

## 카본블랙 촉매를 이용한 유동층 반응기에서 메탄의 직접 열 분해에 의한 수소생산 연구

정 재욱, 남 우석, 윤 기준, 이 동현, 한 귀영<sup>1)</sup>

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

Jaek Jung, Wooseok Nam, Ki Jun Yun, Dong Hyun Lee, Gui Young Han<sup>1)</sup>

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

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 CO<sub>2</sub> - 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 decomposition reaction was carried out at the temperature range of 850 - 925 °C, methane gas velocity of 1.0 U<sub>mf</sub> - 3.0 U<sub>mf</sub> 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 SEM image.

#### Nomenclature

U<sub>mf</sub> : minimum fluidization velocity, cm / s  
VHSV : volume hour space velocity, cm<sup>3</sup> / g<sub>cat</sub> hr

#### 1. 서 론

수소에너지는 21세기 환경문제와 에너지 문제를 동시에 해결할 수 있는 미래의 청정에너지 원이다. 이런 수소는 에너지원으로 연소 시 극소량의 NO<sub>x</sub>가 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.<sup>1)</sup> 또한, 산업용 기초 소재로부터 일반 연료, 수소 자동차, 수소 비행기, 연료전지 등 현재의 에너지 시스템에서 사용되는 거의 모든 분야에 이용될 수 있다.<sup>2)</sup> 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 CO<sub>2</sub>가 발생되어 환경적인 문제점을 가지고 있으며, 플라즈마 분해법, 열화학 사이클 기술, 물의 전기분해 방법 등은 과도한 전기에너지의 사용으로 경제성 측면에서 많은 부정적인 요소를 가지고 있다.<sup>3)</sup>

천연가스 열분해법은 천연가스를 고온에서 분해시킴으로써 CO<sub>2</sub>의 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 H<sub>2</sub>이며, 수소를 생산하는데 가장 많이 사용하고 있는 수증기 개질법에서 1 mol의 수소를 생산하는데 필요한 열량 40.75 KJ/mol H<sub>2</sub>보다

적은 열량으로 수소를 생산할 수 있다.

메탄을 열분해하기 위해서는 고온이 필요하다.<sup>4)</sup> 따라서 반응열을 낮추기 위해 촉매를 사용하는데 이전까지 메탄을 분해하기 위해서 사용한 촉매는 Ni, Fe, Co 등 금속촉매를 사용하였다. 하지만 이러한 금속촉매들은 초기 반응 전환율은 높지만 반응이 진행됨에 따라 촉매 표면에 탄소가 침적되면서 반응 표면적이 감소하며 촉매 활성 감소화로 전환율의 감소의 문제점을 발생시킨다.<sup>5)</sup> 또한, 촉매를 재 사용하기 위해서 표면에 침적된 탄소를 태우면서 CO<sub>2</sub>를 발생시킨다.<sup>5)</sup> 따라서 이러한 문제점을 개선하고자 탄소계 촉매를 사용함으로써 이러한 문제점을 해결할 수 있었다.

탄소계 촉매 중 활성화탄(activated carbon)은 초기 전환율은 높지만, 반응이 지속됨에 따라 촉매 표면에 존재하는 pore에 메탄의 분해에 의해 생성되는 탄소가 침적되어 활성화탄의 표면적을 감소시킨다. 따라서 반응 전환율이 낮아지며 감소한 표면적 만큼 메탄의 전환율도 낮게 유지된다. 따라서 장시간 공정에서 촉매의 활성이 유지되고, 반응 후 촉매의 재사용이 가능하며, 생산된 카본을 재활용할 수 있는 카본블랙(carbon black)을 촉매로 사용하였다.

본 연구에서는 장시간 공정이 가능하며, 연속 공정에 유리한 유동층 반응기를 사용하였다. 유동층 반응기는 유체와 같은 흐르는 입자들을 쉽게 조작할 수 있으며, 열 전달과 물질 전달의 효율이 높다는 장점을 가지고 있다. 천연가스 열분해 반응에 유동층 반응기를 사용함으로써 공급되는 가스의 양과 촉매층의 높이 조절을 통해 반응 정도를 조절할 수 있으며, 고온에서 반응을 통해 천연가스를 여타의 공해물질 없이 순수한 탄소와 수소로 분해할 수 있다. 또한, 반응기 내부의 carbon에 의한 clogging 현상 때문에 장시간 반응을 할 수 없는 packed bed reactor에 비하여 유동층 반응기는 clogging이 적어 장시간 반응에 유리하다.

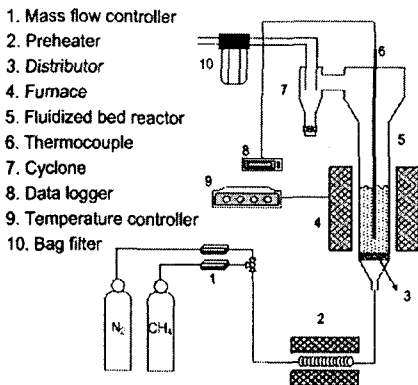


Fig. 1 Schematic diagram of FBR

본 연구에서는 카본블랙 촉매를 이용하여 유동층 반응기에서 메탄의 열분해 실험을 통해 반

응 온도와 유입 유량에 따른 반응 속도를 비교하고, 반응 전후의 촉매 표면의 변화를 비교하고자 한다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 Carbon black 촉매

카본블랙 촉매는 국내에서 제조한 DCC-N330 촉매를 제공받아 사용하였다. 제공받은 카본블랙은 pellet type으로서 secondary particle size는 약 800 μm이다. 유동층 반응기에서 pellet type 카본블랙의 최소유동화 속도는 13.66 cm/s 로 유동화 시키는데 굉장히 많은 유량이 필요하다. 따라서 pellet type의 카본블랙을 ball mill을 이용하여 분쇄한 후 sieve shaker를 이용하여 평균 particle size가 약 153 μm인 카본블랙을 분리하여 사용하였고, 최소유동화 속도는 0.72 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 적합한 quartz를 사용하였다. 유동층 반응기 내부에는 촉매를 100g채운다. 열분해 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 CH<sub>4</sub>이 통과하게 될 촉매층의 온도를 일정하게 유지하였다. 반응기 내부에는 촉매층의 온도를 측정하기 위하여 석영으로 피복된 열전쌍(thermocouple)을 설치하였다.

반응 가스 CH<sub>4</sub>는 반응기 내부로 들어가 탄소계 촉매층을 통과하면서 C와 H<sub>2</sub>로 분해가 된다. 이 중 반응 부산물인 carbon은 반응기 내부의 촉매 표면에 침적되며, 분해되지 않은 CH<sub>4</sub>와 H<sub>2</sub>만이 gas 상태로서 반응기를 빠져나가게 된다. 반응기 상부에는 cyclone과 bag filter를 설치하여, 가스와 촉매를 분리하였으며, 반응 후 생성된 H<sub>2</sub>와 분해되지 않은 CH<sub>4</sub>의 분석은 반응기와 직접 on-line로 연결된 valve를 GC에 장착하여 in-situ 분석하였다. GC carrier gas는 Ar을 사용하였으며, 검출기는 열전도 검출기 TCD를 사용하였고, 컬럼은 carboxen 1006(Supelco Co., USA)을 사용하였다.

## 3. 결과 및 토의

### 3.1 반응온도의 영향

유동층 반응기에서의 반응온도의 변화에 따른

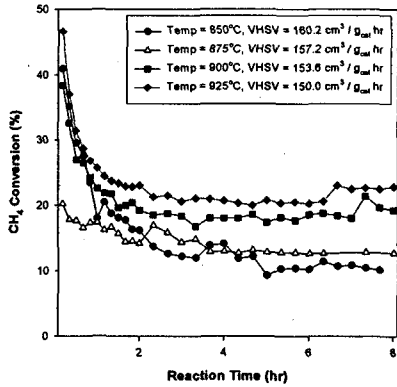


Fig. 2 The effect of reaction temperature on CH<sub>4</sub> conversion over carbon black. (Velocity = 1.0U<sub>mf</sub>)

메탄의 전환율의 영향을 확인하기 위해 반응온도를 850 °C, 875 °C, 900 °C, 925 °C로 하여 각각의 온도에 따른 메탄의 전환율을 Fig. 2에 나타내었다.

925 °C에서 메탄의 전환율은 약 20%로 유지되었으며, 온도가 높아질수록 메탄의 전환율이 증가하는 것을 확인하였다. 또한 Fig.3에 시간에 따른 메탄의 분해속도를 나타내었다. 온도의 증가로 전환율이 증가하고 그로인해 메탄의 분해속도도 증가한 것을 확인하였다.

또한, 반응을 시작하고 약 2시간까지는 촉매의 활성의 감소가 있었지만, 그 이후에는 활성이 거의 줄지 않고, 8시간 이상 장시간 실험을 지속해도 활성이 줄지 않았다.

### 3.2 가스 유속의 영향

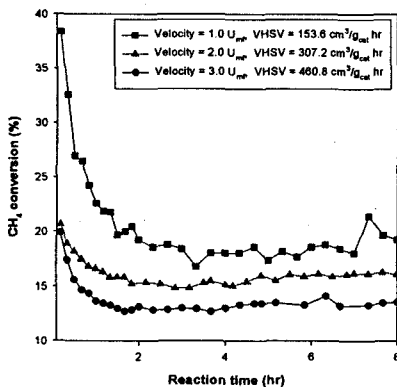


Fig. 4 The effect of gas velocity on CH<sub>4</sub> conversion over carbon black at the temperature of 900°C.

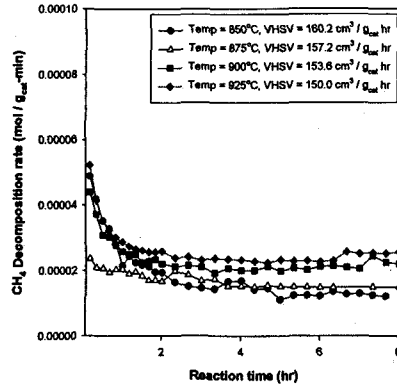


Fig. 3 The effect of reaction temperature on CH<sub>4</sub> decomposition rate over carbon black. (Velocity = 1.0U<sub>mf</sub>)

가스 유속의 증가는 촉매와 입자간 접촉 시간의 감소를 의미하며, 접촉 시간의 감소는 메탄 전환율의 감소를 의미한다. 실제 유동층 반응기에서의 유속의 변화에 따른 전환율을 알아보기 위하여 카본블랙 촉매를 이용하여 가스 유속을 바꾸어 실험을 하였고 그 결과를 Fig. 4과 Fig. 5에 나타내었다.

실험 결과, Fig. 4에서 보이는 것처럼 가스 유속이 증가함에 따라 체류 시간이 감소하고, 그 결과로 메탄 전환율이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 유속의 증가에 따른 반응 가스 CH<sub>4</sub>와 촉매간 반응이 일어날 수 있는 확률이 감소하고, 그로 인하여 메탄 전환율은 감소하였다.

그렇지만, 메탄 분해 속도를 기준으로 실험 결과 유속이 1.0 U<sub>mf</sub> 일때 메탄의 전환율은 가장 높은 결과를 확인하였지만, 메탄 분해 속도는  $0.2 \times 10^{-4}$ 로 가장 낮았다. 반면에, 유속이 3.0 U<sub>mf</sub>에서는 전환율이 가장 낮았지만 메탄 분해 속도는 가장 높은 결과를 확인 하였다.

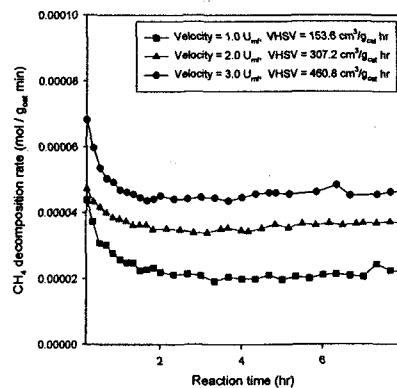


Fig. 5 The effect of gas velocity on CH<sub>4</sub> decomposition rate over carbon black at the temperature of 900°C.

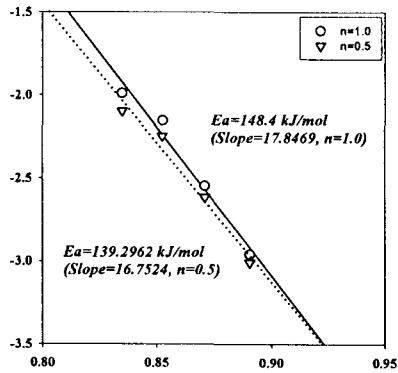


Fig. 6 Arrhenius plot for CH<sub>4</sub> decomposition over N330

이는 공급되는 반응 가스 유속의 증가치 만큼 메탄의 전환율이 감소하지 않았기 때문이다. 따라서 유속이 증가함에 따라서 메탄의 분해속도는 증가하는 결과를 확인하였다.

### 3.3 활성화 에너지

온도에 따른 실험 결과를 이용하여, 유동층 반응기에서 카본 블랙을 촉매로 이용한 메탄 분해 반응의 활성화 에너지를 구할 수 있다. 반응 차수는 0.5와 1.0으로 가정하고 활성화 에너지를 구하였다.  $k_p$ 를 1/T에 대하여 Arrhenius plot 한 결과는 fig. 6에 나타내었다.

반응 차수를 0.5로 가정했을 때 139.296 KJ/mol, 1.0으로 가정했을 때 148.4 KJ/mol의 활성화 에너지를 얻을 수 있었다.

### 3.4 SEM 분석

반응 전과 후의 카본 블랙의 표면을 관찰하기 위해 SEM을 이용하였으며, 반응 전, 후의 카본 블랙 입자의 SEM image는 Fig. 7과 Fig. 8에서 확인할 수 있다. 반응 전 카본 블랙은 작고 둥근

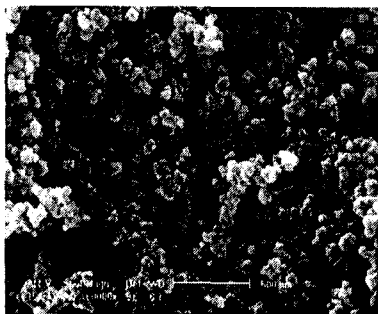


Fig. 7. SEM images of the surfaces of carbon black before the reaction.

입자들의 집합인 것을 관찰할 수 있다. 대부분의 경우 반응 후 카본 블랙 입자의 SEM images도 반응 전과 별 차이 없이 다수의 입자들이 뭉쳐있는 것을 확인할 수 있었다. 그러나, 반응 전에 비해 그 입자의 크기가 크고, 그 모양이 반응 전과 비교하여 매우 투박하다. Fig. 6과 Fig. 7을 비교해보면 반응 부산물 C이 불균일 하게 침적되었으며, 입자의 크기도 반응 전에 비해 증가한 것을 확인할 수 있었다.

## 4. 결론

탄소계 촉매인 N330 카본 블랙을 이용하여 메탄 분해 실험을 한 결과, 반응 온도가 높을수록 메탄 전환율이 높았다. 또한, 공간 속도가 적을수록, 우수한 분해 효율을 보였다. 또한 활성탄 촉매와는 다르게 촉매 활성이 장시간 유지되는 것을 확인할 수 있었다.

SEM image를 통해 반응 전과 후 카본 블랙 입자의 입자 표면의 변화를 확인 할 수 있었다. 반응 부산물 C의 침적으로 인해 반응 후 카본 블랙 입자의 크기가 증가하였으며, 큰 덩어리 형태로 침적된 것을 확인할 수 있었다.

## 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 CO<sub>2</sub>-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

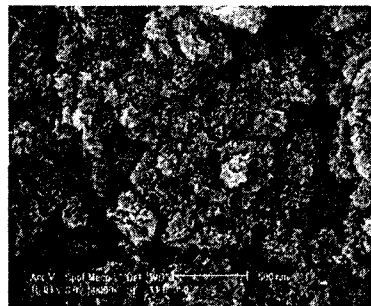


Fig. 8. SEM images of the surfaces of carbon black after the reaction.