

석탄계 활성탄 촉매를 이용한 메탄 분해에 의한 수소 생산

김명환, 이은경, 한귀영, 이병권*, 윤기준
성균관대학교 화학공학과

*: 한국과학기술연구원 CFC대체연구센터

Production of hydrogen by catalytic decomposition of methane over activated carbons produce from coal

Myung Hwan Kim, Eun Kyoung Lee, Gui Young Han, Byung Kwon Lee* and Ki June Yoon

Department of Chemical Engineering, Sungkunkwan University, 440-746 Suwon

*: CFC Alternative Research Center, Korea Inst. Sci. and Tech., 136-791 Seoul

서론

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[1]. 이러한 이산화탄소의 문제를 근본적으로 해결하는 방법은 화석연료의 소비를 억제하는 것이지만, 세계적으로 경제성장이 지속되는 한 에너지소비의 신장은 계속 이어질 전망이다. 그래서, 재생할 수 있는 에너지 자원과 결합된 에너지 운송자로서 수소에 기반한 에너지 체계는 매우 긴 기간동안 고려되었는데, 천연가스는 금세기동안 상당기간 전 세계적으로 수소의 주 공급원이 될 것이라 하였다[2,3]. 그러나 천연가스의 수증기 개질(Steam Reforming)과 같은 전통적인 수소제조 공정에서는 많은 양의 CO₂가 방출된다. 이러한 전통적인 수소 제조공정의 대안 중 하나는 CO₂ 배출이 없는 탄화수소연료(예를 들어 천연가스)의 수소와 탄소로의 직접분해이다.



메탄분해는 온화한 흡열반응으로서 생산된 수소의 약 15 %만 연소시킴으로서 필요한 에너지를 공급할 수 있다. 이 공정에서는 clean carbon이라는 부산물이 얻어지며, CO 또는 CO₂는 생산되지 않는다.

메탄의 분해방법으로 열분해도 가능하나 매우 높은 온도(1500 K 이상)가 필요하므로 에너지 소모가 많다. 분해온도를 낮추기 위하여 촉매의 사용이 바람직하다. 메탄의 분해 촉매로써 니켈, 철 등의 전이금속이 효과적임이 알려져 있으나, 이들 촉매는 탄소침적(coking)에 의해 급속히 활성을 잃어버리며, 코크를 연소시켜 촉매를 재생하려면 역시 CO₂의 방출이 야기된다[4]. 최근에 활성탄, 카본블랙 등의 탄소촉매를 사용하여 메탄을 직접 분해시키는 연구가 보고되었다[5,6]. 이 방법의 장점은 CO나 CO₂가 방출되지 않고, 촉매를 재생할 필요가 없으며, 생성된 탄소는 부산물로서 활용가치가 있다는 점 등이다.

그러나, 탄소촉매도 활성이 떨어지는 것을 피할 수는 없지만, 활성을 오래 유지할 수 있는 탄소촉매와 조업조건을 찾는 데에 본 연구의 목적이 있다 할 수 있다. 국산 활성탄 중 야자계 활성탄에 대하여 이미 보고한 바가 있지만[7], 본 연구는 국산 활성탄 중에서 석탄으로 만든 여러 가지 활성탄에 대해 촉매활성을 조사하였고, 그 중 한 가지에 대하여 촉매입자 크기, 온도, 공간시간(volumetric hourly space velocity) 등의 영향을 살펴봄으로써, 비활성화 속도 및 양상, 활성화 에너지 등을 조사하였다.

실험

실험에 사용된 촉매는 국내에서 생산 판매되고 있는 여러 종류의 석탄계 활성탄이다.

반응기는 외경이 10 mm quartz 관으로 중앙에서 외경이 6 mm로 축소된 것을 사용하였다. 반응기는 electric tube furnace 안에 고정시키고 온도 조절기를 사용하여 온도를 조절하였다. 반응기 중앙 축소 부분에 암면을 채우고 그 위에 활성탄을 놓았다. 이때에 활성탄은 판매되는 그대로의 크기로 사용하였거나, 또는 일부 촉매는 분쇄하여 적절한 크기의 것을 골라 사용하였다.

표준 실험은 촉매양을 0.2 g 정도로 사용하고 온도를 1123 K 맞추어 CH_4 (99.99 %) flow rate를 $50 \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{min}$ 를 기준으로 하여 각각의 활성탄에 대한 성능을 1차적으로 조사하였고, 그 중 하나의 시료(CL-SCR)를 선택하여 온도 변화, 입자 크기, VHSV (volumetric hourly space velocity) 등의 변화를 주어 그에 따른 활성탄의 활성을 조사하였다. 반응기를 거쳐 나온 기체의 분석은 반응기와 직접 on-line으로 연결된 gas chromatograph (영인과학 680D)를 사용하여 분석하였다. GC carrier gas는 알콘, 검출기는 TCD를 사용하였고, 정량분석은 수소와 메탄에 대한 검량 곡선을 이용하였다.

시간에 따른 첫 번째 자료는 흐름이 안정화가 되는 시간을 고려하여 5분 정도의 시간을 두어 얻었고, 그 후 적당한 시간 간격으로 분석하였다. 총 반응 시간은 기본적으로 두 시간으로 하였다. 그리고 활성탄의 표면적에 따른 영향을 살펴보기 위하여 BET 표면적을 측정하였다.

결과 및 고찰

Fig. 1은 여러 가지 석탄계 활성탄에 대하여 공급되는 그대로의 크기를 사용하여 활성이 비교적 좋은 것들을 나타낸 그림이다. 공통적으로 비활성화는 상당히 빨리 진행되어 60분 뒤에는 초기 활성의 70-90 %는 잃어버렸다. 대체로 초기 활성이 높을수록 비활성화가 더 빨리 일어났는데, 이것은 분해에 의해 생성된 탄소가 더 많이 생겨서 활성표면을 더 많이 덮어버리기 때문이다. 이러한 실험결과는 야자계 활성탄에서도 같은 현상이 일어났었다[7].

그 중에서 CL-SCR(137 μm)를 이용하여 온도변화에 따른 결과를 Fig. 2에 나타냈다. 온도가 높을수록 초기 활성이 급격히 증가하는 것은 당연한 결과이며, 또한 초기 활성이 높을수록 비활성화는 그만큼 더 빨리 일어났다. 시간 0 min일 때의 활성을 외삽(extrapolation)으로 구하고 Arrhenius plot을 한 결과 활성화에너지는 43.7 kcal/mol 이었다. 이 값은 야자계 활성탄 중 같은 크기일 때 구한 활성화에너지 46.8 kcal/mol 과 큰 차이를 나타내지는 않는다[7].

Fig. 3에 1123 K에서 CL-SCR 촉매의 입자크기에 대한 영향을 보여준다. 입자크기가 작을수록 초기 활성이 더 높아졌다. 이 결과는 온도에서 물질전달의 영향이 상당히 큼을 뜻한다. 즉 큰 입자에서는 반응속도에 비하여 입자내부로 반응물의 공급속도가 충분히 빠르지 않다고 볼 수 있다. 달리 말하면 입자내부의 반응물 농도가 외부보다 상당히 낮기 때문에 총괄 반응속도가 더 낮아졌다. 한편 작은 입자의 경우 활성이 더 높다고 해서 비활성화가 더 빨리 진행되지는 않았다. 또한 BET 표면적을 살펴보면 반응전 CL-SCR(1140 μm)의 BET 표면적은 $960 \text{ m}^2/\text{g}$ 인데, 1140 μm 입자의 2시간 반응 후 비표면적은 $32 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었으나 그보다 작은 크기의 214 μm 에서는 약 두배가 되는 $60 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 결과를 얻을 수 있었다. 야자계 활성탄인 CCN-SCR의 표면적도 유사한 결과를 나타냈다[7]. 분해반응에 의해 생성된 탄소는 활성탄 세공을 막아 버린다는 것을 알 수 있다. 그런데 입자크기가 작을수록 분해된 메탄 몰 수가 같은 시간 내에 더 많음에도 불구하고 비활성화가 더 빨리 진행되지도 않고 비표면적이 더 높게 남아 있다는 것은 탄소침적이 진행됨

에 따라 세공의 입구 쪽이 먼저 막혀 버린다는 것을 나타낸다. 즉 큰 입자에서는 반응이 진행됨에 따라 차츰 세공입구 쪽이 막힘으로서 깊숙한 안쪽의 세공표면은 활성이 남아 있으나 반응물 공급이 차단되어 결국 쓰지 못하게 되며, 반면 작은 입자에서는 세공의 길이가 짧기 때문에 상대적으로 더 오랜 시간동안 활용될 수 있음을 알 수 있다. 즉 소위 pore mouth blocking이 일어나는데, 입자가 클수록 그영향이 더 큼을 뜻한다. 유사한 결과가 야자계 활성탄에서도 관찰되었다[7].

Fig.4에서는 CL-SCR촉매 214 μm 입자를 사용하여 촉매양과 CH_4 유량을 변화시킴으로써 VHSV(volumetric hourly space velocity) 변화에 따른 영향을 살펴보았다. VHSV은 $2,000 \text{ cm}^3/\text{g}\cdot\text{h}$ 에서 $15,000 \text{ cm}^3/\text{g}\cdot\text{h}$ 까지 변화시켰는데, 공간시간이 증가함에 따라 CH_4 전화율도 같이 증가함을 알 수 있었다. 이 결과에서 메탄분해 반응의 반응차수는 대략 1차 정도임을 짐작할 수 있다.

야자계 활성탄인 CCN-SCR 내의 회분(소각 후 잔량)은 약 2 wt%이었고, 회분 중 주 원소는 EDS 분석결과 Si, Ca, K, Na, Fe 등이었다. 한편 석탄계 활성탄인 CL-SCR내의 회분은 10 wt%이었고, 회분 중 주 원소는 Si, K, Na, Cu, Fe 등이었다. 두 종류간에 회분 구성원소는 큰 차이가 없으나 회분양은 큰 차이가 있음에도 불구하고 CL-SCR이 조금 낮거나 유사한 촉매성능을 나타낸 것을 볼 때 회분이 촉매작용의 주된 요소는 아닌 것으로 생각되며, 표면적이 주된인자로 생각된다.

결론

석탄계 활성탄으로 CH_4 분해 반응을 수행한 결과 활성탄이 상당한 촉매활성을 나타내긴 했지만 비활성화가 상당히 빨리 진행되었다. 이러한 현상은 야자계 활성탄에서도 같이 나타났다. 활성탄 종류에 따라 대체로 초기활성이 높을수록 비활성화가 더 빨리 일어났다. 이것은 분해에 의해 생성된 탄소는 분해반응의 촉매 작용을 거의 하지 못하며, 따라서 분해에 의해 생성된 탄소는 활성표면을 덮어 버림으로서 비활성화가 일어남을 의미한다. 온도가 높을수록 초기 활성은 더 높아지지만 같은 이유로 비활성화는 더욱 빨리 진행되었다. 활성탄 입자크기가 작아짐에 따라 초기 활성이 더 높아졌기 때문에 물질전달의 영향(즉, 입자내부로의 반응물 공급속도의 영향)이 있음을 알았고, 또한 큰 입자에서는 pore mouth blocking 현상이 나타남을 알았다. 야자계 활성탄과 석탄계 활성탄 촉매의 메탄분해 활성화에너지는 $45 \pm 2 \text{ kcal/mol}$ 로 거의 같았다. 활성탄 내 회분은 촉매작용의 주요 요소는 아니며 표면적이 주요 요소인 것으로 생각된다. 공간시간이 증가함에 따라 CH_4 전화율이 증가하였는데, 이로부터 메탄분해 반응의 반응차수는 대략 1 정도임을 알 수 있었다.

참고 문헌

- [1] 김건중, 윤조희, 박동화, *한국폐기물학회지*, **14**(5), 429(1997).
- [2] Marchett C. and Nakicenovic. N., The Dynamic of Energy System and the Logistics Substitution Model, UASA, RR-79-13. Laxenburg, Austria. (1979).
- [3] Pourier M., Sapundzhiev C., *Int. J. Hydrogen Energy*, **22**, 429(1997).
- [4] Aiello R., Fiscus J., Loye H., Amiridis M., *Appl. Catal. A*, **192**, 227(2000).
- [5] Muradov N., *Proc. 2000 Hydrogen Program Review*, NREL/CP-570-28890 (2000).
- [6] Muradov N., *Energy & Fuels*, **12**, 41(1998).
- [7] 김명환, 김지민, 한귀영, 이병권, 윤기준, *화학공학의 이론과 응용*, **8**(1), 253(2002).

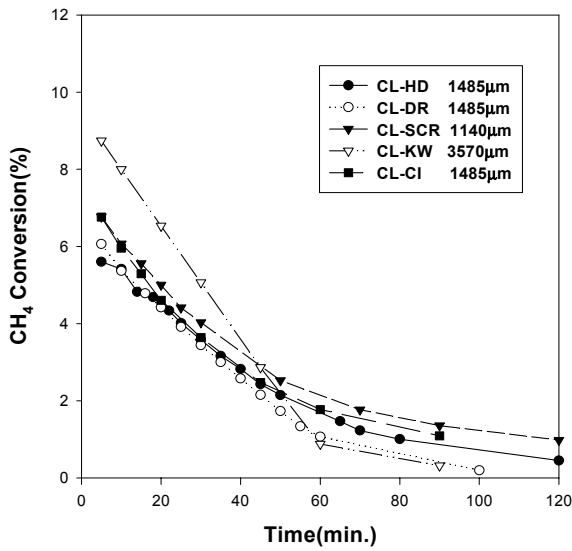


Fig.1. CH₄ conversion with time over activated carbons from coal. (Temp.= 1123 K, VHSV= 15,000 cm³/g.h)

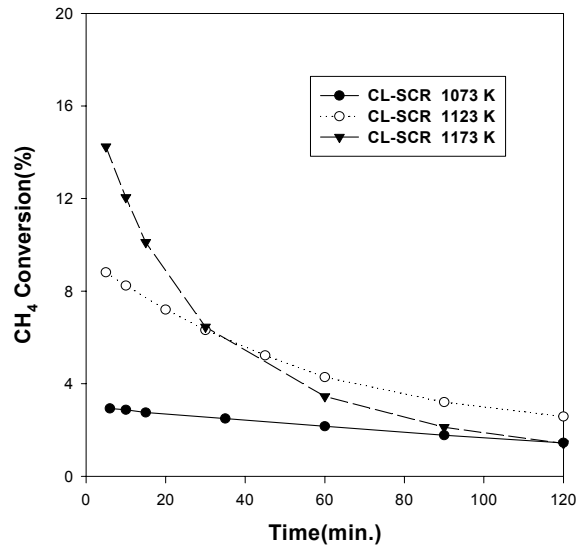


Fig.2. CH₄ conversion vs. time over CL-SCR at different temperatures. (VHSV= 15,000 cm³/g.h)

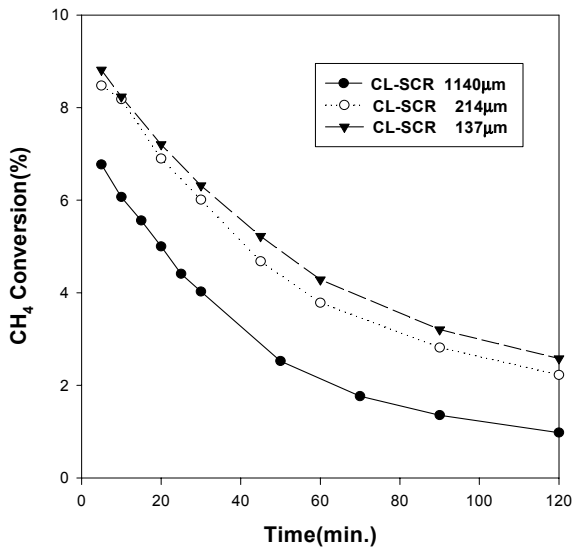


Fig.3. CH₄ conversion vs. time over CL-SCR with different size. (Temp.=1123 K, VHSV= 15,000 cm³/g.h)

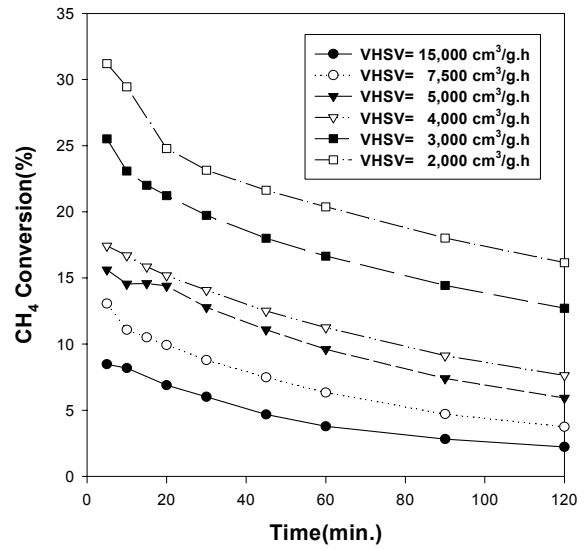


Fig.4. CH₄ Conversion vs. time over CL-SCR with different VHSV. (CL-SCR 214 μm, Temp.=1123 K)