

## 카본 블랙 촉매를 이용하는 에탄 분해에 관한 연구

김 미소<sup>1)</sup>, 이 상엽<sup>1)</sup>, 윤 기준<sup>1)\*</sup>

### Catalytic decomposition of ethane over carbon blacks

Mi So Kim , Sang Yup Lee, Ki June Yoon

**Key words** : carbon black(카본블랙), catalyst(촉매), ethane(에탄), decomposition(분해), hydrogen(수소)

**Abstract** : Catalytic activities of color and conductive carbon blacks in ethane decomposition for CO<sub>2</sub>-free hydrogen production were investigated. The ethane decomposition was carried out in a conventional fixed bed reactor under atmospheric pressure at 973-1173 K for 2 hours. When the decomposition in the presence of carbon black was compared with the non-catalytic thermal decomposition, the former exhibited significantly higher ethane conversion, higher C(s) selectivity and lower ethylene selectivity with small increase of the methane selectivity, which resulted in higher hydrogen yield. This indicates that carbon black is catalytically effective for dehydrogenation of ethane as well as subsequent decomposition of ethylene. All the carbon blacks exhibited stable catalytic activity with time. In durability tests, fluffy N-330 and BP2000 maintained their activities for 36 hours.

### 1. 서 론

본 연구에서는 “카본블랙 촉매를 이용하는 메탄 분해에 의한 수소생산”<sup>(1)</sup>의 연속 연구로서, 카본블랙을 촉매로 하여 에탄을 분해하여 CO<sub>2</sub> 방출 없이 수소를 생산하는 연구를 수행하고자 한다. 이 연구에서 사용한 카본 블랙은 상업적으로 공급되는 특수용(color와 conductive black)이다.

탄화수소의 분해방법으로 기상 무촉매 열분해(homogeneous thermal decomposition)도 가능하나 매우 높은 온도(1,500 ~ 2,000 K)가 필요하므로 에너지 소모가 많고, 내열재료의 사용, 생성된 탄소를 효율적으로 제거 또는 반응기 벽에서 회수하는 방법 등에서 문제가 많다<sup>(2)</sup>. 분해온도를 낮추기 위하여 촉매의 사용이 바람직하다. 분해 촉매로서 니켈, 철 등의 전이금속을 사용하면 800 ~ 1,000 K에서 분해 반응이 쉽게 일어나므로 효과적인 것으로 알려져 있으나, 이들 촉매는 탄소 침적(coking)에 의해 급속히 활성을 잃어버리며, 코크를 연소시켜 촉매를 재생하려면 역시 CO<sub>2</sub>의 방출이 야기되며 생성된 코크를 다른 용도로 활용하기도 어렵다<sup>(3)</sup>. 카본 블랙을 촉매로 사용하면 대략 1,000 ~ 2,000 K에서 분해가 일어나는데, 촉매의 활성은 안정하게 유지되며, 또한 침적된 탄소가 붙은 카본블랙은 재생을 하지 않고 카본블

랙 제품으로 활용될 수 있으므로 공정이 간단해지는 이점이 있다<sup>(1)</sup>.

에탄은 석유분해 가스나 습성 천연가스에 함유되어 있는 파라핀계 탄화수소이다. 보통 다른 탄화수소와의 혼합물 그대로 연료가스로써 사용되며, 그 자체의 용도가 적어 공업적으로는 생산되지 않고, 열분해하여 에틸렌이나 아세틸렌으로서 석유화학 제품의 제조에 대부분 사용된다. 그러나 에탄은 천연가스에 메탄 다음으로 많이 함유되어 있고, 수입되는 LNG(Liquified Natural gas) 중 아랍에미리트의 아브다비에서 생산되는 것은 에탄이 15.86 vol%나 함유되어 있어 발열량이 매우 크다<sup>(4)</sup>. 그러므로 천연가스 분해 연구라는 연장선에서 에탄의 직접 분해를 연구하는 것은 가치가 있다.

이를 바탕으로 카본 블랙을 촉매로 에탄 분해 실험을 수행하였는데, 각 온도에 따른 무촉매 분해실험으로 카본블랙의 촉매적 효과와 반응 조건을 확인하고, 카본블랙 간의 에탄분해 활성을 비교해 볼 것이다.

1) 성균관대학교 화학공학과

E-mail : mskim1206@skku.edu

Tel : (031)290-7266 Fax : (031)290-7272

1)\* 성균관대학교 화학공학과

E-mail : kijyoon@skku.edu

Tel : (031)290-7244 Fax : (031)290-7272

## 2. 실험

### 2.1 실험 장치 및 방법

본 연구에 사용한 실험 장치는 고정층 상압 흐름식 반응장치이다. 반응기는 외경이 10 mm quartz tube(내경 8 mm)를 관 중앙에서 외경이 6 mm로 축소한 것을 사용한다. 반응기는 관형전기로 (electric tube furnace) 안에 고정시키고 온도 조절기를 사용하여 온도를 조절하였다. 반응기 중앙 축소 부분에 암면을 채우고 그 위에 카본 블랙을 놓았다. 사용한 카본 블랙은 판매되는 그대로 사용하였다. Table 1에서 실험에 사용된 촉매를 나타내었다.

Table 1. Carbon blacks used in decomposition experiment<sup>(3)</sup>.

		Manufacturer	Particle Diameter (nm)	Surface Area (m <sup>2</sup> /g) <sup>(a)</sup>
Color black	HI-900L	Degussa, Germany	15	300 (256)*
	HI-20L		28	86
	HI-170		58	23
Conduc-tive black	EC-600JD	Ketjen black, Japan	~ 15	1270 (1369)*
	BP-2000	Cabot, US	~ 15	1500 (1475 / 1704)*

(a) : data from suppliers ( )\* : measured

표준 실험조건으로는 에탄(99.95%, 덕양 에너지)만의 유량을 25 cm<sup>3</sup>(STP)/min, 촉매량은 0.1 g, VHSV(volumetric hourly space velocity)는 15.0 L/gh, 반응 온도는 973 ~ 1,173 K에서 50 K 간격으로 실험하였다.

반응실험은 아르곤을 흘리면서 원하는 온도에 맞춘 후 온도 측정을 위해 반응기 내에 삽입하였던 열전쌍을 빼내고 시작하였다. 열전쌍을 빼낸 이유는 열전쌍의 스텐레스 스틸 재질의 관(sheath)이 에탄 분해에 상당한 촉매 작용을 일으키기 때문에 관 주위에 탄소가 침적하여 비교적 짧은 시간 내에 큰 탄소 덩어리가 생김을 관찰하였기 때문이다<sup>(1)</sup>. 그 다음 에탄을 흘리면서 아르곤의 공급을 중단하였다. 에탄을 흘리기 시작하는 순간을 반응 시작시간으로 하였다. 시간에 따른 첫 번째 기체분석 자료는 흐름이 안정화되어 아르곤이 밀려나가고(flushed) 정상상태에 이르는 시간과 gas chromatograph(영인과학 680D)의 분석 시간을 고려하여 통상 15분 뒤에 얻었고, 그 후에도 15분 간격으로 분석하였다. 총 반응 시간은 기본적으로 두 시간으로 하였다.

반응기를 거쳐 나온 기체의 분석은 반응기와 직접 on-line으로 연결된 gas chromatograph를 사용하여 분석하였다. GC carrier gas는 아르곤, 검출기는 열전도 검출기 TCD를 사용하였고, 컬럼은 capillary 형태인 Carboxen 1006 PLOT(Porous Layer Open Tubular; Supelco)을 장착하였다. GC의 오븐 온도는 313 K에서 0.7분 동안 머무른 후,

45 K/min의 속도로 508 K까지 승온시켰다.

정량분석은 메탄에 대한 수소, 에틸렌, 에탄에 대한 검량 곡선을 이용하였다. 반응 후, 예상되는 생성물의 비를 다양하게 바꾸어 TCD를 통해 나온 각 피크 면적 값으로부터 구한 몰 당 열응답 인자(thermal response factor)를 구하였다. 고체 탄소의 경우, 물질수지(C, H balance)계산을 통해 그 양을 결정했다.

장시간 운전 실험에서는 반응실험과 동일한 조건에서 1073 K에서 36시간 동안 1시간 간격으로 분석하였다.

## 3. 결과

### 3.1 에탄 분해 실험 결과

에탄 분해 시 온도에 따른 생성물 분포를 열역학적으로 예측 하였다. 예측한 값에 따르면 메탄, 카본, 수소 순으로 많이 생성되며, 메탄의 경우 온도가 증가할 때 그 생성량은 감소할 것으로 예측되었다.

실제 실험 데이터 처리에서는 선택도를 탄소수지 기준으로 정의하였다. 따라서 모든 탄소 함유 생성물의 선택도 합은 100%가 된다. 수소 수율은 수소의 생성량을 공급된 에탄 중의 수소 양으로 나누어 백분율로 표시하였다.

Fig. 1을 보면, 온도가 높아짐에 따라 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 전환율은 증가하였다. 무촉매 반응과 비교했을 때 촉매를 사용하였을 경우 더 높은 전환율을 보였으며, 특히 1,023-1,073 K에서 30%정도의 큰 차이를 나타냈다. 또한 카본블랙들의 표면적이 높을수록 활성이 높아지는 경향을 보였다.

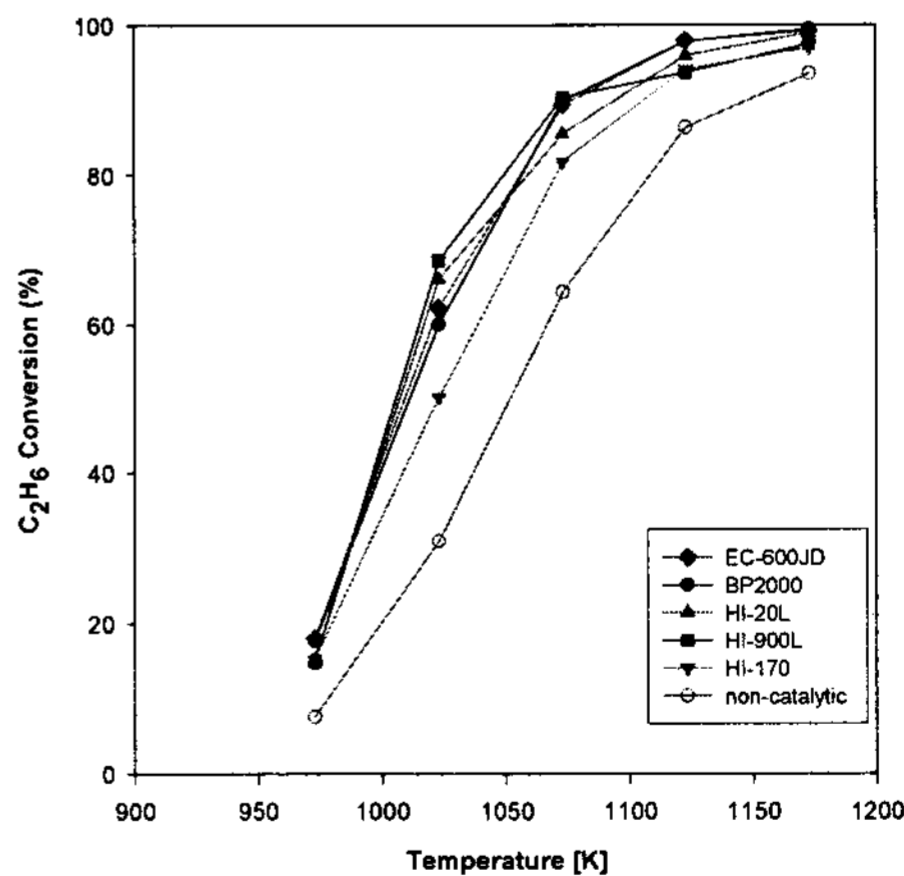


Fig. 1. C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> conversion vs. temperature over various carbon blacks.

C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 선택도는 Fig. 2을 보면 전체적으로 온도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였는데 1173 K에서 모든 촉매들은 20% 이하였다. 카본블랙의 표면적이 클수록 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 선택도는 오히려 더 낮게 나타났다. 낮은 온도에서 촉매별 차이가 매우 컸는데, 973 K에서 HI-900L이 약 46%인 반면, 전도성 카본블랙인 BP2000과 EC-600JD는 10% 이하였다.

CH<sub>4</sub> 선택도는 Fig. 3에 나타나듯이, 모든 실험 온도 범위에서 20% 이하의 꽤 낮은 수치를 나타내었다. 온도가 증가함에 따라 선택도는 점차 증가하다 1123 K 이후 다소 감소하는 경향을 보였다.

Fig. 4의 C 선택도는 1023 K에서 약간 감소하였지만, 그 이상의 온도에서는 증가하였다.

Fig. 5에서 H<sub>2</sub>의 수율은 온도가 증가함에 따라 함께 증가했다. C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 전화율과 마찬가지로 카본블랙 촉매의 표면적이 커짐에 따라 H<sub>2</sub>의 수율이 증가하는 경향을 보였고, 1173 K에서 BP2000과 EC-600JD의 수율은 약 83-86%였다.

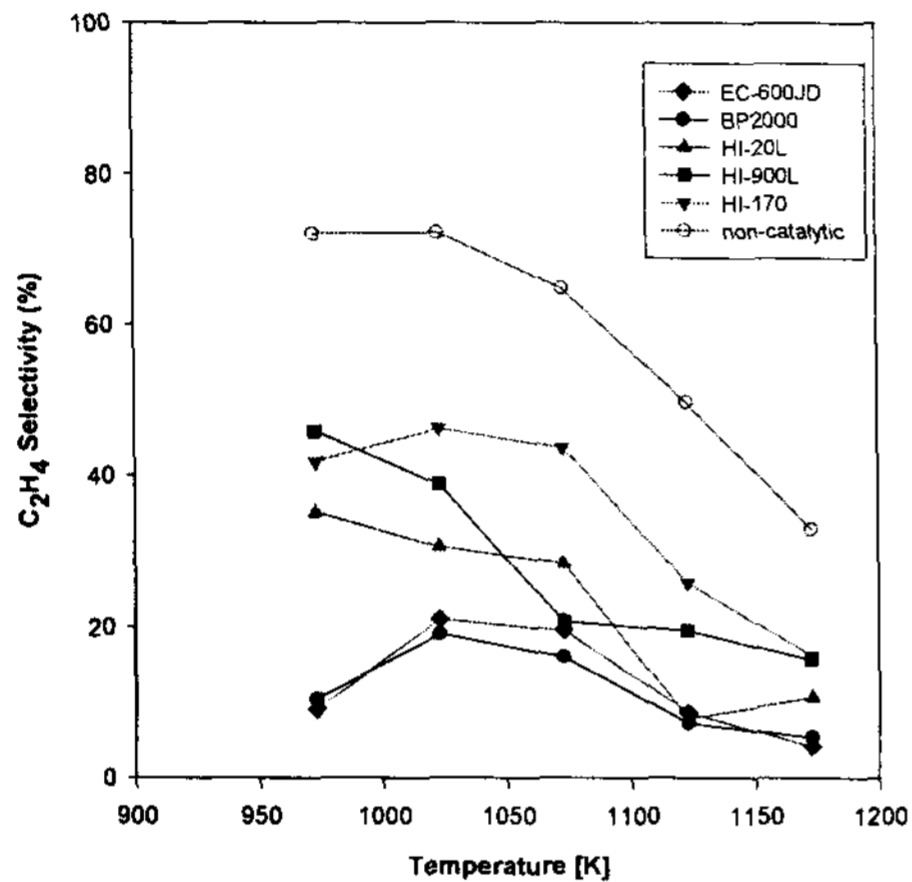


Fig. 2. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> selectivity vs. temperature over various carbon blacks.

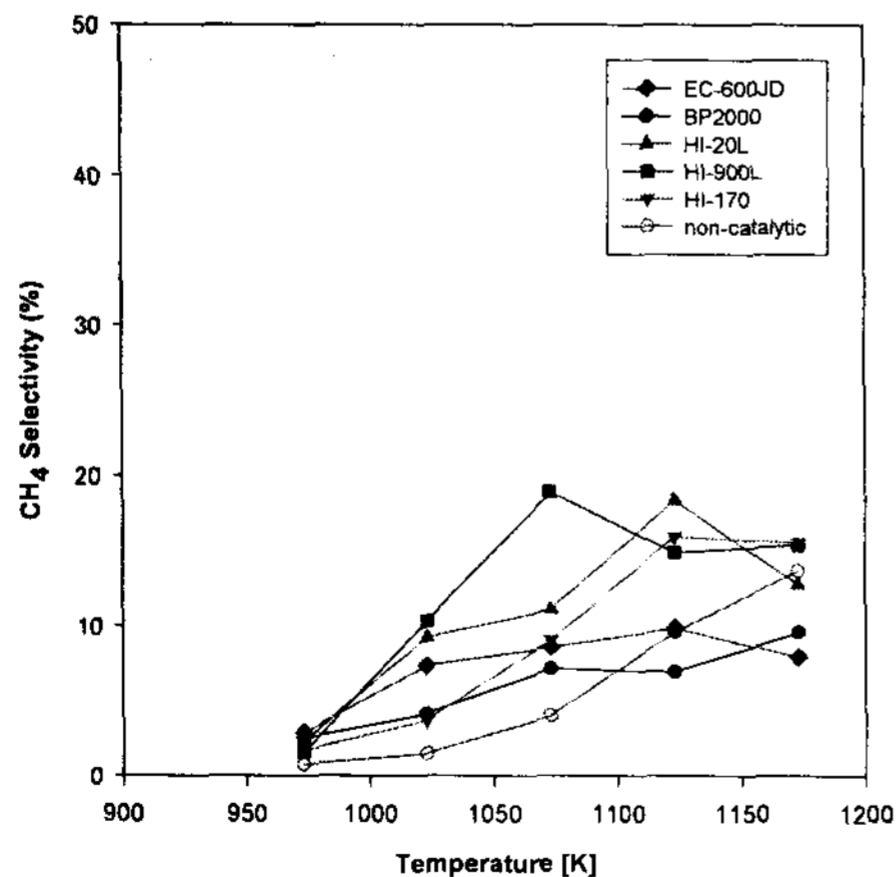


Fig. 3. CH<sub>4</sub> selectivity vs. temperature over various carbon blacks.

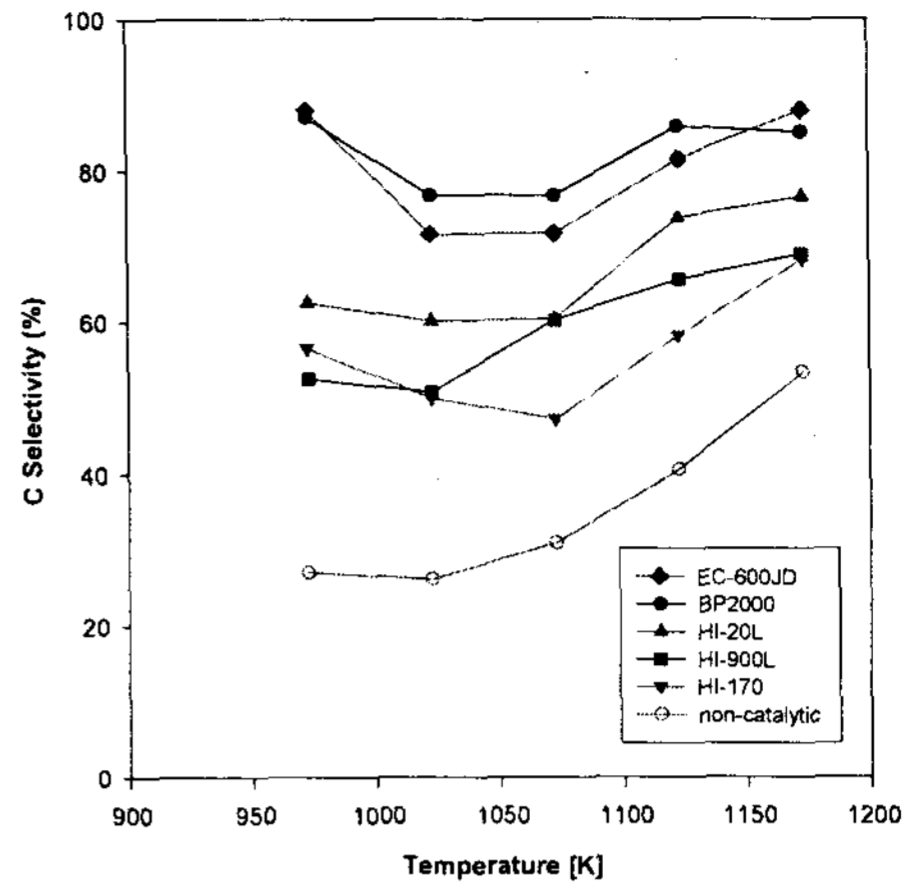


Fig. 4. C selectivity vs. temperature over various carbon blacks.

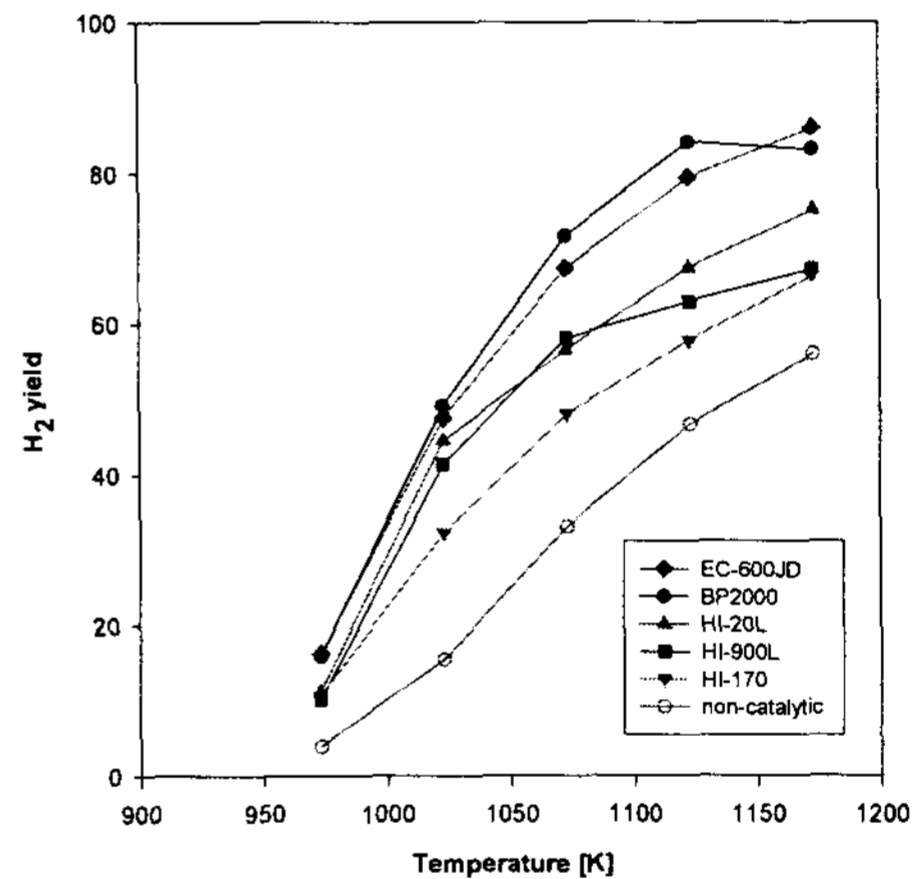


Fig. 5. H<sub>2</sub> yield vs. temperature over various carbon blacks.

BP2000을 촉매로 하여 1073 K에서 36시간 동안 장시간 테스트를 한 결과 촉매의 활성이 약간의 요동과 증감이 있었지만 꾸준히 유지됨을 알 수 있었다. C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 전화율은 88-90%로 거의 일정하게 유지되었으며 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 선택도는 점차 감소하는 경향을 보였으나 그 폭이 5-10% 내외로 크지 않았다. C 선택도는 전체적으로 시간에 따라 증가하는 양상을 보였으며 H<sub>2</sub>의 수율은 약 61%에서 73% 범위 내에서 증가하였다.

#### 4. 고찰

카본블랙 촉매를 사용하면 비촉매 분해반응에 비하여 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 전화율과 H<sub>2</sub> 수율이 증가하였다. 또한 촉매의 표면적이 커질수록 분해 활성과 H<sub>2</sub> 수율이 증가

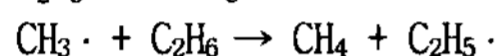
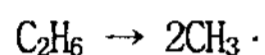
하였는데 이는 표면적이 커짐에 따라 촉매 활성점 숫자가 많아지기(비례하지는 않더라도) 때문이라고 생각한다. 촉매를 사용하면  $C_2H_4$ 의 선택도가 줄어드는데, 이것은  $C_2H_4$ 이 촉매에 의해 C(s)와  $H_2$ 로 분해하는 것이 촉진됨을 보여준다.

이 결론은 C(s)의 증가와  $H_2$  수율 증가 결과(Fig. 4와 5)가 뒷받침한다. 온도에 따라  $CH_4$  선택도가 증가하는 것은  $C_2H_6$ 의 C-C결합이 주로 무촉매 반응에 의해 더 많이 깨어지기 때문이지만, 더 높은 온도에서  $CH_4$  선택도가 점차 감소하는 것은 생성된  $CH_4$ 도 무촉매 분해에 의해 C(s)와  $H_2$ 가 되기도 하지만 촉매에 의한  $CH_4$  분해도 촉진되기 때문이다<sup>(1,5)</sup>.

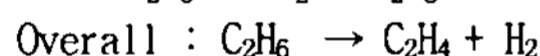
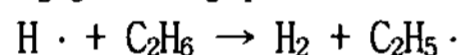
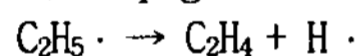
실험에서 나온 각종 데이터를 대조한 결과 다음과 같은 두 가지 경우의 메커니즘과 같이 진행되는 것으로 예상된다.

#### 4-1. Noncatalytic thermal decomposition

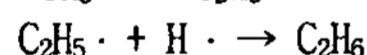
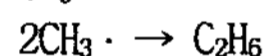
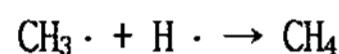
(a) Initiation



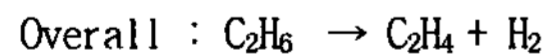
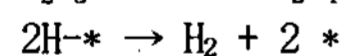
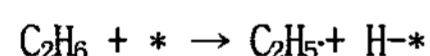
(b) Propagation



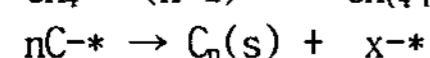
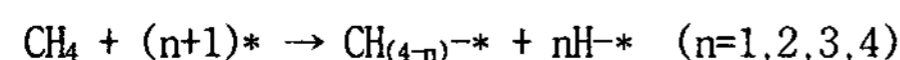
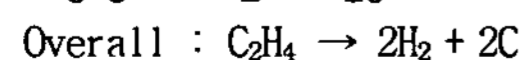
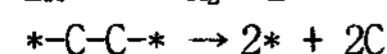
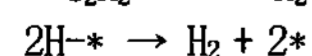
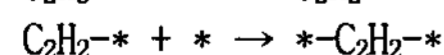
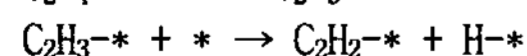
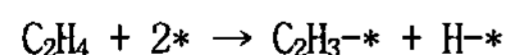
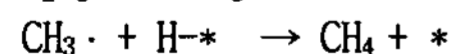
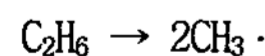
(c) Termination



#### 4-2. Thermocatalytic decomposition (catalytic cycle)



Other possible elementary reactions



## 5. 결론

본 실험에서 외국에서 생산되는 특수용 카본블랙(color black과 conductive black)을 이용하여  $C_2H_6$  분해 전환율과 선택도를 측정하였다.  $C_2H_6$  분해반응을 수행한 결과 대부분의 경우 973-1,173 K 범위에서 30분 이내의 과도적 거동을 거친 후에 그 활성이 거의 일정하게 유지된다는 것을 알았다.

카본 블랙은  $C_2H_6$  분해에 의한  $H_2$  생산에 효과적으로 촉매작용을 하였고, 그 결과  $C_2H_6$  전환율과  $H_2$  수율, C(s) 선택도가 증가하였다.

특히 중간 생성물은  $C_2H_4$ 의 분해에도 효과적인 촉매 작용을 보였고, 높은 온도에서는  $CH_4$ 의 분해에도 촉매작용을 하였다. 촉매 표면적이 커질수록 활성이 더 높아짐을 관찰하였다.

## References

- [1] 이은경, 2004, "카본 블랙 촉매를 이용하는 메탄 분해에 의한 수소 생산", 성균관대학교 석사 논문.
- [2] Shpilrain, E., Shterenberg, V., and Zaichenko, V., 1999, "Comparative analysis of different natural gas pyrolysis methods", Int. J. Hydrogen Energy, 24, 613.
- [3] Aiello, R., Fiscus, J., Loye, H., and Amiridis, M., 2000, "Hydrogen production via the direct cracking of methane over Ni/SiO<sub>2</sub>: catalyst deactivation and regeneration", Appl. Catal. A, 192, 227.
- [4] The Merck Index, 10th ed., Merck & CO., Inc., p 13.(1983)
- [5] Ryu, B. H., Lee, S. Y., Lee, D. H., Han, G. Y., Lee, T.-J. and Yoon, K. J., 2007, "Catalytic characteristics of various rubber-reinforced carbon blacks in decomposition of methane for hydrogen production", Catal. Today, 123, 303-309