



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0068691
(43) 공개일자 2023년05월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01B 3/06 (2006.01) C01B 3/12 (2006.01)
C01B 3/56 (2006.01) C10J 3/72 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C01B 3/061 (2013.01)
C01B 3/12 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0154751

(22) 출원일자 2021년11월11일

심사청구일자 2021년11월11일

(71) 출원인

이화여자대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)

(72) 발명자

최원재

서울특별시 송파구 올림픽로 435, 104동 2003호 (신천동, 파크리오)

임예형

전라남도 순천시 해룡면 지봉로 372-5, 105동 104호 (해룡면, 신원아르시스)

(74) 대리인

특허법인엠에이피에스

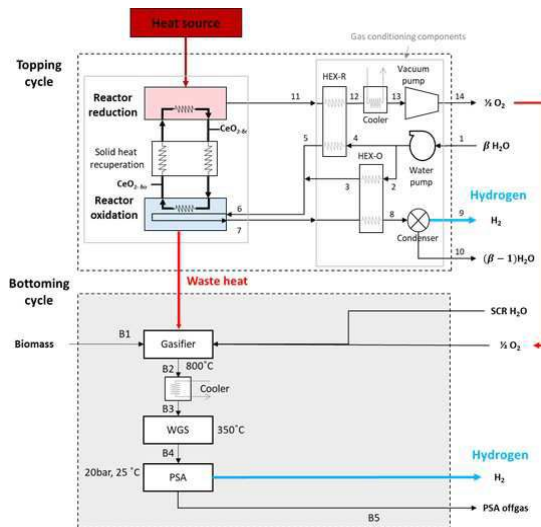
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 바이오매스 가스화 공정과 결합된 수소 생성 열화학적 레독스 사이클

(57) 요약

본원은 상단 사이클 공정 및 하단 사이클 공정을 통해 수소를 생성하는, 수소 이중 생성 공정 및 이를 구동하는 수소 이중 생성 장치에 관한 것이다.

대표도 - 도4



(52) CPC특허분류

- C01B 3/56* (2013.01)
- C10J 3/72* (2013.01)
- C10J 2300/0916* (2013.01)
- C10J 2300/0976* (2013.01)
- C10J 2300/12* (2013.01)
- C10J 2300/1618* (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711136786
과제번호	2021R1F1A1063229
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	열화학적 레독스 사이클을 이용하는 수소생산시스템의 최적 소재 개발
기여율	1/1
과제수행기관명	이화여자대학교 산학협력단
연구기간	2021.06.01 ~ 2022.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

열화학적 레독스 사이클을 포함하는 상단 사이클 공정; 및
상기 상단 사이클에서 발생하는 폐열 및 순산소를 사용하는 하단 사이클 공정을 포함하며,
상기 상단 사이클 공정 및 상기 하단 사이클 공정은 모두 수소를 생성하는 것인,
수소 이중 생성 공정.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
상기 하단 사이클 공정은 수소를 생성하는 바이오매스 가스화 공정을 포함하는 것인, 수소 이중 생성 공정.

청구항 3

제 1 항에 있어서,
상기 상단 사이클은 금속산화물의 산화-환원 반응에 따른 열화학적 레독스 사이클 공정인 것인, 수소 이중 생성 공정.

청구항 4

제 1 항에 있어서,
상기 상단 사이클 공정은 재생 열원을 기반으로 구동되는 것인, 수소 이중 생성 공정.

청구항 5

제 1 항에 있어서,
상기 하단 사이클 공정은 상기 폐열을 이용한 바이오매스 가스화 공정, 수성가스 전환 공정, 및 압력 변동 흡착 공정을 포함하는 것인, 수소 이중 생성 공정.

청구항 6

제 5 항에 있어서,
상기 하단 사이클 공정의 바이오매스 가스화 공정과 수성가스 전환 공정 사이에 냉각 공정을 추가 포함하는, 수소 이중 생성 공정.

청구항 7

제 1 항에 있어서,
상기 상단 사이클 공정은 상기 상단 사이클 공정에서 생성되는 폐열을 저장하는 열 에너지 저장 공정을 추가 포함하는 것인, 수소 이중 생성 공정.

청구항 8

열화학적 레독스 사이클 공정을 구동하는 상단 사이클 장치; 및
상기 상단 사이클 장치에서 발생하는 폐열 및 순산소를 사용하는 하단 사이클 장치를 포함하며,
상기 상단 사이클 장치 및 상기 하단 사이클 장치는 모두 수소를 생성하는 것인,
제 1 항 내지 7 항 중 어느 한 항에 따른 수소 이중 생성 공정을 구동하는, 수소 이중 생성 장치.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 상단 사이클 장치는 열화학적 레독스 반응기를 포함하는 것인, 수소 이중 생성 장치.

청구항 10

제 8 항에 있어서,

상기 상단 사이클 장치에서 생성되는 폐열을 저장하는 열 에너지 저장 장치를 추가 포함하는, 수소 이중 생성 장치.

청구항 11

제 8 항에 있어서,

상기 하단 사이클 장치는 바이오매스 가스화를 수행하는 가스 발생 장치를 포함하는 것인, 수소 이중 생성 장치.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 하단 사이클 장치는 수성가스 전환 반응기 및 압력 변동 흡착 용기를 추가 포함하는 것인, 수소 이중 생성 장치.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 가스 발생 장치와 수성가스 전환 반응기 사이에 냉각 장치를 추가 포함하는, 수소 이중 생성 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은 상단 사이클 공정 및 하단 사이클 공정을 통하여 수소를 생성하는, 수소 이중 생성 공정 및 이를 구동하는 수소 이중 생성 장치에 관한 것이다.

배경 기술

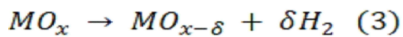
[0002] 두 가지 메가 트렌드가 현대 사회에서 온실 가스 감축을 주도하고 있다. 첫 번째 트렌드는 그리드 재생에너지화(renewablization)이다. 태양광 발전(PV)은 2008년 ~\$4/W에서 2019년 \$0.2/W로 하락한 태양광 모듈 가격의 급격한 하락으로 인하여 이제 미국에서 가장 저렴한 발전 방법 중 하나가 되었다. 두 번째 트렌드는 차량 전동화로서, 2019년 전 세계 배터리 전기차의 대수는 479만 대에 달했으며, 앞으로 빠르게 증가할 것으로 예상된다. 이는 주로 리튬 이온 배터리 가격이 2010년 \$1,183/kWh에서 2019년 \$156/kWh로 지속적으로 하락했기 때문이다.

[0003] 그러나 어떤 분야들은 이러한 두 가지 주요 노력으로 온실가스 배출을 줄이기 어렵다. 예를 들어, 2014년 모든 화석 연료 및 산업적인 소스로부터 전 세계 CO₂ 배출량의 5%를 배출한 항공 또는 해운 부문은 이동 거리가 길고 제한된 공간으로 인해 고에너지 밀도 화학 연료가 필요하다. 2014년 모든 화석 연료 및 산업 자원에서 전 세계 CO₂ 배출량의 9%를 생산한 철 및 시멘트 산업도 열 공급뿐만 아니라 환원제를 제공하기 위해 많은 양의 화학 연료가 필요하다.

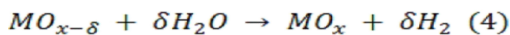
[0004] 수소는 선박의 디젤이나 제강의 석탄과 같은 이러한 부문의 기존 화학 연료를 직접 대체할 수 있기 때문에 이러한 부문에서 온실 가스 배출을 획기적으로 줄이는 핵심 구성 요소로 간주되었다. 또한 기반 시설의 변경 없이 이러한 부문에서 활용하기 위해 제트 연료와 같은 고급 탄화수소로 추가 처리될 수 있다. 그러나 수소는 다른 1차 에너지원에서 생산되어야 하는 전기와 같은 2차 에너지원이므로, 전 과정 온실 가스 배출량은 생산 경로에 크게 의존한다.

[0005] 수소 생산에 가장 자주 사용되는 기술은 증기 메탄 개질이며, 이 경로의 수소 생산 비용은 ~\$2/kg-H₂로 비교적 저렴하지만 공급 원료에 탄소가 있기 때문에 불가피하게 이산화탄소 배출이 발생한다. 또 다른 대표적인 경로는 물 분해이며, 이 경로는 물에 탄소가 전혀 포함되어 있지 않아 바람직하지만, 물 분해 반응이 흡열성이 높아 많은 에너지 투입이 필요하다.

[0006] 상술한 문제들을 해결하기 위해 열화학적 레독스 사이클이 제안되었다. 추가 반응물을 가짐으로써 물 분해 반응을 산소 및 수소 발생 반응으로 분해할 수 있으며 필요한 온도도 낮출 수 있으며, 지금까지 열화학적 산화환원 순환에서 상기 추가 반응물에 대해 금속 산화물(MO_x)이 연구되었다. 특히, 비화학량론적 산소 환원을 통해 격자에 산소 결손을 갖는 금속 산화물은 상변화가 없고 사이클링에 좋은 생성물 분리가 용이하기 때문에 본 기술에서 주로 사용되어 왔다. 금속 산화물의 산소 발생 반응과 수소 발생 반응은 각각 식 (3)과 (4)와 같이 나타낼 수 있다.



[0007]



[0008]

[0009] 산소 환원량(δ)은 열역학적 평형에 의해 결정되며, 온도가 높고 산소 압력이 낮을수록 산소 환원량이 커진다. 따라서 환원 반응은 δ 를 증가시키기 위해 더 높은 온도 및 더 낮은 산소 압력에서 수행되고 산화 반응은 더 낮은 온도 및 더 높은 산소 압력에서 수행되어 δ 를 감소시킨다. 이 기술에 사용되는 대표적인 물질(benchmark material)인 Ceria(CeO₂)의 경우, 일반적으로 1 mbar의 산소압 및 1,500℃, 및 상압(ambient pressure) 및 900℃의 조건에서 각각 환원 및 산화 반응을 수행한다.

[0010] 열화학적 레독스 사이클의 온도는 직접 열분해의 온도보다 훨씬 낮지만 여전히 고온이므로 금속 산화물에 고온의 열을 공급해야 하며, 다양한 재생 가능한 열원 중 집광 태양열이 가장 많이 연구되었다. 헬리오스탯(heliostat)에 의해 집중된 태양광은 반응기에 도달하여 반응기 내의 금속산화물에 흡수된다. 금속 산화물은 환원 반응, 온도 감소, 산화 반응, 및 온도 상승의 4단계로 구성된 열화학적 산화환원 사이클을 수행한다 (도 1): 첫째, 고온, 저산소압에서 흡열 환원 반응으로 금속산화물이 환원되어 산소를 방출한다. 둘째, 환원된 금속 산화물의 온도는 환원 온도에서 산화 온도로 낮아진다. 셋째, 환원된 금속산화물은 물과 반응하여 재산화되고 발열 산화 반응을 통해 수소를 생성한다. 넷째, 금속 산화물의 온도를 산화 온도에서 환원 온도로 상승시켜 첫 번째 단계를 반복할 준비를 한다. 집광된 태양 에너지는 환원 반응과 온도 상승 단계에서 활용된다.

[0011] 그러나, 세리아(ceria)를 사용한 실험적 증명 실험에서 하루에 수행할 수 있는 사이클의 횟수가 6 내지 8로 한정되며, 효율도 약 5 내지 6%로 그리 높지 않은 것으로 나타났다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0012] (비특허문헌 0001) J.W. Kim et al., "Thermochemical cycles for hydrogen production from water", Journal of Energy Engineering, vol. 15, No. 2, pp. 107~117, 2006.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본원은 열화학적 레독스 사이클 공정에 하단 사이클 공정이 결합된 수소 이중 생성 공정 및 수소 이중 생성 장치를 제공하고자 한다.

[0014] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0015] 본원의 제 1 측면은, 열화학적 레독스 사이클을 포함하는 상단 사이클 공정; 및 상기 상단 사이클에서 발생하는 폐열 및 순산소를 사용하는 하단 사이클 공정을 포함하며, 상기 상단 사이클 공정 및 상기 하단 사이클 공정은 모두 수소를 생성하는 것인, 수소 이중 생성 공정을 제공한다.

[0016] 본원의 제 2 측면은, 열화학적 레독스 사이클 공정을 구동하는 상단 사이클 장치; 및 상기 상단 사이클 장치에서 발생하는 폐열 및 순산소를 사용하는 하단 사이클 장치를 포함하며, 상기 상단 사이클 장치 및 상기 하단 사이클 장치는 모두 수소를 생성하는 것인, 본원의 제 1 측면에 따른 수소 이중 생성 공정을 구동하는 수소 이중 생성 장치를 제공한다.

발명의 효과

[0017] 본원의 시스템에서 상단 사이클 공정에서 생성된 순수한 산소와 폐열은 버려지지 않고 하단 사이클 공정으로 전달된다. 전달된 폐열은 매우 높은 온도의 고품질이고 상단 및 하단 사이클 공정에서 복합적으로 수소를 생성하는 바, 본원의 수소 이중 생성 공정의 수소 생산성은 높은 경제성이 있다.

[0018] 바이오매스는 태양 에너지를 받아 유기물을 합성하는 생물 유기체이며 동물, 나무, 짚, 숯 등을 포함한다. 외부에서 하단 사이클 공정으로 공급되는 바이오매스의 종류는 한 종에 국한되지 않고 범위가 넓다. 상기 하단 사이클 공정의 바이오매스 원료의 제한이 없는 바, 원료 수급 문제를 받지 않고 다양한 장소, 지역에서 사용될 수 있는 이점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0019] 도 1은, 집광 태양열 조사를 사용하는 열화학적 레독스 사이클의 모식도이다.
- 도 2는, 고체 열 회수 효율에 따른 열화학적 레독스 사이클 공정의 효율을 나타낸 그래프이다.
- 도 3은, 하단 사이클 공정이 없는 종래의 열화학적 레독스 사이클과 하단 사이클 공정을 추가한 열화학적 레독스 사이클의 개략도이다.
- 도 4는, 수소 이중 생성 장치의 개략도이다.
- 도 5는, 시스템 시뮬레이션의 알고리즘을 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0021] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.

[0022] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

[0023] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0024] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.

[0025] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “~ 하는 단계” 또는 “~의 단계”는 “~를 위한 단계”를 의미하지 않는다.

[0026] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합(들)"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.

- [0027] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.
- [0029] 이하, 본원의 구현예를 상세히 설명하였으나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0030] 본원의 제 1 측면은, 열화학적 레독스 사이클을 포함하는 상단 사이클 공정; 및 상기 상단 사이클에서 발생하는 폐열 및 순산소를 사용하는 하단 사이클 공정을 포함하며, 상기 상단 사이클 공정 및 상기 하단 사이클 공정은 모두 수소를 생성하는 것인, 수소 이중 생성 공정을 제공한다.
- [0031] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 하단 사이클 공정은 수소를 생성하는 바이오매스 가스화 공정을 포함하는 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 하단 사이클 공정은 약 800℃ 내지 약 1000℃에서 흡열반응으로 구동되는 공정을 포함하는 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 하단 사이클 공정은 약 800℃ 내지 약 1000℃에서 흡열반응으로 구동되는 바이오매스 가스화 공정을 포함하는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 폐열은 상단 사이클 공정의 구동에 의해 발생하는 것으로, 약 800℃ 내지 약 1000℃에서 구동되는 하단 사이클 공정에서 재사용되므로, 본원은 수소 이중 생성의 효율성과 경제성을 가질 수 있다.
- [0032] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 상단 사이클 공정은 금속산화물의 산화-환원 반응에 따른 열화학적 레독스 사이클 공정일 수 있다.
- [0033] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 상단 사이클 공정은 재생 열원을 기반으로 구동되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 재생 열원은 태양열, 바이오가스 기반 열원, 폐가스 기반 열원, 및 폐열에서 선택되는 하나 이상을 사용하는 것일 수 있다.
- [0034] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 하단 사이클 공정은 상기 폐열을 이용한 바이오매스 가스화 공정, 수성가스 전환(WGS) 공정, 및 압력 변동 흡착 공정(PSA)을 포함하는 것일 수 있다. 여기서, 상기 바이오매스 가스화 공정, 수성가스 전환 공정, 및 압력 변동 흡착 공정은 일련의 순서대로 수행되는 것일 수 있다.
- [0035] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 하단 사이클 공정은 상기 바이오매스 가스화 공정과 상기 수성가스 전환 공정 사이에 냉각 공정을 추가 포함하는 것일 수 있다.
- [0036] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 상단 사이클 공정은 상기 상단 사이클 공정에서 생성되는 폐열을 저장하는 열 에너지 저장 공정을 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0037] 도 4를 참조하면, 본원의 수소 이중 생성 공정의 개략적인 설계를 확인할 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 상단 사이클 공정이 약 0.1 mol/s 내지 약 10 mol/s의 유속으로 수소를 생성할 때, 상기 하단 사이클 공정에 약 1 mol/s 내지 약 15 mol/s의 유속으로 바이오매스가 외부 공급되면 상기 하단 사이클 공정은 약 1 mol/s 내지 약 20 mol/s의 유속으로 수소를 생성할 수 있다. 본원의 일례로서, 상기 상단 사이클 공정이 약 1 mol/s의 유속으로 수소를 생성할 때, 상기 하단 사이클 공정에 약 9.16 mol/s의 유속으로 바이오매스가 외부 공급되면 상기 하단 사이클 공정은 약 14.617 mol/s의 유속으로 수소를 생성할 수 있다. 이는 상단 사이클 공정의 수소 생산량의 약 14 배가 넘는 양으로, 본원의 수소 이중 생성 공정은 다량의 수소와 공정의 경제성이 인정되는 매우 고효율의 공정임을 확인할 수 있다.
- [0038] 본원의 제 2 측면은, 열화학적 레독스 사이클 공정을 구동하는 상단 사이클 장치; 및 상기 상단 사이클 장치에서 발생하는 폐열 및 순산소를 사용하는 하단 사이클 장치를 포함하며, 상기 상단 사이클 장치 및 상기 하단 사이클 장치는 모두 수소를 생성하는 것인, 제 1 측면에 따른 수소 이중 생성 공정을 구동하는, 수소 이중 생성 장치를 제공한다.
- [0039] 본원의 제 1 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면에 대해 설명한 내용은 본원의 제 2 측면에서 그 설명이 생략되었다더라도 동일하게 적용될 수 있다.
- [0040] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 상단 사이클 장치는 열화학적 레독스 반응기를 하나 이상 포함하는 것일 수 있다. 여기서, 상기 열화학적 레독스 반응기는 열원으로부터 열을 받아 흡열 환원 반응을 진행하여 $MO_{x-\delta_{ox}}$ 를 $MO_{x-\delta_{rd}}$ 로 변환하고, 고체 반응기의 온도를 상승시킨다.
- [0041] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 상단 사이클 장치에서 생성되는 폐열을 저장하는 열 에너지 저장 장치를 추가 포함하는 것일 수 있다.
- [0042] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 상단 사이클 장치는 열 회수 장치를 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제

한되지 않을 수 있다. 여기서, 상기 열 회수 장치는 열 교환기일 수 있으며, 상기 열 교환기는 하나 이상 또는 둘 이상 포함될 수 있다.

[0043] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 상단 사이클 장치는 하나 이상의 펌프를 추가 포함할 수 있으며, 이는 워터 펌프 및/또는 진공 펌프일 수 있다.

[0044] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 하단 사이클 장치는 바이오매스 가스화를 수행하는 가스 발생 장치를 포함하는 것일 수 있다. 여기서, 상기 가스 발생 장치는 상기 상단 사이클 장치로부터 폐열 및 순산소를 공급받아 바이오매스와 수증기를 반응시키는 장치일 수 있다.

[0045] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 하단 사이클 장치는 수성가스 전환 반응기 및 압력 변동 흡착 용기를 추가 포함하는 것일 수 있다. 여기서, 상기 수성가스 전환 반응기는 일산화탄소와 수증기를 반응시켜 수소와 이산화탄소로 변환하는 반응을 수행하는 장치로서, 상기 바이오매스의 가스화에 의해 생성되는 일산화탄소와 수증기를 반응시킨다. 여기서, 상기 압력 변동 흡착 용기는 혼합 가스로부터 고순도의 수소를 정제하는 장치이다.

[0046] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 가스 발생 장치와 수성가스 전환 반응기 사이에 냉각 장치를 추가 포함하는 것일 수 있다.

[0047] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 수소 이중 생성 장치는 상기 열화학적 레독스 반응기를 포함하는 상기 상단 사이클 장치; 및 상기 가스 발생 장치, 상기 수성가스 전환 반응기, 및 압력 변동 흡착 용기를 포함하는 상기 하단 사이클 장치를 포함할 수 있다. 본원의 일례로서, 상기 상단 사이클 장치는, 상기 열화학적 레독스 반응기, 상기 열 에너지 저장 장치, 및/또는 고체 열 회수 장치를 포함할 수 있거나, 또는 상기 열화학적 레독스 반응기, 상기 열 에너지 저장 장치 및 고체 열 회수 장치로 구성될 수 있다. 본원의 일례로서, 상기 하단 사이클 장치는 상기 가스 발생 장치, 상기 수성가스 전환 반응기, 및 압력 변동 흡착 용기로 구성될 수 있다.

[0048] 이하, 본원에 대하여 실시예를 이용하여 좀더 구체적으로 설명하지만, 하기 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것일 뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0049] **[실시예]**

[0050] **1. 본원의 주요 설계**

[0051] δ 의 값은 일반적으로 작으므로, 단위량의 수소를 생산하기 위해서는 많은 양의 금속 산화물이 필요하다. 세리아(ceria)의 경우 일반적인 환원 조건인 1500°C 및 1 mbar의 산소 압력에서 δ (oxygen vacancies; 산소 결손)는 0.0221이며, 이는 수소 1 몰을 생산하는 데 약 45 몰의 세리아가 사용되어야 함을 의미한다. 질량 기준으로 1 g의 수소를 생산하는 데 3,894 g의 세리아가 필요하다. 이는 도 1의 네 번째 단계인 승온 단계에 많은 에너지를 공급해야 하기 때문에 본 기술의 낮은 효율의 주요 원인으로 여겨져 왔다. 산화가 일반적인 세리아 산화 조건인 대기압 및 900°C에서 진행된다고 가정하면, 산화 온도에서 환원 온도까지 세리아의 온도를 증가시키기 위한 열량, 도 1의 Δh_{solid} (고체 열; solid heat)는 2,263 kJ/mol-H₂로 계산할 수 있다. 도 1에서 세리아의 Δh_{rd} (환원열; heat of reduction)는 466 kJ/mol-H₂이다. 수소의 고위 발열량 (higher heating value; HHV_{H₂})인 286 kJ/mol-H₂에 비해 가열 및 환원에 필요한 에너지의 양이 훨씬 더 많아 시스템의 효율이 낮으며, 열-화학적 효율 (thermal-to-chemical efficiency; η_{th})은 하기 식 (5)로부터 10.5%로 계산될 수 있다.

$$\eta_{th} = \frac{HHV_{H_2}}{\Delta h_{rd} + \Delta h_{solid}} \quad (5)$$

[0052]

[0053] 이는 반응기의 모든 물질이 세리아로 구성된 이상적인 경우이다. 실제로 단열용 알루미늄이나 또는 반응기 외피용 합금과 같은 다른 물질도 있기 때문에 이러한 다른 물질들은 열화학적 산화환원 사이클동안 불가피하게 가열 및 냉각되는데, 이는 Δh_{solid} 의 크기가 더 커지는 것을 의미한다. 상기 다른 재료의 열용량 (heat capacity)이 세리아의 열용량과 같을 때 Δh_{solid} 는 4,526 kJ/mol-H₂가 되고 효율은 5.7%가 된다.

[0054] 이러한 문제를 해결하기 위해 고체 열 회수(recuperation)를 가능하게 하는 새로운 반응기 설계를 개발하기 위해 많은 연구가 수행되었다. 다양한 반응기 설계가 제안되었으며 일반적으로 온도 감소 단계 동안 손실되는 큰 고체 열을 회복하고, 상기 고체 열을 온도 증가 단계에서 활용하고자 한다. 다만, 본 발명에서는 반응기가 중

은 고체 열 회수 효율을 가질 수 있다고 단순히 가정하였으며, 고 효율을 달성하기에 충분한 고체 열 회수에 관하여 분석하였다.

[0055] 이에, 도 2는 고체 열 회수 효율, ϵ_{solid} 에 따른 고체 열 회수형 반응기의 효율을 나타낸다. 상기 열-화학적 효율은 하기 식 (6)과 같이 계산될 수 있다:

$$\eta_{th,SHR} = \frac{HHV_{H_2}}{\Delta h_{rd} + \Delta h_{solid}(1-\epsilon_{solid})} \quad (6)$$

[0056] 도 2에 나타낸 바와 같이, 고체 열 회수 효율이 증가할수록 열-화학적 효율이 증가한다. 그러나 예를 들어 0.7 정도의 양호한 고체 열 회수 효율이 있더라도 시스템 효율은 여전히 약 15%에 가까우며, 이는 투입 에너지의 80% 이상이 손실된다는 것을 의미한다. 더 중요한 것은 상기 에너지가 고품질 열이며, 이는 상기 시스템의 최저 온도는, 세리아의 경우, 800℃내지 900℃로 여전히 매우 높기 때문이다.

[0058] 상기 고품질 폐열을 활용하고 수소 생산량을 높이기 위해 본 발명에서는 열화학적 레독스 사이클 공정에 하단 사이클 공정을 추가하는 아이디어를 제안하며, 도 3은 아이디어 개략도를 나타낸다. 이론적으로 산화 온도 근처에서 작동하는 모든 흡열 프로세스는 하단 사이클로 사용할 수 있다. 예를 들어 대표적인 하단 사이클은 란킨 사이클 또는 초임계 CO₂ 브레이튼 사이클과 같은 발전 사이클이다.

[0059] 이러한 조합의 또 다른 좋은 측면은 상단 열화학적 레독스 사이클 공정이 산소와 수소를 생성한다는 것이며, 이는 상기 순수한 산소가 하단 사이클 공정에서 바이오매스 가스화와 같은 연료 생산 공정의 공급원료로도 활용될 수 있다.

[0060] 바이오매스를 이용하는 하단 사이클 공정은 수성가스 전환 공정과 압력 변동 흡착 공정을 포함하기 때문에 양질의 수소를 추출할 수 있다. 하기에서는 상기 하단 사이클 공정의 세부 설계를 제안하고 수소 이중 생성 공정의 성능을 분석하기 위한 시뮬레이션 모델을 구성하였다.

[0061] **2. 수소 이중 생성 장치**

[0062] 도 4는 본원에서 제안한 수소 이중 생성 장치의 개략도를 보여준다. 열화학적 레독스 상단 사이클 공정은 열원에서 열을 받아 물에서 수소와 산소를 생성하고 폐열은 상단 사이클 공정에서 하단 사이클 공정으로 전달된다.

[0063] 상단 사이클 공정은 열화학적 레독스 반응기, 고체 열 회수 부품 및 가스 컨디셔닝 구성 요소로 구성되며, 상술한 바와 같이, 본 발명자는 여러 개의 열화학적 레독스 반응기와 이들 사이의 열 전달을 통해 고체 열 회수를 달성했으며, 또한 이 기술의 벤치마크 물질인 세리아를 금속 산화물로 사용하는 것으로 가정하였다. 여기서, 가스 컨디셔닝 부품은 열화학적 레독스 사이클 공정의 배기 가스에 포함된 열을 회수하며 가스 열 회수에는 두 개의 열 교환기(heat exchanger)가 사용된다. 이 부분에는 진공 펌프가 포함되어 환원 반응기에 적절한 압력 조건을 제공한다. 또한, 물을 공급하기 위해 워터 펌프가 사용되며 물을 응축시켜 배기 가스에서 수소를 추출하는 콘덴서가 사용된다.

[0064] 하단 사이클 공정은 상단 사이클 공정으로부터 폐열을 받는다. 하단 사이클 공정의 가스 생성 장치에는 외부에서 공급되는 바이오매스와 상단 사이클 공정으로부터 생성된 순수한 산소와 고온의 폐열이 전달되어 바이오매스의 가스화가 일어난다. 이렇게 생성된 800℃의 고온의 가스는 냉각기(cooler)로 이동된다. 이후 냉각된 가스는 350℃의 온도 조건에서 수성가스 전환이 일어나고 20 bar, 25℃ 조건 하에 압력 변동 흡착 공정을 거쳐 정제된 수소가 추출된다.

[0065] 시스템 작동의 입력 매개변수는 반응기 관련 매개변수, 재료 관련 매개변수 및 시스템 관련 매개변수의 세 가지 범주로 분류할 수 있다.

[0066] 반응기의 경우, 세 가지 매개변수인 ϵ_{solid} , C_{factor} (반응기의 열용량 요소, heat capacity factor of reactor) 및 HL_{factor} (반응기의 열 손실 요소, heat loss factor of reactor)가 고려되며, 각 파라미터의 정의는 하기 식 (7) 내지 식 (9)와 같다:

$$\epsilon_{solid} = \frac{q_{solid,recup}}{q_{solid}} = \frac{q_{solid} - q_{solid,unrecup}}{q_{solid}} \quad (7)$$

[0067]

$$C_{factor} = \frac{C_{reactor}}{C_{active}} = \frac{m_{active} c_{active} + m_{others} c_{others}}{m_{active} c_{active}} \quad (8)$$

$$HL_{factor} = \frac{q_{loss,reactor}}{q_{input,top}} = \frac{q_{input,top} - q_{input,reactor}}{q_{input,top}} \quad (9)$$

재료의 경우, 하기 5가지 매개변수가 고려된다:

T_{rd} (환원 온도);

δ_{rd} (환원 후 산소 결손);

c_p (열용량);

Δh_{rd} (금속 산화물의 환원 엔탈피); 및

β (반응에 사용되는 물의 과잉량,):

$$\beta = \frac{m_{H2O,input}}{m_{H2O,stoich}} \quad (10)$$

시스템의 경우, 전체 시스템에서 열교환기 및 터보 기계류의 성능을 분석하기 위해 두 개의 매개변수 ε_{HEX} 및 η_{isen} 이 고려되며, ε_{HEX} 는 열교환기 효율 이고 η_{isen} 은 등엔트로피 효율이다.

3. 시뮬레이션

각 시스템 구성요소는 0차원 시뮬레이션 모델로 모델링되며, 시스템 구성요소의 시뮬레이션 모델을 통합하여 전체 시스템 시뮬레이션 모델을 구성한다. MATLAB 및 Cantera 열역학 도구는 시뮬레이션 모델을 구성하는데 사용되었다

3.1 방법론

3.1.1 각 구성요소의 시뮬레이션 모델

열화학적 레독스 반응기

열화학적 레독스 반응기는 세리아의 열역학적 데이터와 고체 열 회수 효과를 기반으로 모델링되었다. 열화학적 레독스 반응기는 열원으로부터 열을 받아 흡열 환원 반응을 진행하여 $CeO_{2-\delta_{ox}}$ 를 $CeO_{2-\delta_{rd}}$ 로 변환하고, 고체 반응기의 온도를 상승시킨다. 따라서 상기 두 단계에 필요한 열량은 하기 식 (11) 내지 식 (13)과 같이 계산할 수 있다. 열원으로부터 투입 열은 반응기로부터 주변으로 의 열 손실을 고려하여 식 (14)와 같이 계산된다 [q : 열 (intensive), δ : 산소 결손, $q_{solid, unrecup}$; 열 회수 없는 고체 열, T : 온도, c_{active} : 금속 산화물의 열 용량, rd : 환원(reduction), ox : 산화(oxidation)].

$$q_{input,reactor} \left[\frac{kJ}{mol-H_2} \right] = q_{rd} + q_{solid,unrecup} \quad (11)$$

$$q_{rd} \left[\frac{kJ}{mol-H_2} \right] = \frac{1}{\delta_{rd} - \delta_{ox}} \int_{\delta_{ox}}^{\delta_{rd}} \Delta h_{rd}(\delta) d\delta \quad (12)$$

$$q_{solid,unrecup} \left[\frac{kJ}{mol-H_2} \right] = \frac{1}{\delta_{rd} - \delta_{ox}} \int_{T_{ox}}^{T_{rd}} \left\{ (1 - \varepsilon_{solid}) \times (C_{factor} \times c_{active}(T)) \right\} dT \quad (13)$$

$$q_{input,top} = q_{input,reactor} + q_{heatloss,reactor} \quad (14)$$

여기서, 환원 반응열(Δh_{rd})은, 세리아의 경우, 하기 식 (15)와 같이 계산할 수 있는 산소 결손 δ 의 함수이다. 온도 및 압력에 따른 산소 결손량은 열역학적 평형 데이터를 기반으로 도출된 하기 식 16을 이용하여 계산할 수 있다. 고체 열은 고체 열 회수 효율 ε_{solid} , 하기 식 (17)에 나타난 바와 같이 온도에 의존하는 세리아의

열용량, 및 단열재와 같은 다른 불활성 물질의 열용량을 고려한 계수 C_{factor} 에 기초하여 계산되었다.

$$\Delta h_{rd}(\delta) \left[\frac{kJ}{mol-ceria} \right] = (478 - 1158\delta + 1790\delta^2 + 23368\delta^3 - 64929\delta^4) \quad (15)$$

$$\frac{\delta}{0.35-\delta} = 8700 P_{O_2}^{-0.217} \exp\left(\frac{195.6 kJ}{RT}\right) \quad (16)$$

$$c_{active}(T) \left[\frac{kJ}{mol-ceria} \right] = (16.761 + 2.216 \times 10^{-3} \times T - 2.392 \times 10^5 \times T^{-2}) \times \frac{4.184}{1000} \quad (17)$$

한편, 상단 사이클 장치로부터 하단 사이클 장치로 전달되는 열은 발열 산화 반응의 엔탈피 및 고체 열 회수 후의 고체 반응기에 남아있는 열의 합이다. 상기 열의 양은 하기 식 (18) 및 식 (19)와 같이 나타낼 수 있다.

$$q_{input,bot} \left[\frac{kJ}{mol-H_2} \right] = q_{ox} + q_{solid,unrecup} \quad (18)$$

$$q_{ox} \left[\frac{kJ}{mol-H_2} \right] = q_{rd} - \frac{1}{2}h_{O_2,T_{rd}} + \beta h_{H_2O,T_6} - (\beta - 1)h_{H_2O,T_{ox}} - h_{H_2,T_{ox}} \quad (19)$$

상기 반응기의 배기 가스인 도 1의 스트림 11 및 8의 온도는 환원 반응 및 산화 반응의 온도와 각각 동일하다고 가정하였다.

열 교환기 (heat exchanger)

상기 장치에는 2개의 열 교환기(HEX-R, HEX-O)가 있다. 각 열 교환기는 역류 열 교환기로 모델링되었으며, 상기 모델은 교환된 열량을 계산하기 위해 열 교환기 효율성 ε_{HEX} 을 사용한다. 열 교환기 시뮬레이션 모델에 사용된 방정식은 다음과 같다.

$$q = q_{max} \times \varepsilon_{HEX} \quad (20)$$

$$q_{max} = \min(q_{max,h}, q_{max,c}) \quad (21)$$

$$q_{max,h} = h_{h,i} - h_{h,o@T_{c,i}} \quad (22)$$

$$q_{max,c} = h_{c,o@T_{h,i}} - h_{c,i} \quad (23)$$

펌프 (pump)

펌프는 등 엔트로피 효율, η_{isen} 을 기반으로 유사하게 모델링되었다. 시스템에는 2개의 펌프(워터 펌프, 진공 펌프)가 있다. 이 중 워터 펌프의 에너지 소비는 일반적으로 가스를 사용하는 펌프보다 훨씬 작기 때문에 무시되었다. 시뮬레이션 모델에 사용된 방정식은 다음과 같다.

$$w_{pump} = \frac{h_i - h_{o,s}}{\eta} \quad (24)$$

$$h_o = h_i - q + w \quad (25)$$

가스 발생 장치(gasifier)

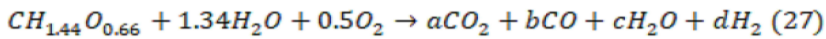
가스 발생 장치는 바이오매스를 가스화해 일산화탄소와 수소를 주성분으로 하는 합성가스를 생성하도록 모델링되었다. 상단 사이클 장치로부터 폐열뿐만 아니라 순산소를 공급받아 바이오매스와 수증기를 함께 반응을 진행시킨다. 여기서, 생성물의 양은 열역학적 평형 데이터를 기반으로 도출된 식 (26)을 이용하여 계산할 수 있다.

$$K_p = \exp\left(-4.33 - \frac{4577.8}{T(K)}\right) = \frac{P_{CO} \cdot P_H}{P_{CO_2} \cdot P_{H_2O}} \quad (26)$$

[0100]

[0101]

이 경우, 가스화 반응식 (27)은 아래와 같다.



[0102]

[0103]

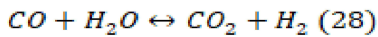
가스화 반응은 850℃ 정도의 온도에서 이루어지기 때문에, 가스화 연료의 가스화가 충분히 이루어질 수 있으며 반응 후 생기는 숯(C)의 양은 충분히 무시될 수 있다고 가정하였다.

[0104]

수성가스 전환 반응기(water gas shift reactor)

[0105]

수성가스화 반응이란 일산화탄소와 수증기를 반응시켜 수소와 이산화탄소로 변환하는 반응으로서, 반응기 시뮬레이션 모델에 사용된 화학식 (28)은 다음과 같다.



[0106]

[0107]

바이오매스의 가스화로부터 획득된 일산화탄소, 및 스팀이 공급되며 350℃에서 작동된다.

[0108]

압력변동 흡착 용기(pressure swing absorption)

[0109]

압력변동 흡착 용기는 혼합 가스로부터 고순도의 수소를 정제하도록 모델링되었다. 여기서, 수소 순환량을 하기 식 (29)와 같이 계산된다. \dot{n}_{H_2} 은 수소의 몰유량, $\varphi_{H_2_recycle}$ 은 90%의 값을 가지는 순환비를 의미한다.

$$n_{H_2}^{product} = \varphi_{H_2_recycle} n_{H_2}^{input} \quad (29)$$

[0110]

[0111]

기타 요소들 (콘덴서 및 가스생성장치)

[0112]

상단 사이클 장치의 콘덴서는 가스의 모든 증기가 물로 응축되는 것이며 콘덴서에서는 에너지 소비가 없다고 가정하였다. 하단 사이클 장치의 가스 발생 장치는 상단 사이클 장치로부터 폐열을 받는다.

[0113]

3.1.2 시스템 시뮬레이션의 알고리즘

[0114]

도 5는 상술한 구성요소의 시뮬레이션 모델과 입력 매개변수를 기반으로 정상 상태 시스템 시뮬레이션(steady-state system simulation) 결과를 계산하는 알고리즘을 보여준다. 상단 및 하단 사이클 공정에서의 각 수소 생산은 상기 알고리즘에서 계산된다.

[0115]

3.2 결과

[0116]

하기 표 1 은 입력 매개변수는 시스템의 일반적인 작동 조건을 나타내기 위해 선택되었다. 하기에서는 시스템 운영 결과를 분석하였다.

표 1

[0117]

입력 파라미터		값
반응기	ϵ_{solid}	0.7
	C_{factor}	2
	HL_{factor}	0.1
물질 (material)	T_{rd}	1500℃
	δ_{rd}	0.0221
	C_{active}	C_{ceria}
	Δh_{rd}	$\Delta h_{rd,ceria}$
	β	3

시스템	ϵ_{HEX}	0.85
	η_{isen}	0.88

[0118] 3.3 하단 사이클 공정 시뮬레이션 결과하기 표 2는 상단 사이클 공정에서 전달된 폐열과 순수한 산소를 이용하여 하단 사이클 공정의 바이오매스 가스화 (Biomass Gasification) 를 진행했을 때 생성된 수소의 양을 나타낸다. 외부에서 공급된 바이오매스와 선택적 환원 촉매를 이용하여 수증기와 함께 가스화기에서 반응을 진행시켰다. 그 후 냉각 공정, 수성가스 전환 공정, 압력 변동 흡착 공정의 일련의 순서로 반응을 진행시킨 결과, 상단 사이클 공정에서 1 mol/s 의 유속으로 수소가 생성될 때 하단 사이클 공정에서는 14.617 mol/s 의 유속으로 수소가 생성되었다.

표 2

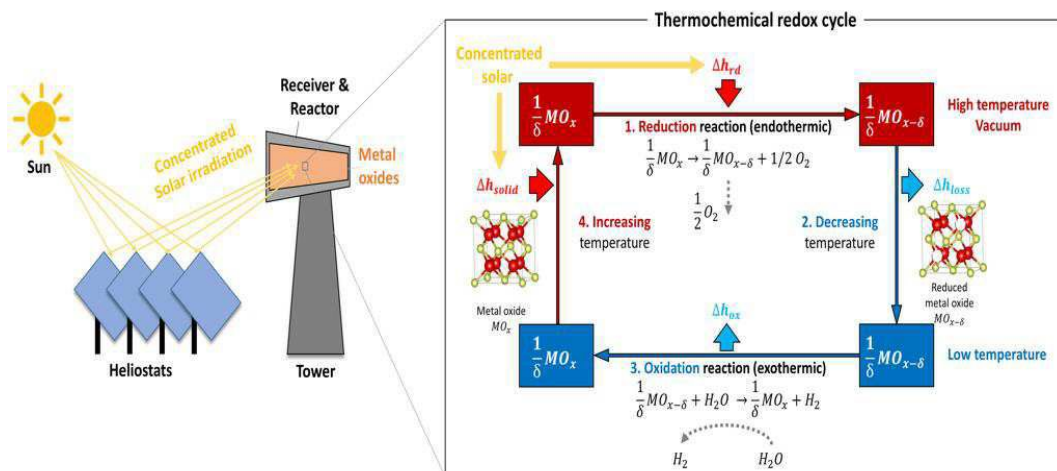
[0119]	상단 사이클 공정에서 전달된 폐열 (Waste heat from topping cycle)	$1.4312e^3$ kW
	SCR(Steam-to-Carbon ratio)	1.34
	바이오매스 몰 유속(Biomass mole flow rate)	9.16 mol/s
	수소 생성(H_2 production)	14.617 mol/s

[0120] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수도 있다.

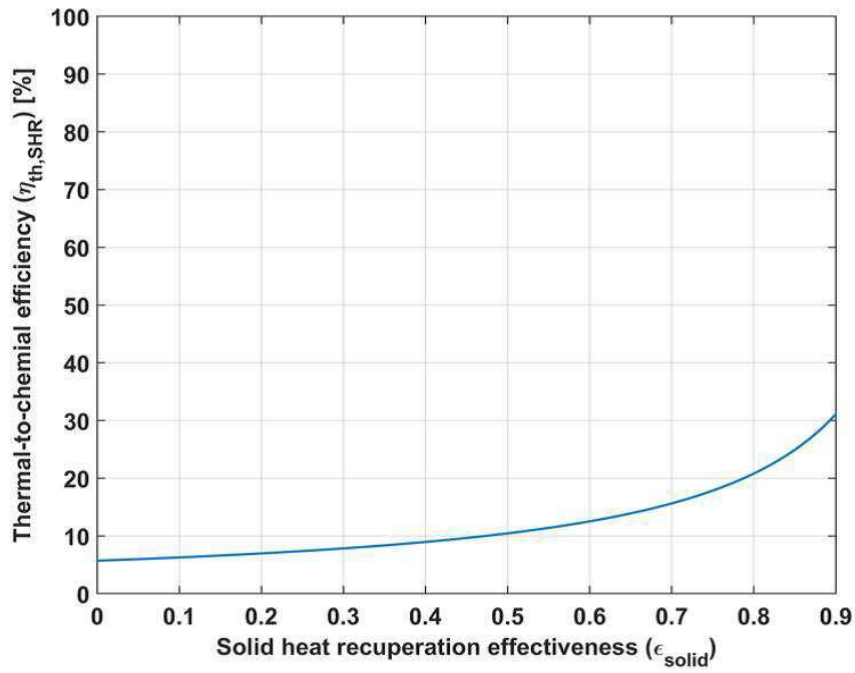
[0121] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

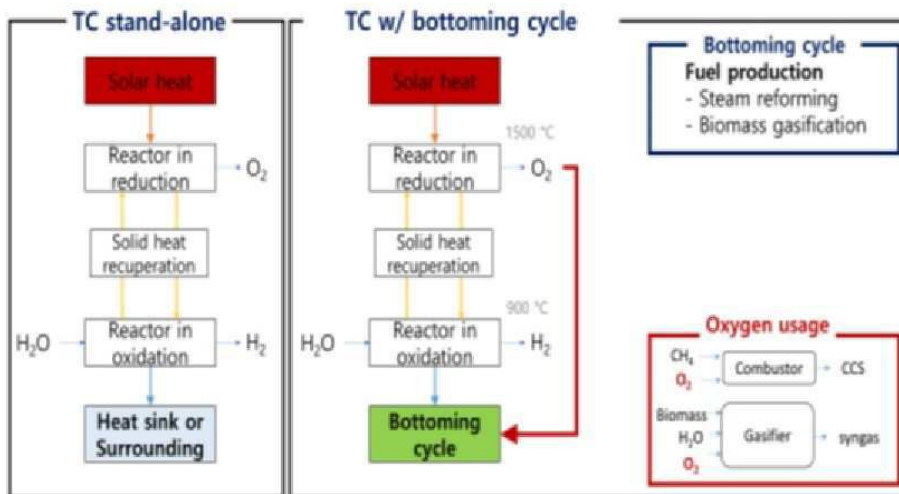
도면1



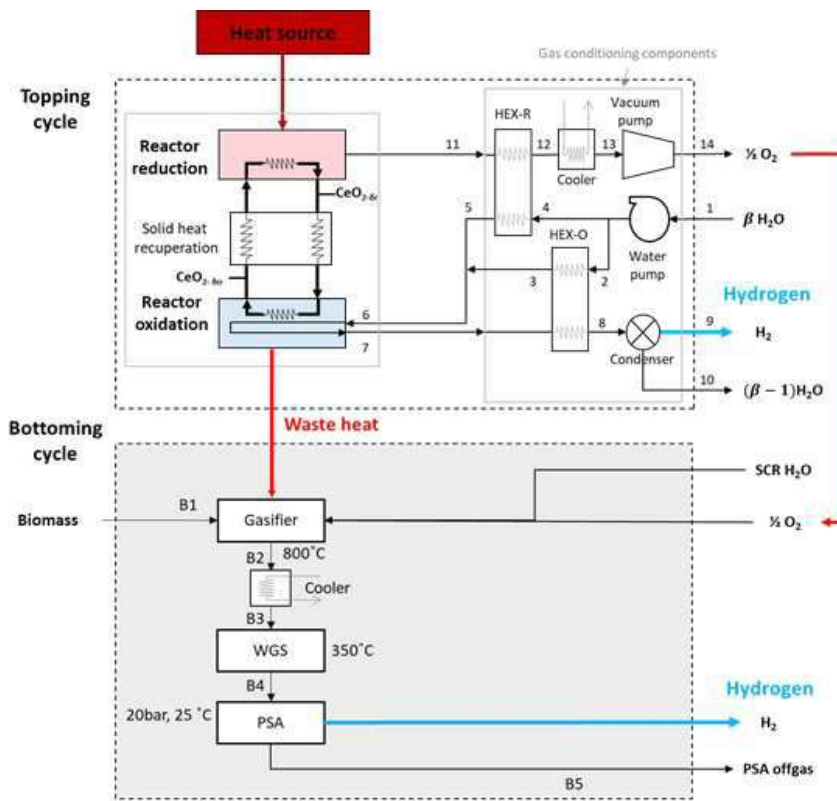
도면2



도면3



도면4



도면5

