

CuFeAlOx 촉매상에서의 황산분해 반응

전동근*, 이관영*, 공경택**, 유계상**, 김홍곤**, 정광덕**, 이병권**, 김창수**†

*고려대학교 화공생명공학과

**한국과학기술연구원 에너지·환경 연구본부 청정에너지연구센터

Sulfuric Acid Decomposition on CuFeAlOx Catalysts

Dong-Kun Jeon*, Kwan-Young Lee*, Gyeong-Taek Gong**, Kye Sang Yoo**, Honggon Kim**,
Kwang-Deog Jung**, Byung Gwon Lee**, Chang Soo Kim**†

*Department of Chemical and Biological Engineering, Korea University
Anam-dong Seongbuk-gu Seoul 136-701, Korea

**Clean Energy Research Center, Energy & Environment Research Division
39-1 Hawolgok-dong, Seongbuk-gu Seoul 136-791, Korea

ABSTRACT

CuFeOx/Al₂O₃ catalysts are developed for the use in sulfuric acid decomposition which is a subcycle in thermochemical iodine-sulfur cycle to split water into hydrogen and oxygen. Both Cu and Fe components are co-precipitated with Al component to enhance distribution of active components. Developed catalysts are improved in the capability of sulfuric acid decomposition and endurance under highly acidic environment compared to commercial catalysts such as Pt/Al₂O₃ and 2CuO · Cr₂O₃. Developed CuFeAlOx catalysts exhibited higher sulfuric acid decomposition ability than 2CuO · Cr₂O₃ and longer endurance trends than Pt/Al₂O₃ maintaining comparable performance, respectively.

KEY WORDS : IS thermochemical cycle(요오도-황 열화학사이클), sulfuric acid decomposition(황산 분해), CuFeAlOx catalyst(알루미나 담지 구리-철 촉매)

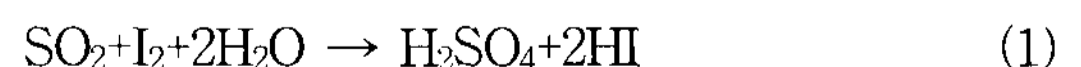
1. 서 론

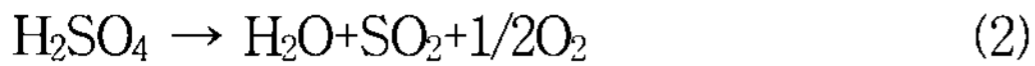
물을 열분해하여 수소를 제조하기 위해서는 약 2300℃ 이상의 고온을 필요로 한다. 그러나 매개체를 사용하게 되면 열역학적으로 고온의 물분해 온도를 낮추는 것이 가능하다. 이를 열화학사이클이라고 하며 물분해에 의한 수소제조를 위한 다양한

열화학적 사이클이 제시되어왔다¹⁾. 이 가운데 가장 실현가능성이 높은 열화학적 공정은 Iodine-Sulfur(IS)공정으로 한국, 미국, 일본, 프랑스에서 활발한 연구가 진행 중이다²⁾.

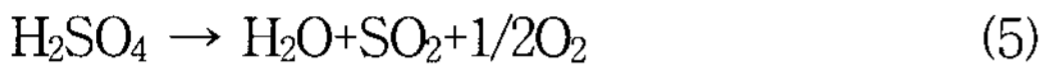
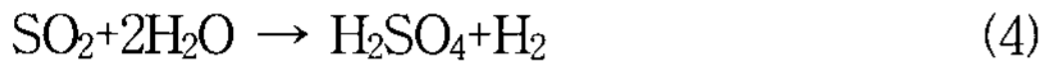
IS열화학 물분해 공정은 분젠반응, 황산분해, HI 분해의 세 단계로 구성이 되며 그 반응식은 아래 식(1)~(3)과 같다^{3,4)}.

†Corresponding author : mizzou333@kist.re.kr





위의 IS 공정에서 (1) 및 (3)번 단계를 전기화학적 방법으로 수소를 생산하는 Westinghouse 공정은 아래와 같은 반응으로 진행된다⁵⁾.



위의 반응식 (5)는 식(2)와 마찬가지로 황산의 분해반응이며, 황산사이클을 이용하여 물을 분해하여 수소를 생산하는 공정으로 현재 많은 연구가 진행되고 있다.

위 단위 공정가운데 황산의 분해가 가장 높은 온도(~900°C)에서 일어나며 현재 진행 중인 원자력을 이용한 수소제조는 이 열원으로 원자로의 열을 이용하게 된다. 황산의 분해 반응은 촉매를 이용함으로써 낮은 온도에서의 전환효율 향상을 가져오고 그에 따른 열효율향상도 가져 온다.

황산분해반응의 촉매로 현재 일반적으로 이용되고 있는 것은 귀금속 촉매인 Pt로 고온에서의 피독 및 황산에 의한 침출에 따른 활성저하와, 귀금속의 고가로 인한 경제성에도 단점을 보이고 있다. 금속산화물 촉매의 연구는 Fe₂O₃, CuO, Cr₂O₃ 촉매의 단일시스템이 연구되어 왔다⁶⁻⁸⁾.

이들 금속산화물을 분산시키기 위해 Al₂O₃ 또는 TiO₂에 분산시킨 후 SO₃ 분해반응에 대한 연구결과 담지기능의 Al₂O₃에 활성기능의 금속산화물을 분산하는 경우 활성이 증가하는 것을 보여주었다^{9,10)}. 또한 CuO와 Fe₂O₃의 활성금속이 결합된 CuFerrite의 활성이 Al₂O₃나 TiO₂에 분산된 CuO나 Fe₂O₃에 비해 우수한 것으로 나타나¹¹⁾ 본 연구에서는 CuO 및 Fe₂O₃를 동시에 Al₂O₃에 분산시킨 촉매를 제조하여 미국의 Sandia national laboratory 및 일본의 JAEA(Japan Atomic Energy Agency)에서 주로 연구하고 있는 Pt/Al₂O₃ 시스템 및 구리성분을 안정화한 대표적 촉매인 CuCr₂O₄ 촉매의 황산분해활성과 촉매의

활성 및 안정성을 비교하였다.

2. 실험

2.1 촉매제조

알루미나를 담체로 한 금속 촉매는 공침법(co-precipitation)을 이용하여 제조하였다. 전구체로 사용된 시약은 Iron(III) nitrate(FeN₃O₉.9H₂O)(ACROS), Copper(II) nitrate(CuN₂O₆.2.5H₂O)(ACROS), Aluminium nitrate(AlN₃O₉.9H₂O)(ACROS)이며 Cu:Fe:Al=1:1:2의 비율로 촉매를 제조하였다. 촉매의 제조과정은 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 증류수를 75°C까지 가열한 후 물 비율에 따른 각각의 전구체를 넣고 2시간 동안 교반시킨다. 그리고, 교반 후의 용액에 Na₂CO₃(Aldrich)을 사용하여 pH를 9.0으로 맞춘 후 이 용액을 여과시킨 후 105°C에서 건조시킨다. 건조된 촉매를 quartz 반응기 내에서 air를 흘려주며 300°C에서 2시간, 500°C에서 2시간, 800°C에서 2시간씩 연속해서 소성시켰다.

2.2 실험장치

촉매를 이용한 H₂SO₄ 분해반응 실험은 Fig. 2에서 보는 바와 같이 원료로 사용하는 liquid H₂SO₄(95 wt%)을 U자 형태로 만들어진 반응기에 펌프

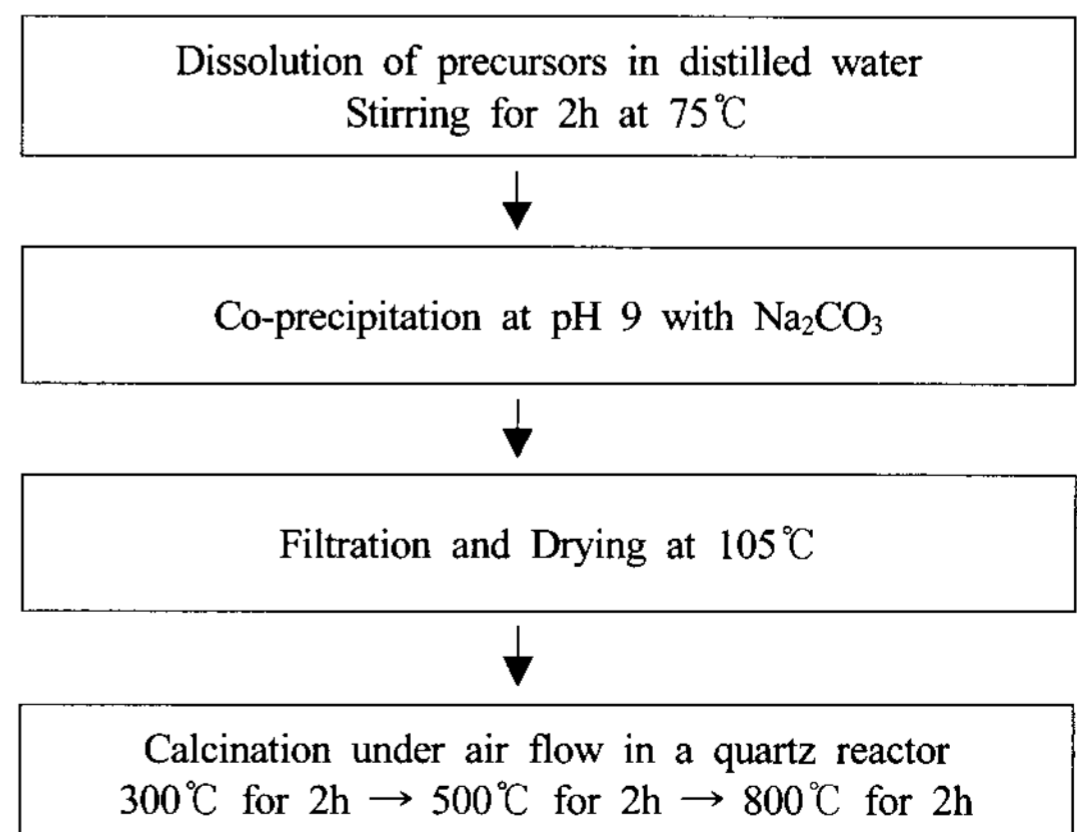


Fig. 1 Procedure for preparation of catalysts by co-precipitation method

를 이용하여 공급하며, inert gas로서 N₂를 함께 주입한다. 이 반응기는 실험에 필요한 온도와 황산 분위기에서 견딜 수 있는 quartz로 제작하였으며, 황산의 물과 삼산화황으로의 열분해를 위한 예열부와 삼산화황의 분해반응부로 떨어져 있지 않고 단일체로 이루어져 있다. 반응기의 중간 부분에 제조된 촉매를 충전한다. 고온에서 H₂SO₄의 열분해를 통해 생성된 삼산화황이 촉매 분해되어 SO₂와 O₂로 반응기를 나오게 되면 먼저 particle trap을 거쳐 분해되지 않은 H₂SO₄이나 촉매분해되지 않은 삼산화황이 저온에서 물과 반응하여 액상의 H₂SO₄이 생성되어 trap에 의해 걸러지고 기상의 SO₂와 O₂만 I₂ solution trap에 들어가도록 한다. 걸러지지 않았거나 I₂ solution에서 미반응한 SO₃와 SO₂의 대기방출을 방지하기 위하여 H₂SO₄ trap을 설치하였다. 이 실험은 촉매의 양을 0.3 g으로 일정하게 정해주었고 GHSV(Gas Hourly Space Velocity)을 72000 ml/gcat.h으로 맞추었다. 압력은 대기압에서 진행하였고 반응 온도는 촉매 층에 thermocouple을 접촉 고정하여 제어하였다. 요오드 적정법을 이용한 전환율 측정 시 외에는 배출되는 이산화황과 삼산화황의 대기 방출을 막기 위해 H₂SO₄와 NaOH trap을 연속적으로 연결

하였다.

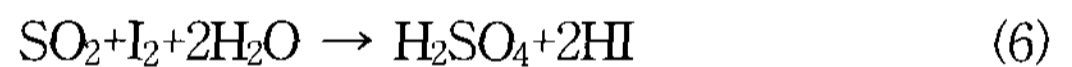
2.3 분석방법

2.3.1 BET

촉매의 표면적과 기공 부피를 알아보기 위해 BET를 측정하였다. 표면적과 기공 부피는 300°C에서 3시간 동안 전처리를 한 후, Volumetric apparatus (ASAP 2010 Micromeritics Co)를 사용하여 -196°C에서 질소 흡착 동온선을 사용하여 측정하였다.

2.3.2 요오드 적정법을 이용한 전환율 측정

황산의 분해 반응의 결과 발생하는 SO₂의 양을 측정하여 투입된 황산에 대한 분해 전환율을 계산하기 위하여 요오드 적정법을 이용하였다.¹²⁾ 요오드 적정법을 통하여 황산분해 반응의 결과물인 SO₂의 정량분석을 실시하기 위하여 과량의 KI을 이용하여 I₂ 수용액 trap을 만들고, 생성가스를 통과시켜 물과 이산화황 그리고 요오드와의 반응을 통하여 황산과 요오드산을 생성하면서 요오드는 이온의 형태로 변환되게 된다.



위 식(6)의 반응을 통하여 생성되는 이산화황은 요오드를 요오드이온으로 당량만큼 변환시키게 된다. 잔류 요오드의 양을 Na₂S₂O₃를 이용하여 적정하여 변환된 요오드의 양을 계산해 낼 수 있게 되고, 그로부터 생성된 SO₂의 양을 측정한다. 황산의 분해 전환율은 투입된 황산에 대한 생성된 SO₂의 양에 의해서 결정이 된다.

3. 결과 및 고찰

3.1 촉매 제조 특성

함침법으로 제조된 촉매의 표면적을 측정한 결과 Table 1에 나타내었다. Table 1에 나타난 바와 같이 공침촉매이든 단일침전촉매이든 비 표면적의

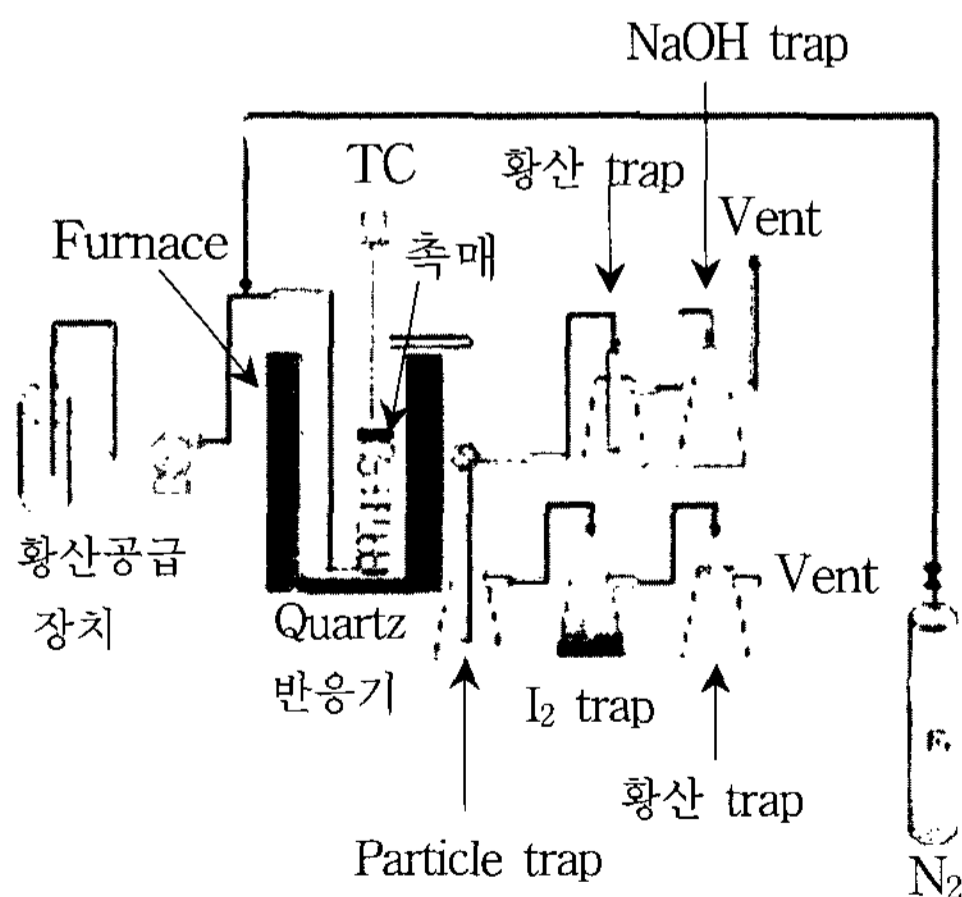


Fig. 2 Schematic diagram of a fixed bed catalytic reactor system

Table 1 Surface areas characteristics of Al₂O₃ and alumina-supported metal catalysts

Catalyst	Catalyst composition (molar ratio)	S _{BET} ² (m ² /g)
CuOx	Cu=1	21
FeOx	Fe=1	21
CuFeAlOx	Cu/Fe/Al=1:1:2	19
Al ₂ O ₃	Al=1	38

차이는 크게 나타나지 않는 점이 흥미롭다.

소성온도가 800°C로 높아 Cu 나 Fe 산화물에서 미량의 Cu₂O 및 Fe₃O₄가 XRD 상 검출되어 각각 CuOx 및 FeOx로 표현하였고 CuFeAlOx는 XRD 구조상 CuAl₂O₄와 FeAl₂O₄만 나타나므로 금속의 조성상 pseudo spinel 구조로 해석이 되어 정확한 표현은 아니지만 임의로 CuFeAlOx로 표현하였다.

3.2 온도에 따른 촉매의 황산 분해

제조된 촉매의 활성도를 측정하기 위하여 Fig. 2의 황산분해 반응장치를 이용하여 각 온도별 황

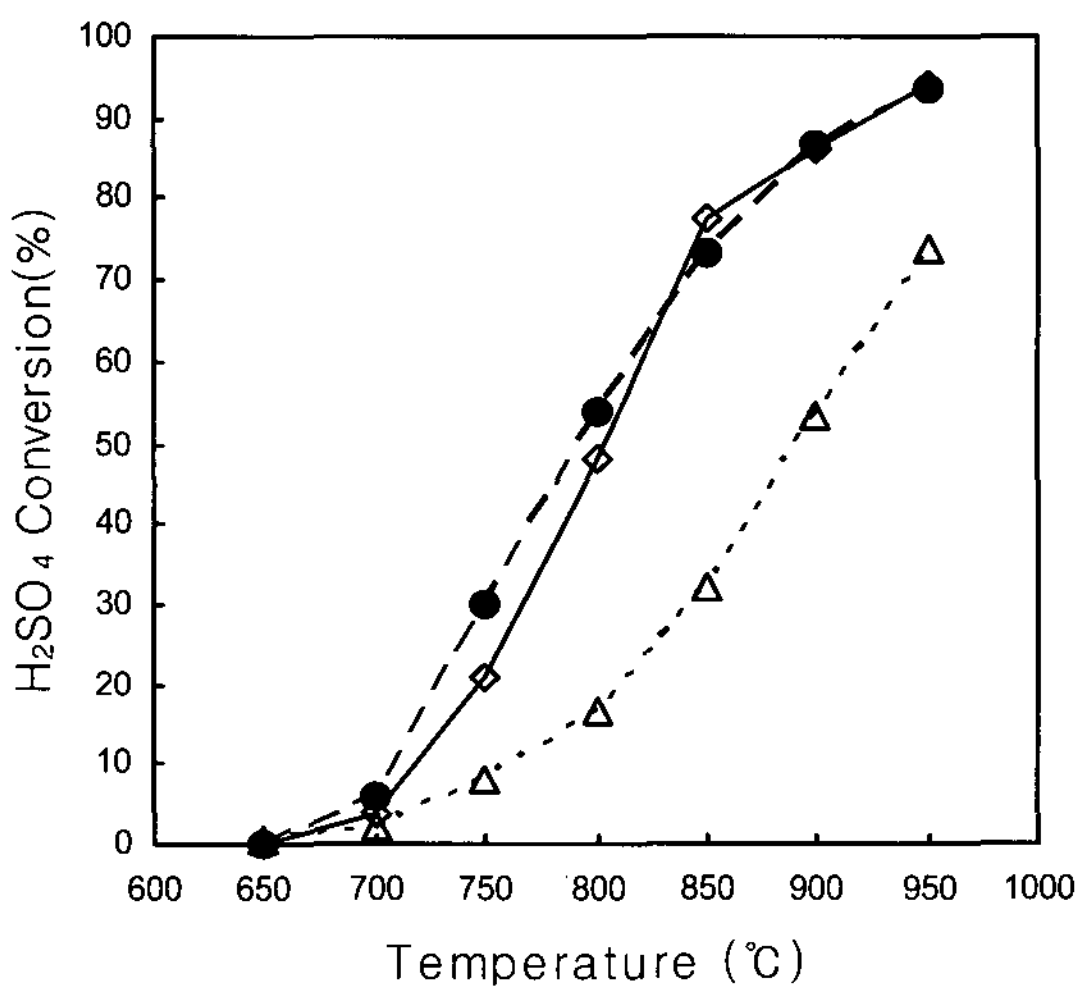


Fig. 3 Relationship between conversion and temperature of H₂SO₄ decomposition at a GHSV of 68353.16(±4809.90) ml/gcat.h (◇ CuOx, △ FeOx, ● CuFeAlOx)

산분해율을 측정하였다. 온도 범위는 650°C에서 950°C까지 하였으며 50°C마다 전환율을 측정하였다. 사용된 황산은 95 wt%를 사용하였으며, 질소를 33 mol% 함께 공급하였다.

Fig. 3에서 보는 바와 같이 CuOx의 경우 750°C 이후 황산분해율이 급격히 증가하여 850°C까지 일정한 증가율을 유지하며 분해율이 80%에 달했으며, 이후 완만한 증가율을 보이며 950°C에서 93%의 황산분해율을 보였다. CuOx와는 달리 FeOx의 경우 상대적으로 낮은 증가율을 보이며 750°C 이후 증가세를 유지하여 950°C에서 73%의 황산분해율을 보였다.

이런 실험결과를 보면 CuOx가 FeOx보다 높은 황산분해성능을 가지고 있고 CuFeAlOx와 유사한 황산분해활성을 가지고 있다는 것을 알 수 있다. SO₃ 분해의 반응에서는 850°C 이하의 저온영역에서는 CuO 또는 CuAlOx 가 Fe₂O₃ 또는 FeAlOx 보다 높은 활성을, 850°C 이상에서는 FeOx 또는 FeAlOx가 더 높은 활성을 보였으나 Fig. 3의 황산분해반응에서의 결과는 SO₃ 분해반응과 다소 상이한 결과를 보인 것이 흥미롭다^{9,10}. 황산과 SO₃의 반응물의 차이는 반응과정에서 물이 존재하느

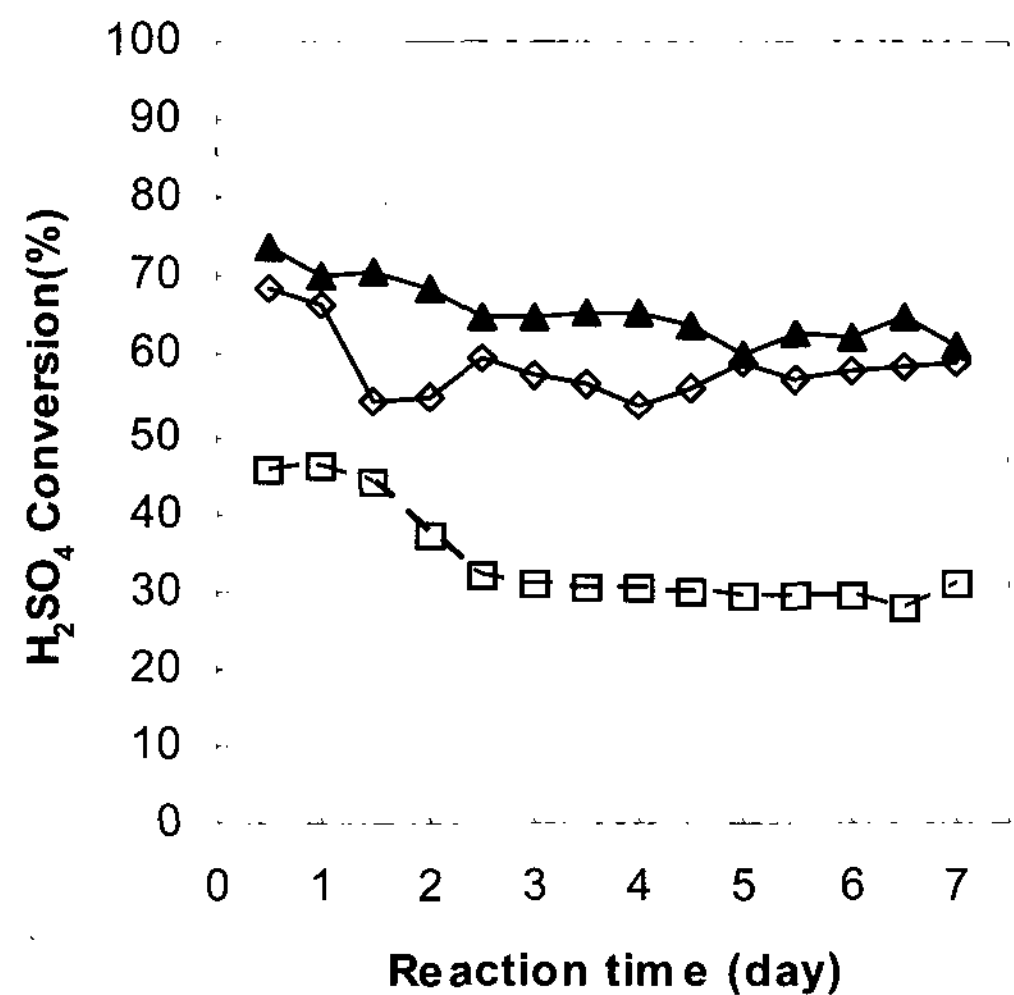


Fig. 4 Activity change of CuFeAlOx(◇), 2CuO.Cr₂O₃(□) and Pt/Al₂O₃(Pt: 2wt%,▲) for 7 days at 850°C at a GHSV of 68432.93(±4871.94) ml/gcat.h

냐의 유무의 차이 외에는 없어 물의 존재에 의한 영향으로 판단된다. 즉 반응메카니즘상 촉매표면에서 금속황화물의 생성 및 분해에 의해 황산 또는 SO_3 의 분해반응이 수행되는데⁹⁾, 이 경우 물의 존재가 금속황화물의 흡탈착에 영향을 주는 것으로 보인다. CuOx 가 비교적 고효성을 보이고 있지만 CuOx 가 갖는 낮은 기계적 강도, 900°C 전후의 고온에서의 환원에 의한 소결가능성 등으로 높은 분해성능을 가진 CuFeAlOx 촉매가 금속산화물촉매로는 가장 우수한 것으로 판단되었다.

3.3 담지 촉매의 황산분해 성능 비교

CuFeAlOx 촉매의 황산분해내구성을 확인하기 위하여 국내외적으로 황산분해반응으로 고려되고 있는 2wt% Pt/ Al_2O_3 및 $2\text{CuO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 와 장기간 황산분해실험을 실시하였다. 분해반응온도는 850°C 로 유지하였으며, 질소와 황산의 공급량은 GHSV(Gas Hourly Space Velocity)를 일정하게 유지함으로써 실험의 정확도를 기하였다. Fig. 4에서 보듯이 상용촉매인 2 wt% Pt/ Al_2O_3 의 경우 초기 황산분해율은 75%를 보이며, 7일 후에는 60%의 황산분해율을 가지면서 완만한 비활성화를 보여주었다. 또 다른 상용촉매인 $2\text{CuO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 의 경우 1일까지는 45%정도의 황산분해율을 유지 하였으나, 1일과 2일 사이 급격한 분해율 감소를 보이며, 2일부터는 30%의 황산분해율을 보였다. 그 이후 7일까지는 일정한 황산분해율을 보여주었다. $2\text{CuO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 는 2일 이후 일정한 황산분해율을 유지하여 높은 내구성을 보여주었으나, 30%의 매우 낮은 황산분해율을 가지고 있었다.

제조된 CuFeAlOx 는 70%의 황산분해율을 초기에 보이다가 2일째에 55%의 분해율을 보이며 감소하였다. 그 이후로 7일까지 조금의 변동을 보이긴 하였으나 7일째 2 wt% Pt/ Al_2O_3 와 같은 황산분해율을 유지하였다. 제조된 촉매는 상용촉매인 $2\text{CuO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 와 비교하여서는 2배에 가까운 높은 전환율을 보였다. 2 wt% Pt/ Al_2O_3 와의 비교에서는 5% 정도의 황산분해율 차이를 초반에 보였으

나, 상대적으로 높은 내구성을 보이며 7일째 같은 황산분해율을 보여주었다. 금속산화물에서의 반응 메카니즘상 M-O-S의 구조로 황이 산소를 중간매체로 금속과 결합하여⁹⁾ 황에 의한 피독보다는 소결의 영향이 클 것으로 판단되나 Pt는 반응과정에서 황에 의해 피독되는 것으로 알려져 있다¹³⁾.

4. 결 론

열화학적 요오드-황 사이클을 이용한 물분해 수소제조의 단위공정인 황산분해공정에 이용될 고효율 고내구성의 촉매개발을 위하여 Cu 및 Fe 산화물을 기반으로 CuOx , FeOx , CuFeAlOx 촉매를 제조하여 황산분해 활성을 비교하고, 이를 2wt% Pt/ Al_2O_3 와 $2\text{CuO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 와 촉매의 안정성을 비교하였다. 그 결과 CuFeAlOx 촉매가 2wt% Pt/ Al_2O_3 와 비견되는 높은 황산분해율을 보임과 동시에 향상된 내구성을 확인하였으며, $2\text{CuO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 와의 비교에서는 2배의 황산분해율을 보이면서 상응하는 내구성을 보여주었다.

후 기

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

참 고 문 헌

- 1) C. E. Bamberger, "Hydrogen Production from Water by Thermochemical Cycles; a 1977 update", *Cryogenics*, March 1978, pp. 170-183.
- 2) 정광덕, "열화학적사이클을 이용한 수소제조", *공업화학 전망*, 제 9권 4호, 2006, pp. 15-22.
- 3) J. H. Norman, K. J. Mysels, R. Sharp, and D. Williamson, "Studies of the Sulfur-Iodine Thermochemical Water-Splitting Cycle", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 7, No. 7, 1982, pp. 545-556.

- 4) 박정은, 김정민, 강경수, 김창희, 김영호, 박주식, 배기광, "백금담지 활성탄소 촉매의 요오드화수소 분해 특성 연구," 한국수소 및 신에너지학회 논문집, 제 17권 3호, 2006, pp. 301-308.
- 5) L. E. Brecher, and C. K. Wu, US pat. No. 3, 1975, p. 888, p. 750.
- 6) J. H. Norman, K. J. Mysels, R. Sharp, and D. Williamson, "Studies of the Sulfur-Iodine Thermochemical Water-Splitting Cycle," Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 7, No. 7, 1982, pp. 546-556.
- 7) H. Ishikawa, E. Ishiii, I. Uehara, and 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, pp. 237-246.
- 8) H. Tagawa and 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, pp. 11-17.
- 9) 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, pp. 39-45.
- 10) K. -D. Jung, T. -H. Kim, K. -T. Gong, H. -H. Jeon, C. -H. Chin, H. Kim, "SO₃ Decomposition on Alumina and Titania Supported Catalysts in IS Cycle to Produce Hydrogen", Proceedings of ICAPP '05, Seoul, May 2005, pp. 15-19.
- 11) 정광덕, 김홍곤, 이병권, 공경택, 김태호, "구리 페라이트 촉매 및 이를 이용한 삼산화황 분해방법," Korea Pat. 0685658, 2007.
- 12) D. C. Harris, *Quantitative Chemical Analysis*, 7th Ed. Freeman, 2007.
- 13) F. Gelbard, R. C. Moore, M. E. Vernon, E. J. Parma, D. A. Rivera, H. B. J. Stone, J. C. Andazola, G. E. Naranjo, and P. Pickard, "Sulfuric Acid Decomposition with Heat and Mass Recovery using a Direct Contact Exchanger," AIChE Annual Meeting, San Francisco, California, November, 2006.