

유동층 반응기에서 카본블랙 촉매를 이용한 메탄 열분해를 통한 수소 제조

이강규, 우경찬, 남우석, 한귀영*, 윤기준, 이병권¹
 성균관대학교 화학공학과, 한국과학기술원 환경공정 연구부 CFC 대체연구센터¹
 (gyhan@skku.ac.kr*)

Production of hydrogen by the pyrolysis of methane over carbon black in the fluidized bed

Kang-kyu Lee, Kyungchan Woo, Wooseok Nam, Guiyoung Han*, Ki Jun Yoon,
 Byung-Gwon Lee¹
 Department of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University,
 Environment & Process Technology Division, KIST¹
 (gyhan@skku.ac.kr*)

서론

산업 혁명 이후 계속된 산업의 발달에 따른 부산물로 에너지 사용량의 증가와 지구 환경 문제가 발생했다. 현재 사용되고 있는 에너지원인 화석연료의 매장량이 얼마 남지 않는 오늘 날, 현재의 화석 연료를 대체할 새로운 에너지 자원에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다. 현재까지 연구된 많은 대체 에너지 자원들 중에서 구축된 화석 연료 사용 환경에 특별한 처리 없이 사용이 가능하며, 그 자원량이 무한하며 환경친화적 대체에너지 자원인 수소에 대한 관심이 높아지고 있다.

환경친화적 대체에너지 자원인 수소를 이용하기 전에 선결되어야 할 문제는 바로 수소를 생산하는 방법이다. 대부분의 수소는 자연계에서 황화수소와 같은 혼합물의 형태로 존재하고 있기 때문에, 수소를 에너지원으로 사용하기 위해서는 혼합물 상태의 수소를 어떠한 화학적 처리를 통해 순수한 수소로 환원시켜야 한다.

현재 수소 생산의 대부분을 차지하고 있는 수증기 개질법(Steam Reforming)과 부분 산화법(Partial Oxidation)은 그 부산물로 지구 온난화 현상의 주범인 CO₂ 가스를 생산하고 있어, 환경친화적 에너지 자원을 원하는 우리의 요구를 만족시킬 만한 방법이 아니다.

본 연구에서는 자연계에서의 직접적 채굴이 불가능한 수소를 경제적이며 효율적으로 얻기 위해 현재 많이 사용되는 수증기 개질법이나 부분 산화법 대신에 직접 열분해법을 통해 수소를 생산하고자 한다.

직접 열분해법은 탄화수소 가스에 800 °C 이상의 고온을 가하여, C와 H로 분해 시키는 방법이다. 직접 열분해법은 일체의 부반응이 없는 환경 친화적 방법이며, 1 mol의 수소를 생산하는데 필요한 열량(수증기 개질법 41.2 KJ/mol H₂, 직접 열분해법 37.6 KJ/mol H₂)이 적으며[1], 수소 이외에 매우 가치가 있는 부산물인 carbon black을 얻을 수 있다. 반응을 통해 생성된 carbon black은 매우 고순도의 물질이며, 추가적인 과정을 통해 따로 수집이 가능하며, 이렇게 수집된 carbon black은 여러 다른 용도로 사용될 수 있다[2].

촉매의 공급 및 제거를 용이하게 하고 반응기 내부에서의 열 및 물질 전달이 잘 이루어지도록 하기 위하여, 고정층 반응기 대신에 유동층 반응기(Fluidized Bed Reactor, FBR)를 이용하였다. 유동층 반응기가 가지는 특성상 공급되는 가스의 양과 촉매층의 높이 조절을 통해 반응 정도를 조절할 수 있으며, 또한 반응 후 생성된 가스를 다시 수거할 수가 있고, 고온에서의 반응을 통해 CH₄를 여타의 공해 물질 없이 순수한 carbon과 hydrogen으로 분해할 수 있다. 또한 반응기 내부에서 carbon에 의한 clogging 현상 때문에 장시간 반응을 시킬 수 없는 packed bed reactor에 비하여 fluidized bed reactor는 clogging이

적어 장시간 반응에 유용하다[3].

또한, 수소 제조를 위한 열분해 반응을 위한 촉매로 carbon black을 사용하여 반응열을 낮추었다. 무촉매 반응의 경우 1500 K 이상의 열량을 필요로 하기 때문에 촉매를 사용하여 반응 온도를 1000 K 정도로 낮추었다. 또한, 반응 부산물로 생성되는 C와 같은 탄소계 촉매인 carbon black을 사용함으로써 반응 부산물인 carbon을 회수하고, 반응 후 발생할 수 있는 추가적인 부반응(H_2 와 CO/CO_2 사이의 methanation 등)을 억제하였다[4][5].

실험방법

본 실험에 사용된 유동층 반응기(5.5 cm ID, 65 cm-high)는 Fig. 1과 같다. 유동층 반응기의 내부에는 carbon black 촉매를 각각 20 g씩 채워 넣었다. 실험에 사용된 carbon black 촉매는 국내에서 생산된 N330 계열을 사용하였다. 반응에 사용된 carbon black은 그 입자 크기가 약 26 ~ 30 nm인 Geldart C형의 매우 작인 미세입자이다. 사용된 촉매 물성은 Table 1에 나타내었다.

반응가스인 메탄은 MFC(mass flow controller)를 이용, 그 유속을 조절하였다. MFC를 통과한 반응가스는 반응기 내부로 들어가기 전에 400 °C로 예열된 후, 반응기 하부를 통해 반응기의 내부로 공급된다. 반응기 하부에는 반응기로 들어가는 반응 가스가 촉매층을 고르게 통과하도록 하기 위해 다공성 분산판(porous distributor)을 설치하였다. 400 °C로 예열된 반응가스, CH_4 gas는 반응기로 내부로 들어가 고온의 촉매층을 통과하면서 C와 H_2 로 열분해가 된다. 이 중 C는 반응기 내부에서 있는 촉매에 흡착이 되고, 분해 되지 않은 CH_4 와 H_2 만이 gas 상태로서 반응기를 빠져나가게 된다. 분해 반응 후 반응기의 상부 쪽으로 빠져 나오는 gas를 GC를 이용하여 반응 후 생성물과 전화율, 가스 유량을 측정하였다. 본 논문에서는 반응 온도와 가스 유속을 변화시켜, 그에 따른 메탄 전화율의 변화를 살펴보았다.

결과 및 고찰

메탄 열분해 반응을 위해 반응 온도를 각각 700 °C, 750 °C, 800 °C, 850 °C에서 20 g의 촉매를 이용하여 1 U_{mf} (= 1.99 cm/s) 유속으로 5 hr 동안 반응 시켰을 때의 메탄 전화율의 변화를 Figure 2에 나타내었다. 850 °C에서 메탄의 전화율이 약 50 % 이상 유지가 되었으며, 전체적으로는 온도 상승에 따라 메탄 전화율과 수소 생성량이 증가하였다. 또한, 초기 반응 전화율이 5 hr 이상의 장시간 반응에도 계속하여 유지가 되었다.

실험 결과를 이용하여 시간에 대한 농도 변화와 반응 속도를 구하고, 구한 값을 이용하여 메탄 분해 반응의 활성화 에너지를 구할 수 있다. 구해진 활성화 에너지 값은 Figure 3에 나타내었다. 실험적 결과에 의한 활성화 에너지($E_a = 209.187$ kJ/mol)와 Nazim Muradov의 발표 자료[3]에서 제시된 carbon black의 활성화 에너지 값($E_a = 227.1$ kJ/mol)을 비교해보면, 실험에 의한 관찰된 반응 활성화 에너지가 다소 적은 값을 가지는 것을 알 수 있다. 그 결과로 미루어볼때, 메탄의 직접 열분해 반응은 촉매 반응의 3단계 반응인 흡착(adsorption) 반응, 표면 반응(Surface reaction), 탈착(desorption) 반응 중 흡착 과정에 의하여, 전체 반응 속도가 크게 결정 된다는 것을 알 수 있다. 즉, 흡착 과정이 속도 결정 단계(R.T.D)라는 것을 보여주는 것으로, 반응 촉매인 carbon black과 반응 가스인 CH_4 사이에 물질 전달에 의한 표면 흡착 반응이 표면 반응이나 탈착 반응에 비교하여 상대적으로 그 속도가 느리다는 것을 보여준다.

850 °C에서 20 g의 촉매를 이용하여, 유속을 각각 0.5 U_{mf} 에서 4 U_{mf} 까지 변화시켜 가면서 5 hr 동안 반응시켰을 때의 메탄 전화율의 변화는 Figure 4에 나타내었다. 전체 반응에서 유속의 증가에 따라, 촉매와 반응 가스 사이의 접촉 시간의 감소의 결과로서 메탄 전화율은 감소하였다. 그렇지만, 0.5 U_{mf} ~ 4 U_{mf} 사이의 유속 범위에 내에서 1 mol 당 발생하는 수소의 양을 구해보니 2 U_{mf} (= 3.98 cm/s) 조건에서 1 mol 당 수소 생성량이 가장

많았다. 고정층인 $0.5 U_{mf}$ 에서 실험한 결과보다 유동이 이루어지고 있는 $2 U_{mf}$ 조건에서의 실험 결과가 더 좋게 나온 것으로 판단할 때, 유동층에서 촉매와 반응가스 간의 물질 전달이 더 잘 이루어진다는 것을 알 수 있다.

Table 1에 보여준 반응 전과 반응 후, 촉매의 최소 유동화 속도의 변화는 촉매 입자의 크기가 증가했다는 것을 보여주는 실험 결과이다. 이와 같은 촉매 입자 크기의 증가는 반응 후 생성되는 C의 흡착 및 촉매와 촉매간 열적 경화에 의한 결과이다.

결론

Carbon Black 촉매를 이용하여, 유동층 반응기에서의 천연가스 직접 열분해법을 수행하여 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

$700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 온도 범위에서 온도가 증가할수록 메탄 전화율은 증가하였으며 반응 시간이 증가해도 그 전화율은 꾸준히 유지가 되었다. 또한 전체 반응에 있어서 반응가스인 메탄과 촉매인 carbon black 사이의 물질 전달에 의한 흡착 단계가 반응 속도에 결정적 영향을 미치는 것을 알 수 있었다.

$0.5 U_{mf}$ 에서 $4 U_{mf}$ 의 유속 변화 조건에서 전체적인 접촉 시간의 증가에 따라 메탄 전화율은 증가하였지만, 실질적 수소 생성량은 $2 U_{mf}$ 조건에서 제일 많았다. 고정층과 비교하여, 유동화 반응에서의 수소 생성량이 더 많이 나타난 것으로 보아, 대규모 조업에 유동층 반응기가 유리하다는 것을 알 수 있었다. 반응 후 유동화 속도의 증가의 결과로서, 반응 부산물은 C이 촉매 표면에 흡착 되었으며, 기타 부반응은 발생하지 않았다.

실험 결과 최적의 반응 조건은 $850\text{ }^{\circ}\text{C}$, $2 U_{mf}$ 이었다.

참고문헌

1. N. Muradov, *J. Hydorgen Energy*, **41**, 12(1989)
2. M. Steinberg, Hsing C, Cheng, *Proceeding of the World Hydrogen Energy Conference*, **2**, 699(1998)
3. Nazim Muradov, *Proceeding of the DOE Hydrogen Program Review NREL*, (2001)
4. J. H. Lunsford, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **34**, 970(1995)
5. N. Muradov, *Proceeding of the 2000 Hydrogen Program Review NREL*, (2000)

Table 1. 반응 촉매 N330의 물성

ASTM code	입자 지름 (nm)	CATB 비표면적 (m^2 / g)	N_2 흡착량 (m^3 / g)
N330	26 ~ 30	83	83
겉보기 밀도 (kg / m^3)	Geldart classification	최소유동화 속도 반응 전 (cm / s)	최소유동화 속도 반응 후 (cm / s)
375	C 형	1.99	2.919

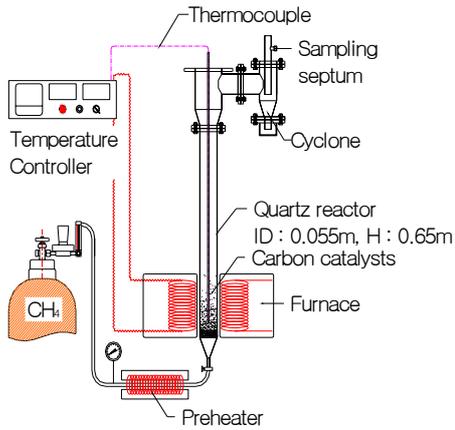


Figure 1. 고온 유동층 반응기

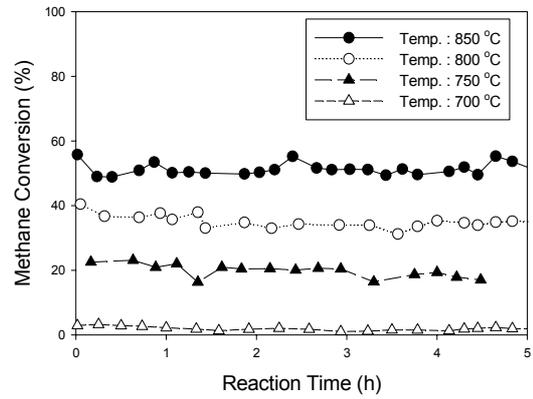


Figure 2. 온도 변화에 따른 메탄 전환율 변화

<실험 조건 : 촉매(CB N330, 20 g),
1 $U_{mf} = 1.99 \text{ cm/s}$ >

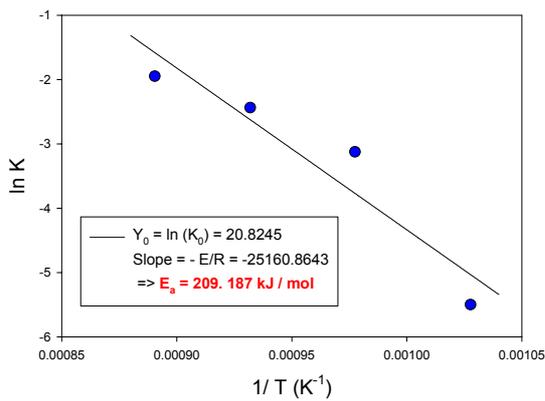


Figure 3. 온도 변화에 따른 Arrhenius 상수 값의 변화

<실험 조건 : 촉매(CB N330, 20 g),
반응온도 850 °C>

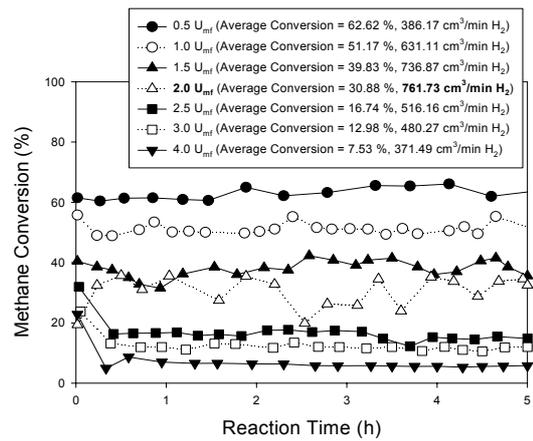


Figure 4. 유속 변화에 따른 메탄 전환율 변화

<실험 조건 : 촉매(CB N330, 20 g),
반응온도 850 °C>