

메탄의 완전산화 반응을 위한 중공사형 페로브스카이트 촉매 제조

이성운 · 김은주* · 이홍주 · 박정훈†

동국대학교 화공생물공학과
04620 서울특별시 중구 필동로 1길 30
*고등기술연구원
17180 경기도 용인시 처인구 백암면 고안로 51번길 175-28
(2017년 11월 15일 접수, 2018년 1월 18일 수정본 접수, 2018년 1월 22일 채택)

Preparation of the Hollow Fiber Type Perovskite Catalyst for Methane Complete Oxidation

Seong Woon Lee, Eun Ju Kim*, Hong Joo Lee and Jung Hoon Park†

Department of Chemical and Biochemical Engineering, Dongguk University, 30, Pildong-ro 1-gil, Jung-gu, Seoul, 04620, Korea
*Institute for Advanced Engineering, 175-28, Goan-ro 51beon-gil, Goan-ri, Baegam-myeon, Cheoin-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do, 17180, Korea
(Received 15 November 2017; Received in revised form 18 January 2018; accepted 22 January 2018)

요 약

선형 연구를 통해서 우수한 메탄 완전 산화 특성을 보인 $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF1928) 페로브스카이트 분말 촉매로 비드형과 중공사형 촉매를 제조하였다. 중공사형 촉매는 내부가 비어있는 원기둥 형태이며, 상전이법을 통해 기공을 형성시킬 수 있어 비표면적을 획기적으로 향상시킬 수 있다. Methyl Cellulose (MC)를 넣어 제조한 비드형 촉매의 경우 MC에서 배출되는 CO_2 와 촉매 성분인 Sr이 반응하여 원래 촉매 조성이었던 LSCF1928 조성 외에 SrCO_3 가 생성되었다. 중공사형 촉매의 경우 불순물 없이 단일상의 페로브스카이트 구조를 얻었다. 700~900 °C에서 하소한 중공사형 촉매는 손가락구조-스펀지구조-손가락구조의 기공 형태를 보였으며, 모두 475 °C에서 메탄의 완전 산화 반응을 통해 99.9% 산소 전화율을 달성하였다. 중공사형 촉매의 기공을 제어하기 위하여 에어 갭과 방사압력 조건을 변경하였다. 2 cm 에어 갭, 7 bar의 방사 압력으로 제조한 중공사형 촉매가 가장 우수한 촉매 성능을 보였으며, 425 °C, 450 °C 및 475 °C에서 각각 70.65%, 93.01%, 99.99% 이상의 산소 전화율을 달성하였다.

Abstract – Bead type and hollow fiber type catalyst (HFC, Hollow Fiber type Catalyst) was prepared by $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF1928) perovskite powder catalyst which showed excellent methane complete oxidation characteristics through previous studies. The HFC have a cylindrical shape with an empty interior, and pores can be formed through Phase inversion method so the specific surface area can be remarkably improved. In the case of the bead type catalyst prepared by adding Methyl Cellulose (MC), SrCO_3 was produced in addition to the original catalyst composition of LSCF1928 due to the reaction of CO_2 emitted from MC and Sr of the catalyst. In the case of the HFC, a single phase perovskite structure was obtained without impurities. The HFC calcined at 700~900 °C showed pore structure of finger-sponge-finger structure, and 99.9% oxygen conversion rate was achieved through complete oxidation of methane at 475 °C. Air gap and spinning pressure condition were changed to control the HFC pore. 2 cm air gap and 7 bar spinning pressure showed the best catalytic performance and achieved oxygen conversion rates of more than 70.65%, 93.01%, and 99.99% at 425 °C, 450 °C and 475 °C, respectively.

Key words: Perovskite, Hollow fiber, Total oxidation, Oxygen removal, Landfill gas

1. 서 론

온실가스에 의한 지구온난화현상은 전 세계적인 문제로 대두되고 있다[1-3]. 이에 따라 온실가스를 감축하기 위한 연구가 활발하게

진행되어오고 있다. 온실가스 중 메탄가스는 이산화탄소 다음으로 배출량이 많고 지구온난화지수(GWP, Global Warming Potential)가 이산화탄소에 비해 21배 높아 배출 시 심각한 온실효과를 유발하므로, 최근에는 메탄 저감 기술의 필요성이 제기되고 있다[4,5]. 쓰레기 매립지에서 나오는 매립지 가스는 메탄이 고농도(40~50%)로 존재하기에 화석연료를 일부 대체하고 온실가스를 저감할 수 있는 에너지원으로 활용할 수 있다[6,7]. 특히, 도시 쓰레기의 매립 중 또는 매립 완료된 매립지 주변의 대기, 수질 및 토양 오염 문제는

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: pjhoon@dongguk.edu

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.

가장 시급히 해결해야 할 도시 행정의 과제 중 하나이다[8,9]. 그러나 진공 시설을 이용한 매립지 가스 포집 과정 중 동시에 포집되는 산소, 질소 등의 불순물은 가스의 품질을 저하시키고, 특히 미량의 산소는 관 내부에서 산화, 부식, 폭발의 위험성을 증가시키기에 반드시 일정 농도 이하로 제거하는 전처리 과정이 필요하다[10].

매립지 가스는 메탄이 고농도(40~50%)로 존재하고 산소가 미량(1~2%)이기 때문에 촉매반응을 통해 산소를 제거할 수 있다. 그러나 메탄의 부분 산화 반응이 일어나게 되면 수소와 일산화탄소가 생성되어 일산화탄소에 의해 피독이 발생할 수 있다. Pt와 같은 귀금속 촉매는 Langmuir-Hinshelwood 반응 기구에 의해 메탄 산화 반응이 일어난다. 반응을 위해서는 메탄과 산소가 모두 촉매 표면에 흡착되어야 한다. 그러나 산소 농도 구배가 낮은 매립지가스 조건에서 귀금속 촉매를 사용하여 메탄의 완전 산화 반응을 유도하기 어렵다[11].

본 연구진이 메탄의 완전산화를 위해 선택한 페롭스카이트 촉매의 경우, 미량의 산소 조건에서도 완전 연소가 가능하다[12]. 600 °C 이하 조건에서 페롭스카이트를 촉매로 이용한 메탄의 완전 산화 반응은 Eley-Rideal 메커니즘을 따른다. 이 반응 기구에 의하면, 반응 중인 메탄과 산소 중에서 산소만이 촉매 표면에 흡착되고 기체상의 메탄과 반응하여 완전 산화가 일어나게 된다. 페롭스카이트는 산소 공공을 갖기 때문에 산소를 흡착하는 특성이 있어서 메탄의 완전 산화에 유리하다.

선행 연구를 통해서 분말 형태의 페롭스카이트 촉매의 메탄 완전 산화 특성을 확인하였다. 촉매 제조는 제조법뿐만 아니라 성형기술 또한 중요하다. 특히, scale-up하여 분말 형태의 촉매를 실증 사이트에 적용하기 위해서는 대량의 촉매 성형이 필요하다. 본 연구진이 개발한 중공사(Hollow fiber)형 펠렛촉매는 압력 강하 발생을 억제하기 때문에, 타 성형 촉매에 비해 대규모 공정에 적용하기 매우 유리하다. 또한, 중공사형은 허니컴이나 관형에 비해 높은 충전 밀도를 가질 수 있는 장점을 가진다. 따라서 본 연구에서는 높은 충전률을 갖는 대량의 성형 촉매를 제조하기 위하여 분말 촉매를 비드형, 중공사형 펠렛으로 성형하였으며, 촉매 구조 분석 및 특성 평가를 수행하였다.

2. 실험

2-1. 비드형/중공사형 촉매 제조

선행연구에서 분말 형태의 LSCF 촉매를 이용한 메탄 완전 산화 실험을 진행하였으며, 여러 조성 중 특히 $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ 조성의 우수한 메탄 완전 산화 특성을 확인하였다. 고상반응법을 이용하여 합성한 $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ 조성의 분말을 Kceracell에서 구매하여 사용하였다. 촉매는 비표면적을 늘리면서도 높은 기계적 강도를 가질 수 있는 비드형과 중공사형으로 성형하였다.

비드형 촉매는 methyl cellulose (MC)를 유기바인더로 사용하여 제조하였다. LSCF 분말 500 g에 MC 100 g을 넣고 1~2분 간 혼합하였다. 혼합 분말에 증류수를 400 ml 넣고 14시간 숙성시켰다. 숙성과정을 통해 얻은 반죽은 2회의 혼련 과정을 통해서 추가적으로 혼합하였다. 이 후, 반죽은 펠렛타이저(Pelletizer)의 비드 성형기를 이용하여 비드 형태로 제조하였다. 오븐에서 약 2시간 건조한 후, 10 °C/min의 승온 속도로 500 °C에서 4시간 동안 하소하였다.

LSCF 중공사형 펠렛 촉매는 상전이방정법을 이용하여 제조하였다.

Table 1. Dope solution composition of hollow fiber type catalyst

Composition of Dope Solution	Composition	
		wt%
	NMP	31.12
	PEI	7.78
	PVP	0.58
	LSCF powder	60.52

Table 2. Spinning condition of hollow fiber type catalyst

	Method 1	Method 2	Method 3
Spinning pressure (bar)	5	5	7
Air gap (cm)	2	10	2

도프용액을 제조하기 위하여 polyetherimide (PEI, Sigma-Aldrich, U.S.A)와 1-Methyl-2-pyrrolidone (NMP, 99.5%, Samchun Pure Chemical CO., LTD, Korea), 그리고 Polyvinylpyrrolidone (PVP, Sigma-Aldrich, U.S.A)을 각각 Table 1과 같은 질량 비율로 약 48시간 혼합하여 도프용액을 제조하였고, 진공을 걸어 기포를 탈기하였다. 중공사형 촉매의 하소 및 소결온도에 변화를 줄 때는 중공사막의 방사 조건을 Table 2의 Method 2로 고정하였으며, 방사조건에 변화를 줄 때는 하소온도를 800 °C로 고정하였다. 중공사막 방사를 위하여 외경 3.0 mm, 내경 1.2 mm의 이중 노즐을 이용하였으며, 중공사막 노즐의 외부에 도프용액을 5-7 bar의 질소로 압력을 가하여 공급하였다. 노즐의 내부로는 내부 응고제를 시린지 펌프(syringe pump, Fusion 100, chemyx, U.S.A)를 이용하여 5 ml/min의 유량으로 공급하였고, 내부 응고제(internal coagulant) 및 외부 응고제(internal coagulant)로는 증류수를 사용하였다. 방사된 중공사막은 2-10 cm의 에어갭(air gap)을 갖는 외부 응고조로 들어가 약 24시간 동안 상전이 과정을 통해 용매 교환이 일어나도록 하였다. 이후에 중공사막을 3회 세척하였고, 120 °C의 오븐에서 약 24시간 건조한 후 전기로(box furnace)를 이용하여 각각 700, 800, 900 및 1200 °C에서 하소 및 소결하였다.

결정상과 상안정성을 분석하기 위하여 X-ray 회절 분석(XRD)이 수행되었다. Cu K α 1 광원($\lambda=1.54041\text{\AA}$)를 사용하였다. 분석 구간은 2 theta 기준으로 20~80° 범위로 설정하였고, 0.02°의 간격으로 XRD 분석을 수행하였다.

입자 형상 관찰 및 입자 크기를 측정하고, 성형 촉매의 기공구조를 확인하기 위하여 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM) 분석을 하였다. Ion Coater를 이용하여 Au코팅을 한 후, 500~20000배율로 관찰하였다.

2-2. 촉매를 이용한 메탄 산화 실험

실험 장치는 Fig. 1처럼 구성하였다. 모사 매립지가스로 메탄, 헬륨, 이산화탄소, 질소, 산소를 분배와 질량 유량 제어기(MFC)를 이용하여 Table 3과 같은 조성으로 혼합하여 내경 20 mm의 석영 재질의 반응기에 50 ml/min의 유량으로 공급하였다. 실험 전 촉매 표면에 흡착된 산소 및 불순물을 제거하기 위하여 헬륨으로 퍼지(purge)하였다. 또한 반응기 공급 라인 내에 남아있을 수 있는 불순물 및 가스를 제거하기 위하여 진공펌프를 이용하여 감압한 후 모사 매립지가스를 공급하였다. 촉매는 4 g 로딩하였으며, 촉매 층의 고정을 위하여 석영솜(Quartz woll)과 석영봉(Quartz stick)을 사용하였다. 전기로를 이용하여 반응기 온도를 조절하였다. 촉매의 전환율을 확인하기 위하여 반응 후, 가스 조성 및 함량을 GC로 분석하였다. 실험 결과는 산소 전환율(O_2 conversion)으로 나타냈으며, 계

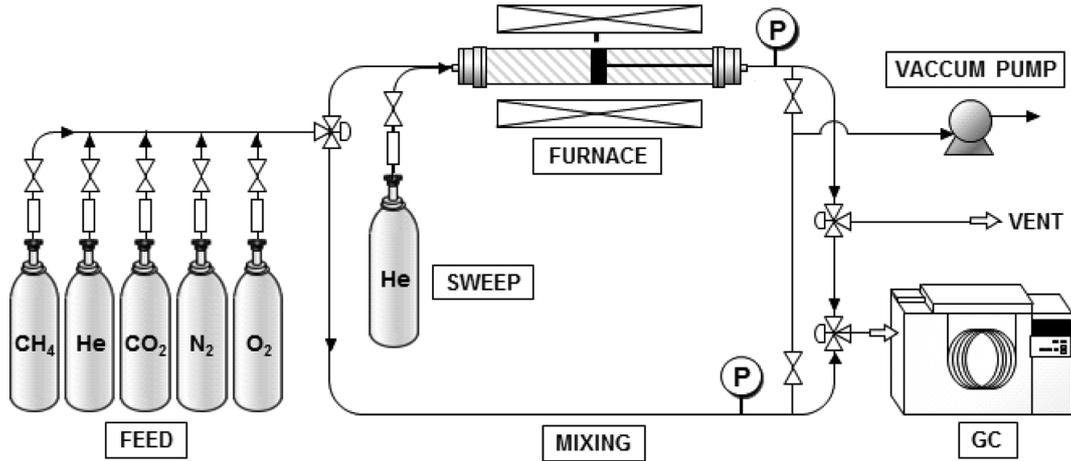


Fig. 1. Catalytic reactor apparatus.

Table 3. Landfill gas composition for simulation

Gas	mol%
CH ₄	50
CO ₂	40
N ₂	8
O ₂	2

산식을 Eqs. (1)에 나타내었다.

$$O_2 \text{ conversion (\%)} = \frac{C_{O_2, \text{feed}} - C_{O_2, \text{detected}}}{C_{O_2, \text{feed}}} \times 100 \quad (1)$$

Eqs. (1)에서 $C_{O_2, \text{feed}}$ 는 공급된 산소의 농도를, $C_{O_2, \text{detected}}$ 는 검출된 산소의 농도를 의미한다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 비드형/중공사형 촉매 비교

촉매는 Fig. 2와 같이 비드형과 중공사형으로 성형하였다. 공정 실증용 대량 촉매 생산 및 성형을 위하여 펠렛타이저(Pelletizer)와 bead 성형기를 이용하여 MC를 바인더로 사용하여 비드형 촉매를 제조하였다. 제조된 비드형 촉매의 직경은 펠렛타이저 및 비드 성형기 노즐과 같은 크기인 약 6 mm이었다. 중공사형 촉매는 약 8 mm로 절단하여 펠렛형태로 제조하였다.

제조된 비드 촉매의 XRD 결과를 Fig. 3에 나타내었으며, 결과로부터

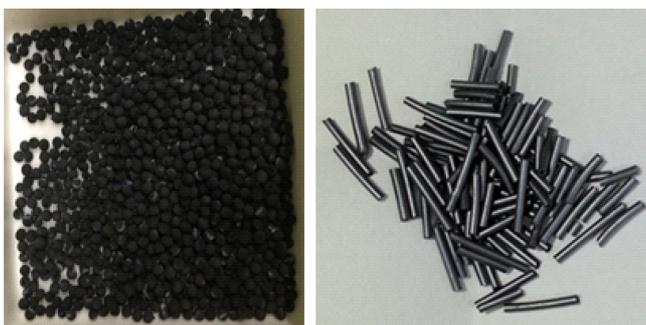


Fig. 2. Bead type catalyst and hollow fiber type catalyst.

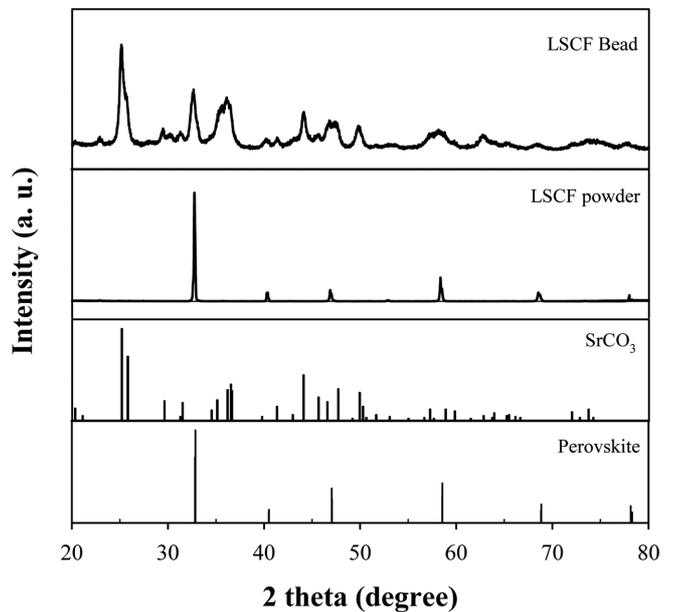


Fig. 3. XRD patterns of LSCF1928 powder and prepared bead type catalyst.

비드형 촉매는 페로프스카이트 외 SrCO₃가 공존하는 구조임을 확인하였다. SrCO₃는 비드를 하소하는 과정에서 La_{0.1}Sr_{0.9}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-d} (LSCF1928) 및 MC로부터 생성된 CO₂간의 반응에 의해 생성된 것으로 추측할 수 있다. 하소 및 소결 시에 촉매 내 기공을 형성하고 비표면적을 증가시키기 위한 방법으로 MC를 유기 바인더로 사용하였으나, SrCO₃의 생성에 의하여 비드형 촉매는 단일상의 페로프스카이트 구조를 형성하지 못하였다. 이 경우, 산소 공여 역할을 하는 페로프스카이트 구조가 사라져서 장기 운전 후에는 완전산화 촉매능이 감소할 것으로 예측된다.

Fig. 4는 중공사형 촉매의 XRD를 하소 및 소결 온도에 따라서 나타낸 결과이다. 700~1200 °C에서 하소 및 소결한 중공사형 촉매 모두 운전한 페로프스카이트 구조를 형성하였다. 중공사형 촉매의 경우에도 고분자 계열의 물질과 용매를 이용하여 촉매를 성형하였지만, 700 °C 이상으로 하소 후에는 이차상이 형성되지 않고 산소 흡착 및 공여가 가능한 단일 페로프스카이트 구조를 가지는 것을 확인하였다. 따라서 MC 바인더를 이용하는 비드형 촉매 대신 중공사막을

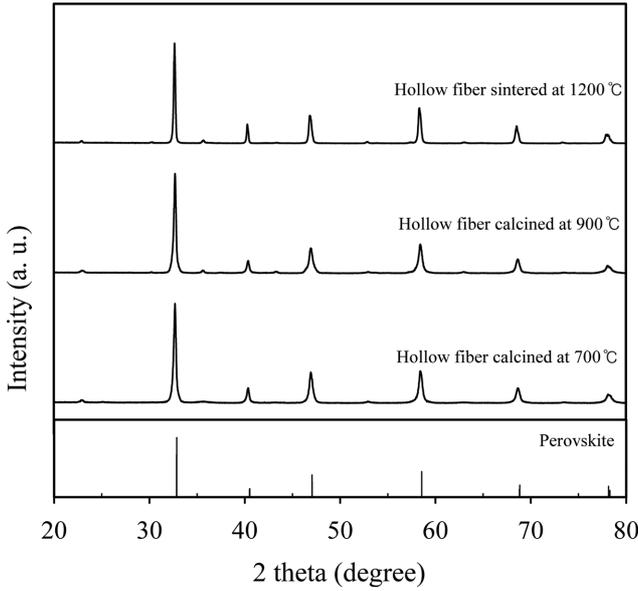


Fig. 4. XRD patterns according to sintering temperature.

제조하는 방법을 이용하여 중공사형태의 촉매를 제조하는 연구를 수행하고자 하였다.

3-2. 제조 조건에 따른 중공사형 촉매 성능 비교

하소 및 소결 온도와 중공사 방사 조건에 따른 중공사형 촉매의 기공 구조를 Fig. 5에 나타내었다. 중공사형 촉매는 내부에 거대 기공인 손가락 구조가 발달하고, 내부/외부 사이에는 스폰지 구조, 외부에는 손가락 구조가 약간 발달해있는 비대칭형 구조로 형성되었다. 열처리 온도가 높아질수록 촉매가 소결됨에 따라서, 손가락 기공의 크기가 작아지는 경향을 보였다. 1200 °C에서 소결한 중공사형 촉매의 경우에는 기공이 완전히 닫혀서 치밀층을 형성하였다. 길이가 긴 중공사형 촉매의 한쪽 끝을 에폭시로 막고, 다른 쪽 끝으로 가스를 흘려서 기체 투과 실험을 수행하였다. 700~900 °C에서 하소한 중공사형 촉매 모두 기체가 투과되었으나, 1200 °C에서 소결한 중공사형 촉매는 기체 투과가 되지 않는 것을 확인하였다.

방사 조건을 변화시키면서 제조한 중공사형 촉매의 기공 구조를 살펴보면, 에어 갭이 증가할수록 촉매의 안쪽면 손가락 기공 크기가 감소하는 동시에 바깥쪽에 손가락 기공 크기는 약간 증가하였으며, 촉매 내부/외부 사이에 스폰지 형태의 기공의 면적이 증가하는 것을 확인하였다. 방사 압력을 5 bar에서 7 bar로 변경하였을 경우에는 도포용액의 토출한계를 넘어서 촉매 내부에 동심원이 제대로 형성되지 않았으며, 촉매 안쪽, 바깥 쪽 모두 손가락 구조의 기공이 발달하였다.

제조된 비드형 촉매 및 중공사형 촉매를 이용하여 매립지 가스

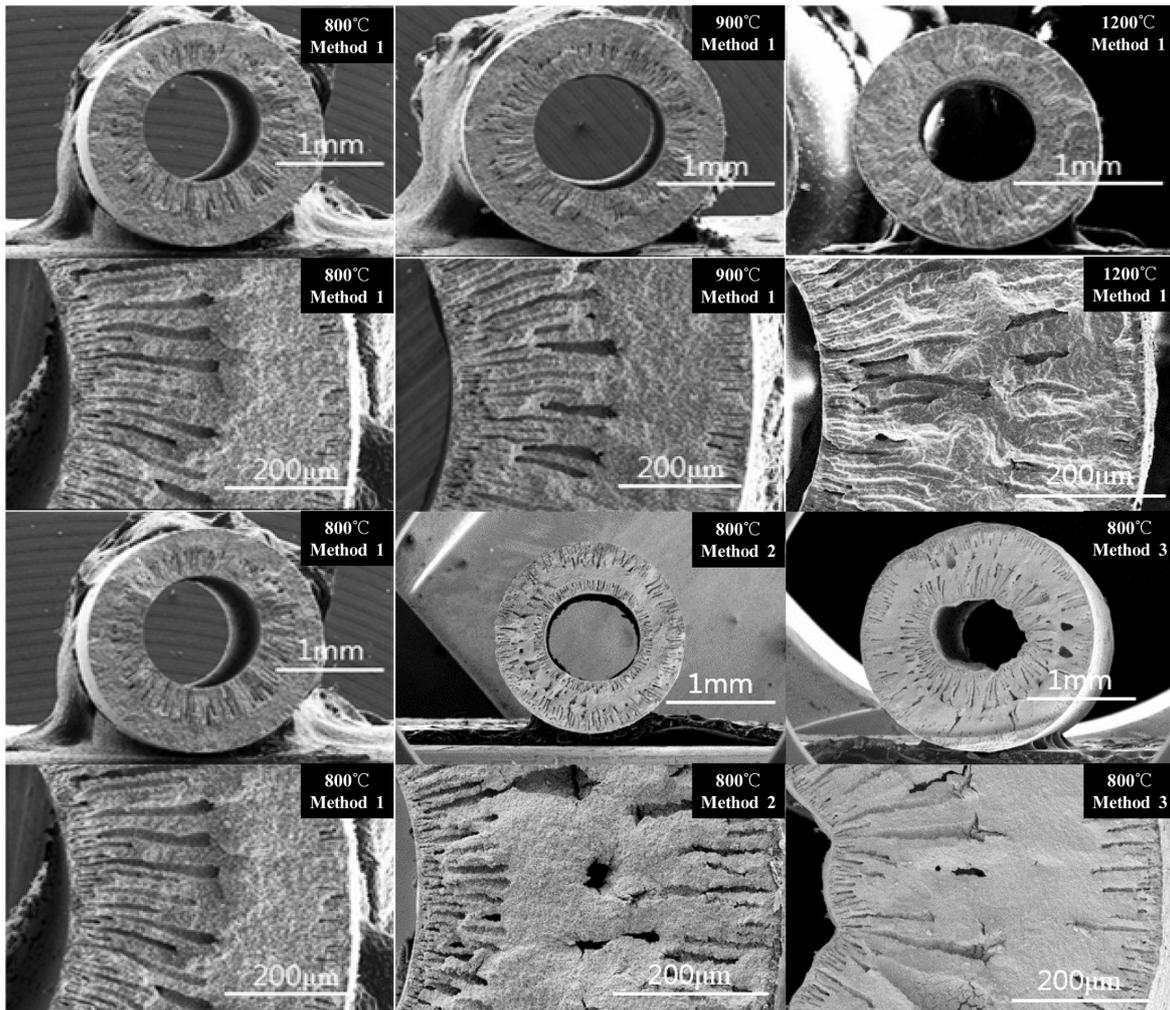


Fig. 5. Porosity change of hollow fiber type catalyst according to sintering temperature and spinning conditions (SEM).

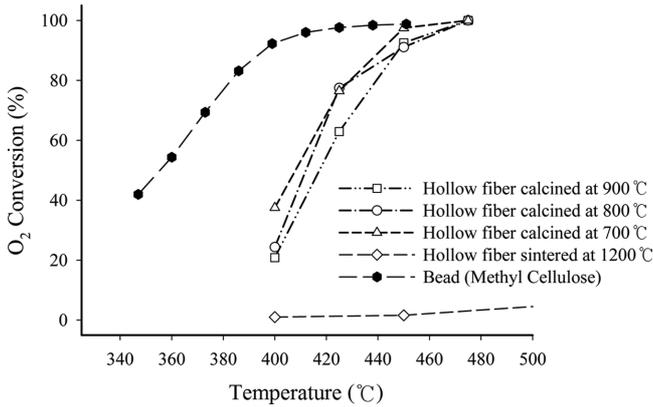


Fig. 6. Oxygen conversion of prepared catalyst.

모사조건에서 산소 제거 실험을 수행하였다. Fig. 6은 MC를 이용하여 제조한 비드형 촉매 및 상전이 방적법을 통해 제조한 중공사형 촉매 성능 평가 결과이다. 그래프의 y축은 메탄과 반응한 산소의 전환율이며, 산소 제거율과 같은 의미로 볼 수 있다. 비드형 촉매를 사용한 산소 제거 실험은 상온에서부터 13 °C/min의 속도로 승온하면서 수행되었다. 실험 결과, 비드형 촉매는 451 °C에서 98.8%의 산소를 제거하는 성능을 나타내었다. 중공사형 촉매를 이용한 매립지가스 메탄 산화 실험은 등온에서 이루어졌으며, 각 온도구간에서 반응이 평형에 도달한 후에 산소 전환율을 계산하였다. 700~900 °C에서 하소한 중공사형 촉매는 모두 475 °C에서 99.99% 이상의 산소 제거율을 나타내었으며, 하소온도에 따라서 촉매 성능에 약간의 차이가 있었다. 700, 800 및 900 °C에서 하소한 중공사형 촉매는 450 °C에서 각각 97.48%, 91.07%, 92.55%의 산소 제거율을 보였으며, 700 °C에서 하소한 촉매가 가장 우수한 성능을 나타내었다. 반면, 1200 °C 이상에서 소결한 중공사형 촉매는 400~500 °C의 온도 구간에서 10% 이하의 산소 제거 성능을 나타내었다. 1200 °C에서 소결한 중공사형 촉매의 산소제거율이 현저하게 낮은 이유는 소결 시에 기공이 닫혀 모사 매립지 가스가 촉매 기공 내부로 들어가지 못하고 표면에서만 반응하기 때문으로 보인다. 선행 연구에서 분말 촉매 성능 평가 결과, 450 °C에서 99.99% 이상의 산소제거율을 달성하였다[13]. 중공사형 촉매와 기존 분말 촉매를 비교하였을 때, 1200 °C 소결한 중공사형 촉매를 제외한 모든 촉매에서 분말 촉매의 성능과 유사한 성능을 확인하였다. 비드형 촉매는 중공사형 촉매보다 우수한 산소 제거 특성을 보이지만, SrCO₃와 페롭스카이트의 혼합 구조를 이루고 있어서 장기 운전시 촉매 성능이 저하될 것으로 예상된다. 따라서 메탄의 완전산화 반응을 위한 촉매에는 구조적으로도 안정하고 성능이 우수한 중공사 형태의 촉매는 실험실 수준 이상의 대규모 공정에 충진하여 사용되기에 적합하다고 판단된다.

중공사형 촉매의 기공을 제어하여 촉매 성능을 개선하기 위해 Table 2와 같이 방사 조건을 변경하여 제조한 후 성능을 평가하였다. Fig. 7은 Method 1 중공사형 촉매를 기준으로 에어 갭(Method 2) 및 방사 압력(Method 3)에 따른 성능을 나타낸다. Fig. 7의 중공사형 촉매는 성능도 우수하면서 적절한 강도를 갖도록 800 °C에서 하소하였다. Fig. 7의 LSCF1928 중공사형 촉매 모두 475 °C에서 매립지가스 내 산소를 99.99% 이상 제거하는 성능을 보였다. 방사 조건에 따른 촉매 성능을 비교한 결과, 에어 갭을 2 cm에서 10 cm로

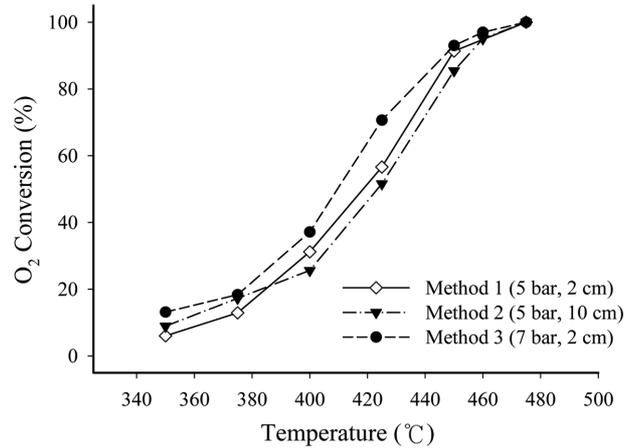


Fig. 7. Oxygen conversion according to spinning condition.

증가시켰을 때, 촉매 성능이 감소하는 것을 확인하였다. 이는 Fig. 5의 SEM 결과와 같이 촉매 내 손가락 형 기공 크기가 전반적으로 감소한 것과 관련이 있는 것으로 보인다. Method 1, 2, 3으로 방사하여 제조한 중공사형 촉매는 425 °C에서 산소 전환율이 각각 56.62%, 51.58%, 70.65%으로 나타났다. 방사 조건에 따른 중공사 기공 제어 결과, 에어 갭 2 cm, 방사 압력 7 bar 조건에서 중공사형 촉매 표면의 기공이 발달하였고 이에 따라 촉매 성능이 향상된 것을 확인하였다.

4. 결 론

매립지 가스로부터 산소를 제거하기 위하여 La_{0.1}Sr_{0.9}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} 조성의 페롭스카이트 산화물을 이용하여 메탄 완전 산화 반응을 유도하였다. 본 연구는 실험실 수준의 연구를 넘어서 실증 사이트에 적용하기 위한 연구로써, 분말 형태를 비드와 중공사 형태로 성형하여 구조, 형태 및 촉매 성능을 비교하였다. XRD 분석 결과, 비드형 촉매는 페롭스카이트 외 SrCO₃가 주된 구조를 이루었으며, 700~1200 °C에서 하소 및 소결된 중공사형 촉매는 이차상이 없는 단일 구조의 페롭스카이트 상을 확인하였다. 반응기에 성형 촉매를 충진하여 매립지 가스 내 2% 산소를 제거하는 실험을 수행하였다. 700~900 °C 하소 한 중공사형 촉매는 475 °C 조건에서 99.99% 이상의 산소를 제거하는 성능을 보였으며, 1200 °C에서 소결한 중공사형 촉매는 고온에서 소결되면서 촉매 성능이 저하되었다. 중공사 제조 조건을 변경하여 촉매 활성을 평가한 결과, 에어 갭 2 cm 조건에서 방사 압력을 7 bar로 증가시켜 제조한 촉매가 가장 우수한 촉매 성능을 보였다. 모든 반응 중에서 일산화탄소 및 수소는 발생하지 않았으며, 분말 촉매의 실험 결과와 유사한 성능을 보였다. 중공사형 촉매의 경우 높은 비표면적과 기계적 강도를 가질 수 있는 신 개념 대안이 될 수 있을 것으로 보인다.

감 사

본 연구는 환경부 글로벌탑 환경기술개발사업 중 Non-CO₂ 온실가스 저감기술개발 사업단에서 지원받았습니다. (과제번호: 2017002410012) 저자 이성운과 김은주는 논문에 동일한 기여를 하였고 공동 제1저자입니다.

References

1. Hansen, J. E. and Sir, J. H., "Global Warming: The Complete Briefing," *J. Atmospheric Chem.*, **30**(3), 409-412(1998).
2. Cox, P. M., Betts, R. A., Jones, C. D., Spall, S. A. and Totterdell, I. J., "Acceleration of Global Warming Due to Carbon-cycle Feedbacks in a Coupled Climate Model," *Nature*, **408**(6809), 184-187(2000).
3. Cong, L., Ying, Z., Yongqing, X., Haoran, D., Chuguang, Z., Changlei, Q. and Bo, F., "Cyclic CO₂ Capture Characteristics of a Pellet Derived from Sol-gel CaO Powder with Ca₁₂Al₁₄O₃₃ Support," *Korean J. Chem. Eng.*, **32**(5), 934-938(2015).
4. Yeon, S. H., Seo, B. K., Park, Y. I. and Lee, G. H., "Carbon Dioxide Recovery Using Membrane Contactor-Stripper Hybrid Process," *Korean Chem. Eng. Res.*, **39**(6), 709-714(2001).
5. Hogan, K. B., Hoffman, J. S. and Thompson, A. M., "Methane on the Greenhouse Agenda," *Nature*, **354**, 181-182(1991).
6. Lantelä, J., Rasi, S., Lehtinen, J. and Rintala, J., "Landfill Gas Upgrading with Pilot-scale Water Scrubber: Performance Assessment with Absorption Water Recycling," *Applied Energy*, **92**, 307-314 (2012).
7. Bandyopadhyay, A., "Amine Versus Ammonia Absorption of CO₂ as a Measure of Reducing GHG Emission: a Critical Analysis," *Clean Tec. Env. Policy*, **13**(2), 269-294(2011).
8. Fang, J. J., Yang, N., Cen, D. Y., Shao, L. M. and He, P. J., "Odor Compounds from Different Sources of Landfill: Characterization and Source Identification," *Waste Management*, **32**(7), 1401-1410 (2012).
9. El-Fadel, M., Findikakis, A. N. and Leckie, J., "O'Environmental Impacts of Solid Waste Landfilling," *J. Env. management*, **50**(1), 1-25(1997).
10. Ryckebosch, E., Drouillon, M., and Vervaeren, H., "Techniques for Transformation of Biogas to Biomethane," *Biomass and Bioenergy*, **35**(5), 1633-1645(2011).
11. Tanaka, H., Kaino, R., Okumura, K., Kizuka, T., Nakagawa, Y. and Tomishige, K., "Comparative Study of Rh/MgO Modified with Fe, Co or Ni for the Catalytic Partial Oxidation of Methane at Short Contact Time. Part I: Characterization of Catalysts," *Applied Catalysis A: General*, **378**(2), 175-186(2010).
12. Marchetti, L. and Forni, L., "Catalytic Combustion of Methane over Perovskites," *Applied Catalysis B: Env.*, **15**(3), 179-187(1998).
13. Kim, J. R., Kim, E. J., Edoardo, M. and Park, J. H., "Catalytic Deoxygen Reaction of Landfill Gas (LFG) at Intermediate Temperature: The Case Study of Perovskite-type La_{0.1}Sr_{0.9}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-d} Catalysts (LSCF)," *J. Ind. Eng. Chem.*, **47**, 214-220(2017).