

PEMFC용 플라즈마 개질 시스템의 수소 생산

양윤철 · 전영남[†]

조선대학교 환경공학과 BK21 바이오가스 기반 수소생산 사업팀
501-759 광주광역시 동구 서석동 375
(2008년 4월 2일 접수, 2008년 6월 28일 채택)

Hydrogen Production for PEMFC Application in Plasma Reforming System

Yoon Cheol Yang and Young Nam Chun[†]

Department of Environmental Engineering, BK21 Team for Hydrogen Production, Chosun University,
375 Dong-gu, Seosuk-dong, Gwangju 501-759, Korea
(Received 2 April 2008; accepted 28 June 2008)

요 약

이 논문의 목적은 PEMFC 작동을 위한 플라즈마 개질 시스템의 최적 조건을 연구한 것이다. 플라즈마 개질 반응기는 니켈 촉매 반응기와 동시에 사용하여 수소 생성을 증대하였다. 또한 수성가스 전환 반응기 및 선택적 산화 반응기는 연료전지의 촉매 피독에 영향을 주는 일산화탄소의 농도를 10 ppm 이하로 줄이기 위하여 제작되었다. 플라즈마 개질기에서 최대 수소생산 조건은 S/C 비 3.2, 메탄 2.0 L/min, 촉매반응기 온도는 700±5 °C 그리고 입력전력 900 W이다. 이때의 합성가스의 농도는 H₂ 70.2%, CO 7.5%, CO₂ 16.2%, CH₄ 1.8% 이다. 수소 수율, 수소 선택도 그리고 메탄 전환율은 각각 56.8%, 38.1%, 92.2%이다. 에너지 효율과 에너지 요구량은 37.0%, 183.6 kJ/mol 이다. 추가적으로 CO₂/CH₄ 비 실험을 진행하였다. 또한 수성가스 전환 반응기는 플라즈마 개질 반응기의 최적조건으로 실험을 진행하였으며, 출구 농도는 H₂ 68.0%, CO 337 ppm, CO₂ 24.0%, CH₄ 2.2%, C₂H₄ 0.4%, C₂H₆ 4.1% 이다. 이때의 선택적 산화 반응기의 실험결과는 H₂ 51.9%, CO 0%, CO₂ 17.3%를 나타냈다.

Abstract – The purpose of this paper studied the optimal hydrogen production condition of plasma reforming system to operate the PEMFC. Plasma reforming reactor used with Ni catalyst reactor at the same time, So H₂ concentration increased. Also the WGS and PrOx reactor were designed to remove CO concentration under 10 ppm, because CO has effect on catalyst poisoning of PEMFC. The maximum H₂ production condition in plasma reforming system was S/C ratio 3.2, CH₄ flow rate 2.0 L/min, catalytic reactor temperature 700±5 °C and input power 900 W. At this time, the concentration of produced syngas was H₂ 70.2%, CO 7.5%, CO₂ 16.2%, CH₄ 1.8%. The hydrogen yield, hydrogen selectivity and CH₄ conversion rate were 56.8%, 38.1% and 92.2% respectively. The energy efficiency and specific energy requirement were 37.0%, 183.6 kJ/mol. In additional, The experiment of CO₂/CH₄ ratio proceeded. Also WGS reactor experiment was proceeding on optimum condition of plasma reactor and the exit concentration were H₂ 68%, CO 337 ppm, CO₂ 24.0%, CH₄ 2.2%, C₂H₄ 0.4%, C₂H₆ 4.1%. At this time, experiment result of PrOx reactor were H₂ 51.9%, CO 0%, CO₂ 17.3%.

Key words: Glidarc, Hydrogen, Plasma Reforming, CO Shift, PEMFC

1. 서 론

고분자 전해질 연료전지 기술은 친환경적이며, 효율적인 에너지를 얻을 수 있어 최근 다양한 분야에서 연구 개발되고 있다.

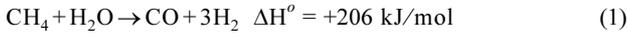
고분자 전해질 연료전지의 특징은 70-80 °C 저온에서 작동하며, 에너지원으로 수소와 공기를 이용한다. 연료전지에 공급하는 수소는 물리·화학적 반응으로 인하여 전기에너지를 생산하고 물을 배출하는 연료로서 이상적이지만 저장과 이동에 따른 어려움 및 안

전에 대한 문제점 때문에 주로 탄화수소계열의 연료를 개질하여 사용해야 한다. 이러한 탄화수소계열 중 천연가스는 메탄이 주성분으로 되어 부피당 가장 높은 농도의 수소를 생산할 수 있으며, 기존의 천연가스 파이프라인 공급망이 일반가정까지 널리 보급되어 있는 장점이 있어, 천연가스 개질 기술이 활발히 연구가 진행되고 있다. 대표적인 천연가스의 개질반응인 수증기 개질 반응은 수소와 약 9~12% 정도의 일산화탄소가 생성된다. 그러나 일산화탄소가 연료전지 내 유입하게 되면 연료전지 내부의 Pt 전극에 흡착되어 전극활성을 저하시켜 효율이 떨어진다. 따라서 개질가스 중 CO 농도를 10 ppm 이하로 낮추는 공정이 필요하다[1-3].

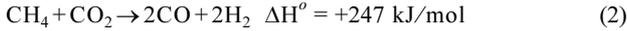
[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ynchun@chosun.ac.kr

수소 생산 시스템은 수증기 개질(steam reforming)로 고농도의 수소를 생산하며, 여기서 나오는 CO 농도를 수성가스 전환 반응기(water gas shift) 그리고 선택적 산화 반응기(preferential oxidation)를 통과하여 제거하는 과정으로 진행되고 있다[4].

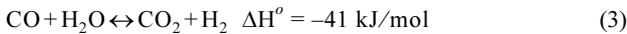
수증기 개질 반응은 천연가스 연료가 합성가스로 전환되며 반응식은 다음과 같다[5].



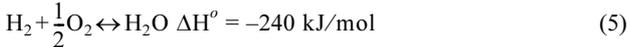
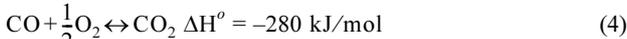
CO₂ 개질 반응은 다음과 같다[5].



수성가스 전환 반응은 합성가스 내의 높은 농도의 일산화탄소를 이산화탄소와 수소로 전환하는 반응이며 반응식은 다음과 같다[2].

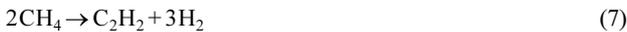


선택적 산화 반응기 안에서 유입된 CO는 산소에 의해 산화되며, 반응식은 다음과 같다[5].



플라즈마 개질 방법은 전기에너지를 이용하여 부가적인 오염물질의 생성이 없이 다양한 연료로 전환하는데 효과적이다. 특히 저온 플라즈마는 저압 또는 상압 상태에 있는 유기 증기들을 전기적으로 방전시키면서 쉽게 얻을 수 있고 전력소모량이 낮아 많은 분야에 응용이 가능하다.

플라즈마(크래킹 반응) 개질 반응은 다음과 같다.



본 연구에서는 빠른 시동특성을 위해 부채꼴형 전극을 갖는 Glidarc 플라즈마 개질기 및 촉매 반응기와 개질 공정에서 배출되는 개질가스 중 일산화탄소의 농도 저감을 위하여 수성가스 전환 반응기 및 선택적 산화 반응기를 연계한 통합형 시스템을 설계 및 제작하였다. 실험은 플라즈마 반응기를 이용하여 최대의 수소 생산을 위한 수증기 주입량 변화에 대한 실험을 진행하였으며, 또한 매립장, 폐수처리장 등에서 생성되는 바이오가스 이용을 파악하기 위하여 CO₂/CH₄ 비에 대한 실험을 진행하였다. 또한 최종적으로 연료전지 사용의 연계성을 확보하기 위한 수성가스 전환 반응기 및 선택적 산화 반응기를 통한 일산화탄소 저감의 최적 운전 조건 및 시동특성을 파악하고 개질 가스 농도를 측정함으로써 연료전지용 개질 시스템의 기초 자료를 확보하고자 하였다.

2. 이론, 실험 장치 및 방법

2-1. 이론

메탄 전환율(CH₄ conversion rate)[6]은 다음과 같다.

$$\text{CH}_4 \text{ conversion rate}(\%) = \frac{[\text{Input CH}_4] - [\text{Output CH}_4]}{[\text{Input CH}_4]} \times 100 \quad (9)$$

여기서, [Input CH₄]는 유입된 메탄 농도(mole) [Output CH₄]는 유출된 메탄 농도(mole)이다.

수소의 수율(H₂ yield)[6]은 다음과 같다.

$$\text{H}_2 \text{ yield}(\%) = \frac{[\text{H}_2]_{\text{syngas}}}{[\text{H}_2]_{\text{reaction gas}}} \times 100 \quad (10)$$

여기서, [H₂]_{syngas}는 합성가스 내의 수소량(g/mole), [H₂]_{Reaction gas}는 반응가스내의 수소량(g/mole)이다.

수소의 선택도(H₂ selectivity)[7]는 다음과 같다.

$$\text{H}_2 \text{ selectivity}(\%) = 0.5 \times \frac{[\text{H}_2]_{\text{syngas}}}{[\text{CH}_4]_{\text{conversion}}} \times 100 \quad (11)$$

여기서, [H₂]_{syngas}는 생산된 수소량(mole), [CH₄]_{conversion}는 전환된 메탄량(mole)이다.

에너지 효율(Energy efficiency)[8]은 다음과 같다.

$$\eta(\%) = \frac{[\text{H}_2 + \text{CO}]_{\text{produced}} \times \text{LHV}(\text{H}_2)}{\text{PE}_{\text{inp}} + \text{RV}_{\text{H}_2\text{O}} + \text{RF}_{\text{CH}_4} + \text{HE}_B} \times 100 \quad (12)$$

여기서, [H₂ + CO]_{produced}는 합성가스(H₂+CO)의 생성량(L/min), LHV(H₂)는 수소의 저위 발열량(kcal/Nm³), PE_{inp}는 주입된 플라즈마 에너지(W), RV_{H₂O}는 주입된 기화 에너지(W), RF_{CH₄} 개질에 사용되는 메탄(kcal/min), HE_B는 버너에 사용되는 프로판(kcal/min)이다.

에너지 요구량(Specific energy requirement)[8]은 다음과 같다.

$$\nu(\text{kJ/mol}) = \frac{\text{Input plasma power}}{[\text{H}_2 + \text{CO}]_{\text{produced}}} \quad (13)$$

여기서, Input plasma power는 주입된 플라즈마 에너지(W), [H₂ + CO]_{produced}는 합성가스(H₂+CO)의 생성량(L/min)이다.

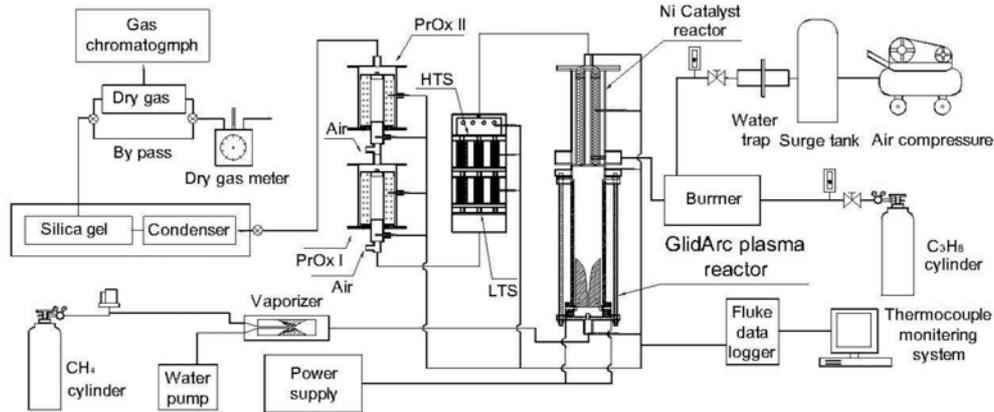
2-2. 실험 장치

개질 시스템의 구성은 플라즈마 개질기, 수성가스 전환 반응기, 선택적 산화 반응기로 구성되어 있다. 수성가스 전환 반응기는 고온전환 반응기(high temperature shift), 저온전환 반응기(low temperature shift)로 각각 나누어져 있으며, 선택적 산화 반응기는 1단(preferential oxidation I)과 2단(preferential oxidation II)으로 나누어져 있다. 각 반응기에 사용된 촉매는 모두 상용 촉매이며, 반응기별 촉매에 대한 특성을 Table 1에 나타냈다.

Fig. 1는 연료전지용 플라즈마 개질 시스템의 세부 구성도를 나타냈다. 먼저 플라즈마 개질기는 플라즈마 발생장치, 촉매 반응기, 전원공급 장치로 구성되었다. 플라즈마 발생장치에는 3개의 부채꼴 형태의 전극이 반응기 내부에 120도 간격으로 위치되어 있으며, 방전 전극 간에 간격은 3 mm이며, 입구의 노즐직경은 1.5 mm이다. 또한 반응기의 용량은 0.5 L이며, 절연 및 내부를 관찰할 수 있도록 석영관을 사용하였다. 촉매 반응기는 촉매의 예열을 위해 삼중관으로 제작하여 버너열의 체류시간을 증대하였으며, 촉매 반응기의 용량 및 촉매층의 부피는 각각 0.45 L, 0.3 L이다. 버너는 저압 가스버너로 전체 반응기에 열을 공급을 위하여 사용하였다. 전원공급 장치는 반응기 내부에 안정적인 플라즈마를 유지하기 위한 장치로 최대용량이 1 kW(교류전압: 10 kV, 교류전류: 0.1 A)인 네온 트랜스포머를 사용하였다. 가스/수증기 공급 라인은 메탄과

Table 1. Characteristics of commercial catalysts

Step of reactor	Catalyst reactor	HTS	LTS	PrOx I	PrOx II
Shape	Sphere	Pellet	Pellet	Sphere	Sphere
Size	OD; 2 mm	3×3 mm	3×3 mm	OD; 2 mm	OD; 2 mm
Composition	NiO(6 wt.%)	Fe ₂ O ₃ : Cr ₂ O ₃ =85:15	Cu and Zn based	Pt (2 wt.%)	Ru (1.8~2 wt.%)
Manufacturer	Tianjin Research Institute of Chemical Industry	Sud-Chemie	Sud-Chemie	Sud-Chemie	Sud-Chemie

**Fig. 1. Schematic of the experiment set up.**

이산화탄소를 MFC(BRONKHOST, F201AC-FAC-22-V, Netherlands)에 의해 정밀하게 주입되도록 유량을 제어하여 반응기로 공급하였으며, 수증기는 물탱크에서 공급된 물을 펌프(KNF, STEPDOS03, Switzerland)를 사용하여 기화기로 공급하여 기화되어 반응기 내로 주입된다.

수성가스 전환 반응기(WGS)는 이중관으로 설계 제작되었으며, 촉매 내부에서 개질 가스의 균일한 분포를 위하여 다공 분배판을 설치하였다. 또한 고온전환 반응기와 저온전환 반응기 사이에 열교환기를 설치하여 반응기 온도 조절을 하였으며, 반응기의 용적은 각각 0.8 L로 설계하였으며, 촉매층의 부피는 0.4 L이다.

선택적 산화 반응기는 이중관으로 설계 및 제작되었으며, 촉매에서 가스의 균일한 분포 및 체류시간의 증대를 위하여 분배판을 설치하였다. 또한 촉매층의 온도를 조절하기 위하여 촉매층 내부에 열교환기를 설치하여 온도 조절을 하였으며, 반응기의 용적은 각각 0.4 L이며, 촉매층의 부피는 0.2 L이다.

측정 및 분석라인은 온도측정과 가스분석으로 구성되는데, 온도 측정은 K-type 열전대와 데이터 분석장치(FLUKE, 2625A Data Logger, USA)로 구성되어 있으며, 온도 변화를 실시간으로 모니터링 하였다. 가스분석은 샘플링 라인과 마이크로 가스크로마토그래프(VARIAN, CP-4900, Netherlands), 가스크로마토그래프(SHIMAZU, GC-14B, Japan)로 구성되어 H₂, CO, CO₂ 및 C_nH_m 계열을 동시에 분석하였다.

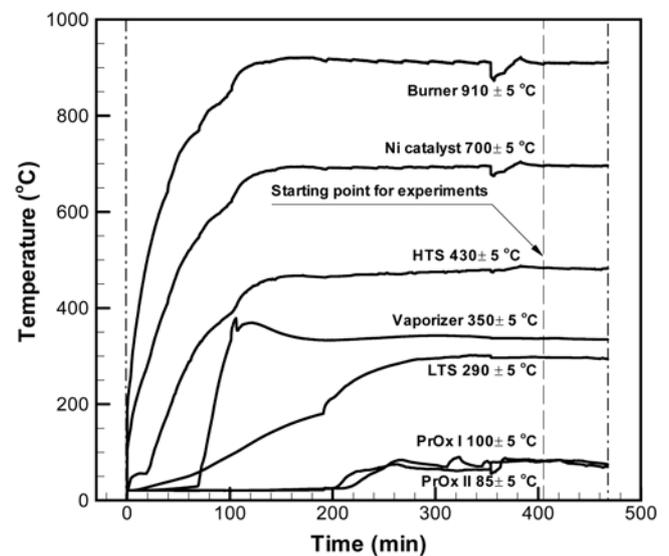
2-3. 실험방법

플라즈마 개질기 시동특성을 파악하기 위하여 입구온도를 측정하였다. 메탄과 수증기를 주입한 후 350±5 °C로 안정한 상태이며, 삼중관으로 제작된 촉매 반응기는 예열버너를 통해 내부온도를 700±5 °C로 유지한 안정된 상태에서 실험을 수행하였다.

버너에 필요한 공기의 공급은 콤프레서에 의해 공급되며, Surge 탱크에서 압축하여 콤프레서에 의한 압력 변동을 줄이고 Water trap

을 이용하여 공기 중의 수분을 제거한 뒤 유량계에 의하여 버너로 주입되도록 구성하였다. 주입 연료 가스인 메탄과 이산화탄소는 MFC에 의해서 유량이 정밀 조절되어 주입되고, 수증기 공급량이 환산된 물은 펌프를 이용하여 기화기에 공급되며, 주입된 메탄과 함께 완전 기화하여 혼합기체 상태로 플라즈마 반응기 내부로 주입된다.

개질가스에 대한 분석은 플라즈마 개질기, 수성가스 전환 반응기, 선택적 산화 반응기의 출구에 설치된 샘플링 포트에서 시료를 샘플링 하였다. 채취된 시료 중에 수분은 냉각장치를 통해 제거하며, 개질가스는 건가스 상태로 가스크로마토그래프로 분석된다. 검출기는 TCD를 이용하였고, 분석 패킹 재료로 H₂는 Molecular Sieve 5A(SHIMAZU), CO, CH₄는 Molecular Sieve 5A(VARIAN),

**Fig. 2. Initial operating characteristics of the reactor.**

C₂H₄, C₂H₆, CO₂는 Porapak Q(VARIAN)를 사용하였다. Fig. 2는 반응기의 안정화 온도를 나타내며, 온도는 플라즈마 반응기 입구 및 플라즈마 영역, 촉매 반응기 그리고 고온전환 반응기(HTS), 저온전환 반응기(LTS), 선택적 산화 반응기 I(PrOx I), 선택적 산화 반응기 II(PrOx II)에 각각 열전대를 설치하여 데이터 분석 장치에 의해 실시간으로 모니터링 하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 플라즈마 개질

본 연구는 반복실험을 통하여 플라즈마 반응기에 방전이 안정적으로 형성되는 메탄유량을 2.0 L/min, 입력전력을 900 W로 고정하였다. 수소 생성에 영향인자인 수증기 주입량 변화와 CO₂/CH₄ 비에 대한 변수별 연구를 수행하였으며, 그 결과는 다음과 같다.

3-1-1. 수증기 주입량 변화

Fig. 3는 수증기 주입량(Steam/Carbon 비) 변화에 따른 실험 결과이다. 촉매 반응기 내부의 온도는 700±5 °C로 유지하였으며, 반응기내 수증기 주입량 변화시켜 실험을 진행하였다.

실험은 S/C 비를 1.86 이하에서는 카본블랙이 형성되었으며, 6.22 이상에서는 기화기 내의 물 주입량이 많아져 충분히 기화되지 못하고 오히려 기화기내의 온도를 감소시키는 현상이 발생되었다. 따라서 S/C 비 실험범위를 1.86~6.22로 정하고 실험을 진행하였다.

실험결과 S/C 비가 3.2일 때, 식 (1)의 반응에 의해 수소 농도는 70.2%로 최대를 나타냈으며, 이때 CO 7.5%, CO₂ 16.2%, CH₄ 1.8%, C₂H₄ 0.1%, C₂H₆ 1.5%이다. 메탄 전환율과 수소 수율 및 수소 선택도는 각각 92.5%, 56.8%, 38.1%로 나타났다.

Fig. 3(a)는 촉매 주입에 따른 각각의 농도 변화를 나타내었다. 수소 농도는 촉매를 주입하지 않을 경우와 비교하여 평균 40.4%에서 69.1% 까지 개질효율이 향상됨을 알 수 있다. 또한 일산화탄소 농도는 주입하지 않을 경우와 비교하여 평균 14.5%에서 7.9% 감소하였으며, 이산화탄소 농도 또한 평균 22.4%에서 16.6%로 감소하여 니켈 촉매에 의하여 개질효율이 증가됨을 알 수 있다.

Fig. 3(b)는 수증기 주입량에 따른 메탄 전환율, 수소 수율, 수소 선택도를 나타냈다. 메탄 전환율은 식 (9)에 의해 S/C 비 3.0 에서

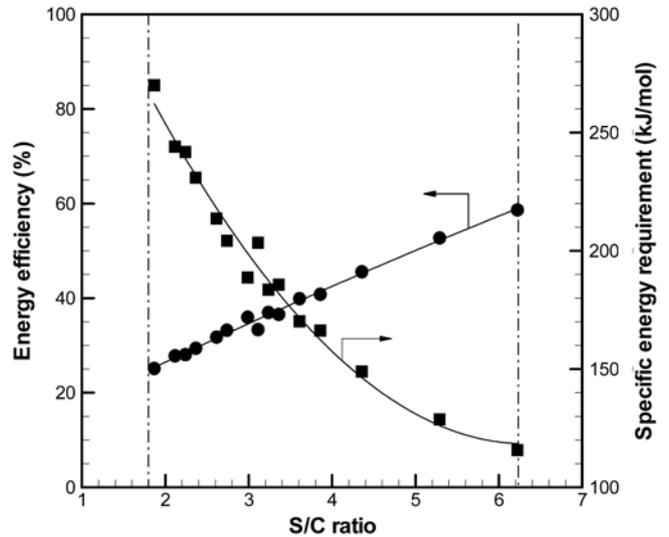


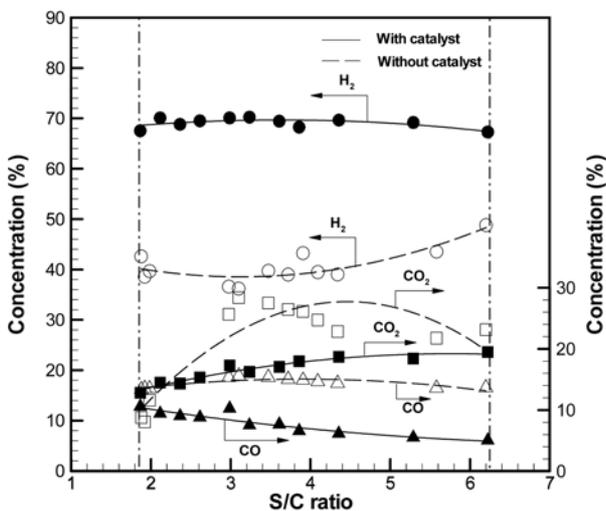
Fig. 4. The effect of the various S/C ratio.

최대 95.1%를 보이고 있으며, 평균 91.8%로 나타낸다. 이는 식 (6)의 플라즈마 크래킹 반응으로 인하여 보다 높은 메탄 전환율을 나타내는 것을 알 수 있다. 수소 수율은 식 (10)에 의해 나타나며, S/C 비가 증가함에 따라 약 10% 증가하였다. 수소 선택도는 식 (11)에 의해 나타나며, 평균 37% 정도로 비교적 안정된 모습이 관찰되었다.

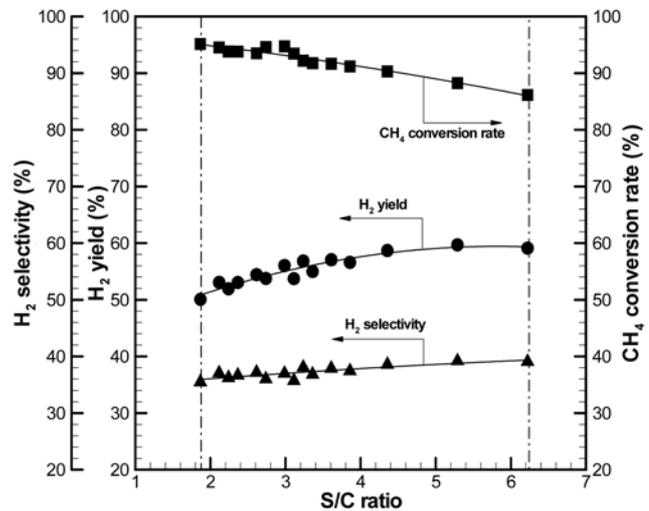
Fig. 4는 수증기 주입량에 따른 에너지 효율과 에너지 요구량의 실험결과를 나타냈다. 에너지 효율은 식 (12)에 의해 S/C 비가 증가함에 따라 에너지 효율은 증가하였으며, 에너지 요구량은 식 (13)에 의해 구해지며, S/C 비가 증가함에 따라 감소하는 것을 알 수 있다. 기준조건인 S/C 비 3.2에서의 에너지 효율은 37.0%이며, 에너지 요구량은 183.6 kJ/mol을 나타냈다.

3-1-2. CO₂/CH₄ 비 변화량

Fig. 5는 CO₂/CH₄ 비의 변화량에 대한 실험결과이다. 실험은 촉매 반응기 온도와 입력전력은 플라즈마 반응기와 동일하게 진행하였으며, S/C 비는 플라즈마 개질기의 수소 생성이 최대인 3.2를 기준으로 진행하였다. 또한 CH₄ 2.0 L/min 주입하고, CO₂ 주입량을



(a) Concentration of reformed gas



(b) Yield, selectivity and conversion rate

Fig. 3. The effect of the various S/C ratio. (a) Concentration of reformed gas (b) Yield, selectivity and conversion rate.

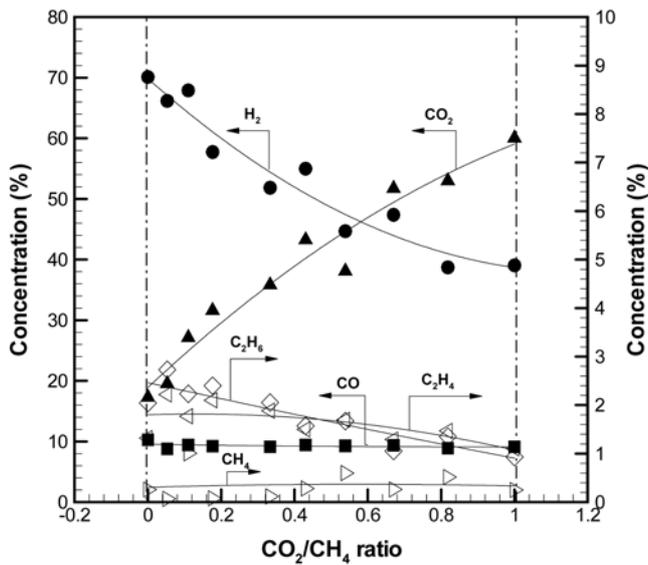


Fig. 5. The effect of the various CO_2/CH_4 ratio.

조절시 반응기 내부 체류시간 변화로 인한 미반응 가스가 증가하기 때문에 CO_2/CH_4 의 혼합가스 양을 2.0 L/min로 기준잡고 비율을 조절하면서 실험을 진행하였다. CO_2/CH_4 비는 0~1까지 조절하였는데, 이것은 매립지, 폐수처리장 등에서 생성되는 바이오가스의 배출되는 성분비인 $CO_2:CH_4=1:1$ 을 최소로 잡고 그 이상의 메탄을 기준으로 실험을 진행하였다.

실험은 수소 농도는 CO_2/CH_4 비가 증가함에 따라 70.2%에서부터 38.7% 까지 감소하는 것이 관찰되었으며, 이산화탄소는 메탄이 감소함에 따라 17.3%에서 60.0%까지 증가하였다. 이는 주입되는 이산화탄소의 비율이 증가함에 따라 메탄의 주입량의 감소로 인하여, 생성 가능한 수소 농도가 감소한다. 일산화탄소 농도는 평균 9.3% 정도 비교적 일정하게 유지하고 있는데, 이는 식 (2)에 의해서 균일한 카본(carbon)이 반응기 내에 주입되어 일산화탄소 농도가 일정하게 유지되고 있는 것을 알 수 있다.

3-2. 수성가스 전환 반응기 및 선택적 산화 반응기

플라즈마 개질 반응기에서 생성된 CO 농도는 평균 8%로서 연료전지에 주입하는 경우 전극에 촉매 피독을 발생시킨다. 따라서 연료전지 주입 전 CO 농도를 10 ppm이하로 낮추기 위하여 수성가스 전환 반응기 및 선택적 산화 반응기를 설계, 제작하였다.

실험조건으로 촉매 반응기 온도와 입력전력은 플라즈마 개질 반응기와 동일한 상태에서 진행하였으며, S/C 비는 플라즈마 개질 반응기에서 수소 농도가 최대인 3.2를 기준으로 실험을 진행하였다. Fig. 6는 수성가스 전환 반응기 및 선택적 산화 반응기에 따른 각각의 농도를 나타내었다.

3-2-1. 수성가스 전환 반응기(WGS)

플라즈마 개질 반응기의 최종 농도는 H_2 64.5%, CO 10.2%, CO_2 11.0%, CH_4 2.4%이다. Fe-Cr의 촉매를 사용하는 고온전환 반응기의 온도는 $430\pm 5^\circ C$ 의 안정된 상태에서 농도는 H_2 67.9%, CO 1.6%, CO_2 22.4%, CH_4 2.3%이다. 플라즈마 개질 반응기에서 생성된 수소 농도가 약 3.4% 증가하며, 일산화탄소가 약 8.6% 감소하였다. Cu-Zn의 촉매를 사용하는 저온전환 반응기의 온도는

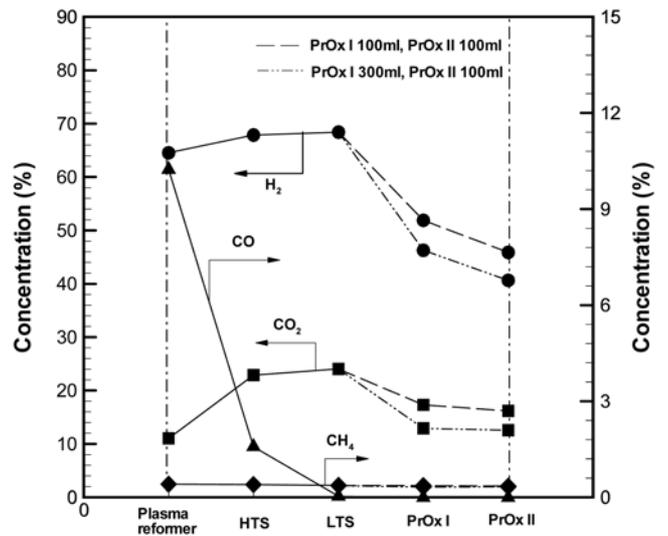


Fig. 6. The concentration of Syngas in reactors respectively.

$290\pm 5^\circ C$ 의 안정된 상태에서의 농도는 H_2 68.4%, CO 337 ppm, CO_2 24.0%, CH_4 2.2%로 고온전환 반응기 보다 수소농도가 약 0.6% 증가하였으며, 일산화탄소 농도가 1.5% 감소하였다. 이것으로부터 식 (3)에 의해 수성가스 전환 반응기에서 약 3.9%의 수소 농도의 증가 및 10.15%의 일산화탄소 농도가 감소함을 알 수 있다.

3-2-2. 선택적 산화 반응기(PrOx)

수성가스 전환 반응기를 거친 일산화탄소 농도는 337 ppm이다. 이것은 연료전지를 전극에 촉매 피독 현상이 발생하기 때문에 일산화탄소 10 ppm 이하를 만들기 위하여 선택적 산화 반응기를 제작, 설계하였다. 연료전지는 CO 농도에 매우 민감하기 때문에 선택적 산화 반응기를 2단으로 설치하여 완전제거 목표를 하였으나 최적 조건에서는 1단 만으로도 제거가 가능함을 알 수 있었다.

Pt 촉매를 사용하는 선택적 산화 반응기(PrOx I)와 Ru 촉매를 사용하는 선택적 산화 반응기(PrOx II)은 각각 $100\pm 5^\circ C$, $85\pm 5^\circ C$ 에서 안정된 상태에서 실험을 진행하였다.

변수로 공기 주입량 변화에 따른 실험을 진행하였다. 선택적 산화 반응기에서 공기량 100 ml/min 미만에서는 반응기의 발열반응을 일으키지 않았으며, 300 ml/min 이상에서는 수소 농도의 급격한 감소를 나타냈다. 반응기내 산화용 공기를 PrOx I, PrOx II에 각각 100 ml/min, 100 ml/min를 주입하였다. 이때의 각각 농도는 PrOx I에서 H_2 51.9%, CO 0%, CO_2 17.3%, CH_4 2.2%이며, PrOx II에서는 H_2 45.9%, CO 0%, CO_2 16.2%, CH_4 2.1%이다. 또한 산화용 공기를 각각 300 ml/min, 100 ml/min를 주입시 각각의 농도는 PrOx I에서 H_2 46.3%, CO 0%, CO_2 12.9%, CH_4 1.9%이며, PrOx II에서의 농도는 H_2 40.6%, CO 0%, CO_2 12.6%, CH_4 2.0%이다. 이것은 식 (4)의 반응에 의하여 CO가 CO_2 로 전환이 나타나며, 식 (5)에 의해서 공기가 주입됨에 따라 공기 중의 질소에 의한 수소 농도가 감소하는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 연료전지 이용을 위하여 Glidarc 플라즈마 및 촉

매 반응기를 이용하여 메탄을 개질하여 고농도 수소 생성을 하였으며, 수성가스 전환 반응기 및 선택적 산화 반응기를 이용한 일산화탄소 제거의 최적 조건을 연구하였다.

기준조건인 S/C 비 3.2에서 개질 결과로 생성된 합성가스의 농도는 H₂ 70.2%, CO 7.5%, CO₂ 16.2%, CH₄ 1.8%, C₂H₄ 0.1%, C₂H₆ 1.5%, 기타 약 2.7%로 해당되는 가스는 주로 N₂, O₂ 및 기타 미량의 가스가 있다. 이 결과에서 알 수 있듯이 합성가스의 대부분은 수소이다. 이때의 메탄 전환율은 92.2%로 주입된 메탄은 대부분 합성가스로 전환되고 있으며, 수소 수율, 수소 선택도 및 에너지 효율은 각각 56.8%, 38.1%, 37.0%이다. 촉매의 첨가에 따른 개질 특성을 파악한 결과 첨가하지 않을 경우 수소 농도는 평균 40.4%이며, 촉매를 첨가하였을 경우 69.1%로 촉매의 의하여 수소 생성이 증가함을 알 수 있다. 또한 바이오 가스의 주성분인 메탄을 이용하기 위하여 CO₂/CH₄ 비에 대한 농도를 측정하였다. 실험결과는 이산화탄소가 증가함에 따라 메탄의 감소로 인하여 수소 농도가 감소하였다.

연료전지의 이용시 문제점인 일산화탄소 촉매 피독을 방지하기 위한 수성가스 전환 반응기 및 선택적 산화 반응기 실험을 진행하였다. 수성가스 전환 반응기의 출구의 농도는 H₂ 68.4%, CO 337 ppm, CO₂ 24.0%, CH₄ 2.2%, C₂H₄ 0.4%, C₂H₆ 4.1%로 나타났으며, 선택적 산화 반응기의 농도는 PrOx I 에서 H₂ 51.9%, CO 0%, CO₂ 17.3%, CH₄ 1.9%로 일산화탄소의 저감은 있으나 주입되는 공기에 의해 수소농도의 감소가 커져 실제적으로 적용하기는 어려울 것으로 판단되어지며, 추가 연구가 필요할 것이다.

감 사

이 논문은 2006년도 정부(과학기술부)의 재원으로 한국과학재단의 지원을 받아 수행된 연구입니다(No. R01-2006-000-10355-0).

참고문헌

1. Chin, S. Y., Alexeev, O. S. and Amiridis, M. D., "Preferential Oxidation of CO Under Excess H₂ Conditions over Ru Cata-

- lysts," *Applied Catalysis A : General*, **286**, 157-166(2005).
2. Srinivas, S., Dhingra, A., Im, H. and Gulari, E., "A Scalable Silicon Microreactor for Preferential CO Oxidation : Performance Comparison with a Tubular Packed-bed Microreactor," *Applied Catalysis A General*, **274**, 285-293(2004).
3. Yoon, W. L., Park, J. W., Rhee, Y. W., Han, M. W., Jeong, J. H., Park, J. S., Jung, H., Lee, H. T. and Kim, C. S., "Operating Characteristics of Integrated NG Reformer System for 5 kW Class PEM Fuel Cell," *HWAHAK KONGHAK*, **41**(3), 389-396(2003).
4. Jhalani, A. and Schmidt, L. D., "Preferential CO oxidation in the Presence of H₂, H₂O, and CO₂ at Short Contact-times," *Catalysis Letters*, **104**(3-4), 103-110(2005).
5. Nishimoto, H. A., Nakagawa, K., Ikenaga, N. A., Mikka, N. G., Ando, T. and Suzuki, T., "Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas over Oxidized Diamond Catalysts," *Applied Catalysis A : General*, **264**, 65-72(2004).
6. Futamura, S., Kabashima, H. and Einaga, E., "Steam Reforming of Aliphatic Hydrocarbons With Nonthermal Plasma," *IEEE Transactions on Industry Applications*, **40**(6), 1476-1481(2004).
7. Lee, D. H., Kim, K. T., Cha, M. S. and Song, Y. H., "Optimization Scheme of a Rotating Gliding Arc Reactor for Partial Oxidation of Methane," *Proceedings of the Combustion Institute*, **31**, 3343-3351(2007).
8. Petitpas, G., Rollier, J. D., Darmon, A., Gonzalez-Aguilar, J., Metkemeijer, R. and Fulcheri, L., "A Comparative Study of Non-thermal Plasma Assisted Reforming Technologies," *International Journal of Hydrogen Energy*, **32**, 2848-2867(2007).
9. Moon, D. J., sreekumar, K., Lee, S. D., Lee, B. G. and Kim, H. S., "Studies on Gasoline Fuel Processor System for Fuel-cell Powered Vehicles Application," *Applied Catalysis A : General*, **215**, 1-9(2001).
10. Son, J. E., "Hydrogen & Fuel Cell Technology," *Korean Chem. Eng. Res.*, **42**(1), 1-9(2004).