanced combustion of propand using a silent discharge", *Physics of Plasmas*, 11, p.2950, 2004.
15. Liu, C. J., Xu, G. H. and Wang, T. "Non-thermal plasma approches in CO_2 utilization", *Fuel Processing Technology*, 58, p.119, 1999.
16. Palm, C., Cremer, P., Peters, R. and Stolten, D. "Small-scale testing of a precious metal catalyst in the autothermal reforming of various hydrocarbon feeds", Journal of Power Sources, 106, p.231, 2002.
17. Tsang, S. C., Claridge, J. B. and Green, M.L. H. "Recent advances in the conversion of methane to synthesis gas", *Catalysis Today*, 23, pp.3-15, 1995.
18. Kim, S. S., Chung, S. H. and Kim, J. G. "Nonthermal Plasma-assisted Diesel Reforming and Injection of the Reformed Gas into a Diesel Engine for Clean Combustion", *J. Korean Society Environmental Eng.*, 27(4), 394.
19. Supat, K., Chavadej, S., Lobban, L. L. and Mallison, R. G. " Combined steam reforming and partial oxidation of methane to synthesis gas under electric discharge", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, pp.1654-1661, 2003.