

탄소계 촉매를 이용한 프로판 분해 반응에 의한 수소 생산

윤석훈 · 한기보 · 이종대 · 박노국 · 류시옥 · 이태진[†] · 윤기준* · 한귀영*

영남대학교 디스플레이화학공학부, 국가지정연구소
712-749 경북 경산시 대동 214-1
*성균관대학교 화학공학과
440-746 경기도 수원시 장안구 천천동 300
(2005년 9월 8일 접수, 2005년 11월 22일 채택)

Hydrogen Production by Catalytic Decomposition of Propane Over Carbon-Based Catalyst

Suk Hoon Yoon, Gi Bo Han, Jong Dae Lee, No-Kuk Park, Si Ok Ryu, Tae Jin Lee[†], Ki June Yoon* and Gui Young Han*

National Research Laboratory, School of Chemical Engineering & Technology, Yeungnam University, 214-1, Dae-dong, Gyeongsan 712-749, Korea

*Department of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University, 300, Cheoncheon-dong, Jangan-gu, Suwon 440-746, Korea

(Received 8 September 2005; accepted 22 November 2005)

요 약

카본블랙을 이용한 프로판 분해는 메탄보다 분해가 용이하여 효과적인 수소생산방법으로 알려졌다. 특히, 프로판 직접 분해 반응에 의한 수소생산은 CO나 CO₂와 같은 부산물이 생성되지 않으므로 환경친화적인 수소 생산기술이다. 본 연구에서는 국내에서 상용화되어 시판되고 있는 활성탄 및 카본블랙을 탄소계 촉매로 사용하여 프로판 직접 분해반응특성을 조사하였다. 프로판의 직접 분해반응은 대기압 하, 500~1,000 °C 온도영역에서 실험이 수행되었으며, 프로판 분해반응에 의한 생성물로 수소뿐만 아니라 메탄, 에틸렌, 에탄, 프로필렌 등의 부산물의 생성이 확인되었다. 이러한 부산물들은 고온으로 갈수록 줄어들어 상대적으로 수소 수율이 증가함을 알 수 있었다. 다양한 상용촉매를 프로판 분해 반응에 적용하여 본 결과로서 DCC N330을 촉매로 이용하였을 경우, 750 °C에서 22.47%의 수소 수율을 얻었다.

Abstract – It is reported that a method for the hydrogen production from the propane decomposition using carbon black as a catalyst is more effective than from the methane decomposition. Since the by-products like CO and CO₂ are not produced by the direct decomposition of propane, it is considered as an environmentally sustainable process. In this study, hydrogen was produced by the direct decomposition of propane using either commercial activated carbon or carbon black at atmospheric pressure in the temperature range of 500-1,000 °C. Resulting products in our experiment were not only hydrogen but also several by-products such as methane, ethylene, ethane, and propylene. Hydrogen yield increased as temperature increased because the amount of those by-products produced in the experiment was inversely proportional to temperature. The achieved hydrogen yield at 750 °C with commercial DCC N330 catalyst was 22.47% in this study.

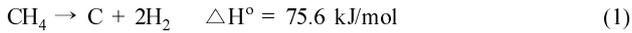
Key words: Hydrogen, Propane, Decomposition, Carbon Black

1. 서 론

급속한 산업발전으로 에너지 수요가 증가하는 가운데, 석유를 대체할 수 있는 차세대 에너지원으로써 수소가 많은 관심을 받고 있다. 지구온난화의 주원인인 이산화탄소 등의 생성에 따른 문제를 근본적으로 해결하는 방법은 화석연료의 소비를 억제하는 것이지만,

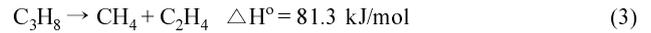
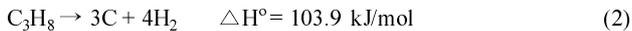
산업발전에 따른 에너지소비량의 신장으로 화석연료의 사용은 계속 이어질 전망이다. 따라서 화석연료를 이용함에 있어 이산화탄소의 생성을 억제할 수 있는 방법으로도 수소에너지의 이용이 더욱 필요하다. 기존의 수소 제조방법은 석유나 천연가스 등과 같은 화석연료의 수증기 개질(steam reforming) 방법이었으나, 이 과정에서 일산화탄소나 이산화탄소와 같은 부산물이 생성된다. 최근 온실가스 와 같은 부산물을 생성하지 않고 수소를 생산하는 방법으로 탄화수소류 화석연료의 직접분해가 연구되고 있다.

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: tjlee@yu.ac.kr



반응식 (1)과 같은 메탄의 직접분해에 의한 수소생산은 약 15%에 해당하는 수소만을 연소시킴으로써 필요한 에너지를 공급받을 수 있다. 이 과정에서는 클린 카본을 얻을 수 있으며, 일산화탄소 또는 이산화탄소는 생성되지 않는다[1]. 메탄의 직접분해로부터 수소를 생산하는 연구가 다수 보고되고 있다[2, 3]. 메탄의 직접분해에 이용되는 촉매로서 주성분이 니켈, 철 등인 전이금속촉매가 알려졌으나, 이들 전이금속촉매는 탄소침적에 의한 활성저하가 빠르게 진행될 뿐만 아니라 촉매재생을 위한 코킹연소과정에서 CO나 CO₂ 방출이 야기되므로 이러한 단점을 보완할 수 있는 촉매의 개발이 필요하다[4]. 이러한 측면에서 최근에 활성탄 및 카본블랙 등의 탄소촉매를 사용하여 메탄을 직접 분해를 시도하는 연구가 보고되었다[5-7]. 탄소계 촉매를 이용할 경우 일산화탄소와 이산화탄소가 생성되지 않을 뿐만 아니라 촉매의 재생과정이 필요 없으며, 부산물로 얻어지는 탄소를 활용할 수 있다는 장점을 가지고 있다.

수소생산을 위한 직접분해용 탄화수소류 화석연료로서 프로판은 다음과 같은 장점을 지니고 있다. (1) 연료로서 수소 중량밀도(HGD, hydrogen gravimetric density: 18.2 wt%)가 높으며 (2) 연료로부터 수소추출이 용이하다. (3) 가격이 싸며 적용분야가 광범위한 특징을 가진다. (4) 수소 중량밀도가 높기 때문에 반응시스템을 더욱 간단하게 할 수 있다. 수소 중량밀도는 CNG 5.0, LNG 8.5, gasoline 9.4, 액체수소 11.2, 프로판 12.0으로 각각 알려져 있는데, 프로판이 상대적으로 높은 H/C 비(2.67)를 가지며 상온 및 상대적 저압에서 액체상태로 저장할 수 있기 때문에 가장 높은 수소 중량밀도를 가진다. 분해반응으로 수소 1몰을 추출하는데 요구되는 에너지의 양은 메탄 37.8, 프로판 26.0, 기술된 -24 kJ/mol이다. 이는 메탄의 수증기 개질 반응에서 요구되는 63.3 kJ/mol에 비해서 탄화수소의 분해 반응이 에너지절약 차원에서 유리하다는 또 다른 장점이 있다. 메탄의 C-H 결합에너지(440 kJ/mol)에 비하여 상대적으로 약한 프로판의 C-H 결합(402.2 kJ/mol) 때문에 다소 쉽게 분해될 수 있다. (5) 촉매반응기로 이송 시 상온 및 상압에서 기체상태이므로 연료펌프가 필요하지 않다[8]. 이와 같은 여러 가지 장점들 때문에 프로판을 탄화수소의 촉매분해에 적용하기 유리한 연료로 판단된다. 이상에서 나열한 것과 같은 여러 가지 장점이 있음에도 불구하고 프로판의 직접분해에 의한 다양한 생성물에 대한 해석이 용이하지 않아 많은 연구가 되지 않았다. 프로판 분해반응에서 기대되는 생성물은 수소와 클린 카본 이외에도 메탄, 에탄, 에틸렌 등이 있다.



프로판은 메탄보다 수소와 클린카본으로의 분해반응(반응식 (2))이 쉽게 일어난다는 장점이 있는 대신에 열역학적으로 더욱 용이한 메탄과 에탄으로의 분해반응(반응식 (3))이 동시에 진행되기 때문에 선택적인 프로판의 분해반응을 위한 촉매선택이 중요하다.

본 연구에서는 프로판의 직접분해반응에 탄소계 촉매를 적용함에 따른 수소의 생산효율이 조사되었다. 이들 촉매의 반응성은 촉매를 사용하지 않은 프로판 열분해 반응과 수소생산효율이 비교되었다.

2. 실험방법

2-1. 촉매

본 연구에서 사용된 촉매들은 상업적으로 시판되고 카본블랙과 활성탄으로서, 카본블랙은 DCC N330(동양제철화학(주)), HAF N330(코리아 카본블랙(주)), Black Pearls 1100, Black Pearls 2000 (Cabot, USA), 활성탄은 CCN-CI(제일활성탄소), PL-DR(대림탄소), GAC(신광화학공업(주))이 사용되었다. 탄화텅스텐은 (주)ENcat으로부터 공급받았다. 공급받은 카본블랙 4종, 활성탄 3종, Tungsten carbide 1종의 특성을 Table 1에 나타내었다.

2-2. 프로판의 촉매분해 실험

반응물로서 99.5 vol%의 프로판이 사용되었으며, 반응기는 외경 10 mm인 석영재질의 U자관 반응기가 사용되었다. 반응기의 중앙 부분에 약 0.5 g의 카본블랙류를 촉매로 충전시켰으며, 촉매가 충전된 반응기는 버티컬 형태의 전기로에 세워져 장착하였다. 프로판은 전기로의 온도를 설정온도까지 승온한 후 유입시켰으며, 이때 프로판의 유량은 MFC(mass flow controller)에 의해서 약 25 ml/min 정도로 조절되었다. 반응온도는 촉매층에 열전대를 설치하여 온도조절기로 조절되었으며 500~1,000 °C 범위에서 실험이 수행되었다. 촉매층을 통과한 반응물과 생성물의 조성은 TCD(thermal conductivity detector)가 장착된 G.C(gas chromatograph, DONAM DS6200)를 반응기 출구에 online으로 연결하여 분석되었다. G.C의 운반기체는 Ar를 사용하였으며, 분리관은 수소, 메탄, 에틸렌, 에탄, 프로필렌, 프로판 등을 분리할 수 있는 Hayesep Q가 충전된 칼럼이 사용되었다.

2-3. TGA 실험

프로판의 직접분해에 의한 수소 생산에서 온도에 따른 탄소계 촉매의 활성을 조사하기 위하여 프로판의 직접분해온도에 따른 생성되는 카본의 침적 정도를 열중량분석기로 조사하였다. 프로판의 직접분해에 의해 침적되는 카본의 무게증가율은 Cahn Balance(CAHN

Table 1. Commercially available carbon based catalysts in the cracking of propane

Type	Supplier	Trade Name	Surface Area (m ² /g)
Carbon Black	DC Chemical Co., Ltd.	DCC N330	85
	Korea Carbon Black Co., Ltd.	HAF N330	79
	Cabot, USA	Black Pearls 1100	240
	Cabot, USA	Black Pearls 2000	1,475
	Activated carbon	Jeilsanup	CCN-CI
Activated carbon	Daelim Carbon Industry Co., Ltd	PL-DR	946
	Shinkwang Chem.Ind.Co., Ltd.	GAC	95
Tungsten carbide	ENcat	WC	-

D-200, CAHN Instruments)로 측정되었다. 탄소계 촉매로 0.5 g의 Black Pearls 1100을 사용하여 반응온도를 600 °C, 650 °C, 700 °C로 변화시켜 실험이 수행되었으며, 프로판의 유량은 반응성 실험과 같은 25 ml/min으로 조절되었다.

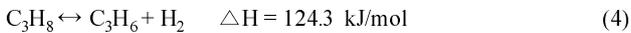
3. 결과 및 고찰

3-1. 열역학 평형계산

프로판의 분해에서 기대되는 기체 생성물은 수소, 메탄, 에틸렌, 에탄, 프로필렌 등으로 알려졌다. 체류시간 및 반응온도를 증가시키면 생성물 중에서 에틸렌, 에탄, 프로필렌 등이 수소, 메탄, 탄소로 다시 해리될 것으로 예상된다. 궁극적으로 프로판 분해에서 기대되는 최종 기체 생성물은 수소와 소량의 메탄이다. 이를 이론적으로 확인하기 위하여 프로판 분해반응에 대한 열역학적 평형계산을 수행하였다.

프로판 분해공정의 열역학적 평형계산에 따른 생성물 기체 조성을 Fig. 1에 나타내었다. 압력조건에 따른 500~1,200 °C의 온도영역에서의 기체조성을 구할 수 있었다. 계산된 평형조성이 온도와 압력에 크게 의존함을 알 수 있다. 프로판 분해반응이 흡열반응이며, 부피가 증가하는 반응이므로 수소효율을 높이려면 높은 온도와 낮은 압력의 반응조건에서 조업하는 것이 좋다.

프로판 분해반응이 평형에 도달하지 못할 경우에는 아래의 반응 (3)식과 (4)식에 의하여 여러 가지 부반응들에 의해서 다양한 기체 생성물들이 생성된다. 그 뿐만 아니라 생성된 에틸렌과 수소가 반응하여 에탄이 합성될 수도 있다.



3-2. 프로판의 열분해

프로판 분해반응에서 촉매를 사용하지 않고 열분해에 의한 생성물 분포를 Fig. 2에 나타내었다. 반응온도가 550~1,000 °C인 영역에서 프로판 열분해반응을 수행한 결과, 반응물인 프로판뿐만 아니라 수소, 메탄, 에틸렌, 에탄, 극미량의 프로필렌이 생성되었다. 열역학적 평형에 도달하기 전까지의 탄화수소 생성물들의 생성량은 CH_4

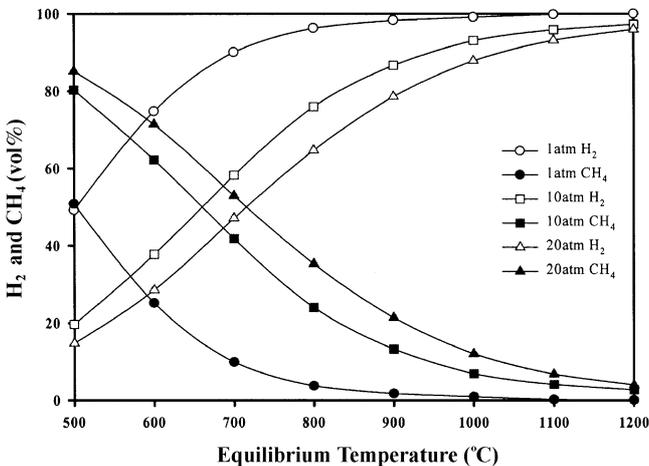


Fig. 1. Gas composition in thermodynamic equilibrium of the propane decomposition process.

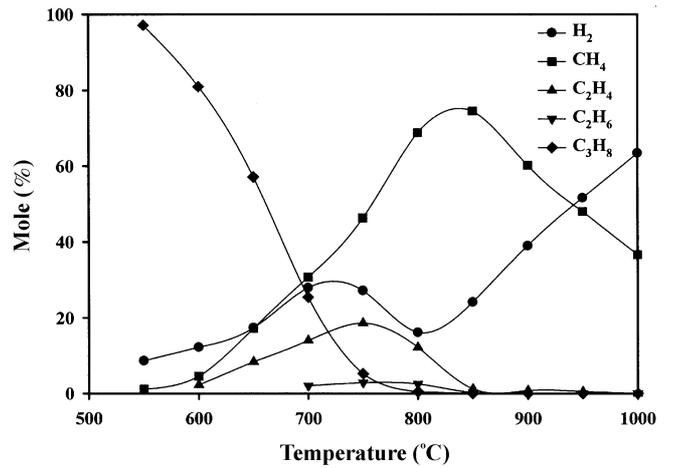


Fig. 2. Product distribution for non-catalytic thermal cracking of propane as a function of reactor temperature.

$>C_2H_4 > C_2H_6 > C_3H_6$ 로 관찰되었다. 이는 엔탈피 측면에서 반응식 (3)이 제일 유리하고 반응식 (4)는 제일 불리함을 나타내고 생성된 올레핀들은 쉽게 파라핀으로 전환됨을 시사한다. 950 °C 이상의 반응 온도에서는 기체 생성물이 수소와 메탄만이 관찰되어 열역학적 평형에서 예측한 바와 일치하지만 평형에 도달하기에는 전환율이 낮다고 할 수 있다.

프로판의 열분해가 너무 쉽게 진행되는 것으로 나타나 500~750 °C의 온도영역에서 프로판의 열분해 및 탄소촉매에 의한 직접분해의 효과를 비교해 보았다. Fig. 3과 Fig. 4에 탄소촉매인 BP-1100을 사용하여 프로판의 직접분해한 반응과 촉매를 사용하지 않은 열분해 반응에 대하여 온도에 따른 각각의 반응물인 프로판과 생성물인 수소의 mass data의 변화를 나타내었다. 열분해 반응에 비해 탄소촉매를 사용한 직접 분해반응은 분명히 전환율도 소량 증가하고 수소의 수율도 증가함을 알 수 있었다.

3-3. 프로판 분해용 탄소계 촉매의 스크린 테스트

여러 가지 탄소계 촉매를 이용하여 프로판의 직접분해반응을 수행하였다. 탄소계 촉매를 사용하는 아이디어는 프로판의 직접분해

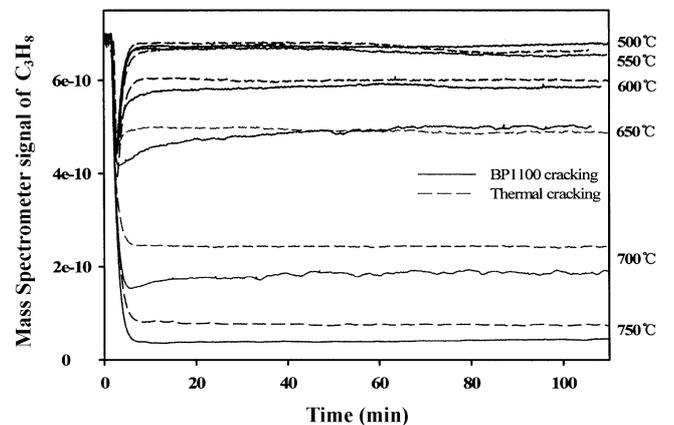


Fig. 3. Mass spectrometer signal of C_3H_8 for non-catalytic thermal and catalytic cracking of propane.

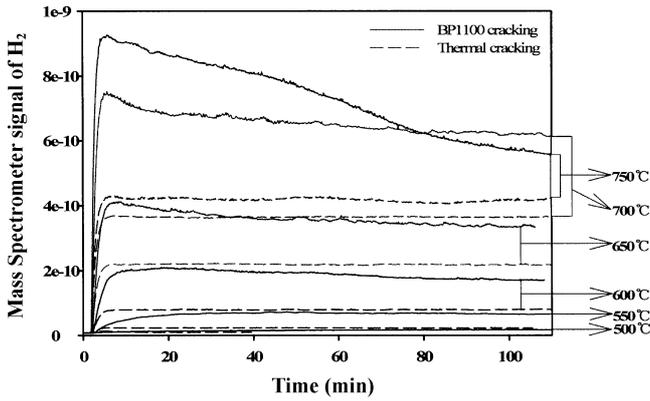


Fig. 4. Mass spectrometer signal of H₂ for non-catalytic thermal and catalytic cracking of propane.

반응이 생성되는 탄소자체가 촉매역할을 하는 자동촉매반응이라는 것에서 출발하고 있다. 상용으로 시판되고 있는 다양한 탄소계 촉매들에서 가장 적합한 촉매를 선정하고자 촉매 스크린테스트를 수행하였다. 사용된 탄소계 촉매로서 활성탄류 3종, 카본블랙류 4종 그리고 WC(tungsten carbide)로 총 8가지 종류가 사용되었다. 반응 온도와 공간속도는 750 °C와 50 ml/g·min으로 각각 고정하였으며, 특별히 비중이 가장 큰 WC를 촉매로 사용한 경우에는 같은 온도 조건에서 25 ml/g·min의 공간속도로 실험을 수행하였으며, 이들 실험결과를 Table 2에 나타내었다.

전화를 측면에서는 시험된 촉매들이 비슷한 값을 보이고 있지만, 특히 생성물 분포에서 수소의 조성비는 분명한 차이를 보이고 있다. 대체로 활성탄류에 비해서는 카본블랙류가 수소 수율이 높게 나타났는데, 본 연구의 목적에는 카본블랙류의 촉매가 적합함을 알 수 있다. 또한 나노크기(-100 nm)의 WC도 수소 수율에서 매우 높은 값을 나타내어 새로운 촉매로서의 가능성을 보이고 있다. 촉매의 비활성화 측면에서도 활성탄류는 초기에 급격한 감소를 보이는데 반하여 카본블랙과 탄화텅스텐을 촉매로 사용한 경우에는 전화를 거의 일정한 값을 나타내는 것으로 나타났다.

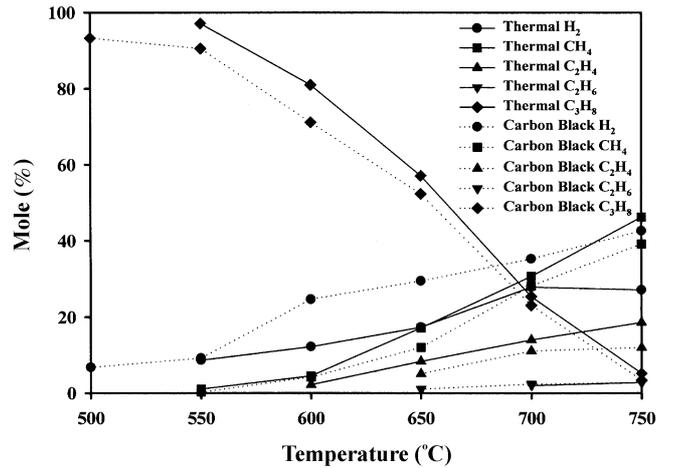


Fig. 5. Product distribution from catalytic and thermal cracking of propane as a function of temperature.

3-4. 반응조건 변화에 따른 촉매의 성능 평가

전화율과 수소 수율이 비교적 높게 나타난 BP-1100을 사용하여 반응온도를 변화시켜 촉매 반응성을 조사하였다. 반응온도에 따른 생성물 분포의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 낮은 온도인 500 °C에서는 촉매를 사용하지 않은 열분해반응이 관찰되지 않는 반면에 BP-1100 촉매를 사용하면 수소가 생성됨을 알 수 있다. 모든 온도에서 촉매를 사용함으로써 분명히 전화율과 수소수율이 동시에 증가할 뿐만 아니라 메탄을 비롯한 다른 탄화수소 생성물은 다소 감소함을 알 수 있다.

700 °C에서 프로판 열분해반응에 의해 생성된 카본과 수소의 반응성에 대한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 이러한 반응에서의 탄화수소 생성량은 C₂H₄>C₃H₈>CH₄>C₂H₆ 크기 순서로 나타났다. 열분해에 의한 카본의 반응성은 촉매분해에 의해 생성된 카본의 반응성에 비하여 현저히 낮았다. 열분해에 의해 생성된 카본은 XRD 분석에서 무정형으로 나타났지만 반응 전후의 촉매를 XRD로 분석한 결과, 카본블랙 피크만이 관찰되어 촉매분해에 의해 생성되는 카본이 카본블랙임을 알 수 있다.

Table 2. Comparison of product distribution, conversion, and hydrogen yield over various carbon-based catalysts at 750 °C

Catalyst	Mole fraction ^a					Conv. ^b	H ₂ yield ^c	H ₂ /C ratio	
	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈				
Activated carbon	GAC	26.33	46.35	18.54	2.93	5.86	87.55	15.97	0.77
	CNN-Cl	27.74	44.73	18.16	2.86	6.51	86.16	17.12	0.80
	PL-DR	27.29	45.51	18.37	2.93	5.90	87.41	16.65	0.79
Carbon black	BP-1100	34.09	44.05	14.87	3.07	3.92	91.42	21.36	0.84
	BP-2000	32.93	44.28	14.07	3.66	5.06	88.81	20.51	0.81
	HAF N330	30.01	43.49	16.31	3.10	7.08	84.87	18.89	0.81
	DCC N330	37.77	42.96	14.84	3.02	1.41	96.63	22.47	0.88
WC	33.23	40.72	17.10	2.88	6.08	86.63	21.10	0.89	

^aMole fraction of i (species) = $\frac{F_i}{F_{total}} \times 100$, (i: H₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₈)

^bC₃H₈ Conversion = $\frac{F_{C_3H_8-in} - F_{C_3H_8-out}}{F_{C_3H_8-in}} \times 100$

^cH₂ yield = $\frac{F_{H_2-out}}{4 \times F_{C_3H_8-in}} \times 100$

F_{j-in}: entering mole flow rate of species, j, [mol/min]
F_{j-out}: exit mole flow rate of species, j, [mol/min]

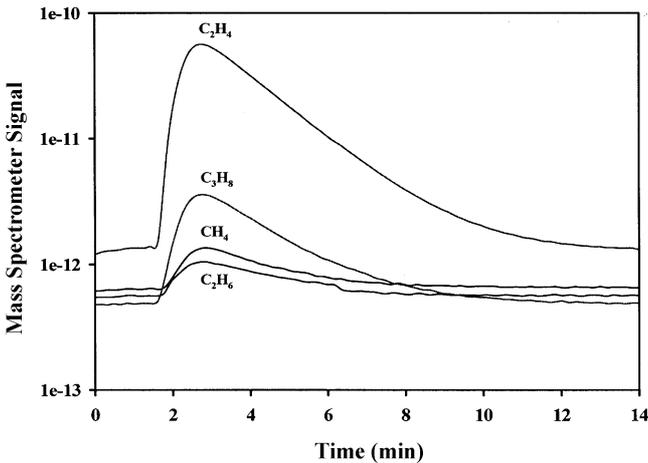


Fig. 6. The formation of hydrocarbons at 700 °C in the hydrogenation of carbon deposited from propane catalytic cracking.

3-5. TGA 분석

반응온도에 따른 BP-1100 촉매상에 침적되는 카본의 생성량을 Cahn balance로 측정된 결과를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에서의 기울기가 카본 생성속도를 나타내므로 온도가 증가할수록 프로판의 분해속도가 커짐을 알 수 있다. 프로판 분해반응에서 계산된 카본 생성속도의 활성화에너지는 150 kJ/mol 정도였으며, 이는 메탄 분해반응의 활성화에너지 200 kJ/mol 보다 적은 수치를 나타낸다. 이러한 결과로부터 프로판의 분해가 메탄의 분해보다 훨씬 쉽다는 것을 알 수 있다.

반응온도를 850 °C, 950 °C, 1,000 °C로 증가시키면 전환율은 모두 100%이며, 반응 초기의 생성물분포가 850 °C에서 수소(62.56%), 메탄(37.39%), 에틸렌(0.05%); 950 °C에서 수소(86.17%), 메탄(13.83%); 1,000 °C에서 수소(94.5%), 메탄(5.5%)으로 나타나 수소 수율이 급격히 증가하지만 Fig. 1의 열역학적 평형값에는 여전히 도달하지 못함을 알 수 있다.

500 °C의 낮은 온도에서 생성물은 수소만이 관찰되었으며, 열역학적 평형계산에서 상당히 높은 온도에서도 메탄이 존재하며 주 생

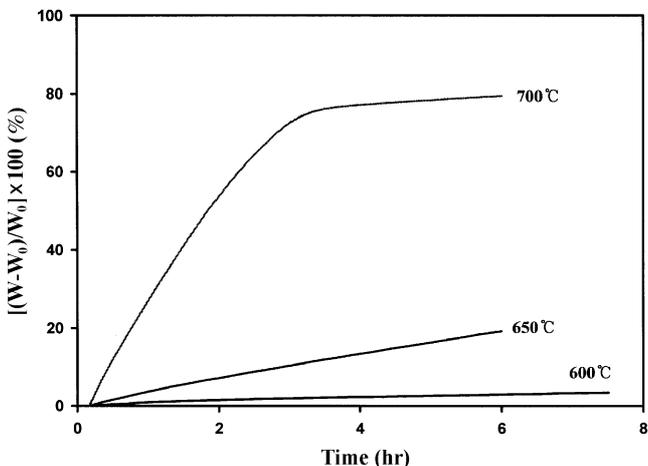
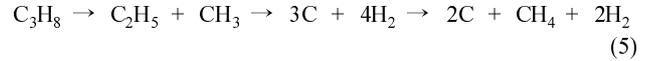


Fig. 7. The amount of carbon deposited from propane over BP-1100 catalyst.

성 탄화수소가 메탄인 것으로 미루어보아 다음과 같은 프로판의 분해반응기구를 예측할 수 있었다. 프로판 분해반응에서 먼저 프로판이 수소와 카본으로 분해되어 생성된 카본이 수소화반응으로 메탄과 같은 탄화수소를 생성하는 단계를 거치는 반응기구이다.



위의 반응기구는 Otsuka 등[9, 10]의 연구결과에서도 보고된 바 있다. 이들은 C-C 및 C-H 결합의 결합해리엔에너지를 고려할 경우 C-H의 분해가 더 잘 일어나고 이후 탄소의 수소화에 의해서 메탄이 생성될 수 있다고 보고하였다.

Fig. 6에서 생성된 카본의 수소화에 의한 다양한 탄화수소의 생성은 확인할 수 있다. 이와 같이 프로판 분해에 의한 카본생성과 생성된 카본의 수소화에 의한 탄화수소의 생성이 경쟁적으로 진행된다고 볼 수 있어 반응온도에 따라 생성물분포가 현저히 변화됨을 예견할 수 있다. C-H 결합강도의 차이에 의해서 파라핀계의 분해속도는 $\text{C}_3\text{H}_8 > \text{C}_2\text{H}_6 \gg \text{CH}_4$ 크기 순서이므로 상당한 고온에서도 메탄은 여전히 생성물로 존재하게 된다.

3-6. 촉매의 비활성화 거동 조사

750 °C에서의 활성탄과 카본블랙 촉매를 이용한 각각의 프로판 분해반응에서 반응시간에 따른 프로판 전환율과 생성물 분포의 변화를 Table 3에 나타내었다. 아울러 촉매의 유무에 따른 반응성 비교를 위하여 열분해에 의한 결과도 함께 나타내었다. 활성탄 촉매 경우에는 반응초기에 전환율이 급격하게 감소하다가 정상상태를 유지하는데 반하여 카본블랙 촉매 경우에는 반응시간 전반에 걸쳐 매우 안정한 전환율을 유지하고 있다. 활성탄 촉매는, 반응초기에 발생하는 전환율의 급격한 감소는 활성탄에 존재하는 미량의 광물질 영향으로 생각된다. 또한, 이러한 광물질에 생성된 카본이 침적됨으로써 전환율을 감소시키는 것으로 여겨진다. 그러나 앞에서도 언급하였듯이 활성탄류 촉매는 열분해에 비하여 원하는 촉매 반응에서의 역할이 없으므로 적합한 촉매계로 선정할 수 없다.

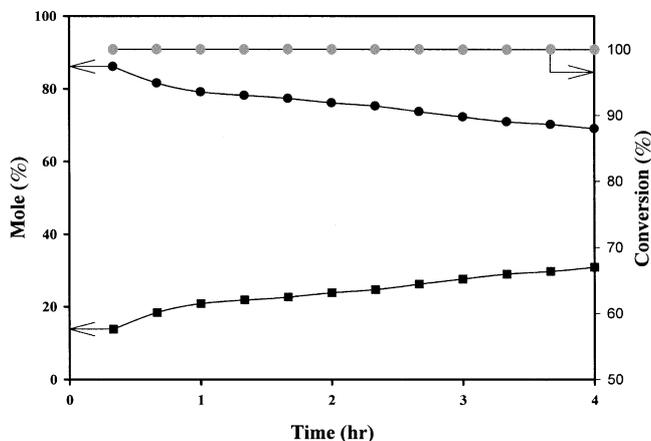
적합한 촉매로 선정된 카본블랙 촉매에 대해서는 활성의 저하는 거의 없지만 반응시간에 따른 생성물분포는 현저하게 변화하고 있다. Fig. 4의 Mass data와 Table 3에 나타낸 것과 같이 시간에 따라 수소는 점차 감소하고 메탄과 에틸렌이 증가하는 경향을 보이며 궁극적으로 열분해에 의한 생성물분포와 비슷함을 알 수 있다.

BP-1100 촉매를 이용한 프로판 촉매분해반응에서 950 °C의 반응성 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 반응 후 4시간 동안의 활성은 100%로 유지되지만 생성물 분포는 현저히 변화되어 수소는 86.17%에서 66.89%로 감소하였으며 이에 메탄은 증가함을 알 수 있다. 그러나 같은 온도(950 °C)에서의 열분해 결과로서 수소(51.57%), 메탄(47.95%), 에틸렌(0.48%)의 생성물 분포보다는 수소 수율이 여전히 높게 나타났다. 이러한 결과로부터 온도가 높을수록 탄소계 촉매효과가 극대화됨을 시사하고 있으며, 생성물의 조성에서도 수소와 메탄만이 존재하여 생성물 간의 분리 등이 용이하여 생산된 수소의 가치를 더욱 높일 수 있음을 알 수 있다.

생성물 중에서 수소 생성량이 반응시간에 따라 서서히 감소하는 경향을 보이는 원인은 다음과 같이 설명될 수 있다. 먼저 생성되는 카본이 촉매표면의 활성점을 덮어버리는 것을 고려할 수 있고, 또한 침적되는 생성카본에 의해 반응기 체적이 서서히 감소하여 반응기체

Table 3. Variation of conversion and product distribution as function of time on stream over activated carbon and carbon black catalysts at 750 °C

Activated Carbon(GAC)						
Time (min)	Conversion (%)	Mole fraction				
		H ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈
0	97.56	45.61	43.32	6.45	3.64	0.98
11	86.40	29.79	44.09	16.88	2.92	6.32
22	81.14	18.49	48.88	19.89	3.12	9.61
32	83.28	21.38	48.00	19.36	2.98	8.28
42	86.16	25.53	46.29	18.80	2.79	6.59
51	86.73	26.28	46.14	18.67	2.63	6.27
105	87.55	26.33	46.35	18.54	2.93	5.86
120	86.78	25.79	46.41	18.69	2.83	6.27
Carbon Black(BP-1100)						
0	91.85	42.62	39.21	11.98	2.79	3.40
10	92.16	39.52	41.53	12.68	2.94	3.33
21	89.34	35.56	43.30	13.84	2.98	5.21
31	90.55	36.15	42.72	13.88	3.12	4.14
44	91.49	36.14	43.17	14.06	2.92	3.71
59	91.42	34.09	44.05	14.87	3.07	3.92
76	89.29	28.90	46.46	16.65	3.06	4.93
87	90.13	28.03	47.19	17.17	3.06	4.54
99	91.85	30.29	46.08	17.15	2.81	3.66
111	91.78	29.56	46.41	17.59	2.74	3.71
Thermal Cracking						
0~120	88.84	27.12	46.24	18.61	2.83	5.19

**Fig. 8. Product distribution and conversion over BP-1100 catalyst at 950 °C.**

의 체류시간을 감소시키기 때문이라고 여겨진다. 또 다른 이유로 Fig. 1에서 예견할 수 있는 것처럼 프로판의 촉매분해에서 침적되는 카본에 의해 상승한 반응압력이 평형적으로 불리하게 작용하기 때문인 것으로 여겨진다. 이와 같이 고정층 반응기에서 활성은 지속적으로 일정하게 유지되지만 생성물 분포에서 생성된 카본의 침적에 의한 수소 수율의 점진적 감소는 필연적으로 동반되게 된다.

4. 결 론

프로판 분해반응은 흡열반응이면서 부피가 증가하는 반응으로 수

소의 수율을 높이기 위해서는 고온저압의 반응조건에서의 운전이 유리하다. 수소 수율을 극대화하기 위해서는 가능한 열역학적 평형에 도달하는 반응이 이루어지는 것이 가장 좋으나, 본 반응에서는 메탄, 에틸렌, 에탄, 프로필렌 그리고 프로판 등의 다양한 부산물들이 생성되므로 평형에 도달하지 못해 수소 수율이 높지 않음을 알 수 있다. 프로판 열분해반응을 수행한 결과, 예측한 바와 같이 수소 이외에 다양한 부산물들이 생성되어 평형에 도달하지 못한 결과로서 열역학적 평형에서의 예상된 결과는 차이가 있었다. 활성탄보다 카본블랙을 촉매로 이용할 경우, 직접분해에 의해 생성된 카본은 촉매를 비활성화 일으키지 않음과 동시에 촉매로 작용하여 더욱 높은 효율의 수소 생산을 기대해 볼 수 있었다. 열분해 및 촉매분해를 수행하여 반응온도에 따른 반응성 결과를 살펴볼 때 두 가지 반응에서 모두 온도가 증가할수록 프로판 전화율과 수소 수율이 증가하였다. 그러나 열분해보다 촉매분해에 의한 수소 생산에서 더욱 높은 프로판 전화율과 수소 수율을 얻을 수 있었다. 따라서 본 연구에서 프로판 분해반응에서는 열분해보다는 촉매분해가 더욱 효과적인 수소 생산방법이라 할 수 있다. 또한, 프로판 직접분해에서 이용 가능한 탄소계 촉매 중에서도 카본블랙이 수소생산에 더욱 효과적인 촉매라 할 수 있겠다.

참고문헌

1. Muradov, N., "Thermocatalytic CO₂-free Production of Hydrogen from Hydrocarbon Fuels," *Proceeding of the DOE Hydrogen Program Review, NREL/CP-570-30535*(2001).
2. Muradov, N., "Thermocatalytic CO₂-free Production of Hydro-

- gen from Hydrocarbon Fuels," *Proceeding of the 2000 Hydrogen Program Review, NREL/CP-570-28890*(2000).
3. Muradov, N., "CO₂-Free Production of Hydrogen by Catalytic Pyrolysis of Hydrocarbon Fuel," *Energy & Fuels*, **12**(1), 41-48(1998).
 4. Aiello, R., Fiscus, J., Loye, H. and Amiridis, M., "Hydrogen Production via the Direct Cracking of Methane over Ni/SiO₂: Catalyst Deactivation and Regeneration," *Applied Catalysis A: General*, **192**(2), 227-234(2000).
 5. Lee, E. K., Lee, S. Y., Han, G. Y., Lee, B. K., Lee, T. J., Jun, J. H. and Yoon, K. J., "Catalytic Decomposition of Methane over Carbon Blacks for CO₂-free Hydrogen Production," *Carbon*, **42**(12-13), 2641-2648(2004).
 6. Kim, M. H., Lee, E. H., Jun, J. H., Lee, S. Y., Han, G. Y., Lee, B. K., Lee, T. J. and Yoon, K. J., "Hydrogen Production by Catalytic Decomposition of Methane over Activated Carbons: Kinetic Study," *International Journal of Hydrogen Energy*, **29**(2), 187-193(2004).
 7. Lee, K. K., Han, G. Y., Yoon, K. J. and Lee, B. K., "Thermocatalytic Hydrogen Production from the Methane in a Fluidized bed with Activated Carbon Catalyst," *Catalysis Today*, **93-95**, 81-86(2004).
 8. Muradov, N., "Emission-free Fuel Reformers for Mobile and Portable Fuel Cell Application," *Journal of Power Sources*, **118**(1-2), 320-324(2003).
 9. Otsuka, K., Shigeta, Y. and Takenaka, S., "Catalytic Decomposition of Light Alkanes, Alkenes and Acetylene over Ni/SiO₂," *Applied Catalysis A: General*, **210**(1-2), 371-379(2001).
 10. Otsuka, K., Shigeta, Y. and Takenaka, S., "Production of Hydrogen from Gasoline range Alkanes with Reduced CO₂ Emission," *International Journal of Hydrogen Energy*, **27**(1), 11-18(2002).