

카본블랙 촉매를 이용한 유동층 반응기에서 메탄과 프로판 혼합물의 촉매 분해에 의한 수소생산 연구

이 승철, 윤 용희, 한 귀영¹⁾

Hydrogen production by catalytic decomposition of methane and propane mixture over carbon black catalyst in a fluidized bed

Seung chul Lee, Yong hee Yoon Gui Young Han¹⁾

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

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 CO₂ - 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 and propane mixture decomposition reaction was carried out at the temperature range of 850 - 900 °C, methane and propane mixture gas velocity of 1.0 U_{mf} ~ 3.0 U_{mf} 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

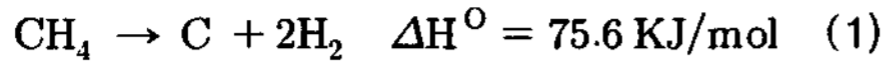
U_{mf} : minimum fluidization velocity, cm / s
VHSV : volume hour space velocity, cm³ / g_{cat} hr

1. 서론

수소에너지는 21세기 환경문제와 에너지 문제를 동시에 해결할 수 있는 미래의 청정에너지 원이다. 이런 수소는 에너지원으로 연소 시 극소량의 NO_x가 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 용이

하다.¹⁾ 또한, 산업용 기초 소재로부터 일반 연료, 수소 자동차, 수소 비행기, 연료전지 등 현재의 에너지 시스템에서 사용되는 거의 모든 분야에 이용될 수 있다.²⁾ 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 CO₂가 발생되어 환경적인 문제점을 가지고 있으며, 플라즈마 분해법, 열화학 사이클 기술, 물의 전기분해 방법 등은 과도한 전기에너지의 사용으로 경제성 측면에서 많은 부정적인 요소를 가지고 있다.³⁾

천연가스 열분해법은 천연가스를 고온에서 분해시킴으로써 CO₂의 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 H₂이며, 수소를 생산하는데 가장 많이 사용하고 있는 수증기 개질법에서 1 mol의 수소를 생산하는데 필요한 열량 40.75 KJ/mol H₂보다 적은 열량으로 수소를 생산할 수 있다.

메탄을 촉매 분해하기 위해서는 고온이 필요하다.⁴⁾ 따라서 반응열을 낮추기 위해 촉매를 사용하는데 장시간 공정에서 촉매의 활성이 유지되고, 반응 후 촉매의 재사용이 가능하며, 생산된 카본을 재활용할 수 있는 카본블랙(carbon black)을 촉매로 사용하였다.

반응기는 입자의 이송과 제거, 촉매와 가스 사이의 열 및 물질 전달이 용이하며 연속공정과 장시간공정이 가능한 유동층 반응기를 이용하여 실험을 수행하였다. 기존에 메탄을 촉매 분해하여 수소를 생산하였을 때에는 약 20%의 전환율을 보였다. 그래서 전환율을 높이기 위해 반응가스인 메탄에 미량의 프로판을 첨가하였다.

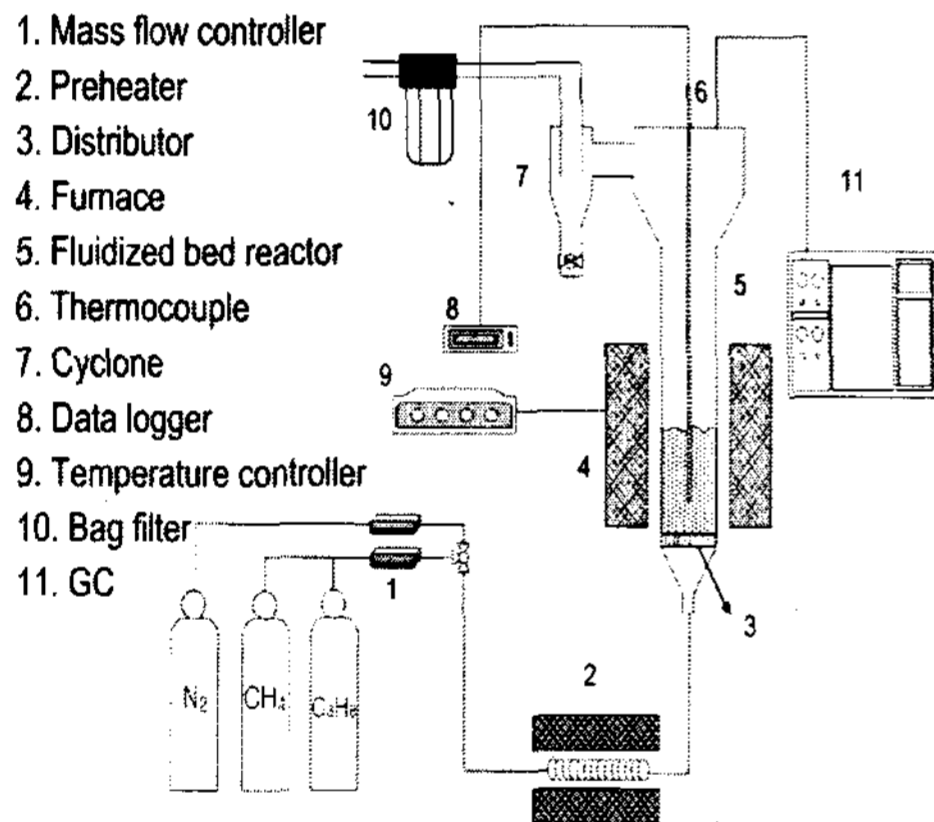


Fig. 1 Schematic diagram of FBR

본 연구에서는 카본블랙 촉매를 이용하여 유동층 반응기에서 메탄과 프로판 혼합물의 촉매열 분해 실험을 통해 반응온도와 유입유량에 따른 물분율을 비교하고, 기존에 메탄만을 반응가스로 사용한 실험결과와 비교하고자한다.

2. 실험 방법

2.1 Carbon black 촉매

카본블랙 촉매는 국내에서 제조한 DCC-N330 촉매를 제공받아 사용하였다. 제공받은 카본블랙은 fluffy type으로서 particle size는 약 30 nm이다. 유동층 반응기에서의 카본블랙의 최소유동화 속도는 0.6 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 적합하고 내부 관찰이 용이한 quartz를 사용하였다. 유동층 반응기 내부에는 촉매를 채운다. 촉매열분해 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 반응가스인 메탄과 프로판이 통과하게 될 촉매층의 온도를 일정하게 유지하였다. 반응기 내부에는 촉매층의 온도를 측정하기 위하여 석영으로 피복된 열전쌍(thermocouple)을 설치하였다.

반응 가스 메탄과 프로판 혼합물은 반응기 내부로 들어가 탄소계 촉매층을 통과하면서 C와 H₂ 그리고 CH₄로 분해가 된다. 이중 반응 부산물인 carbon은 반응기 내부의 촉매 표면에 침적되며, 분해되지 않은 CH₄와 H₂만이 gas 상태로서 반응기를 빠져나가게 된다. 반응기 상부에는 cyclone과 bag filter를 설치하여, 가스와 촉매를 분리하였으며, 반응 후 생성된 H₂와 분해되지 않은 CH₄의 분석은 반응기와 직접 on-line로 연결된 valve를 GC에 장착하여 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 수소 발생량의 영향을 확인하기위해 반응온도를 850 °C, 875 °C, 900 °C로 하여 실험하였다. 그리하여 순수한 메탄만을 반응가스로 사용한 것과 90 %의 메탄과 10 %의 프로판 혼합물을 반응가스로 사용한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 반응온도가 상승함에 따라 전환율이 높아지고 그에 따라 수소 발생량 또한 많아졌다.

또한, 반응가스로 메탄을 사용한 것과 메탄과 프로판, 혼합물을 사용한 것을 비교하였을 때, Fig. 2에서 나타낸 것과 같이 프로판을 첨가한 혼합물을 반응가스로 사용한 실험이 더 많은 수소를 생산하였다.

3.2 가스 유속의 영향

반응가스의 유속을 1U_{mf}, 2U_{mf}, 3U_{mf}로 증가시켜 실험하였다. Fig. 3에서와 같이, 유속이 증가하면 그에 따라 유량이 증가하므로 수소생산량 또한 증가하였다. 하지만 유속이 증가하게 되면 촉매층에서의

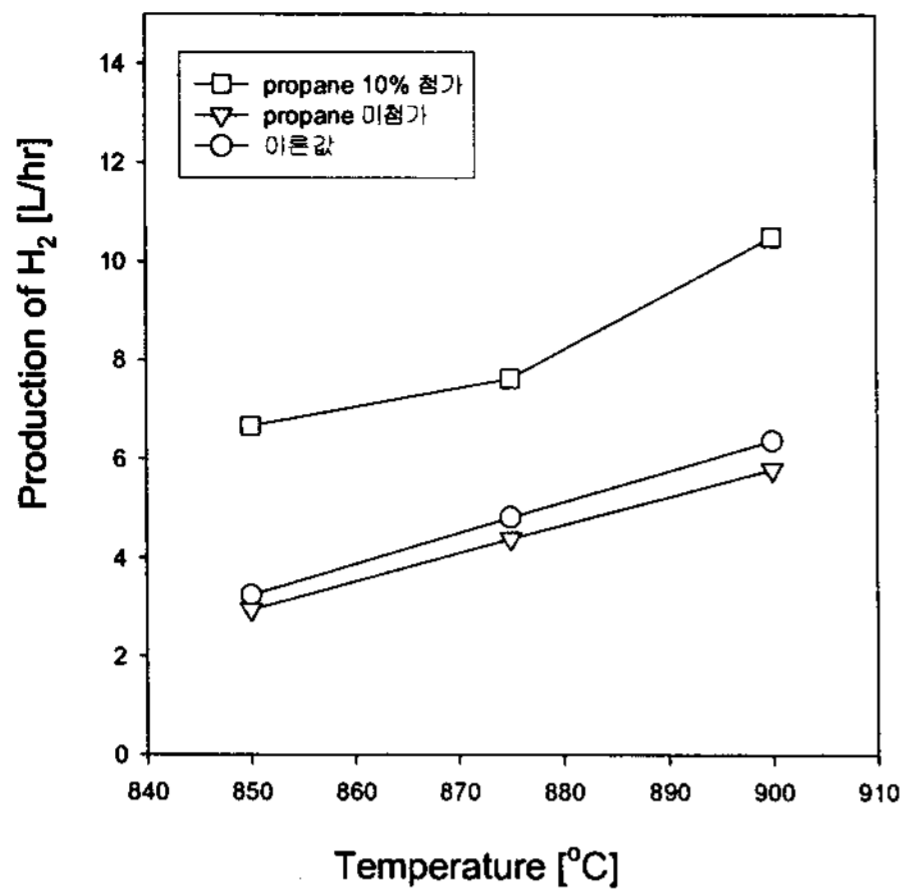


Fig. 2 The effect of reaction temperature on production of H₂ over carbon black. (Velocity = 1.0 U_{mf})

체류시간이 짧아지게 되고 이는 전환율의 감소를 의미한다. 따라서 유속 증가에 비해 수소생산량의 증가폭은 크지 않다는 것을 확인할 수 있다.

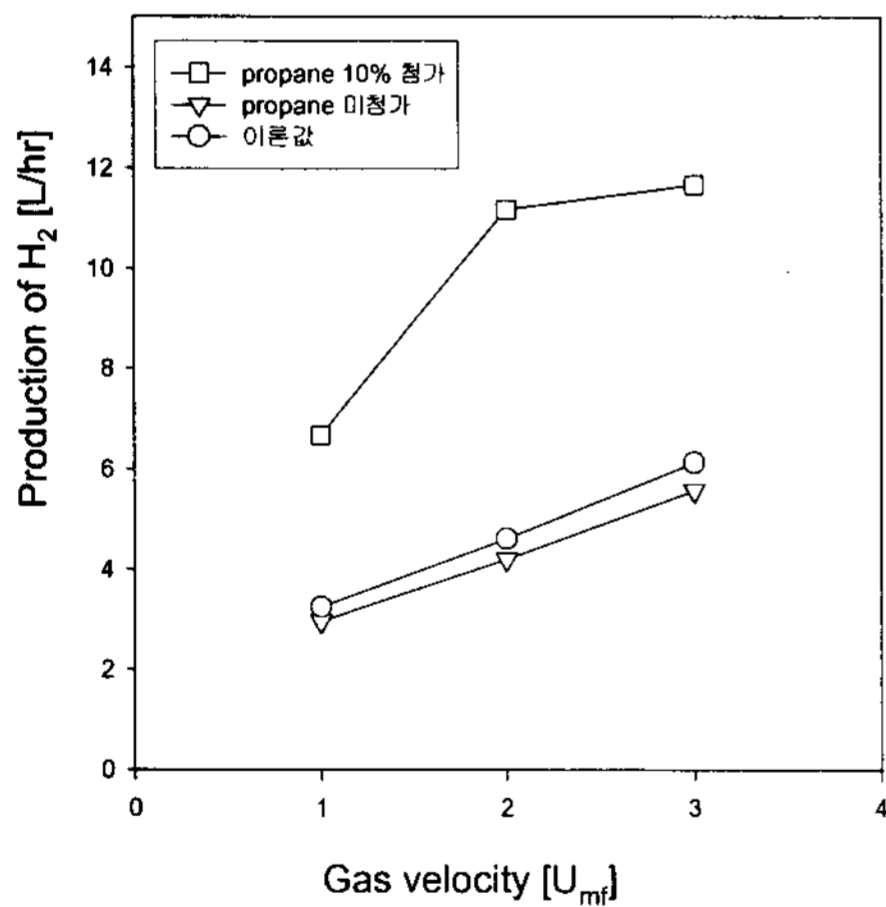


Fig. 3 The effect of Gas velocity on production of H₂ over carbon black. (Temperature = 850 °C)

3.3 촉매량 영향

촉매의 양을 50, 100, 150, 200 g으로 변화시켜 실험하였다. Fig. 4 에서와 같이 촉매의 양이 증가하게 되면 반응가스와 촉매층에서의 체류 시간이 길어지게 된다. 이는 전환율의 상승을 의미하고 이것은 수소생산량의 증가를 의미한다.

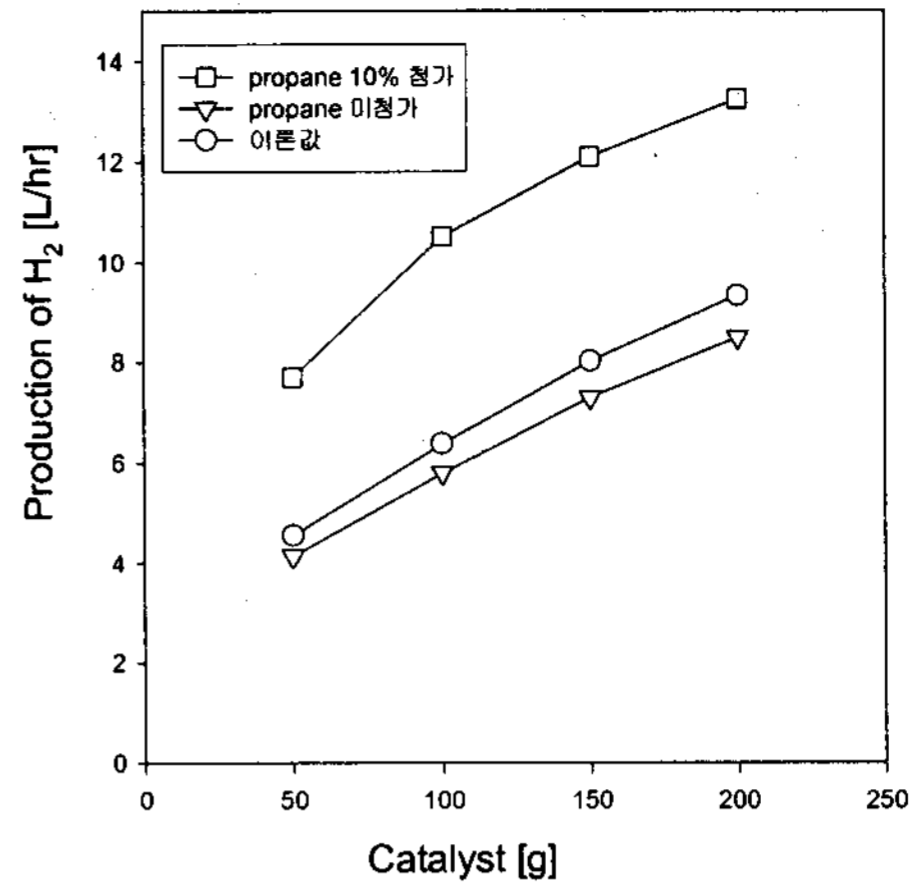


Fig. 4 The effect of amount of catalyst on production of H₂ over carbon black. (Temperature = 900 °C)

100 %의 메탄을 반응가스로 사용한 것과 90 %의 메탄과 10 %의 프로판, 혼합물을 사용한 것을 비교하였을 때, 이 두 경우의 전환율이 같다면 이론적으로 후자의 경우 전자에 비해 수소 생산량이 10 % 증가한다. 하지만 Fig. 2,3,4에서와 같이 10 %의 프로판을 첨가한 경우의 수소생산량은 이론값에 비해 높은 것을 확인할 수 있다. 따라서 프로판을 첨가한 경우의 수소생산량 증가는 촉매의 활성점 증가에 의한 결과로 볼 수 있다.

3.4 SEM 분석

반응 전과 후의 카본 블랙의 표면을 관찰하기 위해 SEM을 이용하였으며, 반응 전, 후의 카본 블랙 입자의 SEM image는 Fig. 5과 Fig. 6에서 확인할 수 있다.

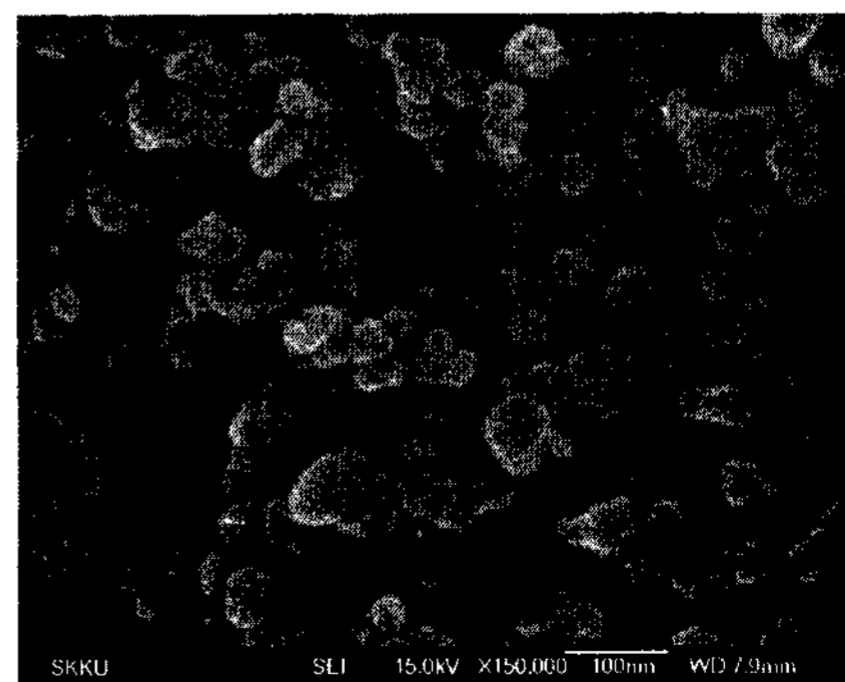


Fig. 5 SEM image of fresh carbon black 대부분의 경우 반응 후 카본 블랙 입자의 SEM images도 반응 전과 별 차이 없이 다수의 입자들이 뭉쳐있는 것을 확인할 수 있었다. 그러나, 반응 전에 비해 그 입자의 크기가 커진것을 확인할 수 있다.

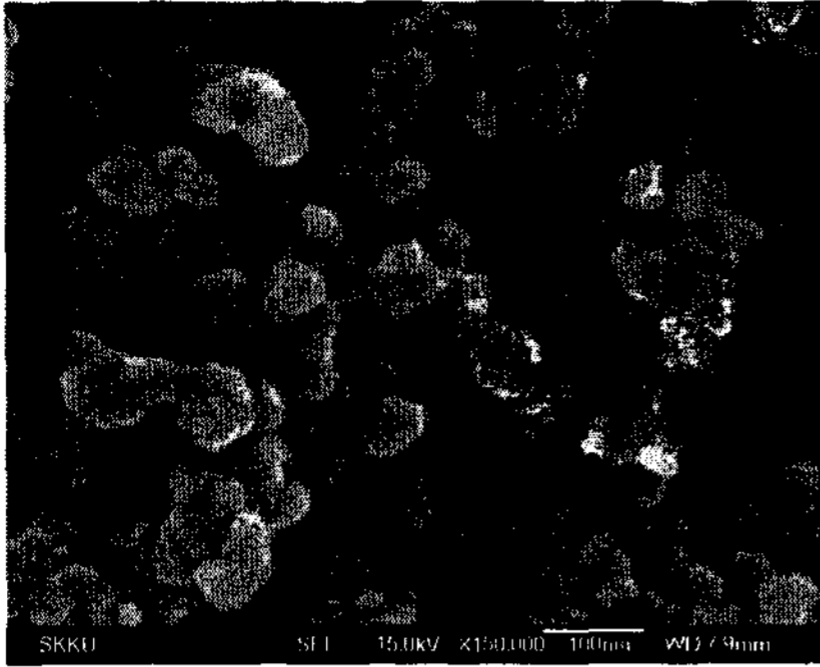


Fig. 6 SEM image of used carbon black

4. 결론

탄소계 촉매인 N330 카본 블랙을 이용하여 메탄 프로판 혼합물 분해 실험을 한 결과, 반응 온도가 높을수록 메탄 전환율이 높았다. 또한, 공간 속도가 적을수록, 우수한 분해 효율을 보였다.

또한 프로판은 분해 시 메탄이 분해되었을 때보다 많은 카본블랙이 발생하고, 생성된 카본블랙은 촉매에 침적되어 새로운 활성점으로 작용할 것이라 예측하였다. PSA(Particle Size Analyzer)를 통해 분석한 결과 같은 조건에서 실험 전과 후의 크기를 비교해 보았다. 그 결과 프로판을 첨가한 경우의 particle size가 첨가하지 않은 경우 보다 더 컸음을 알 수 있었다. 따라서 프로판을 첨가한 경우 더 많은 카본 블랙이 침적되어 전환율이 상승하였고 수소생산량 또한 많아 졌음을 알 수 있다.

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 CO₂-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