

고무용 카본블랙 촉매를 이용하는 메탄분해에 의한 수소 생산

윤 기준¹⁾, 류 보현¹⁾, 이 상엽¹⁾, 한 귀영¹⁾

Hydrogen Production by Catalytic Decomposition of Methane over Rubber-Grade Carbon Blacks

Ki June Yoon, Bo Hyun Ryu, Sang Yup Lee, Gui Yong Han

Key words : Activation energy(활성화 에너지), Carbon black(카본블랙), Catalyst(촉매), Hydrogen production(수소생산), Methane decomposition(메탄분해), Reaction order(반응 차수)

Abstract : For CO₂-free hydrogen production and better utilization of the produced carbon, catalytic decomposition of methane over rubber-grade carbon blacks manufactured from coal tar was carried out. The catalytic activities of several domestic carbon blacks were compared. A pelletized carbon black exhibited considerably lower activity and activation energy than the fluffy(loose) carbon black of the same grade. This difference is considered due to the binder that was added during pelletization. For pelletized carbon blacks, a tendency was observed that the activity per unit mass of catalyst increased with the specific surface area of the carbon black. Another tendency was also observed that the activation energy increased with the primary particle size or decrease of the specific surface area.

Nomenclature

a : reaction order
k_p : rate constant, mmol/(min · g-cat · atm^a)
X_t : total methane conversion including that by non-catalytic decomposition

1. 서론

수소는 효율적이며 환경오염이 없는 장래의 연료로 평가되고 있으며, 가정과 건물과 공장, 자동차 등에 사용될 연료전지의 주 연료이다. 수소는 자연에 독립적으로 존재하지 않기 때문에 다른 화합물로부터 제조하여야 한다. 수소 제조 방법은 여러 가지가 있지만, 현재 경제성이나 제조용량, 기술 등에서 실용화에 가장 적합한 방법은 천연가스의 전환이다¹⁾. 천연가스의 수증기 개질 및 부분산화에 의한 수소생산은 오래전부터 지금까지 상용화된 공정이지만, 지구 온난화 기체인 CO₂의 발생이 수반되므로 청정에너지로서 효과가 반감된다. 다른 대안으로서 천연가스(메탄

이 주성분)를 분해하면 CO₂의 발생 없이 수소와 고체탄소가 생산된다.

메탄분해 방법도 여러 가지가 있으나, 고온 열분해는 너무 높은 온도가 필요하다. 금속 촉매를 사용하면 분해온도는 상당히 낮아지나 촉매의 비활성화가 빠르고 침적 탄소의 활용이 어렵고 촉매 재생에는 CO₂ 발생이 수반되는 문제가 있다. 탄소 촉매를 사용하면 열분해보다 반응온도가 낮고, 생성된 침적탄소와 촉매를 같이 활용할 수 있는 이점이 있다²⁾. 여러 탄소 촉매 중 활성탄과 카본블랙이 좋은 활성을 보이는데, 활성탄은 활성이 급격히 감소하는 반면, 카본블랙은 안정된 활성을 보인다고 최근 연구가 보고하였다²⁻⁵⁾. 침적된 탄소는 카본블랙과 유사한 물성을 가지므로 활용성이 높을 것으로 기대된다. 따라서 본 연구는 카본블랙 촉매에 의한 메탄분해에 주안점을 두었다.

카본블랙도 종류와 등급이 다양한데, 폭넓은 비교 연구는 별로 없다. 본 논문에서는 국내에서 콜타르에서 제조된 고무용 카본블랙 여러 가지에 대하여 메탄분해 촉매활성을 비교하였고, 반응차

수와 활성화 에너지 등도 비교하였다.

2. 실험

카본블랙은 동양제철화학(DCC)에서 콜타르에서 제조되는 여러 가지 고무용 카본블랙(N103~N774)을 사용하였다. 메탄분해 실험은 석영관을 반응기로 하는 통상적인 고정층 관형 흐름반응기에서 수행하였다⁴⁾. 표준 반응조건은 촉매량 0.1 g, 순수한 메탄 유량 25 cm³(STP)/min로 하였고 (volume hourly space velocity(VHSV)= 15.0 L/g·h), 필요에 따라 조건을 바꾸었다. 반응온도 범위는 1073 - 1323K이었다. 반응차수를 구하기 위한 분압 변화 실험에서는 아르곤을 희석제로 사용하였다. 반응기 유출물 분석은 아르곤을 carrier로 하여 GC로 행하였다. 카본블랙의 비표면적(N₂ BET area)은 보편적인 부피형 흡착장치로 측정하였고, 일부 자료는 제조사가 알려준 요드흡착량(mg/g: 비표면적(m²/g)과 거의 같은 값)을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Fluffy 카본블랙과 Pelletized 카본블랙의 비교

고무용 카본블랙은 취급이 용이하도록 통상 pellet 형태로 시판된다. 카본블랙 pellet은 열분해되어 나오는 카본블랙(fluffy 카본블랙)을 흔히 binder로서 당밀(molasses)이 섞인 물을 첨가하여 제조된다. 이 질에서는 fluffy 카본블랙(DCC-N330(f))과 pelletized 카본블랙(DCC-N330)의 촉매활성을 비교하여 보았다.

두 카본블랙의 비표면적은 거의 같지만, Fig. 1에 나타난 바와 같이 fluffy 카본블랙은 pelletized 카본블랙보다 1223 K 및 그 이하 온도에서 약 3배 더 높은 활성을 나타내었다. 이것은 pellet을 만들 때 사용한 binder의 영향 때문이라고 생각된다. 즉, 당밀이 메탄 분해온도에서 분해되지만 탄소와 같은 당밀의 분해 잔류물이 fluffy 카본블랙에 있던 활성점 상당부분을 덮어 버렸기 때문이라고 생각한다.

Fig. 2는 1323 K에서 얻은 자료이다. 두 종류의 카본블랙에 의해 얻은 메탄 전환율은 차이가 상당히 작다. 그 이유의 하나는 이 온도(또는 1273 K 이상)에서는 메탄의 무촉매 기상분해(점선 자료)가 상당히 일어나기 때문에⁴⁾ 그 차이가 줄어들었다고 생각된다. 또 다른 이유는 무촉매 분해에 의해 생성된 탄소(일종의 카본블랙)가 촉매작용을 하기 때문이기도 한데, DCC-N330의 경우 처음 약 40 분 동안 반응시간에 따라 전환율이 증가하는 것과 DCC-N330(f)의 경우 약 20분 이후부터 전환율이 서서히 증가하는 것이 이것을 나타낸다고 판단된다.

3.2 여러 등급의 카본블랙 비교

여기에서 사용한 카본블랙은 모두 pellet 형이다. 일반적으로 카본블랙 분류번호의 백 단위

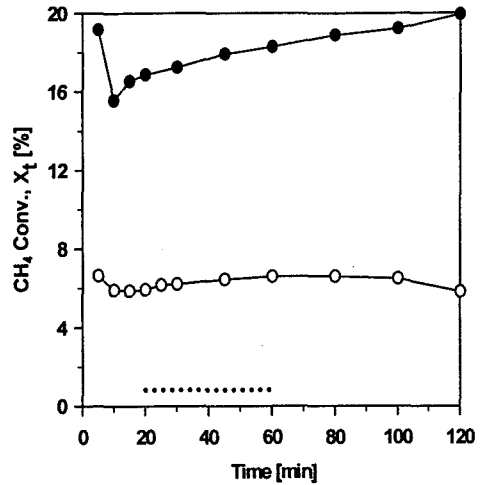


Fig. 1 Comparison of fluffy and pelletized DCC-N330 at 1223K (●: fluffy DCC-N330(f), ○: pelletized DCC-N330, ...: non-catalytic; catalyst charge=0.1g, VHSV=15.0 L/g·h).

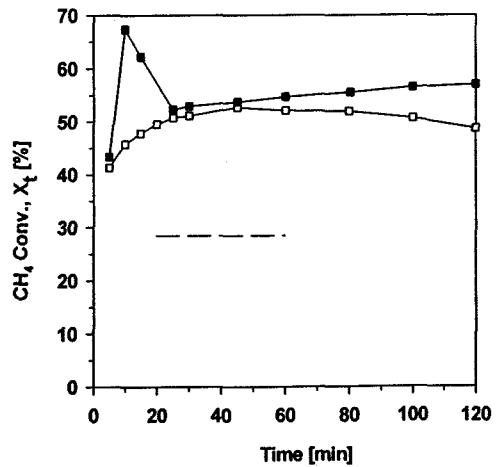


Fig. 2 Comparison of fluffy and pelletized DCC-N330 at 1323K (■: fluffy DCC-N330(f), □: pelletized DCC-N330, - -: non-catalytic; catalyst charge = 0.1g, VHSV=15.0 L/g·h).

자리수가 커질수록 카본블랙의 primary particle size는 커지며 비표면적은 작아지는 경향을 가진다.

Fig. 3은 여러 등급의 고무용 카본블랙에서 얻은 대표적인 결과를 나타내고 비교하였다. 반응 초기 약 20분 동안에는 활성의 감소가 다소 있지만, 그 이후에는 안정된 활성을 보였다. DCC-N103을 제외하면, 뒤의 세 자리 분류번호가 커질수록 활성이 감소하는 경향을 나타내었다. 즉, primary particle size가 작아지거나 비표면적이 커지면 단위 질량 당 활성점 수가 상대적으로 많아지기 때문이라고 생각한다.

DCC-N103의 경우, 초기 활성이 가장 높았으며, 15분 이내에 활성이 크게 감소한 다음 안정화되었다. 이것은 새 촉매는 비표면적이 가장 크므로 활성점이 가장 많았지만, 일부 상대적으로 높은 활성을 가진 활성점이 침적탄소에 의해 활성을 잃었거나 활성이 더 낮은 구조로 변하였기 때문에 초기 활성 감소가 빨리 진행되었다고 생각한다.

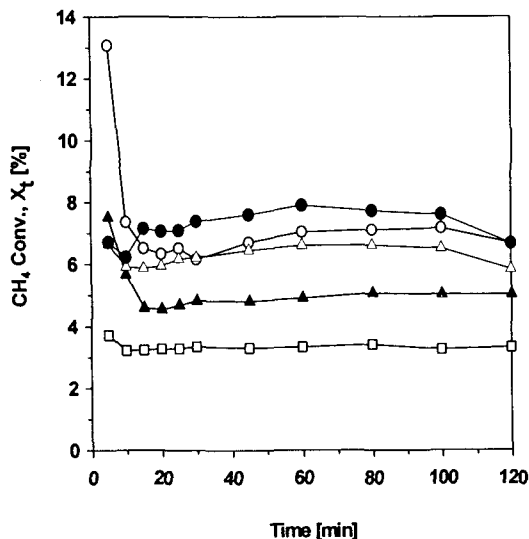


Fig. 3 Comparison of pelletized rubber-grade carbon blacks in CH_4 decomposition at 1223K (○: DCC-N103, ●: DCC-N234, △: DCC-N330, ▲: DCC-N550, □: DCC-N774; catalyst charge = 0.1g, VHSV = 15.0 L/g·h).

1273 K 이상에서는 무촉매 분해가 상당히 많이 일어나므로 촉매 만에 의한 활성을 구하기 어렵고, 또 시간에 따른 전화를 변화가 심하여 1223 K 이하의 자료만 가지고 활성화 에너지를 구하였다. 전화율이 비교적 낮고 활성이 안정된 20-40 분 사이의 반응속도 또는 반응속도상수를 계산하

여 Arrhenius plot에서 구하였다. 그 예 하나를 Fig. 4에 제시하였다. 또한 몇 개의 카본블랙에 대하여 무촉매 분해가 거의 일어나지 않는 1173 K에서 분압 변화 실험을 하여 반응차수를 구하였고, 결과를 Table 1에 수록하였다.

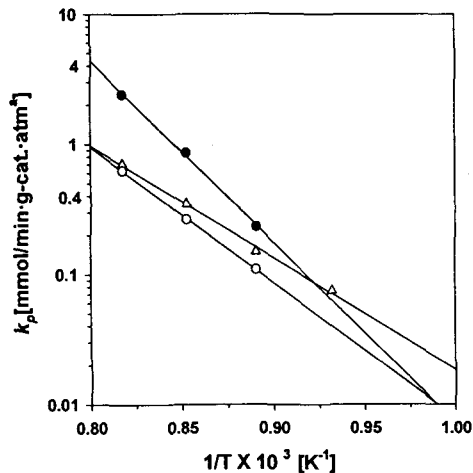


Fig. 4 Arrhenius plot for pelletized DCC-N220 (△), fluffy DCC-N330 (●) and pelletized DCC-N330 (○).

Table 1 Reaction orders and activation energies in CH_4 decomposition over rubber-grade carbon blacks (temperature range : 1123 ~ 1223K).

Carbon Black	Reaction Order	Activation E. [kJ/mol]	SA [m ² /g]
DCC-N103	0.62	178	(140)*
DCC-N220	0.66	165	80
DCC-N330	0.71	199	81
DCC-N375	-	218	(90)*
DCC-MAF	-	246	(53)*
DCC-N550	-	235	(43)*
DCC-N774	0.32	233	(29)*
DCC-N330(f)	0.92	267	80

* Iodine adsorption [mg/g] provided by supplier ≈ specific surface area (SA [m²/g]).

활성화 에너지는 대체로 비표면적이 작아짐 (primary particle size가 커짐)에 따라 증가하였다. 이것은 일차입자 크기가 커질수록 전체적으로 카본블랙의 구조가 더 안정해짐으로서 촉매 활성점의 반응성이 낮아져서 메탄을 활성화시키

기가 더 어려워짐을 나타낸다고 생각한다.

Fluffy 카본블랙은 이 경향과는 달리 상당히 높은 활성화 에너지를 나타내었다. 일반적으로 고체촉매 표면의 활성점은 각각 활성이 다소 차이가 나는 불균일한 분포를 가지고 있다. 펠렛을 만들 때 첨가한 binder의 분해 잔류물은 fluffy 카본블랙 표면에 있는 높은 활성화 에너지를 요구하는 활성점을 우선적으로 덮어버렸거나 또는 구조를 변화시킴으로서 펠렛형 카본블랙의 활성화 에너지가 낮아진 것으로 추측된다.

DCC-N103, N-220, N330의 반응차수는 0.6~0.7로서 거의 비슷하였다. DCC-N774의 경우는 0.32로 다소 낮았다. 그러나 fluffy 카본블랙의 경우는 0.92로 거의 1에 가까웠는데, 이것 역시 binder가 첨가되지 않았기 때문에 활성점의 구조가 달라서 다르게 나타난 것으로 본다.

4. 결론

메탄분해의 촉매로서 콜타르에서 제조한 여러 등급의 고무용 카본블랙을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 펠렛형 카본블랙은 fluffy 카본블랙보다 활성이 상당히 더 낮았고, 활성화 에너지도 더 낮았다. 이것은 펠렛을 만들 때 첨가한 binder의 영향 때문이라고 생각한다.

2. 펠렛형 카본블랙은 일차 입자가 작아짐(또는 비표면적이 커짐)에 따라 활성이 증가하는 경향을 보였고, 활성화 에너지는 감소하는 경향을 보였다. 이것은 일차 입자가 작아짐에 따라 단위 질량 당 활성점 수는 많아지며, 또한 활성점의 활성도 더 높아짐을 의미한다.

3. 펠렛형 카본블랙에 의한 반응차수는 상당수가 0.6-0.7 이었다. 반면, fluffy 카본블랙에 의한 반응차수는 1차에 가까웠다.

References

- [1] Steinberg M, Cheng H. 1989. Modern and prospective technologies for hydrogen production from fossil fuels. *Int J Hydrogen Energy*; 14(11): 797-820
- [2] Muradov N. 2001. Catalysis of methane decomposition over elemental carbon. *Int J Hydrogen Energy*; 26: 165-1175
- [3] Kim MH, Lee EK, Jun JH, Kong SJ, Han, GY, Lee BK, Lee TJ, Yoon KJ. 2004. Hydrogen production by catalytic decomposition of methane over activated carbons. *Int J Hydrogen Energy*; 29(2): 187-193
- [4] Lee EK, Lee SY, Han GY, Lee BK, Lee TJ, Jun JH, Yoon KJ. 2004. Catalytic decomposition of methane over carbon blacks for CO₂-free hydrogen production. *Carbon*; 42(12): 2641-2648
- [5] Lee KK, Han GY, Yoon KJ, Lee BK. 2004. Thermocatalytic hydrogen production from methane in a fluidized bed with activated