

산소부화 압축착화기관을 이용한 메탄으로부터 수소 생산

Hydrogen Gas Production from Methane Reforming Using Oxygen Enriched Compression Ignition Engine

임문섭 · 홍성인¹⁾ · 홍명석¹⁾ · 전영남*

조선대학교 환경공학부 · BK21 바이오가스기반수소생산 사업팀

¹⁾조선대학교 기계공학과

(2007년 3월 22일 접수, 2007년 8월 29일 채택)

Mun Sup Lim, Sung In Hong¹⁾, Myung Seok Hong¹⁾ and Young Nam Chun*

*BK21 Team for Hydrogen Production · Department of
Environmental Engineering, Chosun University*

¹⁾*Department of Mechanical Engineering, Chosun University*

(Received 22 March 2007, accepted 29 August 2007)

Abstract

The purpose of this paper is to investigate the reforming characteristics and maximum operating condition for the hydrogen production by methane reforming using the compression ignition engine induced partial oxidation. An dedicated compression engine used for methane reforming was decided operating range. The partial oxidation reforming was investigated with oxygen enrichment which can improve hydrogen production, compared to general reforming. Parametric screening studies were achieved as O_2/CH_4 ratio, total flow rate, and intake temperature. When the variations of O_2/CH_4 ratio, total flow rate, and intake temperature were 1.24, 208.4 L/min, and 400°C, respectively, the maximum operating conditions were produced hydrogen and carbon monoxide. Under the condition mentioned above, synthetic gas were H_2 22.77~29.22%, CO 21.11~23.59%.

Key words : Compression ignition engine, Reforming, Hydrogen, Synthetic gas, Methane

1. 서 론

산업발전과 인구증가 등으로 세계 에너지 수요가 계속 증가하여 2025년에는 2001년 대비 에너지 소비가 58% 증가할 것이란 전망을 하고 있다. 현재 에너지원은 대부분 화석연료에 의존하고 있으나, 매장

량이 한정되어 미래의 안정적인 에너지 공급원으로 유지하기 어려운 현실이다. 이러한 시대 흐름에 맞춰 국내뿐만 아니라 세계 각국은 다양한 대체에너지 개발에 대한 연구가 진행되고 있다(전영남 등, 2006). 그 중 음식물 쓰레기의 혐기성 발효조, 폐기물 매립장, 폐수처리장 등에서 발생하는 바이오가스의 대체 에너지 이용 기술에 대한 관심이 점차 증가하고 있다. 바이오가스의 주성분은 지구 온난화가스인 메탄과 이산화탄소로 이루어져 있으므로 이를 이용하여

*Corresponding author.

Tel : +82-(0)62-230-7156, E-mail : yunchun@chosun.ac.kr

청정에너지인 수소를 포함한 합성가스로 자원화하면 환경친화적이며 미래의 지속적인 에너지 공급원으로 활용이 가능하다. 또한 현재의 에너지 시스템으로 사용되는 모든 분야에 이용될 수 있으며, 기존의 화석 연료 에너지 시스템에 대체하여 사용할 수 있는 가장 적합한 에너지로서의 특성을 가지고 있다. 또한 메탄은 천연가스, 하이드레이트(hydrate) 등으로 막대한 매장량이 존재하므로 바이오가스를 이용한 수소 생산 기술을 적용하여 부존자원의 활용도 기대된다.

바이오가스의 개질에 의한 수소 생산 방법으로 수증기 개질법(Steam reforming) (Beckhaus *et al.*, 2004), CO₂ 개질법(CO₂ reforming) (Wang *et al.*, 2004), 플라즈마 개질법(Plasma reforming) (전영남 등, 2005; Bromberg *et al.*, 1999), 그리고 부분산화 개질법(Partial oxidation reforming) (Lutz *et al.*, 2004) 등 여러 방법이 적용되고 있다. 일반적으로 수증기 개질법이 가스 처리량과 수소 생산수율 등의 장점으로 현재 가장 많이 사용되고 있다. 하지만 반응속도가 상대적으로 느려 반응기가 크고 강한 흡열반응으로 높은 온도와 압력이 요구되어진다. 또한 수소 전환율을 높이기 위해 촉매가 사용되는데 이는 바이오가스 내에 포함된 황이나 질소에 의해 오염되어 수명이 짧아지는 문제점을 가지고 있다.

최근의 개질반응은 습식에서 건식으로, 흡열반응에

서 발열반응으로, 수초간의 반응시간에서 밀리 초(milli seconds) 정도로 그리고 크고 복잡한 반응기에서 단순하고 작은 반응기로의 변화가 이루어지고 있다(Bharadwaj and Schmidt, 1995). 이러한 상황에 따라 수소 생산을 위해 발열반응인 부분 산화를 적용한 내연기관을 이용하여 개질에 대한 연구를 진행하였다. 특히 내연기관 중 압축비가 높은 압축착화방식의 내연기관을 이용하게 되면 연소실 내부가 고온·고압이 형성되어 연료의 가연범위 한계가 확장된다. 따라서 연료 농후한 상태에서도 내연기관이 운전되어 효율적인 동력 생산뿐만 아니라 합성가스의 생산율을 향상시키는 연구가 진행된 바 있다(Karim and Moore, 1963). 그리고 내연기관 연소실의 온도를 높여서 노킹(knocking) 현상이나 미연소(misfire) 현상을 제어하고 안정적인 운전을 위하여 산소를 주입하였다. 산소를 주입하게 되면 공기 중에 반응에 관여하지 않는 질소량의 감소로 배기 폐열에 의한 열손실이 줄어들게 되어 연료 소모량이 감소하며, 전열속도가 상승되어 미연성분 및 배기가스량을 줄이는 연구가 진행된 바 있다(Assanis *et al.*, 2001).

본 연구에서는 부분산화를 적용한 압축착화기관을 이용하여 바이오가스의 개질을 통해 수소를 생산하기 위한 기초 연구로 바이오가스의 주성분인 메탄의 개질 특성을 파악하였다. 또한 고농도 수소를 포함한

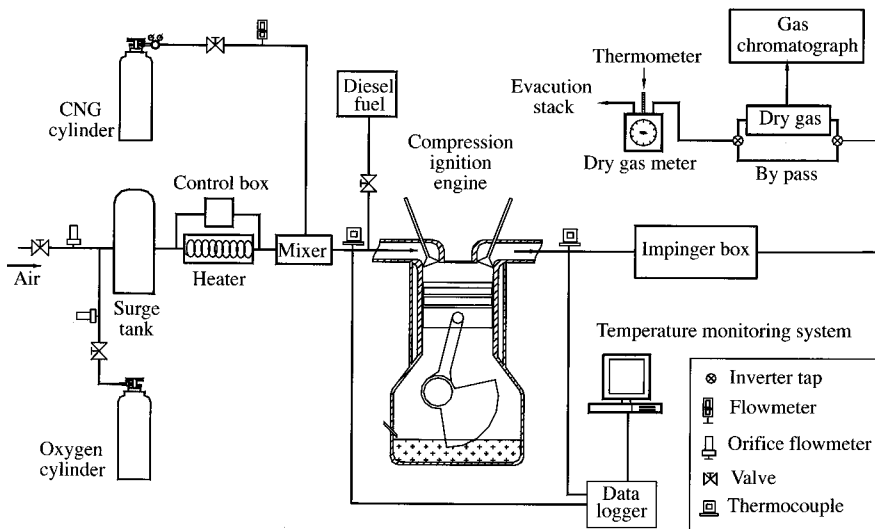


Fig. 1. Schematic of the experimental apparatus.

Table 1. Specification of experimental engine.

Item	Specification
Model	Daedong, ND130DIE
Type	Horizontal water-cooled 4 cycle diesel engine
Cylinder number	1
Fuel injection	Direct injection
Bore (mm) & Stroke (mm)	95 × 95
Compression ratio	18
Displacement (cc)	673
Power (PS/rpm)	Max 13/2400 Rated 10/2200

합성가스의 최대 생산 조건을 파악하기 위하여 개질에 영향을 미치는 산소부화율, 총유량, 흡기 온도 변화에 따른 개질 특성을 연구하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1 실험장치

내연기관 (internal combustion engine) 중 압축착화 방식을 이용한 연료 개질 실험 장치는 그림 1과 같다. 구성은 압축착화방식 내연기관, 연료 공급 장치, 산소 및 공기 공급 장치, 히터 및 히터 조절 장치 (control box), 측정 및 분석 라인으로 구성되어 있다.

주 반응기는 압축착화방식의 단기통 디젤기관 (Daedong, ND130DIE)을 사용하였으며, 주요 제원은 표 1과 같다.

연료 공급 장치는 초기 시동 시 필요한 경유 공급 라인과 본 실험에 필요한 메탄 공급 라인으로 구성되어 있다. 연료전환 시 경유 차단을 위해 경유 공급 라인에 차단 밸브를 설치하였고, 주성분이 메탄인 CNG (compressed natural gas)의 공급을 위해 면적식 유량계를 설치하여 주입된 연료의 양을 조절하였다. 또한 압축가스의 고압으로 인해 흡기유동에 영향을 미치지 않게 하기 위해 고압, 저압 레귤레이터를 라인에 설치하였다.

산소 및 공기 공급 장치는 흡입 공기 중 산소 비율을 증가시키기 위하여 순산소 실린더에서 산소가 공급되며, 공기는 자연 흡기 방식으로 공급된다. 산소

와 공기의 공급 라인에 각각 오리피스 유량계를 설치하였고, 산소와 공기의 혼합기체에 안정적인 유량 공급을 위해 유로에 서지탱크를 설치하였다. 히터 및 히터 조절장치는 메탄의 연소속도가 낮아서 발생하는 노킹이나 미연소 현상을 제어하기 위하여 믹서기 (mixer) 전에 예열을 위해 설치하였다. 히터 조절 장치는 일정한 온도를 유지하여 공급하기 위해 조절이 용이한 마그네틱 방식으로 설치하였다.

측정 및 분석라인은 온도 측정과 가스 분석으로 구분된다. 흡기 및 배기 온도 측정을 위해 K-type 열전대를 설치하였다. 가스 분석 시스템은 샘플링 라인과 가스크로마토그래프 (SHIMADZU-14B)로 구성되어 있다. 가스 샘플링을 위해 배기가스 배출구에 샘플링 프로브를 설치하였고, 검댕 (Soot)과 수분을 제거하기 위해 임핀저 박스를 설치하였다.

2.2 실험방법

압축착화기관을 개조를 하지 않고 그대로 사용하기 때문에 CNG 연료로 초기 시동 시 어려움이 있어 경유로 시동을 걸고 설정된 RPM과 예열 온도로 안정한 상태를 유지시켰다. 그 후 경유 차단 밸브를 닫고 CNG로 전환하였다. CNG는 22MPa (224.3 kg_f/cm²)의 고압으로 충전된 CNG 실린더 (95 L)에서 공급되며, 고압 및 저압용 레귤레이터를 통해 설정된 출력 압력인 0.15 MPa (1.52 kg_f/cm²)으로 감압하여 연료를 공급하였다. 산소와 공기는 서지탱크에서 완전 혼합된 기체로 LPG자동차용 벤츄리식 믹서기에서 연료와 예혼합되어 설정온도 (350°C)로 예열시켜 엔진으로 공급하였다. 온도측정은 K-type 열전대를 이용하여 히터에서 예열된 혼합가스 온도를 측정하였고, 배기가스의 온도는 테이타 분석장치 (STANFORD RESEARCH SYSTEMS-SR630)를 이용하여 온도를 측정하였다. 합성가스 분석은 배기가스 배출 구라인에 설치된 샘플링 프로브를 통해 진공펌프로 가스를 흡인하여, 임핀저 박스를 통과시켜 나온 건조 배기가스를 가스크로마토그래프 (SHIMADZU-14B)로 분석하였다. 분석은 TCD 검출기를 이용하였으며, 분석 컬럼은 H₂는 Molecular Sieve 5A (80/100 mesh)로 CO는 Molecular Sieve 13 × (80/100 mesh)로 CO₂ 및 C_mH_n는 HayeSep R (100/120 mesh)을 사용하였다.

내연기관은 실린더 내 체적과 주입되는 가스의 체적비에 의해 연료가 과농민 상태에 따라 작동이 되지

Table 2. Experimental conditions and range.

Conditions	Oxygen enriched (%)	Total flowrate (L/min)	Intake temperature (°C)
Range	58.7~77.9	157.0~208.4	150~400

않는 한계가 있기 때문에 연료, 공기, 산소량을 조절하여 실험 엔진이 운전되는 유량 범위 내에서 실험을 진행하였다. 각 영향변수별 실험 범위는 표 2와 같다.

실험에 추가된 산소에 의한 산소부화율과 메탄 전환율은 식 (1) (곽지현 등, 2004), 식 (2)로 구하였다.

$$OEC(\%) = \frac{0.21A + O_{2,add}}{Q_{total}} \times 100 \quad (1)$$

여기서, OEC은 산소부화농도, A는 유입 공기량, $O_{2,add}$ 는 추가된 산소량 그리고 Q_{total} 는 유입 공기량과 추가 산소량의 합이다.

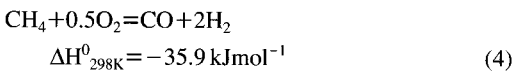
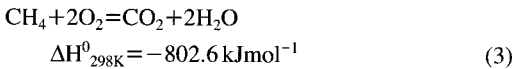
$$[CH_4]_{conv.}(\%) = \frac{[CH_4]_{input} - [CH_4]_{output}}{[CH_4]_{input}} \times 100 \quad (2)$$

여기서, $[CH_4]_{conv.}$ 은 메탄전환율(%), $[CH_4]_{input}$ 은 메탄의 유입농도(%), $[CH_4]_{output}$ 은 메탄의 유출농도(%)이다.

3. 결과 및 고찰

3.1 산소부화율

산소부화율에 대한 메탄 부분산화 개질의 특성을 알아보았다. 추가된 산소의 양은 산소/연료비 (O_2/CH_4 ratio)가 부분산화를 나타내는 범위 내에서 주입되었다. 산소/연료비는 공급된 산소와 공기 중 산소의 합과 연료의 비이다. 메탄의 완전 산화와 부분 산화 이론식은 다음과 같다.



산소/연료비가 2 이상인 경우에는 완전 연소에 의해 H_2 , CO의 생성보다 최종 생산물로 H_2O 와 CO_2 가 주성분이 된다. 따라서 본 연구에서는 부분산화를 위

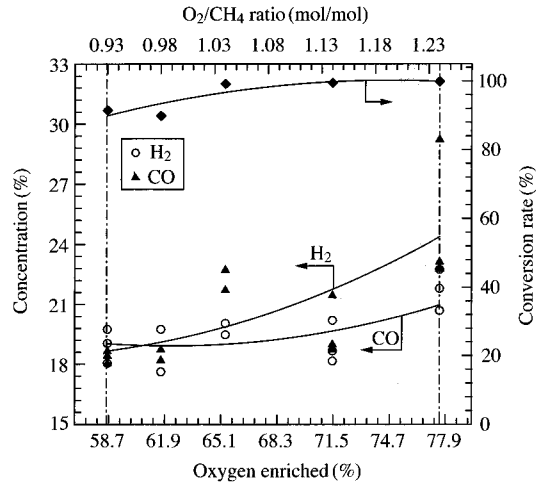


Fig. 2. Effect of the oxygen enriched on production of hydrogen, carbon monoxide, and conversion rate of methane.

해 산소/연료비를 줄여서 2 이하의 범위 안에서 실험을 진행하였다. 식(4)에서 보듯이 산소/연료비가 이론적으로 0.5에서 약한 발열반응이 일어나고 $H_2/CO=2$ 로 수소 생산이 최대가 된다.

반복된 예비 실험을 통해 내연기관이 작동되는 범위에서 수소 생산이 최대인 점을 기준으로 하여 산소부화율을 줄이면서 실험을 하였다. 연소실로 유입되는 가스의 예열온도 ($350^\circ C$), 연료, 산소, 공기의 합인 총유량 (187 L/min)을 일정하게 유지하고 산소부화율을 $58.7 \sim 77.9\%$ 범위에서 변화시켜 실험을 진행하였다. 이때 산소/연료비의 범위는 $0.93 \sim 1.24$ 로 낮아질수록 산소의 양은 줄이고, 공기의 양은 증가시켰다.

그림 2는 산소부화율 변화에 따라 개질특성을 파악하기 위해 수소, 일산화탄소 및 메탄 전환율을 타나낸 것이다. 산소/연료비가 높아지더라도 공급된 산소에 의해 산소부화율이 높아지면 공기 중 질소의 배기 폐열에 의한 열손실이 적어 메탄 개질에 필요한 고온이 유지되어 그에 따라 내연기관의 회전수가 커지면서 체류시간이 짧아졌으며, 압축비에 의한 압력이 증가하여 수소의 생성이 높아지는 경향이 나타났다. 부분산화개질에서 최대 수소생산이 되는 산소/연료비 ($H_2/CO=2$)에서도 반응시 온도가 낮을 경우 ($400^\circ C$)에는 수소의 생성이 없거나 미미한 수준이고, 반대로 산소/연료비가 크더라도 온도가 높게 유

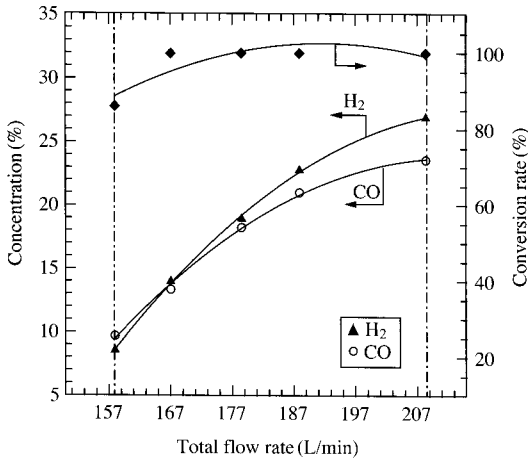


Fig. 3. Effect of the total flow rate on production of hydrogen, carbon monoxide, and conversion rate of methane.

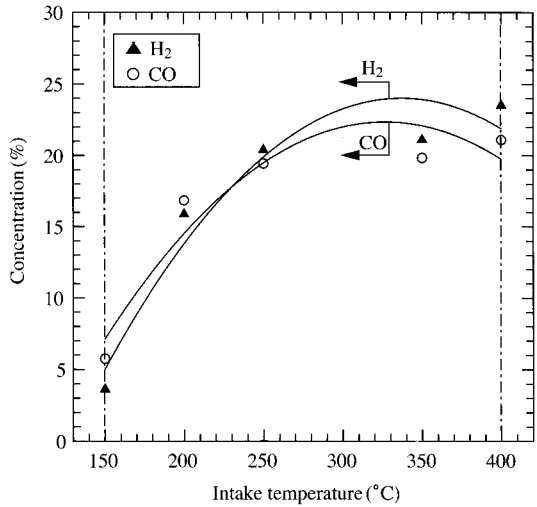


Fig. 4. Effect of the intake temperature on production of hydrogen and carbon monoxide.

지되면 (800°C 이상) 수소 생성이 높다(Zhu *et al.*, 2001). 따라서 산소부화율이 가장 큰 77.9%에서 수소와 일산화탄소가 많이 나왔으며, 평균적으로 각각 25.04%, 21.18%가 생성되었다. 배기가스의 온도는 연료가 과농한 상태이므로 정상상태의 내연기관 보단 온도가 낮았으며, 산소부화율이 증가할수록 온도가 조금씩 증가하였다. 배기가스 중 합성가스인 수소와 일산화탄소 이외에도 소량의 이산화탄소와 탄화수소류 가스들이 분석되었으며, 기타 성분들 중 대부분이 질소 성분이었다. 산소/연료비가 0.93 이하에서는 내연기관이 작동되지 않아 실험을 진행하지 못하였다.

공급된 메탄은 내연기관을 구동시키기 위한 연료이면서 개질을 위한 연료이다. 그림 2에서 보는 바와 같이 메탄 전환율은 산소부화율이 증가할수록 89.9~99.9%로 점차 증가하고 있다. 또한 메탄 전환율이 최대일 때 개질가스의 주성분인 수소 및 일산화탄소 농도 또한 가장 많이 생성되었다.

3.2 유량변화

그림 3은 유량변화에 대한 개질특성을 파악한 것이다. 산소/연료비 변화범위 내에서 수소가 가장 많이 생산된 산소/연료비를 1.24로 고정하고 흡기온도는 350°C로 유지하였다. 유량변화에 대한 개질특성을 파악하고자 연료량을 45.06~81.11 L/min 변화시

켰으며, 그에 따라 주입되는 산소와 공기의 양 또한 변화시켰다. 따라서 총 유량범위는 157.0~208.4 L/min로 하였다. 그림 3을 보면 총 유량이 증가함에 따라 수소와 일산화탄소의 생산이 늘어났다. 공급 유량이 최대인 208.4 L/min에서 수소는 26.93%, 일산화탄소는 23.59%로 가장 많이 생성되었다. 이는 개질가스를 생성하는 주성분인 메탄의 주입량이 증가하였기 때문이다. 또한 공급 유량이 157.0 L/min 이하에서는 체적효율이 낮아져 내연기관의 출력이 약해지면서 자주 꺼지는 현상이 나타났으며, 208.4 L/min 이상에서는 실린더 체적의 한계에 의해 정상적인 실험 진행이 어려웠다. 체적효율은 흡입공기체적/행정체적으로 내연기관의 출력과 관련이 있어 흡입공기량이 적어지면 체적효율이 낮아져 내연기관이 멈추게 된다. 그리고 추가된 산소의 의해 엔진 출력이 향상되며, 질소량 감소에 따라 폐열이 줄어들어 고온 유지 할 수 있다. 주입된 메탄은 유량 변화에 대해 대체적으로 90% 이상의 높은 전환율을 나타내고 있다. 이는 주입된 메탄이 내연기관 구동과 합성가스로 전환되었기 때문이다. 배기가스의 온도는 체적효율이 증가되는, 즉 총유량이 증가할수록 증가하였다.

3.3 흡기 온도

그림 4는 흡기 온도 변화에 따른 메탄의 개질특성

을 파악한 것이다. 부분산화 진행시 개질반응 온도는 매우 중요하다. 반응 온도가 낮으면 메탄의 전환이 완전히 일어나지 못해 H₂와 CO 생성이 줄어들게 된다. 그리고 메탄의 연소 속도가 느림에 따라 안정적인 연소를 위하여 공기와 산소를 예열하여 주입하였다. 온도의 영향을 알아보기 위해 산소/연료비는 1.24, 총유량은 187 L/min으로 고정하였다. 흡기 온도가 250°C에서 수소 농도는 20.93%를 나타냈으며 그 이상에서 수소는 증가하였다. 흡기 온도가 250°C 이하에서는 엔진 출력이 약해졌으며, 더 낮은 온도로 갈수록 배기구 근방에서는 메탄의 미연소 및 수소에 의한 순간적인 폭발음이 발생하였다. 따라서 저온에서는 실험을 진행하기가 어려웠다. 실험 범위 중 최고 온도인 400°C에서 수소는 23.53%, 일산화탄소는 21.11%가 생성되었다. 배기온도는 흡기온도가 올라갈수록 출력이 향상되므로 배기온도도 증가하였다.

4. 결 론

흡입 공기에 산소를 첨가하여 부분산화를 적용한 압축착화기관을 이용하여 메탄 개질 실험을 수행하였다. 이때 메탄 개질은 산소부화율, 연료량에 따른 유량변화, 흡기 온도 변화를 변수로 실험을 진행하였으며 그 결과는 다음과 같다.

1) 산소/연료비가 높아지더라도 공기와 섞여 같이 주입된 산소에 의해 산소부화율이 높아지면 엔진 내 고온이 형성되고, 체류시간 단축 및 압력이 증가하여 메탄의 전환이 향상되고 수소의 생성이 많았다. 실험 범위 중 산소부화율이 가장 큰 77.9%에서 수소와 일산화탄소가 많이 나왔으며, 평균적으로 각각 25.04%, 21.18%가 생성되었다.

2) 연료량에 따른 유량변화는 저유량에서는 체적 효율이 낮아서 내연기관의 정상 작동이 어려워 수소와 일산화탄소의 생성이 적고, 고유량으로 갈수록 수소와 일산화탄소의 생성이 많았다. 공급 유량이 최대인 208.4 L/min에서 수소는 26.93%, 일산화탄소는 23.59%로 최대로 생성되었다.

3) 흡기 온도에 의해서는 온도가 높을수록 내부의

온도를 높여 메탄의 전환을 위한 반응성이 향상되어 수소와 일산화탄소의 생성이 많았다. 실험 범위 중 최고 온도인 400°C에서 수소는 23.53%, 일산화탄소는 21.11%가 생성되었다.

참 고 문 헌

- 곽지현, 전충환, 장영준 (2004) 산소부화공기가 동축 비에 혼합 제트의 연소특성에 미치는 영향(I), 대한기계학회논문집 B권, 28(2), 160-166.
- 전영남, 김성천, 송형운 (2005) 고온플라즈마 촉매 개질 특성 연구, 한국대기환경학회 2005년 추계학술대회는 문집, 245-247.
- 전영남, 송형운, 김성천, 임문섭 (2006) Glidarc 개질기에 개질 특성 및 경제성, 한국대기환경학회 2006년 추계학술대회는문집, 496-497.
- Assanis, D.N., R.B. Poola, R. Sekar, and G.R. Cataldi (2001) Study of using oxygen-enriched combustion air for locomotive diesel engines, *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 123, 157-166.
- Beckhaus, P., A. Heinzel, J. Mathiak, and J. Roes (2004) Dynamic of H₂ production by steam reforming, *J. Power Sources*, 127, 294-299.
- Bharadwaj, S.S. and L.D. Schmidt (1995) Catalytic partial oxidation of natural gas to syngas, *Fuel Processing Technology*, 42, 109-127.
- Bromberg, L., A. Rabinovich, N. Alexeev, and D.R. Cohn (1999) Plasma reforming of diesel fuel, *PSFC/JA-99-4*.
- Karim, G.A. and N.P.W. Moore (1963) The production of synthesis gas and power in a compression ignition engine, *Journal of the Institute of Fuel*, 98-105.
- Lutz, A.E., R.W. Bradshaw, L. Bromberg, and A. Rabinovich (2004) Thermodynamic analysis of hydrogen production by partial oxidation reforming, *Int. J. Hydrogen Energy*, 29, 809-816.
- Wang, S.G., Y.W. Li, J.X. Lu, M.Y. He, and H. Jiao (2004) A detailed mechanism of thermal CO₂ reforming of CH₄, *J. Molecular Structure*, 673, 181-189.
- Zhu, J., D. Zhang and K.D. King (2001) Reforming of CH₄ by partial oxidation: thermodynamic and kinetic analyses, *Fuel*, 80, 899-905.