

## 고정층 반응기에서의 NaBO<sub>2</sub> 환원재생 연구

조진녕 · 김성은 · 김학주<sup>†</sup>

한국에너지기술연구원 CCS 연구단  
34129 대전광역시 유성구 가정로 152  
(2024년 12월 24일 접수, 2025년 2월 26일 수정본 접수, 2025년 3월 24일 채택)

### Regeneration of NaBH<sub>4</sub> from NaBO<sub>2</sub> Using The Large-scaled Packed Bed Reactor

Jin Nyeong Jo, Sung Eun Kim and Hak Joo Kim<sup>†</sup>

CCS Research Laboratory, Korea Institute of Energy Research, 152, Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 34129, Korea  
(Received 24 December 2024; Received in revised from 26 February 2025; Accepted 24 March 2025)

#### 요 약

금속 수소화합물은 높은 질량 당 수소 밀도를 갖고, 저장 및 운송이 용이하다. 금속 수소화합물을 활용하면 상온 상압 조건에서 수소를 생산할 수 있어, 미래 수소 생산 방법으로 여겨진다. 그에 비해 수소 생산 후 사용 후 연료의 사용방안에 대한 연구는 미비한 실정이다. 본 연구는 NaBH<sub>4</sub>의 사용 후 연료인 NaBO<sub>2</sub> 재생 연구를 진행하였다. NaBH<sub>4</sub>는 10.8 wt%의 높은 수소 함유량을 가지고 있어 금속수소화합물 중에서도 널리 연구되고 있다. 효과적인 NaBO<sub>2</sub> 대량 처리를 위해 본 연구는 기존 NaBH<sub>4</sub> 재생에 활용되던 볼 밀 방식 대신 고정층 반응기를 활용하여 반응압력, 반응 온도, 환원제와 혼합비의 영향을 살펴보았다. NaBO<sub>2</sub> 재처리를 위해 환원제로 Mg 파우더와 기체상 수소를 사용하였다. 반응물 및 생성물은 XRD, SEM, FTIR을 사용하여 반응 전 후 금속 및 유기물의 구성성분, 형상 변화를 분석하였다. 생성된 NaBH<sub>4</sub>는 에틸렌 다이아민을 사용하여 추출하였다. 반응 및 추출 결과 NaBO<sub>2</sub>:Mg 혼합비 1:2, 반응온도 550°C, 반응압력 35 bar, 반응시간 2h에서 재생 수율 63.9%를 달성하였다.

**Abstract** – Hydrogen storage mediums are considered promising for hydrogen production due to simple transportation and storage. NaBH<sub>4</sub> is extensively studied as a potential medium due to its high hydrogen capacity (10.8 wt%) and mild production conditions. Despite its critical role in sustainable hydrogen production, the utilization of NaBO<sub>2</sub> has received less attention. NaBO<sub>2</sub> can be regenerated using reducing agents such as NaH, MgH<sub>2</sub>, Mg and gaseous hydrogen. Ball milling is widely employed for room-temperature regeneration under low pressure, but it has limited application on large scale. This study performed the regeneration of NaBO<sub>2</sub> using a packed bed reaction system with enlarged amount of NaBO<sub>2</sub>-Mg mixture. On optimized experiment condition at 550 °C, 35 bar and a 1:2 NaBO<sub>2</sub>-Mg weight ratio, NaBH<sub>4</sub> yield was 63.9%. These findings highlight the potential for scalable regeneration of NaBH<sub>4</sub> under controlled conditions.

Key words: NaBH<sub>4</sub> regeneration, NaBO<sub>2</sub>, Hydrogen production, Packed bed reactor, Clean energy

#### 1. 서 론

수소는 연료전지를 비롯하여, 이산화탄소 전환 등 그 자체로도 신재생 에너지원일 뿐 아니라, 다양한 분야에 적용·활용될 수 있다. 가스 상 수소는 보관 및 운송에 제약이 따른다. 따라서 NH<sub>3</sub>, HCOOH, CH<sub>3</sub>OH 등의 액체 또는 LiBH<sub>4</sub>, MgH<sub>2</sub>, NaBH<sub>4</sub>와 같은 고체 수소 운반체(hydrogen carrier)를 활용한 수소 생산이 연구되고 있

다[1]. 그중 NaBH<sub>4</sub>는 10.8 wt%의 높은 단위 무게당 수소를 함유하고 있고, 가수 분해(hydrolysis)를 통해 낮은 온도와 압력 조건에서 고순도 수소를 생산할 수 있는 장점이 있다(NaBH<sub>4</sub>+(2+x)H<sub>2</sub>O → NaBO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O+4H<sub>2</sub>)[2,3].

지속가능 수소 생산을 위해 사용후 연료인 NaBO<sub>2</sub>의 환원 재처리 기술 개발 필요성이 대두되고 있다. NaBO<sub>2</sub> 재처리를 위해서는 금속 수소화물과 같은 환원제와 혼합하여 볼 밀(Ball-mill)하거나 가압 된 수소와 가열하는 방법이 사용되고 있다. Lang은 NaBO<sub>2</sub>, MgH<sub>2</sub>와 볼 밀을 사용한 NaBH<sub>4</sub> 환원 재처리 공정에서 압력, 시간, 반응물간 혼합비 등의 영향을 보고하였다. 반응압력 2,3,4 MPa에서 수율은 71.2%, 71.9%, 10.0%로 반응의 영향을 크게 받지 않았다. 추가적으로 해당 연구는 0.15 ml의 메탄올을 주입하여 반응 활성을 비교하였

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: hakjukim@kier.re.kr

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.

다. 메탄올은 분산제로 작용하여 반응 활성 저하의 원인인 파우더의 응집을 막아 높은 수율에 기여할 수 있다. 최종 최적 재처리 조건인 12,000 rpm, 20 bar, 12 h,  $\text{NaBO}_2\cdot\text{MgH}_2$  혼합비 1:2.7에서 89.0%의 수율을 얻었다[4].

$\text{NaBH}_4$  재처리에 널리 활용되는  $\text{MgH}_2$ 의 비싼 가격과 낮은 안정성[5]등의 제약 극복을 위한 대체재로  $\text{Mg}_2\text{Si}$ [5-7],  $\text{Mg-Ni}$ [8],  $\text{Mg}$ [5, 9-11] 등이 연구되고 있다. 특히  $\text{Mg}_2\text{Si}$ 내 Si는 고온에서 Mg의 응결을 막아 고온에서 활성 저하를 예방한다.  $\text{MgH}_2$  또는  $\text{Mg}_2\text{Si}$ , Mg를 활용한  $\text{NaBH}_4$  재생 수율을 비교한 결과, 550°C, 70 MPa에서 진행한 실험 결과  $\text{MgH}_2$ 와  $\text{Mg}_2\text{Si}$ , Mg의 활성은 97%, 98%, <20%로 나타났다. 불밀하여 얻어진 Mg-23.5 wt%Ni 공융합금(eutectic alloy)은 효과적인 반응 중간체인  $\text{MgH}_2$ 의 생성을 촉진시킬 수 있다. Mg-23.5 wt%Ni 공융합금 사이의 결정립계는  $\text{H}_2$ 의 이동을 촉진시킬 뿐 아니라 기존의 Mg 직접환원 온도보다 낮은 온도인 673 K에서 환원된다. 이를 통해 3.0 MPa에서 80%의  $\text{NaBH}_4$  재생 수율을 얻었다[8]. 최근에는 순수한 Mg를  $\text{NaBH}_4$  재처리에 활용하는 사례가 보고되었다. 순수한 Mg는  $\text{MgH}_2$ 등과 비교하여 저렴하고, 반응 후 회수하여  $\text{Mg}$ 등으로 다시 환원하기에 용이하다. Ouyang은 셰이커 타입의 볼 밀(shaker mill)과 Mg를 사용하여  $\text{NaBO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 를 환원 재생( $\text{NaBO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{Mg} \rightarrow \text{NaBH}_4 + 4\text{MgO}$ )하였다[5]. 총 35% 과량의 Mg이 포함된 1 g의 반응물을 1,200 rpm에서 15h 동안 밀링하여 68.5%의 수율을 얻었다[12]. 환원 재처리 공정에서 볼 밀을 사용하는 경우 상온에서 반응을 진행할 수 있다는 장점이 있지만, 처리 용량의 제한과 긴 반응 시간 등의 단점을 갖는다.

이와 달리 Eom은 Mg와  $\text{NaBO}_2$ 를 볼 밀(ball-mill) 처리하여 균일하게 혼합한 뒤 100 ml 고압 오토클레이브(autoclave) 반응기를 활용하여 반응시간을 단축하였다[9]. 300°C에서 600°C에서 진행한  $\text{NaBO}_2$  환원 전환율을 비교한 결과 400°C와 500°C에서 활성은 각각 30%, 60%로 나타났고, 600°C에서는 63%로 500°C에서와 비교하여 큰 차이가 나타나지 않았다. 문헌에 따르면 반응에 효과적인 중간체인  $\text{MgH}_2$  생성온도와 반응 개시 온도는 각 400~430°C, 450°C이다. 이를 통해 400°C에서는 반응 중간체 생성과 환원 반응 모두 일어나기 어려워 낮은 활성을 보이는데 반해, 500°C와 600°C에서는 모두 유사한 높은 활성이 나타난 것을 알 수 있다. 600°C 이상의 고온에서는 생성된  $\text{NaBH}_4$ 가 분해되어 반응 활성이 감소하였다.

본 연구에서는 효율적인  $\text{NaBO}_2$ 의 전환율을 위하여 고정층 반응기(Packed Bed Reactor, 이하 PBR)에서  $\text{H}_2$  흐름조건에서 환원재생을 진행하였다. 50 g의  $\text{NaBO}_2$ 를 사용하여 Mg 환원제의 양, 반응온도, 반응압력 등 반응 활성에 영향을 평가하였다. 반응 후 혼합물로부터 Ethylene diamine (EDA)을 활용하여  $\text{NaBH}_4$ 를 선택적으로 추출/정제하였다. 반응물 및 생성물은 XRD, SEM, FTIR을 사용하여 반응 전후 금속 및 유기물의 구성성분, 형상 변화를 분석하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 물질

본 반응에서 활용한  $\text{NaBO}_2$  (순도>98%)와 Mg 파우더(99.9%)는 각각 중국의 Wuhan Lullaby Biotechnology사와 US Research nanomaterials, Inc사의 제품을 각각 사용하였다. 그 외 추출 및 적정에 사용된 EDA (>99%), NaOH (≥95%, pellet), KI (≥99.0%)는 sigma Aldrich에서 구매하였다. 0.18 mol% NaClO 용액은 한국의 덕산사에서 구매하였다.

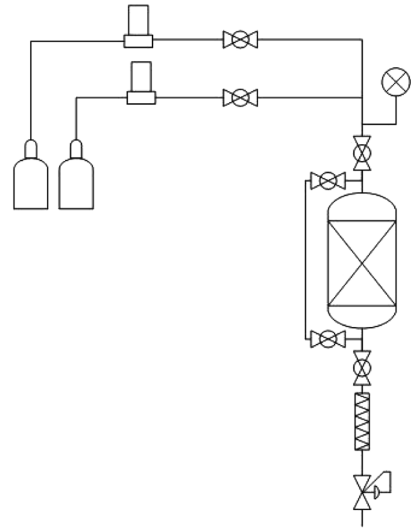


Fig. 1. Scheme of packed bed reaction system.

### 2-2. $\text{NaBO}_2$ 환원반응 시스템 구성

본 실험에서 사용한 PBR의 구조는 다음과 같다. 반응기는 1/2 인치 35 cm 크기의 SUS 반응기를 사용하였고, 고압에 적합한 VCR 피팅을 사용하였다. 반응기 후단에는 역압력 조절기(Back Pressure Regulator, BPR, TESCOM)를 위치시켜 반응 시스템의 압력을 조정하였다. BPR 전단에는 필터 피팅을 위치시켜 BPR을 보호하였다.

### 2-3. 반응물 준비 및 환원 재생 반응

#### 2-3-1. $\text{NaBO}_2$ 반응물 전처리

일정량의  $\text{NaBO}_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$ 를 도가니에 담아 전기로에서 목표 온도 450°C까지 승온 속도 3°C/min로 가열한 후, 3h 동안 유지하였다. 열처리 과정 동안 특별한 가스 분위기는 조성하지 않았다. 열처리 한  $\text{NaBO}_2$ 는 분쇄하여 체를 이용해 200 μm 이하 크기로 분리하여 밀폐된 용기에 보관하였다.

#### 2-2-2. 환원 재생 반응

10 μm 크기의 Mg(US Research Nanomaterials) 분말과 열처리된 200 μm 이하 크기의  $\text{NaBO}_2$ 는 막자사발을 사용하여 균일하게 혼합하였다. 실험에 사용되는 혼합물의 총량은 반응기 내부 용량과 전기 히터의 가열 구간을 고려하여 50 g으로 제한하였으며,  $\text{NaBO}_2$ 와 Mg의 혼합 비율을 조정하였다. 반응기에  $\text{H}_2$ 를 질량유량계(Mass Flow Controller, MFC, Brooks 5850E)를 이용하여 100 ml/min의 유속으로 공급하며 BPR를 통하여 가압하였다. 일정 압력 도달 후 반응기 외부에 장착된 히터를 활용하여 반응내부 온도를 승온하였다. 반응은 반응온도 도달 후 2h 동안 수행하였다.

### 2-4. $\text{NaBH}_4$ 추출 및 전환율

#### 2-4-1. 추출

생성물로부터  $\text{NaBH}_4$ 를 선택적으로 추출하기 위해서 EDA를 사용하였다[4,5,8]. 먼저 생성물과 EDA를 혼합하고, EDA가  $\text{NaBH}_4$ 에 대해 가장 높은 용해도를 갖는 것으로 알려진 온도 60°C에서 4시간 동안 교반하였다. 이후 감압 필터를 사용하여 EDA와 고체상 반응 잔여물을 분리하였다. 분리된 EDA용액으로부터 EDA와  $\text{NaBH}_4$ 를 분리하기 위해서 회전 감압 농축기(Eyler, N-1200B)를 사용하여

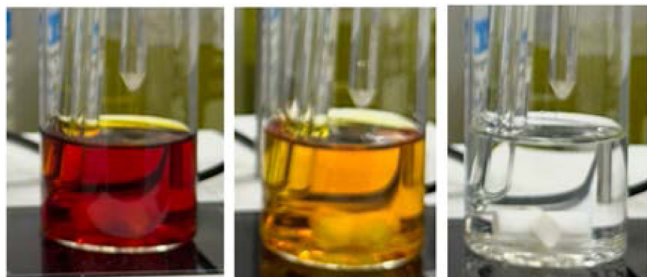


Fig. 2. Images of color changes during the titration.

30 mbar, 60°C에서 감압 가열하여 용매를 제거하고, 이후 동결건조기 (Eyeler, FDM-2010)를 사용하여 -80°C, 30Pa에서 잔여 용매를 모두 제거하였다.

#### 2-4-2. 적정법을 이용한 NaBH<sub>4</sub> 순도 측정

NaBH<sub>4</sub>의 순도는 요오드 적정법(Iodometric analysis)을 통해 측정하였다. 다음의 과정을 통해 적정에 사용할 피적정액으로 시료용액(Sample)과 기준용액(Blank)을 각각 제조하였다. 시료 액은 추출된 NaBH<sub>4</sub> 0.02g과 0.1 mol/L NaOH 용액 10 ml를 혼합하여 준비하였고, 기준용액은 0.1 mol/L NaOH 용액 10 ml만을 사용하여 준비하였다. 이 두 용액에 각각 0.18 mol/L NaClO 용액 25 ml를 첨가하고 5분 동안 교반하였다. 그 후 4g의 KI를 포함하는 100 ml 수용액을 각각 첨가하고 5분 동안 교반하였다. 마지막으로 25% 황산 수용액 10 ml를 첨가하여 적갈색을 띄는 피적정액을 제조하였다.

준비된 피적정액에 0.1N 티오황산나트륨(Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)을 주입하며 Fig. 2과 같은 색상 변화를 관찰하였다. 종말점 도달까지 주입된 티오황산나트륨의 부피를 사용하여 NaBH<sub>4</sub>의 순도를 계산하였다.

$$\text{순도 NaBH}_4[\%] = \frac{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3_{\text{blank}} - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3_{\text{product}} [\text{ml}]}{6} \times \frac{3}{4} \times 37.83$$

최종적으로 NaBH<sub>4</sub>의 재생 수율은 다음과 같이 계산하였다.

$$\text{재생 수율}[\%] =$$

$$\frac{\text{생성된 고체 생성물 무게}[\text{g}] \times \frac{\text{순도 NaBH}_4[\%]}{\text{분자량 NaBH}_4 \left[ \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right] \times 100}}{\text{반응한 NaBO}_2[\text{mol}]} \times 100$$

#### 2-5. 반응물 및 생성물 분석

반응물 반응 생성물은 카본테이프를 활용하여 고정한 뒤 일본 Hitachi사의 S-4800을 활용하여 분석하였다. FTIR (Fourier transform infrared)은 Nicolet iS50 spectrometer (Thermo Fisher Scientific, USA)을 사용하였다. 분석에 앞서 파우더 샘플은 KBr과 1:100이상의 비율로 혼합한 뒤 400 bar에서 5분 이상 가압하여 압착하여 준비하였다. XRD (X-Ray Diffraction)은 D/MAX 2500 V (Rigaku, Japan)을 활용하여 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 결과 및 고찰

반응물의 전처리 과정 없이 NaBO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O를 Mg와 혼합하여 반응



Fig. 3. Images of blocked reactor after the heating of as-received reactant.

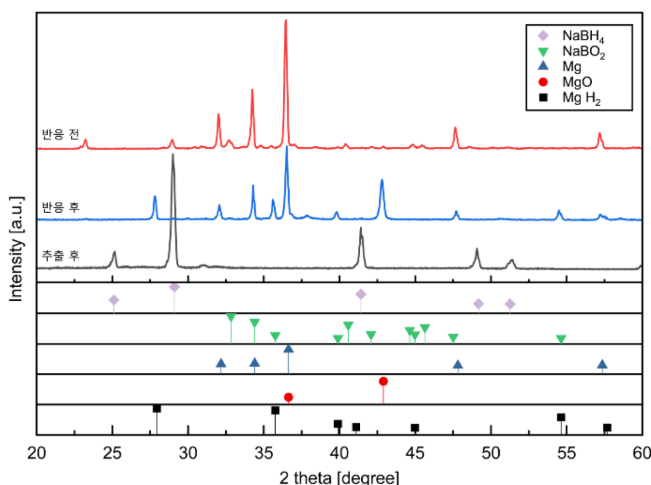


Fig. 4. XRD diffraction pattern of fresh (a) and collected Mg and NaBO<sub>2</sub> solution after reaction (b) and extracted solid (c).

기에 충전하고 온도를 상승시키면 Fig. 3와 같은 석출물이 관찰되며 반응기 내부가 막혀 압력이 증가하였다. 이러한 현상은 수화물 형태의 반응물로부터 승온과정에서 유리된 H<sub>2</sub>O 분자와 Mg가 결합하여 입자가 뭉친것으로 판단하였다. 이를 극복하기 위해서 본 연구에서는 ex-situ 조건에서 NaBO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O를 전처리하여 NaBO<sub>2</sub>를 얻었다.

환원재생 반응 전, 후 샘플의 XRD 패턴을 Fig. 4에 나타내었다. 반응 전 NaBO<sub>2</sub>와 Mg 혼합물에서는 32.2°, 34.4°, 36.6°, 47.8°, 57.4°에 위치한 Mg 특성 피크가 두드러졌다. 반응 후 회수된 생성물에는 미반응 한 Mg 특성 피크와 42.9°, 36.6°에서 MgO 특성 피크가 관찰되었다. 또한 27.9°, 35.8°, 54.7°, 40°, 57.7°, 41°, 45°에서 반응 중간체로 알려진 MgH<sub>2</sub> 피크가 관찰되었다[9,11]. 추출 후 생성물에는 Mg 특성 피크는 관찰되지 않았고, 25.1°, 29.1°, 41.4°, 49.2°, 51.3°에 위치한 NaBH<sub>4</sub> 피크만 나타났다.

실험 과정 중의 반응물 형상 변화를 SEM 이미지와 원소 매핑을 통해서 관찰하였다. SEM 이미지와 원소 매핑(mapping) 분석 결과 반응 전 혼합물에는 구형의 Mg와 비균질한 형상의 NaBO<sub>2</sub>가 구분되어 존재하는 것을 확인하였다(Fig. 5(a,d), Fig. 6(a)). 반응 후 회수된 혼합물 내의 Mg 입자의 형상은 변화가 적었으나, 표면에 거칠기가 증가하였다(Fig. 5(b,e)). Fig. 6(b)에 나타난 원소 매핑 분석 결과 반응 전에 뚜렷하게 구분되었던 Na, O과 Mg 일부가 중첩되어 있는 것을 확인하였다. 이를 통해 반응 과정 중 Mg표면에 NaBO<sub>2</sub>의 확산

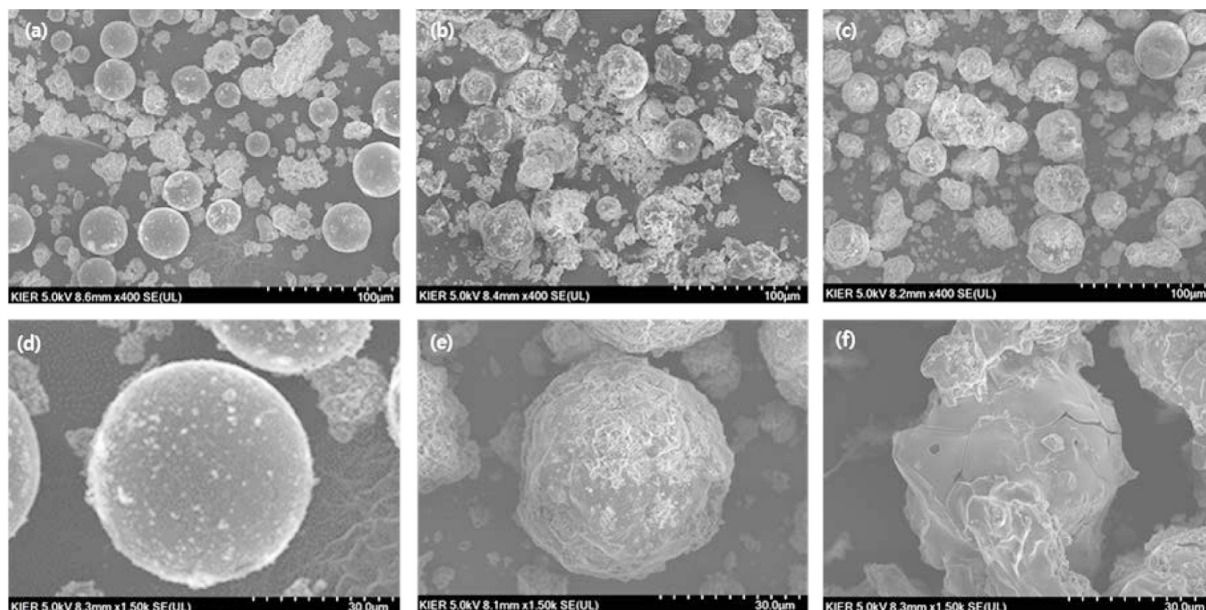


Fig. 5. SEM images of fresh Mg and NaBO<sub>2</sub> solution (a,d) and aged solution after reaction (b,e) and extraction (c,f).

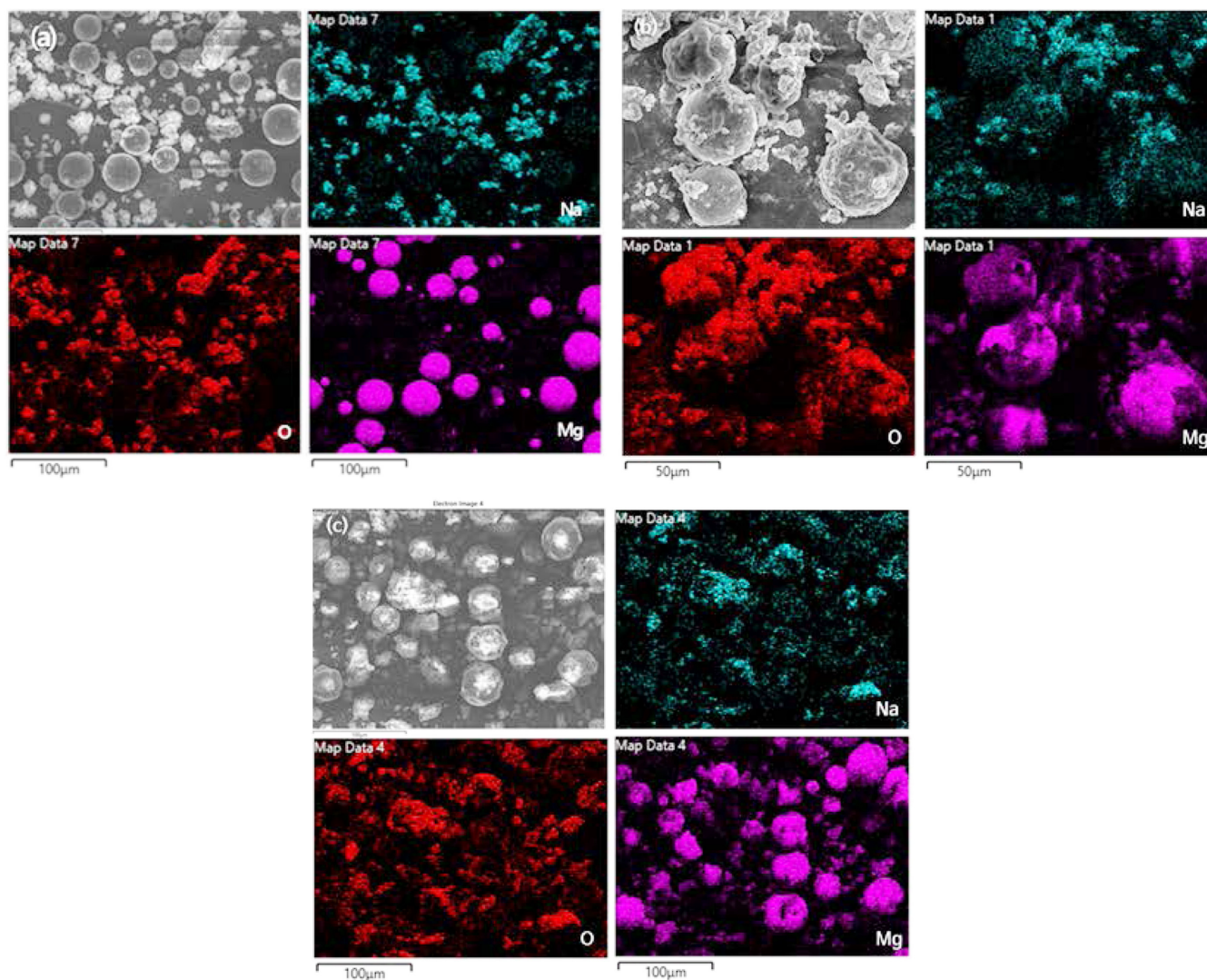


Fig. 6. EDS mapping of Mg, NaBO<sub>2</sub> solution before (a), after (b) the reaction and remaining solid after extraction (c) (Cyan: sodium, Red: oxygen, Magenta: magnesium).

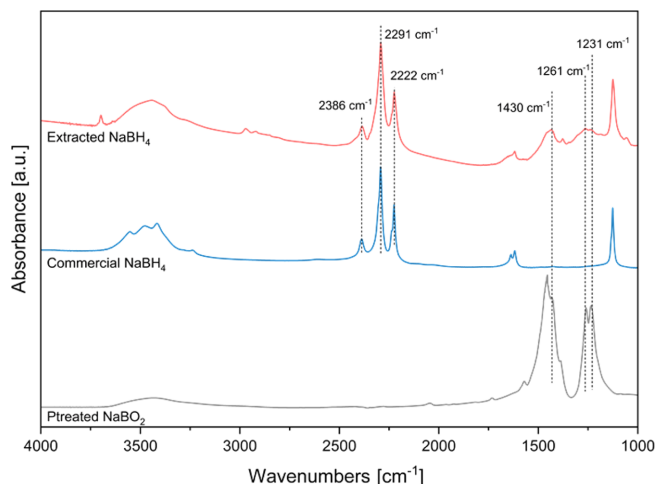


Fig. 7. FTIR spectra of commercial and produced NaBH<sub>4</sub>.

과 MgO생성을 유추할 수 있다. 추출 후 회수된 Mg의 표면은 반응 직후와 비교하여 매끈해진 것을 확인할 수 있었다(Fig. 5(c,f)). 매핑 결과 O는 Na 뿐 아니라 Mg와도 같은 영역에서 관찰되었다(Fig. 6(c)). 이는 추출을 통해 대부분의 NaBO<sub>2</sub>는 분리되지 않고, Mg 표면에 생성된 NaBH<sub>4</sub>는 선택적으로 분리되었음을 의미한다. Mg와 O의 중첩을 통해 XRD에서 관찰하였던 MgO 생성을 재확인할 수 있었다.

전 처리 후 NaBO<sub>2</sub>, 상용 NaBH<sub>4</sub>와 반응 및 추출 후 얻어진 NaBH<sub>4</sub>의 FTIR 스펙트럼을 Fig. 7에 나타냈다. FTIR 결과 상용 NaBH<sub>4</sub>는 2200~2400 cm<sup>-1</sup>에 위치한 세 개의 B-H 특성 피크가 관찰되었다. 전 처리 후 NaBO<sub>2</sub>에서는 B-O, B-OH 특성 피크가(1128, 1256.3 cm<sup>-1</sup>) 관찰되었다[4,13]. 추출 후 얻어진 NaBH<sub>4</sub>에서는 B-O와 B-H를 의미하는 피크가 모두 관찰되었다. 추출물의 순도는 적정을 통해 최종적으로 분석되었다.

### 3-2. 반응 실험 결과

반응 실험 변수(NaBO<sub>2</sub>:Mg, 반응시간, 반응 온도, 압력)에 대한 영향을 살펴보기 위해 NaBO<sub>2</sub>:Mg 혼합비 1:1-1:4, 반응시간 2-6h, 반응 압력 1-45 bar에서 재생 수율 변화를 관찰하였다(Table 1).

온도와 반응 시스템 내의 물질전달의 영향을 살펴보기 위해 Fig. 8과 같이 반응온도별 재생 수율 변화를 정리하였다. 1:2의 NaBO<sub>2</sub>:Mg 혼합비, 45 bar에서 진행된 실험 결과 반응 온도가 500°C, 520°C, 550°C로 증가하였을 때 NaBH<sub>4</sub> 재생 수율은 11.1, 22.7, 23.5%로 증가하였다. NaBO<sub>2</sub>:Mg 비율을 1:3으로 증가시켰을 때 재생 수율은 550°C에서 39.2%로 크게 증가하였지만, 반응 온도 570°C에서 22.8%로 급격히 감소하였다. 고온에서 Mg 입자의 응집은 시스템 내 Mg 표면을 감소시킬 뿐 아니라, NaBO<sub>2</sub>와 효과적인 접촉을 저해할 수 있다[14]. 또한 선형 문헌에 따르면, NaBH<sub>4</sub>는 550°C 이후에서 수소를 생성하며 분해되기 시작한다[15]. 따라서 본 반응 시스템에서 최적 반응온도는 550°C라고 판단하고 이후 온도를 고정하고 실험을 진행하였다.

기체상 수소 물질 전달의 영향을 살펴보기 위해 압력에 따른 재생 수율 변화를 Fig. 9에 나타내었다. 반응온도 470°C, 반응 압력 1 bar, 20 bar, 35 bar에서 재생 수율은 각각 38.3%, 37.3%, 42%로 압력의 영향이 크지 않았다. 하지만, 550°C에서 진행된 실험 결과 20 bar, 35 bar, 45 bar에서 37.5%, 63.9%, 23.5%로 반응 압력에 대한 영향이

Table 1. Experimental conditions and results of NaBH<sub>4</sub> regeneration from NaBO<sub>2</sub>

NaBO <sub>2</sub> :Mg Weight ratio	Reaction times [h]	Temperature [°C]	Pressure [bar]	Yield [%]
1:4	6	470	35	50.2
1:4	6	470	1	37.6
1:3	6	470	35	56.5
1:3	6	470	1	28
1:2	6	470	35	42
1:2	6	470	20	37.3
1:2	6	470	1	38.3
1:1	6	500	45	15.9
1:2	6	500	45	11.1
1:1	3	600	1	24.1
1:3	2	550	35	39.2
1:3	2	570	35	22.8
1:2	2	550	20	37.5
1:2	2	550	35	63.9
1:2	2	550	45	23.5
1:2	2	520	45	22.7
1:2	2	500	45	11.1
1:1	2	500	45	12.2
1:1	2	550	35	33.4

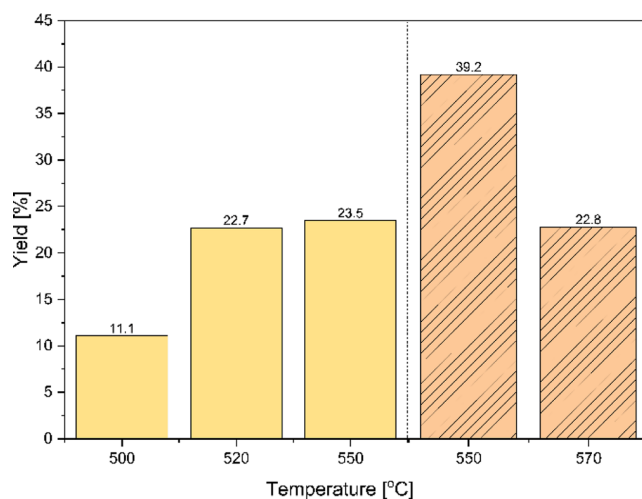


Fig. 8. Yield over the various temperature on 45 bar, 2h of reaction time (yellow bar-1:2, orange bar-1:3 of NaBO<sub>2</sub>:Mg weight ratio).

두드러졌다. 이는 높은 온도에서 기체상 물질 전달이 증가하며 압력에 따른 활성 차이가 뚜렷하게 나타나는 것으로 판단된다. 반면, 45 bar에서 진행된 실험에서 NaBH<sub>4</sub> 재생 수율은 23.5%로 감소하였다. 압력 증가에 따른 활성 감소는 고압 고온 조건에서 반응중간체인 MgH<sub>2</sub>의 탈수소화 반응 억제에 따른 것으로 추정할 수 있다[9].

35 bar에서 NaBO<sub>2</sub>:Mg 혼합비율과 반응온도에 따른 실험결과를 Fig. 10에 나타내었다. 노란색 막대는 470°C에서 6시간동안 진행된 실험 결과를, 파란색 막대는 550°C에서 2h동안 진행된 실험 결과를 나타낸다. 반응온도 470°C, NaBO<sub>2</sub>:Mg 혼합비 1:1, 1:2에서 재생 수율은 각각 15.9%, 42%, 550°C, 1:1, 1:2에서는 33.4%, 63.9%으로 550°C에서 더 높은 재생 수율을 보였다. NaBH<sub>4</sub> 재생 반응은 발열반응임에도 불구하고, 실험 온도 550°C에서 470°C에서보다 높은 재

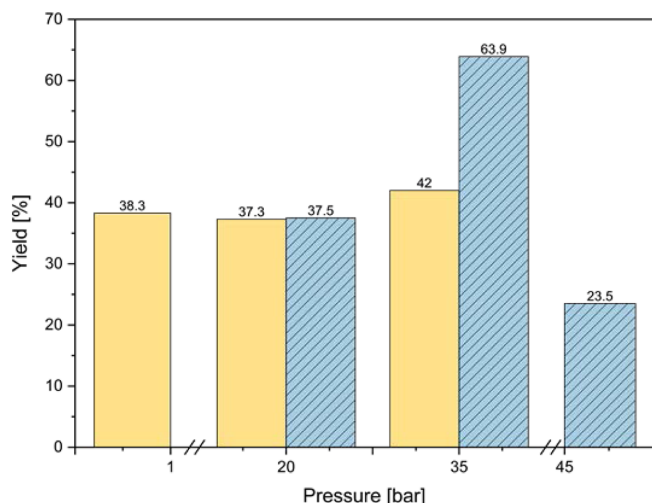


Fig. 9. Effect of pressure on yield at 1:2 of NaBO<sub>2</sub>:Mg, 6h of reaction time (yellow bar: 470°C, blue bar: 550°C).

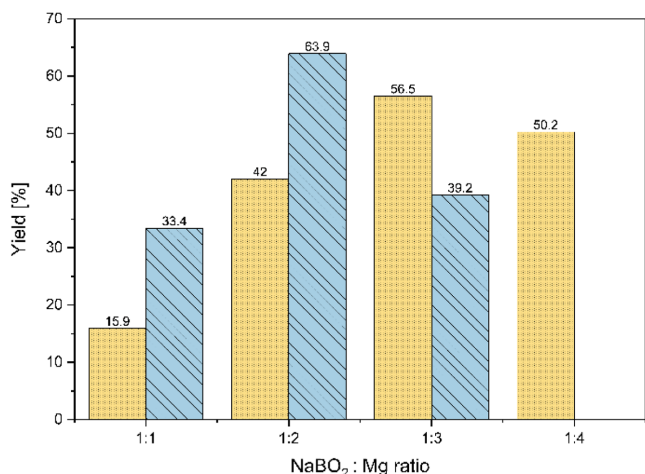


Fig. 10. Yield over the various NaBO<sub>2</sub>:Mg ratio on 35 bar (yellow bar-temperature: 470°C, reaction time: 6 h, blue bar-temperature: 550°C, reaction time: 2 h).

생 수율을 얻었다. 이는 높은 반응온도에서 물질 전달(mass transfer) 속도가 증대되어 전환율이 향상된 것으로 예상된다[11,16]. 470°C, 550°C에서 1:4 1:3에서 관찰되는 재생 수율 감소는 과도한 Mg로 인한 물질전달 제약에 의한 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

수소화합물은 높은 운송 및 저장 편의성을 지닌 고순도 수소 생성 공정의 수소운반체로 연구되고 있다. 그 중 NaBH<sub>4</sub>는 높은 단위 질량 당 수소 함유량을 가지고 있고, 가수 분해를 통해 낮은 압력과 온도 조건에서 고 순도의 수소를 생성할 수 있다. 사용후 연료인 NaBO<sub>2</sub>의 환원 재생 공정의 개발도 최근에 들어와 중요도가 지속적으로 증대되고 있다. 본 연구는 환원제로 Mg와 H<sub>2</sub>를 고정층 반응기에 도입하여 50 g 규모의 NaBO<sub>2</sub>를 재처리하는 연구를 진행하였다. 반응 생성물은 EDA를 활용하여 추출 정제되었다.

반응물인 NaBO<sub>2</sub>와 환원제 Mg의 혼합비가 1:1에서 1:4까지 증대되었을 때 재생수율은 혼합비 증가와 함께 증가하다 450°C, 550°C

실험 온도에서 1:3, 1:4 혼합비 이후 감소하였다. 이와 유사하게 1 bar부터 35 bar까지는 압력의 증가와 함께 증가하다 35 bar 이후 감소하였다. 이를 통해 고체 반응물간 물질 전달과 기체상 수소의 물질 전달이 모두 반응에 크게 기여함을 확인 하였다. 최적 조건인 NaBO<sub>2</sub>:Mg 혼합비 1:2, 35 bar, 350°C, 2시간에서 63.9%의 재생 수율을 얻었다. 이를 통해 기존의 불 밀 위주의 반응 시스템 외의 PBR과 같은 새로운 반응 시스템에서의 대량 NaBO<sub>2</sub> 재처리 적용 가능성을 확인하였다.

#### 감 사

본 연구는 산업통상자원부, 방위사업청의 지원을 받아 수행되었음 (22-CM-AE-26).

#### References

1. He, T., Pachfule, P., Wu, H., Xu, Q. and Chen, P., "Hydrogen Carriers," *Nat. Rev. Mater.*, **1**(6), 1-8(2016).
2. Shin, S., Kim, Y., Jin, J. H. and Jung, J., "Heat-Induced Dry Hydrolysis of Sodium Borohydride/Oxalic Acid Dihydrate Composite for Hydrogen Production," *ACS Omega*, **7**(1), 979-986(2022).
3. Zhang, J., Li, H., Xiao, X. and Ouyang, L., "Preparation and Regeneration of Metal Borohydrides for High-density Hydrogen Supply: Progress, Challenges, and Perspectives," *J. Alloys Compd.*, **951**, 169887(2023).
4. Lang, C., Jia, Y., Liu, J., Wang, H., Ouyang, L., Zhu, M. and Yao, X., "NaBH<sub>4</sub> Regeneration from NaBO<sub>2</sub> by High-energy Ball Milling and Its Plausible Mechanism," *Int. J. Hydrogen Energy*, **42**(19), 13127-13135(2017).
5. Ouyang, L., Chen, W., Liu, J., Felderhoff, M., Wang, H., Zhu, M., "Enhancing the Regeneration Process of Consumed NaBH<sub>4</sub> for Hydrogen Storage," *Adv. Energy Mater.*, **7**(17), 1-8(2017).
6. Zhong, H., Ouyang, L., Liu, J., Peng, C., Zhu, X., Zhu, W., Fang, F. and Zhu, M., "Sodium Borohydride Regeneration via Direct Hydrogen Transformation of Sodium Metaborate Tetrahydrate," *J. Power Sources*, **390**, 71-77(2018).
7. Kojima, Y. and Haga, T., "Recycling Process of Sodium Metaborate to Sodium Borohydride," *Int. J. Hydrogen Energy*, **28**(9), 989-993(2003).
8. Liu, B. H., Li, Z. P. and Suda, S., "Improving MgH<sub>2</sub> Formation Kinetics and Its Effect on NaBH<sub>4</sub> Synthesis," *J. Alloys Compd.*, **474**(1-2), 321-325(2009).
9. Eom, K., Cho, E., Kim, M., Oh, S., Nam, S. W. and Kwon, H., "Thermochemical Production of Sodium Borohydride From Sodium Metaborate in a Scaled-up Reactor," *Int. J. Hydrogen Energy*, **38**(7), 2804-2809(2013).
10. Suda, S., Morigasaki, N., Iwase, Y. and Li, Z. P., "Production of Sodium Borohydride by Using Dynamic Behaviors of Protide at the Extreme Surface of Magnesium Particles," *J. Alloys Compd.*, **404-406**, 643-647(2005).
11. Li, Z. P., Liu, B. H., Zhu, J. K., Morigasaki, N. and Suda, S., "NaBH<sub>4</sub> Formation Mechanism by Reaction of Sodium Borate With Mg and H<sub>2</sub>," *J. Alloys Compd.*, **437**(1-2), 311-316(2007).
12. Ouyang, L., Zhong, H., Li, H. W. and Zhu, M., "A Recycling Hydrogen Supply System of NaBH<sub>4</sub> Based on a Facile Regen-

- eration Process: A Review?" *Inorganics*, **6**(1), 1-10(2018).
13. Sari Yilmaz, M., Kantürk Figen, A. and Pişkin, S., "Production of Sodium Metaborate Tetrahydrate (NaB(OH)<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) Using Ultrasonic Irradiation;" *Powder Technol.*, **215-216**, 166-173(2012).
  14. Kojima, Y. and Ohfujii, H., "Structure and Stability of Carbon Nitride Under High Pressure and High Temperature up to 125 GPa and 3000 K;" *Diam. Relat. Mater.*, **39**, 1-7(2013).
  15. Kumar, S., Jain, A., Miyaoka, H., Ichikawa, T. and Kojima, Y., "Study on the Thermal Decomposition of NaBH<sub>4</sub> Catalyzed by ZrCl<sub>4</sub>;" *Int. J. Hydrogen Energy*, **42**(33), 22432-22437(2017).
  16. Liu, B. H., Li, Z. P., Morigasaki, N. and Suda, S., "Kinetic Characteristics of Sodium Borohydride Formation When Sodium Metaborate Reacts With Magnesium and Hydrogen;" *Int. J. Hydrogen Energy*, **33**(5), 1323-1328(2008).

#### Authors

**Hak Joo Kim:** Principal Researcher, CCS Research Department, Korea Institute of Energy Research, 152, Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 34129, Korea; hakjukim@kier.re.kr

**Jin Nyeong Jo:** Research Assistant, CCS Research Department, Korea Institute of Energy Research, 152, Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 34129, Korea; joanny@kier.re.kr

**Sung Eun Kim:** Research Student, CCS Research Department, Korea Institute of Energy Research, 152, Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 34129, Korea; sekim@kier.re.kr