



LPG 연료의 플라즈마 개질 특성연구

박윤환 · 이대훈* · †김창업* · 강건용* · 조용석**

국민대학교 자동차전문대학원, *한국기계연구원, **국민대학교 자동차공학과
(2012년 8월 22일 투고 2012년 12월 18일 수정 2012년 12월 18일 채택)

Characteristics of LPG Fuel Reforming Utilizing Plasma Reformer

Yunhwan Park · Deahoon Lee* · †Changup Kim* · Kemyoung Kang* · Yongseok Cho**

Graduated School of Automotive Engineering, Kookmin University, 861-1 Jeongneung-dong,
Sengbuk-gu, Seoul 136-702, Korea

*Korea Institute of Machinery and Materials, 171 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon
305-343, Korea

**Department of Automotive Engineering, Kookmin University, 861-1 Jeongneung-dong,
Sengbuk-gu, Seoul 136-702, Korea

(Received August 22, 2012; Revised December 18, 2012; Accepted December 18, 2012)

요 약

본 연구에서는 플라즈마 반응기를 이용한 자동차용 LPG 연료의 개질 특성에 대해서 실험하였다. 실험에서 사용된 플라즈마 반응기술은 종전의 촉매반응기술에 비해서 빠른 기동시간 및 연소기 부하변동 응답성, 단순하고 소형화가 가능한 장점을 가지고 있어 차량의 온-보드형 개질에 적합하다.

본 개질 반응의 특성을 평가하기 위해 플라즈마 반응기로 공급되는 O₂/C 비와 공급되는 공기와 LPG의 총 유량 및 플라즈마 공급전력을 주요 변수로 실험하였다. 공급되는 전력이 일정할 때, O₂/C 비 변화 실험에서는 완전산화 조건으로 갈수록 LPG 전환율은 증가하지만 수소의 선택도는 감소되었다. 높은 수소 선택도와 수율을 동시에 만족시키는 O₂/C 비는 20~50lpm 조건에서 0.8~0.9 이었으며, 총 유량이 증가할수록 LPG 전환율과 수소 수율이 감소하는 경향을 나타내었다.

Abstract - In this study, characteristics of reforming process of Automotive LPG fuel using plasma reactor are investigated. Because plasma reformer technology has advantages of a fast start-up and wide fuel/oxidizer ratio of operation, and reactor size is smaller and more simple compared to typical combustor and catalytic reactor, plasma reforming is suitable to the on-board vehicle reformer. To evaluate the characteristics of the reforming process, parametric effect of O₂/C ratio, reactant flow rate and plasma power on the process were investigated. In the test of varying O₂/C ratio from partial oxidation stoichiometry to combustion stoichiometry, conversion of LPG was increased but selectivity of H₂ decreased. The optimum condition of O₂/C ratio for the highest H₂ yield was determined to be 0.8~0.9 for 20~50 lpm. The result can be a guide to map optimal condition of reforming process.

Key words : reforming, plasma, LPG, hydrogen

†Corresponding author: cukim@kimm.re.kr

I. 서 론

현재 전 세계적으로 기후 변화와 온난화에 따른 환경오염이 심각해지는 가운데 차량에 대한 배출가스 규제가 더욱 엄격해지고 있다. 이에 따라 가솔린 및 디젤 차량과 더불어 LPG 차량도 강화되어 가는 규제에 대응하기 위한 배출가스 저감 기술 개발이 요구되고 있는 실정이다[1]. 그 일환으로 LPG 액상분사 시스템이 개발, 연구되고 있으며, 이러한 LPG 연료시스템의 발달은 최근 수소경제시대와 맞물려 LPG 연료의 청정성 및 자동차연료로서의 장점을 가진 채 수소연료의 장점을 포함하는 단계로 나아가고 있다[2,3].

이미 많은 연구를 통해 기존의 자동차 연료에 수소를 첨가하여 연소 및 배기성능을 상당히 개선할 수 있음이 밝혀진 바 있다[4,5]. 합성가스의 경우 수소를 다량 포함하고 있어 수소 연료와 유사한 효과를 얻을 수 있으며, 탄화수소계의 연료의 개질을 통해 생산할 수 있기 때문에 기존 인프라를 활용하면서도 수소이용 시스템으로 전환을 시도할 수 있는 가교 역할을 할 수 있다. 이러한 합성가스는 연소 시 오염물질의 배출이 낮고 합성가스 자체가 높은 환원성을 가지는 특성으로 인해 탈질 장치 등에 공급하는 환원제로도 주목을 받고 있다[6].

탄화수소계 연료로부터 합성가스를 생성시키는 반응으로는 크게 수증기개질, 부분산화개질, 열분해 등이 있으며 이들 반응을 유도하기 위해서는 촉매, 연소 및 플라즈마 화학반응이 이용되어 왔다[7].

LPG자동차의 경우 수소나 합성가스용 연료탱크의 추가탑재문제 및 추가 연료공급시스템의 설치 등의 근본적인 적용문제가 발생할 수 있다. 따라서 LPG자동차는 필요시 탑재연료를 즉시 개질하여 사용하는 차량 탑재형(on-board) 개질기술을 적용하는 것이 유리하다.

좀 더 구체적인 방법론으로는 촉매 활성화 시간이 필요한 기존 촉매형 개질기보다는 자동차의 빠른 시동(quick start) 시의 반응성을 추구하기 위해서 빠른 기동시간 및 연소기 부하변동 응답성, 단순하고 소형화가 가능한 반응기 구조 등의 장점을 가진 플라즈마 개질 방식과 물 공급이 필요 없는 부분산화 방식이 적합한 것으로 판단된다. 그러나 이 방식은 물의 공급 및 촉매의 활용이 없기 때문에 수소수율의 저감이라는 단점을 가질 수 있다[8].

본 연구에서는 플라즈마 개질 반응기를 이용한 부분산화 반응을 통해 자동차용 LPG 연료에 대한 개질특성을 알아보고 LPG on-board형 개질장치의 자동차 이용가능성에 대한 기초자료로서 활용하고자 하였다.

II. 실험장치 및 실험방법

2.1. 실험장치

Fig. 1은 실험장치의 개략도이다. 실험장치는 크게 전원 공급 장치, 가스 공급부, 플라즈마 반응기, 가스 계측기로 구성되어 있다.

본 실험에서 사용된 플라즈마 반응기는 로테이팅 아크를 이용하도록 반응물이 반응기로 유입되면서 스윙을 가지도록 설계되었다. 내경 32 mm로 고전압이 연결되는 원추형 전극과 원통형 집전 전극 사이에 인가된 고전압에 의해 전극 사이에 아크가 발생하고 반응기 내의 회전 유동에 의해 아크가 반응기 후단으로 회전하며 진행하게 된다.⁹⁾

전원 공급 장치는 10 kHz, 최대전압 10 kV의 교류 전원을 사용하였고, 고전압 프로브(Tektronix, P6015A), 전류 프로브(Tektronix, TCP202)를 이용해 오실로스코프(Tektronix, TDS5054B)로 실시간으로 계측하였다. 반응기로 공급되어지는 LPG연료와 공기의 유량은 MFC(BROOKS, 5851E)를 통해 정밀하게 제어하였다.

개질 반응 생성물은 반응기 후단에 설치된 샘플링 포트에서 포집되고 냉각기를 통과하며 수분, 탄소입자 등을 제거한 후, GC(Agilent, 6890N)에서 FID(HP-AL/KCL), TCD(80/100 PORAPAK Q) 칼럼으로 성분 분석을 하였다.

2.2. 실험 방법

부분산화 개질 반응의 특성을 파악하기 위해 플라즈마 반응기로 공급되는 반응물에서 LPG와 공기의 상대적 비인 O₂/C 비와 공급되는 공기와 LPG의 총 유량 및 플라즈마 공급전력 등을 변수로 사용하였다. 플라즈마 개질에서는 공급되는 연료의 O₂/C 비에 따라 성능 변화가 나타나기 때문에, 개질시 높은

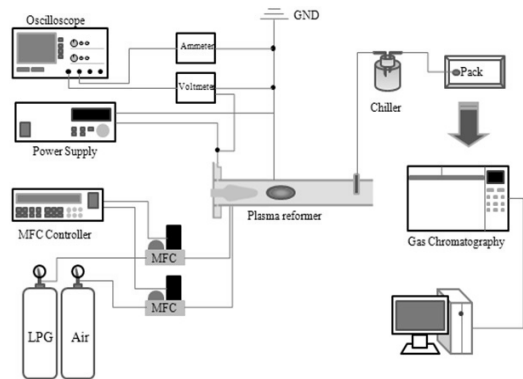


Fig. 1. Schematic diagram of experimental setup.

Table 1. Test condition matrix

O ₂ /C	Total flow (lpm)	Air (lpm)	C ₄ H ₁₀ (lpm)
0.5	20	18.10	1.90
	30	27.15	2.85
	40	36.20	3.8
	50	45.25	4.75
0.625	20	18.45	1.55
	30	27.67	2.33
	40	36.90	3.10
	50	46.12	3.88
0.75	20	18.69	1.31
	30	28.04	1.96
	40	37.38	2.62
	50	46.73	3.27
0.875	20	18.87	1.13
	30	28.30	1.70
	40	37.73	2.27
	50	47.17	2.83
1.25	20	19.19	0.81
	30	28.79	1.21
	40	38.39	1.61
	50	47.98	2.02
1.625	20	19.37	0.63
	30	29.06	0.94
	40	38.75	1.25
	50	48.43	1.57

수소 선택도와 수율을 동시에 만족시키는 O₂/C 비를 찾기 위해 부분산화 조건(O₂/C : 0.5)에서부터 완전산화 조건(O₂/C : 1.625)으로 변화시키면서 실험을 진행하였다. 공급되는 반응물의 전체 단위 유량당 공급전력 변화가 개질에 미치는 영향을 보기 위해 총 유량을 20, 30, 40, 50 lpm으로 변화시켰다. 이 실험에서 공급 전력은 200 W로 고정시켰다. 또한 플라즈마로 공급되는 전력변화실험은 총 공급유량을 50lpm으로 O₂/C비는 0.77로 고정한 후 100~400W까지 변화시키며 실험을 진행하였다.

Table 1은 실험 조건을 나타낸다. 총 유량이 20, 30, 40, 50 lpm 일 때 각각의 O₂/C 비에 따른 공기와 LPG (C₄H₁₀ 96%, C₃H₈ 4%)의 양을 계산하였다. 개질 특성 및 성능은 LPG 전환율, 수소 선택도 및 수율로써 평가하였다. 실험에 사용된 LPG는 95% 이상이 C₄H₁₀였다.

식 (1)은 공급된 LPG가 개질에 참여한 정도를 나타내는 LPG 전환율 식이다.

$$\begin{aligned} \text{C}_4\text{H}_{10} \text{ Conversion (\%)} & \quad (1) \\ &= \frac{\text{mole (Converted C}_4\text{H}_{10})}{\text{mole (Input C}_4\text{H}_{10})} \times 100 \end{aligned}$$

여기서 Input C₄H₁₀은 반응기로 공급된 LPG의 유입량이고, Converted C₄H₁₀은 개질된 LPG의 양이다.

수소 선택도는 반응에 참여한 LPG 중 발생한 상대적 수소 발생량을 나타내며 식 (2)로 계산한다.

$$\begin{aligned} \text{H}_2 \text{ Selectivity (\%)} & \quad (2) \\ &= \frac{1}{5} \times \frac{\text{mole (Produced H}_2)}{\text{mole (Converted C}_4\text{H}_{10})} \times 100 \end{aligned}$$

Produced H₂는 합성가스 내의 수소량이다.

수소 수율은 반응기로 공급된 LPG의 유입량에 대한 수소의 발생량이며, 식 (3)과 같다.

$$\begin{aligned} \text{H}_2 \text{ Yield (\%)} & \quad (3) \\ &= \frac{1}{5} \times \frac{\text{mole (Produced H}_2)}{\text{mole (Input C}_4\text{H}_{10})} \times 100 \end{aligned}$$

III. 결과 및 고찰

이번 연구에서는 플라즈마 개질시 O₂/C 비에 따른 LPG의 개질 특성 및 반응기로 공급되는 단위 유량당 전력값의 변화에 따른 개질 특성, 그리고 플라즈마 공급전력변화에 따른 실험결과를 비교, 확인하였다.

3.1. O₂/C 비 변화

부분산화 방식을 이용하는 플라즈마 개질에서는 공급되는 O₂/C 비에 의해 개질의 성능 변화가 나타난다.

이론적으로 O₂/C 비가 0.5인 조건에서의 부분산화가 연료로 사용한 LPG가 모두 개질반응에 참여했을 때 발생하는 생성물의 약 30%가 수소이며, O₂/C 비가 증가함에 따라 완전산화의 비중이 증가하기 때문에 수소의 생성량이 감소하게 된다. 하지만 실제 반응에서는 개질기를 통과하는 반응물의 유속이 빨라 반응시간이 부족하고, 실험 조건에 따라 발생하게 되는 열손실과 완전 연소 반응에 의한 발생 열 등으로 인해 차이가 발생하게 된다.

따라서 부분산화 조건에서부터 완전산화 조건까지

O₂/C 비를 변화시켜 가며 개질 특성 및 성능을 확인하였다. Fig. 2는 반응물의 총 유량 20 lpm 조건에서 O₂/C 비에 따른 LPG의 개질 결과이다.

공급 전력이 고정된 상태에서 총 유량이 20 lpm 일 때 O₂/C 비가 증가함에 따라 LPG 전환율은 증가하며, 수소 선택도는 감소하고 수율은 증가하다가 감소하는 경향을 확인 할 수 있다. 이러한 경향이 나타나는 이유는 O₂/C 비가 증가하면서 전체적인 반응에서 부분산화보다 완전산화가 차지하는 비중이 증가하게 되기 때문이다. 이는 완전산화시 유발되는 H₂ 연소로 인한 H₂ 생성량의 감소, CO₂와 H₂O의 생성량 증가로 확인할 수 있다.

완전산화의 증거인 CO₂는 Fig. 3의 O₂/C 비에 따른 CO₂ 발생량이 O₂/C 비의 증가에 따라 많아지는

것을 통해 알 수 있다. 또한 O₂/C 비가 증가함에 따라 LPG의 전환율은 증가하여 반응에 참여하는 LPG의 양은 많아진다. 그러나 반응에 참여한 LPG 중에서 발생된 수소의 상대적인 양을 나타내는 수소 선택도가 감소하는 것을 통해 H₂O의 생성량이 증가하였음을 알 수 있다.

3.2. SED 변화

탄화수소계 연료의 개질에서 탄화수소의 분해 및 개질 반응은 열적 활성화를 통해 진행되기 때문에 어느 정도의 열적 환경이 형성되었는가 하는 것이 반응의 특성에 영향을 주게 된다. 플라즈마 반응의 경우 플라즈마를 통해 공급된 전력 사용량이 반응에서의 열적 환경을 지배한다. 따라서 단위 유량당 공

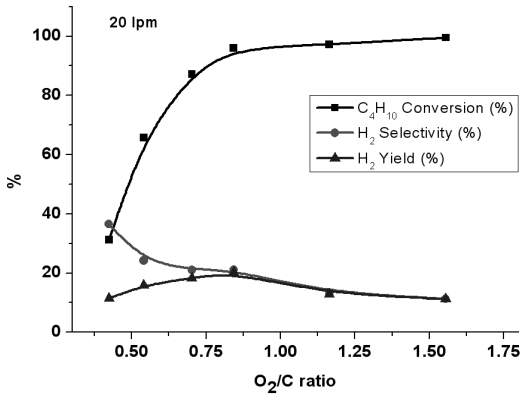


Fig. 2. Reforming results with various O₂/C ratios.

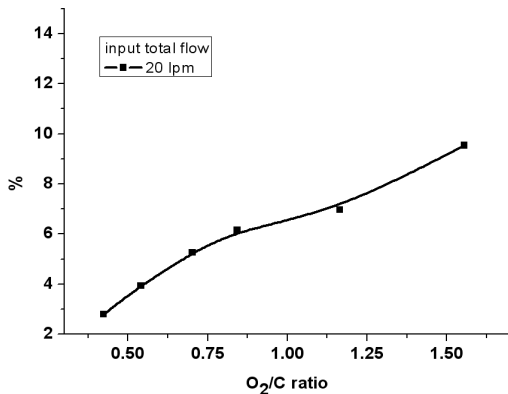


Fig. 3. Generation of CO₂ according to each O₂/C ration.

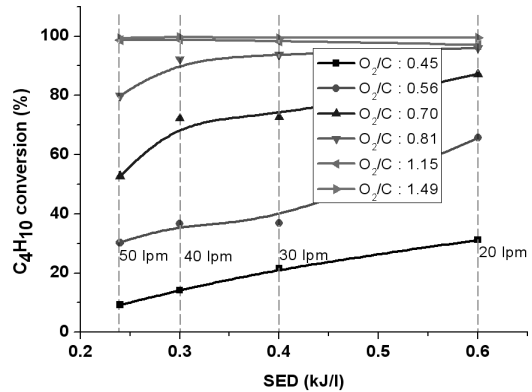


Fig. 4. Comparison of C₄H₁₀ conversion ratios with various SED values and O₂/C ratios.

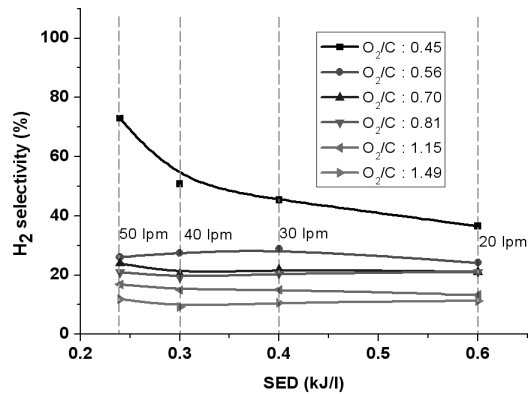


Fig. 5. Comparison of H₂ selectivities with various SED values and O₂/C ratios.

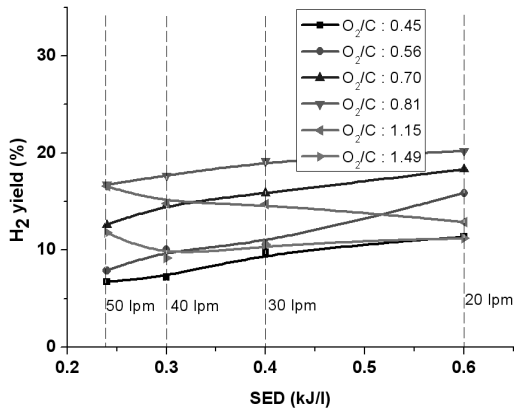


Fig. 6. Comparison of H₂ yields with various SED values and O₂/C ratios.

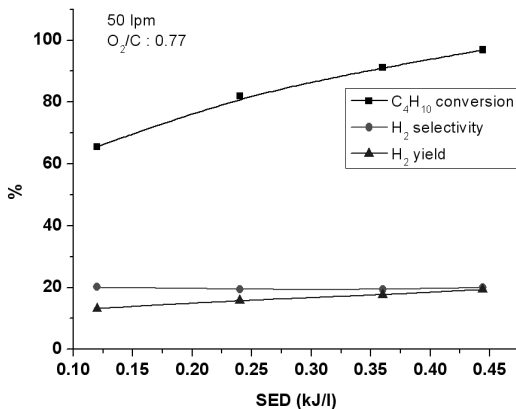


Fig. 7. Reforming result according to SED.

급 전력값(Specific energy density, SED)이 반응 특성을 결정하는 변수가 될 수 있다.

Fig. 4, 5는 SED 증가에 따른 LPG 전환율과 수소 선택도를 나타낸 그래프이다. SED 값이 증가함에 따라 LPG 전환율은 증가하였고, 수소 선택도는 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이는 단위 유량당 공급되는 전력값이 증가하면서 열적으로 활성화된 산화 반응이 증가하기 때문이다. Fig. 6은 SED에 따른 수소 수율의 그래프로써, O₂/C 비 0.8 이하의 조건에서는 SED가 증가함에 따라 수소 수율이 증가하였지만, O₂/C 비 1.15 이상 조건에서는 감소하거나 차이가 적은 것을 확인할 수 있다. 이것은 O₂/C 비가 클수록 전체 반응에서 완전산화가 차지하는 비중이

커지기 때문이다.

따라서, O₂/C가 큰 경우는 증가한 산화제에 의한 산화 활성화 증가가 더 큰 효과를 가지기 때문에 SED의 효과가 상대적으로 감소해 보이며, 완전 연소 조건에 가까워질 경우 SED 값과 무관하게 이미 LPG의 전환율이 100%에 근접하기 때문에 SED의 차이에 의한 전환율 차이는 O₂/C가 클수록 감소하게 된다.

Fig. 7은 총 유량을 50lpm으로, O₂/C비를 0.77로 고정시킨 후, 플라즈마로 공급되는 전력값을 100~400W까지 변화시켜 SED를 증가시켰을 때의 그래프이다. SED가 증가함에 따라 LPG 전환율과 수소 수율이 증가하는 것을 확인할 수 있다. 그러나 전력량 증가에 따른 수소수율의 증가가 % 정도로 적었으며 이는 이번에 제작된 LPG 플라즈마 개질기의 개질효율이 아직 최적화되지 않았기 때문으로 판단되며, 차기에는 개질기의 개질효율을 향상하는 보완 작업을 진행할 예정이다.

IV. 결론

본 연구에서는 플라즈마 반응기를 이용한 부분산화 개질시 LPG 연료의 개질 특성을 파악하기 위해 O₂/C 비와 반응물의 단위 유량 당 공급전력을 변수로 실험한 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 공급되는 공기의 산소와 LPG의 상대적 비인 O₂/C 비를 변화시켜가며 실험한 결과, 높은 수소 선택도와 수율을 동시에 만족시키는 비는 총 유량 20 lpm 일 때 O₂/C 비 0.84 조건(선택도 21%, 수율 20%)이었으며, 30 lpm의 경우 O₂/C 비 0.80조건(선택도 20%, 수율 19%), 40 lpm은 O₂/C 비 0.82 조건(선택도 19%, 수율 17%), 50 lpm에선 O₂/C 비 0.79 조건(선택도 20%, 수율 16%)으로 나타났다.

(2) SED(단위 유량당 공급된 전력 값)가 개질 특성을 결정짓는 주요 인자임을 확인할 수 있었으며, O₂/C 비가 높지 않아 열적 활성이 감소한 경우 반응에 미치는 영향이 상대적으로 증가하며, 기본적으로는 반응의 활성도를 증가시켜 LPG 전환율과 수소 수율의 증가를 가져오게 된다.

(3) 부분산화 반응을 통한 LPG 개질에서 개질 특성을 결정짓는데 O₂/C 비가 주요 인자로서 작용하였고, O₂/C 비는 20~50lpm 조건에서 0.8 ~ 0.9 사이에서 제어하는 것이 수소의 선택도와 수율 측면에서 효과적인 것으로 확인되었다.

감사의 글

본 연구는 환경부가 지원하는 “수소-LPG 혼소 엔진 및 개질장치 원천기술 개발” 사업의 지원 아래 이루어졌습니다.

사용기호

SED : specific energy density [kJ/l]

참고문헌

- [1] Junhong Park, Jongtae Lee, Sunmoon Kim, Jeong-soo Kim, Daeil Kang, Yunsung Lim and Bo-young Han, "Estimation on the Emission Reduction of SULEV LPG Vehicles," J. KOSAE Vol. 28, NO.1, pp.66~76, 2012
- [2] Kernyong Kang, Daeyup Lee, Seungmook Oh and Changup Kim, "Performance of an Liquid Pase LPG Injection Engine for Heavy Duty Vehicles," SAE 2001-02-1958, 2001
- [3] Changup Kim, Daeyup Lee, Seungmook Oh, Kernyong Kang, Hoimyung Choi and Kyoung-doug Min, "Enhancing Performance and Combustion of an LPG MPI Engine for Heavy Duty Vehicles," SAE 2002 International Congress and Exposition, 2002-01-0449, 2002
- [4] Tunestål, P., Christensen, M., Einewall, P., Andersson, T. et al., "Hydrogen Addition For Improved Lean Burn Capability of Slow and Fast Burning Natural Gas Combustion Chambers," SAE Technical Paper 2002-01-2686, 2002
- [5] Miyamoto, T., Hasegawa, H., Yagenji, T., Seo, T. et al., "Effects of Hydrogen Addition to Intake Mixture on Cyclic Variation of Diesel Engine," SAE Technical Paper 2011-01-1964, 2011
- [6] Kirwan, J., Quader, A., and Grieve, M., "Fast Start-Up On-Board Gasoline Reformer for Near Zero Emissions in Spark-Ignition Engines," SAE Technical Paper 2002-01-1011, 2002
- [7] Tomohiro Nozaki, Akinori Hattori, Ken Okazaki, 2004, "Partial oxidation of methane using a microscale non-equilibrium plasma reactor," Catalysis today 98, pp. 604-616
- [8] L. Bromberg, D. R. Cohn, A. Rabinovich, J. E. Surma, and J. Virden, "Compact plasmatron-boostered hydrogen generation technology for vehicular applications," Int.J. Hydrogen Energy, Vol. 24, pp. 341-350, 1999
- [9] Dae Hoon Lee, Kwan-TAE Kim, Min Suk Cha, Young-Hoon Song, "Effect of excess oxygen in plasma reforming of diesel fuel," Int.J. Hydrogen Energy, Vol. 35, pp. 4668-4675, 2010