

매체순환 방식 연소기의 산소 carrier 입자 특성

송광섭, 조성준, 정남조, 유상필, 유인수
한국에너지기술연구원 촉매연소연구센터

Characteristics of Oxygen Carrier Particle in a Chemical Looping Combustor

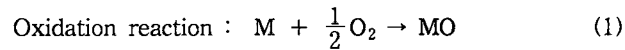
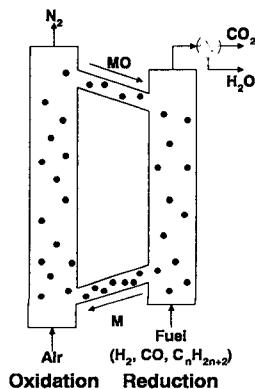
K. S. Song, S. J. Cho, N. J. Chung, S. P. Yu and I. S. Ryu
Catalytic combustion Research Center, Korea Institute of Energy Research

1. 서론

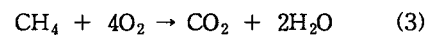
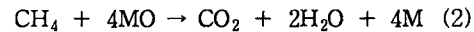
산업화에 따른 화석연료의 사용증가로 인하여 지구온난화를 일으키는 물질로 알려진 이산화탄소와 산성비의 주범인 NOx의 배출이 증가하고 있다. 공해물질인 CO₂와 NOx의 배출을 줄이기 위해 세계 각국에서 많은 기술이 개발되었으나, 보다 효율이 좋은 새로운 기술의 개발을 위해 연구가 꾸준히 진행되고 있다. 이와 같은 연구의 일환으로 매체순환 방식의 연소(Chemical-Looping Combustor, CLC) 라는 새로운 개념의 연소방식이 일본을 중심으로 1983년부터 꾸준히 연구되고 있다.

매체순환 방식의 연소기술은 연소반응을 산화반응과 환원반응으로 나누고, 두 반응이 각각 다른 반응기에서 이루어지도록 한 것이다(Fig. 1 참조). 즉, 산화영역에서는 식(1)과 같이 금속입자가 공기와 반응하여 산화되고, 환원영역에서는 식(2)에 나타낸 바와 같이 산화된 금속입자는 가스연료와 반응하여 환원되고, 연료는 산화물의 산소와 반응하여 CO₂와 H₂O가 된다. 이 두 개의 반응이 합해져서 식(3)과 같이 연소반응이 되며, 금속은 이 반응에서 순환되면서 산소를 전달하는 역할과 산화반응에서 얻은 열을 환원반응에 전달하는 역할을 한다. 이와 같이 산화반응과 환원반응을 분리함으로써, 고온 연소에 발생하는 NOx를 원천적으로 억제할 수 있고, 환원반응에서 CO₂와 물만 생성되므로 발생된 CO₂를 쉽게 분리 농축하여 활용할 수 있다.

매체순환 연소기에서 금속(금속산화물) 입자는 연소반응에 필요한 산소를 공급하고, 열을 전달하는 중요한 매체로서 시스템의 설계와 제어에 중요한 역할을 한다. 순환매체로 사용하기 위해서는 금속이 산화·환원되기 쉽고, 증기압이 높아 반복사용에 따른 휘발 또는 소결이 적어야 한다.



Reduction reaction :



M : Metal, MO : Metal Oxide

Fig. 1 Chemical-looping combustion. MO/M denote recirculated oxygen carrier material.

최적의 순환매체를 선정하기 위해 다양한 물질(NiO/YSZ, NiO/NiAl₂O₄, 및 Al₂O₃에 담지된 NiO, Fe₂O₃, CoO 등)에 대한 산화·환원반응 특성이 연구되었지만, 아직도 순환매체의 소결 현상과 탄소 증착을 줄이기 위해 연구가 계속되고 있다. Hexaaluminate (LaAl₁₁O₁₈)는 고온에서 열 안정성이 뛰어난 것으로 잘 알려진 바[7], 본 연구에서는 새로운 형태의 순환매체로 NiO/LaAl₁₁O₁₈를 제조하여 금속의 담지 형태에 따른 열 안정성을 분석하고, 산화 및 환원 반응 특성을 분석하였다.

2. 순환매체의 제조 및 특성분석

본 연구에서는 Hexaaluminate 지지체에 니켈을 담지하여 순환매체를 제조하였는데, 지지체로 사용된 Hexaaluminate는 고온 연소촉매로 널리 사용되고 있다. 본 연구에 사용된 지지체는 Surfactants (CTACl, SE-30, Triton X-100)를 이용하여 만들었는데, 이 방법은 초기 제조방법인 졸겔법에 비해 제조가 간단하여 비용이 매우 저렴한 것으로 알려져 있다. 이것의 제조방법은 문헌[6]에 자세히 서술되어 있는데, 간단히 서술하면 다음과 같다. 상온에서 규정량의 La(CH₃COO)₂·xH₂O를 25wt% CTACl 용액에 넣어 겔을 만든 다음, 잘 교반 하면서 알루미늄졸을 천천히 넣고, 충분히 혼합되도록 30분 동안 추가 교반을 해준다. 상온에서 초음파로 처리해 준 뒤, 100℃에서 24시간 동안 건조한다. 이것을 550℃에서 6시간 동안 소성해 준 다음, 1200℃에서 6시간 동안 다시 소성 하여 Hexaaluminate를 제조하였다.

순환매체 입자(산소carrier)는 함침법(impregnation method)로 제조하였다. Ni(NO₃)₂ 수용액에 규정량의 Hexaaluminate(LaAl₁₁O₁₈) 분말을 넣어 담지한 다음, 100℃에서 24시간 동안 건조하고 1000℃에서 4시간 동안 소성 하였다. 니켈의 담지량이 많은 경우(30wt% 이상) 한번에 니켈을 모두 담지 시키면 LaAl₁₁O₁₈에 담지된 니켈이 비 균일해졌다. 이와 같이 니켈이 비 균일하게 담지 되는 것을 줄이기 위하여 담지량이 30wt% 이상인 경우에는 여러 번 반복하여 담지 하였다. 즉, 한번의 담지 과정에 니켈이 10wt% 담지 되도록 하고, 이 과정을 반복하여 원하는 담지량이 되도록 하였다.

NiO/LaAl₁₁O₁₈에서 NiO와 NiAl₂O₄의 확인 및 입자 크기는 X-ray diffraction (Rigaku Miniflex) pattern으로부터 계산하였다. 산화 및 환원반응 특성은 열중량분석(TGA 2950, TA Instrument)을 이용하여 측정하였다. 환원반응은 5.6% H₂/Ar 가스를 100 ml/min으로 흘려보내고, 가열속도 10 °C/min로 온도를 올리면서 시료의 무게변화를 측정하여 분석하였다. 산화반응은 TGA에서 환원된 시료를 이용하여 측정하였으며, 분위기 가스를 공기로 바꾼 것 이외에 다른 조건은 환원반응과 같다.

3. 결과 및 고찰

표면적이 넓어 촉매의 지지체로 많이 사용되고 있는 알루미늄은 소성온도에 따라 상이 변하면서 표면적도 변하는데, 1000℃ 이상 온도에서는 표면적이 아주 낮아 지지체로 사용할 수 없다. 하지만, Hexaaluminate는 소성온도의 증가에 따른 표면적의 변화가 매우 적으며, 1300℃ 이상 온도에서도 높은 표면적을 유지하는 것으로 알려져 있다. Fig. 1은 Surfactants (CTACl, SE-30, Triton X-100)를 이용하여 제조한 Hexaaluminate를 γ -Al₂O₃와 비교하여 소성온도의 변화에 따른 X-ray diffraction pattern을 측정하여 나타낸 것이다. 그림에서 보 인바와 같이 Surfactants를 이용하여 제조한 지지체를 1200℃에서 6시간 동안 소성하면 열적으로 안정한 Hexaaluminate phase가 얻어진 반면, γ -Al₂O₃를 같은 방법으로 소성하면 θ -aluminate로 됨을 알 수 있다. 따라서 Surfactants를 이용하여 제조한 Hexaaluminate는 1200℃에서 6시간 동안 소성하여도 비표면적이 약 50 m²/g 정도 된다. 이와 같이 Hexaaluminate는 온도 변화에 따른 비표면적의 변화가 적어 산소 carrier매체의 지지체로 유용하게 사용될 수 있을 것 같다.

Fig. 2는 Hexaaluminate에 40wt% 니켈을 담지한 매체의 X-ray diffraction pattern을 나타낸 것이다. XRD peak 분석에서 보인 바와 같이 담지된 니켈은 여러 가지 형태로 존재함을 알 수 있다. 일부가 $\text{NiAl}_{10}\text{O}_{16}$ 형태와 니켈 금속형태로 존재함을 보여주고 있지만, 대부분의 니켈이 NiO 또는 NiAl_2O_4 (spinel) 형태로 존재하고 있음을 알 수 있다. Jin 등[4]은 NiO 가 NiAl_2O_4 (spinel)을 지지체로 하여 결합되어 있을 때, 가장 좋은 산화/환원 특성을 보인다고 보고한 바 있다. 이와 같이 Hexaaluminate는 고온에서 높은 비표면적을 제공하고, 니켈이 담지 되었을 때 NiO 의 산화/환원 특성을 향상시키는 NiAl_2O_4 가 형성되므로, 산소 carrier 매체의 지지체로 적합하다고 판단된다.

순환매체에서 산소 carrier의 역할은 니켈이 하기 때문에 가능한 범위에서 Hexaaluminate에 니켈이 많이 담지 되어야만 좋다. 지지체에 담지 되는 니켈의 양이 적을 때에는 비교적 균일하게 담지 되지만, 니켈의 양이 증가하면 균일하게 담지 하는 것이 매우 힘들다. Fig. 3은 니켈의 담지량이 20wt%, 30wt%, 40wt%인 $\text{NiO}/\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ 매체의 담지 방법에 따른 XRD pattern의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보인 바와 같이 반복하여 담지한 매체의 peak가 한번에 담지한 매체의 peak보다 높이도 작고 폭도 넓게 나타나고 있으며, 담지량이 증가할수록 담지 방법의 차이에 기인한 peak의 변화가 크다. 한편, 담지된 금속 입자의 크기는 XRD pattern의 폭과 높이로부터 유추할 수 있다. 니켈의 담지량 변화와 두 가지 방법으로 제조한 $\text{NiO}/\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ 매체의 XRD pattern으로부터 FWHM을 계산하여 Fig. 4에 나타내었다. 일반적으로 지지체에 담지된 금속 입자의 크기는 FWHM에 반비례하는 것으로 알려져 있다. 그림에서 보인 바와 같이 10wt%씩 담지량의 증가시켜 제조한 매체의 금속 입자의 크기가 한번에 담지 시켜 제조한 매체보다 입자의 크기가 작고, 니켈이 30wt% 담지 되었을 때 금속입자의 크기가 가장 작음을 알 수 있다.

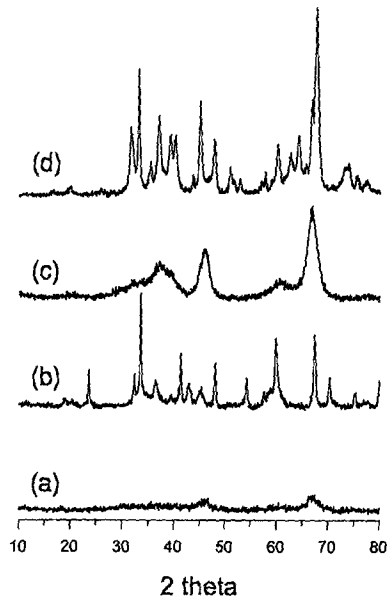


Fig. 1 X-ray diffraction patterns.

- (a) $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ heated at 600°C for 6 h,
- (b) $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ heated at 1200°C for 6 h,
- (c) Al_2O_3 heated at 600°C for 6 h
- (d) Al_2O_3 heated at 1200°C for 6 h..

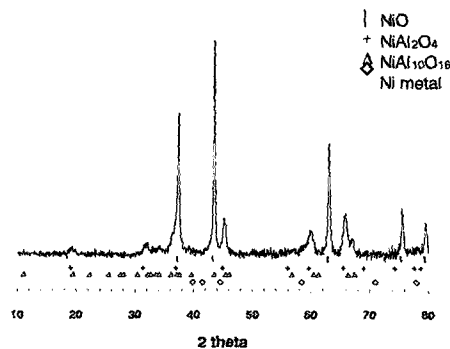


Fig. 2 X-ray diffraction pattern of the 40 wt% Ni supported sample.

NiO/LaAl₁₁O₁₈ 매체에서 니켈의 수소에 대한 환원반응 특성을 TGA로 분석하여 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서 보인 바와 같이 Hexaaluminate에 담지된 NiO는 400-650°C에서 저온(1차) 환원반응이 일어나고, 800-1000°C에서 고온(2차) 환원반응이 일어남을 알 수 있다. 이것은 X선 회절 분석에서 니켈이 NiO와 NiAl₂O₄(spinel) 형태로 대부분 존재한다고 한 것과 일치하며, 1차 환원되는 것은 니켈이 NiO 형태로 존재하는 것이 환원되는 것이라 판단된다.

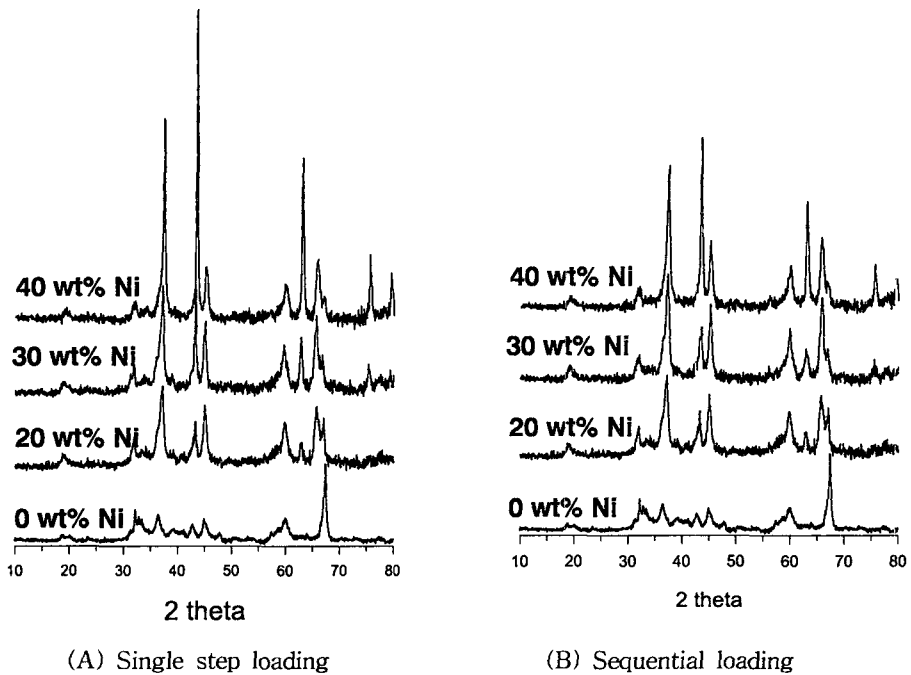


Fig. 3 Change of XRD patterns as a function of Ni loading.
(calcination at 1000°C for 4 hr)

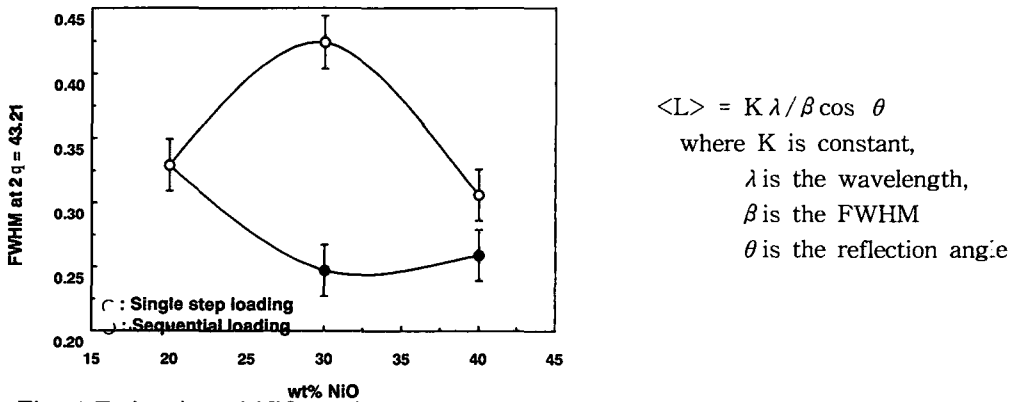


Fig. 4 Estimation of NiO particle size as a function of Ni loading.

Fig. 5 에서는 니켈이 30wt% 담지된 매체에 대한 환원 특성을 보여주고 있다. 본 보에 담지량과 담지방법이 다른 순환매체의 환원특성은 나타내지 않았지만, 담지방법이나 담지량이 변화되어도 같은 결과가 얻어졌다. 1차, 2차 환원 반응이 일어나는 온도는 같고, 환원되는 양이 달라지는 것을 알 수 있었다. Table 1은 담지된 니켈의 환원반응에 대한 TG 곡선으로부터 저온에서 환원되는 양과 고온 환원되는 양을 계산하여 나타낸 것이다. 담지량 또는 담지방법에 따라 1차 환원 반응과 2차 환원반응 사이에 무게감소속도의 변화가 가장 적어지는 온도가 약간 차이가 있지만, 자료의 효율적인 분석을 위해 700°C를 기준으로 구분하여 분석하였다. 담지량 증가에 따른 니켈의 존재 형태 분석에서, 담지량이 증가할수록 저온에서 쉽게 환원되는 NiO의 비율이 증가하고, 담지량 증가에 따른 고온에서 환원되는 양의 차이가 적음을 알 수 있었다. 즉, Hexaaluminate에 니켈이 담지될 때 spinel이 형성되는 양이 담지량이 증가하여도 변하지 않으며, 이것으로부터 spinel이 monolayer 형태로 존재한다고 생각할 수 있다. 하지만, 담지방법이 변화됨에 따른 담지형태의 경향변화는 관찰되지 않았다. 촉매의 비균일성을 극복하고, 많은 실험자료를 통계적으로 처리해야 담지방법의 변화에 따른 담지형태의 경향변화를 관찰할 수 있을 것으로 판단되었다.

Fig 6은 환원된 순환매체(Ni/LaAl₁₁O₁₈)를 공기분위기에서 산화시킬 때 무게의 변화를 나타낸 것이다. 환원 실험결과에서 비록 니켈이 두 가지 형태로 존재하였지만, 산화반응은 구분이 없으며 비교적 저온에서 일어남을 알 수 있었다.

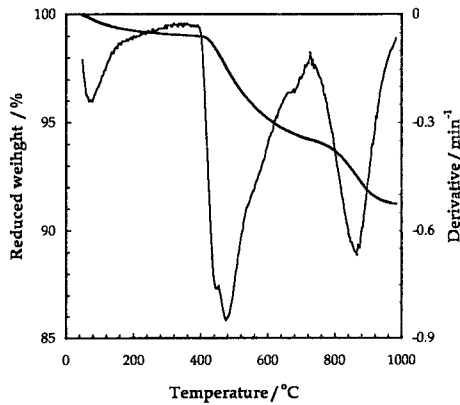


Fig. 5 Weight change of NiO/LaAl₁₁O₁₈ particle in the reducing atmosphere (30wt% Ni, sequential loading)

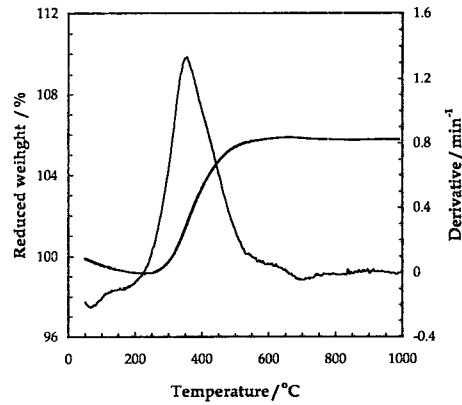


Fig. 6 Weight change of NiO/LaAl₁₁O₁₈ particle in the oxidizing atmosphere (30wt% Ni, sequential loading)

Table 1 Analysis for the weight change of NiO/LaAl₁₁O₁₈ in the reducing atmosphere.

Ni fraction of the particle	Preparation method	Change of the reduced weight		Weight fraction of Ni(%)	
		low temp.	high temp.	NiO	NiAl ₂ O ₄
20 wt%	simultaneous	3.3	2.0	62.2	37.8
30 wt%	simultaneous	5.2	2.7	65.8	34.2
30 wt%	sequential	4.8	3.2	60.0	40.0
40 wt%	simultaneous	7.8	2.3	70.9	29.1
40 wt%	sequential	8.2	3.0	73.2	26.8

4. 결론

매체순환연소기의 산소 carrier 물질로 사용하기 위하여 고온에서 열 안정성이 뛰어난 것으로 알려진 Hexaaluminate에 니켈을 담지하여 NiO/LaAl₁₁O₁₈을 제조하였다. 담지된 니켈이 비균일하게 존재하는 것을 방지하기 위해 한번에 담지하는 것보다 소량(약 10%정도)으로 반복하여 담지하는 효과적이었다. 이 순환매체에서 니켈은 NiO 또는 NiAl₂O₄ 형태로 존재함을 알 수 있었으며, 담지량이 증가할수록 NiO 형태로 존재하는 니켈의 양이 많아졌다.

감사

본 연구는 과학기술부 국가지정연구실사업의 일환으로 수행되었습니다. 연구비지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. Ishida, M. and Jin, H.: *J. of Chem. Eng. Jpn.*, 27(3), 296(1994).
2. Ishida, M., Jin, H. and Okamoto, T.: *Energy & Fuels*, 10(4), 958(1996).
3. Jin, H., Okamoto, T. and Ishida, M.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38(1), 126(1999).
4. Jin, H. and Ishida, M.: *Int. J. Hydrogen Energy*, 26, 889(2001).
5. Lyngfelt, A., Lecker, B. and Mattisson, T.: *Chem. Eng. Sci.*, 56, 3101(2001)
6. Anheden, M. and Svedberg, G.: *Energy Vonvers. Mgmt*, 39, 1967(1998)
7. Cho, S.J., Seo, Y.S., Song, K.S., Jeong, N.J. and Kang, S.K.: *Appl. Catal. B*, 30, 351(2001).