

## 천연가스 열분해에 의한 수소 및 카본블랙 생산

장 훈, 이창하<sup>1</sup>, 이병권, 최대기, 임종성\*  
 한국과학기술연구원 청정기술 연구센터, 연세대학교 화학공학과<sup>1</sup>  
 ( limjs@kist.re.kr\* )

## Production of Hydrogen and Carbon via Natural Gas (Methane) Decomposition

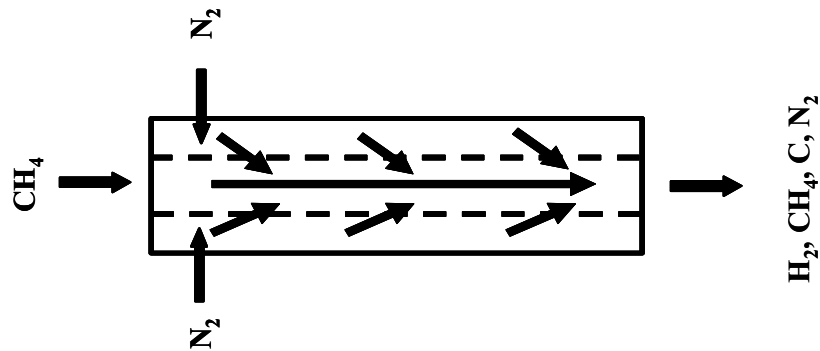
Hun Jang, Chang-Ha Lee<sup>1</sup>, Byung-Gwon Lee, Dae-Ki Choi, Jong-Sung Lim\*  
 Clean Technology Research Center, KIST  
 Dept. of Chem. Eng., Yonsei University<sup>1</sup>  
 ( limjs@kist.re.kr\* )

## 1) 서론

수소에너지 기술은 21세기의 에너지 문제와 환경 문제를 동시에 해결할 수 있는 유일한 대안으로서 제조, 저장 및 이용기술의 확립을 위해 미국, 일본, 유럽 등을 비롯한 기술 선진국들의 주도하에 전 세계적으로 관련연구가 매우 활발히 진행되는 단계에 있다. 궁극적으로 수소를 석탄이나 천연가스와 같은 화석연료보다 태양광을 비롯한 대체에너지를 활용하여 물로부터 제조하는 것이 더 바람직할 것으로 평가되고 있으나, 현재로서는 경제적 측면에서 가까운 장래에 대량생산 가능성은 의문시되고 있으며 기술수준 또한 기초 연구 단계를 크게 벗어나지 못하고 있다. 수소는 21세기의 주요한 에너지원의 하나가 될 것이다. 연소와 산화를 하더라도 오염물 방출하지 않고 수송기관에 필요한 충분한 에너지를 공급해주고 또 다른 여러 가지 용도로도 사용할 수 있다.[1]

## 2) 실험

실험을 시작하기 전에 preheater와 electric furnace를 원하는 실험온도로 가열한다. furnace의 전기적인 용량을 고려하여 10~12시간 동안 천천히 실험온도에 도달하도록 하였다. Preheater와 electric furnace가 원하는 실험온도로 유지되면 mass flow controller (M.J.Tech. Model MR300)를 통하여 메탄가스와 질소가스를 일정 유량으로 system에 도입시켰다. 메탄가스와 질소가스는 inconel 재질의 preheater를 통해 900 °C로 가열되어 반응기로 들어간다. 반응관은 Fig(1)처럼 이중관을 사용하였고 최고 1700 °C까지 사용이 가능한 알루미늄 튜브를 사용했으며 외관은 외경 2.5 cm, 내경 2 cm의 알루미늄 튜브를 사용했고 내관은 외경 1.5 cm, 내경 1 cm의 Porous 튜브를 사용했다. 반응기의 온도는 외벽에 위치한 electric furnace에 의해 실험온도 (950~1300 °C)를 등온상태로 유지하였다. 반응기 온도는 PID temperature controller (Yokogawa, Model UT 550)로 ±1.0 °C까지 정밀하게 조절하였다. 온도는 반응기 안으로 삽입한 R-type thermocouple을 Yokogawa사의 6-channel recorder에 연결하여 측정하였다. 메탄가스는 가열된 반응기 내에서 수소가스와 탄소입자로 분해 되고, 질소가스는 반응기 내벽에 carbon deposit 문제를 해결하기 위해서 사용되고 있다.

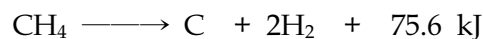


Fig(1) Schematic diagram of fluid wall reactor.[1]

유출 가스는 반응기 하단에 위치한 carbon trap과 전기 집진기를 통과하여 흐르는데, 여기에서 반응기에 의해 발생된 탄소입자가 분리된다. Carbon trap과 전기 집진기를 거친 유출 가스는 6-port sampling valve와 electric actuator에 의해 자동적으로 채취된 후 6-port sampling valve와 on-line으로 연결되어 있는 gas-chromatograph (GOW-MAC Instrument Co., Series 580)에 injection된다. gas-chromatograph의 운반가스로써 Ar을 이용하여, regulator pressure 40 psig에서 유량 60ml/min으로 흘렸다. 이는 80/100크기의 Carbosphere가 충전된 Stainless steel 재질의 Column (61/8.085, Alltech)을 통하여 TCD로 검출되어 H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>의 분석 피크를 확인하였다. 분석의 정량은 PC software (영인과학, Auto-chro Win)에 의해 자동적으로 이루어졌다. 반응기 파열에 따른 leak 발생 및 carbon deposit의 결과로 반응기내 압력 상승으로 인한 폭발을 고려하여 실험하는 동안 수시로 pressure gauge 및 dry gas meter (Shinagawa, Model DC-2)를 통하여 반응 및 생성가스가 제대로 흘러고 있는지를 확인하였다. Pressure gauge는 반응기 입구와 carbon trap에 각각 하나씩 설치하여, 반응기 및 tube가 carbon으로 인하여 block되었는지 알 수 있도록 하였다. 실험 후에 반응기 내부 및 carbon trap에 있는 생성된 탄소입자를 완전히 제거하였다. 실험을 시작하기 전 실험 중 안전을 고려하여 질소의 유량과 calibration data와의 일치여부를 확인, 항상 반응공정 내 leak여부를 확인하였다.

### 3) 실험 결과

천연가스의 열분해는 천연가스 (메탄)를 고온에서 여러 가지 방법으로 분해 시켜주면 완벽하게 수소와 carbon black으로 전환한다. 천연가스 열분해 기술의 가장 큰 특징은 천연가스로부터 이산화탄소의 발생 없이 수소를 제조하고 또한 고순도의 carbon black을 얻을 수 있다는 데 있다.



천연가스 고온 열분해반응은 상압 조건하에서 반응온도 950~1300 °C, 메탄유량 250~1500 cc/min의 범위에서 수행되었으며 반응온도 및 유량변화에 따라 수소평형조성, 메탄의 전환율, 수소생산량, 체류시간에 따른 영향성 등을 고찰하였다.

#### 가) 반응온도와 유량에 따른 CH<sub>4</sub> 전환율 변화

Fig(2)는 반응조건의 변화에 따른 메탄 전환율을 나타낸다. 실시된 실험 조건범위 내에서 반응온도가 증가할수록 또 메탄의 유량이 낮아질수록 메탄의 전환율은 높게

나타났다. 1300 °C에서 유량변화에 따라 메탄의 전환율은 약 78~92 % 정도를 나타내었다.

#### 나) 반응온도와 유량에 따른 H<sub>2</sub>농도 변화

수소의 농도는 유량변화에 관계없이 반응온도가 높아짐에 따라 증가함을 알 수 있었다. 온도가 올라가면서 유량 200 cc/min조건에서는 급한 기울기로 수소농도가 높아졌으며 1050 °C에서는 점차적으로 수소농도 기울기가 감소하는 경향을 보이면서 1300 °C에서 수소농도는 97 mol%를 보였다. 그러나 유량 1500 cc/min조건에서는 900~1150 °C까지는 수소 농도 변화가 거의 없었으며 그 이상의 온도로 올렸을 때 기울기가 급격히 증가하면서 1300 °C에서는 유량 200 cc/min조건에서의 수소의 농도와 10 % 정도 차이만을 보였다. 이러한 정보로 유량을 많이 사용할 때는 온도를 좀 더 올려 볼 필요성이 있음을 알 수 있었다.

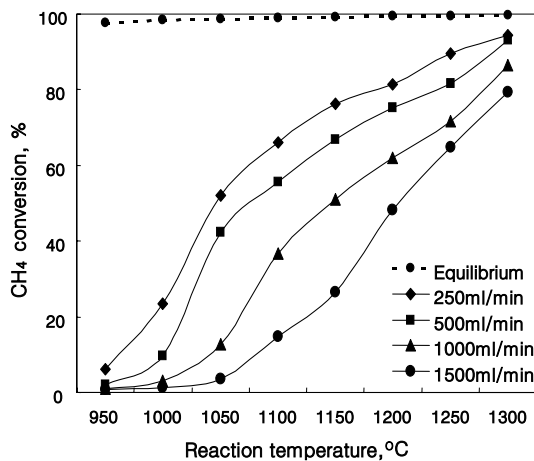
#### 다) 반응온도와 체류시간에 따른 H<sub>2</sub>농도 영향

Fig(4)은 다양한 온도에서 메탄을 열분해 시킨 후 생성된 수소부피농도와 체류시간에 따른 관계를 나타내고 있다.

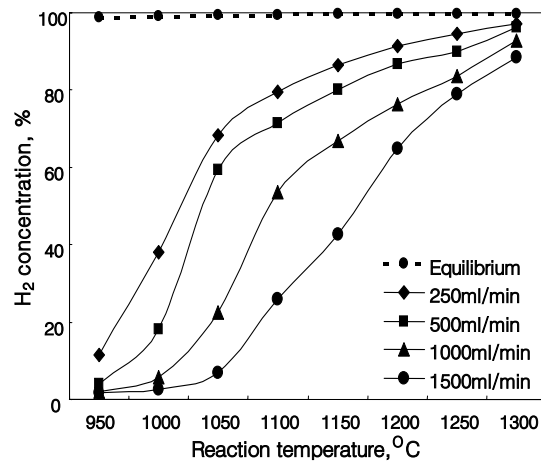
수소농도는 온도가 증가하고 체류시간이 증가함에 따라 수소 생성량은 계속 증가한다는 사실을 알 수 있다. 또한 저온 (1150 °C이하)에서의 경향과는 달리 온도가 1150 °C를 넘어가면 메탄 분해속도가 증가하여 짧은 체류 시간에도 수소생산 변화량이 급격히 증가함을 알 수 있다. 실험조건 최고 온도인 1300 °C에서 짧은 시간 약 2초만에 수소농도는 95 %에 가까워지면서 최고농도인 97 %에 가깝게 생성된다.[3]

#### 라) 1300 °C에서 유량에 따른 H<sub>2</sub> 생산성 영향

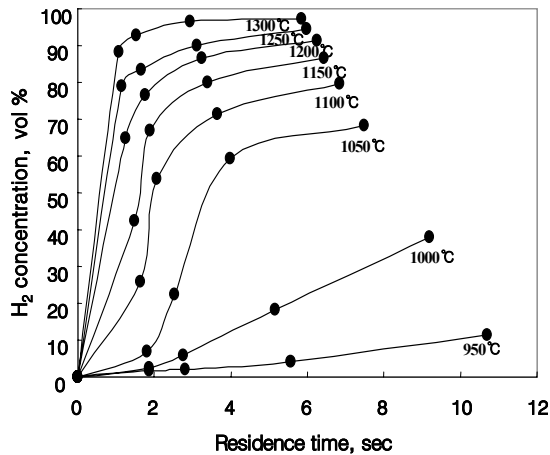
Fig(5)은 반응온도 1300 °C에서의 유량변화에 따른 수소생산량을 나타낸 그림이다. 유입 메탄량이 증가함에 따라 수소생산량은 계속 증가하여 1500 ml/min의 조건하에서 수소생산량은 약 2700 ml/min에 이르고 있으며 이는 시간당 생산량으로 환산할 경우 약 0.16 Nm<sup>3</sup>/hr에 이르고 있다.



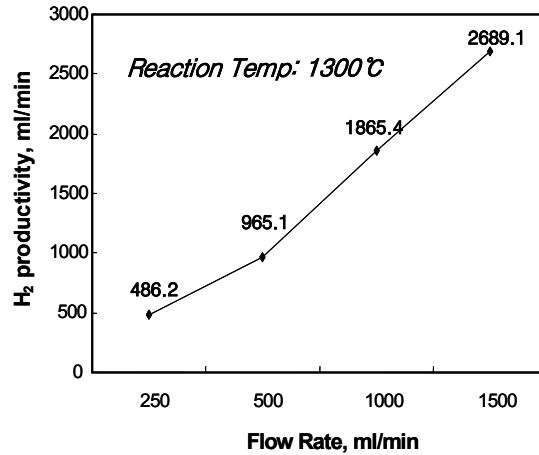
Fig(2). Effects of temperature and flow rate on CH<sub>4</sub> conversion.



Fig(3). Effects of temperature and flow rate on H<sub>2</sub> concentration.



Fig(4). Effect of temperature and residence time on H<sub>2</sub> concentration.



Fig(5). Effects of inlet CH<sub>4</sub> flow rate on H<sub>2</sub> production at reaction temperature 1300 °C.

#### 4) 결론

본 연구는 이산화탄소 발생 없이 수소를 제조해야하는 공정을 개발하는 것이 목적으로 효과적인 반응기를 개발하는 과제를 실행하기에 기초적인 데이터를 얻는 실험을 한 것이다.

열역학적으로 압력에 따른 메탄의 평형농도를 계산한 결과 저압으로 갈수록 평형농도 값이 작은 것으로 보아 저압에서 운전하는 것이 열역학적으로 유리하다는 사실을 알게 되었다.[4]

실험변수로서 온도와 유량을 변화시켜주면서 H<sub>2</sub> 농도와 CH<sub>4</sub> 전환율을 조사한 결과 고온으로 갈수록 H<sub>2</sub> 농도와 CH<sub>4</sub> 전환율은 좋은 결과를 나타낸다는 사실을 알 수 있었다. 또한 체류시간이 길수록 높은 전환율 및 H<sub>2</sub> 농도가 높다는 결과를 나타내었다.

그러나 이상적인 반응기를 만들기 위해서는 pyrocarbon이 반응관에 deposit되는 문제를 적절히 해결할 수 있는 형태의 반응기의 제조가 필수적이며 더 많은 연구가 필요하다.

#### 5) 참고문헌

1. Byung Gwon Lee, Characteristics of Hydrogen and Carbon Production In Tubular Reactor by Thermal Decomposition of Methane, Trans. of the Korea Hydrogen Energy Society, Vol.13, No.2, pp.101~109, 2002
2. Nazim Muradov, Thermocatalytic CO<sub>2</sub>-free production of hydrogen from hydrocarbon fuels, Proceedings of 2000 Hydrogen Program Review NREL/CP-570-28890.
3. Matovich, E. Thagard Technology Company, U.S. Patent 4,095,974, 1978.
4. Abraham Kogan, Production of Hydrogen and Carbon by Solar Thermal Methane Splitting. I. The Unseeded Reactor, International Journal of Hydrogen Energy, vol.28, pp.1187-1198, 2003