

유동층 반응기에서 카본블랙 촉매를 이용한 프로판의 촉매 분해에 의한 수소생산 연구

윤 용희, 이 승철, 한 귀영¹⁾

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

Yong Hee Yoon, Seung Chul Lee, Gui Young Han¹⁾

Key words : Hydrogen(수소), Propane (프로판), Carbon black(카본블랙), Fluidized bed(유동층 반응기), catalytic decomposition(촉매 분해)

Abstract : A fluidized bed reactor is made with quartz. The size of FBR is 0.055 m I.D. and 1.0 m in height. The FBR was employed for the thermocatalytic decomposition of propane to produce hydrogen without CO₂. The fluidized bed was proposed for the continuous withdraw of product carbons from the reactor. Carbon black DCC-N330 is used to decompose the propane gas. The propane decomposition reaction over carbon black catalyst in a fluidized bed reactor was carried out the temperature range of 600 ~ 800 °C, propane gas velocity of 1.0 ~ 4.0U_{mf}(1U_{mf} = 0.61cm/s) and the catalyst loading of 100 ~ 200g. Production of H₂ such as other reaction temperature, gas velocity, catalytic loading on the reaction rates was investigated. The carbon deposited on the catalyst surface was observed by FE-SEM. The particle size of the carbon black was observed by Particle size analyzer. Resulting production in the experiment was not only hydrogen but also several by-products such as methane, ethylene, ethane, and propylene.

Nomenclature

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

subscrip

FBR : fluidized bed reactor
MFC : mass flow controller
HGD : hydrogen gravimetric density
PSA : particle size analyzer

미량의 NO_x가 생성되는 것을 제외하고는 공해 물질이 생산되지 않는다. 직접 연소에 의한 연료 또는 연료전지로 사용이 간편하고, 가스나 액체로의 형태로 저장하여 수송할 수 있으며, 고압가스, 액체수소, metal hydride (금속수소화물 또는 수소흡장합금) 등으로 저장이 가능하다. 현재 수소 생산 방법에는 수증기 개질, 플라즈마 분해법, 열화학 사이클 기술, 물 전기분해 등이 있다.

메탄의 열분해법은 메탄을 고온에서 분해시킴으로서 CO₂의 발생 없이 수소를 생산하며, 반응부산물로 고 순도의 carbon을 얻을 수 있어 많은 연구가 보고되고 있다.^{1),2)}

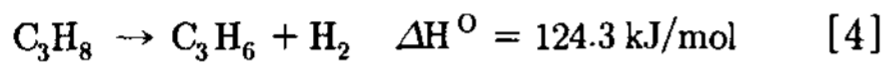
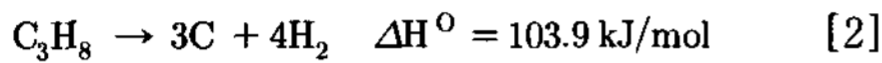
1. 서론

산업발전으로 에너지 수요가 급격히 증가하는 가운데 수소에너지는 환경문제와 에너지 문제를 동시에 해결할 수 있는 청정에너지이다. 연소 시



1) 성균관대학교 화학공학과
E-mail : gyhan@skku.edu
Tel : (031)290-7249 Fax : (031)290-7272

메탄의 열분해법은 흡열반응으로서 1 mol의 수소를 생산하는데 필요한 열량은 37.8 kJ/mol H₂이다. 이와 비교하여 프로판 분해는 26.0 kJ/mol로 수증기 개질법에서 1 mol의 수소를 생산하는데 필요한 열량 40.75 kJ/mol H₂보다 적은 열량으로 수소를 생산할 수 있어 탄화수소의 분해 반응에서 에너지 절약차원에서 가장 유리한 장점을 가지며, 메탄의 C-H 결합에너지 (440 kJ/mol)에 비하여 상대적으로 적은 프로판의 C-H 결합에너지 (402.2 kJ/mol)로 다소 쉽게 분해할 수 있다.³⁾



프로판 분해반응에서 생산되는 생산물로는 수소와 Clean Carbon 이외에도 메탄, 에탄, 에틸렌, 프로필렌 등이 있다. 프로판은 메탄보다 수소와 Clean Carbon 으로의 분해반응[2]이 쉽게 일어난다는 장점이 있는 반면에 메탄과 에틸렌으로의 분해반응[3]과 프로필렌과 수소로의 분해반응[4] 등이 동시에 일어난다.⁴⁾

반응열을 낮추기 위해 탄소계 촉매를 사용하였다. 장시간 실험에도 촉매의 활성이 유지되고, 반응 후 촉매의 재사용이 가능한 카본블랙(carbon black)을 촉매로 사용하였다.⁵⁾

장시간 공정이 가능하며, 연속공정에 유리한 유동층 반응기를 사용하였다. 유동층 반응기는 유체와 같은 흐르는 입자들을 쉽게 조작할 수 있으며, 열전달과 물질 전달의 효율이 높다는 장점을 가지고 있다. 반응기 내부의 carbon에 의한 clogging 현상 때문에 장시간 반응을 할 수 없는 packed bed reactor에 비하여 clogging이 적어 장시간 반응에 유리하다.⁶⁾

카본블랙 촉매를 이용하여 유동층 반응기에서 프로판의 촉매분해 실험을 통해 반응 온도 따른 수소 생산량을 비교하였다. 또한 촉매량과 유속 변화에 따른 수소 생산량을 측정하였다. FE-SEM을 이용하여 프로판 분해반응 전후의 촉매 표면의 변화를 비교하였다. 그리고PSA를 이용하여 반응 전후 평균 입도를 측정을 하겠다.

2. 실험 방법

2.1 Carbon black 촉매

카본블랙 촉매는 국내에서 상업적으로 시판되고 있는 DCC-N330(DC chemical co., LTD.) 촉매를 사용하였다. 카본블랙은 Fluffy type이고

primary particle size는 약 30 nm로 최소유동화 속도는 0.61 cm/s로 측정되었다.

2.2 실험 장치

유동층 반응기의 내경은 0.055 m, 높이 1.0 m이며, 반응기 하부에서 0.1 m 높이에 다공성 세라믹 분산판을 설치하였다. 반응기 재질은 고온에 견딜 수 있게 quartz를 사용하였다. 유동층 반응기 내부에는 촉매로 카본블랙을 넣는다. 촉매분해 반응에 사용된 반응 프로판 가스는 MFC(mass flow controller)를 이용하여 반응기 내부로 유입되는 유속을 조절하였으며, MFC를 통과한 반응 가스는 반응기 내부에 들어가기 전에 pre-heater에 의해 400 °C로 예열되어 반응기 하부로 유입된다. 반응기 하부에 다공성 분산판 (porous distributor)을 통하여 반응기 하부로 유입된 C₃H₈ gas가 촉매층에 고루 분산되어 유입될 수 있도록 하였으며, 반응기 외부에는 furnace를 설치하여 C₃H₈이 통과하게 될 촉매층의 온도를 일정하게 유지하였다. 반응기 내부에는 촉매층의 온도를 측정하기 위하여 석영으로 피복된 열전쌍(thermocouple)을 설치하였으며, 프로판 촉매분해를 위한 가열 영역은 0.5 m이다.

프로판 가스는 반응기 내부로 들어가 탄소계 촉매층을 통과하면서 반응이 일어나며, 반응기 상부에는 cyclone과 bag filter를 설치하여, 가스와 촉매를 분리하여 반응 후 촉매 회수에 용이하게 하였다. 반응 후 생성된 수소와 탄화수소 생성물의 분석은 반응기와 on-line로 연결된 valve를 GC에 장착하여 정성 분석하였다. GC carrier gas는 He을 사용하였으며, 검출기는 열전도 검출기 TCD를 사용하였고, 컬럼은 carboxen 1006 (Supelco Co., USA)을 사용하였다.

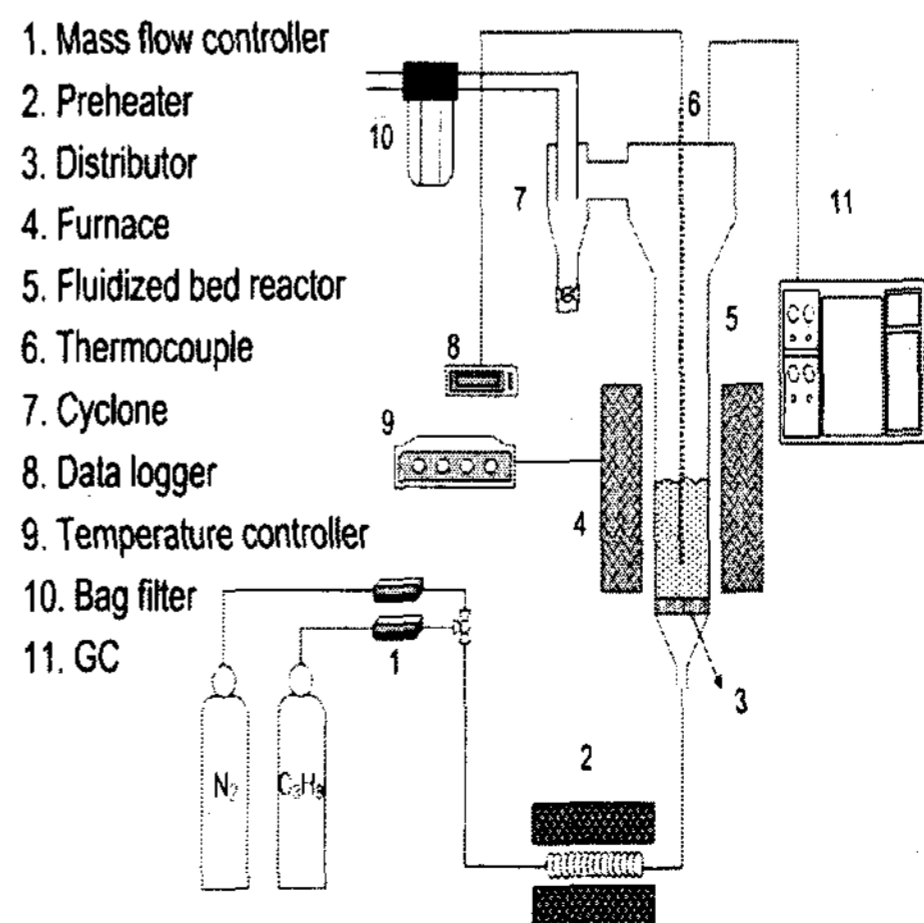


Fig. 1 Schematic diagram of FBR

3. 결과 및 토의

3.1 온도 변화에 따른 영향

유동층에서 600 ~ 800°C 온도에서 카본블랙 촉매를 이용한 프로판 분해를 하였다.

카본블랙 촉매를 이용한 750°C 이하의 프로판 분해에서는 가스 생성물로는 수소, 메탄, 에틸렌, 에탄, 프로필렌과 분해되지 않은 프로판이 배출되는 것을 Fig. 2에 나타내었다. 750°C 이상 반응에서 수소 생산량이 더 많이 나온다. Fig. 3을 보면 반응온도 750°C 이상에서 수소 생산량이 급격히 증가한다. 800°C에서는 수소가 거의 일정하게 생성되었다. 750°C 이상의 고온에서 반응할 때 프로판의 전환율이 100%이기 때문이다.

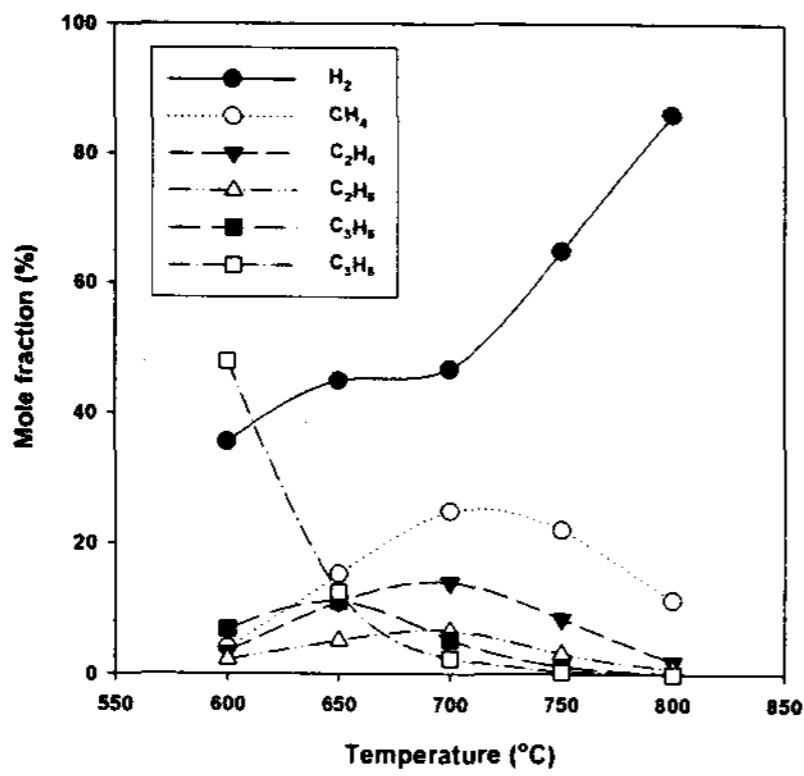


Fig. 2 Decomposition of propane at other temperature ($1U_{mf}=0.61\text{cm/s}$).

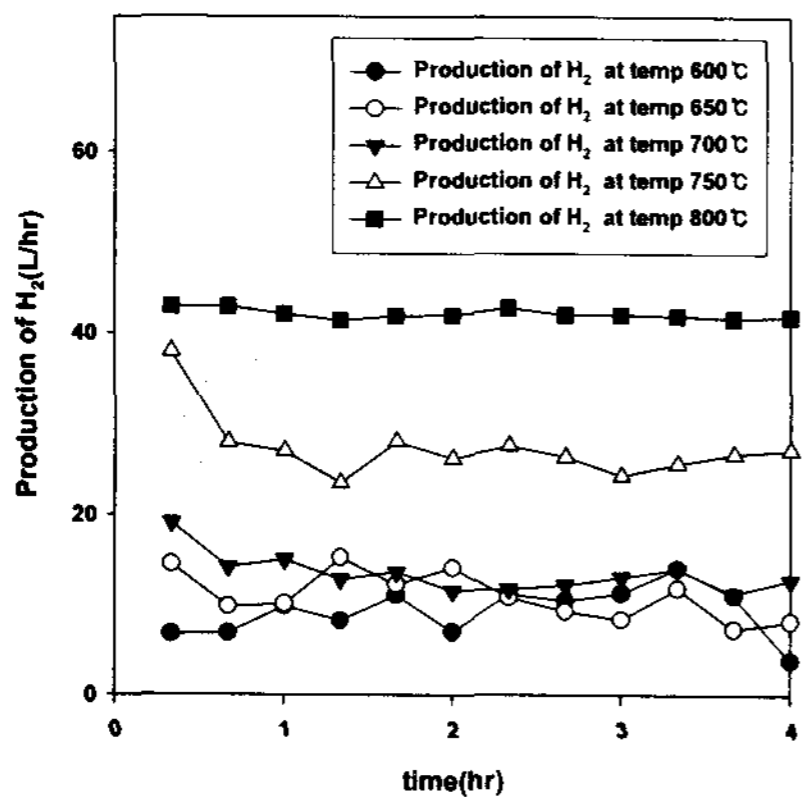


Fig. 3 Decomposition of propane at other temperature ($1U_{mf}=0.61\text{cm/s}$).

3.2 촉매량에 따른 영향

촉매량의 변화가 프로판 분해에 미치는 영향을 확인하기 위하여 반응온도 800°C, 가스 유속 2.0 U_{mf}에서 촉매 100 ~ 200g을 유동층 반응기에 넣고 수소 생산량 측정하였다. 800°C에서는 100%의 전환율을 나타내었다. 촉매량의 증가에 따라 수소 생산이 증가함을 Fig. 4에 나타내었다. 촉매량이 많아지면 프로판 가스가 촉매와의 접촉 빈도가 높아져서 수소 생산량이 증가한다.

촉매량이 2배로 증가했지만 수소 생산량은 평균 8L/hr 정도 증가하였다. 반응온도와 유속의 변화가 없는 조건에서 촉매량만 증가시켰을 때 수소 생산량이 크게 증가하지 않았다.

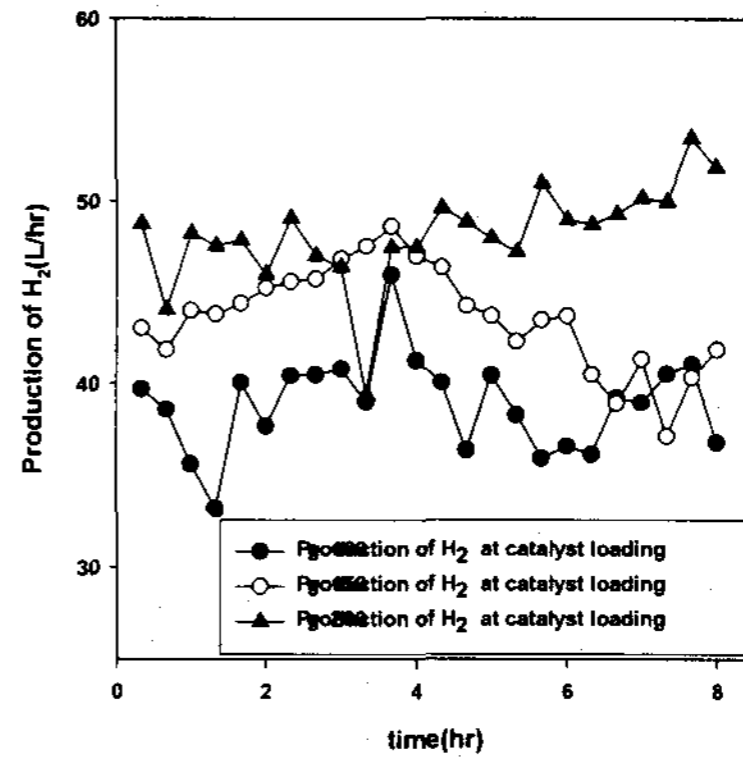


Fig. 4 Decomposition of propane at 800°C, $2.0U_{mf}(1.22\text{cm/s})$.

3.3 반응가스 유속의 영향

반응가스 유속변화에 따른 촉매분해의 영향을 확인하기 위하여 반응가스 유속을 변화를 2.0 U_{mf}에서 4.0 U_{mf}까지 실험하여 Fig. 5에 수소 생산량을 나타내었다.

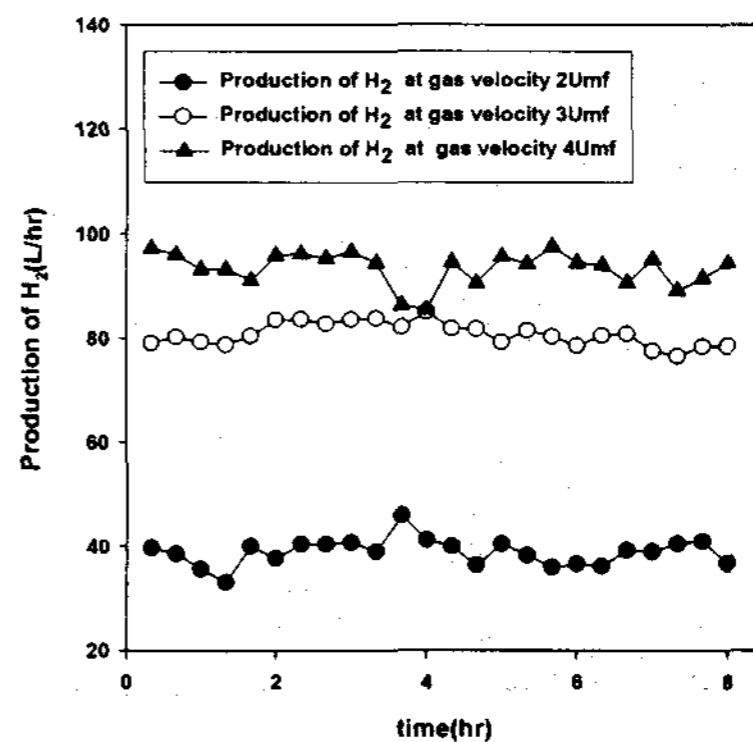


Fig. 5 Decomposition of propane at temperature 800°C, catalyst loading 100g

반응가스의 유속이 증가함에 따라 수소 생산량이 증가하였다. 유속이 증가함에 따라 반응기 내에 가스의 체류시간은 감소한다. 하지만 가스의 유속이 증가하면 가스 유량도 증가하기 때문에 수소 생산량이 증가한다. 유속 2.0 ~ 3.0 U_{mf} 에서 수소 생산 증가량이 3.0 ~ 4.0 U_{mf} 에서의 증가량보다 더 크다. 일정 유속 이상에서는 수소 생산량이 크게 증대되지 않을 것이다.

3.4 FE-SEM 분석

반응 전과 후에 카본블랙 표면이 얼마나 뭉쳐 있는지 FE-SEM을 이용하여 확인하였다. Fresh 카본블랙 입자와 촉매 반응에 사용된 카본블랙 입자의 FE-SEM images는 Fig. 6과 Fig. 7에 나타내었다. 반응 전 카본블랙은 입자 표면이 둥글고 작고 입자들의 집합인 것을 관찰할 수 있다. DCC-N330(fluffy type) 카본블랙은 입자 크기가 매우 작기 때문에 Geldart C의 특징을 가지는데 입자간 응집력이 크고 유동화 시키기 어렵다.⁷⁾ 따라서 반응 후의 카본블랙은 입자간 뭉침 현상을 관찰할 수 있었다. 반응 후 카본블랙은 다수의 입자가 뭉쳐있는 것을 확인하였다.

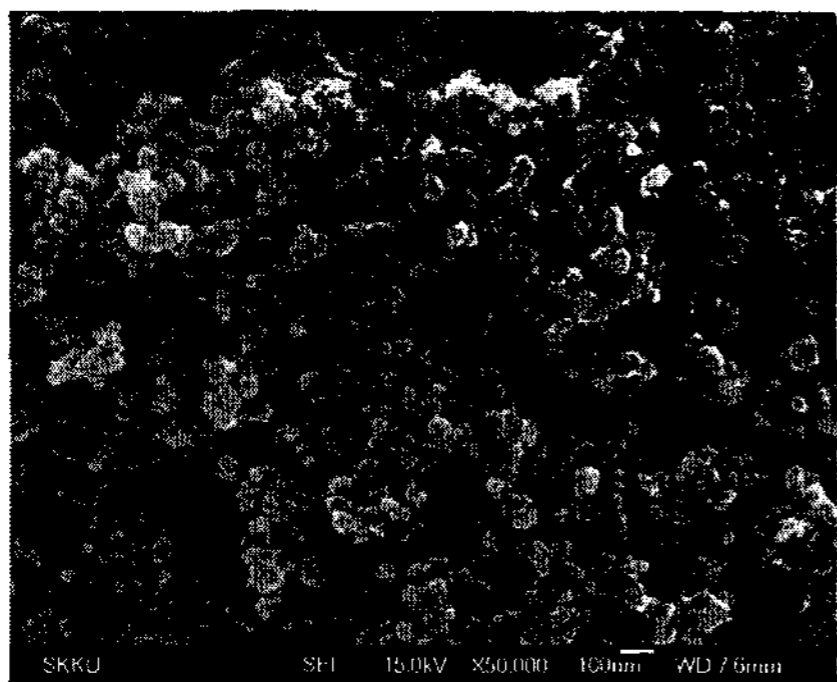


Fig. 6 FE-SEM image of fresh Carbon black (X 50,000)



Fig. 7 FE-SEM image of used Carbon black (X 50,000)

3.5 PSA 분석

Particle Size Analyzer(FPAR-1000, photal co.)를 이용하여 실험 전후의 카본블랙 입도를 측정하였다. DCC-N330 Fresh carbon black의 평균 입도는 228.9nm이었다. 실험후에 Used carbon black의 평균 입도는 295.3nm로 반응 전에 비해 크기가 66.4nm 커졌다. PSA를 이용하여 입자의 크기가 커짐을 확인할 수 있었다.

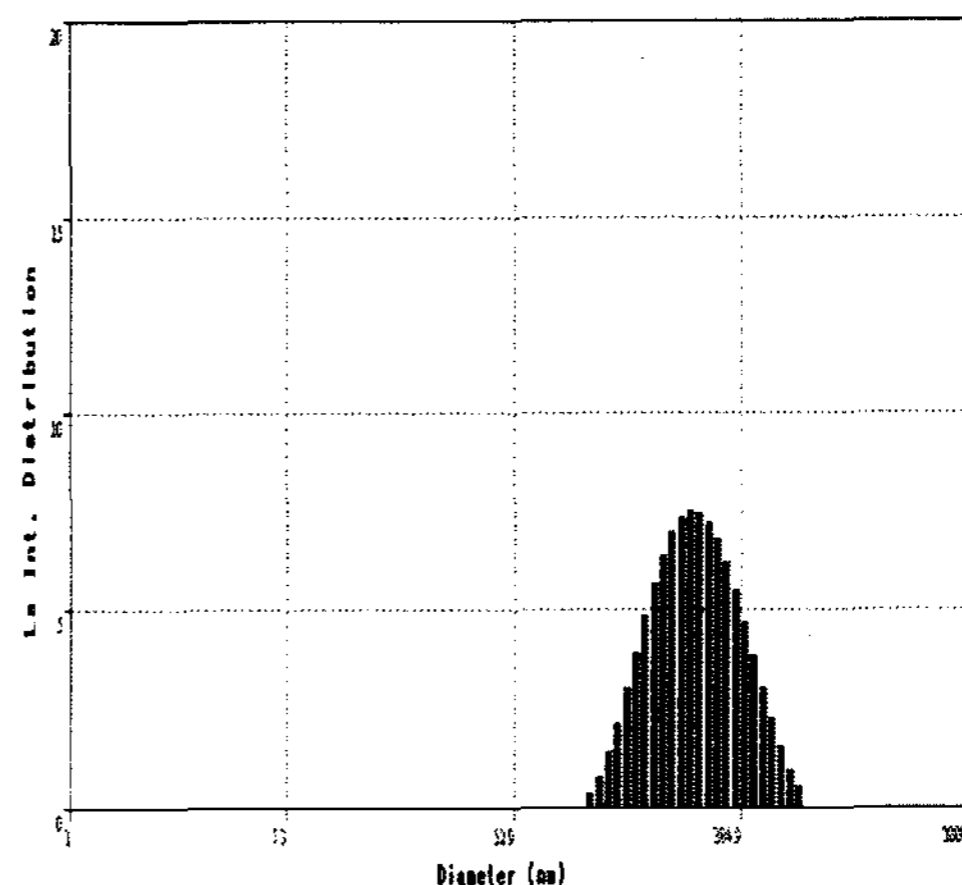


Fig. 8 Particle size distribution of fresh Carbon black

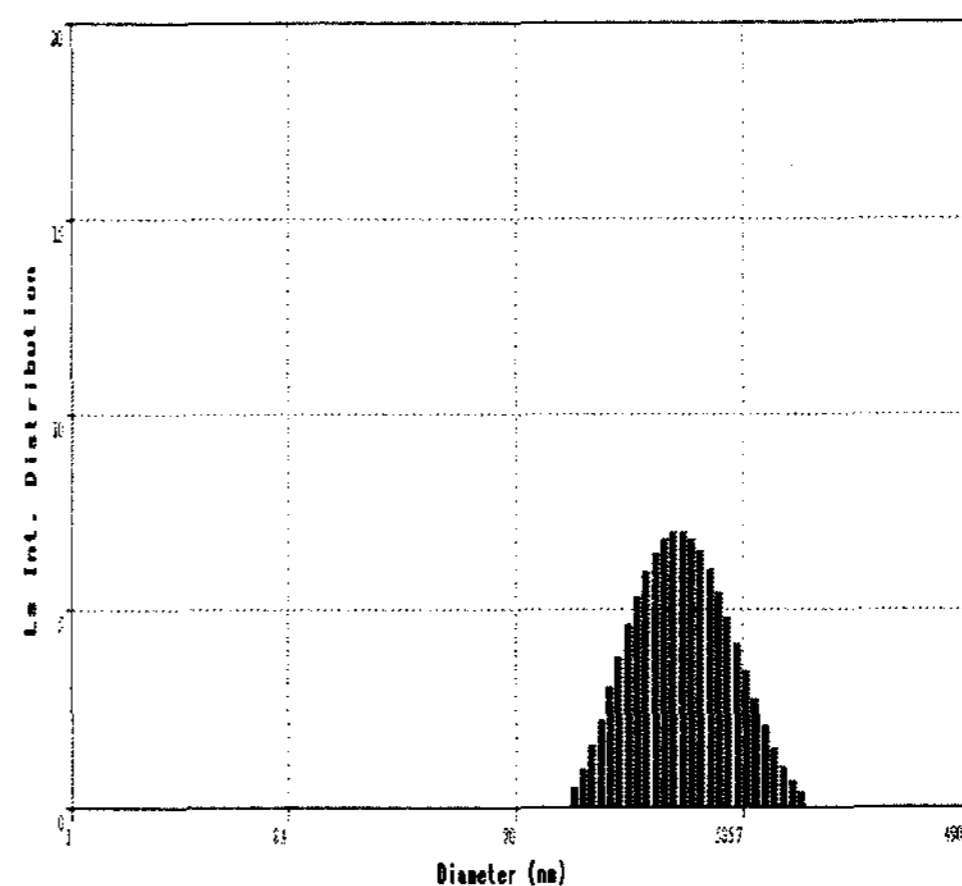


Fig. 9 Particle size distribution of used Carbon black

4. 결론

유동층에서 카본블랙을 이용한 프로판 촉매분해 반응을 결과를 살펴보면 750℃ 이상의 고온에서 수소 생산량이 급격히 증가했다.

촉매량이 증가할수록 주입되는 프로판 가스와 촉매의 접촉 빈도가 높아져서 수소 생산량이 조금 증가하는 것을 확인하였다.

반응가스 유속의 증가에 따라 프로판 가스의 residence time은 줄지만 시간당 반응기 내부로 들어가는 가스 유량이 많기 때문에 수소 생산량은 유속이 증가할수록 많아졌다.

SEM images를 통하여 촉매들의 뭉침 현상을 볼 수 있었고, PSA를 이용하여 반응 전후 평균 입자 크기의 차이를 확인하였다. 카본블랙 표면에 침적된 C에 의해서 촉매 입자가 커졌다고 예상할 수 있다.

References

- [1] Muradov, N., 1998, "CO₂-free Production of Hydrogen by catalytic pyrolysis of Hydrocarbon Fuel", *Energy & Fuels*, 12(1), 41-48
- [2] Muradov, N., 2002, "Thermocatalytic CO₂-free Production of Hydrogen from Hydrocarbon Fuels" Proceedings, U.S. DOE Hydrogen Program Review 2002: NREL/CP-610-32405
- [3] Muradov N., 2001, "Hydrogen via methane decomposition: an application for decarbonization of fossil fuels:", *Int. J Hydrogen Energy*, 26, 1165-1175
- [4] Yoon, S.H., Han K.B., Lee, J.D., Park, N. G, Ryu, S.O., Lee, T.J., Yoon, K.J., Han, G.Y., 2005, "Hydrogen production by catalytic decomposition of propane over carbon-based catalyst", *Korean Chem. Eng. Research*, 43(6), 668-674
- [5] Lee, E.K., Lee, S.Y., Han, G.Y., Lee, B.K., Lee, T.J., Jun, J.H., and Yoon, K.J., 2004, "Catalytic decomposition of methane over carbon blacks for CO₂-free hydrogen production." *Carbon*, 42, 2641-2648
- [6] Lee, K.K., Han, G.Y., Yoon, K.J., and Lee, B.K., 2004, "Thermocatalytic hydrogen production from methane in a fluidized bed with activated carbon catalyst", *Catalysis Today*, 93-95, , 81-86
- [7] D. Geldart, 1978, *Powder Technol*, 133(19)