

카본블랙 촉매상에서 부탄분해로부터 수소 생산

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

Hydrogen production by butane decomposition over carbon-black catalyst

Suk Hoon Yoon, Gi Bo Han, No-Kuk Park, Si Ok Ryu, Tae Jin Lee*, Ki June Yoon¹
 National Research Laboratory, School of Chemical Engineering & Technology,
 Yeungnam University

¹Department of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University
 (tjlee@ynu.ac.kr*)

서론

현재의 주 에너지원인 화석연료가 고갈됨에 따라 대체에너지원의 개발이 필요하다. 수소는 미래의 청정에너지원으로써 많은 주목을 받고 있다. 수소를 제조하는 방법에는 화석연료를 이용하는 방법과 물을 분해하여 수소를 생산하는 방법들이 있다. 물을 분해하여 수소를 제조하는 방법이 가장 환경친화적이며, 이상적인 방법이라 할 수 있겠으나 수소를 제조하는 비용이 너무 비싸 경제성이 떨어져 아직 상용화가 어려운 실정이다. 현재 수소를 제조하는 상용기술인 수증기 개질(steam reforming) 방법이 있으나 이 방법 또한 수소를 제조하는 과정 중에 CO나 CO₂를 배출하는 문제점이 있다[1]. 이러한 문제점을 해결해 줄 수 있는 대안들 중, CO₂ 배출이 없는 방법으로 탄화수소류로부터 수소와 탄소로의 직접분해법이 있다.



그러나 이 방법은 매우 높은 열원을 필요로 한다는 단점을 지니고 있다. 메탄의 직접분해 공정에 쓰이는 촉매로는 니켈, 철과 같은 전이금속으로 많이 알려져 있다[2-3]. 하지만 금속촉매는 생성물인 탄소에 의해 촉매 피독현상이 일어나 촉매 비활성화가 일어난다[4]. 또한, 촉매재생을 위한 코킹연소과정에서 CO나 CO₂ 방출이 야기되므로 이러한 단점을 보완할 수 있는 촉매의 개발이 필요하다. 이러한 측면에서 최근에 활성탄 및 카본블랙 등의 탄소촉매를 사용하여 메탄을 직접 분해를 시도하는 연구가 보고되었다[5]. 수소생산을 위해 사용된 연료인 탄화수소류는 메탄보다 수소의 함유량이 많은 부탄을 이용하여 수소를 생산하고자 하였다. 부탄의 장점으로는 가격이 비교적 저렴하며 적용분야가 광범위한 특징을 가지며, 메탄(439 kJ/mol)과 프로판(406 kJ/mol)의 C-H 결합에너지에 비하여 상대적으로 약한 부탄의 C-H 결합(381 kJ/mol) 때문에 보다 쉽게 분해될 수 있다. 그리고 부탄은 상온 및 상압에서 기체상태이므로 촉매반응기로 이송 시 연료펌프가 필요하지 않다.

이와 같은 여러 가지 장점들 때문에 부탄은 탄화수소의 촉매분해에 적용하기 유리한 연료로 판단된다. 이상에서 나열한 것과 같은 여러 가지 장점을 가짐에도 불구하고 다양한 생성물들이 생성되는 부탄의 직접분해에서의 다양한 생성물에 대한 해석이 용이하지 않아 많은 연구가 되지 않았다.

본 연구에서는 메탄보다 열역학적으로 분해가 쉬운 부탄을 원료로 사용하여 탄소와 수소의 직접적인 촉매분해 반응실험이 수행되었으며, 촉매는 카본블랙을 사용하였다. 또

한 촉매분해 반응실험을 수행하기에 앞서 열분해 반응실험이 수행되었으며, 촉매의 사용에 따른 부탄으로부터 수소와 탄소로의 직접분해반응에서 촉매 작용에 의한 보다 효과적인 수소생산 방법을 조사하였다.

실험

반응물로서 99.5 vol%의 부탄이 사용되었으며, 반응기는 외경 10 mm인 석영재질의 관형 반응기가 사용되었다. 약 0.15 g의 카본블랙이 충전되었으며, 반응기는 수직 형태의 전기로에 세워져 장착되었다. 부탄은 전기로의 온도를 설정온도까지 승온시킨 후 유입되었으며, 이때 부탄은 MFC(Mass Flow Controller)에 의해서 원하는 공간속도에 적절한 약 12.5-96 ml/min의 유량으로 조절되었다. 반응온도는 촉매층에 열전대를 설치하여 온도조절기로 조절되었으며 500 - 1100 °C 범위에서 실험이 수행되었다. 촉매층을 통과한 후의 반응물과 생성물의 조성은 TCD(thermal conductivity detector)가 장착된 G.C.(gas chromatograph, Simadzu 14-B)를 반응기 출구에 online으로 연결하여 분석되었다. G.C.의 운반기체는 Ar이 사용되었으며, 분리관은 수소, 메탄, 에틸렌, 에탄, 프로필렌, 프로판 등을 분리할 수 있는 컬럼물질은 Hayesep Q(Alltech Associates, Inc.)가 사용되었다.

결과 및 고찰

부탄의 열분해반응 실험에 대한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 500°C에서는 전환율이 1~2%로 부탄이 거의 분해가 되지 않았다. 반응온도가 증가함에 따라 부탄의 전환율도 증가함을 알 수 있었으며, 700°C에서는 70%의 높은 부탄의 전환율을 나타내었다. 반응온도가 950°C 이상의 영역에서는 거의 모든 부탄이 분해되어 전환율이 100%까지 도달되었다. Fig. 1에 나타난 것과 같이 700°C에서는 2.1% 이하의 아주 낮은 수소의 수율을 나타내었지만 온도가 증가함에 따라 수소의 수율도 같이 증가하여 1100°C에서는 수소의 수율이 19%까지 도달되었다. 열분해에 의한 반응실험 결과 온도가 증가하면 반응온도가 증가할수록 반응성 또한 증가하여 부탄의 전환율과 수소 수율도 증가함을 알 수 있다.

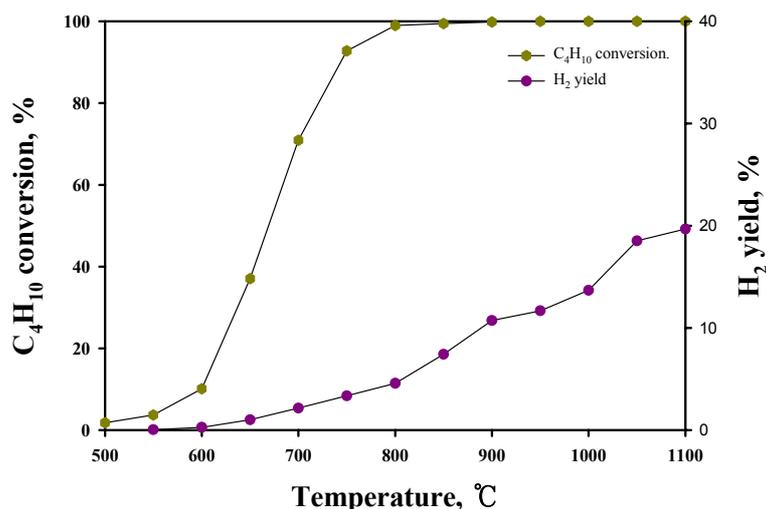


Fig. 1 The effect of temperature on the C₄H₁₀ conversion and H₂ yield in thermal cracking of butane

열분해반응과 촉매분해반응의 생성물에 대한 비교를 Fig. 2에 나타내었다. 촉매분해와 열분해에서 비교적 많은 차이를 보이는 생성물들의 분포변화를 보면 에탄, 프로판은 양

쪽의 차이가 거의 없지만 특히 에틸렌 생성의 경우는 촉매분해에서 상당한 저해를 받고 있다. 메탄의 경우는 전반적으로 에탄, 프로판과 같이 촉매분해반응에서 더 많은 생성량을 보이지만 더 높은 온도에서는 촉매분해반응에서의 촉진에 의해 단순 열분해 보다는 결과적으로는 작게 생성되게 된다. 특히 촉매분해반응의 경우, 열분해반응의 수소 생성물인 42%보다 높은 53%로 증가되어 카본블랙이 수소의 선택성을 향상 시키는 효과가 있음을 확인하였다. 온도에 따른 수소 생성량의 경우를 살펴보면 반응온도가 500-1100°C까지 증가함에 따라 수소의 생성량도 같이 증가하여 1100°C에서는 87.97%의 높은 수소 생성량을 얻을 수 있었다.

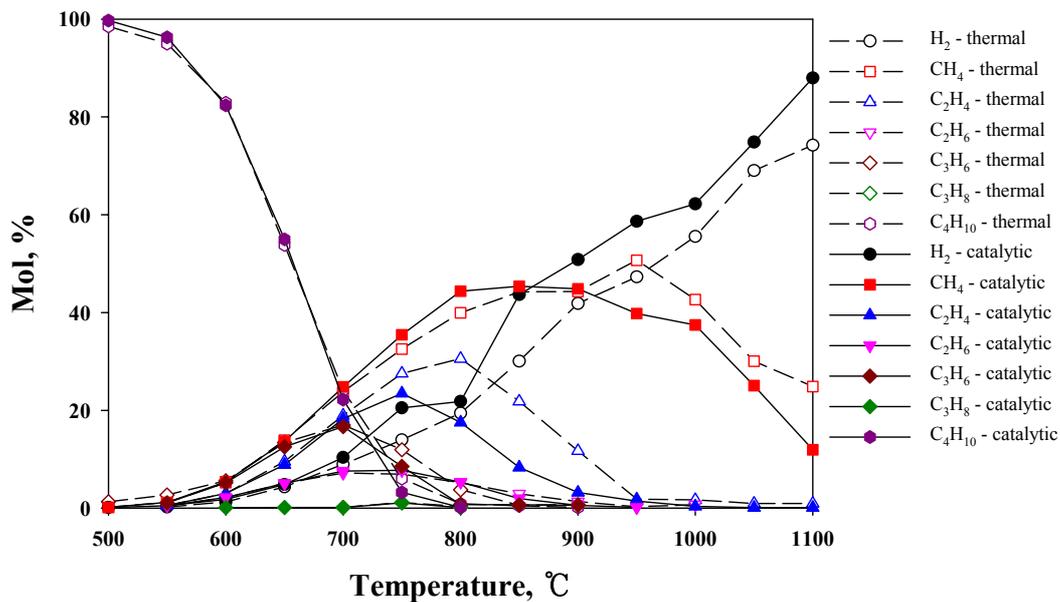


Fig. 2. Effect of temperature on the product distribution in the catalytic and thermal decomposition.

카본블랙 촉매를 사용하였을 때 반응시간에 따른 부탄의 전환율을 Fig. 3에 나타내었다. 실험 조건으로 공간속도는 10000 h^{-1} 로 고정되었으며, 반응온도는 500-1100°C까지 변화시켰다. 촉매는 모두 fluffy type의 DCC N330 을 사용하였다. 750°C에서는 부탄의 전환율이 약 96%로 반응물의 대부분이 분해가 되며 850°C 이상의 온도에서는 부탄이 완전히 분해되는 것으로 관찰되었다. 850°C에서 부탄이 완전분해되는 것으로 나타났지만 Fig. 2에서와 같이 900°C까지는 여러 가지 부산물들이 생성되는 것을 알 수 있다. 결국, 900°C 이상이 되어야 수소를 가장 많이 얻을 수가 있다. 하지만 촉매의 성능을 살펴보았을 때, Fig. 3에서 나타난 것과 같이 500-1100°C의 각각의 온도 범위에서 부탄 전환율이 일정하게 유지되는 것으로 보아 카본블랙 촉매의 활성이 매우 안정적으로 유지됨을 알 수 있으며, 금속촉매의 경우와 달리 생성되는 카본에 의한 피독현상과 같은 촉매비활성화가 나타나지 않아 촉매의 성능이 우수하다는 것을 알 수 있었다.

반응전후 촉매의 특성을 분석하기 위해 TEM 및 SEM 분석을 하였다. 반응전의 촉매는 둥글고 매끈한 모양이었으나 1000-1100°C에서 반응후에는 표면에 돌기모양을 형성하는 것을 관찰할 수 있었다. 부탄반응으로부터 생성된 카본이 촉매표면위에 침적되면서 입자가 커져 돌기를 형성한다.

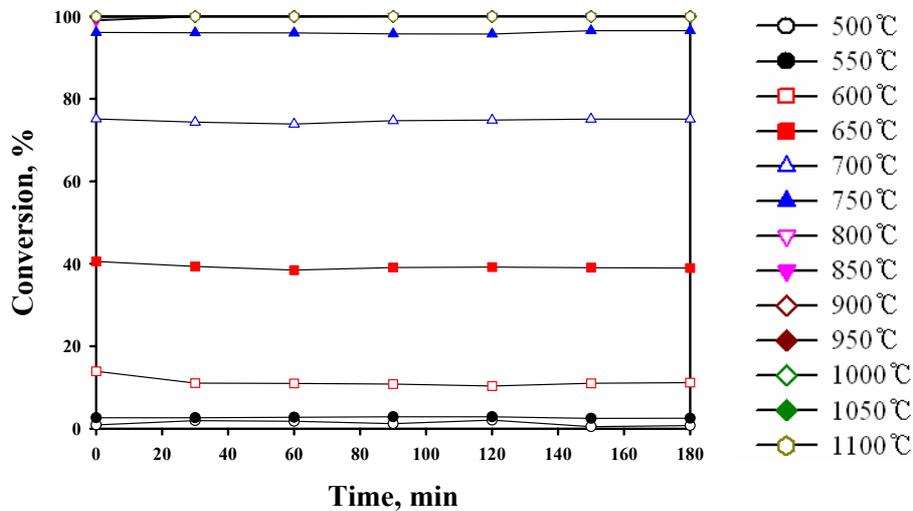


Fig. 3. Effect of temperature on the butane conversion in the catalytic decomposition of butane.

결론

부탄의 분해 반응 결과, 반응온도가 증가할수록 부탄의 전환율과 수소의 수율이 동시에 증가함을 알 수 있었으며, 카본블랙류인 DCC N330의 pellet type을 촉매로 사용한 부탄의 직접분해반응의 경우, 열분해 반응보다 생성되는 수소의 선택도가 증가되어 높은 전환율과 수소 수율을 얻을 수 있었다. 부탄 분해반응이 진행되는 동안 촉매의 비활성화와 같은 촉매성능이 저하되는 현상이 나타나지 않아 카본블랙이 부탄분해 수소 제조용 촉매로 적합한 것을 알 수 있었다. 따라서 열분해반응보다 카본블랙 촉매를 이용한 부탄 분해반응이 보다 효과적인 수소 생산방법이라 할 수 있다.

참고문헌

1. Vladimir Galvita, Kai Sundmacher, "Hydrogen production from methane by steam reforming in a periodically operated two-layer catalytic reactor", *Applied Catalysis A: General*, 289, 121-127(2005).
2. Yong Li, Baocai Zhang, Xiaolan Tang, Yide Xu, Wenjie Shen, "Hydrogen production from methane decomposition over Ni/CeO₂ catalysts", *Catalysis Communications*, 7(6), 380-386(2006).
3. Yasuyuki Matsumura, Toshie Nakamori, "Steam reforming of methane over nickel catalysts at low reaction temperature", *Applied Catalysis A: General*, 258(1), 107-114(2004).
4. Ahmet K. Avci, David L. Trimm, A. Erhan Aksoylu and Z. Isen Önsan, "Hydrogen production by steam reforming of n-butane over supported Ni and Pt-Ni catalysts", *Applied Catalysis A: General*, 258(2), 235-240(2004).
5. Muradov N., "Hydrogen via methane decomposition: an application for decarbonization of fossil fuels", *International Journal Energy*, 26, 1165-1175(2001).