

부탄의 직접분해로부터 수소 생산을 위한 카본블랙의 촉매적 작용

윤석훈*, 한기보, 박노국, 류시욱, 윤기준, 한귀영, 이태진

Catalysis of carbon black for hydrogen production by butane decomposition reaction

Sukhoon Yoon, Gibo Han, No-kuk Park, Siok Ryu, Kijune Yoon, Guiyoung Han, Taejin Lee

Abstract The butane decomposition over the catalyst is an attractive method for the hydrogen production. The objective of the work was investigated the catalysis of carbon black in butane decomposition reaction. The Butane decomposition was performed over carbon black catalyst in a range of 500-1100°C. The butane conversion of thermal decomposition and catalytic decomposition were increased with increasing the reaction temperature. The butane conversion of the thermal decomposition was higher than the butane conversion of the catalytic decomposition. Hydrogen and methane were mostly observed in the butane decomposition over 1000°C. Especially, the hydrogen yield was steadily increased with raising the reaction temperature, It could be known that the hydrogen yield of the catalytic decomposition was higher than one of the thermal cracking because the hydrogen productivity was improved by the catalyst. The deactivation of the catalyst was not observed in the reactivity test. The surface and crystalline of the fresh and used catalysts were characterized by TEM, BET surface area and XRD analysis, respectively. The fresh carbon black particles had mostly smoothly round-shaped surfaces. In the surface of the carbon black after the reaction, the deposited carbon was formed as the protrusion-shaped carbon and the cone-shaped. The proper peaks of carbon black appeared in XRD analysis.

Key words Hydrogen(수소), Carbon black(카본블랙), Butane(부탄)

* 영남대학교 디스플레이화학공학부

□E-mail : tjlee@ynu.ac.kr □Tel : (053) 810-2519 □Fax : (053) 810-4631

1. 서론

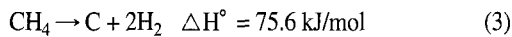
현재산업의 주요 에너지인 화석연료가 점차 고갈됨에 따라 대체에너지의 개발이 요구되고 있으며, 대안으로 제시되고 있는 수소는 미래의 청정에너지원으로써 많은 주목을 받고 있다. 수소를 제조하는 방법에는 화석연료를 이용하는 방법과 물을

분해하여 수소를 생산하는 방법 등이 있다. 물을 분해하여 수소를 제조하는 방법이 환경 친화적이며, 이상적인 수소생산방법이라 할 수 있겠으나 제조비용이 너무 비싸 경제성이 낮다는 이유로 여전히 대량생산을 위한 상용화가 어려운 실정이다. 현재 수소를 제조하는 상용기술인 수증기 개질(steam reforming)방법은 평형반응에 의한 반응속도가 느리고 공정의

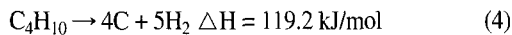
Table 1. Commercially available carbon based catalysts in the cracking of butane

Type	Supplier	Trade Name	Surface Area(m ² /g)
Carbon Black	DC Chemical Co., Ltd.	DCC N330 fluffy type	82
	Korea Carbon Black Co., Ltd.	HAF N330	79
	Cabot, USA	BP 1100	240

규모가 커야하는 단점이 있으며, 수소를 제조하는 과정에서 반응(1)과 반응(2)와 같이 CO나 CO₂를 배출하는 문제점이 있다¹⁾. 이러한 문제점을 해결해 줄 수 있는 대안들 중, 반응(3)에 나타난 것과 같이 CO₂ 배출없이 탄화수소를 수소와 탄소로 직접분해하는 방법이 있다.



그러나 이 방법은 매우 높은 열원을 필요로 하며, 촉매를 이용한 메탄의 직접분해의 경우에도 공정에 쓰이는 니켈, 철과 같은 전이금속촉매들이 생성물인 탄소에 의해 피독되어 촉매 비활성화가 초래되는 단점이 있다²⁻⁴⁾. 또한, 촉매재생을 위한 코킹연소과정에서 CO나 CO₂가 배출되는 2차적인 문제를 안고 있다. 그러므로 이와 같은 문제들을 보완할 수 있는 새로운 촉매의 개발이 필요하다. 최근 국내외의 여러 연구자들에 위해서 활성탄 및 카본블랙과 같은 탄소촉매를 사용하여 메탄과 프로판의 직접 분해를 시도하는 연구가 보고되고 있다⁵⁻⁷⁾. 본 연구에서는 수소생산을 위해 사용된 연료인 탄화수소류는 메탄보다 수소의 함유량이 많은 부탄을 이용하여 수소를 생산하고자 하였다.



수소생산을 위한 원료로서 부탄의 장점은 가격이 비교적 저렴하며 적용분야가 광범위한 특징을 가지며, 메탄(439 kJ/mol)과 프로판(406 kJ/mol)의 C-H 결합에너지에 비하여 상대적으로 결합에너지(381 kJ/mol)가 낮기 때문에 쉽게 분해될 수 있다. 또한 상온 및 상압에서 부탄이 기체상태로 존재하기 때문에 촉매반응기로 이송 시 연료펌프가 필요하지 않다.

이와 같은 여러 가지 장점들을 고려할 때, 부탄이 수소생산을 위한 좋은 원료라고 판단된다. 그러나 이상에서 나열한 것과

같은 여러 가지 장점에도 불구하고 부탄의 분해과정에서 생성되는 다양한 생성물들에 대한 해석이 용이하지 않아 많은 연구가 되지 않았다.

본 연구에서는 메탄보다 열역학적으로 분해가 쉬운 부탄을 원료로 사용하여 탄소와 수소로 직접 분해하기 위한 촉매반응 실험이 수행되었으며, 특히 여러 가지 카본블랙의 촉매작용을 관찰하였다. 또한 촉매분해 반응실험과 더불어 열분해 반응실험을 수행하여, 카본블랙촉매의 촉매적 활성을 조사하였다.

2. 실험

2.1 촉매

본 연구에서 사용된 촉매들은 상업적으로 시판되고 있는 카본블랙이며, 동양제철화학(주)의 fluffy type의 DCC N330, 코리아 카본블랙(주)의 HAF N330 그리고 Cabot(USA)의 BP1100이 사용되었다. 3종의 카본블랙은 모두 고무용 카본블랙이며, 이들 촉매의 표면적을 Table 1에 나타내었다.

2.2 실험방법

주요 반응물은 99.5 vol% 순도의 부탄((주) 리가스, RIGAS(Research Institute of Gas Analytical Science))이 사용되었으며, 부탄이 저장된 용기로부터 기체의 흐름이 원활하도록 용기와 배관은 열선을 감아 35℃ 정도로 유지시켰다. 반응기는 외경 10 mm인 석영재질의 관형 반응기가 사용되었다. 반응기의 중앙에 약 0.15-0.5g의 카본블랙이 충전되었으며, 반응기는 20 cm 길이의 수직으로 세운 튜브형 전기로에 설치되었다. 반응물인 부탄은 전기로의 온도를 설정온도까지 승온시킨 후 반응기로 유입되었으며, 부탄의 유량은 BROOKS사의 MFC(Mass Flow Controller)로 조절되었다. 이때 반응물의 공간속도는 10000 ml/h · g-catalyst로 고정시킨 상태에서 실험이 수행되었다. 반응기의 온도는 촉매층의 중심부분에 K-type 열전대를 설치하여 500-1100℃ 범위로 조절되었다.

2.3 반응물과 생성물의 분석

반응물과 생성물의 조성은 반응기 출구와 직접 연결된

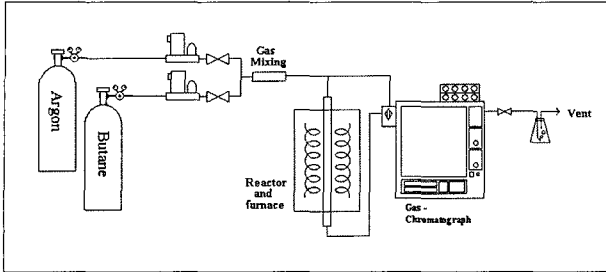


Fig. 1 The schematic diagram for butane decomposition.

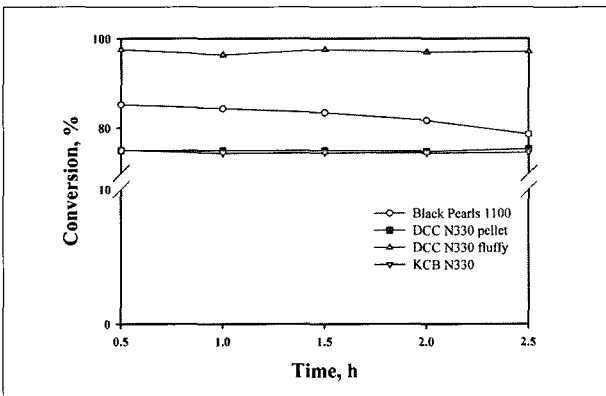


Fig. 2 Butane conversion from catalytic decomposition over different samples of CBs.

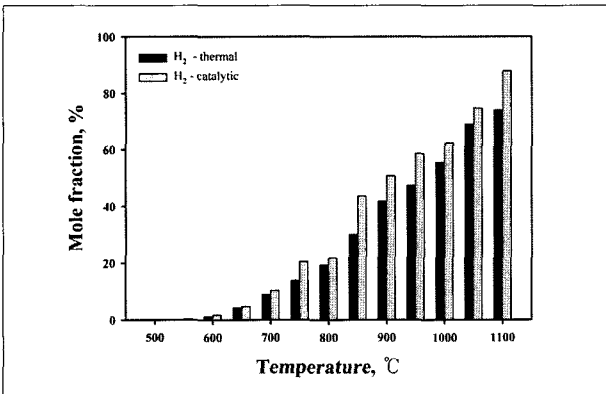


Fig. 3 Hydrogen productivity with temperature in the thermal and catalytic decomposition of butane.

TCD(thermal conductivity detector)가 장착된 G.C.(gas chromatograph, Simadzu 14-B)로 분석되었다. G.C.의 운반기체는 Ar이 사용되었으며 운반기체의 유량은 25 ml/min로 유지시켰다. 분리관은 수소, 메탄, 에틸렌, 에탄, 프로필렌, 프로판 등을 분리할 수 있는 Hayesep Q(Alltech Associates, Inc.)가 충전된 3.0m 길이의 packed 칼럼이 사용되었다. 생성물의 분석에 필요한 시간간격을 줄이기 위하여 G.C.의 칼럼으

븐온도 80-180℃까지 10℃/min의 승온속도로 온도를 프로그래밍하여 분석하였다. 기타분석조건으로 열전도도 검출기의 current는 50mA, 검출기의 온도는 190℃로 조절되었다. 반응 전후의 촉매분석은 BET N₂ 흡착법에 의해 표면적이 분석되었으며, TEM (transmission electron microscopy), SEM (scanning electron microscopy), XRD (X-ray diffraction)에 의해 촉매 특성 분석이 수행되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 부탄분해를 위한 촉매의 성능비교

촉매로 사용된 카본블랙의 종류에 따른 부탄의 전화율을 Fig. 2에 나타내었다. 이 실험은 반응온도 700℃에서 2.5 hr동안 수행되었으며, 촉매의 양은 각각 0.5g이 충전되었다. 사용된 촉매의 종류와 특성은 Table 1에 나타난 것과 같다. 촉매의 성능 실험을 수행한 결과 fluffy type의 DCC N330 촉매가 약 96-97%의 가장 높은 전화율을 나타내었으며, BP1100 촉매가 86.62%로 상당히 높은 전화율을 나타내었다. HAF 촉매는 74-75%의 전화율을 나타내었다. 특히, BP1100촉매의 경우 반응시간이 지남에 따라 전화율이 감소하여 반응시간 2.5h후에는 반응초기보다 낮은 74.02%의 전화율을 나타내 촉매의 성능이 저하되는 현상을 관측할 수 있었다.

3.2 부탄분해 반응

부탄의 열분해와 촉매분해반응에서 반응온도에 따른 수소 생성률을 Fig. 3에 나타내었다. 반응온도에 따른 부탄분해실험은 촉매적 활성이 가장 높게 유지되었던 fluffy type의 DCC N330을 사용하였으며, 반응온도는 500-1100℃범위에서 수행되었다. 반응온도 500℃에서 열분해한 경우에는 수소가 전혀 생성이 되지 않았으나, 촉매를 사용한 부탄 분해반응에서는 소량의 수소가 생성되는 것이 확인되었다. 또한 열분해 반응의 경우 1100℃에서 수소생성률이 74.22%정도였으며, 촉매분해 반응에서는 수84.97%까지 생성되었다. 이 실험결과로부터 열분해반응과 촉매분해반응은 모두 온도가 증가함에 따라 수소의 생성률이 증가되는 것을 확인할 수 있었으며, 열분해 반응에 비해 촉매를 사용한 부탄분해반응에서 수소 생성률이 더 높

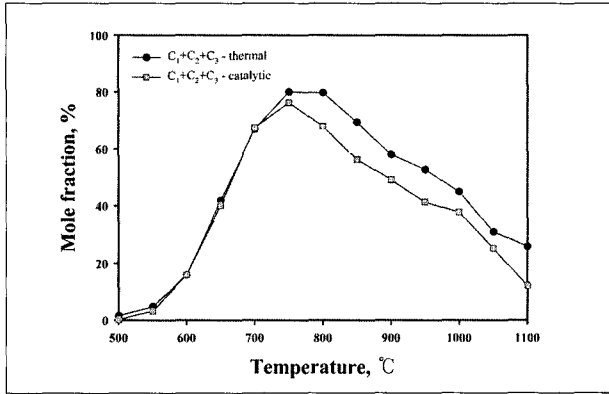


Fig. 4 Hydrocarbons productivity in the thermal and catalytic decomposition of butane.

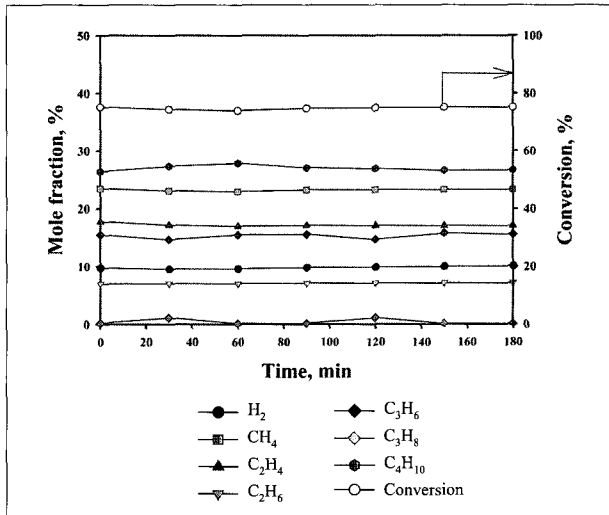


Fig. 5 Distribution of the various products in catalytic decomposition of butane at 700 °C.

게 유지되는 것을 알 수 있었다. 따라서 분해온도가 높을수록 수소 생성이 유리한 것을 알 수 있으며, 열분해반응보다 촉매 분해반응이 더 효과적임을 알 수 있었다.

그러나 부탄의 분해로부터 수소뿐만 아니라 다양한 탄화수소들이 생성되는 것으로 나타났는데, 열분해와 촉매분해에서 생성되는 부산물인 탄화수소의 생성률을 Fig. 4에 나타내었다. 부탄분해반응은 주반응인 반응(4)와 함께 열역학적으로 더욱 용이한 다음과 같은 부반응들이 함께 진행되어 다양한 탄화수소가 생성될 수 있다.

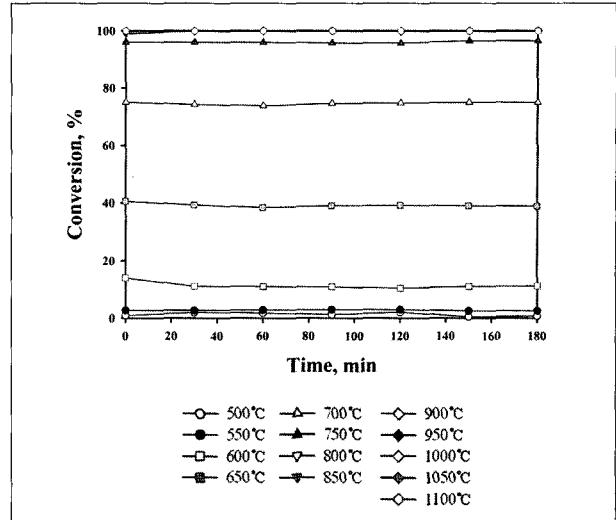
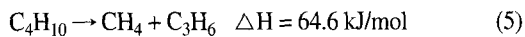


Fig. 6 Effect of temperature on the butane conversion in the catalytic decomposition of butane.

탄화수소류는 500–750°C 범위에서 온도가 증가할수록 생성량은 증가되었으며 열분해의 경우 최대 80.01%까지 증가되었다. 그러나 800°C이상에서 온도가 증가될수록 탄화수소류의 생성량이 감소되었으며, 1100°C에서는 25.78%까지 감소되었다. 촉매분해반응의 경우에도 열분해와 비슷한 경향을 나타내었으나, 탄화수소의 최대 생성량이 열분해반응보다 낮은 76.26%정도였으며 1100°C에서 12.03%까지 감소되었다. 따라서 부탄분해 반응에서 카본블랙을 촉매로 사용할 경우 수소의 생성량을 증가시키고 동시에 원하지 않는 탄화수소의 생성을 감소시키는 효과를 얻을 수 있었다. 이러한 결과는 카본블랙을 촉매로 사용한 부탄분해반응이 고순도의 수소를 얻는데 유리하다는 것을 의미하기도 한다.

3.2 카본블랙 촉매의 비활성화

촉매분해 반응에서 반응온도 700°C에서 반응시간에 따른 생성물 분포를 Fig. 5에 나타내었다. 부탄분해반응 후의 생성물은 수소 외에 메탄, 에틸렌, 에탄, 프로필렌, 프로판 등이 생성되는 것이 반응온도에 따른 열분해와 촉매분해실험으로부터 확인되었다. 700°C에서 부탄의 촉매분해 실험결과, 메탄의 생성율이 약 23%정도로 상당한 양이 생성되는 것으로 나타났다. 이 외에 다른 생성물은 에틸렌 17%, 에탄 7%, 프로필렌 14%, 프로판 1%의 생성률을 나타내었다. 수소는 약 10% 정도의 생성률을 나타내었으며, 이때 부탄의 전환율은 약 25% 정도였

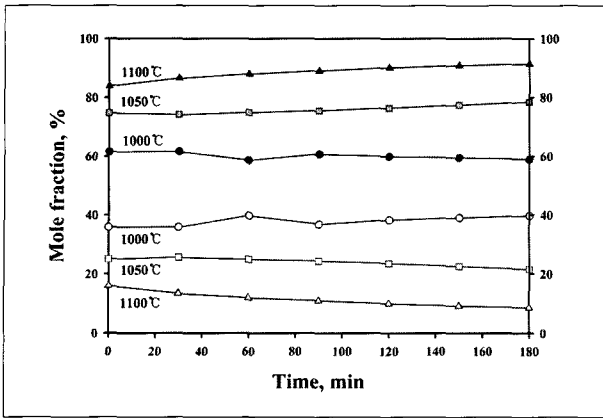
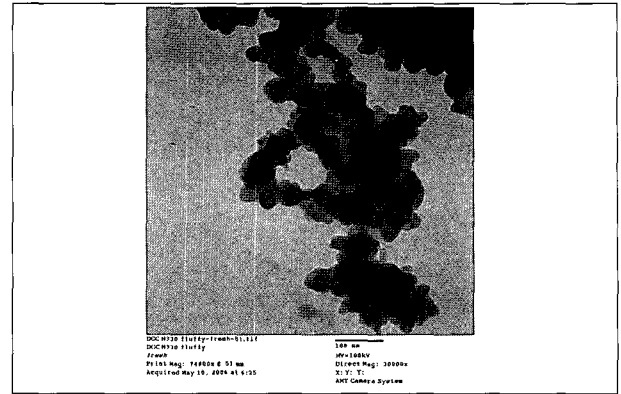


Fig. 7 Distribution of H₂ and CH₄ as the product in the catalytic decomposition of butane with temperature.

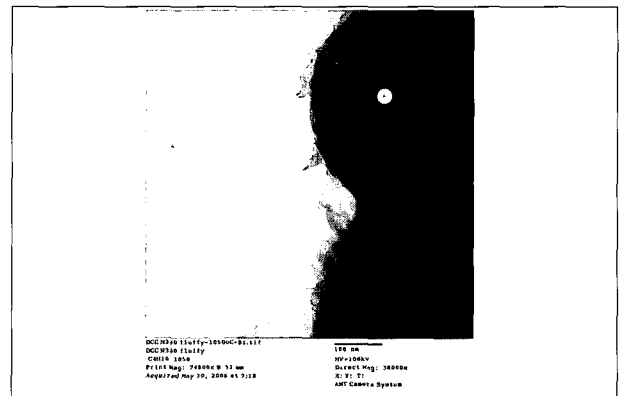
다. 한편, 반응시간에 따른 촉매의 성능 저하는 관찰되지 않았으며 수소의 생성률 또한 감소되지 않고 일정하게 유지되었다.

부탄의 촉매분해 반응에 대한 각각의 반응온도에서 시간에 따른 부탄 전화율을 Fig. 6에 나타내었다. 반응온도 500°C에서 부탄의 전화율은 약 1.26% 정도였으나, 반응온도가 1100°C까지 증가될수록 부탄의 전화율이 증가되어 600°C에서는 11.31%, 700°C에서는 74.71%를 나타내었다. 그리고 반응온도가 더욱 높은 영역인 850°C 이상에서는 부탄이 모두 분해되어 전화율이 100%였다. 또한, 반응온도에 따른 부탄분해반응에서 반응시간이 지남에 따라 전화율이 일정하게 유지되었으며 반응온도가 변화하더라도 촉매의 성능에는 특별한 변화가 없는 것으로 나타났다.

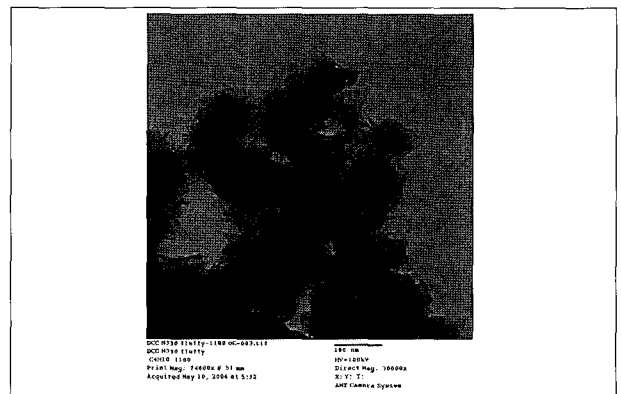
고온영역인 1000-1100°C의 온도범위에서 생성물의 분포를 Fig. 7에 나타내었다. 고온에서 생성물은 수소와 메탄만이 생성되었는데, 부탄분해온도가 1000°C에서는 반응초기에 수소가 61.50%의 생성률을 나타냈다. 1000°C 이상 고온에서 부탄은 모두 분해되었고, 반응온도가 증가될수록 수소의 농도는 계속 증가되어 1100°C에서 수소가 반응초기에 83.78%가 생성되었다. 특히, 반응시간에 따라 수소의 생성이 계속 증가되어 반응 3시간 후에는 1050°C 반응의 경우에 74.69%에서 78.45% 정도로 3.76% 증가되었으며, 1100°C에서는 83.78%에서 91.38%로 7.6% 정도 증가되었다. 고온으로 갈수록 수소의 생성률이 증가될 뿐만 아니라 반응시간에 따른 수소의 증가율도 더욱 높아지는 것으로 나타났다. 반면, 1000°C에서 메탄은 반응초기에 35.89%의 생성률을 나타내었으며, 온도가 증가될수록 메탄의 생성량이 감소되어 1050°C에서는 25.09%, 1100°C에서는



(a) fresh



(b) 1050°C



(c) 1100°C

Fig. 8 TEM images of the carbon black catalysts (fresh and used carbon black, X30000).

16.04%의 생성을 나타내었다. 그리고 반응시간에 따라 수소의 생성이 증가됨에 따라 1050°C에서 21.55%, 1100°C에서 8.62%까지 감소하는 경향을 나타내었다. 따라서 고온으로 갈수록 수소의 선택성이 증가되는 것을 확인할 수 있었다.

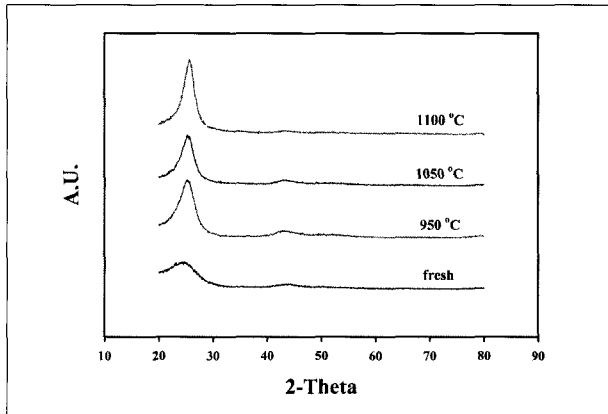


Fig. 9 XRD analysis of fresh and used carbon black.

3.3 생성된 카본에 대한 평가

다양한 반응조건에서 생성된 카본의 TEM사진을 Fig. 8에 나타내었다. 반응전과 후의 카본블랙의 표면형상변화를 관찰하기 위하여 반응전 카본블랙의 TEM사진도 함께 나타내었다. 반응전 카본블랙 촉매의 입자들은 대부분 둥글고 표면이 매끄러운 형태를 지니고 있었다. 그러나 반응 후의 TEM 사진을 관찰해보면 고온에서 부탄분해반응에 의해 생성된 카본이 침적되어 표면에 원뿔이나 기둥 모양의 작은 돌기들이 형성되어 입자들이 마치 해초류와 비슷한 형태를 가짐을 확인할 수 있었다. 생성된 탄소의 침적이 지속되면 입자들이 커지게 되고 많은 입자들이 함께 뭉쳐지게 된다. 카본의 침적이 더욱 진행되면 작은 돌기들이 합쳐져서 다소 큰 용기로 성장하게 된다. 이러한 돌기들의 형성과 합쳐짐에 의해 생성된 카본들의 표면적이 반응조건에 따라 처음보다 증가 또는 감소하는 결과를 나타내는 것으로 이해된다.

한편, 다양한 반응조건에서 생성된 카본의 XRD 피크를 Fig. 9에 나타내었다. 전반적으로 카본블랙 고유의 피크들만 관찰되고 반응온도가 증가할수록 피크들의 강도만 증가되는 것으로 보아 결정성이 좋아지는 현상 이외에는 특별한 변화가 없다. 이러한 실험결과로 카본블랙 촉매를 사용한 부탄분해반응이 별다른 비활성화를 나타내지 않고 지속적으로 자동촉매반응의 경향을 유지하게 되는 것으로 판단할 수 있다. (002) 피크들로부터 d-spacing을 계산해 보면 반응전의 카본블랙 촉매는 0.360nm인데 반하여 950°C의 반응온도에서는 0.355nm, 1050°C의 반응온도에서는 0.353nm, 1100°C의 반응온도에서

는 0.345nm로 반응온도의 증가에 따라 d-spacing이 줄어드는 현상을 발견할 수 있다. 반응온도의 증가에 따라 이상적인 graphite 구조에서 가지는 d-spacing의 값인 0.355nm까지는 줄어들지는 않지만 반응온도의 증가에 따라 graphitization의 정도가 증가한다고 볼 수 있다. d-spacing의 감소와 돌기들의 생성에 의해 반응 후 카본블랙의 Tap density가 증가되고 전기저항이 낮아져서 전도성이 좋아지는 경향을 나타내게 된다.

4. 결론

부탄의 분해반응 결과, 예측한 바와 같이 수소 이외의 생성물들로 메탄, 에틸렌, 에탄, 프로필렌, 프로판 등이 생성되는 것을 나타냈다. 반응온도에 따른 열분해와 촉매분해의 반응성 실험 결과, 온도가 증가할수록 부탄의 전화율과 수소의 수율이 증가하였으며, 카본블랙촉매가 원하지 않는 탄화수소생성물의 감소에도 효과가 있음을 확인할 수 있었다. 900°C이하에서의 부탄직접분해반응은 수소 이외의 부산물인 메탄, 에틸렌 등과 같은 다양한 탄화수소류가 생성되었지만 1000°C 이상의 온도에서는 수소가 대부분을 차지하는 것으로 나타났다. 생성물인 탄소의 자동촉매역할로 인하여 반응시간의 경과에 따라 수소의 생성률이 증가하여 탄소에 의한 수소의 선택도가 증가되었다. 본 연구의 결과로 카본블랙을 이용한 부탄 분해반응에서 금속촉매 대신 카본촉매를 사용함으로써 생성물 카본에 의한 촉매 비활성화의 문제점은 발견되지 않았으며, 수소 생산을 위한 부탄분해용 촉매로 적용 가능성이 확인되었다. 또한, 천연 가스 수증기 개질법에서 발생하는 CO 및 CO₂와 같은 환경오염물질이 배출되지 않아 환경 친화적이며, 단일공정에 의해 수소를 생산할 수 있어 경제적으로 수소를 생산할 수 있을 것으로 판단된다.

References

- (1) Vladimir Galvita, Kai Sundmacher, "Hydrogen production from methane by steam reforming in a periodically operated two-layer catalytic reactor", Applied Catalysis A: General, Vol.289, pp.121-

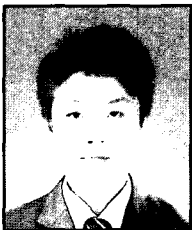
127,2005.

- (2) Yong Li, Baocai Zhang, Xiaolan Tang, Yide Xu, Wenjie Shen, "Hydrogen production from methane decomposition over Ni/CeO₂ catalysts", Catalysis Communications, Vol. 7, No.6, 380-386,2006.
- (3) Yasuyuki Matsumura, Toshie Nakamori, "Steam reforming of methane over nickel catalysts at low reaction temperature", Applied Catalysis A: General, kVol.258, No.1, pp.107-114, 2004.
- (4) Ahmet K. Avcı, David L. Trimm, A. Erhan Aksoylu and Z. Isen Önsan, Hydrogen production by steam reforming of n-butane over supported Ni and Pt-Ni catalysts", Applied Catalysis A: General, Vol. 258, No. 2, pp. 235-240, 2004.
- (5) Muradov N., "Hydrogen via methane decomposition: an application for decarbonization of fossil fuels",

International Journal Energy, Vol. 26, pp. 1165-1175, 2001.

- (6) Suk Hoon Yoon, Gi Bo Han, No-Kuk Park, Si Ok Ryu, Tae Jin Lee, Ki June Yoon, "hydrogen Production by Catalytic decomposition of Propane Over Carbon-Based Catalyst", Korean Chem. Engineering Research, Vol. 43, No. 6, pp.668-674, 2006.
- (7) Myung Hwan Kim, Eun Kyoung Lee, Jin Hyuk Jun, Sang Jun Kong, Gui Young Han, Byung Kwon Lee, Tae-Jin Lee, Ki June Yoon, "Hydrogen production by catalytic decomposition of methane over activated carbons: kinetic study", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 29, No. 2, pp.187-193J, 2004.

윤석훈



2005년 경일대학교 화학공학과 공학사
2006년 영남대학교 응용화학공학과 공학석사 재학 중

현재 영남대학교 디스플레이화학공학부 대학원생
(E-mail ; shyoon7@ynu.ac.kr)

박노국



1994년 경일대학교 공업화학과 공학사
1996년 영남대학교 화학공학과 공학석사
2003년 영남대학교 화학공학과 공학박사

현재 영남대학교 디스플레이화학공학부 강의전담객원교수
(E-mail ; nokukpark@ynu.ac.kr)

한기보



1994년 영남대학교 응용화학공학부 공학사
1996년 영남대학교 응용화학공학과 공학석사
2003년 영남대학교 응용화학공학과 박사과정 재학 중

현재 영남대학교 디스플레이화학공학부 대학원생
(E-mail ; 19615291@ynu.ac.kr)

류시옥



1980년 영남대학교 화학공학과 공학사
1989년 Wayne State University, 화학공학과 공학석사
1994년 The University of Toledo 화학공학과 공학박사

현재 영남대학교 디스플레이화학공학부 교수
(E-mail ; soryu@ynu.ac.kr)

이 태 진



1978년 서울대학교 화학공학과 공학사
1980년 한국과학기술원 화학공학과 공학석사
1983년 한국과학기술원 화학공학과 공학박사

현재 영남대학교 디스플레이화학공학부 교수
(E-mail ; tjlee@ynu.ac.kr)

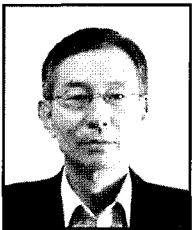
한 귀 영



1981년 연세대학교 화학공학과 공학사
1983년 한국과학기술원 화학공학과 공학석사
1992년 Lehigh University, Bethlehem, PA, U.S.A
Chemical Engineering Ph.D.

현재 성균관대학교 화학공학과 교수
(E-mail ; gyhan@skku.ac.kr)

윤 기 준



1973 서울대학교 화학공학과 공학사
1975 한국과학기술원 화학공학과 공학석사
1982 펜실베이니아 주립대 화학공학과 공학박사

현재 성균관대학교 화학공학과 교수
(E-mail ; kijyoon@skku.edu)