

연료 미립화기를 이용한 디젤 자열개질기 내 탄소침적 억제

윤 상호¹⁾, 강 인용²⁾, 배 중면³⁾

Restraint of carbon deposition in diesel ATR using fuel atomizer

Sangho Yoon, Inyong Kang, Joongmyeon Bae

Key words : Diesel(디젤), Autothermal reforming(자열개질), Ultrasonic injector(초음파 분무기), Carbon deposition(탄소침적)

Abstract : Diesel autothermal reforming has several problems such as carbon deposition in reforming reactor, sulfur poisoning of catalyst, difficulty of aromatics decomposition and mixing problems of reactants(diesel, steam, oxygen). Severe carbon deposition causes the rapid performance degradation of reformer. Carbon deposition is formed from ethylene, carbon precursor. Ethylene was generated at the homogeneous reaction zone of the reactor entrance. This phenomenon is closely linked to the mixing of reactants. In this investigation, we try to minimize the ethylene generation at the reactor entrance atomization technique.

1. 서론

친환경 에너지원으로 주목 받고 있는 수소(hydrogen)를 생산하는 방식에는 여러 가지 방법들이 있다. 그 중 기존의 화석연료를 이용하여 수소를 수득할 수 있는 탄화수소 개질법은 가장 현실적인 대안이다. 화석연료들 중 디젤(diesel)은 단위 부피·질량 당 높은 수소 밀도를 지닌 탄화수소 연료로써 사회적 인프라도 잘 구축되어 있기 때문에 디젤 개질을 통해 수소를 수득하는 것은 용이하다. 하지만, 디젤이 지닌 여러 특성들로 인해 디젤 개질법은 문제점도 많다. 여러 문제점들 중 고탄소수(high-hydrocarbon)인 디젤은 개질 과정에서 탄소침적(carbon deposition) 현상이 많이 발생한다. 이 같은 상황에서 탄소침적을 억제하기 위해서는 수증기와 산소 모두가 반응물로 디젤과 함께 공급되는 자열개질(autothermal reforming, ATR)법이 효과적이다. 하지만, 여전히 디젤 자열개질 반응 시에도 탄소침적으로 인한 개질 성능 저감현상이 생겨난다. 이러한 탄소침적 현상은 디젤 내 포함된 방향족(aromatics) 성분과 불포화 탄화수소(olefinics) 성분들에 의해 발생된다. ⁽¹⁾ 특히 불포화 탄화수소들 중 에틸렌(ethylene, C₂H₄)은 탄소 침적물이 매우 높은 탄소 전구체(precursor)로 보고되고 있다. ^{(2),(3)}

본 연구에서는 디젤 자열개질 운전 중 탄소침적의 주된 원인이 되는 에틸렌 생성이 반응물들(디젤, 공기, 수증기)이 촉매에 도달하기 이전인 반응기 입구 단에서 다량 발생됨을 확인할 수 있었으며, 에틸렌 생성을 줄이기 위한 반응조건 선정과 함께 반응기 입구 단에서의 반응물 혼합을 증진시켜줄 수 있는 연료 미립화기(fuel atomizer)인 디젤 초음파 분무기(ultrasonic injector) ⁽⁴⁾를 사용하여 개질 특성을 살펴보았다.

2. 실험

2.1 개질 반응기 구성

디젤 및 에틸렌 개질 특성 파악을 위해 Fig. 1과 같이 반응기를 설치하였다. 본 실험에서 사용된 반응기는 스테인리스 스틸 관으로 구성하였다. 반응기는 초음파 분무장치가 탑재된 반응기와 그

- 1) 한국과학기술원
E-mail : nevertheless@kaist.ac.kr
Tel : (042)869-3085 Fax : (042)869-8207
- 2) 한국과학기술원
E-mail : iykang@kaist.ac.kr
Tel : (042)869-3085 Fax : (042)869-8207
- 3) 한국과학기술원
E-mail : jmbae@kaist.ac.kr
Tel : (042)869-3045 Fax : (042)869-8207

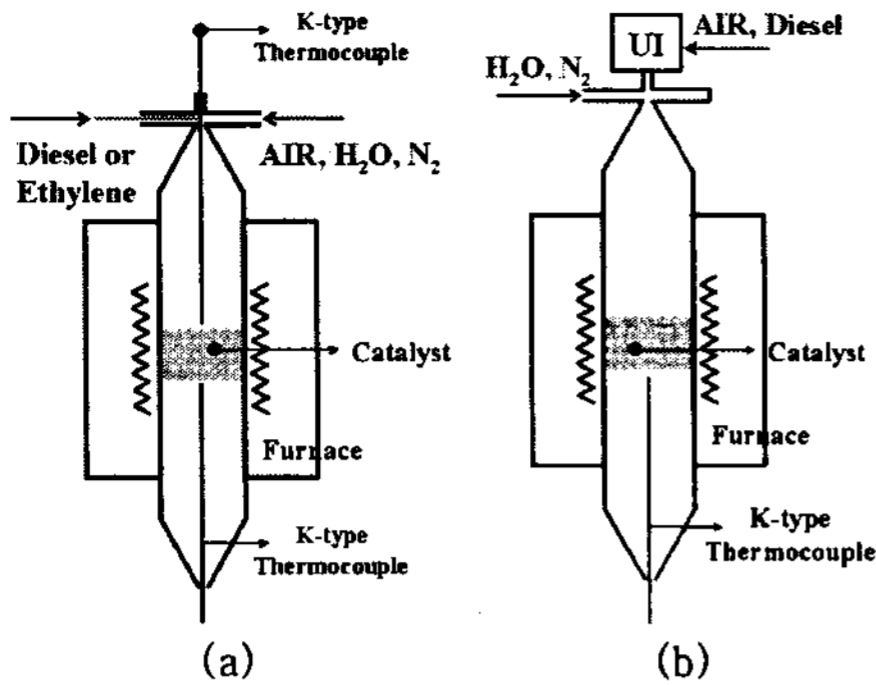


Fig. 1 Schematic of reforming reactor in furnace (a) without ultrasonic injector (b) with ultrasonic injector

량지 않은 반응기 2가지로 구성되었다. 각 반응기들에 대해 디젤 자열개질 반응 시 디젤과 반응물들의 동종반응 모사 실험을 촉매가 탑재되어 있지 않은 빈 반응기에서 이행하였다. 에틸렌과 반응물들의 동종반응을 동일한 반응기 내에서 실험하여 그 특성을 보았으며, 반응 조건은 Table 1과 같다. 또한 디젤의 자열개질 특성은 촉매를 채워 구성된 반응기 내에서 살펴보았다. 반응물인 공기, 물, 연료(디젤, 에틸렌)은 전기로(furnace) 내에 위치한 반응기 속으로 균일한 양으로 공급 하였다. 공급되는 액체 반응물들(H₂O, diesel)은 HPLC 펌프(MOLEH Co. Ltd)를 이용해 그 유량을 조절 하였다. 물은 탈이온수(>15MΩ)를 사용하였으며, 기화기를 통해 모두 증기 상태로 전환한 후 전달 가스인 질소와 함께 반응기 내로 공급되었다. 가스 반응물들(air, N₂, C₂H₄)은 MFC (MKS Co. Ltd)를 이용하여 그 유량을 제어하였다. 생성물들은 제습제를 통한 물 제거 후 Agilent 사의 6890 GC(Gas Chromatograph)를 통해 분석하였다.

촉매는 이미 선행되어진 연구에서 디젤 개질에 있어 좋은 성능을 보인 NECS-1 촉매를 이용하였으며, 디젤은 대행 연료(synthetic diesel)와 상용 디젤(GS caltex, Korea)을 이용하였다. (6)

Table 1 Experimental conditions of ethylene homogeneous reaction

Experimental conditions	ATR	SR	POX	Ethylene pyrolysis
H ₂ O/C	1.25	1.25	-	-
O ₂ /C	0.7	-	0.7	-
Ethylene flow rate(ml/min)	39.5	39.5	39.5	39.5

실험에 사용된 개질 효율과 연료 전환율은 식 (1), (2)와 같이 정의 하였다.

$$\text{개질 효율(reforming efficiency(\%))} = \frac{(\text{LHV of } H_2 + CO)}{(\text{LHV of Diesel})} \times 100. \quad (1)$$

$$\text{연료 전환율(fuel conversion(\%))} = \frac{X_k^0 - X_k}{X_k^0} \times 100 (X : \text{mole}, k : \text{species}). \quad (2)$$

2.2 탄소침적 양 분석

에틸렌과 반응물들의 동종반응 특성 실험 후 침적된 탄소 양을 비교하기 위해 TPO(temperature programmed oxidation) 분석을 이행하였다. (5) 분석법은 반응기 내에 26.6% O₂/N₂를 18℃에서 900℃까지 분 당 10℃로 승온하는 상황에서 공급 하였으며, 이 때 포집된 탄소와 산소가 반응하여 생성되는 CO 및 CO₂ 농도를 FT-IR (FTPA2000, CIC Photonics, Inc)로 분석하여 탄소침적량을 비교할 수 있었다.

3. 결과 및 토론

3.1 반응기 입구 단에서 반응물들의 동종 반응 특성

디젤 자열개질기 성능과 개질 중 생성되는 에틸렌에 의한 탄소침적 현상은 밀접한 관계가 있다. 에틸렌은 탄소침적을 유발해 개질기 성능저감을 야기한다. 반응기 성능 저감의 주된 원인이 되는 에틸렌은 반응기 입구단에서 디젤의 분해, 디젤과 반응물들의 동종반응(homogeneous reaction)을 통해 생성될 수 있을 것이며, 또한 촉매 상에

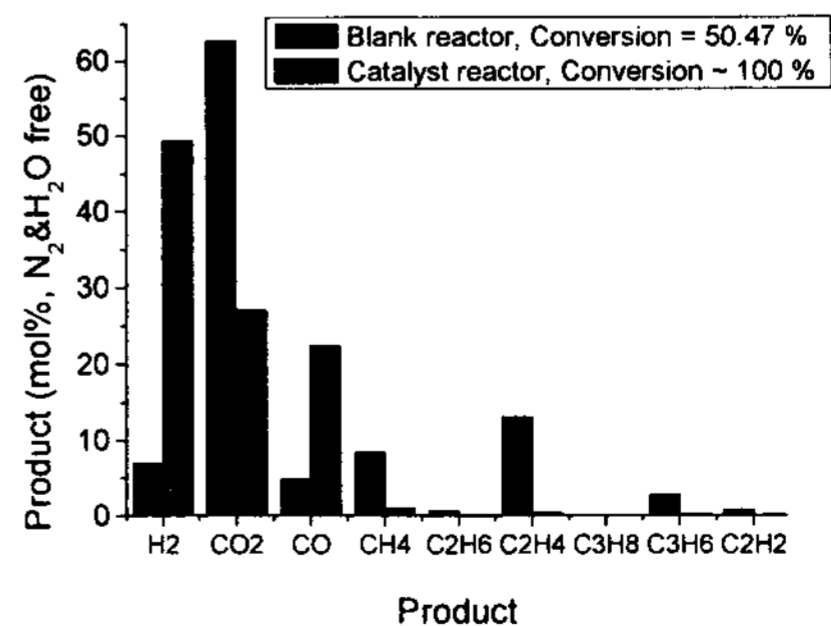
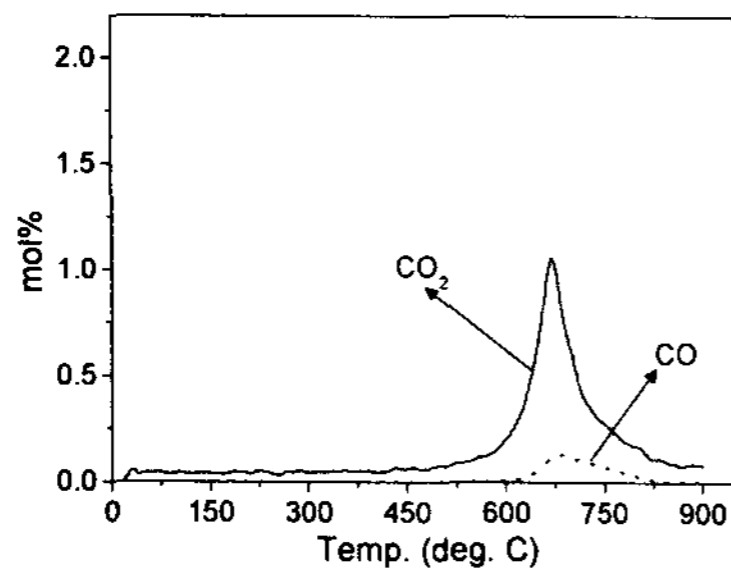


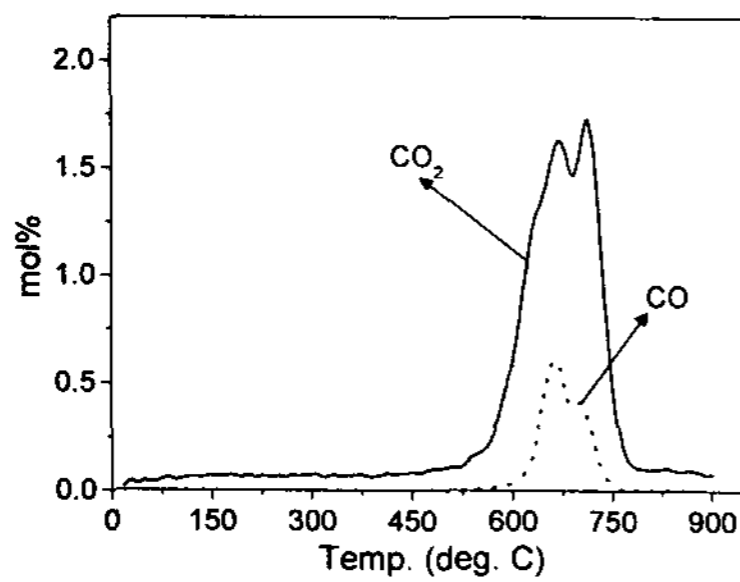
Fig. 2 Product distribution of diesel reaction in blank reactor and in catalyst reactor, catalyst vol.=2 ml, GHSV=12,500/h, O₂/C=0.7, H₂O/C=1.25

서의 이종반응(heterogeneous reaction)을 통해 생성될 수도 있을 것이다. Fig. 2에서와 같이 디젤의 동종반응 및 이종반응 현상을 모사하기 위한 실험을 이행하였으며, 이를 통해 대부분의 디젤은 반응기 입구 단에서의 동종반응을 통해 분해됨을 알 수 있었다. 또한 동종반응 시 디젤의 분해를 통해 다량의 에틸렌이 생성됨을 확인할 수도 있었다.

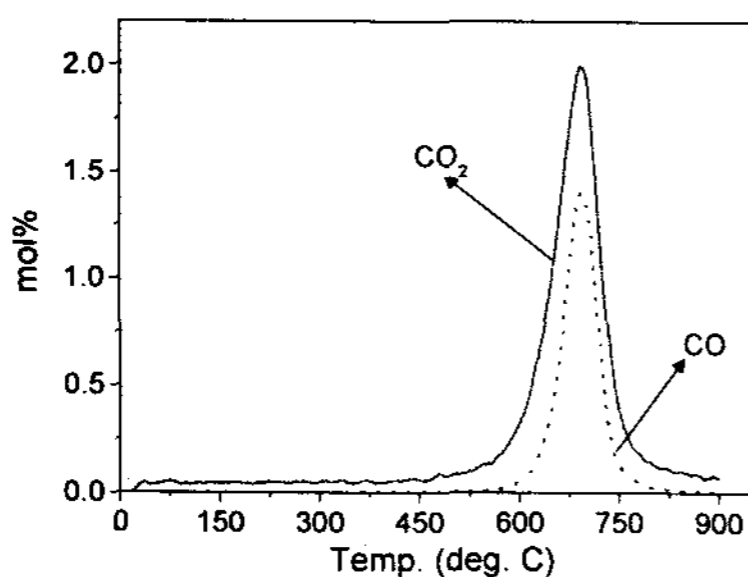
이같이 생성된 에틸렌의 동종반응에 따른 탄소침적 양을 여러 가지 경우에 따른 비교를 하였다. Table 1과 같은 조건 하에서 5시간 동안의 반응 후 침적된 탄소를 포집하여 TPO 분석을 통해



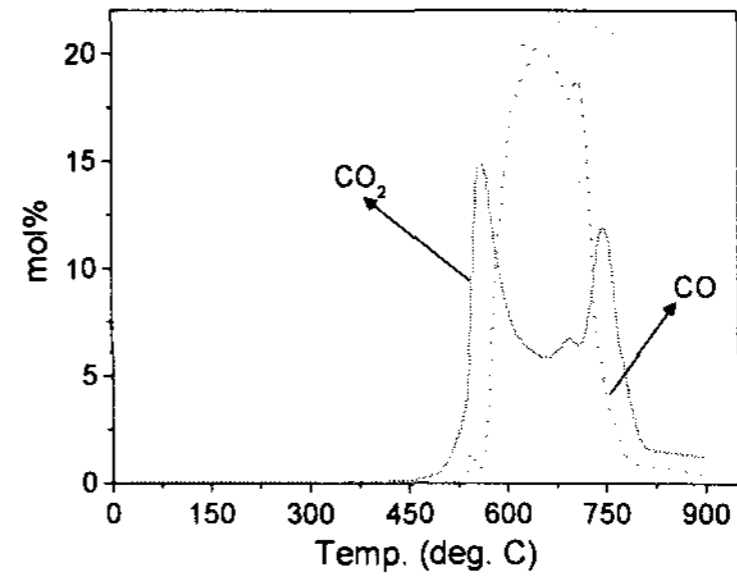
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 3 Carbon detected by TPO after C_2H_4 reaction with different operating conditions (5hr operation of case I, TPO: Air 500 ml/min, 18 to 900°C, 10°C/min), (a) ATR, (b) POX, (c) SR, and (d) Ethylene anhydrous pyrolysis condition

탄소침적 양을 비교했다. 그 결과 모든 조건에서 일정 양 이상의 탄소침적이 발생되고 있음을 확인할 수 있었다. 특히 다른 반응물이 존재하지 않는 에틸렌 열분해 상황에서 많은 양의 탄소가 침적되고 있다는 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해 디젤의 동종반응을 통해 생성된 에틸렌이 촉매에 도달하기 이전에 에틸렌 분해로 인해 탄소침적 현상이 나타날 수 있음을 확인할 수 있었으며, 이는 공급되는 디젤과 다른 반응물들(수증기, 공기)과의 혼합문제와 관련이 있을 것이라 판단하였다.

연료 미립화기인 초음파 분무 장치를 이용하여 디젤을 공급하는 상황에서 디젤 동종반응 특성을 살펴보았으며, 그 결과는 Fig. 4와 같다. 연

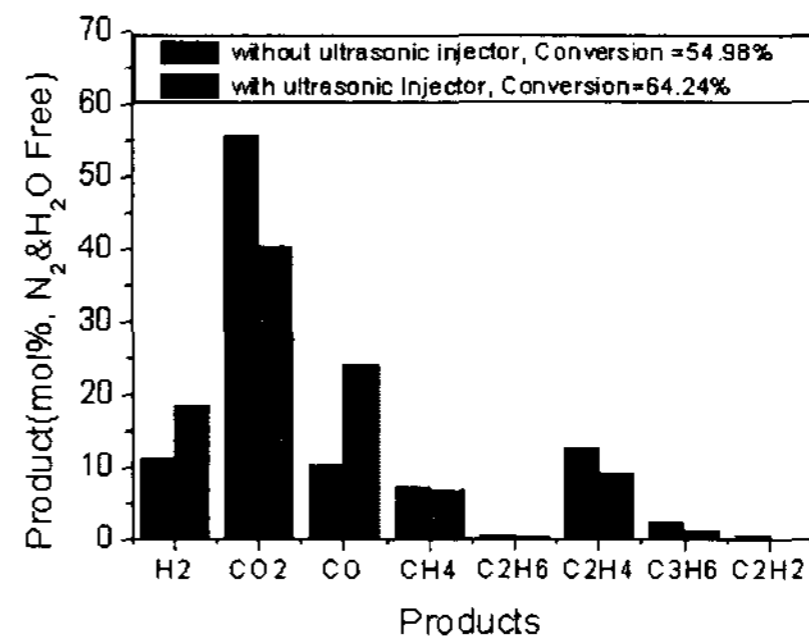


Fig. 4 Product distribution of diesel reaction in blank reactor without ultrasonic injector and with ultrasonic injector, blank reactor, fuel=20.5 μ l/min, $O_2/C=0.7$, $H_2O/C=3$

료 미립화기를 사용하지 않았을 경우와 비교해 보았을 때 에틸렌 생성량이 줄어드는 것을 확인할 수 있었으며, 이러한 현상은 실제 디젤 자열개질 상황 시 디젤의 동종반응에서 생성되는 에틸렌 생성량이 줄어 개질 반응기 내 탄소침적량이 줄어들 것이라 예상할 수 있었다.

3.2 초음파 분무 장치를 이용한 디젤 자열개질 특성 파악

디젤 동종반응 특성 파악을 통해 초음파 분무 장치를 이용할 경우 반응기 입구단에서 탄소전구체인 에틸렌 생성량이 줄어듦을 확인할 수 있었다. 이러한 특성이 디젤 자열개질기에서 어떠한 영향을 주는지 살펴보기 위해 초음파 분무장치를 탑재한 반응기와 탑재하지 않은 반응기의 개질 성능을 비교해 보았다.

Fig. 5와 같이 디젤 자열개질 운전 시간에 따른 개질 효율(reforming efficiency)와 에틸렌 생성량을 초음파 분무장치 유·무에 따라 비교해 보았다. 2가지 경우 모두 시간에 따른 개질 성능 저감 현상이 나타나고 있다. 그 중 초음파 분무장치가 탑재된 반응기의 경우 성능 저감비가 초음파 분무장치가 탑재되어 있지 않은 반응기에 비해 줄어드는 것을 확인할 수 있다. 이와 함께 탄소침적의 주된 원인인 에틸렌의 생성량이 크게 줄어드는 것을 확인할 수 있으며, 그 증가비 역시 초음파 분무장치가 탑재되었을 경우 상당히 줄어드는 것을 알 수 있다.

4. 결론

디젤 자열개질기 운전 중에 나타나는 탄소침적 현상은 개질기 성능 보장을 위해 억

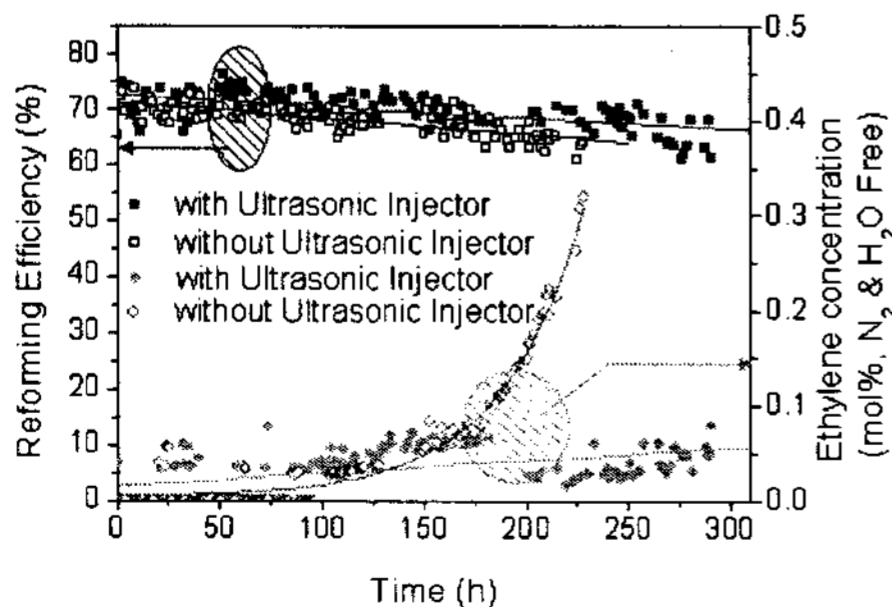


Fig. 5 Reforming efficiency and ethylene distribution in diesel reformat gas vs. operation time, catalyst vol.=1 ml, GHSV=12,500/h, $O_2/C=0.8$, $H_2O/C=3$

제 되어야 한다. 디젤 개질 반응 중 에틸렌은 탄소침적의 주된 원인이 되며 이는 대부분 반응물들이 촉매에 도달할 이전 동종반응에 의해 생성된다. 디젤과 반응물들의 동종반응 시 에틸렌 생성량을 줄이기 위해서는 적절한 반응 조건 선정과 함께 연료 혼합 문제가 해결되어야 한다. 본 연구에서는 연료 미립화기인 초음파 분무 장치를 이용해 디젤을 미립화하여 개질 반응기에 공급하였으며, 그 결과 반응물들의 동종반응 시 에틸렌 생성량이 감소함은 물론, 디젤 자열개질 운전 시에도 성능이 향상되는 것을 확인할 수 있었다.

후 기

이 연구는 산업자원부 지원의 "5kWe 열병합 SOFC 발전시스템 개발" 과제 및 교육인적 자원부 BK21 과제의 지원으로 수행되었습니다. 또한 산업자원부의 출연금으로 수행한 최우수실험실사업의 연구결과입니다.

References

- [1] Finn Joensen and Jens R. Rostrup-Nielsen, 2002, "Conversion of hydrocarbons and alcohols for fuel cell," *Journal of Power Sources*, Vol. 105, pp. 195-201.
- [2] Jens R. Rostrup-Nielsen, Thomas S. Christensen and Ib Dybkjaer, 1998, "Steam reforming of liquid hydrocarbons," *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 113, pp. 81-95, 1998.
- [3] Sangho Yoon, Inyong Kang and Joongmyeon Bae, 2007, "Effect of the molar H_2O/C and the molar O_2/C ratio on long-term performance of diesel autothermal reformer for solid oxide fuel cell," *J. of the KES*, Vol. 10, No. 2, pp. 110-115, 2007.
- [4] Inyong Kang, Joongmyeon Bae, Sangho Yoon and Youngsung Yoo, 2007, "Performance improvement of diesel autothermal reformer by applying ultrasonic injector for effective fuel delivery," *J. of Power Sources*, Accepted, 2007.
- [5] C.A. Querini and S.C. Fung, 1997, "Coke characterization by temperature programmed techniques," *Catalysis Today*, Vol. 37, pp. 277-283, 1997.
- [6] Inyong Kang, Sangho Yoon, Junghyun Kim and Joongmyeon Bae, 2006, "High Performance of Ceria-supported Metal(M1) for Diesel Autothermal Reforming," *Proceedings of Fuel Cells Symposium 2006 in Korea*, Vol. 13, pp. 19.