

## 유동층 반응기에서 카본블랙 촉매를 이용한 프로판의 촉매 분해에 의한 수소생산 연구

정 재욱, 남 우석, 윤 기준, 이 동현, 한 귀영<sup>1)</sup>

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

Jae uk Jung, Wooseok Nam, Ki June Yoon, Dong Hyun Lee, Gui Young Han<sup>1)</sup>

**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 CO<sub>2</sub> - free hydrogen . The fluidized bed was proposed for the continuous withdraw of product carbons from the reactor. The propane decomposition rate used carbon black N330 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<sub>mf</sub> 3.0 U<sub>mf</sub> and the operating pressure of 1.0 atm. Effect of operating parameters such as reaction temperature, gas velocity on the reaction rates was investigated. The carbon which was by-product of methane decomposition reaction was deposited on the catalyst surface that was observed by SEM. Resulting production in our experiment were not only hydrogen but also several by products such as methane, ethylene, ethane, and propylene.

#### Nomenclature

U<sub>mf</sub> : minimum fluidization velocity, cm / s  
VHSV : volume hour space velocity, L / g<sub>cat</sub> hr

#### subscrip

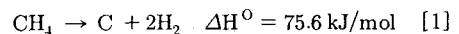
FBR : fluidized bed reactor  
MFC : mass flow controller  
HGD : hydrogen gravimetric density

#### 1. 서 론

급속한 산업발전으로 에너지 수요가 증가하는 가운데 수소에너지는 21세기 환경문제와 에너지 문제를 동시에 해결할 수 있는 미래의 청정에너지 원 연소 시 극소량의 NO<sub>x</sub>가 생성되는 것을 제외하고는 공해 물질이 생산되지 않으며, 직접 연

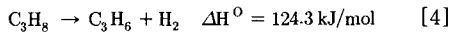
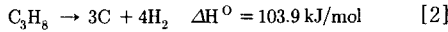
소에 의한 연료 또는 연료전지 등의 연료로서 그 사용이 간편하고, 가스나 액체로의 형태로 쉽게 수송할 수 있으며, 고압가스, 액체수소, metal hydride (금속수소화물 또는 수소흡장합금) 등의 다양한 형태의 저장이 용이하다. 현재 수소를 얻기 위해 많은 연구가 진행되고 있으며, 현재 연구 및 진행 중인 수소 생산 방법에는 수증기 개질 (steam reforming), 플라즈마 분해법, 열화학 사이클 기술, 물의 전기분해 등이 있다.

메탄의 열분해법은 메탄을 고온에서 분해시킴으로써 CO<sub>2</sub>의 발생없이 수소를 생산하며, 반응부산물로 고 순도의 carbon black를 얻을 수 있어 많은 연구가 보고되고 있다.<sup>1),2)</sup>



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 H<sub>2</sub>이다. 이와 비교하여 프로판 분해는 26.0 kJ/mol로 수증기 개질법에서 1 mol의 수소를 생산하는데 필요한 열량 40.75 kJ/mol H<sub>2</sub>보다 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.<sup>3)</sup>



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.<sup>4)</sup>

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.<sup>5)</sup>

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.<sup>6)</sup>

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(DC chemical co., LTD.) 촉매를 사용하였다. 제공받은 카본블랙은 Fluffy

type으로서 primary particle size는 약 30 nm로 최소유동화 속도는 0.6 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 m높이에 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 CH<sub>4</sub>이 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.

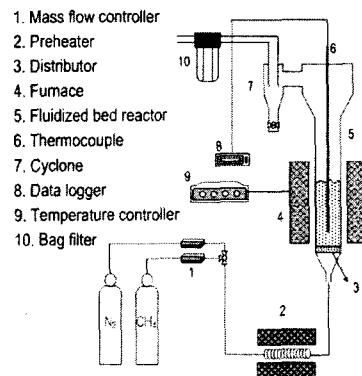


Fig. 1 Schematic diagram of FBR

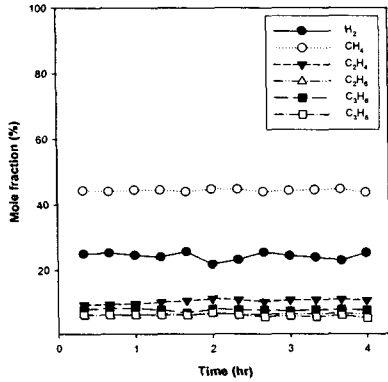


Fig. 2 Noncatalytic thermal cracking of propane at 800°C.

### 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 4 시간까지는 촉매의 활성이 거의 일정하게 유지되었다.

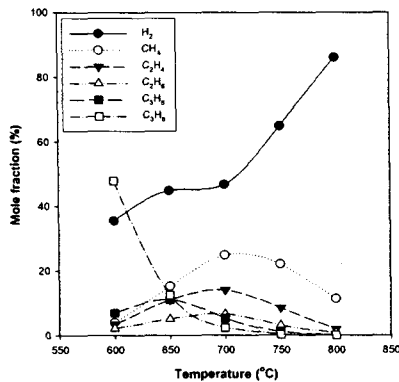


Fig. 4 Decomposition of propane over CB (DCC-N330) at 1.0 $U_{mf}$ . (VHSV = 0.15 L / g<sub>cat</sub> hr)

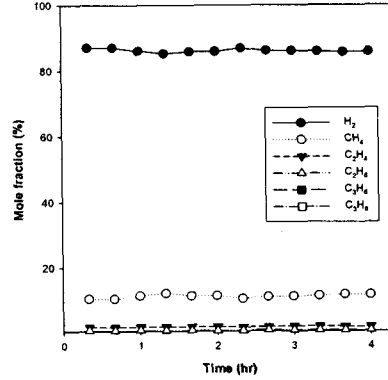


Fig. 3 Decomposition of propane over CB (DCC-N330) at 800°C. (VHSV = 0.15 L / g<sub>cat</sub> hr)

#### 3.2 반응온도의 영향

반응온도에 따른 프로판 촉매분해의 영향을 확인하기 위하여 반응온도 600 °C - 800 °C에서 반응가스의 유속을 1.0  $U_{mf}$ 에서 반응온도에 따른 가스 생성물을 Fig. 4에 나타내었다.

온도가 상승함에 따라 프로판의 전환율은 600 °C에서 약 25%를 나타내었으며, 온도가 증가함에 따라 증가하며, 800 °C에서는 100%의 전환율을 나타내었다. 뿐만 아니라, 수소수율도 증가하였다. 그리고 메탄과 에틸렌을 비롯한 탄화수소 생성물이 감소함을 확인할 수 있었다. 특히 700 °C 이상에서는 수소수율이 급격히 증가함을 확인할 수 있었다.

#### 3.2 반응가스 유속의 영향

반응가스 유속변화에 따른 촉매분해의 영향을 확인하기 위하여 반응가스유속을 1.0  $U_{mf}$ 에서 3.0  $U_{mf}$ 까지 증가하여 Fig. 5에 가스 생성물을 나타내었다.

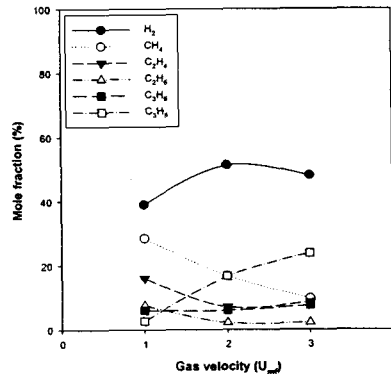


Fig. 5 Decomposition of propane over CB (DCC-N330) at 800°C.

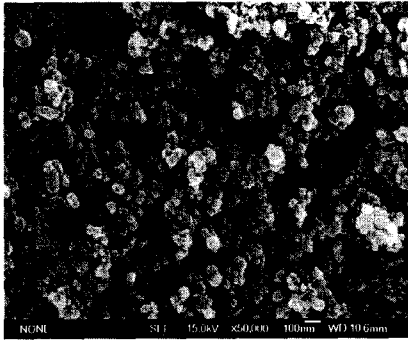


Fig. 6 SEM images of fresh DCC-N330 catalyst.  
(X 50,000)

실험결과 반응가스의 유속이 증가함에 따라 전화율과 수소수율이 감소하였다. 이는 가스 유속이 증가함에 따라 촉매와 반응가스간의 체류시간의 감소로 인하여 이러한 결과를 얻을 수 있다. 반면에, 수소 분율은 2.0 U<sub>mf</sub>에서 증가하였다가 3.0 U<sub>mf</sub>에서 감소하였다. 이는 반응가스의 유량의 증가로 수소생성량이 2.0 U<sub>mf</sub>에서 가장 높다는 것을 나타내며, 다시 감소하는 이유는 전화율이 더 급격히 감소함으로써 수소생성량이 줄어든 것이다. 따라서 2.0 U<sub>mf</sub>가 수소를 생산하기위한 반응가스의 최적유속이라 생각할 수 있다.

### 3.3 SEM 분석

반응 전과 후의 카본 블랙의 표면을 관찰하기 위해 SEM을 이용하였으며, 반응 전, 후의 카본 블랙 입자의 SEM image는 Fig. 6과 Fig. 7에서 확인할 수 있다. 반응 전 카본 블랙은 작고 둥근 입자들의 집합인 것을 관찰할 수 있다. 카본 블랙은 입자 크기가 매우 작아서, 입자간 응집력이 매우 크다. 따라서 입자간 응집력으로 인한 뭉침 현상으로 SEM image를 통해서도 관찰할 수 있었다. 또한, 대부분의 경우 반응 후 카본 블랙 입자의 SEM images도 반응 전과 별 차이 없이 다수의 입자들이 뭉쳐있는 것을 확인할 수 있었다. 그러나, 반응 전에 비해 그 입자의 크기가 크고, 그 모양이 반응 전과 비교하여 매우 투박하다. Fig. 6과 Fig. 7을 비교해보면 반응 부산물 C이 불균일 하게 침적되었으며, 입자의 크기도 반응 전에 비해 증가한 것을 통해 C이 침적된 것을 확인할 수 있었다.

### 4. 결론

촉매분해 반응을 수행한 결과를 살펴보면 열분해보다 촉매를 사용한 프로판 분해 반응이 더욱 높은 프로판의 전화율과 수소 수율을 얻을 수

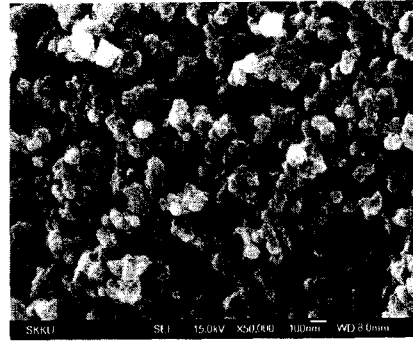


Fig. 7 SEM images of used DCC-N330 catalyst.  
(W<sub>dep</sub> : 28.4 g), (X 50,000)

가 있었다. 프로판의 분해 반응은 예측한 바와 같이 수소 이외에 부산물인 메탄, 에틸렌, 에탄, 프로필렌과 같은 다양한 탄화수소류들이 생성되는 것을 볼 수가 있었으며, 반응가스 유속의 증가에 따라 전화율 및 수소 수율이 감소함을 확인하였다. 하지만 수소의 물분율이 2.0 U<sub>mf</sub>에서 가장 높았고, 이 유속에서 수소가 가장 많이 생성되며, 최적의 반응가스 유속임을 확인할 수 있었다.

SEM images를 통하여 반응 후 침적된 C에 의해서 촉매 입자가 커진것을 확인할 수 있었다.

### References

- [1] Muradov, N., "CO<sub>2</sub>-free Production of Hydrogen by catalytic pyrolysis of Hydrocarbon Fuel", *Energy & Fuels*, 12(1), 41-48, (1998)
- [2] Muradov, N., "Thermocatalytic CO<sub>2</sub>-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 CO<sub>2</sub>-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