

황-요오드 열화학 수소제조 공정에서 다양한 크기의 Cu/Fe/Al₂O₃ 구형 촉매를 이용한 삼산화황 분해

유계상[†], 정광덕^{**}

*서울산업대학교 화학공학과
**한국과학기술연구원 청정에너지연구센터

SO₃ decomposition over Cu/Fe/Al₂O₃ granules with controlled size for hydrogen production in SI thermochemical cycle

Kye Sang Yoo[†], Kwang-Deog Jung^{**}

*Department of Chemical Engineering, Seoul National University of Technology
172 Gongreung 2-dong, Nowon-gu Seoul 139-743, Korea

**Clean Energy Research Center, Korea Institute of Science and Technology
39-1 Hawolgok-dong, Seongbuk-gu Seoul 136-791, Korea

ABSTRACT

Cu/Fe/Al₂O₃ granules with various sizes have been prepared by a combination of sol-gel and oil drop method for the use in sulfur trioxide decomposition, a subcycle in thermochemical sulfur-iodine cycle to split water in the hydrogen and oxygen. The size of composite granules have been mainly changed by the flow-rate of the gel mixture before dropping in the synthesis. The structural properties of the samples were comparable with granule size. In the reaction, the catalytic activity was enhanced by decreasing size in the entire reaction temperature ranges.

KEY WORDS : composite granule (과립형 입자), sulfur trioxide decomposition (삼산화황분해), sol-gel (졸-겔), SI thermochemical cycle (황-요오드 열화학 사이클)

1. 서 론

다양한 반응공정에서 이용되는 촉매의 담체로는 알루미나가 대표적으로 사용되는 물질이다. 촉매의 성능은 활성 점의 특성이외에 입자크기, 형상, 기공구조, 기계적 강도 등의 영향을 받는다. 이

와 같이 실제공정에서 사용되는 촉매의 형상은 실린더 또는 펠렛 모양이 사용되고 있다. 특히 이동층이나 유동층에서 사용하는 경우에는 과립형 형상이 보다 유용하다. 과립형 알루미나를 제조하는 방법에는 tumble growth, tableting 그리고 extrusion 법이 주로 사용된다¹⁾. 그러나 상기의 방법으로 제조된 과립형 입자들은 기계적 강도가 나쁘고, 비표면적이나 기공크기의 조절이 용이하지

[†]Corresponding author : kyoo@snut.ac.kr

않다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 다양한 방법의 과립형 알루미나를 합성하는 연구가 시도되고 있다. 최근에는 졸-겔법과 oil-drop법을 결합하여 나노구조를 가지는 과립형 입자를 제조하는 연구가 활발하게 진행되고 있다¹⁻⁴⁾. 제조된 과립형 입자는 균일한 기공 크기를 보이며, 상용 알루미나와 비교해서 우수한 기계적 강도와 마찰저항을 가지고 있다. 이러한 과립형 입자를 제조 시 다양한 금속 전구체를 첨가하면 여러 가지 반응에 필요한 촉매로 사용할 수 있다. 특히 반응조건이 가혹한 공정에 상기의 과립형 촉매를 사용하면 보다 우수한 특성을 나타낼 수 있다.

최근 에너지와 지구온난화 문제로 인하여 새로운 에너지원에 대한 연구가 활발히 진행 중에 있다. 그중에서 주목을 받고 있는 공정으로 황-요오드(SI) 열화학 사이클을 이용한 수소제조가 있다⁵⁾. SI 사이클 중 하나인 황산분해 반응은 H₂SO₄분해 (H₂SO₄ → SO₃ + H₂O)와 촉매반응에 의해 진행되는 SO₃분해 (SO₃ → SO₂ + 1/2O₂)로 구성된다⁶⁾. 이 중 SO₃ 평형 분해율은 동일 온도일지라도 가압할수록 분해율이 떨어진다. 실제 공정은 가압 하에서 이루어지므로 분해율을 유지하기 위해서는 고온에서 반응이 수행된다⁷⁾. 따라서 고온 고압에서 촉매활성이 유지되는 고기능성 촉매의 개발이 필요하다.

본 연구팀은 고온에서 활성저하와 고가의 문제점을 가지고 있는 백금촉매를 대체하기 위하여 고성능 금속산화물 촉매를 제조하여 특성 및 반응성을 분석하였다. 특히 단일계 금속산화물보다⁸⁻¹⁰⁾ 우수한 이성분계 금속산화물 촉매인 구리-철계 입자를 과립형으로 합성하였고, 이를 삼산화황 반응에 적용하여 최적의 촉매조성을 규명하였다²⁾. 본 연구에서는 최적의 조성을 가지는 과립형 입자의 크기를 조절하며 합성하는 방법을 개발하였다. 다양한 크기의 입자를 삼산화황 분해를 통하여 반응 특성을 비교하였다.

2. 실험

2.1 촉매제조

1M의 안정한 boehmite 졸은 aluminum tri-sec-butoxide (ALTSB, 97%, Acros Organics)를 가수분해와 축합반응을 이용하여 제조하였다. 130 mL의 ALTSB를 500 mL의 증류수에 혼합한 후 80~85°C에서 1시간정도 교반한다. 얻어진 AlOOH 슬러리를 1M 질산과 [HNO₃]/[AlOOH] = 0.07의 몰비로 혼합하여 해교시키고 Cu(NO₃)와 Fe(NO₃)₃의 농도가 각각 0.044 M과 0.088 M을 유지하도록 용액에 첨가한다. 이후 70°C에서 30분정도 교반하여 졸 상태의 혼합물을 얻는다. 이 혼합물을 펌프와 연결된 dropper를 이용하여 파라핀 오일과 8wt% 암모니아수 층으로 이루어진 실린더에 한 방울씩 떨어트린다. 떨어진 wet-gel은 암모니아수에서 1시간정도 방치한 후 수거하여 40°C에서 48시간 동안 건조시키고 각각 450, 900°C에서 3시간 동안 소성하였다.

2.2 촉매 특성 분석

제조된 과립형 입자의 모양과 크기는 광학 현미경(Nikon C-PS)을 사용하여 결정하였다.

촉매의 표면적과 기공 부피를 알아보기 위해 질소흡착법을 이용하였다. 정량한 과립형 촉매를 300°C에서 3시간 동안 전처리한 후, 부피측정법을 이용한 BET 측정기 (ASAP 2010 Micromeritics Co.)를 사용하여 77 K에서 질소 흡착 등온선을 측정하여 표면적과 기공 부피를 계산하였다.

X-ray diffractometer (XRD, Siemens D5000)를 사용하여 촉매의 결정구조에 대한 정보를 얻었다. Radiation source로 Cu를 사용하였으며, 40 kV, 30mA의 조건에서 0.40 °/min의 scanning rate로 2θ = 10-80°의 범위에서 측정하였다.

2.3 삼산화황 분해 반응

촉매를 이용한 삼산화황의 분해 실험은 Fig. 1에 나타낸 것과 같이 고정층 석영 반응기 안에서 수행하였다. 삼산화황과 질소의 유량은 각각 20 ml/min, 40 ml/min으로 유지하였다. 이 혼합 가스

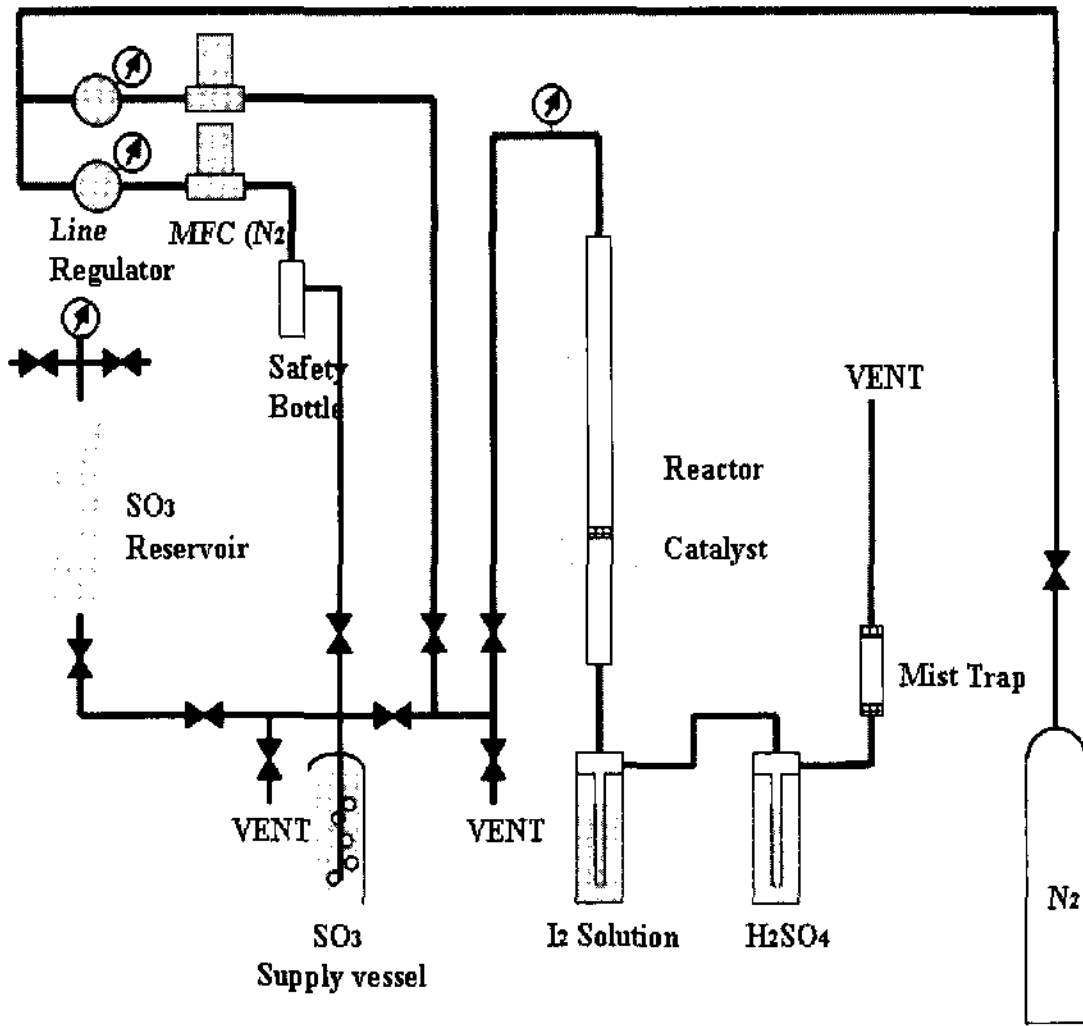


Fig. 1 Schematic diagram of SO₃ decomposition system

를 반응기 안으로 주입하고, 다음과 같이 조건하에서 실험을 수행하였다 (반응온도 : 750~950°C, 공간속도 (GHSV (gas hourly space velocity)) : 72000 ml/gcat-h, 촉매의 양 : 0.05 g, 압력 : 대기압). 반응 온도는 반응기 안의 촉매 층에 K type의 thermocouple을 고정시켜 측정하였다.

삼산화황과 질소로 이루어진 혼합 가스는 반응기의 촉매 층을 거쳐 이산화황과 산소, 그리고 미반응 삼산화황 가스로 분해되어 0.4 N 요오드 용액과 진한 황산 용액을 통과하고, 유리필터와 활성탄 필터를 거쳐 가스크로마토그래피(GC)를 통과하게 된다. 이 때 이산화황은 요오드 용액에 흡수되고, 분젠 반응을 거쳐 황산과 요오드화수소 (HI)로 바뀌게 된다. 미반응 삼산화황은 요오드 용액과 진한 황산 용액에 흡수되고, 산소는 on-line으로 GC에 의해 측정된다. 삼산화황이 분해에 의해 나타난 이산화황의 측정은 요오드 적정법 (idometric analysis)을 사용하여 반응한 요오드의 양을 측정하여 계산한다. 요오드 용액에 흡수된 삼산화황은 0.1 N NaOH에 의한 산-염기 적정법을 통해 계산한다. 요오드 용액에 흡수되지 않은 삼산화황은 진한 황산에 흡수되어, 이것의 무게 변화를 통해 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 제조 촉매 특성

졸-겔법과 오일법을 결합하여 과립형 입자를 제조하는 과정 중에서 입자의 크기를 조절하는 방법으로는 크게 두 가지 변수가 존재한다. 첫 번째로 고려해야 할 변수로는 합성 중에 생성된 졸 상태의 혼합물이 dropper를 통과하여 오일 층에 떨어지는 속도이다. 두 번째로 고려해야 할 변수는 졸 상태의 혼합물이 구형입자로 형성되는 dropper의 tip 크기이다. 혼합물의 속도와 dropper의 tip 크기를 조절했을 때 각각의 조건하에서 제조되는 과립형 입자의 크기를 표 1에 나타내었다. 혼합물이 dropper를 통과하는 속도가 증가할수록 제조된 입자의 크기가 줄어들었다. 하지만 속도가 10 mL/min 이상의 조건에서는 입자의 크기에 영향이 미비하였다. 또한 dropper의 tip 크기가 줄어들수록 입자의 크기가 감소하였다. 하지만 tip의 크기가 0.5 mm 이하의 조건에서는 입자의 크기에 큰 영향을 미치지 않았다.

졸-겔/오일 법으로 제조된 다양한 크기의 과립형 구리-철-알루미나 입자에 대한 특성분석을 수행하였다. 각각 0.3, 0.5, 0.8, 1.5 mm의 크기를 가지는 과립형 입자들을 900°C에서 소성한 후 XRD를 이용하여 구조적인 차이점을 관찰하였

Table 1. Effect of sol-solution flow-rate and dropper size on the size of granule

Tip Size (mm)	Flow-rate (mL/min)			
	4	6	8	10
0.5	1.2 mm	0.8 mm	0.5 mm	0.3 mm
1.0	1.5 mm	1.2 mm	1.0 mm	0.8 mm

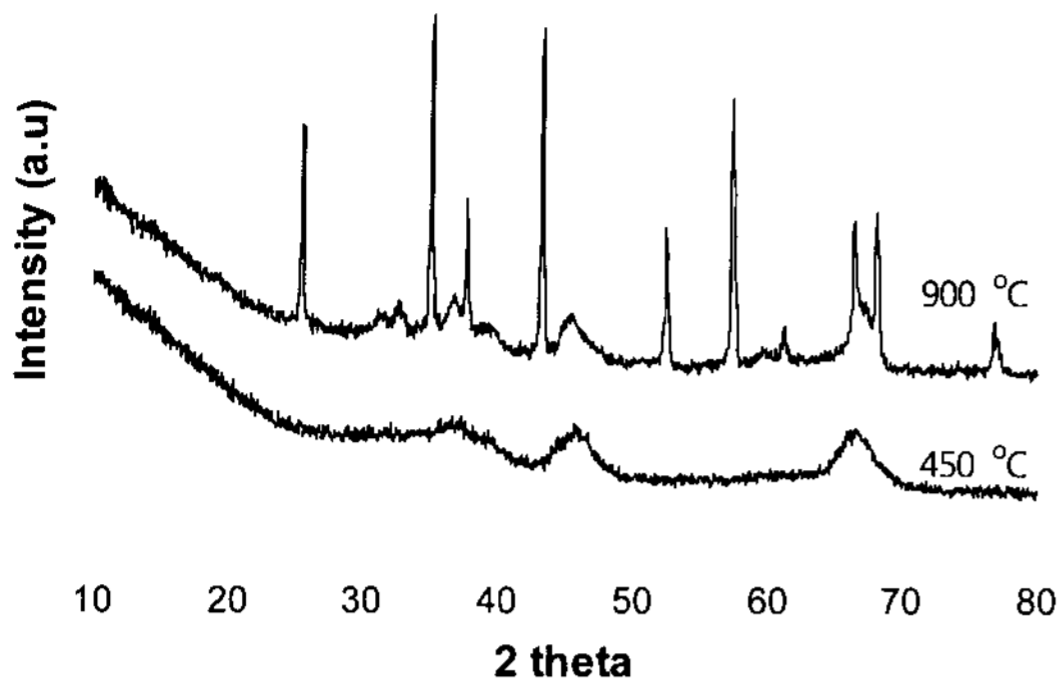


Fig. 2 XRD pattern of granule with 0.8 mm size after calcination at various temperature

다. 분석 결과 모든 입자의 XRD pattern이 동일하게 나타났다. 이는 졸-겔/오일 법에 의해 입자의 크기만 변화되었을 뿐 화학적인 조성에는 큰 영향이 없기에 제조된 입자의 결정구조에는 변화가 없음을 의미한다. 크기가 0.8 mm인 입자를 450°C와 900°C에서 소성한 후 측정된 XRD 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 450°C에서 소성한 경우 주로 알루미나 구조를 가지고 있으며 900°C에서 소성한 후에는 AlFeO₃, CuO 및 CuAlO₂의 구조도 관찰되었다²⁾.

제조된 과립형 입자의 형상과 크기를 정밀하게 분석하기 위하여 광학현미경을 이용하여 측정하였

다. 제조된 4가지 크기의 과립형 입자의 광학현미경 사진을 Fig. 3에 나타내었다. 입자의 크기가 0.8 mm인 경우에 우수한 구형도와 일정한 크기분포를 보이는 것을 확인할 수 있었다. 이에 비하여 크기가 1.2 mm 이상이거나 0.3 mm 이하의 입자의 경우 구형도 및 크기분포가 일정하지 않음을 확인할 수 있었다. 특히 입자의 크기가 1.5 mm인 촉매의 경우에 과립형 입자의 형상이 불규칙하게 됨을 확인할 수 있었다.

다양한 크기의 과립형 입자를 40, 450 그리고 900°C에서 각각 소성한 후 물리적 물성을 측정하였다. 온도의 변화에 따른 입자의 비표면적의 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 입자의 소성온도가 증가할수록 비표면적이 점차적으로 감소하였다. 40도에서 건조한 입자의 비표면적은 380 m²/g 정도였고, 450°C에서 소성한 입자는 270 m²/g 정도였다. 최종적으로 900°C에서 소성한 입자의 비표면적은 130 m²/g 정도로 측정되었다. 이러한 경향은 입자의 크기에 관계없이 모든 과립형 입자에서 공통적으로 관찰할 수 있었다. 또한 본 결과는 상기의 XRD의 분석에서 예상한 바와 같이 모든 입자의 물리적 특성은 동일하고 단지 과립형 입자의 크기만 상이함을 뒷받침한다. Fig. 5에서와 같이 온도 변화에 따른 입자의 기공크기의 변화 결과에서도 동일한 경향을 관찰할 수 있었다. 40°C에서 건조한

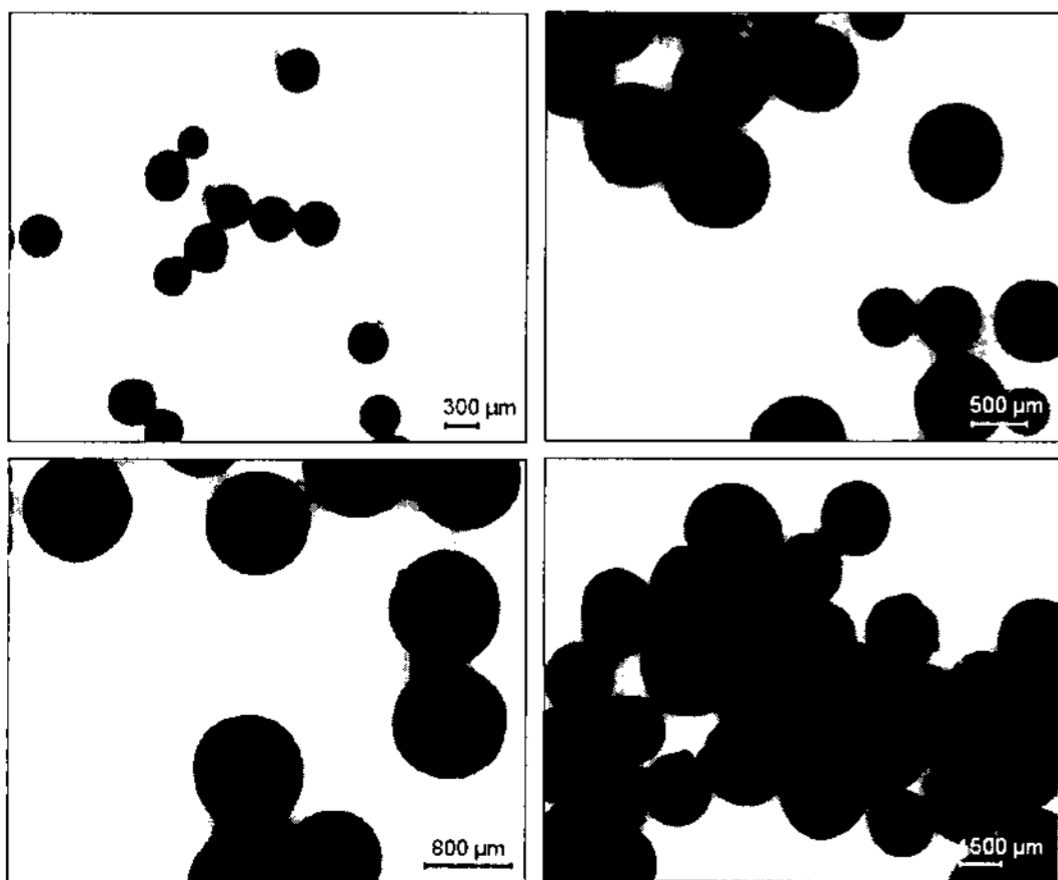


Fig. 3 Photographs of Cu/Fe/Al₂O₃ granules with various size

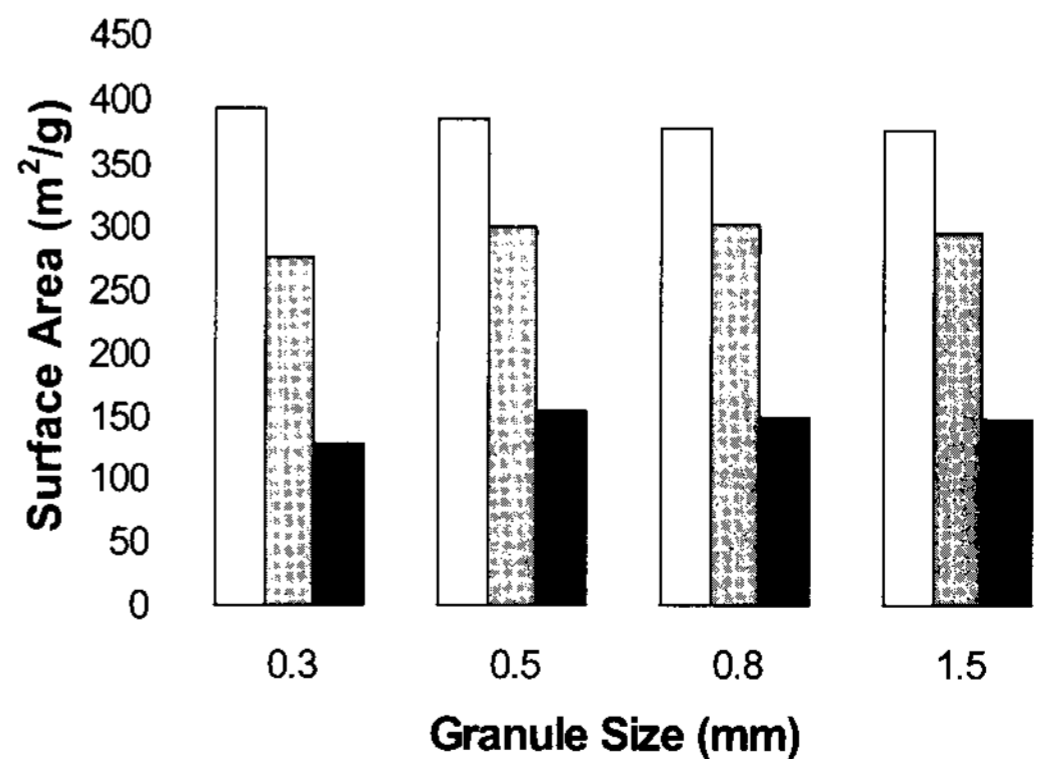


Fig. 4 Effect of calcination temperature on surface area over various granule size (40°C: white, 450°C: gray, 900°C: black)

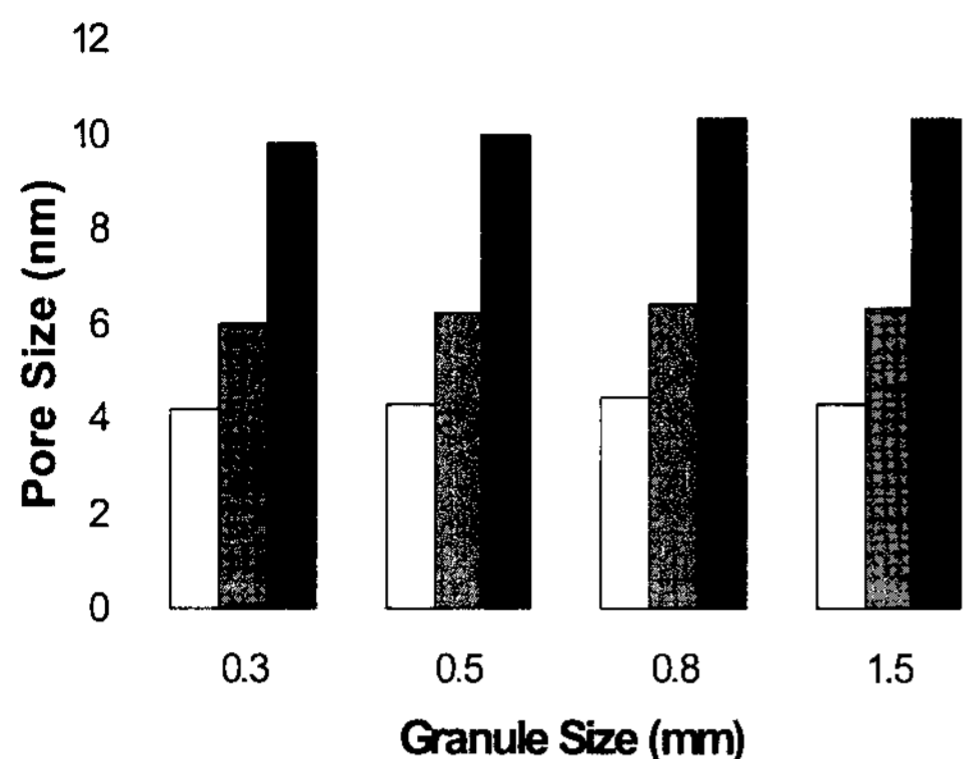


Fig. 5 Effect of calcination temperature on pore size over various granule size (40°C: white, 450°C: gray, 900°C: black)

입자들의 기공크기는 4 nm 정도였으나 소성온도를 증가할수록 기공의 크기는 동일하게 증가하였다. 450°C에서 소성한 입자들의 기공크기는 6 nm 정도였고, 900°C에서 소성한 경우 10 nm 로 증가하였다. 이는 소성온도가 증가할수록 입자의 결정이 자라면서 결정사이에서 생성되는 기공의 크기가 증가됨에 기인한다.

3.2 촉매의 반응 특성

동일한 물성을 가지면서 입자의 크기가 다른 과립형 촉매를 이용하여 삼산화황 분해반응을 수행하였다. 이를 통해 입자의 크기에 대한 촉매의 활성도 영향을 관하였다. Fig. 1의 삼산화황 분해 반응장치를 이용하여 각 온도별로 삼산화황 분해율을 측정하였다. 온도 범위는 750°C에서 950°C 까지 하였으며 50°C 마다 전환율을 측정하였다. 삼산화황의 분해율을 측정한 이유는 황산분해 반응에서 순수하게 촉매에 의한 반응은 황산의 열분해에 의해 생성된 삼산화황의 분해반응이기 때문이다. Fig. 6에서 촉매입자의 크기에 의한 반응특성의 결과가 명확히 나타나 있다. 삼산화황 반응의 기작은 아래식과 같이 금속산화물과 결합하여 금속 설페이트를 형성한 후 분해에 의해 이루어진다⁶⁾.

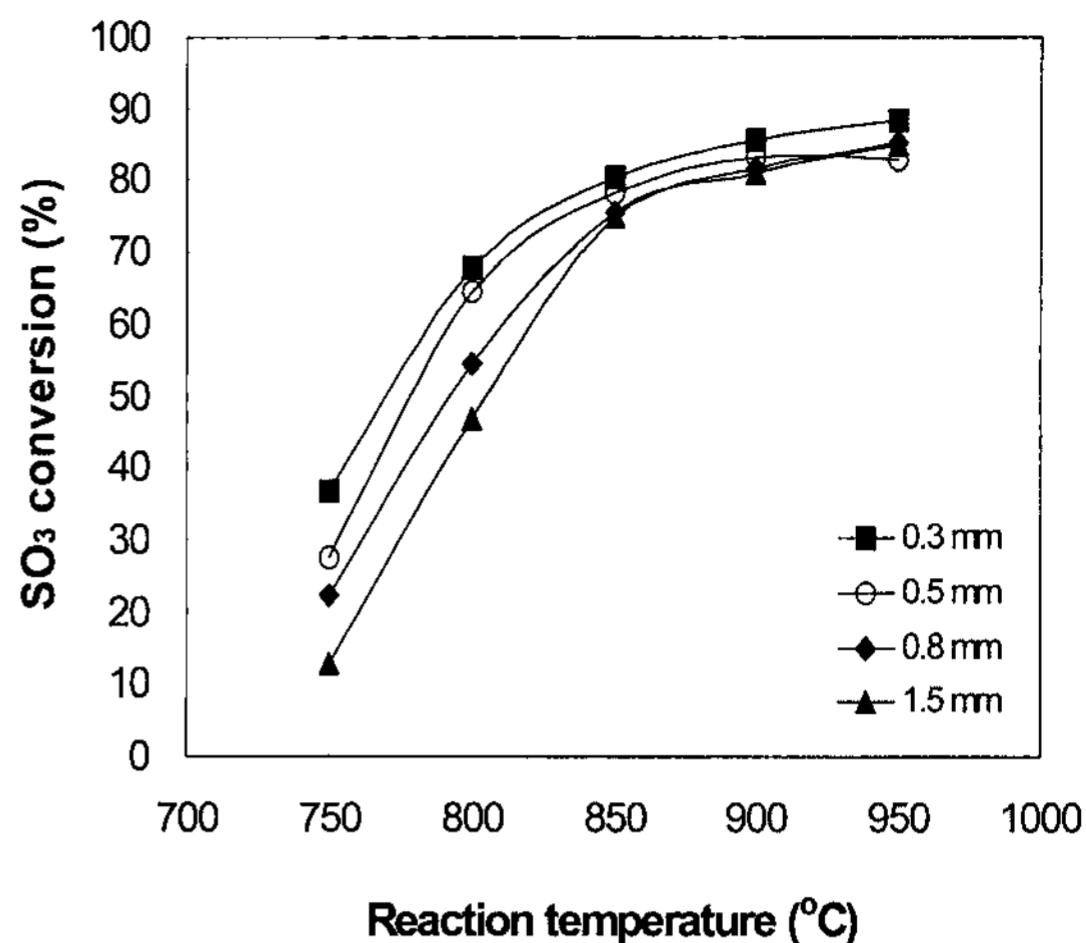
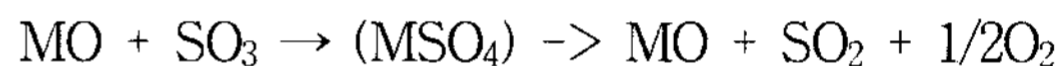


Fig. 6 Effect of granule size on the SO₃ decomposition with various reaction temperature.



따라서 반응온도가 높아질수록 금속 설페이트에서 이산화황이 탈착하는 속도가 증가하게 되고 삼산화황의 전환율이 증가한다. 이와 같이 반응온도가 증가할수록 삼산화황의 전환율이 급격히 증가한다. 하지만 850°C 이후에는 열역학적 전환율에 근접하므로 모든 입자가 유사한 전환율을 나타낸다. 그러나 상대적으로 저온 영역인 800°C 이하에서는 입자의 크기에 대한 삼산화황의 전환율 차이가 뚜렷하였다. 입자의 크기가 0.3 mm의 경우 1.5 mm의 입자에 비해 두 배 이상의 활성도를 보였다. 이는 동일한 비표면적을 가지는 입자의 경우 그 크기가 작을수록 금속 설페이트를 형성할 수 있는 활성점이 증가하기 때문이다.

4. 결 론

졸-겔 법과 오일 법을 결합하여 다양한 크기의 과립형 금속산화물 입자를 합성하였다. 오일용액에 입자를 떨어뜨리는 속도와 dropper의 tip의 크기에 따라 입자의 크기를 조절할 수 있다. 합성된 다양한 크기의 입자는 비표면적과 기공크기와 같

은 물리적 특성이 동일하였다. 소성온도가 증가할수록 비표면적은 감소하고 기공의 크기는 증가하였다. 삼산화황 반응 시 입자의 크기가 작을수록 높은 반응특성을 나타내었다. 이와같이 본 연구에서 합성된 0.3 mm 크기의 과립형 구리-철-알루미나 입자는 황-요오도 열화학 사이클 내의 황산분해 촉매로 사용될 수 있다.

후 기

본 연구는 과학기술부 주관 Nuclear Hydrogen Development and Demonstration(NHDD) 프로젝트에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 1) J. Choi, J. Kim, T. G. Lee, "Synthesis of Biomodally porous γ -Alumina Granules by Sol-Gel/Oil-Drop Method", J. Korean Ind. Eng. Chem., Vol. 18, No. 2, 2007, p. 111
- 2) Z. M. Wang, Y. S. Lin, "Sol-Gel Synthesis of Pure and Copper Oxide Coated Mesoporous Alumina Granular Particles", J. Catal., Vol. 174, No. 1, 1998, p. 43
- 3) B. Buelna, Y. S. Lin, "Sol-gel-derived Mesoporous γ -Alumina Granules", Micropor. Mesopor. Mater., Vol. 30, No. 2-3, 1999, p. 359
- 4) H. Abimanyu, K. D. Jung, K. W. Jun, J. Kim, K. S. Yoo, "Preparation and Characterization of Fe/Cu/Al₂O₃-composite Granules for SO₃ Decomposition to Assist Hydrogen Production", Appl. Catal. A:Gen., Vol. 343, No. 1-2, 2008, p. 134
- 5) C. E. Bamberger, "Hydrogen Production from Water by Thermochemical Cycles; a 1977 update", Cryogenics, March 1978, pp. 170-183.
- 6) T. H. Kim, G. T. Gong, B. G. Lee, K. Y. Lee, H. Y. Jeon, C. H. Chin, H. Kim, K. D. Jung, "Catalytic Decomposition of Sulfur Trioxide on the Binary Metal Oxide Catalysts of Fe/Al and Fe/Ti," Appl. Catal. A, Vol. 305, 2006, p. 39
- 7) 전동근, 이관영, 공경택, 유계상, 김홍곤, 정광덕, 이병권, 김창수, "CuFeAlO_x 촉매상에서의 황산분해 반응," 한국수소 및 신에너지학회 논문집, 제 19권 1호, 2008, p. 71
- 8) J. H. Norman, K. J. Mysels, R. Sharp, D. Williamson, "Studies of the Sulfur-Iodine Thermochemical Water-Splitting Cycle," Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 7, No. 7, 1982, p. 546
- 9) H. Ishikawa, E. Ishiii, I. Uehara, M. Nakane, "Catalyzed Thermal Decomposition of H₂SO₄ and Production of HBr by the Reaction of SO₂ with Br₂ and H₂O," Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 7, No. 3, 1982, p. 237
- 10) H. Tagawa, T. Endo, "Catalytic Decomposition of Sulfuric Acid using Metal Oxides as the Oxygen Generating Reaction in Thermochemical Water Splitting Process," Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 14, No. 1, 1989, p. 11