

## 메탄 개질에서의 회전 아크 플라즈마 특성

이대훈\* · 김관태\* · 차민석\* · 송영훈\*\* · 김동현\*\*

### Characteristics of Rotating arc Plasma in CH<sub>4</sub> Reforming

Dae Hoon Lee, Kwan-Tae Kim, Min Suk Cha, Young-Hoon Song and Dong Hyun Kim

#### ABSTRACT

Characteristics of a plasma reactor for partial oxidation of methane, especially focused on the role and effectiveness of plasma chemistry, is investigated. Partial oxidation of methane is investigated using a rotating arc which is a three dimensional version of a typical gliding arc. The rotating arc has both the characteristics of equilibrium and non-equilibrium plasma. Non-equilibrium characteristics of the rotating gliding arc can be increased by rotating an elongated arc string attached at both the tip of inner electrode and the edge of outer electrode. In this way, plasma chemistry can be enhanced and hydrogen selectivity can reach almost 100% that is much higher than thermal equilibrium condition. As a result, the present study enables the strategic approach of the plasma reforming process by means of appropriate reactor design to maximize plasma effect and resulting in maximized reaction efficiency.

#### 기 호 설 명

O <sub>2</sub> /C	Molar ratio of O <sub>2</sub> and CH <sub>4</sub>	P	Power
SED	Specofic Energy Density		

**Key Words** : Rotating arc, CH<sub>4</sub> Reforming, Plasma

#### 1. 서 론

플라즈마 반응을 응용한 다양한 공정은 화학이나 야금, 전자, 환경 등 여러 분야에 걸쳐 계속적인 관심을 끌고있다[1] 이렇게 플라즈마 반응이 관심을 끄는 이유는 비교적 높은 에너지를 가지는 전자에 의한 반응을 통해 반응의 선택도를 높일 수 있다는 가능성이다[2] 이 중 플라즈마를 이용한 탄화수소계 연료의 개질 반응은 환경과 관련한 응용의 이점으로 인해 최근 많은 관심을

받고 있다. [3~5] 최근 여러 연구자들에 의해 플라즈마를 이용한 탄화수소계 연료, 특히 메탄과 옥탄과 같은 연료들에 대한 부분 산화 혹은 수증기 개질 공정에 대한 연구 결과들이 많이 발표되고 있다. 하지만 플라즈마를 이용한 이러한 반응들이 과연 플라즈마의 효과가 지배적인 반응인지 플라즈마에 의해 형성된 고온 환경에 의한 열적 반응이 지배적인지에 대해서는 논란이 있다. 플라즈마의 효과보다 열적 반응의 효과가 크다고 주장하는 경우 플라즈마는 점화장치와 같은 역할을 한다고 보기도 한다.[6] 하지만 플라즈마의 효과가 지배적이라고 주장하는 경우에 있어서도 플라즈마를 이용해 실험적 연구를 한 많은 경우들에 있어 열적반응이 병행되는 플라즈마 반응에 있어서의 플라즈마 반응의 상대적 효과에 의한

\* 한국기계연구원

† 연락저자, yhsong@kimm.re.kr

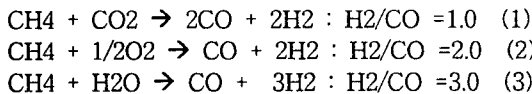
\*\* 한전 전력연구원

반응 특성을 보여 줄 수 있는 결과들이 제시되지 못하였다. 본 논문에서는 회전아크 플라즈마를 이용한 메탄의 부분산화 반응으로부터 플라즈마 개질 반응에서 플라즈마 반응 특성을 평가하였다. 회전 아크에서 열적 반응의 효과가 아닌 플라즈마에 의한 반응 기구가 달라지는 특성이 존재 한다는 것을 실험적으로 증명하였으며 이 결과들을 통해 볼 때 플라즈마는 단순한 점화기의 기능이 아닌 화학 반응에서의 반응 선택성을 결정하는 매우 중요한 근거를 제공하는 것을 확인할 수 있었다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 메탄의 부분 산화반응

합성가스는 통상 수소와 일산화 탄소로 구성된 가스를 의미하며 수소와 일산화 탄소의 비는 합성가스를 형성하는 반응에 따라 결정된다. 탄화수소계 연료로부터 합성가스를 얻는 방법이 사용되는데 보통 천연가스로부터 합성가스를 제조하는 기술이 개발되어져왔다. 천연가스의 개질공정에 있어 산업적으로 많이 이용되는 반응으로는 스팀 개질공정이 있고 최근 들어 부분산화 반응 혹은 자발열 개질을 이용한 합성가스의 반응에 대한 연구들이 수행되어 지고 있다. 대표적인 개질 반응 기구는 만들어지는 합성가스의 수소/일산화 탄소 비에 따라 아래와 같은 반응들이 있다.



이들 중 (1), (3) 반응은 강한 흡열 반응이고 (2) 반응은 발열반응이다. 플라즈마 반응의 경우 수소의 수율은 증가시킬 수 있지만 수증기가 플라즈마장 내의 전자 발생에 부정적인 영향을 줄 수 있기 때문에 반응에서의 플라즈마 효과를 더 명확히 관찰하기 위하여 실험은 부분산화 반응에 대해 수행하였다.

### 2.2 실험의 구성

전체적인 실험장치의 구성은 그림1과 같다. 메탄, 산소, 질소가 MFC 를 통해서 정해진 O<sub>2</sub>/C 비로 공급되고 공급된 전력은 실시간 계측되며 (Tektronix TDS5054B)반응기 후단에서 얻어진 생성물은GC (HP G1530A) 를 통해 성분 분석을 한다. 전원 공급장치는 2kW 출력의 AC 전원 장치를 사용하였고 20kV 까지 공급할 수 있는 고전압 트랜스를 이용하였다. 메탄의 플라즈마 부분 산화 반응에서 반응 특성을 결정하는 파라메

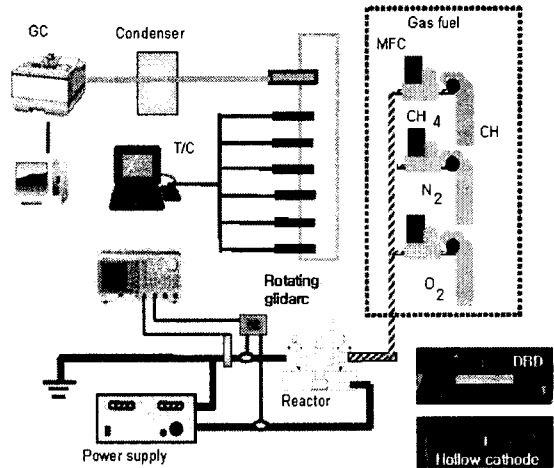


Fig.1 Schematics of test apparatus with rotating arc generator

터는 O<sub>2</sub>/C 비, 공급 전력, 유량 등이 있다. 부분산화 반응은 O<sub>2</sub>/C 비를 0.6으로 고정시킨 조건으로 수행하였다.

반응기는 원통형의 집진 전극내부에 원추형의 전극이 삽입되어 있고 연료와 산화제가 원통형의 반응기 내부에서 스윙유동을 가지도록 집진 방향으로 유입되게 제작 되어졌다. 이런 형상을 통해서 원추전극 하부에서 형성된 방전이 회전 유동을 통해 전극후단으로 진행 되어지도록 제작되었다. 원통형 반응기의 내경은 25mm 이며 반응에 따라 5~20 lpm 정도의 유량을 처리할 수있다. 본 연구에서는 회전아크를 이용한 메탄의 부분산화 반응 실험을 수행하였다

### 2.3 플라즈마의 발생 및 특성

플라즈마는 그 발생 특성에 따라 평형 플라즈마와 비평형 플라즈마로 구분된다.[7] Thermal torch 와 같은 평형 플라즈마의 경우 이온, 중성기체, 전자 등의 온도가 비슷한 범위를 가지게 되고 DBD(Dielectric Barrier Discharge) 와 같은 비평형 플라즈마의 경우 투입된 전기적 에너지가 상대적으로 전자에 집중되어 전자의 온도는 높은 반면 주변 기체의 온도는 낮은 상태를 가지게 된다. 글라이딩 아크는 평형 및 비평형적 요소들을 다 가지고 있는 것으로 알려져 있다. 플라즈마의 발생 이후 운전 조건에 따라 평형 상태에서 비평형 상태로 전개가 되는 것으로 이해 되고 있다[8] 본 연구에서는 2-D 특성을 가지는 일반적인 글라이딩 아크에서의 플라즈마 부피 집적도를 높이고 열용력 집중을 막기 위해 3차원 글라이딩 아크에 해당하는 회전 아크를 이용하였다[9]. 제작된 반응기에서 형성되는 회전 아크는 운전

조건에 따라 3가지 반응 모드로 구분되어진다. 첫 번째 모드에서는 전극 사이에서 방전을 통해 발생한 플라즈마가 유동에 의해 반응기 내부를 회전하며 반응기 후단으로 밀려온 후 전극으로부터 이탈되고 이 때 다시 전극에서 방전이 발생하는 과정이 반복되는 모드이다. 비교적 낮은 전력 조건에서 발생하며 전자의 수, 온도 등이 상대적으로 낮은 상태이다. 두 번째 모드에서는 방전의 양상이 달라진다. 이 상태에서는 일단 전극에서 방전을 통해 형성된 플라즈마가 전극 끝단 까지 유동에 의해 밀려온 후 전극에서 이탈 되지 않고 부착된 채로 회전을 하게 된다. 이 경우 첫 번째 모드 보다 상대적으로 높은 전력이 소요되고 높은 기체 및 전자 온도를 가지게 된다. 이 때 회전하는 아크는 반응기 내부에서 전극 끝단의 위치에 해당하는 높이에서 형성된다. 세 번째 모드는 두 번째 모드가 팽창 진행되어서 형성되는 모드로 반응기 내부에서 접지 전극 쪽의 위치가 후단으로 진행하면서 결과적으로 아크의 길이가 길어지다가 접지 전극 끝단에 아크가 부착된 상태로 회전을 하게 되는데 이 때 아크선의 길이가 급격히 증가를 하게 되고 길어진 아크선 내에서의 전자 가속 및 주변 기체와의 열전달을 통해 매우 높은 전자온도를 가지는 전자들이 많이 발생하게 된다. 이 때 발생하는 아크는 다른 모드와는 달리 강한 보라색을 띄게 되는데 이는 질소 분자의 이온화와 여기가 많이 발생된 것이 그 이유로 보여진다. 통상 질소 분자의 이온화를 위한 전자에너지는 15 eV 이상인 것으로 알려져 있으며 [10] 이것은 매우 강한 전자들의 발생이 많아진다는 것을 의미한다. 이를 통해 볼 때 아크선의 길이가 플라즈마 반응의 특성에 있어 하나의 특징적인 파라미터가 될 수 있다는 것을 예상할 수 있다.

서로 다른 아크선 길이 특성을 가지는 플라즈마의 특성을 비교하기 위하여 두 가지 형상의 반응기를 이용해 실험을 수행하였다. 플라즈마가 형성 될 경우 원추전극과 원통전극의 끝단을 연결시키는 경로를 따라 아크선이 형성되는데 양 전극 끝단의 상대적인 위치에 따라 형성 되는 아크선 길이의 특성이 달라진다. 본 실험에서는 그림 2에 나와 있는 바와 같이 원추 전극의 끝단이 원통 전극의 외부로 돌출 되어진 경우와 원추 전극이 원통 전극의 내부에 들어가 있는 경우를 비교하였다. 플라즈마가 모드 2 에서 모드 3 으로 진행되면서 그림 3 에 나와 있는 바와 같이 아크선의 길이가 길어지면서 팽창을 하게 된다. 그림에서 보는 바와 같이 반응기 I 의 경우 반응기 II 보다 긴 플라즈마의 형성이 가능하게 되어 길이에 따른 차이를 비교하기에 용이하도록 설계되었

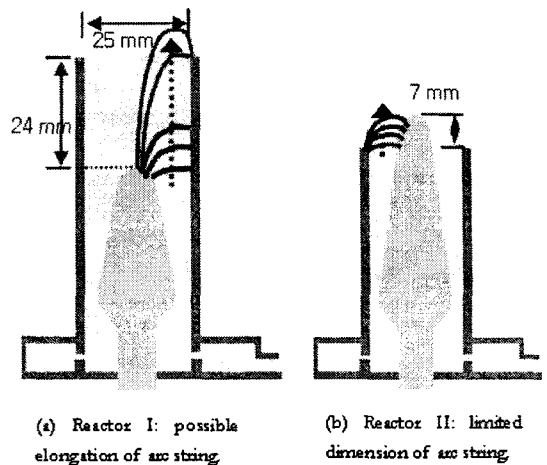


Fig. 2 Schematic of reactors with different geometry for arc length comparison

### 3. 실험 결과 및 토의

#### 3.1 반응 파라미터로서의 아크선 길이

그림 3은 각각의 SED 조건에서 모드 3 조건 일 때 각 반응기에 형성된 아크선의 길이를 표시해 놓았다. 정확한 측정은 아니지만 반응기 위로 형성된 아크선의 길이를 측정하여 전체 아크선의 길이를 추산하였다. 각 반응기 조건에서 아크선 길이의 팽창은 어느 정도 선형적인 추세를 보인다. 다만 결과에서 보는 바와 같이 좀 더 긴 아크 형성이 가능한 (원추 전극 끝단과 원통전극 끝단의 상대적 거리가 큰) 반응기에서 동일한 SED 조건에 대해 보다 긴 arc 의 형성이 가능하다는 것을 확인할 수 있다. 이 것은 반응기 II

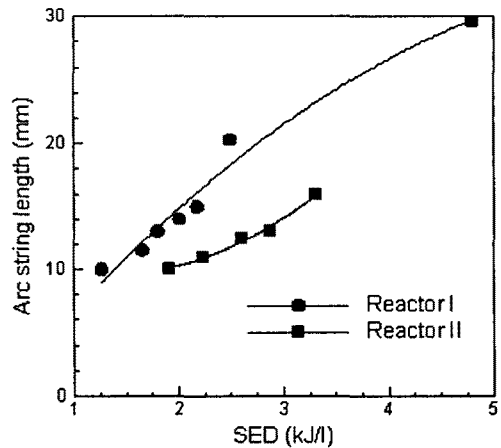


Fig. 3 Arc length generated in given SED condition in each reactor

의 경우 반응기의 형상에 의한 제한에 의해 아크선 길이의 팽창에 더 일찍 한계가 발생하기 때문이다.

메탄의 개질 반응에서 수소의 선택도는 반응의 특성이 어떤지를 보여주는 중요한 파라미터가 된다. 합성가스의 제조에 있어 다른 부산물들의 발생이 줄어든다는 것은 반응의 효율성을 결정짓기 때문이다. 그림 4는 반응기에 공급된 에너지에 대해서 각 반응기에서의 수소 선택도에 대한 결과이다. 같은 전력 공급량에 대해서 서로 다른 반응기에서 다른 수소 선택도의 결과를 보여준다. 이것은 반응기 특성에 따라 반응의 효율 혹은 특성이 달라진다는 것을 의미한다. 즉 단순히 반응기에 공급된 에너지의 양만으로는 플라즈마 반응기에서 일어나는 반응의 방향성이나 특성을 매개화 해 낼 수 없다는 것을 의미한다. 반응기 내에서 일어나는 반응이 열적 반응이 지배적이라

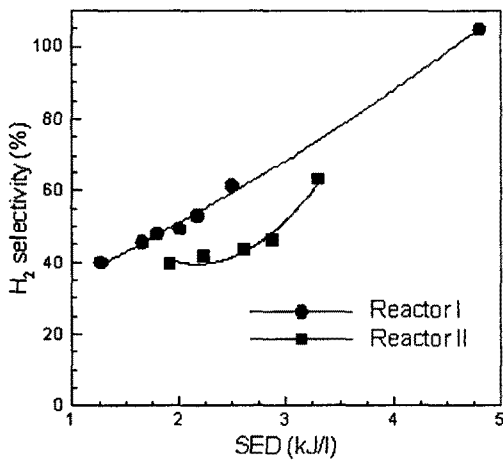


Fig. 4 H<sub>2</sub> selectivity according to SED

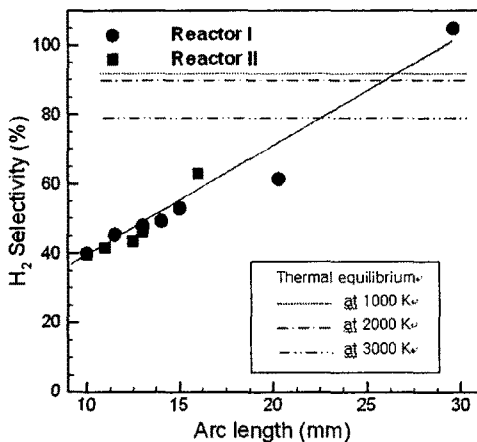


Fig. 5 H<sub>2</sub> selectivity pltted against arc length

고 한다면 공급된 에너지에 따라 비슷한 값을 보여주어야 하기 때문이다. 그러나 그림 5에 나타난 바와 같이 수소 선택도를 공급된 에너지가 아닌 아크선의 길이에 대해서 그려 보면 새로운 결과를 발견하게 된다. 즉 같은 에너지 공급에 대해서 서로 다른 수소 선택도를 보여주던 두 개의 서로 다른 반응기에서 아크선의 길이에 따라 수소 선택도가 같은 결과 선형추세 안에 유입 되는 결과를 보여주는 것이다.

메탄 개질 반응에서의 메탄의 전환률과 수소 수율 투입된 전력량과 아크선의 길이에 대해 각각 비교하면 이러한 논지는 더욱 분명하게 보여진다. 그림 6은 각 반응기에서의 메탄 전환률과 수소 수율을 투입된 SED 조건에 따라 나타낸 결과이며 그림 7은 같은 결과를 아크 선 길이에 따라 나타낸 결과이다 각 반응기에서 단순히 공

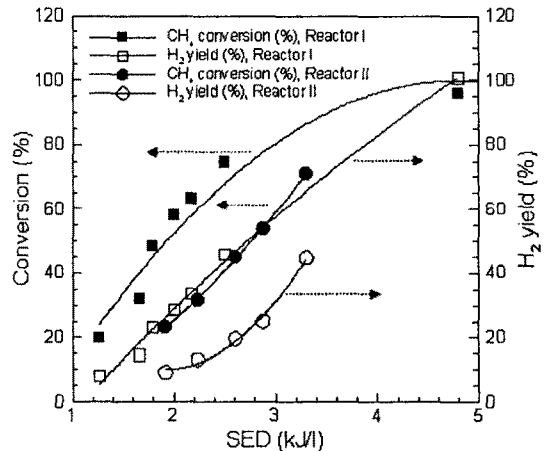


Fig. 6 CH<sub>4</sub> conversion and H<sub>2</sub> yield in each reactor plotted against SED

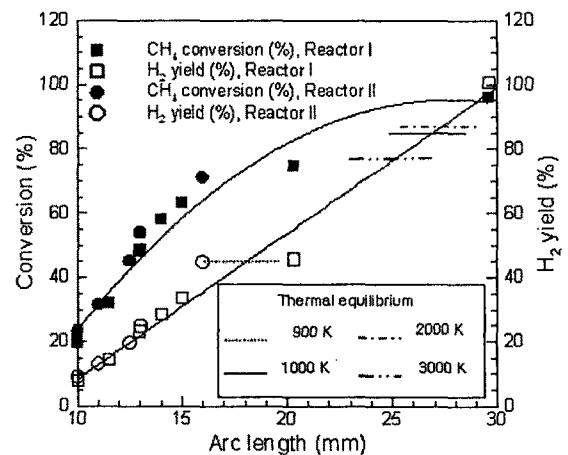


Fig. 7 CH<sub>4</sub> conversion and H<sub>2</sub> yield in each reactor plotted against arc length

급된 전력량을 기준으로 표시를 하면 두 개의 반응기 간의 상관성(correlation)이 매우 낮은 반면 그림 7에 나와 있는바와 같이 아크선의 길이로 표시하면 같은 경향내로 합일되어 있는 것을 볼 수 있다. 즉 단순히 반응기에 공급된 전력값의 크기에 따른 열적 반응을 의미하는 SED 값이 아닌 플라즈마에서의 전자 충돌에 의한 반응경로의 특성을 표현하는 아크선의 길이를 파라미터로 할 때 반응 특성에 대해 더 명확한 설명을 할 수 있게 된다는 것이다.

#### 4. 결 론

회전 아크를 이용한 메탄의 개질 반응으로부터 플라즈마 메탄 개질 반응에서 플라즈마 유도된 화학 반응이 상대적으로 수소/일산화탄소의 생성에 유리한 반응 선택성을 제공하고 결과적으로 경제적이고 효율적인 개질 반응을 제공한다는 것을 증명하였다. 열적 반응기구와 플라즈마 반응기구 사이에서 연구자에 따라 플라즈마 반응기구가 점화기 이상의 역할을 하지 못한다는 주장도 있었지만 본 연구 결과를 통해서 플라즈마를 이용한 메탄의 개질 시 상대적으로 열적 반응기구보다 플라즈마 반응기구를 증가시키는 것이 개질 반응에서의 효율과 경제성 면에서 훨씬 유리하다는 것을 밝혔다. 이것은 동일한 전력 공급 상태에서 플라즈마 효과가 더 큰 반응대를 형성 할 경우 더 높은 선택성을 가지는 수소생산을 할 수 있다는 것을 의미하며 플라즈마를 이용한 다양한 개질 반응에 있어서의 설계 및 운전 파라미터로 활용될 수 있을 것이다.

#### 후 기

본 연구는 산자부가 지원하는 “미래형 자동차 배기가스 제로화 기술개발”과제, 한국전력연구원이 지원하는 발전소용 보일러 저공해와 탈질장치용 환원제 생성을 위한 부분연료 개질장치의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

- [1] Fridman and L. Kennedy, *Plasma Physics and Engineering*, Taylor & Francis, 2004
- [2] S. Kado, K. Urasaki, Y. Sekine, K. Fujimoto, T. Nozaki, K. Okazaki, "Reaction mechanism of methane activation using non-equilibrium pulsed discharge at room temperature," *Fuel* 82, 2003, 2291-2297
- [3] L. Broomberg, D.R. Cohn, A. Rabinovich, J. Heywood", "Emission reductions using hydrogen from plasmatron fuel converters", *Int. J. Hydrogen Energy*, 26, 2001, 1115-1121
- [4] T.D. Andrea, P.F. Henshaw, D.S.-K Ting, "The addition of hydrogen to a gasoline-fuelled SI engine", *Int. J. Hydrogen Energy*, 29, 2004, 1541-1552
- [5] S.O. Akansu, Z. Dulger, N. Kahraman, T.N. Veziroglu, "Internal combustion engines fueled by natural gas-hydrogen mixtures", *Int. J. Hydrogen Energy*, 29, 2004, 1527-1539
- [6] I. M. S. Benilov and G. V. Naidis, "Modeling of hydrogen-rich gas production by plasma reforming of hydrocarbon fuels," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 31, 6, 2006, 769-774
- [7] Fridman and L. Kennedy, *Plasma Physics and Engineering*, Taylor & Francis, 2004
- [8] A. Czernichowski, "Gliding arc. Applications to Engineering and Environment Control", *Pure & Appl. Chem.*, 66, 6, 1994, 1301-1310
- [9] 이대훈, 김관태, 차민석, 송영훈, 김동현, "대기압 플라즈마를 이용한 메탄 개질 반응," 한국연소학회 2005 추계 학술발표회 논문집 pp 64-68
- [10] Y.H. Kim, W.S. Kang, J.M. Park, S.H. Hong, Y.H. Song, S.J. Kim, "Experimental and numerical analysis of streamers in pulsed corona and dielectric barrier discharges," *IEEE Trans. Plasma Sci.* Vol. 32, No. 1, 2004, pp. 18-24.