

신장 아크 반응기를 이용한 메탄 CO₂ 개질반응에서 방전 전압-전류특성의 영향

Influence of Discharge Voltage-Current Characteristics on CO₂ Reforming of Methane using an Elongated Arc Reactor

김관태 · 황나경 · 이재옥 · 이대훈 · 허민* · 송영훈

한국기계연구원 그린환경에너지기계연구본부

(2010년 9월 27일 접수, 2010년 10월 11일 수정, 2010년 10월 25일 채택)

Kwan-Tae Kim, Na-Kyung Hwang, Jae-Ok Lee, Dae Hoon Lee,
Min Hur* and Young-Hoon Song

*Environmental and Energy Systems Research Division,
Korea Institute of Machinery & Materials*

(Received 27 September 2010, revised 11 October 2010, accepted 25 October 2010)

Abstract

Reforming of methane with carbon dioxide has been carried out using a bipolar pulse driven elongated arc reactor operating at atmospheric pressure and non-equilibrium regime. This plasma reactor is driven by two kinds of power supply, characterized by different voltage-current characteristics under the same operating power and frequency. Varying the CO₂/CH₄ ratio and the discharge power, the conversion rate, yield, and reforming efficiency for the two power supplies are investigated in conjunction with the static and dynamic behaviors of voltage and current. It is found that not only the values of voltage and current but also their shapes give an influence on the reforming performances. Finally, a better electrical operation regime for the efficient plasma reforming is proposed based on the relationship between the voltage-current characteristics and the reforming performance.

Key words : CO₂ reforming, Elongated arc, Voltage-current characteristics, Reforming efficiency

1. 서론

산업적으로 사용되어지고 있거나 연구 중인 합성 가스 제조방법은 어떤 반응물들로부터 합성물을 생성하는가에 따라 다양한 방법으로 나눌 수 있다. 원

료가 메탄인 경우 반응가스에 따라 표 1과 같이 크게 부분산화(POx, Partial Oxidation), 수증기 개질(SR, Steam Reforming), 이산화탄소 개질(CDR, Carbon Dioxide Reforming)의 3종류로 분류할 수 있는데, 각 방법에 따라 생성되는 수소와 일산화탄소의 비가 다르고 열역학적 특성이 다르므로 원하는 목적에 맞는 적절한 개질방식의 선택이 필요하다. 열역학적으로는 부분산화반응(POx, Partial Oxidation)을 이용한 연료

*Corresponding author.
Tel : +82-(0)42-868-7634, E-mail : minhur@kimm.re.kr

개질이 발열량이 커서 가장 유리하나, 실제공정에서는 온도제어의 난점이 있다. 또한 수소의 수율 면에서는 수증기 개질방식(SR, Steam Reforming)이 유리하지만 가열장치 등 설비가 커지는 단점이 있다. 그리고 이산화탄소 개질(CDR, Carbon Dioxide Reforming)은 흡열량이 가장 커서 개질효율 면에서는 불리하지만, 지구 온난화 가스인 메탄과 CO₂를 동시에 저감하면서 합성가스를 제조할 수 있다는 장점 때문에 촉매분야를 중심으로 다수의 연구가 수행되었다(Li *et al.*, 2008; Choudhary and Mondal, 2006; Guo *et al.*, 2004). 그러나 촉매를 이용한 CO₂ 개질은 탄소 침적의 문제로 인해 공정의 운전조건이 제한적이라는 단점이 지적됨에 따라, 최근에는 이러한 문제로부터 자유로운 플라즈마를 이용한 CO₂ 개질공정에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다(Hwang *et al.*, 2008; Istadi and Amin, 2006; Li *et al.*, 2004; Oberreuther *et al.*, 2003; Zhang *et al.*, 2002; Huang *et al.*, 2000). 이와 같은 플라즈마 개질공정이 상업적으로 이용되기 위해서는 투입전력 대비 높은 합성가스 개질효율과 장시간 운전

가능한 전극 내구성이 요구된다. 본 연구에서 합성가스 제조를 위해 사용한 플라즈마 개질기는 AC 전원으로 구동되는 막대형 구조의 신장 아크 반응기로, 기존 DC 아크 반응기에 비해 아크길이가 길어 상대적으로 고전압, 저전류에서 운전됨을 특징으로 한다. 따라서 전극침식이 전류와 비례관계가 있음을 고려할 때 전극의 내구성 측면에서 유리한 형태의 반응기이다. 본 연구에서는 플라즈마 반응기 구동 전원으로 전압-전류 특성이 각각 다른 2종류(고전압-저전류 vs 고전류-저전압)를 사용하여 방전전력과 CO₂/CH₄ 비의 변화에 따른 메탄의 개질성능을 평가해보므로써, 투입에너지의 효과적인 활용 및 전극내구성 향상을 위한 전원공급기의 운전특성을 찾고자 하였다. 한편 그림 1은 메탄의 CO₂ 개질공정에서 나타날 수 있는 화학적 반응경로로, 고온 분위기에서 메탄의 탈 수소화 반응(dehydrogenation)과 CO₂의 열해리 반응에 의해서 수소와 CO가 생성되는 과정을 간단히 도식화 하였다.

Table 1. Three kinds of CH₄ reforming process.

Process	Reaction	Reaction heat (kJ/mol)
CDR	CH ₄ +CO ₂ →2CO+2H ₂	ΔH=247.44
SR	CH ₄ +H ₂ O→CO+3H ₂	ΔH=206.28
POx	CH ₄ +1/2O ₂ →CO+2H ₂	ΔH=-36

2. 실험방법

2.1 실험장치

실험 장치는 그림 2에 나타낸 바와 같이 플라즈마 반응기, 전력공급장치, 유량공급장치, 전력계측장치 및 가스분석장치로 구성되어 있다. 플라즈마 반응기

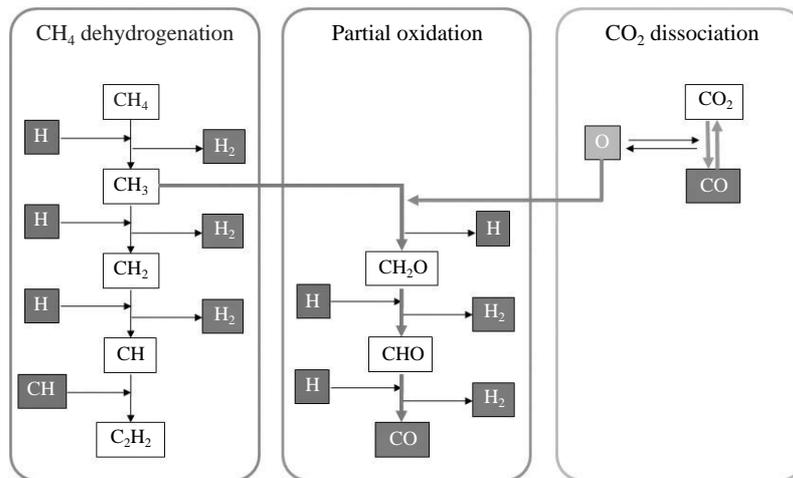


Fig. 1. Schematic of chemical pathways for the CO₂ dry reforming of methane.

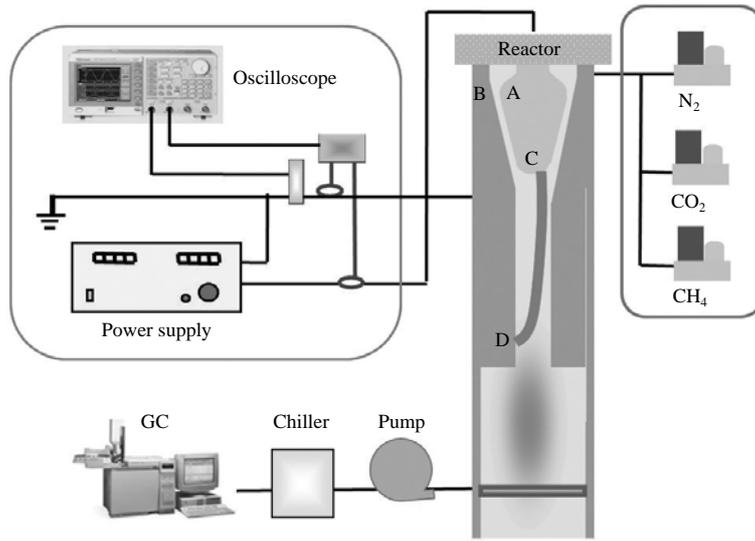


Fig. 2. Schematic of the experimental setup.

는 원뿔 형상의 내부 전극부와 원통형의 외부 전극 부로 구성되며, 절연을 위해 원형의 세라믹 평판이 두 전극부를 연결한 형태이다. 최초의 아크발생은 전극간 거리가 가장 가까운 A~B지점에서 시작되며, 발생한 아크는 처리가스의 유동을 따라 후류로 이동하여 C~D지점에서 안정된 후 긴 아크 컬럼을 형성 하게 된다. 이와 같은 신장 아크 반응기(elongated arc reactor)는 아크 길이가 길어서 고전압 운전이 가능한 구조로, 반응기내 아크 컬럼의 이러한 거동은 gliding arc의 방전특성과 매우 유사해서, 기존의 DC arc torch 보다 상대적으로 전자온도는 높고, DBD 또는 pulse corona보다 플라즈마 가스온도는 높아 전자에 의한 플라즈마 화학반응(plasma chemistry)과 열 화학반응(thermo-chemistry)을 동시에 이용할 수 있는 장점이 있다(Kim *et al.*, 2008). 또한 이러한 plasma chemistry와 thermo-chemistry의 상대적인 비를 조절함으로써 최적의 반응공정 확립이 가능하여 PFCs나 폐 냉매 분해와 같이 고온 분위기가 요구되는 공정 등에도 효율적으로 이용할 수 있다.

플라즈마 발생을 위한 전력공급장치는 고전압-저전류 방식(최대전압 8kV, 최대전류 4A, 20kHz)과 고전류-저전압 방식(최대전압 2kV, 최대전류 40A, 20kHz)의 두 모델을 사용하였다. BROOKS사의 질량 유량계(Mass Flow Controller, MFC)를 이용하여

방전가스인 N₂, 반응가스인 CH₄와 CO₂를 공급하였다. 반응기에 공급된 전력은 오실로스코프(Tektronix TDS 5054B; 1000:1 voltage probe, Tektronix TCP 303 current probe & TCPA 300 amplifier)를 이용하여 측정된 전류와 전압 파형의 평균값으로부터 계산하였다. 그리고 합성된 가스는 응축기(chiller)를 통과시켜 수증기를 제거한 후, GC(Agilent, HP 6890)를 통해 성분분석을 수행하였다.

2.2 실험방법

전극 침식에 의해서 전극수명이 다하면 개질운전을 멈추고 플라즈마 반응기를 교체해 주어야 한다. 따라서 연속운전 시간을 늘리기 위한 전극수명 향상은 상업화를 위해 반드시 고려해야할 중요한 요소이다. 플라즈마 반응기에서 전극 면과 아크가 만나는 지점을 아크 점(arc spot)이라고 부르는데, 아크 점은 음극점과 양극점이 존재한다. 본 연구에서 사용하는 막대형 구조의 토치에서는 음극점에서의 전류밀도는 좁은 영역에 집중되는 반면, 양극점에서의 전류밀도는 비교적 넓은 영역에 걸쳐 존재하는 관계로, 음극 침식율이 높은 전극 침식의 불균형이 일어나게 된다. 따라서 구동전원으로 AC를 사용하게 되면 음극과 양극이 시간에 따라 바뀌기 때문에 DC 구동에 따른 전극침식의 불균형을 어느 정도 극복할 수 있을 것

Table 2. Experimental condition.

CH ₄ (%)	CO ₂ /CH ₄	CO ₂ (L/min)	CH ₄ (L/min)	N ₂ (L/min)	P (kw)
	0.5	0.30		29.10	1.2
					1.8
					2.4
2.0	1.0	0.60	0.60	28.80	1.2
					1.8
					2.4
	1.5	0.90		28.50	1.2
					1.8
					2.4
	0.5	0.75		27.75	1.2
					1.8
					2.4
5.0	1.0	1.50	1.50	27.00	1.2
					1.8
					2.4
	1.5	2.25		26.25	1.2
					1.8
					2.4

으로 기대한다. 또한 전극침식은 아크 점에서의 전극 용융 (melting)에 의해서 이루어지기 때문에 아크 점에서의 플라즈마 온도에 비례하여 침식율이 높아지게 된다. 아크 점에서의 플라즈마 온도는 전류밀도 제곱에 비례하므로, 고전압-저전류 방식의 전력공급 장치가 내구성 측면에서 유리하며, 따라서 개질 성능이 동일하다면 고전압-저전류 운전방식이 상업화에 유리하다고 할 수 있다. 본 연구에서는 전압-전류특성이 각각 다른 2종의 전력공급장치를 이용하여 메탄의 전환율, 수소 선택도 및 개질효율 등을 평가해봄으로써, 아크개질에 유리한 전원공급기의 운전영역을 찾고자 하였다. 전체 방전가스 유량은 30 L/min으로 고정하였으며, CO₂/CH₄ 비에 대하여 투입전력을 변화시켰다. 또한 메탄의 농도는 질소 바탕가스에 2%와 5% 두 경우에 대하여 비교하였으며, 자세한 실험 조건을 표 2에 나타내었다.

한편 실험조건에 따른 개질성능은 다음과 같이 정의된 메탄 전환율, 수소 선택도, 생성물의 수율 및 개질효율(또는 에너지효율) 등으로 평가하였으며, 다음과 같이 정의하였다.

$$CH_4 \text{ conversion} (\%) = \frac{[CH_4]_{IN} - [CH_4]_{OUT}}{[CH_4]_{IN}} \times 100 \quad (2-1)$$

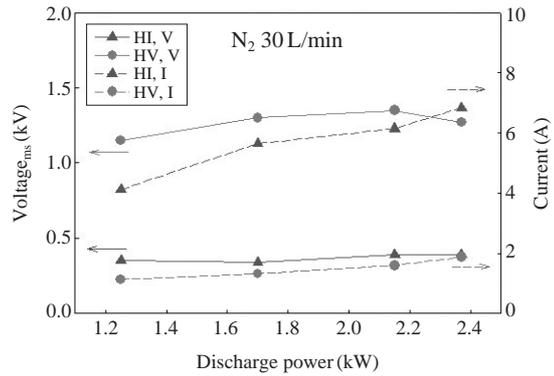


Fig. 3. Comparison of V-I characteristics between two types of power supplies (HV: High Voltage-Low Current, HI: High Current-Low Voltage).

$$H_2 \text{ selectivity} (\%) = \frac{0.5 [H_2]_{OUT}}{[CH_4]_{IN} - [CH_4]_{OUT}} \times 100 \quad (2-2)$$

$$X \text{ yield} (\%) = \frac{X \text{ selectivity} \times CH_4 \text{ conversion}}{100} \quad (2-3)$$

$$\eta (\%) = \frac{\sum ([H_2]_{out} LHV_{H_2} + [CO]_{out} LHV_{CO})}{\sum ([CH_4]_{IN} LHV_{CH_4}) + P} \times 100 \quad (2-4)$$

3. 결과 및 고찰

3.1 방전 전압-전류특성 비교

메탄의 CO₂ 개질공정은 표 1에 나타낸 바와 같이 1몰의 메탄과 CO₂로부터 2몰의 수소와 일산화탄소를 합성하는 공정으로 흡열량이 가장 커서 개질효율 면에서는 불리하지만, 지구 온난화 가스인 메탄과 CO₂를 동시에 저감하면서 합성가스를 제조할 수 있다는 장점 때문에 최근 활발한 연구가 이루어지고 있다. 그림 3은 표 2의 개질실험을 위해 방전 전압 및 전류특성이 다른 고전압-저전류(이하 HV) 방식과 고전류-저전압(이하 HI) 방식의 전력공급장치를 이용하여, 질소(30 L/min) 바탕가스 조건에서 1.2~2.4 kW 범위의 방전전력을 공급했을 경우 전압, 전류 값을 비교한 그림이다. 기호(symbol) 원(circle)은 HV 구동방식, 삼각형(triangle)은 HI 구동방식을 표시하며, 실선은

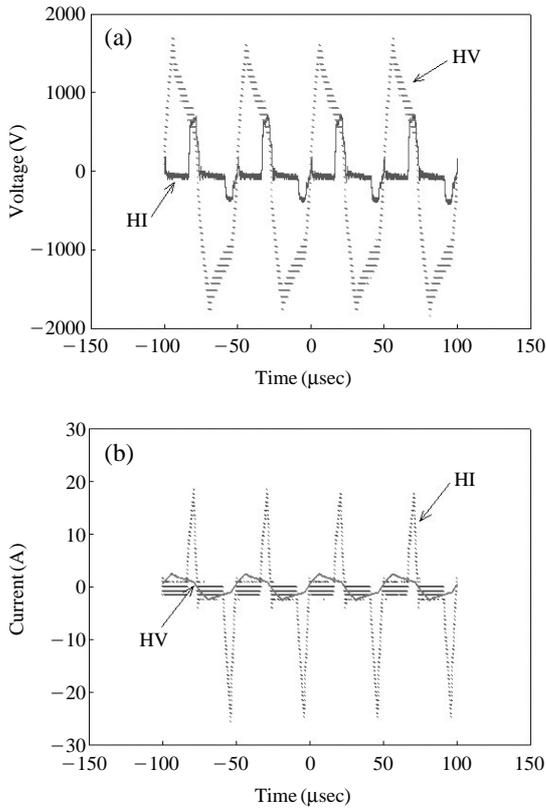


Fig. 4. (a) Comparison of voltage waveforms between HI vs HV types (P=1.3 kW). (b) Comparison of current waveforms between HI and HV types (P=1.3 kW).

방전전압, 점선은 방전전류를 표시한다. 그림에서 보는 바와 같이 HV 방식이 HI 방식에 비해 전압은 약 4배 높고, 전류는 약 3배 정도 낮은 것으로 나타났다. 또한 그림 4(a) 및 4(b)는 방전전력 1.3 kW에서의 방전파형을 비교한 그림으로, 동일한 방전전력에서 HI 방식이 보다 빠른 전압-전류 파형을 가짐을 알 수 있다.

3. 2 개질성능 비교

본 연구에서는 개질공정에서 CO₂의 역할과 반응 메커니즘을 파악하기 위해 CO₂/CH₄의 비에 따른 반응특성을 살펴보았다. CO₂ 개질공정에서 CO₂는 (3-1)의 화학 반응식과 같이 주로 열해리(혹은 전자에 의한 분해)에 의하여 CO와 O로 분리되게 된다. 이 때

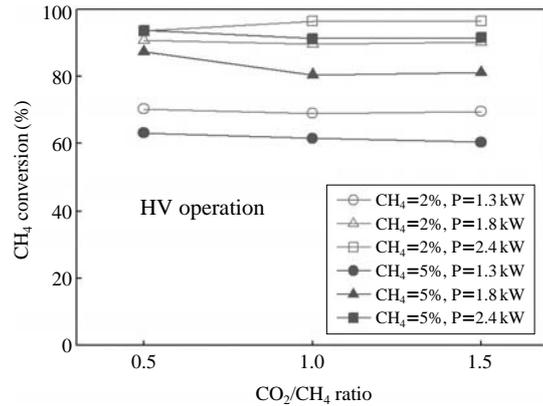


Fig. 5. Influence of CO₂/CH₄ ratio on the conversion rate of CH₄ for different discharge powers.

CO₂로의 재결합보다 빠른 반응인 메탄의 분해과정에 O 라디칼이 소모되어, 그림 1에 나타난 바와 같이 CH₂O와 같은 중간생성물을 생성시키고 순차적으로 수소를 발생시키게 되며, 재결합 짝을 잃은 CO가 잔류성분으로 남게 된다.



본 실험에서 CO₂의 공급량은 이론상 건식개질(CDR)이 일어나기 적합한 CO₂/CH₄=1인 조건을 비롯해서 CO₂/CH₄ 비가 0.5와 1.5가 되도록 CO₂의 유량을 변화시켰으며, 이때 메탄의 유량은 고정된 상태에서 N₂의 유량을 조정하여 전체 가스 유량을 보정하였다.

그림 5는 HV 구동에서 CO₂/CH₄ 비의 변화에 따른 메탄의 전환율을 나타낸 그림이다. CO₂/CH₄ 비는 메탄의 전환율에 거의 영향을 주지 않았으며, 방전전력이 증가하고 메탄의 농도가 낮은 경우에 전환율이 높게 나타났는데, 이는 단위 유량(리터)당 소요되는 에너지인 SED(Specific Energy Density, kJ/L) 및 에너지 효율(Energy Efficiency, g/kWh) 측면에서 예상되었던 결과이다.

그림 6은 HV 구동에서 CO₂/CH₄ 비에 따른 수소와 CO의 수율을 나타낸 그림이다. CO₂/CH₄ 비의 증가에 따라 CO의 수율은 계속해서 증가하는 반면, 수소의 수율은 CO₂/CH₄ 비=1 이후 오히려 감소하는 경향을 보였다. 이는 추가로 공급된 CO₂가 잉여의 O 라디칼을 생성시키게 되며, 생성된 O 라디칼이 메탄의 분

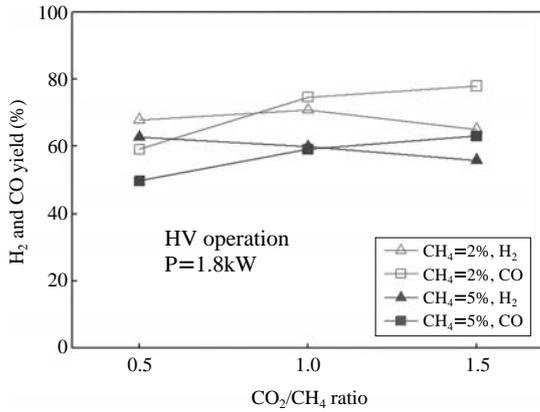


Fig. 6. Influence of CO₂/CH₄ ratio on the H₂ and CO yields for different CH₄ concentrations.

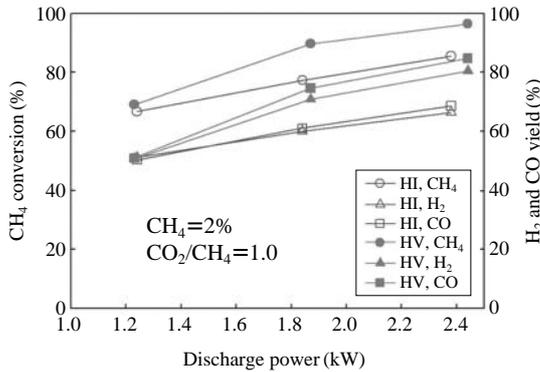


Fig. 7. Influence of discharge power on the CH₄ conversion rates and the H₂ and CO yields for different power supplies.

해과정에서 발생하는 중간생성물과 결합되는 기전이 촉진되어 잔류성분인 CO의 수율은 증가하는 것으로 판단된다. 그러나 CO₂/CH₄ 비의 증가에 따라 수소의 수율도 증가될 것으로 기대하였지만, 이 경우에는 메탄의 분해과정에서 발생하는 중간 생성물끼리의 결합에 의해 생성되는 C_mH_n가 감소함에 따라, 수소 생성 비율이 저하되는 한편, 수소로 전환되는 경로보다 H₂O로 전환되는 경로의 반응이 우세한 때문으로 해석된다(Hwang *et al.*, 2008). 또한 메탄 전환율과 마찬가지로 메탄의 농도가 낮을수록 수소와 CO의 수율도 높은 것으로 나타났다.

그림 7은 방전전력의 증가에 따른 메탄의 전환율과

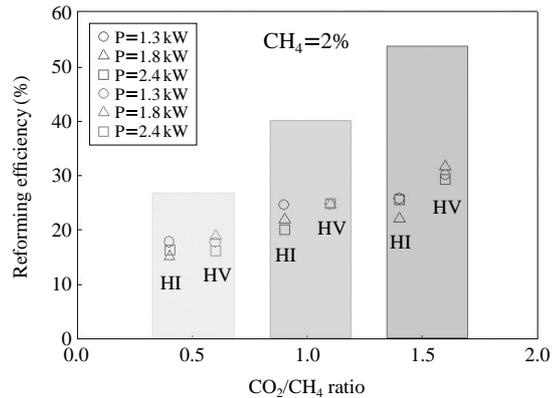


Fig. 8. Comparison of reforming efficiencies between HI and HV types for different CO₂/CH₄ ratios and discharge powers.

수소 및 CO의 수율을 HI 및 HV 구동에서 비교한 결과이다. 방전전력의 증가에 따라 전환율과 수율이 모두 향상되며, 동일한 전력에서는 HV 구동이 HI에 비해 전환율과 수율이 높은 것으로 나타났다. 이러한 경향은 방전 전력이 증가할수록 뚜렷이 나타났으며, 수율은 전환율과 선택도의 곱에 의해서 결정됨을 고려할 때, HV 구동의 높은 수율은 HV 구동의 높은 전환율에서 기인하는 것으로 판단된다.

그림 8은 CO₂/CH₄ 비의 변화에 따른 개질효율(또는 에너지 효율)을 HI와 HV 구동에 대해 비교한 결과이다. 앞에서 언급한 바와 같이 플라즈마 개질공정이 상업적으로 이용되기 위해서는 투입에너지(개질가스 에너지+투입전력) 대비 높은 합성가스 개질효율이 요구되는데, 그림에서 보는 바와 같이 HV 구동이 HI 구동에 비해 높은 개질효율을 갖고 있으며, HV 구동의 높은 개질효율은 CO₂/CH₄ 비가 증가함에 따라 더욱 뚜렷이 나타났다. 이와 같이 HV 구동이 HI 구동에 비해 높은 개질효율을 보이는 이유는 플라즈마에 의해 야기되는 화학반응은 일반적으로 플라즈마에 의해 발생하는 전자 에너지의 크기에 따라 반응의 선택도가 달라지게 되는데, 고에너지 전자의 가속은 전기장의 효과로 발생하게 되며, 높은 전압조건에서의 전기장이 상대적으로 낮은 전압조건에서의 전기장보다 크게 형성되므로, 이에 따른 상대적인 고에너지 전자의 밀도증가가 반응률에 차이를 준 것으로 판단된다.

4. 결 론

AC 전원에 의해 구동되는 막대형 전극의 신장 아크 반응기를 이용하여, CO₂/CH₄ 비의 변화에 따른 메탄의 CO₂ 개질성능을 고전압-저전류 및 고전류-저전압 운전영역을 갖는 2 종의 전력공급장치를 대상으로 비교하였다. 사용 전력공급장치는 동일한 전력에서 고전압-저전류 구동이 고전류-저전압 구동에 비해 전압은 약 4배 높고, 전류는 약 3배 정도 낮은 것으로 나타났다. 또한 개질실험결과 고전압-저전류 구동이 고전류-저전압 구동에 비해 메탄의 전환율, 수소 및 CO 수율, 그리고 개질효율 등 모든 개질성능에서 우수함을 알 수 있었고, 특히 CO₂/CH₄ 비가 증가할수록 개질효율의 증가는 뚜렷하였다. 플라즈마에 의해 야기되는 화학반응은 일반적으로 플라즈마에 의해 발생하는 전자 에너지의 크기에 따라 반응의 선택도가 달라지게 되는데, 고에너지 전자의 가속은 전기장의 효과로 발생하게 되며, 높은 전압조건일수록 높은 전기장이 형성되므로, 이에 따른 상대적인 고에너지 전자의 밀도차이가 반응물의 차이를 준 것으로 판단된다. 따라서 전극침식이 운전전류에 비례하여 커짐을 고려할 때, 고전압-저전류 구동은 개질성능뿐만 아니라 반응기 연속운전측면에서도 유리할 것으로 판단된다.

감사의 글

이 연구는 산업기술연구회의 지원을 통한 한국기계연구원의 주요사업(NK156B)과 중소기업기술개발 지원 사업(AI1600)의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

Choudhary, V. R. and K.C. Mondal (2006) CO₂ reforming of

methane combined with steam reforming or partial oxidation of methane to syngas over NdCoO₃ perovskite-type mixed metal-oxide catalyst, *Applied Energy*, 83, 1024-1032.

Guo, J., H. Lou, H. Zhao, D. Chai, and X. Zheng (2004) Dry reforming of methane over nickel catalysts supported on magnesium aluminate spinels, *Applied Catalysis*, 273, 7582.

Huang, A., G. Xia, J. Wang, S.L. Suib, Y. Hayashi, and H. Matsunoto (2000) CO₂ reforming of CH₄ by atmospheric pressure ac discharge plasmas, *Journal of Catalysis*, 189, 349-359.

Hwang, N.K., M.S. Cha, and Y.-H. Song (2008) Effects of CO₂ and O₂ Addition on Methane Dry Reforming Using Arc-Jet Plasma Reactor, *Korean Society of Combustion*, 13(4), 47-53. (in Korean with English abstract)

Istadi, I. and N.A.S. Amin (2006) Co-generation of synthesis gas and C₂+ hydrocarbons from methane and carbon dioxide in a hybrid catalytic-plasma reactor: A review, *Fuel*, 85, 577-592.

Kim, K.-T., D.H. Lee, J.O. Lee, M.S. Cha, and Y.H. Song (2010) CF₄ Treatment Characteristics using an Elongated Arc Reactor, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 26(1), 85-93. (in Korean with English abstract)

Li, Y., Y. Wang, X. Zhang, and Z. Mi (2008) Thermodynamic analysis of autothermal steam and CO₂ reforming of methane, *Int. J. Hydrogen E.*, 33, 2507-2514.

Li, X.S., A.M. Zhu, K.J. Wang, Y. Xu, and Z. M. Song (2004) Methane conversion to C₂ hydrocarbons and hydrogen in atmospheric non-thermal plasmas generated by different electric discharge techniques, *Catalysis Today*, 98(4), 617-624.

Oberreuther, T., C. Wolff, and A. Behr (2003) Volumetric plasma chemistry with carbon dioxide in an atmospheric pressure plasma using a technical scale reactor, *IEEE Trans.*, 31(1), 74-78.

Zhang, X., B. Dai, A. Zhu, W. Gong, and C. Liu (2002) The simultaneous activation of methane and carbon dioxide to C₂ hydrocarbons under pulse corona plasma over La₂O₃/γ-Al₂O₃ catalyst, *Catalysis Today*, 72, 223-227.