

## SI 열화학사이클 황산분해공정의 Bench-scale 상압 실험

전동근\*, 이기용\*\*, 김홍곤\*, 김창수<sup>†</sup>

\*한국과학기술연구원 에너지본부, \*\*미주리 콜롬비아 대학 화학공학과

### Bench-scale Test of Sulfuric Acid Decomposition Process in SI Thermochemical Cycle at Ambient Pressure

DONGKEUN JEON\*, KIYONG LEE\*\*, HONGGON KIM\*, CHANGSOO KIM<sup>†</sup>

\*Energy Division, Korea Institute of Science and Technology, Hawokgok-dong 39-1, Sungbuk-gu, Seoul, 136-791, Korea

\*\*Department of Chemical Engineering, University of Missouri, Columbia, MO65211, U.S.A.

#### ABSTRACT

The sulfur-iodine (SI) thermochemical water splitting cycle is one of promising hydrogen production methods from water using high-temperature heat generated from a high temperature gas-cooled nuclear reactor (HTGR). The SI cycle consists of three main units, such as Bunsen reaction, HI decomposition, and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> decomposition. The feasibility of continuous operation of a series of subunits for H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> decomposition was investigated with a bench-scale facility working at ambient pressure. It showed stable and reproducible H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> decomposition by steadily producing SO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> corresponding to a capacity of 1 mol/h H<sub>2</sub> for 24 hrs.

**KEY WORDS** : Hydrogen(수소), Thermochemical water splitting cycle(열화학적 물분해 사이클), SI cycle(SI 사이클), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> decomposition(황산분해), Bench-scale test(벤치 테스트)

#### 1. 서 론

수소에너지는 현대사회가 직면한 화석에너지 고갈 문제, 과도한 화석에너지 사용에 따른 이산화탄소(CO<sub>2</sub>) 배출량 증가와 이에 따른 지구 기후변화 문제 해결에 기여할 대체에너지로 각광받고 있다. 즉, 수소에너지 기술의 발전은 수소를 원료로 사용하여 전기를 발생시키는 연료전지나 수소를 연소시켜 구동하는 수소엔진의 실현을 유도하고 있다. 수소 제

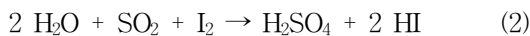
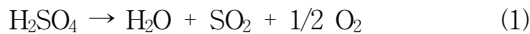
조 방법에는 고온에서 화석연료와 물을 반응시키는 수증기 개질(steam reforming), 수성가스화(water-gas shift reaction) 등 화석연료에서 제조하는 방법, 전기로 물을 전기분해하여 제조하는 방법, 고온 열을 이용하여 여러 단계의 화학반응을 통해 물을 분해하여 제조하는 열화학적 물 분해법(thermochemical water splitting) 등이 있다. 수증기 개질이나 수성가스화는 수소를 대량으로 제조할 수 있고 수소 제조의 에너지효율이 높은 기술이지만 수소와 함께 CO, CO<sub>2</sub>가 배출되므로 궁극적으로 추구할 방법은 아니다. 일반적인 물의 전기분해 기술, 예로 알칼리

<sup>†</sup>Corresponding author : mizzou333@kist.re.kr

[ 접수일 : 2011.2.2 수정일 : 2011.3.31 게재확정일 : 2011.4.22 ]

수전해법은 잘 알려진 기술이나 에너지효율이 낮은 단점이 있다. 에너지효율을 개선하기 위해 700°C 이상의 온도에서 전기분해하는 고온 수전해(high-temperature steam electrolysis) 기술이 개발되고 있다. 열화학적 물 분해법은 1000°C 이내의 온도에서 진행되는 여러 단계의 반응을 거쳐 물을 화학적으로 분해하여 수소와 산소를 만드는 방법으로, 에너지변환효율이 높고 대량으로 수소 제조가 가능한 방법으로 평가되고 있다. 이 때 물 이외의 화학종들은 밀폐된 반응루프 내에서 지속적으로 순환하여 원료 또는 생성물로 사용되고 재생되므로 이 공정을 사이클(cycle)이라 부른다<sup>1-3)</sup>. 열화학사이클은 선택한 화학반응의 종류와 조합에 따라 다양하게 구성될 수 있는데, 현재까지 제안된 사이클이 400개를 상회한다. 열화학사이클도 에너지효율 개선을 위해 각 반응의 전환효율을 높이는 노력이 진행 중이다. 물의 전기분해법과 열화학사이클의 장점을 결합한 열화학-전기 하이브리드 사이클도 제안되어 있으며 수소 제조 효율을 높이는 연구가 진행 중이다<sup>4)</sup>.

열화학사이클 중 황과 요오드를 이용하는 SI 열화학사이클(sulfur-iodine thermochemical cycle)은 이론적 열-수소 전환효율이 50%를 상회하는 고효율 사이클로 평가되어 실용화에 대한 기대가 크다<sup>5-7)</sup>. SI 열화학사이클은 General Atomics(GA, 미국)사가 1980년대 초에 제안한 기술로 아래의 황산분해 반응, Bunsen 반응, HI 분해반응 등 3개 반응으로 구성된다.



식 (1)의 황산분해반응은 흡열반응으로 800~950°C의 고온에서 촉매반응에 의해 진행되고, 식 (2)의 Bunsen 반응은 발열반응으로 무촉매 상태로 80~120°C에서 진행되며, 식 (3)의 HI 분해반응은 흡열반응으로 400~450°C에서 촉매반응에 의해 진행된다<sup>8)</sup>. 따라서 SI 열화학사이클 전 공정 중 황산분해

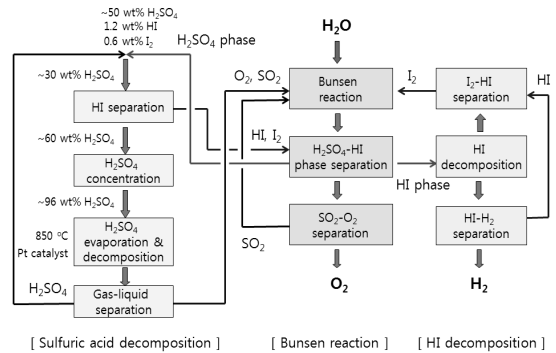


Fig. 1 Subunits and process flows in SI thermochemical cycle proposed by General Atomics<sup>6)</sup>

반응이 가장 높은 온도의 열을 이용하는 부분이며, 이를 위한 800~950°C의 열은 집광된 태양에너지<sup>9)</sup> 또는 원자력 고온가스로(high temperature gas-cooled nuclear reactor: HTGR)에서 발생하는 열을 이용하는 방안이 고려되고 있다<sup>10)</sup>. 미국 GA 사가 제안한 SI 열화학사이클의 구성과 작동원리를 Fig. 1에 예시하였다. 황산분해반응공정에는 Bunsen 반응 후 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HI, I<sub>2</sub> 혼합 수용액의 액-액 상분리(phase separation)에서 상층으로 분리된 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-rich phase에서 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 HI/I<sub>2</sub>를 분리하는 HI/I<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 분리부, 낮은 농도의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 95 wt% 이상으로 농축하는 황산농축부, 농황산을 기화시켜 H<sub>2</sub>O, SO<sub>3</sub>로 분해하는 황산증발부, 기체 SO<sub>3</sub>를 촉매를 이용하여 SO<sub>2</sub>와 O<sub>2</sub>로 분해하는 황산분해부, 생성된 SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>를 미반응의 SO<sub>3</sub>와 H<sub>2</sub>O로부터 분리하는 기-액 분리부 등의 여러 단위공정으로 구성된다. 이 황산분해반응 단계는 SI 사이클 이외에도 Westinghouse 사가 제시한 SO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub>를 기반으로 하는 열화학-전기 하이브리드사이클에도 적용된다<sup>11)</sup>.

국제적인 원자력수소 프로그램이 진행되는데 맞춰 한국에서도 원자력과 연계된 SI 열화학사이클 개발 연구가 진행되고 있다. SI 열화학사이클은 부식성이 큰 HI, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, SO<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub> 등을 취급하므로 공정의 운전성을 검토하기가 쉽지 않다. 특히 황산분해반응 단계에는 750°C 이상에서 진행되는 황산의 촉매분해반응이 포함되므로 개별적인 단위장치 뿐

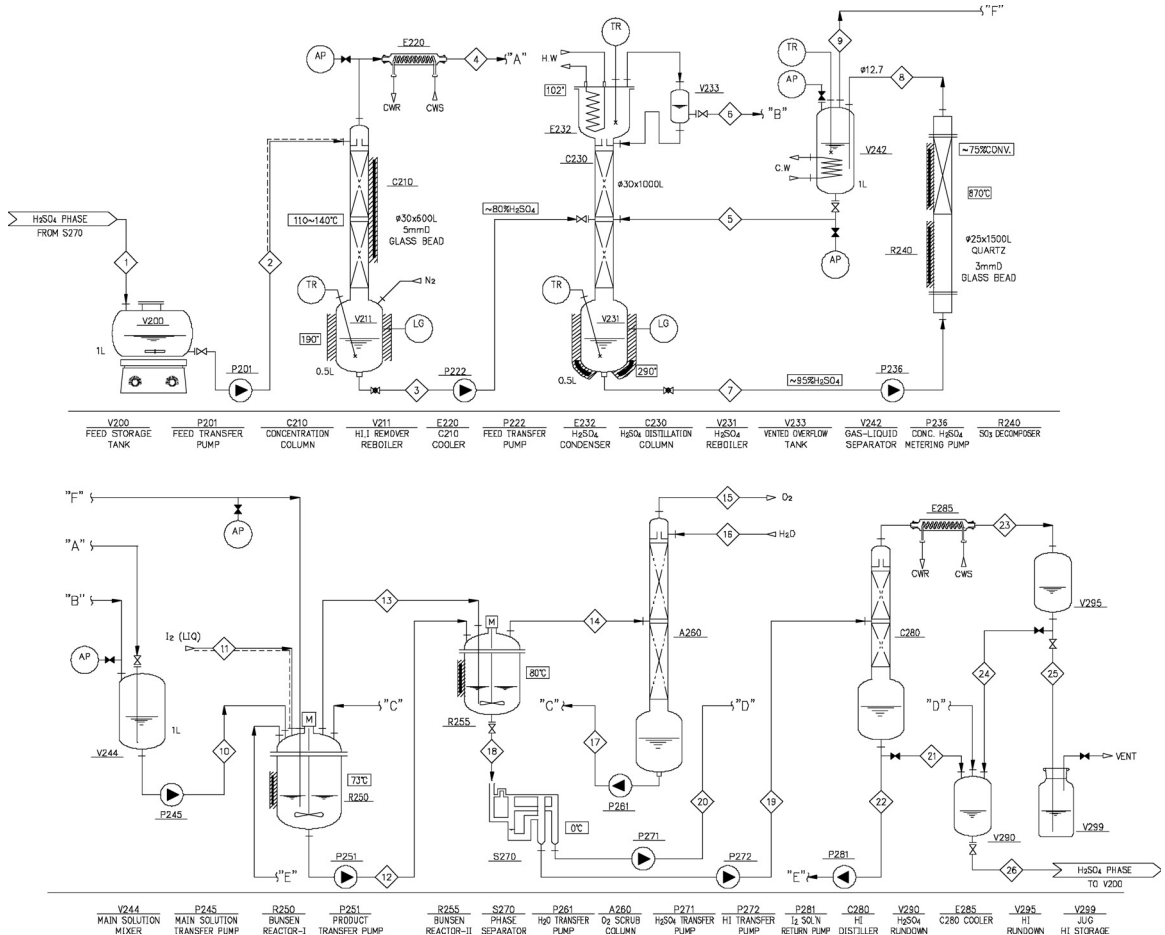


Fig. 2 Bench-scale experimental scheme : H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> decomposition (top) and Bunsen reaction (bottom)

만 아니라 연속공정의 운전성 검토가 용이하지 않다. 본 연구에서는 bench-scale 황산분해반응 장치를 제작하여 단위공정 및 연속공정의 상압 운전성을 검토하고, 황산분해반응공정의 단위장치 최적화를 검토하여 국내 SI 열화학싸이클 연구에 예비정보를 제공하고자 한다.

## 2. 실험장치 및 방법

### 2.1 실험장치 구성

황산분해반응과 Bunsen 반응의 bench-scale 상압 실험장치 개략도를 Fig. 2에 나타내었다. 각각의

개별장치는 1mol/h H<sub>2</sub> 제조에 적합한 규모로 설계, 제작하였다. 대부분의 단위장치들은 열처리한 Pyrex 재질로 제작하고, 황산분해반응기는 900°C까지 사용 가능하도록 Quartz 재질로 제작하였다. 개별 실험장치의 규모는 다음과 같다.

- (1) HI/I<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 분리기(Pyrex 재질)  
 장치크기: 외경 30mm, 길이 580mm  
 충전제: Pyrex tube Raschig ring(외경 5mm, 길이 7mm)
- (2) 황산농축기(Pyrex 재질)  
 장치크기: 외경 30mm, 길이 580mm

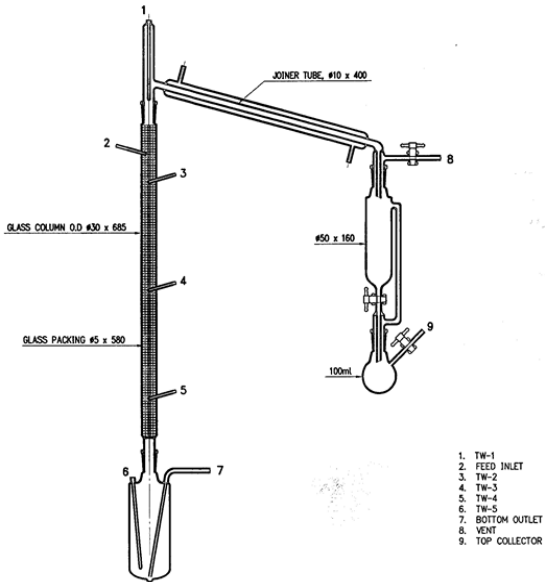


Fig. 3 Schematic diagram of HI/I<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> separation column : Pyrex column (OD 30 mm, height 580 mm) insulated with Perlite blocks is packed with glass Raschig rings (OD 5 mm, length 7 mm). Pyrex reboiler is heated by a heating mantle and the solution is sucked out by a pump

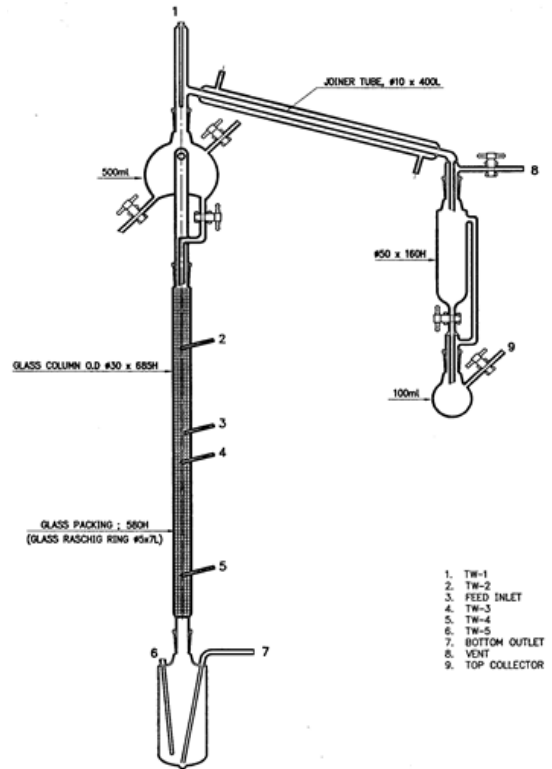


Fig. 4 Schematic diagram of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrating column : Pyrex column (OD 30 mm, height 580 mm) insulated with Perlite blocks is packed with glass Raschig rings (OD 5 mm, length 7 mm). Pyrex reboiler is heated by a heating mantle and the solution is sucked out by a pump

충진제: Pyrex tube Raschig ring(외경 5mm, 길이 7mm)

(3) 황산분해반응기(Quartz 재질)

장치크기: 외경 25mm, 길이 1275mm

충진제: Quartz tube Raschig ring(외경 5mm, 길이 7mm)

(4) Bench-scale 상압 황산분해공정

장치구성: HI/I<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 분리기, 황산농축기, 황산분해반응기, 기-액 분리기

## 2.2 실험방법

Bench-scale 황산분해반응 실험의 각 장치는 내산성이 큰 FEP(fluorinated ethylene propylene) tube (외경 1/8인치)를 사용하여 연결하고, 온도가 높은 용액이 배출되는 곳은 외경 1/4 인치의 glass tube를 연결하여 fan으로 공기 냉각시킨 후 불소수지의 Furon<sup>®</sup> fitting으로 FEP tube와 연결하였다. 각 부분의 용액은 접액부가 내산성이 큰 불소수지인 Kynar<sup>®</sup>

PVDF(polyvinylidene fluoride)로 된 plunge 형 고압 정량펌프로 이송하였다.

Bunsen 반응 후 액-액 층분리기에서 분리되어 황산분해반응부로 공급되는 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-rich phase 용액은 문헌<sup>6,8,12)</sup> 값들을 비교, 모사하여 임의의 몰비 H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HI/I<sub>2</sub> = 13/10/2.5/1 되는 혼합용액을 만들고, I<sub>2</sub>가 석출되지 않도록 60~80°C를 유지시켰다. Fig. 3에 예시한 Pyrex 재질 HI/I<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 분리탑(HI/I<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> separation column)에 혼합용액을 공급하여 탑 상부로 H<sub>2</sub>O/HI/I<sub>2</sub>를 분리하고 하부에는 HI/I<sub>2</sub>가 제거된 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액을 농축하였다. 분리탑 외벽에 히터를 설치하여 일정한 열량으로 가열하고 Perlite로 보온하여 HI/I<sub>2</sub>가 column 내에서 응축되지 않게 하였다, 혼합용액은 column 상부에 공급하

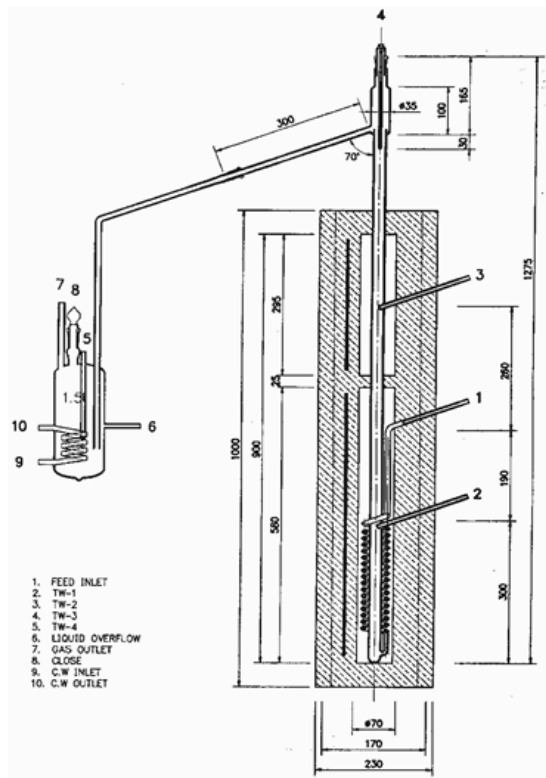


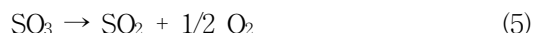
Fig. 5 Schematic diagram of  $H_2SO_4$  decomposition reactor : Quartz tube reactor (OD 25 mm, height 1275 mm) packed with quartz Raschig rings (OD 5 mm, length 7 mm) holds 3~5 g catalyst pellets in the upper high temperature zone. Coils of quartz tube (OD 6 mm, length 1.5 m) is connected to the bottom of main quartz tube reactor

여  $HI/I_2$ 가 황산을 따라 reboiler로 내려가는 현상을 방지하였다. 물과 함께 증발한  $HI/I_2$ 는 탑 외부에 설치한 냉각기로 응축시켜  $H_2O/HI/I_2$  혼합액으로 분리, 포집하였다. 분리실험 중에 reboiler에 농축된 황산을 분취하여 전분용액으로 요오드-전분 반응을 유도하여 색변화를 관찰하였다. 황산용액에 요오드가 잔류하면 청녹색이 나타난다.

$HI/I_2/H_2SO_4$  분리탑에서  $HI/I_2$  성분이 제거되고 reboiler에 포집된 황산수용액은 Fig. 4에 예시한 황산농축탑에 이송하여 농축시켰다. 황산농축탑은  $HI$  분리탑과 같은 크기이나 상부에 내부 환류가 가능하도록 냉각기를 설치하였다. 농축탑 중앙부로 공급되는 황산용액은 내부 환류를 통해 분리되어 물

은 상부로 배출되고 reboiler에는 공기조성(~96 wt%  $H_2SO_4$ )의 농황산이 포집된다.

공기조성으로 농축된 농황산은 정량펌프로 일정한 속도로 황산분해반응기에 공급하였다. 황산분해반응기는 높은 온도에 견딜 수 있도록 석영(quartz) 재질로 만들며, Fig. 5와 같이 주 반응관 주변에 석영 재질의 코일형 증발관(길이 1.5m)을 설치하였다. 황산은 온도에 따라 2단계 반응으로 분해된다.



식 (4)의 황산 분해는 흡열반응( $\Delta H_{298}^\circ = 23.31$  kcal/mol)으로 촉매가 없어도 열분해반응으로 진행되는 반면, 식 5의 삼산화황( $SO_3$ ) 분해는 같은 규모의 흡열반응( $\Delta H_{298}^\circ = 23.64$ kcal/mol)이지만 Pt 같은 귀금속 촉매나 Cr, Cu, Fe 등의 산화물 촉매 상에서 진행될 수 있다<sup>13,14</sup>). 따라서 두개의 온도영역으로 구분된 가열로를 설치하고, 원료 황산이 투입되어 증발, 1차 열분해, 예열되는 부분은  $600^\circ C$ 로 가열하고, 2차 촉매분해반응이 진행되는 상부는  $800\sim 900^\circ C$ 로 가열하였다. 황산분해 실험용 촉매로  $2Cu \cdot Cr_2O_3$  입자(직경 1/8 인치, 길이 4mm)를 3~7g 정도 Fig. 5의 3번 온도계 피복관위에 충전하여 사용하였다. 황산 분해 후 반응기 상부로 배출되는  $SO_2$ ,  $O_2$  및 미반응의  $H_2O$ ,  $SO_3$ 는 ~40wt% 황산수용액 trap을 통과시켜  $H_2O$ ,  $SO_3$ 는 황산수용액에 용해 제거하고, trap에서 배출되는 기체  $SO_2$ ,  $O_2$  만 적정용  $KI/I_2$  수용액을 통과시켜  $SO_2$  생성량을 측정하였다. 동시에  $KI/I_2$  수용액을 통과한  $O_2$ 의 부피(L/h)를 측정하여  $SO_2$  생성량과 비교하였다

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 $HI/I_2/H_2SO_4$ 분리탑 운전

Fig. 3의  $HI/I_2/H_2SO_4$  분리탑에서 혼합원료의 공급속도와 column 외벽히터 열량 및 reboiler 열량을 변화시키며  $HI$ ,  $I_2$ ,  $H_2SO_4$  상압분리 조건을 조사하였다. 혼합원료의 공급속도를 증가시키면 원료당

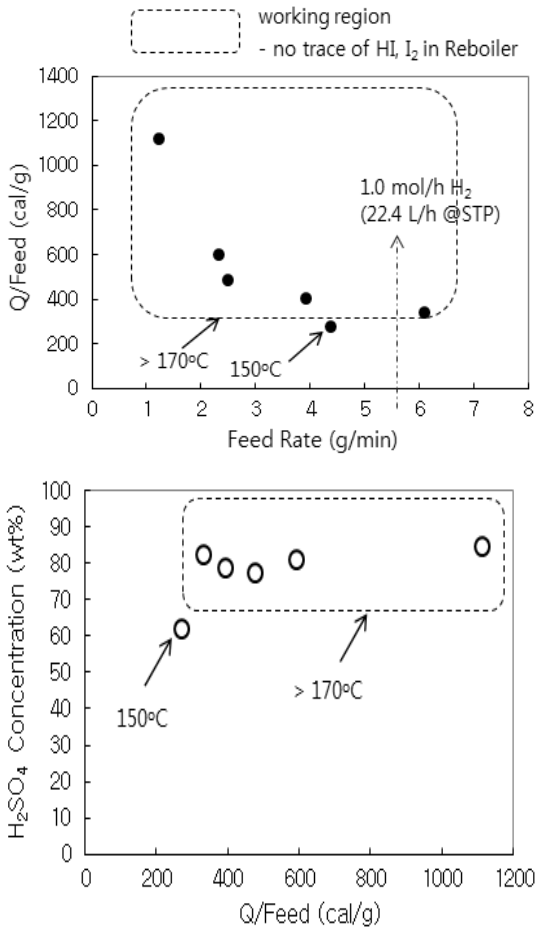


Fig. 6 Optimal heat per feed rate and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentration in the designed HI/I<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> separation column : Pyrex column (OD 30 mm, height 580 mm) insulated with Perlite

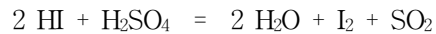
단위열량이 감소한다. 그러나 Fig. 6에 나타낸 결과와 같이 공급되는 원료 무게 대비 column과 reboiler에 공급되는 열량을 300cal/g 이상 유지하면 HI와 I<sub>2</sub>가 제거된 순수 황산용액을 reboiler에 포집할 수 있었다. 이 때 column 내부온도는 상부~하부 순서로 110~160°C로 유지되고, reboiler 온도는 170~200°C로 유지되며, reboiler의 황산용액은 78wt% 이상으로 농축되었다. Fig. 3의 HI/I<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 분리탑이 안정적으로 운전될 때의 대표적인 조성과 온도를 Table 1에 예시하였다.

1mol/h H<sub>2</sub> 제조규모로 설계한 실험장치를 이용하

Table 1 Compositions from HI/I<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> separation column

Component (wt%)	Feed	Top	Bottom
H <sub>2</sub> O	49.3	72.2	21.0
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	37.4	0.2	79.0
HI	9.5	19.8	0.0
I <sub>2</sub>	3.8	7.8	0.0
Temp. (°C)	60~80	~105	170~200

여 공급원료 대비 공급열량을 300cal/g 이상으로 유지하면(column/reboiler 가열 열량 비율 = ~52/48) 최대 1.4mol/h H<sub>2</sub>(31.36L/h @ STP) 제조에 필요한 HI/I<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 혼합액의 분리가 가능함을 확인하였다. HI/I<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 분리탑 상부로 배출되는 HI/I<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 용액에는 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>이 소량 존재하며, HI의 잔량은 처음보다 감소하였다. 기체 배출구에 I<sub>2</sub> 용액 trap을 설치하였으나 SO<sub>2</sub>의 배출은 측정되지 않았으므로 분리탑의 온도범위에서는 아래의 역 분열반응은 일어나지 않은 것으로 판단된다.



따라서 HI의 손실은 휘발성이 큰 HI가 기체상태로 후드로 배출되었기 때문으로 예측된다.

### 3.2 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 농축탑 운전

HI/I<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 분리탑 reboiler에 포집된 ~80wt% 황산용액을 Fig. 4의 packed column형 황산농축탑에 투입하여 reboiler heater의 열량을 변화시키며 농축시켰다. 실험에서는 Fig. 7의 결과와 같이 공급되는 원료투입량을 기준으로 계산된 증류에 필요한 열량의 1.5배 이상의 열을 투입하면 황산용액을 ~96wt%로 농축할 수 있었으며 이때 reboiler 액 온도는 ~33°C로 유지되었다. 이 실험장치에서 1.12mol/h H<sub>2</sub>(25.0L/h @ STP) 제조량에 일치하도록 황산용액을 빠르게 투입하면 reboiler 액 온도는 320~325°C로 낮아지면서 기대한 황산농도보다 낮은 94.6wt%로 농축되었다. 다시 Column과 reboiler, condenser 간 연결부분의 보온을 보완하고 reboiler heating mantle을 보다 접촉면이 넓은 것으로 교체하여 95.3wt%가

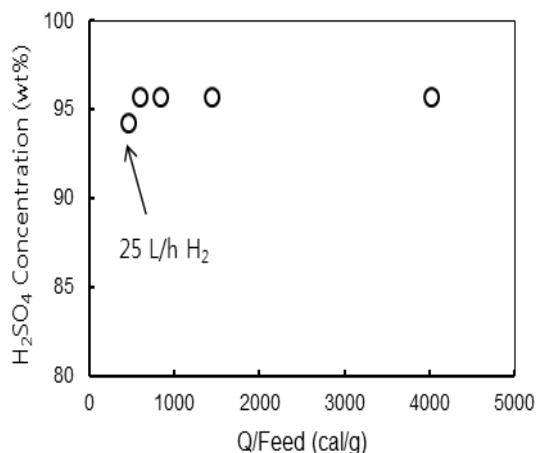
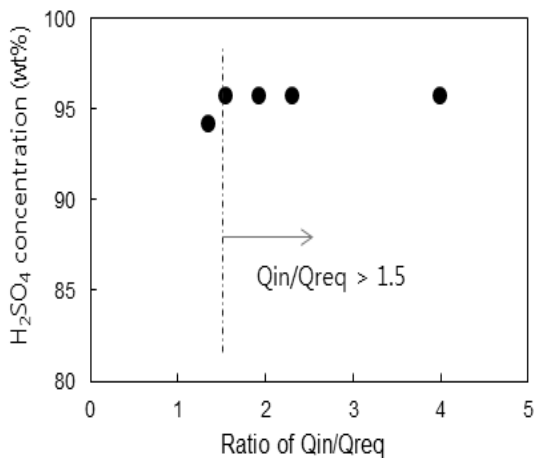


Fig. 7 Variation of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentration according to the heat per feed amount in the designed distillation column : Pyrex column (OD 30 mm, height 580 mm) insulated with Perlite

지 농도를 높일 수 있었다. 따라서 황산농축에 이론 값보다 많은 열량이 필요한 이유가 사용한 실험장치가 작아 column과 reboiler 히터에서의 열손실이 커서 나타난 현상으로 이해되었다. 이 실험장치를 1mol/h H<sub>2</sub> 제조에 안정적으로 적용하려면 reboiler의 열전달면적을 증가시켜야 한다고 판단하였다.

### 3.3 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 분해반응기 운전

95wt% 이상으로 농축된 황산용액을 정량펌프로 Fig. 5의 일체형 예열기-분해반응기에 투입하면 코일형 석영 튜브를 통과하면서 기화되고, 일차로 400~

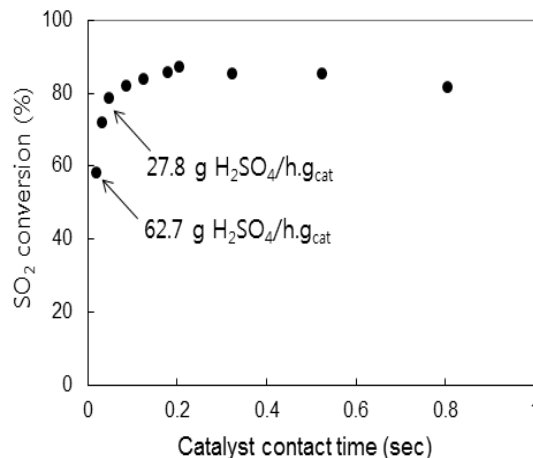


Fig. 8 Effect of catalyst contact time on SO<sub>2</sub> conversion : 2CuO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pellet 3.02 g, Temp. of catalyst bed 875°C

600°C에서 SO<sub>3</sub>와 H<sub>2</sub>O로 열분해된 후, 이차로 800°C 이상에서 고체촉매층을 통과하면서 SO<sub>2</sub>와 O<sub>2</sub>로 분해된다. 미반응 SO<sub>3</sub>는 SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O와 같이 배출되면서 온도가 낮아짐에 따라 H<sub>2</sub>O와 재결합하여 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 전환된다. SO<sub>2</sub>로의 전환수율은 KI/I<sub>2</sub> 수용액을 이용한 배출가스의 요오드화 반응법으로 측정하였다.

Copper chromite 촉매(2CuO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 실린더형 pellet, 직경 1/8 인치, 길이 4mm)를 3.02g 충전하고 (겉보기 부피 2.4 cc), 농황산 공급속도를 0.554~3.165 g/min로 변화시켜 촉매접촉시간에 따른 황산분해수율 변화를 조사하였다. 반응온도는 1차 열분해반응 영역은 600°C, 2차 촉매분해반응 영역은 875°C로 유지하였다. Fig. 8과 같이 단위촉매량에 대한 황산공급속도가 27.8g/hgcat(net H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 기준) 이하로 낮게 유지되면 SO<sub>2</sub>로의 분해수율은 78.4~85.4%로 높고, 촉매접촉시간이 길수록 평형전환율 86.6%에 근접하는 값을 보였다.

열분해와 촉매분해반응의 일체형 반응기에서 1차 열분해 반응온도에 따라 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 SO<sub>3</sub>로의 전환 정도가 다른데 이것이 2차 촉매반응기에서의 SO<sub>2</sub> 전환에 영향을 미치는지를 조사하였다. Fig. 9에서 보듯 1차 열분해반응온도를 400~700°C로 변화시켜 보았으나 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>에서 SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>로의 전환수율은 거의 영향 받지 않았다. 이는 2차 촉매반응기에 공급되는

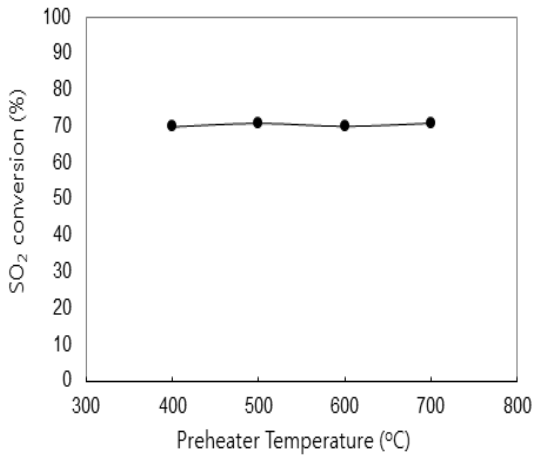


Fig. 9 Effect of preheater temperature on the overall on SO<sub>2</sub> conversion : 2CuO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pellet 3.02 g, catalyst bed 850°C, superficial catalyst contact time 0.04 sec

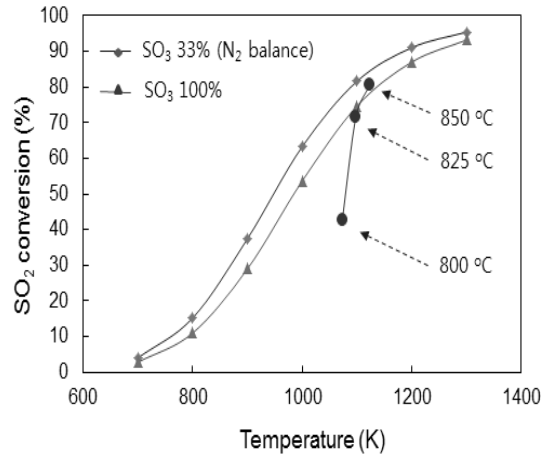


Fig. 10 Effect of catalytic reaction temperature on SO<sub>2</sub> conversion (experimental data vs. equilibrium conversion) : 2CuO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pellet 3.02 g, superficial catalyst contact time 0.2 sec, equilibrium conversions predicted with 33% SO<sub>3</sub> and 67% N<sub>2</sub> and with 100% SO<sub>3</sub>

열량이 충분하여 2차 반응온도로 승온되는 과정에 추가적인 황산 열분해가 진행되기 때문이기도 하지만 1차 황산 열분해반응속도가 매우 빠르기 때문으로 추정된다. 따라서 반응기에 공급되는 열량이 충분하면 1차 열분해반응은 전체 황산분해반응에 영향을 미치지 않으며, 2차 촉매분해반응속도가 SO<sub>2</sub> 전환율을 결정하는 limiting factor 임을 알 수 있다.

2차 촉매분해반응온도에 따른 SO<sub>2</sub>로의 전환율 변화를 조사하였다. 1차 열분해반응온도를 600°C로 유지하고 2차 촉매분해반응기에서 촉매와의 접촉이 충분히 일어나도록 겔보기 접촉시간을 0.2초로 길게 유지하면서 촉매층 온도를 800~850°C로 변화시킨 경우, Fig. 10과 같이 촉매의 SO<sub>3</sub> 분해활성은 반응온도에 따라 매우 민감하게 변화하였다. 반응온도가 낮을수록 촉매반응전환율은 평형전환율보다 많이 낮아지고 850°C에서는 평형전환율에 상당히 근접해져서 촉매층 온도는 최소한 850°C 이상 유지되는 것이 적절함을 확인하였다. 촉매에 따라 활성이 나타나는 온도가 다를 수는 있으나 반응온도가 높을수록 평형전환율에 가까운 SO<sub>2</sub> 전환율을 얻을 것으로 기대할 수 있다. 따라서 이 결과는 촉매활성이 높아지는 고온에서도 내구성이 있는 촉매를 개발하는 것이 필요함을 시사한다.

황산분해반응의 원료인 농황산 중 수분함량이 SO<sub>2</sub>로의 전환반응에서 촉매활성에 미치는 영향을 조사하였다. 1차 열분해반응기는 600°C, 2차 촉매분해반응기는 850°C로 유지하고, 황산농도가 다른 원료인 황산용액을 촉매와의 접촉시간이 충분히 길도록 net H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 기준으로 0.2초 되게 조절하여 공급하였다.

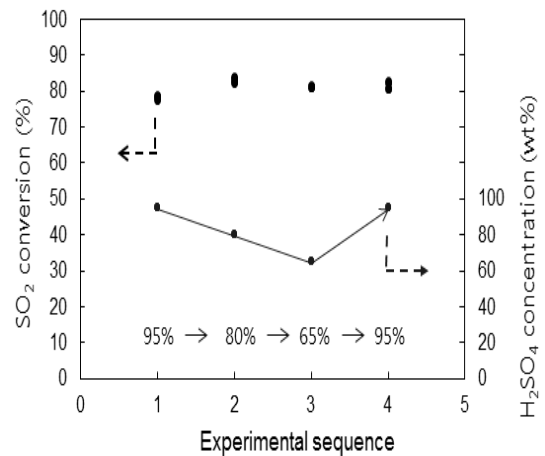


Fig. 11 Effect of water content in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> feed on catalytic activity for SO<sub>2</sub> conversion : 2CuO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pellet 3.02 g, superficial catalyst contact time with net-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.2 sec



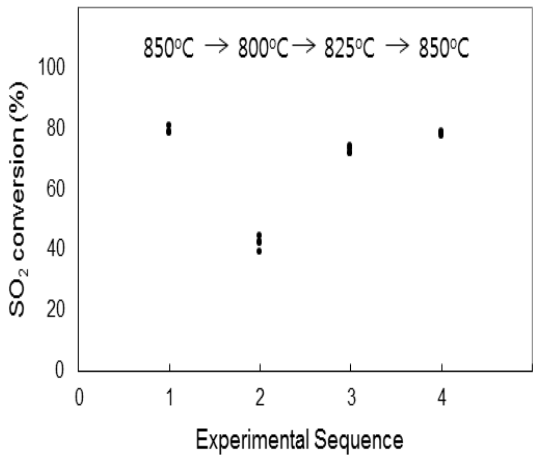


Fig. 12 Effect of temperature variation on the catalytic activity for SO<sub>2</sub> conversion : 2CuO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pellet 3.02 g, superficial catalyst contact time 0.2 sec with 95 wt% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Fig. 11에서 보듯 원료인 황산용액 농도를 95 wt% → 80wt% → 65wt% → 95wt% 순서로 변화시켜도,

즉 황산용액 중 수분함량이 달라져도 촉매의 SO<sub>3</sub> 분해활성은 그다지 변하지 않았다. HI/I<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 분리부에서 황산농축부로 이송되는 황산용액의 농도가 75~80wt%인 점을 감안하면 이 결과는 별도의 황산용액 농축단계가 필요하지 않을 수도 있음을 시사한다. 그러나 황산용액 농축단계는 황산용액을 95wt%로 농축하는데 필요한 heating, cooling 열량과 ~80wt% 황산용액을 촉매반응온도까지 승온시키는데 필요한 열량의 비교와 촉매반응에서 수분이 다량 존재함에 따라 촉매접촉시간을 동일하게 유지하기 위해 촉매 충전 양이 증가할 수 있음을 고려하여 설치 유무를 판단해야 한다.

황산분해공정이 운전 중에 외부 영향을 받아 촉매분해반응기의 반응온도가 변하였다가 원상복귀되는 경우를 가정할 때 촉매활성에 변화가 생기지는지를 조사하였다. 촉매반응기 온도를 850°C → 800°C → 825°C → 850°C 순서로 바꾸면서 촉매의 SO<sub>3</sub> 분해활성도 변화를 보면, Fig. 12와 같이 촉매활성은 반

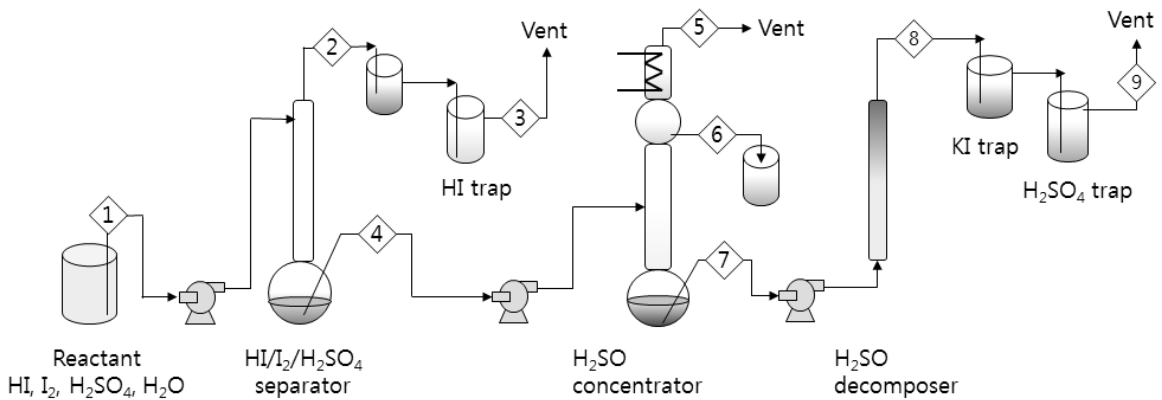


Fig. 13 Schematic diagram of bench-scale test facility for sulfuric acid decomposition process

Table 2 Material balance of a bench-scale sulfuric acid decomposition process (basis: 1.0 mol/h H<sub>2</sub>)

Component	1		2		3		4		5		6		7		8		9		
	g/h	gmol/h	g/h	gmol/h	g/h	gmol/h	g/h	gmol/h	g/h	gmol/h	g/h	gmol/h	g/h	gmol/h	g/h	gmol/h	g/h	gmol/h	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	123.0	1.254	7.6	0.077	0.0	0.0	115.1	1.173	0.0	0.0	0.8	0.008	121.2	1.236	23.2	0.236	0.0	0.0	
H <sub>2</sub> O	191.1	10.609	157.3	8.732	0.0*	0.0*	32.8	1.820	0.0*	0.0*	31.9	1.773	1.8	0.098	19.8	1.098	0.0*	0.0*	
HI	18.8	0.147	18.8	0.143	0.0*	0.0*	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
I <sub>2</sub>	13.0	0.051	13.0	0.051	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
SO <sub>2</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	64.1	1.000	0.0	0.0
O <sub>2</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	16.0	0.500	16.0	0.500
Total	345.9	12.061	196.7	9.007	0.0	0.0	147.9	2.993	0.0	0.0	32.7	1.781	123.0	1.334	123.1	2.834	16.0	0.500	
Temp (°C)	60		115 / 60		35		190		80		280		290		850		40		

\* data not measured (assumed value)

응기 온도 변화에 따라 민감하게 변하지만 원래의 반응온도로 되돌아오면 촉매활성도 복귀되어 촉매 활성은 반응온도 변화 shock에 그다지 영향받지 않음을 확인하였다.

### 3.4 상압 황산분해공정 연속운전

1mol/h H<sub>2</sub> 제조에 적합하도록 제작한 단위 장치들을 조합하여 bench-scale 상압 황산분해공정 연속운전 장치를 Fig. 13과 같이 구성하고, 이를 이용한 연속실험의 물질수지를 Table 2에 나타내었다. 각 장치는 HI/I<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 분리, 황산농축, 황산분해반응의 순서로 조합하고, 각 부분의 기본적인 운전조건은 단위운전의 경우와 비슷하게 1차 열분해반응은 600°C, 2차 촉매분해반응은 850°C에서 진행하였다. 촉매(2CuO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pellet)는 H<sub>2</sub> 제조 목표량에 따라 0.5mol/h 경우는 3.02g, 1.0mol/h 경우는 7.05g 충전하였다. 연속공정 실험은 원료와 용액들을 정량 펌프로 투입하여 분리, 황산농축, 황산분해 순서로 연속적으로 진행시키고, 각 단위장치의 내부온도 변화를 모니터링 하여 각각이 연계되어 연속운전이 안정적으로 진행되는지를 검토하였다. 연속실험 중 황산분해반응기에서 생성되는 SO<sub>2</sub>의 시간당 발생량은 KI 수용액의 요오드화 반응 적정법으로, O<sub>2</sub> 발생량은 산 제거 후 포집된 기체의 부피를 측정하는 방법으로 산출하고, 이에 따라 각 단위장치가 목표하는 H<sub>2</sub> 제조 용량에 적합하게 운전되는지를 판단하였다.

Fig. 13의 bench-scale 상압 황산분해공정 연속운전 장치를 이용하여 0.5mol/h H<sub>2</sub> 제조에 적합한 규모로 원료를 공급하면서 운전한 경우(Case I) 연속운전 중 각 단위장치의 온도변화를 Fig. 14에 예시하였다. 황산의 SO<sub>2</sub> 전환율은 77.8~83.6% 범위로 유지되었고 SO<sub>2</sub> 생산속도도 Fig. 15의 예시와 같이 평균 ~0.51mol/h SO<sub>2</sub>로 거의 균일한 값을 유지하였다. 1.0mol/h H<sub>2</sub> 제조에 적합한 규모로 운전한 경우(Case II)의 연속운전 중 단위장치의 온도변화를 Fig. 16에 예시하였다. 황산의 SO<sub>2</sub> 전환율은 79.6~83.1%로 유지되었고 Fig. 17의 예시와 같이 평균 ~

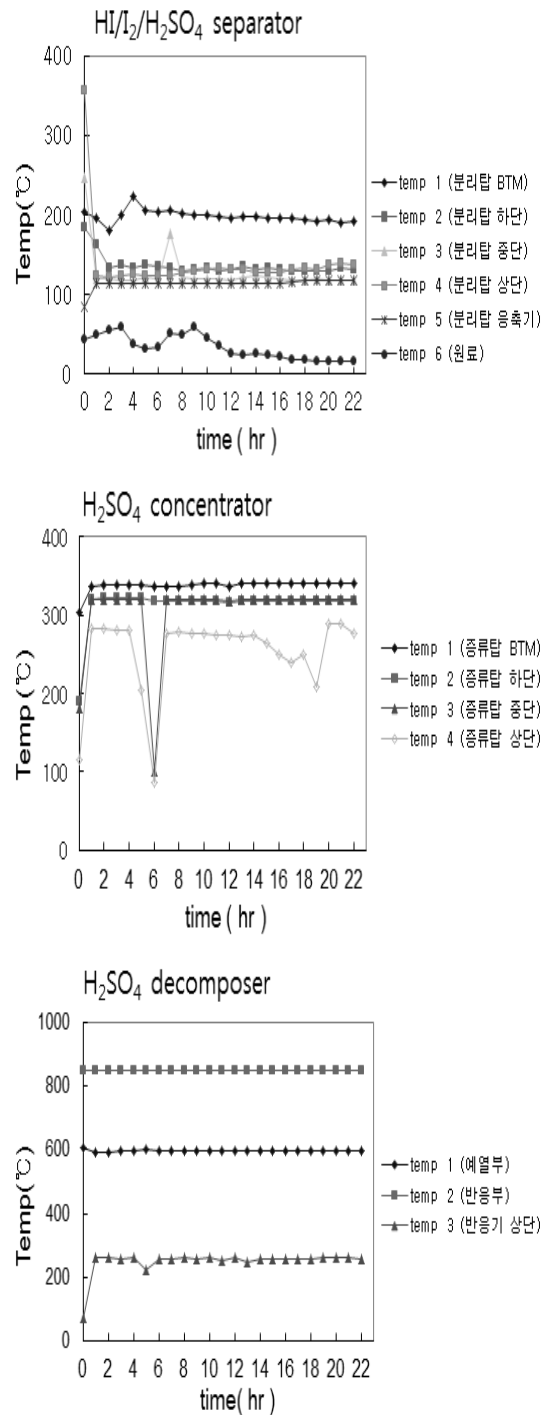


Fig. 14 Temperatures in HI/I<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> separation column, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrator, and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> decomposer in the bench-scale test for producing 0.5 mol/h SO<sub>2</sub>

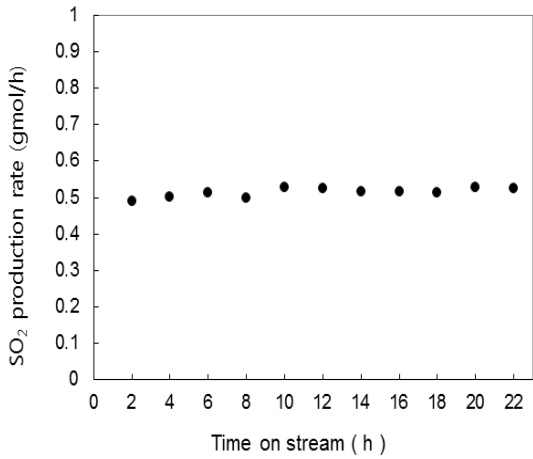


Fig. 15 Production rate of SO<sub>2</sub> in the continuous operation of a bench-scale H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> decomposition unit with a target of producing 0.5 mol/h SO<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> feeding rate=1.04 g/min (95 wt%), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/catalyst=0.218 mol/h · g-cat., SO<sub>2</sub> conversion=77.8~83.6%

0.98mol/h SO<sub>2</sub>로 일정한 생산속도를 유지하였다. 단위시간동안 생성된 O<sub>2</sub>를 포집하여 부피를 측정할 결과 SO<sub>2</sub> 생성량의 1/2에 근접한 0.484~0.486mol/h로 생성되어 운전조건이 예상과 일치함을 확인하였다.

두 경우 모두 HI/I<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 분리탑과 황산농축탑의 reboiler 및 reboiler에 가까운 column 온도는 거의 일정하게 유지되었다. 특히 운전 중에 황산농축탑 상부에 냉수를 소량 투입하여 column 상부 온도에 변화를 준 경우에도 column 하부 온도는 크게 흔들리지 않고 곧 안정적으로 운전되었으며, 황산분해반응기는 희석된 원료가 공급되는 시점에도 안정적으로 운전되었다. 따라서 HI/I<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 분리탑과 황산농축탑의 크지 않은 온도변화는 황산분해반응기 온도에 그다지 영향을 주지 않았으며, 동시에 SO<sub>2</sub> 생산속도에도 영향을 주지 않았다. Case II(1.0 mol/h H<sub>2</sub> 제조 규모) 조건으로 반복적인 24시간 주기의 연속실험을 통해 안정적이고 재현성 있는 실험결과를 얻었으며, SO<sub>2</sub> 전환율에 대한 촉매활성도 안정적으로 유지됨을 확인하였다. 이 실험의 bench-scale 상압 황산분해 연속공정 실험장치는 1.0mol/h H<sub>2</sub> 제조용 상압 SI 열화학사이클의 수소 제조 실험에 직접 적용할 수 있음을 확인하였다.

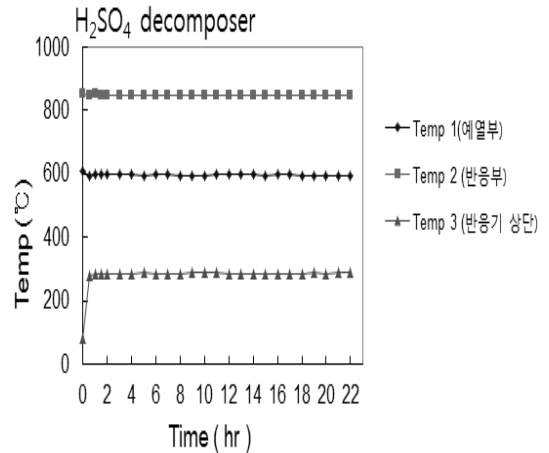
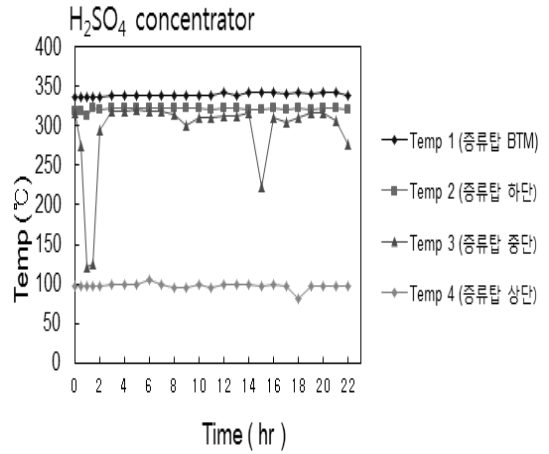
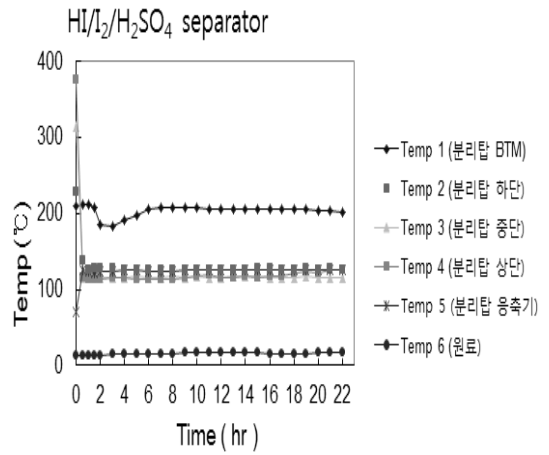


Fig. 16 Temperatures in HI/I<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> separation column, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrator, and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> decomposer in the bench-scale test for producing 1.0 mol/h SO<sub>2</sub>

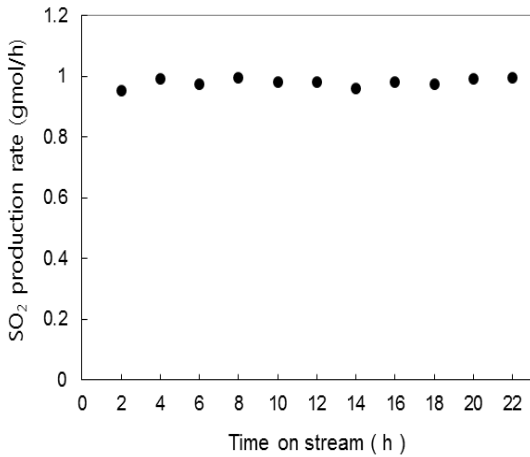


Fig. 17 Production rate of SO<sub>2</sub> in the continuous operation of a bench-scale H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> decomposition unit with a target of producing 1.0 mol/h SO<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> feeding rate=2.01 g/min (95 wt%), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/catalyst=0.171 mol/h · g-cat., SO<sub>2</sub> conversion=79.6~83.1%

#### 4. 결 론

SI 열화학사이클에서 황산분해반응공정을 구성하는 HI/I<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 분리탑, 황산농축탑, 황산분해반응기, 기-액 분리기 등을 1mol/h H<sub>2</sub> 제조에 적합한 규모로 설계하고, Pyrex 및 석영 재질로 제작하였다. 각 단위장치들을 상압에서의 운전한 결과 황산농축기, 황산분해반응기의 운전조건 및 처리용량은 아래와 같이 1mol/h H<sub>2</sub> 제조에 응용될 수 있음을 확인하였다.

- (1) HI/I<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 분리기(Pyrex 재질)  
 운전조건: column 110~115°C, reboiler 190°C  
 처리용량: 1.4mol/h H<sub>2</sub>에 대응하는 HI/I<sub>2</sub>/ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 혼합물에서 HI/I<sub>2</sub>가 제거된 순수 황산 분리 가능
- (2) 황산농축기(Pyrex 재질)  
 운전조건: column 92~235°C, reboiler 320~338°C  
 처리용량: 1.12mol/h H<sub>2</sub>에 대응하는 황산 공비물 농축(95wt% 이상 황산)
- (3) 황산분해반응기(Quartz 재질)  
 운전조건: 열분해반응기 히터 600°C, 촉매분해반응기 히터 800~900°C  
 처리용량: 1.15 mol/h H<sub>2</sub>에 대응하는 SO<sub>2</sub> 제조

가능

제작한 단위장치들을 조합하여 bench-scale 상압 황산분해공정을 구성하고 연속운전 가능성과 운전조건을 조사하였다. 각 장치들은 연속공정으로 구성하였을 때 상호 연계되어 잘 작동하였고, bench-scale 연속운전을 통해 설계기준인 1.0mol/h H<sub>2</sub> 규모, 즉 1.0mol/h SO<sub>2</sub> 제조가 가능하여 본 장치를 1.0mol/h H<sub>2</sub> 제조용 상압 SI 열화학사이클의 수소 제조 실험에 직접 적용할 수 있음을 확인하였다.

#### 후 기

본 연구는 “원자력수소 핵심기술개발사업”으로 추진된 것으로 교육과학기술부의 재정지원에 감사합니다.

#### 참 고 문 헌

- 1) C. E. Bamberger, “Hydrogen production from water by thermochemical cycles; a 1977 update”, *Cryogenics*, Vol. 18, No. 3, 1978, pp. 170-183.
- 2) J. E. Funk, and R. M. Reinstrom, “Energy requirements in the production of hydrogen from water”, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Develop.*, Vol. 5, No. 3, 1966, pp. 336-342.
- 3) J. E. Funk, “Thermochemical hydrogen production past and present”, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 26, No. 3, 2001, pp. 185-190.
- 4) Toshio Nakagiri, Taiji Hoshiya, and Kazumi Aoto, “A new thermochemical and electrolytic hybrid hydrogen production process for FBR”, *GENES4/ANP2003*, Kyoto, Japan, Sep. 2003, pp. 15-20.
- 5) 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, No. 6, 2004, pp. 579-587.
- 6) D. O’Keefe, C. Allen, G. Besenbruch, L. Brown, J. Norman, and R. Sharp, “Preliminary results from bench-scale testing of a sulfur-iodine thermo-

- chemical water-splitting cycle”, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 7, No. 5, 1982, pp. 381-392.
- 7) 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, No. 1-3, 2004, pp. 347-354.
  - 8) S. Kubo, S. Kasahara, H. Okuda, and A. Terada, “A pilot test plan of the thermo-chemical water-splitting iodine-sulfur process”, *Nucl. Eng. Des.*, Vol. 233, No. 1-3, 2004, pp. 355-362.
  - 9) C. Huang, and A. T-Raissi, “Analysis of sulfur-iodine thermochemical cycle for solar hydrogen production. Part I: decomposition of sulfuric acid”, *Solar Energy*, Vol. 78, 2005, pp. 632-646.
  - 10) Bilge Yildiz, and Mujid S. Kazimi, “Efficiency of hydrogen production systems using alternative nuclear energy technologies”, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 31, 2006, pp. 77-92.
  - 11) L. E. Brecher, S. Spewock and C. J. Warde, “The Westinghouse sulfur cycle for the thermo- chemical decomposition of water”, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 2, No. 1, 1977, pp. 7-15.
  - 12) 이광진, 김영호, 박주식, 배기광, “SI 열화학 수소 제조 공정에서 분젠반응을 통한 상분리 특성”, *한국수소 및 신에너지학회 논문집*, Vol. 19, No. 5, 2008, pp. 386-373.
  - 13) 전동근, 이관영, 공경택, 유계상, 김홍곤, 정광덕, 이병권, 김창수, “CuFeAlOx 촉매상에서의 황산분해 반응”, *한국수소 및 신에너지학회논문집*, Vol. 19, No. 1, 2008, pp. 71-76.
  - 14) 유계상, 정광덕, “황-요오드 열화학 수소제조 공정에서 다양한 크기의 Cu/Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 구형 촉매를 이용한 삼산화황 분해,” *한국수소 및 신에너지학회논문집*, Vol. 19, No. 3, 2008, pp. 226-231.