

## 관형 Pt-라이닝 반응기를 이용한 가압 황산분해반응

공경택\*, 김홍곤\*<sup>†</sup>

\*한국과학기술연구원 에너지본부

## Decomposition of Sulfuric Acid at Pressurized Condition in a Pt-Lined Tubular Reactor

GYEONGTAEK GONG\*, HONGGON KIM\*<sup>†</sup>

\*Energy Division, Korea Institute of Science and Technology, Hawokgok-dong 39-1, Sungbuk-gu, Seoul, 136-791, Korea

### ABSTRACT

Sulfur-Iodine (SI) cycle, which thermochemically splits water to hydrogen and oxygen through three stages of Bunsen reaction, HI decomposition, and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> decomposition, seems a promising process to produce hydrogen massively. Among them, the decomposition of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = H<sub>2</sub>O + SO<sub>2</sub> + 1/2 O<sub>2</sub>) requires high temperature heat over 800°C such as the heat from concentrated solar energy or a very high temperature gas-cooled nuclear reactor. Because of harsh reaction conditions of high temperature and pressure with extremely corrosive reactants and products, there have been scarce and limited number of data reported on the pressurized H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> decomposition. This work focuses whether the H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> decomposition can occur at high pressure in a noble-metal reactor, which possibly resists corrosive acidic chemicals and possesses catalytic activity for the reaction. Decomposition reactions were conducted in a Pt-lined tubular reactor without any other catalytic species at conditions of 800°C to 900°C and 0 bar (ambient pressure) to 10 bar with 95 wt% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The Pt-lined reactor was found to endure the corrosive pressurized condition, and its inner surface successfully carried out a catalytic role in decomposing H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> to SO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>. This preliminary result has proposed the availability of noble metal-lined reactors for the high temperature, high pressure sulfuric acid decomposition.

**KEY WORDS** : Thermochemical cycle(열화학사이클), SI cycle(SI 사이클), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> decomposition(황산분해), Pt-lined reactor(Pt 라이닝 반응기), Pressurized reaction(가압반응)

### 1. 서 론

연료전지의 주원료로 사용되는 수소는 석유를 대

체할 미래형 에너지 수송체(energy carrier)로 기대되고 있다. 수소(H<sub>2</sub>)는 주로 탄화수소 개질로 제조되고 있으나 물 분해로 제조하는 것이 보다 환경 친화적인 방법으로 평가되고 있다. 물의 전기분해로 수소를 만드는 방법은 수력발전, 화력발전 또는 원

<sup>†</sup>Corresponding author : hkim@kist.re.kr

[ 접수일 : 2011.1.31 수정일 : 2011.2.17 게재확정일 : 2011.2.18 ]

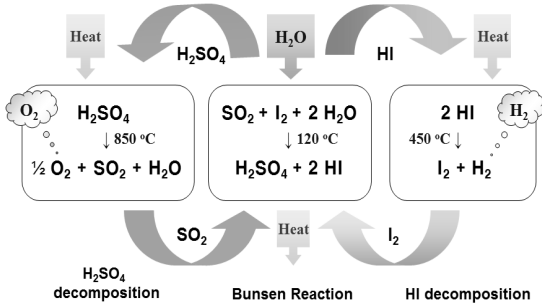


Fig. 1 Outline of SI thermochemical cycle.

자력발전으로 전기를 생산하고 이를 이용하여 수소를 생산하므로 일차에너지 → 전기 → 수소의 우회적인 에너지 이용 경로를 거치게 되어 에너지변환효율이 낮다. 그보다는 고온원자로서 발생하는 800 °C 이상의 열을 이용하여 화학적으로 물을 분해하여 수소와 산소를 만드는 열화학사이클(thermochemical water splitting cycle)이나 고온 수전해(high temperature steam electrolysis), 열화학-전기 하이브리드 사이클 등이 보다 에너지변환효율이 높은 방법으로 알려져 있다<sup>1)</sup>.

물은 3000 °C의 온도에서도 열분해 시키기 어렵다. 열화학사이클은 1000 °C 이내의 온도에서 진행되는 몇 개의 화학반응을 이용하여 물을 단계적으로 변환시켜 최종적으로 수소와 산소로 분리하는 방법이다. 이 때, 물 이외의 화학종들은 밀폐된 계 내에서 순환하여 각 단계의 원료 또는 생성물로 사용되고 재생된다<sup>2,3)</sup>. 현재까지 제안된 열화학사이클 중 황과 요오드를 이용하는 SI 사이클(sulfur-iodine thermochemical cycle)은 이론적 열-수소 전환효율이 50%를 상회한다. 그리고 실험을 통해 상압에서 연속운전의 가능성이 입증되어 실용화 가능성이 큰 방법으로 기대되고 있다<sup>4)</sup>.

SI 사이클은 아래 식에 표현된 (1) Bunsen 반응, (2) HI 분해반응, (3) 황산분해반응의 3단계 반응으로 구성된다.

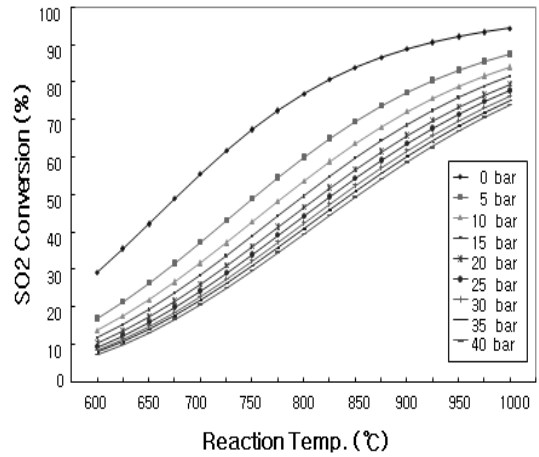


Fig. 2 Prediction of the equilibrium conversion of SO<sub>2</sub> from H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at various temperatures and pressures using PRO-II simulator ver. 8.1. (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> → H<sub>2</sub>O + SO<sub>3</sub> → H<sub>2</sub>O + SO<sub>2</sub> + 1/2O<sub>2</sub>)



SI 사이클의 구성과 작동원리를 Fig. 1에 예시하였다. Bunsen 반응은 80~120 °C 부근, HI 분해반응은 400~450 °C 부근의 비교적 낮은 온도에서 진행된다. 반면에 황산분해반응은 800~950 °C의 고온에서 진행된다. 따라서 황산분해반응공정이 원자력의 초고온가스(very high temperature gas-cooled reactor: VHTR)에서 발생하는 1000 °C 가까운 고온 열을 직접 이용하는 부분이 된다.

황산(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)이 H<sub>2</sub>O와 SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>로 분해되는 반응은 실제로는 온도에 따라 2단계 반응으로 구분되어 진행된다.



1단계(식 (4))의 황산 분해는 열분해반응으로 진행될 수 있는 반면, 2단계(식 (5))의 삼산화황 분해는 Pt, Cr, Cu, Fe 등 활성금속이 담지된 촉매 상에서만 진행될 수 있다<sup>5)</sup>. SI 사이클에서 수소 생산량이 많으려면 우선 황산분해반응에서 SO<sub>2</sub>로의 전환율이 높아야 한다.

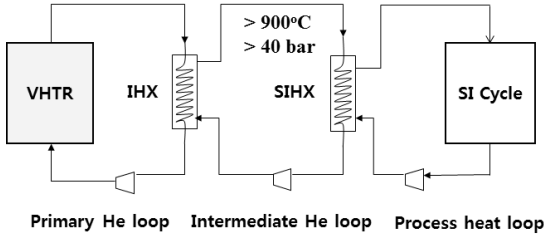


Fig. 3 SI cycle connected with He loop of VHTR.  
 - VHTR: very high temperature gas-cooled reactor  
 IHX: intermediate heat exchanger  
 SIHX: secondary intermediate heat exchanger

황산에서 H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>로 분해될 때 온도와 압력에 따른 평형 전환율을 조사하여 Fig. 2에 예시하였다. 황산분해반응은 흡열반응이므로 온도가 높을수록 SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>로의 전환율이 높다. 또 분자가 증가하는 반응이므로 압력이 낮을수록 SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>로의 전환율이 높다.

앞에서 언급된 바와 같이 황산분해반응에는 초고온원자로의 냉각가스인 헬륨(He) 또는 그와 1차 열교환된 헬륨의 고온 열을 이용하게 된다(Fig. 3). 이때 기체상의 헬륨은 밀도를 높여 열용량을 높여야 하므로 40 bar(계기압력) 이상으로 가압하여 순환된다. 따라서 고압으로 공급되는 헬륨과 열교환해야 하는 황산분해반응은 반응기 벽 양측의 압력 차

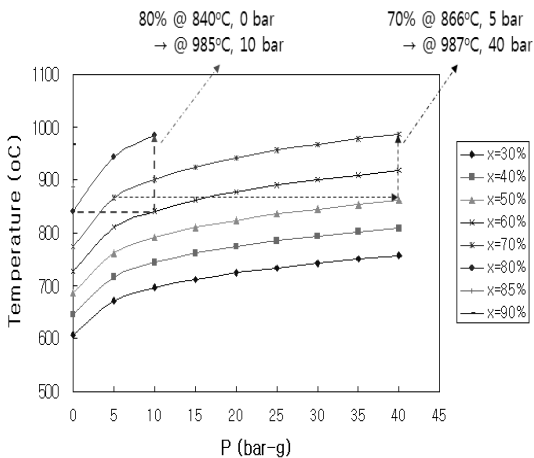


Fig. 4 Reaction temperatures required to get a certain equilibrium conversion of SO<sub>2</sub> from H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at various pressures.

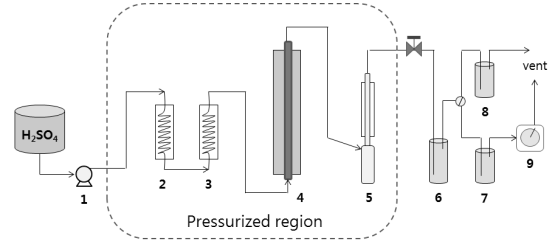


Fig. 5 Schematic diagram of bench-scale process for pressurized H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> decomposition experiment.

1. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> feeding pump, 2. Evaporator, 3. Preheater, 4. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> decomposition reactor (Pt-lined tubular reactor), 5. Gas-liquid separator (condensing column), 6. Trap with aqueous H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 7. Sampling bottle with aqueous I<sub>2</sub>/KI, 8. Gas washing bottle with aqueous KOH, 9. Dry gas meter

이를 줄이기 위해 높은 압력에서 진행되어야 한다. Fig. 4에서 보듯 열역학적으로 반응압력이 높으면 황산 분해율, 즉 SO<sub>2</sub>로의 전환율이 감소하므로 이를 보상하기 위해서는 반응온도를 더 높여야 한다.

SI 사이클을 이용한 물 분해 수소 제조 기술은 bench-scale 폐사이클(closed cycle)의 상압 연속운전 실험을 통해 가능성이 입증되었다<sup>6-8)</sup>. 그러나 황산분해반응의 반응물과 생성물인 황산, 삼산화황, 이산화황은 금속 부식성이 매우 강하다. 이로 인해 현재까지의 연구에서는 내산성의 유리 재질(quartz, pyrex)을 기본 소재로 사용하여 실제 가압 상황에 접근하는 실험은 불가능하였다. 다만 가압공정에 대한 모사연구만이 다수 진행되었다<sup>9,10)</sup>.

본 연구에는 삼산화황 분해반응에 대해 촉매활성을 나타내는 Pt를 내부에 라이닝한 금속반응기를 도입하여 온도, 압력 변화에 따른 SO<sub>2</sub> 전환율 변화를 조사하고, 고온, 고압, 내산성이 요구되는 가압황산분해반응에 대한 귀금속 라이닝 반응기의 적용가능성을 조사하였다. 아울러 황산분해반응에서의 라이닝 반응기의 열전달계수를 실험적으로 예측하였다.

## 2. 실험장치 및 방법

가압 황산분해반응의 bench-scale 실험장치 개략도를 Fig. 5에 나타내었다. 실험장치는 원료인 농황산용액(95 wt%) 공급용 정량펌프, 황산용액의 증

발기, 예열기, 황산분해용 Pt 라이닝 관형반응기(끝에 플랜지가 연결된 Pt-lined Hastelloy C 파이프, 외경 1인치, 내경 1.9cm, Pt 라이닝 두께 4mm, 길이 240cm), 분해반응 생성물의 응축과 액체 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>에서 기체 SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>를 분리하는 기액분리기, 황산흡수기, SO<sub>2</sub> 흡수기 및 배기가스 중화조, dry gas meter로 구성하였다.

반응기로 공급되는 황산용액은 일차적으로 코일형 증발기(inconel tube, 외경 3/8 인치, 길이 6m, 가열온도 500°C)에서 증발하면서 H<sub>2</sub>O, SO<sub>3</sub>로 분해된다. 분해된 기체는 다시 코일형 예열기(inconel tube, 외경 3/8 인치, 길이 6m, 가열온도 600°C)에서 가열되어 Pt 라이닝 관형반응기 하단으로 공급된다. Pt 라이닝 반응기 하부에서는 기체를 600~850°C로 가열하고, 850~950°C로 가열되는 상부에서 SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>로의 분해반응이 주로 진행된다. Pt 라이닝 반응기 내부에는 Monel sheath(외경 1/4 인치)로 보호된 열전쌍(직경 1/8 인치, SUS 316L, 길이 2m)이 설치되었다. 반응기 외벽에는 유체흐름 방향을 따라 일정간격으로 열전쌍(직경 1/16 인치)을 SUS ring band로 체결하여 반응기 내부와 외벽 온도를 측정하였다. 반응부에서 배출되는 고온 기체(SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>와 미반응의 SO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O)는 기액분리기에서 냉각되며, 이 때 대부분의 미반응 SO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O는 황산으로 재결합하고 응축되어 기액분리기 하부에 포집된다. 황산용액 증발기, 예열기, 황산분해용 Pt 라이닝 관형반응기, 기액분리기 등은 동일한 압력으로 유지되는 가압 영역이다. 이로 인해 기액분리기 상부로 배출되는 기체 SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>(미량의 H<sub>2</sub>O 함유)의 배출량을 조절함으로써 운전압력을 일정하게 유지할 수 있다. 기액분리기에서 배출되는 기체 SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>는 황산수용액 트랩(~40 wt% 황산)을 거치면서 기체 중의 잔류 황산이 제거된다. SO<sub>2</sub>는 물에 대한 용해도는 낮지만 황산수용액에는 일정량 용해된다. 실험 중 황산수용액 트랩의 황산농도가 증가하면 SO<sub>2</sub> 용해도도 증가하지만, SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>가 지속적으로 통과하면서 황산수용액은 곧 바로 SO<sub>2</sub> 포화농도(기-액 평형)에 도달한다. 따라서 연속운전 중 황산수용액 트랩을 통과하는 기체 SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>는 모두 배출된다고 가

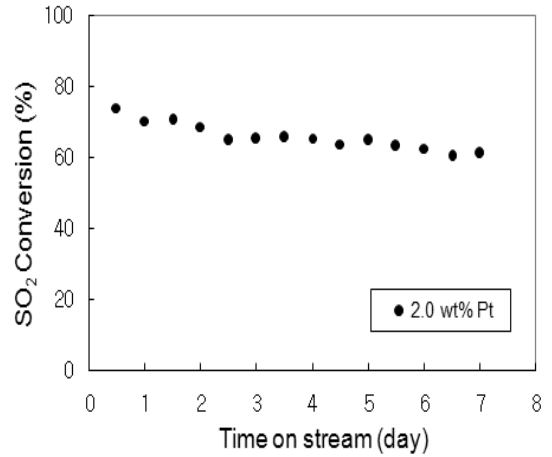


Fig. 6 Catalytic activity of commercial-grade Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> decomposition : GHSV for 2.0 wt% Pt catalyst = 68500 ± 1700 ml/g cat·h.

정할 수 있다. SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> 혼합기체는 SO<sub>2</sub> 흡수기 또는 알칼리 중화조를 거친 후 SO<sub>2</sub>가 제거되고, O<sub>2</sub>만 dry gas meter에 공급된다. 황산의 SO<sub>2</sub> 전환율은 일정한 시간동안 기체를 SO<sub>2</sub> 흡수기 내 I<sub>2</sub>/KI 용액에 통과시켜 용해된 SO<sub>2</sub> 양을 측정하는 SO<sub>2</sub> 적정법<sup>11)</sup>과 SO<sub>2</sub> 흡수기를 거친 후 배출되는 기체(O<sub>2</sub>) 부피를 dry gas meter로 측정하여 SO<sub>2</sub> 양을 계산하는 기체 부피 측정법으로 조사하였다. SO<sub>2</sub> 양을 측정하지 않을 경우는 3-way valve로 기체를 알칼리 중화조에 통과시킨 후 대기로 배출하였다. 실험에서는 원료공급량 변화와 압력 변화에 따른 SO<sub>2</sub> 전환율 변화를 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 Pt의 촉매활성

황산분해반응에 대한 Pt 라이닝 반응기의 촉매활성을 조사하기에 앞서 비교값으로 상용 Pt 촉매의 활성도를 조사하였다. 내경 1.7cm의 석영관 반응기에 상용 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pellet 촉매(2.0wt% Pt)를 ~2mm 크기로 분쇄하여 충전하고 95wt% 황산을 일정한 속도로 공급하여 상압에서의 SO<sub>3</sub> 분해반응 활성을 I<sub>2</sub>/KI 용액 적정법으로 조사하였다. 촉매에 대한 원

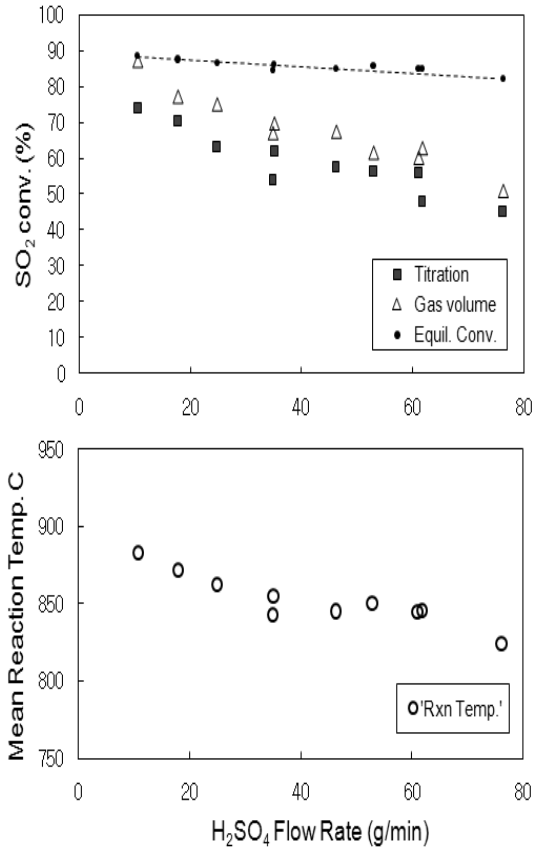


Fig. 7 Extent of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dissociation to SO<sub>2</sub> (top) at a mean reaction temperature (bottom) in a Pt-lined reactor at the ambient pressure with various H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> feeding rates.

료 공급속도를 일정하게 유지하면서 1주일 이상 연속반응 시켰을 때 상용 Pt 촉매의 활성은 Fig. 6과 같이 반응 초반에 조금 감소하였다. 그러나 활성이 비교적 안정화되는 3일 이후에는 황산 투입속도가 GHSV 7000ml/g cat·h (평균근사치)로 유지될 때 850°C에서 65~75% 범위의 SO<sub>2</sub> 전환율을 보였다.

### 3.2 Pt 라이닝 금속반응기 활성

Hastelloy C 관 내부에 Pt를 라이닝 한 반응기를 이용하여 상압에서 황산용액(95wt%) 공급속도를 변화시키면서 반응기 내부 Pt 표면(~1430cm<sup>2</sup>)의 촉매활성도 변화를 조사하였다. Fig. 7에서 보듯 별도의 촉매를 사용하지 않았음에도 황산 공급속도가

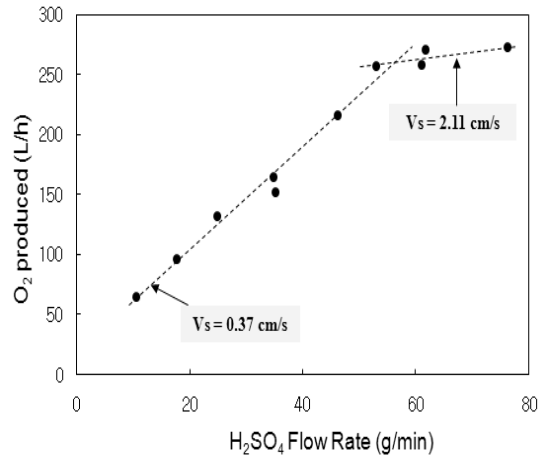


Fig. 8 Effect of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> feeding rate on the SO<sub>2</sub> production rate: Superficial linear velocity,  $V_L$ =outlet gas flow rate/inner cross-sectional area of reactor tube (cm<sup>3</sup>/s·cm<sup>2</sup>), Space velocity,  $V_s$ =outlet gas flow rate/Pt-surface area (cm<sup>3</sup>/s·cm<sup>2</sup> of Pt-surface area).

20g/min 정도로 낮고 반응온도가 850°C보다 높으면 SO<sub>2</sub> 전환율이 70% 이상으로 높게 나타나 금속반응기의 Pt 표면이 황산분해 촉매역할을 충분히 하고 있음을 확인하였다.

황산용액 공급속도를 증가시키면 공급된 황산 양 대비 반응기 벽을 통해 전달되는 열량이 부족하여 반응기 내부 유체의 온도 즉 반응온도가 감소하며, 이에 비례하여 SO<sub>2</sub> 전환율도 감소한다.

Fig. 7(상부)에서 원료 공급속도가 증가하면 반응온도가 낮아지며 이에 따라 평형전환율도 낮아지지만 실험값이 예상 평형 전환율보다 더 낮은 전환율을 보였다. 이는 원료의 반응기 내 체류시간, 즉 SO<sub>3</sub>와 Pt 표면과의 접촉시간이 감소하여 나타난 현상, 즉 GHSV 값의 증가에 기인한 것으로 해석되었다. 반응에서 생성된 O<sub>2</sub>의 기체부피를 dry gas meter로 측정하여 계산한 SO<sub>2</sub> 전환율 값은 동일한 시점에 I<sub>2</sub>/KI 용액 적정법으로 측정된 SO<sub>2</sub> 전환율 값보다 전체적으로 크게 나타났다. 이는 SO<sub>2</sub> 흡수기를 통과하는 기체속도가 빠름에 따라 흡수기에서 배출되는 O<sub>2</sub>에 수분 증기가 동반 배출되거나 또는 SO<sub>2</sub> 흡수기에서 완전히 흡수되지 않은 SO<sub>2</sub>가 O<sub>2</sub>에 혼합되어 dry gas meter로 투입되었기 때문으로 추정된

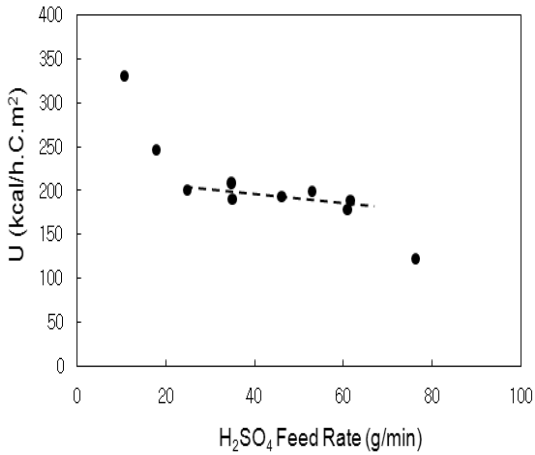


Fig. 9 Prediction of an overall heat transfer coefficient, U, through the Pt-lined tubular wall in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> decomposition reaction at around 840~870°C.

다. 따라서 실질적인 SO<sub>2</sub> 전환율은 I<sub>2</sub>/KI 용액 적정법과 기체부피 측정법으로 계산된 값의 중간 값일 것으로 예측하였다.

Dry gas meter에서 측정된 O<sub>2</sub> 생산량(이론적으로 SO<sub>2</sub> 생산 몰수의 0.5배)을 기준으로 Pt 라이닝 금속반응기에서 황산용액 공급속도 변화에 따른 O<sub>2</sub> 생산속도의 관계를 조사하였다. Fig. 8에 나타난 것과 같이 O<sub>2</sub> 생산속도는 황산용액 투입속도가 ~55 g/min 이상일 때는 황산과 Pt 촉매표면과의 접촉시간이 짧아서 SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>로의 분해반응이 충분히 진행되지 않았음을 시사한다.

한편, 반응 도중에 반응기 입구와 출구 부근에 설치된 내부온도와 외벽온도 측정용 열전쌍의 온도를 읽어 Pt 라이닝 반응기 벽을 통한 열전달계수를 다음 식으로 추정하였다.

$$Q = Q_{LH} + Q_{Rxn} \\ = U \cdot A \cdot \Delta T_L \quad (6)$$

위 식 (6)에서 Q<sub>LH</sub>는 600°C에서의 평형조성 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, SO<sub>3</sub>를 촉매반응온도까지 올리는데 필요한 열량이고, Q<sub>Rxn</sub>는 촉매반응온도에서 실험에 의해 얻어진 SO<sub>2</sub> 전환율에 해당하는 필요 반응열을 계산한 값이다. ΔT<sub>L</sub>은 반응기 입구와 출구 부근에서 측정

한 관형 반응기 벽면 내부와 외부 온도차이의 log mean 값이다. A는 Pt 라이닝 반응기의 평균 직경으로 구한 열전달 면적이다. 황산 공급속도가 너무 느리면 반응기 내부와 외벽 간의 측정온도 차이가 작아 U 값이 비정상적으로 크게 계산된다. 반면에 황산 공급속도가 너무 빨라지면 열전달속도가 한계에 도달하여 반응기 내부와 외벽 온도차이가 커진다. 동시에 SO<sub>2</sub> 전환율이 낮아지므로 U 값은 작게 계산된다. Fig. 9에 나타난 것과 같이 반응이 안정적으로 진행되는 영역에서의 U 값은 190~210kcal/h·C·m<sup>2</sup>이다. 일반적인 금속 열교환기에서 기체-기체 간 열전달 경우에 나타나는 20~250kcal/h·C·m<sup>2</sup> 값 중 큰 편에 가깝다. 또한 황산분해반응기 모사 문헌<sup>9)</sup>에서 제시한 131~161kcal/h·C·m<sup>2</sup> 보다 큰 값으로 조사되었다.

위 결과로부터 실험에 사용한 Pt 라이닝 금속 반응기 경우 배출기체의 공간속도(space velocity: cm<sup>3</sup>/s·cm<sup>2</sup>-Pt)가 ~2cm/s 이상이 되면 반응기 열전달 면적이 부족하여 반응에 필요한 양의 고온 열을 내부로 전달하지 못한다. 동시에 원료가 Pt표면과 접촉하는 시간이 충분하지 않아 SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>로의 전환이 급격히 감소되는 것을 확인할 수 있었다. 이 결과를 이용하여 1,000 L/h H<sub>2</sub> 생산(500 L/h O<sub>2</sub>)에 적합한 황산분해반응을 수행하기 위해서는 동일한 크기의 Pt 라이닝 반응기가 최소 2대 이상 필요함을 예측할 수 있다.

### 3.3 가압 황산분해반응

황산분해반응 압력을 상압에서 10bar까지 증가시키면서 ~850°C에서 압력변화에 따른 SO<sub>2</sub> 전환율 변화를 조사하였다. SO<sub>2</sub> 전환율은 I<sub>2</sub>/KI 용액 적정법으로 조사된 결과를 정리하였다. Fig. 10에서 보듯 압력이 증가하면 동일한 원료 공급속도에 대해서도 반응기 내부의 평균온도가 상승하는 현상이 나타났다(850~870°C). 이는 반응기 내 체류 기체의 밀도 증가가 열전달속도 증가에 기여한 것으로 해석되었다. 반응압력이 증가하면 평형 전환율은 감소하는데 실험에서도 이와 비슷한 경향으로 SO<sub>2</sub> 전환율이 감소하였다. 실험을 수행하기 전에는 압력

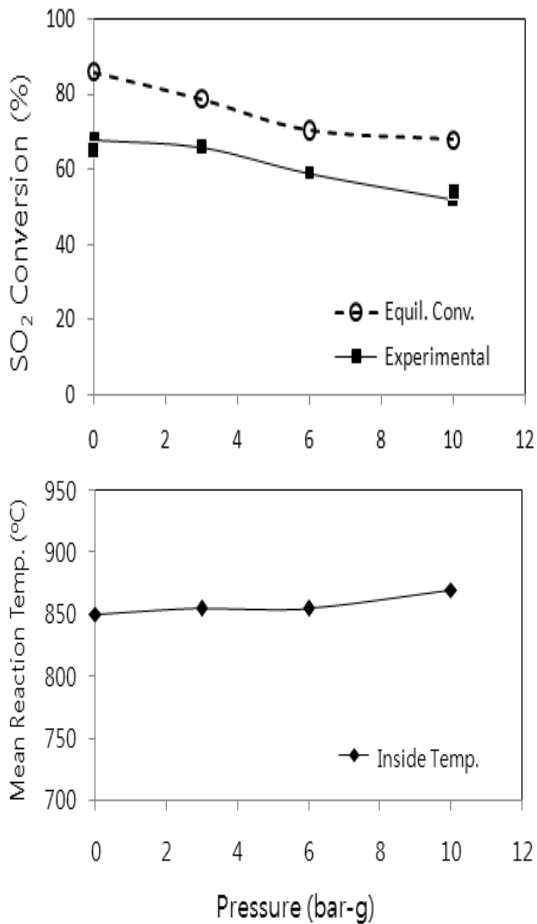


Fig. 10 Extent of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dissociation to SO<sub>2</sub> (top) at a mean reaction temperature (bottom) in a Pt-lined reactor at various pressures (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> feed rate: 20 g/min).

이 증가하면 원료의 반응기 내 체류시간이 증가하여 반응물(황산 또는 SO<sub>3</sub>)과 Pt 벽면과의 접촉확률을 증가시켜 SO<sub>2</sub>로의 전환이 향상된다. 이는 열역학적으로 압력증가에 따라 나타나는 SO<sub>2</sub> 전환율 감소 정도를 완화할 것으로 기대하였다. 그러나 실험 결과는 SO<sub>2</sub> 전환율이 평형전환율과 일정한 차이를 유지하면서 감소하였다. 이는 Pt 촉매활성점에서의 반응물 흡착, 분해반응, 생성물 탈기가 모두 매우 빠르게 진행되어 전체반응속도는 압력변화에 그다지 영향 받지 않는다. 반면 압력이 증가하면 평형 전환율이 감소하는 경향을 주로 따른 것으로 해석되었다.

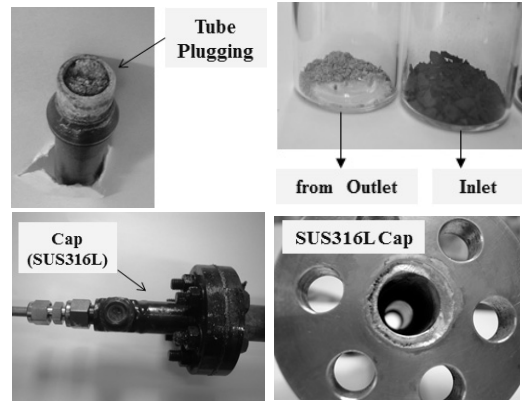


Fig. 11 Corrosion and plugging of metallic tubes and caps made of SUS316L and Inconel 600 during the H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> decomposition experiment.

### 3.4 장치 부식

금속 황산분해반응기의 Pt 라이닝 내부표면은 실험기간 동안 고온의 황산과 수분, SO<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub> 등에 의해 부식되지 않은 것으로 조사되었다. 그러나 황산분해반응기와 연결되는 상하부의 금속 Cap(SUS316L 재질)과 기체 투입관 및 배출관(inconel 600 재질)은 부식이 심하여 평균 4~6시간의 연속운전 중에 반응기 입구, 출구 부분이 금속 부식물로 막혀 반응이 중단되었다. 10bar에서의 운전에서는 3시간 내에 배출관이 부식되어 터지는 사고가 발생하였다. Fig. 11은 Pt 라이닝 반응관과 연결되는 튜브와 SUS316L Cap부분이 부식물로 막힌 현상을 보여준다. 또 Cap flange의 중앙 접액부가 부식된 현상을 보여준다. 고온 황산분해반응 실험에서 Pt 라이닝의 내구성이 입증되었으므로 가압 황산분해실험을 안정적으로 수행하기 위해서는 Pt와 같은 귀금속으로 라이닝한 금속소재의 사용이 필요할 것으로 판단된다.

### 4. 결 론

Pt 라이닝 관형반응기는 내부의 Pt 표면 자체가 귀금속 촉매와 같이 황산분해반응에 대해 높은 촉매활성을 나타냄으로써 별도의 촉매를 사용할 필요

가 없으며, 아울러 고온에서 변형이 적고 내식성이 우수하며 반응기 벽을 통한 열전달계수도 큰 편이어서 고온, 가압 황산분해반응에 활용될 수 있음을 확인하였다. 본 실험의 결론은 다음과 같다.

- 1) 별도의 촉매 없이 상압에서 황산 공급속도 ~20 g/min 이하, 반응온도 850°C 이상 조건에서 70% 이상의 SO<sub>2</sub> 전환율을 보여 Pt 라이닝 내부표면이 우수한 황산분해 촉매활성을 가짐을 확인하였다.
- 2) 황산 공급속도가 증가할수록 반응기 벽을 통해 외부로부터 전달되는 열량이 작아 유체온도가 낮아지고, 동시에 Pt 표면과의 접촉시간이 짧아져 SO<sub>2</sub>로의 분해전환율이 낮아졌다.
- 3) 본 실험에 사용된 Pt 라이닝 반응기(Pt 면적 ~1430cm<sup>2</sup>)를 500L/h(STP) H<sub>2</sub> 제조 규모의 상압 공정에 적용할 수 있음을 확인하였다.
- 4) 황산분해반응 실험에서 Pt 라이닝 반응기의 열전달계수(U)는 190~210kcal/h·°C·m<sup>2</sup>로, 일반적인 금속열교환기에서의 기체-기체 열교환 경우의 높은 U 값에 해당하여 열전달효과가 우수함을 확인하였다.
- 5) Pt 라이닝 반응기로 10기압까지 가압황산분해반응 실험이 가능하였으며, 압력이 높아짐에 따라 SO<sub>2</sub> 전환율은 열역학적으로 예측되는 감소 경향에 비례하여 감소하였다.
- 6) 황산의 증발, 예열, 고온 황산분해반응에는 스테인리스스틸 계열 금속(SUS316, SUS316L)과 Monel 400, Inconel 600 계열 금속은 부식이 심하여 사용하기 어렵다. 이에 비해 Pt은 900°C 부근의 반응에서도 H<sub>2</sub>O, SO<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub> 혼합기체에 의해 그다지 변형되지 않아 고온 황산분해반응에 사용 가능한 소재로 판단된다.

## 후 기

본 연구는 “원자력수소 핵심기술개발사업”으로 추진된 것으로 교육과학기술부의 재정지원에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

- 1) Bilge Yildiz, and Mujid S. Kazimi, “Efficiency of hydrogen production systems using alternative nuclear energy technologies”, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 31, 2006, p. 77.
- 2) J. E. Funk, and R. M. Reinstrom, “Energy requirements in the production of hydrogen from water”, Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Develop., Vol. 5, No. 3, 1966, p. 336.
- 3) J. E. Funk, “Thermochemical hydrogen production past and present”, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 26, No. 3, 2001, p. 185.
- 4) 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, Vol. 7, No. 5, 1982, p. 381.
- 5) 전동근, 이관영, 공경택, 유계상, 김홍근, 정광덕, 이병권, 김창수, “CuFeAlOx 촉매상에서의 황산분해 반응”, 한국수소 및 신에너지 학회논문집, Vol. 19, No. 1, 2008, p 71.
- 6) S. Kubo, H. Nakajima, S. Higashi, T. Masaki, and S. Kasahara, “R&D program on thermochemical water-splitting iodine-sulfur process at JAERI”, GENES4/ANP2003, Kyoto, Japan, Sep. 2003, p. 15.
- 7) S. Kubo, H. Nakajima, S. Kasahara, S. Higashi, T. Masaki, H. Abe, and K. Onuki, “A demonstration study on a closed cycle hydrogen production by the thermochemical water-splitting iodine-sulfur process”, Nucl. Eng. Des., Vol. 233, No. 1-3, 2004, p. 347.
- 8) S. Kubo, S. Kasahara, H.Okuda, and A.Terada, “A pilot test plan of the thermochemical water-splitting iodine-sulfur process”, Nucl. Eng. Des., Vol. 233, No. 1-3, 2004, p. 355.
- 9) S. S. Lin, and R. Flaherty, “Design studies of the sulfur trioxide decomposition reactor for the



- sulfur cycle hydrogen production process”, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 8, No. 8, 1983, p. 589.
- 10) C. Huang, and A. T-Raissi, “Analysis of sulfur-iodine thermochemical cycle for solar hydrogen production. Part I: decomposition of sulfuric acid”, Solar Energy, Vol. 78, 2005, p. 632.
- 11) T. H. Kim, G. T. Gong, B. G. Lee, K. Y. Lee, H. Y. Jeon, C. H. Shin, H. Kim, and K. D. Jung, “Catalytic decomposition of sulfur trioxide on the binary metal oxide catalysts of Fe/Al and Fe/Ti”, Applied Catalysis A, Vol. 305, 2006, p. 39.