

## 총 설

# 수소 및 탄소소재 생산을 위한 메탄 유동층 촉매분해 기술의 최근 동향

배 건 · 고강석\* · 김우현<sup>†</sup> · 이도연<sup>\*\*,†</sup>

한국에너지기술연구원 수소연구단  
34129 대전광역시 유성구 가정로 152  
\*한국에너지기술연구원 에너지자원순환연구실  
34129 대전광역시 유성구 가정로 152  
\*\*한밭대학교 건설환경공학과  
34158 대전광역시 유성구 동서대로 125

(2022년 11월 24일 접수, 2023년 1월 6일 수정본 접수, 2023년 1월 13일 채택)

## Recent Progress in the Catalytic Decomposition of Methane in a Fluidized Bed for Hydrogen and Carbon Material Production

Keon Bae, Kang Seok Go\*, Woohyun Kim<sup>†</sup> and Doyeon Lee<sup>\*\*,†</sup>

Hydrogen Research Department, Korea Institute of Energy Research,  
152, Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 34129, Korea  
\*Energy Resources Upcycling Research Laboratory, Korea Institute of Energy Research,  
152, Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 34129, Korea  
\*\*Department of Civil and Environmental Engineering, Hanbat National University,  
125 Dongseo-daero, Yuseong-gu, Daejeon, 34158, Korea

(Received 24 November 2022; Received in revised form 6 January 2023; Accepted 13 January 2023)

## 요 약

화석연료를 대체할 수 있는 친환경 미래 에너지로 수소에너지에 대한 전세계적 관심이 높아지고 있다. 이에 따라 미생물, 원자력 등을 이용한 차세대 수소 생산 기술이 개발되고 있으나, 화석연료 기반의 수소 생산 비용을 뛰어 넘기에는 아직 많은 시간과 노력이 필요한 상황이다. 화석연료 기반의 수소 생산 과정에서 온실가스의 배출량을 최소화 할 수 있는 방안으로 메탄 직접분해 반응 기술이 최근 관심을 모으고 있다. 공정의 경제성 향상을 위해서 수소 생산과 동시에 생산된 탄소물질의 고부가가치에 대한 연구가 필수적이며, 고부가 탄소 물질 중 하나인 탄소나노튜브(Carbon nanotube, CNT)의 품질 및 수율 등과 관련한 촉매반응 연구가 지속되어 왔다. 또한 공정기술 측면에서, 연속적인 생산이 가능하며 기체-고체 접촉 효율이 좋은 유동층 공정을 적용시켜 생산성과 경제성을 확보하고자 하는 연구가 시도되었다. 최근 유동층을 이용한 메탄 직접분해 반응기술은 수소 270 kg/day, 탄소 1000 kg/day의 생산이 가능한 정도의 기술 개발이 진행되었으며, 향후 촉매 재활성화, 분리 및 재순환 기술 등이 개발되면 공정의 효율이 크게 제고될 것이다. 이에 본 총설에서는 메탄 직접 분해에 활용되는 촉매 및 유동층 메탄 열분해 기술의 최근 연구들을 고찰하였다.

**Abstract** – Global interest in hydrogen energy is increasing as an eco-friendly future energy that can replace fossil fuels. Accordingly, a next-generation hydrogen production technology using microorganisms, nuclear power, etc. is being developed, while a lot of time and effort are still required to overcome the cost of hydrogen production based on fossil fuels. As a way to minimize greenhouse gas emissions in the hydrocarbon-based hydrogen production process, methane direct decomposition technology has recently attracted attention. In order to improve the economic feasibility of the process, the simultaneous production of value-added carbon materials with hydrogen can be one of the most essential aspects. For that purpose, various studies on catalysis related to the quality and yield of high-value carbon materials such as carbon nanotubes (CNTs). In terms of process technology, a number of the research and development of fluidized-bed reactors capable of continuous production and improved gas-solid contact efficiency has been attempted. Recently, methane direct decomposition technology using a fluidized bed has been developed to the extent

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: wkim@kier.re.kr, dylee82@hanbat.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

that it can produce 270 kg/day of hydrogen and 1000 kg/day of carbon. Plus, with the development of catalyst regeneration, separation and recirculation technologies, the process efficiency can be further improved. This review paper investigates the recent development of catalysts and fluidized bed reactor for methane direct pyrolysis to identify the key challenges and opportunities.

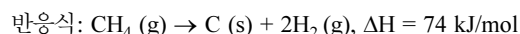
Key words: Methane, Catalytic pyrolysis, Fluidized bed, Hydrogen, Carbon, Carbon nanotubes

## 1. 서 론

탄소중립 사회의 실현을 위해 수소의 생산과정에 발생하는 온실가스의 양이 최소화된 저탄소 수소에너지의 활용에 대한 관심과 필요성이 제고되고 있다[1,2]. 현재까지 개발된 기술들 중 가장 성숙한 저탄소 수소에너지 생산기술로 1) 천연가스를 수증기로 개질하여 생산하는 그레이 수소(Gray Hydrogen) 생산 기술 2) 활용 재생 전력을 이용하여 수전해 반응을 통해 수소를 생산하는 그린 수소(Green Hydrogen) 생산 기술, 3) 그레이 수소 생산 공정과 이산화탄소 포집 공정을 연계한 블루 수소(Blue Hydrogen) 생산 기술 등이 있으며, 온실가스 감축 측면에서의 저탄소 수소 생산 기술은 그린 수소 및 블루 수소 생산으로 한정 할 수 있다. 그러나 대규모 재생전력의 확보, 재생전력의 간헐성, 포집 된 이산화탄소의 대규모 저장 공간의 확보 등에 대한 어려움으로 저탄소 수소 생산 기술의 보급 확대에 대한 제약이 존재한다.

청록수소(Turquoise Hydrogen) 생산 기술이라고도 불리는 메탄의 직접분해 반응은 이산화탄소 포집 기술 없이도 수소 생산 시 발생하는 온실가스의 배출량을 최소화 할 수 있으므로 저탄소 수소 생산기술로 분류할 수 있다[3,4]. 즉, 천연가스를 이용한 일반적인 수소생산기술들(수증기 개질, 자열개질 등)과 비교하면 반응에 의해 고체 카본 형태로 탄소 원자가 분리되므로 공정 운전 및 주반응과

정을 통해서 발생하는 온실가스의 포집 부담이 거의 없다. Dufour *et al.*[5,6] 이 수행한 촉매 기반 청록수소 생산공정의 전과정평가에 대한 연구에 의하면, 현재 블루수소 생산기술 이라고도 불리는 수증기-메탄 개질공정과 이산화탄소 포집 공정이 연계된 기술에 비해 촉매를 이용한 청록수소 생산 공정이 보다 친환경적인 기술로 평가 받고 있다[5,6]. 2050년까지 탄소중립(Net Zero) 달성을 위해 저탄소 청정 수소에너지의 이용 비중이 확대될 것으로 전망하고 있으며, IEA의 보고서에 따르면 2050년 연간 수소 수요는 528 Mt 수준으로 증가하고 이 중 저탄소 수소 비중은 98%에 달할 것으로 전망하고 있다[7]. 또한 2022년 6월 10일에 공포된 “수소경제 육성 및 수소 안전관리에 관한 법률(수소법)” 개정안에 의하면, 청정수소 인증제와 청정수소 발전의무화제도 도입 등으로 국내 청정수소 수요의 확대는 확실하다. 따라서, 블루수소 및 그린수소와 함께, 청정수소를 공급할 수 있는 기술로서 청록수소 기술의 가치는 더욱 제고된다.



한편, 수소와 함께 생산되는 탄소의 측면에서도 청록수소 생산공정에 대한 평가가 필요하다. 촉매의 사용 유무 및 반응 시스템의 종류에 따라 수소와 함께 다양한 종류의 탄소 생성물이 합성된다(Fig. 1)[8]. 고 결정성 및 전도성을 가지는 탄소 생성물의 생산이 가능하다면 공정의 경제성을 크게 제고할 수 있다[9]. 예를 들면, 이

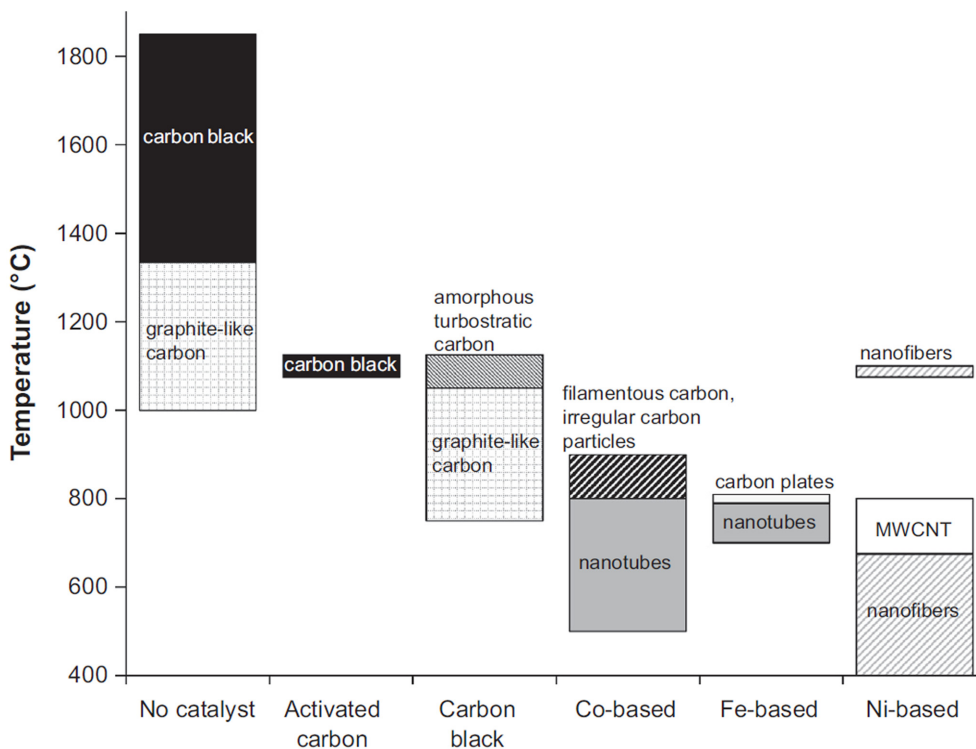


Fig. 1. Main carbon products obtained as a function of temperature and catalyst employed in catalytic methane decomposition (MWCNT: multi-walled carbon nanotube) [8].

차 전지의 전극 소재로 활용되는 탄소나노튜브 수준의 탄소가 생성될 경우, 재생 전력 활용 비중과 전기차 보급의 증가에 의한 이차전지 시장의 성장에 의해 수소 뿐만 아니라 중요 에너지 소재의 공급을 통해 공정의 경제성을 충분히 확보할 수 있다. 주요 탄소나노튜브 세계 시장 전망 보고서에 따르면, 2022년 571.6백만 달러에서 2028년 4935.5백만 달러로 8배 이상 성장할 것으로 예상하고 있다[10].

메탄의 직접 분해 기술에 대한 연구는 1960년대부터 이루어져 왔다[11]. 메탄 직접 분해 기술의 분류는 촉매의 사용 유무, 열공급 방식 등에 따라 다양하게 정의할 수 있다. 대표적인 기술을 위주로 분류하면, 1) 1000 °C 이상의 고온을 유지하여 열에너지에 의한 분해를 유도하는 열 분해 기술 2) 전기 에너지를 이용한 플라즈마 토치 기반의 기술 그리고 3) 상대적으로 낮은 온도에서 반응을 유도하는 촉매 분해 기술 등으로 구분된다[12]. 열 분해 기술은 카본 그라놀, 용융 금속 등을 열전달 및 반응이 일어나게 유도하는 매체로 이용하여 1000~1400 °C의 온도 유지하는 반응시스템을 이용한다. 고온에 의한 메탄의 자발적 분해반응을 촉진하여 비교적 반응속도는 빠르지만, 열 공급 및 손실, 스케일 업 등의 설계 문제가 있고 이 과정에 생성된 탄소소재는 비 정질의 저가 소재가 대부분이다. 니켈 등을 포함한 용융 금속을 이용한 반응공정[13], 카본 그라놀을 moving-bed 반응기의 매체로 이용한 반응기 개념 등이 제안되었으나[12,14-16] 현재 상용화에 근접한 기술은 없다.

플라즈마 기술은 1990년대 노르웨이의 Kvaerner 사에 의해 천연 가스로부터 카본블랙과 탄소 수가 더 많은 탄화수소 화합물을 생산하기 위한 목적으로 개발되었다[17]. 이 기술을 기반으로 현재 미국의 Monolith 사가 수소 생산량 연 5,000톤, 카본블랙 생산량 연 15,000톤 수준의 데모플랜트를 2021년부터 가동하기 시작했다. 현재 청록수소 공정 기술 중 가장 상용화에 근접하였다고 평가할 수 있으나 청정수소로 인정받기 위해서는 대규모의 재생 전력이 반드시 확보되어야 한다는 전제조건이 필요하며, 카본블랙은 1톤 당 1000달러 수준으로 우리나라와 같이 천연가스를 수입해야 할 경우 값비싼 재생 전력까지 동원해야하므로 공정의 경제성 확보가 어렵다고 판단된다. 또한, 플라즈마 토치의 스케일-업 설계의 어려움에 의해 시설 용량 증가에 의한 투자비용 절감 효과를 누리기가 다소 어려운 단점도 있다.

촉매를 이용한 유동층 반응공정은 1960년대초에 UOP에서 이미 벤치 급 반응 시스템에서 니켈 촉매를 이용한 기술(HYPRO 공정)을 시험하였고[18] 현재까지 니켈, 철 기반의 촉매를 이용한 순환유동층, 다단계 유동층 공정에 대한 연구가 폭넓게 수행되었다. 최근 연구 중, Allaedini *et al.*은 몰리브덴 촉매를 사용하여 두께 16 nm 수준의 다중벽 탄소나노튜브를 합성하는 연구를 수행하였으며, Muradov *et al.*[19,20]은 순환유동층 반응공정을 제안하여 연소를 통해 열을 공급하는 유동층 반응기와 메탄을 분해하는 유동층 반응기의 조합을 통하여 탄소 계 촉매의 지속적 사용과 연속 운전을 위한 개념을 제안하였다. 그러나 상기 사례들은 스케일-업, 연속 운전을 위한 안정적 반응열 공급, 촉매의 비활성화 및 소모 등의 문제에 의해 수 m<sup>3</sup>/h급의 테스트 유닛 수준의 연구에 머무르고 있다. 최근 호주의 Hazer Group 사는 촉매 유동층 반응공정의 상용화에 근접한 결과를 보여주고 있다. 앞서 언급된 이슈들의 해결을 위해, multi-stage 유동층 반응공정을 제안하고 촉매의 소모에 의한 경제성 확보 문제의 해결을 위해 비교적 저가로 공급할 수 있는 철광석을 촉매로 활용하였다[21,22]. Hazer Group 사는 2018년에 수소 8 kg/day 및

탄소 29 kg/day 생산 파일럿 스케일 반응시스템을 개발하였으며[23] 2021년부터 바이오가스를 이용한 수소 270 kg/day, 탄소 1000 kg/day 생산이 가능한 실증 플랜트를 개발 중이다[24]. 저가 천연 철광석을 촉매로 활용하여 촉매 비용은 매우 낮으나(\$0.1/kg) 반응 활성화와 생성 탄소 품질에 한계(탄소 수율 500% 이하, 탄소 가격 \$0.5/kg)가 있는 것으로 판단되에도 불구하고, 기체-고체 유동층 촉매반응 기반의 기술들 중 현재 가장 상용화에 근접해 있다고 볼 수 있다.

앞서 언급한 다양한 메탄 직접 분해 공정 기술들 중, 촉매 유동층 반응기술을 통해 1) 연속 운전 및 전기에너지로부터 독립적인, 즉 지속 가능한 운전 가능성 2) 스케일 업에 의한 투자 비용 절감 3) 고품질 탄소 소재의 생산을 통한 경제성 제고와 같은 공정설계 목적이 달성될 수 있을 것으로 판단된다. 그 이유는 기체에서 고체가 생성되는 반응 특성 상 고정층 촉매 반응기에서 발생하는 압력 강하나 플러깅 문제를 쉽게 극복할 수 있고 기체상의 반응물과 고체상의 촉매의 접촉 효율을 극대화하고 기체와 고체 생성물을 연속적으로 분리할 수 있기 때문이다[25-29]. 이를 위해, 이를 위해, 저가의 전이 금속을 기반으로 한 고효율 장수명 촉매의 개발과 촉매의 특성을 반영한 최적 유동층 반응시스템 설계 기술 및 스케일 업 설계 방법론 등이 동시에 고려되어야 한다. 따라서 본 논문에서는, 메탄으로부터 수소와 함께 고부가가치의 탄소나노튜브를 합성하기 위한 전이금속계열의 촉매에 대한 연구동향을 분석하였으며, 촉매 유동층 반응시스템의 설계를 위한 주요 설계인자들을 정리하고 이에 대한 기존 연구들의 접근 방향을 비교 분석하였다.

## 2. 촉매 분해

탄소나노튜브(carbon nanotubes (CNTs))의 합성은 600~1200 °C의 온도에서 금속 촉매의 존재 하에 탄화수소 기체의 분해로 시작된다[30]. 탄화수소 기체는 금속과 상호 작용하며 탄소와 수소로 분해되고, 분해된 탄소는 수소 가스가 증발하는 동안 금속에 용해된다. 그리고 catalyst-substrate 상호작용을 기반으로 금속 촉매에서 CNT는 tip-growth 메커니즘 또는 base-growth 메커니즘의 형태로 성장한다[31,32]. Fig. 2에서 볼 수 있듯이 Tip-growth 모델에서 탄화수소는 금속 촉매 위에서 분해되고 탄소가 촉매 particle 내부로 확산되기 시작한다. CNT는 금속 촉매의 바닥에서 성장하기 시작하

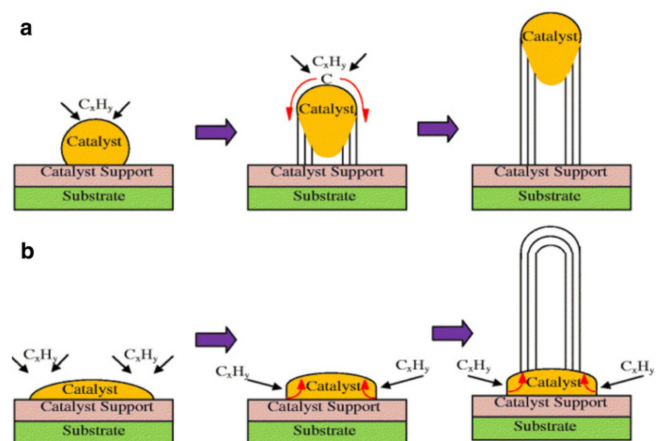


Fig. 2. Growth mechanism of CNT (a) Tip-growth model (b) base-growth model [32].

**Table 1. Ni-based catalyst properties and carbon products**

Catalyst	Reactor	$T_{red}/^{\circ}\text{C}$	$T_{cal}/^{\circ}\text{C}$	Methane conversion	GHSV [ $\text{mL}_{\text{gas}}/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}^{-1}$ ]	$C_{\text{yield}} [\text{gC}/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}^{-1}]$	$d_{\text{CNT}}$ (diameter of CNTs)	Ref.
Core-Shell Ni/SiO <sub>2</sub>	Fixed-bed reactor (I.D. = 10 mm)	600	700	80%	24,000	563 %	-	[37]
12.8mol%Ni/SBA-15	Microreactor (I.D. = 10 mm, length = 212 mm)	-	700	18% during 13 h	-	-	20~62 nm	[38]
10wt%Ni/BPS	Packed-bed reactor (inconel-600, O.D. 3/8")	550	700	18% during 90 min	-	1200~1600%	5~60 nm	[39]
55wt%Ni/SiO <sub>2</sub>	Fixed-bed reactor (I.D. = 8 mm)	575	700	54% during 300 min	36000	-	-	[40]
4%Pd-55wt%Ni-15wt%Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tubular fixed bed quartz reactor	600	700	58±2%	24000	-	70 nm	[41]
55wt%Ni-10wt%Cr/MgO	Fixed-bed vertical quartz reactor (I.D.=8 mm)	600	700	60 %	48000	-	-	[41]
0.2wt%Pt-20wt%Ni/CeO <sub>2</sub>	Fixed bed reactor (I.D. = 25 mm, length = 600 mm)	750	650	-	-	525%	5~60 nm	[42]
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ni-Mg/Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Fixed-bed reactor (O.D. = 1/4 in, length = 24 in)	650	650	45%	-	100~210 mgC/(gNi·min)	Graphitic sheet	[43]
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fixed-bed reactor (I.D. = 10 mm)	470	650	79%	42000	-	50~200 nm	[44]
10wt%-50wt%Ni/TiO <sub>2</sub>	Flow cracking reactor (I.D. = 25 mm, length = 600 mm)	600	700	50%	9000	1544%	25~45 nm	[42]
15wt%Ni/RH-SiO <sub>2</sub>	Fixed-bed reactor (I.D. = 24 mm, length = 460 mm)	550	600	~50%	18000	-	56~153 nm	[45]
Ni-Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO	Fixed-bed reactor (I.D. = 18 mm, length = 750 mm)	650	750	30~40%	120000	670%	~100 nm	[46]

**Table 2. Co-based catalyst properties and carbon products**

Catalyst	Reactor	$T_{red}/^{\circ}\text{C}$	$T_{cal}/^{\circ}\text{C}$	Methane conversion	GHSV [ $\text{mL}_{\text{gas}}/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}^{-1}$ ]	$C_{\text{yield}} [\text{gC}/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}^{-1}]$	$d_{\text{CNT}}$ (diameter of CNTs)	Ref.
Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fixed-bed reactor (I.D. = 10 mm)	550	650	65%	42000	-	50 ~ 200 nm	[44]
10wt%Co/CNT	U-shaped quartz reactor	400	600	-	18000	464%	4 ~ 12 nm	[47]
Co/Sr <sub>2</sub> TiFeO <sub>6</sub>	Fixed bed reactor (I.D. = 12 mm, length = 300 mm)	-	850	~95%	6000	-	-	[48]
Co-Mo/MgO	Horizontal quartz reactor (I.D. = 60 mm, length = 1200 mm)	800	800	~86%	7500	60%	20 nm	[49]
Co-Mo/MgO	Quartz tube reactor (I.D. = 30 mm, length = 600 mm)	~900	900	~95%	4500	125%	13~28 nm	[50]
30wt%Co-Mo/MgO	Quartz tube reactor (I.D. = 30 mm, length = 600 mm)	900	900	~95%	14400	233%	2.5~38 nm	[51]
Co-Mo/MgO	Vertical reactor (I.D. = 25 mm, length = 900 mm)	500	800	~45%	7200	160%	4~25 nm	[52]
10wt%Co-1wt%Rh/TiO <sub>2</sub>	Quartz reactor (I.D. = 8 mm)	600	600	50~60%	15000	423%	30~50 nm	[53]
Co-Mo/MgO	Horizontal tubular reactor (length = 1000 mm)	1000	~1000	-	18000	~190%	2~30 nm	[54]
Co/Al	Quartz reactor	700	600	-	54000	40%	10~40 nm	[55]
Co-Cu/cellulose	Quartz thermobalance (CI Electronics Ltd.)	850	800	-	2100	66%	40~50 nm	[56]

여 추가 탄화수소 분해가 가능한 금속 촉매의 활성이 소진될 때까지 길게 성장한다. 이 과정에서 촉매 particle은 기판에서 밀려난다 [33,34]. base-growth 메커니즘의 경우 강력한 catalyst-substrate 상호 작용이 존재한다. Tip-growth 메커니즘과 유사하게 탄화수소는 금속 상단에서 분해되는 반면 탄소는 금속 촉매를 통해 확산되기 시작한다. 그러나 강한 catalyst-substrate 상호작용으로 인해 금속 입자가 위로 밀려나지 않고 CNT가 금속 위에서 성장한다[35,36]. 촉

매는 활성화 에너지를 줄이고 반응 시간을 단축할 수 있다. 따라서 적합한 촉매를 선택하는 것은 효율적인 공정 설계를 위한 중요한 요소이다. Ni 기반, Co기반, Fe 기반 및 다중 금속(multi-metallic) 촉매가 대표적이다. 각 촉매의 특성은 물성, 반응 조건, 촉매 활성 및 탄소 형태 항목으로 Table 1, Table 2, Table 3, 그리고 Table 4에 각각 정리하였다.

Table 3. Fe-based catalyst properties and carbon products

Catalyst	Reactor	T <sub>red</sub> /°C	T <sub>cal</sub> /°C	Methane conversion	GHSV [mL <sub>g<sub>cat</sub></sub> <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]	C <sub>yield</sub> [g <sub>C</sub> /g <sub>cat</sub> %]	d <sub>CNT</sub> (diameter of CNTs)	Ref.
Mo-Fe/MgO	Quartz tube reactor (I.D. = 37 mm, length = 220 mm)	500	800	–	36000	220%	8~16 nm	[57]
Mo-Fe/MgO	Quartz reactor (I.D. = 15 mm, length = 1000 mm)	800	800	–	–	284%	10~15 nm	[58]
Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fixed-bed flow reactor (I.D. = 10 mm, length = 445 mm)	700	700	~57%	42000	78.50%	60~70 nm	[59]
50wt%Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Quartz tube reactor (I.D. = 60 mm, length = 1200 mm)	550	700	–	–	44%	24.4 nm	[60]
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fixed-bed reactor (I.D. = 9 mm, length = 350 mm)	730	730	~80%	2400	–	30~70 nm	[61]
30%Fe-MgO	Fixed-bed quartz reactor (I.D. = 15 mm, length = 1000 mm)	800	800	–	–	–	10~20 nm	[62]

Table 4. Multi-metallic catalyst properties and carbon products

Catalyst	Reactor	T <sub>red</sub> /°C	T <sub>cal</sub> /°C	Methane conversion	GHSV [mL <sub>g<sub>cat</sub></sub> <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]	C <sub>yield</sub> [g <sub>C</sub> /g <sub>cat</sub> %]	d <sub>CNT</sub> (diameter of CNTs)	Ref.
5.3wt%Ni-3.3wt%Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tubular reactor (I.D. = 14 mm)	600	800	48%	–	–	30~60 nm	[63]
9Ni-1Fe/SiO <sub>2</sub> , 9Ni-1Co/SiO <sub>2</sub>	Fixed-bed reactor (I.D. = 10 mm, length = 445 mm)	700	650	50~60%	42000ml	–	50~60 nm	[64]
9Ni-1Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 9Ni-1Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·TiO <sub>2</sub>	Fixed-bed reactor (I.D. = 10 mm)	470	650	50~72 %	42000	–	50~200 nm	[65]
Ni-Cu/CNT	Quartz tube reactor (I.D. = 10 mm, length = 800 mm)	180	700	75%	–	750%	CNF	[66]
40wt%Fe-10wt%Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Quartz tube reactor (I.D. = 60 mm, length = 1200 mm)	550	700	–	–	50%	58 nm	[60]
Ni-Fe-Cu-Mg/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tubular quartz reactor (I.D. = 8 mm)	650	600	–	15,000	10~30%	14 nm	[67]
Ni-Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Horizontal quartz reactor (I.D. = 12 mm)	800	600	~57%	7500	32%	10~50 nm	[68]
Fe-Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CAHN TG-2151 thermobalance	750	700	–	5000	128%	21 nm	[69]

## 2-1. Ni 기반 촉매

Ni 기반의 촉매의 경우 CVD공정에서 산화물 지지체가 최근까지도 가장 폭넓게 활용된다[40-46]. 최근 사용된 대부분의 촉매는 활성 시 촉매 표면의 탄소 소결을 방지하여 안정성을 늘리기 위해 mesoporous 구조를 가지는 것이 큰 특징이다.

Rategarpanah *et al.*[41]은 Pd 및 Pt로 촉진된 Ni-Cu/MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 합성하여 반응 특성 및 성능을 조사했다. 촉매는 mesoporous 구조로서 큰 BET 표면적(126.28 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>)을 가지기 때문에 촉매 활성과 안정성이 향상되었다. Pd 로딩 4%의 Pd/Ni-Cu/MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매가 600 °C에서 600분 동안 최고의 활성(메탄 전환율 60%, d<sub>CNT</sub> = 70 nm)과 안정성을 나타냈지만 그 이상으로 Pd 로딩이 증가하면 촉매 표면에 탄소 축적이 발생한다고 보고하였으며 실험 전후의 촉매 TEM 이미지를 Fig. 3에 나타내었다. Pudukudy *et al.*[42]은 10%에서 50%의 다양한 니켈 함량을 가지는 mesoporous Ni/TiO<sub>2</sub> 촉매의 활성을 테스트하였다. 9000 mlh<sup>-1</sup>g<sup>-1</sup>의 GHSV하에 700 °C에서 50% 메탄에 의해 Ni/TiO<sub>2</sub> 촉매를 활성을 시켰을 때 56%의 최대 수소 수율이 얻어졌다. 더불어 50% Ni/TiO<sub>2</sub> 촉매는 960분의 시간 동안 매우 안정적인 반응성을 보였으며 이는, 금속 지지체의 적절한 상호 작용으로 티타니아 표면에 나노 크기의 니켈 입자가 미세하게 분산되어 있기 때문이라고 설명하였다. 또한 온도가 600 °C에서 700 °C로 증가할 때 최종 탄소 수율이 566%에서 1544%로

증가한다는 것을 확인하였다. Donphai *et al.*[39]은 촉매가 탄소 소결에 의해 쉽게 비활성화 되는 문제를 해결하기 위해 니켈/바이모달 다공성 실리카(Ni/BPS) 촉매의 활성 및 안정성에 대해 연구하였다. 팁 성장 메커니즘을 통해 Ni/BPS 촉매에 CNT가 형성되어 니켈의 활성 부위가 여전히 CNT의 팁에 남아 베이스 성장 메커니즘으로 활성 되는 촉매보다 더 많은 CNT를 생성하는 것을 확인하였다. 활성 뿐만 아니라 반응 중 촉매 안정성 또한 연장되었다. Ni/BPS 촉매는 니켈의 양을 기준으로 한 수율이 550 °C에서 1200~1600% yield/g<sub>Ni</sub> 범위에 있었다. 결론적으로 촉매에 mesoporous 구조의 지지체를 적용한다면 안정성이 증가하여 탄소 수율을 높이는 결과를 나타낸다. 하지만 대체적으로 Ni 함량을 증가시켰을 때 촉매 표면에 탄소 소결이 비교적 단시간에 발생하여 촉매 활성이 감소한다는 연구결과를 보여준다.

## 2-2. Co 기반 촉매

Co 금속 촉매는 Mo 활성 금속을 추가로 담지하여 주로 사용된다[49-52,54]. Ko *et al.*[49]은 Co-Mo/MgO 촉매 지지체의 다공성 특성이 메탄 분해에 미치는 영향을 조사하기 위해 MgO의 합성 온도를 변화시켜 다른 다공성 특성을 갖는 촉매를 제조하였다. 170 m<sup>2</sup>/g의 가장 큰 비표면적을 갖는 Co-Mo/4MgO 촉매는 60.12%의 MWCNT yield, 85.7% 메탄 전환율을 나타내었다. Co-Mo/4MgO 촉매에서



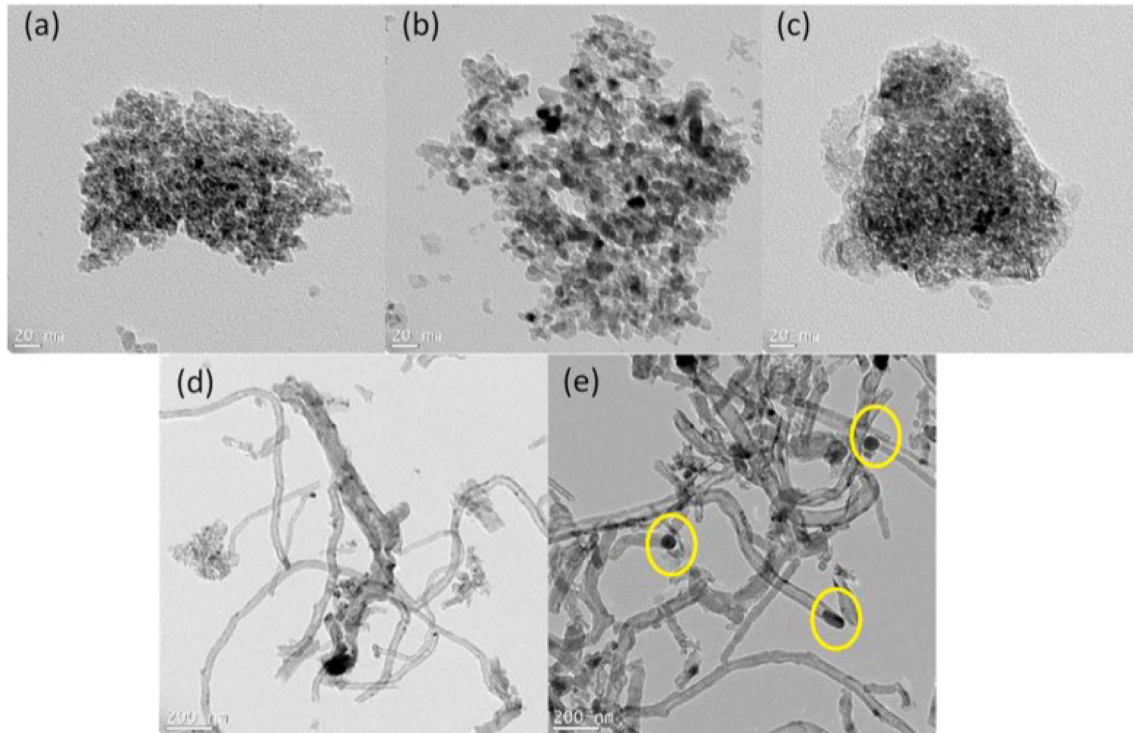


Fig. 3. TEM analysis of the fresh catalysts (a) 55Ni (b) 55Ni15Cu (c) 55Ni15Cu and the spent catalysts after 600 min at 600 °C (d) 55Ni15Cu (e) 55Ni15Cu [41].

생성된 MWCNT는 평균 직경이  $20.5 \pm 7.8$  nm로 가장 높은 결정도와 전기 전도도를 보였다. 또한 전반적으로 산화 공정에 의해 제조된 MgO의 개선된 기공 구조는 Co 활성 금속의 분산성을 향상시켜 메탄 전환율 및 MWCNT 생성을 향상시킨다고 보고하였다. Lobiak *et al.*[54]은 Co-Mo 촉매를 함침법과 연소법을 사용하여 제조한 촉매를 비교하는 연구를 진행하여 높은 탄소 yield 및 전환율을 나타내는 조건을 제시하였다. 연소법으로 제조된 촉매는 주로 개별화된 CNT를 생성하는 반면, 함침법을 사용하는 경우 CNT가 심하게 얽히거나 다발을 형성한다. 또한 메탄 유속이 증가함에 따라 두 촉매 모두에서 더 두껍고 무질서한 CNT가 성장하였으며 메탄에 수소를 첨가하면 SWCNT 또는 DWCNT의 직경 분포가 확대된다고 보고하였다. 지지체의 높은 표면적을 활용하여 활성의 안정화를 증가시키는 연구 또한 진행되었다[52,53,56]. Esteves *et al.*[52]은 CNT를 지지체로 이용한 Co/CNT를 제조하여 반응에 이용하였으며 CNT를 촉매 지지체에 활용한다면 일반적으로 고순도 CNT를 얻는 데 필요한 지지체 제거 공정이 불필요하다고 언급하였다. 실험 결과 Co 로딩이 낮을수록 코발트 입자 응집이 방지되어 활성이 증가하고, 코크스 침착으로 인한 비활성화 시간이 늦춰진다는 결과를 보였다. 결과적으로 10 wt.%의 Co 로딩으로 제조된 촉매는 가장 높은 CNT 수율(464%) 및 가장 낮은 ID/IG (0.82)를 나타냈다. Shah *et al.*[53]은 mesoporous  $\text{TiO}_2$  지지체를 합성했으며, 합성된  $\text{TiO}_2$  지지체 위에 Co-Rh 나노 입자를 공동 함침법으로 제조하여 활성을 분석하였다. 600 °C에서 소성된  $\text{TiO}_2$ 로 제조된 촉매는  $\text{TiO}_2$  상 함량이 증가할수록 우수한 촉매 활성과 안정성을 나타냈다. 반응 중 탄소 침착은 지지체의 상 조성, 표면적, 반응 시간에 의해 영향을 받는 것으로 밝혀졌으며 최대 탄소 수율은  $6.41 \text{ g/g}_{\text{cat}}$ , 40~50 nm의 균일한 직경의 MWCNT를 얻었다고 발표하였다. 결론적으로 Co

촉매는 Co-Mo 합금속 촉매로 많이 쓰이고 있으며 촉매 소결 문제를 해결하기 위해 다공성 지지체를 활용하여 안정성을 확보하는 연구가 진행되고 있다.

### 2-3. Fe 기반 촉매

메탄을 수소로 분해하기 위한 공정을 경제적으로 만들기 위해서는 저가 촉매를 사용하는 것이 유망한 접근 방식이라는 점에서 고효율 및 친환경적인 Fe 촉매는 효과적인 대안으로 볼 수 있다. 불활성 산화물이 지지된 Fe 촉매는 현재까지도 광범위하게 연구되고 있으며 특히, MgO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  및  $\text{SiO}_2$ 는 대표적인 불활성 산화물 지지체이다[57-62]. 최근 Fe 기반의 촉매를 통해 환원 분위기에서의 실험 변수가 CNT 특성에 미치는 영향에 대해 분석한 사례가 있다[57,61]. Park *et al.*[57]은 Mo-Fe/MgO 촉매에 대해 탄소나노튜브 성장에 있어 촉매 환원 단계의 온도, 수소 분압 및 시간의 영향을 조사하였다. 400~800 °C 범위에서 환원 온도가 증가함에 따라 CNT의 직경 분포와 결정도가 증가하며 수소 분압과 환원 시간이 증가할수록 CNT 직경 분포가 증가한다고 보고했다. Yan *et al.*[61]은  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  촉매를 사용하여 환원 반응 변수(예: 환원 가스, 환원 온도, 가열 공정 및 가열 분위기)의 영향을 종합적으로 조사하였다. 그 결과 메탄에 의해 환원된 촉매 활성 자리에  $\text{Fe}_3\text{C}$ 가 생성되어 수소에 의해 환원된 촉매보다 더 높은 활성을 보이고 더 큰 표면적을 갖게 된다고 보고했다. 결과적으로 메탄 분위기에서  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 730 °C로 가열하면 질소 및 수소 분위기에서보다 촉매 활성이 더 우수한 것을 확인하였다. 촉매 재생에 관련한 연구 사례 또한 발표되었다. Wang *et al.*[59]은 기존의 “Tip-growth” 방식이 아닌 “base-growth” 방식으로 CNT 형성을 촉진하는 촉매를 개발하여 촉매 재생성을 가능하게 하는 동시에 고순도의 결정질 탄소 생성물을 생성하였다.

Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 Fe/SiO<sub>2</sub>보다 금속 입자와 지지체 사이의 상호작용이 더 강한 것으로 나타났으며 CNT를 포함하는 폐 촉매는 질산으로 분리하는데 성공하였다. Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매에서 회수된 CNT의 순도는 TGA 분석에 의하면 96%에 도달하였다.

#### 2-4. Multi-metallic 촉매

최근 Multi-metallic 촉매의 금속 성분 함량이 메탄 전환율, 탄소 결정구조에 미치는 영향에 대해 다수 조사되었다. Tezel *et al.*[63]은 다양한 온도에서 Ni 기반 촉매에 포함되는 Fe 첨가량에 따른 효과를 조사하였다. Ni 촉매에 Fe를 첨가하면 비 활성화가 지연되지만 600 °C에서 초기 메탄 전환율이 감소하였다. 결과적으로 Fe 첨가는 탄소나노튜브 형성을 증가시켰다. 또한 BET 표면적 및 기공 부피와 촉매 활성 사이에는 명백한 관계가 없지만 평균 기공 직경의 증가는 촉매 활성에 긍정적인 영향을 미친다고 언급하였다. Ayillath *et al.*[64]은 메탄 분해 연구를 위해 Ni/Fe/Co 기반 촉매의 촉매 활성, 선택도 및 안정성을 입증하였다. XRD 분석 결과 multi-metallic 촉매의 결정 크기가 monometal 촉매보다 작은 것으로 밝혀졌다. 이는 multi-metallic 촉매의 활성 부위 증가에 해당되며 이것은 monometal 촉매에 비해 multi-metallic 촉매의 활성이 더 높은 이유 중 하나일 수 있다고 분석했다. Ni 함량이 높은 Ni-Fe 촉매는 단일 금속 촉매보다 더 높은 메탄 전환율을 보였고 Ni의 첨가는 촉매의 안정성 증가에 기여했다고 언급했다. Al Mesfer *et al.*[66]은 메탄 촉매 분해를 위한 Ni-Fe-Cu 기반 multi-metallic 촉매의 최적화에 관해서 연구하였다. 최적화 연구 결과 메탄 분해 촉매의 성능과 침적된 탄소의 성질이 촉매의 조성에 의존하는 것으로 나타났다. 촉매 위에 형성된 탄소 나노튜브의 직경은 주로 Ni 로딩에 따라 달라지는 것을 확인했다. 결과적으로 다양한 매개변수에 따른 영향을 Fe 금속(wt.%) > Cu 금속(wt.%) > 소성 온도(°C) > Ni 금속(wt.%)로 정렬하였다.

### 3. 유동층에서 CNT의 수력학적 거동 및 CVD test

#### 3-1. Carbon nanotubes의 수력학적 특성

유동층 반응기는 높은 열 및 물질 전달 효율에 있어 상업적 장점이 크기 때문에 폭넓은 분야에 활용되고 있다[70-74]. CNT의 수력학적 특성에 관련한 연구는 많이 진행되지 않았다. 입자 자체가 응집력이 강해서 agglomeration size는 비교적 크지만 그에 반해 bulk density는 상당히 작기 때문에 Geldart's classification으로 수력학적 특성을 정립하기 어렵기 때문이다[72,73,75]. 따라서 CNT의 수력학적 특성을 이해하기 위해서는 응집 특성이 있는 미립자의 유동 형태에 대한 연구를 참고해야한다[76-83]. Wang *et al.*[84]은 응집된 나노 입자들의 유동 특성을 응집체 미립자 유동화(agglomerate particulate fluidization; APF)와 응집체 기포 유동화(agglomerate bubbling fluidization; ABF)로 분류하였다. APF는 기-고 유동층 시스템임에도 기포가 없이 층 내부에 입자가 고르게 분산되어 있는 액-고 유동층 시스템에서의 입자거동과 비슷한 유동형태를 보인다. ABF는 일반적인 기체-고체 유동층 시스템에서 입자 사이로 기포가 상승하는 유동 형태를 보인다[85]. ABF는 나노 입자들이나 Geldart group C 입자에도 나타나는데 비하여 APF는 매우 특징적인 입자들에서만 나타난다.

Valverde and Castellanos[86,87]는 응집체의 균일 한 유동을 solid like fluidization과 liquid like fluidization으로 더욱 세분화하

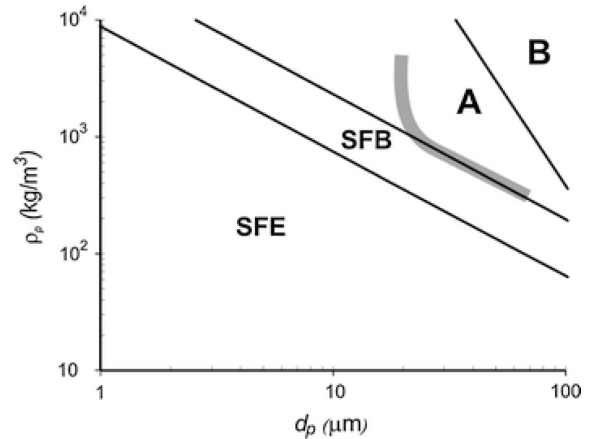


Fig. 4. Modified Geldart's diagram [87].

였다. Solid like fluidization은 응집체들이 Geldart group A 미립자 유동화와 유사한 거동을 보이는 형태를 뜻하고 Liquid like fluidization은 응집체들이 넓게 분산되어 기포가 발생하지 않는 형태를 뜻한다. 나노 입자 응집체는 유속 증가에 따라 solid like fluidization에서 liquid like fluidization으로 유동 특성이 변화하고 더 높은 유속에서는 기포 유동화의 형태를 갖는다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이 Geldart group C 입자의 거동을 solid like fluidization to fluid like fluidization to elutriation (SFE)와 solid like fluidization to fluid like fluidization to bubbling fluidization (SFB) 형태로 분류하였다.

Yu *et al.*[88]은 탄소나노튜브 응집체는 APF의 거동을 보인 후, 유속이 증가함에 따라 ABF 거동을 나타낸다고 분석하였다. CNT는 상당히 크게 팽창된 유동화가 이루어졌지만 CNT 유동화에는 강한 히스테리시스가 존재한다. 유동화 분기에서는 Geldart group A 입자와 유사하게 미립자 유동화인 APF 거동을 보이고 ABF 거동을 거쳐 난류 및 빠른 유동화가 연속적으로 관찰되었다고 보고했다. Jeong *et al.*[75]은 다양한 유형의 MWCNT의 유동화 거동을 유동층에서 조사했다. 강한 응집력에 의해 덩어리로 뭉쳐진 CNT 입자의 유동화 거동은 Geldart A group 입자의 유동화 거동과 유사하며 층 팽창이 크게 발생하였다. 조밀하게 뭉쳐져 bulk density가 비교적 큰 CNT입자는 Geldart group B의 유동과 흡사하다고 분석하였다. 동일한 구조의 CNT 응집체라도 응집력 및 bulk density에 따라 확연히 다른 유동 특성을 보인다는 것을 압력 분석을 통해 확인하였다. 또한 Jeong *et al.*[89]은 MWCNT 응집체의 유체역학적 특성을 결정하고 그 크기를 침강법을 통해 조사하였다. MWCNT 응집체의 bed collapsing 과정은 Geldart group A 입자보다 Geldart group C 입자의 bed collapsing 과정에 더 가까운 것으로 밝혀졌다. 따라서 CNT는 그 응집 size 및 bulk density에 따라 Geldart group A 또는 Geldart group B의 유동 특성을 나타내며 bed collapsing 특성은 Geldart group C 특성을 가지고 있다고 할 수 있다. Kim *et al.*[79]은 CNT 유동층 반응기 희박상 내 CNT 입자의 거동을 확인하기 위해 레이저 슬릿광 형상 측정법을 이용하여, CNT 응집체의 크기 및 형태를 측정하였다. 기체 유속이 증가할수록 비산되는 CNT 응집체의 Heywood 직경과 Feret 직경이 증가하였고, 응집체 내 CNT 입자수가 증가 하였다고 보고하였다. 또한, 기체의 유속이 증가할수록 CNT 응집체의 종횡비가 증가하는 것을 실측하였다.

**Table 5. Experimental conditions and results of methane decomposition in a fluidized bed reactor**

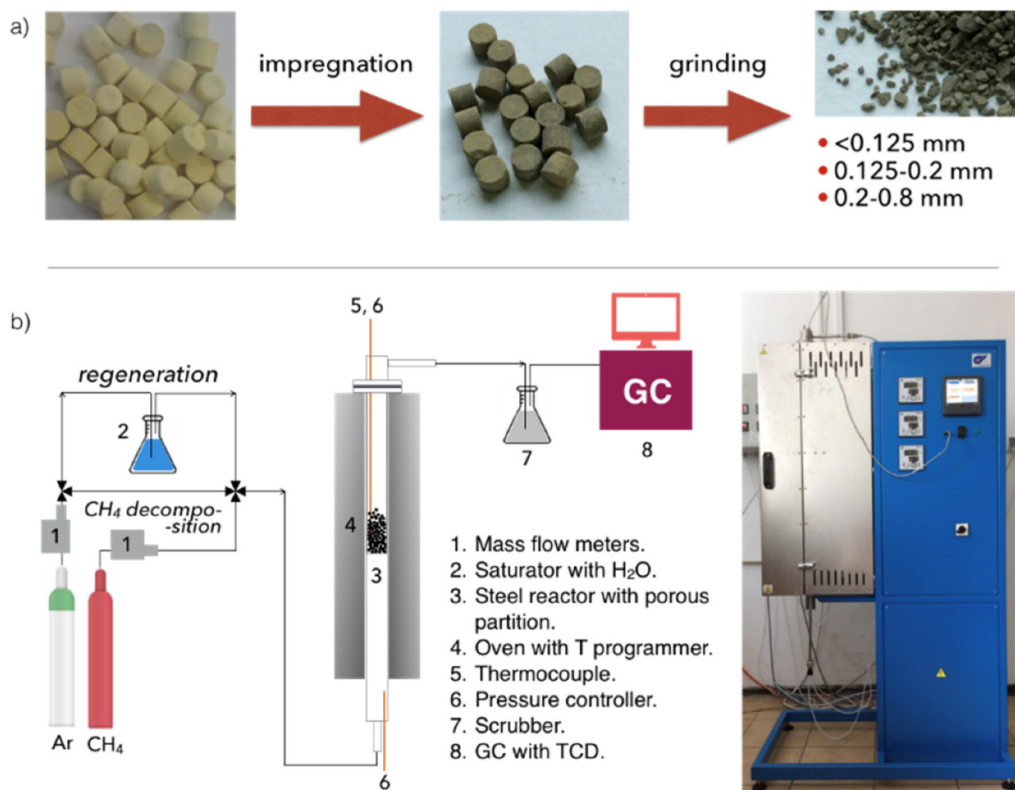
Temperature		Catalyst			Reactor		Fluidization parameters				Results			Ref.
T <sub>red</sub> [°C]	T <sub>cal</sub> [°C]	Catalyst	d <sub>p</sub> (μm)	Amount (g)	I.D. (mm)	Height (m)	Vol. flow (mL/min)	U <sub>mf</sub> (cm/s)	Bed height (mm)	d <sub>CNT</sub> (diameter of CNTs) (nm)	Wall	Methane Conversion [g <sub>c</sub> /g <sub>cat</sub> %]	C <sub>yield</sub>	
550 °C	750 °C	60%Ni-5%Cu-5%Zn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	125	5	12.7	800	45	1.36	–	60~80	MWCNT	75~90%	45~50 %	[90]
–	750 °C	Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO	60	15	15	60	60	0.37	10	40	MWCNT	–	–	[91]
–	600~700	Ni/CeZrO <sub>2</sub>	125~200	–	34	550	2000	–	–	47~64	MWCNT	~90%	51%	[92]
600 °C	600 °C	Fe-Co-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	125~200	2.0	50	1430	2000	–	–	3~25	MWCNT	–	90%	[93]
–	750 °C	Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	150	1	10~27	350	~1185	2.47	20	5~80	MWCNT	75%	–	[94]
850 °C	750~850 °C	Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	91	25	36	–	400~800	0.25	–	–	–	~95%	10%	[95]
850 °C	850 °C	Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50	1.6	27	–	100	–	–	10-30	Carbon Nano Onions	~78%	–	[96]

### 3.2 유동층 반응기에서의 메탄 촉매 분해

최근 유동층 반응기에서 연구된 메탄 촉매 분해 연구의 실험 조건 및 주요 결과를 Table 5에 나열하였다. Parmar *et al.*[90]은 니켈 계 촉매에 촉진제를 사용하여 높은 메탄 전환율, 탄소 수율 및 열 안정성을 얻었으며 초음파 기반의 CNT 분리 기술 및 촉매 재생법을 연구하였다. 제조된 촉매는 높은 CNT 선택성과 함께 최대 5회의 반응 재생 주기까지 >90% 초기 메탄 전환율을 제공하는 것으로 관찰되며 재생 후에 촉매는 상당한 활성 손실 없이 다음 반응 주기에서 완전한 활성을 회복할 수 있었다. 생성된 탄소를 분리하고 특성을 분석한 결과 CNT의 OD는 주로 60-80 nm 범위이고 길이는 5  $\mu m$  인 것으로 관찰되었다. 이 연구는 초음파 기반 CNT 분리가 촉매 활성을 방해하지 않고 부분 촉매 재생 공정에 활용될 수 있음을 보

여주었다.

Lamacz and Labojko [92]는 Ni/CeZrO<sub>2</sub> 촉매를 이용한 CCVD (catalytic chemical vapor deposition) 방법을 사용하여 메탄으로 부터 CNT와 수소를 얻었으며, 합성된 촉매 및 실험 장치를 Fig. 5에 나타내었다. 메탄 분해 후 SEM 및 TEM 분석을 통해 최대 64 nm의 외경을 갖는 불규칙적으로 배향된 CNT의 존재를 입증했다. 메탄 분해 후 재생 촉매의 후속 테스트에서 Ni/CeZrO<sub>2</sub> 촉매의 효율이 감소되는 것이 확인되었다. 이는 촉매의 Ni 사이트 수가 감소했기 때문이며 Ni 농도의 감소의 원인으로써 다음과 같이 언급하였다. (i) CNT 형성에 의한 촉매로부터 Ni 입자의 분리, (ii) 이전 재생 중에 제거되지 않은 탄소 침전물에 의한 Ni 사이트의 차단 (iii) CeZrO<sub>2</sub>로 Ni 사이트를 일부 덮거나 Ni 입자를 증가시키는 촉매의 소결.



**Fig. 5. The scheme of the catalyst preparation (a) and installation used for tests (b) [92].**



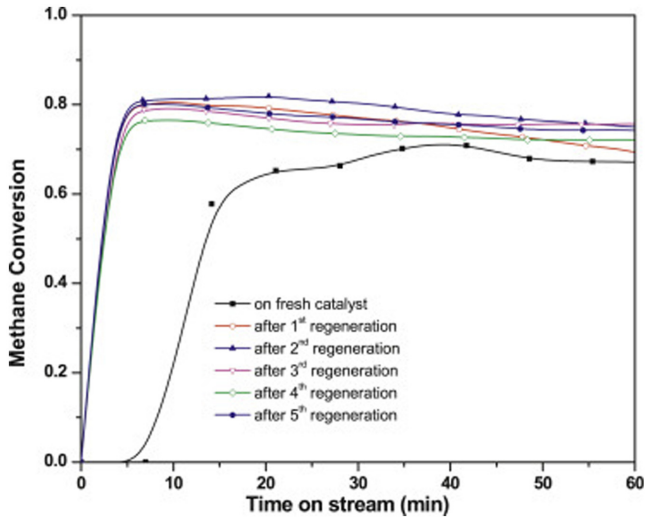


Fig. 6. Activity for methane conversion on the fresh and regenerated 40FeAl catalysts at temperature 750 °C, 150  $\mu$ m grain size, 1 g catalyst, CO<sub>2</sub> flow rate 200 mL/min, total flow rate 200 mL/min (50%N<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>) [94].

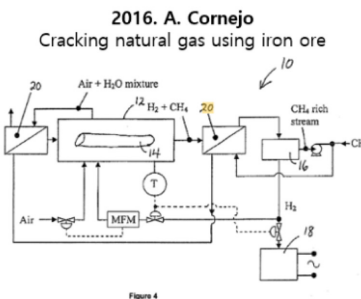
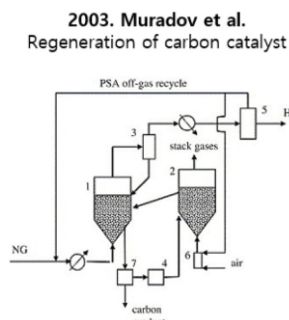
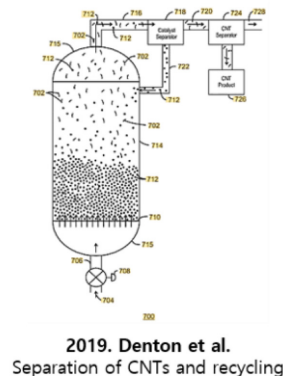
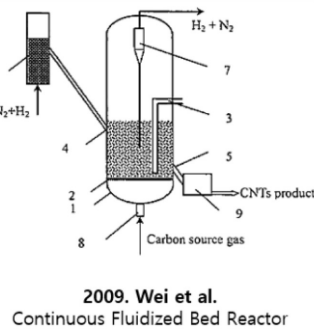
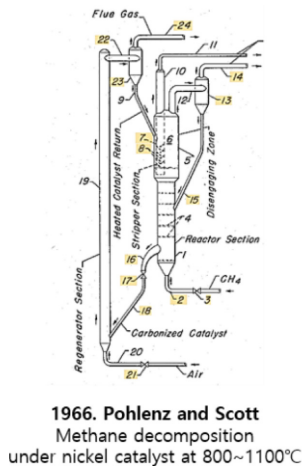
Qian *et al.*[94]은 유동층 반응기에서 40 wt% Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매에 대해 벌크 밀도, 입자 크기, 최소 유동화 속도 및 촉매 층 높이 측면에서 유동층 운전 조건을 최적화한 후 고정층 반응기와 비교하여 촉매 활성 및 안정성 테스트를 수행했다. 탄소 생성에 의한 압력 강하는 유동층 반응기의 경우 매우 낮았으나 고정층 반응기의 경우

급격히 증가하였다. 따라서 고정층 반응기와 비교하여 유동층 반응기는 촉매 메탄 분해 공정에 대한 더욱 효율적인 연속 촉매 테스트 시스템이라고 언급하였다. 폐 촉매는 CO<sub>2</sub> 산화에 의해 성공적으로 재생되었는데 새 촉매와 비교하면 활성화 시간이 20분에서 5분으로 단축되었을 뿐만 아니라 재생 촉매의 메탄 전환율이 70%에서 75%로 개선되었음을 확인하였다(Fig. 6). 결론적으로 유동층 반응기는 수소 및 고부가 탄소생성물을 연속적 그리고 대규모로 생산하기 위한 전향적 반응 시스템으로 생각할 수 있다. Keller *et al.*[95]은 메탄 분해 반응에서 침전된 고체 탄소를 수용할 수 있는 구형의 다공성 유동화 촉매를 유동층에 적용하였다. 메탄 분해에 대한 촉매의 활성은 표면에 침착된 탄소 양이 증가함에 따라 선형적으로 감소하는 것으로 확인되었다. 촉매에 증착된 탄소를 10 wt% 이하로 제한한 경우 구형 입자의 구조적 안정성이 유지되었으며 10 wt% 이상의 탄소가 침착될 때 층 팽창 및 입자 붕괴가 관찰되었다. 이를 통해 개발된 다공성 촉매가 탄소 침착량이 약 100% 이하로 제한되는 한 메탄 분해 공정에 대해 적합성 가진다고 주장하였다.

#### 4. 유동층을 이용한 메탄 분해 반응 기술개발 현황

고정층 반응기에 비해 유동층 반응기는 충분한 탄소 성장 공간, 열 전달, 높은 물질 전달에 효율적이고 고체 입자 처리 및 분해 반응에 의해 형성된 탄소의 지속적인 제거에 간단하게 적용할 수 있기 때문에 Fig. 7에서 볼 수 있듯이 지속적으로 연구가 진행되고 있다.

1960년대에 HYPRO 공정은 정제 공정에 수소를 제공하기 위한



2022. Hazer Group Ltd.  
Demonstration plant  
< 60kg/hr continuous



Fig. 7. Development status of catalytic methane decomposition process using fluidized bed.

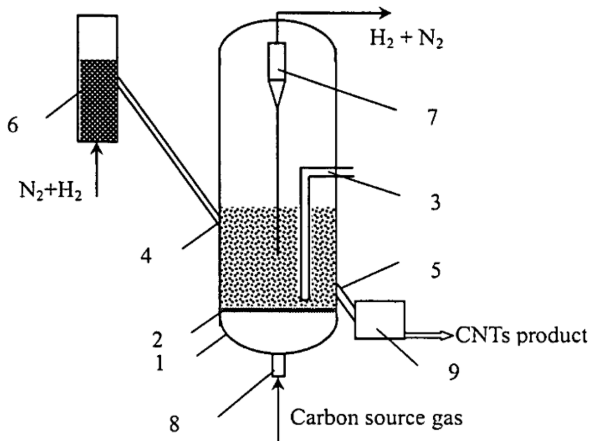


Fig. 8. Schematic diagram of the structure of the reaction device. 1. Main reactor, 2. Gas distributor, 3. Heat exchanger, 4. Catalyst inlet, 5. Product outlet, 6. Catalyst activation reactor, 7. Gas-solid separator, 8. Gas supply unit, 9. Degassing section [98].

목적으로 Universal Oil Products (UOP)에 의해 개발되었다 [18]. 이 과정에서 경질 탄화수소는 800~1100 °C의 니켈 촉매를 사용한 유동층 반응기에서 분해되고, 생성된 카본 블랙을 또 다른 유동층 반응기에서 연소시켜 촉매가 연속적으로 재생된다. 하지만 촉매 고체 순환 과정의 복잡성과 고비용으로 인해 이 공정은 증기 개질 공정보다 효율이 떨어진다. 또한 HYPRO 공정에서 변환된 탄소는 연소 단계에서 CO<sub>2</sub>로 방출되며, CO<sub>2</sub>가 사용되지 않거나 분리되지 않는 경우 탄소가 배출되게 된다. 지금까지 최대 7m<sup>3</sup>h<sup>-1</sup>의 메탄 처리량을 가진 한 실험실 공장이 미국 일리노이주에 건설되었다[97]. 2003년 플로리다 태양 에너지 센터(Florida Solar Energy Center)에서 발표한 연구는 천연 가스의 열분해에 대한 탄소 입자의 촉매 효과에 기반을 두고 있다[19,20]. 이 연구에서 반응기는 두 개의 분리된 유동층 반응기를 기반으로 한다. PSA로 분리된 off-gas 중 일부는 공기와 함께 부분적으로 산화되고, 생성된 수증기와 CO<sub>2</sub>는 부분적으로 촉매를 활성화시키는 것으로 가정된다. 장치의 처리량은 0.3 m<sup>3</sup>h<sup>-1</sup> (NTP) 미만이며 지속적인 촉매 재생이 어려운 것을 조사되었다. 2016년에 호주 회사인 Hazer는 철광석(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)을 촉매로 사용하여 천연 가스를 분해, 수소를 생성하는 유동층 공정에 대한 특허를 받았다[21,22]. 보고에 따르면 수소 수율, 열분해 탄소의 제품 품질 및 촉매 물질의 비 활성화는 반응기의 압력, 온도 및 질량 흐름에 의해 제어될 수 있다고 하였다. 3단계 유동층 시스템은 실험실 규모로 구현되었으며 파일럿 플랜트 건설은 2021년에 계획되어 있으나 아직 세밀한 결과는 보고되지 않았다[23,24].

Wei *et al.*[98]은 유동층에서 탄소나노튜브를 연속적으로 제조하는 방법에 관한 연구로 특허를 등록하였다(Fig. 8). 지지체에 전이금속 화합물을 담지하는 단계, 탄소를 환원 또는 해리시켜 지지된 나노 크기의 금속 촉매를 얻는 단계, 원료 가스 및 탄소 원자의 화학 기상 증착에 의한 촉매 지지체 상의 탄소 나노튜브 성장에 대해 분석하여 최적의 조건을 도출하였다. 결과적으로 연속식 유동층 반응기를 통해 생성된 탄소나노튜브는 직경이 4~100 nm이고 길이가 0.5~1000 μm이다. 1~1000 μm 범위의 탄소나노튜브 덩어리는 유동층 반응기에서 0.005~2 m/s의 기체 속도 및 20~800 kg/m<sup>3</sup> 층 밀도에서 원활하게 유동화 되었다. Denton *et al.*[99]은 연속 반응기 유출물

로부터 탄소나노튜브를 제거하기 위한 시스템 및 방법에 대해 특허를 등록하였다. 연속 반응기에서 비산되는 유출물을 분리장치에서 촉매와 CNT로 분리하고 CNT는 배출 gas와 함께 사이클론으로 들어가 CNT는 하단으로 분리되는 2단계의 분리공정을 개발했다. 1단계 분리장치에서 분리된 촉매는 재활성 단계를 거쳐 유동층 반응기로 순환된다. 사이클론에서 미처 포집하지 못한 CNT는 백필터를 통해 분리되어 생성 가스만 외부로 유출된다. 이 공정은 연속식 반응이 가능할 뿐만 아니라 촉매의 재활성화까지 포함된다.

## 5. 결 론

본 총설 논문에서는 메탄직접분해를 위한 촉매 및 유동층 반응공정 기술에 대한 최신 연구동향을 파악하고 수소 및 탄소의 대량생산을 위한 핵심 촉매 및 유동층 반응기 설계 기술의 핵심이슈를 분석하였다. 최근 5년간 금속 기반 촉매는 소결의 방지 및 안정성을 확보하는 방향으로 연구가 되어왔다. 주로 다공성 지지체를 이용하여 소결을 억제하고 활성 시간을 증가시켜 carbon 생산량을 높이는 연구가 진행되었다.

FBCVD공정과 관련하여 촉매의 재활성화 및 안정성에 대해 연구가 진행되었다. 초음파를 통한 CNT분리 및 촉매 재순환의 가능성이 확인되었으며 재 활성화된 촉매에 의한 안정적 수소 생산이 입증되었다. 하지만 tip-growth 방식의 CNT성장 메커니즘은 CNT가 분리될수록 재생된 촉매의 활성 particle이 감소하기 때문에 순환주기가 증가할수록 전환율이 감소하였다.

수소 생산에 목적을 둔 FBCVD 대량생산 공정은 1960년대부터 개발되었지만 2000년대에 들어서 부산물인 탄소 소재의 고부가가치화에 대해 관심을 가지기 시작하였다. 2009년에는 4~100 μm의 CNT를 안정적으로 생산하는 연속식 유동층 공정이 개발되었으며 이후 촉매와 CNT를 사이클론에서 분리하여 재활성 단계를 거쳐 재순환을 시키는 공정이 개발되었다.

본 논문에서 메탄 유동층 촉매 분해 반응 시스템에 사용되는 촉매의 반응성, 안정성, 재사용 및 유동층 반응 공정의 최적화 방법 등을 제시함으로써 메탄 촉매 분해 시스템의 응용 및 발전 가능성을 언급하였으며, 기술의 고도화를 위해 향후 진행되어야 할 연구 주제를 다음과 같이 정리하였다.

- FBCVD공정에서 작은 직경의 CNT 성장이 가능한 촉매 및 공정개발
- 반응 중 탄소 소결을 최소화 할 수 있는 다공성 지지체의 개발
- 촉매 재 활성화 및 재순환을 위해 base-growth 방식의 CNT성장이 가능한 촉매 개발
- 촉매 활성 부위와 탄소 생성물을 분리할 수 있는 방안
- 안정적인 촉매의 재활성화 및 재순환이 가능한 공정설계

메탄 유동층 촉매 분해 공정을 이용하여 산업 규모의 수소 생산 및 고부가가치의 탄소소재 생산이 가능해지면 청정 수소 에너지 생산 분야뿐만 아니라 배터리 및 첨단소재 산업 분야에 적용이 가능할 것으로 판단된다.

## 감 사

본 연구는 한국에너지기술연구원의 기본사업(C2-2480, C3-2421)을 재원으로 수행한 연구과제의 결과입니다. 또한, 2022년도

산업통상자원부 및 산업기술평가관리원(KEIT) 연구비 지원(연구개발과제번호: 20010853)에 의한 연구입니다.

## Reference

- Bouckaert, S., Pales, A. F., McGlade, C., Remme, U., Wanner, B., Varro, L. and Spencer, T., "Net Zero by 2050: A Roadmap for the Global Energy Sector," (2021).
- Castro, J., Fraile, D., Barth, F., Vanhoudt, W., Altmann, M. and Weindorf, W., "Technical Report on the Definition of 'CertifHy Green' Hydrogen," Brussels, Belgium 26 October, 2015(2015).
- Dipu, A. L., "Methane Decomposition Into CO<sub>x</sub>-free Hydrogen Over a Ni-based Catalyst: An Overview," *Int. J. Energy Res.*, **45**(7), 9858-9877(2021).
- Qian, J. X., Chen, T. W., Enakonda, L. R., Liu, D. B., Basset, J. M., and Zhou, L., "Methane Decomposition to Pure Hydrogen and Carbon Nano Materials: State-of-the-art and Future Perspectives," *Int. J. Hydrog. Energy*, **45**(32), 15721-15743(2020).
- Dufour, J., Gálvez, J. L., Serrano, D. P., Moreno, J. and Martínez, G., "Life Cycle Assessment of Hydrogen Production by Methane Decomposition Using Carbonaceous Catalysts," *Int. J. Hydrog. Energy*, **35**(3), 1205-1212(2010).
- Dufour, J., Serrano, D. P., Gálvez, J. L., González, A., Soria, E., and Fierro, J. L., "Life Cycle Assessment of Alternatives for Hydrogen Production from Renewable and Fossil Sources," *Int. J. Hydrog. Energy*, **37**(2), 1173-1183(2012).
- Net Zero by 2050 – Analysis – IEA, "https://www.iea.org/reports/net-zero-by-2050," (accessed November 16, 2022).
- Keipi, T., Tolvanen, K. E., Tolvanen, H. and Kontinen, J., "Thermo-Catalytic Decomposition of Methane: The Effect of Reaction Parameters on Process Design and the Utilization Possibilities of the Produced Carbon," *Energy Convers. Manag.*, **126**, 923-934(2016).
- Keipi, T., Hankalin, V., Nummelin, J. and Raiko, R., "Techno-economic Analysis of Four Concepts for Thermal Decomposition of Methane: Reduction of CO<sub>2</sub> Emissions in Natural Gas Combustion," *Energy Convers. Manag.*, **110**, 1-12(2016).
- Global CNT Materials Market Size, Manufacturers, Supply Chain, Sales Channel and Clients, 2022-2028 "https://www.market-research.com/QYResearch-Group-v3531/Global-CNT-Materials-Size-Manufacturers-32048577/," (accessed January 2, 2023).
- Daloz, W., Scheiff, F., Ehrhardt, K., Flick, D. and Bode, A., "The Quest for CO<sub>2</sub>-free Hydrogen—methane Pyrolysis at Scale," US DOE ARPA-E Methane Cohort Kickoff (2019).
- Schneider, S., Bajohr, S., Graf, F. and Kolb, T., "State of the Art of Hydrogen Production via Pyrolysis of Natural Gas," *ChemBio-Eng Rev.*, **7**(5), 150-158(2020).
- Upham, D. C., Agarwal, V., Khechfè, A., Snodgrass, Z. R., Gordon, M. J., Metiu, H. and McFarland, E. W., "Catalytic Molten Metals for the Direct Conversion of Methane to Hydrogen and Separable Carbon," *Science*, **358**(6365), 917-921(2017).
- Bode, A., Anderlohr, C., Bernnat, J., Flick, F., Glenk, F., Klingler, D. and Munera-Parra, A., "Solids and Fluid Products from Gas-FtPaG Final Report," BMBF FKZ 033RC1301 AG. Bundesministerium für Bildung und Forschung, Bonn (2018).
- A. Abánades, T. G. Geißler, T. Wetzel. Patent WO2019/154732 A1(2019).
- A. Abánades, T. G. Geißler, T. Wetzel. Patent EP3521241 A1 (2019).
- Gaudernack, B. and Lynum, S., "Hydrogen from Natural Gas Without Release of CO<sub>2</sub> to the Atmosphere," *Int. J. Hydrog. Energy*, **23**(12), 1087-1093(1998).
- Pohlenz, J. B. and Scott, N. H., "Method for Hydrogen Production by Catalytic Decomposition of a Gaseous Hydrocarbon Stream," U.S. Patent No. 3,284,161(1966).
- Muradov, N., "Thermocatalytic CO<sub>2</sub>-Free Production of Hydrogen and Carbon from Hydrocarbon Fuels," Proceedings of the 2000 Hydrogen Program Review, May, California(2000).
- Muradov, N., Chen, Z. and Smith, F., "Fossil Hydrogen with Reduced CO<sub>2</sub> Emission: Modeling Thermocatalytic Decomposition of Methane in a Fluidized Bed of Carbon Particles," *Int. J. Hydrog. Energy*, **30**(10), 1149-1158(2005).
- Cornejo, A., Lu, H. and Chua, H. T., "A Process of Controlling the Morphology of Graphite," Patent AU-2016312962-B2(2019).
- Cornejo, A. and Chua, H. T., "Process for Producing Hydrogen and Graphitic Carbon from Hydrocarbons," U.S. Patent No. 11,505,458(2022).
- https://hazergroup.com.au/.
- https://hazer.wpmudev.host/about/#hazerprocess.
- Hwang, B., Ngo, S. I., Lim, Y. I., Seo, M. W., Park, S. J., Ryu, H. J. and Lee, D., "Reaction Characteristics of Ni-Based Catalyst Supported by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in a Fluidized Bed for CO<sub>2</sub> Methanation," *Catalysts*, **12**(11), 1346(2022).
- Kim, S. W., "Effect of Height on CNT Aggregates Size and Shape in Freeboard Region of a Fluidized Bed," *Korean Chem. Eng. Res.*, **57**(1), 105-110(2019).
- Park, S., "Fluidization Characteristics in Fluidized Bed Reactors Operated in Subatmospheric Pressure," *Korean Chem. Eng. Res.*, **58**(2), 307-312(2020).
- Park, S. H. and Kim, S. W., "Characteristics of Heat Absorption by Gas in a Directly-irradiated Fluidized Bed Particle Receiver," *Korean Chem. Eng. Res.*, **59**(2), 239-246(2021).
- Go, E. S., Kang, S. Y., Seo, S. B., Kim, H. W. and Lee, S. H., "Slug Characteristics in a Bubbling Fluidized Bed Reactor for Polymerization Reaction," *Korean Chem. Eng. Res.*, **58**(4), 651-657(2020).
- Dai, H., Rinzler, A. G., Nikolaev, P., Thess, A., Colbert, D. T. and Smalley, R. E., "Single-wall Nanotubes Produced by Metal-catalyzed Disproportionation of Carbon Monoxide," *Chem. Phys. Lett.*, **260**(3-4), 471-475(1996).
- Kumar, M. and Ando, Y., "Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: a Review on Growth Mechanism and Mass Production," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **10**(6), 3739-3758(2010).
- Azam, M. A., Manaf, N. S. A., Talib, E. and Bistamam, M. S. A., "Aligned Carbon Nanotube from Catalytic Chemical Vapor Deposition Technique for Energy Storage Device: a Review," *Ionics*, **19**(11), 1455-1476(2013).
- Schaper, A. K., Hou, H., Greiner, A. and Phillipp, F., "The Role of Iron Carbide in Multiwalled Carbon Nanotube Growth," *J. Catal.*, **222**(1), 250-254(2004).
- Lin, M., Tan, J. P. Y., Boothroyd, C., Loh, K. P., Tok, E. S. and Foo, Y. L., "Dynamical Observation of Bamboo-like Carbon Nanotube Growth," *Nano Lett.*, **7**(8), 2234-2238(2007).
- Yoshida, H., Takeda, S., Uchiyama, T., Kohno, H. and Homma, Y., "Atomic-scale in-situ Observation of Carbon Nanotube Growth

- from Solid State Iron Carbide Nanoparticles," *Nano Lett.*, **8**(7), 2082-2086(2008).
36. Hofmann, S., Sharma, R., Ducati, C., Du, G., Mattevi, C., Cepek, C. and Robertson, J., "In situ Observations of Catalyst Dynamics During Surface-bound Carbon Nanotube Nucleation," *Nano Lett.*, **7**(3), 602-608(2007).
  37. Srilatha, K., Bhagawan, D., Kumar, S. S., and Himabindu, V., "Sustainable Fuel Production by Thermocatalytic Decomposition of Methane-A Review," *S Afr J. Chem. Eng.*, **24**, 156-167(2017).
  38. Urdiana, G., Valdez, R., Lastra, G., Valenzuela, M. Á. and Olivas, A., "Production of Hydrogen and Carbon Nanomaterials Using Transition Metal Catalysts Through Methane Decomposition," *Mater. Lett.*, **217**, 9-12(2018).
  39. Donphai, W., Phichairatanaphong, O., Klysubun, W. and Chareonpanich, M., "Hydrogen and Carbon Allotrope Production Through Methane Cracking over Ni/bimodal Porous Silica Catalyst: Effect of Nickel Precursor," *Int. J. Hydrog. Energy*, **43**(48), 21798-21809 (201).
  40. Meshkani, F., Rezaei, M. and Rastegarpanah, A., "Preparation and Improvement of Nickel Catalyst Supported Ordered Mesoporous Spherical Silica for Thermocatalytic Decomposition of Methane," *J. Energy Inst.*, **93**(6), 2488-2496(2020).
  41. Rategarpanah, A., Meshkani, F., Wang, Y., Arandiyani, H. and Rezaei, M., "Thermocatalytic Conversion of Methane to Highly Pure Hydrogen over Ni-Cu/MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts: Influence of Noble Metals (Pt and Pd) on the Catalytic Activity and Stability," *Energy Convers. Manag.*, **166**, 268-280(2018).
  42. Pudukudy, M., Yaakob, Z., Kadier, A., Takriff, M. S. and Hassan, N. S. M., "One-pot Sol-gel Synthesis of Ni/TiO<sub>2</sub> Catalysts for Methane Decomposition Into CO<sub>x</sub> Free Hydrogen and Multi-walled Carbon Nanotubes," *Int. J. Hydrog. Energy*, **42**(26), 16495-16513(2017).
  43. Xu, M., Lopez-Ruiz, J. A., Kovarik, L., Bowden, M. E., Davidson, S. D., Weber, R. S., Wang, I. W., Hu, J. and Dagle, R. A., "Structure Sensitivity and Its Effect on Methane Turnover and Carbon Co-product Selectivity in Thermocatalytic Decomposition of Methane over Supported Ni Catalyst," *Appl. Catal. A: Gen.*, **611**, 117967 (2021).
  44. Gao, B., Wang, I. W., Ren, L., Haines, T. and Hu, J., "Catalytic Performance and Reproducibility of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Mesoporous Aerogel Catalysts for Methane Decomposition," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **58**(2), 798-807(2018).
  45. Manasa, K., Naresh, G., Kalpana, M., Sasikumar, B., Velisoju, V. K., Chary, K. V., Michalkiewicz, B. and Venugopal, A., "Improved H<sub>2</sub> Yields over Rice Husk Derived SiO<sub>2</sub> Nanoparticles Supported Ni Catalyst During Non-oxidative Methane Cracking," *J. Energy Inst.*, **99**, 73-81(2021).
  46. Torres, D., Pinilla, J. L. and Suelves, I., "Screening of Ni-Cu Bimetallic Catalysts for Hydrogen and Carbon Nanofilaments Production via Catalytic Decomposition of Methane," *Appl. Catal. A: Gen.*, **559**, 10-19(2018).
  47. Esteves, L. M., Daas, A. A., Oliveira, H. A. and Passos, F. B., "Influence of Space Velocity and Catalyst Pretreatment on CO<sub>x</sub> Free Hydrogen and Carbon Nanotubes Production over CoMo/MgO Catalyst," *Int. J. Hydrog. Energy*, **45**(51), 27299-27311(2020).
  48. Khan, U. M., Sarmad, Q., Anwar, M., Khoja, A. H., SA, M. A., Khan, Z. S., Hassan, M. and Shakir, S., "Synthesis of Cobalt Loaded Double Perovskite Sr<sub>2</sub>TiFeO<sub>6-δ</sub> (STF) as a Stable Catalyst for Enhanced Hydrogen Production via Methane Decomposition," *Int. J. Energy Res.*, **45**(14), 20073-20088(2021).
  49. Ko, D. H., Kang, S. C., Lee, C. W. and Im, J. S., "Effects of Support Porosity of Co-Mo/MgO Catalyst on Methane Catalytic Decomposition for Carbon and Hydrogen Production," *J. Ind. Eng. Chem.*, **112**(25), 162-170(2022).
  50. Kludpantanapan, T., Rattanaamonkulchai, R., Srifa, A., Koo-Amornpattana, W., Chaiwat, W., Sakdaronnarong, C., Charinpanitkul, T., Assabumrungrat, S., Wongsakulphasatch, S., Aieamsam-Aung, P., Watanabe, R., Fukuhara, C. and Ratchahat, S., "Development of CoMo-X Catalysts for Production of H<sub>2</sub> and CNTs from Biogas by Integrative Process," *J. Environ. Chem. Eng.*, **10**(4), 107901(2022).
  51. Aieamsam-Aung, P., Nantapong, P., Rattanaamonkulchai, R., Kludpantanapan, T., Srifa, A., Koo-Amornpattana, W., Sakdaronnarong, C., Suchamalawong, P., Reubroycharoen, P., Kiatphueg-porn, S., Charinpanitkul, T., Assabumrungrat, S., Wongsakulphasatch, S., Eiad-ua, A., Watanabe, R., Fukuhara, C. and Ratchahat, S., "Effect of CoMo Metal Loading on H<sub>2</sub> and CNTs Production From Biogas by Integrative Process," *Int. J. Hydrog. Energy*, **47**(98), 41444-41460(2022).
  52. Esteves, L. M., Oliveira, H. A., Xing, Y. and Passos, F. B., "Cobalt Supported on Carbon Nanotubes for Methane Chemical Vapor Deposition for the Production of New Carbon Nanotubes," *New J. Chem.*, **45**(31), 14218-14226(2021).
  53. Shah, M., Al Mesfer, M. K. and Danish, M., "Facile Synthesis of Co-Rh Bimetallic Catalysts for Methane Decomposition: Effect of Support Morphology," *Fuel*, **330**, 125596(2022).
  54. Lobiak, E. V., Kuznetsova, V. R., Flahaut, E., Okotrub, A. V. and Bulusheva, L. G., "Effect of Co-Mo Catalyst Preparation and CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> Flow on Carbon Nanotube Synthesis," *Fuller Nanotub. Car. N.*, **28**(9), 707-715(2020).
  55. Calgaro, C. O. and Perez-Lopez, O. W., "Graphene and Carbon Nanotubes by CH<sub>4</sub> Decomposition over CoAl Catalysts," *Mater. Chem. Phys.*, **226**, 6-19(2019).
  56. Henao, W., Cazaña, F., Tarifa, P., Romeo, E., Latorre, N., Sebastian, Delgado, J. J. and Monzón, A., "Selective Synthesis of Carbon Nanotubes by Catalytic Decomposition of Methane Using Co-Cu/cellulose Derived Carbon Catalysts: A Comprehensive Kinetic Study," *Chem. Eng. J.*, **404**, 126103(2021).
  57. Park, S. J., Kim, K. D., Park, Y. S., Go, K. S., Kim, W., Kim, M., Nho, N. S. and Lee, D. H., "Effect of Reduction Conditions of Mo-Fe/MgO on the Formation of Carbon Nanotube in Catalytic Methane Decomposition," *J. Ind. Eng. Chem.*, **109**, 384-396(2022).
  58. Azab, M. A., Awadallah, A. E., Aboul-Enein, A. A. and Hassan, S. A., "Single-step Synthesis of Graphene Nanosheets-carbon Nanotubes Hybrid Structure by Chemical Vapor Deposition of Methane Using Fe-Mo-MgO Catalysts," *Fuller Nanotub. Car. N.*, 1-11(2022).
  59. Wang, I. W., Kutteri, D. A., Gao, B., Tian, H. and Hu, J., "Methane Pyrolysis for Carbon Nanotubes and CO<sub>x</sub>-free H<sub>2</sub> over Transition-metal Catalysts," *Energy Fuels*, **33**(1), 197-205(2018).
  60. Alcázar, H. E., Chire, E., Vargas, M. M., Villagarcía, B. L., Neira, J., Contin, A. and Alcázar, L. O., "Production and Characterization of Carbon Nanotubes by Methane Decomposition over Ni-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst and Its Application as Nanofillers in Polypropylene."



- pylene Matrix,” *Mater. Res. Express.*, **8**(11), 115001(2021).
61. Yan, P., Zhang, K. and Peng, Y., “Study of  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  Catalyst Reduction Parameters and Conditions for Catalytic Methane Decomposition,” *Chem. Eng. Sci.*, **250**, 117410(2022).
  62. El-Ahwany, O. M., Awadallah, A. E., Aboul-Enein, A. A., Abdel-Azim, S. M., Aboul-Gheit, N. A. and Abo-EL-Enein, S. A., “Dual Growth of Graphene Nanoplatelets and Carbon Nanotubes Hybrid Structure via Chemical Vapor Deposition of Methane over Fe-MgO Catalysts,” *Fuller Nanotub. Car. N.*, **28**(6), 435-445(2020).
  63. Tezel, E., Figen, H. E. and Baykara, S. Z., “Hydrogen Production by Methane Decomposition Using Bimetallic Ni-Fe Catalysts,” *Int. J. Hydrog.*, **44**(20), 9930-9940(2019).
  64. Kutteri, D. A., Wang, I. W., Samanta, A., Li, L. and Hu, J., “Methane Decomposition to Tip and Base Grown Carbon Nanotubes and CO<sub>x</sub>-free H<sub>2</sub> over Mono-and Bimetallic 3d Transition Metal Catalysts,” *Catal. Sci. Technol.*, **8**(3), 858-869(2018).
  65. Gao, B., Wang, I. W., Ren, L. and Hu, J., “Catalytic Methane Decomposition over Bimetallic Transition Metals Supported on Composite Aerogel,” *Energy Fuels*, **33**(9), 9099-9106(2019).
  66. Shen, Y., Ge, M. and Lua, A. C., “Deactivation of Bimetallic Nickel-copper Alloy Catalysts in Thermocatalytic Decomposition of Methane,” *Catal. Sci. Technol.*, **8**(15), 3853-3862(2018).
  67. Al Mesfer, M. K., Danish, M. and Shah, M., “Synthesis and Optimization of Hydrotalcite Derived Ni-Fe-Cu Based Catalysts for Catalytic Methane Decomposition Process Using the Design of Experiment Approach,” *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **128**, 370-379(2021).
  68. Wang, P., Zhu, H., Huang, M., Wan, C., Li, D. and Jiang, L., “Catalytic Methane Decomposition to Hydrogen and Carbon over Hydrotalcite-derivative Composition-uniform and Sintering-resistant Ni-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Alloy Catalysts,” *Int. J. Energy Res.*, **46**(12), 16810-16822(2022).
  69. Torres, D., Pinilla, J. L. and Suelves, I., “Cobalt Doping of  $\alpha\text{-Fe/Al}_2\text{O}_3$  Catalysts for the Production of Hydrogen and High-quality Carbon Nanotubes by Thermal Decomposition of Methane,” *Int. J. Hydrog.*, **45**(38), 19313-19323(2020).
  70. Ly, H. V., Tran, Q. K., Chun, B. H., Oh, C., Kim, J. and Kim, S. S., “Bio-oil Production from Fast Pyrolysis of Furniture Processing Residue,” *Korean J. Chem. Eng.*, **38**(2), 306-315(2021).
  71. Qureshi, K. M., Lup, A. N. K., Khan, S., Abnisa, F. and Daud, W. M. A. W., “Effect of Temperature and Feed Rate on Pyrolysis oil Produced via Helical Screw Fluidized Bed Reactor,” *Korean J. Chem. Eng.*, **38**(9), 1797-1809(2021).
  72. Lee, J. R., Kim, Y. H. and Won, Y. S., “Solid-state Reaction Between MoS<sub>2</sub> and MoO<sub>3</sub> in a Fluidized Bed Reactor,” *Korean J. Chem. Eng.*, **38**(9), 1791-1796(2021).
  73. Tan, W., Du, S., He, Y., Lv, G., Ma, W., Xing, A. and Huang, J., “Effects of Opening Design of Gas Distribution Plate on Fluidization of the Synthesis Process of Organosilicon Monomer,” *Korean J. Chem. Eng.*, **39**(8), 2034-2043(2022).
  74. Sahu, A. K., Raghavan, V. and Prasad, B., “Influence of Frictional Packing Limit on Hydrodynamics and Performance of Gas-solid Fluidized Beds,” *Korean J. Chem. Eng.*, **37**(12), 2368-2383(2020).
  75. Jeong, S. W., Lee, J. H., Kim, J. and Lee, D. H., “Fluidization Behaviors of Different Types of Multi-walled Carbon Nanotubes in Gas-solid Fluidized Beds,” *J. Ind. Eng. Chem.*, **35**, 217-223(2016).
  76. Kim, S. W., “Effect of Particle Size on Carbon Nanotube Aggregates Behavior in Dilute Phase of a Fluidized Bed,” *Processes*, **6**(8), 121(2018).
  77. Chu, D., Dong, Q., Bai, W. and He, Y., “Hydrodynamics Characteristics of Agglomerated Carbon Nanotube in a Tapered Fluidized Bed,” *Part. Sci. Technol.*, 1-11(2022).
  78. Bai, W., Chu, D. and He, Y., “Bubble Characteristic of Carbon Nanotubes Growth Process in a Tapered Fluidized Bed Reactor Without a Distributor,” *Chem. Eng. J.*, **407**, 126792(2021).
  79. Kim, S. W., “Measurement of Carbon Nanotube Agglomerates Size and Shape in Dilute Phase of a Fluidized Bed,” *Korean Chem. Eng. Res.*, **55**(5), 646-651(2017).
  80. Geldart, D., “Types of Gas Fluidization,” *Powder Technol.*, **7**(5), 285-292(1973).
  81. Peng, J., Sun, W., Han, H., Xie, L. and Xiao, Y., “Experimental and Numerical Simulation Study on the Hydrodynamic Characteristics of Spherical and Irregular-shaped Particles in a 3D Liquid-fluidized Bed,” *Korean J. Chem. Eng.*, **39**(11), 3165-3176(2022).
  82. An, Z., Wang, H. and Zhang, Y., “Prediction of Defluidization Behavior Using Particle Apparent Viscosity,” *Korean J. Chem. Eng.*, **39**(10), 2875-2882(2022).
  83. Lee, G. H., Follett, W., Park, K., Kim, D., Lee, J. and Halloran, S., “Biot Number Calibration of an Oxy-PFBC Combustor Through Computational Particle Fluid Dynamic Analysis,” *Korean J. Chem. Eng.*, **39**(4), 1086-1095(2022).
  84. Wang, X. S., Rahman, F. and Rhodes, M. J., “Nanoparticle Fluidization and Geldart’s Classification,” *Chem. Eng. Sci.*, **62**(13), 3455-3461(2007).
  85. Morooka, S., Kusakabe, K., Kobata, A. and Kato, Y., “Fluidization State of Ultrafine Powders,” *J. Chem. Eng. Japan*, **21**(1), 41-46(1988).
  86. Valverde, J. M. and Castellanos, A., “Types of Gas Fluidization of Cohesive Granular Materials,” *Phys. Rev. E*, **75**(3), 031306(2007).
  87. Van Ommen, J. R., Valverde, J. M. and Pfeffer, R., “Fluidization of Nanopowders: a Review,” *J. Nanopart. Res.*, **14**(3), 1-29(2012).
  88. Yu, H., Zhang, Q., Gu, G., Wang, Y., Luo, G. and Wei, F., “Hydrodynamics and Gas Mixing in a Carbon Nanotube Agglomerate Fluidized Bed,” *AIChE J.*, **52**(12), 4110-4123(2006).
  89. Jeong, S. W. and Lee, D. H., “Estimation of Agglomerate Size of Multi-walled Carbon Nanotubes in Fluidized Beds,” *Adv. Powder Technol.*, **28**(10), 2706-2712(2017).
  90. Parmar, K. R., Pant, K. K. and Roy, S., “Blue Hydrogen and Carbon Nanotube Production via Direct Catalytic Decomposition of Methane in Fluidized Bed Reactor: Capture and Extraction of Carbon in the form of CNTs,” *Energy Convers. Manag.*, **232**, 113893(2021).
  91. Geng, S., Han, Z., Hu, Y., Cui, Y., Yue, J., Yu, J. and Xu, G., “Methane Decomposition Kinetics over Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst in Micro Fluidized Bed Reaction Analyzer,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **57**(25), 8413-8423(2018).
  92. Łamacz, A. and Łabojko, G., “CNT and H<sub>2</sub> Production During CH<sub>4</sub> Decomposition over Ni/CeZrO<sub>2</sub>. II. Catalyst Performance and Its Regeneration in a Fluidized Bed,” *ChemEngineering*, **3**(1), 25(2019).
  93. Bai, W., Yao, C., Chu, D., Geng, L. and He, Y., “Research on MWCNT Growth Process Through on-line Intermittent Monitoring in a Fluidized Bed Reactor,” *Results Mater.*, **6**, 100055(2020).
  94. Qian, J. X., Enakonda, L. R., Wang, W. J., Gary, D., Del-Gallo,

- P., Basset, J. M., Liu, D. B. and Zhou, L., "Optimization of a Fluidized Bed Reactor for Methane Decomposition over Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts: Activity and Regeneration Studies," *Int. J. Hydrog. Energy*, **44**(60), 31700-31711(2019).
95. Keller, M., Matsumura, A. and Sharma, A., "Spray-dried Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a Carbon Carrier for CO<sub>x</sub>-free Hydrogen Production via Methane Cracking in a Fluidized Bed Process," *Chem. Eng. J.*, **398**, 125612(2020).
96. Zhou, L., Enakonda, L. R., Li, S., Gary, D., Del-Gallo, P., Mennemann, C. and Basset, J. M., "Iron Ore Catalysts for Methane Decomposition to Make CO<sub>x</sub> Free Hydrogen and Carbon Nano Material," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **87**, 54-63(2018).
97. Abánades, A., Rubbia, C. and Salmieri, D., "Thermal Cracking of Methane into Hydrogen for a CO<sub>2</sub>-free Utilization of Natural Gas," *Int. J. Hydrog. Energy*, **38**(20), 8491-8496(2013).
98. Wei, F., Wang, Y., Luo, G., Yu, H., Li, Z., Qian, W., Wang, Z. and Jin, Y., "Continuous Mass Production of Carbon Nanotubes in a Nano-agglomerate Fluidized-bed and the Reactor," U.S. Patent No. 7,563,427(2009).

99. Denton, R. D., Noyes, D. B., Koveal Jr, R. J. and Ring, T. A., "Removing Carbon Nanotubes from a Continuous Reactor Effluent," U.S. Patent No. 10,343,104(2019).

#### Authors

**Keon Bae:** Post-Doc, Hydrogen Research Department, Korea Institute of Energy Research, Daejeon 34129, Korea; bkeon@kier.re.kr

**Kang Seok Go:** Principal researcher, Energy Resources Upcycling Research Laboratory, Korea Institute of Energy Research, Daejeon 34129, Korea; ksgo78@kier.re.kr

**Woohyun Kim:** Principal researcher, Hydrogen Research Department, Korea Institute of Energy Research, Daejeon 34129, Korea; wkim@kier.re.kr

**Doyeon Lee:** Assistant Professor, Department of Civil and Environmental Engineering, Hanbat National University, Daejeon 34158, Korea; dylee82@hanbat.ac.kr