

프로판의 pre-reforming 반응에 미치는 반응 변수와 탄소 침적의 영향

김성호, 정지혜, 한종희¹, 남석우¹, 임태훈¹, 이호인*
 서울대학교 공과대학 화학생물공학부 및 에너지 변환/저장 연구센터,
¹한국과학기술연구원 연료전지연구단
 (hilee@snu.ac.kr*)

The Effect of Reaction Variables and Carbon Deposition on the Pre-reforming of C₃H₈

Sung Ho Kim, Ji Hye Chung, Jonghee Han¹, Suk-Woo Nam¹, Tae-Hoon Lim¹,
 and Ho-In Lee*

School of Chemical and Biological Engineering & Research Center for Energy
 Conversion and Storage, Seoul National University

¹Fuel Cell Research Center, Korea Institute of Science and Technology
 (hilee@snu.ac.kr*)

서론

고체산화물 연료전지(solid oxide fuel cell, SOFC)는 그 작동 연료를 다양하게 사용할 수 있는 특별한 장점이 있다[1]. 고체산화물 연료전지의 연료극은 니켈을 근본으로 하는데, 이는 수소와 메탄을 연료로 각각 사용하여도 아무런 문제가 되지 않는다. 그러나 프로판이나 부탄같은, 긴 체인의 카본을 가진 탄화수소들을 연료로 사용할 경우에는 연료극에 코크가 형성되어 니켈전극의 비활성화의 원인이 된다[2]. 따라서 수소/탄소의 비가 작은 탄화수소를 연료로 사용하여 고체산화물 연료전지를 작동할 경우엔 코크 형성을 막는 것이 성능의 장기 유지에 중요한 과제가 된다[3].

Pre-reforming 반응은, 원래 낮은 수증기/탄소 비에서 naphtha의 메탄으로의 전환을 위해 개발되어졌던 것으로 수증기 개질공정에 앞서 시행한 과정이었다. Pre-reforming을 수행함으로써 다음의 장점을 얻을 수 있다. 첫째로, 다양한 종류의 공급원료(탄화수소)를 이용할 수 있으며, 둘째는 황으로부터 수증기 개질촉매의 보호역할을 하며, 셋째는 개질기의 안정한 성능 유지에 기여한다.

본 연구에서는 상용 pre-reforming용 촉매인 C11-PR의 성능을 평가하는 과정에서 반응 변수들이 pre-reforming에 미치는 영향을 살펴보았다.

실험

본 실험에 사용된 프로판 pre-reforming용 촉매는 Sud-Chemie사에서 개발된 C11-PR 상용 촉매이며, 반응에 사용하기 전에 600 °C에서 6 h동안 H₂/Ar 분위기에서 환원처리를 하였고, 5.1 g의 촉매를 반응에 사용하였다. 수증기는 가습기를 이용하여 수증기/카본의 비를 조절하였으며, 반응 후의 기체조성은 일산화탄소 분석기(Ultramat 6, Siemens) 및 가스 크로마토그래프(Agilent 3000A)를 이용하여 분석하였다.

결과 및 토론

본 실험은 상용 pre-reforming 촉매인 Sud-Chemie사의 C11-PR 촉매를 이용하여 반응 조건들이 프로판의 pre-reforming 반응에 미치는 영향을 확인하는 것으로, 먼저 반응온도가 프로판의 pre-reforming에 미치는 영향을 Figure 1에 나타내었다. Figure 1-a에서 알 수 있듯이, 반응온도가 350 °C에서는 60% 정도의 프로판 전환율을 보였으며, 반응온도를 상승시킬수록 프로판 전환율 역시 증가하여 80~85%에 다다랐지만, 400 °C와 450 °C

에서의 프로판 전환율의 차이는 미미하였다. 그러나, Figure 1-b가 보여주듯이, 반응온도 400 °C와 450 °C를 비교할 때, 400 °C에서 더 많은 양의 CH₄가 생성됨을 알 수 있다. 350 °C에서보다는 400 °C에서 높은 프로판 전환율로 인해 메탄 생성량이 더 많았으나, 450 °C에서는 메탄이 스팀과 반응해 수증기 개질반응이 일어나기 때문에 400 °C에서보다 더 낮은 메탄 생성량을 보이고 있다. Figure 1의 결과들로부터, 반응온도를 올릴수록 더 높은 프로판 전환율을 얻을 수는 있지만, 높은 전환율이 다량의 메탄 생성을 보장하지는 못하며, 400 °C가 최대의 메탄 생성량을 얻기 위한 최적온도임을 알 수 있었다.

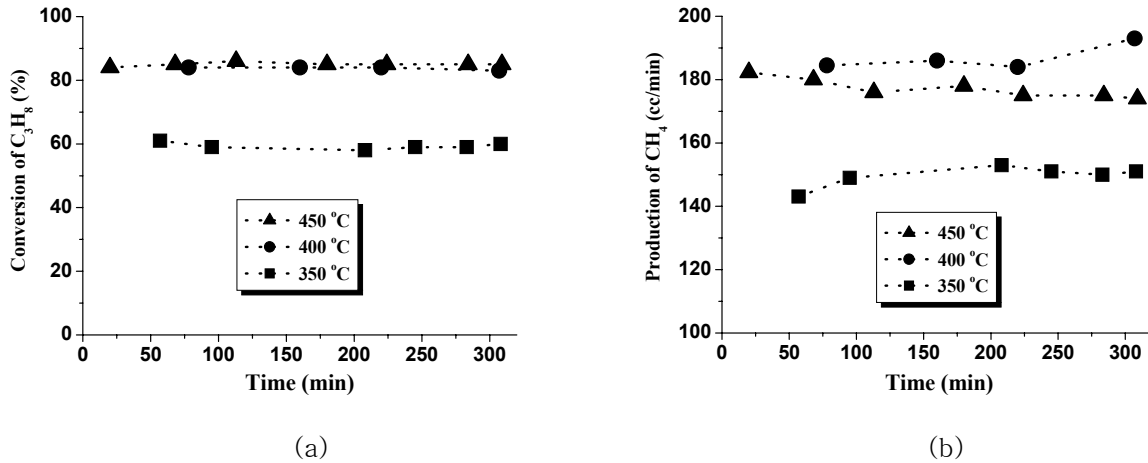


Figure 1. (a) C₃H₈ conversion and (b) the amount of production of CH₄ at S/C = 1 with C₃H₈(100 ml/min) at different reaction temperatures.

Pre-reforming 반응동안 가장 주의해야 할 점은 코킹의 형성이 일반적인 개질반응보다 훨씬 빠르다는 것이다. 개질반응에서는 반응양론비 이상의 산화제를 주입하여 촉매 표면에서의 코킹의 형성을 억제하지만, pre-reforming 반응은 과량의 산화제를 주입하지 않고 카본사슬의 분해반응에 의해 메탄의 생성을 유도하기 때문에 촉매 표면에서의 코킹 형성을 피할 수 없게 된다. 이는 상용촉매인 C11-PR을 사용했을 때에도 나타났는데, 그 결과를 Table 1에 도시하였다. 350 °C, S/C=1인 조건에서는 카본이 거의 생성되지 않았으며, 반응온도를 상승시킬수록 생성되는 카본의 양은 증가하였다. 카본 형성에 영향을 주는 반응변수들은 다양하지만, 온도와 S/C의 비가 대표적이다. 코킹을 피하기 위해서는 350 °C에서 반응을 수행하여야 하지만, 낮은 프로판 전환율과 적은 메탄 생성량 때문에 적합한 온도는 아니다. 더 높은 반응온도에서 반응을 수행하면서 코킹을 피하기 위해서 S/C의 비를 늘이는 것이 적합하지만 과도한 수증기의 공급은 SOFC 시스템의 전체적인 열 효율을 떨어뜨릴 수 있으므로 적정 수준의 S/C 비를 유지하여야 한다.

Table 1. The amount of coke deposition at various reaction conditions (*: the rate of carbon deposition)

	350 °C	400 °C	450 °C
S/C= 1	0 g	0.040 g (1.29x10 ⁻⁴ g/min)*	0.185 g (5.97x10 ⁻⁴ g/min)*
S/C= 2	-	-	0.004 g (1.29x10 ⁻⁵ g/min)*
S/C= 3	-	-	0 g

스팀은 개질반응에서 니켈 촉매상의 카본 생성을 억제하는 가장 효과적인 산화제이다. 그래서 S/C의 비를 1에서부터 3으로 증가시켰을 때 프로판 pre-reforming 후의 코킹 정도와 그것이 생성기체에 미치는 영향에 대해 알아보려고 하였다.

Figure 2-a는 450 °C에서 S/C = 1~3으로 변화시켰을 때의 프로판의 전환율을 나타낸 것으로 S/C의 비가 증가할수록 프로판의 전환율은 85% (S/C = 1)에서 82% (S/C = 2), 그리고 S/C가 3일 경우에는 75%로 점차 낮아지는 경향을 보이고 있다. 이는 본 실험에서 프로판의 유량을 100 ml/min으로 고정하였기 때문에 S/C의 비가 증가하면 GHSV (gas hourly space velocity, h⁻¹)가 수증기양의 증가에 의해 커지게 되고, 그것이 반응에 영향을 줄 수 있기 때문이다. Figure 2-b는 프로판 pre-reforming 반응 후에 생성되는 메탄의 양을 보여주고 있으며 S/C의 비가 1과 2일 경우는 180 ml/min 정도로 거의 비슷한 메탄 생성량을 보여주고 있으나, S/C가 3일 경우는 150 ml/min 정도로 감소하고 있다. 그 이유는 프로판의 전환율이 낮고 수증기의 양이 많아 pre-reforming 반응 중에 수증기 개질반응도 부반응으로 수반되었기 때문이다.

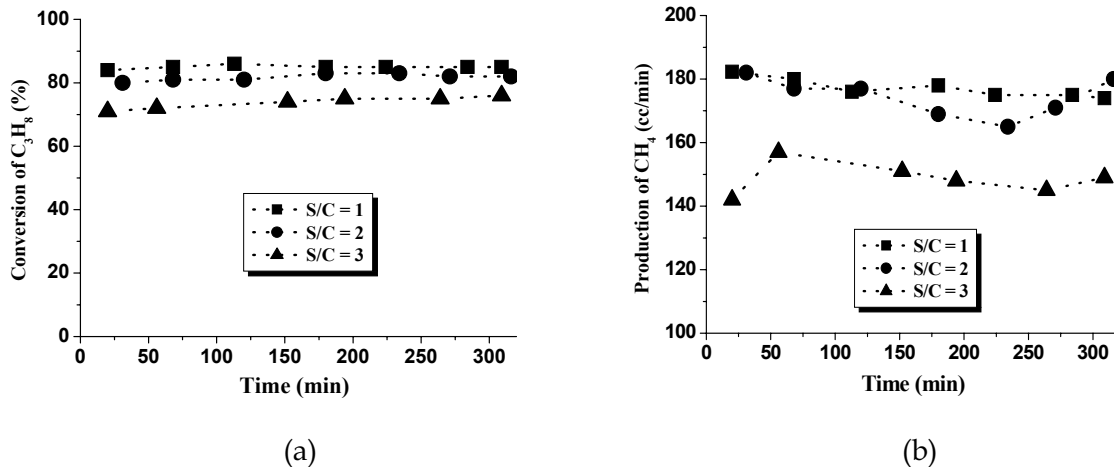


Figure 2. (a) C₃H₈ conversion and (b) the amount of production of CH₄ at 450 °C with C₃H₈(100 ml/min) by different steam to carbon ratios.

수증기 개질반응이 pre-reforming과 함께 진행된다면 프로판의 분해에 의한 메탄생성이 줄어들게 된다. 이는 촉매표면에서의 프로판 분해에 의한 카본 생성이 억제될 가능성 역시 높아지게 된다는 것을 의미한다. 또한 반응물 중의 수증기 농도가 높아져 촉매 표면에 카본이 생성되더라도 수증기와 카본이 만나 일산화탄소와 수소로 전환되는 카본의 가스화[4]가 일어나게 되어 카본의 생성이 억제된다. Table 1에 도시된 것처럼 S/C의 비가 1에서 3으로 높아질수록 그 침적량은 줄어들고 앞에서 언급한 이유들에 의해 카본이 침적되지 않음을 알 수 있다.

Figure 3은, 프로판의 양을 100 ml/min으로 고정한 후에 수증기 대 카본의 비를 1에서 3으로 증가시킨 경우에 있어 프로판의 전환율이 낮아진 이유가 증가한 수증기의 양에 의한 GHSV가 너무 높아져 그것이 전환율에 영향을 준 것인지, 아니면 프로판이 과량의 수증기에 의한 반응기체의 희석에 의해 전환율이 낮아진 것인지를 알아보기 위해 프로판의 양을 100 ml/min에 수증기 대 카본의 비가 1일 때의 GHSV와 동일하게 프로판을 40 ml/min으로 줄인 후에 S/C의 비를 3으로 하여 프로판 전환율을 측정된 결과이다. B와 C 조건은 프로판 전환율에 있어 2~3% 정도의 차이를 보이고 있지만, A와 B조건을 비교할 경우에는 프로판 전환율에 있어 약 7% 정도의 차이를 보이고 있다. 이러한 결과로부터 반응가스인 프로판과 수증기의 혼합에 의한 희석이 GHSV 영향보다 더 지배적임을 알 수 있다.

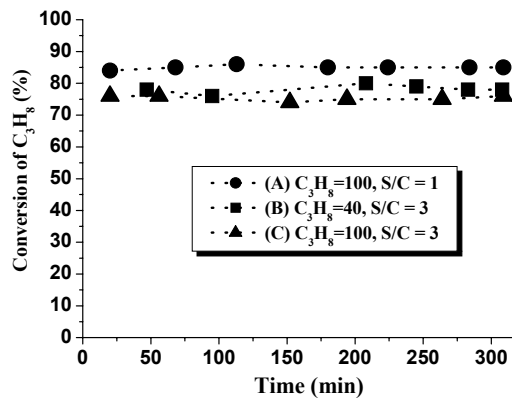


Figure 3. (a) C_3H_8 conversion during pre-reforming at 450 °C with different feed(C_3H_8) rate and S/C.

결론

상용 pre-reforming 촉매인 C11-PR를 이용해 프로판의 pre-reforming 반응이 반응 변수들에 의해 어떠한 영향을 받는 지를 확인하였으며, 그 변수로써 반응온도와 S/C, GHSV와 반응기체의 희석효과에 대해 알아보았다. 다양한 온도에서 프로판의 pre-reforming 반응을 수행한 결과, 400 °C 정도가 C11-PR를 사용한 경우에 있어 가장 적합한 반응온도였다. S/C의 비는 2정도가 프로판 pre-reforming 반응 수행동안 카본의 침적을 막으면서 수증기 개질반응의 지나친 진행을 줄일 수 있는 적당한 값이었다. 프로판 전환율 변화에 대하여는, 수증기에 의한 프로판 희석효과가 GHSV 변화효과보다 더 지배적이었다.

참고 문헌

- [1] Dokiya, M., "SOFC system and technology", *Solid State Ionics*, **152-153**, 383-392 (2002).
- [2] McIntosh, S. and Gorte, R.J., "Direct Hydrocarbon Solid Oxide Fuel Cells", *Chem. Rev.*, **104**, 4845-4865 (2004).
- [3] Eguchi, K., Kojo, H., Takeguchi, T., Kikuchi, R., and Sasaki, K., "Fuel flexibility in power generation by solid oxide fuel cells", *Solid State Ionics*, **152-153**, 411-416 (2002).
- [4] Trimm, D. L., "Catalysts for the control of coking during steam reforming", *Catal. Today*, **49**, 3-10 (1999).