

# 탄화수소류로부터 카본블랙에 의한 수소생산

윤 석훈<sup>1)</sup>, 한 기보<sup>1)</sup>, 박 노국<sup>1)</sup>, 이 종대<sup>1)</sup>, 류 시옥<sup>1)</sup>, 이 태진<sup>1)</sup>, 윤 기준<sup>2)</sup>

## Hydrogen Production from hydrocarbon by carbon black decomposition

SukHoon Yoon, GiBo Han, JongDae Lee, No-Kuk Park, SiOk Ryu, TaeJin Lee<sup>1)</sup>, KiJune Yoon<sup>2)</sup>

**Key words** : Hydrogen(수소), Carbon black(카본블랙), Propane(프로판)

**Abstract** : 수소는 자원이 무한하고 청결한 에너지이다. 수소는 무공해 청정 대체연료로 사용될 수 있을 뿐만 아니라 풍부한 자원으로부터 얻을 수 있다. 수소에너지는 물을 분해하여 얻거나 화석연료를 수증기개질 또는 부분산화 시킴으로써 얻을 수가 있다. 수소에너지는 1차 에너지를 변환시켜 얻을 수 있는 2차 에너지로서 환경에 대한 부하가 거의 없어 향후 화석연료를 대체할 수 있는 가장 가능성이 높은 에너지이며, 연료전지의 상용화를 앞두고 있어 중요성이 더욱 증대되고 있다. 수소를 생산하는 방법 중 가장 이상적인 방법으로는 물분해함으로써 수소를 제조하는 방법이 있다. 그러나 물분해에 의한 수소생산은 제조비용이 비싸 경제성이 떨어진다는 점과 수소의 대량 생산에 필요한 기술확보가 여의치 않아 어렵다. 그러므로 수소를 저 비용으로 대량 생산할 수 있는 수소 제조 기술의 확보가 선행되어야 할 것이다. 현재 상용화되어 있는 수소제조방법은 거의 석유나 천연가스의 수증기 개질에 의한 수소 제조 방법이다. 그러나 이러한 방법은 유해 환경 물질인 CO나 CO<sub>2</sub>를 배출하는 단점을 지니고 있다. 이러한 단점을 보완하기 위한 수소 제조공정의 대안 중 하나는 탄화수소연료의 수소와 탄소로의 직접분해에 의한 수소생산이다. 이 중 원하는 생성물인 수소 외에 부산물이 카본이 동시에 얻을 수 있는 메탄분해에 의한 수소생산방법은 생산된 수소의 약 15%만 연소시킴으로써 필요한 에너지를 공급할 수 있으며, 동시에 지구온난화의 주범인 CO 또는 CO<sub>2</sub>가 생성되지 않는 장점이 있다. 하지만 메탄을 분해하기 위해서는 매우 높은 에너지가 필요로 하게 된다. 이에 반해 프로판은 메탄보다 낮은 열원에서 분해할 수 있는 장점을 지니고 있다. 본 연구에서는 메탄보다 분해하기 쉬운 프로판을 직접 분해하여 수소를 생산하고자 하였다. 프로판 직접분해반응은 500-750℃의 온도 범위에서 이루어 졌으며, 촉매로서는 국내에서 생산되는 상용촉매인 카본블랙을 이용하였다.

### 1. 서론

수소에너지는 환경오염 및 자원고갈의 문제를 해결해줄 수 있는 차세대 대체에너지로서 주목받고 있다<sup>1)</sup>. 산업발달에 의한 에너지 소비의 증가와 함께 다량, 다종의 탄소 화합물들이 배출되고 있으며 이들 물질 중 메탄(CH<sub>4</sub>)과 이산화탄소(CO<sub>2</sub>)는 지구 온난화의 주요 원인 물질로 알려져 있다. 지구온난화에 영향을 미치는 요인들 중 약 50%를 이산화탄소가 차지하고 있으며, 메탄의 경우도 18%를 차지하고 있어 상당히 높은 것으로 알려져 있다<sup>2)</sup>. 이러한 환경오염을 줄이기 위해서 수소와 같은 청정에너지의 이용이 더욱더 필요할 것이다. 또한 수소는 그 자원이 무한하고 이상적인 청정 에너지원으로써 각광을 받고 있다. 이러한 수소를 생산하는 방법 중 가장 이상적인 방법은 물분해에 의해 수소를 제조하는 방법이다. 그러나 이 방법은 제조비용이 비싸 경제

성이 떨어진다는 점과 대량생산에 대한 기술확보가 어렵다는 단점을 지니고 있다. 그러므로 수소를 저비용으로 대량 생산할 수 있는 수소 제조 기술의 확보가 선행되어야 한다. 현재 상용화되어 있는 수소제조방법은 석유나 천연가스 등의 수증기 개질법이다. 그러나 이 방법은 환경오염 물질인 CO나 CO<sub>2</sub>를 배출하는 것으로 알려져 있다<sup>3)</sup>. 이러한 단점을 보완할 수 있는 수소 제조공정의 대안으로 CO<sub>2</sub> 배출이 없는 탄화수소로부터 수소와 탄소로의 직접분해이다.

1) 영남대학교 디스플레이 화학공학부

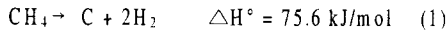
E-mail : tjlee@yu.ac.kr

Tel : (053)810-2519 Fax : (053)810-4631

2) 성균관대학교 화학공학부

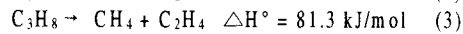
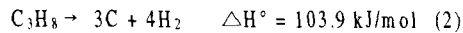
E-mail : kijyoon@skku.edu

Tel : (031)290-7244 Fax : (031)290-7272



메탄분해는 생산된 수소의 약 15%만 연소시킴으로서 필요한 에너지를 공급할 수 있다. 이 공정에서는 clean carbon이라는 부산물이 얻어지며, CO 또는 CO<sub>2</sub>는 생산되지 않는다. 이러한 장점으로 메탄분해에 대한 연구가 최근 보고되고 있다(4,5). 그러나 이 방법은 매우 높은 열원을 필요로 한다는 단점을 지니고 있다.

본 연구에서는 프로판의 직접분해에 의한 수소생산을 새로운 방법으로 제시하고자 한다. 프로판은 수소생산을 위한 원료로서 다음 같은 몇 가지 장점을 좋은 특성을 가지고 있다.: 1) 연료의 높은 수소 중량 밀도(hydrogen gravimetric density: 18.2 wt%), 2) 연료로부터 수소 추출의 용이함, 3) 가격과 유용성. 원료로서 프로판의 추가적인 장점으로는 촉매반응기로의 이송 시 연료펌프가 따로 필요하지 않는다는 점, 그리고 낮은 가격 및 넓은 유용성을 꼽을 수 있다. 그러나 프로판의 촉매분해반응에 대한 연구는 많이 알려져 있지 않다. 그 이유로는 프로판의 직접분해로부터 생성되는 분해생성물이 매우 다양하게 존재하여 반응경로 등의 해석이 용이하지 않기 때문이다. 프로판 분해반응에서 예상되는 생성물은 수소와 clean carbon 이외에 메탄, 에탄, 에틸렌, 프로필렌 등이다.



이러한 부산물들이 생성되는 이유로는 프로판이 메탄보다 적은 에너지로도 쉽게 수소와 클린 카본으로 분해될 수 있는 장점을 지닌 반면에 반응식 (2)과 같은 원하는 반응보다 반응식 (3)과 같은 원치 않는 부반응이 열역학적으로 더욱 쉽게 진행되기 때문이다.

본 연구에서는 열역학적으로 분해가 쉬운 프로판을 원료로 하여 탄소계 촉매 상에서 직접 분해반응에 의한 수소생산효율을 알아보았다. 촉매종류에 따른 프로판 분해반응에 대한 촉매작용을 확인하고자 하였다. 촉매분해 이전에 우선적으로 온도에 따른 프로판의 분해정도를 비교하기 위하여 열분해 반응실험을 먼저 수행하였다. 또한 상업용으로 시판되고 있는 카본블랙과 활성탄을 선정하여 탄소계 촉매로 이용하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 프로판 촉매 분해 실험

반응물로는 99.5 %의 프로판을 사용하였다. 반응기는 재질이 석영이며 입구 내경 6 mm, 촉매층 외경 10 mm인 U자형 반응기를 사용하였다. 촉매는 선정된 탄소계 촉매로 약 0.5 g의 카본블랙을 충전하였다. 반응온도는 반응기 부분 전체를 전기로에 넣어 조절할 수 있었으며, 원하는 반응 온도까지 승온한 후 충전된 촉매층으로 반응가스인 프로판을 통과시킴으로써 반응실험이 이루어

졌다.

반응온도 조작은 촉매층에 위치한 온도를 기준으로하여 전기로에 설치되어 있는 열전대와 온도자동제어기로 조절하였다. 반응성실험은 25 ml/min의 유량으로 흐르는 프로판이 선정된 각각의 카본블랙으로 충전된 촉매층으로의 통과 전후의 가스분석을 통한 반응물 농도 비교로 촉매 성능을 조사함으로써 이루어졌다. 반응후의 생성물 분석은 반응기 출구부분에 연결된 TCD(thermal conductivity detector)가 장착된 GC(gas chromatograph, DONAM DS6200)를 이용하였다. GC 운반가스는 Ar이었으며 column material은 H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>등이 분석가능한 Hayesep Q였다. 또한 반응성 실험은 우선 촉매를 이용하지 않은 가운데 프로판의 열적 분해정도를 조사하기 위해 촉매 충전 없이 열분해 실험을 수행한 후에 카본블랙 및 활성탄을 이용한 촉매 분해반응을 수행하였다.

### 2-2. TGA 실험

프로판의 직접분해에 의한 수소 생산에서 온도에 따른 탄소계 촉매의 활성을 조사하기 위해 온도에 따라 프로판의 직접분해에 의해 생성되는 카본의 침적정도를 관찰하였다. Cahn balance (CAHN D-200, CAHN Instruments)를 이용하여 프로판의 직접분해에 의해 침적되는 카본의 무게증가율을 시간대 별로 측정하였다. 탄소계 촉매로는 0.5 g의 Black Pearls 1100을 사용하였다. 반응온도는 600°C, 650°C, 700°C 에서 실험이 수행되었으며, 프로판의 유량은 반응성 실험과 동일한 25 ml/min으로 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 프로판의 촉매분해반응 실험을 수행하기 위해 앞서 수행한 프로판의 열분해 반응 결과를 온도변화에 따른 프로판 전화율 및 수소 수율로 나타낸 것이다. Fig. 1에서 알 수 있듯이 500°C에서는 프로판 전화율이 약 2%로 프로판이 거의 분해가 되지 않았음을 알 수 있다. 하지만 750°C에서는 프로판 전화율이 급격히 증가하여 약 95%에 도달함으로써 거의 모든 프로판이 분해됨을 알 수 있었다. 하지만 반응온도 상승에 따른 프로판 전화율의 증가율에 비해 수소 수율의 증가율은 크지 않음을 알 수 있다. 이같은 결과로부터 온도를 상승시킴에 따라 수율도 같이 증가하여 750°C에서는 수소의 수율이 약 16%를 나타내어 온도가 높을수록 수소의 수율이 증가함을 알 수가 있다.

Fig. 2는 앞서 수행한 열분해반응실험에서 가장 높은 프로판 전화율과 수소 수율을 나타내었던 750°C에서의 촉매 상에서의 프로판 직접 분해 반응 실험 결과이다. 촉매는 상용으로 시판되고 있는 카본블랙인 DCC N330이었다. 그 결과, 프로판 촉매분해반응에서의 프로판 전화율을 열분해에 의한 프로판 분해반응에서의 프로판 전화율을 같은 온도에서 비교해 볼 경우, 큰 차이를 보이지는 않지만 촉매분해에 의한 프로판의 평균 전

화율이 98%로 열분해보다 높음을 알 수 있었다. 열분해 반응에서 약 95%에서 지속되는 결과와는 달리 촉매에 의한 분해는 100%까지 도달하는 현상을 볼 수 있어 열분해에 의한 프로판의 분해보다는 촉매에 의한 분해가 더욱 효과적임을 알 수 있다. 수소 수율 또한 촉매분해의 경우 중간에 수율이 낮아지는 현상을 보였으나 다시 증가하여 약 19%까지 도달하는 것으로 보아 촉매분해반응에 의한 수소 수율 또한 열분해에 의한 수소 수율인 약 16%보다는 높은 결과를 얻었다. 프로판 전화율과 수소 수율의 결과로부터 프로판의 열분해에 의한 수소생산보다 촉매분해에 의한 수소생산이 더욱 효과적임을 확인할 수가 있었다.

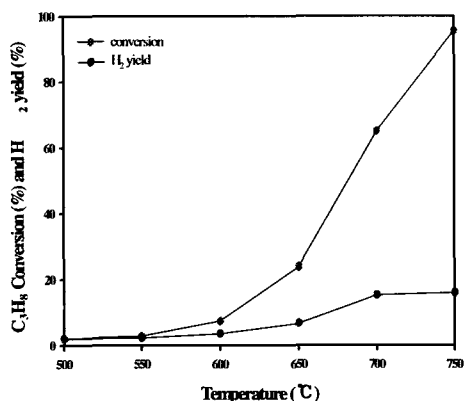


Fig. 1 The effect of temperature on the conversion of propane and yield of H<sub>2</sub> by thermal cracking

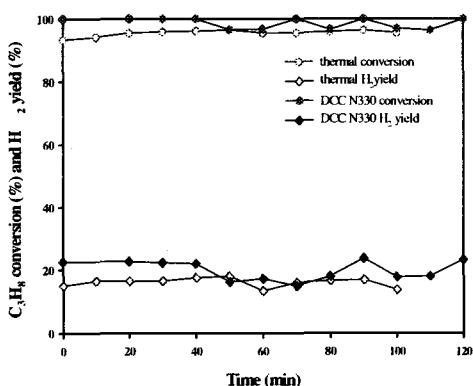


Fig. 2 Conversion and yield of propane by thermal and DCC N330 pellet type decomposition

Fig. 3은 프로판의 열분해 및 촉매분해 반응에서의 반응온도에 따른 생성물분포의 변화를 나타낸 것이다. 프로판의 열분해 및 촉매분해에 의한 수소생산의 두 가지 반응성 실험 결과, 열고자

하는 수소와 카본 외에 다른 부산물로 메탄, 에틸렌, 에탄, 프로필렌 등의 다양한 탄화수소류 생성물이 생성되었다. 특히 부산물 중에서도 열분해와 촉매분해에 의한 두 반응 모두 에틸렌이 상당한 비율을 차지하였다. 열분해에서는 프로판으로부터 수소로 생성되기보다는 대부분이 메탄으로 전환되어 낮은 수소 선택도를 얻었다. 낮은 온도인 500 °C의 열분해반응에서는 미량의 수소만이 생성되는 반면에 BP-1100를 사용한 촉매분해반응에서는 열분해반응에서보다 수소가 더 많이 생성되었다. 반응성 실험을 수행한 500-700 °C의 온도영역에서 프로판 분해반응 결과, 열분해반응보다 촉매를 사용한 분해반응에서 프로판 전화율과 수소수율이 동시에 증가할 뿐만 아니라 메탄을 비롯한 다른 탄화수소 생성물에 대한 선택도가 감소하였음을 명확히 알 수 있다. 또한 프로판의 열분해와는 달리 촉매분해반응에서는 메탄보다 수소의 선택도가 높아져 수소의 몰비율이 증가하는 것을 볼 수 있었다.

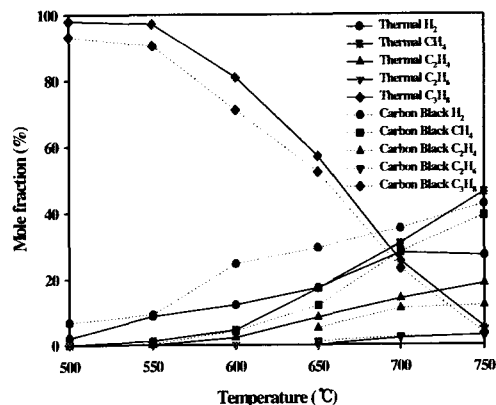


Fig. 3 Product distribution from catalytic and thermal cracking of propane as a function of temperature.

Fig. 4는 열무게 분석이 가능한 cahn balance를 이용하여 프로판의 촉매분해반응에서의 온도 영향을 살펴보기 위해 온도에 따라 Black Pearls-1100 (BP-1100) 촉매 상에 침적되는 카본 생성량을 나타낸 것이다. Fig. 4에서는 각 온도에서의 시간에 따른 무게변화량에 해당하는 기울기가 카본 생성속도를 나타내므로 온도가 증가할수록 프로판의 분해속도가 커짐을 알 수 있다. 프로판 분해반응에서 계산된 카본 생성속도의 활성화에너지는 150 kJ/mol 정도였으며, 이는 메탄 분해반응의 200 kJ/mol 보다 활성화에너지이다. 이러한 결과로부터 프로판의 분해가 메탄의 분해보다 훨씬 쉽다는 것을 알 수 있다.

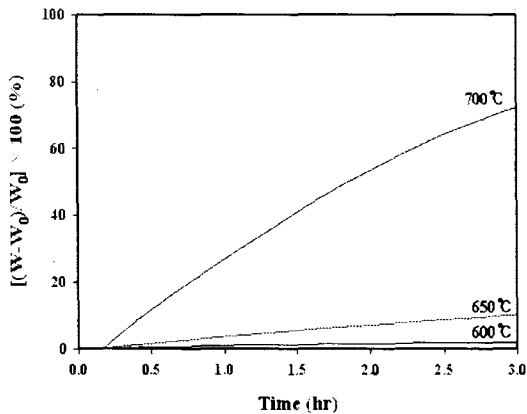


Fig. 4. The amount of carbon deposited from propane over BP-1100 catalyst.

Table 1은 850°C~1000°C의 온도범위에서 프로판 촉매분해반응으로 생성된 생성물 분포를 나타낸 것이다. 850°C, 950°C, 1000°C로 반응온도가 상승함에 따라 프로판 전화율이 점점 증가하여 1000°C에서는 거의 100%까지 도달하였다. 850°C에서는 수소, 메탄, 에틸렌 등이 생성되었으며 그 분포가 각각 62.56%, 37.39%, 0.05 등으로 나타났다으며, 950°C에서는 에틸렌이 생성되지 않은 가운데 수소와 메탄이 각각 86.17%와 13.83%로 생성되었으며, 1000°C에서는 94.5%와 5.5%로 생성되어 수소 수율이 급격히 증가함을 알 수 있었다.

Table 1 Product distribution by propane cracking of high temperature

Temp., °C	H <sub>2</sub> , vol%	CH <sub>4</sub> , vol%	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , vol%	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , conv. %
850	62.56	37.39	0.05	100
950	86.17	13.83	-	100
1000	94.5	5.5	-	100

#### 4. 결론

프로판 열분해 및 촉매반응 결과 반응온도가 상승함에 따라 프로판 전화율과 수소 수율이 동시에 증가함을 알 수 있었으며 특히 750°C에서의 열분해 반응에서는 프로판이 거의 모두 분해되었다. 열분해 반응보다 촉매분해 반응이 더 높은 프로판 전화율과 수소 수율을 얻을 수가 있었다. 프로판의 분해 반응에서는 원하는 생성물인 수소 및 clean carbon 이외에도 부산물로서 메

탄, 에틸렌, 에탄, 프로필렌과 같은 다양한 탄화수소류 생성물들이 생성되었으며, 특히 에틸렌과 메탄이 상당한 부분을 차지하였다. 하지만 1000°C에서는 프로판 전화율이 약 100%로서 프로판이 거의 모두 분해되어 대부분 수소로 생산되며 부산물로서 미량의 메탄만이 관찰되었다. 또한 반응온도에 따라 생성물분포가 현저히 변화됨을 알 수 있다. C-H 결합강도의 차이에 의해서 파라핀계의 분해속도는 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> > C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> >> CH<sub>4</sub>의 크기순으로 상당한 고온에서도 메탄은 여전히 생성물로 존재하게 된다. 생성되는 수소의 선택도 또한 높아지는 것을 보아 프로판 분해는 촉매를 이용한 분해가 열분해보다 더 효과적임을 알 수 있다.

#### References

- [1] 이병권, 임태훈, 최대기, 김종원, 2002, "수소에너지 기술현황 및 향후전망", *Prospectives of Industrial Chemistry*, Vol. 5, No.1, 2002
- [2] 김진중, 윤조희, 박동화, 1997, "한국폐기물학회지", 14(5), 429.
- [3] 김지동, 2002, "수소에너지 기술정책, 기술동향보고서".
- [4] Muradov N., Proc. 2000 Hydrogen Program Review, NREL/CP-570-28890.
- [5] Muradov N., 1998, *Energy & Fuels*, 12, 41.