

가압 기포 유동층 반응기에서의 Ni계 촉매 CO₂ 메탄화 특성 연구

손성혜* · 서명원[†] · 황병욱 · 박성진 · 김정환 · 이도연 · 고강석 · 전상구 · 윤성민 · 김용구 · 김재호 · 류호정 · 이영우*[‡]

한국에너지기술연구원 기후변화연구본부
34129 대전광역시 유성구 가정로 152
*충남대학교 에너지과학기술대학원
34134 대전광역시 유성구 대학로 99

(2018년 9월 14일 접수, 2018년 10월 10일 수정본 접수, 2018년 10월 22일 채택)

CO₂ Methanation Characteristics over Ni Catalyst in a Pressurized Bubbling Fluidized Bed Reactor

Seong Hye Son*, Myung Won Seo[†], Byung Wook Hwang, Sung Jin Park, Jung Hwan Kim, Do Yeon Lee, Kang Seok Go, Sang Goo Jeon, Sung Min Yoon, Yong Ku Kim, Jae Ho Kim, Ho Jeong Ryu and Young Woo Rhee*[‡]

Clean Fuel Laboratory, Korea Institute of Energy Research, 152, Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 34129, Korea

*Graduate School of Energy Science and Technology, Chungnam National University, 99, Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 34134, Korea

(Received 14 September 2018; Received in revised form 10 October 2018; accepted 22 October 2018)

요 약

전 세계적으로 재생에너지의 비율이 증가함에 따라, 재생에너지로부터 생산되는 불연속적이고 간헐적인 에너지 저장 문제가 주목을 받고 있다. 다양한 에너지 저장 시스템(ESS) 중에서 CO₂ 메탄화 기술은 타 시스템에 비해 높은 저장 용량과 저장 기간으로 각광 받고 있다. CO₂ 메탄화 반응은 발열반응이며, 촉매가 낮은 온도 범위(250-500 °C)에서 높은 활성 및 메탄 선택도를 갖는다. 기존의 고정층 방식에 비하여 유동층 반응기는 높은 열전달 특성으로 인해 발열 반응에 적합하며, 열전달과 물질 전달이 유리한 장점을 갖고 있다. 본 연구에서는, 촉매 특성 평가를 위해 기포유동층 반응기(Diameter: 0.025 m, Height: 0.35 m)와 Ni/γ-Al₂O₃ (Ni 70% and γ-Al₂O₃ 30%) 촉매를 사용하였다. 반응 조건은 H₂/CO₂ mole ratio: 4.0-6.0, 조업온도 300-420 °C, 조업 압력 1-9 bar 및 U₀/U_{mf} 1-5이었다. 생성 가스의 조성은 NDIR를 통해 분석하였으며, CO₂ 전환율은 H₂/CO₂ ratio, 압력, 온도가 증가함에 따라 높아지는 경향을 보였다. 이에 반해 가스 유속이 빨라질수록 CO₂ 전환율은 떨어졌다. 최적의 운전 조건은 H₂/CO₂ ratio: 5, 조업온도 400 °C, 조업 압력 9 bar 및 1.4-3 U₀/U_{mf}이었으며 이 때 CO₂ 전환율은 99.6%로 나타났다. 본 실험 촉매의 경우 장기 운전 시 촉매 성능 저하가 없이 CO₂ 전환율이 일정하게 유지하는 것을 확인하였다.

Abstract – Storing the surplus energy from renewable energy resource is one of the challenges related to intermittent and fluctuating nature of renewable energy electricity production. CO₂ methanation is well known reaction that as a renewable energy storage system. CO₂ methanation requires a catalyst to be active at relatively low temperatures (250-500 °C) and selectivity towards methane. In this study, the catalytic performance test was conducted using a pressurized bubbling fluidized bed reactor (Diameter: 0.025 m and Height: 0.35 m) with Ni/γ-Al₂O₃ (Ni70%, and γ-Al₂O₃30%) catalyst. The range of the reaction conditions were H₂/CO₂ mole ratio range of 4.0-6.0, temperature of 300-420 °C, pressure of 1-9 bar, and gas velocity (U₀/U_{mf}) of 1-5. As the H₂/CO₂ mole ratio, temperature and pressure increased, CO₂ conversion increases at the experimental temperature range. However, CO₂ conversion decreases with increasing gas velocity due to poor mixing characteristics in the fluidized bed. The maximum CO₂ conversion of 99.6% was obtained with the operating condition as follows; H₂/CO₂ ratio of 5, temperature of 400 °C, pressure of 9 bar, and U₀/U_{mf} of 1.4-3.

Key words: Power-to-Gas, CO₂ methanation, Bubbling fluidized bed, CO₂ Conversion, CH₄ Selectivity

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: mwseo82@kier.re.kr, ywrhee@cnu.ac.kr

[‡]이 논문은 충남대학교 강용 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

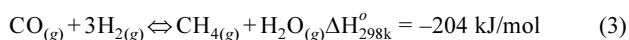
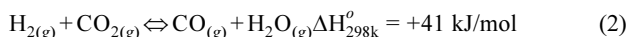
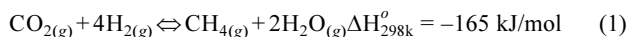
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

화석 연료의 사용에 따라 생산된 이산화탄소(CO₂)는 지구 온난화의 주요 원인으로 전 세계적으로 CO₂의 배출 감소가 이슈이다[1]. 화석 연료의 사용을 줄이기 위해 대체에너지인 태양에너지나 풍력 에너지 등과 같은 재생에너지의 발전 비율이 늘어나는 추세로 이루어지고 있다[2]. 그러나, 재생에너지 발전 시 생산되는 에너지는 불연속적이며 간헐적이기 때문에 효율적으로 활용되지 못하고 있는 실정이다. 따라서 잉여 에너지 저장에 대한 연구가 함께 주목을 받고 있다. 다양한 에너지 저장 시스템(ESS), 예를 들어 battery, pumped-storage hydroelectricity (PSH), power to gas (PtG) 등이 최근 몇 년간 유럽에서 활발히 연구되고 있다[3]. PtG 기술 중 power to methane (PtM) 공정은 타 저장시스템에 비해 높은 저장 용량과 저장 기간으로 에너지 저장매체로서 각광받고 있다[4].

PtG 공정은 수전해를 통한 수소 생산과 CO나 CO₂를 이용한 메탄 합성 두 가지의 단계로 구성된다[5]. 특히, CO₂를 이용한 메탄화 기술의 경우 탄소 포집, 활용 및 저장 기술(CCUS)에 포함되어 CO₂ 저감 효과를 기대할 수 있다. 또한 메탄은 합성천연가스(SNG)로 잘 알려져 있어 기존의 가스 그리드나 설비에서 쉽게 활용될 수 있는 장점을 가진다[4].

CO₂ 메탄화는 Sabatier reaction라 불리고 다음 식을 따른다[6].



Miao et al. [7]에 따르면 CO 및 CO₂ 메탄화 반응은 결합 (associative) 혹은 분리 (dissociative) 메커니즘을 거치는 것으로 알려져 있으며, 결합은 C-O 결합 분해에 수소 원소가 관여하고, 분리는 C-O 결합 분해가 먼저 일어나 수소 원소가 후에 관여하는 것으로 알려져 있다. 분리 메커니즘에서 RWGS반응이 일어나 CO를 생성하고 이 CO는 후에 CO 메탄화 과정을 거쳐 메탄을 생성하게 된다. 따라서, 생성물로 CO가 생성되지 않았다면 (2), (3) 반응이 연속적으로 일어나 별도의 CO가 생성되지 않은 것을 의미하게 된다. 또한 식 (1), (3)에서 볼 수 있듯이 발열량이 매우 크다[8]. CO₂ 메탄화 반응은 Fig. 1에서 보여주는 바와 같이 온도가 낮을수록, 압력이 높을수록

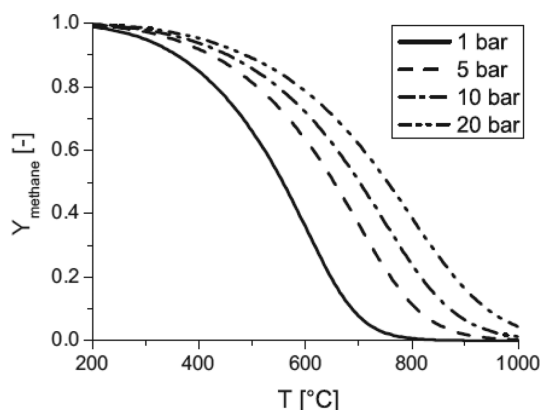


Fig. 1. Yield of methane in thermodynamic equilibrium for H₂/CO₂ ratio 4 [8].

평형 조성에 가까워지기 때문에 높은 CO₂ 전환율을 가진다[9].

메탄화 반응 촉매로는 Ni, Ru, Pd, Co, Mo, Pt 등이 알려져 있고, 대부분의 상용 공정에서는 경제성을 고려하여 Ni 촉매가 주로 사용되어 왔다[10,11]. Ni 촉매는 낮은 온도(250 °C)에서 CO에 노출되면 독성 물질인 Ni(CO)₄가 생성된다[12]. H₂/CO₂ ratio가 낮거나 반응기 내 온도가 900 °C 이상의 고온으로 올라갈 경우 촉매에 탄소 침적이 발생하게 되고[13], 장시간 지속될 경우 촉매의 주성분인 Ni이 소결되어 활성이 현저히 감소하게 된다[14]. 이러한 이유들로 인해 메탄화 반응기의 온도를 적정 수준으로 제어하여 생성되는 메탄의 수율을 높이고 촉매의 활성을 유지할 수 있는 과정이 필요하다[13].

현재까지 개발된 대부분의 메탄화 공정들은 단일 고정층 반응기를 연속적으로 연결, 메탄화 공정 내에 열교환기를 구성 및 반응기 내부에 포화수를 주입하는 [13,15] 등 발열을 제어하기 위한 다양한 연구가 진행되었다. 하지만 반응기 개수 증가에 따른 경제성 저하 및 불필요한 가스의 재순환이 야기될 수 있다[16]. 반면에 발생하는 열을 강제적으로 제거하기 위해 등온 반응기를 적용할 수 있는데[13], 그 중 유동층 반응기는 높은 열전달 특성으로 발열 반응 및 등온 운전에 적합하다[17]. 또한 촉매의 표면에 열전달 및 물질 전달이 우수하여 탄소 침적을 예방하는데 효과적이다[18,19]. 하지만 유동층 반응기에서의 CO₂ 메탄화에 대해 많은 연구가 이루어지지 않았기 때문에 이에 대한 기초 데이터 확보가 필요하다고 판단된다.

따라서 본 연구는 가압기포유동층반응기와 Ni계 촉매를 사용하여 CO₂ 메탄화의 특성을 알아보기 위해 H₂/CO₂ ratio, 온도, 압력 및 유속을 조업 변수로 설정하였고, CO₂ 전환율과 CH₄의 선택도/수율 측면에서 최적의 운전 조건을 파악하고자 하였다. 또한 장기 운전을 통해 그에 따른 촉매 표면 및 탄소 침적을 확인해보았다.

2. 실험

2-1. 촉매

본 연구에서 메탄화 촉매로는 분무건조법으로 제조된 Ni/γ-Al₂O₃ (Ni 70 wt%)를 사용하였다. Table 1에는 메탄화 촉매와 유동물질로 사용된 실리카 모래의 입자 특성을 나타내었다. 메탄화 촉매의 밀도(ρ_p)는 1651.9 kg/m³, 평균 입도는 127 μm이며, 실리카 모래의 밀도는 1250 kg/m³, 평균 입도는 160 μm로 측정되었다. Fig. 2에는 본 실험에 사용된 촉매의 광학현미경 사진을 나타내었으며 구형도를 확인할 수 있다.

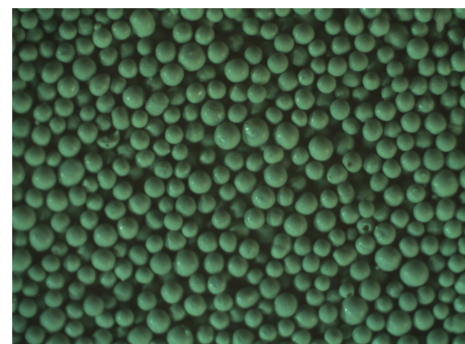


Fig. 2. Microscopic image of Ni/γ-Al₂O₃ particle.

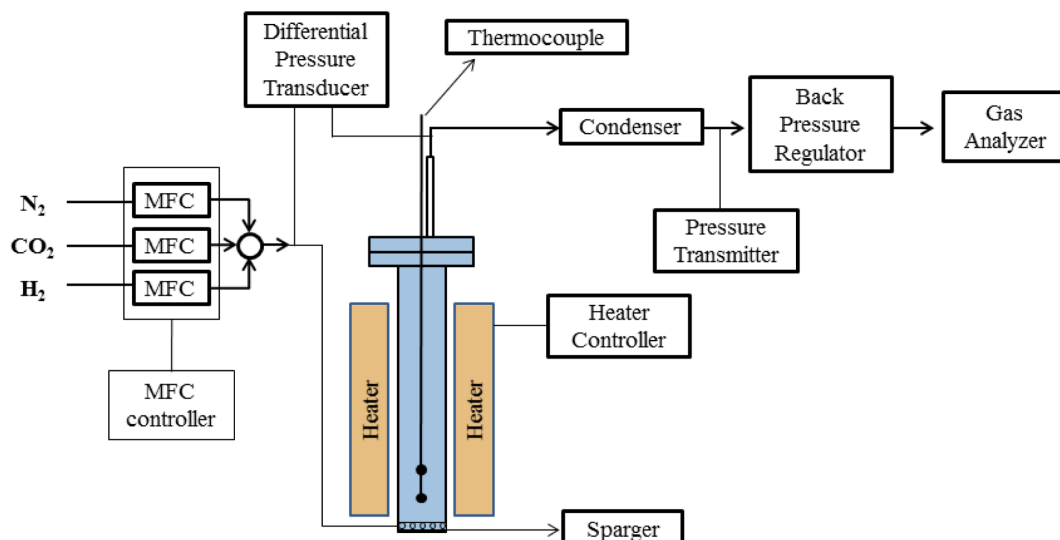


Fig. 3. Schematic diagram of the experimental apparatus.

2-2. 실험 장치

Fig. 3에 나타난 바와 같이 직경이 0.025 m이고 높이가 0.35 m이며 SUS310S로 제작된 가압 기포 유동층 반응기를 사용하였다. 반응기로 유입되는 가스는 mass flow meter (MFC)를 통해 하부에서 다공 분산관(sparger)을 거쳐 주입되었으며 H₂/CO₂ ratio 및 U_{mf}에 맞추어 조성을 맞추었다. 촉매층의 온도 및 반응기 내부 온도를 측정하기 위해 반응기 상부로부터 열전대(K-type)를 삽입하여 분산관으로부터 높이 0.005 m, 0.01 m 간격으로 설치하였다. 반응기 내부의 온도는 외부 히터로부터 제어되었다. 유동층 내부의 압력은 반응기 상부에 설치되어있는 압력변환기(Pressure transducer)를 연결하여 측정하였으며, 반응기 내 압력은 후단에 설치되어있는 역압조정기(BPR; back pressure regulator)를 통해 조절하였다. 반응기에서 배출되는 가스는 응축기(condenser)를 통해 수분을 제거하고, 필터를 거쳐 가스 분석기로 유입되었다. 분석기로 유입된 가스(CO, CO₂, CH₄, H₂)의 농도는 NDIR 분석기(Hartmann & Braun Co., Advanced Optima)를 통해 실시간으로 측정되어 PC에 저장되었다.

2-3. 실험 방법

메탄화 촉매와 실리카 모래를 반응기의 층높이 0.2 m까지 채워 넣은 후 N₂가스를 0.9 L/min으로 흘려주면서 온도를 상승시켰다. 반응기 내 온도가 환원 온도인 900 °C에 도달하면 주입 가스를 환원가스(10% H₂, N₂ balance)로 교체하였고, 가스 분석기를 통해 주

입된 수소 농도와 동일한 값이 배출되는 것이 확인될 때 환원이 종료되었다고 판단하였다.

실험은 앞서 언급한 바와 같이 메탄화 반응은 반응온도, 반응압력, 주입가스의 조성(H₂/CO₂ ratio), 유속(U_o/U_{mf}) 등에 따라 달라지기 때문에 각 변수에 따른 특성을 보고자 하여 실험변수 및 조건을 Table 2에 정리하였다.

Table 1에 나타난 바와 같이 case 1은 반응 온도를 300-420 °C까지 20 °C씩 승온 후 1시간동안 유지하여 온도를 안정화시켜 실험하였으며 온도에 따른 메탄화 반응 영향을 살펴보았다. case 2는 반응 압력을 1-9 bar로 BPR 및 유량으로 조절하였으며, 각 압력별로 1시간 유지하여 압력에 따른 메탄화 반응 특성을 살펴보았다. 또한 case 3은 H₂/CO₂ ratio를 4.0-6.0까지 0.5 단위로 늘려 1시간 유지 후 반응 가스의 조성에 따른 메탄화 특성을 측정하였다. case 1, 2, 3은 유속 조건을 고정시키고 실험하였고, case 4의 경우에는 물 유량을 고정시킨 후 inert gas의 양을 늘려가며 유속이 증가함에 따라 메탄화 반응에 미치는 영향을 알아보려고 하였다. 또한 앞선 실험들로부터 최적 운전조건을 도출하여 장기 운전에 대한 특성을 파악해보았다.

2-4. 데이터 해석

메탄화 반응의 특성 평가는 주로 CO₂의 전환율, CH₄ 선택도, CH₄ 수율을 통해 측정 및 해석하였다. CO₂ 전환율은 메탄화 반응

Table 1. Characteristics of catalyst and silica sand

| Particle name | Composite | | Bulk density (kg/m ³) | Particle size range (μm) |
|-------------------------------------|---------------|---|-----------------------------------|--------------------------|
| | Metal oxide | supporter | | |
| Ni/γ-Al ₂ O ₃ | Ni (70 wt%) | γ-Al ₂ O ₃ (30 wt%) | 1652 | 127 |
| Silica sand | Raw materials | | 1249 | 160 |

Table 2. Summary of test conditions and variables

| | Temperature (°C) | Pressure (bar) | H ₂ /CO ₂ ratio | U _o /U _{mf} |
|--------|------------------|----------------|---------------------------------------|---------------------------------|
| Case 1 | 300-420 | 1 | 4, 5 | 3 |
| Case 2 | 400 | 1-9 | 4, 5 | 3 |
| Case 3 | 400 | 3 | 4.0-6.0 | 3 |
| Case 4 | 400 | 3 | 4, 5 | 1.4-5 |

의 주된 평가 요소이며, 주입된 CO₂ 가스 중 반응한 CO₂의 몰수를 의미하고 식 (4)와 같이 정의하였다.

$$\text{CO}_2 \text{ conversion (\%)} = \frac{F[\text{CO}_2]_{in} - F[\text{CO}_2]_{out}}{F[\text{CO}_2]_{in}} \times 100 \quad (4)$$

$F[\text{CO}_2]_{in}$: 유입되는 CO₂의 몰유속 (mol/min)

$F[\text{CO}_2]_{out}$: 배출되는 CO₂의 몰유속 (mol/min)

CH₄ 선택도는 생성가스 중 메탄의 형태로 배출되는 가스의 몰분율을 의미하며 식 (5)와 같이 표현하였다.

$$\text{CH}_4 \text{ selectivity (\%)} = \frac{F[\text{CH}_4]}{F[\text{CO}] + F[\text{CH}_4]} \times 100 \quad (5)$$

$F[\text{CO}]$: 배출되는 CO의 몰유속 (mol/min)

$F[\text{CH}_4]$: 배출되는 CH₄의 몰유속 (mol/min)

CH₄ 수율은 주입된 CO₂가 얼마만큼의 메탄으로 전환되었는지 의미하며 식 (6)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\text{CH}_4 \text{ yield (\%)} = \frac{\text{CO}_2 \text{ conversion} \times \text{CH}_4 \text{ selectivity}}{100} \quad (6)$$

3. 결과 및 고찰

3-1. 온도에 따른 반응 특성

Fig. 4는 H₂/CO₂ ratio: 4, 5, 반응 압력 1 bar 및 3 U_{mf}의 조건에서 온도를 300 °C부터 420 °C까지 변경하며 메탄화 실험 후 계산한 CO₂ 전환율의 데이터이다. 본 실험에서 사용한 촉매의 경우 H₂/CO₂ ratio: 4 일 때 320 °C에서 53.9%의 CO₂ 전환율로 절반 정도의 수준을 보였으며, 반응 온도가 올라갈수록 86%의 높은 CO₂ 전환율을 보였다. H₂/CO₂ ratio가 5 일 때의 결과는 300 °C에서 40.6%로 절

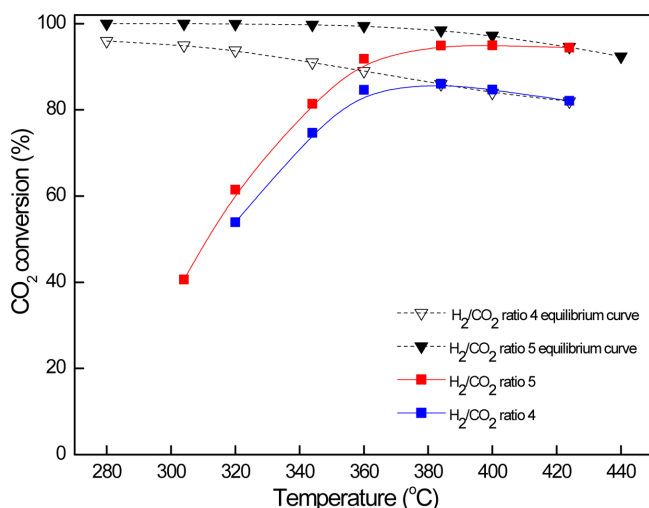


Fig. 4. Effect of temperature on CO₂ conversion (H₂/CO₂ ratio = 4, 5, P = 1 bar, U₀/U_{mf} = 3).

반에 못 미치는 CO₂ 전환율을 보였으나, 반응 온도가 400 °C에서는 95%까지 증가하는 것을 알 수 있었다. 하지만 410 °C 이후로는 CO₂ 전환율이 최고점에서 각각 82%, 94.4%로 점차 떨어지는 것을 확인하였다. Fig. 1에서 볼 수 있듯이 본래 메탄화의 경우 낮은 온도에서 높은 CO₂ 전환율을 가지면서 온도가 올라갈수록 평형 곡선이 낮아진다. 반면 본 실험에서 사용된 촉매의 경우 낮은 온도(250 °C-350 °C)에서는 낮은 CO₂ 전환율을 보이고 약 380-400 °C 부근에서 가장 높은 CO₂ 전환율을 보였다. Ni계 촉매는 낮은 온도(130-270 °C)에서보다 높은 온도로 갈수록 반응 속도가 빨라지는 경향을 보이며 350 °C에서 낮은 온도에 비해 3배 빠른 반응 속도를 보였다고 보고한 바 있다[20,21]. 이러한 이유들로 반응 온도가 400 °C에 가까워질수록 평형에 가까운 전환율을 보인 것으로 예상된다. 배출 가스는 CO₂, CH₄, H₂ 만 측정되었고 CO는 측정되지 않아 모든 온도 조건에서 CH₄ 선택도와 CH₄ 수율은 Table 3과 같이 계산되었다. 이를 통해 본 실험에서 사용된 촉매의 최적 운전 온도는 380 °C-400 °C 임을 알 수 있었다.

3-2. 압력에 따른 반응 특성

Fig. 5는 H₂/CO₂ ratio: 4, 5, 최적 운전 조건으로 판단된 반응 온도 400 °C 및 3 U_{mf}의 조건에서 반응 압력을 1 bar부터 9 bar까지 변경하면서 실험한 CO₂ 전환율의 데이터이다. H₂/CO₂ ratio: 4 일 때 1 bar에서 74.8%를 보였으며 7 bar에서 78.6%로 CO₂ 전환율이 약 4% 증가하였다. H₂/CO₂ ratio: 5의 결과에서도 1 bar에서 94%였던 CO₂ 전환율이 3 bar에서 98%까지 급격히 증가하였다. 가압할수록 전환율은 점차 증가하였지만 3 bar 이상부터는 증가율이 약 1% 내외로 증가폭이 크지 않았다. 이러한 이유는 Fig. 1에서도 볼 수 있듯이 메탄화 반응의 조업 온도 부근에서 가압 자체만으로 전환율이 증가하는 효과가 크고, 5 bar 이상으로 가압했을 시에는 같은 조업

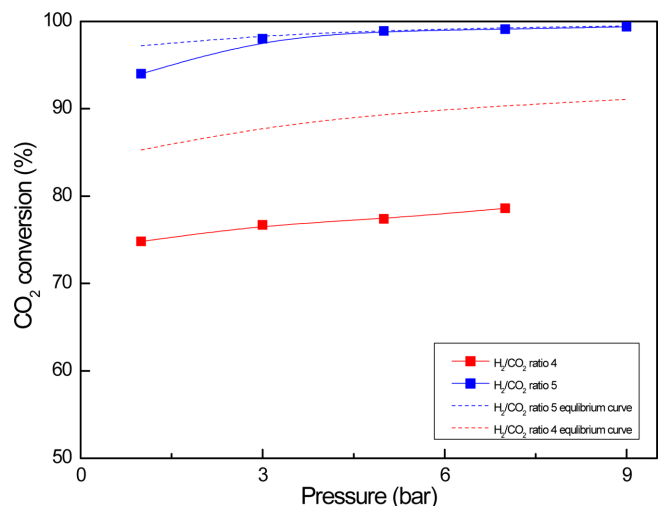


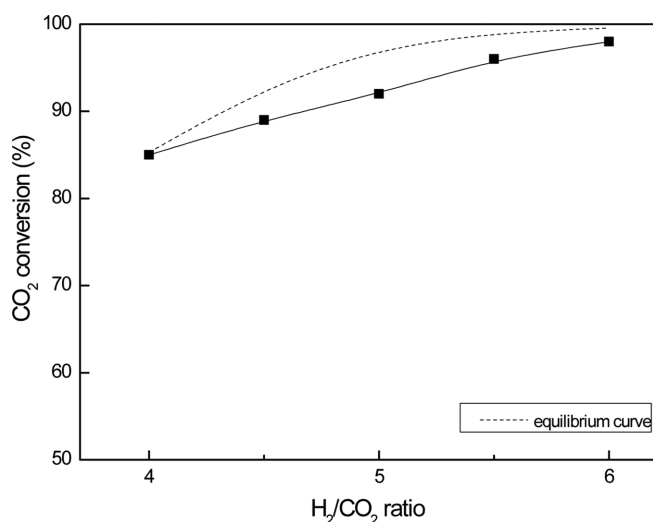
Fig. 5. Effect of pressure on CO₂ conversion (H₂/CO₂ ratio = 4, 5, T = 400 °C, U₀/U_{mf} = 3).

Table 3. Selectivity and yield with variation of temperature

| Temperature (°C) | 300 | 320 | 340 | 360 | 380 | 400 | 420 |
|---|------|------|------|------|------|------|------|
| CH ₄ selectivity (%) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| CH ₄ yield (%), H ₂ /CO ₂ ratio: 4 | N/A | 53.9 | 74.6 | 84.6 | 86.0 | 84.7 | 82 |
| CH ₄ yield (%), H ₂ /CO ₂ ratio: 5 | 40.6 | 64.5 | 81.4 | 91.8 | 94.9 | 95.0 | 94.4 |

Table 4. Selectivity and yield with variation of pressure

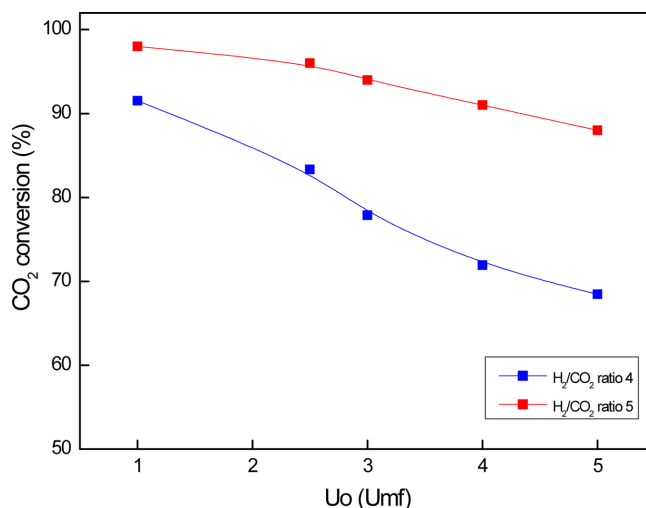
| Pressure (bar) | 1 | 3 | 5 | 7 | 9 |
|---|------|------|------|------|------|
| CH ₄ selectivity (%) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| CH ₄ yield (%), H ₂ /CO ₂ ratio: 4 | 74.8 | 76.7 | 77.4 | 78.6 | N/A |
| CH ₄ yield (%), H ₂ /CO ₂ ratio: 5 | 94.0 | 98.0 | 98.9 | 99.5 | 99.6 |

**Fig. 6. Effect of H₂/CO₂ ratio on CO₂ conversion (T = 400 °C, P = 3 bar, U₀/U_{mf} = 3).**

온도에서 화학 평형에 가까워졌기 때문에 CO₂ 전환율의 증가폭이 줄어든 것이다[9]. 가스 분석 결과 CO가 검출되지 않아 Table 4와 같이 CH₄ 선택도는 모두 100%였으며 CH₄ 수율은 점차 증가하는 것을 볼 수 있다.

3-3. H₂/CO₂ ratio에 따른 반응 특성

Fig. 6은 400 °C, 3 bar, 3 U_{mf}의 조건에서 H₂/CO₂ ratio를 4.0부터 6.0까지 0.5단위로 증가시키면서 실험한 CO₂ 전환율의 데이터이다. H₂/CO₂ ratio가 4.0 일 때의 CO₂ 전환율이 85%인 반면 H₂/CO₂ ratio가 6.0일 때의 CO₂ 전환율은 98%로 약 13% 증가하였다. 이러한 이유는 반응물 쪽의 농도 즉, H₂의 농도가 높아지면 Le chatlier의 법칙에 의해 생성물의 농도 또한 높아지기 때문이다[22] 하지만 H₂/CO₂ ratio가 증가할수록 반응에 참여하지 않는 H₂의 양이 증가함을 의미하기 때문에 H₂나 후단의 가스 분리 및 정제 등에 대한 경제성 문제로 이어진다[23]. 따라서 본 실험은 CO₂ 전환율이 90%를 넘는 지점인 H₂/CO₂ ratio: 5.0을 최적의 조업으로 지정하였다. 또한 Table 5에서 볼 수 있듯이 CH₄ 선택도는 모두 100%로 계

**Fig. 7. Effect of gas velocity (U₀/U_{mf}) for CO₂ conversion (H₂/CO₂ ratio = 4, 5, T = 400 °C, P = 3 bar).**

산되었으며, CH₄ 수율은 CO₂ 전환율과 마찬가지로 H₂/CO₂ ratio와 함께 증가하는 경향을 보였다.

3-4. 유속에 따른 반응 특성

Fig. 7은 H₂/CO₂ ratio: 4, 5, 400 °C, 3 bar의 조건에서 U₀/U_{mf}를 1에서 5까지 증가시켰으며, 각 유속 조건에서 1시간씩 유지 후 계산한 CO₂ 전환율이다. H₂/CO₂ ratio: 4의 조건에서 1.4 U_{mf}일 때 CO₂ 전환율은 91.5%였으며, 3 U_{mf}에서 77.8%, 5 U_{mf}에서는 68.5%로 점차 감소하는 것을 알 수 있었다. H₂/CO₂ ratio: 5에서도 마찬가지로 1 U_{mf}일 때 최댓값인 98%, 5 U_{mf}일 때 최솟값인 88%로 유속이 빨라질수록 CO₂ 전환율이 떨어지는 것을 확인하였다. 이는 유속이 빨라질수록 기포가 생성되는데, 이러한 현상은 가스와 촉매의 접촉 면적을 작아지게 하여 반응성을 떨어뜨리기 때문이다[24]. 따라서 유속에 따른 최적의 유동 조건을 찾는 것이 중요하며, 본 실험에서는 1.4-3 U_{mf}를 최적의 운전 조건으로 설정하였다. Table 6과 같이 CH₄ 선택도는 모든 조건에서 100%를 보였으며, CH₄ 수율은 점차 감소하는 것을 알 수 있었다.

Table 5. Selectivity and yield with variation of H₂/CO₂ ratio

| H ₂ /CO ₂ ratio | 4.0 | 4.5 | 5.0 | 5.5 | 6.0 |
|---------------------------------------|------|------|------|------|------|
| CH ₄ selectivity (%) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| CH ₄ yield (%) | 85.0 | 89.0 | 92.0 | 96.0 | 98.0 |

Table 6. Selectivity and yield with variation of U₀/U_{mf}

| U ₀ /U _{mf} | 1.4 | 2.5 | 3 | 4 | 5 |
|---|------|------|------|------|------|
| CH ₄ selectivity (%) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| CH ₄ yield (%), H ₂ /CO ₂ ratio: 4 | 91.5 | 83.3 | 77.8 | 71.9 | 68.5 |
| CH ₄ yield (%), H ₂ /CO ₂ ratio: 5 | 98.0 | 96.0 | 94.0 | 91.0 | 88.0 |

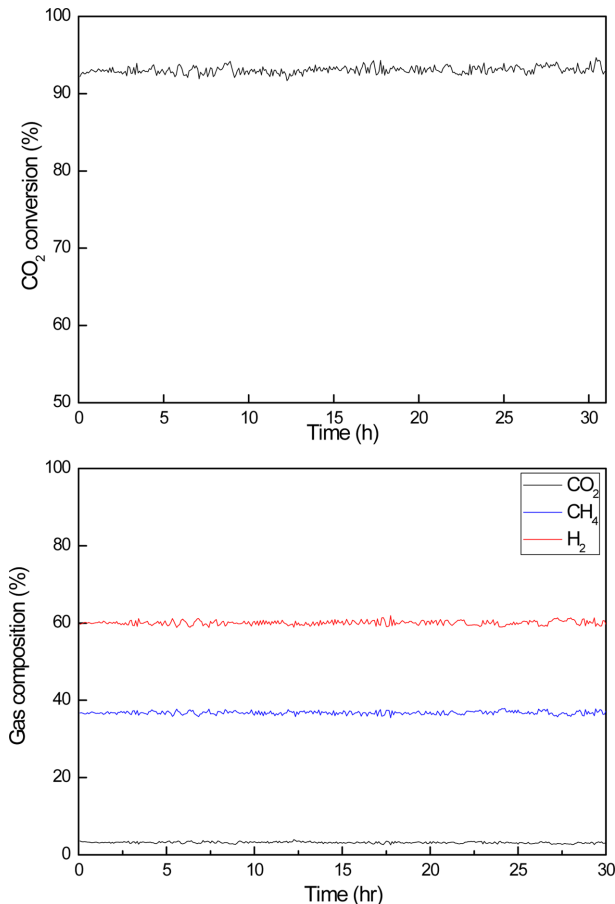


Fig. 8. Gas composition and CO₂ conversion of long term test for CO₂ methanation at optimal condition (H₂/CO₂ ratio = 5, T = 400 °C, P = 1 bar, U₀/U_{mf} = 1.4).

3-5. 장기 운전에 따른 특성

Fig. 7은 이전 실험들로부터 도출된 최적의 조업 운전조건인 H₂/CO₂ ratio: 5, 400 °C, 1.4 U_{mf} 및 상압에서 약 30시간동안 진행된 실험의 CO₂ 전환율의 데이터이다. CH₄: 37%, H₂: 60.0% 및 CO₂: 3% 내외의 농도로 측정되었으며, CO는 측정되지 않았다. 장기 운전 시 평균 CO₂ 전환율은 92.5%였으며 CO는 측정되지 않아 CH₄ 선택도는 100%로 계산되었다. 일반적으로 고정층 반응기를 사용하면 CH₄ 농도 및 CO₂ 전환율은 운전 시간이 증가함에 따라 점차 감소한다[25]. 이는 메탄화 반응이 일어날수록 촉매의 표면에 탄소가 침적되어 촉매의 활성이 점차 떨어지기 때문이다[17,26]. 하지만 본 연구에서는 30시간동안 CH₄의 농도 및 CO₂ 전환율이 일정하게 유지되었으며, 이는 촉매의 비활성화가 일어나지 않았음을 의미한다. Fig. 9의 SEM image에서는 (a)에 비해 (b)촉매 표면에 약간의 탄소 침적이 발생한 것으로 보이지만, 원소분석 결과 (a)와 (b)촉매의 탄소함유량에는 변화가 없으므로 반응성에 영향을 미치지 않았을 정도인 것으로 판단된다. 또한 구형이 그대로 유지되고 있음을 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 Ni계 촉매 및 가압 기포유동층반응기를 사용하여 조업조건인 온도, 압력, H₂/CO₂ ratio 및 유속 변화에 따른 CO₂ 메탄화 특성을 파악하였다.

온도에 대한 특성의 경우, 평형과 달리 메탄화 반응은 380-400 °C 부근에서 최대 CO₂ 전환율인 95%의 값을 얻었다. 압력에 따른 특성은 고압으로 가압을 할수록 CO₂ 전환율이 점차 증가하였으며, H₂/CO₂ ratio에 따른 특성 또한 H₂의 농도에 따라 CO₂ 전환

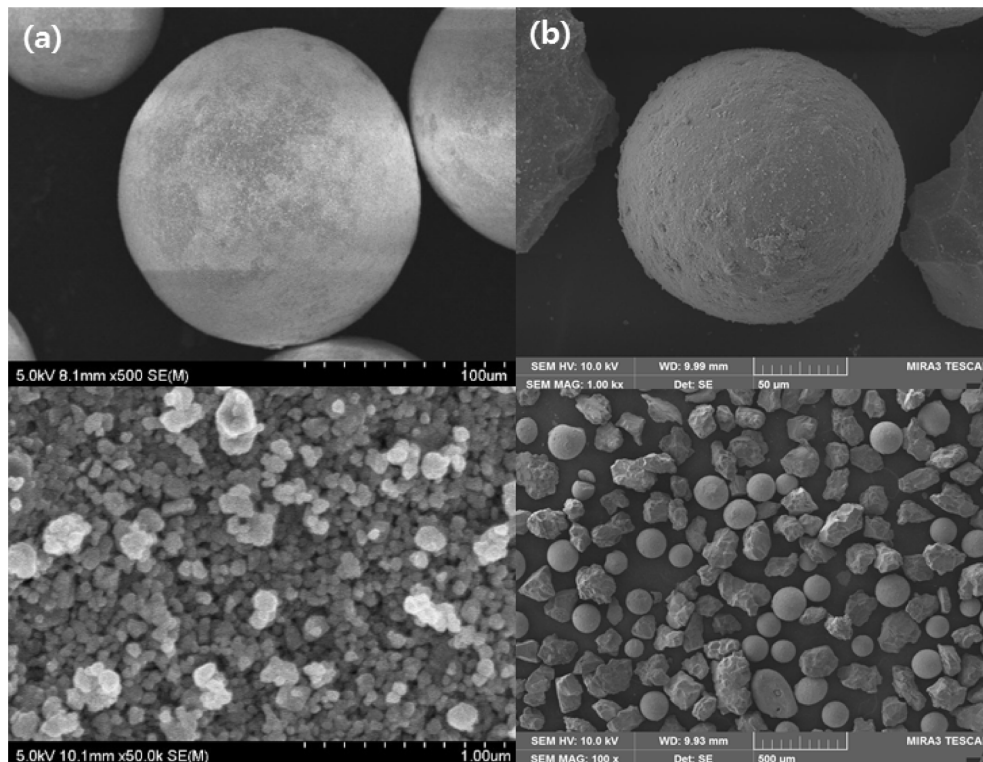


Fig. 9. (a) SEM image of Ni/γ-Al₂O₃ catalyst before methanation. (b) SEM image of Ni/γ-Al₂O₃ after methanation during 30 h.

율이 증가함을 확인하였다. U_d/U_{mf} 에 따른 특성은 1.4 U_{mf} 에서 ratio 4 일 때 91.5%의 전환율을 보였지만 유속을 5 U_{mf} 로 증가시켰을 때 68.5%까지 떨어지는 것을 확인하였다. 앞선 실험들로 얻어진 최적의 운전 조건으로 30시간 장기 운전 테스트를 수행하였다. 장기 운전 시 CH₄의 농도가 일정하게 유지됨을 확인하였으며, 추후 실증 규모의 기포 유동층 반응기에서 성능 검증을 수행할 예정이다.

감 사

본 연구는 한국에너지기술연구원의 주요사업(B8-2437)을 재원으로 수행한 연구과제의 결과입니다.

References

1. Stangeland, K., Kalai, D., Li, H. and Yu, Z., "CO₂ Methanation: The Effect of Catalysts and Reaction Conditions," *Energy Procedia*, **105**, 2022-2027(2017).
2. Meylan, F., Moreau, V. and Erkman, S., "Material Constraints Related to Storage of Future European Renewable Electricity Surpluses with CO₂ Methanation," *Energy Policy*, **94**, 366-376 (2016).
3. Meylan, F., Piguet, F. and Erkman, S., "Power-to-gas Through CO₂ Methanation: Assessment of the Carbon Balance Regarding EU Directives," *Journal of Energy Storage*, **11**, 16-24(2017).
4. Götz, M., Lefebvre, J., Mörs, F., McDaniel, K., Graf, F. and Bajohr, S., "Renewable Power-to-Gas: A Technological and Economic Review," *Renewable Energy*, **85**, 1371-1390(2016).
5. Blanco, H. and Faaij, A., "A Review at the Role of Storage in Energy Systems with a Focus on Power to Gas and Long-term Storage," *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **81**, 1049-1086(2017).
6. Sabatier. New methane synthesis(1902).
7. Miao, B., Ma, K. S. S., Wang, X., Su, H. and Chan, H. S., "Catalysis Mechanisms of CO₂ and CO Methanation," *Catal. Sci. Technol.*, **6**, 4048-4058(2016).
8. Kim, J., Kang, S., Ryu, J., Lee, S., Kim, S. and Kim, M., "Operating Characteristics of 1 Nm³/h Scale Synthetic Natural Gas (SNG) Synthetic Systems," *Clean Technol.*, **49**, 491-497(2011).
9. Schlereth, D. and Hinrichsen, O., "A Fixed-bed Reactor Modeling Study on the Methanation of CO₂," *Chem. Eng. Res. Des.*, **92**, 702-712(2014).
10. Vannice, M., "The Catalytic Synthesis of Hydrocarbons from H₂CO Mixtures Over the Group VIII Metals," *J. Catal.*, **37**, 449-461(1975).
11. Kim, S. and Koh, D., "Manufacturing Process of SNG," *Korean J. Chem. Eng.*, **31**, 65-68(2013).
12. Yang, J. M., Kim, Y. J. and Lee, J. D., "Syngas Production by Partial Oxidation Reaction over Ni-Pd/CeO₂-ZrO₂ Metallic Monolith Catalyst," *Korean Chem. Eng. Res.*, **51**, 319-324 (2013).
13. Kim, S., Yoo, Y., Kang, S., Ryu, J., Kim, J. and Kim, M., "Operating Characteristics of a 0.25 MW Methanation Pilot Plant with Isothermal Reactor and Adiabatic Reactor," *Clean Technol.*, **19**, 156-164(2013).
14. Rostrup-N., Pedersen, K. and Sehested, J., "High Temperature Methanation. Sintering and Structure Sensitivity," *Appl. Catal., A*, **330**, 134-138(2007).
15. Koytsoumpa, E. and Karellas, S., "Equilibrium and Kinetic Aspects for Catalytic Methanation Focusing on CO₂ Derived Substitute Natural Gas (SNG)," *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **94**, 536-550(2018).
16. Liu, J., Cui, D., Yao, C., Yu, J., Su, F. and Xu, G., "Syngas Methanation in Fluidized Bed for an Advanced Two-stage Process of SNG Production," *Fuel Process. Technol.*, **141**, 130-137(2016).
17. Seemann, M., Schildhauer, T., Biollaz, S., Stucki, S., Wokaun, A., "The Regenerative Effect of Catalyst Fluidization Under Methanation Conditions," *Appl. Catal. A*, **313**, 14-21(2006).
18. Olsbye, U., Moen, O., Slagtern, A. and Dahl, I., "An Investigation of the Coking Properties of Fixed and Fluid Bed Reactors During Methane-to-synthesis Gas Reactions," *Appl. Catal. A*, **228**, 289-303(2002).
19. Matsuo, Y., Yoshinaga, Y., Sekine, Y., Tomishige, K. and Fujimoto, K., "Autothermal CO₂ Reforming of Methane over NiO-MgO Solid Solution Catalysts Under Pressurized Condition: Effect of Fluidized Bed Reactor and Its Promoting Mechanism," *Catalysis Today*, **63**, 439-445(2000).
20. Perkas, N., Amirian, G., Zhong, Z., Teo, J., Gofer, Y. and Gedanken, A., "Methanation of Carbon Dioxide on Ni Catalysts on Mesoporous ZrO₂ Doped with Rare Earth Oxides," *Catal. Lett.*, **130**, 455-462(2009).
21. Aziz, A. A. M., Jalil, A. A., Triwahyono, S., Mukti, R. R., Taufiq-Yap, Y. H. and Sazegar, M. R., "Highly Active Ni-promoted Mesoporous Silica Nanoparticles for CO₂ Methanation," *Appl. Catal. B*, **147**, 359-368(2014).
22. Wang, Q., Rong, A., Fan, H., Meng, Y., Fang, M., Cheng, L. and Cen, K., "Enhanced Hydrogen-rich Gas Production from Steam Gasification of Coal in a Pressurized Fluidized Bed with CaO as a CO₂ Sorbent," *Int. J. Hydrogen Energy*, **39**, 5781-5792(2014).
23. Jiajia, G., Yingli, W., Yuan, P., Dacheng, H., Guangwen, X. and Fabing, S., "A Thermodynamic Analysis of Methanation Reactions of Carbon Oxides for the Production of Synthetic Natural Gas," *RSC Advances*, **2**, 2358-2368(2012).
24. Kopyscinski, J., Tilman, J. and Biollaz, S., "Methanation in a Fluidized Bed Reactor with High Initial CO Partial Pressure: Part I—Experimental Investigation of Hydrodynamics, Mass Transfer Effects, and Carbon Deposition," *Chem. Eng. Sci.*, **66**, 924-934(2011).
25. Kang, S. H., Kim, J. H., Ryu, J. H., Jeong, K. J., Yoo, Y. D. and Kim, K. J., "Catalytic Performance for the Production of Synthetic Natural Gas on the Commercial Catalyst in Low Hydrogen Concentration; Influence of Steam and CO₂," *Clean. Tech.*, **20**, 57-63 (2014).
26. Ghaib, K., Nitz, K. and Ben-Fares, F., "Chemical Methanation of CO₂ : A Review," *Chem. Bio. Eng. Rev.*, **6**, 266-275(2016).