

40 wt% Ni 촉매에서 바이오가스 중 CO₂로부터 메탄제조에 관한 연구: Commercial Catalyst와의 특성 비교분석

한단비 · 백영순[†]

수원대학교 환경에너지공학과

A Study on the Synthesis of CH₄ from CO₂ of Biogas Using 40 wt% Ni-Mg Catalyst: Characteristic Comparison of Commercial Catalyst and 40 wt% Ni Catalyt

DANBEE HAN, YOUNGSOON BAEK[†]

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

[†]Corresponding author :
ysbaek@suwon.ac.kr

Received 13 October, 2021
Revised 19 October, 2021
Accepted 20 October, 2021

Abstract >> 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 technology produces hydrogen by decomposing water from renewable energy (electricity) and the other produces CH₄ by reacting hydrogen with CO₂. This study is an experimental study to produce CH₄ by reacting CO₂ of biogas with hydrogen using a 40 wt% Ni-Mg-Al catalyst and a commercial catalyst. Catalyst characteristics were analyzed through H₂-TPR, XRD, and XPS instruments of 40% Ni catalyst and commercial catalyst. The effect on the CO₂ conversion rate and CH₄ selectivity was analyzed, and the activities of a 40% Ni catalyst and a commercial catalyst were compared. As a result of experiment, in the case of a 40 wt% catalyst, the maximum CO₂ conversion rate showed 77% at the reaction temperature of 400°C. Meanwhile, the commercial catalyst showed a maximum CO₂ conversion rate of 60% at 450°C. When 50% of CO was added to the CO₂ methanation reaction, the CO₂ conversion rate was increased by about 5%. This is considered to be due to the atmosphere in which the CO reaction can occur without the process of converting to CH₄ after forming carbon and CO as intermediates in terms of the CO₂ mechanism on the catalyst surface.

Key words : Power to gas(P2G), Biogas(바이오가스), CO₂ methanation(CO₂ 메탄화), Carbon dioxide(이산화탄소), Ni catalysts(Ni촉매), CO₂ hydrogenation (CO₂ 수소화)

1. 서론

세계 경제의 급속한 발전과 함께 에너지 위기와 환경오염이 점점 더 심각해지고 있습니다. 많은 화석 연료의 소비로 인해 2020년 총 CO₂ 배출량은 10.3 Gt에 달해 2050년 지구의 온도가 6°C 상승할 것으로 예측되어 파리기후협약에서 1.5°C 이하로 낮추기로 결의하여 전 세계적으로 2050 탄소중립 선언에 이르게 되었다. 대기 중 CO₂의 양을 제어하고 줄이는 방법으로는 화석연료를 수소에너지로 대체하거나 carbon capture utilization & storage (CCUS)기술에 의해 CO₂를 감소하는 방법이 있다¹⁻³⁾. CCUS 기술 중에서 화학적 전환이 가장 편리하고 효과적인 방법으로 간주되고 있다⁴⁾. 연료의 탄소원으로부터 발생하는 CO₂를 촉매상에서 연료로 전환하여 재활용함으로써 탄소중립을 이룰 수 있다⁵⁾. 이러한 CO₂ 메탄화 기술은 잠재적인 상업적 응용과 함께 학문적으로 관심이 높은 중요한 촉매공정이다. 생성물로서 C₂+ 탄화수소와의 반응과 비교할 때, CO₂ 메탄화는 반응 온도 및 압력이 상대적으로 낮고 천연 가스 생산을 합성 가스로 대체하는 것과 같이 광범위하게 응용된다. CO₂ 메탄화 반응은 CO₂를 부가가치가 높은 CH₄로 변환하여 환경오염을 줄이는 목표를 달성하며, 이는 발열량이 높은 일종의 청정에너지이며 에너지 부족 문제를 완화할 수 있다. 따라서 CO₂ 메탄화 공정은 현재 CO₂ 배출 제어를 위한 가장 효과적인 경로 중 하나로 간주되고 있다^{6,7)}.

최근 촉매개발 연구는 보통 니켈을 기반으로 다양한 종류와 조성을 첨가한 다성분계 촉매를 이용하여 촉매 활성온도를 낮추어 CO의 전환율을 높이고, 고온고압에서 내구성이 우수한 촉매를 개발하는 방향으로 진행되고 있다. 루테튬(Ru)은 CO, CO₂ 또는 혼합물의 메탄화에 가장 활성인 금속으로 알려져 있다. Ru는 2015년 Ni(질량 기준)보다 약 120배 비싸지만⁸⁾ 산업 규모의 합성천연가스 생산에는 사용되지 않는다. 그램당 가격을 무시하고 루테튬은 특히 저온에서 선택되는 촉매이다⁹⁾. 니켈(Ni) 촉매는 Mills와 Steffgen에 의해 나타난 활성 순서에 따라 니켈은 가장 선택

적인 메탄화 촉매이다. 이 때문에 니켈은 여전히 높은 활성과 비교적 저렴한 가격을 가지고 있기 때문에 상업용 메탄화 응용 분야에 가장 일반적으로 적용되는 활성 금속이다. 코발트(Co) 촉매는 니켈과 유사한 메탄화 활성을 나타내지만 코발트가 더 비싸다. 따라서 상업적 용도로 널리 사용되지 않는다¹⁰⁾. 철(Fe) 촉매는 반응성이 높지만 메탄에 대한 선택성은 매우 낮은 것으로 알려져 있다. 따라서 암모니아 합성이나 Fischer-Tropsch 공정¹¹⁻¹³⁾에서 더 자주 사용된다.

활성 금속이 메탄화 촉매의 활성에 영향을 미칠 뿐만 아니라 높은 선택성과 활성을 보장하는 촉매를 얻기 위해 지지체, 촉진제 및 제조 조건이 중요하다¹⁴⁾. 메탄화 촉매의 지지체는 표면적이 큰 Al₂O₃, SiO₂ 또는 TiO₂ 중에서 Al₂O₃가 가장 자주 사용된다¹⁵⁾. 촉매를 개선하는 촉진제 MgO는 Ni/Al₂O₃ 촉매의 탄소 저항성과 열적 안정성¹⁶⁾을 증가시킬 수 있다. 코발트 촉진제는 몰리브덴 촉매의 표면 구조를 수정하여 황 저항성 메탄화에 대한 촉매 활성을 향상시킬 수 있다¹⁷⁾. La₂O₃는 Ni 분산 및 H₂ 흡수를 증가시켜 Ni/Al₂O₃ 촉매의 활성을 증가시키는 것으로 밝혀졌다¹⁸⁾. V₂O₃는 니켈 촉매의 활성, 열 안정성 및 코크스 저항성을 향상시킨다¹⁹⁾. CeO₂로 도핑된 Ni/Al₂O₃ 촉매는 촉진되지 않은 촉매보다 더 높은 환원성과 장기적 안정성에 도달한다²⁰⁾. 그러나 판촉 효과가 항상 긍정적인 것은 아니다. 예를 들어, 갈륨은 고급 탄화수소에 대한 Ni 촉매의 선택성을 증가시킬 수 있으며²¹⁾, 이는 확실히 메탄 생산 공장에 바람직하지 않은 영향이다.

합성 천연가스 촉매는 니켈계열의 촉매들이 상용화되어 있으며, 대표적인 회사들로서는 덴마크의 Haldor-Topsoe, 독일의 BASF, 영국 Johnson & Metthey, 독일의 Sud-Chemie 등이 있다. Haldor-Topsoe에서는 니켈계 합성촉매에서 하나는 촉매의 저온활성이 높아 최저 운전온도 190°C에서도 활성을 보이는 것으로 알려져 있고, 또 다른 촉매는 고온 안정성이 우수한 것이 특징으로 250-750°C의 운전 온도에서 내구성이 뛰어나며, 4만 시간 이상에서도 안정성이 유지

되는 것으로 보인다고 한다. BASF에서 개발된 합성 촉매는 니켈/알루미나를 기반으로 하여 귀금속계 금속을 혼합하여 반응성능 및 기계적 내구성이 우수하다고 한다. 한편, Sud-Chemie는 올레핀 합성공정에서 사용되어온 저온에서 사용되는 저농도 CO를 이용한 메탄 합성 촉매를 바탕으로 고온에서도 적용이 가능한 메탄 합성촉매를 개발하여 260°C 이상의 온도에서 활성을 나타내며, 850°C 이상의 고온에서도 내구성을 가지며 촉매의 수명이 5년 이상으로 평가하고 있다.

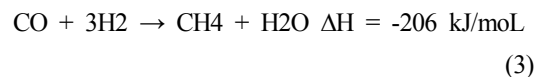
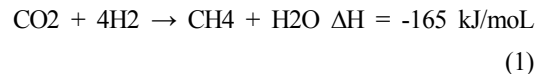
본 연구는 40 wt% Ni-Mg-Al 촉매와 상용 촉매로 바이오가스의 CO₂를 수소와 반응하여 CH₄를 제조하는 실험연구이다. 40% Ni 촉매와 상용 촉매의 H₂-temperature programmed reduction (H₂-TPR), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) 기기를 통하여 촉매 특성을 분석하였으며, 바이오가스의 반응조건인 환원온도, 반응온도, 공간속도, H₂/CO₂ 비율, 그리고 CO 양의 변화하여 CO₂ 전환율과 CH₄ 선택도에 미치는 영향을 분석하고, 40% Ni 촉매와 상용촉매의 활성도를 비교분석하였다.

2. 실험 방법 및 분석

2.1 이론

1902년 Sabatier의 CO₂의 메탄화 공정은 태양 에너지로부터 지속가능한 수소에너지와 바이오매스로부터 높은 CO₂ 전환율과 높은 CH₄ 선택성을 가진 메탄으로 전환할 수 있는 고압과 저온 공정이다^{2,22,23}. 또한 CO₂ 메탄화 반응은 발열 특성으로 인해 많은 양의 열 방출(-165 kJ/mol)되어서 반응 온도가 627°C 보다 높을 때 CO₂ 전환율과 CH₄ 선택성이 낮아진다. Gibbs 자유 에너지의 변화도 >0이 되어서 역반응이 일어나서 CH₄이 H₂O와 반응하여 CO₂를 형성한다²⁴. 이론적인 높은 CO₂ 전환율과 CH₄ 선택성을 얻기 위해서는 전체 반응 과정을 저온에서 수행하는 것이 바람직하다^{25,26}. 높은 저온 촉매 활성을 달성하기 위해서는 고효율 촉매를 사용하는 것이 매우 필

요하다. 일반적으로 메탄화 반응에서 CO₂의 성능은 두 단계로 나눌 수 있다. 첫 번째 단계는 CO₂가 촉매와 반응하여 탄소질 중간체를 형성하는 것이고 다음 단계는 촉매 표면의 탄소질 중간체가 수소 종과 반응하여 메탄을 형성하는 단계이다. CO₂ 메탄화 반응에 의해 생성된 중간체에 대해서는 다양한 해석이 있다²⁷. 일부 연구자들은 CO가 메탄화의 중간체일 가능성이 가장 높다고 믿고²⁸ CO₂는 촉매 표면에서 흡수되어 해리되어 CO를 형성하고, CO는 C와 O 중으로 해리된 다음 C가 수소화되어 CH₄를 생성한다^{29,30}. CO₂ 메탄화 반응은 식 (1)-(3)의 반응이 일어나고, reverse water gas shift (RWGS) 반응으로 CO가 생성되며 CO 메탄화 반응에 의해 CH₄으로 전환이 일어난다³¹.



CO₂ 메탄화의 반응에서 메탄생성을 위한 H₂/CO₂의 몰비는 4로 하고, 반응온도는 250°C 이상에서 반응이 일어난다. RWGS 반응의 경우 흡열반응이지만 생성엔탈피값이 작으며 350°C 이상의 온도에서는 메탄화 반응보다 RWGS 반응이 우세하게 일어난다. CO 메탄화 반응은 발열반응으로 큰 생성엔탈피를 나타내고 있어 전 CO₂ 메탄화 반응이 발열반응이므로 고온에서의 반응의 활성이 유리하지 않다. 따라서 CO₂ 메탄화 반응은 저온에서 높은 촉매 활성을 갖는 촉매를 사용하는 것이 바람직하다.

메탄화 촉매로 비교적 저렴한 비용과 저온에서 높은 활성을 나타내는 Ni 기반 촉매가 주로 사용된다. 담체의 종류에 따라 다공성 구조, Ni금속과의 결합력 등에 의해 Ni 활성점의 분산도가 달라지며 반응 활성이 다르게 나타난다. 또한 높은 온도나 장기간 사용으로 발생할 수 있는 Ni 입자의 소결을 억제하고 CO₂의 해리 및 흡착을 촉진하여 CO₂ 메탄화 활성에

영향을 미친다. 담체로 가장 많이 사용되는 물질은 Al_2O_3 로 비용이 저렴하고 비표면적이 큰 다공성 담체로 촉매표면에 Ni이 균일하게 분산되도록 한다³²⁾.

메탄화 반응은 촉매에 CO_2 가 흡착되고, 금속 활성사이트에 의해 분리된 H_2 원자와 CO 가 결합하면서 CH_4 이 생성된다. 메탄화 촉매의 활성화를 위해 H_2 를 이용하여 고온에서 환원시키면, 촉매의 표면의 산소가 빠져나가고 공극이 발생한다. 이 표면에서 CO_2 를 흡수하여 CO 로 분리되며, Ni금속 역시 H_2 에 의해 활성화 되어 Ni금속표면에서 H_2 와 CO 가 CH_4 으로 합성되는 반응이 일어나게 된다. CO_2 메탄화의 높은 활성을 위해 금속산화물이 조촉매로 이용되기도 한다. 금속 산화물은 Al_2O_3 와 NiO 사이의 강한 결합력을 약화시켜 촉매 환원이 더욱 쉽게 진행되고, 비활성물질은 $NiAl_2O_4$ 의 생성을 억제한다.

2.2 촉매 제조 및 실험

본 연구에서 사용한 촉매는 높은 촉매 활성과 CH_4 선택도를 지닌 Ni 금속을 기반으로 Ni-Mg-Al 촉매를 Fig. 1과 같이 제조하였다. 촉매 제조는 $Ni(NO_3)_2 \cdot$

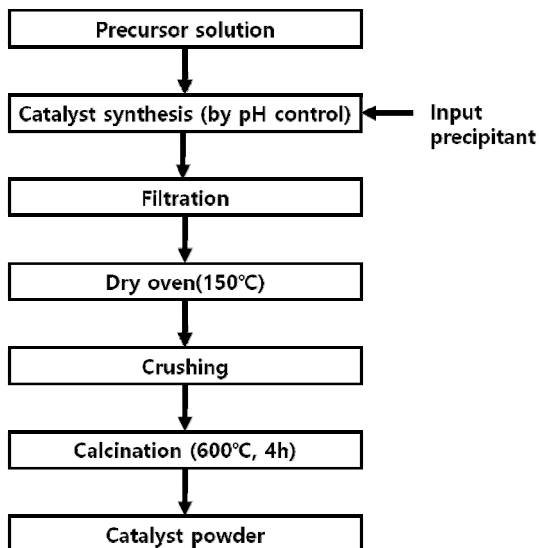


Fig. 1. Block diagram for synthesis process of 40 wt% Ni-catalyst for CO_2 and CO methanation

$6H_2O$ 수용액, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 수용액과 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 수용액을 $60^\circ C$ 에서 Ni 성분이 40 wt%가 되도록 일정한 비율로 혼합교반하고, 일정한 pH를 유지하면서 침전제를 넣어 약 1시간 교반하여 침전물을 얻었다. 침전된 촉매 전구체가 약 pH 7.0가 되도록 증류수의 세척과 필터 프레스의 여과를 반복하였다. 이렇게 제조된 촉매 전구체는 $150^\circ C$ oven에서 12시간 동안 건조하고, 공기 분위기 $600^\circ C$ 에서 4시간 동안 열처리 과정을 거쳐 40 wt% Ni-Mg-Al 촉매를 제조하였다. 모든 촉매는 반응하기 전 H_2 20%, N_2 80%로 총 100 mL/min으로 가스를 흘리면서 2시간 동안 환원온도까지 승온시킨 후 4시간 동안 온도를 유지하여 촉매를 환원시켰다. Ni-Mg-Al 촉매의 환원 온도를 $450-700^\circ C$ 변화하였을 때 촉매의 환원온도가 증가할수록 CO_2 전환율이 크게 증가하다가 $600-700^\circ C$ 에서는 CO_2 전환율이 큰 차이가 없는 것으로 보고되었다³³⁾. 따라서 본 연구에서 반응에 이용한 촉매의 환원온도는 $700^\circ C$ 로 처리하여 활성시험을 수행하였다. 비교 촉매로서 상용(commercial) 촉매는 $400^\circ C$ 에서 환원처리하여 사용하였다.

본 연구에서 사용한 반응장치는 Fig. 2와 같이 플러그 흐름반응기이며, 반응기 내 실험용 40 wt% Ni-Mg-Al 촉매를 충전하여 정상상태에서 등온실험을 수행하였다. 촉매 층에 0.5 g 촉매를 반응기의 하단에 충전하였고 이때 촉매 층을 지지하기 위해 메쉬(mesh)망을

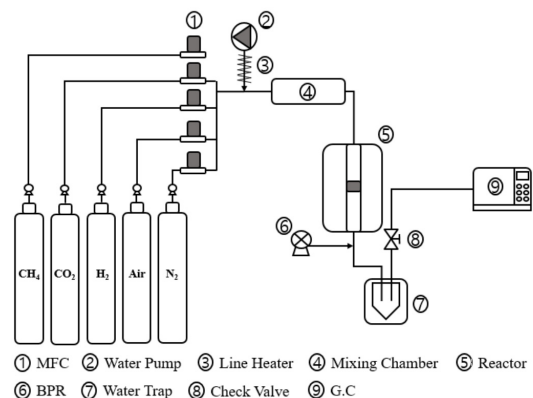


Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus for CO_2 methanation

설치하여 사용하였다. 반응기 후단에서는 반응 후 생성되는 물을 water trap으로 제거하고 가스가 역류하는 것을 방지하기 위해 check valve를 설치했다. 반응기에서 생성물들은 분석기기인 G.C (YL Instrument 6500) system으로 분석하였으며, 분석에 사용된 컬럼은 SS COL 10 FT 1/8 PORAPACK N (Model: 13052-U) 과 phase none, Matrix 45/60 Molecular Sieve 13X 를 사용했다. 수소, 메탄, 일산화탄소는 thermal conductivity detector (TCD)로 분석했으며, 이산화탄소는 flame ionization detector (FID)로 분석하였다. G.C oven 온도를 35°C에서 0-6분간 유지한 후 15°C/min의 승온 속도로 약 170°C까지 온도를 올리면서 분석했다. FID는 수소 35 mL/min 산소 300 mL/min을 주입하여 온도 250°C에서 분석하였으며, TCD는 수소 35 mL/min, Ar 20 mL/min을 주입하여 150°C에서 분석하였다.

반응에 사용된 가스는 바이오가스의 조성으로 모델가스를 만들어 사용하였다. 실험조건으로 반응가스의 유량은 250 mL/min에서 반응온도 350°C, Gas hourly space velocity (GHSV) 30,000/h, H2/CO2 mole ratio 4를 기본으로 하여 Table 1과 같은 실험 변수를 변화하면서 실험을 하였다. Table 1에서 보는 것과 같이 반응온도를 200-450°C에서 실험하였으며, H2/CO2의 비를 3.0-5.0, 공간속도를 10,000-50,000/hr으로 변화시켜 CO2/H2 전환율 영향을 확인하였다. mole ratio는 N2를 balance 가스로 하여 맞추었으며, 바이오가스 조성이 미치는 영향을 알기 위해 바이오 가스 CH4 농도 40, 50, 65%으로 변화시키면서 CO2

전환율과 CH4 선택도를 확인하였다. 바이오 합성가스의 메탄화를 위한 CO 메탄화 반응 실험, 미반응 CO가 존재하는 반응가스로부터 메탄을 생산하기 위한 CO와 CO2혼합가스의 메탄화 반응을 수행하여 CO2 전환율에 미치는 영향을 확인하였다. 동일한 조건에서 40 wt% Ni-Mg-Al 촉매와 상용촉매를 반응실험을 실시하였다.

Equation (1)-(5)와 같은 방법으로 CO2 전환율 (= X_{CO2}, %), H2 전환율(= X_{H2}, %), CH4의 selectivity (= S_{CH4}, %), productivity (= P_{CH4}, %) and Product(= Y_{CH4}, mole)를 계산하였다.

$$X_{CO2}(\%) = \frac{CO_{2,i} - CO_{2,o}}{CO_{2,i}} \times 100 \dots\dots\dots(1)$$

$$S_{CH4}(\%) = \frac{CH_4}{CH_4 + CO} \times 100 \dots\dots\dots(2)$$

$$X_{CO}(\%) = \frac{CO_i - CO_o}{CO} \times 100 \dots\dots\dots(3)$$

3. 촉매특성분석

3.1 H2-TPR 분석

다른 많은 촉매 공정(예: fischer-tropsch-synthesis)과 달리 니켈 기반 메탄화 촉매는 적용하기 전에 메탄화 촉매를 환원해야 한다. 니켈 기반 메탄화 촉매의 환원은 일반적으로 300-600°C 범위의 온도에서 수소 분위기에서 실시하며, 환원 과정은 촉매의 활성

Table 1. Experimental condition for methanation reaction

CO2 methanation		CO methanation	
Variable	Condition	Variable	Condition
Reaction temperature (°C)	200-450	Reaction temperature (°C)	200-400
Pressure (bar)	1	Pressure (bar)	1
GHSV (/hr)	10,000-50,000	GHSV (/hr)	30,000
H2/CO2 ratio	3, 3.5, 4, 4.5, 5	H2/CO2 ratio	3
N2 (vol%)	Balance	N2 (vol%)	Balance
CH4 in Biogas (vol%)	40, 50, 65%	CO2	50%

에 상당한 영향을 미칩니다. 환원 조건에서 메탄화 촉매의 거동에 대한 자세한 정보는 temperature programming reduction (TPR) 측정을 통해 얻을 수 있습니다. Ni/Al₂O₃ 촉매의 TPR-profile은 상당한 H₂ 소비가 있는 온도 영역은 주요 환원 프로세스가 발생하는 영역이다. Profile의 각 최대값은 특정 온도에서 환원되는 촉매 성분에 관련될 수 있다. 메탄화 반응에서 활성 성분을 고려하면 TPR profile은 최적의 활성화 조건에 대한 중요한 정보를 제공할 수 있다. 본 연구에서는 auto chem II 2920의 장치로 600°C에서 calcination한 40 wt% Ni-Mg-Al 촉매의 H₂-TPR profile 분석하여 Fig. 3에 나타냈으며, Fig. 3(a)에서 보듯이 40 wt% Ni 촉매는 저온(200°C 이하) 부근과 고

온(700°C) 부근에서 피크 2개가 보이는 반면, 상용 촉매는 약 250°C 저온 부근에서만 나타났다. 이 결과를 바탕으로 40 wt% Ni-Mg-Al 촉매의 환원은 700°C, 상용촉매의 환원온도는 400°C에서 실시하여 Fig. 3(b)에 나타냈다. 두 개의 환원 촉매의 H₂-TPR profile은 150-180°C 부근에서 단일 피크로 나타내는데, 이는 반응기 안에서 완전히 환원된 것으로 생각되며, 환원한 촉매는 환원 전 촉매의 피크보다 작게 나타났다.

3.3 XRD (x-ray diffraction)분석

촉매의 성분 분석하기 위해 XRD 장치를 사용하여 측정하였다. 촉매 시료분말은 120°C에서 약 1시

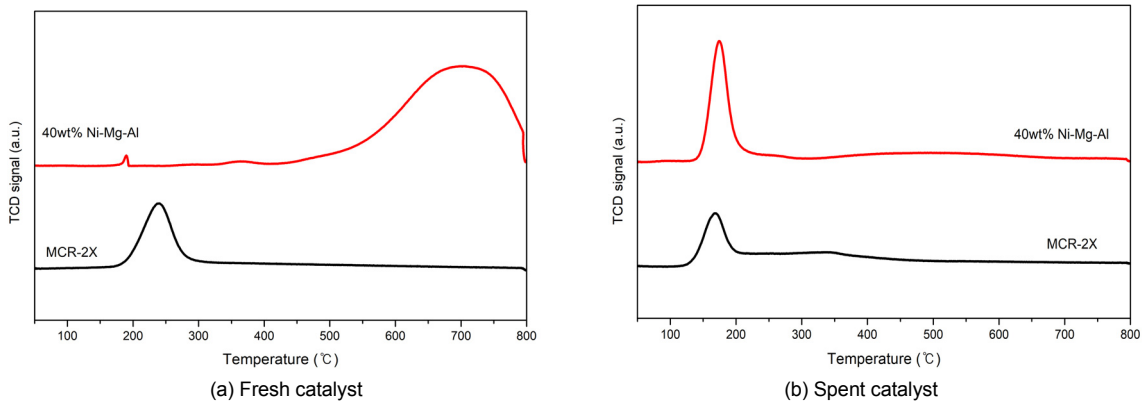


Fig. 3. H₂-TPR profile of (a) fresh catalyst (b) spent catalyst for 40 wt% Ni catalyst and commercial catalyst

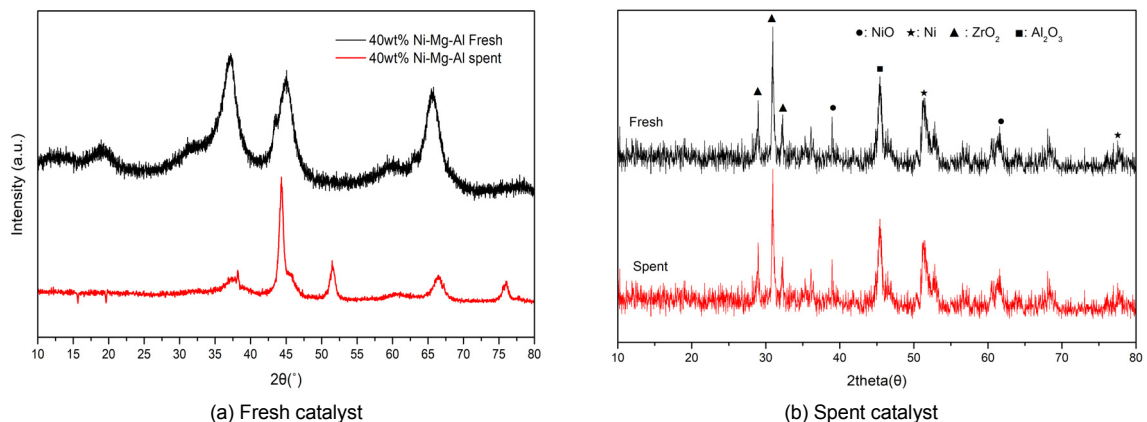


Fig. 4. XRD pattern of 40 wt% Ni catalyst and commercial catalyst for (a) 40 wt% Ni fresh & spent and (b) commercial fresh & spent

간 동안 전처리를 하여 수분을 제거시켜 촉매의 결정을 분석하였다. Cu-K α radiation을 이용하여 시료 축을 고정하고 30 mA, 30 kV 출력으로 2 θ 값 10-80° 범위에서 측정하였다. 반응 전, 후에 따른 촉매 지지체 및 니켈 촉매를 XRD 기기로 분석하였다.

촉매 성분의 분석결과로부터 37.3°, 43.3°, 62.9°, 75.4°의 2 θ 회절 피크는 NiO상과 관련되어 있고, Ni 금속은 44.55°, 51.85°, 76.3°의 2 θ 값이 관련되어 있다. MgO는 2 θ 값이 45.86°, 66.91°와 관련되며, 2 θ 값이 37.4°, 46.07°, 66.9°에서의 회절피크는 알루미늄 상과 관련 있다. 40 wt% Ni-Mg-Al 촉매와 상용촉매를 환원 전후의 XRD를 분석하여 Fig. 4에 나타냈다. 그림에서 보듯이 40 wt% Ni 촉매의 reduction 전인 fresh 촉매 Fig. 4(a)에서는 Ni 금속 피크는 보이지 않고 NiO peak만 나타난 반면, reduction하여 반응한

spent 촉매 Fig. 4(b)에서는 Ni 금속함량이 나타났으며, Ni 금속함량이 많을수록 Ni 금속의 2 θ 51.85°와 76.3°에서 더 크고 뚜렷하게 나타난 것을 확인할 수 있다¹⁸⁾. Commercial 촉매의 ZrO₂는 28.5, 30.5, 31.5°에서 나타나며, commercial 촉매의 반응 전후의 피크 변화가 거의 없었다.

3.4 XPS (x-ray photoelectron spectroscopy)

Thermo Scientific사 (K-Alpha plus 모델) XPS를 사용하여 binding energy 측정으로부터 촉매의 산화 상태를 확인하였다. 촉매 시료는 전처리 없이 진공상태에서 Al-K α radiation에 의해 fresh 촉매와 반응 후의 spent 촉매의 B.E를 측정하여 Fig. 5에 나타냈다. Ni 산화상태는 XPS Ni2p3/2의 binding energy (BE)로부터

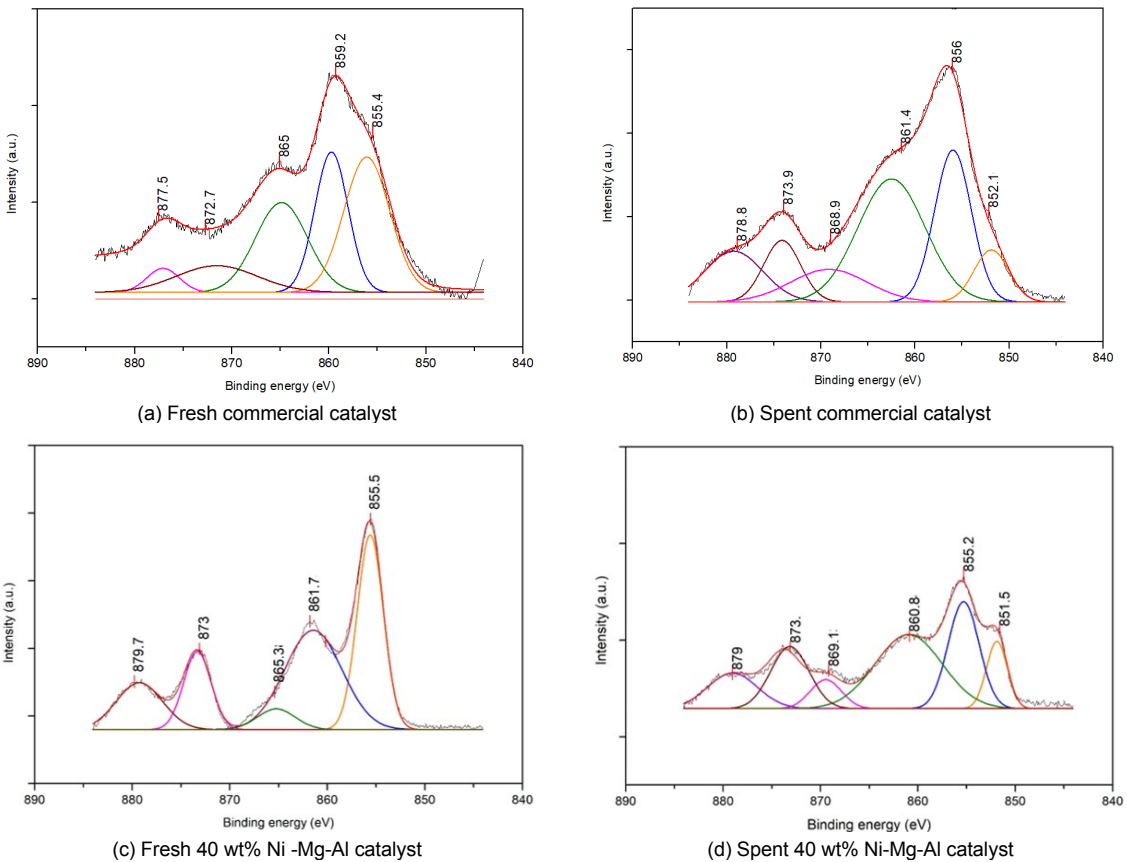


Fig. 5. XPS patterns of 40 wt% Ni catalyst & MCR-2X catalyst

결정할 수 있다. NiO의 Ni2p3/2의 BE는 855-856 eV 이고, Ni metal의 Ni2p3/2의 BE는 852.3-852.6 eV이다. 그림에서 보듯이 fresh 촉매는 854.9 and 855.7 eV 에 나타났듯이 NiO (peaks at 853.4 and 855.3)과 낮은 양의 Ni(OH)2로 이루어졌다. 반응 후 촉매는 NiO와 Na(OH)2 이외에 852 eV 부근에 Ni 금속이 나타났다. 또한 Ni과 Mg에 대한 binding energy가 앞으로 당겨짐과 함께 높기도 낮아진 것으로 나타났다. 이는 반응 후 촉매의 성분인 Ni 금속과 담체 사이의 상호작용이 약해져 낮은 binding energy로 이동된 것으로 판단된다.

4. 결과 및 고찰

4.1 Reduction 온도에 따른 영향

40 wt% Ni-Mg-Al 촉매는 450°C와 700°C, 상용촉매는 400와 500°C에서 환원하여 반응온도 350°C에서의 CO2 전환율을 Table 2에 나타냈다. Table 2에서 보듯이 40 wt% Ni-Mg-Al 촉매의 CO2 전환율은 700°C 환원온도에서 72.1%로 약 18% 증가한 반면, 상용촉매는 500°C 환원온도에서 38.7%로 약간 1%의 미미한 증가를 나타냈다. 이는 Fig. 3의 H2-TPR 분석에서 40 wt% Ni-Mg-Al 촉매의 최대 H2 소비가 있는 온도 영역이 650-720°C, 상용촉매의 경우는 250°C 부근에서 일어난 것에 기인된다. 따라서 40 wt% Ni-Mg-Al촉매의 환원온도는 700°C, 상용촉매는 400°C로 하여 다양한 조건에서 활성실험을 수행하였다.

4.2 반응온도의 영향

Ni 기반 촉매의 활성에서 반응 온도는 지배적인 요인으로 CO2 화학 결합의 해리보다 더 높은 활성화

에너지를 필요로 하기 때문에 저온에서 낮은 CO2 전환율을 나타낸다. 반응온도가 증가함에 따라 CO2 분자는 원하는 활성화 에너지를 얻을 수 있고 반응성이 향상된다. 300-400°C 부근에서 최대 CO2 전환율과 CH4 선택성을 나타내지만, 반응 온도를 더 높이면 촉매 활성화와 CH4 선택도가 감소한다. Benjamin 등³⁴⁾은 열역학적 관점에서 볼 때 CO2 메탄화 공정의 고온 및 발열 특성은 열역학적 평형 및 촉매 비활성화에 영향을 미친다. 고온은 역수성 가스 전환 반응을 촉진하고 CO2 메탄화 반응을 방해한다. GHSV 30,000/h, H2/CO2 mole ratio 4에서 반응온도에 따른 CO2 전환율과 CH4 선택도를 Fig. 6에 나타냈다. 그림에서 보는 바와 같이 온도가 증가할수록 CO2 전환율이 증가하고, 400°C에서 가장 높은 전환율을 보이거나, CH4 선택도와 수율의 경우 비슷한 값을 나타내고 있다. 이러한 경향은 350°C 이상에서 메탄화 반응이 억제되고 RWGS 반응이 증가하여 CO2가 CO로 전환반응이 되기 때문인 것으로 사료된다. Mohammad 등³⁵⁾의 연구에서도 400°C에서 RWGS 반응이 증가함에 따라 CO 농도가 증가하고, 메탄선택도가 감소함

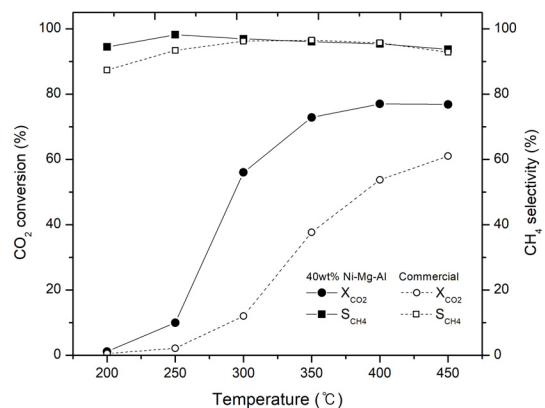


Fig. 6. Effect of reaction temperature on CO2 conversion for 40 wt% Ni catalyst & MCR-2X catalyst

Table 2. CO2 conversion at 350°C for 40 wt% Ni catalyst & MCR-2X catalyst

Ni catalyst	Commercial		40 wt% Ni-Mg-Al	
Reduction temperature (°C)	400	500	450	700
CO2 conversion (%)	37.6	38.7	54.2	72.1

을 보고하였다. 또한 Jia 등³⁶⁾의 연구에서 온도가 증가함에 따라 350°C에서 최대 CO2 전환율과 CH4 수율이 최대로 나타났으며, 온도가 증가함에 따라 CO2 전환율은 열역학적 평형의 한계로 인해 감소하였다 고 보고되었다.

4.3 H2/CO2 비율의 영향

40 wt% Ni 촉매와 상용촉매로 공간속도 30,000/h에서 H2/CO2 몰비 동일한 공간속도와 CO2 15 vol% 조건에서 H2/CO2 mole ratio를 3.5, 4, 4.5, 5로 변화하여 수소 농도를 증가시킬 때 CO2 전환율과 CH4 선택도에 미치는 영향을 Fig. 7에 나타냈다. 40 wt% Ni 촉매는 H2/CO2 mole ratio를 3.5, 4, 4.5, 5로 증가함에 따라서 CO2 전환율이 8-9%로 증가했으며³⁷⁾, 반면 상용촉매는 11-12% 증가한 것으로 나타났으며, CH4 선택도는 미미한 변화로 나타났다. H2양 증가는 CO2와의 반응기회 증가로 인해 전환율이 높아진 반면 CH4 선택도는 약 97%로 일정하게 유지되었다.

4.4 GHSV의 영향

40 wt% Ni 촉매와 상용촉매로 반응온도 350°C와 H2/CO2 몰비 4에서 바이오가스의 공간속도를 10,000에서 50,000로 증가시킬 때 CO2 전환율과 CH4 선택

도에 미치는 영향을 Fig. 8에 나타냈다. 그림에서 보는 것 같이 공간속도가 증가함에 따라 Ni 촉매의 CO2 전환율은 약 11%, 상용촉매의 경우는 약 8% 감소하며, CH4 선택도는 약간 낮아지는 일반적인 경향으로 나타났다. 이는 공간속도가 증가함에 따라 반응물인 CO2와 H2가 촉매와의 접촉 시간이 짧아지기 때문에 CO2 전환율과 CH4 선택도가 감소하는 것으로 사료된다.

4.5 바이오가스 내 CH4 농도의 영향

40 wt% Ni 촉매와 상용촉매로 공간속도 30,000/h과 H2/CO2 몰비 4에서 바이오가스의 CH4 농도가 40, 50, 65%로 증가시킬 때 CO2 전환율과 CH4 선택도에 미치는 영향을 Fig. 9에 나타냈다. 40 wt% Ni 촉매는 바이오가스의 CH4 농도가 40, 50, 65%로 증가함에 따라서 CO2 전환율이 10-11%로 감소하며³⁶⁾, 반면 상용촉매는 2-3% 증가하는 것으로 나타났으며, CH4 선택도는 거의 변화가 없는 것으로 나타났다. 이러한 CO2 전환율 감소는 르샤틀리에 원리에 의해 반응물 중에 생성물인 CH4이 존재할 때 평형에 도달하면 더 이상 CO2가 CH4으로 전환되지 않기 때문으로 반응물 중 CH4양이 증가할수록 생산물의 CH4 양이 감소하는 것으로 판단된다. 이러한 결과는 Jürgensen 등³⁷⁾의 시뮬레이션 연구에서도 초기 메탄농도가 증

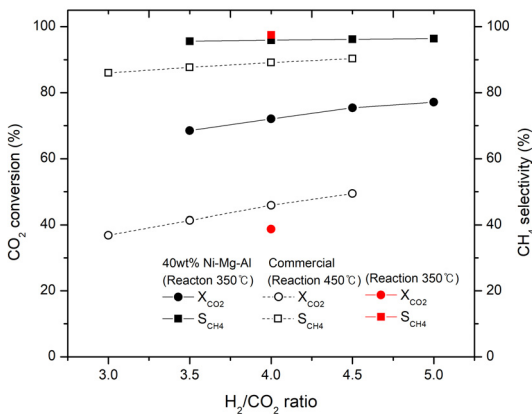


Fig. 7. Effect of H2/CO2 ratio on CO2 conversion and CH4 selectivity for 40 wt% Ni catalyst & MCR-2X catalyst

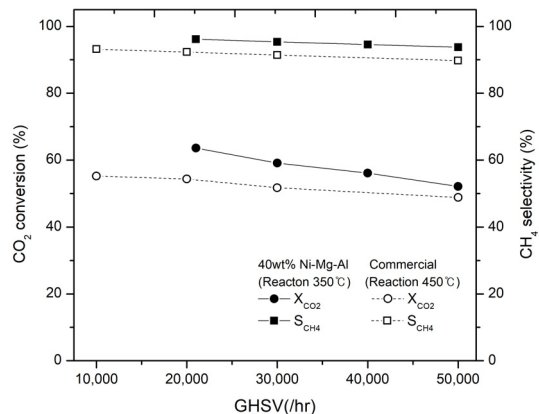


Fig. 8. Effect of GHSV on CO2 conversion and CH4 selectivity for 40 wt% Ni catalyst & MCR-2X catalyst

가함에 따라 CO2 전환율이 감소되는 것으로 보고 되었다.

4.6 CO 혼합시 반응의 영향

40 wt% Ni 촉매로 공간속도 30,000/h 조건에서 CO/CO2의 몰비 1로 일정하게 하고, 수소 농도는 이론적 화학양론비로 혼합(CO:CO2:H2 = 1:1:7)하여 CO2 전환율과 CH4 선택도에 미치는 영향을 Fig. 10에 나타냈다. 앞서 실험한 CO2 메탄화 반응과 비교하였을 때, CO 혼합시 CO2 전환율이 약 5% 증가하는 것으로 나타났다. 촉매 표면에서의 CO2 mechanism은 중간체로 carbon과 CO로 형성한 후 CH4으로 전환하는 과정 없이 반응할 수 있는 분위기로 인한 것으로 판단된다. 이는 Vlasenko 등³⁸⁾의 연구보고서에서도 CO와 CO2 혼합물에서 CO2는 CO의 메탄화에 영향을 미치지 않는 반면, CO는 CO2의 메탄화에 영향을 미친다고 보고하였다. Gao 등³⁹⁾의 연구에서는 CO와 CO2를 혼합한 시뮬레이션 조건에서는 탄소 침착이 관찰되지 않았으며, 이는 CO2 메탄화에서 생성된 물이 위에서 관찰 한 CO2 메탄화 뿐만 아니라 CO 메탄화에서도 탄소 형성을 억제했을 수 있음을 보고하였다.

4. 결론

본 연구는 바이오가스 중의 CO2를 활용하여 CH4를 합성하는 메탄화 실험 연구로서 40% Ni 촉매와 상용 촉매의 H2-TPR, XRD, XPS 기기를 통하여 촉매 특성을 분석하였으며, 40% Ni 촉매와 상용 촉매 상에서 환원온도, 반응온도, H2/CO2 ratio, 공간속도, 반응가스 중의 CH4 함량, CO의 영향 실험을 수행하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 환원반응 전후에서 XRD와 H2-TPD의 Ni 금속 피크의 차이가 40 wt% 촉매는 큰 차이를 나타낸 반면, 상용촉매는 거의 차이가 없으며, CO2 전환율의 활성실험에서도 환원정도에 따라 40 wt% Ni 촉매의 CO2 전환율이 환원온도 450°C에 비해 700°C에서 72.1%로 약 18% 증가한 반면 상용촉매는 환원온도 450°C에 비해 500°C에서 38.7%로 약간 1%의 미미한 증가를 나타냈다.

2) 반응온도에 따른 CO2 전환율과 CH4 선택도는 40 wt% 촉매의 경우 반응온도 400°C 부근에서 CO2 전환율이 최대 약 77%로 가장 높다가 감소하는 것은 약 400°C 이상에서 역수성가스반응(reverse water gas shift reaction, RWGS)에 의해 CH4 생성물은 줄어들고, CO 생성물이 증가되는 것으로 사료된다. 한편 상용촉매는 450°C에서 CO2 전환율이 최대 60%로 나타났다.

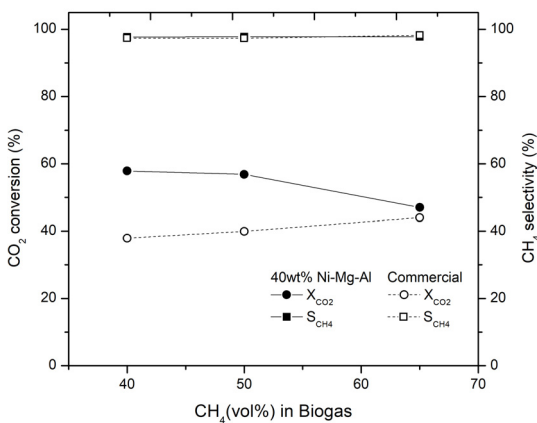


Fig. 9. Effect of CH4 concentration on CO2 conversion and CH4 selectivity for 40 wt% Ni catalyst & MCR-2X catalyst

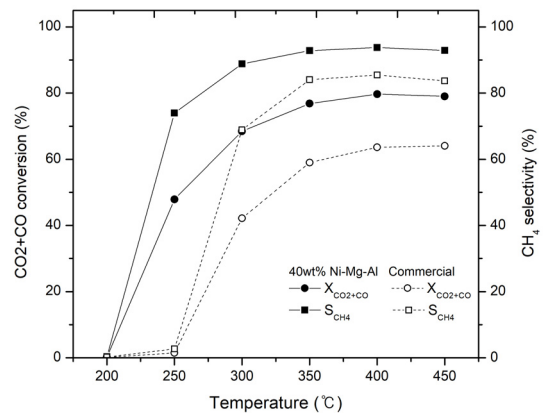


Fig. 10. Effect of CO component on CO + CO2 conversion and CH4 selectivity for 40 wt% Ni catalyst & MCR-2X catalyst

3) H₂/CO₂ ratio 3-5로 증가하면 CO₂ 전환율이 8-12% 증가하며, 공간속도 10,000-50,000으로 증가하면 8-11% 감소하고, 바이오가스의 CH₄ 농도가 40, 50, 65%로 증가하면 CO₂ 전환율이 10-11%로 감소하는 일반적인 경향을 나타낸 반면 상용촉매는 2-3% 증가하는 것으로 나타났다.

4) CO 50%를 넣어 CO₂ 메탄화 반응을 하면 CO₂ 전환율이 약 5% 증가하는 것으로 나타났다. 이는 촉매 표면의 CO₂ mechanism 측면에서 중간체로 carbon과 CO로 형성한 후 CH₄으로 전환하는 과정 없이 CO 반응이 일어날 수 있는 분위기로 인한 것으로 판단 된다.

Acknowledgments

This study was conducted with the support of the Korea institute of energy technology evaluation and planning (KETEP) and the Korean government (ministry of trade, industry and energy, 2021) (funding source No. 20213030040270, development and demonstration of hydrogen production process based on waste plastic non-oxidative pyrolysis). This study was conducted with the support of the basic science research capacity enhancement project through the Korea basic science institute (national research facilities and equipment center) grant funded by the ministry of education (2019R1A6C1010013).

References

- G. Wojciech, Z. Witold, S. Grzegorz, S. Andrzej, and K. Agnieszka, "Nickel catalysts supported on silica microspheres for CO₂ methanation", *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 272, 2018, pp. 79-91, doi: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.06.022>.
- Z. Guojie, L. Jiwei, X. Ying, and S. Yinghui, "A review of CH₄-CO₂ reforming to synthesis gasover Ni-based catalysts in recent years (2010-2017)", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 43, No. 32, 2018, pp. 15030-15054, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.06.091>.
- L. Wenhui, L. Yi, M. Minchen, D. Fanshu, L. Zhongmin, G. Xinwen, and S. Chunshan, "Organic acid-assisted preparation of highly dispersed Co/ZrO₂ catalysts with superior activity for CO₂ methanation", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 254, 2019, pp. 531-540, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.05.028>.
- B. Zhoufeng, M. C. Yi, Y. Yang, and K. Sibudjing, "Morphology dependence of catalytic properties of Ni/CeO₂ for CO₂ methanation: a kinetic and mechanism study", *Catalysis Today*, Vol. 347, 2020, pp. 31-38, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.04.067>.
- E. E. Benson, C. P. Kubiak, A. J. Sathrum, and J. M. Smieja, "Electrocatalytic and homogeneous approaches to conversion of CO₂ to liquid fuels" *Chem. Soc. Rev.* Vol. 38, 2009, pp. 89-99, doi: <https://doi.org/10.1039/B804323J>.
- S. Alfredo, F. Jose, A. Armando, and C. Juan, "Participation of surface bicarbonate, formate and methoxy species in the carbon dioxide methanation catalyzed by ZrO₂-supported Ni", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 218, 2017, pp. 611-620, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.06.063>.
- S. G. Edwin C. Narendraraj, V. K. Ivan, G. Aida, V. Enrique, S. Antonio, and N. Raveendran, "Highly efficient nickel-niobia composite catalysts for hydrogenation of CO₂ to methane", *Chemical Engineering Science*, Vol. 194, 2019, pp. 2-9, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.08.038>.
- "InfoMine: Mining Intelligence & Technology".
- J. B. Powell and S. H. Langer, "Low-temperature methanation and fischer-tropsch activity over supported ruthenium, nickel, and cobalt catalysts", *J Catal*, Vol. 94, 1985, pp. 556-569, doi: [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(85\)90222-2](https://doi.org/10.1016/0021-9517(85)90222-2).
- E. Kok, J. Scott, N. Cant and D. Trimm, "The impact of ruthenium, lanthanum and activation conditions on the methanation activity of alumina-supported cobalt catalysts" *Catal Today*, Vol. 164, No. 1, 2011, pp. 297-301, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.11.011>.
- G. H. Watson, "Methanation catalysts", IEA Coal Research, 1980.
- P. Gerard and A. Beenackers, "Kinetics and selectivity of fischer-tropsch synthesis: a literature review", *Catal Rev - Sci Eng*, Vol. 41, No. 3-4, 1999, pp. 255-318, doi: <https://doi.org/10.1081/CR-100101170>.
- G. Iglesias, C. de Vries, M. Claeys, and G. Schaub, "Chemical energy storage in gaseous hydrocarbons via iron Fischer-Tropsch synthesis from H₂/CO₂ -kinetics, selectivity and process considerations", *Catal Today*, Vol. 242, 2015, pp. 184-192, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.05.020>.
- G. Mills and F. Steffgen, "Catalytic methanation", *Catal Rev*, Vol. 8, No. 1, 1974, pp. 159-210, doi: <https://doi.org/10.1080/01614947408071860>.
- J. Gao, Q. Liu, F. Gu, B. Liu, Z. Zhong, and F. Su, "Recent advances in methanation catalysts for the production of syn-

- thetic natural gas”, *RSC Adv*, Vol. 29, 2015, pp. 22759–22776, doi: <https://doi.org/10.1039/C4RA16114A>.
16. M. Fan, K. Miao, J. Lin, H. Zhang, and D. Liao, “Mg–Al oxide supported Ni catalysts with enhanced stability for efficient synthetic natural gas from syngas”, *Appl Surf Sci*, Vol. 307, 2014, pp. 682–688, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.04.098>.
 17. B. Wang, Y. Yao, M. Jiang, Z. Li, X. Ma, S. Qin, and Q. Sun, “Effect of cobalt and its adding sequence on the catalytic performance of MoO₃/Al₂O₃ toward sulfur-resistant methanation”, *J Energy Chem*, Vol. 23, No. 1, 2014, pp. 35–42, doi: [https://doi.org/10.1016/S2095-4956\(14\)60115-7](https://doi.org/10.1016/S2095-4956(14)60115-7).
 18. H. Qin, C. Guo, Y. Wu, and J. Zhang, “Effect of La₂O₃ promoter on NiO/Al₂O₃ catalyst in CO methanation”, *Korean J Chem Eng*, Vol. 31, 2014, pp. 1168–1173, doi: <https://doi.org/10.1007/s11814-014-0013-7>.
 19. Q. Liu, F. Gu, X. Lu, Y. Liu, H. Li, Z. Zhong, G. Xu, and F. Su, “Enhanced catalytic performances of Ni/Al₂O₃ catalyst via addition of V₂O₃ for CO methanation” *Appl Catal A*, Vol. 488, 2014, pp. 37–47, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.09.028>.
 20. 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”, *J Nat Gas Chem*, 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).
 21. C. Campbell and D. Goodman, “A surface science investigation of the role of potassium promoters in nickel catalysts for CO hydrogenation”, *Surf Sci*, Vol. 123, 1982, pp. 413–426, doi: [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(82\)90337-5](https://doi.org/10.1016/0039-6028(82)90337-5).
 22. S. Xiong, X. Jinghua, L. Binglian, D. Hongmin, H. Baolin, and H. Yanqiang, “Catalytic carbon dioxide hydrogenation to methane: a review of recent studies”, *Journal of energy chemistry*, Vol. 25, No. 4, 2016, pp. 553–565, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2016.03.009>.
 23. C. Isabelle, B. Alain, C. Albin, T. Sébastien, and R. Anne-Cécile, “Carbon dioxide methanation kinetic model on a commercial Ni/Al₂O₃ catalyst”, *Journal of CO₂ Utilization*, Vol. 34, 2019, pp. 256–265, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.05.030>.
 24. H. Feiyang, T. Sai, L. Kun, C. Cheng-Meng, S. Fang-Yuan, Z. Jian, H. Zhang, W. Xuewen, F. Gang, and Z. Rongbin, “Reduced graphene oxide supported Ni–Ce catalysts for CO₂ methanation: the support and ceria promotion effects”, *Journal of CO₂ Utilization*, Vol. 34, 2019, pp. 676–687, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.08.020>.
 25. J. Haoxi, G. Qiang, W. Shutian, C. Yife, and Z. Minhua, “The synergistic effect of Pd NPs and UiO-66 for enhanced activity of carbon dioxide methanation”, *Journal of CO₂ Utilization*, Vol. 31, 2019, pp. 167–172, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.03.011>.
 26. O. Zhiliang, Q. Changlei, N. Juntian, Z. Lihui, and R. Jingyu, “A comprehensive DFT study of CO₂ catalytic conversion by H₂ over Pt-doped Ni catalysts”, *Journal of hydrogen energy*, Vol. 44, No. 2, 2019, pp. 819–834, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.11.008>.
 27. J. Y. Lim, J. McGregor, A. J. Sederman, and J. S. Dennis, “Kinetic studies of CO₂ methanation over a Ni/γ-Al₂O₃ catalyst using a batch reactor”, *Chemical Engineering Science*, Vol. 141, 2016, pp. 28–45, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2015.10.026>.
 28. A. Westermann, B. Azambre, M. C. Bacariza, I. Graca, M. F. Ribeiro, J. M. Lopes, and C. Henriques, “Insight into CO₂ methanation mechanism over Ni-USY zeolites: anoperandoIR study”, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 174–175, 2015, pp. 120–125, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.02.026>.
 29. C.V. Miguel, A. Mendes, and L.M. Madeira, “Intrinsic kinetics of CO₂ methanation over an industrial nickel-based catalyst”, *Journal of CO₂ Utilization*, Vol. 25, 2018, pp. 128–136, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.03.011>.
 30. L. Yanping, Z. Hui, Z. Lianhong, and Z. Han, “Bimetallic NiPd/SBA-15 alloy as an effectivecatalyst for selective hydrogenation of CO₂ to methane”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 44, No. 26, 2019, pp. 13354–13363, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.276>.
 31. W. Li, H. Wang, Z. Jiang, J. Zhu, Z. Liu, X. Guo, and C. Song, “A short review of recent advances in CO₂ hydrogenation to hydrocarbons over heterogeneous catalysts”, *RSC Adv*, Vol. 14, 2018, pp. 7651–7669, Retrieved from <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2018/ra/c7ra13546g>.
 32. W. Li, H. Wang, Z. Jiang, J. Zhu, Z. Liu, X. Guo, and C. Song, “A short review of recent advances in CO₂ hydrogenation to hydrocarbons over heterogeneous catalysts”, *RSC Adv*, Vol. 14, 2018, pp. 7651–7669, Retrieved from <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2018/ra/c7ra13546g>.
 33. D. B. Han, Y. J. kim, H. S. Byun, W. J. Cho, and Y. S. Baek, “CO₂ Methanation of Biogas over 20 wt% Ni-Mg-Al Catalyst: on the Effect of N₂, CH₄, and O₂ on CO₂ Conversion Rate”, *Catalysts*, Vol. 10, No. 10, 2020, pp. 1201, doi: <https://doi.org/10.3390/catal10101201>.
 34. M. Benjamin, W.P. Carvalho, M. Stefan, K. Wolfgang, and G. Jan-Dierk, “Methanation of CO₂: structural response of a Ni-based catalyst underfluctuating reaction conditions unraveled byoperandospectroscopy”, *Journal of Catalysis*, Vol. 327, 2015, pp. 48–53, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.04.006>.
 35. M. J. Mohammad, A. N. Mohamad, and T. W. Paul, “Parametric study of CO₂ methanation for synthetic natural gas production”, *Energy technology*, Vol. 7, No. 11, 2019, pp. 1990795, doi: <https://doi.org/10.1002/ente.201900795>.
 36. X. Jia, X. Zhang, N. Rui, X. Hu, and C. J. Liu, “Structural effect

- of Ni/ZrO₂ catalyst on CO₂ methanation with enhanced activity”, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 244, 2019, pp. 159-169, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.11.024>.
37. L. Jürgensen, E.A Ehimen, J. Born, and J. B. Holm-Nielsen, “Dynamic biogas upgrading based on the sabatier process: thermodynamic and dynamic process simulation”, *Bioresour. Technol.*, Vol. 178, 2015, pp. 323-329, doi: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.10.069>.
38. V. M. Vlasenko, G. E. Yuzefovich, and M. T. Rusov, “Kinet. Catal.”, *USER*, Vol. 6, 1965, pp. 938.
39. J. Gao, 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 Adv*, Vol. 2, 2012, pp. 2358-2368, doi: <https://doi.org/10.1039/C2RA00632D>.