

유동층반응기에서 Fe 촉매를 이용한 메탄 열분해

장현태, 이지윤, 이옥규, 안나영, 이미혜
한서대학교 화학공학과
e-mail:htjang@hanseo.ac.kr

Thermal Decomposition of Methane Using Fe-Catalyst in a Fluidized Bed Reactor

Hyun Tae Jang, Ji Yun Lee, Ok Gyu Lee,
Na Young Ahn and Mi Hye Lee
Dept. of Chem. Eng, Hanseo University

Abstract

본 논문은 유동층반응기에서 메탄의 열분해에 의한 수소 생산과 탄소 생성에 대한 연구를 수행하였다. 환경에 대한 영향을 최소화한 상태에서 메탄의 전환반응을 메탄 분해촉매활성에 영향을 미치는 인자에 대하여 연구하였다. 측정된 압력요동특성치의 해석을 통하여 유동층 열분해촉매의 유동화현상을 측정하였으며, 유동화특성에 따른 메탄열분해능을 측정하였다. 메탄의 분해는 생성되는 수소를 이용하였다. 유동층의 이동성, $U-U_{mf}$, 마모, 비산유출 유동화가스의 효율밀도에 따른 영향을 연구하였다.

1. 서론

현대산업사회 발전의 원동력은 에너지 획득능력에 의존하므로 각국은 에너지 안보차원에서 에너지원 확보와 신기술 개발에 주력하고 있다. 최근 부각되고 있는 화석연료사용에 따른 지구온난화 가운데 따른 온실가스의 배출과 환경오염문제에 대한 관심증대와 영원한 에너지원인 태양력, 지열, 풍력, 조력 등의 환경에너지의 개발에 선진국들은 관심을 증대하고 있다. 또한 석유 및 천연가스 등의 한정적 매장량으로 인하여 환경에너지의 개발이 이루어지기 전까지 원활한 에너지의 수급을 위하여 풍부한 매장량을 지닌 석탄을 이용한 에너지원 확보에 연구방향을 집중시키고 있다. 그러나 석탄의 경우 연소시 발생하는 막대한 양의 이산화탄소로 인하여 사용이 둔화되고 있으며, 발전용으로만 사용이 가능하다. 이러한 많은 매장량을 지닌 보다 현 메탄의 매장량이 더 큰 것으로 조사되고 있다. 이와 같이 많은 매장량을 지닌 메탄의 이용에서도 문제시되는 것은 메탄 연소시 발생하는 이산화탄소 때문이다. 따라서 최근에는 메탄에서 수소만을 분리하고 탄소는 이용 후로 미루는 방식이 개발되기 시작하였다. 또한 수소의 경우는 연료전지를 대표적으로 청정화하여 사용할 수 있는 방안이 매우 많기 때문에 차세대 청정에너지원의

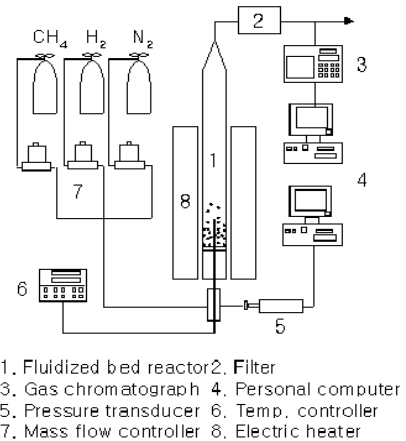
로 각광을 받고 있다.

메탄에서 수소만을 선택적으로 취하는 방법에 현재 여러 방법이 제시되고 있으나 가장 고전적이면서도 높은 상용화 가능성을 지닌 것은 촉매열분해 방법이 될 수 있다. 이러한 촉매분해방법에서는 일반적으로 정유공정에서 수소 첨가반응이나 개질반응에 사용되는 촉매의 탄소에 의한 피독이 발생될 때와 같은 현상을 이용하므로 메탄에서 수소만을 취하게 된다. 메탄 분해반응은 기체화합물이 분해되어 기체상인 수소를 생성시키고 부생성물로는 고체의 탄소입자를 발생시키게 된다. 또한 발생된 탄소입자가 촉매의 표면에 침적되어 피독현상을 나타내게 되며, 피독이 일어난 후 탄소에 의하여 일부 메탄의 분해반응이 진행되나 금속촉매를 사용한 경우보다는 낮은 효율을 나타내게 된다.

따라서 메탄의 수소화에 따른 활용방안이 다각적으로 검토되고 있으나 유동층반응기를 이용한 메탄의 연속적 생산에 대한 보고는 아직 없다. 유동층반응기를 이용할 경우 메탄 분해반응은 다음과 같은 유동층반응기의 장점으로 인하여 활용가능성이 매우 높다고 할 수 있다. 유동층반응기의 특성인 기체-고체간의 접촉효율이 우수하므로 고온에서 반응이 일어나는 메탄분해반응의 열전달 속도가 빨라지므로 효율이 상승하며, 열전달계수가 높으므로 인하여 다른

반응기보다 열회수율이 높아 장치의 소형화가 가능하다. 또한 메탄의 분해반응시 생성되는 탄소는 금속촉매표면에 침적되게 되나 유동층반응기에서는 높은 이동성 및 운동성으로 인하여 많은 마찰이 발생되고 마찰의 결과로 입자들이 분쇄되어 층 상부를 통하여 배출되게 된다. 이러한 특성은 메탄의 분해반응시에는 반응의 방해 단계로 작용하지 않고 오히려 금속촉매 표면에 발생되어 침적된 탄소입자를 연속적으로 마찰하여 수소 및 미반응 메탄과 함께 층 외부로 배출하게 되므로 연속적인 조업이 가능하게 된다. 탄소가 금속촉매 표면에 침적된 금속촉매와 유동층반응기 외벽간의 마찰, 탄소가 침적된 금속촉매간의 마찰 또한 내부 방해판과 탄소가 침적된 금속촉매와의 마찰에 의하여 연속적으로 금속촉매입자로부터 탄소입자를 제거하므로써 높은 수율을 얻을 수 있다. 이러한 유동층을 이용한 공정의 유동층 특성 자료를 도출하기 위하여 Fe 촉매에 의한 메탄의 전환율을 연구하였다.

G.C.을 on-line으로 연결하고 6-port valve를 이용하여 G.C.로 공급하여 분석한다.



<그림 1> 촉매를 이용한 메탄 열분해 유동층 반응기.

2. 실험장치 및 방법

2.1. 실험장치

본 연구에서 사용한 유동층 반응장치는 Lab scale이며, 개략도는 <그림 1>와 같다. 반응기는 크게 유동층 반응기, 비산입자 포집부, 가스공급부 및 측정부로 구성된다. 유동층부는 내경 18.5 mm, 높이 0.5 m의 관형 석영관으로 제작하며, 유동층부 하부에 sintered quartz의 분산판을 설치한다. 유동층상부에는 입자간 마찰 및 입자와 반응기 기벽간의 마찰로 생성되어 배출되는 미세입자를 포집하여 마모도를 조사할 수 있게 필터를 설치한다. 반응기의 온도는 plenum과 유동층부를 관형 전기로에 위치하도록 하여 전기히터를 이용하여 조절하며 외부는 ceramic wool로 단열 한다. 유동화가스이며 반응물인 메탄은 실린더에 압축된 메탄(순도 99.9%)를 사용하며 안정된 공급을 위하여 정압기, 필터, 제습탑, 산소 제거탑을 통과한 후 MFC를 이용하여 공급한다. 또한 농도의 영향을 고찰하기 위하여 메탄과 질소를 MFC를 사용하여 조절하며 완전혼합 후 유동층으로 공급하기 위해 mixing chamber를 설치한다.

측정부는 동특성과 혼합도 및 반응정도를 외부 진단할 수 있는 압력요동신호 측정부와 반응기의 온도측정부, 가스농도측정부로 구성된다. 압력요동신호 측정부는 압력전달기, 압력전달기를 시동시키는 직류전원공급기, A/D 전환기, 측정된 신호를 계산, 기록하는 컴퓨터 부분으로 구성된다. 온도측정부는 유동층 각 높이에 따라 K-type 열전대를 사용하여 반응 중의 온도 변화를 측정한다. 반응기로 공급되는 CH₄의 농도와 반응후의 CH₄, H₂ 농도는 분산판 아래 plenum으로 공급되는 기체중 일부와 층상부에서 미분 제거용 filter를 거친 가스를 G.C.를 사용하여 분석하며 CH₄은 FID가 장착된 G.C.(Model 6890N, Aglient Co.)를 이용하여 분석하고 H₂는 TCD가 장착된 G.C.(Model 580, Gow-Mac Instrument Co.)를 이용하여 분석한다. 두 대의

2.2. 실험방법

유동층반응기에서 반응을 수행할 경우 각 운전조건에 따라 유동층을 형성하는 촉매 입자의 혼합, 운동성 및 반응가스의 흐름형태가 변하게되며 이는 CH₄ 반응전환율에 큰 영향을 미치게 된다. 또한 이것은 촉매의 이론적 활성능이 실제 조업운전시 이를 100% 사용하지 못하는 원인이 되기도 한다.

따라서 유동층에서 반응 특성을 고찰하기 위해서는 층내 현상에 대한 이해와 고찰이 동시에 수행되어야 한다. 고체의 유동화 특성중 가장 기초적이고 중요한 최소유동화속도는 온도 및 유동화가스의 점도에 큰 영향을 받기 때문에 조업 온도범위인 1000°C 에서 최소유동화속도 및 상온에서 1000°C 까지의 범위에서 최소유동화속도를 알아야만 정확한 조업변수를 결정할 수 있으므로 온도에 따른 최소유동화속도를 측정한다. 최소유동화속도는 유동층에 설치된 압력전달기를 이용하여 압력요동의 표준편차와 유속간의 선형관계를 이용하여 다양한 크기(0.715, 0.505, 0.359, 0.194mm)의 입자들에 대해 측정한다.

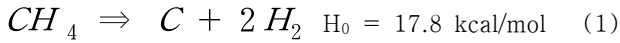
<표 1> 유동층반응기 열분해 실험조건.

particle size(mm)	0.09
Operation Temperature(K)	873~1273
CH ₄ Conc.(%)	100~10
L/D	0.5~3
Space Velocity(hr ⁻¹)	2,500~50,000

3. 결과 및 고찰

1) 메탄의 분해

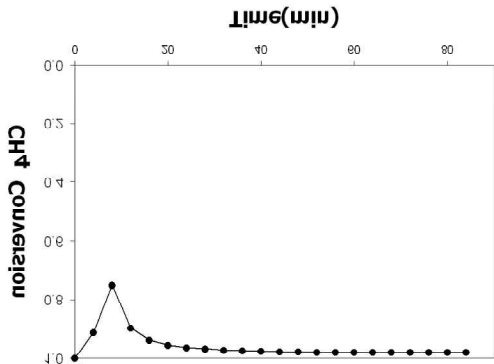
메탄의 열분해 반응은 매우 간단한 반응으로써 다음의 식(1)과 같은 반응만이 존재 한다.



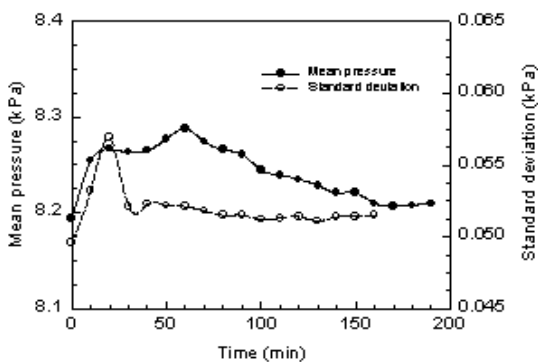
메탄의 분해반응은 흡열반응으로써 전환율은 온도에 크게 의존하며 반응온도와 더불어 높은 열전달을 요구한다. 기-고 유동층은 층하부에서 공급되는 기체에 의하여 층내에 기포가 형성되고 형성된 기포에 의하여 층내의 입자가 이동성을 가지게 되므로 층내의 유동화 입자가 이동하므로써 층내 전열면적이 커지고 열전달이 우수하여 진다. 또한 유동층내의 온도분포가 균일하고 본 반응과 같이 연속적으로 다량의 열을 공급하여야 하는 경우에 높은 전열강도로 인하여 층내 전 영역을 동일 온도로 유지할 수 있다.

2) 유동층에서 반응 특성

유동층에서 메탄의 분해에 의하여 생성되는 카본이 촉매입자에 침적되어 반응성의 감소가 나타난다. 이와 같은 특성이 그림2에 나타나 있다. 그림에서 전환율 감소가 나타나는 시점이 촉매에 침적된 탄소에 의하여 반응성의 감소가 일어나고 유동층내의 마찰에 의하여 마모된 탄소가 비산 유출되어 반응성이 회복되는 경향을 나타낸다. 이러한 특성은 그림 3의 유동층에서 측정된 압력운동의 표준편차와 평균압력으로 알 수 있다.



<그림 2> 촉매를 이용한 메탄 열분해 유동층 반응기.



<그림 3> 분해반응시 유동층 반응기에서 압력요동특성치

References

[1] Armor, J.N., The multiple roles for catalysis in the production of H₂. Appl. Catal. A: General, **176**, 159~176(1999).

[2] Geldart, D., "The Effect of Particle Size and Size Distribution on the Behaviour of Gas-Fluidised Beds", Powder Tech., Vol. 6, 201-214(1972)

[3] Pis, J. J., *et al.*, "Attrition of Coal Particles in a Fluidized Bed", Powder Tech., Vol. 66, 41-46(1991)

[4] Arena, U., *et al.*, "Evaluation of Attrition Rate Constants of Char Burning in Fluidized Beds by Means of laboratory-Scale Combustors", AIChE J., Vol. 32, 869-871(1986)

[5] Shanlou, P. A., Liu, Z. and Yates, J.G., "Hydrodynamic Influences on Particle Breakage in Fluidized Bed", AIChE J., Vol. 45, 809-817(1991)

[6] Bendart, J. S. and Piersol, A. G. : "Random Data", John Wiley, New York(1971).

[7] Cooper, G. R. and McGillem, C. D. : "Probabilistic Methods of Signals and System Analysis", Holt, Rinehart and Winston Inc.(1971).

[8] Choudhary, T.V., Sivadinarayana, C., Chusuei, C.C., Klinghoffer, A. and Goodman, D.W., Hydrogen production via Catalytic Decomposition of Methane. J. Catal., **199**, 9~18(2001).

[9] Choudhary, V.R., Banerjee, S. and Rajput, A.M., Continuous Production of H₂ at Low Temperature from Methane Decomposition over Ni-Containing Catalyst Followed by Gasification by Steam of the Carbon on the Catalyst in Two Parallel Reactors Operated in Cyclic Manner. J. Catal., **198**, 136~141(2001).

[10] Li, Y.D., Chen, J.L., Qin, Y.N. and Chang, L., Simultaneous Production of Hydrogen and Nanocarbon from Decomposition of Methane on a Nickel-Based Catalyst. Energy & Fuels, **14**, 1188~1194(2000).

[11] Muradov, N., CO₂-free Production of Hydrogen by Catalytic Pyrolysis of Hydrocarbon Fuel. Energy & Fuels, **12**, 41~48(1998).

[12] Shah, N., Panjala, D. and Huffman, G.P., Hydrogen Production by Catalytic Decomposition of Methane. Energy & Fuels, **15**, 1528~1534(2001).