

코크스 오븐 가스(COG)를 이용한 수소 및 합성가스 제조 기술 개발 동향 분석

A Review of Technology Development Trend for Hydrogen and Syngas Production with Coke Oven Gas

최종호*

Jong-Ho Choi*

〈Abstract〉

The steel industry accounts for about 5% of the total annual global energy consumption and more than 6% of the total anthropogenic carbon dioxide emissions. Therefore, there is a need to increase energy efficiency and reduce greenhouse gas emissions in these industries. The utilization of coke oven gas, a byproduct of the coke plant, is one of the main ways to achieve this goal. Coke oven gas used as a fuel in many steelmaking process is a hydrogen-rich gas with high energy potential, but it is commonly used as a heat source and is even released directly into the air after combustion reactions. In order to solve such resource waste and energy inefficiency, several alternatives have recently been proposed, such as separating and refining hydrogen directly from coke oven gas or converting it to syngas. Therefore, in this study, recent research trends on the separation and purification of hydrogen from coke oven gas and the production of syngas were introduced.

Keywords : Coke Oven Gas (COG), Hydrogen, Syngas, Pressure Swing Adsorption, Membrane Separation, Reforming

1* 정회원, 교신저자, 경일대학교 화학공학과, 교수
E-mail: jchoi@kiu.ac.kr

1* Dept. of Chemical Engineering, Kyungil University, Professor

1. 서론

철강산업은 전 세계적으로 가장 큰 에너지 소비 제조 부문이지만 이와 관련된 이산화탄소(CO₂) 배출량은 전체 인위적 이산화탄소 배출량의 약 5-7%를 차지한다. 철강 생산이 향후에도 계속 증가할 것으로 예상된다는 점을 고려하면 에너지 소비와 이산화탄소 배출량도 크게 증가할 것으로 예상된다. 철강산업은 1960년대 이후로 지속 가능성에 전념한 결과 일부 국가에서는 생산된 철강 톤당 이산화탄소 배출량과 에너지 소비를 각각 60% 및 50% 감소시킨 바 있다. 그러나 철강 산업의 제조 공정은 높은 수준의 효율성에 도달했으며 탄소 사용 측면에서 물리적 한계에 매우 가까워졌다. 따라서 온실 가스 배출에 대한 우려로 인해 제철소의 이산화탄소 배출을 감소시키는 위한 대안을 모색할 필요가 생겼다[1-3].

코크스 오븐 가스(Coke Oven Gas, COG)는 철강산업에서 공정의 에너지 효율은 높아져 이산화탄소의 배출을 줄이기 위한 수단으로 많은 관심의 대상이 되고 있다. COG는 코크스화 과정에서 석탄 탄화(coal carbonization) 공정의 부산물이다. 고로(blast furnace)에서 COG 생산으로 인해 코크스 소비가 감소됨에도 불구하고 지난 수십 년 동안 고로는 코크스 없이 작동할 수 없었으므로 COG는 앞으로도 계속 대량으로 생산될 것은 자명한 사실이다[4].

COG는 코크스로에서 나올 때 매우 다양한 물질들을 포함하고 있기 때문에 목적에 맞는 사용을 위해서는 사전 처리 공정을 거쳐야 한다. 우선 냉각된 COG는 다양한 전처리 공정을 거치면서 암모니아(NH₃), 황화수소(H₂S) 및 BTX(벤젠, 톨루엔, 자일렌) 등이 제거되어야 한다. 이러한 전처리 공정을 지나면 차가운 COG는 수소(H₂, 55-60%), 메탄(CH₄, 23-27%), 일산화탄소(CO, 5-8%), 질소

(N₂, 3-6%), 이산화탄소(CO₂, 2% 미만) 등의 조성을 가지게 된다. 현재 고로에서 생산된 COG의 20-40%는 실제 코크스로에서 연료로 사용되며, 나머지 COG는 제철소의 대체 공정에 사용되기도 하지만 대부분의 잉여 COG는 연소 반응을 통해 태워지거나 일부는 대기로 직접 배출된다[2,5,6]. 또한 COG는 낮은 발열량(17-18 MJ/m³)으로 인해 코크스 공장 에너지 출력의 약 18%를 차지한다. 이러한 COG의 에너지 특성과 과잉 생산은 이산화탄소 과대 배출, 에너지 비효율 및 가장 중요한 환경 영향으로 이어지기 때문에 경제성과 효율성 측면에서 이는 분명히 개선되어야 한다. 이러한 예로서, 유에스스틸은 COG를 용광로에서 연료로 사용하여 연간 6백만 달러 이상을 절약할 수 있었다고 보고한 바 있다[7].

지난 수십 년 동안 COG는 에너지 생산을 위해 사용하거나, 선철 생산을 위한 고로에서의 직접 활용, 또는 화학물질이나 다른 연료 생산을 위한 가스 처리용으로 사용되는 등 다양한 방법들이 제안되었다. 따라서 본 연구는 COG로부터 수소를 분리 정제하는 방법과 COG를 활용하여 합성가스를 제조하는 방법에 대한 개발 동향을 소개하고자 한다.

2. COG로부터 수소 분리 기술 동향

COG는 철강산업의 코크스 제조 공정에서 발생하는 부생가스로서, 대개 수소(H₂), 메탄(CH₄), 일산화탄소(CO) 등으로 구성되는데, 이는 아주 중요한 수소(H₂) 공급원이 될 가능성이 크다. 실제로 수소 생산이나 고로 주입에 사용되는 COG는 코크스로에서 직접 생산된 COG를 정제한 것이다. 원료 COG에는 타르, 나프탈렌, 황화수소(H₂S), 암모니아, 벤젠 등과 같은 많은 불순물과 유해 물질

이 포함되어 있어서 금속 파이프나 장비의 부식, 또는 촉매 피독을 일으킬 수 있을 뿐만 아니라 또한 환경을 오염시키고 인간의 건강에 심각한 해를 끼친다. 또한, 황 함량이 높은 COG를 철강 생산에 적용할 경우 철강 품질이 심각하게 저하될 수 있다. 따라서 COG는 사용하기 전에 전처리 공정을 통해 정제를 해야 한다. 일반적으로 원료 COG에서 오염 물질과 불순물의 제거는 주로 가스 냉각 공정과 타르, 나프탈렌, 황, 암모니아, 벤젠 등의 제거를 포함한다[8-10]. 이와 같이 전처리된 COG는 압력순환흡착법(PSA)이나 막 분리법을 통해 순수한 수소로 분리된다.

2.1 압력순환흡착법(PSA)

COG에서 수소를 효율적으로 분리하는 가장 주된 기술은 압력순환흡착법(Pressure Swing Adsorption, PSA)이다[11-13]. 이 기술은 저비용, 저에너지 및 고효율 가스 분리 공정이다. PSA 공정은 연속 단계에서 작동하는 여러 병렬 장치를 사용하는데, Fig. 1은 2개의 흡착 베드를 포함하는 PSA 시스템의 운전 단계를 개략적으로 보여준다[12]. Fig.

1에 나타난 PSA 공정 단계를 살펴보면, (i) 고압 흡착 단계 (AD), (ii) 감압 압력 평형화 단계 (DPE), (iii) 역류 감압 단계(DP), (iv) 퍼지단계 (PG), (v) 가압 압력 균등화 단계(PPE), (vi) 공급 가압 단계(FP)로 구성된다. 이를 좀 더 자세히 설명하면 가장 높은 작동 압력에서 흡착제 물질로 채워진 PSA 장치를 통해 원유 가스가 흐르는 흡착 단계로 시작된다. 흡착 가능한 물질은 흡착제에 의해 포집되고 나머지 가스는 장치를 떠난다. 일정 시간이 지나면 흡착제가 포화되고 작업이 중지된다. 이 시점에서 흡착제는 가장 낮은 압력에서 재생되어야 하므로 장치를 감압해야 한다. 감압 사이클은 텀프 단계라고 하는 가장 낮은 압력까지 역류(counter-flow) 팽창에 의해 종료된다. 흡착기는 모든 흡착된 불순물을 제거하는 가스 흐름에 의해 재생된다. 마지막으로, 흡착기는 흡착을 재개하기 위해 고압 조건으로 되돌아간다. 이러한 사이클은 가열 또는 냉각 단계가 필요 없는 일정한 온도에서 작동한다. 다양한 흡착제 재료가 수소 회수에 사용되는데, 가장 일반적으로 탄소질 재료, 알루미나 산화물 또는 제올라이트가 사용된다[12-16].

일반적으로 COG는 PSA 공정을 통해 두 가지 다른 스트림, 즉 수소(H₂)가 풍부한 스트림과 고농축 메탄(CH₄) 가스 스트림이 얻어진다. 메탄이 풍부한 스트림은 COG와 유사한 방식으로 다양한 플랜트 공정에서 연료로 사용될 가능성이 높기 때문에 천연 가스 대체물로 간주된다. 하지만 이 메탄이 풍부한 흐름을 연료로 사용하는 경우 COG에서 수소(H₂) 분리로 인한 에너지 손실을 다른 연료로 보상해야 하므로 다른 기술을 PSA 공정과 함께 사용해야 한다[17,18].

PSA 분야에서 발표된 대부분의 연구는 COG와 유사한 거동을 가질 수 없는 2개 또는 3개의 성분으로 구성된 단순한 혼합물을 고려했다[11,15].

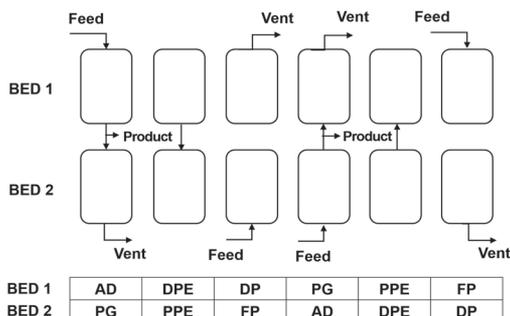


Fig. 1 Cycle sequence of a two bed PSA process[12] (AD: adsorption, DPE: depressurizing pressure equalization, DP: depressurization, PG: purge, PPE: pressurizing pressure equalization, FP: feed pressurization)

Yang과 Lee[11]는 시스템의 역학을 연구하여 활성탄과 제올라이트의 층상 베드를 사용하여 COG에서 수소(H_2)를 회수하기 위한 PSA 흡착의 수학적 모델을 제안했다. 이 저자들은 사용된 재료가 최종 스트림의 주요 불순물 농도에 영향을 미칠 수 있기 때문에 베드의 조성이 공정의 핵심 매개 변수라고 주장했다. 활성탄과 제올라이트의 층상 베드의 경우, 베드 길이에 대해 활성탄 층의 길이의 비인 탄소 비율의 최적화 설정이 필요하다고 발표했다[11,19]. 이러한 연구의 또 다른 흥미로운 결론은 질소(N_2)가 COG의 미량 불순물이지만 공정에서 중요한 역할을 할 수 있어 PSA 컬럼에 공급되는 나머지 성분에 대해 다른 파과시간(breakthrough times)을 야기할 수 있다는 것이다[19,20]. Ahn et al.[12]은 PSA 공정에 백필(backfill) 단계를 포함했으며 이 추가 단계가 수소(H_2) 회수를 감소시키는 대신 최종 스트림에서 수소(H_2) 순도를 증가시킨다고 발표했으나 99.99%보다 높은 수소(H_2) 순도는 달성할 수는 없었다. 또한 이러한 PSA 공정은 수소를 제외한 일산화탄소, 이산화탄소, 질소 및 메탄을 흡착시키기 위해 다양한 특성의 흡착제를 함께 사용해야 하므로 정밀하게 운전하기 어렵고 낮은 수소 회수율을 높이기 위해 가스를 재순환하는 공정을 도입해야 하는데 이로 인해 경제성이 더욱 낮아지게 된다. 따라서 PSA 공정의 경우 다른 분리 기술과 결합하여 수소의 회수율을 높이고 경제성을 확보하기 위한 노력이 필요하다.

산업적 수준에서 PSA 기술의 구현을 확인하기 위해 기초 연구를 넘어서는 추가 연구도 수행되었다. Joseck et. al.[4]은 COG 가치를 높이기 위해 PSA 기술을 통해 H_2 /COG 분리 가능성을 연구했다. 이 연구는 코크스 및 철강 공장의 중요한 네트워크가 있는 미국 중동부 지역 러스트벨트(Rust Belt) 지역에서 수행되었는데, 이러한 대규모

공장에서 얻은 수소(H_2)가 약 170만대의 수소 전기차에 공급될 수 있다고 발표하였다. Hwang et al.[21]은 대만의 연료전기 스쿠터에 수소 사용 가능성에 대해 연구했는데, well-to-wheel 분석에 기반한 수명 주기 분석(LCA) 연구에 따르면 COG에서 얻어진 수소를 연료로 사용하는 것이 천연가스를 개질하거나 수전해를 통해 수소를 제조하는 방법보다 에너지 효율이 증가했고 이산화탄소 배출량 역시 현저히 감소했다고 발표했다.

최근에는 COG로부터 PSA공법을 통해 수소를 회수하는 공정을 상용화한 기술들이 발표되기도 했는데 전처리비용과 플랜트 투자비가 높고 고압으로 운전해야 하기 때문에 운영비가 높아 결국 수소 생산 단가가 높아서 이를 보완 대체하기 위한 기술의 개발이 요구되고 있다. 현대제철 당진 제철소는 COG에서 99.999%의 수소를 생산하기 위해 2016년 4,600 Nm³/hr 규모의 PSA 단독 운전 공정을 통해 상업적인 수소 생산을 시작했으나 수소 회수 단가를 낮추기 위해 추가적인 PSA 설계 기술을 개발하고 있다고 발표하였다[22].

2.2 막 분리법 (Membrane Separation)

COG로부터 수소 분리를 위해 제안된 또 다른 기술은 막 분리법(Membrane Separation)이다[6]. 막 분리법을 통한 가스 분리는 작동이 쉽고 설비 비용과 운영 비용이 낮으며, 적은 에너지가 필요하다라는 점에서 다른 기술에 비해 장점을 가진 공정이다[23]. 막 분리 공정에서 고압의 기체 혼합물은 하나 이상의 기체 성분에 선택적으로 투과할 수 있는 막의 표면을 통과하여, 결과적으로 투과물(막을 통과한 후 얻은 흐름)은 특정 구성 요소가 풍부할 수 있는 반면, 잔류물(막을 통과하지 않는 흐름)은 나머지 구성 요소가 풍부해지는 원리를 이용하는 것이다. 따라서 다양한 가스혼합물

로부터 수소를 분리하는데 적용할 수 있으며 제품 회수율이 높다는 장점이 있다.

막 분리법을 이용한 가스 분리의 첫 번째 대규모 상업적 적용은 암모니아 퍼지 가스 스트림에서 질소로부터 수소를 분리하는 것이었다. 몬산토(Monsanto)가 1980년에 시작한 이 공정은 정유 공장 배출 가스의 수소/메탄 분리 및 옥소 화학 합성 공장의 수소/일산화탄소 조정과 같은 여러 유사한 응용 분야로 이어졌다. 수소는 크기가 가장 작고 비응축성 기체이기 때문에 다른 모든 기체에 비해 투과성이 높기 때문에 이러한 성질을 이용하면 수소 선택성 고분자 막을 제조할 수 있다. 초기에 사용된 수소 선택성 막들의 수소의 플럭스와 선택도를 Table 1에 나타내었다[24]. 표에서 알 수 있듯이 분리막을 이용한 수소 가스 분리는 높은 플럭스와 선택도로 인해, 수소 분리가 최초의 가스 분리 공정이 개발된 이유임을 알 수 있다. 수소 분리를 위해서 초기에는 폴리설폰이나 셀룰로오스 아세테이트와 같은 막을 사용했지만 현재는 폴리이미드(Ube, Praxair), 폴리아라미드(Medal) 또는 브롬화 폴리설폰(Permea)과 같은 다양한 특수 합성 물질이 사용되고 있다. 수소 분리를 위한 많은 연구가 진행되었음도 불구하고, 분리막이 가지는 특정 성분 에 대한 가스 선택도가 PSA 공정의 흡착제가 가지는 선택도 보다 훨씬 낮기 때문에 분리막 기술을 통해 얻어는 수소의 순도는 PSA 공정으로 인해 얻어진 수소의 순도보다 낮다. 따라서 고순도의 수소 생산을 위해서는

분리막 공정 역시 단독으로 사용되기 보다는 다른 공정과 결합하여 적용되어야 한다.

이상에서 살펴본 PSA 공정과 막 분리공정은 각 공정이 가진 장점과 단점이 있으나, 두 공정에 결합되어 사용되면 서로의 단점이 보완해 줄 수 있기 때문에 PSA 공정과 막 분리 공정을 결합한 하이브리드 공정이 제안되었다. 하이브리드 공정의 경우 수소 회수율을 높이고 수소의 순도도 높일 수 있는 결과가 나타났다.

예를 들어, Sircar et al.[25,26]은 메탄 수증기 개질 반응기 배출가스로부터 순수한 수소를 생산하기 위해 하이브리드 PSA-SSF(selective surface flow) 막 시스템을 제안했다. 그들의 연구에서 SSF 막은 PSA 공정의 저압 폐가스에서 수소를 추출하는 데 사용되었으며 풍부한 수소 스트림은 재압축 후 PSA 공정의 공급 가스로 재활용되었는데 이 하이브리드 시스템은 전체 수소 회수율을 PSA 공정 단독의 77-78%에서 84-85%로 증가시킬 수 있었다. 또한 Nikolić et al.[27]도 메탄 수증기 개질기 배기 가스로부터 수소 생산을 위한 하이브리드 PSA/막 공정을 제안했는데, 그 결과 최대 전체 수소 회수율이 84-86% 범위에 있었고 하이브리드 분리 시스템이 PSA 공정에 비해 전체 수소 회수율을 2% 정도 향상시켰다. 하지만 이러한 하이브리드 PSA/분리막 공정이 99.9% 이상의 고순도 수소 제조와 90% 이상의 수소 회수율을 동시에 만족한 결과를 보이지는 못했다. 하지만 Li et al.[28]은 석탄 가스화 합성가스로부터 수소를 정

Table 1. Hydrogen selectivity and flux with different separation membrane[24]

Membrane (Developer)	Selectivity			H ₂ flux [10 ⁻⁶ cm ³ /cm ² ·s·cmHg]
	H ₂ /CO	H ₂ /CH ₄	H ₂ /N ₂	
Polyaramide (Medal)	100	> 200	> 200	-
Polysulfone (Permea)	40	80	80	100
Cellulose acetate (Separex)	30-40	60-80	60-80	200
Polyimide (Ube)	50	100-200	100-200	80-200

제하기 위해 두 개의 하이브리드 공정, 즉, PSA/분리막 공정과 분리막/PSA 공정을 적용했는데, 두 공정 모두에서 99.9% 이상의 수소 순도와 90% 이상의 수소 회수율을 얻는데 성공했다.

이러한 결과를 바탕으로 최근에는 COG로부터 수소를 분리하기 위해서 PSA 기술과 막분리 공정을 함께 사용하는 하이브리드 공정이 적용된 결과가 발표되었다[29]. Fig. 2는 COG로부터 수소를 분리하기 위해 분리막 공정과 PSA 공정에 결합된 혼성 공정의 개략도를 나타낸다. Fig. 2에 나타난 것처럼 우선 공정에 도입되는 COG는 응축장치(condensing unit), 여과장치(filtration unit), 탈황기(desulfurizer)로 구성되는 전처리부에서 타르, 수분, 유분, 황화수소 등의 불순물이 제거된다. 그리고 불순물이 제거된 COG는 PSA에 공급하기 전에 수소를 선택적으로 투과시키는 최소 2개 이상의 분리막 모듈(membrane separation module)과 압축기(compressor)로 구성되는 분리막 패키지 공정에 유입되어 COG 내의 수소의 순도를 먼저 80% 이상 농축한 후 최종적으로 PSA 공정을 지나면서 고순도의 수소로 분리된다. 이때 사용되는 분리막 모듈의 개수가 늘어남에 따라 PSA 흡수탑의 규모가 작아질 수 있고, 분리막 모듈에 포함된 압축기를 이용해 가압된 COG를 분리막 공정에 적용할 경우 수소의 순도가 더 높아질 수 있다고 발표하였다. 최종적으로 본 공정은 PSA 공정에

앞서 막 분리 공정을 적용함으로써, PSA 공정이 소형화 되었음에도 불구하고 99.995% 이상의 고순도 수소를 제조할 수 있었다. 뿐만 아니라 기존 PSA 단독 공정에 비해 막분리-PSA 혼성 공정을 적용할 경우 초기 투자 비용이 낮아져 수소 제조 비용 역시 절감할 수 있음을 발표하였다. 이러한 분리막 공정에 사용될 수 있는 고분자는 폴리설폰, 폴리이미드 및 폴리벤즈이미다졸 등이 사용될 수 있다.

2.3 다른 기술들

COG의 활용도를 높이기 위해 PSA 공정이나 막 분리법 외에 극저온 분리법[30]과 수화물분리법[31]이 수소 분리 기술로 제안되기도 하였다. Chang et al.[30]에 의해 제안된 극저온 분리 공정은 COG가 특정 조건에서 구성 성분이 액화를 통해 제거될 수 있는 다성분 가스 혼합물이며, 서로 다른 가스들이 서로 다른 응축 온도를 갖는다는 사실에 기반하여 개발되었다. 즉, 포화 온도 특성과 COG내 성분 함량 측면에서 다음의 4개의 공정으로 구분되는데, (i) 에틸렌이나 프로판과 같은 무거운 탄화수소의 분리, (ii) 메탄 분리, (iii) 산소(O₂)-일산화탄소(CO)-질소(N₂)를 분리, (iv) 수소의 최종 분리와 액화 등의 4단계로 구성된다. 즉, 수소의 분리와 액화는 동일한 분리과정에서 동시에 수행된다. 제안된 기술은 원칙적으로 실현 가능한 기술이긴 하지만 아직 초기 단계에 있으며 산업적 규모로 구현하기 전에 좀 더 체계적인 연구를 거쳐야 필요성이 있다. 이에 비해 수화물 분리법은 온화한 조건에서 작동할 수 있는 간단한 공정이라는 장점이 있다[31]. 수화물은 특정 온도 및 압력 조건에서 가스와 물의 작은 분자에 의해 형성되는 비화학량론적 결정 화합물을 말한다. 이 수화물 방법을 사용하여 최종 제품의 최대 81%

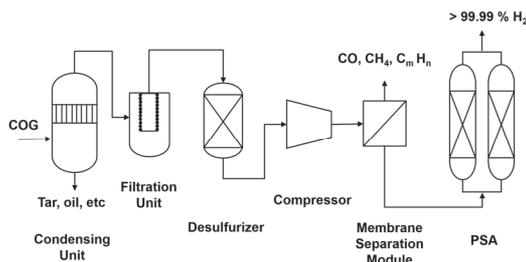


Fig. 2 A hybrid hydrogen purification process with a membrane separation and a PSA process[29]

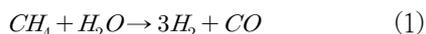
농도의 수소(H₂)를 얻었으며 회수율은 72-90% 범위였다. 낮은 수소 농도 외에도 이 기술은 작동 압력을 낮추기 위해 테트라히드로푸란(THF)을, 그리고 반응 속도를 증가시키기 위해 황산도데실나트륨(sodium dodecyl sulfate)과 같은 첨가제를 사용해야 하는 단점이 있다. 수화물 분리법 역시 COG로부터 수소 회수에 적용할 수 있는 유망한 전망을 가지고 있지만 현재 다른 기술에 비해 매우 낮은 개발 단계에 있다.

3. COG로부터 합성가스 제조 기술 동향

합성가스(syngas)는 수소와 다양한 유기 제품 및 연료의 대규모 생산을 위한 원료로 사용되는 수소(H₂)와 일산화탄소(CO) 혼합물이다[32]. 합성 가스는 천연가스와 석유에서부터 광범위하게 생산되었지만 화석 연료의 제한된 공급과 이산화탄소 배출로 인한 기후변화로 인해 바이오매스 가스화[33], 바이오가스 개질 [34] 또는 COG의 활용 등을 포함하는 대체 방법들을 이용한 제조가 집중 연구되고 있다. COG를 이용해 합성가스를 생산하는 방법에는 수증기 개질, 부분 산화, 건식 개질 등이 이에 포함되는데, 각 반응에 대해 자세히 살펴 보고자 한다.

3.1 수증기 개질 (Steam Reforming)

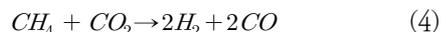
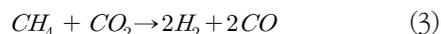
COG에 포함된 메탄의 수증기 개질 반응은 식 (1)에 나타난 것처럼 합성가스 생산을 위해 널리 사용되는 대표적인 공정이다.



이 공정은 불균일 촉매 반응으로, 메탄과 수증기가

높은 수소/일산화탄소(H₂/CO) 비율(이론상 3/1)의 합성 가스로 전환되는데 VIII족의 거의 모든 금속이 다양한 지지체에 담지되어 촉매로서의 활성의 비교된 바 있다. 그 중에서도 니켈(Ni) 촉매는 다른 금속에 비해 가용성이 높고 비용이 저렴하기 때문에 가장 많은 관심을 받아 왔다. 일반적으로 메탄의 수증기 개질 반응은 촉매가 관 내부에 위치한 관형 반응기에서 일어나며 심한 흡열반응이기 때문에 고온(700-1000 °C)에서 반응이 진행되지만 운전 압력은 20-30 기압 정도로 그리 높지 않다. 왜냐하면 메탄 수증기 개질 반응은 반응이 진행됨에 따라 물수가 증가되는데 이때 만약 압력이 높은 상태로 운전된다면 전환율이 감소되기 때문이다[35,36].

하지만 COG에 존재하는 다른 화학종들 사이에서 아래 식(2)-식(5)와 같은 부반응이 발생할 수 있기 때문에 이 공정의 선택도와 최종 제품 조성은 큰 영향을 받을 수 있다.



메탄의 수증기 개질반응에서 가장 중요한 요소 중 하나는 물과 메탄의 비율(H₂O/CH₄)이다. 수증기는 촉매 위에 쌓이는 탄소 침전물로 인해 야기되는 촉매 비활성화를 방지할 수 있기 때문에 반응의 화학량론적 값(H₂O/CH₄)₁을 초과하여 과도하게 주입된다[37,38]. 과도한 수증기는 코크스의 형성을 방지하는 데 사용되는 반면, 수증기 생성에 추가 열이 필요하므로 공정의 에너지 효율성을 개선하기 위해서는 H₂O/CH₄ 비율을 낮추는 것이 좋다. 따라서 COG의 수증기 개질 반응의 경우 H₂O/CH₄ 비율이 순수한 메탄의 수증기 개질 반

응과 사용된 비율과 다를 수 있다. 이것은 COG에 존재하는 수소(H₂)와 일산화탄소(CO), 그리고 이산화탄소(CO₂)가 공정에 관련된 다양한 반응의 평형에 영향을 미치기 때문이다. Zhang et al. [39,40]는 열역학적으로 허용되는 H₂O/CH₄ 비율 값이 950-1000 °C 사이의 온도에서 1.1-1.3 범위에 있어야 한다고 보고하였다. 이에 반해 Yang et al.[41]은 촉매를 NiO/MgO로 변경할 경우 촉매의 우수한 코크스화에 대한 저항성으로 인해 H₂O/CH₄ 비율을 1로 조정하는 것이 가능하다고 발표하였다.

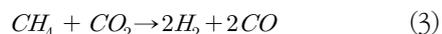
코크스 오븐에서의 전처리 공정을 거치지 않고 고온 COG를 수증기 개질 반응에 사용하는 것은 COG의 고온을 이용하여 원하는 반응을 촉진하기 위해 사용한다고 여러 문헌에서 제안되었다 [35,36]. 즉, 고온의 COG에는 약 10-15%의 수증기가 포함되어 있는데, 이를 활용하면 반응기에 주입해야 할 수증기 양이 더 적어지기 때문에 에너지 효율 및 공정 비용이 개선될 수 있다. 또한 고온 COG의 30%는 나프탈렌, 벤젠, 피렌, 톨루엔 등과 같은 타르를 포함하는데, 이러한 화학종들은 수증기 개질 공정에서 서로 경쟁적으로 반응하거나 메탄과 반응하여 완전히 전환되게 된다.

고온 COG의 수증기 개질은 촉매를 사용하거나 또는 촉매를 사용하지 않고 반응이 수행될 수 있지만 촉매를 사용할 경우결과를 상당히 향상시킨다. 고온 COG를 사용하게 되면 여러 종류의 탄소침전물이 형성되기 때문에 온도 조절된 COG에 비해 수소/탄소 비율(H/C)이 낮아지게 되며, 탄소질 침전물의 생성은 또한 촉매의 비활성화 속도를 증가시킨다[42]. 따라서 적절한 증기/탄소 비율 뿐만 아니라 수소의 존재 여부, 활성 금속의 적절한 사용은 촉매의 비활성화 속도를 줄이는 데 기여할 수 있다[42-44]. 또한 황화수소(H₂S)의 존재는 니켈 촉매의 피독 효과로 인해 매우 바람직하지 않

긴 하지만 일반적으로 이러한 비활성화 효과는 그 영향이 미비하고 촉매가 쉽게 재생될 수 있다고 보고되었다[42]. 결론적으로, 고온의 COG를 이용한 수증기 개질 공정은 좀 더 많은 수소를 경제적으로 생산할 수 있기 때문에 수소 생산을 위한 가장 유망한 대안 중 하나라고 할 수 있다. 또다른 연구에 따르면 고온 COG의 수증기 개질과 부분 산화를 결합하여 수소를 생산하면 COG에서 PSA공정을 통해 직접 수소를 분리하는 공정에 비해 생산 비용을 30% 절감할 수 있다고 보고하였다[36].

3.2 건식 개질 (Dry Reforming)

이산화탄소 개질반응 또는 메탄의 건식 개질 반응으로 알려진 반응식 (3)은 메탄의 수증기 개질에 대한 대안 공정으로 널리 알려져 있다 [45-47]. 이 공정은 대표적인 온실가스인 메탄과 이산화탄소가 동시에 소비되지만 반응에 필요한 에너지가 적고 매우 가치 있는 합성 가스가 생성되기 때문에 많은 관심이 집중되고 있다.



수증기 개질 반응과 동일하게 건식 개질 반응 역시 촉매 존재 하에서 수행되어야 하는데, 니켈 촉매는 건식 개질 반응에도 가장 널리 쓰이는 촉매이지만, 급격한 촉매 비활성화로 인해 탄소질 침전물이 많이 형성된다. 따라서 메탄의 건식 개질 반응은 촉매 비활성화를 방지하고 높은 전환율을 달성하기 위한 연구가 집중되어 왔다[45-47]. 그 결과 현재까지 메탄 건식 개질 공정은 SPARG (sulfur passivated reforming) 공정[48]이 산업적으로 구현된 바 있다.

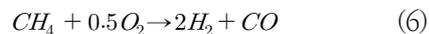
SPARG 공정 역시 COG를 건식 개질하기 위해 공정 흐름에 황화수소(H₂S)를 추가함으로써 촉매

의 부분적인 피독을 일으키지만 동시에 촉매의 활성 중심에 탄소질 침전물이 형성되는 것을 방지하여 결국 촉매에서 메탄과 이산화탄소의 높은 전환율을 유지하게 된다[48,49]. 이 방법의 경우 COG에서 황화수소를 사전에 제거해야 하는 단계가 공정 단계에 포함되어 COG 공정의 경제성을 높여준다. 또 다른 연구에 따르면 COG 건식 개질을 통하면 COG가 최적의 수소/일산화탄소 비율인 2에 가까운 합성 가스로 변환되어 화학 물질의 피셔-트로프슈공정(Fischer-Tropsch)이나 메탄을 생산에 쉽게 사용할 수 있게 된다. 왜냐하면 COG의 수증기 개질 반응은 수소/일산화탄소 비율이 3보다 높고, 부분 산화 반응의 경우는 약 2.5-3의 비율이 되기 때문이다[50].

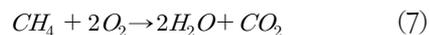
건식 개질 공정에 사용되는 촉매는 탄소계 촉매와 니켈 담지 촉매, 그리고 두 촉매의 혼합 촉매가 연구되었으며, 서로 다른 문헌에 보고된 촉매에 대해 얻은 최상의 전환율 및 선택성 결과를 비교 분석한 결과, 가장 눈에 띄는 점은 활성탄과 Ni/Al₂O₃ 촉매를 혼합해서 사용할 경우 메탄의 건식 개질 반응에서 보고된 적 있는 시너지 효과가 COG 건식 개질에서도 관찰되어 더 높은 활성과 선택도가 보인다는 것이다. 이로 인해 촉매도 더 안정적이고 더 적은 물을 생성한다고 발표하였다[5,51]. 하지만 일산화탄소는 이러한 시너지 효과에 부정적인 영향을 미치는 것으로 밝혀졌기 때문에 이러한 혼합 촉매는 일산화탄소 함량이 낮은 COG를 처리하는 데 더 효율적임을 강조했다.

3.3 부분 산화 (Partial Oxidation)

식 (6)에 나타낸 메탄의 부분 산화는 수증기 개질 반응과 건식 개질 반응으로 얻어지는 H₂/CO 비율의 중간 값을 가지는 합성 가스를 생성하는 반응으로 약한 발열 반응이다[52].



하지만 반응식 (7)이나 (8)과 같은 부반응이 일어나 공정에 영향을 줄 경우 수소/일산화탄소 비율(H₂/CO)이 변경되고 선택도와 효율성을 감소시킬 수 있다[53].



메탄의 부분 산화 역시 촉매 유무에 따라 반응이 진행되는 정도가 달라진다. 비촉매적 메탄 부분 산화 반응은 1100 °C 이상의 고온과 50-70 기압에서 작동하는 공정이라 복잡한 장비가 필요할 뿐 아니라 메탄 수증기 개질 반응보다 에너지 효율성이 떨어진다[54]. 이에 반해 촉매를 사용한 부분 산화 반응은 더 낮은 온도(750-1000 °C)에서 반응이 이루어지고 반응속도가 빠르기 때문에 에너지 효율성이 증대되고, 빠른 공정 진행이 가능하므로 앞으로 그 중요성은 증가할 것이 기대된다[55,56].

부분 산화 반응에 대한 대부분의 연구는 반응 중 활성 화합물의 탄소 침착 또는 손실 문제를 극복하기 위해 공정의 적합한 촉매 개발에 집중되어 왔는데, 니켈, 코발트, 철과 같은 전이금속 촉매나 귀금속 담지촉매, 또는 전이금속 카바이드 촉매를 기반으로 하는 세 가지 유형의 촉매가 제안되었다[53,56]. 니켈, 코발트, 철을 이용하는 전이금속 촉매는 가격이 낮고 가용량이 많기 때문에 귀금속 지지촉매의 비활성화에 대한 문제가 개선되었음에도 불구하고 대부분의 연구의 초점이 되어 왔다. 이 중에서 니켈은 합성가스 생산에 활성과 선택도가 높은 것으로 보고되었지만 탄소 형성을 촉진시키기 때문에 이를 방지하기 위해 과량의 산소가 함께 공급되어야 한다. 담지체의 변화는 촉매의

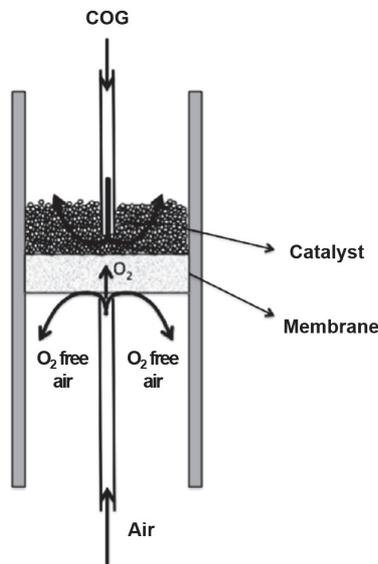


Fig. 3 Scheme of a membrane reactor for the partial oxidation of COG[5]

안정성을 향상시키는 것으로 보고되었지만, 니켈의 표면적 감소와 탄소 침착으로 인해 시간에 따른 비활성화는 불가피하다. 하지만 코발트와 철을 첨가한 경우 비활성화에 대한 촉매의 내성을 향상시키는 것으로 보고되었다[56].

Chen et al.[57]은 사전 냉각된 COG의 부분 산화 반응의 전환율과 수율에 영향을 미치는 두 가지 중요한 변수인 온도(500-1750 °C)와 산소/메탄 몰 비(0.25에서 1까지 범위)의 영향에 대한 연구를 수행했다. 1000 °C 이상의 온도에서 산소/메탄 몰 비를 0.5로 유지했을 때 탄소 침착은 무시할만한 결과를 얻었다. 또 다른 연구에서는 산소/메탄의 몰 비는 0.5와 유사했지만 탄소 침착이 발생하지 않는 온도를 800-900 °C까지 낮출 수 있다고 보고하였다[58].

부분 산화 기술의 산업적 구현에서 가장 중요한 문제 중 하나는 부분 산화 설비 비용의 40%를 차지하고 있는 순수한 산소에 대한 높은 비용이다 [59]. 이 문제를 극복하기 위해 멤브레인 반응기의

사용은 기존 기술에 대한 매력적인 대안이 되고 있다. Fig. 3에 나타난 것처럼 멤브레인 반응기는 산소 투과성 막을 사용함으로써 공기로부터 산소를 분리하는 공정 없이 순수한 산소만 촉매에 도달할 수 있도록 한다. 이 기술을 적용할 경우 수율, 전환율 및 선택도가 기존 기술에 비해 높은 결과를 나타내었고, COG를 활용하여 합성가스 생산을 위한 잠재적인 미래 대안으로 간주될 수 있다 [60,61]. BCFNO 멤브레인($BaCo_{0.7}Fe_{0.2}Nb_{0.1}O_{3-\delta}$) 자체는 COG에 포함된 메탄의 부분 산화에 대한 촉매 활성이 낮았으나 니켈 촉매를 충전할 경우 메탄 전환율과 수소와 일산화탄소의 선택도가 매우 높게 나타났고 1148 K에서 550 시간 동안 성능저하가 관찰되지 않았다[5,61] 이는 산화-개질 공정으로 제안되었는데, 막을 투과한 쪽의 표면 산소가 COG 내 수소와 산화 반응으로 인해 막을 통한 산소 흐름을 향상시키고, 생성된 물은 메탄과 개질 반응을 통해 수소와 일산화탄소를 형성한다는 것이다. 이러한 유형의 산소 투과막의 부분 산화반응으로 적용을 더욱 확대될 것으로 기대된다.

4. 분석 결과 및 고찰

최근 몇 년 동안 COG를 활용하기 위한 다양한 기술들은 환경적, 경제적 이점으로 인해 많은 관심을 끌어 왔다. 이러한 다양한 기술들은 크게 수소 분리 기술과 합성가스 생산 기술로 분류될 수 있다. COG는 수소가 풍부한 가스이기 때문에 엄청난 잠재력을 가지고 있다.

수소 분리를 위한 PSA 공정과 막 분리 공정은 이미 다른 산업 공정에서 사용되고 있기 때문에 코크스 공정에 적용하는 것은 큰 어려움이 없으며, 설비비와 유지비 역시 큰 부담이 되지 않는다. 다만 극복해야 할 중요한 단점이 있다. PSA 공정

이나 막 분리 공정을 적용할 경우 COG에 포함된 수소를 제외한 다른 가스들, 예를 들면 메탄, 일산화탄소, 이산화탄소, 및 경질 탄화수소를 활용할 수 없다는 것이다. 따라서 COG로부터 수소의 분리하는 COG에 포함된 다른 가스들을 활용하기 위한 다른 기술과 결합되어야 경제성을 더욱 확보할 수 있을 것이다. 그런 측면에서 수소의 회수율과 수소의 순도를 높이기 위해 막 분리 공정과 PSA 공정을 혼성해서 사용한 하이브리드 공정이 가장 효율적인 예라 할 수 있다.

COG를 활용한 합성가스 생산의 경우 수증기 개질, 건식 개질, 또는 부분 산화 반응을 적용한다면 현재 천연가스나 석유로부터 생산되는 여러 화학 물질 생산을 위한 충분한 대안이 될 수 있다. 이러한 공정을 통해서 제조된 합성가스는 다양한 수소/일산화탄소 비율을 얻을 수 있기 때문에 다양한 최종 제품을 얻기 위한 공정에 활용될 수 있다. 하지만 개질 공정은 시설투자비가 많이 들고 에너지 집약적 기술이므로 산업적으로 활용하기 위해서는 깊이 있는 연구가 필요한 상황이다.

5. 결 론

철강산업에서 발생하는 COG는 제강 공장의 여러 공정에서 연료로 대부분 사용되고 있지만, 이산화탄소 배출량을 줄이며 더 높은 경제적 이익을 달성하기 위해 COG를 활용하는 다양한 기술들이 개발되어 왔다. COG를 활용하는 가장 대표적인 방법은 COG로부터 수소를 분리하여 부생수소로서 다른 산업에 활용하거나 COG에 포함된 가스들을 활용해 수소가 포함된 합성가스를 제조하는 것이다.

COG로부터 수소를 분리하는 대표적인 기술은 PSA 공정과 막 분리공정 등이 있으며, 합성가스

를 제조하는 기술은 수증기 개질, 건식 개질, 부분 산화 반응이 있는데 본 논문에서 각 기술들의 개발 동향과 각 공정이 가지는 장단점에 대해 분석해 보았다.

철강산업에 수소환원제철공정이 완전히 적용된다면 제철공정에서 이산화탄소 배출은 물론 COG의 발생 역시 제로가 되는 시점이 올 것이다. 하지만 철강산업에서 탄소 중립을 이루기까지 아직은 상당한 시간이 필요할 것이다. 따라서 본 논문에서 제시된 COG를 활용하는 기술의 효율적인 연계와 혼성 공정의 개발은 철강산업의 이산화탄소 배출량을 감소시키는 것은 물론, COG가 그린수소의 대폭적인 확대 전까지 부생수소로서 수소를 제공하는 주요한 공급원이 될 것이라 판단된다.

감 사

이 논문은 2022년도 정부(산업통상자원부)의 재원으로 한국에너지기술평가원의 지원을 받아 수행된 연구입니다(No. 20213030040170).

참고문헌

- [1] C. Wang, M. Larsson, C. Ryman, C.E. Grip, J.O. Wikström, A. Johnsson, and J. Engdahl, "A model on CO₂ emission reduction in integrated steelmaking by optimization methods", *Int. J. Energy Res.*, 32, 1092-1106 (2008).
- [2] W. Liu, H Zuo, J. Wang, Q Xue, B. Ren, and F Yang, "The production and application of hydrogen in steel industry", *Int. J Hydrogen Energy*, 46, 10548-10569 (2021).
- [3] A. Hasanbeigi, M. Arens and L. Price, "Alternative emerging ironmaking technologies for energy-efficiency and carbon dioxide emissions reduction: a technical review". *Renew. Sustain.*

- Energy Rev., 33, 645-658 (2014).
- [4] F. Joseck, M. Wang, and Y. Wu, "Potential energy and greenhouse gas emission effects of hydrogen production from coke oven gas in U.S. steel mills", *Int. J Hydrogen Energy*, 33, 1445-1454 (2008).
- [5] J. M. Bermúdez, A. Arenillas, R. Luque, and J. A. Menéndez, "An overview of novel technologies to valorise coke oven gas surplus", *Fuel Process. Technol*, 110, 150-159 (2013)
- [6] J. Shen, Z. Z. Wang, H. W. Yang, and R. S. Yao, "A new technology for producing hydrogen and adjustable ratio syngas from coke oven gas", *Energy Fuels*, 21, 3588-3592 (2007).
- [7] S. Richlen, "Using coke oven gas in a blast furnace saves over 6\$ million annually at a steel mill, Technical Case Study", U.S. Department of Energy, 2000, <https://p2infohouse.org/ref/24/23906.pdf>
- [8] J. Park, L. Young, J. Kim, and Y.-S. Yoon, "Efficiency, economic, energy, and safety (3ES) analyses on different configurations of MDEA absorption process for coke oven gas desulfurization", *CEJ Advances*, 10, 100281 (2022).
- [9] L. Carneiro, S. Fernandes, G. W. Neto, R. P. Brito, and K. Brito, "Improving H₂S removal in the coke oven gas purification process", *Sep. Purif. Technol.*, 257, (2021) 117862
- [10] M. -C. Fang, H.-J. Pan, J. D. Ward, H. -Y. Lee, C. -T. Hsieh, S. -C. Lin, Y. -C. Hsieh, C. -L. Lee, T. -H. Huang, and W. -T. Chou, "Modeling and analysis for cleaner operation of a process to remove BTX from coke oven gas", *Sep. Purif. Technol.*, 302, 122103 (2022).
- [11] J. Yang, C. -H. Lee, "Adsorption dynamics of a layered bed PSA for H₂ recovery from coke oven gas", *AICHE Journal*, 44, 1325-1334 (1998).
- [12] H. Ahn, C. -H. Lee, B. Seo, J. Yang and K. Baek, "Backfill cycle of a layered bed H₂ PSA process", *Adsorption*, 5 419-433 (1999).
- [13] F. G. Wiessner, "Basics and industrial applications of pressure swing adsorption (PSA), the modern way to separate gas", *Gas Sep. Purif.*, 2, 115-119 (1988).
- [14] H. Brueggendick, E. Richter, K. Knoblauch, and H. Juentgen, "Modelling of adsorption in cyclic operation of a PSA plant for H₂ recovery", *Chem. Eng. Technol.*, 10, 390-398 (1987).
- [15] J. Yang, C. H. Lee, and J. W. Chang, "Separation of hydrogen mixtures by a two-bed pressure swing adsorption process using zeolite 5A", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 2789-2798 (1997).
- [16] H. J. Schröter, "Carbon molecular sieves for gas separation processes", *Gas Sep. Purif.*, 7, 247-251 (1993).
- [17] D. Xiang, T. Jin, X. Lei, S. Liu, Y. Jiang, Z. Dong, Q. Tao, and Y. Cao, "The high efficient synthesis of natural gas from a joint- feedstock of coke oven gas and pulverized coke via a chemical looping combustion scheme", *Appl. Energy*, 212, 944-954 (2018)
- [18] T. Otowa, A. Shiraki, Y. Ishigaki, and S. Nishida, "Methane adsorption as a calorie upgrading PSA in the SNG process", *Gas Sep. Purif.*, 3, 139-142 (1989).
- [19] C. H. Lee, J. Yang, and H. Ahn, "Effects of carbon-to-zeolite ratio on layered bed H₂ PSA for coke oven gas", *AICHE Journal*, 45, 535-545 (1999).
- [20] H. Ahn, J. Yang, and C. H. Lee, "Effects of feed composition of coke oven gas on a layered bed H₂ PSA process", *Adsorption*, 7, 339-356 (2001).
- [21] J. J. Hwang and W. R. Chang, "Life-cycle analysis of greenhouse gas emission and energy efficiency of hydrogen fuel cell scooters", *Int. J. Hydrog. Energy*, 35, 11947-11956 (2010).
- [22] B. Park, S. Park, J. Park, and H. Kim, "Development of by-product gas amplification and reforming technology in hybrid integrated iron and steel mills", *Proceedings of Fall Meeting of The Korean Hydrogen and New Energy Society*, October 20-22, JeJu, Korea (2021).

- [23] P. Bernardo, E. Drioli, and G. Golemme, "Membrane gas separation: a review/state of the art", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48, 4638-4663 (2009).
- [24] R. Baker, Chapter 8 Gas separation, *Membrane Technology and Applications*, Wiley, 2004.
- [25] S. Sircar, W. E. Waldron, M. B. Rao, and M. Anand, "Hydrogen production by hybrid SMR-PSA-SSF membrane system", *Sep. Purif. Technol.*, 17, 11-20 (1999).
- [26] S. Sircar, and T. C. Golden, "Purification of hydrogen by pressure swing adsorption", *Sep. Purif. Technol.*, 35, 667-687 (2000).
- [27] D. D. Nikolić, and E. S. Kikkinides, "Modelling and optimization of hybrid PSA/membrane separation processes". *Adsorption*, 21, 283-305 (2015).
- [28] B. Li, G. He, X. Jiang, Y. Dai and X. Ruan, "Pressure swing adsorption /membrane hybrid processes for hydrogen purification with a high recovery", *Front. Chem. Sci. Eng.*, 10, 255-264 (2016).
- [29] J. -H. Kim, J. -Y. Jeon, B. -R. Park, and H. -C. Kang, "Method and system for separation and recovery of hydrogen from coke oven gas in the steel industry", Korea Patent, 10-2329389, (2021).
- [30] K. Chang, Q. Li, and Q. Li, "Refrigeration cycle for cryogenic separation of hydrogen from coke oven gas", *Front. Energ. Power Eng. China*, 2, 484-488 (2008).
- [31] Q. Sun, J. Dong, X. Guo, A. Liu, and J. Zhang, "Recovery of hydrogen from coke-oven gas by forming hydrate", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51, 6205-6211 (2012).
- [32] I. Wender, "Reactions of synthesis gas", *Fuel Process. Technol.*, 48, 189-297 (1996).
- [33] A. Drift and H. Boerrigter, "Synthesis gas from biomass for fuels and chemicals", Stockholm, Sweden, ECN- report, ECN-C-06-001 (2006).
- [34] A. Domínguez, Y. Fernández, B. Fidalgo, J. J. Pis, and J. A. Menéndez, "Biogas to syngas by microwave-assisted dry reforming in the presence of char", *Energy Fuels*, 21, 2066-2071 (2007).
- [35] K. Miura, M. Kawase, H. Nakagawa, R. Ashida, T. Nakai, and T. Ishikawa, "Conversion of tar in hot coke oven gas by pyrolysis and steam reforming", *J. Chem. Eng. Jpn.*, 36, 735-741 (2003)
- [36] M. Onozaki, K. Watanabe, T. Hashimoto, H. Saegusa, Y. Katayama, "Hydrogen production by the partial oxidation and steam reforming of tar from hot coke oven gas", *Fuel* 85, 143-149 (2006)
- [37] J. R. Rostrup-Nielsen, "Catalytic steam reforming", *Catal. Sci. Technol.*, 5, 1-117 (1984)
- [38] J. Xu and G. F. Froment, "Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics", *AIChE Journal*, 35, 88-96 (1989).
- [39] J. Y. Zhang, J. M. Zhou, and H. J. Yan, "Kinetic model on coke oven gas with steam reforming", *J. Cent. South Univ. Technol.*, 15, 127-131 (2008).
- [40] J. Zhang, X. Zhang, Z. Chen, and L. Li, "Thermodynamic and kinetic model of reforming coke-oven gas with steam", *Energy*, 35, 3103-3108 (2010).
- [41] Z. Yang, Y. Zhang, X. Wang, X. Lu, and W. Ding, "Steam reforming of coke oven gas for hydrogen production over a NiO/MgO solid solution catalyst", *Energy Fuels*, 24, 785-788 (2010).
- [42] L. Li, K. Morishita, and T. Takarada, "Conversion of hot coke oven gas into light fuel gas over Ni/Al₂O₃ catalyst", *J. Chem. Eng. Jpn.*, 39, 461-468 (2006).
- [43] H. Cheng, B. Yue, X. Wang, X. Lu, W. Ding, "Hydrogen production from simulated hot coke oven gas by catalytic reforming over Ni/Mg(Al)O catalysts", *J. Nat. Gas Chem.*, 18, 225-231 (2009).
- [44] B. Yue, X. Wang, X. Ai, J. Yang, L. Li, X. Lu, and W. Ding, "Catalytic reforming of model tar compounds from hot coke oven gas

- with low steam/carbon ratio over Ni/MgO-Al₂O₃ catalysts”, *Fuel Process. Technol.*, 91, 1098-1104 (2010).
- [45] M. C. J. Bradford and M. A. Vannice, “Catalytic reforming of methane with carbon dioxide over nickel catalysts, I. Catalyst characterization and activity”, *Appl. Catal. A-Gen.*, 142, 73-96 (1996).
- [46] S. Wang and G. Q. Lu, “Reforming of methane with carbon dioxide over Ni/Al₂O₃ catalysts: effect of nickel precursor”, *Appl. Catal. A-Gen.*, 169, 271-280 (1998).
- [47] B. Fidalgo, L. Zubizarreta, J. M. Bermúdez, A. Arenillas, and J. A. Menéndez, “Synthesis of carbon-supported nickel catalysts for the dry reforming of CH₄”, *Fuel Process. Technol.*, 91, 765-769 (2010).
- [48] N. R. Udengaard, J. H. B. Hansen, D. C. Hanson, and J. A. Stal, “Sulfur passivated reforming process lowers syngas H₂/CO ratio”, *Oil Gas J.*, 90, 62-67 (1992).
- [49] H. C. Dibbern, P. Olesen, J. R. Rostrup-Nielsen, P.B. Tottrup, and N.R. Udengaard, “Make low H₂/CO syngas using sulfur passivated reforming”, *Hydrocarb. Process.*, 65, 71-74 (1986).
- [50] Y. B. Li, R. Xiao, and B. Jin, “Thermodynamic equilibrium calculations for the reforming of coke oven gas with gasification gas”, *Chem. Eng. Technol.*, 30, 91-98 (2007).
- [51] J. M. Bermúdez, A. Arenillas, and J. A. Menéndez, “Syngas from CO₂ reforming of coke oven gas: synergetic effect of activated carbon/Ni- γ -Al₂O₃ catalyst”, *Int. J. Hydrog. Energy*, 36, 13361-13368 (2011).
- [52] A. T. Ashcroft, A. K. Cheetham, J. S. Foord, M. L. H. Green, C. P. Grey, A. J. Murrell, and P. D. F. Vernon, “Selective oxidation of methane to synthesis gas using transition metal catalysts”, *Nature*, 344, 319-321 (1990).
- [53] B. C. Enger, R. Lødeng, and A. Holmen, “A review of catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas with emphasis on reaction mechanisms over transition metal catalysts”, *Appl. Catal. A*, 346, 1-27 (2008).
- [54] K. Norinaga, H. Yatabe, M. Matsuoka, and J. I. Hayashi, “Application of an existing detailed chemical kinetic model to a practical system of hot coke oven gas reforming by noncatalytic partial oxidation”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49, 10565-10571 (2010).
- [55] M. A. Peña, J.P. Gómez, and J. L. G. Fierro, “New catalytic routes for syngas and hydrogen production”, *Appl. Catal. A*, 144, 7-57 (1996).
- [56] A. P. E. York, T. Xiao, and M. L. H. Green, “Brief overview of the partial oxidation of methane to synthesis gas”, *Top. Catal.*, 22, 345-358 (2003).
- [57] W. H. Chen, M. R. Lin, T. S. Leu, and S. W. Du, “An evaluation of hydrogen production from the perspective of using blast furnace gas and coke oven gas as feedstocks”, *Int. J. Hydrog. Energy*, 36, 11727-11737 (2011).
- [58] Y. Zhang, Q. Li, P. Shen, Y. Liu, Z. Yang, W. Ding, and X. Lu, “Hydrogen amplification of coke oven gas by reforming of methane in a ceramic membrane reactor”, *Int. J. Hydrog. Energy*, 33, 3311-3319 (2008).
- [59] J. R. Rostrup-Nielsen, “New aspects of syngas production and use”, *Catal.Today*, 63, 159-164 (2000).
- [60] H. Cheng, X. Lu, Y. Zhang, and W. Ding, “Hydrogen production by reforming of simulated hot coke oven gas over nickel catalysts promoted with lanthanum and cerium in a membrane reactor”, *Energy Fuels*, 23, 3119-3125 (2009).
- [61] Y. Zhang, J. Liu, W. Ding, and X. Lu, “Performance of an oxygen-permeable membrane reactor for partial oxidation of methane in coke oven gas to syngas”, *Fuel*, 90, 324-330 (2011).