

열화학법에 의한 수소제조기술

심규성

한국동력자원연구소

1. 서 론

현재의 에너지시스템은 화석연료를 주로 하고 있으나 장래에는 수소의 역할이 커질 것으로 생각되고 있다. 이는 점차적인 화석연료의 고갈과 화석연료의 사용으로 인한 환경오염 문제가 심각하게 대두되고 있기 때문이다. 현재 수소는 공업적으로 주로 화석연료의 열분해로 제조되고 있다. 그러나 미래의 수소에너지 경제체계를 고려한다면 궁극적으로 수소는 물로부터 제조되고 다시 물로 순환되는 사이클로 이용되어야 할 것이다.

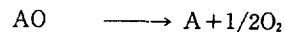
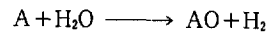
1964년 미국의 J.E. Funk 및 R.M. Reinstrom에 의해 제안된 물의 열화학분해에 의한 수소제조방법은 이탈리아 Ispra연구소의 Marchetti에 의해 적극적으로 연구되어 최초의 실질적 열화학사이클인 Mark 1의 탄생을 보게 되었으며, 이후 많은 사이클들이 개발되어 실용화 연구가 추진되고 있다.

물을 분해하여 수소를 제조하는 기술로는 열화학법 외에 전기분해, 광분해, 고온직접 열분해방법 등이 있으며, 현재 실용화되고 있는 전기분해법의 총열효율이 30%내외인 것을 감안하면 50%정도의 열효율을 기대할 수 있는 열화학법은 장차 수소의 제조기술로 큰 각광을 받고 있는 분야이다. 현재까지 100여개 이상의 사이클이 제안되고 있으나 실용화 단계에 들어선 기술은 없으며, 실험실적인 제조기술 수준에 머물러 있다. 이는 공업화를 위한 장치의 개발이나 각 반응물의 사이클 내에서의 순환, 생성물의 분리기술 등 많은 문제가 해결되어야 하기 때문이다.

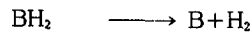
2. 열화학사이클의 구성

물을 직접열분해하여 수소와 산소로 분해하는 데는 3000°C 이상의 고온이 필요하나 이를 몇 단계

의 화학반응으로 나누어 보다 낮은 온도에서 분해하도록 한 것이 열화학법이다. 가장 간단한 열화학사이클법은 2단계반응으로 사이클 물질을 A와 B라고 하면, 다음의 반응식으로 나타낼 수 있다.



또는 $B + H_2O \longrightarrow BH_2 + 1/2O_2$

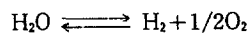


위 반응식에서 A는 수소와 환원력이 강한 금속이며, B는 산소와의 산화력이 강한 물질로 선택할 수 있다.

이와 같은 방법으로 3단계사이클 또는 4단계사이클을 조합할 수 있으나 열화학법에서 반응수가 많으면 실제로 장치를 조립하는데 어려움이 커지며, 원료의 배합, 생성물의 이송, 각 반응속도의 조화, 각 반응온도에 따른 열배분 등 복잡한 문제가 발생한다. 현재 제안된 많은 열화학사이클중 활발히 연구되고 있는 사이클에는 3단계사이클이 많다. 최근에는 순수 열화학사이클 외에 전기분해나 광분해반응을 포함하고 있는 하이브리드(Hybrid)사이클에 대한 연구도 행해지고 있다.

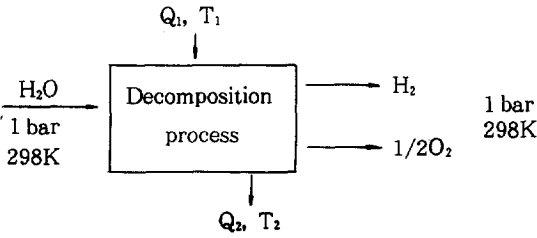
3. 열화학사이클의 효율

몇 단계 화학반응을 거쳐 물로부터 수소를 제조하는 경우의 전체 화학반응식은 결국 아래와 같은 이론적 물분해반응과 같다.



이는 그림1과 같이 상온의 액체상태 물로부터 기체상태의 수소와 산소를 만들게 되므로 물분해과정의 이론적 효율을 e_w 라고 하면 다음과 같이

쓸 수 있다.



[그림 1] 물분해의 과정

$$e_{id} = \frac{\Delta H^0}{\Delta Q^0} \leq \frac{\Delta H^0 T_1 - T_2}{\Delta G^0 T_1} = \frac{\Delta H^0}{\Delta G^0} e_c$$

T_1 = 에너지원의 온도

T_2 = 실온 = 298K

H_0 = 실온, 1기압에서의 물의 엔탈피 변화
= 286.03KJ/gmol

G_0 = Gibbs function = 237.34KJ/gmol

e_c = carnot사이클에서의 열효율

따라서 energy loss가 없는 이상적인 열효율 e_{id} 는

$$e_{id} = 1.21(1 - 298/T_1) \text{ 으로 표시할 수 있다.}$$

이 때 수소제조에 따른 전체 energy loss를 E_x 라고 하면 열화학 제1법칙에 의한 효율 e 는 다음과 같이 나타내진다.

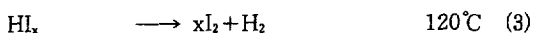
$$\frac{1}{e} = \frac{1}{e_{id}} \left| 1 + \frac{E_x}{\Delta G^0} \right|$$

$$E_x = \text{exergy loss} = 181\text{MJ/Kmol}$$

4. 주요 열화학사이클

4. 1 G.A.사이클

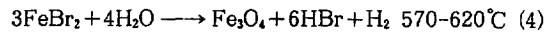
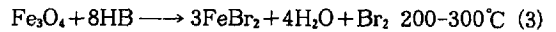
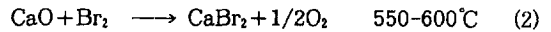
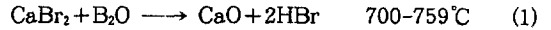
현재까지 발표된 열화학사이클 중 가장 유망한 사이클의 하나로 1976년 미국의 General Atomic사에서 발표되었으며, 3단계의 S-I계 사이클이다.



여기서 HI_x 는 생성된 polyiodide의 혼합물로서 (1)의 반응에서 H_2SO_4 와는 밀도차로 액상 분리된다. (2)의 반응은 고온에서 황산의 분해반응으로 분해율은 양호하며, O_2 와 SO_2 의 분리는 액화온도차나 막으로 분리한다. (3)의 열분해반응으로 수소가 생성되며, I_2 는 순환된다. 본 사이클은 2g의 수소를 얻기 위해 1kg이상의 요드를 순환시켜야 하는 어려운 점이 있다.

4. 2 UT-3 사이클

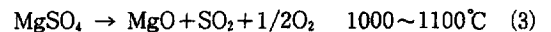
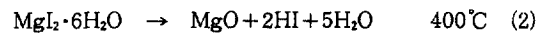
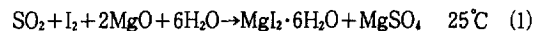
일본 동경대의 화학공학과에서 연구되고 있으며, 4단계의 반응으로 구성된다.



네 개의 반응용기 속에는 각기 네 종류의 반응물질이 머물고 있으며, 이동물질이 모두 기체로 구성되어 시스템의 운전이 간편하다. 연속운전이 가능한 용량 3 l/h의 bench scale model plant가 제작, 운전되고 있다.

4. 3 Mg-S-I 사이클

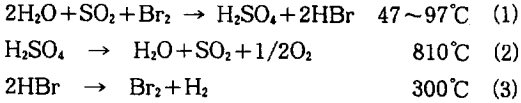
일본 화학기술연구소에서 개발한 열화학사이클로 아래와 같은 4단계 반응이다.



이 사이클은 반응시스템 내에서 고체의 이동이 필요하므로 장치제작의 어려움이 있으며, (3)반응은 높은 온도를 필요로 하여 실용화에 문제가 있다. 현재는 연구가 중단된 상태이다.

4. 4 Mark-13 사이클

G.A. 사이클에서 요드 대신에 브롬을 사용한 것으로 브롬은 요드보다 가벼운 장점은 있으나 아래의 (1), (3)의 반응에서 생성물의 분리가 요드를 사용하였을 때보다 어려워지게 된다.

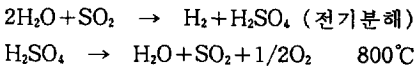


에는 이를 사이클 내에서 수송하는데 어려움이 있다.

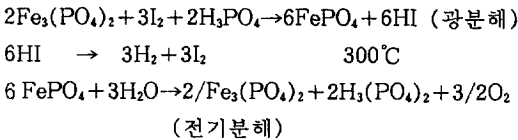
6. 결 론

4. 5 하이브리드(Hybrid)사이클

순수 열화학사이클의 보완 및 개선책으로, 주로 전기분해를 병용하는 것이 대부분이나 일부 광분해를 이용하는 기술의 개발도 이루어지고 있다. 대표적인 것으로는 전기분해를 이용하는 미국 웨스팅하우스의 물분해사이클이 있다.



Mark-13사이클의 경우는 (3)반응을 전기분해로 하여 하이브리드사이클로 이용할 수 있으며, 전기분해와 광분해를 동시에 병용하는 방법으로는 오프하마 마크7사이클이 있다.



5. 열화학사이클의 문제점

열화학적 방법에 의해 수소를 제조하기 위해서는 먼저 적절한 열화학사이클을 개발하여야 하며, 이를 공업적으로 이용하기 위해서는 다음과 같은 제반 문제점을 검토하지 않으면 안된다.

- 1) 사이클을 구성하는 전체의 반응이 열화학적으로 일어날 수 있어야 할 뿐만 아니라 충분한 속도로 진행할 수 있어야 한다.
- 2) 반응 생성물을 적절히 분리할 수 있어야 한다.
- 3) 1몰의 수소를 얻기 위하여 많은 몰의 물질들이 순환되어야 하므로 이들 과정에서 물질의 감소가 없어야 하며, 에너지 출입과정에서 에너지의 손실을 될 수 있는 한 작게 하여야 한다.
- 4) 사이클의 순환물질로서 유황, 할로젠, 알칼리 또는 알칼리토류 금속 등과 같은 부식성이 큰 물질이 사용되므로 제조장치의 재료선택에 제약이 따른다.
- 5) 순환물질로서 고체상의 물질이 포함되는 경우

이상에서 살펴본 열화학법에 의한 수소 생산기술은 높은 열효율을 얻을 수 있다는 점에서 장치의 공업적인 응용 가망성을 엿보이게 한다. 이는 앞서 기술한 바와 같이 전기분해에 의한 총열효율이 30%정도이고, 전극개량이 이루어진다 해도 35% 이상을 얻기는 쉽지 않으며, 현재까지 알려진 많은 열화학사이클의 이론적 열효율은 50% 정도에 이르고 있기 때문이다. 그러나 열화학법에서 필요로 하는 고온의 열원으로서 핵에너지, 태양열, 또는 기타 적절한 열원의 이용방법도 동시에 개발하여야 하며, 5절에서 지적한 바와 같은 제반 문제점을 해결하는 것은 쉬운 일이 아니므로 본 기술의 실용화에는 앞으로도 많은 연구개발이 뒤따라야 할 것이다.

참고문헌

1. 沈揆聖, “물로부터 수소 제조기술에 관한 연구”, Energy R & D, Vol. 11, No. 2, 5, 1989
2. 太田時男 (金吉煥 譯), “수소에너지”, 21세기문화사, 1988
3. E. Bilgen, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 7, No. 8, 637, 1982
4. J.E. Funk and F.K. Knoche, “Hydrogen by thermochemical water splitting”, International Solar Energy Society World Congress, Hamburg, 1987
5. 今井庸二, J. Nippon Kinzoku Gakkai Kaiho, Vol. 27, No. 2, 110, 1988
6. S. Mizuta and T. Kumagai, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 10, No. 10, 651, 1985
7. K. Yoshida et al., Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 9, No. 3, 187, 1984