

## 파일럿 규모의 공정에서 CO<sub>2</sub>가 함유된 합성가스로부터 합성천연가스(SNG) 생산

강석환<sup>†</sup> · 류재홍 · 김진호 · 김효식 · 유영돈 · 김준우\* · 고동준\* · 강 용\*\*

고등기술연구원 플랜트엔지니어링센터  
 17180 경기도 용인시 처인구 백암면 고안로 51번길 175-28

\*포항산업과학연구원

57801 전라남도 광양시 금호로 187-12

\*\*충남대학교 응용화학공학과

34134 대전광역시 유성구 대학로 99

(2019년 3월 3일 접수, 20189년 4월 5일 수정본 접수, 2019년 4월 6일 채택)

## SNG Production from CO<sub>2</sub>-Rich Syngas in a Pilot Scale SNG Process

Suk-Hwan Kang<sup>†</sup>, Jae-Hong Ryu, Jin-Ho Kim, Hyo-Sik Kim, Young-Don Yoo, Jun-Woo Kim\*,  
 Dong-Jun Koh\* and Yong Kang\*\*

Plant Engineering Center, Institute for Advances Engineering, 175-28 Goan-ro 51beon-gil, Baegam-myeon,  
 Yongin-si, Gyeonggi-do, 17180, Korea

\*Research Institute of Industrial Science and Technology (RIST), 187-12 Geumho-ro, Gwangyang-si, Jeollanam-do, 57801, Korea

\*\*Chungnam National University, 99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34134, Korea

(Received 3 March 2019; Received in revised form 5 April 2019; accepted 6 April 2019)

### 요 약

포항산업과학연구원(RIST, Research Institute of Industrial Science & Technology)-고등기술연구원(IAE, Institute for Advanced Engineering)에서 제안한 합성천연가스(Synthetic Natural Gas, SNG) 제조공정(3개의 단열반응기와 1개의 등온반응기로 구성됨)에서, 합성가스와 함께 스팀을 공급함으로써 메탄화반응과 수성가스전환 반응을 동시에 반응시켜 촉매층의 온도와 촉매 비활성화를 제어하였다. SNG 공정개발을 위해 본 연구에서는, 포항산업과학연구원에서 제조한 니켈계 촉매를 사용하여 낮은 H<sub>2</sub>/CO 비(CO<sub>2</sub> 22% 포함) 조건에서의 메탄화반응 특성을 평가하였다. 운전조건(1차 단열반응기의 H<sub>2</sub>O/CO 비, 4차 등온반응기의 운전온도 범위 등)은 이전의 연구 결과를 반영하였으며, 동일한 조건을 유지하면서 파일럿 규모의 SNG 공정을 운전하였다. 그 결과, 파일럿 규모의 SNG 공정은 안정적으로 운전되었으며, CO 전환율 100%, CH<sub>4</sub> 선택도는 96.9% 그리고 CH<sub>4</sub> 생산성은 660 ml/g<sub>cat</sub>·h의 값을 얻었다.

**Abstract** – In SNG (synthetic natural gas) process by proposed RIST(Research Institute of Industrial Science & Technology)-IAE(Institute for Advanced Engineering) (including three adiabatic reactors and one isothermal reactor), the methanation reaction and water gas shift (WGS) reaction take place simultaneously, and the supply of steam with syngas might control the temperature in catalyst bed and deactivate the catalyst. In this study for development of SNG process, the characteristics of the methanation reaction with a Ni-based catalyst by prepared RIST and using a low H<sub>2</sub>/CO mole ratio (including CO<sub>2</sub> 22%) are evaluated. The operating conditions (H<sub>2</sub>O/CO ratio of the 1<sup>st</sup> adiabatic reactor, operating temperature range of 4<sup>th</sup> isothermal reactor, etc.) were reflected the results from previous studies and in the same condition a pilot scale SNG process is carried out. As a results, the pilot scale SNG process is stable and the CO conversion and CH<sub>4</sub> selectivity are 100% and 96.9%, respectively, while the maximum CH<sub>4</sub> productivity is 660 ml/g<sub>cat</sub>·h.

Key words: Synthetic natural gas (SNG), Methanation, Water gas shift (WGS), Adiabatic reactor, Isothermal reactor

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: shkang@iae.re.kr

‡이 논문은 충남대학교 강용 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

## 1. 서 론

석탄, 바이오매스, 폐기물 등과 같은 다양한 탄화수소(hydrocarbon)로부터 가스화(gasification) 또는 개질(reforming)과 같은 일련의 전환반응을 거쳐 합성가스(CO, H<sub>2</sub>가 주성분)를 얻을 수 있으며, 이후 합성가스를 이용한 촉매반응을 통해 합성천연가스(이하 SNG로 사용)를 생산할 수 있다[1]. 합성가스의 조성(H<sub>2</sub>/CO 비)은 원료의 성분과 석탄가스화기의 형태에 따라 다르지만, 다음과 같은 방법으로 SNG를 얻을 수 있다[2].

- ① 석탄가스화를 통해 얻어진 합성가스를 촉매를 사용하여 메탄화 반응을 통해 얻는 방법
- ② 석탄을 직접 수소와 반응시켜 가스화반응과 동시에 합성천연가스(CO + 3H<sub>2</sub> → CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O)를 얻는 방법
- ③ 석탄을 촉매 하에서 증기와 반응시켜 합성천연가스(2C + 2H<sub>2</sub>O → CH<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub>)를 얻는 방법

대표적인 SNG 상용공정인 Haldor Topsoe사의 TREM Process에서는 분진이 제거된 합성가스를 수성가스 전환반응 (WGSR, Water Gas Shift Reaction)을 통하여 H<sub>2</sub>/CO의 비를 3.0(양론비)으로 조절하고, 산가스 제거공정에서 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>S를 제거한 후 SNG 공정에 공급된다[3].

한편, 메탄화반응은 피셔-트롭쉬 합성이나 메탄을 합성에 비해 발열량이 매우 크므로 반응열의 추출과 제어를 통해 반응기내의 온도를 유지하는 것이 촉매의 활성과 생성물의 선택도 및 수율에 영향을 미친다[4-6]. 이러한 SNG 합성에 사용되는 반응기 형태는 단열반응기와 등온반응기로 분류된다. 단열반응기는 운전이 용이하고, 고온·고압의 스팀을 생산할 수 있는 장점이 있으나 평형반응으로 인하여 고농도의 SNG를 얻기 위해서는 여러 개의 반응기들을 직렬로 구성해야하며, 등온반응기의 경우 하나의 반응기로도 고농도의 SNG를 생산할 수 있지만 고온·고압의 스팀은 생산할 수 없는 단점을 가지고 있다[3].

이와 같은 단열반응기로 구성된 SNG 공정들은 반응기들이 연속적으로 연결되어 있으며, 일부는 공정가스를 분기하는 방식으로 되어 있다. 또한, 탄소침적이나 소결과 같은 촉매의 비활성화를 방지하기 위해 ①메탄합성 반응기 후단에서 공정가스의 일부를 압축하여 재순환하거나 ②합성가스를 각 반응기를 분급하여 공정가스를 희석하거나 ③스팀을 추가로 공급하여 반응기 내에서 온도를 조절하고 있다. 특히, 스팀을 공급할 경우 Ni계 촉매의 산화가 일부 발생하지만, 촉매층의 온도를 낮게 유지시켜 탄소침적과 소결을 방지하고 수소 농도가 3.0(H<sub>2</sub>/CO의 비) 이하인 조건에서도 촉매의 비활성화를 억제하는 것으로 보고되었다[7-16].

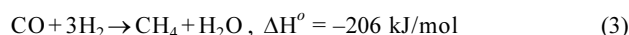
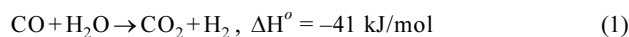
국내의 대표적인 SNG 공정개발 기관인 포항산업과학연구원(RIST)과 고등기술연구원(IAE)에서는 재순환공정이 없는 단열반응기들로 구성된 SNG 생산 공정을 제안하였는데, 공정모사와 함께 실험실 규모에서의 실험결과로부터 이의 공정 검증은 수행한바 있다. 이 SNG 공정에서는 H<sub>2</sub>/CO의 비(0.93)가 낮고 22%의 CO<sub>2</sub>가 포함된 합성가스를 스팀(H<sub>2</sub>O/CO=2.5)과 함께 공급하여 최종적으로 고농도의 SNG를 얻을 수 있다[17].

본 연구에서는 포항산업과학연구원과 고등기술연구원에서 제안한 3개의 단열반응기와 1개의 등온반응기로 구성된 20 Nm<sup>3</sup>/h급 SNG 파일럿 설비의 운전을 통해 공정을 검증하고자 하였다. 이때 수소 농도가 낮은 조건에서 촉매층의 온도 유지와 촉매의 비활성화

를 억제하기 위해 스팀을 합성가스와 함께 공급하였다. 파일럿 설비의 운전 결과로부터 각 반응기내의 온도분포와 CH<sub>4</sub> 선택도에 대한 고찰을 통해 국내 고유의 SNG 공정을 개발하고자 한다.

## 2. 이 론

일산화탄소와 이산화탄소의 수소화반응에 의한 주요 메탄화반응은 식 (1)~(3)과 같다.



식 (2)와 (3)은 메탄생성 반응이며, 높은 압력과 낮은 온도에서 높은 평형전환율을 나타낸다. 식 (1)은 수성가스 전환반응으로써 반응온도가 증가함에 따라 이산화탄소로의 전환율이 증가하게 된다. 이들 반응은 강한 발열을 동반하기 때문에 촉매의 활성을 유지하고, 이의 비활성화를 방지하기 위해 촉매층의 온도를 유지하는 것이 필요하다. 메탄화반응의 평형은 합성가스의 조성(H<sub>2</sub>/CO 비), 반응온도와 압력, 공간속도 등에 따라 다음의 식 (4)~(6)과 같이 CO 전환율, 메탄선택도 및 메탄 수율이 결정된다.

$$\text{CO}_{\text{conversion}} = \frac{(\text{CO}_2 + \text{CH}_4)_{\text{concentration after reaction}}}{\text{CO}_{\text{concentration}}} \times 100 \quad (4)$$

$$\text{CH}_4 \text{ sel.} = \text{mols CH}_4 \text{ produced} / \text{mols (CO} + \text{CO}_2 + \text{CH}_4) \text{ produced} \quad (5)$$

$$\text{CH}_4 \text{ productivity} = (Q_{\text{out},d} \times Y_{\text{CH}_4}) / M_{\text{cat}} \quad (6)$$

## 3. 실 험

본 연구에서 사용한 파일럿 규모의 SNG 공정은 Fig. 1에 나타내었다. 파일럿 공정은 포항산업과학연구원과 고등기술연구원에서 개발하여 Baik 등[17]이 출원한 특허를 기반으로 구축되었으며, 1차 SNG 합성블럭에서는 3개의 단열반응기(1~3차 반응기), 그리고 2차 SNG 합성블럭에서는 1개의 등온반응기(4차 반응기)로 구성되어 있다. 이때 1, 2차 반응기내의 온도는 700 °C까지 상승할 수 있어 반응기 내부에는 내화재로 시공되어 있다. 1차 SNG 합성블럭의 1차반응기에서는 H<sub>2</sub>/CO 비(0.93)가 낮고 약 22%의 CO<sub>2</sub>가 함유된 합성가스와 스팀이 반응하여 메탄화반응과 동시에 수성가스전환반응이 진행된다. 1차 SNG 합성블럭의 2차 반응기 후단에서는 공정가스내 일부의 수분을 제거하여 3차반응기에 공급함으로써 메탄으로의 전환율을 높일 수 있었다. 이후 공정가스는 상압의 CO<sub>2</sub> 분리 공정에서 대부분의 CO<sub>2</sub>를 제거하고 압축된 후 소량의 CO<sub>2</sub>를 추가하여 4차 등온반응기를 거쳐 고농도의 SNG를 생산하였다. 4차 등온반응기는 공기를 간접적으로 공급하여 촉매층 온도를 유지할 수 있도록 구성되었다. 압축된 공정가스는 CH<sub>4</sub>와 H<sub>2</sub>로 구성되어 있어 소량의 CO<sub>2</sub>를 공급하여 4차 등온반응기에서는 CO<sub>2</sub> 메탄화반응이 일어난다.

본 파일럿 SNG 공정에서 사용한 촉매는 포항산업과학연구원에서 개발한 촉매를 사용하였으며, 이 촉매는 40%의 니켈이 함유된 실린더형(5mmD×5mmH) 고활성 촉매이다. 충전된 촉매의 양은 1~4차 반응기 순으로 2.61, 2.4, 2.17, 1.4 kg이며, 촉매 상부와 하부에는 3 mm의 구형 알루미나볼을 각각 5 kg과 1 kg으로 충전하여 공정이

스의 편류를 방지하였다. 반응기 전·후단의 공정가스들은 On-line 분석기(MRU, A&D system 등)를 통하여 메탄농도뿐 아니라 가스 성분들을 실시간으로 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. Lab. 장치에서의 운전조건 확립

Fig. 1에서의 1차 단열반응기의 유입조건( $H_2/CO$  비)에 대한 실험은 Kang 등[3]이 사용한 Lab. 규모의 장치에서 수행하였다. 합성 가스의 조성은  $H_2/CO = 0.93$ 과 22%  $CO_2$ 가 포함되었으며, 스팀은 물을 HPLC 펌프로 공급하여 스팀 제너레이터를 통해 반응기에 공급하였다. 합성가스 내에는 4%의 Ar을 포함시켜 반응물과 생성물들을 정량화하기 위한 내부표준가스(internal standard gas)로 사용하였다. Table 1에는  $H_2O/CO$  비에 따른 전환율과 선택도를 나타내었는데, 대부분의 CO가  $CH_4$ 과  $CO_2$ 로 전환되었음을 확인할 수 있다. 짧은 시간 동안의 메탄화반응을 통해 촉매의 비활성화를 확인하기는 어려움이 있지만, 이전의 연구에서 본 연구자들은 ASPEN plus를 사용하여 공정모사(평형모델을 근거)를 수행한 결과  $H_2O/CO$  비가 2.5인 조건에서 촉매의 성능과 비활성화 억제에 가능한 조건임을 확인하였다[18].

한편, Fig. 1에서의 4차 반응기에 대한 운전조건은 Fig. 2(a)와 (b)에서와 같이 Kim 등[19]의 연구결과로부터 확인할 수 있다. Fig. 2(a)에는 “HSC chemistry” 프로그램을 사용하여 평형조건에서의 결과이며, Fig. 2(b)에는 동일한 조건에서의 실험결과를 보여주었다. Fig. 2(a)에서 310 °C 이후부터 평형반응과 실험결과와 유사한 경향을 보였으며, 변곡점 부근의 최적 온도범위는 310~316 °C임을 확인하였다.

#### 3-2. 파일럿 규모의 공정에서 SNG 생산

파일럿 규모 SNG 공정에서의 운전조건은 Table 2에 정리하였다. 1차 SNG 합성블럭에서의 1~3차 반응기들의 운전압력은 20기압, 유입온도는 280~300 °C 범위로 유지하였으며, 이후  $CO_2$  제거공정

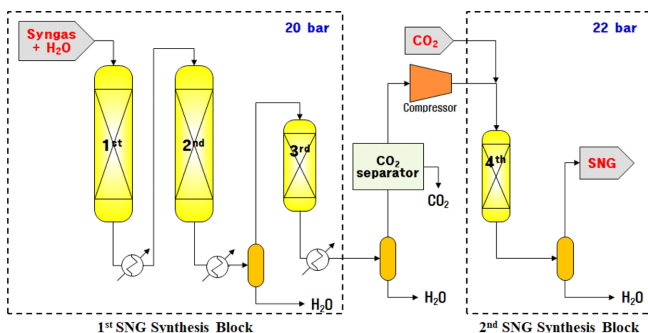
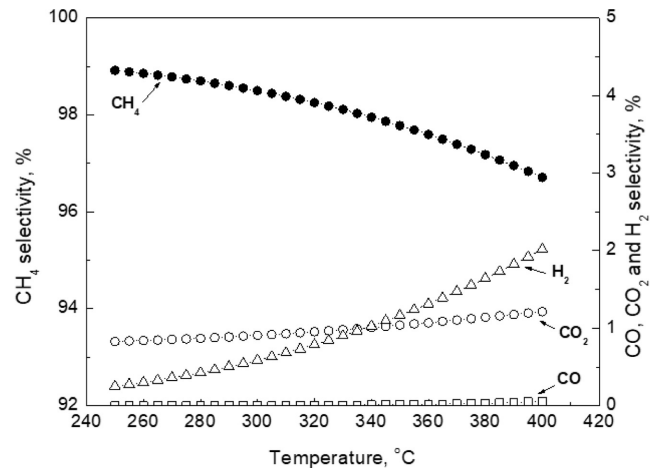


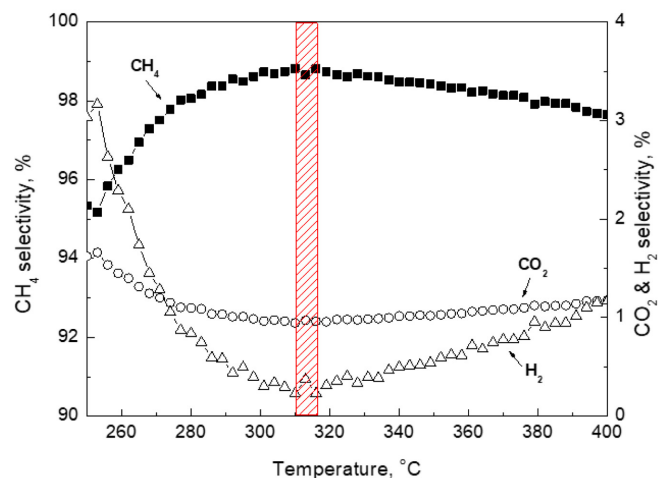
Fig. 1. Schematic diagram of the pilot scale SNG process.

Table 1. Conversion and selectivity with changing of  $H_2O/CO$  ratio at  $H_2/CO=0.93$  and  $CO_2$  22% [3]

Items	$H_2O/CO$ ratio			
	5	4	2.5	2
CO conversion (%)	100	100	100	100
$CH_4$ selectivity (%)	18.9	21.8	21.6	21.3
$CO_2$ selectivity (%)	55.8	56.5	56.5	56.8



(a) Equilibrium curve



(b) Experimental result

Fig. 2. Equilibrium curve by HSC chemistry tool and experimental result of methanation using process gas ( $Ar/CO_2/H_2/CH_4=4.0/2.7/8.1/85.2$ )[19].

Table 2. Normal operating conditions for pilot scale SNG process

Unit	Operating pressure, bar (input/output)	Operating temperature, °C (input/output)
1 <sup>st</sup> reactor	20 / 20	280~300 / < 650
2 <sup>nd</sup> reactor	20 / 20	280~300 / < 600
3 <sup>rd</sup> reactor	20 / 20	280~300 / < 500
$CO_2$ removal	9	Ambient
Compressor	9 / 25	Ambient
4 <sup>th</sup> reactor	21 / 21	280~300 / < 350

에서 상온의 9 bar에서  $CO_2$ 와 공정가스내 함유된 물 대부분을 제거하고, 압축기에서 공정가스의 압력을 25 bar까지 증가시켰다. 최종적으로 소량의  $CO_2$ 와 공정가스는 20기압, 280~300 °C 범위로 2차 SNG 합성블럭에서의 4차반응기에 공급하였다. 이때 반응물인 합성가스는  $H_2/CO=0.93$ , 22%  $CO_2$ 가 포함된 20  $Nm^3/h$ 와 스팀은  $H_2O/CO=2.5$ 의 조건으로 공급하였다.

1차 SNG 합성블럭에서의 1차 반응기에서는 메탄화반응과 동시에 수성가스전환반응이 진행되어 수소 농도가 양분비인  $H_2/CO \approx 3$ 으로 유지되어 반응기내의 온도제어와 촉매의 탄소침적(carbon deposition)을 방지시킨다. 이후 2, 3차 반응기에서는 미반응된 소량의 CO가 전환되며, 대부분  $CO_2$  메탄화반응이 진행된다. 이와 같은 SNG 공

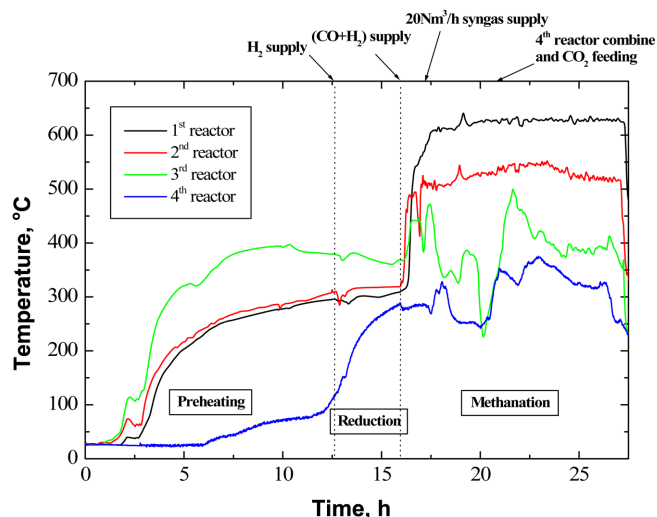


Fig. 3. Temperature profile of catalyst bed in 1<sup>st</sup>~4<sup>th</sup> SNG reactors at preheating, reduction and methanation.

정은 온도제어가 용이하고, 낮은 수소농도에서도 운전이 가능하며, 재순환공정이 없어 운전이 용이한 장점이 있다.

Fig. 3에는 파일럿 규모 SNG 공정에서 4개의 반응기들에 대한 온도변화를 나타내었다. 초기 12.5 h 동안에는 질소만 공급하여 내 화재로 시공된 1차 SNG 합성블럭에서의 1, 2차 반응기들의 예열과 3차 반응기내 촉매층의 온도를 상승시켰다. 이후 수소(10% 이내)를 공급하여 약 3 h 동안 촉매를 환원시켰으며, 16 h 시점에서 합성가스(CO+H<sub>2</sub>)와 스팀을 공급하면서 질소의 양을 줄였다. 이후 17 h 시점에 정상운전 조건인 합성가스 20 Nm<sup>3</sup>/h(H<sub>2</sub>/CO=0.93, 22% CO<sub>2</sub>)와 스팀(H<sub>2</sub>O/CO=2.5)에 도달하였다. 2차 SNG 합성블럭에서의 4차 반응기와의 연계는 21 h 시점(소량의 CO<sub>2</sub>를 공급하여 공정가스내 수소와 반응)에서 수행하였으며, 이때 CO<sub>2</sub> 제거공정과 압축기는 Table 2의 운전조건에 도달하였다.

Fig. 3에서 보는바와 같이 정상운전에 도달하였을 때 1차 SNG 합성블럭에서의 1차 반응기내 온도범위는 620~640 °C, 2차 반응기내 온도범위는 520~650 °C, 그리고 2차 SNG 합성블럭에서의 4차 반응기내 온도범위는 320~360 °C에서 운전되었다. 한편, 3차 반응기에서의 CO<sub>2</sub> 수소화반응을 촉진시키기 위해 1차 SNG 합성블럭에서의 2차 반응기 후단에서 공정가스내에 존재하는 물의 일부를 제거하였다. 하지만 1차 SNG 합성블럭에서의 3차 반응기내 온도범위는 연계시점(21 h)에서 500 °C까지 급격히 상승하였으며, 이후 380~400 °C의 온도범위에서 안정적으로 운전되었음을 확인할 수 있었다. 20 h 이전의 3차 반응기 온도변화는 2차 반응기 후단에서 공정가스내의 응축수를 너무 소량을 제거하여 온도가 급격하게 감소하였으며, 20 h 이후에서는 온도가 안정적으로 유지되었음을 볼 수 있다.

Fig. 4에는 파일럿 규모 SNG 공정에서 4개의 반응기들에 대한 압력변화를 나타내었다. 예열과 환원동안에는 5 bar 이내로 운전하였으며, 합성가스와 스팀을 공급하면서 메탄화반응과 동시에 압력을 20 bar까지 상승시켰다. 반면, 2차 SNG 합성블럭에서의 4차 반응기는 연계시점(21 h)부터 압력을 21 bar까지 상승시켜 운전하였다.

파일럿 규모 SNG 공정에서의 최종생성물의 조성에 대한 농도변화는 Fig. 5에 나타내었다. 이때 조성은 2.8% H<sub>2</sub>, 0.3% CO, 0.4% CO<sub>2</sub>, 96.5% CH<sub>4</sub> 등으로 확인되었다. CO 전환율, CH<sub>4</sub> 선택도 및

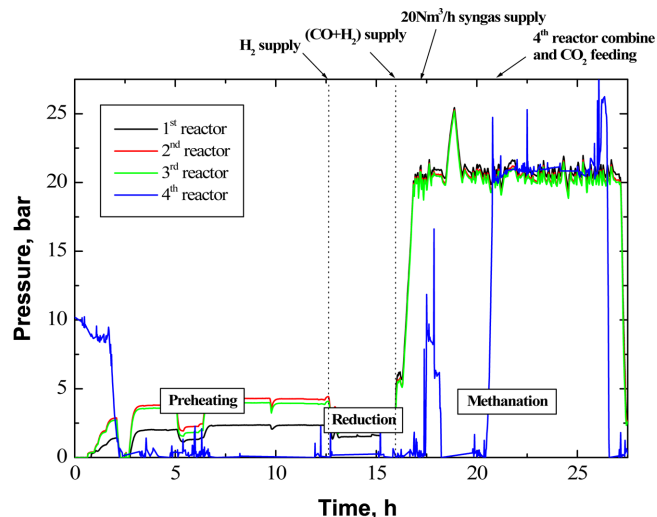


Fig. 4. Pressure profile of catalyst bed in 1<sup>st</sup>~4<sup>th</sup> SNG reactors at preheating, reduction and methanation.

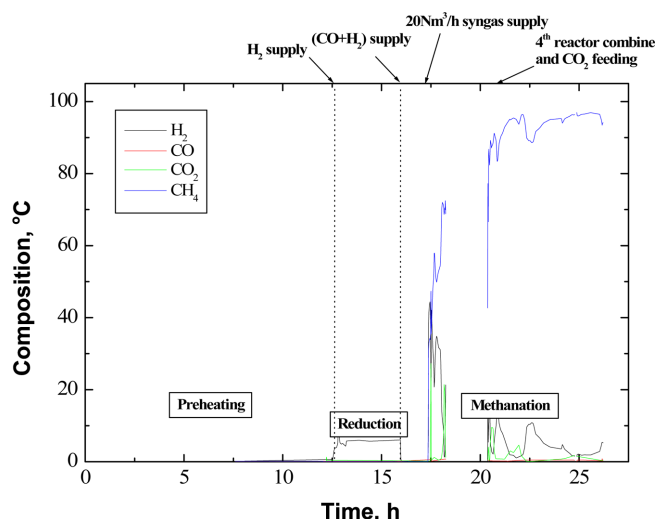


Fig. 5. The gas composition of the product in the pilot scale SNG process.

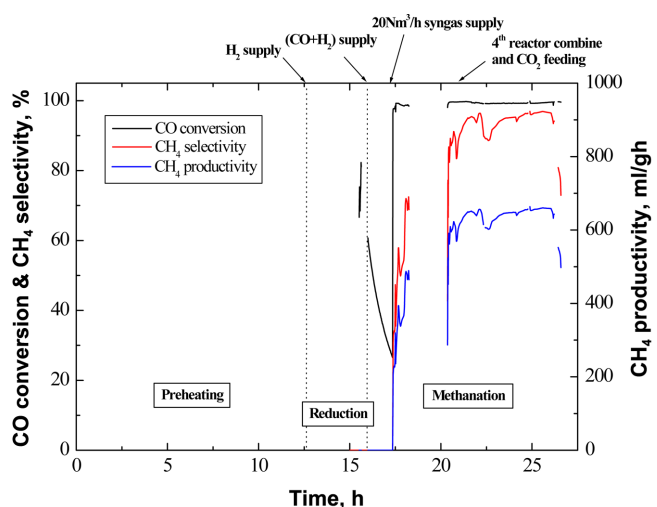


Fig. 6. CO conversion, CH<sub>4</sub> selectivity and productivity of SNG synthesis reaction.

생산성의 변화 등은 합성가스의 공급량과 조성 및 생성물의 조성을 반영하여 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 보는데와 같이 CO 전환율은 거의 100%에 도달되었으며, CH<sub>4</sub> 선택도는 96~96.9%, 그리고 CH<sub>4</sub> 생산성은 653~660 ml/g<sub>cat</sub>·h의 값을 얻었다.

이와 같이 1차 SNG 합성블럭의 3개 단열반응기와 2차 SNG 합성블럭의 1개 등온반응기들로 구성된 파일럿 규모 SNG 공정에서 수소농도가 낮은 합성가스를 활용하여 SNG내 96~96.9% 범위의 CH<sub>4</sub> 농도를 얻었으며, 포항산업과학연구원에서 제조한 촉매에 대해 CH<sub>4</sub>의 생산성은 653~660 ml/g<sub>cat</sub>·h의 값을 얻었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 낮은 수소농도의 합성가스로부터 SNG를 생산하기 위한 공정개발을 위한 일환으로 포항산업과학연구원과 고동기술연구원에서 제안한 파일럿 규모의 SNG 공정을 운전하였다. 운전 조건은 이전의 연구결과를 반영하였으며, 촉매는 포항산업과학연구원에서 제조한 고활성 니켈계를 사용하였다. 3개의 단열반응기와 1개의 등온반응기로 구성된 파일럿 규모의 SNG 공정의 운전에서, 정상운전을 위한 준비단계인 예열과 환원, 그리고 합성가스(CO+H<sub>2</sub>)를 공급하여 메탄화반응을 수행하면서 공정의 압력을 상승시키는 일련의 운전과정이 안정적으로 진행되었다. 이와 같은 SNG 공정의 운전을 통하여 최종생성물인 SNG의 조성은 2.8% H<sub>2</sub>, 0.3% CO, 0.4% CO<sub>2</sub>, 96.5% CH<sub>4</sub> 이었으며, 이때 CO 전환율, CH<sub>4</sub> 선택도 및 생산성은 각각 100%, 96.9%, 및 660 ml/g<sub>cat</sub>·h의 값을 얻었다. 최종적으로 이러한 운전 결과들(스팀을 공급하는 방식과 여러 반응기들의 조합 및 국내에서 생산된 촉매를 적용 등)은 국내 고유의 SNG 공정개발을 위한 중요한 자료로 사용될 수 있을 것으로 판단된다.

#### 감 사

본 연구는 산업통상자원부 에너지기술개발사업의 일환(20173010050110)으로 수행되었습니다.

#### References

1. Nagase, S., Takami, S., Hirayama, A. and Hirai, Y., "Development of a High Efficiency Substitute Natural Gas Production Process," *Catal. Today*, **45**(1), 393-397(1998).
2. Kopyscinski, J., Schildhauer, T. J. and Biollaz, S. M. A., "Production of Synthetic Natural Gas (SNG) from Coal and Dry Biomass A Technology Review from 1950 to 2009," *Fuel*, **89**(8), 1763-1783(2010).
3. Kang, S. H., Kim, J. H., Kim, H. S., Ryu, J. H., Yoo, Y. D. and Kim, K. J., "Catalytic Performance for the Production of Synthetic Natural Gas (SNG) on the Commercial Catalyst in Low Hydrogen Concentration; Influence of Steam and CO<sub>2</sub>," *Clean Technol.*, **20**(1), 57-63(2014).
4. Gassner, M. and Marechal, F., "Thermo-economic Process Model for Thermochemical Production of Synthetic Natural Gas (SNG) from Lignocellulosic Biomass," *Biomass and Bioenergy*, **33**(11), 1587-1604(2009).
5. Kang, S. H., Bae, J. W., Sai Prasad, P. S., Oh, J. H., Jun, K. W., Song, S. L. and Min, K. S., "Influence of Ga Addition on the Methanol Synthesis Activity of Cu/ZnO Catalyst in the Presence and Absence of Alumina," *J. Ind. Eng. Chem.*, **15**(5), 665-669(2009).
6. Kang, S. H., Woo, K. J., Bae, J. W., Jun, K. W. and Kang, Y., "Hydrogenation of CO on Supported Cobalt  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst in Fixed Bed and Slurry Bubble Column Reactors," *Korean J. Chem. Eng.*, **26**(6), 1533-1538(2009).
7. Haldor Topsoe, "From Coal to Substitute Natural gas Using TREMP," Technical report, Haldor Topsoe(2008).
8. Kim, J. H., Kang, S. H., Ryu, J. H., Lee, S. K., Kim, S. H., Kim, M. H., Lee, D. Y., Yoo, Y. D., Byun, C. D. and Lim, H. J., "Operating Characteristics of 1 Nm<sup>3</sup>/h Scale Synthetic Natural Gas(SNG) Synthetic Systems," *Korean Chem. Eng. Res.*, **49**(4), 491-497(2011).
9. Kim, S. H., Yoo, Y. D., Kang, S. H., Ryu, J. H., Kim, J. H., Kim, M. H., Koh, D. J., Lee, H. J., Kim, K. J. and Kim, H. T., "Operating Characteristics of a 0.25 MW Methanation Pilot Plant with Isothermal Reactor and Adiabatic Reactor," *Clean Technol.*, **19**(2), 156-164(2013).
10. Hoehlein, B., Menzer, R. and Range, J., "High Temperature Methanation in the Long-distance Nuclear Energy Transport System," *App. Catal.*, **1**(3), 125-139(1981).
11. Vitasari, C. R., Jurascik, M. and Ptasiński, K. J., "Exergy Analysis of Biomass-to-synthetic Natural Gas (SNG) Process via Indirect Gasification of Various Biomass Feedstock," *Energy*, **36**(6), 3825-3837(2011).
12. Rabou, P. L. M. and Bos, L., "High Efficiency Production of Substitute Natural Gas from Biomass," *App. Catal. B: Environmental*, **111-112**, 456-460(2012).
13. Meijden, C. M., Veringa, H. J. and Rabou, P. L. M., "The Production of Synthetic Natural Gas (SNG): A Comparison of three Wood Gasification Systems for Energy Balance and Overall Efficiency," *Biomass and Bioenergy*, **34**(3), 302-311(2010).
14. Mangena, S. J., Bunt, J. R., Waanders, F. B. M. and Baker, G., "The Production of Synthetic Natural Gas (SNG): Identification of Reaction Zones in a Commercial Sasol-Lurgi Fixed Bed Dry Bottom Gasifier Operating on North Dakota Lignite," *Fuel*, **90**(1), 167-173(2011).
15. Tian, D., Liu, Z., Li, D., Shi, H., Pan, W. and Cheng, Y., "Bimetallic Ni-Fe Total-methanation Catalyst for the Production of Substitute Natural Gas Under High Pressure," *Fuel*, **104**, 224-229(2013).
16. Bassano, C., Deiana, P., Pacetti, L. and Verdone, N., "Integration of SNG Plants with Carbon Capture and Storage Technologies," *Fuel*, **161**(1), 355-363(2015).
17. Baik, J. H., Yoo, Y. D., Kang, S. H., Koh, D. J., Kim, J. H., Kim, S. H. and Ryu, J. H., "Apparatus and Method for Producing Synthetic Natural Gas Using Synthesis Gas of low H<sub>2</sub>/CO Ratio," KR. Patent No. 1020120153905(2012).
18. Kim, J. H., Kang, S. H., Young D. Y., Baik, J. H. and Koh, D. J., "Methanation for SNG Production at Low H<sub>2</sub>/CO Ratio; H<sub>2</sub>O Effect," *Theories and Applications of Chemical Engineering*, **17**(2), 1688(2011).
19. Kim, J. H., Ryu, J. H., Kang, S. H., Yoo, Y. D., Kim, J. W., Go, D. J., Jung, M. and Lee, J. M., "Catalytic Performance for the Production of CH<sub>4</sub>-rich Synthetic Natural Gas (SNG) on the Commercial Catalyst; Influence of Operating Conditions," *Clean Technol.*, **24**(2), 99-104(2018).