

## 플라즈마화학반응을 이용한 탄화수소 개질공정에 관한 연구

장흥기, 남진호, 최창식, 이성풍  
고등기술연구원

### A Study on Reforming Processes of Hydrocarbons by Plasma-chemical Reactions

Hong-Ki Chang, Jin-Ho Nam, Chang-Sik Choi, Seong-Poong Lee  
Institute for Advanced Engineering

#### 서론

화석연료 사용 증가에 따른 각종 환경오염이 심각해지고 있어서 세계적으로 그에 대비한 보존대책이 강화되어가고 있는 추세이다. 그러한 관점에서 수소는 가장 환경친화적인 대체연료로 부상하고 있고 그를 효율적으로 이용하기 위한 연구가 점차 중요성을 더해가고 있다. 특히, 수소가 자동차와 같은 이동형 시스템에 적용되면서 폭발성이 강한 수소가스의 안전하고 효과적인 저장 및 취급/공급이 문제가 되고 있다. 수소가스는 체적대비 에너지밀도가 비교적 낮기 때문에 필연적으로 탑재형 수소제조장치의 중요성이 부각되고 있지만 산업적인 응용이 가능하기 위해서는 기술성은 물론 경제성이 확보되어야 한다. 탄화수소 개질반응을 통한 수소제조공정은 주로 촉매반응에 의존하고 있지만 기술적인 여러 가지 제약뿐만 아니라 경제성이 상용화를 위한 걸림돌이 되고 있기 때문에 그를 극복하기 위한 방법으로 플라즈마 화학반응을 통한 방법이 주목을 받고 있다. 플라즈마공정은 아직 연구단계이기는 하지만 경제성이 입증된 결과들이 다수 보고되고 있어서 현재로서는 가장 현실적인 상용화 가능성을 보여 주고 있다.

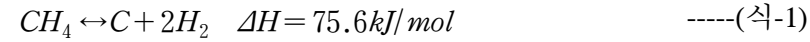
플라즈마를 이용한 공정은 메탄은 물론 디젤을 포함한 다양한 종류의 연료로부터 syngas같은 다량의 hydrogen-rich 기체를 효과적이고 경제적으로 제조하는 방법이 된다. 플라즈마공정은 수 천도에 이르는 고온과 고도의 분해 및 이온화공정을 포함하기 때문에 광범위한 종류의 탄화수소로부터 촉매를 사용하지 않고 간단히 수소를 제조할 수 있는 방법이 되는데, 장치의 단순성 및 경량화, 최소의 설치비, 고도의 전환효율 그리고 반응의 응답시간이 짧은 특징들을 갖고 있기 때문에 기존의 복잡한 촉매공정을 대체할 수 있는 신개념의 개질공정이 된다. 특히, 개질장치가 연료전지에 적용되는 경우 기존 촉매공정은 응답시간의 지연이 가장 큰 문제점으로 지적되고 있기 때문에 플라즈마공정이 그러한 문제점을 해결할 수 있는 방법을 제시해 줄 수 있을 것으로 기대된다.

#### 이론

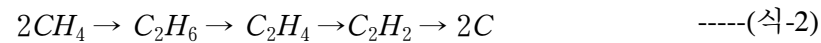
플라즈마 화학반응의 장점은 화학반응에 필요한 에너지를 내부 에너지 형태로 필요한 반응에 선택적으로 공급함으로써 경제적으로 화학반응을 유도하는데 있다고 할 수 있다. 특히 화학적으로 안정된 화합물들 간의 화학반응인 경우에 고온 고압 반응조건이 필요하게 되는데 플라즈마 화학적인 저온 상압반응 혹은 고온 상압반응을 이용하면 반응에 소요되는 에너지 및 반응장치 크기를 획기적으로 줄일 수 있으므로 매우 경제적이고 효과

적인 수소제조장치가 가능해 진다.

천연가스(대부분 메탄)의 열분해반응은 아래의 두 가지 화학반응식(식-1,식-2)[1]을 통해서 수소를 생성한다고 알려져 있지만 본 연구에서 사용되는 에어플라즈마공정의 경우(식-3)과 같이 partial oxidation을 통해서 수소생성반응이 진행된다.



탈수소화 반응



## 실험

본 연구의 최종목표는 다양한 종류의 연료 개질공정을 통한 다목적 탄화수소 개질장치개발이지만 중간결과로 압축천연가스의 플라즈마 개질반응을 통한 개질반응로의 최적화 공정을 발표한다. 반응시스템은 내화제로 보강된 고온 반응로와 Plasmatron으로 구성되는데 plasmatron은 non-transferred DC-arc torch를 사용하였다. 그림1은 plasma torch의 단면도로서 plasma발생부와 반응연료 도입부를 schematic diagram으로 보여주고 있으며 그림2는 plasma torch의 실제 작동 모습을 반응로와 분리해서 보여주고 있다. 연료공급부는 MFC를 통하여 CNG(압축천연가스)를 각각 5-20 LPM으로 조절/공급하며 plasma torch는 최대전류 130A, 정격출력 15kW의 전원장치를 통해서 형성되는데 실제로는 25~60A 사이에서 운전하였다. 전극인 Cathode는 무산소동과 hafnium tip을 사용하여 방전과 에어플라즈마에 대한 내구성을 고려하였으며 양극부분 모두 강제수냉식으로 설계되어 있다. 반응 이후 GC(HP5890 series II, 영린M600D)와 gas analyzer(siemens CO/CO2, ECO NOx analyzer, BACHARACH, testo 454)를 이용해 CNG 전환률과 수소발생량, Air(중O2)소비량 그리고 이때 함께 발생하는 CO 및 기타 부산물들의 양을 분석하였으며 반응중 온도, 연료 공급유량, 인가전류, 발생가스 유량, 및 냉각수 유량 등은 자동으로 제어/측정된다.

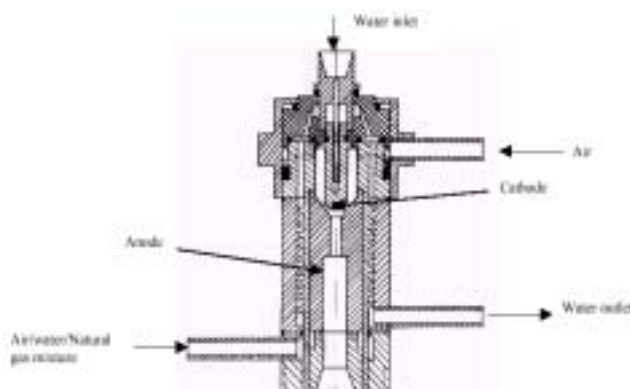


그림 1 Plasma torch 단면도



그림 2 Plasma torch operation

공정의 최적화 변수로는 cathode의 냉각조건에 따른 토치의 수명, 인가전류에 따른 온도분포, 발생가스의 종류에 따른 발생전압 및 온도분포, 투입 연료(CNG)양에 따른 플라

즈마torch 온도 및 화염길이 그리고 반응온도 등이며 각각의 변수조건에 따른 CNG 전환률, 수소발생량, 기타 부산물의 생성량 등을 측정/분석한다.

## 결과 및 토론

일반적으로 plasma torch는 불활성가스만을 사용하는 경우 안정된 플라즈마 형성을 보여주지만 본 연구에서는 플라즈마 개질 상용화 시스템을 목적으로 하고 반응에 소요되는 산소의 원활한 공급을 위해서 air plasma를 사용하며 연료인 CNG는 downstream에서 공급되어서 반응이 일어난다. air plasma의 경우 Ar과 같은 불활성 기체를 사용하는 경우와 달리 안정적인 plasma torch 생성과 유지가 어렵다. 비교 실험을 통해서 보면 에어플라즈마의 경우 증가되는 에너지 발생 때문에 극부분이 국부적으로 쉽게 가열되어서 극부분의 부식 또는 기화/손실이 극간 간격변화를 초래하고 플라즈마 안정성의 변화폭에 영향을 주는 것을 알 수 있었다. 실 운영조건에서 보면, 에어플라즈마의 경우 전류 변화폭 30-60A에서 발생전압이 135V에서 127V까지 감소되지만 동일한 조건에서 알곤 플라즈마인 경우 21-50A 변화 폭에서 전압이 35-36V로 거의 일정하게 유지되는 것을 확인할 수 있었다. 따라서, 변화에 적응하고 전극의 수명연장 및 안정된 플라즈마 형성을 위해서 전극부분에 대한 지속적이고 충분한 냉각이 유지될 수 있도록 플라즈마 토치는 수정/제작되었다.

개질반응효율을 극대화하기 위해서 반응로는 플라즈마의 고온을 견디면서 반응 온도 유지가 필수로 요구된다. 그림3은 반응로 내에서 점진적으로 변화되는 온도 변화를 보여주는데 최적 반응로는 그러한 측정자료에 근거해서 반응온도가 적정수준을 유지될 수 있도록 설계되었다.

연료인 CNG 투입량별 안정적인 플라즈마 torch 길이와 이때 온도에 대한 측정결과는 최적 반응조건 확보 및 최대 반응효율을 얻기 위한 최적 반응로 설계를 위한 중요한 기반자료가 된다. 공기 유속을 12 LPM, 인가전류를 40A에서 발생전압을 105V로 유지하면서 CNG유량(0-20 LPM)에 따른 plasma torch의 길이를 측정한 결과 80-300mm로 증가하였으며 이때 torch의 반응온도도 open flame 93mm지점에서 측정하였을 때 그림4에서와 같이 580-910°C로 증가함을 알 수 있었으며 반응로는 그러한 결과를 기반으로 전체적으로 비교적 일정한 반응온도가 유지되도록 설계되었다.

연료인 CNG유입량에 따른 생성가스 성분의 정량적인 측정자료는 연료 사용량 대비 전환효율 즉 수소생산효율을 극대화하기 위한 최적 반응조건 확보를 위해서 필수적이다. 그림5는 공기유량 13LPM(40A, 130V)에서 연료유량 변화(2.5-10LPM)에 따른 결과를 보여주고 있는데, 잔류 산소량이 8.8-0 vol%(기준21 vol%)줄어들고 CO 농도가 2.5-5 vol%로 증가하면서 수소 생산효율이 46-80 vol%로 증가하는 추세를 알 수 있다. 최적 반응조건에서 수소 생산효율이 99%까지 극대화되는 결과를 얻었다.

## 결론

공정의 최적화로 압축천연가스의 전환율은 99 vol%의 전환율을 보이고 최대수소 발생율도 합성가스 중 88 vol%를 얻을 수 있었다. 이러한 결과는 이전의 결과에 비해서 향상된 내용이며 빠른 응답성의 공정상의 장점과 함께 가까운 장래에 stationary fuel-cell은 물론 상용화 mobile system의 개질장치로서의 가능성을 높게 하여 준다.

참고문헌

1. Y.H. Yoon et al, "Hydrogen Production by Pyrolysis of Natural Gas: Thermodynamic Analysis", Trans. of the Korea Hydrogen Energy Society, Vol.13 No.1 p42-51(2002)

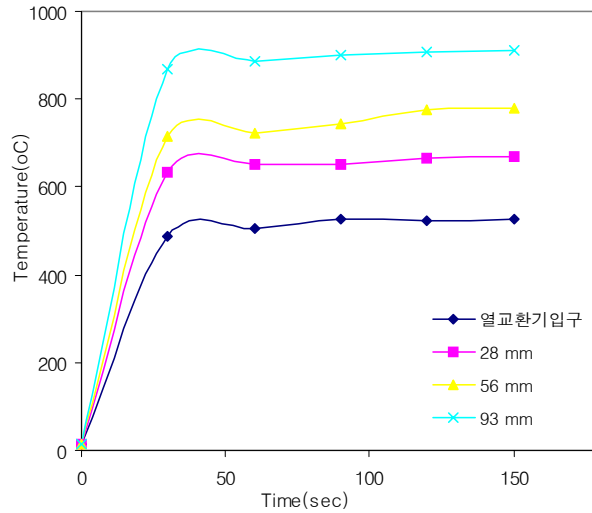


그림 3 반응기내 torch 후단에서 시간에 따른 온도분포변화

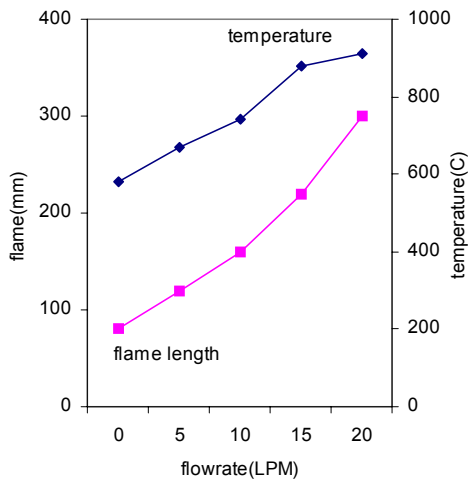


그림 4 유량변화에 따른 torch길이 및 반응온도분포

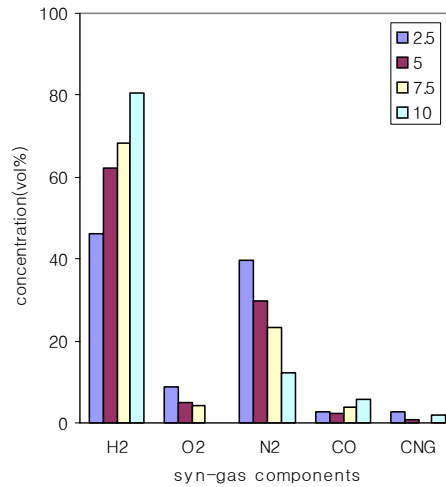


그림 5 CNG유입량에 따른 생성가스 분포