

## 고체산화물 연료전지용 디젤 자열개질기의 장기성능에 미치는 H<sub>2</sub>O/C와 O<sub>2</sub>/C 몰 비의 영향

윤상호\* · 강인용 · 배규종 · 배중면

한국과학기술원 기계공학과

(2007년 4월 4일 접수 : 2007년 5월 8일 채택)

## Effect of the Molar H<sub>2</sub>O/C and the Molar O<sub>2</sub>/C Ratio on Long-Term Performance of Diesel Autothermal Reformer for Solid Oxide Fuel Cell

Sangho Yoon\*, Inyong Kang, Gyujong Bae, and Joongmyeon Bae

New Energy Conversion System Lab., Korea Advanced Institute of Science and Technology (KAIST),  
Department of Mechanical Engineering, 373-1 Guseong-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-701, Republic of Korea

(Received April 4, 2007 : Accepted May 8, 2007)

### 초 록

고온형 연료전지인 고체산화물 연료전지(solid oxide fuel cell, SOFC)는 연료에 대한 유연성(fuel flexibility)이 높다. 따라서 높은 에너지 밀도를 가진 디젤을 개질하여 SOFC를 운전하는 것은 효과적인 방법이다. 하지만 디젤이 가지는 특성으로 인해 디젤 자열개질기(autothermal reformer)는 운전 시간에 따라 탄소 침적(carbon deposition) 현상이 발생하여 개질기의 성능이 쉽게 저감된다. 개질기 성능 저감 현상 때문에 개질 가스들 중에 탄화수소 생성량이 많아지며, 이는 SOFC 성능도 저감시킨다. 이러한 현상은 연료극에 공급되는 탄화수소가 야기하는 탄소 침적으로 사료된다. 본 연구에서는 탄화수소가 SOFC에 주는 성능 저감을 확인하였으며, 연료전지 성능 저감을 줄이기 위한 디젤 자열개질기 반응물들의 조건 선정(H<sub>2</sub>O/C와 O<sub>2</sub>/C의 몰 비)을 통해 디젤 자열 개질기 특성을 살펴보았다. 특히 H<sub>2</sub>O/C = 0.8과 O<sub>2</sub>/C = 3인 디젤 자열개질 반응 조건에서 좋은 개질 성능을 확인할 수 있었다.

**Abstract :** Solid oxide fuel cell(SOFC) has high fuel flexibility due to its high operating temperatures. Hydrocarbonaceous fuels such as diesel has several advantages such as high energy density and established infrastructure for fuel cell applications. However diesel reforming has technical problems like coke formation in a reactor, which results in catastrophic failure of whole system. Performance degradation of diesel autothermal reforming (ATR) leads to increase of undesirable hydrocarbons at reformed gases and subsequently degrades SOFC performance. In this study, we investigate the degradation of SOFC performance(OCV, open circuit voltage) under hydrocarbon(n-Butane) feeds and characteristics of diesel reforming under various ratios of reactants(H<sub>2</sub>O/C, O<sub>2</sub>/C molar ratios) for improvement of SOFC performance. Especially we achieved relatively high performance of diesel ATR under H<sub>2</sub>O/C = 0.8, O<sub>2</sub>/C = 3 condition.

**Keywords :** Solid oxide fuel cell, Hydrogen, Autothermal reforming, Carbon deposition, Ethylene.

### 1. 서 론

연료전지(fuel cell)는 일반적으로 수소(hydrogen)를 연료로 사용하는 고효율 · 친환경 전기 에너지 변환 기구이며, 고온형 연료전지와 저온형 연료전지로 분류할 수 있다. 고온형 연료전지 중 고체산화물 연료전지(SOFC, solid oxide fuel cell)는 연료에 대한 유연성이 크며, 탄화수소 연료들을 개질하여 SOFC 연료극에 연료로써 공급하는 것은 연료전지의 상용화 측면에서 효과적인 방법이다. 여러 개질 방법들 중 자열개질(autothermal

reforming) 법은 반응물에 탄화수소와 함께 수증기, 공기 모두가 들어가는 발열반응을 보이는 개질 법이다. 자열 개질은 부분 산화를 통한 열생성량을 이용해 시스템의 자립 운전이 가능하며, 많은 수소를 얻을 수 있으며, 탄소 침적(Carbon deposition)을 억제 시켜주는 산소, 수증기 모두가 개질반응에 참여해 다른 개질 법들에 비해 탄소 침적을 크게 줄일 수 있다. 자열개질 화학식은 식 (1)과 같이 표현할 수 있다.

ATR : C<sub>n</sub>H<sub>m</sub> + air + H<sub>2</sub>O → H<sub>2</sub> + N<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O + carbon oxides + hydrocarbons, ΔH < 0. (1)

탄화수소 연료들 중 액체 연료인 디젤(diesel)은 단위 체적 · 질량 당 높은 에너지 밀도를 지니고 있는 연료이다. 하지만, 디

\*E-mail: nevertheless@kaist.ac.kr

젤이 가지는 특성으로 인해 디젤 자열개질은 황에 의한 개질 촉매의 피독 현상, 디젤 연료의 기화 및 혼합 문제, 개질 반응에 의한 탄소 침적(carbon deposition)과 같은 여러 문제점들이 발생되어 개질기 및 연료전지 운전의 장기 성능 확보가 어렵다.<sup>1)</sup>

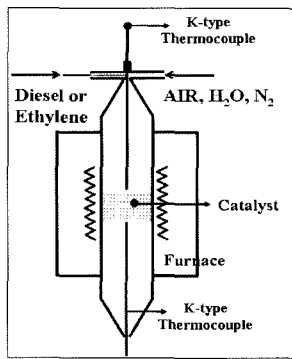
이 중 디젤 자열개질에 의한 탄소 침적은 개질기의 성능을 급격히 저하시키는 주원인이 된다. 개질기 성능 저하의 주원인인 탄소 침적은 방향족 성분들(aromatics)과 불포화 탄화수소(olefins)들에 의해 발생된다.<sup>2,3)</sup> 불포화 탄화수소들 중 에틸렌(ethylene, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)은 대표적인 탄소 전구체(precursor)<sup>4)</sup>로 알려져 있다. 이미 진행되어진 선행 연구에서도 디젤 자열개질기의 운전 시간에 따라 개질기 성능의 저감현상과 함께 에틸렌의 생성량이 뚜렷이 증가하는 것을 확인할 수 있었다.<sup>1)</sup> 일단 자열개질 성능이 저감되면 연료 전환율이 급격히 떨어지며, 그로 인해 개질 후 생성된 생성물들 중 에틸렌이 포함된 미반응 탄화수소들이 상당량 생성된다. 이러한 상황에서 생성된 가스를 SOFC에 공급할 경우 SOFC 연료극(anode) 내에는 심각한 탄소 침적이 발생되어 SOFC 운전의 성능 확보가 어렵다.

본 연구에서는 디젤 자열개질기 및 연료전지의 장기운전 성능 저감의 원인이 되는 탄소 침적 및 미반응 탄화수소 생성량을 줄이기 위해 디젤 개질반응기의 반응 조건을 확보하기 위한 연구를 시행하였다.

2. 실험 방법

디젤 자열개질을 위한 실험 장치 및 SOFC의 단전지 측정 장치를 Fig. 1에서 보는 것과 같이 구성하였다.

디젤 자열개질기는 반응물인 공기, 물, 연료(디젤)가 전기로(furnace) 내에 위치한 반응기 내로 공급 된다. 공기는 일반 압



(a)

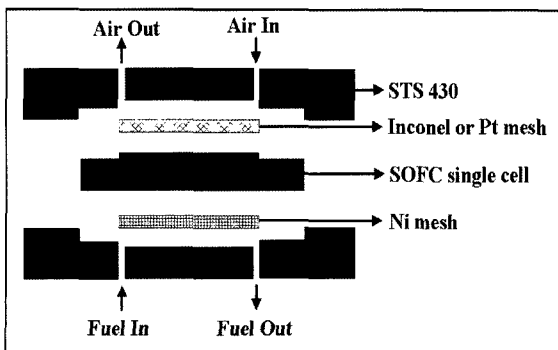


Fig. 1. A schematic of (a) ATR reactor in furnace and (b) SOFC single cell.

축공기를 사용하였으며, 물은 탈이온 과정을 거친 초순수물(> 15MΩ)을 사용하였다. 연료는 합성디젤(synthetic diesel) 및 상용 디젤(GS caltex)을 사용하였다. 모든 기체는 MFC(mass flow controller)로 유량을 제어하며, 연료(디젤)와 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 통해 분석하였다.

자열개질에 필요한 반응 조건은 H<sub>2</sub>O/C, O<sub>2</sub>/C 몰 비를 변화시켜가며 특성을 살펴봄(이 후 H<sub>2</sub>O/C, O<sub>2</sub>/C 몰 비는 H<sub>2</sub>O/C, O<sub>2</sub>/C로 표현), GHSV(gas hourly space velocity)는 12,500/h로 고정하여 실험을 하였다. 촉매는 이미 진행했던 선행 연구에서 디젤 자열개질 반응에 좋은 특성을 보여준 CGO-M1 촉매를 사용하였다.<sup>5)</sup> 또한, 모든 개질 반응 실험은 반응기 내 온도를 800°C로 일정하게 유지한 상태로 수행하였다.

연료전지 성능 평가 장치는 전기로 내에 SOFC 단전지를 이용하여 공기극(cathode)에는 일반 압축 공기를 공급하였으며, 연료극에는 수소만을 공급한 경우와 normal-부탄과 수증기를 H<sub>2</sub>O/C를 1.5로 유지된 상태로 공급하여 SOFC 단전지의 OCV(open circuit voltage) 성능을 분석하였다.

3. 실험 결과 및 토의

3.1 탄화수소가 연료전지의 성능에 미치는 영향

연료전지는 크게 저온형 연료전지와 고온형 연료전지로 나눌 수 있다. 그 중 고온형 연료전지는 작동 온도가 높아 연료에 대한 유연성이 크다. 고온형 연료전지의 연료극에서는 수소 이외에 일산화탄소(CO)도 수소와 같이 연료로 사용 가능하다.<sup>6)</sup> 또한, 고온형 연료전지 중 Ni-YSZ를 연료극으로 사용하는 SOFC의 경우 작동 온도가 700°C 이상에서 메탄(CH<sub>4</sub>)을 수증기와 함께 연료극에 공급할 경우 식 (2)와 같은 메탄과 수증기의 내부 개질 반응이 일어난다.<sup>7)</sup>



식 (2)와 같은 반응 후 SOFC의 연료극에서 내부 개질 반응으로 생성된 수소와 일산화탄소는 SOFC의 연료로 이용되어 SOFC의 운전을 가능케 한다.<sup>7)</sup> 하지만, 메탄과 수증기의 비가 적절하지 못할 경우에는 연료극 내에 탄소 침적이 발생한다. 탄소 침적은 연료극의 반응 면적을 줄여 SOFC의 성능을 저감시킨다. 반응물들 중 메탄 내 탄소와 수증기의 비가 1.5 이상(H<sub>2</sub>O/C > 1.5)인 경우에는 연료전지 내 탄소 침적이 발생되지 않아 SOFC의 성능이 수소를 연료로 사용한 경우와 같이 유지된다.<sup>8)</sup>

하지만, 메탄과 달리 C<sub>2</sub>H<sub>x</sub> 이상의 탄화수소들이 SOFC 연료극에 공급되면 수증기를 연료와 함께 충분히 공급하더라도 연료극 내에 심각한 탄소 침적이 발생해 SOFC의 성능을 저감시킨다. Fig. 2는 탄화수소들 중 normal-부탄(n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>)을 수증기와 함께 SOFC 단전지의 연료극으로 공급하며 단전지의 OCV를 측정된 결과이다. 메탄과 수증기를 이용한 연료극 내부 개질 반응을 통해 단전지의 성능을 확보한 경우와 같이 H<sub>2</sub>O/C 조건을 1.5로 하여 normal-부탄과 수증기를 SOFC 연료극으로 공급하였다. 그 결과 수 시간 내에 SOFC 단전지의 전압강하 현상이 두드러지게 나타났다. 이는 normal-부탄이 연료극 내에서 수증기와

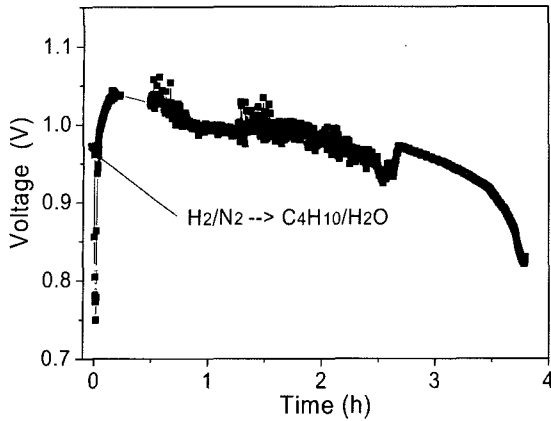


Fig. 2. OCV of SOFC using internal reforming of n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> (H<sub>2</sub>/ N<sub>2</sub>// Air = 180/ 270// 504, OCV, Active Area = 75.5 cm<sup>2</sup>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> = 12.2 sccm, H<sub>2</sub>O = 73.2ul/min(l), H<sub>2</sub>O/C = 1.5, N<sub>2</sub> = 93 sccm)

함께 내부 개질 반응이 충분히 일어나지 못해 내부 개질 반응 과정에서 심각한 탄소 침적이 연료극에 발생한 것으로 판단된다.

이 결과는 탄화수소 연료들의 개질을 통한 SOFC 운행 시, SOFC 연료극으로 공급되어지는 연료 중 탄화수소가 포함된 상태에서는 SOFC의 성능이 급격히 저감될 수 있음을 보여준다. 특히 디젤 개질을 통한 SOFC 운전에서는 디젤 개질기의 성능이 우선 보장 되어야 SOFC의 성능이 보장된다. 이는 높은 탄소수의 탄화수소 연료인 디젤이 개질 반응 후 생성물들 중 탄화수소의 생성량이 다른 탄화수소 연료들에 비해 높기 때문이다.

따라서 디젤 개질기의 성능을 향상 시켜 개질 생성물들 중 탄화수소의 비중을 줄이는 것은 SOFC 시스템의 성능 확보를 위해 중요하다.

3.2 디젤 자열개질기의 장기운전 성능

디젤 연료가 가지는 특성으로 인해 디젤 자열개질 반응 시 탄화수소의 생성량이 다른 탄화수소 연료들에 비해 많다. 탄화수소 생성량을 줄이기 위해서는 디젤 자열개질의 반응 특성을 살펴보아야 한다. 우선 디젤 자열개질에서 반응물들(air, diesel, H<sub>2</sub>O)이 반응하여 어떤 형태로 촉매에 도달되는지를 살펴보았다. 개질 반응기 내에 촉매를 비워둔 상태에서 개질기 운전을 통해 생성물들을 분석하였다. 실험은 촉매 1ml이 반응기 내 존재한다는 조건에서 반응조건을 GHSV = 12,500/h, O<sub>2</sub>/C = 0.7, H<sub>2</sub>O/C = 1.25, 2, 3으로 설정하여 각각 시행했다.

Fig. 3과 같이 디젤 자열개질기에서 반응물들이 촉매에 도달하기 이전에 상당부분의 디젤이 공기, 수증기와 화학반응을 통해 분해 반응이 일어났음을 연료 전환율 및 생성물들의 조성을 통해 알 수 있다. 특히 생성물들 중 탄소 전구체인 에틸렌이 상당 부분 포함되어 있다. 이는 디젤 개질 반응 중 촉매에서 에틸렌을 통한 탄소 침적 현상과 함께 반응물들이 촉매에 전달되기 전 디젤의 열분해를 통한 탄소 침적도 일어날 수 있음을 보여준다.

또한, 반응물들 중 수증기의 양을 증가시켰음에도 불구하고 생성물의 조성 및 연료 전환율은 비슷했다. 이를 통해 촉매에 반응물들이 전달되기 이전의 반응에는 반응속도가 수증기에 비해 빠른 산소가 대부분 디젤과 반응하며, 촉매에 도달하는 에틸렌의 양은 탄소 1 몰에 대한 수증기 비의 변화를 통해서도 제어될 수 없음을 보여준다.

이에 반응기 내 촉매에 의한 반응 특성을 살펴보기 위해 CGO-MI

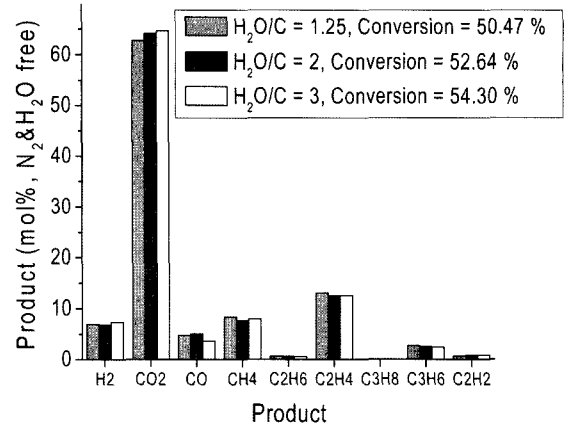


Fig. 3. Product distribution at blank reactor, Synthetic diesel, GHSV = 12,500/h, O<sub>2</sub>/C = 0.7, No catalyst.

촉매 1ml을 설치 후 GHSV=12,500/h, O<sub>2</sub>/C=0.7, H<sub>2</sub>O/C=1.25의 반응 조건으로 디젤 자열개질기의 장기 특성을 살펴보았다.

Fig. 4와 같이 디젤 자열개질기 운전 시간에 따라 연료 전환율(fuel conversion) 및 개질 효율(reforming efficiency)은 감소했으며, 미반응 탄화수소들의 양은 증가했다. 여기서 연료 전환율은 일반적으로 식 (3)과 같이 정의하나, 디젤의 경우 개질 생성물 분석의 한계로 참고문헌<sup>9)</sup>에서 정의한 바와 같이 개질 반응기 입구와 출구에서의 탄소 균형을 통해 계산하였다. 또한 개질 효율은 식 (4)<sup>10)</sup>와 같이 정의하여 사용하였으며, 각 성분의 LHV(low heating value) 값들은 Table 1과 같다.

연료 전환율(fuel conversion(%)) =

$$\frac{X_k^0 - X_k}{X_k^0} \times 100 \quad (X : \text{mole, } k : \text{species}) \quad (3)$$

개질 효율(reforming efficiency(%)) =

$$(LHV \text{ of } H_2 + CO) / (LHV \text{ of Diesel}) \times 100 \quad (4)$$

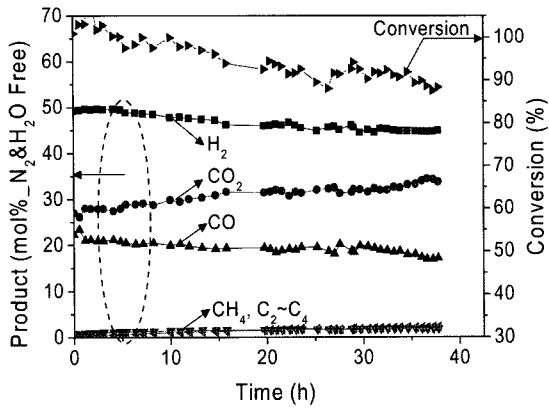
개질기의 성능이 저감됨에 따라 개질 가스 속에 포함된 에틸렌의 증가 비율은 다른 탄화수소들에 비해 두드러진다. 이처럼 디젤 자열개질기의 장시간 운전이 지속될 시 탄소 전구체인 에틸렌의 양은 증가하며, 탄소 침적으로 인한 개질기의 성능 저감은 계속된다. 이를 통해 에틸렌이 자열개질 성능을 저감시키는 탄소 침적의 원인임과 동시에 개질 성능 저감의 지표임을 알 수 있다. 이와 같은 상황에서 미반응 탄화수소들 생성량이 계속 증가할 경우에는 개질기의 성능뿐만 아니라, 연료전지의 성능도 저감 시키게 된다.

디젤 자열개질기의 장기 성능 보장을 위해 반응물들의 촉매 반응을 통한 탄소 침적 제거는 필수적이다. 식 (5)와 같이 수증기를 통해 탄소 침적은 촉매 반응을 통해 제거될 수 있다.<sup>7)</sup>

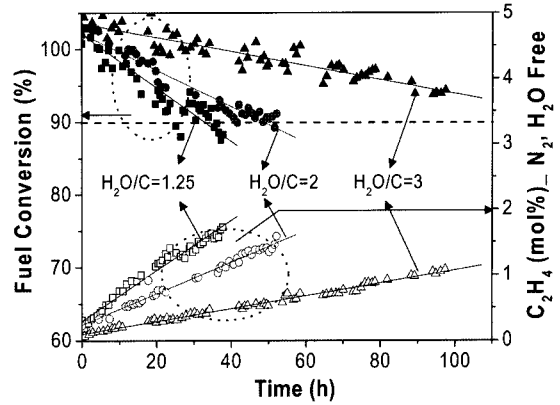


식 (5)의 반응을 유도하기 위해 H<sub>2</sub>O/C를 2, 3으로 증가시켜 H<sub>2</sub>O/C = 1.25일 때와 개질 반응 특성을 비교했다.

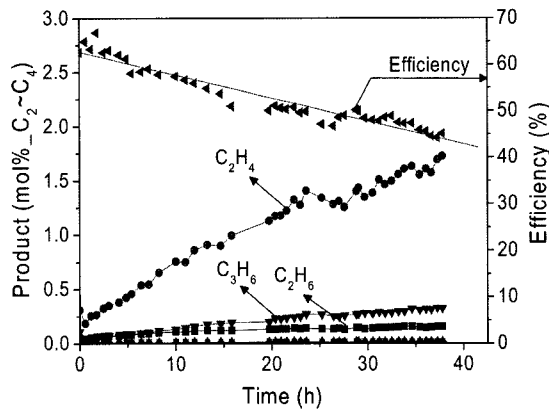
Fig. 5에서 확인할 수 있듯이 반응물들 중 수증기의 비가 증가함에 따라 디젤 개질 효율과 연료 전환율의 감소 비율이 줄어들었다. 이와 함께 Fig. 6과 같이 에틸렌 및 미반응 탄화수소의 생성량 및 증가 비율 역시 줄어들었다. 즉, 반응물들 중 H<sub>2</sub>O/C가 증가함에 따라 촉매에서 식 (5)의 반응이 활발히 진행



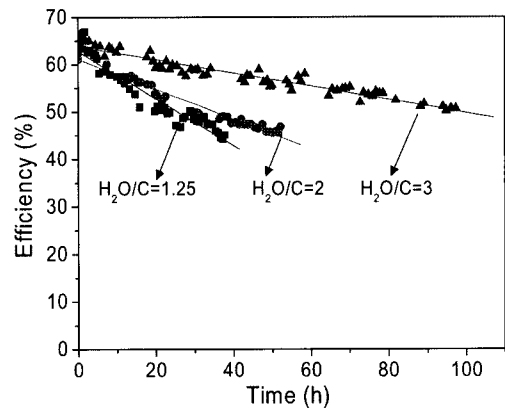
(a)



(a)



(b)



(b)

Fig. 4. (a) Product distribution and fuel conversion vs. operating time (b) Low hydrocarbon distribution and efficiency vs. operating time GHSV = 12,500/h, O<sub>2</sub>/C = 0.7, H<sub>2</sub>O/C = 1.25.

Fig. 5. (a) Fuel conversion & product(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) distribution vs. operating time (b) Efficiency vs. operating time.

Table 1. Low heating values of H<sub>2</sub>, CO and diesel

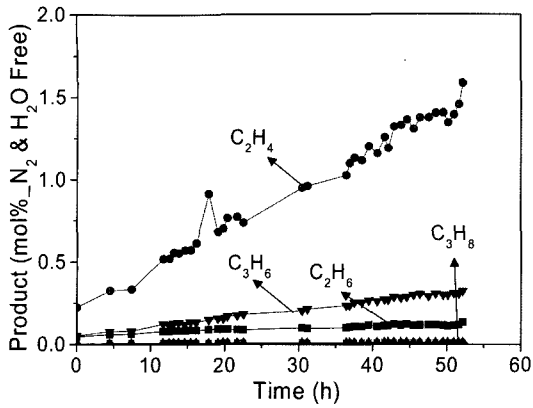
	H <sub>2</sub>	CO	Diesel
LHV (kJ/mol)	241.8268	282.9639	6772.976

되어 반응기 내 탄소 침적을 줄일 수 있었으며, 디젤 자열개질기의 장기 성능이 향상되었다. 특히 연료전지 성능에 직접적인 영향을 주는 디젤 개질기의 연료 전환율을 살펴보면 H<sub>2</sub>O/C = 1.25, 2, 3인 각각의 경우에 H<sub>2</sub>O/C가 증가함에 따라 디젤 자열개질기의 운전 시간에 따른 연료 전환율 감소 비율이 줄어든다. 이는 수증기 양이 증가함에 따라 미반응 탄화수소의 생성량이 줄어들음을 의미하며 연료전지의 성능 확보에도 긍정적인 영향을 미친다. 또한, 수증기의 양이 증가함에 따라 초기 개질 효율도 조금씩 증가하였으며, 장기 성능의 향상으로 개질 효율의 저감 비율도 줄어들었다. 이같이 수증기의 양이 증가함에 따라 디젤 자열개질기의 장기 성능 확보 및 개질 효율 증가의 원인은 반응물들 중 과급되어진 수증기에 의해 반응기 내에서 수증기에 의한 탄소 제거 반응과 함께 동시에 수소 및 일산화탄소 생성이 이루어 졌기 때문이다.

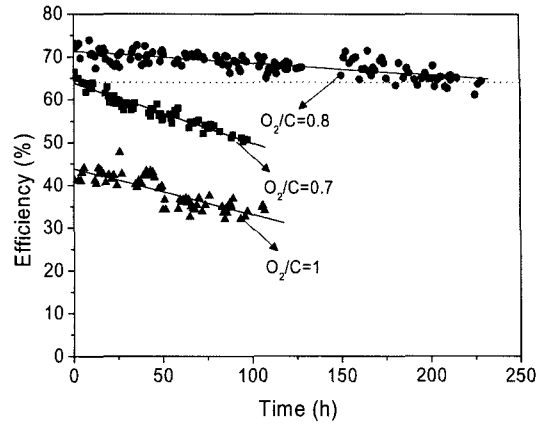
탄소 1 몰에 대한 수증기 비 변화를 통한 디젤 자열개질 성

능 특성 파악 실험들 중 가장 뛰어난 개질 성능을 보인 반응 조건(O<sub>2</sub>/C = 0.7, H<sub>2</sub>O/C = 3)에서도 운전 시간에 따라 연료전지의 성능을 저감 시키는 탄화수소들의 생성량은 꾸준히 증가한다. 이는 촉매가 비어있는 반응기에서 디젤의 반응을 통해 확인하였듯이 수증기의 양 변화는 촉매에 반응물들이 전달되기 이전에 디젤 열분해 과정에서 탄소 침적 및 다량의 에틸렌 생성에는 영향이 미치지 않는 것과 관련이 있다. 수증기 양의 증가와 무관하게 반응물이 촉매로 이동하는 과정에서 개질기 및 연료전지 성능의 저감 원인인 되는 탄화수소가 다량 발생된다. 반응물들의 촉매 전달 과정에서 탄화수소 제거를 위해서는 수증기에 비해 반응속도가 빠른 산소의 양을 변화시켜야 할 것이다.

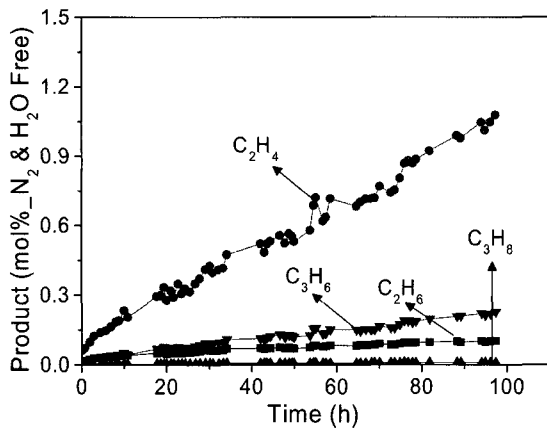
반응물들 중 산소 양의 변화에 따른 개질 특성을 살펴보았다. 반응 조건은 탄소 1 몰에 대한 수증기 비 변화 실험과 같이 촉매 1 ml을 기준으로 GHSV = 12,500/h에 H<sub>2</sub>O/C = 3에서 O<sub>2</sub>/C를 0.7에서 0.8, 1로 증가시키며 실험을 시행했다. O<sub>2</sub>/C가 0.8, 1인 상황에서는 연료를 합성디젤이 아닌 상용 디젤(GS caltex)을 사용했다. 상용 디젤을 사용할 경우 디젤의 정확한 화학식을 알 수 없어 연료 전환율은 계산하지 못하였다. 산소 양 변화에 따른 개질 특성을 비교함에 있어 상용 디젤을 사용하여 연료 전환율의 비교는 할 수 없지만, 개질기 운전 시간에 따른 개질 효



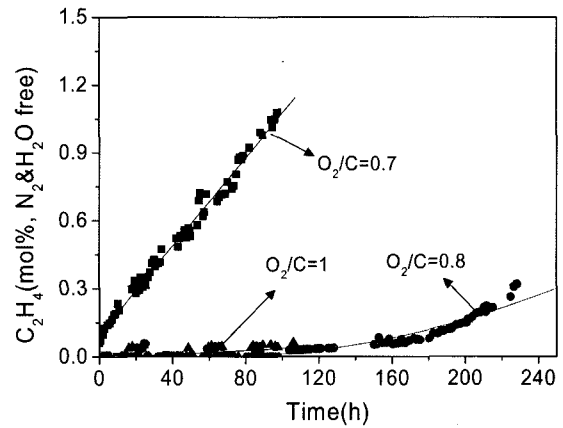
(a)



(a)



(b)



(b)

Fig. 6. (a) Low hydrocarbon distribution vs. operating time at (a)  $O_2/C = 0.7$ ,  $H_2O/C = 2$  and (b)  $O_2/C = 0.7$ ,  $H_2O/C = 3$ .

Fig. 7. (a) Efficiency and (b)  $C_2H_4$  distribution vs. operating time.

을 및 에틸렌 및 미반응 탄화수소의 생성량 증가율을 통해 산소 양 변화에 따른 각각의 개질 특성들을 비교해 보았다.

Fig. 8과 같이 산소의 양이 증가함에 따라 미반응 탄화수소의 증가량이 크게 줄어들었다. 이는 반응성이 좋은 산소의 양이 증가함에 따라 디젤의 열분해 과정에서 산소가 적극적으로 반응에 참여해 탄화수소들을 효과적으로 분해하였기 때문이다. 또한 산소 공급 양 증가로 인해 개질 반응물들의 반응에 의한 발열량이 증가한다. 그에 따라 반응기 내 온도가 상승하며, 이러한 현상 역시 개질 성능 향상에 도움을 준다.<sup>9)</sup> Fig. 7 및 Fig. 8에서  $O_2/C = 1$ 인 경우는  $O_2/C = 0.7$ 인 경우에 비해 개질 효율 감소 비율이 줄었으며, 개질 운전 시간이 100시간이 경과되어도 에틸렌과 탄화수소들의 양이 생성물들 중 미량만 나타났다. 하지만, 과급되어진 산소로 인해 대부분의 디젤이 반응기 내에서 산소와의 연소 반응에 참여해  $O_2/C$ 가 0.7일 때와 비교해 수소 생성량이 감소했으며 이산화탄소( $CO_2$ )의 생성량은 크게 증가했다. 그로 인해 개질 효율이  $O_2/C = 0.7$ 인 경우에 비해 크게 감소했다.

이에 반해  $O_2/C = 0.8$ 인 경우에는  $O_2/C = 0.7$ , 1인 경우와 비교하여 높은 개질 효율 및 안정된 장기 성능을 확보할 수 있었다. 개질 효율이 70%에 달하였으며, 생성물들 중 미반응 탄화수소와 탄소 전구체인 에틸렌은 미량만 생성되었다.

산소의 양이 증가함에 따라 반응물들이 촉매에 전달되기 이전의 디젤 열분해 과정에서 연료잔지 및 개질기의 성능 저감의 원인이 되는 탄화수소를 효과적으로 분해하였다. 하지만, 산소의 양이 일정 비를 지나감에 따라 디젤의 완전 연소 반응에 가까워져 수소 생성량은 줄어들며 이산화탄소의 생성량은 높아져 개질 효율은 저감되었다.

반응물인 수증기 및 산소의 양을 변화시킨 각 실험들을 종합하여 볼 때 디젤 자열개질기의 장기운전 성능은 생성물들 중 탄화수소의 생성량으로 평가할 수 있다. 특히 생성된 탄화수소들 중 에틸렌은 개질기 내 성능 저감의 지표이자 탄소 침적의 원인이 됨을 알 수 있었다. 디젤 개질기 운전 시간에 따른 개질기 내 탄소 침적 및 미반응 탄화수소 생성량 증가율은 개질 반응물들의 조건과 밀접한 관계가 있다는 것을 알 수 있다. 디젤 자열개질기의 성능 저감의 원인이 되는 탄화수소 및 에틸렌의 생성은 두 부분으로 나누어 설명할 수 있다. 반응물들이 촉매에 전달되는 과정에서의 분해와 디젤의 열분해 후 촉매에서의 반응이 그것이다. 이러한 탄화수소 및 에틸렌 생성을 억제하기 위해서는 각각의 경우에 대한 적절한 반응 조건 선정이 필요하다. 반응물들의 촉매 반응에 의해 생성되는 탄화수소 및 에틸렌은  $H_2O/C$  조건 변화를 통해 억제할 수 있다. 또한 반응물

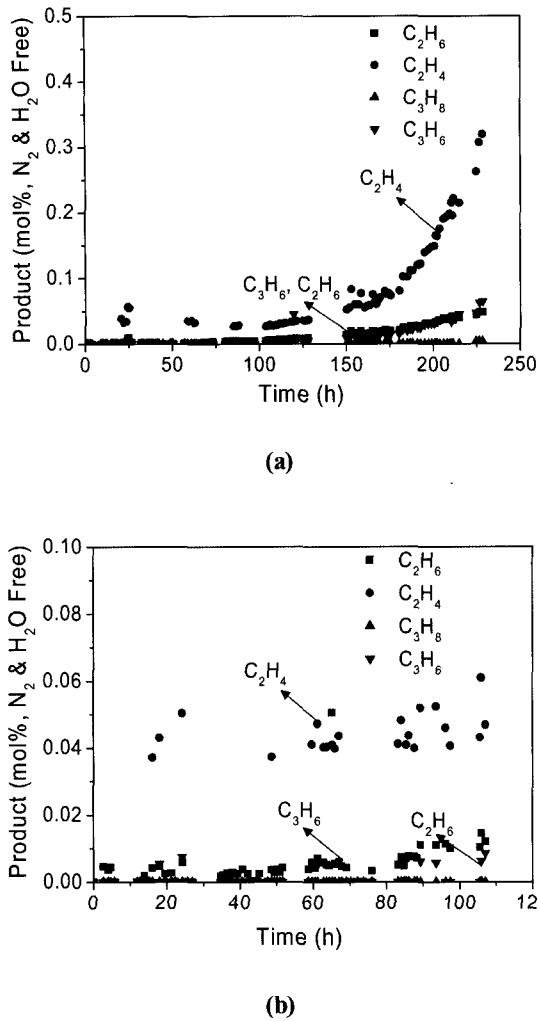


Fig. 8. (a) Low hydrocarbon distribution vs. operating time at (a)  $O_2/C = 0.8$ ,  $H_2O/C = 3$  and (b)  $O_2/C = 1$ ,  $H_2O/C = 3$ .

들의 전달 과정에서 지배적으로 반응에 참여한 반응물은 산소이며, 반응물들의  $O_2/C$  조건 변화를 통해 탄화수소 및 에틸렌 생성을 억제할 수 있다. 하지만 반응물들 내 산소의 비가 일정 부분을 넘어서게 되면 오히려 디젤의 연소 반응으로 인해 개질 효율 저감 현상이 나타나며 개질 반응의 고효율을 위해서는 적절한  $O_2/C$  조건이 선정되어야 한다.

본 연구에서는 이러한 결과들을 토대로 반응물들인 산소 및 수증기의 반응 조건 변화를 통해 디젤 자열개질기의 성능을 확보함과 동시에 개질 생성 물질들 중 미반응 탄화수소의 양을 저감시켰다. 이러한 개질 생성 가스가 SOFC에 공급될 시 연료극의 탄소 침적 현상을 피할 수 있을 것이며 SOFC의 장기 성능을 유지할 수 있을 것이다.

#### 4. 결 론

탄화수소 개질을 이용한 SOFC 운전에서는 미반응 탄화수소로 인한 SOFC 내 연료극에서의 탄소 침적으로 인해 연료전지의 성능은 저감된다. 특히 디젤 자열개질기를 이용한 SOFC 운전에서는 디젤의 특성으로 인해 디젤 개질기 운전 시 개질기 내 탄소 침적 현상이 쉽게 발생하며, 그 결과 개질기의 성능 저

감 현상이 나타난다. 개질기의 성능 저감 현상은 개질 생성 가스들 중 다량의 탄화수소 생성을 야기 시키며, 생성된 탄화수소들을 SOFC 연료로 사용할 경우에는 수증기가 연료전지에 함께 공급되어 내부 개질 반응이 일어나도 연료극에서의 탄소 침적 발생으로 SOFC 장기 성능 확보가 어렵다. 연료전지의 성능 확보를 위해서는 디젤 개질기 내 반응물들인 산소와 수증기의 반응 조건 변화를 통해 개질 생성물들 중 탄화수소 양을 줄여야 한다. 탄화수소 생성량은 반응물들의 촉매 전달 과정 및 촉매에서의 반응에 의해 결정된다. 반응물들의 촉매 전달 과정 및 개질 반응 중 생성되는 탄화수소 생성량을 최소화하기 위해서는 복합적으로 작용하는 산소와 수증기 반응을 고려해 적절한 산소 및 수증기 양 선정이 필요하다. 반응물들의 여러 조건 변화를 통해 디젤 자열개질 반응 조건을  $GHSV = 12,500/h$ ,  $O_2/C = 0.8$ ,  $H_2O/C = 3$ 로 선정하였을 경우 다른 조건들에 비해 안정적인 디젤 개질 운전을 수행할 수 있었다. 또한 70% 가량의 개질 효율을 이끌어낼 수 있었으며, 개질 효율의 저감 비율 및 SOFC 성능 저감의 주 원인이 되는 탄화수소 생성량도 줄일 수 있었다.

#### 감사의 글

이 연구는 산업자원부 지원의 “미래형 자동차 배기가스 제로화 기술개발” 과제 및 “5kW<sub>e</sub> 열병합 SOFC 발전시스템 개발” 과제의 일부로 수행되었습니다. 또한 교육인적 자원부 BK21 과제의 지원으로 수행되었습니다. 연구비 지원에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. Inyong Kang, Sangho Yoon and Joongmyeon Bae, 'Experimental Study on Self-sustaining Diesel Autothermal Reactor' Proceeding of the KSAE 2006 Fall Annual Meeting, I, 441, (2006).
2. Inyong Kang, Gyujong Bae, Joongmyeon Bae, 'The Study on Hydrocarbon Reforming to Produce Hydrogen' Proceeding of the KSME 2005 Fall Annual Meeting, 2005, KSME 05F026.
3. M. Flytzani-Stephanopoulos, G. E. Voecks, 'Autothermal reforming of aliphatic and aromatic hydrocarbon liquids' International Journal of Hydrogen Energy, 7, 539(1983).
4. J.R. Rostrup-Nielsen, I. Dybkjaer, T.S. Christensen, 'Steam reforming of liquid hydrocarbons' Stud. Surf. Sci. Catal. 113, 81(1998).
5. Inyong Kang, Sangho Yoon, Junghyun Kim and Joongmyeon Bae, 'High Performance of Ceria-supported Metal(M1) for Diesel Autothermal Reforming' Proceedings of Fuel Cells Symposium 2006 in Korea, 13, 19(2006).
6. T.Aicher, B.Lenz, F.Gschnell, U. Groos, F.Federici, L.Capriale, L.Parodi, 'Fuel processors for fuel cell APU applications' Journal of Power Sources, 154, 503(2006).
7. Tatsuya Takeguchia, Yukimune Kania, Tatsuya Yanoa, Ryuji Kikuchia, Koichi Eguchia, Keigo Tsujimoto, Yoshitaka Uchida, Akira Uenoc, Koiji Omshokic, Masanobu Aizawa, 'Study on steam reforming of CH<sub>4</sub> and C<sub>2</sub> hydrocarbons and carbon deposition on Ni-YSZ cermets' Journal of Power Sources, 112, 588(2002).
8. Yunhyeok Kang, "A study on the suppression of carbon deposition in solid oxide fuel cells through methane internal reforming," Master's thesis, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Department of Mechanical Engineering(2006).
9. Inyong Kang, J.M. Bae, 'Autothermal Reforming Study of Diesel for Fuel Cell Application' Journal of Power Sources, 159, 1283(2006).
10. S. Ahmed and M. Krumpelt, 'Hydrogen from hydrocarbon fuels for fuel cell' International Journal of Hydrogen Energy, 26, 191(2001).