

열화학적 수소제조 IS 프로세스에서 수소 선택투과 막반응기 연구

최호상[†], 김동한, 황갑진^{*}

경일대학교 화학공학과, ^{*}한국에너지기술연구원 수소에너지연구센터

Study on Hydrogen Permselective Membrane Reactor in IS Process for Thermochemical Hydrogen Production

Ho-Sang Choi[†], Dong-Han Kim, Gab-Jin Hwang^{*}

Dept. of Chem. Eng., Kyungil Univ., Kyongsan, 712-701, Korea

^{*}Hydrogen Energy Research Center, KIER, Daejeon, 305-343, Korea

[†] e-mail : choihs@kiu.ac.kr

1. 열화학적 수소제조 IS 프로세스와 HI 막반응기

원자력의 고온가스로(HTR)의 열원에서 약 1,000℃의 열을 이용하여 물을 분해하는 열화학적 수소제조 IS 프로세스는 다음과 같은 3단계 화학반응식에 의해 수소를 제조한다. 이들 화학반응의 수행과정을 반응온도와 공정에 따라 도식화하면 Fig. 1과 같다.

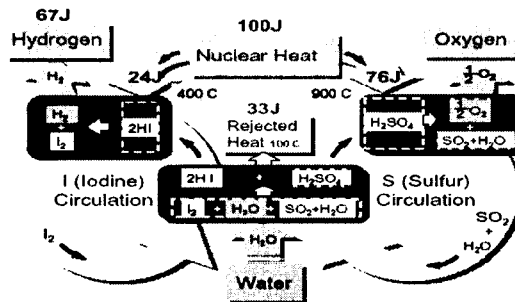
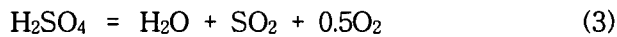
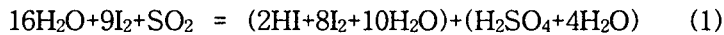


Fig. 1. Thermochemical water decomposition by the IS process.

Fig. 1의 흐름도에서 Bunsen 반응은 식(1)과 같이 반응하여, 2 종류의 산이 얻어진다. 이들 산은 액액 분리기에 의해 분리하고, 최종적으로 산 분리에 의해 얻어진 HI는 약 450℃에서 분해시켜서 H₂와 I₂로 분리한다. HI는 450℃ 반응분해 공정에서 식(2)와 같은 반응의 평형분해율이 21.7%에 불과하기 때문에, 분해 분리에 필요한 에너지 효율을 높이기 위해서는 분해 성능의 향상이 필요하다. Kasahara 등은 이 공정의 에너지 효율에 대한 평가를 수행하기도 하였고, 많은 연구자들이 HI의 농축 및 분해공정에 대한 수소선택성 막반응기의 특성을 연구하였고, 막에 의한 수소 투과효율과 에너지 효율에 대한 평가를 수행하기도 하였다.

본 연구에서는 silica 막을 이용하여 고온에서의 HI 분해 반응에 대한 막 반응기의 특성을 검토하였으며, 막에 의한 수소 제거 효율을 총 열효율에 의해 평가하였다.

2. 실험

본 실험에 사용된 silica 막은 화학기상증착법(CVD, Chemical Vapor Deposition)으로 제조하였다. Silica source로써 TEOS(Tetraethyl orthosilicate)를 298K에서 질소를 운반기체로 하여 공급하였다. silica 막의 지지체는 alumina tube(Noritake, Japan, 4 nm, Ø5 mm)를 사용하였고, 막의 유효 길이는 100~200 mm 이다. 제막 CVD는 700℃에서 40분간 질소 분위기에서 수행하였다.

HI 분해 반응에 의한 선택적 수소 투과 막 반응기의 제략도를 Fig. 2에 나타내었다. HI(>99.99%)의 유량은 MFC를 사용하여 2.1~5.7 ml/min로 조정하였다.

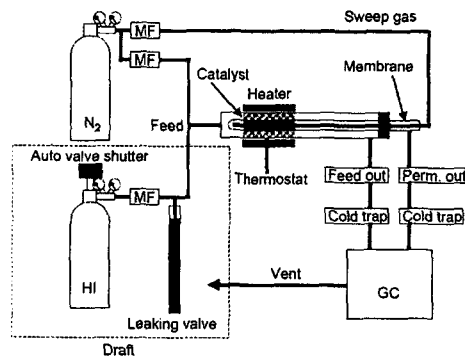


Fig. 2. Schematic diagram of HI decomposition membrane reactor.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3에 막반응기를 이용하여 HI의 전화에 따른 막반응기 내의 총괄 열효율에 대한 모사도를 나타내었다. 반응 분해공정에서 열/물질 수지에 의한 모사에서 HI의 반응기 공급농도가 13.5 mol/kg이 되어도 실질적으로 좋은 효율을 얻기 어려운 것으로 판단하고 있다. 반응기 모사에 의한 결과를 보면 전화율이 30%에 접근하기까지는 열효율이 급격히 상승하지만, 전화율을 높여도 에너지 효율면에서는 큰 변화가 생기지 않음을 알 수 있다. 전화율 90%가 되어서 실질적인 열효율은 35%에 지나지 않으므로, HI 분해공정에서 분해 전화율을 높이려는 시도는 큰 의미가 없음을 알 수 있다. 따라서 공정의 다단화에 의한 막반응기의 효율화와 다단 모듈화에 관점을 맞추어야 될 것으로 사료된다.

HI 평형전화율과 수소 추출율의 관계를 Fig. 4에 나타내었다. 723K와 873K 사이에서 온도차에 대한 전화율의 변화는 중요한 인자가 아님을 알 수 있었다. 또한 그래프의 Y 절편은 HI 분해 반응에서 수소의 제거가 없는 평형 전환율을 나타내고, 70% 이상의 HI 전환율을 얻기 위해서는 수소 추출율이 0.98 이상이어야 한다는 것을 알 수 있었다.

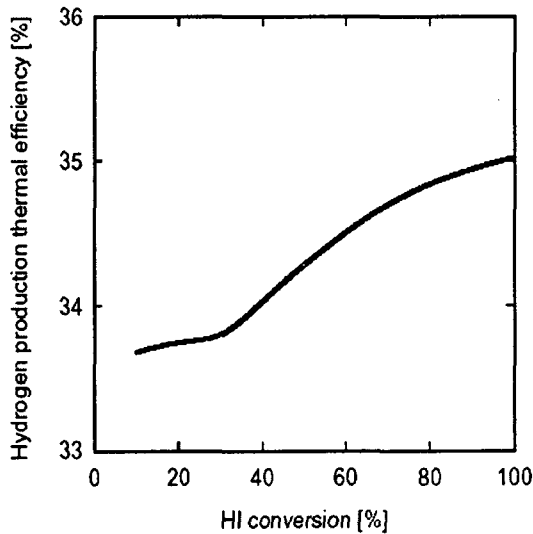


Fig. 3. Relation of total thermal efficiency and HI conversion at the membrane reactor.

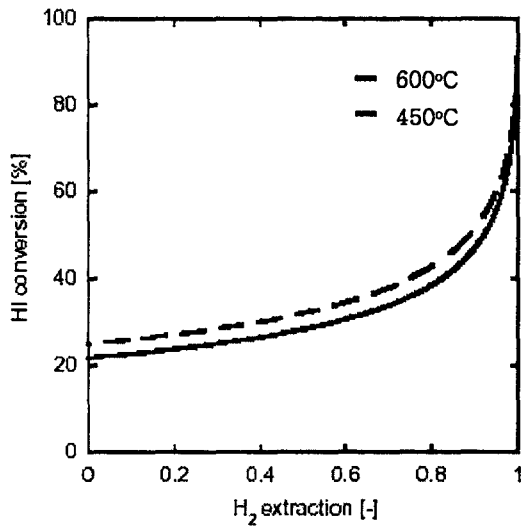


Fig. 4. Relation of HI equilibrium conversion and Hydrogen extraction.

참고문헌

1. J.H. Norman, G.E. Besenbruch and D.R. O'Keefe, Thermochemical water-splitting for hydrogen production, GRI-80/0105, 1981.
2. Gab-jin Hwang, K. Onuki, S. Shimizu H. Ohya, Hydrogen separation in H₂-H₂O-HI gaseous mixture using the silica membrane prepared by chemical vapor deposition, *J. Membr. Sci.*, **162**, 83-90 (1999).
3. Gab-Jin Hwang and K. Onuki, Simulation study on the catalytic decomposition of hydrogen iodide in a membrane reactor with a silica membrane for the thermochemical water-splitting IS process, *J. Membr. Sci.*, **194**, 207-215 (2001).
4. S. Kasahara, Gab-Jin Hwang, Ho-Sang Choi, K. Onuki and M. Nomura, Effects of the process parameters of the IS process on total thermal efficiency to produce hydrogen from water, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **36**(7), 887-899 (2003).
5. C. Berndhaeuser and K.F. Knoche, Experimental Investigations of thermal HI decomposition from H₂O-HI-I₂ solution, *Int. J. Hydrogen Energy*, **19**, 239-244 (1994).