



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0043481
(43) 공개일자 2023년03월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 3/04 (2006.01) C01B 3/06 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01B 3/04 (2013.01)
C01B 3/061 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0126408
(22) 출원일자 2021년09월24일
심사청구일자 2021년09월24일

(71) 출원인
이화여자대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)
(72) 발명자
최원재
서울특별시 송파구 올림픽로 435, 104동 2003호 (신천동, 파크리오)
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

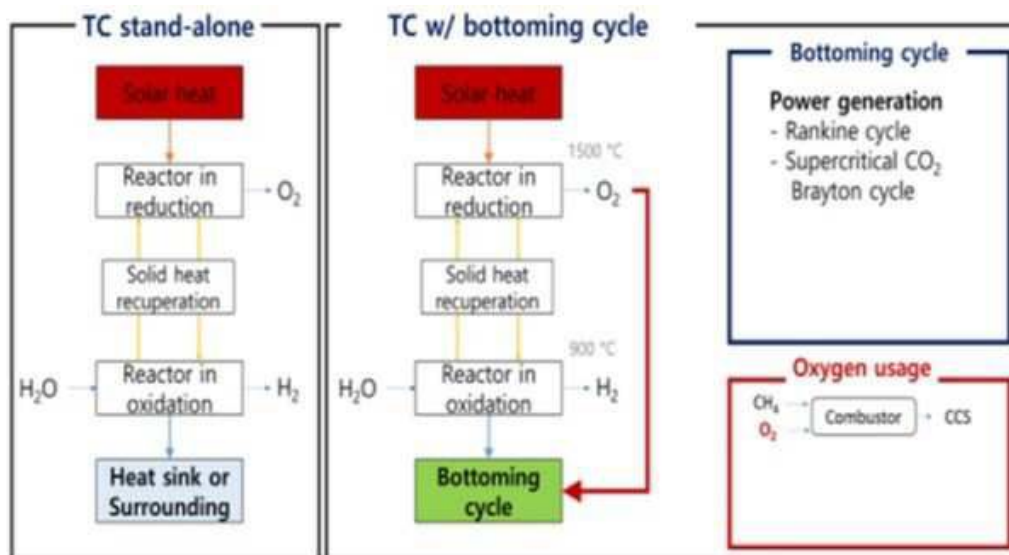
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 하단 사이클과 결합한 수소 생성 열화학적 레독스 사이클

(57) 요약

본원은 하단 사이클과 결합한 수소 생성 열화학적 레독스 사이클에 관한 것이다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

C01B 2203/066 (2013.01)
 C01B 2203/067 (2013.01)
 C01B 2203/0805 (2013.01)
 C01B 2203/84 (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
기 여 율	1/1
과제수행기관명	이화여자대학교 산학협력단
연구기간	2021.06.01 ~ 2022.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

열화학적 레독스 사이클을 포함하는 상단 사이클; 및
상기 상단 사이클에서 발생하는 폐열을 사용하는 하단 사이클을 포함하며,
상기 하단 사이클은 800℃ 내지 1,000℃에서 흡열반응으로 구동되는 공정을 포함하는 것인,
복합 수소 생성 시스템.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
상기 하단 사이클은 랭킨 사이클 및/또는 초임계 CO₂ 브레이튼 사이클을 포함하는 것인, 복합 수소 생성 시스템.

청구항 3

제 1 항에 있어서,
상기 상단 사이클은 수소를 생성하는 것이고,
상기 하단 사이클은 전력을 생산하는 것인,
복합 수소 생성 시스템.

청구항 4

제 1 항에 있어서,
상기 상단 사이클은 금속산화물의 산화-환원 반응에 따른 열화학적 레독스 사이클인 것인, 복합 수소 생성 시스템.

청구항 5

제 1 항에 있어서,
상기 상단 사이클은 재생 열원을 기반으로 구동되는 것인, 복합 수소 생성 시스템.

청구항 6

제 1 항에 있어서,
상기 상단 사이클에서 생성되는 폐열을 저장하는 열 에너지 저장 시스템을 추가 포함하는, 복합 수소 생성 시스템.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 따른 복합 수소 생성 시스템을 구동하는, 복합 수소 생성 반응기.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 상단 사이클은 열 회수 장치를 추가 포함하는 것인, 복합 수소 생성 반응기.

청구항 9

제 7 항에 있어서,

상기 하단 사이클은 연소 장치를 추가 포함하는 것인, 복합 수소 생성 반응기.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은 하단 사이클과 결합한 수소 생성 열화학적 레독스 사이클을 포함하는 복합 수소 생성 시스템 및 복합 수소 생성 반응기에 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.

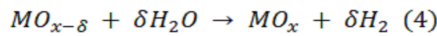
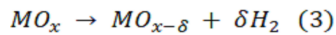
[0004] 수소는 선박의 디젤이나 제강의 석탄과 같은 이러한 부문의 기존 화학 연료를 직접 대체할 수 있기 때문에 이러한 부문에서 온실 가스 배출을 획기적으로 줄이는 핵심 구성 요소로 간주되었다. 또한 기반 시설의 변경 없이 이러한 부문에서 활용하기 위해 제트 연료와 같은 고급 탄화수소로 추가 처리될 수 있다. 그러나 수소는 다른 1차 에너지원에서 생산되어야 하는 전기와 같은 2차 에너지원이므로, 전과정 온실 가스 배출량은 생산 경로에 크게 의존한다.

[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] 종래에는 전기를 물 분해에 필요한 에너지로 사용하는 수전해가 주로 이용되어 왔지만, 가격이 비싼 문제점이 있었다. 이에, 비교적 가격이 저렴한 열분해를 이용하였으나, 직접적인 열분해는 과도하게 높은 온도를 요구하며, 이 경우 수소와 산소의 두 생성물을 분리하기 어려운 문제점이 있었다.

[0007] 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 기술에

서 주로 사용되어 왔다. 금속 산화물의 산소 발생 반응과 수소 발생 반응은 각각 식 (3)과 (4)와 같이 나타낼 수 있다.



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(CeO_2)의 경우, 일반적으로 1 mbar의 산소압 및 1,500℃, 및 상압(ambient pressure) 및 900℃의 조건에서 각각 환원 및 산화 반응을 수행한다.

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.

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. 이는 효율이 좋은 전기분해와 경쟁하기 위해 해결해야 하는 이 기술의 주요 과제이다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0013] (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

[0014] 본원은 하단 사이클과 결합한 수소 생성 열화학적 레독스 사이클을 포함하는 복합 수소 생성 시스템 및 복합 수소 생성 반응기를 제공하고자 한다.

[0015] 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

[0016] 본원의 제 1 측면은, 열화학적 레독스 사이클을 포함하는 상단 사이클; 및 상기 상단 사이클에서 발생하는 폐열을 사용하는 하단 사이클을 포함하며, 상기 하단 사이클은 800℃ 내지 1,000℃에서 흡열반응으로 구동되는 공정을 포함하는 것인, 복합 수소 생성 시스템을 제공한다.

[0017] 본원의 제 2 측면은, 본원의 제 1 측면에 따른 복합 수소 생성 시스템을 구동하는 복합 수소 생성 반응기를 제공한다.

발명의 효과

[0018] 본원의 구현예들에 따른 복합 수소 생성 시스템의 효율은 약 40% 이상, 구체적으로 약 44.1% 이상을 달성하여,

열화학적 레독스 사이클 단독 시스템의 효율인 약 12.8% 대비 개선되었다.

[0019] 본원의 구현예들에 따른 복합 수소 생성 시스템의 기술-경제성 분석 결과, 초임계 CO₂ 브레이튼 사이클을 하단 사이클로 포함함으로써, 수소 균등화 생산원가 (levelized cost of hydrogen; LCOH) 를 약 \$3.1 /kg-H₂에서 약 \$0.4 /kg-H₂로 크게 감소시킬 수 있다.

[0020] 본원의 구현예들에 따르면, LCOH를 최소화하기 위해 주간(전기료가 저렴할 것으로 예상되는 시간)에 상단 사이클에서 발생하는 폐열을 먼저 열에너지 저장 장치에 저장하고 상기 저장된 열에너지를 사용하여 하단 사이클을 운영하여 전기세가 더 비쌀 것으로 예상되는 야간에 전기를 생산 및 판매하는 시스템을 제안한다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은, 집광 태양열 조사를 사용하는 열화학적 레독스 사이클의 모식도이다.

도 2는, 고체 열 회수 효율에 따른 열화학적 레독스 사이클의 효율을 나타낸 그래프이다.

도 3은, 하단 사이클을 수반하는 열화학적 레독스 사이클의 개략도이다.

도 4는, 수소 및 전력 복합 시스템의 모식도이다.

도 5는, 시스템 시뮬레이션의 알고리즘을 나타낸 도면이다.

도 6는, 집광 태양광을 사용하는 복합 수소 및 전력 시스템의 개략도이다.

도 7은, 참조 사례의 기술-경제성 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 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.

[0023] 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.

[0024] 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.

[0025] 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.

[0026] 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.

[0027] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “~ 하는 단계” 또는 “~의 단계”는 “~를 위한 단계”를 의미하지 않는다.

[0028] 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.

[0029] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.

[0031] 이하, 본원의 구현예를 상세히 설명하였으나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0033] 본원의 제 1 측면은, 열화학적 레독스 사이클을 포함하는 상단 사이클; 및 상기 상단 사이클에서 발생하는 폐열

을 사용하는 하단 사이클을 포함하며, 상기 하단 사이클은 800℃ 내지 1,000℃에서 흡열반응으로 구동되는 공정을 포함하는 것인, 복합 수소 생성 시스템을 제공한다.

[0034] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 하단 사이클은 랭킨 사이클 및/또는 초임계 CO₂ 브레이튼 사이클을 포함하는 것일 수 있다.

[0035] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 복합 수소 생성 시스템은 열화학적 레독스 사이클을 포함하는 상단 사이클; 및 상기 상단 사이클에서 발생하는 폐열을 사용하는 하단 사이클을 포함하며, 상기 하단 사이클은 초임계 CO₂ 브레이튼 사이클을 포함할 수 있다.

[0036] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 상단 사이클은 수소를 생성하는 것이고, 상기 하단 사이클은 전력을 생산하는 것일 수 있다.

[0037] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 상단 사이클은 금속산화물의 산화-환원 반응에 따른 열화학적 레독스 사이클일 수 있다.

[0038] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 상단 사이클은 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.

[0039] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 복합 수소 생성 시스템은 상기 상단 사이클에서 생성되는 폐열을 저장하는 열 에너지 저장 시스템을 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0041] 본원의 제 2 측면은, 제 1 측면에 따른 복합 수소 생성 시스템을 구동하는, 복합 수소 생성 반응기를 제공한다.

[0042] 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.

[0043] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 상단 사이클은 열 회수 장치를 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0044] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 하단 사이클은 연소 장치를 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0046] 이하, 본원에 대하여 실시예를 이용하여 좀더 구체적으로 설명하지만, 하기 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것일 뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[실시예]

1. 본원의 주요 설계

[0050] δ 의 값은 일반적으로 작으므로, 단위량의 수소를 생산하기 위해서는 많은 양의 금속 산화물이 필요하다. 세리아(ceria)의 경우 일반적인 환원 조건인 1500℃ 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 1g의 수소를 생산하는 데 3,894g의 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℃에서 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} (환원 열; heat of reduction)는 466 kJ/mol-H₂이다. 수소의 고위 발열량 (higher heating value; HHV_{H2})인 286kJ/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.

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

[0051]

[0052]

이는 반응기의 모든 물질이 세리아로 구성된 이상적인 경우이다. 실제로 단열용 알루미늄 또는 반응기 외피용 합금과 같은 다른 물질도 있기 때문에 이러한 다른 물질들은 열화학적 산화환원 사이클 동안 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- H_2 가 되고 효율은 5.7%가 된다.

[0053]

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

[0054]

이에, 도 2는 고체 열 회수 효율(ϵ_{solid})에 따른 고체 열 회수형 반응기의 효율을 나타낸다. 상기 고체 열 회수가 있는 경우의 열-화학적 효율(thermal-to-chemical efficiency in the case with solid heat recuperation; $\eta_{th, SHR}$)은 하기 식 (6)과 같이 계산될 수 있다:

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

[0055]

[0056]

도 2에 나타난 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.

[0057]

상기 고품질 폐열을 활용하기 위해 본 발명에서는 열화학적 레독스 사이클에 하단 사이클을 추가하는 아이디어를 제안하며, 도 3은 아이디어의 개략도를 나타낸다. 이론적으로 산화 온도 근처에서 작동하는 모든 흡열 프로세스는 하단 사이클로 사용할 수 있다. 예를 들어 대표적인 하단 사이클은 랭킨 사이클 또는 초임계 CO_2 브레이튼 사이클과 같은 발전 사이클이다.

[0058]

이러한 조합의 또 다른 좋은 측면은 상단 열화학적 레독스 사이클이 산소와 수소를 생성한다는 것이며, 이는 상기 상단 사이클에서 생성된 순수한 산소가 하단 사이클에서 사용될 수 있기 때문이다. 예를 들어, 순수한 산소를 사용할 때 이산화탄소를 포집하는 것이 훨씬 쉽기 때문에, 천연 가스를 연소하여 온실 가스 배출을 발생시키지 않으면서 하단 사이클에 더 많은 열을 제공할 수 있다.

[0059]

다양한 하단 사이클 중 본 발명에서는 초임계 CO_2 Brayton 사이클을 하단 사이클로서 포함하는 시스템이 높은 시스템 효율을 제공하기 때문에 이를 예시적으로 분석하였다. 상기 시스템은 수소와 전력을 동시에 생산하기 때문에 수소와 전력을 결합한 시스템으로 명명할 수 있다. 하기에서는 상기 복합 시스템의 세부 설계를 제안하고 수소와 전력 복합 시스템의 성능을 분석하기 위한 시뮬레이션 모델을 구성하였다. 이 결과를 바탕으로 하단 사이클을 추가함으로써 열화학적 레독스 사이클의 경제성을 개선할 수 있는지 여부를 알아보기 위해 기술-경제적 분석도 수행하였다.

[0060]

2. 수소 및 발전 복합 시스템

[0061]

도 4는 본원에서 제안한 수소와 발전 시스템의 개략도를 보여주며, 열화학적 레독스 상단 사이클은 열원에서 열을 받아 물에서 수소와 산소를 생성한다. 폐열은 상단 사이클에서 하단 사이클로 전달되며, 추가적인 메탄은 상단 사이클에서 생성된 순수한 산소와 연소되어 하단 사이클에 추가 열을 제공한다.

[0062]

상단 사이클은 열화학적 레독스 반응기, 고체 열 회수 부분 및 가스 컨디셔닝 부분으로 구성되며, 상술한 바와 같이, 본 발명자는 여러 개의 열화학적 레독스 반응기와 이들 사이의 열 전달을 통해 고체 열 회수를 달성했으며, 또한 본 기술의 대표적인 물질인 세리아를 금속 산화물로서 사용하는 것으로 가정하였다. 여기서, 가스 컨디셔닝 부분은 열화학적 레독스 사이클의 배기 가스에 포함된 열을 회수하며 가스 열 회수에는 두 개의 열교환기(heat exchanger)가 사용된다. 상기 가스 컨디셔닝 부분에는 진공 펌프가 포함되어 환원 반응기에 적절한 압

력 조건을 제공한다. 또한, 물을 공급하기 위해 워터 펌프가 사용되며 물을 응축시켜 배기 가스에서 수소를 추출하는 콘덴서가 사용된다.

[0063] 하단 사이클은 알람(Allam) 사이클과 유사하지만 천연 가스 연소로부터 직접적으로 열을 받을 뿐만 아니라 상단 사이클로부터 간접적으로 열을 받는다. 고압에서 작동하기 때문에 산소와 천연 가스가 먼저 고압으로 압축되어 연소기(combustor)로 유입된다. 터빈(turbine)은 전력을 생산하고 터빈 후의 열 교환기는 터빈의 배기 가스에 남아 있는 열을 회수한다. 추가적인 천연 가스의 연소로부터 발생하는 배출 이산화탄소는 포집되어 저장된다. 작동 유체인 나머지 이산화탄소는 재활용되어 압축기(compressor)에 투입된다.

[0064] 시스템 작동의 입력 매개변수는 도 4의 파란 박스 내에 표시되며 반응기 관련 매개변수, 재료 관련 매개변수 및 시스템 관련 매개변수의 세 가지 범주로 분류할 수 있다.

[0065] 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:

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

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

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

[0068]

[0069] 재료의 경우, 하기 5가지 매개변수가 고려된다:

[0070] T_{rd} (환원 온도);

[0071] δ_{rd} (환원 후 산소 결손);

[0072] c_p (열용량);

[0073] Δh_{rd} (금속 산화물의 환원 엔탈피); 및

$$\beta = \frac{m_{H_2O,input}}{m_{H_2O,stoich}} \quad (10)$$

[0074] β (반응에 사용되는 물의 과잉량,);

[0075] 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 효율이고 η_{isen} 은 등엔트로피 효율이다.

[0076] 3. 시뮬레이션

[0077] 각 시스템 구성요소는 0차원 시뮬레이션 모델로 모델링되며, 시스템 구성요소의 시뮬레이션 모델을 통합하여 전체 시스템 시뮬레이션 모델을 구성한다. MATLAB 및 Cantera 열역학 도구 상자는 시뮬레이션 모델을 구성하는데 사용되었다.

[0078] 3.1 방법론

[0079] 3.1.1 각 구성요소의 시뮬레이션 모델

[0080] 열화학적 레독스 반응기

[0081] 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

있습니다. 열원으로부터 투입 열은 반응기로부터 주변으로의 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 사이클로부터 하단 사이클로 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 시스템에는 3개의 열교환기(HEX-R, HEX-O, HEX-CO₂)가 있다. 각 열 교환기는 역류 열 교환기로 모델링되었으며, 상기 모델은 교환된 열량을 계산하기 위해 열 교환기 효율성(ε_{HEX})을 사용한다. 열교환기 시뮬레이션 모델에 사용된 방정식은 다음과 같다.

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

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

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

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

압축기 (compressor), 펌프(pump) 및 터빈(turbine)

압축기, 펌프 및 터빈은 등엔트로피 효율, η_{isen} 을 기반으로 유사하게 모델링되었다. 시스템에는 4개의 압축기(CH₄ 압축기, O₂ 압축기, CO₂ 압축기 및 압축기), 2개의 펌프(워터 펌프, 진공 펌프) 및 1개의 터빈이 있다. 이중 워터 펌프의 에너지 소비는 일반적으로 가스를 사용하는 펌프보다 훨씬 작기 때문에 무시되었다. 시뮬레이션 모델에 사용된 방정식은 다음과 같다 [w: power (intensive), h: 엔탈피].

$$w_{turbine} = \eta_{isen}(h_i - h_{o,s}) \quad (24)$$

$$W_{compressor \& pump} = \frac{h_i - h_{o,s}}{\eta_{isen}} \quad (25)$$

$$h_o = h_i - q + w \quad (26)$$

기타 요소들 (콘덴서, 연소기, 및 수열기)

상단 사이클 및 하단 사이클의 콘덴서는 가스의 모든 증기가 물로 응축되는 것이며 콘덴서에서는 에너지 소비가 없다고 가정하였다. 연소기는 일정한 압력에서 단열의 잘 교환된 반응기로 모델링되었다. 하단 사이클의 수열기는 상단 사이클로부터 폐열을 받는다. 스트림 19의 온도는 상단 사이클의 산화 온도보다 50℃ 낮고 회수되지 않은 나머지 고체 열은 하단 사이클로 전달된다고 가정하였다.

3.1.2 시스템 시뮬레이션의 알고리즘

도 5는 상술한 구성요소의 시뮬레이션 모델과 입력 매개변수를 기반으로 정상 상태 시스템 시뮬레이션(steady-state system simulation) 결과를 계산하는 알고리즘을 보여준다. 상기 알고리즘에는 정상 상태 작동 포인트를 찾기 위한 반복이 포함된다. 상단 사이클에서 수소 생산, 하단 사이클에서 전력 생산, 및 상단 및 하단 사이클에서의 전력 소비는 상기 알고리즘에서 계산된다. 이러한 값에서, 하기 식 (27) 내지 식 (29)에 나타난 정의에 따라 상단 사이클 (top), 하단 사이클 (bottom; bot) 및 전체 시스템(system)의 효율성이 계산됩니다 [W: power (extensive), n': 물 흐름 속도, vp: 진공 펌프, LHV: 저위 발열량].

$$\eta_{top} = \frac{n'_{H_2}HHV_{H_2} - w_{vp}}{Q_{input,top}} \quad (27)$$

$$\eta_{bot} = \frac{W_{turbine} - W_{compressor} - W_{CH_4} - W_{O_2}}{Q_{input,bot} + n'_{CH_4}LHV_{CH_4}} \quad (28)$$

$$\eta_{system} = \frac{n'_{H_2}HHV_{H_2} + W_{turbine} - W_{compressor} - W_{CH_4} - W_{O_2} - W_{vp}}{Q_{input,top} + n'_{CH_4}LHV_{CH_4}} \quad (29)$$

3.2 결과

하기 표 1은 입력 매개변수의 범위를 나타내며, 참조 사례의 입력 매개변수는 시스템의 일반적인 작동 조건을 나타내기 위해 선택되었다. 하기에서는 참조 사례에 대한 시스템 운영 결과를 분석하였으며, 모든 시스템 작동 조건에서 열원으로부터의 열 입력인 집중 태양열 조사는 1,000 MW로 유지되었다.

표 1

입력 파라미터의 범위				
입력 파라미터		참조 사례	최소	최대
반응기	ϵ_{solid}	0.7	0	0.9
	C_{factor}	2	1	3
	HL_{factor}	0.1	0	0.2
물질 (material)	T_{rd}	1500℃	1300℃	1700℃
	δ_{rd}	0.0221	0.01	0.08
	c_{active}	c_{ceria}	$0.5 \times c_{ceria}$	$2 \times c_{ceria}$
	Δh_{rd}	$\Delta h_{rd,ceria}$	$0.5 \times \Delta h_{rd,ceria}$	$2 \times \Delta h_{rd,ceria}$
	β	3	2	10
시스템	ϵ_{HEX}	0.85	0.6	0.95
	η_{isen}	0.88	0.7	1

[0105] 하기는 참조 사례에 대해 선택된 입력 매개변수를 사용한 시스템 시뮬레이션 결과를 보여준다. 시스템의 모든 스트림의 상태는 시스템 시뮬레이션의 결과로 계산할 수 있다. 하기 표 2는 참조 사례의 시스템 시뮬레이션 결과이다.

표 2

[0106]

상기 참조 사례에서 시스템의 성능			
	상단 사이클 (열역학적 레독스)	하단 사이클 (초임계 CO ₂ 브레이튼)	전체 시스템
열 투입	1000.0 MW	816.4 MW	1110.0 MW
H ₂ 생산	141.2 MW	-	141.2 MW
전력 생산	-13.3 MW	356.8 MW	343.5 MW
열 손실	165.7 MW	460.9 MW	626.6 MW
효율	12.8%	44.3%	44.1%

[0107]

열원의 열 투입 1,000MW에서 상단 사이클은 141.2 MW의 수소를 생성한다. 수소를 생산하기 위해 진공펌프에서 -13.3 MW의 전력을 소모하고 165.7 MW의 열을 주변으로 잃으며, 706.4 MW에 달하는 사용되지 않은 고체 열은 하단 사이클로 전달된다. 110.0MW에 달하는 추가 CH₄는 상단 사이클에서 생성된 순수 산소와 연소된다. 상기 열 공급으로 하단 사이클은 356.8MW의 전력을 생산하고 나머지 에너지는 열 손실로 손실된다. 전체적으로 이 시스템은 141.2MW의 수소와 343.5MW의 전력을 생산한다.

[0108]

상기 결과에 따르면, 상단 사이클 효율이 12.8%에 불과했지만 전체 시스템 효율이 44.1%로 향상되었기 때문에, 하단 사이클을 추가하는 아이디어가 시스템 효율이 현저하게 향상시켰음을 명확히 나타낸다.

[0109]

4. 기술-경제성 분석

[0110]

하단사이클의 추가에 따른 비용 증가와 관련하여, 본원에 따른 복합 수소 생성 시스템의 비용 효율성을 열화학적 레독스 사이클 단독 시스템과 비교하기 위하여 기술-경제성 분석을 수행하였다. 후술하는 표 1에 표시된 시스템 작성의 입력 매개 변수는 참조 사례의 것으로 가정하였다.

[0111]

4.1 방법론

[0112]

도 6은 집광 태양열 조사를 사용하는 복합 수소 및 전력 시스템의 개략도로서, 이와 같이, 기술-경제성 분석을 수행할 때 다양한 구성요소에 대한 자본지출(capital expenditure, CAPEX)을 고려해야 한다. 또한 작동을 위해 CH₄가 제공되므로, 그 비용도 분석에 포함되어야 한다. 본 분석의 주요 목적은 수소 균등화 생산원가(levelized cost of hydrogen; LCOH) 관점에서 복합 수소 및 전력 시스템을 열화학적 산화 환원 사이클 독립형 시스템과 비교하는 것이다. 이를 위해 시스템의 부산물인 전기를 판매가의 80%에 판매한다고 가정하였다.

표 3

[0113]

기술-경제성 분석에 사용되는 가격 및 기타 파라미터들				
입력 파라미터		참조 사례	최솟값	최댓값
가격	P _{helio}	\$120/m ²	\$50/m ²	\$200/m ²
	P _{receiver}	\$120/kW _{th}	\$50/kW _{th}	\$200/kW _{th}
	P _{CO2Brayton}	\$1000/kW	\$900/kW	\$1500/kW
	P _{ceria}	\$2/kg	\$1/kg	\$3/kg
	P _{alumina}	\$0.4/kg	\$0.2/kg	\$0.6/kg
	P _{elec}	\$0.07/kWh	\$0.05/kWh	\$0.2/kWh
	P _{NG}	\$0.0129/kWh	\$0.01/kWh	\$0.05/kWh
	life _{plant}	30 yr	20 yr	40 yr
	life _{ceria}	2 yr	1 yr	5 yr

기타	DNI	900 W/m ²	700 W/m ²	1100 W/m ²
	CR	4000	3000	5000
	α_{absorp}	0.9	0.6	0.95
	$t_{\text{residence}}$	2400 s	1800 s	3600 s

상기 표 3은 시스템에 사용된 각 구성요소의 가격과 기술-경제성 분석에 사용된 기타 시스템 매개변수를 나타내며, 상기 값들은 다양한 문헌으로부터 수집되었다. 먼저, 연간 자본 비용은 수학적 식 32를 사용하여 먼저 계산되며, 천연 가스 비용과 전기 판매 이익도 연간 비용을 계산할 때 고려되었다. 그 후, 연간 비용을 수소 생산량으로 평균화했으며, 금리는 5%/yr로 가정하였다.

$$\text{Annual capital cost} = \text{CAPEX} \times \frac{\text{interest rate}}{1 - (1 + \text{interest rate})^{-\text{lifetime}}} \quad (32)$$

4.2 결과

4.2.1 대표 사례

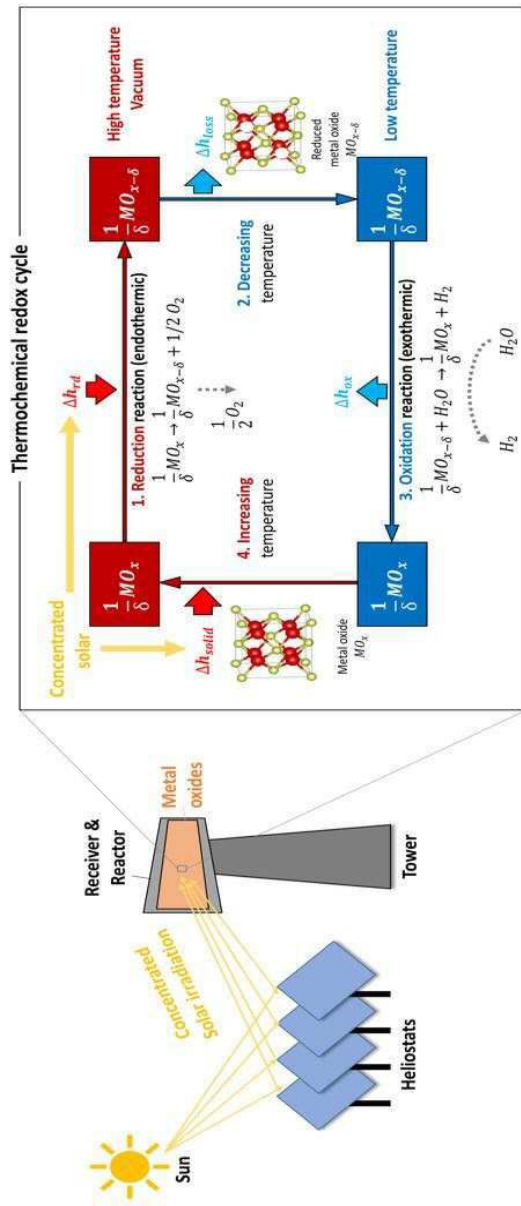
도 7은 참조 사례의 두 시스템에 대한 LCOH를 비교한 것으로서, 열화학적 레독스 사이클 단독 시스템의 경우 헬리오스탯(heliostat)이 가장 고가의 부품이다. 세리아 자체는 그다지 비싸지 않지만 플랜트의 수명에 비해 수명이 상대적으로 짧기 때문에 세리아의 연간 비용은 수열기 및 헬리오스탯과 거의 비슷할 정도로 상대적으로 크다. 복합 시스템의 경우, CO₂ 브레이튼 사이클도 큰 비용 추가 요소이며, 천연 가스의 추가 비용은 복합 시스템에도 존재하지만 전기를 생산해 판매할 수 있기 때문에 총 LCOH를 많이 줄일 수 있다. 전기 판매의 이익으로 인해 총 LCOH는 \$0.39/kg-H₂로 감소할 수 있으며 이는 열화학 산화환원 사이클 독립형 시스템인 \$3.07/kg-H₂보다 훨씬 낮다.

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.

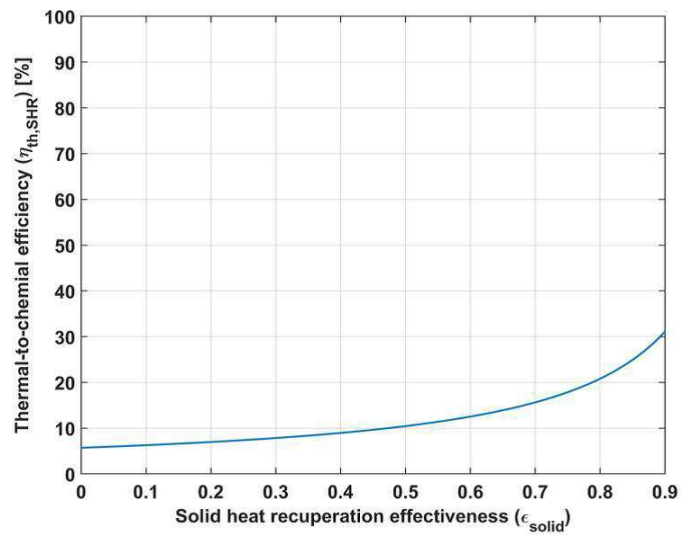
본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

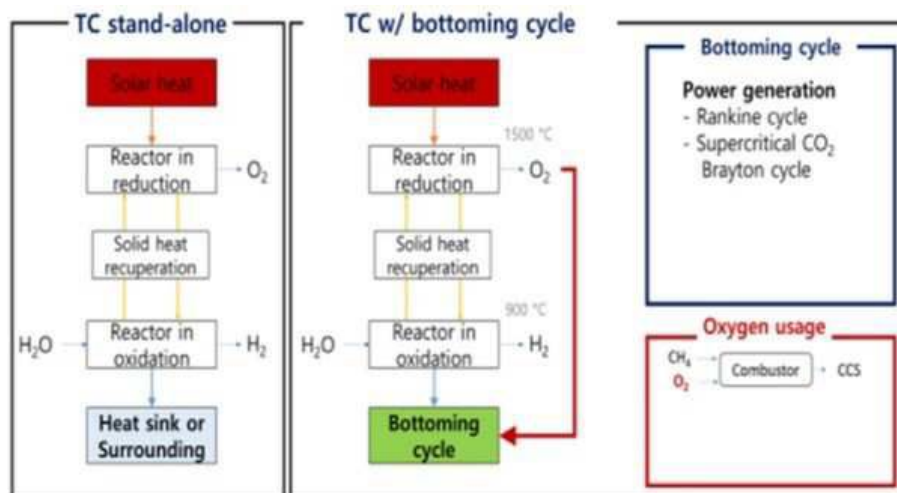
도면1



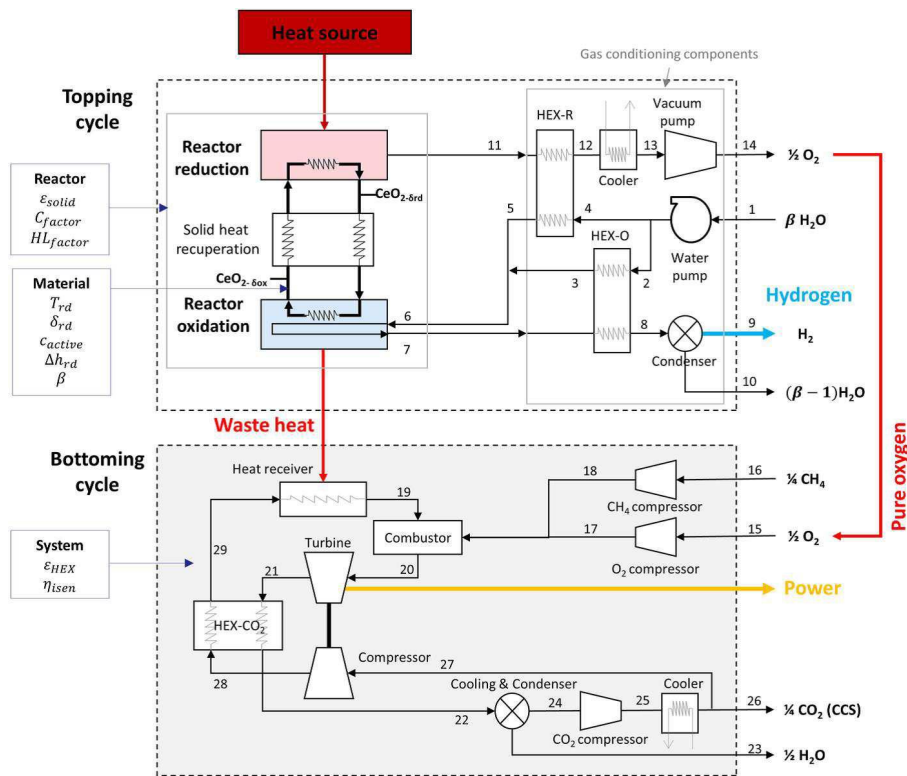
도면2



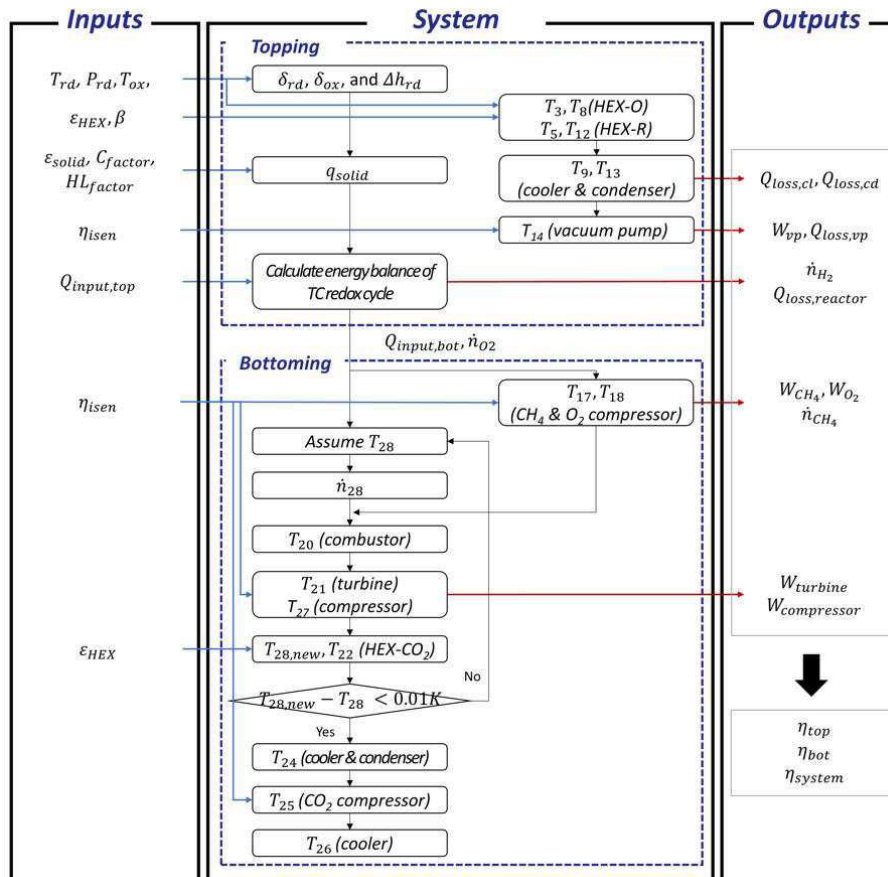
도면3



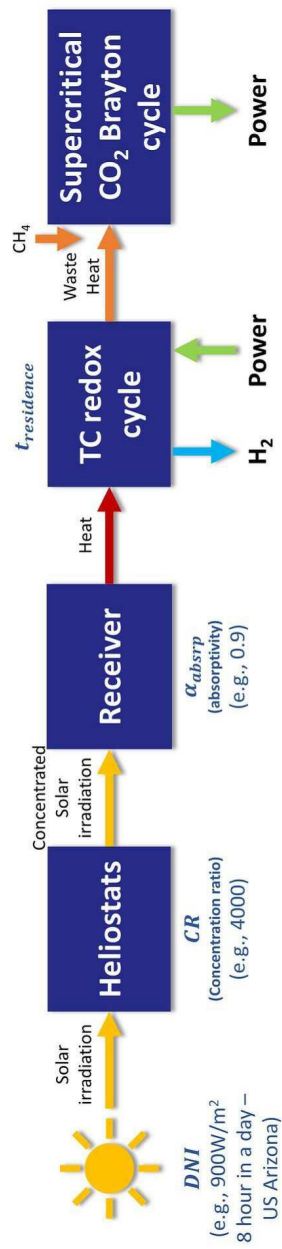
도면4



도면5



도면6



도면7

