

총 설

촉매 전환을 이용한 이산화탄소의 고부가 가치제품 생산에 대한 최근 연구 동향

송기훈* · 류준형† · 정종식*

동국대학교 에너지환경대학 에너지환경시스템학과
780-714 경북 경주시 석장동 707
*포항공과대학교 화학공학과
794-784 경북 포항시 남구 효자동 산 31
(2009년 4월 3일 접수, 2009년 5월 30일 채택)

Recent Research Trends of Catalytic Conversion of CO₂ to High-value Chemicals

Ki-Hun Song*, Jun-hyung Ryu[†] and Jong-Sik Chung*

Department of Energy, Systems and Environment, Dongguk University, 707 Seokjang-dong, Geoyngjoo, Gyeongbuk 780-714, Korea

*Department of Chemical Engineering, POSTECH, San 31, Hyoja-dong, Pohang, Gyeongbuk 790-784, Korea

(Received 3 April accepted 30 May 2009)

요 약

온실 가스의 주원인인 이산화탄소 발생의 저감은 범세계적으로 중요한 문제가 되었다. 이산화탄소를 단순히 분리하고 외부로 격리시키는 것보다는 이를 이용하여 고부가가치의 화학제품으로 전환 가능하다는 점에서 이산화탄소의 자원화에 대해 많은 관심을 받고 있다. 본 논문에서는 이산화탄소의 촉매 전환을 통한 합성가스 생산의 방법으로서 이산화탄소 개질, 삼중 개질 그리고 내부 개질 고체 산화형 연료 전지(Solid Oxide Fuel Cell) 시스템과 연계하여 전기와 합성가스를 동시에 생산하는 기술로 정하고 이에 대한 최근 연구 동향을 정리하였다. 또한 합성가스로부터 Fischer-Tropsch 합성을 통한 장쇄 탄화수소 생성과 Dimethyl Ether(DME) 생성을 중심으로 한 유용한 화학제품을 생산에 관한 연구 동향을 포함하였다.

Abstract – Reducing the emission of carbon dioxide, which is the main contributor to the green house effect, is becoming a global hot issue. Great attention has been thus given to utilization of carbon dioxide rather than just capturing and isolating it because it could convert carbon dioxide to high-value chemicals. In this paper, recent research trends are investigated on the catalytic conversion of carbon dioxide to syngas in the context of CH₄, dry-reforming, tri-reforming, and the electro-catalytic conversion of carbon dioxide through SOFC(Solid Oxide Fuel Cell) system. Research trends for utilizing syngas to high-value-added useful products, mainly fuel such as DME(Dimethyl Ether) are also discussed.

Key words: Carbon Dioxide, CO₂ Utilization, Solid Oxide Fuel Cell, Reforming, Dimethyl Ether(DME), Fischer-Tropsch Synthesis

1. 서 론

에너지 소비는 문명의 발전과 함께 증대되어 왔다. 특히 석탄, 석유 등의 화석 연료의 발견은 인류의 복지에 막대한 영향을 끼쳤지만, 이의 사용으로 인한 과도한 이산화탄소 배출은 지구 온난화 문제를 야기해 왔다. 따라서 인류는 발전과 환경 보전을 동시에 해결해야 하는 딜레마에 빠져 있으며 이를 해결하기 위한 기술은 전세계적인 뜨거운 이슈라 하겠다. 기존 화석연료를 대체해 이산화탄소의 생성을 원천적으로 차단할 수 있는 신 재생에너지 개발은 이의 해결을 위한 근본적인 방안이 되겠지만, 여러 기술적 한계와 경제성 문제로 인해 실용화는 아직 요원한 상태이다. 그러므로 기존 공

정에서 발생하고 있는 이산화탄소의 후처리 방법에 많은 관심이 집중되고 있으며 현재 연구되고 있는 대표적인 방법으로는 이산화탄소 분리 및 저장(Carbon Capture and Storage, CCS)과 다양한 화학 반응을 이용한 이산화탄소의 재활용이 있다. 이 중 화학적 이산화탄소의 재활용 방안은, 촉매 전환을 통해 이산화탄소를 자원화하여 새로운 화합물을 만들어 이윤 창출이 가능하여 경제성이 높다는 장점을 가지고 있다.

한편 이산화탄소는 열역학적으로 매우 안정한 화합물이기 때문에 이의 전환을 위해선 높은 온도나 수소와 같은 강력한 환원제, 그리고 활성이 높은 금속 촉매의 사용이 필수적이다. 또한 실질적인 이산화탄소의 저감을 위해선 이산화탄소를 대량으로 처리할 수 있는 능력뿐만 아니라, 이산화탄소 처리 공정에 필요한 에너지량 계산을 통해 이산화탄소의 총괄(net) 배출량을 산출하여 공정의 타당성을

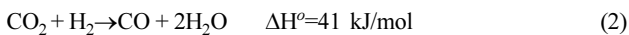
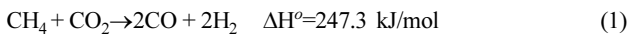
[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jhryu@dongguk.ac.kr

검증해야 할 것이다. 본 논문에서는 철강 공정과 화력 발전과 같이 이산화탄소가 포함된 배 가스를 대량으로 배출하는 공정에서, 배 가스를 합성가스(syngas, synthesis gas, 주로 CO와 H₂로 이루어짐)로 전환할 수 있는 기술과 합성가스를 이용해 유용한 화합물로 전환하는 연구 분야와 관련된 최근 동향을 살펴 보고 향후 필요한 연구 추진 방향에 대해 토론하여 보도록 하겠다.

2. 메탄과의 개질 반응에 의한 합성가스로의 전환

2-1. 기술 설명

이산화탄소나 수증기를 이용한 메탄의 개질 반응은 전부터 활발하게 연구되어 오던 주제이다. 이산화탄소 개질 반응은 수증기 개질 반응에 비해 낮은 H₂/CO 비율로 인해 메탄올이나 장쇄 탄화수소 생산에 더 적합하지만[1], 환원제로 쓰이는 이산화탄소의 포집과 저장이 어렵다는 점에서, 이산화탄소가 반응을 통해 탄소가 발생하면서 탄소 침적의 잠재적인 원인이 된다는 점에서[2], 상업화는 상당히 제한적으로만 이루어져 있는 상태이다. 그러나 최근 교토 의정서 발효와 같은 온실가스 배출 규제가 강화되는 등의 외부 환경 변화로 인해, 이산화탄소 개질 반응은 효과적인 이산화탄소 전환 방법으로서 새롭게 재조명을 받고 있다. 이산화탄소 개질 반응에서 생성물에 관여하는 주 반응은 아래와 같다.

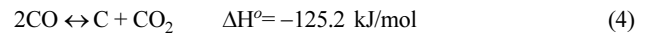
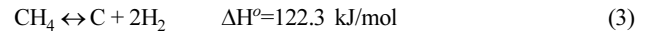


(1)의 반응은 이산화탄소로 인한 메탄의 개질 반응(dry reforming)이고 (2)는 Reverse Water Gas Shift(RWGS) 반응으로 두 반응의 진행 정도는 열역학적 평형에 따라 결정된다. 온도에 따른 이 반응의 평형상수에 대한 자료는 Fig. 1을 참조하라.

반응 (1)에서 볼 수 있듯이 이산화탄소 개질 반응은 상당한 흡열 반응이기 때문에 930 K 이상의 고온에서 반응이 활발히 진행된다. 또한 최종 생성물에 영향을 끼치는 반응 (2)의 평형 상수와 비교를 했을 시, 반응온도가 높아질수록 이산화탄소 개질 반응에 유리하지만 너무 온도를 높이는 것은 현실적으로 여러 문제를 야기하게 된다. 때문에 주로 1,023~1,073 K 정도의 온도에서 연구가 진행되고 있지만, 이 온도 범위 역시 유지하기 위해선 많은 에너지가 필요하며 이를 공급하는 과정에서 화석 연료 사용에 의한 추가 이산화탄

소가 불가피하게 발생할 수 있다. 그러므로 이산화탄소 배출 총량을 저감한다는 목적과 공정에서 발생하는 폐열 이용 등의 효율적인 열 공급 방안이 필요하다.

또 다른 상용화의 문제점으로는 탄소 침적에 의한 촉매의 비활성화 문제를 들 수 있다[3,4]. 이는 메탄의 다른 개질 반응인 수증기 개질 반응에도 공통적으로 발생하는데[5], 탄소의 주 생성반응은 아래와 같다.



반응 (3)은 메탄 분해 반응(CH₄ cracking)으로 촉매를 비활성화시키는 주 원인이고, 반응 (4)는 Boudouard 반응으로 Fig. 1에서 확인할 수 있듯이 높은 온도에서는 상대적으로 비중이 적다. 위와 같은 반응에 의해서 생성된 탄소는 촉매의 반응 표면적을 줄어든게 하고 공극을 막으며 지지체의 분해를 촉진함으로써 촉매의 비활성화를 초래한다[4].

이와 같이, 이산화탄소의 화학적 변환을 위한 개질 반응 상업화의 가장 큰 걸림돌은 높은 반응온도와 탄소 침적으로 인한 촉매 비활성화라 할 수 있다. 반응온도는 열역학적인 평형문제이기 때문에 개선 가능 여지가 별로 없지만, 촉매 비활성화는 촉매 첨가제나 새로운 촉매 개발에 의해 충분히 개선할 수 있으며, 현재 이 분야의 가장 큰 이슈는 촉매의 활성이나 선택도를 저해하지 않으면서 탄소 침적을 막을 수 있는 촉매의 개발이라 하겠다.

2-2. 연구 동향

2-2-1. 촉매 개발

2-2-1-1. 활성 금속

개질 반응에 주로 쓰이는 활성 금속은 Os를 제외한 족의 전이금속들로, 주로 Ru, Rh, Pd, Ir 등의 귀금속 계열과 Ni, Co가 높은 활성을 보이기로 알려져 있다. 이런 금속들은 환원형태로 지지체에 담지되며, 지지체와의 상호작용과 제조법에 따라 촉매 활성이 많은 차이를 보이기 때문에 금속 자체만의 활성을 비교하기는 어려운 편이다. 지금까지 여러 지지체에 담지된 Ru, Rh, Pd, Ir 등의 귀금속 계열과 Ni에 관한 연구가 보고되었다[6-8]. 대부분의 경우 귀금속들은 촉매 활성이 높고 탄소 침적으로 인한 비활성화 정도가 상대적으로 적다고 보고되었지만, 희소성으로 인한 높은 가격과 제한된 활용성에 의해 실제 공정에 쓰기에는 어려움이 있다. 한편 Ni는 귀금속에 비해 높은 가격 경쟁력을 가지면서도, 촉매 활성은 귀금속의 그것에 비해 크게 뒤지지 않는 장점이 있다. 이에 관해 Takayasu 등은 MgO를 지지체로 쓴 여러 활성 금속들의 이산화탄소 개질 반응의 활성은 5%Ni > 1%Ru > 1%Rh > 1%Pt > 1%Pd과 같은 순서로 나타난다고 보고하였다[9]. 그러나 Ni 계열 촉매는 귀금속 계열에 비해 상대적으로 탄소 침적으로 인한 촉매 비활성화에 취약하다는 단점이 있어[10], 이를 개선하기 위한 많은 노력이 진행되고 있다.

2-2-1-2. 지지체

활성 금속을 지지하는 지지체들은 그 자체의 촉매적인 활성은 없더라도 활성금속과의 상호작용에 의해 촉매 활성에 상당한 영향을 끼치는 것으로 알려져 있으며, Al₂O₃나 YSZ, SiO₂, MgO, La₂O₃ 등 여러 지지체에 대한 연구가 보고되었다[2,7,9,11]. 같은 활성 금속이라도 지지체에 따라 촉매 활성이 많은 변화를 보이는데 이산화탄소를 잘 흡착하기로 알려진 La₂O₃ 경우, 이산화탄소와의 반응으로

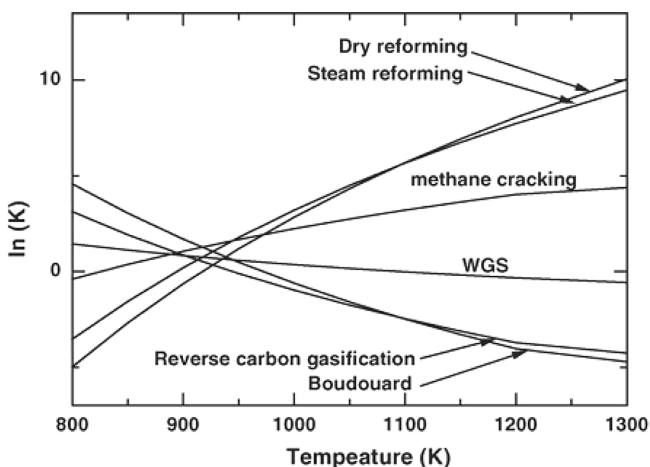


Fig. 1. Values of the equilibrium constants [57].

$\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 를 이루고 이는 활성금속에 침적된 탄소를 산화시키는 능력을 가지고 있어 탄소 침적 억제에 효능이 있다고 보고되었다[11]. 또한 Hu 등은 산화 알칼리 토금속들에 Ni를 담지시켜 활성을 측정하였는데, 그 중 MgO에 담지된 Ni이 120시간 동안 높은 활성과 안정성을 보인다고 보고하였다. 이는 비슷한 격자 매개변수(lattice parameter)를 지니는 MgO가 NiO이 서로 고용체를 이룸으로써 Ni 클러스터의 생성이 억제되고, 이로 인한 탄소 침적 반응이 제한되기 때문이라고 설명하였다[2,12].

2-2-1-3. 촉매 제조 방법

탄소 침적 경향은 상당히 촉매 구조에 민감하다고 알려져 있으며 [10], 같은 촉매라도 합성 방법에 따라 촉매 활성이 크게 달라진다고 보고되고 있다. Tang 등은 각각 유기금속 전구체를 이용해 졸-겔(sol-gel) 방법으로 합성한 $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 함침법(impregnation)을 이용한 $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 상용 촉매의 활성을 측정하였는데, 함침법을 이용한 촉매는 4시간 뒤에 비활성화가 된 것에 비해 sol-gel 방법에 의해 합성된 촉매는 80시간 이상 활성이 유지됨을 보고하였다[13]. 그러면서 이는 활성 금속과 지지체와의 상호작용 외에 다른 인자가 활성에 영향을 끼치는 것을 의미하며, 활성점을 이루는 Ni 입자의 크기가 sol-gel 방법에 의해 합성하였을 때가 훨씬 작은 것이 원인이라 설명하였다(평균 8 nm). 하지만 반응 후의 촉매에서의 Ni 입자크기는 소결(sintering)에 의해 28 nm로 커졌음에도 활성의 저하를 일으키지 않았는데 이에 대한 분석이 아쉬웠다.

한편 Ni 입자크기가 탄소 침적에 영향을 끼친다는 이론은 오래 전부터 제기되었으며, Rostrup-Nielsen 등은 커다란 Ni 클러스터가 탄소 침적의 촉매 작용을 한다고 보고하였다[6]. 이는 개질 반응을 위한 활성점의 최소 집단(ensemble) 크기가 탄소 침적 반응을 위한 집단 크기보다 작은 것을 이용한 것으로(ensemble control), 탄소 침적 억제를 위한 임계 Ni 입자 크기는 정확히 밝혀지지는 않았지만 여러 논문들은 대략 10 nm 이하가 효능이 있다고 보고하였다[14].

작은 Ni 입자를 만들기 위한 방법으로써, Ni-La이 포함된 perovskite 전구체에 관한 연구도 활발히 진행되고 있다[15-22]. 이는 LaNiO_3 와 같은 perovskite 구조가 수소 분위기 하에서 환원되면 perovskite 구조가 파괴되면서 La_2O_3 지지체 위에 잘 분산된 작은 Ni 입자가 형성되는 것을 이용한 것으로, 이렇게 생성된 촉매는 탄소 침적억제에 효능을 보이는 것으로 알려져 있다. 현재 Ca[15]나 Rh[20], Ce[19], Co[22] 등의 조 촉매를 통해 더 높은 활성을 얻으려는 연구가 계속 진행되고 있으며, 이 외에도 Ni과 Co, Ru 등의 다른 금속을 이용한 복금속(bimetallic) 촉매도 금속간의 상호작용으로 인해 Ni 입자의 분산도를 늘림으로써 탄소 침적을 억제하는데 효능이 있는 것으로 보고되었다[23-25].

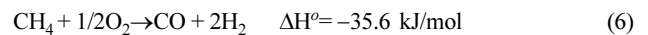
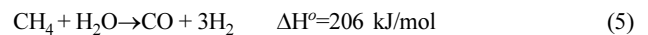
이 외에도 최근 계면활성제를 이용한(surfactant-assisted) 방법으로 합성한 지지체가 많은 기공형성으로 인한 넓은 표면적으로 Ni 입자를 효과적으로 분산시킬 수 있다고 하며, Laosiripojana 등은 각각 계면 활성제 방법과 일반적인 침전(precipitation) 방법으로 합성한 CeO_2 의 활성을 비교하여 전자가 더 높은 활성과 탄소 침적에 저항성을 가짐을 확인하였다[26]. 또한 열 처리 조건에 의해서도 촉매의 활성은 변하는데[27], Zhang 등은 550, 700, 850 °C의 소성 온도 변화에 따른 $\text{Ni}/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 촉매의 구조 및 활성 변화에 대해 측정, 그 중 700 °C의 온도에서의 $\text{Ni}/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 촉매가 작은 Ni 결정 구조를 가짐으로써 가장 높은 활성과 안정성을 보인다고 보고하였다[28].

2-2-1-4. 첨가물의 효과

K, Na과 같은 알칼리 금속이나 MnO, CaO 등의 산화 알칼리 토금속들을 Ni 촉매에 첨가시키는 것도 어느 정도 탄소 침적을 줄이는데 효과가 있는데[29-31] 이는 촉매의 열기성도를 증가시켜 수증기나 이산화탄소를 흡착시키는 성질을 강하게 하기 때문으로 알려져 있다[2]. 또 산소 저장 및 전달 능력이 뛰어난 CeO_2 는 Ni 표면 위에 침적된 탄소를 산화시키는 데 효능이 있지만 10% 이상의 첨가는 Ni를 산화시키는 것으로 보고되었다[32]. 이외에도 Mo, Ti, Ag, Cu, Zr, Co 등 여러 가지 금속이 첨가된 촉매의 활성 측정이 보고되었는데, 일부는 오히려 활성이 저하되는 등 그다지 큰 효능은 보이지 않았다[30,33,34]. 지금까지 이런 첨가물들은 촉매 활성 향상이나 탄소침적을 억제하는데 어느 정도의 효과를 보이나, 완전히 막을 수 있다고 보고되지는 않았는데, 최근 발표된 $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ 첨가물은 수증기가 첨가된 상태에서 소량 첨가에 따라 탄소 생성을 억제, 장기 운전을 가능하게 하는 것으로 보고되었다[35].

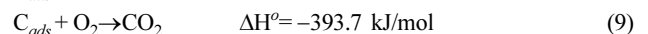
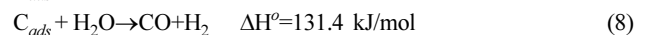
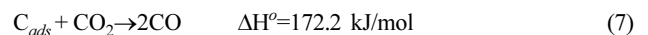
2-3. 삼중 개질(Tri-reforming)

메탄올이나 Fischer-Tropsch 합성(Fischer-Tropsch Synthesis, FTS)을 이용한 장쇄 탄화수소 생산을 위한 적합한 H_2/CO 비율은 2이며, 여러 논문에 의하면 이산화탄소 개질 반응의 H_2/CO 비율은 1보다 작다고 보고되고 있다[1]. 개질 반응의 양론비보다 작은 이유는 RWGS 반응으로 인해 수소가 소모되기 때문이며, 생성된 합성가스를 이용해 다른 화합물을 생산하기 위해서는 추가적인 수소의 공급이 필요하다. 이를 개선하기 위해 수증기나 산소를 추가 공급하여 수증기 개질 반응과 이산화탄소 개질 반응, 부분 산화반응을 동시에 수행하는 삼중 개질 반응에 관한 개념이 제기되었다[36-39]. 수증기 개질 반응과 부분 산화반응은 아래와 같이 이루어 진다. 반응 (5)는 메탄의 수증기 개질 반응이고, (6)은 부분 산화반응이다.



삼중 개질 반응을 수행하게 되면 이산화탄소 개질 반응 하나만 수행하는 것보다 다음과 같은 장점을 지닌다[39].

- ① 더 높은 메탄 전환율을 달성 가능하다.
- ② 유입 가스의 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ 조성에 따라 H_2/CO 비율을 1~3까지 조정할 수 있다. 유입 가스 조성에 따른 합성가스 비율과 이산화탄소 전환율에 대한 각각의 변화에 대한 실험 결과는 Fig. 2를 참조하라.
- ③ 부분 산화반응은 발열반응이기 때문에 온도 유지가 용이하다.
- ④ 각각의 개질 반응을 단독으로 수행할 때 보다 탄소 침적의 억제 효과가 더 강하다. 이는 다음의 복합반응에 기인한다.



삼중 개질 반응에 있어 각기 다른 조성에 따른 탄소 형성의 평형 값은 Fig. 3을 참고하라.

이렇게 수증기 개질 반응과 이산화탄소 개질 반응이 동시에 일어나는 시스템을 위해서는 그 두 반응에 공통적으로 좋은 활성을 지니는 촉매가 요구되는데, 각각 반응에 대한 반응 속도론 분석과 활성화 에너지 연구에 의하면, 두 반응은 비슷한 메커니즘으로 이루

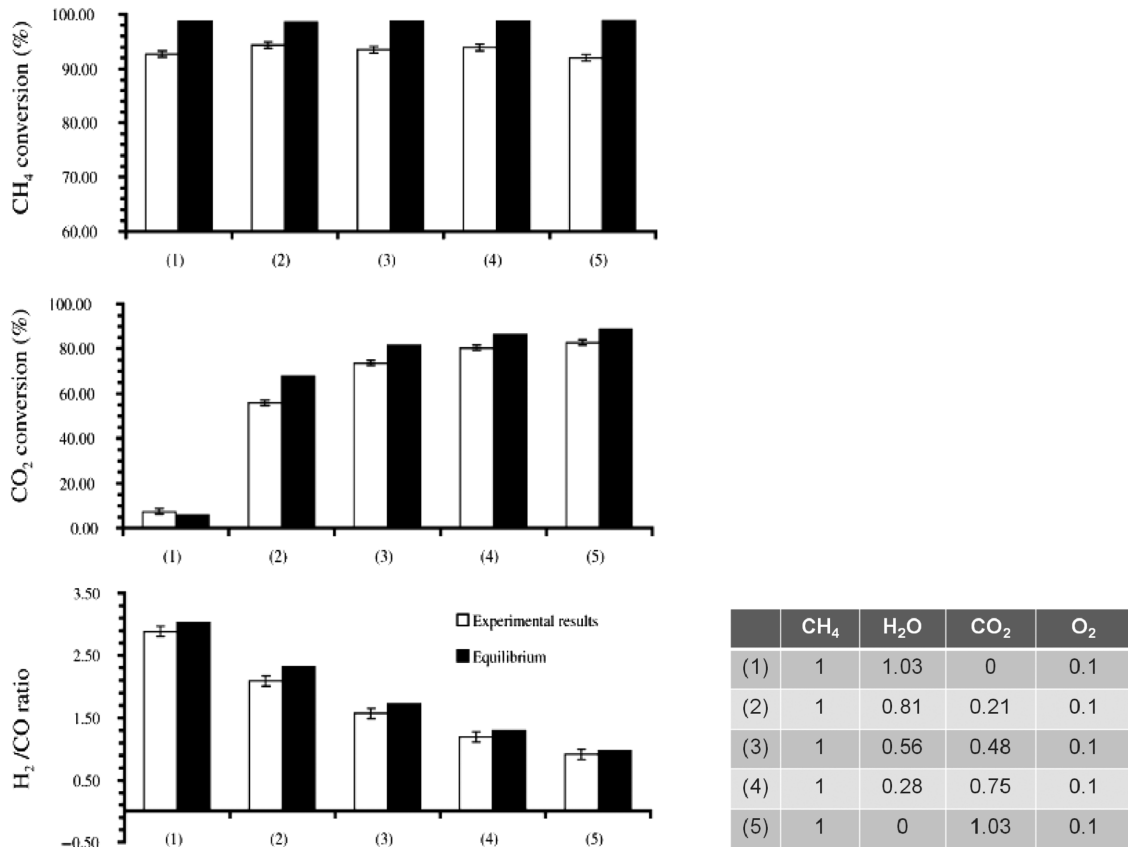


Fig. 2. Variation of syngas ratio and CO₂ conversion according to the feed composition (over Ni/MgO/CeZrO, T=850°C) [39].

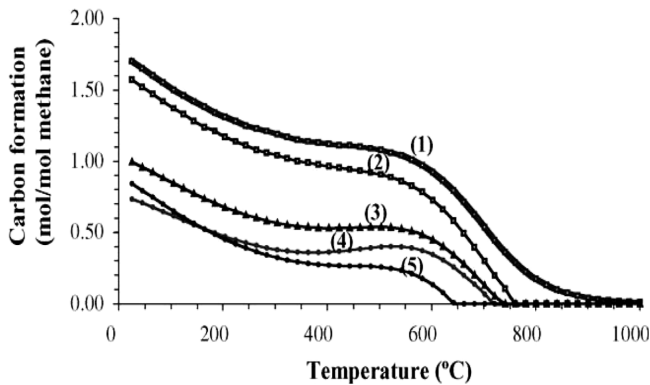


Fig. 3. Equilibrium carbon formation in tri-reforming reaction at different feed composition at atmospheric pressure [39].

(1) CH₄:CO₂:H₂O:O₂=1:1:0:0; (2) CH₄:CO₂:H₂O:O₂=1:0.9:0.02; (3) CH₄:CO₂:H₂O:O₂=1:0.45:0.45:0.2; (4) CH₄:CO₂:H₂O:O₂=1:0.3:0.6:0.2; (5) CH₄:CO₂:H₂O:O₂=1:0.25:0.5:0.5 (All ratios are mol ratios).

어지며 각각의 반응에 대한 촉매도 비슷한 활성을 보이는 것으로 나타난다[26]. 따라서 이산화탄소 개질 반응에 효능을 보였던 촉매가 삼중 개질 반응에도 높은 활성을 지니는 경우가 많으며, Song 등은 여러 지지체에 담지된 Ni 촉매의 활성을 측정할 결과, 이산화탄소 개질 반응에서와 마찬가지로 Ni/MgO가 높은 활성을 보였다고 밝혔다[39]. 또한 Kang 등은 고체 산화형 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)의 음극 전구체로서 Ni-YSZ-CeO₂와 수증기 개질 반응의 상용 촉매의 활성을 비교하였는데, 70시간 후 비활성화된 상용 촉매와 달리 Ni-YSZ-CeO₂ 촉매는 120시간 동안 거의 100%의 메

탄, 이산화탄소 전환율과 안정함을 보였다[38].

실질적으로 삼중 개질 반응에서의 촉매는 이산화탄소 개질 반응에서의 조건에서 보다 더 안정하기 때문에, 촉매의 개발보다는 특정 조건, 예를 들어 철강공정의 배가스나 발전소의 배 가스를 이용한 실질적으로 적용하는 실험이 주로 이루어지고 있다[36,37]. 그 외에도 부분 산화 반응에 따른 발열과 개질 반응에 의한 흡열로 인한 온도 편차로 인해 시스템을 불안정하게 만들 수 있기 때문에, 모델링 모사를 통한 연구도 진행되고 있다[40].

3. 고체 산화형 연료전지를 이용한 이산화탄소의 전기화학적 전환 및 합성가스 생성

3-1. 기술 설명

고체 산화형 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)는 높은 에너지 효율과 넓은 가용 연료 범위, 그리고 다른 연료 전지에 비해 상대적으로 불순물에 덜 민감하다는 점에서 최근 많은 관심을 얻고 있다[41]. 이런 장점들은 SOFC에 전해질로서 주로 쓰이는 Yttria-stabilized zirconia(YSZ)의 특성에 기인한 높은 작동온도에 의한 것으로[42], 이로 인해 SOFC는 전극에서의 높은 반응속도와 고분자 전해질형 연료전지(Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC)에서 촉매 피독의 주원인이 되는 일산화탄소나 메탄 등의 화석 연료 또한 연료로 사용할 수 있는, 높은 활용성을 지닌다[43]. 한편 1,000~1,273 K에 달하는 높은 작동온도로 인한 재료의 선택 폭이 좁은 것과 세라믹 재료의 성형비용은 SOFC의 주 단점이다[44]. 현재 SOFC의 연구 테마는 크게 YSZ 대신 La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}(LSGM)[45],

Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}(GDC)[46] 등의 대안적인 전해질을 사용하여 작동 온도를 낮추는 것과, 아직 관련 기반이 준비되지 않은 수소를 대신하여 기존 화석 연료를 이용하기 위한 음극 개발로 나눌 수 있다. 이때 대체 연료들로서는 바이오 가스, 메탄올, 메탄, 가솔린 등 탄화수소가 포함된 연료들이 거론되고 있으며[47-49], 이 중 메탄은 상대적으로 저렴한 비용과 높은 수소 비율로 에너지 효율이 높다는 장점이 있다.

한편 메탄은 직접 사용될 수 있지만 그로 인한 여러 가지 기술적 한계가 있기 때문에, SOFC의 높은 작동 온도를 이용하여 개질제를 연료와 함께 공급, 내부적으로 개질 반응을 유도하는 내부 개질 SOFC(Direct Internal Reforming SOFC, DIR SOFC)에 많은 관심이 쏠리고 있다[50,51]. DIR SOFC에서는 메탄과 함께 수증기나 이산화탄소 등의 개질제를 주입하여 음극에서 개질 반응을 유도하고, 이로 인해 발생한 일산화탄소와 수소로 발전을 하게 된다. 이 때 이산화탄소 DIR-SOFC는 온실가스인 이산화탄소의 전기화학적 전환으로 온실가스인 이산화탄소를 DME(Di-Methyl Ether)나 메탄올과 같은 가치 있는 화학제품으로 전환시킬 수 있다[52-54]. SOFC의 이산화탄소의 전기화학적 전환 시스템은 다음 Fig. 4와 같이 이루어진다.

Fig. 4에서 알 수 있듯이 공기극인 양극에서 산소를 환원시켜 발생한 산소 이온이 전해질을 거쳐 연료극인 음극으로 전달이 된다. 한편 음극에서는 함께 주입된 이산화탄소와 메탄의 이산화탄소 개질 반응 반응에 의해 일산화탄소와 수소가 형성이 되고, 이는 전해질에서 넘어온 산소 이온에 의해 산화되면서 전기와 열, 그리고 이산화탄소와 물이 발생한다. 발생한 열과 이산화탄소, 그리고 물은 다시 메탄과 개질 반응을 일으키는데 사용되어 최종적으로 합성가

스가 생산되고, 이를 이용해 메탄올이나 DME와 같은 고부가 가치의 화학제품을 생산할 수 있다[55,56]. 또한 이산화탄소 개질 SOFC의 이산화탄소의 전기화학적 전환 방법은 일반적인 개질 반응에 비해 다음과 같은 장점을 지닌다[57,58].

- ① 수소와 일산화 탄소의 산화 반응으로 인한 발열과 개질 반응으로 소비되는 흡열이 서로 상충돼 자열 개질 반응이 가능하다.
- ② 온실가스인 이산화탄소의 전기화학적 변환을 통해 합성가스 생산함과 동시에 SOFC를 이용한 전기생산이 가능하여 높은 경제성을 지닌다.
- ③ 탄소 침적에 의한 촉매의 비활성화는 여전히 문제이나 이는 양극에서 넘어오는 산소 이온에 의해 산화하므로 전류 인가량에 따라 단순한 개질 반응에 비해 더 높은 저항성을 지닌다.

3-2. 연구 동향

수소를 시스템의 기본 연료로 한 SOFC는, 전통적인 Ni-YSZ-LSM (La_{0.65}Sr_{0.35}MnO₃의 perovskite 구조)을 기본으로, 주로 스택과 시스템을 구성하는 기술 개발에 치중되고 있으며, 이 분야에서 가장 앞선 것으로 평가 받는 미국과 일본에서 100~150 kW급 SOFC의 실증작업이 진행되고 있다. 각 나라별 주요 기업의 연료 전지 사업화 현황을 Table 1로 정리하였다.

이 중 GE처럼 SOFC 사업을 중단한 회사도 있고, 우리나라의 포스코 파워처럼 새롭게 사업을 시작한 곳도 있지만, 지난 일 년 사이에 커다란 기술적 진보는 이뤄지지 않는 걸로 판단된다. 그러므로 SOFC의 완전한 상용화에는 향후 상당한 시간이 소요될 수 있을 것이다.

한편 수소 외에 다른 연료를 연료로 사용하려는 연구도 광범위하게 시도되고 있다. 메탄을 직접 연료로 사용하는 직접 산화형(direct oxidation) SOFC 연구는 2000년 Gorte에 의해 Nature에 발표[59]된 이래로 연구가 수행되기 시작하였으며[60,61], 수증기를 이용한 수증기 개질 SOFC에 관한 연구는 그보다 조금 앞서 진행되었다[62,63] 한편 메탄의 이산화탄소 개질 반응을 이용한 SOFC는 가장 최근에 연구가 시작되었으며, 아직 이에 관한 많은 논문은 발표되지 않은 상태이다. 이에 관한 실제 운전은 주로 소수의 그룹들[49,52-54,57,58,64-66]에 의해서만 시행되었지만 늘어나고 있는 추세이다. 현재 관련 분야와 가장 비슷한 논문을 발표한 곳은 국내의 KIST이다[53,54,58,66].

내부 개질 SOFC의 주 연구 테마는 다음과 같다.

3-2-1. 음극 촉매

반응 속도가 촉매의 활성 정도에 많은 영향을 받기 때문에 음극 촉매에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다. 메탄과 이산화탄소가 주입

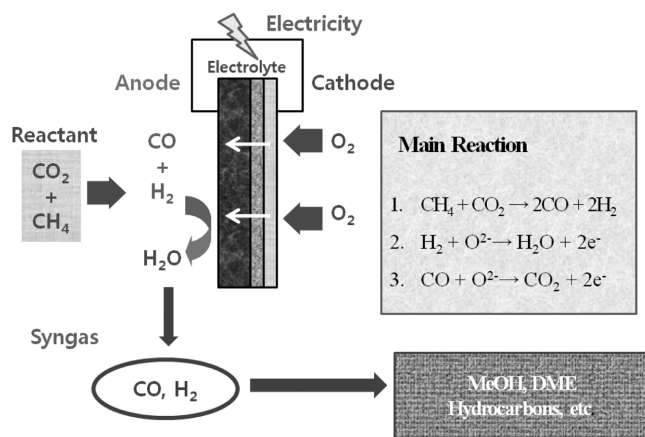
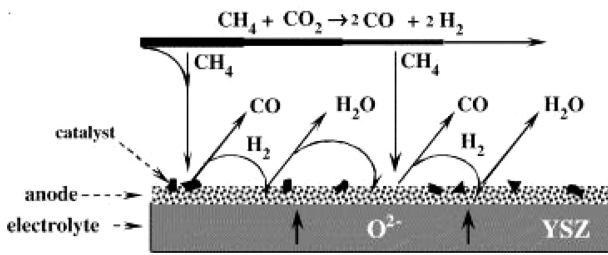


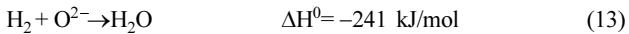
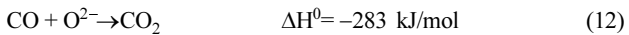
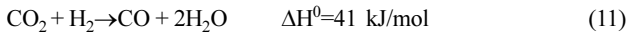
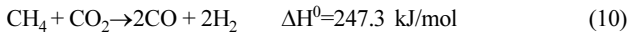
Fig. 4. Electrochemical catalytic membrane reaction system [66].

Table 1. SOFC State-of-the art Technology

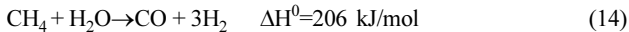
Company	Nation	Cell design	Size (reported result)	Operation temp.
Siemens Westinghouse	US	Tubular type	100 kW	1000 °C
General Electric	US	Planar type	10 kW	800 °C
Mitsubishi	Japan	Segmented in series (Cylindrical tube)	100 kW	900 °C
MMC	Japan	Planar type	10 kW	800 °C
Sulzer hexis	Switzerland	Planar type	2 kW CHP	950~1000 °C
Rolls-Royce	UK	Segmented in series (Planar tube)	15 kW (1 MW plan)	1000 °C
Julich	Germany	Planar type	2 kW	750~950 °C
Ceramic Fuel cell	Australia	Disk type		900~1000 °C
KIER	Korea	Micro tube plat tube	700 W	800 °C
KEPRI	Korea	Planar type	1 kW	700~800 °C

Fig. 5. CO₂ reforming reaction at anode side.

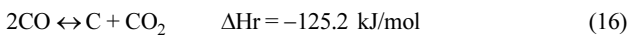
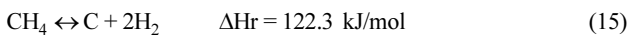
될 때 음극에서 발생하는 반응과 도식도는 아래 Fig. 5에 정리하였다.



(10)의 반응은 이산화탄소로 인한 메탄의 개질 반응이고 (11)은 RWGS 반응이며, (12), (13)은 각각 일산화탄소와 수소의 산화 반응이다. 또한 산화 반응으로 생성된 물로 인해 다음과 같은 수증기 개질 반응 반응이 추가로 이루어진다.



이를 위한 음극 촉매로서 수증기 개질 반응과 이산화탄소 개질에 두루 좋은 활성을 보이는 촉매가 요구되며, 이 촉매는 높은 활성은 물론, 이온 및 전기 전도성, 기계적 강도 등 통상적인 SOFC 음극의 요구 조건에도 부합하여야 한다. 현재 통상적인 SOFC 음극으로 널리 쓰이는 Ni, YSZ 혼합체(각 비중 55 wt%, 45 wt%)를 이용한 음극 지지체형 SOFC가 위의 조건을 충족시켜 몇몇 논문이 이를 기초로 발표되고 있다[58,65]. 한편 Ni 촉매는 탄소 침적에 취약하다는 치명적인 단점을 지니고 있는데[4,57,67,68], 이는 반드시 극복해야 될 기술적 과제로서 남아있다. 탄소의 주 생성반응은 아래와 같다.



(15) 반응은 메탄 분해 반응으로 촉매를 비활성화시키는 주 원인이고, (16)번 반응은 Boudouard 반응으로 높은 온도에서는 상대적으로 비중이 적다[57]. 위와 같은 반응에 의해서 생성된 코크스는 Ni에 의해 탄소 섬유(carbon fiber)가 되어, 촉매의 반응 표면적을 줄여주고 공극을 막으며 셀에 압력을 가해 셀의 개질을 초래한다[67]. SOFC에서의 탄소 섬유 생성 메커니즘은 아직 정확히 규명되지는 않았지만, 음극에서의 개질 반응이 Ni 촉매의 개질 반응과 비슷함을 감안했을 때, 응집된 Ni 입자가 탄소 섬유를 생성할 것이라고 가정할 수 있다[4].

탄소 침적 억제에 위한 음극 개발은 대략 다음의 세가지 방향으로 나누어진다.

3-2-1-1. Ni 외 다른 금속을 사용

Ni은 탄소 침적의 가장 큰 원인이므로 이를 다른 금속으로 대체하려는 시도가 계속되고 있다. 대체 금속으로는 전기 전도도가 좋은 한편 탄소 침적에 대한 촉매 활성이 작은 Cu가 주로 쓰이지만[60], 이는 개질 반응에 대해서도 활성도가 너무 낮을 뿐만 아니라, 낮은 녹는점으로 인해 1,073 K 이상에서는 소결[69]이 일어나는 문

제로 높은 온도가 요구되는 DIR-SOFC에는 적합하지 않다.

3-2-1-2. 세라믹 음극

Ni을 대체할 만한 금속을 찾기 어렵기 때문에 기존의 Ni과 YSZ로 이뤄진 Ni cermet(ceramic + metal)이 아닌 새로운 세라믹 음극을 개발하는 연구도 많이 이루어지고 있다. 세라믹 음극의 경우 대부분 탄소 침적에 강하고, 열적 안정성 및 산화, 환원분위기에서도 안정하다는 장점을 지니지만 일정 이상의 전기전도성과 촉매활성을 동시에 갖기가 힘들다는 단점이 있다[70]. 지금까지 여러 가지의 perovskite 구조 등이 개발되어 왔는데[71,72] 그 중 Sr₂MgMoO_{6-x}의 double perovskite 구조가 좋은 촉매활성과 전도도를 갖는다는 연구 결과가 발표되었다[73]. 한편 세라믹 음극은 성형이 힘들고 Ni cermet 음극보다 상대적으로 가격이 비싸 상업용으로 가격 경쟁력이 낮다고 생각된다.

3-2-1-3. Ni cermet의 개선

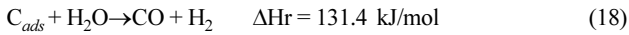
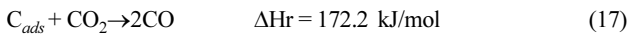
앞서 밝혔듯 Ni cermet이 여러 장점을 지니고 있기 때문에 많은 개질 연구 그룹은 Ni cermet 음극의 개선을 통해 탄소 침적을 막으려 노력했다. 음극에 사용되는 Ni 촉매가 실제 기타 개질 반응에 쓰이기도 한다는 점에서, 개질 반응에 사용되었던 촉매 첨가제가 사용되기도 하였는데, 예를 들어 탄소 침적 억제 효과가 있기로 알려진 산화 염기성 금속을 도핑하거나[31] 산화 촉매로 잘 알려진 Ceria[32]를 첨가하여 어느 정도 향상된 셀 운전 안정성을 보였다는 논문도 발표되었다[74]. 이 외에도 이산화탄소 개질 반응 시 촉매 활성을 향상시킨다고 알려진 MgO[9] 첨가 후 셀 테스트를 측정한 논문도 있다[58]. 분말 실험의 결과와는 달리 MgO와 NiO의 고용체 생성에 의한 전기 저항의 상승으로 오히려 성능이 나빠지는 결과를 보여, 음극에 적용할 수 있는 촉매 첨가제는 단순한 개질 촉매보다 여러 가지 제약이 생김을 알 수 있다[65].

이러한 이산화탄소 개질 반응 SOFC의 촉매실험 논문들은 몇 그룹에 의해 주도적으로 이루어졌으며, 어느 정도의 성과는 보였지만 아직까지 탄소 침적의 문제를 완벽하게 해결할 수 있는 음극 촉매는 개발되지 않은 것도 사실이다. DIR SOFC에서의 탄소 침적은 개질제인 이산화탄소나 수증기를 메탄에 비해 과량으로 넣거나, 전류가 흐르는 폐회로 상태에서는 높은 전류량을 인가하여 탄소의 산화를 가속화함으로써 개선할 수 있지만, 전자는 상업적으로 에너지 밀도가 적어진다는 점에서, 후자는 안정한 운전의 실패나 국부적인 농도, 온도 편차 발생 시 셀 운전의 치명적인 결함을 유발할 수 있다는 점에서[67] 탄소 침적을 막을 촉매의 개발은 필수적이라 판단된다.

3-2-2. 운전조건의 최적화

이산화탄소 DIR SOFC의 전기 생산 외 또 다른 목적은 여러 화학 제품을 만드는 데 사용되는 합성가스의 생산이다. 합성가스의 조성은 앞서 말한 (10)~(16) 등의 여러 반응식에 복합적으로 영향을 받는다. 또한 강한 흡열반응인 개질 반응으로 인한 냉점 형성과 농도 및 온도 편차는 SOFC 시스템을 불안정하게 하기 때문에 시스템에 따른 모델링 분석 및 반응 메커니즘 연구는 필수적이며, 이에 관한 여러 논문이 발표되고 있다[57,75-77].

한편 운전 조건의 최적화를 위해 수증기를 추가 공급하는 연구도 진행이 되고 있다. 이 경우 단순히 이산화탄소 개질 반응을 수행할 때 보다 합성가스 조성 조절하기가 용이하고 (17), (18)과 같은 추가 반응에 의해 탄소 침적 억제에 더 효과가 있다는 연구 결과가 있다[78].



3-2-3. 여러 유입가스 조성 및 불순물 포함에 따른 SOFC 성능 변화 및 안전성 검증

수소 외에 다른 연료를 사용함으로써 발생할 수 있는 SOFC의 성능 변화 및 안전성 검증에도 많은 연구가 이뤄지고 있다. 우선 내부 개질 형 SOFC에서 연료로 쓰이는 수소와 일산화탄소 혼합물의 조성 변화에 따른 연구가 보고되었는데, 결과에 따르면 800 °C에서는 수소를 연료로 사용했을 때보다 일산화탄소를 연료로 사용했을 때 셀 성능이 감소하며 이는 일산화탄소의 산화반응 속도가 수소의 그것보다 느리기 때문이라고 설명했다[79]. 하지만 이 차이는 미비하고 900 °C의 운전에서는 거의 차이가 나지 않는데, 그 이유는 양극의 과전위(overpotential)가 음극의 그것보다 셀 성능에 더 많은 영향을 끼치기 때문이라 설명하였다[80]. 한편 합성가스를 연료로 사용할 때 반응 (16)에 의해 일산화탄소가 탄소 침적의 원인으로 작용하여 셀 안정성을 저하시키지만[80], 이는 약간의 물을 포함(수증기와 물의 비율 S/C ratio = 0.55)하면 방지할 수 있다는 연구결과도 발표되었다[81].

이 외에도 석탄을 사용할 때 연료에 포함될 수 있는 황이나 인 등 불순물에 대한 음극의 저항성 및 셀 성능 변화에 대한 연구도 발표되고 있는데, 200 ppm의 황화수소가 포함된 합성가스의 경우 10% 가량의 성능저하가 발생하지만 570시간의 운전에도 추가 성능감소는 일어나지 않는다고 보고되었다[81]. 또한 1 ppm의 황화수소 공급 후 공급을 중단하면 저하되었던 셀 성능이 원상태로 복구 가능하므로, Ni-YSZ 음극은 황에 대해 충분한 저항성을 보인다고 하겠다[49]. 반면 인의 경우, 20 ppm의 PH₃가 포함된 합성가스가 주입되면 음극의 Ni과 Zr과 반응하여 공극을 막고, 전기 전도도를 떨어트려 셀의 열화를 촉진시킨다고 보고되었다[82].

4. 합성가스 이용방안

4-1. 기술 설명

합성가스를 이용한 화합물의 생산은 온실기체인 이산화탄소를 자원화하여 화학제품을 생산하는, 이산화탄소 자원의 최종 목표라 할 수 있다. 화합물 생산으로 얻을 수 있는 이산화탄소 저감 효과는 각 화합물의 생산량과 직결된다는 특성이 있으며, 이산화탄소가 대량으로 배출되는 철강 공정이나 화력 발전의 특성 상 각 화합물의 시장 수용량은 매우 중요하다 하겠다. 이 중 Fischer Tropsch 합성을 통한 디젤, 기술된 생산이나 최근 대체연료로 각광받고 있는 Dimethyl ether (DME)의 생산은 대량의 이산화탄소를 처리할 수 있음과 동시에 에너지 안보 문제도 해결할 수 있어 매우 매력적이다. 이와 같은 이유로 본 논문에서는 합성가스를 이용한 연료 생산 동향에 대해 간략하게 소개하도록 하겠다.

4-2. 합성가스에 의한 장쇄 탄화수소 생성

Fischer Tropsch 합성에 의한 가솔린이나 디젤 같은 장쇄 탄화수소 생성은 그 동안 많은 연구가 이루어진 주제이다. 일반적으로 활성금속으로 Fe와 Co가 주로 사용되고 있으며, Co의 촉매활성이 높게 보고되고 있지만, Co의 경우 WGS(Water Gas Shift) 반응에 활성이 거의 없어 H₂/CO 비율이 2~2.3에 달해야 반응이 진행된다. 한편 Fe의

경우, WGS 반응이나 RWGS 반응에 높은 활성을 지니기 때문에 [83], 그보다 낮은 H₂/CO 비율(0.5~1.3)에서 경쟁력을 지닌다[84]. Liu 등은 합성가스에 이산화탄소가 포함되어 있을 때의 Fe 계열 촉매의 활성에 대해 보고하였는데 커다란 활성 변화나 생성물 분포 변화는 발견되지 않았다[85]. 그러나 Co 계열 촉매에서 이산화탄소의 존재는 약한 산화제로 작용하여, Co 촉매를 부분 산화시키고 촉매의 내구성과 선택도를 떨어트린다고 보고되었다[86].

한편 이산화탄소와 H₂로 이루어진 반응물에서의 FTS 반응에 의한 실험도 보고되고 있는데, Piatto 등에 의해 이산화탄소와 H₂의 직접 탄화 수소 생성 가능성이 제기되긴 하였지만[87] 대부분 FTS를 이용한 탄화 수소 생성은 RWGS 후 FTS의 2 step으로 이루어진다고 생각되고 있다. 때문에 RWGS 반응에 효과적인 Fe 계열 촉매가 이산화탄소를 포함한 FTS에 주로 사용되고 있다[88,89]. 이산화탄소의 수소화 반응을 이용한 장쇄 탄화 수소 생성은 합성가스 사용보다 전환율이 낮고 메탄의 선택성이 높다는 단점이 있는데[90], 그 중 Fe-K/γ-Al₂O₃ 계열 촉매가 좋은 활성을 보인다고 알려져 있다[91].

Fe 계열 촉매의 경우, 상 변화(Fe₃O₄ 생성), 소결, 탄소 침적, 황에 의한 피독과 같은 원인으로 비활성화가 일어나는 것으로 알려져 있다[90]. 이 중 탄소 침적이 촉매 비활성화의 주 요인이며, 특히 Fe 계열 촉매는 Co 계열 촉매보다 수소화 능력이 약해 탄소침적이 보다 용이하여, 이를 개선하기 위해 Ru, K와 같은 여러 조촉매를 첨가하기도[92] 하지만 액체 수율이 낮고 C₂~C₄의 가벼운 탄화수소 선택도가 높다는 단점이 있다.

여러 첨가물에 대해서도 많은 연구가 진행되었는데, Potassium의 경우 Fe 계열 촉매에 조 촉매로 사용되면 alkene 수율을 높이고 메탄 수율을 낮추는 것으로 잘 알려져 있다[93]. 이는 potassium이 일산화탄소의 해리 반응과 탄화 수소의 사슬 중합 반응을 촉진하기 때문이라고 생각되며[56], FTS 반응뿐만 아니라 WGS 반응 활성 또한 개선하는 것으로 알려져 있다[94]. 이런 효과로 인해 알칼리 금속과 알칼리 토금속 계열 조 촉매의 영향에 대한 연구도 진행되었으나 potassium 대비 큰 효과는 없었다고 보고되었다[95]. 이 외에 Cu는 환원온도를 낮추고 반응활성을 촉진시키는 효과가 있고[96], WGS 반응에 좋은 조 촉매로 알려진 Ce의 경우 촉매 활성이 정상 상태에 도달하는 시간을 짧게 하는 효과를 보였지만 최종 생성물에는 아무런 영향을 끼치지 않았다[97].

4-3. Dimethyl Ether(DME) 합성

DME는 C₂H₆O의 분자식을 가지는 가장 간단한 에테르물로서 현재 프레온가스를 대체한 분사제로서 주로 쓰이고 있다. 최근 DME는 디젤을 대체할 수 있는 청정 대체유로서로서 각광을 받고 있는데[98,99] 이는 디젤과 비슷한 세탄가(55-60)와 NO_x, 탄화수소, 일산화탄소 등의 배출이 적고, 100년간을 기준으로 이산화 탄소의 0.3배의 온난화 지수를 가지고 있어[100] 환경친화적이라는 장점에 기인한다. 또한 DME는 LPG와 비슷한 물리적 성질을 가지고 있어 기존 LPG 인프라를 그대로 활용 가능한 한편, 0.5 MPa의 압력에서 쉽게 액화되기 때문에 운송, 저장에 쉬워 난방유 등 기타 연료로도 활용될 수 있다. 수송용 연료로서의 DME 사용은 아직 실증 단계이며 최근에는 LNG에 대한 LPG의 가격 경쟁력을 상실함에 따라 DME와 LPG의 혼합물로 가격을 저감하려는 시도가 이뤄지고 있다. 혼합 연료는 실제 중국에서 가정용 연료로 사용하고 있으며, 중국 국가에너지 위원회에 따르면 2010년 DME 1,000 만톤 보급을 목표

로 하고 있다고 한다[101].

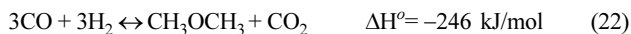
전통적으로 DME 생산 공정은 합성가스가 메탄올로 전환되고, 탈수과정을 거쳐 메탄올이 DME로 전환되는 2 단계 공정으로 이루어 지는데 관련 반응은 다음과 같다.



(19)는 메탄올 전환과정이고 (20)는 탈수로 인한 DME 생산반응, (21)은 부 반응인 WGS 반응이다. 이 때 합성가스로부터의 메탄올 생산 공정은 Cu/ZnO/Al₂O₃ 촉매를 주로 이용하고 있으며, 이는 이미 상업적으로 활발히 이용되고 있다[102]. 한편 메탄올로부터 (20)의 탈수 반응에 주로 쓰이는 촉매는 zeolite, γ -alumina와 같은 고체산이 주로 쓰이는데, 이런 고체산에서의 활성점 세기는 생성물 수율 및 선택성에 중요한 역할을 한다고 알려져 있다. 이는 촉매의 선택과 제조법에 따라 달라지는데 산점이 너무 약한 경우는 활성이 떨어지고, 반대로 너무 강한 경우는 추가 탈수 반응에 의해 DME가 탄화수소로 전환, 반응물의 손실이 생겨 전체 공정의 수율을 떨어트리 기 때문에 적절한 산점 세기의 조절은 필수적이다[103].

γ -alumina는 높은 활성과싼 가격을 장점으로 메탄올 탈수 반응에 자주 쓰이며 290~380 °C 정도의 온도에서 60% 정도의 수율로 DME를 생산 가능하다[104]. 한편 300 °C 이상의 온도에서는 HCs 생성으로 인한 탄소의 침적으로 촉매의 수명이 단축되는 것으로 보고되는데[105], γ -alumina의 경우 비교적 높은 온도에서 운전되기 때문에 탄소 침적 경향이 많다. 또한 물이 포함된 공정, 즉 정제된 메탄올을 반응물로서 사용하지 않는 공정에서는 물이 촉매의 표면을 덮음으로써 DME의 흡착을 방해하고 표면에서의 높은 물의 농도로 DME의 탈수반응의 평형제한을 초래하며, 촉매 비활성화의 주 원인이 된다[106]. 반면 HZSM-5 등의 제올라이트는 강한 산점의 존재에도 불구하고 γ -alumina에 비해 코크스 침적과 물에 대한 저항성이 강하지만, HCs의 생성으로 인한 DME의 선택도가 낮다는 단점이 있다[107].

한편 메탄올 공정은 반응 자체의 평형 제한으로 인한 낮은 수율이 문제가 되고 있어, 최근 메탄올에 쓰이는 Cu 계열 촉매와 탈수에 쓰이는 제올라이트, 알루미나 등의 하이브리드 형태로 메탄올과 메탄올의 탈수과정을 동시에 이루는 DME의 1-단계 생산 공정이 제안되었다[108-110]. 이는 다음과 같은 반응으로 이루어진다.



1-단계 공정은 메탄올 공정에 비해 평형수율 제한으로부터 자유로울 뿐만 아니라 반응기 크기를 작게할 수 있다는 이점이 있지만, 순간적인 발열로 인한 열점 생성과 촉매 비활성화 문제는 상업화의 걸림돌로서 작용하고 있다[111]. 열 제거가 어려운 중전의 고정층 반응기에서는 쉽게 촉매의 비활성화가 일어난다는 문제가 발생하는데 이의 개선을 위해 열 관리와 양산화가 쉬운 슬러리 공정이 제안되었고[112], 일본의 JFE사에서 이를 기초로 하여 1일당 100톤의 DME를 생산할 수 있는 파일럿 실험이 진행되고 있다[113]. 한편 슬러리 반응기에서는 삼상 반응에 의한 생성물 분리의 어려움과 확산 저항이 문제가 되고 있다[111].

1-step DME 생산 공정에 주로 쓰이는 촉매는 메탄올 합성 촉매로

잘 알려진 Cu-Zn-Al 촉매와 메탄올 탈수 반응에 효과적인 고체산 촉매 alumina, zeolite 등과의 혼합물이다[108,109,114]. 촉매의 비활성화 원인에 대해서 아직 명확히 밝혀지지는 않았으며, 이에 관해 Flavia 등은 Cu/ZnO/Al₂O₃와 HZSM-5의 물리적 혼합체 위의 1-step DME 생산 공정에서, 촉매 비활성화의 주 원인이 탄화 수소생성과 Cu, ZnO 간의 상호작용의 변화에 기인하며 이는 H₂/CO 비율에 영향을 받는다고 주장했고[115]. Luan 등은 Cu 입자의 소결이 비활성화의 주원인이라고 보고했다[116]. 또한 산점과 기공 구조는 촉매활성에 상당한 영향을 끼치는 것으로 알려져 있는데[103], Wang 등은 Cu/ZnO/Al₂O₃와 HZSM-5의 물리적 혼합체에서 zeolite 첨가량을 달리하면서 DME 수율을 측정할 결과, zeolite의 산성에 따라 활성이 크게 변하고 가장 높은 수율을 얻기 위해 최적의 첨가 비율이 있음을 밝혔다[117]. 이와 유사하게 Yoo 등은 메탄올 탈수 촉매로 SAPO를 사용, 그 비율을 조절하여 촉매 활성을 측정하였고, 산점 세기와 기공 구조에 따라 coke에 따른 촉매 비활성화 정도가 크게 달라짐을 보고하였다[118]. 이 외에도 Moradi 등은 Cu/ZnO/Al₂O₃와 HZSM-5의 물리적 혼합체를 이용하여 다양한 운전 조건에 따른 DME 수율을 측정하였고 240도, 50 bar, H₂/CO 비율이 2일째 가장 높은 수율인 51%를 얻었다고 발표하였다[119].

5. 이산화탄소의 수소화 반응에 의한 HC 직접 생산

이산화탄소의 자원화에는 이산화탄소를 합성가스화 하여 화합물을 생산하는 2-단계 공정뿐만 아니라 직접 이산화탄소의 수소화 반응을 이용하는 방법도 있다. 하지만 이산화탄소기체 자체는 매우 안정한 화합물이기 때문에 대부분 1-단계 공정으로 일어나기 쉽지 않으며, 이를 활성화하기 위해선 수소와 같이 강력한 환원력을 가진 환원제를 첨가, RWGS(Reverse Water Gas Shift reaction) 반응을 이

Table 2. Summary of Catalytic Reactions of CO₂ [120]

Hydrogenation		
CO ₂ + 3H ₂	CH ₃ →OH + H ₂ O	Methanol
2CO ₂ + 6H ₂	C ₂ H ₅ →OH + 3H ₂ O	Ethanol
CO ₂ + H ₂	→CH ₃ OCH ₃	Dimethyl ether
Hydrocarbon synthesis		
CO ₂ + 4H ₂	→CH ₄ + 2H ₂ O	Methane and higher HC
2CO ₂ + 6H ₂	→C ₂ H ₄ + 4H ₂ O	Ethylene and higher olefins
Carboxylic acid synthesis		
CO ₂ + H ₂	→HCOOH	Formic acid
CO ₂ + CH ₄	→CH ₃ COOH	Acetic acid
Graphite synthesis		
CO ₂ + H ₂	→C + H ₂ O	Graphite
CO ₂ + 4H ₂	→CH ₄ + 2H ₂ O	
CH ₄	C + H ₂	
Amine synthesis		
CO ₂ + 3H ₂ + NH ₃	→CH ₃ NH ₂ + 2H ₂ O	Methylamine and higher amines
Hydrolysis and photocatalytic reduction		
CO ₂ + 2H ₂ O	→CH ₃ OH + O ₂	Methanol
CO ₂ + H ₂ O	→HCOOH + 1/2O ₂	Formic acid
CO ₂ + 2H ₂ O	→CH ₄ + 2O ₂	Methane
Other reaction		
C ₂ H ₅ C ₂ H ₅ + CO ₂	→C ₆ H ₅ C ₂ H ₃ + CO + H ₂ O	Styrene
CO ₂ + C ₃ H ₈	→C ₃ H ₆ + H ₂ + CO	Propylene
CO ₂ + CH ₄	→2CO + H ₂	Reforming

용하는 방법이 주로 쓰이게 된다. 그 밖의 이산화탄소의 촉매 반응을 통해 생산할 수 있는 화합물들의 예는 Table 2에 정리하였다[120].

6. 결 론

이산화탄소의 화학적 전환을 통한 화학물질의 합성은 이산화탄소를 대량 처리, 자원화시킬 수 있을 뿐만 아니라, 생산된 화합물로 인한 이익을 얻을 수 있다는 장점으로 매력적인 연구 분야라 하겠다. 열역학적으로 매우 안정한 이산화탄소를 이용하기 위해선 활성이 높은 금속 촉매의 활용과 이산화탄소의 총량 기준의 최종 배출량을 줄이기 위한 효율적인 열 이용은 필수적이다. 본 논문에서는 개질 반응과 내부 개질 SOFC 시스템을 이용한 이산화탄소의 합성 가스로의 전환과 합성가스로부터 연료를 생산할 수 있는 공정 및 촉매의 연구 분야에 대해 논하였다. 합성가스를 이용해 장래 탄화수소생산이나 DME 생산은 이미 상업화가 어느 정도 이루어져 있지만 수율과 선택성을 높이기 위한 촉매와 공정 개선은 끊임없이 이루어지고 있다. 한편 메탄 개질과 SOFC 시스템을 이용한 이산화탄소의 합성가스로의 전환은 아직 상업공정이 보고되지 않았으며, 이는 주로 탄소 침적으로 인한 촉매 비활성화 문제에 기인한다. 따라서 위의 언급한 분야에 대한 기초 연구는 이산화탄소의 자원화 및 이용에 큰 도움이 되리라 생각한다.

감 사

본 논문은 포항제철 주식회사의 재정 지원에 의해서 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- Bradford, M. C. J. and VanNice, M. A., "CO₂ Reforming of CH₄," *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **41**, 1(1999).
- Hu, Y. H. and Ruckenstein, E., "Binary MgO-based Solid Solution Catalysts for Methane Conversion to Syngas," *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **44**, 423(2002).
- Assabumrungrat, S., Laosiripojana, N. and Piroonlerkgul, P., "Determination of the Boundary of Carbon Formation for Dry Reforming of Methane in a Solid Oxide Fuel Cell," *J. Power Sources* **159**, 1274(2006).
- Xiancai, L., Shuigen, L., Yifeng, Y., Min, W. and Fei, H., "Studies on Coke Formation and Coke Species of Nickel-based Catalysts in CO₂ Reforming of CH₄," *Catal. Lett.* **118**, 59(2007).
- Snoeck, J. W., Froment, G. F. and Fowles, M., "Filamentous Carbon Formation and Gasification: Thermodynamics, Driving Force, Nucleation, and Steady-state Growth," *J. Catal.* **169**, 240(1997).
- Trimm, D. L., "Catalysts for the Control of Coking During Steam Reforming," Elsevier Science Bv, pp. 3-10(1999).
- Rostrupnielsen, J. R. and Hansen, J. H. B., "CO₂ Reforming of Methane over Transition Metals," *J. Catal.* **144**, 38(1993).
- Verykios, X. E., "Mechanistic Aspects of the Reaction of CO₂ Reforming of Methane over Rh/Al₂O₃ Catalyst," *Appl. Catal. A: Gen.*, **255**, 101(2003).
- Wisniewski, M., Boreve, A. and Gein, P., "Catalytic CO₂ Reforming of Methane over Ir/Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-x}," *Catal. Commun.*, **6**, 596(2005).
- Qin, D. and Lapszewicz, J., "Study of Mixed Steam and CO₂

- Reforming of CH₄ to Syngas on MgO-supported Metals," Elsevier Science Bv, 51-560(1994).
- Tomishige, K., Yamazaki, O., Chen, Y. G., Yokoyama, K., Li, X. H. and Fujimoto, K., "Development of Ultra-stable Ni Satalysts for CO₂ Reforming of Methane," Elsevier Science Bv, 35-39(1998).
- Tsipouriari, V. A. and Verykios, X. E., "Kinetic Study of the Catalytic Reforming of Methane with Carbon Dioxide to Synthesis Gas over Ni/La₂O₃ Catalyst," *Catal. Today* **64**, 83(2001).
- Chen, Y. G., Yamazaki, O., Tomishige, K. and Fujimoto, K., "Noble Metal Promoted Ni_{0.03}Mg_{0.97}O Solid Solution Catalysts for the Reforming of CH₄ with CO₂," *Catal. Lett.* **39**, 91(1996).
- Tang, S., Ji, L., Lin, J., Zeng, H. C., Tan, K. L. and Li, K., "CO₂ Reforming of Methane to Synthesis Gas over Sol-gel-made Ni/ γ -Al₂O₃ Catalysts from OrganoMetallic Precursors," *J. Catal.* **194**, 424(2000).
- Zhang, Z. L. and Verykios, X. E., "Carbon-dioxide Reforming of Methane to Synthesis Gas over Supported Ni Catalysts," Elsevier Science Bv, 589-595(1994).
- De Lima, S. M., Pena, M. A., Fierro, J. L. G. and Assaf, J. M., "La_{1-x}Ca_xNiO₃ Perovskite Oxides: Characterization and Catalytic Reactivity in Dry Reforming of Methane," *Catal. Lett.* **124**, 195(2008).
- Gallego, G. S., Mondrag, F., Barrault, J., Tatibou, J.-M. and Batiot-Dupeyrat, C., "CO₂ Reforming of CH₄ over La-Ni Based Perovskite Precursors," *Appl. Catal. A: Gen.*, **311**, 164(2006).
- Goldwasser, M. R., Rivas, M. E., Pietri, E., Peez-Zurita, M. J., Cubeiro, M. L., Gingembre, L., Leclercq, L. and Leclercq, G., "Perovskites as Catalysts Precursors: CO₂ Reforming of CH₄ on Ln_{1-x}Ca_xRu_{0.8}Ni_{0.2}O₃ (Ln=La, Sm, Nd)," *Appl. Catal. A: Gen.*, **255**, 45(2003).
- Guo, J., Lou, H., Zhu, Y. and Zheng, X., "La-based Perovskite Precursors Preparation and Its Catalytic Activity for CO₂ Reforming of CH₄," *Mater. Lett.* **57**, 4450(2003).
- Lima, S. M., Assaf, J. M., Pe, M. A. and Fierro, J. L. G., "Structural Features of La_{1-x}Ce_xNiO₃ Mixed Oxides and Performance for the Dry Reforming of Methane," *Appl. Catal. A: Gen.*, **311**, 94(2006).
- Rivas, M. E., Fierro, J. L. G., Goldwasser, M. R., Pietri, E., Perez-Zurita, M. J., Griboval-Constant, A. and Leclercq, G., "Structural Features and Performance of LaNi_{1-x}Rh_xO₃ System for the Dry Reforming of Methane," *Appl. Catal. A-Gen.* **344**, 10(2008).
- Rivas, M. E., Fierro, J. L. G., Guil-Lopez, R., Pena, M. A., La Parola, V. and Goldwasser, M. R., "Preparation and Characterization of Nickel-based Mixed-oxides and Their Performance for Catalytic Methane Decomposition," Elsevier Science Bv, 367-373(2008).
- Valderrama, G., Kiennemann, A. and Goldwasser, M. R., "Dry Reforming of CH₄ over Solid Solutions of LaNi_{1-x}Co_xO₃," *Catal. Today* **133-135**, 142(2008).
- Crisafulli, C., Scire, S., Maggiore, R., MiNico, S. and Galvagno, S., "CO₂ Reforming of Methane over Ni-Ru and Ni-Pd Bimetallic Catalysts," *Catal. Lett.* **59**, 21(1999).
- Crisafulli, C., Scire, S., MiNico, S. and Solarino, L., "Ni-Ru Bimetallic Catalysts for the CO₂ Reforming of Methane," *Appl. Catal. A: Gen.*, **225**, 1(2002).
- Zhang, J., Wang, H. and Dalai, A. K., "Effects of Metal Content on Activity and Stability of Ni-Co Bimetallic Catalysts for CO₂ Reforming of CH₄," *Appl. Catal. A: Gen.*, **339**, 121(2008).

27. Laosiripojana, N. and Assabumrungrat, S., "Catalytic Dry Reforming of Methane over High Surface Area Ceria," *Appl. Catal. B: Environ.*, **60**, 107(2005).
28. Wang, J. B., Hsiao, S.-Z. and Huang, T.-J., "Study of Carbon Dioxide Reforming of Methane over Ni/Yttria-doped Ceria and Effect of Thermal Treatments of Support on the Activity Behaviors," *Appl. Catal. A: Gen.*, **246**, 197(2003).
29. Zhang, S., Wang, J. and Wang, X., "Effect of Calcination Temperature on Structure and Performance of Ni/TiO₂-SiO₂ Catalyst for CO₂ Reforming of Methane," *Journal of Natural Gas Chemistry* **17**, 179(2008).
30. Osaki, T. and Mori, T., "Role of Potassium in Carbon-free CO₂ Reforming of Methane on K-Promoted Ni/Al₂O₃ Catalysts," *J. Catal.* **204**, 89(2001).
31. Arena, F., Frusteri, F. and Parmaliana, A., "Alkali Promotion of Ni/MgO Catalysts," *Applied Catalysis A: General* **187**, 127(1999).
32. Horiuchi, T., Sakuma, K., Fukui, T., Kubo, Y., Osaki, T. and Mori, T., "Suppression of Carbon Deposition in the CO₂ Reforming of CH₄ by Adding Basic Metal Oxides to a Ni/Al₂O₃ Catalyst," *Appl. Catal. A: Gen.*, **144**, 111(1996).
33. Laosiripojana, N., Suthisripok, W. and Assabumrungrat, S., "Synthesis Gas Production from Dry Reforming of Methane over CeO₂ Doped Ni/Al₂O₃: Influence of the Doping Ceria on the Resistance toward Carbon Formation," *Chem. Eng. J.*, **112**, 13(2005).
34. Borowiecki, T. and Gołcebiowski, A., "Influence of Molybdenum and Tungsten Additives on the Properties of Nickel Steam Reforming Catalysts," *Catal. Lett.* **25**, 309(1994).
35. Chen, X. J., Khor, K. A. and Chan, S. H., "Suppression of Carbon Deposition at CeO₂-modified Ni/YSZ Anodes in Weakly Humidified CH₄ at 850," *Electrochem. Solid State Lett.*, **8**, A79(2005).
36. Choi, J.-E., Kim, H.-R., Choi, J.-S. and Cheong, J.-S., "Additives for Suppressing Coke Formation in the Hydrocarbon Reforming," Korea Patent (applying) 10-2008-0044767(2008).
37. Halmann, M. and Steinfeld, A., "Fuel Saving, Carbon Dioxide Emission Avoidance, and Syngas Production by Tri-Reforming of Flue Gases from Coal- and Gas-fired Power Stations, and by the Carbothermic Reduction of Iron Oxide," *Energy* **31**, 3171(2006).
38. Kang, J. S., Kim, D. H., Lee, S. D., Hong, S. I. and Moon, D. J., "Nickel-based Tri-reforming Catalyst for the Production of Synthesis Gas," *Appl. Catal. A-Gen.* **332**, 153(2007).
39. Lee, S.-H., Cho, W., Ju, W.-S., Cho, B.-H., Lee, Y.-C. and Baek, Y.-S., "Tri-reforming of CH₄ using CO₂ for Production of Synthesis Gas to Dimethyl Ether," *Catal. Today* **87**, 133(2003).
40. Song, C. and Pan, W., "Tri-reforming of Methane: A Novel Concept for Catalytic Production of Industrially Useful Synthesis Gas with Desired H₂/CO Ratios," *Catal. Today* **98**, 463(2004).
41. Li, Y., Wang, Y., Zhang, X. and Mi, Z., "Thermodynamic Analysis of Autothermal Steam and CO₂ Reforming of Methane," *International Journal of Hydrogen Energy* **33**, 2507(2008).
42. Kendall, S. C. s. K., *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells - Fundamentals, Design and Application*, Elsevier Ltd, 1-3(2003).
43. Kendall, S. C. s. K., *High temperature Solid Oxide Fuel Cells - Fundamentals, Design and Application*, Elsevier Ltd, 89-91(2003).
44. Kendall, S. C. s. K., *High temperature Solid Oxide Fuel Cells - Fundamentals, Design and Application*, Elsevier Ltd, 149-152(2003).
45. Dicks, J. L. A., "Fuel Cell Systems Explains," *John Wiley & Sons Ltd*, 164(2002).
46. Zhang, X., Ohara, S., Chen, H. and Fukui, T., "Conversion of Methane to Syngas in a Solid Oxide Fuel Cell with Ni-SDC Anode and LSGM Electrolyte," *Fuel* **81**, 989(2002).
47. Wang, W., Jiang, S. P., Tok, A. I. Y. and Luo, L., "GDC-impregnated Ni Anodes for Direct Utilization of Methane in Solid Oxide Fuel Cells," *J. Power. Sources.*, **159**, 68(2006).
48. Douvartzides, S. and Tsiakaras, P., "Ethanol and Methane Fueled Solid Oxide Fuel Cells: A Comparative Study," *Ionics* **7**, 232(2001).
49. Fischer, K., Rzepka, M., Stimming, U., Biermann, J. W., Johannaber, M. and Wallentowitz, H., "Performance of Gasoline Fuel Cell Cars - A Simulation Study," *Proc. Inst. Mech. Eng. Part D-J. Automob. Eng.* **219**, 889(2005).
50. Shiratori, Y., Oshima, T. and Sasaki, K., "Feasibility of Direct-biogas SOFC," *Int. J. Hydrog. Energy.*, **33**, 6316(2008).
51. Laosiripojana, N. and Assabumrungrat, S., "Catalytic Steam Reforming of Methane, Methanol, and Ethanol over Ni/YSZ: The Possible Use of These Fuels in Internal Reforming SOFC," *J. Power. Sources.*, **163**, 943(2007).
52. Clarke, S. H., Dicks, A. L., Pointon, K., Smith, T. A. and Swann, A., "Catalytic Aspects of the Steam Reforming of Hydrocarbons in Internal Reforming Fuel Cells," *Catal. Today* **38**, 411(1997).
53. Vollmar, H. E., Maier, C. U., Nescher, C., Merklein, T. and Popfinger, M., "Innovative Concepts for the Coproduction of Electricity and Syngas with Solid Oxide Fuel Cells," *J. Power. Sources.*, **86**, 90(2000).
54. Ryu, J.-W., Kang, D.-M., Park, J.-M., Kim, Y.-S., Nam, S.-W., Lee, B.-G., Lee, S.-D. and Moon, D.-J., "Cogeneration of Both Electricity and Syngas in SOFC System," *The Korea Society for Energy Engineering*, **12**(3), 67-70(2003).
55. Moon, D. J., Park, J. M., Kang, J. S., Yoo, K. S. and Hong, S. I., "Cogeneration of a Synthesis Gas and Electricity Through Internal Reforming of Methane by Carbon Dioxide in a Solid Oxide Fuel Cell System," *J. Ind. Eng. Chem.* **12**, 149(2006).
56. Moon, D.-J., Ryu, J.-W., Kang, D.-M., Park, J.-M., Lee, S.-D., Nam, S.-W. and Lee, B.-G., "Reduction Technology of Carbon Dioxide by Electrocatalytic reaction," *Reduction and Treatment Technology of Carbon Dioxide Workshop(1st)*, Korea(2003-04).
57. Ge, Q., Huang, Y., Qiu, F. and Li, S., "Bifunctional Catalysts for Conversion of Synthesis Gas to Dimethyl Ether," *Appl. Catal. A: Gen.*, **167**, 23(1998).
58. Sault, A. G. and Datye, A. K., "An Auger Electron Spectroscopy Study of the Activation of Iron Fischer-tropsch Catalysts: Ii. Carbon Monoxide Activation," *J. Catal.*, **140**, 136(1993).
59. Moon, D. J. and Ryu, J. W., "Electrocatalytic Reforming of Carbon Dioxide by Methane in SOFC System," *Catal. Today* **87**, 255(2003).
60. Park, S., Vohs, J. M. and Gorte, R. J., "Direct Oxidation of Hydrocarbons in a Solid-Oxide Fuel Cell," *Nature* **404**, 265(2000).
61. Gorte, R. J., Kim, H. and Vohs, J. M., "Novel SOFC Anodes for the Direct Electrochemical Oxidation of Hydrocarbon," *J. Power. Sources.*, **106**, 10(2002).
62. Gross, M. D., Vohs, J. M. and Gorte, R. J., "An Examination of SOFC Anode Functional Layers Based on Ceria in YSZ," *J. Electro-*

- chem. Soc.* **154**, B694(2007).
63. Rostrup-Nielsen, J. R. and Christiansen, L. J., "Internal Steam Reforming in Fuel cells and Alkali Poisoning," *Appl. Catal. A: Gen.*, **126**, 381(1995).
64. Meusinger, J., Riensche, E. and Stimming, U., "Reforming of Natural Gas in Solid Oxide Fuel Cell Systems," *J. Power. Sources.*, **71**, 315(1998).
65. Staniforth, J. and Ormerod, R. M., "Implications for Using Biogas as a Fuel Source for Solid Oxide Fuel Cells: Internal Dry Reforming in a Small Tubular Solid Oxide Fuel Cell," *Catal. Lett.*, **81**, 19(2002).
66. Shiratori, Y. and Sasaki, K., "NiO-SCSZ and Ni_{0.9}Mg_{0.1}O-SCSZ-based Anodes under Internal Dry Reforming of Simulated Biogas Mixtures," *J. Power. Sources.*, **180**, 738(2008).
67. Finnerty, C. M., Coe, N. J., Cunningham, R. H. and Ormerod, R. M., "Carbon Formation on and Deactivation of Nickel-based/Zirconia Anodes in Solid Oxide Fuel Cells running on Methane," *Catal. Today* **46**, 137(1998).
68. Lercher, J. A., Bitter, J. H., Hally, W., Niessen, W. and Seshan, K., "Design of Stable Catalysts for Methane-carbon Dioxide Reforming," *Studies in Surface Science and Catalysis*, 463-472 (1996).
69. Jung, S., Lu, C., He, H., Ahn, K., Gorte, R. J. and Vohs, J. M., "Influence of Composition and Cu Impregnation Method on the Performance of Cu/CeO₂/YSZ SOFC Anodes," *J. Power. Sources.*, **154**, 42(2006).
70. Gross, M. D., Vohs, J. M. and Gorte, R. J., "Recent Progress in SOFC Anodes for Direct Utilization of Hydrocarbons," *J. Mater. Chem.* **17**, 3071(2007).
71. Shanwen Tao, J. T. S. I., "Discovery and Characterization of Novel Oxide Anodes for Solid Oxide Fuel Cells," *The Chemical Record* **4**, 83(2004).
72. Marina, O. A., Canfield, N. L. and Stevenson, J. W., "Thermal, Electrical, and Electrocatalytic Properties of Lanthanum-doped Strontium Titanate," *Solid State Ionics* **149**, 21(2002).
73. Huang, Y.-H., Dass, R. I., Xing, Z.-L. and Goodenough, J. B., "Double Perovskites as Anode Materials for Solid-Oxide Fuel cells," *Science* **312**, 254(2006).
74. Moon, D.-J., Ryu, J.-W., Kim, T.-Y., Park, J.-M., Kang, D.-M., Lee, B.-G. and Lee, S.-D., "Solid Oxide Fuel Cell(SOFC) for Coproducing Syngas and Electricity by the Internal Reforming of Carbon Dioxide by Hydrocarbons and Electrochemical Membrane Reactor System for Application," *Korea Patent 10-2005-0039465*.
75. Goula, G., Kiouisis, V., Nalbandian, L. and Yentekakis, I. V., "Catalytic and ElectroCatalytic Behavior of Ni-based Cermet Anodes under Internal Dry Reforming of CH₄+CO₂ Mixtures in SOFCs," *Solid State Ionics* **177**, 2119(2006).
76. Janardhanan, V. M., Heuveline, V. and Deutschmann, O., "Performance Analysis of a SOFC under Direct Internal Reforming Conditions," *J. Power. Sources.*, **172**, 296(2007).
77. Klein, J. M., Bultel, Y., Georges, S. and Pons, M., "Modeling of a SOFC Fuelled by Methane: From Direct Internal Reforming to Gradual Internal Reforming," *Chem. Eng. Sci.*, **62**, 1636(2007).
78. Moon, D.-J., Kang, J.-S., Kim, M.-H., Nho, W.-S., Kim, D.-H. and Lee, B.-G., "Ni-based Catalyst for Tri-reforming of Methane and Its Catalysis Application for the Production of Syngas," *Korea Patent 10-2007-0043304*.
79. Van Herle, J., Larrain, D., Autissier, N., Willemin, Z., Molinelli, M. and Favrat, D., "Modeling and Experimental Validation of Solid Oxide Fuel Cell Materials and Stacks," Elsevier Sci Ltd, 2627-2632(2005).
80. Koh, J.-H., Yoo, Y.-S., Park, J.-W. and Lim, H. C., "Carbon Deposition and Cell Performance of Ni-YSZ Anode Supported SOFC with Methane Fuel," *Solid State Ionics* **149**, 157(2002).
81. Tremblay, J. P., Marquez, A. I., Ohrn, T. R. and Bayless, D. J., "Effects of Coal Syngas and H₂S on the Performance of Solid Oxide Fuel Cells: Single-cell Tests," *J. Power. Sources.*, **158**, 263 (2006).
82. Zhi, M., Chen, X., Finklea, H., Celik, I. and Wu, N. Q., "Electrochemical and Microstructural Analysis of Nickel-Yttria-Stabilized Zirconia Electrode Operated in Phosphorus-containing Syngas," *J. Power. Sources.*, **183**, 485(2008).
83. Newsome, D. S., "The Water-Gas Shift Reaction," *Catal. Revi.*, **21**, 275(1980).
84. Davis, B. H., "Fischer-tropsch Synthesis: Relationship Between Iron Catalyst Composition and Process Variables," *Catal. Today* **84**, 83(2003).
85. Liu, Y., Zhang, C. H., Wang, Y., Li, Y., Hao, X., Bai, L., Xiang, H. W., Xu, Y. Y., Zhong, B. and Li, Y. W., "Effect of Co-feeding Carbon Dioxide on Fischer-tropsch Synthesis over an Iron-Manganese Catalyst in a Spinning Basket Reactor," *Fuel Process. Technol.* **89**, 234(2008).
86. Kim, S.-M., Bae, J. W., Lee, Y.-J. and Jun, K.-W., "Effect of CO₂ in the Feed Stream on the Deactivation of Co/ γ -Al₂O₃ Fischer-tropsch Catalyst," *Catal. Commun.*, **9**, 2269(2008).
87. Fiato, R. A., Iglesia, E., Rice, G. W., Soled, S. L., T. Inui, M. A. K. I. S. Y. and Yamaguchi, T., "Iron Catalyzed CO₂ Hydrogenation to Liquid Hydrocarbons," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier, 339-344(1998).
88. Jin, Y. and Datye, A. K., "Phase Transformations in iron Fischer-tropsch Catalysts During Temperature-programmed Reduction," *J. Catal.*, **196**, 8(2000).
89. Sai Prasad, P., Bae, J., Jun, K.-W. and Lee, K.-W., "Fischer-tropsch Synthesis by Carbon Dioxide Hydrogenation on Fe-based Catalysts," *Catal. Surv. Asia.*, **12**, 170(2008).
90. Hwang, J. S., Jun, K.-W. and Lee, K.-W., "Deactivation and Regeneration of Fe-K/alumina Catalyst in CO₂ Hydrogenation," *Appl. Catal. A: Gen.*, **208**, 217(2001).
91. Choi, P. H., Jun, K.-W., Lee, S.-J., Choi, M.-J. and Lee, K.-W., "Hydrogenation of Carbon Dioxide over Alumina Supported Fe-K Catalysts," *Catal. Lett.*, **40**, 115(1996).
92. Van Steen, E. and Claeys, M., "Fischer-tropsch Catalysts for the Biomass-to Liquid Process," *Chem. Eng. Technol.* **31**, 655(2008).
93. Dictor, R. A. and Bell, A. T., "Fischer-tropsch Synthesis over Reduced and Unreduced Iron Oxide Catalysts," *J. Catal.*, Vol/Issue: 97:1, Pages: 121(1986).
94. Bukur, D. B., Mukesh, D. and Patel, S. A., "Promoter Effects on Precipitated Iron Catalysts for Fischer-tropsch Synthesis," *Industrial & Engineering Chemistry Research* **29**, 194(1990).
95. Luo, M. and Davis, B. H., "Fischer-tropsch Synthesis: Group Alkali-earth Metal Promoted Catalysts," *Appl. Catal. A: Gen.*, **246**, 171(2003).
96. Hayakawa, H., Tanaka, H. and Fujimoto, K., "Studies on Cata-

- lytic Performance of Precipitated Iron/Silica Catalysts for Fischer-tropsch Synthesis," *Appl. Catal. A: Gen.*, **328**, 117 (2007).
97. Peez-Alonso, F. J., Ojeda, M., Herranz, T., Rojas, S., Gonzeez-Carballo, J. M., Terreros, P. and Fierro, J. L. G., "Carbon Dioxide Hydrogenation over Fe-Ce Catalysts," *Catal. Commun.*, **9**, 1945(2008).
 98. ArcoumaNis, C., Bae, C., Crookes, R. and Kinoshita, E., "The Potential of Dimethyl Ether (DME) as an Alternative Fuel for Compression-ignition Engines: A Review," *Fuel* **87**, 1014(2008).
 99. Semelsberger, T. A., Borup, R. L. and Greene, H. L., "Dimethyl Ether (DME) as an Alternative Fuel," *J. Power. Sources.*, **156**, 497(2006).
 100. Good, D. A., Francisco, J. S., Jain, A. K. and Wuebbles, D. J., "Lifetimes and Global Warming Potentials for Dimethyl Ether and for Fluorinated Ethers: CH₃OCF₃ (E143a), CHF₂OCHF₂ (E134), CHF₂OCF₃ (E125)," *J. Geophys. Res.* **103**.
 101. <http://www.gasnews.com/news/main.php>.
 102. Kung, H. H., "Methanol Synthesis," *Catal. Rev.*, **22**, 235(1980).
 103. Spivey, J. J., "Review: Dehydration Catalysts for the Methanol/Dimethyl Ether Reaction," *Chemical Engineering Communications* **110**, 123(1991).
 104. Yaripour, F., Baghaei, F., Schmidt, I. and Perregaard, J., "Catalytic Dehydration of Methanol to Dimethyl Ether (DME) over Solid-acid Catalysts," *Catal. Commun.*, **6**, 147(2005).
 105. Guisnet, M. and Magnoux, P., "Deactivation by Coking of Zeolite Catalysts. Prevention of Deactivation. Optimal Conditions for Regeneration," *Catal. Today* **36**, 477(1997).
 106. Raoof, F., Taghizadeh, M., Eliassi, A. and Yaripour, F., "Effects of Temperature and Feed Composition on Catalytic Dehydration of Methanol to Dimethyl Ether over γ -Alumina," *Fuel* **87**, 2967(2008).
 107. Vishwanathan, V., Jun, K.-W., Kim, J.-W. and Roh, H.-S., "Vapour Phase Dehydration of Crude Methanol to Dimethyl Ether over Na-modified H-ZSM-5 Catalysts," *Appl. Catal. A: Gen.*, **276**, 251 (2004).
 108. Shikada, T., Ohno, Y., Ogawa, T., Ono, M., Mizuguchi, M., Tomura, K. and Fujimoto, K., "Direct Synthesis of Dimethyl Ether from Synthesis Gas," Parmaliana, A.S.D.F.F.V.A.A.F., ed., Elsevier Science Publ B V, 515-520(1998).
 109. Kim, J.-H., Park, M. J., Kim, S. J., Joo, O.-S. and Jung, K.-D., "DME Synthesis from Synthesis Gas on the Admixed Catalysts of Cu/ZnO/Al₂O₃ and ZSM-5," *Appl. Catal. A: Gen.*, **264**, 37(2004).
 110. Qi, G.-X., Fei, J.-H., Zheng, X.-M. and Hou, Z.-Y., "DME Synthesis from Carbon Dioxide and Hydrogen over Cu-Mo/HZSM-5," *Catal. Lett.*, **72**, 121 (2001).
 111. Luan, Y., Xu, H., Yu, C., Li, W. and Hou, S., "Effects and Control of Steam in the Systems of Methanol and DME Synthesis from Syngas over Cu-based Catalysts," *Catal. Lett.*, **125**, 271 (2008).
 112. Wang, T. F., Wang, J. F. and Jin, Y., "Slurry Reactors for Gas-to-liquid Processes: A Review," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**, 5824 (2007).
 113. Ogawa, T., Inoue, N., Shikada, T., Inokoshi, O. and Ohno, Y., "Direct Dimethyl Ether (DME) Synthesis from Natural Gas," Bao, X.X.Y., ed., Elsevier Science Bv, 379-384(2004).
 114. Sun, K., Lu, W., Qiu, F., Liu, S. and Xu, X., "Direct Synthesis of DME over Bifunctional Catalyst: Surface Properties and Catalytic Performance," *Appl. Catal. A: Gen.*, **252**, 243(2003).
 115. Barbosa, F., Ruiz, V., Monteiro, J., de Aveliz, R., Borges, L. and Appel, L., "The Deactivation Modes of Cu/ZnO/Al₂O₃ and HZSM-5 Physical Mixture in the One-step DME Synthesis," *Catal. Lett.*, **126**, 173(2008).
 116. Luan, Y., Xu, H., Yu, C., Li, W. and Hou, S., "In-situ Regeneration Mechanisms of Hybrid Catalysts in the One-step Synthesis of Dimethyl Ether from Syngas," *Catal. Lett.*, **115**, 23(2007).
 117. Wang, L., Qi, Y., Wei, Y., Fang, D., Meng, S. and Liu, Z., "Research on the Acidity of the Double-function Catalyst for DME Synthesis from Syngas," *Catal. Lett.*, **106**, 61(2006).
 118. Yoo, K. S., Kim, J.-H., Park, M.-J., Kim, S.-J., Joo, O.-S. and Jung, K.-D., "Influence of Solid Acid Catalyst on DME Production Directly from Synthesis Gas over the Admixed Catalyst of Cu/ZnO/Al₂O₃ and Various SAPO Catalysts," *Appl. Catal. A: Gen.*, **330**, 57(2007).
 119. Moradi, G., Ahmadpour, J. and Yaripour, F., "Systematic Investigation of the Effects of Operating Conditions on the Liquid-Phase Dimethyl Ether (LPDME) Process," *Energy & Fuels* **22**, 3587(2008).
 120. Xu, A., Indala, S., Hertwig, T. A., Pike, R. W., Knopf, F. C., Yaws, C. L. and Hopper, J. R., "Development and Integration of New Processes Consuming Carbon Dioxide in Multi-Plant Chemical Production Complexes," *Clean Technologies and Environmental Policy* **7**, 97(2005).