

원자력수소생산 IS 공정의 분리막반응기용 촉매에 관한 연구

김정민 박정은 이상호 박주식 황갑진 최호상* 배기광

한국에너지기술연구원 수소제조연구센터

경일대학교 생명화학공학과*

초록

원자력 고온가스의 열을 이용하여 수소를 생산을 하는 IS(Iodine-Sulfur)공정 중 HI분해-분리반응은 높은 열적-화학적 안정성이 요구되는 공정이다. 이러한 공정분위기에서 사용 될 분리막반응기의 촉매를 선정하고자 다양한 담체내에 백금(Platinum)의 함유량이 각각 다른 촉매를 사용하였다.

HI 분해실험온도는 300-500°C의 범위이며 일정량의 HI 용액을 기화시켜 촉매반응기에 정량적으로 공급하여, 가스크로마토그래피를 이용하여 분석하였다. 분해온도 변화와 다양한 담체내 백금의 함유량 변화에 따른 HI전환을 확인하였으며, 반응 후 촉매에 대한 SEM과 XRD분석의 수행으로 촉매의 내구성과 변화를 확인하였다.

1. 서론

현재 열화학적 물분해에 의한 수소제조공정은 대량수소제조방법으로 많은 관심을 끌고 있다. 이 방법은 1960년대 중반 Funk¹⁾ 등에 의해 최초로 제안되어 많은 실질적인 연구가 보고되었으며, 이후 원자력발전의 고온가스로(High Temperature Gas-cooled Reactor; HTGR)의 냉각제인 He가스의 1000°C에 가까운 폐열을 이용한 열화학적 수소제조 프로세스가 다수 연구되었고, 화학반응, 반응생성물의 분리, 장치재료 및 프로세스 설계 등을 중심으로 연구가 진행되었으며, 80년대 중반에 IS(Iodine-sulfur) 공정과 UT-3(Ca-Fe-Br) 등의 유용한 몇 개의 프로세스가 제안되었다²⁾.

그중 특히 General Atomic Co. 의 황(Sulfur)과 요오드(Iodine) 혼합물을 이용한 사이클이 중점적으로 연구되었으며, 이후 일본원자력연구소에서 지속적인 수소생산을 위한 폐사이클(closed-cycle) 시연에 많은 연구가 진행되어 성공되었다³⁾.

IS 공정중 HI분해반응은 공정의 열효율에 크게 영향을 미치는 반응으로 HI 가스의 열분해에 적용할 수 있는 촉매의 연구가 많이 진행되었다. 그러나 IS 공정중 HI분해

에 공급되는 HI_x (HI-I₂-H₂O)용액에는 HI-H₂O계(H₂O/HI의 몰비 약 5)가 공비조성이 형성되어, 순수 HI 가스만을 공급하기위한 여러 가지 처리가(증류, 전해-전기투석) 필요하고 이에 많은 에너지의 소비가 요구된다. 또한 HI 가스의 평형분해율이 450℃에서 약 21% 정도로 낮아 이러한 문제점을 해결하기위해 수소선택성분리막을 이용한 막 반응기의 연구가 꾸준히 진행되어왔다.

일반적으로 수소분해를 위한 촉매의 경우 백금, 팔라듐 등이 사용가능하나 팔라듐은 HI의 강산에 내구성이 떨어진다는 문제점이 제기되었으며, 분리막의 재료를 세라믹재료보다 가격이 싼 폴리머재료를 이용한 SiO₂ 처리한 탄화막 제조 등의 연구가 현재에도 활발히 진행되고 있다⁴⁾.

본 실험은 IS공정 중 수소생산을 위한 분리막반응기의 HI분해를 위한 촉매에 관한 연구로, 수소분해 촉매로는 일반적으로 강산에 내구성이 강한 Platinum 을 이용하여 촉매량의 변화와 분해온도변화를 가져 실험하여, HI분해에 적절한 촉매 확인과 분해특성을 관찰하였다.

2. 실험방법

그림 1에 나타난 HI 분해실험장치도에서 반응기는 Quartz로 제작하고, 모든 연결라인과 부품을 테프론을 사용하여 제작하였다.

실험에 사용되는 HI solution은 Kento chemical Co.의 55~57% HI 농도를 가진 시약을 사용하였다.

분해반응기로 공급되는 HI의 양은 syringe pump를 이용하여 일정량(0.1ml/min)을 가열된 플라스크에 주입하여 기화시킨 다음, 냉각기를 거쳐, carrier gas인 Ar에 의하여 분해반응기로 투입하였다.

분해반응기로 투입되기 전 기화된 HI에 포함되어있을 수 있는 H₂O의 제거를 위하여 P₂O₅를 분해반응기 전단에 설치하였다.

HI 분해를 위한 촉매는 Aldrich chemical Co.의 Platinum/carbon (Pt 10wt.% on the activated carbon),Pt/silica(Pt 1wt.%, granules, dry), Pt/alumina (Pt 5wt.%, dry, dry)를 사용하였다.

실험온도는 촉매의 예상되는 분해특성과 IS 공정을 고려하여 300~500℃의 범위로 실험하였다.

분해되어 나오는 가스의 정성-정량은 수소에 대한 calibration 이 완료된 GC를 사용하여 검출하였다.

HI분해에 사용된 촉매의 내구성 및 분해 특성을 확인하기위해 XRD와 SEM 분석을 실험 전후 조건별로 실시하였다.

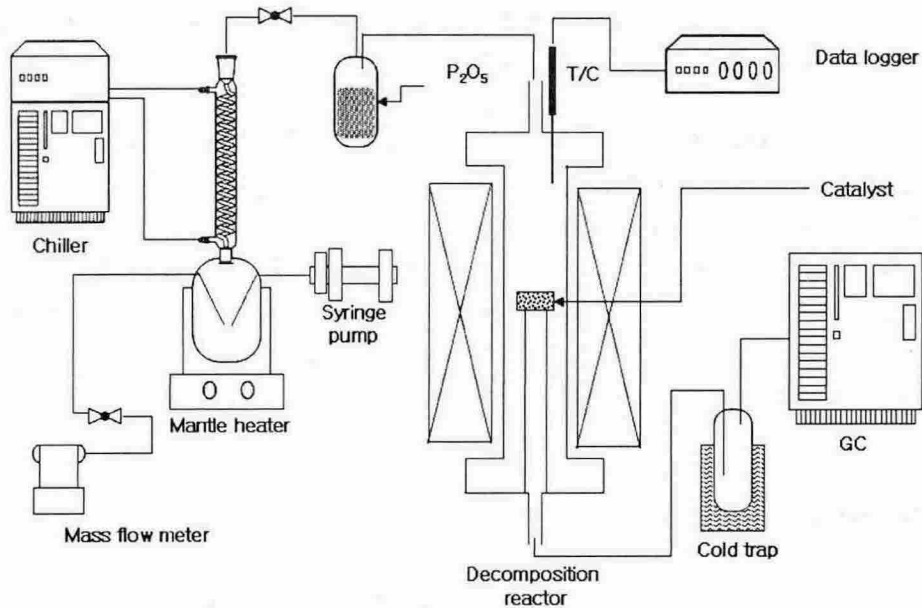


Fig. 1. Schematic diagram of HI decomposition reactor equipments.

3. 결과 및 고찰

촉매에 의한 HI 열분해 실험결과 분해온도의 증가에 따라 급격한 수소분해량을 보였으며, 분해온도가 높을수록 초기 많은양의 수소분해량을 보였으나, 분해시간의 경과에 따른 감소가 큰 것으로 나타났으며, 전 온도범위에서 동일하게 시간경과에 따라 수소분해량은 감소하는 경향을 나타내었다.

분해실험 전후의 촉매에 대한 변화를 확인하기위해 대표적으로 Pt/C촉매에 대하여 XRD와 SEM으로 시험한 결과를 그림 2와 3에 나타내었다.

XRD의 intensity는 실험 후 Pt에 대하여 뚜렷하게 나타났으며, SEM의 결과 촉매 결정이 조대화된 것으로 나타났다.

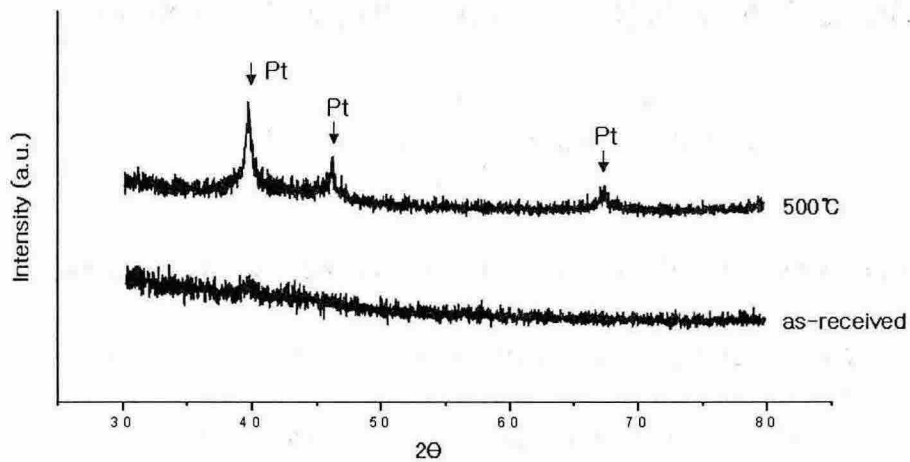
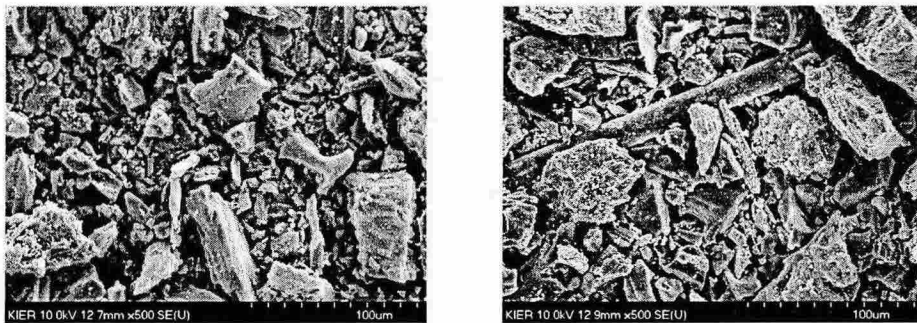


Fig. 2. XRD patterns of Pt/C catalysts for HI decomposition.



a) as-received

b) 500°C

Fig. 3. SEM micrographs of Pt/C catalysts for HI decomposition.

4. 참고문헌

1. J.Funk, I&EC Process Design and Develop, vol.5, 336-342(1996)
2. 황갑진 외, 한국 수소 및 신에너지학회, vol.13, No.3, 249-258(2002)
3. Kaoru, Journal of Membrane Science vol.192, 193-199(2001)
4. 최호상 외, 한국화학공학회, vol. 43, No.1, 66-70(2005)