유동층 반응기에서 카본 블랙을 이용한 메탄의 직접 분해법에 의한 수소의 제조

우경찬, 이강규, 한귀영*
성균관대학교 화학공학과
(gyhan@skku.ac.kr*)

Hydrogen production by decomposition of methane through carbon black in the fluidized bed reactor

Kyungchan Woo, Kang Kyu Lee, Gui Young Han*
Department of Chemical Engineering, SungKyunKwan University
(gyhan@skku.ac.kr*)

1. 서 론

현재 화석연료는 한정된 매장량과 그 사용 결과 발생하는 CO_2 가스에 의한 온실 현상, 산성비, 오존층의 파괴 등의 심각한 환경적 악영향 등의 문제점으로 인하여, 화석연료를 대신할 수 있는 환경 친화적인 대체 에너지 자원에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 그 중 수소 에너지는 현재 인류가 직면하고 있는 환경 문제 및 에너지 문제를 해결해 줄 수 있는, 궁극적인 미래의 대체 에너지원으로서 인식되고 있다. 그렇지만 자연계에 H_2의 형태로 존재하는 수소의 양은 매우 적어서 직접적인 채취를 통한 이용은 불가능하며, 화합물 형태로 존재하는 수소를 여러 방법들을 이용하여 분리해 낸 이후, 에너지로 이용해야 하는 2차적인 에너지 자원이다.

따라서, 현재 사용 및 연구되고 있는 수소 생산 방법에는 수증기 개질(steam reforming), 열화학 사이클 기술, 물의 전기 분해 등을 열거할 수 있다. 수증기 개질법은 현재 가장 많이 사용되는 방법으로서 그 효율이 높고 여러 가지로 응용이 가능하지만, 공정 중 발생되는 CO_2 가스의 제거를 위한 추가적인 공정을 필요로 한다. 또한 열화학 사이클 활용 기술이나 전기 분해 등은 화석연료를 연소시키고, 거기서 생산된 전기를 이용하며, 또한 고온의 열원이 필요하며, 고온 상태에서는 수소 분해가 이루어지는 등 여러 가지 문제점을 가지고 있다[1].

이러한 점으로 볼 때, 현재 활발한 연구가 진행되고 있는 천연가스 열분해법은 CO_2 가스의 발생 없이 고순도의 수소를 생산할 수 있는 환경 친화적인 방법이다. 동시에 이 기술은 반응 부산물로서 고순도의 카본 블랙(carbon black)를 얻을 수 있는 장점을 가지고 있다. 천연가스 직접 열분해를 통해 제조된 수소는 이산화탄소의 발생원(발전소 등)에서 회수된 이산화탄소와 반응시켜 내연기관의 연료로 사용되는 메탄올을 생산하는 기술과 효과적으로 연계될 수 있으며, 연료전지의 수소 공급원으로도 활용될 수 있다[2].

천연가스 열분해 기술은 메탄을 비롯한 다른 여러 탄화수소를 고온에서 열분해 시켜 주산물로 수소를, 부산물로 carbon black을 생산하는 방법이다.

$$CH_4 \rightarrow C + 2H_2 \qquad \triangle H^\circ = 75.6 \text{ kJ/mol} \qquad (1)$$

흡열 반응인 메탄 직접 열분해 반응을 이용하여 1 mole의 수소를 생산하는데 필요한 열량은 37.8 kJ/mole H_2 로서, 현재 상업적으로 많이 사용되고 있는 수증기 개질

법(steam reforming)의 1 mole 수소 생산에 필요한 열량인 40.75 kJ/mole H_2 보다 약 10 % 정도의 적은 열량으로도 수소의 생산이 가능하다.

금속계 촉매를 사용한 경우, 850 ℃ 온도에서 Fe/Al_2O_3 촉매를 사용한 반응에서 최고 수소 농도가 98 vol.%에 이른 경우도 있지만, 반응이 진행되면서 메탄 분해 반응에 의해 생성된 탄소가 촉매 표면에 침착되면서(deposited) 반응 표면적이 감소하고, 그에 의한 심각한 촉매 활성 감소는 반응 전화율 감소를 유발하였다[3]. 따라서, 이 같은 단점을 개선하고, 장시간 공정에 유리한 촉매로서 탄소계 촉매에 대한 연구가 이루어지고 있다. Muradov의 연구에 따르면, 여러 종류의 탄소계 촉매 가운데 활성탄(activated carbon)은 반응 전화율은 높지만, 촉매 표면의 pore에 침적되는 탄소로 인하여 촉매 활성 감소가 두드러지며, 카본 블랙(carbon black)은 활성탄에 비해 초기 반응 전화율은 낮지만, 촉매 활성이 꾸준히 유지되는 장점이 있다[4].

따라서, 본 연구에서는 촉매로는 현재 국내에 시판 중인 탄소계 촉매인 카본 블랙(carbon black)을 이용하였으며, 반응 가스로는 메탄을 이용하였다. 유동층 반응기에서 촉매를 반응 가스를 통해 유동 시키고, 이 때 반응 가스인 메탄을 열분해 시켜 CO_2 방출이 없이 수소를 생성하는 연구 수행하였으며, 반응 온도, 기체 유속과 같은 조업 변수의 변화에 따른 실험 결과를 고정층 반응기와 비교, 분석해 보았다.

2. 실 험

먼저 유동화가 힘든 Geldart C형 입자인 카본 블랙에 대해 압력 강하 실험을 수행하여 최소 유동화 속도를 구하였다. 압력 강하 측정 실험에 사용된 반응기의 내경은 0.04 m 이며, 가스는 CH_4를 사용하였다. 실험 전에 반응기 내부에 20 g의 카본 블랙을 채워 넣었으며, MFC를 이용하여 CH_4 유량을 조절하였다. 가스 유속의 변화에 따른 압력의 변동(ΔP)은 촉매층 상단과 하단에 연결된 manometer를 이용하여 측정하였다.

본 실험에 사용된 반응기는 크게 반응 가스인 메탄을 예열시켜 주는 예열부와 촉매와 반응 가스에 의한 유동화 반응이 일어나는 유동층 반응기, 그리고 유동층 반응기를 통과한 반응 가스와 미세 촉매를 분리해주는 cyclone의 세 부분으로 구성되어 있다. 이 중 유동화 반응기의 경우, 내경은 0.055 m, 높이는 0.75 m이며, 반응기에서 0.10 m 높이에 다공성 분산판을 설치하였다. 반응기 재질은 고온 반응에 적합한 quartz를 사용하였다.

실험 과정은, 먼저 유동층 반응기 내부에 촉매가 일정량 채워진 후, 열분해 반응에 사용된 반응 가스(CH_4)는 MFC(mass flow controller)를 이용하여 반응기 내부로 유입되는 유속을 조절하였다. MFC를 통과한 반응 가스는 반응기 내부에 들어가기 전에 pre-heater에 의해 400 ℃로 예열된 다음, 반응기 하부로 유입되었다. 반응기 하부 0.10 m 위치에 다공성 분산판(porous distributor)을 설치하여, 반응기 하부로 유입된 반응 가스가 촉매층에 고루 유입될 수 있도록 하였다. 반응기 측면에는 furnace를 설치하여 CH_4이 통과하게 될 촉매층의 온도를 일정하게 유지하였으며, 반응기 내부에는 촉매층의 온도를 측정하기 위하여 석영관으로 뒤덮은 열전쌍(thermocouple)을 설치하였다. 메탄 열분해를 위한 가열 영역은 0.15 m 이다.

반응 가스 CH_4는 반응기로 내부로 들어가 탄소계 촉매층을 통과하면서 C와 H_2로 분해가 된다. 이 중 반응 부산물은 carbon은 반응기 내부의 촉매 표면에 부착되며, 분해되지 않은 CH_4 와 H_2 만이 gas 상태로서 반응기를 빠져나가게 된다. 반응기 상부에는 cyclone을 설치하여, 가스와 촉매를 분리하였다. 분해 반응 후 반응기의 상부 쪽으로 빠져 나오는 생성된 H_2와 분해 되지 않은 CH_4를 채취하여 Gas Chromotography로 분석하였다. GC carrier gas는 알곤, 검출기는 열전도 검출기 TCD(thermal conductivity detector)

를 사용하였고, 컬럼은 Molecular Sieve, Hayesep-Q, Carboxen 1004를 연결하여 장착하였다. 정량 분석은 수소와 메탄에 대한 검량 곡선을 이용하였다. 정해진 순수한 수소와 메탄을 이용하여 CH_4 conversion에 대한 H_2/CH_4 피크 면적비를 plot하여 검량 곡선을 작성하였고, 데이터를 fitting 한 수식을 이용하여 반응기를 통해 나온 반응 가스의 CH_4 conversion을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

탄소계 촉매인 카본 블랙을 이용하여 유동층에서 메탄 분해를 수행하였다. 유동층 반응기에서 카본 블랙 N330을 촉매로 이용한 메탄 분해 실험 결과, 약 10 ~ 20 %의 메탄 전화율을 얻을 수 있었고, 메탄 분해 속도는 0.2 ~ 0.6 mmol/g_{cat}.min이었다. Geldart C 형인 카본 블랙 N330을 이용한 유동층에서의 메탄 분해 반응은 최소 유동화 속도가 크고 반응 초기에 channeling 현상이 발생하며, 유동화를 조절하기 힘들다는 단점이 있지만, 반응 시간의 변화에 따른 촉매 비활성화 속도가 느려서, 장시간 반응에 유리하다.

전체적인 반응 특성은 반응 온도가 높을수록 메탄 전화율이 높았다.(Figure 1.) 또한 공간속도가 작을수록, 우수한 분해 효율을 보였다. 활성탄의 경우, 입자 크기가 작을수록 촉매 활성이 높았다. 반응 부산물인 C는 촉매 표면에 흡착되어 다시 회수되었는데, C 회수 효율은 유속이 증가할수록 감소하였으며 2.57 U_{mf}에서 60 % 이상으로 우수한 촉매 회수율을 보였다. 또한, 공기 중에 노출되거나 반응에 사용 후 냉각된 촉매는 촉매의 변형에 의해 활성이 급격히 감소하였다.

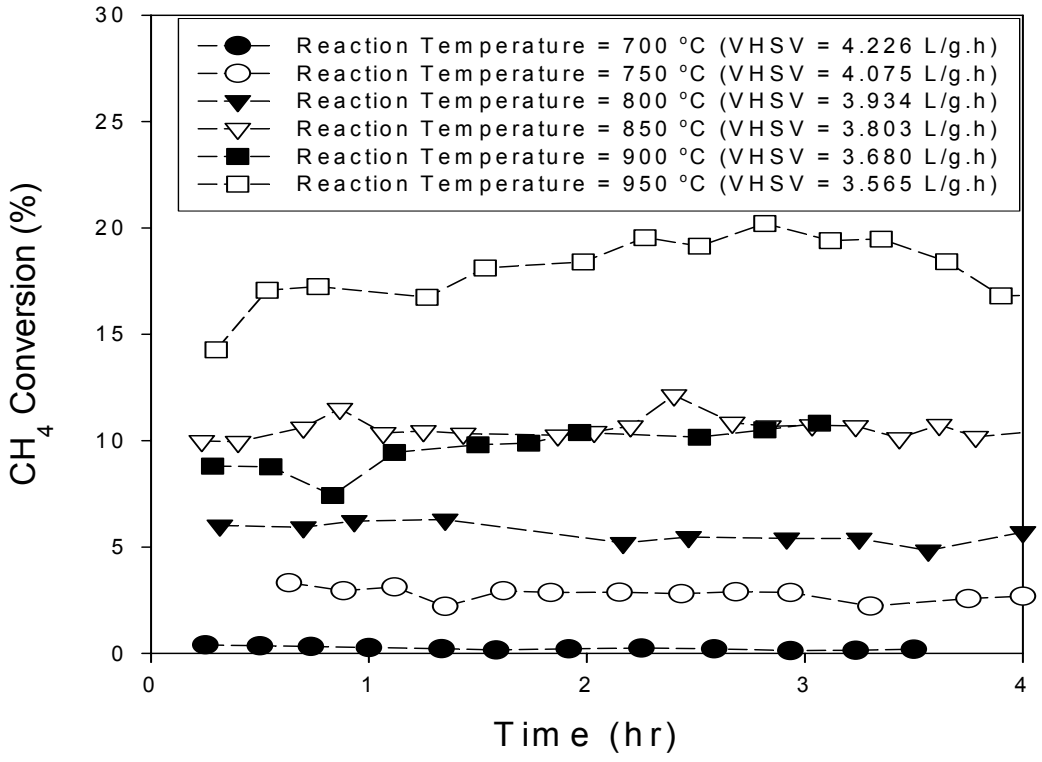
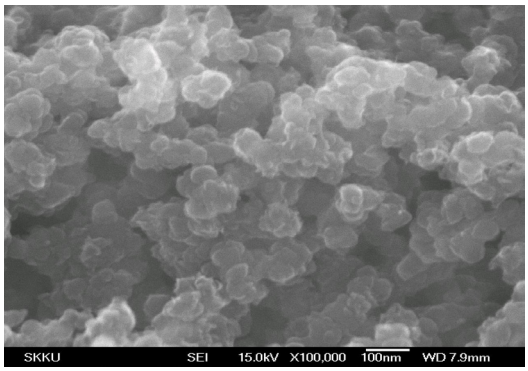


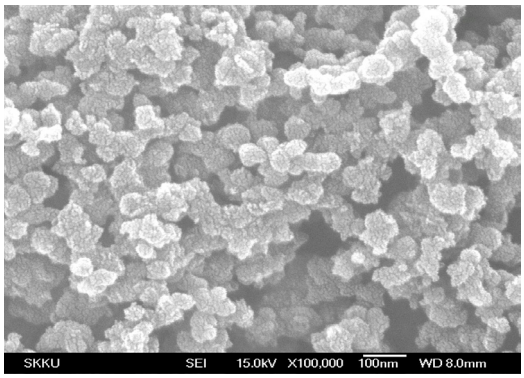
Figure 1. CH_4 conversion vs. time over N330
with different reaction temperature.
(Experiment Conditions : Cat. loading 20 g, Gas Velocity 1 U_{mf})

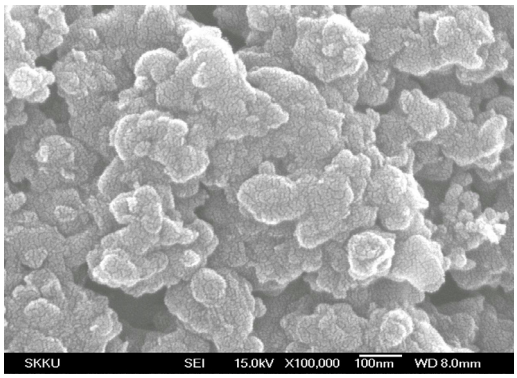
반응기 크기가 작고 메탄 공급 유속이 작은 고정층 반응기에 비해 반응기 크기가 크고 메탄 공급 유속이 큰 유동층 반응기에서의 메탄 분해 속도 및 메탄 전화율이 만족할만한 결과를 보였는데, 그 원인은 촉매량의 증가 및 공간속도의 감소에 따른 것으로 보인다.

반응 전과 반응 후 카본 블랙 입자의 SEM image를 통해 입자 표면의 변화를 Figure 2에 나타내었다. 반응 부산물 C의 침적으로 인해 반응 후 카본 블랙 입자의 크기가 증가하였으며, 큰 덩어리 형태로 침적된 것을 확인할 수 있었다.



(a) Fresh CB





(b) Used CB

Figure 2. SEM images for carbon black N330.
(magnification : all ×100,000)

참고문헌

1. Mayer Steinberg, Hsing C, Cheng, Proceeding of the World Hydrogen Energy Conference, **2**(1998) 699.
2. 홍성안, “수소제조기술 개발 사업 기획 연구” 특별강연, 수소에너지 학회(2000).
3. Muradov N., "Hydrogen via methane decomposition: an application for decarbonization of fossil fuels", *Int. J. Hydrogen Energy*, **26**(2001) 1165.
4. Muradov N., "Catalysis of methane decomposition over elemental carbon", *Catalysis Communications 2*, (2001) 89.