

SI 공정에서 HI 분해를 위한 백금담지 활성탄 촉매의 특성

김정민*, 김영호*, 강경수**, 김창희**, 박주식**[†], 배기광**

*충남대학교 공업화학과, **한국에너지기술연구원 수소제조연구센터

Characteristics of Pt/C-based Catalysts for HI Decomposition in SI process

J-M Kim*, Y-H Kim*, K-S Kang**, C-H Kim**, C-S Park**[†], K-K Bae**

*Department of Fine Chemicals Engineering and Chemistry, Chungnam National Univ.,
Daejeon 305-764, South Korea

**New Energy Research Department, Korea Institute of Energy Research, 71-2 Jang dong,
Yuseong-gu, Daejeon 305-343, South Korea

ABSTRACT

HI decomposition was conducted using Pt/C-based catalysts with a fixed-bed reactor in the range of 573 K to 773 K. To examine the change of the characteristic properties of the catalysts, N₂ adsorption analyser, a X-ray diffractometer(XRD), and a scanning electron microscopy(SEM) were used before and after the HI decomposition reaction. the effect of Pt loading on HI decomposition was investigated by CO₂-TPD. HI conversion of all catalysts increased as decomposition temperature increased. The XRD analysis showed that the sizes of platinum particle became larger and agglomerated into a lump during the reaction. From CO₂-TPD, it can be concluded that the cause for the increase in catalytic activity may be attributed to the basic sites of catalyst surface. The results of both I₂ desorption and gasification reaction showed the restriction on the use of Pt/C-based catalyst.

KEY WORDS : HI decomposition(요오드화수소분해), CO₂-TPD(CO₂-승온탈착), I₂ desorption(요오드 탈착), gasification reaction(가스화반응), basic sites(염기점)

1. 서 론

산업혁명 이후 석탄과 석유 등의 화석연료에 대한 사용량 급증은 대기 중 이산화탄

소와 같은 온실가스 증가를 초래하여 지구 온난화 현상이 발생하는 원인이 되었으며, 이로 인해 이상기후 및 해수면 상승, 생태계 파괴로까지 영향을 미치고 있다. 이러한 문제점들에 직면한 세계 각국은 온실가스 배출량을 줄이기 위한 대책으로 1997년에는

[†]Corresponding author : cspark@kier.re.kr

‘교토의정서(Kyoto Protocol)’를 협의하고 최근 190개국이 참가한 가운데 이를 촉구하는 ‘발리 로드맵(Bali Roadmap)’까지 이끌어 내었다. 그러나 화석연료 사용에 있어 개발도상 국가들의 수요 급증과 선진국들의 현 에너지 소비 형태에 대한 변화가 있지 않는 한, 증가되는 이산화탄소 배출량의 원천적인 제어는 어려운 실정이다¹⁾.

이에 세계 각국은 청정하며 지속가능한 에너지 시스템으로의 전환점인 신재생에너지 개발의 필요성에 많은 관심과 노력을 갖기 시작하였다. 그중 특히 수소 에너지는 지구상의 풍부한 물을 분해하여 얻을 수 있어 제조 에너지 열원으로 태양과 원자력을 이용하는 다양한 열화학적 사이클이 연구되어 왔다²⁾.

초고온가스로(very high temperature reactor, VHTR)의 고온열을 이용한 열화학적 물분해 수소제조기술인 황-요오드(sulfur-iodine, SI) 공정은 1976년 미국 GA사의 Russell 에 의해 처음으로 제안되었으며, JAEA(Japan Atomic Energy Agency)에서 31 L/h 급의 bench-scale 장치의 성공적인 가동이 보고되었다³⁻⁴⁾.

3단계 화학반응으로 구성된 SI 공정에 대한 개략도를 그림 1에 나타내었으며, 그중 수소생산 단계인 HI 분해반응은 다양한 촉매를 사용한 선행연구가 수행되었다. 1978년에 Iida 등⁵⁾은 Pt/Teflon 촉매를 사용하여 HI 분해 시 생성물인 수소첨가 영향으로 반응속도가 저하된다고 발표하였고, 1980년대 들어 Oosawa 등^{6,7)}은 요오드화수소산을 사용하여 다양한 촉매와 담체를 이용한 촉매 선별 실험에서 1wt% 백금을 담지한 활성탄 촉매의 경우 24%에 달하는 우수한 전환율과 함께 가스화 반응의 문제점을 제시하였다. 또한 Shindo 등⁸⁾은 Pt/ γ -alumina을 이용한 요오드화수소산의 분해실험에서 생성물인 요오드 첨가로 Iida의 연구와 같이 반

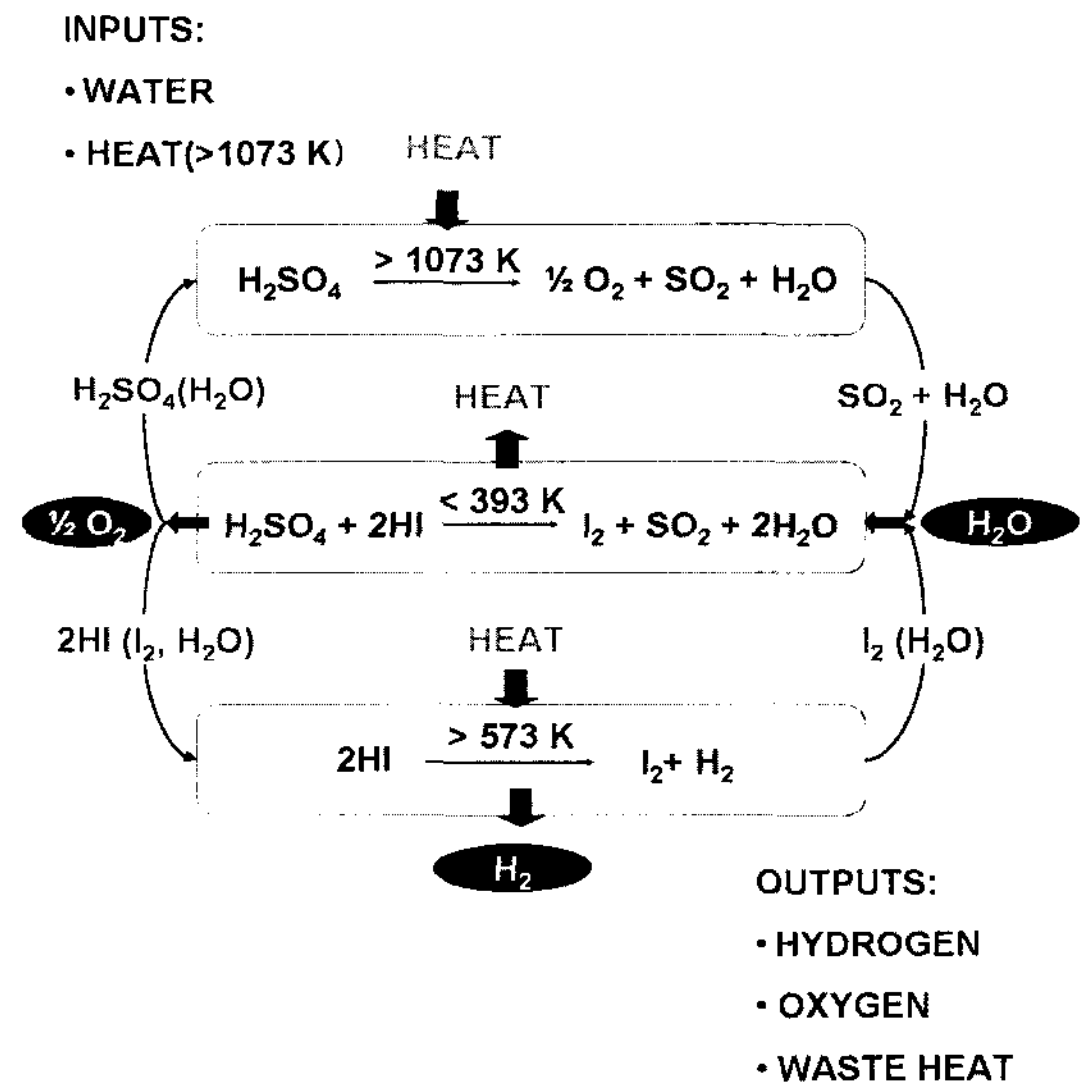


Fig. 1 Schematic diagram of SI process

응속도가 저하된다고 보고하였다.

본 연구에서는 백금담지 활성탄 촉매를 이용한 HI 분해특성과 분해반응 후 촉매의 특성변화를 각각 관찰하여, 실질적인 SI 공정에서 활성탄을 촉매와 담체로 사용할 경우 HI 분해반응에 미치는 영향과 적합한 사용조건 등을 고찰하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 촉매 제조

요오드화수소 분해를 위한 백금담지 촉매 제조는 일반적인 함침법 중 증발건조법을 이용하였으며, 제조 방법은 Park 등⁹⁾의 수행 절차와 동일하게 실시하였다.

500ml 둥근 플라스크에 소량의 2차 증류수와 백금의 함유량이 5 wt% 로 일정하도록 적당량의 염화백금산 ($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$, Osaka)을 섞어 녹인 다음 활성탄(Draco KB-B, Ardrich)을 넣어 혼합용액을 만들었다. 혼합된 용액을 회전진공증발기(R-210,

BÜCHI)에서 90 rpm 으로 회전 시키며 333 K 로 가열하여 1 시간 동안 유지시켜 대부분의 용매를 제거한 후, 373 K 로 유지되는 상압 건조기에서 12시간 건조시켰다. 건조된 물질은 박스형 전기로를 사용하여 873 K 에서 수소기체 (5 vol.%, Ar balance)를 20 ml · min⁻¹ 으로 질량유량조절기(mass flow controller)를 통해 일정하게 공급하며 6 시간 환원시켜 백금담지 활성탄 촉매를 제조하였다.

제조된 촉매는 Pt/C-5 그리고 담체 자체를 촉매로 사용한 경우 AC로 명명하였다.

2.2 촉매활성시험 및 가스화 반응

상압 고정층 연속흐름반응기를 이용한 요오드화수소 분해 실험 장치를 도식화하여 그림 2에 나타내었다. 분해실험의 환경조건이 강산성과 고온으로 장치의 대부분을 석영과 pyrex 유리로 만들었으며, 반응 중 생성되는 요오드의 장치간 연결부위에서 응고 현상을 막기 위하여 열선을 장착하였다. 가스 상태의 요오드화수소(Mitsui chemical, Japan, 99.999%)를 연동펌프(Hydris-12, Lab Craft, France)를 이용하여 일정량 흘리며, 동시에 MFC를 이용하여 Ar 가스(안전가스, 99.999%)를 10 ml · min⁻¹ 으로 설정하여 촉매가 장착된 분해반응기로 공급하였다. 분해 반응기는 내경 20 mm, 외경 26 mm 그리고 길이는 450 mm 크기의 석영유리로 제작되었으며, 반응기 횡축 중심에 석영유리솜을 사용하여 일정량의 촉매를 장착하였다. 분해 반응 후 생성된 물질과 미 반응 물질은 요오드 제거장치와 274 K로 유지되어있는 물 트랩을 통과시켜 수소와 이송가스인 Ar을 제외한 모든 물질은 제거하였다. 분해반응으로 생성된 수소와 이송가스인 Ar은 Gas chromatography (GC, Donam Instrument, DS 6200)장치로 흘려 열전도도 검출기 (Thermal Conductivity Detector, TCD)로

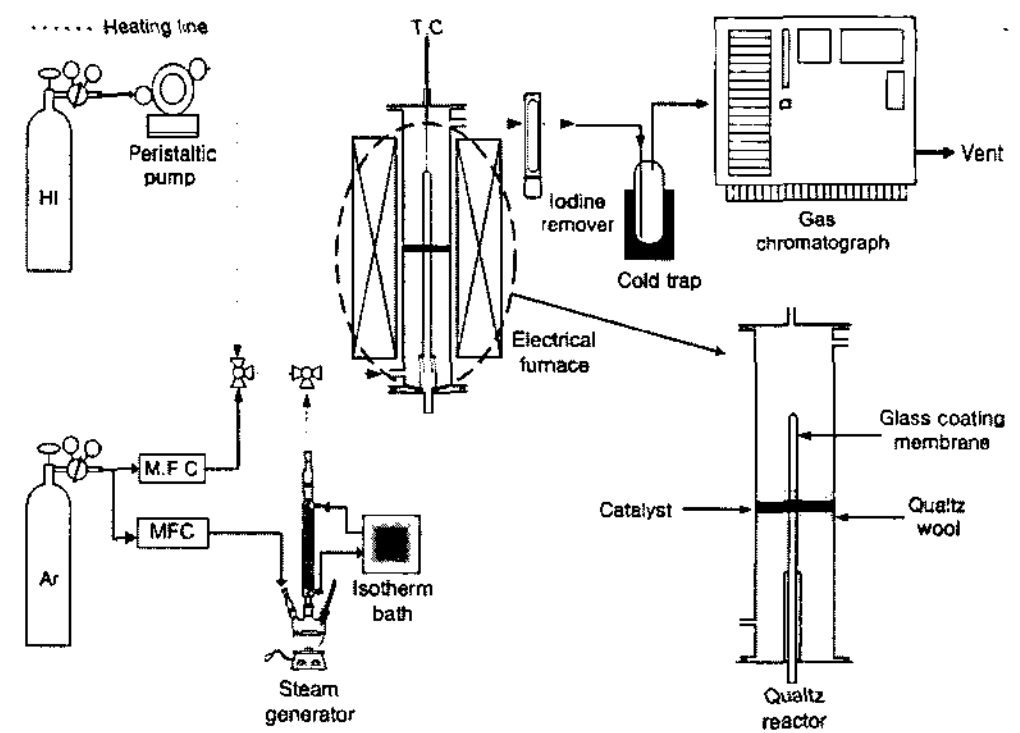


Fig. 2 Schematic diagram of experimental apparatus used in HI decomposition reaction

정량 분석하였다. 분석에 사용된 분리컬럼은 Molecular Sieve 5A이며 오븐온도는 353 K 로 설정하였다. 또한 촉매를 이용한 분해실험에 앞서 요오드화수소의 단순 열적분해 정도를 알아보기 위해 이상의 동일한 방법과 조건으로 촉매를 제외한 석영 유리솜만을 반응기에 장착하여 분해온도별 실험을 실시하였다. 그리고 가스화 반응(gasification reaction)을 위해 증기발생장치를 추가로 장착하여 수증기 공급량을 8.6 ml · min⁻¹ 으로 공급하였으며, 반응 중 발생하는 CO와 CO₂ 양을 GC로 측정하여 촉매의 소실량을 관찰하였다.

2.3 촉매의 특성 분석

2.3.1 촉매의 물리적 특성

HI 분해반응으로 인한 촉매의 특성 변화를 관찰하기 위하여 분해반응 전후 질소 흡탈착 분석기(ASAP 2020, Micromeritics)를 사용하여 비표면적의 변화와 세공크기 변화를 측정하였다. 그리고 X-선 회절 분석기(D/MAX-III RC, Rigaku)로 촉매들의 구조적 특성 변화를 관찰하였으며, 그 결과로부터 얻어진 백금 주피크의 반치폭(full width at half maximum, FWHM)을 이용하여

Scherrer's equation 사용하여 백금 입자의 평균크기 변화를 계산하였다. 또한 요오드화 수소 분해 반응 전후 촉매들의 표면 입자변화를 관찰하기 위하여 주사현미경(scanning electron microscope, S-4700, Hitachi)을 이용하였다.

2.3.2. 담체의 요오드 탈착 특성 분석

요오드화수소분해 실험 중 생성되는 요오드의 촉매표면 탈착정도를 관찰하기 위하여 열중량 분석기(DTG-60AH, Shimadzu)를 이용하여 분석하였다. 실험방법은 Park 등¹⁰⁾이 수행한 방법을 변형하였다. 촉매 AC를 200 mg 준비하여 진공건조기에서 423 K로 2시간 동안 건조 후, Ar 가스로 채워져 있는 글로브박스에서 미리 준비된 요오드용액(요오드 : 에탄올 = 1 : 1, 몰비)에 섞은 다음 음과분쇄기에서 30분간 처리하였다. 처리가 완료된 용액을 333 K로 유지되어있는 상압건조기에서 12시간 처리한 다음, 시료의 일정량을 열중량분석기에 장착하여 Ar을 100 ml·min⁻¹로 흘리며 승온속도 2 K·min⁻¹으로 773 K까지 승온시켜 온도변화에 따른 요오드의 탈착 경향을 관찰하였다.

2.3.3. CO₂-TPD 분석

백금을 담지한 촉매 표면의 염기 특성을 분석하기 위하여 이산화탄소를 이용한 승온탈착(Temperature programmed desorption, TPD)반응을 실시하였다. 실험방법은 Wang 등¹¹⁾과 Park 등¹²⁾의 분석방법을 응용하여 수행하였다. AC 와 Pt/C-5 촉매 각각을 200mg 씩 칭량하여 분해반응 장치와 동일한 반응기에 석영유리솜을 이용하여 장착한 후 이송가스인 Ar 가스를 MFC를 통하여 30 ml·min⁻¹로 일정하게 공급하며, 승온속도 17 K·min⁻¹으로 773 K까지 승온시켜 1 시간 동안 유지시키고 다시 상온으로 온도를 떨어뜨리는 전처리를 실시하였다. 전처리가

끝나 상온으로 유지되어있는 반응기 내에 이산화탄소를 10 ml·min⁻¹로 30분 동안 공급한 후, 다시 Ar 가스를 30 ml·min⁻¹로 흘리며 반응기 온도를 423 K 으로 승온시켜 1 시간 동안 유지시켜 물리적 흡착 가능성의 이산화탄소를 제거하였다. 이후 Ar 가스를 흐름속도 30 ml·min⁻¹로 일정하게 공급하며 승온속도 5 K·min⁻¹으로 773 K 까지 선형적으로 증가시키며 발생하는 CO₂ 농도 변화를 TCD로 실시간 수집 및 분석을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. HI 분해특성

촉매를 이용한 요오드화수소분해실험에 앞서 촉매의 사용 없이 단순 열적분해에 의한 전환율을 확인하기 위하여 반응시간 (Reaction time, RT)을 10 kg·s·mol⁻¹로 고정시켜 실험한 결과 분해온도 573 K에서는 약 1%, 673 K에서는 1.3% 그리고 773 K일 때는 약 2.8% 정도의 전환율을 보였으며 본 연구에서 촉매를 사용하여 분해한 결과 전환율 값에는 이를 포함한 값으로 계산하였다. 본 실험에서 사용된 RT(t)는 다음과 같이 정의 된다⁸⁾.

$$t = \frac{W}{F}$$

여기서 W는 촉매의 중량이며 F는 반응물의 공급속도를 말한다.

백금담지 활성탄 촉매를 이용한 HI 분해 반응 시 촉매에 담지된 백금 함유량 변화에 따른 HI 전환율은 우리의 이전 연구결과¹³⁾ 분해온도 773 K 에서 백금함유량이 증가할 수록 전환율의 증가를 확인할 수 있었으며, 5 wt% 이상 백금을 담지한 경우는 더 이상 전환율의 증가를 보이지 않고 일정한 전환

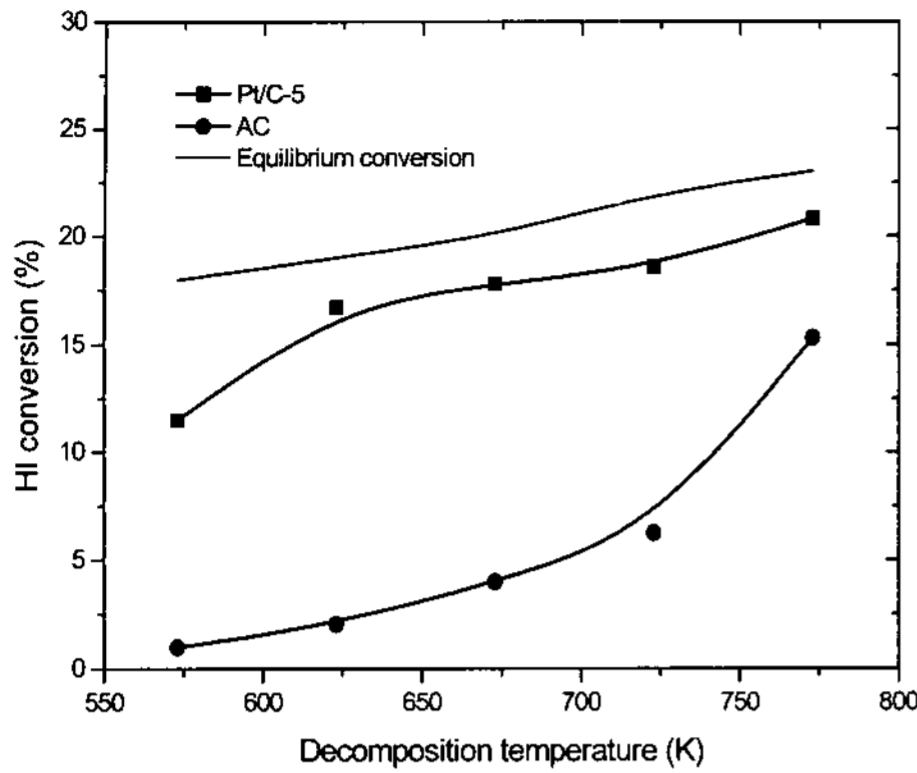


Fig. 3 Variations of HI conversion for catalysts at different decomposition temperatures with a reaction time of 10 kg·s·mol⁻¹

율을 나타내었다. 따라서 동일한 방법으로 제조된 백금담지 활성탄 촉매를 HI 분해반응 사용할 경우 활성물질인 백금의 담지량은 5 wt% 으로도 충분한 촉매 활성을 나타낼 것으로 사료되었으며, 분해반응온도 변화에 따른 HI 전환율의 변화는 Pt/C-5 와 AC 촉매를 이용하여 측정하였다. 그림 3에 나타난 결과에 따르면 두 촉매 모두 분해온도 증가에 따라 전환율은 증가하였으며, 특히 AC의 경우 673 K에서 4%인 전환율이 773 K에서는 15.3%로 급증하여 분해온도의 영향을 많이 받는 것으로 확인되었다. 또한 Pt/C-5 촉매의 경우 623 K 이상의 분해온도 범위에서는 이론적 평형전환율과 비슷한 증가 경향을 나타내었다.

3.2. 가스화 반응 특성

HI 분해반응에서 활성탄을 촉매 또는 담체로 사용할 경우 분해반응물질에 수분이 포함되어 있으면 600 K 이상에서 가스화 반응이 발생한다는 선행연구결과가 보고되었다⁷⁾. 선행연구 결과에서는 발생하는 수소의 양을 측정하였으나 본 실험에서는 CO 와

Table 1 The carbon loss of catalysts from water gas reaction: HI flow rate =10 ml·min⁻¹, Ar = 30 ml·min⁻¹, H₂O = 8.59 ml·min⁻¹

Catalyst	Composition	Carbon loss / wt.%		
		523 K	623 K	823 K
AC	Ar + H ₂ O	3.76	4.52	5.04
	Ar + H ₂ O + HI	4.66	4.87	5.37
Pt/C-5	Ar + H ₂ O	2.21	2.98	3.06
	Ar + H ₂ O + HI	3.45	3.64	4.78

CO₂의 양을 GC에 의해 정량 분석하여 촉매와 담체로 사용된 활성탄의 소실로 계산하였다. 가스화 반응 결과를 나타낸 Table 1에서 알 수 있듯이 전체적으로 반응온도가 증가할수록 활성탄의 손실량이 증가함을 알 수 있었으며, HI 가스와 수증기가 함께 공급되는 경우가 수증기만을 공급하는 경우보다 활성탄의 손실량이 증가함을 알 수 있었다. 또한 백금 담지한 Pt/C-5 촉매의 경우 활성탄 소실량이 비교적 작았다. 이로써 활성탄이 촉매 또는 담체로 사용되는 경우 523 K의 낮은 온도에서도 가스화 반응이 발생함을 알 수 있었으며, HI 분해반응 시 수증기가 포함된다면 더 큰 촉매 소실이 발생할 것으로 사료되었다. 따라서 HI 분해반응에 활성탄 촉매를 사용할 경우 사용할 수 있는 온도범위에 제약이 따를 것으로 고찰되었으며, Oosawa 등⁶⁻⁷⁾이 보고한 1wt% 백금 담지 활성탄의 전환율이 24%로 본 실험의 전환율보다 높게 나온 원인이 사용되는 반응물 즉 요오드화수소산으로 반응물 내에 포함되어 있는 물에 의하여 가스화 반응이 발생하여 생성되는 수소의 양이 순수한 HI 가

스를 분해하였을 경우보다 많아 계산되어진 전환율이 높은 것으로 사료되었다.

3.3. 촉매의 물리적 특성 변화

백금담지 활성탄 촉매의 HI 분해반응 전 후에 물리적 특성 변화들을 확인하기 위하여 질소 흡탈착 분석과 X-선 회절 분석 그리고 시차주사현미경 관찰을 실시하였다.

3.3.1. 촉매의 비표면적과 평균세공크기

HI 분해반응이 촉매의 물리적 특성에 미치는 영향을 관찰하고자 773 K에서 RT를 $10 \text{ kg} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}$ 로 일정하게 유지하여 HI 분해반응을 실시한 후, 질소 흡탈착 분석을 통하여 분해반응 전후의 BET 표면적을 비교 분석하였다. Table 2에 나타난 결과에서 알 수 있듯이, 촉매 모두 반응 전과 비교하여 반응 후 비표면적이 모두 감소하였으며 감소율이 약 30%로 계산되었다. 또한 백금을 담지한 활성탄의 경우 분해반응 후 평균세공의 크기가 감소하는 것으로 나타났다. 일반적으로 세공부피가 일정할 경우 세공의 크기 감소는 비표면적의 증가효과를 가져와야 하나 본 실험의 결과는 비표면적이 감소되는 상이한 경향을 나타내었다. 이에 질소 흡탈착 분석 결과로부터 백금을 담지한 활성탄의 세공부피를 확인한 결과, Pt/C-5의 경우 반응전 $0.31 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 에서 $0.21 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 으로 감소된 것으로 확인되었다. 따라서 백금을 담지한 활성탄의 비표면적 감소는 세공부피의 감소가 원인이 된 것으로 사료되었다. 다양한 종류의 담체에 백금을 담지한 촉매로 황산분해반응을 실시하여 반응 전후 촉매의 비표면적 변화와 촉매활성을 비교 시험한 Danile M 등¹⁴⁾의 연구결과, 비표면적이 저하된 촉매의 사용은 촉매의 활성이 저하됨은 물론 담지된 백금의 소실이 발생하여 촉매의 내구성과 수명에 영향을 미친다고 보고하였다. 따라서 HI 분해반응 이후

Table 2 Comparison of physical data of Pt/AC-based catalyst before and after HI decomposition reaction at 773 K with a reaction time of $10 \text{ kg} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}$

Catalyst	Before Reaction	After Reaction
	BET surface area($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) / Average pore size(nm)	BET Surface area($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) / Average pore size(nm)
AC	1472	1044
	/	/
	3.82	3.97
Pt/C-5	1022	714
	/	/
	3.54	3.14

BET 표면적의 감소는 촉매의 활성과 내구성 저하 문제가 야기될 것으로 고찰할 수 있었다.

3.3.2. 촉매의 결정구조와 표면형태

HI 분해반응으로 촉매의 결정구조변화와 담지된 백금의 크기변화를 관찰하기 위하여 분해반응 전후 촉매들의 XRD 분석을 실시하였으며, 백금 주피크(111)의 FWHM을 얻어 Scherrer's equation 을 이용하여 분해 반응 전후의 백금 평균입자크기 변화를 계산하였다. 그림 4에 나타난 백금담지 활성탄 촉매의 X-선 회절 결과로부터 초기 낮은 2θ 범위의 피크는 무결정형의 카본으로 확인되었으며, 이는 39.797° (111), 46.284° (200) 그리고 67.532° (220)은 f.c.c. 결정구조의 백금으로 JCPDS File (No. 870646) 로부터 확인하였다¹⁵⁾. 분해온도 증가에 따른 피크의 위치변화는 없으나 백금관련 피크의 세기는 더 커짐을 확인 할 수 있었다. 또한 Scherrer's equation으로부터 계산된 분해반

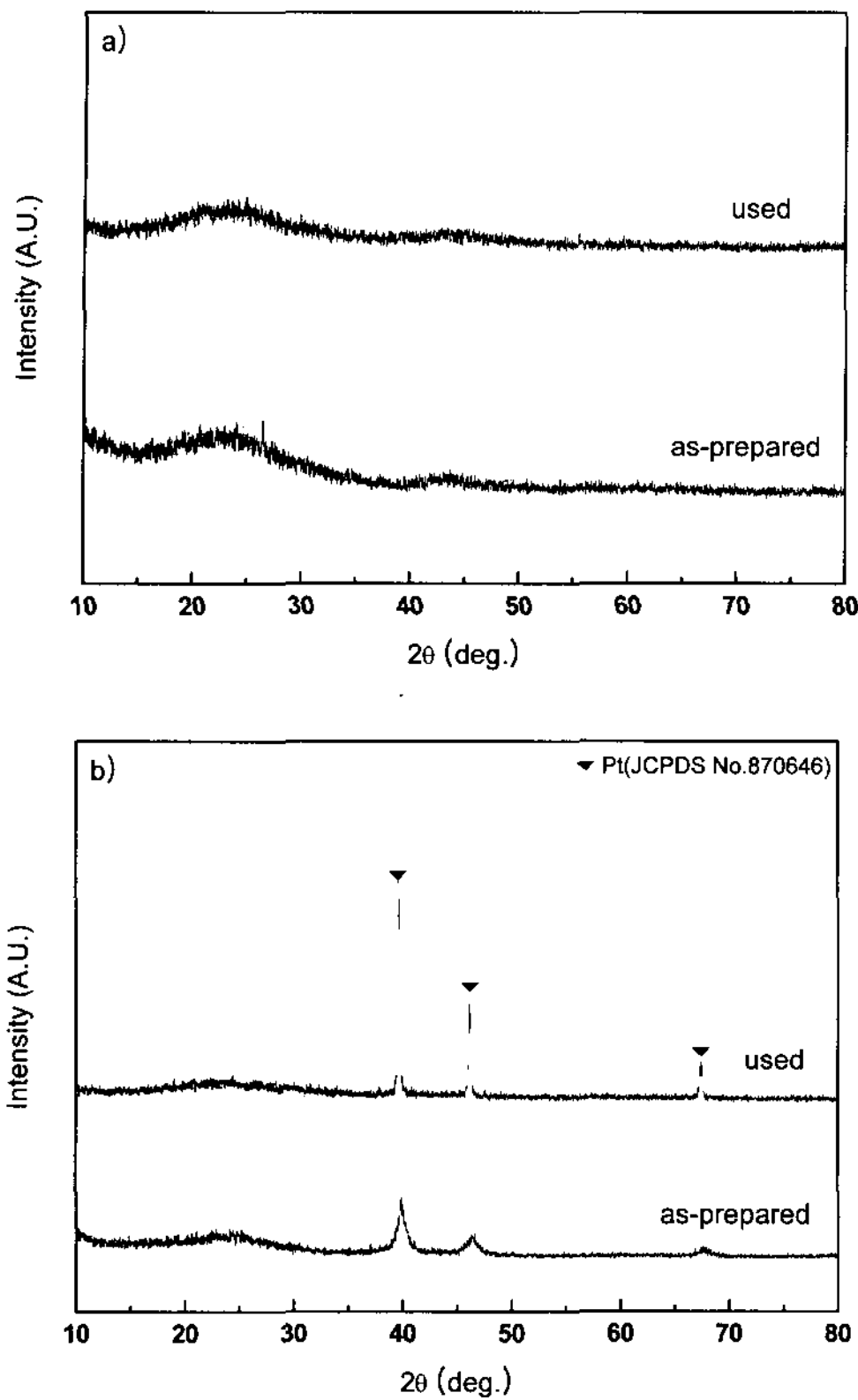


Fig. 4 XRD patterns of catalysts before and after a HI decomposition reaction: a) AC, b) Pt/C-5

응 전후 Pt/C-5백 촉매의 백금 평균입자크기 변화는 반응 전 12.56 nm 에서 반응 후 43.38 nm 로 3배 이상 크기가 증가하였다. 이러한 촉매의 활성물질 크기 증가는 HI 분해반응 시 온도의 영향으로 활성물질인 백금이 담체인 활성탄 표면에서의 이동으로 결정이 성장하게 되어 일어나는 현상으로¹⁶⁻¹⁷⁾ 고찰되었다. 촉매의 활성화에 영향을 미치는 요소들로 활성점(Active site)뿐만 아니라 활성물질의 결정 크기, 구조 등이 중요하다. 에탄 가수소분해(ethane hydrogenolysis) 반응에 사용된 니켈 담지 촉매의 경우 담지된 니켈의 결정크기의 증가는 촉매의 활성화와 반응속도의 저하를 가져온다고 보고되었다¹⁸⁻¹⁹⁾. 따라서 Pt/C 계 촉매에 담지된 백금

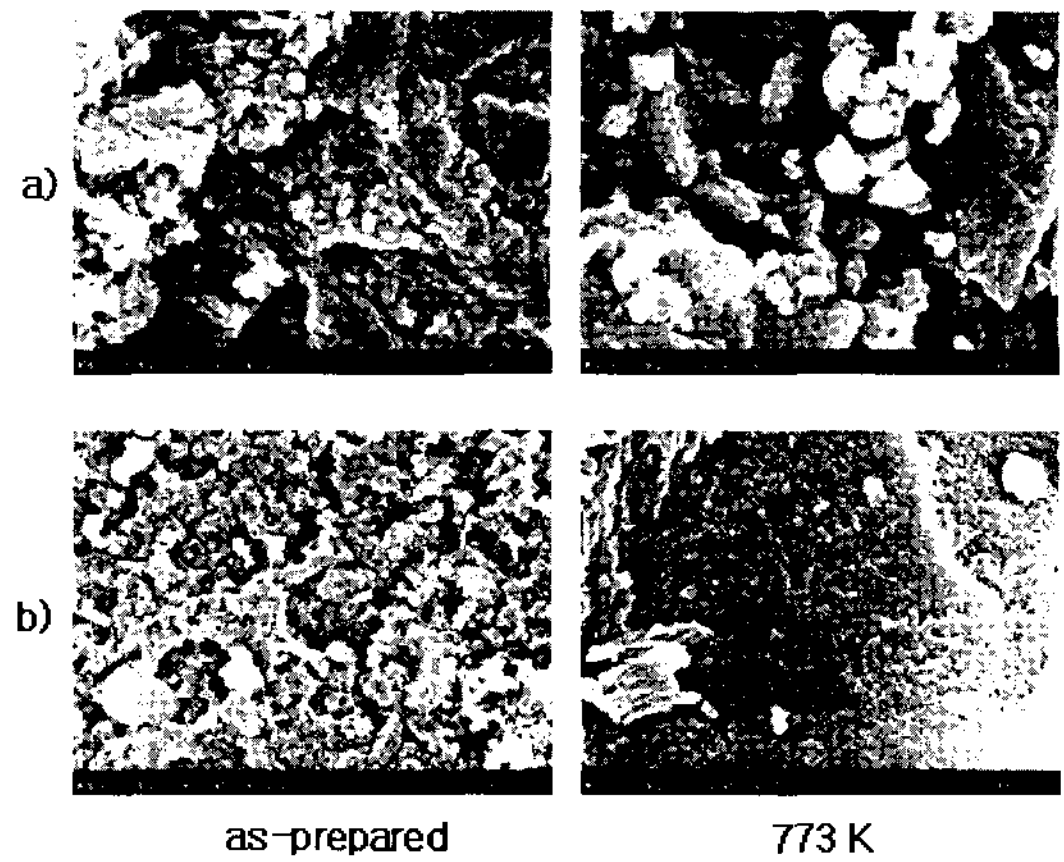


Fig. 5 SEM microphotographs of catalysts before and after a HI decomposition reaction: a) AC, b) Pt/C-5

활성물질의 크기 증가는 촉매 활성의 저하는 물론 장시간 사용될 경우 활성물질의 소실로 촉매의 내구성과 수명에 큰 영향을 미칠 것으로 사료되었다.

또한 그림 5에 나타난 SEM 결과로부터 알 수 있듯이 분해반응 후 촉매들의 표면이 전체적으로 결정형태가 점차 흐려지며 덩어리처럼 관찰되었다. 이는 X-선 회절 결과에서 분해반응 후 AC 결정성이 사라지며 백금의 입자크기가 증가한 것과 관련하여 일치하는 결과로 촉매 표면의 형태변화가 일어난 것으로 사료되었다.

3.4. 요오드 탈착 특성

AC 촉매에 일정량의 요오드를 흡착시킨 후 TG를 이용한 요오드 탈착 특성을 관찰한 결과 그림 6에서 알 수 있듯이 약 400 K 부터 서서히 요오드가 탈착됨을 확인할 수 있었으며, 570 K 부근에서 일정하게 유지되었다. 이는 요오드의 기화점이 457 K 임을 고려할 때 활성탄 촉매의 고유한 특성으로 사료되었다. 또한 우리의 이전연구 결과⁹⁾ 823 K에서도 AC 표면에 남아있는 요오드가

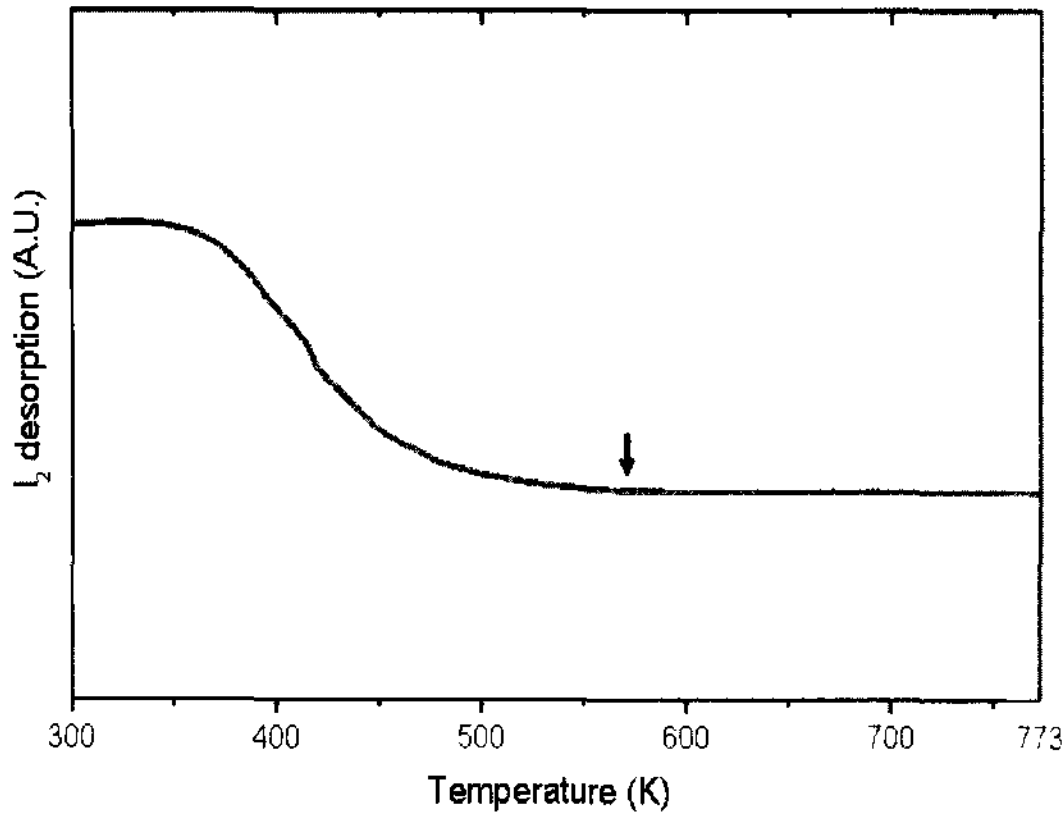


Fig. 6 I₂ desorption profile of AC catalyst: 5 K·min⁻¹(300 K ~773 K), 100 ml·min⁻¹(Ar flow rate)

약 2wt%로 확인되었는데 이는 흡착된 요오드의 탈착은 400 K부터 시작되지만 600 K 이상에서는 온도에 관계없이 일정량의 요오드가 AC 표면에 흡착되어있다는 Park 등¹⁰⁾의 연구 결과와 일치하는 경향을 확인할 수 있었다. 또한 HI 분해반응 중 잔존하는 요오드가 HI 전환율에 미치는 영향에 대한 열역학적 분석결과¹³⁾를 살펴보면 요오드는 전환율의 저하 즉 촉매활성 저하의 원인이 됨을 고찰 할 수 있었다.

3.5. CO₂-TPD 에 의한 촉매의 염기도 특성

백금담지 활성탄 촉매의 촉매활성 시험결과 백금을 담지한 촉매가 담지하지 않은 촉매보다 우수한 활성을 나타내었다. 이와 같이 백금을 담지한 경우 HI 분해반응에서 우수한 활성을 나타내는 원인을 확인하고자 CO₂-TPD에 의한 촉매 표면의 염기도를 관찰하였다. 그림 7에 나타낸 결과에서 알 수 있듯이 초기 383 K 이하에서는 백금담지 유무에 관계없이 큰 피크의 CO₂의 탈착이 검출되었다. 이는 CO₂ 흡착반응 이후 423 K로 일정하게 유지하여 1시간 동안 물리적 흡착 가능성의 CO₂를 제거하였음에도 불구하고 그보다 낮은 온도에 많은 양의 탈착을

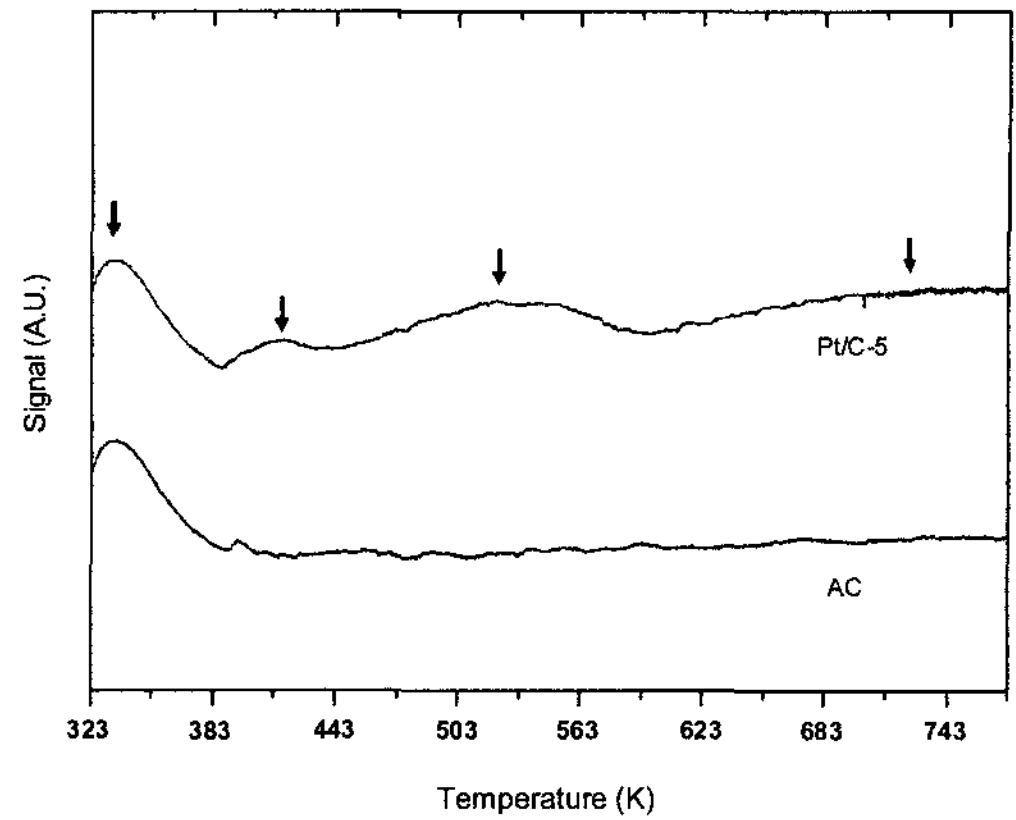


Fig. 7 CO₂-TPD patterns of AC and Pt/C-5 catalysts: 5 K·min⁻¹(323 K ~773 K), 30 ml·min⁻¹(Ar flow rate)

보여 두 촉매 모두 약한 염기성을 가진 것으로 사료되었다. 이후 Pt/C-5 촉매는 413 K, 515 K, 720 K 중심으로 다시 CO₂의 탈착이 확인되었으나 AC 촉매는 뚜렷한 피크가 검출되지 않았다. 따라서 백금을 담지한 Pt/C-5 촉매가 AC 촉매보다 표면의 염기점 농도가 높은 것을 알 수 있었으며, 이는 고온에서 산성인 HI 가스에 대하여서도 높은 화학 흡착력을 가져 Pt/C-5 촉매가 AC 촉매에 비하여 HI 분해반응에서 우수한 촉매활성을 보인 것으로 고찰되었다. 또한 NO_x 제거를 위하여 백금을 다양한 담체에 담지한 촉매를 이용하여 촉매활성 비교실험을 수행한 Corbos 등²⁰⁾의 연구에 따르면 CO₂-TPD 시험결과 가장 높은 염기성을 띤 촉매의 활성이 제일 우수하다고 보고하여 본 실험의 결과와 유사한 경향을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

활성탄과 백금을 담지한 활성탄 촉매를 이용한 HI 분해반응을 실시하여 분해특성과 분해반응 전후 촉매 특성 변화를 비교 관찰

하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) HI 분해반응온도 증가에 따라 전환율은 증가되었으며 백금을 담지한 촉매가 더 높은 전환율을 나타내었다.
- 2) 활성탄을 촉매 또는 담체로 사용할 경우 523 K의 낮은 온도에서도 가스화 반응이 발생하여 촉매의 소실이 확인되었으며 반응온도 증가에 따라 소실량이 증가하였다.
- 3) HI 분해반응 이후 촉매의 비표면적은 감소하였으며 담지된 백금의 결정 크기는 증가하여 촉매 표면의 변화가 확인되었으며 촉매의 내구성과 활성에 영향을 미칠 것으로 사료되었다.
- 4) 요오드 탈착 실험 결과 요오드 기화점 보다 더 높은 온도에서도 활성탄 표면에 요오드가 남아 있음을 확인하였다.
- 5) CO₂-TPD 결과 백금 담지 활성탄 촉매의 표면 염기점 농도가 백금을 담지하지 않은 촉매 보다 높아 산성 가스인 HI 분해반응에 대해 높은 활성을 나타낸 것으로 판단되었다.

후 기

본 연구는 “원자력수소 핵심기술개발사업”의 일환으로 추진된 것이며 교육과학기술부의 재정지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 1) I. R. Clemencon, "A first step on the difficult journey to a post-kyoto protocol agreement", *The J. of Environment & Development*, 17, 2008, p. 70
- 2) I. Yüksel, "Global warming and renewable energy sources for sustainable development in Turkey". *Renewable Energy*, 33, 2008, p. 802
- 3) D. O'Keefe, C. Allen, G. Besenbruch, L. Brown, J. Norman, and R. Sharp, "Preliminary results from bench-scale testing of a sulfur-iodine thermochemical water-splitting cycle", *Int. J. Hydrogen Energy*, 7, 1982, p. 381
- 4) K. Onuki, Y. Inagaki, R. Hino, and Y. Tachibana, "Research and development on nuclear hydrogen production using HTGR at JAERI", *Progress in Nuclear Energy*, 47, 2005, p. 496
- 5) I. Iida, "The kinetic behaviour of the decomposition of hydrogen iodide on the surface of platinum", *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, 109, 1978, p. 221
- 6) Y. Oosawa, Y. Takemori, and K. Fujii, "Catalytic decomposition of hydrogen iodide in the magnesium-iodine thermochemical cycle", *The Chemical Society of Japan*, 7, 1980, p. 1081
- 7) Y. Oosawa, T. Kumagai, S. Mizuta, W. Kondo, Y. Takemori, and K. Fujin, "Kinetics of the catalytic decomposition of hydrogen iodide in the magnesium-iodine thermochemical cycle", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 54, 1981, p. 742
- 8) Y. Shindo, N. Ito, K. Haraya, T. Hakuta, and H. Yoshitome, "Kinetic of the catalytic decomposition of hydrogen iodide in the thermochemical hydrogen production", *Int. J. Hydrogen Energy*, 9, 1984, p. 695
- 9) 박정은, 김정민, 강경수, 김창희, 김영호, 박주식, 배기광, “백금담지 활성탄소 촉매의 요오드화수소 분해 특성”, *한국수소 및 신에너지학회 논문집*, Vol. 17, No. 3, 2006, pp. 301.
- 10) J. H. Park, and R. T. Yang, "Predicting Adsorption Isotherms of Low-Volatile Compounds by Temperature Programmed Desorption: Iodine on Carbon", *Langmuir*, 21, 2005, p. 5055
- 11) J. A. Wang, A. Cuan, J. Salmenes, N. Nava, S. Castillo, M. Moran-Pineda, and F. Rojas, "Studies of sol - gel TiO₂ and Pt/TiO₂ catalysts

- for NO reduction by CO in an oxygen-rich condition", *Applied Surface Science*, 230, 2004, p. 94
- 12) J. W. Park, Y. W. Rhee, J. H. Jeong, D. K. Park, Y. K. Park, and W. L. Yoon, "Selective Oxidation of CO in Hydrogen Rich Stream over Cu-Ce/g-Al₂O₃ Catalysts Doped with Co: (II) CO₂ and H₂O Effect", *HWAHAK KONGHAK*, 41, 2003, p. 564
- 13) J-M Kim, J-E Park, Y-H Kim, K-S Kang, C-H Kim, C-S Park, K-K Bae, "Decomposition of Hydrogen Iodide on Pt/C-based Catalysts for Hydrogen Production", *Int. J. Hydrogen Energy*, in press
- 14) G. Daniel M, P. Lucia M, G. Anne W, and B. Kyle C, "Stability of supported platinum sulfuric acid decomposition catalysts for use in thermochemical water splitting cycles", *Int. J. Hydrogen Energy*, 32, 2007, p. 482
- 15) International Center for Diffraction Data, Powder Diffraction File 2, data base JCPDS Card#87-0646
- 16). B. Calvin H, "Mechanisms of catalyst deactivation", *Applied Catalysis A: General*, 212, 2001, p. 17
- 17) S. Yuyan, Y. Geping, and G. Yunzhi, "Understanding and approaches for the durability issues of Pt-based catalysts for PEM fuel cell", *J. Power sources*, 171, 2007, p. 58
- 18) J. L. Carter, J.A. Cusumano, and J.H. Sinfelt, "Catalysis over supported metals. V. The effect of crystallite size on the catalytic activity of nickel", *Solid State Chemistry J.Phys. Chem*, 70, 1966, p. 2257
- 19) C. Kent, X. Xueping, and G. D Wayne, "Structural and catalytic properties of model supported nickel catalysts". *Solid State Chemistry J. Phys. Chem*, 98, 1994, p. 1245
- 20) E. C. Cobos, X. Courtois, N. Bion, P. Marecot, and D. Duprez, "Impact of support oxide and Ba loading on the NO_x storage CO₂ and H₂O effects". *Applied Catalysis B: Environmental*, 76, 2007, p. 357