

프로판-부탄 혼합가스 촉매분해에 의한 수소 생산

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

The production of hydrogen by the catalytic decomposition of propane-butane mixed gas

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

서론

수소는 미래의 청정에너지원으로 차세대 발전기술인 연료전지의 주 연료이기도 하다. 수소는 화석에너지와 같이 저장이 용이하고 석유나 석탄에 비해 높은 에너지 저장 능력을 지니고 있다. 이러한 수소를 제조하는 방법에는 여러 가지 방법들 중 물을 분해하여 수소를 제조하는 방법이 있다. 이 방법은 수소를 제조하는 과정에 있어서 환경오염물질을 배출하지 않는다는 장점을 지니고 있어 친환경적인 수소 제조법이라 하여 많은 연구가 이루어지고 있다. 그러나 물 분해에 의한 수소 제조방법은 수소를 제조하는 비용이 아직까지는 비경제적이기 때문에 상용화가 되기는 어려운 실정이다. 따라서 현재로써는 화석연료에 많이 의존하고 있다. 현재 수소를 제조하는 방법 중에는 천연가스의 수증기 개질법과 부분산화법이 있다. 이러한 방법들은 상용화된 수소 제조법이지만 환경오염물질인 CO나 CO₂와 같은 부산물이 발생되므로 환경에 치명적인 영향을 미치게 된다. 이러한 환경오염 없이 수소를 제조하는 방법으로 메탄을 직접 분해하여 수소를 제조하는 방법에 대해서 많은 연구가 이루어지고 있다.



이 방법은 CO나 CO₂를 발생시키지 않는 장점이 있으나 매우 높은 온도의 범위에서 메탄의 열분해가 이루어진다. 메탄의 직접분해 온도를 낮추기 위해 많은 전이금속촉매들이 사용되고 있으나 촉매의 비활성이 매우 빠르고 촉매의 재생과정에서 CO₂가 발생하는 문제점이 있다[1]. 이러한 문제점을 해결하기 위해 활성탄과 카본블랙과 같은 탄소계 촉매를 사용하여 메탄을 직접 분해하는 연구가 이루어지고 있다[2-3]. 또한, 탄소계 촉매 상에서 메탄보다 열역학적으로 분해가 쉬운 프로판 및 부탄 분해에 대한 연구 결과를 보고된 바 있다[4].

본 연구에서는 프로판-부탄 혼합가스 촉매분해반응에 대한 반응성 실험을 수행하였다. 촉매분해반응의 비교를 위해 촉매분해반응 이전에 열분해반응이 수행되었다. 그리고 카본블랙 촉매 상에서 프로판-부탄 혼합비에 따른 반응성 실험을 수행하여 촉매에 의한 수소 생성 특성을 조사하였다. 또한, 반응온도 영향에 따른 프로판-부탄 혼합가스 분해에 의한 수소의 생성이 조사되었다.

실험

반응물은 99.5 vol%의 프로판과 부탄이 사용되었다. 반응기는 외경 10 mm인 석영재질의 관형 반응기가 사용되었다. 촉매는 약 0.3 g의 카본블랙이 충전 되었으며, 반응기는 수직 형태의 전기로에 세워져 장착되었다. 반응물은 프로판과 부탄을 혼합하여 사용되었으며, 프로판과 부탄의 혼합 가스는 전기로의 온도를 설정온도까지 승온 시킨 후 유입되었으며, 이때 반응물인 혼합 가스는 MFC(Mass Flow Controller)에 의해서 프로판/부탄의 혼합비가 1/9-9/1로 혼합되었다. 그리고 원하는 공간속도에 적절한 약 25 ml/min의 유량으로 조절되었다. 반응온도는 촉매 층에 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, 부탄 등을 분리할 수 있는 컬럼물질인 Hayesep Q(Alltech Associates, Inc.)가 사용되었다.

결과 및 고찰

프로판-부탄의 혼합비 변화에 따른 촉매 분해 반응후의 생성물 분포를 Fig. 1에 나타내었다. 반응온도는 700 °C로 고정되었으며 프로판-부탄의 혼합비는 1/9-9/1의 비율로 변화되었다. 촉매는 카본블랙인 fluffy type의 DCC N330이며 촉매 양은 0.3 g이 사용되었다. 프로판-부탄의 혼합비 변화에 따라 생성되는 양이 약간의 변화는 나타났지만 프로판-부탄의 혼합가스 비율인 1/9-9/1범위에서 반응후의 생성물을 살펴보면 메탄, 수소, 에틸렌, 프로필렌, 에탄과 반응물인 부탄, 프로판이 검출됨을 확인할 수 있었다. 또한, 반응물의 혼합비가 변화되어도 수소를 비롯한 여러 생성물들의 생성물은 변화되지 않고 거의 일정하게 생성되는 것을 관찰할 수 있었다. 따라서 프로판-부탄의 혼합비가 변화되더라도 생성되는 물질의 비율은 큰 변화가 나타나지 않는 것을 확인할 수 있었다. 특히, 메탄의 경우 수소에 비해 1.5-2.0배 정도의 높은 생성률을 나타내었다.

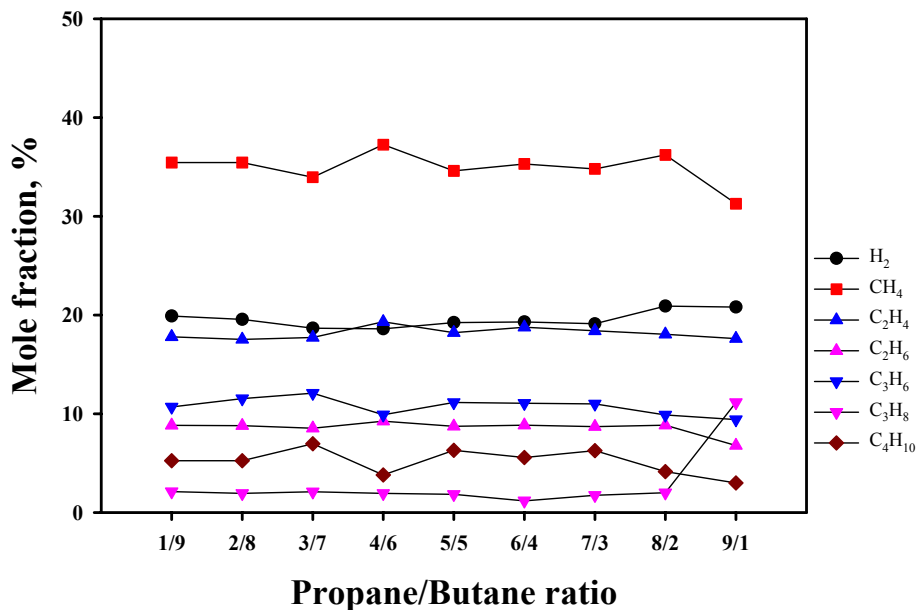


Fig. 1. Product distribution by mixture ratio variation

프로판-부탄의 혼합비 변화에 따른 열분해 및 촉매분해에 의한 수소 생성률을 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 보면 열분해반응의 경우 수소가 약 10%정도의 생성률을 나타내는 반면에 촉매분해반응의 경우에는 카본블랙 촉매가 수소의 선택성을 향상 시키는 역할을 하여 약 20%의 수소가 생성됨을 확인할 수 있었다. 확실히 카본블랙을 사용하였을 때 수소의 생성이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 하지만 열분해의 경우 부탄만 분해되었을 때 수소의 생성률이 8.09%에서 프로판-부탄의 비가 2/8일 때 10.47%, 5/5일 때 10.61%, 8/2일 때 12.32%로 점차 적으로 증가되어 프로판만 분해되었을 때는 13.93%의 수소가 생성되는 것을 확인할 수 있었다. 프로판에 비해 부탄의 결합에너지가 낮아 좀 더 분해되기 쉬우나 프로판의 비가 증가됨에 따라 수소의 생성이 증가하는 것은 카본과 수소의 비가 프로판이 부탄에 비해 상대적으로 높기 때문이다. 하지만 촉매분해반응의 경우에는 열분해반응과는 달리 부탄만 분해되었을 때 수소의 생성률이 21.92%, 프로판-부탄의 비가 2/8일 때 20.17%, 5/5일 때 19.81%, 8/2일 때 20.54%, 프로판만 분해되었을 때 22.22%로 거의 비슷한 생성률을 나타내는 것을 알 수 있었다.

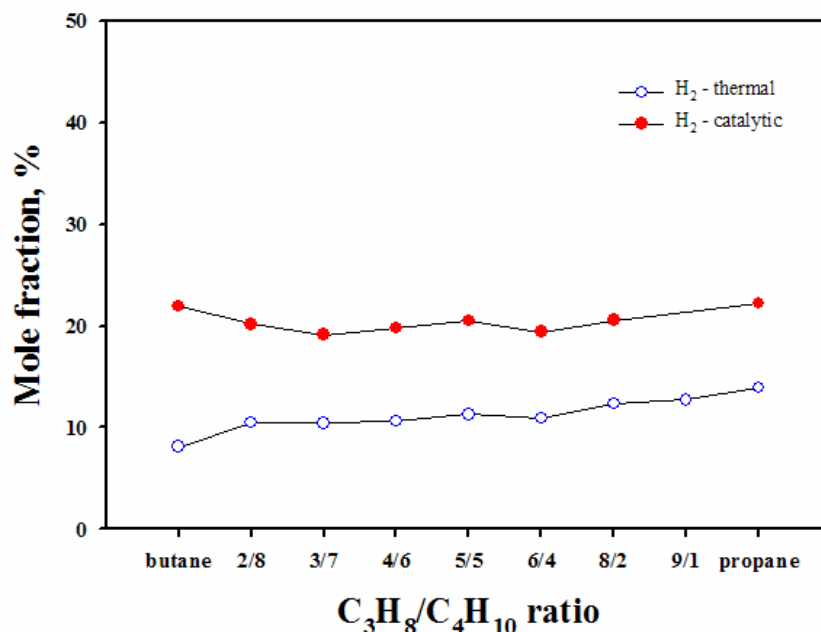


Fig. 2. Hydrogen productivity in the thermal and catalytic decomposition of mixture ratio of propane and butane.

Fig. 2에서 반응물의 혼합비에 따른 촉매 분해 반응에서 수소의 생성이 큰 변화를 나타내지 않아 반응온도 영향에 따른 수소의 생성을 Fig. 3에 나타내었다. 반응온도는 500-1100 °C의 범위에서 수행되었으며 프로판-부탄 혼합비는 5/5로 고정되었다. 반응온도 500 °C에서는 수소가 거의 생성되지 않았지만 반응온도가 증가될수록 수소가 점차적으로 증가되어 850 °C에서는 48.79%, 1000 °C에서는 60.67%정도의 수소가 생성되었다. 특히, 1100 °C에서는 수소가 급격히 증가하여 89.45%정도 생성되었다. 메탄은 500-800 °C의 온도범위에서 0.28-47.05%로 수소보다 높은 생성률을 나타내었으나 온도가 더욱 증가될수록 메탄의 생성이 감소되어 850 °C에서는 47.39%가 생성되었고, 1000 °C에서는 36.13%, 1100 °C에서는 10.55%까지 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 반응온도가 고온으로 갈수록 수소의 생성은 극대화되는 것을 알 수 있었으며, 메탄을 비롯한 기타 부산물들은 감소되는 것을 확인하였다.

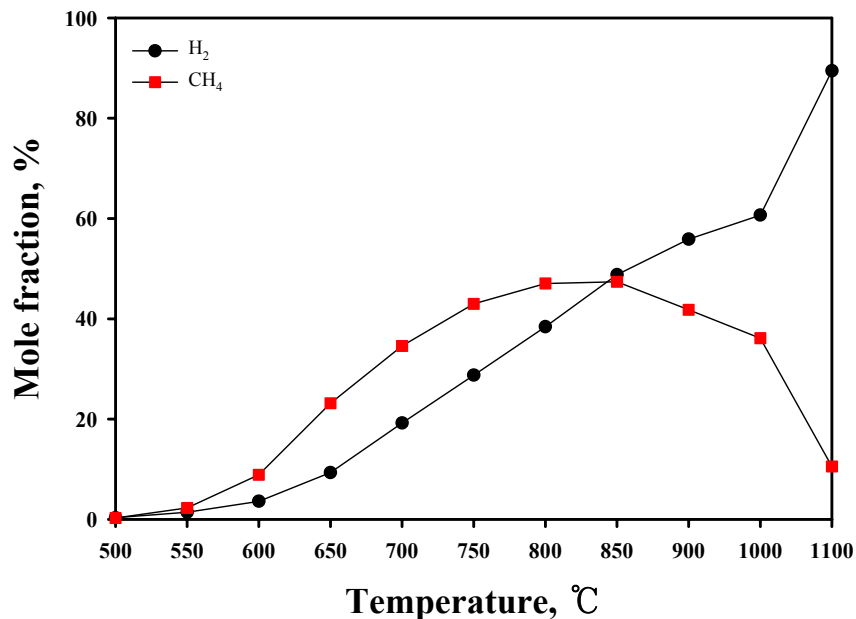


Fig. 3. Hydrogen productivity by temperature in the catalytic decomposition of mixture gas.

결론

프로판-부탄의 혼합가스 분해 반응 결과, 프로판-부탄의 혼합비를 달리하여 분해하였을 때 혼합비에 관계없이 수소가 비슷한 생성량을 나타내는 것을 알 수 있었다. 반응온도가 증가할수록 수소의 생성량이 증가함을 알 수 있었으며, 카본블랙인 DCC N330의 fluffy type을 촉매로 사용한 프로판-부탄의 혼합가스 직접분해반응의 경우, 열분해 반응보다 생성되는 수소의 선택도가 증가되어 높은 수소 수율을 얻을 수 있었다. 혼합가스의 분해반응이 진행되는 동안 촉매의 비활성화와 같은 촉매성능이 저하되는 현상이 나타나지 않아 카본블랙이 프로판-부탄의 혼합가스를 분해하는 수소 제조용 촉매로 적합한 것을 알 수 있었다. 따라서 열분해반응보다 카본블랙 촉매를 이용한 프로판-부탄의 혼합가스 분해반응이 보다 효과적인 수소 생산방법이라 할 수 있다.

참고문헌

1. Ahmet K. Avcı, 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).
2. Muradov N., Thermocatalytic CO₂-free production of hydrogen from hydrocarbon fuels, Proceeding of the DOE Hydrogen Program Review NREL/CP-570-30535(2001)
3. Muradov N., "Catalytic activity of carbons for methane decomposition reaction", Catalysis Today, Vol. 102-103, No. 15, 225-233(2005).
4. Suk Hoon Yoon, Gi Bo Han, No-Kuk Park, Si Ok Ryu, Ki June Yoon, Gui Young Han, Tae Jin Lee, "Catalysis of carbon black for hydrogen production by butane decomposition reaction", New & Renewable Energy, 2(4), 70-77(2006).