

고온 태양열을 이용한 합성가스 및 수소 생산에서 $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ 가 코팅된 다공성 폼의 영향

장종탁*, 윤기준*, 한귀영*

성균관대학교 화학공학부(chemsk@skku.edu), 성균관대학교 화학공학부(kijyoon@skku.edu),
성균관대학교 화학공학부(gyhan@skku.edu)

Syngas and Hydrogen Production from $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ coated foam device under concentrated solar radiation

Jang, Jong-Tak*, Yoon, Ki-June*, Han, Gui-Young***

*School of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University(chemsk@skku.edu),

*School of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University(kijyoon@skku.edu),

*School of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University(gyhan@skku.edu)

Abstract

금속산화물을 이용한 2단계 산화/환원 반응은 GTL, CTL 의 반응원료인 합성가스 및 수소 생산기술이다. 이 기술은 메탄을 환원제로 사용함으로써 비교적 저온에서 산화/환원 반응을 할 수 있는 장점이 있다. 하지만 반복 시클의 시연에서 금속산화물의 소결현상으로 인한 활성저하가 이 기술의 문제점 중의 하나이다.

본 연구에서는 2.5 kW Xenon arc lamp 가 설치된 solar simulator 를 사용 하였으며, 무기물 다공성 폼 (SiC foam) 및 유기물 다공성 폼 (Ni, Cu foam) 에 $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ 를 코팅하여 연속적인 합성가스 및 수소 생산 가능성을 알아보았다. 반응 전 후의 $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ 의 결정 구조를 SEM 과 XRD 를 통해 분석하였다.

Keywords : 인공 태양(Solar simulator), 다공성 폼(Porous foam device), 합성가스(Syngas), 수소(Hydrogen), 세리아 (CeO_2 , Ceria)

1. 서 론

경제 성장에 의한 에너지 소비 급증은 각종 환경오염과 지구 온난화라는 심각한 문제점을 가져왔다. 소비되고 있는데 에너지 대부분을 석탄, 석유, 천연가스 등과 같은 화석연료에 의존함으로써 CO, CO₂, NO_x, SO_x, 분진등과 같은 대기오염 물질들을 배출하기 때문이다.

태양에너지는 자연 상태의 무공해·무한정인

청정에너지원이다. 이론적으로 20%의 집광 효율을 갖는 집광시스템을 지구면적의 0.1%만을 사용하여 태양에너지를 유용한 에너지로 전환한다면 삶의 편리함을 제공한 전기와 화석연료에 기반을 둔 에너지 시스템에 적용 가능한 에너지 형태로 전환되어야만 하는 과제를 안고 있다. 그럼에도 태양에너지가 갖는 본질적 무한함과 특정 지역에 편중되지 않는다는 점 그리고 원유의 고갈과 환경오염 문제 등 인류가 당면하고 있는 문제를 동시에 해결할 수 있다는 이점들로 인하여 많은 연구자들을 태양에너지에 매료되게 한다. 태양에너지의 가장 큰 결점은 간헐적 에너지라는 점과 인구가 밀집되어있는 지역보다는 북위 30°와 남위 30° 사이의 대양과 사막지역에 태양 복사에너지의 밀도(약 1kW/m²)가 상대적으로 높다는 점이다. 또한, 집광된 고온 태양열의 열매체를 이용하여 최종 소비처까지 수송하는 열매체 방식은 수송과정에서 열손실이 매우 크다는 단점이 있다. 이러한 단점을 보완하는 방법으로 태양 복사에너지를 화학적 연료로 전환하는 기술인 화학적 축열(thermochemical heat storage) 기술이 많이 연구되고 있다.

화학적 축열 기술은 가역화학반응을 이용하여 흡수기에서 흡열반응을 수행하여 열에너지를 화학에너지로 변환하고 이것을 상온에서 열소비처까지 수송한 후, 최종 소비처에서 발열반응을 수행하여 열에너지를 회수하는 기술이다. 이 기술의 가장 큰 장점은 집열부와 발열부 간의 에너지 수송 시 현열에 의한 열 손실이 거의 없다는 것이다. 따라서 집광부의 온도가 높을수록 기존의 열매체 방식의 에너지 저장 및 수송에서 발생하는 수송관의 보온 비용, 그리고 현열 손실에 따른 에너지 낭비를 크게 줄일 수 있다는 장점이 있다. 따라서 태양열 집광기술이 발전할수록 얻을 수 있는 열원의 온도는 높아지게 되며, 이 경우 화학 축열 기술이 매우 중요한 에너지 회수 기술로 부각될 것이다.

2. 태양열을 이용한 합성가스 및 수소 생산

2.1 CeO₂/ZrO₂의 산화-환원 반응

메탄을 환원제로 사용한 반응은 저장 및 운송을 위한 화학 경로 중 하나로써 많은 형태의 공정들이 제안되었다. 이들 중에서 금속산화물의 산화/환원과 메탄 수증기 개질 반응을 접목한 메탄의 산화/환원 공정이 화학에너지에서 태양에너지의 고효율 전환을 위하여 유리한 공정으로 알려져 있다.

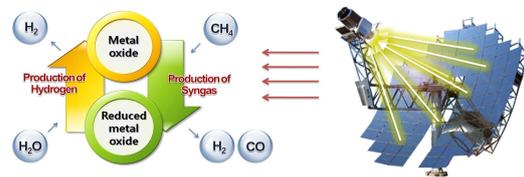


Fig. 1. 고온 태양열을 이용한 금속산화물의 산화-환원 반응

이 공정은 금속산화물을 메탄으로 환원시켜 합성가스를 생산하고, 환원된 금속산화물을 수증기로 산화시켜 수소를 생산하는 방식이다. 특히, 금속산화물 중 CeO₂는 산소의 저장과 방출이 우수하여, 메탄 개질 시 발생하는 탄소침적을 억제할 뿐 만 아니라 산화-환원 반응속도가 빠르다는 장점이 있다.

메탄과 수증기를 이용한 CeO₂의 산화-환원 반응식은 다음과 같다.



환원 단계에서 생성되는 합성가스는 GTL (Gas-to-Liquid) 또는 CTL (Coal to Liquid)의 반응연료로 사용되어 향후 많은 수요가 예상된다.

2.2 지지체가 첨가된 금속산화물

금속 산화물을 이용하여 연속적인 합성가스와 수소를 생산하기 위해서는 금속 산화물의

소결 현상 (sintering) 을 해결해야 한다. 고온에서의 소결 현상은 반복 실험에 있어 금속산화물을 심각하게 비활성화 시킨다. 최근 고온의 순환반응에서 발생하는 금속산화물의 소결현상을 해결하기 위하여 ZrO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 등의 열적 안정성이 우수한 물질을 지지체로 사용한 연구가 Kodama를 중심으로 진행되고 있다.

2.3 다공성 지지체

반응에 필요한 열은 빛을 매체로 전달되기 때문에 금속산화물 표면에 빛이 도달하는 부분과 도달하지 못하는 부분의 온도구배가 매우 커지게 된다. 그러나 다공성 지지체를 사용하면 빛이 지지체 내부까지 닿을 수 있을 뿐 아니라 빛이 조사되는 전면부와 후면부의 온도차를 최소화 할 수 있다. 무기물 지지체인 SiC ceramic foam 은 고온의 산화-환원 반응에서 열에 대하여 강한 내구성을 갖고 있다. 또한 유기물 지지체인 Ni, Cu foam 은 매탄 개질 시 활성을 증가시키고, 탄소 침적을 억제할 수 있다.

다공성 폼 (SiC, Ni, Cu foam) 은 fig. 2 에 나타내었다.

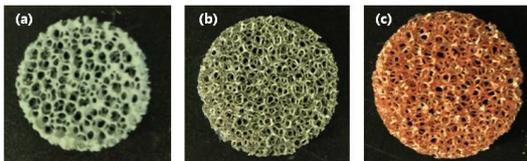


Fig. 2. 다공성 폼 (a) SiC foam, (b) Ni foam, (c) Cu foam

3. 실험 방법

3.1 50 wt% CeO_2/ZrO_2

본 연구에서 사용한 50 wt% CeO_2/ZrO_2 는 함침법을 이용하여 제조하였다. ZrO_2 powder 가 분산된 D.I water 에 $Ce(NO_3)_3 + 6H_2O$ 를 첨가한 후 암모니아수 (pH 9.5) 를 이용하여 합성하였다. 합성된 50 wt% CeO_2/ZrO_2 공기 중에서 900 °C 로 소성하였다.

3.2 CeO_2/ZrO_2 /foam device

본 연구에서 사용한 다공성 폼 (SiC, Ni, Cu foam) 은 직경 30 mm, 두께 7mm 이며 기공크기는 1~2mm 이다.

CeO_2/ZrO_2 의 코팅방법은 먼저, 다공성 폼을 D.I water 에 적신 후, mesh 를 이용하여 다공성 폼에 50 wt% CeO_2/ZrO_2 를 균일하게 분산하였다. 분산된 CeO_2/ZrO_2 에 micropipette 을 이용하여 D.I water 를 분사한 후 heating gun 으로 완전 건조 시켰다. 다공성 폼에 원하는 무게를 코팅시키기 위해 위와 같은 방법을 반복하였으며, 코팅방법에 대한 개략도는 fig. 3 에 나타내었다.

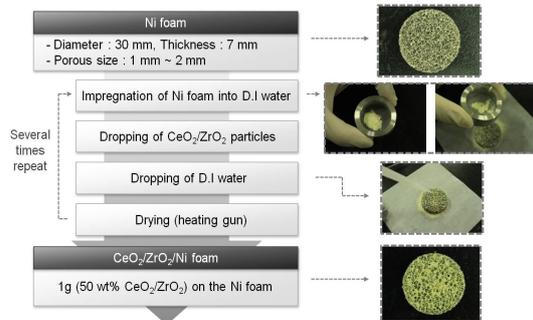


Fig. 3. 금속산화물 (CeO_2/ZrO_2) 코팅 방법

3.3 CeO_2/ZrO_2 /foam device 의 산화-환원 반응

매탄과 수증기를 이용한 CeO_2/ZrO_2 /foam device 의 산화-환원 반응 특성을 알아보기 위하여 본 연구에서는 2.5 kW xenon arc lamp 가 설치된 solar simulator 와 inconel 로 제작된 반응기를 사용하였다. 반응기의 연결 부분에는 carbon gasket 과 냉각수 라인을 설치하여 열 팽창과 수축에 의한 quartz 파손을 방지하였다. 또한, 빛이 닿는 다공성 폼의 center 와 edge 의 온도편차를 줄이기 위해 insulation jacket 을 설치하였으며, 다공성 폼이 고정될 수 있도록 반응기 내부를 disk 형태로 제작하였다.

CeO_2/ZrO_2 가 코팅된 다공성 폼의 표면 온도는 K-type thermocouple 을 설치한 후 data

logger 를 통하여 실시간으로 분석하였다. 합성가스 생산 단계 (환원) 와 수소 생산 단계 (산화) 에서 생성되는 CO 와 H₂ 를 정확하게 측정 할 수 있도록 mass flow controller 를 사용하여 기체를 공급하였다. 환원 단계인 합성가스 생성 단계에서의 메탄은 20% CH₄/N₂ 혼합기체를 사용하였으며, 총 유속은 15 cm³/min 으로 고정했다. 수소 생산 단계에서는 수증기 7 cm³/min 를 질소와 혼합하여 총 22 cm³/min 으로 일정하게 공급하였다. 합성가스 생산 단계와 수소 생산 단계의 반응 온도는 각각 900 °C 로 고정했으며, 각각의 단계에서 반응 온도가 안정화 되는 시점에 메탄과 수증기가 유입되었다. 반응 동안 유출되는 기체는 분리컬럼 (Carboxen 1006) 을 사용한 GC의 TCD 를 이용하여 3 min 간격으로 실시간으로 분석하였다. 산화-환원 반응의 실험 장치 개략도는 fig. 4 에 나타냈으며, solar simulator 와 inconel reactor 는 각각 fig. 5 와 fig. 6 에 나타냈다.

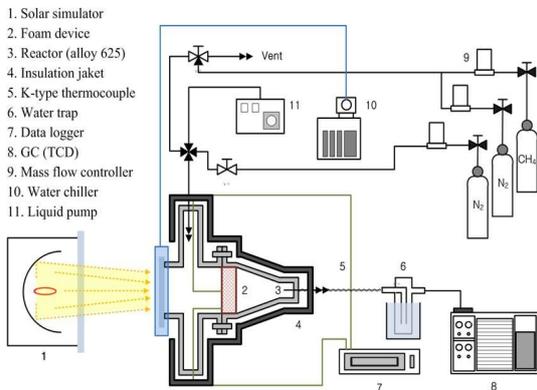


Fig. 4. Diagrams of experimental facility

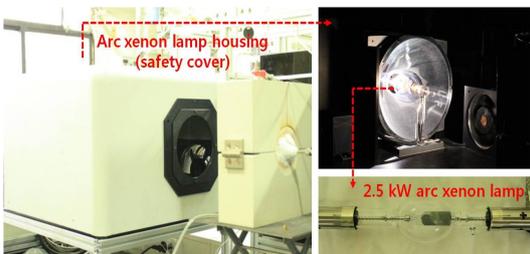


Fig. 5. Solar simulator



Fig. 6. Inconel reactor

4. 실험 결과

Solar simulator를 이용한 CeO₂/ZrO₂/foam device 의 합성가스 생산 단계에서, 예상 가능한 탄소의 침적은 산화-환원 반응에 큰 영향을 미친다. 탄소의 침적으로 인한 H₂ 의 증가와 CO 의 감소로 인해 원하는 합성가스비 (H₂/CO=2) 가 생성되지 않는다. 또한, 수소 생산 단계에서 탄소와 수증기의 반응으로 인해 원하지 않는 CO 가 검출되어 순수한 수소의 생성이 어려워지게 된다.

본 연구에서는 금속산화물로 사용하는 CeO₂/ZrO₂ 의 탄소 침적시기에 대하여 기존의 실험 결과를 바탕으로 탄소 침적 구간을 설정하였으며, 합성가스 생성 단계의 시간을 고정하여 반복 실험을 실시하였다.

Fig. 7 은 CeO₂/ZrO₂/SiC foam 을 이용하여 5 cycle 동안 산화-환원 단계에서의 CeO₂ 전환율 및 H₂ 수율을 나타내었다.

무기물 지지체인 SiC foam 에 코팅하여 반복 실험을 실시하였을 경우, CeO₂ 의 전환율은 66 % 에서 54 % 로 감소를 보였지만, 2 ~ 5 cycle 까지는 약 50 % 정도로 거의 유지하

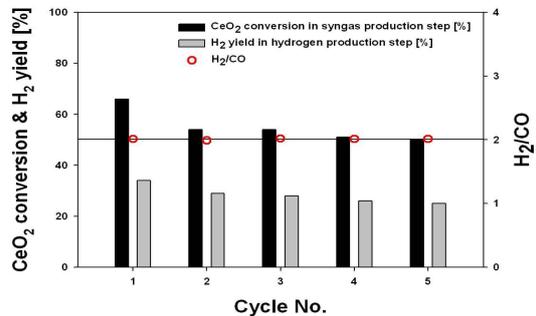


Fig. 7. CeO₂/ZrO₂/SiC foam 을 이용하여 5 cycle 동안 산화-환원 반응에서의 CeO₂ 전환율 및 H₂ 수율

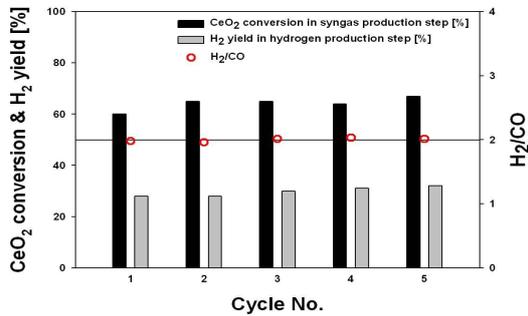


Fig. 8. CeO₂/ZrO₂/Cu foam 을 이용하여 5 cycle 동안 산화-환원 반응에서의 CeO₂ 전환율 및 H₂ 수율

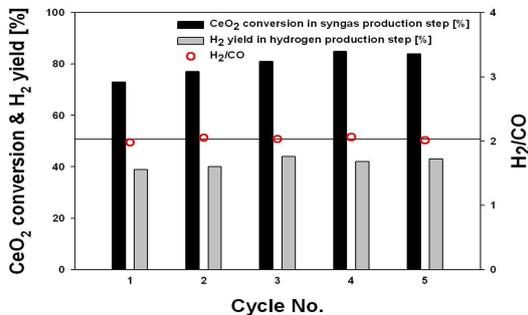


Fig. 9. CeO₂/ZrO₂/Ni foam 을 이용하여 5 cycle 동안 산화-환원 반응에서의 CeO₂ 전환율 및 H₂ 수율

였다. 마찬가지로 수소 수율도 두 번째 cycle 에서 감소하였지만, 마지막 cycle 까지 약 25 % 정도로 유지하였다. 무기물 지지체인 SiC foam 에 코팅된 CeO₂/ZrO₂ 는 장기적인 안정성이 확인되었으며, 합성가스 비도 본 연구에서 원하는 2의 몰 비로 계속 유지되었다.

Fig. 8 의 CeO₂/ZrO₂/Cu foam 결과에서, CeO₂ 의 전환율은 처음 60 % 로 CeO₂/ZrO₂/SiC foam 에 비해 낮은 전환율로 나타났지만, 두 번째 cycle 부터 증가하여 마지막 cycle 에서 68 % 까지 증가하였다. 무기물 지지체인 SiC foam 은 반응에 참여를 하지 않고 고온에서 열적안정성이 우수한 다공성 품이었지만, Cu foam 의 Cu 는 환원반응에 참여하여 메탄 개질 시 침적되는 탄소를 억제하였다. 따라서, CeO₂/ZrO₂/SiC foam에서 나타난 CeO₂ 의 전환율 및 수소 수율은 감소를 보이지 않고 활성이 계속 유지 및 증가하였다.

또한, fig. 9 의 CeO₂/ZrO₂/Ni foam 의 결과에서도 Ni foam 이 반응에 참여하여 높은 CeO₂ 전환율 및 수소 수율을 보였다.

첫 번째 cycle 에서 73 % 의 높은 CeO₂ 전환율을 보였으며, 반복 실험동안 85 % 까지 증가하였다. 수소 생산 단계에서도 37 ~ 44 % 의 높은 수소 수율을 보이며 증가 및 유지되었다.

Ni 은 개질 반응에 우수한 촉매로서, 귀금속 촉매보다 가격은 저렴하지만 반응성은 우수하다고 보고되었다. 따라서, CeO₂/ZrO₂/Ni foam 은 메탄의 반응에서 우수한 활성을 보였다. 하지만, Ni 은 개질 반응 시 다른 금속 촉매보다 탄소 침적 발생량이 많다는 단점이 있다. 하지만, CeO₂ 의 특징 중 하나인 산소 저장 및 방출이, Ni 촉매의 가장 큰 단점인 탄소침적을 저장된 산소로 연소시켜 반응의 비활성화를 방지 할 수 있다. 따라서, 수소 생산 단계에서는 침적된 탄소에 의해 CO 가 발생하지 않고 순수한 수소가 생성되었다.

유기물 다공성 품 (Ni, Cu foam) 을 이용한 합성가스 생성 및 수소 생성 반응은 CeO₂ 전환율 및 수소 수율 모두 활성이 증가 및 유지되었으며, 무기물 다공성 품 (SiC foam) 과 같이 장기적 안정성이 확인되었다 (Table 1).

Fig. 11 은 CeO₂/ZrO₂/SiC foam 을 이용한 산화-환원 반응 전 후의 XRD pattern data 이다. 반응식에 따라 환원 단계 후 Ce₂O₃ 가 분석되어야지만, Ce 가 분석되었다. 환원 후 XRD pattern 에서 분석된 Ce 는 solar simulator 의 hot spot 으로 인해 반응식 (1) 의 Ce₂O₃ 에서 Ce 까지 환원이 진행된 것으로 분석된다. 또한 환원된 Ce₂O₃ 는 상온에서 빠르게 재산화가 발생하여 XRD 분석 결과, Ce₂O₃ 의 peak 가 나타나지 않은 것으로 판단된다.

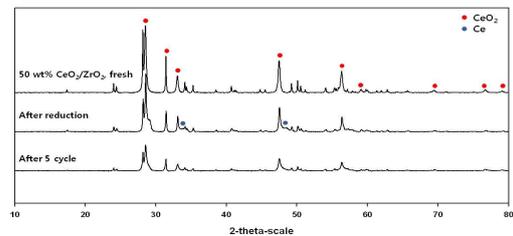


Fig. 10. XRD pattern (50 wt% CeO₂/ZrO₂/SiC foam)

Table 1. The CeO₂ conversion and H₂ yield in five cycles of redox reaction using 50 wt% CeO₂/ZrO₂/foam device¹⁾ at 1173 K.

Cycle No.	50 wt% CeO ₂ /ZrO ₂ /SiC foam ¹⁾			50 wt% CeO ₂ /ZrO ₂ /Ni foam			50 wt% CeO ₂ /ZrO ₂ /Cu foam		
	Conversion in S-P ²⁾	H ₂ yield in H-P ³⁾	H ₂ /CO	Conversion in S-P	H ₂ yield in H-P	H ₂ /CO	Conversion in S-P	H ₂ yield in H-P	H ₂ /CO
1	66	34	2.01	73	39	2.01	60	28	1.98
2	54	29	1.99	77	40	2.06	65	28	1.96
3	54	28	2.02	81	44	2.02	65	30	2.01
4	51	26	2.01	85	42	2.05	64	31	2.03
5	50	25	2.01	84	43	2.04	68	32	2.01

1) Foam device : SiC, Ni, Cu foam

2) CeO₂ conversion in syngas production step = (mol of 2 X CO produced / mol of CeO₂ loaded) * 100

3) H₂ yield [%] in Hydrogen production step = (mol of H₂ produced / mol of CeO₂ loaded) * 100

Fig. 11 은 CeO₂/ZrO₂/SiC foam 을 이용한 산화-환원 반응 전 후의 SEM image 이다. 5 cycle 동안 소결 또는 응집 현상은 발생하지 않았다. 따라서, CeO₂/ZrO₂ 는 우수한 금속산화물 및 지지체로 확인되었다.

4. 결 론

고온 태양열을 이용한 합성가스 및 수소 생산에서 CeO₂/ZrO₂ 가 코팅된 다공성 폼의 영향에 대해 알아본 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) SiC foam 에 코팅된 CeO₂/ZrO₂ 는 5 cycle 동안 활성이 조금씩 감소하지만 Ni, Cu foam 에 코팅된 CeO₂/ZrO₂ 는 5 cycle 까지 활성이 증가 및 유지되었다.

(2) 유기물 지지체인 Ni, Cu foam 은 메탄 개질 반응 시 활성이 높고, 탄소 침적을 억제하므로 반복 실험 동안 높은 CeO₂ 전환율 및 수소 수율을 보였다.

(3) 열적 안정성이 우수한 무기물지지체 (SiC foam) 뿐 만 아니라 유기물 지지체 (Ni, Cu foam) 도 뛰어난 재현성을 나타냈으며 연속적인 합성가스 및 수소 생산 가능성을 확인하였다.

후 기

본 연구는 2010 년도 지식경제부의 재원으로 한국에너지 기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다.

(No. 20103020080020)

참 고 문 헌

1. T. Shimizu et al. 2001, Thermochemical methane reforming using WO₃ as an oxidant below 1173K by a solar furnace simulator, Solar Energy. vol. 71, No. 5, pp. 315-324
2. T. Kodama. 2003, High-temperature

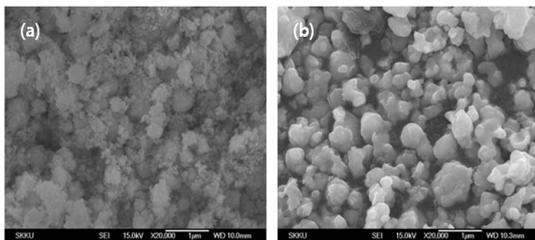


Fig. 11. SEM image (50 wt% CeO₂/ZrO₂/SiC foam)

- solar chemistry for converting solar heat to chemical fuels, Progress in energy and combustion science. vol. 29, pp. 567-597.
3. T. Kodama et al. 2000, Thermochemical methane reforming using a reactive WO_3/W redox system, Energy. vol. 25, pp. 411-425
 4. T. Kodama et al. 2003, Stepwise production of CO-rich syngas and hydrogen via methane reforming by a WO_3 -redox catalyst, Energy. vol. 28, pp. 1055-1068
 5. A. Steinfeld et al. 1997, Solar-processed metals as clean energy carriers and water-splitters, Hydrogen energy. vol. 23, No. 9, pp. 767-77
 6. M. E. Huntelaar et al. The thermodynamic properties of Ce_2O_3 (s) from T \rightarrow K to 1500K, J. Chem. Thermodynamics 2000, 32, 465-482