

안정적인 SOFC 운전을 위한 디젤 개질기 내 미반응 저탄화수소 제거법

*윤 상호¹⁾, **배 중면²⁾, 이 상호³⁾

Methodology for removing unreacted low-hydrocarbons in diesel reformate for stable operation of solid oxide fuel cells

*Sangho Yoon, **Joongmyeon Bae, Sangho Lee

Key words : Post-reforming(후개질기), Diesel(디젤), Autothermal reforming(자열개질), Solid oxide fuel cell(고체산화물 연료전지), Hydrogen(수소)

Abstract : In this paper, new concept of the diesel fuel processing is introduced for the stable operation of solid oxide fuel cells (SOFCs). Heavier hydrocarbons than CH₄, such as ethylene, ethane, propane, and etc., induce the carbon deposition on anode of SOFCs. In the reformate of heavy hydrocarbons (diesel, gasoline, kerosene, and JP-8), concentration of ethylene is usually higher than low hydrocarbons such as ethane, propane, and butane. So, removal of low hydrocarbons (over C1-hydrocarbons), especially ethylene, at the reformate gases is important for stable operation of SOFCs. New methodology as named “post-reformer” is introduced for removing the low hydrocarbons at the reformate gas stream. Catalyst of the NECS-PR4 is selected for post-reforming catalyst because the catalyst of NECS-PR4 shows the high selectivity for removing low hydrocarbons and achieving the high reforming efficiency. The diesel reformer and post-reformer are continuously operated for about 200 hours as integrated mode. The reforming performance is not degraded and low hydrocarbons in the diesel reformate are completely removed.

1. 서 론

연료전지(fuel cell)는 수소(hydrogen) 및 산소를 연료로 이용하는 고효율·친환경의 에너지 변환 장치이다. 연료전지에 공급되는 수소를 생산하는 여러 가지 방식들 중, 탄화수소 연료 개질을 이용한 수소 생산 방식은 현재 가장 현실적인 방안이다. 탄화수소 연료들 중 단위 질량 부피 당 높은 수소 밀도를 지닌 액상 연료는 많은 장점들이 있다. 특히, 디젤, 가솔린 및 등유와 같이 현재 널리 이용되고 있는 액상연료들은 다가오는 수소사회 연료전지에의 적용이 용이하다. 연료전지는 작동 온도에 따라 고온형 연료전지와 저온형 연료전지로 나뉘진다. 고온형 연료전지를 중 고체산화물 연료전지(solid oxide fuel cell)는 대표적인 고온형 연료전지로, 고온의 작동조건으로 인해 수소이외에 일산화탄소 및 메탄의 경우에도 연료로 이용가능하다. 이 같은 고체산화물연료전지의 장점은 개질가스 내 일산화탄소 및 메탄을 다량 함유하고 있는 액상연료 개질가스를 이용하기에 적합하다. 하지만, 액상연료와 같은 고탄화수소의 개질은 여러 가지 어려운 점이 있다. 반응성이 느려 촉매독(catalyst poison)으로 작용되어질 수 있는 방

향족 및 황화합물이 고탄화수소 연료에 상당량 포함되어 있어, 탄소침적 현상의 우려가 크다. 또한 촉매독에 의한 촉매의 활성(activity) 저하는 낮은 개질 효율(reforming efficiency) 및 연료 전환율(fuel conversion)을 유발한다.⁽¹⁾ 낮은 연료 전환율은 개질생성 가스 내 미반응 저탄화수소를 발생하게 하여, 개질 가스를 이용하는 연료전지에 탄소침적을 유발한다.⁽²⁾ 이는 선행연구 결과에서도 살펴볼 수 있다. 액상연료 개질 반응의 경우 운전 시간이 경과됨에 따라 개질 가스 내 저탄화수소 농도의 증대량을 살펴볼 수 있으며, 특히 급격한 탄소침적 현상을 유발하는 에틸렌의 생성양이 눈에 띄게 증대되는 것을 확인할 수 있다.⁽³⁾ 이에 디젤 자열개질 가스 내 포함된 미반응 저탄화수소의 제거를 위한 실험을

1) KAIST 기계공학과
E-mail : nevertheless@kaist.ac.kr
Tel : (042)350-3085 Fax : (042)350-8207

2) KAIST 기계공학과
E-mail : jmbae@kaist.ac.kr
Tel : (042)350-3045 Fax : (042)350-8207

3) KAIST 기계공학과
E-mail : sangho09@kaist.ac.kr
Tel : (042)350-3085 Fax : (042)350-8207

이행하였다. 미반응 저탄화수소의 선택적 제거를 위한 몇 가지 촉매들에 대한 후개질기 특성을 살펴본 후 가장 좋은 특성을 보인 촉매를 이용하여 자열개질기 및 후개질기의 연동운전을 통한 디젤 개질기의 장기 성능을 확인하였다.

2. 실험

디젤 후개질 반응 특성 파악 및 후개질 촉매 특성 비교를 위해 디젤 자열개질기와 후개질기의 연동 운전 실험을 진행하였다. 실험을 위한 마이크로 반응기 실험 장비는 Fig. 1과 같이 구성하였다. 반응기 구성은 디젤 자열 개질기를 통해 1차 개질 반응이 이루어진 반응물들은 후개질기로 연이어 공급된다. 후개질 반응기에는 자열 개질반응 시 생성되는 반응물만이 공급될 뿐이며, 여분의 반응물들은 공급되지 않는다. 디젤 자열 개질기에 공급되는 반응물들(공기, 물, 연료)은 전기로 내에 위치한 반응기로 공급된다. 공기는 일반 압축공기를 사용하였으며, 물은 탈이온 과정을 거친 초순수물(>15MΩ)을 사용하여 반응기에 공급된다. 연료로 공급되는 디젤은 상용 디젤을 모사한 합성디젤(synthetic diesel, mixture of C₁₂H₂₆ and C₁₁H₁₀)을 사용하였다.⁽⁴⁾ 모든 기체는 MFC(mass flow controller)로 유량을 제어하여 정량 공급 하였으며, 디젤과 탈이온수는 정량 공급을 위해 HPLC(high performance liquid chromatograph)용 펌프를 이용하여 유량을 제어하였다. 탈이온수는 외부 기화기를 통하여 모두 증기 상태로 전환한 후 운반가스(carrier gas)인 질소와 함께 반응기 내로 공급되었다. 개질생성 가스는 체습제를 통해 물 제거 후 TCD(thermal conductivity detector)와 FID(flame ionization detector)가 장착된 Agilent 사의 6890 GC(gas chromatograph)를 이용하여 분석하였다.

실험에 이용된 디젤 자열 개질 촉매의 경우, 선행 연구에서 우수한 특성이 파악된 귀금속 계열의 NECS-1 촉매를 이용하였으며, 후개질기 촉매는 NECS-PR1 ~ NECS-PR5 까지 다양한 촉매로 그 특성을 살펴보았다.

실험 반응 조건은 디젤 자열 개질 촉매 2 ml을 기준으로, GHSV(gas hourly space velocity) = 12,500(h⁻¹), H₂O/C = 2, O₂/C = 0.5로 고정한 상태에서 전기로 온도를 800°C로 고정하여 반응 온도를 유지하였다. 후개질기 촉매는 3.5ml을 탑재 하여,

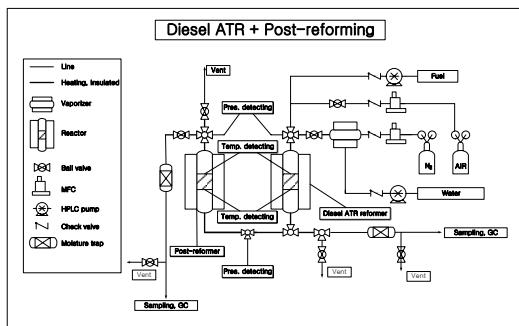


Fig. 1 Schematic diagram of diesel autothermal reforming and post-reforming

Table 1 LHV of H₂, CO, and Diesel

	H ₂	CO	CH ₄	Diesel
LHV (kJ/kg)	120,100	10,900	50,100	42,430

후개질기 온도에 따른 개질 특성을 살펴보았다. 본 실험에서 사용된 반응 조건 중 GHSV는 각 반응기 내에 탑재되어 있는 촉매 부피를 공급되는 전체유량으로 나눈 값으로 식.(1)과 같이 정의하였다.

$$\text{GHSV}(\text{gas hourly space velocity})/\text{h} = (\text{Total reactants flow rate})/(\text{Catalyst volume}) - \text{식.}(1)$$

개질 성능 비교를 위해 개질 효율(reforming efficiency)을 식. (2)와 같이 정의 하였다. 수소, 일산화탄소, 메탄 및 실험에 사용된 디젤의 저위발열량(low heating value, LHV)은 Table 1과 같다.

$$\text{개질 효율(reforming efficiency)}\% = (\text{LHV of H}_2 + \text{CO} + \text{CH}_4)/(\text{LHV of diesel}) \times 100 - \text{식.}(2)$$

3. 결과 및 토론

선행 연구에서 디젤 자열개질기의 운전 시간에 따른 미반응 저탄화수소 증대량을 확인할 수 있다. 개질 반응기 운전 시간이 증가함에 따라 수소 및 일

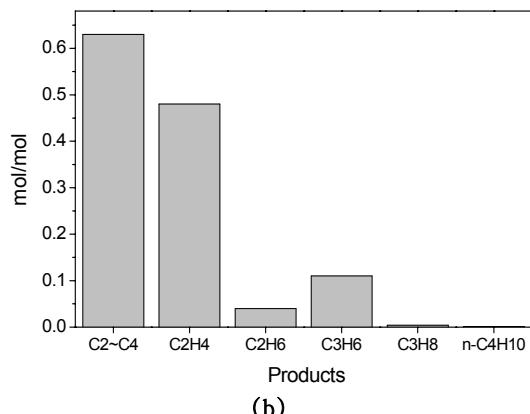
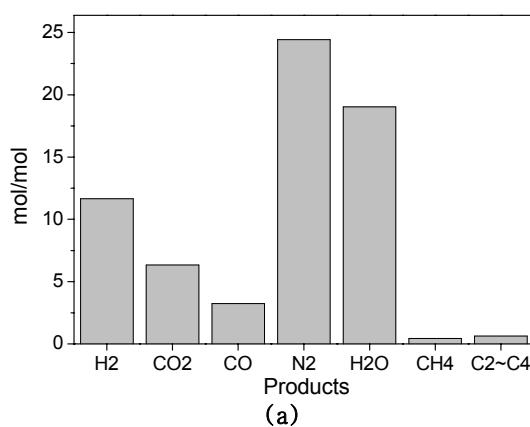


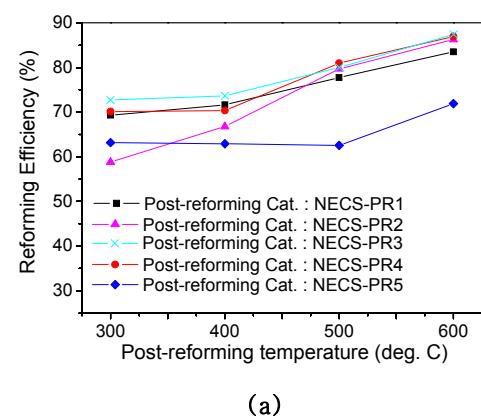
Fig. 2 Diesel ATR reformate distribution

산화탄소 생성량의 감소와 함께 저탄화수소, 특히 에틸렌(C_2H_4), 생성량의 증가를 확인할 수 있다. 이는 자열 개질기의 성능이 저감됨에 따라 촉매 반응 활성이 감소하여 개질 가스 내 미반응 저탄화수소가 증대되는 것을 의미한다.

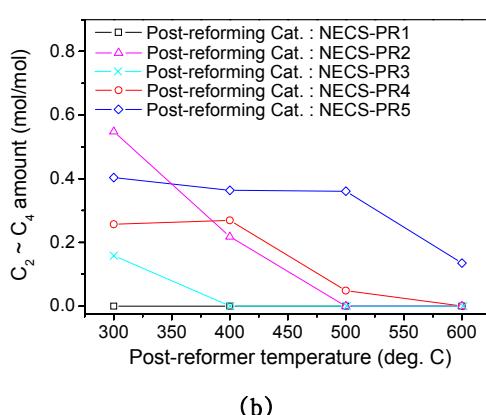
본 연구의 실험에서는 Fig. 2에서와 같은 자열 개질 생성 가스 분포를 확인할 수 있다. 개질 가스 내 미반응 탄화수소의 분포를 Fig. 2-(b)에서 확인할 수 있으며, 후개질기에 공급될 자열 개질 생성 가스 내에는 후개질기 촉매에서 미반응 저탄화수소의 SR 반응을 유도할 수 있는 충분한 양의 수증기가 포함되어 있다는 것을 Fig. 2-(a)에서 알 수 있다.

Fig. 2와 같은 가스 조성의 자열 개질 가스는 후개질기에 연속적으로 공급된다. 후개질기 각 촉매에 대한 후개질 반응 온도에 따른 개질 효율 및 미반응 저탄화수소의 생성양을 Fig. 3에서 확인할 수 있다.

NECS-PR2와 NECS-PR5를 제외한 나머지 촉매들에 대하여서는 후개질 효율이 온도에 따라 흡사한 것을 Fig. 3-(a)에서 확인할 수 있다. 그러나, 후개질 반응 온도에 따른 미반응 저탄화수소 생성양을 살펴볼 경우, NECS-PR4 역시 후개질기 온도가 50°C이하인 경우에서 자열 개질 가스 내 포함된 미반응 저탄화수소의 완전 제거가 이루어지지 않음



(a)



(b)

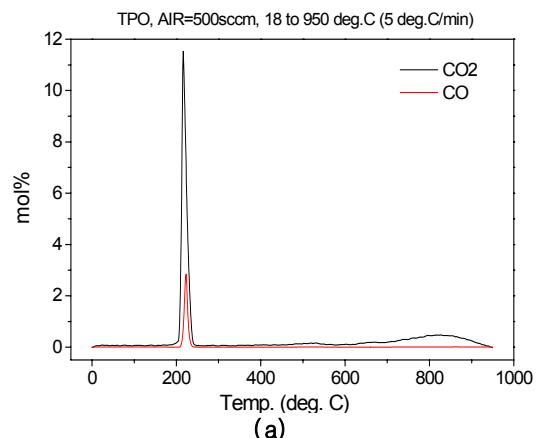
Fig. 3 (a) Post-reforming efficiency and (b) unreacted low-hydrocarbons distribution vs. operating temperature

을 확인할 수 있다.

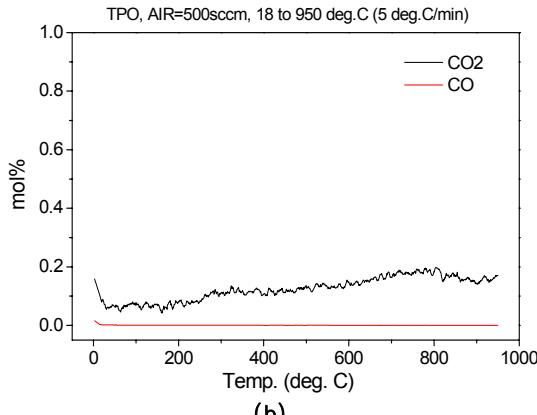
높은 개질 효율 및 자열 개질 가스 내 포함된 미반응 저탄화수소의 제거가 효과적인 후개질 촉매인 NECS-PR2와 NECS-PR3 촉매 중 NECS-PR2 촉매의 경우에는 탄소침적 현상에 취약한 촉매이다.

Fig. 4는 NECS-PR2 촉매와 NECS-PR3 촉매의 60시간 동안의 후개질 반응 후 후개질 반응기 내 침적된 탄소양 비교를 위한 TPO(temperature programmed oxidation) 자료이다. Fig. 4에서와 같이 NECS-PR2 촉매의 경우에는 60시간의 후개질 반응 후 탄소침적현상이 발생된 반면, NECS-PR4 촉매의 경우에는 탄소침적현상이 발생되지 않았다. 비록 후개질 반응 온도가 300°C인 경우에는 NECS-PR4 촉매의 활성이 떨어져 자열 개질 가스 내 포함된 미반응 저탄화수소의 완전제거가 이루어지지 못하지만, 후개질 촉매의 탄소침적 현상에 대한 내구성은 NECS-PR4가 NECS-PR2에 비해 큼을 알 수 있다. 즉, 후개질기 반응 온도가 400°C 이상이 될 경우 탄소침적 현상에 대한 강한 내구성, 개질 효율 및 미반응 저탄화수소 전환에 대하여 NECS-PR4 촉매가 뛰어남을 확인할 수 있다.

몇 가지 반응 특성 비교를 통해 후개질 촉매에 가장 적합한 촉매라 판단되는 NECS-PR4 촉매를 이용하여, 상용 디젤(GS-Caltex, KOREA)을 이용한



(a)



(b)

Fig. 4 TPO(temperature programmed oxidation) results after 60 hours of post-reforming operation time (a) NECS-PR2 catalyst, (b) NECS-PR4 catalyst

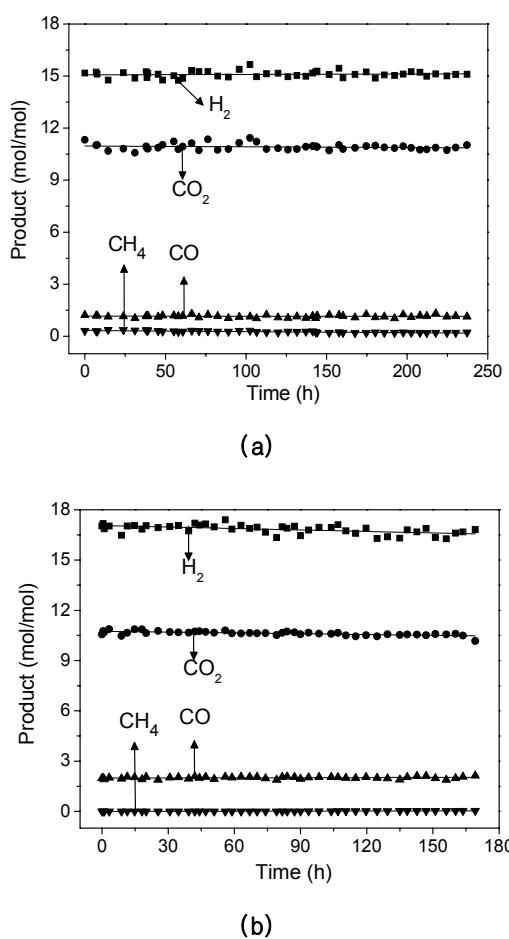


Fig. 5 Diesel reformate distribution vs. operating time, post-reforming temperature = (a) 500°C, (b) 600°C

자열개질기와 후개질기의 연동 운전 실험을 이행하였다. 후개질기 반응 온도를 500°C, 600°C로 고정한 상태에서 약 200시간 동안 자열개질기와의 연동 운전을 이행한 결과, 수소 및 일산화탄소 수득량의 감소를 거의 살펴볼 수 없었다. 특히, SOFC 연료극의 탄소침적 현상을 유발할 수 있는 탄소전구체인 미반응 저탄화수소 발생은 전혀 이루어지지 않았다. 본 연구 결과를 바탕으로 디젤을 포함한 액상 연료 개질 시스템 구성 시 후개질기를 포함할 경우 SOFC 시스템의 안정적인 운전이 기대된다.

4. 결 론

본 논문에서는 디젤과 같은 액상 연료 개질 운전 시 발생되는 미반응 저탄화수소 제거법에 대한 연구가 이행되었다. 개질가스 내 포함된 미반응 저탄화수소의 경우 SOFC에 공급될 경우, 연료극에 탄소침적 현상을 유발하여 연료전지 시스템의 안정적인 성능 보장을 할 수 없게 한다. 본 연구에서는 후개질 반응에 적합한 NECS-PR4 촉매를 후개질 촉매로 선정할 수 있었다. NECS-PR4 촉매의 경우 개질 효율 및 미반응 저탄화수소 제거에 용이할 뿐만 아니라, 탄소침적 현상에 대한

높은 내구성도 확인할 수 있었다. NECS-PR4 촉매를 이용한 후개질기와 자열개질기의 연동 운전을 통해 200여 시간 동안의 상용 디젤 개질 반응기의 안정적인 운전과 함께 미반응 저탄화수소의 완전 제거를 확인할 수 있었다.

후 기

이 연구는 지식경제부 지원의 “5kW_e 열병합 SOFC 발전시스템 개발” 과제와 교육인적 자원부 BK21 과제의 지원으로 수행되었습니다. 또한, 본 연구는 KAIST EEWs 사업의 지원을 받아 수행 되었습니다. 연구비 지원에 감사드립니다.

References

- [1] Praveen K. Cheekatamarla, Willim j. Thomson, 2005, "Poisoning effect of thiophene on the catalytic activity of molybdenum carbide during tri-methyl pentane reforming for hydrogengeneration," Applied Catalysis A: General, Vol. 287, pp. 176-182.
- [2] Sangho Yoon, Inyong Kang, Gyujong Bae, and Joongmyeon Bae, 2007, "Effect of the molar H₂O/C and the molar O₂/C ratio on long-term performance of diesel autothermal reformer for solid oxide fuel cell," Journal of the Korean Electrochemical Society, Vol. 10, pp. 110-115.
- [3] Sangho Yoon, Joongmyeon Bae, Sunyoung Kim, Young-Sung Yoo, 2009, "Self-sustained operation of a kW_e-class kerosene-reforming processor for solid oxide fuel cells," Journal of Power Sources, In press.
- [4] IY Kang, JM Bae, SH Yoon, YS Yoo, 2007, "Performance improvement of diesel autothermal reformer by applying ultrasonic injector for effective fuel delivery," J. Power Sourcens, Vol. 136, pp. 845-852.