

매체순환식 가스연소에서 고온 환원반응성 증대 방법

류호정*[†] · 박상수*** · 이동호* · 최원길* · 이영우**

*한국에너지기술연구원 온실가스연구단

305-343 대전시 유성구 장동 71-2

**충남대학교 녹색에너지기술전문대학원

305-764 대전시 유성구 대학로 99

(2012년 2월 16일 접수, 2012년 6월 11일 채택)

Method for Improvement of Reduction Reactivity at High Temperature in a Chemical-Looping Combustor

Ho-Jung Ryu*[†], Sang-Soo Park***, Dong-Ho Lee*, Won-Kil Choi* and Young-Woo Rhee**

*Greenhouse Gas Center, Korea Institute of Energy Research, 71-2 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

**Graduate School of Green Energy Technology, Chungnam National University, 99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

(Received 16 February 2012; accepted 11 June 2012)

요 약

매체순환식 가스연소기 산소공여입자로 NiO 계열 산소공여입자를 사용할 경우 고온 조건(>900 °C)에서 온도가 증가함에 따라 환원반응 배출기체 중 CO 농도가 증가하게 되며, 이에 의해 연료전환율과 CO₂ 선택도가 감소하게 된다. 이러한 고온 환원반응성 저하를 개선하기 위한 방법으로 매체순환 가스연소기에 적용 가능한 금속산화물들에 대해 온도변화에 따른 평형 CO 농도를 계산 및 비교하여 반응성 개선이 가능한 금속산화물을 선정하였다. 선정된 금속산화물을 NiO 계열 산소공여입자와 물리적으로 혼합하는 방법을 적용하여 고온 환원반응성 개선이 가능한지를 회분식 유동층 실험장치를 이용하여 측정 및 해석하였다. 900~1000 °C 범위에서 기존 NiO 계열 입자(OCN706-1100) 만을 사용한 경우에 비해 Co₃O₄ 계열 입자(Co₃O₄/CoAl₂O₄)를 10% 혼합한 경우가 연료전환율 및 CO₂ 선택도가 높게 나타났으며 환원반응 배출기체 중 CO의 농도가 감소하는 경향을 나타내어 Co₃O₄ 계열 산소공여입자를 함께 사용하는 방법으로 고온 환원반응성 개선이 가능함을 확인할 수 있었다.

Abstract – When we use NiO based particle as an oxygen carrier in a chemical looping combustion system, the fuel conversion and the CO₂ selectivity decreased with increasing reaction temperature within high temperature range (>900 °C) due to the increment of exhaust CO concentration from reduction reactor. To improve reduction reactivity at high temperature, the applicable metal oxide component was selected by calculation of the equilibrium CO concentration of metal oxide components. After that, feasibility of reduction reactivity improvement at high temperature was checked by using solid mixture of the selected metal oxide particle and NiO based oxygen carrier. The reactivity was measured and investigated using batch type fluidized bed. The solid mixture of Co₃O₄/CoAl₂O₄(10%) and OCN706-1100(90%) showed higher fuel conversion, higher CO₂ selectivity and lower CO concentration than OCN706-1100 (100%) cases. Consequently, we could conclude that improvement of reduction reactivity at high temperature range by adding some Co₃O₄ based oxygen carrier was feasible.

Key words: Chemical-Looping Combustion, Oxygen Carrier, Syngas, Solid Mixture, Reduction Reactivity Improvement

1. 서 론

새로운 천연가스, 합성가스 및 탄화수소계 기체연료의 연소 기술인 매체순환식 가스연소(CLC, Chemical-Looping Combustion) 기술은 공정 내에서 별도의 분리설비 없이 CO₂를 원천적으로 분리할

수 있고 thermal NOx의 발생이 적으며 발전효율이 높아 차세대 저공해-고효율 가스 발전기술로 관심을 얻고 있다[1-4].

Fig. 1에는 매체순환연소기의 기본 개념을 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 매체순환연소기는 두 개의 반응기로 구성되어 있으며 한 반응기에서는 산화반응이, 다른 반응기에서는 환원반응이 이루어지며 두 반응기 사이를 금속매체 입자(산소공여입자)가 순환하면서 산화반응기에서 얻은 산소를 환원반응기로 전달하게 된다. 매체순환연소기에는 다양한 연료가 사용될 수 있으나 최근 유가가 급

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: hjryu@kier.re.kr

[‡]이 논문은 서울과학기술대학교 손재익 교수의 장년을 기념하여 투고되었습니다.

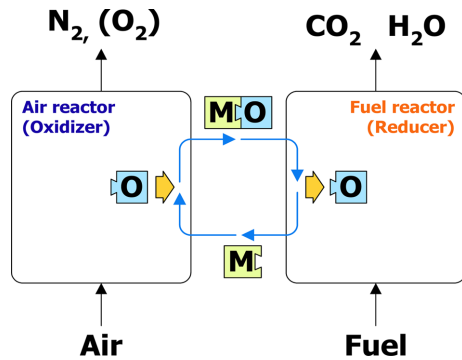


Fig. 1. Conceptual diagram of chemical-looping combustion system.

등하면서 값싼 저가 탄화수소(석탄, 중질산유, 코크스, 바이오매스)의 가스화에 의한 합성가스를 이용하는 방안과 함께 고체 연료(석탄)를 직접 이용하는 방안까지 다양하게 진행되고 있다. 매체순환 연소에서 석탄가스화 합성가스를 연료로 사용할 때, 주성분인 CO, H₂와 산소공여입자의 반응은 다음과 같다.

환원반응:



산화반응:



식에서 M은 금속, MO는 금속산화물을 나타내며, 식 (1)과 (2)에 나타난 바와 같이 환원반응기에서 합성가스의 연소에 의해 배출되는 기체는 이산화탄소와 수증기(H₂O) 뿐이므로 수증기를 응축하여 제거하면 고농도의 이산화탄소를 원천적으로 분리할 수 있다. 또한 산화반응의 경우 화염이 없는 조건에서 반응이 진행되므로 thermal NO_x의 발생이 적다[5]. 또한 매체순환식연소는 열효율이 차세대 발전방식과 비슷한 수준으로 높고[6], NO_x 발생이 적으며 환원반응기에서 CO₂를 고농도로 쉽게 분리할 수 있어 CO₂의 분리를 위한 에너지 소모량이 매우 적다[7].

일반적으로 합성가스를 제조하기 위한 가스화기는 고온, 고압조건에서 조업되므로 매체순환연소기 또한 고온, 고압 조건에서 조업하는 것이 경제성 면에서 유리하다. 하지만 매체순환연소기에 사용되는 산소공여입자의 반응성 해석과 관련한 기존의 연구들을 살펴보면 고온, 고압조건에서의 연구는 매우 제한적인 실정이다[8]. 한편 매체순환식 가스연소기의 최적 산소공여입자로 는 단위질량당 산소전달능력이 높고, 반응속도가 빠른 NiO 계열의 산소공여입자가 주로 사용되고 있다. 최근에 Park 등[9]은 가압 회분식 유동층 반응기에서 합성가스를 연료로 사용하여 배출기체 분석에 의해 대량생산된 NiO 계열 산소공여입자(OCN706-1100)의 산화/환원반응 반복 사용 가능성(재생성)을 확인하였으며, 매체순환연소 반응성에 미치는 온도, 압력 및 기체 체류시간의 영향을 측정 및 고찰한 바 있다. 이 보고에서 압력 및 기체 체류시간의 영향은 일반적인 경향을 나타내었으나, 900~1000 °C의 온도범위에서 반응온도가 증가할수록 연료전환율 및 CO₂ 선택도가 감소하는 경향을 나타내었으며 이와 같은 경향은 NiO 계열의 산소공여입자를 사용하였을 경우, 온도가 증가함에 따라 평균 CO 농도가 증가하기 때문으로 보고하였다. 즉,

온도가 증가함에 따라 평형상태에서 CO의 농도가 증가하므로 미반응 CO의 배출량이 증가하므로 연료전환율이 감소하고, 배출기체중 CO₂의 함량을 나타내는 CO₂ 선택도가 감소하는 것으로 해석하였다. 한편, Linderholm 등[10,11]은 메탄이 주성분인 천연가스를 연료로 사용하였을 경우에 대해 Park 등[9]의 보고와 유사하게 온도가 증가함에 따라 CO 배출농도가 증가하며, 이러한 경향은 온도증가에 따른 CO 평형농도의 증가경향과 유사하다고 보고하였다. 결과적으로 천연가스와 합성가스 모두에 대해 온도가 증가함에 따라 CO 평형농도가 증가하여 연료전환율 및 CO₂ 선택도가 감소하는 경향을 나타내게 되며, 이러한 반응성 저하는 전체 시스템의 성능에 악영향을 미치게 된다. 하지만, 현재까지 이러한 온도증가에 따른 반응성 저하 결과 및 원인만 분석되었을 뿐, 해결방안에 대한 연구는 미흡한 실정이다.

본 연구에서는 고온조건에서 환원반응성 저하를 해결하기 위한 접근방법으로, 합성가스를 연료로 사용하였을 때 산소공여입자의 주성분으로 사용할 수 있는 여러 가지 금속성분에 대한 평형조성을 계산하였으며, 이를 바탕으로 반응성 개선이 가능한 금속성분을 선정하였고 실험적으로 확인하고자 하였다.

2. 산소공여입자의 고온 환원반응성 저하 개선방법 도출

Fig. 2에는 Park 등[9]의 보고에서 산소공여입자로 OCN706-1100 입자를 사용하였을 때 900, 950, 1000 °C의 온도변화에 따른 환원/산화 반응실험 결과 및 온도변화에 따라 계산된 CO 평형농도를 나타내었다. 그림에서 연료전환율은 반응기에 주입된 기체 중 실제로 연소된 연료의 백분율을 의미하며 이 값이 높을수록 미반응 연료가 적다는 것을 의미한다. 연료전환율은 주입되는 기체와 배출되는 기체의 농도분포를 기준으로한 물질수지 해석을 통해, 주입되는 연료(CO, H₂)의 몰수와 반응에 의해 소모된 연료의 몰수를 계산하였으며, 다음의 식 (4)에 대입하여 결정하였다[9]. CO₂ 선택도(CO₂ selectivity)는 환원반응기에서 배출되는 기체 중에서 CO₂의 형태로 배출되는 기체의 백분율로 정의하였으며 식 (5)와 같이 계산하였다. CO₂ 선택도가 높을수록 산소공여입자의 반응성이 높고 CO₂의 원천분리가 가능하다는 것을 나타낸다. 식 (5)에서 C_{CO2}, C_{CO}, C_{CH4}, C_{H2}는 배출기체에 포함된 CO₂, CO, CH₄, H₂의 농도를 의미한다. 합성가스 연소 매체순환연소기에서 CO₂ 선택도가 100%가 아닌 경우 배출될 수 있는 기체에는 CO, H₂, CH₄ 등이 있으며 이 성분들의 농도가 높으면 환원반응의 연료전환율 및 CO₂ 선택도가 높지 않음을 알 수 있다. 또한 각 성분의 농도분석을 통해 연료전환율 및 CO₂ 선택도를 저하시킨 원인을 규명할 수 있으므로 각 성분의 농도분석이 필수적이다. 본 연구에서는 고체연료와 산소공여입자의 연소특성 해석을 위해 환원반응 동안 측정된 기체들(CO₂, CO, CH₄, H₂)의 농도값을 바탕으로 물질수지 해석을 통해 각 성분의 배출부피(Q_x)를 계산하였으며 이를 바탕으로 상대농도(relative concentration, R_x)를 계산하여 비교하였다. 각 배출기체에 대한 상대농도는 식 (6)과 같이 계산하였으며, 결과적으로 질소 및 수증기를 제외하고 기체분석기에서 측정된 CO₂, CO, CH₄, H₂ 농도 중 각 성분이 차지하는 백분율을 의미한다.

$$\text{Fuel conversion [\%]} = \frac{\text{moles of reacted fuel}}{\text{moles of input fuel}} \times 100 \quad (4)$$

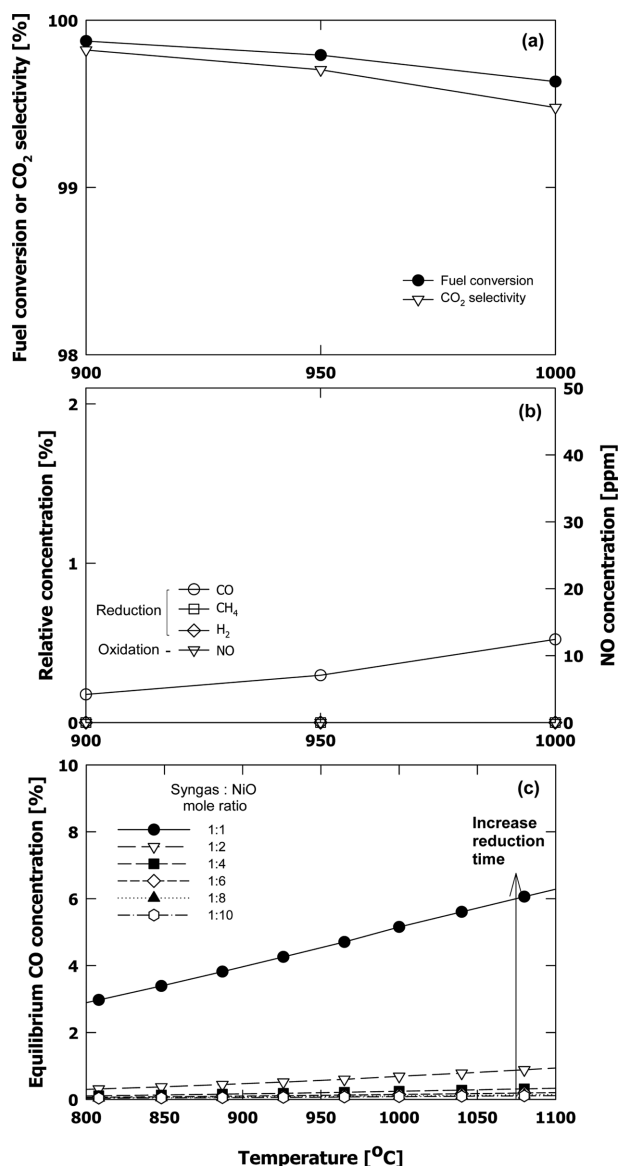


Fig. 2. Effect of temperature on (a) fuel conversion and CO₂ selectivity, (b) relative CO, CH₄, H₂, and NO concentration, (c) equilibrium CO concentration (adapted from Park et al. [9]).

$$S_{CO_2} = \frac{C_{CO_2}}{C_{CO_2} + C_{CO} + C_{CH_4} + C_{H_2}} \times 100 \quad (5)$$

$$R_x[\%] = \frac{Q_x}{Q_{CO_2} + Q_{CO} + Q_{CH_4} + Q_{H_2}} \times 100 \quad (6)$$

Fig. 2(a)에는 반응온도 변화에 따른 연료전환율과 CO₂ 선택도의 변화를 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 온도가 증가함에 따라 연료전환율 및 CO₂ 선택도가 감소하는 경향을 나타내었다. Fig. 2(b)에는 반응온도 변화에 따라 환원반응 과정에서 발생한 CO, CH₄, H₂ 농도의 변화 및 산화반응과정에서 발생한 NO 농도의 변화를 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 CH₄, H₂, NO의 경우는 모든 온도범위에서 검출되지 않았으나, CO의 경우에는 온도가 증가함에 따라 배출농도가 증가하는 경향을 나타내었다. 이와 같은 결과를 바탕으로 Park 등[9]은 Fig. 2(a)에서 반응온도가 증가함에 따라 연료전환율 및 CO₂ 선택도가 감소하는 원인이 Fig. 2(b)에 나타

난 바와 같이 반응온도가 증가함에 따라 CO 배출농도가 증가하기 때문으로 설명하였다. 또한 이와 같은 원인을 설명하기 위해 Fig. 2(c)와 같이 온도변화에 따른 CO의 평형농도를 HSC Chemistry 프로그램(Outokumpu Research Oy)에 의해 계산하여 나타내었다. 그림에서 매개변수로는 합성가스와 NiO의 몰비를 나타내었다. Park 등[9]의 연구와 같이 다량의 산소공여입자가 충전된 유동층에 합성가스가 공급되는 경우, 시간이 경과함에 따라 산소공여입자에 포함된 NiO가 Ni로 환원되므로 환원반응이 진행됨에 따라(환원반응시간이 증가함에 따라) 합성가스와 NiO의 몰비가 감소하는 조건으로 변화하게 된다. 그림에 나타난 바와 같이 모든 합성가스와 NiO 몰비 조건에서 온도가 증가함에 따라 평형상태에서의 CO 농도가 증가하는 경향을 나타내었으며 이러한 경향은 Fig. 2(b)에 나타난 온도변화에 따른 배출 CO 농도의 변화경향과 유사하다고 보고하였다. 한편, 그림에 나타난 바와 같이 합성가스 대비 NiO의 몰비가 적은 경우가 같은 온도에서 평형 CO 농도가 높게 나타났으며, 온도변화에 따른 CO 농도의 증가 기울기도 크게 나타나 산소공여입자의 고체전환율이 높은 경우(합성가스 대비 NiO의 몰비가 적은 경우)에는 온도증가에 따른 CO 농도 증가가 더 크게 나타날 것을 예측할 수 있었다.

본 연구에서는 Park 등[9]의 연구결과를 바탕으로 NiO계 산소공여입자의 반응성 저하를 해결하는 방법을 찾기 위해 먼저 산소공여입자의 금속산화물 성분 변화에 따른 고온조건에서의 CO 평형농도를 계산하여 보았다. Ryu와 Jin[12]은 매체순환식 가스연소에 적용하기 위한 산소공여입자의 금속산화물을 결정하기 위해 여러 가지 금속-금속산화물의 녹는점과 원자량(또는 분자량)을 비교하여 매체순환식 가스연소에 적용할 수 있는 금속성분의 후보물질로 Fe, Ni, Co, Cu, Mn 등을 선정하였다. 본 연구에서는 이와 같은 금속-금속산화물 반응쌍(산화상태-환원상태, Fe₂O₃ ↔ Fe₃O₄, NiO ↔ Ni, Co₃O₄ ↔ CoO, Cu₂O ↔ Cu, Cu₂O ↔ Cu, MnO₂ ↔ MnO, MnO₂ ↔ Mn₃O₄)에 대해 온도변화에 따른 평형 CO 농도를 계산하여 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서 각 금속-금속산화물의 평형농도 계산을 위해 고려된 산화 및 환원반응식을 Table 1에 나타내었다. Fig. 3에 나타난 평형 CO 농도는 Park 등[9]의 보고에 나타난 바와 같이 HSC Chemistry 프로그램(Outokumpu Research Oy)에 의해 계산하여 나타내었고 상압 조건에서 각 금속산화물과 합성가스의 몰비가 1:1인

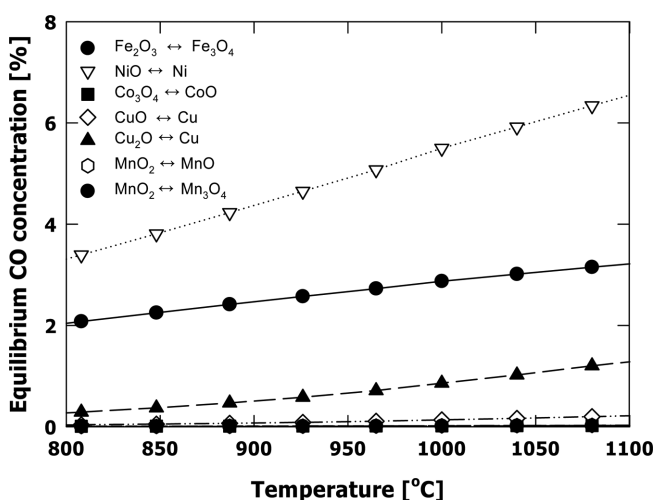


Fig. 3. Calculated equilibrium CO concentration with temperature for applicable metal or metal oxide components.

Table 1. Oxidation and reduction reactions of applicable metal or metal oxide components

Reduced and oxidized phase of oxygen carrier particles		Oxidation	Reduction
$\text{Fe}_3\text{O}_4 \leftrightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{O}_2 + 4\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow 6\text{Fe}_2\text{O}_3$		$\text{CO} + 3\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{Fe}_3\text{O}_4$ $\text{H}_2 + 3\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{Fe}_3\text{O}_4$
$\text{Ni} \leftrightarrow \text{NiO}$	$\text{O}_2 + 2\text{Ni} \rightarrow 2\text{NiO}$		$\text{CO} + \text{NiO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{Ni}$ $\text{H}_2 + \text{NiO} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Ni}$
$\text{CoO} \leftrightarrow \text{Co}_3\text{O}_4$	$\text{O}_2 + 6\text{CoO} \rightarrow 2\text{Co}_3\text{O}_4$		$\text{CO} + \text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CO}_2 + 3\text{CoO}$ $\text{H}_2 + \text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 3\text{CoO}$
$\text{Cu} \leftrightarrow \text{CuO}$	$\text{O}_2 + 2\text{Cu} \rightarrow 2\text{CuO}$		$\text{CO} + \text{CuO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{Cu}$ $\text{H}_2 + \text{CuO} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Cu}$
$\text{Cu} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{O}$	$\text{O}_2 + 4\text{Cu} \rightarrow 2\text{Cu}_2\text{O}$		$\text{CO} + \text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{Cu}$ $\text{H}_2 + \text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{Cu}$
$\text{Mn} \leftrightarrow \text{MnO}_2$	$\text{O}_2 + \text{Mn} \rightarrow \text{MnO}_2$		$2\text{CO} + \text{MnO}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + \text{Mn}$ $2\text{H}_2 + \text{MnO}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{Mn}$
$\text{Mn}_3\text{O}_4 \leftrightarrow \text{MnO}_2$	$\text{O}_2 + \text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow 3\text{MnO}_2$		$2\text{CO} + 3\text{MnO}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + \text{Mn}_3\text{O}_4$ $2\text{H}_2 + 3\text{MnO}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{Mn}_3\text{O}_4$

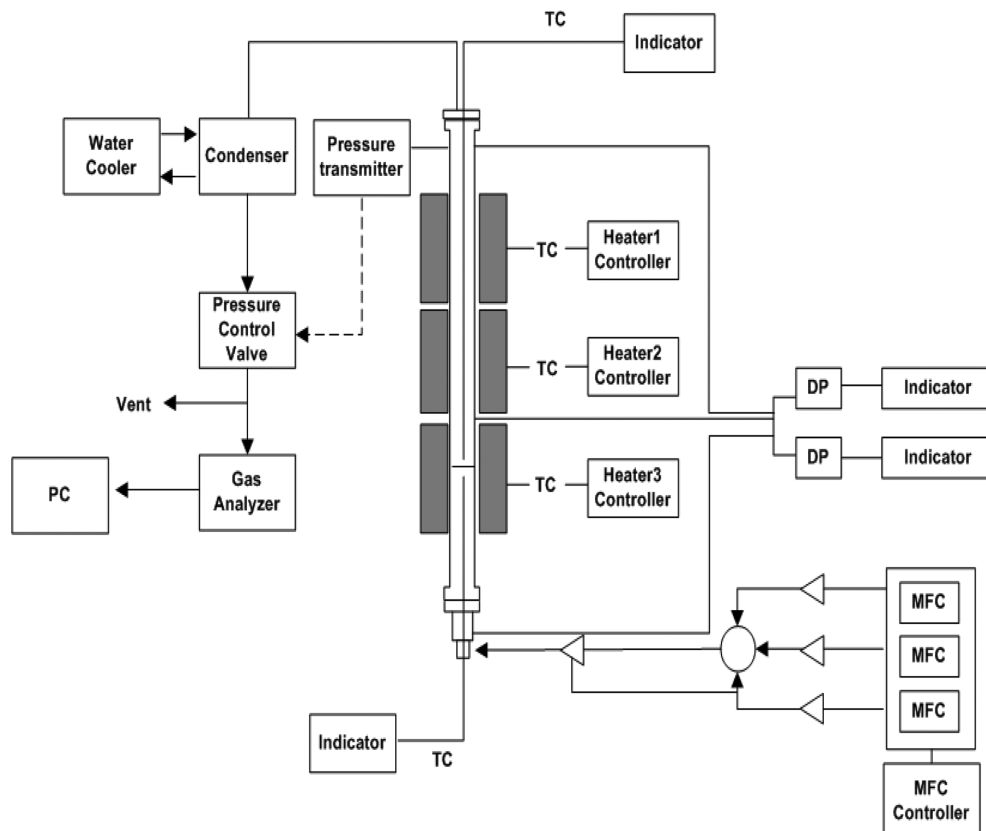
조건에서 계산하였다. Fig. 3에 나타난 바와 같이 NiONi , $\text{Fe}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$, $\text{Cu}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Cu}$, $\text{CuO} \leftrightarrow \text{Cu}$, $\text{Co}_3\text{O}_4 \leftrightarrow \text{CoO}$, $\text{MnO}_2 \leftrightarrow \text{MnO}$, $\text{MnO}_2 \leftrightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4$ 의 순으로 평형상태의 CO 농도가 감소하는 경향을 나타내었다. 하지만 Ryu와 Jin[12]의 보고에 나타난 바와 같이 Mn 계열 산소공여입자의 경우 Mn의 분자량이 크므로 다른 입자들에 비해 단위 질량의 산소를 전달하기 위해 필요한 산소공여입자의 소요 무게가 많으며 고체순환에 어려움이 있고, 반응성도 낮은 단점이 있다. 따라서 본 연구에서는 실제적으로 매체순환식 가스연소기에 사용 가능한 산소공여입자들 중 Co 계열 산소공여입자의 평형 CO 농도가 가장 낮은 것으로 고려하였다.

본 연구에서 NiO 계열 산소공여입자의 고온 환원반응성 저하 개

선방법으로는 반응기에 NiO 계열의 산소공여입자와 Co 계열 산소공여입자를 혼합하여 장입하는 방법을 고려하였다. 다른 방법으로는 산소공여입자의 제조단계에서부터 NiO와 Co_3O_4 가 혼합되어 있는 double metal oxygen carrier를 제조하는 방법을 사용할 수 있으나, 최적 Co_3O_4 성분의 최적 혼합비가 합성가스의 조성에 따라 달라질 수 있으므로, 보다 간편한 방법인 물리적인 혼합 방법을 선택하여 실험하였다.

3. 실험

본 연구에서는 Park 등[9]의 보고와 동일한 반응기 및 동일한 조

**Fig. 4. Schematic of a pressurized fluidized bed reactor.**

건에서 NiO 계열의 산소공여입자와 Co_3O_4 계열의 산소공여입자를 혼합하여 사용하는 방법을 사용하여 Co_3O_4 입자의 첨가에 의한 고온 환원 반응성 개선 여부를 확인하였으며, Park 등[9]의 실험결과와 비교하였다.

3-1. 실험장치

Fig. 4에는 Park 등[9] 및 본 연구에서 사용된 가압 회분식 유동층 반응기의 개략도를 나타내었다. 반응기는 기포유동층의 형태의 주 반응기, 반응기체 주입을 위한 질량유량계(MFC)와 MFC controller 등의 기체 주입장치, 반응기 내부온도 제어를 위한 3개의 전기 히터 및 온도조절기, 반응기 내부온도 측정을 위한 열전대(thermocouple, K-type)와 온도표시기, 유동층의 압력강하 측정을 위한 차압형 압력표시기, 반응기로부터 배출된 기체에 포함된 수분의 응축을 위한 냉각장치, 반응기 내부 압력제어를 위한 압력측정기(pressure transmitter) 및 압력조절밸브(pressure control valve), 배출기체의 농도분석을 위한 기체 분석기, 전체 반응기의 제어 및 데이터 수집을 위한 PLC 및 PC 등으로 구성되어 있다.

주 반응기인 기포 유동층은 내경 0.054 m, 두께 0.0095 m, 총 높이 1.64 m의 인코넬(inconel)로 제작하였으며, 같은 재료로 제작된 플레넘(plenum)은 내경 0.054 m, 두께 0.0033 m, 높이 0.14 m이다. 플레넘과 기포 유동층 사이에 위치하는 기체 분산판(gas distributor)은 기포 유동층 내부로 삽입되도록 하였다. 결과적으로 분산판으로부터 기체 출구까지의 높이는 1.1 m이다. 유동화 기체는 가스미터로 보정된 질량유량계(MFC, 5850E, Brooks instruments)와 MFC controller(GMATE 2000, LOKAS automation Co.)를 통해 분산판으로부터 0.45 m 아래에 위치한 수평관을 통해 주입하였다. 기체분배기(gas distributor)는 0.5 mm의 구멍이 사각피치로 21개 뚫려있는 다공판(perforated plate) 형태로 설치하였다. 분산판을 기준으로 하부 0.45 m와 상부 0.01 m에 위치한 압력탭을 이용하여 분산판 압력강하를 측정하였고, 분산판 상부 0.01 m와 0.99 m에 위치한 압력탭을 이용하여 유동층 내부의 압력강하를 측정하였다. 분산판과 유동층의 압력강하는 차압형 압력변환기(differential pressure transducer)를 이용하여 측정하였다. 유동층 내부의 온도는 반응기 상부에서 열전대(K-type)를 삽입하여 분산판으로부터 높이 0.03 m에서 측정하였다. 배출기체에 포함된 수증기의 응축을 위해 직경 0.158 m, 두께 0.0034 m, 높이 0.5 m인 응축기를 사용하였다. 가압조건에서 유동층 내부의 압력조건 유지를 위해 압력조절밸브(VM-4100, YTC Co.)를 사용하였으며, 반응기 상부에 설치된 압력측정기로부터 측정된 압력을 기준으로 밸브를 조절하여 반응기 내부 압력이 일정하게 조절되도록 하였다. 배출기체의 농도 분석을 위해 CO , CO_2 , CH_4 , H_2 , NO , O_2 농도를 실시간으로 분석할 수 있는 전용 기체분석기(ABB, Advanced Optima)를 사용하였으며 각 실험조건에서 측정된 온도, 압력, 압력강하, 유량 및 기체농도는 PLC를 거쳐 실시간으로 PC에 저장되었다.

3-2. 산소공여입자

본 연구에서 NiO 계열의 산소공여입자로는 기존 연구[13,14]에서 최적의 산소공여입자로 선정되었으며 Park 등[9]의 보고에서 사용된 OCN706-1100 입자를 사용하였다. 입자명으로 사용된 OCN706-1100에서 OC는 산소공여입자(Oxygen Carrier)의 약자이며, N은 NiO 계열 금속산화물, 70은 NiO의 무게함량을 의미하고, 6은 여섯 번째로 제조된 입자, 1100은 소성온도를 의미한다. Co_3O_4 계열의 산소공여입자로는 기존 보고[15,16]에서 비교적 우수한 반응성을 나타낸 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoAl}_2\text{O}_4$ 입자를 사용하였다. OCN706-1100 입자와 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoAl}_2\text{O}_4$ 입자에 대한 금속산화물 함량, 성분, 제조방법 및 벌크밀도를 요약하여 Table 2에 나타내었다. Co_3O_4 계열 산소공여입자 첨가에 의한 고온 환원 반응성 개선 여부를 확인하기 위해 두 가지 산소공여입자를 혼합하여 사용하였으며, OCN706-1100 입자와 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoAl}_2\text{O}_4$ 입자의 혼합비는 9:1로 선정하였다.

3-3. 실험방법

본 절에서 실험방법은 다른 실험들의 기준조건인 900 °C 조건을 기준으로 설명하고자 한다. 실험에 앞서 먼저 가압 유동층 반응기에 0.4 m 높이로 산소공여입자를 장입한 후 공기를 주입하면서 900 °C 까지 상승시켰다. 온도가 상승하는 동안 주입되는 공기는 유동화기체의 역할을 할 뿐만 아니라 반응기 내부의 산소공여입자를 완전히 산화시키는 역할을 함께 하게 된다. 반응기 내부의 온도가 원하는 온도까지 상승하면 주입하던 공기를 N_2 로 교체하여 반응기 내부의 다른 기체들을 제거하였다. Purge 과정 동안 온라인 기체분석기를 이용하여 CO , CO_2 , CH_4 , H_2 , NO , O_2 등의 기체농도를 측정하였으며 모든 기체가 검출되지 않는 조건을 완전한 purge 조건(full purge condition)으로 고려하였다. 이후 환원반응기체(모사합성가스 0.85 $\text{NL/min} + \text{N}_2$ 1.15 NL/min)를 주입하여 10분 동안 환원반응을 수행하였다. 본 연구에 사용된 모사합성가스(simulated syngas, $\text{H}_2 : \text{CO}_2 : \text{CO} = 29.4 : 1.51 : 65.0$, N_2 balance)는 Shell사의 석탄 가스화기에서 배출되는 합성가스의 조성($\text{H}_2 : \text{CO}_2 : \text{CO} = 28.4 : 1.5 : 63.4$)과 유사한 값으로 선정하였다[17]. 환원반응 후 주입기체

Table 3. Summary of experimental conditions

Item	Descriptions or conditions		
Particle	OCN706-1100 + $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoAl}_2\text{O}_4$		
Weight [g]	1358.1 + 150.9 (9 : 1)		
Bulk density [g/cm^3]	1.583		
Bed height [m]	0.4		
Pressure [bar]	1		
Reaction time [min]	[Reduction/Purge*/Oxidation/Purge*]=10/-/30/-		
Temperature [°C]	900	950	1000
Purge gas [NL/min]	$\text{N}_2(2.0)$	$\text{N}_2(1.92)$	$\text{N}_2(1.85)$
Reduction gas, Syngas + N_2 [NL/min]	0.85 + 1.15	0.85 + 1.07	0.85 + 1.0
Oxidation gas [NL/min]	Air(2.0)	Air(1.92)	Air(1.85)

*: up to full purge condition

Table 2. Summary of oxygen carrier particle's characteristics

Particle	Metal oxide wt. %	Component		Preparation methods	Bulk density [g/cm^3]
		Metal oxide	Supporter		
OCN706-1100	70	NiO	Confidential	Spray drying	1.651
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoAl}_2\text{O}_4$	70	Co_3O_4	CoAl_2O_4	Coprecipitation Impregnation	1.087

를 합성가스에서 질소로 교체하여 완전하게 purge 하였으며 다시 기체를 질소에서 공기로 교체하여 산화반응을 수행하였다. 산화반응은 기체분석기에서 측정된 산소의 농도가 증가한 후 일정해져서 공기 중의 산소농도와 같아질 때 까지 수행하였다. 온도변화에 따른 유속 및 반응물 몰수의 변화를 배제하기 위해 질소의 유량을 변

화시켜 동일한 유속과 합성가스 몰수를 유지할 수 있도록 하였다. 자세한 실험조건 및 반응온도는 Table 3에 나타내었다. 본 연구의 모든 실험은 상압에서 수행하였다. 환원 및 산화반응 동안 시간변화에 따른 각 성분의 농도변화는 기존 보고[16]에 그림과 함께 자세히 설명되어 있다.

4. 고온 환원반응성 개선 실험결과

Fig. 5에는 Park 등[9]의 보고에 나타난 OCN706-1100 산소공여 입자만을 사용하였을 경우와 본 연구에 의해 OCN706-1100 입자에 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoAl}_2\text{O}_4$ 입자를 10% 혼합하였을 때 온도변화에 따라 측정된 연료전환율, CO_2 선택도 및 배출기체 중 CO의 농도를 비교하여 나타내고 있다. 그림에 나타난 바와 같이 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoAl}_2\text{O}_4$ 입자를 10% 혼합하였을 경우 OCN706-1100 입자만을 사용했을 경우에 비해 본 실험의 모든 온도범위에서 연료전환율과 CO_2 선택도가 높아지는 경향을 나타내었으며 배출기체중의 CO 농도가 감소하는 경향을 나타내어, 고온에서의 반응성이 개선되는 것으로 나타났다. Table 4에는 OCN706-1100 산소공여입자만을 사용하였을 경우와 OCN706-1100 입자에 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoAl}_2\text{O}_4$ 입자를 10% 혼합하였을 경우에 대해 환원반응동안 측정된 연료전환율, CO_2 선택도, CO, CH_4 , H_2 평균배출농도 및 산화반응동안 측정된 평균 NO 농도를 나타내었다. 표에 나타난 바와 같이 두 경우 모두 모든 온도조건에서 CH_4 , H_2 , NO는 검출되지 않았다. 결과적으로 Fig. 5(c)에 나타난 바와 같이 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoAl}_2\text{O}_4$ 산소공여입자의 첨가에 의해 환원반응 동안 배출되는 CO 농도가 감소하였으며 이로 인해 연료전환율 및 CO_2 선택도가 증가하는 경향을 나타내었다. 이와 같이 Co_3O_4 계열 산소공여입자의 첨가에 의해 반응성 개선이 확인되었으나, 최적 혼합비에 대해서는 각 연료와 합성가스의 조성별로 보다 세밀한 연구가 필요한 것으로 사료된다.

5. 결 론

NiO 계열 산소공여입자에 대해 고온 환원반응성 저하 현상을 해결하기 위한 방법으로 다른 산소공여입자를 혼합하는 방법을 고찰하였으며 실험적으로 확인하였다. 본 연구에서 얻어진 결론을 요약하면 다음과 같다.

(1) 기존 연구에서 산소공여입자 후보군으로 분류된 Fe, Ni, Cu, Co, Mn 금속-금속산화물에 대해 가능한 산화-환원 반응쌍을 선정하였으며 Gibbs free energy minimization method에 의해 고온조건에서 평형 CO 농도를 계산 및 비교하였다. 실제적으로 사용 가능한 산소공여입자 중 Co_3O_4 계열 산소공여입자의 평형 CO 농도가 가

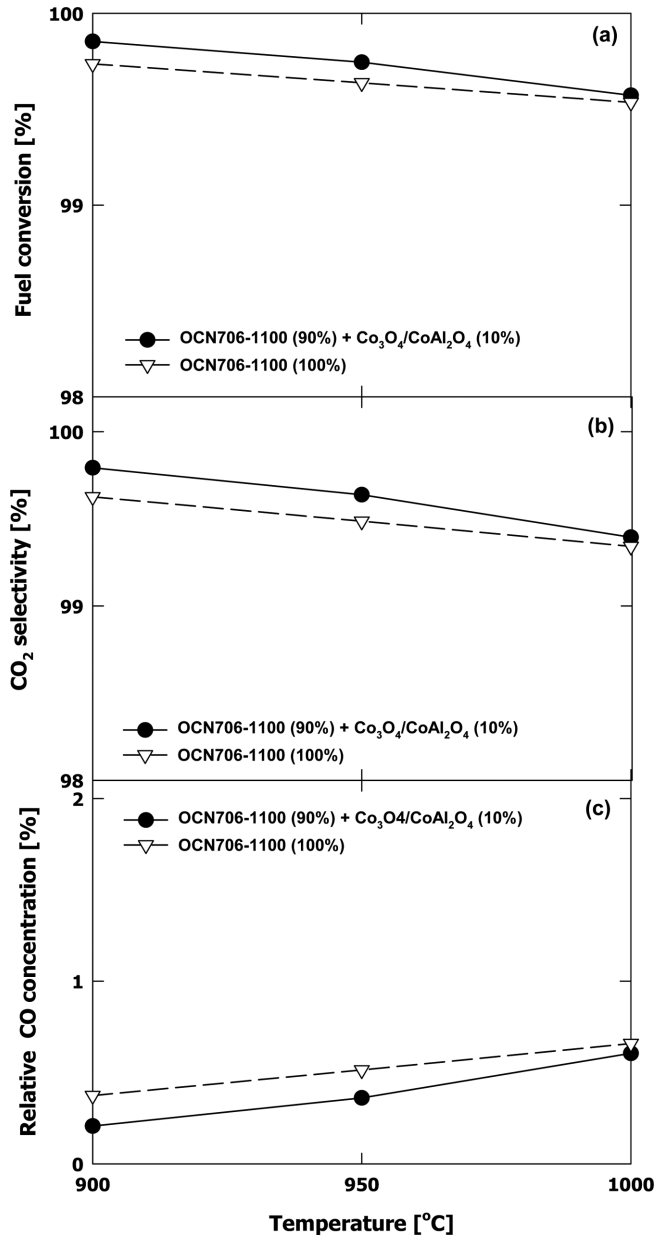


Fig. 5. Comparison of (a) fuel conversion, (b) CO_2 selectivity, (c) relative CO concentration with temperature.

Table 4. Summary of experimental results

Particle name	OCN706-1100			OCN706-1100 (90%) + $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoAl}_2\text{O}_4$ (10%)		
Temperature [°C]	900	950	1000	900	950	1000
Fuel conversion [%]	99.74	99.64	99.54	99.85	99.74	99.57
CO_2 selectivity [%]	99.63	99.49	99.34	99.79	99.64	99.39
Relative CO concentration [%]	0.37	0.51	0.66	0.21	0.36	0.61
Relative CH_4 concentration [%]	0	0	0	0	0	0
Relative H_2 concentration [%]	0	0	0	0	0	0
NO concentration [ppm]	0	0	0	0	0	0

장 낮게 나타났으며 이 결과를 바탕으로 고온 환원반응성 개선을 위한 방안으로 Co_3O_4 계열의 산소공여입자를 함께 혼합하여 사용하는 방법을 고려하였으며 실험적으로 확인하였다.

(2) 900, 950, 1000 °C에서 Co_3O_4 계열의 산소공여입자를 혼합하여 사용한 경우가 NiO 계열의 산소공여입자만을 사용한 경우에 비해 연료전환율과 CO_2 선택도가 높게 나타났으며 배출 CO 농도가 낮게 나타났고 CH_4 , H_2 , NO는 두 경우 모두 배출되지 않아 Co_3O_4 계열 산소공여입자의 첨가에 의한 환원반응성 개선을 확인할 수 있었다.

(3) Co_3O_4 계열 산소공여입자의 첨가에 의한 고온 환원 반응성 개선은 확인되었으나, 최적 혼합비에 대해서는 각 연료와 합성가스의 조성별로 보다 세밀한 연구가 필요한 것으로 사료되었다.

감 사

본 연구는 한국에너지기술연구원 주요사업의 일환으로 수행되었습니다. 연구비 지원에 감사드립니다.

사용기호

C_x : Gas concentration of component x [%]

Q_x : Total volume of component x [N]

R_x : Relative concentration of component x [%]

S_{CO_2} : CO_2 selectivity [%]

참고문헌

1. Figueroa, J. D., Fout, T., Plasynski, S., McIlvried, H. and Srivastava, R. D., "Advances in CO_2 Capture Technology-The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program," *Int. J. of Greenhouse Gas Controls*, **2**, 9-20(2008).
2. Ryu, H. J., "CO₂-NO_x Free Chemical-Looping Combustion Technology," KOSEN report, available on <http://www.kosen21.org> (2003).
3. Ryu, H. J., Kim, Y. J., Park, Y. S. and Park, M. H., "Reaction Characteristic of Coal and Oxygen Carrier Particle in a Thermogravimetric Analyzer," *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, **22**(2), 213-222(2011).
4. Ryu, H. J., Hyun, J. S., Kim, Y. J., Park, Y. S. and Park, M. H., "Chemical Looping Combustion Characteristics of Coal and Char in a Batch Type Fluidized Bed Reactor," *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, **22**(6), 884-894(2011).
5. Akai, M., Kagojo, T. and Inoue, M., "Performance Evaluation of Fossil Power Plant with CO_2 Recovery and Sequestering System," *Energy Convers. Mgmt*, **36**(6-9), 801-804(1995).
6. Wolf, J., Anheden, M. and Yan, J., "Comparison of Nickel- and Iron-based Oxygen Carriers in Chemical-Looping Combustion for CO_2 Capture in Power Generation," *Fuel*, **84**, 993-1006(2005).
7. Ishida, M. and Jin, H., "A New Advanced Power-Generation System Using Chemical-Looping Combustion," *Energy*, **19**(4), 415-422(1994).
8. Ryu, H. J., Jin, G. T., Jo, S. H. and Bae, D. H., "Comparison of Operating Conditions for Natural Gas Combustion and Syngas Combustion in a 50 kWth Chemical-Looping Combustor," *Theor. Appl. Chem. Eng.*, **12**(2), 259(2006).
9. Park, S. S., Lee, D. H., Choi, W. K., Ryu, H. J. and Rhee, Y. W., "Syngas Combustion Characteristics of Oxygen Carrier Particle in a Pressurized Fluidized Bed Reactor," *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, **23**(1), 83-92(2012).
10. Linderholm, C., Mattisson, T. and Lyngfelt, A., "Long-term Integrity Testing of Spray-dried Particles in a 10 kW Chemical-looping Combustor Using Natural Gas as Fuel," *Fuel*, **88**, 2083-2096(2009).
11. Linderholm, C., Jerndal, E., Mattisson, T. and Lyngfelt, A., "Investigation of NiO-based Mixed Oxides in a 300-W Chemical-Looping Combustor," *Chem. Eng. Res. Des.*, **88**, 661-672(2010).
12. Ryu, H. J. and Jin, G. T., "Criteria for Selection of Metal Component in Oxygen Carrier Particles for Chemical-looping Combustor," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **42**(5), 588-597(2004).
13. Baek, J. I., Ryu, J. H., Lee, J. B., Eom, T. H., Kim, K. S., Yang, S. R. and Ryu, C. K., "Highly Attrition Resistant Oxygen Carrier For Chemical Looping Combustion," *Energy Procedia*, **4**, 349-355(2011).
14. Ryu, H. J., Kim, K. S., Park, Y. S. and Park, M. H., "Natural Gas Combustion Characteristics of Mass Produced Oxygen Carrier Particles for Chemical-looping Combustor In a Batch Type Fluidized Bed Reactor," *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, **20**(2), 151-160(2009).
15. Ryu, H. J. and Jin, G. T., "Reactivity and Attrition Resistance of Three Oxygen Carrier Particles for Chemical-looping Combustor," *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, **15**(3), 208-219(2004).
16. Ryu, H. J., Shun, D., Bae, D. H. and Park, M. H., "Syngas Combustion Characteristics of Four Oxygen Carrier Particles for Chemical-looping Combustion in a Batch Fluidized Bed Reactor," *Korean J. Chem. Eng.*, **26**(2), 523-527(2009).
17. Han, G. B., Park, N. K., Ryu, S. O. and Lee, T. J., "The Reactivity for the SO_2 Reduction with CO and H_2 over Sn-Zr Based Catalysts," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **44**(4), 356-362(2006).