

촉매분해반응에 의한 프로판으로부터의 수소 생산

윤석훈, 한기보, 박노국, 이종대, 류시옥, 이태진*, 윤기준¹
 영남대학교 응용화학공학부, 국가지정연구실
¹성균관대학교 화학공학과
 (tjlee@yu.ac.kr*)

Hydrogen production from propane by the catalytic decomposition

Suk Hoon Yoon, Gi Bo Han, No-Kuk Park, Jong-Dae Lee, Si-Ok Ryu,
 Tea Jin Lee*, Ki June Yoon¹
 National Research Laboratory, School of Chem. Eng. & Tech.,
 Yeungnam University,
¹Department of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University
 (tjlee@yu.ac.kr*)

서론

수소에너지는 환경오염 및 자원고갈의 문제를 해결해줄 수 있는 차세대의 이상적인 대체에너지로서 가장 주목을 받고 있다[1]. 산업발달로 에너지 소비와 함께 다량, 다종의 탄소 화합물들이 배출되고 있으며 이들 물질 중 메탄(CH₄)과 이산화탄소(CO₂)는 지구 온난화의 주요 원인 물질로 알려져 있다. 이산화탄소의 경우에 지구온난화에 약 50 %를 차지하고 있으며, 메탄의 경우도 18 %를 차지하고 있어 상당히 높다[2]. 미래에는 이러한 환경오염을 줄이기 위해서 수소에너지와 같은 청정에너지를 사용하게 될 것이다. 수소는 그 자원이 무한하고 깨끗한 이상적인 에너지원으로써 많은 주목을 받고 있다. 수소를 생산하는 방법 중 가장 이상적인 방법이라 할 수 있는것은 물분해에 의한 수소를 제조하는 방법이 있다. 그러나 이 방법은 제조비용이 비싸 경제성이 떨어진다는 점과 대량 생산에 있어서 아직까지 기술확보가 되어있지 않다. 그러므로 수소를 저 비용으로 대량 생산할 수 있는 수소 제조 기술의 확보가 선행되어야 한다. 현재 상용 수소제조방법은 거의 석유나 천연가스를 수증기 개질한 방법이다. 그러나 이 방법은 환경오염 물질인 CO나 CO₂를 배출한다[3]. 수소 제조공정의 대안 중 하나는 CO₂ 배출이 없는 탄화수소연료의 수소와 탄소로의 직접분해이다.



메탄분해는 생산된 수소의 약 15%만 연소시킴으로써 필요한 에너지를 공급할 수 있다. 이 공정에서는 clean carbon이라는 부산물이 얻어지며, CO 또는 CO₂는 생산되지 않는다. 이러한 장점으로 메탄분해에 대한 연구가 최근 보고되고 있다.[4,5] 그러나 이 방법은 매우 높은 열원을 필요로 한다는 단점을 지니고 있다.

본 연구에서는 수소제조를 위한 새로운 방법으로 프로판의 직접분해방법을 제시한다. 프로판은 다음과 같은 몇가지 특성에 근거하여 수소생산을 위한 연료로서 좋은 특성을 가지고 있다. 1) 연료의 수소 중량 밀도(hydrogen gravimetric density: 18.2 wt%), 2) 연료로부터 수소 추출의 용이함, 3) 가격과 유용성. 연료로서 프로판의 추가적인 장점으로서는 촉매반응기로 이송시 연료펌프가 따로 필요없다는 것과 낮은 가격 및 넓은 유용성을 꼽을 수 있다. 그러나 프로판의 촉매분해반응에 대한 연구는 많이 알려져 있지 않다. 이유로는 다양한 분해 생성물이 존재하여 해석이 용이하지 않기 때문이다. 프로판 분해

반응에서 기대되는 생성물은 수소와 클린카본 이외에 메탄, 에탄, 에틸렌, 프로필렌 등이다.



프로판이 메탄보다 쉽게 수소와 클린카본으로 분해될 수 있지만 열역학적으로 더욱 쉬운 방향인 (3) 식이 동시에 진행되기 때문이다.

본 연구에서는 메탄보다 열역학적으로 분해가 쉬운 프로판을 원료로 사용하였다. 우선적으로 열분해가 먼저 이루어졌으며, 카본블랙 촉매를 이용한 프로판에 대한 촉매적 작용을 확인하고자 한다.

실험

반응물은 99.5 %의 프로판을 사용하였다. 반응기는 재질이 석영이며 입구 내경 6 mm, 촉매층 외경 10 mm인 U자 반응기를 사용하였다. 촉매는 국내에서 생산되는 카본블랙을 약 0.5 g을 충전하였다. 반응기를 전기로에 넣어 온도를 올린 후 반응가스인 프로판을 촉매층으로 통과시킴으로써 반응실험이 이루어졌다.

반응온도 조작은 촉매층에 위치한 온도를 기준으로하여 전기로에 설치되어 있는 열전대와 온도제어기로 조절하였다. 반응성실험에서는 프로판 유량을 25 ml/min를 기준으로 하여 각각의 카본블랙에 대한 촉매적 성능을 조사하였다. 반응성조사는 촉매층을 통과한 반응 후의 가스분석으로 이루어졌으며 반응후의 생성물분석은 반응기 출구부분에 연결된 G.C(Gas Chromatography, DONAM DS6200)를 사용하였고, 검출기는 TCD(Thermal Conductivity Detector)로 분석이 이루어졌다. G.C의 운반가스는 Ar을 사용하였고, Column material은 H₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₈등이 분석가능한 Hayesep Q를 사용하였다. 카본블랙 및 활성탄을 이용한 촉매 분해반응에 앞서 촉매를 이용하지 않은 가운데 프로판의 열적 분해정도를 조사하기 위해 촉매없이 열분해 실험이 이루어졌다.

결과 및 고찰

촉매를 사용하지 않은 열분해 실험에서 프로판의 열분해 반응 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 500℃에서는 전화율이 약 2%로 프로판이 거의 분해가 되지 않았다. 750℃에서는 프로판의 전화율이 급격히 증가하여 약 95%로 거의 분해되는 현상을 볼 수가 있었다. 프로판의 전화율이 온도가 증가함에 따라 급격히 증가하는 것에 비해 수소의 수율은 많이 증가를 되지 않았지만 온도가 증가함에 따라 같이 증가함을 알 수 있다. Fig. 1에서 나타난것과 같이 처음 500℃에서는 수소 수율이 약 2%로 아주 적은 값을 나타내었지만 온도가 높아지면서 수율도 같이 증가하여 750℃에서는 수소의 수율이 약 16%를 나타내어 온도가 높을수록 수소의 수율이 증가함을 볼 수가 있었다.

Fig. 2 에서는 앞의 열분해반응에서 가장 높은 전화율과 수소수율을 나타내었던 750℃의 온도에서 촉매를 사용하여 프로판 분해 반응실험을 수행한 결과이다. 촉매는 카본블랙의 일종으로 상용촉매인 DCC N330 을 사용하였다. 그 결과 열분해에 의한 프로판의 전화율과는 큰 차이를 보이지는 않지만 촉매에 의한 프로판의 평균 전화율이 98%로 열분해보단 높음을 알 수 있었다. 촉매에 의한 분해는 열분해 평균 95%에서 지속되는 결과와는 달리 100%까지 도달하는 현상을 볼 수 있어 열분해에 의한 프로판의 분해보다는 촉매에 의한 분해가 더욱 효과적임을 확인할 수가 있었다. 수소의 수율 또한 촉매분해의 경우 중간에 수율이 낮아지는 현상을 보였으나 다시 증가하여 평균 약 19%까지 도달함으

로써 수소 수율 역시 열분해의 평균 수율 16%보다는 높은 결과를 얻을 수가 있었다. 프로판의 전화율과 수소의 수율은 열분해에 의한 분해로부터의 생산보다 촉매에 의한 프로판의 분해로부터의 수소 생산이 좀 더 효과적임을 확인할 수가 있었다.

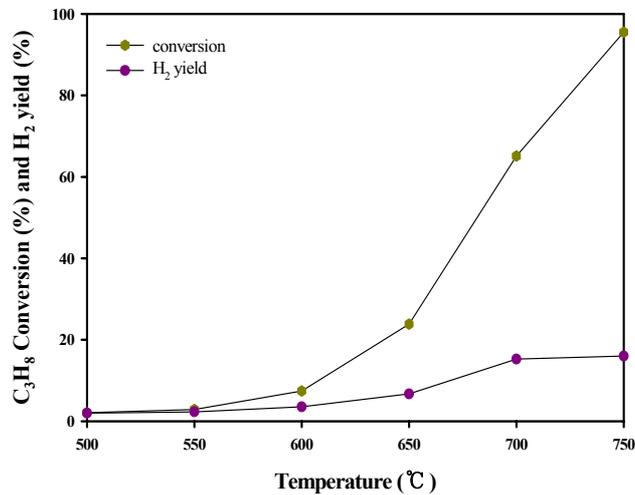


Fig. 1. Conversion and H₂ yield of propane by thermal cracking according to temperature effect.

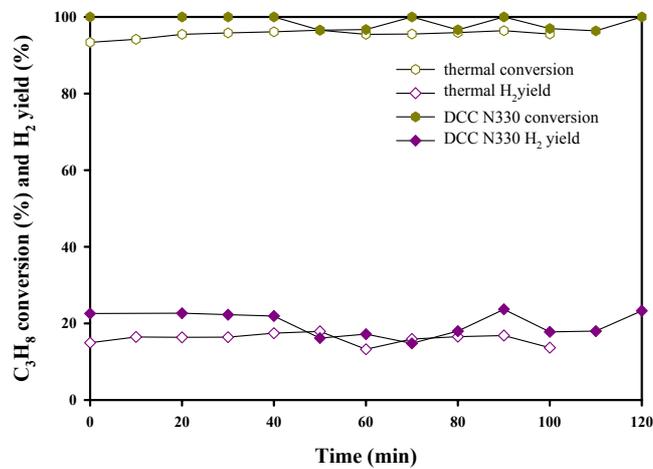


Fig. 2. Conversion and H₂ yield of propane by thermal and catalytic cracking.

Table 1. 에서는 열분해와 촉매분해의 프로판분해에 따라 생성되는 수소 및 기타생성물들의 몰비율을 나타내었다. 프로판을 열분해 및 촉매분해를 했을 경우 프로판을 분해하여 얻고자 하는 수소와 카본 외에 다른 부산물로 메탄, 에틸렌, 에탄, 프로필렌 등의 다양한 탄화수소류들이 생성되는 것을 볼 수 있었다. 특히 열분해와 촉매분해에서 에틸렌이 상당한 비율을 차지하였다. 열분해에서는 수소보다 대부분이 메탄으로 전환됨을 알 수 있었다. 촉매를 사용한 프로판 분해에서는 열분해와는 달리 메탄보다 수소의 선택도가 높아져 수소의 몰비율이 증가하는 것을 볼 수 있었다.

Table 1. Mole fraction and yield of propane by thermal and catalytic cracking

	Mole fraction (%)						Conversion (%)	H ₂ yield (%)
	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈		
Thermal cracking	35.4	41.2	16.7	2.5	2.5	1.6	96.1	17.4
Catalytic cracking	39.0	42.2	14.5	3.0	1.4	0	100	21.94

결론

프로판의 분해 반응 결과 온도가 높을수록 프로판 전환율이 증가함을 알 수 있었으며 특히 750°C에서는 프로판이 거의 모두 분해되었다. 카본블랙을 촉매로 사용한 경우 열분해 반응보다 높은 전환율 및 수소 수율을 얻을 수 있었다. 열분해에 의한 프로판 분해보다 촉매를 사용한 프로판 분해 반응에서 생성되는 수소의 선택도가 높아지는 것을 보아 촉매에 의한 분해가 열분해에 의한 분해보다 효과적임을 알 수 있다. 더욱 효과적인 프로판의 직접분해에 의한 수소생산을 위하여 탄소촉매를 적용 할 수 있음을 확인하였다.

참고문헌

- [1] 이병권, 임태훈, 최대기, 김종원, 수소에너지 기술현황 및 향후전망, *Prospectives of Industrial Chemistry*, Vol. 5, No.1, 2002
- [2] 김건중, 윤조희, 박동화, *한국폐기물학회지*, 14(5), 429(1997).
- [3] 김지동, 수소에너지 기술정책, 기술동향보고서, (2002).
- [4] Muradov N., *Proc. 2000 Hydrogen Program Review*, NREL/CP-570-28890 (2000).
- [5] Muradov N., *Energy & Fuels*, 12, 41 (1998).