

CO₂/H₂ 원천분리 SMART 시스템의 수소생산특성

류호정*[†]

*한국에너지기술연구원 제로에미션연구센터

Hydrogen Generation Characteristics of SMART System with Inherent CO₂/H₂ Separation

HO-JUNG RYU[†]

**Zero Emission Technology Research Center, Korea Institute of Energy Research, 71-2 Jang-dong Yuseong-gu Daejeon 305-343, Korea*

ABSTRACT

To check the feasibility of SMART(Steam Methane Advanced Reforming Technology) system, an experimental investigation was performed. A fluidized bed reactor of diameter 0.052m was operated cyclically up to 10th cycle, alternating between reforming and regeneration conditions. FCR-4 catalyst was used as the reforming catalyst and calcined limestone(domestic, from Danyang) was used as the CO₂ absorbent. Hydrogen concentration of 98.2% on a dry basis was reached at 650°C for the first cycle. This value is much higher than H₂ concentration of 73.6% in the reformer of conventional SMR (steam methane reforming) condition. The hydrogen concentration decreased because the CO₂ capture capacity decreased as the number of cycles increased. However, the average hydrogen concentration at 10th cycle was 82.5% and this value is also higher than that of SMR. Based on these results, we could conclude that the SMART system can replace SMR system to generate pure hydrogen without HTS (high temperature shift), LTS (low temperature shift) and CO₂ separation process.

KEY WORDS : hydrogen(수소), SMR(메탄수증기개질), carbon dioxide(이산화탄소), CO₂ absorbent(이산화탄소 흡수제), limestone(석회석)

Nomenclature

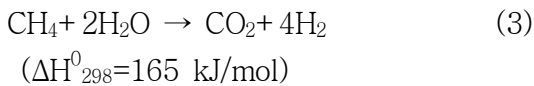
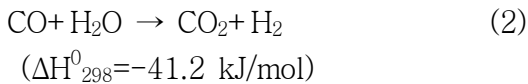
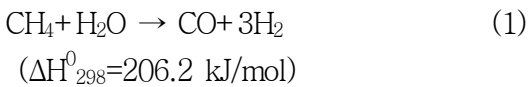
ΔH_{298}° : Heat of reaction at 298K, kJ/mol

[†]Corresponding author : hjryu@kier.re.kr

1. 서 론

21세기의 새로운 에너지원으로 부각되고 있는 수소에너지의 주요 생산 방법은 탄화수소를 이용한 생산기술, 물 분해 수소제조기술, 생물학적 수소생산기술 등으로 나눌 수 있다¹⁾.

이와 같은 기술들 중에서 천연가스/메탄의 수증기 개질에 의한 수소제조 방법은 초기투자비가 저렴하고 기술적인 성숙도가 높아 가장 널리 사용되고 있는 공정이다. 메탄 수증기개질에 의한 수소생산공정(SMR, Steam Methane Reforming)은 Fig. 1과 같이 개질반응기(reformer), 고온수성반응기(high temperature shift reactor, HTS), 저온수성반응기(low temperature shift reactor, LTS) 및 이산화탄소 분리-회수공정의 4단계로 구성되며 전체 반응식은 식(1)부터 (3)과 같다.



일반적으로 개질반응(reforming, 식(1))은 Ni계 촉매를 이용하며, 700~900°C, 15~30기압 조건에서 조업한다. 이러한 고온-고압의 반응조건에 의해 촉매의 소결(sintering)이 발생하며 메탄의 분해에 의한 탄소침적도 발생하여 촉매의 성능을 저하시킨다²⁾. 또한 개질반응기에서 생성되는 기체의 조성은 H₂ 70~75%, CO 5~10%, CO₂ 10~15% 정도로 수소수율이 낮기 때문에 추가적인 수성반응(HTS, LTS)이 필요하다. 수성반응(식(2))은 고온수성반응과 저온수성반응의 두 단계로 일어나며 반응온도는 각각 300~500°C, 150~250°C, 촉매는 Fe-Cr 계열, Cu-Zn 계열 촉매를 각각 사용하며 고온수성반응에 의해 CO 농도를 2~4% 정도로 낮추고, 저온수성반응에 의해 5000ppm 정도까지 낮추게 된다. 개질반응과 수성반응을 모두 고려한 총괄 반응식은 식(3)과 같다. 수성반응을 거친 후에는 CO₂ 분리-회수공정이 필요하며 흡착분리(PSA 등), 심냉분리, 막분리, 흡수분리(습식, 건식) 등의 방법을 사용할 수 있다. 이와 같이 SMR 공

정은 전체 공정이 복잡하고, 각 세부공정에 대해서도 다른 촉매 또는 흡수제가 필요하며, 고온 고압의 개질반응에 의한 촉매의 피독현상으로 촉매 보충량이 증가하며, CO₂ 분리-회수에 의해 수소생산단가가 상승하는 단점을 가지고 있다. 일반적으로 SMR에 의한 전체 수소생산 비용 중 CO₂ 분리 비용이 22%를 차지하는 것으로 보고되고 있다³⁾.

이와 같은 단점을 극복하기 위한 새로운 수소생산 시스템으로 석회석, 돌로마이트 및 기타 CO₂ 흡수제를 이용한 신개념 메탄 수증기개질 기술(SMART, Steam Methane Advanced Reforming Technology)에 대한 관심이 증대되고 있다²⁾.

Fig. 2에는 SMART 시스템의 개념도를 나타내었다. SMART 시스템은 개질반응기(reformer)와 재생반응기(regenerator)의 2단계 공정으로 구성되어 있으며 개질반응기에서는 천연가스의 주성분인 메탄(CH₄)이 식(4)에 의해 수소와 이산화탄소로 전환되며, 발생된 이산화탄소는 개질반응기 내부에 촉매와 함께 존재하는 석회석, 돌로마이트 등의 흡수제에 의해 식(5)와 같이 CaCO₃(또는 MgCO₃) 형태로 고체에 흡수된다. 이와 같은 반응에 의해 기체상태의 CO₂ 분압이 낮아지므로 식(4)의 반응은 정반응(수소생산)이 더욱 우세해지며 수소수율을 95% 이상으로 향상시킬 수 있다²⁾. 개질반응기에서 일어나는 반응의 총괄반응식은 식(6)과 같으며 기체생성물은 수소와 미반응 수증기뿐이므로 미반응 수증기를 응축하여 제거하면 별도의 분리/정제 설비 없이 고농도의 수소를 얻을 수 있다.

재생반응기에서는 식(7)과 같이 CaCO₃를 열에 의해 소성하여 CaO로 다시 전환하여 개질반응기로 재순환시켜 반복적으로 사용하게 된다. 재생반응기에서 배출되는 기체는 소성반응의 열원으로 사용되는 수증기와 CO₂ 뿐이므로 수증기를 응축하여 제거하면 별도의 분리설비 없이 고농도의 CO₂를 분리할 수 있다. 식(6)과 식(7)을 함께 고려하면 SMART 시스템의 총괄반응은 식(8)과 같으며 식(3)에 표시된 SMR 공정의 총괄반응식과 같아지게 된다.

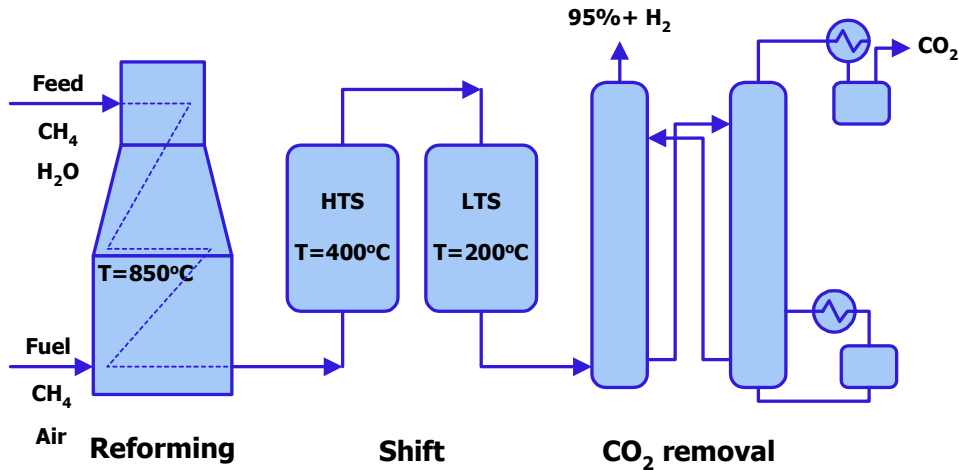
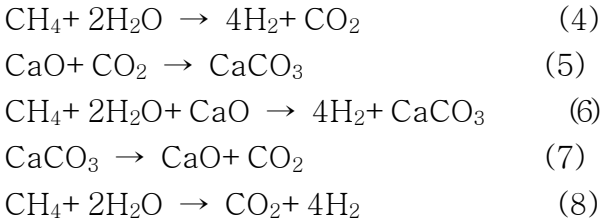


Fig. 1 Simplified schematic of steam methane reforming(SMR) process



의 경우 온도가 증가함에 따라 수소수율이 증가하여 800°C 이상에서 75~80% 정도의 수소수율을 나타내는 반면 SMART 시스템의 경우 600~650°C 정도에서 90% 이상의 높은 수소수율을 나타내었다. 결과적으로 열역학적 평형계산에 의하면

결과적으로 SMART 시스템을 이용하면 개질반응기에서는 별도의 정제설비 없이 고농도의 수소를 얻을 수 있으며, 재생반응기에서는 별도의 CO₂ 분리설비 없이 고농도의 CO₂를 얻을 수 있다. 또한 SMART 시스템의 경우 필요한 촉매는 개질촉매뿐이며 CO₂ 흡수제로는 저가의 석회석 또는 돌로마이트 등을 이용할 수 있어 경제적이다. 더구나 SMART 시스템을 이용하면 고온수성반응, 저온수성반응 공정과 CO₂ 분리공정이 필요 없으므로 시스템이 콤팩트해지고 소요 부지면적도 감소하게 된다.

Fig. 3에는 기존의 SMR 시스템과 SMART 시스템에 대해 1기압 조건에서 steam/carbon비 2와 4인 조건에 대해 온도변화에 따라 열역학적 평형계산에 의해 예측된 수소수율의 변화를 비교하여 나타내었다. 열역학적 평형계산은 Outokumpu Research Oy의 HSC Chemistry thermodynamic software package를 이용하였다.

그림에 나타난 바와 같이 기존의 SMR 시스템

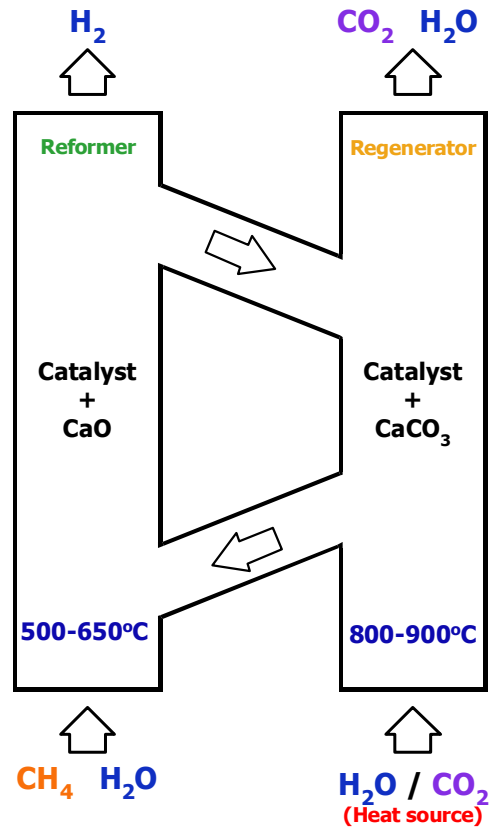


Fig. 2 Simplified schematic of SMART

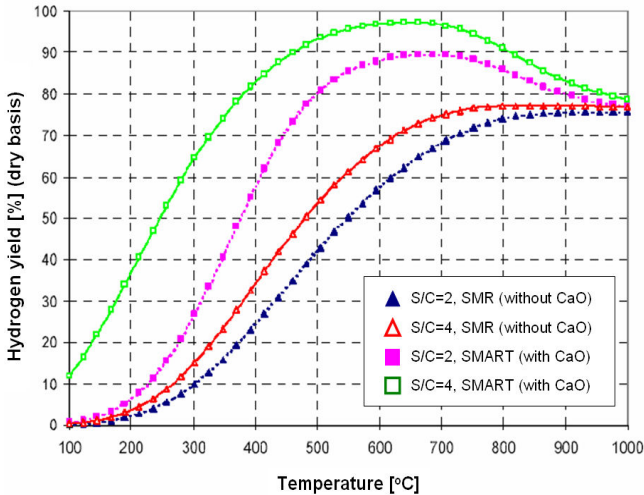


Fig. 3 Comparison of hydrogen yield between SMR and SMART system

SMART 시스템은 기존의 SMR 시스템에 비해 낮은 온도에서 조업이 가능하여 촉매의 소결현상과 탄소침적을 피할 수 있어 촉매의 피독현상을 감소시킬 수 있으며 이에 따른 촉매 보충비용을 저감할 수 있다. 또한 낮은 온도에서도 수소수율을 증대시킬 수 있으며, 고온수성 및 저온수성 공정이 필요 없고, CO₂를 별도의 분리설비 없이 공정내에서 원천적으로 분리할 수 있으므로 CO₂ 분리-회수에 의한 수소생산단가 증가가 없는 시스템이다.

최근에 Ryu⁴⁾는 2탑 유동층 설계 프로그램을 이용하여 SMART 시스템에 적합한 공정구성을 선정하고 운전조건 변화에 따른 시스템의 성능을 예측한 바 있다. 본 연구에서는 SMART 시스템의 개발을 위한 반응실험의 첫 단계로, 회분식 유동층 반응기에서 층물질로 개질촉매(FCR-4)와 국내산 석회석을 사용하여 SMART 시스템의 수소생산-재생 반응의 반복실험동안 배출되는 H₂, CO, CO₂, CH₄ 농도를 측정 및 분석하였으며 생산되는 H₂의 순도, CO₂ 원천분리 가능성 및 CO₂ 흡수제의 재생성을 측정 및 고찰하였다.

2. 실험

Fig. 4에는 실험에 사용된 회분식 유동층 반응기를 나타내었다. 반응기는 기포유동층 조건에서

조업되었으며 질량유량계(MFC)와 컨트롤러로 구성된 기체주입장치, 수증기의 주입을 위한 증류수 주입펌프, 공기상자와 예열기의 역할을 함께하는 플레넘(plenum), 기포유동층, 기체냉각기, 기체분석 시스템으로 구성되어 있다. 주 반응기인 기포유동층은 내경 0.052 m, 두께 0.003 m, 높이 0.6 m의 스테인레스 스틸(SUS 310)로 제작하였으며, 같은 재질로 제작된 플레넘(plenum)은 내경 0.052 m, 두께 0.003 m, 높이 0.07 m이다. 분산판으로는 0.5 mm의 구멍이 rectangular pitch로 21개 뚫려있는 다공판(perforated plate)을 사용하였다.

유동화 기체는 가스미터로 보정된 질량유량계(MFC, 5850E & 5850i, Brooks Instrument)와 MFC controller(GMATE 2000, LOKAS automation Co.)를 통해 분산판으로부터 0.03 m 아래에 위치한 수평관(0.004 m I.D.)으로 주입하였다. 수증기 개질에 필요한 수증기의 공급을 위해 유동층 상단에서 정량펌프(Minicartridge pump, Ismatec)를 이용하여 증류수를 주입하였으며, 주입된 증류수는 반응기체와 함께 유동층과 전기히터 사이의 기체주입관을 통과하면서 가열되어 수증기로 변하게 된다. 수증기 주입량은 시간에 따른 증류수의 무게변화를 이용하여 측정하였다.

분산판을 통한 압력강하는 분산판 하부 0.01 m와 상부 0.01 m에 위치한 압력탭을 이용하여 측정하였으며 유동층의 압력강하는 분산판으로부터 높이 0.01 m와 0.58 m에 설치된 압력탭을 이용하여 측정하였다. 압력탭을 통한 고체입자의 유출을 막기 위해 압력탭의 끝부분에 400 mesh의 체를 설치하였다. 분산판과 유동층의 압력강하는 차압형 압력변환기(600T series, ABB Co.)를 이용하여 측정하였다. 유동층 내부온도는 반응기 상부에서 열전대를 삽입하여 분산판으로부터 높이 0.03 m에서 측정하였다.

회분식 유동층 반응기 배출기체에 포함된 수증기의 응축과 냉각을 위해 유리체 냉각기를 응축기로 사용하였으며, 응축기에 도입되는 냉각유체(물)의 온도조절을 위해 냉각수조(Cooling bath, MRC-114RS, Mono-Tech Eng. Co.)가 설치되었다. 본

논문에서, 배출기체의 농도는 주입된 수증기를 응축하여 제거한 건조기체를 기준으로 표시하였다.

회분식 유동층 반응기 배출기체에 포함된 마모 미분의 포집을 위해 필터가 설치되었으며, 필터케이스 내부에는 상업용 백필터(bag filter)를 장착하였다. 회분식 유동층 반응기에서 배출되는 기체농도의 분석을 위해 전용기체분석기(Hartmann & Braun Co., Advanced Optima)를 사용하였으며 O₂, CO, CO₂, CH₄ 및 H₂ 농도를 측정 및 기록하였다. 회분식 유동층 반응기의 온도, 압력강하 및 기체분석기에서 분석되는 각 기체성분의 농도는 실시간으로 PC에 저장된다.

촉매로는 상업용 Ni계 수증기개질촉매(FCR-4, Süd Chemie)를 사용하였으며, CO₂ 흡수제로는 단양산 석회석을 사용하였다. 석회석과 촉매는 각각 106 ~ 300 μm의 크기를 갖도록 체분리하여 사용하였다. 석회석의 초기소성은 850°C, N₂ 분위기에서 수행하였으며 기체분석기를 이용하여 반응기에서

배출되는 CO₂ 농도가 0이 되는 것으로 소성반응의 종료시점을 확인하였다. 소성반응 후에 N₂를 계속적으로 주입하면서 반응기를 냉각시킨 후 소성된 석회석을 회수하였다. 실험에 사용된 석회석의 조성을 Table 1에 나타내었다.

각 실험에서 초기 고체충진량은 770 g이었으며 (고체층 높이 0.4 m) 개질촉매와 소성된 석회석의 무게비는 2.5로 하였다. 개질 반응 전에 개질촉매를 활성화하기 위해 650°C에서 H₂/N₂ 혼합기체(H₂ 50%, N₂ balance)를 이용하여 1~2시간 환원반응을 수행하였다. 수소에 의한 환원반응 후 수증기와 메탄을 주입하여 메탄 수증기개질 반응을 30분 동안 수행하였으며, 수증기개질 반응 후에는 CO₂를 흡수한 흡수제의 재생을 위해 질소분위기에서 850°C까지 온도를 상승시키면서 재생반응을 수행하였다. 본 연구에서는 환원(650°C)→수증기개질(650°C)→재생(850°C)의 과정을 1회의 사이클로 하여 10회까지 반복실험을 수행하였다. 회분식 기포유동층에서의 실험조건을 Table 2에 요약하였다.

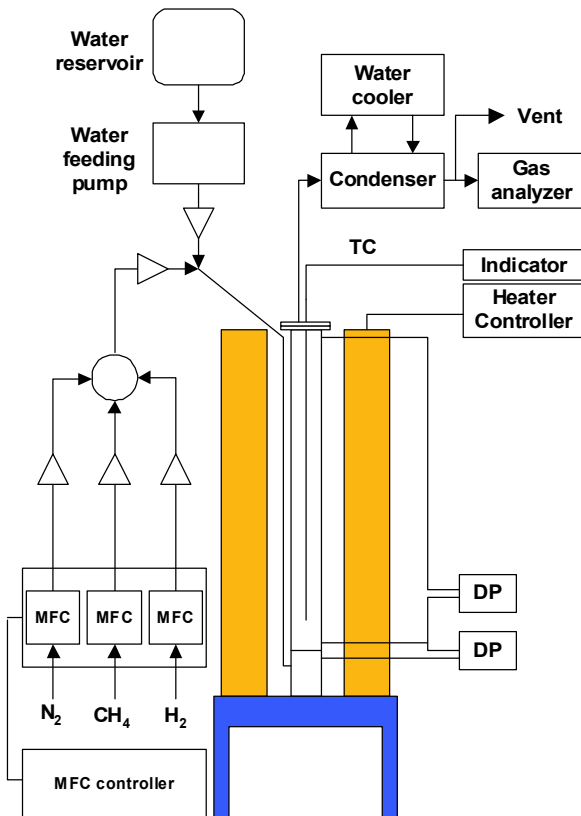


Fig. 4 Schematic of fluidized bed reactor

Table 1 Properties of Danyang limestone

Limestone composition	Value
MgO (%)	1.03
CaO (%)	52.94
Na ₂ O (%)	0.01
SiO ₂ (%)	1.55
Al ₂ O ₃ (%)	0.9
Fe ₂ O ₃ (%)	0.29
K ₂ O (%)	0.32
TiO ₂ (%)	0.05
P ₂ O ₅ (%)	0.01
MnO (%)	0.03
Cr ₂ O ₃ (%)	0.001
Ba (ppm)	0.17
Ni (ppm)	12
Sr (ppm)	185
Zr (ppm)	7
Y (ppm)	5
Nb (ppm)	5
Sc (ppm)	1
Bulk density (before calcination)	1317
Weight loss by calcination [-]	0.4267
Particle size	106~300 μm

Table 2 Experimental conditions

Parameters	Values
Total mass of particles [g]	770
Catalyst/calcined limestone mass ratio [-]	2.5
Bulk density of mixture [kg/m ³]	980.5
Static bed height [m]	0.4
Catalyst particle size range [μm]	106 ~ 300
Limestone particle size range [μm]	106 ~ 300
Reforming temperature [°C]	650
Superficial gas velocity [m/s]	0.045
Steam-to-carbon molar feed ratio [-]	3

3. 결과 및 고찰

SMR 시스템과 SMART 시스템을 비교하기 위해 먼저 CO₂ 흡수제를 사용하지 않고 촉매만을 장입하여 SMR 조건에서 수증기개질 반응을 수행하였다. SMR 조건의 실험에서는 촉매입자를 770 g 사용하였으며 기체유속 및 유량은 동일하게 유지하였다. Fig. 5에 나타난 바와 같이 CO₂ 흡수제를 사용하지 않은 SMR 조건에서 수소농도는 평균 73.6%, CO와 CO₂ 농도는 각각 9.4, 13.7%를 나타내었으며 기존 실험결과들과 유사한 값을 나타내었다^{5,6)}.

Fig. 6에는 촉매와 소성된 석회석을 함께 장입한 SMART 시스템 조건에서 첫 사이클 동안 배출되는 기체의 시간에 따른 농도분포를 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 생성되는 수소 농도는 평균 98.2%를 나타내었으며 배출되는 CO, CO₂ 및 CH₄ 농도는 각각 0.33, 0.92, 0.55 %로 매우 낮은 값을 나타내었다. 결과적으로 석회석에 의한 CO₂ 흡수반응에 의해 수소농도가 증가하여 고온수성반응, 저온수성반응 및 CO₂ 분리공정이 없이도 고농도의 수소를 얻을 수 있었다.

수증기 개질반응 이후에는 식(5)와 같이 CO₂를 흡수하여 CaCO₃로 변화된 흡수제를 재생하기 위해 850°C까지 온도를 상승시키면서 질소기체를 주입하여 재생반응을 수행하였다. Fig. 7에는 재생반응 동안의 온도변화 및 배출기체중의 CO₂ 농도 변

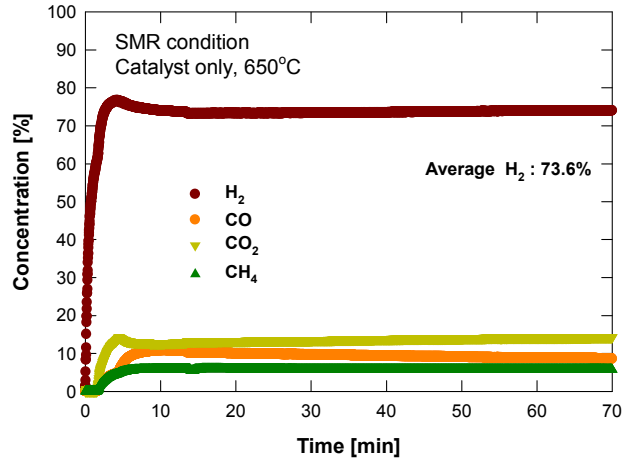


Fig. 5 Outlet composition as a function of time(SMR condition)

화를 나타내고 있다. Fig. 7에 나타난 바와 같이 온도가 증가함에 따라 재생반응(식(7))에 의해 CO₂가 배출되었으며 CO₂ 농도가 0으로 감소하면 재생반응을 종료하였다.

SMART 시스템에 의한 개질-재생 반응의 장기 연속운전 가능성을 확인하기 위해 본 연구에서는 개질-재생 반복횟수 변화가 수소수율에 미치는 영향을 측정 및 해석하였다.

Fig. 8에는 10회까지의 반복횟수 증가에 따른 개질반응 배출기체의 평균농도 변화를 비교하여 나타내었다. Fig. 8에 나타난 바와 같이 초기의 수소수율은 98.2%를 나타내었으나, 반복횟수가 증가함에 따라 감소하여 10회 반복실험에서는 82.5%의 수소수율을 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같

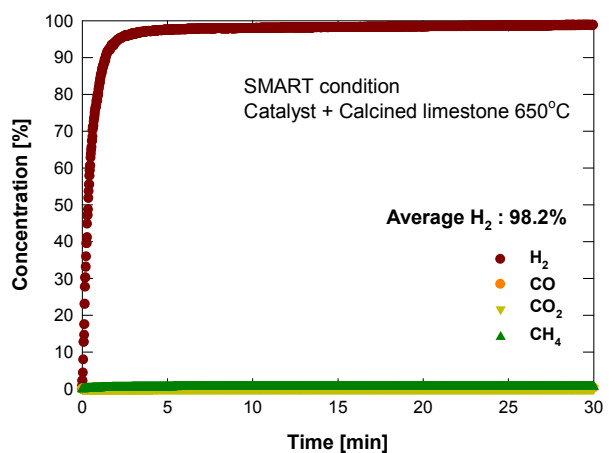


Fig. 6 Outlet composition as a function of time(SMART condition)

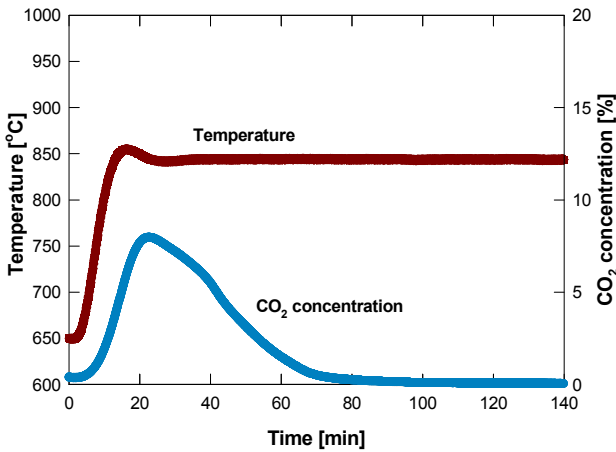


Fig. 7 Temperature and CO₂ concentration profile during regeneration of CO₂ absorbent

이 반복횟수가 증가함에 따라 수소수율이 감소하기는 하지만, 10회 반복횟수까지 SMR 조건에 비해서는 높은 수소수율을 나타내었다.

이와 같이 수소수율이 감소하는 원인으로는 1) 반복실험에 의한 촉매의 활성저하 또는 2) 석회석의 CO₂ 흡수능력 저하를 고려할 수 있다. 한편 배출기체중의 CO₂ 농도변화를 살펴보면, 반복횟수가 증가함에 따라 배출기체중 CO₂의 농도가 증가하는 것으로 나타나 흡수제에 의한 CO₂ 흡수가 원활하지 않음을 알 수 있었다. 결과적으로 촉매의 활성저하 보다는 석회석의 CO₂ 흡수능력 저하를 우

선적으로 고려해보아야 한다. SMART 시스템에서 CO₂ 흡수제로 사용되는 석회석 또는 돌로마이트는 수증기개질반응 동안에 CO₂를 흡수하여 CaCO₃로 전환된 후 재생반응(소성반응)에 의해 다시 CaO의 형태로 재생된다. 하지만 기존 보고들에 의하면 칼슘계 CO₂ 흡수제의 경우 CO₂ 흡수-재생 반복횟수가 증가함에 따라 CO₂ 흡수능력이 저하되며, 이와 같은 경향은 고온에서 진행되는 재생반응 동안 입자 내부의 기공구조(pore structure)가 변화하기 때문으로 보고되었다⁷⁾.

반복횟수 증가에 따른 수소수율 감소의 원인을 명확하게 확인하기 위해 CO₂ 흡수제로 사용된 단양산 석회석에 대해 회분식 유동층 반응기⁸⁾에서 CO₂ 흡수-재생(소성) 반복횟수 변화에 따른 CO₂ 흡수능력의 변화를 측정 및 고찰하였다. CO₂ 흡수반응은 16%의 CO₂ (N₂ balance)를 이용하여 700°C에서 수행하였으며 재생반응은 질소분위기에서 850°C까지 온도를 상승시키면서 수행하였다. CO₂ 흡수반응은 배출되는 CO₂ 농도가 증가하여 일정한 값을 유지할 때까지 수행하였으며, 재생반응은 온도가 상승하면서 CO₂가 배출되어 CO₂ 농도가 0에 도달할 때까지 수행하였다.

Fig. 9에는 CO₂ 흡수-재생 반복횟수 변화에 따른 석회석의 CO₂ 흡수능력 변화를 나타내고 있는

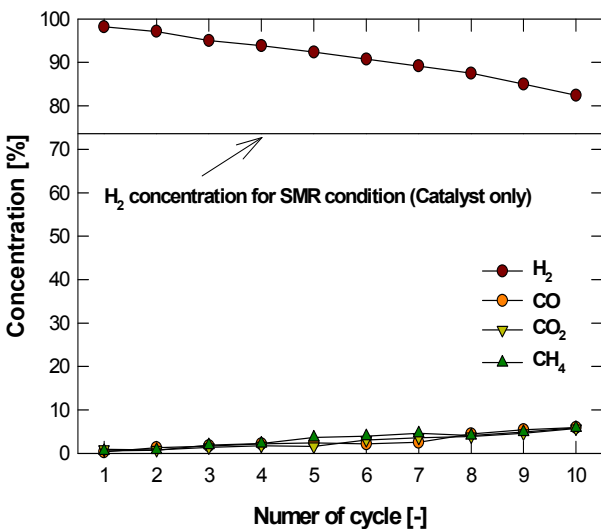


Fig. 8 Average concentration of outlet gases as a function of the number of cycles

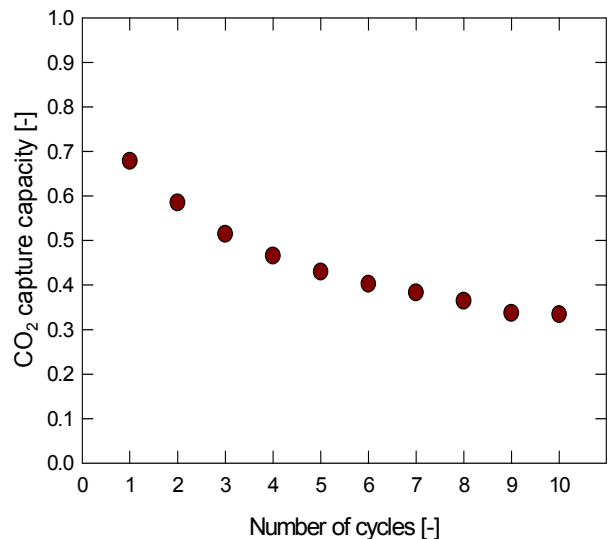


Fig. 9 CO₂ capture capacity as a function of the number of cycles

며 다음의 식(9)와 같이 계산하였다.

$$\text{Relative CO}_2 \text{ capture capacity} = \frac{\text{moles of CO}_2 \text{ absorbed}}{\text{moles of Ca in the sorbent}} \quad (9)$$

Fig. 9에 나타난 바와 같이 석회석의 CO₂ 흡수 능력은 흡수-재생 반복횟수가 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. 결과적으로 Fig. 8에서 개질-재생반응의 반복횟수가 증가함에 따라 수소수율이 감소하는 것은 석회석의 CO₂ 흡수능력 저하 때문으로 사료되었다.

본 연구의 결과를 종합적으로 고려하면, SMART 시스템을 적용할 경우 기존의 SMR 시스템에 비해 고농도의 수소를 얻을 수 있으며, 고온수성반응, 저온수성반응 및 CO₂ 분리공정이 필요 없으므로 공정이 간단해지고 조업이 쉬워진다. 한편, 생산되는 수소의 수율을 높게 유지하기 위해서는 CO₂ 흡수제의 성능개선이 필요하다.

4. 결 론

기존 메탄 수증기개질(SMR) 시스템의 단점을 극복하기 위한 새로운 개념으로 석회석을 CO₂ 흡수제로 사용하는 SMART 시스템에 대해 650°C 개질과 850°C 재생반응의 반복횟수 변화에 따른 수소수율의 변화를 측정 및 검토하였다. 본 연구에서 얻어진 결론을 요약하면 다음과 같다.

- 1) SMR 시스템의 경우 73.6%의 수소수율을 나타내는 반면, SMART 시스템의 경우 첫 사이클에서 98.2%의 높은 수소수율을 나타내어 고온수성, 저온수성, CO₂ 분리 등의 추가적인 공정 없이도 고순도의 수소를 얻을 수 있었다.
- 2) 개질-재생반응의 반복횟수가 증가함에 따라 CO, CO₂, CH₄ 농도가 증가하고 수소수율이 감소하는 경향을 나타내었다. 한편 10회 반복실험 후 수소수율은 82.5%로 나타나 SMR 시스템의 경우(73.6%)에 비해 높게 나타났다.

- 3) 개질-재생 반복횟수 증가에 따른 수소수율 감소는 CO₂ 흡수제로 사용된 석회석의 CO₂ 흡수능력 저하 때문이며, 결과적으로 SMART 시스템의 안정적인 조업을 위해서는 CO₂ 흡수능력을 장기간 유지할 수 있는 새로운 흡수제의 개발이 필요하다.

후 기

본 연구는 산업자원부 전력산업연구개발사업과 공공기술연구회 기본사업의 일환으로 수행되었습니다. 연구비 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 1) H. J. Ryu and G. T. Jin, "Performance Estimation and Process Selection for Chemical-Looping Hydrogen Generation System", Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 16, No. 3, 2005, pp. 209-218.
- 2) K. Johnsen, H. J. Ryu, J. R. Grace and C. J. Lim, "Sorption-enhanced Steam Reforming of Methane in a Fluidized Bed Reactor with Dolomite as CO₂-acceptor", Chem. Eng. Sci., Vol. 61, 2006, pp. 1195-1202.
- 3) IEA report, "Prospects for Hydrogen and Fuel Cells", IEA Books, 2005, pp. 49-55.
- 4) H. J. Ryu, "Process Design and Selection of Operating Conditions for SMART System", Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 18, No. 1, 2007, pp. 1-11.
- 5) Y. C. Bak and K. J. Cho, "Status for the Technology of Hydrogen Production from Natural Gas", Korean Chem. Eng. Res., Vol. 43, No. 3, 2005, pp. 344-351.
- 6) D. J. Moon and B. K. Lee, "R&D Trends and Unit Process of Hydrogen Station", Korean

- Chem. Eng. Res., Vol. 43, No. 3, 2005, pp. 331-343.
- 7) C. Salvador, D. Lu, E. J. Anthony and J. C. Abanades, "Enhancement of CaO for CO₂ Capture in an FBC Environment", Chem. Eng. J., Vol. 96, 2003, pp. 187-195.
- 8) H. J. Ryu, J. R. Grace, C. J. Lim, "Simultaneous CO₂/SO₂ Capture Characteristics of Three Limestones in a Fluidized Bed Reactor", Energy & Fuels, Vol. 20, 2006, pp. 1621-1628.