(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.
C01B 3/38 (2006.01)
C01B 3/26 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2007-0064688
(43) 공개일자 2007년06월22일

(21) 출원번호 10-2005-0116046
(22) 출원일자 2005년12월01일
심사청구일자 없음

(71) 출원인 전영남
광주광역시 서구 풍암동 1096 현대삼환아파트 101동 1305호

(72) 발명자 전영남
광주광역시 서구 풍암동 1096 현대삼환아파트 101동 1305호
송형운
전남 고흥군 대서면 고정 1287번지
김성천
광주 북구 일곡동 동아아파트 104동 1704호

전체 청구항 수 : 총 3 항

(54) 부채꼴형 플라즈마 수소생산 개질기

(57) 요약

본 발명은 저온 플라즈마가 적용된 부채꼴형 플라즈마 개질기(Glidarc plasma reformer) 의한 합성가스 및 수소 생산과 그 적용 시스템에 관한 것이다.

본 발명은 연료 전지, 가정용 열병합 발전 시스템 등에 광범위한 적용이 가능한 개질 시스템으로 다양한 종류의 화석연료와 혐기성 발효조에서 생성되는 바이오가스(Biogas) 및 매립가스(Landfill gas) 등을 개질하여 고농도 수소를 포함한 합성가스를 생성하는 시스템에 관한 것이다. 상기 부채꼴 플라즈마 개질기는 축대칭으로 마주보는 전극의 가장 가까운 부분에서 연료가스가 이온화되면서 방전이 시작되어 연료 가스의 흐름방향으로 부채꼴 형태의 매우 안정적인 방전 플라즈마를 형성하면서 전파된다. 또한 부채꼴형 플라즈마는 높은 에너지를 가지며 다른 물질에 에너지를 쉽게 전달하는 특징을 가지고 있기 때문에 반응성이 낮은 화합물질도 쉽게 개질시킬 수 있는 특징이 있다.

본 부채꼴형 플라즈마 개질기는 연료의 개질시 카본 블랙의 생성을 없애고 고농도 수소를 포함한 합성가스의 생성을 위하여 수증기 개질, 이산화탄소 개질과 연계된 저온 플라즈마 개질을 적용하였다. 또한 연료를 개질하며 발생된 합성가스(synthesis gas)를 촉매 반응기에서 2차 개질 반응하여 수소의 생성을 높인다.

대표도

도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

고효율 부채꼴형 플라즈마 개질기 시스템(11)은 부채꼴형 플라즈마 개질반응이 진행되는 부채꼴형 플라즈마 개질기(1)와 고순도 수소의 생성을 촉진하는 촉매 반응기(3)로 구성, 연료가스 도입부(118)을 통하여 연료가 유입되는 외통(117), 외통(117) 내주면과 내통(115)의 외주면 이중관에 의해 형성된 예열통로(116), 압력게이지 및 서머커플을 장착하거나 샘플링을 위하여 외통을 관통하는 측정공(121), 내주면이 세라믹 판으로 절연된 내통(115), 상기 내통(115) 내부에 축대칭으로 마주보는 부채꼴형 방전(gliding arc) 전극(2), 상기 부채꼴형 방전 전극(2)의 절연을 위한 세라믹 애자(21), 상기 부채꼴형 방전 전극(2)의 중심 위치에서 개질기 상부 덮개(112)에 관통 장착되는 분사노즐(111), 상기 내통(115)의 상기 부채꼴형 방전 전극(2)의 대향측에 개질된 연료가스의 재순환영역을 형성하는 환형 다이어프램(119), 상기 예열통로(116)를 따라 상기 외통(117) 외주면에 설치되는 가열장치(113), 상기 개질기의 열손실을 최소화하기 위한 단열재(114)로 구성되어 있는 부채꼴형 플라즈마 개질기.

청구항 2.

제 1항에 있어서 촉매 반응기(3)은 부채꼴형 플라즈마 개질기(1)의 환형 다이어프램(119)와 연결되는 촉매 반응기 상부판(36)과 알루미나를 지지체로 니켈이 코팅된 구형 촉매(31), 압력게이지 설치부(35), 서머커플 설치부(34), 개질 가스의 배출부(32), 촉매 반응기 열손실을 최소화하는 단열재(33).

청구항 3.

제 1항의 부채꼴형 플라즈마 개질기(1) 및 촉매 반응기(3) 적용으로 인해 시동 및 운전특성이 우수한 개질 시스템(11)과 가정용 열병합 발전, 연료전지 등의 적용분야(12)를 갖는 포괄적 개념의 적용방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 고효율 부채꼴형 플라즈마 개질기 시스템에 관한 것으로, 보다 상세하게는 저온 플라즈마 기술을 이용하여 다양한 종류의 화석연료 또는 바이오 가스 등을 개질하는 부채꼴형 플라즈마 개질기와 그 적용 기술에 관한 것이다.

산업의 발전과 과학기술 문명의 발달로 인하여 개인 당 에너지의 수효가 급증하고 있지만, 화석연료의 한계성으로 인한 에너지 고갈의 문제와 지구온난화 가스 배출 및 원자력 발전 시 발생되는 핵폐기물 등의 환경오염의 문제로 인해 저공해 대체에너지의 개발이 시급한 실정이다.

이러한 관점에서 수소에너지는 경제적으로 안정하게 공급할 수 있어 국가적인 차원에서 에너지 자원의 대외 의존도를 낮추고, 에너지 안보에 기여함과 동시에 대기오염 및 온실가스 배출을 획기적으로 낮출 수 있어 인류 궁극의 연료로 지목되고 있다. 현재 수소는 경제성 문제로 인해 대부분 석유탈황, 암모니아 제조 등 화학공업 부문의 원료로 쓰이고 있다.

기존의 수소생산 개질방법은 수증기 개질법, 부분 산화법, 자동 열분해법, 플라즈마 개질법 등이 있다. 이 중 과열된 수증기를 반응기로 주입하여 개질하는 방법인 수증기 개질법이 가스 처리량과 높은 수소생산 수율 등의 장점으로 인하여 현재 가장 많이 사용되고 있다. 하지만 이 방법의 경우 반응기의 예열 시스템, 고압의 수증기 주입장치 그리고 촉매장치가 연결된 시스템으로 복잡하게 이루어져 장치가 비대하고, 반응기 적정온도인 800℃ 정도까지 예열하기위해 1시간이상 예열시간이 필요하게 되어 응답시간의 지체와 고압유지를 위한 유지관리 비용이 많이 드는 문제점을 가지고 있다. 따라서 이러한 문제점을 해결하는 방안으로 개질기의 경우 고농도의 수소 생산성을 갖추어야 하는 것은 물론이고, 빠른 시동 및 운전기동 특성과 장치의 소형화가 가능해야 한다.

특히, 최근 수소에너지의 보급 확대로 인해 많은 관심의 대상이 되고 있는 가정용 열병합 발전용 또는 각종 연료전지 시스템에 적용할 수 있도록 다양한 종류의 연료 등에 적용이 가능하고, 운전 기동 특성이 빠르며, 장치가 컴팩트하고 수소생성 효율이 높은 부채꼴형 플라즈마 개질기가 제안되어져야 한다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 전술한 바와 같은 종래의 개질방법이 가지고 있는 기술적인 문제점을 해결하기 위해 제안된 것으로 고농도의 수소를 포함한 합성가스를 효율적으로 생산할 수 있는 부채꼴형 플라즈마 개질기와 그 적용 시스템을 제공하는 것이다.

발명의 구성

본 발명은 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여 각종 탄화수소계 연료를 부채꼴형 플라즈마 개질기에 공급하기 위해 연료를 저장하는 연료 저장 단계(7); 기화기로부터 완전 기화된 수증기와 연료 가스가 완전 혼합되어 부채꼴형 플라즈마 개질기로 주입되기 위한 연료 도입 단계(5); 연료가스 도입부로부터 공급된 연료는 가열장치로 가열한 다음 부채꼴형 플라즈마 개질기에서 발생된 부채꼴형 플라즈마에 의해 개질하는 플라즈마 개질단계(1); 플라즈마 개질을 통해 생성된 고농도 수소를 포함한 합성가스의 수소 생성을 향상시키기 위해 촉매반응기에서 촉매 개질 반응하는 촉매 개질 단계(3);로 구성되어 있는 고효율 부채꼴형 플라즈마 개질 시스템과 적용분야로 구분된다.[도 3참조].

본 발명은 주입된 연료를 예열하여 개질기 내부의 부채꼴형 플라즈마로 개질하는 부채꼴형 플라즈마 개질기, 개질을 통해 생성된 합성가스의 수소 순도를 높이기 위한 2차 개질이 진행되는 촉매 반응기가 제안되어졌다.

이제, 첨부도면을 참조로 본 발명에 따른 고농도 수소를 포함한 합성가스 생산을 위한 고효율 부채꼴형 플라즈마 개질기 시스템에 대해 상세히 설명한다.

도 1은 본 발명에 따른 부채꼴형 플라즈마 개질기(1)로 전체적으로 재질은 스테인레스이며, 이중관 형태를 취하고 있고, 개질기 내부에 부채꼴형 플라즈마 방전을 형성하는 부채꼴형 방전 전극(2), 외통(117), 내통(115), 분사노즐(111),가열장치(113), 단열재(114), 환형 다이어프램(119), 배출구(120)로 구성되어 있다. 여기서, 외통(117)은 가스 도입부(118)에서 공급되는 연료가스가 분사노즐(111)에서 분사되기 전에 외통(117) 외주면에 설치된 가열장치(113)에 의해 공급되는 외부열에 의해 예열되도록 설치된 것으로 내통(115) 둘레를 감싸도록 되어 있다.

상기 외통(117) 내주면 사이에 예열통로(116)을 형성하도록 외통(117) 내부의 동축상으로 원통형의 내통(115)이 설치되어 있으며 내통(115) 하단 측벽면에 압력 게이지 및 서모커플을 장착하거나 샘플을 채취하기 위한 측정공(121)이 외통(117)을 관통하여 외부로 뻗어 있다. 또한 부채꼴형 방전 전극(2)에서 플라즈마 형성시 내통(115)의 내주면으로 스파크가 형성되는 것을 방지하기 위하여 내주면에 세라믹관을 설치하여 절연하였다.

분사노즐(111)은 개질기 상부 덮개(112)를 관통하고 개질기 내부의 부채꼴형 방전 전극(2)에서 안정적인 부채꼴형 플라즈마를 형성할 수 있도록 연료 가스의 분사유속이 10m/sec 이상을 유지하도록 분사노즐(111)의 직경을 결정하였다. 환형 다이어프램(119)은 부채꼴형 방전 전극(2)의 대향측에 설치되어 연료가스가 충분히 개질 반응할 수 있는 체류시간을 유지하기 위한 재순환영역을 형성하며, 환형 다이아프램(119)의 중앙 관통공에 연결된 배출구(120)를 통해 플라즈마 개질을 통해 생성된 고농도 수소를 포함한 합성가스는 촉매반응기(3)로 유입된다.

가열장치(113)은 분사 노즐(2)에서 연료가스가 분사되기 전에 주입된 연료가스의 온도를 150℃이상으로 예열하고 연료의 개질반응은 강한 흡열반응임으로 개질 반응이 활발하게 진행되도록 반응기내 온도를 600℃이상으로 유지하도록 전기적으로 가열하는 장치이다. 또한 가열장치(113)에서 공급되는 열의 손실을 방지하기 위하여 외통(117)과 가열장치(113)은 외부의 단열재(114)로 둘러 쌓여 단열되고 있다. 배출구(120)은 부채꼴형 방전 전극(2)에서 부채꼴형 플라즈마 방전이 안정적으로 형성되는지를 확인하고 고농도 수소를 포함한 합성가스가 배출된다.

부채꼴형 방전 전극(2)은 부채꼴형 플라즈마를 형성할 수 있도록 부채꼴형 방전 전극(2)이 축대칭으로 마주보게 설치되어 있으며 부채꼴형 방전 전극(2)에서 개질기 상부 덮개(112)로 스파크가 형성되는 것을 방지하기 위하여 세라믹 애자(21)로 절연하였다. 부채꼴형 방전 전극(2)에 높은 전압을 인가하면 분사 노즐(111)에서 분사된 연료 가스가 이온화되면서 마주보는 전극 사이의 가장 짧은 부분에서 절연파괴가 진행되어 방전이 시작된다. 방전이 시작된 후 전압 증가에 따른 준평형

상태의 플라즈마 방전(22)으로 전환되고 가스 흐름 방향으로 부채꼴형 방전 전극(2)의 형태에 따른 열역학적인 평형상태를 유지하지 못하고 비평형 상태의 부채꼴형 방전(23)이 형성되어 부채꼴형 방전 전극(2)의 끝단부로 진행되어 방전이 소멸(24)되는 과정을 연속적으로 반복하게 된다.

도 2는 부채꼴형 플라즈마 개질기(1)에서 생성된 고농도 수소를 포함한 합성가스에 수소 순도를 높이기 위한 2차 개질반응이 진행되는 촉매 반응기(3)의 형태를 나타낸 단면도이다. 촉매반응기(3)는 알루미나를 지지체(supporter)로 니켈이 코팅된 지름 약 0.5cm 의 구형촉매(31)로 채워져 있다. 또한 촉매반응기(3)는 부채꼴형 플라즈마 개질기(1)의 환형 다이어프램(119)과 연결되는 촉매 반응기 상부판(36)과 합성가스의 열손실을 방지하기 위하여 단열재(33)으로 쌓여져 있으며 반응기 내부의 압력을 측정하기 위한 압력게이지 설치부(35)와 합성가스의 온도를 연속적으로 모니터링하기 위한 서머커플 설치부(34)가 있다. 개질반응으로 생성된 합성가스는 합성가스 배출부(32)을 통하여 배출된다.

도 3은 본 발명에 의한 부채꼴형 플라즈마 개질 시스템(11)의 전체적인 구성과 적용 분야(12)가 연계된 개략도이다. 연료저장조(7)에는 다양한 탄화수소계 연료 및 바이오 가스가 고압으로 저장되어 공급되며 기화기(5)에서 기화된 수증기와 완전 혼합되어 부채꼴형 플라즈마 개질기(1)에 설치된 가열장치에 의해 예열된 후 부채꼴형 플라즈마 개질기(1)로 내부로 주입된다. 전원공급장치(8)은 부채꼴형 플라즈마를 안정적인 형성하고 유지하기 위한 2kW 용량의 고전압 직류전원공급장치이다. 촉매반응기(3)를 걸쳐 생성된 고순도 수소를 포함한 합성가스는 가정용 열병합 발전(RPG) 및 각종 연료전지에 적용이 가능하다.

부채꼴형 플라즈마 개질기에서 연속적으로 진행되는 주요 개질반응은 다음과 같다.

- 플라즈마 개질(크래킹 반응)

$$2CH_4 \rightarrow C_2H_4 + 2H_2$$

$$2CH_4 \rightarrow C_2H_2 + 3H_2$$

$$C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2$$

$$C_2H_6 \rightarrow C_2H_2 + 2H_2$$

$$C_3H_8 \rightarrow C_3H_6 + H_2$$

$$C_3H_8 \rightarrow CH_4 + C_2H_4$$

$$C_4H_{10} \rightarrow 2C_2H_4 + H_2$$

$$C_4H_{10} \rightarrow 2C_2H_2 + 3H_2$$

$$2NH_3 \rightarrow 2NH_2 + H_2$$

$$2NH_3 \rightarrow N_2H_4 + 2H_2$$

- 수증기 개질반응

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$$

$$CnH_{2n+2} + nH_2O \rightarrow nCO + (2n+1)H_2$$

- 이산화탄소 개질반응

$$CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2$$

$$CnH_{2n+2} + nCO_2 \rightarrow 2nCO + (n+1)H_2$$

- 수증기 변환(water shifting)에 의한 정반응과 역반응

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$$

- 전환율(Conversion rate)

$$\eta = [\frac{V_{X_{in}} - V_{X_{out}}}{V_{X_{in}}}] \times 100$$

여기서, η는 성분 X의 전환율(%), V_{Xin}은 성분 X의 유입농도(%), V_{Xout}은 성분 X의 유출농도(%) 이다.

본 발명에 따른 부채꼴형 플라즈마 개질 시스템의 개질 특성을 파악하기 위하여 프로판을 통해 실험 예는 다음과 같다. 개질 실험은 반응기의 내부 부채꼴형 플라즈마 영역에 온도를 630±10℃로 예열하기 위하여 반응기 내로 공기를 보내어 가열장치에 의해 가열하여 안정화 시킨 후, 공기 공급을 중단하고 수증기를 포함한 연료를 공급하여 본 실험을 수행한다. 본 부채꼴형 플라즈마 개질기의 시동 특성의 예는 도 4와 같다.

전기적 특성인 입력 전압과 전류는 입력 전원공급 장치의 노브(nob)를 이용해서 조절되며, 고전압 프르브와 전류 프르브 그리고 디지털 오실로스코프에 의해 전압, 전류를 각각 측정하였다. 프로판과 이산화탄소는 각각의 봄베로부터 공급되어 유량계에서 유량이 조절된 후 혼합기에서 혼합되었다. 또한, 수증기는 수증기 공급량으로 환산된 물의 양을 미세조절이 가능한 메터링 밸브에 의해 조절된 후 증기발생기에서 주입가스와 함께 유입되며, 수증기로 전환되어 혼합기체의 상태로 반응기내로 보내어졌다. 합성가스의 채취는 반응기 출구에 설치된 샘플링 포트에서 이루어지며, 채취된 시료는 냉각장치를 통과하여 수분을 응축시켜 제거하고 건가스의 상태로 가스크로마토그래프의 샘플링 루프로 연속적으로 유입되어 분석되었다. 분석은 TCD 검출기를 이용하였으며, 분석 컬럼은 H_2는 Molecular Sieve 5A(80/100 mesh)로 CO는 Molecular Sieve 13X(80/100 mesh)로 C_3H_8, CO_2, CH_4, C_2H_2, C_2H_4, C_3H_6, C_3H_4는 HayeSep R(100/120 mesh)을 사용하였다. 온도는 반응기 내부의 부채꼴방전 플라즈마 영역, 촉매반응 영역, 반응기 분사노즐 직전에 열전대를 심어 데이타 분석 장치에 의해 실시간으로 모니터링 하였다(도 4 참조).

실험방법은 많은 반복 예비실험을 통해 최적조건을 도출하여 기준조건(표 1 참조)으로 정하여 실험하였으며 부채꼴방전 플라즈마 영역의 온도를 630±10℃로 유지하고, 프로판, 이산화탄소, 수증기를 각각 4.2ℓ/min, 2.0ℓ/min, 7.8ℓ/min로 총 유량은 14ℓ/min으로 공급하며, 방전 입력 전력은 1.37 kW이다.

또한, 개질 반응의 주요 영향인자인 수증기 유량비(H_2O/TFR), 이산화탄소 유량비(CO_2/TFR), 입력 전력, 주입 유량 변화에 대한 변수별 연구를 수행하였으며, 각각의 변수에 대한 변화량은 0.39 ~ 0.79, 0.14 ~ 0.45, 0.4 ~ 1.37 kW, 11 ~ 20 ℓ/min 이다.

본 연구의 부채꼴방전 플라즈마 개질기는 고온상태의 반응기 내부에 스파크 형성없이 매우 안정적인 방전 상태를 유지하면서 프로판을 개질 반응시켜 고농도 수소를 포함하는 합성가스를 생성하는 운전조건을 연구하고자 반복 실험하여 수소 생성과 프로판의 전환율이 최적인 조건을 기준조건으로 하였다. 또한 그 때의 실험조건 및 실험 데이타는 표 1에 나타내었다.

[표 1]

실험조건				
조건	수증기 유량비 (H_2O/TFR[1)])	이산화탄소 유량비 (CO_2/TFR[1)])	입력전력 (kW)	주입가스 유량 (ℓ/min)

값		0.65		0.14			1.37		14		
실험 데이타											
합성가스 농도(%)							미반응가스		전환율(%)[2]		
H_2	CO	CH_4	C_2H_2	C_3H_6	C_2H_4	C_3H_4	C_3H_8	CO_2	ηC_3H_8	ηCO_2	H_2/CO
44.4	18.2	11.2	2.7	1.9	0.6	0.4	11.2	10.2	62.6	29.2	2.4

설명 : [1] TFR : 총 유량(ℓ/min), 즉, C_3H_8 + CO_2 + H_2O

[2] 수학식 16에 의해 계산됨

기준 조건에서 프로판 개질반응 결과로 생성된 수분을 제외한 주요 합성가스의 농도는 H_2 44.4%, CO 18.2%, CH_4 11.2% , C_2H_2 2.7%, C_3H_6 1.9%, C_2H_4 0.6%, C_3H_4 0.4% 이다. 위 결과에서 알 수 있듯이 합성가스의 대부분이 수소와 일산화탄소이고, H_2/CO 비는 2.4로 수학식 12에 수증기 개질반응이 우세하게 진행됨을 알 수 있으며, 주입가스인 프로판, 이산화탄소의 전환율은 각각 62.6%, 29.2% 이다.

또한 수소의 생성을 높이기 위해 개질반응의 영향인자인 수증기 유량비, 이산화탄소 유량비, 입력 전력, 주입 유량 변화에 대한 변수별 연구를 수행하였으며, 그 결과는 다음과 같다.

도 5는 수증기 유량비 변화에 대한 프로판의 개질 특성을 파악하기 위하여 이산화탄소의 주입없이 수증기 주입량의 변화를 통해 개질특성을 파악한 것이다. 도 5a는 합성가스 중 선별된 대표가스의 농도를 나타낸 것이다. 수증기 유량비 (H_2O/TFR)가 0.61 ~ 0.69인 경우에 H_2의 생성 농도가 54.1 ~ 56.1%로 농도의 변화폭이 크지 않아 수증기 유량비가 0.65일 때를 최적 운전조건으로 하였다. H_2의 농도는 수증기 유량비가 0.61 ~ 0.69인 경우에 최대값을 보인 후 다시 감소하는데 이는 수증기량의 증가로 인해 H_2 생성의 주 성분인 주입 C_3H_8의 농도밀도가 낮아졌기 때문이다. 또한 CO의 경우는 수증기 유량비가 증가할수록 충분한 수증기 상태에서 수학식 15의 정반응이 우세하게 진행됨으로 인해 CO_2의 농도는 점차적으로 증가하고 있으며, 그 결과 도 5b의 H_2/CO 비가 3.7정도에 높은 값을 나타내고 있다.

도 5b는 프로판 전환율과 H_2/CO의 비를 나타낸 것이다. 프로판 전환율을 보면 수증기 유량비가 0.54이하에서는 주입된 프로판 양이 많아 플라즈마 개질에 의한 수학식 6의 크래킹 반응에 비중이 높아짐으로 도 5a에서 보는 것처럼 CH_4의 농도가 높게 나타나고 있다.

도 6은 수증기 유량비에서 수소 발생이 최대인 운전 조건에 프로판과 수증기 비율을 고정한 후 전체 유량에 대한 이산화탄소 유량비(CO_2/TFR)를 0.14 ~ 0.45로 변화시킨 결과이다.

도 6a는 프로판과 이산화탄소 전환율과 H_2/CO의 비를 나타낸 것이다. 이산화탄소의 유량비 증가에 따라 프로판과 이산화탄소의 전환율에 변화폭이 크지 않고 유사한 분포를 보이고 있다. 이는 주입 프로판의 개질에 관여하는 이산화탄소의 양이 한정적인 것으로 도 6b의 미반응 상태로 배출되는 이산화탄소 농도가 점차적으로 증가하는 것에서 확인할 수 있다. H_2/CO의 비는 도 6b에 H_2 농도가 이산화탄소 유량비 증가에 따라 급격히 감소하는 반면에 CO의 농도는 다소 증가함으로 점차적으로 감소하고 있다. 이는 주입된 충분한 이산화탄소 양에 의해 수학식 15의 역반응이 우세하게 진행되기 때문이다.

도 7은 입력 전력은 모든 변수는 기준 조건과 동일하게 유지한 상태에서 입력 전력을 0.4 kW ~ 1.37 kW로 변화시켰을 때의 실험결과이다.

도 7a는 합성가스 중 선별된 대표가스의 농도를 나타낸 것이다. 입력 전력이 증가함에 따라 C_3H_8과 CO_2는 감소하고 합성가스 중에 주성분인 H_2와 CO 생성은 증가하고 있다. 이는 반응기 내의 전기에너지가 증가됨에 따라 화학종들이 충분한 에너지 전자와 충돌에 의해 반응성이 강한 라디칼이 되어 개질반응이 활발하게 진행되기 때문이다. 이는 도 7b의 주입가스

의 주성분인 프로판과 이산화탄소 전환율의 증가에서도 확인할 수 있다. 또한 도 7b의 H_2/CO 비는 입력 전력 증가에 따라 합성가스의 주성분인 H_2와 CO가 비례적으로 증가함으로 값의 변화가 거의 없다. 플라즈마 개질반응으로 주로 생성되는 CH_4의 경우는 입력 증가에 따라 크래킹 반응이 커짐으로 다소 증가한 반면에 나머지 C2 ~ C3계 탄화수소 농도는 대체적으로 감소하는 경향을 보이고 있다.

도 8은 반응기 내에 주입가스의 성분비를 일정하게 유지한 상태에서 주입 유량을 11 ~ 20ℓ/min으로 변화시켰을 때의 실험결과를 나타낸 것으로 반응기의 용량이 고정된 상태에서 주입 유량을 변화시킴으로 주입 가스는 반응기 내부에서 개질반응 시간과 연계된다.

도 8a의 결과를 보면 주입 유량이 적을수록 반응기 내부에서 개질가스의 체류 시간이 증가함으로 충분한 에너지를 갖는 전자가 가스 분자와 충돌이 증가함으로 개질반응이 활성화되어 합성가스의 주성분인 H_2와 CO의 생성이 증가한다. 주입유량이 증가할수록 주입가스에 미반응 농도는 점차적으로 증가하고 있으며, 이는 도 8b의 프로판과 이산화탄소의 전환율에서도 확인할 수 있다. 또한 주입 프로판에 유량이 늘어남으로 인해 크래킹 반응이 커져 CH_4 농도가 점차적으로 증가하고 있다. 도 8b의 H_2/CO의 비는 주입 유량 증가에 따라 합성가스의 주성분인 H_2와 CO의 농도가 점진적으로 감소함으로 변화폭이 크지 않다.

결과적으로 부채꼴방전 플라즈마 개질을 이용하여 고농도 수소를 포함한 합성가스 생성이 최적인 프로판 개질에 대한 연구를 수행한 결과는 다음과 같다.

본 부채꼴방전 플라즈마 개질에서 수소 생성과 프로판 전환율이 최적일 때를 기준 조건으로 하였으며 이때, 최적 운전조건은 수증기 유량비 0.65, 이산화탄소 유량비 0.14, 입력 전력 1.37 kW, 주입유량 14 ℓ/min 이며, 생성된 합성가스는 H_2 44.4%, CO 18.2%, CH_4 11.2%, C_2H_2 2.7%, C_3H_6 1.9%, C_2H_4 0.6%, C_3H_4 0.4% 이다. 이 농도 결과에서 알 수 있듯이 합성가스의 대부분이 수소와 일산화탄소이며, H_2/CO 비는 2.4이다. 주입가스인 프로판, 이산화탄소 전환율은 각각 62.6%, 29.2% 이다.

수증기 유량비, 이산화탄소 유량비, 입력 전력, 주입가스 유량 변화에 대한 개질 특성을 파악한 결과 수증기 유량비가 증가하면 CO가 CO_2로 전환되는 수학식 15의 정반응이 우세하고, 이산화탄소 유량비는 증가해도 일정량에 CO_2만이 C_3H_8의 개질반응에 관여함을 CO_2 전환율을 통해 확인할 수 있다. 입력 전력이 증가할수록 반응성이 큰 라디칼의 증가로 인해 합성가스의 주성분인 H_2와 CO의 생성은 증가하며, 주입 유량이 증가할수록 개질반응 접촉시간 짧아짐으로 인해 H_2와 CO의 농도가 감소한다. 따라서, H_2/CO 비는 주입된 수증기와 이산화탄소 양과 밀접하게 관계됨을 확인할 수 있다.

발명의 효과

이상 상술한 바와 같이, 본 발명은 기존의 개질기에 필요한 빠른 반응성, 장치의 소형화 및 고농도의 수소 생산성을 구현할 수 있어 다음과 같은 효과를 얻을 수 있다.

1) 부채꼴형 플라즈마는 높은 에너지를 가지며 다른 물질에 에너지를 쉽게 전달하는 특징을 가지고 있기 때문에 반응성이 낮은 화합물질도 쉽게 개질 시킬 수 있어 다양한 탄화수소계 연료에 적용하여 고농도의 수소를 생산할 수 있고 개질기(1)에 촉매 반응기(3)를 연결하여 고순도의 수소를 생산 할 수 있다.

2) 본 발명에 따른 컴팩트한 개질 시스템(11)은 기존의 개질기에 비해 규모가 작으므로 가정용 열병합 발전과 같이 소형 무공해 에너지원으로 적용성이 우수하며 다양한 연료전지에 적용가능 하다.

3) 태양열 또는 풍력 등은 무공해 전력이지만 전원의 출력변동 폭이 커서 독립적으로 사용이 어려운 대체에너지를 연료전지와 연계하여 본 발명에 부채꼴형 플라즈마 개질기(1)를 구동하여 고농도 수소를 생성함으로써 에너지 생산 경제성을 높일 수 있다.

본 발명은 특정의 실시 예와 관련하여 도시 및 설명하였지만, 첨부 특허 청구 범위에 의해 나타난 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 한도 내에서 다양한 개조 및 변화가 가능하다는 것을 통상의 지식을 가진 자라면 누구나 쉽게 알 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

도 1.은 본 발명의 부채꼴형 플라즈마 개질기의 구성을 보여주는 개략도.

도 2.는 본 발명의 촉매반응기의 구성을 보여주는 개략도.

도 3.은 본 발명의 개질기 시스템 구성 및 적용 분야 개략도.

도 4.는 부채꼴형 플라즈마 개질기의 시동특성을 나타낸 그래프.

도 5.는 수증기 유량비 변화에 따른 개질특성을 나타낸 그래프로서, 도 5a는 선택된 대표적 합성가스의 농도를, 도 5b는 전환율 및 H_2/중간생성물 비를 각각 도시한다.

도 6.는 이산화탄소 유량비 변화에 따른 개질특성을 나타낸 그래프로서, 도 6a는 전환율 및 H_2/중간생성물 비를, 도 6b는 선택된 대표적 합성가스의 농도를 각각 도시한다.

도 7.은 입력전력 변화에 따른 개질특성을 나타낸 그래프로서, 도 7a는 선택된 대표적 합성가스의 농도를, 도 7b는 전환율 및 H_2/중간생성물 비를 각각 도시한다.

도 8.은 주입가스 유량변화에 따른 개질특성을 나타낸 그래프로서, 도 8a는 선택된 대표적 합성가스의 농도를, 도 8b는 전환율 및 H_2/중간생성물 비를 각각 도시한다.

<도면의 주요 부분에 대한 설명>

1 : 부채꼴형 플라즈마 개질기

2 : 부채꼴형 부채꼴형 방전 전극

3 : 촉매 반응기 4 : 물탱크

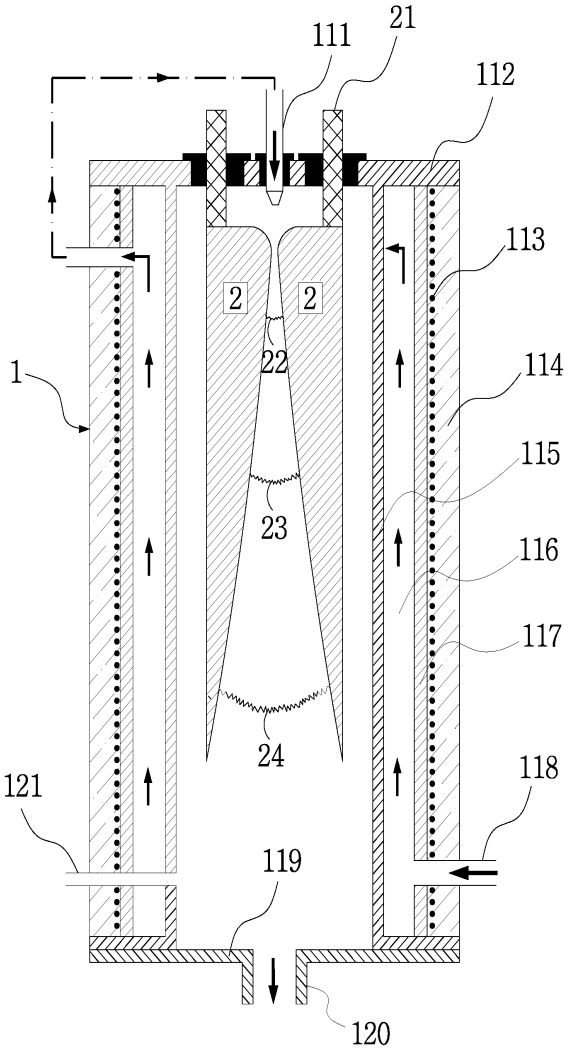
5 : 기화기 6 : 공기 주입기

7 : 연료저장조 8 : 전원공급장치

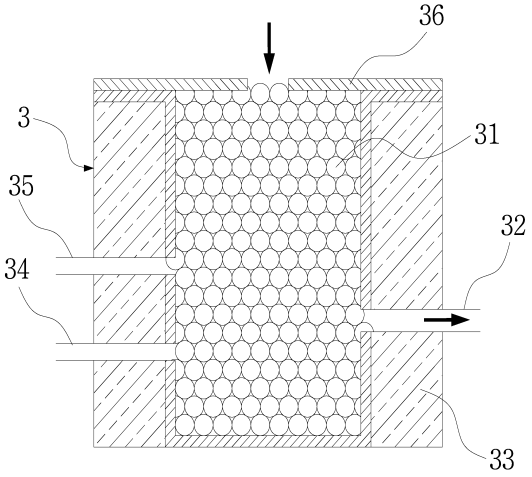
111 : 분사노즐 113 : 가열장치

도면

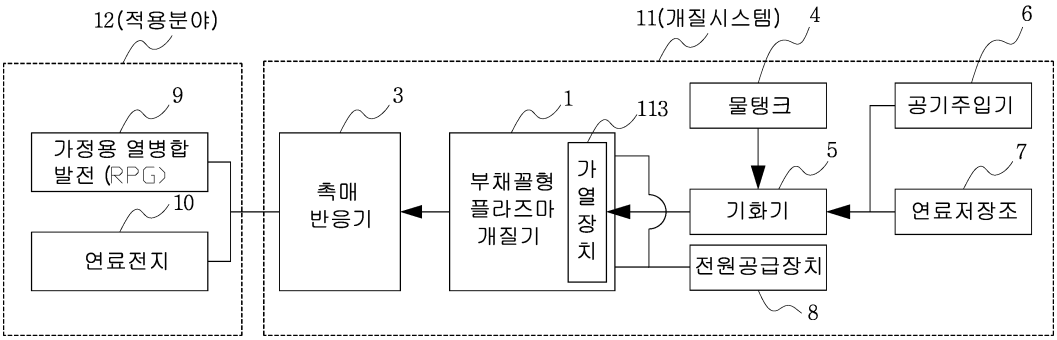
도면1


111
21
112
113
2
2
22
1
114
115
23
116
117
24
121
118
119
120

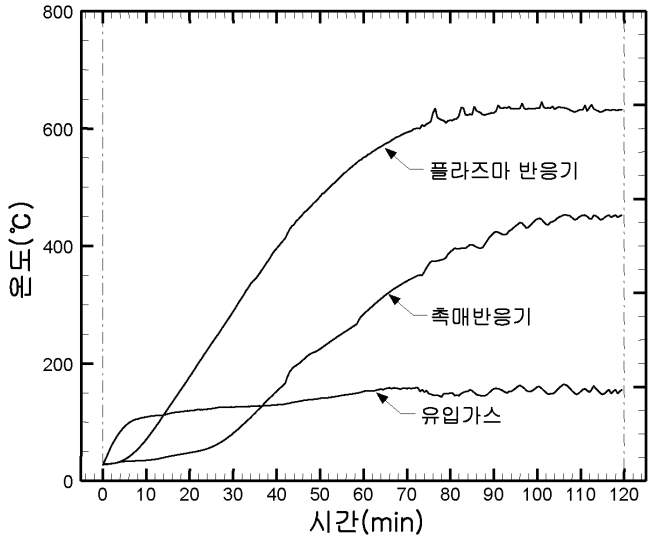
도면2


36
3
31
35
32
34
33

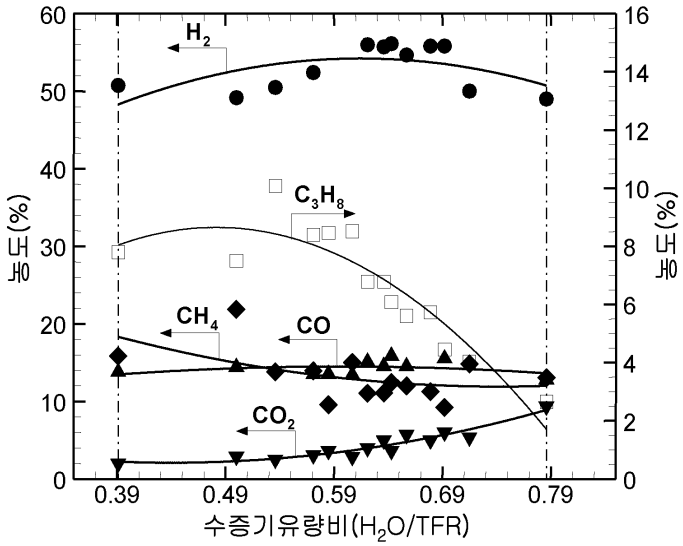
도면3


12(적용분야)
11(개질시스템)
4
6
9
3
1
113
물탱크
공기주입기
가정용 열병합
발전 (RPG)
촉매
반응기
부채꼴형
플라즈마
개질기
가열장치
5
7
10
기화기
연료저장조
연료전지
전원공급장치
8

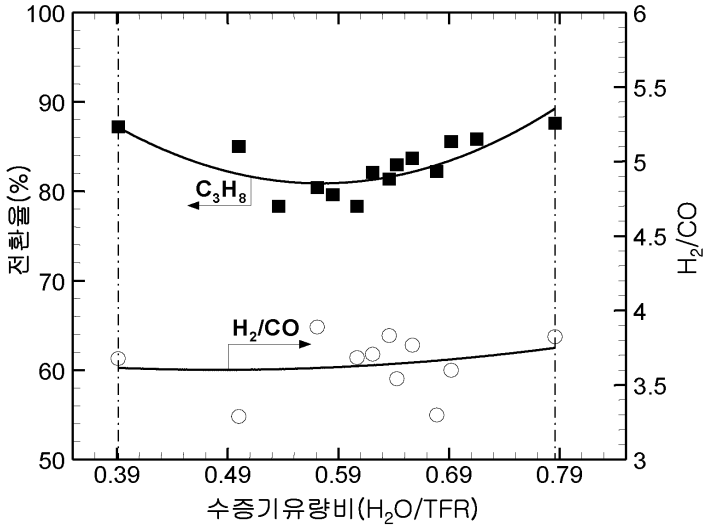
도면4


800
600
400
200
0
온도(℃)
플라즈마 반응기
촉매반응기
유입가스
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 110 120
시간(min)

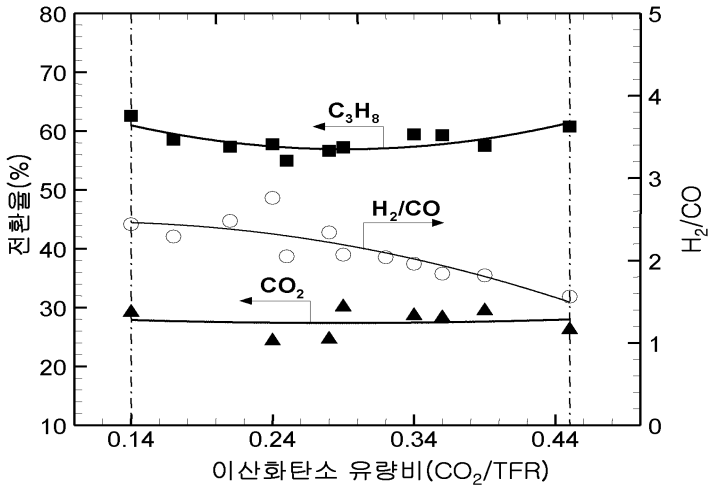
도면5a


60
50
40
30
20
10
0
농도(%)
16
14
12
10
8
6
4
2
0
농도(%)
H2
C3H8
CH4
CO
CO2
0.39 0.49 0.59 0.69 0.79
수증기유량비(H2O/TFR)

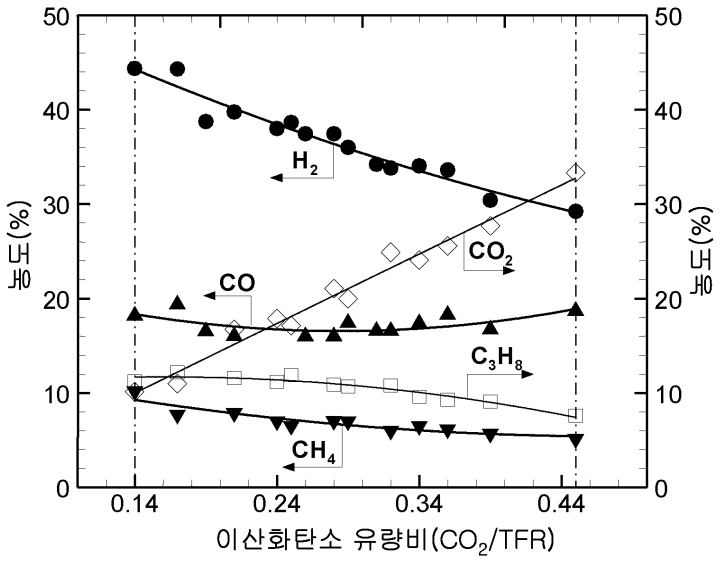
도면5b



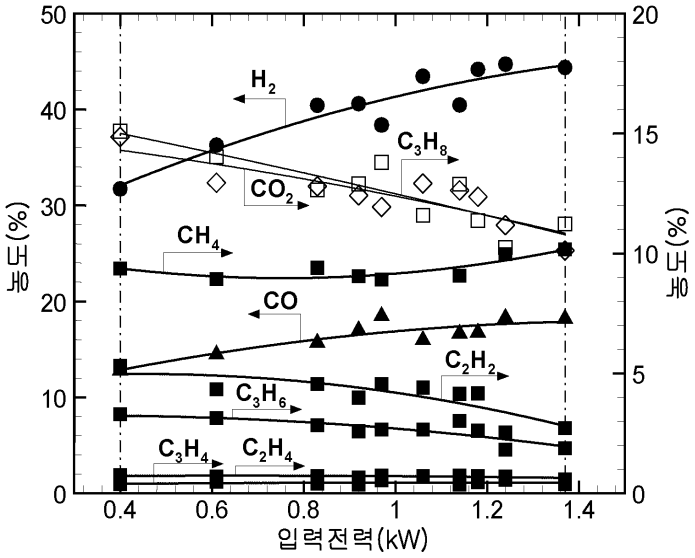
도면6a



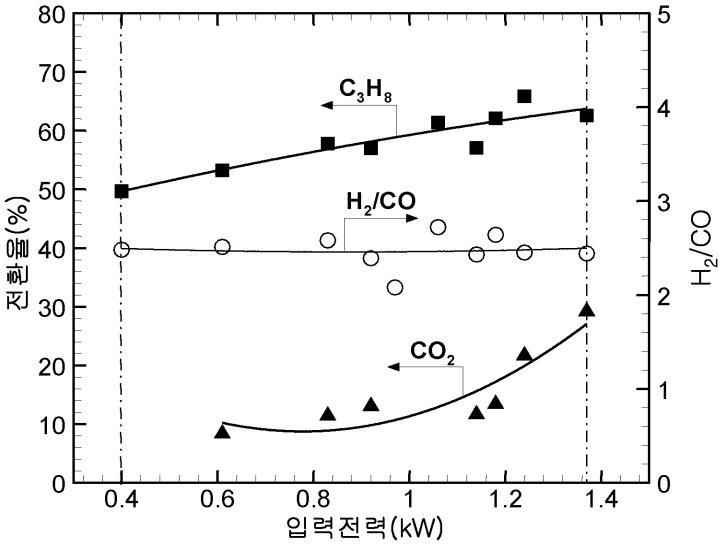
도면6b



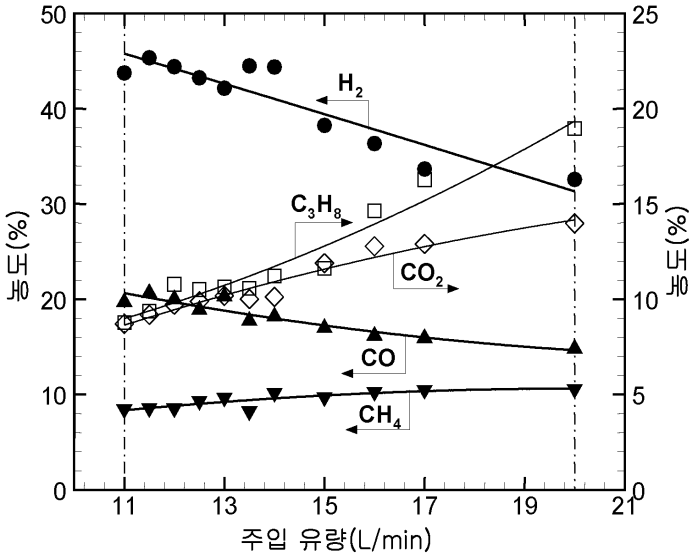
도면7a


H2
C3H8
CO2
CH4
CO
C2H2
C3H6
C3H4
C2H4
농도(%)
농도(%)
입력전력(kW)

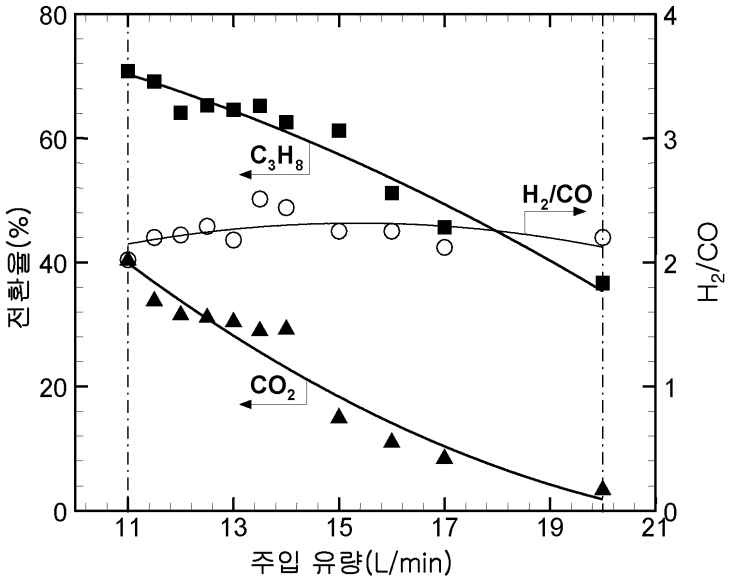
도면7b


C3H8
H2/CO
CO2
전환율(%)
H2/CO
입력전력(kW)

도면8a


50
40
30
20
10
0
25
20
15
10
5
0
11
13
15
17
19
21
농도(%)
농도(%)
주입 유량(L/min)
H2
C3H8
CO2
CO
CH4

도면8b


80
60
40
20
0
4
3
2
1
0
11
13
15
17
19
21
전환율(%)
H2/CO
주입 유량(L/min)
C3H8
H2/CO
CO2