

## 금속매체 순환식 수소생산 시스템의 성능예측 및 공정선정

류호정<sup>†</sup>, 진경태

한국에너지기술연구원 청정에너지연구센터

### Performance Estimation and Process Selection for Chemical-Looping Hydrogen Generation System

HO-JUNG RYU<sup>†</sup>, GYOUNG-TAE JIN

*Clean Energy Research Center, Korea Institute of Energy Research  
71-2 Jangdong, Yusonggu, Daejeon, 305-343 Korea*

#### ABSTRACT

To find a suitable metal component in oxygen carrier particles for chemical-looping hydrogen generation system (CLH), oxygen transfer capacities of metal components were compared and Ni has been selected as the best metal component. The proper operating conditions to achieve high hydrogen generation rate have been investigated based on the chemical-equilibrium composition analysis for water splitting reactor. Moreover, suitable compositions of syngas from gasifier of heavy residue to achieve high energy efficiency have been investigated by calculation of heat of reaction. Based on the selected operating conditions, the best configuration of two interconnected fluidized beds system for the chemical-looping hydrogen generator has been investigated as well.

**주요기술용어** : Chemical-looping hydrogen generation system(매체순환식 수소생산 시스템), Hydrogen(수소), Carbon dioxide(이산화탄소), Separation(분리), Oxygen carrier particle(산소공여입자)

#### 1. 서 론

21세기의 새로운 에너지원으로 부각되고 있는 수소에너지의 주요 생산 방법으로는 석유, 천연가

스, 석탄, petroleum coke 및 중질잔사유 등의 화석연료와 바이오매스 등의 탄화수소를 이용한 생산기술과, 풍력, 태양열 및 원자력을 이용한 물 분해 수소제조기술, 생물 광분해, 광합성 및 발효성 박테리아에 의한 유기화합물 광분해, 유기화합물 발효 등에 의한 생물학적 수소생산기술 등으로 나눌 수 있다. 이들 수소생산 기술 중 최근의 고유가 및 환경문제와 관련하여 CO<sub>2</sub> 발생이 없는

<sup>†</sup> Corresponding author : hjryu@kier.re.kr

풍력, 태양열 및 원자력을 이용한 물 분해 수소제조기술 등과 같은 대체에너지 이용기술에 대한 많은 연구가 진행되고 있으나, 기술의 특성상 에너지 공급이 간헐적(시간별 에너지 공급량 변화)이거나, 국지적(제한된 곳에서만 생산 가능)이기 때문에 아직까지 경제성 확보가 어려우며 상용화를 위한 기술개발 노력과 시간이 요구되고 있다. 반면 화석연료를 이용한 수소 생산기술은 천연가스나 나프타와 같은 청정 고급연료의 이용을 통한 개질과 석탄, 중질잔사유, 폐기물 및 바이오매스와 같은 저급 탄화수소 연료의 가스화를 통한 방법 등이 있다. 이와 같은 기술들 중에서 천연가스등의 개질에 의한 수소제조 방법은 초기투자비는 저렴하지만 연료비가 차지하는 비중이 크며 향후 가격상승 요인을 감안하면 장기적인 측면에서 저급 탄화수소 연료를 이용한 수소제조방법에 대한 연구필요성이 크게 대두되고 있는 실정이다. 한편, 기존방식에 의한 저급 탄화수소 이용 수소제조 기술은 수소제조를 위한 주 반응기 이외에도 탈황, 수성가스 반응기(water-shift reactor), H<sub>2</sub>의 분리 및 정제, CO<sub>2</sub> 분리공정 등 추가적이고 복잡한 공정이 필수적으로 요구된다<sup>1)</sup>.

본 연구에서 개발하고자 하는 신개념의 수소생산기술인 금속매체 순환식 수소생산시스템(Chemical-Looping Hydrogen generation system, CLH)은 물 분해에 의한 수소제조기술과 저급 탄화수소(중질잔사유) 원료를 이용한 수소제조기술의 하이브리드(hybrid) 기술이다. 금속매체 순환식 수소생산시스템은 Fig. 1과 같이 두 개의 반응기로 구성되어 있으며, 물 분해반응기에서는 식(1)과 같이 금속(M)과 수증기가 반응하여 물 분해(금속의 산화)에 의해 수소가 생산되고, 산화된 금속 매체입자(금속산화물, MO)는 환원반응기로 순환되어 식(2), (3), (4)와 같이 중질잔사유의 가스화에 의해 생성되는 합성가스인 CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> 등의 가연성(환원성)기체에 의해 금속으로 다시 환원되어 물 분해반응기로 재순환되는 과정을 반복한다. 본 연구에서 개발하고자 하는 금속매체 순환식 수소생산시스템에서는 환원반응기에 주입

되는 기체연료로 저급 탄화수소 연료인 중질잔사유 가스화에 의한 합성가스(syngas)를 사용하여 경제성을 증가시키고자 하였다.

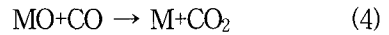
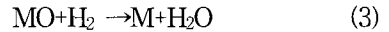
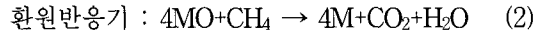
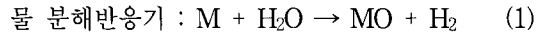


Fig. 1과 식(1)에 나타난 바와 같이 물 분해반응기에서 배출되는 기체는 H<sub>2</sub>와 미반응 H<sub>2</sub>O 뿐이며, 환원반응기에서 배출되는 기체는 Fig. 1과 식(2), (3), (4)에 나타난 바와 같이 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O 뿐이므로 두 반응기에서 배출되는 기체를 응축하여 H<sub>2</sub>O를 제거하면 물 분해반응기에서는 순수한 H<sub>2</sub>를, 환원반응기에서는 고농도의 CO<sub>2</sub>를 얻을 수 있어, 별도의 분리설비 없이 H<sub>2</sub>와 CO<sub>2</sub>를 원천적으로 분리할 수 있으므로 공정이 간단해지고, 분리비용 감소를 기대할 수 있다.

금속매체 순환식 수소생산시스템의 환원반응기에서 일어나는 반응은 매체순환식 가스연소기

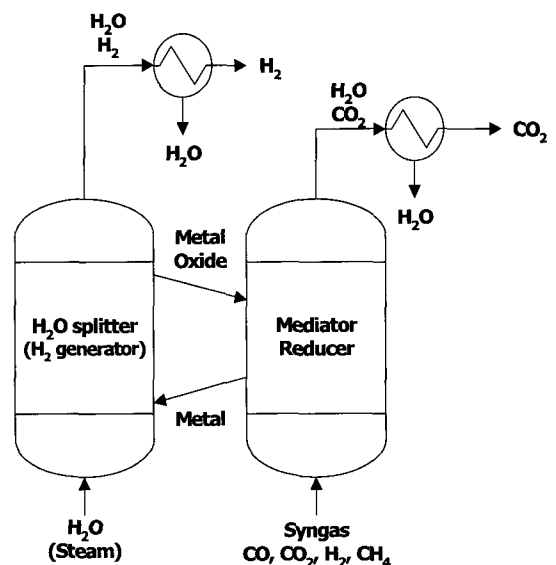


Fig. 1. Conceptual diagram of chemical-looping hydrogen generation system.

(chemical-looping combustor)에서의 반응과 동일하며<sup>2)</sup>, 열중량분석기, 고정층 및 50kWth 급 대형반응기에서 99% 이상의 CH<sub>4</sub> 전환율이 실증된 바 있다.<sup>3, 6)</sup> 또한 물 분해반응기에서의 반응 (water splitting reaction)은 열화학 사이클과 유사한 개념이며 본 연구진에 의해 금속입자의 환원에 의한 수소생산 반응이 가능함이 실험적으로 입증된 바 있다.

본 연구에서는 금속매체 순환식 수소생산시스템의 개발의 초기단계로, 물 분해반응과 환원반응에 대한 열역학적 분석을 통해 시스템의 성능을 예측하고 적합한 공정구성을 선정하고자 하였다. 열역학적 분석으로는 금속매체 순환식 수소생산시스템의 조업조건 변화에 따른 물 분해반응의 평형조성(equilibrium composition) 및 환원반응의 반응열을 계산 및 분석하였다. 주어진 조업조건에서 평형조성은 Gibbs 자유에너지 최소화기법(Gibbs free energy minimization method)<sup>7, 8)</sup>에 의해 계산하였으며, 반응열은 주어진 조건에서 엔탈피 변화를 이용하여 계산하였다.

## 2. 산소공여입자 선정

금속매체 순환식 수소생산 시스템에서 금속매체입자(산소공여입자)는 두 반응기 사이를 순환하면서 산소를 주고받는 산소전달매체의 역할과 함께 열을 전달하는 열전달 매체의 역할도 함께 하고 있기 때문에 전체 공정의 성능을 좌우하는 중요한 인자이다. 금속매체 순환식 수소생산 시스템에 적용하기 위한 산소공여입자의 조건으로는 1) 단위질량 당 전달할 수 있는 산소의 질량이 높고, 2) 반응속도가 높고, 3) 반복사용이 가능해야 하며(재생성), 4) 부반응(환원반응에서 CO, H<sub>2</sub> 생성)이 적고, 5) 탄소침적(carbon deposition)이 적으며, 6) 고체순환과 유동화조건에 대한 내마모성이 우수하며, 7) 대량생산이 용이하고, 8) 값싼 원료를 이용할 수 있고, 제조비용이 저렴하여 경제성이 있어야 한다. 이와 같은 산소공여입자의 일반적인 필요조건과 함께 공정개발 및 운전 측

면에서 중요한 사항들로는 9) 수소 생산-환원 반응의 반응열 제어가 용이하고, 10) 공정의 열효율 증대가 가능하며, 11) 공정의 단순화가 가능하고, 12) 두 반응기 사이의 고체순환속도가 적절하고, 13) 반응기 내부에 필요한 산소공여입자의 양이 적어야 한다는 조건을 들 수 있다. 최근에 Ryu와 Jin<sup>9)</sup>은 매체순환식 가스연소기에서 두 반응기 사이에서 산소전달을 할 수 있는 산소공여입자의 금속성분 결정을 위해 금속-금속산화물의 종류와 원자량, 녹는점, 끓는점, 엔탈피 및 엔트로피 값을 바탕으로 Fe, Ni, Co, Cu, Mn, W, Mo, Cr, Nb, V, Ce, In, Sn 등의 성분에 대한 종합적인 검토를 통해, 산소공여입자의 금속성분으로 적용 가능한 후보물질로 Fe, Ni, Co, Cu, Mn 등을 선정하였다. 또한 그들은 Fe, Ni, Co, Cu, Mn 성분을 이용한 산화-환원 반응실험에 대한 기존의 보고들을 검토하여 각 금속성분에 대해 여러 가지 가능한 환원-산화 반응 쌍들 중에서 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>↔Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni↔NiO, CoO↔Co<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Cu↔CuO, Cu↔Cu<sub>2</sub>O, MnO↔MnO<sub>2</sub>, MnO↔Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 반응 쌍이 실제적인 환원-산화 상태로 존재하는 것으로 보고한 바 있다. Table 1에는 이러한 반응 쌍들에 대해 물 분해반응과 CH<sub>4</sub>, CO, H<sub>2</sub>에 의한 환원반응에 대한 반응식 및 각 반응에서 1몰의 기체와 반응하기 위해 필요한 각 금속(또는 금속산화물) 입자의 질량(w)을 비교하여 나타내었다. 표에 나타난 바와 같이 Ni↔NiO 반응 쌍의 경우가 다른 경우들에 비해 물 분해반응과 환원반응 모두에 대해 1몰의 기체와 반응하기 위해 필요한 질량이 작게 나타났다. 이와 같은 경향은 산소공여입자의 단위질량 당 전달할 수 있는 산소의 질량인 산소전달능력(oxygen transfer capacity, R<sub>o</sub>)으로 설명될 수 있다. 산소전달능력은 물 분해반응과 환원반응에 대해 각각 다음의 식(5) 및 (6)과 같이 나타낼 수 있으며, M<sub>oxi</sub>는 산소공여입자가 완전히 산화되었을 때의 질량을 의미하며, M<sub>red</sub>는 M<sub>oxi</sub>의 질량을 갖는 입자가 환원되었을 때의 질량을 의미하고, 결과적으로 (M<sub>oxi</sub>-M<sub>red</sub>)는 반응에 의해 전달된 산소의 질량을 의미한다.

$$R_{o, \text{ water splitting}} = \frac{M_{\text{oxi}} - M_{\text{Red}}}{M_{\text{oxi}}} \quad (5)$$

$$R_{o, \text{ reduction}} = \frac{M_{\text{oxi}} - M_{\text{Red}}}{M_{\text{red}}} \quad (6)$$

산소전달능력은 전체 공정을 유지하는데 중요한 인자로서  $R_o$  값이 작을 경우에는 반응기 내부에 더 많은 질량의 산소공여입자가 필요하므로 반응기 내부의 고체질량이 증가하고, 이로 인해 반응기의 압력강하가 증가하며, 물 분해반응기와 환원반응기 사이의 고체순환속도가 높아야 하기 때문에 공정유지가 어렵고 마모에 의한 입자손실도 커지게 된다. 또한 같은 질량의 산소공여입자를 사용할 경우 원활한 조업을 위해 필요한 물 분해-환원 반응의 반응속도가 높다. Table 1에는 각 반응의 산소전달능력( $R_o$ ) 값도 함께 나타내었다. 표에 나타난 바와 같이  $\text{Ni} \leftrightarrow \text{NiO}$  반응 쌍의 경우가 물 분해반응과 환원반응 모두에 대해 산소전달능력이 가장 높게 나타났으며, 결과적으로 반응기 내부의 고체량이 적고, 고체순환속도가 낮은 조건에서도 원활한 조업이 가능한 것으로 나타나 금속매체 순환식 수소생산 시스템에 가장 적합한 금속성분으로 선정되었다.

### 3. 조업조건 선정

금속매체 순환식 수소생산 반응의 조업조건(온도, 압력, 니켈과 스팀의 몰 비, 기체유속, 고체순환속도)을 선정을 위해 조업조건 변화에 따른 물 분해반응의 평형조성(equilibrium composition) 및 환원반응의 반응열을 분석하였다. 산소공여입자로는 앞서 입자선정 과정에서 최적의 입자로 선정된 Ni계 입자를 고려하였다.

Fig. 2에는 물 분해반응의 온도변화에 따른 평형조성의 변화를 나타내었다. 그림에서 물 분해반응기에 주입되는 스팀과 니켈의 몰 비는 1: 100, 압력은 1 atm을 고려하였다. 그림에 나타난 바와

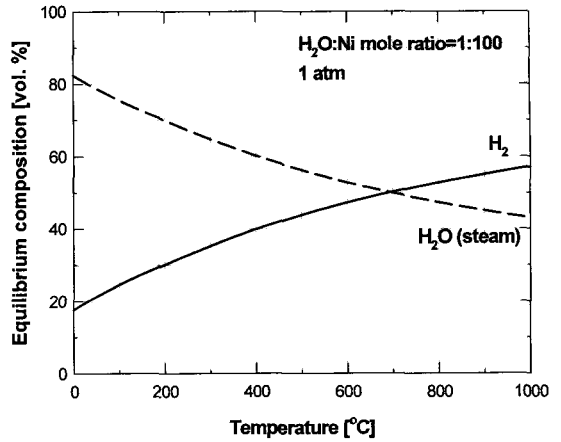


Fig. 2. Effect of temperature on equilibrium composition in a water splitting reactor.

같이 물 분해반응기에서는 수소와 미반응 수증기만이 배출되어 배출되는 가스를 응축하면 순수한 수소를 얻을 수 있는 것으로 나타났다. 또한 온도가 증가함에 따라 배출 기체 중에서 수소가 차지하는 비율(수소생성율)이 증가하는 경향을 나타내어 물 분해반응기의 온도를 높게 유지하는 것이 수소생산에 유리한 것으로 나타났다. 하지만 물 분해반응기에서 일어나는 반응은 흡열반응

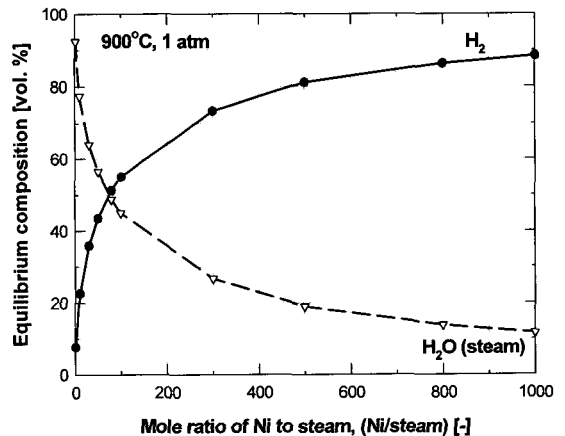


Fig. 3. Effect of mole ratio of Ni to steam on equilibrium composition in a water splitting reactor.

이므로 공정 유지를 위해서는 열 공급이 필요하기 때문에, 전체 공정의 에너지수지 계산을 통해 수소생성과 에너지효율 측면에서 적합한 반응 온도를 선정하여야 한다. 본 연구의 분석에서는 실험실 규모의 반응기에서 조업 가능한 900 °C를 반응온도로 고려하여 다른 조업변수의 영향을 검토하였다.

Fig. 3에는 900 °C, 1 atm 조건에서 물 분해반응기에 주입되는 스팀에 대한 Ni의 몰 비(Ni 몰수 /스팀 몰수) 변화에 따른 평형조성의 변화를 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 스팀에 대한 Ni의 몰 비가 증가함에 따라 수소생성율이 증가하는 경향을 나타내었다. 금속매체 순환식 수소생산 시스템은 연속식 반응공정이며 스팀과 Ni의 몰 비는 스팀의 유량과 물 분해반응기로 재순환되는 매체입자의 고체순환속도에 의해 변화시킬 수 있다. 결과적으로 수소생성율을 증가시키기 위해서는 반응기 내의 산소공여입자량 유지-확보가 중요한 변수이며, 일정한 스팀유량에 대해 물 분해반응기로 재순환되는 Ni의 고체순환속도를 증가시키는 것이 적합한 것으로 사료되었다.

Fig. 4(a)에는 스팀과 Ni의 몰 비 1:100, 온도 900 °C 조건에서 1-20 atm까지의 압력변화에 따른 물 분해반응의 평형조성 변화를 나타내고 있다. 그림에 나타난 바와 같이 압력의 변화는 평형조성에 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 한편, 압력이 증가하면 물 분해 반응속도의 증가를 기대할 수 있으나 압력이 증가할 경우 같은 유속에서, 기체인 스팀의 몰수는 증가하지만, 고체(Ni)의 몰수는 변하지 않기 때문에 스팀에 대한 Ni의 몰 비가 감소하게 되며, 결과적으로 Fig. 3에 나타난 바와 같이 수소생성율이 감소하게 된다. Fig. 4(b)에는 온도 900 °C, 스팀 유속 0.1~2.0 m/s 조건에서 1~20 atm의 압력변화에 대해 스팀과 Ni의 몰 비를 1:100으로 유지하기 위해 필요한 두 반응기 사이의 고체순환속도 변화를 나타내고 있다. 그림에 나타난 바와 같이 주어진 스팀 유속에서 압력이 증가함에 따라 스팀과 Ni의 몰 비를 유지하기 위해 필요한 고체순환속도

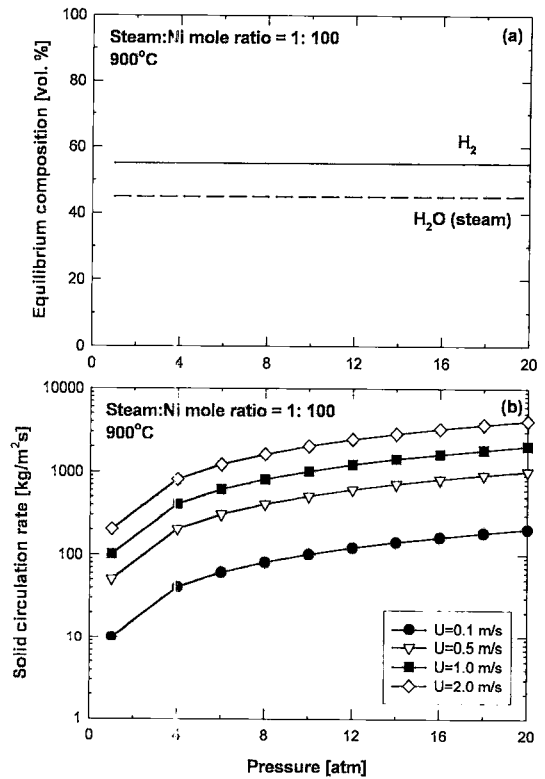


Fig. 4. Effect of pressure on (a) equilibrium composition, (b) solid circulation rate.

가 증가하는 경향을 나타내었다. 일반적인 순환 유동층(circulating fluidized bed) 조건에서 두 반응기 사이의 고체순환속도는 100 kg/m<sup>2</sup>s 이내에서 조업되며<sup>10)</sup>, 그림에 나타난 바와 같이 가압조건과, 스팀 유속이 높은 경우에는 이 값을 벗어나므로 일반적인 순환유동층 조건이 아닌 고밀도 순환유동층(high density circulating fluidized bed)에서의 조업이 필요하다. 한편 고체순환속도가 높은 경우에는 층내 압력강하가 증가하고, 입자의 마모손실이 증가하며, 안정적인 조업이 어려워진다. 결과적으로 금속매체 순환식 수소생산 시스템은 상압조건에서 조업하는 것이 유리한 것으로 나타났다.

Fig. 5에는 물 분해반응기에 주입되는 스팀의 유속과 고체순환속도(수소생산 반응기에 주입되

는 고체의 양)의 변화에 따른 스팀에 대한 Ni의 몰 비 변화 및 수소생성율의 변화를 나타내고 있다. Fig. 5(a)에 나타난 바와 같이 유속이 낮고, 고체순환속도가 높을수록 스팀에 대한 Ni의 몰 비가 증가하였으며, Fig. 5(b)에 나타난 바와 같이 수소생성율이 증가하는 경향을 나타내었다. 한편 그림에서 고려한 고체순환속도의 변화범위 (10-100 kg/m<sup>2</sup>s)는 일반적인 순환유동층 조건인 고체순환속도 범위와 유사하며<sup>10)</sup> 결과적으로 실제 반응기에서 스팀의 유속을 낮게 유지하면서 고체순환속도의 제어를 통해 스팀에 대한 Ni의 몰 비를 높게 유지할 수 있으며 높은 수소생성율을 얻을 수 있다. 예를 들면, Fig. 5(b)에 나타난 바와 같이 기포유동층 조건인 스팀 유속 0.1m/s의 경우에 고체순환속도 10-100 kg/m<sup>2</sup>s의 범위에

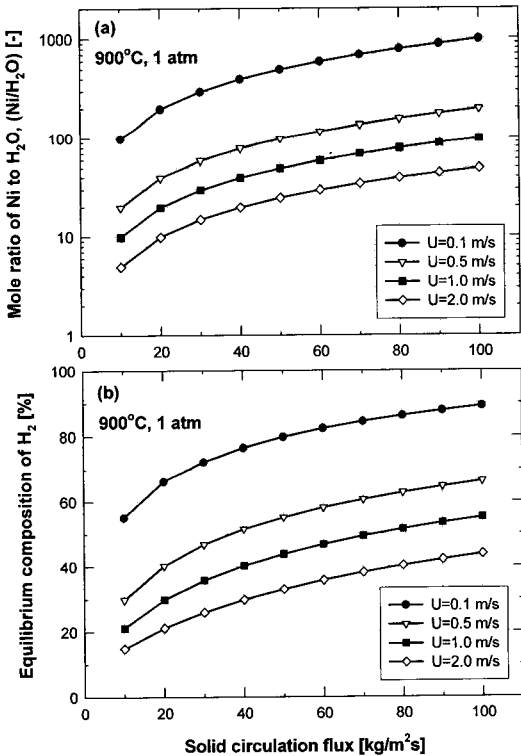


Fig. 5. Effect of solid circulation flux on (a) mole ratio of Ni to steam and (b) equilibrium composition of hydrogen.

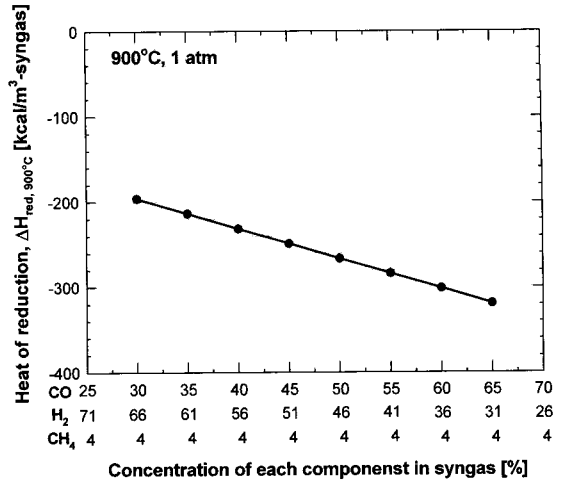


Fig. 6. Effect of syngas composition on heat of reduction at 900 °C.

서 55-89 %의 수소생성율을 얻을 수 있다. 물론, 물 분해 반응기에서 배출되는 기체를 응축시키면 거의 순수한 H<sub>2</sub>를 얻을 수 있다.

환원반응기에 대해서는 증질잔사유 가스화 합성가스의 조성 변화에 따른 반응열 변화를 검토하였다. 증질잔사유 가스화 합성가스의 주성분은 CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>이며 이 중 가연성 가스의 반응에 의해 환원반응의 반응열이 결정된다. 한편 산소공여입자의 금속성분으로 Ni를 사용할 경우 식 (1)부터 (4)까지의 반응은 다음의 식(7)부터 (10)과 같이 나타낼 수 있으며 물 분해반응의 경우에는 흡열반응이지만, 환원반응의 경우, 식에 나타난 바와 같이 CH<sub>4</sub>에 의한 환원반응의 경우에는 흡열반응, CO, H<sub>2</sub>에 의한 환원반응의 경우에는 발열반응으로 나타나 합성가스의 조성에 따라 환원반응기의 열 출입이 달라지는 것을 예측할 수 있다. 결과적으로 증질 잔사유 가스화공정에서 생산되는 합성가스의 조성변화가 금속매체 순환식 수소생산 시스템의 에너지효율에 영향을 미칠 수 있다.

물 분해반응기 :

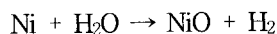
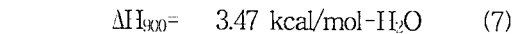


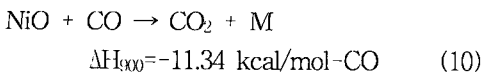
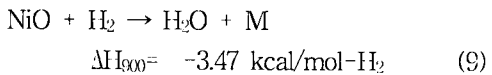
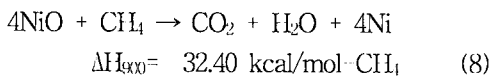
Table 1. Comparison of reaction equations, required mass of solid per 1 mole of gas, and oxygen carrier capacity for each metal oxide components.

H <sub>2</sub> O splitting	$\omega_{H_2O}$	Ratio of $\omega^*$	R <sub>o</sub> [-]
H <sub>2</sub> O + 2Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> = H <sub>2</sub> + 3Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	319.38	5.44	0.0335
H <sub>2</sub> O + Ni = H <sub>2</sub> + NiO	58.70	1.00	0.2142
H <sub>2</sub> O + 3CoO = H <sub>2</sub> + Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	224.79	3.83	0.0665
H <sub>2</sub> O + Cu = H <sub>2</sub> + CuO	63.55	1.08	0.2011
H <sub>2</sub> O + 2Cu = H <sub>2</sub> + Cu <sub>2</sub> O	127.10	2.16	0.1117
H <sub>2</sub> O + MnO = H <sub>2</sub> + MnO <sub>2</sub>	70.94	1.21	0.1840
H <sub>2</sub> O + 3MnO = H <sub>2</sub> + Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	212.82	3.63	0.0699
CH <sub>4</sub> reduction	$\omega_{CH_4}$	Ratio of $\omega^*$	R <sub>o</sub> [-]
CH <sub>4</sub> + 12Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = CO <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O + 8Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1916.28	6.41	0.0347
CH <sub>4</sub> + 4NiO = CO <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O + 4Ni	298.80	1.00	0.2726
CH <sub>4</sub> + 4Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> = CO <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O + 12CoO	963.20	3.22	0.0712
CH <sub>4</sub> + 4CuO = CO <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O + 4Cu	318.20	1.06	0.2518
CH <sub>4</sub> + 4Cu <sub>2</sub> O = CO <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O + 8Cu	572.36	1.92	0.1258
CH <sub>4</sub> + 4MnO <sub>2</sub> = CO <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O + 4MnO	347.76	1.16	0.2255
CH <sub>4</sub> + 4Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> = CO <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O + 12MnO	915.24	3.06	0.0752
CO reduction	$\omega_{CO}$	Ratio of $\omega^*$	R <sub>o</sub> [-]
CO + 3Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = CO <sub>2</sub> + 2Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	479.07	6.41	0.0347
CO + NiO = CO <sub>2</sub> + Ni	74.70	1.00	0.2726
CO + Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> = CO <sub>2</sub> + 3CoO	240.80	3.22	0.0712
CO + CuO = CO <sub>2</sub> + Cu	79.55	1.06	0.2518
CO + Cu <sub>2</sub> O = CO <sub>2</sub> + 2Cu	143.09	1.92	0.1258
CO + MnO <sub>2</sub> = CO <sub>2</sub> + MnO	86.94	1.16	0.2255
CO + Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> = CO <sub>2</sub> + 3MnO	228.81	3.06	0.0752
H <sub>2</sub> reduction	$\omega_{H_2}$	Ratio of $\omega^*$	R <sub>o</sub> [-]
H <sub>2</sub> + 3Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = H <sub>2</sub> O + 2Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	479.07	6.41	0.0347
H <sub>2</sub> + NiO = H <sub>2</sub> O + Ni	74.70	1.00	0.2726
H <sub>2</sub> + Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> = H <sub>2</sub> O + 3CoO	240.80	3.22	0.0712
H <sub>2</sub> + CuO = H <sub>2</sub> O + Cu	79.55	1.06	0.2518
H <sub>2</sub> + Cu <sub>2</sub> O = H <sub>2</sub> O + 2Cu	143.09	1.92	0.1258
H <sub>2</sub> + MnO <sub>2</sub> = H <sub>2</sub> O + MnO	86.94	1.16	0.2255
H <sub>2</sub> + Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> = H <sub>2</sub> O + 3MnO	228.81	3.06	0.0752

\* based on the value of Ni for H<sub>2</sub>O splitting and NiO for reduction, respectively.



환원반응기 :



대표적인 예로 S사 중질잔사유의 가스화에 의해 생성되는 합성가스의 평균 조성은 CII<sub>1</sub> 2.1 %, CO 41.0 %, H<sub>2</sub> 46.6 %, CO<sub>2</sub> 10.3 %이며 900 °C에서 1m<sup>3</sup>의 합성가스에 의한 반응열은 249.3 kcal/m<sup>3</sup>-syngas로 나타났다. 이와 같은 결과는 금속매체 순환식 수소생산시스템의 환원반응이 발열반응으로 조업되며, 반응에 의해 생성된 열은 산소공여입자에 의해 물 분해반응기로 전달되어 물 분해반응기에 필요한 에너지를 저감시킬 수

있다는 것을 의미한다.

Fig. 6에는 900 °C, 1 atm에서 1m<sup>3</sup>의 합성가스에 포함된 가연성 성분(CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>)의 조성변화에 따른 환원반응열의 변화를 나타내고 있다. 일정한 CH<sub>4</sub> 농도 조건에서 CO 농도가 증가함에 따라(H<sub>2</sub> 농도 감소) 발열량이 증가하였다. 한편 CH<sub>4</sub> 농도가 증가함에 따라(CO, H<sub>2</sub> 농도 감소) 발열량은 감소하므로 반응열 측면에서 합성가스중의 CH<sub>4</sub> 농도가 낮고, CO의 농도가 높은 것이 유리한 것으로 사료되었다.

#### 4. 공정구성

금속매체 순환식 수소생산 시스템의 구성을 위해서는 물 분해반응기, 환원반응기 및 두 반응기 사이의 고체순환 또는 기체교환을 위한 공정이 필요하다. 각 반응기와 고체순환 시스템은 기체-고체의 원활한 접촉과 열전달이 우수한 유동층 반응기가 적용될 수 있으며, 특히 두 반응기 사이의 고체순환을 위한 공정으로는 고속유동층 형태가 주로 고려되고 있다<sup>10)</sup>. 물 분해반응기와 환원반응기에 대해, 각 반응기에서의 반응속도가 높을 경우에는 고체의 층내 체류시간이 짧은 고속유동층도 사용할 수 있지만 반응속도가 낮은 경우에는 체류시간 확보를 위해 기포유동층 형태의 반응기가 주로 사용된다. Fig. 7에는 금속매체 순환식 수소생산 시스템에 적용 가능한 유동층 반응기의 구성방법을 나타내고 있다. 적용 가능한 유동층 반응기의 구성으로, (a)는 고속유동층을 반응과 고체이송에 동시에 사용하는 경우로, 물 분해반응과 환원반응 중에서 반응속도가 낮은 반응을 기포유동층에서 조업하고 고속유동층을 반응속도가 높은 반응과 함께 고체순환에 이용하는 형태이다. (b)는 물 분해반응과 환원반응이 각각의 기포유동층에서 일어나며 고체이송을 위해 고속유동층을 추가로 사용하는 경우이다. 이와 같은 구성은 주로 두 반응(물 분해반응과 환원반응)의 반응속도가 낮거나, 충분한 체류시간 유지가 필요한 경우, 고체-기체의 물 비에 제한이 있는

경우에 사용된다. 한편 (c)는 두 반응기 사이의 고체순환 없이, 주입되는 기체를 교환하여 물 분해-환원 반응이 번갈아 일어나게 하는 공정구성으로 (b)와 같은 기포유동층-기포유동층 조건과 유사하지만, 고체순환을 위한 고속유동층이 필요하지 않고, 입자의 내마모도가 낮은 경우에 주로 사용할 수 있다. Fig. 3부터 5까지의 결과를 고려하면, 물 분해 반응기에서 수소생성율을 증가시키기 위해서는 유속이 낮고, 두 반응기 사이의 고체순환속도가 높아야 하므로 물 분해 반응기는 기포유동층에서 조업되어야 하며, 환원반응기로 주입되는 합성가스의 유속은 스팀 유속과 유사하므로 환원반응기 역시 기포유동층을 사용하여야 한다. 또한 두 반응기 사이의 고체순환속도를 높게 유지하기 위해서는 고속유동층을 이용한 고체이송이 필요하다. 결과적으로 Fig. 7(b)에 나타난 기포유동층-기포유동층-고속유동층 시스템이 금속매체 순환식 수소생산 시스템에 적합한 공정구성이다. 한편 기포유동층-기포유동층-고속유동층 시스템은 3개의 유동층이 연결된 형태이기 때문에 공정 운전이 비교적 어렵고, 고속유동층에 주입되는 기체의 동력소모가 많으며, 고속유동층을 이용한 고체순환에 의해 입자마모손실이 많다. 이와 같은 단점을 극복하기 위해 Fig. 7(c)의 기포유동층-기포유동층 시스템을 적용하는 것도 적극적으로 검토할 필요가 있다. 그림에는 2개의 반응기를 나타내었으나, 실제적인 공정에서는 물 분해반응과 환원반응 종료 후 반응기 내부의 기체교환을 위한 공정이 필요하므로 3개의 기포유동층이 동시에 사용되어야 한다.

#### 5. 결 론

금속매체 순환식 수소생산 시스템에 적용하기 위한 산소공여입자의 금속성분을 선정하였으며 조업조건 변화에 따른 물 분해반응기의 평형조성을 해석하여 적합한 조업조건을 선정하였다. 환원반응기에 도입되는 합성가스의 조성변화에 따른 반응열 해석을 통해, 금속매체 순환식 수소생



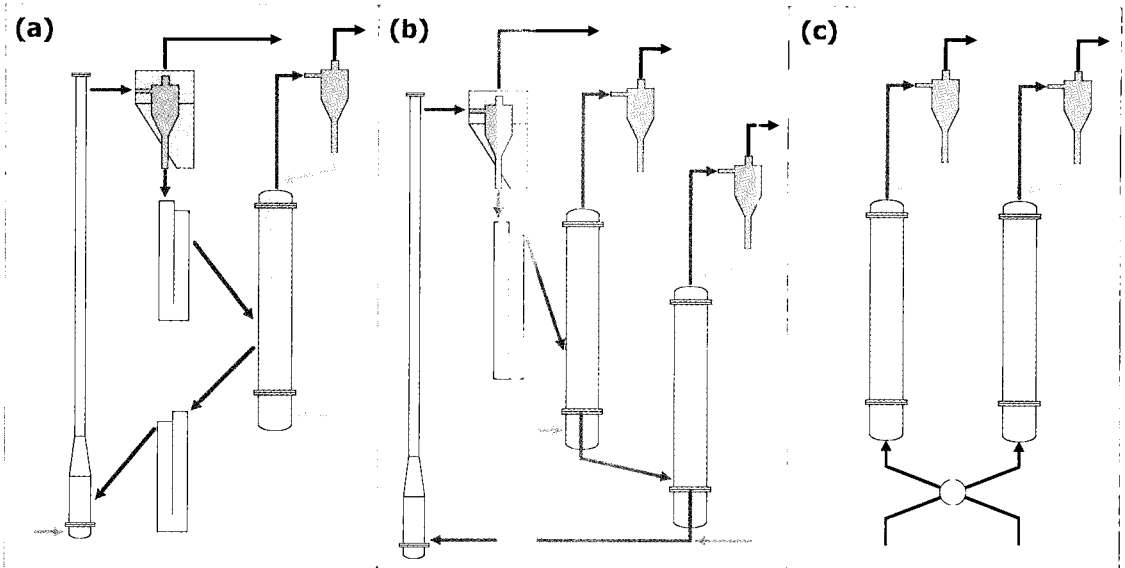


Fig. 7. Possible configuration of two interconnected fluidized bed system for chemical-looping hydrogen generator, (a) Transport-bubbling fluidized beds, (b) Bubbling, bubbling-transport fluidized beds, (c) bubbling-bubbling fluidized beds.

산 시스템의 에너지효율 증대를 위한 중질잔사유 가스화 합성가스의 최적조성을 선정하였다. 선정된 조업조건을 바탕으로 금속매체 순환식 수소생산 시스템에 적합한 공정구성을 선정하였으며 상세설계를 위한 기준을 마련하였다. 본 연구에서 얻어진 결론을 요약하면 다음과 같다.

- 1) 금속매체 순환식 수소생산시스템에 적용하기 위한 산소공여입자의 금속성분을 검토하였으며, Ni계 산소공여입자가 가장 적합한 것으로 나타났다.
- 2) 물 분해 반응기에서 수소생산율은 온도 및 스팀에 대한 Ni의 물 비가 증가함에 따라 증가하는 것으로 예측되었으며, 스팀에 대한 Ni의 물 비를 증가시키기 위해 스팀의 유속이 낮고, 두 반응기 사이의 고체순환속도가 높은 조건이 유리한 것으로 예측되었다. 한편 압력의 증가는 주어진 유속에서 스팀에 대한 Ni의 물 비를 감소시키는 효과를 나타내 수소생산율의 감소가 예상되며, 결과적으로 상업에서 조업

하는 것이 유리한 것으로 예측되었다.

- 3) 환원반응기에 주입되는 중질 잔사유 가스화 합성가스의 대표적인 조성을 고려하면 환원반응은 발열반응으로 나타났으며, 가스화반응의 조업조건 제어를 통해 합성가스 중의  $CH_4$  농도는 낮게,  $CO$ 는 높게 유지하는 것이 시스템의 열효율 측면에서 유리한 것으로 사료되었다.
- 4) 선정된 조업조건을 바탕으로 금속매체 순환식 수소생산 시스템의 공정구성을 검토하였으며 기포유동층-기포유동층-고속유동층이 조합된 공정구성이 가장 적합한 것으로 나타났다.

## 후 기

본 연구는 본 연구는 전력산업연구개발사업(금속매체 순환기술을 통한 수소생산 기술 개발)의 일환으로 수행되었습니다. 연구비 지원에 감사드립니다.

## 참고 문헌

- 1) R. Kothari, D. Buddhi, and R. L. Sawhney : "Sources and Technology for Hydrogen Production: a Review", Int. J. Global Energy Issues, Vol. 21, No. 1/2, 2004, pp. 154-178.
- 2) H. J. Ryu, D. H. Bae, K. H. Han, S. Y. Lee, G. T. Jin, and J. H. Choi : "Oxidation and Reduction Characteristics of Oxygen Carrier Particles and Reaction Kinetics by Unreacted Core Model", KJChE, Vol. 18, No. 6, 2001, pp. 831-837.
- 3) H. J. Ryu, N. Y. Lim, D. H. Bae, and G. T. Jin : "Carbon Deposition Characteristics and Regenerative Ability of Oxygen Carrier Particle for Chemical-Looping Combustion", KJChE, Vol. 20, No. 1, 2003, pp. 157-162.
- 4) H. J. Ryu, G. T. Jin, N. Y. Lim, and S. Y. Bae : "Reaction Characteristics of Five Kinds of Oxygen Carrier Particles for Chemical-Looping Combustor", Trans. of the Korea Hydrogen Society, Vol. 14, No. 1, 2003, pp. 24-34.
- 5) H. J. Ryu, D. H. Bae, and G. T. Jin : "Effect of Temperature on Reduction Reactivity of Oxygen Carrier Particle for Chemical -Looping Combustor in a Fixed Bed Reactor", KJChE, Vol. 20, No. 5, 2003, pp. 960-966.
- 6) H. J. Ryu, D. H. Bae, S. H. Jo, and G. T. Jin : "Oxidation and Reduction of Oxygen Carrier Particle for Chemical-Looping Combustor in a Fluidized Bed Reactor", The Ninth Asian Conference on Fluidized-Bed and Three-Phase Reactors, 2004, pp. 109-114.
- 7) X. Li, J. R. Grace, A. P. Watkinson, C. J. Lim, and A. Ergudenler : "Equilibrium Modeling of Gasification: a Free Energy Minimization Approach and Its Application to a Circulating Fluidized Bed Coal Gasifier", Fuel, Vol. 80, 2001, pp. 195-207.
- 8) J. R. Grace, X. Bi, and C. J. Lim : "Equilibrium Modelling of Catalytic Steam Reforming of Methane in Membrane Reactors with Oxygen Addition", Catalysis Today, Vol. 64, 2001, pp. 141-149.
- 9) H. J. Ryu and G. T. Jin : "Criteria for Selection of Metal Component in Oxygen Carrier Particles for Chemical-Looping Combustor", Korean Chem. Eng. Res., Vol. 42, No. 5, 2004, pp. 588-597.
- 10) H. J. Ryu and G. T. Jin : "Conceptual Design of 50kW thermal Chemical-Looping Combustor and Analysis of Variables", Energy Eng. J., Vol. 12, No. 4, 2003, pp. 289-301.