

2008년 2월

박사학위논문

RPG 연료전지용 고농도
수소생산을 위한 부채꼴형 *NTP*
개질 시스템

조선대학교대학원

환경공학과

송형운

RPG 연료전지용 고농도
수소생산을 위한 부채꼴형 *NTP*
개질 시스템

*Glidarc NTP Reforming System for Hydrogen-rich
Gas Production of RPG Fuel Cell*

2008년 2월 일

조선대학교대학원

환경공학과

송형운

RPG 연료전지용 고농도
수소생산을 위한 부채꼴형 *NTP*
개질 시스템

지도교수 전 영 남

이 논문을 공학박사학위 신청논문으로 제출함.






2007년 10월

조선대학교대학원

환경공학과

송 형 운

송형운의 박사학위논문을 인준함

위원장	조선대학교	교수	신 대 윤	
위 원	조선대학교	교수	정 경 훈	
위 원	광주보건대학	교수	노 기 환	
위 원	전남도립남도대학	교수	최 병 순	
위 원	조선대학교	교수	전 영 남	

2007년 12월

조선대학교대학원

목 차

<i>NOMENCLATURE</i>	v
<i>LIST OF TABLES</i>	vii
<i>LIST OF FIGURES</i>	viii
<i>ABSTRACT</i>	xii
제1장 서론	1
제1절 연구배경	1
제2절 국내·외 연구동향	3
1. 국내 연구동향	3
2. 국외 연구동향	4
제3절 연구목적	6
제2장 반응기 설계 수치 해석	9
제1절 이론 및 연구내용	9
1. 수치해석 모델 및 방법	9
가. 지배방정식	9
나. 수치해석 모델	10
다. 수치해석 방법	12
라. 연구변수 설정	12
2. 부채꼴형 플라즈마 반응기 설계 및 가시화 장치	13
제2절 결과 및 고찰	15
1. 부채꼴형 플라즈마 반응기 수치해석	15
가. 기준조건 수치해석	15
(1) 유동특성	15

(2) 온도분포 및 가스특성	17
(3) 전기특성	19
나. 영향변수 수치해석	20
(1) 방전전극 길이 변화에 따른 영향	20
(2) 반응가스 예열온도 변화에 따른 영향	23
(3) 반응가스 유량 변화에 따른 영향	26
2. 부채꼴형 플라즈마 방전 가시화	28
제3절 소결론	29
제3장 부채꼴형 플라즈마 개질 실험	30
제1절 이론 및 연구내용	30
1. 연료개질기술	30
가. 수증기 개질	32
나. 부분산화 개질	33
다. 자열 개질	34
라. 이산화탄소 개질	34
마. 플라즈마 개질	35
2. 플라즈마	37
가. 스트리머 이론	37
나. 플라즈마 특성	39
다. 플라즈마 분류	40
(1) 코로나 방전	41
(2) 펄스 코로나 방전	42
(3) 강유전체 방전	43
(4) 글로우 방전	44
(5) 부채꼴형 방전	44
3. 부채꼴형 플라즈마 개질반응 및 경제성	46
가. 개질 반응	46

나. 전환율 및 경제성	46
(1) 반응가스 전환율	46
(2) 에너지 전환율	47
(3) 전기에너지 비용	47
제2절 실험장치 및 방법	48
1. 실험장치	48
가. 부채꼴형 플라즈마 반응기	50
나. 입력전원 공급장치	53
다. 가스 및 수증기 공급장치	55
라. 측정 및 분석장치	58
2. 실험방법	60
제3절 결과 및 고찰	61
1. 부채꼴형 플라즈마 개질에 의한 프로판 개질특성	61
가. 기준조건 연구	62
나. 변수별 연구	63
(1) 수증기 유량비 변화에 대한 영향	63
(2) 이산화탄소 유량비 변화에 대한 영향	66
(3) 입력 전력 변화에 대한 영향	69
(4) 체류시간 변화에 대한 영향	72
2. 촉매연계 부채꼴형 플라즈마 개질특성 및 경제성	75
가. 기준조건 연구	76
나. 변수별 연구	77
(1) 수증기 유량비 변화에 대한 영향	77
(2) 이산화탄소 유량비 변화에 대한 영향	81
(3) 입력 전력 변화에 대한 영향	85
(4) 반응가스 유량 변화에 대한 영향	89
제4절 소결론	93

제4장 합성가스 정제 실험	95
제1절 이론 및 연구내용	95
1. 수성가스 전이반응	95
2. 선택적 산화반응	96
제2절 실험장치 및 방법	98
1. 실험장치	98
가. 수성가스 전이반응장치	98
나. 선택적 산화반응장치	100
2. 실험방법	101
가. 수성가스 전이반응	101
나. 선택적 산화반응	101
제3절 결과 및 고찰	103
1. 수성가스 전이반응	103
가. 수증기 주입량 변화에 대한 영향	103
나. 개질가스 조성 변화에 대한 영향	106
다. 반응온도 변화에 대한 영향	107
라. 개질가스 주입량 변화에 대한 영향	109
2. 선택적 산화반응	111
가. 반응 온도 변화에 대한 영향	111
나. 산소 주입량 변화에 대한 영향	114
다. 수증기 주입량 변화에 대한 영향	116
제4절 소결론	119
 제5장 결론	 121
 참고문헌	 123

NOMENCLATURE

Alphabet

C_1, C_2, C_μ	empirical constants
C_p	specific heat, kcal/Nm ³ · °C
E	electric field, V/m
G	production of turbulent kinetic energy
h	enthalpy
I_{arc}	arc current intensity, A
J	current density, A/m ²
K	Boltzman constant
k	turbulent kinetic energy, J/m ³
k_i	ion constant
n_e	electron density, EA/cm ⁻³
n_i	ion density, EA/cm ⁻³
P	electric power, W
p	pressure, Pa
Q	electric charge, C
Q_0	intial electric charge, C
r	radius, m
S_{Ignition}	Ignition source term
S_{Lorenz}	Lorenz source term
S_{Ohm}	Ohm source term
$S_{\text{Radiation}}$	Radiation source term
t	local residence time, sec
T_e	electron temperature, eV
T_g	gas temperature, eV
T_i	ion temperature, eV
u	velocity vector, m/sec
V_{arc}	arc voltage, V
V_r	empirical velocity, m/sec
$V_{X_{\text{in}}}$	input gas concentration, vol.%
$V_{X_{\text{out}}}$	output gas concentration, vol.%
x_e	ionization

Greek Letters

ε	turbulent kinetic energy dissipation rate
σ	electric conductivity rate
$\sigma_k, \sigma_\epsilon$	Prandtl numbers
μ	laminar viscosity
μ_{eff}	effective turbulent viscosity
μ_t	turbulent viscosity
ρ	density
η	gas conversion rate
τ_{ij}	characteristic time
ϕ	dependent variables per unit

Subscripts

i	cartesian coordinate species
j	cartesian coordinate
t	turbulent

Abbreviations

HTS	High Temperature Shift
LTS	Low Temperature Shift
MCFC	Molten Carbonate Fuel Cell
NTP	Non Thermal Plasma
PEMFC	Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell
PrOx	Preferential Oxidation Reaction
RPG	Residential Power Generator
SIMPLE	Semi Implicit Methods for Pressure Linked Equation
SIMPLEST	Semi Implicit Method for Pressure-Linked Equations Shortened
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
Syngas	Synthesis Gas
TDMA	Tri Diagonal Matrix Algorithm
WGS	Water Gas Shift

LIST OF TABLES

Table 2-1. Conditions of parametric screening study	13
Table 3-1. Main characteristics of reforming technologies	31
Table 3-2. Several kinds of electron density and temperature	40
Table 3-3. Plasma characteristics according to different plasma	40
Table 3-4. Analysis conditions of gas chromatography	60
Table 3-5. Experimental conditions and data for standard condition	62
Table 3-6. Experimental conditions and data for standard condition	76
Table 4-1. Experimental conditions of water gas shift reaction	101
Table 4-2. Experimental conditions of PrOx reactor	102
Table 4-3. Characteristics of commercial catalysts	102

LIST OF FIGURES

Fig. 2-1. Schematic of the NTP numerical simulation	12
Fig. 2-2. Diagram of Glidarc plasma visible equipment	14
Fig. 2-3. Photograph of Glidarc plasma visible equipment	14
Fig. 2-4. Flow field in Glidarc plasma reformer	16
Fig. 2-5. Velocity field in Glidarc plasma reformer	16
Fig. 2-6. Gas temperature in Glidarc plasma reformer	18
Fig. 2-7. Gas properties in Glidarc plasma reformer	18
Fig. 2-8. Electric characteristics in Glidarc plasma reformer	19
Fig. 2-9. Comparison of flow field at case R and case 1	20
Fig. 2-10. Comparison of electric conductivity at case R and case 1	22
Fig. 2-11. Comparison of electric field at case R and case 1	22
Fig. 2-12. Comparison of flow field at case R and case 2	23
Fig. 2-13. Comparison of temperature field at case R and case 2	24
Fig. 2-14. Comparison of electric field at case R and case 2	25
Fig. 2-15. Comparison of flow field at case R and case 3	26
Fig. 2-16. Comparison of electric field at case R and case 3	27
Fig. 2-17. Photograph of electric discharge in reformer	28
Fig. 3-1. Ionization of neutral molecule	38
Fig. 3-2. Electron avalanche and streamer growth	38
Fig. 3-3. Several kinds of corona	42
Fig. 3-4. Schematic of Glidarc plasma electric discharge	45
Fig. 3-5. Schematic of the experimental set up	49
Fig. 3-6. Photograph of the experimental set up	49
Fig. 3-7. Diagram of 2-dimension of Glidarc plasma reactor	51
Fig. 3-8. Photograph of Glidarc plasma reactor	52

Fig. 3-9. Photograph of catalytic reactor and Ni catalyst	52
Fig. 3-10. Flow diagram of power supply for the NTP	54
Fig. 3-11. Photograph of power supply for the NTP	54
Fig. 3-12. Photograph of gas and vapour supply equipment	56
Fig. 3-13. Schematic of vapour supply equipment	56
Fig. 3-14. Diagram of vapour generator	57
Fig. 3-15. Photograph of vapour generator	57
Fig. 3-16. Photograph of electric measuring system	58
Fig. 3-17. Photograph of temperature measuring system	58
Fig. 3-18. Photograph of gas measuring line and gas chromatography	59
Fig. 3-19. Intial operating characteristic of the reformer	61
Fig. 3-20. Concentration of selected syngas components of the various vapor flow ratios	64
Fig. 3-21. Conversion rate and H ₂ /CO ratio of the various vapor flow ratios ..	65
Fig. 3-22. Conversion rate and H ₂ /CO ratio of the various CO ₂ flow ratios	67
Fig. 3-23. Concentration of selected syngas components of the various CO ₂ flow ratios	68
Fig. 3-24. Concentration of selected syngas components of the various input electric powers	70
Fig. 3-25. Conversion rate and H ₂ /CO ratio of the various input powers	71
Fig. 3-26. Concentration of selected syngas components of the various retention times	73
Fig. 3-27. Conversion rate and H ₂ /CO ratio of the various retention times	74
Fig. 3-28. Intial operating characteristics of the Glidarc plasma reformer	75
Fig. 3-29. Concentration of selected syngas components of the various vapor flow ratios	78
Fig. 3-30. Conversion rate and H ₂ /CO ratio of the various vapor flow ratios ..	79
Fig. 3-31. Energy conversion rate and electric energy cost of the various vapor	

flow ratios	80
Fig. 3-32. Conversion rate and H ₂ /CO ratio of the various CO ₂ flow ratios	82
Fig. 3-33. Concentration of selected syngas components of the various CO ₂ flow ratios	83
Fig. 3-34. Energy conversion rate and electric energy cost of the various CO ₂ flow ratios	84
Fig. 3-35. Concentration of selected syngas components of the various input electric power	86
Fig. 3-36. Conversion rate and H ₂ /CO ratio of the various input electric power	87
Fig. 3-37. Energy conversion rate and electric energy cost of the various input power	88
Fig. 3-38. Concentration of selected syngas components of the various reactant gas flow rate	90
Fig. 3-39. Conversion rate and H ₂ /CO ratio of the various reactant gas flow rate	91
Fig. 3-40. Energy conversion rate and electric energy cost of the various reactant gas flow rate	92
Fig. 4-1. Schematic of the water gas shift reactor	99
Fig. 4-2. Photograph of the water gas shift reactor	99
Fig. 4-3. Schematic of the PrOx for PEMFC	100
Fig. 4-4. Composition change as a function of steam flowrate in the HTS	104
Fig. 4-5. Composition change as a function of steam flowrate in the LTS	105
Fig. 4-6. Effect of gas component ratio in the HTS	106
Fig. 4-7. Equilibrium concentrations for the HTS as a function of reaction temperature	108
Fig. 4-8. Composition change as a function of reforming gas flow rate in the HTS	109
Fig. 4-9. Composition change as a function of space velocity in the LTS	110

Fig. 4-10. Concentrations for the PrOx as a function of temperature	112
Fig. 4-11. Concentrations for the PrOx as a function of temperature	113
Fig. 4-12. Composition change as a function of O ₂ /C ratio in the PrOx	114
Fig. 4-13. Composition change as a function of O ₂ /C ratio in the PrOx	115
Fig. 4-14. Composition change as a function of steam/C ratio in the PrOx	117
Fig. 4-15. Composition change as a function of steam/C ratio in the PrOx	118

ABSTRACT

Development of Glidarc NTP Reforming System for Hydrogen-rich Gas Production of RPG Fuel Cell

Hyoung Woon Song

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

*Department of Environmental Engineering,
Graduate School of Chosun University*

Environmental pollutions is becoming increasingly more serious due to the rising use of fossil fuels. 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 energy.

Fuel reforming methods for syngas production are steam reforming, CO₂ reforming and POx 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 is considered to be a method with the potential to overcome such limitations. 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 this device 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 numerical model for optimization design of Gliding arc plasma reformer, and applied for the investigation of flow field and electric characteristics in reformer. Parametric screening studies were conducted, in which there are the variations of electrode length, preheating temperature of reactant gas, flowrate of reactant gas. Therefore designed the Glidarc plasma reformer by predictive results.

Glidarc plasma reactor, applying the non-thermal plasma, was designed in this study maintained a very stable discharge state without spark generation within the high temperature reactor while reforming the propane. To improve hydrogen yield and propane conversion rates, parametric screening studies were conducted, in which there are the variations of vapor flow ratio(H_2O/TFR), carbon dioxide component ratio(CO_2/TFR), input power and retention time.

When the variations of vapor flow ratio, carbon dioxide flow ratio, input power and retention time were 0.61, 0.14, 1.37 kW and 4.6 sec, respectively, the conversion rate of the propane reached its most optimal condition, or 91.6%. Under the condition mentioned above, the dry basic concentrations of the synthesis gas(syngas) were H_2 46.3%, CO 20.0%, CH_4 8.6%, C_2H_2 5.5%, C_3H_6 1.52%, C_2H_4 1.03% and C_3H_4 0.41%. The conversion rates of carbon dioxide and vapor were 20.0% and 95.5%, respectively, and H_2/CO ratio is 2.3.

Besides reforming characteristics and economy for syngas production were studied by using Glidarc-assisted plasma with a catalytic reactor. Parametric

screening studies were carried out for variations of the following variables: vapor flow ratio, CO₂ flow ratio, reactant gas flow rate and input electric power. When these variables were 0.55, 0.14, 14 ℓ/min and 1.37 kW, respectively, the production of hydrogen-rich gas was maximized with an optimal propane conversion rate of 62.6 %. Under these optimal conditions, the following syngas concentrations were determined: H₂, 44.4%; CO, 18.2%; CH₄, 11.2%; C₂H₂, 2.7%; C₃H₆, 1.9%; C₂H₄, 0.6%; and C₃H₄, 0.4%. The carbon dioxide conversion rate was 29.2%, energy conversion rate was 25.3% and H₂/CO ratio was 2.4. Also electric energy cost produced syngas(H₂+CO) was 1.97 kWh/Nm³. Such a electric energy cost was therefore assimilated to the LHV of syngas(H₂+CO).

The generation of high-purity hydrogen from hydrocarbon fuels 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 H₂, CO, CO₂ and H₂O(steam) followed by water gas shift(WGS) and preferential oxidation reaction(PrOx) steps. The WGS reaction that shifts CO to CO₂ and simultaneously produces another mole of H₂ 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 5000ppm. When the O₂/C ratio was 0.3 in the PrOx reactor, steam flow ratio was 2.8 in the HTS, and temperature were 475, 314, 260, 235 °C in the HTS, LTS, PrOx, the conversion of CO was optimized conditions of shift reactor using simulated reformat gas. Therefore, purification gas were H₂ 38%, CO < 10 ppm, N₂ 36%, CO₂ 21% and CH₄ 4%.

제1장 서론

제1절 연구배경

현재 인류 문명사회의 주 에너지원이 되고 있는 석탄, 석유, 천연가스 등과 같은 화석연료는 사용 후 재생이 불가능하고 매장량이 한정되어 있을 뿐만 아니라 지역적으로 편중되는 등 여러 가지 문제를 안고 있다. 아울러 이러한 화석연료는 연소 시 발생하는 각종 공해물질로 인해 심각한 환경문제를 야기하고 있으며, 1990년대 이후 환경오염 물질의 배출에 대한 규제가 전 세계적으로 날로 엄격해지고 있다. 따라서 에너지 자원의 고갈 및 환경오염 문제에서 벗어날 수 있는 깨끗하고 지속 가능한 새로운 에너지 자원의 개발과 에너지 시스템의 구축이 21세기 중요한 해결 과제 중의 하나로 인식되고 있다.

이러한 맥락에서 이상적인 차세대 신재생에너지로서 가장 주목을 받고 있는 것 중의 하나가 수소에너지이다¹⁻³⁾. 수소에너지는 인류가 현재 당면하고 있는 에너지 자원 고갈과 환경오염 문제를 해결할 수 있는 가장 유력하고 유일한 대안으로 인식되고 있다. 또한 21세기에는 지구 온난화와 대기오염 대응 및 에너지 안보와 자급 차원에서 그 필요성이 한층 높아질 것으로 예측된다.

에너지원으로서의 수소는 미래의 에너지 시스템에 적합한 여러 가지 장점을 지니고 있다. 수소는 공기 중에서 연소 시 극소량의 질소산화물(NOx)의 발생을 제외하고는 공해물질이 생성되지 않으며, 직접 연소용 연료로서 또는 연료전지 등의 연료로서 사용이 간편하다. 또 수소는 가스나 액체로서 수송할 수 있으며, 고압가스, 액체수소, 수소저장 합금 등 다양한 형태로 저장이 가능하다.

수소 에너지는 연료전지의 연료로서 공기 중의 산소와 화학적으로 반응시켜 전기를 얻을 수 있다⁴⁾. 가정용 연료전지의 경우 사용 연료의 종류에 따라 다소 달라질 수 있으나, 현재 도시가스를 사용하는 고분자 전해질 연료전지 시스템의 경우 전기효율 35%이상을 얻을 수 있다. 이와 같은 고효율은 기존의 다른 소형 발전시스템과 달리 1kW에서 7kW의 소용량 저출력 영역에서도 달성할 수 있는 장점이

있다. 이론적으로는 더욱 높은 발전 효율의 향상도 기대할 수 있으며, 열이용까지 고려할 경우 80% 정도를 달성할 수 있다. 연료전지는 수소와 산소에서 전기를 만들기 때문에 발전과정에서 부산물로 물만 배출되는 무공해 시스템이다.

연료전지는 동급의 가스나 디젤 발전설비보다 약 1/4 정도 소음이 낮으므로 이로 인한 영향을 최소화 시킬 수 있다. 현재 선진 각국에서 연료전지를 고효율, 환경친화성의 특성으로 인해 유망한 차세대 에너지 변환기술로 인식하고 있으며, 이를 개발하기 위한 치열한 경쟁이 이루어지고 있다. 연료전지 중 고분자 전해질 연료전지는 전해질로 액체를 사용하지 않고 고분자 막을 사용하는 연료전지로 취급이 용이하다⁵⁾. 또한 다른 종류의 연료전지에 비해 부피와 무게가 작고 상온에서 동력밀도가 높으며, 작동온도가 80℃ 정도로 낮아 시동과 정지가 용이한 장점이 있다^{6,7)}.

이러한 특징을 살릴 수 있는 분야는 전기 자동차용 동력원을 비롯하여, 소형 발전 시스템, 이동형 전원 시스템으로 연구가 활발하게 진행되고 있다^{8,9)}. 이와 같이 고분자 전해질 연료전지의 등장으로 단위 주택 규모의 발전이 가능하게 되었다. 연료전지는 발전과정에서 열이 발생하며, 이를 급탕과 난방을 위해 사용할 수 있다. 일반적인 가정의 경우 전력의 사용량과 난방에너지가 거의 동일한 것으로 알려져 있다. 따라서, 연료전지의 경우 전력 생산량과 열 발생량이 거의 같기 때문에 평균적인 가정의 에너지 공급에 매우 이상적이다.

이런 가정발전용 연료전지(RPG FC, Residential Power Generator Fuel Cell)의 핵심은 연료개질 기술로서 연료전지 스택운전에 필수적인 수소 생산 및 공급 시스템 기술이다. 연료개질 기술의 고효율화를 위하여 기본적으로 소형화, 경량화, 시동의 신속성 및 빠른 동적 응답 특성 그리고 생산 비용을 낮추는 것이 중요하다⁹⁾. 하지만 전세계적으로 개질기 설계 관련 핵심요소 및 컴팩트화를 위한 엔지니어링 기술 개발이 대외비로 진행되고 있기 때문에 향후 연료전지 상용화에 대비하여 개질 시스템 국산화 원천기술 확보가 시급한 실정이다.

제2절 국내·외 연구동향

1. 국내 연구동향

우리나라는 1980년대 말부터 대체에너지 기술개발사업에 따라 수소에너지 분야의 연구개발이 이루어지기 시작하여 수소의 제조기술, 저장기술 및 안전대책기술 등에 대한 연구가 이루어졌다¹⁰⁾. 90년대 초에는 기초연구 수준으로 천연가스의 수증기 개질에 의한 합성가스 제조관련 연구가 진행되었다. 이후 SK에서는 '40 kW급 인산형 연료전지 시스템 개발'사업의 일환으로 국내에서 최초로 천연가스를 이용하는 현지 설치형 40 kW급 수증기 개질기를 개발하여 연료전지 스택과 연계하여 운전한 바 있다¹⁰⁾.

90년대 말부터 한국에너지기술연구원에서는 가정용 연료전지 시스템 개발의 일환으로 5 kW급의 천연가스를 이용하는 수소 제조장치에 대한 연구를 수행하였다. 한국 가스공사 연구개발원에서 천연가스의 고부가가치화에 일환으로 천연가스로부터 수소제조연구를 시작하여 5 Nm³/hr급 소형 수소 제조장치 개발을 완료하였다. 그리고 향후 연료전지 시스템과의 연계 또는 스케일 업을 통한 수소 스테이션에 적합한 수소 제조장치의 개발을 계획 중에 있다.

한국과학기술연구원에서는 부분산화반응을 이용하는 개질기 개발을 위한 연구가 진행되고 있고 LG 중앙연구소에서는 50 Nm³/hr급 개질기를 도입하여 운전 데이터를 이미 확보한 상태이다. DAC(Dais-analytic co.)와 GS 퓨얼셀에서는 1.5~3 kW급의 소형 가정용 연료전지 시스템의 실용화 보급에 초점을 맞추어 이에 필요한 스택과 수소 제조장치를 도입하여 연구 중에 있다. 최근에는 21C 프론티어 연구개발 사업을 통하여 20 Nm³/hr급 천연가스를 이용하는 수증기 개질장치 개발을 위해 한 국가가스공사, 에너지기술연구원, (주)SK와 공동으로 연구를 수행 중에 있다.

위와 같이 국내의 경우 촉매를 연계한 수증기 개질연구가 중심으로 수행되고 있으며, 플라즈마 개질에 관한 연구는 아직 기초연구 단계이다.

2. 국외 연구동향

일본의 개질기 개발동향을 보면 연료전지와 연계하여 사용할 수 있는 소형 개질장치와 수소 스테이션용 중형 개질장치로 구분되고 개발되고 있다. 특히 가스업계에서는 계통전원과 연계하여 건물의 급탕 및 난방을 목적으로 하는 연료전지 열병합발전 시스템은 정부의 환경정책과 연계하여 미래에 가능성이 있는 기술로 인식하고 있다. 또한 가스수요 확대에 도움이 되기 때문에 고효율의 분산형 전원시스템 개발의 일환으로 천연가스를 높은 효율에 수소로 변환시키는 기술에 관하여 적극적인 연구개발이 이루어지고 있다¹⁰⁾.

이와 관련하여 일본에서는 1992년에 ‘뉴 선샤인(new sunshine)’계획에서 고체 고분자형 연료전지 관련 요소기술과 시스템 개발관련 연구가 수행되기 시작하였다. 1993년 ‘WE-NET프로그램’에서는 수소의 분산형 이용기술에 관한 연구개발로서 수소의 저장 및 공급 스테이션 등 수소관련 기술개발에 관한 연구가 수행되었다. 일본 정부에서도 고체고분자형 연료전지 열병합발전시스템을 새로운 신규 개척분야로서 장래성을 기대하고 있으며 정부차원에서 고체 고분자형 연료전지 실용화가 추진되고 있다^{10,11)}.

고체 고분자형 연료전지를 가정용 열병합발전시스템으로 적용하기 위한 2000년 ‘밀레니엄 프로젝트’에서는 이러한 고체 고분자형 연료전지의 실용화에 필요한 생산기술, 비용 저감기술, 양산화 기술 등을 포함하는 고효율 연료전지 시스템 실용화기술개발 사업이 시작되었다. 이를 위하여 탄화 수소계 연료로부터 수소를 제조하기 위한 개질기술을 개발이 병행되어 시작되고 있다. 연료전지용 개질기의 기술개발 분야로는 탈황제 개발, 일산화탄소 저감촉매 개발, 개질촉매성능향상, 시스템의 컴팩트화 및 개질효율 향상 그리고 배열이용기술 개발 등을 들 수 있으며 이용형태에 맞는 시스템 개발을 진행하고 있다.

소형 개질기의 경우 높은 열효율과 낮은 농도의 일산화탄소, 그리고 장기 안정성과 저렴한 가격을 가지는 독자적인 연료 개질시스템으로 개발하여 상품화를 목표로 하고 있다. 1 kW급 고분자 전해질 연료전지용 개질기는 앞으로 가정용 연료전지의 상업화를 가속화하였다. 또한 기술의 완성도를 높이기 위하여 산요전기, H Power, 에바라 발라드 등 고분자 전해질 연료전지 시스템을 개발하는 회사에 기술을 이전한 상태이다.

IHI에서는 외부 연소형 250 kW급 천연가스를 이용하는 개질기를 개발하여 데모

플랜트에 채용한 바 있다. 1998년 종래의 내부 연소형에 비하여 2배의 수소 생성이 가능한 12 Nm³/hr급 외부연소 플레이트형 천연가스 개질장치를 개발한 바 있으며 현재보다 컴팩트한 개질장치 개발을 위해 연구를 수행 중에 있다.

미국의 경우 1996년 ‘미래 수소법’ 등에 따라 수소의 생산, 저장, 이용 등에 관한 연구개발을 추진하고 있다. 특히 Nuvera Fuel Cells은 2000년 4월 출범한 De Nora Fuel Cell Group과 Epyx의 합자하여 가솔린, 에탄올, 메탄올, 천연가스, 경유, 프로판, 부탄 등을 수소로 전환시킬 수 있는 다중 연료 개질기를 개발하고 있다. 대부분의 개질기는 가정용 연료전지 시스템에 적합한 규모인 1kW~5kW급의 개질기가 주로 개발되고 있다. 1 kW급 시스템의 경우 비상 가정용 전원, 산업용 기기, 휴대용 및 군사용 전원 등에 응용되는 것을 목적으로 하고 있고 5 kW급의 경우 천연가스와 프로판가스를 연료로 사용할 수 있는 가정용 전원으로 개발되고 있다^{10,11)}.

유럽은 독일의 Siemens와 이태리의 Nuvera등에서 3-5 kW 규모의 시스템을 개발 중에 있으며 스위스의 Sulzer Hexis는 가정용 3 kW시스템을 개발하여 시험운전 중에 있다. 캐나다의 Ballard Power는 연료전지 스택 제조기술 분야에서 세계에서 가장 독보적인 기술우위를 점하고 있는 회사이다. 최근 천연가스를 이용하는 1 kW급 고분자 연료전지 열병합 발전시스템을 개발했는데, 이는 Ballard의 자회사인 BGS(Ballard Generation Sys.)와 Ebara Ballard, Ebara 및 Tokyo Gas의 합작품이다. 이 기술은 Ballard의 연료전지 스택과 일본에서 가장 규모가 큰 천연가스 회사인 Tokyo Gas의 개질기 설계기술을 합친 것이며 현재 4기가 일본에서 실증실험이 진행되고 있다^{10,11)}.

제3절 연구목적

수소에너지는 화학공업과 석유 정제공업의 원료로서 주로 사용되고 있으며, 환경규제의 강화 및 화석연료의 고갈에 대한 대안으로서 대체 에너지 및 연료전지의 원료로서 활용이 기대되고 있다. 이에 따른 수소 수요의 증가에 따라 화석연료보다 저렴한 수소의 수소제조 기술에 대한 각종 연구가 진행 중에 있다. 그 중 연료 개질 반응을 통한 수소 제조 공정은 주로 수증기 개질¹²⁾, 촉매 개질¹³⁾ 또는 자열 개질¹⁴⁾에 의존하고 있지만 기술적인 여러 가지 제약뿐만 아니라 경제성이 상용화를 위한 걸림돌이 되고 있다.

따라서 이와 같은 문제점을 극복하기 위한 방법으로 전기적인 방전의 플라즈마 개질¹⁵⁾ 방법이 주목을 받고 있다. 전기에너지를 이용하는 플라즈마 개질 방법은 부가적인 오염물질의 생성없이 다양한 연료를 전환하는데 효과적이다. 특히 전기적인 방전은 높은 에너지를 가진 전자를 생성하며 이 전자들은 전리(ionization), 해리(dissociation), 여기(excitation), 부착(attachment) 등에 의해 반응성이 큰 활성 화학종(전자, 이온, 원자, 라디칼, H, H*, H⁺, H₂*, H₃*, O, O⁺, O₂⁺, O₂⁻, OH, OH*, HO₂, C₂, CH, CH₂, CH₃, CO*, CO₂* 등의 여기분자)을 생산한다. 따라서 다른 물질에 에너지를 쉽게 전달하는 특징을 가지게 되어 반응성이 낮은 화합물질도 쉽게 성상을 전환시킬 수 있는 특성이 있으며, 플라즈마 방전이 차지하는 모든 체적에 걸쳐 반응이 일어나기 때문에 반응기가 작고 효율적이다.

또한 탄화수소계 연료(도시가스, 액화석유가스, 바이오가스 등) 중에 포함된 미량의 황화합물, 할로젠 화합물 등에 대한 영향을 제거하기 위한 전처리 설비가 필요하지 않다. 그리고 생성된 고온의 고농도 수소를 포함한 합성가스는 고온에서 운전되는 고체산화물형 연료전지(SOFC, Solid Oxide Fuel Cell) 또는 용융탄산염형 연료전지(MCFC, Molten Carbonate Fuel Cell) 등에 직접 적용할 수 있다. 또한 합성가스를 개질가스 정제시스템을 통해 CO의 농도를 10 ppm 이하로 저감시켜 고분자 전해질 연료전지에 적용하여 전기 발생 및 열 재이용으로 운전 효율을 높일 수 있다.¹⁶⁾

플라즈마 방전은 전자 밀도와 온도에 의해 고온 플라즈마와 저온 플라즈마로 구분

할 수 있다. 고온 플라즈마의 경우는 열역학적 평형으로 직류 아크 방전에 의해 이온화된 기체인 열 플라즈마를 생성하여 고밀도 이온 상태를 유지함으로 반응성이 매우 높지만 전력 소모량이 크다. 반면 저온 플라즈마는 저압 또는 상압 상태에 있는 기체나 유기 증기들을 전기적으로 방전시키면서 손쉽게 얻을 수 있고 전력 소모량이 낮아 많은 분야에서 응용되고 있다. 또한 저온 플라즈마 개질 공정은 경제성이 입증된 결과들이 다수 보고되고 있어서 현실적인 상용화 가능성을 보여주고 있다¹⁷⁾.

위의 개질공정에서 생산되는 고농도 수소를 포함한 합성가스를 연료전지에 적용하기 위해서는 합성가스 정제를 통해 고순도 수소를 생산하여야 한다. 따라서 고순도 수소를 생산하기 위한 수성가스 전이반응과 선택적 산화반응 연구들이 수행되고 있다. 수성가스 전이반응은 화석 연료의 개질반응으로 얻어진 합성가스에서 일산화탄소의 농도를 줄이고 수소의 농도를 증가시키는 반응이다. 최근 들어 수소 이용기술로서 수소연료전지 분야는 물론 여러 산업분야에서 수소에 대한 수요가 증가하기 때문에 합성가스 정제는 중요한 화학공정으로 인식되고 있다¹⁸⁾.

일반적으로 수성가스 전이반응은 일산화탄소 농도를 3~4 %로 저감하는 고온전이 반응과 일산화탄소 농도를 0.5 %이하까지 저감하는 저온전이 반응으로 이루어진다¹⁹⁾. 현재 전이반응에 대한 Pt-Ni/CeO₂계 전이촉매²⁰⁾, 전이금속 탄화물계 전이촉매²¹⁾ 개발에 관한 연구와 일산화탄소 저감을 위한 전이반응 특성 연구가 진행되고 있다²²⁾.

그러나 전이반응 운전에 대한 상세한 자료는 부족하여 개질 정제시스템을 적용한 전이반응 운전조건과 각 변수에 대한 연구가 절실히 필요하다. 또한 수성가스 전이반응에서 최대 일산화탄소를 0.5%까지 저감할 수 있지만 고분자 전해질연료전지의 일산화탄소에 의한 전극 피독이 문제로 인하여 개질가스내에 일산화탄소의 농도를 10 ppm까지 저감하기 위하여 선택적 산화반응²³⁻²⁴⁾을 적용하여야 한다.

따라서 RPG 연료전지용 고농도 수소생산 부채꼴형 NTP(Non-Thermal Plasma) 개질시스템을 개발하기 위하여 다음과 같이 연구를 수행하였다.

1. 반응기 설계 수치해석

저온 플라즈마 방전을 적용한 부채꼴형 플라즈마 개질기를 설계하기 위해 수치계산을 적용하여 개질기 내부의 유동 및 전기적인 특성을 파악하여 최적의 개질기를 설계하였다.

또한 부채꼴형 플라즈마 방전에 물리적인 방전 형태 등을 정성적으로 확인하기 위해 가시화 장치를 제작하여 방전가시화 실험을 진행하였다.

2. 부채꼴형 플라즈마 개질 실험

수치계산 및 방전 가시화를 통해 얻어진 자료를 바탕으로 부채꼴형 플라즈마 개질기를 제작하여 프로판으로부터 카본블랙의 생성이 없고 고농도 수소를 포함한 합성가스 생성이 최적인 개질특성과 운전 영향인자를 파악하였다.

촉매를 연계한 플라즈마 개질을 통해 개질특성과 전기에너지 비용에 따른 개질기의 경제성을 파악하였다.

3. 합성가스 정제 실험

RPG 연료전지에 적용하기 위한 고순도 수소를 얻기 위해 수성가스 전이반응과 선택적산화 반응이 적용된 장치를 구성하였다. 또한 수성가스 전이반응 및 선택적 산화반응에 영향인자를 파악하고 최적 운전조건을 도출하였다.

제2장 반응기 설계 수치해석

제1절 이론 및 연구내용

1. 수치해석 모델 및 방법

가. 지배방정식

플라즈마 개질기 CFD(Computational Fluid Dynamics) 설계 프로그램 개발을 위해 아크 플라즈마와 유동간의 상호작용을 고려한 유동해석을 위해 다음 지배 방정식(governing equation)을 계산한다.

- ▶ 연속 방정식 (continuity equation)

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i) = 0 \quad (1)$$

- ▶ 운동 방정식 (momentum equation)

$$\frac{\partial \rho u_i}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho u_j u_i) = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial x_j} + S_{Lorenz} \quad (2)$$

- ▶ 에너지 방정식(energy equation)

$$\frac{\partial(\rho h)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho u_j h - \frac{C_p}{k} \frac{\partial h}{\partial x_j}) = -\frac{DP}{Dt} + S_{Ignition} + S_{ohm} + S_{Radiation} \quad (3)$$

여기서, $S_{ohm} = \sigma(\vec{E} \cdot \vec{E})$

- ▶ 난류 에너지 방정식

- 난류 운동에너지 생성방정식(turbulent kinetic energy equation)

$$\frac{\partial \rho k}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho u_j k) = \frac{\partial}{\partial x_j}(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k}) \frac{\partial k}{\partial x_j} + G - \rho \epsilon \quad (4)$$

- 난류 운동에너지 소산방정식(turbulent kinetic energy dissipation equation)

$$\frac{\partial \rho \epsilon}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho u_j \epsilon) = \frac{\partial}{\partial x_j}(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\epsilon}) \frac{\partial \epsilon}{\partial x_j} + \frac{\epsilon}{k}(C_1 G - C_2 \rho \epsilon) - \frac{C_\mu \eta^3 (1 - \eta/\eta_o)}{1 + \beta \eta^3} \cdot \frac{\rho \epsilon^2}{k} \quad (5)$$

- ▶ 로렌스 힘(Lorenz force)

$$\vec{F} = \vec{J} \times \vec{B} \quad (6)$$

여기서,
$$B = \mu \frac{\int_0^r J_z 2\pi \xi d\xi}{2\pi r}$$

- ▶ 전위분포 방정식(Potential distribution equation)

$$\nabla \cdot (\sigma \nabla \phi) = 0 \quad (7)$$

- ▶ 전기장 방정식(Electric field equation)

$$\vec{E} = -\nabla \phi = -\left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \hat{i} + \frac{\partial \phi}{\partial y} \hat{j} \right) \quad (8)$$

나. 수치해석 모델

(1) 난류모델

난류유동은 연소로의 수치모사를 위하여 $k-\varepsilon$ 모델²⁵⁾을 사용하였고, 난류운동에너지 k 와 난류운동에너지 소산율 ε 은 각각의 지배방정식(4),(5)에 의해 계산된다. 난류 전단력은 Boussinesq 가정에 의하여 에디 또는 난류점성계수 μ_t 와 평균속도 구배의 곱으로 표시되며, 난류점성계수 μ_t 는 Prandtl-Kolmogorov²⁶⁾ 관계식으로부터 산출된다.

$$\mu_t = C_\mu \frac{\rho k^2}{\varepsilon} \quad (9)$$

난류점성계수 μ_t 는 난류운동에너지 k 와 난류운동에너지 소산율 ε 의 지배방정식으로부터 구한 k 와 ε 의 해로 구해질 수 있다. 따라서 유효점성계수(effective turbulent viscosity)는 Eq. (10)과 같이 층류점성계수(μ)와 난류점성계수(μ_t)의 합으로 주어진다.

$$\mu_{eff} = \mu + \mu_t \quad (10)$$

여기서 유효 점성계수 μ_{eff} 가 구해지면 물질 또는 에너지 전달식의 확산계수는 난류에서 Schmidt수 또는 Prandtl수인 σ 를 이용하여 물질 및 에너지의 전달계수를 각각 구할 수 있다.

(2) 아크전압

전위차가 1V인 경우의 전장 세기를 \vec{e} 라고 하고, 실제 전극간의 전위차를 V_{arc}

라고 하면 실제 전극간의 전기장의 세기 \vec{E} (V/m) 는 다음과 같다.

$$\vec{E} = V_{\text{arc}} \vec{e} \quad (\text{V/m}) \quad (11)$$

아크전압 V_{arc} 를 계산하기 위한 아크영역의 총 전력 P (W) 는 다음과 같은 식으로 표현된다.

$$P = \int_V \vec{E} \cdot \vec{J} dV = \int_V \sigma \vec{E}^2 dV = \int_V \sigma (V_{\text{arc}} e)^2 dV = V_{\text{arc}} I_{\text{arc}} \quad (12)$$

여기서, I_{arc} 는 아크 전류의 크기(A), σ 는 전기전도도 (Ω/m)이고, \vec{J} 는 전류 밀도(A/m^2)로 다음과 같다.

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad (\text{A}/\text{m}^2) \quad (13)$$

따라서 아크 전압 V_{arc} (V)은 다음과 같다.

$$V_{\text{arc}} = \frac{I_{\text{arc}}}{\int_V \sigma e^2 dV} \quad (14)$$

(3) 간이 복사열전달 모델

아크발생 영역에서 복사열전달 현상을 효과적으로 구현하기 위하여 본 연구에서는 간이 복사전달 모델(approximate radiation transfer model)²⁷⁾을 채택하였다. 간이 복사전달 모델은 Liebermann과 Lowe²⁸⁾이 제시한 순방출계수(net emission coefficient)를 이용하여 아크에 의한 단위체적당 발생하는 복사에너지의 양을 계산한다. 전체 아크영역을 아크중심부와 재흡수층, 그리고 비아크영역으로 구분하여 해석하는 복사모델이다.

(4) 전기장 해석모델

냉가스에서 전기장은 유동에 어떠한 영향을 미치지 않는다. 즉, 이와 같이 소전류일 때는 발생하는 아크 에너지가 매우 작으며 아크 시간도 작기 때문에 아크에 의해 전리되는 가스의 양이 매우 적다. 따라서 아크가 없는 냉가스 해석을 해도 결과에 큰 오차가 발생하지 않는다. 온도와 압력의 함수인 전기전도율(σ)를 구하고, 양극에 1V 와 0 V를 인가해서 전위(ϕ)를 구한다. 구해진 전위로 전기장(\vec{e})을 구한다. 주어진 일정 아크 전류(I_{arc})에 대해 아크 전압(V_{arc})를 구하고, 전계의 세기(\vec{E})와 전류밀도(\vec{J})를 각각 순차적으로 구한다.

다. 수치해석 방법

수치해석은 상용 CFD 코드인 PHOENICS V3.5.1를 사용한다. 수치계산 시 대류항의 차분도식(convection scheme)으로 안정된 해를 줄 수 있는 하이브리드 도식(hybrid scheme)을 사용하였다.

본 논문에서 사용한 수치해석은 Patanker²⁹⁾방법을 사용하였으며 차분화된 운동방정식으로 셀 압력(cell pressure) decoupling을 없애기 위하여 엇갈린 격자망(staggered grid arrangement)을 사용하였다.

각 검사체적에 대한 이산화 방정식은 Line-by-line TDMA (Tridiagonal Matrix Algorithm)알고리즘에 의해 해를 구하였다. 그리고 Navier-Stokes 운동방정식에서 나타나는 압력과 속도의 연계는 빠른 수렴을 위하여 SIMPLE(Semi Implicit Methods for Pressure Linked Equation)알고리즘에서 변형된 SIMPLEST알고리즘(Semi Implicit Method for Pressure Linked Equations Shortened)³⁰⁾을 사용하였다. 직교좌표(cartesian coordinates)좌표를 사용하며, 난류 유동장과 전기장을 동시에 계산한다. 저온 플라즈마 수치계산은 Fig. 2-1의 순서에 의해 계산한다.

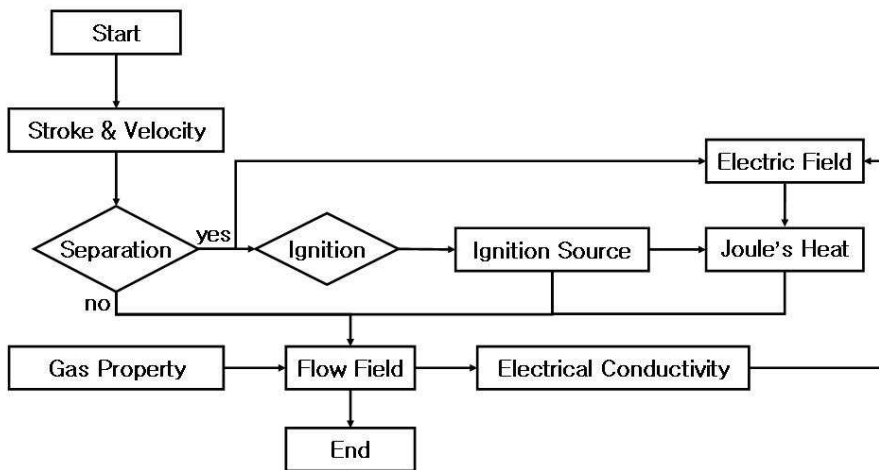


Fig. 2-1. Schematic of the NTP numerical simulation.

라. 연구변수 설정

부채꼴형 플라즈마 개질기를 개발하기 위해 플라즈마 형성에 영향을 주는 주요 변수를 Table 2-1과 같이 연구 변수를 설정하여 연구를 수행하였다.

Case R은 기준 조건으로 변수별 연구를 통한 개질기 내부에 유동 및 전기 특성

이 최적인 조건을 설정하였다. Case 1은 플라즈마 형성에 영향을 주는 방전 전극의 길이 변화, Case 2는 반응가스의 예열온도 변화, Case 3은 반응가스의 유량을 변화시킨 것이다.

Table 2-1. Conditions of parametric screening study

Case	Case R	Case 1		Case 2		Case 3	
Model	R	A	B	C	D	E	F
Electrode length(cm)	21	17	25	21	21	21	21
Input gas temp.(K)	423	423	423	293	573	423	423
Input flowrate (ℓ/min)	14	14	14	14	14	9	20

2. 부채꼴형 플라즈마 반응기 설계 및 가시화 장치

수치해석을 통하여 계산되어진 설계치 값을 바탕으로 부채꼴형 플라즈마 개질기를 Fig. 2-2와 같이 설계하였다. 그리고 개질기 내에 방전 특성 및 플라즈마 유동을 가시화하기 위해 설계도를 바탕으로 가시화 장치를 Fig. 2-3과 같이 제작하였으며, 플라즈마 방전 특성을 가시화하기 위해 반응기 전후단부에 파이넥스 판으로 된 관찰창을 설치하여 확인하였다.

개질기 크기는 반응기의 가로 80mm, 세로 298mm, 폭 25mm 인 직사각형으로 되어 있으며, 용량은 0.596 L 이며, 방전극 형태는 칼날 모양의 전극 2개가 축대칭으로 마주보고 있다. 반응가스는 팁의 내경이 1.8mm인 노즐에 의해 반응기 안으로 분사되는 구조로 되어있다. 이때 반응가스는 분사노즐에서 고속으로 축대칭의 방전 전극으로 분사됨으로 방전전극의 최소 거리에서 절연과피에 의해 생성된 방전이 전극 전체로 부채꼴형 방전 형태로 퍼져나갈 수 있도록 설계되었다.

개질기 내부를 플라즈마 반응영역과 반응 안정영역으로 구분하기 위하여 개질기 내에 배플을 삽입하였다. 따라서 플라즈마 반응영역으로 유입된 반응가스가 플라즈마 반응 후에 안정영역에서 활성 화학종의 반응 안정화를 위한 체류시간이 증진되므로 개질반응이 향상된다.

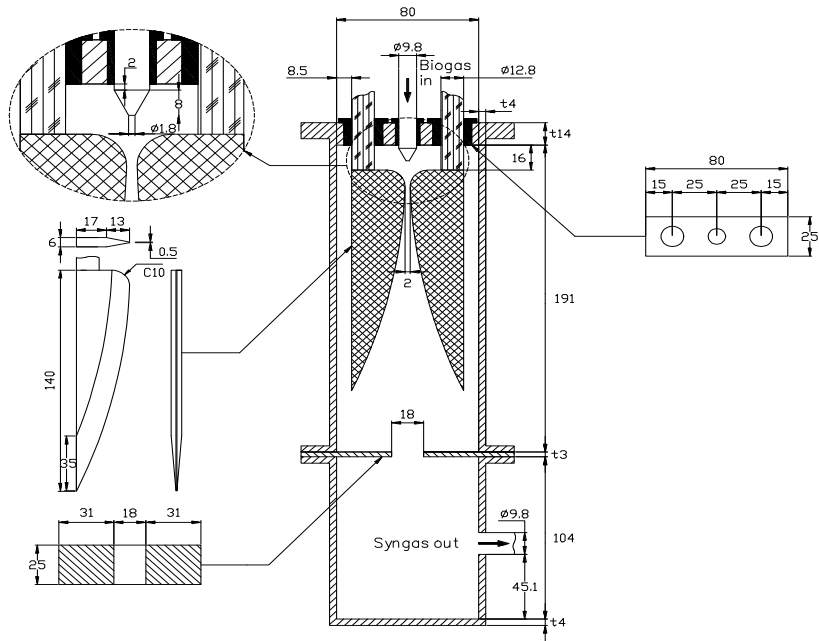


Fig. 2-2. Diagram of Glidarc plasma visible equipment.

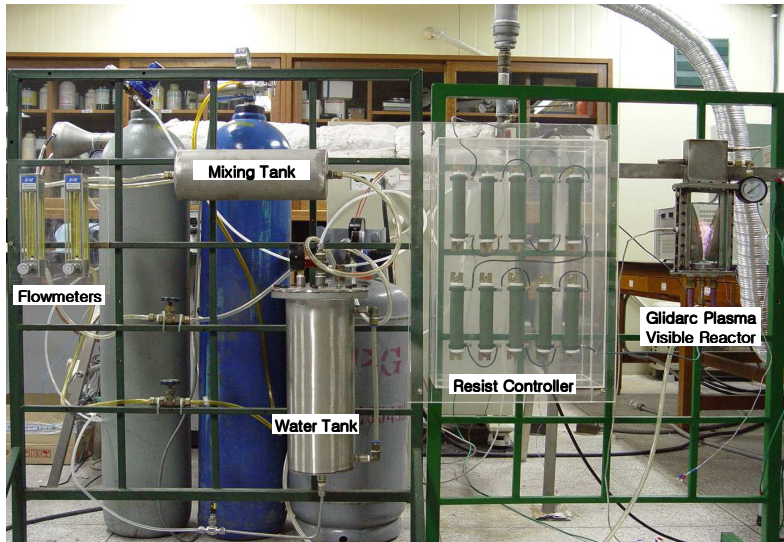


Fig. 2-3. Photograph of Glidarc plasma visible equipment.

제2절 결과 및 고찰

1. 부채꼴형 플라즈마 반응기 수치해석

가. 기준조건 수치해석

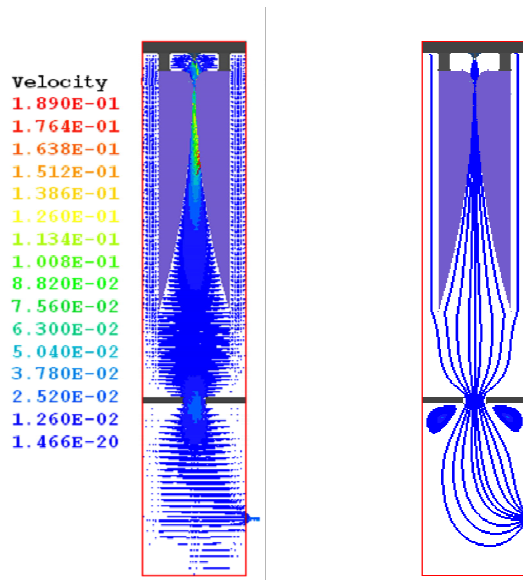
(1) 유동특성

부채꼴형 플라즈마 개질기의 최적 설계를 위해 비평형 아크플라즈마와 가스유동 간의 상호작용을 고려한 CFD 설계프로그램을 개발하여 수치해석한 결과이다.

부채꼴형 플라즈마 개질기 내의 유동특성을 파악하고자 Fig. 2-4는 속도벡터와 유선, Fig. 2-5에서는 속도장을 계산하였다.

Fig. 2-4(a)의 속도벡터를 보면 반응기 상부 중심의 분사노즐에서 반응가스가 고압 분사되어 마주보는 방전전극의 가장 짧은 부분에서 빠른 흐름을 형성한다. 따라서 부채꼴형태의 흐름 분포를 보이면서 가스 흐름방향(gas downstream)으로 진행되고 있다. 이는 Fig. 2-5의 마주보는 축대칭의 방전전극 사이의 강전계가 형성된 곳에서 가장 큰 속도값을 보이고 있는 속도분포에서도 확인할 수 있다.

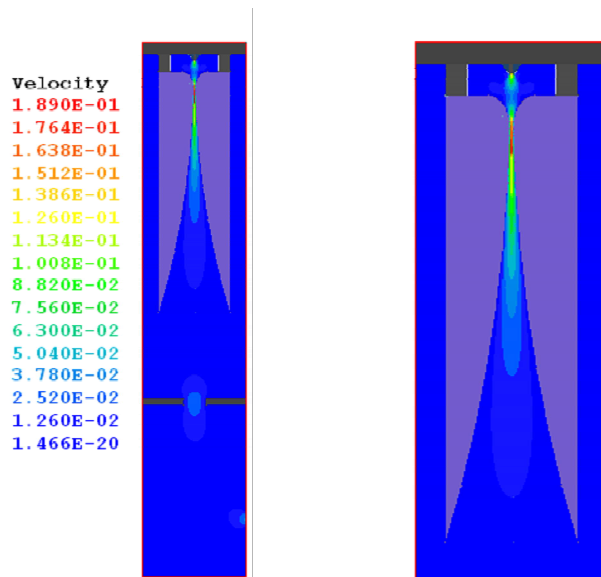
Fig. 2-4(b)의 유선을 보면 반응기의 플라즈마 영역에서는 재순환영역이 거의 형성되지 않고 대체적으로 고른 흐름을 보이고 있다. 또한 개질기 중간부에 설치된 배플의 중심부로 반응가스가 지나도록 함으로 반응가스가 플라즈마 반응영역으로 최대한 집중되어 플라즈마 개질반응이 활성화되도록 설계된 것을 확인하였다.



(a) Velocity vector

(b) Streamlines

Fig. 2-4. Flow field in Glidarc plasma reformer.



(a) Whole zone

(b) Plasma zone

Fig. 2-5. Velocity field in Glidarc plasma reformer.

(2) 온도분포 및 가스특성

Fig. 2-6과 Fig. 2-7은 개질기 내의 가스 온도분포와 반응가스에 특성을 나타낸 것이다.

Fig. 2-6은 개질기 내의 온도분포로 개질기 내의 온도를 유지하기 위하여 개질기 벽면의 열이 가스 흐름방향으로 선형적으로 공급되도록 설정하였다. 따라서 개질기 내의 온도분포를 보면 반응기 가스 유입부 상부 양쪽 벽면의 온도가 1,265K로 높고 가스 흐름방향으로 점차적으로 낮아지고 있다. 이때 개질기 중심부에서 공급되는 반응가스가 423K로 예열되어 공급됨으로 노즐 전면부의 가스 흐름방향으로 온도가 428K 정도의 낮은 온도분포를 보이고 있다.

반면 노즐 전면부의 낮은 가스 온도는 방전 전극에서 방전이 형성되는 영역으로 유입되면서 온도가 방전시에 발생하는 열에 의해 595K 이상으로 상승한다. 또한 부채꼴형 방전을 형성하는 영역으로 온도 저하가 벽면에서의 온도 저하보다 낮아지고 있어 개질기 중심부에서 가스 흐름방향으로 온도분포가 높게 나타나고 있다. 이는 플라즈마 영역에 재순환영역의 형성이 거의 없는 고른 유동 흐름을 보임으로 전체적인 온도분포는 Fig. 2-6(b)에서 보는 것처럼 플라즈마 영역에서는 대체적으로 균일한 온도분포를 보이고 있다.

Fig. 2-7은 반응가스의 밀도와 점도의 가스 특성을 나타낸 것으로 반응가스의 특성은 가스 온도와 밀접한 관계를 가지고 있다.

Fig. 2-7(a)은 반응가스의 밀도를 나타낸 것으로 가스 밀도는 온도에 반비례하므로 개질기 내의 밀도 분포를 보면 Fig. 2-6의 온도분포에서 가장 낮은 온도를 보이는 분사 노즐 전면부에서 가장 높은 밀도 값을 보이고 있다. 이는 반응가스가 낮은 온도에서 부피가 감소하므로 단위부피당 가스의 질량이 증가하므로 높은 밀도값을 보인다.

반면 Fig. 2-7(b)의 가스 점도는 온도분포와 비례관계를 보인다. 이는 온도가 높으면 가스의 점성이 증가함으로 점도가 커져 Fig. 2-6의 온도분포와 거의 유사한 분포를 보임을 확인할 수 있다.

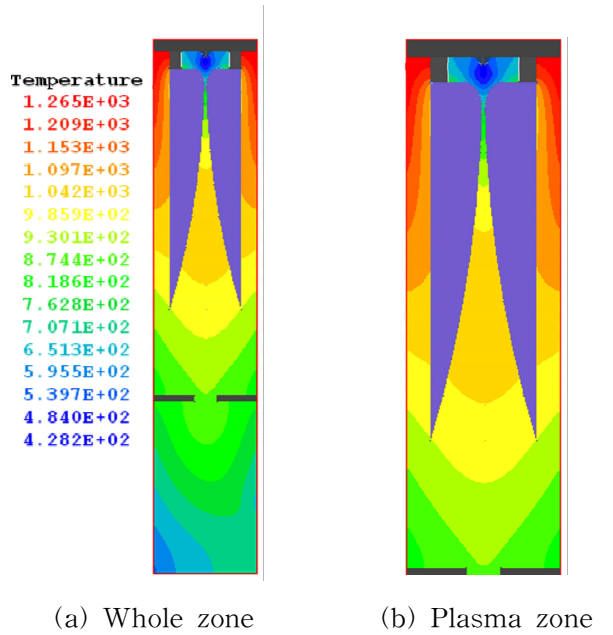


Fig. 2-6. Gas temperature in Glidarc plasma reformer.

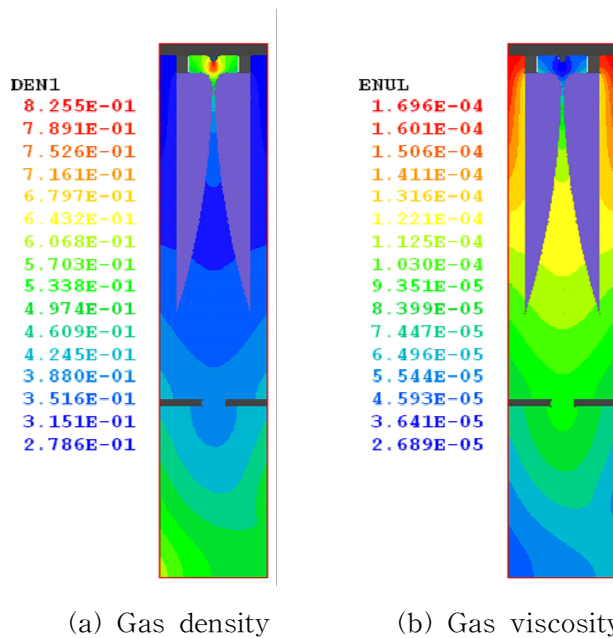


Fig. 2-7. Gas properties in Glidarc plasma reformer.

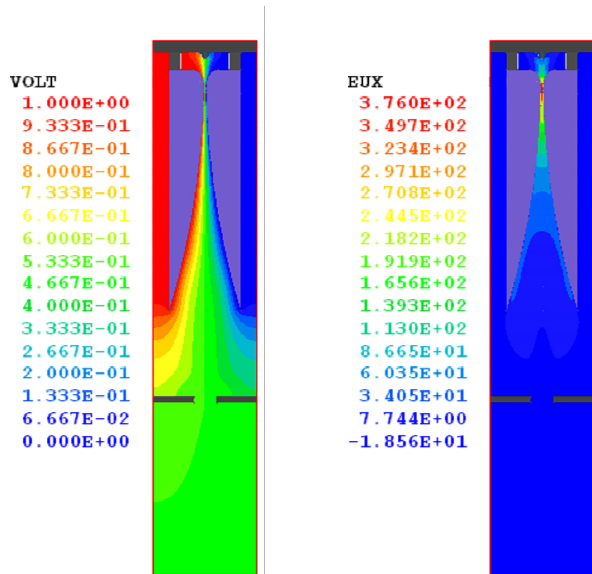
(3) 전기특성

Fig. 2-8은 부채꼴형 플라즈마 개질기 내의 플라즈마 방전에 의한 전기적 특성을 파악하고자 전기 전도도와 전기장을 나타낸 것이다.

Fig. 2-8(a)는 전기 전도도를 나타낸 것으로 방전시 양전극(anode)에서 음전극(cathode)으로 방전이 전개되는 분포를 보여주고 있으므로 음전극으로 갈수록 전기 전도도는 감소하고 있다. 이때 배플 상부의 플라즈마 반응영역에서 전기 전도도가 배플 하부에도 약하게 영향을 주고 있다.

Fig. 2-8(b)는 전기장의 세기를 나타낸 것으로 부채꼴형 양전극 사이에 직류 고전압을 인가하여 얻은 전기장이다. 전기장의 세기는 방전이 개시되는 영역에서 가장 높은 값을 나타내고 가스 흐름방향으로 진행되면서 점차 감소하고 있다. 이는 마주보는 방전전극의 가장 가까운 지점에서 절연파괴(electric breakdown)가 발생하면서 강전계가 형성되어 가스 흐름에 의해 방전이 부채꼴 형태로 진행되기 때문이다.

또한 전기장은 배플 상부의 플라즈마 반응영역에 크게 형성됨으로 안정적인 플라즈마 방전이 형성되고 있음을 확인할 수 있다. 위의 수치해석 결과는 Fig. 2-8에 플라즈마 방전을 가시화한 것과 거의 일치한 결과를 보이고 있다.



(a) Electric conductivity

(b) Electric field

Fig. 2-8. Electric characteristics in Glidarc plasma reformer.

나. 영향변수 수치해석

(1) 방전전극 길이 변화에 따른 영향

방전전극의 길이를 Model R 21cm, Model A 17cm, Model B 25cm로 변화시켜 반응기 내에 유동 및 전기장의 특성을 파악하여 적절한 방전전극의 길이를 결정하였다.

1) 유동 분포

Fig. 2-9는 방전전극 길이 변화에 따른 반응기 내에 유동 분포를 파악한 것이다. 분사노즐에서 분사되는 유속은 동일하지만 방전전극의 방전이 개시되는 최소간격 부에서 유속은 방전전극이 짧을수록 빠른 유속분포를 보이고 있다. 하지만 플라즈마 영역에 전체적인 유속은 각각의 방전전극의 길이에 비례하여 방전전극 전체에 영향을 미친다.

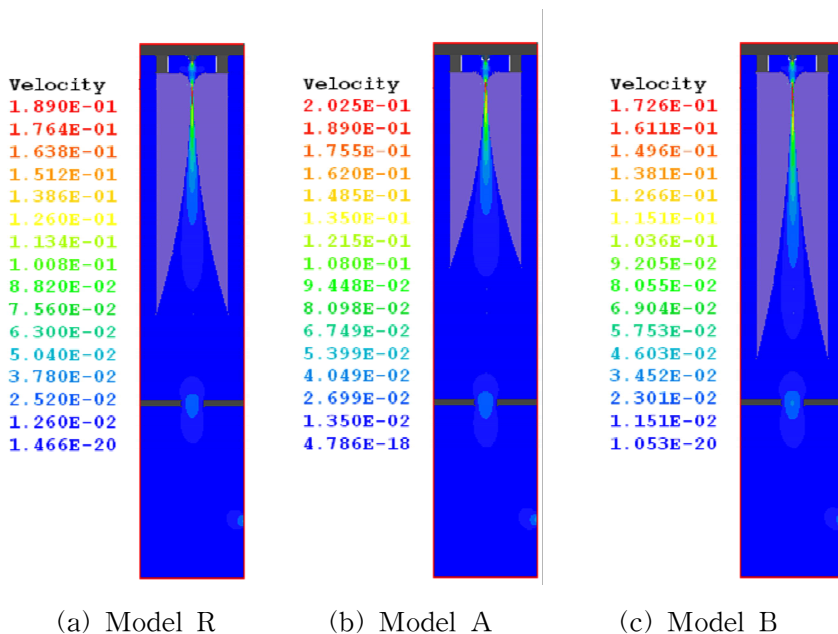


Fig. 2-9. Comparison of flow field at case R and case 1.

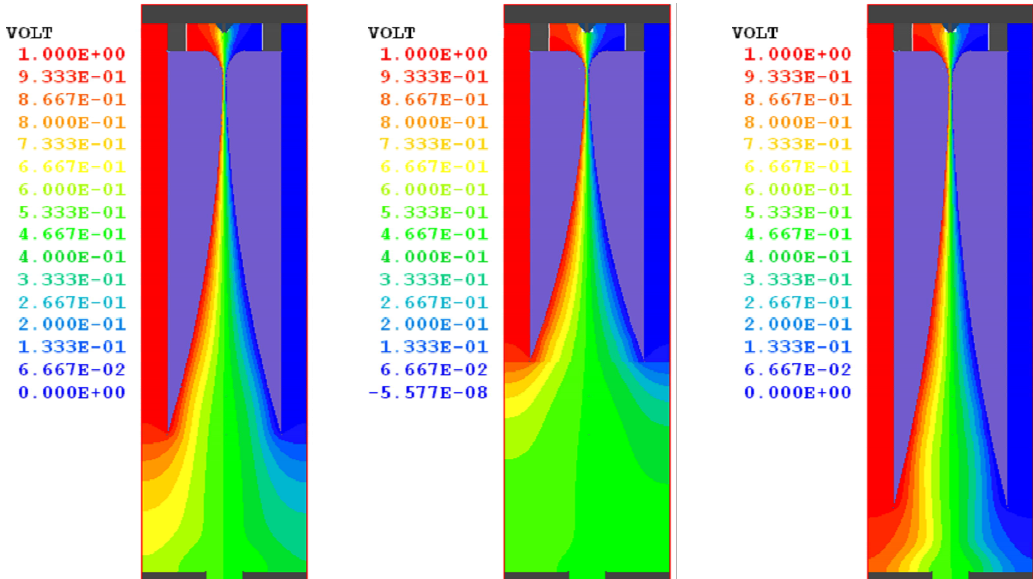
2) 전기장 분포

Fig. 2-10은 플라즈마 영역부에 전기 전도도를 나타낸 것이다.

전기 전도도를 보면 방전전극의 양전극에서 음전극으로 전기 전도도가 약해지고 있다. 양전극 후면부에서 가장 강한 전기 전도도 값을 보이고 있는데 이는 반응기 벽면부가 접지 전극의 역할을 하게 됨으로 반응기 설계 시에 반응기 벽면부 절연이 중요하다.

방전전극이 21cm인 Model R의 경우가 반응기 영역을 구분하는 배플부까지 적절한 전기 전도도를 보이고 있다. 하지만 방전전극을 25cm로 길게 한 Model B의 경우는 방전전극이 길어서 전기 전도도가 배플부에 영향을 주게 되어 플라즈마 방전이 배플부에 형성될 수 있다. 방전전극이 17cm인 Model A의 경우는 플라즈마 반응영역에 전기 전도도가 낮아 방전영역이 좁게 형성됨을 Fig. 2-11의 전기장에서도 확인이 가능하다.

Fig. 2-11은 방전전극 길이 변화에 따른 전기장을 나타낸 것이다. Fig. 2-10의 전기 전도도와 연계하여 전기장을 파악한 결과 방전전극이 짧은 Model A의 경우에는 전기장이 좁게 형성되고 방전전극이 긴 Model B의 경우에는 방전전극이 길어짐에 따라 방전전극의 선단부에서 전기장이 배플부까지 퍼짐으로 인해 불안정한 전기장을 보이고 있다. 따라서 방전전극의 길이는 Model R인 21cm를 적용한 경우가 가장 적절한 전기장 분포를 보이고 있다.

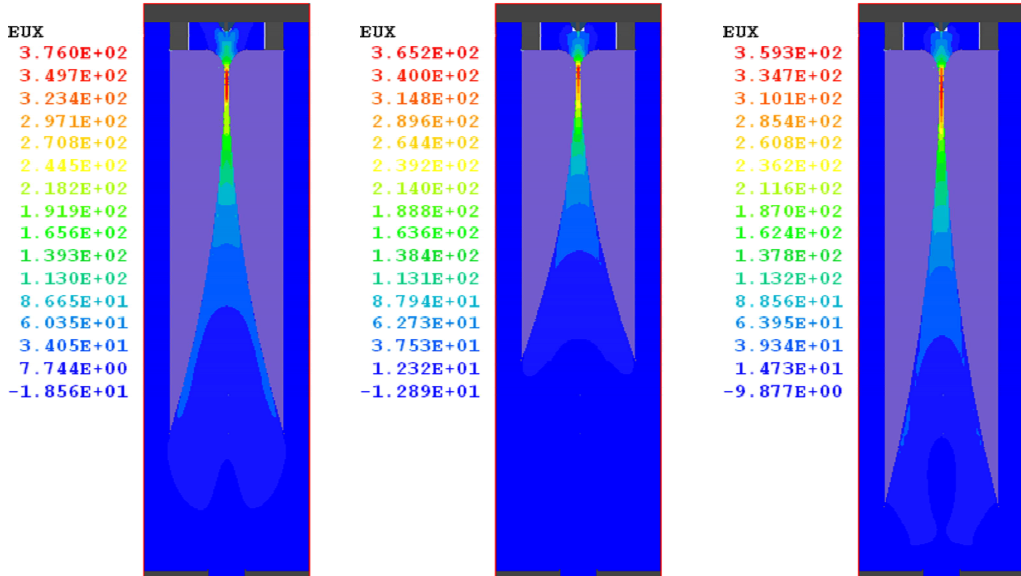


(a) Model R

(b) Model A

(c) Model B

Fig. 2-10. Comparison of electric conductivity at case R and case 1.



(a) Model R

(b) Model A

(c) Model B

Fig. 2-11. Comparison of electric field at case R and case 1.

(2) 반응가스 예열온도 변화에 따른 영향

반응가스의 예열온도를 Model R 423K, Model C 293K, Model D 573K로 설정하였다. 반응가스 예열온도 변화에 따른 반응기 내의 유동 특성, 온도분포 및 전기장 특성 파악을 통해 반응가스의 적정한 예열온도를 결정하였다.

1) 유동분포

Fig. 2-12는 반응가스 예열온도 변화에 따른 플라즈마 반응영역에 유동분포를 나타낸 것이다.

예열온도가 상온인 Model C의 경우 가장 낮은 유속분포를 보이고 있으며 예열온도가 높아질수록 빠른 유속분포를 보이고 있다. 이는 반응기의 부피를 고정한 상태에서 반응가스의 예열온도가 증가할수록 반응가스의 부피가 팽창함으로 인해 유속이 증가하기 때문이다.

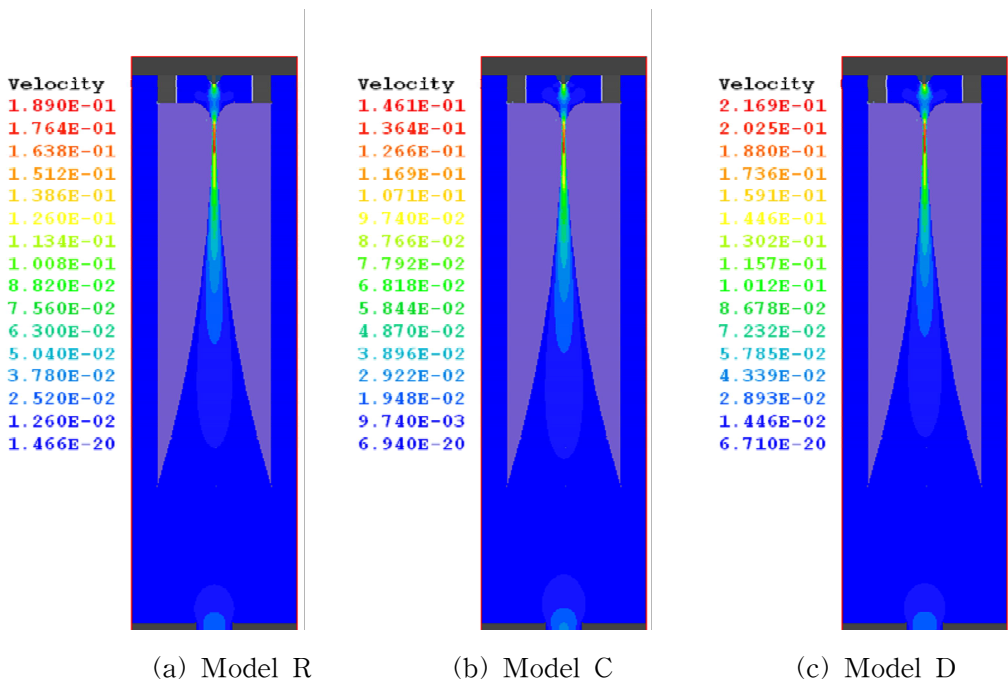


Fig. 2-12. Comparison of flow field at case R and case 2.

2) 온도분포

Fig. 2-13은 예열온도 변화에 따른 반응기내의 온도분포를 나타낸 것이다. 반응가스의 예열온도가 높을수록 반응기내로 유입되는 엔탈피가 증가되기 때문에 반응기의 전체적인 온도 분포는 예열온도가 573K로 가장 높은 Model D의 경우가 가장 높게 나타난다.

또한 분사노즐 전면부의 온도분포는 반응가스의 예열온도에 영향을 받아 반응기 전체로 보았을 때 낮은 온도분포를 보인다. 개질반응은 강한 흡열반응이기 때문에 반응기의 설계시 반응기 내부의 온도를 높게 유지해 주는 것이 매우 중요하다. 그러나 반응가스의 예열온도를 증가시키기 위해서는 외부열원의 에너지 소비를 높지게 됨으로 적절한 예열온도 선정이 중요하다.

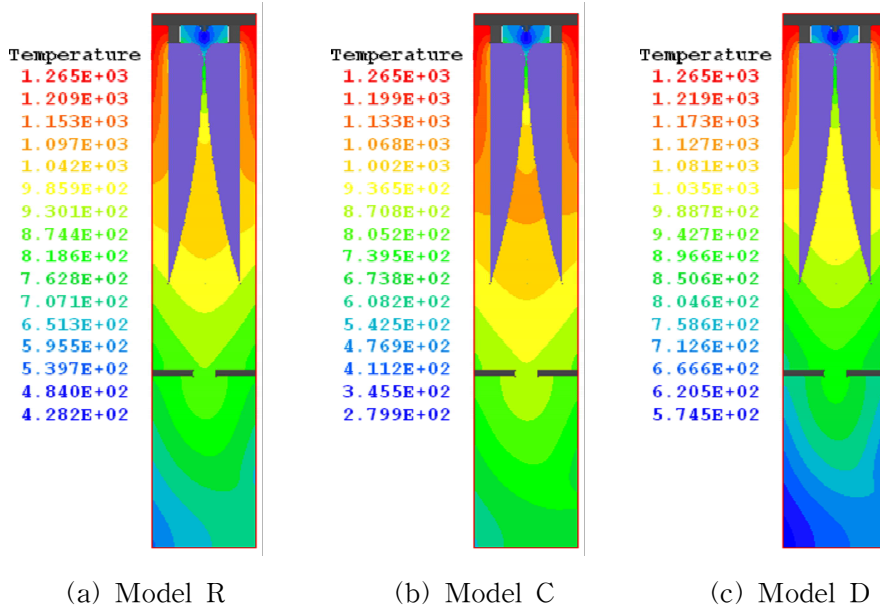


Fig. 2-13. Comparison of temperature field at case R and case 2.

3) 전기장 분포

Fig. 2-14는 반응가스 예열온도 변화에 따른 플라즈마 반응영역의 전기장 분포를 나타낸 것이다.

반응가스의 예열온도가 상온인 Model C와 기준 조건인 Model R의 경우에는 온도가 높을수록 전기장 분포의 차이가 크지는 않지만 다소 증가하였다. 또한 예열온도가 573K로 높은 Model D가 넓은 전기장 분포를 보이고 있다. 이는 반응가스의 예열온도가 높을수록 플라즈마 방전에 의해 반응가스가 반응성 활성 화학종의 생성이 높아짐으로 전기장 분포가 확장되기 때문이다.

위의 온도 및 전기장 분포를 바탕으로 본 연구에서는 반응가스의 예열온도를 경제성을 고려한 Model R의 423K로 설정하였다.

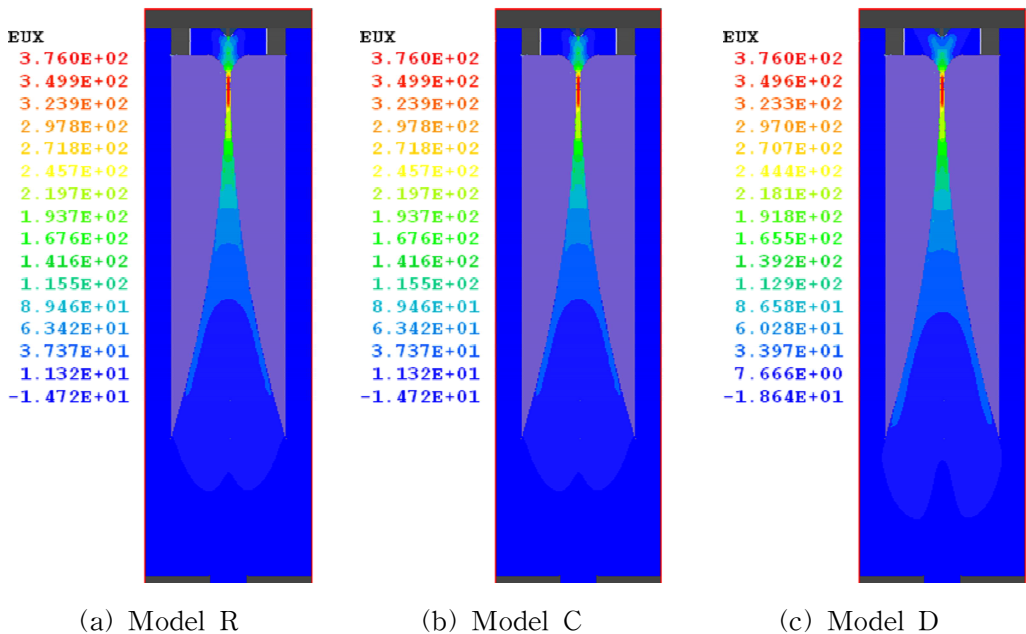


Fig. 2-14. Comparison of electric field at case R and case 2.

(3) 반응가스 유량 변화에 따른 영향

반응가스 유량을 Model R 14 ℓ/min, Model E 9 ℓ/min, Model F 20 ℓ/min로 변화시켰다. 반응가스 유량변화에 따른 반응기내의 유동 특성 및 전기장 특성을 통해 반응가스의 적정한 유량을 결정하였다. 이때 반응기의 용량이 고정된 상태에서 반응가스 유량을 변화시킴으로 반응가스는 반응기 내에서 체류시간과 관계된다.

1) 유동 분포

Fig. 2-15는 반응가스 유량변화에 따른 유동 분포를 나타낸 것이다. 반응가스의 유량이 증가에 따른 유속분포를 보면 반응가스 유량이 큰 Model F의 경우가 가장 빠른 유속분포를 보이고 있다. 반응가스의 유속은 방전전극에서 형성되는 부채꼴형 플라즈마의 방전영역을 확장하는데 관련이 매우 높다. 그러나 분사유속이 너무 빠르게 되면 플라즈마 방전영역이 방전전극의 선단까지 부채꼴형태로 퍼져나가지 못하고 소멸되어 버리는 것을 Fig. 2-16의 전기장 분포에서 확인할 수 있다.

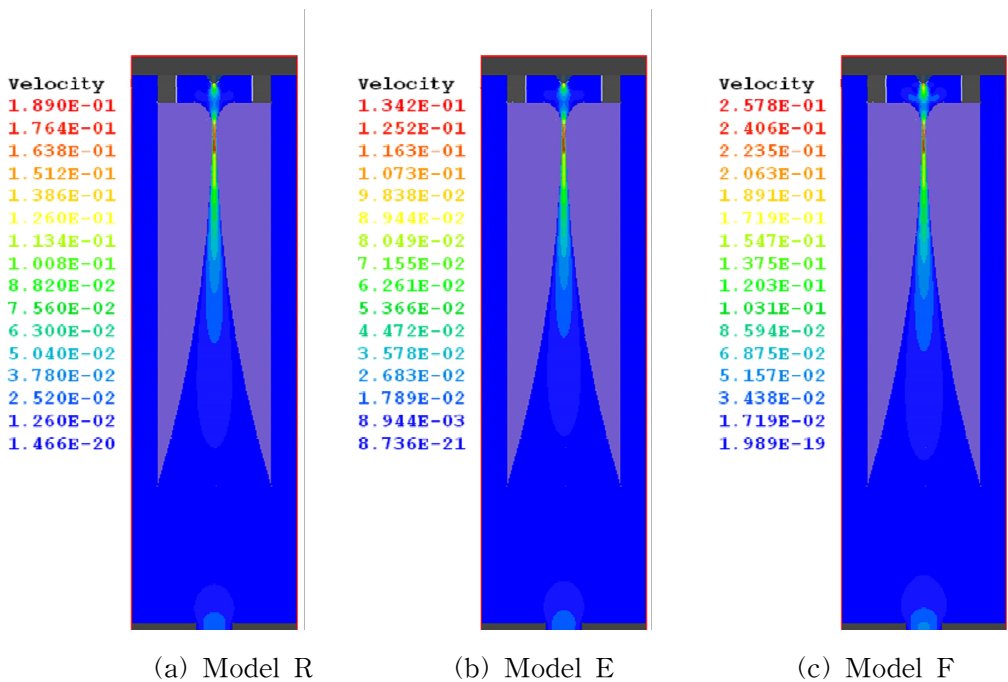


Fig. 2-15. Comparison of flow field at case R and case 3.

2) 전기장 분포

Fig. 2-16은 반응가스 유량변화에 따른 전기장 분포를 나타낸 것이다.

반응가스 유량이 $9\ell/\text{min}$ 인 Model E의 경우 전기장 분포가 부채꼴형태로 퍼져 나가고 있지만 방전전극 사이에 형성된 전기장의 세기가 낮다. 또한 반응가스 유량이 $20\ell/\text{min}$ 인 Model F는 반응가스 유량이 커서 Fig. 2-15의 유동분포에서 보는 바와 같이 유속이 빨라 방전전극 선단부까지 부채꼴형태의 플라즈마를 형성하지 못하고 방전이 소멸된다. 반면 방전전극 선단부에 전기장 세기는 가장 크다.

이 결과를 바탕으로 반응가스 유량은 플라즈마 방전영역을 결정하는 중요한 인자임을 확인하였다. 따라서 본 반응기에 적정한 반응가스 유량은 Model R $14\ell/\text{min}$ 으로 결정하였다.

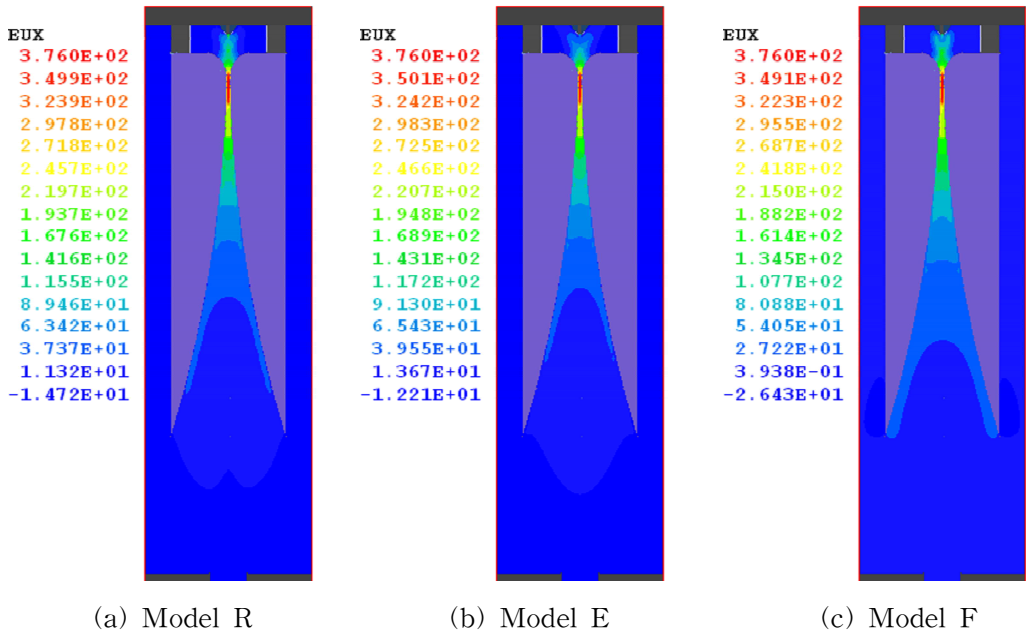


Fig. 2-16. Comparison of electric field at case R and case 3.

2. 부채꼴형 플라즈마 방전 가시화

Fig. 2-17은 부채꼴형 플라즈마 방전을 가시화한 것이다.

이는 수치해석 결과를 바탕으로 계산되어진 설계 자료를 바탕으로 플라즈마 방전 현상을 파악하기 위하여 부채꼴형 플라즈마 가시화 장치를 구성하였다.

Fig. 2-17에서 보는 바와 같이 축대칭으로 마주보는 방전극의 가장 가까운 곳에서 절연과피에 의해 스파크가 형성된 후 가스 흐름방향으로 부채꼴형의 플라즈마 방전이 형성되고 있다. 방전 가시화 실험을 통해 안정적인 플라즈마 방전을 형성하기 위해서는 입력 전력 및 반응가스의 유속이 매우 중요한 인자임을 확인하였다.

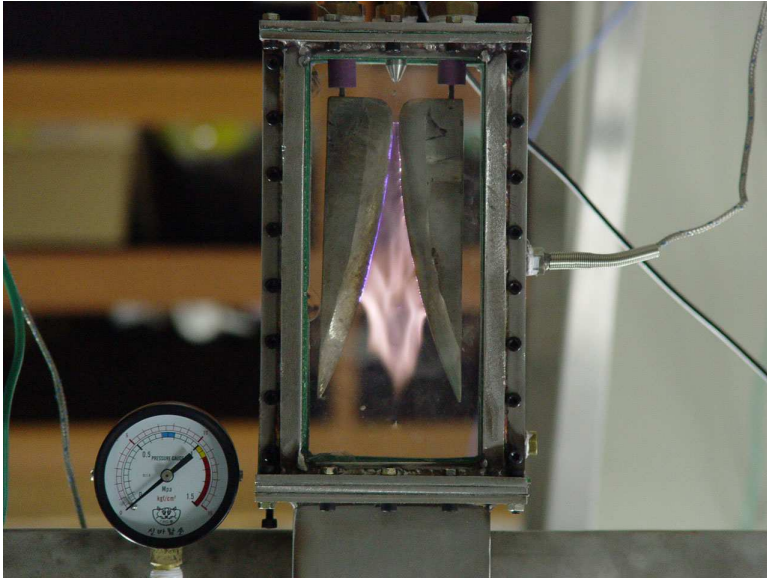


Fig. 2-17. Photograph of electric discharge in reformer.

제3절 소결론

부채꼴형 플라즈마 개질기의 최적 설계를 위해 비평형 아크플라즈마와 가스유동 간의 상호작용을 고려한 CFD 설계프로그램을 개발하여 수치해석한 결과이다.

1. 부채꼴형 플라즈마 개질기 내의 유동 특성은 축대칭 방전전극 사이로 부채꼴 형태의 속도분포를 보이며 대체적으로 고른 흐름을 보이고 있다.

2. 개질기 내의 온도분포는 반응기 가스 유입부 상부 양쪽 벽면의 온도가 1,265K로 높고 가스 흐름방향으로 점차적으로 벽면 열손실에 의해 온도가 낮아지고 있다. 반면 반응가스 예열온도에 의해 분사노즐 전면부의 온도는 423K로 낮지만 방전전극의 방전영역에서는 방전 시 생성열에 의해 온도가 상승하고 있다.

3. 전기 전도도는 음전극으로 갈수록 전기 전도도가 감소하고 있으며, 전기장의 세기는 방전이 개시되는 영역에서 가장 높은 값을 나타내고 있다. 또한 가스 흐름 방향으로 전기장이 진행되면서 부채꼴 형태의 안정적인 전기장을 형성하고 하고 있다.

4. 변수별 연구결과를 보면 방전전극 길이가 너무 길면 방전전극의 선단부에서 전기장이 배플부까지 퍼짐으로 인해 방전이 불안정해지며, 반응가스 예열온도가 높아질수록 활성 화학종의 생성이 증가되어 방전영역이 확장되지만 외부열원의 에너지 소비가 큼으로 적정한 예열온도 설정이 중요하다. 반응가스 유량이 증가하면 분사유속이 빨라져 방전전극의 선단부까지 형성되지 못하고 방전이 소멸된다.

5. 부채꼴형 플라즈마 방전에 물리적인 방전 형태를 정성적으로 확인한 방전 가시화 실험결과 수치해석 결과와 유사한 결과를 나타냈다.

제3장 부채꼴형 플라즈마 개질 실험

제1절 이론 및 연구내용

1. 연료개질기술

연료 개질 기술은 연료전지 스택운전에 필수적인 수소 생산 및 공급 시스템 기술이며, 이의 고효율화를 위하여 기본적으로 소형화, 경량화, 시동의 신속성 및 빠른 동적 응답 특성 그리고 생산비용을 낮추는 것이 중요하다.

연료 개질 기술은 용도에 따라 크게 수증기 개질(steam reforming), 부분산화 개질(partial oxidation reforming), 자열 개질(autothermal reforming) 기술, 이산화탄소 개질(CO₂ reforming), 플라즈마 개질(plasma reforming) 등이 적용되는데 각 기술의 일반 주요 특성은 Table 3-1에 요약하였다. 개질기술은 개질반응에 필요한 반응열을 공급하는 방식의 차이, 초기 가동 및 부하변동에 대한 응답특성, 수소생산 효율에 있어서 큰 차이가 있다. 각 기술에 대한 주요 특성은 다음과 같다.

① 수증기 개질은 대용량, 고농도의 수소를 생산할 수 있지만 흡열반응으로 높은 온도와 압력이 요구되고 외부 열원 등에 장치 규모가 크고 시동 특성이 느리다.

② 부분산화 개질은 발열반응으로 빠른 시동 및 반응기 컴팩트하지만 질소에 의한 희석으로 고순도 수소를 얻기 힘들다.

③ 자열개질은 부분산화와 수증기 개질을 조합한 개질기술로 초기 시동 및 부하변동에 응답성이 빠르지만 반응기 내부의 온도 제어가 어렵고 장치 구조가 복잡하다.

④ 이산화탄소 개질은 높은 흡열반응으로 외부 열원이 필요하며, 연료 개질을 통해 수소 생산보다는 화학 합성 등에 주로 이용된다.

⑤ 플라즈마 개질은 빠른 시동 및 반응 조절이 용이하고 전환율이 높아 다양한 연료에 적용이 가능하지만 생성물의 선택도 조절이 어렵고 초기 장치비용이 높다.

Table 3-1. Main characteristics of reforming technologies

Reforming	Characteristics	Hydrogen conc.(%)
Steam reforming	<ul style="list-style-type: none"> • Endothermal reaction and indirect heating method • Hydrocarbon conversion rate 90-92% • Hydrogen production high • Large scale reactor and slow response time • Reactor operating pressure 3-25 atm and operating temperature 700-800°C 	65 ~ 75
Partial oxidation reforming	<ul style="list-style-type: none"> • Exothermal reaction and reactor compact • Excellent Initial start and load response time using direct heating method • Reforming of various fuel • Hydrogen production low 	30 ~ 40
Autothermal reforming	<ul style="list-style-type: none"> • Direct heating method combined POR⁽¹⁾ and STR⁽²⁾ • Excellent Initial start and load response • No external heater and heat exchanger • Compact and simple reformer • Low cost of hydrogen production 	40 ~ 50
CO ₂ reforming	<ul style="list-style-type: none"> • High endothermal reaction and external heater need • Reactor operating pressure 1-10 atm and operating temperature 400-1,000°C • Methanol synthesis • Fisher-Tropsch hydrocarbons utilization 	25 ~ 35
Plasma reforming	<ul style="list-style-type: none"> • Reformer compact and high electric density • High conversion rate and quickly response time • Reforming of various fuel • Efficiency reduction of CO₂ gas • Expensive cost of intial equipment 	40 ~ 50

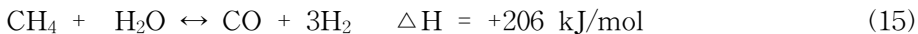
⁽¹⁾ POR : Partial oxidation reforming

⁽²⁾ STR : Steam reforming

가. 수증기 개질

수증기 개질³¹⁻³⁷⁾ 공정은 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.

오늘날 수증기 개질 공정은 수소 및 합성가스 생산의 주 공정으로 사용되고 있다. 수증기 개질로부터 얻어지는 합성가스는 높은 수소함량을 갖기 때문에 수소생산에 주로 이용되고 있다. 또 다른 목적은 메탄올 합성인데 메탄올 합성으로 메탄올 합성에 필요한 H₂/CO 비가 2 이므로 수증기 개질에 의해 얻어지는 H₂/CO 비를 낮추기 위해 수성가스화 반응에 연결하여 수소 농도를 낮추거나 자열 개질과 같은 이차 개질 반응에서 낮은 H₂/CO 비를 조절하기도 한다. 수증기 개질은 일반적으로 촉매로서 니켈 담지 촉매를 사용한다. 촉매 수증기 개질의 기본적인 목적은 물과 탄화수소 분자에 포함된 수소를 최대한 추출해 내는 것이라 할 수 있다. 이때 진행되는 반응은 단순 가역 평형반응으로서 다음 Eq. (15)와 같다.



개질반응은 강한 흡열반응으로서 고온 및 저압조건에 의하여 정반응의 진행이 유리하다. Eq. (15)는 양론적으로 필요한 H₂O/CH₄ 비는 1이지만 이와 같은 반응조건 하에서 촉매반응을 진행시킬 경우, Boudouard 반응(2CO ↔ CO₂ + C)에 의한 코크 생성 반응이 촉진되므로 실질적이지 못하며 최소한 1.7 이상이 되어야 한다. 하지만 보통 3.0~3.5 사이가 된다.

촉매로서 코발트와 철은 니켈에 비하여 활성이 크게 낮으며, 귀금속류 촉매는 활성은 매우 높지만 너무 비싸기 때문에 실제 공정에서는 거의 사용되지 않는다. 공업촉매로서 개질 촉매는 고 활성과 긴 수명을 유지해야 하는데 수명에 영향을 주는 요인으로는 다음과 같은 점을 들 수 있다.

- i) 촉매의 손상
- ii) 반응기의 봉쇄
- iii) 촉매 층의 과열
- iv) 촉매의 피독
- v) 열적 노화

촉매의 손상과 반응기의 봉쇄는 개질 반응기 촉매층 전후의 압력감소를 유발할 수 있으며, 이것은 촉매층의 과열, 활성저하, 생산량 감소 등을 초래한다.

실제 수증기 개질 공정에 사용되는 니켈 담지 촉매의 설계 시에는 이러한 요인 외에도 고온과 수증기 존재시의 촉매 안정도를 고려해야 한다. 니켈 촉매의 담체로서 실리카는 수증기 개질 공정이 운전되는 고온에서 수증기에 의해 서서히 휘발되고, 촉매가 붕괴되는 불안정한 특성을 나타낸다. 이러한 특성은 고압에서 더욱 촉진된다. γ -알루미나와 η -알루미나 역시 고온에서 상전이가 일어날 수 있는 불안정한 특성을 갖는다. 따라서 담체로서는 표면적의 열안정성이 높은 물질이 주로 사용된다.

나. 부분산화 개질

합성가스의 대부분은 수증기 개질공정을 통하여 얻어지고 있으며 지금까지 많은 연구가 수행되었다. 그러나 합성가스는 개질반응에 의해서 뿐만 아니라 탄화수소의 부분산화 개질³⁸⁻⁴²⁾을 통하여 합성할 수 있다. 최근의 합성가스 제조방법으로 메탄의 부분산화반응은 메탄올이나 Fischer-Tropsch 합성에 필요한 H_2/CO 몰비가 2인 합성가스를 얻을 수 있는 장점이 있기 때문에 수증기 개질반응에서 부분산화 반응 쪽으로 점차 관심이 이동되고 있다. Eq. (16)은 메탄의 부분산화 반응을 나타낸 것이다.



메탄의 부분산화반응은 발열반응이므로 흡열반응인 수증기개질 공정보다 에너지 소비면에서 효율적이라고 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 있다.

촉매를 이용하지 않는 메탄의 부분산화반응 공정은 메탄올을 전환시키기 위해 충분히 높은 온도에서 반응시켜야 하는 단점이 있다. 부반응인 완전산화반응의 산물로서 이산화탄소와 물의 생성도 가능하다. 물의 생성이 수반될 경우, 자연적으로

수증기 개질 반응으로 이어져 흡열반응이 유발되기도 하는데, 이런 반응 고리는 무촉매 산화 개질의 반응온도를 유지시키는데 또 다른 어려움이다. 보통 반응은 1,300~1,400K 정도에서 발생하는데, 이 상태에서의 반응은 거의 열역학적인 평형에 가깝게 진행된다. 이 반응의 장점은 높은 압력 하에서도 조업이 가능하나 높은 반응온도 때문에 메탄의 열분해에 의한 탄소침적이 단점이다.

촉매를 이용한 메탄의 부분산화반응 공정은 높은 메탄의 전환율과 CO와 H₂에 대한 높은 선택성을 나타낼 뿐만 아니라 CH₄/O₂ 공급비는 1.95~2.0으로서 적절한 H₂/CO비 2를 얻을 수 있다. 보통 상압, 1,000~1,100 K의 조건에서 합성가스를 제조한다. 하지만 국부적으로 생성되는 고온영역은 반응 온도를 제어하기 어렵게 만든다. 그리고 탄소의 침적은 촉매의 비활성화를 초래할 수 있는 단점이 있다.

다. 자열 개질

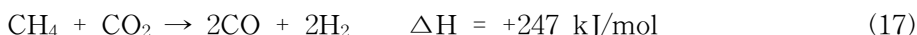
수증기 개질, 부분산화 개질, 이산화탄소 개질은 이론적으로 H₂/CO의 몰비가 각각 3, 2, 1인 합성가스를 제조할 수 있다. 따라서 각각 다른 공정의 조합으로 원하는 조성의 합성가스를 얻을 수 있다. 합성가스의 몰비를 조절하기 위해서 흡열반응인 수증기 개질과 발열반응인 산화개질이 한 반응기에서 일어나게 하여 총괄 반응열이 0이 되도록 하는 자열개질이 적용되고 있다⁴²⁻⁴⁵.

보통 자열개질은 앞부분에 수증기 개질공정이 있고 그 다음에 부분산화 공정이 있는데, 최근의 개선된 공정은 후반부의 부분산화 공정에서 발생하는 열을 열교환기를 통하여 앞쪽의 수증기 개질 공정으로 직접 공급하도록 하였다. 이렇게 두 공정의 조합은 기존 수증기 개질공정의 장치 크기보다 약 25%를 줄일 수 있으며 건설비용도 적게 드는 것으로 알려져 있다.

두 공정의 생성물 조성은 별 차이가 나지 않지만 후자의 장점으로는 반응속도가 빠르기 때문에 장치 투자비가 적게 들고, 전자는 흡열반응이므로 외부 열공급이 필요하고 따라서 공정 전체를 볼 때 CO₂ 배출량이 더 많으며 NO_x 배출량도 더 많다. 후자의 단점으로는 산소공정이 필요하고 폭발과 화재의 위험성에 대비하여 엄격한 제어가 필요하다.

라. 이산화탄소 개질

메탄의 이산화탄소 개질³⁶⁻⁴⁸⁾은 Fischer-Tropsch에 의해 1920년대 후반부터 처음 연구가 시작되었으며, 이 반응에 대한 본격적인 연구는 1980년대 이후부터 진행되었다. 이 Eq. (17)의 반응은 H₂와 CO의 생산이라는 측면보다는 CO₂의 제거라는 관점에서도 무척 흥미로운 반응으로서, 최근의 지구 환경보존 문제에서 주요 관심사인 CO₂ 배출저감을 위한 목적으로 활발히 연구되고 있다.



메탄의 이산화탄소 개질 반응의 반응조건에 따른 특징은 다음과 같다. 반응물 CH₄/O₂ 비의 변화에 대한 특징을 살펴보면, CH₄/O₂ 비가 증가할 때 메탄의 전환율은 증가하고, 이산화탄소의 전환율은 감소한다. CH₄/O₂ 비가 감소할 때는 정반대의 경향을 나타낸다. CH₄/O₂ > 3 이거나, CH₄/O₂ < 0.4 인 경우 상대적으로 저농도 반응물의 전환율은 100%에 이른다. 한편, 수소 및 일산화탄소 수율은 CH₄/O₂ = 1 인 경우 최대로 얻어지며, H₂/CO = 1에 가까운 합성가스비가 얻어진다.

H₂/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. 합성가스를 제조하는 경제적인 측면에서 볼 때 메탄의 이산화탄소 개질 공정은 메탄의 수증기 개질 공정과 대등하다고 평가되고 있다. 이산화탄소 개질 반응에 관한 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 설계방법들이 제시되고 있다.

최근의 연구 결과에서 이산화탄소 개질 반응이 흡열반응이기 때문에 만일 필요한 열을 화석연료의 연소에 의해서 공급받는다면 연소에 의한 CO₂ 발생이 있으므로 전체 CO₂ 배출에는 별다른 효과가 없는 것으로 확인된 바 있다. 그러나 집적된 태양열을 이용한다면 CO₂ 배출 저감에 상당한 효과가 있다.

마. 플라즈마 개질

플라즈마 개질⁴⁹⁻⁵⁴⁾을 위한 플라즈마 방전은 높은 에너지를 가져 반응가스를 다양한 가치가 있는 합성가스로 강하게 전환 반응이 촉진될 수 있는 활성 화학종(전자, 이온, 원자, 라디칼, H, H^{*}, H⁺, H₂^{*}, H₃^{*}, O, O⁺, O₂⁺, O₂⁻, OH, OH^{*}, HO₂, C₂, CH, CH₂, CH₃, CO^{*}, CO₂^{*} 등의 여기분자)을 생산한다. 이러한 모든 것들이 반응 비율을 변화시킬 것이다.

왜냐하면 각각의 상호작용은 여러 가지 방법으로 플라즈마 조건이 변함에 따라 반응하기 때문이다. 이러한 상호작용 중 새로운 화학결합과 새로운 분자들을 만들어 내며 이온, 자유 라디칼, 새로운 여기 화학종 등을 형성한다. 따라서 다른 물질에 에너지를 쉽게 전달하는 특징을 가지게 되어 반응성이 낮은 화합물질도 쉽게 변화시킬 수 있는 특성이 있다. 플라즈마 방전은 전자 밀도와 온도에 의해 고온 플라즈마와 저온 플라즈마로 구분할 수 있다.

고온 플라즈마는 직류아크 방전에 의해 이온화된 기체인 열 플라즈마를 생성시킨다. 열역학적으로 평형 플라즈마 상태로서 전자의 온도가 거의 기체 온도와 같은 이온 밀도가 높은 상태를 유지함으로써 다른 물질에 에너지를 쉽게 전달하는 특징을 가지고 있기 때문에 반응성이 낮은 화합물질도 쉽게 개질시킬 수 있는 특성이 있다. 또한 개질 시에 열은 내부 반응열을 사용하며 넓은 범위의 유량과 가스성상에 대해 최적인 상태를 유지한다. 하지만 소비되는 에너지가 크므로 경제성에 문제가 있다.

그러나 저온 플라즈마의 경우는 저압 또는 상압 상태에 있는 기체나 유기 증기들을 전기적으로 방전시키면서 손쉽게 얻을 수 있어 많은 분야에서 응용되고 있다. 또한 장치의 콤팩트화, 수초의 빠른 시동 및 응답시간, 고분자 탄화수소를 포함한 다양한 종류의 연료 및 바이오에너지 적용 가능, 넓은 범위의 유량과 가스성상에 대해 최적 운전상태 유지 등의 특징을 가지고 있다. 그리고 플라즈마 개질에 수증기 개질과 이산화탄소 개질을 적용하여 개질 시 발생 가능한 카본 블랙의 생성이 없는 고농도 수소를 얻을 수 있다. 또한 저온 플라즈마 개질 공정은 아직 연구단계이기는 하지만 경제성이 입증된 결과¹⁷⁾들이 다수 보고 되고 있어서 현실적인 상용화 가능성을 보여주고 있다.

2. 플라즈마

기체 중에서 전로파괴가 일어나면 전극간은 전류가 대단히 흐리기 쉬운 상태로 된다. 이것은 방전공간에 전하를 운반하는 전자나 이온이 다수 발생한 것을 의미한다. 이들 하전입자는 기체의 전리에 의해 만들어진다. 전리란 원자 또는 분자가 외부로부터 에너지를 넘겨받아 전자를 방출하고 양이온으로 되는 현상이다. 원자나 분자가 방출하는 전자는 에너지를 넘겨받기 전까지는 원자핵의 근방에 핵외전자로 속박되어 있던 것이다. 전리는 기체분자끼리의 충돌 등에 의해 일어난다.

전리가 왕성하게 행해져 공간 내에 하전입자의 수가 많아지면 전자 그룹과 양이온 그룹간의 흡인력도 커져 전체로서 전기적으로 중성을 유지하려 한다. 이러한 상태를 거시적인 중성상태라 한다. 플라즈마를 생성시킬 수 있는 가장 간단한 방법은 기체를 가열, 입자의 평균온도를 높여 충분한 전리 에너지를 갖도록 하는 것이다. 이와 같이 기체상태의 어떤 물체를 가열하여 플라즈마가 생성되므로 이를 물질의 제 4상태라고도 한다.

가. 스트리머 이론

스트리머 이론은 전자가 전자를 때리면서 전자가 배가되어 만들어진 전자 또는 양이온 집단에 의한 전계가 인가전압 정도가 되면서 스트리머라고 부르는 방전으로 전환하고 스트리머가 자기 전진하여 기체의 절연파괴를 일으킨다. 전극 사이의 전위차가 코로나 개시 전기장에 다다르면 기체내의 전자들이 전기장에 의해 운동 에너지를 받아서 중성 가스 분자들과 충돌한다. 이러한 순간에 전자는 중성 분자에 에너지를 전달하여 Fig. 3-1과 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 가속될 것이고, 중성분자들과 각각 충돌하여 2개의 새로운 전자가 다시 생겨서 모두 4개의 자유전자가 된다.

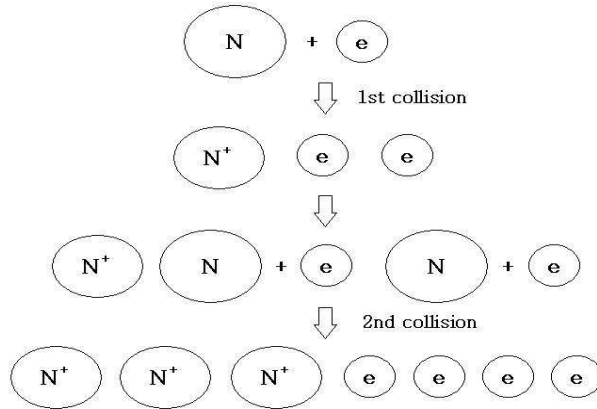


Fig. 3-1. Ionization of neutral molecule.

각각의 자유 전자가 수천 개의 자유 전자를 만들 때까지 매우 급속하게 이와 같은 과정이 진행되는데 이러한 증식 과정을 전자사태(electron avalanche)라 한다. 전자사태에서 스트리머로의 전환조건은 경험적이며, 이런 의미에서 스트리머 이론은 이론으로서 큰 약점을 갖고 있지만, 평등 전계 중의 파괴 전압 실험값과 이론값이 잘 일치하므로 유용하다.⁵⁵⁾

평등 전계 중에서는 스트리머가 형성되면 스트리머 선단에 생기는 전자사태가 Fig. 3-2와 같이 차례로 원래의 스트리머와 결합하여 성장하고 절연 파괴에 이른다.⁵⁶⁾

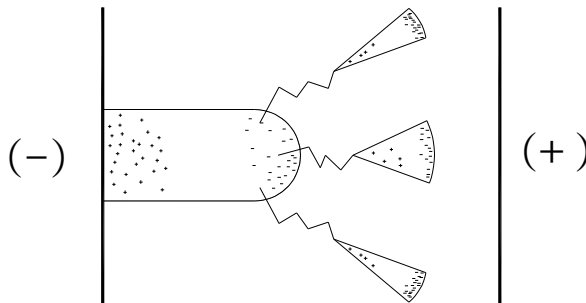


Fig. 3-2. Electron avalanche and streamer growth.

나. 플라즈마 특성

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

보통의 기체는 전기적으로 절연물이지만, 절연파괴가 발생하면 전자 밀도(n_e), 양이온 밀도(n_i) 및 중성 원자 밀도(n_m)가 동일한 도체로 변환한다. 전리 기체의 정상상태는 전리도, 전자 밀도 및 전자 온도 사이의 상관관계에 의하여 특징 지우며, 열역학적인 평형 상태에서 전리는 열전리에 의하여 생긴다. 이와 같은 평형 상태가 성립하는 것은 전자 온도나 이온 온도 및 기체 온도가 같은 고압 수은등, 대기압 중의 아크 방전 등의 고온 플라즈마에서 뿐이다. 그러나, 대부분의 경우 열역학적인 평형 상태에 있지 않으므로, 전리는 전계 중의 충돌전리에 의존한다. 전리도가 높아지면 전자가 중성 기체와 충돌할 확률(P_c)에 비하여 양이온과 충돌할 확률(P_{ci})를 무시할 수 없게 된다. 이와 같이 $P_c \approx P_{ci}$ 가 되는 전리도를 경계로 하여 $P_c > P_{ci}$ 를 약전리라고 하며, 그 반대를 강전리라고 한다. 약전리와 강전리의 구분은 기체의 종류, 전자 온도, 하전밀도 및 기압 등에 의하여 다르지만, 대략 다음 Eq. (18)과 같은 수치를 갖는다.

$$\begin{aligned} \text{약전리 기체} &: x_e < 10^{-4} \\ \text{강전리 기체} &: x_e > 10^{-4} \end{aligned} \quad (18)$$

예로서 Table 3-2에 각종 플라즈마의 전자 밀도 및 전자 온도의 대략적인 수치를 나타낸다. 고기압 중에서의 고온 아크 방전을 제외하고 지금까지 설명한 방전에 의하여 생긴 플라즈마는 주로 약전리 기체에 속한다.

특히 방전에 의한 플라즈마는 다음 과정에 의해 발생된다. 자연계에 존재하는 공기, 다른 모든 가스 내에는 미소한 자유 전자 및 이온이 존재한다. 여기에 강한 전기장을 가해 주면 이러한 이온 및 자유 전자는 고 에너지로 가속되어 다른 중성 원자나 분자에 충돌하게 되고, 이때 중성 원자나 분자의 외각 전자가 이 충돌 에너지에 의해 제거되며 이러한 과정을 이온화라 한다. 이런 과정으로 이론화된 분자 및 이온은 전기장에 의해 가속되며 연쇄적으로 주위의 중성 분자들과 충돌해 이들

을 이온화시켜 전기장 내부는 급속히 플라즈마 상태에 도달한다.

Table 3-2. 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

다. 플라즈마 분류

플라즈마의 상태는 온도에 따라 크게 두 종류로 분류할 수 있는데 하나는 이온화 정도가 높고 구성 요소들이 열역학적으로 평형상태에 있으며 평균 온도가 수만도에 달하는 고온 플라즈마(thermal plasma)이다.

다른 하나는 이온화 정도가 극히 미미하고(이온 농도 : $10^{-5} \sim 10^{-6}$) 구성 요소들이 열역학적으로 평형을 이루고 있지 않으며 평균 온도가 상온보다 약간 높은 저온 플라즈마(nonthermal plasma)이다. 플라즈마를 전자밀도와 온도에 의해 분류하면 Table 3-3과 같이 나타낼 수 있다.

Table 3-3. Plasma characteristics according to different plasma

Classification	Thermal plasma	Nonthermal plasma
Electron density, $n_e(\text{cm}^{-3})$	5×10^{13}	$10^{10} \sim 10^{17}$
Electron temp., $T_e(\text{eV})$	3×10^5	$0.5 \sim 7$
Gas temp., $T_g(\text{eV})$	103	$3 \times 10^{-2} \sim 1$
Note	$n_e \approx n_i$ $T_e \approx T_i$	$n_e \gg n_i$ $T_e \gg T_i$

저온 플라즈마는 저압 또는 상압 상태에 있는 기체나 유기 증기들을 전기적으로 방전시키면서 손쉽게 얻을 수 있다. 다음은 저온 플라즈마 방전 종류별 특징을 나타낸 것이다.

(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 증가하나, 하전입자 부착은 우주이온이 없으면 자연히 소멸된다. 이 하전입자 부착에 의하여 전류가 흐르게 되며, 우주이온은 외부 작용이 없으면, 하전입자 부착도 없어진다. 이러한 방전을 비자속 방전(nonsel self sustaining discharge)이라고 한다. 이 비자속 방전시 전극배치에 의하여 불평등 전계를 구성하면 전계의 집중에 의하여 부분방전이 개시되어 코로나가 발생된다.

이러한 기체 방전을 체계화한 절연파괴 이론⁵⁷⁾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 있고, 둘째, 비교적 높은 기압에서 간극 사이가 넓은 영역에 적용되는 스트리머 이론이 있다.

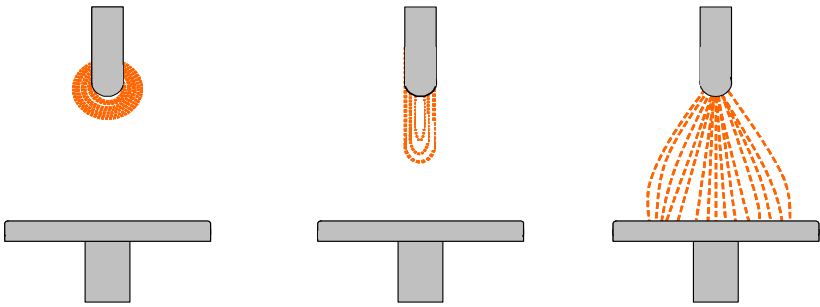
지금까지 성립된 이론을 고찰하면 바늘과 평판 간극과 같이 전계가 심한 불평등성을 갖는 간극의 절연파괴⁵⁷⁾는 평등 전계 또는 준평등 전계 간극과 비교하면 극성효과(polarity effect)가 존재하여 바늘의 극성을 양극 또는 음극으로 함에 따라 절연파괴 형태 특성에 심한 차이를 나타낸다. 또한, 절연파괴 부분이 특히 전계가 강한 바늘 첨단부에서만 집중하여 안정하게 존재할 수 있다. 이와 같은 파괴를 부분파괴(partial breakdown) 또는 코로나 방전(corona discharge)이라고 부른다.

인가전압을 더욱 상승시키면 간극 사이를 플래시 오버(flash-over)하는 전로파괴에 이른다. 간극의 인가전압에 관하여 코로나 방전은 전압파형과 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. 3-3에 나타난 것과 같이 바늘과 평판 전극을 상대시켜 바늘을 양극으로 하여 직류전압을 인가하고, 그 값을 점차로 증대하면, 다음과 같은 3종류의 코로나가 생긴다.

1) 글로우 코로나 : 인가전압이 2000V 정도에 달하면 바늘의 첨단에 자색의 광점이 나타나며, 회로에 예민한 전류계를 연결하면, 수 μA 정도의 전류가 흐르는데 이와 같은 상태의 방전을 글로우 코로나라고 부른다. Fig. 3-3(a)의 바늘 끝에 옅은 광막으로 포위된 모양으로 되어 있는 것이 광점이다.

2) 브러시 코로나 : 전압을 상승시키면 스파크 방전이 발생하기 전에 바늘 끝에서 글로우 코로나와는 다르게 길이가 긴 모양의 코로나가 발생한다(Fig. 3-3(b)). 이 단계의 코로나는 글로우 코로나와 같이 안정하지 못하고 독특한 소리를 내면서 ‘밝았다 어두워졌다’ 한다. 전류도 $10\mu\text{A}$ 이상 흐르지만 불안정하다.

3) 스트리머 코로나 : 전압을 더욱 상승시키면 코로나의 발광부가 전극 사이를 연결한 것과 같이 보이는 방전 파형이 나타난다.(Fig. 3-3(c)) 그러나 주의 깊게 보면 가는 빛의 가지가 많이 집합되어 있고, 이것이 ‘밝았다 어두워졌다’를 반복하는 상태인 것이다.



(a) Glow corona (b) Brush corona (c) Streamer corona

Fig. 3-3. Several kinds of corona.

(2) 펄스 코로나 방전

펄스고전압을 이용한 플라즈마 화학에서 나노세컨드(nano second) 펄스고전압에 의한 코로나 방전을 이용한 것을 펄스 코로나 방전이라 한다.

이것은 반응기 내부에 코로나 방전극을 설치하여 양 전극 사이에 처리대상 가스를 통과시켜, 입상이 극히 빠르고 폭이 좁은 나노세컨드 펄스고전압을 수십 Hz~수백 Hz의 비교적 낮은 주파수로 인가하여 강력한 스트리머 코로나 방전을 발생시켜, 전자가 가스분자와 비탄성 충돌하여 라디칼을 생성⁵⁸⁾시키는 상압 비평형 플라즈마 공정이다. 펄스전압은 직류전압에 비해 훨씬 더 높은 피크 전압을 인가할 수 있으므로 이온의 분포가 균일해진다는 장점이 있고, 하전 시 이온의 이동에는 에너

지를 소모하지 않고 전자에만 전달하기 때문에 에너지를 절약할 수 있다.

또한 생성된 라디칼에 의해 기체 분자가 재산화 및 환원되며 최종생성물은 원래의 공기의 조성상태 또는 입자화되어 제거되고 화학공정의 새로운 추가 없이 단지 전기적인 요소만으로 효율을 향상시킬 수 있어 화학첨가제에 의한 2차적인 오염을 줄일 수 있다.⁵⁹⁻⁶²⁾ 또한 와이어 플레이트 형식의 반응기를 이용하므로 산업시설에서의 적용은 개조비용이 적게 드는 장점이 있다.

(3) 강유전체 방전

강유전성(ferroelectricity)⁶³⁻⁶⁴⁾은 전기 쌍극자가 그 상호작용에 의하여 자발적으로 정렬되는 것으로 정의된다. 강유전성의 기원은 국부 전계가 분극에 비례하여 증가하는데 있다. 전기 쌍극자를 가지는 물질에 있어서는 분극이 증가하면 국부전계도 증가한다. 강유전체를 장벽으로 이용한 방전의 장점은 기존의 유전체 장벽방전에서 인가전압보다 낮은 전압으로 플라즈마를 발생시킬 수 있다는 것이다. 외부에서 교류 전압을 높은 비유전율을 가진 강유전체 소구 사이에 인가하면 소구는 분극화되고 강한 전계가 각각의 소구 접촉점 주위에 형성된다. 강유전체 소구의 접촉점에 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. (19)에서와 같이 전하 완화시 정수 τ 에 관계하여 시간에 따라 완화된다.

$$Q = Q_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (19)$$

$$\tau = \rho \epsilon_0 \epsilon_r \quad (20)$$

여기서 Q 는 시간 t 에서 축적 전하량, Q_0 는 초기 축적 전하량, ρ 는 유전체의 비저항 [$\Omega \cdot \text{cm}$], ϵ_0 은 진공중의 유전율인 $8.85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$, ϵ_r 은 유전체의 비유전율을 각각 나타낸다.

일반적으로 전하 완화시 정수는 전하의 누설경로에 따라 결정되는데 유전체를 통한 전하의 완화시 정수는 유전체의 비저항과 비유전율에 의해 결정되며, 수 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 의 비저항과 수십에서 수 만의 범위를 가지는 비유전율에 의해 수 μsec 의 전하 완화시 정수를 가지게 된다.

(4) 글로우 방전

글로우 방전⁶⁵⁻⁶⁶⁾ 시에 분자들은 병진운동 에너지의 형태보다는 회전, 진동 에너지의 형태로서 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. (21)과 같이 정의가 된다.

$$\varepsilon = 3/2KT_e = 1/2mV_r^2 \quad (21)$$

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 반응들을 일어나게끔 유도하는데 충분한 전자에너지이다. 그러므로 전자볼트(eV) 온도는 플라즈마 온도보다 더욱 의미 있는 측정치로서 사용된다.

(5) 부채꼴형 방전

부채꼴형 방전은 Fig. 3-4에서 보는 것처럼 마주보는 전극의 가장 짧은 부분에서 절연과피가 된 후 평형상태에서 비평형상태로 방전이 전개되어 간다. 이는 마주보는 전극 사이에 높은 전압을 인가하면 전극 사이의 반응가스가 이온화 되면서 절연과피가 됨으로 두 전극의 가장 짧은 거리에서 방전이 시작된다. 방전 형성 시간(τ_i)에 특성은 전자밀도의 운동 에너지로부터 정의되며 다음 Eq. (22)에 의해 계산된다.

$$\frac{dn_e}{dt} = k_i n_e n_0 = \frac{n_e}{\tau_i} \quad (22)$$

여기서, k_i 는 이온 상수, n_e 와 n_0 는 전자와 가스의 농도이다. 깨끗한 공기에 방전 형성 시간(τ_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 방전길이 L 은 증가하며 유입 가스는 약 10m/sec 정도의 속도에서 약한 평형 플라즈마 방전으로 전환된다. 여기서 부채꼴형 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 부채꼴형 방전은 매우 밀접한 관계가 있다. 방전 전력이 200W 정도로 낮고 가스 유속이 10m/sec 이하이면 부채꼴형 방전 속도는 가스의 속도와 같다. 가스의 속도와 가스 유량이 증가하면 부채꼴형 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 절연과괴가 일어나는 사이클을 반복하면서 부채꼴형 플라즈마를 형성하게 된다. 이런 부채꼴형 플라즈마는 본 연구의 목적인 탄화수소 연료계질을 통한 합성가스 생산⁶⁷⁾뿐만 아니라 여러 분야에서 응용되어 적용되고 있다⁶⁸⁻⁷⁴⁾.

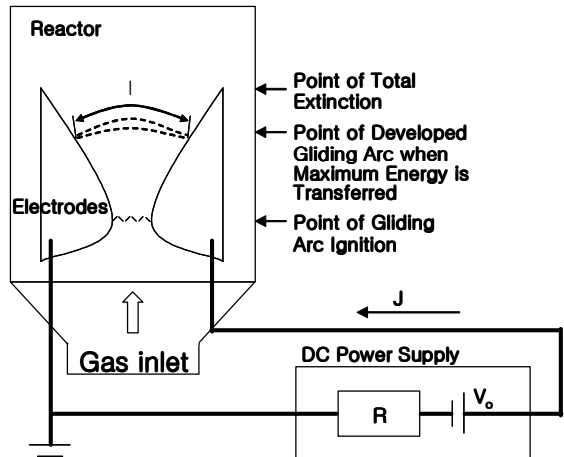


Fig. 3-4. Schematic of Glidarc plasma electric discharge.

3. 부채꼴형 플라즈마 개질반응 및 경제성

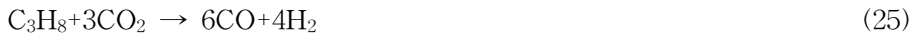
가. 개질 반응

프로판에 이산화탄소와 수증기를 주입하여 플라즈마 개질 반응시켰을 때 예상되는 반응은 매우 다양하므로 본 연구에서 Eqs. (23)~(32)를 대표 개질반응으로 하여 개질특성을 파악하였다⁷⁵⁻⁷⁶⁾.

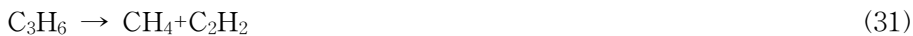
① 수증기 개질반응



② 이산화탄소 개질반응



③ 플라즈마 개질 반응



④ 수성가스 전이반응



나. 전환율 및 경제성

(1) 반응가스 전환율

반응가스 중의 프로판과 이산화탄소가 합성가스로 전환되는 전환율은 Eq. (33)에 의해 계산된다.

$$\eta = \left[\frac{V_{X_{in}} - V_{X_{out}}}{V_{X_{in}}} \right] \times 100 \quad (33)$$

여기서, η 는 성분 X 의 전환율(%), $V_{X_{in}}$ 은 성분 X 의 유입 농도(vol. %), $V_{X_{out}}$ 은 성분 X 의 유출 농도(vol. %) 이다.

(2) 에너지 전환율

주입연료인 프로판과 개질반응을 통해 생성되는 합성가스 중에 대표물질인 H_2 와 CO 를 통해 에너지 전환율을 Eq. (34)에 의해 계산한다.

$$Energy\ conversion\ rate(\%) = \frac{([H_2] + [CO])_{LHV}}{[C_3H_8]_{LHV}} \times 100 \quad (34)$$

여기서, $[C_3H_8]_{LHV}$ 는 주입연료 프로판에 저위발열량(kcal/Nm³), $([H_2] + [CO])_{LHV}$ 는 합성가스(H_2+CO)에 저위발열량(kcal/Nm³) 이다.

(3) 전기에너지 비용

프로판의 개질반응 통해 생산되는 합성가스(H_2+CO)의 단위 시간당 생산량과 생성된 합성가스가 연료전지에 공급되어 열적에너지가 이상적으로 전환 반응한다고 가정하여 생산된 전력을 통하여 전기에너지 비용(electric energy cost)을 Eq. (35)에 의해 계산한다.

$$Electric\ energy\ cost(kWh/Nm^3\ of\ syngas) = \frac{W_{el}}{([H_2] + [CO])} \quad (35)$$

여기서, W_{el} 은 합성가스(H_2+CO)에 의해 얻어진 시간당 전력(kW), $([H_2] + [CO])$ 는 단위시간당 합성가스(H_2+CO)의 생산량(Nm³/hr)이다.

제2절 실험장치 및 방법

1. 실험장치

Fig. 3-5와 Fig. 3-6은 실험에 사용한 부채꼴형 플라즈마 개질장치의 구성도와 장치 사진을 나타낸 것이다.

부채꼴형 플라즈마 개질장치는 부채꼴형 플라즈마 반응기, 입력 전원공급 장치, 가스 및 수증기 공급라인, 측정 및 분석라인으로 크게 네 부분으로 구성되어 있다.

부채꼴형 플라즈마 반응기는 부채꼴방전 플라즈마 영역(Glidarc plasma zone)과 촉매반응 영역(catalytic reaction zone)으로 구분되어 있으며, 입력 전원공급 장치는 반응기 내부에 안정적인 부채꼴방전 플라즈마를 유지하기 위한 장치로 최대 용량이 2 kW (직류 전압 : 10 kV, 직류 전류 : 0.2 A)이다.

가스/수증기 공급라인은 프로판과 이산화탄소는 각각의 MFC(Bronkhorst F201AC-FAC-22-V)에서 정밀 유량 제어되어 혼합탱크에서 혼합되며, 수증기 발생기에서 완전 기화된 수증기와 혼합되어 반응기로 공급된다. 또한 측정/분석라인은 전기특성 측정, 온도 측정, 가스 분석으로 구분된다.

상기 장치에 대한 설명은 각각의 장치부분에 상세히 기술하였다.

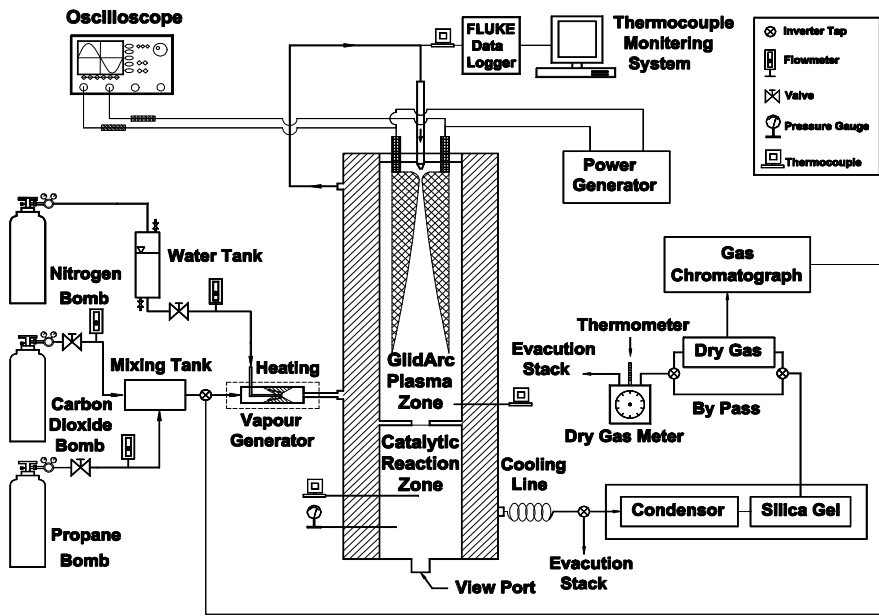


Fig. 3-5. Schematic of the experimental set up.

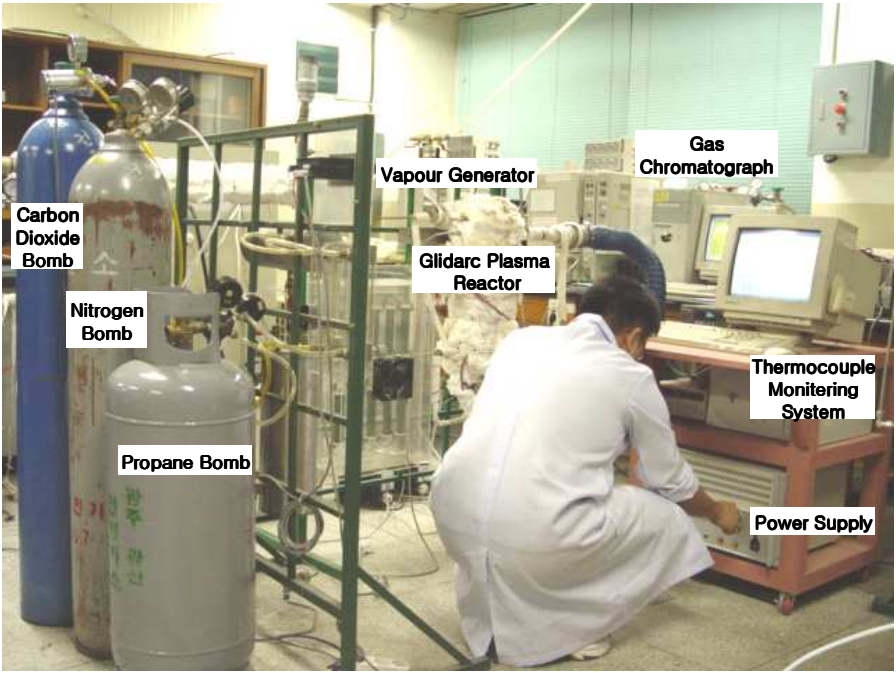


Fig. 3-6. Photograph of the experimental set up.

가. 부채꼴형 플라즈마 반응기

Fig. 3-7은 부채꼴형 플라즈마 반응기의 설계도면을 나타낸 것이고 Fig. 3-8과 Fig. 3-9는 부채꼴형 플라즈마 반응기 장치와 촉매 반응기와 니켈 촉매를 나타낸 사진이다.

Fig. 3-7에서 보는 것처럼 부채꼴형 플라즈마 반응기 내부는 가로 90mm, 세로 450mm, 폭 40mm 인 직사각형으로 되어 있으며, 전체 반응기 내부 용량은 1.6L 이다. 또한 반응기 내부는 세라믹 판에 의해 절연함으로 방전 전극에서 반응기 내부로 스파크가 형성되는 것을 방지하였다. 반응기는 플라즈마 반응영역과 촉매 반응영역으로 배플에 의해 구분되어 있으며, 플라즈마 반응영역의 부피는 1.1L이고 촉매 반응영역은 0.5L이다.

반응기 내 방전 전극의 길이는 210mm이고 고온에 의한 방전 전극의 변형을 방지하기 위해 스테인레스 스틸을 사용하였다. 축 대칭으로 마주보는 방전 전극의 최소 간격은 2mm이다. 반응가스 주입 분사 노즐의 직경은 $\Phi 2.5\text{mm}$ 로 반응가스가 반응기 내로 고속으로 분사되도록 하였다.

또한 본 반응기는 이중벽 구조로 제작되어 반응기 외벽에 전기 가열장치를 설치하여 외부 전원에 의해 가열하여 반응기 온도를 조절하였다. 반응기를 이중벽 구조로 제작함으로 주입된 반응가스는 반응기 내벽관을 통과하면서 예열되어 반응기로 주입된다. 또한 반응기에 열손실을 최소화하기 위하여 단열재로 싸여 있다.

Fig. 3-9의 촉매 반응기는 $\phi 4\text{mm}$ 의 구형 알루미나 담체에 13 wt% 니켈 촉매를 담지한 촉매로 촉매 반응기 전체를 충전하였다.

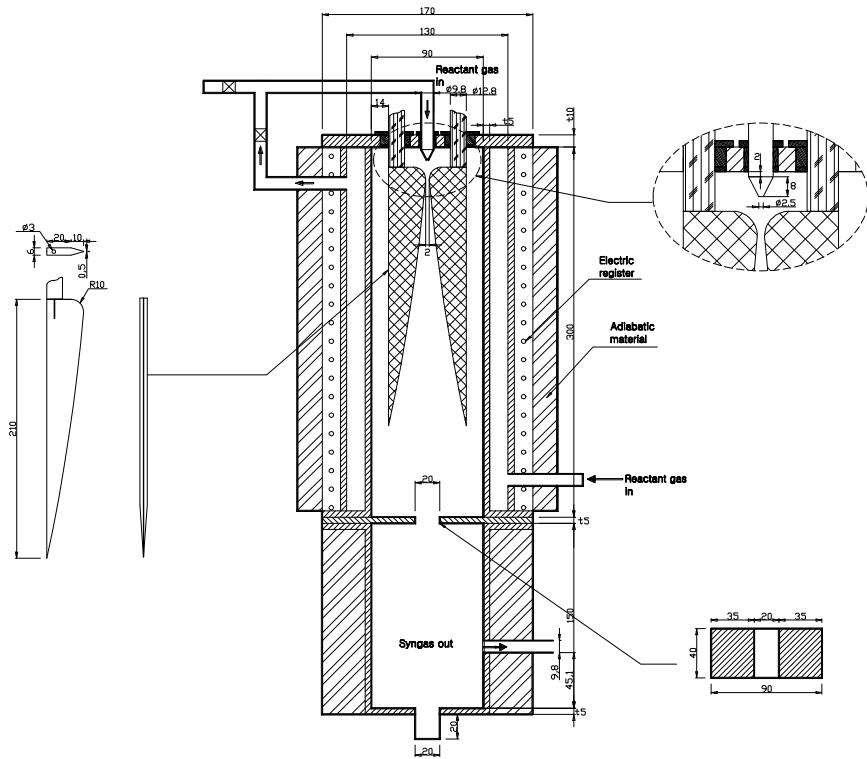


Fig. 3-7. Diagram of 2-dimension of Glidac plasma reactor.



Fig. 3-8. Photograph of Glidarc plasma reactor.



Fig. 3-9. Photograph of catalytic reactor and Ni catalyst.

나. 입력전원 공급장치

Fig. 3-10과 Fig. 3-11은 부채꼴형 플라즈마 개질기를 실험하기 위한 전원공급 장치의 도면과 장치 사진을 나타낸 것이다.

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 10kV까지 승압하였다. 또한 출력 측에 고전압 정류회로를 설치하여 안정적인 직류에 출력전압 및 전류가 공급되도록 하였다.

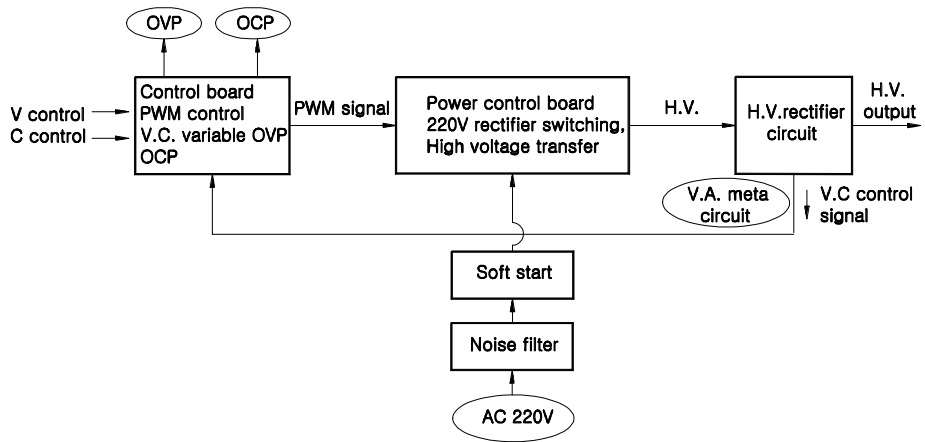


Fig. 3-10. Flow diagram of power supply for the NTP.



Fig. 3-11. Photograph of power supply for the NTP.

다. 가스 및 수증기 공급장치

Fig. 3-12와 Fig. 3-13은 가스 및 수증기 공급장치의 제작 사진과 수증기 공급장치의 도면을 나타낸 것이다.

Fig. 3-12에서 보는 것처럼 프로판과 이산화탄소는 각각의 MFC(Bronkhorst F201AC-FAC-22-V)에서 정밀 유량 제어되어 혼합탱크에서 혼합되며, 수증기 발생장치에서 완전 기화된 수증기와 혼합되어 반응기로 공급된다.

Fig. 3-13은 수증기량을 미세 공급하기 위해 고안된 수증기 공급 장치이다. 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 Fig. 3-14와 같은 수증기 발생장치를 제안하였다. 수증기 발생장치 중심부에는 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.

반응가스는 완전 기화된 수증기와 수증기 발생장치에서 혼합되어 반응기로 유입된다. 이때 반응가스는 물에 무화 및 이송에 역할을 수행한다. Fig. 3-15는 제작된 수증기 발생장치 사진이다.

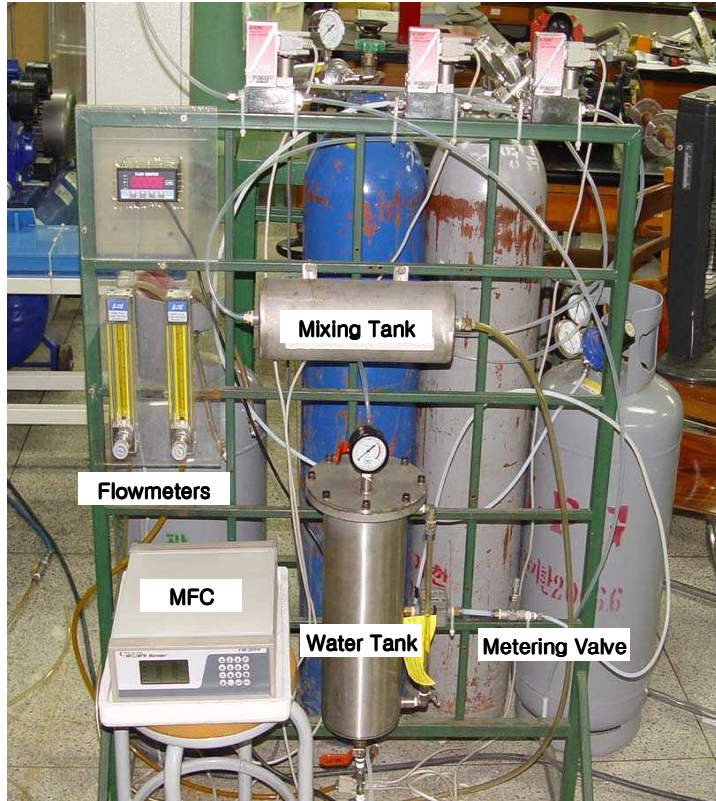


Fig. 3-12. Photograph of gas and vapour supply equipment.

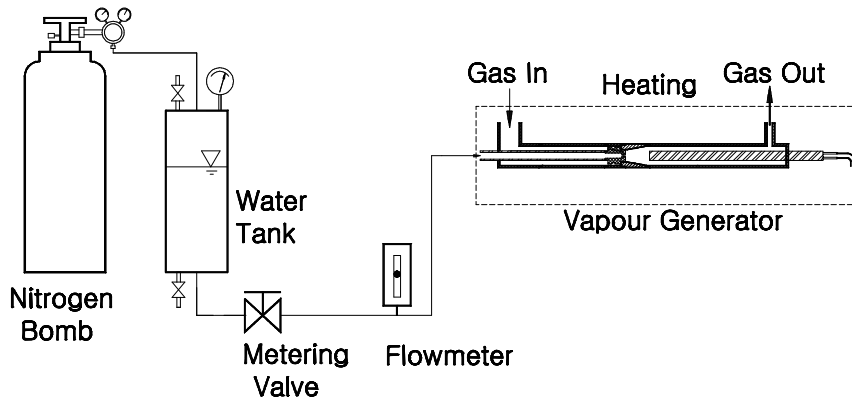


Fig. 3-13. Schematic of vapour supply equipment.

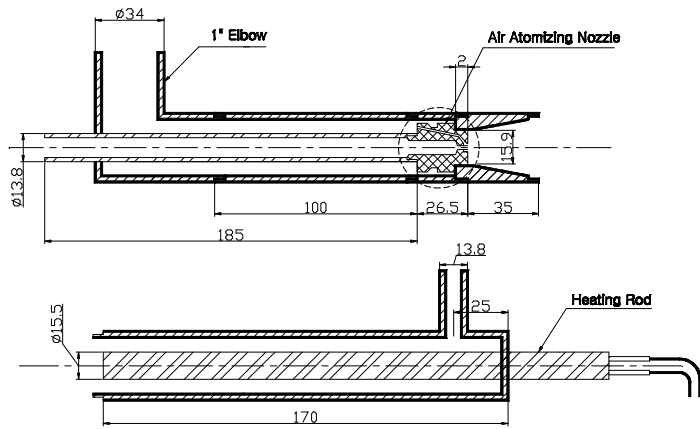


Fig. 3-14. Diagram of vapour generator.



Fig. 3-15. Photograph of vapour generator.

라. 측정 및 분석장치

측정 및 분석장치는 전기특성 측정, 온도 측정, 가스 분석으로 구분된다.

Fig. 3-16은 전기 특성 측정 장치 사진으로 디지털 오실로스코프(Tektronix TDS 3052, USA)이다. 전압은 고전압 프르브(Tektronix P6015A)로 측정하고, 전류는 전류 프르브(Tektronix A6303)로 측정하도록 구성되어 있다.

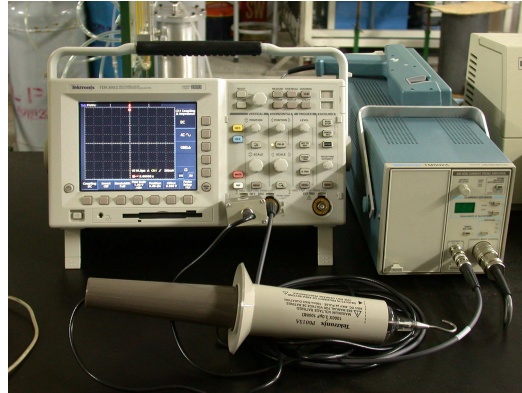


Fig. 3-16. Photograph of electric measuring system.

Fig. 3-17은 온도 측정장치 사진으로 반응기내의 가스온도 측정과 반응기의 정상 상태 확인을 위해 직경이 0.3mm인 K-type 열전대를 이용하여 데이터 분석장치 (Fluke Hydra Data Logger, USA)에 의해 측정된다.



Fig. 3-17. Photograph of temperature measuring system.

Fig. 3-18은 가스 분석장치 사진이다. 가스 분석장치는 샘플링 라인과 가스크로마토그래피(SHIMADZU-14B, Japan)로 구성되어 있으며, 반응기에서 생성된 수소, 일산화탄소, 중간생성물 등의 합성가스를 분석한다. 가스 분석라인은 반응기로부터 고온으로 배출되는 가스의 수분 분석을 위해 응축기에서 수분을 완전 응축하고 냉각기(Gaskühler ECP 20-2)에서 냉각된 후 가스크로마토그래피로 공급되어 건농도(dry basis) 기준으로 분석된다. 가스의 유량은 건식 가스메타(DC-2C, Japan)로 측정한다.

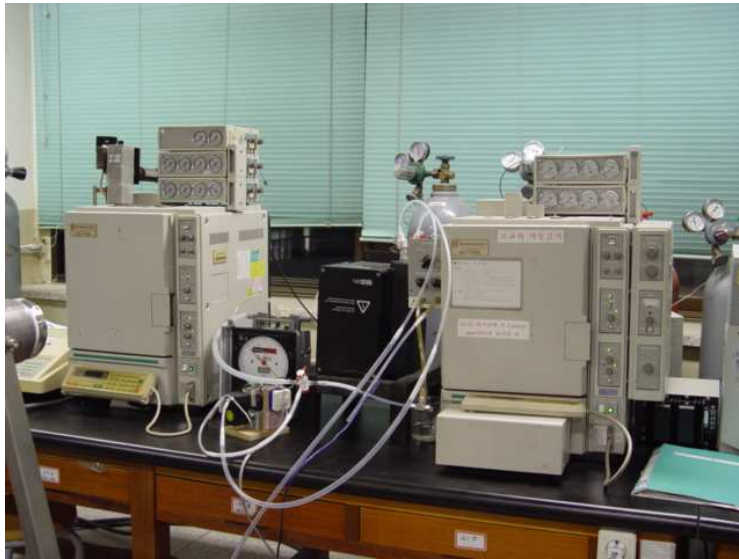


Fig. 3-18. Photograph of gas measuring line and gas chromatography.

2. 실험방법

전기적 특성인 입력 전압과 전류는 입력 전원공급 장치의 노브를 이용해서 조절되며, 고전압 프르브와 전류 프르브 그리고 디지털 오실로스코프에 의해 전압, 전류를 각각 측정하였다.

합성가스의 채취는 반응기 출구에 설치된 샘플링 포트에서 이루어지며, 채취된 시료는 냉각장치를 통과하여 수분을 응축시켜 제거하고 건가스 기준으로 가스크로마토그래프의 샘플링 루프로 연속적으로 유입되어 분석되었다. 분석은 TCD 검출기를 이용하였으며, 분석 컬럼에서 H₂는 Molecular Sieve 5A(80/100 mesh)로 CO는 Molecular Sieve 13X(80/100 mesh)로 C₃H₈, CO₂, CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₃H₆, C₃H₄는 HayeSep R(100/120 mesh)을 사용하였다. 분석조건은 Table 3-4와 같다.

온도는 반응기 내부의 부채꼴방전 플라즈마 영역, 촉매반응 영역, 반응기 분사노즐 직전에 열전대를 심어 데이터 분석 장치에 의해 실시간으로 모니터링 하였다. 실험 방법은 많은 반복 예비실험을 통해 최적조건을 도출하여 기준조건으로 정하여 실험 하였다.

Table 3-4. Analysis conditions of gas chromatography

Packing material	Analysis gas	Carrier gas	GC operating conditions				Detector
			Injection Temp.[°C]	Column oven[°C]	Detector Temp.[°C]	Current [mA]	
MS 5A ⁽¹⁾	H ₂	Ar	60	60	60	45	TCD
MS 13X ⁽²⁾	CO	He	100	40	120	80	
HS R ⁽³⁾	C ₃ H ₈ , CO ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₂ , C ₂ H ₄ , C ₃ H ₆ , C ₃ H ₄	He	100	100	150	120	

⁽¹⁾MS 5A - Molecular Sieve 5A[80/100 mesh]

⁽²⁾MS 13X - Molecular Sieve 13X[80/100 mesh]

⁽³⁾HS R - HayeSep R[100/120 mesh]

제3절 결과 및 고찰

1. 부채꼴형 플라즈마 개질에 의한 프로판 개질특성

실험은 반응기 외벽 온도를 $835\pm 10^\circ\text{C}$ 까지 가열하기 위해 반응기내로 공기를 보내어 전기 가열장치에 의해 120분 가열하여 안정화 시킨 후, 공기공급을 중단하고 프로판, 이산화탄소, 수증기를 개질기로 공급하여 본 실험을 수행하였다. 본 개질기의 시동특성 예는 Fig. 3-19와 같다.

실험방법은 많은 반복 예비실험을 통해 최적조건을 도출하여 기준조건(Table 3-5 참조)으로 정하여 실험하였다. 이 경우 반응기 온도를 $835\pm 10^\circ\text{C}$ 로 유지하고, 프로판, 이산화탄소, 수증기를 각각 4.7 l/min , 2.0 l/min , 7.3 l/min 로 총 유량은 14 l/min 으로 공급하였다. 입력 전력은 계산한 결과 1.37 kW 이다.

또한, 개질 반응에 영향인자 및 각각의 변수에 대한 변화량은 다음과 같다. 수증기 유량비($\text{H}_2\text{O}/\text{TFR}$) $0.50\sim 0.79$, 이산화탄소 유량비(CO_2/TFR) $0.14\sim 0.36$, 입력 전력 $0.3\text{ kW}\sim 1.37\text{ kW}$, 체류시간 $3.24\text{ sec}\sim 6.0\text{ sec}$ 이다.

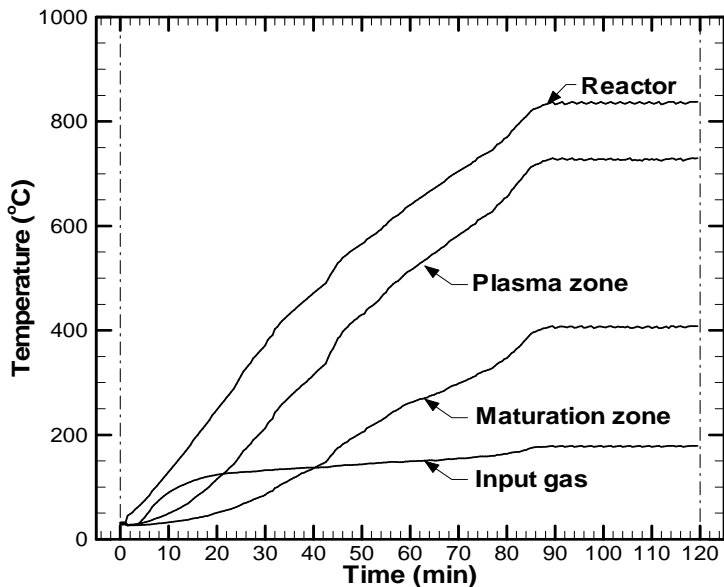


Fig. 3-19. Intial operating characteristics of the reformer.

가. 기준조건 연구

본 연구의 부채꼴형 개질기는 고온상태의 반응기 내부에서 스파크 형성없이 매우 안정적인 방전 상태를 유지하고 있다. 따라서 프로판을 개질 반응시켜 고농도 수소를 포함한 합성가스를 생산하는 개질특성 및 운전조건을 파악하고자 반복 실험하여 수소 생성율 및 전환율이 최적인 조건을 기준조건으로 하였다.

그 때의 실험조건 및 실험결과를 Table 3-5에 나타내었다.

기준조건의 개질반응 결과로 프로판 가스로부터 생성된 수분을 제외한 주요 합성가스의 농도는 H₂ 46.3%, CO 20.0%, CH₄ 8.6%, C₂H₂ 5.5%, C₃H₆ 1.52%, C₂H₄ 1.03%, C₃H₄ 0.41% 이다. 이 농도결과에서 또한 있듯이 합성가스의 대부분이 수소이며, 수소와 일산화탄소의 비는 2.3이다. 또한, 반응가스 중 미 반응하고 배출되는 프로판, 이산화탄소, 수증기의 농도는 각각 2.82%, 11.4%, 2.36%이며, 반응가스인 프로판, 이산화탄소, 수증기의 전환율은 각각 91.6%, 20.0%, 95.5% 이다.

Table 3-5. Experimental conditions and data for standard condition

Experimental conditions													
Conditions		Vapor flow ratio (H ₂ O/TFR ⁽¹⁾)		CO ₂ Component ratio (CO ₂ /TFR ⁽¹⁾)			Input electric power(kW)			Retention time (sec)			
Value		0.52		0.14			1.37			4.6			
Experimental data													
Syngas components (%)							Non-reaction gas			Syngas production efficiency(%) ⁽²⁾			H ₂ /CO
H ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₂	C ₃ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₄	C ₃ H ₈	CO ₂	H ₂ O	$\eta_{C_3H_8}$	η_{CO_2}	η_{H_2O}	
46.3	20.0	8.6	5.5	1.52	1.03	0.41	2.82	11.4	2.36	91.6	20.0	95.5	2.3

⁽¹⁾ TFR : Total flow rate(ℓ/min), i.e., C₃H₈ + CO₂ + H₂O

⁽²⁾ Calculated by Eq. (11)

나. 변수별 연구

수소의 생성율을 높이기 위해 개질 반응에 영향인자인 수증기 유량비, 이산화탄소 유량비, 입력 전력, 체류시간 변화에 대한 변수별 연구를 수행하였으며, 그 결과는 다음과 같다.

(1) 수증기 유량비 변화에 대한 영향

수증기 유량비(H_2O/TFR) 변화에 대한 프로판의 개질 특성을 파악하기 위하여 이산화탄소의 주입없이 수증기 주입량을 0.5~0.79의 변화를 통해 개질특성을 파악한 것이다. 여기서, TFR은 반응물의 총 유량($C_3H_8+H_2O$)이다.

Fig. 3-20은 합성가스 중 선별된 대표가스의 농도를 나타낸 것이다. 수증기 유량비 (H_2O/TFR)가 0.61인 경우에 수소의 발생이 최대값을 보인 후 다시 감소하는데 이는 수증기양의 증가로 인해 H_2 생성의 주 성분인 C_3H_8 , C_3H_6 의 농도밀도가 낮아져 반응이 효과적으로 이루어지지 못하기 때문이다. H_2 의 농도가 최대값을 갖는 수증기 유량비에서 프로판과 수증기의 개질반응이 활발하게 진행되고 있다. 이는 Fig. 3-21의 프로판과 수증기의 전환율에서도 확인할 수 있다. 수증기 유량비가 증가할수록 CO_2 의 생성량은 2.84%에서 8.26%로 증가하고 있는데 이는 Eq. (32)에서 보는 것처럼 개질반응에서 생성된 CO가 수증기와 반응하여 CO_2 로 전환되는 정반응이 우세하기 때문이다.

Fig. 3-21은 프로판과 수증기의 전환율과 H_2/CO 의 비를 나타낸 것이다. 수증기 유량비가 0.61에서 프로판과 수증기 전환율이 최대값인 각각 99.3%, 98.8%이고, H_2/CO 비는 2.22이다. 이는 주입된 프로판과 수증기의 대부분이 개질 반응되어 합성가스로 생성되기 때문이다.

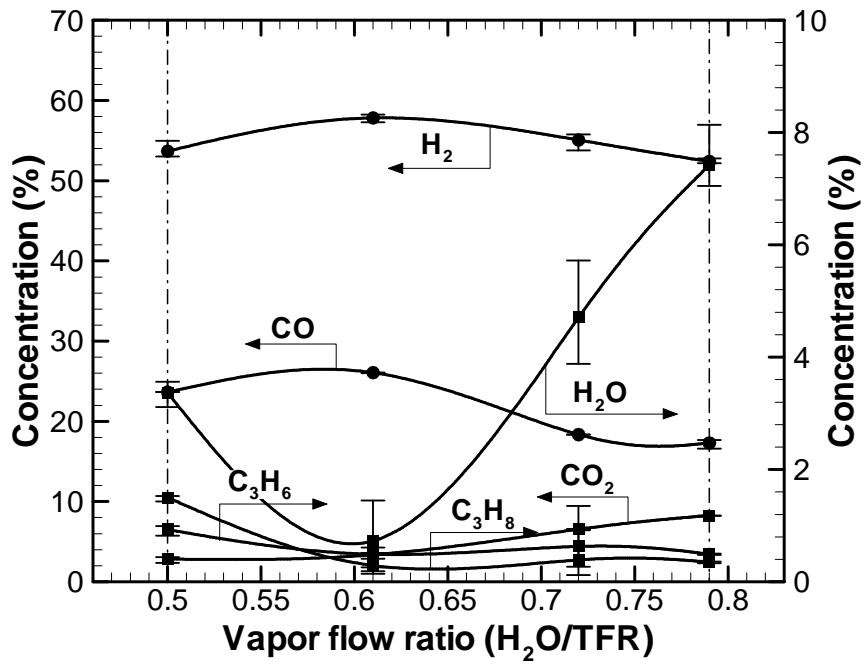


Fig. 3-20. Concentration of selected syngas components of the various vapor flow ratios.

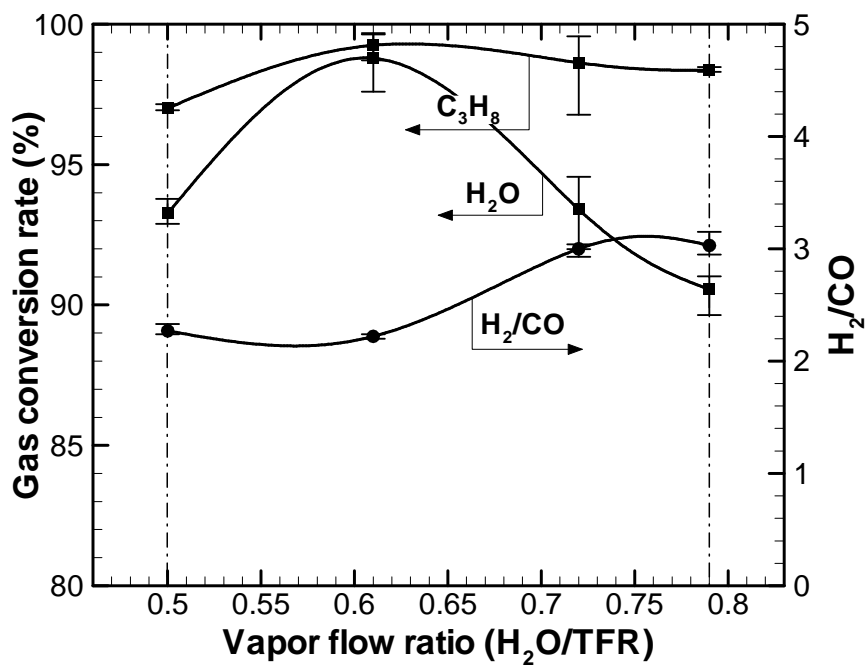


Fig. 3-21. Conversion rate and H₂/CO ratio of the various vapor flow ratios.

(2) 이산화탄소 유량비 변화에 대한 영향

수증기 개질에서 프로판과 수증기 전환율과 수소 발생이 최대인 조건에 프로판과 수증기 비율을 0.61로 고정한 후 전체 유량에 대한 이산화탄소 성분비(CO_2/TFR)를 0.14~0.36으로 변화시켜 실험한 결과이다. 여기서 TFR은 반응물의 총 유량($\text{C}_3\text{H}_8+\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$)이다.

Fig. 3-22는 프로판, 이산화탄소, 수증기의 전환율과 H_2/CO 의 비를 나타낸 것이다. 이산화탄소의 유량비 증가에 따라 수증기의 전환율은 거의 완전 전환되고 있다. 이는 수증기 유량비의 최적 조건에 수증기 비율을 고정하여 실험을 진행하였기 때문이다. 이때 프로판의 전환율은 이산화탄소 유량비가 증가할수록 전환율이 다소 증가하고 있는데 이는 주입되는 프로판에 유입량이 점차 감소함으로 미반응 프로판에 농도가 감소하였기 때문이다. 이는 Fig. 3-23의 C_3H_8 의 농도에서도 확인할 수 있다.

이산화탄소 전환율은 이산화탄소 유량비가 증가할수록 점차 증가하다가 0.26이상에서는 거의 일정한 분포를 보이고 있는데 이는 이산화탄소 개질반응에 일정량만이 관여하기 때문이다. 따라서 Fig. 3-23의 CO_2 농도를 보면 주입량 증가에 따라 점차적으로 증가하고 있다. H_2/CO 비를 보면 점차 감소하고 있는데 Fig. 3-23의 H_2 와 CO 의 농도에서 보는 것처럼 이산화탄소의 개질반응이 높게 진행되어 수소 생성이 낮고 일산화탄소의 생성이 높기 때문이다.

Fig. 3-23은 합성가스의 대표물질에 농도 분포와 미반응 프로판, 이산화탄소, 수증기의 농도를 나타낸 것이다. H_2 농도는 이산화탄소 유량비 증가에 따라 수소 생성의 주성분인 프로판에 주입량이 점차적으로 감소되므로 농도가 저하된다. 하지만 Eqs. (25),(26)에서 보는 것처럼 충분한 이산화탄소에 의한 개질 반응으로 CO 의 농도는 점차적으로 증가하다가 이산화탄소 유량비 0.29 이상에서는 거의 일정한 분포를 보이고 있다.

이는 Fig. 3-22의 이산화탄소 전환율과 같이 이산화탄소가 일정량만이 개질 반응에 관여함으로 CO_2 에 미반응 농도가 점차적으로 증가하고 있다. 이때 반응가스 중에 C_3H_8 , C_3H_6 , H_2O 는 평균적으로 5% 안팎에 미반응 농도를 보이고 있다.

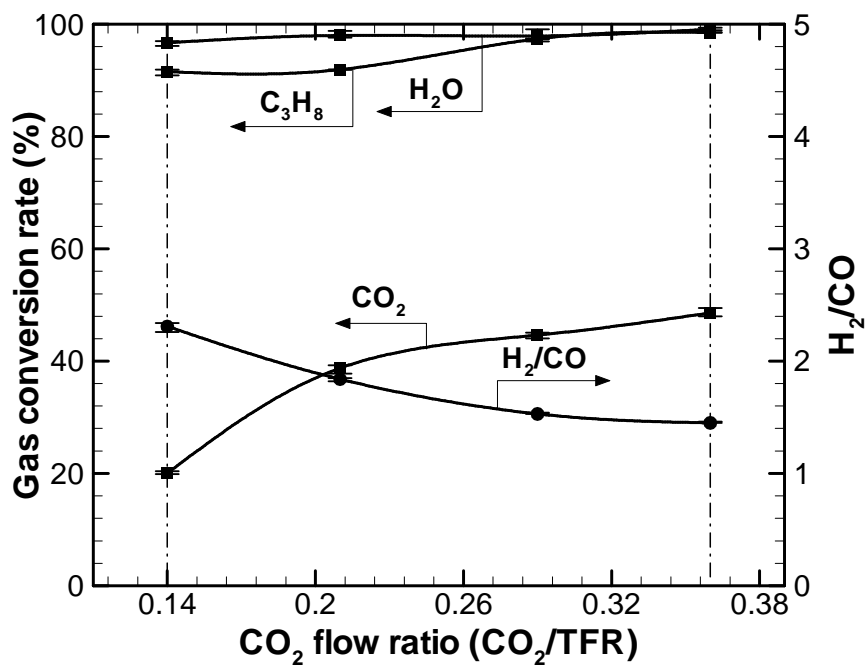


Fig. 3-22. Conversion rate and H₂/CO ratio of the various CO₂ flow ratios.

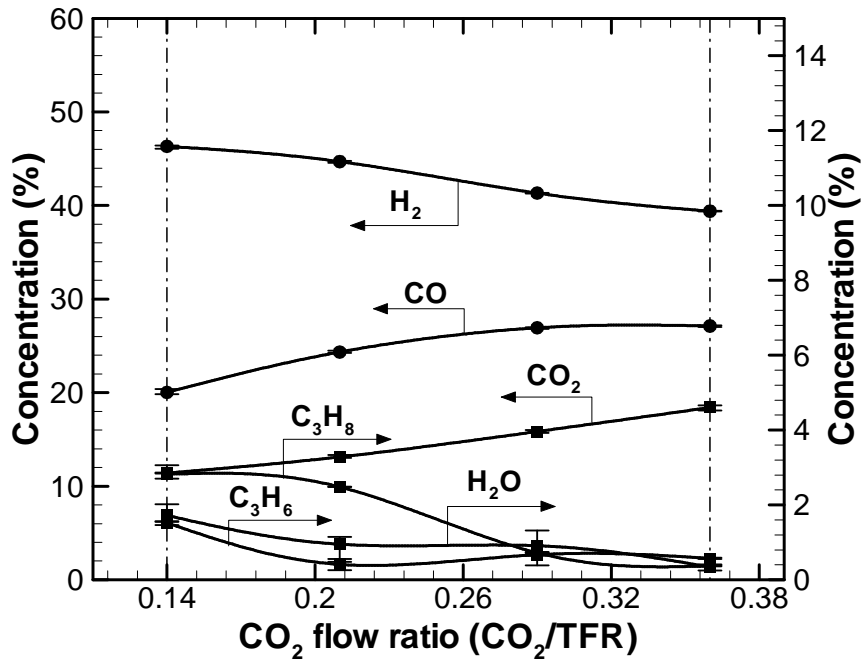


Fig. 3-23. Concentration of selected syngas components of the various CO₂ flow ratios.

(3) 입력 전력 변화에 대한 영향

모든 운전변수는 Table 3-5의 기준 조건과 동일하게 유지한 상태에서 입력 전력을 0.3 kW~1.37 kW로 변화시켰을 때의 실험결과이다.

Fig. 3-24는 합성가스 중에 대표적인 성분에 대한 농도분포와 미반응 반응가스의 농도를 나타낸 것이다. 결과에서 알 수 있듯이 입력 전력이 증가함에 따라 C_3H_8 이 점진적으로 감소하는 반면 합성가스의 주성분인 H_2 와 CO 의 생성은 증가된다. 이는 반응기 내의 전기에너지가 증가됨에 따라 화학종들이 충분한 에너지 전자와 충돌에 의해 반응성이 강한 라디칼이 되어 개질반응이 활발하게 진행되기 때문이다.

또한 개질반응이 활성화됨으로 크래킹에 의해 생성되는 합성가스 성분 중 CH_4 을 제외한 C_2H_2 , C_2H_4 , C_3H_4 농도는 대체적으로 감소하는 경향을 보이고 있으며 전체 농도가 10% 정도이다. 이는 다분자의 탄화수소가 단분자의 탄화수소로 전기적인 에너지에 의해 크래킹 반응이 연속적으로 진행되기 때문이다.

Fig. 3-25는 반응가스인 프로판, 이산화탄소, 수증기의 전환율과 H_2/CO 비를 나타낸 것이다. 주입 프로판과 이산화탄소, 수증기는 입력전력이 증가함에 따라 전환율을 또한 점차적으로 증가하고 있다. 이때 프로판과 수증기의 경우는 입력전력이 낮아도 반응성에 큰 차이를 보이지 않지만 안정적인 물질인 CO_2 의 경우는 입력전력이 증가할수록 전환율의 변화폭이 크다. 이는 강한 전기적 에너지에 의한 CO_2 의 크래킹 반응이 증가하기 때문이다.

H_2/CO 비는 입력 전력 증가에 따라 합성가스의 주성분인 H_2 와 CO 가 비례적으로 증가함으로 값의 변화가 거의 없다.

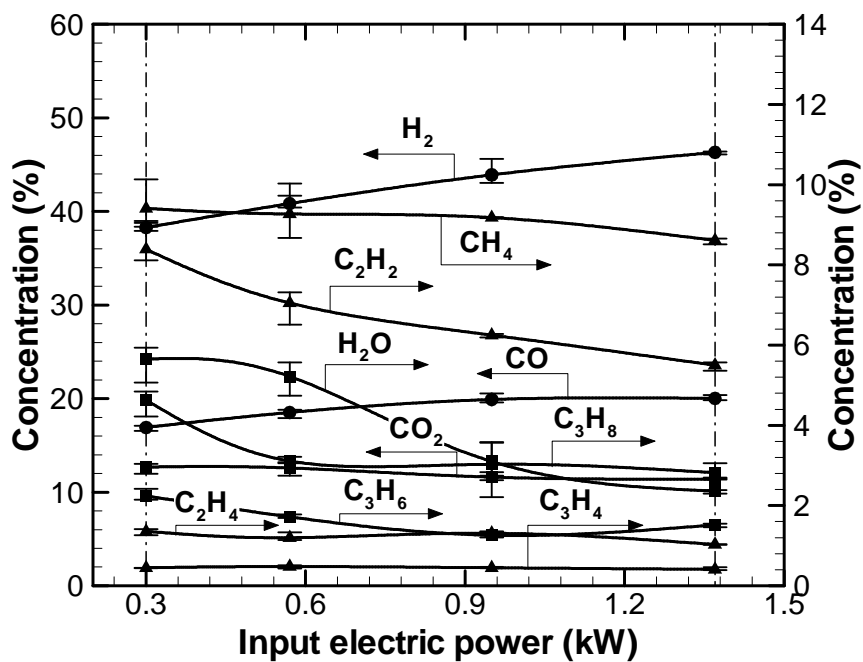


Fig. 3-24. Concentration of selected syngas components of the various input electric powers.

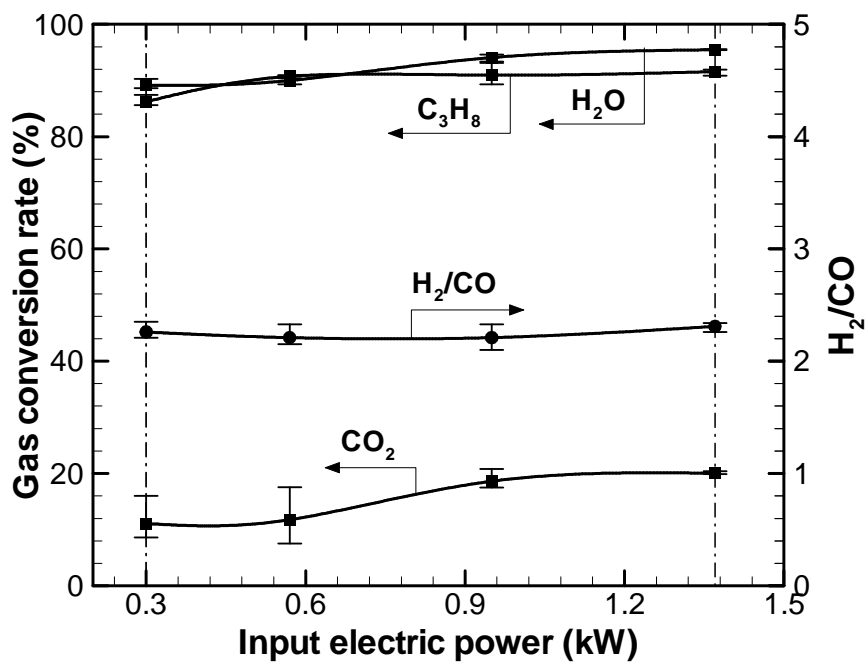


Fig. 3-25. Conversion rate and H₂/CO ratio of the various input electric powers.

(4) 체류시간 변화에 대한 영향

반응기 내에 반응가스의 성분비를 Table 3-5의 기준조건으로 일정하게 유지한 상태에서 반응기 내에서 개질 반응하는 반응가스의 체류시간을 3.24 초~6 초로 변화시켰을 때의 실험결과이다.

Fig. 3-26의 결과에서 볼 수 있듯이 가스 체류시간이 증가할수록 충분한 에너지 전자가 가스 분자와 충돌이 증가함으로 개질반응이 활성화되어 H₂의 생성이 증가한다.

체류시간이 4.6초 이상에서는 반응기 용량에 비해 유입 유량이 적어 체류시간이 충분함으로 H₂생성의 주성분인 C₃H₈과 C₃H₆가 거의 완전 개질반응을 한다. 이때, CO, CO₂와 H₂O의 농도변화가 거의 없는데 이는 Eq. (32)의 수증기 전환반응에 정반응과 역반응이 연속적으로 진행되기 때문이다. 또한 Fig. 3-27의 이산화탄소와 수증기 전환율에서도 확인할 수 있다. 따라서 본 반응기의 가스 체류시간을 4.6초로 설정하였다.

Fig. 3-27은 체류시간 변화에 따른 프로판, 이산화탄소, 수증기의 전환율과 H₂/CO 비를 나타낸 것이다. 반응가스 중에 프로판과 수증기의 전환율은 체류시간이 3.8초 이상에서는 대체적으로 90%이상에 높은 전환율을 보이고 있다. 하지만 이산화탄소의 전환율은 체류시간 3.8초까지는 점차 감소하다가 3.8초 이상에서는 대체적으로 20% 정도의 고른 분포를 보이고 있다.

이때 이산화탄소와 수증기의 전환율을 보면 체류시간이 3.8초 이내로 짧아지면 수증기 개질반응은 감소하고 이산화탄소의 개질반응이 상대적으로 증가하고 있다. 이는 Fig. 3-27에 미반응 수증기 농도가 급격히 증가함에서도 확인할 수 있다.

따라서 가스 체류시간은 반응 접촉시간과 밀접한 관련이 있으며, 반응기 용량에 적절한 주입 유량의 설정은 전기 및 열에너지 손실을 최소화하고 효율을 극대화할 수 있기 때문에 매우 중요하다.

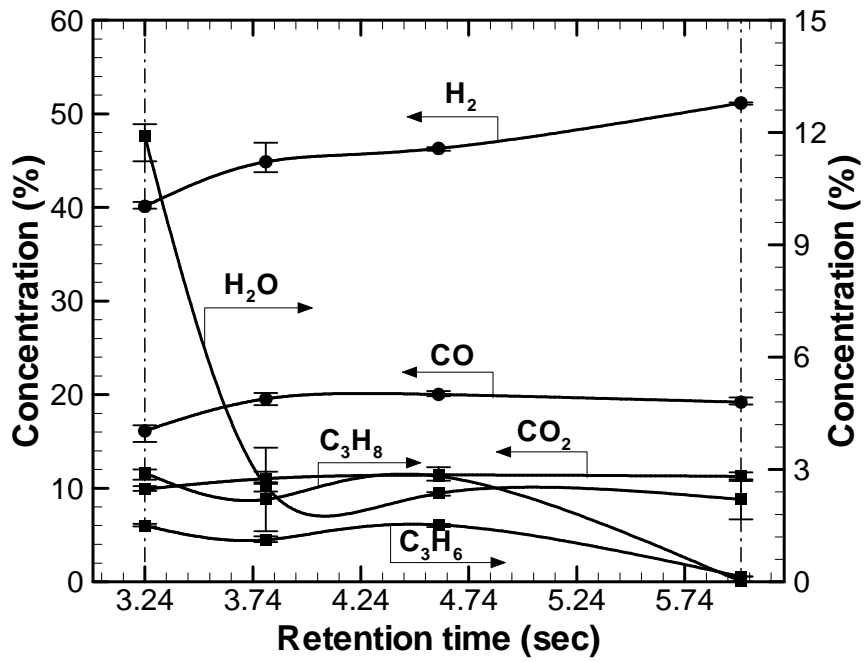


Fig. 3-26. Concentration of selected syngas components of the various retention times.

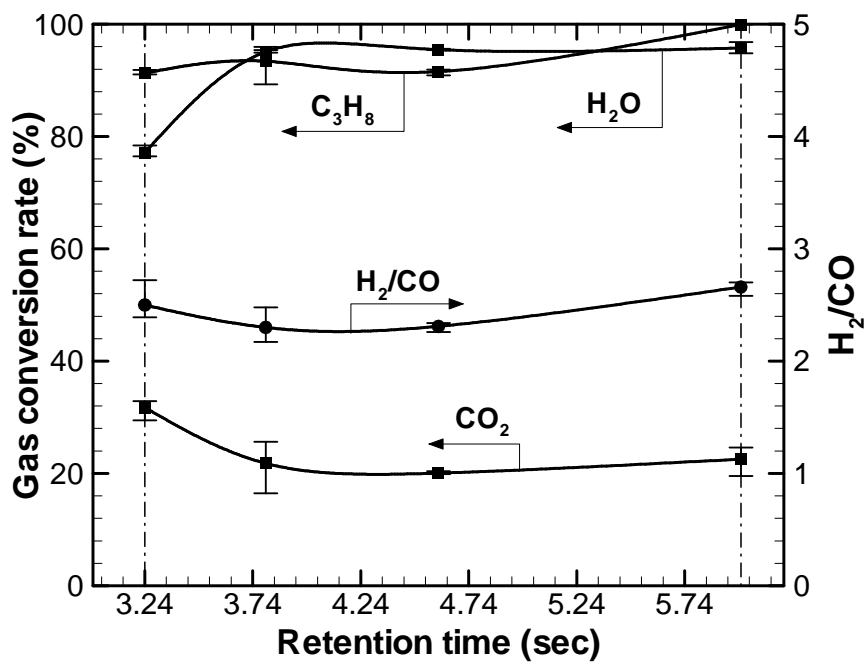


Fig. 3-27. Conversion rate and H_2/CO ratio of the various retention times.

2. 촉매연계 부채꼴형 플라즈마 개질특성 및 경제성

부채꼴형 플라즈마 반응기의 개질 실험은 강한 흡열반응으로 반응기 내부에 고온의 온도 유지가 중요하다. 이에 반응기 내부 최적온도는 이전의 다른 연구를 통해 반응기 부채꼴방전 플라즈마 영역에 온도를 $630\pm 10^\circ\text{C}$ 로 설정하였다^{17,75)}. 반응기의 시동 특성의 예는 Fig. 3-28과 같다.

실험방법은 많은 반복 예비실험을 통해 최적조건을 도출하여 기준조건(Table 3-6 참조)으로 정하여 실험하였다. 부채꼴방전 플라즈마 영역의 온도를 $630\pm 10^\circ\text{C}$ 로 유지하고, 프로판 $4.2 \ell/\text{min}$, 이산화탄소 $2.0 \ell/\text{min}$, 수증기 $7.8 \ell/\text{min}$ 로 총 유량은 $14 \ell/\text{min}$ 으로 공급하며, 방전 입력 전력은 1.37 kW 이다.

또한, 개질반응의 주요 영향인자인 수증기 유량비($\text{H}_2\text{O}/\text{TFR}$) $0.39\sim 0.79$, 이산화탄소 유량비(CO_2/TFR) $0.14\sim 0.45$, 반응가스 유량 $11\sim 20 \ell/\text{min}$, 입력 전력 $0.4\sim 1.37 \text{ kW}$ 범위에서 변수별 연구를 수행하였다.

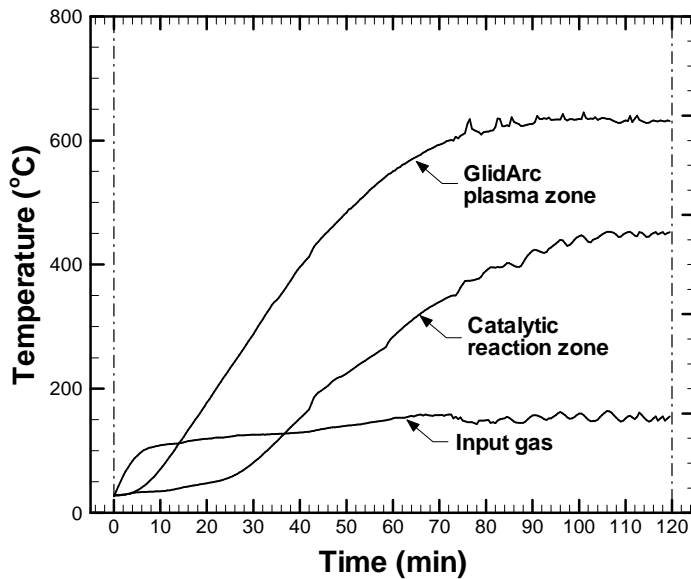


Fig. 3-28. Initial operating characteristics of the Glidarc plasma reformer.

가. 기준조건 연구

기준조건에서 프로판 개질반응 결과로 생성된 수분을 제외한 주요 합성가스의 농도는 H₂ 44.4%, CO 18.2%, CH₄ 11.2%, C₂H₂ 2.0%, C₃H₆ 1.6%, C₂H₄ 0.6%, C₃H₄ 0.4% 이다. 위 결과에서 알 수 있듯이 합성가스의 대부분이 수소와 일산화탄소이고, H₂/CO 비는 2.4로 수증기와 이산화탄소 개질이 동시에 진행될 때의 이상적인 H₂/CO 비 2.2¹⁸⁾보다 약간 높은 값을 나타내는 것은 Eq. (15)에 수증기 개질반응이 우세하게 진행되기 때문이다. 이때 반응가스인 프로판, 이산화탄소의 전환율은 각각 62.6%, 29.2% 이며, 에너지 전환율은 25.3%이다.

생성된 합성가스(H₂+CO)가 이상적인 반응으로 가정 시에 연료전지를 통해 얻어지는 전기에너지 비용은 1.97 kWh/Nm³이며, 개질 반응 시에 합성가스(H₂+CO) 생성을 위해 소비되는 전력량은 1.02 kWh/Nm³로 프로판을 개질반응하여 합성가스를 생산함으로 얻어지는 전기에너지 비용의 경제성이 48.9%로 향상되었다. 이는 Czernichowski 등¹⁷⁾의 연구결과 57%에 미치지 못하지만 본 연구에서 개발한 개질장치는 경제적인 가능성이 있음을 확인하였다.

Table 3-6. Experimental conditions and data for standard condition

Experimental conditions											
Conditions		Vapor flow ratio (H ₂ O/TFR ⁽¹⁾)			CO ₂ flow ratio (CO ₂ /TFR ⁽¹⁾)			Reactant gas flow rate(ℓ/min)		Input electric power(kW)	
Value		0.55			0.14			14		1.37	
Experimental data											
Syngas components (%)							Syngas production efficiency(%) ⁽²⁾		H ₂ /CO	Energy conversion rate(%) ⁽³⁾	Electric energy cost (kWh/Nm ³) ⁽⁴⁾
H ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₂	C ₃ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₄	η _{C₃H₈}	η _{CO₂}	2.4	25.3	1.97
44.4	18.2	11.2	2.7	1.9	0.6	0.4	62.6	29.2			

⁽¹⁾ TFR : Total flow rate(ℓ/min), i.e., C₃H₈ + CO₂ + H₂O

⁽²⁾ Calculated by Eq. (11)

⁽³⁾ Calculated by Eq. (12)

⁽⁴⁾ Calculated by Eq. (13)

나. 변수별 연구

수소 생산 및 경제성 향상을 위해 개질반응의 영향인자인 수증기 유량비, 이산화탄소 유량비, 입력 전력, 반응가스 유량 변화에 대한 변수별 연구를 수행하였으며, 그 결과는 다음과 같다.

(1) 수증기 유량비 변화에 대한 영향

수증기 유량비(H_2O/TFR) 변화에 대한 프로판의 개질 특성을 파악하기 위하여 이산화탄소의 주입없이 수증기 주입량의 변화를 통해 개질특성을 파악한 것으로 수증기 유량비(H_2O/TFR) 변화는 0.39~0.79이다. 여기서 TFR은 반응물의 총 유량($C_3H_8+H_2O$)이다.

Fig. 3-29는 합성가스 중 선별된 대표가스의 농도를 나타낸 것이다. 수증기 유량비(H_2O/TFR)가 0.61~0.69인 경우에 H_2 의 생성 농도가 54.1~56.1%로 농도의 변화 폭이 크지 않아 수증기 유량비가 0.65일 때를 최적 운전조건으로 하였다. H_2 의 농도는 수증기 유량비가 0.61~0.69인 경우에 최대값을 보인 후 다시 감소하는데 이는 수증기량의 증가로 인해 H_2 생성의 주 성분인 주입 C_3H_8 의 농도밀도가 낮아졌기 때문이다. 또한 CO의 경우는 수증기 유량비가 증가할수록 충분한 수증기 상태에서 Eq. (32)의 정반응이 우세하게 진행됨으로 인해 CO_2 의 농도는 점차 증가하고 있으며, 그 결과 Fig. 3-31의 H_2/CO 비가 3.7정도에 높은 값을 나타내고 있다.

Fig. 3-30은 프로판 전환율과 H_2/CO 의 비를 나타낸 것이다. 프로판 전환율을 보면 수증기 유량비가 0.54이하에서는 주입된 프로판 양이 많아 플라즈마 개질에 의한 Eqs. (19)~(22)에 크래킹 반응에 비중이 높아짐으로 Fig. 3-29에서 보는 것처럼 CH_4 의 농도가 높게 나타나고 있다.

Fig. 3-31은 에너지 전환율 변화와 전기에너지 비용 변화를 나타낸 것이다. 에너지 전환율의 경우 수증기 유량비가 증가할수록 12.7~34.4%로 점차적으로 증가하는 분포특성을 보이고 있다. 이는 프로판량은 점차적으로 감소하지만 개질 반응에 관여하는 프로판의량은 커졌기 때문이다. 따라서 Fig. 3-29에서 보는 것처럼 합성가스 중의 H_2 와 CO의 농도 변화폭은 크지 않으며, 미반응 상태로 빠져나가는 프로판 농도는 낮아진다. 이때 합성가스(H_2+CO)에서 생성되는 전기에너지 비용은 1.91~2.26 kWh/Nm³로 평균 2.1 kWh/Nm³의 전기에너지 비용을 나타낸다.

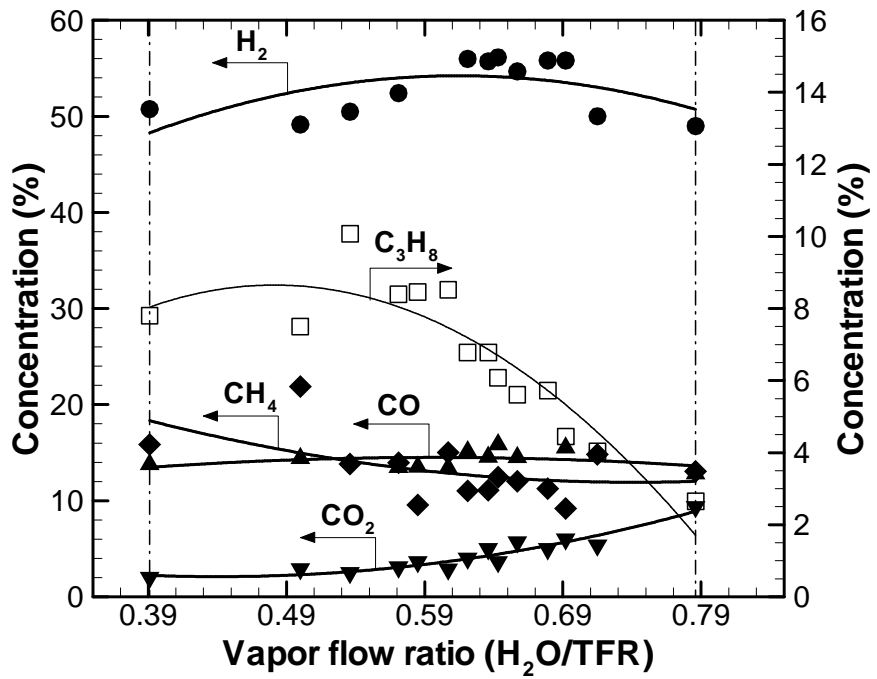


Fig. 3-29. Concentration of selected syngas components of the various vapor flow ratios.

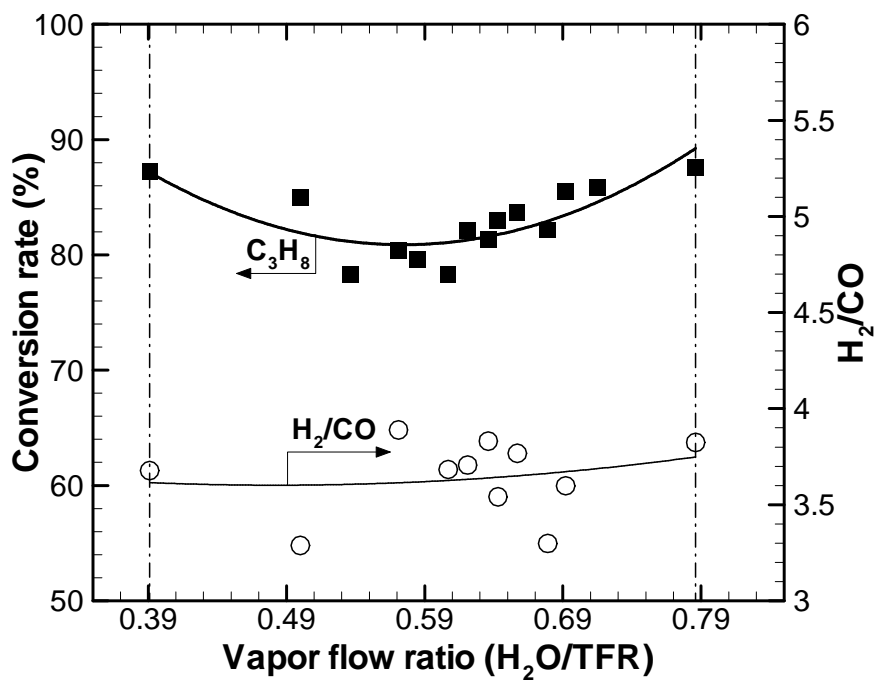


Fig. 3-30. Conversion rate and H₂/CO ratio of the various vapor flow ratios.

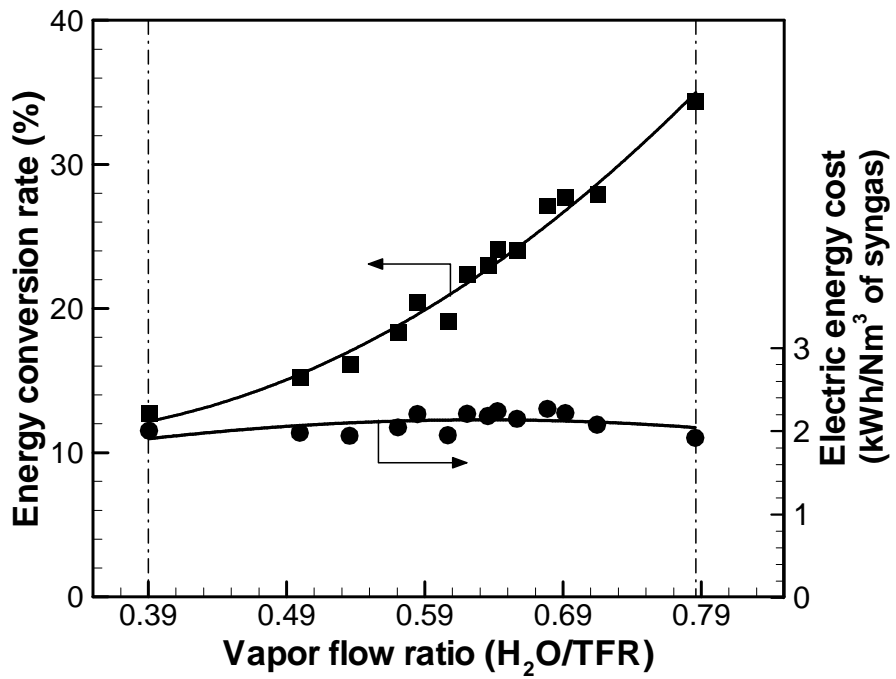


Fig. 3-31. Energy conversion rate and electric energy cost of the various vapor flow ratios.

(2) 이산화탄소 유량비 변화에 대한 영향

수증기 유량비 변화에서 수소 발생이 최대인 운전 조건인 수증기 유량비 0.65를 고정하고 이산화탄소를 첨가하여 이산화탄소 유량비(CO_2/TFR)를 0.14~0.45으로 변화시켜 실험한 결과이다. 여기서 TFR은 반응물의 총 유량($\text{C}_3\text{H}_8+\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$)이다.

Fig. 3-32는 프로판과 이산화탄소 전환율과 H_2/CO 의 비를 나타낸 것이다. 이산화탄소의 유량비 증가에 따라 프로판과 이산화탄소의 전환율에 변화폭이 크지 않고 유사한 분포를 보이고 있다. 이는 주입 프로판의 개질에 관여하는 이산화탄소의 양이 한정적인 것으로 Fig. 3-33의 미반응 상태로 배출되는 이산화탄소 농도가 점차적으로 증가하는 것에서 확인할 수 있다.

H_2/CO 의 비는 Fig. 3-33에 H_2 농도가 이산화탄소 유량비 증가에 따라 급격히 감소하는 반면에 CO 의 농도는 다소 증가함으로 점차적으로 감소하고 있다. 이는 주입된 충분한 이산화탄소 양에 의해 Eq. (32)에 역반응이 우세하게 진행되기 때문이다. C_3H_8 은 이산화탄소 유량비가 증가할수록 주입량이 감소하며 따라서 프로판 크래킹 반응에 의해 생성되는 주성분인 CH_4 도 유사한 경향의 농도 변화를 보이고 있다.

Fig. 3-34는 에너지 전환율과 전기에너지 비용의 변화를 나타낸 것이다. 에너지 전환율은 이산화탄소 유량비 변화에 따라 23.5~30.6%로 증가하는데 이는 이산화탄소 유량비 증가에 따라 주입연료인 프로판량은 점차적으로 감소하지만 개질 반응에 관여하는 프로판량은 커졌기 때문이다. 이때 합성가스(H_2+CO)에서 생성되는 전기에너지 비용은 Fig. 3-34의 H_2 농도의 감소로 1.5~2.01 kWh/Nm³ 범위에서 감소하고 있다.

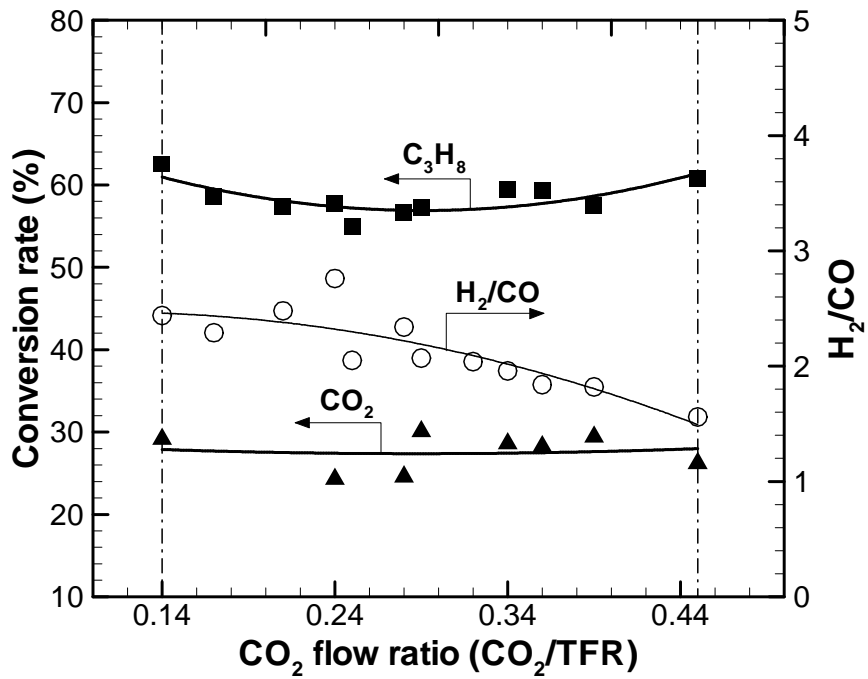


Fig. 3-32. Conversion rate and H₂/CO ratio of the various CO₂ flow ratios.

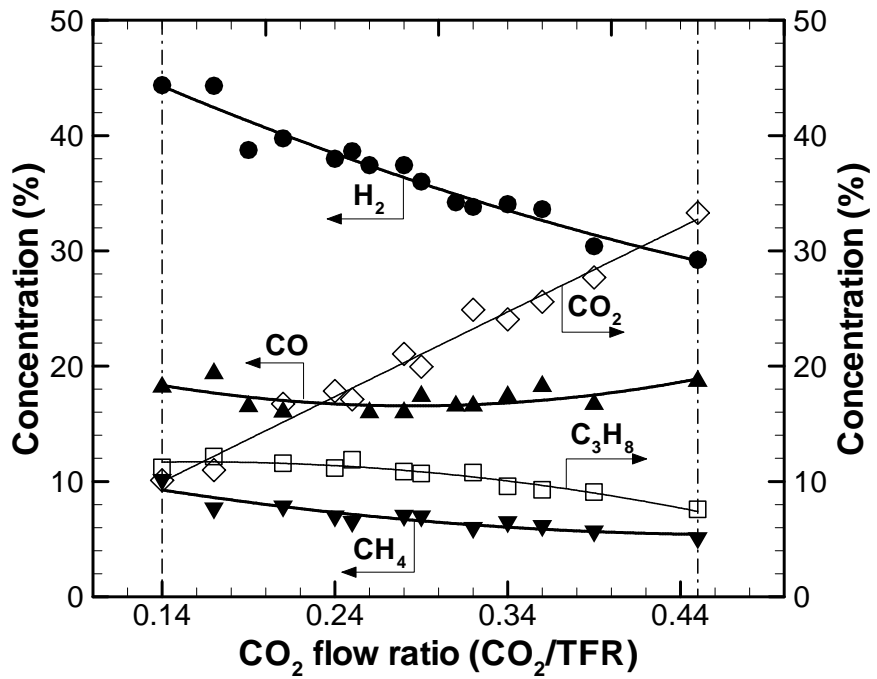


Fig. 3-33. Concentration of selected syngas components of the various CO₂ flow ratios.

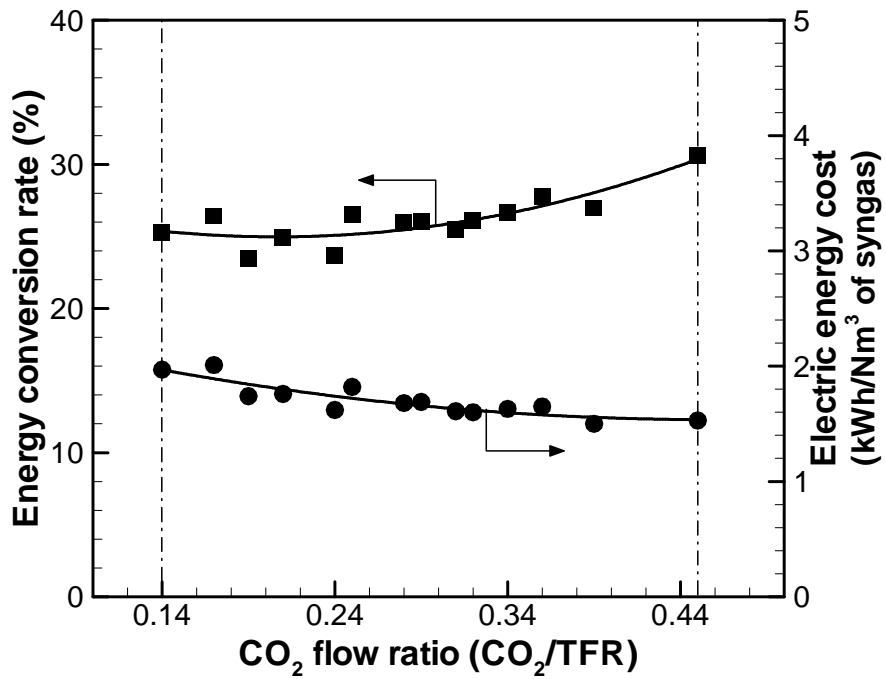


Fig. 3-34. Energy conversion rate and electric energy cost of the various CO₂ flow ratios.

(3) 입력 전력 변화에 대한 영향

모든 운전변수는 Table 3-6의 기준 조건과 동일하게 유지한 상태에서 입력 전력을 0.4~1.37 kW로 변화시켰을 때의 실험결과이다.

Fig. 3-35는 합성가스 중 선별된 대표가스의 농도를 나타낸 것이다. 입력 전력이 증가함에 따라 C_3H_8 과 CO_2 는 감소하고 합성가스 중에 주성분인 H_2 와 CO 생성은 증가하고 있다. 이는 반응기 내의 전기에너지가 증가됨에 따라 화학종들이 충분한 에너지 전자와 충돌에 의해 반응성이 강한 라디칼이 되어 개질반응이 활발하게 진행되기 때문이다. 이는 Fig. 3-36의 반응가스의 주성분인 프로판과 이산화탄소 전환율의 증가에서도 확인할 수 있다.

또한 Fig. 3-36의 H_2/CO 비는 입력 전력 증가에 따라 합성가스의 주성분인 H_2 와 CO 농도가 비례적으로 증가함으로 값의 변화가 거의 없다. 플라즈마 개질반응으로 주로 생성되는 CH_4 의 경우는 입력 증가에 따라 크래킹 반응이 커짐으로 다소 증가한 반면에 나머지 $C_2\sim C_3$ 계 탄화수소 농도는 대체적으로 감소하는 경향을 보이고 있다.

Fig. 3-37은 에너지 전환율과 전기에너지 비용의 변화를 나타낸 것으로 입력전력 증가에 따라 점차적으로 증가하고 있다. 이때 에너지 전환율은 입력 전력 증가에 따라 18.0~25.3%의 변화를 보이며, 전기에너지 비용은 1.4~1.98 kWh/Nm³의 변화를 나타내고 있다. 이때 합성가스 생성을 위해 입력되는 전기에너지 비용은 0.21~1.01 kWh/Nm³의 변화를 보인다.

따라서 전기에너지 비용의 경제성은 입력 전력이 0.4 kW일 때 85%의 가장 높은 에너지효율 향상을 보이고 있다. 결과적으로 입력 전력은 합성가스의 개질반응을 촉진하지만 생성되는 합성가스의 조성은 입력 전력변화보다는 반응가스의 조성에 의해 결정되기 때문이다⁷⁷⁾.

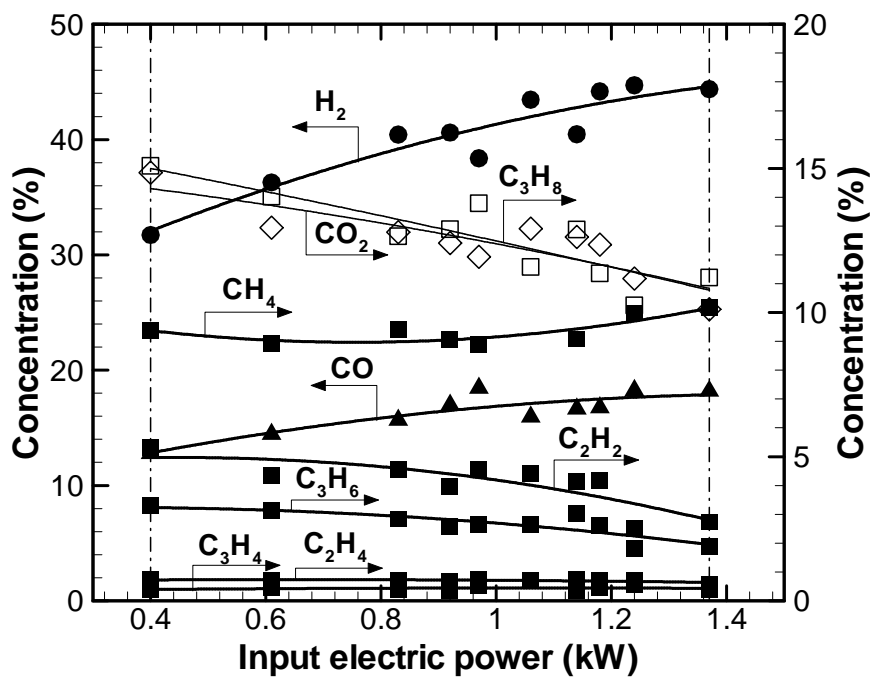


Fig. 3-35. Concentration of selected syngas components of the various input electric power.

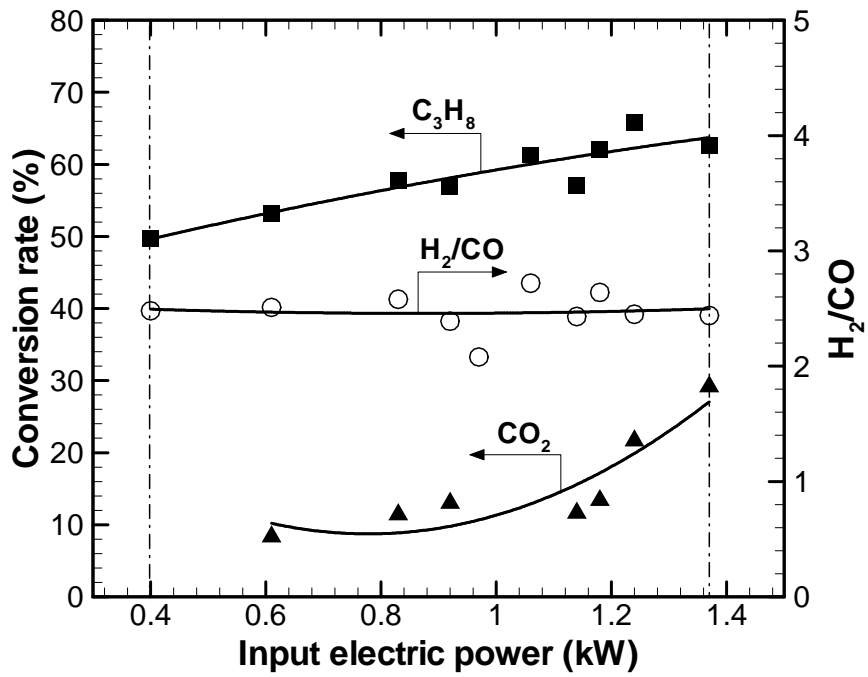


Fig. 3-36. Conversion rate and H₂/CO ratio of the various input electric power.

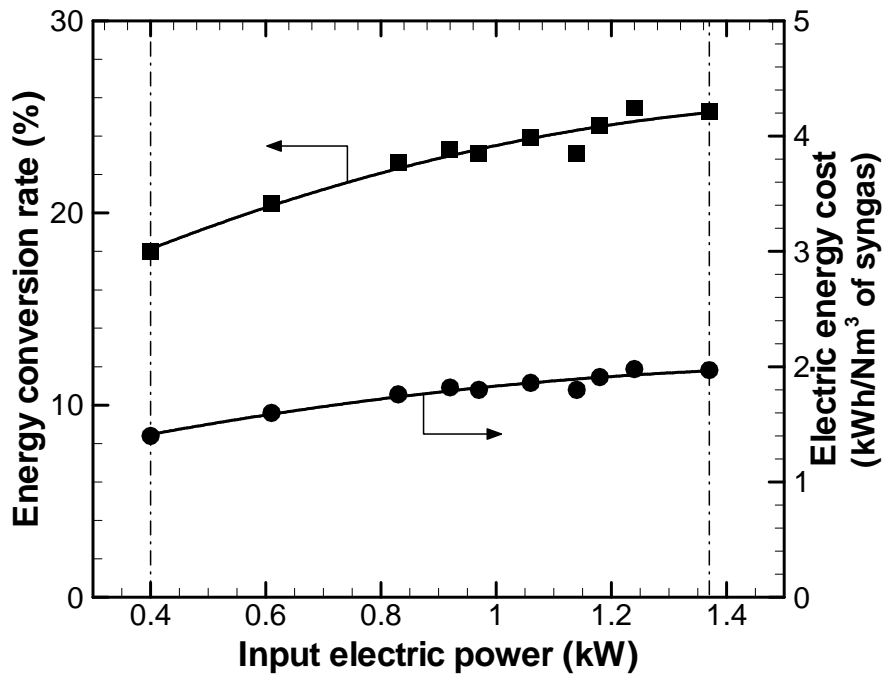


Fig. 3-37. Energy conversion rate and electric energy cost of the various input power.

(4) 반응가스 유량 변화에 대한 영향

반응기 내에 반응가스의 성분비를 Table 3-6의 기준조건으로 일정하게 유지한 상태에서 반응가스 유량을 11~20 ℓ/min 으로 변화시켰을 때의 실험결과를 나타낸 것으로 반응기의 용량이 고정된 상태에서 반응가스 유량을 변화시킴으로 반응 가스는 반응기 내부에서 개질반응 시간과 연계된다.

Fig. 3-38의 결과를 보면 주입 유량이 적을수록 반응기 내부에서 개질가스의 체류 시간이 증가함으로 충분한 에너지를 갖는 전자가 가스 분자와 충돌이 증가함으로 개질반응이 활성화되어 합성가스의 주성분인 H_2 와 CO 의 생성이 증가한다. 주입 유량이 증가할수록 반응가스에 미반응 농도는 점차적으로 증가하고 있으며, 이는 Fig. 3-39의 프로판과 이산화탄소의 전환율에서도 확인할 수 있다.

또한 주입 프로판에 유량이 늘어남으로 인해 크래킹 반응이 커져 CH_4 농도가 점차적으로 증가하고 있다. Fig. 3-40의 H_2/CO 의 비는 주입 유량 증가에 따라 합성가스의 주성분인 H_2 와 CO 의 농도가 점진적으로 감소함으로 변화폭이 크지 않다.

Fig. 3-40은 에너지 전환율과 전기에너지 비용을 나타낸 것으로 반응가스 유량 변화에 대해 에너지 전환율 분포는 19.2~26.4%이며, 전기에너지 비용은 1.50~2.09 kWh/Nm^3 이다. 이때 반응가스 유량이 11~14 ℓ/min 의 범위에서는 에너지 전환율은 25.2~25.6%이고, 전기에너지 비용은 1.97~2.09 kWh/Nm^3 로 대체적으로 유사한 분포를 보인다.

이는 반응가스 유량이 11 ℓ/min 에서 합성가스 생성농도는 가장 높지만 에너지 전환율 및 전기에너지 비용에서 보면 반응기 처리용량에 비해 반응가스 유량이 적어 플라즈마 방전에 유입되는 전기에너지 비용은 1.32 kWh/Nm^3 로 14 ℓ/min 에서 에너지 비용 1.03 kWh/Nm^3 에 비해 전기에너지 손실이 큼으로 비경제적이다. 따라서 반응기 용량에 적정한 반응가스 유량의 설정이 중요하다.

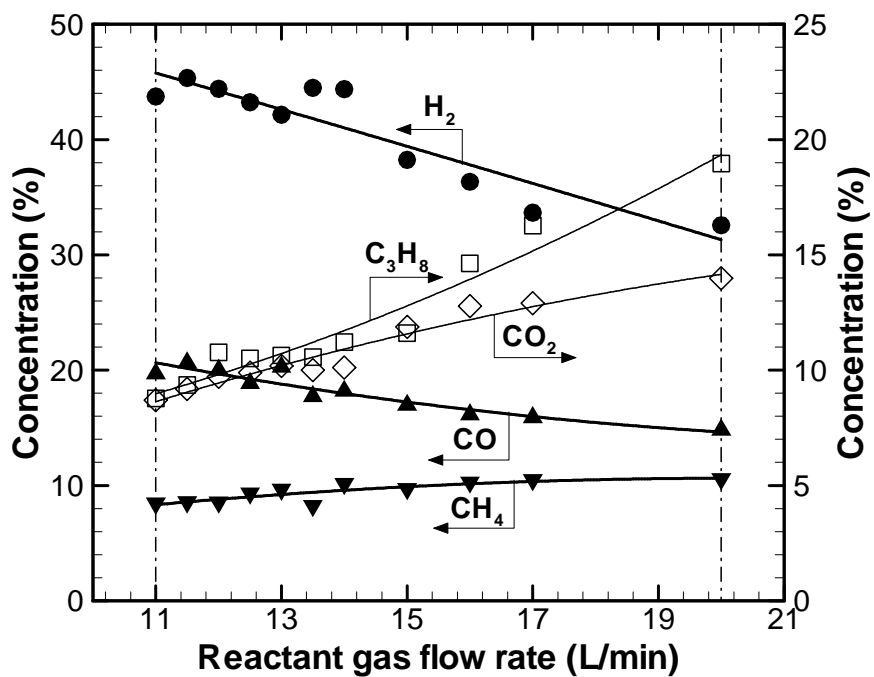


Fig. 3-38. Concentration of selected syngas components of the various reactant gas flow rate.

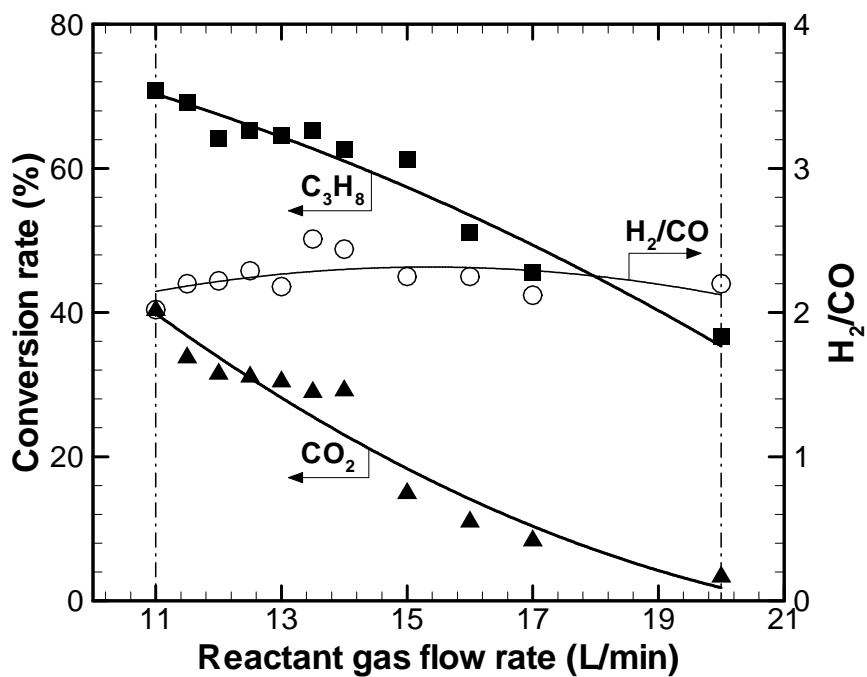


Fig. 3-39. Conversion rate and H₂/CO ratio of the various reactant gas flow rate.

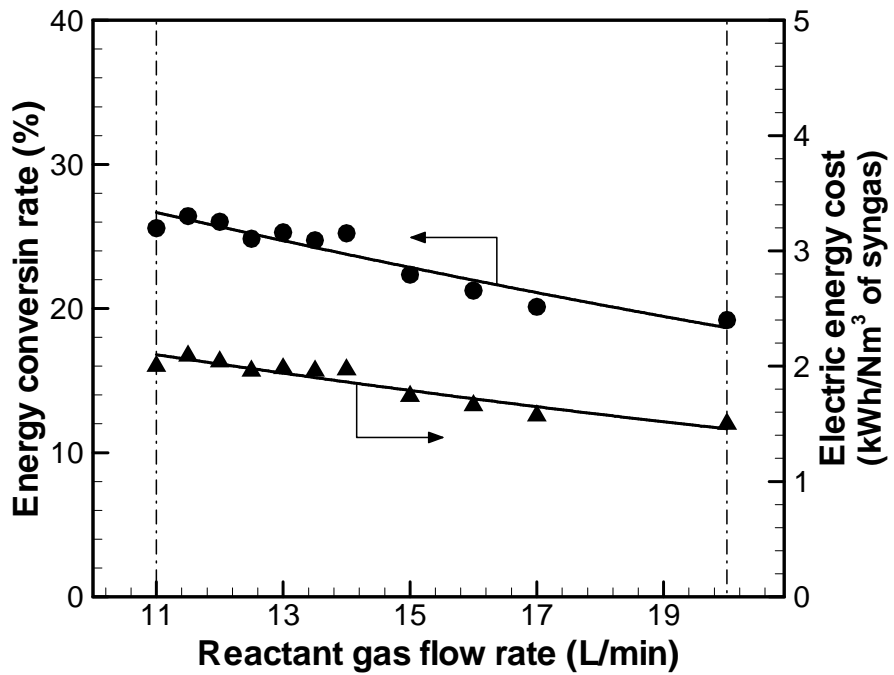


Fig. 3-40. Energy conversion rate and electric energy cost of the various reactant gas flow rate.

제4절 소결론

부채꼴방전 플라즈마 개질을 이용하여 프로판으로부터 고농도 수소를 포함한 합성 가스 생성이 최적인 개질특성 및 경제성을 파악한 결과이다.

1. 부채꼴형 플라즈마 개질에 의한 프로판 개질특성

가. 기준 조건 연구결과

최적 운전조건은 수증기 유량비 0.52, 이산화탄소 성분비 0.14, 입력 전력 1.37 kW, 체류시간 4.6초이다. 생성된 합성가스는 H_2 46.3%, CO 20.0%, CH_4 8.6%, C_2H_2 5.5%, C_3H_6 1.52%, C_2H_4 1.03%, C_3H_4 0.41% 이다. 또한 프로판, 이산화탄소, 수증기의 전환율은 각각 91.6%, 20.0%, 95.5% 이고 H_2/CO 비는 2.3이다.

나. 변수별 연구결과

① 수증기 유량비가 증가하면 일산화탄소가 이산화탄소로 전환되는 정반응이 우세하게 되어 CO 농도는 감소하고 CO_2 농도는 점차적으로 증가한다. 또한 반응 가스에 대부분이 개질 반응되어 합성가스로 생성된다.

② 이산화탄소 유량비가 커지면 이산화탄소 개질반응이 증가하여 수소의 생성은 감소하고 일산화탄소의 발생은 증가하므로 H_2/CO 의 비가 낮아진다. 또한 이산화탄소 개질반응에 이산화탄소 일정량만이 개질반응에 관여한다.

③ 입력 전력을 증가시킬수록 반응기 내에 전기에너지가 증가됨으로 반응성이 강한 활성 화학종의 증가로 개질반응이 활성화되어 프로판의 전환율은 높아지며, 합성가스의 생성도 커진다.

④ 반응가스 체류시간이 길어질수록 반응접촉 시간이 커져 충분한 에너지 전자가 가스분자와 충돌이 증가하므로 개질반응이 활성화 되어 수소의 생성이 증가한다. 따라서 반응기 용량에 적절한 체류시간의 설정은 개질 효율을 향상시킨다.

2. 촉매연계 부채꼴형 플라즈마 개질특성 및 경제성

가. 기준 조건 연구결과

① 최적 운전조건은 수증기 유량비 0.55, 이산화탄소 유량비 0.14, 반응가스 유량 14 ℓ /min, 입력 전력 1.37 kW이다. 생성된 합성가스는 H_2 44.4%, CO 18.2%, CH_4 11.2%, C_2H_2 2.0%, C_3H_6 1.6%, C_2H_4 0.6%, C_3H_4 0.4% 이다.

② 합성가스의 대부분이 수소와 일산화탄소이며, H_2/CO 비는 2.4이다. 또한 반응가스인 프로판, 이산화탄소 전환율은 각각 62.6%, 29.2% 이며, 에너지 전환율은 25.3%이다.

③ 합성가스(H_2+CO)에서 생성되는 전기에너지 비용은 1.97 kWh/Nm³로 합성가스 생성을 위한 소비 전력량보다 전기에너지 비용의 경제성이 48.9%로 향상되었다.

나. 변수별 연구결과

① 수증기 유량비가 증가할수록 에너지 전환율은 프로판의 개질반응이 커져 점차적으로 증가하며, 전기에너지 비용은 거의 일정한 분포를 보이고 있다.

② 이산화탄소 유량비가 증가할수록 에너지 전환율은 반응가스인 프로판량은 감소하지만 개질반응에 관여하는 프로판량은 증가하므로 증가하고 있으며, 수소 생성의 감소로 전기에너지 비용은 감소하고 있다.

③ 입력 전력이 증가할수록 에너지 전환율과 전기에너지 비용은 점차적으로 증가하고 있다. 하지만 전기에너지 비용의 경제성은 낮은 입력 전력에 높은 값을 보이고 있다. 이는 합성가스의 조성은 입력 전력변화보다 반응가스의 조성에 의해 결정된다.

④ 반응가스 유량 변화에서 유량이 적을수록 높은 에너지 전환율과 전기에너지 비용을 보이지만 반응기 용량에 적절한 유량 이하에서는 전기에너지 손실이 큼으로 비경제적이다.

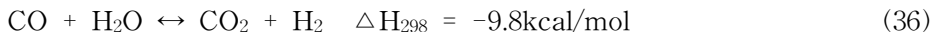
제4장 합성가스 정제 실험

제1절 이론 및 연구내용

1. 수성가스 전이반응

수성가스 전이반응⁷⁸⁻⁷⁹⁾은 상용공정에서 수소를 제조하거나 합성가스를 사용하여 다른 화합물을 제조하는데 아주 중요한 반응공정이다. 일반적으로 수소는 탄화수소의 수증기 개질반응이나 부분산화 반응에 의하여 제조되며 부산물로서 많은 양의 CO가 함께 부생된다. 부산물로서 생성된 CO는 순수한 수소가 필요한 많은 화학반응에서 불순물로 작용하며, 특히 고분자 전해질 연료전지에서는 Pt계 음 전극 촉매를 피독시키는 역할을 하는 것으로 알려져 있다.

개질반응 공정에서 생성된 수소가스 중의 CO를 수증기와 반응시켜 CO₂와 H₂로 전환하는 발열반응으로 반응식은 다음 Eq. (36)과 같이 나타낼 수 있다.



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

수성가스 전이반응은 필요에 따라 고온 수성가스 전이반응(HTS)⁸⁰⁾ 및 저온 수성가스 전이반응(LTS)⁸¹⁾의 두 단계를 거쳐 CO 농도를 감소시킨다. 일반적인 상용공정에서는 고온 전이 반응기는 300~500℃ 부근에서 Cr/Fe 계열의 촉매를 이용하여 10% 이상의 CO 농도를 5% 이하로 저감시킨다.

저온 전이 반응기는 250~300℃ 부근에서 Cu 계열의 촉매를 이용하여 CO 농도를 약 1% 이하로 감소시킨다. 현재 저온 수성가스 전이반응을 위한 Cu-ZnO-Al₂O₃ 촉매가 많이 개발되어 있는데 활성이 좋을 뿐 아니라 선택도도 높고 고압에서 부반응도 적을 것으로 보고되어 있다.

2. 선택적 산화반응

CO의 선택적 산화반응(PrOx, Preferential Oxidation Reaction)⁸²⁻⁸³⁾은 개질 반응물내의 CO를 10 ppm 이하로 낮추기 위한 방법으로 잘 알려져 있다. 또한, 선택적 산화반응에 대한 결정적으로 필요한 조건은 높은 CO에 대한 산화 반응속도와 높은 선택도를 가져야 한다는 것이다. 여기서, 선택도(S, Selectivity)는 Eq. (37)과 같이 산소가 H₂ 산화 반응에 의해 줄어들기 때문에 이를 포함해서 총 산소 소모량에 대한 CO 산화반응에 대해 소비되는 산소의 비로 정의된다.

$$S = \frac{\Delta O_2^{(CO)}}{\Delta O_2^{(CO)} + \Delta O_2^{(H_2)}} \quad (37)$$

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 CO₂(주반응)의 양과 H₂O(부반응)를 생산하는 것을 암시한다. 개질 가스 내의 2% CO에 대해 연료 효율이 대략 2.7% 감소하는 것과 동일하다. 유사하게 H₂가 감소하는 것은 다른 부반응 즉, CO와 CO₂ 들의 메탄화 반응에 의해서도 발생한다.

CO와 CO₂ 로서 산화에 대해 요구되는 산소량이라는 관점에서 보면 과량의 산소는 흔히 과잉 공기율 λ 로 Eq. (38)과 같이 나타낼 수 있다.⁸⁴⁾

$$\lambda = \frac{2 C_{O_2}}{C_{CO}} = \frac{2 P_{O_2}}{P_{CO}} \quad (38)$$

여기서 $\lambda = 1$ 이면 산소가 소모되는 부반응(H₂ 산화반응)이 없는 조건에서 CO가 CO₂로 완전 산화 반응에 대해 제공하기에 충분하다. Eq. (37)과 Eq. (38)을 비교하면 S와 λ 가 상관관계가 있다. 즉 50%의 선택도를 얻을 수 있는 공정 조건이 만약 반응기 출구에서 λ 가 ≥ 2 이상이면 CO가 CO₂로 완전히 전환시킬 수 있다. 다른 말로 표현하면 공정의 선택도가 비교적 낮으면 CO를 CO₂로 완전 산화시키는데 필요한 λ 값은 높아져야 한다.

전형적인 선택적 산화촉매의 특성은 저온영역에서는 CO의 활성화 에너지가 수소보다 낮기 때문에 CO만을 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 CO의 활성화 에너

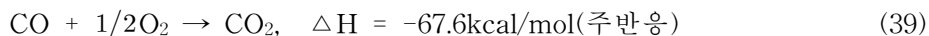
지보다 높지만, 수소의 빈도인자(pre-exponential factor)가 크기 때문에 수소의 산화반응이 일어나 선택도가 낮아지는 문제점이 있다.

이에 선택적 CO 산화촉매가 갖추어야할 요건으로 크게 4가지 정도를 들 수 있다. 즉, i) 300 °C 이하의 저온 영역에서 CO에 대한 높은 산화 활성, ii) 산화시 수소에 대한 CO의 높은 산화 선택도, iii) 99%이상의 CO 전환율을 나타내는 넓은 온도창(T₉₉), iv) 마지막으로 저온수성 전이 반응을 거친 개질 수소가 사용되어야 하기 때문에 개질 수소가스 내에 포함되어 있는 CO₂와 H₂O 각각 혹은 혼합물에 대한 우수한 피독 저항성이 요구되고 있다.

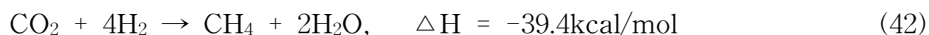
현재 주로 연구되고 있는 선택적 산화반응 촉매로 Pt, Ru, 및 Au 등의 귀금속계 촉매⁸⁵⁻⁸⁷⁾와 Cu-Ce계 전이금속 촉매⁸⁸⁻⁹¹⁾를 들 수 있다.

CO의 농도를 10 ppm 이하로 낮추기 위해서는 선택적 산화반응기가 사용되는데, 여기서는 첨가된 산소가 다량으로 존재하는 수소보다 CO와 선택적으로 산화 반응을 일으켜 이산화탄소를 생성시키게 된다.

선택적 산화반응은 다음과 같은 반응을 수반하는 것으로 알려져 있다.



이 반응 이외에 수소를 소모하는 3가지 부반응이 일어나며, 그 중 메탄화 반응을 통해 CO가 CH₄로 전환되지만, 역수성 가스전이 반응을 통해 오히려 CO를 생성시킬 수도 있다.



이때 위의 두 반응인 Eqs. (39),(40)은 경쟁적인 비가역 반응이고 발열 반응을 수반하기 때문에 반응열을 제거해야 하는 문제점이 있고 반응온도에 따라 촉매의 선택도가 달라지기 때문에 온도 조절이 중요하다.

제2절 실험장치 및 방법

1. 실험장치

가. 수성가스 전이반응장치

개질 공정에서 배출되는 CO의 농도는 일반적으로 10~20%로서 상당히 높은 수준이므로 이를 낮추기 위한 반응공정으로서 수성가스 전이반응이 필요하다.

Fig. 4-1과 Fig 4-2는 실험에 사용한 수성가스 전이반응 실험 장치에 도면과 제작 사진을 나타낸 것이다.

수성가스 전이반응장치는 고온전이 반응기 및 저온전이 반응기, 가스 및 수증기 공급라인, 측정 및 분석장치로 구성되어 있다. 고온전이 반응기와 저온전이 반응기는 사각형으로 설계하였으며 촉매 활성화 온도 및 촉매층에 온도가 균일한 분포를 이루도록 이중벽 구조로 제작하였다. 또한 촉매층으로 모사개질가스가 균일하게 유입되도록 촉매층을 세 부분으로 구분하여 촉매를 충전하여 온도 제어를 원활하게 하였다.

가스 공급라인은 수소, 일산화탄소, 이산화탄소, 질소를 각각의 MFC(Bronkhorst F201AC-FAC-22-V)에서 정밀 유량 제어되어 혼합탱크에서 혼합한 후 공급한다. 수증기 공급라인은 물탱크에서 공급된 물을 유량계(B-175-X052)와 메터링 밸브에 의해 조절하여 기화기에서 모사 개질가스와 함께 유입되어 완전 기화된 혼합기체 상태로 반응기 내에 주입된다.

반응 온도 조절을 위하여 반응기 내부에 K-type 열전대를 설치하고 데이터 분석장치(Fluke Hydra Data Logger)로 온도를 측정하였다. 공기 공급라인은 공기 압축기에서 공기탱크에 저장하여 수분 제거한 후 유량계를 거쳐 가열기에서 일정한 온도로 예열하여 반응기 이중관에 공급한다. 분석라인은 샘플링 라인과 가스크로마토그래프 (SHIMADZU-14B)로 구성되어 있다.

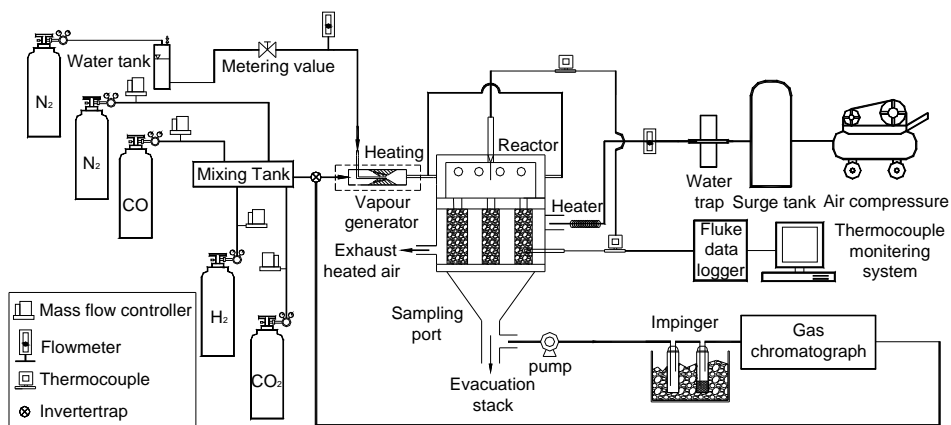


Fig. 4-1. Schematic of the water gas shift reactor.

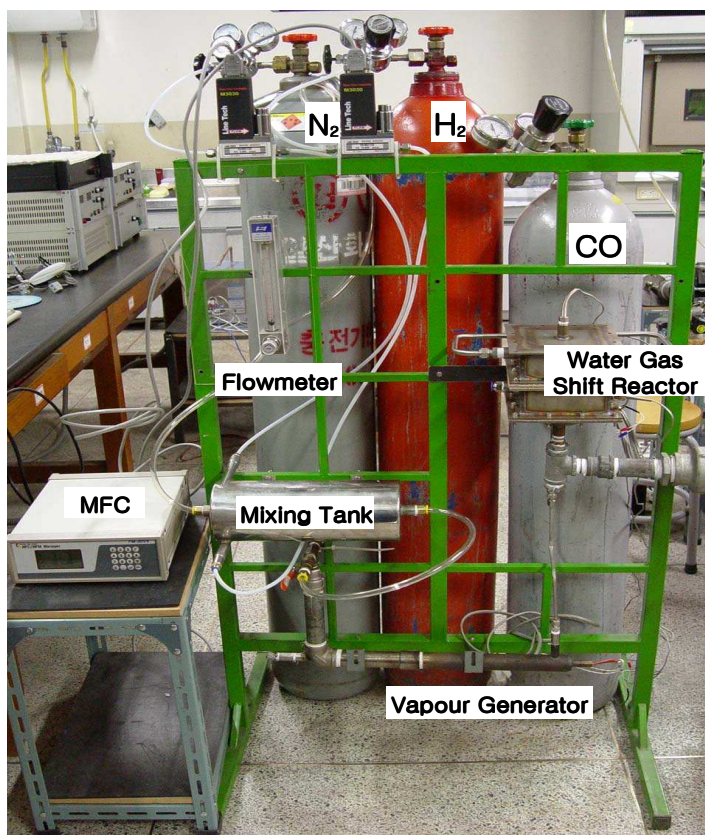


Fig. 4-2. Photograph of the water gas shift reactor.

나. 선택적 산화반응장치

Fig. 4-3은 연료전지용 개질 시스템에 선택적 산화반응기의 세부 구성도를 나타냈다.

가스 공급라인은 수소, 일산화탄소, 질소는 각각의 MFC에서 정밀 유량 제어되어 혼합탱크에서 혼합 후 공급하였다. 수증기 공급라인은 물탱크에서 공급된 증류수를 유량계(B-175-X052)와 메터링 밸브로 조절하여 기화기로 공급하도록 구성되어 있다.

선택적 산화반응기는 촉매 온도 균일분포를 위하여 이중관으로 제안하였으며, 촉매에서 가스균일 분포를 위하여 다공 분배판을 설치하였다. 반응기 부피는 각 0.4L로 설계되었다. 가스분석은 샘플링 라인과 가스크로마토 그래프(SHIMAZU GC-14B) 구성되어 수소, 질소, 산소 그리고 이산화탄소 및 메탄을 동시에 분석하였다. CO는 10 ppm 이하를 측정하기 위하여 Micro GC (Varian MC-4900)을 이용하였다.

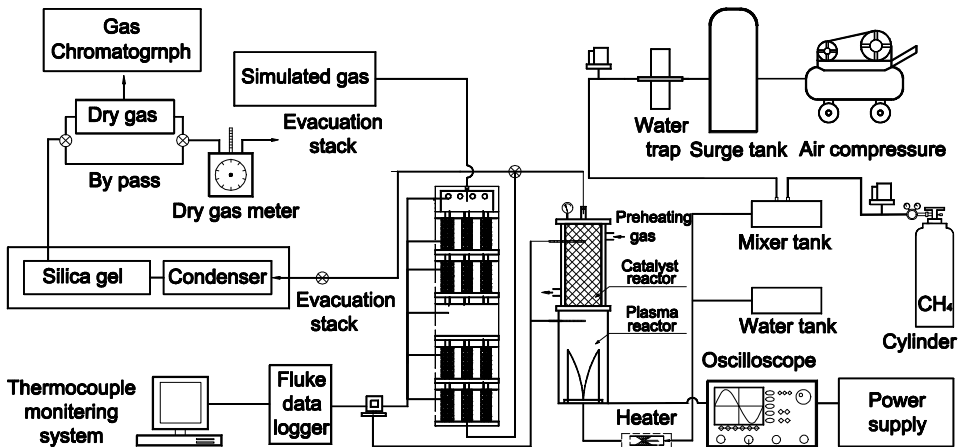


Fig. 4-3. Schematic of the PrOx for PEMFC.

2. 실험방법

가. 수성가스 전이반응

Table 4-1은 개질기에서 배출되는 개질 가스를 모사하여 수성 가스 전이에 영향 인자의 실험범위를 나타낸 것이다.

고온 전이와 저온 전이 반응기에서 배기가스의 채취는 반응기 출구에 설치된 샘플링 포트에서 이루어진다. 채취된 시료 중에 수분은 냉각장치에서 제거하여 건 가스의 상태로 가스크로마토그래프의 샘플링 루프로 유입되어 분석되었다. 분석은 TCD 검출기를 이용하였으며, 분석 컬럼에서 수소는 Molecular Sieve 5A(80/100 mesh)로 일산화탄소는 Molecular Sieve 13X(80/100 mesh)로 이산화탄소는 HayeSep R(100/120 mesh)을 사용하였다.

Table 4-1. Experimental conditions of water gas shift reaction

Conditions	Flow rate (ℓ /min)	Components ratio (H ₂ /CO)	Steam (ℓ /min)	Temp. ($^{\circ}$ C)
Value (HTS)	8~16	1~4	4~13	300~480
Conditions	Flow rate (ℓ /min)	CO conc.(%)	Steam/CO	Temp. ($^{\circ}$ C)
Value (LTS)	13~23	4.0	1.9~6.2	195~230

나. 선택적 산화반응

공기 공급은 콤프레셔에 의해 서지탱크(surge tank)에 저장되어 유량 변동을 줄였다. 또한 수분 제거기에서 공기의 수분을 제거한 뒤 MFC로 유량을 제어하여 혼합기로 주입되도록 구성되어 있다. 메탄 공급은 CNG 봄베에서 압력조절기(regulator)로 감압한 뒤 MFC로 유량을 제어하여 혼합기로 주입되도록 구성되어 있다.

개질가스에 대한 분석은 플라즈마 개질기 및 전이반응기 출구에 설치된 샘플링

포트에서 시료를 채취하였다. 냉각장치를 통과하여 수분을 응축시켜 제거하고 건가스 기준으로 가스크로마토 그래프에 유입하여 분석하였다. 분석은 TCD 검출기를 이용하였으며, 분석컬럼에서 수소는 Molecular Sieve 5A(80/100 mesh)로 일산화탄소는 Molecular Sieve 13X(80/100 mesh)로 이산화탄소, 메탄, 그리고 탄화수소 계열은 HayeSep R(100/120 mesh)을 사용하였다.

온도는 반응기 내부의 플라즈마 영역, 촉매 영역 그리고 고온 전이, 저온 전이, 선택적 산화에 열전대를 설치하여 데이터 분석 장치에 의해 실시간으로 모니터링하였다. Table 4-2는 선택적 산화반응기에 실험 조건을 나타낸 것이다.

Table 4-2. Experimental conditions of PrOx reactor

Conditions	Flow rate (ℓ /min)	Components ratio ($H_2:CO:N_2$)	PrOx Temp. ($^{\circ}C$)	Steam/C	O_2/C
Range	13	3:2:5	130~280	2~2.9	0.25~0.38

Table 4-3은 수성가스 전이반응과 선택적 산화에 사용된 촉매 특성에 대해 나타낸 것으로 실험에 사용된 촉매는 모두 상용 촉매이다.

Table 4-3. Characteristics of commercial catalysts

Step of reactor	High temperature shift	Low temperature shift	Preferential oxidation I	Preferential oxidation II
Shape	Pellet	Pellet	Sphere	Sphere
Size	3×3 mm	3×3 mm	1.5 mm	1.5 mm
Composition	$Fe_2O_3 : Cr_2O_3$ = 85 : 15	Cu and Zn based	Ruthenium (1.8~2Wt.%)	Platinum (2Wt.%)

제3절 결과 및 고찰

1. 수성가스 전이반응

본 연구에서는 개질 가스 중에 연료전지의 전극을 피독하는 일산화탄소를 5000ppm이하로 저감시키기 위하여 고온전이 및 저온전이 반응을 각각 실험을 진행하여 최적 운전조건을 파악하였다.

가. 수증기 주입량 변화에 대한 영향

Fig. 4-4는 고온전이 반응기 입구 모사 개질 가스 주입량을 13 ℓ/min , $\text{H}_2 : \text{CO} : \text{N}_2$ 의 비율은 3 : 2 : 5이고, 수증기 주입량을 4~13 ℓ/min 범위에서 실험한 결과이다. Fig. 4-4에서 보면 일산화탄소 농도는 수증기 주입량 증가에 따라서 감소되며 오히려 수소는 증가한다. 하지만 수증기 주입량은 5.2 ℓ/min 즉, steam/dry-gas비가 0.4이상 증가 하면 반응기 출구에서 최종 일산화탄소농도를 4% 이하로 줄일 수 있다. 그 결과는 Zhang 등¹⁸⁾에서 언급한 steam/dry-gas 비가 1.2일 때 최대 2.3와 비교하면 낮은 수증기 주입량에서 좋은 효과를 보인다. 하지만 수증기 주입량 8 ℓ/min 즉, steam/dry-gas 비가 0.6이상부터는 CO 농도와 CO 전환을 변화가 크지 않다. 기화기 부하와 일산화탄소 농도의 저감을 동시에 고려하여 steam/dry-gas비가 0.6일 때 효율적이라고 판단된다.

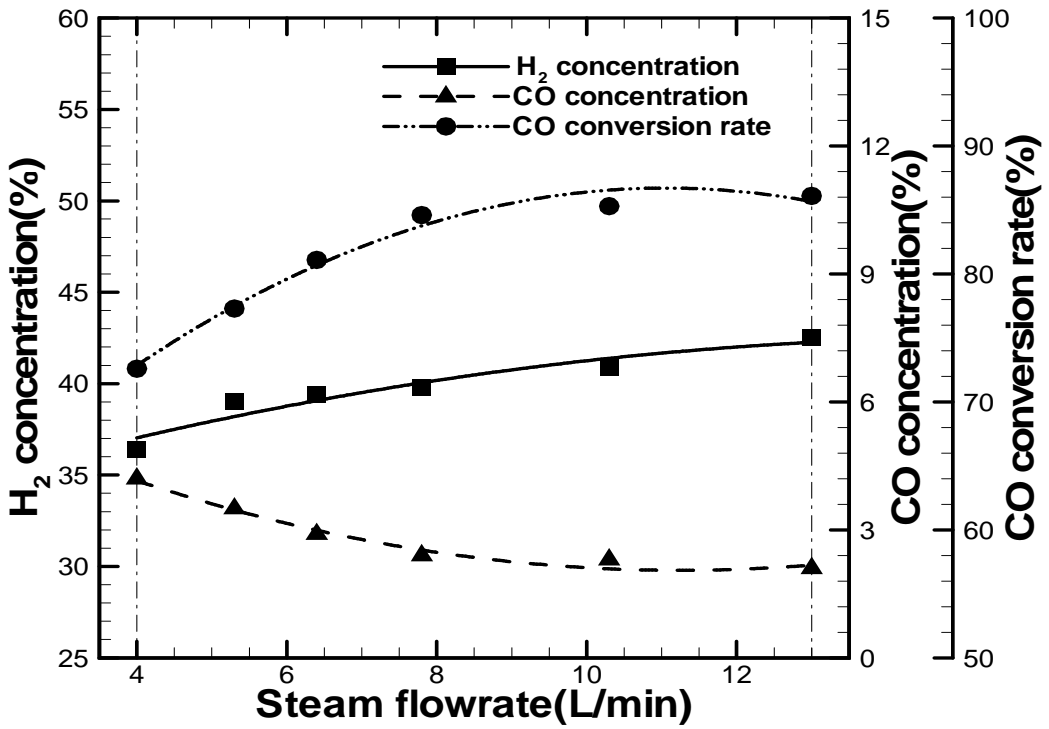


Fig. 4-4. Composition change as a function of steam flowrate in the HTS.

Fig. 4-5는 저온전이 반응 촉매에서 수증기 주입량 변화에 따라 수소 농도와 일산화탄소 농도 변화를 나타낸 것이다. 고온전이 반응기에서 배출된 배기가스를 모사하여 유량은 13 l/min이고, H₂ : CO : CO₂ : N₂의 비율은 40 : 4 : 6 : 50이고, 수증기 주입량은 1.9~6.2 l/min 범위에서 변화하였다. Fig. 4-5에서 보면 수증기 주입량 4.2 l/min 이상, 즉 steam/CO 비 8 이상 증가하면 반응기 출구에서 최종 일산화탄소 농도를 5000ppm까지 감소하였다. 기화기 부하와 일산화탄소 농도 저감율을 고려하여 steam/C 비가 10일 때 가장 좋은 효율을 나타냈다.

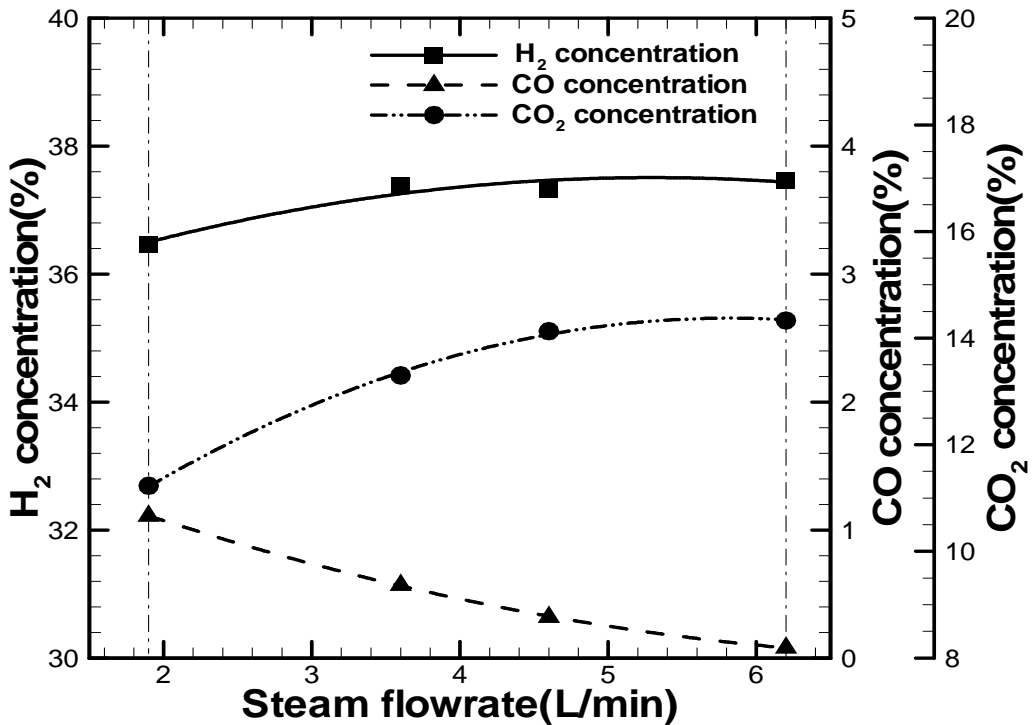


Fig. 4-5. Composition change as a function of steam flowrate in the LTS.

나. 개질가스 조성 변화에 대한 영향

Fig. 4-6은 고온전이 반응기에서 개질가스 조성(H_2/CO)을 변화하여 수소, 일산화탄소 농도변화 및 CO 전환율을 나타낸 것이다. 저온전이 반응은 $H_2 : CO : CO_2 : N_2 = 40 : 4 : 6 : 50$ 일정하다. Fig. 4-6에서 보면 고온전이 반응에서 모사개질가스 주입량은 13 l/min 이며, 이 중 N_2 는 50% 유지하며 H_2/CO 비를 1~4범위에 변화하여 일산화탄소농도 나타내었다.

일산화탄소농도는 H_2/CO 비가 증가하여, 일산화탄소가 비례적으로 감소하였으며, 수소 농도는 증가한다. H_2/CO 비가 1.5이상 증가하였을 때 일산화탄소 농도는 4% 미만의 농도를 나타냈다. 개질가스 중 CO의 농도 20%이상에 경우 수증기 주입량을 증가하면 4%이하까지 저감된다고 판단한다. 오염삼 등⁹²⁾이 언급한 실험 결과보다 본 연구는 상당히 높은 CO 수준에서 더욱 낮은 농도로 CO가 저감되고 있다.

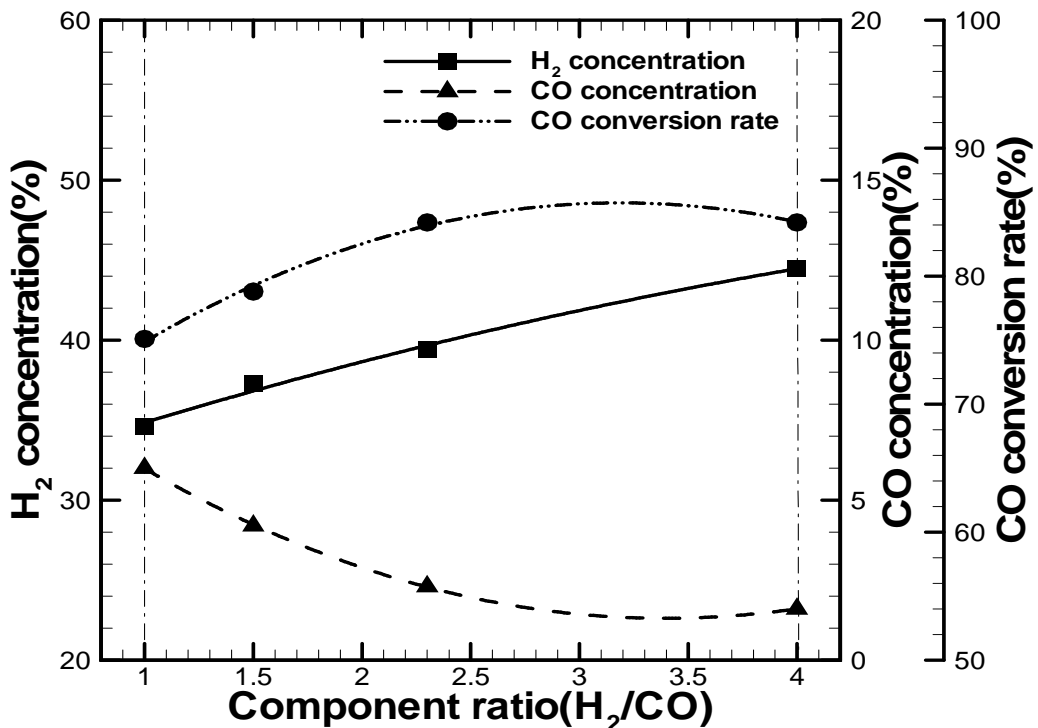


Fig. 4-6. Effect of gas component ratio in the HTS.

다. 반응 온도 변화에 대한 영향

개질 가스 고온전이 반응에 대한 상용촉매의 기초 활성을 알아보기 위한 촉매 온도변화의 영향실험을 수행하였다. 고온전이 반응 촉매에 온도 운전범위 300~500℃에서 온도변화 따라서 수소와 일산화탄소 농도변화를 파악하였고, 저온전이 반응 촉매에 운전 온도는 195~230℃로 일정하게 했다. 이는 상용촉매를 통합형 컴팩트 시스템에 적용할 경우에 성능 사전 예측 판단하기 위한 기초실험 자료를 확보하기 위함이다.

본 연구는 고온전이에서 모사 개질 가스 유량은 13 ℓ/min, 가스조성비는 $H_2 : CO : N_2 = 3 : 2 : 5$, 수증기와 모사 개질 가스 비는 0.6이다. Fig. 4-7은 고온전이 반응기 사용한 촉매의 온도 300~480℃에서 일산화탄소와 수소를 분석한 것이다. 일산화탄소 농도는 온도 증가에 따라 감소하였으며, 일산화탄소 전환율은 증가하였다.

고온전이에서는 일산화탄소농도를 4% 이하로 저감하기 위해 촉매 반응 온도는 370℃ 이상 조절하였고, 그 결과는 Zhang 등¹⁸⁾과 일치하였다. 또한 수소 농도는 온도에 따라 증가하지만 약 400℃부터 변화가 크지 않다. 고온전이 반응에서 일산화탄소 농도를 4% 이하에 저감과 함께 고려한 수소 농도 변화, 또는 열효율 보면 약 400℃ 정도에서 가장 좋은 효과를 보인다.

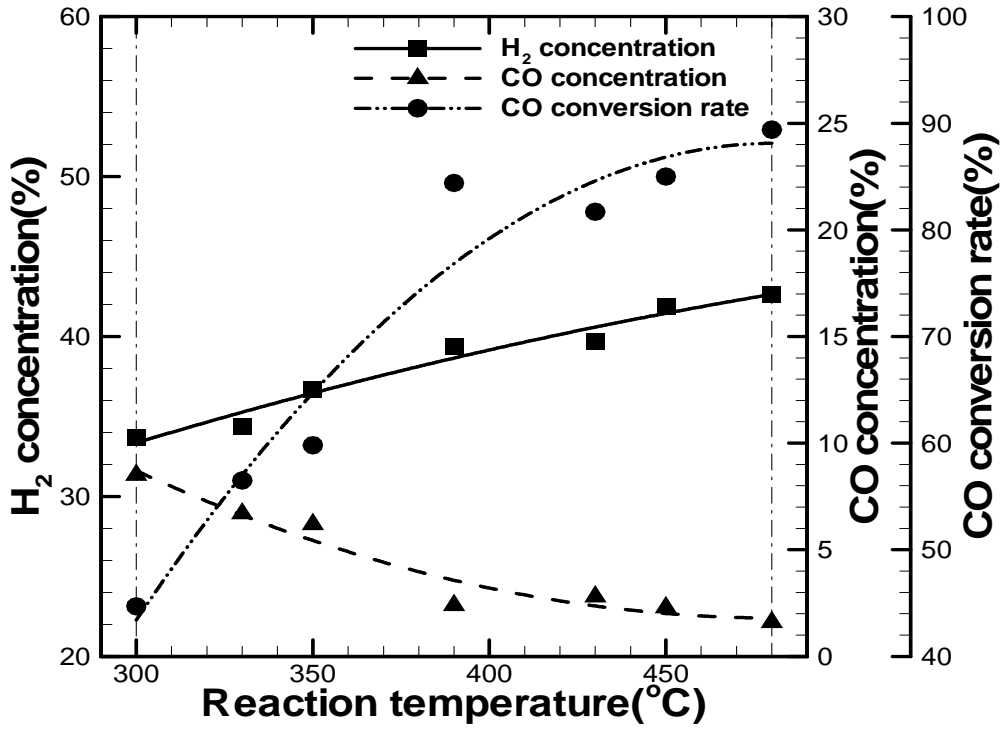


Fig. 4-7. Equilibrium concentrations for the HTS as a function of temperature.

라. 개질가스 주입량 변화에 대한 영향

고온전이와 저온전이 장치 설계 및 제작하여 반응기 개질 가스 전이 효율을 파악하기 위한 개질 가스 주입량 변화, 즉 공간속도(space velocity) 변화 시 일산화탄소농도 변화를 분석하였다.

고온전이 반응기에서 개질 가스 주입량 변화 시 일산화탄소와 H₂농도 변화는 Fig. 4-8에 나타내었다. Fig. 4-8에서 개질가스 주입량 8~16 l/min로 주입량을 증가시키면 반응시간의 감소로 수소 농도는 감소하고 일산화탄소 농도는 점차 증가한다. 그러나 일산화탄소는 고온전이 반응기의 CO 저감농도인 4%이하를 유지하고 있다. 고온전이 반응기는 반응가스량의 8~16 L/min 범위에서 개질가스 주입량을 늘리면서 시험조건을 조절하면 CO 농도를 4%이하까지 저감할 수 있다.

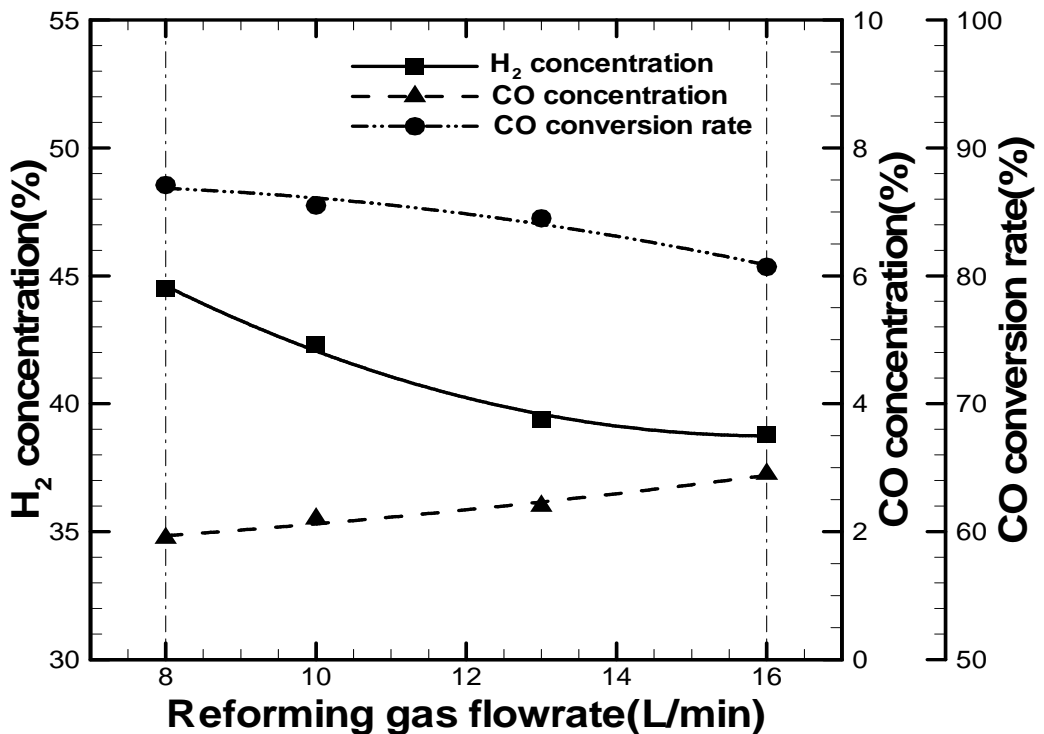


Fig. 4-8. Composition change as a function of reforming gas flow rate in the HTS.

저온전이 반응기에서 공간속도 및 수소와 일산화탄소 농도의 관계는 Fig. 4-9에 나타내었다. Fig. 4-9에서 고온전이에 의해 배출된 모사 개질 가스 공간속도는 2.8 ~ 5 l/g · h 범위이며, 일산화탄소 농도는 증가한 반면 수소와 이산화탄소 농도는 감소하였다. 하면 따라서 일산화탄소와 이산화탄소 농도는 증가하였다. Fig. 4-9를 보면 공간속도가 3 l/g · h 이하이면 일산화탄소 농도가 5,000ppm 이하로 저감된다는 것을 알 수 있다.

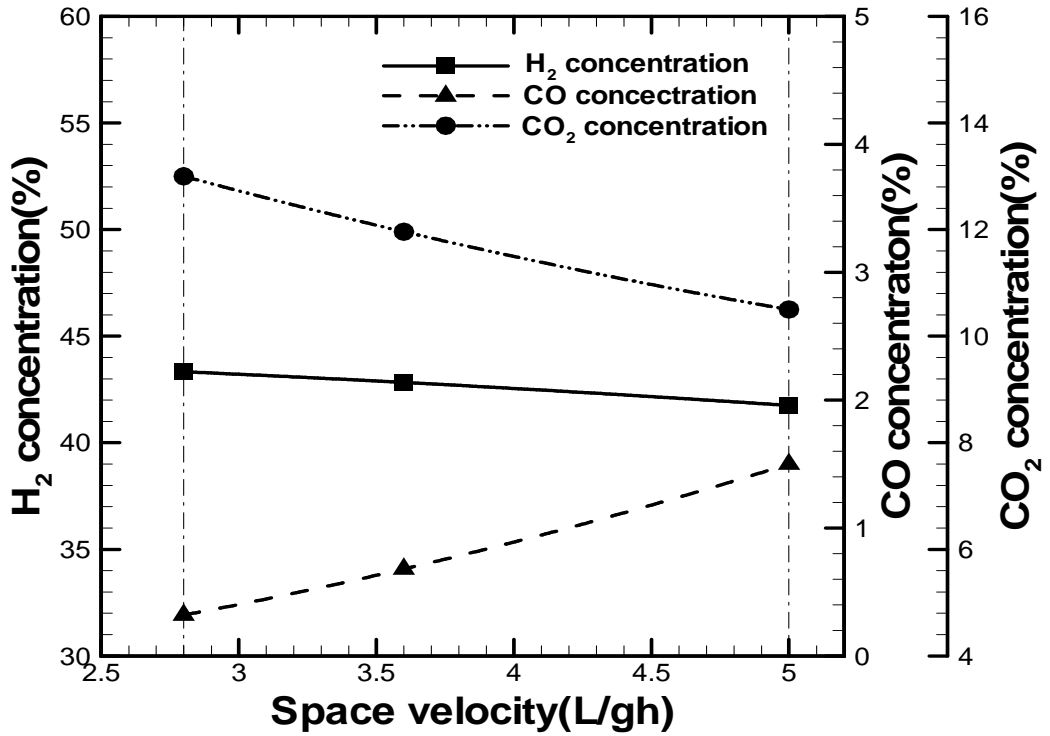


Fig. 4-9. Composition change as a function of space velocity in the LTS.

2. 선택적 산화반응

본 연구에서는 개질 가스 중에 연료전지의 전극을 피독하는 일산화탄소를 10 ppm이하로 저감시키기 위하여 선택적 산화반응실험을 진행하여 최적 운전조건을 파악하였다.

가. 반응 온도 변화에 대한 영향

Fig. 4-10은 전이 반응기의 구성 중 마지막의 선택적 산화반응 촉매에 온도 운전 범위 130~280℃에서 온도변화 따라서 수소와 일산화탄소 농도변화를 나타냈다. 이 때 고온전이 및 저온전이 반응 촉매에 운전 온도는 440, 350℃로 일정하게 유지하였다.

플라즈마 개질기로부터 발생하는 가스를 모사하여 주입 가스량은 13 ℓ/min이고, 가스조성비는 $H_2 : CO : N_2 = 3 : 2 : 5$ 로 하였다. 수성가스 전이반응기에 주입되는 steam/C 비를 2.2로 고정하고 선택적 산화반응기에 주입되는 O_2/C 비율을 0.25로 하였다. 일산화탄소는 온도 증가에 따라 감소하였으며, 수소의 농도는 평균 38%를 나타냈다.

특히 선택적 산화의 반응 온도가 260℃ 일 때 10 ppm 이하의 일산화탄소 농도를 나타내고 있지만 사용된 Ru촉매 반응 온도는 저온에서 반응이 용이하며 200℃ 이상에서는 메탄 생성 반응 및 촉매의 열화 등의 문제가 발생한다. 제안된 전이 반응기에서는 열교환기 등을 이용하여 선택적 산화의 반응 온도를 낮추어야 한다.

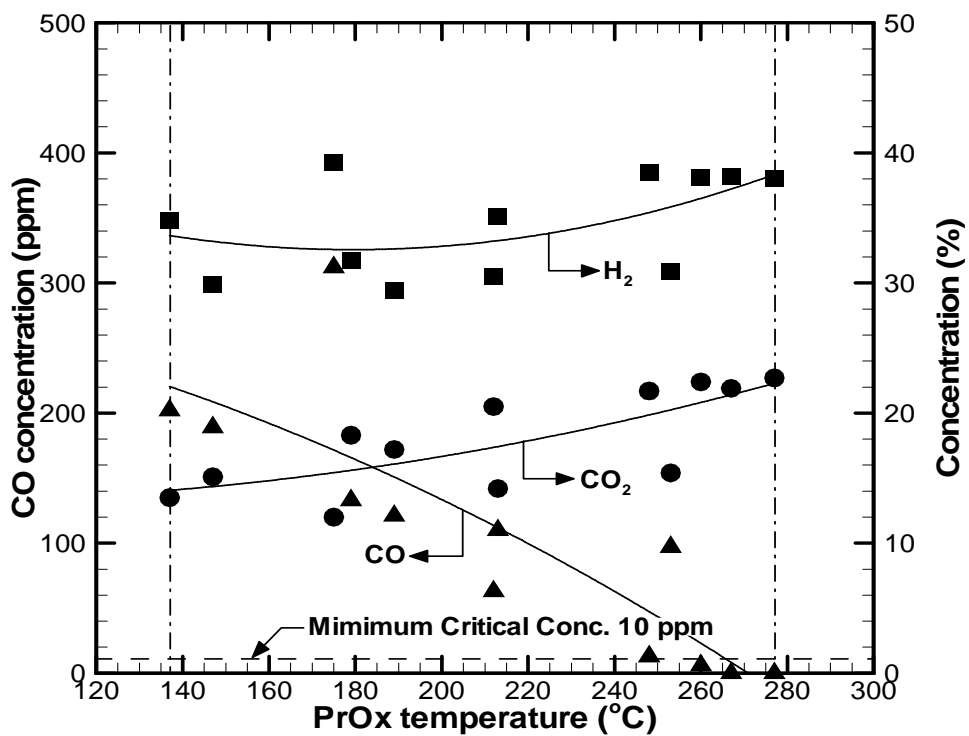


Fig. 4-10. Concentrations for the PrOx as a function of temperature.

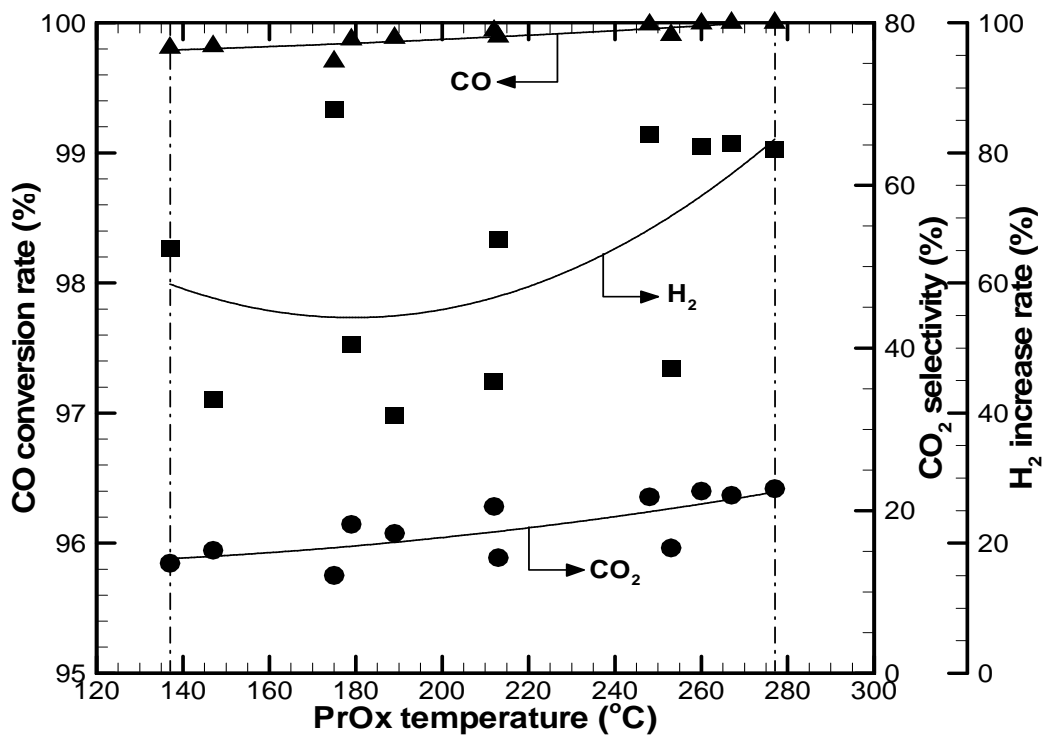


Fig. 4-11. Concentrations for the PrOx as a function of temperature.

나. 산소 주입량 변화에 대한 영향

일산화탄소 전환율은 수증기 주입량과 선택적 산화반응기에서 산소의 주입량에 따라서 변화된다. 따라서 Fig. 4-10은 Eq. (40)에 따른 결과에 대해 나타냈다. 전이 반응기에 주입되는 모사 개질가스 주입량은 13 l/min 이며 $\text{H}_2 : \text{CO} : \text{N}_2$ 의 비율은 $3 : 2 : 5$ 이고, 이때 주입되는 steam/C 비는 2.2로 고정하였다. 선택적 산화반응기에 주입되는 O_2/C 비율은 0.25 ~ 0.38 범위에서 변화시켜 주입하였다.

Fig. 4-12에서 보면 일산화탄소와 수소의 농도는 공기 주입량 증가에 따라서 감소되었다. 이는 Eq. (40)에 의해 이산화탄소의 농도는 25%까지 증가하였다. 실험 결과 O_2/C 비율이 0.35 이상 증가하면 반응기 출구에서 최종 일산화탄소농도를 10 ppm 이하로 줄일 수 있다. 하지만 수소의 농도가 급격히 감소하기 때문에 일산화탄소 농도의 저감을 동시에 고려할 때 O_2/C 비율이 0.35 일 때 가장 좋은 결과를 나타냈다.

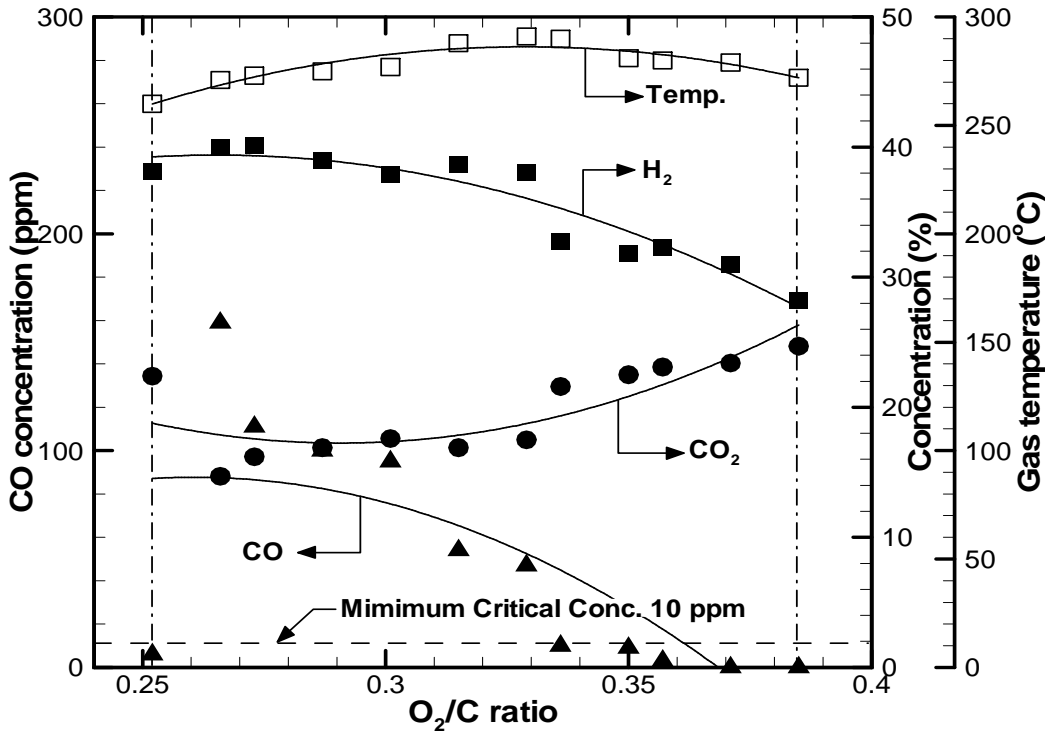


Fig. 4-12. Composition change as a function of O_2/C ratio in the PrOx.

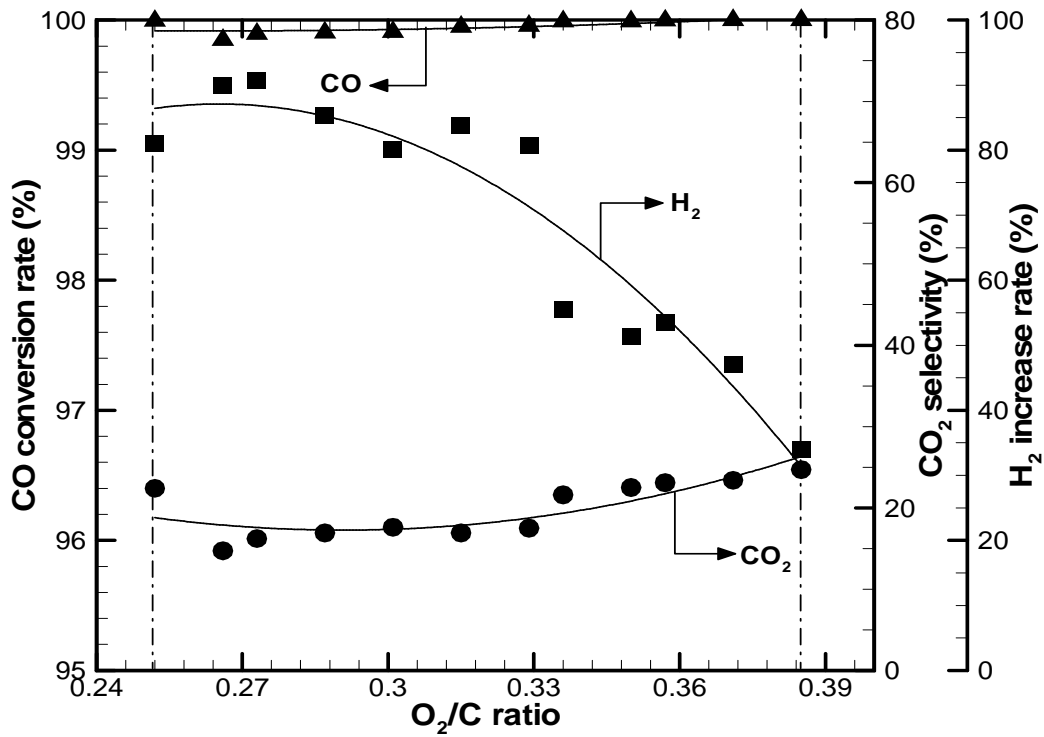


Fig. 4-13. Composition change as a function of O_2/C ratio in the PrOx.

다. 수증기 주입량 변화에 대한 영향

전이 반응에서 수증기 주입량 변화에 따라 수소 농도와 일산화탄소 농도 변화는 Fig. 4-14에 나타냈다. 모사 개질 가스 주입량은 13 l/min 이며 $\text{H}_2 : \text{CO} : \text{N}_2$ 의 비율은 $3 : 2 : 5$ 이고, 위의 실험결과 선택적 산화반응기에 주입되는 O_2/C 비율을 0.35로 고정하였다.

수증기 주입은 수성가스 전이반응기에서 주입하였으며, steam/C 비를 2~2.9 범위에서 변화하였다. Fig. 4-14에서 steam/C 비가 2.7이상에서 최종 일산화탄소 농도를 10 ppm 이하로 감소하는 결과를 나타냈다. Eq. (39)에 의해 이산화탄소는 24%로 증가하였으며, 수소의 농도는 평균 38%를 나타냈다.

Fig. 4-15의 수소의 증가율은 steam/C 비가 2.9 일 때, 최대 92%를 나타냈으며, 일산화탄소는 거의 100% 전환되었다. 따라서 기화기 부하와 일산화탄소 농도 저감율을 고려하여 CO 전이반응기에 주입되는 steam/C 비가 2.9일 때 가장 높은 효율을 나타냈다. 이때의 선택적 산화반응 온도는 230°C 로서 다른 연구논문의 결과^{76~78)}와 비교할 때 $80^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ 가 높은 반응온도에서 10 ppm 이하의 일산화탄소 농도가 나타나는 것을 확인하였다. 이는 반응기 내부에서 산소와 개질 가스의 혼합율이 낮아 국부적으로 발생하는 발열 현상에 의한 문제로 판단된다.

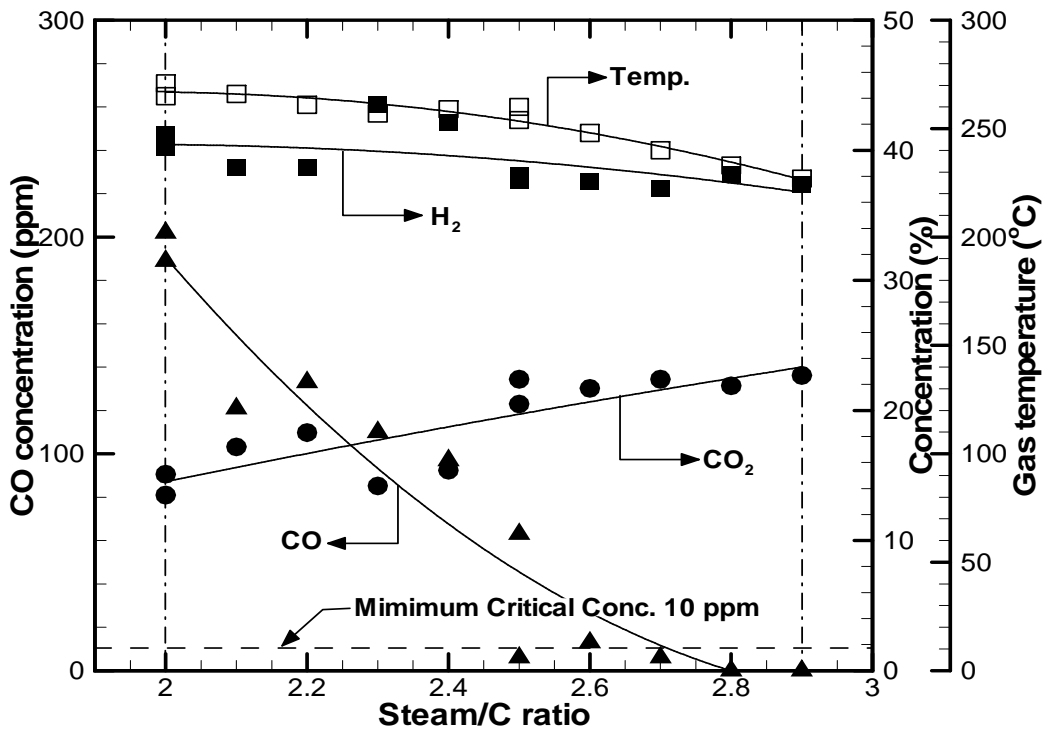


Fig. 4-14. Composition change as a function of steam/C ratio in the PrOx.

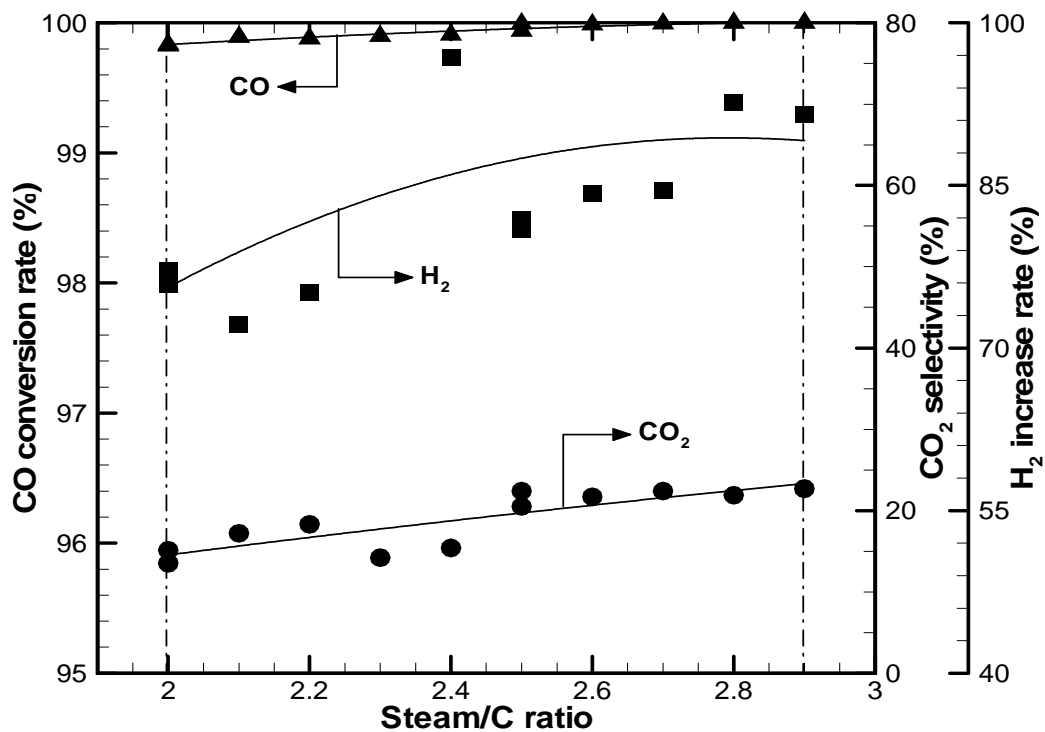


Fig. 4-15. Composition change as a function of steam/C ratio in the PrOx.

제4절 소결론

RPG 연료전지에 적용하기 위해 합성가스에 대표성분인 일산화탄소를 제거하여 고순도 수소를 생산하기 위하여 수성가스 전이반응 및 선택적 산화반응 실험을 수행한 결과이다.

1. 수성가스 전이반응 실험 결과

① 수증기 주입량 변화에서 고온전이 반응에서는 수증기 주입량이 $5.2 \ell/\text{min}$ 에서 CO 농도가 4%이하로 저감되었으며 높은 수증기 주입량에서는 일산화탄소의 전환율이 크지 않다. 또한 저온전이 반응에서는 $4.2 \ell/\text{min}$ 이상에서 CO 농도가 5,000ppm까지 감소하였다.

② 개질가스 조성 변화에서 H_2/CO 비가 증가하면 CO 농도는 비례적으로 감소하며 H_2/CO 비 1.5이상에서 CO 농도가 4% 미만으로 나타났다. 따라서 개질가스 내의 CO 농도에 적절한 수증기 주입량 설정을 매우 중요한 영향인자이다.

③ 반응온도 변화에서 고온 전이에 촉매 최적 활성온도는 $370\sim 400^\circ\text{C}$ 범위이며, 반응온도 증가에 따라 CO 농도는 감소하며, CO 전환율은 증가한다. 이때 H_2 농도는 점차 증가하지만 400°C 이상에서는 변화폭이 크지 않다.

④ 개질가스 주입량 변화에서 주입량이 증가할수록 반응시간에 감소로 H_2 농도는 감소하고 CO 농도는 점차적으로 증가한다. 하지만 고온전이 반응기에 CO 농도 4%이하를 만족하고 있다. 저온 전이반응에서는 공간속도가 $3 \ell/\text{g} \cdot \text{h}$ 이하에서 CO 농도 5,000ppm 이하로 저감된다.

2. 선택적 산화 반응 실험 결과

① 반응온도 변화에서 선택적 산화 반응온도 260℃ 이상에서 일산화탄소 10ppm 이하에 농도를 나타내지만 Ru 촉매는 200℃ 이상에서 메탄 생성 반응 및 촉매의 열화 등에 문제가 발생한다. 따라서 열교환기 등을 이용하여 반응 온도를 낮추어야 한다.

② 산소 주입량 변화에서 O₂/C 비가 0.35 이상으로 증가하면 일산화탄소 농도는 10ppm 이하로 저감되지만 수소의 농도가 급격히 감소한다. 따라서 수소와 일산화탄소의 농도의 저감을 고려해서 O₂/C 비율이 0.35일 때가 가장 효율적이다.

③ 수증기 주입량 변화에서 steam/C 비가 2.7 이상에서 CO 농도는 10ppm 이하로 감소하며 steam/C비가 증가할수록 CO₂에 농도는 증가한다. 수소 증가율은 수증기 주입량이 증가할수록 점차 증가하므로 H₂ 농도 변화폭이 크지 않다. 따라서 기화기 부하와 CO 농도 저감율을 고려하여 steam/C 비가 2.9일 때가 가장 높은 효율을 나타낸다.

제5장 결론

본 연구에서는 RPG 연료전지용 고농도 수소생산을 위한 부채꼴형 NTP 개질시스템을 개발 연구를 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

I. 반응기 설계 수치해석 결과

1. 부채꼴형 플라즈마 개질기 내의 유동 특성은 대체적으로 고른 흐름을 보인다.
2. 개질기 내의 온도분포는 가스 흐름방향으로 벽면 열손실에 의해 온도가 저감되지만 방전전극의 방전영역에서는 방전 시 생성열에 의해 온도가 상승한다.
3. 전기장은 가스 흐름방향으로 진행되면서 부채꼴 형태의 안정적인 전기장을 형성하고 있다.
4. 부채꼴형 플라즈마 방전 가시화 결과 물리적인 방전 현상은 수치해석 결과와 유사한 결과를 나타낸다.

II. 부채꼴형 플라즈마 개질 실험

(1) 부채꼴형 플라즈마 개질에 의한 프로판 개질특성

1. 최적 운전조건에서 생성된 합성가스는 H_2 46.3%, CO 20.0%, CH_4 8.6%, C_2H_2 5.5%, C_3H_6 1.52%, C_2H_4 1.03%, C_3H_4 0.41% 이다. 이때 프로판, 이산화탄소, 수증기의 전환율은 각각 91.6%, 20.0%, 95.5% 이고 H_2/CO 비는 2.3이다.
2. 변수별 연구결과를 보면 수증기 유량비가 증가하면 일산화탄소가 이산화탄소로 전환되는 정반응이 우세하고 이산화탄소 유량비가 커지면 수소의 생성은 감소하고 일산화탄소의 발생은 증가함으로 H_2/CO 의 비가 낮아진다. 입력 전력을 증가시킬수록 합성가스의 생성은 증가하며, 가스 체류시간이 길어질수록 반응접촉 시간이 커져 수소 생성이 증가한다.

(2) 촉매연계 부채꼴형 플라즈마 개질특성 및 경제성

1. 최적 운전조건에서 생성된 대표적 합성가스는 H_2 44.4%, CO 18.2%이고 H_2/CO 비는 2.4이다. 에너지 전환율은 25.3%이다. 전기에너지 비용은 소비 전력량보다 전기 에너지 비용의 경제성이 48.9%로 향상된다.

2. 변수별 연구결과를 보면 수증기 유량비가 증가하면 에너지 전환율은 증가하지만 전기에너지 비용은 거의 일정하며, 이산화탄소 유량비가 증가하면 에너지 전환율은 증가하고 전기에너지 비용은 감소한다. 입력 전력이 증가할수록 에너지 전환율과 전기에너지 비용은 증가하며, 반응가스 유량이 감소할수록 에너지 전환율과 전기에너지 비용은 증가한다.

Ⅲ. 합성가스 정제 실험

(1) 수성가스 전이반응 실험 결과

1. 수증기 주입량에 따른 CO는 고온 전이반응의 경우 $5.2\ell/\text{min}$ 이상에서 4%이하로 저감되고, 저온 전이반응의 경우 $4.2\ell/\text{min}$ 이상에서 5,000ppm까지 감소한다.
2. 개질가스 조성에서 H_2/CO 비가 증가하면 CO 농도는 비례적으로 감소한다.
3. 반응온도 증가에 따라 CO 농도는 감소하며, H_2 농도는 점차 증가한다.
4. 개질가스 주입량이 증가할수록 H_2 농도는 감소하고 CO 농도는 점차적으로 증가한다.

(2) 선택적 산화 반응 실험 결과

1. 반응온도 변화에서 선택적 산화 반응온도 260°C 이상에서 CO 농도 10ppm이하를 나타낸다.
2. 산소 주입량 변화에서 O_2/C 비가 0.35 이상으로 증가하면 일산화탄소 농도는 10ppm 이하로 저감되지만 수소의 농도가 급격히 감소한다.
3. 수증기 주입량 변화에서 steam/C 비가 2.7 이상에서 CO 농도는 10ppm 이하로 감소하며 steam/C비가 증가할수록 CO_2 의 농도는 증가한다.

참고 문헌

1. Yildirim, E.. “Optimum hydrogen utilization in upgrading and refining”, Albert Hydrogen Research Program Workshop, Calgary, Canada, Albert Energy, Research and Technology : 10~15, 1991.
2. Idem, R. O. and Bakhshi, N. N.. “Production of hydrogen from methanol. 1. Catalyst characterization studies”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33** : 2047~2055, 1994.
3. Amphlett, J. C., Mann, R. F. and Weir, R. D.. “Hydrogen production by the catalytic steam reforming of methanol. Part 3: Kinetics of methanol decomposition using C18HC catalyst”, *Can. J. Chem. Eng.*, **66** : 950~956, 1988.
4. Kordesch, K. and Lercher, J. A.. “Fuel cell and their applications” VCH, Weinheim, Germany, 1996.
5. Blomen, L. J. M. J. and Mugerwa, M. N.. “Fuel cell system”, Plenum Press, New York, 1993.
6. Garman, D.K.. “Fuel Cell Report to Congress”, *US DOE Report, ESECS EE-1973* : 8, 2002.
7. Prater, K. “Polymer Electrolyte Fuel Cells : a Review of Recent Development”, *J. of Power Sources*, **51** : 129~530, 1994.
8. Ogden, J.. “Prospects for Building a Hydrogen Energy Infrastructure”, *Chapter in Annual Review of Energy and the Environment*, **24** : 227, 1999.
9. Thomas, C. E., Kuhn, I. F., James, B. D., Lomax, F. D. and Baun, G. N.. “Affordable hydrogen supply pathways for fuel cell vehicles”, *Int. J. of Hydrogen Energy*, **23(6)** : 507, 1998.
10. 김종원, 심규성, 한상도.. “수소에너지 기술현황”, *전력전자학회지*, **6(2)** : 35~41, 2001.
11. 윤왕래.. “선진국의 고분자 연료전지용 소형 리포머 기술개발현황”, *ETIS*, **23** : 185~199, 2003.
12. Beckhaus, P., Heinzl, A., Mathiak, J. and Roes, J.. “Dynamic of H₂ production by steam reforming”, *J. of Power Sources*, **127** : 294~299, 2004.

13. Tsang, S. C., Claridge, J.B. and Green, M. L. H.. “Recent advanced in the conversion for methane to synthesis gas”, *Catalysis today*, **23** : 3~15, 1995.

14. Hagh, B. F.. “Optimization of autothermal reactor for maximum hydrogen production”, *Int. J. of Hydrogen Engergy*, **28** : 1369~1377, 2003.

15. Deminsky, M., Jivotov, V., Potapkin, B. and Rusanov, V.. “Plasma-assisted production of hydrogen from hydrocarbons”, *Pure Appl. Chem.*, **74** : 413~418, 2002.

16. Czernichowki, A., Czernichowski, P., Czernichowski, M. and Wesolowska, K.. “Conversion of diesel oil, aviation fuel, rapeseed oil, and soybean biodiesel into a reformat gas”, *2nd France-Deutschland fuel cell conf. on "fuel cells: materials, engineering, systems and applications*, Belfort, France, 29 Nov.~2 Dec., 2004.

17. Czernichowski, A.. “GlidArc Assisted Preparation of the Synthesis Gas from Natural and Waste Hydrocarbons Gases”, *Oil & Gas Science and Technology-Rev. IFP*, **56** : 181~198, 2001.

18. Zhang Z. G., Xu G. W., Chen X., Honda K., Yoshida T.. “Process development of hydrogenous gas production for PEFC from biogas”, *Fuel Processing Technology*, **85** : 1213~1229, 2004.

19. Moon D. J., Lee B. G.. “R&D trends and unit processes of hydrogen station,” *Korean Chem. Eng. Res.*, **43(3)** : 331~343, 2005.

20. Ryu J. W., Moon D. J., Kim A. N., Lee S. D., Lee B. G., Ahn B. S., Hong S. I.. “A study on the WGS reaction over Pt-Ni based catalyst”, *Applied Chemistry*, **8(1)** : 247~250, 2004.

21. Moon D. J., Ryu J. W.. “Molybdenum carbide water gas shift catalyst for fuel cell powered vehicles applications”, *Catal. Lett.*, **92** : 17, 2004.

22. Ruettinger W., Ilinich O., Farrauto R. J.. “A new generation of water gas shift catalysts for fuel cell applications”, *J. of Power Sources*, **118** : 61~65, 2003.

23. Pasquale, C. and Fortunato M.. “Hydrogen production by catalytic partial oxidation of methane and propane on Ni and Pt catalysts”, *International Journal of Hydrogen Energy*, **32** : 55~66, 2007.

24. Zhigang L., Renxian Z. and Xiaoming Z.. “Comparative study of different methods of preparing CuO-CeO₂ catalysts for preferential oxidation of CO in excess hydrogen”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **267** : 137~142, 2007.
25. Bird, R. B., Stewart, W. E. and Lightfoot, E. N.. “Transport Phenomena”, John Wiley and Sons, 1960.
26. Launder, B. W. and Spalding, D. B.. “Mathematical Models of Turbulence”, Academic Press, New York, 1972.
27. Zhnag, J. F. and Fang, M. T. C.. “An Approximate Radiation Transfer Model for High Pressure Arcs”, Committee ICPIG-XVIII, **1** : 804, Budapest, Hungary, July 8-12, 1985.
28. Liebermann, R. W. and Lowke, J. J.. “Radiation emission coefficients for sulfur hexafluoride arc plasma”, *J. of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **16(3)** : 253-264, 1976.
29. Patanker, S. V.. “Numerical Heat Transfer and Fluid Flow”, Hemisphere Publishing Corporation, New York, 1980.
30. Spalding, D. B.. “PHOENICS Training Course Notes”, TR/300, CHAM, 1989.
31. Rostrup-Nielsen, J.R.. “Catalytic Steam Reforming, Springer-Verlag”, New York, NY, 1984.
32. Young-Sam Oh, Hyun-Seog Roh, Ki-Won Jun, Young-Soon Back.. “A highly active catalyst, Ni/Ce-ZrO₂/θ-Al₂O₃, for on-site H₂ generation by steam methane, pretreatment effect”, *Int. J. of Hydrogen Energy*, **28** : 1387-1392, 2003.
33. Weijie Cai, Baocai Zhang, Yong Li, Yide Xu and Wenjie Shen.. “Hydrogen production by oxidative steam reforming of ethanol over an Ir/CeO₂ catalyst”, *Catalysis Communications*, **8(11)** : 1588-1594, “2007”.
34. Á. Mastalir, Á. Patzkó, B. Frank, R. Schomäcker, T. Ressler and R. Schlögl.. “Steam reforming of methanol over Cu/ZnO/Al₂O₃ modified with hydrotalcites”, *Catalysis Communications*, **8(11)** : 1684-1690, 2007.
35. Katsutoshi Nagaoka, Katsutoshi Sato, Hiroyasu Nishiguchi and Yusaku Takita.. “Highly active Ni/MgO in oxidative steam pre-reforming of n-butane

for fuel cell application”, *Catalysis Communications*, **8(11)** : 1807–1810, 2007.

36. Baocai Zhang, Xiaolan Tang, Yong Li, Yide Xu and Wenjie Shen.. “Hydrogen production from steam reforming of ethanol and glycerol over ceria-supported metal catalysts”, *Int. J. of Hydrogen Energy*, **32(13)** : 2367–2373, 2007.

37. M. A. El-Bousiffi and Gunn. D. J.. “A dynamic study of steam-methane reforming”, *Int. J. of Heat and Mass Transfer*, **50(3-4)** : 723–733, 2007.

38. V. L. Barrio, G. Schaub, M. Rohde, S. Rabe, F. Vogel, J. F. Cambra, P. L. Arias 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”, *Int. J. of Hydrogen Energy*, **32(10-11)** : 1421–1428, 2007.

39. Eswaramoorthi, V. Sundaramurthy and Dalai. A. K.. “Partial oxidation of methanol for hydrogen production over carbon nanotubes supported Cu-Zn catalysts”, *Applied Catalysis A: General*, **313(1)** : 22–34, “2006”.

40. Hussam H. Ibrahim and Raphael O. Idem.. “Kinetic studies of the partial oxidation of isooctane for hydrogen production over a nickel - alumina catalyst”, *Chemical Engineering Science*, **61(17)** : 5912–5918, “2006”.

41. Rong-Fang Horng, Chang-Ren Chen, Tser-Son Wu and Chien-Hsin Chan.. “Cold start response of a small methanol reformer by partial oxidation reforming of hydrogen for fuel cell”, *Applied Thermal Engineering*, **26(11-12)** : 1115–1124, 2006.

42. Masaki Onozaki, Koji Watanabe, Takao Hashimoto, Hitoshi Saegusa and Yukuo Katayama.. “Hydrogen production by the partial oxidation and steam reforming of tar from hot coke oven gas”, *Fuel*, **85(2)** : 143–149, 2006.

43. Juliana da Silva Lisboa, Mônica Pinto Maia, Ana Paula Erthal Moreira and Fabio Barboza Passos.. “Effect of support on autothermal reforming of methane on nickel catalysts”, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **167** : 165–170, 2007.

44. S. H. Chan and Wang. H. M.. “Carbon monoxide yield in natural gas autothermal reforming process”, *J. of Power Sources*, **101(2)** : 188–195, 2001.

45. D. L. Hoang and Chan. S. H.. “Experimental investigation on the effect of natural gas composition on performance of autothermal reforming”, *Int. J. of Hydrogen Energy*, **32(5)** : 548-556, 2007.
46. Qiangshan Jing, Hui Lou, Jinhua Fei, Zhaoyin Hou and Xiaoming Zheng.. “Syngas production from reforming of methane with CO₂ and O₂ over Ni/SrO - SiO₂ catalysts in a fluidized bed reactor”, *Int. J. of Hydrogen Energy*, **29(12)** : 1245-1251, 2004.
47. Dong Ju Moon, Jong Woo Ryu, Dong Min Kang, Byung Gwon Lee and Byoung Sung Ahn.. “CO₂ reforming by CH₄ over Ni-YSZ modified catalysts”, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **153** : 149-152, 2004.
48. Kenji Asami, Xiaohong Li, Kaoru Fujimoto, Yusaku Koyama, Akinori Sakurama, Noritsugu Kometani and Yoshiro Yonezawa.. “CO₂ reforming of CH₄ over ceria-supported metal catalysts”, *Catalysis Today*, **84(1-2)** : 27-31, 2003.
49. G. Petitpas, J.-D. Rollier, A. Darmon, J. Gonzalez-Aguilar, R. Metkemeijer and Fulcheri. L.. “A comparative study of non-thermal plasma assisted reforming technologies”, *Int. J. of Hydrogen Energy*, **32(14)** : 2848-2867, 2007.
50. Belén Sarmiento, J. Javier Brey, Inmaculada G. Viera, Agustín R. González-Elipe, José Cotrino and Victor J. Rico.. “Hydrogen production by reforming of hydrocarbons and alcohols in a dielectric barrier discharge”, *J. of Power Sources*, **169(1)** : 140-143, 2007.
51. M.S. Benilov and G.V. Naidis.. “Modeling of hydrogen-rich gas production by plasma reforming of hydrocarbon fuels”, *Int. J. of Hydrogen Energy*, **31(6)** : 769-774, 2006.
52. Pedro Patiño, Yasnahir Pérez and Manuel Caetano.. “Coupling and reforming of methane by means of low pressure radio-frequency plasmas”, *Fuel*, **84(16)** : 2008-2014, 2005.
53. O. Aubry, C. Met, A. Khacef and Cormier. J. M.. “On the use of a non-thermal plasma reactor for ethanol steam reforming”, *Chemical Engineering Journal*, **106(3)** : 241-247, 2005.
54. T. Paulmier and Fulcheri. L.. “Use of non-thermal plasma for hydrocarbon reforming”, *Chemical Engineering Journal*, **106(1)** : 59-71, 2005.

55. Giorgio Pinelli, Luigi Civitano, Massimo Rea.. “Industrial Experiments on Pulse Corona Simultaneous Removal of NO_x and SO₂ from Fuel Gas”, *IEEE Transaction on Industry Applications*, **26(3)** : 535-654, 1990.
56. L. M. Zhou, E. M. van Veldhuizen.. “Medium-scale Experiments on DeNO/DeSO₂ 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.
57. 김법근.. “PPCP를 이용한 NO_x, SO_x 제거장치 개발에 관한 실험적 연구”, 인하대학교 산업대학원, 공학석사, 1995.
58. Setsuo Ichimaru.. “Plasma Physics”, University of Tokyo, 1988.
59. O. Tokunaga. K. Nishimura. and Washino. M.. “Radiation treatment of exhaust gases-II: Oxidation of sulfur dioxide in the moist mixture of oxygen and nitrogen”, *Int. J. Appl. Radiat. Isotopes*, **29** : 87, 1987.
60. A. Mizuno., J. S. Clements and Davis. R. H.. “A method for the removal of sulfur dioxide from exhaust gas utilizing pulsed streamer corona for electron energization”, *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **22(3)** : 516-522, 1986.
61. J. Sidney Clements, Akira Mizuno, Wright C Finney and Robert F. Davis.. “Combined Removal of SO₂ NO_x and Fly Ash from Simulated Flue Gas using Pulsed Streamer Corona”, *IEEE Trans. Industry Applications*, **25(1)** : 62-69, 1989.
62. Senichi Masuda, Hideyuki Nakao.. “Control of NO_x by Positive and Negative Pulsed Corona Discharges”, *IEEE Transaction on Industry Applications*, **26(2)** : 374-383, 1990.
63. K. Biedrzycki.. “Excitation of electric discharges (light emission) at the Rochelle salt surface by electric fields with low and high frequencies”, *J. of Physics and Chemistry of Solids*, **52(8)** : 1031-1035, 1991.
64. Shigeru Kado, Yasushi Sekine, Tomohiro Nozaki and Ken Okazaki.. “Diagnosis of atmospheric pressure low temperature plasma and application to high efficient methane conversion”, *Catalysis Today*, **89(1-2)** : 47-55, 2004.
65. Dang-guo Cheng, Xinli Zhu, Yuheng Ben, Fei He, Lan Cui and Chang-jun Liu.. “Carbon dioxide reforming of methane over Ni/Al₂O₃ treated with glow

discharge plasma”, *Catalysis Today*, **115(1-4)** : 205-210, 2006.

66. Pedro Patiño, Yasnahir Pérez and Manuel Caetano.. “Coupling and reforming of methane by means of low pressure radio-frequency plasmas”, *Fuel*, **84(16)** : 2008-2014, 2005.

67. Indarto A, Choi J. W., Lee H., Song H. K.. “Effect of additive gases on methane conversion using gliding arc discharge”, *Energy*, **31(14)** : 2986-2995, 2006.

68. Janca J. Czernichowski A.. “Wool treatment in the gas flow from gliding discharge plasma at atmospheric pressure”, *Surf. Coat Tech.*, **98(1-2)** : 1112-1115, 1998.

69. Krawczyk K, Mlotek M.. “Combined plasma-catalytic processing of nitrous oxide”, *Appl Catal B: Environ*, **30(3-4)** : 233-45, 2001.

70. Moussa D, Brisset JL.. “Disposal of spect tributylphosphate by gliding arc plasma”, *J. Hazardous Material*, **102(2-3)** : 189-200, 2003.

71. Abdelmalek F, Gharbi S, Benstaali B, Addou A, Brisset JL.. “Plasmachemical degradation of azo dyes by humid air plasma”, Yellow Supranol 4GL, Scarlet Red Nylosan F3 GL and industrial waste. *Water Res.*, **38(9)** : 2339-2347, 2004.

72. Bellakhal N, Dachraoui M.. “Study of the benzotriazole efficiency as a corrosion inhibitor for copper in humid air plasma”, *Mater Chem. Phys.*, **56(2-3)** : 366-369, 2004.

73. Burlica R, Kirkpatrick MJ, Locke BR.. “Formation of reactive species in gliding arc discharges with liquid water”, *J. Electrostatic*, **64(1)** : 35-43, “2006”.

74. Marouf-Khelifa K, Abdelmalek F, Khelifa A, Belhadj M, Addou A, Brisset JL.. “Reduction of nitrite by sulfamic acid and sodium azide from aqueous solutions treated by gliding arc discharge”, *Sep. Pur. Tech.*, **50(3)** : 373-379, 2006.

75. Czernichowski, A. and Czernichowski, P.. “Conversion of hydrocarbons assisted by gliding electric arcs in the presence of water vapor and/or carbon dioxide”, USA Patent 5, 993, 761, 1999.

76. Barsan, M. M. and Thyron, F. C.. “Kinetic study of oxidative

dehydrogenation of propane over Ni-CO molybdate catalyst”, *Catalysis Today*, **81** : 159~170, 2003.

77. Supat, K., Chavadej, S., Lobban, L. L. and Mallison, R. G.. “Combined steam reforming and partial oxidation of methane to synthesis gas under electrical discharge”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42** : 1654~1661, 2003.

78. Henrik Kušar, Stanko Hočevnar and Janez Levec.. “Kinetics of the water - gas shift reaction over nanostructured copper - ceria catalysts”, *Applied Catalysis B: Environmental*, **63(3-4)** : 194-200, 2006.

79. Renan Tavares Figueiredo, André Luis Dantas Ramos, Heloysa Martins Carvalho de, Andrade and Fierro. J. L. G.. “Effect of low steam/carbon ratio on water gas shift reaction”, *Catalysis Today*, **107-108** : 671-675, 2005.

80. Yun Lei, Noel W. Cant and David L. Trimm.. “The origin of rhodium promotion of Fe₃O₄ - Cr₂O₃ catalysts for the high-temperature water - gas shift reaction”, *J. of Catalysis*, **239(1)** : 227-236, 2006.

81. Hidenori Yahiro, Keisuke Murawaki, Kazuhiko Saiki, Tetsuya Yamamoto and Hiroyuki Yamaura.. “Study on the supported Cu-based catalysts for the low-temperature water - gas shift reaction”, *Catalysis Today*, **126(3-4)** : 436-440, 2007.

82. Y. Liu, Q. Fu and Stephanopoulos. M. F.. “Preferential oxidation of CO in H₂ over CuO-CeO₂ catalysts”, *Catalysis Today*, **93-95** : 241-246, 2004.

83. Guangwen Chen, Quan Yuan, Hengqiang Li and Shulian Li.. “CO selective oxidation in a microchannel reactor for PEM fuel cell”, *Chemical Engineering Journal*, **101(1-3)** : 101-106, 2004.

84. Kahlich, M. J., Gasteiger, H. A. and Behm, R. J.. “Kinetics of the Selective CO Oxidation in H₂-rich Gas on Pt/Al₂O₃”, *J. Catal.*, **171** : 93-105, 1997.

85. Mitsuaki Echigo and Takeshi Tabata.. “Development of novel Ru catalyst of preferential CO oxidation for residential polymer electrolyte fuel cell systems”, *Catalysis Today*, **90(3-4)** : 269-275, 2004.

86. Mitsuaki Echigo, Norihisa Shinke, Susumu Takami and Takeshi Tabata.. “Performance of a natural gas fuel processor for residential PEFC system using a novel CO preferential oxidation catalyst”, *J. of Power Sources*, **132(1-2)** : 29-35, 2004.

87. Apanee Luengnaruemitchai, Somchai Osuwan and Erdogan Gulari.. “Selective catalytic oxidation of CO in the presence of H₂ over gold catalyst”, *Int. Journal of Hydrogen Energy*, **29(4)** : 429-435, 2004.
88. A. Martínez-Arias, A.B. Hungría, G. Munuera and Gamarra. D.. “Preferential oxidation of CO in rich H₂ over CuO/CeO₂: Details of selectivity and deactivation under the reactant stream”, *Applied Catalysis B: Environmental*, **65(3-4)** : 207-216, 2006.
89. Gregorio Marbán and Antonio B. Fuertes.. “Highly active and selective CuO_x/CeO₂ catalyst prepared by a single-step citrate method for preferential oxidation of carbon monoxide”, *Applied Catalysis B: Environmental*, **57(1)** : 43-53, 2005.
90. Y. Liu, Q. Fu and M. F. Stephanopoulos.. “Preferential oxidation of CO in H₂ over CuO-CeO₂ catalysts”, *Catalysis Today*, **93-95** : 241-246, 2004.
91. P. Ratnasamy, D. Srinivas, C. V. V. Satyanarayana, P. Manikandan, R. S. Senthil Kumaran, M. Sachin and Vasudev N. Shetti.. “Influence of the support on the preferential oxidation of CO in hydrogen-rich steam reformates over the CuO - CeO₂ - ZrO₂ system”, *Journal of Catalysis*, **221(2)** : 455-465, 2004.
92. Y. S. Oh, T. Y. Song, Y. S. Baek, L. S. Cho.. “Efficiency analysis of compact type steam reformer”, *Tans. of the Korea Hydrogen and New Energy Society*, **13(4)** : 313-321, 2002.