

산화-환원 사이클 조업에 의한 고순도 수소생성

전법주[†], 박지훈^{**}

*한북대학교 에너지자원학과, **고려대학교 신소재공학과

High Purity Hydrogen Production by Redox Cycle Operation

BUJUN JEON[†], JIHUN PARK^{**}

*Department of Energy Resources, Hanbuk University, Dongducheon, Gyeonggi-do, 483-777, Korea

**Department of Materials Science & Engineering, Korea University, Seoul, 136-701, Korea

ABSTRACT

High purity hydrogen, 97-99 vol.%, with CO at just ppm levels was obtained in a fixed bed of iron oxide employing the steam-iron cycle operation with reduction at 823K and oxidation in a steam-N₂ mixture at 773K. TGA experiments indicated that temperature of the reduction step as well as its duration are important for preventing carbon build-up in iron and the intrusion of CO₂ into the hydrogen product. At a reduction temperature of 823K, oxide reduction by H₂ was considerably faster than reduction by CO. If the length of the reduction step exceeds optimal value, low levels of methane gas appeared in the off-gas. Furthermore, with longer durations of the reduction step and CO levels in the reducing gas greater than 10 vol.%, carbidization of the iron and/or carbon deposition in the bed exhibited the increasing pressure drop over the bed, eventually rendering the reactor inoperable. Reduction using a reducing gas containing 10 vol.% CO and an optimal reduction duration gave constant H₂ flow rates and off-gas composition over 10 redox reaction cycles.

KEY WORDS : Steam-iron process(수증기-철 공정), Redox reaction cycle(산화-환원 반응 사이클), Metal oxide(금속산화물), Reducing gas(환원가스)

1. 서 론

철-수증기 공정(SIP: steam-iron process)은 가장 오래된 수소생성 공정으로 금속산화물을 사용한 고 순도의 수소를 생성하기에 적합한 공정이다.

이 공정을 이용한 고순도 수소의 생성은 20세기

초부터 연구되어 왔으며 공정 비용절감을 위해 1960 년대에 이후 철매개체로 철광석을 이용한 고정층 반응기(fixed-bed reactor)와 유동층반응기(fluidized-bed reactor)에서 철-수증기 공정이 연구되었다. 그러나 이 공정들은 적정 온도범위에서 산화-환원(redox) 반응속도가 너무 느리고 원료의 경제성과 철매개체의 빠른 불활성화, 공정운영 등 실용화 측면에서 물리·화학적 특성의 개선이 필요하였다. SIP법에 의

[†]Corresponding author : bjjeon@hanbuk.ac.kr

[접수일 : 2010.7.12 수정일 : 2010.8.16 게재확정일 : 2010.10.20]

한 수소생성은 철매개체의 반복적인 산화-환원반응에 따라 입자들의 수축과 팽창이 반복되면서 철매개체의 붕괴와 입자의 소결이 일어난다. 이러한 내구성 문제를 해결하기 위하여 첨가제에 따른 산화-환원 반응과 반응온도를 낮추기 위한 연구가 많이 진행되어 왔다¹⁻⁴⁾.

최근 고분자 전해질 연료전지(PEMFC: polymer electrolyte membrane fuel cell)를 위해 CO가 없는 고순도 수소의 필요성과 수소의 안전한 저장을 위한 저장기술의 일환으로 SIP 산화-환원 사이클에 관심이 높아지고 있다⁵⁻¹¹⁾. 특히 고순도 수소의 생성을 위해서 합성가스를 환원가스 사용할 경우 환원단계에서 발생할 수 있는 탄소의 증착이나 탄화철의 생성은 산화과정에서 불순물로 작용할 수 있다. 따라서 탄화물의 생성을 줄이기 위해서는 적절한 환원 반응시간과 반응온도, 환원가스의 조성매우 중요하다. T. Akiyama 등¹²⁾은 철매개체를 이용하여 550~990K 온도범위에서 탄화철의 생성과 탄소의 증착으로 인한 피독(poison)과 활성저하에 관하여 연구하였다. 이 연구를 통해 생성된 Fe₃C(iron carbide)는 923K 이상의 온도범위에서 분해반응으로 CO가 생성될 수 있음을 밝혔다. 또한 823K보다 낮은 온도에서 산화-환원공정은 CO가 발생되지 않는 수소생성이 가능함을 제시하였다.

Table 1은 철 매개체를 이용한 SIP에서 환원가스로 CO와 H₂가 혼합된 합성가스를 사용하여 수소를 생성할 때 일어날 수 있는 주반응인 환원반응과 산화반응 그리고 부반응들의 단계를 나타내었다. H₂/CO 환원가스에 의한 산화철의 환원은 먼저 Fe₂O₃(hematite)에서 Fe₃O₄(magnetite)로 진행된다. 이후 연속해서 Fe₃O₄는 FeO(wuestite)와 Fe로 환원반응이 일어난다. 환원가스 중 CO는 철매개체와 반응하여 일부 Fe₃C를 생성하고 Boudouard평형반응과 수증기-전이반응(water gas shift reaction)으로 탄소의 증착과 CO₂ 생성반응이 동시에 진행된다. 수소가 생성되는 산화단계에서 증착된 탄소와 Fe₃C는 분해반응으로 CO₂와 CO가 생성될 수 있으나 열역학적으로 873K이상의 반응온도에서 가능하다¹²⁾.

본 실험에서는 철 매개체를 합성하여 823K이하의

Table 1 Possible reactions in the steam- iron process^{6,12)}

Step 1. Reduction by CO and H ₂ gas
3Fe ₂ O ₃ +H ₂ → 2Fe ₃ O ₄ +H ₂ O
1.202Fe ₃ O ₄ +H ₂ → 3.807Fe _{0.947} O+H ₂ O
Fe _{0.947} O+H ₂ → 0.947Fe + H ₂ O
3Fe ₂ O ₃ + CO → 2Fe ₃ O ₄ + CO ₂
1.202Fe ₃ O ₄ +CO → 3.807Fe _{0.947} O+CO ₂
Fe _{0.947} O+CO → 0.947Fe+CO ₂
Fe _{0.947} O+1.631CO → 0.316Fe ₃ C+1.316CO ₂
Boudouard equilibrium
2CO → C+CO ₂
Gas-gas homogeneous reactions
H ₂ O+CO→H ₂ +CO ₂ Water gas shift reaction
Step 2. oxidation step
Fe+H ₂ O → FeO+H ₂
3FeO+H ₂ O → Fe ₃ O ₄ + H ₂
Steam gasification of carbon
C + H ₂ O → H ₂ + CO
Iron Carbide to iron
Fe ₃ C + 2H ₂ O → 2H ₂ + CO ₂ + 3Fe
Fe ₃ C + H ₂ O → H ₂ + CO + 3Fe

온도에서 고정층 반응기를 이용한 산화-환원 사이클 조업을 수행하였다. CO 발생이 없는 고순도의 수소생성을 위한 환원반응 조건을 결정하기 위해 CO와 H₂가 혼합된 합성 환원가스를 사용하여 TGA(thermogravimetric analyzer)를 이용한 철매개체의 환원에 따른 무게 감량으로부터 환원가스의 조성의 영향과 최적 환원처리시간을 조사하였다. 이 자료로부터 고정층 마이크로 반응기의 각 사이클 내 산화-환원시간을 조절하여 연속 사이클 조업에 따른 수소생성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험

2.1 시료의 제조와 전처리

본 실험에서는 철 전구체로 98wt%의 순도를 갖는 질산철(III)(Fe(NO₃)₂·9H₂O, sigma-aldrich)을 사용하였다. 먼저 질산철(III)의 일정량을 증류수에 녹인 후 질산철(III) 수용액(pH3)을 333K의 온도로 일정하게 유지하고 1시간동안 500rpm의 속도로 교반하였다. 이후 2000rpm으로 급속교반하면서 15v/v% 암모니아수(NH₄OH)를 pH10이 될 때까지 서서히 첨가하였다. 암모니아수를 첨가한 후 3시간동안 교

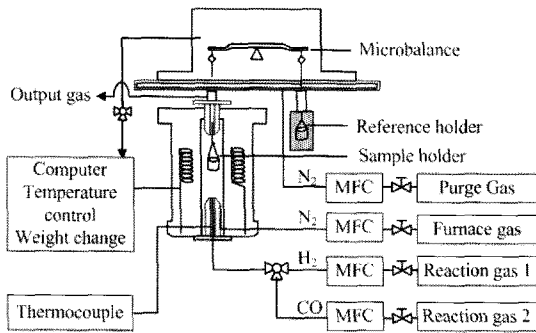


Fig. 1 Schematic of the Cahn TG 151 unit used to measure the reduction of iron oxide in H₂/CO reducing gas mixtures.

반하면서 1시간 간격으로 상층 액을 제거하고 증류수를 첨가하여 교반하였다. 이때 생성된 침전물을 5회 이상 세척하면서 여과 후 353K에서 24시간 동안 건조하였다. 건조된 침전물을 분쇄한 후 분말을 스테인레스 스틸 재질로 된 직경 2cm 펠릿 성형기에 넣고 10atm으로 30초 동안 압착한 후 분쇄하여 30~40mesh의 입자를 만들었다. 이후 공기분위에서 773K로 4시간동안 소성하였다. 이 입자들은 산화-환원 연속 사이클 조업에 사용하기 전에 먼저 질소와 혼합된 수증기를 공급하여 773K에서 2시간 동안 산화시킨 후 사용하였다.

2.2 TGA를 이용한 산화철의 환원

환원가스의 조성에 따른 적정 환원 반응시간의 결정과 탄화물의 생성시기를 확인하기위해 TGA(Cahn TG151)를 이용하였다. 환원시간과 속도는 서로 다른 조성을 갖는 H₂/CO 가스로 환원시키면서 무게 감소와 탄소침적에 의한 무게증가의 측정값으로 부터 결정되었다. Cahn TG151은 시료를 최대 100g까지 측정가능하며 반응온도는 1373K, 측정감도가 10⁻⁶g이다. 조업압력 범위는 공기분위에서 0.013~10atm 이고 시료용기 주변의 온도는 k-type 열전대로 측정하였다. Fig. 1은 Cahn TG151 장치의 계략도를 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 Cahn TG 151은 온도와 반응가스의 공급에 따른 대류현상과 압력 등 조업변수의 영향 없이 정밀한 무게변화를 측정을 위해 가열로와 마이크로밸런스(micro-balance)가

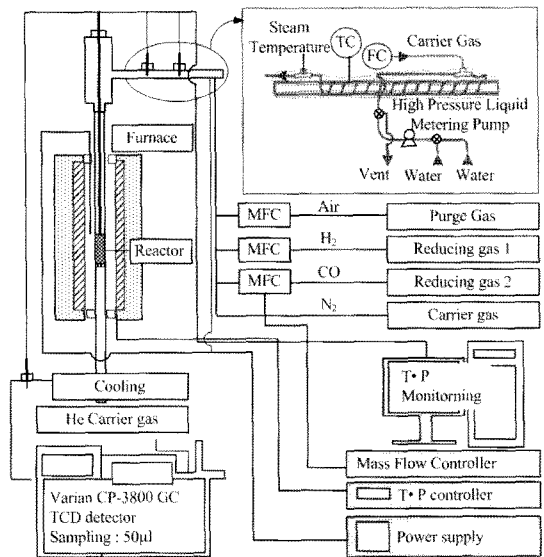


Fig. 2 Schematic diagram of the experimental micro reactor for the steam-iron cycle.

두 영역으로 분리되어 있다. 시료용기는 전기로의 중앙에 위치하도록 제작되었다. 산화철이 환원되면서 감소하는 무게의 측정을 위해 시료는 직경 1cm 인 석영재질로 된 용기에 25mg이 시료가 로딩 되었다. 마이크로밸런스에 퍼지가스와 전기로 스위프 가스로 N₂가 사용되었고 전기로 하단에서 반응가스가 공급되도록 구성되어있다. 철매개체의 환원실험 동안 N₂ 퍼지가스가 96sccm, H₂/CO 반응가스와 전기로가스가 각각 80sccm 공급되었다. 환원 실험은 823K에서 수행하였으며 목표설정 온도까지 승온속도를 10K/min으로 하였다.

2.3 고정층 마이크로 반응 장치

합성 환원가스를 이용한 철-수증기의 사이클 조업으로 수소생성과 환원가스의 조성이 탄소의 침적에 미치는 영향을 확인하기 위해 고정층 마이크로 반응기를 사용하였다. Fig. 2는 철-수증기의 사이클 조업을 위해 사용한 고정층 마이크로 반응기의 계략도를 나타내었다. 이 시스템은 H₂/CO 환원가스에 의한 환원공정과 수증기의 공급에 의한 산화공정이 분리될 수 있도록 온도와 반응가스 유량과

입출력 밸브가 프로그램에 의해 제어될 수 있도록 구성되어 철-수증기의 연속 산화-환원 사이클 조업을 가능하도록 설계되었다. 유량제어장치(MFC: mass flow controller)를 통해 일정량이 공급된 H₂/CO 환원 가스는 혼합탱크(premixing tank)에서 균일하게 혼합시킨 후 반응기내에 공급하였다. 연속 사이클 조업을 위해 반응기에 공급되는 수증기와 환원가스의 순간적인 흐름을 바꾸기 위해 솔레노이드 밸브가 사용되었다.

모든 실험에 사용된 30~40mesh의 산화철 매개체 입자를 600mm×10mm ID의 석영관의 위쪽으로부터 280mm 위치에 충전 하였다. 철매개체는 그림에 나타난 바와 같이 1kW출력을 갖는 전기로의 중앙에 위치하도록 하였다. 산화-환원 반응의 온도는 철매개체가 있는 위치에서 열전쌍으로 측정하여 모니터링하고 PID 방식으로 제어하였다. 수증기 발생 장치는 고압 미터링 펌프로 일정량 공급된 물이 가열 밴드로 감싸놓은 구리 관에서 수증기화 되고 N₂ 운반가스에 의해 충전층으로 공급되도록 구성되었다. 산화반응이 773K온도에서 일어난 후 823K의 환원온도로 맞추기 위해 일정시간 N₂가스로 퍼지하였다. 또한 산화-환원공정이 진행되는 동안 탄소의 침적이나 철매개체의 팽창과 수축으로 붕괴된 분말들에 의해 발생할 수 있는 압력강하를 측정하기 위해 충전층의 입구와 출구에 바라트론압력계(baratron gauge)를 설치하였다. 충전층을 통과한 수증기는 응축시켜 생성된 수소로부터 분리하였으며 배출 가스의 조성은 GC(gas chromatograph, varian CP-3800)로 분석하였다. 운반기체로 He을 사용하고 켈럼 오븐(oven) 498K, 켈럼(column) 압력 2.9atm, 수소검출을 위해 열전도도 검출기(thermal conductivity detector)를 사용하였다.

2.4 실험조건

고정층 마이크로 반응기에 철매개체 5g을 충전하고 50sccm의 N₂ 가스를 공급하면서 승온속도 10K/min로 823K까지 올린 후 산화-환원 연속 사이클 조업을 수행하였다. 산화단계에는운반가스로

N₂를 35sccm, 산화제인 수증기를 500sccm 공급하였다. 환원을 위해 H₂/CO 합성가스와 질소를 각각 40, 50sccm으로 유지하고 합성가스의 몰비를 변화시키며 공급하였다. 본 실험에 적용한 사이클은 823K에서 40분 환원시키고 산화조절을 위해 10분 동안 질소로 퍼지시킨 후 773K에서 20분 동안 산화한 모든 단계를 한 주기로 하였다. 다음 연속 사이클 수행을 위해 10분 동안 퍼지하면서 처음상태인 823K로 승온하여 공정을 반복하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 환원속도와 탄소 증착

합성 환원가스 H₂/CO의 조성비에 따라 철 산화물의 적정 환원시간과 환원속도를 결정하기위해 산화철이 환원되면서 변화하는 무게를 측정하였다. Table 1에 나타난 바와 같이 산화철의 환원반응은 이론적으로 철산화물인 Fe₃O₄(magnetite)가 FeO(wuestite)로 환원되면서 6.9%의 무게감량이 일어난다. 또한 Fe₃O₄(magnetite)에서 FeO를 경유하여 금속 Fe로 환원되면서 27.6%의 무게감량이 일어난다^{8,13)}. 이와 같이 철의 산화-환원과정은 주로 Fe₃O₄에서 FeO나 금속 Fe로 환원되고 다시 Fe와 FeO는 Fe₃O₄로 산화반응이 진행된다. Fig. 3은 서로 다른 H₂/CO 가스에 대하여 철산화물이 823K에서 환원시간에 따른 무게변화를 나타내었다. 환원반응은 반응가스가 순간 공급될 때 시료용기의 흔들림을 방지하고 정확한 환원정도를 측정하기 위해 질소가스를 일정하게 공급하였다. 그림에 나타난 바와 같이 합성 환원가스의 조성에 따른 무게 변화는 순수 CO 가스를 제외하고는 CO의 농도가 증가함에 따라 감소하였다. H₂/CO 가스의 몰비가 4/1, 3/2, 2/3인 조건에서는 환원에 따른 질량변화가 유사하여 환원정도가 크지 않음을 확인할 수 있다. 순수한 수소가스를 환원가스로 사용한 경우 산화철의 환원반응이 완료되면 더 이상의 무게변화는 일어나지 않고 일정한 값에 수렴하였다. 그러나 CO가 포함된 환원가스의 경우 최적의 환원시간에 도달한 후 반응이 지속되면 시

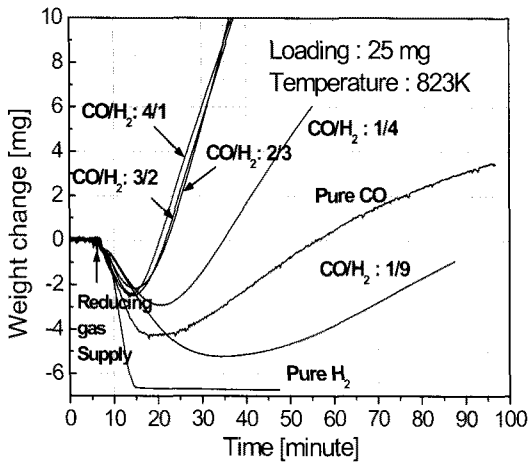


Fig. 3 Comparison of TGA weight profiles with different compositions of reducing gas at 823K and 25mg.

료의 무게는 오히려 증가하였다. 탄소의 증착으로 인한 무게 증가속도는 H₂/CO 가스의 몰비가 2/3인 환원가스로 환원시킬 때 가장 크게 나타났으며 100% CO와 H₂/CO의 몰비가 1/9인 합성 환원가스의 경우 무게증가의 속도가 느리게 나타났다. 이와 같이 최적 환원시간 이후 시료의 무게 증가는 Boudouard 반응인 2CO→C+CO₂에 의해 철매개체의 표면에서 탄소의 증착과 Fe₃C가 생성되기 때문이다.

Fig. 4는 합성 환원가스 H₂/CO의 몰비에 따른 최적 환원반응 전·후의 무게 차이와 환원속도를 나타내었다. 환원속도는 Fig. 3에서 얻어진 최적 환원 시간과 이때 얻어진 최대 무게변화의 비로 계산하였다. 환원가스로 순수 수소를 사용할 경우 환원에 의한 무게의 감소가 26.8%로 가장 크게 나타났다. 이 값은 Fe₃O₄에서 Fe로 환원되면서 감소한 27.6%와 차이를 나타내는데 이는 첫 환원단계에서 산화물의 형태를 두 가지 경우로 나누어 고려될 수 있다. 첫 번째 형태는 산화철의 시작물질이 Fe₃O₄, Fe₂O₃, FeO의 산화물들이 혼합된 상태에서 Fe로 환원되면서 무게변화가 일어날 수 있다. 두 번째는 시작물질이 주로 Fe₂O₃ 형태로 존재한 상태에서 Fe나 FeO로 환원되면서 나타날 수 있다. 순수 수소가스를 환원가스로 사용했을 때의 환원속도는 순수 CO를 환원가스로 사용했을 때 환원속도보다 1.6배 빠르게

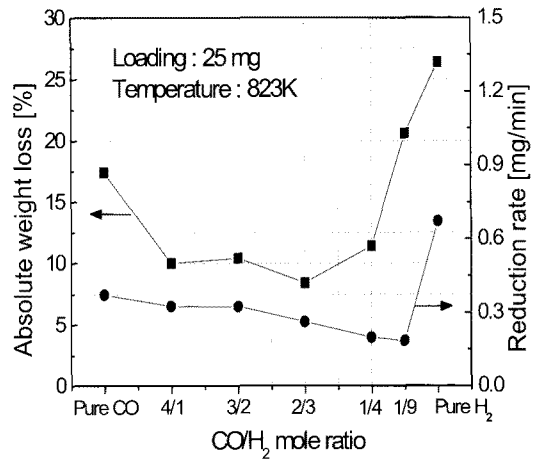
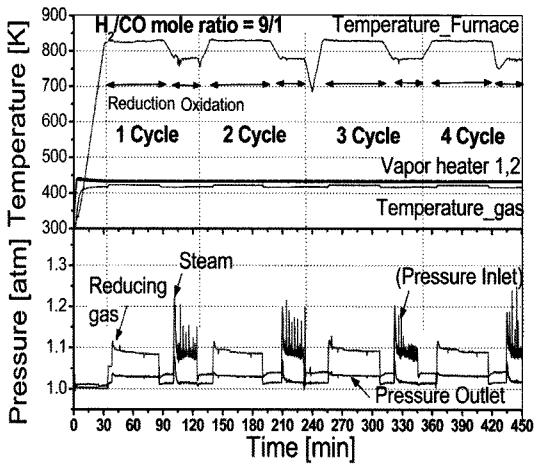


Fig. 4 Variations in the weight and reduction rate of iron oxide as a function of the H₂/CO feed ratio at 823K.

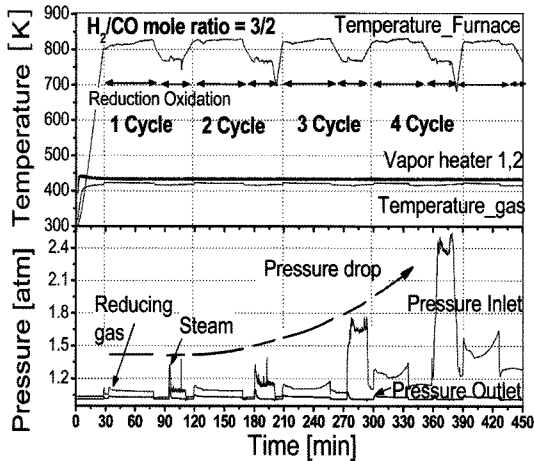
나타났다. 또한 합성 환원가스로 환원시킬 경우 순수 CO 환원가스를 사용한 환원속도 보다 조금 느려지나 환원가스의 조성비에 크게 의존하지 않음을 알 수 있다. 이 결과는 환원가스로 각각 순수 CO와 H₂를 사용하여 Fe₃O₄의 환원속도를 비교한 Mondal 등의 결과와 잘 일치하였다¹⁴⁾. 그러나 H₂/CO 몰비에 따른 환원 속도론의 정확한 해석을 위해서는 Fe산화물의 미세 세공(micro pore)구조에 따른 shrinking core모델과 미세 세공 내에서 H₂와 CO의 거동, 탄소침적으로 감소하는 미세 세공 입구에서 막힘 현상과 물질전달 저항 등이 고려되어야 한다.

3.2 고정층 반응기의 연속 사이클 작업

고정층 반응기에서 연속 사이클 작업에 의한 수소생성을 위해 철매개체 5g을 충전하고 N₂ 가스를 50 sccm 공급하면서 10K/min의 승온속도로 823K 까지 올린 후 환원공정부터 진행하였다. 환원공정에서 가스공급은 N₂ 50sccm과 H₂/CO 혼합 환원가스를 40sccm으로 하고 산화공정에서는 수증기/질소 혼합가스를 총 535sccm 공급하였다. Fig. 5(a), (b)는 합성 환원가스 H₂/CO의 몰비가 각각 9/1, 3/2인 조건에서 환원-산화공정을 1주기로 하여 연속 사이클 변화에 따른 충전층의 입구와 출구에서 온도와 압력변화를 나타내었다. 환원과 산화단계에서



(a)



(b)

Fig. 5 Time profiles of furnace, vaporizer and feed gas temperatures; and the inlet and outlet pressures during the cycles in the micro reactor operating with a 5g oxide sample. (a) feed molar ratios of $H_2/CO=9/1$, (b) feed molar ratios of $H_2/CO=3/2$ in the reduction step.

반응온도는 각 단계에서 10분 동안 N_2 가스를 퍼지시키면서 조절하였다. 동시에 퍼지가 진행되는 동안 각 단계에서 배출된 가스의 GC분석이 수행되었다.

산화-환원 사이클 조업에서 H_2/CO 비가 9/1인 수소가 많은 합성 환원가스를 이용한 환원에서 온도와 압력분포의 경우 Fig. 5(a)에 나타난 바와 같이 사이클 조업의 횟수가 증가해도 반응기 입구와

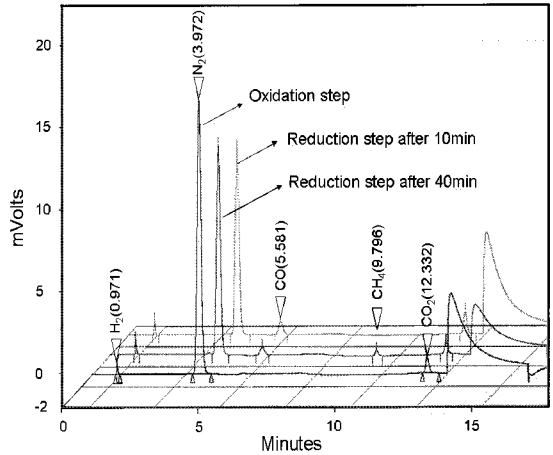
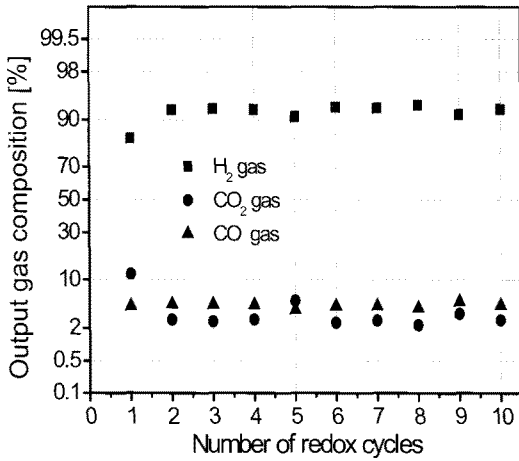


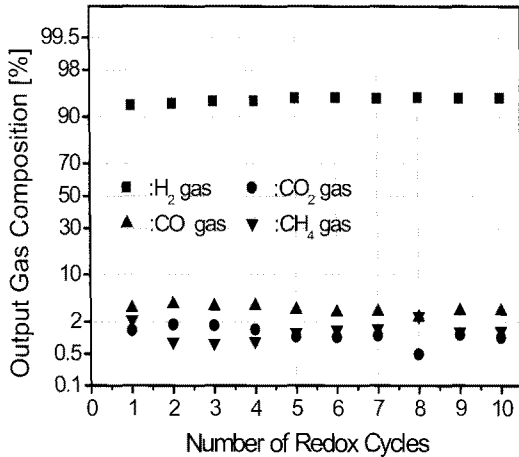
Fig. 6 GC spectra for the micro reactor off-gas.

출구에서 일정한 압력분포를 나타내고 있다. 이는 산화-환원이 진행되면서 철매개체의 구조붕괴와 탄소증착과 같은 물리·화학적 변화가 거의 일어나지 않았음을 나타낸다. 산화공정 동안 반응기 입구에서 압력의 변화는 수증기의 순간 팽창이 반복되면서 나타난 현상이다. Fig. 5(b)는 합성 환원가스의 H_2/CO 비가 3/2인 경우로 CO 함량이 낮은 Fig. 5(a)와 달리 연속 사이클 조업의 횟수가 증가함에 따라 반응기의 입구에서 압력이 급격히 높아짐을 확인할 수 있다. 이와 같이 압력강하의 증가 원인은 CO 농도가 높은 환원가스에 의해 충전층의 상단에서 Fe_3C 의 생성과 탄소의 증착 때문이다. 충전층 내 탄소의 증착과 Fe_3C 의 생성은 산화-환원 사이클 조업이 진행되는 동안 충전층 하단으로 계속 확대되어 높은 압력강하로 인해 연속 사이클 공정이 불가능해진다. 환원과 N_2 퍼지단계에서 입구 압력상승 정도는 산화단계에서 공급되는 유량보다 상대적으로 작기 때문에 흐름에 대한 저항이 낮게 나타났다.

Fig. 6은 4번째 사이클의 산화단계에서 얻어진 GC분석 스펙트럼과 환원이 각각 10분, 40분 동안 진행된 후 채취된 시료의 GC분석 스펙트럼을 나타내었다. 환원반응 10분 후 채취된 시료에서는 운반기체인 N_2 가스와 미반응 CO, H_2 가스 그리고 CO_2



(a)



(b)

Fig. 7 Water free composition of the micro reactor off-gas. (a) reduction on stream time of 15 minutes and (b) reduction on stream time of 40 minutes.

생성가스가 검출되었다. 환원시간이 40분으로 TGA에서 결정된 적정시간보다 길어지면 충전층 내에 탄소의 침적으로 생성된 Fe₃C와 수소의 반응으로 모든 사이클에서 CH₄ 가스가 검출되었다. 이 결과는 금속철이 산화물의 표면에서 CH₄를 생성하는 촉매로 작용하였기 때문이며 최적의 환원시간을 초과한 경우 모두 동일하게 타났다. 운반기체인 N₂와 수증기가 공급되는 산화단계에서는 배출가스에서 H₂와 CO₂ 피크가 나타나고 CO 가스는 검출되지 않

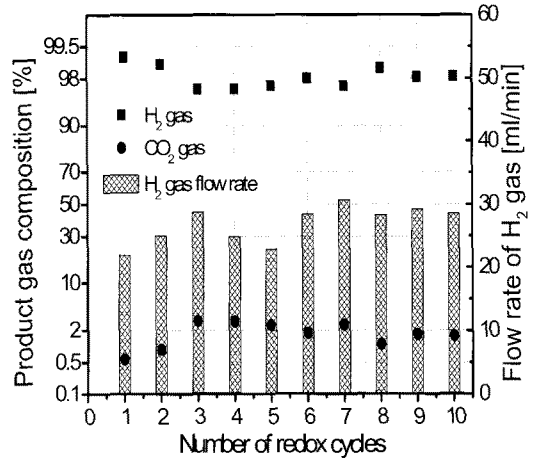


Fig. 8 Composition and the volumetric flow rate of the water-free off-gas in the oxidation step with a stream-N₂ mixture for reduction-oxidation cycles at a feed molar ratios of H₂/CO=9/1, 823K.

았다. 이는 823K이하의 온도에서 Fe₃C의 수증기 분해반응이 일어났기 때문에 CO₂만 생성된 것이다. 이 결과는 T. Akiyama 등¹²⁾이 제시한 열역학적 결과와 잘 일치함을 알 수 있다. 만약 산화반응온도가 873K 이상의 온도에서 진행될 경우 Fe₃C(iron carbide)는 CO₂와 CO 가스가 동시에 생성될 수 있다.

Fig. 7은 환원반응 온도가 823K이고 H₂/CO의 몰비가 9/1인 환원가스를 사용하여 반응 10분과 40분 후 가스의 농도를 GC 스펙트럼분석으로부터 계산하여 10 사이클 동안 진행된 배출가스의 조성변화를 나타내었다. Fig. 7(a)에는 환원가스인 H₂와 CO로 산화철의 환원을 통해 생성된 가스와 미 반응가스의 조성을 나타내었다. 환원공정에서 배출된 가스의 조성은 공급한 환원가스인 H₂/CO의 몰비보다 높게 나타났다. 이는 CO가 선택적 환원반응에 의해 수소보다 많이 반응한 것이 아니라 환원과정에서 산화철에 있는 산소원자와 CO의 환원반응으로 CO₂로의 전환과 CO의 수증기-전이반응에 의해 수소가 더 생성되고 상대적으로 CO 농도가 감소하였기 때문이다. 환원시간 40분경과 후 배출가스의 조성을 나타낸 Fig. 7(b)의 경우 Fig. 7(a)에 나타난 배출가스 중 H₂/CO의 몰 비 보다 더 높아졌다. 이

는 CO₂의 농도가 감소한 반면 CH₄가 생성되었기 때문이다. 이 원인은 환원가스인 CO가 최적 환원시간 이후 Fe₃C의 생성과 분해로 발생하였으며 CO₂가 CH₄로 전환된 것은 아니다. Fig. 7(a)와 Fig. 7(b)의 첫 번째 사이클에서 환원반응 10분 후와 40분 후 배출가스의 조성을 비교하면 환원반응 10분 후에는 수소의 농도가 낮고 CO₂의 농도가 높음을 확인 할 수 있다. 이는 초기 환원단계에서만 CO₂ 생성반응이 급격히 진행됨을 나타내고 그 이후 단계에서 진행되는 사이클에서는 배출가스의 조성이 일정하게 안정된 분포를 보이고 있다.

Fig. 8은 산화-환원 사이클 조업 10회 동안 철의 산화반응 10분 후 생성된 가스의 조성 및 발생한 수소의 유량을 나타내었다. 이 결과는 Fig. 5(a)의 산화-환원 반응시간에 따른 반응기내 온도와 압력분포를 나타낸 실험과 동일한 조건에서 얻어졌다. 산화반응에서 공급된 가스는 수증기와 N₂가스이고 철매개체의 충전층을 통과한 수증기는 응축되기 때문에 최종 배출가스는 N₂와 발생한 수소, 낮은 농도의 CO₂로 이루어졌고 CO는 검출되지 않았다. 그림에 나타난 바와 같이 생성된 H₂가스와 CO₂의 조성은 각각 97~99%, 1~3%의 범위로 나타났으며 산화-환원 10회 사이클 조업 동안 안정한 값을 얻을 수 있었다. 발생한 수소의 순수한 유량은 수분이 제거된 배출가스 중 공급한 질소를 제외하면 20~30ml/min의 범위로 나타났다.

4. 결 론

본 연구에서는 CO 농도가 낮은 고순도 수소를 생성하기 위하여 TGA로부터 환원가스의 조성 에 따른 적정 환원 반응시간의 결정과 고정층 반응기를 이용한 철-수증기의 산화-환원 사이클 조업을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) TGA로부터 결정된 산화철의 최적 환원 반응시간 범위 내에서는 생성가스 중 CO₂의 농도가 낮았으며 환원반응시간이 증가함에 따라 미량의 CH₄ 가스가 발생하였다.

- 2) 환원가스 중 CO의 농도가 10%이상 증가하면 충전층 내에 철의 탄화와 탄소의 증착 때문에 충전층에서 압력강하로 연속공정이 불가능하고 수소생성가스 중 CO₂의 농도가 높아졌다.
- 3) 고정층 반응기를 이용하여 773K에서 수증기에 의한 산화반응과 823K에서 환원 반응에 의한 연속 사이클 조업으로 CO가 없는 97~99%의 고순도 수소를 얻었다.
- 4) TGA로부터 결정된 최적 환원 반응시간과 환원 가스 중 CO의 농도 그리고 환원반응 온도는 고정층 반응기의 연속 사이클 조업에 의한 고순도 수소생성에 중요한 요인으로 작용하였다.

본 연구 결과는 1차 메탄의 개질, 부분산화 공정 등으로 생성된 H₂/CO 합성가스를 2차 SIP공정에 적용하여 고순도 수소를 생산하는 기초 자료로 활용할 수 있다.

참 고 문 헌

- 1) 이대행, 문희, 박홍철 : “철-수증기 반응에 의한 수소생성에 미치는 금속산화물의 침과 효과”, J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry, Vol. 2, No. 1, 1991, pp. 30-37.
- 2) S. Takenaka, K. Nomura, N. Hanaizumi, and K. Otsuka : “Storage and formation of pure hydrogen mediated by the redox of modified iron oxides”, Applied Catalysis A: General, Vol. 282, 2005, p. 333.
- 3) 이동희, 박주식, 김영호 : “수소저장 및 방출을 위한 Fe계 산화물 매체의 환원-산화 반응:Rh, Ce 및 Zr 첨가제의 협동 효과”, 한국 수소 및 신에너지학회, Vol. 19, No. 3, 2008, pp. 189-198.
- 4) M. F. Blecker, H.J. Verma, and S.R.A. Kersten : “Deactivation of oxide used in the steam-iron process to produce hydrogen”, Applied Catalysis A: General, Vol. 375, No. 1, 2009, p. 5.
- 5) H. Seiler and G. Emig : “Reduction-oxidation

- cycles in a fixed-bed reactor with periodic flow reversal”, Chem. Eng. Technol. Vol. 21, No. 6, 1998, p. 479.
- 6) V. Hacker, R. Fankhauser, G. Faleschini, H. Fuchs, K. Friedrich, M. Muhr and K. Kordesch : “Hydrogen production by steam-iron process”, J. Power Sources, Vol. 86, 2000, p. 531.
- 7) K. Otsuka, C. Yamada, T. Kaburagi, and S. Takenaka : “Hydrogen storage and production by redox of iron oxide for polymer electrolyte fuel cell vehicles”, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 28, 2003, p. 335.
- 8) V. Hacker : “A novel process for stationary hydrogen production: the reformer sponge iron cycle (RESC)”, J. of Power Sources, Vol. 118, 2003, p. 311.
- 9) Jing-biao Yang, Ning-sheng, Cai and Zhen-shan Li : “Hydrogen production from the steam-iron process with direct reduction of iron oxide by chemical looping combustion of coal char”, Energy Fuels, Vol. 22, No. 4, 2008, p. 2570.
- 10) E. Lorente, J. A. Pena and J. Herguido : “Separation and storage of hydrogen by steam-iron process: Effect of added metals upon hydrogen release and solid stability”, J. of Power Sources, Vol. 192, No. 1, 2009, p. 224.
- 11) M. Roeb, N. Monnerie, M. Schmitz, C. Sattler, A. G. Konstandopoulos et. al. : “Thermochemical production of hydrogen from water by metal oxides fixed on ceramic substrates”, WHEC Vol. 16, No. 13-16, 2006, p. 1.
- 12) T. Akiyama, A. Miyazaki, H. Nakanishi, M. Hisa and A. Tsutsumi : “Thermal and analyses of the reaction between iron carbide and steam with hydrogen generation at 573K”, Intern. J. Hydrogen Energy, Vol. 29, 2004, p. 721.
- 13) A. Pineau, N. Kanari, and I. Gaballah : “Kinetics of reduction of iron oxides by H₂ Part I: low temperature reduction of hematite”, Thermochem. Acta, Vol. 447, 2006, p. 89.
- 14) K. Mondal, H. Lorethova, E. Hippo, T. Wiltowski and S.B. Lalvani : “Reduction of iron oxide in carbon monoxide atmosphere reaction controlled kinetics”, Fuel Processing Technology, Vol. 86, 2004, p. 33.