

코크스오븐가스 기반 천연가스, 바이오가스가 혼합된 연료의 가압 수증기 개질 반응에 관한 연구

전형준 · 한광우 · 배중면[†]

한국과학기술원(KAIST) 기계공학과

Study on the Pressurized Steam Reforming of Natural Gas and Biogas Mixed Cokes Oven Gas

HYUNGJUN CHEON, GWANGWOO HAN, JOONGMYEON BAE[†]

Department of Mechanical Engineering, KAIST, 291 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34141, Korea

[†]Corresponding author :
jmbae@kaist.ac.kr

Received 6 March, 2019

Revised 22 April, 2019

Accepted 30 April, 2019

Abstract >> Greenhouse gas emissions have a profound effect on global warming. Various environmental regulations have been introduced to reduce the emissions. The largest amount of greenhouse gases, including carbon dioxide, is produced in the steel industry. To decrease carbon dioxide emission, hydrogen-based iron oxide reduction, which can replace carbon-based reduction has received a great attention. Iron production generates various by-product gases, such as cokes oven gas (COG), blast furnace gas (BFG), and Linz-Donawitz gas (LDG). In particular, COG, due to its high concentrations of hydrogen and methane, can be reformed to become a major source of hydrogen for reducing iron oxide. Nevertheless, continuous COG cannot be supplied under actual operation condition of steel industry. To solve this problem, this study proposed to use two alternative COG-based fuel mixtures; one with natural gas and the other with biogas. Reforming study on two types of mixed gas were carried out to evaluate catalyst performance under a variety of operating conditions. In addition, methane conversion and product composition were investigated both theoretically and experimentally.

Key words : Steel industry(철강 산업), Coke oven gas(코크스오븐가스), Hydrogen production(수소 생산), Steam reforming(수증기 개질), Nature gas(천연가스), Biogas(바이오가스)

1. 서론

전 세계적으로 온실가스 규제를 통하여 지구온난

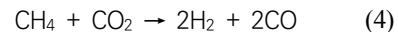
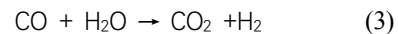
화를 억제하려는 다양한 대응 체제들이 진행되고 있다. 대표적으로 2015년 파리기후협정에 의한 새로운 기후변화 대응 체제는 지구온난화 현상에 가장 큰

영향을 가지는 이산화탄소 배출을 감축하기 위한 구체적인 강력한 규제를 도입하였다¹⁾. 2018년 제48차 Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC)에서 발표된 지구온난화 1.5°C 특별보고서에 따르면 지구 평균 온도 상승을 1.5°C 이내로 제한하려면 2010년 대비 2030년 이산화탄소 배출량을 최소 45%까지 감축시켜야 한다고 발표하였다²⁾. 이러한 규제를 만족시키기 위하여 산업 전반적으로 탄소 배출을 감축하기 위한 연구개발에 많은 노력을 기울이고 있다. 그중 철강 산업은 국내 제조업 중 가장 많은 이산화탄소를 배출하고 있다. 하지만 국내 철강 산업의 공정 에너지 효율은 최대치에 다다른 상태이기 때문에 공정 효율을 증가시키는 방법으로 이산화탄소 감축량을 달성하기 어렵다. 이에 따라, 효과적인 이산화탄소 감축을 위해서는 새로운 공정 기술 개발이 필요하다. 자연 상태의 철광석은 산소와 결합한 산화물 형태로 존재하기 때문에 제철 공정에서 환원이 필수적이다. 기존 환원 제철 공정은 탄소계 환원제를 이용하였기 때문에 필연적으로 이산화탄소의 배출이 발생한다. 기존의 탄소 환원 제철 공정 대비 환원제로 고농도의 수소를 사용하면 철광석에 존재하는 산소를 수소와 반응시켜 물만이 배출되므로 이산화탄소 배출을 획기적으로 줄일 수 있다. 그러나 제철 공정에는 수소 환원 제철 공정을 위하여 경제적으로 철광석 환원에 필요한 수소를 공급할 수 있는 방법에 대한 연구가 필요한 상황이다.

제철 공정에는 cokes oven gas (COG), blast furnace gas (BFG), Linz Donawitz gas (LDG) 등 다양한 부생가스가 발생한다. 이 중 제철소에서 코크스를 생성할 때 발생하는 COG는 높은 수소 함량(>50%)과 메탄 함량을 가지고 있기 때문에 COG의 경우 부분산화 개질 또는 수증기 개질을 이용한 수소 증폭에 대하여 많은 연구가 진행되었고 수소 공급원으로서의 가능성을 증명하였다³⁻⁷⁾. 특히 수증기 개질은 COG를 개질하는 여러 방법 중 수소 증폭률이 높아 대량의 수소 공급원이 필요한 제철 공정에 적합하다⁸⁻¹⁰⁾. 해외에서도 철강 산업에서의 이산화탄소 저감에 대한 노력이 이뤄지고 있다. 대표적으로 일본의 COURSE

50과 EU의 ULCOS가 존재한다. 일본의 COURSE 50의 경우 COG 내 메탄 및 타르를 개질하여 수소로 전환하는 공정을 개발 중이며 EU의 ULCOS는 BFG 중 이산화탄소를 제거한 후 환원제로서 고로에 재취입하는 방법으로 이산화탄소 저감 효과를 기대하고 있다¹¹⁻¹³⁾.

COG를 이용한 수증기 개질 중 발생하는 주된 반응을 식 (1)-(3)에 정리하였다. 식 (1), 식 (2)는 각각 일산화탄소와 이산화탄소를 생성하는 메탄 수증기 개질 반응(steam methane reforming, SMR)이고 식 (3)은 일산화탄소와 물이 반응해 수소를 생성하는 수성가스 전이 반응(water gas shift reaction, WGS)이다. 식 (4)는 메탄과 이산화탄소의 반응으로 수소와 일산화탄소를 생성하는 dry reforming에 대한 반응식이다.



COG로부터의 수소 증폭은 수증기 개질 공정 하나로 이루어지는 것이 아닌 전후 단계 다양한 공정이 포함된다. 기본적으로 COG는 Tar, 암모니아, 황 등의 불순물을 포함하고 있기 때문에 각각의 스크러버를 통하여 불순물을 정제한다. 또한 COG의 메탄 분율을 높여 개질 효율을 높이기 위하여 수소를 분리하기 위한 H₂-PSA, 일산화탄소를 수소로 전환시키기 위한 WGS 공정, 순수 수소를 위하여 이산화탄소를 분리하기 위한 CO₂-PSA 등의 공정이 도입될 수 있다. 이와 같이 COG를 활용한 수소 생산을 위해서는 다양한 공정의 연계가 필요하므로, 각 공정과의 연계성을 고려하여 압력 조건이 설정된다. 또한, 대용량의 개질 공정에서는 개질기 및 배관 등을 보다 콤팩트하게 설계하여 초기 비용을 줄이기 위하여 고압설계가 선호된다. 게다가, 최종적으로 생산된 수소를 저장시 가압이 된 상태로 저장이 되면 저장에 필요한 가압에너지가 덜 소모될 수 있는 장점이 있다¹⁴⁾.

제철 공정에서 발생하는 COG는 제철소의 조업 조건에 따라 생산량이 가변적이므로 수소 공급량이 달라질 수 있는 문제가 있다. 따라서 본 연구에서는 수소 환원 제철 공정에 필요한 수소를 안정적으로 공급하기 위해서 COG를 기반으로 경제적으로 공급할 수 있는 타 수소 공급원을 추가하여 조업 조건에 관계없이 일정한 양의 수소를 생산할 수 있는 아이디어를 제안하였다. 본 연구에서는 이를 위하여 natural gas (NG)와 바이오가스를 COG에 첨가하는 방식에 대한 연구를 진행하였다. NG는 수증기 개질을 통한 수소 생산 공정에서 널리 사용되는 연료이며 바이오가스는 탄소 중립원으로서 온실가스 감축효과를 가진다¹⁵⁾. 각각의 연료를 COG와 혼합하였을 때 개질 특성의 변화에 대한 연구가 필요하다.

본 연구에서는 H₂-PSA와 불순물 스크리버를 통하여 정제된 CH₄-rich refined COG의 모사가스(r-COG)를 연료로 사용하여 압력, 기체공간속도(gas hourly space velocity, GHSV)에 따른 개질 특성을 실험적으로 파악하였으며, 열역학적 평형값과 비교를 진행하였다. 또한, r-COG에 NG, 바이오가스를 각각 혼합한 가스를 활용한 개질 실험을 통하여 운전 조건별 개질 특성을 파악하였으며, 혼합가스를 통한 수소 생산의 가능성을 파악하고자 하였다.

2. 실험

2.1 실험 설계

본 연구에서 실험을 위한 장치 모식도는 Fig. 1과 같다. 반응기는 외경이 1/2"인 스테인리스 관(STS316) 내부에 촉매를 탑재하였다. 촉매는 천연가스 상용 개질촉매 ReforMax-70 (Clariant Co. Ltd)을 250-500 μm 크기로 파쇄하여 반응기 안에 2 mL를 탑재하였다. 촉매는 실험 전 850°C에서 100 mL/min 수소 기체를 탑재된 촉매 하단에는 온도를 측정하기 위한 K-type 열전대(thermocouple)를 설치하였다. 반응기로 공급되는 기체 연료와 질소 기체는 가압된 상태에서 작동할 수 있는 가압용 mass flow con-

troller (MFC; Bronkhorst Co., USA)를 이용하여 유량을 조절하여 반응기로 공급하였다. 수증기 개질에 사용되는 물은 반응기에 공급되기 전 탈이온화 공정(15 MΩ)을 거쳤다. 그리고 물의 유량은 high performance liquid chromatograph (HPLC) 펌프(ASI Co. Ltd., USA)를 사용하여 조절하였으며 반응기에 공급되기 전 증발기를 통하여 기체 상태로 공급하였다. 그리고 기액분리기 후단에 설치된 back pressure regulator (BPR, Swagelok)를 이용하여 반응기 내부 압력을 상압에서 20 bar까지 조절하였다. 반응기 후단에는 가스 크로마토그래피 분석을 위하여 반응물에 포함된 물을 제거하기 위한 기액분리기와 흡습제가 존재하여 반응물 시료에 수분이 남지 않도록 하였다.

개질 특성 파악 실험에서 반응기로 공급되는 연료는 r-COG와 더불어 천연가스, 바이오가스를 모사한 가스를 사용하였다. 천연가스는 메탄(100%)을, 바이오가스는 메탄(70%), 이산화탄소(30%)를 이용하였으며 실제 실험시 r-COG와 각각의 타 수소 공급원 가스를 6:4로 혼합해 사용하였다. Table 1은 r-COG 모사가스와 COG, 천연가스의 혼합연료, COG, 바이오가스의 혼합연료 조성을 나타낸 것이다. 운전 조건은 온도 850°C, steam to carbon ratio (SCR) 3.0을 실험마다 동일하게 설정한 후 기체공간속도(gas hourly space velocity, GHSV), 압력과 연료 기체의 종류를 변화시키면서 진행하였다.

본 연구에서 진행된 실험 운전 조건은 Table 2와 같다. 공급한 질소 기체의 경우 반응 후 조성 분석시

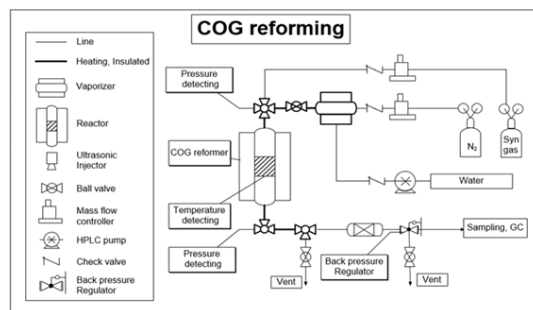


Fig. 1. P&ID of COG reforming

유량의 기준이 되는 기체의 역할로 사용되었다. 각 운전 조건에 따른 촉매의 개질성능 평가를 위하여 메탄 전환율(methane conversion)을 이용하였다. 메탄 전환율에 대한 정의는 식 (5)와 같다.

$$\text{Methane conversion} = (\text{CH}_4 \text{ in reactant} - \text{CH}_4 \text{ in product}) / (\text{CH}_4 \text{ in reactant}) \times 100 (\%) \quad (5)$$

개질 실험에 대한 생성물의 조성과 메탄 전환율 비교를 위하여 HSC 소프트웨어(ver. 5.1)를 이용한 열역학적 평형을 계산하였다. 운전 조건에 따른 평형 조성은 깁스 자유에너지가 최소가 되는 방법으로 얻어진다. 이를 이용하여 실험 전 운전 조건에 대한 생성물의 조성과 메탄 전환율을 예상하고, 본 실험의 결과와 비교하였다.

2.2 분석

반응기에서 생성된 개질가스는 가스 크로마토그래피(gas chromatography; Agilent 6890N)로 이용해 분석한다. 가스 크로마토그래피는 열전도도 검출기

(thermal conductivity detector, TCD)와 불꽃 이온화 검출기(flame ionization detector, FID)가 장착되어 있으며 TCD를 통하여 H₂, CO, CO₂, N₂, O₂를, FID를 통하여 CH₄, C₂H₆, C₂H₄, C₃H₈, C₃H₆, iso-C₄H₁₀, n-C₄H₁₀, C₂H₂를 분석한다.

개질가스는 반응기 후단에서 기액분리기와 흡수제를 통하여 물이 제거된 후 샘플링 포트에서 포집 및 GC를 통하여 분석된다. GC를 통하여 분석된 상대적 조성은 공급되는 질소를 기준으로 정량적인 값으로 환산된다. 환산된 기체의 정량값과 식 (5)을 이용해 메탄 전환율을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 열역학적 평형

본 실험 전 온도에 따른 열역학적 평형을 알아보기 위하여 HSC 프로그램을 이용하였다. 온도 범위는 500-1,000°C, 압력은 상압과 20 bar에서의 결과를 확인하였다. Fig. 2(a)는 운전 조건 SCR 3.0, 상압에서, Fig. 2(b)는 운전 조건 SCR 3.0, 20 bar 하에서 온도에 따른 열역학적 평형 조성과 메탄 전환율을 계산한 결과를 나타낸다. 개질 성능을 나타내는 지표 중 하나인 메탄 전환율이 80% 이상 나타나는 온도 구간은 압력값에 따라 달라짐을 확인할 수 있었다. 상압에서는 약 650°C 이상에서부터 메탄 전환율이 80%를 상회하는 반면 20 bar 조건에서는 850°C에서 메탄 전환율이 80%에 도달한다. 이는 식 (1)에서 르샤틀리에의 원리에 의하여 압력이 증가하면 역반응의 자발성이 커지므로 메탄 전환율이 줄어드는 것으로 설명할 수 있다.

Fig. 3은 SCR 3.0, 온도 850°C, 압력 20 bar에서 r-COG, r-COG/NG 혼합기체, r-COG/Biogas 혼합기체에 따른 열역학적 조성과 메탄 전환율을 확인한 것이다. 메탄 전환율은 r-COG, r-COG/NG, r-COG/Biogas 순으로 증가하였다. r-COG/NG의 경우 메탄 분율이 높아지기 때문에 식 (1)이 정방향으로 가속되는 경향을 통하여 메탄 전환율이 높아졌다고 볼 수 있다.

Table 1. Concentration of mixed feed gas (mol%)

	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	N ₂	C ₂ H ₄
r-COG	2.2	69.6	10.5	8.8	2.5	6.4
NG	-	100	-	-	-	-
Biogas	-	70	-	30	-	-
r-COG/NG (6:4)	1.3	81.8	6.3	5.3	1.5	3.8
r-COG/Biogas (6:4)	1.3	69.8	6.3	17.3	1.5	3.8

Table 2. Operating condition of experiment

T (°C)	SCR	Pressure (bar)	GHSV (h ⁻¹)
850	3.0	1, 10, 20	5,000, 10,000, 20,000, 30,000

r-COG/Biogas의 경우 상대적으로 r-COG, r-COG/NG에 비하여 이산화탄소의 비중이 높아지게 된다. 따라서 메탄과 이산화탄소가 반응하여 수소와 일산화탄

소가 생성되는 반응인 dry reforming이 가속되면서 메탄 전환율을 증가시키는 것을 확인할 수 있다.

3.2 r-COG에 대한 가압 개질 실험

가압 상태에서 r-COG 수증기 개질 특성을 파악하기 위하여 압력과 GHSV에 따른 개질 반응 실험을 진행하였다. 낮은 SCR은 반응기 내에서 탄소 침적을 발생시킬 수 있고, 높은 SCR은 탄소 침적에 대한 내성을 가지지만 개질 반응에 필요한 현열에너지량을 증가시키기 때문에 공정효율이 낮아지게 된다. 개질 온도의 경우에는 온도가 낮으면 개질 효율과 탄소 침적에 대한 내성이 떨어지지만 높은 온도는 반응에 요구되는 에너지량이 증가시킨다. 일반적으로 산업에서 사용되는 메탄 수증기 개질(SMR)의 운전 조건은 SCR 2.5-3.0, 온도는 800-900°C에서 형성된다¹⁴⁾. 따라서 본 실험에서는 SCR 3.0, 온도 850°C를 고정된 운전 조건으로 결정하였다.

본 실험에서 압력과 GHSV에 따른 실험적 메탄 전환율을 Fig. 4에 나타냈다. Fig. 4에 의하면 GHSV가 증가할수록 메탄 전환율이 감소한다. GHSV가 증가하면 반응물의 잔류시간(residence time)이 감소하고, 메탄의 전환속도(turnover rate)가 낮아지면서 수증기 개질의 반응속도(reaction rate)가 감소하기 때문에 메탄 전환율이 감소하게 된다¹⁶⁾. 압력이 증가하는 경우 식 (1)의 역반응이 가속되기 때문에 메탄 전환

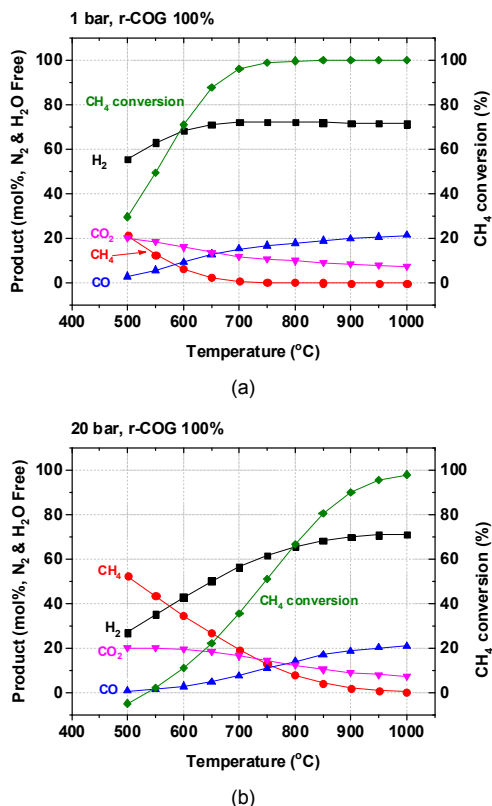


Fig. 2. Thermodynamic composition and methane conversion of r-COG at 850°C, SCR 3.0 and pressure (a) atmospheric pressure, (b) 20 bar

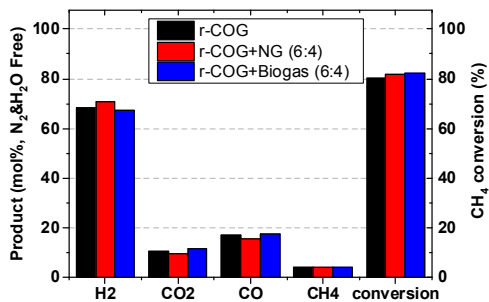


Fig. 3. Thermodynamic composition and methane conversion of mixed fuel at 850°C, 20 bar, and SCR 3.0

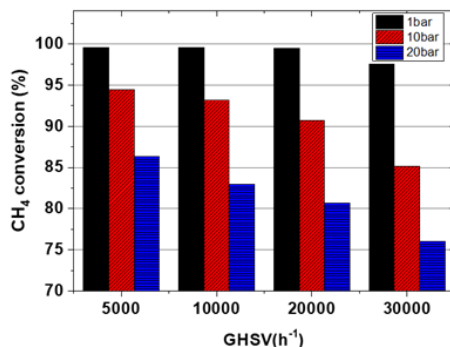


Fig. 4. Effect of pressure and GHSV on the experimental methane conversion of r-COG reforming

율이 감소하는 것을 확인할 수 있다. 낮은 GHSV의 가압 개질에서 메탄 전환율이 열역학적 메탄 전환율보다 높은 경우가 존재한다. 이는 개질 촉매 반응에서 촉매에 흡착된 메탄의 수증기 개질 반응 선택성이 역반응인 메탄화 반응보다 높아지면서 메탄 전환

율이 증가하였기 때문이다. Fig. 5는 각각 1 bar, 10 bar, 20 bar에서 GHSV에 따른 생성물의 조성을 나타냈다. Fig. 5(a)에 따르면 일산화탄소와 이산화탄소의 조성이 GHSV에 따라 변하지 않는다. 즉, 일산화탄소를 생성하는 식 (1)과 이산화탄소를 생성하는 식 (2)의 반응 속도 비율은 변하지 않는다. 하지만 Fig. 5(b)에 따르면 GHSV에 따라 일산화탄소와 이산화탄소의 비율이 변하는 것을 확인할 수 있다. GHSV가 증가하면 식 (1)보다 식 (2)의 반응속도가 상대적으로 증가한다. 반면 Fig. 5(c)에서 개질 반응은 GHSV가 증가할 때 일산화탄소와 이산화탄소의 비율이 변하지 않는다. 이는 상압에서와 같이 일산화탄소를 생성하는 개질 반응의 반응속도와 이산화탄소를 생성하는 개질 반응의 반응속도의 비가 일정하다고 할 수 있다. 압력에 따른 일산화탄소와 이산화탄소 생성 비율은 압력이 증가할수록 일산화탄소보다 이산화탄소를 생성하는 개질 반응이 상대적으로 증가하기 때문에 이산화탄소 생성량이 일산화탄소 생성량보다 증가한다.

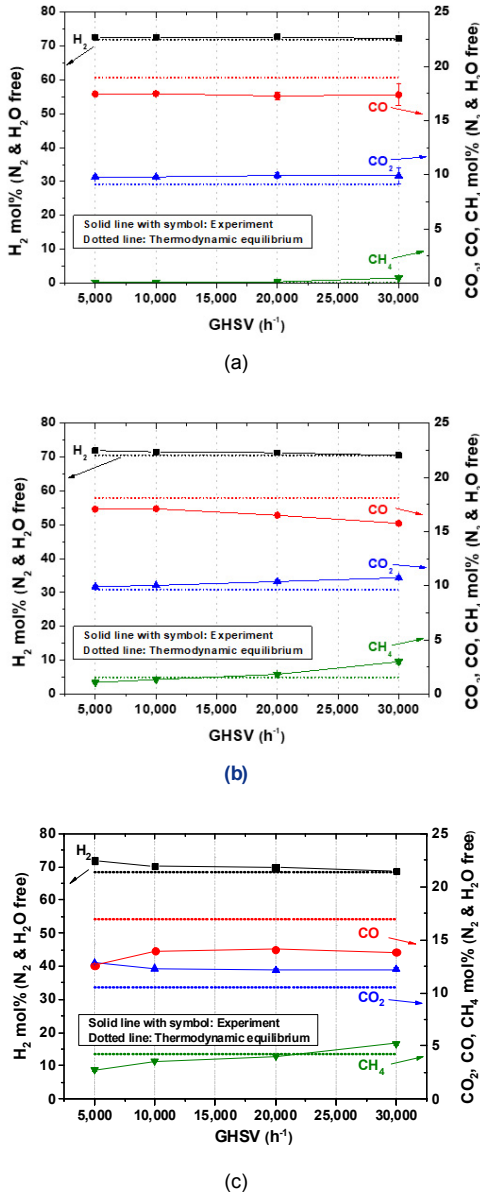


Fig. 5. Effect of GHSV on product composition of r-COG reforming at (a) atmospheric pressure, (b) 10 bar, (c) 20 bar

3.3 r-COG 기반 혼합연료에 대한 가압 개질 실험

본 장에서는 천연가스와 바이오가스를 r-COG와 혼합한 연료에 대한 개질 특성에 대하여 파악하였다. 반응 조건은 온도 850°C, SCR 3.0에 압력 20 bar, GHSV 20,000 h⁻¹이다. 개질 연료는 r-COG, r-COG/NG (6:4), r-COG/Biogas (6:4)로 혼합하여 사용하였다.

Fig. 6은 연료에 따른 개질 후 생성물의 조성 및 메탄 전환율이다. r-COG 개질 후 수소 조성은 약 70%이고 r-COG/NG의 수소 조성은 약 72%, r-COG/Biogas의 경우 수소 조성이 약 67%로 측정되었다. 메탄 전환율은 r-COG에서 약 81%, r-COG/NG에서 약 82%, r-COG/Biogas에서 약 76%로 측정되었다. NG와 혼합한 r-COG의 경우 반응물 내 메탄의 분율이 증가하여 SMR 반응이 가속되어 메탄 전환율이 더 증가하는 결과가 나타났다. 그러나 r-COG/Biogas의 경우에는 오히려 r-COG보다 메탄 전환율이 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이는 고압에서 이산화탄소의 분율이

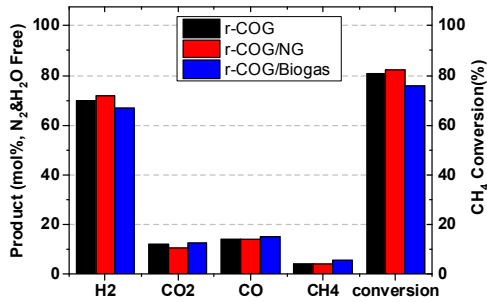


Fig. 6. Effect of feed gas on the product composition at 20 bar, GHSV 20,000 h⁻¹

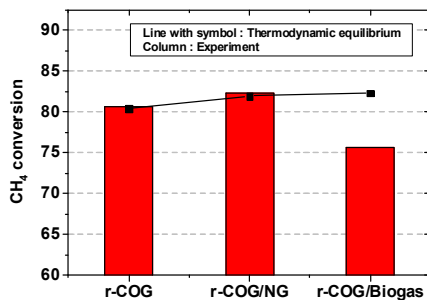


Fig. 7. Effect of feed gas on thermodynamic and experimental methane conversion at 20 bar and GHSV 20,000 h⁻¹

높아지면서 이산화탄소를 생성하는 개질 반응이 약화되기 때문에 메탄 전환율이 감소하였다고 판단된다. Fig. 7에서 메탄 전환율을 열역학적 평형 조성과의 비교하였다. r-COG와 r-COG/NG의 경우 실험적 메탄 전환율이 열역학적 평형과 경향이 일치하였다. 그러나 r-COG/Biogas의 경우에는 열역학적 평형값과 달리 실제 실험에서는 가장 낮은 메탄 전환율을 보였다. 이는 해당 운전 조건에서 dry reforming의 반응 속도가 SMR에 비하여 느리게 일어나기 때문인 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 철강산업의 부생가스로 생성되는

COG 및 COG와 타 수소 공급원과의 혼합을 통한 혼합연료의 가압 개질 실험을 진행하였다. 첫째로 개질 운전 조건을 설정하기 위하여 열역학적 평형 계산을 진행하였다. 열역학적 평형평형 계산을 통하여 가압 조건에서 열역학적으로 메탄 전환율이 80% 이상이나 올 수 있는 온도가 850°C 이상인 것을 확인하였다. 이를 바탕으로 정해진 운전 조건에서 r-COG 가압 개질 실험을 진행하였다. r-COG는 가압 상황에서 GHSV가 증가할수록 메탄 전환율이 감소하고 20,000 h⁻¹ 이상일 때 열역학적 메탄 전환율 80%보다 낮은 메탄 전환율을 보였다. 따라서 본 연구에서 이용한 촉매를 활용 시에는 r-COG의 가압 조건에서 GHSV 20,000 h⁻¹ 이하의 조건에서 운전하는 것이 효과적임을 파악하였다. 또한 r-COG를 기반으로 NG와 Biogas가 혼합된 연료에 대한 가압 개질 실험을 통하여 조성이 변화한 경우에 가압 개질 실험을 진행하였다. 그 결과 연료가 r-COG일 때와 비교해 r-COG/NG를 사용한 경우 높은 메탄 분율로 인한 높은 메탄 전환율과 수소 수득률을 얻을 수 있었고, r-COG/Biogas의 경우 상대적으로 낮은 메탄 전환율과 수소 수득률을 보였다. r-COG/Biogas의 높은 이산화탄소 함량으로 인한 반응의 변화가 있고, 이는 열역학적 경향성과 다른 결과를 가져왔다. 본 연구는 철강산업에서 수소 환원 제철 공정 적용시 r-COG 외에 경제성이 확보된 NG나 탄소 중립원으로 활용될 수 있는 바이오가스를 전략적으로 활용 가능성을 확인하였다.

후 기

본 연구는 산업통상자원부(MOTIE)와 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제이다(No. 20172010106280).

References

1. J. Rogelj, M. den Elzen, N. Höhne, T. Fransen, H. Fekete, H. Winkler, R. Schaeffer, F. Sha, K. Riahi, and M. Meinshausen, "Paris Agreement climate proposals need a boost to keep warming well below 2 °C", *Nature*, Vol. 534, 2016, pp.

- 631-639, doi: <https://doi.org/10.1038/nature18307>.
- Intergovernmental Panel on Climate Change IPCC, "Global Warming of 1.5 °C - Summary for Policymakers", October 8, 2018. Retrieved from <https://www.ipcc.ch/sr15/chapter/summary-for-policy-makers/>.
 - S. Yoo, H. Kim, B. Kim, W. Jang, and H. Roh, "The Effect of La₂O₃ Loading on the Performance of Ni-La₂O₃-Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ Catalysts for Steam Reforming of Methane", *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 29, No. 5, 2018, pp. 419-426, doi: <https://doi.org/10.7316/KHNES.2018.29.5.419>.
 - L. Li, K. Morishita, and T. Takarada, "Conversion of Hot Coke Oven Gas into Light Fuel Gas over Ni/Al₂O₃ Catalyst", *Journal of Chemical Engineering of Japan*, Vol. 39, No. 4, 2006, pp. 461-468, doi: <https://doi.org/10.1252/jcej.39.461>.
 - M. Onozaki, K. Watanabe, T. Hashimoto, H. Saegusa, and Y. Katayama, "Hydrogen production by the partial oxidation and steam reforming of tar from hot coke oven gas", *Fuel*, Vol. 85, No. 2, 2006, pp. 143-149, doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.02.028>.
 - Z. Yang, Y. Zhang, X. Wang, Y. Zhang, X. Lu, and W. Ding, "Steam Reforming of Coke Oven Gas for Hydrogen Production over a NiO/MgO Solid Solution Catalyst", *Energy & Fuels*, Vol. 24, No. 2, 2010, pp. 785-788, doi: <https://doi.org/10.1021/ef901034n>.
 - H. Choi, J. Kim, W. Kim, S. Kim, and D. Koh, "Optimization of Reaction Conditions for the High Purity Hydrogen Production Process Using By-Product Gases in Steel Works", *Trans. of the Korean hydrogen and new energy society*, Vol. 27, No. 6, 2016, pp. 621-627, doi: <https://doi.org/10.7316/khnes.2016.27.6.621>.
 - S. Lee, J. Bae, S. Lim, and J. Park, "Improved configuration of supported nickel catalysts in a steam reformer for effective hydrogen production from methane", *Journal of Power Sources*, Vol. 180, No. 1, 2008, pp. 506-515, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.01.081>.
 - J. Bae, S. Lee, S. Kim, J. Oh, S. Choi, M. Bae, I. Kang, and S. P. Katikaneni, "Liquid fuel processing for hydrogen production: A review", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 41, No. 44, 2016, pp. 19990-20022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.08.135>.
 - T. Huang and M. Huang, "Effect of Ni content on hydrogen production via steam reforming of methane over Ni/GDC catalysts", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 145, No. 1, 2008, pp. 149-153, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.07.052>.
 - S. Tonomura, "Outline of Course 50", *Energy Procedia*, Vol. 37, 2013, pp. 7160-7167, doi: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.06.653>.
 - M. Abdul Quader, S. Ahmed, S. Z. Dawal, and Y. Nukman, "Present needs, recent progress and future trends of energy-efficient Ultra-Low Carbon Dioxide (CO₂) Steelmaking (ULCOS) program", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 55, 2016, pp. 537-549, doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.10.101>.
 - K. Meijer, M. Denys, J. Lasar, J. P. Birat, G. Still, and B. Overmaat, "ULCOS: ultra-low CO₂ steelmaking", *Ironmaking & Steelmaking*, Vol. 36, No. 4, 2013, pp. 249-251, doi: <https://doi.org/10.1179/174328109X439298>.
 - P. Ferreira-Aparicio, M. J. Benito, and J. L. Sanz, "New Trends in Reforming Technologies: from Hydrogen Industrial Plants to Multifuel Microreformers", *Catalysis Reviews*, Vol. 47, No. 4, 2005, pp. 491-588, doi: <https://doi.org/10.1080/01614940500364958>.
 - S. Kim and J. Bae, "Numerical analysis of a 20-kW e biogas steam reformer in PEMFC applications", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 39, No. 34, 2014, pp. 19485-19493, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.09.137>.
 - J. Wei and E. Iglesia, "Isotopic and kinetic assessment of the mechanism of reactions of CH₄ with CO₂ or H₂O to form synthesis gas and carbon on nickel catalysts", *Journal of Catalysis*, Vol. 224, No. 2, 2004, pp. 370-383, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.02.032>.