

관형반응기에서 메탄열분해에 의한 수소 생성 및 탄소 특성

박정근, 이병권, 임종성, 최대기, 김덕찬*
한국과학기술연구원 환경공정연구부, 서울시립대학교 화학공학과*

Characteristics of Hydrogen Production and Carbon in Tubular Reactor by Thermal Decomposition of Methane

Jeong-Keun Park, Byung-Gwon Lee, Jong-Sung Lim,
Dae-Ki Choi, Dok-Chan Kim*
Environment and Process Technology Div., KIST
Department of Chemical Engineering, University of Seoul*

서론

가까운 미래에 다가올 원유와 같은 화석연료의 부족으로 대체에너지의 개발이 세계적으로 시급한 문제로 대두하고 있다. 탄화수소 연료로부터 만들어진 수소는 산업 분야에서 다양하게 사용하고 있다. 수소에너지는 미래의 청정에너지원 가운데 하나로 미래의 궁극적인 대체에너지원 또는 에너지매체로 평가되고 있다. 수소는 전기전력의 원동력인 연료 전지, 다양한 연소 엔진 시스템 등에 다양하게 이용한다. 이와 같이 수소 제조하는 장치는 저비용으로 만들어, 수소 생산시 고효율로 조작할 수 있어야 하며, 환경 친화 공정화 시키는데 목표를 두어야 한다. 산업 분야에서 요구되는 대부분의 수소는 수증기 개질, 부분산화, 물의 전기분해 및 공정 부생가스로부터의 회수 등의 방법으로 공급하고 있다. 여러 가지 H₂ 제조방법 중, 현재로서는 천연가스의 수증기 개질법이 가장 경제성이 있는 방법으로 평가하고 있다. 그러나 수증기 개질법은 부산물로 다량의 이산화탄소(CO₂)를 발생시킨다는 문제를 안고 있다. CO₂는 지구온난화의 원인으로 생태계파괴를 일으키는 위험한 물질로 국제환경단체의 규제물질로 정해져있다.

천연가스의 열분해법은 천연가스(CH₄)를 고온에서 여러 가지 방법으로 분해시켜 H₂와 카본블랙(Carbon black)으로 전환시키는 기술이다. 천연가스의 열분해반응에 의한 H₂ 제조는 수증기 개질반응에 비해 여러 가지 유리한 면을 지니고 있으며 실제 일부 연구가들에 의해 열분해 반응에 의한 H₂ 제조원가가 Carbon black을 감안하면 더 경제적이라고 보고하고 있다. 특히, 천연가스 열분해 기술의 가장 큰 장점은 천연가스로부터 CO₂의 발생없이 H₂를 제조하고 부산물로서 고순도의 Carbon black을 얻을 수 있다는 데 있다. Carbon black은 세계에서 가장 널리 타이어의 첨가제로서 사용되고 있다. 또한 검정색원료, 케이블선의 anti-UV 보호제, 잉크안료, 페인트, 토너 등의 용도로 산업에서 널리 사용되고 있는 고부가가치물질이다. 이는 Carbon black이 지니고 있는 표면특성이 결정적인 요인이 된다. 본 연구에서는 천연가스의 주요 구성성분인 CH₄으로부터 고온열분해에 의해 H₂를 생성함과 동시에 고 부가가치의 Carbon black을 동시에 생성시킬 수 있는 조건을 확립하기 위한 기초단계로써 tubular reactor을 이용하여 고온열분해 반응에 대해 반응온도 및 CH₄의 유량변화에 따른 H₂ 조성, CH₄ 전환율, H₂의 생성량을 조사하였고, 부생하는 다양한 Carbon에 대해 조사하였다. Carbon의 구조적인 특성은 TEM에 의해 분석하였다.

실험방법

천연가스를 고온에서 열분해 하여 H₂를 제조하기 위하여 천연가스 고온 열분해 장치를 제작하였으며 그 흐름도를 Figure 1에 나타내었다. 실험장치는 크게 원료가스 주입부, 예열부, 반응부, 탄소입자 포집부, 분석 및 가스 배출부의 다섯 부분으로 나누어져 있다.

원료물질인 천연가스로는 순도 99.9 vol.% 이상의 CH_4 가스를 사용하였다. 실험을 시작하기 전에 pre-heater와 반응기 가열용 전기로를 원하는 실험온도로 가열한다. 고온과 furnace 용량을 고려하여 5~6시간 동안 천천히 승온시켜 실험온도에 도달하도록 하였다. 예열부와 반응부의 온도가 실험온도로 유지되면 mass flow controller (M.J.Tech. Model MR300)를 통하여 CH_4 가스를 일정 유량으로 system으로 도입시켰다. Control valve를 통과한 CH_4 가스는 반응기에 주입되기 전에 pre-heater를 통하여 약 400~500 °C로 예열된다. 이때 pre-heater로는 용량 5kW, 최고 가열온도 1000°C, 예열부 길이 600mm의 매립형 전기로를 ((주)대풍 인더스트리) 제작하여 사용하였다. 예열기로 사용된 튜브는 900°C 이상의 고온에서도 견디면서 열 전달이 잘 되는 인코넬 재질의 외경 12.7mm (1/2 inch), 내경 10mm, 길이 800mm 튜브를 사용하였으며 실제 가열되는 예열부의 길이는 600mm이었다. 예열기를 통과하면서 가열된 CH_4 가스는 연속적으로 예열기 하단부에

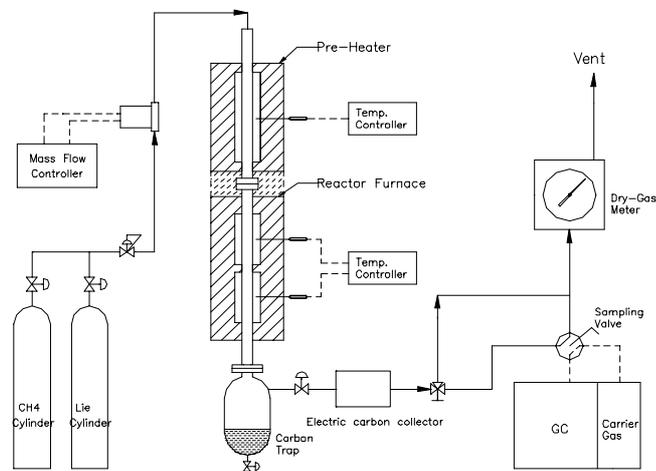


Fig. 1. Schematic flow diagram of experimental apparatus for producing hydrogen using CH_4 thermal decomposition method.

연결되어 있는 반응부의 반응기로 주입된다. 반응부의 반응기는 외경 15mm, 내경 9mm, 길이 1200mm의 알루미나 튜브를 사용하였으며, 반응기를 1600°C 이상의 높은 온도로 가열할 수 있도록 하기 위하여 용량 8kW, 최고 가열온도 1700 °C, 가열부 길이 600mm의 고온 전기로를((주)대풍 인더스트리) 제작하여 사용하였다. 반응기의 온도는 외벽에 위치한 electric furnace에 의해 실험온도 (900~1300°C)를 등온상태로 유지하였다. 반응기 온도는 PID temperature controller (Yokogawa, Model UT 550)로 $\pm 1.0^\circ\text{C}$ 까지 정밀하게 조절하였다. 온도는 반응기안으로 삽입한 R-type thermocouple을 Yokogawa사의 6-channel recorder에 연결하여 측정하였다. CH_4 가스는 가열된 반응기 내에서 H_2 가스 와 탄소입자로 분해되고 유출 가스는 반응기 하단에 위치한 carbon trap과 전기 집진기를 통과하여 흐르는데, 여기에서 반응기에 의해 발생된 탄소입자가 분리된다. 반응기 하단부에는 탄소입자 포집기가 설치되어 있으며, 반응기에서 배출된 탄소입자는 여기에 일차적으로 포집되어 쌓이고 H_2 가스 및 미반응 CH_4 가스에 비말동반되어 탄소 포집기를 통과하는 미세한 탄소입자는 전기 집진기에서 완전히 제거된다. 반응기로부터 배출되어 탄소입자 포집부를 거쳐 탄소입자가 완전히 제거된 배출가스는 dry gas meter (Shinagawa, Model DC-2)에서 유량이 적산된 후 외부로 배출된다. 이때 배출가스 중 일부는 분석을

위하여 GC와 on-line으로 연결되어 있는 6-port sampling valve (Valco co., USA)로 보내 지는데 이 sampling valve에는 자동적인 분석을 위하여 electric actuator와 timer가 부착되어 있다. 시료의 운반에는 아르곤 가스를 사용하였으며, 유속은 60cc/min이었다. GC (Gow-Mac Series 580) 분석에는 외경 1/8 inch, 길이 6 ft.의 stainless steel tube로 된 Altech사의 carbosphere column을 사용하였다.

실험결과 및 고찰

천연가스 열분해 기술의 가장 큰 특징은 천연가스로부터 이산화탄소의 발생 없이 수소를 제조한다는 면에서 현재 상용화하고있는 다른 공정에 비하여 환경 친화적이며 또한 부산물로 상업적으로 유용한 Carbon black을 얻을 수 있다는 데 있다.



기존실험보다 온도를 더 올려 고온조건에서 메탄 열분해의 특성을 알아보았다. 실험 결과, 반응온도 900 °C 이하의 온도까지는 CH₄ 분해반응이 전혀 진행되지 않았으며, 950 °C 이상에 가능하다는 사실이 확인되어, 이론적인 평형조성의 계산치와 많은 오차를 나타내었다. 상압 조건하에서 반응온도 950 - 1300 °C의 반응온도, 250 - 1500 cc/min의 CH₄ 유량 범위에서 수행된 고온 열분해반응에서 반응온도 및 유량변화에 따른 H₂ 조성, CH₄의 전환율, H₂ 생성량, 체류시간에 따른 메탄농도특성의 변화, 생산된 carbon black, pyrocarbon의 표면 특질등을 조사하였다. carbon들의 표면특질은 TEM사진을 통하여 조사하였다. 현재까지 우리가 알고 있는 사실로서 메탄 열분해 동안 탄소가 만들어지는 원리는 기상에서 자유라디칼 생성에서부터 시작한다. 이 다음 condensation 과 polymerization reactions을 하여 탄소 생성에의 중간체인 복합체(complex)를 만들어낸다. 만약 적절한 표면적이 존재한다면, 복합체들은 표면에 흡착되고 결합되어 이방성, 잘 조직된, 그리고 다공성이 작은 열카본을 형성한다. 충분히 큰 표면적이 제공되지 않았다면, 복합체는 농축되고 중합반응을 하여 작은 물방울형태인 carbon black이 만들어진다. Carbon black은 기상에서 반응하여 생성되는 carbon으로서, 분말가루형태를 이루며, 검은 색을 띠고, 반응후 reactor를 통과하여 carbon trap에서 수소와 분리하여 얻게된다. pyrocarbon은 반응기 벽면의 열에 의해 메탄이 분해되면서 carbon이 달라 붙어 형성된 것이다. pyrocarbon 증착은 반응기 중간과 출구부분에서 일어난다. 반응기 위쪽 부분에서는 발견되지 않았다. 이는 반응온도가 낮아 반응이 일어나지 않았기 때문이다. 반응기 중간과 출구부분의 표면은 카본류증착으로 코팅이 된다. pyrocarbon은 단단하고, 깨지기 쉬우며, 건조하고, 은회색빛을 띠고, 미세하면서 균일한 필름형태를 하고 있다. 증착되는 두께는 열분해시간을 길게 하더라도 항상 1mm보다 작다. 이는 육안으로 쉽게 관찰 가능하다. 열전달을 막게되므로 에너지 비용을 증가시키고, 궁극적으로 연속공정시 비효율의 주요인이 된다.

참고문헌

1. N. Muradov : Production of Hydrogen by Thermocatalytic Cracking of Natural Gas, DOE (FSEC-CR-857-95), 1995.
2. M. Steinberg : *Int. J. Hydrogen Energy*, 24, 771(1999).
3. E. E. Shpilrain, V. Y. Shterenberg, V. M. Zaichenko : *Int. J. of Hydrogen Energy* 24, 613(1999).
4. R. G. Popov, E. E. Shpilrain, V. M. Zaytchenko : *Int. J. of Hydrogen Energy* 24, 327(1999).
5. R. G. Popov, E. E. Shpilrain, V. M. Zaytchenko : *Int. J. of Hydrogen Energy* 24, 335(1999).
6. M. S. Khan, B. L. Crynes : *Ind. Eng. Chem*, 62, 54(1970).

7. F. Billaud, F. Baronnet, E. Freund, C. Busson, and J. Weill : Rev. Inst. Fr. Pet., 44, 813(1989).
8. M. Steinberg : Energy Conversion and Management, 36, 791(1995).
9. A. Holmen, O. Olsvik, O. A. Rokstad : Fuel Processing Technol, 42, 249(1995).

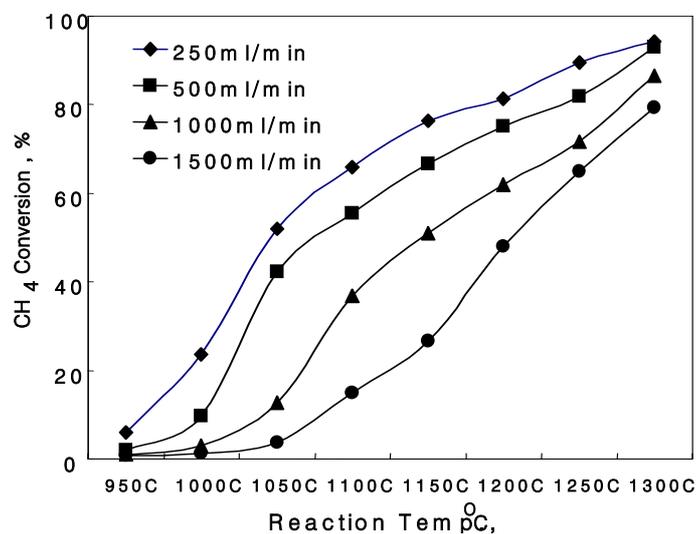


Figure 2. Effect of Reaction temperature and flow rate on CH₄ conversion

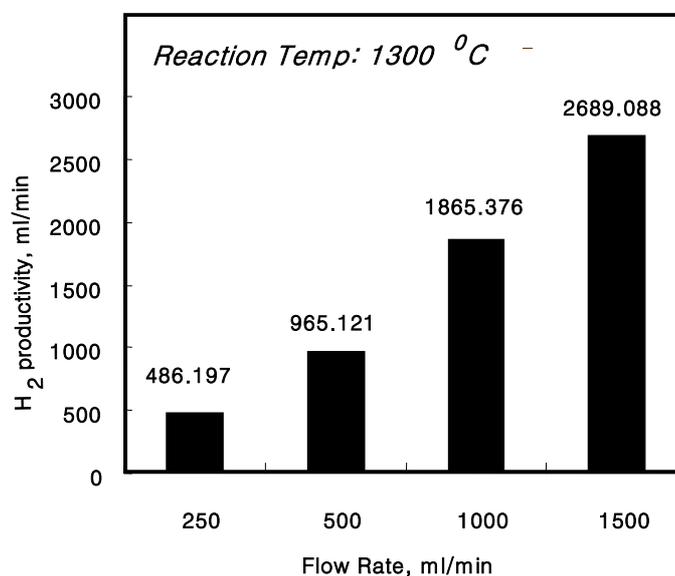


Figure 3. Effect of inlet CH₄ flow rate on H₂ production and outlet flow rate profile at reaction temperature: 1300 °C.