

## 유동층을 이용한 열화학적 물 분해 수소 제조

### Thermochemical Water Decomposition for Hydrogen Production in a Fluidized Bed Reactor

고강석, 손성렬, 김상돈, 박주식\*, 황갑진\*

한국과학기술원 생명화학공학과 및 에너지 환경 연구센터,  
한국에너지기술연구원\*

#### 1. 서론

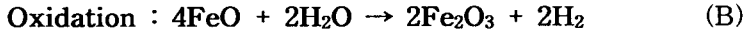
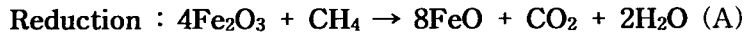
최근 화석에너지 고갈과 환경오염 문제의 대안으로써 수소는 전 세계의 큰 관심을 받고 있으며, 실생활의 적용을 위해 학계에서 다각적으로 연구되어지고 있다. 실제 수소와 같은 대체 에너지의 필요성은 1973년 석유 위기 이래 크게 부각되기 시작하였으며, 이러한 움직임은 수소에너지 기술 개발의 원동력이 되었다. 수소는 지구상에 가장 풍부한 물로부터 얻어낼 수 있는 에너지라는 사실이 자명하지만 아직까지 물을 분해하여 수소와 산소를 동시에 생산해 내는 공정에 대한 연구는 미성숙 단계에 있으며 실제 공정에 응용하기에는 많은 문제점을 안고 있다.

1990년 이전까지는 물을 열로 직접 분해하거나, Zn/ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CdO 등 단일금속 산화물을 통한 수소 제조를 시도하였으나, 환원 시 고온의 열원을 필요로 한다는 단점 때문에 큰 성과를 얻지 못하였다 [1]. 그 후 일본의 도쿄 기술원에서 Zn-ferrite 시스템을 이용하여 물 분해 열화학 실험을 하였으며 그 결과 1000°C 부근까지 환원반응 온도를 낮추는데 성공함으로써 실제 많은 폐열원을 이용한 수소제조 가능성을 보여주었다. 그러나 이와 같은 연구에서도 수소 발생반응, 즉 산화 반응이 매우 느리게 진행되는 것이 여전히 문제로 남아 있으며, 또한 대부분 소량의 시료를 이용하여 입자의 산화-환원 반응성 측면에 중점을 둔 것으로 실제 수소를 대량생산하기 위한 시스템적 연구가 요구된다.

따라서 본 연구는 기체와 고체의 물질 및 열전달이 뛰어난 유동층 반응기를 이용하여 수소발생 반응속도를 향상시킴과 수소의 대량생산에 대한 가능성을 여부를 검토해보고자 한다. 본 연구는 자연에너지를 일차 열원으로 하여 수소에너지를 만드는 반응시스템 개발의 일환으로 진행되고 있다.

#### 2. 실험방법

본 실험은 1,000°C 부근에서 열화학적 물 분해를 위한 반응물질로써 기존에 가장 많이 사용되어온 iron oxide (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)를 기초 물질로 선정하여 thermal gravity analysis (TGA)와 기포 유동층 반응기에서의 수소 발생 반응을 관찰하였다. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 산화 환원 대한 이론 반응식은 다음의 것으로 가정하였다.



### 2.1 Thermal Gravity Analysis(TGA)를 이용한 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 산화 환원 반응

TGA 분석을 위해서 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 106~150 μm 크기의 입자를 sieving하여 선별하였다. 입자는 특별한 전처리 없이 약 25 mg을 crucible에 넣고 5 °C/min으로 승온시키며 900 °C까지 입자의 온도별 환원성 영향을 검토하였으며, 600 - 900 °C 각 100 °C 구간의 온도를 일정시간 유지하며 환원정도를 확인하였다. 열적인 환원성을 검토하기 위해서 carrier gas로 질소가스를 흘렸으며, 동시에 환원성 가스로 메탄을 혼합하여 사용하였다. 산화반응에서는 carrier gas로 질소를 흘리며, 액체 수분의 온도에 따른 포화수증기량을 조절하며 수분이 과잉공급 되도록 하였다. TGA 분석을 위한 실험 조건은 다음과 같다.

반응온도	환원 600 - 900 °C/ 산화 600 - 900 °C
반응지속시간	환원 30 min / 산화 60 min
Carrier gas	N <sub>2</sub> ( 1.5 bar )
환원 gas	N <sub>2</sub> + CH <sub>4</sub> ( 9 : 1 molar ratio, total 1.5 bar)
수분공급량	43 °C 포화 수증기

표 1. TGA 분석을 위한 실험조건

### 2.2 기포유동층 반응기에서의 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 산화 환원 반응

본 연구에서 사용된 기포유동층 반응기는 내경 20.5 mm, 두께 3.9 mm 의 SUS 316 재질로써 총 높이 1,870 mm, 산화 환원의 연속적 조업이 가능하도록 구성되었다. 유동층 반응기는 반응 영역 내 균일한 온도, 기체-고체간 접촉 표면적의 향상, 그로 인하여 열 및 물질전달이 우수하다고 알려져 있다. (Levenspiel, 1999) 실험장치는 그림 1과 같다. 시료는 deep bed 의 slugging 현상이 발생치 않는 범위 내에서 적정량을 선택하였으며, 앞선 TGA 실험과 동일하게 sieving machine을 거쳐 106 - 150 μm 의 입자를 선별하여 넣었다.

반응기 내 입자의 유동화를 위한 최소 유동화 속도 ( $U_{mf}$ ) 는 Shirai[2]의 측정방식에 따라 유속에 따른 압력변화를 통해 관찰하였다.

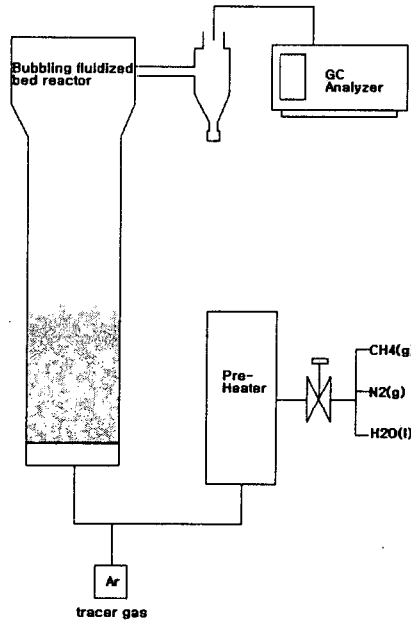


그림 1. 열화학적 물 분해 수소제조를 위한 유동층 반응기

환원반응에서는 유동화를 위하여  $N_2$  를 carrier 가스로 주입하며  $CH_4$ 를 양론비에 맞추어 30분간 반응을  $600 - 900^\circ C$  구간에서 공급하였다. 산화반응도 마찬가지로  $N_2$ 를 carrier 가스로 사용하며 Masterflex를 이용하여 양론비에 맞추어 60분간 수분을 공급하였다. 실험간 변수는 아래 표 2. 에 나타내었다.

유동화 속도	$1 U_{mf} - 2.5 U_{mf}$
입자 층 높이(L/D)	1 - 3
반응온도	환원 $600 - 900^\circ C$ / 산화 $600 - 900^\circ C$
환원 gas	$N_2 + CH_4$ ( $CH_4$ 양론비로 공급)
수분공급량	반응식에 따른 양론비 공급

표 2. 기포유동층 반응 실험 변수

### 3. 결과 및 고찰

TGA를 통한 반응에 따른 무게 변화 실험 결과 수소 발생반응(산화 반응)에 있어서 초기에 거의 반응이 일어나지 않고 약 25분이 경과 시 반응에 의한 무게 변화가 보이기 시작함을 확인할 수 있었다. 이에 비하여, 기포 유동층 반응의 경우 800 °C에서 수분이 공급된 후 즉시 반응이 시작되어 초기 수소 발생량이 많으며 점차 감소함을 알 수 있었다. 그림 2는 유동층 반응기에서의 수소 발생량을 나타내고 있다.

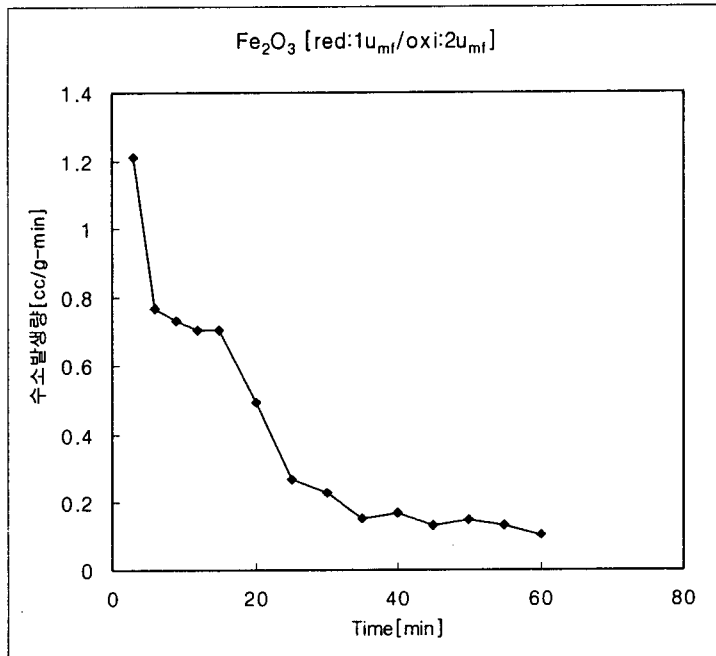


그림2. 유동층 반응기에서 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 수소발생량

TGA 실험 후의 시료는 crucible 내에 약간의 입자 간 뭉침 현상이 육안으로 관찰되었다. 이는 환원반응의 경우에는 발생치 않으나 산화 반응 시 수분의 영향이 입자의 sintering을 야기하는 것으로 판단된다. 하지만, 유동층 반응기에서 입자를 반응시켰을 때, 이러한 현상은 관찰되지 않았다.

### 4. 결론

- 기포 유동층 반응기에서 물 분해 수소 제조 실험은 입자의 유동화가 반응 속도를 향상시키는데 도움이 된다는 것을 확인하였으며, 입자간 sintering 유발을 억제시킴을 알 수 있었다.
- Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자를 이용한 기포 유동층 내에서 산화 환원 반응을 통해서 최적의 유동화 속도 및 입자의 층 높이를 확인하였다.

### 참고문헌

- [1] Nakamura. T., Solar Energy, 19 (1977), 467
- [2] Shirai. T., Fluidized Bed, Kagaku-Gijutsu-Sha, Kanazawa, 1958