

페라이트계 금속 산화물 매체 상에서 열화학 메탄 개질 반응 특성

차광서*, 이동희*, 조원준**, 이영석*, 김영호[†]

*충남대학교 정밀응용화학과, **한국가스공사 연구개발원

Reaction Characteristics of Thermochemical Methane Reforming on Ferrite-Based Metal Oxide Medlums

Kwang-Seo Cha*, Dong-Hee Lee*, Wonjun Jo**, Young-Seak Lee*, Young-Ho Kim[†]

**Department of Fine Chemical Engineering and Applied Chemistry,
Chungnam National University, 220 Gung-dong Yuseong-gu Daejeon 305-764, Korea
**R&D Division, Korea Gas Corporation,
973 Dongchun-dong Yeonsu-gu Incheon-si 406-130, Korea*

ABSTRACT

Thermochemical 2-step methane reforming, involving the reduction of metal oxide with methane to produce syngas and the oxidation of the reduced metal oxide with water to produce pure hydrogen, was investigated on ferrite-based metal oxide mediums. The mediums, CoFZ, CuFZ, or MnFZ, were composed of the mixture of M(M=Co, Cu or Mn)-substituted ferrite as an active component and ZrO₂ as a binder, respectively. The WZ medium, composed of the mixture of WO₃ and ZrO₂, was also prepared to compare. With an addition of ZrO₂, the surface area of the mediums was slightly increased and the sintering of active components was greatly suppressed during the reduction. The higher reactivity of the reduced mediums for water splitting was confirmed by the temperature programmed reaction. From the results of the thermochemical 2-step methane reforming, the reactivity of CH₄ reduction and water splitting with ferrite-based metal oxide mediums was relatively higher than that with WZ, and the order of reactivity of the mediums was MnFZ>CoFZ>CuFZ>WZ.

KEY WORDS : methane reforming(메탄 개질반응), thermochemical(열화학), hydrogen(수소), metal oxide(금속 산화물), ferrite(페라이트)

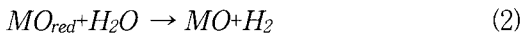
1. 서 론

대체에너지로서 태양에너지는 지구상에서 가장 풍부한 에너지이다. 이론적으로 20%의 집광 효율을 갖는 집광 시스템을 이용하고 지구면적의 0.1%만을 사용하여 태양에너지를 유용한 에너지로 전

[†]Corresponding author : yh_kim@cnu.ac.kr

환할 수 있다면 현재의 전 지구적 에너지 수요를 충분히 공급할 수 있는 것으로 알려져 있다. 그러나 태양에너지의 활용을 위하여 전기 및 화석 연료를 기초로 한 현재의 에너지 기반 구조로 전환해야만 하는 과제를 안고 있다.

태양 열화학 메탄 개질은 태양에너지의 저장과 운송을 위한 화학 경로 중의 하나로서 태양에너지의 고효율 전환이 가능한 것으로 고려되고 있다. 본 연구와 관련된 금속산화물의 산화-환원 계를 이용한 태양 열화학 메탄 개질 반응은 전체 반응이 메탄 수증기 개질 반응과 같으며 다음의 식 (1)과 식 (2)와 같은 2 단계의 반응으로 구성된다.



먼저 식 (1)의 반응 단계(합성 가스 생성 단계)는 메탄에 의해 금속 산화물(MO: metal oxide)의 환원이 진행되며 이론적으로 약 2 몰 비의 H₂/CO(합성 가스)를 생성하는 단계이다. 이 반응은 흡열 반응으로서 태양 집광에 의해 고온 열을 제공받는다. 이 반응으로부터 탄화수소의 열량 값은 약 28% 상승하는 것으로 계산되었으며, 생성된 합성 가스는 액체 연료인 메탄올 및 DME(dimethyl ether)로 쉽게 전환할 수 있는 조성비를 갖게 된다. 이 액체 연료들은 선벨트(sun belt) 지역으로부터 태양을 통하여 운송하는 것이 가능할 뿐만 아니라 기존 화석연료 기반 산업구조에 쉽게 적용할 수 있다는 특징이 있다. 환원된 금속 산화물(MO_{red}: reduced metal oxide)은 태양에너지의 저장과 운송을 위한 또 하나의 우수한 후보로서 수증기와 함께 식 (2)와 같은 반응 단계(수소 생성 단계)에 의해 비교적 낮은 온도에서 순수한 수소를 생성한다. 순수한 수소는 현재 실용화 단계에 있는 PEM(proton exchange membrane) 연료전지에 직접 이용될 수 있는 특징이 있다. 제안된 태양 열화학 메탄-수증기 개질 공정은 환경적인 측면에서도 매우 중요하다. 공정 열을 위하여 개질기내에서 내부적으로 일부분의 메탄을 연소하는 기존 메

탄-수증기 개질공정과 비교할 때, 이론적으로 약 21%의 CO₂ 배출량 감소 효과를 갖는다¹⁾.

태양 열화학 메탄 개질 반응의 경우 가장 중요한 것은 금속 산화물 순환 매체의 개발이다. 이 매체는 금속 산화물내 반응에 참여하는 산소의 밀도가 매우 높아야 하며 산화-환원 반응성이 우수한 동시에 순환 사이클의 반복횟수가 큰 고내구성을 필요로 하고 있다. 이를 위한 기존의 연구 결과들로서 Kodama 등¹⁻³⁾은 먼저 In₂O₃, SnO₂, V₂O₅, MoO₃ 및 WO₃ 산화물 매체들을 연구했으며, 그 결과 WO₃ 매체가 산화-환원 반응성, 높은 CO 선택성 그리고 낮은 CO₂ 발생량 측면에서 우수한 것으로 보고했다. 더 나아가 물 분해 능력을 향상시킬 목적으로 WO₃ 활성 성분과 결합제로서 ZrO₂, Al₂O₃, 혹은 SiO₂를 첨가한 매체들을 연구하였으며, 이 경우 WO₃/ZrO₂ 매체가 물 분해 단계에서 가장 우수한 수소 발생량을 나타내는 것으로 보고했다. 또한 Ni-ferrite나 Ni-ferrite/ZrO₂ 반응 매체를 이용하는 연구들도 진행되었는데, 이 매체의 경우 우수한 반응성을 보이거나 상대적으로 빠른 탄소 침적이 일어나는 것을 관찰할 수 있었다⁴⁻⁵⁾. 이와 같이 태양 열화학 메탄 개질을 위한 적절한 금속 산화물 매체의 선택은 반응성, CO 선택성, CO₂ 발생량 및 탄소 침적의 측면에서 매우 중요함을 알 수 있다.

따라서 본 연구에서는 활성 성분들로서 Co, Cu 또는 Mn이 치환된 페라이트계 산화물(M-ferrite; M=Co, Cu 또는 Mn)과 결합제로서 ZrO₂를 혼합한 매체를 제조하였다. 그리고 비교를 위하여 WO₃와 ZrO₂를 혼합한 매체도 제조하였다. 각 매체들의 산화-환원 특성이 먼저 TPR(Temperature programmed reaction) 반응을 통하여 관찰되었다. 더 나아가 순간 가열이 가능한 고정층 적외선(Infrared) 반응기를 이용하여 열화학 2단계 메탄 개질 반응을 수행하고 반응성, CO 선택성, CO₂ 발생량, 탄소 침적 및 수소 발생량 측면에서 각 금속산화물 매체들의 특성을 고찰하였다.

2. 실험

2.1 혼합 금속 산화물 매체 제조

전이 금속이 치환된 혼합 금속 산화물 매체들은 공침법을 이용하여 제조했다. 매체 제조를 위하여 Co, Cu, Mn, Fe 및 Zr을 위한 전구체는 각각 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Junsei chem.), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Junsei chem.), $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Kanto chem.), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Kanto chem.) 및 $\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ (Aldrich)를 사용했다. 모든 실험에 이용된 물은 탈 이온 수를 사용했다. 각 매체들의 제조를 위하여 먼저 0.5 mol/L 농도의 모액들을 제조했다. 제조하고자 하는 물질들의 종류에 따라 원하는 모액들의 금속이온의 비가 $M(M=\text{Co}, \text{Cu} \text{ 또는 } \text{Mn})/\text{Fe}/\text{Zr}=1/2/1$ 이 되도록 혼합했다. 또한 Zr을 첨가하지 않은 경우에는 $M(M=\text{Co}, \text{Cu} \text{ 또는 } \text{Mn})/\text{Fe}=1/2$ 가 되도록 혼합했다. 반응 중 용액의 온도는 40°C로 일정하게 유지했으며, 교반과 함께 1 M 농도의 NaOH 수용액을 11~12의 pH에 도달할 때 까지 서서히 첨가했다. 그 이후 3시간 동안 반응시켜 유색의 침전물을 얻었다. 제조된 물질들은 증류수와 감압여과기를 이용하여 3회 이상 세정 및 여과했다. 그 이후 100°C에서 24시간 동안 건조했으며, 공기 분위기 하 900°C에서 3시간 동안 열처리 하여 원하는 혼합금속 산화물 매체를 제조했다. 상기 과정을 통하여 얻은 물질들은 분쇄를 통해 150~180 μm의 입자들을 선별하여 사용했으며, 첨가된 혼합 금속 산화물의 종류에 따라 Table 1과 같이 각각 MF 및 MFZ(M=Co, Cu, 또는 Mn)로 명명하였다. 한편, Kodama 등¹⁾에 의한 연구 결과와 비교할 목적으로 WO_3/ZrO_2 (이후 WZ로 약칭) 매체를 동일한 방법으로 제조했다.

2.2 특성 분석

매체들의 산화 환원 특성은 TPR(Temperature Programmed Reaction) 장치를 이용하여 관찰하였다. TPR 실험은 대기압 하에서 수행하였으며, 시료의 양은 250 mg으로 고정하였다. 반응 전 시료를 넣어준 다음 Ar 분위기 하 400°C에서 10 분간 전처리 과정을 진행했다. 전처리 후 수소(10% H_2 ,

Table 1 Mixing molar ratios and BET surface areas of the prepared mixed oxide mediums

Medium	Mixing molar ratio	BET surface area (m ² /g)
CoF	Co/Fe=1/2	1.11
CuF	Cu/Fe=1/2	1.50
MnF	Mn/Fe=1/2	6.97
W	W=1	0.59
CoFZ	Co/Fe/Zr=1/2/1	14.60
CuFZ	Cu/Fe/Zr=1/2/1	2.57
MnFZ	Mn/Fe/Zr=1/2/1	8.83
WZ	W/Zr=1/1	2.27
FZ	Fe/Zr=3/1	-

Ar balance) 기체를 공급하고 온도를 상승시키며 매체의 환원 반응을 수행했다. 환원 반응이 종료된 후 Ar 운반 기체를 이용하여 수증기를 공급해 주며 매체의 재산화 과정을 수행했다. 모든 경우에 반응에 이용된 기체의 유속은 40 mL/min로 고정하였으며, 수증기가 공급되는 경우 그 분압은 31.2 kPa로 일정하게 유지하였다. 또한 12°C/min의 승온 속도로 상온에서부터 900°C까지 가열되었으며, 반응을 통해 유출된 기체의 농도 변화는 열전도도 검출기(GC-TCD, Donam DS 6200)를 이용하여 실시간으로 수집 및 분석하였다.

산화물 매체 입자들의 결정 구조는 CuKα 선을 이용한 X-선 회절 패턴(Rigaku, D/max III-B) 분석에 의해 규명했으며, 그 형태들은 SEM(Camscan 사) 분석에 의해 관찰되었다. 더 나아가 입자들의 비표면적은 BET(Quantachrome 사) 측정으로부터 결정되었다.

2.3 2단계 열화학 메탄 개질 반응

2단계 열화학 메탄 개질 반응은 상압부근에서 Fig. 1과 같이 구성된 고정 층 반응기를 이용하여 수행했다. 매체 1 g을 내경이 11 mm인 석영관 반응기로 넣어준 다음, Ar 기체를 30 mL/min으로

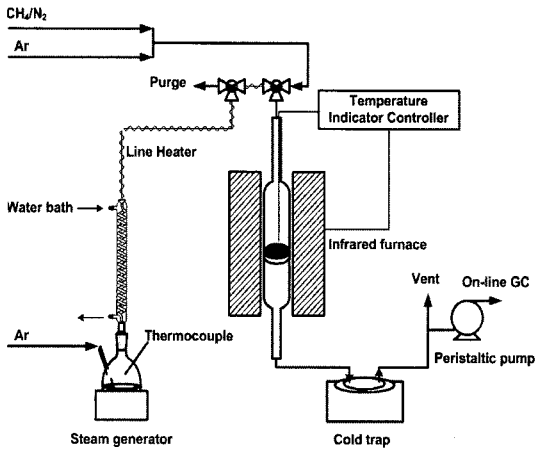


Fig. 1 Schematic diagram of the experimental apparatus

통과시키며 순간 가열이 가능한 적외선 로 (infrared furnace)를 이용하여 원하는 반응 온도까지 온도를 증가했다.

매체의 환원에 의한 합성 가스 생성 단계의 경우, 온도가 900°C에 도달한 다음 불활성 기체 내 15 mol% 메탄 혼합물을 30 mL/min의 총 유속으로 공급해 주며 원하는 반응시간 동안 반응을 진행했다. 반응 후 기체 생성물내 물을 제거한 다음, carbosphere column과 TCD 검출기가 장착된 on-line GC(Donam, DS 6200)를 이용하여 8분 간격으로 반응 후 유출 기체들의 물 조성 변화를 측정했다.

합성 가스 생성 반응이 끝난 후, 다시 Ar 기체를 흘려주며 물 분해 단계의 반응 온도인 800°C까지 온도를 낮췄다. 온도가 일정하게 유지되면, H₂O와 Ar 기체 혼합물을 Ar 기준 30 mL/min의 유속으로 공급하며 120분 동안 물 분해 반응을 진행했다. 이때 H₂O의 분압은 47.3 kPa로 일정하게 유지했으며, 매체의 환원 단계와 동일한 방법으로 유출물들의 물 조성 변화를 측정했다.

3. 결과 및 고찰

3.1 매체의 구조 분석 및 열역학적 고찰

Fig. 2와 Fig. 3은 900°C 소성 후 얻어진 혼합

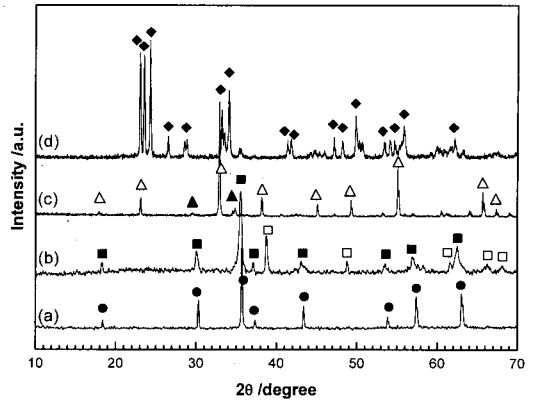


Fig. 2 XRD patterns of (a) CoF, (b) CuF, (c) MnF and (d) W mediums calcined at 900°C; ●, CoFe₂O₄; ■, Cu_{0.67}Fe_{2.33}O₄; □, CuO; ▲, MnFe₂O₄; △, Mn₂O₃; ◆, WO₃

금속 산화물들에 대한 X-선 회절 분석 결과를 나타낸 것이다. Fig. 2에는 Zr이 첨가되지 않은 시료들로서, CoF 및 MnF는 정방정계 구조를 그리고 CuF와 NiF는 입방정계 구조를 나타냈다. 그러나 Fig. 3의 Zr이 첨가된 혼합 금속 산화물들은 모두 입방정 페라이트 구조를 갖는 것을 확인할 수 있었다. 페라이트 구조상의 차이는 있으나, Zr이 첨가되거나 혹은 첨가되지 않은 혼합금속 산화물 모두 페라이트 결정구조를 나타냈다. 또한 혼합 산화

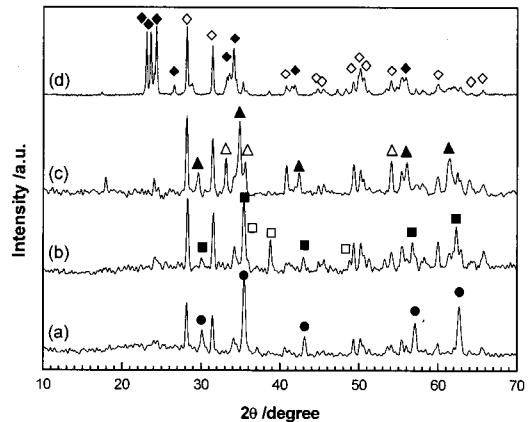


Fig. 3 XRD patterns of (a) CoFZ, (b) CuFZ, (c) MnFZ and (d) WZ mediums calcined at 900°C; ●, CoFe₂O₄; ■, Cu_{0.67}Fe_{2.33}O₄; □, CuO; ▲, Mn_{1.58}Fe_{1.42}O₄; △, Fe₂O₃; ◆, WO₃; ◇, ZrO₂

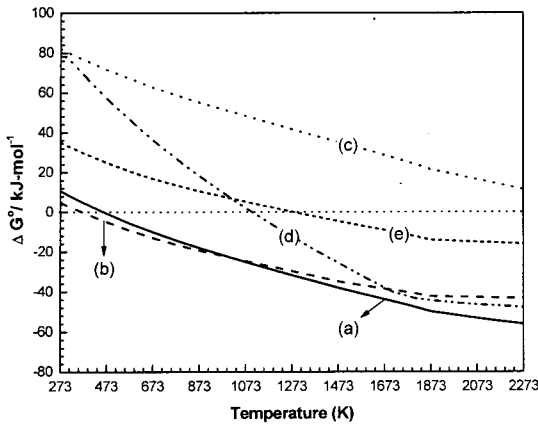
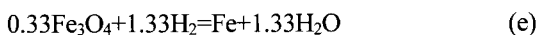
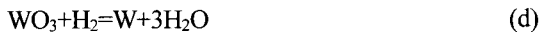
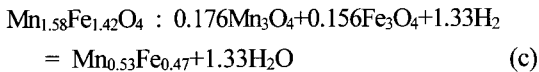
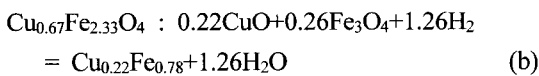
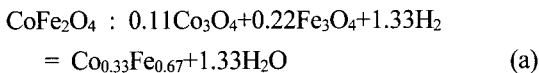


Fig. 4 Variations of ΔG° for the H_2 reduction of each ferrite as a function of temperature at 1 bar. The HSC 5.1 software program was used in this calculation; (a)-(e) : above explained

물의 열적 안정성을 위하여 결합제로 첨가된 Zr의 경우 ZrO_2 상으로 존재했다. 즉, 본 연구에서 최대 반응 온도가 $900^\circ C$ 임을 고려할 때, 열적으로 안정한 ZrO_2 는 매체의 환원 및 산화 반응의 생성물에 영향을 끼치지 않을 것으로 고려되었다.

다음은 X-선 회절(XRD) 패턴을 통해 확인된 물질들을 바탕으로 제조된 각각의 페라이트들이 갖는 수소 환원 반응에 대한 Gibbs 자유 에너지 변화(ΔG°)를 살펴보았다. 최종 생성된 물질은 1 mol을 기준으로 하였고, 다음의 반응식을 바탕으로 예상되는 ΔG° 를 Fig. 4에 나타냈다.



(e)는 금속 치환 페라이트와의 비교를 목적으로 치환되지 않은 Fe_3O_4 의 수소 환원 반응을 통해 금속 철과 물이 생성될 때의 ΔG° 의 변화를 나타낸

것이다. (e)에 대해 망간이 첨가된 (c)를 제외한 나머지는 $\Delta G^\circ=0$ 이 약 800 K 미만의 낮은 온도 영역에 위치하고 있기 때문에 1273 K 부근의 Fe_3O_4 에 비해 상대적으로 저온 영역에서 환원 반응이 쉽게 진행되게 될 것으로 판단된다.

한편 Fig. 4에 나타난 그래프를 $\Delta G^\circ=0$ 을 축으로 대칭이동하게 되면 물 분해에 대한 ΔG° 와 온도의 관계 그래프가 얻어지게 된다. 모든 그래프는 저온 영역에서 ΔG° 가 음의 값을 갖게 되는데, 이는 낮은 온도에서 쉽게 물 분해 반응이 진행될 수 있다는 것을 의미한다. 상기 열역학적 분석으로부터 금속 치환 페라이트들은 환원에 대한 ΔG° 가 기준 물질인 Fe_3O_4 에 비해 비교적 낮은 범위에 위치하고 있어 환원 반응에 유리하며, 물에 의한 재산화도 온화한 온도 범위에서 이루어질 것으로 고려되었다.

3.2 결합제 및 치환 전이 금속의 영향

3.2.1 ZrO_2 결합제의 첨가 효과

페라이트 화합물들은 반복 환원-산화 반응이 진행되는 경우 소결로 인한 입자 구조의 변화가 발생한다. 그리고 이것은 반응성을 감소시키는 원인이 된다. 이러한 소결 현상을 감소시키거나 억제하기 위한 방법으로서 열적으로 안정한 결합제의 첨가 방법과 반응 온도의 감소를 고려할 수 있다. 이를 위하여 결합제로서 ZrO_2 는 높은 열적 안정성을 갖는 것으로 보고된 바 있으며^{6,7)}, CeO_2 - ZrO_2 혼합 금속 산화물의 형태는 환원 온도의 감소를 통하여 반응의 진행에 도움을 주는 것으로 보고되었다⁸⁻¹⁰⁾.

본 연구에서는 먼저 결합제로서 ZrO_2 가 첨가된 혼합 금속 산화물 매체들을 제조하였다. Table 1에서 관찰할 수 있는 바와 같이, 제조된 매체들은 모두 ZrO_2 의 첨가에 의하여 비표면적의 작은 증가를 나타내고 있다. 또한 ZrO_2 첨가에 의해 비표면적의 변화가 큰 산화물들인 CoF/CoFZ 및 W/WZ의 SEM 사진을 대표적으로 Fig. 5에 나타냈다. ZrO_2 가 첨가되지 않은 (a)와 (c)에 비해서 (b) 및

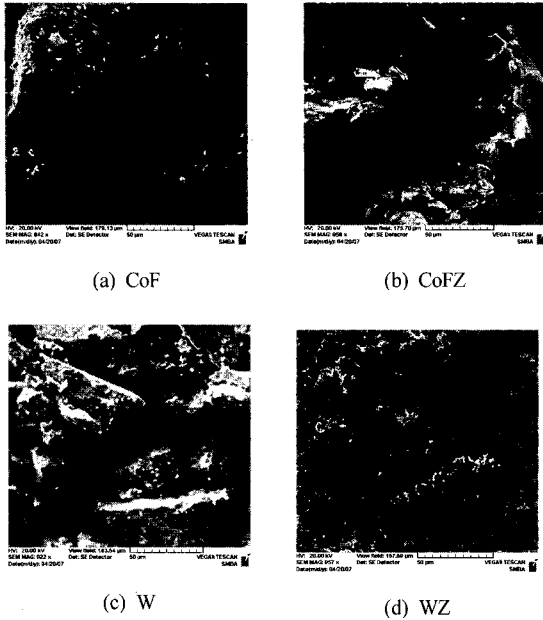


Fig. 5 SEM images of the mediums with and without zirconia

(d)의 입자크기가 비교적 크게 감소한 것을 확인할 수 있었다. 이전의 연구에서도 활성 물질인 WO_3 가 ZrO_2 표면에 고르게 분산되는 경우 표면적의 증가 및 반응성의 향상이 나타나는 것으로 알려져 있다^{1,7)}.

한편, Fig. 6은 열역학 선도로부터 ΔG° 값이 가장 낮은 영역에 위치한 Cu 치환 페라이트들에 대하여 ZrO_2 첨가가 환원 후 재산화 반응에 미치는 영향을 관찰한 것이다. ZrO_2 를 첨가하지 않은 (b) CuF의 경우, (a) CuFZ에 비해 상당히 높은 온도에서 재산화가 진행 되었으며 반응 속도도 상대적으로 매우 느린 것으로 나타났다. 실제 CuF는 수소 환원 단계 후 이미 소결이 진행되어 단단히 뭉쳐있는 상태로 존재하는 것을 발견했다. 즉, 금속 페라이트계 혼합 산화물의 환원 및 산화의 사이클 반응을 수행하기 위하여 Kodama 등⁷⁾의 연구 결과와 같이 ZrO_2 의 첨가가 반드시 필요하다는 것을 알 수 있다.

3.2.2. 치환 전이 금속의 영향

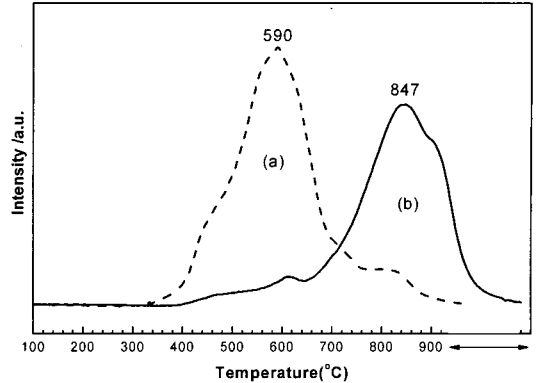


Fig. 6 TPR profiles for the reoxidation of the reduced (a) CuFZ and (b) CuF(sample weight: 250 mg, heating rate: 12 °C/min, oxidizing gas: H_2O in Ar)

저온 영역에서 환원 및 재산화 반응을 수행할 경우 고온에서의 반응에 비해 소결 현상이 크게 감소하기 때문에 이를 위하여 Mn, Cu 및 Ni 등의 2가 양이온 전이금속을 첨가하는 연구가 활발히 진행되어 왔다^{11,12)}.

Fig. 7과 8은 ZrO_2 가 첨가된 매체들의 수소 환원 및 물 분해 재산화 반응을 통하여 각각 수소 소모량 및 수소 발생량을 관찰한 것이다. Fig. 7에 의하면, 모든 매체들은 30분(360°C)이 경과되기 전

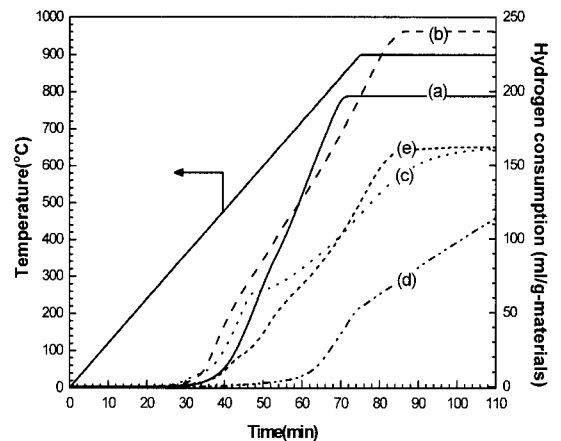


Fig. 7 Hydrogen consumption amounts for the first reduction step on the zirconia added mediums; (a) CoFZ, (b) CuFZ, (c) MnFZ, (d) WZ and (e) FZ(reducing gas : 10% H_2 in Ar, heating rate : 12 °C/min, total flow rate : 40 ml/min)

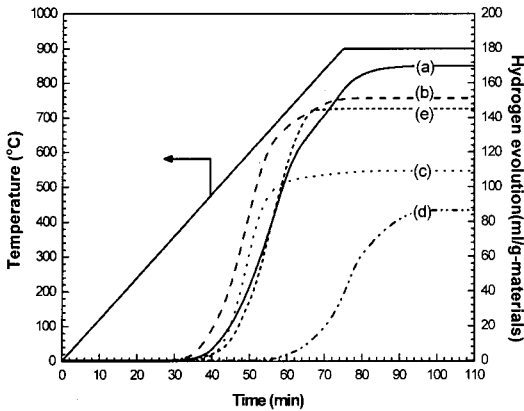


Fig. 8 Hydrogen evolution amounts for the first reoxidation step on the reduced mediums; (a) CoFZ, (b) CuFZ, (c) MnFZ, (d) WZ and (e) FZ (oxidizing gas : water, heating rate : 12°C/min, total flow rate : 40 ml/min)

까지 수소의 소모가 관찰되지 않았다. 그 이후 점차적으로 수소의 소모가 발생하기 시작하였으며, 시간에 따른 수소 소모 속도와 총 수소 소모량은 각 매체들의 종류에 따라 큰 차이를 나타냈다.

전이 금속을 치환하지 않은 매체인 (e) FZ 보다 환원 속도가 더 빠르며 총 수소 소모량이 큰 경우는 (a) CoFZ와 (b) CuFZ 이었다. 이것은 앞의 열역학적 분석으로부터 예측한 결과와 유사함을 확인해 주는 결과이다. 그러나 Mn이 첨가된 (c) MnFZ의 경우, 초기에는 (e)에 비해 빠른 환원 속도를 보였으나 점차적으로 속도가 감소하여 총 수소 소모량이 낮은 것으로 나타났다. 여기서 관찰된 초기의 빠른 환원 속도는 Fig. 3의 X-선 회절 패턴으로부터 MnFZ가 $Mn_{1.58}Fe_{1.42}O_4$ 와 Fe_2O_3 의 혼합물로 구성된 것과 관계가 있는 것으로 보인다. 즉, Fe_2O_3 의 경우 비교적 낮은 온도인 400°C 근처에서 Fe_3O_4 로 환원이 진행되는 것으로 확인한 바 있다¹³⁾. 또한 (d) WZ의 경우, (e)에 비하여 상당히 적은 양의 수소가 소모되었는데, 이것은 저온 영역에서 (e)에 비해 높은 ΔG° 값을 갖기 때문일 것이다.

Fig. 8은 H_2O 에 의해 환원된 매체의 재산화로부터 발생된 수소량을 나타낸 것이다. 수소는 30분 (360°C)을 경과한 다음 발생하기 시작하며, 각 매체마다 다른 재산화 반응 속도를 나타내고 있다.

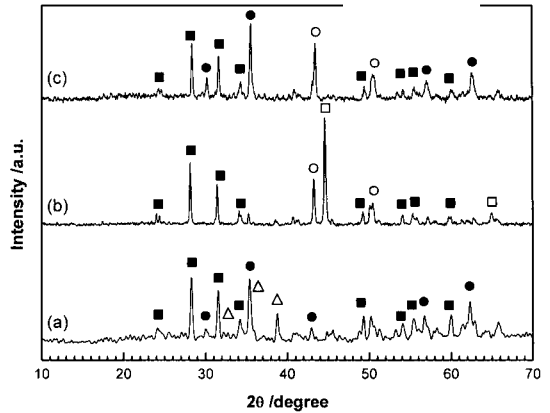


Fig. 9 XRD patterns of a CuFZ medium : (a) before reaction, (b) after the first reduction from rt to 900°C and (c) after the first oxidation from rt to 900°C. ■, ZrO_2 ; ●, $Cu_{0.67}Fe_{2.33}O_4$; △, CuO; □, metallic iron; ○, metallic copper

가장 빠른 재산화 속도를 갖는 매체는 (b) CuFZ이며, (a) CoFZ와 (c) MnFZ가 유사한 속도를 보인다. 이때 (c) MnFZ는 초기 재산화 속도가 비교적 빠른 것으로 나타났으나, 낮은 수소 환원량으로 인해 재산화에 의한 수소 발생량이 다른 물질에 비해 작은 것으로 나타났다.

Fig. 9는 대표적으로 CuFZ에 대하여 반응의 진행 단계에 따른 매체의 구조 변화를 위하여 XRD 패턴을 관찰한 것이다. 모든 경우에 ZrO_2 구조의 피크가 관찰되었으며, 이로부터 ZrO_2 는 반응에 참여하지 않음을 확인할 수 있다. 반응 전 시료의 경우 (a)와 같이 활성 성분은 Cu로 치환된 페라이트와 일부분의 Cu가 혼합된 상으로 존재하고 있음을 알 수 있다. 수소 환원 반응 후 시료는 (b)와 같이 Cu 및 Fe 금속으로 대부분 환원이 진행되었다는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 물에 의한 재산화 반응 후 시료는 (c)와 같이 Cu 치환 페라이트와 Cu 금속의 일부분이 혼합되어 존재했다. 이것은 Cu 치환된 페라이트의 환원 및 산화가 비교적 잘 진행된다는 것을 의미한다. 그러나 일부분의 CuO로 존재하는 성분들의 경우 Cu로의 환원이 진행될지라도 환원된 Cu가 다시 CuO로 재산화되기 어렵다는 것을 나타낸다.

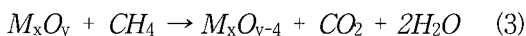
3.3 열화학 메탄 개질 반응 특성

3.3.1. 합성가스 생성 단계 반응 특성

상기 결과를 종합해 볼 때, ZrO₂의 첨가는 비표면적 증가, 열적 안정성 증가 및 반응 속도의 증가를 가져왔다. 따라서 ZrO₂가 첨가된 CoFZ, CuFZ, MnFZ 그리고 비교를 위한 WZ 매체를 이용하여 열화학 메탄 개질 반응 실험을 수행하였다.

Fig. 10은 대표적으로 CuFZ 매체상에서 합성가스 생성 단계에서의 기체의 몰 조성 변화를 관찰한 것이다. 반응은 0.2 mmol CH₄/min의 속도로 메탄을 공급해 주며 900°C의 온도로 고정하고 120분 동안 진행하였다. 반응물인 CH₄의 몰 조성은 초기 16분 동안 비교적 빠른 전환이 일어난 다음 약 80분까지 완만한 감소를 보이다가 그 이후 비교적 빠르게 감소하는 경향을 나타내고 있다.

한편, 초기 16분 정도까지는 CO₂만이 주생성물로 관찰되고 있다. 이것은 반응 초기 활성이 매우 큰 금속 산화물(M_xO_y)이 CH₄와의 완전 산화반응에 의해 다음의 식 (3)과 같이 CO₂와 H₂O를 생성한다는 것을 의미한다.



그 이후 CO₂의 생성은 점차적으로 감소하고 상대적으로 CO의 생성이 증가하는 경향을 나타내고 있다. H₂의 생성은 16분 이후부터 관찰되기 시작하며 CH₄의 감소 정도에 따라 상대적으로 증가하는 경향을 나타내고 있다. 전체적으로 80분 이후, CH₄의 전환이 급격히 진행되는 데 반하여 CO_x(CO+CO₂)의 조성이 낮아지고 H₂의 조성이 급격히 증가하는 것은 탄소의 침적이 급격히 진행되고 있음을 의미한다⁵⁾. 실제 CH₄, CO 및 CO₂의 몰 유속을 합하여 총 탄소 유속을 관찰한 결과, 80분에 도달할 때 까지 약 0.2 mmol/min의 유속을 유지하다가 그 이후 크게 감소하는 것으로 나타났다.

다른 CoFZ, MnFZ 및 WZ 매체의 경우 모두 120분 동안의 반응을 실시하였으며, 총 탄소 유속

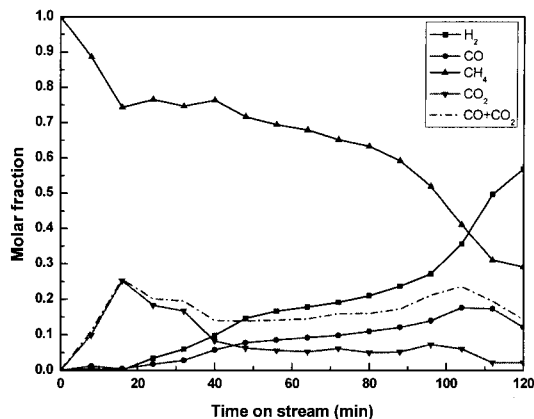


Fig. 10 Variations of mole fractions of CH₄ and gas products with time in the syngas production step; total flow rate: 30 mL/min, reaction temp.: 900°C, reaction time: 120 min

을 관찰하여 탄소 침적이 일어나기 시작하는 시간을 결정하였다. 총 탄소 유속이 변하는 시간은 CoFZ의 경우 48분, MnFZ의 경우 40분 그리고 WZ의 경우 약 80분 이후에 나타났다. 탄소 침적을 방지하고 물 분해 단계에서 CO의 생성을 막기 위하여 각 매체를 위한 메탄 환원 반응 시간은 탄소 침적이 관찰되기 직전보다 8분 전으로 결정하였다. 즉, 메탄 환원을 위한 반응시간은 CoFZ, CuFZ, MnFZ 및 WZ를 위하여 각각 40분, 72분, 32분 및 72분으로 고정했다.

Table 3은 탄소 침적이 되기 전까지 메탄을 이용하여 각 매체들의 합성 가스 생성 반응을 수행하고 메탄의 총 전환율과 H₂, CO 및 CO₂의 총 발생량을 나타낸 것이다. 반응시간과 메탄의 전환율을 살펴보면, 매체들의 반응 활성은 MnFZ>CoFZ>CuFZ>WZ 순서로 높은 것으로 나타났다. 본 연구에 적용된 온화한 반응 조건에서 전이금속 치환된 페라이트계 혼합 금속 산화물 매체들은 모두 Kodama 등¹⁻³⁾에 의해 반응 활성이 높은 것으로 보고된 WZ 보다 우수한 것으로 나타났다. H₂/CO 비를 살펴보면 MnFZ와 CoFZ의 경우 1.8의 비율로서 이론적인 비율인 2에 가까운 것으로 나타났다. 주어진 반응시간동안 원하지 않는 CO₂로의 선택성은 CoFZ>CuFZ>MnFZ>WZ 순서로 높게 나

Table 3 The experimental results for CH₄ reduction on various mediums in syngas production step

Mediums	Reaction time (min)	CH ₄ Conversion (%)	Total gas evolution (mmol)				Selectivity (carbon balance) (%)	
			H ₂	CO	CO ₂	H ₂ + CO	CO	CO ₂
CoFZ	40	29.7	2.0	1.1	1.6	1.8	40	60
CuFZ	72	25.5	3.0	1.9	2.0	1.6	49	51
MnFZ	32	58.0	4.9	2.8	0.9	1.8	75	25
WZ	72	9.6	2.1	1.4	0.2	1.5	87	13

a. CH₄ conversion: $C_{CH_4} = 1 - M_{CH_4} / (F_{CH_4, in} \times t)$ (M_{CH_4} : unreacted CH₄, $F_{CH_4, in}$: molar flow rate of CH₄, t : reaction time)
 b. Selectivity(carbon balance) $S_j = M_j / (M_{CO} + M_{CO_2})$ (M_j : carbon based product j, M_{CO}, M_{CO_2} : molar amounts of CO and CO₂).

타났다. 즉, 전이 금속 치환 페라이트계 혼합 금속 산화물들은 WZ와 비교하여 반응 활성이 높을 뿐만 아니라 CO₂로의 완전 산화를 촉진하는 활성점들을 비교적 크게 보유하고 있음을 알 수 있다.

3.3.2. 물 분해 단계 반응 특성

환원된 매체를 이용한 물 분해 수소 제조 반응은 800℃의 온도에서 120분 동안 수행하였다. Fig. 11에 보여주는 바와 같이, CuFZ 매체의 메탄 개질에 의한 합성가스 생성단계에서 120분 동안 반응한 다음 물 분해한 경우 침적된 탄소에 의해 약 1.4 mmol의 CO가 발생했다. 그러나 합성 가스 생성 단계의 반응시간을 72분으로 고정하여 반응을 수행하고 물 분해 반응을 진행한 결과 탄소 침적이 일어나지 않았음을 증명하듯이 CO는 발생하지 않았다. 다른 금속산화물의 경우에도 탄소 침적 시기를 고려하여 반응 시간을 고정한 결과 물 분해 단계에서 CO의 발생은 거의 나타나지 않았다. 이와 같이 합성 가스 생성 단계에서 탄소가 침적되지 않도록 적절하게 반응 시간을 조절하는 것은 다음의 물 분해 단계에서 순수한 H₂를 얻기 위해 매우 중요했다.

다음은 Table 3에서 CO 및 CO₂의 발생량을 기초로 매체내 소모된 격자 산소의 양을 계산하고 이로부터 환원된 매체의 물 분해를 위하여 이론적으로 가능한 수소 발생량을 계산하였다. CoFZ, CuFZ, MnFZ 및 WZ를 위하여 이론적으로 가능한

최대 수소 발생량은 4.3, 5.9, 4.6 및 1.8 mmol/g으로 계산되었다. 한편, Fig. 11로부터 실제 총 H₂ 발생량은 MnFZ, CuFZ, CoFZ 및 WZ 매체를 위하여 각각 4.4, 4.0, 3.7 및 1.1 mmol/g으로 나타났으며, 이들은 각각 이론적으로 가능한 최대 수소 발생량의 96%, 68%, 86% 및 61%에 해당된다.

전체적으로 MnFZ는 물 분해 수소 발생 단계에서도 가장 높은 재산화 능력을 나타내고 있다. 이를 제외한 다른 매체들의 경우에는 Fig. 8에서 예측할 수 있었던 것과 같이 반응성 및 수소 발생 총

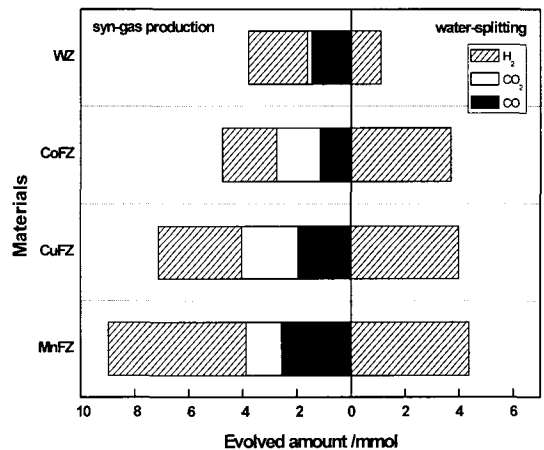


Fig. 11 Total evolved amounts of gaseous products for thermochemical 2-step methane reforming on various mediums: the CH₄ reduction was accomplished for various times(40 min for CoFZ, 72 min for CuFZ, 32 min for MnFZ and 72 min for WZ) at 900℃, and the water-splitting was accomplished for 120 min at 800℃

량 측면에서 CoFZ>CuFZ>WZ의 순서로 높게 나타났다. 페라이트계 혼합산화물 중에서 상대적으로 낮은 재산화 능력을 나타내는 CuFZ의 경우 Fig. 9의 XRD 결과를 기초로 일부분으로 존재하는 환원된 Cu 금속의 재산화가 어려웠기 때문이었던 것으로 사료된다. 결론적으로, ZrO₂의 첨가는 반응의 소결현상을 억제하여 재산화 반응성을 향상시켰으며, MnFZ 매체가 열화학 2단계 메탄 개질을 위하여 가장 우수한 환원 및 재산화 성능을 나타냈다.

4. 결 론

페라이트계 혼합 금속 산화물 매체를 이용하여 열화학 메탄 개질 반응 특성을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 열역학적 자료와 TPR 반응을 통하여 ZrO₂가 첨가된 페라이트계 매체인 CoFZ, CuFZ 및 MnFZ는 WZ와 비교하여 우수한 수소 환원 및 물 분해 산화 반응 성능을 나타냈다.
- 2) 페라이트계 금속 산화물로 ZrO₂의 첨가는 환원 단계의 반응 후 활성 금속 성분들의 소결 현상을 억제하였으며, 이로부터 물 분해 재산화 반응 성능을 증가시키는데 효과가 있었다.
- 3) 열화학 2단계 메탄 개질을 위한 메탄 환원 및 물 분해 산화 반응성은 모든 경우에 MnFZ>CoFZ>CuFZ>WZ의 순서로 나타났다. 원하지 않는 CO₂로의 선택성은 페라이트계 매체들에서 비교적 높게 나타났으며, 그 순서는 CoFZ>CuFZ>MnFZ>WZ로 나타났다. 전체적으로 MnFZ는 반응성, H₂/CO 비, 원하지 않는 CO₂로의 선택성 그리고 H₂ 생성량 측면에서 가장 우수한 것으로 나타났다.

후 기

본 연구는 한국가스공사 연구개발원의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 1) T. Kodama, H. Ohtake, S. Matsumoto, A. Aoki, T. Shimizu, and Y. Kitayama, "Thermochemical methane reforming using a reactive WO₃/W redox system", *Energy*, Vol. 25, 2000, p. 411.
- 2) T. Shimizu, K. Shimizu, Y. Kitayama, and T. Kodama, "Thermochemical methane reforming using WO₃ as an oxidant below 1173 K by a solar furnace simulator", *Solar Energy*, Vol. 71, 2001, No. 5, p. 315.
- 3) T. Kodama, T. Shimizu, T. Satoh, and K.-I. Shimizu, "Stepwise production of CO-rich syngas and hydrogen via methane reforming by a WO₃-redox catalyst", *Energy*, Vol. 28, 2003, p. 1055.
- 4) T. Kodama, T. Shimizu, T. Satoh, M. Nakata, and K.-I. Shimizu, "Stepwise production of CO-rich syngas and hydrogen via solar methane reforming by using a Ni(II)-ferrite redox system", *Solar Energy*, Vol. 73, 2002, No. 5, p. 363.
- 5) G. J. Hwang, C. S. Park, S. H. Lee, I. T. Seo, and J. W. Kim, "Ni-ferrite-based thermochemical cycle for solar hydrogen production", *J. Ind. Eng. Chem.*, Vol. 10, 2004, No. 6, p. 889.
- 6) T. Kodama, "High-temperature solar chemistry for converting solar heat to chemical fuels", *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 29, 2003, pp 567.
- 7) Kodama, T., Kondoh, Y., Yamamoto, R., Andou H., and Satou N. "Thermochemical hydrogen production by a redox system of ZrO₂-supported Co(II)-ferrite", *Solar Energy*, Vol. 78, 2005, pp 623.
- 8) N. Laosiripojana, S. Assabumrungrat "Methane steam reforming over Ni/Ce - ZrO₂ catalyst: Influences of Ce - ZrO₂ support on reactivity, resistance toward carbon formation, and

- intrinsic reaction kinetics" Applied Catalysis A: General Vol. 290, 2005, pp 200.
- 9) T. Murota, T. Hasegawa, S. Aozasa, H. Matsui, M. Motoyama., "Production method of cerium oxide with high storage capacity of oxygen and its mechanism" J. Alloys Comp. Vol. 193, 1993, pp 298.
- 10) J. Kaspar, P. Fornasiero, M. Graziani., "Use of CeO₂-based oxides in three-way catalysis" Catalysis Today Vol. 50, 1999, pp 285.
- 11) 김진웅, 최승철, 주오심, 정광덕, "열화학싸이클 수소제조를 위한 [Cu_{0.5}Mn_{0.5}]Fe₂O₄의 열적 거동 한국수소 및 신에너지학회 논문집 Vol. 15, 2004, No. 1, pp 32.
- 12) Tamaura, Y., Kojima, M., Sano, T., Ueda, Y., Hasegawa N. and Tsuji M. "Thermodynamic evaluation of water splitting by a cation-excessive(Ni, Mn) ferrite", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 23, 1998, pp 1185.
- 13) 류재춘, 이동희, 김영호, 양현수, 박주식, 황갑진, 김종원., "M/Fe₂O₃[M=Rh, Ce 및 Zr] 혼합 산화물의 산화-환원 반응을 이용한 수소 저장 특성, 한국수소 및 신에너지학회 논문집 Vol. 17, 2006, No. 1, pp 21.