

전이금속 촉매를 이용한 이산화탄소와 메탄의 개질 특성

장현대
한서대학교 화학공학과

Characteristics of methane reforming with carbon dioxide using transition metal catalysts

Hyun Tae Jang
Department of Chemical Engineering, Hanseo University

요약 본 연구는 지구 온난화의 주요 원인인 이산화탄소를 이용하여 메탄의 개질반응 특성을 수행하였다. 이산화탄소와 메탄 분해 반응을 전이금속 촉매인 주석을 사용하여 수행되었으며, 주석의 분해 반응성은 니켈, 철과 같은 전이 금속보다 낮으며, 대부분의 분해 반응은 고체 상태 촉매하에 수행된다. 반면에 주석의 녹는점은 505.03K로 액상 촉매하에서 분해가 발생된다. 주석을 사용하는 경우 액상으로 반응하며 메탄이 분해되어 생성되는 고체상 탄소가 촉매에 침적되어 비활성화되는 것을 것을 방지하는 장점이 있다. 이산화탄소를 사용하여 메탄을 분해하는 경우 일산화탄소와 수소를 생성한다. 촉매의 활성과 수명을 높이기 위해 Ni를 사용한 경우 촉매 활성이 향상되었다. 본 연구에서는 과잉습식침침법을 이용하여 촉매를 합성하였으며, 반응 온도, 공간 속도에 따른 활성과 촉매 재생 가능성을 타진하였다. 탄소가 침적된 주석의 촉매 재생 온도는 1023 K로 나타났으며, 니켈을 조촉매로 사용하고 물을 공급하므로써 반응성이 향상되는 것으로 나타났다.

Abstract This study characterized the reforming of methane with carbon dioxide, which is a major cause of global warming. The methane decomposition reaction with carbon dioxide was carried out using transition metal catalysts. The reactivity of tin was lower than that of a transition metal, such as nickel and iron. Most of the decomposition reaction occurred in the solid state. The melting point of tin is 505.03 K. Tin reacts in a liquid phase at the reaction temperature and has the advantage of separating carbon produced by the decomposition of methane from the liquid tin catalyst. Therefore, deactivation due to the deposition of carbon in the liquid tin can be prevented. Methane decomposition with carbon dioxide produced carbon monoxide and hydrogen. Ni was used to promote the catalyst performance and enhance the activity of the catalyst and lifetime. In this study, catalysts were synthesized using the excess wet impregnation method. The effect of the reaction temperature, space velocity was measured to calculate the activity of catalysts, such as the activation energy and regeneration of catalysts. The carbon-deposited tin catalyst regeneration temperature was 1023 K. The reactivity was improved using a nickel co-catalyst and a water supply.

Keywords : Reforming, Methane, Catalyst, Carbon dioxide, Hydrogen

본 논문은 2020년도 한서대학교 교내 연구지원사업에 의하여 연구되었음.

*Corresponding Author : Hyun Tae Jang(Hanseu Univ.)

email: htjang@hanseo.ac.kr

Received December 21, 2020

Accepted February 5, 2021

Revised January 26, 2021

Published February 28, 2021

1. 서론

현대 산업사회는 에너지 획득 능력에 의존하므로 각국은 에너지 안보 차원에서 에너지원 확보와 신기술 개발에 주력하고 있다[1,2,3]. 최근 부각되고 있는 지구온난화와 환경오염 문제로 인하여 태양력, 지열, 풍력, 조력 등의 신재생 에너지의 개발에 관심을 증대하고 있으나, 효율성 문제를 아직 해결하지 못하고 있다. 또한 석유 및 천연가스, 석탄을 이용한 에너지원 확보에서 발생하는 이산화탄소 및 환경오염 해결 연구방향을 집중시키고 있다. 석탄의 경우 연소 시 발생하는 막대한 양의 이산화탄소로 인하여 오일 샌드 등으로 전환을 검토하고 있다[4]. 석탄의 경우 발전용으로만 사용을 검토하고 있으며, 이산화탄소의 포집 저장도 연구하고 있다[5,6]. 또한 현재 사용이 증대되고 있는 메탄의 경우 매우 풍부한 매장량을 지닌 메탄의 이용에서도 최근 연소 시 발생하는 이산화탄소 때문에 사용에 대한 대책을 연구하고 있다. 메탄의 경우 따라서 최근에는 메탄에서 수소만을 분리하고 탄소는 이용을 나중으로 미루는 방식이 개발되기 시작하였다. 수소는 연료전지에 사용되는 대표적인 청정 에너지원으로 신재생에너지의 개발 이전까지 청정에너지원으로 인식되고 있다.

메탄에서 수소를 생산하는 공정은 물과 산소를 이용하는 개질공정이 현재 상용화되어 있으나, 이산화탄소의 발생 문제를 해결하고자 다양한 연구도 진행되고 있다[7]. 이산화탄소의 포집에 의한 처리를 고려하면 개질공정보다는 수소만을 선택적으로 취하는 방법으로 플라즈마, 열, 촉매를 이용하는 방법 등이 제시되고 있다. 현재 제시되는 방법 중 가장 고전적이면서도 높은 상용화 가능성을 지닌 것은 촉매 열분해 방법이 될 수 있다. 이러한 촉매 분해 방법에서는 고체상 촉매의 탄소 피독이 발생하는 문제점을 지니고 있다. 따라서 유동층 촉매 열분해 공정과 같이 촉매 재생 공정을 결합하여 운전하는 경우 이산화탄소의 발생이 개질공정 동일하게 문제시 된다.

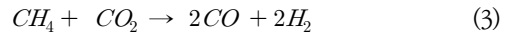
메탄 분해반응은 기체화합물이 분해되어 기체 상인 수소를 생성시키고 부생성물로 고체상 탄소입자를 발생시키게 된다. 또한 발생된 탄소입자가 촉매의 표면에 침적되어 피독 현상을 나타내게 되며, 피독이 일어난 후 탄소에 의하여 일부 메탄의 분해반응이 진행되나 금속 촉매를 사용한 경우보다는 낮은 효율을 나타내게 되며, 생성된 탄소의 구조에 큰 영향을 받는다. 따라서 메탄의 수소화에 따른 활용방안이 다각적으로 검토되고 있으나, 유동층 반응기를 이용한 메탄의 연속적 생산의 경우도 탄

소의 침적이 발생된다[8].

메탄의 탄산화반응 메커니즘은 다음과 같다. 촉매를 이용한 메탄의 분해는 Ni와 Fe가 우수한 것으로 나타나며, 생성되는 고체상의 탄소에 의한 피독 문제가 반응식 (1)과 같이 발생된다.



본 연구에서는 낮은 녹는점을 지닌 Sn을 주촉매로 이용하여 메탄의 분해와 침적된 탄소를 제거하기 위하여 H₂O와 CO₂를 이용하여 침적된 탄소 전환반응, 메탄과 반응은 다음과 같다.



Steam reforming은 (5), (6)의 water gas shift 반응이 진행된다[9].



유동층 반응기를 이용할 경우 메탄 분해반응은 다음과 같은 유동층 반응기의 장점으로 인하여 활용 가능성이 매우 높다고 할 수 있다. 유동층 반응기의 특성인 기체-고체 간의 접촉 효율이 우수하므로 고온에서 반응이 일어나는 메탄 분해반응의 열전달 속도가 빨라지므로 효율이 상승하며, 열전달계수가 높으므로 인하여 다른 반응기보다 열 회수율이 높아 장치의 소형화가 가능하다. 또한 메탄의 분해 반응 시 생성되는 탄소는 금속 촉매 표면에 침적되게 되나, 유동층 반응기에서는 높은 이동성 및 운동성으로 인하여 많은 마찰이 발생되고, 마찰의 결과로 입자들이 분쇄되어 층 상부를 통하여 일부 배출되게 된다. 이러한 특성은 메탄의 분해반응 시에는 반응의 방해 단계로 작용하지 않고 오히려 금속 촉매 표면에 발생되어 침적된 탄소입자를 연속적으로 마찰하여 수소 및 미반응 메탄과 함께 층 외부로 배출하게 되므로 연속적인 조업이 가능하게 된다. 탄소가 금속촉매 표면에 침적된 금속촉매와 유동층반응기 외벽간의 마찰, 탄소가 침적된 금속촉매간의 마찰 또한 내부 방해판과 탄소에 침적된 금속촉매와의 마찰에 의하여 연속적으로 금속촉매입자로부터 탄소입자를 제거함으로써 높은 수율을 얻을 수 있다. 고체 촉매 표면에 침적되는 탄소의제거를 원활히 하기 위하여 액상 매질에 고체상 촉매가 존재하는 기-액-고 삼상유동화반응기에서 수소를 생성하므로 탄소의 분리를 원활히 하고 마모 등의 문제를 해결할 수 있다. 또

한 일부 탄소가 층내에 침적되어 반응 전환율이 감소되는 경우 이산화탄소와 반응시켜 일산화탄소로 배출하여 층내의 탄소를 제거하여 수소 생산공정을 반응과 재생공정을 swing 형태로 운전되는 2탑식 운전방법으로 연속운전을 가능하게 할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 메탄의 다양한 개질반응을 기-고, 반응기에서 실시하여, 기-액-고 삼상유동층반응기의 반응에 사용될 수 있는 고상 촉매를 제시하고자 연구를 수행하였다.

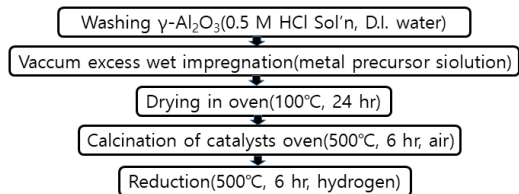
2. 실험장치 및 방법

2.1 촉매제조

촉매는 접촉면적을 증대시키기 위하여 담지체로 큰, γ - Al_2O_3 에 촉매로 사용될 전이금속을 과잉용액침법(excess wet impregnation method)으로 분산하였다. 촉매 금속 전구체를 증류수에 용해한 후 담지체와 혼합하여 진공회전증발기에서 수분을 제거한 후 건조기에서 건조 후 금속전구체에 촉매 이외 물질을 제거하기 위하여 공기분위기에서 소성하고, 수소분위기에서 환원하여 산화금속 형태를 금속으로 전환하여 제조를 완료하였다. 함침량이 높은 경우에는 5 wt.%씩 반복하여 함침하여 분산도를 증진하였다. 활성알루미나는 0.5M의 염산으로 세정한 후 500°C 공기분위기에서 소성하여 불순물 제거 및 활성화 전 처리하여 사용하였다. 사용한 금속 전구체와 제조공정은 다음 표 1과 같다.

Table 1. Metal precursor for synthesis of catalysts

성분	사성식	제조사
γ -Al	Al_2O_3	Aldrich Chem. Co.
Sn	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Daejung Chem. Co.
Fe	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Aldrich Chem. Co.
Ni	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Junsei Chemical Co.
Cu	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	Aldrich Chem. Co.
Mn	$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Aldrich Chem. Co.



2.2 실험장치

온도와 공간속도에 따른 활성능을 각 조성의 촉매에 대한 실험하고자 활성능 시험장치를 그림 1과 같이 구성하였다. 반응기 2개를 사용할 수 있고, 메탄 및 다양한 탄화수소에 대한 반응성을 측정하고 재생과정에서 탄소 침적시 재생성을 측정하기 위하여, 공기, 질소, 메탄, 이산화탄소, 물, 탄화수소류를 각각 공급할 수 있도록 구성하였으며, 유량조절장치(MFC)를 사용하여 실험조건 농도와 유량으로 조절하여 사용하였다. 또한 수분이 촉매 활성점에 흡착되므로 인하여 반응성이 크게 영향을 받고, 수분 공급에 의한 개질 반응을 측정하기 위하여 증습을 할 수 있도록 증습기를 설치하고 증습기를 등온 조작하므로써 일정한 분율의 수분을 공급할 수 있도록 하였으며, 증기압 이상의 공급은 액상유량조절장치를 이용하여 공급하였다. 또한 4-Port 밸브를 이용하여 휘발성 유기화합물을 공급을 조절하였으며, 증발기 온도와 통과 기체유량으로 휘발성유기화합물 첨가량을 조절하였다. 활성화 측정 반응기는 2개 설치하여 한 개의 반응기의 활성화실험 수행시 나머지 반응기는 전처리 및 재생을 실시하므로써 연속적인 실험을 가능하게 하였으며, 반응기의 전환은 3-way valve와 6-port valve, 4-port valve를 이용하여 조절하였다. 분석에 사용된 G.C.의 시료 주입은 6-port valve sampling loop를 이용하여 on-line으로 측정하였으며, 유입되는 가스압력에 의한 오차를 감소시키기 위하여 micro valve와 압력계를 이용하여 일정량의 분석 시료가 연속적으로 G.C.의 sampling loop로 공급하게 구성하였다.

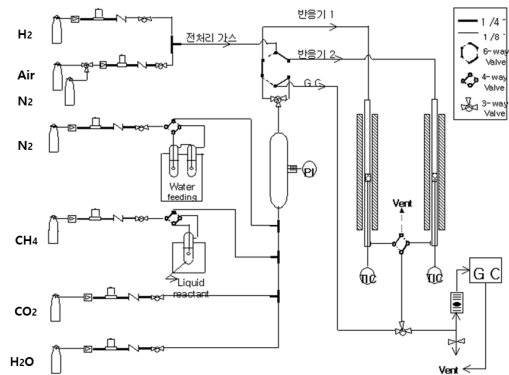


Fig. 1. The scheme of experimental apparatus.

2.3 실험방법

조성에 따른 전이금속 촉매 활성능은 외경 1/4 inch 석영 반응기를 이용하여 반응온도와 공간속도에 대하여 촉매 활성능을 실험하였다. 실험장치는 두 개의 반응기를 동시에 사용하며 한 개의 반응기에서 반응이 진행되는 동안 다른 반응기는 전처리 또는 재생반응을 수행하였다. 반응의 전처리를 통하여 균일한 조건에서 촉매의 활성을 비교하고자 촉매의 제조조건 중 해당 환원온도에서 수소를 사용하여 전처리 후 온도 및 공간속도에 따라 반응물로 CH₄, CH₄+H₂O, CH₄+ CO₂, CH₄+H₂O+CO₂을 MFC를 이용하여 조건에 따라 공급하였다. 반응활성능에 대한 실험을 각각의 조건별로 제조된 촉매에 대하여 수행하였으며, 측정은 G.C.(6890N, Aglient)를 사용하였으며, 메탄은 FID(Flame ionization detector)를 사용하고, 이산화탄소, 일산화탄소, 수소 농도 측정은 TCD (Thermal conductivity detector)로 동시에 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Sn의 활성특성

메탄에 대한 분해 특성과 물과 이산화탄소에 의한 침적된 탄소의 제거를 위한 반응을 위하여 모델가스로 CH₄, CH₄+CO₂, CH₄+CO₂+H₂O를 각각 사용하여 전환반응을 연구하였다. 전환반응에 대한 활성능을 담체 및 조촉매의 종류와 함침량에 대하여 실험하였으며, 그림 2, 3에 γ -Al₂O₃ 담지체에 Sn 20.0 wt.%를 담지한 촉매의 결과를 나타내었다. 그림은 공간시간을 125, 250, 500에 대하여 실험하여 나타내었다. 메탄과 이산화탄소를 동일 몰비로 공급하면서 온도에 따른 수소와 일산화탄소의 전환율을 농도로 나타낸 그림이다. 촉매로 주석을 사용한 경우 메탄에 대한 분해반응 전환율은 그림 2의 수소 농도로부터 알 수 있으며, 낮은 농도를 검증하기 위하여 동일 조건에서 측정된 반응물 메탄의 농도 38vol.%를 이용하여 전환율을 구하면 13.6%의 메탄이 전환된 것으로 나타나며 이러한 전환율은 그림 2의 본 연구 최대 온도인 1273K에서 40%의 수소 농도와 일치한다. 일반적으로 주석은 1323K 이상에서 전환율이 상승되는 결과와 일치한다(2). 그림에서 수소의 생성은 공간속도 250, 500hr⁻¹의 경우 1023K 까지 전환이 일어나지 않으나 1023K, 125hr⁻¹에서 약 1%의 메탄이 전환되는 것으로 나타났다. 일산화탄소 전환 생성도 동일하게 1023K에서

일어난다. 이러한 특성은 대부분의 개질반응 촉매보다는 높은 온도(9)에서 반응이 개시되는 것을 알 수 있다. 본 연구에서는 높은 온도에서 활성을 나타내는 주석을 사용한 것은 다음과 같은 특성을 이용하기 위한 것이었다. 주석은 낮은 온도인 505.05K의 낮은 녹는점을 지닌 전이금속으로 전환반응 온도에서 액상으로 담지체에 존재하게 된다. 따라서 탄화수소 분해반응시 액상의 주석과 기상의 반응물이 반응하고 생성되는 탄소가 촉매표면에 침적되어 비활성화시키지 않고 고체상과의 층분리가 발생되어 일반적인 금속촉매에 의한 반응에서 일어나는 비활성화가 방지된다(1, 2, 3). 또한 그림 2, 3에 나타난 낮은 전환율에서 기체상의 메탄과 반응하여 생성되는 탄소가 산소를 함유한 담지체의 상호 작용에 의하여 일어나는 산소 전달은 매우 미비한 것으로 판단되며, 이러한 특성은 제올라이트를 담지체로 사용한 경우에 온도에 따른 전환율과 거의 동일하게 나타나는 것으로 알 수 있었다.

그림에서 1073K부터 전환반응이 시작되며, 수소와 일산화탄소의 양을 비교한 경우 동일 몰비로 생성되어야 하는 수소와 일산화탄소가 상대적으로 수소 생성 비율이 높은 것으로서 일부 탄소가 침적되는 것을 알 수 있다. 따라서 메탄의 공급이 없는 경우 촉매표면에 침적된 탄소는 이산화탄소의 주입에 의하여 제거 재생될 수 있음을 알 수 있다.

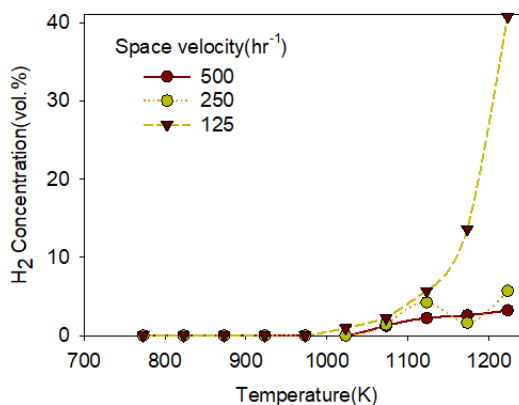


Fig. 2. Conversion efficiency of H₂ from methane and Carbon dioxide mixture according to temperature.

이러한 특성은 그림 4의 온도에 따른 이산화탄소와 일산화탄소의 농도 변화에서 알 수 있다.

그림 4는 메탄을 공급하면서 분해반응을 진행하여 탄소가 침적된 촉매의 재활성화를 측정하기 위하여 공간속

도 75hr⁻¹로 이산화탄소만을 공급하면서 상온에서 4.06K/min의 승온속도로 1273K 까지 승온하면서 이산화탄소와 일산화탄소의 농도를 측정된 결과이다.

그림 4에서 앞의 그림 2, 3의 전화율과 동일하게 1023 K 부터 일산화탄소가 발생함을 알 수 있다. 또한 반응속도는 1273 K 까지 일정함을 알 수 있다.

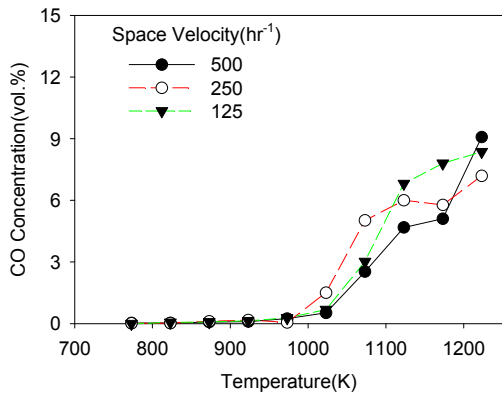


Fig. 3. Conversion efficiency of CO from methane and Carbon dioxide mixture according to temperature.

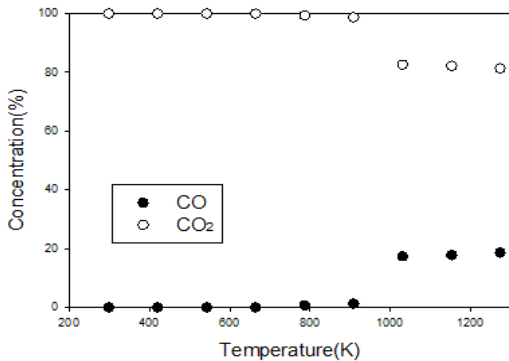


Fig. 4. Effect regeneration of reaction temperature on catalyst from deposited carbon.

주석을 사용하여 메탄 분해를 수행하는 경우 주석과 메탄의 반응시 생성되는 탄소가 액상 주석과 분리되어 생성된 고체 탄소와 액상의 촉매가 층 분리되어 형성되나, 장시간 조업시 액상 촉매에 존재하는 탄소에 의한 비활성화된 촉매의 재생을 위하여 이산화탄소에 의한 재생이 가능함을 알 수 있었으며, 반응성 저하를 해결하기 위한 수단으로 사용될 수 있다. 즉 촉매층의 재생을 위한 이산화탄소에 의한 재생 기구를 제안할 수 있다.

3.2 조촉매 및 수분특성

주석의 경우 낮은 녹는점을 지닌 금속으로 이는 Pb(m.p. 600.7K)보다 낮은 온도에서 액상으로 존재한다. 그림 5는 γ -Al₂O₃에 Sn 15.0wt.%, Ni 5.0wt.%를 담지한 촉매에 동일 몰비의 이산화탄소와 메탄을 공급하여 얻은 결과이다. 그림 2, 3 보다 높은 전환율을 나타낸다. 수분의 영향을 측정하기 위하여, 증습기를 통과시켜 물을 증기압을 이용하여 3.0 vol.%의 H₂O를 공급한 경우와 물을 공급하지 않은 경우를 비교하여 나타내었다. 그림 5에서 조촉매로 활성이 우수한 Ni를 사용하므로써 그림 2, 3 보다 우수한 활성능을 나타내는 것을 알 수 있다. Ni의 경우 액상 주석에 최대 14 wt.% 까지 용융되므로 액상 금속촉매반응에 용융상태로 사용될 수 있다(1). 그림 6은 동일한 경향성을 검증을 위하여 나타내었다. 그림 5, 6에서 수분 공급에 의하여 반응이 촉진됨을 알 수 있다. 1223K에서는 동일한 농도로 수분의 영향이 없는 것으로 나타나며, 1223K 이하의 온도에서는 수분이 존재하는 경우 전환율이 상승되나 1273K에서는 경향이 역전되는 것으로 나타난다. 이는 메탄이 물에 존재하는 산소를 사용하는 반응이 이산화탄소의 산소와 반응하는 경우의 활성화에너지 보다 낮으므로 일어나는 현상으로 해석된다(9, 10). 1073K에서 수분이 공급되지 않은 경우 일산화탄소의 발생량이 상대적으로 높아지는 것으로부터 물에 의한 반응이 이산화탄소에 의한 반응 보다 빠르고 활성화에너지에 의한 효과임을 알 수 있다. 특히 상대적으로 높은 온도에서 수소의 발생량이 급격히 증가하는 것은 높은 활성화에너지에 의한 것으로 판단된다. 따라서 저온의 반응에서는 물이 효과적인 재생 반응물로 사용될 수 있으나, 고온에서는 재생을 위하여 이산화탄소도 사용이 가능함을 알 수 있다.

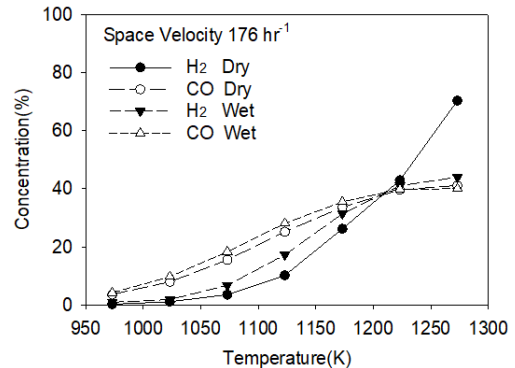


Fig. 5. Effect of reaction temperature on catalyst regeneration from deposited carbon.

그림 7에 물의 첨가에 의한 수소와 일산화탄소의 전환율을 공간속도에 따라 나타내었다. 그림은 1273K에서 물의 첨가에 3 vol.의 소량 물에 사용에 의하여 전환율 상승이 낮은 공간속도에서는 일어나고 있으나 공간속도가 50hr^{-1} 정도 상승된 180hr^{-1} 에서 전체적으로 큰 폭으로 하락하는 것을 알 수 있다. 이는 개질반응의 활성화에너지가 높고 주석이 액상화되어 비표면적이 매우 작으므로 일어나는 현상으로 사료된다. 흡착점이 매우 작은 상태인 액상에서 반응이 진행되므로 작은 공간속도의 증가에서도 급격한 반응성의 저해가 일어나는 것을 알 수 있다. 따라서 낮은 녹는점을 지닌 액상 금속의 사용시 담지체를 사용하는 것에 의하여 흡착 반응점의 상승은 매우 미비한 것을 알 수 있다. 물의 사용시 메탄의 분해에 의하여 생성된 촉매에 침적된 탄소가 물의 산소와 반응하여 반응점이 새로운 메탄을 흡착하여 전환율이 상승되는 것으로 해석될 수 있다.

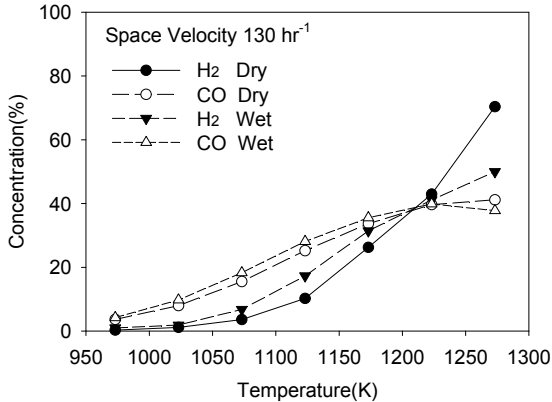


Fig. 6. Effect of reaction temperature on catalyst regeneration from deposited carbon.

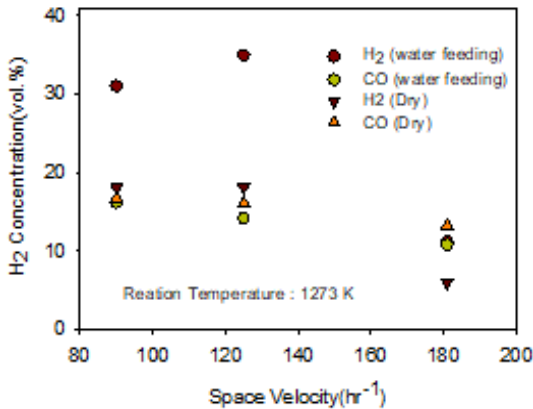


Fig. 7. Effect of water on conversion efficiency.

따라서 알루미늄에 담지된 주석의 활성화에너지를 Arrhenius 식을 이용하여 그림 8에 나타내었다. 그림은 이산화탄소와 메탄을 동일 몰비로 공급하고, 공간속도 125hr^{-1} 로 온도를 1273K에서 1073K 까지 50K 간격으로 4구간에서 측정된 값이다. 그림에서 직선의 기울기로부터 구한 활성화에너지는 263.24 kJ/mol 로 매우 높게 나타나나. 이산화탄소에 의한 환원반응에 의하여 상승되고, 주석이 액상으로 존재하여 나타나는 현상이다. 물의 공급에 의한 활성화에너지 변화도 매우 작다. 따라서 물의 공급에 의한 활성화에너지 변화는 없으며, 흡착반응점의 흡탈착속도의 증가에 의한 반응속도의 상승이 나타나는 것으로 해석될 수 있다.

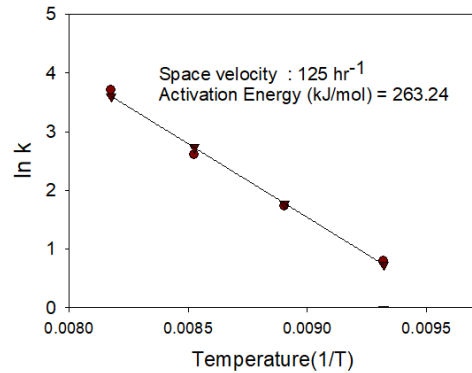


Fig. 8. Effect of water on conversion efficiency.

4. 결론

메탄과 이산화탄소의 개질반응을 알루미늄 담지체에 주석을 이용하여 수행하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 고체상 담지촉매의 반응기구가 액상금속 촉매반응과 같은 거동을 나타낸다. 이는 낮은 용점을 지닌 주석을 담지체에 담지한 경우 용점 이상의 반응온도에서 주석의 용융에 의하여 비표면적이 크게 감소되고, 공간속도의 영향이 증가되는 현상으로 알 수 있다.
2. 조촉매로 니켈의 사용에 의하여 반응속도의 증가를 얻을 수 있었으며, 이는 액상반응 수행시 주석에 대한 니켈의 최대 용해도 까지 니켈을 사용하여 반응성을 향상시킬 수 있음을 제시할 수 있다.
3. 주석에 의한 이산화탄소와 메탄의 개질반응의 활성화에너지는 263.24 kJ/mol 로 매우 높게 나타내며, 액상금속의 낮은 흡착점으로 인하여 흡착점에 생성

된 탄소의 제거가 반응속도를 제어하므로 확산이 반응의 율속단계임을 알 수 있었다.

4. 낮은 용점을 지닌 주석을 사용하여 역상에서 메탄의 개질에 의한 생성되는 고체상 탄소의 연속적 분리에 의한 수소의 생성과 이산화탄소에 의한 촉매 재활성화가 가능함을 알 수 있었다.

References

[1] D. Chester Upham, Vishal Agarwal, Alexander Khechfe, Zachary R. Snodgrass, Michael J. Gordon, Horia Metiu, Eric W. McFarland, Catalytic molten metals for the direct conversion of methane to hydrogen and separable carbon”, *Science* 358, 2017, pp.917-922, DOI : <https://doi.org/10.1126/science.aao5023>

[2] Hyunwoo Ha, Mi Yoo, Hyesung An, Kihyun Shin, Taeyang Han, Youhan Sohn, Sangyeol Kim, Sang-Ro Lee, Jun Hyun Han, Hyun You Kim, “Design of Reduction Process of SnO₂ by CH₄ for Efficient Sn Recovery”, *Scientific REPORTS*, 7, 14427 DOI : <http://dx.doi.org/10.1038/s41598-017-14826-7>

[3] Alberto Abanades, Renu Kumar Rathnam, Tobias Geißler, Annette Heinzl, Kian Mehravaran, George Müller, Michael Plevan, Carlo Rubbia, Delia Salmieri, Leonid Stoppel, Stefan Stukrad, Alfons Weisenburger, Horst Wenninger, Thomas Wetzl, “Development of methane decarbonisation based on liquid metal technology for CO₂-free production of hydrogen”, *International journal of hydrogen energy*, 2016, 41-49, DOI : <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.11.164>

[4] Ke Wang, Ke Wang, Harrie Vredenburg, Jianliang Wang, Jianliang Wang, Lianyong Feng, Lianyong Feng, “Energy Return on Investment of Canadian Oil Sands Extraction from 2009 to 2015”, *Energies*, 10(5), 2017, pp.614-627, DOI : <http://dx.doi.org/10.3390/en10050614>

[5] B.P. Mandal, M. Kundu, S.S. Bandyopadhyay, “Physical solubility and diffusivity of N₂O and CO₂ into aqueous solutions of (2-amino -2-methyl-1-propanol+monoethanolamine) and (N -methyl-diethanolamine+monoethanolamine)”, *J. Chem. Eng. Data*, 50 pp.352-358, 2005. DOI : <https://doi.org/10.1021/je049826x>

[6] A.D. Ebner, J.A. Ritter, “State-of-the-art adsorption and membrane separation processes for carbon dioxide production from carbon dioxide emitting industries”, *Sep. Sci. Technol.*, 44 pp.1273-1421, 2009. DOI : <https://doi.org/10.1080/01496390902733314>

[7] Soltani R, Rosen MA, Dincer I , “Assessment of CO₂ capture options from various points in steam methane reforming for hydrogen production”, *International Journal of Hydrogen Energy* , 39(35), pp. 20266-20275, 2014.

DOI : <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.09.161>

[8] Jang, H., Cha, W., “Hydrogen production by the thermocatalytic decomposition of methane in a fluidized bed reactor”. *Korean J. Chem. Eng.*, 24, pp. 374-377, 2007. DOI : <https://doi.org/10.1007/s11814-007-5037-9>

[9] C. Rhodessa, G. J. Hutchings, A. M. Ward, “Water-gas shift reaction: finding the mechanistic boundary”. *Catalysis Today*, 23(1), 43-58, 1995 DOI : [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(94\)00135-0](https://doi.org/10.1016/0920-5861(94)00135-0)

[10] J.H. Edwards, A.M. Maitra, “The chemistry of methane reforming with carbon dioxide and its current and potential applications”, *Fuel Processing Technology*, 42(2-3), 269-289, 1995 DOI : [https://doi.org/10.1016/0378-3820\(94\)00105-3](https://doi.org/10.1016/0378-3820(94)00105-3)

장 현 태(Hyun Tae Jang)

[중신회원]



- 1989년 8월 : 고려대학교 화학공학과 (공학석사)
- 1996년 2월 : 고려대학교 화학공학과 (공학박사)
- 1997년 3월 ~ 현재 : 한서대학교 화학공과 교수

<관심분야>

분리공정, 유동층반응