

매체순환식 수소생산시스템(CLH)의 열역학적 분석을 통한 성능평가

진경태*, 류호정, 배달희
한국에너지기술연구원 청정신공정연구센터
(gtjin@kier.re.kr*)

**Performance Estimation of Chemical-Looping Hydrogen Generation System(CLH)
by Thermodynamic Analysis**

Gyoung-Tae Jin*, Ho-Jung Ryu, Dal-Hee Bae
Advanced Clean Energy Process Research Center, Korea Institute of Energy Research
(gtjin@kier.re.kr*)

서론

21세기의 새로운 에너지원으로 부각되고 있는 수소에너지의 주요 생산 방법으로는 석유, 천연가스, 석탄, petroleum coke 및 증질잔사유 등의 화석연료와 바이오매스 등의 탄화수소를 이용한 생산기술과, 풍력, 태양열 및 원자력을 이용한 물 분해 수소제조기술로 나눌 수 있다. 이들 수소생산 기술 중 최근의 고유가 및 환경문제와 관련하여 CO₂ 발생이 없는 풍력, 태양열 및 원자력을 이용한 물 분해 수소제조기술 등과 같은 대체에너지 이용 기술에 대한 많은 연구가 진행되고 있으나, 아직까지 경제성 확보가 어려우며 상용화를 위한 추가적인 기술개발노력과 시간이 요구되고 있다. 반면 화석연료로부터의 수소 생산기술은 천연가스나 나프타와 같은 청정 고급연료(noble energy)의 이용을 통한 개질방법과 석탄, 증질잔사유, 폐기물 및 biomass와 같은 저급 탄화수소계 연료의 가스화를 통한 방법이 있다. 이와 같은 기술들 중에서 천연가스등의 개질에 의한 수소제조 방법은 초기 투자비는 저렴하지만 연료비가 차지하는 비중이 크며 향후 가격상승 요인을 감안하면 장기적인 측면에서 저급탄화수소 연료를 이용한 수소제조방법에 대한 연구필요성이 크게 대두되고 있는 실정이다. 한편, 기존방식에 의한 저급탄화수소 이용 수소제조 기술은 수소제조를 위한 주 반응기 이외에도 탈황, 수성가스 반응기, H₂의 분리 및 정제, CO₂ 분리 공정 등의 추가적이고 복잡한 공정이 필수적으로 요구된다.

본 연구에서 개발하고자 하는 금속매체 순환식 수소생산시스템(CLH, Chemical-Looping Hydrogen generator)은 물 분해에 의한 수소제조기술과 탄화수소계 원료를 이용한 수소제조기술의 hybrid 기술이다. 금속매체 순환식 수소생산시스템은 Fig. 1과 같이 두개의 반응기로 구성되어 있으며, 수소생산 반응기에서는 식(1)과 같이 금속과 수증기의 반응에 의해 수소가 생산되고, 산화된 매체입자는 환원반응기로 순환되어 환원반응기에서 식(2), (3), (4)와 같이 CO, H₂, CH₄ 등의 가연성(환원성)기체에 의해 환원되어 수소생산 반응기로 재순환되며 이 과정을 반복한다. 환원반응기에 주입되는 기체연료로는 저급 탄화수소계 연료인 증질잔사유 가스화에 의한 합성가스(syngas)를 사용한다.

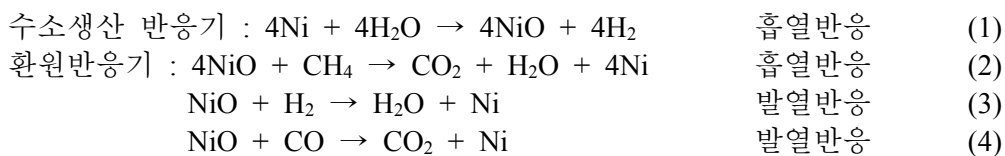


Fig. 1에 나타난 바와 같이 수소생산 반응기에서 배출되는 기체는 미반응 수증기와 수소뿐이며, 환원반응기에서 배출되는 기체는 CO₂와 수증기뿐이므로 응축에 의해 물을 제

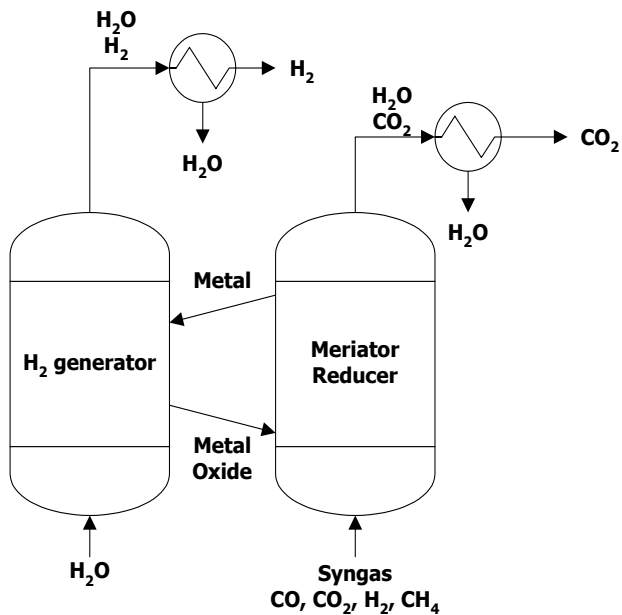


Figure 1. Conceptual diagram of CLH system.

거하면 수소생산 반응기에서는 순수한 H_2 를, 환원반응기에서는 고농도의 CO_2 를 얻을 수 있어, 별도의 분리설비 없이 H_2 와 CO_2 를 원천적으로 분리할 수 있다.

본 연구에서는 CLH 시스템 개발을 위해 수소생산반응과 환원반응에 대한 열역학적 분석을 통해 CLH 시스템의 성능을 예측하고 적합한 공정구성을 선정하고자 하였다. 열역학적 분석으로 매체순환식 수소생산 시스템의 성능평가 및 공정선정을 위해 조업조건 변화에 따른 평형조성 (equilibrium composition) 및 반응열을 계산 및 분석하였다. 주어진 조업조건에서 평형조성은 Gibbs 자유에너지 최소화기법 (Gibbs free energy minimization method)에 의해 계산하였으며, 반응열은 엔탈피 변화를 이용하여 계산하였다. 열역학적 분석에서 매체입자로는 기존 보고[1]에서 가장 적합한 금속산화물로 선정된 Ni의 경우를 고려하였다.

열역학적 분석 결과

Fig. 2(a)에는 수소생산 반응의 온도변화에 따른 평형조성의 변화를 나타내었다. 수소생산 반응기에 주입되는 Ni:스팀의 몰 비는 100:1, 압력은 1atm을 고려하였다. 온도가 증가함에 따라 수소생성율이 증가하는 경향을 나타내어 수소생산 반응기의 온도를 높게 유지하는 것이 적합한 것으로 사료되었다.

Fig. 2(b)에는 900°C, 1atm 조건에서 수소생산 반응기에 주입되는 Ni:스팀의 몰 비 변화에 따른 평형조성의 변화를 나타내었다. 스팀에 대한 Ni의 몰 비가 증가함에 따라 수소생성율이 증가하는 경향을 나타내었으며 결과적으로 수소생성율을 증가시키기 위해서는 수소생산 반응기로 재순환되는 Ni의 고체순환속도를 증가시키는 것이 적합하다.

Fig. 2(c)에는 Ni:스팀의 몰 비 100:1, 온도 900°C 조건에서 1~20atm까지의 압력변화에 따른 수소생산반응의 평형조성 변화를 나타내고 있다. 압력의 변화는 평형조성에 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 한편, 압력이 증가하면 수소생산 반응속도의 증가를 기대할 수 있으나, 같은 유속에서 압력이 증가할 경우 반응기체(스팀)의 몰수는 증가하지만, 고체(Ni)의 몰수는 변하지 않기 때문에 Ni:스팀의 몰 비가 감소하게 되며, 결과적으로 같은 유속에서 압력이 증가할 경우 Ni:스팀의 몰 비 감소에 의해 Fig. 2(b)에 나타난 바와 같이 수소생성율의 감소를 예측할 수 있다.

Fig. 2(d)에는 수소생산반응기에 주입되는 스팀의 유속과 고체순환속도(수소생산 반응기에 주입되는 고체의 양)의 변화에 따른 수소생성율의 변화를 나타내고 있다. 유속이 낮고, 고체순환속도가 높을수록 Ni:스팀의 몰 비가 높아져 수소생성율이 높게 나타났다. 한편 그림에서 고려한 고체순환속도의 변화범위(10~100 kg/m²s)는 일반적인 순환유동층 조건의 고체순환속도 범위와 유사하며 결과적으로 실제 반응기에서 스팀의 유속을 낮게 유지하면서 고체순환속도의 제어를 통해 높은 Ni:스팀의 몰 비를 얻을 수 있고 높은 수소생성율을 얻을 수 있다. 예를 들어 기포유동층 조건[2]인 스팀 유속 0.1m/s의 경우에 고체순환속도 10~100 kg/m²s의 범위에서 55~89%의 수소생성율을 얻을 수 있다. 물론, 수소생산 반응기에서 배출되는 기체를 응축시키면 거의 순수한 H_2 를 얻을 수 있다.

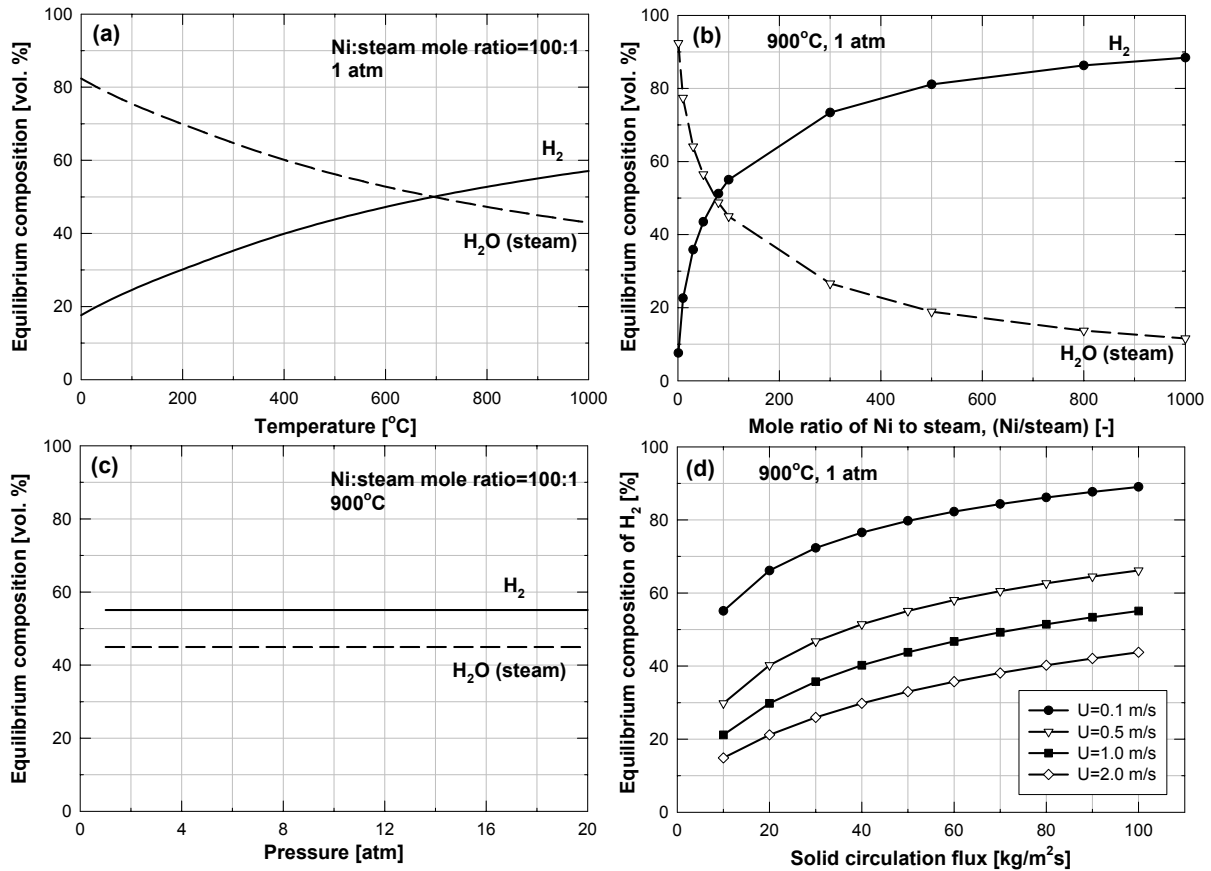


Figure 2. Effects of each variables on equilibrium composition in hydrogen generator. (a) temperature, (b) mole ratio of Ni to steam, (c) pressure, (d) solid circulation rate and gas velocity

Fig. 3에는 CLH 시스템으로 적용 가능한 2탑 유동층 반응기 구성방법을 나타내고 있다. 적용 가능한 2탑 유동층 반응기의 구성으로, (a)는 고속유동층을 반응과 고체이송에 동시에 사용하는 경우이며, (b)는 수소생산 반응과 환원반응이 각각의 기포유동층에서 일어나며 고체이송을 위해 고속유동층을 추가로 사용하는 경우이다. 한편 (c)는 두 반응기에 주입되는 기체를 교환하여 수소생산-환원 반응이 번갈아 일어나게 하는 공정구성이다. Fig. 2(d)의 결과를 고려하면, 수소생성율을 높이기 위해서는 수소생산 반응기의 유속이 낮고, 두 반응기 사이의 고체순환속도가 높아야 하므로 수소생산 반응기는 기포유동층으로 고려하고, 환원반응기로 주입되는 합성가스의 유속이 스팀 유속보다 낮으므로 환원반응기 역시 기포유동층을 사용하여야 한다. 또한 두 반응기 사이의 고체순환속도를 높게 유지하기 위해서는 고속유동층을 이용한 고체이송이 필요하다. 결과적으로 Fig. 4(b)에 나타난 bubbling-bubbling-transport 시스템이 CLH 시스템에 적합한 공정구성이다. 한편 bubbling-bubbling-transport 시스템은 공정 운전이 비교적 어렵고, 고속유동층에 주입되는 기체의 동력소모가 많고, 고속유동층을 이용한 고체순환에 의해 입자마모손실이 많다[3]. 이와 같은 단점을 극복하기 위해 Fig. 4(c)의 bubbling-bubbling 시스템을 적용하는 것도 적

극적으로 검토할 필요가 있다. 환원반응기에 대해서는 합성가스의 조성 변화에 따른 반응열의 변화를 검토하였다. 중간사유 가스화 합성가스의 주 성분은 CO, H₂, CO₂, CH₄이며 이 중 가연성 가스의 반응에 의해 환원반응의 반응열이 결정된다. 대표적인 예로 S사 중간사유의 가스화에 의해 생

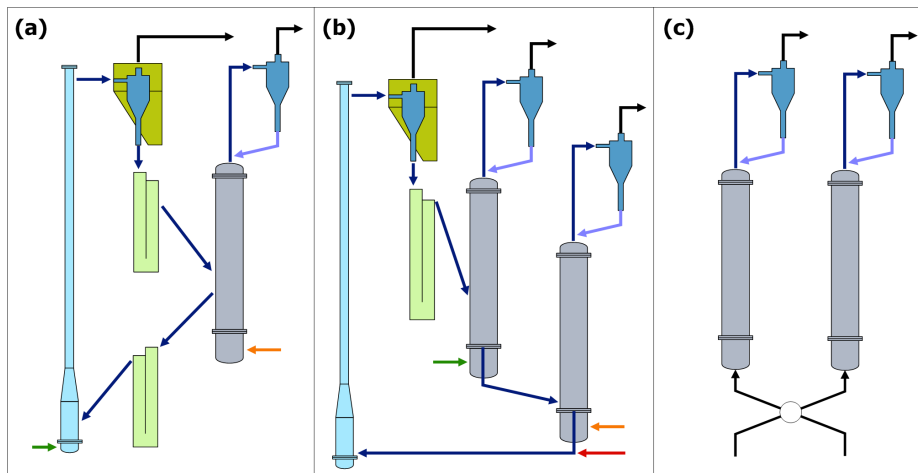


Figure 3. Possible interconnected two-bed systems for CLH

(a) Bubbling-Transport (b) Bubbling-Bubbling-Transport, (c) Bubbling-Bubbling(gas switching).

성되는 합성가스의 평균 조성은 CH₄ 2.1%, CO 41.0%, H₂ 46.6%, CO₂ 10.3%이며 1m³의 합성가스를 환원반응기에 주입할 때의 반응열은 -249.3Kcal/m³-syngas로 나타나 환원반응기에 별도의 열 공급 없이 조업이 가능하다.

Fig. 4에는 1m³의 합성가스에 포함된 가연성 성분(CO, H₂, CH₄)의 조성 변화에 따른 환원반응열의 변화를 나타내고 있다. 일정한 CH₄ 농도 조건에서 CO 농도가 증가함에 따라(H₂ 농도 감소) 발열량이 증가하였다. 한편 CH₄ 농도가 증가함에 따라(CO, H₂ 농도 감소) 발열량은 감소하는 경향을 나타내 반응열 측면에서 합성가스중의 CH₄ 농도가 낮고, CO의 농도가 높은 것이 유리한 것으로 사료되었다.

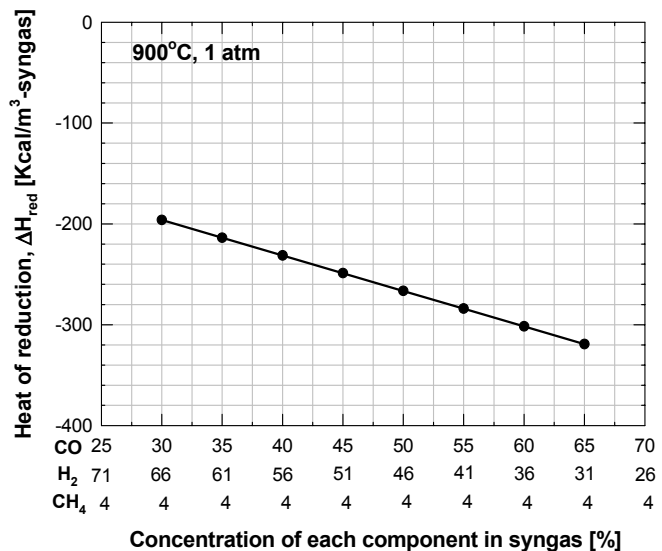


Figure 4. Effect of CO and H₂ concentration on heat of reduction.

감사

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

참고문헌

1. Ryu, H. J. and Jin, G. T., "Criteria for Selection of Metal Component in Oxygen Carrier Particles for Chemical-Looping Combustor", *Korean Chem. Eng. Res.*, **42**(5), 588-597(2004).
2. Ryu, H. J., Lim, N. Y., Bae, D. H. and Jin, G. T., "Minimum Fluidization Velocity and Transition Velocity to Fast Fluidization of Oxygen Carrier Particle for Chemical-Looping Combustor", *HWAHAK KONGHAK*, **41**(5), 624-631(2003).
3. Ryu, H. J. and Jin, G. T., "Conceptual Design of 50kW thermal Chemical-Looping Combustor and Analysis of Variables", *Energy Engg. J.*, **12**(4), 289-301(2003).