

천연가스로부터 Thermal Plasma 반응에 의한 이산화탄소(CO₂) 배출 없는
수소 및 카본블랙 제조 공정 기술개발

Development of Production Process of CO₂-free Hydrogen and
Carbon Black from Natural Gas by Thermal Plasma Reaction

조원일*, 이승호, 백영순

한국가스공사 연구개발원 LNG기술연구센터

Wonihl Cho*, Seung-Ho Lee and Young-Soon Baek

LNG Technology Research Center, R&D Division, Korea Gas Corporation

(wicho@kogas.re.kr)

1. 서론

화석연료를 대체하기 위한 에너지 개발의 필요성과 중요성이 대두되면서 21세기의 선진국의 화두는 수소경제 또는 수소에너지 시대일 것이다. 수소가 차세대 에너지원으로 각광을 받는 이유는 너무나 풍부한 자원이기 때문이다. 우주를 이루는 원소의 90%가 수소이고, 물의 3분의 2가 수소 원자로 구성돼 있다. 수소는 물을 분해하여 생산하고 연료전지를 통해 이를 이용한 후 다시 물로 순환하는 무공해 경제를 이룰 수 있기 때문이다. 더불어 에너지의 대부분은 탄소(C)와 수소(H) 원자로 구성되어 있는데, 석탄(C/H≒1-2)과 같은 고체에서 석유(C/H≒0.5) 같은 액체로, 그리고 천연가스(C/H≒0.25)와 수소(C/H=0) 등의 기체로 변화되고 있다. 이는 에너지 수송 속도가 빨라지고 탄소비율이 낮아 이산화탄소 방출량이 적은 에너지이기 때문이다.

대체에너지원인 수소를 화석연료인 천연가스로부터 제조함에 있어서, 기존의 메탄의 개질반응에 의한 수소제조는 지구온난화의 주범인 온실가스 CO₂의 배출이 필연적이나, 본 연구의 수소제조 목적은 이러한 온실가스를 배출하지 않고 다음의 화학 반응식에 의한 메탄의 분해반응에 의해서 수소와 부생산물인 카본블랙을 얻을 수 있다.



특히, 부생산물로 얻어지는 카본블랙의 정제를 통한 고품질화 카본생산과 기존 수소제조 공정에서 발생하는 CO₂ 처리비용 없이 수소를 제조하는 본 공정은 열분해에 의한 천연가스로부터 수소제조시 피할 수 없는 에너지비용을 절감하여 기존의 수소

제조 공정의 경제성과 비교하는데 필수적인 역할을 담당할 것으로 기대된다.

2. 실험방법

천연가스로부터 수소 및 카본블랙을 제조하는 플라즈마 반응 시스템을 Figure 1에 나타내었다. 플라즈마 반응기는 약 100 liter 용기로 구성되어 있으며, 본 설비의 핵심 설비인 플라즈마 설비인 DC-RF 플라즈마 시스템은 50kW의 DC와 RF 혼성 유도등가형 플라즈마 시스템으로 구성되어 있으며, RF의 주파수대는 4MHz이다. 플라즈마 가스인 아르곤과 반응물인 천연가스를 MFC를 이용하여 조절하고 반응기에 인입시켜서 천연가스 분해반응으로부터 수소와 카본블랙을 제조하였다. 생성된 수소는 Gas Chromatograph의 TCD 검출기로 측정하고 생산된 카본블랙은 분리하여 BET, TGA, TEM 등으로 특성분석을 수행하였다.

반응기를 통과한 생성물의 온도는 약 300~400℃의 고온으로 50℃로 낮추기 위한 열교환기를 설치하고 카본블랙과 수소를 분리하기 위하여 Cyclon과 Bag Filter로 두단계의 분리장치를 설치하고 수소는 PSA를 거쳐서 약 99.9%의 정제된 수소로 생산된다.

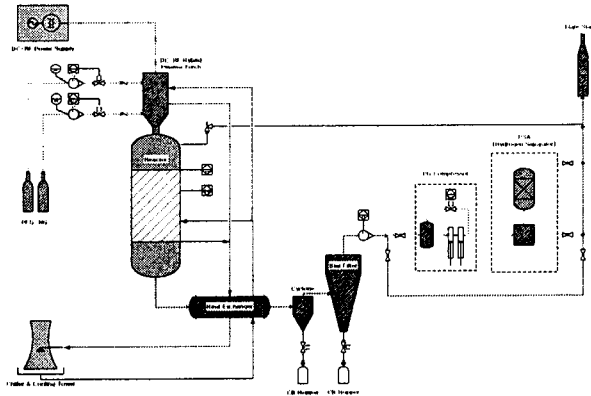


Figure 1. Schematic diagram of bench scale plasma system for production of hydrogen and plasma carbon black.

3. 결과 및 고찰

수소제조 실험을 위하여 시스템의 최적조건을 위한 실험을 수차례 수행한 결과 열역학적으로 메탄 한 분자를 기체상태의 수소와 고체상태의 탄소로 분리하기 위한 최소한의 약 1,050℃ 온도에 이르러야 가능함을 확인할 수 있었다. Table 1은 온도에

따라서 천연가스로부터 분해되는 카본블랙의 특성중 대표적인 BET를 측정한 결과로 천연가스나 주성분인 메탄을 분해온도 1,000℃에서 250 ~ 380m²/g의 BET를 나타냈으며, 운전온도가 1,000℃ 이하 운전 조건에서 제조된 카본블랙은 매우 낮은 BET와 낮은 전환율을 나타내었다.

Table 1. Comparison of the production of plasma carbon black and the conversion of methane under various operation temperature

Feedstock Material	Operating temperature	Conversion (%)	BET
Methane	1000℃	67.2	382 m ² /g
Natural gas	500℃	24.3	42.76 m ² /g
	600℃	28.2	42.75 m ² /g
	700℃	33.8	63.20 m ² /g
	800℃	42.4	72.85 m ² /g
	900℃	48.6	117 m ² /g
	1,000℃	58.3	253 m ² /g

이는 메탄의 분해온도가 열역학적으로 1,050℃임을 확인 할 수 있는 데이터이며 또한 에너지 효율 측면에서 반응기 설계 및 플라즈마 설계시 매우 중요한 인자임을 설명해 주고 있다. 특히 지나친 열원을 공급함으로써 발생하는 비효율적인 에너지를 제거하는 잣대가 된다. 플라즈마 열원 공급원의 변화량에 따라서 수소 생산을 위한 천연가스의 전환율과 수소 선택도를 Figure 2의 (a)에 나타내었으며, 천연가스에서 수소와 카본블랙으로 전환되어 생산되는 정도를 Figure 2의 (b)에 나타내었다. Figure 2의 (b)를 통하여 본 실험에서 전력 21.5kW에서 수소생산을 위한 에너지 이용효율은 약 70%이며 이는 비교적 효율이 우수한 것으로 보여진다.

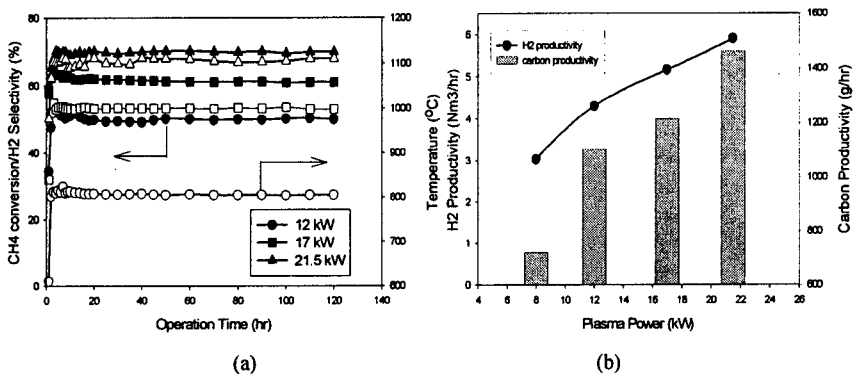


Figure 2. Performance test results of decomposition of natural gas by thermal plasma (a) and effect of applied power on the production of hydrogen and carbon black (b).

천연가스로부터 수소를 제조할 경우, 부산물로 제조되는 카본블랙은 본 설비에 있어

서 경제성을 향상시키는 중요한 인자이다. 특히 일반 카본블랙의 생산보다는 특수 카본블랙을 제조할 경우 경제성을 확보할 것으로 기대하고 있다.

Figure 3는 제조한 플라즈마 카본블랙의 TEM 사진을 나타내고 있다. Figure 4은 XRD pattern을 보여주는 그림으로 제조된 카본블랙은 매우 잘 발달된 graphite 층 (002 plane on XRD)이 있으며 이는 전기전도성이 매우 높은 카본블랙임을 예측할 수 있다.

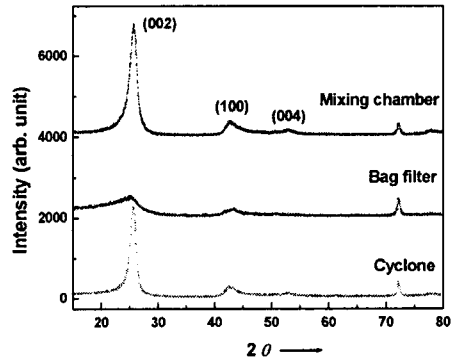
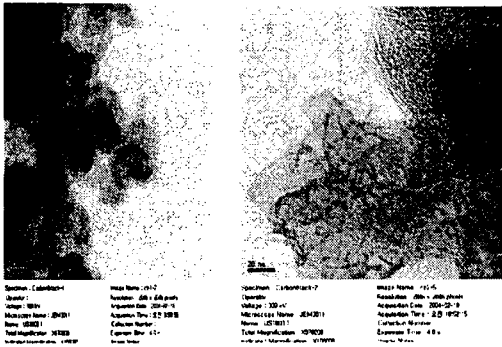


Fig. 3. High resolution TEM photograph of carbon black. Figure 4. XRD pattern of plasma carbon black

4. 결론

열 플라즈마를 이용하여 천연가스로부터 수소 및 카본블랙 생산하는 공정개발을 수행하였다. 본 실험을 통하여 최적 운전조건을 선정하고 향후 온실가스 저감 뿐만 아니라 대량 수소 제조의 초석을 마련하여 에너지원으로 활용하고자 하며, 고급 카본블랙의 제조로 경제성을 확보하는 설비를 구축하고자 한다. 21세기 수소경제로의 전환은 인류가 처한 지구 환경 보존과 에너지 활용에 능동적으로 대처하는 새로운 패러다임으로, 보다 적극적이며 실질적인 기술개발을 통하여 수소 에너지 저변을 확대할 필요가 있다.

참고논문

- (1) W. Cho, Y. Baek, S.-K. Moon, Y. C. Kim, *Catalysis Today*, 74 (2002) 207.
- (2) W. Cho, Y. Baek, Y. C. Kim, M. Anpo, *Res. Chem. Intermed.*, 28 (2002) 343.
- (3) B. Gaudernack, S. Lynum, *Int.J. Hydrogen Energy*, 23 (1998) 1087.
- (4) S. Yoon, J. K. Lee, W. Cho, Y. Baek, J. B. Ju and B. W. Cho, *J. Korean Electrochem. Soc.*, 6 (2003) 6.