

## 천연가스 열분해에 의한 수소 생산 : 열역학적 해석

윤영호\*, 박노국\*, 장원철\*, 이태진\*, 허 탁\*\*, 이병권\*\*\*, 백영순\*\*\*\*

\*영남대학교 응용화학공학부, \*\*건국대학교 신소재공학과

\*\*\*한국과학기술연구원 환경·공정연구부, \*\*\*\*한국가스공사 LNG기술연구센터

## Hydrogen Production by Pyrolysis of Natural Gas : Thermodynamic Analysis

Y.H. Yoon\*, N.K. Park\*, W.C. Chang\*, T.J. Lee\*, T. Hur\*\*, B.G. Lee\*\*\*, Y.S. Baek\*\*\*\*

\*School of Chemical Engineering & Technology, Yeungnam Univ.

\*\*Department of Materials Chemistry & Engineering, Konkuk Univ.

\*\*\*Environment & Process Technology Division, KIST

\*\*\*\*LNG Technology Research Center, KOGAS

### ABSTRACT

Methane can be converted directly to hydrogen by pyrolysis. The reaction is highly endothermic and heat must be supplied at high temperatures. Gibbs free energy minimization calculations have been carried out for the methane pyrolysis to determine equilibrium products. The calculation parameters are the temperature, the initial H/C ratio, the pressure and Gibbs energies of each substance. Methane, ethylene, acetylene, benzene, naphthalene, and hydrogen are the main products. Excluding hydrogen, it is observed that ethylene and aromatics(benzene+naphthalene) are predominant products below 1400K, whereas acetylene is significantly formed above 1400K. Hydrogen dilution increases the selectivities for ethylene and acetylene and decreases the selectivity for aromatics. Increasing the pressure also decreases the decomposition of methane.

**주요기술용어** : Methane(메탄), Hydrogen(수소), Pyrolysis(열분해), Carbon black(카본블랙), Thermodynamic equilibrium(열역학적 평형)

### 1. 서 론

수소에너지는 미래의 청정에너지원 가운데

하나로 미래의 궁극적인 대체에너지원 또는 에너지매체로 평가되고 있다. 현재까지 수소는 물, 바이오매스, 석탄 및 탄화수소로부터 제조하는

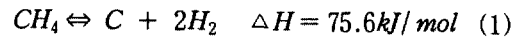
방법이 다양하게 보고되어 있다. 최근 국내 전문가 집단으로 구성된 에너지관리공단의 수소 에너지연구회에서 천연가스 수증기 개질, 천연가스 플라즈마 분해, 천연가스 열분해, 물의 전기분해, 저온 열화학 사이클을 이용한 물 분해, 생물학적 기술을 이용한 물 분해, 광 촉매를 이용한 물 분해 등을 유망한 수소제조기술로 분류하였다<sup>1)</sup>. 각각의 장단점을 떠나 수소의 대량 생산에 적합한 기술로는 물보다는 천연가스를 활용하는 것임에 틀림이 없다.

천연가스의 직접분해기술은 기존의 수증기 개질법과 달리 이산화탄소의 발생이 없고, 부산물로 얻어지는 고순도의 탄소를 얻을 수 있는 장점까지 있다. 천연가스 직접 분해기술은 열분해법과 플라즈마 분해법으로 대별할 수 있으며 열분해법에는 고온 열분해법과 촉매 분해법이 있다. 이 중 플라즈마 분해법은 비교적 많은 연구가 진행되어 상업화 진입단계에 있으나, 과도한 전기 에너지의 사용으로 경제성 측면에서 부정적인 요소가 있다. 또한, 대형화시에는 기술적으로 극복되어야 할 여러 가지 어려운 점을 내포하고 있어 최근에는 열분해법에 대한 관심이 더 높아지는 추세에 있다<sup>2)</sup>. 천연가스의 열분해 기술은 미국의 Florida Solar Energy Center, Brookhaven National laboratory, 러시아의 IVTAN을 비롯한 일부 기술선진국을 중심으로 연구가 비교적 활발히 진행되고 있으나, 아직 관련기술이 안정화되지는 못한 상태에 있다. 또한 천연가스의 촉매 분해로 열분해보다 낮은 온도범위인 800~900°C로 반응을 진행시킬 수 있으나, 탄소증착에 의한 촉매의 비활성 문제가 극복과제로 남아 있다. 이를 해결하기 위한 수단으로 최근에는 탄소계통의 촉매를 활용하는 방법이 활발히 연구되고 있다<sup>3,4)</sup>.

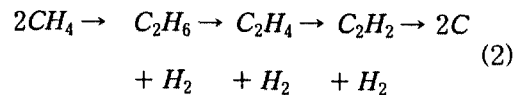
본 연구에서는 아직까지 안정화되지 못한 기술인 천연가스 열분해에 대한 인식의 폭을 보

다 넓히고자 우선적으로 열역학적 해석을 수행하였다. 천연가스는 주로 메탄(83~97%)으로 구성되어 있으며, 메탄이 열역학적으로 가장 안전하므로 열분해 대상물질을 메탄으로 하였다. 메탄의 열분해에 대한 열역학적 해석 결과는 다양하게 보고되어 있지만<sup>5-9)</sup>, 서로 간에 일치하지 않는 부분들이 많이 있다. 이러한 이유는 열분해에 의해 기대되는 성분들의 종류와 개수에 서로 다르게 고려하였기 때문이다.

메탄의 분해반응은 다음과 같은 흡열반응이다.



그러나 고온에서는 단순히 메탄이 탄소와 수소로 분해되는 것이 아니라 생성된 라디칼들의 재조합으로 다양한 부산물들이 합성될 수 있다. 재조합의 반응단계는 발열반응으로 알려져 있다. 일반적으로 메탄의 분해과정은 탈수소화 과정을 반복하여 다음과 같은 단계로 진행된다고 이해되고 있다<sup>6)</sup>.



또한 방향족인 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> 및 C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>도 부산물로 관찰<sup>9)</sup>되는 등 매우 복잡한 반응기구에 의해서 반응이 진행된다. Gueret 등<sup>5)</sup>은 열역학적 해석에서 14개의 성분들(H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, CH<sub>3</sub>·, C<sub>2</sub>H·, H·)을 고려하였고, 그 가운데서 5개가 주요 성분(H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)이라 하였다. 그러나, 그들은 기상 성분만 고려하였지 고체상의 탄소석출은 전혀 고려하지 않았다.

이러한 관점에서 본 연구에서는 먼저 단일반응단계로 반응이 진행된다는 가정으로 예비적으

로 개략적인 열역학적 평형계산을 한 후에, 복잡한 반응단계를 고려하여 가능한 모든 생성물들의 분포를 계산해 보고, 특정온도 구간에서 의미 있는 성분들(0.1% 이상 존재하는 성분)만의 다양한 변수에 따른 영향을 알아보았다.

## 2. 열역학적 해석

반응 혼합물이 열역학적 평형상태에 있을 때의 혼합물 전체의 Gibbs 자유에너지는 최소치를 갖는다는 것으로부터 혼합물의 구성비를 계산할 수 있다. 열역학적 평형 계산은 고전적으로 평형상수법<sup>10)</sup>으로도 구해져 왔지만, 화학반응에 대한 정보를 전혀 필요로 하지 않는다는 장점 때문에 자유에너지 최소화법이 더 많이 애용되고 있다.

반응계에서 전체자유에너지는 다음과 같이 주어진다.

$$G_t = \sum_{i=1}^N n_i G_i^o + RT \sum n_i \ln(f_i/f_i^o) \quad (3)$$

기상반응에서는  $f_i = \phi_i y_i P$ 이며, 열분해반응이 일어나는 조건인 고온에서는 압력이 높지 않으면 이상기체로 볼 수 있어  $\phi_i$ 를 1이라고 가정한다. 또한 혼합물 전체의 물질수지는 다음의 원소수지식을 만족시켜야 한다.

$$\sum_{i=1}^N n_i a_{ji} = b_j, \quad j=1, \dots, K \quad (4)$$

여기서  $a_{ji}$ 는  $i$ 성분에 포함된  $j$ 원소의 수를 나타내며,  $b_j$ 는 혼합물내의  $j$ 원소의 총량을 지칭하며, 본 연구에서는 C, H 2종류의 원소에 대해서 주어진다.

따라서 반응혼합물이 열역학적 평형상태에 있을 때의 조성은 (4)식을 만족시키면서 주어진 온도와 압력에 따라서 결정되는  $G_t$ 를 최소화하는  $n_i$ 를 계산함으로써 구할 수 있다. 실제 계산과정에 대한 자세한 설명(사용된 library routine,

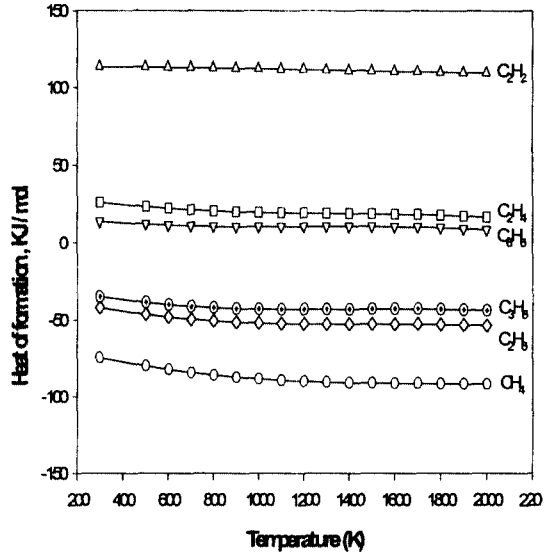


Fig. 1. Enthalpy of formation of different hydrocarbons as a function of temperature.

flow chart 등)은 참고문헌<sup>11)</sup>에 상세히 기술되어 있다. 사용된 algorithm으로 계산된 평형조성은 계 내에 존재할 것으로 가정되는 성분들의 선택과 선택된 성분들의 열역학 데이터의 정확도에 의해서 크게 영향을 받는다. 열역학적 평형계산을 위한 열용량, 생성엔탈피, 생성엔트로피 등의 데이터는 다양한 문헌<sup>12,13)</sup>에 의해서 수집하여 사용하였다.

## 3. 결과 및 검토

### 3.1 생성 엔탈피 및 생성 자유에너지

메탄의 열분해에서 생성물로 기대된다고 알려져 있는 대표적인 성분들에 대한 생성 엔탈피와 자유에너지를 온도의 함수로 Fig. 1 및 Fig. 2에 각각 나타내었다. Fig. 1은 탄소와 수소로부터 생성되는 각종 탄화수소의 생성 엔탈피를 나타낸 것이다. 포화탄화수소로부터 불포화탄화수소의 전환은 에너지가 필요하다는 것을 나타내고 있다. 이는 C—C 단일결합의 결합에너지가

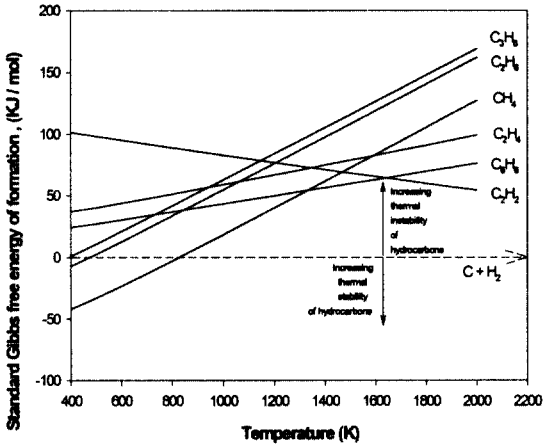


Fig. 2. Standard free energy of formation of some hydrocarbons as a function of temperature.

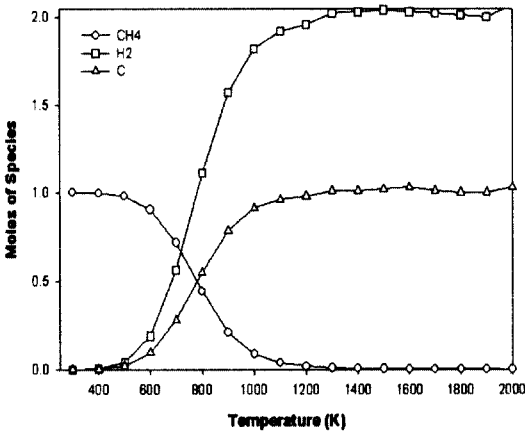


Fig. 3. Mole numbers of species formed from one initial mole of methane at thermodynamic equilibrium  $H/C=4$ ,  $P=1\text{atm}$ . Two species are taken into account by the calculation.

347 kJ/mol이며,  $C=C$  이중결합의 결합에너지가 615 kJ/mol이며,  $C\equiv C$  삼중결합의 결합에너지가 811 kJ/mol인 것과 잘 일치하고 있다. 메탄에서 아세틸렌을 생성시키는데 가장 많은 에너지가 필요하다는 것을 알 수 있다. 일반적으로 포화탄화수소의 분자량이 적으면 적을수록 열분해에 의해서 에틸렌이나 아세틸렌을 생성시키는데 필요한 에너지가 많이 소요되는 것으로 알려져 있

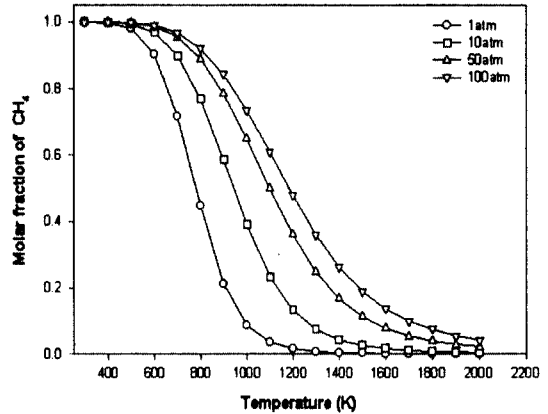


Fig. 4. Molar fraction of methane at thermodynamic equilibrium for different pressures,  $H/C=4$ . Two species are taken into account by the calculation.

기 때문에 메탄이 열분해를 일으키기에 가장 어렵다는 것을 알 수 있다.

생성 자유에너지는 화학반응의 가능성을 나타내는 척도이며 원소로부터 얻어지는 탄화수소들의 상대적인 안정성을 비교하는데 유용하게 사용되고 있다. 주어진 온도에서 가장 낮은 생성 자유에너지는 가장 안정한 화합물을 나타내고 있다. 원소 성분인  $C$ ,  $H_2$ 에 비해 생성 자유에너지가 큰 온도범위에서만 탄화수소들이 불안정해진다. 따라서 Fig. 2에서 나타난 바와 같이 메탄은 800K 이상의 온도에서만 불안정해져서 분해될 수 있다는 것을 시사한다. 1300K 근처의 온도에서 벤젠이 메탄보다 안정하다는 것을 보이고 있다. 아세틸렌이나 에틸렌이 메탄보다 안정해지는 온도는 1500K 근처이다. 따라서 메탄의 열분해로 기대되는 생성물로는 벤젠이 가장 낮은 온도(1300K)에서 가능하고, 아세틸렌이 1480K에서, 에틸렌이 1580K에서 나타날 수 있다. 이처럼 메탄의 열분해를 위해서는 많은 에너지가 필요하고 상당한 고온의 유지가 되어야만 한다는 것을 알 수 있다. 그러나 (2)의 반응기구적으로 보면 메탄이 가장 먼저 생성되기 때문에

단순히 생성 자유에너지의 비교에 의한 상대적인 안정성으로 기대되는 생성물을 완전하게 예견하기에는 어려움이 많다. 따라서 열역학적 평형계산으로 각 온도범위에서 가능한 생성물들을 찾아보는 것이 필요하다.

### 3.2 단일반응단계를 가정한 경우

우선적으로 메탄의 열분해반응이 수소와 탄소 이외의 부산물이 전혀 없다는 전제 하에 단순히 (1)식으로만 진행될 때의 평형계산을 수행하였다. 이러한 단일반응단계는 기상 성분이 2개밖에 되지 않기 때문에 다음과 같이 간단하게 계산되어진다.

$$K_y = y_{H_2}^2 / y_{CH_4} \quad (5)$$

$$K_p = P_{H_2}^2 / P_{CH_4} = (y_{H_2}^2 / y_{CH_4}) Pt \quad (6)$$

Fig. 3에 1기압에서 메탄 1몰의 열분해에서 온도에 따른 생성물들의 몰변화를 나타내었다. 이때 탄소는 생성된 수소의 1/2만큼 생성된다고 예측한 결과이다. 메탄의 열분해는 비교적 낮은 온도에서(>500K)도 시작되지만 >1500K 이상의 고온에서 거의 반응이 완결된다는 것을 알 수 있다. 따라서 메탄의 열분해반응을 진행시키려면 원활한 에너지의 공급이 절대적으로 필요하다.

Fig. 4에 압력변화에 따르는 메탄 몰분율의 변화를 나타내었다. 압력이 높을수록 평형상수( $K_y$ ) 값이 작아져서 메탄의 열분해가 시작되는 온도가 높아지며 열분해의 완결 온도 또한 높아지는 경향을 보이고 있다. 이는 압력이 높을수록 메탄의 열분해를 일으키는데 더 높은 반응온도(더 많은 에너지의 공급)가 요구된다는 것을 시사한다.

Fig. 5에 수소의 회석효과를 나타내었다. 메탄을 1몰로 고정시키고, 초기에 수소를 1몰, 2몰, 3

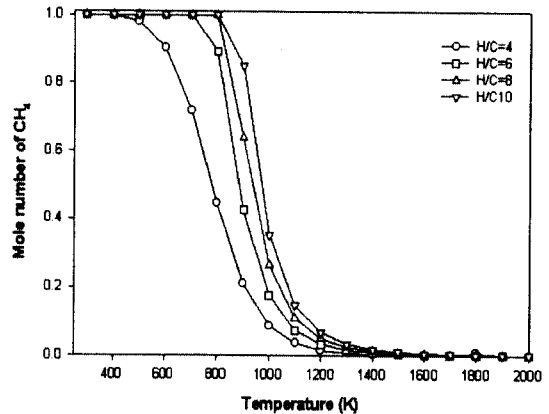
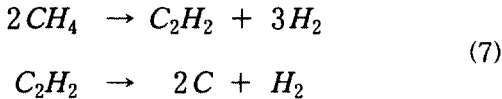


Fig. 5. Mole numbers of methane formed from one initial mole of methane at thermodynamic equilibrium for different dilutions,  $P=1$  atm. Two species are taken into account by the calculation.

몰을 같이 넣어줄 때의 효과를 비교한 것이다. 초기에 공존하는 수소의 몰비에 상관없이 반응 후 메탄의 몰분율( $y_{CH_4}$ )은 같은 온도에서는 같은 값을 가지므로 비교를 위하여 초기의 메탄의 몰분율( $y_{CH_4}$ )로 나누어(normalization: 정규화) y축에 나타내었다. 이와 같이 정규화하여 반응되는 메탄의 몰수로 회석효과를 비교하는 것이 마땅하다. 그림에 나타난 바와 같이 수소가 초기부터 공존하면  $CH_4$ 의 열분해가 시작하는 온도가 높아지게 된다. 반응물로 메탄만 있을 때는 낮은 온도(<500K)에서도 분해가 가능하다. 그러나 수소가 1:1로 존재하면 700 K까지는 전혀 열분해가 일어나지 않게 되며, 수소가 3:1로 존재하면 900K 정도에서 열분해가 일어나게 된다. 이와 같은 경향은 생성물(수소)이 존재하면 반응이 지연된다는 것을 나타낸다. 수소 회석효과는 반응온도가 높을수록 더욱 뚜렷해진다. 이러한 반응 지연에 대한 수소의 회석효과는 이미 잘 알려져 있는 현상이다<sup>5,6,14-17</sup>. 그러나, 수소의 회석효과는 탄소 형성의 감소에 더욱 영향을 미치고<sup>5,18</sup>, 아세틸렌 및 벤젠과 같은 부산물의 선택도에도 크

계 영향을 미치는<sup>5,6)</sup> 것으로 보고되어 있으므로 다양한 성분들을 고려한 결과를 해석한 이후에 다시 논의하기로 한다.

메탄의 고온 열분해에서 수소를 제외한 주 부산물이 아세틸렌이라고 알려져 있으므로 반응단계를 다음과 같이 구성하여 부산물인 아세틸렌



의 평형조성을 계산해 볼 수 있다.

아세틸렌의 분해반응의 평형상수가 대단히 크므로 대부분의 온도에서 한 개의 반응(메탄의 분해반응)만 일어날 때와 같다고 여겨진다. 실제로 1400 ~ 1500K 근처에서 아세틸렌이 소량 생성되기 시작하여 온도의 증가에 따라 아세틸렌은 지속적으로 증가하였다. 1800K 근처에서 중간체(아세틸렌)의 효과가 나타나 수소의 조성이 오히려 약간 줄어들었다. 이처럼 고려하는 생성물의 성분들의 수가 늘어날 때마다 생성물의 분포는 영향을 받기 때문에 다양한 성분계에 대한 열역학적 평형 계산이 필요해진다.

### 3.3 가능한 최대의 성분수를 고려한 경우

메탄의 열분해반응에 대해서 지금까지 문헌에서 고려한 가장 많은 성분들의 수는 14개이다. 이들은 분자(H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), 라디칼(CH<sub>3</sub>·, C<sub>2</sub>H·), 원자(H)들로 구별할 수 있다. 그러나, 실험적으로 나프탈렌 및 톨루엔이 생성물로 검출되고 있으며<sup>9,19)</sup>, 고체 탄소는 분명하게 생성되므로 고려하여야 마땅하다. 또한 Olsvik과 Billaud<sup>20)</sup>이 제안한 반응기구 상에서 가능한 분자와 라디칼인 C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>·, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>·, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>· 등도 고려하여 보고자 한다. 따라서 본 연구에서는 최

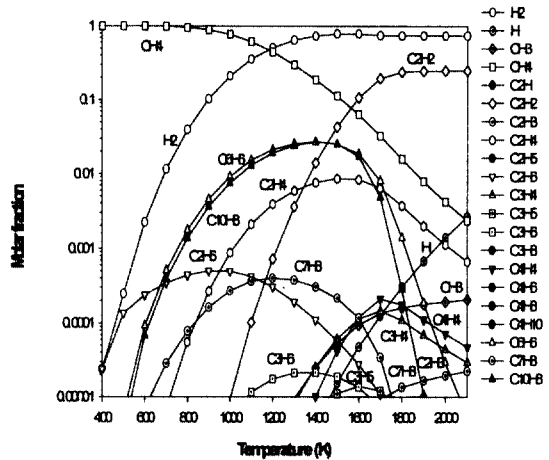


Fig. 6. Molar fractions at thermodynamic equilibrium H/C=4, P=1 atm. Twenty one species are taken into account by the calculation.

대로 가능한 성분들의 수를 분자(C, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>) 및 라디칼(H·, CH<sub>3</sub>·, C<sub>2</sub>H·, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>·, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>·, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>·)을 전부 고려한 22개로 하였다. 열역학적 평형계산의 시작은 Gueret 등<sup>5)</sup>과 완전히 같은 14개 성분으로 하여 결과를 비교하여 본 연구에서 적용한 방법의 타당성을 검증한 후에 22개 성분까지 확대하여 시행하였다. Gueret 등<sup>5)</sup>의 결과와 거의 일치한 계산 결과는 본 연구에서 적용한 자유에너지 최소화법의 algorithm이 타당하다는 것을 보여준다.

Fig. 6에 고체탄소를 제외한 21종의 탄화수소, 수소 및 라디칼의 평형조성을 나타내었다. 에탄, 프로판 등과 같은 포화탄화수소와 라디칼들은 평형조성이 매우 낮게 나타나 복잡성을 피하기 위하여 0.1% 이상의 조성을 가지는 성분 6개만에 대한 평형조성을 Fig. 7에 다시 나타내었다. Fig. 7에서 보면 1300 - 1500K 온도까지는 에틸렌, 벤젠, 나프탈렌 등이 우세하게 나타나지만, 그 이상의 온도에서는 아세틸렌이 주 부산물로

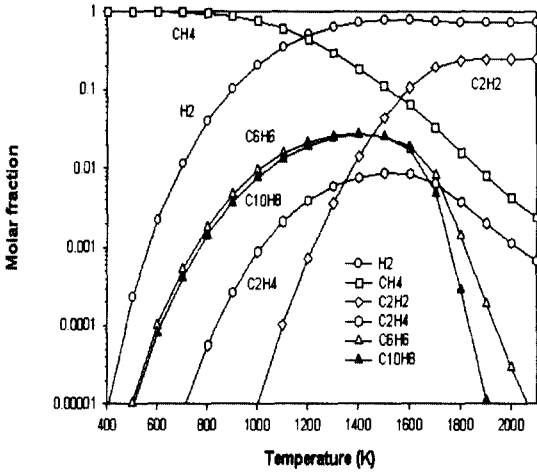


Fig. 7. Molar fractions at thermodynamic equilibrium  $H/C=4$ ,  $P=1$  atm. Six species are taken into account by the calculation.

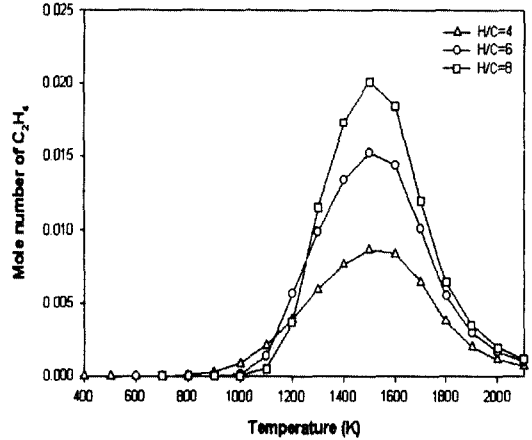


Fig. 9. Mole numbers of ethylene formed from one initial mole of methane at thermodynamic equilibrium for different dilutions,  $P=1$  atm. Six species are taken into account by the calculation.

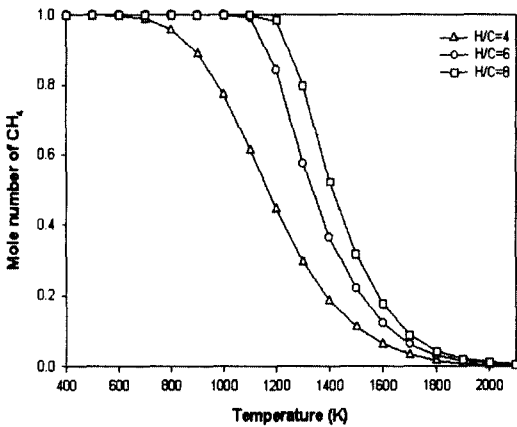


Fig. 8. Mole numbers of methane formed from one initial mole of methane at thermodynamic equilibrium for different dilutions,  $P=1$  atm. Six species are taken into account by the calculation.

생성됨을 알 수 있다. 특히 고온 영역에서는 방향족들은 급격한 감소를 보이고 있다. 이러한 현상은 탄화수소들의 안정성을 보여주는 Fig. 2의 결과와 잘 일치하며, 온도가 높아질수록 수소를 많이 포함한 생성물들이 보다 수소가 적게 포함

된 생성물들로 전환된다는 (2)식의 반응단계를 잘 설명하고 있다.

수소의 회석효과를 메탄, 에틸렌, 아세틸렌, 방향족(벤젠+나프탈렌)에 대하여 각각 나타낸 것이 Fig. 8, Fig. 9, Fig. 10 및 Fig. 11이다. 회석조건은 단일성분계에서도 언급하였듯이 메탄을 1몰로 고정시켰고, 결과는 메탄의 몰분율로 나누어(normalization) 나타낸 것이다. Fig. 8에서 보면 수소의 회석효과는 단일반응계와 마찬가지로 메탄의 열분해가 시작하는 온도가 높아지게 되는데 이는 생성물인 수소가 존재하면 반응이 지연된다는 것을 의미한다. 이러한 반응의 지연은 여타 생성물들의 생성에 상반되는 결과를 이끌어내기도 하는데, 에틸렌과 아세틸렌의 증가(Fig. 9, Fig. 10)와 방향족의 감소(Fig. 11)로 나타나고 있다. 특히 수소의 회석량에 따른 에틸렌의 증가율이 아세틸렌의 증가율보다 높게 나타난 결과들은 Gueret 등<sup>5)</sup>의 보고와 잘 일치하고 있다.

다성분계에 대한 압력의 효과 역시 단일반응계에 대한 결과와 동일하게 나타났다. 즉 압력을

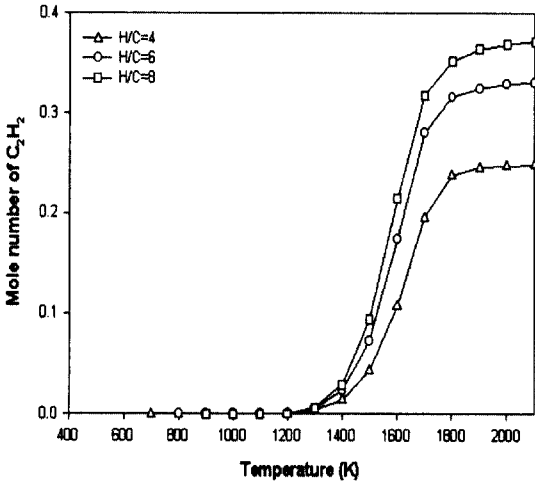


Fig. 10. Mole numbers of acetylene formed from one initial mole of methane at thermodynamic equilibrium for different dilutions, P=1 atm. Six species are taken into account by the calculation.

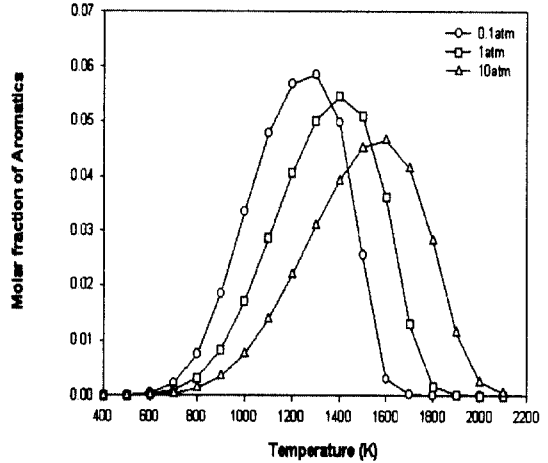


Fig. 12. Molar fraction of aromatics at thermodynamic equilibrium for different pressures, H/C=4. Six species are taken into account by the calculation.

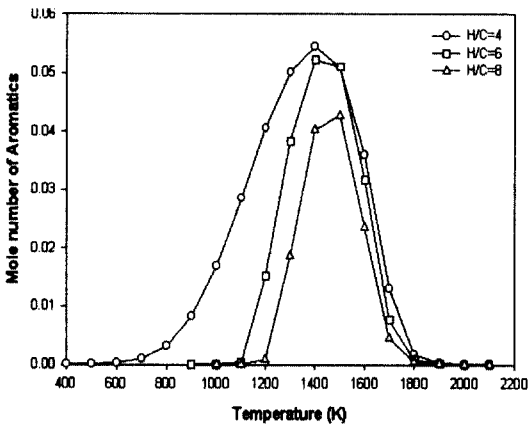


Fig. 11. Mole numbers of aromatics formed from one initial mole of methane at thermodynamic equilibrium for different dilutions, P=1 atm. Six species are taken into account by the calculation.

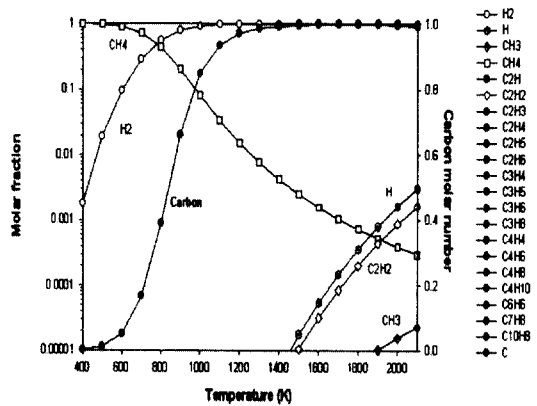


Fig. 13. Molar fractions at thermodynamic equilibrium H/C=4, P=1 atm. Twenty two species are taken into account by the calculation.

증가시키면 메탄의 분해와 아세틸렌의 생성이 감소한 반면에 에틸렌의 생성은 증가하였다. 이는 고압에서 C-C결합과 C-H결합의 분해가 더욱 어렵다는 것을 시사하고 있다. 방향족(벤젠+나프탈렌)에 대해서는 다소 복잡한 경향을 보이

는데 그 결과를 Fig. 12에 나타내었다. 1400K 이하의 온도에서는 압력이 낮을수록 방향족이 많이 생성되지만 1400K 이상의 온도에서는 반대로 압력의 증가에 따라 방향족이 많이 생성됨을 나타낸다.

Fig. 13에 고체탄소를 고려한 모든 성분들(24종)의 평형조성을 나타내었다. 모든 온도구간에



서 궁극적인 생성물은 수소와 탄소만이라는 것을 알 수 있다. 극히 고온에서 극미량의 수소 라디칼과 아세틸렌이 생성되어 탄소의 물생성이 다소 줄어들게 된다. 이러한 결과는 고온의 충격관 실험에서 탄소생성의 최적온도가 존재한다는 사실과 잘 일치하고 있다.

열역학적 평형계산 결과로부터 메탄의 고온 열분해반응이 탄소와 수소의 단일결합에서 이중결합 생성물들(방향족 및 에틸렌)과 삼중결합 생성물(아세틸렌)의 단계적 반응단계를 경유하여 수소를 생성한다고 결론지을 수 있다.

#### 4. 결 론

메탄의 고온 열분해반응에 대한 열역학적 평형계산으로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 메탄의 열분해를 위해서는 적어도 1400K 이상의 고온의 유지가 필요하며, 의미있는 생성물로 메탄과 수소 및 탄소는 물론이고, 에틸렌, 아세틸렌, 벤젠, 나프탈렌은 반드시 고려하여야 한다.
- 2) 생성물인 수소의 회석효과는 반응의 지연을 나타내고, 에틸렌 및 아세틸렌은 증가시키고, 방향족들은 감소시킨다.
- 3) 압력의 증가는 메탄의 분해와 아세틸렌의 생성을 감소시키는 반면에 에틸렌과 방향족들에 대해서는 반대경향을 나타낸다.
- 4) 단일결합(에탄 등), 이중결합(아세틸렌, 방향족), 삼중결합(아세틸렌)을 경유하는 단계적 반응경로를 거쳐서 수소와 고체탄소를 생산한다.

#### 후 기

본 연구는 에너지관리공단의 대량 수소제조

의 연구의 일환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

- 1) 남기석 외 14인 : "수소에너지기술", 에너지관리공단 수소에너지연구회, 도서출판어화, 2001.
- 2) Hydrogen R&D Program, U.S. Department of Energy, 1999.
- 3) N. Muradov : "Thermocatalytic CO<sub>2</sub>-free Production of Hydrogen from Hydrocarbon Fuels", Proceedings of the 2000 DOE Hydrogen Program Review, NREL/CP-570- 28890, 2000.
- 4) N. Muradov : "CO<sub>2</sub>-free Production of Hydrogen by Catalytic Pyrolysis of Hydrocarbon Fuel", Energy & Fuels, Vol. 12, No. 1, 1999, p. 41.
- 5) C. Gueret, M. Daroux, and F. Billaud : "Methane Pyrolysis: Thermodynamics", Chem. Eng. Sci., Vol. 52, No. 5, 1997, p. 815.
- 6) A. Holmen., O. Olsvik, and O. A. Rokstad : "Pyrolysis of natural gas: chemistry and process concepts", Fuel Proc. Tech., Vol. 42, 1995, p. 249.
- 7) M. Steinberg : "Production of Hydrogen and Methanol from Natural Gas with Reduced CO<sub>2</sub> Emission", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 23, No. 6, 1998, p. 419.
- 8) A. W. Weimer., J. Dahl, J. Tamburini, A. Lewandowski, R. Pitts, C. Bingham, and G. C. Glatzmaier : "Thermal Dissociation of Methane Using a Solar

- Coupled Aerosol Flow Reactor", Proceedings of the 2000 DOE Hydrogen Program Review, NREL/CP-570-28890, 2000.
- 9) J. H. Lunsford : "Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21st century" Catalysis today, Vol. 63, 2000, p. 165.
  - 10) C. Gueret : "Valorisation du methane en hydro-carburessuperieurs : etude parametri-que et modelecinetigue Ph. D. Thesis, INPL-ENSIC, 1993.
  - 11) 서정찬: "Modified Hydride VPE (MHVPE)법을 이용한 GaN 증착공정의 열역학적 해석에 관한 연구" 석사학위논문, 영남대학교, 2001.
  - 12) C. R. Robert., M. P. John, and E. P. Bruce : "The Properties of Gases & Liquids", 4th ed., McGraw-Hill, 1986.
  - 13) JANAF Thermochemical Tables, National Standard Reference Data Series, Vol.37, U.S. Bureau of Standards, Washington, 1971.
  - 14) E. Ranzi, M. Dente, A. Costa, and V. Bruzzi : "Thermal decomposition of methane : a mechanistic kinetic scheme", Ing. Chem. Ital., Vol 24, No. 1-2, 1988, p. 2.
  - 15) T. Kunugi, T. Tamaru, and T. Naito : "New acetylene process uses hydrogen dilution", Chem. Eng. Prog., Vol. 57, No. 11, 1961, p. 43.
  - 16) Yampolskii, P. Yu, M. D. Gordon, and K. P. Lavrovskii : "Investgation of methane pyrolysis in a graphite reactor", Neftekhimiya, Vol. 8, No. 2, 1968, p. 198.
  - 17) B. Eisenberg and H. Bliss : "Kinetics of methane pyrolysis", Chem. Eng. Prog., Symp. Ser., Vol. 63, No. 27, 1967, p. 3.
  - 18) F. G. Billaud, F. Baronnet, and C. P. Gueret : "Thermal coupling of methane in a tubular flow reactor" Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 32, 1993, p. 1549.
  - 19) D. B. Murphy, R. W. Carroll, and J. E. Klonowski : "Analysis of products of high-]temperature pyrolysis of various hydrocarbons carbon, Vol. 35, No. 12, 1997, p. 1819.
  - 20) O. Olsvik and F. Billaud : "Thermal coupling of methane : a comparison between kinetic model data and experimental data", Thermochim. Acta., Vol. 232, 1994, p. 155.