

수소기체에 함유된 O₂, CO 및 탄화수소 기체에 의한 LaNi₅의 불활성화 및 재생

남기석 · 문성식 · 이화영*

전북대학교 공과대학 공업화학과

*서울대학교 공과대학 화학공학과

(1992년 9월 19일 접수, 1993년 5월 26일 채택)

Deactivation of LaNi₅ by O₂, CO and Hydrocarbon Gases Contained in Hydrogen Gas and Its Regeneration

Kee Suk Nahm, Seong Sik Moon and Wha Young Lee*

Dept. of Chem. Technology, College of Eng., Chonbuk National University, Chonju 560-756, Korea

*Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

(Received 19 September 1992; accepted 26 May 1993)

요 약

수소기체에 함유된 O₂, CO 및 탄화수소기체에 의한 LaNi₅의 불활성화와 활성이 저하된 LaNi₅의 재생성을 연구하였다. 순수한 LaNi₅와 마이크로캡슐화된 LaNi₅의 압력-농도-온도 곡선은 거의 같음을 보였다. 혼합기체에서 마이크로캡슐화된 LaNi₅의 수소화반응속도는 순수한 LaNi₅의 속도보다 높았다. 산소를 함유한 수소기체에서는 시료의 종류와는 상관없이 반응 cycle에 따라 LaNi₅의 반응분율이 거의 100%로 일정히 유지되었다. 일산화탄소를 함유한 수소기체에서는 시료의 종류에 따라 다르기는 하나 반응 cycle이 증가함에 따라 LaNi₅의 반응분율이 감소하였다. 활성이 저하된 LaNi₅는 423 K에서 CO와 수소가 반응하여 CH₄가 생성되어 재생되었으며, 재생된 LaNi₅는 90% 이상의 높은 반응분율을 보였다.

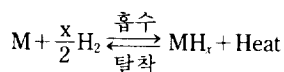
Abstract—The deactivation of LaNi₅ by O₂, CO and hydrocarbon gases contained in hydrogen gas, and the regeneration of the deactivated LaNi₅ were studied. The pressure-concentration-temperature curves for pure and microencapsulated LaNi₅ were shown to be almost the same. In the mixed gases, the hydrogenating reaction rates of microencapsulated LaNi₅ were higher than of pure LaNi₅. Independent of the samples, in the hydrogen gas containing oxygen, the reacted fraction of LaNi₅ maintained constant at nearly 100%. In the hydrogen gas containing carbon monoxide, on the contrary, the reacted fractions decreased with the increase of the reaction cycle although the magnitudes of them were slightly different according to the samples. The deactivated LaNi₅ was regenerated by the formation of CH₄ from the reaction of CO and H₂ at 423 K, and the regenerated LaNi₅ showed a fraction higher than 90%.

1. 서 론

수소저장합금에 의한 수소저장은 압축기체나 액체수

소의 저장방법 보다도 훨씬 안전하며, 수소저장용량이 높은 새로운 수소저장방법으로 근래에 많은 연구개발이 진행되어 왔다[1-3]. 이러한 수소저장합금은 다음 화학

반응식과 같이 수소와 반응하여 금속수소화물 형태로 수소를 저장할 뿐만 아니라[4] 열펌프, 수소분리 및 정제, 유기화합물의 수소화반응 촉매 등의 다양한 분야에 사용되고 있다[5, 6].



여기서 M은 $LaNi_5$, FeTi, Mg_2Ni 등과 같은 수소저장합금을 나타낸다.

그러나 이러한 다양한 이용성에도 불구하고 수소저장합금이 범용화되지 못한 이유는 수소저장합금의 미분화와 낮은 열전달 특성 및 수소기체에 함유된 불순물에 의한 불활성화이다[6]. 미분화와 열전도도 문제는 수소저장합금 분말을 열전달이 우수한 금속분말과 혼합하여 pellet을 만들어 이용함으로써 해결할 수가 있다고 보고되어 있으나[7], 불순물에 의한 수소저장합금의 불활성화에 미치는 영향과 활성저하된 수소저장합금의 경제적인 재생에 관한 연구는 수소저장합금의 응용을 위해서는 매우 절실히 요구되고 있다.

이러한 수소저장합금의 불활성화를 개선하고자 하는 연구는 특정원소를 수소저장합금에 소량 첨가한 새로운 수소저장합금 재료의 개발[8]과 불활성화된 수소저장합금의 활성을 수소 탈착시 온도를 높여 주는 방법을 이용하여 재생해 주는 공정개선의 두 가지 면으로 진행되어 왔다[9, 10]. 특히 최근에 보고되고 있는 수소저장합금 분말의 마이크로캡슐화는 수소저장합금 표면에 촉매의 특성을 갖고 열전달이 우수한 수소투과성 금속박막을 입혀서 사용하는 방법으로서, 수소저장합금의 특성을 거의 해치지 않고 불순물에 의한 활성저하를 개선할 수 있을 뿐만 아니라 미분화와 열전달 문제를 개선할 수 있다는 장점 때문에 매우 유력한 방법으로 등장하고 있다[11, 12].

본 연구에서는 수소저장합금의 불활성화 현상을 개선하고 활성저하된 수소저장합금의 재생방법을 연구하였다. 이를 위하여 먼저 $LaNi_5$ 를 Ni 및 Cu로 마이크로캡슐화하여 $LaNi_5$ 와 마이크로캡슐화된 $LaNi_5$ 의 미분말을 산소, 일산화탄소 및 탄화수소가 함유된 수소기체에서 수소화반응을 시켜 그 수소분리능 및 불활성화를 반응 cycle에 따라 측정하여 비교하였다. 다음에 완전히 활성이 저하된 $LaNi_5$ 를 여러 온도로 탈착시키면서 재생조건을 조사하는 한편, 이 때 탈착되는 기체와 $LaNi_5$ 표면을 분석하였다. 또한 석유화학 부산기체로부터 La-

Ni_5 의 수소분리능과 불활성화 및 재생성을 실험하였다.

2. 실험

2-1. 시료

실험에 사용한 수소저장합금은 MPD Technology사에서 구입한 $LaNi_5$ (상품명: HY-STOR 205)이었으며, 시료의 양은 $LaNi_5$ 와 마이크로캡슐화된 $LaNi_5$ 둘다 1g이었다. $LaNi_5$ 의 활성화 및 혼합기체의 제조에 사용한 수소의 순도는 99.9999%였다. 혼합기체로는 O_2 (8077 ppm) + H_2 와 CO (200 ppm) + H_2 혼합기체를 제조하여 사용하는 한편 다음 조성을 갖는 석유화학 부산기체를 사용하였다. 마이크로캡슐화시 사용한 화학시약은 99.9% 이상이었고 물은 탈염수였다.

2-2. 시료 분석

$LaNi_5$ 의 활성화 전후의 분말의 크기를 관찰하기 위해 각 시료를 주사전자현미경(SEM, scanning electron spectroscopy)으로 분석하였다. Fig. 1(a)와 (b)는 활성

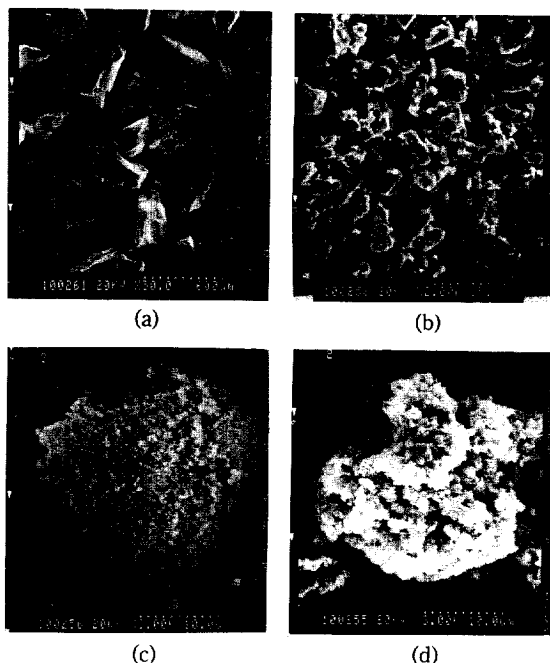


Fig. 1. Scanning electron micrographs of (a) unactivated $LaNi_5$, (b) activated $LaNi_5$, (c) Ni-coated $LaNi_5$, and (d) Cu-coated $LaNi_5$.

Table 1. The composition of petrochemical by-product gas containing H_2

Components	H_2O	H_2	C_1	C_2	C_3	NC_4	NC_5	C_{11}	C_{12}	CO
Composition(mol %)	0.24	96.24	0.77	1.79	0.35	0.14	0.01	0.01	0.01	0.44

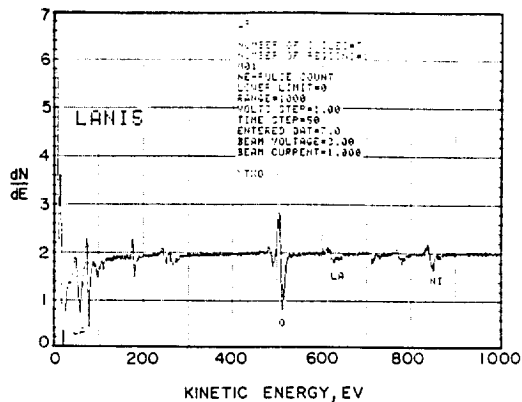


Fig. 2. Auger electron spectroscopy of LaNi₅.

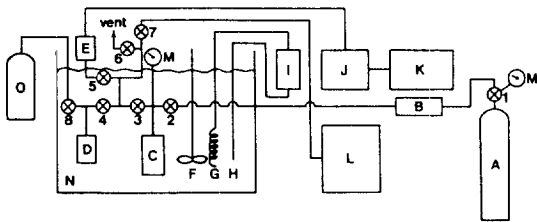


Fig. 3. Experimental apparatus for hydrogen reactions with LaNi₅ and microencapsulated LaNi₅.

화하기 전후의 LaNi₅의 모양을 보이고 있는데 활성화하기 전의 LaNi₅는 300 μm 정도의 크기를 가지나 활성화 후에는 2-7 μm 정도의 미세한 분말로 되어 있음을 알 수 있었다. Ni과 Cu로 마이크로캡슐화된 LaNi₅의 SEM 사진을 Fig. 1(c), (d)에 각각 나타내었다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 표면이 균일하게 마이크로캡슐화되어 있음을 알 수 있었다.

LaNi₅의 조성을 확인하기 위해 활성화하여 제조된 LaNi₅를 공기중에 노출시킨 후 고진공(UHV: ultra-high vacuum) 장치에서 AES(Auger electron spectroscopy) 분석하여 LaNi₅의 표면조성을 조사하여 Fig. 2에 나타내었다. 분석은 1.1×10^{-9} torr의 압력과 상온(20°C)에서 수행하였다. 그림의 횡축은 운동에너지(kinetic energy, eV)이고 종축은 에너지분포곡선(energy distribution function)의 미분치이다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 72 eV와 625 eV에서 La 성분을, 526 eV에서는 O 성분을, 그리고 848 eV에서 Ni 성분을 확인할 수 있었다. 여기서 얻은 각 성분의 운동에너지, eV값은 문헌에 보고한 결과와 잘 일치하였으며[13], 산소성분은 시료를 활성화한 후 분석장치로 옮기는 중 시료가 공기 중에 노출되어 표면에 산화물이 생기는 것에 기인하는 것으로 생각된다[14].

2-3. 실험장치

LaNi₅와 마이크로캡슐화된 LaNi₅의 수소화반응 특성을 조사하기 위하여 사용된 실험장치의 개략도를 Fig. 3에 보였다. 실험장치에서 사용한 밸브는 고압과 진공에서 동시에 이용 가능한 Whitey사에서 구입한 니들밸브(needle valve)를 사용하였으며 실험장치는 스텐레스강(SUS-316)으로 제작하였다. 실험장치 각 부분의 체적은 헬륨(He)을 이용하여 측정하였다. 실험장치는 반응기(D), 반응온도 가열장치 및 온도조절장치로 구성된 반응부와 압력측정부로 이루어져 있다. 반응온도는 활성화된 LaNi₅의 재생을 위해 전기로로 가열하는 것 외에는 수조를 이용하여 일정히 유지하였다. 반응기로 내벽과 관의 한쪽 입구가 1250 mesh의 다공성 스텐레스강필터로 지지된 1/4 in $\Phi \times 60$ mm의 스텐레스강관을 이용하였다. 반응온도는 1/16 inch의 CA(Chromel-Alumel) 열전대를 금속합금 분말층에 삽입하여 측정하였다. 반응에 의한 수소압력 변화는 압력변환기(TMI, GDB-50K)를 이용하여 측정하였으며, 동변환증폭기(TMI, MD-1032)를 사용하여 압력변화의 크기에 따라 증폭도를 변화시켜서 기록계(120 cm/min)에 연속적으로 기록할 수 있도록 하였다. 압력변환기의 보정은 여러 압력범위의 Bourdon관 압력계로 하였다.

2-4. 실험방법

2-4-1. LaNi₅의 활성화와 압력-농도-온도곡선 측정 실험

LaNi₅의 활성화와 압력-농도-온도곡선 측정 실험은 이미 수행한 연구[15]에서와 같은 방법으로 행하였다. 활성화는 5 g의 LaNi₅를 반응기에 채운 후 반응기의 온도를 303 K로 일정히 유지하고 밸브 3, 5, 6, 8을 조작하여 행하여 활성화에 충분한 압력강하를 보이고 반응속도가 재현성을 보일 때까지 흡탈착과정을 30회 이상 반복하였다.

이렇게 활성화된 LaNi₅를 이용하여 밸브 3, 5, 6, 7, 8을 조작하여 여러 온도에서 압력-농도-온도곡선(pressure-concentration-temperature curves)을 구하였다.

2-4-2. 시료의 마이크로캡슐화

활성화된 LaNi₅ 분말을 아세톤중에서 약 2분정도 초음파 탈지한다. 시료를 증류수로 5회 정도 반복 수세한 후 aspirator에 연결된 깔데기에 거름종이를 깔고 물을 제거한다. 완전히 수세한 시료를 최종적인 거름종이에 걸러 그대로 오븐기내에서 333 K에서 약 2일간 완전히 건조시킨다. 이렇게 건조된 시료의 표면에 초기 핵을 만들어 주기 위해 SnCl₂-PdCl₂ 혼합용액중에서 약 2분간 sensitizing과 activation 과정을 통하여 Pd를 만들어 준다. 약 2회 정도 약하게 수세한 후 10% H₂SO₄로 약 30초간 가속화 처리한다. 다시 5회 정도 반복 수세한

Table 2. Typical compositions of deposition solutions and deposition conditions

	Composition	pH	Temperature (°C)	Time (min)
Ni	NiSO ₄ 30 g/l	6	30°C	30
	NaH ₂ PO ₂ 10 g/l			
	CH ₃ COONa 10 g/l			
Cu	CuSO ₄ 6.5 g/l	12	70°C	70
	HCHO 2.5 g/l			
	EDTA 30.0 g/l			

후 거름종이에 거른 후 거름종이채로 오븐내에서 건조시킨다. 완전히 건조된 시료를 0.1 mg까지 정확히 측정한다. 마이크로캡슐화에 사용한 도금액의 조성 및 반응조건은 Table 2와 같다.

위의 도금액에 시료를 넣고 Table 2의 증착 조건에서 마이크로캡슐화한다. 마이크로캡슐화된 시료는 10회 이상 충분히 수세한 후 완전히 건조하여 무게를 0.1 mg까지 측정하여 마이크로캡슐화 전후의 무게차로부터 도금된 금속의 양을 계산한다.

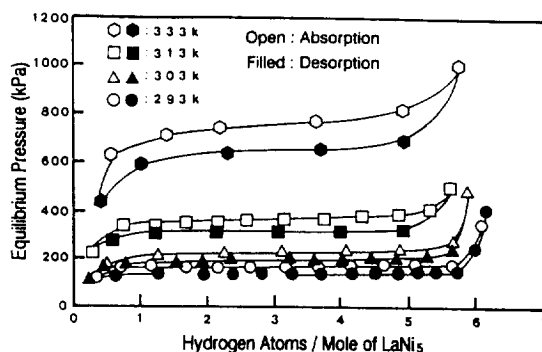
2-4-3. 혼합기체에 의한 LaNi₅의 수소화반응 및 재생 실험

LaNi₅와 혼합기체의 반응특성과 피독된 LaNi₅의 재생을 다음과 같이 실험하였다. 시료를 완전히 활성화시킨 후 발브 4, 7을 열어 반응부에 1시간 동안 진공(10^{-2} torr)을 걸어 시료에 남은 수소를 완전히 제거시킨다. 발브 4, 7을 닫고 발브 3, 4, 5, 6, 7 사이의 반응부에 혼합가스를 반응압력으로 발브 8을 통하여 가한 후 발브 4를 열어 반응시켜 반응시간에 따른 반응부의 압력강하를 기록계에 연속적으로 기록한다. 발브 6을 열어 반응부내의 미반응가스를 대기중에 탈착시킨 후 발브 6을 닫고 진공을 1시간 걸어준다. 위와 같은 순서로 혼합가스를 LaNi₅와 반복하여 반응시켜 각 반응 cycle에 따른 LaNi₅의 반응분율을 측정한다.

혼합기체에 함유된 CO와 탄화수소에 의해 활성이 완전히 저하된 LaNi₅의 재생조건을 다음과 같이 조사하였다. 완전히 피독된 LaNi₅에 수소를 가한 후 303, 423, 523, 673 및 773 K의 온도로 가열하여 각 경우 모두 15 분간 반응시킨다. 그 후 그 온도에서 10^{-2} torr로 15 min간 탈착시킨 후 수소 혹은 혼합기체와 반응시켜 LaNi₅의 반응분율을 측정한다. 위와 같은 순서로 각 온도에서 반응 cycle에 따른 LaNi₅의 재생성을 조사한다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 압력-농도-온도 곡선

**Fig. 4. Pressure-concentration-temperature curves of La-Ni₅.**

LaNi₅의 수소화반응 특성을 조사하기 위해 압력-농도-온도간의 관계를 실험하였다. 293 K에서 333 K 사이의 반응온도에서 수소의 흡수 및 탈착시의 압력-농도-온도 곡선을 측정하여 Fig. 4에 도시하였다. 종축은 일정한 온도에서 수소의 흡탈착평형압력이고 횡축은 LaNi₅ 1 몰당 흡수된 수소의 원자수의 비를 나타내었다. 그 결과 압력-농도-온도 곡선은 문헌[15, 16]에 보고된 바와 같이 α -상과 β -상 및 α , β -상이 공존하는 2상공존영역으로 이루어져 있음을 알 수 있었다. LaNi₅ 1몰당 흡수된 수소의 양은 온도가 높아질수록 낮아짐을 보였다. 또한 수소의 흡탈착평형압력은 온도가 증가할수록 높아졌으며, 흡탈착평형압력간에는 hysteresis 현상이 존재하였다. 이러한 압력-농도-온도 곡선의 hysteresis 현상은 여러 가지 확설로 설명되고 있지만, 일반적으로 수소 흡수시에는 시료의 부피팽창이 수반되므로 이 부피팽창이 α -상에 내부압축응력으로 작용하게 되고, 탈착시에는 압축응력이 제거되므로 탈착평형압력이 흡수평형압력보다 낮아진다고 보고되어 있다[17].

LaNi₅가 마이크로캡슐화한 후에도 동일한 수소화반응특성을 보이는지 확인하기 위하여 Ni과 Cu에 의해 마이크로캡슐화된 LaNi₅의 압력-농도-온도곡선을 303 K에서 측정하여 Fig. 5에 LaNi₅의 압력-농도-온도곡선과 함께 수록하였다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 마이크로캡슐화 전후의 압력-농도-온도곡선과 거의 같음을 보여, 마이크로캡슐화에 의해 LaNi₅의 수소화반응특성이 변하지 않음을 알 수 있었다.

3-2. 산소의 영향

수소기체에 함유된 산소성분이 LaNi₅와 마이크로캡슐화된 LaNi₅의 불활성화에 미치는 영향을 조사하였다. 고순도 수소에 8077 ppm에 해당하는 산소를 가하여 혼합기체를 제조하였다. 이 혼합기체와 LaNi₅를 303 K와

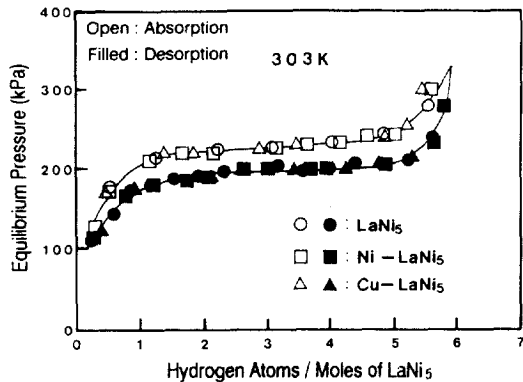


Fig. 5. Pressure-concentration-temperature curves of $LaNi_5$ (○, ●), Ni-coated $LaNi_5$ (□, ■) and Cu-coated $LaNi_5$ (△, ▲) at 303 K.

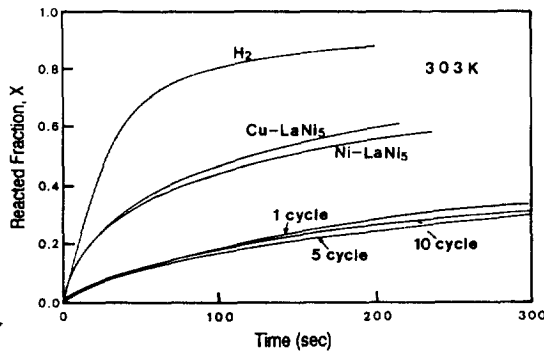


Fig. 6. Plots of reacted fraction vs. time at 303 K and 955 kPa in hydrogen containing 8077 ppm O_2 .

955 kPa의 초기압력에서 반응시켜서 수소를 분리하였다. 여기서 초기압력은 혼합기체중의 수소가 $LaNi_5$ 에 반응하기 시작한 압력이며, 반응된 수소의 양은 $LaNi_5$ 의 반응분율로 표시하여 반응시간에 따라 Fig. 6에 나타내었다. 여기서 반응분율은 임의의 반응시간에 $LaNi_5$ 에 흡수된 수소의 몰수를 $LaNi_5$ 가 수소와 완전히 반응했을 때 흡수된 수소의 몰수로 나눈 값으로 정의하였다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 산소성분이 함유된 경우는 순수한 수소에서 보다는 반응초기의 반응속도가 감소하였으며, 반응 cycle이 증가하여도 반응속도는 변하지 않고 일정히 유지되었다. 또한 10 cycle 후 혼합기체 대신 순수한 수소와 반응시킨 결과 원래의 반응속도를 보였다. $LaNi_5$ 를 마이크로캡슐화하기 전후의 수소화반응속도를 비교한 결과 반응초기에는 마이크로캡슐화한 경우가 하지 않은 경우보다도 약 2배 이상의 높은 분리속도를 보였다. Fig. 7에서는 혼합기체에서 분리된 총 수소의 양을 각 반응 cycle에 따른 반응분율로 나타내

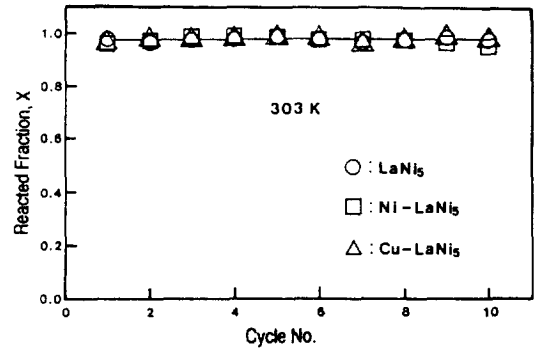


Fig. 7. Plots of reacted fraction vs. reaction cycle at 303 K and 955 kPa in hydrogen containing 8077 ppm O_2 (○: $LaNi_5$, □: Ni-coated $LaNi_5$, and △: Cu-coated $LaNi_5$).

었다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 마이크로캡슐화한 $LaNi_5$ 나 $LaNi_5$ 모두 다 거의 같은 분리량을 보여 수소기체에 함유된 산소성분은 반응속도를 감소시키기는 하나 수소의 분리량에는 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다. $LaNi_5$ 가 공기중에 노출되면 그 표면이 산소와 반응하여 La이 풍부한 La_2O_3 와 $La(OH)_3$ 그리고 NiO 로 이루어져서, La_2O_3 가 수소와의 반응을 막아 수소의 흡수능을 저하시키는 것으로 알려져 있다[14]. 그러나 수소와 산소의 혼합기체하에서는 이와 같은 산화물 피막을 이루기 보다는 $LaNi_5$ 가 촉매작용을 하여 원자상태로 흡수된 수소가[15] 수소기체에 함유된 산소와 반응하여 물로 제거되기 때문에 항상 깨끗한 $LaNi_5$ 표면을 유지하여 반응속도는 늦으나 수소의 분리능에는 영향을 미치지 않는 것으로 생각된다. 실제로 수소와 반응한 $LaNi_5$ 를 공기중에 두면 $LaNi_5$ 에서 탈착된 수소가 공기중의 산소와 상온에서도 불꽃을 일으키면서 격렬히 반응하는 것을 관찰할 수 있었다. 또한 산소와 수소의 혼합기체는 상온에서도 금속표면에서 격렬하게 반응한다고 알려져 있다[18].

3-3. 일산화탄소의 영향

수소기체에 함유된 CO 성분이 $LaNi_5$ 의 불활성화에 미치는 영향을 조사하였다. 고순도 수소에 200 ppm에 해당하는 CO를 가하여 혼합기체를 제조하였다. 이 혼합기체와 $LaNi_5$ 를 303 K와 955 kPa의 초기압력에서 반응시켜서 $LaNi_5$ 의 반응된 분율을 반응시간에 따라 측정하여 Fig. 8에 나타내었다. 그 결과 대부분의 반응이 반응초기에 일어났으며, 반응 cycle이 증가함에 따라 반응속도와 반응된 분율이 현저히 감소함을 볼 수 있었다. Fig. 9에서는 $LaNi_5$ 를 마이크로캡슐화하기 전후의

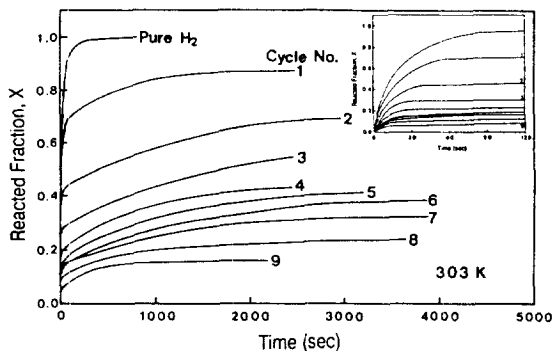


Fig. 8. Plots of reacted fraction vs. time at 303 K and 955 kPa in hydrogen containing 200 ppm CO for LaNi_5 .

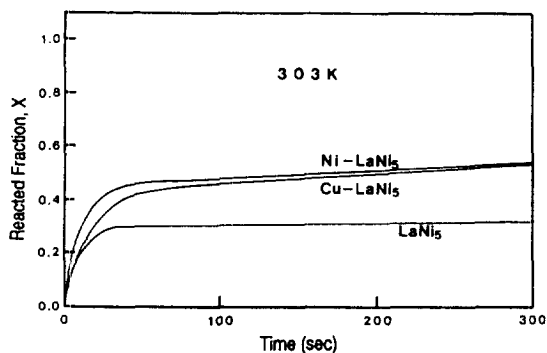


Fig. 9. Plots of reacted fraction vs. time at 303 K and 955 kPa in hydrogen containing 200 ppm CO for LaNi_5 , Ni-coated LaNi_5 and Cu-coated LaNi_5 at 3rd cycle.

수소화반응속도를 나타내고 있다. 그 결과 반응초기에는 마이크로캡슐화한 경우가 하지 않은 경우보다도 약 2배 이상의 높은 반응속도를 보였다. 또한 반응 cycle에 따른 반응된 총 수소의 양을 반응분율로 Fig. 10에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 마이크로캡슐화된 LaNi_5 나 LaNi_5 모두 다 분리 cycle이 증가함에 따라서 분리능이 감소하기는 하였으나 마이크로캡슐화된 LaNi_5 가 LaNi_5 보다 분리능이 우수함을 알 수 있었다. 위의 실험결과로부터 CO가 수소의 분리능을 감소시키며 LaNi_5 의 마이크로캡슐화에 의해서 CO에 의한 활성저하를 완전히 막을 수는 없음을 알 수 있었다.

CO에 의해 피독된 LaNi_5 와 마이크로캡슐화된 LaNi_5 의 재생성을 조사하였다. 흡수된 수소가 탈착된 LaNi_5 를 303 K에서 CO로 흡탈착 과정을 반복하여 완전히 피독시킨 후 10^{-2} torr로 30 min간 진공시켜 시료에 남아 있는 잔존기체를 제거하였다. 이렇게 피독된 시료는 303 K에서 955 kPa의 고순도 수소를 가하여도 수소와 LaNi_5 가 전혀 반응하지 않았다. 피독된 시료에 955 kPa의

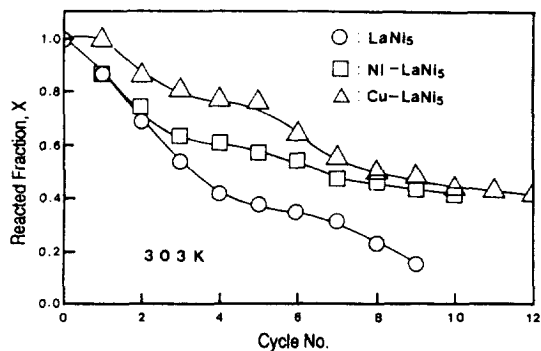


Fig. 10. Plots of reacted fraction vs. reaction cycle at 303 K and 955 kPa in hydrogen containing 200 ppm CO (○: LaNi_5 , □: Ni-coated LaNi_5 , and △: Cu-coated LaNi_5).

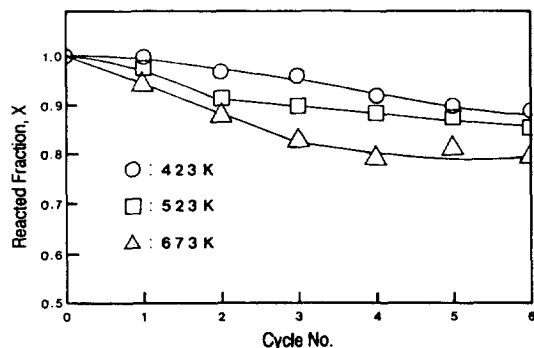


Fig. 11. Plots of reacted fraction vs. reaction cycle for regenerated LaNi_5 at 423 K(○), 523 K(□), and 673 K(△).

수소를 가한 후 303, 423, 523, 673 및 773 K의 온도로 가열하여 일정히 유지하면서 각 경우 모두 15 min간 반응시켜 재생한다. 그 후 그 온도에서 10^{-2} torr로 15 min간 탈착시킨 후 955 kPa의 수소와 303 K에서 반응시켜 LaNi_5 의 반응분율을 측정하였다. 위와 같은 순서로 각 온도에서 반응 cycle에 따른 피독된 LaNi_5 와 마이크로캡슐화된 LaNi_5 의 재생성을 조사하여 그 결과를 Fig. 11에 나타내었다. 그 결과 303 K에서는 거의 재생을 보이지 않았으나, 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 그 이상의 온도에서는 80% 이상의 높은 활성을 보였다. 423 K에서는 활성화과정을 6회 반복하여도 거의 90%의 높은 활성을 보였으나, 활성화 온도가 증가함에 따라 활성이 감소함을 보였다. 이처럼 피독된 LaNi_5 가 활성을 찾는 이유를 조사하기 위해서 피독된 LaNi_5 를 423 K에서 15 min간 반응시킨 후 배출되는 기체의 조성을 가스크로마토그래피(GC, gas chromatography)로 분석하

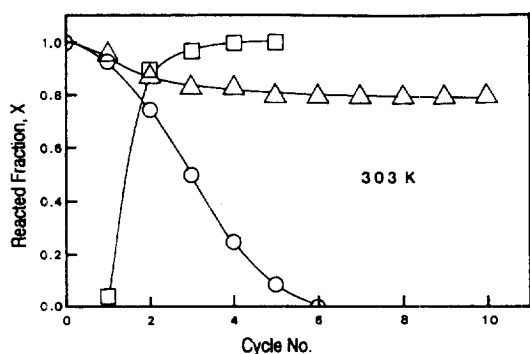


Fig. 12. Plots of reacted fraction vs. separation cycle 303K and 2310 kPa for LaNi₅ in petrochemical by-product gas containing H₂: (○) deactivation, (□) regeneration with pure hydrogen, and (△) regeneration at 673 K.

었다. GC의 분석조건은 운반기체로 N₂(30 cm³/min)를 이용하였으며, 충전 물질로는 molecular sieve-5A(column: 4 mmΦ×2 m SS)를 이용하여 200℃의 컬럼 온도와 130℃의 검출기온도에서 TCD(thermal conductivity detector)로 분석하였다. 그 결과 배출되는 기체에서는 CO와 H₂로 이루어진 반응혼합기체의 조성과는 달리 CH₄가 생성되어 있는 것을 확인할 수 있었다. CO는 상온에서는 분자상태로 금속표면에 흡착되다가 온도가 올라가면 C와 O로 해리흡착하는 것으로 알려져 있다[19, 20]. 423 K 이상에서는 수소기체에 함유된 CO가 LaNi₅ 표면에 해리흡착되어 있다가 이 중 C가 LaNi₅에서 원자상태로 탈착되는 수소와 쉽게 반응하여 비교적 낮은 온도에서도 메탄화반응이 일어나서 CH₄와 H₂O로 LaNi₅ 표면에서 제거됨으로서 활성이 높게 유지되는 것으로 생각된다. Sandrock[21]은 실험결과 상온에서는 LaNi₅가 CO에 의하여 완전히 피독되지만 388 K에서는 피독현상이 나타나지 않았다고 보고하였다. 한편 활성화온도가 증가함에 따라 활성이 감소하는 이유는 LaNi₅의 흡탈착이 반복되는 과정에서 일어나는 LaNi₅의 수소첨가분해반응에 기인하는 것으로 생각된다. Ahn[22]와 Mordkovich[23] 등의 연구결과에 따르면 LaNi₅의 수소첨가분해속도는 수소에 의한 흡탈착 cycle 횟수나 수소압력 및 흡탈착온도 등의 실험조건에 따라 달라지는데, 이 중에서도 분해반응속도에 가장 큰 영향을 미치는 인자는 온도로서, 이 온도가 조금만 증가하여도 분해반응속도는 급격히 증가한다고 보고하고 있다. 이들에 따르면 LaNi₅는 수소와 반응하여 LaNi₅H₆를 형성하는데, 온도가 증가함에 따라 LaNi₅ 표면에 있는 LaNi₅H₆는 다음 반응과 같이 La 수소화물과 Ni로 해리되어 수소의 흡수능이 상실된다고 보고하고 있다.

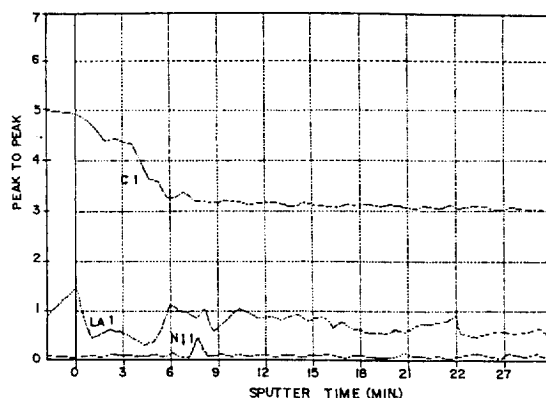


Fig. 13. Auger electron spectroscopy of LaNi₅ for depth profile after completely deactivated LaNi₅ in petrochemical by-product gas containing H₂.



3-4. 석유화학 부산기체로부터 수소의 분리

LaNi₅를 이용하여 석유화학 부산기체(조성은 Table 1을 참조)로부터 고순도 수소를 분리하였다. Fig. 12에는 303 K, 2310 kPa의 부산기체와 LaNi₅의 반응에 의한 분리능을 나타내고 있다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 분리 cycle이 증가함에 따라 분리능은 감소하였으며 6 번째 cycle에서는 거의 영이 됨을 관찰하였다.

분리능을 완전히 잃은 LaNi₅를 고순도 수소로 흡탈착하여 그 재생성을 조사하였다. 활성이 저하된 LaNi₅를 303 K, 2310 kPa의 고순도 수소로 흡수시키고 10⁻² torr의 진공으로 수소를 탈착시키는 과정을 5회 이상 반복한 결과 원래의 활성을 거의 되찾음을 관찰할 수 있었다. 또한 303 K, 2310 kPa에서 부산기체와 LaNi₅를 반응시킨 후 673 K의 온도에서 진공 탈착시키는 과정을 반복한 결과 LaNi₅의 수소 회수율은 분리 cycle이 증가함에 따라 80%로 일정히 유지함을 알 수 있었다.

분리능이 영이 된 LaNi₅의 표면과 내부의 탄소성분의 양을 AES를 이용하여 Ar 충격을 가하면서 depth profile을 측정하고 Fig. 13에서 관찰할 수 있는 바와 같이 탄소성분은 LaNi₅의 내부보다는 표면에 많이 존재함을 알 수 있었다. 이로부터 LaNi₅의 활성이 분리 cycle에 따라 감소하는 것은 부산기체중에 함유된 탄화수소들이 LaNi₅ 격자사이에 block을 형성하여 수소의 흡수를 방해하는 한편 앞에서 관찰한 바와 같이 CO가 LaNi₅ 표면의 활성점에 화학흡착하여 LaNi₅를 피독하기 때문이라 생각된다.

4. 결 론

LaNi₅가 수소기체에 함유된 O₂, CO 및 탄화수소에 의해 불활성화되는 현상과 활성이 저하된 LaNi₅의 재생방법을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) LaNi₅와 마이크로캡슐화된 LaNi₅의 압력-농도-온도 곡선은 거의 같았다.

(2) 산소가 함유된 수소기체와의 반응속도는 마이크로캡슐화된 LaNi₅의 경우가 LaNi₅의 경우보다 약 2배 정도 높았으나, LaNi₅의 총 반응분율은 두 경우 다 반응 cycle에 무관하게 거의 같은 높은 분리능을 보였다.

(3) CO와 탄화수소가 함유된 수소기체와의 반응속도는 마이크로캡슐화된 LaNi₅의 경우가 LaNi₅의 경우보다 약 2배 정도 높았으나, LaNi₅의 총 반응분율은 반응 cycle이 증가함에 따라 시료의 종류와는 상관없이 감소하였다.

(4) 활성이 저하된 LaNi₅의 재생성을 여러 온도에서 흡탈착한 결과 423 K 이상에서 CO와 수소가 반응하여 CH₄이 생성되며, 재생된 LaNi₅는 90% 이상의 높은 활성을 보였으나 온도가 증가함에 따라 LaNi₅의 분해 때문에 활성이 감소하였다.

감 사

본 연구는 1992년도 교육부 지원 학술진흥재단 학술 연구조성비에 의해 이루어진 연구결과의 일부이며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- Thibault, J. J.: Proc. 2nd World Hydrogen Energy Conf., Zürich, Switzerland, August, 21(1987).
- Nahm, K. S., Jung, W. B. and Lee, W. Y.: *Int. J. Hydrogen Energy*, **15**(9), 635(1990).
- Jung, W. B., Nahm, K. S. and Lee, W. Y.: *Int. J. Hydrogen Energy*, **15**(9), 641(1990).
- Sandrock, G. D. and Huston, E. L.: *CHEMTECH*, **11**, 754(1981).
- Wenzl, H.: *Int. Metals Review*, **27**, 140(1982).
- Osumi, Y.: *Chemical Economy and Eng. Review*, **16**(5), 12(1984).
- Santangelo, J. G. and Chen, G. T.: *CHEMTECH*, 621(1983).
- Relly, J. J. and Wiswall, R. H.: U. S. Patent 3793435.
- Eisenberg, F. G. and Goodell, P. D.: *J. Less-Com. Met.*, **89**, 55(1983).
- Sun, Y. K., Nahm, K. S. and Lee, W. Y.: *J. Korean Hydrogen Energy*, **1**(1), 15(1989).
- Ishikawa, H., Ogro, K., Kato, A., Suzuki, H. and Ishh, E.: *J. Less-Com. Met.*, **107**, 105(1985).
- Ishikawa, H., Ogro, K., Kato, A., Suzuki, H. and Ishh, E.: *J. Less-Com. Met.*, **120**, 123(1986).
- Selvam, P., Viswanathan, B. and Srinivasan, V.: *Int. J. Hydrogen Energy*, **15**(2), 133(1990).
- Selvam, P., Viswanathan, B., Swamy, C. S. and Srinivasan, V.: *Int. J. Hydrogen Energy*, **16**(1), 23(1991).
- Nahm, K. S., Kim, W. Y., Hong, S. P. and Lee, W. Y.: *Int. J. Hydrogen Energy*, **17**(5), 333(1992).
- van Mal, H. H., Buschow, K. H. J. and Miedema, A. R.: *J. Less-Com. Met.*, **35**, 65(1974).
- Ludin, C. E. and Lynch, F. E.: "Hydrides for Energy Storage", Pergamon Press, 395(1978).
- Hanson, F. V. and Bourdard, M.: *J. Catal.*, **53**, 56(1978).
- Joyner, R. W. and Roberts, M. W.: *Chem. Phys. Lett.*, **29**, 447(1974).
- Yu, X.-N. and Schlapbach, L.: *Int. J. Hydrogen Energy*, **13**(7), 429(1988).
- Sandrock, G. D. and Goodell, P. D.: *J. Less-Com. Met.*, **104**, 159(1984).
- Ahn, H. J. and Lee, J. Y.: *Int. J. Hydrogen Energy*, **16**(2), 93(1991).
- Mordkovich, V. Z., Korostyshevsky, N. N., Baychtok, Yu, K., Mazus, E. I., Dudakova, N. V. and Mordovin, V. P.: *Int. J. Hydrogen Energy*, **15**(10), 723(1990).