

## 니켈 촉매를 이용한 프로판 예개질 반응의 탄소침적에 대한 연구

\*김 선영<sup>1)</sup>, \*\*배 중면<sup>2)</sup>

### Carbon Deposition on Nickel Catalyst for Pre-reforming of Propane

\*Sunyoung Kim, \*\*Joongmyeon Bae

**Key words :** Carbon deposition(탄소침적), Nickel catalyst(니켈촉매), Pre-reforming(예개질), Propane(프로판), Solid oxide fuel cell (고체산화물 연료전지)

**Abstract :** Temperature programmed oxidation (TPO) is used to characterize coke species deposited on commercial nickel catalyst, C11-PR during propane pre-reforming. Propane pre-reforming performed under various condition, S/C from 1.5 to 2.5 and temperature from 350 °C to 450 °C. There are three kinds of coke species detected by TPO: (i) reactive coke, (ii) coke deposited on metal site and (iii) coke deposited on acid support. Coke deposited on metal and support are minimized although reactive coke is generated at temperature of 400 °C and S/C of 2.0. Reactive coke is expected to remove easily below temperature of 200 °C. Therefore, optimized pre-reforming condition for propane is 40 °C and S/C of 2.0.

#### Nomenclature

S/C : Steam to Carbon ratio  
TPO : Temperature Programmed Oxidation  
GHSV: Gas Hourly Space Velocity

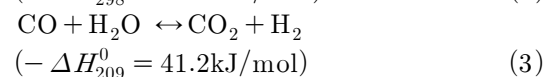
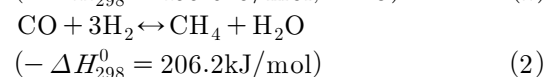
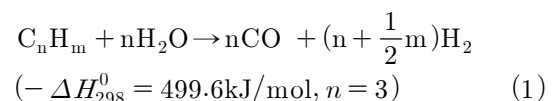
#### 1. 서 론

고체산화물 연료전지 (Solid oxide fuel cell) 는 650~850 °C의 고온에서 작동하는 연료전지로서 연료를 다양하게 사용할 수 있다는 장점이 있다. 일반적으로 니켈을 활성물질로 사용하는 고체산화물 연료전지의 연료극에서는 수소와 공기극에서 전달된 산화제인 산소가 반응해 물을 생성한다. 이처럼 연료전지의 연료로서 순수한 수소를 공급해주는 것이 가장 좋지만, 수소의 생산 및 저장이 어려워 탄화수소를 개질하여 공급해주는 것이 일반적이다.

탄화수소를 개질하는 일반적인 방법으로는 수증기개질반응 (Steam reforming : SR), 자열개질반응 (Autothermal reforming : ATR), 부분산화반응 (Partial oxidation : POX) 등이 있다. 위의 세 가지 반응 중 수증기개질반응을 이용할 경우 수소 수득률이 가장 높지만, 고온에서 일어나는 흡열반응이기 때문에 많은 에너지를 공급해줘야 한다. 이

로 인하여 수증기개질기가 포함된 시스템의 효율이 감소하게 된다. 따라서 시스템의 효율을 향상시키고 연료를 효율적으로 이용하기 위해 예개질 (Pre-reforming)을 통해 프로판과 같은 탄화수소를 C<sub>1</sub> 수준(CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub>)으로 전환시켜 연료극에 공급하는 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>(1)</sup>

예개질 반응이란, 400~550 °C에서 일어나는 수증기개질반응으로 아래의 (1)~(3)과 같이 표현할 수 있다.<sup>(2)</sup>



- 
- 1) 카이스트 기계공학과  
E-mail : chrysy@kaist.ac.kr  
Tel : (042)836-3085 Fax : (042)869-8207
  - 2) 카이스트 기계공학과  
E-mail : jmbae@kaist.ac.kr  
Tel : (042)836-3045 Fax : (042)869-8207

이러한 예개질반응을 통해 다양한 종류의 연료를 공급할 수 있고, 반응 온도가 낮아 수증기개질반응에 비해 필요한 에너지 공급량이 적다는 장점이 있다. 또한 탈황반응이 예개질반응과 온도 영역이 비슷하기 때문에 탈황촉매를 첨가할 경우, 황으로부터 개질촉매를 보호할 수 있다는 장점이 있다. 그러나 탄소침적의 위험이 크기 때문에 이를 최소화하는 반응조건을 찾는 것이 중요하다.

본 연구에서는 온도와 S/C의 두 가지 반응조건을 변화시키며 프로판 예개질반응을 수행하였다. 이를 통해 반응조건 변화에 따른 예개질반응의 성능 변화 및 탄소침적 현상에 대해 관찰하였다.

## 2. 실험

### 2.1 촉매 선정

본 실험에서 예개질용 촉매로 Süd-Chemie사에서 개발한 C11-PR을 사용하였다. C11-PR의 성분 조성은 아래와 같다.

Table 1 C11-PR의 성분

Form	Nickel	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Promoter
Tablets	45 wt.%	10 wt.%	10 wt.%	Confidential

촉매는 H<sub>2</sub> 분위기, 600°C에서 4시간 동안 환원 처리를 마친 후, Stainless steel 반응기에 250~500 μm 의 granule형태로 2ml 장착하였다.

### 2.2 촉매성능평가

실험에서 사용한 장치의 구성은 Fig. 1과 같다. 연료 및 질소의 공급은 MFC (mass flow controller) 를 이용해 제어하였으며, 물은 기화 후 반응기로 공급하였다. 반응 후 기체 조성은 Agilent사의 6890N GC (Gas Chromatography) 를 이용하여 분석하였다. 연료로는 순도 99.9%의 프로판을 사용하였다. 예개질 실험은 온도와 S/C를 변화시키며 수행하였다. 온도는 350~450°C, S/C=1.5~2.5 의 범위에서 변화하였다. GHSV의 값은 10,000/h 로 일정하였으며, 정의는 아래와 같다.

$$GHSV = \frac{\text{Volume of gas feed/h}}{\text{Volume of catalyst}}$$

예개질 촉매의 성능을 평가하기 위해 각 반응 조건에서 연료전환율 (Conversion) 을 계산하였으며, 이는 아래와 같다.

$$\text{Conversion} = \frac{\dot{m}_{\text{fuel, inlet}} - \dot{m}_{\text{fuel, out}}}{\dot{m}_{\text{fuel, inlet}}} \times 100(\%)$$

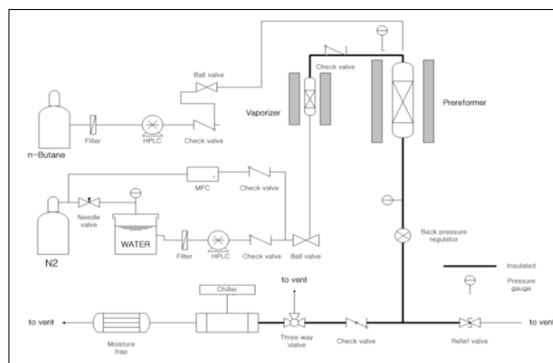


Fig. 1 실험장치의 구성

### 2.3 TPO

예개질반응을 통해 생성된 탄소침적물의 상대적인 양과 특성을 분석하기 위하여 TPO 분석을 수행하였다. 이를 위해 각 반응조건에서 5시간 동안 반응한 촉매를 그대로 사용하였다. 온도는 50°C부터 900°C까지 10°C/분으로 승온하였으며, 공기를 500sccm 공급하였다. TPO 분석시 생성되는 CO 및 CO<sub>2</sub>의 농도는 FT-IR (Fourier transformer-infrared spectrometers, FTPA2000, CIC Photonics, Inc) 를 통해 실시간으로 분석하였다.

## 3. 결과 및 토론

### 3.1 예개질반응 실험결과

실험 결과를 Fig. 2와 Fig. 3에 나타내었다. GC 를 통해 측정된 반응물의 조성은 열역학적 값비해 CH<sub>4</sub>의 농도가 낮고 H<sub>2</sub>의 농도는 높은 것으로 나타났다. 이는 실제 반응기의 온도를 정확하게 측정하지 못한 것에 의한 오차로 판단된다. 그러나 열역학적 경향성은 잘 일치하고 있는 것을 확인할 수 있다. 연료변환율은 모든 반응 조건에서 100%의 값을 나타내었다.

### 3.2 TPO 분석 결과

TPO 분석 결과를 Fig. 4와 Fig. 5에 나타내었다. 수증기개질반응시 생성되는 탄소생성물은 크게 네 가지가 있다. TPO 분석 시 200°C이하에서 관찰되는 탄소는 활성이 뛰어나며, 일반적으로 수소 분압이 높을 때 생성되거나 반응물의 재배열 과정에서 생성된다. 200°C 이상에서 관찰되는 탄소는 두 가지가 있는데, 상대적으로 낮은 온도에서 발견된 이산화탄소 peak은 금속촉매 상에 생성된 탄소이며 상대적으로 높은 온도에서 발견되는 이산화탄소 peak은 산성 지지체 상에 생성되는 탄소이다.<sup>(3)</sup> 탄소는 최초에는 금속지지체 상에 침적되지만, 표면화산등을 통해 점차 지지체로 이동하며 활성이 낮은 탄소침적물로 변모해 간다.<sup>(4)</sup>

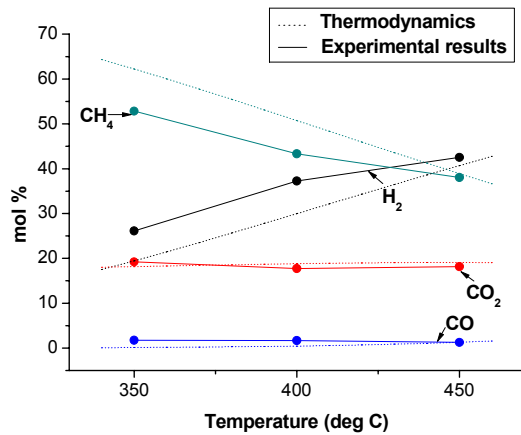


Fig.2 반응 온도에 따른 예개질반응물의 조성 변화 (S/C=2.0, GHSV=10,000/h)

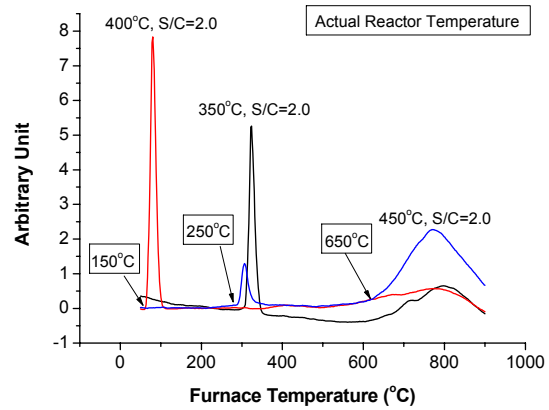


Fig.4 반응 온도의 변화에 따른 TPO 분석 결과 (S/C=2.0, GHSV=10,000)

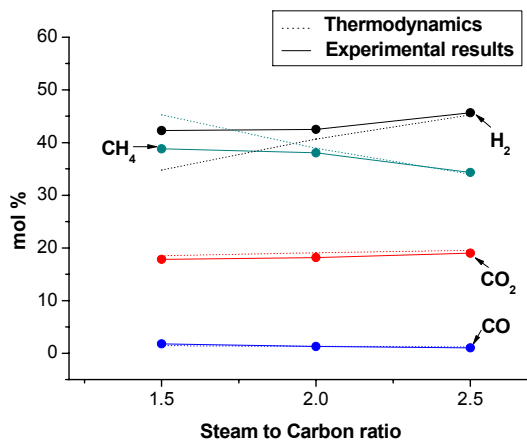


Fig.3 S/C에 따른 예개질반응물의 조성 변화 (온도=450°C, GHSV=10,000/h)

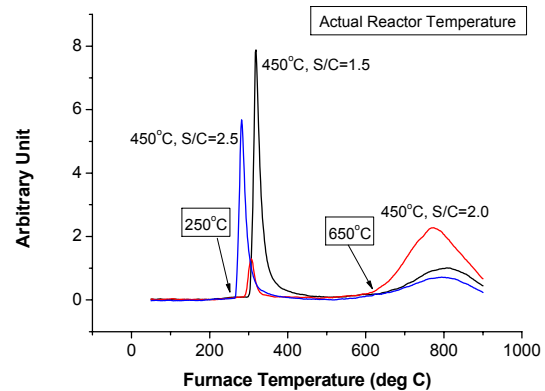


Fig.5 S/C 변화에 따른 TPO 분석 결과 (S/C=2.0, GHSV=10,000)

또한, TPO 분석에서 관찰되지 않는 1000°C 이상에서 연소하는 탄소침적물이 있다.

1000°C 이상에서 연소하는 탄소침적물은 본 연구에서 수행한 TPO 분석법으로 검출이 불가능하기 때문에, 분석 종료 후 회수한 촉매를 육안으로 관찰함으로써 존재여부를 판단하였다. 각 조건에서 반응 및 TPO 분석을 마치고 회수된 촉매 사진들을 Fig. 6에 나타내었다.

### 3.2.1 반응온도에 따른 TPO 분석결과

S/C가 일정할 때 TPO 분석결과 예개질반응 온도에 따라 탄소침적물의 양과 특성이 다르게 나타났다. 350°C에서 반응하였을 때, TPO 분석 결과 250°C와 650°C에서 탄소침적물이 관찰되었다. 즉, 금속촉매와 지지체 상에 탄소침적물이 생성되었음을 알 수 있다. 400°C에서 반응 한 경우, 분석 결과 150°C와 650°C에서 탄소침적물이 검출되었

으며, 150°C에서 연소하는 탄소침적물의 양이 월등히 많았다. 400°C의 경우 금속촉매나 지지체상에 침적되는 탄소가 상대적으로 적다는 것을 알 수 있다. 450°C에서 반응 한 경우, TPO 분석 결과 250°C와 650°C에서 탄소침적물이 관찰되었으며, 650°C 이상에서 관측되는 탄소의 양이 월등히 많았다. 이를 통해 450°C의 경우 주로 촉매 지지체상에 탄소가 침적되었음을 알 수 있다.

촉매 지지체 상에 생성되는 탄소침적물의 경우, 반응 온도가 상승함에 따라 점차 증가하였다. 반응온도가 400°C일 경우, 다른 온도에서와 달리 금속 촉매 상에 침적되는 탄소가 거의 검출되지 않았다. 수증기개질 반응에서 반응이 일어나는 금속 촉매 상에 침적되는 탄소가 문제인데, 400°C에서 반응할 경우 이러한 문제가 적을 것으로 추측된다. 따라서 S/C가 2.0으로 일정할 때, 400°C에서 예개질반응을 수행하는 것이 유리할 것이다.

### 3.2.2 S/C에 따른 TPO 분석결과

반응 온도가 450℃로 일정할 때, S/C에 따른 TPO 분석결과 모든 조건에서 금속촉매와 지지체 상에 생성되는 두 가지 형태의 탄소침적물이 관찰되었다. S/C가 2.0일 때 금속 촉매 상에 형성되는 탄소침적물의 양은 상대적으로 적었으나, 촉매 지지체 상에 형성되는 탄소침적물의 양이 나머지 두 가지 조건에 비해 월등히 많았다. S/C가 1.5와 2.5일 때, TPO 분석결과와는 비슷하나 분석 후 회수한 촉매를 비교해 보면 차이점을 발견할 수 있다. Fig. 6에서와 같이 S/C가 1.5일 때 회수한 촉매에서 다른 반응 조건에 비해 육안으로도 뚜렷히 구분될 만큼 다량의 탄소침적물이 발견되었음을 알 수 있다. 이 탄소침적물의 성분을 알기 위해 추후 추가적인 XRD 분석이 필요할 것으로 판단된다.

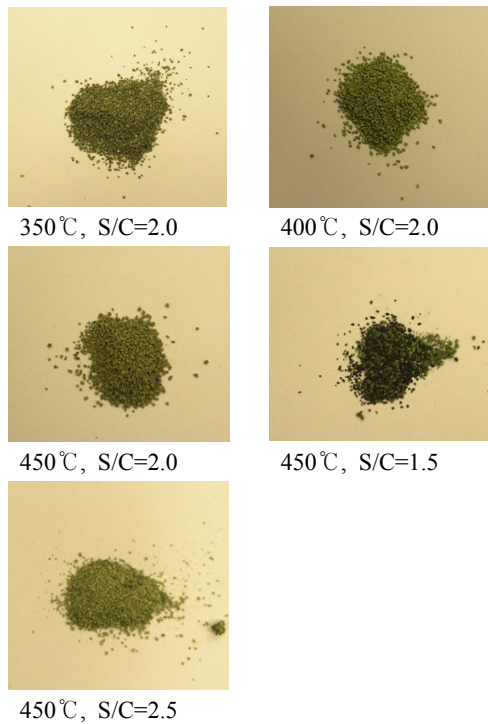


Fig.6 TPO 분석 후 촉매 관찰

S/C 변화에 따른 TPO 분석결과를 통해서도 예개질반응시 탄소침적을 최소화할 수 있는 반응조건에 대한 결론을 내리기가 어렵다. 금속촉매 상에 형성된 탄소가 시간이 지남에 따라 지지체 상으로 옮겨갈 수 있는 가능성이 있기 때문이다. 따라서 반응 시간에 따른 TPO 분석을 통해 탄소침적의 이동을 추가적으로 분석할 필요가 있다.

## 4. 결론

상용 니켈 촉매를 이용한 프로판 예개질반응시 생성되는 탄소침적의 상대적 양과 특성을 분석하기 위해 TPO를 수행하였다. 반응온도와 S/C를 변화시키며 실험을 수행한 결과, 400℃, S/C가 2.0일 때 탄소침적에 대한 피해가 가장 적을 것으로 예측되었다. 위 반응조건에서 금속촉매나 지지체에 침적되는 탄소침적량이 최소화되며, 생성되는 탄소가 활성이 뛰어나기 때문에 재생이 용이할 것으로 기대된다. 본 연구 수행결과 미흡한 점을 보충하기 위하여 향후 XRD 분석 및 반응 시간에 따른 TPO 분석이 추가적으로 필요하다.

## 후기

본 논문은 지식경제부의 지원으로 수행한 “차세대신기술개발사업” 및 “5kW. 열병합 SOFC 발전시스템 개발” 과제의 지원으로 수행되었습니다. 또한 교육인적자원부 BK21 과제의 지원으로 수행되었습니다. 연구비 지원에 감사드립니다.

## References

- [1] R. Peters, E. Riensche, P. Cremer, 2000, "Pre-reforming of natural gas in solid oxide fuel-cell systems", J. of Power Sources, Vol.86 pp. 432-441
- [2] Thomas S. Christensen, 1996, "Adiabatic prereforming of hydrocarbons - an important step in syngas production", Applied Catalysis A: General Vol.138 pp. 285-309
- [3] Abolghasem Shamsi, John P. Baltrus, James J. Spivey, 2005, "Characterization of coke deposited on Pt/alumina catalyst during reforming of liquified hydrocarbons", Applied Catalysis A: General Vol. 293 pp. 154-152
- [4] Sunee Srihiranpullo, Piyasan Prasertthdam, 2004, "A new approach of coke characterization on metal and support for Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by combination of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt/SiO<sub>2</sub>", Catalysis Today, Vol.93-95, pp. 723-727