

수소에 의한 In_2O_3 의 환원반응속도론 연구

남기석·김윤섭·이화영*

전북대학교 공과대학 공업화학과

*서울대학교 공과대학 화학공학과

(1992년 1월 30일 접수, 1992년 3월 30일 채택)

Study on the Reduction Kinetics of In_2O_3 with Hydrogen

Kee-Suk Nahm, Youn-Sop Kim and Wha-Young Lee*

Department of Chemical Technology, College of Engineering, Chonbuk National University,
Chonju 560-576, Korea

*Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Seoul National University,
Seoul 151-742, Korea

(Received January 30, 1992, Accepted March 30, 1992)

요약: 수소에 의한 In_2O_3 의 환원반응을 열중량분석기를 이용하여 실험적으로 연구하였다. In_2O_3 의 환원 반응은 300°C 이상에서 일어났다. 환원반응속도는 반응온도에 따라 급격히 증가하였으나, 수소의 유량에 대해 선 거의 영향을 받지 않았다. 비반응핵모델을 In_2O_3 의 환원반응에 적용한 결과 In_2O_3 의 표면에서 수소와 In_2O_3 의 화학반응이 율속단계임을 알 수 있었다. In_2O_3 의 환원반응 겉보기 활성화에너지는 20kcal/g-mol H_2 였으며 환원반응속도식은 다음과 같이 얻어졌다.

$$\frac{dX}{dt} = 1.6 \times 10^5 e^{-20000/RT} (1-X)^{2/3}$$

Abstract: The experimental study on the reduction of In_2O_3 was performed by using thermogravimetric analyzer. The reduction of In_2O_3 was occurred at above 300°C . The reduction rates were rapidly increased with the reaction temperature, while *hardly affected* by the flow rate of hydrogen gas. It was found that the unreacted core model could be applied for the analysis of the reduction data and the rate control step was the chemical reaction of In_2O_3 with hydrogen on the surface of unreacted In_2O_3 . The apparent activation energy for this reaction was 20kcal/g-mol H_2 and the rate equation of In_2O_3 reduction with hydrogen could be expressed in the following equation.

$$\frac{dX}{dt} = 1.6 \times 10^5 e^{-20000/RT} (1-X)^{2/3}$$

1. 서론

수소는 화학공업의 기초원료 뿐만 아니라[1]

금속수소화물을 이용하여 저장 및 운반이 용이하기 때문에[2] 비공해성 대체연료로 사용될 수 있는 중요한 화학물질이다. 현재 생산되고

있는 대부분의 수소는 천연가스나 석유류의 개질에 의해서 제조되고 있으나[3] 지구상에 풍부하게 있는 물로부터 직접 제조하고자 하는 노력이 다양하게 이루어지고 있다[4]. 이 중 금속산화물을 이용하여 물로부터 수소를 제조하고자 하는 방법은 저온, 저압에서 이루어지며, 공장 폐가스, 석탄, biomass와 같은 값싼 환원제를 이용할 수 있는 한편 물과 반응하여 수소만 생성하므로 분리의 필요가 없어서 다른 방법에 비하여 경제성이 우수하다는 이유로 많은 연구가 진행되어 왔다[5-9]. 금속산화물에 의한 수소제조는 금속산화물을 먼저 환원제에 의하여 금속을 만들고 이를 물과 반응하여 수소와 금속산화물을 재생시키는 2단계 산화환원 반응이다. 지금까지 보고된 금속산화물을 이용한 물로부터 수소제조는 주로 환원된 금속산화물을 물과 반응시켜 수소를 제조하는 연구가 주로 진행되어 왔으나, 이 반응은 2단계반응이어서 공정화를 위해서는 수소제조 반응 뿐만 아니라 금속산화물의 환원반응에 관한 연구도 매우 중요하다. 그러나 환원제에 의한 금속산화물의 환원반응에 관해서는 많은 연구가 진행되지 않았다.

따라서 본 연구에서는 우수한 수소제조 특성을 보이는 In_2O_3 를 열중량분석기를 이용하여 H_2 에 의해 환원반응시켜 반응조건이 In_2O_3 의 환원반응에 미치는 영향을 실험적으로 관찰하여 In_2O_3 의 환원반응속도를 연구하였다.

2. 실험

2. 1. 시 료

실험에 사용한 In_2O_3 은 Mituwas Pure Chemicals사의 순도 99% 이상의 것으로 분말형을 사용하였다. In_2O_3 의 조성을 확인하기 위하여 AES(Auger electron spectroscopy) 분석하여 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 분석은 상온(20°C), 1.1×10^{-9} Torr의 압력을 갖는 고진공 장치에서 수행하였다. Fig. 1의 종축은 운동에너지(kinetic energy, eV)이고, 횡축은 에너지분포함수(energy distribution function)의 미분값이다. 그 결과 404 eV에서 In 성분을, 그리고 526 eV에서 O성분을 볼 수 있으며 미량의 C와 Cl성분이 함유되어 있음을 알 수 있었다. 또한

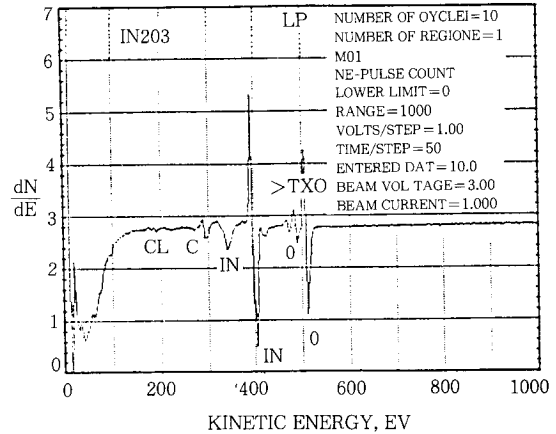


Fig. 1. AUGER electron spectroscopy of In_2O_3 .

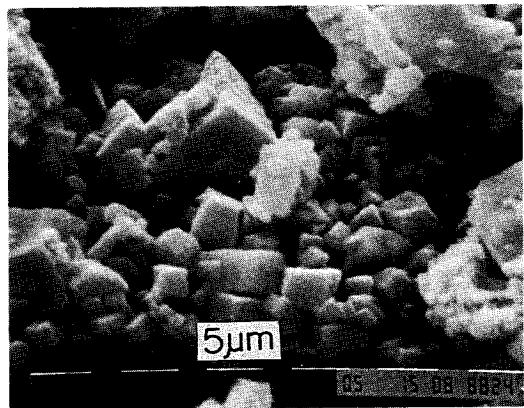


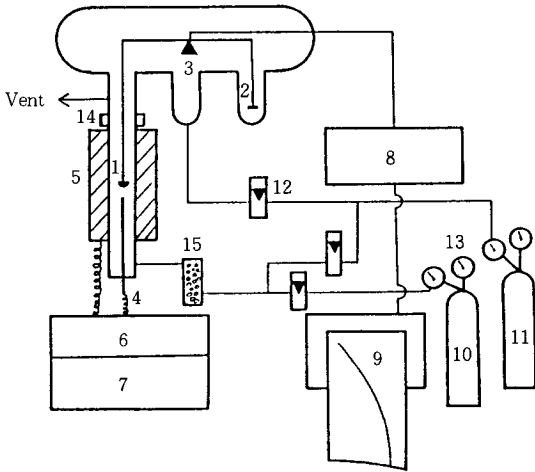
Fig. 2. Scanning electron microscopy of In_2O_3 .

In_2O_3 의 입자형태와 크기를 관찰하기 위하여 주사전자현미경(scanning electron microscopy)으로 분석하여 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 볼 수 있는 바와 같이 In_2O_3 의 입자의 크기는 5 μm 이하의 입자로 되어 있었다.

2. 2. 실험장치

수소에 의한 In_2O_3 의 환원반응을 상압에서 고감도 전자식천칭이 부착된 열중량분석기를 이용하여 수행하였다. 실험장치는 Fig. 3에 나타내었다. 시료의 감량을 연속적으로 측정하기 위하여 전자식천칭(Cahn electrobalance, Model; Cahn 2000)을 사용하였다. 전자식천칭에서 측정된 시료의 무게는 증폭기를 통하여 미소한 무게변화(μg)까지 기록계(Deluxe, Model; 500)

로부터 읽을 수 있게 하였다. 반응온도는 전기로로 가열하였으며, 온도프로그래머/조절기(Har-rop, Model; TA-700)로 $\pm 0.3^\circ\text{C}$ 범위내로 조절하였다. 반응에 사용된 수소(99.995%)와 질소(99.995%)의 유량은 비누방울 유량계로 보정한 rotameter를 이용하여 조절하였다.



- | | |
|--------------------------------------|---------------------------|
| 1. Sample Cup | 8. Amplifier |
| 2. Tare Weight | 9. Strip-Chart Recorder |
| 3. Electrobalance Beam | 10. H_2 Cylinder |
| 4. Thermocouple | 11. N_2 Cylinder |
| 5. Electric Furnace | 12. Rotameter |
| 6. Temperature Programmer/Controller | 13. Pressure Gauge |
| 7. X-Y Recorder | 14. Cooling Section |
| | 15. Silica-Gel Blue |

Fig. 3. Experimental apparatus for In_2O_3 -reduction by hydrogen gas.

2. 3. 실험방법

분말형 In_2O_3 (25mg)을 백금시료 컵(platinum sample cup)에 넣은 후 전자식천칭의 시료측에 매달아 그 무게를 $5 \times 10^{-8}\text{g}$ 까지 측정하였다. 시료에 함유된 수분이나 불순물을 제거하기 위하여 질소기류하에서 600°C 에서 1시간 동안 가열하여 준 후 반응온도로 조절하여 주었다. 시료의 온도가 반응온도로 일정히 유지되면 질소기류를 차단하고 수소의 유량을 조절한 후, 반응기로 주입하여 반응으로 인한 시료의 무게

변화를 기록계로 기록하여 읽을 수 있도록 하였다.

In_2O_3 의 환원반응온도를 측정하기 위하여 수소의 유량을 일정하게 유지하면서 반응온도를 연속적으로 일정한 속도로 증가시키면서 시료의 무게변화를 관찰하였다. 수소의 유량이 반응속도에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 일정한 반응온도에서 수소의 유량을 변화시키면서 시료의 반응되는 정도를 조사하였다. 반응속도의 온도 의존성을 관찰하기 위하여 수소의 유량을 일정하게 유지하면서 각 반응온도에서 시료의 무게변화를 측정하였다. 암모니아 합성공정의 폐가스 중에 함유한 수소를 In_2O_3 의 환원제로 이용할 수 있는지를 조사하기 위하여 수소와 질소의 몰비를 변화시키면서 환원반응을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. In_2O_3 의 환원 반응온도

수소에 의한 In_2O_3 의 환원 반응온도를 측정하였다. 수소의 유량을 72cc/min 로 일정히 유지하고, 반응온도를 연속적으로 변화시키면서 시료의 무게감량의 정도를 X-Y 기록계를 이용하여 측정하여 Fig. 4에 나타냈다. 이때 온도 상승속도는 1.4°C/min 이었다. Fig. 4에서 보인 바와 같이 In_2O_3 은 300°C 이상에서 수소와 급격히 반응함을 알 수 있었다. 이 결과로부터 In_2O_3 의 환원반응온도는 약 300°C 정도임을 알 수 있었다.

3. 2. 수소유량의 영향

수소유량이 반응속도에 미치는 영향을 조사하기 위하여 일정한 반응온도(440°C)에서 실험하였다. 그 결과를 Fig. 5에 반응시간에 따른 반응분율로 도시하였다. 여기서 반응분율, X는 In_2O_3 에 함유된 산소중 수소와 반응한 무게를 반응전의 총 산소의 양으로 나누어 준 무게분율이다. 수소의 유량을 $44\text{--}182\text{cc/min}$ 사이로 변화시키면서 반응시킨 결과 반응속도가 크게 변하지 않아서, 이 유량 범위에서는 물질전달의 영향을 무시할 수 있음을 알 수 있었다.

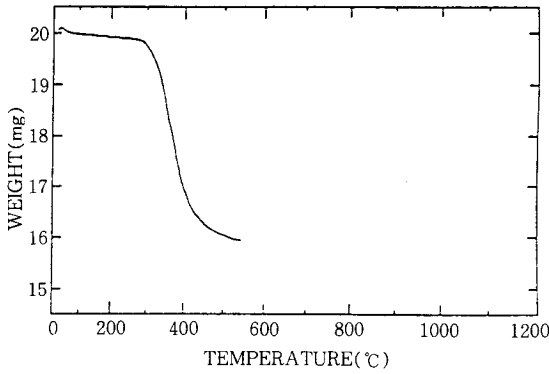


Fig. 4. The weight change of In_2O_3 vs. reaction temperature under hydrogen gas (Sample weight = 20mg, Heating rate = $1.5^\circ C/min$, Y-axis scale = 1mg/div, H_2 flow rate = 72cc/min).

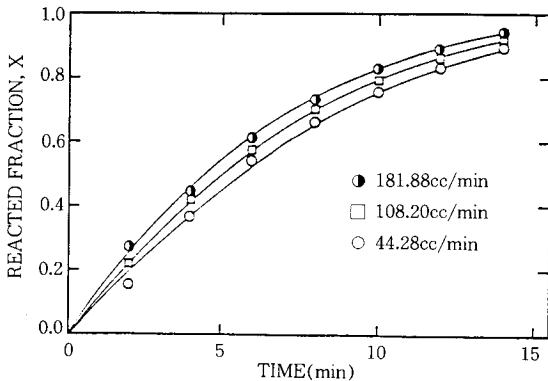


Fig. 5. The effect of hydrogen flow rate on reduction rate of In_2O_3 at $T=440^\circ C$.

3. 3. 반응온도의 영향

수소의 유량을 77 cc/min로 일정히 유지하고 반응온도를 370°C에서 580°C까지 몇 개의 온도로 변화시키면서 실험하여 환원반응에 대한 반응온도의 영향을 조사하였다. 그 결과를 Fig. 6에 각 반응온도에서 반응시간에 따른 In_2O_3 의 반응분율로 나타내었다. 그림에서 볼 수 있는 바와같이 반응온도가 상승함에 따라서 반응속도는 급격히 증가하였으며 580°C 이상에서는 반응이 6분 이내에 거의 100%까지 도달함을 알 수 있었다.

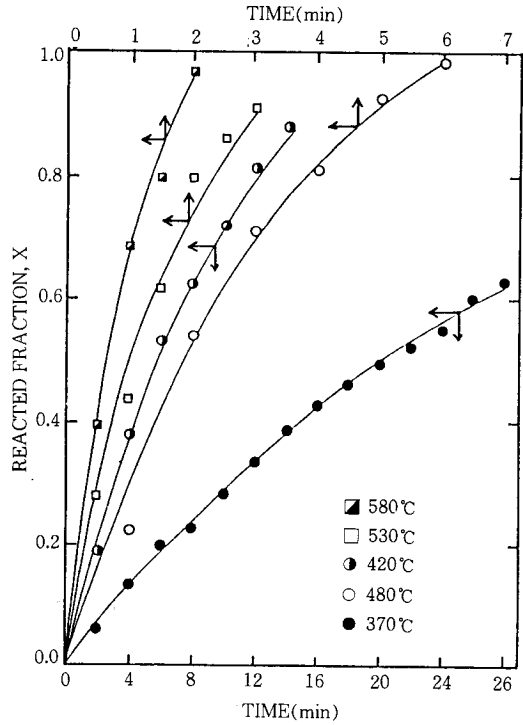


Fig. 6. The effect of reaction temperature on reduction rate of In_2O_3 at $H_2=77 cc/min$.

3. 4. 반응속도론적 고찰

In_2O_3 의 환원반응은 기-고 불균일계 반응으로 기체막 및 생성 고체산화물을 통한 기체반응물의 물질전달과 표면에서의 화학반응에 의해서 영향을 받는다.

외부물질전달(external mass transfer)의 영향은 반응고체의 입자크기가 아주 작거나 기체의 유속이 매우 큰 경우에는 무시할 수 있는데 [10], 실험에 사용한 In_2O_3 는 Fig. 2에서 보인 것처럼 $5\mu m$ 이하의 미분말 입자이어서 Fig. 5에 보인 것처럼 본 실험의 유량범위에서는 외부물질전달의 영향을 무시할 수 있다고 생각된다. In_2O_3 의 표면적은 그 제조방법에 따라 다르기는 하겠지만 Otsuka[11] 등에 따르면 In_2O_3 의 표면적은 약 $13.9m^2/g$ 로 보고되어 있는데, 이는 매우 작은 표면적으로 In_2O_3 내부의 세공(pore)에 의한 표면적이라기보다는 In_2O_3 의 외부표면에 해당되는 값이라고 생각된다. 이로부터

In₂O₃는 무세공입자로 간주할 수 있다. 따라서 In₂O₃의 환원반응에 기-고 불균일계 반응의 해석에 이용되는 모형중에서 비반응핵모형(unreacted core model)을 적용하여 보았다.

사용한 In₂O₃는 Fig. 2에서 보인 것처럼 5μm 이하의 분말형 입자이므로 구형으로 간주하고 반응중 고체의 밀도가 일정히 유지된다고 가정하면, 고체표면에서 일어나는 화학반응이 율속 단계일 때 고체 단위면적당의 반응속도식은 비반응핵모형의 경우 다음 식으로 표시된다[12].

$$-\frac{1}{4\pi r^2} \frac{dW}{dt} = k_s C_{H_2} \quad (1)$$

여기서 r , W , k_s , C_{H_2} 는 각각 비반응핵의 반경, 반응하고 남은 In₂O₃의 양, 표면반응의 속도상수 및 bulk 중의 수소의 농도를 나타낸다. In₂O₃의 반응분율은 In₂O₃에 함유된 산소중 수소와 반응한 무게($W_0 - W$)를 반응에 사용된 In₂O₃에 함유된 총 산소의 양(W_0)으로 나누어 준 무게분율이다. 따라서 $W/W_0 = 1 - X$ 로 표시되므로 양변을 시간(t)로 미분해 주면,

$\frac{1}{W_0} \frac{dW}{dt} = -\frac{dX}{dt}$ 가 되어 (1)식은 다음과 같이 정리된다.

$$\frac{dX}{dt} = \frac{3k_s \rho_s C_{H_2}}{r_0} \left[\frac{r}{r_0} \right]^2 = \frac{3k_s \rho C_{H_2}}{r_0} (1-X)^{2/3} \quad (2)$$

여기서 반응 중 In₂O₃의 밀도가 일정하다면 $\left[\frac{r}{r_0} \right]^3 = \frac{W}{W_0} = (1-X)$ 의 관계로 표시된다. 실험에서 측정된 반응시간에 따른 반응분율을 적용하기 위하여 $t=0$, $X=0$ 으로부터 임의의 시간 t 와 그때의 전화를 X 까지 적분해 주면 (3)식과 같은 반응분율과 반응시간 t 간의 관계식으로 표시된다.

$$1 - (1-X)^{1/3} = \frac{k_s \rho_s C_{H_2}}{r_0} t = k_0 t \quad (3)$$

여기서 k_0 는 일정한 온도와 농도에서 상수다.

Fig. 6에서 주어진 X 와 t 를 (3)식에 적용하기

위해 $[1 - (1-X)^{1/3}]$ 를 계산하여 각 반응온도에서 반응시간의 함수로 Fig. 7에 나타내었다. 이때 수소의 유량은 77 cc/min로 일정하게 유지하였다. Fig. 7에서 볼 수 있듯이 실험범위에서 직선적인 관계를 보여 (3)식을 잘 만족시키고 있다. 이는 수소에 의한 In₂O₃의 환원반응이 In₂O₃의 표면에서 일어나는 In₂O₃와 수소와의 화학반응이 반응율속 단계임을 의미한다. (3)식에서 k_0 는 Fig. 7의 기울기에서 각 온도에 대해 구해지므로, 반응의 겉보기 활성화에너지를 구하기 위하여 $\ln k_0$ 를 $1/T$ 에 대해 Arrhenius 도식하여 Fig. 8에 도시하였다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 거의 직선성을 가졌으며 그 기울기로부터 구한 겉보기 활성화에너지, $E = 20 \text{ kcal/g-mole H}_2$ 이었다. 또한 빈도인자는 약 $5.4 \times 10^4 \text{ sec}^{-1}$ 였다. 따라서 이들 값을 (2)식에 대입하면 In₂O₃의 환원반응속도는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{dX}{dt} = 1.6 \times 10^5 e^{-20000/RT} (1-X)^{2/3} \quad (4)$$

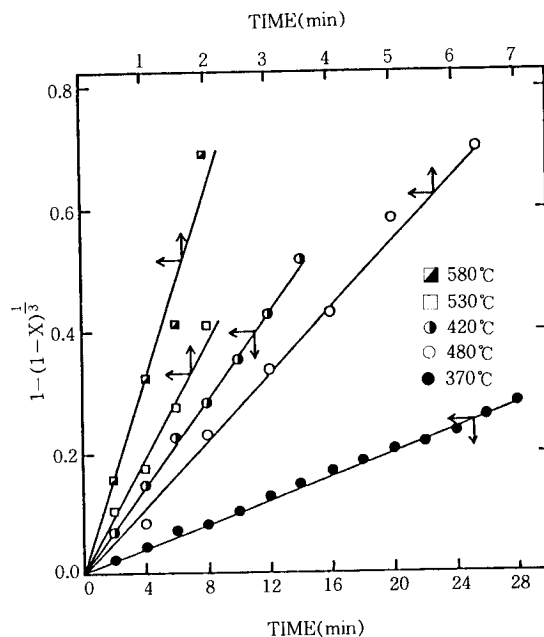


Fig. 7. Plots of $1 - (1-X)^{1/3}$ vs. reaction time at $H_2 = 77 \text{ cc/min}$.

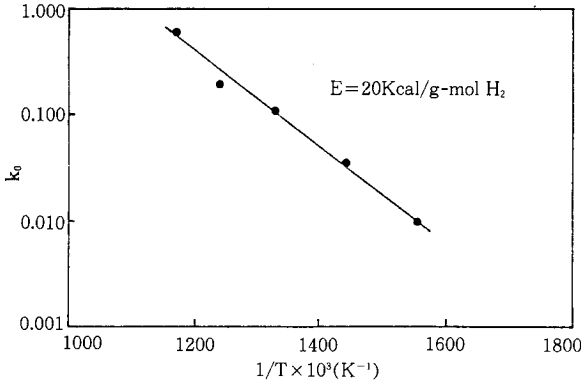


Fig. 8. The arrhenius plot for reduction of In_2O_3 by hydrogen.

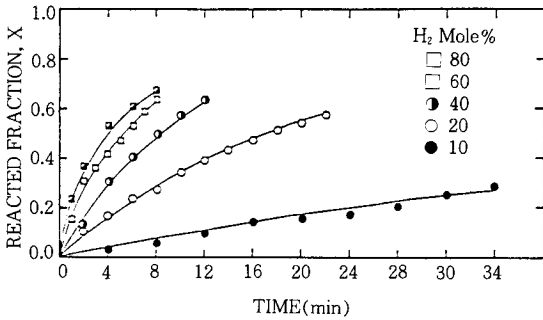


Fig. 9. The effect of nitrogen in reductant gas on reduction of In_2O_3 at $T=470^\circ C$ ($H_2 + N_2 = 150cc/min$).

3. 5. 반응기체 중의 질소의 영향

In_2O_3 의 환원제로 암모니아 합성 공정의 폐가스 중에 함유된 수소의 이용성을 조사하기 위해 수소를 질소로 희석시켜 In_2O_3 의 환원반응에 미치는 영향을 조사하였다. 반응기체 중의 수소의 양을 몰 퍼센트로 10~80%까지 변화시켜 실험하였다. 이때 이 반응은 $470^\circ C$ 에서 수행하였고, 혼합 기체반응물의 유속은 150 cc/min로 일정하게 유지되었다. 그 결과 Fig. 9에서 볼 수 있는 바와같이 반응기체 중에 질소의 양이 많아질수록 반응속도는 느리기는 하였으나 10%의 수소가 함유된 혼합기체에서도 In_2O_3 를 환원시킬 수 있었다. 실험결과 암모니아 합성공정에서 부산되는 폐가스 중에 함유된 수소를 산화인디움의 환원제로 이용할 수 있음을 알 수 있었다.

4. 결 론

수소에 의한 In_2O_3 의 환원반응을 실험적으로 연구한 결과 다음의 결론을 얻었다.

1. 환원반응은 $300^\circ C$ 이상에서 급격히 일어났으며 반응율속단계는 In_2O_3 의 표면에서 수소기체와 In_2O_3 의 화학반응이 율속단계였다.
2. 반응의 겉보기 활성화에너지, $E=20 kcal/g\text{-mole } H_2$ 였고, 반응속도식은 다음으로 표시되었다.

$$\frac{dX}{dt} = 1.6 \times 10^5 e^{-20000/RT} (1-X)^{2/3}$$

3. 환원제로 수소-질소 혼합기체를 사용한 결과 10몰 퍼센트의 낮은 수소를 함유한 공장 폐혼합기체로도 몰로부터 수소를 제조하는 In_2O_3 의 환원반응에 이용할 수 있음을 알 수 있었다.

NOMENCLATURE

C_{H_2}	Concentration of hydrogen in bulk
E	Apparent activation energy
$k_0 =$	$k_s \rho_s C_{H_2} / r_0$
k_s	Rate constant of chemical reaction on the surface
r_0, r	Radius of In_2O_3 particle at $t=0$ and reaction interface
t	Reaction time
W_0, W	Weights of oxygen in In_2O_3 at $t=0$ and any reaction time
X	Reacted fraction
$\pi =$	3.14159
ρ_s	Density of In_2O_3

REFERENCES

1. R. H. Shay, R. A. Puerta and D. A. Domchek, *Int. J. Hydrogen Energy*, **9**(6), 539(1984).
2. K. S. Nahm, W. B. Jung and W. Y. Lee,

- Int. J. Hydrogen Energy*, **15**(9), 635(1990).
3. B. G. Mandelik, D. S. Newsome and P. Kellogg, "Encyclopedia of Chemical Technology", Vol.12, 938~982(1978).
 4. T. Ohta, "Solar-Hydrogen Energy System", Pergamon Press Ltd., 1979.
 5. K. Otsuka, T. Yasui and A. Morikawa, *J. Catalysis*, **72**, 392(1981).
 6. H. Jung, K. S. Nahm and W. Y. Lee, Proceedings of 3rd Congr., APCChe, Bangkok, Thailand, 375(1984).
 7. 정 현, 남기석, 이화영, 이현구, 서울대학교 공대연구보고, **16**(2), 37(1984).
 8. 이대형, 문 희, 박홍철, 공업화학, **2**(1), 30(1991).
 9. A. Igarashi, H. Asano and Y. Kikuchi, *Chemistry Letters*, 1693(1982).
 10. H. S. Fogler, "Elements of Chemical Reaction Engineering" 2nd ed., Prentice-Hall Inc., 566(1992).
 11. K. Otsuka, T. Yasui and A. Morikawa, *J. of Catalysis*, **72**, 392(1981).
 12. O. Levenspiel, "Chemical Reaction Engineering", 2nd ed., New York, Wiley, Chap. 12(1972).