

## 수소 생산을 위한 Sulfur-Iodine Cycle 분젠반응의 Pilot-Scale 공정 모델 개발 및 공정 최적화

박준규\* · 남기전\* · 허성구\* · 이종규\*\* · 이인범\*\*\* · 유창규\*†

\*경희대학교 공과대학 환경응용공학과  
17104 경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732  
\*\*포항산업과학연구원  
37673 경상북도 포항시 남구 청암로 67  
\*\*\*포항공과대학교 화학공학과  
37673 경상북도 포항시 남구 청암로 77  
(2020년 2월 5일 접수, 2020년 2월 24일 수정본 접수, 2020년 3월 6일 채택)

## Design and Optimization of Pilot-Scale Bunsen Process in Sulfur-Iodine (SI) Cycle for Hydrogen Production

Junkyu Park\*, KiJeon Nam\*, SungKu Heo\*, Jonggyu Lee\*\*, In-Beum Lee\*\*\* and ChangKyo Yoo\*†

\*Department of Environmental Science and Engineering College of Engineering, Kyung Hee University,  
1732, Deogyong-daero, Giheung-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do, 17104, Korea

\*\*Research Institute of Industrial Science & Technology, 67, Cheongam-ro, Nam-gu, Pohang-si, Gyeongsangbuk-do, 37673, Korea

\*\*\*Department of Chemical Engineering, Pohang University of Science and Technology,  
77, Cheongam-ro, Nam-gu, Pohang-si, Gyeongsangbuk-do, 37673, Korea

(Received 5 February 2020; Received in revised form 24 February 2020; accepted 6 March 2020)

### 요 약

Sulfur-Iodine cycle (SI cycle)은 요오드와 황을 첨가하여 최종적으로 물을 열화학적으로 분해하여 산소와 수소를 생산하는 공정으로 황산분해, 요오드화 수소 분해, 분젠반응 등 세가지 반응들로 이루어져 있다. 분젠 반응은 두가지 공정 중간에 존재하므로 두 반응에 필요한 화학물을 조달하는 역할로 이에 대한 상분리 및 반응기에 대한 분석이 중요하다. 본 연구에서는 50 L/hr 수소를 생산하는 pilot scale의 Sulfur-Iodine Cycle 중 분젠 공정에 대한 모사, 민감도 분석, 민감도 분석을 토대로한 각각 상분리기와 분젠 반응기에 대한 최적 조건을 제시하였다. 열역학 물성치의 계산을 위해 Electrolyte Non-Random Two Liquid (ELECNRTL) model 사용하였다. 모델에 대한 신뢰도 확보를 위해서 실제 pilot scale의 공정 데이터와 검증을 수행하였다. 반응기의 종류를 선정하기 위해 Continuous Stirred Tank Reactor (CSTR)과 Plug Flow Reactor (PFR) 동일한 온도 및 부피 변화에서 SO<sub>2</sub> 전환율을 비교하였다. 상분리기 선정을 위해 3상 분리 시스템(기체-액체-액체)과 액체-기체 분리 후 액체-액체 구조에서 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 상과 HI<sub>x</sub> 상에서의 불순물들을 비교하였다. PFR에서 온도, 지름, 길이를 결정 변수로 SO<sub>2</sub> 전환율을 최대화 하기 위한 최적화를 수행하였는데, 온도 121 °C와 PFR의 지름이 0.20 m 및 길이 7.6 m 일 때 SO<sub>2</sub> 전환율이 98% 최적 결과임을 확인하였다. 기존 pilot scale과 동일한 운전 조건 하에 PFR의 지름 3/8 inch, 길이 3.0 m, 120 °C 일 때 인입 몰량인 I<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>O를 결정 변수로 SO<sub>2</sub> 전환율에 대한 최적화를 수행하였을 때, SO<sub>2</sub> 전환율이 10% 일때 H<sub>2</sub>O 및 I<sub>2</sub>의 인입 몰량은 각각 17%와 22%로 감소하였다. 앞선 조업 조건 최적화 조건 (121 °C, 지름 0.20 m, 길이: 7.6 m) 경우에는 SO<sub>2</sub> 전환율이 98% 일 때 H<sub>2</sub>O가 1% 그리고 I<sub>2</sub>가 7% 감소하였다. 상분리기에서 HI<sub>x</sub> 상내 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 최소화하는 목적함수에서 그에 상응하는 온도, I<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O를 결정 변수로 설정하였을 때, H<sub>2</sub>O 몰량이 기존공정보다 17% 감소하고 I<sub>2</sub> 몰량이 24% 감소하였을 때 최소 불순물이 생성하였다.

**Abstract** – Simulation study and validation on 50 L/hr pilot-scale Bunsen process was carried out in order to investigate thermodynamics parameters, suitable reactor type, separator configuration, and the optimal conditions of reactors and

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ckyoo@khu.ac.kr

‡이 논문은 POSTECH 이인범 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

separation. Sulfur-Iodine is thermochemical process using iodine and sulfur compounds for producing hydrogen from decomposition of water as net reaction. Understanding in phase separation and reaction of Bunsen Process is crucial since Bunsen Process acts as an intermediate process among three reactions. Electrolyte Non-Random Two-Liquid model is implemented in simulation as thermodynamic model. The simulation results are validated with the thermodynamic parameters and the 50 L/hr pilot-scale experimental data. The SO<sub>2</sub> conversions of PFR and CSTR were compared as varying the temperature and reactor volume in order to investigate suitable type of reactor. Impurities in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> phase and HI<sub>x</sub> phase were investigated for 3-phase separator (vapor-liquid-liquid) and two 2-phase separators (vapor-liquid & liquid-liquid) in order to select separation configuration with better performance. The process optimization on reactor and phase separator is carried out to find the operating conditions and feed conditions that can reach the maximum SO<sub>2</sub> conversion and the minimum H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> impurities in HI<sub>x</sub> phase. For reactor optimization, the maximum 98% SO<sub>2</sub> conversion was obtained with fixed iodine and water inlet flow rate when the diameter and length of PFR reactor are 0.20 m and 7.6m. Inlet water and iodine flow rate is reduced by 17% and 22% to reach the maximum 10% SO<sub>2</sub> conversion with fixed temperature and PFR size (diameter: 3/8", length:3 m). When temperature (121°C) and PFR size (diameter: 0.2, length:7.6 m) are applied to the feed composition optimization, inlet water and iodine flow rate is reduced by 17% and 22% to reach the maximum 10% SO<sub>2</sub> conversion.

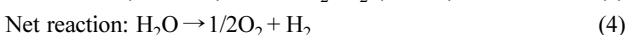
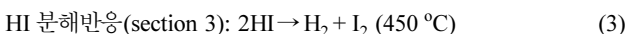
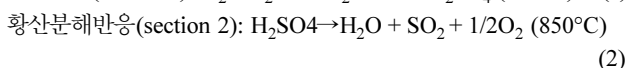
Key words: Hydrogen production, Bunsen reaction, Reactor type, Phase separator, Thermodynamic model, Process optimization

## 1. 서 론

수소에너지는 신재생 및 청정 에너지원으로써 차세대 에너지원으로 각광 받고 있다. 상용화된 수소를 대량으로 생산하는 공정은 Steam Methane Reforming (SMR) 이나 이산화탄소를 부산물로 배출한다. 친환경적인 공법으로 물을 전기분해하는 방법도 존재하지만 이는 매우 효율이 낮아 상용화 단계까지는 매우 낮은 단계를 보이고 있다[1].

온실가스 배출이 없고 대량으로 수소를 생산하는 공법으로 원자력 고온의 폐열을 이용한 열화학 수소생산 공정이 제시 되었다. 화학 반응 측면에선 물에 다른 화학물질 첨가하여 순환공정으로 이루어지고 최종 반응(net reaction)은 물에서 수소와 산소를 생산한다. 이 공정의 장점은 원자력 폐열을 사용함으로써 높은 열효율에서 대량 수소 생산(대략 30~50%)이 가능하고 온실가스를 배출하지 않는다[2]. 이러한 공정은 100여가지 넘게 제시되었지만. DOE (department of energy)에서 이러한 공정들에 순위를 매긴 결과 Sulfur-Iodine (SI) cycle이 높은 순위로 보고되었다. 선정된 이유는 액체 및 기체 등 유체로만 이루어져 공정 운영에 편이한 장점과 고효율(37~45%)에서 수소 생산이 가능하기 때문이다[3].

SI cycle은 Bunsen 반응, 황산 분해, HI 분해 등 3가지 반응으로 구성되고, 요오드 및 황 첨가물들이 순환하여 최종적으로 물에서 수소와 산소를 생산한다. SI cycle에서 세가지 공정들은 다음과 같다[4].



분젠반응(식 (1))의 생성물들은 밀도차에 의해 황산상과 요오드 황으로 분리되어 다른 반응으로 이송된다. 황산분해반응(식 (2))에서는 수소를 생성하고 이산화황과 물은 분젠반응기로 이송된다. HI (요오드화수소) 반응(식 (3))에서는 HI가 분해되어 수소를 생산한다. 그리고, 남은 요오드는 분젠반응기로 이송한다. 황산 분해 반응과 HI 분해반응은 발열 반응으로, 연구 개발 단계에 있는 4세대 원자력 발전소인 초고온 가스(Very High Temperature Reactor)에서

두 반응들에 열을 전달한다[5].

SI cycle은 분젠반응, 황산 분해반응, 요오드화 수소 분해반응 등 세가지 화학반응을 이용하여 물을 수소와 산소로 분해하는 공법이다. 특히, 분젠반응은 황산 분해반응과 HI반응 생성물들을 순환시켜주는 중간체 역할을 한다. 분젠반응에서는 황산액-요오드황액으로 2상 분리가 일어나는데 효율적인 액상 분리를 위해서 공정 조건에 대한 이해를 필요로 하여 액상 분리에 대해 분리 온도, 요오드, 물을 변화에 따라 각 상에서의 변화를 관찰하였다[6-10]. 분젠반응에서 상분리에 있어 두가지 문제점은 첫째로는 각 상의 밀도 차에 의한 분리가 일어나기 때문에 추가적으로 요오드를 투입해야한다. 두번째는, 요오드가 고체상태로 존재하기에 더 많은 물을 첨가하여 요오드-물 용액 상태로 유지시켜야 한다. 이를 해결하기 위해 액-액 분리 실험데이터를 종합하고 분석하여 각 상의 불순물을 최소화 할 수 있는 최소 요오드 량, 물의 양 및 온도 조건을 찾는 연구가 진행된 바 있다[11].

국내외에서는 SI cycle에 대한 공정 이해를 목적으로 pilot scale 시운전 및 이를 기반한 모사에 대한 연구가 진행되었다. SI cycle은 1970년 미국 General Atomics (GA)사에서 처음으로 제시되었고, 100 L/h 수소생산 기반 모사를 한 결과 열효율이 42%로 예측되었다[5]. 국내에서는 50 L/hr SI cycle에 대한 모사 연구가 진행되었으며, 열효율이 39.4%로 예측되었다[12]. 모사 예측 효율이 차이가 나는 이유는 HI분해 반응 전에 HI에 대한 농축 HI 농축 공법이 다르기 때문이다. 미국 및 유럽에서는 HI 용액을 농축하는데 있어 reactive distillation 및 추출증류 공법을 사용하였다. 국내를 비롯한 일본, 중국 등 아시아에서는 주로 electrolysis 공법으로 HI를 농축시키는 공법을 사용하였다[13,14]. 이와 같이 세계적으로 HI 분해 반응에 대한 사례분석에 중점에 맞춰 SI cycle 연구 및 pilot scale에 대한 연구가 진행되어 왔었다.

그러나, 기존 연구에서는 SI cycle 전체에 대한 공정 연구나 분젠 반응에 대한 실험 연구는 많이 진행되어 왔지만 분젠공정에 특화된 물성치 모델 검증, 각 장치에 대한 모델과 실험과의 정합성 검토, 반응기 및 액상 분리를 선정하기 위한 사례 분석, 민감도 분석을 통한 각 장치에서의 최적화 등 종합적인 평가는 수행되지 않았다. 그러므로, 본 연구에서는 50 L/hr 수소생산 기반 pilot-scale의 분젠반응에서의 열역학 및 실험과 공정 데이터에 대한 검증을 수행하고 공정모사 및 민감도 분석을 통해 분젠 반응기와 상분리기에 대한

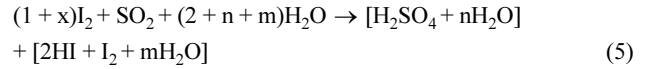
최적 운전 조건을 제안하였다. 분젠공정에서의 적합한 물성치 모델을 선정하기 위해 실험결과와 비교하여 선정된 모델에 대한 적합성을 검토하였다. 반응기 선정을 위해 각 반응기 종류에서의 생성량을 비교하였다. 상분리 구조 선정을 위해 기체-액체-액체를 동시에 분리하는 구조와 기체-액체 분리 후 액체-액체 분리하는 구조에 대한 결과를 비교하였다.

## 2. 연구 방법

### 2-1. 분젠 공정

분젠 공정(Fig. 1)은 분젠 반응, 3상 분리, stripping 및 absorption을 통한 정제 공정, 황산 농축 반응 등을 거쳐서 HI와 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 생산한다. I<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> 혼합물은 7 bar의 압력으로 120 °C에서 분젠 반응기(R101)에서 분젠공정을 거쳐 HI와 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 생성한다. 생성된 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 및 HI<sub>x</sub> (HI, I<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O 혼합물)와 O<sub>2</sub>는 7 bar의 압력으로 120 °C에서 3상 분리기(S101)에서 액상인 HI<sub>x</sub>와 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 그리고 기체 상인 O<sub>2</sub>로 분리된다. 이 때 3상 분리기 내에서 HI<sub>x</sub> 및 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 분리하기 위해서 다량의 요오드와 첨가된 요오드를 액상으로 유지하

기 위한 필요하다. 이러한 조건들을 반영하여 분젠 반응 및 분리를 고려해서 식 (5)과 같이 표현하다.



x는 첨가 요오드, n과 m은 첨가 물을 나타낸다.

HI<sub>x</sub> 상에는 소량의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 불순물과 물에 용해된 SO<sub>2</sub> 가스 등 정제탑(C102)을 거쳐 3상 분리기에서 배출한 산소를 정제 가스로 사용하여 불순물들을 제거하고 순도를 높인 HI<sub>x</sub> 상은 HI 분해반응으로 이송된다. O<sub>2</sub>로 정제한 SO<sub>2</sub>는 흡수탑(C105)에서 물을 사용하여 SO<sub>2</sub>를 흡수하고, 흡수 공정을 거친 SO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 혼합물은(R101)으로 이송되어 다시 분젠 반응물로 재활용한다. 상분리(S101) 상분리된 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 몰 비율로 15 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mol%)은 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 농축 반응기(C103)를 거쳐 20 mol% 황산으로 농축시켜 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>분해반응으로 이송한다[5]. 그 외 O<sub>2</sub> scrubber (C101)는 분젠 반응에 참여하지 못한 잉여 반응 물들을 분젠 반응을 통해 반응시키는 역할을 한다. 처음으로 제시된 분젠 공정은 이와 같이 복잡한 구조를 가지고 있지만, 현재는 분젠 반응기, 상분리기, HI<sub>x</sub> 정제탑, SO<sub>2</sub> 흡수탑 등 분젠 공

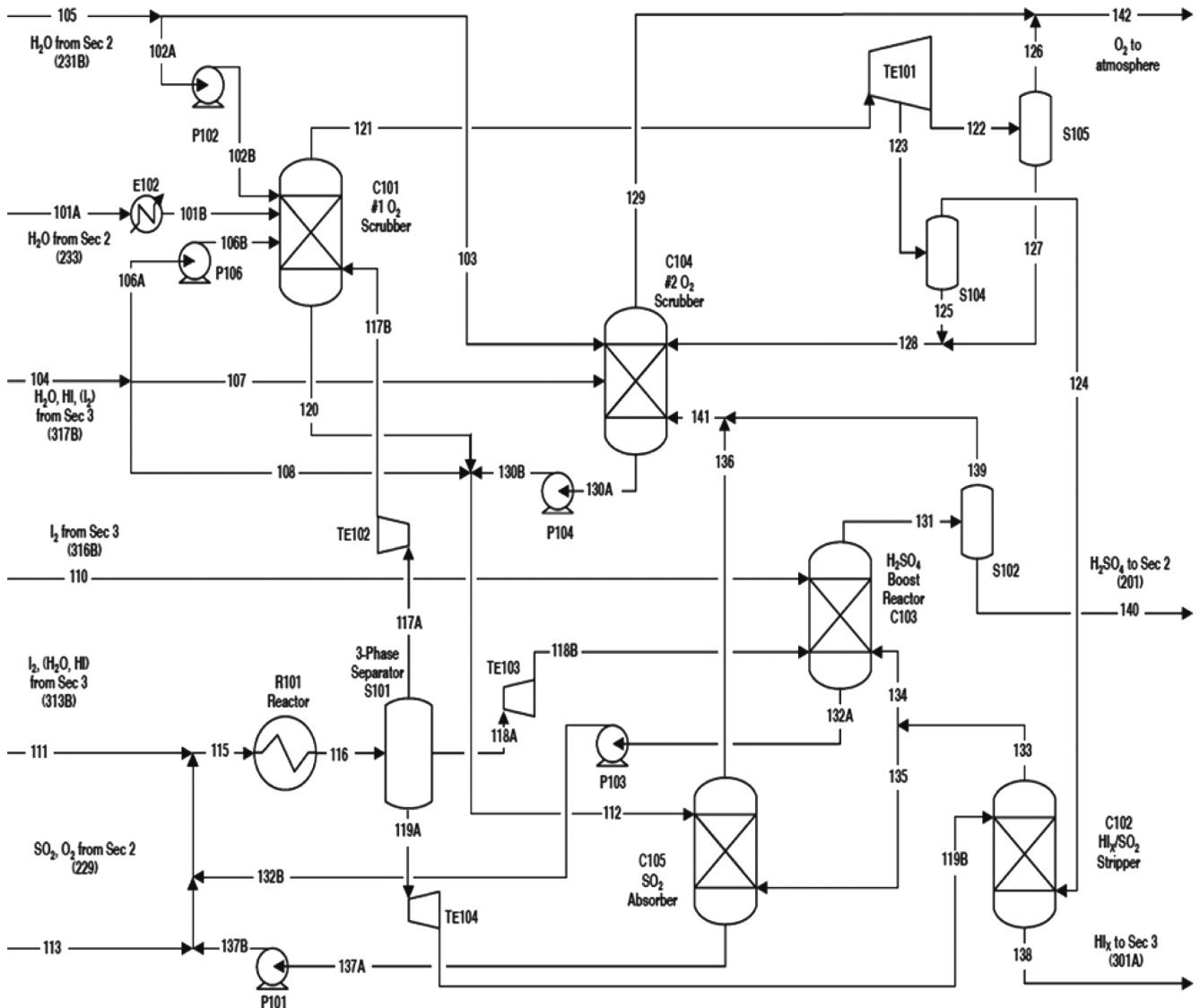


Fig. 1. Bunsen reaction flowsheet designed by GA (General Atomics).

정에 있어 핵심 장치 들로만 공정을 구성한다. 또 다른 차이점은 상분리기에서 배출된 O<sub>2</sub>는 부생성물으로써 저장탱크로 이송되고, HI<sub>X</sub> 정제탑에서는 N<sub>2</sub> 가스를 투입하여 HI<sub>X</sub> 상에 있는 불순물들을 정제한다[12].

최종적으로 분젠 공정에서는 HI와 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 생산한다. 상분리기와 정제탑을 통해 정제된 HI 액상은 HI 분해반응으로 거동한다. 상분리 및 농축 공정을 거친 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 액상은 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 분해반응으로 거동한다.

2-2. 연구 순서

Pilot-scale 규모의 분젠 공정에 대한 모사를 수행하고, 반응기 및 상분리기 선정 및 최적 조건을 제시하는 조건까지 이르는 연구 순서는 Fig. 2과 같다. 첫째, Pilot-scale 규모의 분젠공정에 대한 실험 결과와 모사 결과와 비교하여 모델에 대한 적합성을 검토하였다. 둘째, 반응기 type 들을 변경해가며 SO<sub>2</sub> 전환율을 기준으로 반응기를 선정한다. 셋째, 최적 상분리를 위한 액-액 또는 기-액-액 상분리 형태에 따른 공정을 선정한다. 분젠공정에서는 반응 후 액상 1-액상 2-기체상이 존재한다. 그러므로, 기-액 flash drum에서 제거한 후에 액체-액체 분리하는 방법과 기체-액체-액체를 한 장치에서 분리하는 방법에 대한 결과를 비교하여 상분리기 구조를 결정한다. 상분리기 종류 결정은 각상에서 나오는 최소 불순물 양을 기준으로 선정 하였다. 그 후에는, 잉여 불순물 및 가스를 제거하는 scrubber 설비가 있는데 이 장치는 다른 장치와 대체 불가하므로 장치 종류 선정 적용하지 않는다. 넷째, 반응기 및 상분리기 민감도 분석을 수

행한다. 이는 다음 단계인 최적화 범위 결정 및 최적화 결과를 검증하려는 목적이다. 셋째, 선정된 장치들에서 공정 최적화를 두가지 사례로 나눠서 진행하였다. Case 1에서는 물질 정보(유량, 조성)등은 고정상태에서 장치들의 조건을 변경하여 작업 최적화를 진행하였다. Case 2에서는 장치 조건(온도, 압력)은 일정 유입 조성을 변경하여 공정 최적화를 수행하였다.

2-3. 열역학 모델

본 연구에서는 액체상의 비이상 용액의 상거동 해석 및 강산성 전해질 용액의 비이상적 해석을 위하여 ELECNRTL (Electrolyte Non Random Two Liquid) 모델을 적용하였다. 용액의 비상성은 극성(polar)과 비극성(non-polar) 및 전해질이 서로 섞일 때 분자간의 상호작용이 다르기 때문이다. 평형 상태에서의 각 액상에서의 몰분율(mole fraction)은 식 (6)을 사용해서 계산된다.

$$\gamma_1 x_1 = \gamma_2 x_2 \tag{6}$$

x<sub>1</sub>과 x<sub>2</sub>는 각 액상에서의 몰 분율이다. γ<sub>1</sub>와 γ<sub>2</sub>는 활동도 계수이다. 활동 계수는 앞서 언급한 분자간의 비 이상적인 상호작용을 수치로 나타낸 상수이다.

ELECNRTL은 이러한 활동계수를 계산하기 위한 모델 중 하나로 양이온(cation), 음이온(anion), 그리고 중성 분자(molecular species)등 세가지 종류에 있어 주변분자와의 관계를 설명한다. NRTL을 기반으로 한 ELECNRTL 모델에서 활동도 계수를 계산하기 위한 식 (7)~(8) 같다.

$$\ln \gamma_i = \sum_{j=1}^C \tau_{ji} G_{ji} x_j + \sum_{j=1}^C \left[ \frac{x_j G_{ji}}{\sum_{k=1}^C G_{kj} x_k} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^C x_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_{k=1}^C G_{ki} x_k} \right) \right] \tag{7}$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji}) \tag{8}$$

G는 분자간의 Gibbs free energy를 나타내고, x는 각 상에서의 몰분율, α<sub>ij</sub>는 non-random factor로 중성분자에서 극성(polar), 무극성(non-polar)등 분자들의 극성(polarity)에 따른 상호작용을 표현한다. 범위는 보통 0~4.7 사이 값을 사용한다. 무극성(non-polar) 분자와 극성(polar) 분자가 상호작용 하는 경우에는 0.3을 사용한다. 극성(polarity)이 강한 분자간의 상호작용이 일어나는 경우 0.2를 사용한다. 무극성(Non polar) 성질을 가진 분자들이 상호작용 하는 경우에는 0.47을 사용한다. τ는 양이온, 음이온, 중성분자에 대한 무차원 상호작용 상수(dimensionless interaction parameters) 이다.

ELECNRTL 수식 내에서 중성분자, 전해질 간의 무차원 상호 작용(τ)을 계산하기 위해서 식 (9)~(13)을 사용한다.

· 중성분자들 사이의 상호 작용:

$$\tau_m = A_m + \frac{B_m}{T} + F_m \ln(T) + G_m T \tag{9}$$

· 전해질-중성분자 사이의 상호작용

$$\tau_{ca,m} = C_{ca,m} + \frac{D_{ca,m}}{T} + E_{ca,m} \left[ \frac{(T^{ref} - T)}{T} + \ln\left(\frac{T}{T^{ref}}\right) \right] \tag{10}$$

$$\tau_{m,ca} = C_{m,ca} + \frac{D_{m,ca}}{T} + E_{m,ca} \left[ \frac{(T^{ref} - T)}{T} + \ln\left(\frac{T}{T^{ref}}\right) \right] \tag{11}$$

· 이온 간의 상호 작용

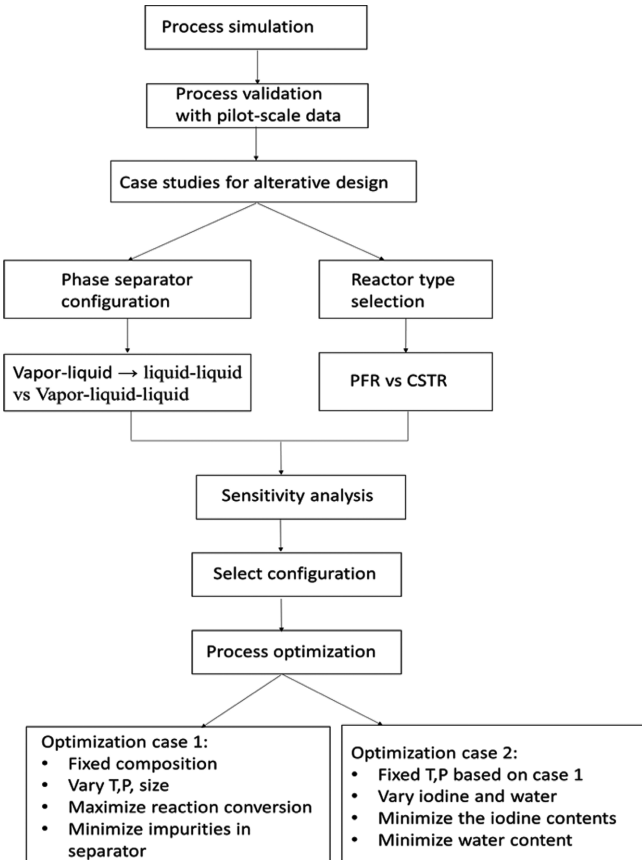


Fig. 2. Research flow diagram for Bunsen process for maximum hydrogen production.

$$\tau_{c'a,e''a} = C_{c'a,e''a} + \frac{D_{c'a,e''a}}{T} + E_{c'a,e''a} \left[ \frac{(T^{ref}-T)}{T} + \ln\left(\frac{T}{T^{ref}}\right) \right] \quad (12)$$

$$\tau_{ca',ca''} = C_{ca',ca''} + \frac{D_{ca',ca''}}{T} + E_{ca',ca''} \left[ \frac{(T^{ref}-T)}{T} + \ln\left(\frac{T}{T^{ref}}\right) \right] \quad (13)$$

$T_{ref}$ 은 reference 온도로 본 모델에서는 상온인 298.15 K를 사용한다. Subscript에서 m은 분자, c는 양이온, a는 음이온을 나타낸다. A, B, F, M은 분자간 상호작용시의 상수로 분자마다 고유 값을 가지고 있다. C,D,E는 전해질-중성분자, 전해질-전해질 간에 접촉이 있을 때 사용하는 상수이다.  $\tau_{c'a,e''a}$ 는 음이온이 중심에 있을 때 음이온, 양이온, 다른 양이온과의 상호작용을 나타낸다  $\tau_{ca',ca''}$ 는 양이온이 중심에 있을 때 양이온, 음이온, 다른 음이온과의 상호작용을 나타낸다.

2-4. 공정 모사

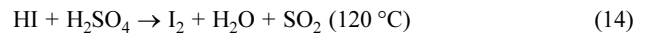
Fig. 3에 있는 실증 pilot scale 실험장치를 기반으로 50 L/hr 수소 생산을 위한 분젠공정을 Fig. 4과같이 공정 모사를 수행하였다[12]. 본 공정에서 사용한 물질치 모델 및 반응기 반응 상수들은 General Atomics에서 사용한 모델을 참조하여 모사에 적용하였다[5]. 열역학 기반 모델은 ASPEN PLUS properties에서 제공하는 Electrolyte Non-Random Two Liquid (ELECNRTL)를 사용하였는데 선정 이유는 두가지이다. 공정에 사용하는 황산 및 HI는 강산이므로 물과 접촉 반응 하면 이온 상태로 존재하게 되어 액체 분리가 일어날 때 액체-액체 상호작용 뿐 아니라 액체-이온 및 이온-이온 간의 상호작용을 고려해야하기 때문이다. HI와 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>가 극성(polarity)이 강한 물질이기에 Non Random Two Liquid (NRTL)을 기반으로 전해질의 상호작용도 고려하는 ELECNRTL 모델에 적합하다.

Pilot scale 분젠공정 설비 공정의 진행 순서는 Fig. 4와 같다. 먼저, 분젠 반응기는 관형반응기(Plug Flow Reactor/PFR)에서 분젠 반응이 일어나 황산(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)과 요오드화 수소 (HI)를 생성한다. 생



Fig. 3. Pilot scale bunsen process facility.

성물 및 미 반응물은 삼상 분리기(three-phase separator)로 이송된다. 삼상 분리기 내에서는 SO<sub>2</sub> 및 O<sub>2</sub>로 구성된 기체상, 황산과 물로 구성된 SA (Sulfuric Acid)상, H<sub>2</sub>O-HI-I<sub>2</sub>로 구성된 HI<sub>x</sub> 상 등으로 세가지 상으로 분리한다. 분리된 HI<sub>x</sub> 상은 HI<sub>x</sub> purifier라 불리는 stripping tower로 이송된다. HI<sub>x</sub> 상에는 소량의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 및 물에 녹아든 SO<sub>2</sub>가 존재하는데 이를 제거하여 불순물 없이 HI 분해반응으로 이송하기 위함이다. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>는 식 (14)를 이용하여 SO<sub>2</sub>로 전환시킨다. SO<sub>2</sub> 가스들은 외부에서 질소가스를 유입하여 칼럼 상출구로 이송한다.



인입 유량, 조성, 온도, 압력 및 각 장치에 대한 운전조건과 장치 사이즈 등 Fig. 4과 같이 pilot scale 실제 운전 조건에서 ASPEN PLUS 11.0를 사용하여 공정 모사를 수행하였다. 모사를 수행한 후에는 50L/hr pilot scale과 모사된 결과된 결과 값을 비교하고 모델에 대한 검증을 수행하였다.

HI, I<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O solution feed from section 3

T	120°C
P	3 bar
Total	926 mol/h
Composition	
H <sub>2</sub> O	500 mol/h
I <sub>2</sub>	335 mol/h
HI	82.8 mol/h

O<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub> gas mixture Feed from section 2

T	120°C
P	3 bar
Total	4.072 mol/h
Composition	
SO <sub>2</sub>	2.456 mol/h
O <sub>2</sub>	1.25 mol/h
H <sub>2</sub> O	0.366 mol/h

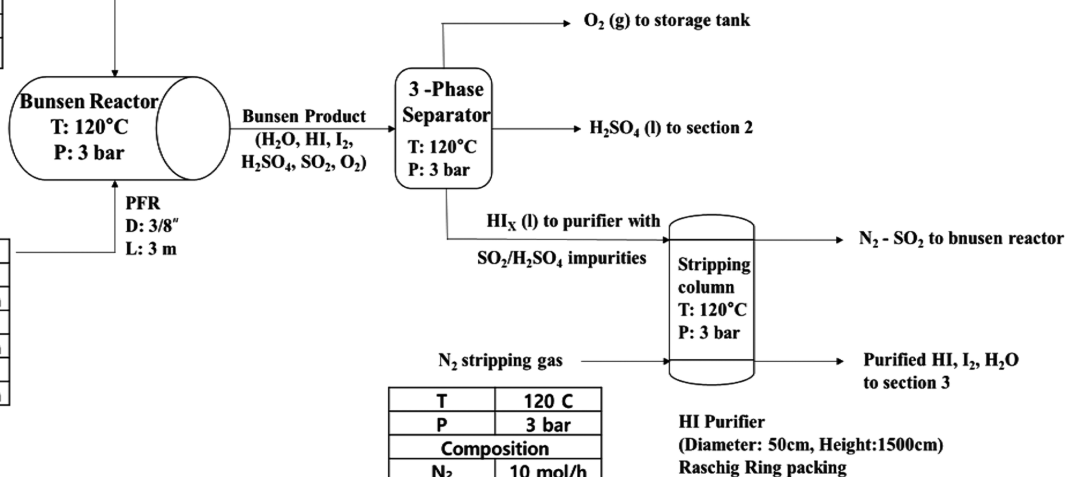


Fig. 4. Process scheme of Bunsen process for 50 L/hr pilot-scale hydrogen production basis.

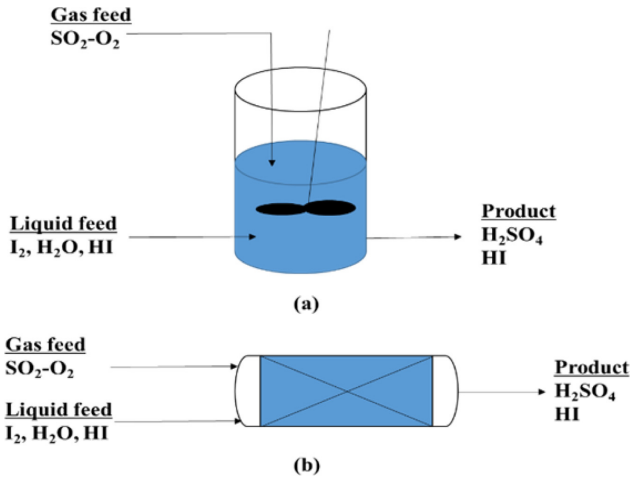
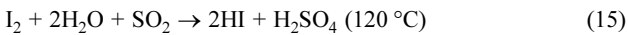


Fig. 5. Comparison for two types of reactors (a) CSTR (b) PFR.

2-5. 민감도 분석

2-5-1. 반응기 선정

반응기 선정을 위해서 Fig. 5와 같이 PFR과 CSTR 성능을 비교 하였다. 두 가지 반응기에서 반응 속도 식은 다음과 같다. 분젠반응은 발열 반응으로 식 (15)와 같이 요오드, 물, 이산화황이 1:2:1 몰비로 반응한다. 반응 원리는 고체인 I<sub>2</sub>가 H<sub>2</sub>O에 녹아서 용액을 형성하고, 형성된 I-H<sub>2</sub>O가 SO<sub>2</sub> 가스와 접촉하면서 반응한다.



반응 속도 식은 가장 보편적인 방법인 농도에 대해서는 power law와 온도 변화에 대해서는 Arrhenius equation을 사용하였다. 분젠 반응에 대한 반응 속도 식은 식 (16)~(17)과 같다.

$$r = k \cdot [I_2] \cdot [H_2O] \cdot [SO_2] \quad (16)$$

$$k = A e^{-\left(\frac{E}{R}\right)\left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right]} \quad (17)$$

Table 1와 같이 r은 속도식(rate of reaction), k는 반응 속도 상수(rate constant), [I<sub>2</sub>]는 요오드 농도, [H<sub>2</sub>O]는 물의 농도, [SO<sub>2</sub>]는 이산화황의 농도이다. A는 빈도 인자(pre-exponential factor), E는 활성화 에너지(activation energy), R은 기체 상수(gas constant), T<sub>0</sub>는 표준 온도(reference temperature)로 이들에 대한 상수 값은 Table 1과 같다. T는 반응기의 온도이다.

PFR과 CSTR 에서의 온도(70~150 °C)와 반응기 사이즈를 변화 시켜가며 SO<sub>2</sub> 전환율을 비교하였다. 반응기 사이즈는 pilot scale에서 사용한 조건부터 5배까지 변경하였다. 식 (18)를 사용하여 원통형인 PFR의 부피를 구하고 길이를 이용하여 CSTR의 부피를 계산하였다.

$$V_{CSTR} = \pi \cdot (d/2)^2 \cdot L \quad (18)$$

d는 PFR의 부피이고, L은 PFR의 길이를 나타낸다. 반응기의 조건

Table 1. Parameters for reaction kinetics

Parameters	Units
A	3.16 × 10 <sup>-6</sup> L <sup>2</sup> /(mol <sup>2</sup> ·s)
E	4.187 kJ/mol
R	8.3145 J/(mol·K)
T <sub>0</sub>	100 °C

Table 2. Feed conditions entering to the reactors

	Gas feed	Liquid feed
T	120 °C	120 °C
P	3 bar	3 bar
Total flow	4.072 mol/hr	926 mol/hr
Compositions		
SO <sub>2</sub>	2.456 mol/hr	
O <sub>2</sub>	1.25 mol/hr	
H <sub>2</sub> O	0.366 mol/hr	500 mol/hr
I <sub>2</sub>		335 mol/hr
HI		82.8 mol/hr

Table 3. Reactor Operator conditions required for reaction rate calculation

	PFR	CSTR
Size	L: 3m X D:8"	Equivalent volume as PFR
Temperature	120 °C	120 °C
Pressure	3 bar	3 bar

및 반응기 유량 및 조성 조건은 Table 2~3에 나타내었다.

2-5-2. 상분리기

상분리기는 기-액 분리 후 액체-액체 분리와 기체-액체-액체 동시 분리 두가지 후보군으로 선정하였다. 상분리기에서 중요한 요소는 각 HI<sub>x</sub> 상과 SA상에서의 최소 불순물과 HI<sub>x</sub> 상에서의 HI와 물의 농도이다. 상분리 실험에 따르면 이 두가지 요소에 영향을 주는 요소는 상분리기에서의 온도와 인입 요오드의 양이다[11]. Fig. 6(a)와 (b)와 같은 상분리기 배치형태들에 대한 결과들을 비교분석 하였다. 각 상분리기 배치 형태들에 대한 운전조건은 Table 4와 같다.

첫번째 사례에서는 V-L-L 분리기(Fig. 6(a))에서는 액체상인 HI<sub>x</sub> 상 및 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>과 기체 상인 O<sub>2</sub>등 2 액상과 하나의 기체상으로 분리가 일어나게 모사하였다. 두번째 사례에서는 Fig. 6(a)와 같이 VL separator에서 O<sub>2</sub>와 소량의 SO<sub>2</sub>등 기체상을 먼저 분리한다. SO<sub>2</sub>는 물에 용해 되기 때문에 HI<sub>x</sub> 상 - H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 상 용액과 같이 액상분리로 이송된다. 그 후, 액상 분리기에서 밀도 차이에 의해서 무거운 HI<sub>x</sub> 상은 상단에 가벼운 SA 상은 하단으로 분리된다. 두 사례에서의 상분리기에 대한 Table 4와 같은 운전 조건에서 모사를 하였다.

두 가지 상분리기 후보 군들의 온도를 70~150 °C로 변화시켜 가며

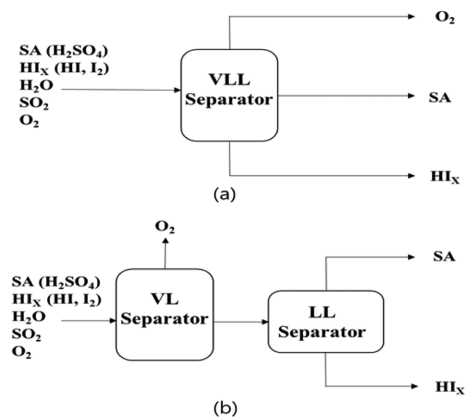


Fig. 6. Configuration of phase separator case studies. (a) Vapor-liquid-liquid separator (b) sequential separation from vapor-liquid separation and liquid-liquid separation.

**Table 4. Initial operating conditions for separators in two case studies**

Cases	Case 1		Case 2
Separator types	VLL	VL	LL
T	120 °C	120 °C	120 °C
P	3 bar	3 bar	3 bar

SA 상과 HI<sub>x</sub> 상에서의 불순물들의 몰량을 비교하였다. 또한, 요오드의 량(300~400 mol/h)을 변화시키면서 SA 상과 HI<sub>x</sub> 상에서의 불순물들의 몰량을 비교하였다.

SO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>에 대한 상 분리에 대한 실험 연구에 따르면 SO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 혼합 가스가 정제 가스 역할로 HI<sub>x</sub> 상 내에 불순물을 감소시킨다는 보고가 있었다[16]. VL-LL 사례에서 VL에서 SO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 가스와 액상이 거동하면서 사전에 HI<sub>x</sub> 상 및 SA 상 등 각 상에서 먼저 불순물들을 정제함으로써, 불순물이 감소된 상태로 액상 분리기에 거동함을 예측한다. 이에, VL-LL이 VLL 보다 더 좋은 분리 효율을 예상한다.

## 2-6. 공정 최적화

공정 최적화는 민감도 분석을 통해서 선정된 반응기 종류 및 상 분리기의 구조에 대해서만 수행하였다. 공통적으로 반응기에 대해서는 SO<sub>2</sub> 전환율을 최대화 하는 조건을 찾는 데 중점을 두었고, 상 분리기에 대해서는 HI<sub>x</sub> 상에서의 불순물을 최소화 하는데 중점을 두었다. 본 연구에서는 최적화를 수행하기 위해 ASPEN PLUS에서 내장된 SQP (Sequential Quadratic Programming)을 사용하였다. 최적화는 앞서 언급하였듯이 두가지 사례로 나눠서 수행하였다.

첫번째는 물질 정보인 인입에 대한 유량 및 조성은 pilot scale의 조건 그대로 사용하고 장치 운전 조건(온도, 압력) 및 장치 크기 대한 최적화를 수행하였다. 그 이유는 분젠 반응은 세가지 공정에서 중간에 자리 잡으므로 인입 유량 변화하게 되면 전체 공정에도 영향을 끼치므로 설계자 및 운전자가 일정한 조건에서 공정 운영을 원할 때를 반영한다. 반응기에서는 SO<sub>2</sub> 전환율이 최대일 때 반응기의 사이즈와 온도를 제시하였다. 상 분리기 내에서는 HI<sub>x</sub> 상 내에서 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 최소일 때 나오는 운전 온도를 제시하였다. 최적화 문제는 식 (19)~(20)과 같이 구성하였다.

$$\text{분젠 반응기: Maximize } (X_{\text{SO}_2}) = f(S, T_r) \quad (19)$$

$$\text{상 분리기: Minimize } (I_{\text{H}_2\text{SO}_4}) = f(T_s) \quad (20)$$

식 (19)은 분젠 반응기에서 전환률(SO<sub>2</sub>)을 최대화하기 위한 최적화 수식을 나타내었다. 이를 최적화 하기 위한 결정 변수들(decision variables)은 반응기 사이즈(S)와 분젠 반응기 온도(T<sub>r</sub>)를 고려하였다. 식 (20)은 상분리기에서 HI<sub>x</sub> 상에서의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 불순물(I<sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub>)을 최소화하기 위한 최적화 수식을 나타내었다. 이를 최적화 하기 위한 결정 변수(decision variable)는 상분리기 온도(T<sub>s</sub>)를 고려하였다.

두번째는 반응기 사이즈 및 온도는 첫번째 최적화 사례에서 도출한 온도 및 반응기 사이즈를 사용하고 인입 물과 요오드 량을 찾는 최적화 문제로 구성하였다. 그 이유는 물과 요오드 양은 분젠 공정에서의 분리 및 반응 등에 큰 영향을 끼치기 때문이다. 반응기 내에

서는 SO<sub>2</sub> 전환율이 최대일 때 H<sub>2</sub>O 및 I<sub>2</sub>의 유입량을 제시하였고, 상 분리기 내에서는 HI<sub>x</sub> 상 내에서 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 최소일 때 나오는 H<sub>2</sub>O 및 I<sub>2</sub>의 유입량을 제시하였다. 반응기 최적화 문제는 식 (21)~(22)와 같이 구성하였다.

$$\text{분젠 반응기: Maximize } (X_{\text{SO}_2}) = f(\text{FR}_{\text{H}_2\text{O}}, \text{FR}_{\text{I}_2}) \quad (21)$$

$$\text{상 분리기: Minimize } (I_{\text{H}_2\text{SO}_4}) = f(\text{FS}_{\text{H}_2\text{O}}, \text{FS}_{\text{I}_2}) \quad (22)$$

식 (21)은 분젠 반응기에서 전환률(SO<sub>2</sub>)을 최대화하기 위한 최적화 수식을 나타내었다. 이를 최적화 하기 위한 결정 변수들(decision variables)은 분젠반응기로 투입되는 물의 유입량(FR<sub>H<sub>2</sub>O</sub>)과 요오드의 유입량(FR<sub>I<sub>2</sub></sub>)를 고려하였다. 식 (22)은 상분리기에서 HI<sub>x</sub> 상에서의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 불순물(I<sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub>)을 최소화하기 위한 최적화 수식을 나타내었다. 이를 최적화 하기 위한 결정 변수들(decision variables)은 상분리기로 투입되는 물의 유입량(FR<sub>H<sub>2</sub>O</sub>)과 요오드의 유입량(FR<sub>I<sub>2</sub></sub>)를 고려하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 열역학 모델 검증

본 연구에서는 공정 모사를 수행하기 전에 온도 구간 별 열역학 모델에 대한 검증을 수행하였다. ASPEN PLUS에서는 HI-H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-I<sub>2</sub> 등 4가지 상에서 상평형 회귀분석을 수행하는데 있어 한계가 있다. 따라서, 각각 두가지 물질(ex. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-HI)에 대한 binary parameter를 추출하는 방법을 채택하였고, HI-H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O-I<sub>2</sub>, HI-I<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-I<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O 등은 ASPEN PLUS에 액상 분리 식을 보유하고 있어 그대로 사용하였다. ASPEN PLUS에서 HI-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 액상 분리 활동계수 수식을 추출하기 위해 NRTL 상태 모델을 사용하였다. ASPEN PLUS에서 액상 분리 실험 데이터[11]를 사용하여 회귀 분석을 수행하였다. ASPEN PLUS을 사용한 회귀된 액상 분리 식과 실험결과의 비교를 수행한 결과는 Fig. 7과 같다. 그래프로 보았을 때 HI<sub>x</sub> 상에서의 결과가 SA 상보다 더 모델결과가 실험치에 근접함을 확인하였다. Table 5에서는 각 온도에 대해서 오차를 분석한 결과이다. HI<sub>x</sub> 상 내에서 오차는 25~60 °C까지 올렸을 때 0.06%에서 1.78%까지 증가하였다가, 60 °C에서 오차가 0.54%에서 0.3%까지 감소함을 확인하였다. SA 상에서 또한 1.30%에서 2.58%로 증가하였다, 60 °C에서 1.44%에서 0.08%까지 감소하였다. 비록 두 결과 내에서 0.08~2.54% 범위로 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-HI 상에서만 액상 분리 결과를 비교하였을 때는 정합성이 맞았지만, 실제 상 분리기에서는 HI-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O-I<sub>2</sub> 혼합 물 내에서 다른 물질과의 접촉도 있기 때문에 모델 결과에 대한 정확성이 감소할거라 추측한다.

### 3-2. 공정 모사 및 검증

본 연구에서는 50 L/hr 분젠공정 pilot scale의 물질 수치 데이터와 모사된 결과와 비교하여 정합성 검토를 통해 모델에 대한 신뢰도를 확인하였다. Pilot scale의 분젠 공정에서 300 ml/min의 HI:I<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O 혼합물은 물 비율로 1:2.5:7.00으로 유입되었고, 1.5 L/min의 SO<sub>2</sub>:O<sub>2</sub>의 가스가 2:1 비율로 유입되었다[15]. 공정 모사는 Pilot scale에서의

**Table 5. Initial operating conditions for separators in two case studies**

Temp (°C)	25	40	60	80	100	120
Difference (%) in HI <sub>x</sub>	-0.06	-1.79	1.78	-0.54	0.54	-0.30
Difference (%) in SA	1.30	2.02	-2.58	1.44	0.24	-0.08

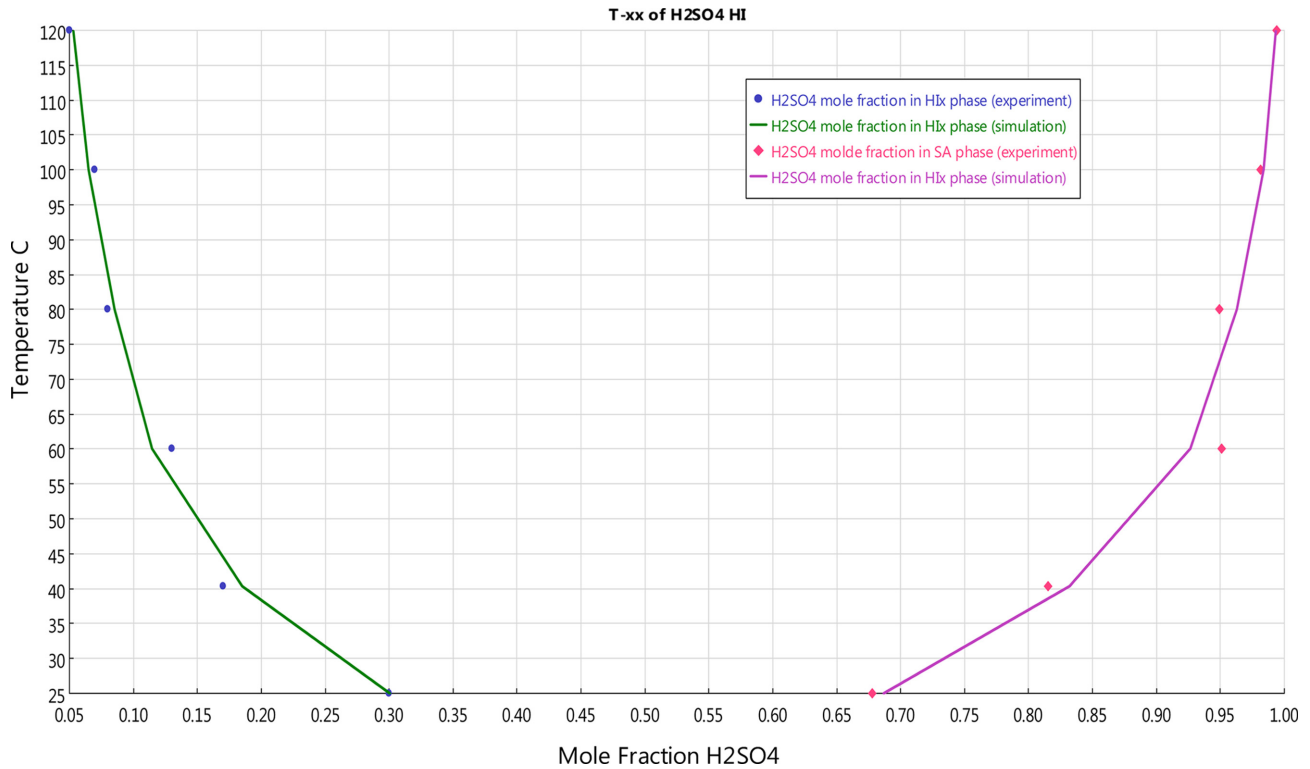


Fig. 6. Regressed results for HI-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> binary interaction using experimental data.

Table 6. Comparison of mass balance between simulation and experimental facility

Unit operator	Bunsen reactor		Separator				HIx purifier	
Stream	Product		SA phase		HIx phase		Clean HIx	
Data	Simulation	Experiment	Simulation	Experiment	Simulation	Experiment	Simulation	Experiment
T	120 °C	120 °C	120 °C	120 °C	120 °C	120 °C	120 °C	120 °C
P	3 bar	3 bar	3 bar	3 bar	3 bar	3 bar	3 bar	3 bar
Total flow	300 ml/min		13 ml/min		287 ml/min		300 ml/min	
Molar Ratio								
HI	0.98	1			0.91	1	0.97	1
I <sub>2</sub>	2.43	2.5			1.83235	2.03	2.05325	2.11
H <sub>2</sub> O	7.17	7.28	0.92	1	5.423523	5.86	5.85235	6
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.067	0.069	4	4.38	0.019325	0.021		
Deviation (%)								
Unit operator	Bunsen reaction		Separator				HIx purifier	
Stream	Product		SA phase		HIx phase		Clean HIx	
HI					9.00%		3.00%	
I <sub>2</sub>					9.73%		2.69%	
H <sub>2</sub> O	1.51%		8.00%		7.44%		2.46%	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2.90%		8.67%		7.98%		-	

운전 조건 및 조성과 동일한 조건에서 수행하였고, Table 6와 같이 분젠 반응기, 상 분리기, HI<sub>x</sub> purifier (정제기)에서 실증 결과와 모사 결과를 비교하였다.

모사 결과는 실증 결과와 동일하게 전체 유량은 부피 유량 및 조성은 몰 비율로 결과를 비교하였다. 분젠 반응기에서의 실험 결과와 모사 결과에 대한 HI, I<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 1.5%~3.00% 사이로 실증 결과와 큰 오차를 보이지 않았다. 그 이유는 분젠 반응에 대한 속도 식은 기본형인 Arrhenius 수식을 사용했으므로, 실험 결과와 모사 값에 근접하도록 반응 parameter 조절이 유리하기 때문이다.

반면에, 상 분리기에서는 SA 상에서 H<sub>2</sub>O와 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 오차범위가 8.00~8.60%로 확인되었고, HI<sub>x</sub> 상에서는 HI, I<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 불순물 혼합물의 오차는 7.44%~9.00%로 확인되었다. 상 분리기에서 반응기에 비해 큰 오차를 보이는 이유는 두 가지이다. 첫번째 이유는, 분젠 상 분리기에서 정확한 상 평형 분석을 위해서는 HI, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, I<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O의 네 가지 혼합물에 대한 상호작용을 모두 고려해야 한다. 하지만, 이론적으로 HI-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, I<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-I<sub>2</sub> 등 binary parameters를 중점으로 상 평형 모델이 분석되고 있고, 현재까지는 4가지 모두를 고려한 ternary에 대한 상평형 분석을 수행하려면 더 많은 실

험 데이터를 요구한다. 두번째는, HI, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, I<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O 외에도 전해질에 대한 상호 작용까지 같이 고려하게 되면 더 복잡한 상 평형 모델을 요구하게 되어 공정 모사에 있어 상 평형에 대한 정확한 분석은 한계점에 있다.

HI<sub>x</sub> purifier에서 pilot scale의 실험 결과와 모사 결과에 대한 HI, I<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 오차범위는 2.46~3.00%로 모사 결과가 비교적 실험 결과에 근접한 수치로 확인되었다. HI<sub>x</sub> purifier에서 HI<sub>x</sub>는 역분젠 반응을 통해 SO<sub>2</sub>를 생성하고, N<sub>2</sub>가스로 생성된 SO<sub>2</sub>가스를 운반함으로써 HI<sub>x</sub> 상이 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 불순물 없이 정제된다. 이는 N<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>의 stripping 공정 및 역분젠 반응은 잘 알려진 반응으로, 실제 데이터를 반영하여 실험 결과에 근접하게 함에 있어 용이하였다.

### 3-3. 반응기 type 선정을 위한 민감도 분석

Fig. 8과 같이 반응기 type 선정을 위해서 CSTR과 PFR에서의 사이즈 및 온도를 변화시켜가며 SO<sub>2</sub> 전환율(%) 비교 하였다. 반응

물은 HI:I<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O 액체 상(총 유량: 926 mol/hr)은 1:4:6 몰 비율 및 기체 상인 O<sub>2</sub>:SO<sub>2</sub>(총 유량: 4.072 mol/hr)은 1:2 몰 비율로 CSTR과 PFR 반응기에 동일하게 유입하였다. 부피 변화에 대한 반응기 영향을 분석하기 위해, Pilot scale의 반응기 부피는 길이 3 m 및 지름 3/8 인치의 PFR을 원통형 부피로 계산할 때  $2.1377 \times 10^{-4} \text{m}^3$ 로 산출되었다. CSTR과 PFR의 부피는 계산된 부피의 1배, 2배, 3배, 4배, 5배로 변화시키면서 SO<sub>2</sub> 전환율을 비교하였다.

온도가 증가할수록 CTR 및 PFR 등 두 반응기에서의 SO<sub>2</sub> 전환율이 증가함을 확인하였다. Pilot scale 과 동일한 부피로 유지할 경우(Fig. 8(a)) CSTR에서의 온도가 70 °C~150 °C로 증가시킬 때 SO<sub>2</sub> 전환율은 2.38%에서 2.66%로 증가하였다. 이 때, 최소 SO<sub>2</sub> 전환율과 최소 SO<sub>2</sub> 전환율의 차이는 0.272%로 확인되었다. PFR에서 SO<sub>2</sub> 전환율은 2.40%에서 2.68%로, 최소 SO<sub>2</sub> 전환율과 최소 SO<sub>2</sub> 전환율의 차이는 0.268%로 확인 되었다.

반응기 부피를 두배로 증가시켰을 경우(Fig. 8(b)) CSTR에서의

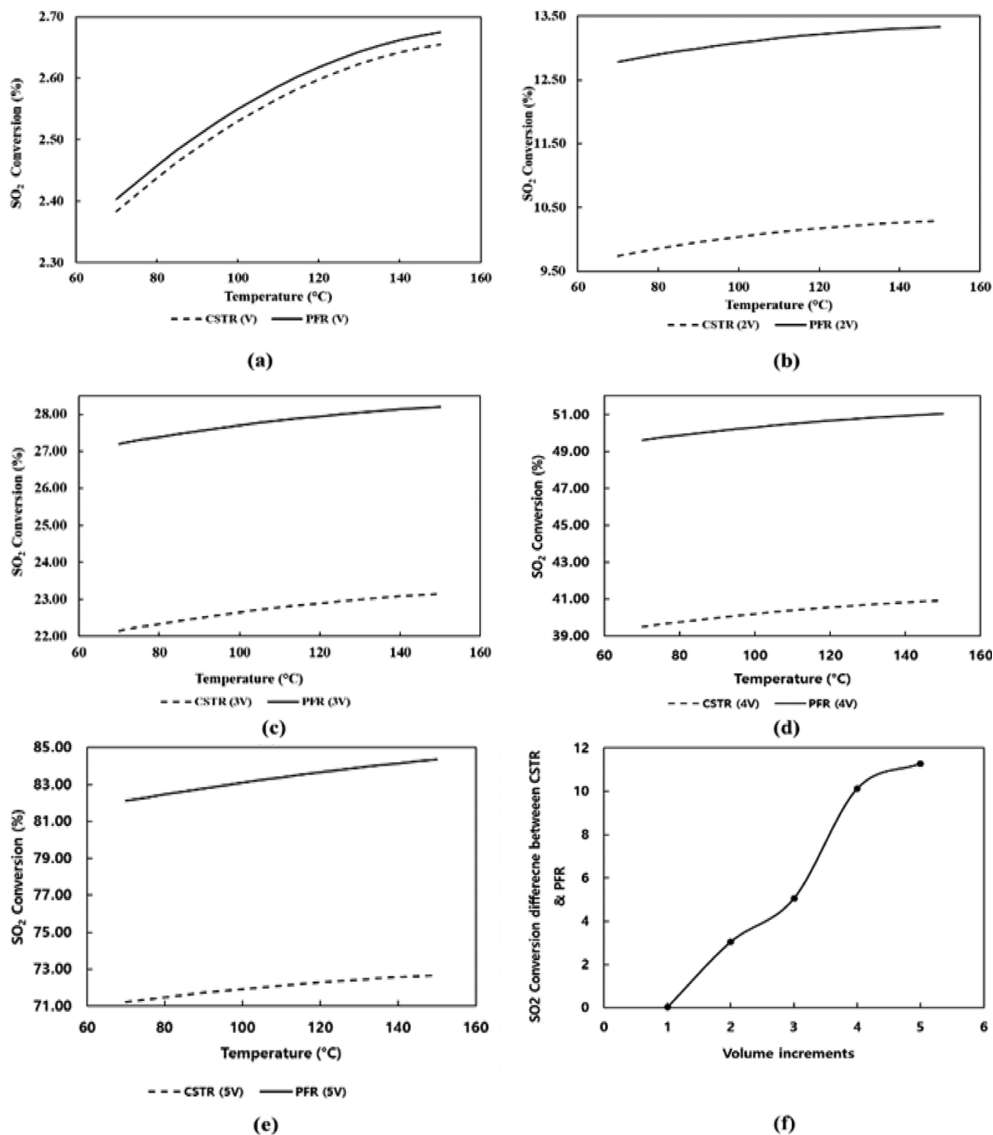


Fig. 8. The comparison of SO<sub>2</sub> conversion (%) between PFR and CSTR as varying temperature. CSTR and PFR equivalent volume:  $2.1377 \times 10^{-4} \text{m}^3$  (a) Pilot scale design volume (1V) (b) Two times the design volume (c) Three times the design volume (d) Four times the design volume (e) Average SO<sub>2</sub> conversion difference between CSTR and PFR according to volume increment from one-fold to fifth-fold.

온도가 70 °C~150 °C로 증가할 때 SO<sub>2</sub> 전환율은 9.75%에서 10.29%로 증가하였다. 이 때, 최소 SO<sub>2</sub> 전환율과 최소 SO<sub>2</sub> 전환율의 차이는 0.54%이다. PFR에서 SO<sub>2</sub> 전환율은 2.40%에서 2.68%로, 최소 SO<sub>2</sub> 전환율과 최소 SO<sub>2</sub> 전환율의 차이는 0.268%로 확인 되었다. 반응기 부피를 세배로 증가시켰을 경우(Fig. 8(c)) 반응기 온도가 증가함에 따라 CSTR과 최대 SO<sub>2</sub> 전환율과 최소 SO<sub>2</sub> 전환율의 차이는 1.00%로 확인되었다. PFR의 경우 최대 SO<sub>2</sub> 전환율과 최소 SO<sub>2</sub> 전환율의 차이는 1.23%로 확인되었다.

반응기 부피를 네배로 증가시켰을 경우(Fig. 8(d)) 반응기 온도가 증가함에 따라 CSTR과 최대 SO<sub>2</sub> 전환율과 최소 SO<sub>2</sub> 전환율의 차이는 1.44%로 확인되었다. PFR의 경우 최대 SO<sub>2</sub> 전환율과 최소 SO<sub>2</sub> 전환율의 차이는 1.68%로 확인되었다. 반응기 부피를 다섯배로 증가시켰을 경우(Fig. 8(e)) 반응기 온도가 증가함에 따라 CSTR과 최대 SO<sub>2</sub> 전환율과 최소 SO<sub>2</sub> 전환율의 차이는 1.97%로 확인되었다. PFR의 경우 최대 SO<sub>2</sub> 전환율과 최소 SO<sub>2</sub> 전환율의 차이는 2.44%로 확인되었다. PFR과 CSTR에서의 SO<sub>2</sub>의 전환율은 온도에 따라 증가하였지만 최대 SO<sub>2</sub> 전환율과 최소 SO<sub>2</sub> 전환율의 차이는 1%~2%로 온도 변화따라 반응 성이 크게 증가하지 않았다. 분젠반응은 SO<sub>2</sub> 기체가 HI-I<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O로 기액 접촉 반응으로, 기체에서의 액체 흡수율은 온도에 따라 감소하게 된다. 그러므로, 온도에 따라 반응성이 증가함과 동시에 SO<sub>2</sub> 가스의 흡수율이 감소하므로 온도에 대한 SO<sub>2</sub> 전환율이 영향이 크지 않음을 사료된다.

Fig. 8(f)와 같이 PFR과 CSTR의 반응기 부피가 배로 증가함에 따라 두 반응기에서의 SO<sub>2</sub> 전환율 차이가 증가함을 확인하였다. Pilot scale과 동일한 부피에서의 SO<sub>2</sub> 전환율 차이는 0.02%로 작은 차이로 나타났다. 하지만, 두 반응기에서의 부피가 2배, 3배, 4배, 5배로 증가할 때, SO<sub>2</sub> 전환율 차이는 3.04%, 5.05%, 10.12%, 11.28%

까지 급격히 증가함을 확인하였다. 분젠 반응에서는 SO<sub>2</sub>-HI<sub>x</sub> 기액 접촉이 중요한 요소로 작용하는데, CSTR 반응기에서는 SO<sub>2</sub> 기체가 액체와 섞이게끔 유지시키기 어려워 기-액 접촉이 안되어 관형 반응기보다 효율이 떨어진다고 보고 되었다[15]. 그러므로, 반응기 크기가 증가할수록 CSTR에서는 SO<sub>2</sub>가 액체와 잘 섞이도록 유지하기가 어려워진다. 반면에, PFR은 액체와 기체가 관형 반응기에서 같이 거동하므로 기-액 접촉이 잘되어 CSTR보다 반응이 더 유리하다. 따라서, 반응기에서의 모사 결과가 실제 분젠 반응에서의 현상과 일치함을 확인하였다. PFR이 온도 변화 및 반응기 사이즈 변화함에 따라 CSTR보다 더 좋은 성능을 보였으므로, PFR이 분젠 반응에 적합한 반응기임을 확인하였다.

3-4. 상분리기 선정을 위한 민감도 분석

Fig. 9은 상분리기 구조 선정을 위해서 기체-액체-액체(VLL)과 VL (기-액) + LL (액-액)에서의 온도를 변화시켜가며 HI<sub>x</sub> 상과 SA 상에서의 비교 하였다. 상 분리기에 유입되는 조성은 분젠 반응기에서의 SO<sub>2</sub> 전환율이 95%일 때의 조성으로 가정하여 HI:I<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 액체 상(총 유량: 939 mol/hr)은 1:3:5.6:0.25 몰 비율 및 기체 상인 O<sub>2</sub>:SO<sub>2</sub> (총 유량: 4.072 mol/hr)은 24:1 몰 비율로 유지하였다. Fig. 9(a)~(b)에서 그래프 상단에 직선 상의 동그란 점들은 VL-LL 상분리기에서의 불순물들을 나타내며, 그래프 하단에 점선 상의 세모 점들은 VLL 상분리기에서의 불순물 들을 나타낸다.

VLL과 VL+LL에서의 온도에 따른 HI<sub>x</sub> 상에서의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 불순물 변화를 Fig. 9(a)에 나타내었는데 두 가지 사례에서 불순물이 온도에 따라 감소함을 알 수 있었다. 온도가 70 °C 일 때 HI<sub>x</sub> 상에서의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 불순물의 몰량은 VL+LL 과 VLL에서 각각 0.403 mol/hr와 0.334 mol/hr 였고, 80 °C 일 때 HI<sub>x</sub> 상에서의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 불순물의 몰

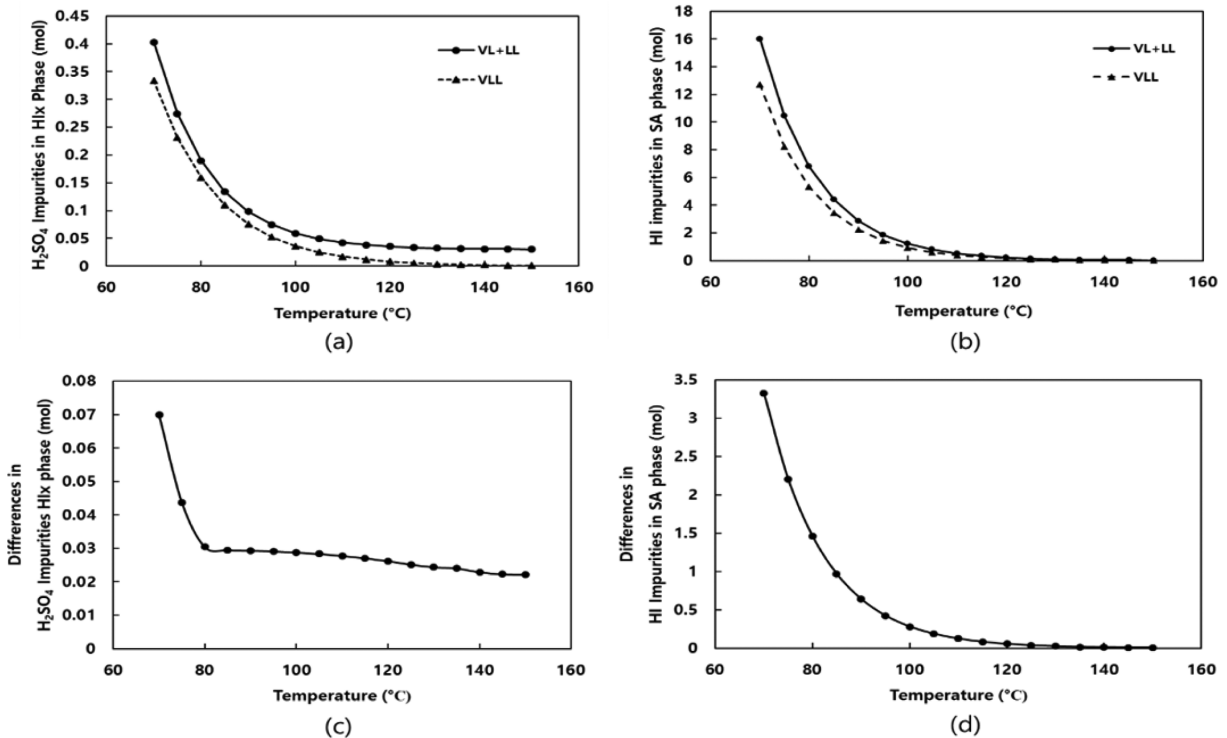


Fig. 9. Comparison of impurities in each liquid phase between VLL and VL + LL separation as change in temperature (a) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> impurities in HI<sub>x</sub> phase (b) HI impurities in SA phase (c) differences in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> impurities in HI<sub>x</sub> phase (d) differences in HI impurities in SA phase.

량은 VL+LL 과 VLL에서 각각 0.190 mol/hr와 0.160 mol/hr 였다. 온도가 90 °C 일 때 HI<sub>x</sub> 상에서의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 불순물의 몰량은 VL+LL 과 VLL에서 각각 0.098 mol/hr와 0.076 mol/hr 였고, 온도가 100 °C 일 때 HI<sub>x</sub> 상에서의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 불순물의 몰량은 VL+LL과 VLL에서 각각 0.059 mol/hr와 0.036 mol/hr 였으며, 온도가 110 °C 일 때 HI<sub>x</sub> 상에서의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 불순물의 몰량은 VL+LL 과 VLL에서 각각 0.042 mol/hr와 0.017 mol/hr까지 감소하였다. 온도가 120 °C 이상 증가 할 경우 HI<sub>x</sub> 상에서의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 불순물의 몰량은 VL+LL과 VLL에서 각각 0.035~0.030 mol/hr와 0.16 mol/hr ~ 0.015 mol/hr로 큰 변화를 보이지 않았다. 온도 70 °C에서 120 °C 까지는 HI<sub>x</sub> 상에서의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 불순물의 몰량이 급격히 감소하였지만, 120 °C 불순물의 양이 일정하게 유지됨을 확인하였다.

VLL과 VL+LL에서의 온도에 따른 SA 상에서의 HI 불순물 변화를 Fig. 9(b)에 나타내었는데 두 가지 사례에서 불순물이 온도에 따라 감소함을 알 수 있었다. 온도가 70 °C 일 때 SA 상에서의 HI 불순물의 몰량은 VL+LL과 VLL에서 각각 16.059 mol/hr와 12.731 mol/hr였고, 80 °C 일 때 SA 상에서의 HI 불순물의 몰량은 VL+LL과 VLL에서 각각 6.796 mol/hr와 5.334 mol/hr 였다. 온도가 90 °C 일 때 SA 상에서의 HI 불순물 의 몰량은 VL+LL과 VLL에서 각각 2.876 mol/hr와 2.223 mol/hr 였고, 온도가 100 °C 일 때 HI<sub>x</sub> 상에서의 SA 상에서의 HI 불순물 의 몰량은 VL+LL과 VLL에서 각각 1.217 mol/hr와 0.936 mol/hr 였으며, 온도가 120 °C 일 때 SA 상에서의 HI 불순물의 몰량은 VL+LL과 VLL에서 각각 0.212 mol/hr와 0.164 mol/hr까지 감소하였다. 온도가 130 °C 이상 증가 할 경우 SA 상에서의 HI 불순물의 몰량은 VL+LL과 VLL에서 각각 0.017~0.092 mol/hr와 0.012 mol/hr ~ 0.069 mol/hr로 큰 변화를 보이지 않았다. 온도 70 °C에서 130 °C 까지는 SA 상에서의 HI 불순물 의 몰량이 급격히 감소하였지만, 130 °C 불순물의 양이 일정하게 유지됨을 확인하였다.

온도에 따른 SA 상에서의 HI 불순물(Fig. 9(b))에서도 불순물의 양이 120 °C까지 감소하였지만, 그 이후부터는 동일한 추세를 보였다. 분젠 상분리기에서의 실험 연구에 따르면 온도가 증가 할수록 HI<sub>x</sub> 상에서의 I<sub>2</sub> 양이 증가하는데 HI는 I<sub>2</sub> 분자와 결합하려는 성향이 있다. 그러므로, 온도가 증가할수록 SA상으로 거동하는 HI 불순물은 감소하고 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 또한 HI<sub>x</sub> 상으로 거동할 공간이 적어지면서 SA상에 머무는 추세를 보이는 것으로 사료된다.

Fig. 9(c)-(d)와 같이 VLL과 VL+LL에서 HI<sub>x</sub> 상에서의 불순물 양 차이를 비교하였을 때, VL+LL에서의 불순물이 모든 온도 구간에서 불순물 양이 더 많음을 확인하였다. 두 케이스에서 온도가 증가함에 따라 불순물의 양의 차이는 감소하는 것을 확인하였다. Fig. 9(c) 그래프에서 나타나듯이, 온도 70 °C 일 때 HI<sub>x</sub> 상에서의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 불순물의 몰량 차이는 70 °C에서 80 °C로 증가하면서, 0.070 mol/hr에서 0.030 mol/hr 까지 감소하였다. 온도가 80 °C~150 °C 일 때 HI<sub>x</sub> 상에서의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 불순물의 몰량 차이는 0.029~0.022 mol/hr로 비교적 일정하게 유지되었다.

Fig. 9(d)에서 나타나듯이 온도가 70 °C에서 120 °C까지 증가 할 때 HI<sub>x</sub> 상에서의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 불순물의 몰량 차이는 3.327 mol/hr에서 1.462 mol/hr로 감소하였다. 온도가 120 °C에서 150 °C까지 증가하는 경우에는, HI<sub>x</sub> 상에서의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 불순물의 몰량 차이는 0.004 mol/hr ~0.03 mol/hr로 비교적 일정하게 유지되었다. VL-LL이 VLL보다 더 좋은 분리율을 보이는 이유는 연구방법 2-5-2에 언급하였듯이

VL에서 SO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 혼합물이 각 액상의 불순물을 정제 후 감소 상태에서 액상 분리기로 거동함으로써, 액상 분리기 내에서 VLL 보다 더 낮은 불순물의 몰량을 배출하는 것으로 사료된다.

### 3-5. 공정 최적화

본 연구에서는 공정을 개선시키기 위해서 분젠 공정에서 중요 장치 들인 반응기와 상분리기에 대한 최적화를 수행하였다. 반응기에서는 SO<sub>2</sub> 전환율을 최대화 하는 반응기 사이즈 및 온도를 수행하였고, 더 나아가 SO<sub>2</sub> 전환율을 최대화 할 수 있는 인입 유량을 찾기 위해서 최적화를 수행하였다. 상분리기 에서는 불순물을 최소화 시키기 위한 요오드의 인입량과 온도를 결정 변수로 설정하고 수행하였다.

#### 3-5-1. 분젠 반응기

반응기에 대한 첫번째 최적화 사례에서는 인입 조성 및 유량은 변화시키지 않고, 최대 SO<sub>2</sub> 전환율에 도달하는 반응기 크기와 온도를 찾는 최적화를 수행하였다. Section 3-2 반응기 민감도 분석을 통해 결정된 PFR에 대한 최적화를 수행하였다. 반응물은 HI:I<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O 액체 상(총 유량: 926 mol/hr)은 1:4:6 몰 비율 및 기체 상인 O<sub>2</sub>:SO<sub>2</sub> (총 유량: 4.072 mol/hr)은 1:2로 PFR 반응기에 유입하였다. 최적화에 필요한 parameter 들인 결정 변수와 목적함수는 Table 7~8에 나타났다. 온도를 50~200 °C로 변화 시키고 PFR의 길이와 지름은 각각 1 m ~ 10 m 및 0.25 inch ~ 5 inch 로 변화시켜 SO<sub>2</sub> 전환율에 대한 최적화를 수행하였을 때, 최대도 도달할 수 있는 SO<sub>2</sub> 전환율은 98.0% 였다. SO<sub>2</sub> 전환율은 98.0%에 도달하기 위해서는 반응기 길이와 지름은 각각 7.6 m와 0.2m 였고, 온도는 121 °C로 확인되었다.

반응기에 대한 두번째 최적화 사례에서는 Table 9와 같이 인입 조성 및 유량은 변화시키면서, 반응기 사이즈와 온도는 고정 변수로 설정한 경우에서 최대 SO<sub>2</sub> 전환율을 찾는 최적화를 수행하였다. 본 사례에서는 두가지 경우로 나누었는데 Table 9에서 case 1과 같이 반응기 사이즈를 pilot scale과 동일하게 길이 3 m 및 지름 3/8 inch

**Table 7. The optimized operating conditions and size for the reactor at fixed inlet composition**

Parameters	Variables	Result
Objective	Maximize SO <sub>2</sub> conversion	98%
By varying		
PFR length	1 m ~ 10 m	7.6 m
PFR diameter	0.25 inch ~ 5 inch	0.20 m (7.48 inch)
Temperature	50 ~ 200 °C	121 °C
Initial Condition		Values
Length (vary)		3 m
Diameter (vary)		3/8 inch
Temperature (fixed)		120 °C
I <sub>2</sub> inlet (fixed)		335 mol/hr
H <sub>2</sub> O inlet (fixed)		500 mol/hr

**Table 8. Initial conditions for the Bunsen reactor optimization**

Parameters	Variables	Case 1	Case 2
		Results	
Objective	Maximize SO <sub>2</sub> conversion	10%	98%
By varying			
H <sub>2</sub> O inlet	10 ~ 600 mol/hr	422.4 mol/hr	494.5 mol/hr
I <sub>2</sub> inlet	10 ~ 400 mol/hr	222.6 mol/hr	311 mol/hr

**Table 9. The optimized inlet conditions for the separator with fixed inlet conditions**

Initial Condition	Case 1	Case 2
Length (fixed)	3 m	7.6 m
Diameter (fixed)	3/8 inch	0.20 m (7.48 inch)
Temperature (vary)	120 °C	120 °C
I <sub>2</sub> inlet (vary)	335 mol/hr	335 mol/hr
H <sub>2</sub> O inlet (vary)	500 mol/hr	500 mol/hr

에서 최적의 요오드의 몰량과 물의 몰량을 찾는 최적화를 수행하였다. 이와 같은 반응기 사이즈 조건에서 H<sub>2</sub>O의 몰량을 10~600 mol/hr와 I<sub>2</sub>의 몰량을 10~400 mol/hr로 변화시켰다. H<sub>2</sub>O의 인입 몰량이 422.4 mol/hr와 I<sub>2</sub>의 인입 몰량이 222.6 mol/hr 일 경우에 최대 SO<sub>2</sub> 전환율이 10%에 도달할 수 있음을 확인하였다. 이는 기존 pilot scale 분젠 공정에서의 인입 몰량보다 물은 17%은 감소하였고 요오드는 22% 감소 하였음을 확인하였다. Case 2에서는 첫번째 사례에서 도출한 반응기 최적 사이즈인 길이 7.6 m 및 지름 0.20 m에서 최대 SO<sub>2</sub> 전환율을 찾는 최적화를 수행하였다. 물의 인입 유량과 요오드의 인입 유량은 case 1과 동일하게 설정하였다. 물의 인입 몰량이 494.5 mol/hr 및 요오드의 인입 몰량이 311 mol/hr 일때 최대 SO<sub>2</sub> 전환율이 98%에 도달함을 확인하였다. 이는 앞선 사례와 같이 SO<sub>2</sub> 전환율은 98%로 같지만, 반응물에 유입되는 몰량은 물은 1% 감소하고 요오드의 몰량 7% 감소 시킬 수 있음을 확인하였다.

### 3-5-2. 상 분리기

상 분리기 온도와 요오드와 물의 조성을 변화시켜가면서 HI<sub>x</sub> 상에서 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 불순물을 최소화하는 조건을 찾는 최적화를 수행하였다. 최적화 대상은 상 분리기는 민감도 분석으로 통해 선정된 VL-LL 상분리기를 사용하였다. 상 분리기에 유입되는 조성은 분젠 반응기에서의 SO<sub>2</sub> 전환율이 98%일 때의 조성으로 가정하여 HI:I<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 액체 상(총 유량: 939 mol/hr)은 1:2:5:0.3 몰 비율 및 기체 상인 O<sub>2</sub>:SO<sub>2</sub> (총 유량: 1.30 mol/hr)은 26:1 몰 비율로 유지하였다.

온도와 요오드 및 물의 유량은 Table 10과 같이 각각 10~700 mol/hr, 10 ~ 600 mol/hr, 그리고 50 °C로 변화를 주었다. 최적화를 수행한 결과 HI<sub>x</sub> 상내 불순물은 0.02 mol/hr로 이에 해당하는 조건은 물의 몰량이 374 mol/hr, 요오드의 몰량이 292 mol/hr, 그리고 상분리기의 온도는 120 °C로 확인되었다. 물의 몰량은 초기 조건에 비해 24% 감소되었고, 요오드의 몰량은 17% 감소되었음을 확인하였다. 요오드 및 물이 많이 투입 될수록 SI cycle 전체에 이를 분리하기 위한 에너지를 더 필요하게 되고, 요오드는 또한 고체이기 때문에 파이프 막히게 하는 문제점을 가지고 있다. 그러므로, 요오드와 물을 기존 공정보다 감소 시키는 의미는 곧 공정 전체에 효율 향상과 안전한 공정 운영을 할 수 있다는 장점을 가지고 있다.

**Table 10. The optimized I<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O feed mole flow and temperature for minimizing the H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> impurities in HI<sub>x</sub> phase**

Parameters	Variables	Result
Objective	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> impurities in HI <sub>x</sub>	0.02 mol/hr
By varying		
Temperature	50 ~ 200 °C	120 °C
Iodine	10 ~ 700 mol/hr	292 mol/hr
Water	10 ~ 600 mol/hr	374 mol/hr

## 4. 결 론

본 연구에서는 50 L/hr 수소를 생산하는 pilot scale의 Sulfur-Iodine Cycle 중 분젠 공정에 대한 모사 및 검증 실험을 수행하고, 모사로 검증된 결과들을 토대로 최적화를 수행하였다. Pilot scale과 동일한 유입 조성 및 운전 조건을 주었을 때, pilot scale의 실증 결과와 반응기에서의 반응기에서는 1.5%~3.0% 및 HI<sub>x</sub> purifier에서는 2.55%~3.00%로 비교적 두 결과의 오차가 적음을 확인하였다. 그러나, 상 분리기에서의 오차는 8.00~9.00%로 큰 오차를 보였고, 그 이유는 HI-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O-I<sub>2</sub> 등 네 가지 상호작용을 동시에 고려한 열역학적 모델을 수립하기 어려운 점과 물과 강산들인 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-HI의 접촉으로 생성된 이온들과의 상호작용을 고려하여 열역학적 모델을 수립하는데 있어 정확한 모사에 한계가 있다. PFR과 CSTR에서 부피와 온도를 변화시켜 가며 SO<sub>2</sub> 전환율을 비교하였을 때, PFR이 CSTR보다 높은 전환율을 보였다. 상 분리기에서 기액-액액(VL-LL) 분리기와 VLL 분리기에서 온도에 따른 HI<sub>x</sub> 상 및 SA 상 내 불순물을 비교했을 때, VL-LL 상분리기에서 70~150 °C에서 모두 불순물이 낮음을 확인하였다. 마지막으로, 선정된 PFR과 VL-LL에서의 공정 최적화를 수행하였다. PFR에서 온도, 지름, 길이를 결정 변수로 SO<sub>2</sub> 전환율을 최대화 하기 위한 최적화를 수행하였는데, 온도 121 °C와 PFR의 지름이 0.20 m 및 길이 7.6 m 일 때 SO<sub>2</sub> 전환율이 98% 최적 결과임을 확인하였다. 기존 pilot scale과 동일한 운전 조건 하에 PFR의 지름 3/8 inch, 길이 3.0 m, 120 °C 일 때 인입 몰량인 I<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>O를 결정 변수로 SO<sub>2</sub> 전환율에 대한 최적화를 수행하였을 때, SO<sub>2</sub> 전환율이 10% 일때 H<sub>2</sub>O 및 I<sub>2</sub>의 인입 몰량은 각각 17%와 22%로 감소하였다. 앞선 조업 조건 최적화 조건(121 °C, 지름 0.20 m, 길이: 7.6 m) 경우에는 SO<sub>2</sub> 전환율이 98% 일 때 H<sub>2</sub>O가 1% 그리고 I<sub>2</sub>가 7% 감소하였다. 상분리기에서 HI<sub>x</sub> 상내 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 최소화하는 목적함수에서 그에 상응하는 온도, I<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O를 결정 변수로 설정하였을 때, H<sub>2</sub>O 몰량이 기존공정보다 17% 감소하고 I<sub>2</sub> 몰량이 24% 감소하였을 때 최소 불순물이 생성하였다. 본 연구에서는 각 장치에 대한 최적화 및 민감도 분석을 통해서 분젠 공정을 향상 시킴으로 SI cycle에서 더 효율적인 수소 생산이 가능하고 구체적인 추가적인 연구가 지속적으로 필요하다고 사료된다.

## 감 사

이 논문은 2017년도 과학기술정보통신부의 재원으로 한국연구재단 전략과제(No. 2017R1E1A1A03070713)와 원자력수소 핵심 기술개발사업의 일환으로 추진된 것이며 과학기술부의 재정지원에 감사드립니다.

## Reference

- Shin, J. S., Cho, S. J., Choi, S. H., Qasim, F., Lee, H. N., Park, J. H., Lee, W. J., Lee, E. S. and Park, S. J., "A Simulation Study of Inter Heat Exchanger Process in SI Cycle Process for Hydrogen Production," *Korean J. Chem. Eng.*, **52**(4), 459-466(2014).
- Elder, R. and Allen, R., "Nuclear Heat for Hydrogen Production: Coupling a Very High/High Temperature Reactor to a Hydrogen Production Plant," *Prog. Nucl. Energy*, **51**(3), 500-525(2009).
- Brown, L. C., Funk, J. F. and Showalter, S. K., "Initial Screening of

- Thermochemical Water-Splitting Cycle for High Efficiency Generation of Hydrogen Fuels Using Nuclear Power,” Report GA-A23373, 2000.
- Norman, J. H., Besenbruch, G. E., Brown, L. C., O’Keefe, D. R. and Allen, C. L., Thermochemical Water-Splitting cycle, Bench Scale Investigations, and Process Engineering. Final Report for the Period February 1977 through December 1981, General Atomics Corp: La Jolla, C.A (1982).
  - Brown, L. C., Besenbruch, G. E., Lentsch, R. D., Shultz, K. R., Funk, J. F., Pickard, P. S., Marshall, A. C. and Showalter, S. K., High Efficiency Generation of Hydrogen Fuels Using Nuclear Power 2003, General Atomics, Final Technical report, GA-A24285 Rev. 1 for the period August 1, 1999, through September 30, 2002.
  - Sakurai, M., Nakajima, H., Onuki, K. and Shimizu, S., “Investigation of 2 Liquid Phase Separation Characteristics on the Iodine-Sulfur Thermochemical Hydrogen Production Process,” *Int. J. Hydro-gen Energy*, **27**(7), 605-611(2000).
  - Giaconia, A., Caputo, G., Ceroli, A., Diamanti, M., Barbarossa, V., Tarquini, P. and Sau, S., “Experimental Study of Two Phase Separation in the Bunsen Section of the Sulfur-Iodine Thermochemical Cycle,” *Int. J. Hydrogen Energy*, **32**(5), 531-536(2007).
  - Kim, H. S., Kim, Y. H., Ahn, B. T., Lee, J. G., Park, C. S. and Bae, K. K., “Phase Separation Characteristics of the Bunsen Reaction when using HIx Solution (HI-I<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O) in the Sulfur-Iodine Hydrogen Production Process,” *Int. J. Hydrogen Energy*, **39**(2), 692-701(2014).
  - Maatouk, S. C., Mokrani, N. B., Tabarant, M., Fleche, J.-L. and Carles, P., “Study of the Miscibility Gap in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HI/I<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O Mixtures Produced by the Bunsen Reaction - Part I: Preliminary Results at 308K,” *Int. J. Hydrogen Energy*, **34**(17), 7155-7161(2009).
  - Zhu, Q., Zhang, Y., Zhou, C., Wang, Z., Zhou, J. and Cen, K., “Optimization of Liquid-Liquid Phase Separation Characteristics in the Bunsen Section of the Sulfur - Iodine Hydrogen Production Process,” *Int. J. Hydrogen Energy*, **37**(8), 6407-6414(2012).
  - Lee, B. J., No, H. C., Yoon, H. J., Kim, S. J. and Kim, E. S., “An Optimal Operating Window for the Bunsen Process in the I-S Thermochemical Cycle,” *Int. J. Hydrogen Energy*, **33**(9), 2200-2210(2008).
  - Shin, Y., Lee, K., Kim, Y., Chang, J., Cho, W. and Bae, K., “A Sulfur-Iodine Flowsheet using Precipitation, Electrodialysis, and Membrane Separation to Produce Hydrogen,” *Int. J. Hydrogen Energy*, **37**(21), 16604-16614(2012).
  - Kasahara, S., Iwatsuki, J., Takegami, H., Tanaka, N., Noguchi, H., Kamiji, Y., Onuki, K. and Kubo, S., “Current R&D Status of Thermochemical Water Splitting Iodine-Sulfur Process in Japan Atomic Energy Agency,” *Int. J. Hydrogen Energy*, **42**(19), 13477-13485(2017).
  - Ping, Z., Laijun, W., Songzhe, C. and Jingming, X., “Progress of Nuclear Hydrogen Production through the Iodine-Sulfur Process in China,” *Renew. Sustain. Energy Rev*, **81**, 1802-1812(2018).
  - Research Institute of Industrial Science & Technology (RIST). Development of Bunsen Reaction Process in Sulfur-Iodine Thermochemical Hydrogen Production. RIST-2014D701, 2015.
  - Hong, D. W. et al. “The Role of Oxygen in Bunsen Reaction Section of Sulfur-Iodine Hydrogen Production Process,” *Korean Hydrog. and New Energy Soc.*, **21**(4), 278-285(2010).