

카본블랙 촉매를 이용한 유동층 반응기에서 메탄과 프로판 혼합물의 촉매 분해에 의한 수소생산 연구

이 승철, 윤 용희, 한 귀영¹⁾

Hydrogen production by catalytic decomposition of methane and propane mixture over carbon black catalyst in a fluidized bed

Seung chul Lee, Yong hee Yoon Gui Young Han¹⁾

Key words : Hydrogen(수소), Methane(메탄), Carbon black(카본블랙), Fluidized bed(유동층 반응기), thermocatalytic decomposition(촉매분해)

Abstract : A fluidized bed reactor made of quartz with 0.055 m I.D. and 1.0 m in height was employed for the thermocatalytic decomposition of methane to produce CO₂ - free hydrogen . The fluidized bed was proposed for the continuous withdraw of product carbons from the reactor. The methane decomposition rate with the carbon black N330 catalyst was quickly reached a quasi-steady state rate and remained for several hour. The methane and propane mixture decomposition reaction was carried out at the temperature range of 850 - 900 °C, methane and propane mixture gas velocity of 1.0 U_{mf} ~ 3.0 U_{mf} and the operating pressure of 1.0 atm. Effect of operating parameters such as reaction temperature, gas velocity on the reaction rates was investigated. The produced carbon by the methane decomposition was deposited on the surfaces of carbon catalysts and the morphology was observed by TEM image.

Nomenclature

U_{mf} : minimum fluidization velocity, cm / s

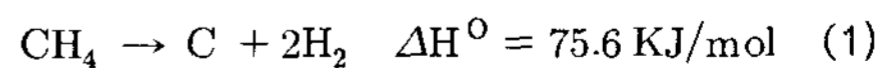
VHSV : volume hour space velocity, cm³ / g_{cat} hr

1. 서론

수소에너지는 21세기 환경문제와 에너지 문제를 동시에 해결할 수 있는 미래의 청정에너지 원이다. 이런 수소는 에너지원으로 연소 시 극소량의 NO_x가 생성되는 것을 제외하고는 공해 물질이 생산되지 않으며, 직접 연소에 의한 연료 또는 연료전지 등의 연료로서 그 사용이 간편하고, 가스나 액체로의 형태로 쉽게 수송할 수 있으며, 고압가스, 액체수소, metal hydride (금속수소화물 또는 수소흡장합금) 등의 다양한 형태의 저장이 용이하다.¹⁾ 또한, 산업용 기초 소재로부터 일반 연료, 수소 자동차, 수소 비행기, 연료전지 등 현재의 에너지 시스템에서 사용되는 거의 모든 분야에 이

용될 수 있다.²⁾ 현재 수소를 얻기 위해 많은 연구가 진행되고 있으며, 현재 연구 및 진행 중인 수소 생산 방법에는 수증기 개질(steam reforming), 플라즈마 분해법, 열화학 사이클 기술, 물의 전기분해 등이 있다. 이 중 현재 가장 많이 사용하고 있는 수증기 개질법은 효율이 높고 여러 가지로 응용이 가능하지만 공정 중 CO₂가 발생되어 환경적인 문제점을 가지고 있으며, 플라즈마 분해법, 열화학 사이클 기술, 물의 전기분해 방법 등은 과도한 전기에너지의 사용으로 경제성 측면에서 많은 부정적인 요소를 가지고 있다.³⁾

천연가스 열분해법은 천연가스를 고온에서 분해시킴으로서 CO₂의 발생없이 수소를 생산할 수 있으며, 반응부산물로 고 순도의 carbon black를 얻을 수 있다.



천연가스 열분해법은 흡열반응으로서 1 mol의 수소를 생산하는데 필요한 열량은 37.8 KJ/mol H₂이며, 수소를 생산하는데 가장 많이 사용하고 있는 수증기 개질법에서 1 mol의 수소를 생산하는

데 필요한 열량 40.75 KJ/mol H₂보다 적은 열량으로 수소를 생산할 수 있다.

메탄을 촉매 분해하기 위해서는 고온이 필요하다.⁴⁾ 따라서 반응열을 낮추기 위해 촉매를 사용하는데 장시간 공정에서 촉매의 활성이 유지되고, 반응 후 촉매의 재사용이 가능하며, 생산된 카본을 재활용할 수 있는 카본블랙(carbon black)을 촉매로 사용하였다.

반응기는 입자의 이송과 제거, 촉매와 가스 사이의 열 및 물질 전달이 용이하며 연속공정과 장시간공정이 가능한 유동층 반응기를 이용하여 실험을 수행하였다. 기존에 메탄을 촉매 분해하여 수소를 생산하였을 때에는 약 20%의 전환율을 보였다. 그래서 전환율을 높이기 위해 반응가스인 메탄에 미량의 프로판을 첨가하였다.

본 연구에서는 반응 후 카본블랙 촉매의 입자 크기와 비표면적 그리고 TEM image 를 이용하여 반응 전의 카본블랙과 비교하였다.

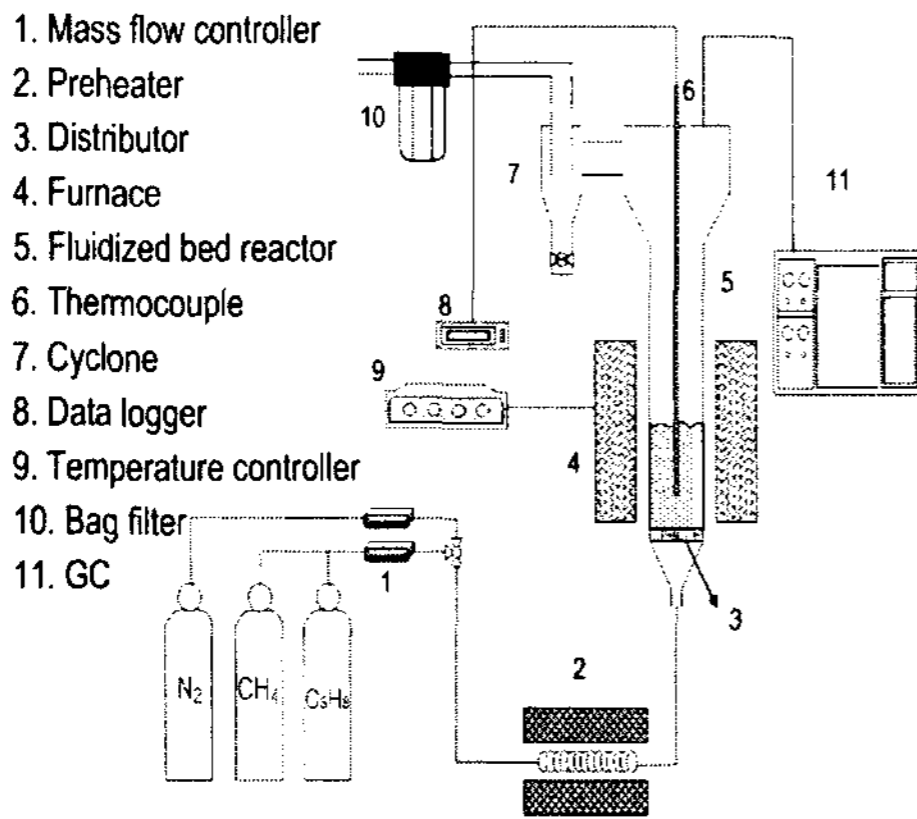


Fig. 1 Schematic diagram of FBR

2. 실험 방법

2.1 Carbon black 촉매

카본블랙 촉매는 국내에서 제조한 DCC-N330 촉매를 제공받아 사용하였다. 제공받은 카본블랙은 fluffy type으로서 particle size는 약 30 nm이다. 유동층 반응기에서의 카본블랙의 최소유동화 속도는 0.6 cm/s이다.

2.2 실험 장치

본 연구에서 사용된 유동층 반응기의 장치도는 Fig. 1.에 나타내었다.

유동화 반응기는 내경 0.055 m, 높이 1.0 m이며, 반응기에서 0.1 m높이에 다공성 분산판을 설치하였다. 반응기 재질은 고온 반응에 적합하고 내부 관찰이 용이한 quartz를 사용하였다. 유동층 반응기 내부에는 촉매를 채운다. 촉매열분해 반응에 사용된 반응 가스는 MFC(mass flow controller)를 이용하여 반응기 내부로 유입되는 유속을 조절하였으며, MFC를

통과한 반응 가스는 반응기 내부에 들어가기 전에 preheater에 의해 예열되어 반응기 하부로 유입된다.

반응기 하부 0.10 m 위치에 다공성 분산판(porous distributor)을 설치하여, 반응기 하부로 유입된 반응가스가 촉매층에 고루 유입될 수 있도록 하였다. 반응기 측면에는 furnace를 설치하여 반응가스인 메탄과 프로판이 통과하게 될 촉매층의 온도를 일정하게 유지하였다. 반응기 내부에는 촉매층의 온도를 측정하기 위하여 석영으로 피복된 열전쌍(thermocouple)을 설치하였다. 또한 반응가스로는 정제되기 전의 메탄(99.99%)과 프로판(99.99%)을 사용하였다.

촉매는 DCC에서 제공한 N330 fluffy type 을 사용하였고, 실험전 373에서 약 24 시간 건조시킨 후 사용하였고, 실험에는 100 g의 촉매를 사용하였다.

반응 온도는 850 ~ 900 °C 이며, 가스 유속은 1 ~ 3 U_{mf} 이다. 여기서 1 U_{mf} 는 0.6 cm/s 로 기존의 실험 data 를 사용하였다. 반응 후, 생성되는 가스는 GC 를 이용하여 분석하였고, 열전도 검출기 TCD 를 사용하였으며, Carboxen 1006(Supelco Co., USA) 를 사용하였다. 또한 carrier gas 로는 Ar 을 사용하였다. 그리고 particle size analyzer 를 이용하여 반응 후 카본블랙의 particle size 를 측정하였다.

3. 결과 및 토의

3.1 Particle size

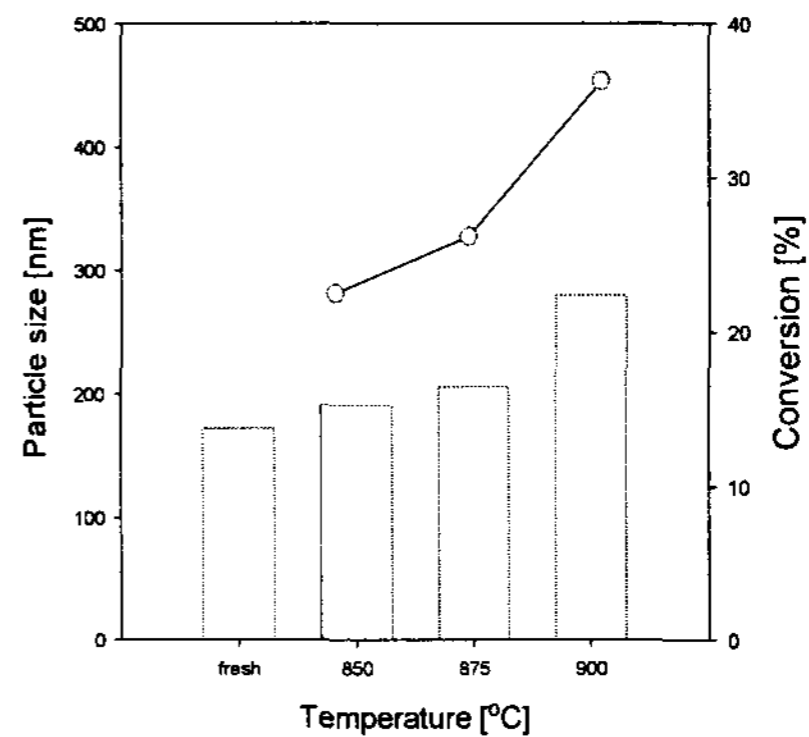


Fig. 2 The effect of reaction temperature on conversion and particle size (Velocity = 1.0 U_{mf})

메탄 분해 반응 후의 카본블랙 촉매의 입자 크기를 particle size analyzer 를 이용하여 측정하였다. fig. 2 를 살펴보면 반응 전 카본블랙에 비해 particle size 가 증가하였고, 전환율이 증가함에 따라 particle size 가 증가함을 알 수 있다. 또한 fig. 2에서 850 ~ 875 °C 에서의 전환율 증가 폭에 비해 875 ~ 900 °C 의 전환율 증가 폭이 큰 것을 알 수 있는데, particle size 의 증가 폭 또한 이러한 경향을 보인다.

3.3 TEM 분석

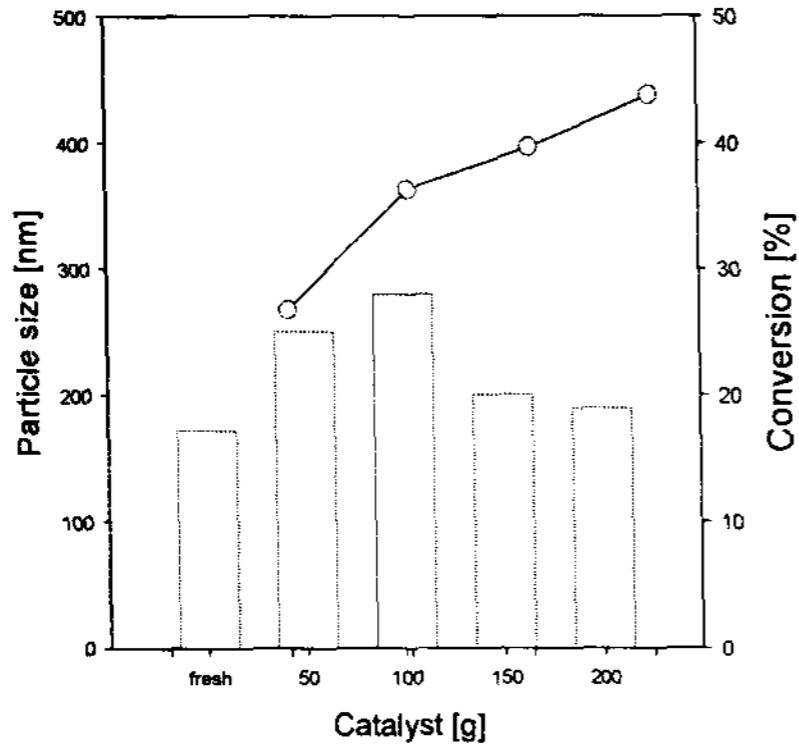


Fig. 3 The effect of amount of catalyst on conversion and particle size. (Temperature = 900 °C)

촉매양에 따른 시험결과를 fig. 3 에 나타내었다. Fig. 3 에 나타난 것처럼 전환율이 상승함에 따라 particle size 가 증가하는 경향은 보이지 않았다. 이것은 전환율 상승폭으로 설명할 수 있다. Fig. 3에서 살펴보면 촉매양이 50 ~ 100 g 으로 증가시켰을 때, 다른 경우에 비해 전환율의 상승폭이 큰 것으로 나타났다. 이것은 늘어난 촉매량에 비해 전환율의 상승폭이 적고 이로 인해 촉매 1 g 당 침적량이 적어지게 된다. 따라서 fig. 3에 나타난 것과 같은 경향을 보이게 된다.

3.2 Surface area

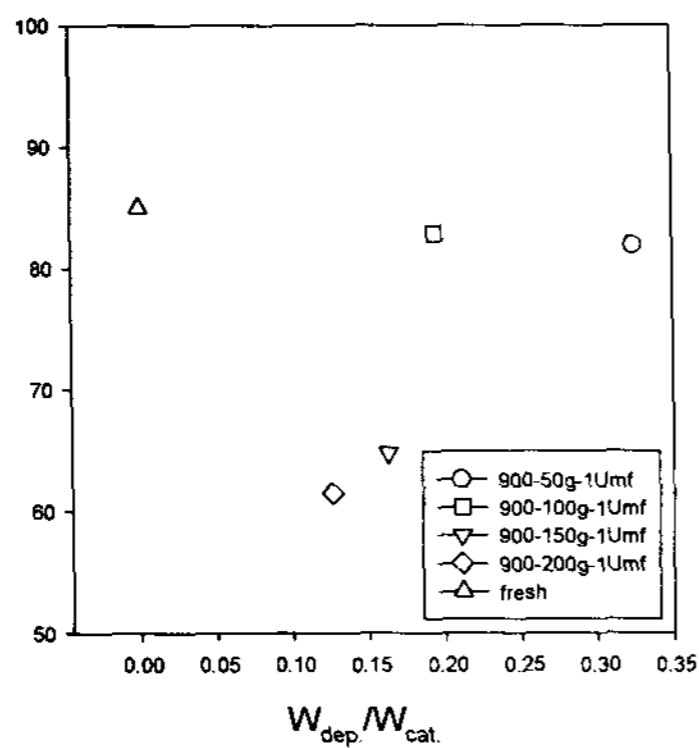


Fig. 4 Surface area of carbon black

Fig. 4에서 보여지듯이 실험 전 카본 블랙에서 g 당 침적량이 많아질수록 surface area 가 감소하였다가 침적량이 많아지면 오히려 surface area 가 증가하는 것을 볼 수 있다. 이것은 침적량이 적을 때는 pore 에 침적되어 surface area 가 감소하지만 일정 침적량이 상이 되면 표면에 돌기가 많이 형성되어 오히려 surface area 가 증가하기 때문이다.



Fig. 5 TEM image of carbon black (900 °C, 1U_{mf}, 50 g W_{dep.}/W_{cat.} : 0.3240)

반응 후 카본 블랙의 TEM 를 fig. 5, 6, 7, 8 에 나타내었다. 카본 블랙의 활성점은 카본 표면 곳곳에 퍼져있다.⁶⁾ 그림에서와 같이 침적된 카본이 촉매 카본 블랙 표면에 고루 퍼져있는 것을 확인할 수 있다. 그리고 메탄분해 시 생성되는 카본 블랙이 촉매 카본 블랙에 침적이 진행될수록 steeples 혹은 pillars 의 형태로 성장하게 된다.⁶⁾ Fig. 6, 7 과 fig. 8 을 비교해 보았을 때, 전자에 비해 후자의 침적된 카본 블랙의 형태가 더 굵고 뚜렷한 기둥모양을 나타냄을 알 수 있다. 이것은 fig. 8에서 가장 높은 전환율과 많은 카본 침적량을 보이지만 실제 촉매 1 g 당 카본 침적량은 가장 적기 때문이다.

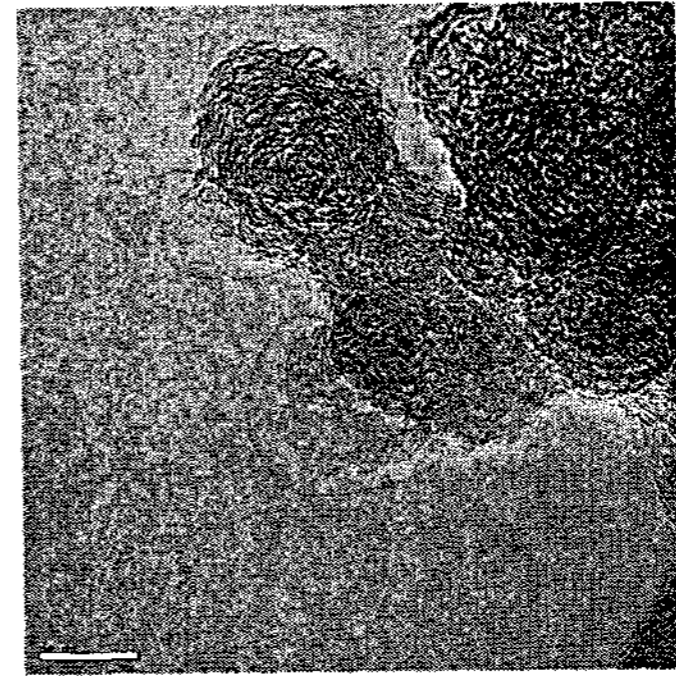


Fig. 6 TEM image of carbon black (900 °C, 1U_{mf}, 100 g W_{dep.}/W_{cat.} : 0.1940)



Fig. 7 TEM image of carbon black
(900 °C, 1U_{mf}, 150 g W_{dep.}/W_{cat.}: 0.1630)

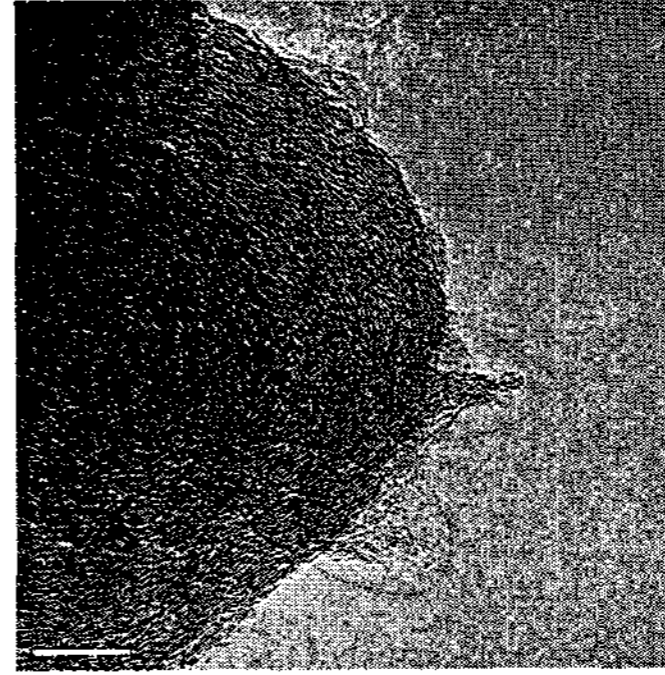


Fig. 8 TEM image of carbon black
(900 °C, 1U_{mf}, 200 g W_{dep.}/W_{cat.}: 0.1260)

4. 결 론

메탄 분해에 의해 촉매 카본 블랙에 새로운 카본이 침적되어 particle size 가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 그리고 이것은 촉매 1 g 당 침적양에 비례하여 particle size 가 증가하는 것 또한 확인할 수 있었다.

침적된 카본에 의해 생기는 surface area 의 변화는 일정한 경향은 드러나지 않았으며 침적양에 따라 작아졌다 커졌다를 반복하는 것으로 나타났다.

침적된 카본은 촉매 입자 표면에 돌기를 형성하며 그것은 침적양에 따라 변하는 것을 TEM image 를 통해 알 수 있다. 침적양이 적었을 때에는 돌기가 작고 얇은 것에 비해 침적양이 많아질수록 크고 두꺼운 기둥 모양으로 바뀌는 것을 확인하였다.⁶⁾

References

- [1] K. C. Choi, S. H. Choi, O. B. Yang, J. S. LEE, K. H. Lee, Y. G. Kim, J. Catal, 1996;161,790.
- [2] B. Coq, F. Figueras, S. hub, D. Tourigane, J.Phys.Chem, 99-11159, 1995.
- [3] Mayer Steinverg, Hsing C, Cheng, Proceeding of the world Hydrogen Energy Conference, 2-669, 1998
- [4] Muradov N.: Thermocatalytic CO₂-free Production of Hydrogen from Hydrocarbon Fuels. Proceedings, U.S. DOE Hydrogen Program Review 2002: NREL/CP-610-32405, (2002)
- [5] Zhang T. and Amiridis M.D.:Hydrogen production via the direct cracking of methane over silica-supported nickel catalysts. Applied Catalyst A: General, 167,(1998), 161-172
- [6] B.H Ryu, S.Y Lee, D.H Lee, G.Y.Han, T.J. Lee, K.J. Yoon Catalysis Today 123 303-309(2007)