

## TGA를 이용한 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>의 환원/물 분해/공기산화 kinetic 연구

남현우<sup>\*\*\*</sup>, 강경수<sup>\*</sup>, 배기광<sup>\*</sup>, 김창희<sup>\*</sup>, 조원철<sup>\*</sup>, 김영호<sup>\*\*</sup>, 박주식<sup>†</sup>

\*한국에너지기술연구원 수소에너지연구센터, \*\*충남대학교 공업화학과

## Kinetics Study on the Reduction with Methane, Oxidation with Water and Oxidation with Air of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> Using TGA

HYUNWOO NAM<sup>\*\*\*</sup>, KYOUNGSOO KANG<sup>\*</sup>, KIKWANG BAE<sup>\*</sup>, CHANGHEE KIM<sup>\*</sup>,  
WONCHUL CHO<sup>\*</sup>, YOUNGHO KIM<sup>\*\*</sup>, CHUSIK PARK<sup>†</sup>

\*Hydrogen Energy Research Center, Korea Institute of Energy Research, 71-2 Jang-dong,  
Yeseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

\*\*Department of Chemical Engineering, Chungnam National Univ., 220 Gung-dong,  
Yeseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

### ABSTRACT

A set of kinetics study on the reduction with CH<sub>4</sub>, oxidation with steam and oxidation with air was performed for Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> was prepared by aerial oxidation method. The reactivity experiments were performed in a thermogravimetric analyzer (TGA) with different reacting gas concentrations and temperatures. The obtained activation energy of reduction by methane, oxidation by water and oxidation by air are 219 kJ/mol, 238 and 20 respectively.

**KEY WORDS** : Methane reduction(메탄환원), Steam oxidation(물 분해), Hydrogen production(수소 제조), CO<sub>2</sub>(이산화탄소), kinetics(속도론)

### 1. 서 론

최근 지구 온난화 문제가 국제적으로 이슈가 되고 있으며 그 중 CO<sub>2</sub> 배출량이 전체 온실가스의 80% 이상으로 대부분 화력발전소에서 발생 되는 것으로 알려져 있다. 따라서 화석연료의 사용을 줄이고 CO<sub>2</sub>의 배출을 감소시키기 위하여 많은 연구자들이 청정에너지에 대한 연구를 활발히 진행하고

있다. 그러나 현 상태에서 대체 에너지 기술은 기존의 화석연료를 대체하기에는 부족하다. 따라서, 화석연료를 연소 시킬 때 효과적으로 CO<sub>2</sub>를 분리시킬 수 있는 기술을 필요로 한다<sup>1-4)</sup>. 현재 화석연료로부터 수소를 얻는 공정 중 대표적인 기술로 수증기 개질공정, 부분 산화공정 그리고 자연 개질공정 등이 있다. 수증기 개질공정은 흡열반응으로 반응에 필요한 열을 off-gas와 화석연료의 연소를 통하여 얻는다. 부분산화 반응은 탄화수소를 부분 산화시켜 수소와 일산화탄소를 생산한다. 수증기 개질에 비

<sup>†</sup>Corresponding author : cspark@kire.re.kr

[ 접수일 : 2011.4.1 수정일 : 2011.4.20 게재확정일 : 2011.4.22 ]

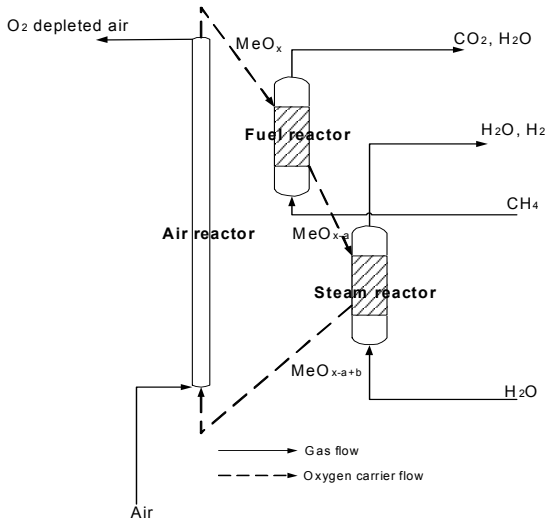


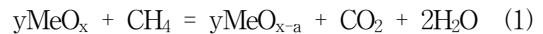
Fig. 1 Schematic diagram of the three-reactor chemical-looping process for hydrogen production

해 반응기가 작으나 열효율이 수증기 개질에 비해 낮다. 자열개질반응은 부분산화반응과 수증기 개질 기술을 결합한 기술이다. 효과적인 촉매를 이용하면 수소 생산을 높이면서 탄화수소의 생산을 제한하고, coke 형성을 억제할 수 있다. 부분산화 반응에 비해 수소생산량이 높으나, 수증기 개질에 비해서는 수소 생산량이 적다. 하지만 이들 3가지 공정 모두 CO<sub>2</sub>의 분리과 고순도 수소생산을 위하여 후단에 WGS(water gas shift) 반응기와 PSA(pressure swing adsorption) 혹은 CO<sub>2</sub> 흡수 공정 같은 별도의 후단 공정이 필요하다<sup>5-9)</sup>.

공정 내에서 CO<sub>2</sub>를 원천 분리 할 수 있는 공정으로 chemical-looping combustion(CLC), chemical-looping reforming(CLR) 그리고 three-reactor chemical looping (TRCL) 공정이 있다. 이 공정들은 화석연료의 연소나 개질에 필요한 산소 공급에 금속산화물입자를 이용하는 기술로 금속산화물의 환원/산화 쌍을 이용하여 연료와 공기의 직접적인 접촉 없이 금속산화물입자에 의해 연료가 연소된다. CLC의 경우 발전을 위한 공정이고, CLR의 경우 syngas 생산에 주된 목적이 있다<sup>10-16)</sup>.

TRCL 공정은 환경적으로 문제가 되는 CO<sub>2</sub>를 별

도의 분리공정 없이 공정 내에서 수소와 분리하여 포집할 수 있는 공정이다. TRCL 공정은 연료반응기, 수증기반응기, 공기반응기 3개의 반응기로 구성되어 있다. Fig. 1과 같이 (1)연료반응기에서 금속산화물입자는 메탄가스에 의해 환원되며 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O가 반응생성물로 생성된다. (2)환원된 금속산화물입자는 수증기 반응기로 옮겨진 후 수증기와 반응하여 수소를 생산하게 된다. 마지막으로 금속산화물입자는 (3)공기반응기에서 완전 산화되게 된다<sup>17-20)</sup>.



이 공정을 운용하기 위해서는 매체의 선정이 중요하다. 매체는 고온에서의 열안정성과 물 분해 특성을 가지고 있어야 한다. 열역학적으로 Fe, W 그리고 Ce들이 유망한 것으로 분석된다<sup>19)</sup>. 그 중 철은 물 분해 특성이 우수하고 상대적으로 풍부한 물질로서 가격이 저렴하고 친환경적인 장점을 가지고 있다. 그러나 철산화물 입자는 고온에서 환원 반응의 진행과 함께 소결이 발생하여 반응성 저하의 원인이 된다. 철산화물의 소결현상을 억제하기 위하여 Adanez 등은 열적으로 안정한 물질을 금속산화물과 혼합한 매체에 대한 연구를 수행하였다. Adanez 등은 유동층 실험에서 ZrO<sub>2</sub>를 사용함으로써 입자의 탈유동화(defluidization)은 보이지 않았으며 일정한 반응성을 나타내는 것을 확인하였다<sup>19-21)</sup>.

본 연구에서는 TRCL공정 실험을 위한 매체로써 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(30wt.%)/ZrO<sub>2</sub>를 선정하고 공기산화법으로 제조하여 메탄에 의한 환원과 물 분해 그리고 공기산화반응을 수행하였다. 반응온도, 가스농도 변화를 통한 실험으로부터 kinetic data를 얻을 수 있었다.

## 2. 실험

### 2.1 시료 제조

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(30 wt.%)/ZrO<sub>2</sub>는 Fig. 2와 같이 공기산화

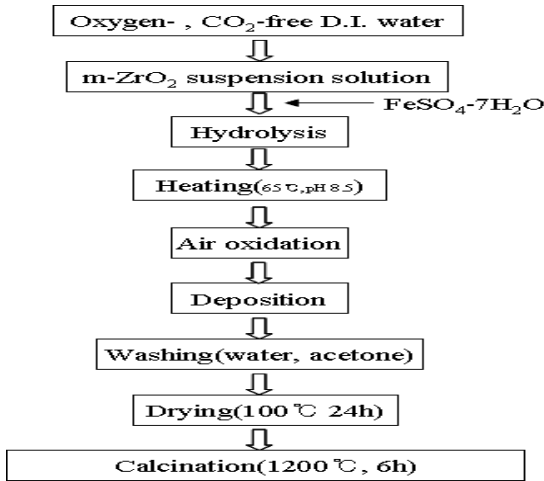


Fig. 2 Procedure of aerial oxidation method

법으로 제조하였다<sup>22,23)</sup>.

시료 합성에 사용된 시약은  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich, 99+%)와  $\text{ZrO}_2$  (Aldrich, 99%,  $<5\mu\text{m}$ )을 사용하였다. 전구체인  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 와  $\text{ZrO}_2$  지지체와의 무게 비는 산화물 형태로  $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{ZrO}_2 = 3:7$ 이다. 증류수에  $\text{N}_2$  (99.999%)를 흘리면서  $\text{ZrO}_2$ 를 첨가해 20분간 교반해 주었다.  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 를  $\text{ZrO}_2$  혼합액에 완전히 용해 시켜준 후 1mol/l NaOH 용액을 이용하여 pH 8.5로 유지하였다. 이후 온도를 65°C까지 승온 시켰다. 온도와 pH가 안정되면 공기를 70ml/min의 유량으로 용액에 흘려주면서 pH를 유지하기 위하여 1mol/l NaOH를 계속하여 공급하였다. 용액을 식히고 감압 펌프와 filter paper를 사용하여 고형물과 용매를 분리하였다. 분리된 고형물을 수거하여 증류수와 acetone으로 세척한 후 100°C 오븐에서 24시간 건조하였다. 소성로를 사용하여 건조된 고형물을 공기 분위기에서 승온 속도 5°C/min으로 1200°C까지 승온 후 6시간 유지하였다. 하소 후 유성분밀(Fritsch사의 planetary mill “pulverisette 5”)로 분쇄 후 표준체를 사용하여 50~125 $\mu\text{m}$  크기의 시료를 회수하였다.

## 2.2 실험 방법

반응특성 연구를 위하여 열 중량 분석기 (SETARAM,

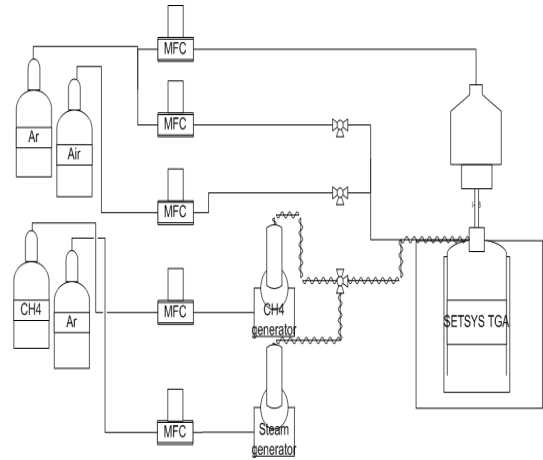


Fig. 3 Schematic diagram of kinetics study

SETSYS) Fig. 3을 사용하였다. 메탄 환원의 경우 875~950°C, 물 분해와 공기산화의 경우 750~900°C에서 실행하였다. Pt 팬(직경 7.8mm)에  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (30wt.%)/ $\text{ZrO}_2$  20mg을 담고, Ar 분위기에서 20°C/min으로 승온하였다. 메탄 환원 반응 시 메탄 농도는 5~25vol.%로 변화시켰으며 환원 반응 시 스팀농도를 22vol.%로 유지하여 탄소침적을 억제하였다. 물 분해 시 수증기 농도는 20~35vol.%, 공기산화 시 산소농도는 3.2~15vol.%로 변화시켰다. 각 반응 시작 전 Ar을 200초 흘려주어 반응기 내부를 치환하였다. 반응기로 들어가는 총 가스의 유량은 100ml/min으로 고정하였다.

## 2.3 시료 분석

$\text{Fe}_2\text{O}_3$ (30wt.%)/ $\text{ZrO}_2$ 의 결정구조 분석은 X-선 회절 분석기(Rigaku, DMAX-2500, XRD)을 이용하였다. Cu-K $\alpha$  tube를 사용하여 40keV/100mA, 20~80°, 2°/min의 조건으로 분석을 실시하였다. 표면분석은 주사 전자 현미경(HITACHI, S-4700FE-SEM)을 사용하여 반응 전 후의 시료표면을 관찰하였다.

## 3. 결 과

### 3.1 환원 반응

$\text{Fe}_2\text{O}_3$ (30wt.%)/ $\text{ZrO}_2$ 에 대한 메탄환원 kinetic 실

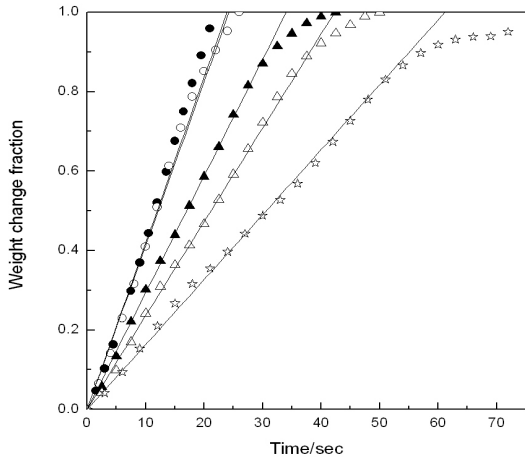


Fig. 4 Effect of  $\text{CH}_4$  concentration 5% (☆), 10% (△), 15% (▲), 20% (○) and 25% (●) on the reduction reaction of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (30 wt.)/ $\text{ZrO}_2$  at  $900^\circ\text{C}$

험을 위하여 메탄의 농도는 Ar 가스와 혼합 하여 5, 10, 15, 20 그리고 25vol.%로 변화시켰고, 반응 온도는 875, 900, 925 그리고  $950^\circ\text{C}$ 로 변화시켰다. 반응 중 탄소침적을 억제하기 위하여 수증기 농도 22vol.%를 유지하였다. 결과는 4cycle 이후의 data를 사용하였다. Fig. 4는  $900^\circ\text{C}$ 에서 메탄농도를 변화시킨 결과이다. 그림과 같이 농도가 높아짐에 따라 기울기가

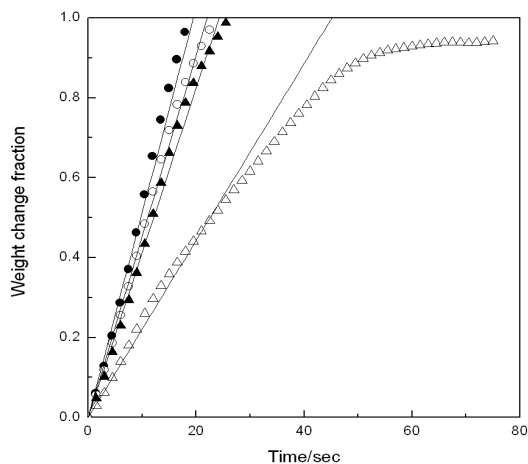


Fig. 5 Effect of temperature on the reduction reaction of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (30 wt.)/ $\text{ZrO}_2$  with  $\text{CH}_4$  (20%) at  $875^\circ\text{C}$  (△),  $900^\circ\text{C}$  (▲),  $925^\circ\text{C}$  (○) and  $950^\circ\text{C}$  (●)

빨라지는 것으로부터 반응속도의 증가를 확인 할 수 있었고, 낮은 농도인 메탄 5vol.%에서도 60초 이내에 반응이 종료되는 것을 알 수 있었다. Fig. 5는 메탄 농도 20vol.%에서 온도별로 나타낸 그림으로 온도가 높아짐에 따라 기울기가 빨라지는 것을 확인 하였고, 반응속도는 반응 온도 및 반응 농도에 의존 하는 것을 알 수 있었다. Fig. 4 및 Fig. 5에서 낮은 온도나 낮은 메탄 농도에서 무계변화분율(weight change fraction)이 0.6-0.8 이상에서 반응속도가 느려지는 것을 알 수 있다. 본 연구에서는 외부 물질 전달 영향을 없애기 위해 가스 유량을 충분히 공급하고 시료를 팬에 단층으로 담아 실험하였다. 본 실험의 조건상 gas film diffusion에 영향은 아니며 반응속도를 결정하는 인자로 ash layer diffusion과 chemical reaction을 고려할 수 있다. 낮은 온도 및 농도조건에서 고체 전환율(무계변화분율)이 0.6-0.8 인 영역까지 일정한 반응속도를 보이며 이후 반응속도가 느려지는 현상은 초기에는 반응속도에 지배를 받으나 환원 생성층이 늘어나면서 ash layer diffusion의 영향이 커져 반응속도가 저하되는 것으로 사료된다.

### 3.2 물 분해 반응

금속산화물입자인  $\text{Fe}_2\text{O}_3(30\text{wt.})/\text{ZrO}_2$ 는 연료반응기에서 환원되어 물 분해 반응기로 옮겨지게 된다<sup>19)</sup>. 환원된 금속산화물입자는 물 분해 반응기에서 두 단계의 구조적 변화( $\text{Fe} \rightarrow \text{FeO}$ ,  $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ )를 거치게 된다. 하지만 실제연료반응기에서는 Fe까지 환원 시 탄소침적의 문제가 있으며 흡열반응으로 인한 온도강하의 문제로 FeO까지만 환원하는 것이 바람직하다. 따라서 본 연구에서는  $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ 의 변화과정에 대한 kinetic data를 얻는 실험이 수행되었다. Ar 가스를 혼합시켜 물 분해 시 수증기 농도는 20, 25, 30 그리고 35vol.%가 되도록 하였다. Fig. 6은  $900^\circ\text{C}$ 에서 물 분해 시 수증기 농도를 변화시켰을 때  $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ 로의 수증기에 의한 산화 결과이다. 동일한 온도에서 농도가 증가함에 따라 기울기가 커지는 것을 알 수 있었다. 그리고 수증기 농도가 35vol.% 일 때 50초 이내에 반응이 종료되고,

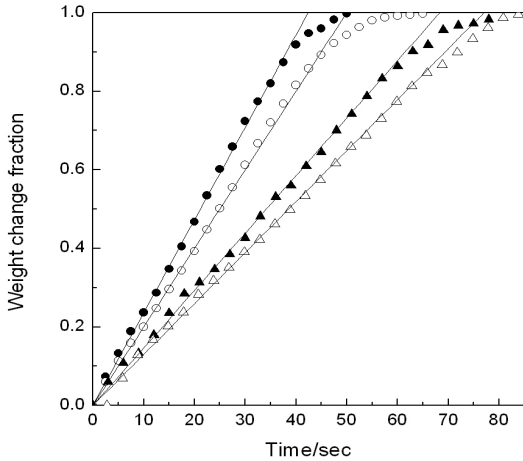


Fig. 6 Effect of H<sub>2</sub>O concentration 20% (△), 25% (▲), 30% (○) and 35% (●) on the steam oxidation reaction (FeO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (30 wt.%)/ZrO<sub>2</sub> at 900 °C

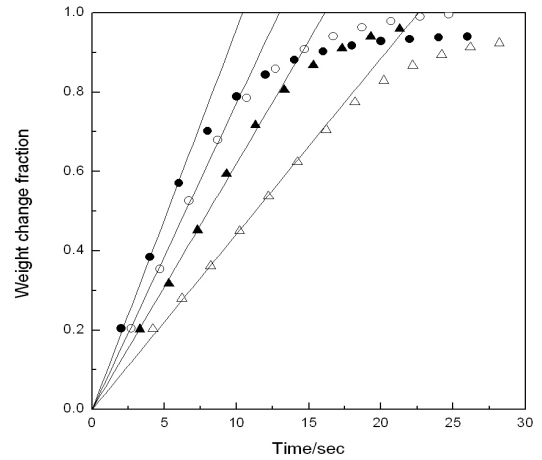


Fig. 8 Effect of O<sub>2</sub> concentration 3.2% (△), 6.3% (▲), 10% (○) and 15% (●) on the air oxidation reaction for Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (30 wt.%)/ZrO<sub>2</sub> at 900 °C

30vol.%는 60초, 25vol.%는 80초 그리고 20vol.%일 때는 80초 이후 반응이 종료되는 것을 확인 할 수 있었다. Fig. 7은 물 분해 시 수증기 농도 30vol.%로 하였을 때 반응온도를 각각 변화시켰을 때의 결과이다. 반응온도가 증가함에 따라 기울기가 커지는 것을 알 수 있었고, 기울기가 커지면서 반응속도가 빨라짐을 알 수 있었고, 반응속도는 반응온도와 반

응농도에 의존하는 것을 알 수 있었다.

### 3.3 공기산화 반응

금속산화물입자는 물 분해 반응기에서 수소 생산 후 완전산화를 거치기 위해 공기반응기로 옮겨지게 된다<sup>19)</sup>. 산소농도는 Ar을 혼합하여 3.2, 6.3, 10 그리고 15vol.%로 고정하였다. Fig. 8은 900°C에서 공기

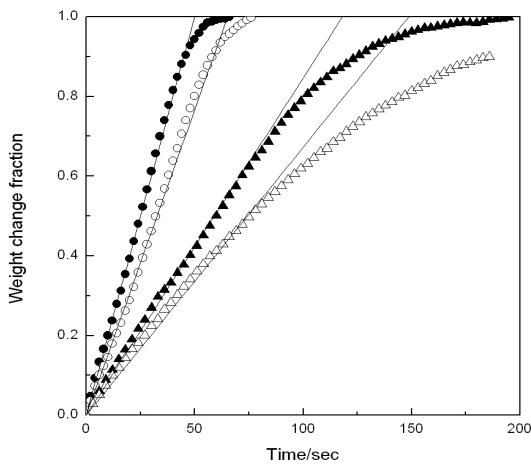


Fig. 7 Effect of temperature on the steam oxidation reaction (FeO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (30 wt.%)/ZrO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>O (30%) at 75 0°C (△), 80°C (▲), 85°C (○) and 90°C (●)

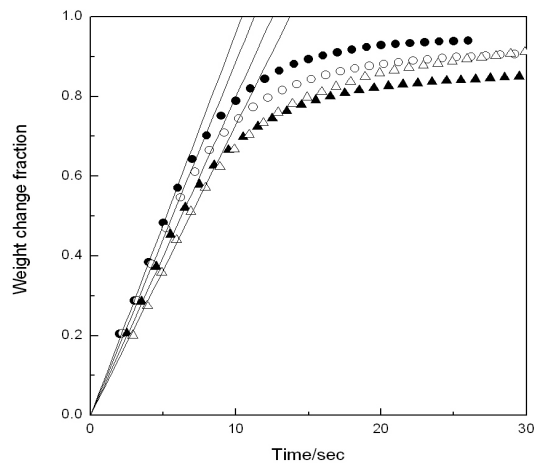


Fig. 9 Effect of temperature on the air oxidation reaction of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (30 wt.%)/ZrO<sub>2</sub> with O<sub>2</sub> (15%) at 75°C (△), 80°C (▲), 85°C (○) and 90°C (●)

산화 시 산소농도를 변화시켰을 때의 결과이다. 공기산화 시 산소농도가 증가함에 따라 기울기가 커지는 것을 알 수 있었고, 가장 낮은 농도인 3.2vol.%에서도 20초 이내에 반응이 종료되는 것을 확인 할 수 있었다. Fig. 9는 산소농도를 15vol.%로 고정하고 반응온도를 변화시켰을 때의 결과이다. 동일한 농도에서 반응온도의 증가 시 기울기가 커지는 것을 알 수 있었고, 공기산화의 경우도 기울기가 커지면 반응속도 또한 빨라지고, 반응속도는 반응 온도와 반응 농도에 의존함을 알 수 있었다.

### 3.4 반응속도

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(30wt.%)/ZrO<sub>2</sub>의 메탄환원/물 분해/공기산화 반응은 반응 중 여러 저항에 영향을 받는다. Qamar Zafar 등은 반응속도에 영향을 미칠 수 있는 저항 몇 가지를 제시하였는데 외부물질전달, 표면산화막에서 내부반응표면까지의 확산(ash layer diffusion) 그리고 화학반응이다. Qamar Zafar 등은 위의 저항들에 대해서 연구하였으며 화학 반응만이 반응속도에 영향을 미치는 것으로 확인하였다. 반응모델로 unreacted shrinking-core model을 적용하였으나 실험결과를 잘 예측하지는 못하였다. 따라서 경험적인 linear model을 사용하였으며 실험결과를 비교적 잘 예측하였다<sup>18)</sup>. 일반적으로 고체-기체 반응은 일정한 가스농도에서 다음과 같이 표현 될 수 있다.

$$\frac{dX}{dt} = k(T) \cdot f(X), \quad k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4)$$

f(X)는 reaction mechanism, 입자의 형태 등에 따라 다르게 표현된다. Unreacted shrinking-core model은 입자의 형태 영향, 확산 영향, 온도 그리고 가스농도 영향을 고려한 금속산화물의 산화-환원 반응모사에 성공적으로 적용되어 왔다. 하지만 본 실험결과와 unreacted shrinking-core model을 이용한 모사결과를 비교하였으나 만족스러운 결과를 얻을 수 없었다. 본 실험결과에서 고체의 전환율이 0.6-0.8까지 시간에 따라 일정한 기울기를 유지하고 있다. 따라서 Qamar Zafar 등이 제시한 고체의 전환율에

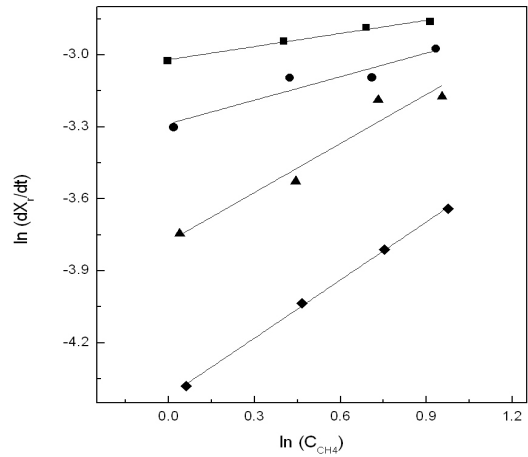


Fig. 10 Plot of ln(dX/dt) as a function of ln(C<sub>CH4</sub>) to obtain the order of reaction for reduction and the value k<sub>i</sub><sup>\*</sup> at different temperatures of 875°C (◆), 900°C (▲), 925°C (●) and 950°C (■)

다른 반응속도의 변화가 없는 아래의 경험식을 적용하였다.

$$\frac{t}{\tau_i} = X_i \quad (5)$$

그리고

$$\frac{1}{\tau_i} = \frac{dX_i}{dt}, \quad (6)$$

τ<sub>i</sub>는 입자가 완전히 전환되는데 걸리는 시간이고,

$$\tau_i = \frac{1}{k_i^* C_g^m}, \quad (7)$$

k<sup>\*</sup>는 속도상수를 나타낸다. 식 (5)를 다시 나타내면,

$$\ln\left[\frac{dX_i}{dt}\right] = \ln(k_i^*) + n \ln C_g. \quad (8)$$

따라서, ln(C)를 ln(dX/dt) plot으로 나타내면 반응차수와, 속도상수를 얻을 수 있다. 속도상수는 Arrhenius type을 따른다고 가정하면 활성화에너지는 E, frequency factor는 k<sub>0,i</sub><sup>\*</sup>로 나타낼 수 있다.

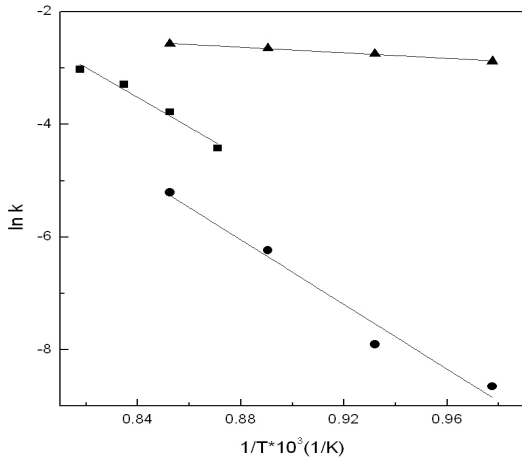


Fig. 11 Arrhenius plot of the reduction, steam oxidation and air oxidation reaction with Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (30 wt.)/ZrO<sub>2</sub>. CH<sub>4</sub> (■), H<sub>2</sub>O (▲) and O<sub>2</sub> (●)

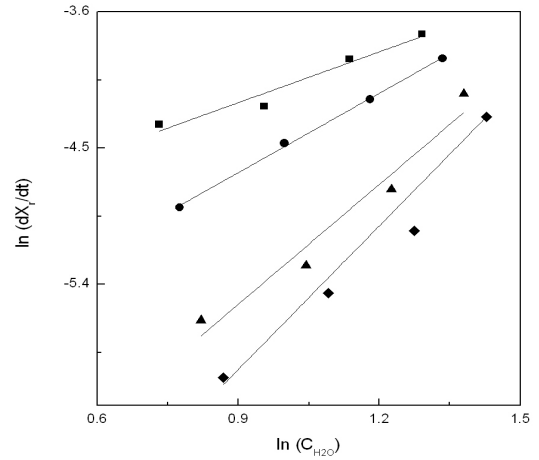


Fig. 12 Plot of  $\ln (dX_r/dt)$  as a function of  $\ln (C_{H_2O})$  to obtain the order of reaction for steam oxidation and the value  $k_r^*$  at different temperatures of 750°C (◆), 800°C (▲), 850°C (●) and 900°C (■)

$$k_i^* = k_{0,i}^* \cdot e^{E_i/RT} \quad (9)$$

Fig. 10은 메탄환원 반응 시 온도를 변화시켰을 때 농도의 영향을  $\ln (dX_r/dt)$ 로 보여준다. 875-950°C에서 0.80-0.18의 반응차수 값을 얻을 수 있었다. Fig. 11은 온도에 따른 속도상수의 변화로 나타낸 그림으로 그 기울기와 절편으로부터 활성화 에너지와 frequency factor  $k_0^*$ 를 얻을 수 있다. Table 1에서 나타낸 바와 같이 환원 반응 시 활성화 에너지값은 219kJ/mol이고, frequency factor  $k_{0,r}^*$ 은  $1.3 \times 10^8 [m^{3n} mol^{-n} s^{-1}]$ 을 얻을 수 있었다. Fig. 12는 물 분해 반응

시 온도를 변화 시켰을 때 농도의 영향에 대해서  $\ln (dX_r/dt)$ 로 나타낸 것이다. 750-900°C에서 2.9-1.1의 반응차수 값을 얻을 수 있었다. Fig. 12를 통해 물 분해 반응 시 Table 1에서 나타낸 바와 같이 238kJ/mol의 활성화 에너지 값을 얻을 수 있었고, frequency factor  $k_{0,s}^*$   $2.2 \times 10^8 [m^{3n} mol^{-n} s^{-1}]$ 의 값을 얻었다. Fig. 13은 공기산화 반응 시 온도를 변화 시켰을 때 농도의 영향에 대해서  $\ln (dX_r/dt)$ 로 나타낸 것이다. 750-900°C에서 0.4-0.49의 반응차수 값을 얻을 수 있었다. 공기산화반응의 경우 Fig. 13과 같은 분석

Table 1 Activation energy, frequency factor and reaction order

Temperature (°C)	reduction			steam oxidation			air oxidation		
	activation energy (kJ/mol)	frequency factor ( $m^{3n} mol^{-n} s^{-1}$ )	reaction order	activation energy (kJ/mol)	frequency factor ( $m^{3n} mol^{-n} s^{-1}$ )	reaction order	activation energy (kJ/mol)	frequency factor ( $m^{3n} mol^{-n} s^{-1}$ )	reaction order
950	219	$1.3 \times 10^8$	0.18	238	$2.2 \times 10^8$	—	20	1.58	—
925			0.32			—			—
900			0.68			1.11			0.49
875			0.80			—			—
850			—			1.74			0.47
800			—			2.63			0.45
750			—			2.95			0.40

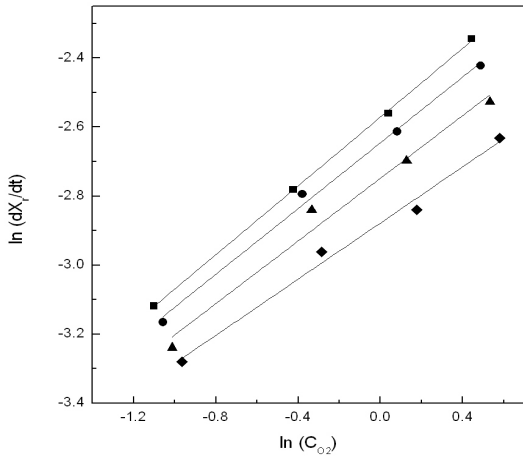


Fig. 13 Plot of ln (dX<sub>t</sub>/dt) as a function of ln (C<sub>O<sub>2</sub>) to obtain the order of reaction for oxidation and the value k\* at different temperatures 750 °C (◆), 800 °C (▲), 850 °C (●) and 900 °C (■)</sub>

을 통하여 20kJ/mol의 활성화 에너지 값을 얻을 수 있었고, frequency factor k<sub>0</sub>\* 1.58 [m<sup>3n</sup> mol<sup>-n</sup>s<sup>-1</sup>]의 값을 얻었다.

### 3.5 표면상태 및 구조 분석

공기산화법으로 제조된 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(30wt.%) /ZrO<sub>2</sub>의 표

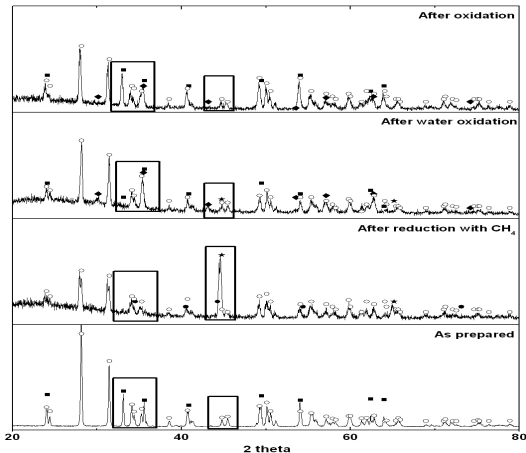


Fig. 14 XRD patterns of the Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (30 wt.%) /ZrO<sub>2</sub> as prepared and after reactions ; (■):Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (JCPDS 871164), (◆)Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (JCPDS 880315), (●):FeO (JCPDS 491447), (★):Fe (JCPDS 87-0722), (○):ZrO<sub>2</sub> (JCPDS 83-0940)

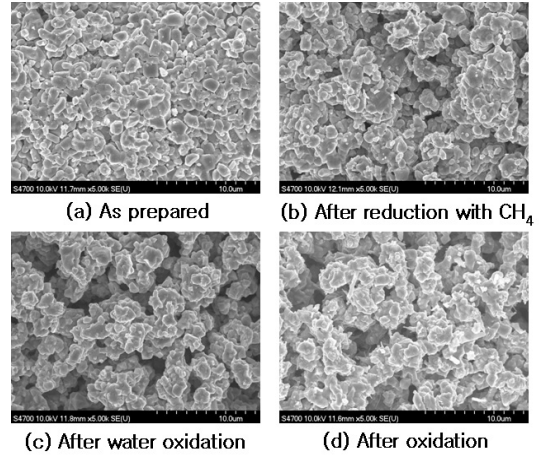


Fig. 15 SEM image of the Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (30 wt.%) /ZrO<sub>2</sub> (a) as prepared, (b) after reduction at 900 °C with methane, (c) after steam oxidation at 900 °C and (d) after oxidation at 900 °C with air

면상태 및 구조분석을 위해 XRD와 SEM을 통하여 분석하였다. Fig. 14는 제조된 시료와 메탄환원/물 분해/공기산화 반응 후의 시료에 대한 XRD 결과로, 지지체를 제외한 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 상변화를 확인 할 수 있었다. 제조된 시료의 초기상태를 보면 ZrO<sub>2</sub>와 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 형성을 확인 할 수 있다. 메탄 환원 반응 후의 구조상을 확인해 보면 지지체를 제외하고 Fe 상으로 전환되어졌음을 확인 할 수 있었고, 물 분해 후에는 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 상으로 산화된 것을 알 수 있다. 공기산화 후에는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상으로 분석되어 초기 출발물질로 전환되었음을 알 수 있다. 따라서 세 가지의 반응 조합을 통하여 순환공정의 구성이 가능함을 알 수 있었다. Fig. 15는 반응 전·후 시료의 표면 SEM 사진이다. 초기 준비된 시료는 표면이 비교적 매끈한 평면을 이루는 것을 확인 할 수 있는데 환원 반응 후 부터는 입자들이 서로 뭉쳐 입체적인 구조로 변화됨을 확인 할 수 있다. 이는 4~5cycle 이후 시료가 활성화되는 실험결과와 함께 표면의 구조변화가 시료의 활성화에 영향을 미친 것으로 판단 할 수 있다.

## 4. 결 론

TRCL 공정에서 사용될 유망한 금속산화물로Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



(30wt.%) $\text{ZrO}_2$  에 대한 메탄환원/물 분해/공기산화 반응 시 반응가스의 농도와 반응온도를 변화시켜 반응성 실험을 진행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 메탄환원/물 분해/공기산화 반응 시 각 반응농도와 반응온도가 높아짐에 따라 기울기가 커져 반응속도가 빨라짐을 확인하였고 물 분해의 경우 수증기 농도가 동일한 30vol.%일지라도 반응온도 750-900°C에 따라 반응 속도가 3배 이상 차이가 나는 것을 확인하였다.
- 2) 공기산화반응은 온도와 농도에 의해 반응속도가 달라짐을 확인하였으나, 낮은 농도인 3.2vol.%와 낮은 온도인 750°C에서 반응이 30초 이내에 종료됨을 확인 하였다.
- 3) 메탄환원, 물 분해 그리고 공기산화반응에 대한 반응차수를 얻을 수 있었고 메탄환원 219, 물 분해 238 그리고 공기산화 20kJ/mol의 활성화에너지 값을 얻을 수 있었다.
- 4) 각 반응이 종료된 후 XRD 분석을 통하여 메탄환원( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}$ ), 물 분해( $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ ) 그리고 공기산화( $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$ )의 상변화를 확인 할 수 있었다. 따라서  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (30 wt.%) $\text{ZrO}_2$ 가 환원, 물 분해 그리고 공기산화의 cycle을 통해 원래의 산화가로 복원됨을 알 수 있었다.

## 후 기

본 연구는 지식경제부 신재생에너지기술개발사업의 일환(2009T100100424)으로 수행되었습니다.

## 참 고 문 헌

- 1) 김종원, 박주식, 황갑진, 배기광, “열화학적 수소 제조 기술”, 에너지공학, Vol. 15, No. 2, 2006, pp. 107-117.
- 2) 조미선, 김우진, 우성웅, 박주식, 강경수, 최상일, “M-ferrite를 이용한 열화학적 수소제조 (M = Co, Ni, Mn)”, 한국신·재생에너지학회, Vol. 2, 2006, pp. 69-74.
- 3) 조미선, 김우진, 김창희, 강경수, 김영호, 박주식, “고 에너지 볼 밀링을 통한 CO-ferrite 제조 및 열적 환원에 대한 연구”, 한국수소 및 신에너지학회 논문집, Vol. 17, No. 3, 2006, pp. 309-316.
- 4) 류재춘, 이동희, 김영호, 양현수, 박주식, 황갑진, 김종원, “M $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (M=Rh, Ce 및 Zr) 혼합 산화물의 산화-환원을 이용한 수소 저장 특성”, 한국수소 및 신에너지학회 논문집, Vol. 17, No. 1, 2006, pp. 21-30.
- 5) 서용석, 서동주, 서유탉, 윤왕래, “메탄 수증기 개질반응기에서 연소, 열전달 및 개질반응 특성 연구”, 한국연소학회 제31회 KOSCO SYMPOSIUM 논문집, 2005. 1, pp. 50-57.
- 6) 나익환, 채태영, 방병열, 양원, “메탄의 무촉매 부분산화를 통한 합성가스 제조 연구”, 한국연소학회 제 38회 KOSCO SYMPOSIUM 논문집, 2009. 5, pp. 51-56.
- 7) 백승철, 손정락, 송성진, “석탄가스화 화학반응의 기본 특성 분석 연구”, 대한기계학회 대한기계학회 2008도 추계학술대회, 2008. 11, pp. 3125-3130.
- 8) 배정환, 정경화, 임송택, 정운화, “수소제조 비용측정”, 에너지경제연구원 연구보고서 07-10 2007. 12, pp. 1-318.
- 9) 정경화, 안지운, 배정환, 장종화, “미래 수소 경제 실현을 위한 기반구축 연구”, 에너지경제연구원 연구보고서”, 08-14 2008. 12, pp. 1-173.
- 10) 류호정, 이승용, 김홍기, 박문희, “매체순환식 가스연소기용 산소공여입자들의 환원반응성에 미치는 CO<sub>2</sub> 농도의 영향”, 한국수소 및 신에너지학회논문집, Vol. 20, No. 3, 2009, pp. 245-255.
- 11) Magnus Ryden, Anders Lyngfelt, Tobias Mattisson, “Synthesis gas generation by chemical-looping reforming in a continuously operating laboratory reactor”, Fuel, Vol. 85, Issue 12-13, 2006, pp. 1631-1641.

- 12) Luis F. de Diego, Maria Ortiz, Francisco Garcia-Labiano, Juan Adanez, Alberto Abad, Pilar Gayan, "Hydrogen production by chemical-looping reforming in a circulating fluidized bed reactor using Ni-based oxygen carriers", *Journal of Power Sources*, Vol. 192, Issue 1, 2009, pp. 27-34.
- 13) Jens Wolf, Marie Anhedén, Jinyue Yan, "Comparison of nickel - and iron-based oxygen carriers in chemical looping combustion for  $\text{CO}_2$  capture in power generation", *Fuel*, Vol. 84, Issues. 7-8, 2005, pp. 993-1006.
- 14) Magnus Ryden, Anders Lyngfelt, "Novel oxygen-carrier materials for chemical-looping combustion and chemical-looping reforming:  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_y\text{CO}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$  perovskites and mixed-metal oxides of  $\text{NiO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ", *International journal of greenhouse gas control* 2, 2003, pp.21-36.
- 15) Ryu, H. J., Jin, G. T. and Yi, C. K., "Demonstration of Inherent  $\text{CO}_2$  Separation and No  $\text{NO}_x$  Emission in a 50 kW Chemical-Looping Combustor: Continuous Reduction and Oxidation Experiment", *Proceedings of 7th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies*, Vancouver, Canada, September 5-9, 1907-1910 (2004).
- 16) Nobuyuki Gokon, Tomoki Hasegawa, Shingo Takahashi, Tatsuya Kodama, "Thermochemical two-step water-splitting for hydrogen production using Fe-YSZ particles and a ceramic foam device", *Energy*, Vol. 33, Issue. 9, 2008, pp. 1407-1416.
- 17) Paolo Chiesa, Giovanni Lozza, Alberto Malandrino, Matteo Romano, Vincenzo Piccolo, "Three-reactor chemical looping process for hydrogen production", *International journal of hydrogen energy*, Vol. 33, Issue 9, 2008, pp. 2233-2245.
- 18) Wenguo Kiang, Shiyi Chen, Zhipeng Xue, Xiaoyan Sun, "Investigation of coal gasification hydrogen and electricity co-production plant with three-reactors chemical looping process", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 35, Issue 16, 2010, pp. 8580-8591.
- 19) Kyoung-Soo Kang, Chang-Hee Kim, Ki-kwang Bae, Won-Chul Cho, Sung-Hyun Kim, Chu-sik Park, "Oxygen-carrier selection and thermal analysis of the chemical-looping process for hydrogen production", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 35, Issue 22, 2010, pp. 12246-12254.
- 20) Adanez, J., de Diego, L.F., Garcia-Labiano, F., Gayan, P., Abad, A., Palacios, J.M., "Selection of oxygen carriers for chemical-looping combustion", *Energy Fuels*, Vol. 18, 2004, pp. 371-377.
- 21) Qamar Zafar, Alberto Abad, Tobias Mattisson, Borje Gevert, Michael Stand, "Reduction and oxidation kinetics of  $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{Mg-ZrO}_2$  oxygen carrier particles for particles for chemical-looping combustion", *Chemical Engineering Science*, Vol. 62, Issue 23, 2007, pp. 6556-6567.
- 22) T. Kodama, N. Gokon, R. Yamamoto, "Thermochemical two-step water splitting by  $\text{ZrO}_2$ -supported  $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  for solar hydrogen production", *Solar Energy*, Vol. 82, Issue. 1, 2008, pp. 73-79.
- 23) 김우진, 강경수, 김창희, 조원철, 강용, 박주식, "지지체의 변화에 따른 Ni-페라이트의 2 단계 열화학 사이클 반응 특성에 관한 연구", *한국수소 및 신에너지학회 논문집*, 2008, Vol. 19, No. 6, pp. 505-513.