



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년04월08일
(11) 등록번호 10-0891925
(24) 등록일자 2009년03월30일

(51) Int. Cl.

C01B 3/08 (2006.01) C01B 3/10 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0061408

(22) 출원일자 2007년06월22일

심사청구일자 2007년06월22일

(65) 공개번호 10-2008-0112684

(43) 공개일자 2008년12월26일

(56) 선행기술조사문헌

KR100766701 B1

WO2006064311 A1

JP07267601 A

WO2006100915 A1

전체 청구항 수 : 총 13 항

(73) 특허권자

한국에너지기술연구원

대전 유성구 장동 71-2

(72) 발명자

강경수

대전시 유성구 신성동 삼성한울A 102-106

박주식

대전시 유성구 어은동 한빛A 107-703

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

권오식, 김종관, 박창희

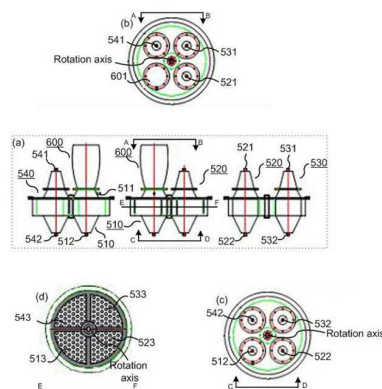
심사관 : 이성렬

(54) 분할반응형식의 태양열 집광을 통한 물분해 수소제조장치

(57) 요약

본 발명은 태양에너지를 이용한 물분해 수소제조장치에 관한 발명이다. 상세하게 본 발명의 물분해 수소제조장치는 금속산화물이 코팅된 세라믹 지지체, 가스투입구 및 가스배출구가 구비된 반응체와 두개 이상의 상기 반응체를 서로 분리시키는 격벽이 구비되며 회전 또는 이동 가능한 반응부; 및 광이 집광되며 상기 반응체 상부로 수광면이 하나 이상 구비되며 회전 또는 이동 가능한 수광부;를 포함하여 구성된다. 본 발명의 물분해 수소제조장치는 하나의 반응부에서 금속산화물의 산화 및 환원 반응이 동시에 일어나며 상기 반응부 또는 수광부의 주기적이고 연속적인 회전에 의하여 연속적으로 산소와 수소가 제조되는 효과가 있으며, 생성된 수소가 다른 기체와 분리된 상태로 반응기에서 배출되므로 단순히 수분을 응축시켜 고순도의 수소를 얻는 장점이 있다.

대표도 - 도3



(72) 발명자

김창희

대전시 서구 둔산2동 샘머리A 304-803

최상일

충남 연기군 금남면 두만리 131-1

김정근

대전시 유성구 원내동 샘물타운A 304-803

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 M103KW010008-07K2301-00810

부처명 과학기술부

연구사업명 21세기 프론티어사업 고효율 수소 제조, 저장, 이용 기술개발

연구과제명 열화학적 물분해 수소제조기술개발

주관기관 한국에너지기술연구원

연구기간 2006년 05월 ~ 2008년 03월

특허청구의 범위

청구항 1

금속산화물이 코팅된 세라믹 지지체, 가스투입구 및 가스배출구가 구비된 반응체와 두개 이상의 상기 반응체를 서로 분리시키는 격벽이 구비되며 회전 또는 이동 가능한 반응부; 및

집광된 태양광을 수광하고 상기 반응체 상부로 수광면이 하나 이상 구비되며 회전 또는 이동 가능한 수광부;를 포함하여 구성되고,

상기 반응체의 상부로 수광면이 위치한 반응부 영역은 상기 가스투입구를 통해 불활성 가스가 투입되어 상기 반응체의 금속산화물에서 환원반응이 일어나는 환원영역이 형성되며,

상기 반응체의 상부로 수광면이 위치하지 않는 반응부 영역은 상기 가스투입구를 통해 스팀을 포함하는 가스가 투입되며 상기 반응체의 환원된 금속산화물에서 산화반응이 일어나 수소 기체를 발생시키는 산화영역이 형성되는 것을 특징으로 하는 물분해 수소제조장치.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 반응부 또는 상기 수광부의 회전 또는 이동에 의하여,

단일한 반응체에서 상기 환원영역과 상기 산화영역이 주기적으로 교번되어 형성되는 것을 특징으로 하는 물분해 수소제조장치.

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 교번은 연속적으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 물분해 수소제조장치.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 반응체의 상부로 수광면이 위치하고 상기 수광면이 차폐되어 상기 산화영역이 형성되는 것을 특징으로 하는 물분해 수소제조장치.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 반응부는 하나의 회전축을 가지며, 상기 회전축을 중심으로 둘 이상의 원통형의 반응체가 방사형으로 구비되어 있는 것을 특징으로 하는 물분해 수소제조장치.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 수광부는 하나의 회전축을 가지며, 상기 회전축을 중심으로 하나 이상의 상기 수광면이 방사형으로 구비되어 있는 것을 특징으로 하는 물분해 수소제조장치.

청구항 7

제 5항 또는 제 6항에 있어서,

상기 반응부 또는 상기 수광부가 상기 회전축을 중심으로 회전하여, 단일한 반응체에 상기 환원영역 및 상기 산화영역이 주기적으로 교번되어 형성되는 것을 특징으로 하는 물분해 수소제조장치.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 반응부에 다면체의 반응체가 둘 이상 구비된 것을 특징으로 하는 물분해 수소제조장치.

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 반응부 또는 상기 수광부가 수평이동하여, 단일한 반응체에 상기 환원영역 및 상기 산화영역이 주기적으로 교번되어 형성되는 것을 특징으로 하는 물분해 수소제조장치.

청구항 10

제 1항에 있어서,

상기 세라믹 지지체는 하니컴 모노리스 구조, 세라믹 폼 또는 세라믹 펠렛의 형태를 가지는 구조체인 것을 특징으로 하는 물분해 수소제조장치.

청구항 11

제 10항에 있어서,

상기 세라믹 지지체는 열충격 손상 방지의 목적으로 구조체를 일정크기로 절단한 후, 상기 절단된 구조체를 패킹(packing)하여 구성된 것을 특징으로 하는 물분해 수소제조장치.

청구항 12

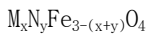
삭제

청구항 13

제 1항에 있어서,

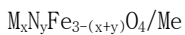
상기 금속산화물은 CeO_2 , Fe_3O_4 , ZrO_2 , 하기의 화학식 1, 하기의 화학식 2, 하기의 화학식 3 또는 하기의 화학식 4, 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 물분해 수소제조장치.

화학식 1



(상기 M 또는 N은 독립적으로 Zn, Ni, Mn, Co, Cu 또는 Cr에서 선택된 물질이며, 상기 $x+y \leq 1$ 이다)

화학식 2



(상기 M 또는 N은 독립적으로 Zn, Ni, Mn, Co, Cu 또는 Cr에서 선택된 물질이며, 상기 $x+y \leq 1$ 이며, 상기 Me는 CeO_2 , ZrO_2 , YSZ, Al_2O_3 , SiC 또는 Ce-Zr mixed oxide에서 선택된 물질이다)

화학식 3



(상기 Me는 CeO_2 , ZrO_2 , YSZ, Al_2O_3 , SiC 또는 Ce-Zr mixed oxide에서 선택된 물질이다)

화학식 4



(상기 x는 $0.5 \leq x \leq 1$ 이며, 상기 Y는 Zr, Y, Pr, Nd, Sm, Eu 또는 Gd에서 선택된 물질이다)

청구항 14

제 1항에 있어서,

상기 격벽은 알루미늄, 지르코니아, 실리콘카바이드를 포함하는 단열재 또는 내열합금으로 구성된 것을 특징으로

로 하는 물분해 수소제조장치.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <12> 본 발명은 태양에너지를 이용한 물분해 수소제조장치에 관한 발명이다.
- <13> 태양에너지를 저장 가능한 화학에너지로 전환하기 위한 기술 중 물의 분해를 통한 수소 제조는 태양연료의 제조 분야에서 중요한 오랜 목표이다.
- <14> 산업에서 물이 분해되기 위해서는 열역학적으로 물의 분해 반응에 대한 깁스 자유 에너지(Gibbs free energy)가 0이 되는 온도인 약 4300 K의 온도가 필요하다. 이는 실질적으로 도달하기 어려운 온도이며 4000 K가 넘는 고온에서 견딜 수 있는 재질, 급냉 방법 및 수소의 분리 등 여러 가지 문제점을 안고 있다.
- <15> 따라서 물의 분리를 낮은 온도에서 몇 가지 반응을 거쳐 실현하려는 연구가 진행되었고 이탈리아 Ispra연구소(EC 유럽공동체 부설)의 Ispra Mark I 사이클이 실험적으로 1273 K 이하에서 물 분해의 가능성을 보여준 이후로 미국, 서독 및 일본을 중심으로 열화학 사이클 연구가 지속되어 200가지 이상의 열화학 사이클이 제안된 상황이다.
- <16> 열화학 사이클 방법 중 태양열을 열원으로 이용하기에 적합한 방법인 금속산화물을 이용한 2단계 물 분해 사이클은 식 (1)과 같이 금속산화물을 열에너지로 환원시키는 열적 환원 단계와 식 (2)과 같이 환원된 금속산화물을 물로 산화시켜 수소를 제조하는 물 분해 단계로 이루어진다.
- <17> 열적 환원 단계 (O_2 생성)
- <18> $MO_{ox} + \text{열에너지} \rightarrow MO_{red} + 1/2O_2(g)$ ----- 식(1)
- <19> 산화 단계 (H_2 생성)
- <20> $MO_{red} + H_2O(g) \rightarrow MO_{ox} + H_2(g)$ ----- (2)
- <21> 여기서, MO_{ox} 와 MO_{red} 는 각각 산화된 금속산화물과 환원된 금속산화물을 의미한다.
- <22> 이러한 금속산화물을 이용한 2단계 열화학사이클의 실현을 위하여 다양한 반응기가 제안되어왔다. 즉 태양광을 집광하고 이를 수광하여 얻은 고온의 열을 이용하여 금속산화물을 환원시키고 이를 물과 반응시켜 수소를 제조하는 장치에 대한 것이다.
- <23> 하지만 상기의 용도로 물분해 수소제조에 사용되는 대부분의 반응기는 금속산화물의 열적환원을 태양집광 반응기에서 진행하고 환원된 금속산화물 파우더 혹은 기화된 금속을 급냉하여 생성된 금속분말을 별도의 반응기에서 물과 접촉하여 수소를 제조하는 공정을 선택하고 있다. 즉 금속을 환원시키는 환원 반응기와 수소를 생성시키는 물분해 반응기가 별도로 존재하거나 혹은 환원 후 물분해가 순차적으로 진행된다.
- <24> Martin Roeb등이 제안한 장치인 SiC에 코팅된 철산화물을 이용한 물분해 수소제조 반응기는 단일반응기에서 열적환원 후 물분해를 순차적으로 진행할 수 있는 장치이다("solar hydrogen production by a two-step cycle based on mixed iron oxides", Journal of Solar Energy Engineering, Vol. 128, pp.125-133, 2006). 이 장치는 열적환원 후 물분해를 위하여 태양광의 집광비를 바꾸거나 차단막을 이용하여 집광기로 인입되는 빛의 양을 조절하여 반응기의 온도를 낮추어야하는 문제점을 안고 있다.
- <25> T. Osinga등이 제안한 장치는 2중 공극(Cavity) 구조의 태양반응기로 1차 집광물질로 탄소재질을 사용하여 흡광하고 이 복사열을 이용하여 ZnO를 탄소함유물질과 반응시켜 Zn 기체를 제조할 수 있는 반응기이다("Experimental investigation of the solar carbothermal reduction of ZnO using a two-cavity solar reactor, Journal of Solar Energy Engineering, Vol. 126, pp.633-637, 2004). 이 장치는 단일반응기에서 동시에 열적환원과 물분해가 일어날 수 없으며 물을 공급할 경우 탄소재질의 흡광부가 손상되는 문제점이 있다.

<26> A. W. Weimer 등이 제안한 장치는 고온 에어로졸 흐름 반응기로 고온에서 ZnO , Fe_3O_4 , $M_xN_yFe_{3-x-y}O_4$ ($x+y \leq 1$, M 또는 N은 Ni, Co, Mn), Mn_2O_3 를 열적으로 환원시키면서 기화시키거나 파우더형태로 환원시키며 별도의 반응기에서 물분해를 통해 수소를 제조하는 공정을 제안하였다(미국 공개특허 20060188433). 제안된 에어로졸 흐름 반응기 역시 환원을 위한 반응기이며 물분해를 위한 반응기는 별도로 구성되어야 한다. 또한 주로 반응물이 파우더의 형태이므로 이송에 어려움이 있으며 기화되는 Zn, FeO는 별도의 급냉장치가 필요하다.

<27> 유럽 공개특허 0825268에서 제안된 장치 역시 ZnO , SnO_2 , Fe_3O_4 과 같은 금속산화물을 고온에서 열적/또는 환원제를 이용하여 환원하여 기화시켜 금속을 제조하기 위한 공정에 대한 발명으로 공정이 복잡하며 단일반응기에서 물분해가 불가능하다.

<28> 또한 직접적인 열적 물분해는 온도가 3000 K 이상으로 높으며 수소와 산소의 분리를 위한 초고온 분리막 기술이 필요하여 실현되기 어려운 문제점이 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

<29> 상술한 문제점들을 해결하기 위한 본 발명의 목적은 하나의 반응기에서 금속산화물의 환원 및 물분해가 동시에 일어나며 연속적이고 동시적인 물분해를 통한 수소 및 산소의 제조가 가능한 반응기를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

<30> 본 발명의 물분해 수소제조장치는 금속산화물이 코팅된 세라믹 지지체, 가스투입구 및 가스배출구가 구비된 반응체와 두개 이상의 상기 반응체를 서로 분리시키는 격벽이 구비되며 회전 또는 이동 가능한 반응부; 및 집광된 광을 수광하고 상기 반응체 상부로 수광면이 하나 이상 구비되며 회전 또는 이동 가능한 수광부;를 포함하여 구성되고, 상기 반응체의 상부로 수광면이 위치한 반응부 영역은 상기 가스투입구를 통해 불활성 가스가 투입되어 상기 반응체의 금속산화물에서 환원반응이 일어나는 환원영역이 형성되며, 상기 반응체의 상부로 수광면이 위치하지 않는 반응부 영역은 상기 가스투입구를 통해 스팀을 포함하는 가스가 투입되며 상기 반응체의 환원된 금속산화물에서 산화반응이 일어나 수소 기체를 발생시키는 산화영역이 형성되는 특징을 가진다. 따라서 본 발명의 물분해 수소제조장치는 하나의 반응부에서 금속산화물의 산화 및 환원 반응이 동시에 일어나게 되는 것이다.

<31> 이때, 상기 반응부 또는 상기 수광부의 회전 또는 이동에 의하여, 단일한 반응체에서 상기 환원영역과 상기 산화영역이 주기적으로 교번되어 형성되며, 상기 반응부 또는 상기 수광부의 회전 또는 이동에 의한 교번이 연속적으로 이루어지는 특징을 갖는다.

<32> 본 발명의 물분해 수소제조장치는 동시적으로 수소 및 산소를 제조할 수 있는데 이는 금속산화물이 구비되어 있는 반응부가 격벽에 의해 물리적으로 분할되어 상기 반응부의 분할된 영역(반응체)에 수광부의 수광면을 통해 광이 투과될 경우 환원 반응이 일어나 산소기체가 가스배출구로 배출되고, 광이 집광 및 투과되지 않는 경우 가스투입구로 스팀을 포함한 가스를 분할된 영역(반응체)에 투입하여 환원된 금속산화물의 산화반응이 일어나 수소기체가 가스배출구로 배출되는 것이다.

<33> 단일한 반응부에서 연속적인 물분해를 통한 수소 및 산소의 제조를 위해서는 금속산화물의 산화 및 환원반응이 연속적이고 동시적으로 일어나야 한다. 이를 위해 본 발명은 상술한 바와 같이 환원 영역에서 반응부의 분할된 영역(반응체)의 금속산화물이 환원된 후, 수광부 또는 반응부의 회전 또는 이동에 의해 상기 금속산화물이 환원된 반응부의 분할된 영역(반응체) 상부에 수광면이 위치하지 않도록 하고 스팀을 포함하는 가스를 투입하여 산화반응을 일으키는 것이다. 따라서 다수의 분할된 영역(반응체)에서 수광부에 의한 수광이 이루어지는 환원영역과 수광부에 의한 수광이 이루어지지 않는 산화영역이 단일한 반응부에서 격벽에 의해 분리된 반응체를 기준으로 순차적으로 번갈아가며 연속적으로 교번되는 것이다.

<34> 도 1의 일 실시예를 기반으로 본 발명의 사상을 좀 더 상세히 설명하고자 한다.

<35> 도 1에서 알 수 있듯이 반응부(100)는 금속산화물이 코팅된 원통형의 세라믹 지지체(111 또는 121), 가스투입구(112 또는 122) 및 가스배출구(113 또는 123)가 구비된 반응체(110 또는 120)와 두 개의 상기 반응체(110 및 120)를 서로 분리시키는 격벽(130)이 구비되어 있으며, 상기 수광부(200)는 집광된 광을 수광하는 수광장치(210 또는 230) 및 수광면(220 또는 240)이 구비된다. 이때, 수광부(200)에 의해 수광이 이루어지는 반응체(110)에는 가스투입구(111)를 통해 불활성 기체가 투입되고 상기 반응체(110)의 금속산화물의 환원반응이 일어나게 된다.

즉, 상기 수광이 이루어지는 반응체(110)는 환원영역이 된다. 상기 수광이 이루어지는 반응체(110)에서 금속산화물의 환원반응이 일어난 후, 상기 두 개의 반응체의 대칭축을 회전축으로 하여 상기 수광부(200) 또는 상기 반응부(100)가 180도 회전하여 상기 수광이 이루어지던 반응체(110)를 수광이 이루어지지 않도록 한다. 상기 회전에 의해 수광이 이루어지지 않게 된 반응체(110)에 가스투입구(111)를 통해 스팀을 포함하는 가스를 투입하면 반응체(110)의 환원된 금속산화물의 산화반응이 일어나며 수소가스를 발생하게 된다. 또한 상기 회전에 의해 수광이 이루어지지 않던 반응체(120)에 수광이 이루어지며 가스투입구(122)를 통해 불활성 가스가 투입되며 상기 반응체(120)의 금속산화물의 환원반응이 일어나며 산소가 생성되게 된다.

<36> 도 1을 통해 본 발명의 핵심사상을 명확히 설명하였으나, 부연하여 설명하면, 상기 격벽은 반응체와 반응체 사이를 물리적으로 분리시키는 것뿐만 아니라, 반응체와 외부 대기를 물리적으로 분리시키는 것임은 자명하다. 상기 격벽에 의하여 반응체는 가스투입구 및 가스배출구를 통하여서만 반응체 외부와 물질의 이동이 일어날 수 있게 되는 것이다. 상기 수광부를 구성하는 수광면은 집광된 광이 수광면을 통하여 수광면 하부의 반응체로 집광된 광을 투과시키는 역할을 하는 것이며, 광의 집광은 통상적인 기술을 사용하여 집광시킬 수 있으며, 본 발명에서 수광부를 구성하는 가장 핵심적인 장치는 반응체로 광의 투과여부를 결정하는 수광면이라고 할 수 있다. 또한 상기 수광부 또는 반응부의 회전 또는 이동이 이루어지고 있는 중이거나 완료된 상태에서도 수광부와 반응부 사이에도 광 이외의 물질이동은 일어나지 않도록 수광부와 반응부 사이에 적절한 실링(sealing)을 구비하는 것이 바람직하다.

<37> 도 1을 통해 상술한 바와 같이 수광부 또는 반응부의 회전에 의해 환원영역에 속하던 반응체가 산화영역으로, 산화영역에 속하던 반응체가 환원영역으로 바뀌게 되는 것이다. 이러한 산화영역 및 환원영역의 교번은 단일한 반응체에서 일어난다. 상기의 교번은 주기적이고 연속적으로 이루어지는데, 상기 반응부가 하나 이상의 반응체로 구성되므로 단일한 반응부에 항상 산화영역과 환원영역이 동시에 존재하게 되며, 수광부 또는 반응부의 주기적인 회전에 의해 산화영역에서 산화된 금속산화물이 환원영역에서 환원되고, 환원된 금속산화물이 다시 산화되게 되므로, 최소 두 번의 상기 수광부 또는 반응부의 회전에 의해 단일한 반응체의 금속산화물에서 환원 및 산화반응이 순차적으로 발생하게 된다.

<38> 이때, 상기 반응체의 상부로 수광면이 위치하고 상기 수광면이 차폐되어 상기 산화영역이 형성될 수 있다. 즉, 도 1에 도시한 바와 같이 반응부를 구성하는 모든 반응체에 대응하여 각각의 반응체 상부에 수광면 및 수광장치 구비된 수광부에서, 광을 수광부 상부에서 차단하거나 수광면을 차폐하여 상기 반응부에 산화영역을 형성시킬 수 있으며, 도 1과는 달리 반응부를 구성하는 일부의 반응체 상부에만 광이 집광되고 수광면을 구비하여 상기 반응부에 환원영역을 형성시키고 수광면이 구비되지 않은 나머지 반응체 상부에 산화영역을 형성시킬 수 있다.

<39> 도 2를 기반으로 하여 반응부를 구성하는 모든 반응체와 대응하여 모든 반응체의 상부에 수광장치와 수광면이 위치하게 되는 수광부가 아닌 일부의 반응체 상부에만 수광장치와 수광면이 위치하게 되는 수광부의 구성을 보다 상세히 설명하고자 한다.

<40> 도 2의 반응부(300)는 금속산화물이 코팅된 다면체의 세라믹 지지체(311 또는 321), 가스투입구(312 또는 322) 및 가스배출구(313 또는 323)가 구비된 반응체(310 또는 320)와 두 개의 상기 반응체(310 및 320)를 서로 분리시키는 격벽(330)이 구비되어 있으며, 상기 수광부(400)는 집광된 광을 수광하는 수광장치(410) 및 수광면(420)이 구비되어 있으며, 상기 수광장치(410) 및 수광면(420)은 단일한 반응체(310) 상부에만 위치하고 있다. 수광장치(410) 및 수광면(420)이 상부로 위치하지 않는 반응체(320) 상부는 격벽으로 쌓여 광투과 및 물질이동을 방지한다. 도 2에서는 단일한 수광면(420) 및 수광장치(410)로 수광부(400)가 구성된다. 도 1을 통해 상술한 바와 마찬가지로, 반응체(310 또는 320) 상부에 수광부(400)가 위치하는 경우, 수광이 이루어지는 반응체(310)에는 가스투입구(312)를 통해 불활성 기체가 투입되고 상기 반응체(310)의 금속산화물의 환원반응이 일어나게 된다. 이때, 수광부(400) 또는 반응부(300)의 수평이동에 의해 상기 환원된 금속산화물을 산화시킬 수 있게 되는데, 도 2의 구성에서는 반응부(300)의 수평이동(슬라이딩)을 이용하여 환원영역과 산화영역이 교번되도록 하는 것이 바람직하다.

<41> 또한 도 2에서는 설명의 명료함을 위해 단지 두 개의 반응체로 구성된 반응부 및 단일한 수광면으로 구성된 수광부를 도시하고 반응부의 수평이동(슬라이딩)에 필요한 수평이동 방향의 격벽으로 구성된 빈 공간을 도시하지 않았으나, 상기의 빈 공간은 반응부의 수평이동 방향으로 형성되며, 반응부가 수평이동 되어 상기 빈 공간에 삽입된 단일한 반응체를 물리적으로 분리시킬 수 있는 공간이 형성되어야 한다. 또한 상기 반응부의 수평이동은 주기적으로 연속해서 일어나게 되는데, 수평이동의 방향은 바람직하게는 두 번의 수평이동에 의해 상기 두 번의 수평이동 전의 상태가 되는 것이 바람직하다.

- <42> 도 1에서 설명한 바와 같이 상기 반응부는 하나의 회전축을 가지며, 상기 회전축을 중심으로 둘 이상의 원통형의 반응체가 격벽으로 분리된 채 방사형으로 구비될 수 있으며, 상기 수광부는 하나의 회전축을 가지며, 상기 회전축을 중심으로 하나 이상의 상기 수광면이 방사형으로 구비될 수 있다. 원통형의 반응체가 방사형으로 구비된 반응체는 바람직하게 상기 원통형의 반응체 상부에 대응하여 수광면이 방사형으로 구비된 수광부가 위치하는 것이 바람직하며, 이때, 모든 반응체에 대응하여 반응체 상부로 수광면이 각각 위치하게 되는 수광부가 형성되어 광을 차폐시켜 산화영역을 형성시킬 수 있으며, 반응부를 구성하는 반응체의 수보다 적은 개수의 수광면으로 이루어진 수광부가 형성되어 반응체 상부에 수광면이 위치하지 않는 반응체를 산화영역으로 형성시킬 수 있다. 상기 원통형의 반응체로 구성된 반응부 또는 상기 수광부가 회전축을 중심으로 회전하여, 단일한 반응체에 상기 환원영역 및 상기 산화영역이 주기적으로 교번되어 형성되게 되는 것이다.
- <43> 또한 도 2에서 설명한 바와 같이 상기 반응부에 다면체의 반응체가 둘 이상 구비되고, 격벽에 의해 분리된 상기 둘 이상의 다면체가 배열되어, 상기 반응부 또는 상기 수광부가 수평이동하여, 단일한 반응체에 상기 환원영역 및 상기 산화영역이 주기적으로 교번될 수 있다. 이때, 상기 환원영역에서는 반응체의 가스투입구를 통해 불활성 가스를 투입하는 것이 바람직하며 가스배출구를 통해 불활성 가스 및 산소를 포함하는 가스가 배출되게 된다. 상기 산화영역에서는 반응체의 가스투입구를 통해 스팀 가스를 투입하는 것이 바람직하며 가스배출구를 통해 스팀 및 수소 가스가 배출되게 된다.
- <44> 도 3은 도 1의 구조를 확장시킨 구조로 4개의 반응체(510, 520, 530, 540)가 방사형으로 구비된 반응부 및 단일한 수광면으로 구성된 단일한 수광부(600)를 도시한 것이다. 상세한 구조는 도 1에서 설명한 바와 같으므로 도 3을 기반으로 하여 3차원적인 본 발명의 구성을 설명하고자 한다. 도 3a는 반응부(500) 및 수광부(600)의 일 측면을 도시한 도면이며 반응부를 구성하는 반응체의 상부 및 최하부에 가스투입구(511, 521, 531, 541) 및 가스배출구(512, 522, 532, 542)가 형성되어 있다. 도 3b는 반응부 및 수광부를 도 3a의 A-B방향에서 바라본 조감도이며 도 3b에서 알 수 있듯이 단일한 수광장치 및 수광면(601)으로 수광부(600)가 구성됨을 알 수 있다. 도 3c는 반응부를 도 3a의 C-D 방향에서 바라본 조감도이다. 도 3d는 반응부를 도 3a의 E-F로 절단한 절단면을 도시한 것이다. 도 3d에서 알 수 있듯이 반응부의 영역(L)에는 서로 물리적으로 분리된 금속산화물이 코팅된 세라믹 지지체(513, 523, 533, 543)가 위치하게 된다. 또한 방사형으로 구비된 원통형의 반응체 사이의 중심부에는 수광부 또는 반응부의 회전을 위한 회전축(Rotation Axis)가 존재하게 된다.
- <45> 도 1내지 도3을 기반으로 상술한 본 발명의 구성에 의해 본 발명의 물분해 수소제조장치는 하나의 반응기에서 금속산화물의 환원 및 물분해가 연속적이면서 동시에 일어나게 되어 연속적이고 동시적인 물분해 및 금속산화물의 환원반응을 통한 수소 및 산소의 제조가 가능하며, 제조된 수소는 이미 반응기 내부에서 수증기를 제외한 다른 기체와 혼합되지 않은 상태로 분리되어 배출되므로 특별한 분리막이 필요치 않게 된다.
- <46> 본 발명의 물분해 수소제조장치의 분해 효율을 높이고 열적 안정성을 높이기 위해서, 반응체를 구성하는 금속산화물이 코팅된 세라믹 지지체는 하니컴 모노리스 구조, 세라믹 폼 또는 세라믹 펠렛의 형태를 가지는 구조체인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 상기 구조체를 일정크기로 절단한 후, 상기 절단된 구조체를 패킹(packing)하여 금속산화물이 코팅된 세라믹 지지체를 구성하는 것이 더욱 바람직하다. 도 4에는 정방형으로 절단된 하니컴 구조를 갖는 금속산화물이 코팅된 세라믹 지지체(710 또는 720)를 도시하였다.
- <47> 세라믹 지지체에 코팅되어 산화 및 환원반응의 주체가 되는 상기 금속산화물은 고온(1000K이상)에서 환원되며 물분해 능력이 있는 금속산화물은 모두 사용가능하나 바람직하게는 CeO_2 , Fe_3O_4 , ZrO_2 , 하기의 화학식 1, 하기의 화학식 2, 하기의 화학식 3 또는 하기의 화학식 4, 또는 이들의 혼합물인 것이 바람직하다.
- <48> 화학식 1
- <49> $\text{M}_x\text{N}_y\text{Fe}_{3-(x+y)}\text{O}_4$
- <50> (상기 M 또는 N은 독립적으로 Zn, Ni, Mn, Co, Cu, Cr에서 선택된 물질이며, 상기 $x+y \leq 1$ 이다)
- <51> 화학식 2
- <52> $\text{M}_x\text{N}_y\text{Fe}_{3-(x+y)}\text{O}_4/\text{Me}$
- <53> (상기 M 또는 N은 독립적으로 Zn, Ni, Mn, Co, Cu, Cr에서 선택된 물질이며, 상기 $x+y \leq 1$ 이며, 상기 Me는 CeO_2 , ZrO_2 , YSZ, Al_2O_3 , SiC, Ce-Zr mixed oxide에서 선택된 물질이다)

- <54> 화학식 3

<55> $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Me}$

<56> (상기 Me는 CeO_2 , ZrO_2 , YSZ, Al_2O_3 , SiC, Ce-Zr mixed oxide에서 선택된 물질이다)

<57> 화학식 4

<58> $\text{Ce}_x\text{Y}_{1-x}\text{O}_2$

<59> (상기 x는 $0.5 \leq x \leq 1$ 이며, 상기 Y는 Zr, Y, Pr, Nd, Sm, Eu 또는 Gd에서 선택된 물질이다)

<60> 상기 금속산화물이 코팅된 세라믹 지지체를 물리적으로 분리시키는 격벽은 고온(1000K 이상)에서 안정하며, 비열이 크고 열전도도가 낮은 물질은 모두 사용가능하나 바람직하게는 알루미늄, 지르코니아, 실리콘카바이드를 포함하는 단열재 또는 내열합금으로 구성된 것이 바람직하다.

<61> 상술한 본 발명의 특징들을 정리하면, 본 발명은 단일한 반응부가 격벽에 의해 다수의 반응체로 나뉘어지고, 상기 반응체에 상부로 수광부를 구성하여 수광부에 의한 수광이 이루어지는 반응체는 환원영역이 되고, 수광부에 의해 수광이 이루어지지 않는 반응체는 산화영역이 되어, 단일한 반응부에서 금속산화물의 산화 및 환원이 동시에 일어나게 되는 특징을 가지며, 상기의 수광부 또는 반응부의 주기적이고 연속적인 회전 또는 수평이동에 의하여 반응부에서 산화 및 환원영역의 주기적이고 연속적인 교번이 일어나는 것이다. 이때, 수광부를 구성하는 수광면은 단일 할 수 있으며, 반응부를 구성하는 반응체의 개수와 동일한 수의 수광면으로 수광부가 구성될 수도 있다. 반응체의 개수와 동일한 수의 수광면으로 수광부가 구성될 경우, 수광면을 통해 광이 반응체로 투과하지 않도록 차폐막을 설치하여 반응체에 산화영역이 형성되게 한다.

<62> 본 발명의 물분해 수소제조장치는 광을 열원으로 이용하여 금속산화물의 환원반응을 일으키는데, 바람직하게 상기 수광면에 집광된 광은 태양광인 것이 바람직하다.

발명의 효과

- <63> 본 발명의 물분해 수소제조장치는 하나의 반응기에서 금속산화물의 환원 및 물분해가 동시에 연속적으로 발생하여 수소 및 산소의 제조가 가능한 장점이 있다. 또한 기존의 태양광을 이용한 열화학적 물분해 수소제조장치에서 제조된 수소를 다른 기체상과 분리시키기 위해 분리막이 구비되어야 하는 것과는 달리, 본 발명의 물분해 수소제조장치는 생성된 수소가 다른 기체화 분리된 상태로 반응기에서 배출되므로 수소의 분리를 위한 분리막이 필요치 않는 장점이 있다. 또한 세라믹 지지체인 세라믹재질의 하니컴모노리스나 폼을 일정크기로 절단하여 사용하여 열충격이나 열구배에 의한 소실을 방지할 수 있는 장점이 있다.

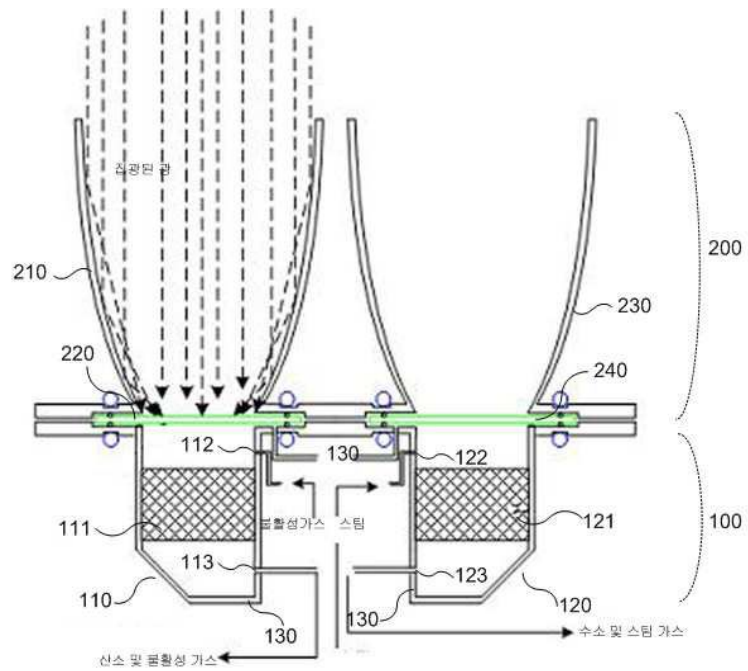
도면의 간단한 설명

- <1> 도 1은 본 발명에 따른 물분해 수소제조장치를 도시한 일 실시예이며,
- <2> 도 2는 본 발명에 따른 물분해 수소제조장치를 도시한 다른 실시예이며,
- <3> 도 3은 본 발명에 따른 물분해 수소제조장치를 도시한 또 다른 실시예이며, 도 3a는 본 발명에 따른 물분해 수소제조장치의 다 측면을 도시한 것이며, 도 3b는 상부에서 본 조감도이며, 도 3c는 하부에서 본 조감도이며, 도 3d는 반응부를 절단하여 본 절단면을 도시한 것이며,
- <4> 도 4는 본 발명에 따른 물분해 수소 제조장치의 반응체를 구성하는 금속산화물이 코팅된 세라믹 지지체를 구성하는 단위체의 일 실시예이다.
- <5> * 도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명 *
- <6> 100, 300 : 반응부 200, 400, 600 : 수광부
- <7> 110, 120, 310, 320, 510, 520, 530, 540 : 반응체
- <8> 111, 121, 311, 321, 513, 523, 533, 543 : 금속산화물이 코팅된 지지체
- <9> 220, 420, 601 : 수광면
- <10> 112, 122, 312, 322, 511, 521, 531, 541 : 가스투입구

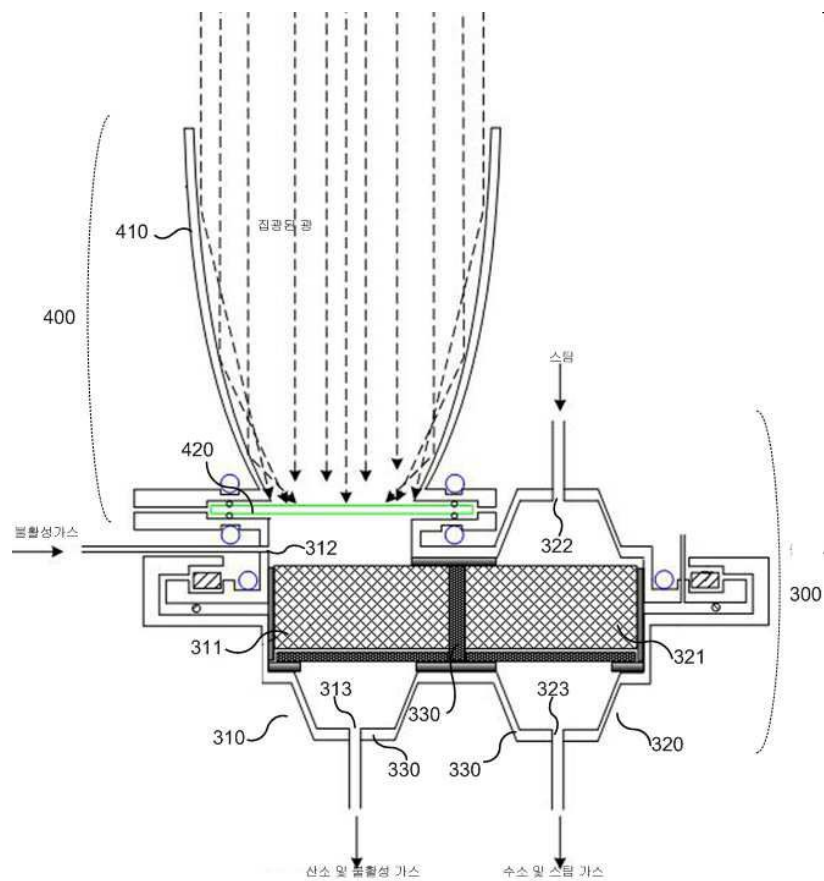
<11> 113, 123, 313, 323, 512, 522, 532, 542 : 가스배출구

도면

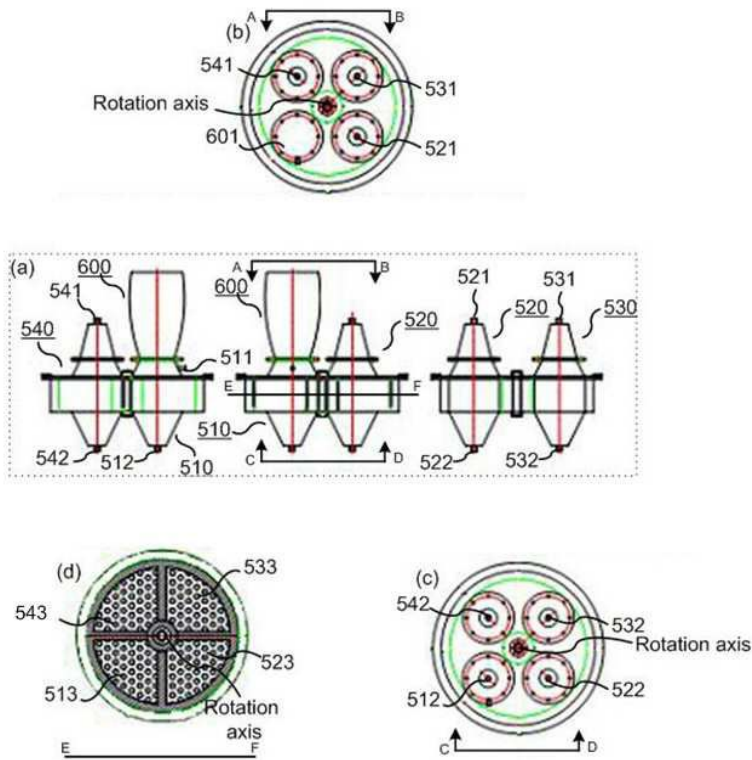
도면1



도면2



도면3



도면4

