

천연가스 열분해에 의한 수소 및 카본 생산

윤영호*, 박노국*, 이종대*, 이태진*, 장원철**, 이병권***, 안병성***

*영남대학교 응용화학공학부 국가지정연구실

**주식회사 풍남반도체 테크, 기술연구소

***한국과학기술연구원 반응매체연구센터

Hydrogen and Carbon Black Production by Pyrolysis of Natural Gas

Y.H. Yoon*, N.K. Park*, J.D. Lee*, T.J. Lee*, W.C. Chang**, B.G. Lee***, B.S. Ahn***

*National Research Laboratory, School of Chemical Engineering & Technology,
Yeungnam University

**Pungnam Semiconductor Tech. Co., Ltd

***Reaction Media Research Center, KIST

ABSTRACT

The pyrolysis for production of hydrogen and high quality carbon black from natural gas were studied. The reactivities in tubular reactor and FVR(free volume reactor) for the methane pyrolysis were compared. In order to prevent the formation of undesirable carbon product such as pyrocarbon, the FVR was designed. The hydrogen yield and the formation of carbon black from methane pyrolysis in this reactor were investigated at temperature range between 1443 and 1576K. From the result of TEM(transmission electron microscopy) analysis, it was confirmed that the CFC(catalytic filamentous carbon) was formed without pyrocarbon.

주요기술용어 : Methane(메탄), Pyrolysis(열분해), Carbon(탄소), Phrocarbon(파이로카본), Hydrogen(수소)

1. 서 론

수소를 생산하는 방법으로는 물분해를 통한 수소생산이 이상적이겠으나 현재의 기술력과 경제성을 고려할 때 21세기의 상당기간 실현되기 어려운 기술이다. 그러나 대체에너지원으로 주목받고 있는 수소에너지의 전망으로 볼 때 대량 생

산은 무엇보다도 중요하다. 이에 다양한 기술이 개발되고 있으며 연구 중에 있다⁽¹⁾. 그 중에서 스팀 개질(reforming)에 의하여 수소를 제조하는 기술이 일반적으로 많이 사용되고 있는데, 이 방법은 필연적으로 이산화탄소(CO₂)를 발생시키는 문제점을 가지고 있다. 이산화탄소는 지구온난화와 관련하여 국제적으로 기후협약을 맺어 감축

하고자 하는 배출물이므로 스팀 대신에 메탄(CH₄)이 주성분인 천연가스를 열분해하여 수소를 제조하는 신기술이 개발되고 있으며 열분해 방법에 따라 고온 열분해, 촉매분해, 용융 금속 열분해 등으로 나눌 수 있다⁽²⁾. 이러한 열분해 기술의 가장 큰 특징은 수소의 생산과 함께 공업적으로 유용한 성분인 carbon black을 동시에 얻을 수 있다는 데 있다⁽³⁻⁴⁾.

고품질 carbon black의 생산은 에너지 소비적인 열분해 공정에서 경제성을 증대시키기 위하여 반드시 필요한 부분이다. 반면 이러한 좋은 이점이 있음에도 경제성 있는 공정이 되지 못한 이유는 carbon black과 함께 생성되는 pyrocarbon에 기인한다. 반응 중 생성되는 pyrocarbon은 반응기 벽면에서부터 성장하여 효과적인 열에너지 및 복사에너지 전달을 방해하며 심하게는 blocking 현상을 일으킨다. 이러한 pyrocarbon을 억제하기 위한 반응기 설계가 천연가스 열분해 반응에서 중요한 부분으로 인식되고 있다.

본 연구의 목적은 천연가스 고온 열분해의 기초적인 반응기 형태인 관형반응기와 내부에 발

열체를 삽입한 형태인 FVR(Free Volume Reactor)을 사용하여 수소제조와 고품위 카본생성 그리고 pyrocarbon 생성 특성을 비교하여 고온 열분해 공정의 건전성을 확인하고자 하는 것이다.

2. 실험방법

2.1 관형반응기에서 천연가스 열분해

천연가스 열분해의 기초반응특성을 조사하기 위한 실험 장치를 Fig. 1에 나타내었다. 반응기는 길이 780mm, 외경 20mm인 석영재질의 관형반응기를 사용하였으며 반응이 진행되는 동안 반응기내의 온도변화를 측정하기 위하여 내부에 열전대(K-type)를 설치하였다. 반응기 하단에 pyrex 재질의 트랩을 연결하여 반응 후 생성되는 카본을 포집하였다. 카본 및 응축성 부산물로부터 분석기의 오염을 방지하기 위하여 반응기 출구의 가스를 필터와 냉각 트랩을 통과 시켰다. 반응물인 메탄의 유량은 MFC(mass flow controller, Brooks/5850E)로 조절하였으며, 반응기 상부에서 하부로 유입하였다. 반응기의 온도

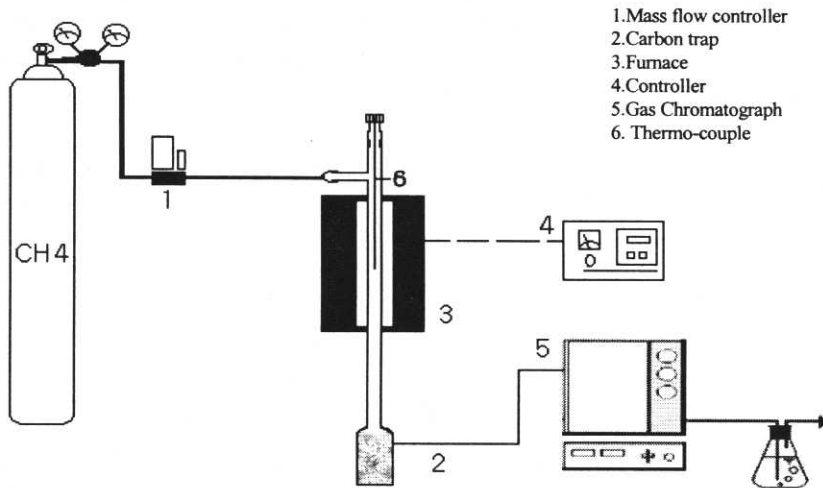


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus with tubular reactor.

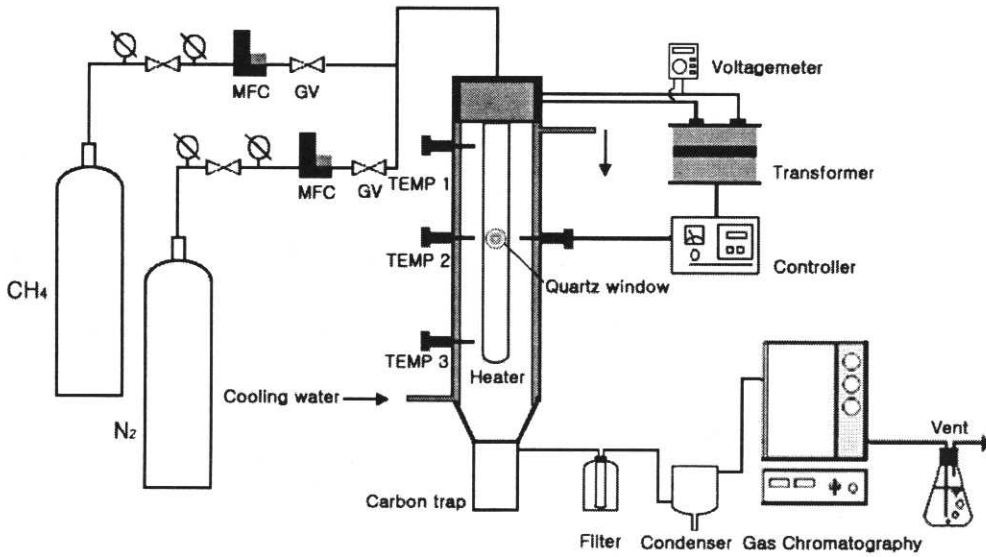


Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus.

조절은 전기로 중심부에 설치된 열전대(K-type)와 PID 컨트롤러가 장착된 온도조절기로 조절하였다. 반응가스와 생성가스는 Porapak-Q(10ft)칼럼과 TCD(Thermal Conductivity Detector)가 장착된 GC(Gas Chromatograph, Shimadzu 8A)로 분석하였다.

2.2 FVR에서의 천연가스 열분해

FVR(Free Volume Reactor)의 개략도와 상세도를 각각 Fig. 2와 Fig. 3에 나타내었다. 반응기는 내경 165mm, 길이 950mm인 SUS316재질의 원통형으로 반응기 중심부에 길이 504mm, 직경 6mm인 U자형 발열체(Super Kantal)를 설치하였다. Pyrocarbon의 생성을 억제하기 위하여 반응기벽면을 낮은 온도로 유지할 수 있도록 반응기를 2중관으로 제작하여 외벽과 내벽사이에 냉각수를 흘려주었다. 고온반응에 의한 반응기 내벽의 직접적인 손상을 막고 냉각수에 의한 과도한 열손실을 막고 내부온도를 적절하게 조절하기 위하여 125mm OD, 길이 600mm의 SUS 원통을 삽입하였다. 반응기의 상부, 중심부, 하부온

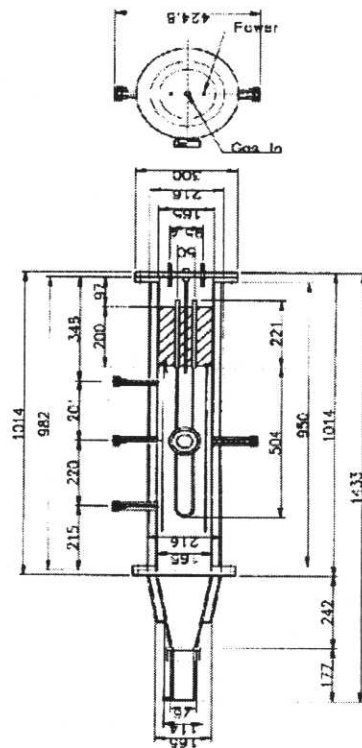


Fig. 3. Schematic diagram of FVR(free volume reactor).

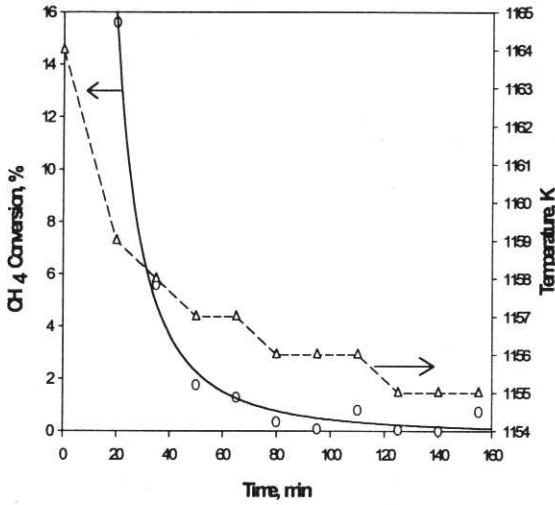


Fig. 4. Methane conversions and temperature change in the tubular reactor vs time for the pyrolysis at 1173K.

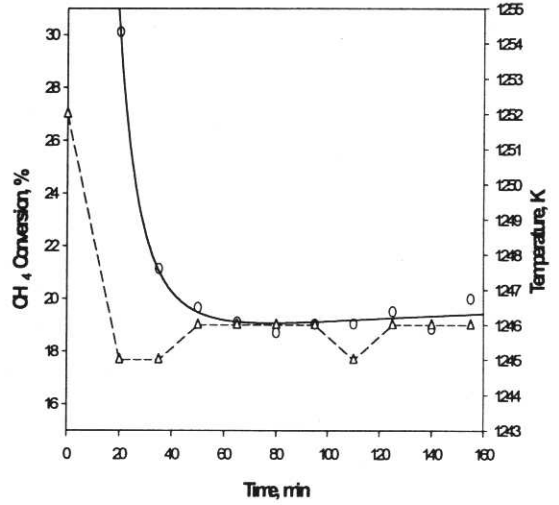


Fig. 5. Methane conversions and temperature change vs time in the tubular reactor for the pyrolysis at 1273K.

도를 측정하기 위하여 열전대를 Fig. 2와 같이 설치하였으며 각각의 열전대는 반응기 중심과 벽사이의 온도구배를 측정하기 위하여 수평으로 위치조절이 가능하도록 설치하였다. 발열체의 표면온도는 반응기 중심부에 설치된 석영재질의 창(window)을 통하여 광온계(Optical Pyrometer, CAPINTEC/ ROS-5)로 측정하였다. 반응기 벽면의 온도를 낮추어 주고 정상상태 유지를 위하여 냉각수의 유량을 약 2.2 l/min으로 일정하게 유지하였고 질소가스(N₂)를 충분히 흘려주어 반응전후에 남아있는 가스를 제거하였다. 반응물인 메탄은 질소와 1:1로 혼합한 후 혼합기를 거쳐 예열은 하지 않고 반응기 상부에서 하부로 흘려주었다. 이때 MFC로 조절된 가스의 유량은 700ml/min로 유입하였다. 메탄의 열분해로 생성된 카본은 반응기 하부에 설치한 카본트랩으로 포집하였으며, 기타 장치와 분석기를 오염시킬 수 있는 응축성가스를 제거하기 위하여 반응기 출구와 분석기 사이에 냉각트랩을 설치하였다. 반응물과 생성물의 가스조성은 관형반응기를 이용한 실험 조건과 동일하며 반응 후 생성된 가스는 온-라인으로 연결된 GC로 분석하

였다.

본 연구에서는 발열체의 표면온도가 1443K, 1493K, 1559K, 1576K일 때 메탄의 전환율과 수소의 선택도를 조사하였다.

2.3 물성분석

메탄열분해에 의해서 생성된 카본의 입자크기와 형상을 투과전자현미경(HITACHI, H-7600)으로 분석하였다. 카본이외의 생성물을 확인하기 위하여 H-NMR(BRUKER, ARX300)로 분석하였다.

3. 결과 및 토론

3.1 Pyrocarbon 생성에 의한 열분해 온도 저하

관형반응기를 이용한 메탄의 열분해실험은 반응온도를 1173K, 1273K,에서 각각 수행하였으며, 시료가스의 유량은 90ml/min정도로 흘려주었다. 반응기온도가 1173K와 1273K일 때 반응경과시간에 대한 전환율 및 온도변화를 각각 Fig. 4 및



Fig. 6. Formed pyrocarbon film on the reactor wall.

Fig. 5에 나타내었다. 열분해 온도는 Fig. 4에 나타낸 바와 같이 1173K일때 초기 전환율이 약 16%였으나 150분정도 경과된 후 1% 미만으로 떨어졌다. 반응이 진행되는 동안 반응기 내부의 온도변화를 관찰한 결과 초기온도 1164K에서 반응시작 후 150분에는 1155K까지 감소하였다. 메탄의 열분해반응에 의한 전환율감소와 온도저하의 경향이 일치하는 것으로 볼 때 반응 중에 반응기 벽면에 생성된 pyrocarbon으로 인하여 열전도율 및 복사 손실이 증대되는데 그 원인이 있다고 할 수 있다. 이러한 결과는 Fig. 5에 나타낸 반응기 외부온도 1273K에서도 같은 경향을 나타내었다. 반응기내부온도가 반응 후 20분까지 7℃까지 급격히 떨어지는 것을 확인할 수 있다.

열분해온도가 높을수록 수소생성과 카본생성이 유리하지만 관형반응기의 내벽은 반응 시작과 동시에 pyrocarbon의 증착이 빠르게 진행될 것으로 판단된다. 반응 20분까지 반응기벽면에 생성된 pyrocarbon을 Fig. 6에 나타내었다. Film 형태로 증착된 pyrocarbon은 열분해 반응이 진행되는 동안 계속 성장하여 결국에는 반응기에 blocking 현상을 초래할 수 있다. 따라서 효과적인 반응기 설계가 열분해 반응에서 중요한 부분임을 알 수 있다.

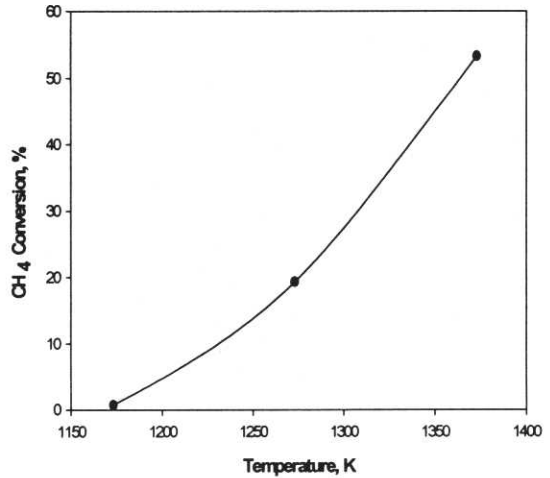


Fig. 7. Methane conversion on the pyrolysis temperatures in the tubular reactor.

3.2 열분해 온도에 따른 반응성

메탄의 열분해를 위한 반응기 온도를 1173K, 1273K, 1373K로 하여 반응시작 후 150분이 경과되었을 때 각각의 온도에 대한 메탄의 전환율을 Fig. 7에 나타내었다. 1373K에서의 메탄 전환율이 약 50%이상 유지되었으며 온도가 높아질수록 메탄의 전환율이 크게 증가하는 것으로 나타났다.

Fig. 8은 반응실험 후 반응기 하단부에 설치한 카본트랩에 포집된 카본과 백색결정을 나타낸 것이다. 백색결정의 성분을 조사하기 위하여 액체 H-NMR로 분석한 결과 나프탈렌으로 확인되었는데, 이는 여러 문헌에서 실험적인 결과로 나프탈렌 및 톨루엔 등의 방향족화합물이 생성된다는 보고와 일치하며 열역학적 평가에서 방향족 생성의 이론적인 가능성을 실험적으로 확인할 수 있는 결과이다⁽⁵⁾.

또한 1373K에서 열분해 후 생성된 카본의 TEM사진을 Fig. 9에 나타내었다. 구형의 카본 입자크기가 약 200nm 정도였는데, 상업적으로 생산(Thermal process)되는 thermal black (250~500nm)과 비슷한 입자크기를 가지고 있음을

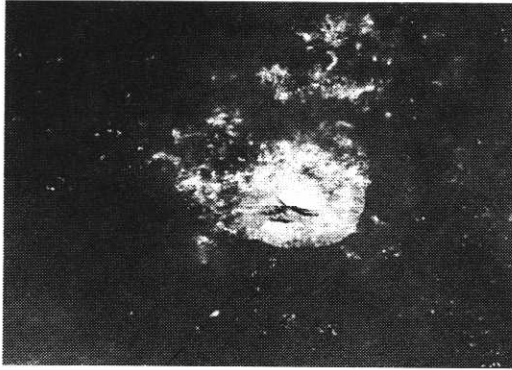


Fig. 8. Formation of naphthalene by the methane pyrolysis.

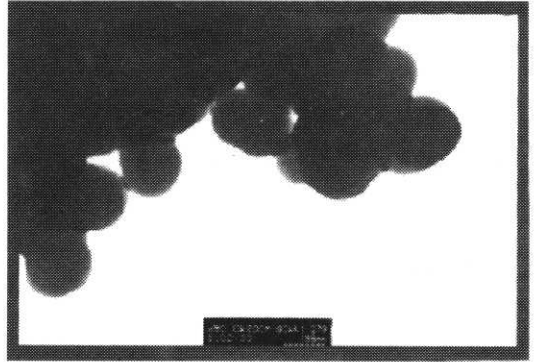


Fig. 9. TEM image of thermal carbon.

알 수 있었다⁽⁶⁾. 즉 30nm 정도의 고품위 carbon black을 얻기 위하여 현 실험 온도보다는 좀 더 고온이 유지되어야 한다.

3.3 FVR에서의 열분해 특성

메탄의 열분해에서 반응기 벽면에 생성되는 pyrocarbon의 생성에 의한 전환율 감소현상을 억제하기 위하여 발열체가 반응기 내부에 장착되어 있고 반응기 벽면을 냉각수로 냉각시킬 수

있는 FVR장치를 이용하여 실험을 수행하였다.

FVR의 실험에서 열분해 온도를 장치의 특성상 관형반응기와 달리 발열체의 표면 온도를 기준으로 실험을 수행하였다. 반응 온도는 각각 1443, 1493, 1559, 1576K이다. 시료가스는 실험의 안전을 위하여 메탄에 질소를 1:1비율로 희석하여 실험에 사용하였다. 발열체의 표면온도가 1443K일 때 FVR 반응기 내의 온도구배를 Fig. 10에 나타내었다. 반응기 내부에는 U자 형태의 super kantali 두 쌍으로 삽입되어 있으며 반응

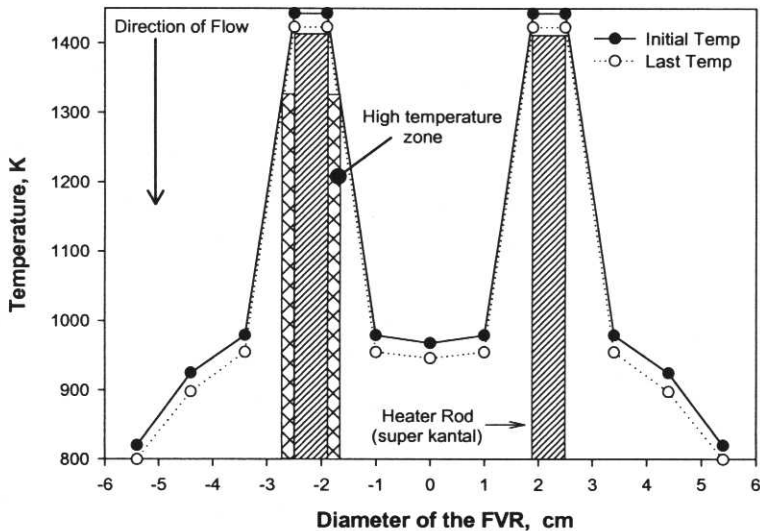


Fig. 10. Temperature profile along the FVR at 1443K.

가스는 상부에서 하부로 유입된다. 발열체의 주위 온도는 표면 온도에 상당하는 고온을 이루고 있으나 반응기 내벽의 온도는 냉각에 의하여 낮은 온도를 유지하고 있다. 이러한 형태의 온도구배는 관형반응기에서 열분해시 관찰되었던 반응기 내부의 pyrocarbon의 증착을 막기 위한 것으로서 반응기 내벽을 저온으로 유지하여 pyrocarbon을 억제함과 동시에 연속적인 열분해 반응을 수행하기 위한 것이다.

Table 1. Methane conversions and temperature change on the pyrolysis temperatures

Temp. (K)	Initial Conv. (%)	after 3hr	Δ Conv.	Initial Temp. (K)	after 3hr	Δ T
1443	18	11	7	1443	1423	20
1493	42	22	20	1493	1483	10
1559	63	51	12	1559	1548	11
1576	91	68	23	1576	1571	5

각 반응시간에 대한 전화율 및 온도의 변화를 Table 1에 정리하였다. 표면온도가 증가할수록 전환율이 높아졌다. 1576K에서 열분해 한 결과 초기반응에서의 전환율이 약 91%정도였다. 그리고 Fig. 11에 나타낸 바와 같이 생성된 수소의 선택도는 95%이상 유지되었다. 그러나 여전히 반응시간이 경과함에 따라 온도가 감소하고 전환율이 저하되는 현상이 관찰되었는데, 이와같은 현상은 관형반응기에서와 같이 pyrocarbon의 생성에 의한 영향으로 판단되어 반응 후 발열체의 표면을 실체현미경으로 관찰하였다. 발열체 표면의 상단부에 Fig. 12에 나타낸 바와 같이 pyrocarbon으로 판단되는 얇은 film이 부착되어 있는 것을 확인할 수 있었고 발열체의 중간부분에서는 관찰되지 않았다. 이와 같이 반응기 상단

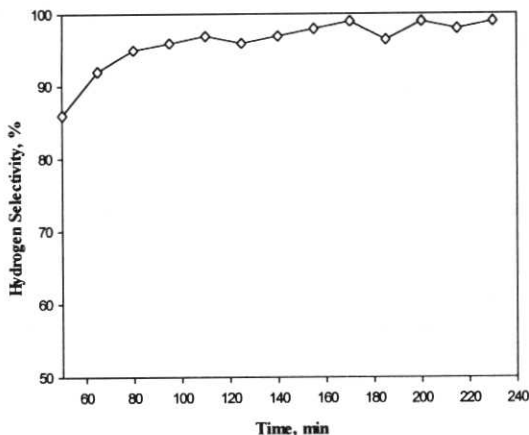


Fig. 11. Hydrogen selectivity on the methane pyrolysis at 1576K.

부의 발열체표면에 pyrocarbon이 생성되는 것은 예열되지 않은 시료가스를 상부에 바로 도입하여 생기는 온도차에 의해서 발생될 것으로 판단된다. 또한 반응온도에 의존적인 열분해의 특성상 온도에 대한 전환율의 변화정도가 높은 온도로 올라갈수록 크게 변함을 알 수 있었다.

3.4 섬유상 카본의 TEM 분석

FVR실험에서 생성된 카본의 TEM사진을 Fig. 13에 나타내었다. 사진에서 알 수 있듯이 관형반응기에서 얻어진 구형의 카본과 달리 섬유상의 카본이 생성되었다. 그림에 나타낸 바와 같이 섬유상의 긴 카본을 확인할 수 있으며 약 40~50nm직경의 중앙이 비워진 nanotube의 형상도 보이고 있다. 이와 같은 섬유상 카본은 CFC(Catalytic Filamentous Carbon)로 알려져 있으며 생성원인은 반응기 내부에 삽입된 SUS 원통과의 반응에 따른 것이라 볼 수 있는데 SUS316의 성분인 Fe, Ni등이 메탄가스와 촉매 반응이 진행된 것임을 짐작할 수 있다. 실제 열분해 반응시 반응기 내부 벽면의 온도는 700 - 850K로 유지되어지고 이러한 온도범위(723 - 923K)에서 금속촉매를 이용하여 CFC를 생성한 연구가 보고되어진 바 있다⁽⁷⁾. 대부분의 CFC는

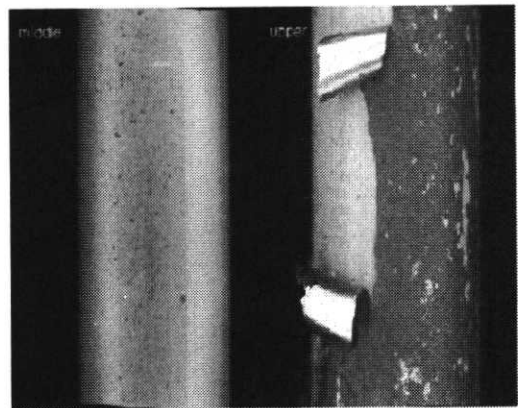
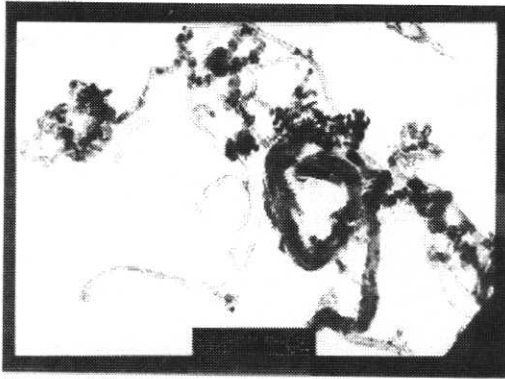
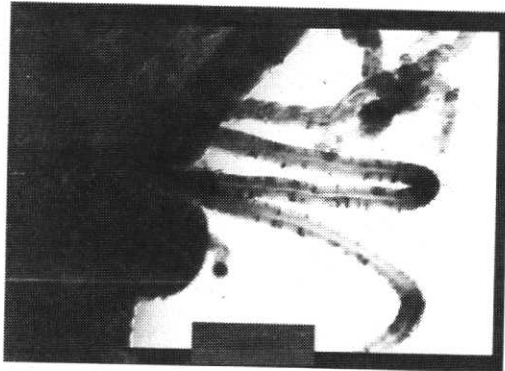


Fig. 12. Formation of pyrocarbon film over the heat-rod in the FVR.



(a) X300000



(b) X800000

Fig. 13. TEM images of filamentous carbon in the FVR.

두 가지이상의 전이금속의 합금으로 이루어진 입자 위에서 성장하는 것으로 알려져 있다⁽⁸⁾. 이와 같은 CFC는 1950년대에 처음 발견되어 초기에는 촉매반응에서 활성화를 방해하고 반응기 자체와 반응하여 반응장치의 안전성에 좋지 못한 영향을 끼치는 불필요한 부산물로 여겨졌으나, 현재에는 신소재로서 주목받고 있으며 야금, 화학공업, 도료, 고무산업의 첨가제로서 사용되며 재료의 열적안전성, 기계적강도와 같은 물성을 개선할 수 있다는 연구결과가 보고된 바 있다⁽⁹⁻¹²⁾.

메탄 열분해의 중요한 목적은 수소생산 이외에도 고품위 카본 생산을 통한 에너지 소비적인 열분해 공정의 경제성을 개선하는 것에도 큰 의

의가 있다. 현재 약 30nm이하의 고품위 카본을 생산하기 위해서는 고온반응에서 카본의 전구체인 아세틸렌 열분해를 통하여 생산하고 있으며 반응 진행시 카본의 표면온도는 2723K를 상회하는 것으로 알려져 있다⁽⁶⁾. 이러한 고온조건은 plasma를 제외한 다른 열원에서 얻기에 어려움이 많으므로 열분해 반응에서 생산되어지는 thermal carbon 이외에 촉매 gird 또는 foil⁽⁸⁾을 사용하여 고품위의 CFC 및 CNT(Carbon Nano Tube)를 열분해 온도에서 수소와 함께 생산함으로써 공정의 경제성을 향상시킬 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결 론

천연가스 열분해를 통한 수소 생산 및 고품위 카본을 생산하기 위한 기초연구로서 관형반응기 및 FVR(Free Volume Reactor)를 제작하여 실험을 수행하였으며 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) 관형반응기를 이용한 메탄의 열분해실험 결과에서 전화를 감소에 대한 요인으로 반응기 내벽의 pyrocarbon생성에 의한 내부 온도 저하가 주요 원인으로 확인되었다. 이에 반응기 내벽 pyrocarbon의 생성을 억제하기 위하여 FVR을 설계·제작하였다.
- 2) FVR로 1443~1576K 온도범위에서 실험을 수행한 결과 고온일수록 전환율의 상승이 뚜렷하고 표면 온도 변화에 따른 전환율의 감소가 커졌다. 또한 각 온도 조건에서 표면 온도의 변화는 저온일수록 크게 변하고 고온일수록 변화 폭이 줄어들었다. 이는 pyrocarbon 생성에 대한 영향이 저온일수록 지배적인 영향을 받음을 알 수 있었다. 열분해 반응에서의 효율 증대를 위한 최적화가 필요할 것으로 판단된다.
- 3) FVR반응에서 발열체 상부에 얇은 pyrocarbon 필름 생성이 확인되었지만 관형반응기에서와 같은 과도한 pyrocarbon의 생성은

관찰되지 않았다. 반응기 상부의 pyrocarbon은 예열하지 않은 반응가스의 유입으로 인한 반응기 상부의 온도가 저하되어 발열체표면에 생성되는 것으로 짐작된다. 시료가스의 예열공정을 고려할 경우 발열체상부의 pyrocarbon을 억제할 수 있을 것으로 판단되며 이로부터 발생하는 전환율 감소도 억제할 수 있을 것으로 사료된다.

- 4) 메탄 열분해를 통한 고품위의 카본 생산은 에너지 소비적인 공정에서의 경제적 건전성을 유지시켜주는 중요한 요인이라 볼 수 있다. 본 실험에서는 열분해 공정에서의 단순히 획득할 수 있는 Thermal carbon 이외에 촉매 공정의 도입을 통한 CFC(Catalytic Filamentous Carbon) 및 CNT(Carbon Nano Tube) 등의 다양한 품종의 카본 생산 가능성을 확인할 수 있었다.

후 기

본 연구는 산업자원부 수소에너지 개발사업비와 일부 국가지정연구실 사업비로 수행되었으며 연구비 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 1) 남기석외 14인 : "수소에너지기술", 에너지관리공단 수소에너지연구회, 도서출판어화, 2001.
- 2) Hydrogen R&D Program, U.S. Department of Energy, 1999.
- 3) N. Muradov : "Thermocatalytic CO₂-free Production of Hydrogen from Hydrocarbon Fuels", Proceedings of the 2000 DOE Hydrogen Program Review, NREL/CP-570-28890, 2000.
- 4) N. Muradov : "CO₂-free Production of Hydrogen by Catalytic Pyrolysis of Hydrocarbon Fuel", Energy & Fuels, Vol. 12, No. 1, 1999, p. 41.
- 5) 윤영호, 박노국, 이태진 외, "천연가스 열분해에 의한 수소생산: 열역학적 해석", 한국수소에너지학회 논문집, Vol. 13, No. 1, 2002, p. 42.
- 6) H. Marsh, E. A. Heintz and F. Rodriguez-Reinoso : Introduction to Carbon Technologies, Universidad de Alicante, Secretariado de Publicaciones, 1997, p. 169.
- 7) R. T. K. Baker : Carbon, Vol. 27, No. 3, 1989, p. 315.
- 8) F. Geuts, : "Filamentous carbon deposition over nickel and cobalt foils", M, S., 1987.
- 9) J. H. L. Watson, A. E. Leger and L. Oulett : J. Phys. Colloid Chem., 54, 1950, p. 969.
- 10) J.H.L. Watson, , M. Vanpu and S. S. Lind, : Phys. Colloid Chem., 54, 1950, p. 391.
- 11) M. A. Ermakova, D. Yu. Ermakov, G. G. Kuvshinov and L. M. Plyasoya : J. Catal., 187, 1999, p. 77.
- 12) P. Calvert : Nature, 357, 1992, p. 365.