

카본블랙 촉매를 이용한 프로판 분해 반응에 의한 수소 생산

윤석훈, 전진혁, 박노국, 한기보, 이종대, 류시옥, 이태진*, 윤기준¹

영남대학교 응용화학공학부, 국가지정연구실

¹성균관대학교 화학공학과

(tjlee@yu.ac.kr*)

Hydrogen production by catalytic decomposition of propane over carbon blacks

Suk Hoon Yoon, Jin Hyuk Jun, No-Kuk Park, Gi Bo Han, 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

급속한 산업발전으로 에너지 수요가 폭발적으로 증가하는 가운데, 대체 에너지원으로 수소가 많은 관심을 받고 있다. 통상적인 수소 제조방법은 주로 석유나 천연가스등과 같은 화석연료의 수증기 개질(steam reforming)이었으나. 이 과정에서 배출되는 이산화탄소가 지구 온난화의 주요 원인으로 알려져 있어 이를 대체 할 수 있는 수소생산방법을 모색 중이다. 이러한 이산화탄소증가에 따른 문제를 근본적으로 해결하는 방법은 화석연료의 소비를 억제하는 것이지만, 산업발전에 따른 에너지소비량의 신장으로 화석연료의 사용은 계속 이어질 전망이다. 따라서 화석연료를 이용함에 있어 이산화탄소의 생성을 억제할 수 있는 기타 수소 제조방법에는 이산화탄소의 생성이 없는 탄화수소류 화석연료의 직접분해에 의한 수소생산방법이 있다.



반응식 (1)과 같은 메탄의 직접분해에 의해 생산된 수소의 약 15%에 해당하는 수소만을 연소시킴으로써 필요한 에너지를 공급받을 수 있다. 이 과정에서는 clean carbon이라는 부산물이 얻어지며, 일산화탄소 또는 이산화탄소는 생성되지 않는다. 이러한 장점으로 메탄의 직접분해에 의해 수소를 생산할 수 있는 공정에 대한 연구가 다수 보고되고 있다. 메탄의 직접분해에 이용되는 촉매로서 니켈, 철 등의 전이금속이 알려져 있으나, 이들은 탄소침적에 의한 급속한 활성저하가 일어날 뿐만 아니라 촉매재생을 위한 코킹연소과정에서 CO₂ 방출이 야기되므로 이러한 단점을 보완할 수 있는 촉매의 개발이 필요하다[1]. 이러한 측면에서 최근에 활성탄, 카본블랙 등의 탄소촉매를 사용하여 메탄을 직접 분해를 시도하는 연구가 보고되었다[2,3]. 탄소촉매를 이용함으로써 일산화탄소와 이산화탄소가 생성된다. 촉매의 재생과정이 필요없으며, 활용가치가 높은 탄소가 부산물로 생성된다.

본 연구에서 수소제조를 위해 직접분해에 이용된 탄화수소류 화석연료로서 프로판은 다음과 같은 장점을 지니고 있다. 1) 연료로서 높은 수소중량밀도(hydrogen gravimetric density: 18.2 wt%), 2) 연료로부터의 수소추출 용이, 3) 낮은 가격 및 넓은 유용성의 특징. 4) 연료펌프 없이 촉매반응기로의 이송 가능. 그러나 프로판을 직접분해함에 따라 다양한 생성물이 존재하여 해석이 용이하지 않아, 프로판의 촉매분해반응에 대한 연구는 많이 알려져 있지 않다. 프로판 분해반응에서 기대되는 생성물은 수소와 클린카본 이외에도

메탄, 에탄, 에틸렌 등이 있다.



메탄보다 프로판의 수소와 클린카본으로의 분해반응(반응식(2))이 쉽게 일어난다는 장점을 가지는 대신에 열역학적으로 더욱 용이한 메탄과 에탄으로의 분해반응(반응식(3))이 동시에 진행되기 때문에 선택적인 프로판의 분해반응을 위한 촉매선정이 중요하다.

본 연구에서는 촉매를 사용하기 앞서 프로판의 열분해 반응에 대하여 조사한 후, 프로판을 원료로 하여 촉매 상에서의 프로판 분해반응을 수행하였다. 촉매로 사용된 국산 카본블랙에 대한 촉매활성을 조사하였다.

실험

본 연구에서는 국내에서 생산 판매되는 카본블랙류를 촉매로 이용하였다. 재질이 석영이며 외경이 1/2 inch인 반응기에 카본블랙류 촉매를 약 0.1 g 충전한 후, 전기로의 열전도대에 위치시켜 반응가스를 통과시킴으로써 반응성 실험을 수행하였다. 반응온도는 전기로에 설치되어 있는 열전도대와 온도제어기로 조절하였으며, 873-1123 K까지 변화시켜 실험을 수행하였다. 반응성실험에서는 25 cm³/min 프로판을 기준으로 하여 각각의 카본블랙에 대한 촉매적 성능을 조사하였다. 반응성조사는 촉매층을 통과한 반응 후의 가스분석으로 이루어졌으며, 이는 반응기 후단에 직접 on-line으로 연결된 G.C.(gas chromatograph, SHIMADZU 14B)를 사용하여 분석하였다. G.C.에 이용된 운반가스로 Ar 이 이용되었으며, 검출기로 TCD를 사용하였다. Column material은 H₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₈등이 분석가능한 1/8 inch Hayesep Q를 이용하였다. 카본블랙류 촉매를 이용하기 앞서 촉매를 이용하지 않은 가운데 프로판의 열적 분해정도를 조사하기 위해 촉매충진 대신에 ceramic wool을 충전하여 실험을 수행하였다.

반응 전·후 카본블랙류 촉매의 특성분석을 위해 XRD(x-ray diffraction: Rigaku, D/Max-2500), SEM(scanning electron microscopy: Hitachi, S-4100), TEM(transmission electron microscopy: Hitachi, H-7600)과 BET 분석을 수행하였다.

결과 및 고찰

1. Thermal cracking without catalyst

Fig. 1은 촉매를 사용하지 않은 조건에서 반응온도에 따른 프로판 열분해에 의한 반응성 결과를 나타낸 것이다. 873 K에서 프로판의 전환율은 약 62% 정도였으며, 923 K 이상의 온도영역에서는 프로판이 모두 분해되었다. 온도가 증가함에 따라 프로판 전환율의 증가와 동시에 수소 생성율도 증가하는 경향을 나타내었다. 873 K에서 수소 수율은 약 38%를 나타내었고, 1123 K에서 수소의 수율은 약 66%를 나타내었다. 열분해 반응결과, 촉매를 사용하지 않은 조건에서도 프로판이 쉽게 분해되는 것을 알 수 있다.

2. Catalytic decomposition of propane over catalyst

Fig. 2와 3은 873 K에서 카본블랙류 촉매 사용시, 반응시간에 따른 프로판 분해 반응을 수행한 반응성 결과이다. 카본블랙류의 일종인 black pearl 시리즈(BP 시리즈)를 촉매로 사용하여 프로판 분해반응을 수행한 결과, 프로판 전환율과 수소 수율은 사용한 촉매 종류에 관계없이 거의 비슷한 값을 나타내었다. 프로판 전환율의 경우, BP-2000을 촉매로

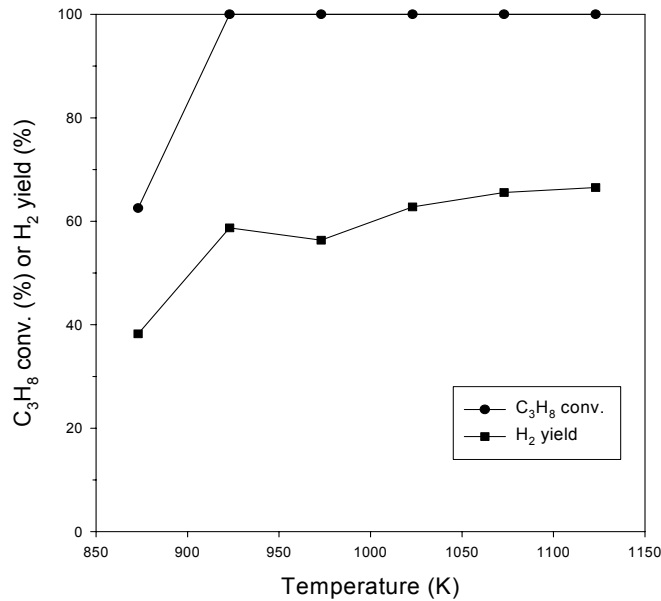


Fig. 1. C₃H₈ conversion or H₂ yield vs. temperature without catalyst.

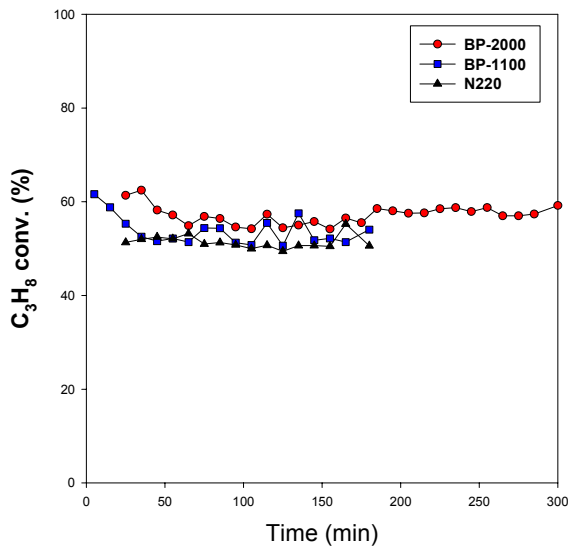


Fig. 2. C₃H₈ conversion vs. time over carbon blacks.

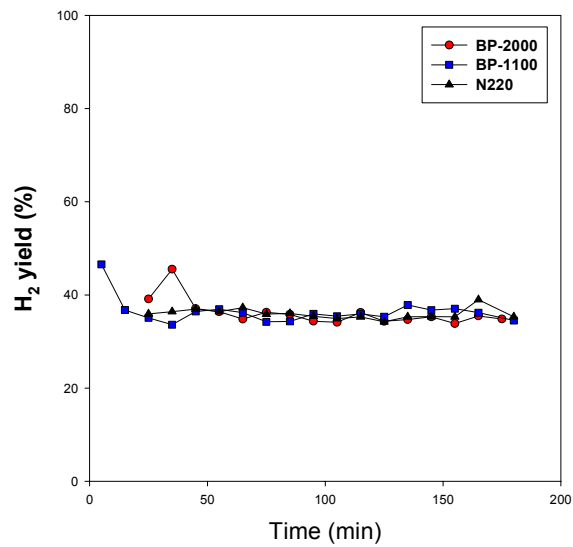


Fig. 3. H₂ yield vs. time over carbon blacks.

사용한 것이 기타 BP 시리즈보다 높은 값을 나타내었다. BP-2000의 경우 약 58% 정도의 프로판 전환율을 나타내었다. 수소수율은 대부분 약 35% 정도를 나타내었다. 이때, 반응시간에 관계없이 프로판 전환율과 수소 수율이 일정함을 알 수 있다. 반응 실험 도중에 우려하였던 부산물로 생성되는 카본코킹에 의한 가스흐름방해 및 반응기 내부의 압력상승과 같은 현상은 관찰할 수 없었다.

Fig. 4는 앞의 실험에서 가장 좋은 활성을 나타내었던 BP-2000 촉매를 사용한 경우, 온도에 따른 프로판 분해반응을 수행한 결과이다. 프로판 전환율은 923 K 이상에서는 약 100%를 나타내었다. 수소 수율도 온도에 따라 증가하는 경향을 나타내었다. 1073 K에서

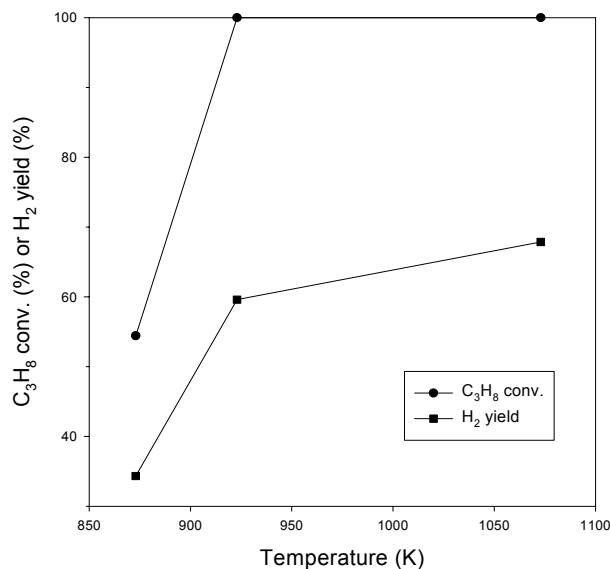


Fig. 4. C₃H₈ conversion or H₂ yield vs. temperature over BP-2000.

수소 수율은 약 68%로 어느 정도 높은 값을 나타내었다. 923 K에서 보다 높은 수소 수율은 촉매를 사용하지 않은 열분해 반응보다 적은 에탄과 에틸렌의 생성에 의한 결과로 여겨진다. 1073 K에서는 부산물로 메탄만이 관찰되었다. 촉매를 사용한 경우, 반응시간에 따른 반응성의 변화도 거의 없었다.

결론

촉매를 사용하지 않은 가운데 이루어진 프로판 열분해 반응 결과, 쉽게 분해되는 것으로 나타났으며, 그 결과로 C₃H₈ 전환율이 923 K이상에서 거의 100%, 수소 수율이 1125 K에서 약 66%였다. 카본블랙류 촉매를 사용한 경우, 사용치 않은 경우보다 반응 활성 등에 대한 영향이 크지 않았으나, 에탄과 에틸렌 등 부산물의 선택도에 영향을 끼쳐 수소 수율이 약간 높은 것으로 나타났다. 그 결과, BP-2000를 촉매로 이용한 경우, 1073 K에서 약 100 %의 C₃H₈ 전환율 및 약 68 %의 수소 수율을 얻을 수 있었다. 따라서 카본블랙류 촉매를 이용함에 있어 원하는 생성물인 수소의 수율 증대를 위한 선택적인 촉매 반응에 대한 개선이 필요할 것으로 여겨진다.

참고문헌

- [1] Aiello R., Fiscus J., Loye H. and Amiridis M., *Appl. Catal. A*, **192**, 227 (2000).
- [2] Muradov N., Proc. 2000 Hydrogen Program Review, NREL/CP-570-28890 (2000).
- [3] Muradov N., *Energy & Fuels*, **12**, 41 (1998).