

이산화탄소 메탄화 공정 적용을 위한 Ni/CeO_{2-x} 촉매의 반응 특성 연구

이예환 · 김성수^{*,†}

경기대학교 일반대학원 환경에너지공학과, *경기대학교 환경에너지공학과
(2020년 5월 15일 접수, 2020년 5월 19일 심사, 2020년 5월 22일 채택)

A Study on the Reaction Characteristics of Carbon Dioxide Methanation Catalyst for Full-Scale Process Application

Ye Hwan Lee and Sung Su Kim^{*,†}

Department of Environmental Energy Engineering, Graduate School of Kyonggi University, 154-42 gwanggyosanro, Youngtong-ku, Suwon-si, Gyeonggi-do 16227, Korea

*Department of Environmental Energy Engineering, Kyonggi University, 154-42 gwanggyosanro, Youngtong-ku, Suwon-si, Gyeonggi-do 16227, Korea

(Received May 15, 2020; Revised May 19, 2020; Accepted May 22, 2020)

초 록

이산화탄소 메탄화 공정 적용을 위해 저온에서 우수한 활성을 나타내는 Ni/CeO_{2-x}의 반응 특성을 조사하였다. 지지체인 CeO_{2-x}는 Ce(NO₃)₃를 400 °C에서 열처리하여 획득하였으며, 촉매는 함침법으로 제조되었다. 실험의 운전 변수로써 반응기 내부 압력, 유입가스 중 산소, 메탄, 황화수소의 조성 및 반응 온도에 대하여 수행하였다. Ni/CeO_{2-x}를 이용한 이산화탄소 메탄화 반응에서 압력이 1 bar에서 3 bar로 증가함에 따라 CO₂ 전환율은 25% 이상 증가하였으며, 낮은 반응 온도에서 증가폭이 크게 나타났다. 유입가스 중 산소와 메탄은 촉매의 CO₂ 전환율을 최대 16, 4%씩 감소시켰으며, 산소와 메탄의 농도가 높아질수록 CO₂ 전환율의 감소율이 증가하는 경향을 나타내었다. 또한 황화수소는 촉매의 CO₂ 전환율을 최대 7% 감소시켰으며 촉매의 비활성화를 야기하였다. 본 연구의 결과들은 이산화탄소의 메탄화 공정 기초 자료로 유용하게 사용될 수 있을 것이다.

Abstract

The reaction characteristics of Ni/CeO_{2-x} which is highly efficient at a low temperature was investigated for an application to carbon dioxide methanation process. The CeO_{2-x} support was obtained by the heat treatment of Ce(NO₃)₃ at 400 °C and the catalyst was prepared by impregnation process. The operating parameters of the experiment were the internal pressure of the reactor, the composition of oxygen, methane, and hydrogen sulfide in the inlet gas and the reaction temperature. When Ni/CeO_{2-x} was used for the carbon dioxide methanation reaction, the CO₂ conversion rate increased by more than 25% as the pressure increased from 1 to 3 bar. The increase was large at a low reaction temperature. When both oxygen and methane were in the inlet gas, the CO₂ conversion rate of the catalyst decreased by up to 16 and 4%, respectively. As the concentration of oxygen and methane increased, the reduction rate of the CO₂ conversion rate tended to increase. In addition, the hydrogen sulfide in the inlet gas reduced the CO₂ conversion rate by up to 7% and caused catalyst deactivation. The results of this study will be useful as basic data for the carbon dioxide methanation process.

Keywords: Carbon dioxide, Methanation, Ni, Reaction characteristic

1. 서 론

지구온난화 및 이상기후는 전 세계적으로 해결해야 하는 과제이다.

온실가스는 이러한 문제의 주원인으로 알려져 있으며, 그 중 CO₂는 온실가스의 영향 중 약 80%를 차지한다고 알려져 있다[1]. 전 세계 CO₂ 배출량은 매년 약 1.1%씩 증가하였으며, 2018년 대기 중 CO₂ 농도는 415 ppm으로 1750년 280 ppm 대비 급증한 것으로 나타났다[2,3]. 온실가스에 의한 환경 문제가 심각해지고 있어 배출 규제가 강화되고 있으나, 현재까지 CO₂ 일시적으로 저감하는 기술 이외에 뚜렷한 방안은 없는 현실이다.

CO₂ 저감을 위한 기술은 크게 carbon dioxide capture & storage (CCS)와 carbon dioxide capture & utilization (CCU)로 구분된다. CCS의 경

† Corresponding Author: Kyonggi University,
Department of Environmental Energy Engineering, 154-42 gwanggyosanro,
Youngtong-ku, Suwon-si, Gyeonggi-do 16227, Korea
Tel: +82-31-249-9741 e-mail: sskim@kyonggi.ac.kr

우 CO₂를 포집 후 저장하는 기술로써 지중저장이 일반적이다. 과거부터 지속된 연구에 의해 기술 성숙도는 매우 높으나 저장능력의 한계 및 저장 후 안정성뿐만 아니라 일시적인 저감이라는 측면에서 문제가 제기되고 있다[4]. 이에 따라 최근 CO₂를 포집 후 전환하여 이용하는 CCU 기술 개발이 주목받고 있다. CCU 기술은 CO₂를 활용하여 에너지 지원 또는 연료로 전환할 수 있기 때문에 온실가스 저감 및 에너지 자원 문제를 해결할 수 있는 기술이다.

CCU 기술 중 CO₂ 메탄화 공정은 온실가스 저감 및 에너지화가 가능하다. 특히 매립지 혹은 소화 공정에서는 CH₄과 CO₂가 함께 발생하기 때문에 메탄화 공정을 적용하면 CH₄의 순도를 증진시킬 수 있다. CO₂ 메탄화 공정은 다음 반응식을 따르며, CO₂와 H₂의 반응을 통해 CH₄를 생산한다.



반응물 중 H₂ 생산은 기존 power to gas (P2G) 기술과 연계가 가능하다[5]. P2G 기술은 신재생에너지로부터 생산된 전기에너지의 저장 문제점을 해결하고자 H₂ 또는 CH₄를 제조하여 저장하는 기술로써 전력을 연료형태로 저장시켜 저장용량과 기간을 증가시킨다는 장점이 있으며 이에 따라 메탄화 공정 적용이 용이하다고 알려져 있다[6].

일반적으로 CO₂ 메탄화를 위한 활성금속으로 Ni, Ru, Fe, Co 등이 사용된다[7-10]. 일반적으로 촉매의 활성도는 Ru > Fe > Ni > Co 순이나 CH₄ 선택도는 Ni가 가장 우수하다고 알려져 있다[11]. 또한 Ni은 귀금속 대비 저렴한 가격으로 가격 경쟁력이 있어 Ni을 이용한 메탄화 연구가 전 세계적으로 이루어지고 있다.

메탄화 반응은 열역학적으로 저온에서 구동하는 것이 CH₄ 선택도에 유리하다. 고온의 조건에서는 reverse water gas shift (RWGS) 반응으로 인해 CO 생산량이 증가되고, CH₄ 선택도가 낮아지기 때문이다[12,13]. Lee 등은 180 °C에서 우수한 성능을 나타내는 Ni/CeO_{2-x} 촉매를 개발하였으며, 메커니즘 분석을 통해 지지체의 환원 특성이 주요 인자임을 도출하였다. 하지만 성능이 우수한 촉매라도 실공정에 적용하였을 때 조업 조건에 따라 성능이 감소할 수 있다. 촉매를 적용하기 위한 매립지 또는 소화공정은 CH₄, H₂S, O₂ 등의 가스를 포함하며 평형관계 변화, 촉매 활성점의 비활성화 등 문제를 나타낼 수 있기 때문이다.

본 연구에서는 선행연구를 통해 확보한 저온 구동형 Ni/CeO_{2-x} 촉매를 이용하여 실공정 적용 전 조업 조건에 따른 반응 특성을 확인하고자 하였다. 실공정 운전 시 발생할 수 있는 압력 변화, 유입가스 내 CH₄, H₂S, O₂ 존재 유무에 따른 촉매 성능을 반응온도별로 비교하였으며, 반응 특성을 검토하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 촉매 제조

본 연구에서 사용된 Ni/CeO_{2-x} 촉매의 지지체는 Ce(NO₃)₃ · 6H₂O를 400 °C에서 소성하여 제조하였으며, Ni의 전구체로 nickel nitrate를 선정하였다. 활성금속의 함량을 10%로 계산하고, 계산된 양만큼 전구체를 증류수에 녹인다. 이 용액에 정량된 지지체를 조금씩 저어가며 혼합한다. 이렇게 만든 slurry 상태의 혼합용액을 상온에서 1 h 이상 교반한 후 rotary vacuum evaporator를 이용하여 70 °C에서 수분을 증발시킨다. 수분을 증발시킨 촉매는 103 °C에서 24 h 건조시킨 후 400 °C에서 2 h 동안 소성하여 제조하였다.

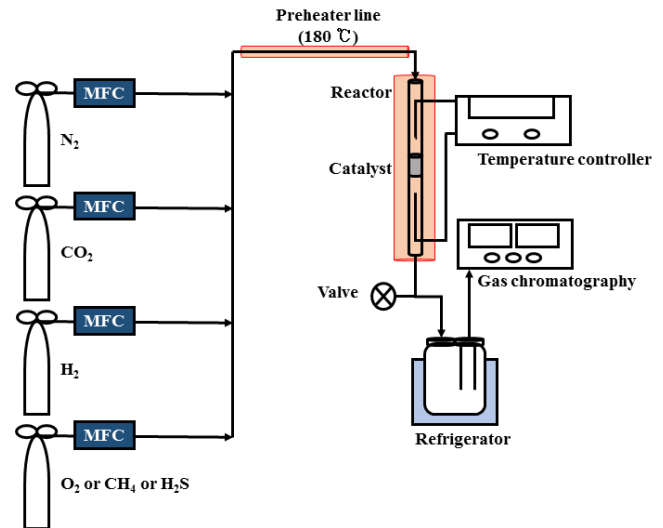


Figure 1. Schematic diagram of experimental equipment.

2.2. 장치 및 활성 평가

실험 장치는 크게 가스 주입부, 반응기, 분석부로 구성되어 있다. 가스 공급관은 전체에 걸쳐 스테인리스 관으로 하였으며, 반응기로 유입되는 부분은 수분이 응축되지 않도록 heating band를 이용하여 180 °C로 일정하게 유지하였다. 반응기 내경 8 mm, 높이 650 mm인 석영관으로 제작하였으며, 촉매층을 고정하기 위하여 석영솜을 사용하였다. 실험 장치의 전체적인 개략도를 Figure 1에 나타내었다.

충진 되는 촉매의 균일성을 유지하기 위하여 제조된 분말 촉매를 유압프레스와 표준체를 이용하여 40~50 mesh 크기의 촉매를 선별하여 얻었다. 실험 전에 촉매를 300 °C에서 30% H₂/N₂를 이용하여 1 h 동안 환원처리 하였다. 유입가스의 총 유량은 120 mL/min이며 가스의 조성은 CO₂ : H₂ : N₂ = 1 : 4 : 1 (부피비)로 조절하였다. 압력에 의한 활성 변화를 확인하기 위해 반응기 후단에 마이크로 밸브를 이용하여 반응기 내부 압력을 조절하였다. 유입가스 조성에 따른 활성변화를 확인하기 위해 1~5% O₂, 5~13% CH₄, 30 ppm H₂S를 각각 주입하였으며 주입량만큼 주입되는 N₂를 감소시켰다. 반응물과 생성물의 농도를 측정하기 위하여 N₂, CO, CO₂, CH₄는 가스크로마토그래피를 사용하였으며, O₂, H₂S는 검지관을 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 반응압력의 영향

일반적으로 반응기 내부의 압력은 촉매 성능에 영향을 미친다고 알려져 있다[14,15]. 저온에서 높은 활성을 나타내는 촉매의 반응 압력 및 온도에 따른 성능을 비교하기 위해 활성실험을 수행하였다. 반응기 내부압력을 1, 1.5, 2, 3 bar로 조절하였으며, 200 °C와 260 °C 조건에서 실험을 수행하였다. 실험결과를 Figure 2에 나타내었으며, 압력이 높아짐에 따라 CO₂ 전환율이 증가하는 것을 확인하였다. 앞서 나타난 반응식 (1)을 보면 반응물은 5 mol, 생성물은 3 mol인 것을 확인할 수 있으며, Le Chatelier 법칙에 따라 압력이 높아짐에 따라 정반응이 우세한 것으로 판단된다. 또한 저온(200 °C)에서 반응할 때 압력의 영향이 크게 작용하는 것으로 나타났다. 반응온도가 200 °C일 때 압력이 1 bar에서 3 bar로 높아짐에 따라 CO₂ 전환율은 25% 이상 증가하였으나 반응온도가 260 °C일 때는 15% 증가하였다. Ocampo 등[16]은 350 °C

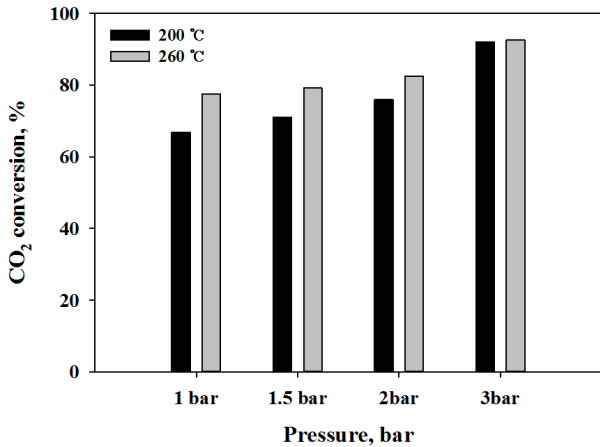


Figure 2. Effect of pressure and reaction temperature on CO₂ conversion over 10% Ni/CeO_{2-x}.

에서 압력을 5 atm으로 조절하였을 때 CH₄ 수율이 12% 증가한다고 보고하였으며, 본 연구 결과와 잘 일치하였다.

3.2. 유입가스 내 산소의 영향

저온 구동형 촉매 공정의 유입가스(매립가스, 바이오가스 등)에는 미량의 O₂가 존재하며, 메탄화 공정에서 O₂는 CO₂의 전환율을 감소시킨다고 알려져 있다[17-19]. 저온 구동형 촉매의 O₂ 및 온도에 따른 성능을 비교하기 위해 활성실험을 수행하였다. 유입가스 내 O₂의 농도를 1, 3, 5%로 조절하였으며, 200 °C와 260 °C 조건에서 실험을 수행하였다. 실험결과를 Figure 3에 나타내었으며, 유입가스 내 O₂ 농도가 증가함에 따라 CO₂ 전환율이 감소하는 것을 확인하였다. 반응온도가 260 °C일 때 5%의 O₂가 주입됨에 따라 CO₂ 전환율은 16.4% 낮아졌으나 반응온도가 200 °C일 때는 7.9% 감소하였다. 이러한 경향은 메탄화 반응에서 산소에 의해 이산화탄소에서 해리된 CO 또는 C가 재산화되기 때문이라고 판단된다[17].

3.3. 유입가스 내 메탄의 영향

메탄화 공정의 생성물은 CH₄이나 이를 적용하기 위한 매립지 또는 소화시설 가스에는 CH₄가 포함되어 있다. 유입가스 내 CH₄ 존재 시 평형에 의해 정반응이 느려지거나 감소할 것으로 추측된다. 저온 구동형 촉매의 CH₄ 및 온도에 따른 성능을 비교하기 위해 활성실험을 수행하였다. 유입가스 내 CH₄ 농도를 5~13%로 조절하였으며, 220과 260 °C 조건에서 실험을 수행하였다. 실험결과를 Figure 4에 나타내었으며, 유입가스 내 CH₄는 CO₂ 전환율에 비교적 큰 영향이 없는 것으로 판단된다. 13%의 CH₄가 주입되는 조건에서 반응온도가 260 °C일 때 CO₂ 전환율은 2% 이내로 감소하였으며, 220 °C일 때는 4% 이내로 낮아졌다. Yeom 등[20]은 400 °C에서 메탄화 실험을 통해 CH₄가 공존할 때 CO₂ 전환율은 약 1% 낮아졌다고 보고하였으며, 본 연구의 결과와도 일치하였다.

3.4. 유입가스 내 황화수소의 영향

매립지 또는 소화시설 등에서는 CH₄와 함께 H₂S가 발생하며 일반적으로 촉매의 비활성화를 유발하는 물질이다[21]. 유입가스 내 H₂S 존재 유무에 따른 저온 구동형 촉매 성능을 비교하고자 활성실험을 수행하였다. Figure 5에 나타난 것처럼 유입가스 내 H₂S가 존재할 경우 CO₂ 전환율이 감소하였다. 또한 반응온도가 낮을 때 CO₂ 전환율은

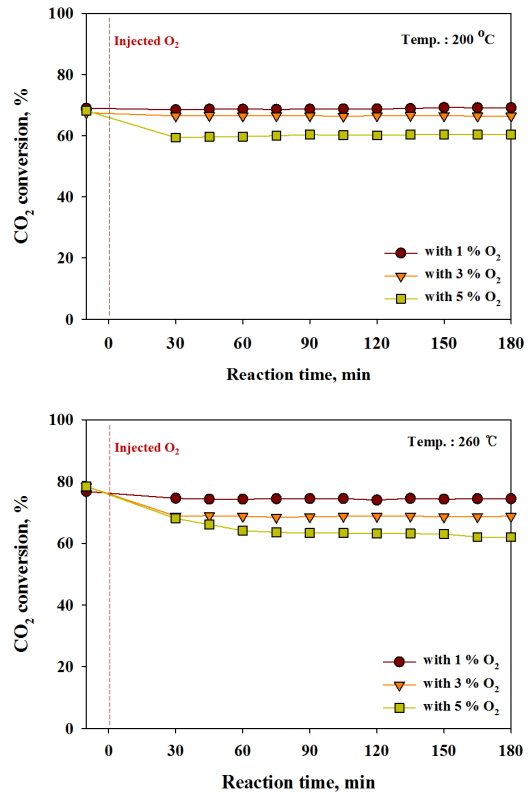


Figure 3. Effect of oxygen and reaction temperature on CO₂ conversion over 10% Ni/CeO_{2-x}.

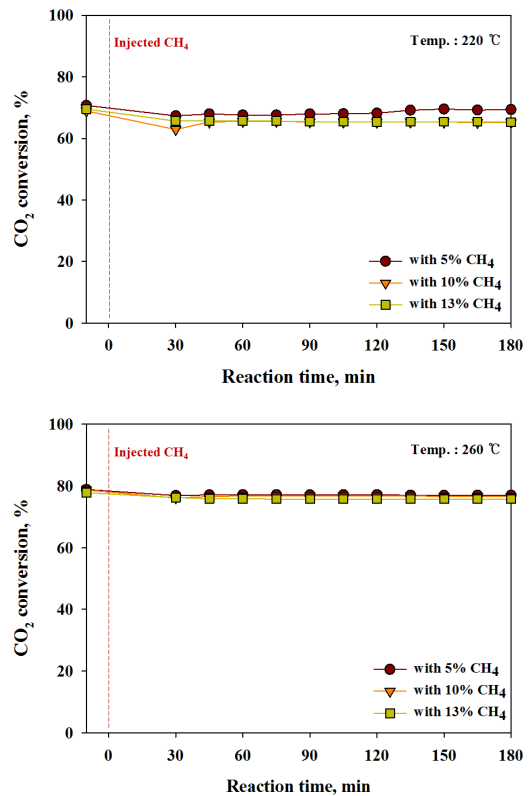


Figure 4. Effect of methane and reaction temperature on CO₂ conversion over 10% Ni/CeO_{2-x}.

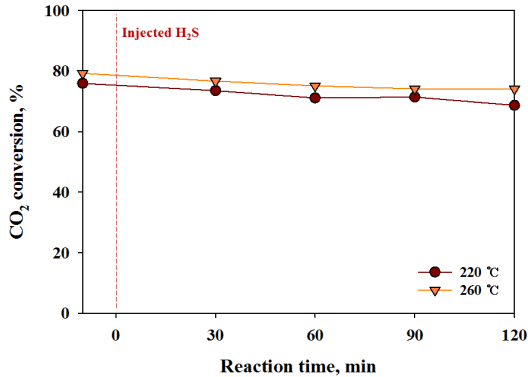


Figure 5. Effect of hydrogen sulfide and reaction temperature on CO₂ conversion over 10% Ni/CeO_{2-x}.

크게 감소하였으며, 220 °C에서는 7%, 260 °C에서는 5% 감소하였다. Bakar 등[21]은 50~400 °C의 반응온도에서 0.5%의 황화수소 유무에 따른 메탄화 실험을 수행하였으며, 황화수소 존재 시 메탄의 수율이 감소한다고 보고하여 본 연구결과와 잘 일치함을 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 이산화탄소 메탄화 공정 적용을 위해 저온에서 우수한 활성을 나타내는 Ni/CeO_{2-x}의 반응 특성을 조사하였으며, 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1. 반응기 내부의 압력을 조절하여 압력 별 촉매의 CO₂ 전환율을 확인하였다. 압력이 높아질수록 CO₂ 전환율이 증가하는 것을 확인하였으며, 1 bar에서 3 bar로 압력이 높아짐에 따라 CO₂ 전환율이 최대 25% 이상 증가하였다.

2. 유입가스 내 O₂, CH₄, H₂S의 공존에 따른 촉매의 CO₂ 전환율을 비교하였다. 공존가스가 없는 경우 반응온도 별 CO₂ 전환율은 68% (200 °C), 74% (220 °C), 78% (260 °C)를 나타내었다. O₂의 경우 공존 시 촉매의 CO₂ 전환율이 감소하였으며, 이는 CO₂ 해리 후 CH₄로 전환되지 못하고 다시 CO₂로 산화되기 때문이라고 판단된다. CH₄의 경우 메탄화 반응의 생성물으로써 공존 시 CO₂ 전환율을 감소시킬 것으로 예상하였으나 4% 내외로 나타났다. 반면 H₂S의 경우 반응온도가 낮을 때 CO₂ 전환율에 크게 관여하였으며, 최대 7% 감소하는 것으로 확인되었다. 이는 H₂S는 저온에서 산화되어 촉매의 비활성화를 유발하는 것으로 판단된다. 앞으로 촉매 성능을 저하시키는 물질에 대한 내구성 증진 연구가 수행되어야 한다.

감 사

본 연구는 2019학년도 경기대학교 학술연구비(일반연구과제) 지원에 의하여 수행되었음.

References

1. S. C. Chae, Y. N. Jang, and K. W. Ryu, Mineral carbonation as a sequestration method of CO₂, *J. Geol. Soc. Korea*, **45**, 527-555 (2009).
2. J. Lee, D. Moon, and S. Chang, Manufacturing optimization of Ni based disk type catalyst for CO₂ methanation, *J. Environ. Sci. Int.*,

- 28, 65-73 (2019).
3. K. Hashimoto, Global Temperature and Atmospheric Carbon Dioxide Concentration. In: K. Hashimoto, (eds.). *SpringerBriefs in Energy*, 5-17, Springer Singapore, Singapore (2019).
4. M. A. Morales Mora, C. Pretelín Vergara, M. A. Leiva, S. A. Martínez Delgadillo, and E. R. Rosa-Domínguez, Life cycle assessment of carbon capture and utilization from ammonia process in Mexico, *J. Environ. Manage.*, **183**, 998-1008 (2016).
5. L. Jürgensen, E. A. Ehimen, J. Born, and J. B. Holm-Nielsen, Dynamic biogas upgrading based on Sabatier process: Thermodynamic and dynamic process simulation, *Bioresour. Technol.*, **178**, 323-329 (2015).
6. K. Lee, Y. H. Cho, S. Kim, A. Lee, and J. Y. Choi, Trends of power to gas technology of convergence energy based on photo-voltaic system, *Mag. Korean Sol. Energy Soc.*, **15**, 2-8 (2017).
7. X. Guo, A. Traitangwong, M. Hu, C. Zuo, V. Meeyoo, Z. Peng, and C. Li, Carbon dioxide methanation over Nickel-based catalysts supported on various mesoporous material, *Energ. Fuel*, **32**, 3681-3689 (2018).
8. S. Sharma, Z. Hu, P. Zhang, E. W. McFarland, and H. Metiu, CO₂ methanation on Ru-doped ceria, *J. Catal.*, **278**, 297-309 (2011).
9. Z. Baysal and S. Kureti, CO₂ methanation on Mg-promoted Fe catalysts, *Appl. Catal. B: Environ.*, **262**, 118300 (2020).
10. K. Wang, R. Jiang, T. Peng, X. Chen, W. Dai, and X. Fu, Modeling the effect of Cu doped TiO₂ with carbon dots on CO₂ methanation by H₂O in a photo-thermal system, *Appl. Catal. B: Environ.*, **256**, 117780 (2019).
11. G. A. Mills and F. W. Steffgen, Catalytic methanation, *Catal. Rev.*, **8**, 159-210 (1974).
12. M. Frey, T. Romero, A. Roger, and D. Edouard, Open cell foam catalysts for CO₂ methanation: Presentation of coating procedures and *in situ* exothermicity reaction study by infrared thermography, *Catal. Today*, **273**, 83-90 (2016).
13. D. J. Goodman, *Methanation of Carbon Dioxide*, Master's Dissertation, University of California, Los Angeles (2013).
14. W. Ahn, H. Lee, Y. Lee, S. Son, W. Jeong, M. Chung, K. Park, and H. Ahn, Study on conversion carbon dioxide to methyl alcohol over titanium chip plate supported CuO and ZnO catalysts, *J. Korean Soc. Environ. Technol.*, **15**, 197-203 (2014).
15. J. Kim, J. Ryu, S. Kang, Y. Yoo, J. Kim, D. Go, M. Jung, and J. Lee, Catalytic performance for the production of CH₄-rich synthetic natural gas (SNG) on the commercial catalyst; Influence of operating conditions, *Clean Technol.*, **24**, 99-104 (2018).
16. F. Ocampo, B. Louis, A. Kiennemann, and A. C. Roger, CO₂ methanation over Ni-Ceria-Zirconia catalysts: Effect of preparation and operating condition, *Mater. Sci. Eng.*, **19**, 012007 (2011).
17. J. Gao, Y. Wang, Y. Ping, D. Hu, G. Xu, F. Gu, and F. Su, A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas, *RSC Adv.*, **2**, 2358-2368 (2012).
18. S. Rasi, J. Lântelä, and J. Rintala, Upgrading landfill gas using a high pressure water absorption process, *Fuel*, **115**, 539-543 (2014).
19. Y. G. Park, Study of optimal operation conditions in the membrane separation process using anaerobic digestion gas of food waste, *J. Korea Soc. Waste Manag.*, **36**, 717-730 (2019).
20. G. Yeom, M. Seo, and Y. Baek, A study on the CO₂ methanation in power to gas (P2G) over Ni-catalysts, *Trans. Korean Hydrog. New Energy Soc.*, **30**, 14-20 (2019).

21. W. A. W. A. Bakar, R. Ali, and S. Toemen, Catalytic methanation reaction over supported nickel-rhodium oxide for purification of simulated natural gas, *J. Nat. Gas Chem.*, **20**, 585-594 (2011).

Authors

Ye Hwan Lee; M.D., Doctor's Course, Department of Environmental Energy Engineering, Graduate School of Kyonggi University, 154-42 gwanggyosanro, Suwon 16227, Korea; yh_lee@kyonggi.ac.kr

Sung Su Kim; Ph.D., Associate Professor, Department of Environmental Energy Engineering, Kyonggi University, 154-42 gwanggyosanro, Suwon 16227, Korea; sskim@kyonggi.ac.kr