



온실가스 CO₂를 이용한 메탄개질 SNG의 생산기술



김형원

ReSEAT/KISTI
전문연구위원
hwonkim@reseat.re.kr

1. 개요

1-1. 화학 산업에서 합성천연가스의 용도와 중요성

최근에 유가와 연동된 천연가스 가격의 상승과 수급의 변동성 때문에, 안정적인 청정 에너지원의 확보 전략에 의해 국내는 물론 중국 등에서 석탄가스화 기술을 기반으로 한 합성천연가스(synthetic natural gas: SNG) 사업에 대한 관심이 더욱 커져가고 있다.

특히 기후변화의 원인이 되는 온실가스인 이산화탄소(CO₂)를 이용한 메탄가스개질에 의한 SNG의 생산은 CO₂ 저감에도 크게 기여할 수 있어 더욱 관심의 대상이다. IGCC를 비롯한 석탄가스화 분야는 오래전부터 청정화석연료를 이용한 유망한 기술로 각광받아 왔다. SNG는 석탄이나 바이오매스와 같은 탄소화합물이나 탄화수소 유기화합물을 가스화(gasification) 또는 개질(reforming)과 같은 일련의 전환반응에 의해 생

산된 합성가스(H₂, CO)를 만들고 이를 촉매반응을 통하여 생산한다. CO₂를 이용한 메탄(CH₄)개질은 고온에서 촉매반응을 통하여 CH₄와 CO₂를 유용한 합성가스로 전환시킨다. 원료가스와 반응의 방법에 따라서 합성가스조성이 다르므로 응용범위도 조금씩 다르다. 합성가스는 Fischer-Tropsch(F-T)반응에 의한 올레핀화합물 및 알코올류의 합성, 암모니아 합성, 메탄올 합성, 옥소(oxo)반응에 의한 알코올류의 제조, DME 제조, 그리고 잔류 CO₂의 정제를 통한 수소에너지 생산 등 SNG는 화학 산업에서 다양한 화학약품 및 액체연료를 제조하기 위한 원료로 사용되고 있어 화학 산업의 플랫폼역할을 한다.

1-2. CO₂를 이용한 메탄가스개질에 의한 합성가스의 생산과 응용

CO₂를 이용한 CH₄의 개질반응은 전통적으로 사용하는 석탄이나 납사의 수증기/메탄 개질반응에

비해 낮은 H₂/CO 비의 합성가스를 생산한다. 이들 개질반응은 유사한 열역학적 특성을 가지기는 하지만 CO₂/CH₄ 개질에서는 높은 반응온도와 낮은 H/C비 때문에 촉매를 오염시키는 кок스(cokes)형성에 대한 잠재력이 더 높아 반응조건이 그만큼 더 까다롭다. CO₂/CH₄ 개질반응의 열역학적 분석에 따르면, 폭넓은 반응조건에서 탄소형성의 가능성이 있다.

CO₂/CH₄와 수증기/CH₄반응이 동시에 일어날 수 있도록 하는 기술이 개발되기는 하였지만, 전자는 현재까지 상업적 응용의 주목은 받지 못하고 있다. 지금은 1/1 H₂/CO 비를 가지는 합성가스로부터 화학물질과 연료를 생산하는 C1-chemistry에서 새로운 관심을 받고 있다. CO₂/CH₄ 반응은 태양에너지 같은 신재생에너지의 활용과 열역학적 화학반응에 의한 에너지저장장치(DMFC연료전지)에 응용과 같은 주된 강점들이 있다. 따라서 합성가스와 SNG는 미래에 점차 중요한 상업적응용이 확대될 가능성이 높다. 적절한 지지체에 환원상태로 담지된 Group VIII 금속들의 촉매는 CO₂/CH₄ 개질반응에 효과적인 것으로 나타났다.

그중에서 Rh이 가장 적합한 촉매이며, 상대적인 재료비용을 고려하면, Ni기반의 촉매가 유리하다. 지금까지 조사된 다양한 지지체 중 알루미늄과 마그네시아 혹은 이들의 조합으로 이루어진 지지체가 가장 유망하다. 반응기구 분석에 의하면, CH₄ 분자로부터 탄소를 포함하는 CH_x residue로 해리시키고, 동시에 CO₂를 활성화하여 CO의 생성과 동시에 촉매표면에 흡착되어진 산소를 생성시키는 금속-지지체 조합의 촉매시스템이 효과적으로 알려졌다.

여기에 생성된 O는 CH_x와 C의 CO 전환에 소모된다. CH₄의 해리와 CO₂ 활성화 단계가 불균형으로 일어날 때 탄소의 형성 문제가 일어난다. CO₂/CH₄ 개질의 대규모 응용을 위해서는 효율적인 촉매개발과 반응기 디자인 및 운전조건의 최적화에 대한 연구가 필요하다.

2. CO₂에 의한 메탄의 개질반응과 SNG의 생산

2-1. CO₂의 메탄개질

2-1-1. 메탄개질(Methane Reforming)반응

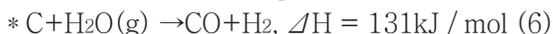
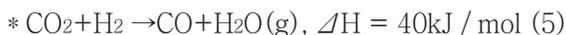
C-O결합은 매우 강하여 안정적이므로 이를 깨기는 쉽지 않아 많은 외부에너지를 요한다. 그러나 외부에너지와 우수한 촉매로 CO₂의 화학적 전환은 가능하다. 일반적으로 CO₂가 관여하는 CH₄ 개질 반응은 다음과 같다.



수증기/CH₄반응에서처럼, CO₂/CH₄ 개질 반응은 열역학적으로 가능한 조건에서 반응 (3)과 (4)를 통해 탄소가 생성된다.



최종 생성물의 성분에 영향을 미치는 중요한 반응들로는 다음과 같다.



따라서 CO₂/CH₄ 개질 반응 (1)은 반응 (3)과 반응 (4)의 역반응으로 이루어진다고 볼 수 있다. 반응 (3)에서 생성된 탄소는 반응 (4)의 역반응과 일부 수증기/탄소 가스화 반응 (6)을 통해 빠르게 소모되는 것이 가장 이상적이다. 역 수성가스 전환반응(Reverse Water Gas-Shift Reaction, RWGS)인 반응 (5)를 통해 수증기가 생성되기 때문에 반응 (6)이 CO₂/CH₄개질 반응에 중요한 역할을 한다. 만약 반응 (3)이 탄소제거 속도 보다 빠르다면, 코크스의 생성이 일어나 전체 반응메커니즘에 심각한 영향을 미치게 된다. 이러한 문제는 실제로 촉매의 비활성화와 반응기의 막힘 등을 유발한다. 반응 (3) 외에도, 낮은 온도에서 일어나기 쉬운 반응 (4)와 반응 (6)의 역반응은 코크스형성의

잠재적 원인이 된다. 또한 반응 (5)와 (6)이 차례로 효과적으로 일어나지 않는다면 수소를 소모하는 반응 (5)가 단점으로 나타나게 된다. 적절한 촉매의 사용은 전체 반응속도를 향상시킬 뿐만 아니라 코크스의 침착과 물의 생성을 억제하도록 각 요소 반응 단계를 조절한다. 반응 (4)의 Boudouard 반응에서 열역학적 평형을 고려하면 1기압에서 CO₂-CH₄의 비가 1/1로 공급되는 경우 1000℃까지는 탄소침착이 가능하다. 그러나 적절한 촉매를 이용하여 반응속도론적인 제어가 가능하다면, 코크스생성 없는 CO₂-CH₄ 반응이 가능해 질수 있다. 실제로 Rh, Ru, Ir, Ni 등이 담지된 촉매를 사용하여 코크스의 생성이나 촉매의 비활성화 없이 CO₂/CH₄ 개질반응을 일으킬 수 있다는 연구보고가 있다. 일반적으로 상업적인 개질반응은 최종 제품에 따라 변화가 크며 온도 160-870℃, 압력 2.5-12MPa에서 일어난다.

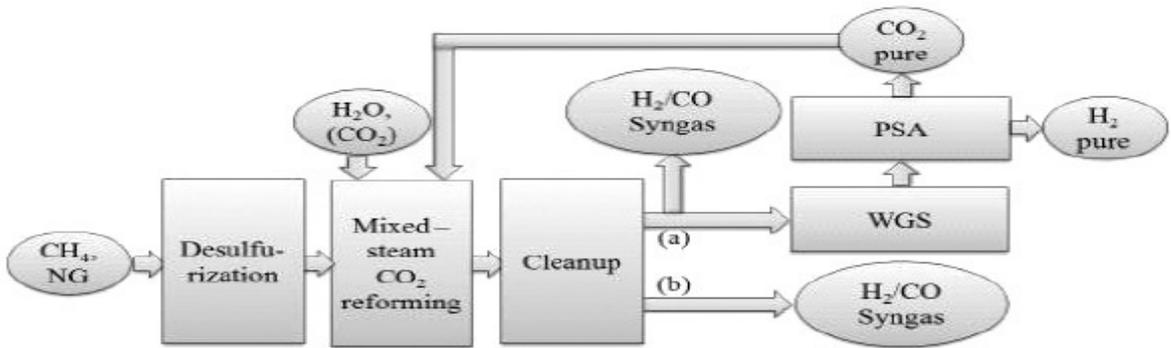
2-1-2. CO₂을 이용한 메탄개질에 의한 SNG생산 공정

SNG 또는 대체천연가스(Substitute Natural Gas) 제조기술은 대부분 탄소와 수소로 이루어진 석탄을 원료로 천연가스의 주성분인 메탄을 합성하는 기술을 일컫는다. 현재 SNG의 상업용 규모로는 1984년부터 운전되고 있는 미국 North Dakota의 great plains synfuel plant(GPSP)가

대표적이며, 중국에서는 50개의 SNG 프로젝트가 진행 중이거나 계획되어 있다.

한편, 국내의 경우에는 남부발전, 남동발전 및 포스코에서 건설한 저가의 석탄가스화에 의한 연간 50만톤의 SNG를 생산하는 규모의 상업용 플랜트가 운전 중에 있다. 공정에서 사용되는 원료 가스는 일반적인 천연가스(NG)는 물론 석탄이나 목재나 생활폐기물과 같은 바이오매스 등의 탄소화합물이나 탄화수소 유기화합물의 가스화(gasification) 또는 개질(reforming)을 통해 일련의 전환반응을 거쳐 생산되는 합성가스를 사용할 수 있다. CH₄과 CO₂의 개질반응은 흡열반응이며, 수증기/CH₄의 반응과 유사한 열역학과 평형 특성을 지닌다. 증기메탄개질(Steam Methane Reforming: SMR)에 의한 합성가스제조공정은<그림2-1>과 같다.

또한 개질반응기에 사용되는 CO₂는 일반적인 산업보일러나 석탄발전소에서 발생하는 배기가스로부터 포집된 CO₂를 이용할 수 있다. 석탄이나 바이오매스로부터 SNG를 얻는 방법은 i)가스화를 통해 얻어진 합성가스를 촉매를 사용하여 메탄화반응을 통해 얻는 방법(CO+3H₂ → CH₄+H₂O), ii) 연료를 직접 수소와 반응시켜 가스화반응과 동시에 얻는 방법(C + 2H₂ → CH₄) 그리고 iii) 연료를 촉매 하에서 증기와 반응시켜 얻는 방법(2C+2H₂O → CH₄+CO₂) 등이 있다. 합성가스로



<그림2-1> Simplified flow chart of mixed-steam CO₂ reforming, NG, natural gas; solution(a), production of CO-rich syngas and pure H₂; solution(b), production of CO-rich syngas

부터 SNG로의 전환반응은 일반적으로 식 (2)의 수성가스 전환공정(water gas shift, WGS)을 통하여 H₂/CO의 비를 3.0으로 조절하고, CO₂를 제거한 후 SNG 반응기에 공급한다. 1~10기압의 압력에서 CO₂와 CH₄을 1:1의 비로 공급하였을 때, 400~1000℃의 온도범위에서 개질반응에 의한 평형 조성을 계산하여 보면, 항상 약간의 물이 생성되는 것을 볼 수 있다.

또한 RWGS 반응 때문에 수소의 생산량이 CO보다 낮은 것으로부터 이러한 물의 생성을 예측할 수 있다. 1 기압일 때에 비해, 10 기압에서는 물의 생성이 많아지고, 900℃에서의 메탄 전환율은 97%에서 90%로 감소한다. CO₂/CH₄의 비를 1/2로 하여 Ni/SiO₂ 촉매에서 개질 반응을 시킨 결과, 위의 계산된 결과와 유사하게 물의 생성이 관찰되었다. 현재까지 개발된 대부분의 SNG 공정들은 단열반응기들로 구성되어 있으며, 반응기내 온도 조절을 위해 1차 또는 2차 메탄합성 반응기 후단에서 생성가스의 일부를 압축하여 재순환하는 방식을 사용하거나 합성가스를 분급하여 재순환하는 방식을 사용하고 있다.

이외에 강제적으로 열을 제거하는 방식의 재순환이 없는 shell & tube 형 메탄합성 반응기와 단열반응기 조합으로 구성된 공정도 제안되었지만 단열반응기로 구성된 공정들과 비교하여 비용과 고압의 스팀을 생산하는 측면에서는 불리한 단점을 가지고 있다. 한편, 메탄합성 촉매의 비활성화는 낮은 온도(250℃미만)에서 CO에 노출되면 니켈카보닐[Ni(CO)₄]이 생성되며, H₂/CO 비가 낮거나 고온에 노출되면 탄소침적이나 코킹에 의해 촉매활성이 현저하게 감소한다.

2-1-3. SNG 생산을 위한 상업용 촉매반응에서 스팀과 CO₂에 대한 영향

최근 기존의 수성가스 전환공정이 포함된 메탄합성공정과 달리 수소함량이 낮은 합성가스를 사용하고, 여기에 스팀을 공급하여 메탄합성과 동시에 수성가스 전환반응을 유도하고 반응기내 온도를 제어함으로써 공정을 단순화시키는 기술도 개발되고 있다. H₂O/CO 비는 촉매의 활성화에 크게 영향을 미치지 않았지만, 상업용 SNG 공정을 고려할 경우 스팀 양의 증가는 전체공정의 효율을 감소시키는 요인이 된다.

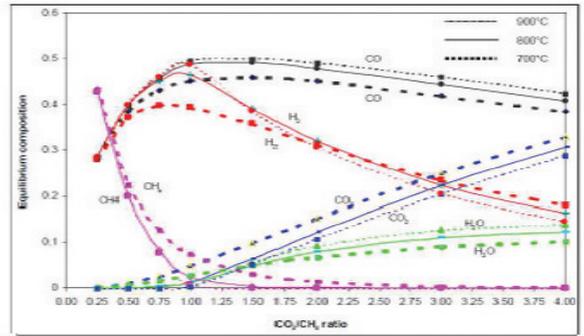
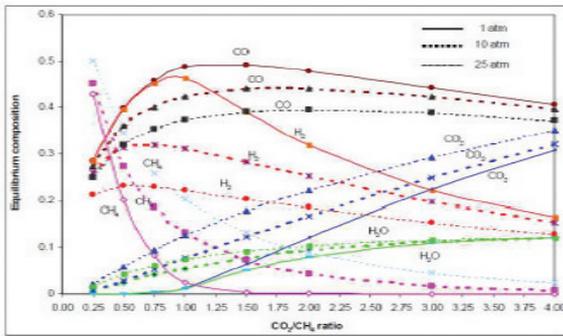
반면에 스팀양이 감소하면 단열반응기의 출구온도가 촉매의 비활성화 온도인 700℃ 이상까지 증가하여 촉매의 수명을 단축시킬 수 있다. 또한, CO₂의 농도가 증가면 고온에서 메탄의 건식 개질(dry reforming)에 의한 탄소침적으로 인하여 촉매의 비활성화가 발생할 수 있다.

따라서 단열반응기에서 동일한 실험조건으로 운전할 경우 700℃이상의 온도에서는 전환율뿐만 아니라 촉매의 비활성화도에 크게 미칠 수 있기 때문에 반응기내의 온도조절이 매우 중요한 요소가 될 수 있다. H₂/CO 비가 낮은 조건에서도 스팀을 공급하여 수성가스 전환반응과 동시에 메탄화 반응을 수행하는데 촉매의 비활성화가 발생하지 않았음을 확인할 수 있었다. 특히, 높은 농도의 CO₂가 포함되어 있는 합성가스의 경우에도 촉매의 비활성화가 진행되지 않았다.

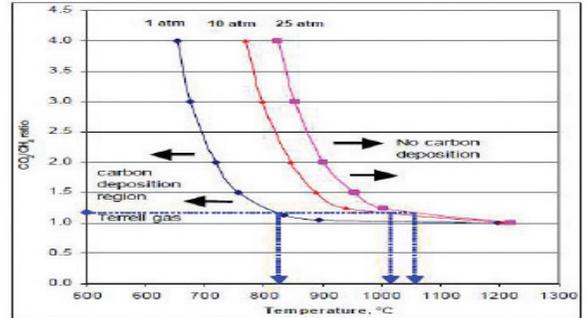
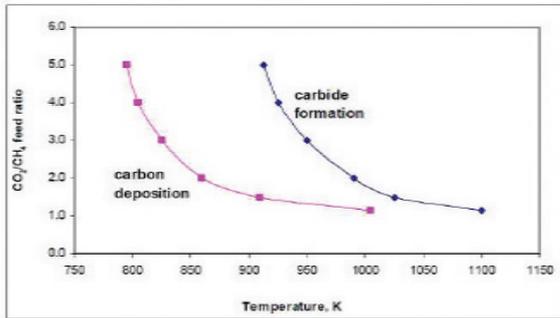
CO₂/CH₄ 개질반응의 상용화를 위해서는 개질반응으로 생성되는 콕스의 형성으로 인한 촉매 비활성화(Deactivation)를 최소화하는 것이 매우 중요하다. 특히 Ni 기반의 촉매는 귀금속을 담지한 촉

<표2-1> Standard conditions used for the simulations of reforming equilibria

Conditions	Conditions	Temperature	Composition	Remarks
SMR	21bars	850℃	CH ₄ /H ₂ O=1/1	SMR
CO ₂ reforming of methane	21bars	850℃	CH ₄ /H ₂ O=1/1	CH ₄ -DryRef
Mixed-steam CO ₂ methane	21bars	850℃	CH ₄ /H ₂ O/CO ₂ =1/1/1	CH ₄ -MSCR



<그림2-2> 재질반응에서 평형에 대한 압력과 온도에 의한 영향



<그림2-3> 재질반응에서 평형에 대한 압력과 온도에 의한 영향

매보다 coking이 보다 쉽게 발생하는 것으로 알려져 있으며, 문헌에 의하면 이 반응에 대한 귀금속 촉매 (Ru, Rh, Ir 등)는 대규모 상업화 응용단계에서는 가격과 사용가능성에 대해서 한계가 있다.

그러므로 우선적으로 콕스에 의한 촉매의 비활성화를 방지하기 위한 방법을 찾아내는 것이 CO₂/CH₄ 개질반응에서 핵심기술이라고 하겠다. 한편, 메탄합성 촉매의 비활성화는 낮은 온도 (250°C미만)에서 H₂/CO 비가 낮거나 고온에 노출되면 탄소침적에 의한 코킹에 의해 촉매활성이 현저하게 감소하여 전환효율이 갑자기 저하되는 문제가 생긴다< 그림2-2, 2-3>.

최근 연구에서 상업용 SNG 촉매를 이용하여 H₂/CO 비가 낮은 합성가스에 대한 반응특성을 평가하기 위해 스팀과 CO₂를 추가로 공급하여 반응 온도에 따른 CO 전환율과 CH₄ 선택도에 대해 비

교하였다. 이 연구의 결과 전환율들은 시간이 경과함에 따라 큰 차이를 보이지 않았으며, 생성물들의 선택도도 전환율과 더불어 안정적인 값을 보였다. 합성가스 조건에서 스팀의 공급은 촉매 층내의 온도를 낮출 수 있었으며, 메탄화 반응과 함께 수성가스전환반응이 동시에 일어났음을 확인할 수 있었다. CO₂의 농도가 낮은 합성가스 조건에서는 스팀양의 증가에 따라 CO 전환율과 CH₄의 수율은 크게 변화하지 않았지만, 반응온도의 증가는 낮은 CO 전환율과 촉매의 비활성화도를 증가시켰다.

한편, 고농도의 CO₂가 함유된 합성가스의 조건에서도 스팀양의 증가에 따라 CO 전환율과 CH₄의 수율은 크게 변화하지 않았으며, 장기운전 (1,000 h) 결과로부터 새로운 SNG 공정(1차 메탄합성 반응기)에 적용이 가능할 것으로 확인되었

다. 또한, 상기와 같이 CO₂의 농도가 증가하더라도 반응온도를 700 °C 미만으로 유지하면 안정적인 메탄화 반응을 유도할 수 있는 것으로 확인되었다.

2-2. 메탄개질을 위한 활성촉매와 합성가스의 활용 기술

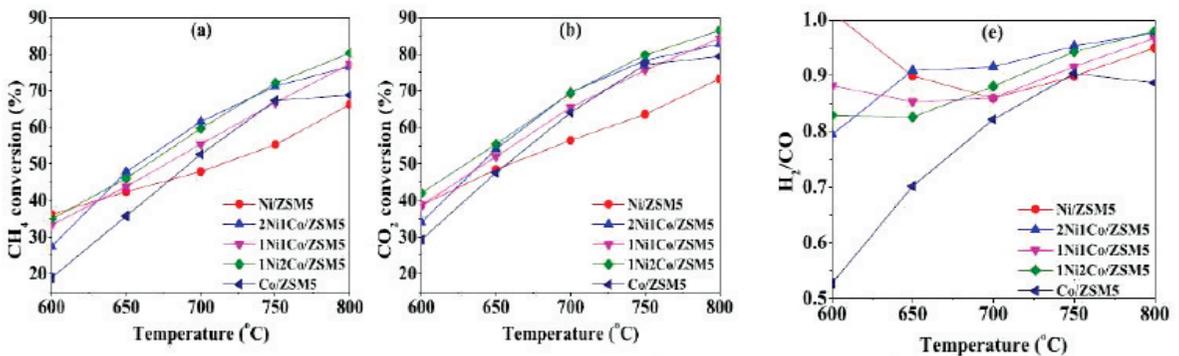
2-2-1. 메탄개질(Methane Reforming)반응 활성 촉매의 개발

CO₂/CH₄ 개질에 활성을 나타내는 상업적 촉매들은 <표2-2>에 요약하였다. Group VIII의 금속들의 환원형태 촉매들이 담지되었을 때 높은 활성을 가지는 것으로 나타났으며, 특히 그 중 Ni, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt 등이 효과적인 촉매로 나타났다. 하지만 금속들이 지지체에 담지되어 있어 금속과 지지체 간의 상호작용이 있을 수 있기 때문에, 금속 자체의 본래 활성을 결정하기는 어려우며, 또한 테스트된 촉매들의 조건이 균일하지 않다는 점을 고려하면 촉매들 간의 비교는 용이하지 않다.

Takayasu 등은 미세한 MgO 단결정에 Ni, Ru, Rh, Pt, Pd를 담지 시켜 평형 메탄 전환율이 각각 91, 90, 88, 85, 84 %에 이르는 것으로 보고하였다. 또한 CO/H₂의 선택도 비는 약 1에 가까우며, RWGS 반응에 의한 수소의 손실도 크게 일어나지 않았다. Solymosi 등은 알루미늄에 여러 금속을

담지 시켰을 때, 다음과 같은 순서로 활성이 좋은 것으로 나타났다. Rh > Pt&Pd > Ru > Ir. Ashcroft 등은 Ni, Ir, Rh 촉매를 사용하였을 때 높은 메탄 전환율을 얻었으며, CO/H₂ 비 또한 1에 가까운 결과를 얻었다. 반면 Pd와 Ru의 경우는 낮은 활성과 수소 선택도를 보이는 것으로 나타났다. 또한 Ni과 Pd 촉매에서 탄소생성이 일어났으며, 조사된 조건에서 Ni 촉매의 경우에서 보다 많은 코크스가 생성되는 경향을 보였다.

대체적으로 Rh과 Ni 촉매가 활성이 좋고 장시간의 운전에 적합한 촉매로 알려져 있다. 그 중에서 고가인 Rh은 고활성, 고 수소 선택도, 무탄소 운전 등의 전체 성능 면에서 Ni 보다 나을 수도 있다. 또한 Rh 촉매는 폭넓은 공간속도에서 평형전환율에 가까운 값을 보여주며, CO₂와 CH₄의 전환율 차이가 작고, 높은 수소 선택도에서 H₂/CO의 비가 1에 가까운 결과를 보여준다. 한편 Ni 촉매는 활성은 좋지만 탄소생성의 심각한 문제가 있는 것으로 보고되었다. 요약하면, Rh 담지 촉매가 가장 활성이 가장 좋은 촉매인 것으로 나타났으며, 상대적인 비용면에서 Ni 촉매가 주목을 받을 수 있다. 하지만 Ni 촉매의 사용을 위해서는 무탄소 운전을 위한 촉매지지체의 개발과 운전조건의 확립이 필요하다. Co, Ru, Pd, Ir, Pt 등의 Group VIII 원소들도 적절한 지지체에 담지 된다면 효과적인 촉매 역할을 할 수 있을 것이다. 많은 금속 촉매의



<그림2-4> 최근 Ni-Co/ZSM₅ 촉매 상에서 CO₂에 의한 메탄개질반응에서 온도에 따라 CH₄전환율, CO₂ 선택성 및 H₂/CO비율

경우 발생한 CO에 대해 높은 친화도를 가지며, 이로 인해 CO는 촉매 표면에 고정되어 촉매오염(poisoning)을 발생시킨다.

고정된 CO는 촉매의 활성화된 표면적을 줄이는 역할을 하므로 반응성을 저하시키는 주요 원인이 된다. 이러한 이유로 Hg, Pb, In, Sn 등의 금속 촉매는 수소발생 반응에 대해 낮은 과전압을 갖고 있음에도 불구하고, CO에 대한 친화도가 높아 CO₂ 환원 반응에 적합하지 못하다. 반면 Cu, Au, Ag, Zn 등의 금속 촉매는 수소발생반응과 CO에 대한 친화도 모두 중간 정도의 특성을 보이며, 이러한 특성은 발생한 CO를 촉매 표면에 잔재하는 H⁺와 반응시켜 탄화수소의 생성을 원활하게 한다.

특히 Cu의 경우 50% 이상의 CO₂의 탄화수소 전환율을 보인다. 많은 연구진이 Cu에 대한 시물레이션 등을 통해 금속 촉매의 노출되는 결정면에 따라

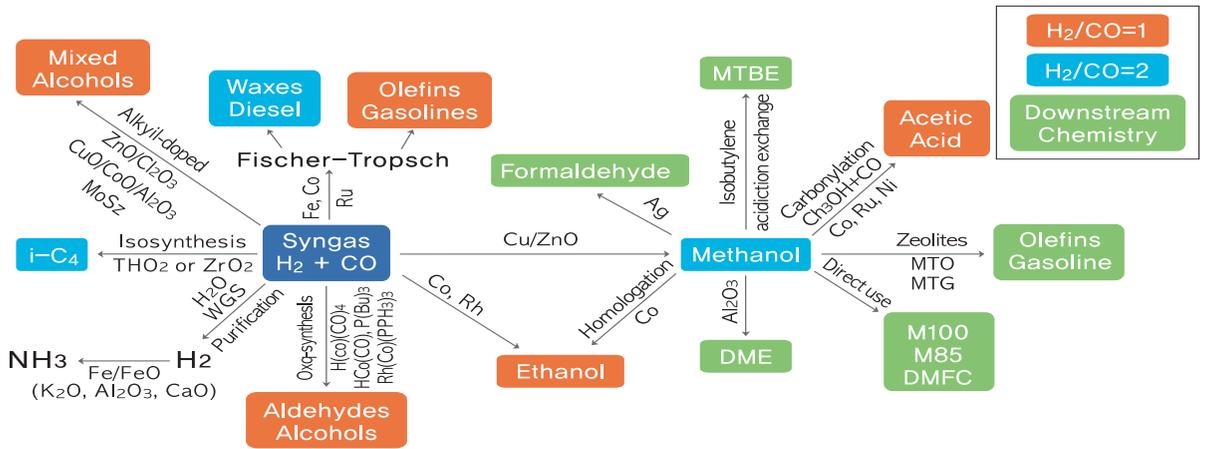
CO₂와 결합특성이 제어되며, 높은 면지수를 갖는 표면에서의 활성도가 높을 것임을 예측한 바 있다(그림2-4). CO₂를 전환하여 합성가스를 제조하기 위한 반응기는 전형적으로 니켈, 철 및/또는 크롬이 함유된 니켈합금으로 제작된다.

수소화 반응의 반응물과 니켈이 접촉하면 메탄화 반응이 일어날 수 있다. H₂와 탄소원(CO₂나 CO)으로부터 메탄과 물이 생성되는 메탄의 형성은 생성되는 합성가스의 양을 감소시킬 뿐만 아니라 코크스의 형성을 유발한다.

코크스는 촉매 및 반응기 부품을 피복하여 오염 시킴으로써 촉매 수명의 감축 및 반응기 부품의 손상을 유발하기 때문에 잦은 세정과 유지보수가 필요하다. 한편, 반응기 내에서 메탄 및/또는 코크스가 생성되지 않도록 수소화반응의 반응물과 반응기의 금속(니켈) 성분 간의 상호작용을 방지하

<표2-2> Commercial SMR catalysts and their compositions

Manufacturer	Trade Name	Feedstock	NiO[wt. %]	Promoter[wt. %]	Carrier[wt. %]	SiO ₂ [wt. %]
Haldor Topsoe	R-67-7H	NG to Naphtha	>12	-	MgAl ₂ O ₄ (bal.)	<0.2
	AR-301	NG to Light HC	>30	K ₂ O(2-5)	MgAl ₂ O ₄ (bal.)	-
	RE-202	Naphtha	>15	K ₂ O(>1)	MgAl ₂ O ₄ (bal.)	<0.2
Johnson Matthey	23-4	Naphtha, NG	18	-	Al ₂ O ₃ (balance)	<0.1
		light HC				
	57-4	NG light HC	18	-	CaAl ₂ O ₄ (bal.)	<0.1
Süd Chemie	46-6Q	46-6Q	16	-	CaAl ₂ O ₄ (bal.)	0.5
	G90	NG	14	-	CaAl ₁₂ O ₁₉ (bal.)	-
	G91	NG, LPG	18	K ₂ O(1.6)	CaAl ₁₂ O ₁₉ (bal.)	-
Unite Catalysts	C11-NK	Naphtha	25	K ₂ O(8.5)	CaAl ₂ O ₄ (bal.)	-
	NGR-615-K	Naphtha	15-20	K ₂ O(1.5-8)	Al ₂ O ₃ (bal.)	<0.2
BASF	SG9301	NG	16.5	MgO(6)	Al ₂ O ₃ (bal.)	<0.1
				ReO(3)		
	G1-50	Naphtha	20	MgO(11)	Al ₂ O ₃ (bal.)	14
				CaO(16)		
			K ₂ O(7)			



(그림2-5) 화학산업에서 합성가스를 원료로 하여 생산되는 제품들

기 위해서는 반응기 내부표면의 부동태 처리가 필요하다. 이상과 같이, 수소화 반응을 저해하는 메탄화 반응을 막기 위한 일련의 조치는 많은 인력 뿐만 아니라 많은 비용이 소요된다. 따라서 반응기 내에서 메탄 및 코크스의 생성을 최소화할 수 있는 효율성이 높은 합성가스 생산방법의 개발이 필요하다.

2-2-2. 합성가스의 제조와 이의 응용기술

합성가스는 CO와 H₂가스 혼합물이며, 이외에도 CO₂, H₂O, CH₄ 및 N₂ 등과 같은 다른 성분을 함유한다. 합성가스는 CO₂와 H₂의 환원반응, CO₂/CH₄개질 또는 석탄 또는 목재와 같은 바이오매스 등 탄화수소화합물의 가스화에 의해 제조된다. CO₂에 의한 메탄개질은 이론적으로 H₂/CO비율이 1인 합성가스를 만들며 이를 촉매에 의한 메탄화를 통해 SNG를 생산한다. CO₂에 의한 메탄개질에 의한 H₂/CO비율은 메탄의 부분산화, 증기개질, 자열개질(ATR) 등의 방법에서 전형적으로 형성되는 1.7에 비해 매우 낮은 수치를 보인다.

이러한 낮은 H₂/CO비율은 Fischer-Tropsch(F-T)반응을 포함하여 당량적으로 다양한 탄화수소물질의 합성공정에 적합하다. ATR은 일반적으로 온도 900~1500℃, 압력 1~80기

압의 범위에서 수행하며 H₂/CO비율은 증기, 산소 및 연료의 사용량에 달려 있으며 거의 연료조성과 운전조건의 유연성으로 인해 F-T합성과 메탄올 합성에 매우 매력적이다.

- * 합성가스에 의한 올레핀합성: CO₂는 메탄개질 반응을 통하여 SNG를 만들고 SNG는 F-T반응을 통하여 에틸렌, 프로필렌 및 부텐 이성질체와 같은 저가 알칸의 탄화수소 중간화합물을 생성한다. 알칸의 탄화수소 중간화합물은 적절한 촉매 하에서 소중합체반응(Oligomerization) 또는 이성화반응(isomerization)을 거쳐 선형 알파올레핀 올리고머 또는 에스테르 형의 합성 윤활유와 같은 산업용 올레핀제품으로 전환시킬 수 있다.
- * 합성가스에 의한 직접 액체연료의 합성: CO₂를 이용한 메탄 수소화에 의해 생성된 SNG는 F-T합성반응을 통해 메탄올과 같은 액체연료의 합성에 사용된다. 또한 SNG는 각종 촉매 하에서 일반 가스연료는 물론 F-T반응을 통해 가솔린과 왁스디젤 등의 연료를 제조할 수 있으며 메탄올을 포함하는 각종 알코올, 암모니아(NH₃), 알데히드를 합성할 수 있다.
- * 합성가스의 화학원료 제조 및 연료전지에 응용:

합성가스는 구리/아연기반의 촉매 하에서 메탄올을 합성하여 이로부터 MTBE, DME, 에탄올, 아세트산, 포름산, 올레핀 가솔린과 같은 화학원료나 합성연료를 제조할 수 있다. 또한 메탄올을 통해 아세트산, 포름알데히드를 만들며 DMFC연료전지 등 많은 화학제품의 원료와 수송에너지를 만드는 데에 이용된다< 그림2-5>.

3. CO₂를 이용하여 SNG를 제조하는 최신 기술 동향

3-1. CO₂ 환원 공정에 의한 합성가스의 제조기술

3-1-1. 기술의 배경과 목적

합성가스는 주로 메탄가스와 같은 탄화수소의 부분산화나 수소화 또는 증기개질에 의해서 얻어진다. 이 합성가스제조공정은 메탄과 CO₂가스를 증기와 함께 반응기내의 촉매층전 튜브를 통과시키면서 반응물을 SNG인 CO와 H₂로 전환하기 위한 기술이며 반응기는 촉매가 들어있는 튜브들이 배열된 오픈반응기를 사용한다.

이 오픈의 목적은 열복사의 방식으로 반응온도를 800℃까지 올리기 위해 튜브외부를 가열하는데 있다. 가열한 후에 합성가스는 오픈 하류에서 폐열 보일러에서 냉각 후 분리된다. 반응물은 냉각 후 원소 황이 분리기에서 분리되고 분리된 황은 상품화하거나 황산제조 같은 다른 용도로 쓰인다. 잔류가스에는 미반응의 H₂S, CO₂, SO₂, H₂O 및 SNG 성분이 있는데 차례로 분리기2, 분리기3, 분리기4에서 처리됨으로서 합성가스를 정제할 수 있다. 이 기술은 기존 산업공정에서 발생되거나 기존 정제공정들로부터 나오는 CO₂와 H₂를 원료가스로 하여 SNG를 생산하는 공정이다.

3-1-2. 기술의 내용

기술의 공정에서 CO₂의 환원을 통한 흡열반응 과정에서 합성가스생산을 위한 열의 공급 및 유지는 일반적으로 반응기로 들어가는 총 기체혼합물

의 5에서 25vol%의 산소/공기를 반응기로 주입함으로써 가능하다. 복사열의 공급을 순조롭게 하기 위해서 바람직하게는 산소/공기는 총 기체반응물의 5 내지 15% 범위이다. 합성가스가 생산되는 복열식열반응기의 형태는 복사열부의 관형반응기와 하류에 폐열보일러가 있는 내부 가열부의 관형반응기가 바람직하다.

공정의 열반응기인 관형반응기에서는 가스가 난류성으로 흐르고 주반응은 주로 관형반응기에서 일어날 수 있으며 하류에는 앞에 언급한 바와 같이 폐열보일러가 설치되어 있어 반응물로부터 열을 회수한다. 공정의 반응온도는 800 내지 1550℃ 범위이다. 높은 CO₂와 H₂S의 전환율이 필요할 경우에는 반응온도가 1300 내지 1550℃ 범위로 구성되는 것이 더 바람직하지만 비교적 높은 H₂/CO비율이 요구될 때에는 낮은 온도(900-1100℃)에서 공정이 진행된다.

공급된 산소는 적은 분량의 H₂S의 연소(R2: H₂S+1.5O₂ → SO₂+H₂O)를 통하여 주반응(R1: CO₂+2H₂S → CO+H₂+S₂+H₂O)을 열적으로 유지시킨다. 반응압력은 1 내지 2 절대기압이고 접촉시간은 0.1 내지 3s이다. 반응기로부터 나오는 연도 가스는 냉각되고 합성가스는 H₂S, CO₂, SO₂, H₂O, S₂ 같은 다른 성분들로부터 분리된다. 냉각 후 원소 황이 분리기에서 분리되어 황산제조와 같은 다른 용도로 쓰인다. 잔류가스에는 미반응의 H₂S, CO₂, SO₂, H₂O 및 SNG 성분이 차례로 분리기에서 처리됨으로서 반응물을 정제하여 SNG를 생산할 수 있다.

3-1-3. 기술의 효과와 응용

다음은 이 기술에서 반응온도 1300℃, 압력 1.8bar이고 체류시간 1s로 제안된 경우의 반응 자료들이다. 같은 조건에서 높은 CO₂ 함량의 실험을 위해 몰분율로 공급농도를 H₂S 31%, CO₂ 62%, O₂ 7%로 했을 경우에는 부피비율로 H₂/CO 비=0.2, H₂S/SO₂ 비=1, H₂S 전환율 87%, CO₂ 전환율 35.5%를 얻었다. SO₂의 생성으로 클라우스(Claus) 촉매전환 장치나 황산 제조 장치와의 연

계 가능성이 존재한다.

이 기술에서는 SO₂가 생성되지 않아서 H₂에 대해서 높은 선택도가 있고 클라우스(Claus) 촉매 반응기에서와 같은 SO₂를 소모시키기 위한 설비도 필요가 없다. 같은 조건에서 높은 CO₂함량의 실험을 위해 물분율로 공급농도를 H₂S 31%, CO₂ 62%, O₂ 7%로 했을 경우에는 부피비율로 H₂/CO 비=0.2, H₂S/SO₂ 비=1, H₂S 전환율 87%, CO₂ 전환율 35.5%을 얻었다. 같은 조건에서 최적의 클라우스 촉매전환기와의 비교를 위해 물분율 공급농도를 H₂S 40%, CO₂ 52%, O₂ 8%로 했을 경우 클라우스 최적조건에서 H₂S/CO₂ 비=2인 것에 비해 H₂S 전환율 85%, CO₂ 전환율 40%, 합성가스 21.5%, H₂/CO 비=0.35를 얻었다.

주반응인 CO₂와 H₂S 사이의 흡열반응을 포함하는 SNG의 제조공정으로 이 공정에는 주반응의 생성물인 H₂S를 다시 산화시켜 발열반응으로 인한 외부에너지를 절약할 수 있고 산화를 위해 공급되는 산소는 전 반응 혼합물의 5~25%정도로 비교적 낮다. 이 기술은 온실가스 CO₂를 환원시켜 SNG를 만들 수 있어 산업적으로 유용한 화학원료로 사용할 수 있을 것으로 믿어진다.

3-2. CO₂ 포집과 SNG합성을 겸하는 이중 작용기 물질

3-2-1. 기술의 배경

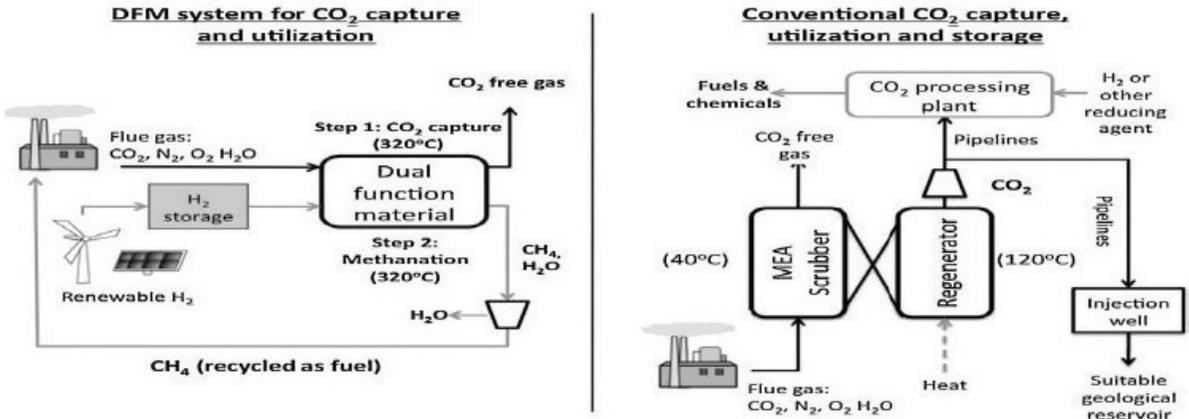
산업시설에서 나오는 배출가스 중의 CO₂ 대부분은 포집할 수 있고 적절한 촉매 존재 하에 유용한 제품으로 전환시킬 수 있다. 다만, 현재의 연소 후 CO₂ 포집기술은 에너지가 너무 많이 소요되므로 비용이 높아 상업적 규모의 CO₂ 이용에 장애가 된다. 연구자는 2015년 연도가스에서 CO₂를 흡수하고 바로 메탄(합성가스)으로 전환하는 CO₂ 흡착제 및 메탄화 촉매 작용을 겸하는 이중 작용기 물질(DFM: Dual Function Materials) 개발을 발표한바 있다.

재생에너지를 사용하여 생산한 H₂를 CO₂로 포화된 DFM에 보내면 CO₂ 분자가 촉매점으로 흘러

가 CH₄로 전환된다. 메탄화 반응은 발열반응으로서, CO₂가 탈착(desorption)하여 촉매점으로 넘쳐흐르는 데 필요한 열을 제공하므로 DFM 공정은 등온에서 진행된다. 재생수소를 CO₂에 사용함으로써 잉여 재생전기를 저장하는 방법을 개발한 것이다. 연구자는 이 2015년 발표한 DFM은 γ -Al₂O₃에 Ru 촉매와 CaO 흡착제가 고도로 분산된 RuCaO/ γ -Al₂O₃이다. 그 후 연구에서 여러 촉매와 흡착제를 비교 실험하여 종전의 결과를 한층 발전시킨 것이다.

3-2-2. 기술의 특징

종래의 CO₂ 포집, 이용 및 저장 방법은 ① 연도가스(CO₂, N₂, O₂, H₂O)를 MEA(monoethanolamine) 흡수탑으로 보내어 CO₂만 흡수하고, 나머지 가스는 배출(흡수탑 운전온도 40℃), ② CO₂를 흡수한 MEA 용액은 재생탑에 보내어 열을 가하여(운전온도 120℃) CO₂를 분리, ③ 분리한 CO₂는 압축하여 배관을 통해 CO₂ 전환공정(H₂ 혹은 다른 환원제 투입)에 보내어 연료 혹은 화학물질로 전환, 또는 ④ 배관을 통해 해저/지하 저장소에 보내져 저장된다. CO₂를 흡수한 MEA 용액은 CO₂를 방출시키기 위하여 많은 에너지가 소요되며, 부식성이 강하다. MEA 흡수제 대신 다른 흡수제, 흡착제 혹은 막 등이 개발되고 있다. DFM 시스템의 CO₂ 포집 및 이용 방법은 ① 연도가스(CO₂, N₂, O₂, H₂O)를 DFM이 충전된 흡착탑 겸 반응기(DFM 반응기)로 보내고, 이어서 재생에너지를 생산한 H₂를 반응기로 보내면, ② 여기서 1단계로 CO₂를 흡착하고(흡착온도 320℃), 같은 반응기에서 2단계로 흡착되었던 CO₂가 투입된 H₂에 의하여 분리되면서 메탄화 반응(CO₂+4H₂ → CH₄+2H₂O)에 의하여 CH₄로 전환하며(전환온도 320℃), ③ CO₂가 제거된 연도가스는 배출하고, ④ CH₄ 및 수분을 압축하여 응축수를 분리한 다음 CH₄는 연료로서 순환한다. 이 연구에서는 한 반응기에서 CO₂ 포집과 전환이 일어나는 새로운 DFM을 개발하였다. DFM은 종래 CO₂포집 시스템의 에너지 집약적인 CO₂ 흡착 단계와 운송 단계를 필



〈그림-1〉 CO₂포집 및 이용을 위한 DMF시스템과 전통적인 기술의 예

요 없게 함으로써 에너지 소비를 크게 줄일 수 있다. 이는 포집한 CO₂를 동일 반응기에서 동일한 온도와 압력 조건으로 직접 수소화함으로써 최종 제품인 SNG가 반응기에서 배출되기 때문에 가능하다. 이 SNG는 현장에서 직접연료로 사용하거나 기존 천연가스 배관을 통해 이송한다. DMF는 촉매와 흡착 성분으로 구성되며, 이 두 성분은 최종 제품을 합성하는 메탄화 능력을 결정짓는 결정적 역할을 한다. DMF 반응기는 등온에서 운전하며, 종래 기술에서와 같은 많은 에너지를 쓰지 않고, CO₂저장 및 전환공정을 단순화시킨 장점을 가진다.

3-2-3. 기술의 효과와 응용

흡착제로 실험한 CaO, MgO, K₂CO₃, Na₂CO₃ 중에서 CO₂ 흡착 후의 가역성을 비교한 결과, 2회와 3회 흡착에서 모두 가역성이 60% 이상으로 나타나 만족스러웠다(CaO의 가역성이 92%로서 가장 높으나 60% 이상이면 만족스러운 것으로 판단함). DMF으로 5% Ru10% K₂CO₃/Al₂O₃와 5% Ru 10% Na₂CO₃/Al₂O₃을 만들어 중전의 단일 반응기에서 CO₂ 포집과 촉매용을 결합하는 DMF를 개발한 것으로, DMF의 산업화의 가능성을 확인하였다. CO₂ 메탄화 활성을 확인하기 위하여 귀금속과 비금속을 시험한 결과, Ru가 선호됨과 아울

러 Rh가 촉매 후보로 확인되었다. Ru는 DMF 촉매로서 가격과 노화 안정성 및 저온 성능 관점에서 본 연구에서도 선정하였다. 0.1% Rh 10% CaO/γ-Al₂O₃도 메탄화 능력이 0.4g-mol/kg DMF이며, 내산화성이 높은 유망한 촉매 후보이다. 10% K₂CO₃/γ-Al₂O₃ 및 10% Na₂CO₃/γ-Al₂O₃가 이전보다 CO₂ 흡착력이 2배 컸으며, 이는 새로운 DMF의 메탄화 능력에 상응한 것이다. 5% Ru 10% Na₂CO₃가 최고의 메탄화 성능을 보였으며, 장차 CO₂ 흡착 겸 직접 이용에 사용할 수 있는 유망한 DMF이다. 종합적으로 이 연구는 단일 반응기에서 CO₂ 포집과 이용을 결합하는 DMF를 개발한 것으로, DMF의 산업화 성공을 위해 촉매와 CO₂ 흡착제 개발의 중요성을 강조하였다. 이 연구에서는 DMF의 CO₂ 메탄화 메커니즘에 대한 이해를 통해 더 저렴하고 고효성의 DMF 개발을 유도할 것이다.

3-3. CO₂를 합성가스로의 전환방법

3-3-1. 기술의 배경과 목적

이 기술은 RWGS를 이용하여 CO₂를 수소화하여 SNG를 제조하는 방법을 제공한다. 이 RWGS반응에는 Cu 및 Mn을 포함하는 촉매가 사용되며, 반응은 600°C 이상의 온도에서 수행된다.

CO₂의 수소화에 의해 제조된 SNG는 FT반응을 거쳐 저급 올레핀을 제조하는 데 사용할 수 있다. 저급 올레핀(C₂~4 올레핀)은 중요한 공업화학 원료이다.

에틸렌, 프로필렌 및 부텐 이성질체(1-부텐, 시스-부텐, 트랜스-부텐 및 이소부틸렌)와 같은 저급 올레핀은 많은 다른 용도에서 중합을 위한 원료로 널리 사용되고 있다. CO₂로부터 저급 올레핀 및 다른 화학원료를 제조하는 것은 매우 흥미롭다. CO₂는 풍부하고 경제적인 출발물질이다. 화학 프로세스에서 원료로서 CO₂의 사용은 CO₂의 방출을 감소하여 지구온난화 방지에도 일조할 수 있다. CO₂와 H₂는 RWGS를 통하여 흡열반응으로서 CO와 물을 형성한다(CO₂+H₂ → CO+H₂O: ΔRH⁰_{300℃}=38kJ/mol). RWGS 반응은 가역반응이며, 가역반응(CO와 H₂O로부터 CO₂와 H₂로)은 수성가스변환반응으로 알려져 있다.

합성가스는 저급 올레핀, 메탄올 및 많은 다른 중요한 공업화학제품을 제조하는데 사용할 수 있는 다용도 혼합물이다. 예를 들면, 합성가스는 저급 올레핀을 포함하는 탄화수소 혼합물을 제공하기 위하여 발열 반응인 F-T반응이 이용된다(CO+2H₂ → CH₂+H₂O:ΔRH⁰_{300℃}=-166kJ/mol). RWGS를 통한 CO₂의 환원에 의해 SNG를 제조한 경우의 문제점은 전환율이 낮은 것이다. RWGS 반응은 가역반응이며, 흡열반응이다. 반응온도의 증가는 CO₂와 H₂를 CO와 H₂O로의 전환을 증가시킬 수 있으나 RWGS 반응온도의 증가는 부반응을 증가시킨다. RWGS 반응온도가 너무 높으면 원하지 않는 반응이 일어날 수 있을 뿐만 아니라 촉매 안정성 및 수율의 저하이다.

3-3-2. 기술의 내용

이 기술은 저급 올레핀을 제조하기 위한 원료로서 합성가스를 제조하는 방법으로서 구리(Cu)와 망간(Mn)의 혼합된 고체 담지 촉매가 배치된 반응기를 이용하여 600℃ 이상의 반응온도에서 H₂와 CO₂를 촉매와 접촉시킨다.

촉매 조성은 Cu:Mn의 몰비가 4:1~1:4 범위로

구성되며, 알루미늄(Al₂O₃), 마그네시아(MgO), 실리카(SiO₂), 티타니아(TiO₂) 및 지르코니아(ZrO₂)로 된 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 고체 지지체에 담지된다. 또한 촉매는 란타넘(La), 칼슘(Ca), 포타슘(K), 텅스텐(W) 및 알루미늄(Al)으로부터 선택된 하나 이상의 금속을 포함한다. 촉매는 중량으로 10%의 Cu와 약 10%의 Mn을 포함한다. 나머지 촉매는 산소(금속산화물에 존재하는 산소)와 고체 담체(Al₂O₃)일 수 있다.

촉매는 크롬(Cr)을 포함하지 않을 수도 있으며, 무게로 약 1% 이하의 Cr을 포함할 수도 있다. 반응혼합물은 몰비(H₂: CO₂) 약 1.6:1로 H₂와 CO₂를 포함한다. 반응온도는 625~670℃이며, 또 다른 실시예의 경우, 반응혼합물의 몰비는 H₂: CO 약 1.1:1~3:1로 H₂와 CO를 포함한다. 반응혼합물은 CO₂와 H₂O를 포함하며 반응혼합물은 몰비로 약 25% 이하 또는 20% 이하의 CO₂를 포함한다. 이 기술에서 저급 올레핀 제조방법은 정제된 합성가스를 F-T반응에 의해 저급 올레핀으로 전환한다.

이 기술에서 F-T반응에 의한 SNG를 올레핀으로 전환하기 위하여 Fe-Mn/Al₂O₃, Fe-Mn/SiO₂, Co-Mn/Al₂O₃ 및 Co-Mn/SiO₂ 등이 포함된 촉매를 사용하고, 반응조건은 약 240~400℃ 범위의 온도 및 약 20~50bar 범위의 압력에서 수행한다. CO₂는 보통 SNG로부터 올레핀의 제조에 있어서 부산물로 제조되며 CO₂는 H₂와 환원을 위해 회수된다. 이 기술에서 SNG로부터 저급 올레핀의 제조에 있어서 전반적인 높은 선택성과 반응효율을 증가시킨다.

3-3-3. 기술의 효과와 응용

이 기술에서 CO₂로부터 저급 올레핀을 제조하는 방법은 Cu 및/또는 Mn을 함유하는 촉매가 제품의 순도 또는 촉매 안전성을 희생하지 않고 600℃ 이상의 온도에서 RWGS 반응의 효율을 증진시키는 것이 장점이다. 또한 이 기술의 촉매물질은 Cr을 함유하지 않거나 낮은 수준으로 함유하는 촉매를 사용할 수 있어 중금속에 의한 환경문제를 일으키

는 Cr의 사용을 피할 수 있다는 이점이 있다. 이 기술의 또 다른 이점은 개선된 H₂:CO 비율로 합성가스를 제조할 수 있다는 점이다. 이 기술은 FT 반응을 이용하기에 적합한 H₂와 CO의 몰비 약 2:1을 함유하는 합성가스를 제공할 수 있다. 더구나 이 방법은 최소한의 부반응, 우수한 촉매 안정성, 50% 이상의 CO₂의 우수한 전환 및 합성가스의 높은 수율로 CO₂의 수소화를 통해 합성가스를 제조할 수 있어 온실가스인 CO₂활용기술에 응용할 수 있다.

4. 결 론

CO₂활용의 대표적인 기술 중의 하나는 CO₂에 의한 메탄가스의 전환에 의해 SNG 제조기술을 꼽을 수 있다. 특히 메탄가스는 석탄의 가스화나 목질류와 같은 다양한 바이오매스의 가스화에 의해 생성되므로 이러한 바이오매스전환기술과 접목하여 재생에너지의 생산과 온실가스 저감을 동시에 이룰 수 있어 SNG는 더욱 관심의 대상이 되고 있다. 특히 석탄가스화에 의한 복합발전(IGCC)기술과 연계하여 IGCC의 발전효율증대는 물론 발전단가를 낮출 수 있어 바람직 할 것으로 믿어진다. 결론적으로 CO₂의 산업적 활용을 위해서는 많은 새로운 지식의 활용과 도전적 연구가 필요하다. CO₂기반의 산업적이고 혁신적인 전환공정을 위해서는 새로운 고효율의 내구성 촉매개발, 친환경·저비용의 공정개발, 획기적인 에너지 절감은 물론 태양에너지와 같은 풍부한 재생에너지사용 등의 첨단기술의 활용이 핵심이다.

또한 공정의 상업적 성공을 위해서는 주생산물과 부생성물들의 자원적인 활용 가치를 높여 경제성을 증대시켜야 한다. 그러므로 CO₂의 산업적 활용의 성공을 위해서는 CO₂의 대량의 수요가 요구되는 분야의 고부가가치 기술전략을 추진하되 연관 기술 분야 간의 협력 및 융합화에 의한 어려운 기술적 문제의 해결과 경제성의 한계극복으로 접근해야 할 것으로 보인다. 심각한 환경문제와 에너

지문제를 고려할 때 현시점에서는 재생에너지 개발과 온실가스의 저감을 동시에 해결하기 위해서는 CO₂의 전략적인 산업자원화가 우선적으로 중요한 과제이다.

이러한 시대적인 과제를 해결하기 위해서는 기술간 연계와 융복합적인 연구와 개발이 더욱 중요해지고 있다.

참고문헌

1. Deuk Ki Lee, Sang Soo Lee, Dong Joo Seo, Wang Lai Yoon, "Simulation for Possible Coke-Free Operation of a Packed Catalyst Bed Reactor in the Steam-CO₂ Reforming of Natural Gas", Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 26, No. 5, 2015, pp. 445~452
2. Donghyun Kho, Wooksang Cho, Youngsoon Baek, " A Study on the Reaction Optimization for the Utilization of CO₂ and CH₄ from Bio-gas", Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 27, No. 5, 2016, 10, pp. 554~561
3. Suk-Hwan Kang, Jin-Ho Kim, Hyo-Sik Kim, Jae-Hong Ryu, Ki-Jin Jeong, "Catalytic Performance for the Production of Synthetic Natural Gas (SNG) on the Commercial Catalyst in Low Hydrogen Concentration; Influence of Steam and CO₂", CLEAN TECHNOLOGY, Vol. 20, No. 1, March 2014, pp. 57~63
4. Jose F. Cancino and Miguel Bagajewicz, " Thermodynamic Analysis Of Steam And CO₂ Reforming Of Methane", DoE/EPSCOR program of the Department of Energy, 2014, pp.01~57
5. Zur Erlangung des akademischen Grades eines, "Catalytic Reforming of Methane in

- the Presence of CO₂ and H₂O at High Pressure”, Tag der mundlichen Prufung: 24. Oktober 2013, pp.1407~1417
6. J. Estephane, S. Aouad, S. Han, B. El Khoury, C. Gennequin, “CO₂ reforming of methane over NieCo/ZSM5 catalysts. Aging and carbon deposition study”, International journal of hydrogen energy, 40, 2015, pp.9201~9208
 7. Taiwo Odedairo Bachelor of Science, Master of Science, “Development of Hybrid Catalytic Systems for CO₂ Reforming of Methane”, The University of Queensland, School of Chemical engineering, 2015, pp. 1-224
 8. Politecnico Di Milano, “Syngas Production By CO₂ Reduction Process”, US 2016/0185596 A1
 9. Wouter Schakel, Gabriel Oreggioni, Bhawna Singh, Anders Strømman, Andrea Ramirez, “Assessing the techno-environmental performance of CO₂ utilization viadry reforming of methane for the production of dimethyl ether”, Journal of CO₂ Utilization, 16, 2016, pp.138~14
 10. Melis S. Duyar, Shuoxun Wang, Martha A. Arellano-Trevino, Robert J. Farrauto, “CO₂ utilization with a novel dual function material (DFM) for capture and catalytic conversion to synthetic natural gas: An update”, Journal of CO₂ Utilization, 15, 2016, pp.65~71
 11. Sabic-Global Technologies B.V., “Methods for conversion of CO₂ into syngas”, WO 2016/176105 A1
 12. Sabic-Global Technologies B.V., “Methods for conversion of CO₂ into syngas”, WO 2016/176105 A1
 13. Guizani, C., Jeguirim, M., Gadiou, R., Sanz, F.J.E., Salvador, S., “Biomass char gasification by H₂O, CO₂ and their mixture: Evolution of chemical, textural and structural properties of the chars”, Energy, 112, 2016, pp.133~145 