

총 설

메탄의 건식 개질을 이용한 이산화탄소의 재활용

김정목 · 류준형[†] · 이인범 · 이재성[†]

포항공과대학교 화학공학과
790-784 경북 포항시 남구 효자동 산31
(2009년 4월 3일 접수, 2009년 4월 18일 채택)

Recycle of Carbon Dioxide Using Dry Reforming of Methane

Jeongmook Kim, Jun-hyung Ryu[†], In-Beum Lee and Jae Sung Lee[†]

Department of Chemical Engineering, POSTECH, San 31, Hyoja-dong, Nam-gu, Pohang, Gyeongbuk 790-784, Korea
(Received 3 April 2009; accepted 18 April 2009)

요 약

온실가스 배출 규제에 따라 이산화탄소 배출 감축은 산업계에서 해결해야 할 가장 중요한 과제 중 하나가 되었다. 이산화탄소는 온실가스 발생원 중 대부분을 차지하며 본 논문에서는 실제 대규모 산업 현장에서의 이산화탄소 배출을 저감하는 직접적인 방안으로 메탄의 이산화탄소 개질 반응을 이용하는 방법을 고찰해 보았다. 강한 흡열 반응 형태인 이 반응에 대해 추가적인 이산화탄소 발생을 피하며 효율적으로 에너지를 공급하기 위해서는 자연 개질 반응을 이용하는 것이 적합한 방법으로 판단된다. 생산된 합성가스는 환원가스로 재활용하거나 화학제품 및 연료의 합성에 활용할 수 있다.

Abstract – Considerable attention has been given to developing methodologies to reduce the emission of carbon dioxide from industry to meet strengthened environmental regulations. In this article, recent research trends on dry reforming of methane as an alternative method to reduce CO₂ emission from large scale industrial processes are addressed. To efficiently provide the energy needed in this strong endothermic reaction without additional CO₂ emission, it seems to be desirable to adopt autothermal reaction mode. The produced synthesis gas could be used as a reducing gas, or a feedstock for synthesis of chemicals and fuels.

Key words: Carbon Dioxide, Methane, Reforming, Autothermal Reaction, Synthesis Gas

1. 서 론

1992년 리우 기후변화 협약 이래, 세계 각국 정부와 기업, 연구 기관은 온실가스 배출을 줄이려는 노력을 계속하고 있으며 2005년 발효된 교토 의정서는 이러한 노력을 더욱 가속화하고 있다. 우리나라의 경우, 주요한 산업국이자 온실가스 배출국으로서 2013년 이후 새로이 적용될 기후변화 협약에 온실가스 배출 감축 의무국으로 포함될 것이 확실시 됨에 따라 관련 기술 확보를 포함한 대응책 마련이 시급한 상황이다. 특히 이산화탄소는 가장 중요한 온실가스로 배출을 감축하고자 하는 연구가 다양하게 이루어지고 있다.

산업 부문별 국내 온실가스 배출량을 살펴보면 2004년 기준으로 전기·수도·가스 부문이 33.2%, 제조업 중 금속제품 부문이 13.4% 등으로 압도적인 비중을 차지한다[1]. 이는 각각 발전과 철강 공정의 배가스로 배출되는 이산화탄소에 의한 것으로 이들 공정은 특성상 에너지원 혹은 환원제로서 다량의 석탄 등 탄화수소를 사용하고

있어 특히 이들 공정에 있어 이산화탄소 배출을 저감할 수 있는 기술이 요구되고 있다.

현재 연구되고 있는 이산화탄소 저감 방법은 크게 에너지 효율 증진, 저탄소 연료 개발, 원자력 에너지 및 신재생 에너지 사용 등으로 원칙적으로 이산화탄소의 발생을 줄이는 방법과 발생한 이산화탄소를 분리, 저장하는 방법 등이 있다[2]. 그러나 에너지 효율 증진 방법의 경우, 이미 국내 발전, 철강 산업의 효율이 세계 최고 수준에 도달하여 추가적인 증진이 쉽지 않은 실정이다. 또한 저탄소 발생 연료 개발, 원자력 에너지 및 신재생 에너지의 사용은 경제적, 사회적으로 많은 개발 및 활용 비용을 요구하거나 규모나 효율성 측면에서 경쟁력 있는 기술이 개발되지 못하는 등의 한계가 있다. 분리, 저장 방법은 현재 다양하게 연구되고 있으며 상당히 안정화된 기술이 개발되어 있으나 기존 공정에 추가적으로 비용이 이산화탄소 분리에 15~115 US\$/tCO₂, 그에 따른 저장에 0.8~30 US\$/tCO₂ 이나 더 필요하여 획기적인 기술 개선이 없는 이상은 경제적으로 달갑지 않은 방법이다. 지질학적 저장이나 해양 저장에 따른 환경에 대한 영향이 충분히 연구되어 있지 않고 이에 대한 국제법 상의

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jlee@postech.ac.kr or jun2002@postech.ac.kr

규제 문제 또한 명확히 해결되지 않고 있으며 우리 나라의 경우에는 저장하기 위한 충분한 공간을 장기적으로 확보하는 것 역시 만만치 않은 문제이다.

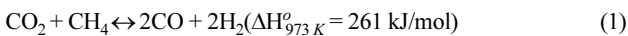
이러한 한계점을 지닌 위의 방법들의 다른 대안으로써 이산화탄소를 반응물로서 재활용하는 것을 고려해 볼 수 있다. 화학적 이산화탄소 재활용 방법은 저장법과는 달리 대기 중으로 방출될 이산화탄소의 화학적 전환을 통해 탄소를 포함하고 있는 유용한 물질을 생산하는 것을 의미한다. 광화학적/전기화학적/생물화학적/촉매화학적 방법 등 다양한 화학 반응을 이용한 방법들이 제시되고 있다[3].

이러한 화학적 재활용 방법을 설계하기 위해서는 여러가지 사항들에 대하여 고려해야 한다. 먼저 기존의 화학 공정에 요구되는 비용, 시간, 규모와 같은 조건들을 고려하는 것에서 더 나아가 매우 안정한 물질인 이산화탄소를($\Delta G^\circ = -394.6 \text{ kJ/mol}$) 전환하는 데에 필요한 강력한 환원제의 개발을 전제로 한다. 또한 이산화탄소의 절감을 목적으로 하기 때문에 재활용 시에 필요한 외부 에너지의 투입으로 인한 이산화탄소의 추가 발생까지 검토되어야 한다. 또한 생산된 물질을 경제적으로 활용 가능한 시장에서의 수요 확보나 기존 공정과의 연계 활용 가능성 등이 반드시 고려되어야 한다.

본 논문에서는 기존의 상용화된 대규모 화학 공정과 유사하여 기술 적용 속도나 처리 규모에서 상대적으로 유리한 촉매화학적 방법을 이용한 재활용 방안 중의 하나로서 메탄의 이산화탄소 개질 반응에 대해 고찰해 보고자 한다.

2. 메탄의 이산화탄소 개질 반응

이산화탄소를 다른 물질로 전환하기 위해서는 환원제가 반드시 필요하다. 가장 강력한 환원제로서는 수소가 있으며 이산화탄소와 반응시켜 메탄올을 생산하거나 이를 중간체로 활용하여 다른 물질을 합성할 수 있다. 그러나 자연 상태에서 수소는 수소 분자 형태로 거의 존재하지 않아 에너지를 투입하여 다른 물질을 분해하여 생산하여야만 한다. 이 과정에서 신재생 에너지를 이용하여 수소를 생산할 수 있다면 적절한 방법이 될 수 있겠지만 경쟁력 있는 신재생 에너지는 아직까지 존재하지 않으며 현재로서는 천연가스를 수증기로 개질하여 수소를 생산하는 것이 가장 저렴한 방법인데 이 과정에서 오히려 이산화탄소가 발생하므로 이산화탄소 총량을 절감한다는 목적에는 적절하지 않다. 하지만 메탄은 다음의 두 가지 장점 때문에 환원제로 사용할 수 있다고 판단된다. 첫 번째로는 천연가스의 형태로 상당히 많은 양이 매장되어 있어 직접적으로 활용하기가 쉬우며 또한 수소 원자의 비중이 높아 좋은 환원제이다.



메탄을 이용한 이산화탄소 개질 반응은 (1)과 같이 이산화탄소의 환원제로 메탄을 주입하여 고온에서 반응시켜 수소와 일산화탄소의 혼합물인 합성가스를 생산하는 반응으로, 1888년 최초로 연구된 이래 주로 상대적으로 안정된 탄화수소인 메탄을 이용하여 합성 가스를 생산하고자 하는데 주안점을 두고 수증기 개질 반응과 부분 산화 반응 등과 함께 연구되어 왔다[4-7]. 이들 반응 중 특히 수증기 개질 반응은 이미 1930년대에 미국 뉴저지 스탠다드 오일 사(現 엑손 모빌)에 의해서 상용화되어 현재까지도 수소의 공업적 생산에 주된 공정으로 쓰이고 있어 촉매계 등 유사한 공정 조건을 가진 이산화탄소 개질 반응의 상용화는 어렵지 않을 것으로 보이며

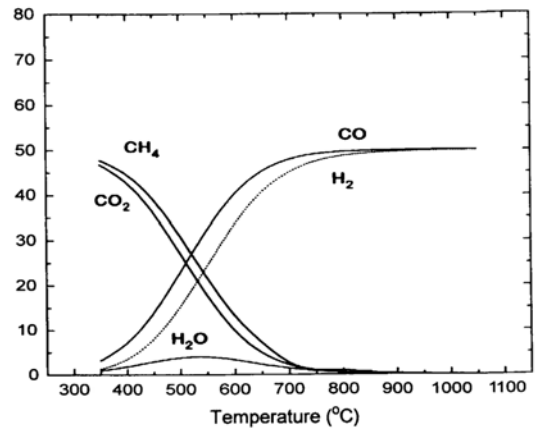


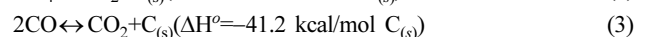
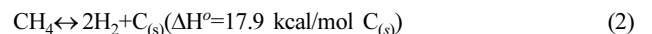
Fig. 1. Equilibrium mole fraction of CO₂ reforming as a function of temperature [11].

최근 일본에서 파일럿 테스트가 수행되기도 하였다[8].

생산된 합성가스는 다양한 유기 화합물을 합성하는 반응물로 유용하게 쓰일 수 있다[4, 7, 9]. 특히, 이론적으로 생산된 합성 가스 중 수소와 일산화탄소의 비가 1:1로서 수증기 개질 반응이나 부분 산화 반응에 비해 수소 함량이 적어 옥소 화합물의 합성에 적합하다. 하지만 이들 화합물의 시장 규모가 이산화탄소 발생량에 비하여 매우 작으므로 다른 메탄 개질 반응을 동시에 실행하여 수소와 일산화탄소의 비를 조절하여 좀 더 다양한 유기 화합물을 생산하거나 기존 공정 내에서 합성가스를 활용하는 등 대규모로 합성가스를 사용할 수 있는 활용 방안의 창출이 필요하다. 참고로 유럽의 철강 관련 산업체와 연구 기관의 컨소시엄인 ULCOS(Ultra-Low CO₂ Steelmaking)에서는 메탄의 부분 산화 반응을 통해 생산된 합성가스를 이용해 철광석을 환원하는 직접환원법을 연구 중에 있다[10].

열역학적으로 메탄의 이산화탄소 개질 반응은 Fig. 1과 같이 400~700 °C 사이에서 반응평형이 급격하게 변화하여 높은 평형 전환율에 이르므로 700 °C 이상의 고온에서의 운전이 필수적이다[11]. 반응평형에 근접한 높은 전환율을 보이는 적합한 촉매물질로는 다른 개질 반응과 유사하게 주로 Ni, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt과 같은 8족 전이금속들이 높은 활성을 띠는 것으로 보고되었다. 이들 중, Ni을 제외한 귀금속들은 높은 활성을 띠면서도 탄소 침적에 대해 상대적으로 높은 저항성을 보이지만 희소성과 함께 원소에 따라 Ni의 약 500~3,000배에 달하는 높은 가격 때문에 상용화 공정 촉매로서의 사용에 제약이 있어 Ni계 촉매에 대한 연구 비율이 높다[12]. 하지만 Ni계 촉매의 경우, 높은 활성을 보이지만 탄소 침적이 크게 일어나고 활성이 빨리 저하되어 연구의 주안점은 이를 어떻게 제어하느냐에 집중되고 있다[4-7].

촉매 상의 탄소 침적은 다음과 같은 메탄 분해 반응(CH₄ cracking) (2)와 Boudouard 반응(CO disproportionation) (3)을 통해서 일어나는 것으로 받아들여지고 있으며 이것이 촉매의 활성을 저해하는 주 원인으로 알려져 있다[13].



위 두 반응 중 주된 반응이 무엇인지와 각기 다른 촉매 상에서 실제 반응은 어떤 경로를 거쳐 일어나는지에 대해서는 다양하게 연구되고 있다[4-7, 14-19]. Assabumrungrat 등은 열역학적인 분석을 통

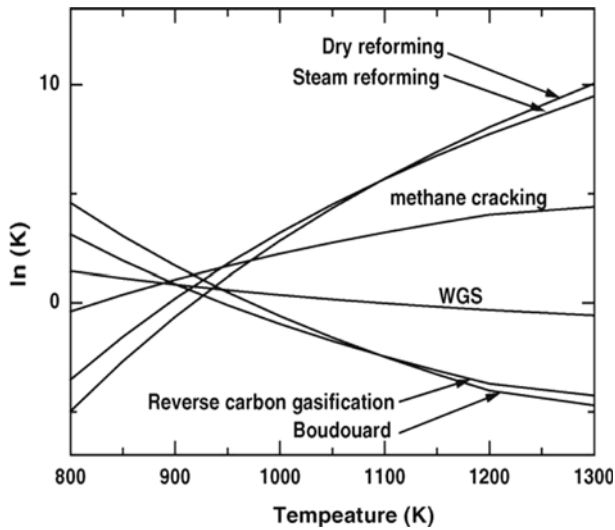


Fig. 2. Values of the equilibrium constants of reactions related to CO₂ reforming of methane [20].

해 관련 각 반응의 온도에 따른 반응평형 상수를 계산한 바 있는데 Fig. 2와 같이 700 °C 이상에서 탄소 침적 반응은 상당히 높은 평형 상수를 가짐을 확인할 수 있다[20]. Gadalla와 Bower은 열역학적 계산을 통해서 이산화탄소와 메탄이 1기압 하에서 같은 비율로 존재할 때 870 °C 이하에서는 평형상에서 탄소 침적이 발생함을 주장했다[21]. 따라서 고온에서의 반응에 따른 외부 에너지의 과도한 투입을 최소화하기 위해서는 탄소 침적을 반응속도론적으로 제어할 수 있는 촉매의 개발이 필수적이라고 할 수 있다.

상용 개질 반응 Ni 촉매의 경우 탄소 침적을 방지하기 위해 SPARG (Sulfur Passivated Reforming) 공정을 이용하는데 이것은 촉매 표면의 활성점 중 일부를 황으로 봉쇄하여 탄소의 침적을 막고 반응을 유지하는 “ensemble control”의 일종으로 탄소의 침적에 요구되는 활성점 ensemble의 크기가 반응에 필요한 ensemble의 크기보다 큰 것을 이용한 것이다[22,23]. Duprez 등은 filamentous carbon의 경우, 활성점을 이루는 금속 입자 크기가 6 nm 이상이 되어야 생성된다고 주장한 바 있다[24]. Ensemble 효과 외에도 촉매 담체에 다른 물질을 첨가함에 따른 촉매의 산성/염기성 변화나 oxygen mobility 변화의 효과도 다양하게 연구되고 있다[25-35]. 나노구조체인 촉매의 특성 상 이 같은 효과들은 변인이 완전히 통제되어 독자적으로 판단되기는 힘들다 제조 공정과 전처리 과정에 따른 촉매 특히 활성점을 이루는 Ni 금속 결정과 그 주변의 구조의 변화에 영향을 받는다고 볼 수 있다[19].

구체적으로는 촉매 담체를 사용하여 촉매와 담체 간, 담체와 반응물 간의 상호 작용으로 안정성을 높이고자 하는 연구는 다양하게 진행되었으며 일정한 개선 효과와 함께 반응 기작에 대한 연구 성과가 보고된 바 있다[5]. Kaengsilalai 등은 KH zeolite 담체에 8% Ni를 올려 사용하였을 때 700 °C에서 60시간의 운전 뒤에도 평형에 가까운 전환율(80% 이상)을 보였으며 탄소 침적량이 3.82%(5시간 운전 후)에 불과한 것으로 보고하였다[36]. Ruckenstein과 Hu는 NiO-MgO 고용체를 촉매로 사용하여 790 °C, 상압, 60,000 ml/g·h에서 CH₄ 91%, CO₂ 95%의 높은 전환율을 120시간의 운전동안 유지하였다고 보고한 바 있다[37]. 이들은 MgO를 담체로 사용한 Ni를 함침 방법으로 제조한 뒤 고온에서 소결하여 촉매를 제조하였으며[38] NiO

와 결정 격자 크기가 유사하며 높은 안정성을 가지는 MgO에 의해 높은 활성과 안정성을 유지한다고 설명하였다. Tomishige 등은 다른 전구체를 이용하여 제조한 NiO-MgO 촉매를 이용하여 850 °C, 상압에서 CH₄ 80% 이상의 높은 전환율을 100일 동안 유지하였다고 보고한 바 있다[39]. 최근에는 perovskite 구조를 가지는 La-Ni 화합물 혹은 이에 양이온을 일부 첨가한 촉매를 전구체로 사용한 연구도 진행되고 있다[19, 25, 27, 40-45]. 공침법 등을 이용하여 perovskite 구조체를 만들고 이를 소결하여 표면에 잘 분포된 작은 크기의 Ni 입자를 형성하는 방법으로 Gallego 등은 self-combustion 법을 이용하여 La₂NiO₄ perovskite를 합성하고 소결하여 700 °C, 상압, 300,000 ml/g·h, dilution gas를 사용한 조건에서 반응한 결과, CH₄ 85%, CO₂ 93%의 높은 전환율을 160시간 동안 유지하였다고 보고하였다[19]. 이들은 XRD 분석 결과 표면에서 7 nm의 미세한 Ni 입자와 La₂O₃ 입자가 형성되었음을 확인되었으며 이는 함침법을 이용해서 제조한 Ni/La₂O₃가 11 nm의 Ni 입자 크기를 보인 것에 비해 촉매 분산에 있어서 많은 개선을 보인 것이라 주장했다. Lima 등은 La_{1-x}Ce_xNiO₃를 합성하여 750 °C, 상압, 72,000 ml/g·h에서 반응한 결과, CO₂ 62%의 전환율을 18시간 동안 유지하였다고 보고한 바 있다[27].

3. 메탄의 이산화탄소 자열 개질 반응

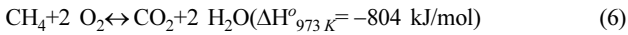
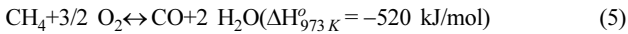
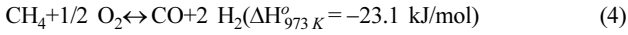
앞서 언급한 바와 같이 메탄의 이산화탄소 개질 반응은 반응평형 상 반드시 고온을 유지해 주어야 하며 또한 $\Delta H_{973K}^0 = 261 \text{ kJ/mol}$ 의 매우 강한 흡열 반응이다. 따라서 높은 전환율을 위해서는 많은 양의 에너지를 공급할 필요가 있다. 그러나 가장 경제적인 에너지 공급원이 현재로서는 화석 연료임을 감안할 때, 많은 에너지의 공급을 요하는 공정은 다량의 추가적인 이산화탄소 방출을 요구하므로 재고되어야 할 필요가 있다. 이를 방지하기 위해 이산화탄소의 추가적인 방출을 최소화하면서 에너지를 공급할 수 있는 개선 방안으로 다음의 세 가지를 고려할 수 있다.

- (1) 기존 공정의 폐열 활용
- (2) 신재생에너지를 이용한 에너지 공급
- (3) 소량의 산소를 메탄과 함께 공급하는 메탄의 이산화탄소 자열 개질 반응

이 중 (1) 공정 폐열 활용의 경우, 언급한 바와 같이 산업 분야 이산화탄소 주 배출원인 발전 산업과 철강 산업의 에너지 효율이 상대적으로 매우 높은 수준에 있어 공정 내에서 개질 반응에 요구되는 규모의 폐열원을 찾기가 쉽지 않은 상황이다. 또한 배가스의 잔류열 역시 배가스 중 대기 오염물질인 아황산 가스 등을 제거하는 공정을 거쳐야 하므로 활용하기 어렵다. (2) 신재생에너지의 경우, 현재까지 화석연료에 비견할 만큼 경제성을 갖춘 기술이 없으며, 특히 본 반응에서 요구하는 고온의 열 에너지를 통체가 용이하게 집약적으로 공급하는 신재생에너지 기술은 아직까지 개발되지 않았으므로 본 공정에 적용하기는 힘들 것으로 보인다. (3) 메탄의 이산화탄소 자열 개질 반응의 경우, 에너지 공급의 효율성과 통제의 용이성, 추가적인 이산화탄소 개질 반응 개선 효과 등을 기대할 수 있어 적합한 방안이라 할 수 있다. 특히 일부라도 기존 공정 내의 폐열을 발굴하여 함께 적용한다면 현재로서는 가장 적합한 방안이라 할 수 있다.

구체적으로 메탄의 이산화탄소 자열 개질 반응은 메탄, 이산화탄소와 함께 소량의 산소를 공급하여 다음과 같은 반응이 병행하여

일어나는 것이다.



이들 반응은 모두 메탄의 산화에 따른 발열 반응으로서 발생한 열을 이산화탄소 개질 반응에 직접적으로 전달하여 열 에너지를 전환 혹은 전달 과정을 전혀 거치지 않고 효율적으로 공급해 줄 수 있다. 또한 산소 공급량을 조절하여 개질 반응의 결과물인 합성 가스의 조성을 변화시킬 수 있는 등 공정의 조절과 통제를 더욱 용이하게 할 수 있다[7,46]. 게다가 개질 반응 촉매의 주요한 난점인 탄소 침적을 억제하는 효과가 있는 것으로도 보고되고 있다[47,48].

Amin과 Yaw는 Fig. 3에서 보는 바와 같이 메탄, 이산화탄소, 산소의 공급량과 온도에 따른 반응 평형 변화를 반응 참여 물질의 Gibbs 자유 에너지를 계산하여 그래프로 나타내었다[49]. 이를 통해 메탄의 전환율을 제외하고는 산소의 공급을 메탄 대비 0.1~0.2 정도로 적게 유지하고, 이산화탄소/메탄 비를 0.8~1.0으로 유지하였을 때, 본 반응에 적합한 평형을 기대할 수 있음을 알 수 있다. 반응의 엔탈피를 고려해 보면, CO₂:CH₄:O₂=0.9:1.0:0.2의 비율로 공급되고 이산화탄소 개질 반응 (1) 외의 추가 공급된 메탄과 산소가 메탄 연소

반응 (6)을 따른다면 평형을 이룰 때 반응에 필요한 열 에너지 중 대략 1/3을 공급해 줄 수 있음을 알 수 있다. 이를 통해 다양한 촉매와 공급 조성비에 대한 실제 반응 전환율 자료를 축적한다면 추가적 에너지 공급을 최소화하는 공정을 설계할 수 있음을 확인할 수 있다.

그러나 본 연구에서 목표로 하는 이산화탄소의 환원을 통한 합성 가스로의 전환과 재활용은 필수적으로 높은 이산화탄소 전환율을 요구하는데 산소의 공급은 이산화탄소를 추가적으로 발생하게 한다. 산소의 첨가는 이산화탄소의 환원제로서 공급되는 메탄의 산화를 통해 열을 공급하므로 메탄의 추가적인 공급을 필요로 한다[48-50]. 이는 앞에서 살펴 본 바와 같이 추가로 공급되는 산소가 메탄을 산화하는 발열 반응을 통해 열을 공급하기 때문이다. 직접적으로 이산화탄소를 추가 발생시키는 반응 (6)뿐만 아니라 (4),(5) 역시 산화된 탄소를 시스템에 공급한다.

하지만 강한 흡열 반응인 이산화탄소 개질 반응에 있어서 열 공급은 필수적인데 Tomishige 등이 보인 바와 같이 산소의 공급은 반응기 내부에서 에너지 형태의 전환 과정없이 직접적으로 열을 공급하여 효율적인 열 공급이 가능하게 하므로[51] 단순히 산소 공급량을 최소화하기 보다는 외부 에너지의 투입과 폐열의 활용, 반응 평형의 변화 등 반응 공정 전체에 대한 분석을 통해 최적화된 값을 찾

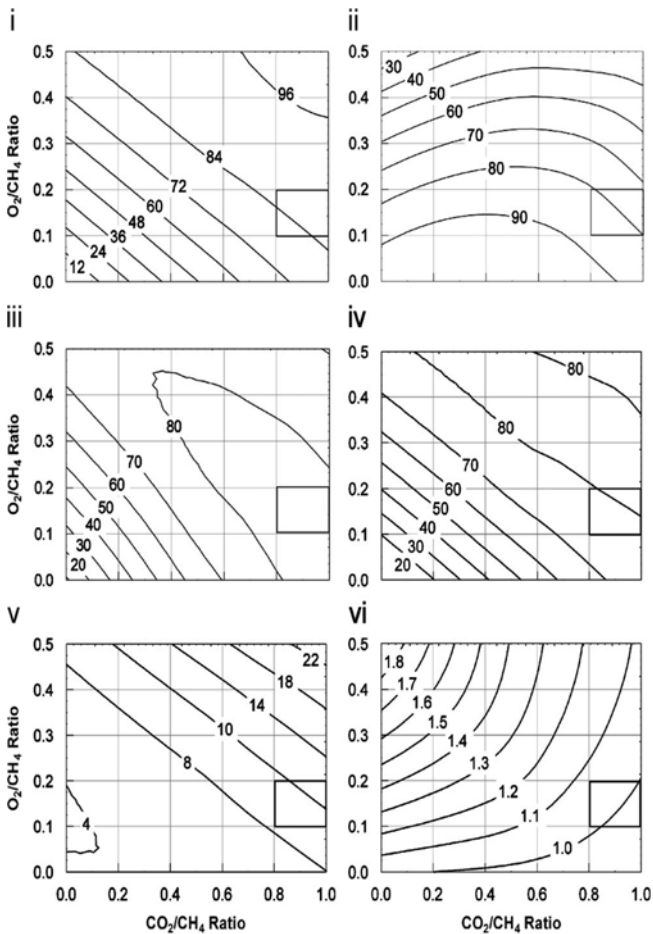


Fig. 3. Equilibrium analysis of autothermal CO₂ reforming of methane as a function of CH₄ : CO₂ : O₂ feed ratios at 1000 K for: (i) CH₄ conversions (%); (ii) CO₂ conversions (%); (iii) CO yields (%); (iv) H₂ yields (%); (v) H₂O yields (%); and (vi) H₂/CO ratios [49].

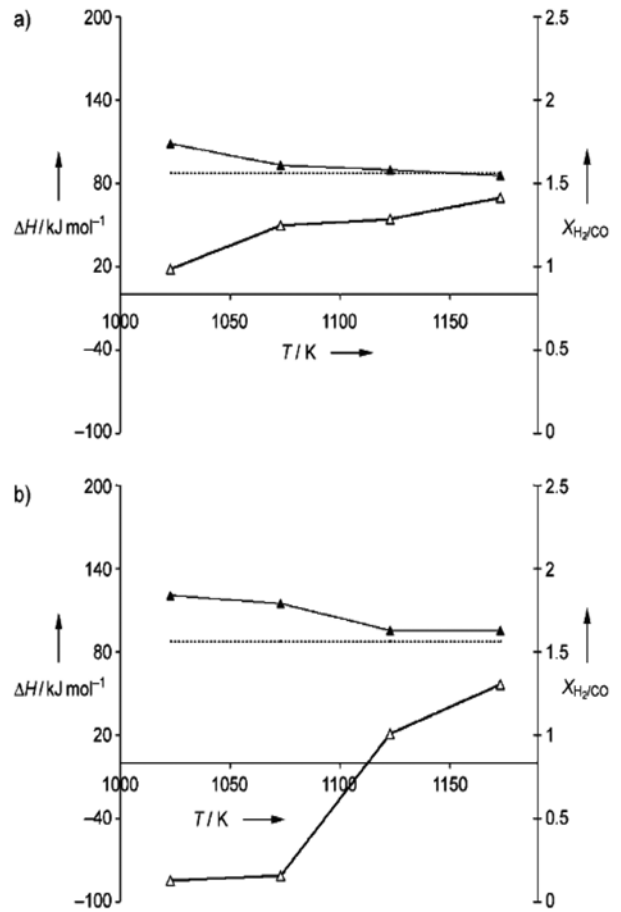


Fig. 4. Effect of temperature on the heat of reaction (ΔH , Δ) and H₂/CO ratio [experimental (\blacktriangle) and equilibrium (dotted line)] during the autothermal CO₂ reforming of methane over a) CoO_x/MgO/SA5205 catalyst and b) CoO_x/CeO₂/SA5205 catalyst [7].

는 것이 필요하다. Choudhary와 Choudhary는 많은 반응이 동시에 일어나는 자열 개질 반응에 있어서 첨가제에서 차이를 갖는 유사한 두 촉매 $\text{Co}_x/\text{MgO}/\text{SA-5205}$ [52], $\text{Co}_x/\text{CeO}_2/\text{SA-5205}$ [53] 사이에서도 반응 결과물들이 반응 평형과 차이를 보이며 서로 다르게 생성되며 그에 따라 알짜 반응열도 Fig. 4에서 보는 바와 같이 크게 변화함을 보인 바 있다[7]. 이는 산소 공급량에 대한 최적화 분석에 있어서 단순한 경향성 예측 뿐만 아니라 다양한 촉매계에 대한 반응 결과의 축적이 필수적임을 보여 준다. 따라서 다양한 반응물 공급비와 반응 온도에 따른 전환율 및 소모 에너지의 변화에 대한 실험 결과의 축적과 해석을 통해 공정의 경제성과 이산화탄소 저장량을 최적화할 수 있을 것이다.

메탄의 산화 반응 (4), (5), (6) 중 이산화탄소 자열 개질 반응 과정에서 무엇이 주된 반응인지에 대해서 Wang 등과[54] Tomishige 등은[51,55] 반응기 내부의 급격한 온도 차이 등을 근거로 메탄 연소 반응 (6)이 주된 반응이라고 간주하고 있으나 복잡한 반응 메커니즘 상 이를 명확하게 규명하지 못하였다. Choudhary와 Choudhary는 메탄의 부분 산화 반응 (4) 자체가 촉매와 온도에 따라 직접 산화와 연소 생성물과 미반응 메탄 간의 반응에 의한 간접 산화로 달라진다고 주장한 바 있다[7].

한편 반응기 내부의 급격한 온도 차이는 내부의 열 전달 문제로 인해 야기되며 소결을 비롯한 촉매의 성능 저하를 불러일으킬 수 있다[28,54]. O'Connor와 Ross[56]와 Tomishige 등은[46] 이를 실측하여 나타낸 바 있다. 반응기 내부에서의 직접적이고 효율적인 열 전달을 목적으로 하는 자열 개질 반응의 경우, 이러한 반응기 내부 열 전달 문제는 특히 중요하게 극복되어야 할 문제라 할 수 있다. Zheng 등과[44,47,57-61] Tomishige 등은[51,62] 이를 해결하기 위해 유동층 반응기를 도입하여 실험하였다. 유동층 반응기는 반응물 유체를 고정되어 있지 않은 고체상 촉매층 아래에서 위로 불어줌으로써 촉매층을 유동화하여 반응물과 촉매의 접촉과 열전달 개선, 촉매의 재생 등을 꾀하는 형태의 반응기이다[63]. 특히 Tomishige 등은 고정층 반응기와 유동층 반응기의 비교 연구를 통해 탄소 침적 억제와 촉매의 환원성 개선을 통한 CH_4 전환율 증진에서 유동층 반응기 사용 시에 개선된 효과가 있음을 보고하였으며 그 이유로 유동화된 촉매가 산화와 환원을 반복하며 반응하면서 촉매층 상단과

하단을 왕복하는 Fig. 5와 같은 모델을 제시하였다[55]. 유동층 반응기의 이 같은 특징은 유사한 촉매계를 사용한 메탄 부분 산화 반응 (4)와 [64] 메탄의 이산화탄소 개질 반응 (1)에 [65,66] 대해서도 관찰됨이 보고된 바 있다.

촉매 연구에 있어서 현재까지 주로 연구된 촉매계는 Ni[47,57,59, 61,62,67-71], Pt[51,54,56,58,72,73], Co[52,53,74,75], Ir[76] 등을 활성점으로 다양한 담체와 첨가제를 넣은 촉매들이 연구되었다. 합성 가스 생산에 주안점을 두고 연구된 이산화탄소 개질 반응과 같이 이산화탄소 자열 개질 반응 연구 역시 메탄의 전환율을 높이거나, 탄소 침적 저하, 에너지 공급 저하 등에 초점이 맞추어져 왔다[46-48,55,56,61,62,77]. 이들과 뚜렷하게 구별할 수는 없지만 합성가스를 생산하는 다른 방법인 메탄의 부분 산화 반응 (2)에 대하여 과도한 발열을 막고 합성 가스 조성을 조절하기 위한 방법으로 이산화탄소를 추가 공급하는 연구들 역시 많이 이루어져 왔다[7,28,50,52,71]. 따라서 이들 연구들은 직접적으로 이산화탄소의 저장에 중점이 맞추어져 있지 않으며 특히 많은 양의 산소를 추가 공급하고 있는 편이다. Zheng 등은 활성점인 Ni 입자의 크기가 반응의 활성과 안정성에 큰 영향을 미친다고 알려진 메탄의 이산화탄소 개질 반응과 같이 이산화탄소 자열 개질 반응에서도 Ni 입자의 크기가 중요한 역할을 함을 보고한 바 있다[47].

4. 결 론

이산화탄소 배출 제제가 곧 현실화될 현 시점에서 발전, 철강 등 이산화탄소를 대규모로 배출하는 산업에 대해 촉매화학적 방법을 이용한 이산화탄소 재활용 공정 중 특히 상대적으로 풍부한 천연가스를 환원제로 사용하여 메탄 이산화탄소 개질 반응을 통해 합성가스를 생산하는 공정은 유력한 방안으로 여겨진다. 이 반응의 실제 도입을 위해서는 반응 공정의 효율과 안정성을 높이기 위하여 오랜 시간 높은 활성을 보이며 탄소 침적에 저항성 있는 촉매의 개발이 요구된다. 또한 강한 흡열 반응인 메탄 이산화탄소 개질 반응에 대해 이산화탄소의 추가적인 발생을 최소화하며 에너지를 공급하는 것 역시 반드시 해결해야 할 과제인데 소량의 산소를 추가로 공급하는 자열 개질 반응을 통해 직접적으로 에너지를 공급하고 특히 반응기 내부에서의 열 전달 문제를 해결하기 위해 유동층 반응기를 사용하는 것이 적절할 것으로 보인다.

실제 공정 개발에 있어서는 좋은 활성과 안정성을 보이는 다양한 촉매계에 대하여 반응물의 공급비와 반응 온도에 따른 반응 생성물과 공급 에너지 등의 자료를 축적하고 이를 기존의 발전, 철강 공정 내에서 활용할 수 있는 폐열의 활용 방안과 연계하여 종합적으로 분석하여 경제성과 이산화탄소 배출 저감을 최적화하는 조건을 찾는 것이 타당할 것이다. 생산된 합성가스의 사용처를 창출하는 것 역시 해결되어야 할 중요한 과제로 반응물 공급비 조절을 통해 좀 더 다양한 물질 합성에 활용하거나 기존 공정 내에서 활용할 방안을 강구할 필요가 있다.

감 사

본 논문은 포항제철 주식회사의 재정적 지원에 따라 수행되었으며 이에 감사드립니다.

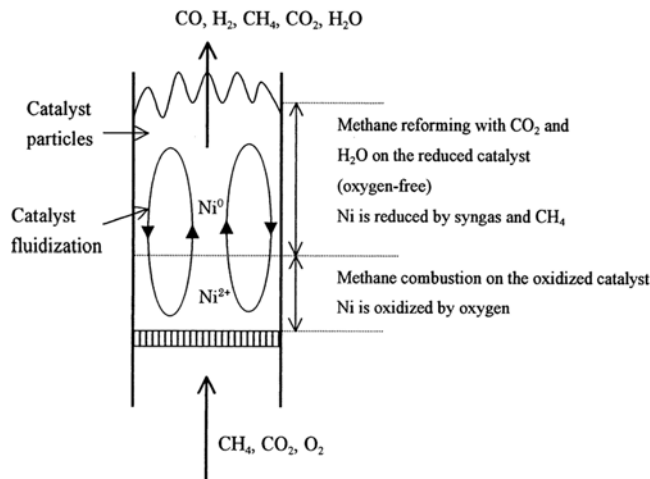


Fig. 5. A model of fluidized bed reactor in autothermal CO_2 reforming of methane [55].

참고문헌

1. Kwon, T. H. and Choi, J. Y., "Analysis on Recent Green House Gas Emission in Korea, Bank of Korea, Seoul, Korea(2008).
2. IPCC, "IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Metz, B., O. Davidson, H. C. de Coninck, M. Loos, and L. A. Meyer (eds.)]; Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, p. 442(2005).
3. Song, C., "Global Challenges and Strategies for Control, Conversion and Utilization of CO₂ for Sustainable Development Involving Energy, Catalysis, Adsorption and Chemical Processing," *Catalysis Today*, **115**(1-4), 2(2006).
4. Hu, Y. H. and Ruckenstein, E., "Binary MgO-Based Solid Solution Catalysts for Methane Conversion to Syngas," *Catalysis Reviews*, **44**(3), 423(2002).
5. Bradford, M. C. J. and Vannice, M. A., "CO₂ Reforming of CH₄," *Catalysis Reviews*, **41**(1), 1(1999).
6. Hu, Y. H., Ruckenstein, E., Bruce, C. G. and Helmut, K., "Catalytic Conversion of Methane to Synthesis Gas by Partial Oxidation and CO₂ Reforming," *Advances in Catalysis*, Academic Press, 297-345(2004).
7. Choudhary, T. V. and Choudhary, V. R., "Energy-Efficient Syngas Production through Catalytic Oxy-Methane Reforming Reactions," *Angewandte Chemie International Edition*, **47**(10), 1828(2008).
8. Yagi, F., Kanai, R., Wakamatsu, S., Kajiyama, R., Suehiro, Y. and Shimura, M., "Development of Synthesis Gas Production Catalyst and Process," *Catalysis Today*, **104**(1), 2(2005).
9. Pena, M. A., Gomez, J. P. and Fierro, J. L. G., "New Catalytic Routes for Syngas and Hydrogen Production," *Applied Catalysis A: General*, **144**(1-2), 7(1996).
10. <http://www.ulcos.org/en/>.
11. Moon, K.-I., "Carbon Dioxide Reforming of Methane over Nickel-based Catalyst," Department of Chemical Engineering, Pohang University of Science and Technology, Pohang, 111(1996).
12. <http://www.gms21.com>.
13. Chubb, T. A., "Characteristics of CO₂-CH₄ Reforming-Methanation Cycle Relevant to the Solchem Thermochemical Power System," *Solar Energy*, **24**(4), 341(1980).
14. Rostrup-Nielsen, J. and Trimm, D. L., "Mechanisms of Carbon Formation on Nickel-containing Catalysts," *Journal of Catalysis*, **48**(1-3), 155(1977).
15. Hu, Y. H. and Ruckenstein, E., "The Characterization of a Highly Effective NiO/MgO Solid Solution Catalyst in the CO₂ Reforming of CH₄," *Catalysis Letters*, **43**(1), 71(1997).
16. Snoeck, J. W., Froment, G. F. and Fowles, M., "Filamentous Carbon Formation and Gasification: Thermodynamics, Driving Force, Nucleation, and Steady-State Growth," *Journal of Catalysis*, **169**(1), 240(1997).
17. Ruckenstein, E. and Wang, H. Y., "Carbon Deposition and Catalytic Deactivation during CO₂ Reforming of CH₄ over Co γ -Al₂O₃ Catalysts," *Journal of Catalysis*, **205**(2), 289(2002).
18. Bychkov, V. Y., Tyulenin, Y. P. and Korchak, V. N., "The Mechanism of Methane Reforming with Carbon Dioxide: Comparison of Supported Pt and Ni (Co) Catalysts," *Kinetics and Catalysis*, **44**(3), 353(2003).
19. Sierra Gallego, G., Mondrag, F., Tatibou, J.-M., Barrault, J. and Batiot-Dupeyrat, C., "Carbon Dioxide Reforming of Methane over La₂NiO₄ as Catalyst Precursor-Characterization of Carbon Deposition," *Catalysis Today*, **133-135**, 200(2008).
20. 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," *Journal of Power Sources*, **159**(2), 1274(2006).
21. Gadalla, A. M. and Bower, B., "The Role of Catalyst Support on the Activity of Nickel for Reforming Methane with CO₂," *Chemical Engineering Science*, **43**(11), 3049(1988).
22. Rostrup-Nielsen, J. R., "Sulfur-passivated Nickel Catalysts for Carbon-free Steam Reforming of Methane," *Journal of Catalysis*, **85**(1), 31(1984).
23. Rostrup-Nielsen, J. R., Calvin, H. B. and John, B. B., "Promotion by Poisoning," *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 85-101(1991).
24. Duprez, D., DeMicheli, M. C., Marecot, P., Barbier, J., Ferretti, O. A. and Ponzi, E. N., "Deactivation of Steam-Reforming Model Catalysts by Coke Formation : I. Kinetics of the Formation of Filamentous Carbon in the Hydrogenolysis of cyclopentane on Ni/Al₂O₃ Catalysts," *Journal of Catalysis*, **124**(2), 324(1990).
25. Li, L., Liu, B. S., Leung, J. W. H., Au, C. T. and Cheung, A. S. C., "CH₄/CO₂ Reforming over La₂NiO₄ and 10%NiO/CeO₂-La₂O₃ Catalysts under the Condition of Supersonic Jet Expansion via Cavity Ring-down Spectroscopic Analysis," *Catalysis Today*, **131**(1-4), 533(2008).
26. Laosiripojana, N., Chadwick, D. and Assabumrungrat, S., "Effect of High Surface Area CeO₂ and Ce-ZrO₂ Supports over Ni Catalyst on CH₄ Reforming with H₂O in the Presence of O₂, H₂, and CO₂," *Chemical Engineering Journal*, **138**(1-3), 264(2008).
27. 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," *Applied Catalysis A: General*, **311**, 94(2006).
28. Choudhary, V. R., Mondal, K. C. and Mamman, A. S., "High-Temperature Stable and Highly Active/selective Supported NiCoMg-CeO_x Catalyst Suitable for Autothermal Reforming of Methane to Syngas," *Journal of Catalysis*, **233**(1), 36(2005).
29. Fei, J., Hou, Z., Zheng, X. and Yashima, T., "Doped Ni Catalysts for Methane Reforming with CO₂," *Catalysis Letters*, **98**(4), 241(2004).
30. Bouarab, R., Akdim, O., Aroux, A., Cherifi, O. and Mirodatos, C., "Effect of MgO Additive on Catalytic Properties of Co/SiO₂ in the Dry Reforming of Methane," *Applied Catalysis A: General*, **264**(2), 161(2004).
31. Mattos, L. V., Rodino, E., Resasco, D. E., Passos, F. B. and Noronha, F. B., "Partial Oxidation and CO₂ Reforming of Methane on Pt/Al₂O₃, Pt/ZrO₂, and Pt/Ce-ZrO₂ Catalysts," *Fuel Processing Technology*, **83**(1-3), 147(2003).
32. Seok, S.-H., Choi, S. H., Park, E. D., Han, S. H. and Lee, J. S., "Mn-Promoted Ni/Al₂O₃ Catalysts for Stable Carbon Dioxide Reforming of Methane," *Journal of Catalysis*, **209**(1), 6(2002).
33. Souza, M. M. V. M., Aranda, D. A. G. and Schmal, M., "Reforming of Methane with Carbon Dioxide over Pt/ZrO₂/Al₂O₃ Catalysts," *Journal of Catalysis*, **204**(2), 498(2001).
34. Xu, Z., Zhen, M., Bi, Y. and Zhen, K., "Catalytic Properties of Ni Modified Hexaaluminates LaNi_yAl_{12-y}O_{19-δ} for CO₂ Reforming of

- Methane to Synthesis Gas,' *Applied Catalysis A: General*, **198**(1-2), 267(2000).
35. Seok, S.-H., "Role of Mn-oxide in Ni/MnO_x-Al₂O₃ Catalysts for Carbon Dioxide Reforming of Methane,' Department of chemical engineering, Pohang University of Science and Technology, Pohang, 133(2000).
 36. Kaengsilalai, A., Luengnaruemitchai, A., Jitkarnka, S. and Wongkasemjit, S., "Potential of Ni Supported on KH Zeolite Catalysts for Carbon Dioxide Reforming of Methane,' *Journal of Power Sources*, **165**(1), 347(2007).
 37. Ruckenstein, E. and Hu, Y. H., "Carbon Dioxide Reforming of Methane over Nickel/Alkaline Earth Metal Oxide Catalysts,' *Applied Catalysis A: General*, **133**(1), 149(1995).
 38. Ruckenstein, E. and Hang Hu, Y., "The Effect of Precursor and Preparation Conditions of MgO on the CO₂ Reforming of CH₄ over NiO/MgO Catalysts,' *Applied Catalysis A: General*, **154**(1-2), 185 (1997).
 39. Tomishige, K., Yamazaki, O., Chen, Y., Yokoyama, K., Li, X. and Fujimoto, K., "Development of Ultra-stable Ni Catalysts for CO₂ Reforming of Methane,' *Catalysis Today*, **45**(1-4), 35(1998).
 40. Valderrama, G., Kiennemann, A. and Goldwasser, M. R., "Dry Reforming of CH₄ over Solid Solutions of LaNi_{1-x}Co_xO₃,' *Catalysis Today*, **133-135**, 142(2008).
 41. Araujo, G. C. d., Lima, S. M. d., Assaf, J. M., Pe, M. A., Fierro, J. L. G. and do Carmo Rangel, M., "Catalytic Evaluation of Perovskite-type Oxide LaNi_{1-x}Ru_xO₃ in Methane Dry Reforming,' *Catalysis Today*, **133-135**, 129(2008).
 42. Gallego, G. S., Mondrag, F., Barrault, J., Tatibou, J.-M. and Batiot-Dupeyrat, C., "CO₂ Reforming of CH₄ over La-Ni Based Perovskite Precursors,' *Applied Catalysis A: General* **311**, 164(2006).
 43. Batiot-Dupeyrat, C., Gallego, G. A. S., Mondragon, F., Barrault, J. and Tatibou, J.-M., "CO₂ Reforming of Methane over LaNiO₃ as Precursor Material,' *Catalysis Today*, **107-108**, 474(2005).
 44. Guo, J., Lou, H., Zhu, Y. and Zheng, X., "La-based Perovskite Precursors Preparation and Its Catalytic Activity for CO₂ Reforming of CH₄,' *Materials Letters*, **57**(28), 4450(2003).
 45. Hayakawa, T., Suzuki, S., Nakamura, J., Uchijima, T., Hamakawa, S., Suzuki, K., Shishido, T. and Takehira, K., "CO₂ Reforming of CH₄ over Ni/Perovskite Catalysts Prepared by Solid Phase Crystallization Method,' *Applied Catalysis A: General*, **183**(2), 273(1999).
 46. Tomishige, K., Nurunnabi, M., Maruyama, K. and Kunimori, K., "Effect of Oxygen Addition to Steam and Dry Reforming of Methane on Bed Temperature Profile over Pt and Ni Catalysts,' *Fuel Processing Technology*, **85**(8-10), 1103(2004).
 47. Hou, Z., Gao, J., Guo, J., Liang, D., Lou, H. and Zheng, X., "Deactivation of Ni Catalysts during Methane Autothermal Reforming with CO₂ and O₂ in a Fluidized-Bed Reactor,' *Journal of Catalysis*, **250**(2), 331(2007).
 48. Souza, M. M. V. M. and Schmal, M., "Autothermal Reforming of Methane over Pt/ZrO₂/Al₂O₃ Catalysts,' *Applied Catalysis A: General*, **281**(1-2), 19(2005).
 49. Amin, N. A. S. and Yaw, T. C., "Thermodynamic Equilibrium Analysis of Combined Carbon Dioxide Reforming with Partial Oxidation of Methane to Syngas,' *International Journal of Hydrogen Energy*, **32**(12), 1789(2007).
 50. Liu, S., Xiong, G., Dong, H. and Yang, W., "Effect of Carbon Dioxide on the Reaction Performance of Partial Oxidation of Methane over a LiLaNiO₃/γ-Al₂O₃ Catalyst,' *Applied Catalysis A: General*, **202**(1), 141(2000).
 51. Tomishige, K., Kanazawa, S., Suzuki, K., Asadullah, M., Sato, M., Ikushima, K. and Kunimori, K., "Effective Heat Supply from Combustion to Reforming in Methane Reforming with CO₂ and O₂: Comparison between Ni and Pt Catalysts,' *Applied Catalysis A: General*, **233**(1-2), 35(2002).
 52. Choudhary, V. R., Mondal, K. C. and Choudhary, T. V., "Oxy-CO₂ Reforming of Methane to Syngas over CoO_x/MgO/SA-5205 Catalyst,' *Fuel*, **85**(17-18), 2484(2006).
 53. Choudhary, V. R., Mondal, K. C. and Choudhary, T. V., "Oxy-CO₂ Reforming of Methane to Syngas over CoO_x/CeO₂/SA-5205 Catalyst,' *Energy & Fuels*, **20**(5), 1753(2006).
 54. Wang, W., Stagg-Williams, S. M., Noronha, F. B., Mattos, L. V. and Passos, F. B., "Partial Oxidation and Combined Reforming of Methane on Ce-promoted Catalysts,' *Catalysis Today*, **98**(4), 553 (2004).
 55. Tomishige, K., Matsuo, Y., Yoshinaga, Y., Sekine, Y., Asadullah, M. and Fujimoto, K., "Comparative Study Between Fluidized Bed and Fixed Bed Reactors in Methane Reforming Combined with Methane Combustion for the Internal Heat Supply under Pressurized Condition,' *Applied Catalysis A: General*, **223**(1-2), 225(2002).
 56. O'Connor, A. M. and Ross, J. R. H., "The Effect of O₂ Addition on the Carbon Dioxide Reforming of Methane over Pt/ZrO₂ Catalysts,' *Catalysis Today*, **46**(2-3), 203(1998).
 57. Mo, L., Zheng, X., Chen, Y. and Fei, J., "Combination of CO₂ Reforming and Partial Oxidation of CH₄ over Ni/Al₂O₃ Catalysts Using Fluidized Bed Reactor,' *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, **78**(2), 233(2003).
 58. Mo, L., Fei, J., Huang, C. and Zheng, X., "Reforming of Methane with Oxygen and Carbon Dioxide to Produce Syngas over a Novel Pt/CoAl₂O₄/Al₂O₃ Catalyst,' *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **193**(1-2), 177(2003).
 59. Jing, Q., Lou, H., Mo, L., Fei, J. and Zheng, X., "Reforming of CH₄ with CO₂ and O₂ to Produce Syngas over CaO Modified Ni/SiO₂ Catalysts in a Fluidized Bed Reactor,' *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, **83**(2), 291(2004).
 60. Guo, J., Lou, H., Zhao, H., Chai, D. and Zheng, X., "Dry Reforming of Methane over Nickel Catalysts Supported on Magnesium Aluminate Spinels,' *Applied Catalysis A: General*, **273**(1-2), 75(2004).
 61. Gao, J., Guo, J., Liang, D., Hou, Z., Fei, J. and Zheng, X., "Production of Syngas via Autothermal Reforming of Methane in a Fluidized-Bed Reactor over the Combined CeO₂-ZrO₂/SiO₂ Supported Ni Catalysts,' *International Journal of Hydrogen Energy*, **33**(20), 5493(2008).
 62. 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**(2-4), 439(2000).
 63. Kunii, D. and Levenspiel, O., *Fluidization Engineering*, Wiley, New York(1969).
 64. Santos, A., Menendez, M., Monz, A., Santamaria, J., Miro, E. E. and Lombardo, E. A., "Oxidation of Methane to Synthesis Gas in a Fluidized Bed Reactor Using MgO-Based Catalysts,' *Journal of Catalysis*, **158**(1), 83(1996).
 65. Effendi, A., Hellgardt, K., Zhang, Z. G. and Yoshida, T., "Char-

- acterisation of Carbon Deposits on Ni/SiO₂ in the Reforming of CH₄-CO₂ Using Fixed- and Fluidised-Bed Reactors," *Catalysis Communications*, **4**(4), 203(2003).
66. Chen, X., Honda, K. and Zhang, Z.-G., "A Comprehensive Comparison of CH₄-CO₂ Reforming Activities of NiO/Al₂O₃ Catalysts under Fixed- and Fluidized-Bed Operations," *Applied Catalysis A: General*, **288**(1-2), 86(2005).
67. Choudhary, V. R., Rajput, A. M. and Prabhakar, B., "Energy Efficient Methane-to-Syngas Conversion with Low H₂/CO Ratio by Simultaneous Catalytic Reactions of Methane with Carbon Dioxide and Oxygen," *Catalysis Letters*, **32**(3), 391(1995).
68. Choudhary, V. R., Uphade, B. S. and Mamman, A. S., "Simultaneous Steam and CO₂ Reforming of Methane to Syngas over NiO/MgO/SA-5205 in Presence and Absence of Oxygen," *Applied Catalysis A: General*, **168**(1), 33(1998).
69. Ruckenstein, E. and Hu, Y. H., "Combination of CO₂ Reforming and Partial Oxidation of Methane over NiO/MgO Solid Solution Catalysts," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **37**(5), 1744(1998).
70. 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," *Catalysis Today*, **98**(4), 463(2004).
71. Choudhary, V. R., Mondal, K. C. and Choudhary, T. V., "Partial Oxidation of Methane to Syngas with or without Simultaneous Steam or CO₂ Reforming over a High-Temperature Stable-NiCoMg-CeO_x Supported on Zirconia-Hafnia Catalyst," *Applied Catalysis A: General*, **306**, 45(2006).
72. Larentis, A. L., de Resende, N. S., Salim, V. M. M. and Pinto, J. C., "Modeling and Optimization of the Combined Carbon Dioxide Reforming and Partial Oxidation of Natural Gas," *Applied Catalysis A: General*, **215**(1-2), 211(2001).
73. Souza, M. M. V. M., Macedo Neto, O. I. R. and Schmal, M., "Synthesis Gas Production from Natural Gas on Supported Pt Catalysts," *Journal of Natural Gas Chemistry*, **15**(1), 21(2006).
74. Choudhary, V. R. and Mamman, A. S., "Simultaneous Oxidative Conversion and CO₂ or Steam Reforming of Methane to Syngas over CoO-NiO-MgO Catalyst," *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **73**(4), 345(1998).
75. Ruckenstein, E. and Wang, H. Y., "Combined Catalytic Partial Oxidation and CO₂ Reforming of Methane over Supported Cobalt Catalysts," *Catalysis Letters*, **73**(2), 99(2001).
76. Ashcroft, A. T., Cheetham, A. K., Green, M. L. H. and Vernon, P. D. F., "Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas Using Carbon Dioxide," *Nature*, **352**(6332), 225(1991).
77. Pant, B. and Stagg-Williams, S. M., "Investigation of the Stability of Pt/LaCoO₃ during High Temperature Reforming Reactions," *Catalysis Communications*, **5**(6), 305(2004).