

## 산소공여매체로서의 스핀넬 구조 금속산화물의 redox 활성 연구

김진현, 박종원\*, 주윤경\*\*, 박중수\*\*, 정현\*\*, 이호태\*\*, 윤왕래\*\*

경북대학교 화학공학과, 충남대학교 화학공학과\*, 한국에너지기술연구원 전환공정연구센터\*\*

### Redox activities of spinel type metal oxides as oxygen carriers

L. H. Jeong, J. W. Park\*, Y. K. Joo\*\*, J. S. Park\*\*, H. Jung\*\*, H. T. Lee\*\*, W. L. Yoon\*\*

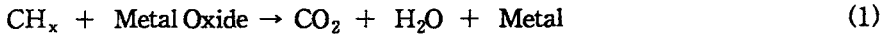
Department of Chemical Engineering, Kyungpook National University

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University\*

Energy Conversion Process Research Center, KIER\*\*

#### 1. 서론

매체 순환식 연소(Chemical-Looping Combustion, CLC)는 금속 산화물(산소공여매체, oxygen carrier)의 산소를 이용하여 화석연료를 산화(연료 연소 공정)시키고, 환원된 금속을 다시 산화(매체 산화 공정)시키는 간접적인 연소 공정의 하나이다. 이 방식은 온실효과와 주 발생원인 CO<sub>2</sub>를 원천적으로 회수할 수 있고, 또한 화염이 없는 상태에서 연소반응이 진행됨으로 thermal NO<sub>x</sub>의 발생을 미연에 방지할 수 있어 고효율의 환경친화적인 연소공정이다. 연료 연소 공정은 주로 흡열반응으로 600~900℃에서 운전(식(1))되며, 매체 산화 공정은 발열 반응으로 800~1300℃범위에서 반응이 진행된다(식(2)).



매체로 사용되는 금속산화물은 저온에서의 높은 산화/환원 반응성과 단위질량당 높은 산소 전달량 및 CO<sub>2</sub>에 대한 우수한 선택도를 가져야 하며, 탄소의 침적이나 황 성분에 대한 저항성도 높아야 하고, 기계적으로 뛰어난 내마모성을 가져야 한다. 산화/환원 반응속도는 사용된 금속산화물의 종류, 반응온도, 입자크기, 환원가스의 종류(CH<sub>4</sub> 또는 H<sub>2</sub>)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 재생능력과 탄소침적에 대한 저항성이 부족하였으며, NiO/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>를 사용한 경우, 수증기/매탄 물 비를 2로 공급하면, 탄소침적을 완전히 배제할 수 있었다. 하지만, 과량의 수증기가 공급되어야 하며, 수증기를 생산/공급하는 공정이 추가되어야 하며, 매탄의 수증기 개질반응 조건과 동일하여 과량의 H<sub>2</sub>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(NiO=1, CoO<sub>x</sub>≥1)이 높은 Co를 이용한 산소공여매체를 제조하여 산화/환원 반응 활성을 NiO/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>와 비교하였다.

## 2. 산소공여매체의 제조

매체 순환식 연소용 산소 공여 매체로 사용될  $\text{CoO}_x/\text{CoAl}_2\text{O}_4$ 를 공침법과 합침법으로 제조하여, 기존에 연구되어진  $\text{NiO}/\text{NiAl}_2\text{O}_4$ 와 redox 활성을 비교 분석하였다. 본 실험에 사용된 산소공여 매체는 pH 8에서 공침법에 의해 제조된 spinel 담체( $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ )에 합침법으로 활성 성분( $\text{NiO}$ ,  $\text{CoO}_x$ )을 분산 담지하여 사용하였다.

매체 제조시의 소성온도를 결정하기 위하여, 900°C와 1200°C에서 소성한 Ni 계열과 Co 계열의 spinel 담체를 비교 분석하였다. Ni 계열의 경우에는 고온에서 소성하더라도  $\text{NiO}$ 가 잔류하고 있는데, BET와 XRD 분석으로부터 1200°C에서 소성된 것이 900°C에서 소성된 것보다 비표면적이 작고,  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ 이  $\text{NiO}$ 에 비해 더 많이 생성된 것을 관찰할 수 있었다. 또한,  $\text{H}_2$ -TPR 분석에서는 고온 소성된 spinel 담체의  $\text{NiO}$  피크는 고온으로 이동하였고, spinel의 환원 피크는 줄어들었다. 고온 소성된 담체가 저온 소성된 것보다 mobile 산소의 양이 더 작다는 것을 TPO 분석을 통해 알 수 있었다. Co 계열의 경우 소성온도가 높을 때 결정성이 증가하는 것을 XRD 분석에서 확인할 수 있었다.  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ 는  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ 와는 달리 저온에서부터 생성되는 것으로 알려져 있다[3].  $\text{H}_2$ -TPR 결과에서 알 수 있듯이, 900°C에서 소성한 경우에 750°C에서 spinel의 피크가 관찰되며, 1200°C 소성의 경우 950°C로 이동한다. TPO에서는 Ni의 경우와 동일하게 고온에서의 소성이 mobile 산소의 양을 감소시키는 현상이 일어났다. 따라서, 산소공여매체의 소성온도는 저온일수록 유리하다.

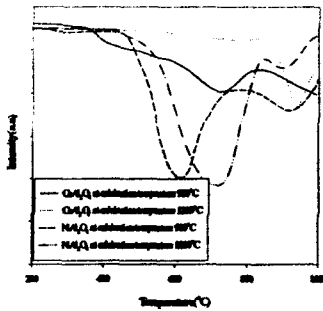


Fig. 1.  $\text{H}_2$ -TPR profiles of spinel type supports

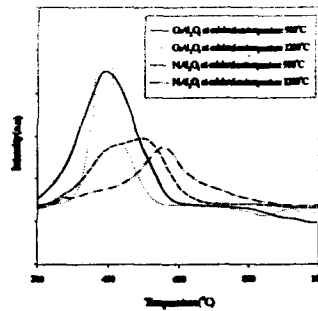


Fig. 2. TPO profiles of spinel type supports

## 3. $\text{H}_2$ -TPR/TPO 분석 및 반복실험 결과

$\text{NiAl}_2\text{O}_4$ 와  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  담체에  $\text{NiO}$ 와  $\text{CoO}_x$ 를 각각 5, 10wt% 담지하여 제조한 산소공여매체의  $\text{H}_2$ -TPR/TPO 특성 분석 결과를 보면, 10wt%  $\text{CoO}_x/\text{CoAl}_2\text{O}_4$ 의 환원 온도 범위가 350~800°C까지 넓게 나타나고 있으며, 저온에서 넓은 산화 피크(150~600°C)를 보인다. 이는 저온에서 쉽게 산화물로 전환되는 10wt%  $\text{CoO}_x/\text{CoAl}_2\text{O}_4$ 의 재생능력이 다른 산소공여매체에 비해 월등히 높으리라는 것을 예상할 수 있으며,  $\text{H}_2$ -TPR 및 TPO 반복실험(cyclic test)을 통해 확인할 수 있었다.  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ 담체에 대하여 반복실험을 실시한 결과 중, TPO 사이클을 조사해보면 산화피크가 4회까지의 실험동안 지속적인 감소를 보인다. 이는 재생에 사용되는 산소의 양이 지속적으로 감소하는 것으로, 고온 반응에 의한 활성성분의 소결(sintering)현상과 같이 활성성분을 잃는 현상으로 볼 수 있다. 반면에, 10wt%  $\text{CoO}_x/\text{CoAl}_2\text{O}_4$ 는 6회까지의 반복실험에서 산화 활성의 변화가 거의 없었다.

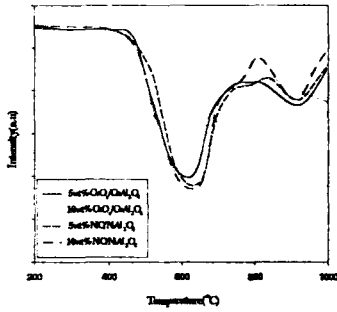


Fig. 3. H<sub>2</sub>-TPR profiles of oxygen carriers

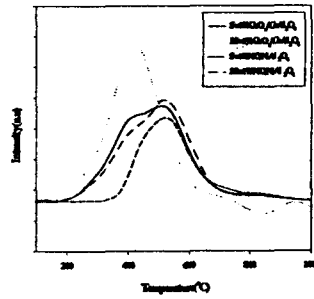


Fig. 4. TPO profiles of oxygen carriers

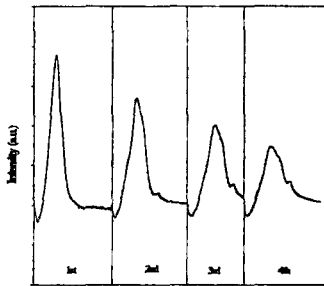


Fig. 5. TPO profiles in cyclic test of NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

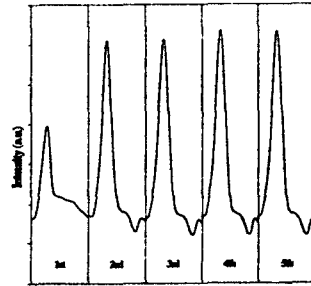


Fig. 6. TPO profiles in cyclic test of 10wt% CoO<sub>x</sub>/CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

#### 4. TGA 분석

반응에서의 산소전달량을 알아보기 위해, 열중량분석을 실시하였으며, H<sub>2</sub> 분위기 하에 환원한 경우와 CH<sub>4</sub> 분위기 하에 환원한 경우를 비교한 결과, H<sub>2</sub>에 비해 CH<sub>4</sub>의 환원 능력이 부족하기 때문에 좀더 고온에서부터 환원 반응이 진행되고, CH<sub>4</sub>에 의한 환원의 경우 활성 성분이 가진 mobile 산소를 모두 소모하게 되면 탄소의 침적이 일어난다. 탄소 침적은 다시 산화시켰을 때, 무게가 증가하다가 다시 떨어지는 것으로부터도 알 수 있으며, TPO-MS 분석에 의해 보다 명확히 알 수 있다. 온도의 증가에 따라 산소의 흡착이 일어난 후 표면반응에 의해 CO나 CO<sub>2</sub>가 생성되고 탈착하는 것을 알 수 있다. NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 경우, 700°C 부근에서 탄소침적이 일어나기 시작하지만, Co 계열의 산소공여매체는 900°C 이상에서 탄소침적이 생긴다. 환원가스로 CH<sub>4</sub>를 사용할 경우, 10wt% CoO<sub>x</sub>/CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>는 최대 시료 무게의 14%에 해당하는 산소를 전달할 수 있으며, 이는 활성성분 내의 산소만이 반응에 참여한다고 가정할 때의 산소 전달량인 2~3%보다 훨씬 많은 양으로, CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>에 포함된 산소도 일부 반응하는 것을 알 수 있다. 하지만, 위의 여러 실험에서 살펴보았듯이 Co 계열 산소공여매체의 재생 능력이 매우 우수하므로, 쉽게 금속 산화물의 형태로 바뀌어질 수 있다.

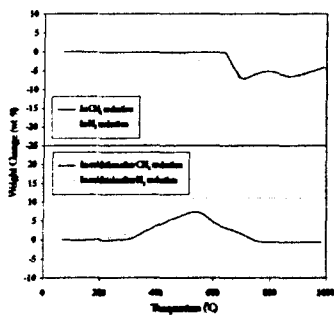


Fig. 7. TGA results of  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$

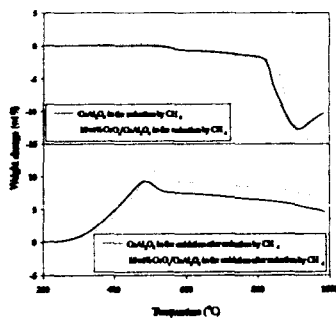


Fig. 8. TGA results of  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  and 10wt%  $\text{CoO}_x/\text{CoAl}_2\text{O}_4$

#### 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)