

유동층 반응기에서 카본블랙 촉매를 이용한 메탄의 촉매분해에 의한  
수소생산 연구

정재욱, 남우석, 이동현, 윤기준, 한귀영\*  
성균관대학교 화학공학과

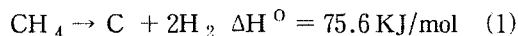
Hydrogen production by catalytic decomposition of methane over  
carbon blacks in a fluidized bed

Jung Jae Uk, Nam Wooseok, Lee Dong Hyun, Yoon Ki June, Han Gui Young\*  
Dept. of Chemical Eng. Sungkyunkwan University

### 1. 서론

수소에너지는 21세기 환경문제와 에너지 문제를 동시에 해결할 수 있는 미래의 청정에너지 원이다. 이런 수소는 에너지원으로 연소 시 극소량의 NO<sub>x</sub>가 생성되는 것을 제외하고는 공해 물질이 생산되지 않으며, 직접 연소에 의한 연료 또는 연료전지 등의 연료로서 그 사용이 간편하다.<sup>1)</sup> 또한, 산업용 기초 소재로부터 일반 연료, 수소 자동차, 수소 비행기, 연료전지 등 현재의 에너지 시스템에서 사용되는 거의 모든 분야에 이용될 수 있다.<sup>2)</sup> 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. 이 중 현재 가장 많이 사용하고 있는 수증기 개질법은 효율이 높고 여러 가지로 응용이 가능하지만 공정 중 CO<sub>2</sub>가 발생되어 환경적인 문제점을 가지고 있으며, 플라즈마 분해법, 열화학 사이클 기술, 물의 전기분해 방법 등은 과도한 전기에너지의 사용으로 경제성 측면에서 많은 부정적인 요소를 가지고 있다.<sup>3)</sup>

천연가스 열분해법은 천연가스를 고온에서 분해시킴으로써 CO<sub>2</sub>의 발생없이 수소를 생산할 수 있으며, 반응부산물로 고 순도의 carbon black를 얻을 수 있다.



천연가스 열분해법은 흡열반응으로서 1 mol의 수소를 생산하는데 필요한 열량은 37.8 KJ/mol H<sub>2</sub>이며, 수증기 개질법에서 1 mol의 수소를 생산하는데 필요한 열량 40.75 KJ/mol H<sub>2</sub> 보다 적은 열량으로 수소를 생산할 수 있다.

메탄을 촉매분해하기 위해서는 고온이 필요하다.<sup>4)</sup> 따라서 반응열을 낮추기 위해 촉매를 사용하는데 이전까지 메탄을 분해하기 위해서 사용한 촉매는 Ni, Fe, Co 등 금속촉매를 사용하였다. 하지만 이러한 금속촉매들은 초기 반응 전환율은 높지만 반응이 진행됨에 따라 촉매 표면에 탄소가 침적되면서 반응 표면적이 감소하며 촉매 활성 감소화로 전환율의 감소의 문제점을 발생시킨다. 또한, 촉매를 재 사용하기 위해서 표면에 침적된 탄소를 태우면서 CO<sub>2</sub>를 발생시킨다. 따라서 이러한 문제점을 개선하고자 탄소계 촉매를 사용함으로써 이러한 문제점을 해결할 수 있었다.

탄소계 촉매 중 활성탄(activated carbon)은 초기 전환율은 높지만, 반응이 지속됨에 따라 촉매 표면에 존재하는 pore에 메탄 분해에 의해 생성되는 탄소가 침적되어 활성탄의 표면적을 감소시키고, 반응 전환율이 낮아진다.<sup>5)</sup> 따라서 장시간 공정에서 촉매의 활성이 유지되고, 반응 후 촉매의 재사용이 가능하며, 생산된 카본을 재활용할 수 있는 카본블랙(carbon black)을 촉매로 사용하였다.

카본블랙은 대부분 천연가스, 타르, oil 등의 탄화수소등을 불완전 연소시켜 생긴 그을음을 모으거나, 열분해에 의해서 생산된다. 이러한 카본블랙은 용도에 따라서 크게 고무용 카본블랙 (Rubber black), 특수용 카본블랙 (Pigment black), 도전성 카본블랙 (Conductive black) 으로 분류된다. 고무용 카본블랙은 카본블랙 시장의 대부분을 차지하고 있으며, 자동차, 항공기 및 산업용 타이어등 고무 관련 제품의 필수 보강제로서 사용되고 있고, 특수용 카본블랙은 흑색 착색제로서 산업용 페인트, 코팅, 플라스틱 및 섬유용 착색제, 각종 인쇄물 및 신문 인쇄용 잉크등에 주로 사용되고 있다. 그리고 도전성 카본블랙은 매우 우수한 도전율 때문에 일반적인 다른 카본블랙과는 매우 다른 물리적 성질을 갖는 카본블랙으로 도전성 소재, 도전성 Film, 도전성 Tape, 플로피 디스크 등에 사용된다.

본 연구에서는 장시간 공정이 가능하며, 연속공정에 유리한 유동층 반응기를 사용하였다. 유동층 반응기는 유체와 같이 흐르는 입자들을 쉽게 조작할 수 있으며, 열 전달과 물질 전달의 효율이 높다는 장점을 가지고 있다. 또한 부유된 촉매의 전체를 반응면적으로 이용할 수 있으므로 고정층 반응기에 비해서 높은 반응 면적을 유지할 수 있다. 천연가스 열분해 반응에 유동층 반응기를 사용함으로써 공급되는 가스의 양과 촉매층의 높이 조절을 통해 반응 정도를 조절할 수 있으며, 반응 후 생성된 가스를 다시 수거할 수가 있고, 고온에서 반응을 통해 천연가스를 여타의 공해물질 없이 순수한 탄소와 수소로 분해할 수 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.

본 연구에서는 다양한 카본블랙 촉매를 이용하여 유동층 반응기에서 메탄의 촉매분해 실험을 통해 반응 온도와 유입 유량과 촉매의 Surface area에 따른 반응을 비교하고, 반응 전후의 촉매 표면의 변화를 비교하고자 한다.

## 2. 실험 방법

### 2-1 카본블랙

카본블랙 촉매는 동양제철화학의 DCC-N330, 코리아 카본블랙의 HI-Black, 미즈비시 케미컬의 Ketjen black EC-600JD를 제공 받아 사용하였다. 제공받은 카본블랙은 fluffy type 으로서 유동화 장치를 이용하여 최소유동화 속도를 측정하였으며, 각 촉매의 유동화 속도 및 물성은 table 1에 나타내었다.

### 2-2 실험 장치

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

실험에 사용된 반응기는 크게 반응 가스인 메탄을 예열시켜 주는 예열부와 촉매와 반응 가스에 의한 유동화 반응이 일어나는 유동층 반응기, 그리고 유동층 반응기를 통과한 반응 가스와 미세 촉매를 분리해주는 cyclone 세부분으로 구성되어 있다.

Table 1. Property of used carbon black catalysts.

Manufacture /supplier	Trade / Name	Average Primary Particle size (nm)	Bulk density (kg/m <sup>3</sup> )	Minimum Fluidization Velocity (cm / s)	N <sub>2</sub> BET SA (m <sup>2</sup> / g)
DC Chemical Co.	DCC-N330 (fluffy type)	30	210	0.6	85
Korea carbon Black Co.	HI-900L	15	220	1.8	296
	HI-20L	28	230	1.3	86
	HI-170	58	215	1.3	23
Mitsubish chem. Co	Ketjen black EC-600JD	25	115	0.7	1270

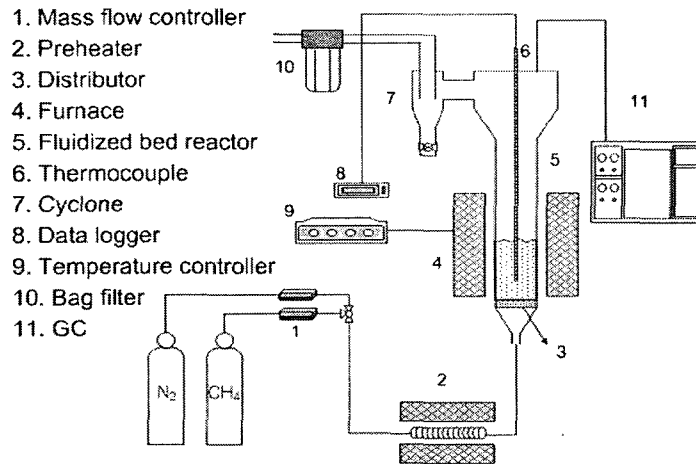


Fig. 1. Schematic diagram of FBR

이 중 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 촉매를 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 반응 가스가 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 가스 CH<sub>4</sub>는 반응기 내부로 들어가 탄소계 촉매층을 통과하면서 C와 H<sub>2</sub>로 분해가 된다. 이중 반응 부산물인 carbon은 반응기 내부의 촉매 표면에 침적되며, 분해되지 않은 CH<sub>4</sub>와 H<sub>2</sub>만이 gas 상태로 반응기를 빠져나가게 된다. 반응기 상부에는 cyclone과 bag filter를 설치하여, 가스와 촉매를 분리하였으며, 반응 후 생성된 H<sub>2</sub>와 분해되지 않은 CH<sub>4</sub>의 분석은 반응기와 직접 on-line로 연결된 valve를 G/C에 장착하여 in-situ 분석하였다. G/C carrier gas는 Ar을 사용하였으며, 검출기는 열전도 검출기 TCD (thermal conductivity detector)를 사용하였고, 컬럼은 carboxen 1006(Supelco Co., USA)을 사용하였다.

### 3. 실험결과

#### 3-1 반응온도의 영향

반응온도의 변화에 따른 메탄의 전환율의 영향을 확인하기 위해 HI-170카본블랙을 반응온도를 850 °C, 875 °C, 900 °C로 하여 각각의 온도에 따른 메탄의 전환율을 Fig. 2에 나타내었다. 900 °C에서 메탄의 전환율은 약 15%로 유지되었으며, 온도가 높아질수록 메탄의 전환율이 증가하는 것을 확인하였고, 그로인해 메탄의 분해 속도도 역시 증가하였다.

Fig. 3에서 DCC-N330 카본블랙 촉매를 이용하여 장시간 반응에서 촉매활성의 지속성을 확인하였다. 반응시작 후 약 2시간까지는 촉매의 활성의 감소가 있었지만, 그 이후에는 활성이 거의 줄지 않고 일정하게 유지하는 것을 확인하였다. 또한, 8시간이후에는 메탄의 전환율이 조금씩 증가하는 것을 확인하였다. 이것은 생성된 탄소가 촉매로 투입된 카본 블랙의 표면에 존재하는 활성점을 막기 때문에 초기에 활성 감소가 나타나지만 침적되는 탄소가 스스로 메탄 분해의 활성점으로 작용하면서 일정한 촉매 활성이 유지되는 것이다. 그리고 생성된

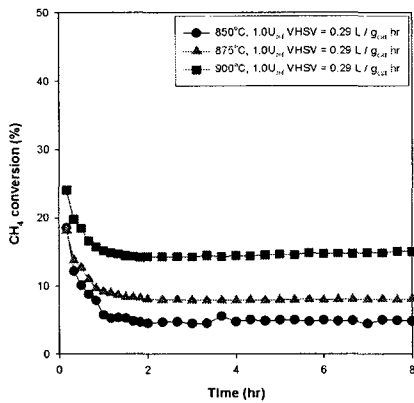


Fig. 2. CH<sub>4</sub> conversion vs. time over carbon black(HI-170).

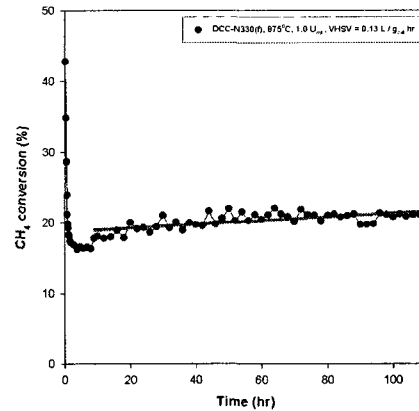


Fig. 3. CH<sub>4</sub> conversion vs. time over carbon black(DCC-N330).

탄소가 촉매로의 작용을 하면서 촉매량의 증가에 의해서 메탄의 전환율이 증가하는 것이다.

### 3-2 반응가스 유속의 영향

가스 유속의 증가는 촉매와 입자간 접촉 시간의 감소를 의미하며, 접촉 시간의 감소는 메탄 전환율의 감소를 의미한다. 실제 유동층 반응기에서의 유속의 변화에 따른 전환율을 알아보기 위하여 카본블랙 촉매를 이용하여 반응온도 850°C에서 가스 유속에 따른 실험을 실시 하였고, 그 결과를 Fig. 4과 Fig. 5에 나타내었다.

실험 결과, Fig. 4에서 보이는 것처럼 가스 유속이 증가함에 따라 체류 시간이 감소하고, 그 결과로 메탄 전환율이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 유속의 증가에 따른 반응 가스 와 촉매간 반응이 일어날 수 있는 확률이 감소하고, 그로 인하여 메탄 전환율은 감소하였다.

그렇지만, 단순히 메탄 전환율만 고려할 것이 아니라, 실험에서 목적으로 하는 메탄이 분해되는 속도를 함수로 재 plotting 하면 조금 다르게 해석 될 수 있다. Fig. 5는 시간에 따른 메탄 분해 속도의 변화를 도시화 한 것이다. 메탄 분해 속도를 기준으로 실험 결과 유속이 1.0 U<sub>mf</sub> 일때 메탄의 전환율은 가장 높은 결과를 확인하였지만, 메탄 분해 속도는 가장 낮았다. 반면에, 유속이 4.0 U<sub>mf</sub> 에서는 전환율인 가장 낮았지만 메탄 분해 속도는 가장 높은 결과를 확인 하였다.

이는 공급되는 반응 가스 유속의 증가에 따른 메탄 분해 속도의 증가치 만큼 메탄의 전환

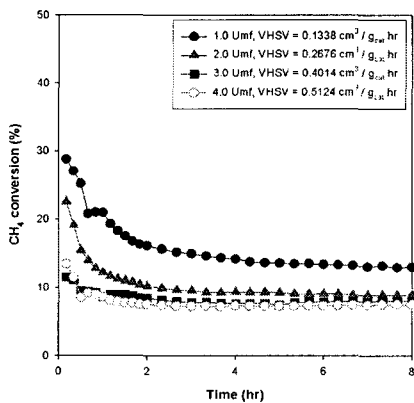


Fig. 4. CH<sub>4</sub> conversion vs. time over carbon black (DCC-N330).

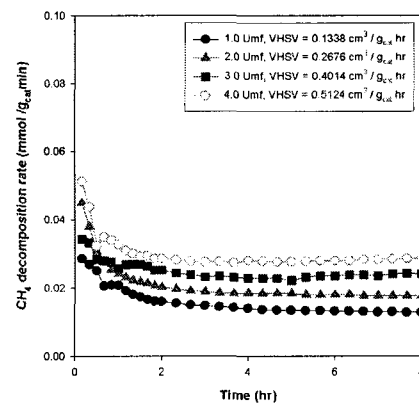


Fig. 5. CH<sub>4</sub> decomposition rate vs. time over carbon black (DCC-N330).

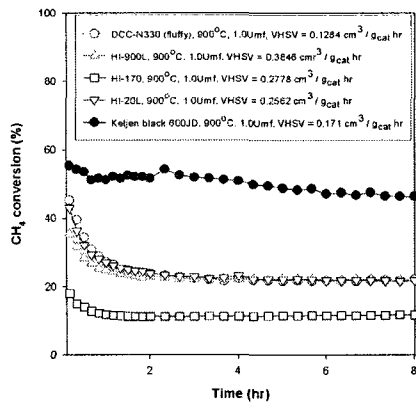


Fig. 6. CH<sub>4</sub> conversion vs. time over carbon blacks.

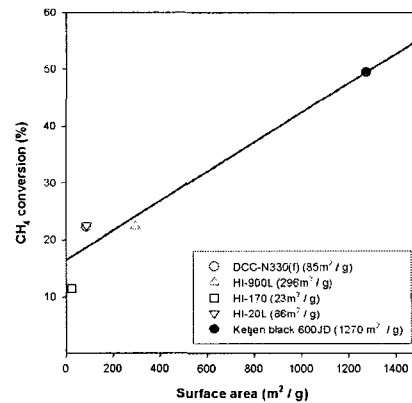


Fig. 7. CH<sub>4</sub> conversion vs. surface area of carbon blacks.

율이 감소하지 않았기 때문에 유속이 증가함에 따라서 메탄의 분해 속도는 증가하는 결과를 확인하였다. 또한, 어느 유속 이상에서는 메탄 분해 속도 역시 감소 할 것이라 예상이 되며, 최적의 반응가스 유속을 확인할 수 있을 것이라 예상된다.

### 3-3 촉매의 Surface area의 영향

유동층 반응기에서 메탄 분해반응에 대한 촉매의 표면적의 영향을 확인하기위해 N330 (SA : 85 m<sup>2</sup>/g)과 HI-900L(SA : 296 m<sup>2</sup>/g), HI-20L (SA : 86 m<sup>2</sup>/g), HI-170(SA : 23 m<sup>2</sup>/g), Ketjen black 600JD(SA : 1270 m<sup>2</sup>/g) 카본블랙 촉매를 이용하여 900 °C, 1.0 U<sub>mf</sub>에서 표면적에 따른 메탄 전화율을 Fig. 6과 Fig. 7에 나타내었다.

실험결과 Fig. 6에서 보이는 것처럼 표면적이 가장 큰 Ketjen black 600JD가 메탄의 전화율이 가장 높은 결과를 확인 할 수 있었다. 또한, Fig. 7에서 확인 할 수 있듯이 카본블랙 촉매별 표면적의 증가에 따라 메탄의 전화율이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 촉매의 표면적이 클수록 반응 가스가 접촉할 수 있는 면적이 커짐으로 반응성이 좋아지며, 또한, 반응가스와 촉매반응을 일으키는 활성점(active site)이 표면적이 클수록 많이 존재하기 때문이라 예상할 수 있다.

### 3-4 표면 분석

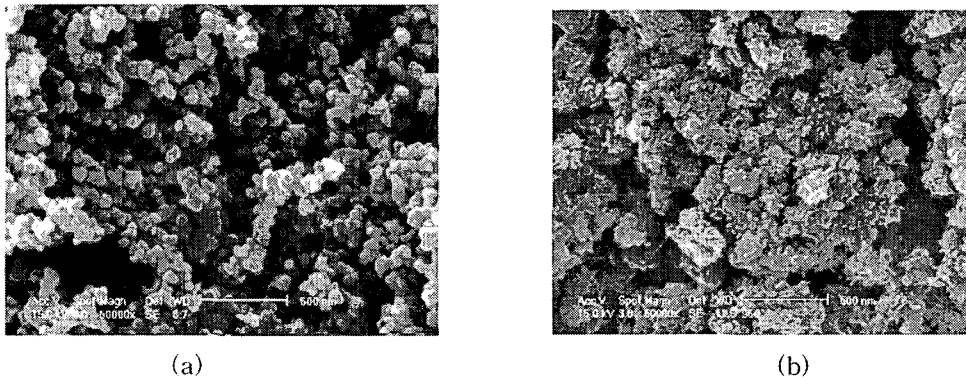


Fig. 8. SEM images of the surfaces of carbon black (DCC-N330) before(a) and after(b) the reaction.

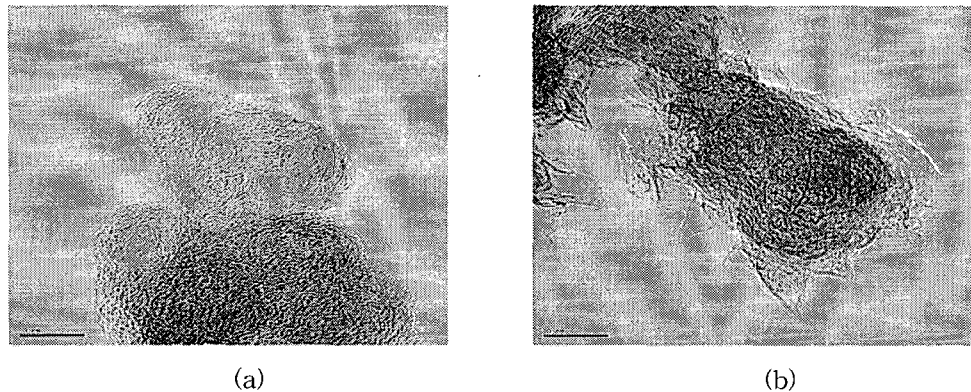


Fig. 9. TEM images of the surfaces of carbon black(HI-900L) before(a) and after(b) the reaction.

반응 전과 후의 카본 블랙의 표면을 관찰하기 위해 SEM, TEM을 이용하였으며, 반응 전, 후의 카본 블랙 입자의 SEM image는 Fig. 8에서 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. 반응 전후를 비교하면 반응 후 입자의 크기가 크고, 그 모양이 반응 전과 비교하여 매우 투박하다. Fig. 8에 (a), (b)를 비교해보면 반응 부산물 C이 불균일하게 침적되었으며, 입자의 크기도 반응 전에 비해 증가한 것을 통해 C이 침적된 것을 확인할 수 있었다.

TEM image를 통하여 반응 전후의 변화를 비교할 수 있다. Fig. 9에 (a), (b)를 비교해보면 반응 전에는 표면에 매끄럽다. 하지만 반응 후 image에서는 표면에 작은 돌기들이 형성되어있는 것이 관찰되었으며, 침적량이 증가 할수록 돌기들이 많이 관찰되었다. 이것은 촉매의 활성이 일정하게 유지되는 가장 큰 이유로 부산물인 카본이 촉매표면에서 새로운 활성점을 성장시키는 것이라 예상할 수 있다.

#### 4. 결론

탄소계 촉매인 카본 블랙을 이용하여 메탄 분해 실험을 한 결과, 반응 온도가 높고 유속이 적을수록 메탄 전환율이 높았다. 또한, 표면적이 커질수록 촉매의 활성이 우수하다는 것을 확인할 수 있었으며, SEM, TEM image를 통해 반응 전과 후 카본 블랙 입자의 표면 변화를 확인할 수 있었다. 반응 부산물 C의 침적으로 인해 반응 후 카본 블랙 입자의 크기가 증가하였으며, 큰 덩어리 형태로 침적된 것을 확인할 수 있었고, 표면에 작은 돌기들이 형성된 것을 확인할 수 있었다. 이런 돌기들이 새로운 촉매의 활성점으로 작용하여 활성탄 촉매와는 다르게 촉매 활성이 일정하게 유지되고, 생성된 카본이 촉매작용을 하여 반응이 지속됨에 따라 반응 전환율이 상승한다는 것을 예상할 수 있었다.

#### 5. 참고문헌

- [1] Choi, K. C.; Choi, S. H.; Yang, O. B.; Lee, J. S.; Lee, K. H.; Lee, Y. G.; Kim, J. Catal, 1996, 161,790
- [2] B. Coq, F. Figueras, S. hub, D. Tourigane, J.Phys.Chem, 1995, 99-11159
- [3] Mayer Steinberg, Hsing C, Cheng, Procceding of the world Hydrogen Energy Conference, 1998, 2-669
- [4] 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
- [5] Lee, K.K.; Han, G.Y.; Yoon, K.J.; Lee, B.K. Thermocatalytic hydrogen production from methane in a fluidized bed with activated carbon catalyst, Catalysis Today, 2004. 93-95. 81-86