

탄소계 촉매상에서 부탄 분해에 따른 생성물 분포에 미치는 온도의 영향

윤 석훈, 한 기보, 박 노국, 류 시옥, 이 태진¹⁾, 윤 기준²⁾, 한 귀영²⁾

Effect of temperature in the distribution of production by catalytic decomposition on the carbon based catalysts

Sukhoon Yoon, Gibo Han, No-kuk Park, Siok Ryu, Taejin Lee, Kijune Yoon, Guiyoung Han

Key words : Hydrogen(수소), Carbon black(카본블랙), Butane(부탄)

Abstract : 수소에너지는 화석연료 사용의 증가로 인한 환경오염 및 자원고갈의 문제점을 해결해 줄 수 있는 미래의 청정한 에너지이다. 현재 주 에너지원인 화석연료의 사용에 의하여 배출된 오염물질이 지구온난화와 같은 문제점들을 일으킨다. 이러한 문제점들을 없애줄 수 있는 대안 중 하나가 수소에너지이다. 수소에너지는 자원이 풍부하며 연소시 오염물질이 배출되지 않는 장점이 있다. 수소에너지는 수소를 연소시켜서 얻는 에너지로써, 수소를 태우면 같은 무게의 가솔린 보다 3배나 많은 에너지를 방출한다. 수소를 생산하는 방법 중 가장 이상적인 방법은 물을 분해하는 방법이다. 그러나 이 방법은 수소를 대량으로 생산하기에는 아직 기술에 대한 확보가 되어있질 않으며, 경제성도 떨어진다는 단점이 있다. 현재 많이 쓰이는 방법 중 탄화수소류의 메탄을 수증기 개질하는 방법이 있다. 메탄 수증기 개질 방법은 환경오염물질인 CO나 CO₂를 배출한다는 것과 높은 열원이 필요하다. 본 연구에서는 C-H결합에너지가 낮아 메탄보다 분해하기 쉬운 부탄의 직접분해로 수소를 생산하고자 한다. 부탄 직접분해는 환경오염물질인 CO나 CO₂가 발생되지 않는 장점이 있다. 부탄 분해반응은 500-1100 °C의 범위에서 이루어 졌으며, 촉매는 탄소계인 카본블랙을 사용하였고, 촉매의 성능을 비교하기 위하여 열분해반응이 동시에 수행되었다.

1. 서 론

현대사회의 주 에너지원이 되고 있는 석탄, 석유, 천연가스 등과 같은 화석연료들은 사용 후 재생이 불가능하며, 한정되어 있어 자원고갈의 문제점을 지니고 있다. 또한 연소시 각종 공해물질을 배출하여 환경오염문제를 야기시킨다. 특히, 일산화탄소(CO)와 이산화탄소(CO₂)등이 배출되기 때문에 지구 온난화 현상이 심각해지고 있다. 화석연료를 사용함에 따라 생기는 문제점을 해결해 줄 수 있는 이상적인 대체에너지로서 수소에너지가 가장 주목을 받고 있다.¹⁾ 수소는 자원이 무한하며, 깨끗한 에너지이다. 수소를 생산하는 방법들 중 가장 이상적인 방법으로는 물의 전기분해법이 있으나 수소 제조 비용이 너무 비싸 경제성이 떨어져 아직 상용화가 어려운 실정

이다.²⁾ 현재 천연가스(CH₄)를 이용한 수증기개질법(Steam Reforming)등과 같은 방법이 연구되어지고 있으며, 온실가스인 CO₂를 배출시키는 문제점이 있다.^{3,4)} 이러한 문제점을 해결해 줄 수 있는 대안들 중, CO₂ 배출이 없는 방법으로 탄화수소류로부터 수소와 탄소로의 직접분해법이 있다.



메탄분해는 생산된 수소의 약 15%만을 연소시킴으로서 필요한 에너지를 공급할 수 있다. 이 공정에서는 clean carbon이 얻어지며, 생성된 카본블랙은 부산물로서 활용가치가 높다. 또한, CO 및 CO₂가 생산되지 않아 친환경적이라 할 수 있다. 이러한 장점으로 메탄분해에 대한 연구가 최근 보고되고 있다.^{5,6)} 그러나 이 방법은 매우 높은 열원을 필요로 한다는 단점을 지니고 있다.

본 연구에서는 연료전지의 적용하기 위하여 부탄을 직접분해하여 수소를 제조하기 위한 새로운 방법을 제시하였다. 카본촉매를 이용하여 메탄과 프로판의 직접분해로부터 촉매적 활성화에 대해서 이미 보고되었다.^{7),8),9)} 부탄의 촉매분해반응에 대한 연구는 많이 알려져 있지 않다. 부탄 분해에 의한 다양한 생성물이 존재하여 해석이 용이하지 않기 때문이다. 부탄 분해반응에서 기대되는 생성물은 수소와 클린카본 이외에 메탄, 에탄, 에틸렌, 프로필렌, 프로판 등이다.

본 연구에서는 메탄보다 열역학적으로 분해가 쉬운 부탄을 원료로 사용하여 탄소와 수소로의 직접적인 촉매분해 반응실험이 수행되었으며, 촉매는 카본블랙을 사용하였다. 또한 촉매분해 반응실험을 수행하기에 앞서 열분해 반응실험이 수행되었으며, 촉매의 사용에 따른 부탄으로부터 수소와 탄소로의 직접분해반응에서 촉매 작용에 의한 보다 효과적인 수소생산 방법을 찾고자 하였다.

2. 실험

촉매 사용여부에 따른 부탄으로부터의 수소생산에 대한 효율성을 조사해보기 위해 카본블랙을 이용한 촉매에 의한 부탄의 직접분해반응과 함께 촉매를 사용하지 않은 가운데 부탄의 열분해 반응실험이 이루어졌다.

반응물은 99.5%의 부탄이 사용되었으며, 반응기는 석영재질의 외경이 1/2 inch인 고정층 반응기가 이용되었다. 촉매로는 국내에서 상용으로 시판되고 있는 카본블랙(동양제철화학)을 약 0.5 g을 충전하였다. 반응기를 전기로에 장착하여 원하는 반응온도로 조절하여 반응물인 부탄을 촉매층으로 통과시킴으로써 부탄의 직접분해 반응실험이 수행되었다.

반응온도는 촉매층에 설치된 열전대와 온도제어기로 조절되었으며, 부탄의 유량은 25 ml/min으로 조절되었다. 촉매분해반응에서는 카본블랙의 촉매 반응특성이 조사되었다. 반응성 결과는 반응후의 가스분석으로 이루어졌으며 생성물의 농도는 반응기 출구부분에 on-line으로 연결된 G.C.(Gas Chromatograph, Shimadzu 14-B)로 분석되었다. G.C.의 운반기체는 Ar, 검출기는 TCD, 그리고 G.C. column은 Hayesep Q가 사용되었다. Hayesep Q는 H₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆, C₃H₈, C₄H₁₀ 등을 분리할 수 있는 column이다.

3. 결과 및 고찰

부탄의 열분해 반응실험에 대한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 500 °C에서는 전환율이 1~2%로 부탄이 거의 분해가 되지 않았다. 반응온도가 증가함에 따라 부탄의 전환율도 증가함을 알 수 있었으며, 700 °C에서는 70%의 높은 부탄의 전환율을 나타내었다. 반응온도가 950 °C 이상의 영역에서는 거의 모든 부탄이 분해되어 전환율이

100%까지 도달되었다. Fig. 1에 나타난 것과 같이 700 °C에서는 2.1% 이하의 아주 낮은 수소의 수율을 나타내었지만 온도가 증가함에 따라 수소의 수율도 같이 증가하여 1100 °C에서는 수소의 수율이 19%까지 도달되었다. 열분해에 의한 반응실험 결과 온도가 증가하면 반응온도가 증가할수록 반응성 또한 증가하여 부탄의 전환율과 수소수율도 증가함을 알 수 있다.

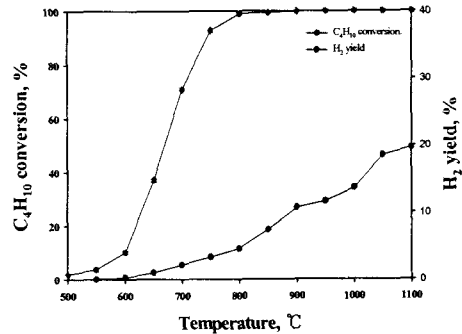


Fig. 1 The effect of temperature on the C₄H₁₀ conversion and H₂ yield in thermal cracking of butane

700 °C에서 촉매 작용에 의한 부탄으로부터의 수소생산을 위한 직접분해반응실험 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 직접분해 반응에서 사용된 촉매로는 카본블랙류인 DCC N330 fluffy type이 사용되었다. 그 결과, 촉매를 사용하지 않은 열분해와 촉매를 사용한 직접분해에서 큰 차이를 나타내지 않았지만 촉매분해에서는 열분해에서의 부탄의 전환율인 70% 보다 증가된 75%의 부탄의 전환율을 나타내어 열분해보다 촉매분해에 의해 반응성이 높음을 알 수 있었다.

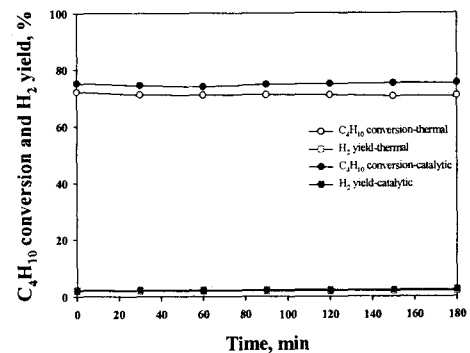


Fig. 2 C₄H₁₀ conversion and H₂ yield in thermal cracking and catalytic decomposition of butane at 700 °C

수소의 수율 면에서 촉매분해에 의한 수소수율

이 2.4%로 열분해에 의한 수소 수율 2.1%보다 좀 더 높게 나타난 것으로 보아 열분해보다 촉매에 의한 분해가 더 효과적임을 알 수 있었다. 특히, 촉매를 이용한 부탄 분해반응에서 3시간동안 반응이 진행되는 동안 전환율의 변화가 없어 촉매의 비활성화 등의 문제점이 발견되지 않았다. 부탄분해에 의한 전환율과 수소의 수율은 촉매분해에 의한 수소생산이 열분해보다 좀 더 효과적임을 확인하였다.

Fig. 3에서는 부탄으로부터 열분해와 촉매분해에 의해 생성되는 수소 및 다양한 부산물들에 대한 생성물 분포를 몰비율로 나타낸 것이다. 부탄의 분해반응시 일고자 하는 생성물인 수소와 탄소 외에 부산물로 메탄, 에틸렌, 에탄, 프로필렌, 프로판 등의 다양한 탄화수소류의 생성됨을 알 수 있었다.

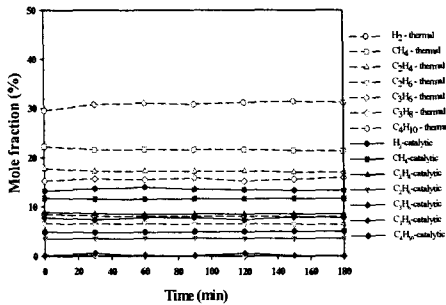


Fig. 3 Distribution of the various products in thermal and catalytic decomposition of butane

Fig. 4에서는 반응온도에 따른 부탄의 열분해 및 촉매분해 반응에서의 생성물분포의 변화를 나타낸 것이다. 부탄의 열분해 및 촉매분해에 의한 반응성 실험 결과, 특히 부산물 중에서도 열분해와 촉매분해에 의한 두 반응 모두 메탄과 에틸렌이 상당한 비율을 차지하였다. 세분하여 보면 에탄, 프로판은 양쪽의 차이가 거의 없지만 올레핀(프로필렌, 에틸렌)의 경우(특히, 에틸렌) 촉매분해에서 상당한 저해를 받고 있다. 메탄의 경우는 전반적으로 에탄, 프로판과 같이 촉매를 사용할 때가 더 많은 생성을 보이지만 더 높은 온도에서는 촉매분해의 촉진에 의해서 단순 열분해보다는 결과적으로 작게 생성된다. 궁극적으로 최종 생성물이라 볼 수 있는 수소는 온도증가에 따라 같이 증가하는 현상을 볼 수가 있다. 촉매를 사용할 때 각 생성물의 조성이 최대가 되는 온도를 살펴보면 프로필렌이 700℃, 프로판이 750℃, 에탄이 750℃, 메탄이 850℃이며 단순 열분해 때에는 에틸렌이 800℃, 에탄이 700℃, 메탄이 950℃인 것으로 보아 탄화수소의 분해속도

는 대략적으로 프로필렌 > 에틸렌 > 프로판 > 에탄 > 메탄의 순서로 판단된다.

선택도를 살펴보면 열분해에서는 부탄으로부터 수소로 생성되기보다는 대부분이 메탄으로 전환되어 낮은 수소 선택도를 얻었다. 낮은 온도인 500℃의 열분해반응에서는 미량의 수소만이 생성되는 반면에 카본블랙 촉매를 사용한 반응성 실험에서는 열분해반응에서 보다 많은 수소가 생성되었다. 반응성 실험을 수행한 500-700℃의 온도영역에서 부탄 분해반응 결과, 열분해반응보다 촉매를 사용한 분해반응에서 부탄 전환율이 증가하고, 메탄을 비롯한 다른 탄화수소 생성물에 대한 선택도가 감소하였음을 명확히 알 수 있다. 또한 부탄의 열분해보다는 달리 촉매분해반응에서는 메탄보다 수소의 선택도가 높아져 수소의 몰비율이 증가하는 것을 볼 수 있었다.

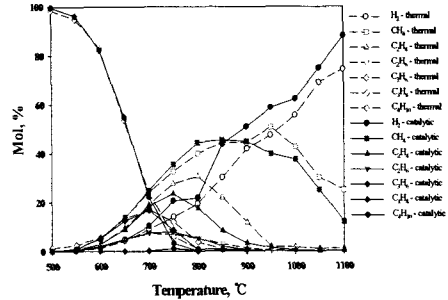


Fig. 4 Product distribution from catalytic and thermal cracking of propane as a function of temperature.

Table 1에서는 1000 ~ 1100℃의 온도 범위에서 열분해와 촉매분해보다 얻어진 생성물에 대한 몰비율과 전환율을 나타내었다. Table 1에 나타난 것과 같이 촉매를 사용함으로써 부산물들에 대한 선택도가 감소됨과 동시에 수소에 대한 선택도가 증가되어 수소의 생성량이 열분해보다 촉매에 의한 부탄의 직접분해반응에서 더 높음을 알 수 있었다. 850℃이상의 고온 영역에서는 부탄이 모두 전환되어 전환율 100%에 도달할 수가 있었다. 이를 통해 부탄 분해반응후의 각각의 생성물에 대한 분포를 비교해 보면 열분해와 촉매분해의 경우 서로 큰 차이는 없지만 고온 영역에서도 열분해보다 촉매에 의한 부탄분해반응이 더 효과적임을 알 수 있었다. 촉매반응시 1100℃에서는 에틸렌 생성률도 거의 감소하여 0.1%로 거의 생성되지 않음을 알 수가 있었다.

Table 1 Mole fraction and conversion of the various products by thermal and catalytic decomposition

Temp., °C	H ₂ , vol%	CH ₄ , vol%	C ₂ H ₄ , vol%	C ₄ H ₁₀ , conv. %
thermal				
1000	55.52	42.63	1.68	100
1050	69.01	30.05	0.93	100
1100	74.22	24.85	0.93	100
catalytic				
1000	62.21	37.43	0.36	100
1050	74.83	25.05	0.11	100
1100	87.97	11.93	0.10	100

4. 결론

부탄의 분해 반응 결과, 온도가 증가할수록 부탄의 전화율과 수소의 수율이 동시에 증가함을 알 수 있었으며, 카본블랙류인 DCC N330 fluffy type을 촉매로 사용한 부탄의 직접분해반응의 경우, 열분해 반응에 비해서 촉매분해에 의해 수소의 수율이 높게 나타나고, 수율의 증대 효과는 온도가 증가할수록 높아지는 것을 확인하였다. 이러한 사실들은 카본블랙 촉매가 수소 수율을 증가시키는 효과가 있음을 알 수가 있다. 따라서 수소생산 측면에서 열분해보다 효과적인 부탄의 촉매 분해 반응에서 카본블랙류를 촉매로 적용할 수 있음이 확인되었다.

References

- [1] 이병권, 임태훈, 최대기, 김종원, 2002, "수소에너지 기술현황 및 향후전망," *Prospectives of Industrial Chemistry*, Vol5, No.1, pp. 47-55
- [2] Muradov N., 1989, "Hydrogen Energy, Vol. 41, No. 12, pp.
- [3] 김지동, 2002, "수소에너지 기술정책," 기술동향보고서
- [4] Muradov N., 2001, "Hydrogen via methane decomposition: an application for decarbonization of fossil fuels," *International Journal Energy* Vol. 26, pp. 1165-1175
- [5] Muradov N., 2000, "Thermocatalytic CO₂-free Production of Hydrogen from Hydrocarbon Fuels," *Proceeding of the 2000 Hydrogen Program Review*, NREL/CP-570-2889092.
- [6] Muradov N., "CO₂-Free Production of Hydrogen by Catalytic Pyrolysis of Hydrocarbon Fuel," *Energy & Fuels*, Vol. 12, No. 1, pp. 41-48
- [7] M.H.Kim et al., *Int. J. Hydrogen Energy*, 29, 187-193 (2004).
- [8] E.K.Lee et al., *Carbon*, 42, 2641-2648 (2004).
- [9] S.H.Yoon et al., *Korean Chem. Eng. Res.*, 43(6), 668-674 (2005).