

카본블랙 촉매 상에서 프로판-부탄 혼합가스 분해에 의한 수소 생산

윤석훈*, 박노국**, 이태진*[†]

*영남대학교 디스플레이화학공학부, **영남대학교 청정기술연구소

Hydrogen Production by Decomposition of Propane-Butane Mixture Gas Over Carbon Black Catalyst

SUKHOON YOON*, NOKUK PARK**, TAEJIN LEE*[†]

*School of Chemical Engineering & Technology, Yeungnam Univ., 214-1, Dae-dong, Gyeongsan, Gyeongbuk, 712-749, Korea

**Institute of Clean Technology, Yeungnam Univ., 214-1, Dae-dong, Gyeongsan, Gyeongbuk, 712-749, Korea

ABSTRACT

The catalysis of carbon black was investigated for the production of hydrogen by the catalytic decomposition of propane-butane mixture gas in this study. The thermal and the catalytic decompositions of hydrocarbons were performed at the temperature range of 500 - 1100 °C, respectively. The conversions of hydrocarbons and the mole fraction of hydrogen increased with increasing the reaction temperature and the conversion of hydrocarbons in the catalytic decomposition process was approximately liked with that obtained by the thermal decomposition. However, the mole fraction of hydrogen produced in the catalytic decomposition process was higher than that obtained from the thermal decomposition. Therefore, it was concluded that the catalysis for the decomposition of hydrocarbons is occurred over carbon black used as catalyst. The mole fraction of hydrogen produced by the catalytic decomposition of hydrocarbons also increased with increasing the mole ratio of C₃H₈/C₄H₁₀ in propane and butane mixture gas at 700 °C. Therefore, it was concluded that the catalytic decomposition of the high propane mixture gas is more effectively for the production of hydrogen.

KEY WORDS : Propane(프로판), Butane(부탄), Hydrogen production(수소 생산), Carbon black(카본블랙)

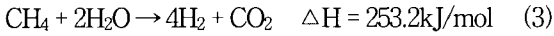
1. 서 론

수소는 미래의 청정에너지로서 많은 주목을 받

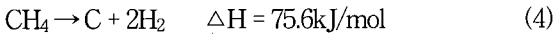
고 있다. 상용화를 앞두고 있는 연료 전지의 연료로 사용될 수 있으며, 미래의 청정에너지원으로 각광을 받고 있다. 현재 대부분의 수소는 메탄 수증기 개질법에 의해 생산된다.

[†]Corresponding author : tjlee@ynu.ac.kr

[접수일 : 2009.6.2 수정일 : 2009.8.10 게재확정일 : 2009.10.23]

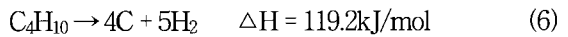
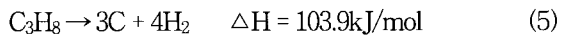


수증기 개질법은 2단계 공정을 거쳐 수소가 생산되고 부반응으로 CO₂가 배출된다. 친환경적인 수소 생산을 위해서는 CO₂가 제거해야 되는 문제점이 있다¹⁾. 따라서 CO₂와 같은 온실가스의 배출이 없거나 극미량만이 배출되는 수소 제조방법이 개발되어야 한다. CO₂를 배출하지 않고 수소를 제조하는 방법에는 메탄직접분해와 같은 탄화수소직접분해법이 있다²⁾.



메탄 직접분해 반응에 사용되는 촉매로는 대개 전이금속촉매가 널리 알려져 있다. 금속촉매를 사용하면 촉매의 활성이 매우 높으나 메탄분해에 의해 생성되는 탄소의 촉매 피독에 의해 촉매 활성이 매우 낮아진다. 촉매를 재생하기 위해서는 촉매 산화과정이 필요하다. 그러나 촉매 재생과정에서 CO₂가 생성되는 문제점이 있다²⁾. 이러한 문제점들을 해소하기 위해 국내외에서 카본촉매를 이용한 탄화수소분해법에 의해 수소를 생산하는 연구를 수행하고 있다. 일반적으로 사용되는 금속촉매의 코킹현상에 의한 촉매 비활성화의 문제점을 해소시키고자 activated carbon, carbon black, acetylene black, glassy carbon, graphite, diamond, fullerene and carbon nanotube 등과 같은 여러 종류의 카본촉매를 사용하여 메탄 분해로부터 수소를 제조하는 연구가 보고된 바 있다³⁻⁵⁾. 국내 연구진들도 카본블랙 및 활성탄과 같은 카본류 촉매를 이용하여 메탄분해반응으로부터 수소 제조에 대한 연구가 이루어지고 있다⁷⁻⁹⁾. 그러나 메탄은 C-H 결합에너지(440 kJ/mol)가 매우 높고 메탄직접분해반응은 흡열반응으로 매우 높은 고온(>1200°C)에서 분해가 이루어진다. 따라서 메탄보다 C-H 결합에너지가 낮고 메탄보다 수소의 함유량이 많은 LPG를 이용하여 수소를 제조하고자 하였다. 본 연구진들은 선행연구로써 프

로판과 부탄분해반응에 대한 연구를 수행한 바 있다^{5,10)}. 그러나 상용 LPG에는 프로판과 부탄 등이 함유된 혼합가스이다. 따라서 본 연구에서는 상용 LPG를 사용하지 않고 LPG의 주성분인 프로판과 부탄 혼합가스의 분해반응에 대해 조사하였다. 반응물인 프로판과 부탄은 메탄에 비해 C-H 결합에너지가 낮은 프로판(406kJ/mol)과 부탄(381kJ/mol)을 혼합하여 프로판과 부탄 혼합가스의 직접분해반응 실험을 수행하였다.



프로판과 부탄 혼합가스를 이용하면 비교적 가격이 저렴하고 상온, 상압에서 기체상태로 존재하기 때문에 반응기로 이송이 유리하다. 또한 메탄에 비해 결합에너지가 낮아 보다 적은 열원으로 프로판과 부탄 혼합가스 분해가 용이하다. 그러나 반응식 (5)-(6)과 같이 수소와 카본만이 생성되지 않고 메탄, 에틸렌, 에탄 등과 같은 다양한 탄화수소류들이 생성되기 때문에 프로판과 부탄 분해반응에 대한 해석이 어려워 많은 연구가 이루어지지 않고 있다.

본 연구에서는 탄소수가 많은 프로판과 부탄 혼합가스의 직접분해반응을 수행하였다. 프로판과 부탄 혼합가스 분해반응 시 열분해 반응 후 촉매분해반응을 수행하여 촉매의 영향을 조사하였다. 또한 반응온도에 따른 영향을 조사하였으며, 프로판과 부탄의 혼합비에 따른 수소의 생성을 비교하였다.

2. 실험

2.1 촉매

본 연구에서는 시판되고 있는 카본블랙 촉매(DCC N330, 동양제철화학(주))를 사용하였다. 카본블랙 촉매는 pellet type을 사용하였으며, 촉매의 입자는 200-300µm정도의 크기로 체 분리하여 사용하였다. BET에 의해 측정된 사용 카본블랙의 표면적은 약 84m²/g이었다.

2.2 프로판-부탄 촉매분해 실험

프로판과 부탄 혼합가스의 혼합비에 따른 촉매에 의한 분해 성능을 알아보기 위해 혼합비를 달리하여 실험을 수행하였다. 반응물로서 99.5vol%의 프로판과 부탄이 사용되었으며, 반응기는 외경 10mm인 석영재질의 관형 반응기가 사용되었다. 반응기의 중앙부분에 약 0.3g의 카본블랙 촉매를 충전시켰으며, 촉매가 충전된 반응기는 수직형 전기로에 세워져 장착하였다. 프로판과 부탄 혼합물은 전기로의 온도를 설정온도까지 승온한 후 유입시켰으며, 이때 프로판과 부탄 혼합물의 조성비는 1/9~9/1로 변화시켜 상용 LPG의 규격에 맞추어서 실험이 수행되었다. 반응물의 전체 유량은 MFC(mass flow controller)에 의해 조절되었다. 반응온도는 촉매층에 열전대를 설치하여 온도조절기로 조절되었으며 반응온도는 500~1000°C 범위에서 실험이 수행되었다. 촉매층을 통과한 반응물과 생성물의 조성은 TCD (thermal conductivity detector)가 장착된 G.C(gas chromatograph, Simadzu)를 반응기 출구에 online으로 연결하여 분석되었다. G.C의 운반기체는 Ar를 사용하였으며, 분리관은 수소, 메탄, 에틸렌, 에탄, 프로필렌, 프로판, 부탄 등을 분리할 수 있는 Hayesep Q가 충전된 칼럼이 사용되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 프로판과 부탄 분해온도에 따른 영향

프로판과 부탄 혼합가스 분해에 의한 생성물을 조사하기 위해 온도에 따른 반응성 실험을 수행하였다. Fig. 1은 반응온도에 따른 혼합가스의 열분해 및 촉매분해반응에서 프로판과 부탄 각각의 전환율을 비교한 그림이다. 반응온도는 500~1100°C 범위에서 수행되었으며, 프로판과 부탄의 혼합비는 5:5로 고정되었다. 촉매 양은 0.3g이 사용되었으며, 공간속도는 5000h⁻¹로 고정되었다. 반응온도 500°C에서는 프로판과 부탄 혼합가스가 거의 분해가 되지 않았으나, 반응온도가 증가됨에 따라 프로판 및 부탄의 전환율이 점차 증가하여 800°C 이상에서는 열분

해반응 및 촉매분해반응에서 거의 모두 분해가 이루어짐을 확인 할 수 있었다. 그리고 촉매분해반응이 열분해반응에 비해 더욱 높은 전환율을 나타내었으며, 열역학적으로 좀 더 분해가 되기 쉬운 부탄의 전환율이 프로판의 전환율 보다 높음을 알 수 있었다.

프로판과 부탄 혼합가스의 반응온도에 따른 열분해 및 촉매분해에 의한 생성물 분포를 Fig. 2에 나타내었다. 열분해와 촉매분해 모두 반응온도 500°C에서는 수소가 거의 생성되지 않았지만 반응온

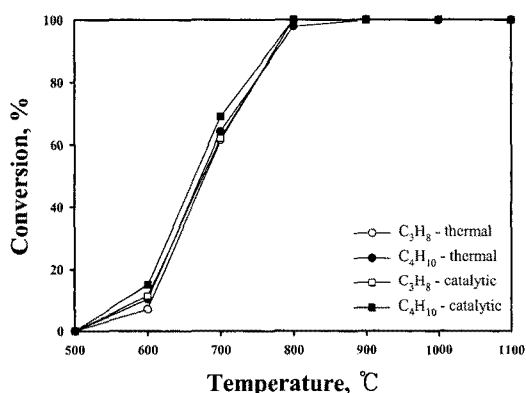


Fig. 1 Conversion of propane and butane by thermal and catalytic decompositions of propane-butane mixed gas.

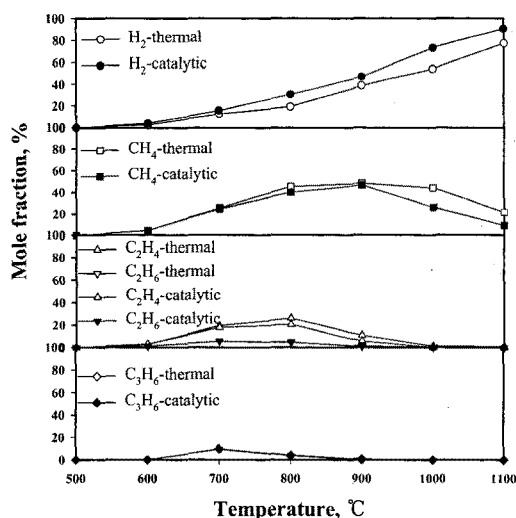


Fig. 2. Distribution of product with temperature in the thermal and catalytic decomposition.

도가 증가될수록 수소가 점차적으로 증가되었다. 열분해의 경우 800℃에서 수소가 19.1%, 1000℃에서는 54.2%, 1100℃에서는 77.5%정도가 생성되었다. 그러나 촉매분해에서는 열분해보다 증가된 800℃에서는 30.5%, 1000℃에서는 73.4%, 그리고 수소의 생성이 가장 높은 1100℃에서는 90.7%가 생성되었다. 메탄은 600~900℃의 온도범위인 열분해반응에서 4.6~48.3%로 수소보다 높은 생성을 나타내었으나 온도가 더욱 증가될수록 메탄의 생성이 감소되어 800℃에서는 45.3%가 생성되었고, 1000℃에서는 44.2%, 1100℃에서는 21.5%까지 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 촉매분해반응에서는 열분해보다 낮은 생성을 나타내어 800℃에서는 40.0%가 생성되었고, 1000℃에서는 26.2%, 1100℃에서는 9.4%까지 메탄의 생성이 감소되었다. 그리고 메탄뿐만 아니라 에틸렌, 에탄, 프로필렌 등의 다양한 탄화수소 생성물도 온도가 증가될수록 그 생성이 감소되었으며, 열분해보다 촉매분해에서의 생성이 현저히 감소됨을 알 수 있었다. 특히, 메탄의 경우에는 1100℃에서도 분해되지 않고 소량의 메탄이 생성되는 것을 확인할 수 있었다. 실험 결과로 프로판과 부탄 혼합가스 분해에 따른 탄화수소의 분해속도는 부탄 > 프로판 > 프로필렌 > 에탄 > 에틸렌 > 메탄의 순서로 분해됨을 유추할 수 있었다. 따라서 반응온도가 고온으로 갈수록 탄화수소의 분해 속도에 따라 순차적인 재분해의 과정을 거치면서 메탄을 비롯한 탄화수소류들의 생성은 감소되었으며, 수소의 생성은 극대화되는 것을 알 수 있었다⁵⁾. 또한, 열분해반응보다 촉매분해반응에서 프로판과 부탄의 전화율과 수소의 생성이 증가되어 촉매를 사용한 반응이 단순 열분해반응보다 효과적으로 수소를 생산할 수 있는 방법이라 할 수 있다¹⁰⁾.

3.2 프로판과 부탄 조성비에 따른 영향

프로판과 부탄 혼합비 변화에 따른 생성물의 분포를 Fig. 3에 나타내었다. 이 때 촉매는 0.3g이 사용되었으며 반응온도는 700℃로 고정되었다. Fig. 3에 나타냈듯이 프로판과 부탄 혼합가스에서 프로판의 비가

증가될수록 수소의 생성이 증가되는 것을 볼 수 있다. 프로판과 부탄의 혼합비가 1:9일 경우에 수소의 생성이 12.7%정도가 생성되었다. 그러나 부탄에 비해 프로판의 혼합비가 증가됨에 따라 수소의 생성이 증가하여 프로판과 부탄의 혼합비가 9:1일 때 26.4%정도의 수소가 생성되었다. 메탄의 경우도 수소와 같은 프로판의 혼합비율이 증가하면서 메탄의 생성이 증가되었으며, 에틸렌의 생성도 같이 증가되었다. 그러나 에탄과 프로필렌의 경우 프로판의 혼합비가 감소될수록 생성도 감소하는 것을 알 수 있었다. 수소가 증가되는 현상은 프로판보다 분해되기 쉬우며 프로판보다 수소의 함유량이 많은 부탄이 많을수록 수소가 많이 생성될 것이라 예측하였지만, 반대로 좀 더 분해가 되쉬운 부탄에 비해 프로판이 수소의 함유량이 적지만 탄소수에 비해 수소의 비율이 높은 프로판이 많을수록 수소가 많이 생성됨을 알 수 있었다.

프로판과 부탄의 비율변화에 따라 수소의 생성이 다르게 나타나는 것으로 확인되어 순수한 프로판과 부탄 그리고 프로판-부탄 혼합물에 따른 열분해 반응에 의한 수소 생성을 Fig. 4에 나타내었다. 이때 프로판과 부탄 혼합물의 비율은 5:5로 고정되었으며 반응온도는 700℃에서 수행되었다. 순수 프로판을 분해하였을 경우에는 수소의 생성이 약 14%정도 생성되었고 순수 부탄을 분해하였을 때에는 수소가 약 8%정도 생성되었다. 그러나 프로판과 부탄 혼합

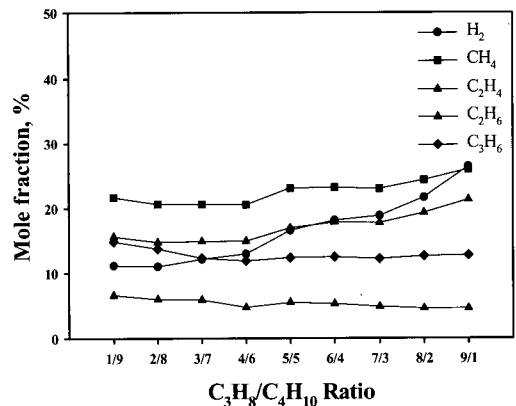


Fig. 3. Products distribution for the mixing ratio of propane and butane in the catalytic decomposition at 700°C.

물을 분해하였을 경우에는 프로판 보다는 감소하였고 순수 부탄 보다는 증가한 약 11%가 생성되었다. 순수 부탄에 프로판이 혼합되었을 때에는 수소의 생성이 증가함을 확인하였다. 따라서 Fig. 3에 나타낸 바와 같이 프로판의 비율이 부탄에 비해 증가할수록 수소의 생성이 증가됨을 확인할 수 있었다.

촉매분해반응에서 수소의 생성량을 mass로 분석한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 3과 Fig. 4에서 나타낸 것과 같이 혼합가스의 분해반응온도가 증가될수록 수소의 생성량이 증가됨을 확인하였으며 반응이 진행되는 동안 수소의 생성이 유지되는 것을 알 수 있었다. 앞에서 설명한 것처럼 mass분

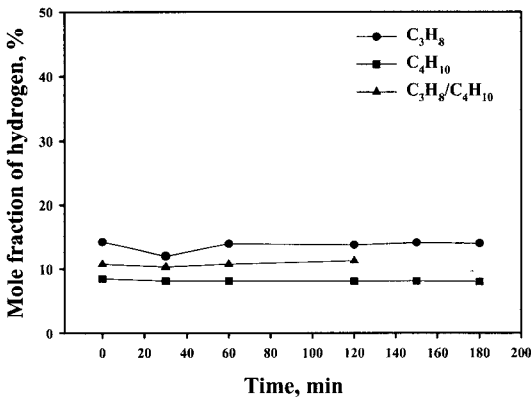


Fig. 4. Comparison of hydrogen production for various reactants in the thermal decomposition at 700°C.

석에서도 500°C와 600°C에서는 수소가 거의 생성되지 않았으며 반응온도가 증가될수록 수소의 생성이 점차 증가되어 1100°C에서는 수소의 생성이 최대가 되는 것을 확인 할 수 있다. 따라서 반응온도가 고온으로 갈수록 수소의 생성이 증가됨을 알 수 있었다. 이 결과로 이러한 탄화수소류는 반응 온도가 고온으로 증가할수록 분해가 유리한 반응이며, 열분해보다 촉매를 사용한 반응에서 수소의 생성을 증가시킬 수 있음을 확인하였다^{5,10,11}.

반응온도가 증가될수록 수소의 생성이 높으므로 나타나 반응온도 1000°C와 1100°C인 고온에서 시간에 따른 수소와 메탄의 생성을 Fig. 6에 나타내었다. 반응온도 1000°C에서는 수소의 초기 생성이 74.2%가 생성되는 반면에 1100°C에서는 반응 초기에 수소 생성이 88.9%가 생성됨을 확인하였다. 그리고 부산물인 메탄은 1000°C에서 25.1%가 생성되었으나 1100°C에서는 1000°C보다 낮은 11.1%가 생성되었다. 또한, 1100°C에서 반응시간이 경과됨에 따라 수소가 증가되어 반응 후 2시간 후에는 91.5%까지 증가되었다. 메탄은 수소와 반대로 반응시간이 경과됨에 따라 메탄의 생성이 점차 감소하여 반응 120min 후에는 8.5%로 감소되었다. 단순 열분해 반응에서 보다 촉매 반응에서 수소의 생성이 증가되었고 또한 고온으로 갈수록 촉매의 활성이 극대화됨을 유추할 수 있었다.

프로판과 부탄 혼합가스의 분해반응은 부피가 증가되는 반응이지만 600°C이하 더 낮은 반응온도에서

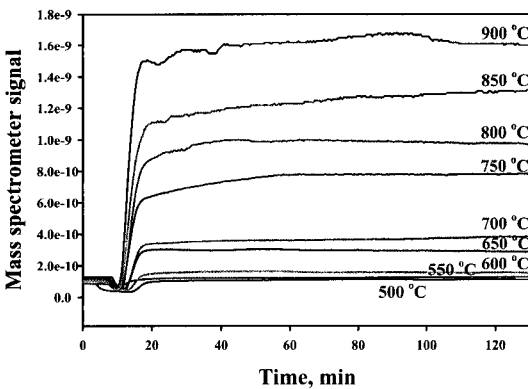


Fig. 5. Hydrogen production with temperature in the catalytic decomposition of butane.

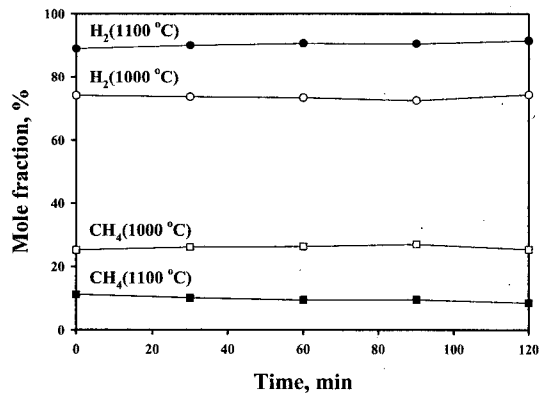


Fig. 6. Distribution of product by catalytic decomposition at 1000-1100°C.

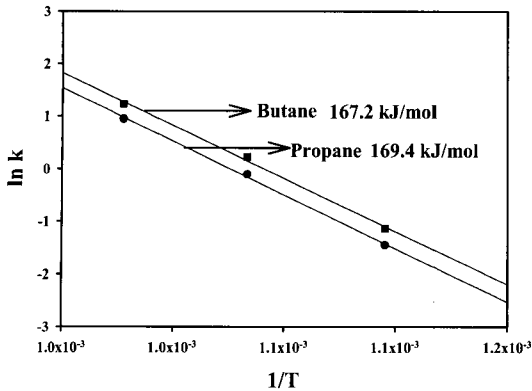
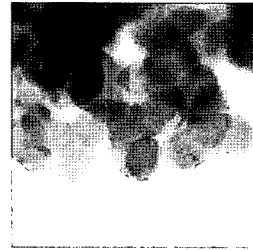


Fig. 7. Arrhenius plot with the reaction temperature in catalytic decomposition of mixed propane-butane.

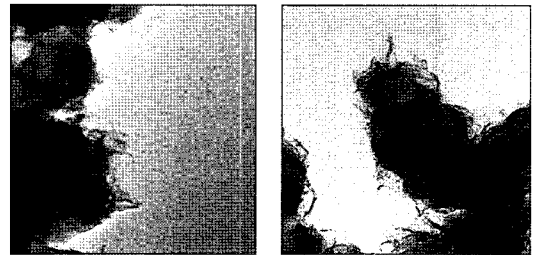
는 부피의 증가가 거의 없다. 그러나 650°C 이상의 범위에서는 부피의 증가가 2배 이상이 되므로 반응후의 기체의 부피가 2배 증가한다는 가정 하에서 겉보기 활성화 에너지를 구해보았다. Fig. 7은 낮은 반응온도인 650°C이하에서 $\epsilon=1$ 일 경우의 arrhenius plot을 나타낸 그림이다. Fig. 7에 나타난 기울기로부터 계산된 겉보기 활성화 에너지는 $\epsilon=1$ 일 경우에 프로판은 169.4kJ/mol이며, 부탄의 경우에는 167.2kJ/mol이다. 카본블랙 N330 촉매를 이용한 메탄분해반응에서의 활성화 에너지 213kJ/mol보다 확실히 낮음을 확인하였다⁵⁾. 따라서 프로판 또는 부탄분해로부터 수소를 제조하는 것이 메탄분해보다 용이함을 알 수 있다.

3.3 프로판과 부탄 혼합가스 분해 반응 전·후의 촉매 분석

Fig. 8은 프로판과 부탄 반응전과 반응후의 카본블랙 촉매의 TEM 사진을 나타내었다. 반응전의 카본블랙 촉매인 Fig. 8(a)를 살펴보면 표면이 매우 매끄럽고 둥근 형태를 지니고 있는 것을 확인할 수 있다. 하지만 1000°C와 1100°C에서 반응후의 카본블랙은 Fig. 8(b)에 나타난 것처럼 카본블랙 촉매의 표면이 매우 거칠고 뾰족한 돌기와 같은 형상을 나타내고 있는 것을 볼 수 있다. 이것은 프로판과 부탄 혼합가스 분해에 의한 생성 카본의 침적으로 인하여 형성된 것을 알 수 있다^{10,11)}. 생성된 카본의 침적은 반응온도가 증가됨에 따라 카본의 크기가 더욱 커지는 것을 알



(a) Fresh carbon black (x100000)



1000°C 1100°C

(b) Used carbon black (x100000)

Fig. 8. TEM images of the carbon black catalysts.

수 있다. 반응온도가 증가되면 프로판과 부탄의 분해가 빠르게 진행되어 카본의 생성이 증가된다⁵⁾. 따라서 촉매 표면의 카본 침적 역시 빠르게 진행되어 생성되는 카본의 크기도 더욱 커짐을 알 수 있었다. Fig. 8(b)에 나타난 1000°C에서 생성된 카본의 크기보다 1100°C에서 생성된 카본의 크기가 큰 것을 확인할 수 있다. 또한 카본블랙 촉매 표면에 형성된 카본은 새로운 활성점을 가지는 또 다른 하나의 기대 생성물질로 생성 카본이 커질수록, 즉, 고온에서 카본의 생성이 증가될수록 활성점이 증가되어 Fig. 6에서도 나타냈듯이 전화율은 이미 100%에 도달하였더라도 수소의 생성은 시간이 지날수록 증가되는 것을 확인할 수 있다. 따라서 카본블랙을 이용하면 프로판과 부탄 혼합가스의 분해를 더욱 용이하게 할 수 있으며 수소를 생산하는데 효과적이라 할 수 있다.

4. 결 론

프로판과 부탄 혼합가스 분해반응 후의 생성물은 수소와 카본 이외의 생성물들로 메탄 에틸렌, 에탄,

프로필렌 등이 생성되는 것으로 나타났다. 상용 LPG 규격에 따라 프로판과 부탄의 혼합비를 달리 하였을 때 프로판의 비율이 증가할수록 수소의 생성이 증가하였다. 상대적으로 좀 더 분해가 되기 쉬운 부탄에 비해 탄소수가 높은 프로판의 비율이 증가할수록 수소의 생성이 증가하는 것으로 판단된다. 반응온도가 증가할수록 프로판, 부탄의 전화율과 수소의 생성이 증가하였다. 반응온도 900℃이하에서는 프로판과 부탄 혼합가스의 직접분해반응에서는 수소를 포함하여 다양한 탄화수소류들이 생성되었으나 선행 연구^{5,10)} 결과에서 확인되었듯이 900℃이상에서 수소가 생성물의 대부분을 차지하는 것으로 나타났으며, 소량의 메탄을 제외하고는 에틸렌, 에탄과 같은 기타 부산물들은 거의 생성되지 않았다. 따라서 고온으로 갈수록 촉매분해반응이 극대화됨을 알 수 있다. 본 연구의 결과로 카본블랙을 이용한 프로판과 부탄 혼합가스 분해반응에서 카본촉매를 사용함으로써 생성 카본에 의한 촉매 비활성화의 문제점은 발견되지 않았으며, 수소 생산을 위한 프로판과 부탄 분해용 촉매로 적용 가능성을 확인하였다. 또한, 천연가스 수증기 개질법에서 발생하는 CO 및 CO₂와 같은 환경오염물질이 배출되지 않아 환경 친화적이며, 수증기 개질법과 같은 다단계 공정이 아닌 단일공정에 의해 수소를 생산할 수 있어 보다 경제적으로 수소를 생산할 수 있을 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

- 1) Y.H. Yoon, N.K. Park, J.D. Lee, T.J. Lee, W.C. Chang, B.G. Lee, B.S. Ahn, "Hydrogen and Carbon Black Production by Pyrolysis of Natural Gas", Transactions of the Korea Hydrogen Energy Society, Vol. 14, No. 2, 2003, pp. 105-113.
- 2) Alan M. Dunker, Sudarshan Kumar, Patricia A. Mulawa, "Production of hydrogen by thermal decomposition of methane in a fluidized-bed reactor-Effects of catalyst, temperature, and residence time", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 31, No. 4, 2006, pp. 473-484.

- 3) V. Galvita, K. Sundmacher, "Hydrogen production from methane by steam reforming in a periodically operated two-layer catalytic reactor", Applied Catalysis A: General, Vol. 289, No. 2, 2005, pp. 121-127.
- 4) Muradov N., "Hydrogen via methane decomposition: an application for decarbonization of fossil fuels", International Journal Energy, Vol. 26, No. 11, 2001, pp. 1165-1175.
- 5) S.H. Yoon, G.B. Han, N.-K. Park, S.O. Ryu, T.J. Lee, K.J. Yoon, "hydrogen Production by Catalytic decomposition of Propane Over Carbon-Based Catalyst", Korean Chem. Engineering Research, Vol. 43, No. 6, 2006, pp.668-674.
- 6) B.H. Ryu, S.Y. Lee, D.H. Lee, G.Y. Han, T.J. Lee, K.J. Yoon, "Catalytic characteristics of various rubber-reinforcing carbon blacks in decomposition of methane for hydrogen production", Catalysis Today Vol. 123, No. 2007, pp. 303-309.
- 7) Muradov N., "Catalysis of methane decomposition over elemental carbon", Catalysis Communications 2, Vol. 2, No. 3-4, 2001, pp. 89-94.
- 8) Muradov N., "Hydrogen via methane decomposition: an application for decarbonization of fossil fuels", International Journal of Hydrogen Energy Vol. 26, No. 1-4, 2001, pp. 1165-1175.
- 9) Muradov N., "Emission-free reformers for mobile and portable fuel cell applications", Journal of Power Sources, Vol. 118, No. 1-2, 2003, pp. 320-324.
- 10) S.H. Yoon, N.-K. Park, T.J. Lee, K.J. Yoon, G.Y. Han, "Hydrogen production by thermocatalytic decomposition of butane over a carbon black catalyst", Catalysis Today Vol. 146, No. 1-2, 2009, pp. 202-208.
- 11) S.Y. Lee, B.H. Ryu, G.Y. Han, T.J. Lee, K.J. Yoon, "Catalytic characteristics of specialty carbon blacks in decomposition of methane for hydrogen production", Carbon Vol. 46, No. 14, 2008, pp. 1978-1986.