

## 페라이트계 금속산화물을 이용한 태양 열화학 메탄 개질 특성

차 광서<sup>1)</sup>, 이 동희<sup>1)</sup>, 조 원준<sup>2)</sup>, 이 영석<sup>1)</sup>, 김 영호<sup>1)</sup>

### The Characteristics of Solar Thermochemical Methane Reforming using Ferrite-based Metal Oxides

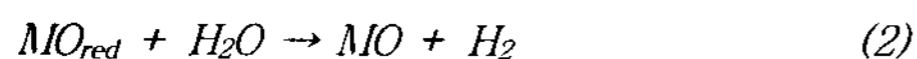
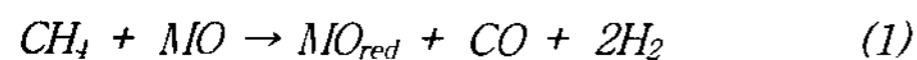
Kwangseo Cha, Donghee Lee, Wonjun Jo, Youngseok Lee, Youngho Kim

**Key words** : solar(태양열), methane reforming(메탄 개질), metal oxide(금속 산화물), ferrite(페라이트), syn-gas(합성가스), hydrogen(수소)

**Abstract** : Thermochemical 2-step methane reforming, involving the reduction of metal oxide with methane to produce syn-gas and the oxidation of the reduced metal oxide with water to produce pure hydrogen, was investigated on ferrite-based metal oxide mediums and  $WO_3/ZrO_2$ . Thermochemical 2-step methane reforming were accomplished at 900 °C(syn-gas production step) and 800 °C(water-splitting step). In syn-gas production step, it appeared carbon deposition on metal oxides with increasing reaction time. Various mediums showed the different starting point of carbon deposition each other. To minimize the carbon deposition, the reaction time was controlled before the starting point of carbon deposition. As a result,  $CO_x$  were not evolved in water-splitting step. Among the various metal oxides, Mn-ferrite/ $ZrO_2$  showed high reactivity, proper  $H_2/CO$  ratio, high selectivity of undesired  $CO_2$  and high evolution of  $H_2$ .

### 1. 서 론

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 (1)과 (2)식과 같은 2 단계의 반응으로 구성된다.



먼저 (1)식의 반응 단계(합성 가스 생성 단계)는 메탄에 의해 금속 산화물(MO: metal oxide)의 환원이 진행되며 이론적으로 약 2 몰 비의  $H_2/CO$ (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 대양을 통하여 운송하는 것이 가능할 뿐만 아니라 기존 화석연료 기반 산업구조에 쉽게 적용할 수 있는 특징이 있다. 환원된 금속 산화물( $MO_{red}$ : reduced metal oxide)은 태양에너지의 저장과 운송을 위한 또 하나의 우수한 후보로서 수증기와 함께 (2)식과 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 메탄-수증기 개질공정과 비교할 때, 이론적으로 약 21%의  $CO_2$  배출량 감소 효과를 갖는다<sup>(1)</sup>.

1) 충남대학교 정밀응용화학과  
E-mail : yh\_kim@cnu.ac.kr  
Tel : (042)821-5898 Fax : (042)822-6637  
2) 한국가스공사 연구개발원

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 등<sup>(1)-(3)</sup>은 먼저  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$  및  $\text{WO}_3$  산화물 매체들을 연구했으며, 그 결과  $\text{WO}_3$  매체가 산화-환원 반응성, 높은 CO 선택성 그리고 낮은  $\text{CO}_2$  발생량 측면에서 우수한 것으로 보고했다. 더 나아가 물 분해 능력을 향상시킬 목적으로  $\text{WO}_3$  활성 성분과 결합제로서  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 혹은  $\text{SiO}_2$ 를 첨가한 매체들을 연구하였으며, 이 경우  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  매체가 물 분해 단계에서 가장 우수한 수소 발생량을 나타내는 것으로 보고했다. 또한 Ni-ferrite나 Ni-ferrite/ $\text{ZrO}_2$  반응 매체를 이용하는 연구들도 진행되었는데, 이 매체의 경우 우수한 반응성을 보이거나 상대적으로 빠른 탄소 침적이 일어나는 것을 관찰할 수 있었다<sup>(4),(5)</sup>. 이와 같이 태양 열화학 메탄 개질을 위한 적절한 금속 산화물 매체의 선택은 반응성, CO 선택성,  $\text{CO}_2$  발생량 및 탄소 침적의 측면에서 매우 중요함을 알 수 있다.

따라서 본 연구에서는 결합제로  $\text{ZrO}_2$ 를 사용하고 활성 성분들로서 Co, Cu, 및 Mn이 치환된 페라이트계 산화물들(M-ferrite; M=Co, Cu 또는 Mn), 그리고 비교를 위하여  $\text{WO}_3$ 가 혼합된 매체를 제조하였다. 순간 가열이 가능한 고정층 적외선(Infrared) 반응기를 이용하여 열화학 2단계 메탄 개질 반응을 수행하고 반응성, CO 선택성,  $\text{CO}_2$  발생량, 탄소 침적 및 수소 발생량 측면에서 각 금속산화물 매체들의 특성을 고찰하였다.

## 2. 실험

### 2.1 혼합 금속산화물 매체 제조

전이 금속이 치환된 혼합 금속 산화물 매체들은 공침법을 이용하여 제조하였다. 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 사용하였다. 모든 실험에 이용된 물은 2차 증류수를 사용하였다. 각 매체들의 제조를 위하여 먼저 0.5 mol/L 농도의 모액들을 제조하였다. 제조하고자 하는 물질들의 종류에 따라 원하는 모액들의 금속이온의 비가 M(M = Co, Cu 또는 Mn)/Fe/Zr = 1/2/1이 되도록 혼합하였다. 반응 중 용액의 온도는 40 °C로 일정하게 유지하였으며, 교반과 함께 1 M 농도의 NaOH 수용액을 11~12의 pH에 도달할 때까지 천천히 가하였다. 그 이후 3시간 동안 반응시켜 유색의 침전물을 얻었다. 제조

된 물질들은 증류수와 감압여과기를 이용하여 3회 이상 세정 및 여과하였다. 그 이후 100 °C에서 24시간동안 건조하였으며, 공기분위기 하에서 900 °C의 온도로 3시간 동안 열처리하여 원하는 혼합금속 산화물 매체를 제조하였다. 상기 과정을 통하여 얻은 물질들은 분쇄를 통해 150~180  $\mu\text{m}$ 의 입자들을 선별하여 이용하였으며, 첨가된 혼합 금속 산화물의 종류에 따라 각각 MF 및 MFZ(M = Co, Cu 및 Mn)로 명명하였다. 한편, Kodama 등<sup>(1)</sup>에 의한 연구 결과와 비교할 목적으로  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$ (이후 WZ로 약칭) 매체를 동일한 방법으로 제조하였다.

### 2.2 2단계 열화학 메탄 개질 반응

2단계 열화학 메탄 개질 반응은 Fig. 1과 같이 구성된 대기압하 고정층 반응기를 이용하여 수행하였다. 매체 1 g을 내경이 11 mm인 석영관 반응기에 넣은 다음, Ar 기체를 30 mL/min으로 통과시키며 순간 가열이 가능한 적외선 로(infrared furnace)를 이용하여 원하는 반응 온도까지 온도를 증가하였다. 온도가 900 °C에 도달한 다음, 불활성 기체내 15 mol% 메탄 혼합물을 30 mL/min의 총 유속으로 공급해 주며 원하는 반응시간 동안 매체의 환원에 의한 합성가스 생성 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 몰 조성 변화를 측정하였다.

합성 가스 생성 반응이 끝난 후, 다시 Ar 기체를 흘려주며 물 분해 단계의 반응 온도인 800 °C까지 온도를 낮추었다. 온도가 일정하게 유지되면,  $\text{H}_2\text{O}$ 와 Ar 기체 혼합물을 Ar 기준 30 mL/min의 유속으로 공급하며 120분 동안 물 분해 반응을 진행했다. 이때  $\text{H}_2\text{O}$ 의 분압은 47.3 kPa로 일정하게 유지했으며, 매체의 환원

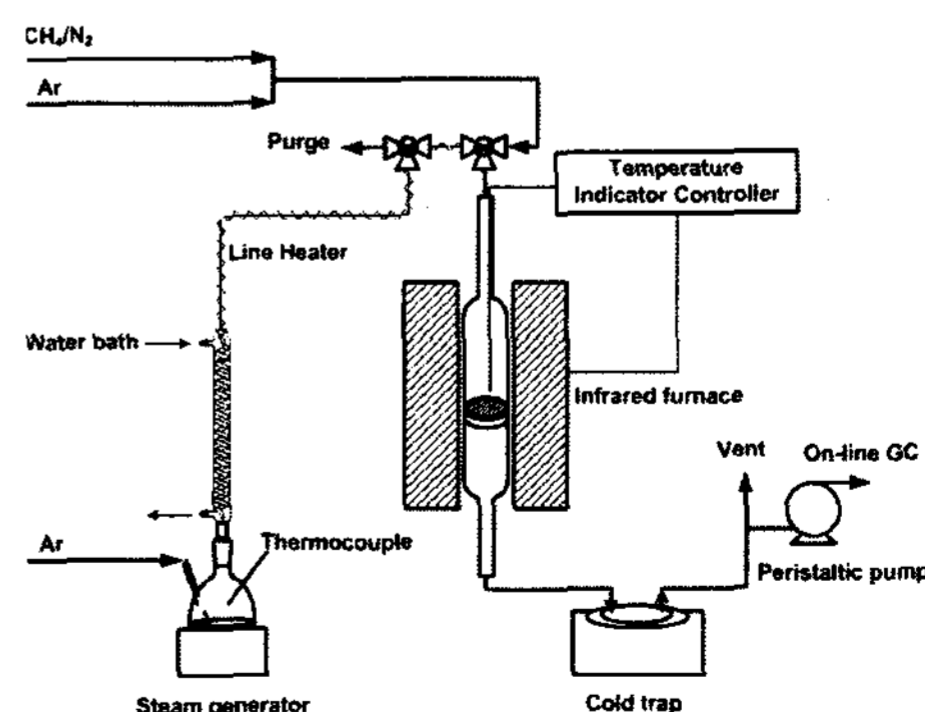


Fig. 1 Schematic diagram of the experimental apparatus.

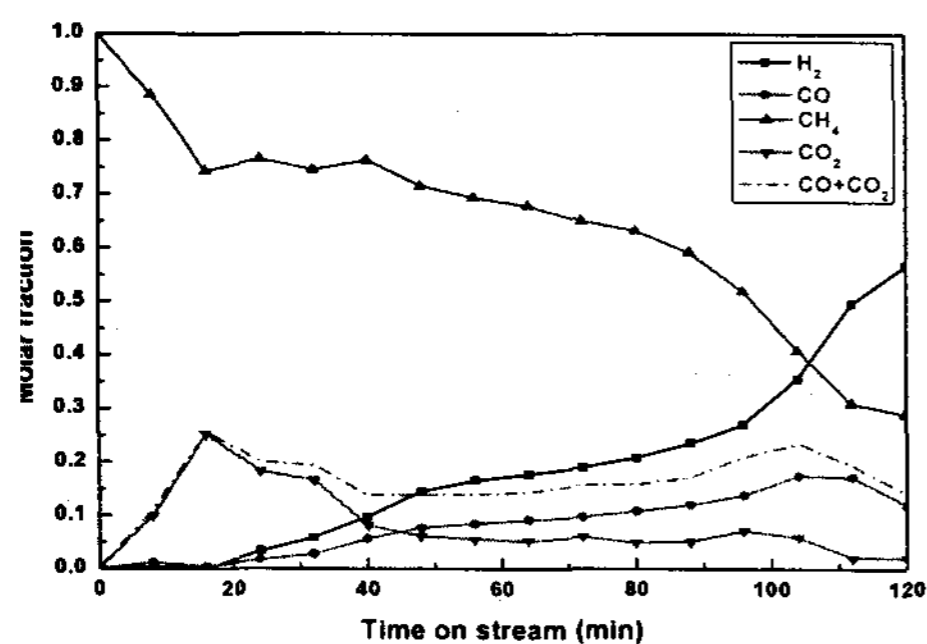


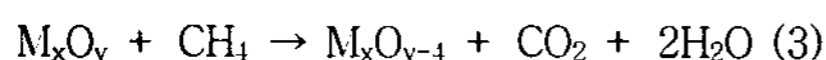
Fig. 2 Variations of mole fractions of gas products and CH<sub>4</sub> as reactant for syn-gas production step; total flow rate: 30 mL/min, reaction temp.: 900 °C, reaction time: 120 min.

단계와 동일한 방법으로 유출물들의 몰조성 변화를 측정했다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 합성가스 생성단계 반응 특성

Fig. 2는 대표적으로 CuFZ 매체상에서 합성 가스 생성 단계에서의 기체의 몰 조성 변화를 관찰한 것이다. 반응은 0.2 mmol CH<sub>4</sub>/min의 속도로 메탄을 공급해 주며 900 °C의 온도로 고정하고 120분 동안 진행하였다. 반응물인 CH<sub>4</sub>의 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 CO<sub>2</sub>만이 주생성물로 관찰되고 있다. 이것은 반응 초기 활성이 매우 큰 금속 산화물(M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>)이 CH<sub>4</sub>와의 완전 산화반응에 의해 다음의 (3) 식과 같이 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O를 생성한다는 것을 의미한다.



그 이후 CO<sub>2</sub>의 생성은 점차적으로 감소하고 상대적으로 CO의 생성이 증가하는 경향을 나타내고 있다. H<sub>2</sub>의 생성은 16분 이후부터 관찰되기 시작하며 CH<sub>4</sub>의 감소 정도에 따라 상대적으로 증가하는 경향을 나타내고 있다. 전체적으로 80분 이후, CH<sub>4</sub>의 전환이 급격히 진행되는데 반하여 CO<sub>x</sub>(CO+CO<sub>2</sub>)의 조성이 낮아지고 H<sub>2</sub>의 조성이 급격히 증가하는 것은 탄소의 침적이 급격히 진행되고 있음을 의미한다<sup>(5)</sup>. 실제 CH<sub>4</sub>, CO 및 CO<sub>2</sub>의 몰 유속을 합하여 총 탄소 유속을 관찰하면, 80분에 도달할 때 까지 0.2 mmol/min의 유속을 유지하다가 그 이후 크게 감소하는 결과를 나타낸다. 다른 CoFZ, MnFZ 및 WZ 매체의 경우 모두 120분 동안의 반응을 실시하였으며, 총 탄소 유속을 관찰하여 탄소 침적이 일어나기 시작하는 시간을 결정하였다. 총 탄소 유속이 변하는 시간은 CoFZ의 경우 48분, MnFZ의 경우 40분 그리고 WZ의 경우 명확하지는 않더라도 약 80분 이후에 나타났다. 탄소 침적을 방지하고 물 분해 단계에서 CO의 생성을 막기 위하여 각 매체를 위한 메탄 환원 반응 시간은 탄소 침적이 관찰되는 시점에서 8분 전으로 결정하였다. 즉, 메탄 환원을 위한 반응시간은 CoFZ, CuFZ, MnFZ 및 WZ를 위하여 각각 40분, 72분, 32분 및 72분으로 고정했다.

Table 1은 탄소 침적이 되기 전까지 메탄을 이용하여 각 매체들의 합성 가스 생성 반응을 수행하고 메탄의 총 전환율과 H<sub>2</sub>, CO 및 CO<sub>2</sub>의 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 전이금속이 치환된 페라이트계 혼합 금속 산화물 매체들은 모두 Kodama 등<sup>(1)-(3)</sup>에 의해 반응 활성이 높은 것으로 보고된 WZ보다 우수한 것으로 나타났다. H<sub>2</sub>/CO 비를 살펴보면 MnFZ와 CoFZ의 경우 1.8의 비율로서 이론적인 비율인 2에 가까운 것으로 나타났다. 주어진 반응시간동안 원하지 않는 CO<sub>2</sub>로의 선택성은 CoFZ > CuFZ > MnFZ > WZ 순서로 높게 나타났다. 즉, 전이 금속 치환 페라이트계 혼합 금속 산화물들은 WZ와 비교하여 반응 활성이 높을 뿐만 아니라 CO<sub>2</sub>로의 완전 산화를 촉진하는 활성점들을 비교적 크게 보유하고 있음을 알 수 있다.

Table 1 The experimental results for syn-gas production step using various metal oxides

Sample	Reaction time (min)	<sup>a</sup> CH <sub>4</sub> Conversion (%)	Total gas evolution (mmol/g)			H <sub>2</sub> /CO	<sup>b</sup> Selectivity (Carbon balance, %)	
			H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>		CO	CO <sub>2</sub>
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. CH<sub>4</sub> conversion:  $C_{CH_4} = 1 - M_{CH_4} / (F_{CH_4, in} \times t)$  ( $M_{CH_4}$ : unreacted CH<sub>4</sub>,  $F_{CH_4, in}$ : molar flow rate of CH<sub>4</sub>,  $t$ : reaction time)<sup>(3)</sup>

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 CO<sub>2</sub>)<sup>(3)</sup>

- The weights of samples were 1g, and syn-gas production step were accomplished at 900 °C.

### 3.2 물 분해 단계 반응 특성

환원된 매체를 이용한 물 분해 수소 제조 반응은 800 °C의 온도에서 120분 동안 수행하였다. Fig. 3에 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 메탄 개질에 의한 합성 가스 생성 단계의 반응시간을 72분으로 고정하여 반응을 수행하고 물 분해 반응을 진행한 결과 탄소 침적이 일어나지 않았음을 증명하듯이 CO는 발생하지 않았다. 다른 금속 산화물의 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 H<sub>2</sub>를 얻기 위해 매우 중요했다.

다음은 Table 1에서 CO 및 CO<sub>2</sub>의 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. 3으로부터 실제 총 H<sub>2</sub> 발생량은 MnFZ, CuFZ, CoFZ 및 WZ 매체에서 각각 4.4, 4.0, 3.7 및 1.1 mmol/g으로 나타났으며, 이들은 각각 이론적으로 발생 가능한 최대 수소 발생량의 96%, 68%, 86% 및 61%에 해당된다.

전체적으로 MnFZ는 물 분해 수소 발생 측면에서도 가장 높은 재산화 능력을 나타내고 있다. 이를 제외한 다른 매체들의 경우에는 반응성 및 수소 발생 총량 측면에서 CoFZ > CuFZ > WZ의 순서로 높게 나타났다.

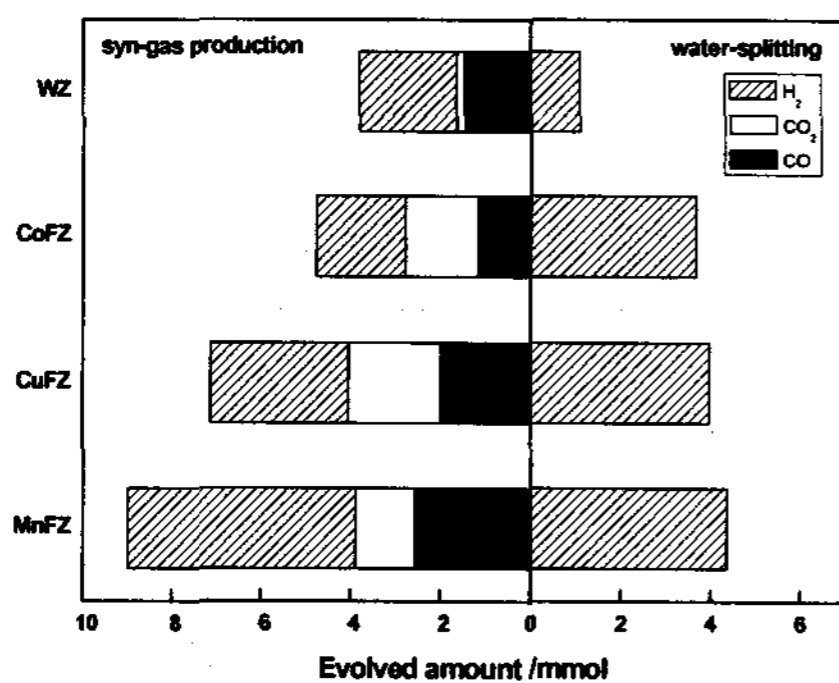


Fig. 3 Total evolved amounts of gaseous products for 2-step methane reforming using various metal oxides(1 g). The syn-gas production step were accomplished for various times(CoFZ-40 min, CuFZ-72 min, MnFZ-32 min, WZ-72 min) at 900 °C. The water-splitting step were accomplished for 120 min at 800 °C.

페라이트계 혼합산화물 중에서 상대적으로 낮은 재산화 능력을 나타내는 CuFZ의 경우 일부분으로 존재하는 환원된 Cu 금속의 재산화가 어려웠기 때문이었던 것으로 사료된다. 결론적으로, ZrO<sub>2</sub>의 첨가는 반응의 소결현상을 억제하여 재산화 반응성을 향상시켰으며, MnFZ 매체가 열화학 2단계 메탄 개질을 위하여 가장 우수한 환원 및 재산화 성능을 나타냈다.

### 4. 결론

페라이트계 혼합 금속 산화물 매체를 이용하여 열화학 메탄 개질 반응 특성을 연구한 결과 메탄 환원 및 물 분해 산화 반응성은 모든 경우에 MnFZ > CoFZ > CuFZ > WZ의 순서로 나타났다. 원하지 않는 CO<sub>2</sub>로의 선택성은 페라이트계 매체들에서 비교적 높게 나타났으며, 그 순서는 CoFZ > CuFZ > MnFZ > WZ로 나타났다. 전체적으로 MnFZ는 반응성, H<sub>2</sub>/CO 비, 원하지 않는 CO<sub>2</sub>로의 선택성 그리고 H<sub>2</sub> 생성량 측면에서 가장 우수한 것으로 나타났다.

### 후 기

본 연구는 한국가스공사 연구개발원의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

### References

- [1] T. Kodama, H. Ohtake, S. Matsumoto, A. Aoki, T. Shimizu, and Y. Kitayama, 2000, "Thermochemical methane reforming using a reactive WO<sub>3</sub>/W redox system", *Energy*, Vol. 25, p. 411.
- [2] T. Shimizu, K. Shimizu, Y. Kitayama, and T. Kodama, 2001, "Thermochemical methane reforming using WO<sub>3</sub> as an oxidant below 1173 K by a solar furnace simulator", *Solar Energy*, Vol. 71, No. 5, p. 315.
- [3] T. Kodama, T. Shimizu, T. Satoh, and K.-I. Shimizu, 2003, "Stepwise production of CO-rich syngas and hydrogen via methane reforming by a WO<sub>3</sub>-redox catalyst", *Energy*, Vol. 28, p. 1055.
- [4] T. Kodama, T. Shimizu, T. Satoh, M. Nakata, and K.-I. Shimizu, 2002, "Stepwise production of CO-rich syngas and hydrogen via solar methane reforming by using a Ni(II)-ferrite redox system", *Solar Energy*, Vol. 73, No. 5, p. 363.
- [5] G.J. Hwang, C.S. Park, S.H. Lee, I.T. Seo, and J.W. Kim, 2004, "Ni-ferrite-based thermochemical cycle for solar hydrogen production", *J. Ind. Eng. Chem.*, Vol. 10, No. 6, p. 889.