

# 가압 유동층 반응기에서 산소공여입자의 메탄 연소 특성에 미치는 온도, 압력 및 기체체류시간의 영향

류호정<sup>1†</sup> · 박상수<sup>1,2</sup> · 문종호<sup>1</sup> · 최원길<sup>1</sup> · 이영우<sup>2</sup>  
<sup>1</sup>한국에너지기술연구원, <sup>2</sup>충남대학교 녹색에너지기술전문대학원

## Effects of Temperature, Pressure, and Gas Residence Time on Methane Combustion Characteristics of Oxygen Carrier Particle in a Pressurized Fluidized Bed Reactor

HOJUNG RYU<sup>1†</sup>, SANGSOO PARK<sup>1,2</sup>, JONGHO MOON<sup>1</sup>, WONKIL CHOI<sup>1</sup>, YOUNGWOON RHEE<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Korea Institute of Energy Research, Daejeon, 305-343, Korea

<sup>2</sup>Graduate School of Green Energy Technology, Chungnam Univ, Daejeon, 305-335, Korea

**Abstract** >> Effects of temperature, pressure, and gas residence time on methane combustion characteristics of mass produced oxygen carrier particle (OCN706-1100) were investigated in a pressurized fluidized bed reactor using methane and air as reactants for reduction and oxidation, respectively. The oxygen carrier showed high fuel conversion, high CO<sub>2</sub> selectivity, and low CO concentration at reduction condition and very low NO emission at oxidation condition. Moreover OCN706-1100 particle showed good regeneration ability during successive reduction-oxidation cyclic tests up to the 10th cycle. Fuel conversion and CO<sub>2</sub> selectivity decreased and CO emission increased as temperature increased. These results can be explained by trend of calculated equilibrium CO concentration. However, CO<sub>2</sub> selectivity increased as pressure increased and fuel conversion increased as gas residence time increased.

**Key words** : Chemical-looping combustion(매체순환연소), Oxygen carrier(산소공여입자), CO<sub>2</sub>(이산화탄소), Methane(메탄), Pressurized fluidized bed(가압 유동층)

### Nomenclature

$S_{CO_2}$  : CO<sub>2</sub> selectivity, %  
 $C_x$  : gas concentration of component x, %  
 $Q_x$  : total volume of component x, Nl  
 $R_x$  : relative concentration of component x, %

### 1. 서론

연소중 이산화탄소 회수기술의 하나인 매체순환 연소기술(CLC : chemical looping combustion)은 순 산소 연소기술과 마찬가지로 연소기 자체가 CO<sub>2</sub>를 고농도로 원천분리할 수 있는 기술로서 최근 각광을 받고 있는 기술분야이다. 순산소연소 기술의 경우 공기중에서 산소를 분리하기 위한 공기분리설비(ASU : air separation unit)가 별도로 필요한 반면, 매체순환 연소 기술은 공정 내에서 산소공여입자에 의해 공기

<sup>†</sup>Corresponding author : hjryu@kier.re.kr

[ 접수일 : 2012.4.13 수정일 : 2012.4.20 게재확정일 : 2012.4.27 ]

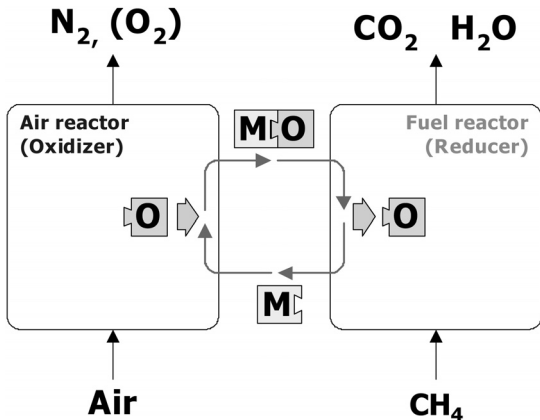
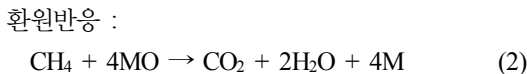


Fig. 1 Conceptual diagram of chemical-looping combustor

중의 산소만을 분리하여 연소기로 공급하는 방법을 사용함으로써 별도의 공기분리설비가 필요하지 않은 장점이 있어 공정 내에서 저비용으로 CO<sub>2</sub> 원천 분리가 가능한 차세대 저공해-고효율 발전 기술로 관심을 얻고 있다<sup>1-4)</sup>.

Fig. 1과 식 (1) 및 (2)에는 매체순환연소기의 기본 개념을 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 매체순환식 가스연소기는 두 개의 반응기로 구성되며 한 반응기에서는 산화반응이, 다른 반응기에서는 환원반응이 이루어지며 두 반응기 사이를 금속매체입자(산소공여입자)가 순환하게 된다. 산화반응기(공기반응기)에서는 식 (1)과 같이 금속 입자(M)가 공기중의 산소에 의해 산화되어 금속산화물(MO)을 형성하고, 이 금속산화물은 환원반응기로 이동되며, 환원반응기(연료연소기)에서는 식 (2)와 같이 금속산화물(MO) 입자가 기체연료(CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, CO, C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>, LNG 등)와 반응하여 다시 금속 입자를 형성하고, CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O만을 발생시킨다. 환원반응기에서 환원된 금속입자는 다시 산화반응기로 순환되어 위의 과정을 반복하게 된다.



매체순환식 가스연소기는 발전효율이 차세대 발전방식과 비슷한 수준으로 높고<sup>3-5)</sup>, CO<sub>2</sub> 발생량이 적으며, CO<sub>2</sub>를 고농도로 쉽게 분리할 수 있어 온실가스인 CO<sub>2</sub>의 분리를 위한 에너지 소모량이 매우 작다<sup>6)</sup>. 또한 산화반응기에서 일어나는 산소공여입자의 산화반응은 화염(flame)이 발생하지 않는 상태에서 일어나므로 thermal NO<sub>x</sub>의 발생이 적다<sup>7)</sup>.

매체순환연소기의 주 연료로 천연가스(메탄)와 합성가스, 석탄, 액체연료 등이 다양하게 고려되고 있으며 산화반응기에서 배출되는 고온-고압의 기체를 이용하여 스팀터빈과 가스터빈을 구동하고, 환원반응기에서 배출되는 기체를 이용하여 스팀터빈을 구동하여 전력 및 스팀을 생산한다<sup>5)</sup>. 이와 같이 산화반응기와 가스터빈을 연계하기 위해서는 매체순환연소기의 고온-고압에서의 운전이 필수적이다. 천연가스와 산소공여입자의 반응성 해석과 관련한 기존의 연구들을 살펴보면 고온, 고압조건에 대한 연구는 매우 제한적인 실정이다<sup>3,8)</sup>. 특히 매체순환 연소에 미치는 압력의 영향에 대한 기존 연구를 살펴보면 가압 열중량분석기와 고정층을 사용한 실험결과들이 대부분이며 배출기체 측정에 의한 반응성 분석에 대한 결과는 제한적인 실정이다<sup>9-11)</sup>. 기포유동층 조건에서 산소공여입자의 환원반응성을 측정된 최근의 결과로 Ryu 등<sup>12)</sup>의 결과가 보고되어 있으나, 이 보고에서는 대량생산된 산소공여입자들에 대해 900°C 조건에서 반복사용 가능성 및 반응성을 확인하였으며 온도, 압력 및 체류시간 변화에 따른 반응성 변화에 대한 결과는 제시되지 않았다. 한편, 최근에 Park 등<sup>13)</sup>은 합성가스를 연료로 사용할 경우에 대해 가압 회분식 유동층에서 온도, 압력, 체류시간 변화에 따른 반응 특성 변화를 해석하였으며 압력과 체류시간이 증가함에 따라 연료전환율과 CO<sub>2</sub> 선택도가 증가하는 반면, 온도가 증가함에 따라 감소하는 것으로 보고하였다. 그들은 이와 같은 경향이 온도가 증가함에 따라 평형상태에서의 CO 농도가 증가하기 때문으로 설명하였으며, 그들의 실험결과에서도 온도가 증가함에 따라 배출기체 중의 CO 농도가 증가하는 것으로 나타났다. 이와 같이 합성가스를 연료로 사용하였을 경

우에는 연료중에 CO가 포함되어 있으므로 배출기체 중의 CO 농도 증가는 미반응 연료의 증가를 의미한다. 하지만 CH<sub>4</sub>를 연료로 사용하였을 경우에는 연료에 CO가 포함되어 있지 않으며, 배출기체에 포함된 CO는 미반응 연료가 아닌 연료의 불완전 연소에 의해 생성되므로 연료전환율에는 영향을 미치지 않고, CO<sub>2</sub> 선택도에만 영향을 미치게 된다. 또한 평형상태의 농도는 반응물의 농도에도 영향을 받으므로 반응물인 연료에 CO가 포함되어 있을 경우와 그렇지 않은 경우에 대해서 평형상태의 CO 농도 확인 및 실험적인 재확인 이 필요하다.

본 연구에서는 가압 회분식 유동층 반응기에서 천연가스의 주성분인 메탄을 연료로 사용하고 대량생산 산소공여입자를 매체로 사용하여 배출기체 분석에 의해 산화/환원반응 반복사용 가능성(재생성)을 확인하였으며, 매체순환연소 반응성에 미치는 온도, 압력 및 기체 체류시간의 영향을 측정 및 고찰하였다.

## 2. 이론적 배경

산소공여입자와 기체연료와의 반응성을 실제적으로 파악하기 위해서는 배출되는 기체의 농도측정을 통해 연료전환율, CO<sub>2</sub> 선택도, CH<sub>4</sub>, CO, H<sub>2</sub>, NO 배출특성에 대한 분석이 필수적이다. 본 연구에서는 유동층 반응기를 사용하여 각 조업변수 변화에 따라 산화 및 환원반응 과정에서 배출되는 기체의 농도 분석을 수행하였으며 이를 통해 연료전환율, CO<sub>2</sub> 선택도 및 CH<sub>4</sub>, CO, H<sub>2</sub>, NO 농도를 측정 및 고찰하였고 입자의 재생성(regeneration ability)을 검증하기 위해 10 회까지의 산화-환원 반복실험을 수행하였다. 반응성 해석 과정에서 사용된 특성값들은 다음과 같다.

### 2.1 연료전환율(Fuel conversion)

환원반응에서 연료전환율은 배출되는 기체의 농도분포를 기준으로한 물질수지 해석을 통해, 주입된 기체연료(CH<sub>4</sub>) 중 산소공여입자와 반응하여 소모된 연료의 몰수를 계산하였으며, 다음 식 (3)에 대입하

여 결정하였다. 주입된 연료기체의 몰수는 각 실험조건에서 주입되는 기체의 농도를 측정하여 결정하였고, 반응한 연료의 몰수는 배출기체 중 CO<sub>2</sub>와 CO의 농도를 이용하여 계산하였다. 연료전환율은 반응기에 주입된 기체 중 실제로 연소된 연료의 백분율을 의미하며, 이 값이 높을수록 미반응 연료가 적다는 것을 의미한다.

$$\text{Fuel conversion [\%]} = \frac{\text{moles of reacted fuel}}{\text{moles of input fuel}} \times 100 \quad (3)$$

### 2.2 CO<sub>2</sub> 선택도 및 상대농도

매체순환연소기의 환원반응기에서 산소공여입자와 기체연료가 반응하여 완전연소 될 경우 배출되는 기체는 CO<sub>2</sub>와 수증기뿐이며 수증기는 기체분석기에 도입되기 전에 응축하여 제거한다. 본 연구에서 CO<sub>2</sub> 선택도(CO<sub>2</sub> selectivity)는 환원반응기에서 배출되는 기체 중에서 CO<sub>2</sub>의 형태로 배출되는 기체의 백분율로 정의하였으며 식 (4)와 같이 계산하였다. CO<sub>2</sub> 선택도가 높을수록 산소공여입자의 반응성이 높고 CO<sub>2</sub>의 원천분리가 가능하다는 것을 나타낸다. 식 (4)에서 C<sub>CO<sub>2</sub></sub>, C<sub>CO</sub>, C<sub>CH<sub>4</sub></sub>, C<sub>H<sub>2</sub></sub>는 기체 분석기에서 측정된 CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>의 농도를 의미한다.

$$S_{\text{CO}_2} = \frac{C_{\text{CO}_2}}{C_{\text{CO}_2} + C_{\text{CO}} + C_{\text{CH}_4} + C_{\text{H}_2}} \times 100 \quad (4)$$

메탄의 매체순환연소에서 CO<sub>2</sub> 선택도가 100%가 아닌 경우 배출될 수 있는 기체에는 CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> 등이 있으며 이 성분들의 농도가 높으면 환원반응의 연료전환율 및 CO<sub>2</sub> 선택도가 높지 않음을 알 수 있다. 또한 각 성분의 농도분석을 통해 연료전환율 및 CO<sub>2</sub> 선택도를 저하시킨 원인을 규명할 수 있으므로 각 성분의 농도분석이 필수적이다. 본 연구에서는 기체연료와 산소공여입자의 연소특성 해석을 위해 환원반응 동안 측정된 기체들(CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>)의 농도값을 바탕으로 물질수지 해석을 통해 각 성분의

**Table 1** Properties of mass produced OCN706-1100 particle

Particle name	OCN706-1100
Metal oxide	NiO
Metal oxide content [wt.%]	70
Preparation methods	Spray drying
Bulk density [kg/m <sup>3</sup> ]	1651.9

배출부피(Q<sub>x</sub>)를 계산하였으며 이를 바탕으로 상대농도(relative concentration, R<sub>x</sub>)를 계산하여 비교하였다. 각 배출기체에 대한 상대농도는 식 (5)과 같이 계산하였다.

$$R_x [\%] = \frac{Q_x}{Q_{CO_2} + Q_{CO} + Q_{CH_4} + Q_{H_2}} \times 100 \quad (5)$$

본 연구의 실험조건은 회분식 조건이므로, 연료전 환율, CO<sub>2</sub> 선택도, CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> 상대농도 및 NO 배출농도는 환원반응 및 산화반응 과정에서 배출되는 기체들의 농도가 증가하여 정상상태(steady-state)에 도달한 후 purge 하기 전 5분 동안 측정된 농도의 평균값을 사용하여 계산하였다.

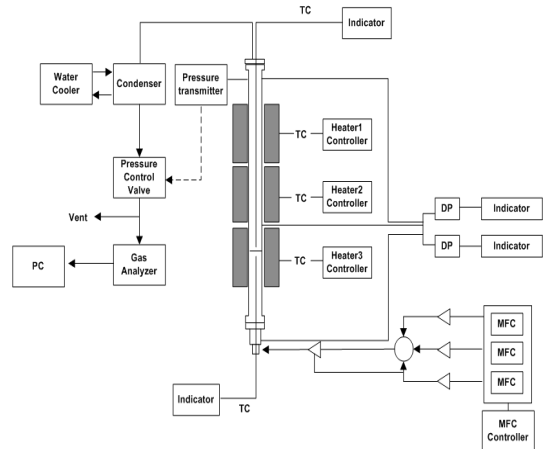
### 3. 실험

#### 3.1 산소공여입자

본 연구에서 산소공여입자로는 기존 연구<sup>12,14)</sup>에서

**Table 2** Particle size distribution and mean particle diameter of OCN706-1100 particle

Particle size range [μm]	Weight percent [%]
> 425	0
300 - 425	0.27
212 - 300	1.75
106 - 212	55.00
75 - 106	21.12
45 - 75	19.00
0 - 45	2.68
Mean particle diameter [μm]	97.61



**Fig. 2** Schematic of a pressurized fluidized bed reactor

최적의 산소공여입자로 선정된 OCN706-1100 입자를 사용하였다. OCN706-1100 입자는 무게기준으로 NiO 70%를 함유하고 있으며, 분무건조법에 의해 제조되었으며, 분무건조 후 소성온도는 1100°C 이다. 본 연구에 사용된 OCN706-1100 입자의 물리적 특성, 입도분포 및 평균입경을 Table 1, 2에 나타내었다.

#### 3.2 실험장치

Fig. 2에는 본 연구에서 사용된 가압 회분식 유동층 반응기의 개략도를 나타내었다. 반응기는 기포유동층 형태의 주반응기, 질량유량계(MFC)와 MFC controller 등의 기체 주입장치, 반응기 온도제어를 위한 3개의 전기히터 및 온도조절기, 온도 측정을 위한 열전대 (thermocouple, K-type)와 온도표시기, 유동층 압력강하 측정을 위한 차압형 압력 변환기(differential pressure transducer)와 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 기포유동층은 내경 0.054m, 두께 0.0095

m, 총 높이 1.64m의 인코넬(inconel)로 제작하였으며, 같은 재질로 제작된 플레넘(plenum)은 내경 0.054m, 두께 0.0033m, 높이 0.14m이다. 플레넘과 기포유동층 사이에 위치하는 기체분산판(gas distributor)은 기포유동층 내부로 삽입되도록 하였다. 결과적으로 분산판으로부터 기체출구까지의 높이는 1.1m이다.

유동화 기체는 가스미터로 보정된 질량유량계(MFC, 5850E, Brooks instruments)와 MFC controller(GMATE 2000, LOKAS automation Co.)를 통해 분산판으로부터 0.45m 아래에 위치한 수평관을 통해 주입하였다. 기체분배기(gas distributor)는 0.5mm의 구멍이 사각피치로 21개 뚫려있는 다공판(perforated plate) 형태로 설치하였다. 분산판을 기준으로 하부 0.45m와 상부 0.01m에 위치한 압력탭을 이용하여 분산판 압력강하를 측정하였고, 분산판 상부 0.01m와 0.99m에 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 0.03m에서 측정하였다. 배출기체에 포함된 수증기의 응축을 위해 직경 0.158m, 두께 0.0034m, 높이 0.5m인 응축기를 사용하였다. 기압조건에서 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<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, NO, O<sub>2</sub> 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.

### 3.3 실험 방법

본 연구에서 실험변수로는 환원/산화 반복횟수, 온도, 압력, 기체 체류시간이 고려되었으며 실험 방법

설명에서는 다른 실험들의 기준조건인 900°C, 1 bar, 고체층 높이 0.4m를 기준으로 설명하고자 한다. 실험에 앞서 먼저 가압 유동층 반응기에 0.4m 높이로 산소공여입자를 장입한 후 공기를 주입하면서 900°C 까지 상승시켰다. 온도가 상승하는 동안 주입된 공기는 유동화기체의 역할을 할 뿐만 아니라 반응기 내부의 산소공여입자를 완전히 산화시키는 역할을 함께 하게 된다. 반응기 내부의 온도가 원하는 온도까지 상승하면 주입하던 공기를 질소로 교체하여 반응기 내부의 다른 기체들을 제거하였다. Purge 과정 동안 온라인 기체분석기를 이용하여 CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, NO, O<sub>2</sub> 등의 기체농도를 측정하였으며 모든 기체가 검출되지 않는 조건을 완전한 purge 조건(full purge condition)으로 고려하였다. 본 연구에서는 산화반응에 소요되는 시간을 단축하기 위해 질소와 혼합된 메탄을 환원반응기체로 사용하여 10분 동안 환원반응을 수행하였다. 환원반응 후 주입기체를 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. 이와 같은 환원-purge-산화 과정을 1회의 사이클로 고려하였으며, 10회 반복실험을 수행하거나, 다른 조건의 반응실험을 수행할 경우에는 산화반응과 다음 환원반응 사이에 질소에 의한 purge 과정을 수행한 후 다음 실험을 수행하였다. 본 실험에서 환원반응을 10분 동안 수행하였는데, 이는 반응기에 주입된 산소공여입자에 포함된 산소량 중 약 4.8%가 소모되는 조건에 해당한다. 이와 같이 산소소모량이 적은 조건에서 실험한 이유는 실제 대형 매체순환연소기(50kWth 및 200kWth)의 연속운전 조건에서 환원반응기의 기체체류시간 증대와 연료의 완전연소를 위해 산화반응기와 환원반응기 사이의 고체전환율 차이(산소이용율)를 5~10%인 조건에서 운전하기 때문이며 연속운전 조건을 모사하기 위해 유사한 산소소모량 조건에서 실험을 수행하였다.

**Table 3** Summary of experimental conditions and methods for 10th cyclic reduction/oxidation tests

Particle	OCN706-1100
Solid height [m]	0.4
Pressure [bar-abs]	1
Reaction time [min]	[Red./Purge*/Oxi./Purge*] = 10 / * / 30 / *
Temperature [°C]	900
Purge gas [Nl/min]	N <sub>2</sub> (2.0)
Reduction gas [Nl/min]	CH <sub>4</sub> (0.2) + N <sub>2</sub> (1.8)
Oxidation gas [Nl/min]	Air (2.0)

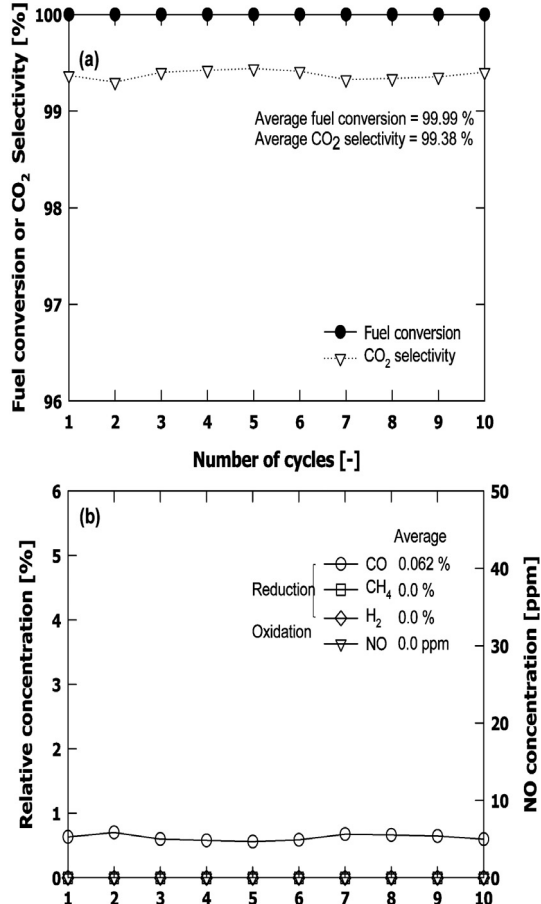
\* : up to full purge condition

### 4. 결과 및 고찰

#### 4.1 산소공여입자의 재생성

매체순환연소기에서 OCN706-1100 입자의 반복 사용 가능성을 살펴보기 위해 1 bar, 900°C 조건에서 10회까지 환원/산화 반복실험을 수행하였다. Table 3 에는 환원/산화 반복실험의 실험조건을 요약하여 나타내었다.

Fig. 3(a)에는 반복실험 동안 환원반응과정에서의 연료전환율과 CO<sub>2</sub> 선택도의 변화를 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 연료전환율 및 CO<sub>2</sub> 선택도 모두 매우 높은 값을 나타내었으며 반복횟수 증가에 따른 변화는 거의 나타나지 않았다. Fig. 3(b)에는 10회까지의 환원/산화 반복실험 동안 환원반응과정에서 발생한 CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> 농도의 변화 및 산화반응과정에서 발생한 NO 농도의 변화를 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 10회까지의 환원/산화 반복 실험 동안 환원반응 과정에서 CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>는 검출되지 않았으며, CO 배출농도도 낮게 나타났고 산화반응 과정에서 NO도 배출되지 않았다. Fig. 3(a) 및 (b) 에 나타난 결과를 종합하면, 본 연구에서 사용한 OCN706-1100 입자의 환원 및 산화 반응성이 매우 좋으며, 반복사용에 의한 반응성 변화가 적음을 확인할 수 있었다.



**Fig. 3** Effect of number of cycles on (a) fuel conversion and CO<sub>2</sub> selectivity, (b) relative CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> concentration and NO concentration

#### 4.2 온도의 영향

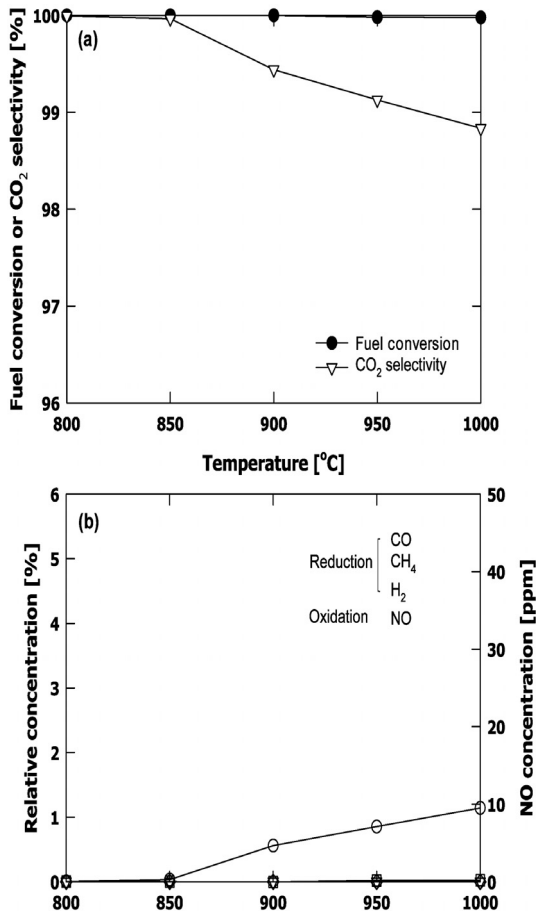
매체순환연소기에서 메탄을 연소시킬 때 환원/산화 반응성에 미치는 온도의 영향을 살펴보기 위해 1 bar 조건에서 800, 850, 900, 950, 1000°C의 온도변화에 따른 환원/산화 반응실험을 수행하였으며 실험조건을 요약하여 Table 4에 나타내었다. 온도변화에 따른 유속 및 반응물 몰수의 변화를 배제하기 위해 질소의 유량을 변화시켜 동일한 유속과 메탄 몰수를 유지할 수 있도록 하였다.

Fig. 4(a)에는 반응온도 변화에 따른 연료전환율과 CO<sub>2</sub> 선택도의 변화를 나타내었다. 그림에 나타난 바

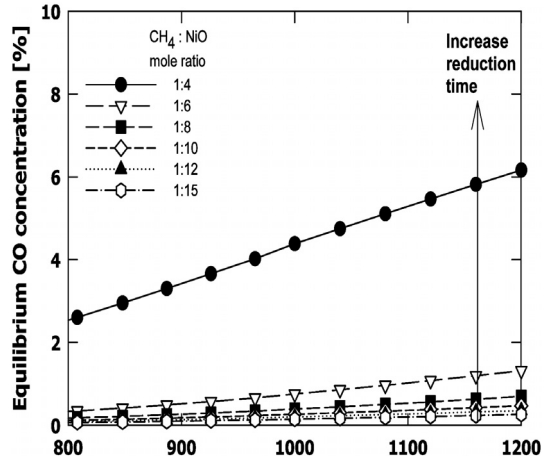
**Table 4** Summary of experimental conditions and methods to check effect of temperature

Particle	OCN706-1100				
Bed height [m]	0.4				
Pressure [bar-abs]	1				
Reaction time [min]	[Red./Purge*/Oxi./Purge*] = 10 / * / 30 / *				
Temp. [°C]	800	850	900	950	1000
Purge gas N <sub>2</sub> [Nl/min]	2.19	2.09	2.0	1.92	1.85
Reduction gas CH <sub>4</sub> + N <sub>2</sub> [Nl/min]	0.2 +1.99	0.2 +1.89	0.2 +1.8	0.2 +1.72	0.2 +1.64
Oxidation gas Air [Nl/min]	2.19	2.09	2.0	1.92	1.84

\* : up to full purge condition



**Fig. 4** Effect of temperature on (a) fuel conversion and CO<sub>2</sub> selectivity, (b) relative CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> concentration and NO concentration



**Fig. 5** Calculated equilibrium CO concentration with change of temperature and CH<sub>4</sub> : NiO mole ratio

와 같이 온도가 증가함에 따라 연료전환율 및 CO<sub>2</sub> 선택도가 감소하는 경향을 나타내었다. Fig. 4(b)에는 반응온도 변화에 따라 환원반응과정에서 발생한 CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> 농도의 변화 및 산화반응과정에서 발생한 NO 농도의 변화를 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 본 연구의 실험범위 내에서 환원반응 동안 H<sub>2</sub>와 산화반응 동안의 NO는 검출되지 않았다. 한편 CH<sub>4</sub>는 온도가 증가함에 따라 미세하게 증가하는 경향을 나타내었고 CO의 경우에는 온도가 증가함에 따라 배출농도가 증가하는 경향을 나타내었다. 결과적으로 Fig. 4(a)에서 반응온도가 증가함에 따라 연료 전환율 및 CO<sub>2</sub> 선택도가 감소하는 원인은 Fig. 4(b)에 나타난 바와 같이 반응온도가 증가함에 따라 CO 배출농도가 증가하기 때문으로 사료되었다. 이와 같이, 온도가 증가함에 따라 CO 배출농도가 증가하는 원인을 파악하기 위해, 온도변화에 따른 각 배출기체의 평형농도를 Gibbs free energy minimization method에 의해 예측해보았다. 열역학적 평형계산은 Outokumpu Research Oy의 HSC Chemistry thermodynamic software package를 이용하였으며 계산결과를 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서 x축은 반응온도, y축은 평형상태에서 배출되는 CO 농도를 나타내며 매개변수로는 메탄과 NiO의 몰 비를 고려하였다. 그림에 나타난 바와 같이 모든 CH<sub>4</sub> : NiO 몰비 조건에서 온도가 증가함에

**Table 5** Summary of experimental conditions and methods to check effect of pressure

Particle	OCN706-1100					
Bed height [m]	0.4					
Temperature [°C]	900					
Reaction time [min]	[Red./Purge*/Oxi./Purge*] = 10 / * / 40 / *					
Pressure [bar-abs]	1	3	5	7	9	11
Purge gas, N <sub>2</sub> [N/min]	2.0	6.0	10.0	14.0	18.0	22.0
Reduction gas CH <sub>4</sub> +N <sub>2</sub> [N/min]	0.2 +1.8	0.2 +5.8	0.2 +9.8	0.2 +13.8	0.2 +17.8	0.2 +21.8
Oxidation gas Air [N/min]	2.0	6.0	10.0	14.0	18.0	22.0

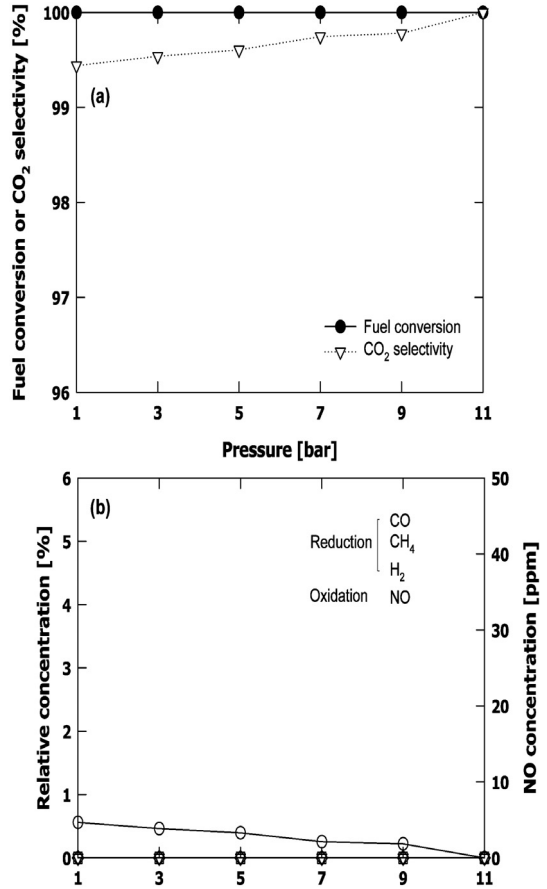
\* : up to full purge condition

따라 평형상태에서의 CO 농도가 증가하는 경향을 나타내었으며 Fig. 4(b)에 나타난 온도변화에 따른 배출 CO 농도의 변화경향과 유사한 결과를 나타내었다. 결과적으로 Fig. 4(a) 및 (b)에 나타난 반응온도 증가에 따른 연료전환율 및 CO<sub>2</sub> 선택도 감소와 CO 배출 농도 증가는 Fig. 5의 CO 평형농도 계산 결과로 설명할 수 있었으며, NiO를 금속산화물로 사용한 산소공여입자를 사용하여 메탄을 연소시킬 경우 반응온도가 증가함에 따라 반응성이 저하될 수 있다는 것을 확인할 수 있었다.

### 4.3 압력의 영향

매체순환연소기에서 메탄을 연소시킬 때 환원/산화 반응성에 미치는 압력의 영향을 살펴보기 위해 900°C 조건에서 1 부터 11 bar까지의 압력변화에 따른 환원/산화 반응실험을 수행하였으며 실험조건을 요약하여 Table 5에 나타내었다. 압력변화에 따른 유속 및 반응물 몰수의 변화를 배제하기 위해 질소의 유량을 변화시켜 동일한 유속과 메탄 몰수를 유지할 수 있도록 하였다.

Fig. 6(a)에는 11 bar까지의 압력변화에 따른 연료 전환율과 CO<sub>2</sub> 선택도의 변화를 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 압력이 증가할수록 CO<sub>2</sub> 선택도가 증가하는 일반적인 경향을 나타내었다. Fig. 6(b)에는 압력 변화에 따라 환원반응 과정에서 발생한 CO,



**Fig. 6** Effect of pressure on (a) fuel conversion and CO<sub>2</sub> selectivity, (b) relative CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> concentration and NO concentration

CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> 농도의 변화 및 산화반응과정에서 발생한 NO 농도의 변화를 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 CO의 경우 압력이 증가할수록 감소하다 11 bar에서는 검출되지 않았으며, CH<sub>4</sub>는 1 bar 조건에서 소량 검출되었으나 3~11 bar에서는 검출되지 않았다. H<sub>2</sub>, NO의 경우 모든 압력조건에서 검출되지 않았다. Fig. 6(a) 및 (b)에 나타난 결과를 종합하면, 압력이 증가함에 따라 메탄 연소 반응성이 개선되었으며 11 bar 조건에서 가장 이상적인 반응성을 나타내었다.

### 4.4 기체 체류시간의 영향

Fig. 7(a)에는 900°C, 상압 조건에서 기체 체류시



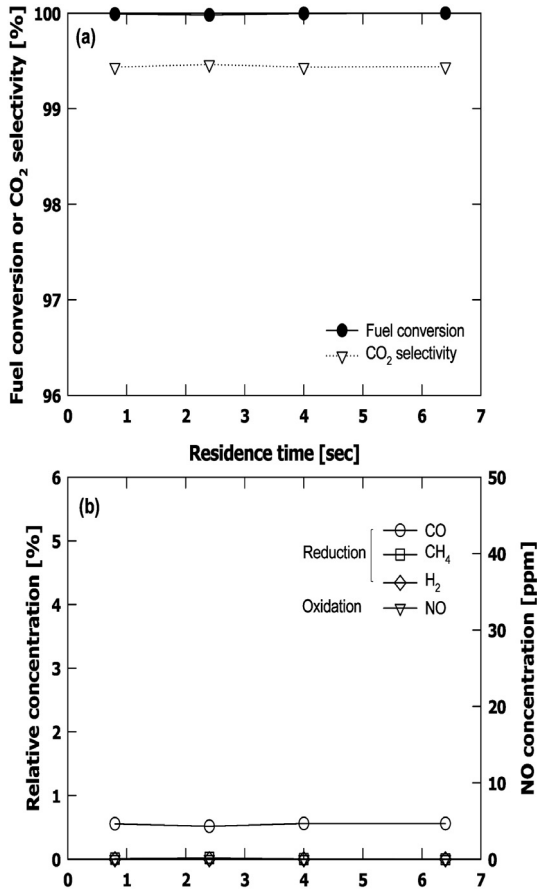


Fig. 7 Effect of gas residence time on (a) fuel conversion and CO<sub>2</sub> selectivity, (b) relative CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> concentration and NO concentration

간 변화에 따라 측정된 환원반응 동안의 연료전환율과 CO<sub>2</sub> 선택도의 변화를 나타내었다. 기체 체류시간은 회분식 유동층 반응기에 장입된 고체층의 높이를 0.05, 0.15, 0.25, 0.4m로 변화시키는 방법으로 변화시켰으며 그림에 표시된 기체 체류시간은 고체층 높이와 공탑기체유속(superficial gas velocity)을 기준으로 계산하였다. 고체층 높이 이외의 다른 조건은 Table 3에 나타난 조건과 동일하게 유지하였다. 그림에 나타난 바와 같이 기체 체류시간이 증가함에 따라 연료전환율이 다소 증가하는 경향을 나타내었다. Fig. 7(b)에는 기체 체류시간 변화에 따라 환원반응 동안 측정된 CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>의 농도와 산화반응 동안 측정된 NO 농도의 변화를 나타내었다. 모든 조건에서 H<sub>2</sub>,

NO는 배출되지 않았고 기체 체류시간이 증가함에 따라 CH<sub>4</sub> 배출농도가 다소 감소하는 경향을 나타내어 Fig. 7(a)에 나타난 바와 같이 연료전환율이 다소 증가하는 것으로 해석할 수 있었다. 한편 CO 농도는 거의 일정하게 유지되었다. 결과적으로 기체 체류시간이 증가함에 따라 CH<sub>4</sub> 배출농도가 감소하여 연료전환율이 다소 개선되는 경향을 나타내었으나 그 차이는 크지 않았다.

#### 4. 결론

가압 회분식 유동층 반응기에서 메탄을 연료로 사용할 때, 대량생산된 OCN706-1100 산소공여입자에 대한 재생성을 확인하였으며 반응성에 미치는 온도, 압력 및 기체 체류시간의 영향을 해석 및 고찰하였다. 본 연구에서 얻어진 결론을 요약하면 다음과 같다.

- 1) 대량생산된 OCN706-1100 입자에 대해 환원반응 기체로 메탄을 사용하여 1 bar, 900°C에서 10회 연속 환원/산화 반응실험을 통해 재생성을 확인하였다. 반복횟수가 증가해도 높은 연료전환율(평균 99.99%)과 높은 CO<sub>2</sub> 선택도(평균 99.38%), 낮은 CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> 농도를 나타내어 반복사용 가능성을 확인할 수 있었다.
- 2) 반응온도가 증가함에 따라 연료전환율과 CO<sub>2</sub> 선택도가 감소하는 경향을 나타내었으며, 이는 온도가 증가함에 따라 CO 배출농도가 증가하기 때문으로 사료되었으며 온도증가에 따른 CO 평형농도 계산결과를 이용하여 해석할 수 있었다.
- 3) 반응압력이 증가함에 따라 CO 배출농도 감소에 의해 CO<sub>2</sub> 선택도가 증가하였으며, 기체 체류시간이 증가함에 따라 CH<sub>4</sub> 배출농도가 감소하여 연료전환율이 다소 개선되는 경향을 나타내었다.

#### 후 기

본 연구는 한국에너지기술연구원 주요사업의 일환으로 수행되었습니다. 연구비 지원에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. J. D. Figueroa, T. Fout, S. Plasynski, H. McIlvried and R. D. Srivasrava, "Advances in CO<sub>2</sub> Capture Technology-The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program", Int. J. of Greenhouse Gas Controls, Vol. 2, 2008, pp. 9-20.
2. H. J. Ryu, "CO<sub>2</sub>-NO<sub>x</sub> free chemical-looping combustion technology", KOSEN report, 2003, <http://www.kosen21.org>.
3. H. J. Ryu, Y. J. Kim, Y. S. Park, M. H. Park, "Reaction Characteristic of Coal and Oxygen Carrier Particle in a Thermogravimetric Analyzer", Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 22 No. 2, 2011, pp. 213-222.
4. H. J. Ryu, J. S. Hyun, Y. J. Kim, Y. S. Park, M. H. Park, "Chemical Looping Combustion Characteristics of Coal and Char in a Batch Type Fluidized Bed Reactor", Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 22, No. 6, 2011, pp. 884-894.
5. J. Wolf, M. Anhedén and J. Yan, "Comparison of Nickel- and Iron-based Oxygen Carriers in Chemical-Looping Combustion for CO<sub>2</sub> Capture in Power Generation", Fuel, Vol. 84, 2005, pp. 993-1006.
6. M. Ishida and H. Jin, "A New Advanced Power-Generation System Using Chemical-Looping Combustion", Energy, Vol. 19, No. 4, 1994, pp. 415-422.
7. M. Akai, T. Kagojo and M. Inoue, "Performance Evaluation of Fossil Power Plant with CO<sub>2</sub> Recovery and Sequestering System", Energy Convers. Mgmt, Vol. 36, No. 6-9, 1995, pp. 801-804.
8. H. J. Ryu, G. T. Jin, S. H. Jo, D. H. Bae, "Comparison of Operating Conditions for Natural Gas Combustion and Syngas Combustion in a 50kWth Chemical-Looping Combustor", Theories and Applications Chem. Eng., Vol. 12, No. 2, 2006, pp. 259.
9. F. Garía-Labiano, J. Adánez, L. F. de Diego, P. Gayán and A. Abad, "Effect of Pressure on the Behavior of Copper-, Iron-, and Nickel-based Oxygen Carriers for Chemical-Looping Combustion", Energy & Fuels, Vol. 20, 2006, pp. 26-33.
10. A. Abad, F. Garía-Labiano, L. F. de Diego, P. Gayán, J. Adánez, "Reduction Kinetics of Cu-, Ni-, and Fe- based Oxygen Carriers Using Syngas (CO + H<sub>2</sub>) for Chemical-Looping Combustion", Energy & Fuels, Vol. 21, 2007, pp. 1843-1853.
11. R. Siriwardane and J. Poston, "Chemical-Looping Combustion of Simulated Synthesis Gas Using Nickel Oxide Oxygen Carrier Supported on Bentonite", Energy & Fuels, Vol. 21, 2007, pp. 1582-1591.
12. H. J. Ryu, K. S. Kim, Y. S. Park, M. H. Park, "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, Vol. 20, No. 2, 2009, pp. 151-160.
13. S. Park, D. Lee, W. Choi, H. Ryu, Y. Rhee, "Syngas Combustion Characteristics of Oxygen Carrier Particle in a Pressurized Fluidized Bed Reactor", Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 23, No. 1, 2012, pp. 83-92.
14. J. Baek, J. Ryu, J. Lee, T. Eom, K. Kim, S. Yang, C. Ryu, "Highly attrition resistant oxygen carrier for chemical looping combustion", Energy Procedia, Vol. 4, 2011, pp. 349-355.