

유동층 반응기에서 카본블랙 촉매를 이용한 프로판의 촉매 분해에 의한 수소생산 연구

남 우석, 정 재욱, 윤 기준, 이 동현, 한 귀영¹⁾

Hydrogen production by catalytic decomposition of propane over carbon black catalyst in a fluidized bed

Wooseok Nam, Jae uk Jung, Ki June Yoon, Dong Hyun Lee, Gui Young Han¹⁾

Key words : Hydrogen(수소), Propane (프로판), Carbon black(카본블랙), Fluidized bed(유동층 반응기), catalytic decomposition(촉매 분해)

Abstract : A fluidized bed reactor made of quartz with 0.055 m I.D. and 1.0 m in height was employed for the thermocatalytic decomposition of propane to produce CO₂ - free hydrogen . The fluidized bed was proposed for the continuous withdraw of product carbons from the reactor. The propane decomposition rate used carbon black DCC-N330, Hi-900L as a catalyst. The propane decomposition reaction was carried out at the temperature range of 600 - 800 °C, propane gas velocity of 1.0 U_{mf} and the operating pressure of 1.0 atm. Effect of operating parameters such as reaction temperature on the reaction rates was investigated. Resulting production in our experiment were not only hydrogen but also several by products such as methane, ethylene, ethane, and propylene.

Nomenclature

U_{mf} : minimum fluidization velocity, cm / s
VHSV : volume hour space velocity, L / g_{cat} hr

subscrip

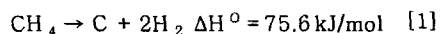
FBR : fluidized bed reactor
MFC : mass flow controller
HGD : hydrogen gravimetric density

1. 서론

급속한 산업발전으로 에너지 수요가 증가하는 가운데 수소에너지는 21세기 환경문제와 에너지 문제를 동시에 해결할 수 있는 미래의 청정에너지 원 연소 시 극소량의 NO_x가 생성되는 것을 제외하고는 공해 물질이 생산되지 않으며, 직접 연

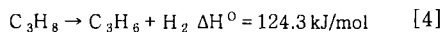
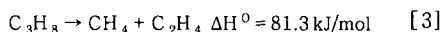
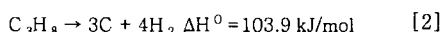
소에 의한 연료 또는 연료전지 등의 연료로서 그 사용이 간편하고, 가스나 액체로의 형태로 쉽게 수송할 수 있으며, 고압가스, 액체수소, metal hydride (금속수소화물 또는 수소흡장합금) 등의 다양한 형태로의 저장이 용이하다. 현재 수소를 얻기 위해 많은 연구가 진행되고 있으며, 현재 연구 및 진행 중인 수소 생산 방법에는 수증기 개질 (steam reforming), 플라즈마 분해법, 열화학 사이클 기술, 물의 전기분해 등이 있다.

메탄의 열분해법은 메탄을 고온에서 분해시킴으로써 CO₂의 발생없이 수소를 생산하며, 반응부산물로 고 순도의 carbon black를 얻을 수 있어 많은 연구가 보고되고 있다.^{1),2)}



1) 성균관 대학교 화학공학과
E-mail : gyhan@skku.ac.kr
Tel : (031)290-7249 Fax : (031)290-7272

메탄의 열분해법은 흡열반응으로서 1 mol의 수소를 생산하는데 필요한 열량은 37.8 kJ/mol H₂이다. 이와 비교하여 프로판 분해는 26.0 kJ/mol로 수증기 개질법에서 1 mol의 수소를 생산하는데 필요한 열량 40.75 kJ/mol H₂보다 적은 열량으로 수소를 생산할 수 있어 탄화수소의 분해 반응에서 에너지 절약차원에서 가장 유리한 장점을 가지며, 메탄의 C-H 결합에너지 (440 kJ/mol)에 비하여 상대적으로 적은 프로판의 C-H 결합에너지 (402.2 kJ/mol)로 다소 쉽게 분해 할 수 있다.³⁾



프로판 분해반응에서 생산되는 생산물로는 수소와 Clean Carbon 이외에도 메탄, 에탄, 에틸렌, 프로필렌 등이 있다. 프로판은 메탄보다 수소와 Clean Carbon 으로의 분해반응[2]이 쉽게 일어난다는 장점이 있는 반면에 메탄과 에틸렌으로의 분해반응[3]과 프로필렌과 수소로의 분해반응[4] 등이 동시에 일어난다.⁴⁾

반응열을 낮추기 위해 탄소계 촉매를 사용하였으며, 촉매 중 장시간 공정에서 촉매의 활성이 유지되고, 반응 후 촉매의 재사용이 가능하며, 생산된 카본을 재활용할 수 있는 카본블랙(carbon black)을 촉매로 사용하였다.⁵⁾

본 연구에서는 장시간 공정이 가능하며, 연속 공정에 유리한 유동층 반응기를 사용하였다. 유동층 반응기는 유체와 같은 흐르는 입자들을 쉽게 조작할 수 있으며, 열 전달과 물질 전달의 효율이 높다는 장점을 가지고 있다. 또한 반응기 내부의 carbon에 의한 clogging 현상 때문에 장시간 반응을 할 수 없는 packed bed reactor에 비하여 유동층 반응기는 clogging이 적어 장시간 반응에 유리하다.⁶⁾

본 연구에서는 카본블랙 촉매를 이용하여 유동층 반응기에서 프로판의 촉매분해 실험을 통해 반응 온도 따른 반응을 비교하고, 촉매를 사용하지 않은 열분해 반응과 비교하였다. 또한 반응 전후의 촉매 표면의 변화를 비교하고자 한다.

2. 실험 방법

2.1 Carbon black 촉매

카본블랙 촉매는 국내에서 상업적으로 시판되고 있는 DCC-N330, Hi-900L 촉매를 사용하였다. 제공받은 카본블랙은 Fluffy type으로 최소유동

화 속도는 0.6 cm/s, 1.8 cm/s로 측정되었다.

2.2 실험 장치

본 연구에서 사용된 유동층 반응기의 장치도는 Fig. 1에 나타내었다.

유동층 반응기의 내경은 0.055 m, 높이 1.0 m이며, 반응기 하부에서 0.1 m 높이에 다공성 분산판을 설치하였다. 반응기 재질은 고온 반응에 적합한 quartz를 사용하였다. 유동층 반응기 내부에는 촉매는 100 g을 채운다. 촉매분해 반응에 사용된 반응 가스는 MFC(mass flow controller)를 이용하여 반응기 내부로 유입되는 유속을 조절하였으며, MFC를 통과한 반응 가스는 반응기 내부에 들어가기 전에 preheater에 의해 약 400 °C로 예열되어 반응기 하부로 유입된다.

반응기 하부에 다공성 분산판(porous distributor)을 통하여 반응기 하부로 유입된 반응가스가 촉매층에 고루 유입될 수 있도록 하였으며, 반응기 측면에는 furnace를 설치하여 CH₄이 통과하게 될 촉매층의 온도를 일정하게 유지하였다. 반응기 내부에는 촉매층의 온도를 측정하기 위하여 석영으로 피복된 열전쌍(thermocouple)을 설치하였으며, 메탄 촉매분해를 위한 가열 영역은 0.5 m이다.

반응 가스는 반응기 내부로 들어가 탄소계 촉매층을 통과하면서 반응이 일어나며, 반응기 상부에는 cyclone과 bag filter를 설치하여, 가스와 촉매를 분리하였다. 반응 후 생성된 수소와 탄화수소 생성물의 분석은 반응기와 직접 on-line로 연결된 valve를 G/C에 장착하여 in-situ 분석하였다. G/C carrier gas는 He를 사용하였으며, 검출기는 열전도 검출기 TCD를 사용하였고, 컬럼은 carboxen 1006(Supelco Co., USA)을 사용하였다.

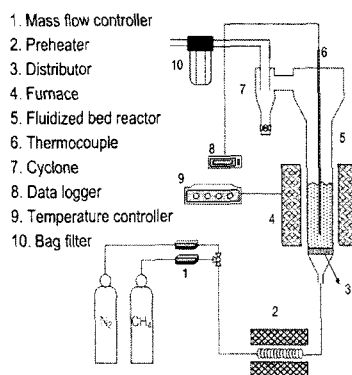


Fig. 1 Schematic diagram of FBR

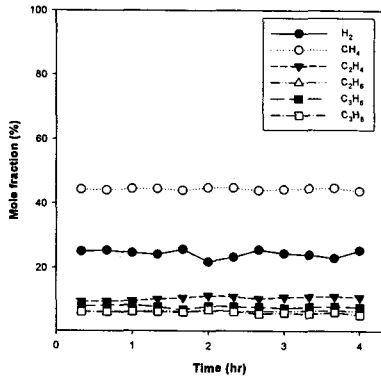


Fig. 2 Noncatalytic thermal cracking of propane at 800°C.

3. 결과 및 토의

3.1 프로판의 직접 열분해

유동층에서 프로판의 직접 열분해에 의한 생성물 분포를 Fig. 2에 나타내었다. 800 °C의 반응온도에서 프로판의 직접열분해를 수행한 결과 반응물인 프로판뿐만 아니라 수소, 메탄, 에틸렌, 에탄과 미량의 프로필렌이 생성되었다.

Fig. 3은 프로판의 촉매분해를 나타내었다.

반응온도 800 °C에서 직접 열분해와 비교하여 카본블랙 촉매를 이용한 촉매분해에서는 가스 생성물로는 수소, 메탄과 미량의 에틸렌이 관찰되었고, 직접 열분해 반응에 비하여 카본촉매를 사용한 촉매 분해반응은 분명히 프로판의 전환율과 수소 수율이 월등히 증가함을 알 수 있었다. 또한 생성물의 분포에서는 반응식[3]이 반응식[4]보다 유리함을 나타낸다. 또한, 반응을 시작하고 약 4시간까지는 촉매의 활성이 거의 일정하게 유지되었다.

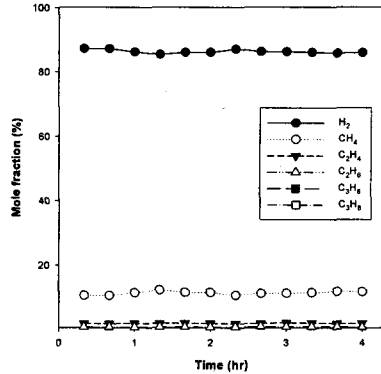


Fig. 3 Decomposition of propane over CB (DCC-N330) at 800°C. (VHSV = 0.15 L / g_{cat} hr)

3.2 촉매에 따른 반응온도의 영향

반응온도에 따른 프로판 촉매분해의 영향을 확인하기 위하여 반응온도 600 °C - 800 °C에서 반응가스의 유속을 1.0 Umf에서 반응온도에 따른 가스 생성물을 촉매에 따라 Fig. 4,5에 나타내었다.

반응온도 상승에 따라 각각의 촉매마다 다른 가스 생성물을 나타내었다. DCC-N330은 700°C이상부터 수소의 수율이 급격하게 상승하였고, 메탄과 에틸렌의 메탄의 비율이 600°C부터 700°C까지 상승하다가 700°C부터 800°C구간에서는 감소하는 경향을 나타내었다. 그리고 Hi-900L의 경우에는 600°C부터 700°C까지 수소의 수율이 급격하게 증가하고, 700°C부터는 일정하게 유지되었다. 600°C부터 메탄의 비율이 조금씩 증가하였다. 이 가스 생성물 중 수소를 제외하고, 메탄과 에틸렌이 다른 부산물에 비해 많다. 이것은 프로판에서 메탄과 에틸렌으로 전환하는 반응의 활성화 에너지가 낮기 때문이다.

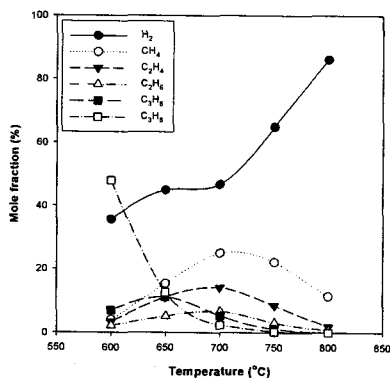


Fig. 4 Decomposition of propane over CB (DCC-N330) at 1.0U_{mf}. (VHSV = 0.15 L / g_{cat} hr)

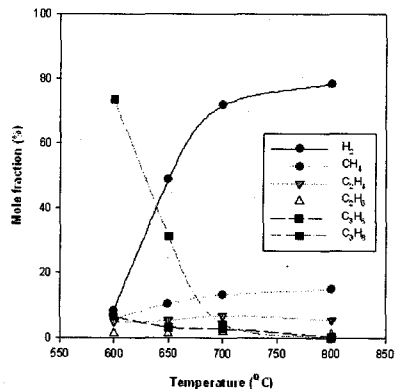


Fig. 5 Decomposition of propane over CB (Hi-900L) at 1.0U_{mf}. (VHSV = 0.486 L / g_{cat} hr)

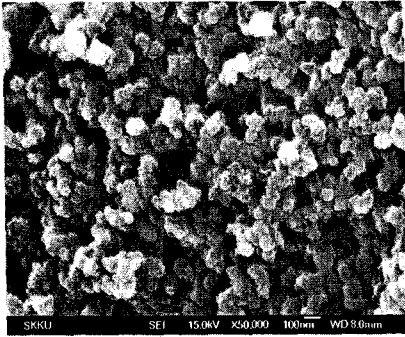


Fig. 6 SEM images of used DCC-N330 catalyst.
(X 50,000)

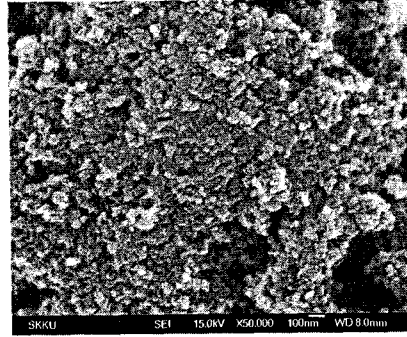


Fig. 7 SEM images of used Hi-900L catalyst.
(X 50,000)

3.3 SEM 분석

반응 전과 후의 카본 블랙의 표면을 관찰하기 위해 SEM을 이용하였으며, 촉매의 종류에 따른 SEM image는 Fig. 6과 Fig. 7에서 확인할 수 있다. SEM image를 보면, 입자의 크기는 DCC-N330에 비해 Hi-900L이 작고, 반응 후 Hi-900L의 표면에 미세한 돌기들이 많이 형성되어있는 것을 볼 수 있다.

4. 결론

촉매분해 반응을 수행한 결과를 살펴보면 열분해보다 촉매를 사용한 프로판 분해 반응이 더욱 높은 프로판의 전환율과 수소 수율을 얻을 수가 있었다. 프로판의 분해 반응은 예측한 바와 같이 수소 이외에 부산물인 메탄, 에틸렌, 에탄, 프로필렌과 같은 다양한 탄화 수소류들이 생성되는 것을 볼 수가 있었다. 두 가지 촉매에서 반응온도 상승에 따른 가스 생성물의 결과를 비교하였다. DCC-N330은 700℃ 이상에서 수소수율이 급격하게 증가하고, 다른 잔여물의 비율이 감소하는 반면, Hi-900L은 600℃부터 700℃구간에서 수소의 수율이 급격하게 증가하였고, 메탄의 비율이 온도가 증가함에 따라 계속해서 조금씩 증가하였다. 또한 Hi-900L은 미세한 작은 돌기들이 많이 형성되어 있었다.

References

- [1] Muradov, N., "CO₂-free Production of Hydrogen by catalytic pyrolysis of Hydrocarbon Fuel", *Energy & Fuels*, 12(1), 41-48, (1998)
- [2] Muradov, N., "Thermocatalytic CO₂-free Production of Hydrogen from Hydrocarbon Fuels" *Proceedings, U.S. DOE Hydrogen Program Review 2002: NREL/CP-610-32405*, (2002)
- [3] Muradov N. "Hydrogen via methane decomposition: an application for decarbonization of fossil fuels.", *Int. J Hydrogen Energy*, 26, 1165-1175, (2001),
- [4] Yoon, S. H., Han K. B., Lee, J. D., Park, N., Ryu, S., O., Lee, T. J., Yoon, K. J., Han, G. Y., "Hydrogen production by catalytic decomposition of propane over carbon-based catalyst", *Korean Chem. Eng. Research*, 43(6), 668-674, (2005)
- [5] Lee, E.K., Lee, S.Y., Han, G.Y., Lee, B.K., Lee, T.J., Jun, J.H., and Yoon, K.J.: Catalytic decomposition of methane over carbon blacks for CO₂-free hydrogen production. *Carbon*, 42, 2641-2648, (2004)
- [6] Lee, K.K., Han, G.Y., Yoon, K.J., and Lee, B.K., "Thermocatalytic hydrogen production from methane in a fluidized bed with activated carbon catalyst", *Catalysis Today*, 93-95, (2004), 81-86