

## 열화학사이클의 구성을 위한 컴퓨터프로그램

김 중 원, 심 규 성, 손 영 목

에너지환경연구부 한국동력자원연구소

### A Search Program for Closed Thermochemical Cycles

J.W. Kim, K.S. Sim and Y.M. Son

Energy and Environment Research Division, Korea Institute of Energy and Resources, Taejeon

**Abstract:** A search program which use only free energies of formation has been developed to find new thermochemical cycles as means of producing hydrogen and oxygen from water. The searching procedures are described and some closed thermochemical cycles from this program are presented here.

### 1. 서 론

수소는 기존의 화석자원과는 달리 무공해의 연료이며, 순환되는 에너지원으로서 환경문제와 관련하여 볼 때 그 역할은 매우 커질 것으로 보고 있다. 현재로는 대부분 수소는 화석연료로부터 얻고 있으나, 궁극적으로는 물로부터 얻어져 다시 물로 순환되는 과정을 고려하여야 하며 이를 위하여 20여년간 많은 연구가 행하여져 온 바 있다.

1964년 미국의 J.E. Funk와 R.M. Reinstrom[1, 2]에 의하여 제안된 물의 열화학분해에 의한 수소 제조 방법은, 물을 직접 열분해하여 수소와 산소로 분해하는 대신에 (3,000 °C 이상의 고온이 필요), 이를 몇단계의 화학반응으로 나누어 보다 낮은 온도에서 분해하도록 한 것이다. 이탈리아 Ispra 연구소의 Marchetti[3]에 의하여 적극적으로 연구되어 최초의 실질적 열화학사이클인 Mark I의 탄생

보게 되었으며, 이후 많은 사이클이 개발되어 실용화연구가 추진되고 있다.[4-10]. 물의 분해방법으로는 열화학적 방법 이외에도 전기분해, 광분해, 고온 직접열분해 등이 있으며, 국내에서도 연구되고 있다.[11-16]. 현재 실용화되고 있는 전기분해법의 총 열효율이 30% 내외인 점을 고려하면, 50% 정도의 열효율을 기대할 수 있는 열화학법은 실용화만 될 수 있다면 가장 유망한 물분해법이 될 것이다. 현재 까지 이백여개의 물분해를 위한 열화학사이클이 제안된 바 있으나, 아직도 실험실적 또는 bench scale 수준에 머물러 있는 것이 현 실정인데 이는 공업화를 위한 장치의 개발, 순환 및 생성물의 분리 기술 등 아직도 해결해야 할 문제가 많이 있기 때문이다. 이밖에도 수소 자체는 청정연료이나, 생산 방법으로서의 열화학사이클은 완전밀폐를 이루지 못하면 그 과정에서 공해를 유발할 수도 있다는 점이 지적

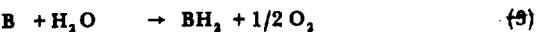
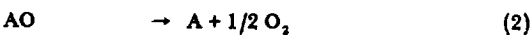
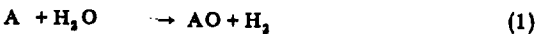
될 수 있다.

반응사이클을 구성함에 있어, 3단계 사이클 또는 그 이상의 사이클을 조합할 수 있으나, 반응수가 너무 많으면 실용화 함에 있어 장치조립의 어려움이 따를 뿐만 아니라 원료의 배합, 생성물의 이송, 전체시스템 상으로 본 각 반응간의 반응정도의 조화, 반응온도에 따른 열의 배분 등 복잡하고 어려운 여러가지 문제가 따른다. 앞서의 연구자들이 [1,2] 2 단계 이하로는 물분해가 불가능하고 3단계 이상으로 반응주기가 이루어져야 함을 이론적으로 나타낸 바 있기 때문에 우선 3단계의 열화학적 물분해사이클 만을 고려하였다.

## 2. 이론적 배경 및 사이클의 분류

열역학적으로 가능하고 높은 열효율을 갖는 열화학적 물분해를 찾기 위한 방법으로는 Knoche와 Shubert가 제시한 바와 같이 Mollier diagram을 이용하는 방법[4], Yoshida 등 [5,6]이 제시한 바와 같이  $\Delta G^\circ - T$  diagram (Ellingham diagram)을 이용하는 방법이 있다. 전자의 방법은 2단계 보다 큰 경우에는 diagram이 복잡해져 적용하기 어렵다는 단점이 있기 때문에 본 연구에서는  $\Delta G^\circ - T$  diagram을 이용하여 찾는 방법을 사용하였다.  $\Delta G^\circ - T$  diagram에서의 기울기는  $d\Delta G^\circ/dT = -S^\circ$  이므로 반응의 엔트로피변화를 보여준다.  $\Delta G^\circ$ 는 반응가능성에 대한 대략적인 기준이 되는데,  $\Delta G^\circ$ 가 양수의 큰 값을 가지면 이 반응은 낮은 평형수율(Equilibrium yield)를 가진다.

가장 간단한 열화학 사이클은 2단계 반응으로 순환 물질을 A와 B라고 한다면 다음의 반응식으로 나타낼 수 있다.



위 반응식에서 A는 수소와 환원력이 강한 금속이며 B는 산소와의 산화력이 강한 물질로 선택할 수 있다. 화학반응에 따라  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ 는 원래의 계와 생성계에 상전이가 관여하는 한 온도에 따라 일정한 값을 가지나 2단계 반응의 깎스에너지 변화는 고온부의 온도를  $T_a$ , 저온부의 온도를  $T_b$ 라 하면[17].

$$\Delta G_a(T) = \Delta H_a^\circ - T \cdot \Delta S_a^\circ \quad (\text{여기서 } T = T_a)$$

$$\Delta G_b(T) = \Delta H_b^\circ - T \cdot \Delta S_b^\circ \quad (\text{여기서 } T = T_b)$$

$\Delta H_a^\circ$ ,  $\Delta H_b^\circ$ ,  $\Delta S_b^\circ$ 의 사이에서 298K에 대한 관계식은 다음과 같다.

$$\Delta H_a^\circ + \Delta H_b^\circ = 242 \text{ KJ/mol} = \Delta H_w$$

$$\Delta S_a^\circ + \Delta S_b^\circ = 44.4 \text{ KJ/mol} = \Delta S_w$$

여기서  $\Delta H_w$ ,  $\Delta S_w$ 는  $H_2O(g) \rightarrow H_2 + 1/2 O_2(g)$ 의 298K에서의 표준엔탈피 및 엔트로피의 변화를 의미한다. 위식이 성립하는데 필요한 일로부터,

$$\Delta S_a^\circ = [\Delta H_w - (\Delta G_a^\circ(T_a) + \Delta G_b^\circ(T_b)) - T_b \cdot \Delta S_w] / (T_a - T_b)$$

$$\Delta S_b^\circ = [\Delta H_w - (\Delta G_a^\circ(T_a) + \Delta G_b^\circ(T_b)) - T_a \cdot \Delta S_w] / (T_a - T_b)$$

가 도입되며, 각 반응이 충분히 진행한 것으로 가정하여  $\Delta G_a^\circ(T_a)$ ,  $\Delta G_b^\circ(T_b)$ 를  $-10 \text{ kcal/mol}$  ( $= -41.8 \text{ kJ/mol}$ )로 선택하면  $\Delta S_a^\circ$ 는 수백 J/mol 단위의 양수값을,  $\Delta S_b^\circ$ 는 같은 단위의 음수값을 유지하지 않으면 안된다. 결국 양수의  $\Delta S$ 를 유지하는 단계를 고온에, 음수의  $\Delta S$ 를 유지하는 단계를 저온에서 행하게 하는 반응계를 선택하면 된다는 것을 알 수 있다.

지금까지 제시된 열화학사이클은 2단계에서 8단계에 이르기까지 매우 다양한데 당 연구소에서 조사한 숫자만 해도 다음 <표 1>에서 볼 수 있는 바와 같이 230종에 이르고 있으며, 단계별로 보면 3~5 단계의 사이클이 주종을 이루고 있으며, 환원제로서 금속 성분인 Fe를 사용한 예가 가장 많다[11].

비금속 성분으로서 가장 사용 빈도가 많은 것이 <표 2>에서 보인 바와 같이 황, 염소, 탄소의 순서이며, Ce와 같은 희토류를 사용한 예도 보인다.

<표 1> 사이클구성성분에 따른 분류[11]

구 분	단 계							계
	2	3	4	5	6	7	8	
금속만으로	3	11	2					16
비금속만으로	2	6	4	3	1			16
Fe와 비금속만으로	3	13	9	16		1	1	42
Fe 및 다른금속과 비금속			2	6	1	1		11
Fe이외 한가지 금속, 비금속	9	22	23	25	11			90
Fe이외 두가지 금속, 비금속		2	24	18	3	1		48
Fe이외 세가지 금속, 비금속			2	1	3	1		7
계	17	54	66	69	29	4	1	230

<표 2> 비금속원소의 사용빈도 비교[11]

구 분	단 계							계
	2	3	4	5	6	7	8	
비금속								
As		1		8				9
Br		3	10	6	4			23
C		7	17	13	5		1	43
Cl	2	13	25	13	3	1	1	58
I	1	16	10	4	7			38
N	1	6	4	3	2			16
P		1		1				2
S	11	13	24	43	14	3		108
Se			1	10	3	2		14
Te				6				6
계	15	60	91	107	37	4	2	316

황은 산소와 같이 VIB 족에 속하며, 원자가 상태가 다양할 뿐만 아니라 산화력이 산소에 비하여 작기 때문에 열분해 사이클의 순환물질로서 많이 이용된다. 일반적으로 환원력 또는 산화력이 큰 물질을 선택하면 전체적으로 사이클이 원활히 진행되지 않

때문에 중간적 성질을 갖는 금속(Hg 등)이나 스스로 산화력과 환원력을 동시에 갖는 원소(S, Br, I 등)를 사용하고 반응조건을 달리하여 양 반응이 진행할 수 있는 계를 찾아내는 방향으로 연구가 진행되고 있다.

### 3. 기본가정

다단계의 물분해사이클은 가수분해과정(hydrolysis), 수소생성과정, 산소생성과정 및 순환물질의 재생과정 등으로 이루어지며, 기본가정을 아래와 같이 하였다.

- 1) 열원으로는 현재로서는 1,100K 까지가 이용할 수 있는 최대의 온도이나 본 프로그램에서는 1,300K 정도까지 이용가능하다고 가정하였다.
- 2) 깁스자유에너지의 변화가 -10 이상 10 kcal/mol 이하이면 열역학적으로 사이클구성이 가능하다.
- 3) 열역학데이터가 알려져 있는 화합물만을 반응물 또는 반응생성물로 선정한다.
- 4) 반응의 종류는 <표 3>에서와 같이 11 가지의 범위에 있다고 가정한다. 3단계사이클 중 첫단계 반응은 반드시 물이 포함되는 가수분해반응이며, 이때 일어날 수 있는 반응 형태는 3, 4, 5, 8, 9, 11 만이 이루어진다고 가정한다. 두번째 과정

<표 3> 반응형태

1. aA	→ eE + fF
2. aA	→ eE + fF + gG
3. aA + bB	→ eE
4. aA + bB	→ eE + fF
5. aA + bB	→ eE + fF + gG
6. aA + bB	→ eE + fF + gG + hH
7. aA + bB + cC	→ eE
8. aA + bB + cC	→ eE + fF
9. aA + bB + cC	→ eE + fF + gG
10. aA + bB + cC	→ eE + fF + gG + hH
11. aA+bB+cC+dD	→ eE + fF

은 첫번째 과정에서의 생성물이 반응물로 작용하고 반응형태는 1, 2, 4, 5, 8, 9를 선정하였으며, 세번째 과정은 1~11번 까지의 반응형태를 가지고 있으며, 첫번째 및 두번째 반응물과 생성물을 가지고 구성되는 단계이다.

#### 4. 계산과정

이상과 같은 가정하에 3단계 열화학적 물분해반응을 형성하기 위한 컴퓨터프로그램은 <그림 1>과 같은 단계로 만들었다.

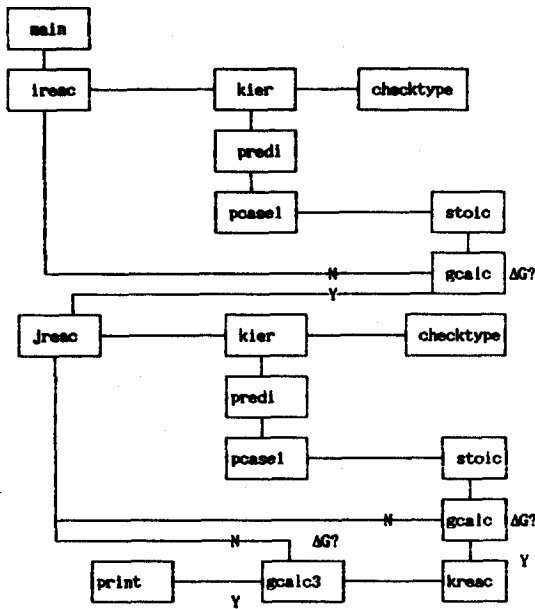


Fig. 1. Block Diagram of Computer Program.

각 부프로그램에 대하여 간략히 설명하면 다음과 같다.

- 1) 서브루틴 ireac, jreac는 첫번째, 두번째 반응과정의 반응형태를 선정하고, kreac에서는 폐사이클이 되도록 세번째 반응을 완성시킨다.
- 2) 서브루틴 checktype은 반응형태에 따른 반응물의 갯수 및 생성물의 갯수를 표시한다.
- 3) 서브루틴 kier는 선정된 반응물중의 각 원소 또는 화합물들 중 서로 다른 종류만 모아서 알파벳 순서로 배열한다.

- 4) 서브루틴 kier는 선정된 반응물중의 각 원소를 조합하여 생성물을 예측한 후, 이와 동일한 화합물의 데이터를 찾아둔다.
- 5) 서브루틴 pcase1은 반응형태에 다른 생성물 갯수에 적합하도록 생성물을 조합하고 선택한 생성물들 중에, 반응물 중의 모든 원소가 존재하는 데이터群을 선정한다.
- 6) 서브루틴 stoic은 pcase1에서 만들어둔 데이터群을 읽어서, 반응물과 함께 매트릭스를 만들어 적절한 계수를 계산하여 반응식을 완성시킨다.
- 7) 서브루틴 gcalc는 완성된 반응식으로부터 깃스 자유에너지를 계산하여 그 절대값이 10 이하이면 첫번째 반응식인 경우는 결과를 저장한다.
- 8) 서브루틴 gcalc3는 완성된 세번째 반응식의 반응형태와 깃스자유에너지를 확인하고 기준에 맞으면 출력한다.

본 프로그램을 수행하는데 있어서 필요한 데이터는 주로 JANAF Table[18]과 Barin과 Knacke [19]의 데이터를 이용하였으며, 수소와 산소를 포함하여 35개의 원소로 구성되고 열역학데이터를 찾을 수 있는 것중 202개의 화합물을 선정하여 반응사이클을 구성하였다. 기존 발표된 3단계 열화학사 이름은 당 연구소에서 조사된 경우만 보아도 54종이 되는데, 이중 본 연구에서 고려하고 있는 화합물이나 원소만을 포함하는 물의 열화학분해공정은 혼성사이클까지 포함하면 Mark-9 (이탈리아)을 비롯하여 28종에 이르며, 본 연구에서 가정하고 있는 반응형태종류에 모두 포함되고 있다.

<표 4> 반응사이클선정시 고려한 원소

Ag	Al	As	Ba	Br	C	Ca	Cd	Ce	Cl	Co	Cr	Cu	Fe	H	Hg
I	K	Li	Mg	Mn	N	Na	Ni	O	P	S	Sb	Se	Sm	Sn	Sr
Ta Ti V (총 35개 202개 화합물)															

#### 5. 결과

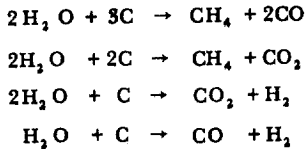
첫번째 반응단계중에서 반응형태를 3, 4, 5, 8, 9 및 11로 제한하였을 때, 반응형태만을 이루도록 반응물을 조합한다면 다음의 <표 5>에서 볼 수 있는 바와 같이 많은 반응식이 존재할 수 있으며, 깃스자

〈표 5〉 첫번째 반응단계에서의 반응식수

반응형태	ΔG 값의 제한 여부	
	비 제한	제한
3	10	7
4	379	140
5	2,234	437
8	10,744	3,970

유에너지 값을 제한한다 하여도 그 수는 매우 많다. 이와같이 선정된 반응사이클은 실제 반응가능여부를 하나하나 실험실적으로 확인하여야 한다.

동일한 반응물로 이루어진 경우라도 여러가지 반응식이 있는데, 예를 들면, H<sub>2</sub>O와 C를 반응물로 하는 경우, 반응형태 4번 (2개의 생성물 형태) 일 때, 본 연구에서 고려하고 있는 범위에서는 다음과 같이 4개의 반응식이 존재한다.



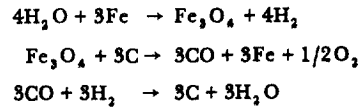
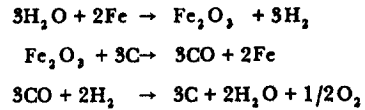
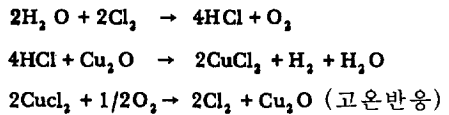
실제로 어떤 온도와 압력 등의 반응조건에서 어느 반응이 가장 잘 일어날 것인지는 깃스자유에너지를 보고 예측을 할 수 있으나, 반응이 가능한 경우 일지라도 반응하는데 요하는 시간, 반응정도, 원하지 않는 부반응의 발생 여부와 그 정도 등을 예측할 수 없다. 그러나 이와 같은 열역학 데이터를 이용하여 일정한계값으로 해답을 제한함으로써 해서 특정 문제에 명확한 해답을 내는데 필요한 실험량을 현저히 감소시킬 수 있다.

Gaz de France에서 1977년에 발표한 자료에서는 수소 1kg을 얻는데 소요되는 반응물의 Kg수를 컴퓨터로 찾은 5단계까지의 594개 사이클에 대해 histogram으로 나타낸 바 있고 [7], Bamberger[8]도 기존 제안된 198개 열화학사이클에 대해 동일한 방법으로 보인 바 있다. 이 결과에 따른다면 전자는 평균 800, 후자는 550kg의 반응물이 소요되는 것으로 발표되었다. 본 연구에서 찾은, 1단계 반응이 반응형태 4인 1,383개의 반응사이클의 평균값은 593kg

이었다.

컴퓨터프로그램에서 찾은 사이클 중에서 수소와 산소가 같은 반응단계에서 생성되는 것은, 수소-산소 혼합물의 폭발가능성, 분리의 문제점 때문에 제외하였다.

화합물의 화학적인 성질, 반응이나 분리의 어려움의 정도 (너무 많은 고체相을 포함하고 있는 경우 고체-고체 반응, 고체-고체 분리의 어려움이 있다.) 등을 고려하여 선정된 반응 사이클을 보면 다음과 같다.



이렇게 제시된 열화학사이클이 실용화가능한가 하는 것을 결정하는 데에는 우선 반응 등에 대한 열역학데이터가 필요하다. 불행히도 이러한 데이터는 실험값으로 제시된 것을 찾기로 거의 불가능한 실정이며, 직접 실험값을 구하든지, 아니면 equilibrium extents of reaction 값 등 추정값을 쓸 수 밖에 없다. 열화학적 수소제조법의 기본 가정이 1,300K 까지의 열원이 이용가능하다고 하였는데, HTGR(High Temperature Gas-Cooled Nuclear Reactors)이 상업화되지 않고서는, 현재로서는 실용화가능한 대체열원이 없는 실정에 있음도 해결해야 할 어려움중의 하나이다. 그러나, 현재까지는 이론에서 실험실적 실증단계에 이르고 있어, 장기적으로는 실용화전망이 있다고 할 수 있겠다. 앞서도 언급한 바와 같이 이 분야의 연구는 산화, 환원력을 동시에 갖는 황을 이용하는 공정이 상당수에 이르고 있다. 비록, 1984년 종료되기는 하였지만, 이탈리아 Ispra 연구소에서 연구된 열화학사이클의 수

는 Mark 1에서 Mark 17에 이르기까지 총 24종에 달하는데, 이중 Mark-13은 배연탈황공정에 응용된 바 있다[20].

당 연구소에서는 적정 열화학사이클의 선정, 실험적 규모에서의 실증시험을 목표로 사이클선정 작업을 하고 있는데, 현재로서는 환원제로서 철을 이용한 사이클이 가능성이 있는 것으로 판단된다.

#### Nomenclature

A ~ D: Chemical substances for reactants.

E ~ H: Chemical substance for products

a ~ h: Stoichiometric coefficients of chemical substances A - H.

$\Delta G_f^\circ$ : Standard state Gibbs free energy of formation (kcal/g.mol).

$\Delta G^\circ$ : Change in standard Gibbs free energy for reaction (kcal/g.mol)

$\Delta H^\circ$ : Standard state enthalpy change for reaction.

$\Delta S^\circ$ : Standard state entropy change for reaction.

T: Absolute temperature ( $^\circ\text{K}$ )

t: Temperature ( $^\circ\text{C}$ )

#### 참고 문헌

1. Funk, J.E. and R.M. Reinstrom, Final Report Energy Depot Electrolysis Systems Study, USACE Report, TID-20441, Vol 2 (Suppl.) (1964).
2. Funk, J.E. and R.M. Reinstrom, I & EC Process Design & Development, 5(3), 336-342 (1966).
3. G.de Beni and C. Marchetti, paper presented at the Am. Chem. Soc. Meeting, Boston (1972).
4. Knoche, K.F., J. Schubert, VDI-Forschungsh. m. 549, 25 (1972).
5. Yoshida, K., H. Kameyama, K. Toquichi, Int. J. Hydrogen Energy, 1, 123 (1976).
6. Kameyama, H., K. Yoshida, D. Kunii, The Chemical Engineering Journal, 11, 223 (1976).
7. Donat, G., Esteve, B., Roncato, J.P., Revue de l'energie 293, 252- (1977).
8. Bamberger, C.E., Cryogenics, 170-183 (March, 1978).
9. Engelo, H., J.E. Funk, K. Hesselmann and K.F. Knoche, Int. J. Hydrogen Energy, 12 (5) 291-295 (1987).
10. Aihara, M., H. Umido, A. Tsutsumi and K. Yoshida, Int. J. Hydrogen Energy, 15(1) 7-11 (1990).
11. 손영목, 심규성 외, 열화학법에 의한 수소제조 기술연구, 한국동력자원연구소 (1990).
12. 이현용 외, 생물학적 광분해에 의한 수소의 대량생산공정 개발, 강원대학교, 과학기술처 (1990).
13. KSRI-90-55-IR, 광전기화학을 이용한 수소제조에 관한 연구, 한국표준연구소, 과학기술처 (1990).
14. 광화학법에 의한 수소제조, 경북대학교, 과학기술처 (1990).
15. N629-3874-6, 광전기분해법에 의한 수소제조기술개발, 한국과학기술연구원, 과학기술처 (1990).
16. 태양에너지를 이용한 수소생산공정에 대한 연구, 한국과학기술원, 과학기술처 (1990).
17. 今井庸二, 日本金屬學會會報, 27(2), 110-114 (1988).
18. JANAF Thermochemical Tables, 3rd Ed., Prepared by Dow Chem. Co., National Bureau of Standard (1985).
19. Barin, I., O. Knacke, Thermochemical properties of Inorganic Substances, Springer, Berlin (1973).
20. Beghi, G.E., Int. J. Hydrogen Energy, 11 (12), 761-771 (1986).