

## 화학적 순환 연소를 위한 $\text{CoO}_x/\text{CoAl}_2\text{O}_4$ 산소공여매체의 산화 환원 특성

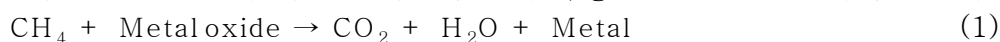
정진혁, 박종원\*, 주윤경\*\*, 박종수\*\*, 정현\*\*, 이호태\*\*, 윤왕래\*\*  
 경북대학교 화학공학과, 충남대학교 화학공학과\*, 한국에너지기술연구원  
 전환공정연구센터\*\*

### Redox characteristics of $\text{CoO}_x/\text{CoAl}_2\text{O}_4$ as a oxygen carrier for chemical-looping combustion

J. H. Jeong, J. W. Park\*, Y. K. Joo\*\*, J. S. Park\*\*, H. Jung\*\*, H. T. Lee\*\*, W. L. Yoon\*\*  
 Department of Chemical Engineering, Kyungpook national university  
 Department of Chemical Engineering, Chungnam national university\*  
 Energy Conversion Process Research Center, KIER\*\*

#### 서론

매체 순환식 연소(chemical looping combustion)는 고체상의 매체를 이용하는 간접적인 연소 방식으로, 연소 공정을 두 개의 반응 - 연료 연소 반응과 매체 산화 반응 - 으로 나누어 진행시킨다. 따라서, 연료 연소반응에서 생성되는  $\text{CO}_2$ 를 원천적으로 분리 회수할 수 있으며 화염에 의한  $\text{NO}_x$ 의 발생을 방지할 수 있다는 점에서 환경친화적이고 고효율적인 시스템이다. 연료 연소공정은 탄화수소 연료를 매체 내에 함유되어 있는 산소와 반응시켜 생성물인  $\text{CO}_2$ 로부터 열에너지를 얻는 공정으로 큰 흡열을 수반하게 된다. 반응온도는  $600 \sim 800^\circ\text{C}$ 이며, 반응식은 식(1)과 같다. 매체 산화공정은 탄화수소 연료에 의해 일부 또는 전체가 환원된 매체를 대기 중의 산소로 다시 산화시키는 공정으로 일반적으로 매우 큰 발열 반응이며,  $800 \sim 1300^\circ\text{C}$  정도에서 진행된다(식(2)). 두 반응이 모두 고온에서 진행되기 때문에 반응 생성물이 가진 열에너지를 이용, gas turbine을 통하여 발전하게 된다.



매체로 사용되는 금속산화물은 저온에서의 높은 산화/환원 반응성과 단위질량당 높은 산소 전달량 및  $\text{CO}_2$ 에 대한 우수한 선택도를 가져야 하며, 탄소의 침적이나 황 성분에 대한 저항성도 높아야 하고, 기계적으로 뛰어난 내마모성을 가져야 한다. 산화/환원 반응 속도는 사용된 금속산화물의 종류, 반응온도, 입자크기, 환원가스의 종류( $\text{CH}_4$  또는  $\text{H}_2$ )에 따라 달라질 수 있으며, 금속산화물로는 주로 전이금속인 Fe, Ni, Co가 벌크 또는 담지된 형태로 사용된다. Jin 등의 연구에 의하면, YSZ를 binding 물질로 사용한 경우 regenerability와 탄소침적에 대한 저항성이 부족하였으며, NiO/ $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ 를 사용한 경우, 수증기/메탄 몰 비를 2로 공급하면, 탄소침적을 완전히 배제할 수 있었다. 하지만, 과량의 수증기가 공급되어져야 하므로, 수증기를 생산/공급하는 공정이 추가되어져야 하며, 메탄의 수증기 개질반응 조건과 동일하여 과량의  $\text{H}_2$ 나 CO가 발생하게 되므로, 완전산화가 이루어지지 않아서 열효율이 감소하게 된다. 그러므로, 수증기의 공급을 배제한 조건에서 실험이 진행되어지는 것이 바람직한 것으로 보여진다.

본 연구에서는 산화상태에서 단위 몰당 산소 함량( $\text{NiO}=1$ ,  $\text{CoO}_x \geq 1$ )이 높은 Co를 이용한 산소공여매체를 제조하여 산화/환원 반응 활성을 NiO/ $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ 와 비교하였다.

## 실험

본 연구에서는  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ 와  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ 를 공침법에 의해 일차적으로 제조한 후, 함침법을 이용하여 활성성분( $\text{NiO}$ ,  $\text{CoO}_x$ )을 담체에 분산 담지하였다. 제조된 산소공여매체의 종류를 [표 1]에 나타내었으며, 표면 성분 및 결정 상태는 X-선 회절 분석법으로 분석하였고, 산화 환원 능력은 승온환원실험( $\text{H}_2$ -TPR)과 승온산화실험(TPO)를 이용하여 측정하였다. 10% $\text{H}_2/\text{Ar}$ 과 3% $\text{O}_2/\text{Ar}$ 을 이용한 산화 및 환원 반복실험을 통하여 제조된 산소공여매체의 regenerability를 측정하였다.

본 실험에서는 TGA를 이용하여 제조된 금속산화물 매체의 산화 환원 특성을 분석하였다. 10~15mg 정도의 시료를 1000°C까지 승온시키면서 환원과 산화의 반복과정을 통한 전처리를 함으로써 시료의 특성이 변하는 것을 방지하였다. 전처리가 끝난 시료에 30ml/min의 유속으로 환원 가스(8% $\text{H}_2/\text{He}$  또는 2.02% $\text{CH}_4/9.78\%\text{Ar}/\text{He}$ )를 공급하면서 상온에서부터 20°C/min의 승온 속도로 1000°C까지 선형적으로 승온시켜 시료의 무게 변화량을 측정하였다. 헬륨을 흘리면서 150°C까지 냉각시킨 후, 30ml/min의 유속으로 산화 가스(5% $\text{O}_2/10\%\text{Ar}/\text{He}$ )를 흘리면서 20°C/min의 승온 속도로 1000°C까지 선형적으로 승온시켜 시료의 무게 변화량을 측정하였다. 그 결과를 동일한 조건에서 실시한  $\text{CH}_4$ -TPR/MS 및 TPO/MS 분석결과와 비교하였다.

## 결과 및 고찰

먼저, 소성온도의 변화에 따른 spinnel 구조의 생성 여부 및 표면 조성의 변화를 조사하기 위해 900°C와 1200°C에서 소성한  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ (Ni-1, Ni-2)와  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ (Co-1, Co-2)를 각기 제조하였다. XRD 분석결과에 의하면 더 고온(1200°C)에서 소성한 Ni-2의 경우, Ni-1에 비해  $\text{NiO}:\text{NiAl}_2\text{O}_4$ 의 비가 더 낮은 것으로 나타났으며, BET 분석결과도 Ni-2가 Ni-1보다 더 낮은 비표면적을 나타내었다. Co의 경우에는 더 낮은 온도에서 spinnel을 형성하는데[3], XRD 분석 결과 소성온도가 증가함에 따라, spinnel을 나타내는 피크의 세기가 더 증가하고, 이는 결정성이 더 증가하는 것으로 보여진다. 고온에서 소성을 진행하면, 고온 반응에서의 안전성은 증가하지만, 비표면적이 급격히 감소하게 되며 이로인하여 담지시킬 수 있는 활성성분의 양이 제한되기 때문에 적절한 온도에서 소성을 진행하는 것이 중요하다. 이후 본 연구에서는 900°C에서 소성을 진행하였다.

[그림 1]은 시료 Ni-1에 대해 반복실험(cyclic test)을 실시한 결과 중에서 TPO 결과만을 모아 정리한 것이다. 4회까지의 반복실험에서 보여지듯이, 피크의 크기가 점차적으로 줄어드는 것을 알 수 있다. 이는 매체의 산화/환원 반응이 반복되는 화학적 순환 연소 공정에서 지속적으로 매체 산화반응에 대한 활성이 줄어들어 산소의 소모량이 적어진다는 것과 동시에 환원 과정에서도 매체가 제공할 수 있는 산소의 양이 줄어든다는 것을 의미한다. 다시 말하면, 시료 Ni-1의 경우, 산화/환원 과정을 거치면서 redox 활성을 점차적으로 잃어가기 때문에 산소공여매체로서 적합하지 않다고 할 수 있다. 이에 반해, Co-4의 TPO 반복 실험 결과를 보인 [그림 2]에서는 실험이 반복될지라도, 첫 번째 주기를 제외한 나머지 주기에서 피크의 크기나 세기가 거의 변하지 않다는 것을 볼 수 있다.

[그림 3]은 Ni-1을 시료로 수소 분위기 하에서 환원 반응을 진행시켰을 때와  $\text{CH}_4$  분위기 하에서 환원시켰을 때를 비교한 결과이다. 수소에 의한 환원 반응의 경우에는 TGA에 의한 전형적인 환원 반응 curve를 나타내며, 환원 반응이 일어나기 시작하는 온도는 40°C 정도였다. 이 때의 무게 감량은 시료 총 무게의 12.5 wt% 정도가 일어나며, 다시 산화시켰을 때 11.3 wt% 정도의 무게를 회복하였다.  $\text{CH}_4$ 로 환원 반응을 진행시키면, 환원 반응이 일어나기 시작하는 온도도 630°C 정도로 높게 나타날 뿐만 아니라, 700°C와 870°C에서 두 번의 피크가 나타나며, 870°C 이후에는 계속적으로 상승하는 것을 볼 수 있었다.  $\text{CH}_4$ 에 의해 환원 반응이 일어나는 온도가 수소에 의한 환원 반응 때보다 더 높은 이유는  $\text{CH}_4$ 의 환원 능력이 수소에 비해 떨어지기 때문이고, 무게가 감소하다가 증가하는 현상은

산소공여매체의 표면에 탄소 침적에 의한 것임을 mass spectrometer 분석을 통해 확인하였다. 1000°C까지 승온시켜 10분 동안 유지시키는 도중에도 계속적인 무게의 증가가 일어났으며, 이 때의 무게 증가량은 시료 총 무게의 7.1 wt% 정도였다. 또한, CH<sub>4</sub>에 의한 환원 반응을 한 경우, 산화 반응 시에는 무게가 증가했다가 감소하는 현상을 보이며, 이는 시료 표면의 환원된 금속에 산소가 먼저 흡착한 후, 탄소와 반응하여 CO<sub>2</sub>나 CO로 탈착되기 때문인 것으로 보여진다.

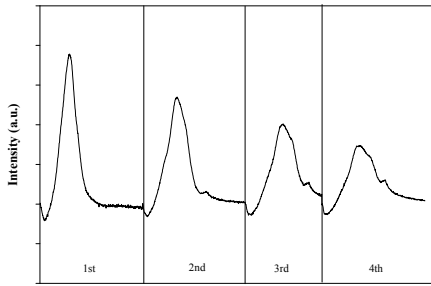
Co-1과 Co-4를 이용하여 반응실험을 TGA에서 진행한 결과를 [그림 4]에 나타내었다. 환원반응의 경우, 540°C부근에서부터 서서히 감소하기 시작하여, 800°C이상에서 급격한 무게 감소가 일어난다. 900°C이상에서는 다시 무게가 증가하여, 1000°C에서 20분간 유지하는 동안에도 지속적으로 무게가 증가하였다. 900°C까지 무게 감소량은 Co-1의 경우에 시료 총 무게의 12.7%정도였고, Co-4의 경우 15.4%정도였다. 이러한 수치는 Ni-1의 경우보다 약 두 배정도의 무게 감량을 보이는 것으로 그만큼 연료연소공정시 공급해줄 수 있는 활성 산소의 양이 많음을 의미한다. 또, Ni-1의 경우에 약 700°C정도에서부터 탄소 침적에 의한 무게 증가가 보이는데, Co-1의 경우에는 900°C정도, Co-4의 경우에는 930°C정도에서부터 무게 증가가 이루어지고 있다. 시료 Ni-1이 전달해 줄 수 있는 산소의 양이 Co-1이나 Co-4에 비해 상대적으로 작기 때문에 저온에서부터 활성을 보이기는 하지만, 탄소침적이 심하게 일어나는 것으로 보여지며, CH<sub>4</sub>-TPR/MS 및 TPO/MS 결과로부터 동일한 결과를 얻을 수 있었다.

## 결론

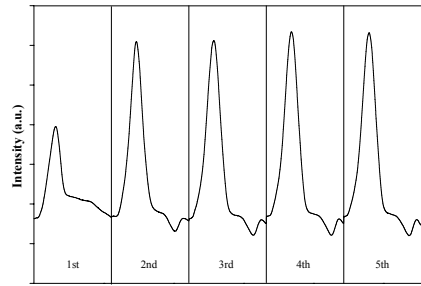
소성온도가 높으면, spinel 구조의 결정성은 우수하지만, 비표면적이 줄어들기 때문에 활성성분을 담지할 수 있는 양이 줄어들게 된다. 산화/환원 반복실험 결과, NiO/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>는 매체 산화반응에 대한 활성을 점차로 잃어가는 반면, CoO<sub>x</sub>/CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>는 반복 실험에서도 초기의 redox 활성을 그대로 유지하고 있었다. CoO<sub>x</sub>/CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>는 CH<sub>4</sub>-TPR/MS 결과를 통해 보았듯이, 연료 연소 공정에서 완전 산화 반응을 유도하여, 일산화탄소나 수소의 발생 및 탄소침적을 억제하므로, 열효율을 극대화시킬 수 있을 것으로 예상되어진다. 위와 같이 산화반응에서 뛰어난 활성을 나타내는 CoO<sub>x</sub>/CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>는 환원반응 시에 반응활성을 나타내는 온도가 높다는 단점을 가지고 있기도 한데, 이를 개선하기 위한 추가연구가 필요함을 시사한다.

[표 1] 제조된 산소공여매체의 종류

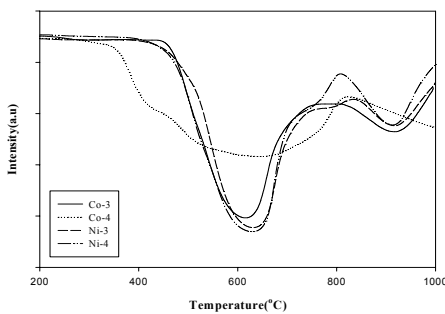
Sample	Composition	Preparation method	Calcination °C, hr
Ni-1	NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	coprecipitation at pH 8	900, 4
Ni-2	NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	coprecipitation at pH 8	1200, 3
Ni-3	5wt%NiO/NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	5wt% NiO impregnated on Ni-1	900, 4
Ni-4	10wt%NiO/NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	10wt% NiO impregnated on Ni-1	900, 4
Co-1	CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	coprecipitation at pH 8	900, 4
Co-2	CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	coprecipitation at pH 8	1200, 3
Co-3	5wt%CoO <sub>x</sub> /CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	5wt% CoO <sub>x</sub> impregnated on Co-1	900, 4
Co-4	10wt%CoO <sub>x</sub> /CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	10wt% CoO <sub>x</sub> impregnated on Co-1	900, 4



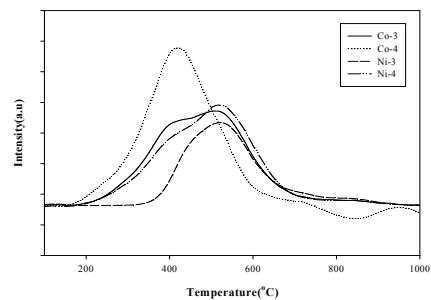
[그림 1] Ni-1의 TPO 반복실험



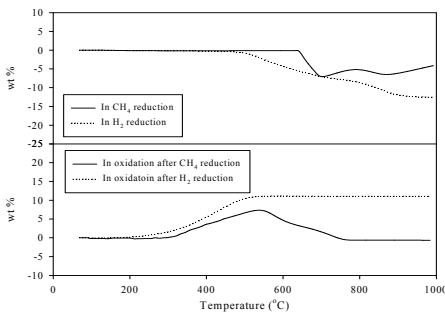
[그림 2] Co-4의 TPO 반복실험



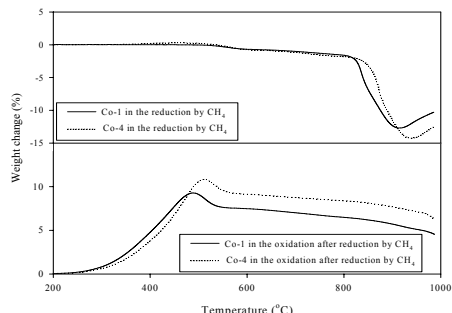
[그림 3] 제조된 산소공여매체의 H<sub>2</sub>-TPR



[그림 4] 제조된 산소공여매체의 TPO



[그림 5] NiO/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 TG 분석결과



[그림 6] CoO<sub>x</sub>/CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 TG 분석결과

**참고문헌**

[1] M.j. Gordon, S. Gaur, S. Kelkar, R.M. Baldwin, Catalysis Today, 28, 305(1996)  
 [2] M. Ishida, H. Jin, Ind. Eng. Chem. Res., 35, 2469(1996)  
 [3] S. Chokkaram, R. Srinivasan, D. R. Milburn, and B. H. Davis, J. Molecular Catalysis A: Chemical, 121, 157(1997)  
 [4] H. Jin, T. Okamoto, M. Ishida, Energy & Fuels, 12, 1272(1998)  
 [5] M. Anheden, G. Svedberg, Energy Convers. Mgmt, 39, 1967(1998)  
 [6] H. Jin, T. Okamoto, M. Ishida, Ind. Eng. Chem. Res., 38, 126(1999)  
 [7] T. Mattisson, A. Lyngfelt, P. Cho, Fuel, 80, 1953(2001)  
 [8] A. Lyngfelt et al., Chem. Eng. Sci., 56, 3101(2001)  
 [9] M. Ishida, M. Yamamoto, T. Ohba, Energy Convers. Mgmt, 43, 1469(2002)  
 [10] M. Belgned et al., Catal. Today, 13, 437(1992)