

## 분리막 기술을 이용한 열화학적 수소제조 IS(요오드-황) 프로세스의 개선

황갑진, 김종원, 심규성

\* 한국에너지기술연구원 수소에너지연구센터

## Improvement of the Thermochemical Water-splitting IS Process Using the Membrane Technology

Gab-Jin Hwang, Jong-Won Kim, Kyu-Sung Sim

\* Hydrogen Energy Research Center, Korea Institute of Energy Research, 71-2 Jangdong, Yoseong-gu, Daejeon, 305-343, Korea

### ABSTRACT

Thermochemical water-splitting IS(Iodine-Sulfur) process has been investigating for large-scale hydrogen production. For the construction of an efficient process scheme, two kinds of membrane technologies are under investigating to improve the hydrogen producing HI decomposition step.

One is a concentration of HI in quasi-azeotropic HIx (HI-H<sub>2</sub>O-I<sub>2</sub>) solution by electroelectrodialysis. It was confirmed that HI concentrated from the HI-H<sub>2</sub>O-I<sub>2</sub> solution with a molar ratio of 1:5:1 at 80°C. The other is a membrane reactor to enhance the one-pass conversion of thermal decomposition reaction of gaseous hydrogen iodide (HI). It was found from the simulation study that the conversion of over 0.9 would be attainable using the membrane reactor using the gas permeation properties of the prepared silica hydrogen permselective membrane by chemical vapor deposition (CVD). Design criterion of the membrane reactor was also discussed.

**주요기술용어** : Hydrogen production(수소제조), Membrane(분리 막), Water-splitting(물 분해), Hydrogen separation(수소 분리), Electrodialysis(전기 투석)

### 1. 서 론

지구 환경 오염 문제가 대두되면서 오염된 환

경의 정화와 청정한 대체 에너지에 관한 연구개발이 중요시되고 있다. 그중, 원자력 에너지와 수소 에너지는 각각 일차, 이차 에너지원으로 청

정 에너지 자원의 하나로 각광을 받고 있다.

특히, 수소가 연료로 사용될 경우 이산화황(SO<sub>2</sub>), 이산화탄소(CO<sub>2</sub>)를 방출시키지 않는 청정 에너지로서 지구 환경 보전에 유용할 뿐만 아니라, 화석 연료 자원을 이용하는 기존의 에너지 시스템과 다른 큰 역할을 담당할 수 있을 것이다. 수소 에너지를 이용하는 시스템에서는 화석 연료인 석탄이나 석유를 사용하는 경우와는 달리 이산화탄소의 발생 원이 없어서 이산화탄소 증가에 의한 지구 온난화 방지를 위한 최적의 시스템이 될 수 있다. 전력과 함께 수소는 원자력 또는 태양광 에너지를 이용하여 제조할 수 있으며, 전력과 수소는 각각의 특성에 따라 산업이나 민생용으로 활용될 것이다. 또한, 수소는 연료전지의 연료로 사용할 수 있으므로 연료전지를 사용하면 수소로부터 전력이 용이하게 얻어지고, 수소를 전력 저장수단으로 사용할 수 있다.

수소는 지구상에서 여러 가지 화합물로 존재하지만, 그 대부분은 물로 존재한다. 수소를 제조하기 위해서는 화학적으로 가장 안정된 물을

산소와 수소로 분해해야 한다. 그러나, 물을 수소연료로 변환시키기 위해서는 막대한 에너지가 필요하며, 미래의 청정 이차 에너지로서 담당할 수소의 역할을 감안할 때 지구상의 풍부한 물로부터 수소를 제조하는 기술을 확립하는 것은 중요한 과제이다. 물을 직접 열분해 하여 수소를 생산하기 위해서는 약 4000K의 고온의 열을 필요로 하는데 이것은 현실적으로 매우 어렵다. 이 온도 이하에서 물을 분해하여 수소를 생산하는 프로세스의 하나로 흡열과 발열의 화학반응으로 구성된 화학 사이클이 제안되었다. 이 프로세스가 “열화학적 수소 제조법”으로 불리며, 새로운 에너지 담체인 수소를 생산하는 기술의 하나로 태양 및 원자력 발전에서 생기는 폐열 에너지를 이용하는 기술이다.

이 방법은 Funk등<sup>1)</sup>에 의해 최초로 제안되어, 70년대 초반에 EC(European Commission)의 JRC(Joint Research Center) Ispra 연구소등에 의해 “열화학적 수소제조 프로세스”의 실질적인 예가 보고되었다<sup>2)</sup>. 그 후, 원자력 발전의 고온 가스로서(high temperature gas-cooled reactor,

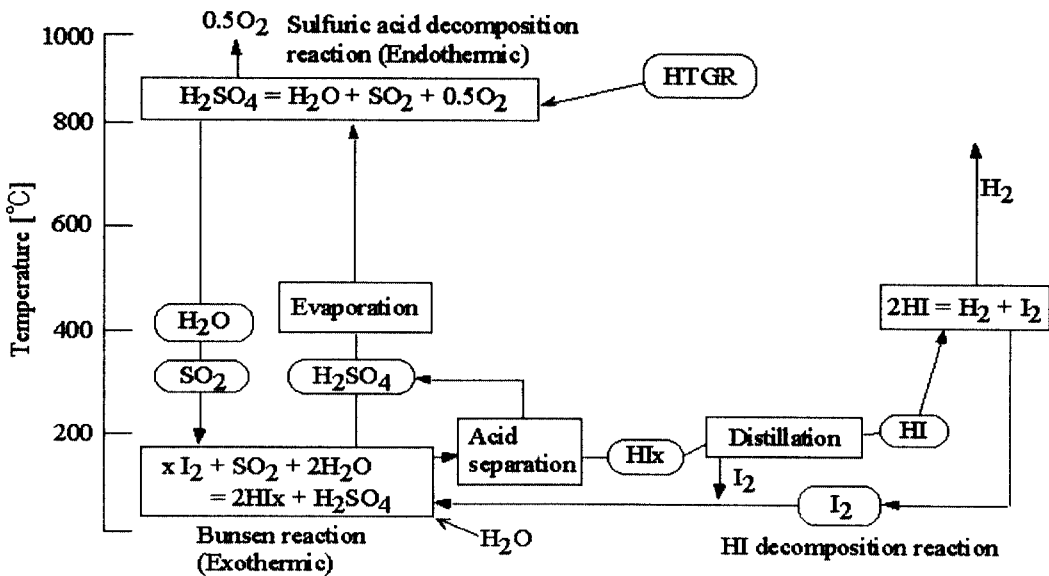
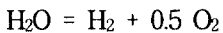
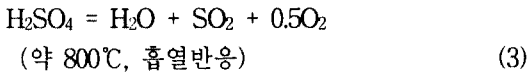
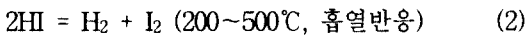
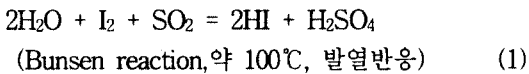


Fig. 1. Thermochemical water decomposition by IS process.

HTGR)의 냉각제인 He가스의 폐열 약 1000℃를 에너지원으로 이용한 열화학적 수소제조 프로세스가 다수 연구되었고, 화학반응, 반응생성물의 분리, 장치재료 및 프로세스 설계 등을 중심으로 연구가 진행되었으며, 80년대 중반에 유용한 몇 개의 프로세스가 제안되었다<sup>3)</sup>.

그중 70년대 초반 미국의 GA(General Atomics)사<sup>4)</sup>에 의해 처음 제안되어, 현재 일본의 원자력연구소(Japan Atomic Energy Research Institute, JAERI)에서 그 실증 실험 및 폐 사이클 실험을 성공시킨 “열화학적 수소제조 요오드-황(iodine-sulfur, IS) 프로세스”는 다음과 같은 3가지 화학반응식에 의해 수소를 제조한다. 이들 화학반응의 수행과정을 반응온도와 공정에 따라 도시하면 Fig.1과 같은 3가지 공정으로 구성된다.



식(1)의 Bunsen반응공정은 SO<sub>2</sub>가스를 흡수하는 발열반응으로 20~100℃에서 자연적으로 진행되며, 식 (3)의 황산 분해반응 공정은 흡열반응으로 2단계로 진행된다. 황산(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)가스는 400~500℃에서 자연적으로 물(H<sub>2</sub>O)과 슬폰(SO<sub>3</sub>)으로 분해되며, 분해된 슬폰은 약 800℃에서 고체 촉매에 의해 다시 SO<sub>2</sub>와 산소(O<sub>2</sub>)로 분해된다. 식 (2)의 요오드화수소(HI) 분해반응 공정은 기상 또는 액상으로 진행된다.

IS프로세스의 가장 중요한 부분은 프로세스의 열효율을 크게 좌우하는 HI분해공정이다. HI분해공정에서는 HI가 HIx용액으로부터 분리되며, 분리된 HI를 분해시켜 수소를 생산한다. 이러한

화학 변화는 HIx용액의 증류와 HI가스의 열분해(촉매를 이용)에 의해 간단히 일어난다. 그러나, Bunsen반응에서 공급되는 HI-H<sub>2</sub>O계(HI:H<sub>2</sub>O의 몰비=1:5, HI의 몰랄 농도=10mol/kg)는 이 혼합비에서 공비조성(azeotropic composition)<sup>5)</sup>이 형성되고, 증류에 의해 농축시키는데는 증류 탑의 단수의 다단 화에 따른 막대한 에너지를 필요로 한다. 또한 HI가스는 평형 분해율(400℃에서 약20%)이 낮아서 다량의 HI가스는 계속 순환된다. 따라서 프로세스 내의 순환 물질(HIx용액)이 증대되면서 필요 열량이 더욱 증가하는 문제점이 있다.

이러한 문제점을 해소하기 위하여, 분리막 기술을 본 공정에 도입하여 HI분해공정을 개선하기 위한 연구를 하였다. HIx용액으로부터 HI를 농축시키기 위한 전해-전기투석 법과 HI 분해율을 증가시키기 위한 수소 분리막을 이용한 막 반응기에 관해 검토하였다.

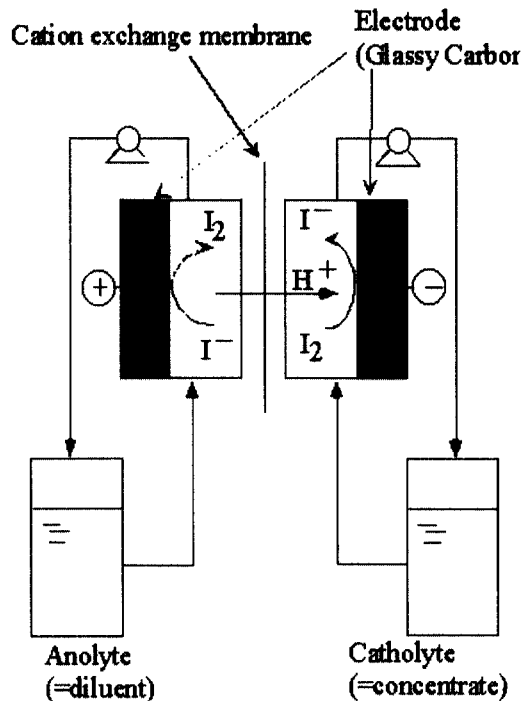


Fig. 2. Concept of an electro-electrodialysis for concentration of HIx solution.

## 2. 실험

### 2.1 전해-전기투석

#### 2.1.1 HIx용액으로부터의 HI농축

HIx용액은 준 공비조성(quasi-azeotropic composition)으로서 HI의 휘발 도는 조성에 따라 크게 변화한다<sup>5)</sup>. 이러한 특성을 이용하여 상평형에 의존하지 않는 분리막 기술에 의해 HIx용액을 준 공비조성을 넘는 조성으로 농축시키면 증류공정의 단축에 의해 간단히 순수한 HI가스를 분리시킬 수 있다.

본 실험에서는 HIx용액 계에서 요구되는 고온조작을 고려하여 양이온교환 막을 이용한 전해-전기투석(electro-electrodialysis)법을 이용하였다.

Fig. 2는 전해 전기투석 법에 의한 HIx용액의 농축 개념 도를 나타낸다. 전해-전기투석은 전극반응을 이용한다. 그 원리는 다음과 같다. 음극에서 요오드는 산화되어 요오드 이온이 되고, 양극에서는 요오드 이온이 환원이 되어 요오드가 된다. 음극에서, 양이온교환 막을 투과해온 수소 이온은 요오드 이온과 결합하여 HI가 되어 그 농도가 증가하고, 요오드의 산화와 함께 요오드의 농도가 감소한다. 양극에서는 수소 이온의 감소와 요오드 이온의 환원과 함께, HI농도가 감소하고, 요오드의 농도가 증가한다.

실험에서는, 양이온교환 막으로 CMH (Tokuyama Co.)를 이용하였고, 막의 유효면적은 12mm×80mm (9.6cm<sup>2</sup>)로 하였다. 실험은 10(A dm<sup>-2</sup>)의 전류밀도로 온도를 변형시키면서 진행하였다. 양극, 음극액으로 HI:H<sub>2</sub>O:I<sub>2</sub>가 1:5:1(몰 농도)인 HIx 용액을 이용하였다. 양, 음극 액에서의 용액 조성변화는 일정 시간의 전해-전기투석 실험 후 각각 0.1ml씩 취해 적정 법으로부터 측정하였다.

#### 2.1.2 막의 전달 특성

수소 이온의 투과율( $t_+$ )과 물의 침투계수( $\beta$ )는

음극에서 HI 및 H<sub>2</sub>O의 변화량을 측정하여, 음극에서 전극 반응에 의해 변화되는 물질수지로부터 얻어지는 다음 식으로부터 계산하였다.

$$t_+ = \frac{F \Delta M_{HI}^C(t)}{i \cdot t} \quad (4)$$

$$\beta = \frac{F \Delta M_{H_2O}^C(t)}{i \cdot t} \quad (5)$$

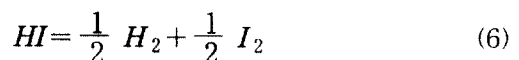
여기서,  $F$ 는 패러데이 정수 (Faraday constant),  $i$ 는 전류 밀도 (A dm<sup>-2</sup>),  $t$ 는 시간 (s),  $M_{HI}^C(t)$  과  $M_{H_2O}^C(t)$  는 각각 음극에서의 HI와 H<sub>2</sub>O의 몰랄(몰) 농도 (mol kg<sup>-1</sup>)이다.

### 2.2 막 반응기에 의한 HI의 분해

막 반응기에 이용되는 수소 분리막은 내열성 및 화학적 안전성이 요구된다. 이러한 조건을 충족하는 다공성 알루미나(alumina)를 지지 체로 화학증착법(chemical vapor deposition)에 의해 실리카(silica)계 수소 분리막을 제작하였다<sup>6)</sup>. 제작한 막의 가스 투과성질을 이용하여 시뮬레이션 방법에 의해 막 반응기의 HI가스의 분해율에 관해 검토하였다. Fig. 3에 제작한 실리카 막의 온도와 각 가스의 투과성능을 나타냈다. 여기서, 시뮬레이션에 이용한 분리 막 성능은 450℃에서의 가스의 투과성능을 이용하였다 (H<sub>2</sub>의 투과 속도: 1.3×10<sup>-7</sup> mol Pa<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>, HI의 투과 속도: 2.0×10<sup>-10</sup> mol Pa<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>, HI에 대한 수소의 분리계수: 650).

#### 2.2.1 막 반응기 모델

HI의 분해 반응은 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.



막 반응기 모델은 Fig.4에 나타냈다. 반응기는 반응 측과 투과 측으로 구성되어 있으며, 단위 시간 및 단위 체적당 각 반응물질의 반응속도는 식(4)에 나타냈다.

$$\gamma_i = \nu_i \cdot k \cdot P^R \cdot R_{HI},$$

$$i = HI, H_2, I_2 \text{ (mol m}^{-3}\text{s}^{-1}) \quad (7)$$

여기서,  $\nu_i$ 는 물질  $i$ 의 화학 양론 수이며, HI의 경우는 -1,  $H_2$ 와  $I_2$ 의 경우는 각각 0.5이다.  $k$ 는 반응 속도 정수 ( $\text{mol m}^{-3} \text{Pa}^{-1}\text{s}^{-1}$ )이고,  $P^R$ 은 반응 측의 압력 (Pa)이다.

$R_{HI}$ 는 촉매인 황성 탄에서의 HI의 분해 속도로 오사와(Oosawa)등<sup>7)</sup>에 의하면 식(8)과 같이 나타낼 수 있다.

$$R_{HI} = \frac{\chi_{HI}}{1 + K_{I_2} P_{\chi_{I_2}}} - \frac{\sqrt{\chi_{H_2} \chi_{I_2} (1 + K_{I_2} P \phi^e / 2)}}{K_P (1 + K_{I_2} P_{\chi_{I_2}})^2} \quad (8)$$

여기서,

$$K_{I_2} = 5.086 \times 10^{-11} \exp\left(\frac{86.66 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{RT}\right)$$

이고 요오드의 촉매에서의 흡착 평형 정수 ( $\text{Pa}^{-1}$ )이다.  $P$ 는 압력 (Pa)이고,  $\chi_i$ 는 각 물질 HI,  $H_2$ ,  $I_2$ 의 몰분율이다.  $R$ 은 기체상수,  $T$ 는 절대온도(K)이다. 또한,  $\phi^e$ 는 700K에서의 평형 분해율 0.21이다.

HI의 반응 평형 정수  $K_P$ 는 다음 식으로 얻어지며, 그 값은 JANAF<sup>8)</sup>의 깁스 자유 에너지 ( $\Delta G$ ) 값으로부터 얻어진다.

$$K_P = \exp\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right)$$

시뮬레이션은 등온, 플러그 흐름(plug flow),

압력 저하가 없고, 반응기의 투과 측에서 반응은 일어나지 않는다고 가정하여, 반응기 길이 ( $l$ ) 방향으로 변하는 미분치 ( $dl$ )와 각 가스의 막 투과 속도 유속  $J_i$ 를 이용하면 각 가스의 물질수지는 다음과 같이 반응 측과 투과 측으로 나타낼 수 있다.

반응 측:

$$\frac{dn_i}{dl} = r_i S^R - \frac{S^R J_i}{h} \quad (9)$$

투과 측:

$$\frac{df_i}{dl} = \frac{S^R J_i}{h} \quad (10)$$

여기서,  $n_i$ 는 반응 측에서의  $i$  성분의 흐름 속도 ( $\text{mol s}^{-1}$ ),  $l$ 은 반응기의 길이 (m),  $S^R$ 은 반응 측의 면적 ( $\text{m}^2$ ),  $f_i$ 는 투과 측에서의  $i$ 성

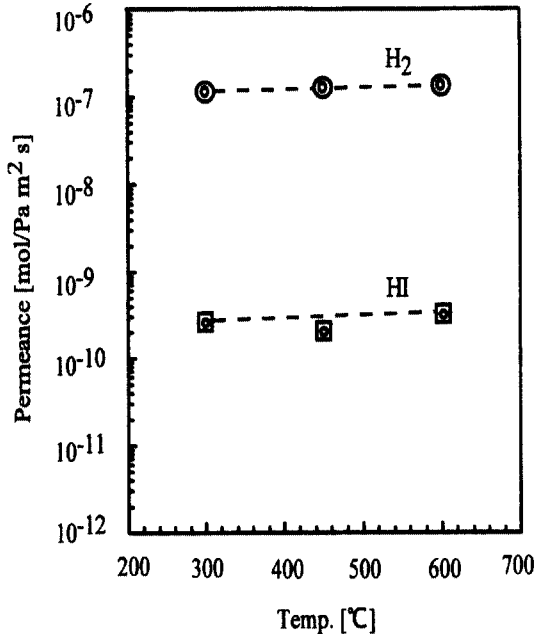


Fig. 3. Gas permeation through the prepared silica membrane by CVD.

분의 흐름 속도 (mol s<sup>-1</sup>)이다.

또한,  $J_i = P_{e,i} \Delta P_i$  (mol m<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>) 이고 i성분의 막을 통과하는 투과 유속이다.  $h$  =(반응 측 체적)/(막 표면적) (m)이다.

여기서,  $P_{e,i}$ 는 i성분의 막 투과 속도(mol Pa<sup>-1</sup> m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>),  $y_i$ 는 투과 측에서의 i성분의 몰 분율,  $P^P$ 는 투과 측 압력(Pa),  $\Delta P_i$ 는 i성분의 투과 측과 반응 측간의 분압 차(Pa)이다.

식(9)와 식(10)을 무차원 화시키면 각각 식(11), 식(12)가 된다.

$$\frac{dN_i}{dL} = R_{HI} \nu_i - \frac{D_i(P^R \chi_i - P^P y_i)}{\Delta P} \quad (11)$$

$$\frac{dF_i}{dL} = \frac{D_i(P^R \chi_i - P^P y_i)}{\Delta P} \quad (12)$$

여기서,

$$N_i = \frac{n_i}{n_{HI,0}} \quad (13)$$

$$F_i = \frac{f_i}{n_{HI,0}} \quad (14)$$

$$L = \frac{l}{l_0} \quad (15)$$

$$l_0 = \frac{n_{HI,0}}{k P^R S^R} \quad (16)$$

$$D_i = \frac{P_{e,i} \Delta P}{k P^R h} \quad (17)$$

또한,  $D_i$ 는 i성분의 반응 속도와 막 투과

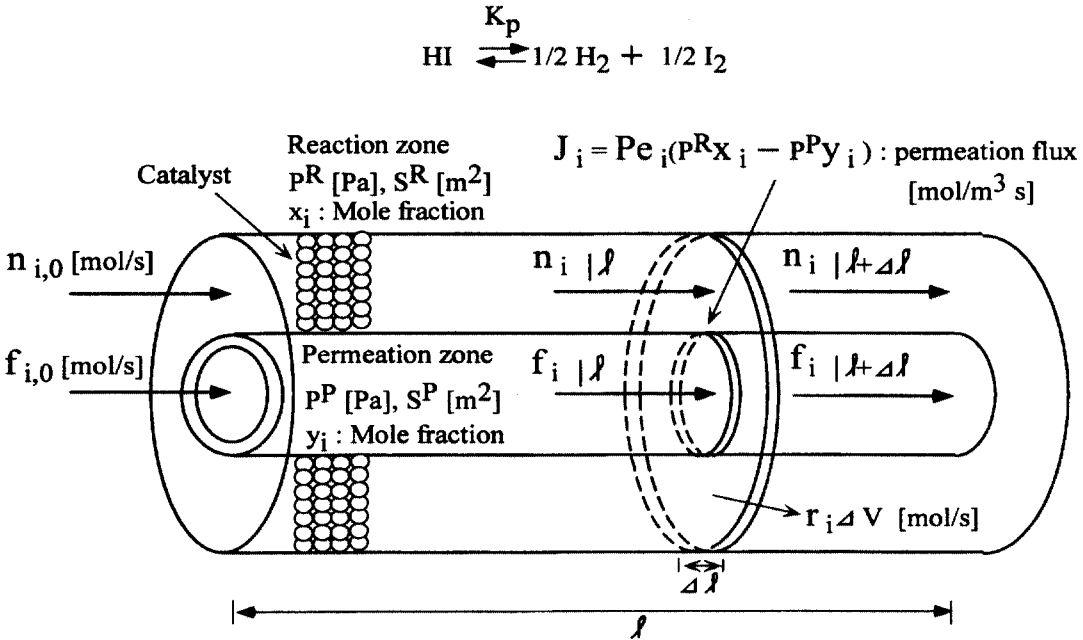


Fig. 4. A schematic membrane reactor model.

속도의 비,  $N_i$ 와  $F_i$ 는 각각 반응 측과 투과 측에서의  $i$ 성분의 무차원 흐름 속도,  $n_{HI,0}$ 는 HI의 초기 흐름 속도( $\text{mol s}^{-1}$ ),  $l_0$ 는 식(16)에 의해 정의되며 초기에 들어오는 HI가 초기 반응속도로 전부 반응하는데 필요한 반응기 길이(m)이다.

무차원 반응기 길이  $L$ 은 실제 반응기 길이와 원료인 HI가 전부 반응하는데 필요한 반응기 길이  $l_0$ 의 비이다. 다시 말하면,  $L$ 은 원료로 들어오는 HI의 흐름 속도와 최대 반응속도의 비이다.

### 2.2.2 수치 해석

시뮬레이션에 있어서, 반응 측의 압력과 투과 측의 압력은 각각 0.1MPa과 0Pa로 가정하였다. 조작용도는 활성 탄이 고온에서 수증기와 반응하여 수소와 일산화탄소를 생성하는 열화를 고려하여 오사와등<sup>7)</sup>의 결과에 따라 700K으로 가정하였다.

식(8)과 식(9)의 수치 적분은 다음과 같은 초기 조건에서 Runge-Kutta-Gill방법에 의해 진행하였다.

$$\begin{aligned} n_{HI,0} &= N_{HI,0} = 1.0 & n_{H_2,0} &= N_{H_2,0} = 0, \\ n_{I_2,0} &= N_{I_2,0} = 0 & \text{at } L=0 \end{aligned} \quad (18)$$

$$f_{i,0} = F_{i,0} = 0, \quad i=HI, H_2, I_2 \text{ at } L=0 \quad (19)$$

몰분율인  $x_i$ 와  $y_i$ 는 다음 식으로부터 계산하였다.

$$x_i = \frac{N_i}{\sum N_i} \quad (20)$$

$$y_i = \frac{F_i}{\sum F_i} \quad (21)$$

HI의 분해율  $\Phi$ 는 다음 식으로부터 계산하였다.

$$\Phi = 1 - N_{HI} - F_{HI} \quad (22)$$

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 HIx용액으로부터의 HI농축

Fig. 5는 80°C에서 농축 실험한 결과를 나타낸다.

음극 액의 HI의 몰랄 농도는 9.6 ( $\text{mol kg}^{-1}$ )으로부터 13( $\text{mol kg}^{-1}$ )까지 증가한 반면, 양극 액의 HI농도는 6.1( $\text{mol kg}^{-1}$ )로 감소하였다. 이러한 변화는  $I/I_2$ 의 전극반응과 막을 통한 수소이온의 선택적 투과에 의한 결과에 의한 것이다.

농축된 농도영역은 실험에 사용한 이온교환막인 CMH의 고정 이온 농도 6.7meq/g- $H_2O$ 를 초과하였다. 또한, 얻어진 선택 투과성은 돈난 배제(Donnan exclusion) 이론과는 다른 결과를 나타냈다. 이것은 농축되는 HIx용액에 대해 생각해 보면, 거대 요오드 이온이 수소이온과 비교하여 막의 폴리머 구조에서 낮은 이동도 때문이다. 이온교환 막에서의 수소이온은 Grotthus 메커니즘에 의해 비교적 높은 이동도를 나타낸다. 이러한 이온교환 막에서 수소이온의 높은 이동도(mobility)는 음이온교환 막을 이용한 확산 투석 등에서 이용되고 있다<sup>9)</sup>.

막에서 수소이온의 투과율은 0.8, 물의 침투계수는 1.3 ( $\text{mol Faraday}^{-1}$ )을 나타냈다. Fig.5의 실선은 얻어진 막의 수소이온 투과율과 물의 침투계수의 값을 이용하여 막의 이온 투과와 전극 반응에 의해 물농도가 변화하고, 구동력은 단지 전기전압 고배뿐이라고 가정하여 계산한 값을 나타낸 선이다. 이 선과 실제 실험에서 얻어진 결과는 거의 일치한 경향을 나타냈다.

IS프로세스에 있어서 HIx용액으로부터 증류탑에 의해 풍부한 HI만을 분해하고 열량 증가에 큰 원인이 되는 재 사이클 되는 용액의 양을 충

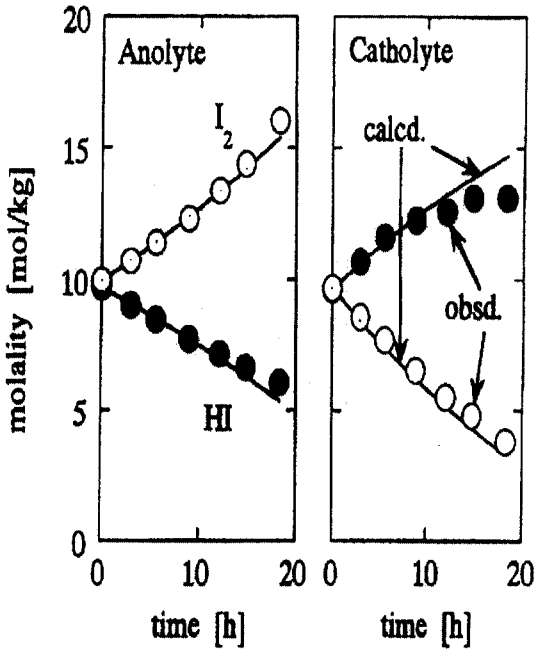


Fig. 5. Evolution of molalities of HI and I<sub>2</sub> in a concentration experiment by EED.

분히 줄이기 위해서는 HI-H<sub>2</sub>O의 공비 조성이 깨지는 12 (mol kg<sup>-1</sup>) 이상의 HI의 몰랄 농도로 증류 탑에 들어가야 한다<sup>5)</sup>.

Fig. 5를 보면 알 수 있듯이 전해-전기투석법에 의한 HI용액의 농축은 가능하며, 이것으로 인해 IS프로세스의 공정이 개선될 수 있다고 기대된다.

### 3.2 막 반응기에 의한 HI의 분해

Fig. 6은 요오드의 막 투과성이 HI의 1/10이라고 가정하여 계산한 결과를 나타낸다.

1m 보다 큰 h값에서는, L의 어떠한 값에서도 분해율은 평형 분해율(0.21)을 넘지 못하는 결과를 나타냈다. 이것은 막의 표면적이 적기 때문에 생긴 결과이다. 이 경우에는 멤브레인 반응기로서의 기능은 하지 못할 것이다.

1m 보다 작은 h값에서는, h의 감소와 함께

분해율은 증가하였고, 어떤 h의 값에서 최대 값을 갖은 다음 감소하는 경향을 나타냈다. 일정한 L값에서는, h의 감소는 막 표면적의 증가를 의미한다. 막 표면적의 증가는 막을 통한 투과와 이것으로 인해 분해율을 증가시킨다. 분해율이 최대 값을 갖는다는 것은 반응 층의 반응 물질들이 없어지는 것을 의미한다.

Fig. 6을 보면 알 수 있듯이, 제작한 실리카 수소 분리막을 이용한 반응기는 90%이상의 HI 분해율을 얻을 수 있다.

막 반응기의 최적 설계에 있어서, 분해율, 막 표면적 (S<sub>M</sub>), 반응 층 체적 (S<sup>R</sup>l)의 관계를 명확히 할 필요가 있다.

여기서는 설계 변수로 L 과 h를 고려하였다. L과 h는 각각 식(23), 식(24)로 나타낼 수 있다.

$$L = \frac{k P^R S^R l}{n_{HI,0}} \quad (23)$$

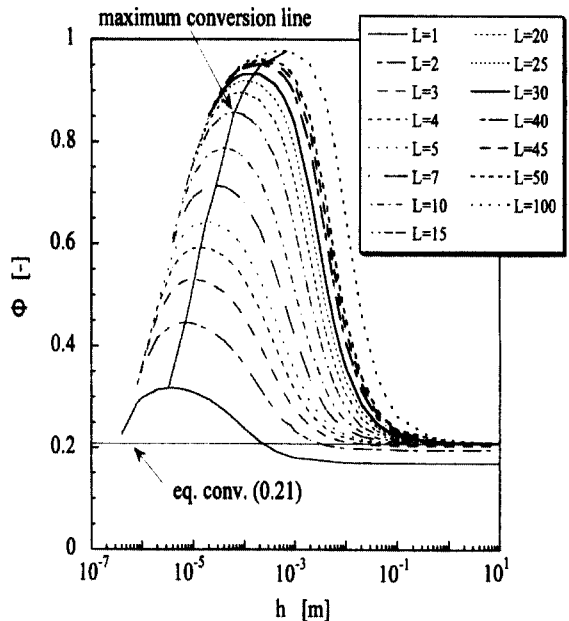


Fig. 6. The relationship between the conversion, L and h (P<sub>CH<sub>2</sub></sub>/P<sub>CH<sub>4</sub></sub>=650, P<sub>CH<sub>2</sub></sub>/P<sub>CH<sub>4</sub></sub>=6500)



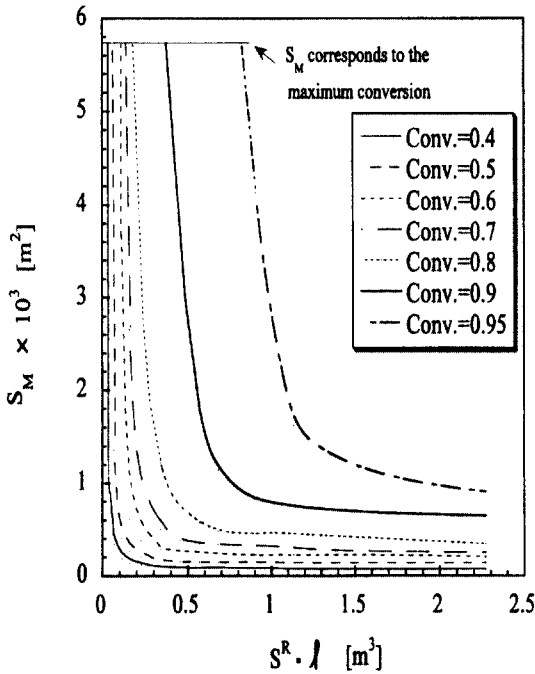


Fig. 7. The relationship between the membrane surface area and the reaction zone volume at each conversion, which were obtained from the data of Fig.5.

$$h = \frac{S^R l}{S_M} = \frac{L n_{HI,0}}{k P^R S_M} \quad (24)$$

HI의 초기 흐름 속도가 일정하고 같은 촉매에서 반응이 일어난다고 가정하면, 반응 촉 체적은 L에 의해 나타낼 수 있고, 이때 요구되는 막 표면적은 식(25)에 나타낸 것과 같이 L/h로 표현할 수 있다.

$$\frac{L}{h} = \frac{S_M k P^R}{n_{HI,0}} \quad (25)$$

여기서, 초기 HI의 흐름 속도는 1 (mol s<sup>-1</sup>)로 가정하였다.

Fig. 7은 Fig. 6에서 얻어진 데이터를 이용하

여, 각 분해율에서 S<sub>M</sub>과 S<sup>R</sup>l의 관계를 나타낸 것이다. 또한 Fig.6의 최대 분해율 값의 왼쪽 편에 있는 데이터는 실제 반응에서 HI의 반응물이 감소하지 않는다고 가정하여 이용하지 않았다.

Fig. 7을 보면 알 수 있듯이, 어떤 분해율 값을 얻기 위해 필요로 하는 S<sub>M</sub>과 S<sup>R</sup>l의 배합에는 2가지 영역이 존재한다. S<sup>R</sup>l이 큰 값을 갖는 영역에서는, 분해율은 S<sup>R</sup>l의 값에 의존하지 않고 S<sub>M</sub>값에 의해 결정된다는 것을 알 수 있다. 또한, 어떤 특정한 S<sup>R</sup>l 값 이하에서는, 분해율은 S<sub>M</sub>값에 의존하지 않는 것을 알 수 있다. 첫 번째 영역은 투과율속 영역(permeation-rate limited region)이며, 두 번째 영역은 반응율속 영역(reaction-rate limited region)이다.

이상과 같은 개념을 이용하면, 어떤 값의 HI 분해율을 얻기 위해, 필요로 하는 막 반응기의 체적 및 막 표면적을 계산해 낼 수 있을 것이다.

S<sub>M</sub>과 S<sup>R</sup>l의 최적 배합은 막과 촉매의 가격 및 반응기의 순쉬운 제작 가능성 등을 고려하여 좀더 고려하여야 할 것이다.

이상에서 설명한 것과 같이 막 반응기의 설계 개념을 이용한다면 제작한 실리카 수소 분리막을 이용한 반응기의 제작이 가능할 것이다.

#### 4. 결 론

화학적 수소제조 IS(요오드-황)프로세스의 개선을 위해, HI 분해 공정에서의 분리 막 공정의 적용을 검토하였다.

- 1) HIx용액으로부터 HI를 농축하기 위해 전해-전기투석 법을 실험하였다. 80℃에서 10 (A dm<sup>2</sup>) 전류밀도로 실험한 결과 HI는 충분히 농축된다는 결과를 얻었다. 또한, HI-H<sub>2</sub>O의 공비 조성성이 깨지는 12 (mol kg<sup>-1</sup>) 이상의 물

랄 농도로 HI가 농축된다는 것을 확인하였다.

- 2) 제작한 실리카 수소 분리막의 가스 투과 성능을 이용하여, 이 분리막을 갖는 막 반응기에 의한 HI 분해반응에 대해 시뮬레이션을 하였다. 막 반응기는 90%이상의 HI 분해율을 얻을 수 있으며, 현 프로세스의 HI 평형 분해율(21%)을 개선할 수 있다는 것을 확인하였다. 또한, 막 반응기는 막 표면적과 반응 촉매량의 적절한 배합에 의해 얻고자 하는 분해율에 알맞는 설계가 가능하다는 것을 알 수 있었다.

### 참 고 문 헌

- 1) J.Funk and M.Reinstrom : "Energy requirments in the production of hydrogen from water.", I&EC Process Design and Develop, Vol. 5, 1966, pp. 336-342.
- 2) EURATOM, JRC Ispra : EUC/C-IS/551/71, e(EURA4776e), 1971.
- 3) G.E.Beghi : "A decade of research on thermochemical hydrogen at the joint research centra, Inspra.", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 11, 1986, pp. 761-771.
- 4) J.H.Norman, G.E.Besenbruch and D.R.O'Keef : "Thermochemical water-splitting for hydrogen production", GRI-80/0105, 1981.
- 5) D.Neumann : "Phasengleichgewichte von H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/J<sub>2</sub>-Loesungen", Diplomarbeit, RWTH Aachen, 1987 (in German).
- 6) Gab-Jin Hwang, K.Onuki and S.Shimizu : "Separation of hydrogen from H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-I<sub>2</sub> gaseous mixture using a silica membrane", AIChE J., Vol.46, 2000, pp. 92-98.
- 7) Y.Oosawa, T.Kumagai, S.Mizuta, W.Kondo, T.Takemori and K.Fujii : "Kinetics of the catalytic decomposition of hydrogen iodide in the magnesium-iodine thermochemical cycle", Bull. Chem. Soc. Jpn., Vol. 54, 1981, pp. 742-748.
- 8) JANAF : Thermochemical Tables, Dow Chemical Company, Midland, 1977.
- 9) H.Strathmann : "Electrodialysis and related process", in R.D.Noble, S.A.Stern (Eds.), Membrane Separation Technology, Principles and Applications, Elsevier, Amsterdam, 1995, pp. 213-281.