

총 설

천연가스를 이용한 수소 제조 기술 현황

박영철[†] · 조광주

경상대학교 화학공학과, 공학연구원
660-701 경남 진주시 가좌동 900
(2005년 1월 18일 접수, 2005년 4월 1일 채택)

Status for the Technology of Hydrogen Production from Natural Gas

Young-Cheol Bak[†] and Kwang-Ju Cho

Department of Chemical Engineering, Engineering Research Institute, Gyeongsang National University,
900, Gajwa-dong, Jinju 660-701, Korea
(Received 18 January 2005; accepted 1 April 2005)

요 약

수소에너지는 기존의 석유화학공업의 원료로서 뿐만 아니라 연료전지와 연계하여 소요량이 급속히 증가할 것으로 예측된다. 장기적으로는 재생에너지를 사용한 물 전기분해, 원자력을 이용한 수소 제조가 주목받고 있지만, 안정된 기술이 확보되기까지는 화석연료를 사용한 수소 제조법이 대용량 수소 제조법 중 가장 경제적인 것으로 분석되고 있다. 현재 화석 연료 중 천연가스를 이용한 수증기 개질 수소 제조법이 상업적인 공정으로 채택되고 있으나 CO₂ 분리 처리 비용이 경제성 평가에 중요한 항목으로 부각되고 있다. 따라서 천연가스를 이용한 수소 제조에도 다양한 공정이 제안되고 있으므로 천연가스를 원료로 한 수소 제조 기술의 개발 현황을 살펴보았다.

Abstract – Hydrogen energy will be considered one of the most important energy carries for the future not only as raw material of petroleum chemical industry but also as the fuel of the fuel cell. The hydrogen production based upon the water electrolysis system combined renewable energy or atomic power energy is being watched as long-term hydrogen sources. Hydrogen from fossil fuel, especially natural gas steam reforming, is the economical mass production method at this time. But the cost of CO₂ reduction is added in the economic analysis of hydrogen production processes. Therefore many different results are suggested from these analyses about old processes, and modified schemes are studying for the efficient development. In this review, status for the technology of hydrogen production from natural gas are summarized.

Key words: Natural Gas, Hydrogen Production, Steam Methane Reforming, Carbon Dioxide Reforming, Partial Oxidation, Thermal Decomposition of Methane

1. 서 론

석유 부존의 유한성과 지리적 편재로 인한 석유의 불안정한 공급과 고가화에 대처하기 위하여 천연가스와 석탄의 효율적인 이용에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 생활수준의 향상에 따라 무공해 연료에 대한 선호도 역시 증가하고 있다. 한편, 화석 연료의 사용에 따라 발생하는 질소산화물, 황산화물 뿐만 아니라 최근에는 이산화탄소까지 지구 온실 효과 문제로 배출이 규제될 전망이다. 따라서 새로운 에너지 이용 기술의 진행 방향은 연료전지나 수소에너지와 같은 청정에너지 형태로 이행이 될 것이다. 이에 따라 현재는 암모니아 제조와 석유정제, 메탄올 합성 등에 사용되고 있는 수소의 소요량은 급속히 증가되어 금후 40년 이후에는 소요량이 15-20배 증가될 것으로 예측하고 있다[1]. 수소 생산을 위하여서는 화석연료

의 개질 기술과 재생에너지 이용 기술이 있으나, 재생에너지를 이용한 물 전기분해의 경우 경제성이 낮아 2030-2040년경에 실용화에 진입할 것으로 예측하고 있다[2]. 따라서 2010년까지의 단기적인 수소에너지 공급 초점은 천연가스와 바이오매스 개질 방식에 있고 2020년경은 석탄 가스화와 재생에너지를 사용한 물 전기분해, 원자력에너지를 이용한 수소 제조가 구체적으로 활용되는 시점으로 보고 있다. 즉 태양광과 풍력 등 자연에너지를 사용한 수소 제조 기술은 대규모로 수소를 집적하는데 한계가 있으므로, 2010년 이전에는 석탄가스화를 통하여 제조된 수소의 단가가 대체에너지 이용 수소 제조 방식에 비하여 최소 2-4배 저렴하다. 이런 점에서 ZETs(zero emissions technologies)와 연계하여 석탄을 사용한 수소 제조 기술이 경제적으로나 환경적으로 지속 가능한 기술로 전망이 밝다[3]. 한편, Table 1에 있는 H₂ 생성에 따른 CO₂ 생성비를 보면 석탄의 경우가 가장 높게 나타나 장기적인 관점에서 고려하여야 된다[4]. 현재 천연가스를 이용한 수소 제조법으로는 크게 촉매 분해, 촉매 부

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ycbak@gsnu.ac.kr

Table 1. CO₂/H₂ ratio with various hydrocarbon feedstock [4]

CO ₂ /H ₂	Technology
0.25	Steam methane reforming
0.31	Steam pentane reforming
0.33	Partial oxidation of methane
0.59	Partial oxidation of heavy oil
1.0	Partial oxidation of coal

Table 2. Composition of natural gas by region [5]

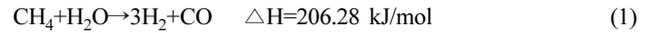
Region	Methane	Ethane	Propane	H ₂ S	CO ₂
USA/California	88.7	7.0	1.9	-	0.6
Canada/Alberta	91.0	2.0	0.9	-	-
Venezuela	82.0	10.0	3.7	-	0.2
New Zealand	44.2	C ₂ -C ₅ =11.6		-	44.2
Iraq	55.7	21.9	6.5	7.3	3.0
Libya	62.0	14.4	11.0	-	1.1
UK/Hewett	92.6	3.6	0.9	-	-
URSS-Urengoy	85.3	5.8	5.3	-	0.4

분산화, 이산화탄소 개질, 수증기 촉매 개질 공정이 있으며, CO₂ 분리 처리 저장을 고려하지 않은 현재의 경제성 평가에서는 수증기 촉매 개질 공정이 가장 경제적인 대용량 수소 제조 공정으로 상업화되어 있다. 그러나 수증기 촉매 개질의 경우에도 원료로 사용되는 천연가스의 경우 Table 2에 있는 것처럼 산지별로 조성이 다르므로 다양한 단위 공정이 추가되게 된다[5]. 이에 따라 공정 비용이 과다하게 소요된다는 단점이 있다. 특히 Pena 등[6]은 촉매 부분산화 공정을 중심으로 이들 공정들이 다시 조합된 다양한 공정들에 대하여 조사하였다. 이들은 경제성 평가를 위하여 천연가스를 이용한 메탄올 제조 공정을 기준으로 하여 촉매 부분산화 공정이 가장 경제성이 있는 것으로 분석하였다. 이와 같이 공급 천연가스의 원료 조성이나 생성 합성가스의 최종 소비처에 따라서 다양한 공정 평가가 가능하다. 또한, 탄소세와 연관된 CO₂ 배출 규제가 강화됨에 따라 이의 농축, 분리, 해양 및 지중 저장을 고려하면 40% 이상의 에너지가 더 요구되므로 CO₂ 처리 비용이 전체 경제성 평가에 큰 영향을 미치게 된다[7].

이울러 분산식 및 이동식 연료전지에는 소규모 분산형 수소 제조 방식이 요구됨에 따라 기존에는 경제성이 없다는 이유로 개발이 중단되었던 공정들이 재조명되고 있다. 본 연구에서는 이러한 상황 변화를 반영하여 다양하게 개발이 진행되고 있는 천연가스를 이용한 수소 제조 공정 기술의 현황과 국내 연구자들의 연구 결과에 대하여 살펴보고자 한다.

2. 수증기 촉매 개질 공정(steam methane reforming: SMR)

SMR 공정은 NiO/Al₂O₃, NiO/Al₂O₃/CaO, NiO/MgAl₂O₄ 촉매 상에서 식 (1)과 같이 메탄에 수증기를 가하여 분해반응을 시키는 공정이다. Table 1에서처럼 생성 기체 중 CO₂/H₂ 비가 0.25로서 탄화수소를 원료로 한 부분산화 공정에 비하여 CO₂ 생성비가 낮고 일정량의 탄화수소로부터 더 많은 양의 수소를 얻을 수 있다는 장점이 있다.



그러나 SMR 공정은 촉매의 코킹을 막기 위하여 수증기/탄소 비를 2.5-3 정도로 높여 과잉으로 공급하여야 하며, 공정 온도가 850°C 내외로 높고 공정 압력이 20기압 이상의 고압이 요구되므로 에너지 소비가 높다는 단점이 있다.

2-1. 대용량 수증기 촉매 개질 공정[4]

전체 공정은 스팀개질기(steam reformer)를 기준으로 전처리 공정과 후처리 공정으로 나뉜다. 전처리 공정에는 탈황장치(hydrogen desulfurization system: HDS)와 예비개질기(pre-reformer)가 설치되고, 후처리 공정에는 고온전환반응기(high temperature shift reactor: HTS)와 저온전환반응기(low temperature shift reactor: LTS)와 CO₂ 분리장치와 메탄화공정(metanation reactor)이 연결된다. CO₂ 분리장치에는 전통적으로 사용되는 흡수장치와 분리 효율을 높이기 위한 PSA 장치가 사용되는데 PSA 장치를 사용한 대표적인 SMR 공정을 Fig. 1에 나타내었다.

Table 2에서 보듯이 지역에 따라 천연가스 내에 포함된 황 화합물의 농도가 다르다. 이 황화합물은 Ni이 주성분인 스팀개질기 촉매를 치명적으로 손상시키므로 탈황공정(HDS)에서 제거하여야 한다. HDS 공정은 290-370 °C 온도에서 Co-Mo 촉매를 사용하여 thiol을 H₂S로 변환시킨 후 340-390 °C에서 ZnO 흡착제를 사용하여 H₂S를 제거한다. 또 천연가스 산지에 따라 염소화합물이 들어있는 경우에는 알루미늄 층에서 제거하여야 한다. 천연가스 내에 존재하는 메탄보다 탄소 수가 높은 탄화수소는 메탄보다 반응성이 크므로 SMR 촉매 위에 코크스를 생성시키므로 pre-reforming 공정에서 제거하여야 한다. Pre-reforming 공정은 SMR 촉매보다 Ni 함량을 높여 25% 이상의 Ni 함량을 가진 촉매 상에서 300-525 °C 온도로 작업한다. 이렇게 전처리가 끝난 반응기체는 알루미늄 담체에 NiO가 12-20% 들어있고 코킹을 감소시키기 위하여 조촉매로 CaO와 K₂O가 첨가된 촉매가 충전된 스팀개질기(steam reformer)의 촉매튜브(길이 13 m, 직경 12.5 cm)내를 통과하면서 수성가스화 반응이 진행된다. 니켈 함량이 높은 합금으로 만들어진 4-60개의 가열 튜브는 버너가 설치된 외부 가열로에서 열을 받아 780-880 °C의 반응온도를 유지한다. 열전달이 반응의 율속단계이며, 50% 정도의 연소열만 반응에 사용되고 나머지는 원료의 예열과 스팀 생성에 사용된다.

스팀개질기에서 생성된 수성가스는 CO/H₂ 비가 높으므로 수성가스 중에 함유되어 있는 CO를 수성가스 전환반응을 통하여 CO₂ 및 H₂로 전환시킨다.

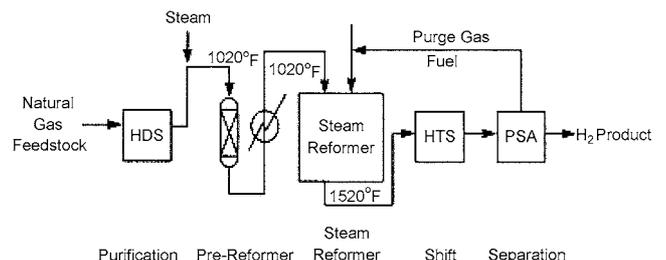
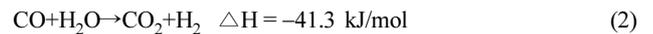


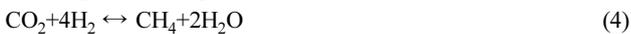
Fig. 1. Simplified process flow diagram for SMR[4].

수성가스 전환반응은 온도에 따라 고온 전환반응, 저온 전환반응, 중온 전환반응이 있다. 고온 전환반응은 Cr₂O₃를 조촉매로 첨가한 Fe₂O₃ 촉매를 사용하여 350-550 °C에서 조업한다. 대표적인 사용 촉매의 화학 성분은 Fe(56.5-57.5%), Cr(5.6-6.0%), C(2-4%), S(0.07-0.19%)이다. 이 반응은 발열반응이므로 반응기 중간에 냉각 부품을 설치하여 촉매의 전환율을 높이며 촉매 반응온도를 예측하여서 다 단 촉매층을 만들어 단 사이를 냉각시키면 높은 효율을 얻을 수 있다. 조업 압력이 상승할수록 촉매의 반응성은 증가하여, 25기압에서는 상압에 비하여 4배 정도로 반응성이 높다. 또한, 공간속도가 감소할수록 CO 전환율은 높고, 촉매 입경이 감소할수록 반응속도는 증가한다. H₂S는 상당히 넓은 온도 범위에서는 촉매 반응에 영향을 미치지 않지만 온도가 낮아질수록 소량의 H₂S도 수성가스 전환반응 속도를 떨어뜨린다. 즉 410 °C 이상에서는 농도 4% H₂S도 반응 속도에 영향을 미치지 않지만, 350 °C에서는 H₂S 함유 농도 0.5% 이내에서만 반응속도에 영향을 미치지 않는다.

중온 전환반응은 250-350 °C 온도 범위에서 조업한다. 알루미늄아담체에 3-4% CoO/13-15% MoO₃를 담지한 촉매를 사용한다. 단일 촉매 층에서는 CO의 18%까지 전환되며, 촉매는 황화물 상태에서 활성이 높으므로 반응가스에 20 ppm 이상의 H₂S 가스를 넣어 공급한다.

저온 전환반응은 200-250 °C에서 조작하며, CuO(15-31%)/ZnO(36-62%)/Al₂O₃(0-40%) 등의 촉매를 사용한다. 최근에는 Cr계의 저온 전환 촉매가 개발되었다. 반응 최저 온도는 수성가스의 이슬점보다 높아야 하며, 배출가스 중의 CO 농도는 0.15% 이하가 된다. 조업 압력이 상승할수록 촉매의 반응성은 증가하여 35기압에서는 상압에서 반응성의 6-8배가 된다. 저온 전환반응 촉매는 초기에 활성화 과정을 거쳐 환원 상태로 전환시켜 사용한다. H₂S에 의한 활성 저하가 심각하므로 저온 전환반응에서는 입구에 H₂S 제거 공정을 설치하여 H₂S 농도를 0.1 ppm 이하로 유지하는 것이 필요하다.

전통적인 SMR 공정에서는 수성가스 전환반응기에서 나오는 22% 정도의 CO₂를 함유한 생성기체를 monoethanolamine을 흡수제로 한 alkanolamine 흡수공정을 사용하여 CO₂를 0.01% 이하로 유지한다. 저온 전환반응기에서는 대부분의 CO가 전환되지만 최대 0.15% 정도의 CO가 반응하지 않는 경우가 있으므로 식 (3)과 식 (4)와 같은 메탄화공정을 통하여 미반응 CO와 CO₂ 농도를 1-2 ppm 이하로 낮춘다.



메탄화 촉매로는 Ni이나 Ru을 여러 가지 산화물에 담지한 촉매가 사용되며 320 °C 근처에서 반응이 이루어진다. 새로 개발된 정제공정에서는 흡수공정과 메탄화공정 대신에 4-12개의 흡착탑으로 구성된 PSA(pressure swing adsorption)공정을 사용한다. 흡착제로는 molecular sieve를 사용하며, 400-500 psig의 혼합가스 흐름에서 80-92% H₂를 분리한다. 흡착이 완료된 흡착제는 5 psig까지 감압시켜 H₂ 기체를 사용한 정화공정을 통하여 재생된다. 배출되는 정화기체는 스택개질기 가열로의 연료로 사용된다. Scholz[8]는 SMR 반응기만의 열효율은 40-50%이지만, 폐열 회수장치를 설치한 경우 SMR 공정의 전체 열효율은 81%로 수소 제조 공정 중 가장 에너지 효율이 높다고 평가하였다. 탄화수소를 이용한 수소제조를 위한 다른 공정에서와 마찬가지로 촉매 상에 탄소 침적이 가장 큰 문제가

다. 탄소 침적은 조업 압력에 따라 크게 달라지므로 새로운 촉매를 개발할 때는 마이크로반응기를 사용한 저압 실험보다는 10 atm 이상의 고압반응기에서의 장시간 실험이 필요하다.

2-2. 소용량 수증기 촉매 개질 공정[9]

연료전지 자동차나 에너지 최종 소비자 근처에 설치하여 전기와 열을 동시에 얻을 수 있는 소용량 연료전지 시스템으로 proton exchange membrane fuel cell(PEMFC)이 연구되고 있다. 이 경우 메탄을 원료로 한 수증기 촉매 개질 공정과 메탄의 일부를 직접 연소시켜 발생하는 연소열을 흡열반응인 수증기 촉매 개질반응에 사용하는 autothermal reforming(ATR)공정에 의하여 필요한 수소를 공급할 수 있다. 전체 공정에서의 온도 분포를 Fig. 2와 Fig. 3에 보였다. ATR공정에서는 초기 연소 부분의 온도는 1,000 °C 정도로 높으나 촉매 층 온도는 800 °C로 유지하며 생성 기체의 수소 농도는 28-32%로 낮다. 공기 주입비와 수증기/탄소 비에 따라 생성 기체의 농도가 달라지지만 공기비 0.4, 수증기/탄소 비 1.5에서 열역학적 평형선도를 구하면 700 °C에서 H₂와 CO 함량이 최고치에 접근하게 된다. Vogel 등[10]이 설계한 소형 수증기 개질기를 Fig. 4에 보였다. 원료인 메탄과 물이 예열 부분에 주입되어 연료 기체에 의하여 450-600 °C로 간접 가열되면서 수증기로 된다. 이어 세라믹 버너로 간접 복사 가열되는 수증기 개질 촉매 층을 통과하여 수성가스가 생성된 뒤 고온과 저온 수성가스 전환반응 촉매가 충전된 촉매 층을 통과하게 된다. 1.5기압, 수증기/탄소 비=3-3.5, 메탄 주입속도 1 m³(STP)/h 조건에서 개질기 배출 기체 농도는 CH₄ 3, CO₂ 12.2, CO 9, H₂ 75.8 mol%이고, HTS 배출 기체 농도는 CH₄ 2.7, CO₂ 15.9, CO 3.6, H₂ 77.8 mol%이며 LTS 배출 기체 농도는 CH₄ 2.6, CO₂ 19.0, CO 0.3, H₂ 78.1 mol%를 유지하였다.

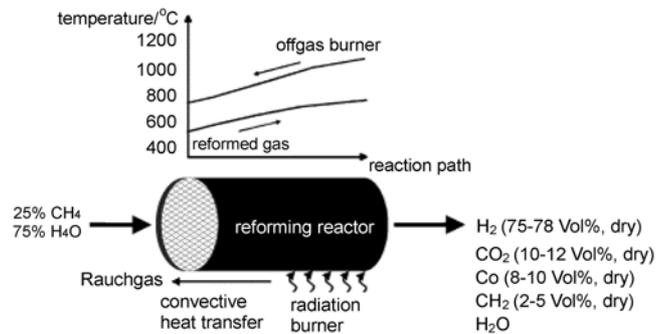


Fig. 2. Features of a steam reformer for methane[8].

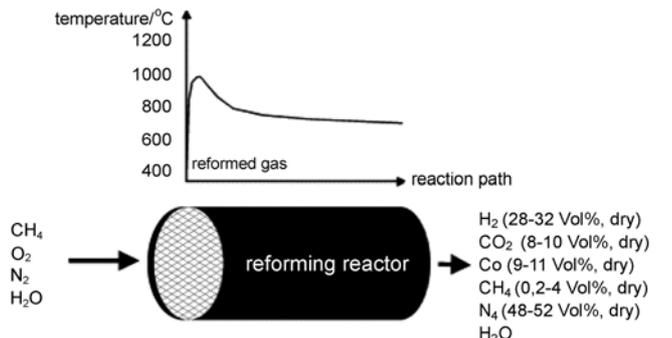


Fig. 3. Features of an autothermal reformer for methane[8].

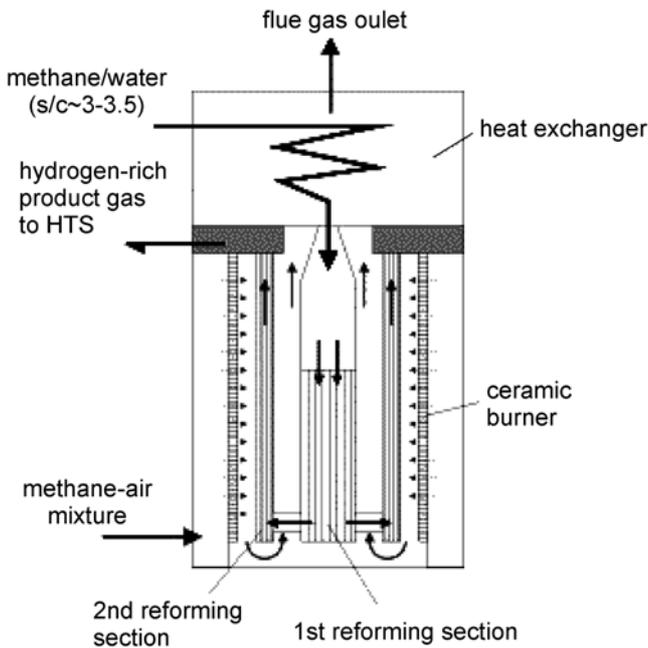


Fig. 4. Design of the compact steam reformer[9].

2-3. 흡착반응 공정(sorption-enhanced reaction process: SERP) [11]

흡착반응 공정에 의한 수소 생산은 메탄 수증기 촉매 개질 공정과 CO₂의 화학적 흡착에 의한 제거 공정을 하나의 반응기에서 수행한다. 흡착제는 PSA 방법을 사용하여 주기적으로 재생된다. 전체 공정은 반응 흡착공정(sorption-reaction), 감압공정(depressurization), 스티핑화 및 감압공정(evacuation with steam purge), 가압공정(pressurization)으로 구성된다. SMR 공정에서는 생성되는 CO₂를 제거하므로 정반응이 촉진되고, 흡열반응인 SMR 반응과 발열반응인 수성가스 전환반응 및 CO₂ 화학흡착반응의 열적 평형을 이용하여 에너지 이용률을 높일 수 있고 공정 자체를 간략히 할 수 있다는 장점을 가지고 있다.

Waldron 등[12]은 전기로로 외부에서 가열하는 내경 25.4 mm, 길이 6 m의 반응기에서 메탄의 수소화반응을 연구하였다. SMR 촉매와 hydrotalcite가 첨가된 K₂CO₃ 화학흡착제가 장입된 흡착반응기에 수증기와 메탄을 6:1 비율로 수증기 과잉 조건으로 공급한다. 압력을 180 kPa, 반응온도는 490 °C를 유지하면서 출구의 CO 농도가 일정한 범위에 이를 때까지 반응을 지속시킨다. 감압(depression)공정은 반응기의 압력을 상압까지 감압시켜 흡착제에 흡착된 기체를 배출한다. 스티핑화 및 감압공정에서는 반응기의 압력을 5 psia까지 향류로 감압하고 상압의 490 °C 수증기를 사용하여 CO₂를 탈착시킨다. 가압(pressurization)공정은 온도 490 °C의 가압수증기를 사용하여 반응기의 압력을 흡착반응 조건까지 상승시킨다. 한 사이클 당 소요시간은 630-1,130초이다. 생성가스의 평형농도는 H₂ 88-95%, CH₄ 6-11%, CO₂ 20-136 ppm, CO 30 ppm 이하였으며 메탄의 전환율은 54-73%이었다. 180 kPa에서 450 kPa으로 압력을 바꾸어 실험하여도 압력의 영향은 없는 것으로 나타났다. SERP 공정에서는 흡착 공정의 온도가 490 °C로 SMR 공정에 비하여 낮고 생성 H₂의 농도가 높다는 장점이 있다. 그러나 수증기가 존재하는 300-500 °C 영역에서도 CO₂를 제거할 수 있고 PSA 공정에서 재생이 용이하며 재질이 안전한 흡착제의 개발이 필수적이다[13, 14]. Bak 등[15]은 석탄의 수소 첨가 가스화 공정에서 메탄을 만들고, 이를 흡착반응

공정에서 수소로 다시 전환시키는 석탄 이용 무공해 수소 제조 공정(zero emission coal process, ZECP)에 사용하기 위하여, 석회석(CaCO₃), 점토(bentonite), 장석(K₂O·Al₂O₃·6SiO₂)을 혼합하여 제조한 CO₂ 화학흡착제를 제조하였다. 이 흡착제의 최적 흡착량은 1 atm, 750 °C에서 0.2 g CO₂/adsorbent, 3 atm에서는 0.25 g CO₂/adsorbent 이었다. 이것은 생석회를 사용한 경우의 0.46 g CO₂/adsorbent, 소성 백운석을 사용한 경우의 0.38 g CO₂/adsorbent에 비하여는 낮은 값이나, 제올라이트를 사용한 상온 물리 흡착의 0.16 g CO₂/adsorbent에 비하여는 다소 높은 흡착량을 나타낸 것이다[16].

2-4. 메탄수증기 반응 촉매와 탄소 침적[17]

SMR 공정에서는 촉매 표면의 탄소 침적에 의한 촉매 성능 저하가 공정 운영에 큰 애로사항이다. 따라서 탄소 침적을 방지하기 위하여 과잉의 수증기를 공급하여 조업한다. 촉매 상의 탄소 침적은 촉매를 둘러싸는 형태(encapsulating coke)와 탄소 나노튜브 형태(whisker coke)로 생성된다. 촉매를 둘러싼 탄소는 촉매 활성화를 낮추고, 탄소 나노튜브 형태의 탄소는 촉매 사이의 반응 기체의 이동을 막아 압력차를 크게 만든다.

SMR 공정에는 코발트 촉매는 활성이 높지만 고가이므로 니켈 촉매가 많이 사용된다. 귀금속 촉매는 탄소 침적이 낮지만 경제적인 이유로 사용하지 않는다. 니켈은 소결온도가 590 °C로서 수증기 촉매반응의 공정온도 800-900 °C보다 낮으므로 알루미늄과 같은 담체에 니켈을 분산 담지하여 사용한다. 촉매 표면을 둘러싼 탄소의 가스화 반응을 촉진시키기 위하여 KOH, MgO, urania 등을 첨가하나, 이들이 고온에서 증발하므로 potassium alumina-silicate 형태나 calcium magnesia silicate 형태로 첨가한다.

Trimm[17]은 Ni 촉매에 Pt, Ir, Sn, Pb, Ge, As, Sb, Bi, Ag, Cu, Zu의 첨가 영향을 조사한 실험에서, 이들 금속들이 NiC 형성을 억제함을 밝혔다. 특히 Sn을 1.75%까지 첨가하여도 수증기 개질 반응의 촉매 성능에는 영향이 없었으며, 0.5% Sn을 첨가하여도 탄소 침적을 상당히 줄여주었다. S가 첨가되면 황화니켈이 형성되며, 이것은 수증기 개질 반응속도는 낮추나 탄소 침적을 막는다. 따라서 천연가스에 소량(H₂S/H₂ 비=7.5×10⁻⁷) 포함된 황화물은 NiS를 형성하므로 탄소 침적을 방지하는데 유리하나, 황화물이 과량 들어있으면 촉매의 활성이 낮아진다.

촉매 SMR에서는 촉매와 반응물의 접촉을 용이하게 하기 위하여 유동층 반응기를 사용한다. Lee와 Park[18]은 Ni/alumina, 석회석, 백운석, 철광석 등을 유동매체로 한 직경 5 cm의 유동층 반응기에서 600-800 °C 온도 범위에서 메탄과 등유 및 중유를 원료로 한 수증기 개질 반응실험을 하였다. 니켈촉매를 사용한 800 °C, H₂O/C=2.22-4 주입 실험 조건의 경우 전환율은 80% 이상이었으나 수소 생성 수율(생성 수소 몰 수/소비된 탄소 몰 수)은 메탄 원료인 경우 3.8, 등유 원료인 경우 2.4, 중유 원료인 경우 0.9로 나타났다. 800 °C의 중유 원료인 경우 수소 생성 수율은 석회석 유동매체일 때가 1.2로 나타나 상용 니켈촉매 유동매체일 경우의 0.8보다 높게 나타났다.

3. 이산화탄소 개질 공정(carbon dioxide reforming: CDR)

메탄의 이산화탄소 개질반응(dry reforming)은 1920년대 후반 Fisher와 Tropsch에 의해 처음 연구되었으며, 본격적인 연구는 1980

년대 이후에 시작되었다[19]. 이 반응은 식 (5)에서 보는 대로 높은 흡열 반응이다.



일산화탄소 함량비가 높은 생성물이 얻어지고 탄소 침적도 SMR 공정보다 심하다. 따라서 일산화탄소 개질공정은 SMR 공정보다 에너지 소비가 크나, 지구온난화 기체인 CO₂를 재활용한다는 점과 옥소 합성공정이나 화학에너지 전송시스템(chemical energy transmission system) 등에 응용할 수 있다는 점에서 그 중요성이 점차 부각되고 있다[20].

일산화탄소 개질 반응에는 니켈 촉매와 Rh, Ru, Pt 등의 귀금속 촉매가 사용된다. 귀금속 촉매는 활성이 높고 탄소 침적을 줄일 수 있어 유리하나, 고가이므로 상업적으로는 사용하기 어렵다. 니켈 촉매의 단점을 보완하기 위하여 Chang 등[21]은 제올라이트 담체에 K, Ni, Ca를 담지한 촉매를 개발하였다. Moon 등[20]은 SMR 촉매를 사용하여 수증기 개질반응과 일산화탄소 개질반응을 비교하였다. 일산화탄소 개질반응은 초기에 메탄과 일산화탄소의 전환율이 각각 53%와 67%이었으나, 50시간 장기 운전하면 43%와 56%로 활성이 저하되었다. 반면에 수증기 개질반응에서는 활성 저하가 나타나지 않았다. 이것은 일산화탄소 개질 반응에서 촉매에 탄소가 축적되기 때문이다. Osaki 등[22]이 제안한 식 (6)의 반응 메커니즘을 보듯이 흡착된 탄소가 생성된다. 활성점에 흡착된 탄화수소와 산소 즉 CH_x(a)와 O(a)의 농도 및 분포가 탄소의 축적과 활성 저하에 큰 영향을 준다.



이외에도 일산화탄소 해리 반응인 식 (7)의 Boudouard 반응에 의 하여서도 탄소의 침적이 일어난다.



따라서 심각한 탄소 침적을 억제하기 위하여 wet reforming에서는 일산화탄소와 함께 수증기를 넣어 식 (8)처럼 메탄과 반응시킨다.



또한 황화니켈처럼 황화된 촉매를 사용하기도 한다[23]. 촉매 층 내에 CO 함량이 높으면 탄소 침적이 많이 된다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 반응 곡선의 왼쪽 구역인 온도가 낮은 영역에서 코크스가 생성된다. 낮은 온도에서 코크스 생성을 억제하기 위해서는 CO₂를 과잉으로 주입하여야 하는데 이는 에너지 필요량이 많아지고 분리 비용도 높아진다[4].

4. 부분산화 공정(POX)

메탄의 부분산화 공정은 메탄을 일부 산화시켜 합성가스를 제조하는 방법이다. 에너지 비용을 현격히 줄일 수 있는 발열반응이고, CO:H₂의 몰비가 1:2로서 메탄을 합성이나 fischer-tropsch 공정 등에 바로 이용할 수 있는 장점이 있다. 무촉매 부분산화 공정과 촉매 부분산화 공정으로 나눌 수 있다. 무촉매 부분산화 공정은 모든 종류의 탄화수소를 원료로 사용할 수 있으며, 30-100 atm에서 산소를 산화제로 하여 1,300 °C 이상의 고온에서 반응시킨다.

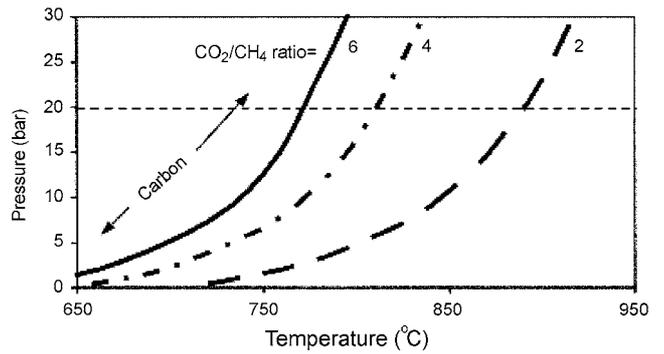


Fig. 5. Carbon formation regimes during the dry reforming of methane with CO₂[4].

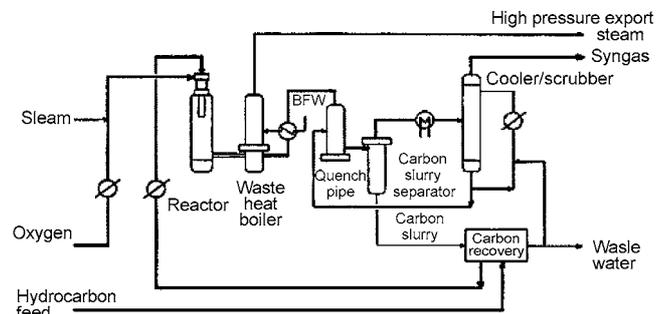


Fig. 6. Process flow diagram for POX[4].



황이 많이 들어있는 탄화수소 원료를 사용하면 황이 H₂S와 COS 형태로 배출되므로 제거하여야 한다. 산소 소비가 많으므로 산소 분리 설비에 비용이 많이 든다. 탄소 침적을 막기 위하여 수증기를 부가적으로 넣어주기도 한다. 수소만을 제조할 경우 CO의 수증기 전환반응 공정이 추가된다. 전체 공정은 Fig. 6과 같다. Pena 등[6]은 부분산화 공정만을 볼 때, SMR 공정에 비하여 에너지 효율이 높고 반응속도가 매우 빠른 장점을 지닌 것으로 평가하였다. 그러나 반응 자체가 매우 폭발적으로 일어나므로 반응의 조절이 용이하지 않다. 부분적인 고온점에서 활성 저하와 환원 영역에서 탄소 침적 현상이 발생되므로 이를 방지하기 위하여 소량의 수분을 공급한다. 대용량의 반응기는 벌집형반응기나 유동층반응기를 사용하게 된다. 또한, 온도와 압력, 공간 유속 및 주입 원료 조성의 변화에 대한 메탄의 전환율, 생성 H₂와 CO의 선택도 등에 대하여 분석하였다. 경제성 평가에서는 천연가스를 이용한 메탄을 제조 공정을 기준으로 할 경우 POX 공정이 가장 경제성이 있어 SMR 공정에 비하여 70% 정도의 생산 비용이 드는 것으로 분석하였다. 그러나 여기서는 CO₂ 제거 문제는 평가에 포함시키지 않았다. Scholz[8]의 연구 결과는 탄화수소를 원료로 사용하면 SMR 공정의 열효율은 81%이나 POX 공정에서는 생성된 CO₂의 제거로 전체 열효율이 약 70%로 낮아졌다.

무촉매 부분산화 공정의 가혹한 운전 조건을 개선하기 위하여 촉매 부분산화 공정이 개발되었다. 사용 촉매는 Ni과 Co 귀금속 계열(Pd, Ir, Rh, Ru, Pt), perovskite 계열(GdCoO₃, LaNiO₃)촉매가 사용되고 있다[24-26]. 부분산화반응의 반응기구조는 메탄이 직접 합성가스로 전환되는 1단계 반응기구조와 메탄이 완전산화되어 먼저 CO₂

와 H₂O가 생성되고 이들이 다시 미반응 메탄과 개질반응하여 합성 가스가 생성된다는 2단계 반응기구가 제안되었다. Kim 등[27]은 BaO, CaO, MgO 담체에 니켈을 10-15% 담지한 촉매에서 부분산화반응을 조사하였다. CH₄:O₂=2:1 혼합비로 공급하면 750 °C, 1기압 반응 조건에서 13 wt% Ni/MgO 촉매에서 메탄 전환율은 80%에 이르고, H₂/CO의 몰비는 2.2, CO 선택도는 93%, H₂ 선택도는 94%이었다. Shell 특허[28]에서는 0.5% Rh/ZrO₂ 촉매를 사용하여 3 atm, 1,155 °C에서 CH₄ 전환율은 97%, CO 선택도는 92%, H₂ 선택도는 90%로 보고되었다. Lago 등[29]은 CoO 촉매에 Gd를 첨가하여 830 °C에서 CH₄/O₂/He 비가 2/1/4인 공급 원료에서 전환율은 73%이고 CO/H₂ 선택도는 80%이었다. Liu 등[30]의 실험에서는 다양한 알루미늄 담체에 12 wt% Ni를 담지하여 촉매를 제조하였을 때 θ-Al₂O₃에 담지된 촉매가 900 °C에서 가장 높은 효율을 나타내었다. Jun 등[31]은 nickel-strontium phosphate 촉매를 사용하여 800 °C 근처에서 메탄 전환율 98%, H₂ 수율 99%를 얻었다. Jun 등[32]은 Ca/PO₄에 Ni를 담지한 촉매를 사용한 실험에서 Ni/PO₄가 1/6-3/6인 범위에서 Ca/PO₄ 비가 10/6일 때 최적임을 밝혔다. 이외에 Liu 등[33]은 Ni/Ce-ZrO₂/θ-Al₂O₃을 사용한 메탄의 부분산화실험을 하였다.

생성열을 원활하게 전달하기 위해서 유동층반응기를 사용한 촉매 부분산화 연구가 Ni 활성물질에 여러 가지 담체와 조촉매를 사용하여 조사되었다. Ji 등[34]은 Ni/γ-Al₂O₃ 촉매를 유동물질로 사용하여 내경 22 mm 유동층반응기에 640-800 °C, CH₄/O₂ 비 2-2.4 조건에서의 100시간 실험에서 메탄전환율 70-92%, CO 선택도 75-94%, H₂ 선택도 87-99%의 결과를 얻었다. Mo 등[35]은 내경 20 mm 유동층반응기에서 4-16 wt% Ni/Al₂O₃ 촉매를 유동물질로 사용하여, 메탄의 POX 반응과 CDR 반응에 대한 Ni 촉매 담지량, 촉매 환원 온도, 반응 온도 등의 영향을 실험하고 고정층반응기에서의 결과와 비교하였다. 반응 온도 700 °C에서 촉매 담지량은 8 wt% Ni/Al₂O₃ 촉매까지는 메탄의 전환율에 영향을 미쳤으나 그 이상에서는 전환율 80%로 일정하였다. 초기 환원 온도는 650 °C까지는 전환율에 영향을 미쳤으나 650 °C 이상에서는 전환율 80%, CO 선택도 90%, H₂ 선택도 90%를 유지하였다. Jing 등[36]도 내경 20 mm 유동층반응기에서 Ni 분산을 촉진시키기 위하여 10 wt% Sr가 조촉매로 담지된 Ni/SrO-SiO₂ 촉매 유동매체에서 600-800 °C 온도 범위의 POX와 CDR 반응 실험에서 SrO의 첨가가 Ni 용착을 방지하는 효과를 나타내는 결과를 얻었다.

ATR 반응은 무촉매 부분산화 공정과 SMR 반응을 결합한 형태이다. 반응압력 275-1,000 psig, 1,200-1,250 °C에서 산소와 무촉매 발열반응이 이루어지는 영역 아래에 Ni 촉매층을 설치하여 흡열반응인 SMR반응이 이루어지도록 한 구조이다[4]. 따라서 외부 가열이 필요하지 않은 장점이 있다. SMR 반응기를 먼저 설치한 후 미반응된 메탄을 순차적으로 처리하기 위한 POX 반응기를 하부 흐름에 설치한 combined reforming of methane(CRM) 공정도 개발되었다[6].

5. 열분해(thermal decomposition of methane: TDM)

5-1. 고온 열분해

메탄 직접분해 반응은 CH₄→C+2H₂ △H₀=75.6 kJ/mol 식처럼 수소와 카본을 생성하는 흡열반응이다. 반응온도가 매우 높다는(850-1,700 °C) 점에서 상용화가 다소 어려웠으나, 공정이 1단계로 분리

공정이 필요 없고 CO와 CO₂가 생성되지 않아 생성되는 수소가 매우 순수하고, 카본블랙도 고품질이라는 장점이 있다. 카본블랙은 품질에 따라 \$300-\$4,000/ton으로 가격차가 크다. 메탄에서 수소를 제조하는 공정 중에서 가장 경제적인 SMR 공정에서도 CO₂를 80-95% 제거하면 수소 생산 비용이 25-30% 증가한다[37]. 따라서 CO₂ 배출에 대한 비용까지 경제성 평가에 포함하면 고온 열분해 공정의 경제성이 높아져 새롭게 주목받고 있다.

상업적으로 사용되는 공정으로는 carbon black(thermal black process)[38] 공정이 있다. 내화 벽돌로 만들어진 반응기에 메탄과 공기를 주입하여 직접 가열방식으로 1,400 °C까지 올린 후, 공기 주입을 차단하고 메탄만을 주입하여 800 °C가 될 때까지 메탄을 열분해시키는 반연속식 직접 가열방식으로 조업한다. 이 공정은 카본블랙 제조가 주 목적이며, 생성되는 수소는 연료로 재사용한다.

Popov 등[39]은 직경 1.8-3 m 크기 pebble-bed 형태의 간접 가열 방식의 반응기를 만들었다. 상부, 중부, 하부의 온도를 1,500-1,700 °C, 1,000-1,500 °C, 800-1,000 °C로 유지하여 메탄을 열분해하였다. 생성되는 카본은 기상의 메탄에서 직접 생성되는 black carbon과 반응기 표면에서 생성되는 pyro carbon으로 나눌 수 있다. 메탄은 분해 효율이 높아 배출부에서 메탄 농도는 0.1%를 초과하지 않았다. 국내에서 이에 관한 연구로는 Park 등[40]의 보고가 있다. 직경 12.7 mm 반응기에서 전기 가열방식으로 반응온도를 950-1,150 °C로 유지한 실험에서 H₂ 농도는 70-90%, 메탄 전환율은 60-80%의 결과를 얻었다.

5-2. 중온 촉매 열분해

고온 메탄 열분해 반응은 반응온도가 매우 높으므로 이를 낮추기 위하여 여러 가지 촉매를 사용하는 공정이 제안되었다.

Pohlény와 Scott[41]는 촉매와 열매체 용도로 산화철을 사용하는 이중 유동층열분해공정을 제안하였다. 공정 중 탄소 침적이 된 촉매는 순환 공정을 거쳐 재생유동층반응기로 이송된다. 침적 탄소는 공기로 산화되어 제거되고 재생된 촉매는 열분해 담으로 이송된다.

알루미나, 실리카-알루미나, 실리카-파그네시아 등의 여러 가지 담체와 CO, Cr, Ni, Fe, Pt, Pd, Rh-based 촉매가 조합된 연구 결과가 보고 되어있다[41-43]. 이들 중 NiO/alumina와 FeO/alumina 촉매가 초기 활성이 우수하여 열분해 온도를 600-900 °C로 낮출 수 있다. 탄소 침적을 피할 수 없으므로 촉매 성능의 회복을 위하여 침적 탄소를 제거하는 재생공정이 필요하며 이 단계에서 CO₂ 생성을 피할 수 없다.

최근에는 활성탄과 카본블랙 등의 탄소 촉매를 사용하여 메탄을 직접 분해시키는 연구가 보고되었다. 이 방법의 장점으로는 CO와 CO₂가 방출되지 않고 촉매를 재생할 필요가 없으며, 생성된 탄소는 부산물로서 활용가치가 높다는 점을 들 수 있다.

Muradov[44]는 그래파이트, 카본블랙, 야자활성탄, 활성탄(AX-21) 등 여러 가지 탄소 촉매를 이용한 메탄의 촉매 분해반응을 700-900 °C에서 실험하였다. 코코넛껍질로 만든 활성탄에서 배출 기체 중 수소 농도가 70-75%로 높고 초기 열분해 반응의 활성이 높았다. 그러나 1시간 후에는 수소 농도가 30%로 급속히 낮아지고, 3시간 후에는 촉매 특성을 완전히 상실하였다. 이에 비해 활성탄(AX-21)에서는 초기 수소 농도는 48%로 다소 낮으나, 6시간 후에도 배출 기체의 수소 농도는 30%로 유지되었다.

Kim 등[45]은 석탄에서 만든 활성탄, 야자각 활성탄을 사용하여

850 °C에서 메탄의 촉매 열분해 반응을 조사하였다. 초기 메탄의 전환율은 30%를 유지하였으나, 2시간 경과 후는 10%로 떨어졌다. 활성탄 원료에 따른 메탄 전환율의 변화 폭은 크지 않았으나, 촉매의 표면적과 전환율 사이에는 밀접한 상관성이 있었다.

5-3. 플라즈마 이용 열분해

메탄의 열분해 반응은 흡열 반응이므로 순수한 수소 기체를 생성 시키기 위하여는 간접 가열 방식이 요구된다. 그러나 반응기가 Fe, Ni, Cr 합금으로 만들어지므로 이들 금속의 촉매 현상으로 전열 표면에 탄소 침적 현상은 피할 수 없다. 또 조업 시간이 경과됨에 따라 전열계수가 급격하게 감소하며, 심한 경우 반응기의 파열 현상까지 초래한다. 이와 같은 점을 개선하기 위하여 내부 플라즈마를 이용한 메탄의 분해 실험이 진행되었다.

Lynum[46]은 플라즈마 토치가 장착된 반응기에서 천연가스나 다른 탄화수소를 원료로 하여 수소와 카본블랙을 제조하는 CB & H process를 개발하였다. Gaudermack와 Lynum[47]은 메탄의 분해를 위하여 탄소 아이크반응기를 사용하였다. 생산 수소에 대한 경제성은 CB & H 공정에서 생성 카본블랙을 판매할 수 있을 때, CO₂ 처리 비용을 포함하지 않는 SMR 공정과 유사하다. 그러나 이 경제성 분석은 전기료를 0.045 US\$/kWh로 하였을 경우이므로, 전기료가 비싼 지역에서는 경제성이 달라진다. 현행 전기료에는 CO₂ 분리 비용이 포함되어 있지 않으므로 향후 전기료의 상승 시 경제성 평가는 상당히 달라진다.

기타 메탄의 연소가스에 의하여 가열되는 용융 주석이나 용융 구리에 메탄을 주입하여 900 °C 근처에서 열분해시키는 개념도 제안되었다[48].

6. 결 론

수소는 장래 자동차 연료로서 메탄을 제조와 연료전지의 연료 등으로 대량의 수요가 예측된다. 단기적으로는 가장 경제적인 수소 제조법으로는 메탄에서 수소를 제조하는 방법이다. 특히 국내의 경우 에너지원의 다원화라는 면에서 석탄 활용 수소 제조법과 병용이 가능한 기술이라는 점에서 활용성이 높다. CO₂ 분리 저장 저감 기술이 전체 공정 평가에 중요한 사항으로 포함되므로, 과거에는 경제성이 없는 기술이라고 평가에서 제외된 공정도 다시 주목을 받고 있다. 따라서 다양한 공정에 대한 기술 개발과 공정 평가가 진행되어야 하겠다.

참고문헌

- Bak, Y. C., "Status for the Technology of Hydrogen Production from Coals," *Energy R&D*, **15**(2), 191-201(1993).
- Son, J. E., "Hydrogen & Fuel Cell Technology," *Korean Chem. Eng. Res.*, **42**(1), 1-9(2004).
- Yun, Y. S., "Hydrogen Production by Gasification Technologies," *Energy Engg. J.*, **13**(1), 1-11(2004).
- Armor, J. N., "The Multiple Roles for Catalysis in the Production of H₂," *Applied Catalysis, A: General*, **176**, 159-176(1999).
- Tindall, B. and King, D., "Comparative Analysis of Different Natural Gas Pyrolysis Methods," *Hydrocarbon Process*, July, 69-75(1994).
- Pena, M. A., Gomez, J. P. and Fierro, J. L. G., "New Catalytic Routes for Syngas and Hydrogen Production," *Applied Catalysis, A: General*, **144**, 7-57(1996).
- Steinberg, M., "Fossil Fuel Decarbonization Technology for Mitigating Global Warming," *International Journal of Hydrogen Energy*, **24**, 771-777(1999).
- Scholz, W. H., "Processes for Industrial Production of Hydrogen and Associated Environmental Effect," *Gas Sep. Purit.*, **7**(3), 131-139(1993).
- Heinzel, A., Vogel, B. and Hübner, P., "Reforming of Natural Gas-Hydrogen Generation for Small Scale Stationary Fuel Cell System," *J. Power Sources*, **105**, 202-207(2002).
- Vogel, B., Schaumberg, G., Schuler, A. and Heinzel, A., "Hydrogen Generation Technology for PEM Fuel Cells," Abstracts of the 1998 Fuel Cell Semina, Palm Springs, 364-367(1998).
- Hufton, J. R., Mayorga, S. and Sircar, S., "Sorpton-Enhanced Reaction Process for Hydrogen Production," *AIChE J.*, **45**(2), 248-256(1999).
- Waldron, W. E., Hufton, J. R. and Sircar, S., "Production of Hydrogen by Cyclic Sorption Enhanced Reaction Process," *AIChE J.*, **47**(6), 1477-1479(2001).
- Anand, M., Hufton, J. R., Mayorga, S., Nataraj, S., Sircar, S. and Gaffney, T. R., "Sorpton-Enhanced Reaction Process for Production of Hydrogen," *Proc. U. S. DOE Hydrogen Program. Rev.*, **1**, 537-538(1996).
- Hufton, J. R., Mayorga, S., Gaffney, T. R., Nataraj, S., Rao, M. B. and Sircar, S., "Sorpton-Enhanced Reaction Process for Production of Hydrogen," *Proc. U. S. DOE Hydrogen Program. Rev.*, **2**, 693-694(1998).
- Bak, I. H., Choi, W. K., Nam, S. C., Jong, S. K., Park, J. H., Lee, K. H., Rhee, W. H., Joo, T. S., Lee, T. S., Cha, W. S. and Lee, D. K., *Development of CO₂ Capture Process with Chemical Dry Sorbent for Pre-combustion Decarbonization*. MOST Report MI-0028-00-0005-01-A27-00-014-00, KIER-A26611, 96-230(2003).
- Bak, Y. C., Cho, K. J. and Kim, S. B., "Reaction Characteristics of Calcium-Based Adsorbents for Bulk Separation of CO₂ in High-Temperature," *J. of KSEE*, **25**(5), 595-601(2003).
- Trimm, D. L., "Catalysts for the Control of Coking During Steam Reforming," *Catalyst Today*, **49**, 3-10(1999).
- Lee, J. K. and Park D., "Hydrogen Production from Fluidized Bed Steam Reforming of Hydrocarbons," *Korean J. Chem. Eng.*, **15**(6), 658-662(1998).
- Moon, K. I., Kim, C. H., Choi, J. S., Lee, S. H., Kim, Y. G. and Lee, J. S., "Carbon Dioxide Reforming of Methane over Nickel Based Catalysts II. Deposition of Cokes," *HWAHAK KONG-HAK*, **35**(6), 890-894(1997).
- Moon, K. I., Kim, C. H., Choi, J. S., Lee, S. H., Kim, Y. G. and Lee, J. S., "Carbon Dioxide Reforming of Methane over Nickel Based Catalysts I. Comparison with Steam Reforming," *HWAHAK KONG-HAK*, **35**(6), 883-889(1997).
- Chang, J. S., Park, S. E., Roh, H. S. and Park, Y. K., "Thermogravimetric Study on Reactivity of Carbon Dioxide and Methane over Supported Nickel Reforming Catalysts," *Bull. Korean Chem. Soc.*, **19**(8), 809-812(1998).
- Osaki, T., Masuda, M. and Mori, T., "Intermediate Hydrocarbon Species for the CO₂-CH₄ Reaction on Supported Ni Catalysts," *Cata. Lett.*, **29**, 33-37(1994).

23. Parmon, V. N., "Catalytic Technology for Energy Production and Recovery in the Future," *Catalysis Today*, **35**, 153-162(1997).
24. Wang, H. Y. and Ruckenstein, E., "Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas over Alkaline Earth Metal Oxide Supported Cobalt Catalysts," *J. Catal.*, **199**(2), 309-317(2001).
25. Hofstad, K. H., Hoebint, J. H. B. J., Holmen, A. and Marin, G. B., "Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas Rhodium Catalysts," *Catal. Today*, **40**(2-3), 157-170(1998).
26. Matsui, N., Nakagawa, K., Ikenaga, N. and Suzuki, T., "Reactivity of Carbon Species formed on Supported Noble Metal Catalysts in Methane Conversion Reaction," *J. Catal.*, **194**(1), 115-121(2000).
27. Kim, S. B., Shin, K. S., Park, E. S., Kwak, Y. C., Cheon, H. J. and Hahm, H. S., "Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas over Ni Catalysts," *HWAHAK KONGHAK*, **41**(1), 20-25(2003).
28. Jacobs, L., Lednor, P., Limahelu, A., Schoonebeek, R. and Vonkeman, K., "Process for the Catalytic Partial Oxidation of Hydrocarbons," U.S. patent 5510056(1996).
29. Lago, R., Bini, G., Pena, M. and Fierro, J., "Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas using LnCoO₃ Pervskites as Catalyst Precursors," *J. Catal.*, **167**, 198-209(1997).
30. Liu, Z. W., Jun, K. W., Roh, H. S., Park, S. E. and Oh, Y. S., "Partial Oxidation of Methane over Nickel Catalyst Supported on Various Aluminas," *Korean J. Chem. Eng.*, **19**(5), 735-741(2002).
31. Jun, J. H., Lee, S. J., Lee, S. H., Lee, T. J., Kong, S. J., Lim, T. H., Nam, S. W., Hong, S. A. and Yoon, K. J., "Characterization of a Nickel-Strontium Phosphate Catalyst for Partial Oxidation of Methane," *Korean J. Chem. Eng.*, **20**(5), 829-834(2003).
32. Jun, J. H., Jeong, K. S., Lee, T. J., Kong, S. J., Lim, T. H., Nam, S. W., Hong, S. A. and Yoon, K. J., "Nickel-Calcium Phosphate/Hydroxyapatite Catalysts for Partial Oxidation of Methane to Syngas: Effect of Composition," *Korean J. Chem. Eng.*, **21**(1), 140-146(2004).
33. Liu, Z. W., Roh, H. S., Jun, K. W., Park, S. E. and Song, T. Y., "Partial Oxidation of Methane over Ni/Ce-ZrO₂/θ-Al₂O₃," *Korean J. Chem. Eng.*, **19**(5), 742-748(2002).
34. Ji, Y., Li, W., Xu, H. and Chen, Y., "Catalytic Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas over Ni/γ-Al₂O₃ Catalyst in a Fluidized-bed," *Appl. Catal. A: General*, **213**, 25-31(2001).
35. Mo, L., Zheng, X., Chen, Y. and Fei, J., "Combination of CO₂ Reforming and Partial Oxidation of Methane over Ni/Al₂O₃ Catalysts using Fluidized Bed Reactor," *React. Kinet. Catal. Lett.*, **78**(2), 233-242(2003).
36. Jing, Q., Lou, H., Fei, J., Hou, Z. and Zheng, X., "Syngas Production from Reforming of Methane with CO₂ and O₂ over Ni/SrO-SiO₂ Catalysts in a Fluidized Bed Reactor," *International Journal of Hydrogen Energy*, **29**, 1245-1251(2004).
37. Audus, H., Kaarstad, O. and Kowal, M., Proceeding of 11th World Hydrogen Energy Conference, Stuttgart, 525-534(1996).
38. Donnet, J. B., *Carbon Black*, Marcel Dekker, New York 16-18(1976).
39. Popov, R. G., Shprilrain, E. E. and Zaytchenko, V. M., "Natural Gas Pyrolysis in the Regenerative Gas Heater, Part I: Natural Gas Thermal Decomposition at a Hot Matrix in a Regenerative Gas Heater," *International Journal of Hydrogen Energy*, **24**, 327-334(1999).
40. Park, J. K., Lee, Y. W., Lee, B. G., Lim, J. S., Choi, D. K. and Kim, D. C., "Hydrogen and Carbon Black Production from Natural Gas Pyrolysis," *Theories and Application of Chem. Eng.*, **8**(1), 1509(2002).
41. Pohleny, J. B. and Scott, N. H., "Method of Hydrogen Production by Catalytic Decomposition of a Gaseous Hydrogen Stream," U. S. Patent 3,284,161(1966).
42. Poirier, M. G. and Sapundzhiev, C., "Catalytic Decomposition of Natural Gas to Hydrogen for Fuel Cell Applications," *International Journal of Hydrogen Energy*, **22**(4), 429-433(1997).
43. Muradov, N., "How to Produce Hydrogen from Fossil Fuels without CO₂ Emission," *International Journal of Hydrogen Energy*, **18**(3), 211-215(1993).
44. Muradov, N., "CO₂-Free Production of Hydrogen by Catalytic Pyrolysis of Hydrocarbon Fuel," *Energy & Fuels*, **12**(1), 41-48(1998).
45. Kim, M. H., Lee, E. K., Jun, J. H., Han, G. Y., Kong, S. J., Lee, B. K., Lee, T. J. and Yoon, K. J., "Hydrogen Production by Catalytic Decomposition of Methane over Activated Carbon : Deactivation Study," *Korean J. Chem. Eng.*, **20**(5), 835-839(2003).
46. Lynum, S., "CO₂-free Hydrogen from Hydrocarbons. The Kverner CB&H Process," 5th Annual US Hydrogen Meeting, National Hydrogen Association(1994).
47. Gaudermack, B. and Lynum, S., "Hydrogen from Natural Gas without Release of CO₂ to the Atmosphere," *International Journal of Hydrogen Energy*, **23**(12), 1087-1093(1988).
48. Steinberg, M., "The Carnol Process for CO₂ Mitigation from Power Plants and the Transportation Sector," BNL 62835, Brookhaven National Laboratory, Upton, NY, December(1995).