

바이오가스 수증기 개질 반응용 Ni 촉매 성능 연구: 지지체 및 침전제 주입 속도에 따른 영향

공지현¹, 김민주¹, 전경원², 장원준^{1,2*}¹아주대학교 환경공학과

16499 경기도 수원시 영통구 월드컵로 206

²아주대학교 환경안전공학과

16499 경기도 수원시 영통구 월드컵로 206

(2023년 12월 13일 접수; 2023년 12월 18일 수정본 접수; 2023년 12월 18일 채택)

A Study on the Performance of Ni Catalysts in Biogas Steam Reforming: Impact of Supports and Precipitation Agent Injection Rates

Ji-Hyeon Gong¹, Min-Ju Kim¹, Kyung-Won Jeon², and Won-Jun Jang^{1,2*}¹Department of Environmental Engineering, Ajou University

206, World cup-ro, Yeongtong-gu, Suwon-si, Gyeonggi-do 16499, Republic of Korea

²Department of Environmental and Safety Engineering, Ajou University

206, World cup-ro, Yeongtong-gu, Suwon-si, Gyeonggi-do 16499, Republic of Korea

(Received for review December 13, 2023; Revision received December 18, 2023; Accepted December 18, 2023)

요약

본 연구에서는 바이오가스 수증기 개질을 통한 합성가스 생산에 관해 연구했다. Ni-Al₂O₃ 및 Ni-CeO₂ 촉매는 공침법으로 제조되었으며 침전제 주입 속도가 조절되었다. 온도에 따른 촉매 성능 테스트는 CH₄:CO₂:H₂O = 1:0.67:3의 가스 조성비와 647,000 mL h⁻¹ g_{cat}⁻¹의 공간속도에서 진행하였다. 침전제 주입 속도는 촉매 특성에 영향을 미쳤으며, 지지체 종류에 따라 결과를 보였다. 온도가 증가함에 따라 이산화탄소 개질 반응과 reverse water gas shift 반응이 일어났다. 수증기가 충분히 공급되는 조건에서는 침전제를 한 번에 투입하여 제조된 Ni-Al₂O₃ 촉매가 높은 Ni 분산도에 기인하여 가장 우수한 성능을 보였다.

주제어 : 바이오가스 수증기 개질 반응, Ni 촉매, 유기성 폐기물, 침전제 주입 속도

Abstract : This study investigated synthesis gas production via steam reforming of biogas. Ni-Al₂O₃ and Ni-CeO₂ catalysts were synthesized using the co-precipitation method, with controlled precipitation agent injection rates. Catalytic performances were tested at various temperatures, with a gas composition ratio of CH₄:CO₂:H₂O = 1:0.67:3 and a gas hourly space velocity (GHSV) of 647,000 mL h⁻¹ g_{cat}⁻¹. The rate of precipitation agent injection influenced the characteristics of the catalysts depending on the type of support used. As the temperature increased, both the CO₂ reforming of methane and the reverse water gas shift reactions occurred. The Ni-Al₂O₃ catalyst, synthesized with a single injection of the precipitation agent, exhibited the best catalytic activity under conditions with sufficient steam supply among the prepared catalysts, due to its high Ni dispersion.

Keywords : Biogas steam reforming, Ni catalyst, Organic waste, Precipitation agent injection rates

1. 서론

급증하는 에너지 수요를 만족하기 위해 다량의 화석 연료를 사용하면서 지구온난화가 가속화되어 최근 1년 동안의 지구

평균 기온이 산업화 이전 기준치보다 1.32°C 높아졌다고 추정된다[1]. 전 세계 총에너지 중 88%가 화석 연료를 이용하여 생산되고 있다[2]. 지구 평균 기온 상승을 막기 위해 온실가스를 발생시키는 화석 연료 사용량을 줄이고 이를 대체할 수 있는

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: wjjang@ajou.ac.kr; Tel: +82-31-219-3226

doi: 10.7464/ksct.2023.29.4.327 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

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.

지속 가능한 에너지원을 찾을 필요가 있다[3].

최근 폐기물 관련 규제(바젤 협약, 해양 투기 금지, 가연성 폐기물 직매립 금지 등)가 강화되어 폐기물 처리와 에너지 생산을 동시에 달성할 수 있는 폐기물 에너지화 기술이 관심받고 있다[4-6]. 폐기물 중 유기성 폐기물은 퇴비화, 사료화, 바이오 가스화 등으로 에너지화할 시 재생에너지로 분류될 수 있다[7].

바이오가스화는 혐기소화를 통해 유기성 폐기물로부터 바이오 가스를 생산하는 기술로 바이오가스의 주요 성분은 CH_4 (약 45~75%)과 CO_2 (약 24~55%)이며 소량의 N_2 , H_2 , H_2S 등이 포함되어 있다[8]. 바이오가스에 함유된 CH_4 은 주로 열, 전기, 화력 및 운송 연료 생산에 사용되지만, CO_2 함량이 높아 발열량이 천연가스보다 낮다는 단점이 있다[9]. 또한, CH_4 과 CO_2 는 온실가스이므로 수증기 개질 반응을 통해 수소를 생산함으로써 수소 경제 시대에 기여할 수 있는 기술로 주목받아 관련 연구가 활발히 진행되고 있다[9-11].

일반적인 개질 반응용 촉매는 경제성을 고려해서 Ni 기반 촉매를 주로 이용되나 탄소침착과 소결로 인해 쉽게 비활성화되는 문제가 있다. 바이오가스의 수증기 개질 반응은 수증기 개질과 이산화탄소 개질 반응이 동시에 일어나므로 더 높은 성능과 안정성을 갖는 촉매의 개발이 필요하다. 이를 해결하기 위해 다양한 지지체를 적용한 연구가 보고되고 있다. CeO_2 는 빠른 이동성 산소 공급으로 활성 및 탄소 침적 저항성을 증가시키는 것으로 알려져 있다[12]. Al_2O_3 는 C-C 및 C-H 결합을 절단시켜 개질 반응에서 높은 활성을 가진다고 보고되었으며 Al_2O_3 지지체는 높은 활성물질 분산도를 제공한다[13]. 따라서, 다양한 연구자들이 개질 반응을 위해 CeO_2 와 Al_2O_3 지지체 기반 Ni계 촉매를 널리 이용하고 있다. 한편, 촉매 성능과 특성은 촉매 제조 방법과 제조 변수들에 의해 크게 영향을 받는다. 선행 연구 결과, 공침법으로 제조한 Ni 촉매가 합침법으로 제조한 촉매보다 메탄의 이산화탄소 개질 반응에서 우수한 안정성을 보였다. 또한, 최적 숙성 시간과 숙성 온도들에 대한 연구도 진행된 바 있으며 침전 주입 속도가 Ni-MgO 촉매 및 Ni-MgO- CeO_2 촉매의 이산화탄소 개질 반응의 성능 및 안정성에 크게 영향을 미친다는 연구가 보고되었다[14].

본 연구에서는 수소 생산을 위한 바이오가스 수증기 개질 반응용 촉매에 대해 연구하였다. 촉매는 우수한 산소저장능을 갖는 15% Ni- CeO_2 그리고 높은 Ni 분산도를 제공하는 15% Ni- Al_2O_3 를 대상으로 선정하였다. 침전제 주입 속도를 조절하여 공침법으로 촉매를 제조하였다. 반응 가스의 조성은 일반적인 바이오가스의 조성을 이용하였고 추가적인 수증기는 메탄의 수증기 개질 반응에서 사용되는 $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ 비를 사용하였다. 촉매 성능 테스트를 위해 $647,000 \text{ mL h}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$ 의 GHSV와 650~800°C의 반응 온도에서 반응을 수행하였다.

2. 실험방법

2.1 촉매 제조

촉매는 활성물질인 Ni과 지지체 CeO_2 , Al_2O_3 의 전구체인

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (97%, Junsei), $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99%, Aldrich) 및 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (≥ 98%, Aldrich)를 사용하여 공침법으로 제조하였다. Ni의 담지량은 15 wt%로 고정하였다. 전구체를 증류수와 교반하여 80°C까지 승온시킨 후 15 wt% KOH(95%, Samchun) 용액으로 pH 10.5로 조절하였다. 15% Ni- CeO_2 촉매 및 15% Ni- Al_2O_3 촉매 제조를 위해 각각 KOH 용액을 24.5 mL 및 46.4 mL 투입했다. KOH 용액의 투입 방법을 2가지로 하였으며, 0.1 mL s^{-1} 의 속도로 한 방울씩 투입한 촉매를 “slow”라고 명명하고 slow의 들어간 양과 동일한 양을 한 번에 넣은 것을 “fast”라고 하였다. 일정한 교반과 함께 80°C를 유지하면서 72 h 동안 숙성하였다. 숙성 과정을 마친 용액에 K^+ 이온을 제거하기 위해 여러 번 여과지에 통과시켜 침전물을 걸러내어 증류수로 세척하였으며, 해당 과정을 5번 반복하였다. 세척 과정을 마친 침전물은 100°C에서 12 h 동안 건조한 후 800°C에서 6 h 동안 소성하였다.

2.2 특성 분석

촉매의 환원 정도 및 환원 조건을 알아보기 위해 Autochem 2920 (Micromeritics) 장비를 사용하여 H_2 -temperature programmed reduction (H_2 -TPR) 분석을 수행하였다. 약 0.1 g의 샘플을 U자형 튜브에 넣고 250°C에서 He 가스로 60 min 동안 전처리 후 상온으로 냉각시켰다. 이후 10% H_2/Ar 가스를 흘려 승온율 $10^\circ\text{C min}^{-1}$ 으로 1,000°C까지 온도를 올려 온도의 변화에 따른 촉매의 환원 특성을 측정하였다.

Brunauer-Emmett-Teller (BET) 표면적 분석은 ASAP 2020 (Micromeritics) 장비를 사용하여 -196°C에서 질소 흡착을 통해 진행하였다. 약 0.1 g의 샘플을 BET 튜브에 넣어 촉매 표면의 불순물을 제거하기 위해 진공상태에서 200°C, 4 h 동안 전처리 하였다. 그 후 촉매에 흡착된 질소의 양을 측정하여 비표면적을 구하였다.

Ni의 분산도 및 입자크기를 측정하기 위해 Autochem 2920 (Micromeritics) 장비를 사용하여 H_2 -chemisorption 분석을 하였다. 약 0.1 g의 샘플을 U자형 튜브에 넣고 10% H_2/Ar 가스를 흘려 $6.5^\circ\text{C min}^{-1}$ 의 승온율로 800°C에서 3 h 동안 환원하였다. 상온으로 냉각한 후 $5.0^\circ\text{C min}^{-1}$ 의 승온율로 50°C까지 승온시키고 10% H_2/Ar 가스를 흘리면서 더 이상 흡착되지 않을 때까지 분석하였다.

2.3 반응 실험

촉매 반응 실험은 내경 4 mm인 고정층 석영 반응기를 이용하여 수행하였다. 촉매 12 mg과 Diluent 188 mg을 혼합하여 반응기에 주입하였다. 촉매의 환원을 위해 5% H_2/N_2 가스를 흘리면서 800°C까지 $6.5^\circ\text{C min}^{-1}$ 으로 승온 후 2 h 유지하였다. 반응 가스는 정제 과정을 거쳐 불순물이 제거된 것으로 가정하고 반응 가스의 조성 비는 $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O} = 1:0.67:3$ 로 고정하였다. 반응 온도는 600~850°C로 고정하여 GHSV $647,000 \text{ mL h}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$ 에서 바이오가스 수증기 개질 반응을 수행하였다.

바이오가스 수증기 개질 반응에서 요구되는 H_2O 는 실린지

펌프(KD scientific 100)를 이용하여 약 180°C로 예열된 pre-heater를 통과한 후 수증기 형태로 반응기에 공급되었다. 반응 온도 조절 및 측정을 위해 K-type 열전대와 온도 조절기를 사용하였다. 반응 후 나온 가스는 Chiller (JSRC-22C)와 Drierite trap을 통과시켜 가스 내 잔류 수분을 제거한 다음, on-line microgas chromatograph (Micro GC Fusion 2Ch, Inficon)를 사용하여 실시간으로 가스 조성을 분석하였다. CH₄ 및 CO₂ 전환율, H₂ 및 CO 수율, H₂/CO 비는 Equation (1)-(5)를 통해 계산하였다.

$$CH_4\ conversion = \frac{[CH_4]_{in} - [CH_4]_{out}}{[CH_4]_{in}} \times 100 \quad (1)$$

$$CO_2\ conversion = \frac{[CO_2]_{in} - [CO_2]_{out}}{[CO_2]_{in}} \times 100 \quad (2)$$

$$H_2\ yield = \frac{[H_2]_{out}}{[H_2O]_{in} + 2 \times [CH_4]_{in}} \times 100 \quad (3)$$

$$CO\ yiled = \frac{[CO]_{out}}{[CO_2]_{in} + [CH_4]_{in}} \times 100 \quad (4)$$

$$H_2/CO\ ratio = \frac{[H_2]_{out}}{[CO]_{out}} \quad (5)$$

3. 결과 및 고찰

3.1 특성 분석

3.1.1 H₂-TPR

Figure 1은 침전 방법을 다르게 제조한 Ni계 촉매인 15% Ni-CeO₂ (slow), 15% Ni-CeO₂ (fast), 15% Ni-Al₂O₃ (slow), 15% Ni-Al₂O₃ (fast) 촉매의 H₂-TPR 결과이다. 환원 피크가 낮은 온도에서 나타나면 쉬운 환원성으로 인해 촉매의 활성이 높을 것으로 예상된다[15]. 일반적으로 저온에서 나타나는 피크는 free NiO 종의 환원 피크이며, 고온에서 나타나는 피크는 complex NiO 종의 환원 피크이다[16,17].

TPR 분석 결과, 침전 방법에 따른 영향은 크게 나타나지 않았다. CeO₂ 기반 촉매는 Al₂O₃ 기반 촉매보다 저온에서 환원 피크가 나타났다. Ni-CeO₂ (slow) 촉매는 약 341, 466 및 866°C 부근에서 피크가 나타났다. Ni-CeO₂ (fast) 촉매의 경우 약 336, 511 및 872°C에서 환원 피크를 확인할 수 있었다. 첫 번째 피크는 free NiO 종의 환원 피크이고 두 번째 피크는 complex NiO 종의 환원 피크이다. 800°C 이상에서 나타난 세 번째 피크는 bulk 상에서 Ce⁴⁺가 Ce³⁺로 환원되면서 나타난 피크이다. Ni-Al₂O₃ (slow) 및 Ni-Al₂O₃ (fast) 촉매는 각각 약 797 및 770°C에서 complex NiO 환원 피크가 나타났다. Ni-Al₂O₃ 촉매의 경우 600°C 이상에서 소성할 경우 Ni 전구체와 Al₂O₃ 간의 반응으로 인해 NiAl₂O₄가 형성되므로 이는 Ni과 지지체가 강한 상호 작용을 하는 NiAl₂O₄ 스피넬의 환원에 의해 고온에서 피크를 보였다[18]. CeO₂는 환원성 지지체이므로 Al₂O₃보다 많은 환원 피크가 나타났다고 판단된다.

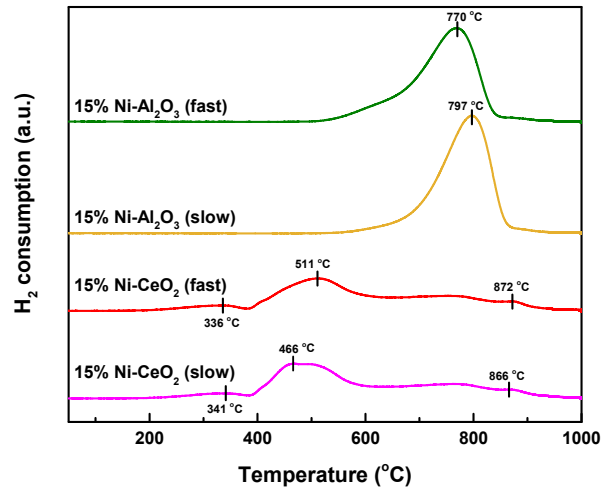


Figure 1. H₂-TPR patterns of Ni catalysts.

3.1.2 BET

Table 1에 침전 방법을 다르게 제조한 Ni계 촉매인 15% Ni-CeO₂ (slow), 15% Ni-CeO₂ (fast), 15% Ni-Al₂O₃ (slow), 15% Ni-Al₂O₃ (fast) 촉매의 비표면적을 나타내었다. BET 분석 결과, Ni-Al₂O₃ (slow) > Ni-Al₂O₃ (fast) > Ni-CeO₂ (slow) > Ni-CeO₂ (fast) 순으로 높은 비표면적 값을 보였다. Al₂O₃ 기반 촉매가 CeO₂ 기반 촉매보다 높은 값을 가졌으며, 제조된 모든 촉매에서 지지체와 상관없이 slow 촉매가 fast 촉매보다 높은 비표면적을 나타냈다. pore volume의 경우 비표면적과 유사한 경향을 나타내지만, pore size는 Ni-CeO₂ (slow) > Ni-CeO₂ (fast) > Ni-Al₂O₃ (slow) > Ni-Al₂O₃ (fast) 순으로 나타났다. slow 촉매가 fast 촉매보다 큰 것은 동일하나 CeO₂ 기반 촉매가 Al₂O₃ 기반 촉매보다 큰 값을 보였다.

Table 1. BET results of Ni catalysts

Catalyst	BET surface area (m ² g ⁻¹)	Pore volume (cm ³ g ⁻¹)	Pore size (nm)
15% Ni-CeO ₂ (slow)	74.3	0.31	12.6
15% Ni-CeO ₂ (fast)	70.2	0.26	10.6
15% Ni-Al ₂ O ₃ (slow)	199.6	0.45	6.3
15% Ni-Al ₂ O ₃ (fast)	185.8	0.41	6.1

Estimated from the N₂ adsorption isotherm at -196°C

3.1.3 H₂-chemisorption

Table 2에 침전 방법을 다르게 제조한 Ni계 촉매인 15% Ni-CeO₂ (slow), 15% Ni-CeO₂ (fast), 15% Ni-Al₂O₃ (slow), 15% Ni-Al₂O₃ (fast) 촉매의 H₂-chemisorption 결과를 정리하였다. 지지체에 따라 촉매의 비표면적이나 촉매 구조가 달라질 수 있으므로 Ni 분산도는 지지체에 크게 영향을 받는다. Ni 분산도는 15% Ni-Al₂O₃ (fast) > 15% Ni-Al₂O₃ (slow) > 15% Ni-CeO₂ (slow) > 15% Ni-CeO₂ (fast) 순으로 나타났다. 문헌상에서 알려진 바와 같이 Al₂O₃가 활성물질의 분산도를 높인 것

Table 2. H₂-chemisorption results of Ni catalysts

Catalyst	Ni dispersion (%)	Metal surface area (m ² g ⁻¹)
15% Ni-CeO ₂ (slow)	0.9	5.8
15% Ni-CeO ₂ (fast)	0.4	2.6
15% Ni-Al ₂ O ₃ (slow)	13.2	88.1
15% Ni-Al ₂ O ₃ (fast)	14.1	94.0

Estimated from the H₂-chemisorption

을 확인하였다[13]. 또한, 표면적의 경우 Ni 분산도의 경향과 동일하였다. 분산도가 높을수록 활성점 개수가 많아 활성이 높다는 것으로 알려져 있으므로 H₂-chemisorption 결과 Ni 분산도가 확연히 높은 Ni-Al₂O₃ 촉매들의 활성이 높을 것으로 예상된다[19].

3.2 바이오가스 수증기 개질 반응 적용

바이오가스 수증기 개질 반응을 수행하여 침전 방법을 다르게 제조한 Ni계 촉매인 15% Ni-CeO₂ (slow), 15% Ni-CeO₂ (fast), 15% Ni-Al₂O₃ (slow), 15% Ni-Al₂O₃ (fast) 촉매의 CH₄ 전환율, CO₂ 전환율, H₂ 수율, CO 수율 및 H₂/CO 비를 확인하였다.

3.2.1 CH₄ 전환율

Figure 2는 제조된 15% Ni계 촉매를 적용하여 650~800°C의 반응 온도 및 CH₄:CO₂:H₂O = 1:0.67:3의 가스 조성비에서 바이오가스 수증기 개질 반응을 수행한 후 CH₄ 전환율을 나타내었다. 반응 온도가 증가할수록 CH₄ 전환율도 증가하였다. 이는 흡열반응인 수증기 개질 반응과 이산화탄소 개질 반응이 고온에서 유리하기 때문이다[10]. Al₂O₃ 기반 촉매의 경우에는 slow 촉매가 91% (650°C)에서 98% (800°C)로 증가하였으며, fast 촉매는 88% (650°C)에서 95% (800°C)로 증가하였다. CeO₂ 기반 촉매는 slow 촉매가 82% (650°C)에서 92% (800°C)로 증가하였

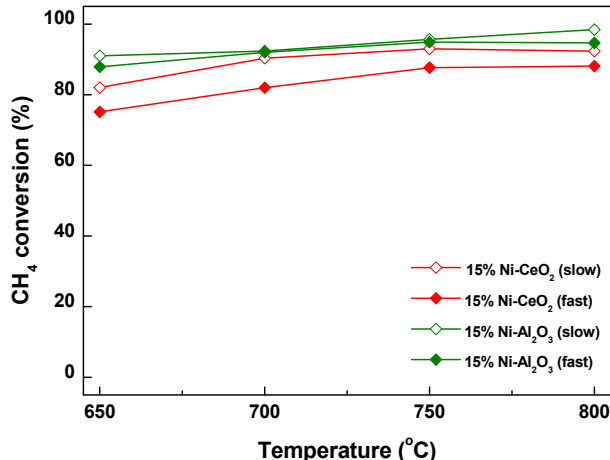


Figure 2. CH₄ conversion over Ni catalysts (T = 650~800°C; CH₄:CO₂:H₂O = 1:0.67:3; GHSV = 647,000 mL h⁻¹ g_{cat}⁻¹).

으며, fast 촉매는 75% (650°C)에서 88% (800°C)로 증가하였다. Al₂O₃ 기반 촉매가 CeO₂ 기반 촉매보다 높은 CH₄ 전환율을 보였다. 또한, 제조된 모든 촉매는 fast 촉매보다 slow 촉매의 CH₄ 전환율이 높게 나타난 것을 확인하였다. 이는 BET 분석 결과에서 나타난 slow 촉매가 fast 촉매보다 높은 비표면적을 나타낸 결과와 비슷한 경향을 보였다.

3.2.2 CO₂ 전환율

Figure 3은 제조된 15% Ni계 촉매를 적용하여 650~800°C의 반응 온도 및 CH₄:CO₂:H₂O = 1:0.67:3의 가스 조성비에서 바이오가스 수증기 개질 반응을 수행한 후 CO₂ 전환율을 나타내었다. 모든 온도 구간에서 반응 온도가 증가할수록 CH₄ 전환율과 마찬가지로 고온에서 유리한 이산화탄소 개질 반응의 반응물인 CO₂ 전환율도 증가하였다. 이산화탄소 개질 반응 및 수증기 가스전환반응(water gas shift, WGS)에 의해 CO₂가 전환되었다고 판단된다. Al₂O₃ 기반 촉매의 경우에는 slow 촉매가 -25% (650°C)에서 33% (800°C)로 증가하였으며, fast 촉매는 11% (650°C)에서 50% (800°C)로 증가하였다. CeO₂ 기반 촉매는 slow 촉매가 -43% (650°C)에서 16% (800°C)로 증가하였으며, fast 촉매는 -21% (650°C)에서 39% (800°C)로 증가하였다. Ni-Al₂O₃ (slow) 촉매와 CeO₂ 기반 촉매는 각각 650 및 700°C 이하에서 CO₂ 전환율이 0보다 작은 값을 나타냈다. 이는 개질 반응에 의해 생성된 CO가 WGS 반응을 통해 CO₂로 전환되었기 때문이다. 그러나 CO₂ 전환율에서는 제조된 모든 촉매는 slow 촉매보다 fast 촉매가 전환율이 높게 나타났다.

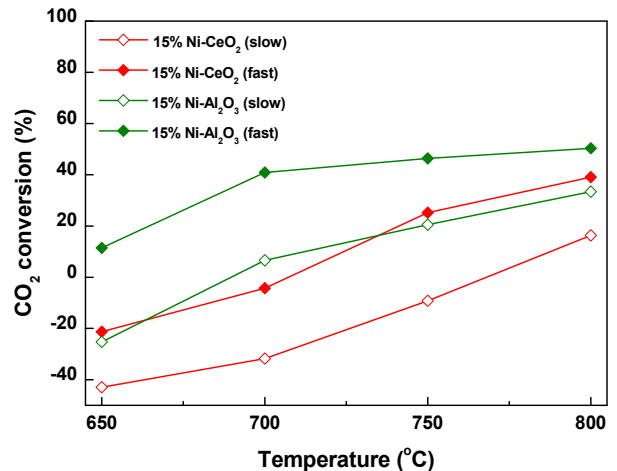


Figure 3. CO₂ conversion over Ni catalysts (T = 650~800°C; CH₄:CO₂:H₂O = 1:0.67:3; GHSV = 647,000 mL h⁻¹ g_{cat}⁻¹).

3.2.3 H₂ 수율

Figure 4는 제조된 15% Ni계 촉매를 적용하여 650~800°C의 반응 온도 및 CH₄:CO₂:H₂O = 1:0.67:3의 가스 조성비에서 바이오가스 수증기 개질 반응을 수행한 후 H₂ 수율을 나타내었다. 제조된 모든 촉매는 모든 온도 구간에서 약 53% (± 10%)로 비슷한 H₂ 수율을 보였다. 이는 역수증기 가스전환(reverse water gas shift, RWGS) 반응으로 인해 H₂가 소모되는 양과 수증기 개질

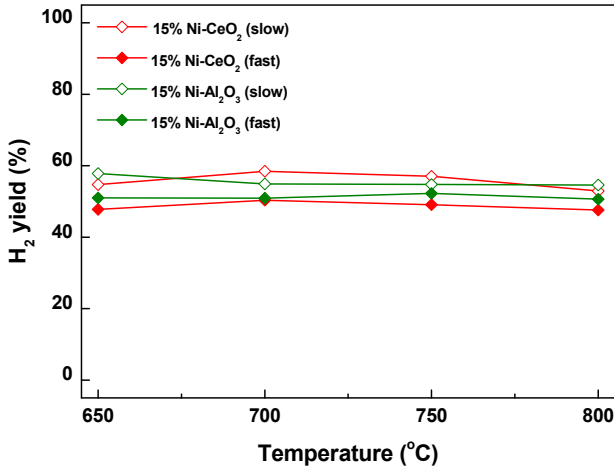


Figure 4. H₂ yield over Ni catalysts (T = 650~800°C; CH₄:CO₂:H₂O = 1:0.67:3; GHSV = 647,000 mL h⁻¹ g_{cat}⁻¹).

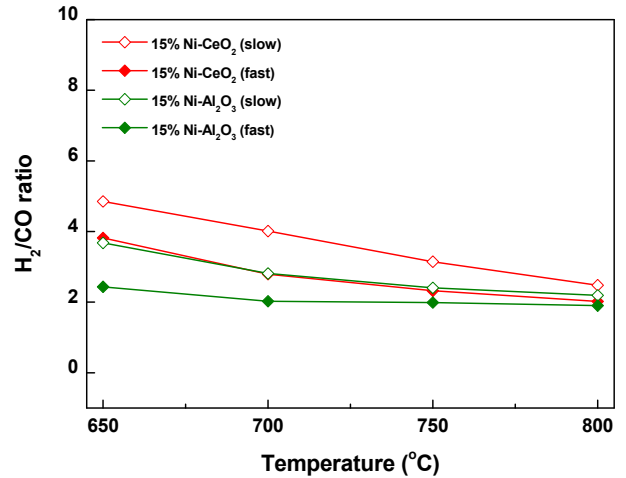


Figure 6. H₂/CO ratio over Ni catalysts (T = 650 ~ 800 °C; CH₄:CO₂:H₂O = 1:0.67:3; GHSV = 647,000 mL h⁻¹ g_{cat}⁻¹).

반응, 이산화탄소 개질 반응 및 WGS 반응으로 생성되는 H₂ 양이 모두 반영된 것으로 판단된다.

3.2.4 CO 수율

Figure 5는 제조된 15% Ni계 촉매를 적용하여 650~800°C의 반응 온도 및 CH₄:CO₂:H₂O = 1:0.67:3의 가스 조성비에서 바이오가스 수증기 개질 반응을 수행한 후 CO 수율을 나타내었다. Figure 2 및 Figure 3과 마찬가지로 제조된 모든 촉매는 온도가 증가할수록 CO 수율이 증가하였다. CO 수율은 Ni-Al₂O₃ (fast) > Ni-Al₂O₃ (slow) > Ni-CeO₂ (fast) > Ni-CeO₂ (slow) 순으로 나타나 Al₂O₃ 기반 촉매가 CeO₂ 기반 촉매보다 CO 수율이 높았다는 것을 확인하였다. CO는 수증기 개질 반응, 이산화탄소 개질 반응 및 RWGS 반응을 통해 생성되었다.

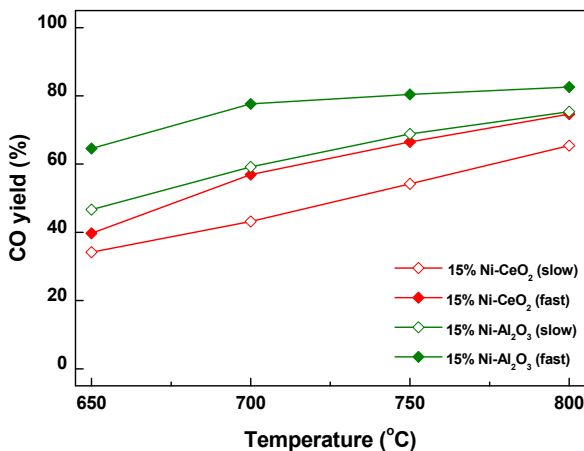


Figure 5. CO yield over Ni catalysts (T = 650~800°C; CH₄:CO₂:H₂O = 1:0.67:3; GHSV = 647,000 mL h⁻¹ g_{cat}⁻¹).

3.2.5 H₂/CO 비

Figure 6은 제조된 15% Ni계 촉매를 적용하여 650~800°C의 반응 온도 및 CH₄:CO₂:H₂O = 1:0.67:3의 가스 조성비에서 바이오가스 수증기 개질 반응을 수행한 후 H₂/CO 비를 나타내었

다. H₂/CO 비는 제조된 모든 촉매가 온도가 증가할수록 감소하는 경향을 보였으며, 이는 Figure 4 및 Figure 5에서 H₂ 수율은 모든 온도에서 비슷한 값을 나타냈으나 CO 수율이 온도가 증가하면서 증가하였기 때문이다. 또한, H₂/CO 비는 CO 수율과 반대로 Ni-CeO₂ (slow) > Ni-CeO₂ (fast) ≈ Ni-Al₂O₃ (slow) > Ni-Al₂O₃ (fast) 순으로 나타났다.

본 연구는 산화제가 과량인 조건에서 수행하였기 때문에 분산도가 높은 Al₂O₃ 기반 촉매가 유리하다. Al₂O₃는 탄소침적이 많이 발생하기 때문에 산화제가 부족한 조건에서는 다른 촉매가 유리할 수 있다[20]. 또한, 침전제 주입 속도에 따른 촉매 성능의 경우 Al₂O₃ 기반 촉매는 분산도가 직접적인 영향을 미쳐 Ni-Al₂O₃ (fast) 촉매가 가장 우수한 성능을 보였다.

4. 결 론

본 연구에서는 지지체 및 침전제 주입 속도를 다르게 조절하여 제조된 촉매가 바이오가스 수증기 개질 반응에 미치는 영향을 조사하였다. 바이오가스 수증기 개질 반응 과정에서 수증기 개질 반응뿐만 아니라 이산화탄소 개질, WGS, RWGS 반응이 발생한 것을 확인하였다. 촉매의 특성 분석과 반응 수행을 통해 촉매의 성능을 비교하고 상관관계를 파악하였다.

바이오가스 수증기 개질 반응 결과, 특히 CH₄ 및 CO₂ 전환율과 CO 수율에서 Al₂O₃ 기반 촉매가 CeO₂ 기반 촉매보다 더 우수한 성능을 보였다. 이는 Ni 분산도 및 비표면적에 기인한 것으로 보인다. Al₂O₃ 기반 촉매에서는 slow 촉매보다 fast 촉매가 우수한 성능을 보였으며, CeO₂ 기반 촉매에서는 slow 촉매가 fast 촉매보다 높은 활성을 나타냈다. 이러한 반응 결과를 통해 Ni 분산도가 촉매 성능에 직접적인 영향을 주는 것을 알 수 있다.

따라서, 수증기가 충분히 공급되는 조건에서 지지체 및 침전제 주입 속도에 따른 바이오가스 수증기 개질 반응을 수행했을 때 가장 우수한 촉매는 높은 Ni 분산도를 가진 15% Ni-Al₂O₃ (fast) 촉매이다.

그러나, Al_2O_3 가 탄소침적 발생 가능성이 높으므로 본 연구와 달리 수증기가 충분하지 않은 실험 조건에서는 다른 촉매가 유리할 수 있다.

사 사

이 논문은 2023년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(No. 2021R111A3048595).

References

1. Climate central, "The Hottest 12-month Stretch in Recorded History," 1-15 (2023).
2. Ajay, C. M., Mohan, S., Dinesha, P., and Rosen, M. A., "Review of Impact of Nanoparticle Additives on Anaerobic Digestion and Methane Generation," *Fuel*, **277**, 118234 (2020).
3. An, J., Kim, H. J., and Chun, Y. N., "Development of a Cavity Matrix Combustor for applying Biogas," *J. Korea Soc. Waste Manag.*, **38**(5), 426-433 (2021).
4. Hwang, I.-J., Jeon, J.-R., Kim, J., and Kim, S.-S., "Preparation of Bio-oil from Ginkgo Leaves through Fast Pyrolysis and its Properties," *Clean Technol.*, **29**(3), 200-216 (2023).
5. Mirmohamadsadeghi, S., Karimi, K., Tabatabaei, M., and Aghbashlo, M., "Biogas Production from Food Wastes: A Review on Recent Developments and Future Perspectives." *Bioresour. Technol. Rep.*, **7**, 100202 (2019).
6. Son, D., Seo, K., Kim, Y., Lee, J., and Jung, S. P., "Organic Waste Resource Gasification: Current Status and Perspectives," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **45**(2), 96-106 (2023).
7. Ju, Y., Ryu, D., Kim, D.-Y., and Kim, D., "Characteristics of Drying of Agricultural by-products as Unused Biomass for Renewable Energy," *J. Korea Soc. Waste Manag.*, **40**(3), 292-300 (2023).
8. Park, M.-J., Kim, H.-M., Gu, Y.-J., and Jeong, D.-W., "Optimization of Bbiogas-reforming Conditions Considering Carbon Formation, Hydrogen Production, and Energy Efficiencies," *Energy*, **265**, 126273 (2023).
9. Zhao, X., Joseph, B., Kuhn, J., and Ozcan, S., "Biogas Reforming to Syngas: A Review," *IScience*, **23**, 101082 (2020).
10. Kim, J.-E., Jeon, K.-W., Yoon, C.-H., and Jang, W.-J., "A Study of Thermodynamic Equilibrium Analysis and Optimized Reaction Conditions for Combined Steam Reforming of Biogas," *J. Korea Soc. Waste Manag.*, **37**(8), 521-530 (2020).
11. Avraam, D. G., Halkides, T. I., Liguras, D. K., Bereketidou, O. A., and Goula, M. A., "An Experimental and Theoretical Approach for the Biogas Steam Reforming Reaction," *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**(18), 9818-9827 (2010).
12. Jang, W.-J., Hong, Y.-J., Kim, H.-M., Shim, J.-O., Roh, H.-S., and Kang, Y.-C., "Alkali Resistant Ni-loaded Yolk-shell Catalysts for Direct Internal Reforming in Molten Carbonate Fuel Cells," *J. Power Sources*, **352**, 1-8 (2017).
13. Haider, S. K., Pawar, A. U., Lee, D. K., and Kang, Y. S., "Significance of Ionic Character Induced by Ga-Doped $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ on Polyethylene Degradation to the Precursors of Gasoline and Diesel Oil with a Trace Amount of Wax," *Nanomaterials*, **12**, 3122 (2022).
14. Jeon, K.-W., Kim, H.-M., Kim, B.-J., Lee, Y.-L., Na, H.-S., Shim, J.-O., Jang, W.-J., and Roh, H.-S., "Synthesis Gas Production from Carbon Dioxide Reforming of Methane over Ni-MgO Catalyst: Combined Effects of Titration Rate during Co-precipitation and CeO_2 Addition," *Fuel Process. Technol.*, **219**, 106377 (2021).
15. Jeong, D.-W., Jang, W.-J., Shim, J.-O., Han, W.-B., Roh, H.-S., Jung, U. H., and Yoon, W. L., "Low-temperature Wwater-gas Shift Reaction over Supported Cu Catalysts," *Renew. Energy*, **65**, 102-107 (2014).
16. Roh, H.-S., "Carbon Dioxide Reforming of Methane over Ni Catalysts Supported on Al_2O_3 Modified with La_2O_3 , MgO, and CaO," *Catal. Surv. Asia*, **12**, 239-252 (2008).
17. Jang, W.-J., Jeong, D.-W., Shim, J.-O., Roh, H.-S., Son, H. S., and Lee, S. J., " H_2 and CO Production over a Stable Ni-MgO-Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ Catalyst from CO₂ Reforming of CH₄," *Int. J. Hydrogen Energy*, **38**, 4508-4512 (2013).
18. Marinho, A. L. A., Toniolo, F. S., Noronha, F. B., Epron, F., Duprez, D., and Bion, N., "Highly Active and Stable Ni Dispersed on Mesoporous CeO₂-Al₂O₃ Catalysts for Production of Syngas by Dry Reforming of Methane," *Appl. Catal. B-Environ.*, **281**, 119459 (2021).
19. Jiang, P., Zhao, J., Han, Y., Wang, X., Pei, Y., Zhang, Z., Liu, Y., and Ren, J., "Highly Active and Dispersed Ni/Al₂O₃ Catalysts for CO Methanation Prepared by the Cation-Anion Double-Hydrolysis Method: Effectsof Zr, Fe, and Ce Promoters," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **58**, 11728-11738 (2019).
20. Lee, D. H., Seo, H. M., Song, Y. H., and Lee, J., "Research Trends of Ni-based Catalysts on Steam Reforming of Bio-oils for H₂ Production: A Review," *Clean Technol.*, **29**(3), 163-171 (2023).