

ORIGINAL ARTICLE

CO₂ 메탄화 반응을 위한 Ni 기반 Disk Type 촉매의 제조 최적화에 관한 연구

이재정 · 문대현 · 장순웅^{1)*}

경기대학교 일반대학원 환경에너지공학과, ¹⁾경기대학교 창의공과대학 환경에너지공학과

Manufacturing Optimization of Ni Based Disk Type Catalyst for CO₂ Methanation

Jae-Joung Lee, Dea-Hyun Moon, Soon-Wong Chang^{1)*}

Department of Environmental Energy Engineering, Graduate School, Kyonggi University, Suwon 16227, Korea

¹⁾Department of Environmental Energy Engineering, College of Engineering, Kyonggi University, Suwon 16227, Korea

Abstract

The catalytic activity of Ni-0.2%YSZ (Ytria-Stabilized Zirconia) with different promoters was evaluated for CO₂ methanation. The catalysts were weighed for mixing and they were dried at 110°C for molding into disks. The concentration of CO₂ and CH₄ for conducting of CO₂ methanation were analyzed by gas chromatography and the physical characteristics of the disk-type catalyst formed were analyzed by X-ray diffraction, scanning electron microscope and energy dispersive x-ray spectrometer. The addition of CeO₂ as a promoter for Ni-0.2%YSZ (denoted as Ni-5%Ce-0.2%YSZ) resulted in the highest CO₂ methanation. It also showed catalytic activity at a low temperature(200°C). Following this, ZrO₂, SiO₂, Al₂O₃ and TiO₂ were added to Ni-5%Ce-0.2%YSZ to compare the CO₂ methanation, and the highest efficiency was found for Ni-1%Ti-5%Ce-0.2%YSZ. Then, the concentration of Ti was increased to 10% and the catalytic activity was estimated using seven different types of commercial TiO₂. In conclusion, ST-01 TiO₂ showed the highest efficiency for CO₂ methanation.

Key words : CO₂, Methanation, Ni catalyst, Disk type, TiO₂

1. 서론

전 세계적으로 산업화와 함께 에너지 사용량이 높아지면서 대기 중의 CO₂ 또한 증가하였다(Ghaib et al., 2016). CO₂는 대표적인 온실가스로서 온실효과를 일으켜 해수면 상승과 기후변화 등 지구온난화 문제를 야기하고 있는 실정이다(Goli et al., 2016). 전 세계 CO₂ 배

출량은 매년 평균 1.1% 씩 증가하였으며, 2017년에는 325억 톤으로 전년에 비해 1.4% 증가하였다. CO₂ 배출량 저감을 통하여 지구온난화로 인한 피해를 줄이기 위한 노력이 필요하다(IEA, 2017). 그러므로 CO₂를 저장하거나 활용하는 기술 연구를 통해 대기 중의 CO₂ 농도를 낮추어야 한다.

CO₂ 처리기술에는 대표적으로 탄소를 포집하여 저장

Received 28 September, 2018; Revised 2 January, 2019;

Accepted 4 January, 2019

*Corresponding author: Soon Woong Chang, Department of Environmental Engineering, Kyonggi University, Suwon 16227, Korea
Phone : +82-31-249-9755
E-mail : swchang@kyonggi.ac.kr

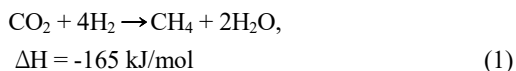
The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.
© This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

하는 CCS (Carbon Capture and Storage) 기술과 탄소를 포집하여 이용하는 CCU (Carbon Capture and Utilization) 기술로 구분된다. CCS 기술은 현재 가장 널리 연구되고 있는 분야로 산업 및 발전소 부문에서 배출되는 이산화탄소를 포집·수송하여 지층에 폐기·저장하는 처리방법으로 비용대비 효과적인 온실가스 저감 방법으로 인정받고 있다. 하지만 CO₂를 저장한 후의 안정성, 저장공간, 그리고 CO₂를 일시적으로 저장하는 기술이라는 단점이 있기 때문에 이를 보완하기 위한 CCU 기술의 연구가 필요하다(Morales et al., 2016).

CCU 기술은 CO₂를 물리·화학적, 생물학적 방법을 사용하여 새로운 에너지원으로 사용할 수 있는 장점이 있다. 포집된 CO₂는 화학물질, 시멘트, 플라스틱 같은 유용한 제품을 만드는데 사용될 수 있다. 그리고 사용된 CO₂는 CO₂ 배출량을 상쇄할 수 있고 수익을 창출할 수 있다. 다만 이로 인해 발생된 CO₂량은 저장되는 CO₂량보다 적어야 한다(Olajire, 2013).

CO₂의 화학적 전환기술은 그 특성에 따라 열과 촉매를 이용한 화학적 전환, 광화학적 전환, 전기화학적 전환 등으로 구분된다(Choi et al., 2012). CO₂는 반응성이 낮은 물질이므로 활용을 위해서는 외부에너지의 공급이나 활성 촉매가 필요하다. 이 중 에너지 또는 연료로 전환시키는 기술이 탄소 순환 측면에서 매우 유리하며, 많은 양을 처리할 수 있는 장점이 있어 주목을 받고 있다(Hong, 2012).

최근 CO₂ 메탄화는 바이오가스 활용뿐만 아니라 PtG (power-to-gas)(Gotz et al., 2014)에서도 적용되어 새로운 관심을 얻고 있다(Jurgensen et al., 2015). 발전소에서 초과 생산된 에너지로 H₂와 CO₂를 반응시켜 CH₄를 합성하면 이를 기존의 천연가스 기반시설을 통해 저장 및 운송될 수 있다. 기존의 바이오가스 기술은 주로 CO₂ 제거기술이 주를 이루었다(Petersson and Wellinger, 2009). 하지만 CO₂ 메탄화를 위해 바이오가스를 CO₂ 제거 없이 공급 원료로 직접 사용할 수 있다. 이러한 방식으로 바이오가스는 고순도 메탄으로 향상되어 천연시설에 가스를 공급할 수 있다(Muller et al., 2013).



CO₂의 메탄화 반응은 발열반응으로 저온(400℃ 이하)에서 반응하여 4M의 수소와 1M의 CO₂가 반응하여 1M의 CH₄와 2M의 H₂O를 생성한다. 고온(450℃ 이상)에서는 수성 가스 전환 반응이 진행됨에 따라 CO 선택도가 증가한다. 따라서 메탄화 반응을 촉진하기 위해서는 적절한 온도(400℃ 이하)에서 반응이 일어나야 하며 CO₂ 메탄화 반응의 선택성과 속도를 얻기 위해서는 촉매가 필요하다(Goodman, 2013).

지금까지 촉매 연구는 주로 파우더 형태의 촉매를 사용하였으나 파우더 형태는 에너지 전달이 어렵고 촉매의 내구성 및 기계적 안정성이 낮아 상용화를 위해서는 허니컴 코팅과 같은 2차 가공이 필요하다는 단점이 있다(Graca et al., 2014). Disk 형태의 촉매는 파우더 형태의 촉매보다 물질전달과 열전달이 유리하다고 알려져 있다(Moon et al., 2018).

메탄화 반응에 사용되는 금속물질로는 Ni, Fe(Schoder et al., 2013), Co(Zhou et al., 2013), Cu, Ru(Janke et al., 2014), Rh, Pd(Karelovic and Ruiz, 2013), Pt(Kim et al., 2010) 등이 주로 사용된다. 첨가제로 사용되는 금속 산화물로는 SiO₂(Da et al., 2012), Al₂O₃(Razzaq et al., 2013), ZrO₂(Swalus et al., 2012), TiO₂(Ren et al., 2015), CeO₂(Xu et al., 2016) 등이 첨가된다. Ru는 가장 높은 효율을 나타내는 금속이지만 귀금속이기 때문에 경제적인 측면에서 매우 불리하여 Ni 촉매가 사용되고 있다(Panpranot et al., 2002).

Ni 촉매는 메탄화 반응에 가장 보편적인 촉매로 알려져 있다(Wentreck et al., 1976; Muhamad et al., 2006; Andersson et al., 2008; Kim et al., 2008). 특히 Ni-Zr 촉매는 높은 O₂저장 능력과 CO₂ 활성화 특성으로 인해 CO₂ 메탄화를 위한 촉매로 각광받고 있다(Ocampo et al., 2009; Ocampo et al., 2011; Cai et al., 2013; Pan et al., 2014). Ni 촉매의 문제점은 탄소 증착에 의한 높은 열에너지로 인해 촉매의 비활성화가 나타나는 것이다. CO의 해리는 메탄화에 관여하는 단계들 중 하나인데 CO의 해리로부터 Ni 촉매 표면에 형성된 탄소는 메탄화를 위한 화학 중간체이다. 속도 제어단계에서 일반적으로 Ni 표면에 형성된 탄소의 수소화로 인해 형성된 탄소 중간체의 느린 수소화와 함께 빠른 CO해리는 탄소 증착을 일으켜 촉매 비활성화를 초래한다. Ni 기반의 촉매의 촉매성질은 촉매 지지체를 개조하고, 촉매 조성물과

제조경로를 최적화함으로써 개선될 수 있음이 증명되었다(Kramer et al., 2009; Zhang et al., 2014; Murouama et al., 2016; Du et al., 2017).

따라서 본 연구에서는 메탄화 반응에서 가격경쟁력이 우수하고 비교적 많은 양의 H₂를 흡착시킬 수 있는 Ni을 지지체로 선정하여 하였으며, 기계적 강도를 향상시키고 소결을 방지하기 위하여 Ytria-Stabilized Zirconia (YSZ)를 추가하였다. 파우더 형태에 비해 기계적 안정성과 상용화가 간단한 disk 형태로 촉매를 성형하였고, Ni 지지체와 FeCl₃, CeO₂, TiO₂, ZrO₂, SiO₂, Al₂O₃를 첨가하여 CO₂ 메탄화를 위한 촉매 제조 최적화를 위한 연구를 진행하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 촉매 제조

Nickel powder (99.7%, Sigma Aldrich Co., USA), YSZ (92%, Sigma Aldrich Co., USA), CeO₂ (99.9%, Sigma Aldrich Co., USA)와 FeCl₃ (97.0%, Samchun pure chemical Co., Korea), TiO₂ (99%, Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd., Japan)을 Ni 촉매의 첨가제로 사용하였다. 각각의 중량을 측정하여 샘플에 증류수를 첨가한 후 둥근 플라스크에 넣어 실온에서 1시간 동안 교반하였다. 증발기(EYELA SB-1100, Changshin Scientific, Korea)에 샘플을 넣고 70 °C까지 높여서 시료의 수분을 제거한 다음, 시료를 110 °C의 건조 오븐에서 24시간 동안 건조시켰다. Disk 형태의 촉매를 만들기 위해서 건조된 분말을 44482.2N 몰드(직경 2.54 cm)에 넣어 압축하여 성형 하였다. 성형된 촉매를 950 °C에서 2 °C/min의 속도로 열처리하여 최종적으로 Ni 기반 disk 촉매를 만들었다.

2.2. 촉매 특성 분석

제조된 촉매 표면의 특성을 조사하기 위해서 XRD (X-Ray Diffraction) (DMax-2500V/PC, Rigaku Corporation, Japan), SEM (Scanning Electron Microscopy) (CD-SEM S-8820, Hitachi Co., Ltd, Japan), EDX (Energy Dispersive X-ray) (CD-SEM S-8820, Hitachi Co., Ltd, Japan) 분석을 실시하였다. 이미지는 8,000 배율로 얻었으며, EDX 원소 조성은 O, Ti, Ni, Zr 및 Ce을 선택하여 분석을 수행 하였다.

2.3. 촉매 활성 실험

유량제어를 위해 MFC (Mass Flow Control)를 사용하였다. MFC는 MKS 1179A (MKS Instruments, Inc., USA)를 사용하여 공간속도(Gas Hourly Space Velocity, GHSV)를 14,400 hr⁻¹로 조절하였고 반응기를 예열라인으로 180 °C까지 예열하였다. 실험은 반응기 온도를 350 °C부터 점차적으로 내려가며 200 °C까지 수행하였다. 주입된 기체는 CO₂ : H₂ : N₂ = 1 : 4 : 1(부피비)이고, 총 유량은 120 mL로 설정하였다. 반응 후, 수증기는 응축되어 제거되고 반응기 후면에 냉각기를 설치하여 생성가스를 냉각시켰다. 생성가스 분석은 GC (YL6500GC, Agilent Technologies, USA)를 이용하여 분석하였다. 실험온도가 정상상태에 도달하면 생성가스를 주입한 후 생성가스의 농도가 일정해질 때까지 반응실험을 지속시켜 최종농도를 기록하였다. CO₂ 전환율은 다음 공식을 사용하여 계산하였다.

$$CO_2\text{conversion}(\%) = \frac{CO_2(\in\text{lucnt}) - CO_2(\text{effluent})}{CO_2(\in\text{lucnt})} \times 100\% \quad (2)$$

3. 결과 및 고찰

3.1. 촉매 특성 분석

3.1.1. XRD 분석결과

Fig. 1는 종류별 TiO₂가 담지된 Ni-10%Ti-5%Ce-0.2%YSZ 촉매의 XRD 분석결과를 나타낸 것이다. TiO₂가 담지된 모든 촉매의 XRD 분석 결과는 거의 동일하였다. ST-01과 NTR의 경우 31° 부근에서 CeO₂ 피크가 관찰되지 않았고 NTR의 경우에는 42°와 49° 부근에서 관찰되는 rutile TiO₂와 anatase TiO₂ 관찰되지 않았다. 또한 ST-01과 NTR에서 NiO의 피크가 다른 촉매에 비해 낮은 것으로 보아 NiO의 양이 적게 관찰되었다. TiO₂는 anatase와 rutile, brookite의 세 가지 구조를 갖고 있다. 한가지 결정으로 이루어진 TiO₂에 비해 anatase와 rutile이 적절한 비율로 섞여 있는 TiO₂가 격자 매칭 때문에 촉매에 고분산되어 안정적으로 촉매가 활성화된다(Kim et al., 2018). 37°, 47°에서 NiO 피크가 관찰된 것으로 보아 촉매 제조과정에서 촉매를 소결시키면서 Ni가 NiO로 산화되었다. 산소는 Ni를 NiO로 산화시킴

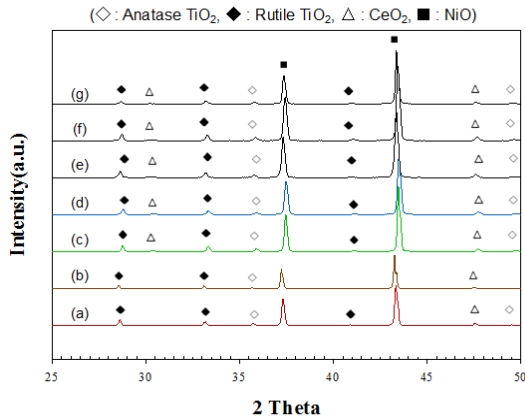


Fig. 1. XRD results of Ni catalyst with commercial TiO₂. (a) ST-01 (b) NTR (c) WAKO (d) G3 (e) G5 (f) DT-53 (g) DT-52.



Fig. 2. SEM image of Ni-10%Ti-5%Ce-0.2%YSZ (ST-01) disk catalyst : ×8000.

으로써 Ni 원자사이의 결합을 막을 수 있다. 이로 인해 NiO 사이에 활성공간이 생겨 CO₂와 H₂ 흡착을 증진시켜 효율을 높일 수 있다. 일반적인 메탄화반응에서는 수소가 공급되기 때문에 촉매는 환원 분위기를 형성한다. NiO의 산소는 첨가된 수소와 Ni²⁺로의 전환 때문에 탈착된다. 산소가 탈착됨에 따라 CO₂ 및 H₂의 흡착량이 증가하고 전반적인 활성반응이 증가되는 것으로 알려져 있다. 따라서 촉매의 산소 탈착 능력은 메탄화반응의 활성을 향상시키는 중요한 인자이다(Moon et al., 2018).

3.1.2. SEM 및 EDX 분석결과

Ni-10%Ti-5%Ce-0.2%YSZ (ST-01) 촉매의 SEM 및 EDX 분석결과를 Fig. 2와 Table. 1에 나타내었다. Fig. 2의 SEM 분석결과를 통해 Ni-10%Ti-5%Ce-0.2%YSZ 촉매의 입자크기를 확인하였다. 평균 입자 크기는 1.12~2.08 μm 정도로 관찰되었고 전체적으로 고른 크기

의 입자크기를 확인할 수 있었다. Table. 1의 EDX 분석 결과를 통해 촉매의 구성비를 확인하였다 O 21.58%, Ti 4.00%, Ni 68.04%, Zr 2.06%, Ce 4.32%로 나타났고 원소비로는 O 5.01, Ti 3.16%, Ni 43.82%, Zr 0.85%, Ce 1.16%로 나타났다.

3.2. CO₂ methanation 분석

Fig. 3은 Ni-0.2%YSZ 촉매에 FeCl₃와 CeO₂를 2%, 5%, 10% 씩 첨가하여 제조한 Ni-Fe-0.2%YSZ 촉매와 Ni-Ce-0.2%YSZ 촉매의 메탄화 반응실험을 나타낸 것이다. Ni 촉매에 Ce첨가는 염기성 산화물로 CO₂가 CeO₂에 흡착되어서 산소 탈착을 일으키기에 활성을 높일 수 있다(Shohei et al., 2012). Fe는 수성 가스 전환반응 (WGSR)을 위한 첨가제로 사용되어 왔다. 효과적으로 탄소 침착을 완화할 수 있으며, 무엇보다도 이산화탄소에 대한 선택성을 증가시킨다(Lihong et al., 2009).

Table 1. EDX Results of catalytic material Ni-10%Ti-5%Ce-0.2%YSZ (ST-01)

Element	Weight(%)	Atomic(%)
O	21.58	51.01
Ti	4.00	3.16
Ni	68.04	43.82
Zr	2.06	0.85
Ce	4.32	1.16
Totals	100.0	100.0

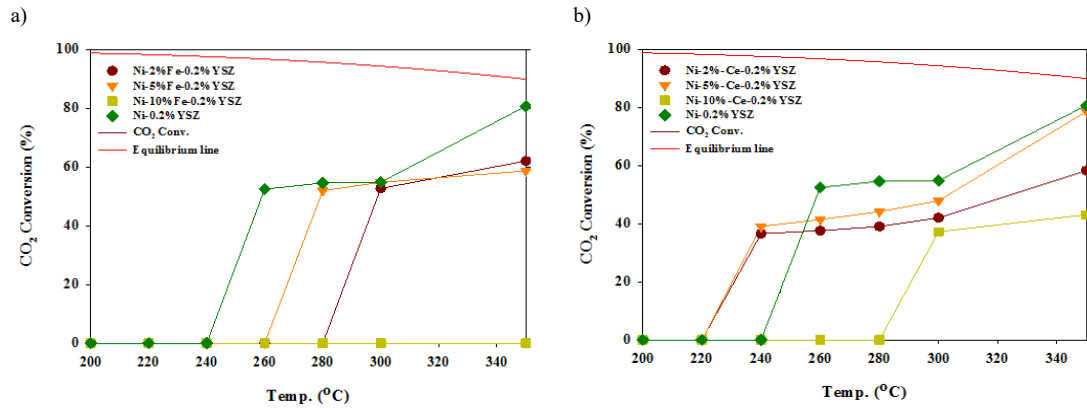


Fig. 3. CO₂ conversions of the Ni-Fe-YSZ, Ni-Ce-YSZ disk catalysts.
a) Fe, b) Ce, CO₂:N₂:H₂=1:4:1, GHSV=14,400 hr⁻¹, catalyst loading = 3 g

350 °C에서부터 시작된 반응은 서서히 감소하면서 Fe 첨가 촉매의 경우 260 °C 이하의 온도에서 급격한 활성 감소 현상이 관찰되었다. Ni-Fe-0.2%YSZ 촉매의 경우 대조군인 Ni-0.2%YSZ가 350 °C에서 CO₂ 전환율이 80%인데 비해 Fe가 2%, 5% 첨가된 촉매에서는 60% 정도로 나타났고, 10%인 경우 촉매가 활성화되지 않는 것을 볼 수 있었다. 일반적으로 Ni 기반 촉매의 첨가제로 들어가는 Fe는 Ni의 분산을 증가시키고 NiO 입자의 소결을 방지하는 것으로 알려져 있지만 첨가제로 FeCl₃의 경우 Cl가 촉매 활성에 방해 작용을 일으킨다(Nurunnabi et al., 2008).

Ni-Ce-0.2%YSZ 촉매의 경우 350 °C부터 활성이 시작되어 240 °C까지 반응이 진행되는 것을 볼 수 있었다. Ce를 5% 첨가했을 때 Ni-0.2%YSZ와 비슷한 80% 정도의 CO₂ 전환율을 보였으나 대조군인 Ni-0.2%YSZ가 260 °C에서 활성이 멈춘 것에 비해 더 낮은 온도인 240 °C까지 활성화를 나타내었다. 이를 통해 첨가제로서 FeCl₃보다는 CeO₂가 반응성과 저온에서 효율이 더 높은 것으로 나타나 CeO₂를 선택하여 다음 실험을 진행하였다.

Fig. 4를 보면, 앞서 제조한 Ni-5%Ce-0.2%YSZ에 성능을 향상시키기 위하여 추가로 금속산화물형태의 ZrO₂, SiO₂, Al₂O₃, TiO₂를 첨가하여 실험을 진행하였다. 위 금속들은 지지체의 활성부위를 안정화 시키고 주요 흡착제의 흡착력을 향상시킨다고 알려져 있다(Thien et al., 2017). Zr은 Ni의 분산을 촉진시켜 촉매의 활성을 높인다고 보고되었고(Silva et al., 2012), Si는 촉매에

첨가되었을 때 반응온도에서 안정적인 반응을 나타내는 물질로 촉매의 긍정적인 반응을 주는 것으로 알려져 있다(Park and Farland., 2009). Al은 높은 열안정성을 가지며 활성금속과의 적합한 상호작용 능력으로 메탄의 수율을 향상시킬 수 있고(Swalus et al., 2012), TiO₂는 Ti³⁺ 이온들이 CO의 이중결합을 쉽게 끊음으로써 전체적인 활성도를 증대시키는 것으로 알려져 있다(Karelovic and Ruiz, 2013). 350 °C부터 반응이 진행되어 Ni-5%Ce-1%Zr-0.2%YSZ 촉매는 240 °C에서 반응이 종료되었으며 Ni-5%Ce-1%Si-0.2%YSZ와 Ni-5%Ce-1%Al-0.2%YSZ 촉매는 220 °C에서 반응이 종료되었다. 유일하게 Ni-5%Ce-1%Ti-0.2%YSZ 촉매만이 200 °C까지 반응을 보여 저온에서 가장 높은 반응성을 보였다. CO₂ 전환율은 4개 금속산화물 모두 40% 정도로 비슷하게 나타났다. 첨가된 금속산화물 중에서 유일하게 Ni-5%Ce-1%Ti-0.2%YSZ는 저온인 200 °C까지 활성 반응이 일어났고 CO₂ 전환율도 다소 높게 나와 TiO₂가 촉매에 가장 긍정적인 반응을 보인다고 판단하였다.

Fig. 4의 실험을 통해 TiO₂가 촉매의 성능을 향상시키는 것으로 판단되어 상용 7종의 TiO₂를 선정하여 10%로 TiO₂ 함량을 높인 다음 실험을 진행하였다. Fig. 5에서 상용 7종의 TiO₂를 첨가한 Ni-10%Ti-5%Ce-0.2%YSZ 촉매의 CO₂ 전환율은 종류에 따라 30~70% 정도로 측정되었다. G3를 넣은 촉매는 350 °C에서 약 40% 정도의 CO₂ 전환율을 나타내었고 점차 낮아져 260 °C에서는 활성이 사라졌다. 같은 제조사의 제품인 G5의 경우,

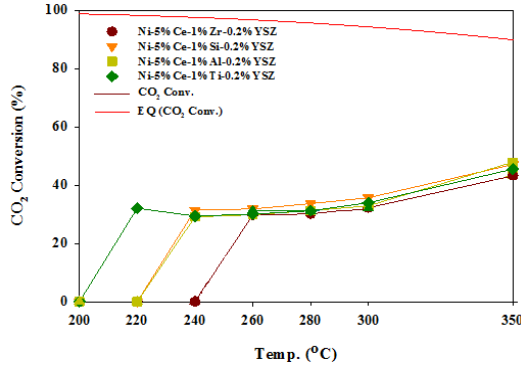


Fig. 4. CO₂ conversion of catalytic material mixed with various metal oxides. CO₂:N₂:H₂=1:4:1, GHSV=14,400 hr⁻¹, Catalyst loading = 3 g

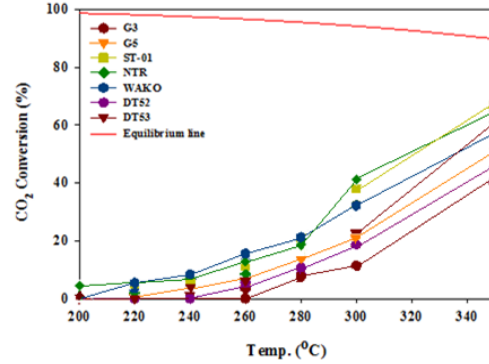


Fig. 5. Characteristics of CH₄ conversion by addition of commercial TiO₂. CO₂:N₂:H₂=1:4:1, GHSV=14,400 hr⁻¹, Catalyst loading = 3 g

350°C에서 50%정도의 CO₂ 전환율을 나타내었고 220°C에서 활성이 멈췄다. DT-52를 넣은 촉매의 경우 350°C에서 45%정도의 전환율을 나타내었고 220°C에서 활성이 멈췄다. DT-53의 경우, 약 60%정도의 CO₂ 전환율을 나타내었고 220°C에서 멈췄다. WAKO는 초기 CO₂ 전환율은 ST-01과 NTR에 비해 55%정도로 낮았지만 220°C까지 활성이 나타났고 비교적 저온인 280°C부터 220°C에서 가장 높은 CO₂ 전환율을 나타내었다. NTR은 65%정도의 CO₂ 전환율을 나타내었으며 300°C에서 가장 높은 전환율을 보였고 유일하게 200°C에서도 촉매의 활성이 나타나 저온에서 가장 높은 효율을 보였다. ST-01은 350°C에서 가장 높은 CO₂ 전환율을 보였으며 300°C이하에서 CO₂ 전환율이 급격히 떨어지는 것을 볼 수 있었고 220°C까지 활성을 나타내었다.

각 TiO₂ 입자의 크기와 비표면적을 Table. 2에 나타

내었다. 입자의 크기가 0.007 μm으로 가장 작은 ST-01과 0.3 μm, 0.4 μm인 NTR, WAKO가 가장 좋은 효율을 나타내었다. 입자의 크기가 작을수록 촉매 활성도는 높게 나타났다. 입자의 크기가 작을수록 촉매에 고르게 분산되어서 효율이 높은 것으로 판단된다. 효율이 낮게 나타난 첨가제 G3와 G5는 입자의 크기가 고르지 않고 평균적인 입자의 크기가 크기 때문에 촉매의 활성에 부정적인 영향을 끼친 것으로 사료된다(Karelovic and Ruiz, 2013). 입자의 크기는 0.4 μm 이하에서 높은 효율이 나타났고, 입자의 크기가 고르지 않은 G3를 제외한 촉매에서 비표면적이 클수록 높은 효율이 나타났다.

Fig. 5의 Ni-5%Ce-1%Ti-0.2%YSZ와 비교해 보았을 때 Ti가 1%일 때는 220°C에서 30% 가량의 CO₂ 전환율이 나타난 것에 비해 Ti를 10%로 올렸을 때 220°C에서 전체적으로 10% 미만의 전환율을 보였다. 하지만

Table 2. Particle size and specific surface of commercial TiO₂

TiO ₂	Particle size (μm)	Specific surface area (m ² /g)
ST-01	0.007	276
NTR	0.3	144
WAKO	0.4	65
G3	0.6~2.2	249
G5	0.6~2.2	93
DT-53	1.2	84
DT-52	1.2	86

고온에서는 Ti 10% 촉매가 CO₂ 전환율이 현저하게 높게 나와서 열공급과 CO₂ 전환율의 합리적인 접점을 찾아 경제성을 평가해 보아야 할 필요가 있다.

4. 결론

Ni 기반 disk 촉매의 제조 최적화를 통해 메탄화 반응을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 촉매의 활성을 위하여 FeCl₃와 CeO₂를 2%, 5%, 10% 첨가하였다. FeCl₃를 첨가한 촉매의 경우 첨가량이 높아질수록 촉매의 활성도가 떨어졌고 10% 첨가 시 촉매가 비활성화 되었다. 이는 Cl⁻의 방해작용으로 인해 촉매의 활성도가 떨어지는 것으로 사료된다.

2) CeO₂를 첨가한 촉매는 2%, 5%를 첨가한 촉매가 비교적 저온인 240℃에서 촉매의 활성을 나타내었고 10%를 첨가한 촉매에서는 300℃까지만 활성을 보였다. 5%를 첨가하였을 때 고온에서부터 저온까지 가장 높은 CO₂ 전환율을 나타내었다.

3) Ni-5%Ce-0.2%YSZ 촉매에 ZrO₂, SiO₂, Al₂O₃, TiO₂를 첨가하였다. CO₂ 전환율은 유사하게 나타났지만 활성 온도에서 차이를 보였다. ZrO₂는 260℃에서, SiO₂와 Al₂O₃를 넣은 촉매는 240℃에서 비활성되었다. TiO₂를 첨가한 촉매는 220℃에서 활성화 되는 것으로 보아 Ti가 저온에서 촉매 활성에 영향을 미치는 것으로 판단된다.

4) 위 실험결과를 토대로 7종의 TiO₂를 10%씩 넣었을 때, 입자의 크기와 비표면적에 따라 다른 효율을 보였다. ST-01, NTR, WAKO를 첨가한 촉매가 전체적으로 높은 효율을 나타내었다. 이는 입자의 크기가 작고 비표면적이 높을수록 높은 CO₂ 전환율을 나타낸 것으로 보인다.

감사의 글

본 연구는 2018학년도 경기대학교 대학원 연구원장 학생 장학금 지원에 의하여 수행되었음.

REFERENCES

Andersson, M. P., Abild-Pedersen, F., Remediakis, I. N., Bligaard, T., Jones, G., Engbæk, J., Lytken, O., Horch,

S., Nielsen, J. H., Sehested, J., Rostrup-Nielsen, J. R., Nørskov, J. Chorkendorff, K. I., 2008, Structure sensitivity of the methanation reaction : H₂-induced CO dissociation on nickel surfaces, *J. Catal.*, 255, 6-19.

C.D.da Silva, D., Letichevsky, S., E. P. Borges, L., G.Appel, L., 2012, The Ni/ZrO₂ catalyst and the methanation of CO and CO₂, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 37, 8923-8928.

Cai, W., Zhong, Q., Zhao, Y., 2013, Fractional-hydrolysis-driven formation of non-uniform dopant concentration catalyst nanoparticles of Ni/CexZr1-xO₂ and its catalysis in methanation of CO₂, *Catal. Commun.*, 39, 30-34.

Choi, J. N., Chang, T. S., Kim, B. S., 2012, Recent Development of Carbon Dioxide Conversion Technology, *CLEAN TECHNOLOGY*, 18, 229-249.

Choudhury, M.B.I., Ahmed, S., Shalabi, M. A., Inuic, T., 2006, Preferential methanation of CO in a syngas involving CO₂ at lower temperature range, *Appl. Catal. A-Gen.*, 314, 47-53.

Du, Y. L., Wu, X., Cheng, Q., Huang, Y. L., Huang, W., 2017, Development of Ni-based catalysts derived from hydrotalcite-like compounds precursors for synthesis gas production via methane or ethanol reforming, *Catalysts*, 7, 70.

Ghaib, K., Korbinian, N., Ben Fares, F. Z., 2016, Chemical methanation of CO₂: a review, *Chem. Bio. Eng. Rev.*, 3, 266-275.

Goli, A., Shamiri, A., Talaiekhazani, A., Eshtiaghi, N., Aghamohammadi, N., Mohamed, K. A., 2016, An overview of biological processes and their potential for CO₂ capture, *J. Environ. Manage.*, 183, 41-58.

Goodman, D. J., 2013, Methanation of Carbon Dioxide, University of California, Los Angeles.

Götz, M., Koch, AM, Graf, F., 2014, State of the Art and Perspectives of CO₂ Methanation Process Concepts for Power-to-Gas Applications, Copenhagen: International Gas Union Research Conference.

Graça, I., González, L. V., Bacariza A., M. C., Fernandes, Henriques, C., Lopes, J. M., Ribeiro, M.F., 2014, CO₂ hydrogenation into CH₄ on NiHNaUSY zeolites, *Appl. Catal. B-Environ.*, 147, 101-110.

Hong, S. C., 2012, A Study on Reaction Characteristics of CO₂ Conversion Methanation over Pt Catalysts for Reduction of GHG, *Appl. Chem. Engineering*, 23, 6,

- 572-576.
- IEA, 2017, CO₂ emission report of energy sector, 2018, 2017 Global Energy & CO₂ Status Report.
- Janke, C., Duyar, M. S., Hoskins, M., Farrauto, R., 2014, Catalytic and adsorption studies for the hydrogenation of CO₂ to methane, *Appl. Catal. B-Environ.*, 152-153, 184-191.
- Jürgensen, L., Augustine, E., Jens, E., Jens, B., Holm-Nielsen, B., 2015, Dynamic biogas upgrading based on Sabatier process: Thermodynamic and dynamic process simulation, *Bioresour. Technol.*, 178, 323-329.
- Karelovic, A., Ruiz, P., 2013, Mechanistic study of low temperature CO₂ methanation over Rh/TiO₂ catalysts, *J. Catal.*, 301, 141-153.
- Kim, A., P. Debecker, D., Devred, F., Dubois, V., Sanchez, C., Sassoie, C., 2018, CO₂ methanation on Ru/TiO₂ catalysts: On the effect of mixing anatase and rutile TiO₂ supports, *Appl. Catal. B-Environ.*, 220, 615 - 625.
- Kim, H. Y., Lee, H. M., Park, J. N., 2010, Bifunctional mechanism of CO₂ methanation on Pd-MgO/SiO₂ catalyst : independent roles of MgO and Pd on CO₂ methanation, *J. Phys. Chem. C.*, 114, 7128-7131.
- Kim, S. H., Nam, S. W., Lim, T. H., Lee, H. I., 2008, Effect of pretreatment on the activity of Ni catalyst for CO removal reaction by water - gas shift and methanation, *Appl. Catal. B-Environ.*, 81, 97-104.
- Krämer, M., Stöwe, K., Duisberg, M., Müller, F., Reiser, M., Sticher, S., Maier, W. F., 2009, The impact of dopants on the activity and selectivity of a Ni-based methanation catalyst, *Appl. Catal. A-Gen.*, 369, 42-52.
- Le, T. A., Kim, M. S., Lee, S. H., Kim, T. W., Park, E. D., 2017, CO and CO₂ methanation over supported Ni catalysts, *Catal. Today*, 293, 89-96.
- Moon, D. H., Lee, S. M., Ahn, J. Y., Nguyen, D. D., Kim, S. S., Chang, S. W., 2018, New Ni-based quaternary disk-shaped catalysts for low-temperature CO₂ methanation: Fabrication, characterization, and performance, *J. Environ. Manage.*, 218, 88-94.
- Morales, M. A., Pretelín, C. Vergara, M., Leiva, M. A., Martínez Delgadillo, S. A., Rosa-Domínguez, E. R., 2016, Life cycle assessment of carbon capture and utilization from ammonia process in Mexico, *J. Environ. Manage.*, 183, 998-1008.
- Müller, K., Fleige, M., Rachow, F., Schmeißer, D., 2013, Sabatier based CO₂-methanation of flue gas emitted by conventional power plants, *Energy Procedia*, 40, 240-248.
- Muroyama, H., Tsuda, Y., Asakoshi, T., Masitah, H., Okanishi, T., Matsui, T., Eguchi, K., 2016, Carbon dioxide methanation over Ni catalysts supported on various metal oxides, *J. Catal.*, 343, 178-184.
- Nurunnabi, M., Murata, K., Okabe, K., Inaba, M., Takahara, I., 2008, Performance and characterization of Ru/Al₂O₃ and Ru/SiO₂ catalysts modified with Mn for Fisher - Tropsch synthesis, *Appl. Catal. A-Gen.*, 340, pp. 203-211.
- Ocampo, F., Louis, B., Roger, A.C., 2009, Methanation of carbon dioxide over nickel-based Ce_{0.72}Zr_{0.28}O₂ mixed oxide catalysts prepared by sol-gel method, *Appl. Catal. A-Gen.*, 369, 90-99.
- Ocampo, F., Louis, B., Kiwi-Minsker, L., Roger, A.C., 2011, Effect of Ce/Zr composition and noble metal promotion on nickel based CexZr1-xO₂ catalysts for carbon dioxide methanation, *Appl. Catal. A-Gen.*, 392, 36-44.
- Olajire, A. A., 2013, Valorization of greenhouse carbon dioxide emissions into valueadded products by catalytic processes, *J. CO₂ Util.*, 3, 74-92.
- Pan, Q., Peng, J., Sun, T., Gao, D., Wang, S., Wang, S., 2014, CO₂ methanation on Ni/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ catalysts for the production of synthetic natural gas, *Fuel Process. Technol.*, 123, 166 - 171.
- Panpranot, J., Goodwin Jr., J. G., Sayari, A., 2002, CO hydrogenation on Ru-promoted Co/MCM-41 catalysts, *J. Catal.*, 211, 530 - 539.
- Park, J. N., W. McFarland, Eric, 2009, A highly dispersed Pd - Mg/SiO₂ catalyst active for methanation of CO₂, *J. Catal.*, 266, 92-97.
- Petersson, A., Wellinger, A., 2009, Biogas upgrading technologies - developments and innovations, IEA Bioenergy, Task 37 - Energy from biogas and landfill gas.
- Razzaq, R., Zhu, H., Jiang, L., Muhammad, U., Li, C., Zhang, S., 2013, Catalytic methanation of CO and CO₂ in coke oven gas over NiCo/ZrO₂-CeO₂, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52, 2247-2256.
- Ren, J., Qin, X., Yang, J. Z., Qin, Z. F., Guo, H. L., Lin, J. Y., Li, Z., 2015, Methanation of carbon dioxide over

- NieM/ZrO₂ (M ¼ Fe, Co, Cu) catalysts : effect of addition of a second metal, *Fuel Process. Technol.*, 137, 204-211.
- Schoder, M., Armbruster, U., Martin, A., 2013, Heterogeneously catalyzed hydrogenation of carbon dioxide to methane at increased reaction pressures, *Chem. Ing. Tech.*, 85, 344-352.
- Swalus, C., Jacquemin, M., Poleunis, C., Bertrand, P., Ruiz, P., 2012, CO₂ methanation on Rh/g-Al₂O₃ catalyst at low temperature: In situ supply of hydrogen by Ni/activated carbon catalyst, *Appl. Catal. B-Environ.*, 125, 41-50.
- Tada, S., Shimizu, T., Kameyama, H., Haneda, T., Kikuchi, R., 2012, Ni/CeO₂ catalysts with high CO₂ methanation activity and high CH₄ selectivity at low temperatures, *Int. J. Hydrogen Energy*, 37, 5527-5531.
- Wentrcek, P. R., Wood, B. J., Wise, H., 1976, The role of surface carbon in catalytic methanation, *J. Catal.*, 43, 363-366.
- Xu, J., Lin, Q., Su, X., Duan, H., Geng, H., Huang, Y., 2016, CO₂ methanation over TiO₂-Al₂O₃ binary oxides supported Ru catalysts, *Chin. J. Chem. Eng.*, 24, 140-145.
- Zhang, Y., Wang, R., Lin, X., Wang, Z., Liu, J., Zhou, J., Cen, K., 2014, Effects of Ce/Zr composition on nickel based Ce(1-x)Zr_xO₂ catalysts for hydrogen production in sulfur-iodine cycle, *Int. J. Hydrogen Energy*, 39, 10853 - 10860.
- Zhou, G., Wu, T., Xie, H., Zheng, X., 2013, Effects of structure on the carbon dioxide methanation performance of Co-based catalysts, *Int. J. Hydrogen Energy*, 38, 10012-10018.
-
- 이재정, 경기대학교 환경에너지공학과 대학원생
ssdj1121@naver.com
 - 문대현, 경기대학교 환경에너지공학과 박사과정
mdh@kgu.ac.kr
 - 장순웅, 경기대학교 환경에너지공학과 교수
swchang@kgu.ac.kr