

## 디젤 자열개질 가스 내 포함된 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 제거를 위한 후개질기 촉매 활성 실험

\*윤 상호<sup>1)</sup>, \*\*배 중면<sup>2)</sup>, 이 상호<sup>3)</sup>

### Activity test of post-reforming catalyst for removing the ethylene in diesel ATR reformatte

\*Sangho Yoon, \*\*Joongmyeon Bae, Sangho Lee

**Abstract :** Solid oxide fuel cells (SOFCs), as high-temperature fuel cells, have various advantages. In some merits of SOFCs, high temperature operation can lead to the capability for internal reforming, providing fuel flexibility. SOFCs can directly use CH<sub>4</sub> and CO as fuels with sufficient steam feeds. However, hydrocarbons heavier than CH<sub>4</sub>, such as ethylene, ethane, and propane, induce carbon deposition on the Ni-based anodes of SOFCs. In the case of the ethylene steam reforming reaction on a Ni-based catalyst, the rate of carbon deposition is faster than among other hydrocarbons, even aromatics. In the reformates of heavy hydrocarbons (diesel, gasoline, kerosene and JP-8), the concentration of ethylene is usually higher than other low hydrocarbons such as methane, propane and butane. It is important that ethylene in the reformatte is removed for stable operation of SOFCs. A new methodology, termed post-reforming was introduced for removing low hydrocarbons from the reformatte gas stream. In this work, activity tests of some post-reforming catalysts, such as CGO-Ru, CGO-Ni, and CGO-Pt, are investigated. CGO-Pt catalyst is not good for removing ethylene due to low conversion of ethylene and low selectivity of ethylene dehydrogenation. The other hand, CGO-Ru and CGO-Ni catalysts show good ethylene conversion, and CGO-Ni catalyst shows the best reaction selectivity of ethylene dehydrogenation.

**Key words :** Ethylene(에틸렌), Post-reforming(후개질), Diesel(디젤), Autothermal reforming(자열 개질), Solid oxide fuel cell(고체산화물 연료전지)

### 1. 서 론

고체산화물 연료전지(Solid oxide fuel cell, SOFC)는 고온에서 작동되어지는 특징으로 인해 다른 연료 전지들에 비해 비교적 연료 선택성(fuel selectivity)이 높다. 이는 SOFC 연료극에 H<sub>2</sub> 이외에 CO 및 CH<sub>4</sub>를 공급할 경우에도 SOFC가 성공적으로 작동되어 진다는 의미이다. 하지만, H<sub>2</sub>와는 달리 CO 및 CH<sub>4</sub>를 연료로 SOFC에 이용하기 위해서는 연료 이외에 H<sub>2</sub>O도 함께 공급되어야 한다. 수증기가 연료 CO 및 CH<sub>4</sub>와 함께 공급될 경우 식.(1), (2)와 같은 수성가스화 반응(Water gas shift reaction)과 메탄 수증기 개질 반응(Steam reforming, SR)을 통해 H<sub>2</sub>가 생성되어 SOFC 연료로 이용되게 된다. 이와 같은 현상은 SOFC 연료극에 적용되는 촉매가 WGS 및 SR 촉매로 활성이 높은 Ni이기 때문이다. Ni 촉매의 경우 연료 처리 시스템(Fuel processor)에서 활성이 높은 WGS 및 개질(Reforming) 촉매로 알려져 있다.<sup>(1), (2)</sup>



하지만, Ni 촉매의 경우 충분한 수증기가 공급될 경우에도 메탄 이상의 저탄화수소(C<sub>2</sub>~C<sub>4</sub>)가 공급될 경우에는 탄소침적(Carbon deposition)에 의한 Ni 촉매 활성 저감 현상이 발생한다. 특히 에틸렌(Ethylene, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)의 경우에는 Ni 촉매에서 급격한 탄소침적 현상을 유발하는 탄소 전구체(Carbon precursor)로 잘 알려져 있다.<sup>(3)</sup> 이처럼 Ni 촉매에 탄소침적으로 인한 급격한 성능 저감 현상을 유발하는 에틸렌은 수소 생산을 위한 디젤 개질 생성 가스 내에 저탄화수소들 중 가장

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

높은 농도로 함유되어 있다. 또한 디젤 개질기의 성능이 저감됨에 따라 에틸렌 생성양은 뚜렷이 증대되며, 이에 디젤 개질 반응 후 생성된 개질 가스 내 에틸렌만을 선택적으로 제거하는 후개질(Post-reforming) 반응이 이미 선행연구를 통해 소개 되었다.<sup>(4),(5)</sup> 본 연구에서는 선택적으로 에틸렌을 제거할 수 있는 몇 가지 후개질 촉매 후보군들의 반응 선택성 및 전환율과 같은 반응 특성을 비교를 통해 촉매 활성을 비교하고자 한다.

## 2. 실험

디젤 개질 가스 내 포함된 저탄화수소 제거를 위한 후개질기(post-reforming) 모사 실험을 위한 실험 장치는 Fig. 1과 같이 구성하였다. 전기로(furnace) 내에 위치한 마이크로 반응기에는 반응물인 물, 수소, 질소 및 연료(에틸렌)이 공급 된다. 물은 탈이온 과정을 거친 초순수물(>15MΩ)을 사용하였다. 모든 기체(수소, 질소 및 에틸렌)는 MFC(Mass Flow Controller)로 유량을 제어하며, 탈이온수는 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. 생성물들은 제습제를 통한 물 제거 후 TCD(Thermal Conductivity Detector)와 FID(Flame Ionization Detector)가 장착된 Agilent 사의 6890 GC(Gas Chromatograph)를 통하여 분석하였다.

각 실험 변수 조절에 따른 촉매 반응 특성 비교 실험에서 반응물들 중 에틸렌의 분압을 일정하게 유지해 주기 위해 질소 유량을 변화 시켰다. GHSV는 20.000 ~ 80.000/(h) 사이에서 변화시켰으며, 공급되는 반응물들의 물비는  $H_2O:N_2:H_2:C_2H_4 = 5:1:3:1$ 로 고정하여 공급하였다. 반응기 온도는 400 ~ 600 °C로 변화시켰으며, 각 실험에서의 반응 조건은 각 Figure에 명시할 것이다. 연료전환율 및 촉매 반응 선택성을 식. (3), (4)와 같이 정의 하였다.

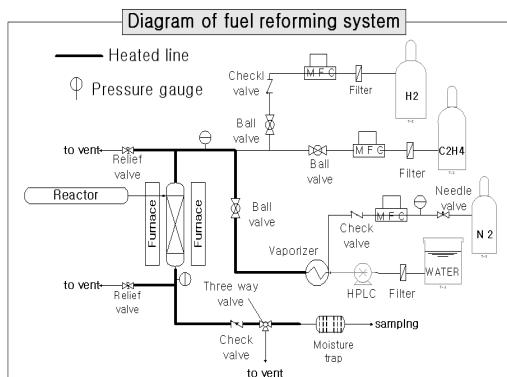


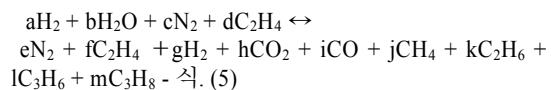
Fig. 1 Schematic diagram of microreactor

$$\text{Conversion (\%)} = \frac{\text{Mole of inlet } C_2H_4 - \text{Mole of outlet } C_2H_4}{\text{Mole of inlet } C_2H_4} \times 100 - \text{식. (3)}$$

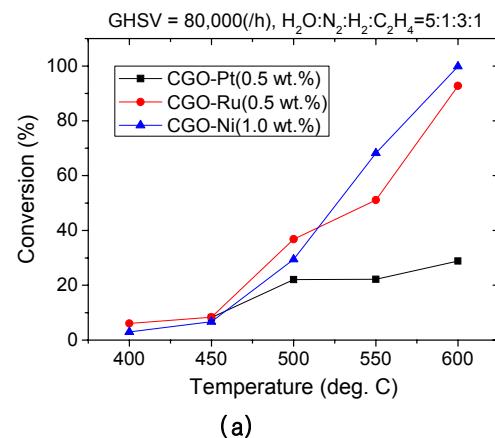
$$\text{Selectivity} = \frac{\text{Mole of desired product}}{\text{Mole of inlet } C_2H_4 - \text{Mole of outlet } C_2H_4} - \text{식. (4)}$$

## 3. 결과 및 토론

후개질기 반응 특성을 촉매 CGO-Ni, CGO-Pt, 및 CGO-Ru에 따라 살펴 보았다. 본 실험에서 이행되어진 에틸렌의 분해 반응은 아래 식. (5)와 같이 예상할 수 있다.



에틸렌과 반응물들의 반응은 크게 에틸렌 탈수소 반응(dehydrogenation)과 에틸렌 수소화 반응(hydrogenation)으로 나눌 수 있다. 후개질기의 경우 디젤 개질 가스 내 잔류 저탄화수소 제거가 그 목표이기 때문에 후개질 반응은 에틸렌의 완전 전환과 함께 탈수소 반응이 활발히 일어나야 한다. 에틸렌 전환과 함께 탈수소 반응에 대한 선택성이 낮을 경우 합성된



(a)

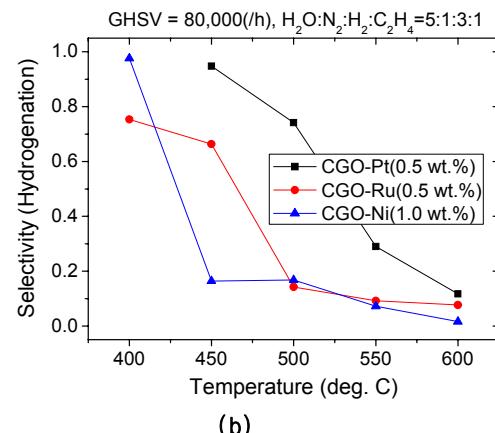


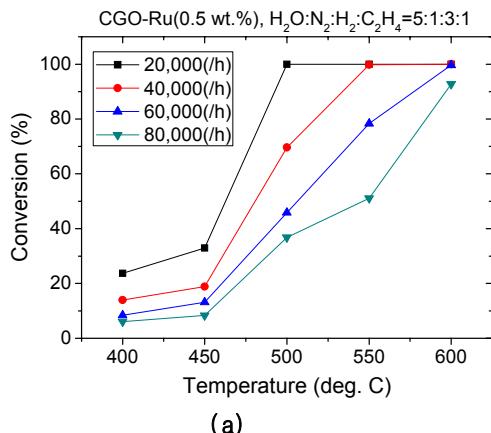
Fig. 4 (a) Ethylene conversion and (b) selectivity on various catalysts at GHSV & temperature variation

저탄화수소가 SOFC에 공급되어 또 다른 탄소침적 현상을 유발할 수 있기 때문이다.

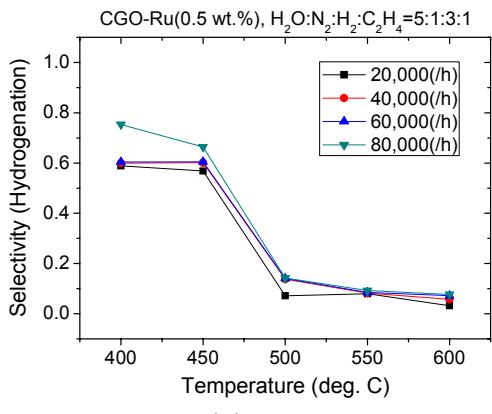
Fig. 2에서는 각 촉매 별 반응 온도 및 GHSV 변화에 따른 에틸렌 전환율과 촉매 선택성을 볼 수 있다. 연료전환율에 있어서 Pt 촉매는 반응 온도 전영역에서 매우 낮음을 확인할 수 있다. 이와 달리 Ni 및 Ru 촉매의 경우 반응 온도가 하강함에 따라 매우 유사하게 연료 전환율이 저감되는 것을 확인할 수 있다. 이

를 통해 Pt 촉매의 낮은 활성을 판단할 수 있으며, Pt 와 Ni 촉매의 활성이 매우 흡사하다는 것을 알 수 있다. 촉매 선택성에 있어서도 Pt 촉매의 경우에는 온도 전영역에서 에틸렌 수소화 반응이 다른 촉매들에 대비하여 상대적으로 활발히 이루어지는 것을 확인할 수 있다. 특히 반응 온도가 500°C이하인 경우 수소화 반응이 급격히 발생하는 것을 알 수 있다. Ni 및 Ru 촉매에 있어서는 500 ~ 600°C에서 선택성이 유사하지만, 450°C를 기점으로 하여 Ru 촉매 반응에 있어 수소화 반응이 급격히 발생됨을 확인할 수 있다. Ni 촉매의 경우에는 400°C가 되었을 때 수소화 반응이 급격히 발생한다. 하지만, 오히려 반응온도가 400°C인 경우에는 Ni 촉매의 수소화 반응 선택성이 Ru 촉매보다 더 큼을 알 수 있다.

이러한 결과들을 통해 각 촉매별로 수소화 반응이 활발히 발생되어지는 온도 구간이 다를 뿐, 촉매활성이 변화에 의해 수소화 반응이 완전 억제되는 못한



(a)



(b)

Fig. 3 (a) Ethylene conversion and (b) selectivity on CGO-Ru catalyst at GHSV & temperature variation

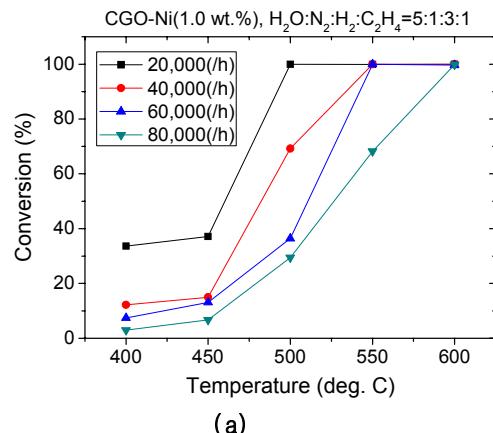
다는 것을 확인 할 수 있다. 이에 각 촉매별로 에틸렌 분해 반응을 살펴보았다.

Fig. 3에서는 CGO-Ru 촉매의 에틸렌 분해 반응 특성을 살펴 볼 수 있다. GHSV가 증가함에 따라 에틸렌 전환율이 감소되어지는 온도가 높아지는 것을 확인 할 수 있다. 또한 반응온도가 450°C가 될 경우에는 GHSV와 관계없이 연료전환율이 크게 저감된다. 선택성 역시 반응온도가 450°C일 경우에 수소화 반응

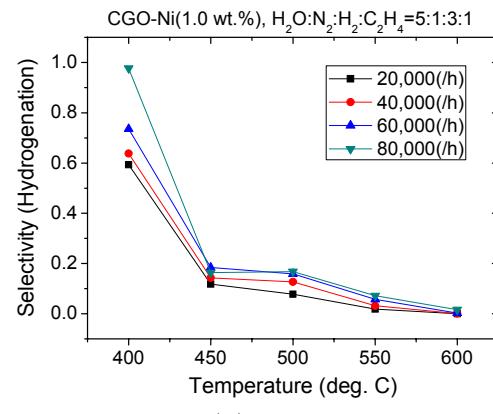
이 활발히 일어난다.

Ni 촉매의 경우 Fig. 4에서와 같이 연료전환율 변동 추이는 Ru 촉매와 매우 흡사한 경향성을 보인다. 다만 전 온도 영역에서 Ru 촉매보다 다소 높은 연료전환율을 보이고 있다. 하지만, 반응 선택성은 Ru 촉매와 달리 반응온도가 400°C까지 하강되어야지 수소화 반응이 활발히 일어나기 시작한다. 이를 통해 Ru 촉매와 Ni 촉매에 대한 에틸렌 분해 특성(연료전환율)은 두 촉매가 모두 비슷한 활성을 보임을 알 수 있다. 하지만, 수소화 반응 및 탈수소화 반응 측면인 반응 선택성을 살펴 볼 경우에는 Ni 촉매가 Ru 촉매에 비해 후개질 반응 목적에 더 적합하다고 할 수 있다. 하지만, 여전히 Ni 촉매 역시 일정 온도 이하일 경우에는 에틸렌 전환 뿐만 아니라 반응 선택성 역시 수소화반응이 더 활발히 일어나는 것을 확인할 수 있었다.

마지막으로 CGO-Pt 촉매의 에틸렌 분해 반응 특



(a)



(b)

Fig. 4 (a) Ethylene conversion and (b) selectivity on CGO-Ni catalyst at GHSV & temperature variation

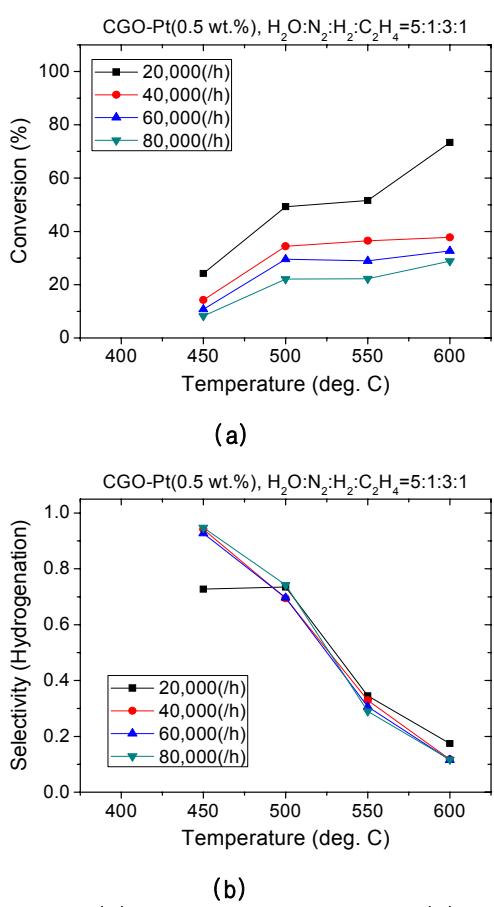


Fig. 5 (a) Ethylene conversion and (b) selectivity on CGO-Pt catalyst at GHSV & temperature variation

성을 Fig. 5에서 살펴볼 수 있다. Pt 촉매의 경우 Ru, Ni 촉매와 달리 낮은 GHSV(20,000/h)에 높은 반응온도( $600^{\circ}\text{C}$ ) 조건임에도 불구하고 에틸렌 전환율이 80%로 상대적으로 낮다. 이는 Pt 촉매의 에틸렌 분해 활성이 Ru, Ni 촉매 대비하여 매우 떨어지는 것을 보여준다. 또한 반응 선택성을 살펴볼 경우에도 Pt 촉매는 반응온도  $550^{\circ}\text{C}$ 에서부터 수소화 반응이 활발히 일어나는 것을 확인할 수 있다. 또한 반응온도가  $450^{\circ}\text{C}$ 인 경우에는 연료전환율도 매우 낮지만, 전환된 에틸렌 대부분이 수소화 반응을 통해 또 다른 탄화수소로 전환되는 것을 알 수 있다. 이는 에틸렌 농도는 줄어들지만, 줄어든 에틸렌이 대부분 다른 탄화수소로 전환되어 SOFC에 공급될 경우 SOFC 연료극이 탄소침적의 위험에 노출되는 것은 동일하게 된다.

이를 통해 Pt 촉매의 경우에는 Ru 촉매와 Ni 촉매와 비교할 시 에틸렌 분해 반응에 대한 활성 및 반응 선택성 측면 모두에서 부적합하다는 것을 알 수 있다. 또한 본 실험에서 확인한 에틸렌 전환율 및 선택성 측면에서는 Ni 촉매가 우월하였지만 촉매의 탄소침적에 대한 내구성 측면을 추후 살펴보아야 할 것이다.

#### 4. 결 론

본 연구는 디젤 개질 가스 내 포함된 에틸렌(탄소 전구체) 제거를 위한 후개질 촉매 선정을 위한 후개질 특성 실험이다. Ru, Ni, 그리고 Pt 촉매를 이용하여 후개질 특성을 살펴보았으며, Ru과 Ni 촉매의 경우 에틸렌 전환율 Pt 촉매와 비교할 시 높았으며, 두 촉매는 유사한 전환율을 보였다. 다만 Ni 촉매의 경우에 좀 더 저온영역에서 반응 선택성이 Ru 촉매에 비해 수소화 반응이 억제되는 것을 확인할 수 있었다. Pt 촉매의 경우에는 연료전환 및 반응 선택성 측면 모두에서 Ru, Ni 촉매 대비하여 후개질 반응에 적합하지 못하였다. 추후 적합한 후개질 촉매 선정을 위해서는 Ru과 Ni 촉매의 탄소침적 내구성에 대한 실험이 이루어져야 할 것이다.

#### 후 기

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

#### References

- [1] R. Peters, R. Dahl, U. Kluttgen, C. Palm, D. Stolten, 2002, "Internal reforming of methane in solid oxide fuel cell systems," J. of Power Sources, Vol. 106, pp. 238-244.
- [2] N. Laosiripojana, S. Assabumrungrat, 2007, "Catalytic steam reforming of methane, methanol, and ethanol over Ni/YSZ: The possible use of these fuels in internal reforming SOFC," J. of Power Sources, Vol. 163, pp. 943-951.
- [3] J.R. Rostrup-Nielsen, I. Dybkjaer, T.S. Christensen, 1998, "Steam reforming of liquid hydrocarbons," Stud. Surf. Sci. Catal., Vol. 113, pp. 81-95.
- [4] Sangho Yoon, Joongmyeon Bae, Sunyoung Kim, Young-Sung Yoo, 2009, "Self-sustained operation of a kWe-class kerosene-reforming processor for solid oxide fuel cells," J. of Power Sources, Vol. 192, pp. 360-366.
- [5] Sangho Yoon, Inyong Kang, Gyujong Bae, and Joongmyeon Bae, 2007, "Effect of the molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$  and the molar  $\text{O}_2/\text{C}$  ratio on long-term performance of diesel autothermal reformer for solid oxide fuel cell," J. of the Korean Elec. Soc., Vol. 10, pp. 110-115.