

실린더형 무성방전을 이용하여 메탄올과 에탄올로부터 수소발생 특성

(Characteristics of Hydrogen Generation from Methanol and Ethanol using Cylindrical Barrier Discharge)

박재윤*

(Jae-Youn Park)

요 약

오늘날 화석연료의 다량 사용에 의한 환경오염이 지구온난화를 가속시키고 기상이변을 일으키며 지구 생태계에 심각한 영향을 미치고 있다. 수소는 이러한 환경문제를 근본적으로 해결해 줄 지속 가능한 그린 에너지로 생각되고 있다. 본 연구는 결합구조가 다른 메탄올 및 에탄올의 개질을 통한 수소발생을 위해 실린더형 배리어 방전형의 반응기를 제작하였다. 반응기에 인가되는 고전압의 크기, 메탄올 및 에탄올 농도 및 캐리어 가스(N_2) 유량 등의 변화에 따른 반응기의 방전특성과 수소발생 특성을 측정하고 화학구조에 따른 수소발생 영향을 분석하였다.

수소발생은 인가전압의 증가에 따라 선형적으로 증가하였고 메탄올의 경우가 많았다. 이는 메탄올과 에탄올의 결합구조와 관련이 있는 것으로 생각된다. 수소발생 에너지효율은 에탄올의 경우 인가전압이 증가하여 방전전력이 증가할수록 전체적으로 감소하지만 메탄올의 경우 전압 22[kV](peak-to-peak)를 인가한 경우 가장 에너지 효율이 높게 나타났다.

Abstract

Hydrogen is sustainable energy without environment pollution. In this study, experiments and analysis of hydrogen generation from gases methanol and ethanol using cylindrical barrier discharge reactor was carried out. The discharge reactor to generate hydrogen molecules used in this work is one type of Non-thermal Plasma (NTP) reactors and neon-transformer as power source to make a plasma was used. Hydrogen concentrations were measured as parameters of applied voltage, concentrations of methanol and ethanol, and flow rates of carrier gases(N_2).

Hydrogen generation increased according to applied voltage and produced largely in case of methanol compared with ethanol. It is thought that the reason is deeply related with those different chemical structures. Energy yield of hydrogen generation in case of ethanol decreases according to increasing applied voltage, but that in case of methanol has a peak at applied voltage of 22[kV] and decreased. Specifically, hydrogen generation increased with increasing applied voltage, but low voltage was better, which is the best parameter in the aspects of energy efficiency.

Key Words : Barrier Discharge, Ethanol, Hydrogen Generation, Methanol

* 주저자 : 경남대학교 전기공학과

Tel : 055-249-2636, Fax : 0505-999-2161, E-mail : jypark@kyungnam.ac.kr

접수일자 : 2010년 3월 12일, 1차심사 : 2010년 3월 23일, 심사완료 : 2010년 5월 25일

1. 서 론

21세기의 문턱에 들어선 지금 인류는 지난 수세기 동안의 산업화 과정과 과학기술 문명의 급속한 발전에 힘입어 최대의 물질적 풍요로움을 누리고 있다. 이러한 물질적 풍요로움을 누리오는 동안 지금까지 경제논리에 의하여 침체되어 왔던 신 재생에너지 기술 연구들은 환경문제 해결과 청정에너지 확보의 당위성 및 시급성이 대두되면서 전 세계적으로 관심이 집중되고 있다. 이러한 상황에서 수소는 연료로서의 우수한 특성을 갖고 있기 때문에 1970년대 에너지 위기를 겪으면서 화석에너지를 대신할 대체에너지로써 그 중요성이 인식되기 시작하였다. 그리고 1990년대 초부터 선진국에서 수소에너지는 환경 문제를 근본적으로 해결할 수 있는 21세기 대체 에너지 시스템을 실현할 수 있는 높은 가능성을 갖고 있는 것으로 평가했다[1-2].

그러나 수소는 천연가스, 석유, 석탄, 물 같은 1차 에너지인 자연 에너지원으로부터 생산되는 2차 에너지원이다[3]. 따라서 에너지로 활용하기까지는 제조, 수송, 저장, 변환 및 이용 등에서 해결해야 할 문제가 많다. 즉 수소는 경제적인 대량생산, 안전성 확보, 연소 기술 개발과 이용기술 개발 등 에너지원으로 필요한 기술이 개발되어야 한다.

수소는 주로 탄화수소인 화석연료로부터 Partial oxidation steam reforming 방식으로 생산되고 있으나, 이 방법들은 수소발생과 동시에 CO₂를 발생시킴으로써 지구온난화에 큰 영향을 미친다[4-6]. 그러나 사용처에서의 환경오염은 극소화될 수 있으므로 도시와 같은 에너지 사용 밀도가 높은 지역의 환경오염을 줄이는데 기여할 수 있다. 따라서 수소 본래의 이점을 100[%] 살리기 위해서는 탄화수소가 아닌 원료 즉 물을 원료로 사용한 수소제조가 바람직하다고 볼 수 있다. 수소에너지 시스템을 완성시키려면, 수소를 저렴하게 대량생산하는 제조 기술의 개발이 무엇보다도 중요하다. 가까운 미래에 고갈이 예상되는 화석연료를 원료로 사용하는 방법은 경제적으로 무의미해질 것이다[7].

물을 이용한 수소발생 방법에는 고분자 전해질을 이

용한 물 전해, 산화물고체 전해질에 의한 물 분해, 물의 전기분해법[8-9], 물의 광분해법[10-12], 플라즈마를 이용한 물 분해법[13-16] 등이 있다. 플라즈마를 이용한 방법은 SPCP(Surface discharge induced Plasma Chemical Processing), PPCP(Pulsed Plasma Chemical Processing), Ferro Electric Packed Bed Corona, 그리고 RF(Radio Frequency) Plasma방식 등이 있다[17-19]. 현재의 플라즈마를 이용한 수소제조 방법으로써 침대 평판형 반응기에 DC전압을 인가하여 극성에 따른 수소 발생량을 비교 한 결과 PCP최대치의 수소는 음극이 액체상에 놓인 상태에서 47[mL/min]이 발생되었다[20].

H. Kabashima는 FPR(Ferroelectrics Pellet Packed-bed Reactor)를 이용한 연구에서 물, 메탄올로부터 24.6[$\mu\text{mol}/\text{min}$] (Energy efficiency: 0.120[g/kWh], 소비전력 25[W])의 수소가 발생되었다. M. J. Kirkpatrick은 pulsed needle (positive)-plane형태의 수방전 플라즈마 반응기를 이용한 과산화수소를 발생시키는 실험에서 소비전력 37[W]에서 최대 수소 발생량 1.3 [$\mu\text{mol}/\text{s}$]을 나타내었다[21]. 수소제조법은 현재는 아직 경제성이 높지 않지만 기술개발과 산업 환경의 변화에 따라 기존의 제조법보다는 더 경제성이 크게 될 가능성을 가진 새로운 기술로서 앞으로의 연구개발에 크게 기대해야 할 것으로 사료된다[22].

본 연구는 결합구조가 다른 메탄올 및 에탄올의 개질을 통한 수소발생을 위해 실린더형 배리어 방전형의 반응기를 제작하였다. 반응기에 인가되는 고전압(60[Hz])의 크기, 메탄올 및 에탄올 농도 및 캐리어 가스(N₂) 유량 등의 변화에 따른 반응기의 방전특성과 수소발생 특성을 측정하고 화학구조에 따른 수소발생 영향을 분석하였다.

2. 실험장치 및 실험방법

2.1 실험장치

본 실험에서 사용한 실험장치의 개략도와 실제 실험 장치의 사진을 그림 1과 사진 1에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 실험 장치는 고전압 발생 장치, 메

실린더형 무성방전을 이용하여 메탄올과 에탄올로부터 수소발생 특성

탄올 주입 마이크로펌프, 오실로스코프, GC(Gas Chromatograph), 플라즈마 반응기, 캐리어 가스의 유량을 조절할 수 있는 MFC(Mass Flow Controller)로 구성되어 있다. 전원장치는 상용 네온트랜스를 사용하였다. 플라즈마 반응 후 발생하는 수소 및 부산물 분석을 위해 사용된 GC는 PDD(Pulsed Discharge Detector)방식으로 칼럼은 HP-plot(LD. 0.53[mm], length 50[m])을 사용하였고, 샘플루프의 체적과 직경은 각각 2[mL], 1.6[mm]를 사용하였다. 원료의 화학구조와 수소발생의 관계 및 방전 후 부산물의 분석을 위해 GC를 사용하였다. 또한 입력임피던스 $1[M\Omega] \pm 1[\%]$, 최대 샘플비 1[Gsample/sec]인 오실로스코프와 전류프로브를 사용하여 방전전력과 전압-전류 파형을 측정하였다.

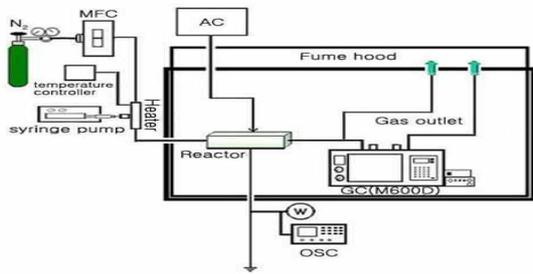


그림 1. 실험장치 개략도
Fig. 1. Schematic diagram of the experimental setup

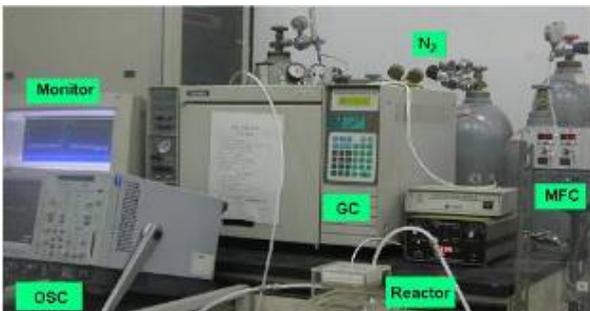
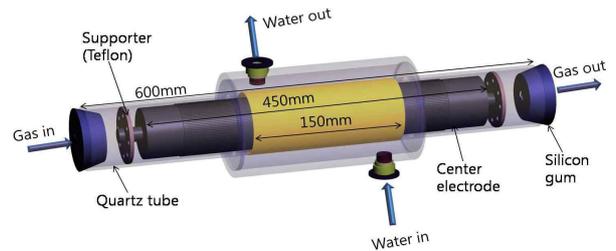


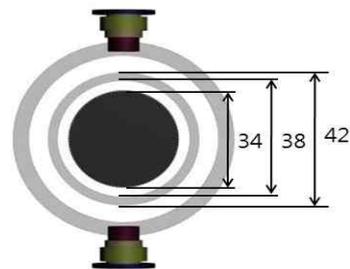
사진 1. 실험장치 사진
Photo 1. Photograph of experimental setup

그림 2는 본 연구에서 사용된 전기방전 반응기의 구조를 나타낸 것이다. 일반적으로 배리어 방전 반응기는 전극의 한쪽 또는 양쪽 모두에 절연체를 개재시켜

미소한 공간에 방전을 발생시키도록 구성되어 있다. 이때 방전이 진전됨에 따라 유전체 표면에 축적된 전하들이 동일 공간의 전계를 완화시켜 방전이 스스로 멈추도록 함으로써, 방전 전류가 아크와 같이 급증되는 것을 방지한다. 이때의 미소한 방전들을 마이크로 방전이라 부르고 있으며, 개개의 방전전류들은 수십 [ns]의 반치폭을 가지고 있다. 본 연구에서는 길이 600[mm], 두께 2[mm]의 석영관을 유전체로 사용하였으며, 내부 전극으로는 길이 150[mm]의 금속 봉을 이용하였으며, 방전이 용이하게 발생될 수 있도록 표면을 거칠게 처리하여 사용하였다. 또한 외부전극은 석영관과의 미소 접점에서 발생할 수 있는 외부방전을 방지하기 위하여 실버페이스트를 도포한 후, 고온용 테이프를 사용하여 밀착·부착시켰으며, 끝단부에서 대기 중으로 발생할 수 있는 코로나 발생을 억제하기 위하여 절연고무를 사용하여 마감 처리하였다. 중심 전극과 유전체와의 간격은 2[mm]이며, 방전공간의 길이는 전체 150[mm]로서 고전압을 인가하면 길이방향으로 많은 마이크로 방전이 동시에 발생하는 구조를 하고 있다.



(a) 정면도



(b) 측면도

그림 2. 배리어 방전반응기의 구조
Fig. 2. Scheme of barrier discharge plasma reactor

2.2 실험방법

고전압 인가전극과 접지전극에 접촉되어 있는 유전체간의 간격을 2[mm]로 고정된 반응기에 네온트랜스를 이용하여 60[Hz]의 AC전압을 인가하였다. 질소 캐리어 가스는 MFC로 0.4~2.0[L/min]으로 조절하여 사용하였다. 가스상 메탄올 및 에탄올 유량을 변경하기 위하여 마이크로펌프를 이용하였고, 2,000~42,000 [ppm]으로 조절하였다. 액상 메탄올 및 에탄올을 주입과 동시에 기화시키기 위해 외부에서 온도 제어가 가능한 기화시스템을 자체 제작하여 사용하였다. 또한 반응기에 저항과 콘덴서를 병렬로 연결하여 반응기에 인가하는 전압과 방전전류를 측정하고 전력을 측정하였다.

반응기 내에 발생된 수소와 부산물들은 반응기로부터 배출된 가스를 GC에 연결하여 실시간으로 측정하고 분석하였다. 실험 후 매회 순수 질소가스를 충분히 흘려 노즐이나 반응기 내에 잔류하는 가스를 제거하여 실험오차를 줄였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 메탄올 및 에탄올 공급량 결정

아보가드로 법칙에 의하여 25[°C], 1기압 하에서 1[L]당 2.46×10²²[개]의 입자가 존재한다. 이것을 이용하여 공급되는 메탄올 및 에탄올 농도는 아래의 식을 이용하여 계산하였다.

$$x [ppm] = \left(\frac{1}{22.4[L]} \times \frac{1[atm]}{273.15 + 25[K]} \right) [mol/L] \times (x \times 10^{-6}) \times M[g/mol] \div s.g.[g/ml]$$

여기서 M[g/mol]: 분자량, s.g.[g/mL]: 비중, 메탄올과 에탄올의 경우 각각 분자량은 32.04[g/mol], 46.07[g/mol]이고 비중은 0.791[g/mL], 0.789[g/mL]이다.

플라즈마를 이용하여 메탄올 및 에탄올로부터 수소를 발생하는 연구에서 정확하게 반응물 및 생성물에 대하여 정량 및 정성 분석하는 것은 매우 중요하다.

그림 3은 수소농도에 따른 GC의 수소피크의 면적의 변화를 나타낸 것으로서 각 농도에서 3회 측정하여 평균값을 이용한 것이다. 수소농도의 변화에 따라 면적이 선형적으로 증가됨을 알 수 있으며, 이는 본 실험에서 수소농도를 결정하기 위한 검량선으로 사용할 수 있음을 예측할 수 있다. 이 검량선을 이용하여 측정된 임의의 수소피크에 대한 수소농도의 결정하는데 사용하였다.

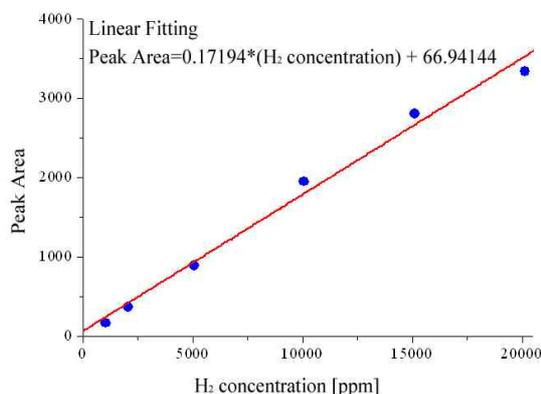


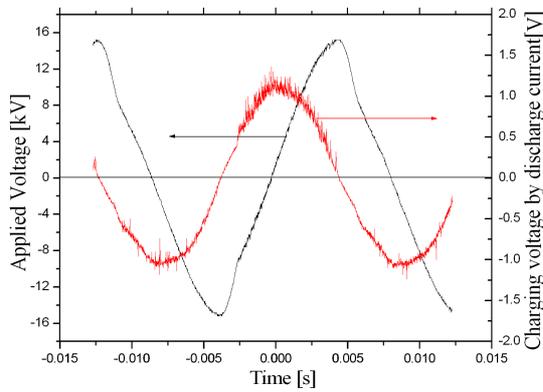
그림 3. 수소농도 검량선
Fig. 3. Calibration curve of hydrogen concentration

3.2 전력측정

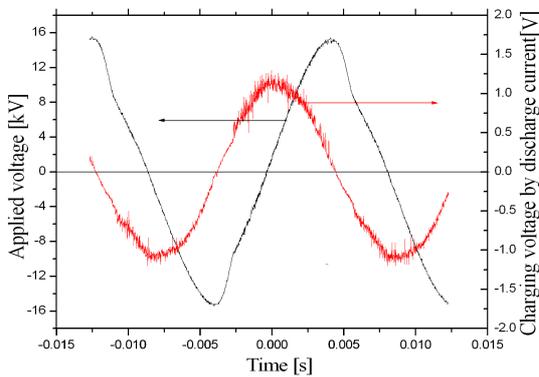
방전반응기에 저항과 콘덴서를 병렬로 연결하여 반응기에 인가하는 전압과 방전전류를 측정하였다.

그림 4는 전원주파수 60[Hz], 전압 11[kV], 메탄올 및 에탄올 10,000[ppm]을 주입한 경우 측정된 방전 전압과 전류파형이다. 방전반응기가 고전압인가 전극과 유전체 층을 포함한 접지전극간의 용량형이므로 전류는 전압에 대해 약 90[°] 위상이 앞섬을 알 수 있다.

그림 5는 리사주 도형을 통해 계산된 방전전력을 나타낸 것이다. 방전전력은 주입가스의 종류에 영향을 받지 않고 인가전압을 상승시킴에 따라 거의 선형적으로 증가하였다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 방전전력은 11[kV]전압에서 약 0.64[W]로 매우 적게 나타났다.



(a) 메탄올



(b) 에탄올

그림 4. 인가전압과 방전전류에 의한 콘덴서 충전전압 파형
Fig. 4. Waveforms of applied voltage and charging voltage by discharge current

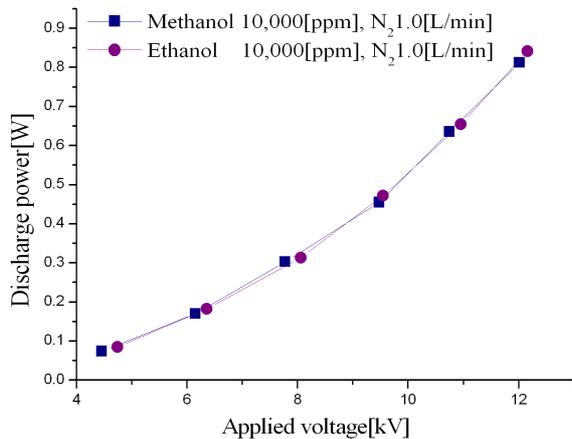


그림 5. 인가전압 증가에 따른 방전전력의 변화
Fig. 5. Discharge power according to the applied voltage

3.3 인가전압에 따른 수소발생량

질소 캐리어 가스를 1.0[L/min], 메탄올 및 에탄올 공급량을 10,000[ppm]으로 일정하게 유지하고 인가전압을 6[kV]에서 11[kV]까지 증가시키기에 따른 수소발생량 변화를 조사하였다.

그림 6에서와 같이 측정된 전압영역에서 전압을 증가시키기에 따라 수소농도가 선형적으로 증가하는 경향을 나타내었다. 메탄올의 경우가 에탄올 보다 같은 전압에서 수소발생량이 많은 것을 알 수 있다. 특히 수소생성량의 비는 전압이 증가할수록 약간 커지는 것으로 나타났다. 표 1은 메탄올 및 에탄올의 화학식, 분자량 및 구조를 나타낸 것이고, 표 2는 C, H, O 간의 각종 결합의 결합에너지를 나타낸 것이다. 메탄올은 표 2에서 알 수 있는 바와 같이 결합에너지가 작은 C-H와 O-H의 C와 O에서 떨어져 나온 수소원자는 수소가 형성되고 결합에너지가 큰 C-O 결합은 부산물로 CO가 생성되기 때문인 것으로 사료된다. 에탄올의 수소 전환율이 적은 것은 표 2에서 알 수 있는 바와 같이 에탄올의 CH₃-CH₃ 결합에서 C-H의 결합에너지보다 C-C결합의 결합에너지가 작기 때문에 C-C결합이 파괴되어 수소발생보다 CH₄ 생성반응이 일어나기 때문인 것으로 사료된다. 그림 7은 플라즈마 반응기를 통과한 가스에 대한 GC 측정결과를 나타낸 것이다. 그림에서 메탄올의 경우 CO 피크가 크고 에탄올의 경우 메탄 피크가 크게 나타나는 것을 알 수 있다.

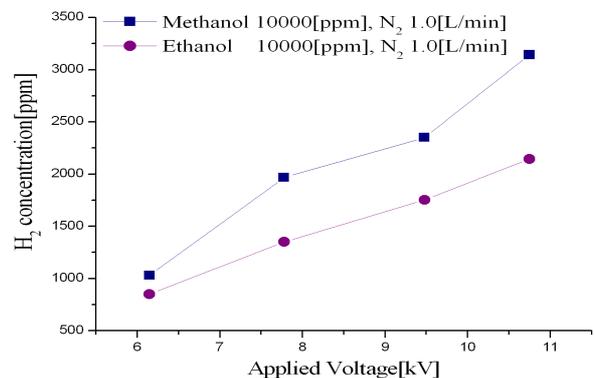


그림 6. 인가전압에 따른 수소발생량 변화
Fig. 6. Hydrogen generation according to the applied voltage

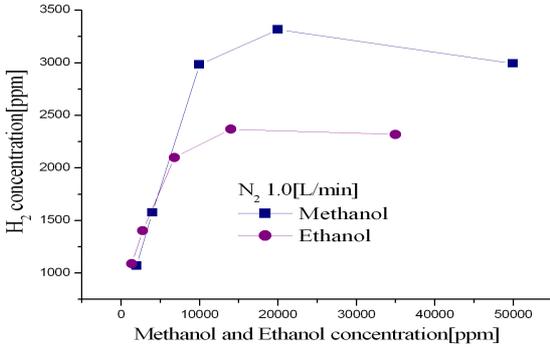


그림 9. 메탄올 및 에탄올 농도에 따른 수소발생량의 변화
Fig. 9. Hydrogen generation according to the methanol and ethanol concentration

3.6 에너지 효율

그림 10은 수소발생에 대한 에너지 효율을 나타낸 것이다. 산출은 다음 식으로부터 하였다. 그림에서와 같이 메탄올의 경우 8[kV]를 인가한 경우가 주입에너지에 대한 발생효율이 가장 좋은 것으로 나타났고, 에탄올의 경우는 인가전압이 증가하여 방전전력이 증가할수록 수소발생에 대한 에너지효율은 오히려 감소되는 것으로 나타났다.

$$H_2 \text{ 발생 효율 [mol\%]} = \frac{H_2 \text{ 생성량 [ppm]}}{x \times \text{초기농도 [ppm]}} \times 100$$

(x : 메탄올 = 2, 에탄올 = 3)

$$H_2 \text{ 에너지 효율 [mol\%/W]} = \frac{H_2 \text{ 발생 효율 [mol\%]}}{\text{소모 전력 [W]}}$$

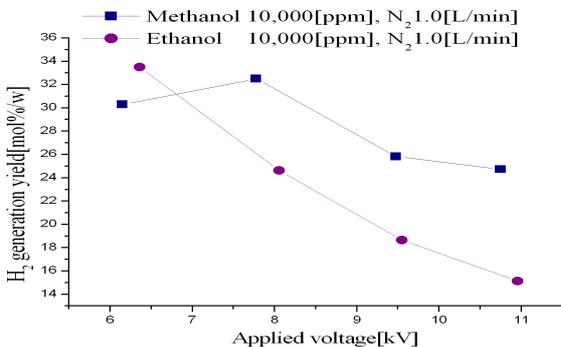


그림 10. 메탄올 및 에탄올의 수소발생 에너지효율
Fig. 10. Hydrogen generation energy efficiency from methanol and ethanol

4. 결론

본 연구에서는 실린더형 배리어 방전 플라즈마 반응기를 제작하여 인가전압, 메탄올 및 에탄올 농도, 캐리어가스 유량 등의 조건에 따른 수소 발생특성을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- (1) 방전전력은 측정된 인가전압 범위에서 전체적으로 선형적으로 증가하였고 주입되는 메탄올 및 에탄올에 따른 영향은 없었다.
- (2) 수소발생은 인가전압의 증가에 따라 선형적으로 증가하였으나, 캐리어가스(질소)의 증가에 따라서는 지수적으로 감소하는 경향을 나타내었다.
- (3) 메탄올 및 에탄올 주입 농도에 따른 수소발생은 주입되는 농도가 20,000[ppm]까지는 수소발생량이 증가하지만 그 이상에서는 약간 감소하였다.
- (4) 수소발생 에너지효율은 에탄올의 경우 인가전압이 증가하여 방전전력이 증가할수록 전체적으로 감소하지만 메탄올의 경우 22[kV](peak-to-peak)를 인가한 경우 가장 에너지 효율이 높게 나타났다.

감사의 글

본 논문은 2008학년도 경남대학교 연구년 교수 연구비 지원에 의한 것임.

References

- [1] M. Deminsky, V.Jivotov, B. Potapkin, and V. Rusanov. "Plasma assisted production of hydrogen from hydrocarbons". Pure Appl. Chem., Vol.74, No.3, pp. 423-418, 2002.
- [2] S.Z. Baykara "Hydrogen production by direct solar thermal decomposition of water, possibilities for improvement of process efficiency". International Journal of Hydrogen Energy 29 (2004) pp. 1451 1458.
- [3] H. Kabashima, H. Einaga, and S. Futamura, "Hydrogen Generation From Water, Methane, and Methanol With Nonthermal Plasma," IEEE Trans. Indus. Appl., Vol. 39, No. 2, 340-345, 2003.
- [4] Steinberg M, Cheng H., "Modern and prospective

- technologies for hydrogen from fossil fuels,” J. Hydrogen Energy, Vol. 14, No. 11, 797-820, 1989.
- [5] N. Z. Muradov, “How to produce hydrogen from fossil fuels without CO₂ emission” J. Hydrogen Energy, Vol. 18, No. 3, 1247-1251, 1993.
- [6] Gaudernack B, Lynum S., “Hydrogen from natural gas without release of CO₂ to the atmosphere” J. Hydrogen Energy, Vol. 23, No. 12, 1087-1093, 1998.
- [7] 한국화학공학회 著, “에너지공학”, 교보문고, pp. 454-471 (1996).
- [8] N. Nagai, M. Takeuchi et al., “Existence of optimum space between electrodes on hydrogen production by water electrolysis” J. Hydrogen Energy, Vol. 28, No. 1, 35-41, 2003.
- [9] Tai Kyu Lee, “Photocatalytic water splitting for hydrogen production,” J. Korean Hydrogen Energy Society, Vol. 11, No. 4, 23-27, 2000.
- [10] Li Y, Lu G, Li S “Photocatalytic production of hydrogen in single component and mixture systems of electron donors and monitoring adsorption of donors by in situ infrared spectroscopy. Chemosphere 2003; 52 (5): 843-50.
- [11] Kida T. Guan GQ, Yamada N, Ma TL, Kimura K, Yoshida A “Hydrogen production from sewage sludge solubilized in hot-compressed water using photocatalyst under light irradiation” International Journal Hydrogen Energy 2004; 29 (3): 269-74.
- [12] Abe T, Suzuli E, Nagoshi K, Miyashita K, Kaneko M “Electron source in photoinduced hydrogen production on Pt-supported TiO₂ particles. Journal Phys Chem B 1999; 103(7): 1119-23.
- [13] Jing D, Zhang Y, Guo L. “Study on the synthesis of Ni doped mesoporous TiO₂ and its photocatalytic activity for hydrogen evolution in aqueous methanol solution”. Chem. Phys. Letters 415 (2005) 74-78.
- [14] Thammanoon S, Yoshikazu S, Susumu Y. “Photocatalytic evolution of hydrogen over mesoporous TiO₂ supported NiO photocatalyst prepared by single-step sol-gel process with surfactant template”. International Journal. Hydrogen Energy, 2004.
- [15] A.A. Nada, M.H. Barakat, H.A. Hamed, N.R.Mohamed, T.N. Veziroglu. “Study on the photocatalytic hydrogen production using suspended modified TiO₂ photocatalyst”. International Journal Hydrogen Energy Vol.30 (2005) pp. 687-691.
- [16] Linsebigler AL, Lu G, Yates Jr. JT “Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principle, mechanism, and selected results” Chem. Rev 1995; 95 (3): 735-58.
- [17] Tetsuji Oda, Member IEEE, Tadashi Takahashi, Hiroshi Nakano, “Decomposition of Fluorocarbon Gaseous Contaminants by Surface Discharge-Induced Plasma Chemical Processing” IEEE transactions on industry applications, Vol. 29, NO. 4, pp. 787-792, 1993.
- [18] Tetsuji Oda, Member IEEE, Ryuichi Yamashita, Ichiro Haga, “Decomposition of Gaseous Organic Contaminants by Surface Discharge Induced Plasma Chemical Processing” IEEE transactions on industry applications, Vol. 32, NO. 1, pp. 118-129, 1996.
- [19] Toshiaki Yamamoto, Kumar Ramanathan, Phil A. Lawless, David S. Ensor, J Randall Newsome, Norman Plaks, and Geddes H, Ramsey, “Control of Volatile Organic Compounds by an ac Energized Ferroelectric Pellet Reactor and a Pulsed Corona Reactor” IEEE transactions on industry applications, Vol. 28, NO. 3, pp. 528-534, 1992.
- [20] Vladimir Lipovetsky, “Gaseous hydrogen production by water dissociation method” J. Hydrogen Energy, Vol. 28, No. 4, 377-279, 2003.
- [21] M. J. Kirkpatrick, W. C. Finney, and B. R. Locke, “Hydrogen, Oxygen, and Hydrogen Peroxide formation in electrohydraulic discharge” ISNTP-4, May 11, 183-188, 2004.
- [22] 김종원, “수소에너지 전망과 국제협력”, 한국화학공업회.

◇ 저자소개 ◇



박재윤 (朴在潤)

1960년 4월 15일생. 1986년 경남대학교 전기공학과 졸업. 1988년 인하대학교 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1991년 동 대학원 전기공학과 졸업(박사). 1996~1997년 캐나다 McMaster University 교환교수. 2008~2009년 미국 Princeton University 방문교수. 현재 경남대학교 전기공학과 교수.