

Ni 촉매 상에서 Power to Gas (P2G) 기술의 CO₂ 메탄화 반응에 관한 연구

염규인¹ · 서명원² · 백영순^{1,†}

¹수원대학교 환경에너지공학과, ²한국에너지기술연구원

A Study on the CO₂ Methanation in Power to Gas (P2G) over Ni-Catalysts

GYUIN YEOM¹, MYUNGWON SEO², YOUNGSOON BAEK^{1,†}

¹Department of Environment-Energy Engineering, The University of Suwon, 17 Wauan-gil, Bongdam-eup, Hwaseong 18323, Korea

²Korea Institute of Energy Research, 152 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34129, Korea

†Corresponding author :
ysbaek@suwon.ac.kr

Received 27 January, 2019
Revised 12 February, 2019
Accepted 28 February, 2019

Abstract >> The power to gas (P2G) is one of the energy storage technologies that can increase the storage period and storage capacity compared to the existing battery type. One of P2G technologies produces hydrogen by decomposing water from renewable energy (electricity) and the other produces CH₄ by reacting hydrogen with CO₂. The objective of this study is the reaction of CO₂ methanation which synthesized methane by reacting carbon dioxide and hydrogen. The effect of CO₂ conversion and CH₄ selectivity on reaction temperature, pressure, and methane contents over 40% Ni catalyst was mainly investigated throughout this study. As a result, the activity of this catalyst appeared to be the highest in CH₄ yield at around 400°C and the selectivity of CH₄ increased with increasing reaction pressure. The methane content was not significantly influenced below 3% of all components. As the space velocity increases from 10,000 to 30,000/hr, the CO₂ conversion rate tends to decrease.

Key words : Power to gas, methanation(메탄화), Reduction(환원), Energy storage system(에너지저장장치), Gas hourly space velocity(공간속도), Conversion(전환율), Selectivity(선택도)

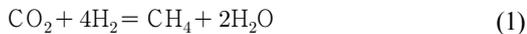
1. 서론

지구온난화로 인한 기후변화 문제가 대두되면서 세계 각국은 온실가스 배출 저감을 위하여 다양한 연구를 수행하고 있다. 특히 화석연료의 사용을 저감하고 신·재생에너지의 비중을 높이는 에너지 전환 정책을 실시하여 태양광과 풍력을 이용한 발전시설

을 증가시킬 계획이다. 그러나 신·재생에너지는 기상·기후의 영향을 크게 받기 때문에 전력 출력의 변동성이 커서 전력계통의 안정성을 저하시키고 유휴 전력의 문제를 야기할 수 있다. 이러한 신·재생에너지의 한계점을 보완하기 위하여 에너지저장장치(energy storage system, ESS)의 개발이 반드시 필요하다¹⁾. ESS는 생산된 전기를 저장장치에 저장한 후

필요시 전력을 공급하여 사용 효율을 증가시키는 장치이다. ESS의 주요 방법은 리튬이온배터리와 양수발전이 있으나 배터리는 낮은 저장용량과 저장 기간으로 제약이 있고 양수발전은 건설시 입지적 제약 및 환경파괴 등의 문제가 존재한다. 특히 Li-ion battery는 전력에서 전력으로 저장하기 때문에 85-95%의 높은 효율을 가지고 있지만 설비용량이 0.1-20 MW로 대용량 전력저장에는 한계가 있었다. 이러한 문제점으로 인하여 최근 power to gas (P2G) 기술이 개발되고 있다. P2G 기술은 신재생에너지로부터 생산된 전기에너지로 수소와 메탄을 제조하여 저장하는 기술로서 전력을 연료형태로 저장시켜 저장용량과 기간을 증가시켰다²⁾. P2G 기술의 설비용량은 0.01-1,000 MW로 용량의 폭이 크고, CH₄ 생산을 기준으로 효율은 약 60-70%이다. P2G 기술로부터 생산된 수소와 메탄은 연료전지와 가스터빈 등의 발전 연료로 단독 사용이 가능하며, compressed natural gas (CNG) 자동차 연료로도 사용할 수 있다. 특히 메탄의 경우에는 천연가스배관망에 직접 주입하여 사용이 가능하다³⁾.

P2G 공정 중 메탄을 생산하는 경우엔 화력, 산업발전에서 발생된 이산화탄소를 포집하여 물의 전기분해에서 생산된 수소와 반응하여 메탄을 생산한다. CO₂는 온실가스의 약 90%를 차지하는 물질로써 이러한 P2G 기술 활용시 온실가스 저감 및 에너지 문제를 해결할 수 있다. 앞서 언급하였듯이 화학적 CO₂ 메탄화 반응은 이산화탄소와 수소가 반응하여 메탄과 물이 생성되는 발열 반응으로써 식 (1)과 같이 Paul Sabatier에 의하여 처음 밝혀졌다⁴⁾.



이와 같은 반응은 Ru, Rh, Ni, Co와 같은 전이금속계열 촉매들이 사용되며⁵⁾, Mills와 Steffgen⁶⁾에 의하여 촉매의 활성도는 Ru > Fe > Ni > Co > Mo 순서이며, CH₄ 선택도는 Ni > Co > Fe > Ru 순서로 알려졌다. 따라서 촉매의 활성 및 CH₄ 선택도를 고

려하였을 때 니켈성분이 가장 경제적으로 판단되어져 상용화 촉매로 니켈성분을 사용하고 있다. 이와 같은 촉매성분 외에도 촉매 담체 및 조촉매에 대한 다양한 연구도 수행되고 있다⁷⁻⁹⁾.

본 연구에서는 P2G 기술 중에서 화학적 CO₂ 메탄화 반응 실험으로 산업공정에서 배출된 CO₂와 물의 전기분해에 의하여 생산된 H₂를 40% Ni-Mg-Al 촉매 상에서 반응하였다. 이때 촉매의 반응온도, CH₄ 주입 양, 반응압력, 공간속도의 조건에 따른 CO₂ 전환율과 CH₄ 선택도를 나타내어 반응에 미치는 영향을 분석하였다.

2. 실험 방법

2.1 촉매 제조 및 실험

본 연구에서 담체 Al₂O₃에 Ni 촉매의 함량을 조절하면서 20%, 40%, 60% Ni 촉매의 전구체 용액을 만든 후, pH를 조절하면서 침전제 주입에 의하여 촉매를 합성하였다. 침전된 촉매입자를 여과한 후 건조기에서 150°C로 건조시켰으며, 건조된 촉매입자를 1차 분쇄한 후 600°C에서 4시간 소성하여 20%, 40%, 60% Ni-Mg-Al 촉매를 제조하였다(Fig. 1).

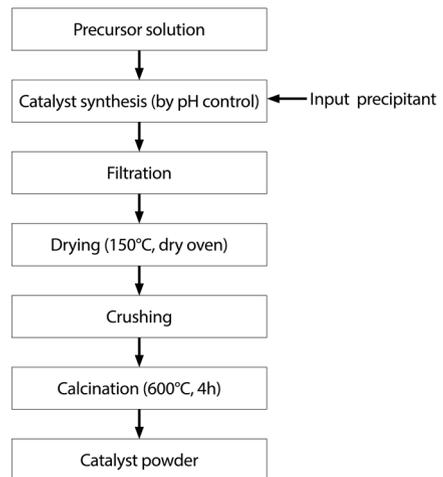


Fig. 1. Block diagram for production process of Ni-catalyst for CO₂ methanation

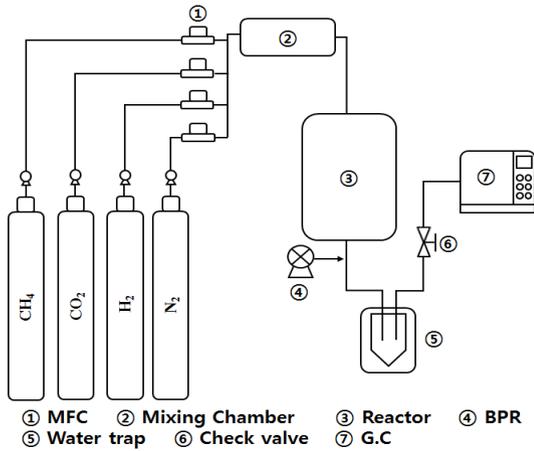


Fig. 2. Experimental apparatus for CO₂ methanation

2.2 반응 실험

본 연구에서 사용된 반응장치는 Fig. 2와 같이 구성되었으며, plug-flow system (PFS) 반응기를 사용하여 정상상태에서 등온 실험을 수행하였다. 반응기 내에 촉매 층을 지지하기 위하여 메쉬 망을 설치하고 1 g의 촉매를 충전하였으며, 반응기 후단에서 back pressure regulator (BPR)로 반응압력을 조절하고, 생성물인 물은 water trap을 사용하여 제거하였다.

반응된 가스는 YL Instrument 6500 G.C 내에 SS COL 10 FT 1/8" PORAPAK N과 Phase None Matrix 45/60 Molecular Sieve 13X컬럼을 사용하여 분석하였다. 분석된 결과는 식 (2)와 식 (3)을 통하여 CO₂ 전환율과 CH₄ 선택도로 나타냈다.

$$X_{CO_2} (\%) = \left(1 - \frac{CO_2}{CH_4 + CO + CO_2}\right) \times 100 \quad (2)$$

$$S_{CH_4} (\%) = \left(\frac{CH_4}{CH_4 + CO}\right) \times 100 \quad (3)$$

반응 실험은 촉매 1 g을 반응기에 넣고 20 vol% H₂ (N₂ balance) 100 mL/min를 흘리면서 2시간 동안 450°C까지 승온 후에 유지하며 4시간 동안 촉매를 환원하여 사용하였다.

Table 1. Reaction conditions for CO₂ methanation

Item	Experimental condition
Reaction temp. (°C)	200-500
Methane content (%)	3, 6, 9 at 400°C
Pressure (atm)	1, 3, 5, 9 at 400°C
GHSV (h ⁻¹)	10,000, 15,000, 20,000, 25,000, 30,000 at 400°C

Table 2. Specific surface area and pore volume with loading Nickel amount before reduction

Catalyst	BET (m ² /g)	Total pore volume (P/P0=0.99) (m ³ /g)
20% Ni-Mg-Al	180.33	0.36
40% Ni-Mg-Al	152.61	0.31
	167.89*	0.38
60% Ni-Mg-Al	129.91	0.28

*Reduced sample for 4 hours at 450°C.

CO₂ 메탄화 실험을 위한 반응가스로는 CO₂, H₂, N₂ 양을 5, 20, 75 vol% 비율로 혼합하여 500 mL/min 유량을 흘리면서 반응을 실시하였다. CO₂ 전환율과 CH₄ 선택도에 미치는 실험인자로서 반응온도, 반응가스 중 메탄 함량과 반응압력, 공간속도에 대하여 Table 1과 같이 변화시키면서 실험을 하였다. 공간속도 변화에 대해서는 반응가스 H₂와 CO₂의 유량을 각각 25 mL/min, 100 mL/min로 일정한 값을 유지한 후 N₂의 유량을 변경하면서 공간속도 실험하였다. 특히 메탄 함량에 따른 영향 실험 시에는 메탄 크래킹 반응에 의한 탄소 침적을 최소화하기 위해서 반응온도를 400°C 이하로 조절하여 반응을 하였다.

2.3 촉매 특성 분석

2.3.1 BET

20%, 40%, 60% Ni 촉매의 비표면적 측정 결과를 Table 2에 나타냈으며, 니켈 함량이 증가함에 따라 비표면적과 기공이 감소하였다. 이는 니켈의 함량이 높을수록 촉매 담체의 기공을 막으므로 인하여 비표면적도 감소하는 것으로 사료된다¹⁰⁾. 따라서 본

실험에서는 40% Ni 촉매를 중심으로 반응 실험을 실시하였다. 450°C에서 4시간 환원 후에서 기공이 약 20% 증가하면서 비표면적이 10% 증가하는 결과를 얻었다.

2.3.2 XRD

20%, 40%, 60% Ni 촉매의 니켈 함량에 따른 촉매의 XRD 패턴을 Fig. 3에 나타냈다. 촉매의 주활성점인 NiO 성분의 회절각(=2θ)이 37.4°, 44.8°, 75.6°에서 피크가 강하게 나타나고 있다. 20%, 40%, 60% Ni 촉매의 경우도 Fig. 3에서 보는 바와 같이 피크가 나타났으며, 특히 Ni 함량이 증가함에 따라 2θ 값 44.8°, 75.6°에서의 피크가 더 뚜렷하게 나타남을 알 수 있다¹¹⁾. 이를 통하여 촉매의 주활성점인 니켈이 촉매 담체에 잘 감지됨을 알 수 있다.

2.3.3 H₂-TPR

20%, 40%, 60% Ni 촉매의 니켈 함량에 따른 촉매의 H₂-TPR을 Fig. 4에 나타냈다. 그림에서 보는 바와 같이 400°C 부근에서의 환원 피크는 Al₂O₃와의 상호작용으로 발생된 NiO에 기인하며, 이후 약 500°C 이후 환원피크가 지속적으로 증가하는 경향을 나타냈다. 니켈함량이 증가함에 따라 환원온도의 피크가 점차 낮은 온도로 이동함을 볼 수 있으며, 이는 Ni 함량이 높을수록 쉽게 환원되는 것으로 나타났다¹²⁾.

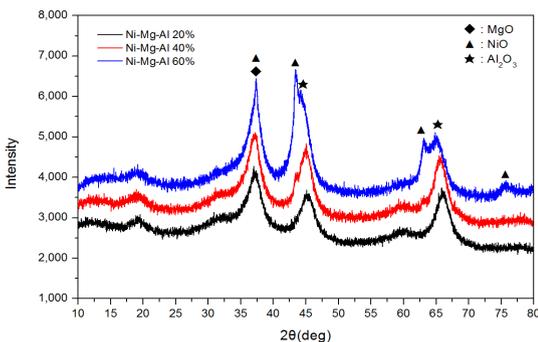


Fig. 3. XRD pattern of Ni-Mg-Al catalyst with Ni amount

3. 결과 및 고찰

3.1 반응온도의 영향

40% Ni 촉매 상에서 반응온도에 따른 CO₂ 전환율과 CH₄ 선택도를 Fig. 5에 나타냈다. 반응온도가 증가함에 따라 CO₂ 전환율은 점차 증가하였으며, CH₄ 선택도는 감소하는 경향으로 나타났다. 특히 CH₄ 선택도는 약 450°C 부근에서 급격하게 낮아졌다. 이는 450°C 부근에서 CO₂와 H₂가 CH₄와 H₂O 전환하는 반응 대신에 CO와 H₂O로 생성하는 reverse water

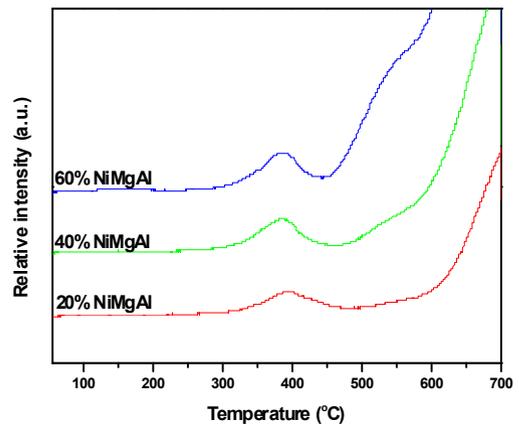


Fig. 4. H₂-TPR pattern of Ni-Mg-Al catalyst with Ni amount

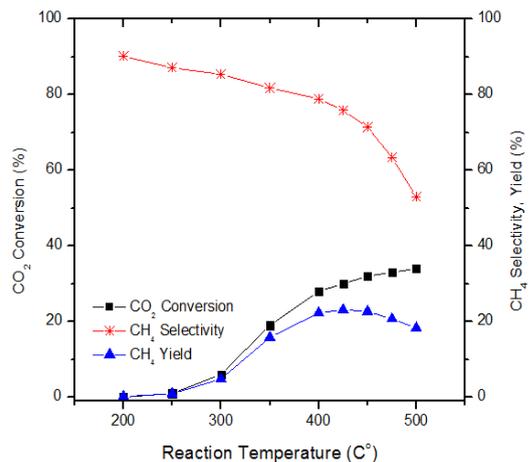


Fig. 5. Effect of reaction temperature on CO₂ conversion and CH₄ selectivity over 40% Ni-catalyst

gas shift (RWGS) 반응에 의하여 CO와 H₂O로 생성되어 CH₄ 선택도가 낮은 것으로 사료된다¹³⁾. 이와 같은 결과를 CH₄ 수율로 나타냈을 때 약 400-425°C에서 가장 높은 값을 나타내고 있으며, 다른 변수의 영향을 위한 메탄화 반응 실험은 약 400°C에서 실시하였다.

3.2 반응가스 중 메탄의 영향

반응가스 중에서 CH₄ 함량의 영향을 알아보기 위해서 메탄함량을 3%, 6%, 9%로 변화시키면서 나타난 CO₂ 전환율과 CH₄ 선택도의 값을 Fig. 6에 나타냈다. 그림에서 보듯이 CH₄ 함량이 증가함에 따라 최대 CO₂ 전환율은 약 1%, CH₄ 선택도는 약 3% 낮게 나타났다.

이는 반응 평형원리에 의하여 생성물인 CH₄가 주입되므로 인하여 반응물 CO₂가 CH₄가 주입한 양 만큼 정반응이 평형 이동을 못한 결과로 사료된다. 또한 CO₂ 전환율과 CH₄ 선택도의 감소폭이 매우 낮아서 큰 영향이 없는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 Jügensen 등¹⁴⁾에 의한 시뮬레이션 연구와 Stangeland 등¹⁵⁾에 의한 결과와 잘 일치하는 것으로 나타났다. 이러한 결과를 바탕으로 메탄과 이산화탄소가 혼합된 바이오가스의 메탄화 반응시 별도의 분리공정 없

이 메탄을 제조할 수 있는 장점을 지닌 것으로 사료된다.

3.3 반응압력의 영향

반응압력이 1, 3, 5, 9기압으로 증가함에 따른 반응 영향을 Fig. 7에 나타냈다. 그림에서 보듯이 압력이 1기압에서 3기압으로 증가함에 따라 CO₂ 전환율은 약간 증가하지만, CH₄ 선택도는 80%에서 90%로 약 10% 이상 증가하는 경향을 나타냈다. 이는 Le Chatelier 법칙에 따라 압력이 증가할수록 생성물의 부피가 낮은 정반응으로 평형이 이동하기 때문에 5분자 반응물보다 3분자 생성물로 반응이 이동된 것으로 사료된다. 이러한 결과는 Wang 등¹⁶⁾의 시뮬레이션과 Ocampo 등¹⁷⁾의 실험 결과와 잘 일치하게 나타났다으며, Ocampo 결과의 CO₂ 메탄화 반응시 압력을 5기압으로 높일 때 메탄 수율이 약 12% 높아지는 결과를 얻었다.

3.4 공간속도(GHSV)의 영향

앞서 언급한 것처럼 다른 반응가스의 양을 일정하게 유지하면서 N₂ 유량을 증가하여 공간속도에 따른 CO₂ 전환율과 CH₄ 선택도를 Fig. 8에 나타냈다. 그

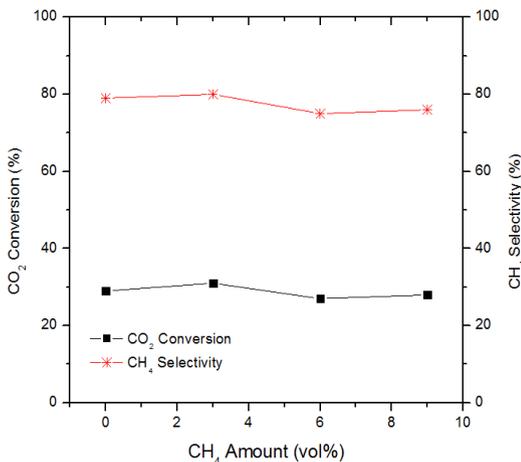


Fig. 6. Effect of methane on CO₂ conversion and CH₄ selectivity over 40% Ni-catalyst at 400°C

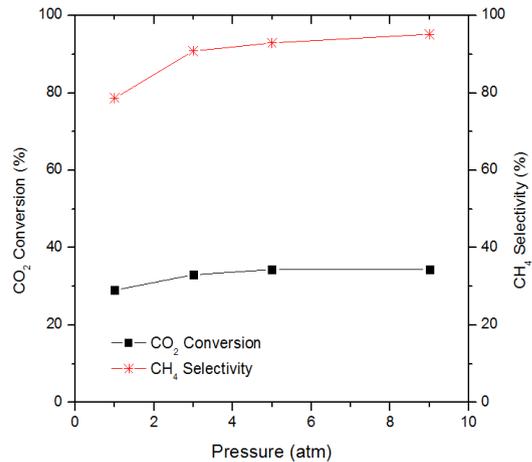


Fig. 7. Effect of pressure on CO₂ conversion and CH₄ selectivity over 40% Ni-catalyst at 400°C

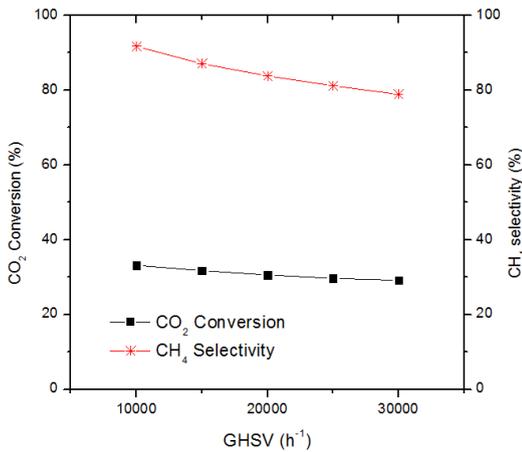


Fig. 8. Effect of GHSV on CO₂ conversion and CH₄ selectivity at 400°C

림에서 보는 것 같이 공간속도가 증가함에 따라 CO₂ 전환율과 CH₄ 선택도가 낮아지는 일반적인 경향으로 나타났다. 이는 공간속도가 증가함에 따라 반응물인 CO₂와 H₂가 촉매와의 접촉시간이 짧아지기 때문에 CO₂ 전환율과 CH₄ 선택도가 낮아지는 것으로 사료된다.

4. 결론

본 연구는 P2G 공정의 물 전기분해로부터 생산된 H₂와 산업공정에서 발생된 CO₂를 사용하여 CH₄를 생산하는 화학적 메탄화 실험 연구로서 40% Ni 촉매 상에서 반응온도, 반응압력, 반응가스 중의 CH₄ 함량, 공간속도의 영향 실험을 수행하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 반응온도가 증가함에 따라 CO₂ 전환율은 증가하며, CH₄ 선택도는 낮아졌다. 이는 약 400°C 이상에서 RWGS 반응에 의하여 CH₄ 생성물은 줄어들고, CO 생성물이 증가하는 것으로 사료된다. 반응온도 400°C 부근에서 메탄화 반응 수율이 가장 좋은 것으로 사료된다.

2) 반응가스 중 CH₄의 함량이 증가함에 따라 CO₂ 전환율은 약 1%, CH₄ 선택도는 약 3% 낮아져서 미미한 영향으로 사료되어 CO₂와 CH₄로 구성된 바이

오가스의 메탄화 반응시 CO₂ 분리공정 없이 원료로 사용이 가능할 것으로 사료된다.

3) 반응압력이 9기압까지 증가함에 따라 CO₂ 전환율은 최대 5%, CH₄ 선택도는 최대 23%가 증가하였다. 이는 Le Chatelier 법칙에 따라 반응압력이 높을수록 분자수가 적은 정반응으로 평형 이동되어 생성물이 많이 나온 것으로 사료된다.

4) 공간속도의 영향에서는 공간속도가 증가할수록 CO₂ 전환율과 CH₄ 선택도는 낮아지는 경향으로 나타났으며, 공간속도 10,000/hr는 30,000/hr에 비하여 최대 CO₂ 전환율이 4%, CH₄ 선택도는 13% 이상 높은 결과를 얻었다.

후 기

본 연구는 한국에너지기술연구원의 주요사업(B9-2446)을 재원으로 수행한 연구과제의 결과이다.

References

1. S. H. Lee, "The Role of Hydrogen Energy for Renewable Energy 3020", KDB Research, Vol. 749, 2018.
2. K. H. Ko, "Power to Gas Technology Overview and Status", Hello T, Korea, 2015.
3. S. K. Woo, J. H. Yoo, and S. B. Moon, "Hydrogen production by water electrolysis", New & Information for Chemical Engineers, Vol. 27, No. 4, 2009, pp. 429-433. Retrieved from http://www.kiche.or.kr/sub04/sub01_04.htm?seq=725422&start=0&number=15&vol=27&num=4&total-count=29.
4. P. Sabatier and J. B. Senderens, "Direct Hydrogenation of Oxides of Carbon in Presence of Various Finely Divided Metals", C. R. Acad. Sci., Vol. 134, 1902, pp. 689-691.
5. G. D. Weatherbee and C. H. Bartholomew, "Hydrogenation of CO₂ on group VIII metals: IV. Specific activities and selectivities of silica-supported Co, Fe and Ru", J. Catal., Vol. 87, No. 2, 1984, pp. 352-362, doi: [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(84\)90196-9](https://doi.org/10.1016/0021-9517(84)90196-9).
6. G. A. Mills and F. W. Steffgen, "Catalytic Methanation", Catalysis Reviews, Vol. 8, No. 1, 1974, pp. 159-210, doi: <https://doi.org/10.1080/01614947408071860>.
7. M. Yamasaki, H. Habazaki, T. Yoshida, E. Akiyama, A. Kawashima, K. Asami, K. Hashimoto, M. Komori, and K. Shimamura, "Compositional dependence of the CO₂

- methanation activity of Ni/ZrO₂ catalysts prepared from amorphous Ni-Zr alloy precursors”, *Appl. Catal. A: Gen.*, Vol. 163, No. 1-2, 1997, pp. 187-197, doi: [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(97\)00142-7](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(97)00142-7).
8. S. Sharma, Z. Hu, P. Zhang, E. W. McFarland, and H. Metiu, “CO₂ methanation on Ru-doped ceria”, *J. Catal.*, Vol. 278, No. 2, 2011, pp. 297-309, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.12.015>.
 9. T. Kai, T. Takahashi, and S. Furusaki, “Kinetics of the methanation of carbon dioxide over a supported Ni-La₂O₃-Catalyst”, *Can. J. Chem. Eng.*, Vol. 66, No. 2, 1988, pp. 343-347, doi: <https://doi.org/10.1002/cjce.5450660226>.
 10. A. Zhao, W. Ying, H. Zhang, H. Ma, and D. Fang, “Ni-Al₂O₃ catalysts prepared by solution combustion method for syngas methanation”, *Catalysis Communications*, Vol. 17, 2012, pp. 34-38, doi: <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.10.010>.
 11. H. Liu, X. Zou, X. Wang, X. Lu, and W. Ding, “Effect of CeO₂ addition on Ni/Al₂O₃ catalysts for methanation of carbon dioxide with hydrogen”, *Journal of Natural Gas Chemistry*, Vol. 21, No. 6, 2012, pp. 703-707, doi: [https://doi.org/10.1016/S1003-9953\(11\)60422-2](https://doi.org/10.1016/S1003-9953(11)60422-2).
 12. S. Rahmani, M. Rezaei, and F. Meshkani, “Preparation of highly active nickel catalysts supported on mesoporous nanocrystalline γ -Al₂O₃ for CO₂ methanation”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 20, No. 4, 2014, pp. 1346-1352, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.07.017>.
 13. D. J. Goodman, “Methanation of Carbon Dioxide”, UCLA, USA, 2013. Retrieved from <https://escholarship.org/uc/item/3nd6n502>.
 14. L. Jørgensen, E. A. Ehimen, J. Born, and J. B. Hole-Nielsen, “Dynamic biogas upgrading based on the sabatier process: thermodynamic and dynamic process simulation”, *Bioresource Technol.*, Vol. 178, 2015, pp. 323-239, doi: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.10.069>.
 15. K. Stangeland, D. Kalai, H. Ki, and Z. Yu, “The effect of temperature and initial methane concentration on carbon dioxide methanation on Ni based catalysts”, *Energy Procedia*, Vol. 105, 2017, pp. 2016-2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.576>.
 16. Y. Wang, Y. Ping, D. Hu, G. Xu, F. Gu, and F. Su, “A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas”, *RSC Advance*, Vol. 2, 2012, doi: <http://dx.doi.org/10.1039/c2ra00632d>.
 17. F. Ocampo, B. Louis, A. Kiennemann, and A. C. Roger, “CO₂ Methanation over Ni-Ceria-Zirconia catalysts: effect of preparation and operating condition”, *Material Science and Engineering*, Vol. 19, 2011, p. 012007, doi: <http://dx.doi.org/10.1088/1757-899x/19/1/012007>.