

부분산화개질 반응에서 촉매의 응집이 촉매 활성에 미치는 영향

*이 상호¹⁾, 윤 상호²⁾, 전 승현³⁾, **배 중면⁴⁾

The Effects of Agglomeration of Catalyst on its Activity in Partial Oxidation Reforming

*Sangho Lee, Sangho Yoon, Seunghyun Jeon, **Jongmyeon Bae

Abstract : Agglomeration of catalysts is known as one of the major degradation mechanisms. Reforming of liquid fuel, which requires high temperature over 800°C, accelerates agglomeration of catalysts. In this work, The effects of agglomeration on catalysts activity in partial oxidation reforming conditions were investigated. Metal supported catalysts(Pt-CGO, Ru-CGO) were compared to perovskite-structured catalysts(NECS-P1, NECS-P2). High thermal stability of perovskite-structured catalysts was reported. Micro-reactor installed in electric furnace was used. its Temperature was raised from 800°C to 1000°C to accelerate agglomeration effect. To measure rate of agglomeration, BET analysis and CO pulse chemisorption were conducted on catalysts exposed to 1100°C. Metal supported catalysts showed degradation at 1000°C and The rates were different according to metal supported. On the other hand perovskite-structured catalysts showed no degradation at 1000°C

Key words : Partial oxidation(부분산화), Reforming(개질), Catalyst(촉매), Activity(활성), Agglomeration(응집), incipient wetness method(초기 합침법), Perovskite(페로브스카이트)

1. 서론

화석연료의 고갈과 온난화현상으로 인해 새로운 에너지변환 시스템에 대한 관심이 집중되고 있다. 그 중 연료전지는 높은 효율과 CO₂저감 측면에서 기존의 내연기관에 비해 장점을 가진다. 고온 연료전지는 수소, 일산화탄소 및 저탄화수소의 화학적 에너지를 직접 전기로 변환시켜 높은 효율을 가진다. 또한 기존의 전지와는 달리 합성가스를 공급해주면 지속적으로 전기의 생산이 가능하다.

연료전지에 공급을 위한 수소를 생산하는 기술로는 물의 전기 분해와 탄화수소연료의 개질 및 열분해(Pyrolysis)가 있다. 그 중 가솔린과 디젤 등의 액체연료의 개질은 연료의 높은 에너지 밀도와 수송 및 저장성 등 많은 장점을 가지고 있다. 또한 연료공급을 위한 인프라가 이미 구축되어 있어 합성가스의 공급을 위한 가장 현실적인 방법으로 보인다.

액체연료는 다량 포함된 강한 결합을 방향족과 같은 불포화탄화수소는 탄소침적을 야기해 촉매의 활성을 저감시킨다.⁽¹⁾ 따라서 액체연료의 개질을 위해서는 800°C 이상의 높은 온도를 필요로 한다. 고온의 반응조건은 촉매의 활성을 증가시키고 열역학적으로도 탄소침적을 억제한다. 하지만 촉매의 응집 속도 또한 고온에서 가속화된다. 촉매의 응집으로 촉매의 표면적과 활성점의 감소는 촉매 성능저감의 원인으로 잘 알려져 있다.⁽²⁾ 특히 이

는 개질방법 중 산소를 반응물로 하는 ATR(Autothermal reforming)과 POX(Partial Oxidation) 반응의 경우, 촉매 입구영역에 고온영역이 국부적으로 형성되고 소형화에 따른 열전달한계에 의해 심화된다.⁽³⁾

고온에서의 촉매물질의 응집에 대해서는 많은 연구가 이루어졌으나 액체연료 개질에서 촉매의 활성과 직접적인 연관성에 대해서는 많은 연구가 진행되지 않았다. 따라서 본 논문은 실험을 통해서 담지된 금속과 지지체의 응집이 활성저감에 관계의 파악을 시도했다. 또한 우수한 내열특성으로 알려진 페로브스카이트 구조 촉매와의 비교를 통해 촉매의 구조가 활성저감에 미치는 영향을 알아 보았다.

- 1) KAIST 기계공학과
E-mail : sangho09@kaist.ac.kr
Tel : (042)350-3085 Fax : (042)350-8207
- 2) KAIST 기계공학과
E-mail : nevertheless@kaist.ac.kr
Tel : (042)350-3085 Fax : (042)350-8207
- 3) KAIST 기계공학과
E-mail : howdyfine@kaist.ac.kr
Tel : (042)350-3085 Fax : (042)350-8207
- 4) KAIST 기계공학과
E-mail : jmbae@kaist.ac.kr
Tel : (042)350-3045 Fax : (042)350-8207

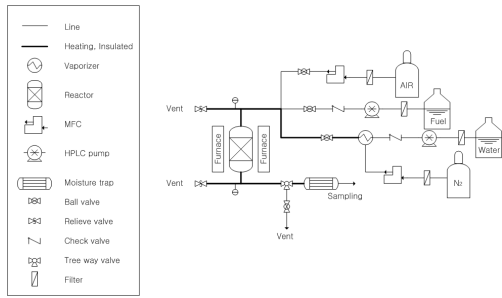


Fig. 1 Schematic diagram of microreactor

2. 실험

촉매의 개질반응에서의 활성정도를 파악하기 위해서 Fig. 1과 같이 소형반응기를 구성하였다. 개질방법으로는 연료와 공기만을 반응물로 하는 부분산화반응(POX) 조건을 선택하였다. 개질을 위한 연료로는 n-Dodecane($C_{12}H_{26}$)을 대행연료로 선택하여 HPLC(High Performance Liquid Chromatograph)용 펌프를 통해 공급하였다. 공기는 MFC(Mass flow controller)를 이용해 유량을 제어하여 반응기로 공급하였다. 반응조건으로는 GHSV=20,000/h $O_2/C=0.6$ 을 선택하였다. TCD와 FID가 장착된 Agilent사의 6890 GC(Gas-Chromatograph)를 사용하여 개질가스 내의 조성을 분석하였다. 반응온도의 조절을 위해 반응기를 전기로 내에 설치하여 제어하였다. 촉매의 응집이 촉매의 활성저감에 미치는 영향을 확인하기 위하여 800°C에서 4시간동안 반응을 유지한 후 1000°C로 온도를 증가시켜 수소와 저탄화수소의 생성량을 통하여 촉매의 활성도를 확인하였다. 실험의 신뢰도를 위하여 식(1)과 같이 Carbon balance를 정의하고 모든 실험에서 $100 \pm 5\%$ 내에서 결과를 얻었다.

$$\text{Carbon balance} = \frac{CO + CO_2 + \sum_i C_i H_i}{N \times \text{mole of fuel fed}} \times 100 \quad (1)$$

여기서 N은 사용된 연료의 단위 몰 당 탄소수이다.

실험에 사용된 촉매는 담지체형 촉매의 경우 담지체에 Pt와 Ru을 초기 함침법(Incipient Wetness Method)을 사용해 제조하였다. 페로브스카이트형 촉매의 경우 각각의 전구체를 사용해 GNP(Glycine Nitrate Process)를 통해 제조하였다. 제조한 페로브스카이트형 촉매는 XRD분석을 통하여 상형성의 여부를 확인하였다.

고온에서의 촉매의 응집에 의한 촉매의 비표면적과 활성점의 저감을 파악하기 위하여 1100°C 공기분위기에서 24간 노출한 각 촉매를 BET분석과 CO pulse chemisorption분석을 수행하였다.

3. 결과 및 토론

Fig. 2는 본 연구에서 사용된 실험 조건에서의 열학적 평형에서의 조성을 사용프로그램인 HSC Chemistry를 이용하여 계산한 결과이다. 그 중 연료전지에서 연료로 사용될 수 있는 수소와 일산화탄소의 농도를 단위 몰의 연료 당 생성되는 몰수

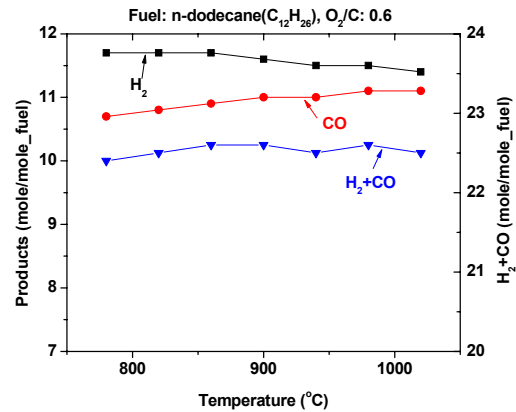


Fig. 2 Effects of temperature on reformat equilibrium composition

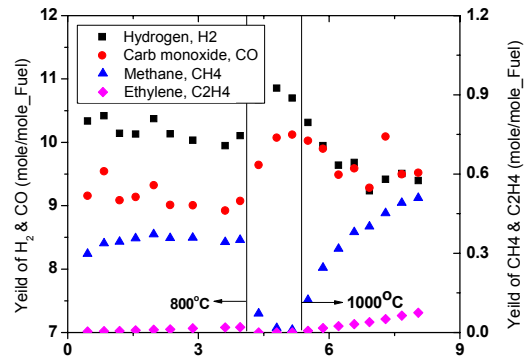


Fig. 3 Effects of temperature on Pt-CGO activity

로 나타내었다. 온도가 800°C에서 1000°C로 변함에 따라 수소의 양은 감소하고 일산화탄소를 증가하였다. 하지만 수소와 일산화탄소의 총량은 온도에 의해 크게 변화하지 않은 것을 볼 수 있다. 그 외에 CH_4 를 포함한 저탄화수소는 본 연구에 사용된 GC의 측정 범위 이하로 모두 전환됨을 확인하였다.

Fig. 3은 Pt-CGO를 촉매로 사용하여 생성된 개질가스의 조성을 나타낸 것이다. 800°C에서의 4시간의 운전동안 약 3.2%의 수소 생성량의 저감되었다. 응집의 영향을 보기위해 반응물을 지속적으로 공급하면서 90분 동안 반응온도 1000°C로 증가시켰다. 반응온도가 증가함에 따라 촉매의 활성이 증가해 수소와 일산화탄소의 생성량이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 하지만 1000°C에 도달한 직후 급격히 수소의 생성량이 감소하였다. 또한 CH_4 , C_2H_4 의 생성량이 증가하는 것을 통해 촉매가 고온에서 활성을 잃은 것을 확인하였다. 이와 같이 급격한 활성의 저감은 결정립의 급격한 응집과 관련된 것으로 보인다.⁽²⁾

Fig.4는 Ru-CGO를 이용하여 동일한 개질실험을 수행한 결과를 보여준다. 방향족 및 황화합물을 포함하지 않은 대행연료를 사용하여 Pt보다 활성

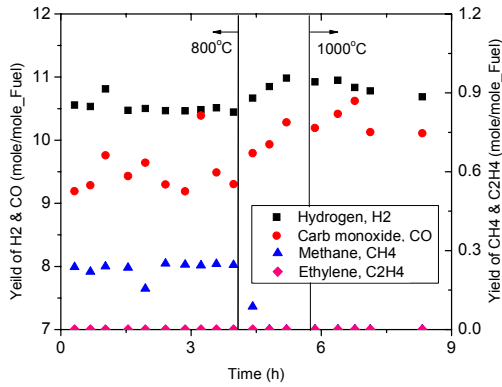


Fig. 4 Effects of temperature on Ru-CGO activity

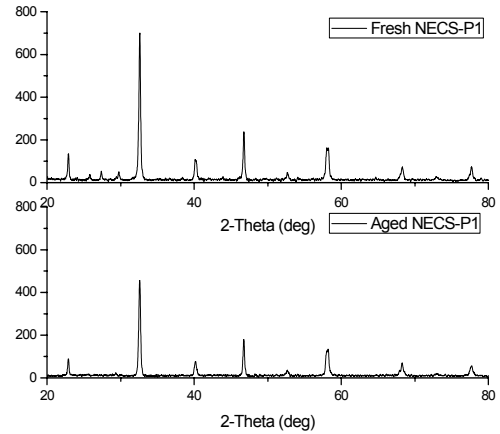


Fig. 6 X-ray diffraction patterns for fresh and aged NECS-P1

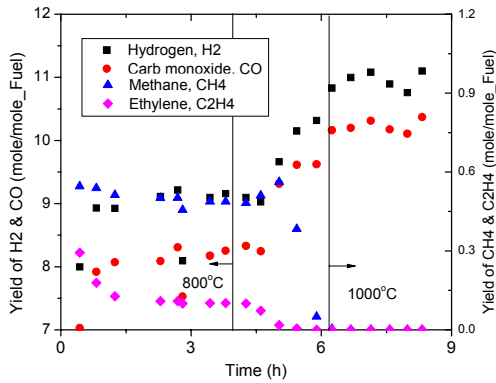


Fig. 5 Effects of temperature on NECS-P1 activity

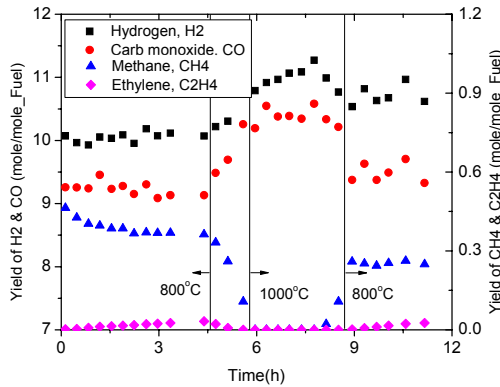


Fig. 7 Effects of temperature on NECS-P2 activity

이 낮다고 잘 알려진 Ru-CGO도 800°C에서 Pt-CGO와 비슷한 활성을 보였다. 800°C에서 1000°C로 증가함에 따라 Pt-CGO의 경우와 같이 수소와 일산화탄소의 생성량이 증가함을 보였다. 1000°C에 도달한 후 약 2.4%의 수소생성량의 저감을 보였다. 이는 담지된 금속의 응집 속도의 차이에 의해서 발생한 결과로 보인다.

Fig.5는 페로브스카이트 구조를 가진 촉매 NECS-P1의 촉매활성 실험결과를 보여준다. NECS-P1의 경우에는 800°C에서 Pt-CGO와 Ru-CGO보다는 단위 몰의 연료 당 수소의 생성량이 약 1.5몰 정도 낮았다. 또한 CH₄이상의 저탄화수소의 생성량도 두 담지형 촉매보다 많았다. 하지만 1000°C로 반응온도가 증가함에 따라 두 담지형 촉매만큼 활성이 증가하여 활성을 유지하는 것을 확인하였다. 페로브스카이트 구조의 촉매는 그 구조에 의해 내황특성 및 탄소침적에 강한특성을 가지는 것으로 알려져 있다.⁽⁴⁾ 따라서 고온의 개질반응 조건에서 촉매의 상을 잃거나 구조로부터 활성을 나타내는 금속원자가 석출된다면 그 특성을 잃을 것으로 보인다. X선 회절 분석을 통해 실험 전후에 촉매의 상변이 여부를 확인하였다. 그 결과를 Fig.6에 나

타내었다. X선 회절을 통해 실험 전후에 상을 유지하고 있는 것을 확인하였다. 하지만 촉매에서 활성을 나타내는 금속이 차지하는 비율이 낮아 X선 회절을 통해 그 석출여부를 확인할 수는 없었다.

Fig.7는 동일한 실험조건에서 페로브스카이트 구조의 촉매 NECS-P2을 이용하여 수행한 결과를 보여준다. NECS-P2의 실험에 대해서는 1000°C에서의 노출 전후에 반응의 활성의 변화를 관측을 위하여 1000°C 반응한 후 800°C로 90분 동안 감온하고 2시간 동안 반응을 유지하였다. 실험결과 동일한 구조를 가진 NECS-P1보다 800°C에서 높은 활성을 보였다. 또한 1000°C에서 활성이 증가하여 높은 수소 생성량을 보였다. 다시 800°C에서 반응을 한 경우에도 초기 4시간의 반응에서 보다 증가된 수소생성량을 보였다. 저탄화수소의 생성량 역시 줄어들어 촉매의 활성이 증가된 것으로 보인다. 대행연료로 촉매의 방향족 및 황화합물 등 열화현상 심화할 수 있는 물질을 포함하지 않은 n-Dodecane(C₁₂H₂₆)을 연료로 선택해 페로브스카이트 구조로부터 석출된 금속 원자가 활성점으로 작용해 활성이 증가할 가능성이 있을 것으로 생각된다. 따라서 이를 확인하기 위한 추가적인 실험이 필요할

Table 1 BET and Metal dispersion of catalysts

		BET m ² /g	metal dispersion %
Pt-CGO	800°C	14.97	30.82
	1100°C	1.45	20.44
Ru-CGO	800°C	16.34	-
	1100°C	3.73	18.22
NECS-P1	800°C	6.71	-
	1100°C	1.31	-

것으로 보인다.

촉매의 응집과 활성의 손실간의 연관을 위해 CO pulse chemisorption을 통해 금속의 분산도와 BET분석 결과를 Table 1에 나타내었다. 담지형 촉매의 경우 고온에 노출된 경우 비표면적과 금속의 분산도가 감소해 활성의 감소 원인이 됨을 알 수 있다. 동일한 담지체를 사용한 Pt-CGO와 Ru-CGO의 BET 결과를 통해 담지된 금속 또한 담지체의 응집 정도에 영향을 주는 것으로 보인다. 담지된 금속의 분산도는 1100°C에 공기분위기에 노출된 Ru-CGO이 Pt-CGO보다 낮은 결과를 보인다. 이는 Pt-CGO의 성능저감이 급격하게 일어난 촉매 활성 실험과 반대되는 결과이다. 하지만 이는 공기분위기에 노출된 결과로 실제 개질반응과 차이가 있을 것이다. C.H. Bartholomew의 연구 결과에 의하면 0.6 wt%의 Pt을 알루미늄에 담지한 경우 산소분위기보다 수소분위기에서 빠른 응집이 발생했다.⁽⁵⁾ 따라서 개질반응에서의 급속응집에 관한 연구가 추가적으로 진행되어야 할 것이다.

4. 결론

고온에서 촉매의 응집이 부분산화개질반응에서 활성의 영향에 대한 연구를 수행하였다. 담지형 촉매의 경우 고온에서 촉매의 활성저감을 확인하였다. 특히 Pt를 담지한 경우 Ru를 담지한 촉매보다 빠른 활성의 저감을 보였다. 반면 페로브스카이트 구조의 촉매는 고온의 반응조건에 의해 증가한 활성을 유지하였고 1000°C에 노출된 경우 동일한 800°C에서의 보다 높은 활성을 보였다. 이러한 특성이 페로브스카이트 촉매의 장점으로 알려진 탄소침적억제 및 내황특성에 미치는 영향에 대한 추가적인 실험이 수행되어야 할 것이다.

후 기

본 연구는 한국 전력연구원 지원의 5kW SOFC 시스템 개발 사업의 일환이며, 지식경제부 및 에너지기술평가원 지정 고체산화물연료전지 원천기술연구센터의 지원을 받아 수행되었습니다.

References

- [1] Inyong Kang, Joongmyeon Bae, Gyujung Bae, 2006, "Performance comparison of autothermal reforming for liquid hydrocarbons, gasoline and diesel for fuel cell applications" J. of Power sources, Vol. 163, pp. 538-546.
- [2] C.H. Bartholomew, 2001, "Mechanisms of catalyst deactivation" Applied Catalysis A, Vol. 212, pp. 123-126.
- [3] Shi Ding, Yiyang Yang, Yong Jin, and Yi Cheng, 2009, "Catalyst Deactivation of Rh-Coated Foam Monolith for Catalytic Partial Oxidation of Methane", Ind. Eng. Chem., Vol. 48, pp. 2878-2885
- [4] Di-Jia Liu and Michael Krumpelt, 2005, "Activity and Structure of Perovskites as Diesel-Reforming Catalysts for Solid Oxide Fuel Cell" J. of Appl. Ceram. Technol. Vol. 2[4], pp. 301-307.
- [5] C.H. Bartholomew, in: Catalyst Deactivation 1994, Studies in Surface Science and Catalysis, vol. 88, Elsevier, Amsterdam, 1994, p. 1.