

철-수증기 반응에 의한 수소생성에 미치는 금속산화물의 첨가효과

이 대 행 · 문 희 · 박 흥 철

전남대학교 공과대학 공업화학과
(1990년 10월 8일 접수)

Effect of Metal Oxide Additives on Hydrogen Production in the Steam-Iron Process

Dae-Haeng Lee, Hee Moon and Heung-Chul Park

Department of Chemical Technology, Chonnam National University,
Kwangju 500-757, Korea
(Received October 8, 1990)

요 약

금속산화물 CuO, In₂O₃, MoO₃, WO₃을 첨가시킨 환원철에 의한 수증기로부터 수소생성을 반응속도론적 관점에서 조사하였다. 첨가제는 수소생성에 대한 활성증진효과를 나타내었으며, 크기의 순서는 MoO₃ >> In₂O₃ ≃ WO₃ ≃ CuO 이었다. 속도해석에서 반응완료시간을 예측하기 위하여 수축 핵 모델(Shrinking Core Model)을 적용한 추산결과는 실험치와 대체로 잘 일치하였다. 상압 유동식 반응장치를 이용하여 600-750 °C의 온도와 첨가제의 양 1 wt %, Ar 유량 1 L/min, 수증기분압 0.085 atm에서 얻어진 겉보기 활성화에너지는 환원철 단독의 경우 27.9 kJ/mol, 첨가제 MoO₃는 14.2, In₂O₃는 20.9, WO₃은 21.3, CuO는 22.4 kJ/mol을 각각 나타내었다.

Abstract : The production of hydrogen from steam by reduced iron with additives such as CuO, In₂O₃, MoO₃ and WO₃ has been kinetically investigated. It was shown that all additives have a promoting effect on reaction activity in the order of MoO₃ >> In₂O₃ ≃ WO₃ ≃ CuO. The shrinking core model was applied to predict the complete conversion time and the results were quite comparable with experimental values. The reaction was carried out in a fixed flow reactor packed with reduced iron with 1 wt % of additives under the conditions, 600-750 °C, Ar flow rate of 1 L/min and steam partial pressure of 0.085 atm. The apparent activation energies were 14.2, 20.9, 21.3, 22.4 and 27.9 kJ/mol with MoO₃, In₂O₃, WO₃, CuO and without additive, respectively.

1. 서 론

경제성있는 수소제조법은 저급탄화수소의 수증기 개질에서 부산물로 얻는 경우와 증질잔유 및 석탄의

부분산화법으로 알려져있다[1, 2]. 그러나, 부산물로서의 수소는 순도가 60-90% 정도이므로 복잡한 분리공정이 도입되어야 하고 석탄 등의 산화에서 얻는 경우는 산소제조 플랜트가 필요하므로 막대한 건설

비가 소요되는 단점이 있다. 이에 비하여 분리공정이 간단하면서도 고품위가 되며, 산소스펀트가 따로 불필요하고 폐가스로부터 동력이 회수되는 등의 많은 이점이 있는 철-수증기 공정(Steam-Iron Process : SIP)에 의한 수소제조 개발연구가 활발히 진행되고 있다[3-6].

철-수증기 공정에 쓰이는 철 매체는 산화-환원 반응의 반복 때문에 매체의 높은 반응성, 반응에서의 안정성, 소결 및 응피의 내구성, 마모성 등의 물리, 화학적 특성이 유지되어야 하고[7, 8] 공업적 실용화에서 원료의 경제성도 고려되어야 한다. 또 반응 공정의 저온화에 대한 반응화학적 연구가 진전되어 대체원료로서 In_2O_3 같은 철이외의 금속매체를 이용하는 수소제조가 검토되고 있다[9, 10].

본 연구는 철매체의 반응활성을 증진시키기 위해서 금속산화물 첨가제를 가하는 경우의 반응공정의 저온화 효과를 조사하고자 하였다.

본 보고는 철-수증기공정의 공업적 적용에서 소량의 금속산화물 MoO_3 , In_2O_3 , WO_3 , CuO 를 철매체에 첨가시켰을 때의 반응활성을 고찰하였다. 특히, 첨가제 CuO 가 관여하는 반응공정의 저온화에 미치는 영향을 관찰하였고 속도해석에는 수축 핵 모델(Shrinking Core Model : SCM) [11, 12]을 적용하여 전화 시간을 산정하였다.

2. 실험

2. 1. 시료의 선정

반응매체로는 산화철(Fe_2O_3)을 선정하였고[7], 금속산화물 첨가제로는 단독매체로서 활성서열이 가장 큰 In_2O_3 [9]. 천이금속 산화물로서 높은 완전산화활성과 가격이 저렴하기 때문에 산화반응 촉매로 널리 쓰이는 CuO , 구조파괴없이 격자내 산소이온의 확산을 촉진시키는 Redox 기구의 활성을 갖는 MoO_3 , WO_3 를 택하였으며[13], 이들 시료는 모두 GR 급을 이용하였다.

2. 2. 시료의 제조

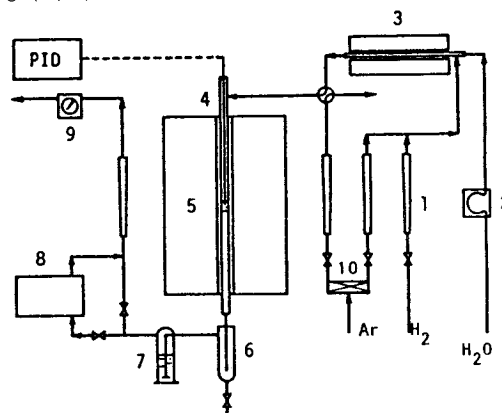
산화철에 성형성과 다공성을 부여하기 위하여 Silica (SiO_2 : GR 급)를 무게비 1 : 1로 혼합하고 금속산화물 첨가제 In_2O_3 , CuO , MoO_3 , WO_3 를 각각 1 wt%(첨가제 1% 미만은 효과가 적었고, 1% 초과에서는 같은

효과를 보였기 때문에 예비실험을 거쳐서 양을 결정) 첨가해서 성형시켰다. 혼합시료에 적당량(시료 10g 당 5cc)에 증류수를 부어서 잘 반죽한 후, 실내에서 3일간 건조시키고 전기로에서 800°C 로 3시간 소성시켰다[7]. 가소된 시료를 분쇄하여 80/130 mesh 크기로 분급하여 사용하였다.

2. 3. 실험장치 및 조작

내경 10 mm, 길이 30 cm의 석영관 반응기를 이용하여 Fig. 1과 같이 실험장치를 구성하고 반응실험을 진행시켰다. 유통형 고정층 반응기를 사용하여, 미분형으로 이용할 때는 반응물의 전화율이 출구에서 5% 이하로 유지시켰으며, 적분형으로 이용할 때는 반응기의 중앙부분에 시료의 적당량을 충전시켰다.

시료는 미량산소를 제거하는 환원구리의 column을 통과시킨 Ar 기류하에서 가열하였고, 처음에는 수소를 주입하여 환원시켰으며, 반응기 입구의 수소농도가 출구에서의 농도와 같아지는 시점을 완결점으로 삼았다. 이어서, 가스유로를 전환하여 시료가 수증기와 접촉하여 산화반응을 갖도록 수증기 발생장치를 작동시켰다. 반응온도는 $560-750^\circ\text{C}$ 를 설정하였고, 수증기의 분압은 Ar 가스로 희석하여 결정하였으며, 반응관 속에서의 반응가스의 유속을 1.0 L/min로 설정하여 가스 경막저항이 무시될 수 있도록 유지하였다



1 : Flow meter 2 : Micro-pump 3 : Steam generator
4 : Reactor 5 : Furnace 6 : Condenser
7 : Sulfamic acid 8 : Gas chromatograph
9 : Gasometer 10 : Reduced copper column

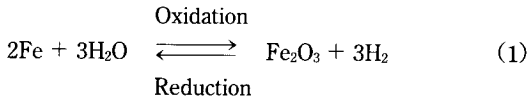
Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

[7]. 또 가스 크로마토그래프를 이용하여 배출가스의 성분과 조성을 분석하였다.

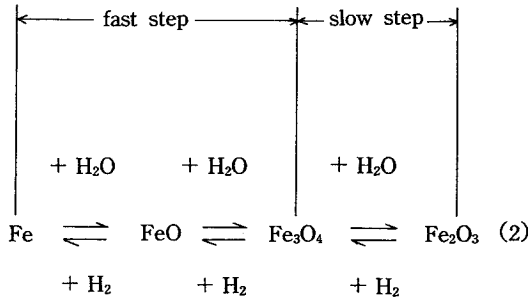
Fig. 1

3. 결과 및 고찰

산화철의 환원, 산화 cycle 은



으로 이루어지고, 식 (1)의 반응은 560 °C 이상에서 다음과 같은 단계를 거치고 산화의 처음 부분의 빠른반응이고 산화의 나중 부분은 느린 반응이다[7]. 따라서 Fe₃O₄까지의 전환율만을 고려하였다.



또 산화반응에서 얻어지는 수소의 전환율은 다음 식으로 계산하였다.

$$\begin{array}{c}
 \text{전환율 } (X_B) = \\
 \frac{\text{임의시간까지의 생성된 수소의 양}}{\text{이론적으로 반응이 완료되었을 때 생성되어야할 수소의 양}} \quad (3)
 \end{array}$$

3. 1. 첨가제가 총괄전환율에 미치는 일반적인 영향

Fig. 2에 반응온도 750 °C에서 첨가제에 따른 전환시간과 전환율을 비교하였다. 이 온도에서는 철매체를 단독으로 반응시켰을 때와 초기에는 약간의 활성증진을 보였으나 전반적인 전환율은 큰 차이가 없었으며, 첨가제는 반응활성과 거의 무관함을 알 수 있었다.

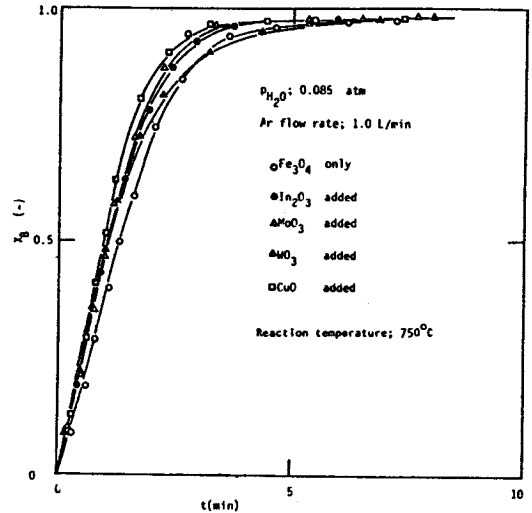


Fig. 2. Additive effects on the oxidation of iron at 750 °C.

650 °C의 경우에는 Fig. 3에서와 같이 모든 첨가제가 현저한 활성효과를 나타내고 반응속도를 상승시키고 있다. 이 그림에서 WO₃를 제외한 모든 첨가제가 전환율 90%에 이르는 구간까지 그 활성효과는 지속됨을 보였다.

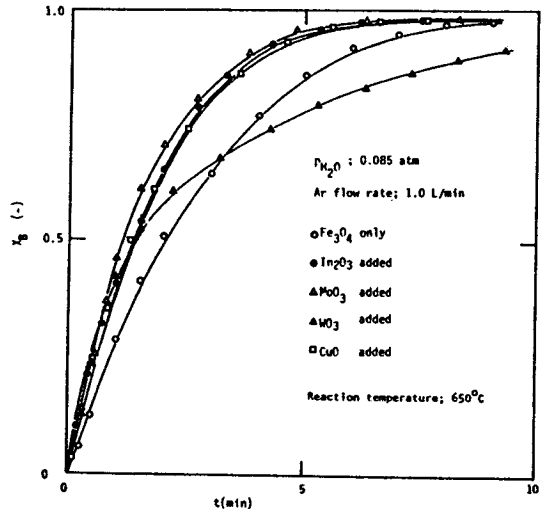


Fig. 3. Additive effects on the oxidation of iron at 650 °C.

560 °C (FeO 의 Fe₃O₄ 로의 전이온도) 에서는 CuO 와 MoO₃ 첨가제를 이용한 산화반응만으로 전화를율 비교한 Fig. 4 에서도 역시 활성효과는 현저하였다. Fig. 2-Fig. 4 에서 알 수 있는 것은 첨가제가 어느 온도영역(560-650 °C) 에서만 초기의 높은 전화를율 보이고 특히, CuO 와 MoO₃ 재현성이 있는 공정의 저온화에 효과가 있음을 나타내고 있다.

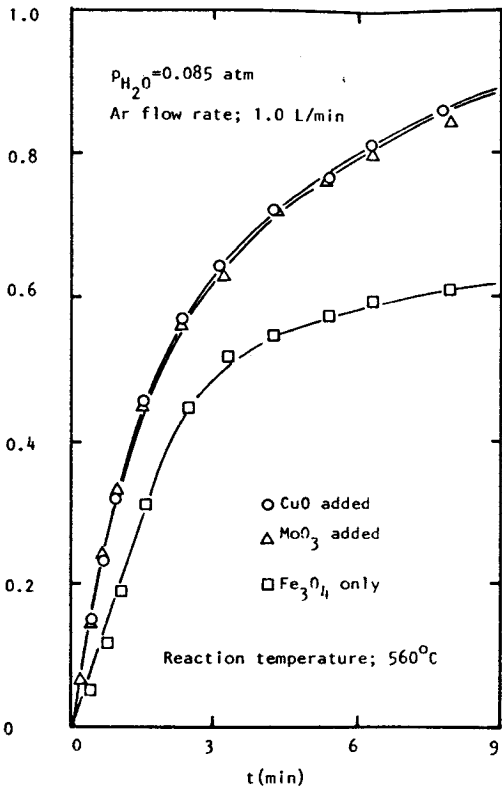


Fig. 4. Additive effects on the oxidation of iron at 560 °C.

3. 2. 첨가제의 종류가 수소생성속도에 미치는 영향

첨가제의 종류에 따르는 초기의 수소생성속도를 비교하기 위하여 Fig. 5 에 반응온도 650 °C 에서 첨가제의 종류에 따른 미전화율의 경시변화(經時變化) 를 semi-log 좌표에 작도하였다. 이 그림에서는 WO₃ 를 제외하고(Fig. 3 의 WO₃ 의 활성저하 참조) 모두 직선을 이루었다. WO₃ 가 직선으로 되지 못한 이유는

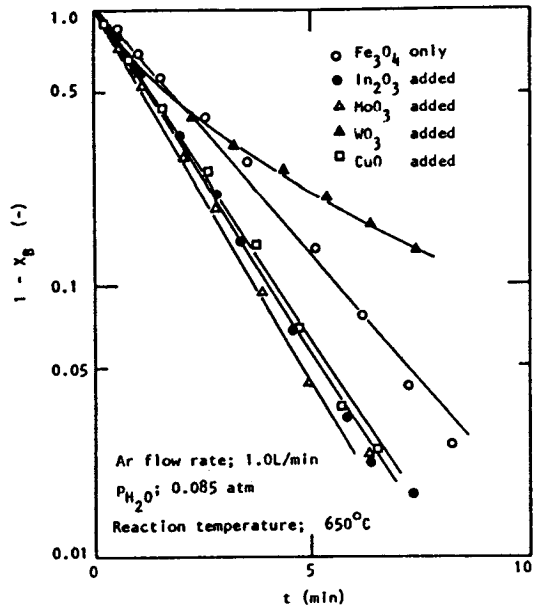


Fig. 5. Effect of additive type on the oxidation of iron at 650 °C.

복합산화물 효과에 의한 산화력 저하에 따른 고산화 상태로 빨리 진행하지 못하는 활성저하로 간주된다 [13]. 그러나, 모든 첨가제가 50 % 전화의 초기속도에서 단일 철 매체보다 큰 기울기의 직선을 이루고 있으므로 금속산화물의 첨가는 일반적으로 활성증진을 보여 준다고 할 수 있다. 이때의 첨가제는 산화제인 수증기 중의 산소종을 그 표면에 흡착하였다가 반응의 진행에 따라 격자산소로 끌어들여 Redox 기구의 반응촉진이 이루어 지는 것으로 생각된다.

3. 3. 첨가제 CuO 에 대한 온도의 영향

원료의 경제성과 공정의 저온화 관점에서 첨가제 CuO 의 온도효과를 Fig. 6 에 수록하였다. 600-700 °C 범위에서 기울기가 급상승하여 반응온도가 높아지면 수소의 생성속도는 증가하였으나, 750 °C 를 넘으면 크게 바뀌어지지 않았다. 이와같이 활성증진의 온도대가 첨가제에 따라 달리 존재할 수 있다는 것을 알았고 특히 CuO 는 600-700 °C 범위에서 활성증진의 효과를 크게 보여주었다. 또 Fig. 4 에서 볼 수 있는 560 °C 의 경우는 MoO₃ 와 동일한 크기의 활성증진을 보여주어, 이 온도에서의 이 공정의 저온화에 대한

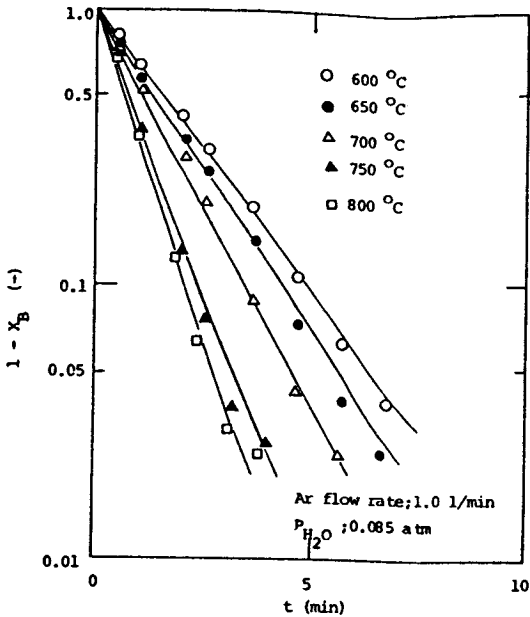
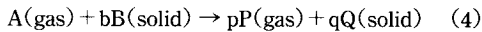


Fig. 6. Effect of reaction temperature on the oxidation of iron with CuO additive.

가능성을 시사해 준다.

3. 4. SCM의 적용과 반응시간 예측

기체반응물과 고체입자 사이에 일어나는 반응식은



로 나타낼 수 있으며 이 반응이 다음의 3 단계를 거쳐서 일어난다고 가정한다. 즉, ① 입자를 둘러싼 기체의 경막확산 ② 입자 내부의 확산 ③ 계면에서의 화학반응이다.

다공성 구형고체 입자 속에서 식 (4)와 같은 반응이 진행되고, 입자의 크기는 일정하며, 반응기체에 대한 정상상태, 등온조건 및 고체입자 외표면의 기체격막 물질전달저항이 무시될 수 있도록 작다고 가정하면, 반응속도는 계면에서의 화학반응이나, 생성물 층내에서의 확산 중의 어느 한 단계가 지배한다고 볼 수 있다. 이 경우의 반응지배 model은 SCM으로 잘 알려져 있다[11].

SCM에 따른 구형입자의 전화시간 t는 다음의 두 가지 경우로 구분하여 기술할 수 있다.

1) 화학반응속:

$$t \propto 1 - (1 - X_B)^{1/3} \quad (5)$$

2) 확산속:

$$t \propto 1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B) \quad (6-1)$$

$$t \propto \frac{1}{2} - \frac{X_B}{3} - \frac{(1 - X_B)^{2/3}}{2} \quad (6-2)$$

Fig. 7에는 첨가제에 따른 SCM 적용을 검토해 본 작도로서 전화율 70% 범위 내에서 전형적 직선을 보여줌으로서 이 반응이 화학반응속도에 따른다는 것을 알 수 있다. 따라서 첨가제를 가한 철-수증기 공정의 속도 data의 정리에서 SCM은 타당성이 있는 model로 적용할 수가 있다.

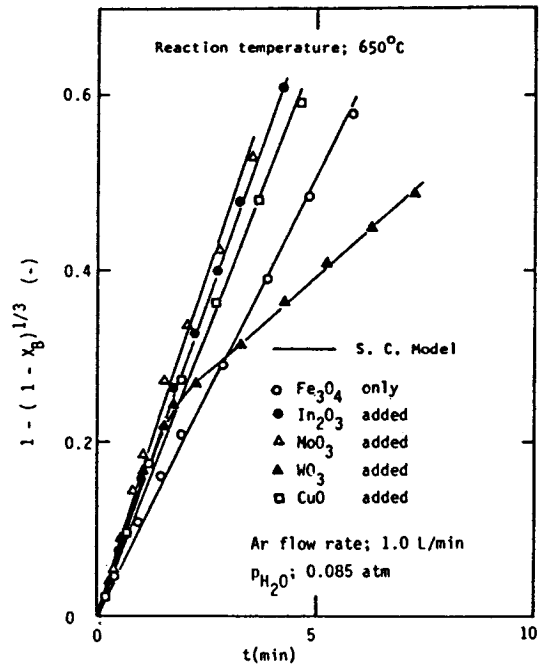


Fig. 7. Representation of experimental data by Shrinking Core Model for oxidation of iron with additives at 650 °C.

SCM을 이용한 전화율에 대한 전화시간을 예측하는 추산치와 실제 속도 data와의 상관성을 검토하기 위

하여 식 (5) 를 완전전화시간 τ (min) 으로 나누어주고 정리하면

$$X_B = 1 - \left(1 - \frac{t}{\tau}\right)^3 \quad (7)$$

과 같고 τ 는 반응물의 밀도, 반응기체농도, 입자초기반경과 온도의 함수가 된다.

본 실험에서 τ 는 입자크기(80/130 mesh) 및 다른 조건이 거의 일치함으로 온도만의 함수로 바꾸어 쓸 수 있다. 따라서 임의온도와 임의시간의 전화율을 추정할 수 있다.

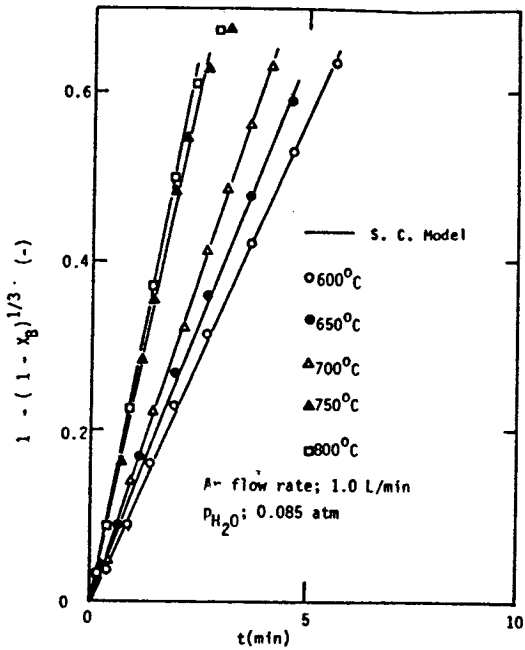


Fig. 8. Representation of experimental data by Shrinking Core Model for oxidation of iron with CuO additive at various temperatures.

온도를 함수로 하는 전화시간 추산의 보기를 CuO 첨가제에 적용시키기 위해서 온도별 SCM 반응율속 적용의 결과를 Fig. 8에 나타내었고, 이 그림에서 얻어진 직선의 기울기를 다시 온도로 작도하여 Fig. 9에 표시하였다.

Fig. 9의 점선으로부터

$$1/\tau = 8.2 \times 10^{-4} \times T - 0.393 \quad (8)$$

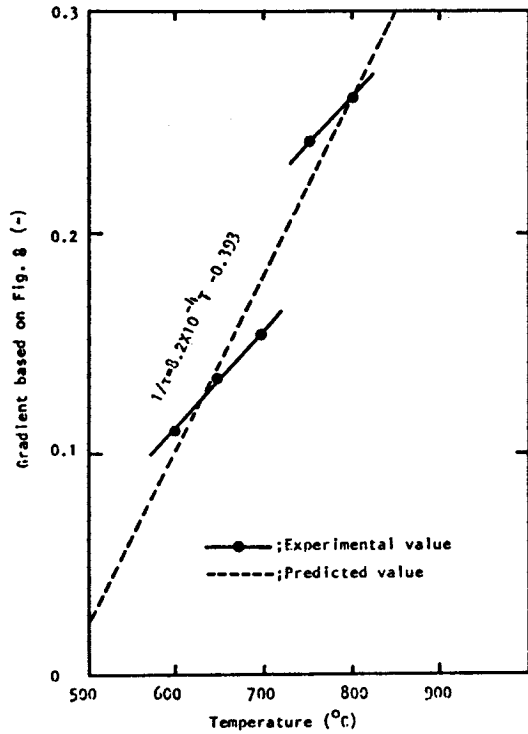


Fig. 9. Plot of gradient with respect to temperature based on Fig. 8.

를 얻을 수 있다.

여기서 T는 온도(°C)이다. 이 식을 이용하면 CuO 첨가제에 대한 반응소요시간을 쉽게 추산할 수 있다. 또 각각의 온도에서 구한 실험값과 식 (8)로부터 τ 를 구하여 식 (7)에 대입하여 구한 추산치를 비교하여 Fig. 10에 작도하였다. 이 때에 쓰인 τ 값을 Table 1.에 수록하였다.

Table 1. Effect of reaction temperature on complete conversion time for CuO additive.

Temp.(°C)	τ (min)
600	8.850
650	7.519
700	6.539
750	4.115
800	3.802

Fig. 10 에서 보여주는 바와 같이 추산치와 650-750 °C 의 실험치는 대체로 잘 일치하고 있음을 알 수가 있다. 그러나 560 °C 에서는 크게 벗어나고 있는데 이는 Fig. 9 의 작도에서 실험온도의 하한점을 600 °C 로 제한하였기 때문이다.

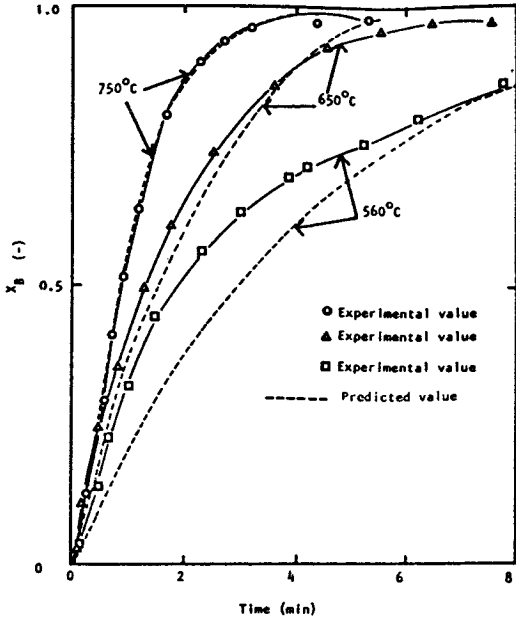


Fig. 10. Comparison of reaction time between predicted values and experimental values.

3. 5. 활성화에너지

600-750 °C 범위에서 각 첨가제 별로 초기속도 data 를 이용하여 겉보기 활성화에너지를 구하였다. 각 온도별로 전화율과 전화시간을 도상미분의 외삽법 [14] 에 의하여 초기속도 $(\frac{dx_B}{dt})_{t=0}$ 를 구하여 이 값과 온도의 역수를 semi-log 좌표에 작도하여 Fig. 11 에 나타내었다.

Table 2. Apparent activation energy(Ea) of various samples at 600-750 °C

Sample	Ea(kJ/mol)	Ea(eV/molecule)	Ratio of Ea
Fe ₃ O ₄ only	27.9	0.289	1.0
In ₂ O ₃ added	20.9	0.217	0.75
WO ₃ added	21.3	0.220	0.76
CuO added	22.4	0.232	0.80
MoO ₃ added	14.2	0.147	0.50

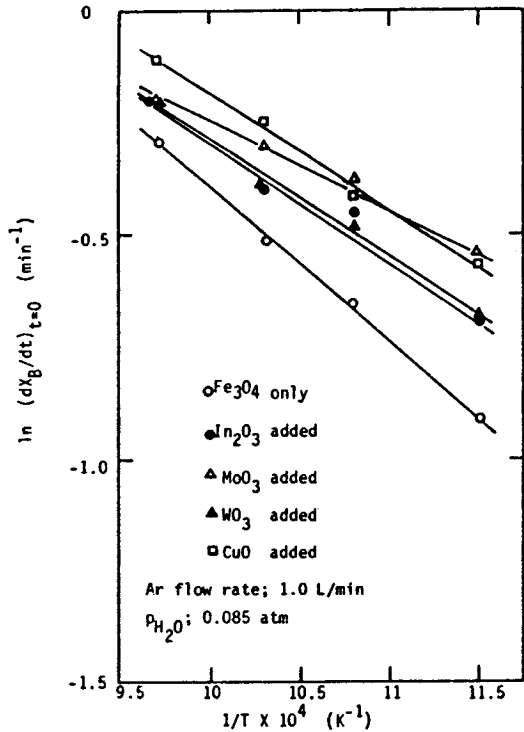


Fig. 11. Arrhenius plot of initial rate for oxidation of iron with various additives.

Fig. 11 의 기울기로부터 얻어진 활성화에너지 값을 Table 2. 에 수록하였다. 활성화에너지를 비교하면 분자당 소요 에너지의 비율이 이 온도 범위에서 MoO₃ 은 0.5, In₂O₃, WO₃, CuO 는 0.75-0.8 사이에 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

철-수증기 산화반응에 의한 수소생성에 미치는 금속산화물의 첨가를 검토한 본 실험에서는 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 온도 범위 600-750 °C 에서 일반적으로 반응활성이 현저히 증진되었고 그 효과는 특히 저온쪽 (600 °C) 이 보다 크다.
2. 완전전화(100 % 전화) 소요시간을 20-30 % 단축시킬 수 있으며, 실제 공장에서 90 % 산화 순환이 이루어진다면 소요시간의 단축은 이보다 더 유리할 것으로 추정된다.

3. 첨가산화물 종류에 따라 활성이 약간씩 다르며, 본 실험범위(600-750 °C)에서 그 활성효과의 크기 순서는 $\text{MoO}_3 \gg \text{In}_2\text{O}_3 \cong \text{WO}_3 \cong \text{CuO}$ 로 나타났다.
4. 공정의 저온화(560 °C)에서 CuO는 MoO_3 와 같은 활성효과를 보였다.
5. SCM에 의하여 속도해석을 할 수 있으며, CuO의 화학반응속도 하에서 반응완료시간은 $\tau = 8.2 \times 10^{-4}T - 0.393$ 으로 추산할 수 있고 실험값과 대체로 잘 일치하였다.
6. 산화반응온도 600-750 °C 구간에서 얻어진 결과기 활성에너지는 MoO_3 added ; 14.2 kJ/mol, In_2O_3 added ; 20.9 kJ/mol, WO_3 added ; 21.3 kJ/mol, CuO added ; 22.4 kJ/mol, Fe_3O_4 only ; 27.9 kJ/mol 이었다.

참 고 문 헌

1. 早川宗八郎, 岡本眞實, “에너지 化學”, 共立出版, 日本, 1982.
2. Hydrogen, Its technology and Implications, vol. IV, CRC Press(1979).
3. B. S. Lee and P. B. Tarman, “Status of the Steam-Iron Program”, 6th Synthetic Pipeline Gas Symposium, 1974.
4. S. Nakaguchi, “On the Steam-Iron Process”, *J. Japan Petrol. Inst.*, **20**, 69(1977).
5. S. Murakami, A. Miyamoto, S. Kamitama, K. Kurahashi and Y. Kosaki, *J. Japan Petrol. Inst.*, **25(6)**, 380(1982).
6. P. B. Tarman, “Status of the Steam-Iron Process”, 5th Synthetic Pipeline Gas Symposium, 1973.
7. H. C. Park, Y. Sakai, S. Kimura, S. Tone and T. Otake, *J. Chem. Eng. Japan*, **17(4)**, 395(1984).
8. P. B. Tarman, “Status of the Steam-Iron Program”, 8th Synthetic Pipeline Gas Symposium, **8**, 129(1976).
9. 정현, 남기석, 이화형, 이현구, 서울공대 연구보고, **16(2)**, 37(1984).
10. K. Otsuka, M. Hatano and A. Morikawa, *J. Catal.*, **79**, 493(1983).
11. S. Yagi and D. Kunii, 5th International Symposium on Combustion, P. 231, Reinhold, N. Y., 1955.
12. J. Y. Park and O. Levenspiel, *Chem. Eng. Sci.*, **30**, 1207(1975).
13. 日本觸媒學會編, “固體物性과 觸媒作用”, 觸媒講座第2卷, “酸化還元特性和 Redox 機構”, P.P. 127-137, 1985.
14. 鎌谷勤, “化學反應의 速度論 研究法”, 上卷, 化學同人, P.P. 63-67, 1970.