한국신·재생에너지학회 2007년도 추계학술대회논문집 pp.109~112

유동층 반응기에서 카본블랙 촉매를 이용하는 프로판 분해에 의한 수소 생산

윤 용희, 이 승철, 한 귀영[1)]

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

Yong Hee Yoon, Seung Chul Lee, Gui Young Han

Key words : Hydrogen(수소), Propane (프로판), Carbon black(카본블랙), Fluidized bed(유동층 반응기), catalytic decomposition(촉매 분해)

Abstract : 유동층 반응기를 이용한 프로판의 촉매 분해는 CO_2를 방출하지 않고 수소를 생성하는 새로운 방식이다. 카본블랙을 이용한 프로판 분해는 메탄보다 상대적으로 분해가 잘되며, 같은 온도에서 전환률이 높기 때문에 수소 생성량이 더 많다. 촉매로 사용된 카본블랙은 반응 중 생성되는 탄소의 침적에도 불구하고 8시간 이상 촉매의 활성이 유지되어 전환율이 일정하게 유지되었다. 프로판 촉매 분해 실험은 상압에서 600 ~ 800℃ 온도 변화 실험을 수행하였고, 가스 유속 변화는 2.0 ~ 4.0U_{mf}에서 실험 조건 변화에 따른 실험을 하였다. 온도, 유속 변화에 따른 생성 가스의 몰분율과 프로판 전환율을 분석하였다. 프로판 분해에 의해 생성된 기체는 수소뿐만 아니라 메탄, 에틸렌, 에탄, 프로필렌과 분해되지 않은 프로판이 배출되었다. 수소를 제외한 여타 가스들은 고온에서 실험을 할수록 몰비가 줄어들었다. 고온에서 프로판의 전환율과 수소 수득률이 증가하였다. 프로판 분해 실험 전후의 카본블랙 표면의 변화는 FE-TEM으로 관측하였다.

Nomenclature

U_{mf} : minimum fluidization velocity, cm / s
VHSV : volume hour space velocity, L / g_{cat} hr

subscrip

FBR : fluidized bed reactor
MFC : mass flow controller
HGD : hydrogen gravimetric density

1. 서 론

산업발전으로 에너지 수요가 급격히 증가하는 가운데 수소에너지는 환경문제와 에너지 문제를 동시에 해결할 수 있는 청정에너지이다. 연소 시 미량의 NO_X가 생성되는 것을 제외하고는 공해 물질이 생산되지 않는다. 직접 연소에 의한 연료 또는 연료전지로 사용이 간편하고, 가스나 액체로의 형태로 저장하여 수송할 수 있으며, 고압가스, 액체수소, metal hydride (금속수소화물 또는 수소흡장합금) 등으로 저장이 가능하다. 현재 수소 생산 방법에는 수증기 개질, 플라즈마 분해법, 열화학 사이클 기술, 물 전기분해 등이 있다.

메탄의 열분해법은 메탄을 고온에서 분해시킴으로서 CO_2의 발생 없이 수소를 생산하며, 반응부산물로 고 순도의 carbon을 얻을 수 있어 많은 연구가 보고되고 있다.[1),2)]

$$CH_4 \rightarrow C + 2H_2 \quad \Delta H^O = 75.6\,kJ/mol \quad [1]$$

메탄의 열분해법은 흡열반응으로서 1 mol의

1) 성균관대학교 화학공학과
E-mail : gyhan@skku.edu
Tel : (031)290-7249 Fax : (031)290-7272

수소를 생산하는데 필요한 열량은 37.8 kJ/mol H_2 이다. 이와 비교하여 프로판 분해는 26.0 kJ/mol 로 수증기 개질법에서 1 mol의 수소를 생산하는데 필요한 열량 40.75 kJ/mol H_2보다 적은 열량으로 수소를 생산할 수 있어 탄화수소의 분해 반응에서 에너지 절약차원에서 가장 유리한 장점을 가지며, 메탄의 C-H 결합에너지 (440 kJ / mol)에 비하여 상대적으로 적은 프로판의 C-H 결합에너지 (402.2 kJ / mol)로 다소 쉽게 분해 할 수 있다.[3)]

$$C_3H_8 \rightarrow 3C + 4H_2 \quad \Delta H^O = 103.9\,kJ/mol \qquad [2]$$

$$C_3H_8 \rightarrow CH_4 + C_2H_4 \quad \Delta H^O = 81.3\,kJ/mol \qquad [3]$$

$$C_3H_8 \rightarrow C_3H_6 + H_2 \quad \Delta H^O = 124.3\,kJ/mol \qquad [4]$$

프로판 분해반응에서 생산되는 생산물로는 수소와 Clean Carbon 이외에도 메탄, 에탄, 에틸렌, 프로필렌 등이 있다. 프로판은 메탄보다 수소와 Clean Carbon 으로의 분해반응[2]이 쉽게 일어난다는 장점이 있는 반면에 메탄과 에틸렌으로의 분해반응[3]과 프로필렌과 수소로의 분해반응[4] 등이 동시에 일어난다.[4)]

수소생산을 위한 직접분해용 탄화수소류 화석연로로서 프로판은 다음과 같은 장점이 있다. (1)연로로서 수소 중량밀도(HGD, hydrogen gravimetric density : 18.2%)가 높으며, (2)연료로부터 수소추출이 용이하다. (3)가격이 싸며 적용분야가 광범위한 특징을 가진다. (4)수소 중량밀도가 높기 때문에 반응시스템을 더욱 간단하게 할 수 있다. 수소 중량밀도는 CNG 5.0, LNG 8.5, gasoline 9.4, 액체수소 11.2, 프로판 12.0으로 각각 알려져 있는데, 프로판이 상대적으로 높은 H/C비(2.67)를 가지며 상온 및 상대적인 저압에서 액체 상태로 저장할 수 있기 때문에 가장 높은 수소 중량밀도를 가진다. 분해반응으로 수소 1몰을 추출하는데 요구되는 에너지의 양은 메탄 37.8kJ/mol, 프로판 26.0kJ/mol, 24kJ/mol이다. 메탄의 수증기 개질 반응에서 요구되는 63.3kJ/mol에 비해서 탄화수소의 분해 반응이 에너지절약 차원에서 유리한 장점이 있다. 메탄의 C-H결합에너지(440kJ/mol)에 비하여 상대적으로 약한 프로판의 C-H결합(402.2kJ/mol) 때문에 다소 쉽게 분해 될 수 있다. (5)촉매반응기로 이송시 상온 및 상압에서 기체 상태이므로 연료 펌프가 필요하지 않다.[5)]

반응열을 낮추기 위해 탄소계 촉매를 사용하였다. 장시간 실험에도 촉매의 활성이 유지되고, 반응 후 촉매의 재사용이 가능한 카본블랙(carbon black)을 촉매로 사용하였다.[6)]

장시간 공정이 가능하며, 연속공정에 유리한 유동층 반응기를 사용하였다. 유동층 반응기는 유체와 같은 흐르는 입자들을 쉽게 조작할 수 있으며, 열전달과 물질 전달의 효율이 높다는 장점을 가지고 있다. 반응기 내부의 carbon에 의한 clogging 현상 때문에 장시간 반응을 할 수 없는 packed bed reactor에 비하여 clogging이 적어 장시간 반응에 유리하다.[7)]

카본블랙 촉매를 이용하여 유동층 반응기에서 프로판 분해 실험을 통해 반응 온도와 가스 유량에 따른 반응 속도를 비교하고 반응 전후의 촉매 표면의 변화를 FE-TEM을 이용하여 비교하였다.

2. 실험 방법

2.1 Carbon black 촉매

카본블랙 촉매는 국내에서 상업적으로 시판되고 있는 DCC-N330(DC chemical Co., LTD.) 촉매를 사용하였다. 카본블랙은 Fluffy type이고 primary particle size는 약 30 nm로 최소유동화 속도는 0.61 cm/s로 측정되었다.

2.2 실험 장치

유동층 반응기의 내경은 0.055 m, 높이 1.0 m 이며, 반응기 하부에서 0.1 m 높이에 다공성 세라믹 분산판을 설치하였다. 반응기 재질은 고온에 견딜 수 있게 quartz를 사용하였다. 유동층 반응기 내부에는 촉매로 카본블랙을 넣는다. 촉매분해 반응에 사용된 반응 프로판 가스는 MFC(mass flow controller)를 이용하여 반응기 내부로 유입되는 유속을 조절하였으며, MFC를 통과한 반응가스는 반응기 내부에 들어가기 전에 pre-heater에 의해 450 ℃로 예열되어 반응기 하부로 유입된다. 반응기 하부에 다공성 분산판 (porous distributor)을 통하여 반응기 하부로 유입된 프로판이 촉매층에 고루 분산되어 유입될 수 있도록 하였으며, 반응기 외부에는 furnace를 설치하여 C_3H_8이 통과하게 될 촉매층의 온도를 일정하게 유지하였다. 반응기 내부에는 촉매층의 온도를 측정하기 위하여 석영으로 피복된 열전쌍(thermocouple)을 설치하였으며, 프로판 촉매분해를 위한 가열 영역은 0.5 m이다.

프로판 가스는 반응기 내부로 들어가 탄소계 촉매층을 통과하면서 반응이 일어나며, 반응기 상부에는 cyclone과 bag filter를 설치하여, 가스와 촉매를 분리하여 반응 후 촉매 회수에 용이하게 하였다. 반응 후 생성된 수소와 탄화수소 생성물의 분석은 반응기와 on-line로 연결된 valve를 GC에 장착하여 정성 분석하였다. GC carrier gas는 Ar을 사용하였으며, 검출기는 열전도 검출기 TCD를 사용하였고, 컬럼은 Hayesep-Q를 사용하였다.

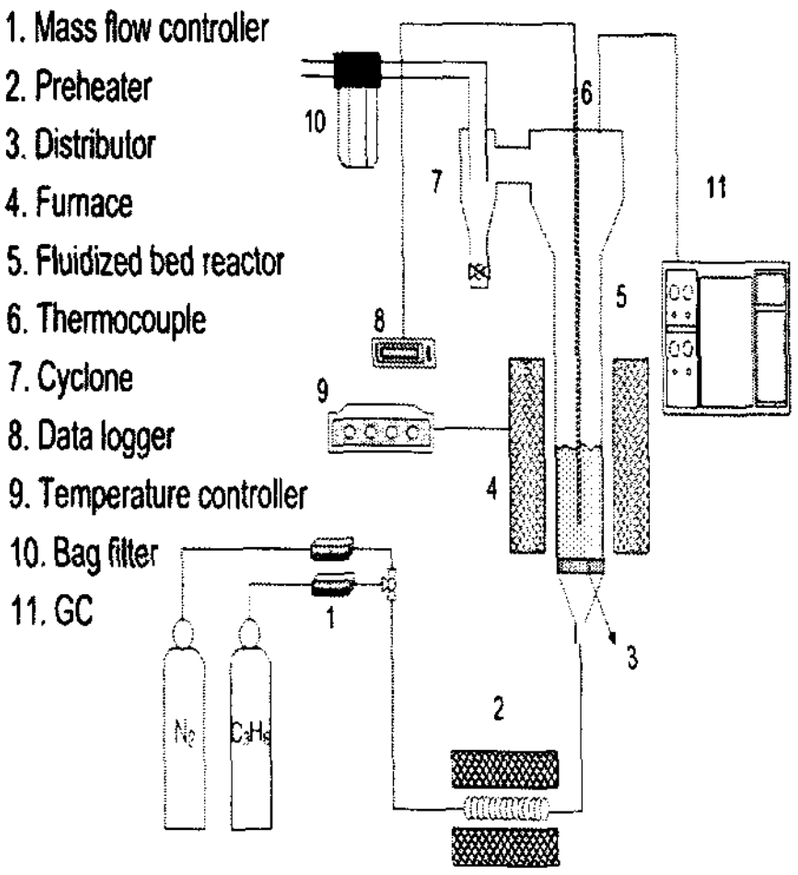

Fig. 1 Schematic diagram of FBR

3. 결과 및 토의

3.1 온도 변화에 따른 영향

반응 온도의 변화에 따른 프로판의 전환율 변화를 알아보기 위해서 유동층 반응기에 100g의 카본블랙을 넣고 600 ~ 800℃ 온도 범위에서 8시간 동안 $2U_{mf}$의 유속으로 프로판 분해를 수행하였다. 압력강하 측정 실험을 통하여 최소유동화 속도를 0.61cm/sec로 결정하였다. 반응기 분산판의 성능이 모두 같지 않으므로 최소유동화 속도 이상인 $2U_{mf}$에서 실험을 수행하였다.

카본블랙을 이용한 800℃이하의 프로판 분해에서는 가스 생성물로는 수소, 메탄, 에틸렌, 에탄, 프로필렌과 분해되지 않은 프로판이 배출되는 것을 Fig. 2에 나타내었다. 높은 온도의 반응조건에서 메탄과, 수소의 몰분율이 높아진다. 800℃ 이하의 온도 조건에서 미량의 에틸렌, 에탄, 프로필렌, 프로판이 생기지만 온도가 높아짐에 따라 몰분율이 더욱 낮아진다. 600 ~ 750℃까지의 온도에서 에탄, 프로필렌의 분해가 활성화되어 메탄의 몰분율이 높아지지만, 800℃의 온도에서는 메탄의 분해도 활성화되어 수소의 몰분율이 높아졌다. 메탄보다 수소의 선택도가 높아져 수소의 몰분율이 증가한다.[4] 800℃이상의 고온에서 프로판 분해를 할 때 전환율은 100%이고 수소의 생성량은 더 높아질 것으로 예상된다.

DCC-N330 카본블랙을 촉매로 쓴 본 연구에서 8시간 동안 프로판 분해를 수행한 결과 전환율이 일정하게 나타남을 Fig. 3에 나타내었다. 700℃ 이상 온도에는 90% 이상의 전환율을 보였다.

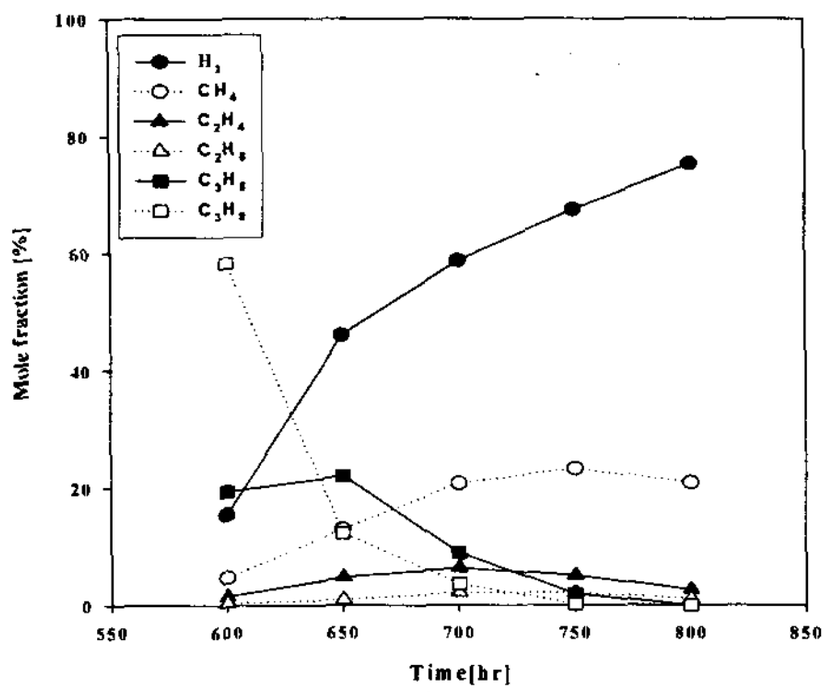

Fig. 2 The effect of reaction temperature on mole fraction over carbon black

(catalyst loading = 100g, gas velocity = $2U_{mf}$)

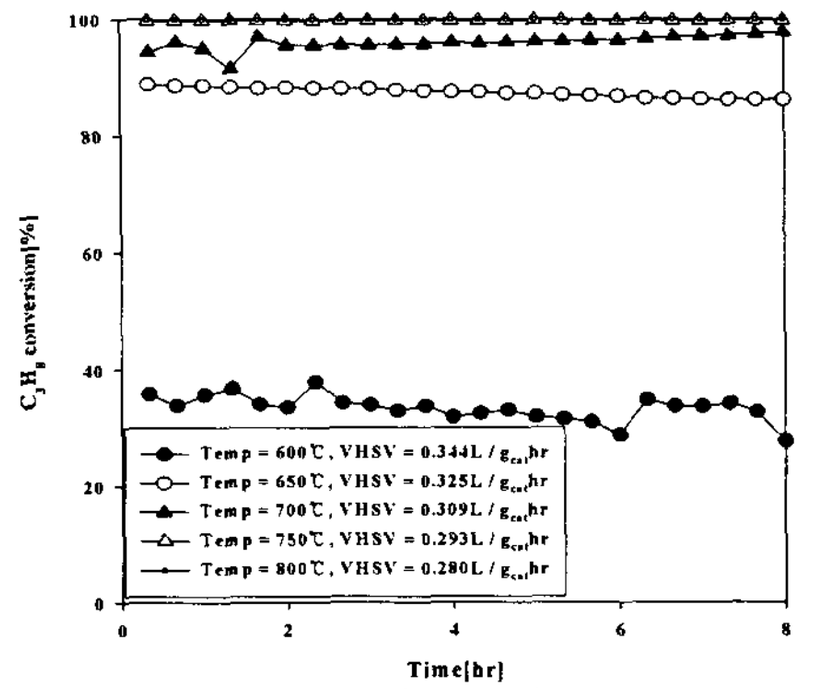

Fig. 3 The effect of reaction temperature on C_3H_8 conversion over carbon black

(catalyst loading = 100g, gas velocity = $2U_{mf}$)

3.2 반응가스 유속의 영향

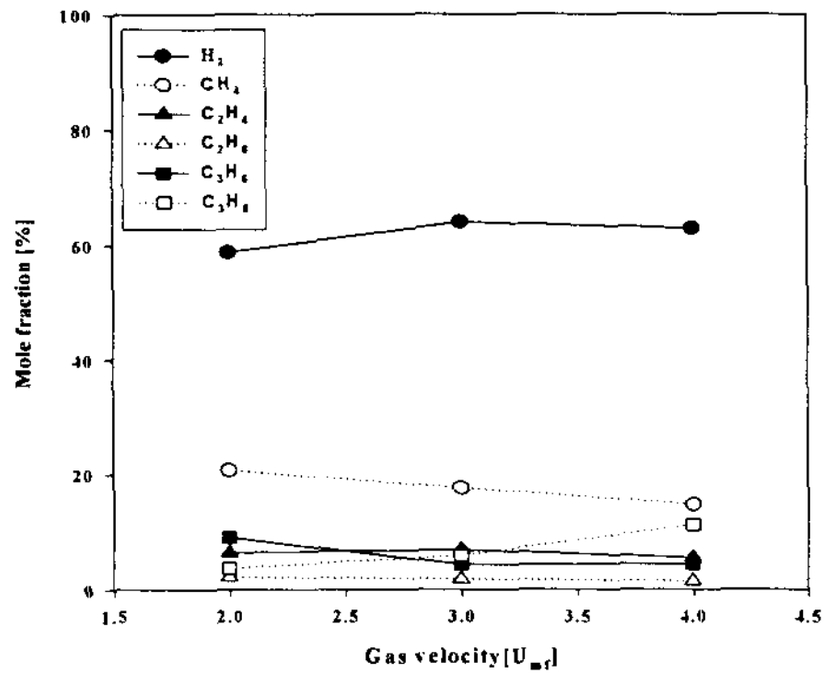

Fig. 4 The effect of gas velocity on mole fraction over carbon black

(temp = 700°C, catalyst loading 100g)

반응가스 유속변화에 따른 프로판 분해의 영향을 확인하기 위하여 반응가스 유속의 변화를 2.0 U_{mf}에서 4.0 U_{mf}까지 실험하여 Fig. 4에 생성가스의 몰비를 나타내었다. 반응가스의 유속이 증가함에 따라 수소 생산량이 증가하였다. 유속이 증가함에 따라 반응기 내에 가스의 체류시간은 감소한다. 실험 결과 반응가스의 유속이 $2U_{mf}$에서 $4U_{mf}$로 증가함에 따라 전환율(95.98 → 89.55%)과 수소 수율(16.72 → 14.77%)이 감소하였다.

3.3 카본블랙 표면 분석(TEM)

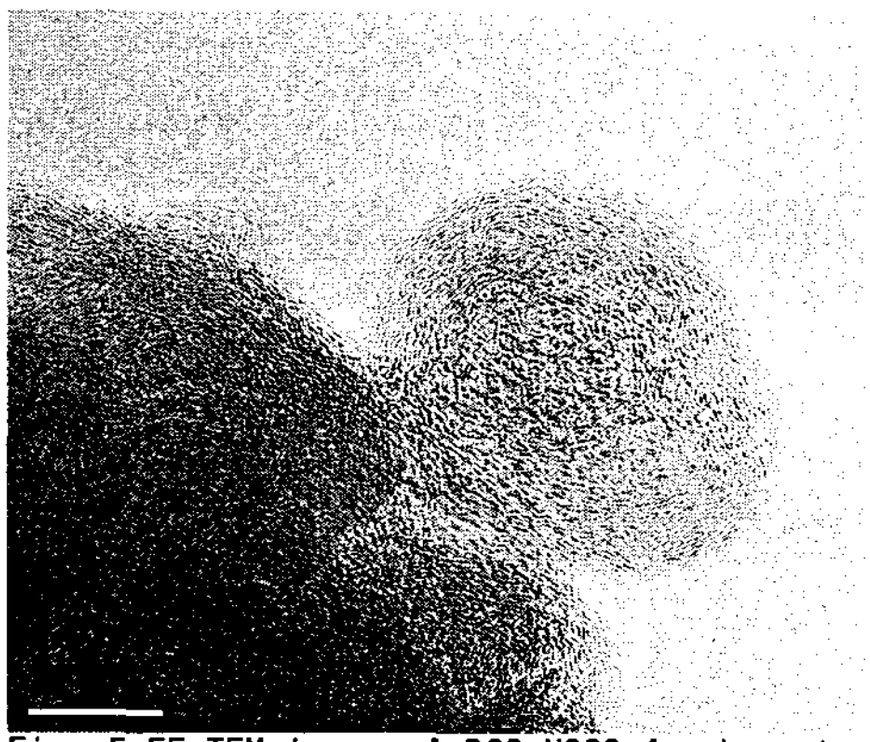

Fig. 5 FE-TEM image of DCC-N330 fresh carbon black(X 300,000)

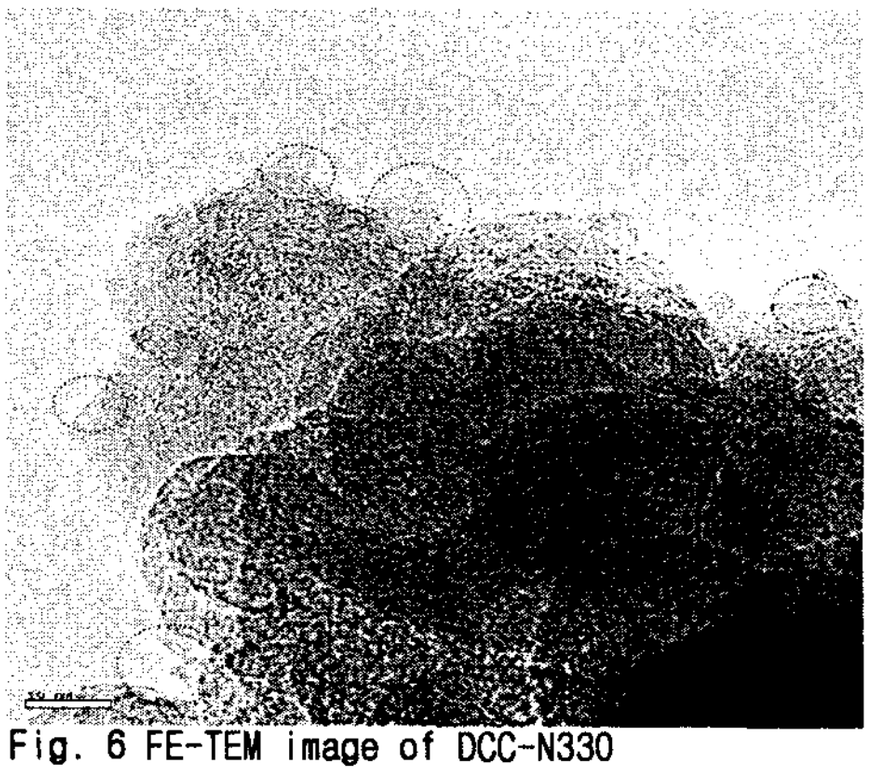

Fig. 6 FE-TEM image of DCC-N330 (VHSV=0.309 L/g_{cat}·hr, W_c = 0.543 g_{dep}/g_{CB}, 700℃-100g-2Umf, X 200,000)

프로판 분해 반응 전후의 카본블랙 표면을 FE-TEM으로 확인하였다. Fresh 카본블랙 입자와 프로판 분해에 사용된 카본블랙 입자의 표면 변화를 나타내었다.

Fig. 5에서 반응 전 DCC-N330 카본블랙은 입자 표면이 둥글고 작고 입자들의 집합인 것을 관찰할 수 있다. 프로판 분해 실험에 사용된 카본블랙 표면에 3~7㎚ 높이로 돌기가 형성된 것을 Fig. 6에서 확인할 수 있었다. 카본블랙의 graphene layer와 수직으로 형성되어 있고, 불특정 부위에서 돌기가 형성된 것을 확인하였다.

4. 결 론

유동층에서 카본블랙을 이용한 프로판 촉매분해 반응의 결과를 살펴보면 650℃이상의 온도에서 전환율이 급격히 증가했다. DCC-N330 카본블랙을 유동층 반응기에 넣음으로써 8시간 동안 전환율이 일정하게 유지되는 것을 확인할 수 있었다.

반응가스 유속의 증가에 따라 프로판 가스의 체류시간이 줄어서 프로판의 전환율은 떨어진다. 시간당 반응기 내부로 들어가는 가스 유량이 많기 때문에 수소 생성량은 유속이 증가할수록 많아졌다.

TEM을 통하여 프로판 반응후의 카본블랙 표면에 수직하게 돌기가 형성된 것을 확인하였다.

References

[1] Muradov, N., 1998, "CO_2-free Production of Hydrogen by catalytic pyrolysis of Hydrocarbon Fuel", Energy & Fuels, 12(1), 41-48

[2] Muradov, N., 2002, "Thermocatalytic CO_2-free Production of Hydrogen from Hydrocarbon Fuels" Proceedings, U.S. DOE Hydrogen Program Review 2002: NREL/CP-610-32405

[3] Muradov N., 2001, "Hydrogen via methane decomposition: an application for decarbonization of fossil fuels" Int. J Hydrogen Energy, 26, 1165-1175

[4] Yoon, S.H., Han K.B., Lee, J.D., Park, N. G, Ryu, S.O., Lee, T.J., Yoon, K.J., and Han, G.Y., 2005, "Hydrogen production by catalytic decomposition of propane over carbon-based catalyst", Korean Chem. Eng. Research, 43(6), 668-674

[5] Muradov N., 2003, "Emission-free Fuel Reformers for Mobile and portable Fuel Cell Application", Journal of Power Sources, 118(1-2), 320-324

[6] Lee, E.K., Lee, S.Y., Han, G.Y., Lee, B.K., Lee, T.J., Jun, J.H., and Yoon, K.J., 2004, "Catalytic decomposition of methane over carbon blacks for CO_2-free hydrogen production." Carbon, 42, 2641-2648

[7] Lee, K.K., Han, G.Y., Yoon, K.J., and Lee, B.K., 2004, "Thermocatalytic hydrogen production from methane in a fluidized bed with activated carbon catalyst",Catalysis Today, 93-95, , 81-86