

부탄의 직접분해로부터 수소 생산을 위한 카본블랙의 촉매적 작용

윤 석훈, 한 기보, 박 노국, 류 시욱, 이 태진¹⁾, 윤 기준²⁾, 한 귀영²⁾

Catalysis of carbon-black for hydrogen production by butane decomposition reaction

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

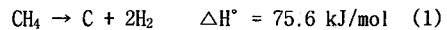
Key words : Hydrogen(수소), Carbon black(카본블랙); Butane(부탄)

Abstract : 수소는 미래의 청정에너지원이다. 수소를 생산하는 효과적인 방법으로는 탄소계촉매를 이용하여 부탄을 분해하는 것이다. 촉매는 카본블랙이 사용되었으며, 500-1100℃의 온도 범위에서 열분해 반응과 촉매분해반응이 수행되었다. 열분해의 경우 온도가 증가함에 따라 전화율이 증가하여 800℃에서 98.9%로 부탄이 거의 분해되었으며, 900℃이상의 온도에서는 전화율이 100%까지 도달하였다. 부탄 분해반응에서 기대되는 생성물은 메탄, 에틸렌, 에탄, 프로필렌, 프로판 등이다. 1000℃이상의 온도에서는 부탄 촉매 분해반응에서 거의 대부분 수소와 메탄만이 관찰되었다. 특히, 500-1100℃까지 온도가 증가하였을때 수소의 생성율은 꾸준히 증가하는것으로 확인되었고 촉매분해반응이 촉매를 사용하지 않은 열분해반응보다 온도가 증가함에 따라 수소의 선택도를 더욱 향상시켜 보다 많은 수소가 생성되었으며, 반응성 실험이 진행되는 동안 촉매의 비활성화는 관찰되지 않았다. 반응전후의 촉매의 특성을 분석하기 위해 TEM 및 SEM 분석을 하였다. 반응전의 촉매는 매끈한 모양이었으나 1000-1100℃에서 반응후에는 표면에 돌기모양을 형성하는 것을 관찰할 수 있었다.

으로 탄화수소류로부터 수소와 탄소로의 직접분해법이 있다.

1. 서 론

현재의 주 에너지원인 화석연료가 고갈됨에 따라 대체에너지원의 개발이 필요하다. 수소는 미래의 청정에너지원으로써 많은 주목을 받고 있다. 수소를 제조하는 방법에는 화석연료를 이용하는 방법과 물을 분해하여 수소를 생산하는 방법들이 있다. 물을 분해하여 수소를 제조하는 방법이 가장 환경친화적이며, 이상적인 방법이라 할 수 있겠으나 수소를 제조하는 비용이 너무 비싸 경제성이 떨어져 아직 상용화가 어려운 실정이다. 현재 수소를 제조하는 상용기술인 수증기 개질(steam reforming) 방법이 있으나 이 방법 또한 수소를 제조하는 과정 중에 CO나 CO₂를 배출하는 문제점이 있다¹⁾. 이러한 문제점을 해결해 줄 수 있는 대안들 중, CO₂ 배출이 없는 방법



그러나 이 방법은 매우 높은 열원을 필요로 한다는 단점을 지니고 있다. 메탄의 직접분해 공정에 쓰이는 촉매로는 니켈, 철과 같은 전이금속으

-
- 1) 영남대학교 디스플레이화학공학부
E-mail : tjlee@yu.ac.kr
Tel : (053)810-2519 Fax : (053)810-4631
 - 2) 성균관대학교 화학공학과
E-mail : kijyoon@skku.edu
Tel : (031)290-7244 Fax : (031)290-7272
 - 3) 성균관대학교 화학공학과
E-mail : gyhan@skku.edu
Tel : (031)290-7269 Fax : (031)290-7272

로 많이 알려져 있다²⁻³). 하지만 금속촉매는 생성물인 탄소에 의해 촉매 피독현상이 일어나 촉매 비활성화가 일어난다⁴). 또한, 촉매재생을 위한 코킹연소과정에서 CO나 CO₂ 방출이 야기되므로 이러한 단점을 보완할 수 있는 촉매의 개발이 필요하다. 이러한 측면에서 최근에 활성탄 및 카본블랙 등의 탄소촉매를 사용하여 메탄을 직접 분해를 시도하는 연구가 보고되었다⁵). 수소생산을 위해 사용된 연료인 탄화수소류는 메탄보다 수소의 함유량이 많은 부탄을 이용하여 수소를 생산하고자 하였다. 부탄의 장점으로는 가격이 비교적 저렴하며 적용분야가 광범위한 특징을 가지며, 메탄(439 kJ/mol)과 프로판(406 kJ/mol)의 C-H 결합에너지에 비하여 상대적으로 약한 부탄의 C-H 결합(381 kJ/mol) 때문에 보다 쉽게 분해될 수 있다. 그리고 부탄은 상온 및 상압에서 기체상태이므로 촉매반응기로 이송 시 연료펌프가 필요하지 않다.

이와 같은 여러 가지 장점들 때문에 부탄은 탄화수소의 촉매분해에 적용하기 유리한 연료로 판단된다. 이상에서 나열한 것과 같은 여러 가지 장점을 가짐에도 불구하고 다양한 생성물들이 생성되는 부탄의 직접분해에서의 다양한 생성물에 대한 해석이 용이하지 않아 많은 연구가 되지 않았다.

본 연구에서는 메탄보다 열역학적으로 분해가 쉬운 부탄을 원료로 사용하여 탄소와 수소로의 직접적인 촉매분해 반응실험이 수행되었으며, 촉매는 카본블랙을 사용하였다. 또한 촉매분해 반응실험을 수행하기에 앞서 열분해 반응실험이 수행되었으며, 촉매의 사용에 따른 부탄으로부터 수소와 탄소로의 직접분해반응에서 촉매 작용에 의한 보다 효과적인 수소생산 방법을 조사하였다.

2. 실험

촉매 사용여부에 따른 부탄으로부터의 수소생산에 대한 효율성을 조사해보기 위해 카본블랙을 이용한 촉매에 의한 부탄의 직접분해반응과 함께 촉매를 이용하지 않은 가운데 부탄의 열분해 반응실험이 이루어졌다.

반응물은 99.5 %의 부탄이 사용되었으며, 반응기는 석영재질의 외경이 1/2 inch인 고정층 반응기가 이용되었다. 촉매로는 국내에서 상용으로 시판되고 있는 카본블랙(동양제철화학)을 약 0.15 g을 충전하였다. 반응기를 전기로에 장착하여 원하는 반응온도로 조절하여 반응물인 부탄을 촉매층으로 통과시킴으로써 부탄의 직접 분해 반응실험이 수행되었다.

반응온도는 촉매층에 설치된 열전대와 온도제어기로 조절되었으며, 부탄의 유량은 25 ml/min으로 조절되었다. 촉매분해반응에서는 카본블랙의 촉매 반응특성이 조사되었다. 반응성 결과는 반응 후의 가스분석으로 이루어졌으며 생성물의 농도는 반응기 출구부분에 on-line으로 연결된

G.C.(Gas Chromatograph, Shimadzu 14-B)로 분석되었다. G.C.의 운반기체는 Ar, 검출기는 TCD, 그리고 G.C. column은 Hayesep Q가 사용되었다. Hayesep Q는 H₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆, C₃H₈, C₄H₁₀ 등을 분리할 수 있는 column이다.

3. 결과 및 고찰

부탄의 열분해 반응실험에 대한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 500 °C에서는 전환율이 1-2%로 부탄이 거의 분해가 되지 않았다. 반응온도가 증가함에 따라 부탄의 전환율도 증가함을 알 수 있었으며, 700 °C에서는 70%의 높은 부탄의 전환율을 나타내었다. 반응온도가 950 °C 이상의 영역에서는 거의 모든 부탄이 분해되어 전환율이 100%까지 도달되었다. Fig. 1에 나타난 것과 같이 700 °C에서는 2.1% 이하의 아주 낮은 수소의 수율을 나타내었지만 온도가 증가함에 따라 수소의 수율도 같이 증가하여 1100 °C에서는 수소의 수율이 19%까지 도달되었다. 열분해에 의한 반응 실험 결과 온도가 증가하면 반응온도가 증가할수록 반응성 또한 증가하여 부탄의 전환율과 수소 수율도 증가함을 알 수 있다.

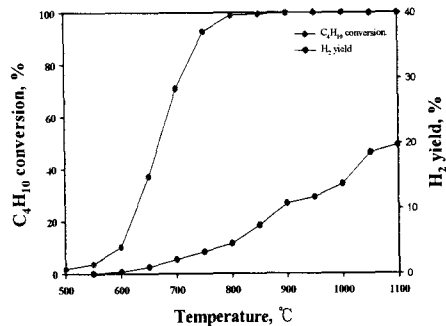


Fig. 1 The effect of temperature on the C₄H₁₀ conversion and H₂ yield in thermal cracking of butane

700 °C에서 촉매 작용에 의한 부탄으로부터의 수소생산을 위한 직접분해반응실험 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 직접분해 반응에서 사용된 촉매로는 카본블랙류인 DCC N330 fluffy type이 사용되었다. 그 결과, 촉매를 사용하지 않은 열분해이 촉매를 사용한 직접분해에서 큰 차이를 나타내지 않았지만 촉매분해에서는 열분해에서의 부탄의 전환율인 70% 보다 증가된 75%의 부탄의 전환율을 나타내어 열분해보다 촉매분해에 의해 반응성이 높음을 알 수 있었다.

수소의 수율 면에서 촉매분해에 의한 수소수율이 2.4%로 열분해에 의한 수소 수율 2.1%보다 좀더 높게 나타난 것으로 보아 열분해보다 촉매에 의한 분해가 더 효과적임을 알 수 있었다. 특히, 촉매를 이용한 부탄 분해반응에서 3시간동안 반

음이 진행되는 동안 전화율의 변화가 없어 촉매의 비활성화 등의 문제점이 발견되지 않았다. 부탄분해에 의한 전화율과 수소의 수율은 촉매분해에 의한 수소생산이 열분해보다 좀 더 효과적임을 확인하였다.

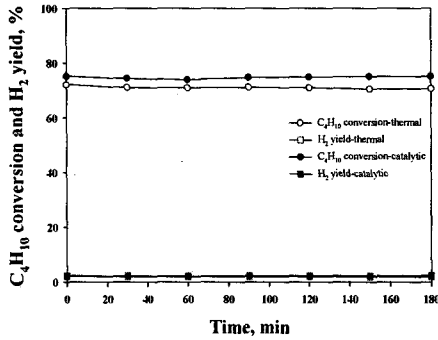


Fig. 2 C₄H₁₀ conversion and H₂ yield in thermal cracking and catalytic decomposition of butane at 700 °C

Fig. 3에서는 부탄으로부터 열분해와 촉매분해에 의해 생성되는 수소 및 다양한 부산물들에 대한 생성물 분포를 몰비율로 나타낸 것이다. 부탄 열분해반응과 촉매분해반응 모두 반응후의 생성물은 수소와 탄소 외에 부산물로 메탄, 에틸렌, 에탄, 프로필렌, 프로판 등의 다양한 탄화수소류들이 생성됨이 생성됨을 알 수 있었다. 또한, 촉매분해반응이 열분해반응 보다 반응물인 부탄이 더 잘 분해되는 것을 알 수 있었으며, 수소의외에 생성되는 부산물인 탄화수소류들이 감소되는 경향을 나타내었다.

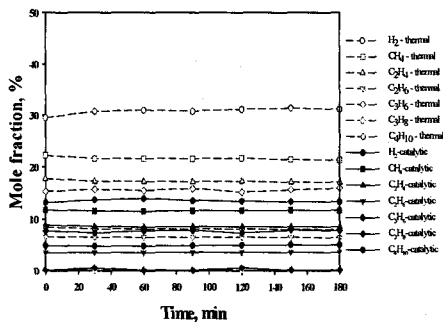
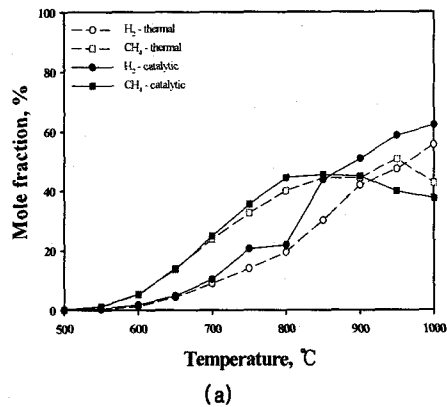


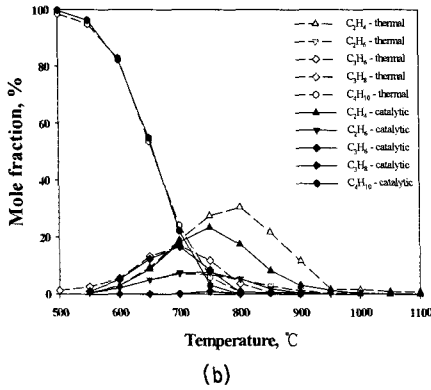
Fig. 3 Distribution of the various products in thermal and catalytic decomposition of butane.

Fig. 4에서는 반응온도에 따른 부탄의 열분해 및 촉매분해 반응에서의 생성물분포의 변화를 나타낸 것이다. 부탄의 열분해 및 촉매분해에 의한 반응성 실험 결과, 특히 부산물 중에서도 열분해와 촉매분해에 의한 두 반응 모두 메탄과 에틸렌이 상당한 비율을 차지하였다. 세분하여 보면

Fig. 4-(b)에서 나타낸것과 같이 에탄, 프로판은 양쪽의 차이가 거의 없지만 올레핀(프로필렌, 에틸렌)의 경우(특히, 에틸렌) 촉매분해에서 상당한 저해를 받고 있다. 메탄의 경우는 전반적으로 에탄, 프로판과 같이 촉매를 사용할 때가 더 많은 생성을 보이지만 Fig.4-(a)을 보면 더 높은 온도에서는 촉매분해의 촉진에 의해서 단순 열분해보다는 결과적으로 작게 생성된다. 궁극적으로 최종 생성물이라 볼 수 있는 수소는 온도증가에 따라 같이 증가하는 현상을 볼 수가 있다. 촉매를 사용할 때 각 생성물의 조성이 최대가 되는 온도를 살펴보면 프로필렌이 700°C, 프로판이 750°C, 에탄이 750°C, 메탄이 850°C이며 단순 열분해 때에는 에틸렌이 800°C, 에탄이 700°C, 메탄이 950°C인 것으로 보아 탄화수소의 분해속도는 대략적으로 프로필렌 > 에틸렌 > 프로판 > 에탄 > 메탄의 순서로 판단된다.

선택도를 살펴보면 열분해에서는 부탄으로부터 수소로 생성되기보다는 대부분이 메탄으로 전환되어 낮은 수소 선택도를 얻었다. 낮은 온도인 500 °C의 열분해반응에서는 미량의 수소만이 생성되는 반면에 카본블랙 촉매를 사용한 반응성 실험에서는 열분해반응에서 보다 많은 수소가 생성되었다. 반응성 실험을 수행한 500-700 °C의 온도영역에서 부탄 분해반응 결과, 열분해반응보다 촉매를 사용한 분해반응에서 부탄 전화율이 증가하고, 메탄을 비롯한 다른 탄화수소 생성물에 대한 선택도가 감소하였음을 명확히 알 수 있다. 또한 부탄의 열분해와는 달리 촉매분해반응에서는 메탄보다 수소의 선택도가 높아져 수소의 몰비율이 증가하는 것을 볼 수 있었다.





(b)
Fig. 4 Product distribution from catalytic and thermal cracking of butane as a function of temperature.

Fig. 5에서는 1000-1100 °C의 온도 범위에서 열분해와 촉매분해로부터 얻어진 생성물에 대한 몰비율을 나타내었다. Fig. 5에 나타낸 것과 같이 촉매를 사용함으로써 부산물인 메탄의 선택도가 감소됨과 동시에 수소에 대한 선택도가 증가되어 수소의 생성량이 열분해보다 촉매에 의한 부탄의 직접분해반응에서 더 높음을 알 수 있었다. 또한, 온도가 증가됨에 따라 수소의 생성이 계속 증가되었으며 반응 온도 1050°C와 1100 °C에서는 온도증가에 따라 수소 생성률이 증가될뿐만 아니라 시간이 지남에 따라 수소의 생성이 꾸준히 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해 고온 영역에서도 열분해보다 촉매에 의한 부탄분해반응이 더 효과적임을 알 수 있었다.

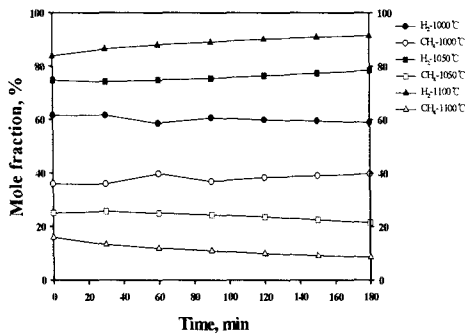


Fig. 5. Distribution of H₂ and CH₄ as the product in the catalytic decomposition of butane with temperature.

4. 결론

부탄의 분해 반응 결과, 온도가 증가할수록 부탄의 전환율과 수소의 수율이 동시에 증가함을 알 수 있었으며, 카본블랙류인 DCC N330 fluffy

type을 촉매로 사용한 부탄의 직접분해반응의 경우, 열분해 반응에 비해서 촉매분해에 의해 수소의 수율이 높게 나타나고, 수율의 증대 효과는 온도가 증가할수록 높아지는 것을 확인하였다. 이러한 사실들은 카본블랙 촉매가 수소 수율을 증가시키는 효과가 있음을 알 수가 있다. 따라서 카본블랙류를 촉매로 사용함으로써 열분해반응보다 촉매분해반응이 좀 더 효과적임을 알 수 있었으며, 수소 생산 측면에서도 보다 효과적인 방법을 확인하였다.

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, Vol.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.