

## 천연가스 열분해법에 의한 수소 및 탄소 제조

장 훈 · 이 병 권 · 임 중 성\*†

한국과학기술연구원 환경공정 연구부 서울시 성북구 하월곡동 39-1

서강대학교 화공생명학과\* 서울시 마포구 신수동 1

(접수일자 : 2004. 9. 18 / 채택일자 : 2004. 10. 28)

### Production of Hydrogen and Carbon Black Using Natural Gas Thermal Decomposition Method

Hun Jang, Byung Gwon Lee, and Jong Sung Lim\*, †

Environment and Process Technology Division, Korea Institute of Science and Technology,

P.O.Box 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea

\*Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Sogang University,

P.O. Box 1142, Seoul, 100-611, Korea

#### 요 약

천연가스의 열분해법은 천연가스 (CH<sub>4</sub>)를 고온에서 분해 시켜 수소와 탄소를 전환시키는 기술이다. 천연가스 열분해법의 가장 큰 장점은 이산화탄소의 발생 없이 수소와 탄소를 만드는 것이다. 본 연구에서는 이와같이 천연가스 고온 열분해법을 이용하여 메탄으로부터 수소와 탄소의 생성을 연구하였다. 실험을 통하여 메탄의 고온 열분해시 pyrocarbon이 반응관 내벽에 생성되며 그 위에 탄소가 퇴적되는 plugging 현상이 발생한다는 것을 알 수 있었다. 이 문제를 해결하기 위하여 본 연구에서는 이중관 반응기법, 반응 중간에 주기적으로 O<sub>2</sub>나 CO<sub>2</sub>로 퇴적된 탄소를 산화시키는 방법 등을 시도하였으며, 그 결과 어느 정도의 탄소 퇴적 현상을 해결할 수 있었다. 또한 SEM (Scanning Electron Microscope) image를 사용하여 탄소 입자의 크기를 측정하였으며 그 크기는 약 200 nm정도였다.

**ABSTRACT** : Natural gas thermal decomposition method is the technology of converting natural gas (methane) into hydrogen and carbon at high temperature. The most advantage of thermal decomposition method is that hydrogen and carbon can be produced without emitting carbon dioxide. In this study, the generation of hydrogen and carbon was investigated by this natural gas (methane) thermal decomposition method. We found that pyrocarbon was created on the surface of reactor, carbon black was deposited on the pyrocarbon and final plugging phenomenon took place. To solve this problem, we tried several attempts such as introduction of double pipe reactor instead of single pipe reactor or oxidization of carbon black using O<sub>2</sub> or CO<sub>2</sub> at regular intervals of reaction. Therefore, some plugging phenomenon was resolved by this methods. Also, carbon particle size was measured by SEM (Scanning Electron Microscope) image and the size was about 200 nm.

† corresponding author : limjs@kist.re.kr

## 1. 서론

지금까지는 에너지원으로 대부분 석탄 및 석유를 이용하여 산업이 발전해 왔으나 현재는 석탄 및 석유의 고갈로 인해 수소를 기반으로 하는 대체 에너지원으로 부탄, 프로판 그리고 천연가스가 가정과 산업에서 많은 부분에서 사용되고 있다. 이러한 추세로 볼 때, 머지않아 수소를 기반으로 하는 에너지원이 산업사회를 주도할 것으로 생각된다. 수소는 가장 가볍고 풍부한 원소로서 자원이 무한하고 청결한 에너지이다. 따라서 수소에너지 기술은 21세기의 에너지 문제와 환경 문제를 동시에 해결할 수 있는 유일한 대안으로서 인식되고 있다. 그래서 수소의 제조, 저장 및 이용기술을 확립하기 위해 미국, 일본, 유럽 등을 비롯한 기술 선진국들의 주도하에 전 세계적으로 관련 연구가 매우 활발히 진행되는 단계에 있다.

수소제조기술에 있어서 이상적인 목표는 석탄이나 천연가스와 같은 화석연료를 사용하여 제조하는 방법보다는 태양광을 비롯한 대체 에너지를 활용하여 물로부터 수소를 제조하는 것이 더 바람직할 것으로 평가되고 있으나, 현재로서는 경제적인 측면에서 대량생산 가능성이 의문시 되고 있으며 기술수준 또한 기초 연구단계를 크게 벗어나지 못하고 있다.

수소제조기술 방법은 크게 3가지로 분류된다. 첫째, 메탄수증기 개질법, 중유의 부분산화 법, 천연가스의 촉매분해 등의 탄화수소 물질을 근간으로 하는 방법, 둘째, 열화학, 전기화학적 물분해 등의 비탄화수소를 근간으로 하는 방법, 셋째, 위의 두 가지 형태를 합친 형태들이 있다.

이중 천연가스로부터 수소를 제조하는 방법은 그 동안 계속적으로 연구가 되어왔으나 수소 제조시 많은 양의 이산화탄소를 발생시킨다는 문제를 안고 있다. 이는 온실가스 배출 규제 강화를 골자로 하는 기후변화협약을 이행하려는 국제적 추세에 역행하는 결과를 가져올 수 있다.

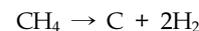
능동적인 대처를 위한 방안으로써 본 연구에서는 이러한 환경문제를 해결하기 위한 방법의 하나로 천연가스 열분해법을 통해 수소를 제조하였다. 천연가스 열분해법은 수소제조에 있어서 이산화탄소 발생이 없어 환경친화적이며, 기존의 수소 제조기술과

비교하여 수소를 대량으로 제조할 수 있으며 동시에 부산물로서 배출되는 고순도의 탄소를 활용할 수 있다는 장점을 갖고 있어 일석삼조의 기술로서 현재 관련분야에서 많은 주목의 대상이 되고 있다. 또한 천연가스 열분해법에 의해 제조된 수소는 이산화탄소 발생원에서 회수된 이산화탄소와 반응시켜 내연기관의 연료로 사용되어 메탄올을 생산하는 기술과 효과적으로 연계될 수 있으며 차세대 청정발전 기술인 연료전지의 수소 공급원으로 활용될 수 있다는 장점을 갖고 있다. 본 연구는 천연가스 열분해 기술 중 촉매를 사용하지 않고 열만으로 천연가스를 직접 분해 하는 고온열분해 방법을 통해 수소를 제조하였다. 열역학적 고찰을 통해서 압력에 따른 메탄농도의 변화를 관찰함으로써 최적의 압력조건을 알아보았으며, 대기압에서 메탄분해가 일어나는 온도인 1170 K 부터 1620 K까지 온도를 올려가면서 메탄의 전환율과 수소농도의 변화를 알아보았으며, 탄소의 생성여부를 확인하고 SEM을 사용하여 탄소의 입자크기, 형태 등을 분석해보았다. 또한 천연가스의 열분해법의 문제점인 반응관 내에 탄소의 퇴적문제를 해결하기 위해 여러 가지 방안을 모색하였다.

## 2. 이론적 배경

### 2.1. 고온 열분해법에 의한 수소제조

메탄에 높은 온도로 가열하면 (1170 - 1620 K) 메탄 (CH<sub>4</sub>)은 다음과 반응식으로 분해 된다.

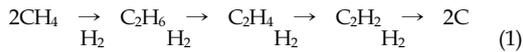


메탄의 전환율을 높이기 위해서는 높은 온도와 낮은 압력에서 유리하며 반응은 발열반응이다. 촉매는 일반적으로 Ni-Mo/Alumina를 사용하며, 그중 일부 촉매는 성능시험에서 아주 우수한 것으로 판명되었고 전환율은 거의 100%로 알려져 있다. 촉매를 사용하면 반응온도를 낮출 수 있다는 장점이 있지만, 대부분의 촉매는 탄소퇴적에 의해 활성이 저하되어 촉매 수명이 짧아지는 단점이 있다. 따라서 최근에는 부산물로 생성되는 탄소와 동일하거나 유사한 종류의 탄소를 촉매로 사용하는 방안이 활발히 연구되고

있다.

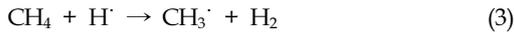
### 2.2. 수소 및 탄소 생성 메커니즘

Khan 등 보고를 통해 메탄의 열분해에서 총 반응은 고온에서 stepwise dehydrogenation으로서 기술되고 있다[1,2].

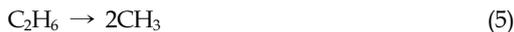


생성물의 형성은 자유라디칼 메커니즘에 의해 따른다. 하지만 C 형성에 관한 메커니즘의 이해는 아직 밝혀지지 않고 있다.

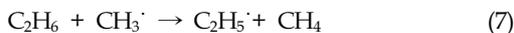
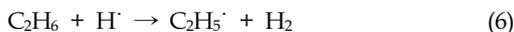
초기단계와 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>과 H<sub>2</sub>의 1차 생성은 다음 반응과 같다.



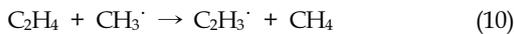
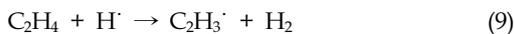
식(2)은 속도결정단계이고 자유라디칼의 1차 소스이다. 단분자 분해 반응은 메틸라디칼을 이끌어낸다. C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>의 2차 반응은 단분자 분해 반응에 의해 기술되는데, 식 (4)의 역반응 :



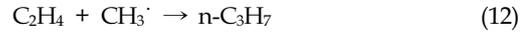
그리고 자유라디칼 연쇄메커니즘에 의해 다음 반응과 같이 나타낼 수 있다.



C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>의 생성을 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>의 2차 반응에 의해 나타낼 수 있다.



C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>의 생성을 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>의 methylation으로부터 출발하는 다음과 같은 반응에 의해 설명할 수 있다.

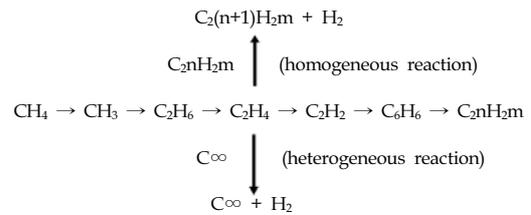


메탄 열분해의 주요 가스 생성물들은 H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 그리고 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>이다.

반응(14)는 C<sub>4</sub>탄화수소를 형성하는 가장 중요한 반응식이다.

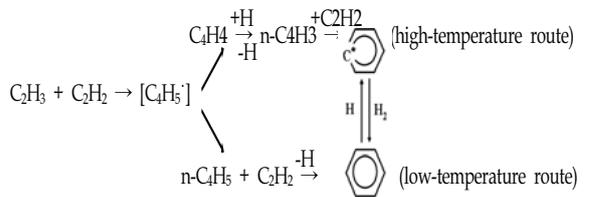


이 모든 반응을 정리해보면 다음과 같다[3].



C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>의 생성에 대해서 지금까지 많은 메커니즘이 제기 되어왔다.

Frenklach는 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>의 생성에 대해서 C<sub>4</sub>-route로서 높은 온도와 낮은 온도에서의 변화에 대해서 다음과 같다고 보고하였다[4].



Westmoreland는 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>이 화학적으로 활성화된 부가반응과 이성질화 반응에 의해 생성된다고 보고한바 있으며, 에틸렌에 1-C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>와 1-C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>을 추가하면 벤젠의 형성을 빠르게 관찰할 수 있다고 보고하였으며, Olsvik et al.은 에틸렌에 1-C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>을 추가하면 페닐이 생성되는데 1700K 이하온도에서는 무시할 수 있고, 그보다 높은 온도에서는 1-C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>의 농도가 매우

높아져 이 반응을 고려하여야 한다고 보고하였다[5]. 지금까지의 메커니즘은  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$  및 벤젠의 생성 및 소모를 나타낸 것이다. 그러나 이러한 메커니즘은 탄소 혹은 코크 생성 메커니즘에 대한 언급은 하지 않았다. 코크란 천연가스 열분해 동안 생성된 탄화수소 물질을 말하며, 코크는 열분해 하는 동안 기상 혹은 반응기 벽면에 퇴적된다[6]. 탄소 혹은 코크 생성에 대한 2가지 주요한 메커니즘이 제안되고 있다.

### 2.2.1. 방향족 화합물 생성과정

Lahaye과 Prado는 아세틸렌의 trimerization에 의해 방향족 화합물생성에 대한 생성과정을 제시하였다[7]. polynuclear aromatics는 응축반응에 의해 만들어지며, 이들은 타르의 방울체로 되어 다시 코크로 분해 되어진다고 보고하였다. 비록 아세틸렌 화합물들은 적은 양이 존재하지만 방향족 화합물 생성과정에서 중요한 역할을 한다고 보고하였다.

### 2.2.2. 소수 종들과 자유라디칼 사이의 반응에 의한 생성과정

Lahaye과 Prado에 의해 제안된 것이다[8]. 이는 소량 종들 즉, 아세틸렌이나 다른 단량, 이량 올레핀 혹은 소량의 라디칼들과 반응기 벽면에 있는 자유라디칼들이 반응하여 코크를 생성한다고 보고하였다. 예를 들어, 아세틸렌과 표면 라디칼과 반응하여 방향족 구조를 형성한다. 이 메커니즘은 표면위에서 구형 탄소입자가 성장하는 것을 설명하며, 어떻게 코크가 점점 커지는가를 설명해 주고 있다.

## 2.3. Carbon Black의 적용

직접분해법은 전혀 이산화탄소를 발생하지 않으며, 주요한 생성물로 수소 생산과 부산물로 고순도의 탄소를 얻을 수 있다는 큰 장점이다. 탄소는 미래에 이용될 목적으로 저장되거나 고무 및 전기 첨가제로서 역할을 물질에 사용된다. 따라서 Carbon black의 잠재적으로 지니고 있는 응용성을 더욱 더 개발하고, 또한 이를 공정비용에 적용을 하게 되면 메탄으로부터 수소를 제조하는데 드는 비용을 절감할 수 있는 효과를 얻을 수 있다.

Fig. 1은 carbon black이 산업에서 적용범위를 나타내고 있는 것이다. Carbon black은 상용 고무산업 뿐만 아니라, 새로 개척한 시장 (야금산업과 같은)등에 시장성이 큰 잠재력을 지니고 있다. 세계 carbon black 생산량은 거의 6백만 톤에 이르며 유럽에는 약 백만 톤을 생산하고 있다. 유럽에서 carbon black의 야금 산업 수요는 거의 2백만 톤이며 이는 8억  $Nm_3H_2$ 에 상당하는 값이다.

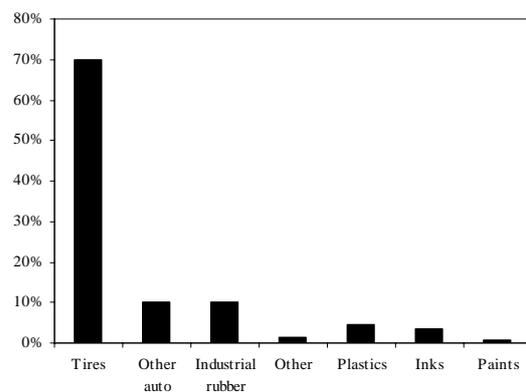


Fig. 1. Applications of carbon black.

Carbon black은 고무, 플라스틱, 페인트 그리고 잉크 내에 첨가물로서 사용한다. 이는 기계적, 전기적 그리고 광학적인 특성을 원하는 성질로 바꾸어주는 효과가 있다. 특히 carbon black의 주요한 특질은 고무를 강화시키는 능력이다.

Carbon black의 주요소비 (70%)는 타이어를 생산 시 적용하는데 사용한다. 그 외 10%는 자동차산업에서 사용하는 부품 (fan belt, hoses)을 제조하는데 사용하고, 10%는 공업용 고무 (conveyor belts, cable insulation, foot wear)를 생산하는데 사용한다.

Carbon black 산업은 전 범위에 걸친 carbon black grades를 만들어낸다. 이는 표면적, carbon black 응집구조에 따라서 분류가 된다. 표면적이 크면 클수록, carbon black grade는 높고, carbon black 당 얻어지는 가격 또한 비싸진다. Fine grade carbon black은 중/하급 carbon black 보다 소비되는 범위가 넓다[9].

메탄 직접 분해법 외에 메탄 수증기 개질법등 다른 방법은 이산화탄소를 대량으로 발생하며 이러한 이산화탄소는 여러 가지 방법으로 처리시켜 주어야한다. 이러한 처리에는 물론 막대한 양의 자본이 필요하다는 것은 당연한 것이다. 이산화탄소 처리 과정이라 함은 capture, pressurization, transportation 그리고 액화 이산화탄소를 바다 밑으로 (2km 이상 깊은 곳으로) 또는 지하로 (고갈된 천연가스 층 또는 지리적으로 형성된 곳) 주입하는 것이다. 이러한 모든 조작용 이산화탄소 처리와 관련되어있는 것으로서 에너지 집약적이며 고 비용이 든다[10].

### 3. 실험방법

#### 3.1. 실험물질

천연가스 열분해의 원료물질인 천연가스는 메탄 가스 ((주)신양산소, 순도 99.9 %)를 사용했으며, 천연가스 열분해의 문제점 해결을 위해서 질소 ((주)신양산소, 순도 99.9 %), 수소 ((주)신양산소, 순도 99.9 %), 산소 ((주)신양산소, 순도 99.9 %)를 사용하였고, 배출가스의 분석을 위하여 GC (GOW-MAC Instrument Co., Series 580)를 사용하였다. GC에서 운반가스로 아르곤 ((주)신양산소, 순도 99.9 %)을 사용하였다.

#### 3.2. 실험장치

수소를 제조하기 위해서 천연가스 고온 열분해 장치를 제작하였으며, 그 흐름도는 Fig. 2에 나타내었다. 실험장치는 크게 1) 원료가스 주입부, 2) 예열부, 3) 반응부, 4) 탄소입자 포집부, 5) 가스 배출부의 다섯 부분으로 나눌 수 있다.

원료가스 주입부에서는 원료물질인 천연가스로 메탄가스를 사용하였다. 메탄가스를 사용한 궁극적인 이유는 탄화수소 물질 중에서 수소 대 탄소비가 가장 크기 때문이며, 다른 여러 수소제조 원료에 비해 청정하다는 장점을 가지고 있기 때문이다. 반응기에 주입되는 메탄가스는 mass flow controller (M.J. Tech., Model MR300)와 메탄가스용 control valve (KOFLOC, Model No.3660, 유량 0 - 10 SLM)를 사

용하여 유량을 일정하게 유지시키면서 연속적으로 주입하였다. 또한 반응 전후에 반응기 및 전체 라인에 남아있는 수소가스 및 이물질들을 제거하기 위하여 질소가스 라인을 설치하였다. 질소가스 라인은 메탄가스 라인과 병렬로 설치하였으며 질소가스의 유량은 질소가스용 control valve (KOFLOC, Model No.3660, 유량 0~10 SLM)를 사용하여 조절하였다. mass flow controller는 dry gas meter (Shinagawa, Model DC-2)를 이용하여 실제 흐르는 가스유량과 mass flow controller의 입력된 값과의 상관관계를 구하여 사용하였다.

예열부에서는 control valve를 통과한 메탄가스는 반응기에 주입되기 전에 예열기에서 약 1170 K로 예열된다. 예열온도 1170 K는 많은 예비실험결과를 바탕으로 촉매 없이 상압의 조건하에서 메탄 열분해 반응이 전혀 일어나지 않는 온도이다. 예열부에서 사용된 튜브는 1170 K 이상의 고온에서도 견디면서 열전달이 잘 되는 inconel 재질의 튜브를 사용했으며, 튜브의 사이즈는 외경 12.7 mm, 내경 10 mm, 길이 800 mm 이다.

반응부에서는 예열기에서 1170 K로 가열된 메탄가스는 연속적으로 예열기 밑에 연결되어 있는 반응기로 주입된다. 반응기는 1770 K의 온도에서도 견딜 수 있는 알루미나 튜브를 사용했으며, 튜브의 사이즈는 외경 15 mm, 내경 9 mm, 길이 1200 mm 이다. 전기로의 각 부분은 고온에서도 측정 가능한

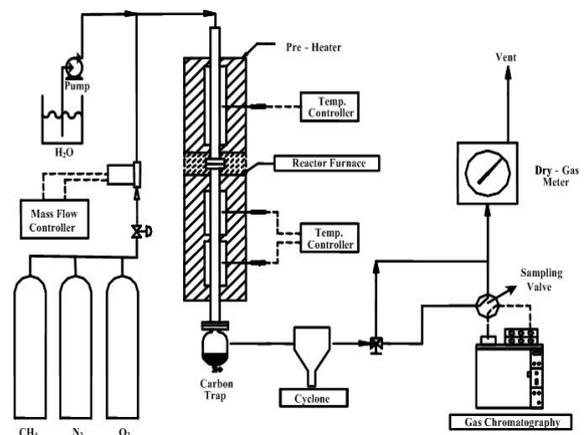


Fig. 2. A schematic flow diagram of experimental apparatus.

R-type thermocouple로 온도를 측정하고, PID temperature controller (Yokogawa, Model UT 550)를 사용하여 각각  $\pm 1.0^\circ\text{C}$ 까지 정밀하게 온도가 조절된다. 컨트롤 패널부에는 예열기, 반응부, 예열부의 온도 controller, system의 안전을 위한 breaker 및 자동 타이머 등이 부착되어 있다. 반응기에서 메탄가스는 1220 K 이상의 고온에서 수소가스와 탄소입자(carbon black)로 분해되며, 분해된 수소가스와 탄소입자 그리고 미 반응된 메탄가스는 반응기 밖으로 배출된다.

탄소입자 포집부에서는 탄소 포집기(carbon trap)와 사이클론(cyclone)으로 구성되어 있다. 탄소 포집기는 탄소 입자의 생성 유무 및 생성량을 육안으로 확인할 수 있도록 내부가 투명한 Pyrex 재질로 제작하였다. 메탄 열분해시 생성된 대부분의 탄소 입자는 일차적으로 탄소입자 포집기에서 포집되어지고, 탄소입자 포집기에서 포집되지 않고 가스와 함께 나오는 미세한 탄소입자는 사이클론에서 완전히 포집되어진다. 탄소입자 포집부로부터 배출되는 물질은 수소가스와 미 반응 메탄가스이다.

가스 배출부에서는 탄소입자 포집기와 사이클론을 통과하면서 탄소입자가 완전히 제거된 배출가스를 dry gas meter에서 유량이 적산된 후 외부로 배출된다. 이때 배출가스 중 일부는 분석을 위하여 GC와 연결되어 있다. GC는 외경 1/8인치, 길이 6피트의 스테인리스 튜브로 된 Altech사의 carbosphere 80/100 column을 사용하였으며, carbosphere 80/100 column은 배출가스인 수소, 탄소를 분리하는데 유용하다. detector로는 TCD (thermal conductivity detector)를 사용하였다. GC의 분석조건은 oven 온도, detector 온도, injector 온도 모두 450 K이며, 분석 데이터 처리는 영인과학사의 GC 분석용 컴퓨터 프로그램인 Autochro-Win을 사용하였다.

### 3.3. 실험 과정

#### 3.3.1. 기초 데이터 실험

실험 시작하기 전에 예열기와 전기로를 전기로의 전기적인 용량을 고려하여 10 - 12시간 동안 천천히 실험온도에 도달하도록 하였다. 예열기와 전기로

가 원하는 실험온도로 유지되면 mass flow controller를 사용하여 원료물질을 일정유량으로 시스템 내에 도입시켰다. 메탄은 inconel 재질의 예열기를 통해 1170 K로 가열되어 반응기로 들어간다. 반응관은 단 일관으로 외경 25 mm, 내경 20 mm의 알루미늄 튜브를 사용했다. 반응기 온도는 외벽에 위치한 전기로에 의해 실험온도 (1220 - 1570 K)를 등온상태로 유지하였으며, 반응기 온도는 PID temperature controller로 정밀하게 조절하였다. 반응 후 유출 가스는 반응기 하단에 위치한 탄소 포집기와 사이클론을 통해 반응 후 발생된 탄소입자가 포집된다. 유출 가스는 성분 분석을 위해서 GC와 연결되었고, 유량을 알아보기 위해서 dry gas meter와 연결되어있다.

실험을 하면서 메탄의 고온 열분해시 pyrocarbon이 반응관 내벽에 생성되며 그 위에 탄소가 퇴적되는 plugging 현상이 발생한다는 것을 알 수 있었다. 이러한 현상을 해결하기 위해서 이중관 실험 및 탄소의 산화 실험을 통하여 해결방안을 모색해 보았다. 또한 실험하는 동안 반응기 파열에 따른 반응관 누수 발생 및 탄소퇴적으로 인한 반응기 내 압력 상승으로 인한 폭발을 고려하여 실험하는 동안 pressure gauge 및 dry gas meter를 통하여 반응가스가 제대로 흐르는지를 확인하였다.

#### 3.3.2. 이중관 실험

이중관 실험은 메탄 열분해 반응 후 반응관내에 탄소퇴적현상을 해결하기 위한 실험이다. 이중관 실험은 반응관 사용에 있어서 이중관을 사용한 점 이외에 기초실험과 동일한 방법으로 실험을 하였다. Fig. 3은 천연가스 고온 열분해 반응기의 이중관 장치의 모습이다. 이중관은 외관과 내관으로 이루어져 있으며, 알루미늄 튜브를 사용하였다. 외관은 외경 25 mm, 내경 20 mm의 알루미늄 튜브를 사용했고, 내관은 외경 15 mm, 내경 10 mm의 다공성 알루미늄 튜브를 사용했다.

#### 3.3.3. 탄소의 산화실험

탄소의 산화실험은 메탄 열분해 반응 후 발생된 반응관내에 탄소퇴적현상을 해결하기 위한 실험이다. 탄소의 산화 실험은 반응관내에 퇴적되어 있는 탄

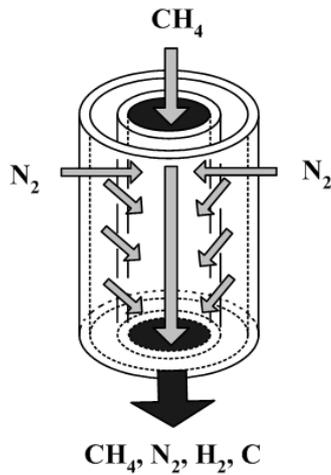


Fig. 3. A schematic diagram of double pipe.

소를 주기적으로 산소 또는 이산화탄소로 반응시켜 이산화탄소와 일산화탄소로 만드는 방법이며, 기초실험과 동일한 방법으로 실험하였다. 실험은 Fig. 4에서 보이는 바와 같으며, 반응식은 다음과 같다.

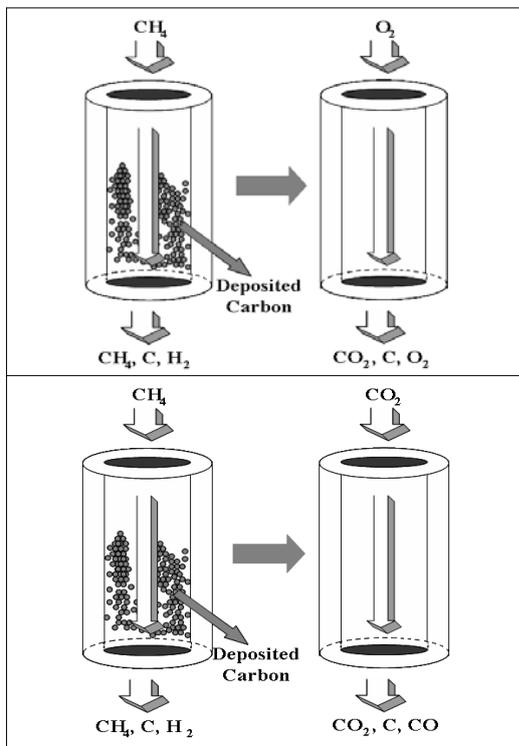
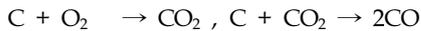


Fig. 4. Various methods to solve the problem with O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>.

## 4. 결과 및 토론

### 4.1. 천연가스 열분해의 기초 데이터

본 실험은 기존의 수소제조 방법에 비해 환경규제 물질인 이산화탄소의 양을 줄이면서 효과적인 공정개발에 필요한 기초적인 데이터를 얻는데 있다.

천연가스 고온 열분해반응은 상압 조건하에서 반응온도 1220 - 1570 K, 메탄유량 250 - 1500 ml/min의 범위에서 수행되었으며, 반응온도 및 유량 변화에 따라 수소평형조성, 메탄의 전환율, 수소생산량에 따른 영향성 등을 고찰하였다.

Fig. 5는 반응조건의 변화에 따른 메탄 전환율을 나타낸 것이다. 실험조건범위 내에서 반응온도가 증가할수록 메탄의 전환율은 높게 나타났으며, 메탄의 유량이 낮아질수록 메탄의 전환율은 높게 나타났다. 그림에서 보이는 것처럼 1570 K에서 유량변화에 따라 메탄의 전환율은 약 78 - 92 % 정도를 나타내었다. 그러나 같은 유량 조건에서 높은 온도에서 실험 할수록 탄소 퇴적현상은 빨라짐을 볼 수 있었다.

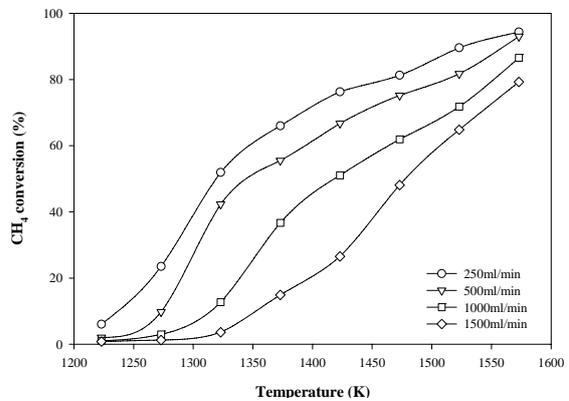


Fig. 5. Effects of temperature and flow rate on methane conversion.

전환율에 대한 계산은 이상기체 상태 방정식을 사용하여 구하였다. 초기 부피유량은 mass flow controller의 calibration 결과를 통해 알 수 있으며, GC분석 면적을 통하여 부피비를 계산하고 dry gas meter를 통해서 알게 된 총 유량을 각 데이터에 곱해주게 되면 출구를 통해서 나온 메탄 및 수소의 총

부피유량이 된다. 이렇게 구한 초기 메탄의 몰 농도와 반응후의 메탄의 몰 농도를 사용하여 다음 식에 대입하여 메탄의 전환율을 구하였다.

$$\text{Conversion} (\%) = \frac{N_{CH_4_0} - N_{CH_4}}{N_{CH_4_0}} \times 100 (\%)$$

이론적으로는 상압 조건하에서 반응온도 1070 K 정도에서 수소의 평균조성이 97 % 이상에 달하지만 실제 반응조건에서는 활성화 에너지의 장벽을 넘어야 하므로 반응온도가 이보다 훨씬 높아져야 하고, 또는 체류시간이 더욱 길어져야 한다.

Fig. 6은 반응온도와 유량에 따른 수소의 농도 변화를 나타낸 것이다. 수소의 농도는 유량변화에 관계없이 반응온도가 높아짐에 따라 증가함을 알 수 있었다. 그림에서 보이는 것처럼 반응온도 1220 K에서 수소의 농도는 대략 10 % 미만이었으며 그만큼 메탄의 전환율도 낮았다. 그러나 1570 K 온도에서 유량변화에 따라 수소농도는 대략 85 - 97 mol%임을 알 수 있다.

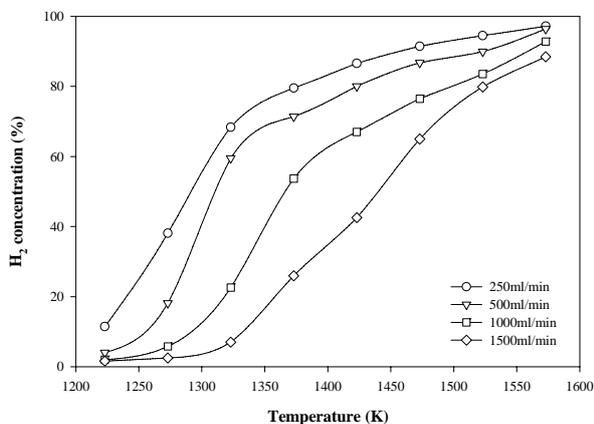


Fig. 6. Effects of temperature and flow rate on hydrogen concentration.

Fig. 7은 반응온도 1570 K에서의 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. 그러나 유량이 많을수록 생성되는 탄소의 양이 많아지게 되므로 유량이 적을 때보다 더 빨리 반응기를 막아버리는 결과를 초래하게 되었다.

즉 volume reaction이 아닌 surface reaction에 의해 반응기 벽에 다량의 pyrocarbon이 형성되어 반응기를 막는 현상이 일어난 것이다. 따라서 천연가스를 고온열분해에 의해 대량생산을 하기 위해서는 surface reaction을 효과적으로 막을 수 있는 반응기의 개발이 필수적이라고 할 수 있다.

#### 4.2. 이중관 실험 결과

이중관 실험은 반응관 내에 탄소퇴적 현상을 해결하기 위한 방법으로, 기초실험에서 사용되었던 단일관이 아닌 이중관을 사용하였다. Fig. 3은 이중관 장치 모습으로, 이중관은 외관과 내관으로 구성되어 있으며, 외관으로부터 다공성 튜브인 내관으로 주입되는 질소가스에 의해서 free volume 을 형성하게 된다. 이렇게 형성된 free volume은 메탄 열분해시 반응관 내벽에 퇴적되려는 탄소를 반응관 안쪽으로 밀어내는 역할을 함으로써 어느 정도 plugging 현상을 해결할 수 있다. 이중관 실험을 통해서 단일관을 사용했을 때 탄소퇴적 되는 시간보다 이중관을 사용했을 때 탄소 퇴적되는 시간은 대략 3배정도 길어졌음을 알 수 있었다. 그러나 어느 정도 plugging 현상을 해결할 수 있었지만, 결국에는 메탄 열분해시 생성된 탄소에 의해 반응기 내벽에 plugging 현상이 일어났다. plugging 현상이 일어나는 원인은 질소가스가 다공성 튜브를 통해서 반응관 안쪽으로 주입될 때 porous한 반응관인 내관에 있는 수많은 홀의 크기와 간격이 일정치 않아 상대적으로 질소가스가 약하게 주입되는 부분이 생기기 때문이며, 그 부분을 통해서 반응기 내벽에 pyrocarbon이 생성되고, 그곳을 토대로 시간이 지남에 따라 pyrocarbon 위에 carbon이 퇴적되는 plugging 현상이 일어났다. 비록 이중관을 사용하여서 반응관내에 탄소퇴적 현상을 완전히 해결 할 수는 없었지만, 앞으로 porous한 반응관의 성능개선이 이루어진다면 좀더 연구해 볼

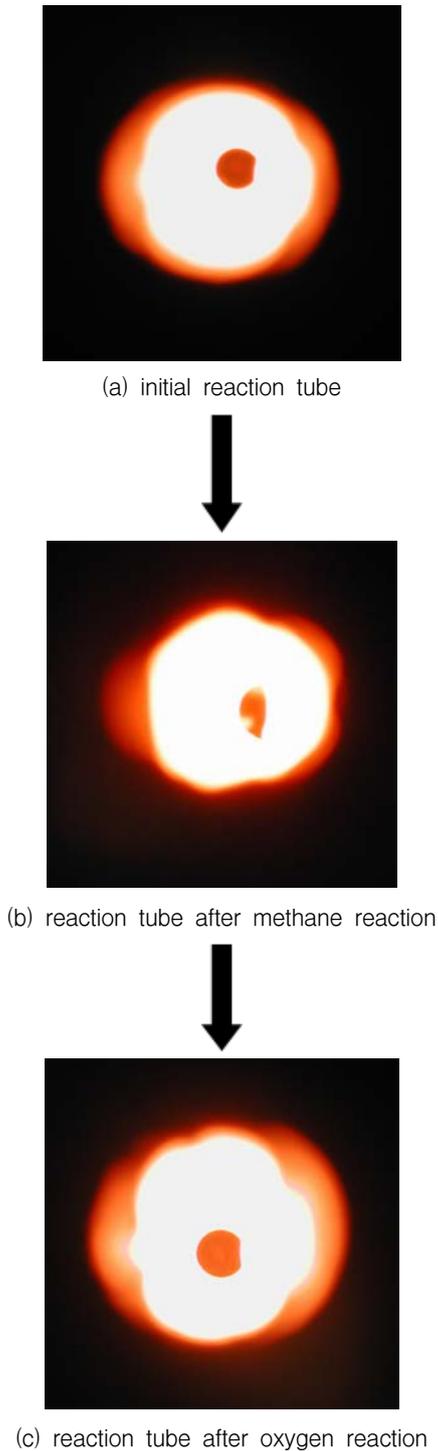


Fig. 8. Photographs for carbon removal by using oxygen.

가치가 있는 방법이다.

### 4.3. 탄소의 산화 실험 결과

탄소의 산화 실험은 반응관 내에 탄소퇴적 현상을 해결하기 위한 방법으로, 반응관 내벽에 퇴적된 탄소를 산소나 이산화탄소로 산화시켜 제거하는 방법이다. 탄소의 산화 실험을 통해서 반응기 내에 퇴적된 탄소는 산소와 짧은 시간동안 (5분) 반응시켜서 거의 대부분의 탄소를 산화시킬 수 있음을 알 수 있었으며, 또한 같은 시간동안 이산화탄소와 반응시킬 때는 대략 20 % 정도의 탄소를 산화시킬 수 있음을 알 수 있었다. Fig 8은 산소를 사용하여 반응관 내에 퇴적된 탄소를 제거하는 과정의 사진이다. (a)사진은 반응이 일어나기 전 반응관 초기 모습이며, (b)사진은 20분 동안 메탄 열분해 반응이 일어난 후 반응관의 모습이다. 메탄 열분해시 발생된 탄소에 의해서 반응관내에 퇴적현상을 볼 수 있다. (c)사진은 반응관내에 퇴적된 탄소를 제거하기 위해서 산소를 5분간 주입 후 반응관의 모습이다. 거의 대부분의 탄소가 산화되어 반응관의 초기모습과 거의 비슷함을 볼 수 있다. 따라서 탄소의 산화 실험을 통해서 산소를 사용하여 탄소를 산화시키는 방법은 탄소퇴적 문제를 해결할 수 있는 좋은 방법임을 알 수 있었다. 그러나 탄소의 산화 실험을 하면서 약간의 이산화탄소와 일산화탄소의 발생과 주기적으로 산소와 이산화탄소를 주입해야 되는 과정이 추가됨으로 인해 궁극적인 해결방안 이라고 말할 수 는 없다고 생각된다.

### 4.4 생성물 분석

Fig. 9는 실험의 분석조건에서 얻은 전형적인

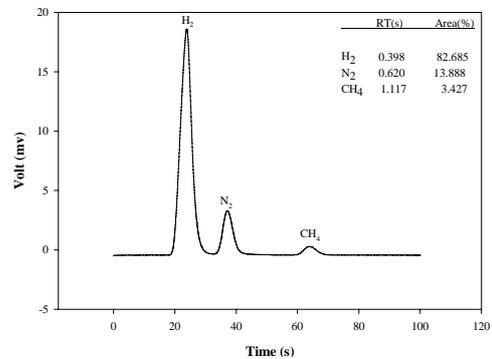


Fig. 9. A typical diagram for gas chromatography analysis.

GC 피크를 나타내었다. 그림에서 보이는 것처럼 수소 (20 - 30초), 질소 (30 - 45초), 미 반응된 메탄가스 (60 - 70초) 순서로 각각 분석 되었다. 또한 메탄 열분해로부터 생성된 탄소에 대한 크기 및 표면을 알아보기 위해서 SEM을 사용하여 분석하였다. Fig. 10은 탄소에 대한 SEM image를 나타낸 것으로 보이는 바와 같이 탄소의 크기는 대략 200 - 300 nm정도로 구형인 물방울 형태임을 알 수 있다.



Fig. 10. SEM image of carbon black.( $\times 30,000$ )

## 5. 결론

본 연구는 기존의 수소제조 방법에 비해 이산화탄소 발생을 줄이면서 수소를 제조할 수 있는 공정 개발 하기위한 기초적인 데이터를 얻고, 나아가 문제점 해결을 위한 방안을 모색했다. 열역학적으로 압력에 따른 메탄의 평형농도를 계산한 결과 저압으로 갈수록 평형농도 값이 작은 것으로 보아 저압에서 운전하는 것이 열역학적으로 유리하다는 사실을 알게 되었다. 실험변수로서 온도와 유량을 변화시켜주면서 수소 농도와 메탄 전환율을 조사한 결과 고온으로 갈수록 수소 농도와 메탄 전환율이 좋은 결과를 나타낸다는 사실을 알 수 있었다. 그러나 실험을 통하여 메탄의 고온 열분해시 pyrocarbon이 반응관 내벽에 생성되며 그 위에 탄소가 퇴적되는 plugging 현상이 발생한다는 것을 알 수 있었다. 이 문제를 해결하기 위하여 본 연구에서는 이중관 반응기법, 반응 중간에 주기적으로  $O_2$ 나  $CO_2$ 를 주입하여 퇴적된 탄소를 산화시키는 방법 등을 시도하였으며, 그중에서

도  $O_2$ 를 사용하여 탄소를 산화시키는 실험은 탄소 퇴적 문제를 해결할 수 있다는 좋은 결과를 얻을 수 있었지만, 이산화탄소 발생과 주기적으로 산소 주입해야 되는 추가과정으로 인해 궁극적인 해결 방안이라고 볼 수는 없을 것이다. 앞으로 반응관 내에 탄소 퇴적 현상을 효과적으로 막을 수 있는 반응기의 구조 및 재질을 고려한 개발이 이루어질 경우 보다 높은 수소 및 탄소의 수율을 기대할 수 있을 것으로 사료된다.

## References

- [ 1 ] Khan, M. S. and Crynes, B. L., : "Survey of Recent Methane Pyrolysis Literature" Ind. Eng. Chem., 62(10), 54-59(1970).
- [ 2 ] Billaud, F., Baronnet, F., Freund, E., Busson, C. and Weill, J., : "Thermal Decomposition of Methane. Bibliographic Study and Proposal of A Mechanism", Rev. Inst. Fr. Pet., 44(6), 813-823(1989).
- [ 3 ] Hu, Z. J. and Huttinger, K. J. : "Influence of The Surface Area/Volume Ratio on The Chemistry of Carbon Deposition form Methane", Carbon, 41(8), 1501-1508(2003).
- [ 4 ] Frenklach, M. and Wang, H., : Modelling of Soot Particle Formation., Springer, Berlin, 165-192(1994).
- [ 5 ] Westmoreland, P. R., Dean, A. M., Howard, J. B. and Longwell, J. P., : "Forming Benzene in Flames by Chemically Activated Isomerization", J. Phys. Chem., 93, 8171-8180(1989).
- [ 6 ] Holman, A., Olsvik, O. and Rokstad, O. A., : "Pyrolysis of Natural Gas: Chemistry and Process Concepts Chemistry and Process Concepts", Fuel Processing Technology, 42(2,3), 246-267(1995).
- [ 7 ] Billaud, F., Broutin, P., Busson, C. and Guret, C., : "Coke Formation during Hydrocarbon Pyrolysis", Rev. Inst. Fr. Pet., 48(2), 115-125 (1993).

- [ 8] Lahaye, J. and Prado, G., : "Mechanism of Nucleation and Growth of Carbon Black", ACS Symp. Ser., 21, 335-349(1976).
- [ 9] Gaudermack, B. and Lynum, S., : "Hydrogen Production from Natural Gas without Release of CO<sub>2</sub> to The Atmosphere". Proceedings of The Eleventh World Hydrogen Energy Conference.
- [10] Muradov, N., "Thermocatalytic CO<sub>2</sub>-Free Production of Hydrogen from Hydrocarbon Fuels", Proceedings of 2001 DOE Hydrogen Program Review, NREL/CP-570-30535(2001).