

황-요오드 수소 생산 공정의 분젠 반응 부분에서 부반응 제어

이광진*, 홍동우*, 김영호*[†], 박주식**, 배기광**

*충남대학교 공과대학 정밀공업화학과, BK21-에너지환경소재사업단, **한국에너지기술연구원

The Control of Side Reactions in Bunsen Reaction Section of Sulfur-Iodine Hydrogen Production Process

KWANGJIN LEE*, DONGWOO HONG*, YOUNGHO KIM*[†], CHUSIK PARK**, KIKWANG BAE**

*Department of Fine Chemical Engineering and Chemistry, BK21-E²M, Chungnam National Univ., Daejeon 305-764, Korea

**Korea Institute of Energy Research, Daejeon 305-343, Korea

ABSTRACT

For continuous operation of the sulfur-iodine(SI) thermochemical cycle, which is expected practical method for massive hydrogen production, suggesting operation conditions at steady state is very important. Especially, in the Bunsen reaction section, the Bunsen reaction as well as side reactions is occurring simultaneously. Therefore, we studied on the relation between the variation of compositions in product solution and side reactions. The experiments for Bunsen reaction were carried out in the temperature range, from 268 to 353 K, and in the I₂/H₂O molar ratio of 0.094~0.297 under a continuous flow of SO₂ gas. As the result, sulfur formed predominantly with increasing temperature and decreasing I₂/H₂O molar ratios. The molar ratios of H₂O/H₂SO₄ and HI/H₂SO₄ in global system were decreased as the more side reaction occurred. A side reactions did not appear at I₂/H₂O molar ratios, saturated with I₂, irrespective of the temperature change. We concluded that it caused by the increasing stability of an I₂·H⁺ complex and a steric hindrance with increasing I₂/HI molar ratios.

KEY WORDS : Sulfur-Iodine cycle(SI 사이클), Hydrogen production(수소 제조), Bunsen reaction(분젠 반응), Side reactions(부반응), Phase separation(상 분리).

1. 서 론

세계는 에너지 공황에 대비하기 위하여 고갈되어 가는 화석연료를 신 에너지 및 재생 에너지로

대체하고자 노력하고 있다. 신·재생 에너지는 화석 연료와 달리 고갈되지 않으며 사용 후 이산화탄소의 발생이 거의 없다. 따라서 신·재생 에너지의 상용화는 에너지 및 환경 문제를 해결할 수 있는 방법으로 기대된다

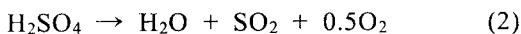
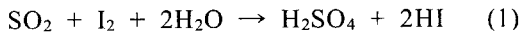
신·재생 에너지로서 수소는 연소 후 물과 열만

[†]Corresponding author : yh_kim@cnu.ac.kr

을 생성한다. 특히, 수소가 태양 및 원자력 열원과 같은 1차 에너지를 이용하여 물로부터 제조된다면, 선순환 구조의 청정에너지 시스템의 달성이 가능하기 때문에 이를 위한 많은 기술들이 개발되고 있다.

SI 열화학 수소 제조 사이클¹²⁾은 원자력 발전의 초고온 가스열(VHTR; Very High Temperature Reactor)와 연계한 열화학적 물 분해 수소 제조법³⁾의 하나로 약 50%의 효율이 가능한 것으로 알려져 있으며^{4,7)}, 일본의 JAEA(Japan Atomic Energy Agency)는 Bench 규모의 폐사이클 연속 운전을 성공함에 따라⁸⁾ 실현 가능성이 큰 기술로 평가되고 있다.

SI 사이클은 다음과 같은 세 단계의 반응으로부터 물의 직접 열분해보다 낮은 온도에서 수소 제조가 가능하다.



(1)식은 분젠(Bunsen) 반응으로 H₂O가 SO₂ 및 I₂와 반응하여 H₂SO₄와 HI를 생성한다. 분젠 반응을 위하여 과량의 I₂를 넣으면, 고밀도의 HI_x 착화합물이 형성되어 HI_x 상과 H₂SO₄ 상으로 상 분리가 발생된다. 분리된 각 상은 (2)식의 H₂SO₄ 분해 반응과 (3)식의 HI 분해 반응으로 공급되어 분해된다. 이때, 수소 및 산소를 제외한 분해 산물은 다시 분젠 반응으로 순환되기 때문에 분젠 반응으로부터 생성된 HI_x 상과 H₂SO₄ 상의 조성을 일정하게 조작하는 기술은 SI 사이클의 연속적인 운전을 위해서 매우 중요하다.

연속 운전을 위하여 분젠 반응은 다음과 같은 조건이 요구된다. 과량의 I₂를 첨가하여 상 분리가 발생하도록 하고(이때, I₂가 석출되면 안 된다.) 분리된 각 상내 불순물은 최소화 되어야 한다. 또한 황(S) 또는 황화수소(H₂S) 등을 생성하는 부반응이

발생되지 않도록 해야 한다.

한편, Sakurai 등⁹⁾은 부반응에 대한 실험적인 연구를 진행하여 부반응 발생 조건 및 관계식을 도출해 내었다. 그러나 부반응의 발생 조건을 목적으로 하여 2-액상 분리 용액과의 유기적인 관찰은 이루어지지 않았다.

본 실험실에서는 분젠 반응을 진행하고 이로부터 운전 가능 범위(상 분리 시작점 < 운전 가능 범위 ≤ I₂ 포화점) 및 불순물과 관련된 최적의 운전 조건에 관하여 보고하였다¹⁰⁾. 그러나 부반응과 관련된 결과는 보고된 바 없었다.

따라서 본 연구에서는 실제 공정과 유사한 분젠 반응을 진행하고 부반응의 발생과 부반응으로 인한 생성 용액의 조성 변화를 연구했으며, 더 나아가 HI_x 형성으로 부반응이 억제되는 원리를 고찰하여 연속공정을 위한 조건을 제안하고자 하였다. 부반응의 형성 조건은 I₂/H₂O=0.094 몰 비에서 시간(15, 30, 45 분) 및 온도(268~353 K)에서 관찰했으며, 298 K 및 340 분 실험에서는 I₂/H₂O 몰 비(I₂/H₂O=0.109~0.234 몰 비)에 따른 부반응 발생을 관찰하였다. 또한 I₂/H₂O=0.109~0.297의 몰 비 범위 및 298~333 K에서는 생성된 가 상의 정량 분석으로부터 부반응과 상 분리 용액의 관계를 자세히 연구하였다.

2. 실험

Fig. 1은 분젠 반응 및 상 분리를 위한 실험 장치의 개략도이다. 350 mL 부피의 반응기는 관찰이 용이하도록 유리로 구성하였으며 유리 이외의 부분은 부식 방지를 위하여 테프론으로 코팅 처리하였다. 또한 기계적 교반방식을 이용하여 과량의 I₂가 빠르게 용해되도록 하였고 항온조로부터 일정한 온도로 조절된 물이 반응기 외부를 순환할 수 있도록 하여 반응기의 온도를 일정하게 유지했다.

반응을 위하여 H₂O(초순수) 50 g과 H₂O에 대하여 I₂/H₂O=0.094~0.297 몰 비로 계산된 I₂(99 wt%, Junsei)를 넣고 250 rpm으로 교반하였다. 반응기 내

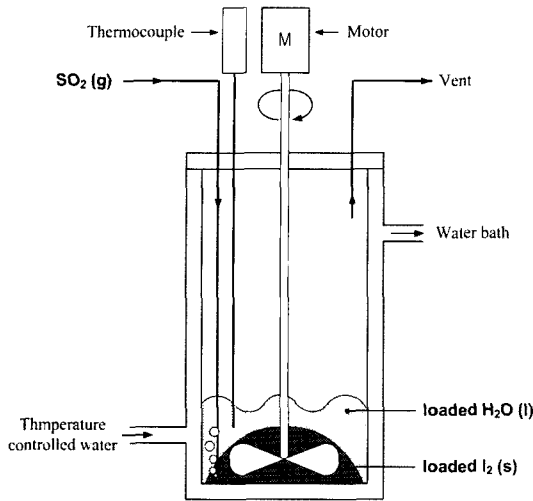


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus for the Bunsen reaction

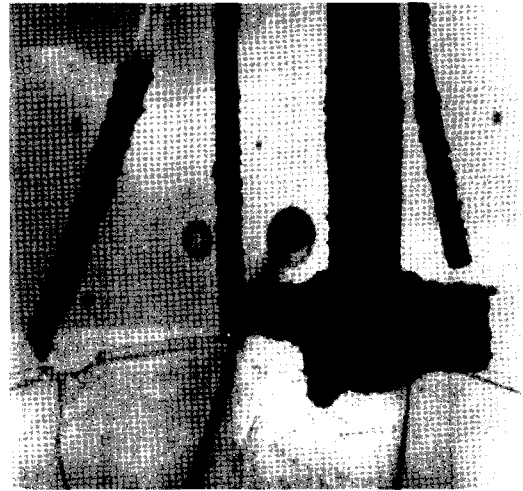


Fig. 2 The picture of produced sulfur (level 3)

부의 온도가 설정 온도(268~353 K)에 도달했을 때, SO₂(99.95 vol%)를 110 mL/min의 유속으로 공급하면서 반응을 시작하였다. 반응 시간은 시간에 따른 부반응 발생 정도를 관찰하기 위하여 15, 30, 45 분, 평형 조성을 관찰을 위하여 340 분으로 설정했다. 반응이 종료되면 생성된 용액을 100 mL 메스실린더로 옮겨 상 분리 여부 및 고체 상 I₂의 존재 여부를 확인하였다. 2-액상 분리가 관찰된 경우, 피펫을 이용하여 각 상을 채취한 다음 무게를 측정된 뒤 조성 분석을 실행했으며, 전체계의 조성은 각 상 조성의 합으로 나타내었다.

HI와 I₂의 조성은 각각 AgNO₃ 용액과 Na₂S₂O₃ 용액으로 I⁻ 및 I₂를 적정하여 결정하였고 H₂SO₄는 NaOH 용액으로 H⁺를 적정한 뒤 I⁻의 적정 값을 제외하여 조성을 결정하였다. 마지막으로 H₂O의 조성은 전체 시료의 무게에 대한 물지 수지를 이용하여 결정하였다. 정확한 적정을 위해 자동 전위차 적정기(Automatic Potentiometric Titrator, KEMAT-510)와 각 적정 방법에 따른 적절한 전극들(Acid-base titration electrode; KEM C-171, Redox titration electrode; KEM C-272, Precipitation titration electrode; KEM C-373)이 사용되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 부반응의 형성 조건

분젠 반응의 부반응은 저농도의 I₂ 조건에서 우세하게 진행되는 것으로 보고된다⁹⁾. 따라서 상 분리가 발생하지 않는 낮은 농도의 I₂ 조성 (I₂/H₂O=0.094 몰 비)으로부터 온도 및 I₂/H₂O 몰 비에 따른 부반응 발생량을 육안으로 관찰했다.

Fig. 2는 교반기 등에 과량 생성(level 3)된 황을 촬영한 사진이다. 과량 생성된 황은 교반기뿐만 아니라 반응기 내부에도 상당량이 형성되기 때문에 정량적인 측정이 어렵다. 따라서 육안을 이용하여 부반응의 발생 정도를 관찰했다. 부반응의 발생 정도는 ‘부반응 없음(X)’, ‘소량 생성(1)’, ‘중간 생성(2)’, ‘과량 생성(3)’, 으로 분류하였고 각 실험마다 기록하여 Table 1에 나타내었다.

Table 1에 따르면 반응 초기에는 황의 형성이 모든 온도 조건에서 관찰되지 않았다. 그러나 반응이 진행됨에 따라 30 분에는 338, 353 K의 고온 조건에서 황이 소량 관찰되기 시작하였고 45 분에는 313, 338, 353 K의 순으로 각각 1, 2, 2 단계의 양에 해당하는 황이 형성되었다. 시간에 따라서는 고온부터 부반응이 진행되었으므로 분젠 반응에서

Table 1 Level of produced sulfur on temperature and composition (I₂/H₂O molar ratio)

Level of produced sulfur						
Time	Temperature (molar ratio of I ₂ /H ₂ O = 0.094)					
	268 K	283 K	298 K	313 K	338 K	353 K
15 min	x	x	x	x	x	x
30 min	x	x	x	x	1	1
45 min	x	x	x	1	2	2

Time	The molar ratio of I ₂ /H ₂ O (298 K)					
	0.109	0.125	0.156	0.187	0.219	0.234
340 min	3	3	2	1	x	x

Formation level; x: no, 1: little, 2: normal, 3 : much

부반응은 고온에서 우세하게 진행된다고 할 수 있다.

한편, 2-액상 분리 영역 내의 I₂/H₂O 몰 비에 따른 황의 형성 결과는 이전의 연구 결과¹⁰⁾와 같이 I₂/H₂O 비율이 낮을수록 과량으로 발생되었다. 298 K에서 340 분간 반응한 결과 낮은 I₂/H₂O 몰 비 (I₂/H₂O=0.109, 0.125 몰 비) 조건으로부터 황이 과량 생성되었으며 높은 I₂/H₂O 몰 비(I₂/H₂O=0.234 몰 비)에서는 황의 형성이 관찰되지 않았다.

한편, 부반응 생성물 중 H₂S에 관한 분석은 검지관(GASTEC, 4L Hydrogen Sulfide)을 이용하여 측정을 시도했으나 반응 초, 중, 후반에 모두 H₂S가 검출되지 않았다. SO₂가 연속적으로 공급되고 빠져나가는 시스템 특성 상 기체인 H₂S의 측정이 어려운 것으로 판단된다.

3.2 조성에 대한 부반응의 영향

Fig. 3은 분젠 반응으로부터 생성된 용액의 전체 계 내에 존재하는 I₂ 및 H₂O 성분의 양적인 변화를 관찰하기 위해 운전 가능 범위의 I₂/H₂SO₄ 몰 비 및 H₂O/H₂SO₄ 몰 비를 나타낸 것이다. Fig. 3에 따르면 온도의 증가에 따라 I₂/H₂SO₄ 몰 비 및 H₂O/H₂SO₄ 몰 비의 기울기가 증가하고 있다; 298, 313 및 333 K에서 포화 조성에서 I₂/H₂SO₄ 몰 비는 각각 0.52, 1.50 및 3.25 이며, H₂O/H₂SO₄ 몰 비는 각각 3.91, 8.03 및 12.54 이다. 그러나 I₂/H₂O 몰 비

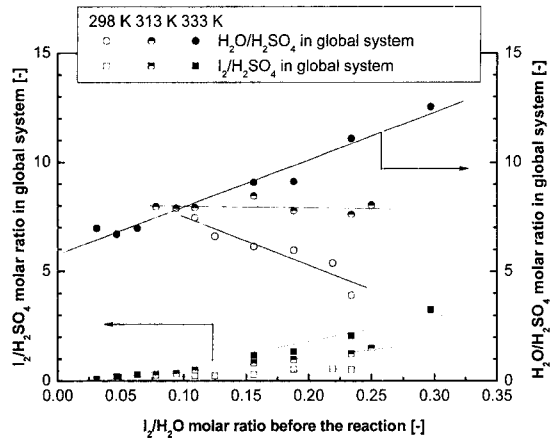
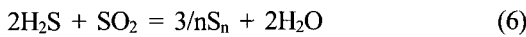
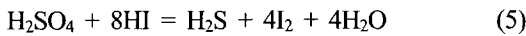
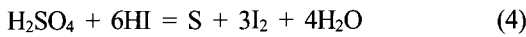


Fig. 3 Effects of the I₂/H₂O molar ratio and temperature on the I₂/H₂SO₄ and H₂O/H₂SO₄ molar ratio in global system

의 증가에 대하여, I₂/H₂SO₄의 몰 비는 모든 온도 영역에서 증가하고 있는 반면, H₂O/H₂SO₄ 몰 비는 298 K에서는 감소되고 313 K에서는 일정하며 오직 333 K에서만 증가되고 있다. 이와 같은 현상은 SO₂의 용해도와 부반응에 의해 나타나는 것으로 판단된다. 먼저, 온도 증가에 따른 I₂/H₂SO₄ 몰 비 및 H₂O/H₂SO₄ 몰 비의 기울기 증가는 SO₂의 용해도 감소에 기인한다. 온도 증가에 의한 SO₂의 용해도 감소는 H₂SO₄의 생성량을 감소시키고 상대적으로 반응하지 않고 남아있는 I₂ 및 H₂O는 증가되므로 H₂O/H₂SO₄ 몰 비 및 I₂/H₂SO₄ 몰 비의 기울기가 증가되는 것이다. 즉, 분젠 반응으로부터 생성되는 HI 및 H₂SO₄의 양은 온도 증가에 따라 감소한다. 다음으로, I₂/H₂O 몰 비에 따른 H₂O/H₂SO₄ 몰 비의 기울기가 온도 증가(298~333 K)에 따라 음(-)의 값에서 양(+의 값으로 변하는 이유는 온도에 따라 다르게 나타나는 반응 현상으로 고려할 수 있다. 기울기가 음(-)의 값을 나타내는 298 K의 경우, I₂/H₂O 몰 비의 증가에 따라 (1)식의 분젠 반응이 주로 진행된다. 즉, H₂SO₄의 생성량이 점차적으로 증가하고 이에 따라 미반응 H₂O의 양이 상대적으로 감소함으로써 전체적으로 H₂O/H₂SO₄ 몰 비는 감소하는 경향을 나타내는 것이다. 333 K에서 기울기가 양(+의 값을 나타내는 원인은 부반응 현상

과 관련된다. I₂/H₂O 몰 비의 증가에 따라 H₂SO₄의 생성량은 점차적으로 감소하는 경향을 나타내며, 이것은 I₂/H₂O 몰 비가 낮을수록 주로 분젠 반응과 함께 Sakurai 등⁹⁾에 의해 제안된 (4)식 또는 (5), (6)식의 황 형성 반응(황 형성이 육안으로 다량 관찰되었음)이 크게 진행되기 때문인 것으로 보인다. 부반응이 진행되면 (1)식으로 부터 생성된 H₂SO₄와 HI는 (4)식의 반응으로 인하여 S, I₂ 및 H₂O를 형성한다. (4)식에 의해 생성된 I₂와 H₂O는 연속적으로 공급되는 SO₂와 다시 (1)식의 반응을 진행한다. 이와 같은 과정이 반복되면 반응 비에 따라 HI의 생성량은 감소하는 반면, H₂SO₄ 생성량은 증가하기 때문에 낮은 I₂/H₂O 몰 비에서 H₂O/H₂SO₄ 몰 비는 감소하게 된다.



그러나 333 K에서도 높은 I₂/H₂O 몰 비(약 0.3의 포화점 부근)의 경우, 부반응은 거의 발생하지 않는다; 생성물인 HI/H₂SO₄의 몰 비는 (1)식의 분젠 반응이 주요 반응임을 의미하듯이 약 2의 값을 나타내며, S의 형성은 관찰할 수 없었다. 즉, I₂/H₂O 몰 비가 증가함에 따라 부반응은 점차적으로 감소한다는 것을 의미한다.

3.3 분젠 반응의 HI/H₂SO₄ 몰 비

분젠 반응 생성물인 HI와 H₂SO₄는 I₂/H₂O의 몰 비에 따라 생성비가 변한다. Fig. 4는 I₂/H₂O의 몰 비에 따른 전체계의 HI/H₂SO₄ 생성 비 변화를 온도별로 나타낸 것이다. Fig. 4에 의하면 온도와 관계없이 요오드 포화 조성의 HI/H₂SO₄ 몰 비는 분젠 반응의 (1)식의 양론비인 약 2의 값을 따른다. 그러나 상 분리 시작 지점의 HI/H₂SO₄ 몰 비는 298, 313 및 333 K에서 각각 약 1.51, 0.92 및 0.27로 온

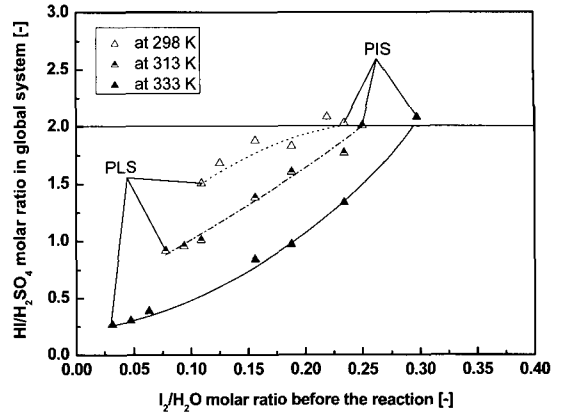


Fig. 4 HI/H₂SO₄ production molar ratio in global system on the I₂/H₂O molar ratio and temperature; PIS: point at which I₂ saturates, PLS: point at which 2-liquid phase separation starts

도의 증가에 따라 감소한다. I₂/H₂O 몰 비가 동일한 경우에도 온도 증가에 따라 HI/H₂SO₄ 생성비는 2로부터 멀어지며, 이것은 (4)~(6)식으로 표현되는 부반응과 관련된 현상으로 생각된다. I₂의 비율이 감소함에 따라 부반응이 심하게 진행되어 S를 형성하고 이 때 H₂SO₄에 비해 6~8 배의 HI가 더 소모되므로 HI/H₂SO₄ 몰 비는 감소하는 것으로 보인다.

340 분 반응 후 평형에 도달한 분젠 반응 생성 용액의 황의 생성 정도는 Table 1과 동일한 경향으로 발생되었다; 황은 상 분리 시작 지점에서 가장 많이 생성 되었으며 I₂/H₂O 몰 비 증가에 따라 발생량이 감소하여 요오드 포화 조성에서는 관찰되지 않았다. 또한, 같은 조성에서는 온도가 높을수록 많은 황이 생성되었다. SI 공정의 연속 운전을 위해서 분젠 반응 공정은 부반응이 없는 조건에서 운전될 것이다. 연속 운전을 위한 분젠 반응 조건으로서 온도와 관계없이 황이 발생하지 않는 요오드 포화 조성을 제안할 수 있다. 이 조성에서는 부반응이 발생하지 않기 때문에 두 산의 생성비가 양론 비를 따르고 H₂SO₄ 상과 HI_x 상의 부피 비가 일정하게 분리되므로 각 상은 다음 공정을 위해 일정한 조성과 유속으로 공급할 수 있다. 따라서 정상 상태의 운전이 가능하고 일정한 비율로 수소

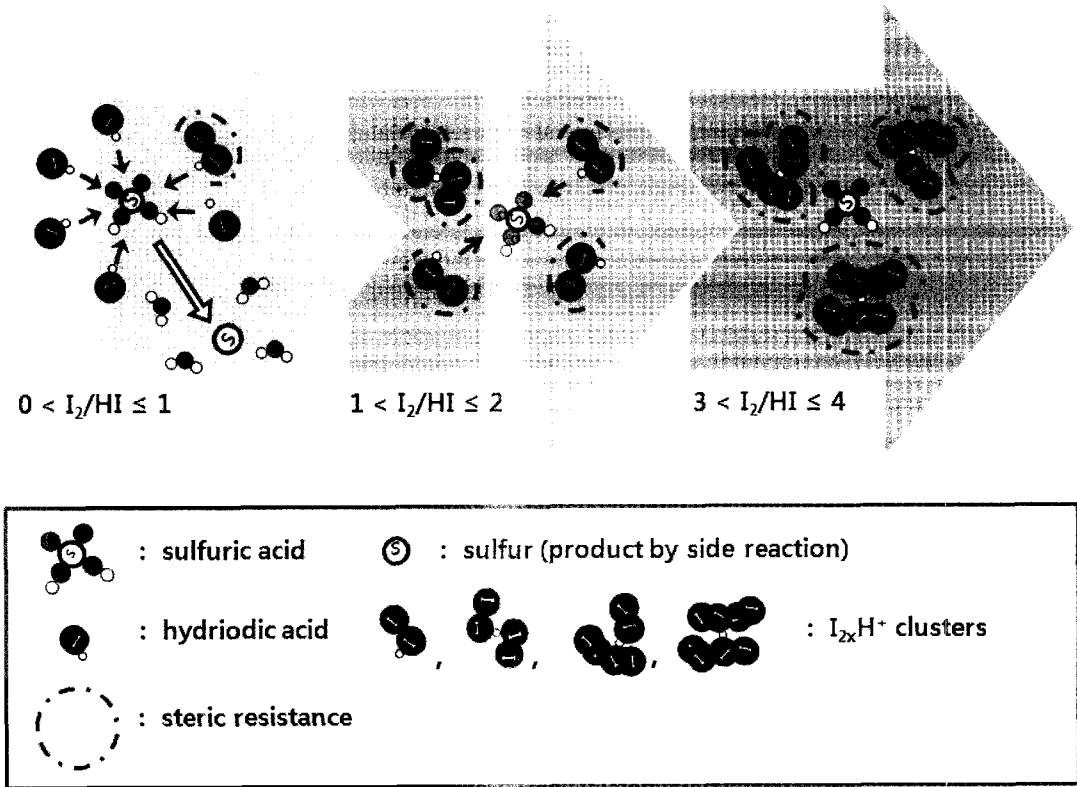


Fig. 5 Conceptual illustration for principles of controlling S formation as formation of $I_{2x}H^+$

를 생산할 수 있다. 또한 HI/H₂SO₄ 생성비가 일정한 것을 이용하여 (7)~(9)식과 같이 H₂SO₄, HI, 및 I₂ 분율(H₂O를 제외하고 계산)의 예측도 가능하다.

$$H_2SO_4 \text{ fraction} = x \quad (7)$$

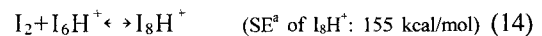
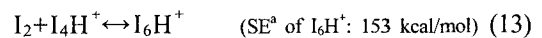
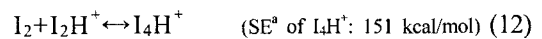
$$HI \text{ fraction} = 2x \quad (8)$$

$$I_2 \text{ fraction} = 1-3x \quad (9)$$

3.4 $I_{2x}H^+$ 의 형성과 부반응 억제

Calabrese 등¹¹⁾은 이론적인 연구를 통하여 $I_{2x}H^+$ 구조의 착물이 다른 구조의 착물(H₂OI₂⁺, H₃OI₂⁺, I₂OH⁺ 등)보다 안정한 것으로 보고했다. 이때, $I_{2x}H^+$ 구조의 착물은 (10)~(14)식의 과정으로 형성되며, Le Chatlier's principle에 의하여 낮은 pH와 높은 I₂

농도에서 형성이 유리한 것으로 보고하고 있다. 분젠 반응 용액은 HI, H₂SO₄가 생성되어 pH가 낮으며 과량의 I₂가 첨가되기 때문에 착물 형성에 유리한 조건을 만족하며, I₂/H₂O의 몰 비 증가에 따라 I₂/HI 몰 비가 증가하므로 I₄H⁺, I₆H⁺ 및 I₈H⁺와 같이 더 큰 착물의 형성도 가능하다.



^a: Stabilization Energy

모든 온도에서 I₂/H₂O의 몰 비 증가에 따라 부반응이 억제되는 원인은 위와 같은 착물의 형성에 기인한 결과인 것으로 판단된다. Fig. 5는 Calabrese 등¹¹⁾의 연구 결과를 기초로 I_{2x}H⁺ 구조의 착물이 형성됨에 따라 S 형성이 억제되는 원리를 개념적으로 표현한 것이다. I_{2x}H⁺ 착물의 형성은 화학적인 면과 물리적인 면에서 S 형성을 억제하는 것으로 제안할 수 있다. 먼저 화학적으로는, HI의 H⁺는 I₂와 착물 형성하고, 착물 형성을 통해 보다 안정된 H⁺는 H₂SO₄ 및 HSO₄⁻ 내의 S에 대한 공격력이 약화되는 것으로 생각된다. 또한 물리적인 면에서는, 착물을 형성한 H⁺는 I₂에 의해 입체적으로 둘러싸여 S와의 충돌이 제한되는 것으로 생각된다. 따라서 I₂/HI 몰 비의 증가에 따라 큰 착물이 형성될수록, S의 형성은 보다 강력하게 제한되는 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서 SI 열화학 수소 제조 공정의 연속 운전을 위하여 분젠 반응의 부반응 현상을 고찰하여 부반응의 발생 조건, 각 상의 조성에 미치는 부반응의 영향, 부반응 제어 원리에 대한 발전된 결과를 얻을 수 있었다. 부반응 발생 조건은 15, 30, 45, 340 분 동안 268~353 K 및 I₂/H₂O=0.094~0.234 몰 비에서 관찰했으며, 부반응의 영향과 억제 조건은 I₂/H₂O=0.109~0.297의 몰 비 범위 및 298~333 K에서 연구되었다. 결론은 다음과 같이 요약된다.

- 1) I₂/H₂O 몰 비를 고정하고 SO₂를 연속적으로 공급한 분젠 반응에서 I₂/H₂O 몰 비가 낮고 온도가 높을수록 분젠 반응의 부반응 생성물인 황(S)이 과량으로 생성되었으며 저온 영역 및 I₂/H₂O=0.219 몰 비(298 K) 이상에서는 황이 형성되지 않았다.

- 2) 분젠 반응으로 생성된 H₂SO₄와 HI는 부반응 발생 조건에서 반응하여 S, I₂ 및 H₂O를 형성한다. 이때 생성된 I₂와 H₂O는 연속적으로 공급되는 SO₂와 만나 다시 분젠 반응이 진행된다. 이 과정에서 H₂SO₄는 생성되고 HI는 소모되므로 부반응이 진행 될수록 전체계의 H₂O/H₂SO₄ 및 HI/H₂SO₄ 몰 비는 감소되는 것으로 사료된다.
- 3) SI 열화학 수소 제조 공정의 연속 운전을 위한 분젠 반응 운전 조건으로 온도와 관계없이 요오드 포화 조성을 제안할 수 있다. 요오드 포화 조성에서는 부반응(S 형성)이 진행되는 것을 방지할 수 있으며 HI/H₂SO₄=2 몰 비로 일정하게 생성되는 용액으로부터 정상 상태의 연속 운전이 가능할 수 있다.
- 4) I₂/H₂O 몰 비가 증가할 때 황의 형성이 억제되는 것은 두 가지 이유로 볼 수 있다. I_{2x}H⁺ 착물 형성으로 인한 H⁺의 안정화 및 H⁺를 둘러싸는 I₂에 의한 S 성분과의 충돌 기회의 감소에 따라 황 형성이 억제되는 것으로 사료된다.

후 기

본 연구는 "원자력수소 핵심기술개발사업"의 일환으로 추진된 것이며 과학기술부의 재정지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 1) J. H. Norman, G. E. Besenbruch, and D. R. O'keefe, "Thermochemical water-splitting for hydrogen production", GRI-80/0105, Gas Research Institute, 1981.
- 2) J. H. Norman, G. E. Besenbruch, L. C. Brown, D. R. O'Keefe, and C. L. Allen, "Thermochemical water-splitting cycle: bench-scale investigations and process engineering", GA-A 16713, 1982.
- 3) J. E. Funk, "Thermochemical hydrogen production: past and present", Int. J. Hydrogen

- Energy, Vol. 26, 2001, pp. 185-190.
- 4) K. Onuki, H. Nakajima, I. Ioka, M. Futakawa, and S. Shimizu, "IS process for thermochemical hydrogen production", JAERI Review 94-006, 1994.
 - 5) S. Kasahara, G. J. Hwang, H. Nakajima, H. S. Choi, K. Onuki, and M. Nomura, "Effects of process parameters of the IS process on total thermal efficiency to produce hydrogen from water", J. Chem. Eng. Japan, Vol. 36, 2003, pp. 887-899.
 - 6) S. Kasahara, S. Kubo, K. Onuki, and M. Nomura, "Thermal efficiency evaluation of HI synthesis/concentration procedures in the thermochemical water splitting IS process", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 29, 2004, pp. 579-587.
 - 7) S. Goldstein, J. M. Borgard, and X. Vitart, "Upper bound and best estimate of the efficiency of the iodine sulfur cycle", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 30, 2005, pp. 619-626.
 - 8) S. Kubo, H. Nakajima, S. Kasahara, S. Higashi, T. Masaki, H. Abe, and K. Onuki, "A demonstration study on a closed cycle hydrogen production by the thermochemical water-splitting iodine-sulfur process", Nucl. Eng. Des., Vol. 233, 2004, pp. 347-354.
 - 9) M. Sakurai, H. Nakajima, R. Amir, K. Onuki, and S. Shimizu, "Experimental study on side-reaction occurrence condition in the iodine-sulfur thermochemical hydrogen production process", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 25, 2000, pp. 613-619.
 - 10) 이광진, 김영호, 박주식, 배기광, "SI 열화학 수소 제조 공정에서 분젠 반응을 통한 상 분리 특성", 한국수소 및 신에너지학회 논문집, Vol. 19, No. 5, 2008, pp. 386-393.
 - 11) V. T. Calabrese and A. Khan, "Polyiodine and polyiodide species in an aqueous solution of iodine +KI: theoretical and experimental studies", J. Phys. Chem, A, Vol. 104, 2000, pp. 1287-1292.