

수소생산을 위한 요오드화수소의 촉매분해

박정은, 김정민, 김영호, 박정근* 박주식*, 배기광*

충남대학교, *한국에너지기술연구원

The catalytic decomposition of hydrogen iodide for the hydrogen production

Jung Eun Park, Jung Min Kim, Young Ho Kim, Joeng Geun Kim*, Chu Sik Park* and Ki Kwang Bae*

Chungnam National University, *Korea Institute of Energy Research

1. 서론

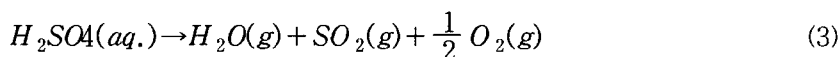
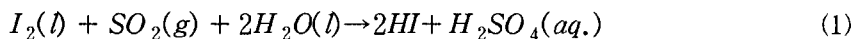
1970년 오일쇼크 이후로 조력 발전, 태양광 발전, 풍력 발전 등의 대체 에너지에 관한 관심이 깊어졌으며 활발한 연구가 진행되었다. 최근에는 지구 환경오염문제가 대두되면서 오염된 환경의 정화와 청정한 대체 에너지개발에 관한 연구가 중요시 되고 있다¹⁾.

전기와 물만으로 생성되는 청정에너지의 대표인 수소는 무공해 에너지이며, 특히 수소 에너지 이용은 환경개선 요구와 화석연료 고갈에 대한 해결책일 뿐 만 아니라, 전 인류가 당면한 에너지 및 환경문제를 해결할 수 있는 대안이 될 것이 자명한 사실이다. 수소가 연료로 사용될 경우 이산화황(SO₂), 온실효과의 주범인 이산화탄소(CO₂)를 방출시키지 않는 청정에너지로 지구 환경 보전에 유용할 뿐만 아니라, 화석연료자원을 이용하는 기존의 에너지 시스템과 다른 큰 역할을 담당할 수 있을 것이다²⁾.

열화학적 수소생산에 관한 연구는 1960년대 Funk에 의해 최초로 제안되었다. 열화학적 수소 제조방법은 새로운 에너지담체(energy carrier)인 수소를 생산하는 기술의 하나로 원자력에서 생기는 열에너지 혹은 태양광 집열기의 고온 열에너지를 이용 한다³⁾. 1990년부터 IS공정과 UT-3(Ca-Fe-Br)공정은 원자력의 고온 핵 열을 이용한 열화학적 수소 제조 프로세스의 하나로 그 연구가 진행되고 있다⁴⁾. 특히 고온 열 에너지원으로 원자력발전의 고온가스로(High Temperature Gas-cooled Reactor : HTGR)의 냉각제인 He 가스의 약 1000°C의 폐열을 이용하여 물을 분해하여 수소를 생산하는 시스템 중 열화학적 수소제조 IS process가 주목받고 있다^{1,5)}.

IS process는 General Atomic Company(GA)의 Research group에 의해 제안되었고, 현재 Japan Atomic Energy Research Institute(JAERI)에서 더욱더 많은 연구가 진행되었으며, 그 실증실험 및 폐 사이클 실험을 성공하였다⁶⁾.

IS process는 아래와과 같은 3단계 화학반응식으로 구성되었다.



반응식(1)은 SO₂가스를 흡수하는 발열반응으로 20-100℃에서 자연적으로 진행되는 분젠 반응이며, 반응식(2)은 요오드화수소(HI) 분해반응으로 300℃-500℃에서 흡열반응으로 진행된다. 반응식(3)은 황산 분해반응으로 약 800℃에서 흡열반응이다.

IS공정에서 요오드화수소 분해반응은 전체공정의 열적효율에 많은 영향을 미치는 공정단계이다. 이는 요오드화수소 가스의 평형 분해율이 낮아서 다량의 요오드화수소 가스는 공정내 계속 순환된다. 따라서 프로세스 내의 순환물질(HIx solution)이 증대되면서 필요 열량이 더욱 증가하는 문제점이 있다. 이러한 문제점을 극복하기 위하여 불균일 또는 균일 촉매를 이용하였으며, 이미 백금계열의 금속촉매가 이용된 많은 연구결과가 보고되었다.

본 실험은 IS공정 중 수소생산 단계인 요오드화수소의 분해반응을 위한 촉매를 선정하기 위하여 수행되었다. 실험에 사용된 분해촉매는 수소분해가 가능한 다양한 촉매종류 중 백금담지촉매와 Activated carbon을 촉매로 사용하였다.

분해온도와 요오드화수소의 공급량의 변화에 따른 요오드화수소의 전환율과 분해실험 전후 촉매의 물성변화를 확인하기 위하여 SEM, XRD 등의 분석을 실시하였다.

2. 실험방법

본 실험에 사용된 HI 분해 반응 실험 장치를 간략히 Fig.1에 나타내었다.

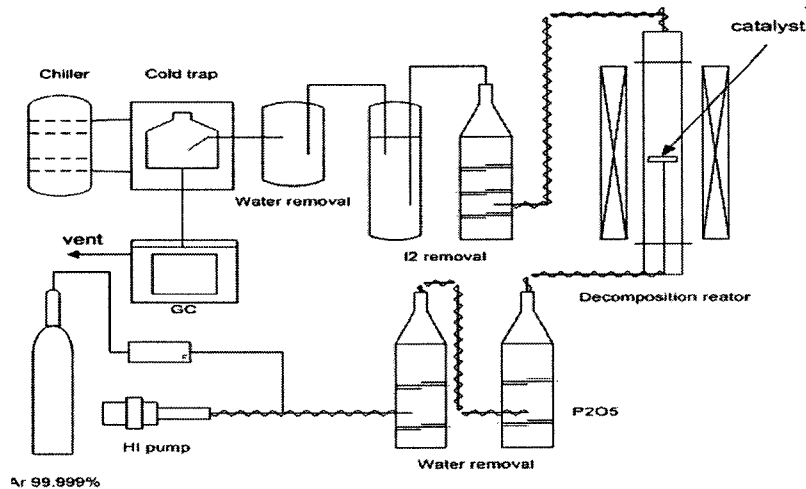


Fig.1. Schematic diagram of HI decomposition test apparatus.

HI 분해실험은 고온과 강산분위기에서 진행되므로 실험장치의 대부분은 Quartz와 Pyrex로 제작되었다. 분해실험에 사용될 요오드화수소 가스의 안정적인 공급을 위하여 요오드화수소 용액(Kanto Chemical Co., 55-57w%)을 정량공급펌프를 이용하여 0.1ml/min의 속도로 일정 온도로 가열되어 있는 증발장치에 공급하였다. 증발된 요오드화수소 용액은 운반가스인 Argon과 함께 수분제거장치로 공급되었다. 이때 사용되는 Argon gas는 고순도를 사용하였으며, MFC를 이용하여 30ml/min의 유량으로 공급하였다. 실험에서 사용된 수분제거장치는 오산화인(Phosphoric acid, 98%, Kanto chemical Co.)으로 채운다. 수분제거장치를 거쳐 나온 순수한 요오드화수소 가스는 분해반응장치로 투입된다. 요오드화수소 분해 장치 중간부

분에는 촉매를 얻을 수 있는 석영 filter를 두었다. 요오드화수소 분해 실험은 상압조건에서 분해온도를 변화하였으며, 분해 장치를 거쳐 나온 순수한 수소를 제외한 부산물로 발생하는 요오드를 제거하기 위하여 상온에서의 water trap과 0°C를 유지하는 cold condenser를 이용하였다. 수소를 측정하기 위하여 분석 column을 Molecular sieve 5A를 가진 gas chromatography (GC)로 분석한다.

본 실험에서 사용된 백금계열의 촉매는 Platinum 10wt.% on the activated carbon (Aldrich chemical Co.), Platinum 5wt.% on the alumina (Aldrich chemical Co.)와 Activated carbon (HAC)을 사용하였다.

3. 실험결과

3-1. 촉매의 물리적 특성

Fig.2는 요오드화수소 분해 촉매의 반응전후를 비교한 SEM(cold field emission SEM s-4700, HITACHI)의 결과이다. SEM의 결과에서 볼 수 있듯이, Pt/alumina 촉매의 분해 반응 전과 후의 형상을 비교하여 보았을 때, 분해반응 온도가 높을수록 촉매의 결정형이 희미해지는 현상을 나타낸다. Pt/carbon과 Activated carbon은 분해반응온도가 높을수록 촉매의 손실처럼 보이는 많이 기공들이 관찰되었다.

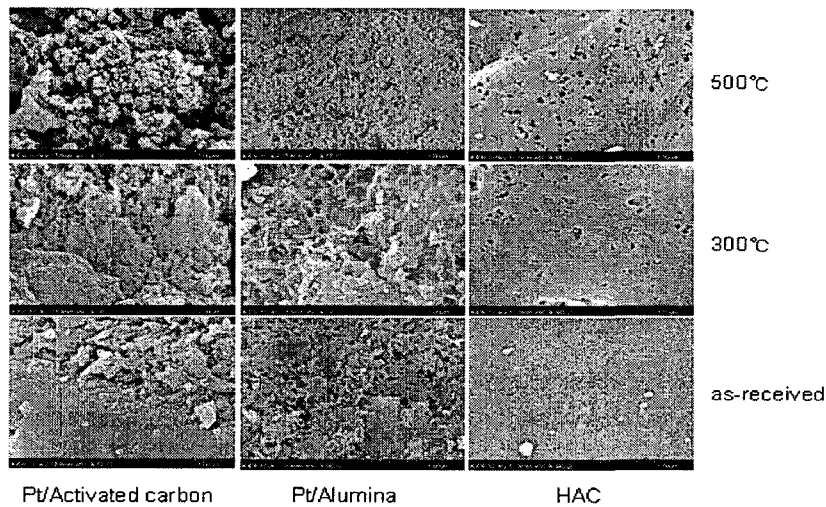


Fig. 2. Comparison of SEM micrographs of the decomposition catalysts at a different decomposition temperature.

Fig.3에 나타난 XRD(D8 advance, Bruker) 결과를 보면, Pt가 담지 된 촉매의 경우 분해온도가 증가할수록 Pt의 피크가 뚜렷하게 나타남을 알 수 있다.

3-2. 요오드화수소 전환율

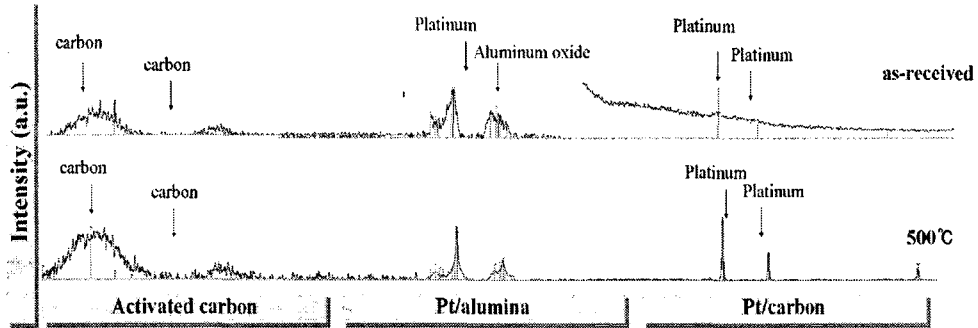


Fig. 3. Comparison of XRD patterns of the decomposition catalysts at the different decomposition temperature.

요오드화수소 분해촉매 g당 전환율에 관한 결과를 Fig.4에 나타내었다. Fig.4는 300°C, 400°C, 500°C에서 안정적으로 발생되는 요오드화수소 전환율을 나타낸 그래프이다. 온도가 증가할수록 요오드화수소 전환율이 증가함을 볼 수 있다. Pt/carbon이 가장 높은 전환율을 나타냈으며 안정적이고 20%가 넘는 분해율을 보인다.

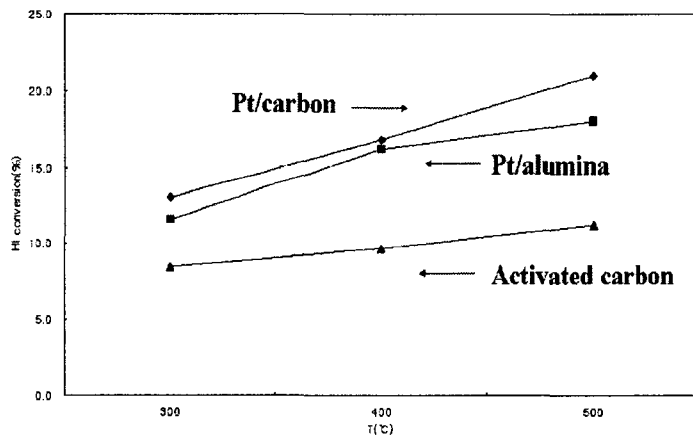


Fig. 4. Conversion of hydrogen iodide over the HI decomposition catalysts with the decomposition temperature.

후기

본 연구는 과학기술부의 지원으로 수행하는 원자력수소생산기술개발 및 실증사업의 일환으로 수행 되었습니다.

Reference

1) Shinji Kubo, A demonstration study on a closed-cycle hydrogen production by the thermochemical water-splitting iodine-sulfur process, Nuclear Engineering and Design, 2

August 2004

- 2) 황갑진, 열화학적 수소제조 IS(요오드-황)프로세스 J. Korean Ind. Eng. Chem, Vol. 13, No. 6, October 2002, 600-605
- 3) 황갑진, 분리막 기술을 이용한 열화학적 수소제조 IS(요오드-황)프로세스의 개선 Trans. of the Korea Hydrogen and New Energy Society(2002.9). Vol.13, No.3, pp.249-258
- 4) Mikihiro Nomura, Evaluation of the IS process featuring membrane techniques by total thermal efficiency, International Journal of Hydrogen Energy, 25 October 2004
- 5) Wu Xinxin, Thermochemical Water Splitting for Hydrogen Production Utilizing Nuclear Heat from an HTGR, Tsinghua science and technology issn 1007-0214 23/23 pp.270-276 Volume 10, Number 2, April 2005
- 6) Seiji Kasahara, Thermal efficiency evaluation of HI synthesis/concentration procedures in the thermochemical water splitting IS process, International Journal of Hydrogen Energy, 29 (2004) 579-587