한국수소 및 신에너지학회 논문집(2008. 12), 제19권 제6호
*Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*(2008. 12), Vol. 19, No. 6, pp. 520~528

# (Cu, Ni) ferrite/$ZrO_2$ 상에서 2단계 메탄 개질 반응 특성

**유병관*, 차광서*, 김홍순*, 강경수**, 박주식**, 김영호*†**
*충남대학교 정밀응용화학과, **한국에너지기술연구원

# Reaction Charateristics of 2-step Methane Reforming over (Cu, Ni) Ferrite/$ZrO_2$

**BYOUNGKWAN YOO*, KWANGSEO CHA*, HONGSOON KIM*, KYOUNGSOO KANG**
CHUSIK PARK**, YOUNGHO KIM**†**

**Department of Fine Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National Univ., 220 Gung-dong Yuseong-gu Daejeon 305-764, Korea*
***Hydrogen Energy Research Group, Korea Institute of Energy Research 71-2 Jang-dong Yuseong-gu Daejeon 305-343, Korea*

## ABSTRACT

2-step methane reforming, consisting of syn-gas production and water splitting step, was carried out over Cu-ferrite/$ZrO_2$. To improve the reactivity over Cu-ferrite/$ZrO_2$ presenting low reactivity in 2-step methane reforming, the addition of Ni was considered. As the results, the added Ni to Cu-ferrite/$ZrO_2$ improved the reactivity in syn-gas production step. However, (Cu, Ni) ferrite/$ZrO_2$ showed carbon deposition in syn-gas production step when an excess Ni was added. Furthermore, (Cu, Ni) ferrite/$ZrO_2$ showed the high durability without the deactivation of the medium during repeated ten cycles, although it showed more deposited carbon than the medium without Ni.

**KEY WORDS** : 2-step methane reforming(2단계 메탄 개질), Synthesis gas(합성가스), Hydrogen(수소), Ferrite(페라이트), Copper(구리), Nickel(니켈).

## 1. 서 론

지구상에서 가장 풍부하며, 친환경적인 태양에너지의 대체에너지로서의 활용의 중요성이 대두되고 있다[1]. 이론적으로 20%의 집광효율을 갖는 집광시스템을 이용하고 지구 면적의 0.1%만을 사용하여 태양에너지를 보다 유용한 에너지로 전환할 수 있다면, 현재의 전 세계적 에너지 수요를 충분히 공급할 수 있다[2]. 고온의 태양 집광열의 화학적 전환은 태양 에너지의 저장 및 선벨트 지역으로부터 인구 밀집 지역으로의 운송을 가능하게 한다.

이와 같은 태양열의 화학적 에너지로의 전환을 위해 여러 공정들이 제안되어 왔다. 이 공정들은 주로 흡열의 반응을 가지며, 반응 열원으로서 집광

†Corresponding author : yh_kim@cnu.ac.kr

된 고온의 태양열을 이용하게 된다. 주로 coal gasification 또는 천연 가스 개질과 같은 공정들이 이에 해당되는데, 천연 가스 개질 공정이 coal gasification보다 기술적으로 더 유용한 것으로 알려져 있다[3-5].

현재 공업적으로 가장 많이 사용되고 있는 천연 가스 개질 공정은 수증기 메탄 개질 공정이다. 흡열반응인 이 공정의 공정 열원은 개질로내 메탄의 연소로서 공급된다. 한편, 이 공정 열원으로서 태양 집광열을 사용한다면 메탄 연소에 의해 발생되었던 $CO_2$를 감소시킬 수 있으며 생성되는 합성 가스의 열량 값이 이상적으로 28% 상승하는 효과를 얻을 수 있다[3-5]. 또한 여기서 생성된 합성 가스는 운송이 용이한 액체 연료로 전환함으로써 태양 에너지를 보다 쉽게 운송할 수 있다.

한편, 금속산화물의 환원-산화 반응과 수증기 메탄 개질 공정이 결합된 2단계의 공정이 제안되었다[6]. 금속산화물(MO)과 메탄의 환원 반응(1) 및 환원된 금속산화물($MO_{red}$)과 수증기의 산화 반응(2)으로 이루어진 이 공정의 전체 반응식은 수증기 메탄 개질 공정과 같다.

$$MO + CH_4 \rightarrow MO_{red} + CO + 2H_2 \quad (1)$$

$$MO_{red} + H_2O \rightarrow MO + H_2 \quad (2)$$

일반적인 수증기 메탄 개질에서 발생하는 합성 가스의 $H_2/CO$의 값은 3 이상의 값을 나타내는데 반해, 2단계 메탄 개질 공정의 첫 번째 단계인 합성 가스 생성 단계에서 발생하는 합성가스의 $H_2/CO$의 값은 2를 나타낸다. 이는 메탄올 또는 Fischer-Tropsch 액체 연료 합성을 하기 위한 적합한 양론비이다.

반응물인 메탄과 수증기가 따로 공급되기 때문에 수성가스 전이반응(Water gas shift reaction)과 같은 부반응을 줄일 수 있다. 또한 2번째 단계인 물분해 단계에서는 이상적으로 탄소산화물($CO_x$)에 오염되지 않은 순수한 수소의 제조가 가능하다.

이 공정과 관련하여 Steinfeld[6]는 $Fe_3O_4 + CH_4$ 반응의 화학적 평형 조성 분석을 통해 1기압, 1300 K이상의 온도에서 $H_2/CO$의 값이 2에 가까운 합성 가스와 Fe를 얻을 수 있음을 확인하고, 1기압, 1173~1273 K의 온도 범위에서 유동층 반응기를 포함한 solar furnace를 이용하여 실험을 수행했으나, 이 반응 조건에서는 화학적 평형에 도달하지 못했다.

한편, 금속산화물 매체로서 페라이트계 산화물에 관한 연구가 진행되었다. Kodama 등[3]은 $Fe_3O_4$를 이용하여 합성 가스 생성 단계를 수행한 결과 낮은 CO 수율 및 선택성을 나타내었으나, $Fe_3O_4$에 $Fe^{2+}$대신 $Ni^{2+}$를 치환하여 얻은 Ni-ferrite를 통한 합성 가스 생성 단계 수행 결과 향상된 CO 수율 및 선택성을 나타내었다고 보고했다[7]. 또한 Ni-ferrite에 $ZrO_2$를 첨가함에 따라 고온에서 발생 가능한 소결 현상을 억제하는 것이 가능했다고 보고했다. 일반적으로 $ZrO_2$는 높은 열안정성을 가져 활성 물질과 함께 잘 분산되어 존재한다면, 고온에서 반응 매체간의 소결 현상을 억제하여 내구성을 향상시키는 역할을 하는 것으로 알려져 있다[8,9].

그러나 Ni-ferrite/$ZrO_2$를 이용한 2단계 메탄 개질의 합성 가스 생성 단계 수행 결과 10% 이상의 탄소 침적을 나타냈다. 합성 가스 생성 단계에서의 탄소의 생성은 매체로 사용되는 금속산화물의 비활성화를 야기하며, 이어지는 물분해 산화 단계에서 수증기와의 반응으로 $CO_x$가 포함된 수소의 생성을 야기하게 된다. 일반적인 수증기 메탄 개질 반응에서 매체 또는 촉매 표면에서의 탄소 형성 역시 반응성을 저하시키는 문제점으로 작용하고 있어, 과량의 수증기를 투입하거나, 탄소 형성에 저항성을 갖는 촉매 개발을 통해 이를 억제하려는 노력들이 진행되어 왔다[10-12].

한편, 우리의 지난 연구에서 결합제로서 $ZrO_2$와 함께 다양한 전이 금속(Co, Cu, Mn)이 치환된 페라이트계 산화물을 이용한 2단계 메탄 개질 반응 결과, Cu가 첨가된 페라이트계 산화물, 즉 Cu-ferrite/$ZrO_2$는 다른 매체들과 비교하여 탄소침적이 느리게 나타났다[13]. 또한 2단계 메탄 개질 반

응 수행 후 산화되지 않고 남아있는 매체내 금속의 Cu가 합성 가스 생성 단계에서 탄소의 침적을 억제하는 동시에 물 분해 단계에서 미량의 침적된 탄소와 수증기와의 가스화(gasification)를 촉진하는 역할을 하는 것을 확인했다[14].

그러나 철산화물에 치환된 Cu는 다른 전이 금속종들에 비해 낮은 반응성을 나타내어 반응성 향상을 위한 노력이 필요하다.

따라서 본 연구에서는 반응 매체로서 $ZrO_2$와 함께 탄소 침적 지연 효과를 나타내는 Cu가 첨가된 페라이트에, 기존 수증기 메탄 개질 반응 촉매로서 높은 반응성을 나타내는 Ni를 첨가한 매체인 (Cu, Ni) ferrite/$ZrO_2$를 제조하여 2단계 메탄 개질 반응을 수행했다. 더 나아가 10회의 반복 사이클 반응을 통해 매체의 내구성을 확인했다.

## 2. 실 험

### 2.1 페라이트계 매체 제조

매체들은 공침법을 통해 제조하였다. 매체 제조를 위하여 Cu, Ni, Fe 및 Zr를 위한 전구체는 각각 $Cu(NO_3)_2{\cdot}3H_2O$(Junsei chem.), $Ni(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ (DC Chemical), $Fe(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$ (Kanto chem.) 및 $Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$ (Aldrich)를 사용하였다. 0.5 M 농도의 모액들을 제조하여 적정 비율로 혼합한 후 교반과 함께 1 M 농도의 NaOH 수용액을 11~12의 pH에 도달할 때까지 천천히 가하였다. 그 이후 3시간 동안 반응시킨 후 증류수와 감압여과기를 이용하여 3회 이상 세정 및 여과하였다. 얻은 침전물은 100 ℃에서 24시간 동안 건조하였으며, 공기 분위기하 900 ℃에서 6시간 동안 열처리하여 원하는 혼합 금속산화물 매체를 제조했다. 원하는 생성물로서 $Cu_{0.5-x}Ni_xFe_{2.5}O_4/ZrO_2$ (x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 및 0.5) 매체는 각각 CFZ, CNFZ-1, -2, -3, -4, 및 NFZ로 나타냈다. 제조된 매체들은 250~425 ㎛범위의 크기로 선별하여 반응에 적용되었다.

### 2.2 열시차 환원 및 산화 특성

매체들의 환원-산화 특성은 열시차 환원 및 산화법 (Temperature programmed reduction/oxidation, TPR/O)을 이용하여 관찰하였다. TPR은 대기압하 고정층 반응기에서 수행하였으며, 시료의 양은 50 mg으로 고정하였다. 반응 전 Ar 분위기하 400 ℃에서 10 분간 전처리 과정을 진행했다. TPR을 위한 환원 기체로 10% $H_2$ (Ar balance)를 사용하였으며, 환원 온도는 상온에서 900 ℃까지 10 ℃/min의 승온 속도로 증가되었다. TPO를 위한 산화 기체는 분압이 31.1 kPa인 수증기(Ar balance)가 사용되었으며, 산화 온도는 TPR과 동일하게 증가되었다. 사용된 환원 및 산화 기체의 유속은 40 mL/min로 고정하였다. TPR/O 동안 수소 기체의 농도 변화는 열전도도 검출기(Thermal conductivity detector, TCD)가 장착된 Gas chromatography (GC, Donam, DS6200)를 통해 실시간으로 수집 및 분석되었다.

### 2.2 2단계 메탄 개질 반응

2단계 열화학 메탄 개질 반응은 대기압 하 고정층 반응기를 이용하여 수행하였다. 반응 장치의 개략도를 Fig. 1에 나타냈다. 매체 1 g을 내경이 11 mm인 석영관 반응기로 넣은 후, Ar 기체를

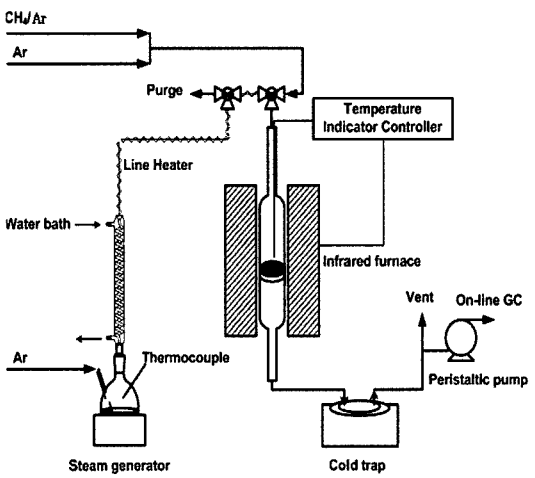


Fig. 1 Schematic diagram of the experimental apparatus for 2-step methane reforming

30 mL/min으로 통과시키며 순간 가열이 가능한 적외선 로(infrared furnace)를 이용하여 원하는 반응 온도까지 온도를 증가하였다. 온도가 900 ℃에 도달했을 때, 15 mol% $CH_4$ (Ar balance)를 30 mL/min의 총 유속으로 공급하며 원하는 반응시간 동안 매체의 환원에 의한 합성가스 생성 반응을 수행했다. 반응 종결 후 반응 온도는 상온으로 냉각되었다.

이어지는 물분해 반응은 700 ℃에서 수행되었으며 온도가 일정하게 유지되었을 때, 분압이 31.1 kPa인 수증기(Ar balance)를 30 mL/min의 유속으로 공급하며 반응을 수행했다. 반응 동안 유출된 기체들은 carbosphere 컬럼과 TCD가 장착된 GC (Donam, DS 6200)를 이용하여 실시간으로 몰 조성 변화를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 매체들의 환원-산화 특성

제조한 매체들을 이용하여 2단계 메탄 개질 반응을 수행하기 전에 각 매체들의 환원-산화 특성을 확인하기 위해 TPR/O를 수행했다.

Fig. 2는 CFZ, CNFZ-1, CNFZ-4 및 NFZ의 TPR결과를 나타낸다. 모든 매체들은 900 ℃이하의 온도에서 수소에 의한 환원이 완료되었다. Ni가 첨가되지 않은 CFZ (a)는 648 ℃에서 최대 환원 피크를 나타냈다. 한편, CNFZ-1 (b)와 CNFZ-2 (c)의 최대 환원 피크는 각각 600, 580 ℃로 나타났으며, Ni만 첨가된 NFZ (d)의 최대 환원 피크는 578 ℃로 나타났다. 이는 CFZ에 첨가되는 Ni의 양이 증가함에 따라 매체의 환원력이 증가하여 최대 환원 피크가 저온으로 이동하는 것을 의미한다. 이를 통해 CFZ에 Ni를 첨가함에 따라 2단계 메탄 개질 반응에서 메탄 환원 단계(합성 가스 생성 단계)의 반응성 향상 효과를 기대할 수 있다.

Fig. 3은 TPR 수행 후 얻은 매체들을 이용하여 TPO를 수행한 결과이다. 모든 매체들은 수증기와의 산화반응에 의해 900 ℃이하의 온도에서 수소의 발생이 완료되었다. Ni가 첨가되지 않은 CFZ

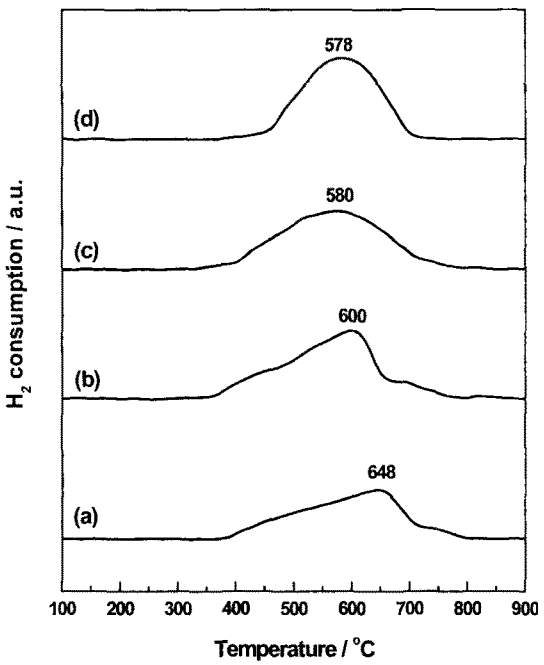


Fig. 2 TPR patterns of (a) CFZ, (b) CNFZ-1, (c) CNFZ-4, and (d) NFZ

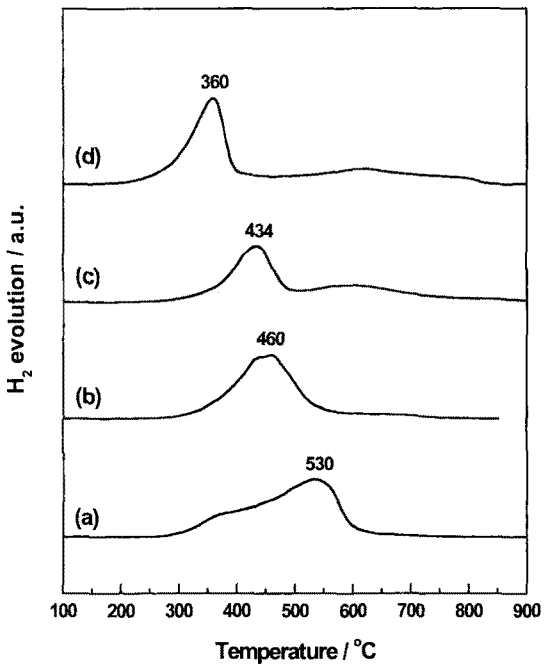


Fig. 3 TPO patterns of (a) CFZ, (b) CNFZ-1, (c) CNFZ-4, and (d) NFZ

Table 1 The experimental results after syn-gas production step over $Cu_{0.5-x}Ni_xFe_{2.5}O_4/ZrO_2$ (x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5)

| mediums | Total evolved amounts (mmol/g) | | | [a]$CH_4$ conversion (%) | $H_2$/CO | [b]Deposited carbon (mmol/g) | [c]Selectivity (%) | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $H_2$ | CO | $CO_2$ | | | | CO | $CO_2$ |
| CFZ | 0.38 | 0.34 | 0.63 | 5.93 | 1.12 | 0.00 | 35 | 65 |
| CNFZ-1 | 1.40 | 1.19 | 1.76 | 8.23 | 1.18 | 0.00 | 40 | 60 |
| CNFZ-2 | 1.70 | 1.29 | 1.96 | 11.48 | 1.32 | 0.00 | 40 | 60 |
| CNFZ-3 | 3.81 | 2.14 | 2.53 | 18.68 | 1.78 | 0.00 | 46 | 54 |
| CNFZ-4 | 7.46 | 2.54 | 2.34 | 31.88 | 2.94 | 0.23 | 52 | 48 |
| NFZ | 25.01 | 4.94 | 0.18 | 82.83 | 5.06 | 8.14 | 97 | 3 |

a. $CH_4$ conversion: $C_{CH4} = 1 - M_{CH4}/(F_{CH4,in} \times t)$ ($M_{CH4}$: unreacted $CH_4$, $F_{CH4,in}$: introduced molar flow of $CH_4$, t: reaction time)
b. Carbon deposition: $M_{carbon}$ (mmol/g)= $M_{CH4,feed} - M_{CO} - M_{CO2} - M_{CH4,unreacted}$ (M: molar amount)
c. Selectivity: $S_j = M_j / M_{CO} + M_{CO2}$ (j: CO or $CO_2$)

(a)는 530 ℃에서 최대 수소 발생 피크를 나타낸 후 약 600 ℃부근에서 수소 발생이 완료되었다. 반면, Ni가 첨가됨에 따라 CNFZ-1 (b)과 CNFZ-4 (c)는 각각 460, 434 ℃에서 최대 수소 발생 피크를 나타내었고, Ni만 첨가된 NFZ (d)의 최대 수소 발생 피크는 360 ℃에서 관찰되었다. 또한 Ni의 첨가량이 증가함에 따라 수소 발생이 완료되는 온도도 저온으로 이동하는 것으로 나타났다. 이는 Fig. 2에 나타낸 TPR 결과와 유사한 경향으로, 매체에 Ni가 존재함에 따라 환원력뿐 아니라 산화력 또한 향상됨을 의미한다. 이를 통해 CFZ에 Ni가 첨가된 매체를 이용했을 때 2단계 메탄 개질의 물분해 단계 역시 반응성 향상 효과를 기대할 수 있다.

## 3.2 2단계 메탄 개질 반응 특성

CFZ에 첨가되는 Ni 양의 변화에 따른 2단계 메탄 개질 반응 특성을 확인했다. Table 1은 CFZ, CNFZ-1~4, 그리고 NFZ를 이용하여 합성 가스 생성 단계를 수행한 결과를 나타낸다. 모든 매체들의 반응 시간은 80 분으로 고정했다.

반응 동안 각 매체에서 발생한 $H_2$는 Ni 첨가량이 증가할수록 그 양이 증가하는 경향을 나타냈으며, Ni만 첨가된 NFZ에서는 그 양이 급증했다. 이로 인해 $H_2$/CO의 몰비 역시 Ni 첨가량이 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내다 CNFZ-4에서는 2 이상의 값을, NFZ에서는 급격히 상승한 값을 나타냈다. 이는 매체로서 Ni-ferrite를 이용하여 2단계 메탄 개질을 수행한 기존 연구[15]와 일치하는 결과로서, 이와 같은 급격한 $H_2$ 발생 및 높은 $H_2$/CO 값은 반응 동안 발생하는 탄소의 침적과 관련하여 설명할 수 있다. 산소 공여체인 금속 산화물 매체내 산소가 메탄과의 환원 반응에 의해 CO 또는 $CO_2$로 모두 전환되면, 반응 기체인 메탄은 $H_2$ 및 C로 분해를 시작하게 된다. 따라서 $H_2$/CO의 값이 2 이상의 값을 나타내는 CNFZ-4와 NFZ의 경우 각각 0.23, 8.14 mmol/g의 탄소 침적량을 나타내어 다른 매체들과 비교하여 상대적으로 높은 $H_2$ 발생량을 나타내는 것으로 판단된다.

한편, CFZ에 첨가되는 Ni의 양이 증가할수록 CO의 선택성이 증가하는 것으로 나타났다. 즉, 매체내 Cu의 양이 Ni의 양보다 많을 경우 $CO_2$의 선택성이 높게 나타났다. $CO_2$의 경우 메탄의 완전산화에 의해 형성된다. 메탄의 완전 산화에 관한 이전 연구에 의하면, $ZrO_2$ 또는 $CeO_2$와 같은 금속산화물에 Cu가 첨가됨에 따라 메탄의 산화시 매우 높은 $CO_2$ 선택성을 나타냈다[16]. 이를 통해 CFZ에

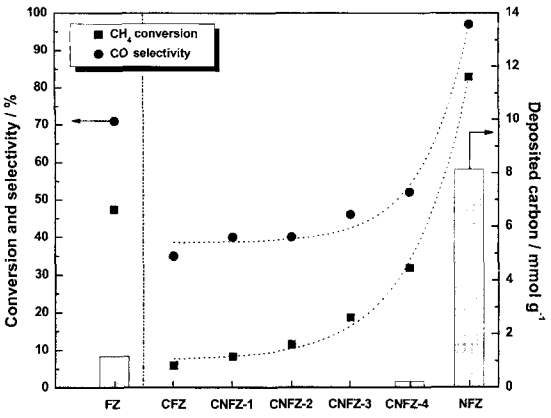


Fig. 4 Variations in $CH_4$ conversion and CO selectivity after syn-gas production step using FZ, CFZ, CNFZ-1~4 and NFZ

첨가되는 Ni의 양이 증가함에 따라 메탄의 완전 산화를 촉진하는 Cu의 양이 상대적으로 감소하여 $CO_2$의 선택성은 감소하는 것으로 판단된다.

Fig. 4는 각 매체들의 합성 가스 생성 단계 수행 후 얻은 메탄 전환율 및 CO 선택성의 변화와 탄소 침적량과의 관계를 나타낸 그래프이며, 전이 금속 종이 치환되지 않은 FZ를 비교군으로 포함하였다.

아무것도 첨가되지 않은 FZ의 경우, 메탄 전환율 및 CO 선택성이 각각 약 70, 50%로 대체로 높게 나타났으며, 약 1 mmol/g의 탄소가 침적되었다. 첫 번째 합성 가스 생성 단계 결과로 보면, 2단계 메탄 개질 반응의 매체로서 FZ의 반응성은 대체로 우수한 편이다. 그러나 우리는 지난 연구에서 FZ의 반복 사이클 반응시 극심한 매체의 비활성화 현상으로 인한 반응 활성 저하를 확인함으로써 2단계 메탄 개질 반응의 매체로서 부적합한 것으로 판단했다[14].

CFZ는 반응 결과 FZ보다 낮은 메탄 전환율 및 CO 선택성을 나타냈으나, FZ에서 관찰되었던 탄소 침적은 나타나지 않았다. 이는 지난 연구[13]에서 확인했던 Cu의 탄소 침적 저해 효과를 나타내는 결과이다. Cu는 수소화 촉매의 활성종으로 사용될 때 수소 분자의 이동성을 증가시키며, 침적된 탄소와의 높은 친화력으로 가스화 반응을 촉진하여 탄소 침적을 억제하는 것으로 알려져 있다[17,18].

CFZ에 Ni가 첨가됨에 따라 메탄 전환율 및 CO 선택성은 증가하는 경향을 나타냈으며, NFZ의 경우 급격한 증가를 나타냈다. 이는 3.1절의 TPR결과와 연관되는 결과로서 Ni첨가에 따른 환원력 증가를 의미한다.

한편, CNFZ-1, CNFZ-2 및 CNFZ-3는 탄소 침적을 저해하는 Cu의 영향으로 탄소 침적을 나타내지 않았다. 반면, CNFZ-4의 경우 상대적으로 많은 양의 Ni 첨가로 미량의 탄소 침적을 나타냈으며, NFZ는 급격한 메탄 전환율이 지시하듯이 많은 양의 탄소가 침적되었다. 이는 FZ를 사용했을 때의 탄소 침적보다 약 7배가 많은 양이다. 이를 통해 일정 조성 이상의 Ni가 첨가될 경우, 반응성 향상 효과를 갖는 Ni의 영향으로 탄소 침적을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 또한 Ni만 존재할 경우, FZ와 비교하여 7배나 많은 양의 탄소가 침적된 것으로 보아 FZ의 반응성을 향상시키지만 탄소 침적 또한 촉진시키는 역할을 하는 것으로 판단된다.

## 3.3 사이클 반응 특성

반복되는 사이클 동안 매체의 내구성을 확인하기 위해 10회의 2단계 메탄 개질 반응을 수행했다. 매체는 Ni가 첨가되지 않은 CFZ와 탄소 침적을 나타내지 않고, 높은 메탄 전환율 및 CO 선택성을 나타낸 CNFZ-3을 사용했다. 합성 가스 생성 단계에서의 반응 시간은 탄소 침적을 고려하여 각각 104 분(CFZ), 80 분(CNFZ 3)으로 고정했으며, 물 분해 단계에서의 반응 시간은 모두 120 분으로 고정했다. CFZ와 CNFZ-3을 이용하여 10회 사이클 수행 동안 발생한 기체 생성물의 발생량을 각각 Fig. 5, 6에 나타냈다.

합성 가스 생성 단계에서 산소 공여체인 두 매체에서 발생한 CO의 양 측면에서 보면, 두 매체 모두 10회의 사이클 반응 동안 약 2 mmol/g의 발생량을 유지했다. 이는 두 매체의 비활성화에 의한 활성 저하가 나타나지 않았으며, 환원-산화 동안

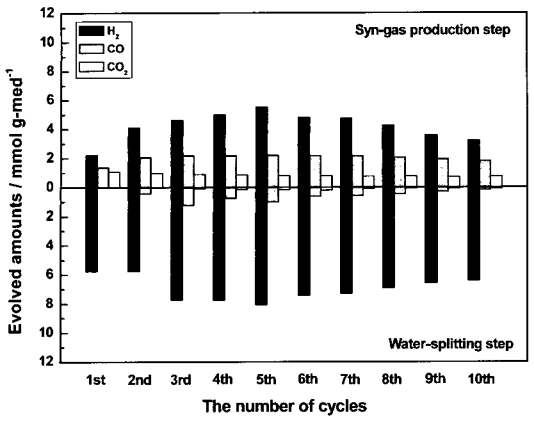


Fig. 5 Variations in the amounts of evolved gaseous products in the cyclic test for 2-step methane reforming over CFZ

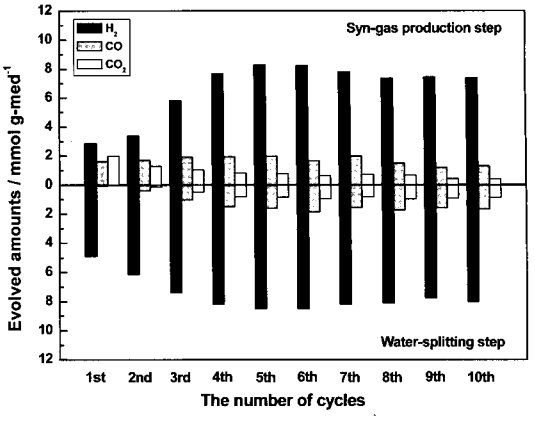


Fig. 6 Variations in the amounts of evolved gaseous products in the cyclic test for 2-step methane reforming over CNFZ-3

매체내 격자 산소의 이동이 수월했음을 의미한다. 특히, CNFZ-3의 경우, CFZ보다 상대적으로 짧은 반응 시간임에도 Ni첨가로 인한 향상된 반응성으로 CFZ와 유사한 CO 발생량을 나타낸 것으로 판단된다.

한편, 탄소의 침적을 고려한 반응 시간의 설정에도 불구하고 두 매체 모두 두 번째 사이클 이후의 물 분해 단계에서 전 단계에서 침적된 탄소와 수증기의 가스화 반응으로 인한 CO 또는 $CO_2$ ($CO_x$)의 발생을 나타냈다. CNFZ-3의 경우, CFZ보다 많은 양의 $CO_x$가 발생한 것으로 보아, 상대적으로 짧은 반응 시간에도 불구하고 많은 탄소 침적이 일어난 것으로 판단된다.

우리는 지난 연구[14]에서 FZ의 반복 사이클 반응 실험 결과, 사이클 수의 증가에 따라 탄소 침적에 의한 매체의 비활성화가 일어났으며, 물분해 단계에서 침적된 탄소와 수증기의 가스화 반응이 진행되지 않는 것을 확인했다. 반면, CFZ의 경우 상기 Fig. 5와 같이 침적된 탄소가 $CO_x$로 가스화되었다. 이는 반복되는 환원-산화에도 매체내 남아있는 Cu 금속종의 촉매적 효과로, 침적된 탄소와 수증기와의 가스화 반응을 촉진하는 효과를 갖는 것으로 결론을 내렸다.

그러므로 CNFZ-3 역시 매체내 남아있는 Cu의 촉매적 효과로 인해 침적된 탄소와 수증기와의 가스화를 촉진하여 10회의 사이클동안 활성이 저하되지 않고 우수한 내구성을 유지하는 것으로 판단된다.

한편, Fig. 3의 TPO결과에서 예상했던 CFZ에 Ni첨가로 인한 물분해 단계의 반응성 향상 효과는 2단계 메탄 개질 반응에서는 고려할 만한 결과를 나타내지 않았다.

결과적으로 10회의 2단계 메탄 개질 반복 사이클 반응에서 CFZ와 CNFZ-3은 우수한 내구성을 나타냈으며, CNFZ-3은 첨가된 Ni의 영향으로 향상된 반응성을 나타냈다. 그러나 CNFZ-3은 사이클이 증가함에 따라 첨가된 Ni의 영향으로 많은 양의 탄소 침적을 나타내어 이를 개선하기 위한 추가적인 연구가 필요할 것으로 판단된다.

## 4. 결 론

2단계 메탄 개질을 위한 반응 매체로서 CFZ에 Ni를 첨가함에 따라 반응에 미치는 영향에 대해 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) TPR/O 수행결과 CFZ에 Ni의 첨가량이 증가할수록 수소에 의한 환원 및 수증기에 의한 산화가 촉진되었다.
2) 2단계 메탄 개질 반응에서 CFZ에 Ni의 첨가량

이 증가함에 따라 메탄 전환율 및 CO 선택성이 향상되었으나, 일정 조성의 Ni첨가량 이상에서는 탄소 침적을 나타냈다.

3) 10회의 사이클 반응에서 CNFZ-3은 매체의 비활성화를 나타내지 않고 우수한 내구성을 나타냈으나, 향상된 반응성으로 인해 CFZ보다 많은 양의 탄소가 침적되었다.

## 후 기

이 연구는 교육과학기술부의 지원으로 수행하는 21세기 프론티어연구개발사업(수소에너지사업단)의 일환으로 수행되었습니다.

## 참 고 문 헌

1) T. Kodama, "High-temperature solar chemistry for converting solar heat to chemical fuels", Prog. Energy Combust. Sci., Vol. 29, No. 6, 2003, p. 567.
2) 21C 프론티어 수소에너지 기술개발 사업단, "수소에너지", 도서출판 아진, 서울, 2005, p. 137.
3) T. Kodama, H. Ohtake, S. Matsumoto, A. Aoki, T. Shimizu, and Y. Kitayama, "Thermochemical methane reforming using a reactive $WO_3$/W redox system", Energy, Vol. 25, No. 5, 2000, p. 411.
4) T. Shimizu, K. Shimizu, Y. Kitayama, and T. Kodama, "Thermochemical methane reforming using $WO_3$ as an oxidant below 1173 K by a solar furnace simulator", Solar Energy, Vol. 71, No. 5, 2001, p. 315.
5) T. Kodama, T. Shimizu, T. Satoh, and K.-I. Shimizu, "Stepwise production of CO-rich syngas and hydrogen via methane reforming by a $WO_3$-redox catalyst", Energy, Vol. 28, No. 11, 2003, p. 1055.
6) A. Steinfeld, P. Kuhn, and J. Karni, "High-temperature solar thermochemistry: Production of iron and synthesis gas by $Fe_3O_4$-reduction with methane", Energy, Vol. 18, No. 3, 1993, p. 239.
7) T. Kodama, T. Shimizu, T. Satoh, M. Nakata, 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, No. 5, 2002, p. 363.
8) 차광서, 류재춘, 이동희, 김영호, 박주식, 김종원, "$ZrO_2$ 첨가 $MnO_2/Mn_2O_3$/NaOH 계를 이용한 열화학적 물분해 수소제조 실험 연구", 한국수소 및 신에너지학회 논문집, Vol. 17, No. 4, 2006, p. 353.
9) 이동희, 김홍순, 차광서, 박주식, 강경수, 김영호, "열화학 수소 제조를 위한 금속 치환 페라이트 매체의 부분 환원 및 물 분해 특성", 한국수소 및 신에너지학회 논문집, Vol. 18, No. 4, 2007, p. 356.
10) D. L. Trimm, "Control of coking", Chem. Eng. Process, Vol. 18, No. 3, 1984, p. 137.
11) D. L. Trimm, "Coke formation and minimization during steam reforming reactions", Catal. Today, Vol. 37, No. 3, 1997, p. 233.
12) D. L. Trimm, "Catalysts for the control of coking during steam reforming", Catal. Today, Vol. 49, No. 1-3, 1999, p. 3.
13) 차광서, 이동희, 조원준, 이영석, 김영호, "페라이트계 금속 산화물 매체 상에서 열화학 메탄 개질 반응 특성", 한국수소 및 신에너지학회 논문집, Vol. 18, No. 2, 2007, p. 140.
14) 차광서, 김홍순, 이동희, 조원준, 이영석, 김영호, "2단계 열화학 메탄 개질을 위한 Cu/Fe/Zr-혼합 산화물 매체 내 Cu 첨가 효과", 공업화학, Vol. 18, No. 6, 2007, p. 618.
15) 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, No. 6, 2004, p. 889.
16) W. Liu and M. Flytzani-Stephanopoulos, "Total Oxidation of Carbon Monoxide and

Methane over Transition Metal Fluorite Oxide Composite Catalysts : I. Catalyst Composition and Activity", J. Catal., Vol. 153, No. 2, 1995, p. 304.

17) F. Cavani, F. Trifiro, and A. Vaccari, "Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications", Catal. Today, Vol. 11, No. 2, 1991, p. 173.

18) N. M. Rodriguez, M. S. Kim, and R. T. K. Baker, "Deactivation of copper nickel-catalysts due to changes in surface composition", J. Catal., Vol. 140, No. 1, 1993, p. 16.