

## 에탄 분해에서 카본블랙 촉매의 특성 연구

김미소, 광정훈, 이상엽, 윤기준\*  
성균관대학교  
(kijyoon@skku.edu\*)

## Catalytic characteristics of carbon blacks in ethane decomposition

Mi So Kim, Jung Hun Kwak, Sang Yup Lee, Ki June Yoon\*  
Department of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University  
(kijyoon@skku.edu\*)

## 서론

본 연구는 “카본블랙 촉매를 이용하는 메탄 분해에 의한 수소생산[1]”의 연속 연구로써, 카본블랙을 촉매로 하여 에탄을 분해하여 CO<sub>2</sub> 방출 없이 수소를 생산하는 연구를 수행하였다. 실험에 사용한 카본 블랙은 상업적으로 공급되는 고무용(rubber-grade black)과 특수용(color and conductive black)이다[2,3].

반응 실험을 통해 에탄 전화율과 에틸렌, 메탄, 카본의 선택도 및 수소 수율을 구하고, 무촉매 반응과 비교하여 카본 블랙의 촉매적 활성화에 대한 성능 연구를 선행하였다[4]. 본 논문에서는 촉매의 비표면적과 활성화의 관계를 살펴보고, 침적된 카본 양에 따른 표면적의 변화 양상 및 촉매의 세공구조와 어떠한 연관성이 있는지 알아보았다. 또한 성능 실험과 촉매 특성 연구 결과를 통해 에탄 분해의 메커니즘을 무촉매 열분해 반응과 촉매 반응 각각의 경우에 대해 제안하였다.

## 실험

본 연구에 사용한 실험 장치는 고정층 상압흐름식 반응장치로써, 반응기는 외경이 10 mm quartz tube(내경 8 mm)를 관 중앙에서 외경이 6 mm로 축소된 것을 사용하였다. 사용한 카본 블랙은 판매되는 그대로 사용하였다(고무용: N103~N774; color용: HIBlacks; 전도성: BP-2000, EC-600JD). 에탄 유량을 25 cm<sup>3</sup>(STP)/min, 촉매량은 0.1 g, VHSV(volumetric hourly space velocity)는 15.0 L/g·h, 반응 온도는 973 ~ 1,173 K에서 실험하였다. 열전쌍의 스텐레스 스틸 재질의 관(sheath)이 에탄 분해에 상당한 촉매 작용을 일으키기 때문에 아르곤을 흘리면서 원하는 온도에 맞춘 후 열전쌍을 빼내고 반응실험을 시작하였다[1]. 총 반응 시간은 기본적으로 두 시간으로 하였고, 반응기를 거쳐 나온 기체의 분석은 반응기와 직접 on-line으로 연결된 gas chromatograph를 사용하여 분석하였다. 정량분석은 메탄에 대한 수소, 에틸렌 및 에탄의 상대적 응답감도 검량 곡선을 이용하였다. 즉, 반응 후 예상되는 생성물의 비를 다양하게 바꾸어 TCD를 통해 나온 각 피크 면적 값으로부터 구한 몰 당 열응답 인자(thermal response factor)를 구하였다. 고체 탄소의 경우, 물질수지(C 및 H balance) 계산을 통해 그 양을 결정했다[4].

## 결과 및 고찰

선행된 에탄분해에 대한 카본 블랙 촉매의 성능 실험에서 카본 블랙은 에탄의 분해뿐만 아니라 주된 생성물인 에틸렌이 수소와 고체탄소로 분해되는 반응에도 효과적인 것으로 평가되었다[4]. Fig. 1에서는 비촉매 반응과 비교할 때 촉매에 의한 효과가 가장 크게 나타나는 온도인 1,023 K에서의 비표면적에 따른 촉매들의 성능을 비교하였다. 비표면적이 증가함에 따라 에탄 전화율은 대체적으로 증가하나 비표면적이 300 m<sup>2</sup>/g 이상 되

는 전도성 카본 블랙의 영역에서는 오히려 약간 감소하였다. 비표면적 증가에 따라 에틸렌 선택도는 뚜렷이 감소하였고 탄소 선택도와 수소 수율은 증가하였다.

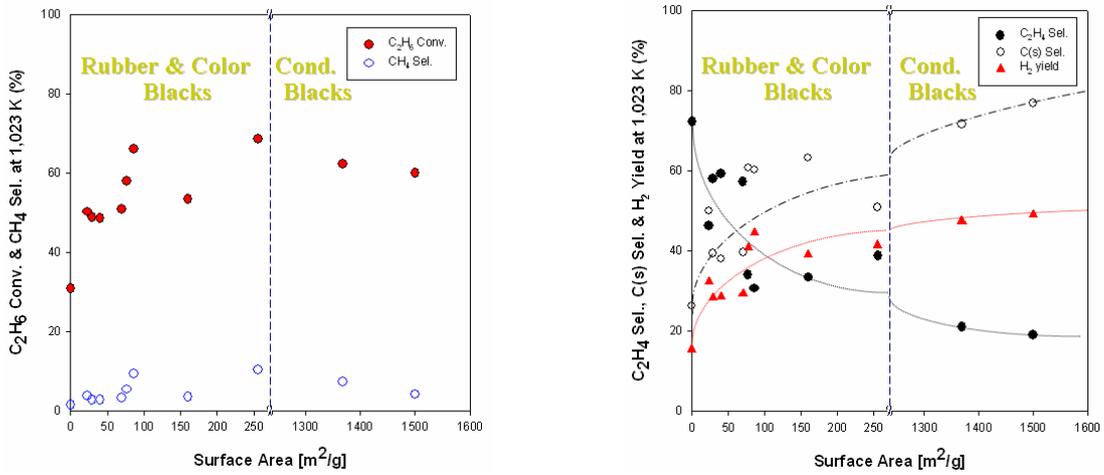


Fig. 1. C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> conversion, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C(s) selectivity and H<sub>2</sub> yield at 1,023 K vs. specific surface areas of fresh carbon blacks (VHSV = 15,000 cm<sup>3</sup>/h·g<sub>CB</sub>).

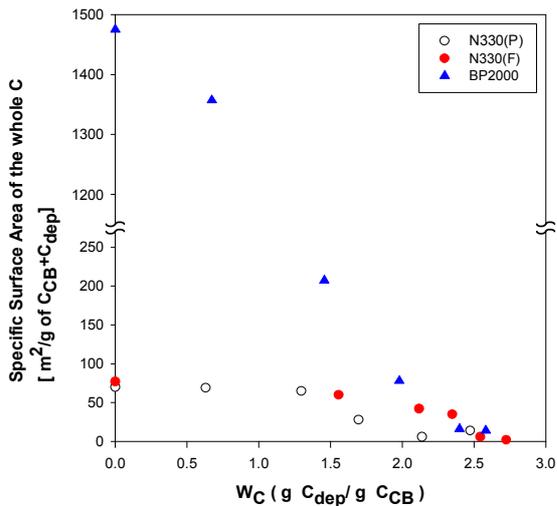


Fig. 2. Specific surface area of the whole carbon(original carbon black + deposited carbon) vs. the mass of deposited carbon per mass of fresh carbon black.

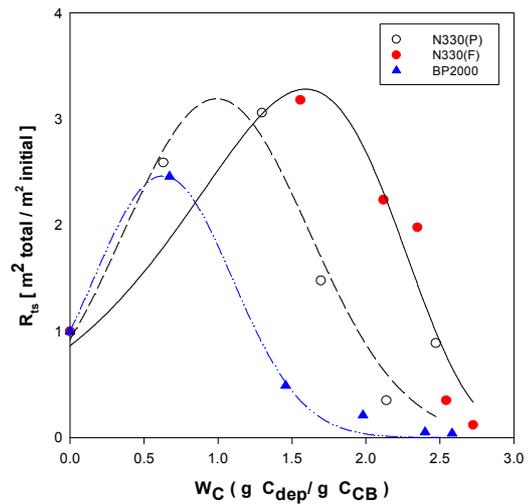


Fig. 3. Relative total surface area of the whole C in the reactor vs. the mass of deposited carbon per mass of fresh carbon black.

2시간 동안 에탄 분해 반응 후의 카본 블랙에 대한 비표면적 측정값을 Fig. 2와 3에 나타내었다. 여기서 단위 질량은 침적된 탄소를 포함한 전체 탄소(the whole carbon)의 단위 질량을 말한다. Fig. 2에서 전체탄소의 비표면적은  $W_c (= \text{g deposited carbon/g original CB})$ 가 증가함에 따라 줄어들었다. 그 양상을 보면, N330(P)이  $W_c$ 에 따라 가장 서서히 떨어졌는데, 이는 N330(P)은 이미 펠릿화 된 상태이므로 입자들이 침적 탄소에 의해 서로 달라붙는 정도가 상대적으로 적을 것이기 때문에 비표면적의 변화도 작게 나타난 것으로 생각된다. BP-2000(비표면적 = 1500 m<sup>2</sup>/g)의 경우, 비표면적이 상당히 급격하게 줄어드는데 이것은 촉매의 구조 특성 즉, 입자 내 세공이 많아서 세공이 우선적으로 침적 탄소에 채워지기 때문이라고 생각된다.

반응기 내의 상대적 전체 표면적(relative total surface area of the whole carbon in the reactor after reaction :  $R_{ts}$ )을 Fig. 3에 나타내었다. 침적량이 많아짐에 따라  $R_{ts}$ 가 비표면적은 줄지만 전체 탄소 질량이 늘어나므로 2~3배 늘었다가 빠르게 줄어드는 경향이 관찰되었다. N330(F)는  $W_C = 1.5$ , BP-2000은  $W_C = 0.6$  부근에서 각각  $R_{ts}$ 가 최대치를 나타내었다.  $R_{ts}$ 가  $W_C$ 가 작을 때 증가하는 것은 침적 탄소가 먼저 돌기 형태로 자라기 때문이며, 그 후 감소하는 것은 돌기끼리의 합병(merge)이나 입자끼리의 뭉침(sticking) 때문이라고 판단된다. 전반적으로 BP-2000의  $R_{ts}$ 가 가장 낮게 나타난 것은 세공이 먼저 막히기 때문이며, N330(P)이 다음인 것은 펠릿 내의 입자간 공간이 침적 탄소에 채워지기 때문이며, N330(F)가 가장 높은  $R_{ts}$ 를 나타낸 것은 입자들이 서로 느슨히 붙어 있기 때문이라고 생각한다. 궁극적으로  $R_{ts}$ 가 크게 감소하는 것은 침적 탄소가 입자끼리 서로 달라붙게 만들어 큰 덩어리를 형성하기 때문이라고 생각된다.

Fig. 4에서 반응 시간에 따라 카본 블랙 입자들에 탄소가 침적되어 커지는 것을 볼 수 있다. 120분 자료에서는 돌기가 성장해서 호두나 명게 모양을 형성했으며, 입자들끼리 달라붙어 있음을 알 수 있다. BP-2000의 120분 자료에서 상당량의 filamentous carbon이 발견되었는데 잘 발달된 세공 구조를 가진 BP-2000의 탄소 침적 특징이라고 할 수 있다.

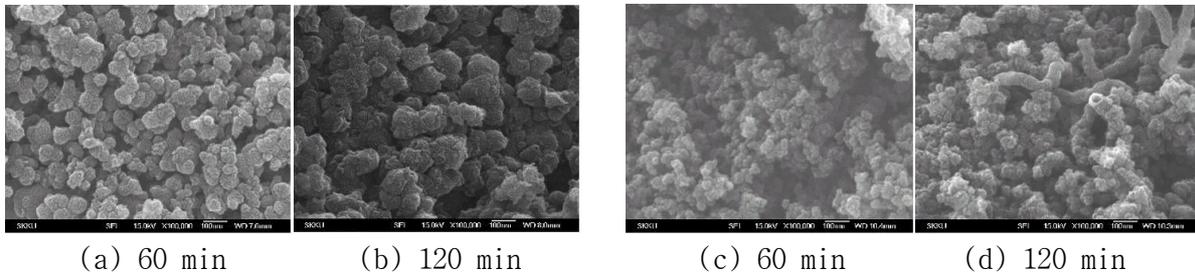


Fig. 4. SEM images after ethane decomposition at 1,073 K ( $VHSV = 15,000 \text{ cm}^3/\text{h} \cdot \text{g}_{CB}$ ).  
(a), (b) N330(P) (c), (d) BP-2000

Fig. 6에서는 1,073 K에서 반응 후 N330(F)의 구조를 보여주고 있다. 30분과 60분 자료에서는 작은 돌기들이 관찰되었고, 90분 자료에서는 탄소 침적으로 인하여 graphene layer들이 여러 개 겹쳐 있는 돌기들이 보이며, 120분 자료에서는 돌기들이 성장 방향성을 나타내며 더욱 커져서 다양한 구조를 보이고 있다. 탄소 침적이 계속되면 이러한 돌기들은 계속 성장하다가 다른 돌기들과 만나 합병되거나 입자가 뭉치게 될 것으로 예상된다.

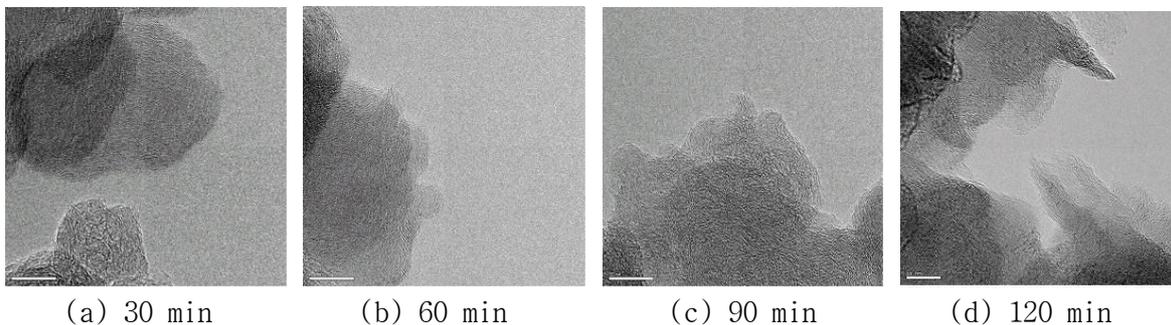


Fig. 5. TEM images of N330(F) after ethane decomposition  
at 1,073 K ( $VHSV = 15,000 \text{ cm}^3/\text{h} \cdot \text{g}_{CB}$ ).

카본블랙 촉매를 사용하면 무촉매 분해반응에 비하여  $C_2H_6$  전화율과  $H_2$  수율이 증가하였다. 또한 촉매의 표면적이 커질수록 분해 활성과  $H_2$  수율이 증가하였는데 이는 표면적이 커짐에 따라 촉매 활성점 숫자가 많아지기(비례하지는 않더라도) 때문이라고 생각한다.

촉매를 사용하면  $C_2H_4$ 의 선택도가 줄어드는데, 이것은 중간 생성물인  $C_2H_4$ 이 촉매에 의해  $C(s)$ 와  $H_2$ 로 분해되는 것이 촉진됨을 보여준다. 실험에서 나온 각종 데이터를 대조한 결과 다음과 같은 두 경우의 메커니즘이 병행하여 일어나는 것으로 제안할 수 있다(Table 1).

Table 1. Reaction Mechanism of  $C_2H_6$  Decomposition

<i>Noncatalytic</i>	<i>Catalytic</i>
i) Initiation $C_2H_6 \rightarrow 2CH_3\cdot$ $CH_3\cdot + C_2H_6 \rightarrow CH_4 + C_2H_5\cdot$	i) Dehydrogenation to ethylene $C_2H_6 + * \rightarrow C_2H_5\cdot + H-*$ $C_2H_5\cdot + * \rightarrow C_2H_4 + H-*$ $2H-* \rightarrow H_2 + 2*$ Overall reaction : $C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2$
ii) Propagation $C_2H_5\cdot \rightarrow C_2H_4 + H\cdot$ $H\cdot + C_2H_6 \rightarrow H_2 + C_2H_5\cdot$ Overall reaction : $C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2$ (noncatalytic dehydrogenation)	ii) $H_2$ and hex. ring ( $C(s)$ ) formation $C_2H_4 + 2* \rightarrow C_2H_3-* + H-*$ $C_2H_3-* + * \rightarrow C_2H_2-* + H-*$ $C_2H_2-* + * \rightarrow *-C_2H_2-*$ $*-C_2H_2-* + 2* \rightarrow 2H-* + *-C-C*-$ (hex. ring) $2H-* \rightarrow H_2 + 2*$ Overall reaction: $C_2H_4 \rightarrow 2H_2 + *-C-C*-$ (hex. ring)
iii) Decomposition of ethylene $C_2H_4 \rightarrow 2C(s) + 2H_2$	iii) Other possible elementary reactions ( $CH_4$ , $H_2$ & $C(s)$ formation) $C_2H_6 \rightarrow 2CH_3\cdot$ $CH_3\cdot + * \rightarrow CH_3-*$ $CH_3-* + n* \rightarrow CH_{(3-n)}-* + nH-*$ ( $n=1,2,3$ ) $2H-* \rightarrow H_2 + 2*$ $CH_3\cdot + H-* \rightarrow CH_4 + *$ $nC-* \rightarrow -(C*)_n-$ (hex. ring)
iv) Termination $H\cdot + C_2H_5\cdot \rightarrow C_2H_6$ $H\cdot + CH_3\cdot \rightarrow CH_4$ $2CH_3\cdot \rightarrow C_2H_6$	

## 결론

카본 블랙은 에탄 분해에 의한 수소 생산에 효과적인 촉매 작용을 하였고, 촉매 표면적이 커질수록 활성이 더 높아졌다. 특히 중간 생성물인 에틸렌 분해에도 효과적인 촉매 작용을 보였다. 이러한 결과를 토대로 에탄의 촉매 분해 반응의 메커니즘을 제시하였는데, 주경로(main path)는 중간 생성물로 에틸렌이 생성된 후 이것이 몇 단계의 흡·탈착 과정을 거쳐 흡착된 아세틸렌으로 전환되고, 이어서 탄소와 수소로 분해된다고 제안하였다. 또한 촉매 표면 및 기공 구조에 따라 탄소가 침적되는 양상이 차이를 보였다.

## 참고문헌

1. E. K. Lee, S. Y. Lee, G. Y. Han, B. K. Lee, T.-J. Lee, J. H. Jun, K. J. Yoon, Carbon, 42, 2641 (2004).
2. B. H. Ryu, S. Y. Lee, D. H. Lee, G. Y. Han, T.-J. Lee, K. J. Yoon, Catal. Today, 123, 303 (2007).
3. S. Y. Lee, J. H. Kwak, G. Y. Han, T. J. Lee, K. J. Yoon, Carbon, 46, 342 (2008).
4. S. Y. Lee, "Catalytic Characteristics of Carbon Black in Decomposition of Ethane for Hydrogen Production", Ph.D. Dissertation, Sungkyunkwan Univ, Suwon Korea(2007)