



마이크로웨이브 수용체 가열을 통한 바이오가스 개질

전영남* · 안 준

Biogas Reforming through Microwave Receptor Heating

Young Nam Chun* · June An

Received 27 November 2023 Revised 14 December 2023 Accepted 18 December 2023 Published online 24 January 2024

ABSTRACT Biogas, composed mainly of methane (CH₄) and carbon dioxide (CO₂), is a renewable gas that can serve as an alternative energy source. In this study, we developed a new microwave reformer and analyzed its reforming characteristics. We observed that higher temperatures of the microwave receptor led to increased reforming efficiency. By supplying appropriate amounts of methane and steam, we could prevent carbon generated from the thermal decomposition reaction of carbon dioxide from depositing on the catalytic active layer, thus avoiding the inhibition of catalytic activity. Hydrogen generation was enhanced when maintaining the biogas ratio and steam supply at adequate levels. Increasing the SiC ratio in the receptor improved the uniformity of temperature distribution and growth rate, resulting in higher conversion rates of the reforming process.

Key words Biogas(바이오가스), Microwave(마이크로웨이브), Green house gas(온실가스), Reforming(개질), Charcoal(차콜), Carbon receptor(탄소 수용체)

Subscript

MW : microwave
MWR: microwave reformer
LHV : lower heating value
RT : receptor temperature
BGR : biogas ratio
SFR : steam feed rate
MRR : microwave receptor ratio

Professor, Department of Environmental Engineering, Chosun University

*Corresponding author: ynchun@chosun.ac.kr

Tel: +82-62-230-7872 Fax: +82-62-608-5402

1. 서론

바이오가스, 바이오매스 가스화 가스, 셰일 가스(shale gas), 코크 오븐 가스(coke oven gas) 등은 메탄(CH₄)과 이산화탄소(CO₂)가 주성분이며 이 두 가스는 기후변화의 주요 원인물질로 알려져 있다.^[1,2] 이러한 온실가스를 양질의 연료로 전환하여 에너지로 이용하기 위한 여러 가지 개질 기술(reforming technology)의 개발이 이루어지고 있다. 그 중 메탄 스팀 개질은 이미 산업현장에서 적용되고 있으나, 메탄 건식개질(methane dry reforming)이 온실가스 저감 및 화학 전환 에너지로 인해 더욱 효과적인 방법으로 인식되고 있다.^[3]

온실가스를 양질의 연료로 전환하는 방법으로 탄소기반 이산화탄소 가스화와 메탄 건개질을 위해 마이크로웨이브

가열방식을 적용한 연구가 진행되어 왔다.^[4] 마이크로웨이브를 이용한 가열 방식은 기존의 열풍이나 전기가열 방식보다 에너지 효율이 높으며 급속가열, 선택적 가열, 균일 가열이 가능하여 우수한 열적 특성을 가지고 있다.^[5] 이러한 선행 연구로부터 탄소물질이 마이크로웨이브 수용체(microwave receptor)로서 적합하며 가스 개질 전환율이 기존의 가열방식보다 우수하다는 것이 확인되었다. 또한 생성가스의 선택도(selectivity)가 개선되며 탄소의 침착도도 감소된다는 연구 보고도 있다.

바이오가스는 도시 하수 슬러지, 음식물 쓰레기, 축사 분뇨, 매립장 등의 혐기 소화과정에서 발생하는 혼합가스이다. 혐기소화에서 발생한 가스성분은 주로 CH₄ 45-75%, CO₂ 25-55%, N₂ 0-25, O₂ 0.01-5% 그리고 H₂S, NH₃ 가 일부 함유되어 있다.^[6] 이와 같이 바이오가스는 발생원에 따라 메탄과 이산화탄소의 비율이 달라질 수 있으며 그 외에 다양한 성분들이 함유되어 발생한다. 메탄 건식개질, 자열개질 등에 대한 연구는 진행되었지만, 이러한 다양한 성분을 가진 바이오가스에 대한 개질 영향변수 특히 탄화물 가스화 및 촉매개질에 대한 복합적 연구는 거의 찾아보기 어렵다.^[7,8]

따라서 본 연구에서는 연속식 마이크로웨이브 개질기를

새로이 고안하고 이를 제작하였다. 그리고 마이크로웨이브 수용체로 탄화물인 차콜(char coal)과 탄화규소(SiC)를 적용하여 바이오가스 개질 실험을 수행하였다. 이 때 개질에 영향을 미치는 마이크로웨이브 수용체 온도, 바이오 가스 비, 스팀 공급량, 수용체 비에 대해 변수별 연구를 수행하고 마이크로웨이브 개질기의 가능성을 보이고 최적 운전조건을 제시하였다.

2. 실험장치 및 방법

본 연구에서 사용된 마이크로웨이브 가열 탄소 가스화 실험장치는 Fig. 1과 같이 마이크로웨이브 탄소 마이크로웨이브 개질기(Microwave Reformer: MWR), 전원공급장치(Power Supply Equipment), 가스공급라인(Gas Feed Line), 포집-분석라인(Measuring-Analysis Line)으로 구성되었다.

마이크로웨이브 개질기는 멀티모드 캐비티 챔버(multimode-microwave cavity chamber)내에 세라믹관(직경 85 mm, 길이 220 mm)이 장치 내에 수직으로 설치되어 있다. 개질 반응기 내부에는 다공성 원형 디스크가 하부에 위치하여

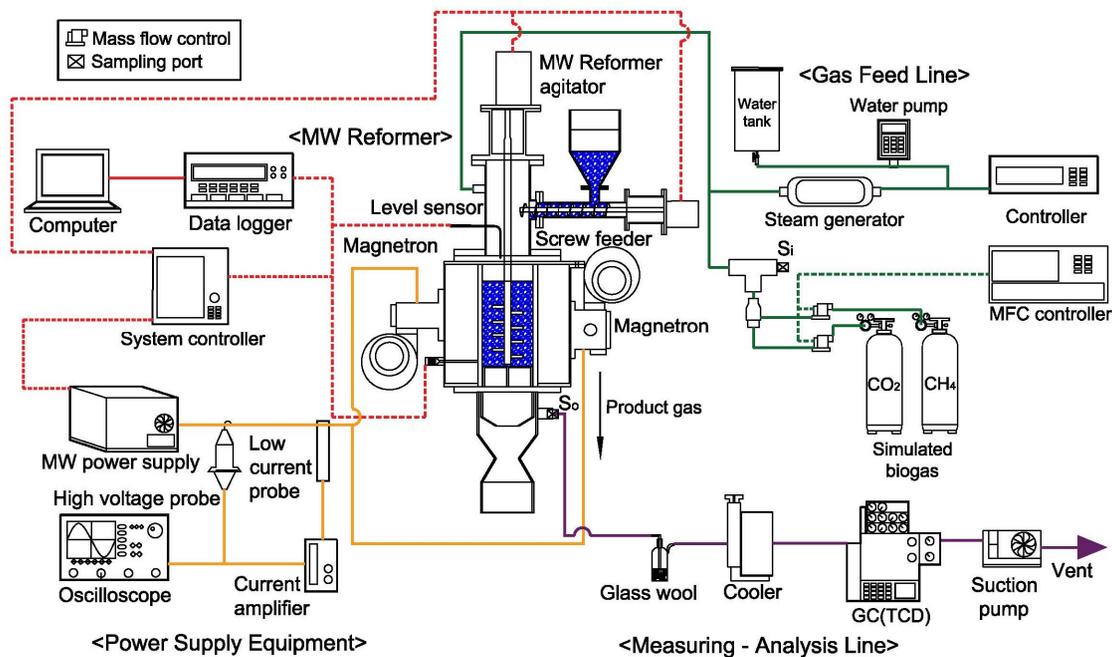


Fig. 1. Experimental apparatus for the continuous microwave reformer

탄소수용체를 지지하고 생성가스가 통과하도록 설계되었다. 캐비티 챔버와 개질 반응기 사이에는 단열재가 채워져 있다. 개질 반응기의 온도는 개질기 벽면에 설치되어 있는 열전대(thermocouple: k-type, 직경 2 mm)에 의해 측정되어 데이터 로거(data logger: Model Hydra data logger 2625A, Fluke, USA)에 의해 연속적으로 모니터링 되고, 시스템 컨트롤러(system controller)에서 마이크로웨이브 파워(microwave power)를 제어하면서 설정된 온도로 제어된다. 탄화물인 차콜(charcoal)은 수평으로 설계된 스크류공급기(screw feeder)로 연속적으로 공급되는데 공급량 조절은 수위센서(level sensor)에 의해 설정 값으로 제어된다. 그리고 공급된 탄화물은 세라믹 튜브 내에 수직으로 설치된 교반기(MWR agitator)에 의해 지속적으로 혼합되며 반응 후 일부 재는 다공판 아래로 떨어지게 설계하였다.

전원공급장치는 마그네트론에 전력을 공급하는 파워서플라이(MGT-1100S, POWER SUPPLY Inc, Korea)와 전기적 특성을 측정할 수 있는 고전압 프루브(P6015, Tektronix, USA), 전류 프루브(A6303, Tektronix, USA), 전류 증폭기(TM502A, Tektronix, USA) 그리고 전압, 전류 파형을 모니터링 할 수 있는 오실로스코프(TDS-3052, Tektronix, USA)로 구성되어 있다.

가스공급라인은 바이오가스 주성분인 CH₄와 CO₂를 공급하는 가스 분배가 있으며, 장치로 공급되는 유량을 조절하는 MFC(BRONKHORST, F201AC -FAC-22-V, Netherlands) 그리고 전기 가열식 수증기 발생장치로 구성되었다.

마지막으로, 바이오가스 개질에 대한 포집-분석라인은 검댕과 수분제거를 위해 유리섬유필터(Glass wool filter)와 쿨러(cooler: Model HC-30, JeioTech, Korea), 흡입펌프(suction pump: Model N-820, KNF, Switzerland)가 있으며 필터에 의해 입자상물질과 수분이 제거된 바이오가스와 개질가스는 TCD-GC(CP-4900, Varian, Netherland)로 분석하도록 구성되어 있다. GC는 MS-5A(분석가스: H₂, O₂, N₂, CO, CH₄)와 PPQ(분석가스: CO₂, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆) 컬럼이 적용되었고, 각각의 컬럼온도 조건은 60°C와 65°C이었다.

실험은 바이오가스의 공급량을 50 L/min으로 고정된 상태에서 변수별 실험을 수행하였다. 실험변수는 Table 1과 같이 바이오가스 성분인 CH₄와 CO₂를 합한 전체 가스공

급량, 개질 반응기 온도인 개질온도, CH₄와 CO₂의 공급량 비인 바이오가스비, 스팀 발생기(steam generator)로 공급된 물의 양인 스팀공급량, 차콜과 탄화규소(SiC)의 체적 비인 수용체비에 대해 각각 진행되었다.

마이크로웨이브 개질 실험에서는 개질기 내 차콜과 SiC를 각각의 비율로 섞어 높이 130 mm(체적: 약 0.74 L)로 채워져 있는 상태에서 바이오가스를 공급하였다. 마이크로웨이브 개질기의 바이오가스 개질특성을 파악하기 위해 기준조건에 대해 온도를 설정하고 온도가 안정화된 구간에서 테드라백(tedlar bag)에 포집하여 분석하였다. 그리고 각 변수에 대한 실험은 변수에 대한 조건과 온도가 안정화 된 것을 확인 후 포집하여 분석하였다. 변수 조건에 따라 입구(S_i)와 출구(S_o)의 포집된 샘플은 TCD-GC에 의해 분석이 진행되었으며, H₂, CH₄, CO, O₂, N₂ 가스는 molecular sieve 5A(80/100 mesh)에 의해 그리고 CO₂, C₂H₄, C₂H₆는 PoraPlot-Q 컬럼이 사용되었다.

본 실험에 사용된 탄소수용체는 야자각(coconut shell)으로 만들어진 상용 바이오 차콜(charcoal)을 마이크로웨이브 탄소수용체로 사용하였다. 차콜의 화학적 특성을 파악하기 위해 개략분석(Thermolyne Co. Type48000 Furnace/Hansung Co. HS2140 Electronic Balance)과 원소분석(Thermo finnigan Co., EA2000/EA1112)을 하였다. Table 2

Table 1. Test conditions and reference condition for different parameters

Parameter	Test conditions	Note/Reference Value
Microwave Receptor Temperature (°C)	700, 900	RT/900
Biogas Ratio (vol.%) CH ₄ :CO ₂	100:0, 60:40, 0:100	BGR/ 60:40
Steam Feed Rate (mL/min) for Steam Reforming	0, 10, 50, 100	SFR/ 0
Microwave Receptor ratio (vol.%) charcoal:SiC	100:0, 70:30, 50:50	MRR/ 100:0

Table 2. Chemical characteristics of the charcoal

Proximate analysis (wt%)				Element analysis ^a (wt%)				
M	A	VM	FC	C	H	N	S	O
6.65	1.66	16.81	74.88	91.66	2.98	0.22	0.00	5.14

M: moisture, A: ash, VM: volatile matter, FC: fixed carbon;

^a Ash free basis

는 마이크로웨이브 탄화물 수용체인 차콜의 4가지 성분과 원소분석 성분의 특성을 나타내었다.

마이크로웨이브 개질기 성능을 표현하기 위해 CH₄ 전환 (MC: methane conversion)과 CO₂ 전환(CC: carbon dioxide conversion)을 다음 식 (1)과 같이 계산하였다.^[9]

$$MC(\%) \text{ or } CC(\%) = \frac{[RG]_{input} - [RG]_{output}}{[RG]_{input}} \times 100 \quad (1)$$

여기서, [RG]_{input}는 마이크로웨이브 개질기로 주입된 CH₄과 CO₂의 각각의 농도(%)이며, [RG]_{output}는 배출된 CH₄과 CO₂의 각각의 농도(%)이다.

또한, 마이크로웨이브 바이오가스 개질의 수소 선택도 (HS: hydrogen selectivity)와 H₂/CO는 식 (2)와 식 (3)으로 계산 하였다.

$$HS(\%) = \frac{[H_2 \text{ produced}]}{2 \times [CH_4 \text{ converted}]} \times 100 \quad (2)$$

$$\frac{H_2}{CO} = \frac{[H_2 \text{ produced}]}{[CO \text{ produced}]} \quad (3)$$

여기서, [CH₄ converted]는 CH₄ 전환량(mol/s), [H₂ produced]는 H₂ 생성량(mol/s), [CO produced]는 CO 생성량(mol/s)이다.

에너지 전환 효율(Energy Conversion Efficiency)은 다음 식 (4)와 같이 구하였다.^[10]

$$EE(\%) = \frac{n_{H_2} \times LHV(H_2) + n_{CO} \times LHV(CO)}{MWP + LHV(fuel) \times f_{yel}(injected)} \times 100 \quad (4)$$

여기서, n_i는 개질가스 i의 몰(mol)이고 fuel(injected)는 전환된 메탄의 몰(mol)이고 MWP는 마이크로웨이브 파워 공급전력(kw)이고 LHV(x)x 가스의 저위발열량(kJ/mol)이다.

3. 결과 및 토의

바이오가스의 개질특성을 파악하기 위해 Table 1에 나타난 기준조건(reference condition)일 때 시간경과에 대한 개질특성을 파악하였으며, 그 결과는 Fig. 2와 같다.

모사 바이오가스인 CH₄와 CO₂가 혼합되어 마이크로웨이브 개질기로 공급된 상태에서 전원이 켜지면 개질이 시작되는데, 이때부터 수용체의 온도가 급격히 증가되어 약 90분이 되면 설정된 온도인 900°C에 도달하게 되어 정상 상태로 안정화되었다. CH₄ 전환율과 CO₂ 전환율은 수용체 온도와 유사한 패턴을 보였으며 안정된 상태에서 각각 89.22%, 94.54%를 보였으며 CO₂ 전환율이 다소 큰 값을 보였다. 이 때 H₂/CO 비는 3.46이고 H₂ 선택도는 66.39% 그리고 저위발열량은 12.41 MJ/m³ 이었다.

바이오가스의 주성분인 CH₄와 CO₂의 두 성분이 각각 다른 메커니즘에 의해 분해 또는 가스화 전환되고, 또한 이 두 성분이 같이 반응하여 작동되는 건식 개질반응(dry reforming reaction)이 있다.^[8] 메탄의 열적분해(thermal decomposition)는 식 (5)의 반응으로 주입된 메탄은 수소로 전환되고 그 일부가 탄소로 되는데, 메탄 분해에서 생성된 탄소(C_{CH₄})는 마이크로웨이브 수용체 표면기공에 흡착되어 수용체 기공도(porosity)를 낮추는 것으로 알려져 있다.^[11] 이 때문에 촉매함유 수용체를 이용한 마이크로웨이브 가열 메탄 개질의 문제는 메탄 열분해 반응에서 생성되는 탄소가 수

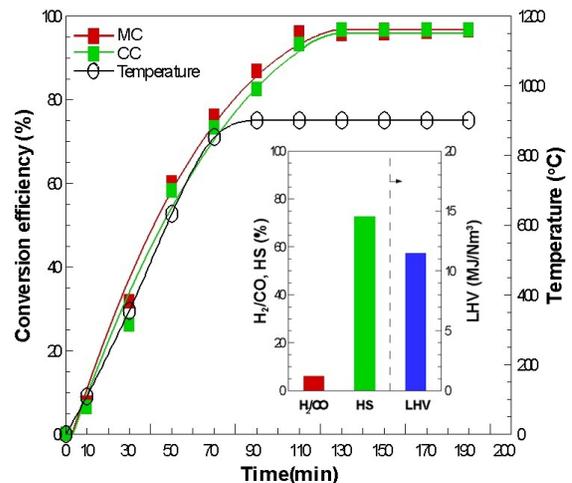
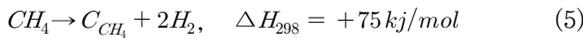
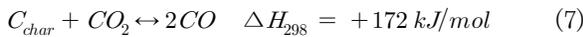


Fig. 2. Biogas reforming characteristics according to test time lapse

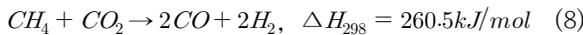
용체의 촉매 활성층(active center)에 침착되어 수용체의 촉매 활성을 저해 할 수 있다. 하지만, 이러한 문제는 이산화탄소에 의한 메탄탄소-가스화(식 (6)) 반응에 의해 저감될 수 있다. 이와 같이 식 (5)와 (6)의 촉매 활성층의 클리닝(cleaning) 반응은 수증기 가스화(steam gasification) 의해서도 가능하다고 보고되어 있다. 또한 이러한 클리닝은 기존의 가열방식보다 탄소 수용체 배드 내에서 마이크로플라즈마가 발생하는 마이크로웨이브 방식이 더 효과적이다.^[4]



이산화탄소 가스화는 탄소물질인 고체연료나 바이오매스 중에 포함되어 있는 고정탄소(fixed carbon)와 가스화하여 CO로 분리 전환되는 것을 부도아 반응(Boudouard reaction)이라 하며 다음 식 (7)과 같다. 탄소-가스화로 알려진 부도아 반응은 안정된 CO₂를 직접 분해하는 것보다 상대적으로 적은 에너지로 청정연료인 CO로의 전환이 가능하다.^[12]



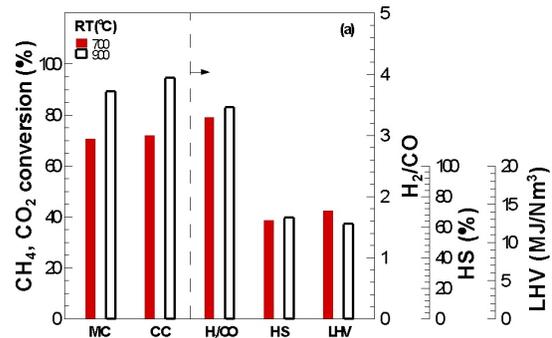
그리고 이와 같은 불균일 고체-기체 반응 외에 메탄과 이산화탄소 기체 균일반응식 (8)의 건개질 반응에 의해 일산화탄소와 수소가 생성된다.



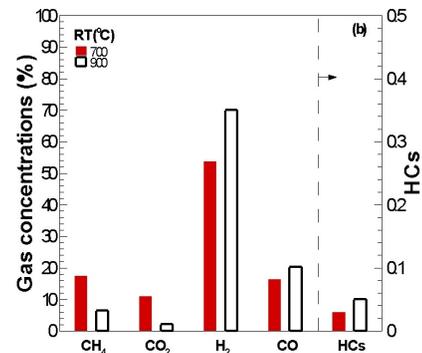
3.1 마이크로웨이브 수용체 온도 영향

Fig. 3과 Table 3은 마이크로웨이브 수용체 온도(receptor temperature: RT) 변화에 대한 개질특성에 대한 결과이다(Table 1의 기준조건에서 RT만 변화를 주고 실험한 결과임). Fig. 3(a)는 CH₄ 전환율과 CO₂ 전환율 모두 개질온도가 높은 경우인 900°C일 때 각각 89.2%와 94.5%로 높은 것을 알 수 있었다. 이는 설정된 최종 수용체 개질온도가 증가됨에 따라 개질 전환반응의 반응성이 증진되어 열적분

해 식 (5)와 탄소-가스화식 (7), 메탄탄소-가스화 식 (6)이 증가되기 때문이다. 기존의 열풍이나 전기를 이용한 가열방식(conventional heating)은 개질 반응기 내 모든 영역에 반응에 필요한 온도로 가열 유지 되어야하지만, 마이크로웨이브를 이용한 가열방식은 가열 특성상 개질기 내 위치한 탄소 수용체만 직접 가열되어 진다. 그러므로 마이크로웨이브 가열 방식은 탄화물 입자 체적(volume of char particle) 내에서 특히 국부 고온부(hot spot)에서 반응이 증진되기 때문에 온도의 영향을 크게 받는다.^[13] H₂/CO비와 H₂ 선택도는 900°C일 때 각각 3.46과 66.4%로 개질온도가 높을수록 그 값이 큰 것을 알 수 있는데, 이는 열적분해 반응이 가스화반응 보다 고온으로 우세하기 때문이다. 그



(a) CH₄ and CO₂ Conversions, H₂/CO ratio, H₂ selectivity, lower heating value



(b) Reformed gas concentrations

Fig. 3. Reforming characteristics for MW receptor temperature

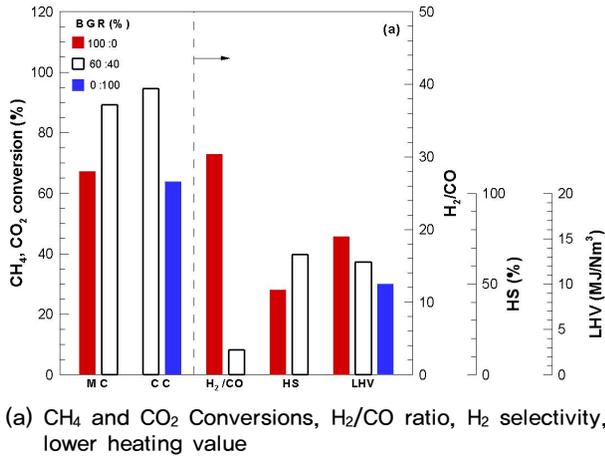
Table 3. Calculated values by using test data of the reforming temperature

Reforming Temp. (°C)	CH ₄ conv (%)	CO ₂ conv. (%)	H ₂ /CO ratio	H ₂ selec. (%)	LHV (MJ/Nm ³)
700	70.50	72.00	3.29	64.47	14.12
900	89.22	94.54	3.46	66.39	12.41

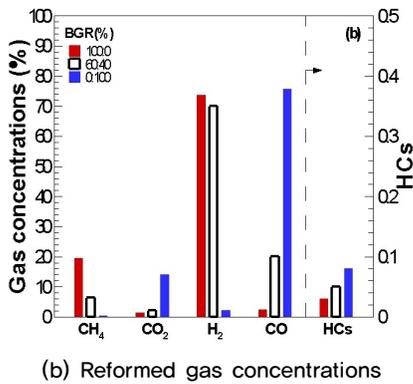
러나 발열량의 경우는 개질온도가 고온일 때 12.41 MJ/m³로 저온일 때 14.12 MJ/m³보다 작는데, 이는 전환율의 증가로 인해 H₂, CO 생산량이 증가 되었지만 상대적으로 발열량이 높은 중간생성물인 탄화수소(HCs: C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆) 생성량이 적기 때문이다(Fig. 3(b) 참조).

3.2 바이오 가스 비 영향

Fig. 4와 Table 4는 기준조건일 때 실험변수인 바이오 가스비(biogas ratio: BGR) 변화에 대한 결과를 나타낸 것이다(Table 1의 기준조건에서 BGR만 변화를 주고 실험



(a) CH₄ and CO₂ Conversions, H₂/CO ratio, H₂ selectivity, lower heating value



(b) Reformed gas concentrations

Fig. 4. Reforming characteristics for biogas ratio

Table 4. Calculated values by using test data of the biogas ratio

BGR (%)	CH ₄ conv. (%)	CO ₂ conv. (%)	H ₂ /CO ratio	H ₂ selec. (%)	LHV (MJ/Nm ³)
100:0	67.12	—	30.34	46.73	15.24
60:40	89.22	94.54	3.46	66.36	12.41
0:100	—	63.81	0.02	—	9.98

한 결과임).

Fig. 4(a)에서 볼 수 있듯이 CH₄만 100% 공급하였을 경우 H₂/CO비와 발열량이 상대적으로 가장 높고, 바이오 가스비 CH₄:CO₂를 60:40%로 공급하였을 경우는 CH₄ 전환율 CO₂ 전환율과 H₂ 선택도가 가장 큰 값을 보였다. CO₂만 100% 공급하였을 경우는 모든 값이 가장 적었다. 이상의 결과로 보아 CH₄과 CO₂가 바이오가스와 같이 일정비율로 혼합되어 있는 경우가 전반적으로 개질특성이 우수한 것을 알 수 있었다.

바이오가스 성분 중 CH₄만 공급되었을 경우 Fig. 4(b)에서 볼 수 있듯이 개질가스 중 CO농도에 비해 H₂가 상대적으로 다량 생성되고 발열량이 높다. 바이오가스 성분이 60%:40%로 공급된 경우 CH₄ 전환율과 CO₂ 전환율과 H₂ 선택도가 상대적으로 높다. 이는 메탄 열적분해 반응식 (5)으로부터 분해된 성분인 탄소가 탄소 수용체에 흡착되는 특성과 이 흡착된 메탄탄소(C_{CH4})-CO₂가스화 반응식 (6)에 의해 활성기공(active centers)을 회복(regenerating)시켜 탄소(C_{char})-CO₂ 가스화 반응식 (7)의 활성화가 가능하기 때문이다. 바이오가스 성분 중 CO₂만 공급되었을 개질가스 중 H₂ 생성량이 작고 CO 생성량이 높아졌고 CO₂ 잔류량이 높아 개질가스가 희석되어 발열량이 낮아졌다.

3.3 스팀 공급량 영향

Fig. 5와 Table 5는 스팀 공급량(steam feed rate: SFR)이 0, 10, 50, 70, 100 mL/min으로 각각 공급되어 실험이 진행된 개질특성이다(Table 1의 기준조건에서 SFR만 변화를 주고 실험한 결과임). Fig. 5(a)는 볼 수 있듯이 CH₄ 전환율과 CO₂ 전환율은 스팀 공급량이 10 mL/min에서 최대 값인 각 98.9% 95.5%를 보인 후 감소되었다. 스팀공급량이 증가됨에 따라 CH₄ 전환율과 CO₂ 전환율이 증가되는 것은 건식개질 반응식 (8)과 함께 탄소-스팀 반응식 (9)와 메탄-스팀 반응식 (10)이 증가되었기 때문이다. 그리고 최대값을 가진 뒤 감소된 것은 수증기량의 증가에 따라 일부가 응축되어 전환반응이 감소되었기 때문이다. 그리고 H₂/CO비와 H₂ 선택도는 CH₄과 CO₂ 전환율이 최대인 스팀공급량이 10 mL/min일 각각 최대값 3.56, 66.6% 값을 보였다.



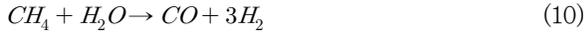


Fig. 5(b) 개질가스의 농도를 나타낸 것으로 CH₄ 전환율과 CO₂ 전환율이 최대인 스팀공급량이 10 mL/min일 때, 생성가스 가연분인 H₂, CO가 최대값을 보였으나 탄화수소(HCs)는 스팀공급량이 최대로 공급되는 100 L/min에서 가장 높은 값을 보이고 이때 발열량이 최대인 15.46 MJ/Nm³를 보였다.

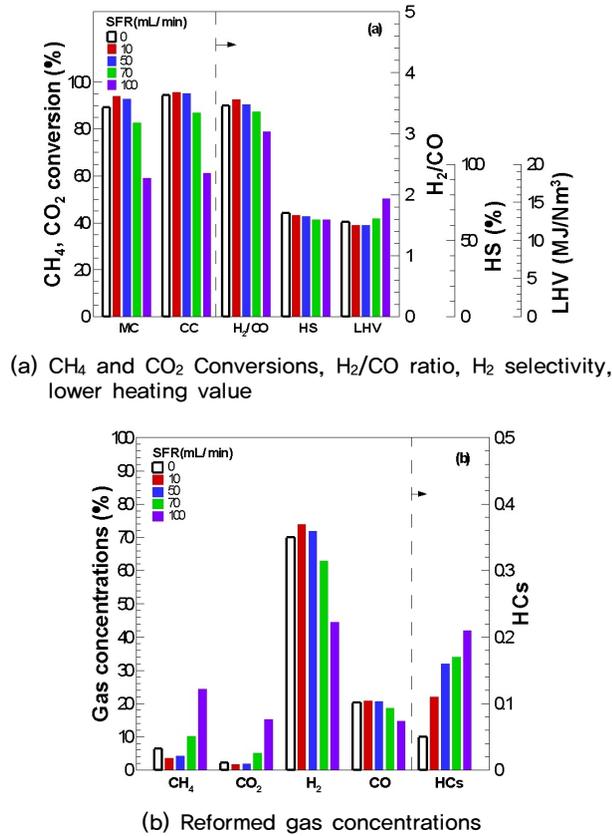


Fig. 5. Reforming characteristics for steam feed rate

Table 5. Calculated values by using test data of the steam feed rate

SFR (mL/min)	CH ₄ conv. (%)	CO ₂ conv. (%)	H ₂ /CO ratio	H ₂ selec. (%)	LHV (MJ/Nm ³)
0	89.22	94.54	3.46	66.36	12.41
10	93.84	95.54	3.56	66.61	11.95
50	92.85	95.18	3.48	66.43	11.96
70	82.70	86.84	3.36	64.25	12.89
100	58.93	61.25	3.03	63.76	15.45

3.4 마이크로웨이브 수용체 비 영향

Fig. 6과 Table 6은 마이크로웨이브 수용체비(microwave receptor ratio: MRR)의 개질특성을 나타낸 것이다(Table 1의 기준조건에서 MRR만 변화를 주고 실험한 결과임). Fig. 6(a)에서 볼 수 있듯이 마이크로웨이브 수용체인 차콜 탄화물을 100%로 한 경우에서 탄화규소(SiC)비율을 30%, 50%로 하였을 때 CH₄ 전환율과 CO₂ 전환율은 증가되어 각각 95.2%와 95.5%로 증가되었고 H₂/CO비와 H₂ 선택도도 3.58과 68.5%로 증가되었다.

이는 SiC의 양이 상대적으로 증가됨에 따라 탄화물 매트층의 온도증가율이 증가되고 국부 온도가 최대온도로 균일

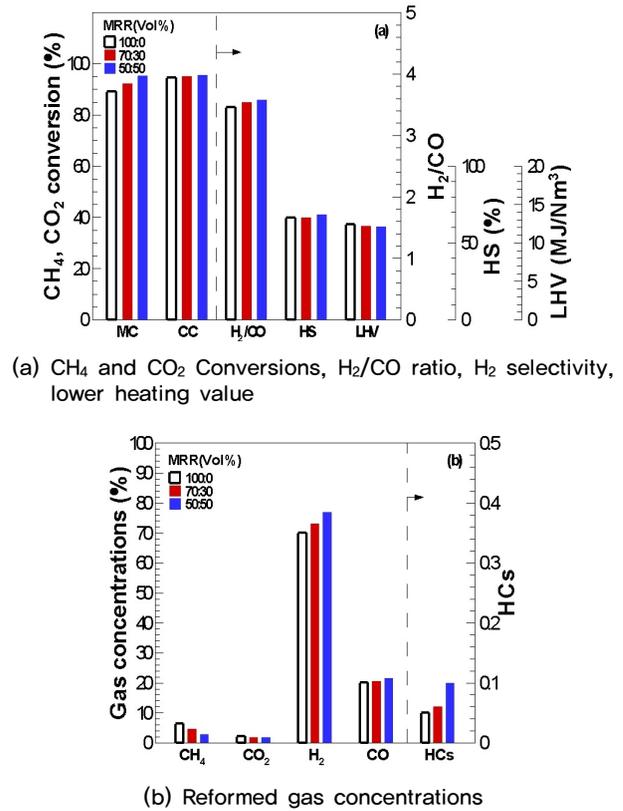


Fig. 6. Reforming characteristics for MW receptor ratio

Table 6. Calculated values by using test data of the MW receptor ratio

MWR (vol.%)	CH ₄ conv. (%)	CO ₂ conv. (%)	H ₂ /CO ratio	H ₂ selec. (%)	LHV (MJ/Nm ³)
100:0	89.22	94.54	3.46	66.36	12.41
70:30	92.30	95.18	3.54	66.57	12.16
50:50	95.22	95.54	3.58	68.50	12.07

하게 유지되어 상기에 언급된 건조개질반응과 메탄 열적분해와 CO₂ 가스화 반응이 상대적으로 활성화되기 때문이다. 이는 Fig. 6(b)의 개질가스 농도인 H₂, CO의 농도 증가와 CH₄, CO₂농도 감소에서도 확인되어진다.

4. 결론

바이오 가스의 주성분인 메탄과 이산화탄소를 수소와 일산화탄소 농도가 높은 양질의 연료로 전환하고, 이와 동시에 온실가스문제도 해결하고자 새로운 형태의 연속식 마이크로웨이브 개질기의 바이오가스 전환특성에 대한 연구를 진행하였다.

탄소 수용체 적용 마이크로웨이브 개질의 경우 바이오가스 성분인 CO₂와 CH₄ 각각에 대하여 개질 특성을 파악하였다. 일산화탄소는 탄소-가스화에 의해 일산화탄소가 생성되었으며, 메탄은 열적 분해에 의해 수소와 탄소로 분해되었고 이 때 생성된 탄소는 수용체 활성층 기공에 흡착되어 개질가스 전환을 감소시켰다. 하지만 본 실험인 바이오가스 마이크로웨이브 개질의 경우 메탄 개질 시 생성된 탄소가 수용체에 흡착되어 촉매 활성을 방해하는 것을 CO₂의 가스화 반응에 의해 클리닝이 되어 지속적으로 일정한 개질 전환율이 유지 되었다.

마이크로웨이브 수용체의 온도가 높을 때 개질 반응성이 우수하고, 바이오가스비가 적정비율로 공급되는 경우에 탄소 활성층 장애문제가 없게 되어 개질특성이 향상되고, 스팀공급량이 적당량 공급되어야 스팀의 응축 없이 수소발생량이 증가된 고품이 개질가스가 생산되고, 수용체 중 SiC 비율을 높여 수용체의 균일한 온도분포와 증가율을 높이도록 하여야 CH₄과 CO₂ 전환율 그리고 H₂ 선택도를 높일 수 있다. 상기에 언급된 최적 운전조건은 가스공급량 10 L/min, 개질온도 900°C, 바이오가스 비 CH₄ 60% : CO₂ 40%, 스팀공급량 10 L/min, 수용체비 차콜 50% : SiC 50%이다.

이상의 결과로 보아 본 기술이 실제 적용이 가능한 바, 대규모 진행시에는 마이크로웨이브 캐비티 챔버내에 여러 개의 개질반응기를 병렬로 연결하여 용량을 증가시키면 된다.

감사의 글

이 논문은 2023년 조선대학교 학술연구비의 지원을 받아 연구되었습니다.

References

- [1] Heo, N.H., Lee, S.H., and Kim, B.K., 2008, "Biogas production and utilization technologies form organic waste", *New. Renew. Energy*, **4**(2), 21-30.
- [2] Li, L., Wang, H., Jiang, X., Song, Z., Zhao, X., and Ma, C., 2016, "Microwave-enhanced methane combined reforming by CO₂ and H₂O into syngas production on biomass-derived char", *Fuel*, **185**, 692-700.
- [3] Xu, L., Liu, Y., Li, Y., Lin, Z., Ma, X., Zhang, Y., Argyle, M.D., and Fan, M., 2014, "Catalytic CH₄ reforming with CO₂ over activated carbon based catalysts", *Appl. Catal. A Gen.*, **469**, 387-397.
- [4] Domínguez, A., Fernández, Y., Fidalgo, B., Pis, J.J., and Menéndez, J.A., 2007, "Biogas to syngas by microwave-assisted dry reforming in the presence of char", *Energy Fuels*, **21**(4), 2066-2071.
- [5] Zhang, G., Dong, Y., Feng, M., Zhang, Y., Zhao, W., and Cao, H., 2010, "CO₂ reforming of CH₄ in coke oven gas to syngas over coal char catalyst", *Chem. Eng. J.*, **156**(3), 519-523.
- [6] Singha, R.K., Shukla, A., Yadav, A., Adak, S., Iqbal, Z., Siddiqui, N., and Bal, R., 2016, "Energy efficient methane tri-reforming for synthesis gas production over highly coke resistant nanocrystalline Ni-ZrO₂ catalyst", *Appl. Energy*, **178**, 110-125.
- [7] Fakeeha, A.H., Naeem, M.A., Khan, W.U., and Al-Fatesh, A.S., 2014, "Syngas production via CO₂ reforming of methane using Co-Sr-Al catalyst", *J. Ind. Eng. Chem.*, **20**(2), 549-557.
- [8] Bao, Z., Lu, Y., Han, J., Li, Y., and Yu, F., 2015, "Highly active and stable Ni-based bimodal pore catalyst for dry reforming of methane", *Appl. Catal. A-Gen.*, **491**, 116-126.
- [9] Tu, X., and Whitehead, J.C., 2014, "Plasma dry reforming of methane in an atmospheric pressure AC gliding arc

- discharge: Co-generation of syngas and carbon nano-materials”, *Int. J. Hydrog. Energy*, **39**(18), 9658-9669.
- [10] Tao, X., Bai, M., Li, X., Long, H., Shang, S., Yin, Y., and Dai, X., 2011, “CH₄-CO₂ reforming by plasma-challenges and opportunities”, *Prog. Energy Combust. Sci.*, **37**(2), 113-124.
- [11] Bai, Z., Chen, H., Li, W., and Li, B., 2006, “Hydrogen production by methane decomposition over coal char”, *Int. J. Hydrog.*, **31**(7), 899-905.
- [12] Calo, J.M., and Perkins, M.T., 1987, “A heterogeneous surface model for the “steady-state” kinetics of the boudouard reaction”, *Carbon*, **25**(3), 395-407.
- [13] Menéndez, J.A., Juárez-Pérez, E.J., Ruisánchez, E., Bermúdez, J.M., and Arenillas, A., 2011, “Ball lightning plasma and plasma arc formation during the microwave heating of carbons”, *Carbon*, **49**(1), 346-349.