

# 천연가스의 수증기-이산화탄소 복합개질용 촉매 충전 반응기의 코킹 회피 운전을 위한 모사

이득기<sup>1†</sup> · 이상수<sup>2</sup> · 서동주<sup>3</sup> · 윤왕래<sup>3</sup>

<sup>1</sup>광주대학교 소방행정학과, <sup>2</sup>광주대학교 토목공학과, <sup>3</sup>한국에너지기술연구원 수소연료전지연구단

## Simulation for Possible Coke-Free Operation of a Packed Catalyst Bed Reactor in the Steam-CO<sub>2</sub> Reforming of Natural Gas

DEUK KI LEE<sup>1†</sup>, SANG SOO LEE<sup>2</sup>, DONG JOO SEO<sup>3</sup>, WANG LAI YOON<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Dept. of Fire Safety, Gwangju University, Gwangju 61743, Korea

<sup>2</sup>Dept. of Civil Engineering, Gwangju University, Gwangju 61743, Korea

<sup>3</sup>Hydrogen and Fuel Cell Department, Korea Institute of Energy Research, Daejeon 34129, Korea

**Abstract** >> A tubular packed bed reactor for the steam-CO<sub>2</sub> combined reforming of natural gas to produce the synthesis gas of a target H<sub>2</sub>/CO ratio 2.0 was simulated. The effects of the reactor dimension, the feed gas composition, and the gas feeding temperature upon the possibility of coke formation across the catalyst bed were investigated. For this purpose, 2-dimensional heterogeneous reactor model was used to determine the local gas concentrations and temperatures over the catalyst bed. The thermodynamic potential distribution of coke formation was determined by comparing the extent of reaction with the equilibrium constant given by the reaction, CH<sub>4</sub>+2CO ⇌ 3C+2H<sub>2</sub>O. The simulation showed that catalysts packed in the central region nearer the entrance of the reactor were more prone to coking because of the regional characteristics of lower temperature, lower concentration of H<sub>2</sub>O, and higher concentration of CO. With the higher feeding temperature, the feed gas composition of the increased H<sub>2</sub>O and correspondingly decreased CO<sub>2</sub>, or the decrease in the reactor diameter, the volume fraction of the catalyst bed subsequent to coking could be diminished. Throughout the simulation, reactor dimension and reaction condition for coking-free operation were suggested.

**Key words** : Simulation(모사), Coking(코킹), Steam-CO<sub>2</sub> reforming(수증기-이산화탄소 개질), Synthesis gas(합성가스), Coke-free operation(코크 형성 없는 운전)

### 1. 서 론

Fischer-Tropsch 반응을 통해 합성가스로부터 디젤과 나프타 등을 합성하기 위해서는 개질 반응기에

서 생산되는 합성가스의 H<sub>2</sub> : CO 비율이 2 : 1 정도로 유지하여야 한다<sup>1)</sup>. 일반적인 천연가스(메탄) 수증기 개질(steam reforming)은 합성가스의 H<sub>2</sub>/CO 비가 3~4 정도이며, CO<sub>2</sub>와 천연가스를 직접 접촉 반응시키는 CO<sub>2</sub> 개질(dry reforming)은 H<sub>2</sub>/CO 비가 1인 합성가스가 생산된다. H<sub>2</sub>/CO 비를 2로 조절하기 위하여 수증기 개질과 CO<sub>2</sub> 개질을 혼합한 수증기-CO<sub>2</sub> 개

<sup>†</sup>Corresponding author : dkleee@gwangju.ac.kr

Received : 2015.9.8 in revised form : 2015.9.22 Accepted : 2015.10.30

Copyright © 2015 KHNES

질(steam-CO<sub>2</sub> reforming) 공정이 Gas-to-liquids, 즉, GTL 공정의 합성가스 제조법으로 제안된 바 있다<sup>1,2)</sup>. CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>O 가스가 개질 반응물의 주성분인 steam-CO<sub>2</sub> reforming에서 가장 문제가 되는 것 중 하나는 Ni촉매상에서 carbon whisker와 같은 코크 생성을 들 수 있다.

Sehsted<sup>3)</sup>에 따르면 촉매 충전 반응기의 steam reforming에서 carbon whisker는 Ni 입자 위에서 graphitic carbon 핵 형성과 함께 탄화수소 또는 CO의 반응에 의해서 길게 성장하며, 그로 인해 개질 반응기가 파괴될 수 있는 정도의 위험성을 가진 것으로 알려져 있다. Steam-CO<sub>2</sub> reforming 반응에서는 steam reforming과 달리 CO<sub>2</sub>가 추가적으로 존재하며, 때문에 개질 반응이 약 800°C 이하에서 진행되는 경우 코크 생성 가능성은 더욱 커진다. 개질 반응물 중 CO<sub>2</sub>의 조성이 높을수록 탄소성분 함(CH<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub>)에 대한 H<sub>2</sub>O 성분비를 더욱 더 높게 유지하여야만 이러한 코크 생성 가능성을 더 낮출 수 있는 것으로 알려져 있다<sup>4)</sup>. 하지만, 코크 생성 가능성을 줄이기 위해 개질반응 가스의 반응기 입구 조성을 크게 변화시킬 수는 없다. 이는 반응기에 충전된 촉매의 활성도가 충분히 높다고 할 경우 합성가스의 조성은 반응기의 출구 온도에서의 열역학적 평형 조성으로 주어지므로 원하는 바의 H<sub>2</sub>/CO 비에 부합하는 합성가스 생산을 위한 개질 반응물 가스의 반응기 입구 조성은 애당초 어느 정도 고정된 변수나 다름없기 때문이다.

지금까지 Ni 촉매 충전 반응기에서 코크 형성 가능성에 관한 논문의 대부분은<sup>4,6)</sup> 주로 반응기 입구에서의 반응물 가스의 조성을 기준으로 개질반응을 통해 열역학적 평형이 이루어지는 하나의 온도를 중심으로 판단하고 있다. 따라서 이러한 부분적인 분석만으로는 개질 반응기 전체 영역에 걸쳐서 반응기의 어느 부분에서 코크 생성 가능성이 얼마나 크게 존재하는지를 판단하기에는 부족한 측면이 있다. 개질 반응은 매우 큰 흡열반응이므로 반응기 튜브 내부의

축 방향은 물론이고, 반경 방향으로의 온도구배 또한 큰 편이다. 이와 함께, 각각의 개질 반응 가스의 농도 또한 반응기 내부에서 큰 분포를 가지므로 반응기 튜브 내부 각각의 위치에 따라 개질 반응속도 및 열역학적 측면에서의 코크생성 가능성도 달라진다고 할 수 있기 때문이다.

본 연구에서는 1 bpd급 합성가스 생산을 위한 methane의 steam-CO<sub>2</sub> 복합개질용 충전 반응기에 대한 전산모사 및 개질 반응에서의 탄소 생성반응에 대한 열역학적 분석을 통해 합성가스의 목표 H<sub>2</sub>/CO 비 2를 만족하면서도 개질 반응기 전체 영역에 걸쳐 코킹 가능성이 존재하지 않는 반응 조건과 반응기 제원을 탐색하여 보고자 한다.

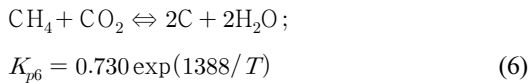
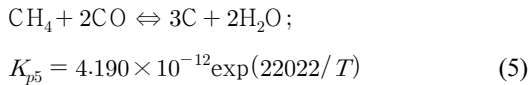
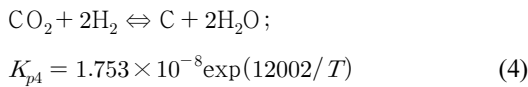
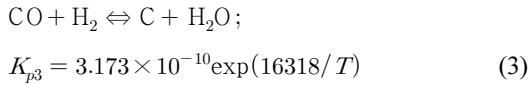
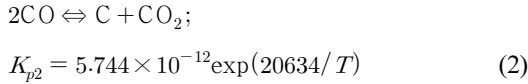
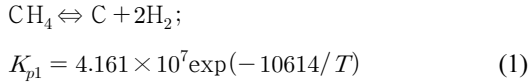
## 2. 수학적 모델

### 2.1 비균일 2차원 반응기 모델

Methane의 steam-CO<sub>2</sub> 개질 반응기에 대한 본 전산모델에서는 비균일 2-차원 반응기 모델(heterogeneous 2-dimensional reactor model)을 도입 사용하였으며, 이러한 모델 전개에 설정된 가정, 개질 반응 및 반응 속도식, 반응물질의 양론관계, 기상 지배방정식, 촉매입자 내 물질수지와 유효인자의 계산, Furnace로부터 반응 촉매상으로의 열전달에 대한 제반 사항과 이와 같은 모델식에 대한 수치해법은 저자 등의 기존 논문<sup>7)</sup>에 상세히 기술되어 있다.

### 2.2 코크 생성 반응

Ni 촉매상에서의 개질 반응과정에서 카본 생성과 관련한 여러 가지 반응식 및 각각의 반응에서 온도의 함수로서 주어진 반응평형상수( $K_p$ )는 Hou and Hughes의 논문<sup>8)</sup>을 참고하였으며, 다음과 같다:



위 각각의 반응  $i$  에서 반응지수( $Q_{pi}$ )는 다음과 같다:

$$Q_{pi} = \prod_j p_j^{\nu_{ji}} \quad (7)$$

여기서,  $p_j$ 는 반응물 중 성분  $j$ 의 분압(bar)이며,  $\nu_{ji}$ 는 반응  $i$ 에서 성분  $j$ 의 양론계수이다. 반응계가 반응평형으로부터 얼마나 떨어져 위치하는 지를 정량적으로 나타내기 위해 다음과 같은 지표를 정의한다.

$$\Phi_i = \log \frac{Q_{pi}}{K_{pi}} \quad (8)$$

$\Phi_i = 0$ 인 경우 반응은 평형상태에 도달해 있으며,  $\Phi_i < 0$ 인 경우 반응은 오른쪽으로 진행하므로 반응계에서 코크 생성에 대한 열역학적 포텐셜이 증가하게 되고, 반대로  $\Phi_i > 0$ 인 경우 반응은 왼쪽으로 진행하

여 코크 생성 포텐셜은 감소된다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 기본 조건에서의 모사 결과

Steam-CO<sub>2</sub> reforming용 충전 관형반응기를 모사한 앞서의 논문<sup>7)</sup>에서 사용된 모사 조건을 바탕으로 우선 기본적인 모사 결과를 얻고자 하였다. Table 1은 본 모사 연구를 수행하는 데 있어서 반응 조건을 정리한 것이며, 반응기 입구온도 및 유량을 기준으로 GHSV는 2000 h<sup>-1</sup>이다.

Fig. 1은 반응기로의 반응물 유입온도가 600°C일 때, Table 1의 Tube I 제원의 반응기로 Comp. I 조성의 개질 반응물이 유입되는 기본 모사 조건하에 탄소 생성반응(1)~(6)에서의  $\Phi_i$  값의 관형반응기 내 분

**Table 1** Simulation condition

Total pressure, bar	21.02		
Volume feed rate of the reformer gas, Nm <sup>3</sup> /h	45		
Feeding temperature (T <sub>i</sub> ), °C	600, 700, 800, 900		
Reformer tube size	Tube I	Tube II	Tube III
Tube length, m	5.09	6.78	9.46
Inside diameter, mm	75.0	65.0	55.0
Wall thickness, mm	10.0	8.5	7.3
Reactor volume, L	22.5	22.5	22.5
ln(D <sub>o</sub> /D <sub>i</sub> ), -	0.23	0.23	0.23
D <sub>i</sub> /d <sub>cat</sub>	6.8	5.9	5.0
Composition of reformer feed gas, mol%	Comp. I	Comp. II	
CH <sub>4</sub>	27.82	27.82	
CO <sub>2</sub>	20.87	17.87	
H <sub>2</sub> O	44.45	47.45	
CO	0.05	0.05	
H <sub>2</sub>	6.80	6.80	
N <sub>2</sub>	0.01	0.01	

$D_o$  : Outside diameter of the reformer tube

$D_i$  : Inside diameter of the reformer tube

$d_{cat}$  : Sphere equivalent diameter of the catalyst pellet

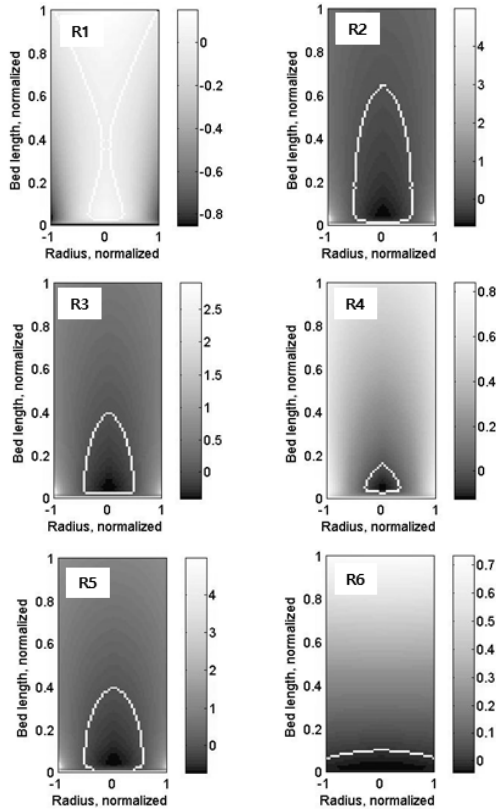


Fig. 1 Cross-sectional bed distribution of  $\phi_i$  for the carbon forming reaction  $i(=1 \sim 6)$  at  $T_f = 600^\circ\text{C}$  using Tube I and Comp. I in Table 1. White line inside the bed indicates a boundary between negative and positive values of  $\phi_i$ .

포를 나타낸 것이다. Fig. 2는 동일한 기본 모사 조건에서 반응기내 온도 분포 및 반응가스의 분압 분포를 나타낸 것이다. Fig. 1에서 내부의 백색 선은  $\phi_i$  음 값과 양 값 사이의 경계를 나타낸다. 먼저 반응(1)의 경우 관형반응기 중심축에 가까운 지점에 위치한 촉매에서는  $\phi_i > 0$ 으로써  $\text{CH}_4$ 의 분해에 의한 코크형성 가능성이 적지만, 반응기 입구의 반응기 외벽에 가까울수록  $\phi_i < 0$ 으로 되어 코크형성 가능성이 증가함을 알 수 있다. 반응기 외벽에 가까운 지점에서 코크 생성 가능성이 증가된 것은 Fig. 2에 보인 바와 같이 반응기 입구로부터의 거리가 동일한 지점에서 볼 때, 반응기 외벽에 가까운 부분에서 온도와  $\text{CH}_4$  분압이 모두 높기 때문에 흡열반응인 반응(1)이

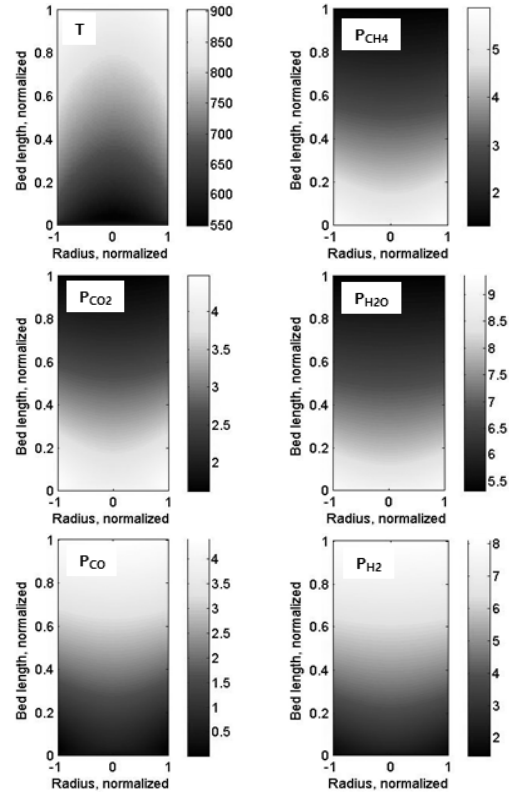


Fig. 2 Cross-sectional bed distribution of temperature ( $^\circ\text{C}$ ) and partial pressures (bar) of gases  $j$  at  $T_f = 600^\circ\text{C}$  for the reactor Tube I and the feed Comp. I

오른쪽으로 진행된 결과이다. 반응기 입구에 가까운 중심부에서 온도가 크게 낮아진 것은 이 부분에서 흡열반응인  $\text{CH}_4$ 의 수증기 개질반응이 활발히 이루어진 때문이며 이러한 결과로 Fig. 2에 보인 바와 같이  $\text{CO}$  및  $\text{H}_2$ 의 분압이 반응기 외벽에 가까운 부분에 비해 크게 높다는 것을 알 수 있다. 발열반응인 반응(2)와 (3)의 경우,  $\text{CO}$ 의 분압이 높고, 온도가 낮은 반응기 중심부에 위치한 촉매에서 코크 생성 가능성이 증가함을 알 수 있다. 반응(4) 및 (5)의 경우, 온도가 낮은 반응기 중심부에서 각각 높은 분압의  $\text{CO}_2$ 와  $\text{H}_2$  및  $\text{CH}_4$ 와  $\text{CO}$ 의 존재로 인해 코크 생성 가능성이 증대된다. 반응(6)의 경우, 반응물인  $\text{CH}_4$ 와  $\text{CO}_2$ 의 분압이 높은 반응기 입구 부분에서 코크 생성의 가능성이 높다. 특히, 반응(6)에 있어서는 반응의 온도의

존성이 여타의 탄소 생성 반응들에 비해 비교적 낮기 때문에 반응기 입구 부분에서의 반경 방향으로 온도 구배가 큰 것에도 불구하고, 거의 전체에 걸쳐 코크 생성 가능성이 높아진다.

이와 같은 코크 생성 반응들의 양론관계를 살펴보면: 반응(1) + 반응(4) = 반응(6), 반응(1) + 2·반응(3) = 반응(6), 반응(2) + 반응(6) = 반응(5). 여기서, 반응(1), (2), (3), (4) 각각을 하나의 소 반응(elementary reaction)들로 간주한다면, 반응(5)를 탄소 생성에 대한 총괄반응으로 생각할 수 있다. 따라서 본 고에서는 반응(5)를 코크 생성의 지표 반응으로 사용하고자 하였다.

### 3.2 반응물 유입온도의 영향

반응기 중심선을 따라 입구 부근에서 코크 생성 가능성이 높아지는 원인의 하나는 이 부분에서 흡열 반응인 수증기 개질반응이 활발히 진행된 결과, 촉매 온도가 낮아짐으로써 발열반응인 반응(5)에서의 코

크 생성 반응이 열역학적으로 선호되기 때문이다. 따라서 반응기로의 반응물 유입 온도를 상승시킴으로써 코크 생성 가능성을 줄여보고자 하였다. 이를 위해 Table 1에서의 Tube I 반응기 및 Comp. I 조성을 사용한 조건에서 반응기로의 반응물 유입온도를 600로부터 700, 800 및 900°C로 변화시킬 때의 지표 반응(5)에 의한 코크 생성가능 영역을 Fig. 3에 나타내었다. 또한 반응기 중심선에서 반응기의 입구로부터 출구까지의 내부 촉매상에서의 온도 변화는 Fig. 4에 나타내었다.

반응물 유입 온도가 600°C로부터 700, 800 및 900°C로 변화함에 따라 전체 반응기의 촉매 부피 중 코크 생성이 가능한 촉매 부피의 비율은 8.8%로부터 각각 5.6, 2.3 및 0.2%로 감소되었다. 이는 Fig. 4에 보인 바와 같이 반응기 중심선을 따른 촉매상 최저 온도가 549°C로부터 600, 644 및 681°C로 증가한 것에 기인한 바 크다. 반응기 출구에서의 온도도 860°C로부터 883, 906 및 928°C로 증가하며, 그 결과 합성 가스의 H<sub>2</sub>/CO 비는 1.87로부터 1.84, 1.82 및 1.81로 감소되었다.

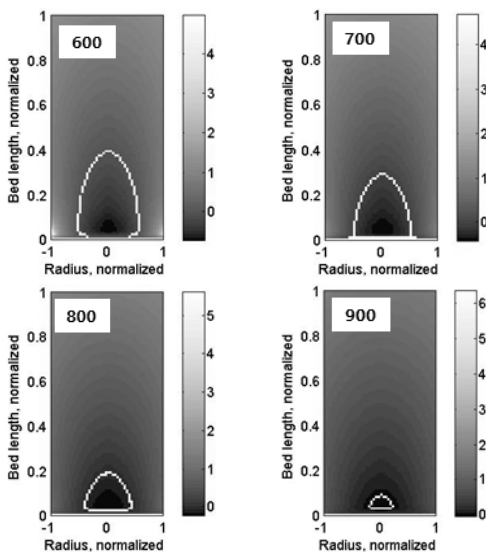


Fig. 3 Cross-sectional bed distribution of  $\phi_i$  for the carbon forming reaction (5) at different feed temperatures ( $^{\circ}\text{C}$ ) of the reactant gases for the reactor Tube I and the feed Comp. I

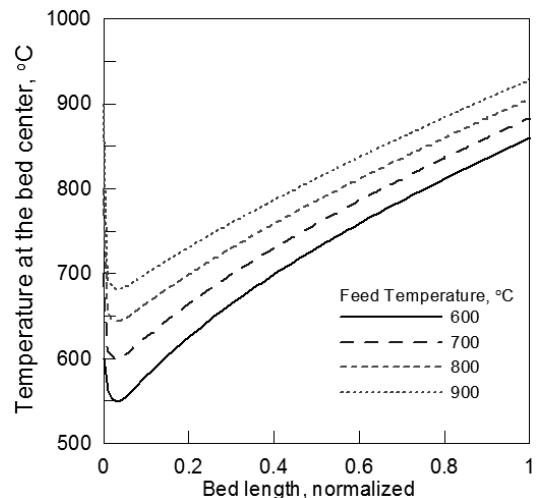


Fig. 4 Axial temperature profile along the bed center at different feed temperatures of the reactant gases for the reactor Tube I and the feed Comp. I

### 3.3 반응물 조성의 영향

반응물 유입온도 상승은 코크 생성가능 영역의 축소라는 긍정적 효과가 있는 반면, 합성가스의  $H_2/CO$  비는 목표 값 2에 비해 크게 낮아지는 결과를 초래한다. 코크 생성 반응(3)~(6)에서 알 수 있는 바와 같이 반응물 중  $H_2O$ 의 분압이 높다면 코크 생성을 억제할 수 있으며, 또한 합성가스 중  $H_2/CO$  비를 증가시킬 수 있다.

Table 1의 Comp. I 반응물 조성을 Comp. II로 변경하고 Fig. 3에서의 조건을 적용하여 모사한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 반응물 유입 온도 600, 700, 800 및 900°C에서 전체 반응기의 촉매 부피 중 코크 생성이 가능한 촉매 부피의 비율은 각각 5.8, 2.3, 0.4 및 0%, 합성가스 중  $H_2/CO$  비는 각각 2.07, 2.04, 2.02 및 1.98로 나타남으로써 Fig. 3의 결과에 비해 크게 개선된 결과를 보였다. 특히, 유입온도 900°C에서는 반응기 전체에서 코크 생성가능 영역이 존재하지 않게 되며,  $H_2/CO$  비 또한 목표치에 가까움을 알 수 있다.

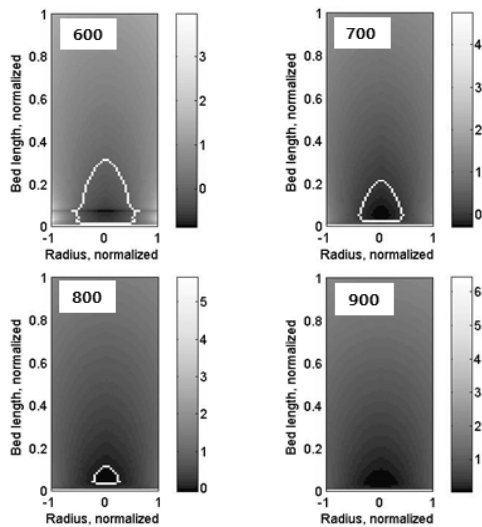


Fig. 5 Cross-sectional bed distribution of  $\phi_i$  for the carbon forming reaction (5) at different feed temperatures ( $^{\circ}C$ ) of the reactant gases for the reactor Tube I and the feed Comp. II

### 3.4 반응기 제원의 영향

Fig. 5까지의 코크 생성가능 반응 영역에 대한 모사결과는 Tube I 반응기 제원을 바탕으로 얻은 것이다. Tube I 반응기를 사용할 때 Fig. 5에 보인 바와 같이 Comp. II 조성의 반응물에 대하여 유입온도 900°C인 경우에만 코크 생성가능 영역이 존재하지 않는 것으로 확인되었다. 그러나 반응물 유입온도가 높을수록 반응물 온도를 올리기 위한 공정 조건이 가혹해지므로 반응물 유입온도를 가능하면 낮게 유지하는 것이 바람직할 것이다. 따라서 Table 1에 Tube II 및 III로 나타낸 바와 같이 개질반응기 튜브의 내경을 줄임으로써 반경방향의 온도구배를 낮추어 반응기 중심에서의 최저 온도 상승을 통해 코크 생성가능 영역이 없는 조건을 찾고자 한다. Tube II 및 III에서의 반응기의 내경은 Dixon et al.<sup>9)</sup>의 보고를 참고하여 촉매 pellet의 직경에 대한 반응기 튜브의 내경 비( $D/d_{ca}$ )가 대부분의 methane steam reformer에서 사용되는 값의 범위인 3~10 범위를 충족하도록 결정하였다. 이들 반응기의 길이는 그 부피가 Tube I과 동일하도록 조정하였으며, 반응기 벽체의 두께는

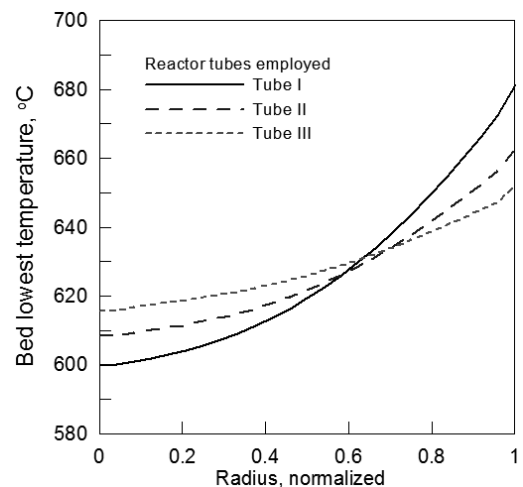


Fig. 6 Radial temperature profile with different tube dimension at the bed axial position showing the lowest temperature for the feed Comp. II with  $T_f = 700^{\circ}C$

벽체를 통한 전열면적이 동일하도록 내경에 대한 외경의 로그값( $\ln(D_o/D_i)$ )이 서로 같게 설정하였다.

Fig. 6은 Comp. II 반응물을 700°C로 반응기에 유입시킬 때, 반응기 튜브의 제원에 따른 반경방향으로의 촉매상 온도 분포 변화를 나타낸 것이다. 여기에 나타낸 온도는 Fig. 4에서와 같이 반응기 중심에서의 온도가 최저점이 되는 반응기 길이 지점에서 반경방향으로의 온도 분포이므로 반응기 내 촉매상 최저온도로 생각할 수 있다. 반응기의 내경이 작아질수록 반경방향의 온도구배가 완화되고, 반응기 중심부 온도 또한 증가됨을 알 수 있다.

Fig. 7은 Comp. II 반응물을 사용한 경우에 800°C 이하의 유입온도와 Tube II 및 Tube III 반응기와의 적절한 조합을 통해 코크 생성가능 영역이 존재하지 않는 경우를 검토하고자 한 것이다. 먼저 반응물 유입온도 600°C인 경우, 반응기 내경이 가장 작은 Tube III에서도 전체 충전 촉매 부피의 0.1% 정도로 작지만 코크 생성가능 영역이 여전히 존재한다. 같은 제원의 반응기에서 개질 반응물의 반응기 유입온도가 700°C인 경우, 반응기 전체에서 코크 생성가능 영

역이 존재하지 않는다. 반응기 Tube II를 사용한 경우, 반응물 유입온도 750°C에서는 0.3% 정도의 코크 생성가능 영역이 존재하지만, 800°C의 유입온도에서는 코크 생성가능 영역이 존재하지 않음을 알 수 있다. 이러한 사항을 종합하여 볼 때, steam CO<sub>2</sub> reforming을 Ni 충전 반응기에서 코크 생성 없이 수행하고 목표치 2에 근접한 합성가스 H<sub>2</sub>/CO 비를 얻기 위해서는 우선 Comp. II 조성의 반응물이 필요하며, 반응물 가스의 유입온도 및 반응기 내경은 각각 700~800°C 및 55 mm (Tube III)~65 mm (Tube II) 범위에서 선택함이 바람직하다. 즉, 반응물 유입온도를 750°C로 설정하는 경우, 반응기의 내경은 Fig. 7의 65 mm (Tube II) 보다는 작고 55 mm (Tube III) 보다는 큰 범위에서 결정할 수 있을 것이다.

#### 4. 결 론

목표 H<sub>2</sub>/CO 비 2인 합성가스를 생산하기 위한 천연가스 수증기-이산화탄소 복합개질 촉매 충전 반응기에 대한 전산모사를 통해 개질반응기의 제원, 반응기로의 반응물 유입온도 및 반응물 가스의 조성이 충전 촉매상 코크 생성 가능성에 미치는 영향을 열역학적 측면에서 검토하였다. 개질반응에서의 여러 탄소생성 반응 중 CH<sub>4</sub>+2CO ⇌ 3C+2H<sub>2</sub>O 반응을 코크 생성의 지표반응으로 설정하고 모사를 수행한 결과, 반응기 입구에 가까운 중심부 영역에 위치한 촉매에서 코크 생성 가능성이 가장 큰 것으로 나타났다. 이 영역에서의 활발한 수증기 개질반응으로 인해 낮아진 H<sub>2</sub>O 분압과 온도, 그리고 높아진 CO 농도가 코크 생성 가능성을 높이는 요인이 되었다. 개질 반응물 중 H<sub>2</sub>O의 분율을 높이는 대신 CO<sub>2</sub> 분율은 낮추는 것과 함께, 반응물 유입온도를 높이고 반응기 튜브의 내경을 더욱 작게 함으로써 코크 생성 가능성이 높은 반응기 내 촉매 영역을 축소하거나 제거할 수 있었다. 본 연구의 개질반응기에 있어서 코킹

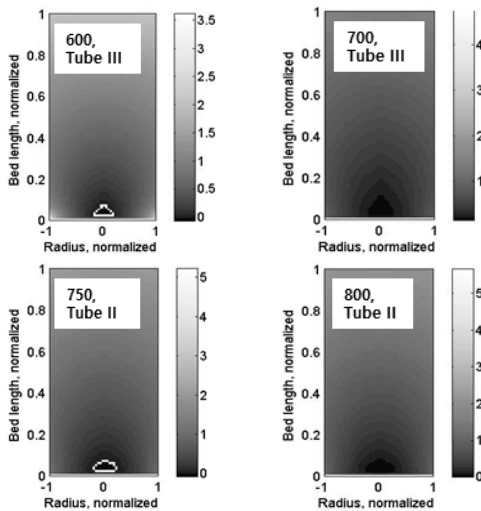


Fig. 7 Cross-sectional bed distribution of  $\phi_i$  for the carbon forming reaction (5) at different feed temperatures (°C) of the reactant gases and different reactor sizes for the feed Comp. II

회피 운전을 위한 조건은 H<sub>2</sub>O의 분율을 높인 Comp. II 조성의 반응물이 필요하고 반응물 가스의 유입 온도 및 반응기 내경은 각각 700~800°C 및 55 mm (Tube III)~65 mm (Tube II) 범위에서 조정이 필요한 것으로 요약된다.

## 후 기

이 연구는 2015년도 광주대학교 대학 연구비의 지원을 받아 수행되었으며, 한국에너지기술연구원에서의 천연가스 개질기 개발 관련 연구의 일부를 학술적 관점에서 분석하고자 한 것임.

## References

1. F. Yagi, R. Kanai, S. Wakamatsu, R. Kajiyama, Y. Suehiro, and M. Shimura, "Development of synthesis gas production catalyst and process", *Catal. Today*, Vol. 104, 2005, p. 2.
2. W. Cho, S. -H. Lee, Y. -G. Mo, D. Shin, Y. Baek, "The study on methane reforming by CO<sub>2</sub> and steam for manufacture of synthesis gas", *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 15, No. 4, 2004, p. 301.
3. J. Sehested, "Four challenges for nickel steam-reforming catalysts", *Catal. Today*, Vol. 111, 2006, p.103.
4. M. C. Annesini, V. Piemonte, and L. Turchetti, "Carbon formation in the steam reforming process: A thermodynamic analysis based on the elemental composition", *Chem. Eng. Trans.*, Vol. 11, 2007, p. 21.
5. J. R. Rostrup-Nielsen, "Catalytic steam reforming", *Catalysis*, Vol. 5, 1984, p. 1.
6. J. R. Rostrup-Nielsen, "Carbon limits in steam reforming", *Fouling Sci. and Tech.*, Vol. 145, 1988, p. 405.
7. D. K. Lee, K. Y. Koo, D. J. Seo, W. L. Yoon, "A simulation of the tubular packed bed reactor for the steam-CO<sub>2</sub> reforming of natural gas", *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 23, No. 1, 2012, p. 73.
8. K. Hou and R. Hughes, "The kinetics of methane steam reforming over a Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst", *Chem. Eng. J.*, Vol. 82, 2001, p. 311.
9. A. Dixon, M. Nijemeisland and E. Stitt : "Packed tubular reactor modeling and catalyst design using computational fluid dynamics", *Advances in Chem. Eng.*, Vol. 31, 2006, p. 307.