



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2008년 2월

석사학위 논문

초단열 압축 점화 개질기를 이용한
수소 생산 연구

조선대학교 대학원

환경 공 학 과

임 문 섭

초단열 압축 점화 개질기를 이용한
수소 생산 연구

A study on Hydrogen Production using Superadiabatic
Compression Ignition Reformer

2008년 2월 24일

조선대학교 대학원

환경 공 학 과

임 문 섭

초단열 압축 점화 개질기를 이용한
수소 생산 연구

지도교수 전 영 남

이 논문을 환경공학 석사학위신청 논문으로 제출함

2007년 12월

조선대학교 대학원

환경공학과

입문섭

임문섭의 석사 학위 논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 홍 명 석 인

위 원 조선대학교 교수 이 인 화 언

위 원 조선대학교 교수 전 영 남 인

2007년 12월

조선대학교 대학원

목 차

<i>LIST OF TABLES</i>	
<i>LIST OF FIGURES</i>	iii
<i>ABSTRACT</i>	iv
제1장 서론	V
제2장 이론	4
제1절 개질방법	4
1. 수증기 개질	4
2. 이산화탄소 개질	5
3. 부분산화 개질	6
4. 오토써멀 개질	7
4. 플라즈마 개질	8
제3장 실험장치 및 방법	10
제1절 실험장치	10
1. 압축착화 개질기	12
2. 가스공급장치	13
3. 예열장치	14
4. 측정장치	15
제2절 실험방법	17
제4장 실험결과 및 고찰	20
제1절 메탄 개질 특성	20
1. 가연범위 (Operation region)	20
2. 산소/연료비 (O_2/CH_4 ratio)	22
3. 총유량변화 (Total gas flow rate)	26
4. 흡기 온도 (Intake temperature)	30

5. 산소부화 (Oxygen enrichment)	32
제2절 모사바이오가스 개질 특성	35
1. 조성비 변화 (CH_4/CO_2 ratio)	35
제5장 결론	38
참고문헌	39

LIST OF TABLES

Table 1. Specification of experimental engine	12
Table 2. Experimental conditions and reference	18

LIST OF FIGURES

Fig. 3-1. Experimental apparatus of compression ignition reforming.	10
Fig. 3-2. Photography of experimental apparatus of compression ignition reforming.	11
Fig. 3-3. Photography of fuel and air supply.	13
Fig. 3-4. Photography of heater and heater control box.	14
Fig. 3-5. Photograph of thermocouple monitoring system.	15
Fig. 3-6. Photograph of tachometer.	16
Fig. 3-7. Photograph of gas chromatography.	16
Fig. 3-8. Operating characteristics of the compression ignition reforming.	19
Fig. 4-1. Operating characteristic of engine reformer.	21
Fig. 4-2. Dependence of H ₂ and CO concentration from O ₂ /CH ₄ ratio for CH ₄ /air mixture.	23
Fig. 4-3. Dependence of O ₂ , CH ₄ , CO ₂ from O ₂ /CH ₄ ratio for CH ₄ /air mixture.	24
Fig. 4-4. Dependence of revolution and exhaust temperature from O ₂ /CH ₄ ratio for CH ₄ /air mixture.	25
Fig. 4-5. Dependence of H ₂ and CO concentration from total gas flow rate.	27
Fig. 4-6. Dependence of CH ₄ and O ₂ concentration from total gas flow rate.	28
Fig. 4-7. Dependence of revolution and exhaust temperature from total gas flow rate.	29
Fig. 4-8. Dependence of H ₂ and CO concentration form intake temperature.	31
Fig. 4-9. Dependence of H ₂ and CO concentration from oxygen enrichment.	33
Fig. 4-10. Dependence of N ₂ and exhaust temperature from oxygen enrichment. ..	34
Fig. 4-11. Dependence of H ₂ , CO and CH ₄ conversion from CO ₂ in mixture.	36
Fig. 4-12. Dependence of Exhaust temperature and revolution from CO ₂ in mixture.	37

ABSTRACT

A study on Hydrogen Production using Superadiabatic Compression Ignition Reformer

Mun Sup Lim

Advisor : Prof. Young Nam Chun, Ph.D.

Department of Environmental Engineering,

Graduate School of Chosun University

Recently, various technologies have been devised to convert methane, a main ingredient of natural gas and biogas, into hydrogen as part of efforts to develop new low pollution energies and reduce greenhouse gases.

This study, different from existing methods of reformation, suggests a new form of a partial oxidation compression ignition reformer, to which the concept of ultra-adiabatic combustion is applied. In addition, the study also conducts tests by variables about the oxygen/methane ratio, the total flow rate, the intake preheating temperature and the oxygen enrichment ratio, all of which affect the production of hydrogen, in order to understand the optimal feature of the reformer's movement.

Results showed that the concentration of hydrogen and carbon monoxide was 20.84% and 13.36%, respectively, under the optimal standard condition of oxygen/methane ratio (0.26), total flow rate (106.5 L/min) and intake preheating temperature (355°C). Under the same condition, the density of hydrogen became 20.31% when the oxygen enrichment ratio was 55.6%, while that of carbon monoxide became 20.85% when the oxygen enrichment ratio was 50.33%.

제1장 서론

인류의 대규모 화석연료 사용은 18세기 후반 산업혁명의 원동력이 된 석탄을 필두로 하여 20세기에는 중동원유의 발견을 통하여 석유 위주로 변화하였으며 최근에는 매장 자원의 고갈과 환경문제를 고려하여 천연가스의 적극적인 이용이 추진되고 있다. 하지만 천연가스를 포함하여 화석연료는 사용 후 재생이 불가능하고 연소 후 NO_x, SO_x, 분진 등과 같은 대기오염물질을 배출하여 지구의 환경을 오염시키고 있으며, 최종적으로 열을 발생시킴으로써 지구 온난화에 따른 기상이변을 야기하고 있다. 그러므로 앞으로 우리는 화석연료 사용에서 벗어나 무한하고 깨끗하며 안전한 대체에너지 개발해야 할 필요성이 있다. 이러한 맥락에서 차세대 이상적인 대체에너지로서 가장 주목을 받고 있는 것이 바로 수소에너지이다 [1-2].

현재까지 수소는 일산화탄소와 함께 암모니아 및 합성연료(메탄올, 알코올 등) 제조에 주로 이용되었다. 그러나 최근에는 수소를 연료로 하는 연료전지기술 등이 일부 적용분야에서 상용화단계에 이르면서 수소와 일산화탄소로 구성된 합성가스(synthesis gas)를 액상의 합성연료로 제조하는 중간물질로 활용하기 보다는 합성가스를 직접 에너지원으로 활용하려는 기술이 부각되고 있다.

수소는 화석연료와 같이 자연 상태에서 대량으로 얻어지는 1차 에너지가 아니기 때문에 수소는 C와 H로 구성된 화석연료 또는 H와 O로 구성된 물을 전기분해해서 얻는 방안이 있으며, 두 가지 방안 중 화석연료로부터 수소를 얻는 방법이 보다 경제적으로 평가되고 있다.

이러한 수소는 다음과 같은 장점을 가지고 있다.

첫째, 수소는 연료로 사용할 경우 연소 시 극소량의 NO_x 발생을 제외하고는 공해물질이 생성되지 않으며, 직접 연소에 의한 연료로서 또는 연료전지 등의 연료로서 간편하다.

둘째, 수소는 가스나 액체로서 쉽게 수송할 수 있으며 고압가스, 액체수소, Metal hydride(금속수소화물 또는 수소흡장합금)등의 다양한 형태로 저장이 용이하

다.

셋째, 수소는 궁극적으로는 무한정한 물을 원료로 하여 제조할 수 있으며 사용 후에는 다시 물로 재순환이 이루어진다.

넷째, 수소는 산업용의 기초 소재로부터 일반 연료, 수소자동차, 수소비행기, 연료전지 등 현재의 에너지 시스템에서 사용되는 거의 모든 분야에 이용될 수 있다.

연료 개질에 의한 수소 생산 방법으로 수증기 개질법(Steam reforming)[3], CO₂ 개질법(CO₂ reforming)[4], 플라즈마 개질법(Plasma reforming)[5], 그리고 부분산화 개질법(Partial oxidation reforming)[6] 등 여러 방법이 적용되고 있다. 일반적으로 수증기 개질법이 가스 처리량과 수소 생산수율 등의 장점으로 현재 가장 많이 사용되고 있다. 하지만 반응속도가 상대적으로 느려 반응기가 크고 강한 흡열반응으로 높은 온도와 압력이 요구되어진다. 또한 수소 전환율을 높이기 위해 촉매가 사용되는데 이는 바이오가스 내에 포함된 황이나 질소에 의해 오염되어 수명이 짧아지는 문제점을 가지고 있다.

최근의 개질반응은 습식에서 건식으로, 흡열반응에서 발열반응으로, 수초간의 반응시간에서 밀리 초 (milli seconds) 정도로 그리고 크고 복잡한 반응기에서 단순하고 작은 반응기로의 변화가 이루어지고 있다 [7]. 이러한 상황에 따라 수소 생산을 위해 발열반응인 부분 산화를 적용한 내연기관을 이용하여 개질에 대한 연구를 진행하였다. 특히 내연기관 중 압축비가 높은 압축착화방식의 내연기관을 이용하게 되면 연소실 내부가 고온 고압이 형성되어 연료의 가연범위 한계가 확장된다. 따라서 연료 농후한 상태에서도 내연기관이 운전되어 효율적인 동력 생산뿐만 아니라 합성가스의 생산율을 향상시킬 수 있는 장점이 있다 [8]. 그리고 내연기관 연소실의 온도를 높여서 노킹(knocking) 현상이나 미연소(misfire) 현상을 제어하고 안정적인 운전을 위하여 공기를 예열하였다. 예열한 공기를 주입하게 되면 공기 중에 반응에 관여하지 않는 질소량의 감소로 배기 폐열에 의한 열손실이 줄어든다. 따라서, 연료 소모량이 감소하며, 전열속도가 상승되어 미연성분 및 배기가스량을 줄일 수 있다 [9].

본 연구에서는 부분산화를 적용한 압축착화기관을 이용하여 바이오가스의 개질을 통해 수소를 생산하기 위한 기초 연구로 바이오가스의 주성분인 메탄의 개질 특성을 파악하였다. 또한 고농도 수소를 포함한 합성가스의 최대 생산 조건을 파악하기 위하여 개질에 영향을 미치는 산소/연료 비, 유량, 흡기 온도 변화에 따른 개질 특성을 연구하였다.

제2장 이론

제1절 개질 방법

1. 수증기 개질 (*steam reforming*)

촉매를 이용한 수증기 개질공정은 개질기 전 시스템의 핵심요소로서 황성분이 제거된 천연가스를 개질시킴으로써 고농도의 수소를 일차적으로 생산하게 되는 단위 반응공정으로서 부분산화 및 자열 개질공정에 비하여 메탄 1몰 당 수소생산 수율이 가장 높으므로 가장 경제적인 수소생산 방법이다.

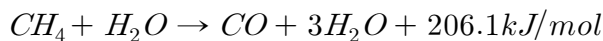
수증기 개질의 기본적인 목적은 물과 탄화수소분자에 포함된 수소를 최대한 추출해내는 것으로서, 이 때 진행되는 반응은 주반응인 개질반응과 부반응인 수성가스 전이반응 2가지이며, 반응식은 다음과 같다 [10-11].

i) steam reforming

(2-1)

ii) water-gas shift

(2-2)



이 공정은 1926년 처음 개발되어 수십 년 동안 지속적인 공정개선을 통하여 현재까지 사용되고 있는 방법이다. 이 공정에서 합성가스를 제조하는 단계의 비용이 전체 모든 가스전환 공정의 총비용 중 60~70%를 차지할 만큼 많은 비용을 소모하는 공정이며, 흡열반응으로서 많은 에너지를 소비하는 공정이다. 식 2-1 에서 보면 양론적으로 수증기/메탄 비가 1이지만 이 비로 반응하게 되면 carbon deposition에 의한 촉매 활성이 저하되기 때문에 활성저하를 막기 위해 최소한 수

~

증기/메탄 비를 1.7 이상이 되어야 하지만, 대개는 3.0 ~ 3.5 사이로 과량의 수증기를 사용해야하는 문제를 가지고 있다. 그리고 생성물인 CO : H₂의 몰비가 1 : 3 으로서 제조된 합성가스가 Fischer-Tropsch 공정과 메탄올 합성 공정 등에 이용되어지려면 CO : H₂의 비가 1 : 2 가 되어야 한다. 따라서 이후의 반응에 합성가스가 원료로서 이용되기 위해서는 반응 전에 몰비 재조정이 필요하다.

수증기 개질기에서 배출되는 CO의 농도를 낮추기 위한 반응공정으로서 수성가스 전이 반응이 필요하게 되는데, 이 반응은 1차로 생성된 일산화탄소가 수증기와 반응함으로써 이산화탄소로 전환됨과 동시에 수소농도를 증가시키게 되며, 온화한 발열반응으로서 평형상수가 온도증가에 따라 감소하게 되므로 높은 전환율을 얻기 위해서는 저온반응이 유리하며, 양론비 이상의 수증기를 공급할 경우 전환율이 상승하게 된다 [12-15].

2. 이산화탄소 개질 (*carbon dioxide reforming*)

이산화탄소 개질은 지구온난화의 주범인 이산화탄소를 다른 화합물로 전환하여 배출량을 줄임으로써 지구온난화를 완화시키고자 하는 목적으로 출발하였다. 단일 공정만으로 이산화탄소 개질 공정을 산업화한 예는 드물지만 합성가스 비를 조절하기 위한 방안으로써 수증기 개질, autothermal reforming 등과 혼합개질 형태로 빈번하게 사용되고 있으며, 반응식은 다음과 같다.

(2-3)

수증기 개질 공정과 마찬가지로 흡열반응으로서 에너지를 많이 소모하는 공정이고, carbon deposition 에 의한 촉매의 활성저하의 문제점을 안고 있다. 또한 생성물인 $CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2 + 247kJ/mol$ 의 몰비가 2 : 2 로써 합성가스를 원료로 하여 유용한 물질을 만들기 위해서는 몰비의 재조정이 불가피한 하며, 미반응물인 이산화탄소와 생성물인 일산화탄소를 분리하는 기술은 매우 어렵고, 비용이 많이 들어가는 단점이 있다

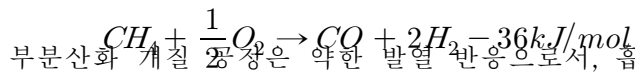
[16-17].

이산화탄소 개질 공정에 의해 얻어지는 낮은 수소 함량의 합성가스는 oxo-alcohols, 아세트산, dimethyl ether 제조에 적용이 가능한 것으로 알려져 있다.

3. 부분산화 개질 (*partial oxidation reforming*)

수소의 주된 제조방법 중의 하나는 화석연료를 부분산화 하는 것이다. 반응식은 다음과 같다.

(2-4)



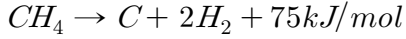
부분산화 개질은 약한 발열 반응으로서, 흡열 반응인 수증기 개질이나 이산화탄소 개질 외부로부터 열을 공급하기 위해 연소장치가 필요하지 않으므로 장치를 간단하고 소형화 할 수 있다. 에너지 효율면에서 우수하며, 환경친화적이라 할 수 있다. 생성물인 CO : H₂ 비는 1 : 2로써 이는 Fischer-Tropsch 공정, 메탄올, DME 등의 화학제품 생산에 적합한 비율이기 때문에 활용성이 높다.

촉매를 이용한 메탄의 부분산화는 단일반응기내에서 발열반응과 흡열반응의 조합으로 진행되기 때문에 촉매 층 내에서 극심한 온도편차가 생겨 촉매의 소결현상에 의한 비활성화를 야기시키고, 또한 폭발 가능성이 있기 때문에 항상 안정성을 고려해야 한다. 그리고 순산소를 사용할 경우 산소 제조비용이 들고, 필요한 산소를 공기로부터 얻을 경우 산소와 함께 질소가 공급되므로 수증기 개질과 달리 불필요한 질소의 엔탈피를 높이게 되므로 에너지의 이용측면에서 수증기 개질에 비해 불리하다.

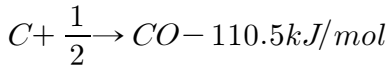
부분산화 개질 공정의 반응기구는 두 가지로 나뉘어져 있는데 아직 명확히 규정되어있지 못한 상황이다. 그 첫 번째 반응기구는 직접전환에 의해 합성가스가 생성된다는 주장으로, 메탄의 pyrolysis에 의해 탄소와 수소가 분해되고 이어 분해된

탄소가 산화되어 일산화탄소가 만들어져 합성가스 생성된다는 주장이다.

$$(2-5)$$



$$(2-6)$$



두 번째 반응기구는 두 단계로 전환된다는 주장으로 먼저 메탄과 산소에 의해 완전산화반응이 일어나서 이산화탄소와 물이 생성되며, 메탄과 생성된 물과 이산화탄소의 reforming 반응에 의해 합성가스가 생성된다는 주장이다. 따라서 합성가스 제조에 있어서 반응 기구의 규명은 중요한 과제라 할 수 있다.

지금까지 연구된 촉매들은 크게 3가지로 분류할 수 있다. 첫째는 Ni와 Co이고, 둘째는 귀금속 계열(Pd, Ir, Rh, Ru, Pt)이며, 셋째는 perovskite 계열(GdCoO₃, LaNiO₃)이다 [18]. 수증기 개질반응의 전형적인 촉매인 Ni/Al₂O₃의 부분산화 공정에서의 이용은 코크 형성에 의한 활성저하가 나타나고 코크 형성이 상대적 속도가 Ni > Pd > Rh, Ru, Pt, Ir으로 보고되었다. perovskite 촉매를 이용한 합성가스 제조 공정에서는 perovskite 구조가 분해되는 것으로 알려져 있다.

4. 오토써멀 개질 (autothermal reforming)

오토써멀 개질반응은 흡열반응인 수증기 개질 공정과 발열반응인 부분산화 개질 공정을 결합한 것으로, 반응식은 다음과 같다.

$$(2-7)$$

부분산화반응에서 발생된 반응열을 수증기 개질반응에 필요한 열원으로 활용하기 때문에 외부로부터의 열 공급이 최소화된다. 부분산화반응과 같이 공급물은 먼

$$x: O_2/CH_4 \text{ mole ratio}$$

저 큰 용기에서 O₂와 함께 1200 ~ 1250℃로 촉매 없이 연소된다. 개질기 안에서 원료와 수증기는 O₂와 함께 혼합되어 부분산화반응이 발생되고 흡열반응에 열을 공급한다. 오토써멀 개질반응에서도 수증기 개질반응과 부분산화반응과 마찬가지로 VIII-B 금속들이 촉매로 사용되는데 Rh > Pd > Ni > Pt > Co의 활성 순서를 나타낸다. Ni의 경우 Rh, Pd에 비해 활성은 떨어지지만 값이 싸기 때문에 가장 많이 사용되는 촉매이다 [19-20].

5. 플라즈마 개질 (*plasma reforming*)

원자나 분자가 에너지를 흡수하여 전자를 잃을 때 양으로 대전이 되는데 이러한 이온화 상태를 양이온(cation)이라고 한다. 그러므로 이러한 메커니즘에 의해 이온화 된 물질들은 하나의 전자와 양으로 대전된 이온이다. 이온은 하나 혹은 그 이상의 전자들을 잃고서는 이온화 반응을 증가시킨다. 양이온의 대전은 (+ne)의 값으로 표현되며 여기서 e는 대전된 전자(electron impact)에 의한 이온화와 광이온화(photoionization) 반응이며 양이온을 발생시키는 다른 과정들은 열이온화, 양이온의 충돌, 여기된 원자들의 충돌, 그리고 기타 화학반응 및 핵반응에서 발생하는 것들이다.

플라즈마 반응의 주요 관점은 ion-molecule, excited radical-molecule, excited radical-ion, ion-free radical, free radical-molecule, excited radical-free radical, radical-radical 등 다채로운 반응들이 동시에 일어난다는 점이다. 이러한 모든 것들이 반응 비율을 변화시킬 것이다. 왜냐하면 각각의 상호작용은 여러 가지 방법으로 플라즈마 조건이 변함에 따라 반응하기 때문이다. 이러한 상호작용 중 새로운 화학결합과 새로운 분자들을 만들어 내며 제 2의 ion, free radical 혹은 새로운 excited chemicals 등을 형성한다.

플라즈마 개질을 위한 플라즈마 방전은 높은 에너지를 가져 주입가스를 다양한 가치가 있는 합성가스로 강하게 전환 반응이 촉진될 수 있는 활성 화학종(전자, 이온, 원자, 라디칼, H, H*, H⁺, H₂*, H₃*, O, O⁺, O₂⁺, O₂⁻, OH, OH*, HO₂, C₂, CH,

CH₂, CH₃, CO*, CO₂* 등의 여기분자)을 생산한다. 따라서 다른 물질에 에너지를 쉽게 전달하는 특징을 가지게 되어 반응성이 낮은 화합물질도 쉽게 변화시킬 수 있는 특성이 있다. 플라즈마 방전은 전자 밀도와 온도에 의해 고온 플라즈마와 저온 플라즈마로 구분할 수 있다.

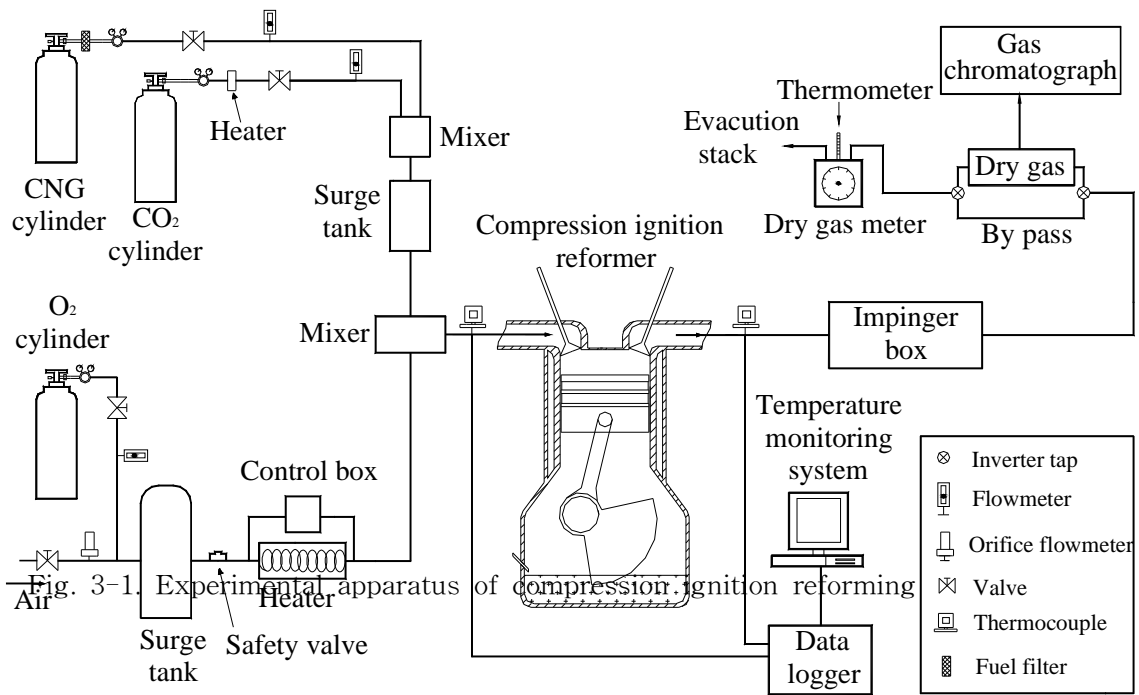
고온 플라즈마는 직류아크 방전에 의해 이온화된 기체인 열 플라즈마를 생성시킨다. 열 플라즈마 기체는 온도가 1,000 ~ 20,000°C로 초고온 고열이고, 분출속도가 100 ~ 2,000 m/s로 초고속 제트의 불꽃형태를 띤다. 또한 열역학적으로 평형플라즈마 상태로서 전자의 온도가 거의 기체 온도와 같은 높은 에너지 상태로 고 밀도 이온 상태를 유지함으로 다른 물질에 에너지를 쉽게 전달하는 특징을 가지고 있기 때문에 반응성이 낮은 화합물질도 쉽게 개질시킬 수 있는 특성이 있다. 또한 개질시에 열은 내부 반응열을 사용하며 넓은 범위의 유량과 가스성상에 대해 최적인 전 상태를 유지한다. 하지만 소비되는 에너지가 큼으로 경제성에 문제가 있다.

하지만 저온 플라즈마의 경우는 저압 또는 상압 상태에 있는 기체나 유기 증기들을 전기적으로 방전시키면서 손쉽게 얻을 수 있어 많은 분야에서 응용되고 있다. 또한 장치의 콤팩트화, 수초의 빠른 시동 및 응답시간, 고분자 탄화수소를 포함한 다양한 종류의 연료 및 바이오에너지 적용 가능, 넓은 범위의 유량과 가스성상에 대해 최적 운전상태 유지 등의 특징을 가지고 있다. 그리고 플라즈마 개질에 수증기 개질과 이산화탄소 개질을 적용하여 개질 시 발생 가능한 카본 블랙의 생성이 없는 고농도 수소를 얻을 수 있다. 또한 저온 플라즈마 개질 공정은 아직 연구단계 이기는 하지만 경제성이 입증된 결과들이 다수 보고 되고 있어서 현실적인 상용화 가능성을 보여주고 있다 [21-22].

제3장 실험장치 및 방법

제1절 실험장치

그림 3-1 은 실험장치의 개략도이고, 그림 3-2 는 꾸며져 있는 실험장치의 사진이다. 실험장치는 압축점화 개질기, 가스공급라인, 예열장치, 측정 및 분석 시스템으로 구성된다.



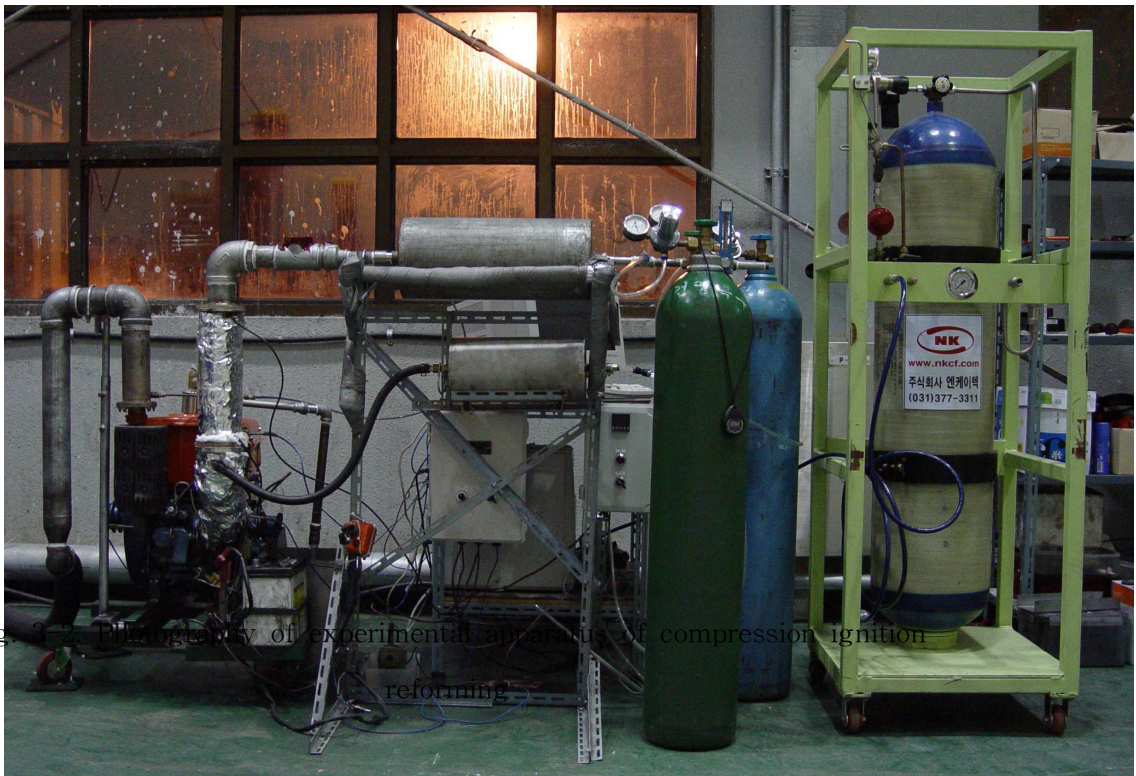


Fig. 2. Photography of experimental apparatus of compression ignition reforming

1. 압축점화 개질기

내연기관에서 화학양론 메탄-공기 혼합물의 화학적 반응에 의한 변환은 온도가 1,100K 이상인 조건에서만 가능하다. 메탄 혼합물은 자발화 온도가 높아 고압 엔진에 이용하기 적합한 가스연료이다. 내연기관에서 메탄의 폭발 변환에 대한 연구는 1937년부터 발전하기 시작했다. 연료 과농의 상태로 유지시킨 경우 불꽃 점화 (spark ignition) 엔진에서 가스 합성이 가능한데, 이 경우 낮은 압축비의 엔진 특성으로 인해 점화하기 위하여 매우 높은 점화에너지원이 필요한 문제점을 가지고 있다. 따라서 엔진을 이용한 개질시에는 압축점화(compression ignition) 방식의 엔진이 더 효과적이다. 실험에 사용된 내연기관은 단기통 디젤기관(Daedong, ND130DIE)을 사용하였으며, 주요 제원은 표 1 과 같다.

Table 1. Specification of experimental engine

Item		Specification
Model		Daedong, ND130DIE
Type		Horizontal water-cooled 4 cycle diesel engine
Cylinder number		1
Fuel injection		Direct injection
Bore(mm) & Stroke(mm)		95 × 95
Compression ratio		18
Displacement(cc)		673
Power (PS/rpm)	Max	13/2400
	Rated	10/2200

2. 가스공급라인

가스공급라인은 연료와 공기 공급라인으로 구성되어 있다. 그림 3-3(a)는 연료공급라인으로 시동 시 이용할 경유와 개질 실험 시 사용될 메탄, 그리고 모사바이오가스 실험 시 혼용될 이산화탄소로 이루어져 있다. 그림 3-3(b)는 공기 공급라인으로 자연 흡기 방식에 의한 공기와 산소부화 실험 시 사용될 산소 공급라인으로 이루어져 있다.

운전 안정화 후 연료를 메탄으로 전환하기 위해 경유 차단 밸브를 설치하였다. 개질의 주연료인 메탄은 22MPa(224.3kgf/cm²)의 고압으로 충전된 압축천연가스(CNG, Compressed Natural Gas) 실린더에서 공급되며 레귤레이터, 유량계(Dwyer, RMB-5, USA), 서지탱크(7.5L)를 거쳐 공급된다. 이산화탄소는 메탄과 혼합되어 서지탱크를 거쳐 공급된다. 서지탱크 입구부분에는 압축착화 개질기의 맥동에 의한 유량계의 흔들림을 막기 위해 다이어프램을 설치하였다.

공기 공급라인은 오리피스 유량계(KFE, OLA-N, Korea), 서지탱크(19L), 오리피스 직경이 10mm인 다이어프램, 안전밸브, 6kW 용량의 전기히터로 구성되어 있다. 산소공급은 산소실린더, 레귤레이터, 유량계로 구성되어 있다.

연료와 공기의 혼합을 위해 LPG차량의 혼합기(mixer)를 히터 다음에 설치하였다.



Fig. 3-3. Photography of fuel and air supply

(a) CNG & CO₂

(b) Air & O₂

3. 예열장치

내연기관과 같은 다양한 열기관을 이용하여 혼합물을 부분산화 시킬 경우 부분산화 반응에서 발생하는 열에너지는 연료개질(fuel reforming)의 주요 에너지원으로 작용된다. 그러나 메탄 전환 반응 시 열 발생량이 적은 경우 자체 에너지로는 개질이 어렵게 되므로, 안정적인 개질반응을 유지하기 위해 혼합물을 예열하거나 산소부화(oxygen enrichment)로 반응기내의 엔트로피를 증가시킨다.

히터 및 히터 조절장치는 메탄의 연소속도가 낮아서 발생하는 노킹이나 미연소 현상을 제어하기 위하여 연료와 공기가 섞이는 믹서기(mixer) 전에 히터를 설치하였다. 히터 조절 장치는 내연기관의 반복된 사이클에 의해서 변화되는 온도에 대응하여 신속한 온도 조절을 가능하게 하기 위하여 마그네틱방식의 온도 조절 장치를 설치하여 일정한 온도를 유지시켰다.



Fig. 3-4. Photography of heater and heater control box

3. 측정장치

측정장치는 온도측정, 엔진회전수측정, 가스분석장치로 구성된다.

그림 3-5 는 온도 측정 장치로 예열된 혼합가스 측정 및 배기가스 측정을 위해 각각 흡기 배기 밸브 가까이에 열전대(K-type, OD:6mm)를 설치하였고, 데이터 로거(FLUKE, Hydra Data Logger 2625A, USA)를 사용하여 온도를 모니터링 하였다. 그림 3-6 은 타코미터(HIOKI, 3404 TACHO HiTESTER, Japan)로 엔진회전수측정을 위해 엔진 폴리에 설치하였다. 그림 3-7은 배기가스 분석 시스템으로 배기밸브로부터 390mm 떨어진 배기라인에 샘플링 프로브를 삽입하여 진공펌프(Gast Manufacturing Inc., 15D1150-102-1021, USA)로 흡입하여 임핀저를 통과시켜 검댕(Soot)과 수분을 제거한 후, 가스크로마토그래프(SHIMADZU, 14B, Japan)를 사용하여 분석하였다.



Fig. 3-5. Photograph of thermocouple monitoring system.



Fig. 3-6. Photograph of tachometer.

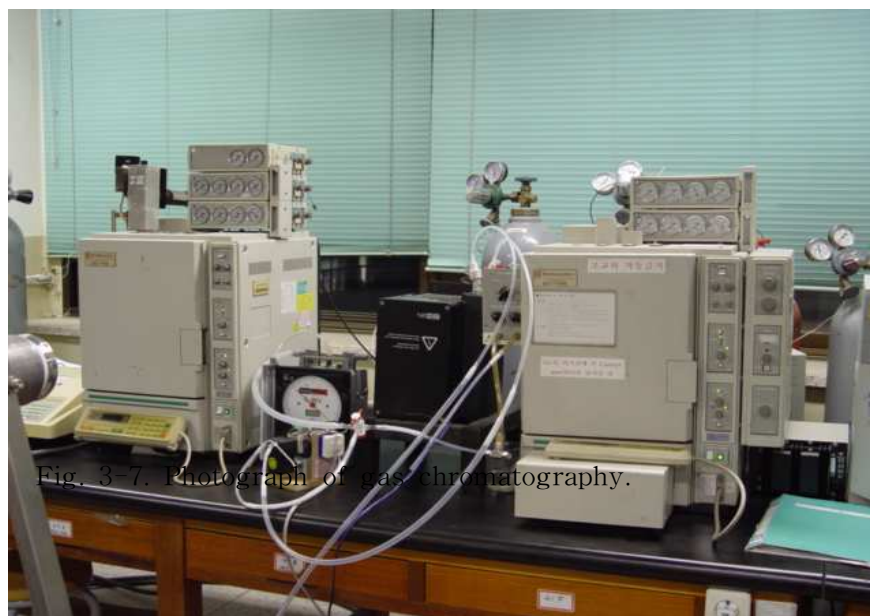


Fig. 3-7. Photograph of gas chromatography.

제2절 실험방법

실험은 재연성을 확보하기 위해 먼저 경유로 15분 동안 시운전을 한 후 엔진내부의 온도가 일정하게 안정화 된 후 경유를 차단하고 개질연료인 메탄과 공기를 주입하였다.

수소과농 합성가스(fuel-rich syngas) 생산수율에 영향을 미치는 인자들의 연계성을 최소화하기 위해 반복실험을 통해 최적의 조건을 구하여 기준조건으로 정하였다. 그리고 합성가스 생산에 영향을 미치는 산소/연료비, 총유량, 흡기온도, 산소부하율에 대한 변수별 실험을 수행하였다. 본 실험은 기본실험과 산소부화실험, 모사바이오가스 실험으로 진행하였고 기본실험은 기준조건에서의 변수 두 개를 고정시키고 다른 한 변수가 합성가스 생산에 미치는 영향에 대해 알아보았다.

산소부화실험은 기준조건인 산소부화율 21%에서 시작하여 순차적으로 산소의 양을 증가시켜가며 실험을 진행하였다. 산소의 양은 순산소 실린더에서 출구압력을 0.1MPa(1kgf/cm²)으로 감압하여 유량계로 유입시켰다. 하지만 본 실험에서는 기준조건인 산소/메탄비 0.26을 초기 조건으로 잡고 실험을 진행했으나 산소의 첨가로 인해 산소/메탄비와 연동되어 변화하였다. 앞에서도 언급했듯이 메탄은 높은 자발화 온도를 가지고 있고 메탄을 통해 엔진을 운전시키기 위해서는 높은 압축비와 흡기온도의 예열이 필요하다 [23]. 산소의 첨가는 메탄과 좀 더 빠른 반응을 도와 주어, 열효율이 증가하며 엔진의 출력이 향상되는 결과를 가져온다.

실험은 기준조건에서 운전되었던 엔진의 최저 온도조건에서부터 산소의 양을 추가시켜가며 진행하였다. 산소부화율은 다음 식 3-1에 의해 구하였다 [24].

$$(3-1)$$

여기서, (Oxygen Enrichment Concentration)는 산소부화농도, 는 유입 공기량, 는 추가된 산소량 그리고 은 유입 공기량과 추가 산소량의 합이다.

$$OEC(\%) = \frac{0.21A + O_{2add}}{Q_{total}} \times 100$$

OEC

A

O_{2add}

Q_{total}

메탄 전환율은 식 3-2 에 의해 구하였다.

$$[CH_4]_{conv.} (\%) = \frac{[CH_4]_{input} - [CH_4]_{output}}{[CH_4]_{input}} \times 100 \quad (3-2)$$

여기서, $[CH_4]_{conv.}$ 은 메탄전환율(%), $[CH_4]_{input}$ 은 메탄의 유입농도(%), $[CH_4]_{output}$ 은 메탄의 유출농도(%) 이다.

실험용 프르브에 의해 포집된 개질가스의 농도를 분석하기 위해 가스크로마토 그래프를 이용하였다. 분석은 TCD검출기를 이용하였으며, 수소는 Molecular Sieve 5A (80/100 mesh), 일산화탄소는 Molecular Sieve 13X (80/100 mesh), 이산화탄소와 탄화수소(CmHn)는 HayeSep R (100/120 mesh)을 사용하였다.

내연기관은 실린더 내 체적과 주입되는 가스의 체적비에 의해 연료 농후한 상태에 따라 작동이 되지 않는 한계가 있기 때문에 연료, 공기, 산소량을 조절하여 실험 엔진이 운전되는 유량 범위 내에서 실험을 진행하였다. 각 영향변수별 실험범위는 표 2 과 같다.

Table 2. Experimental conditions and reference

Conditions	Experiment range		Reference
	0.22	0.63	
O ₂ /CH ₄ ratio			0.26
Total gas flow rate (L/min)	59.0	171.4	106.5
Intake temperature (°C)	280	355 ~	330
Oxygen enriched (%)	21	60.53 ~	-
Carbon dioxide in mixture (%)	0	30 ~	-
		~	
		~	

그림 3-8 은 실험 중 온도변화를 나타낸 것으로, 예열된 흡기온도와 배기가스의 온도 변화 추이를 나타냈다. 그림에서 보듯이 흡기온도는 일정 온도로 유지하여 공급하였으며, 배기온도는 연소 상태를 간접적으로 알아보기 위한 것으로 메탄 주입 시부터는 부분산화가 되므로 배기온도가 경유의 정상 운전시 보단 전체적으로 온도가 낮음을 알 수 있다.

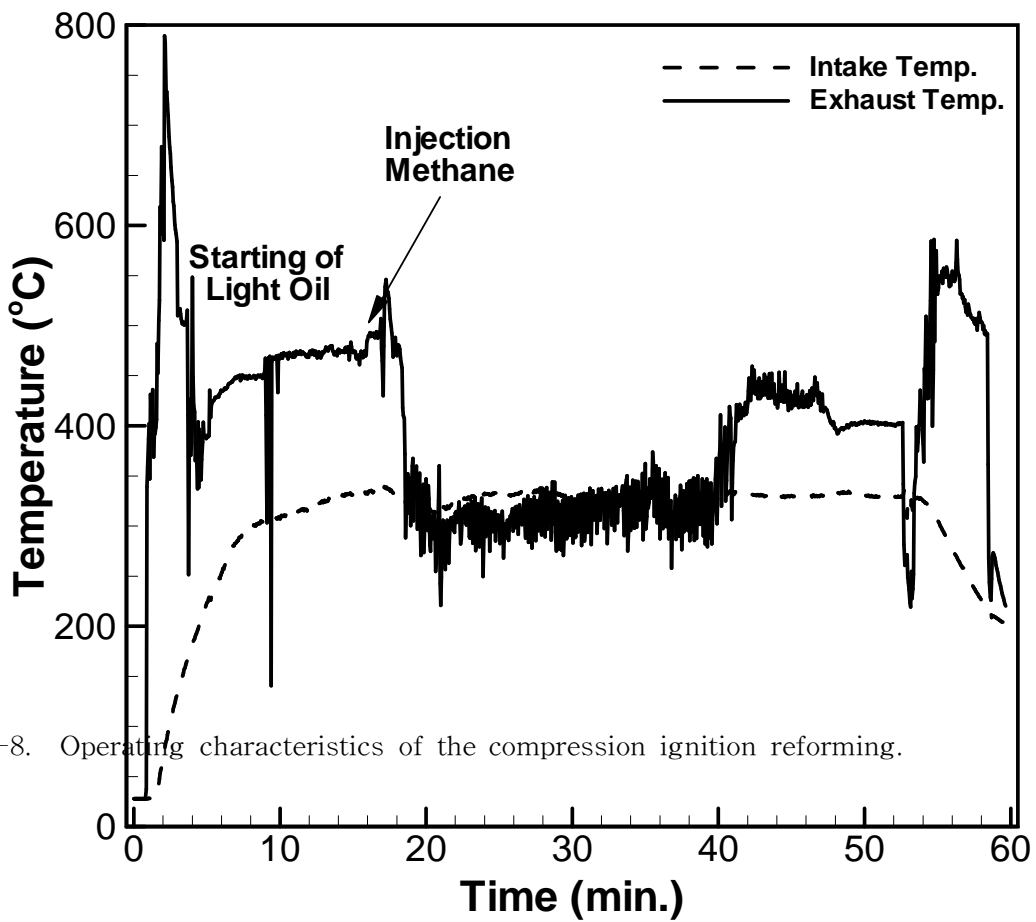


Fig. 3-8. Operating characteristics of the compression ignition reforming.

제4장 실험결과 및 고찰

제1절 메탄 개질 특성

1. 가연범위

본 연구는 연료과농의 상태에서 부분산화에 의한 수소 및 개질가스 생산을 목적으로 하기 때문에 여러 조건에서 예비실험을 하여 엔진의 기본 특성 및 가연한계를 파악하였다. 그림 4-1 은 연료 과농상태에서 엔진의 상태 및 가연한계를 나타낸 그래프이다.

실험적 한계부분(Experimental limit zone)은 히터의 용량 문제와 엔진이 내구성 등의 문제로 인해 실험이 진행되지 못한 지역이고, 미연소지역(Lean misfire region)은 엔진의 출력이 떨어져서 엔진이 운전되지 않았다. 흡기온도가 떨어짐에 따라 실린더 내에서는 화학반응을 위한 더 많은 에너지가 필요하게 된다. 이러한 이유로 인해 연료량이 좀 더 많은 과농한 상태에서는 엔진이 운전 되었다.

연료과농, 노킹범위(Fuel-rich, Knocking region)는 연료초과농 상태이다. 이 범위는 연료의 과농으로 인해 공기의 유입이 적어 엔진 구동이 어려웠던 지역이다. 또한 비정상 연소에 따른 이상음인 노킹이 발생하였다.

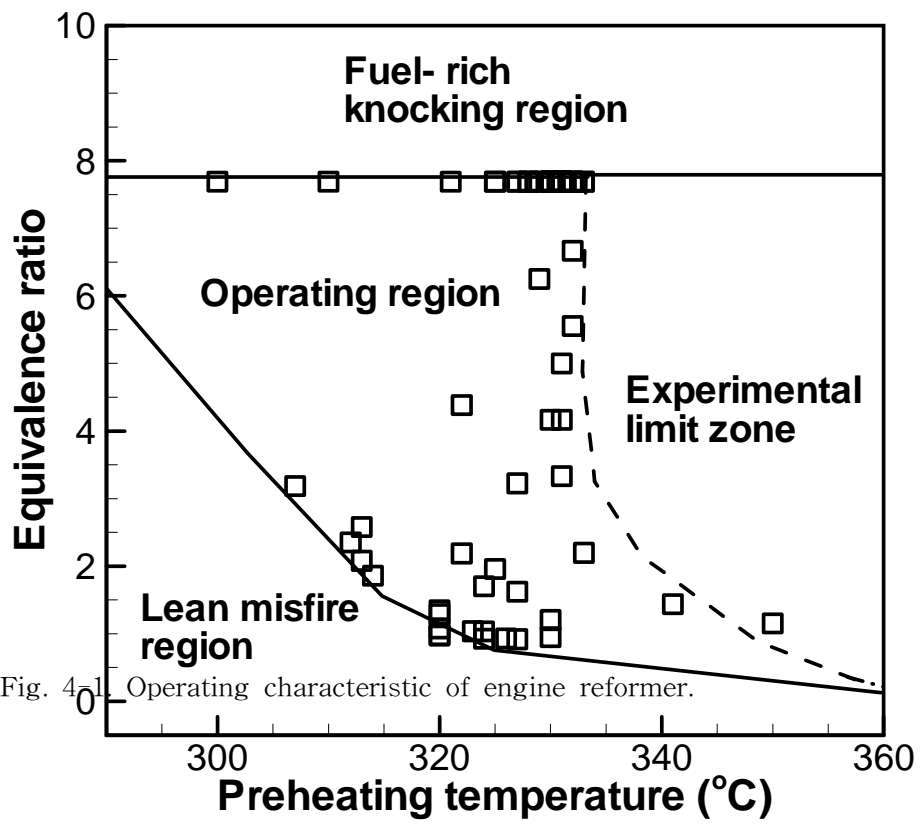


Fig. 4.1 Operating characteristic of engine reformer.

2. 산소/연료비

본 연구에서는 일부의 연료는 엔진을 구동시키고, 나머지 연료로는 부분산화를 이용하여 개질가스를 생산하기 때문에 산소/연료비가 중요하다.

Fig. 4-2 은 산소/연료비에 따른 수소, 일산화탄소의 농도를 나타낸 그래프이다. 산소/연료비가 0.22보다 낮은 범위에서는 노킹과 조기점화(Pre-ignition)이 발생하고, 미연소가 발생하고, 0.63보다 높은 범위에서는 미연소가 발생하였다[26]. 따라서 본 연구에서는 산소/연료비 범위를 0.22 ~ 0.63로 정하여 실험을 진행하였다.

Fig. 4-2 는 혼합기체의 전체유량을 106.5 L/min, 흡기예열온도를 330℃로 고정된 상태에서 산소/메탄비를 0.22 ~ 0.63으로 변화시켰을 때, 수소와 일산화탄소의 농도를 나타낸 것이다.

산소/메탄비가 증가함에 따라 수소의 농도가 감소하였으며, 산소/메탄비가 0.26 일 때 최대값 15.39%을 나타냈다. 일산화탄소의 농도 역시 수소 농도와 유사한 분포를 나타내었다.

산소/메탄비가 증가함에 따라 수소와 일산화탄소의 농도가 증가하는 것은 당량비가 감소하여 상대적으로 부분산화가 자체적으로 진행될 수 있는 산소가 충분히 공급되어 연소성이 향상되기 때문이다. 반면, 최대값 이후 산소/메탄비가 증가함에 감소되는 것은 공기가 과다하게 공급되어 배기폐열 손실로 부분산화 반응기 감소되고 아울러 과잉공기에 의해 희석되기 때문이다.

산소/메탄비가 증가한다는 것은 공기가 고정된 상태에서 연료가 감소하는 것을 의미한다. 본 연구에서는 산소/메탄비가 0.22보다 낮은 범위에서는 연료과농으로 인해 조기점화(Pre-ignition)와 이상연소인 노킹이 발생되어 정상운전이 어려운 상태이며, 0.63보다 높은 범위에서는 연료부족과 배기손실로 인해 미연소(misfire)가 발생하였다. 이는 그림 5-3 에 나타나듯이 산소/메탄비가 낮은 지역에서 미반응된 메탄량이 많은 것으로도 확인 할 수 있다. 그리고 그림 4-4 에서 엔진 회전수를 보면 산소/메탄비가 0.4 부근에서 1670으로 최대를 나타내지만 수소와 일산화탄소의 농도는 그 보다 낮은 0.26에서 최대값을 나타내고 있다. 이는 순간적이긴 하지만 메

탄의 부분산화 반응이 일어날 시간이 필요함을 의미한다.

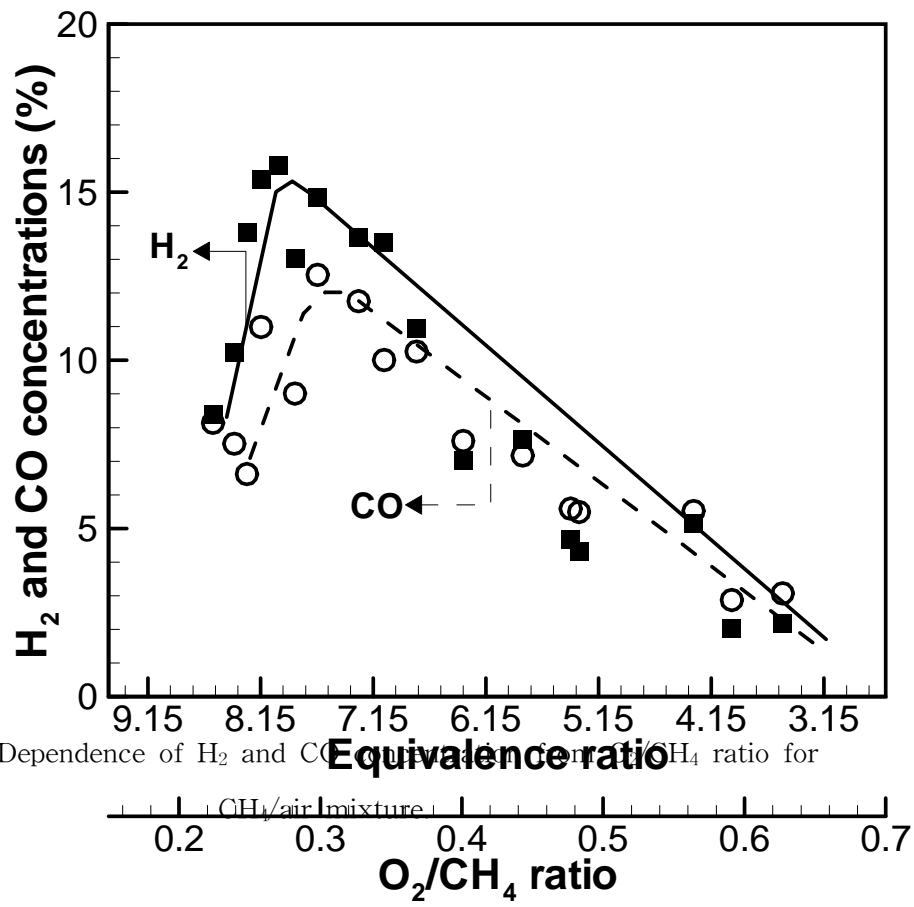


Fig. 4-2. Dependence of H₂ and CO concentrations on O₂/CH₄ ratio for

CH₄/air mixture

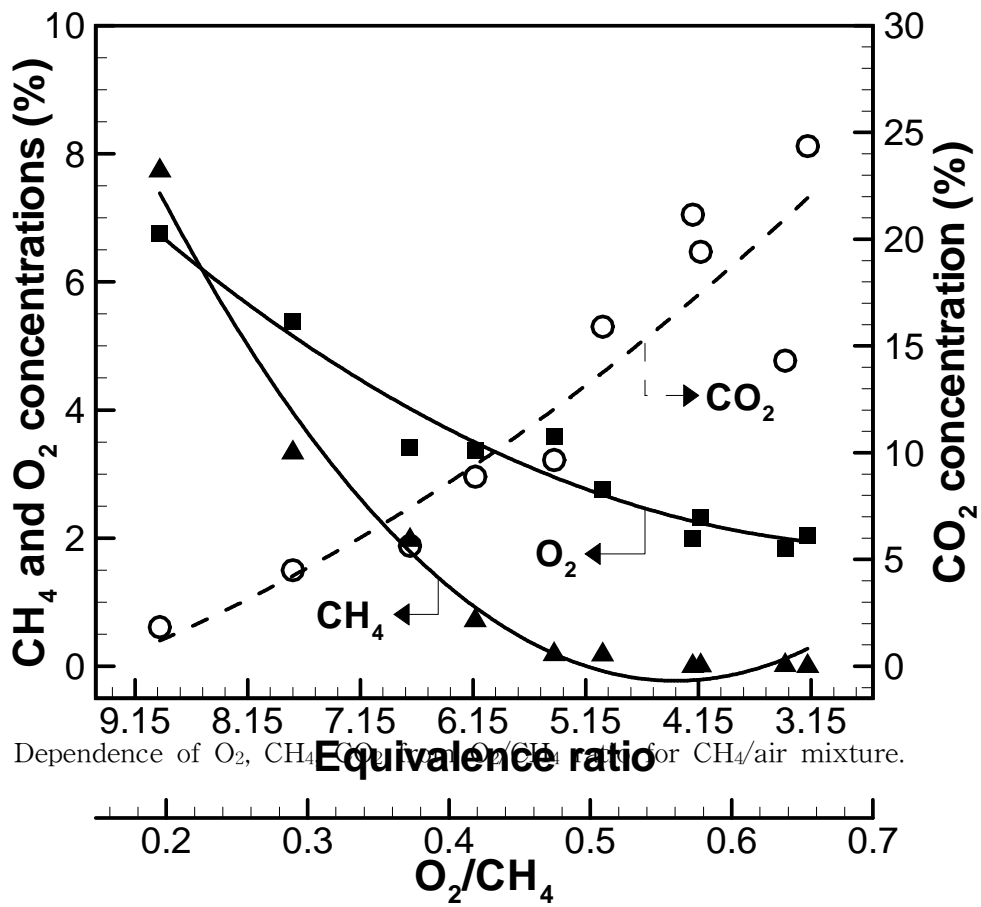


Fig. 4-3. Dependence of O₂, CH₄ and CO₂ concentrations on the equivalence ratio for CH₄/air mixture.

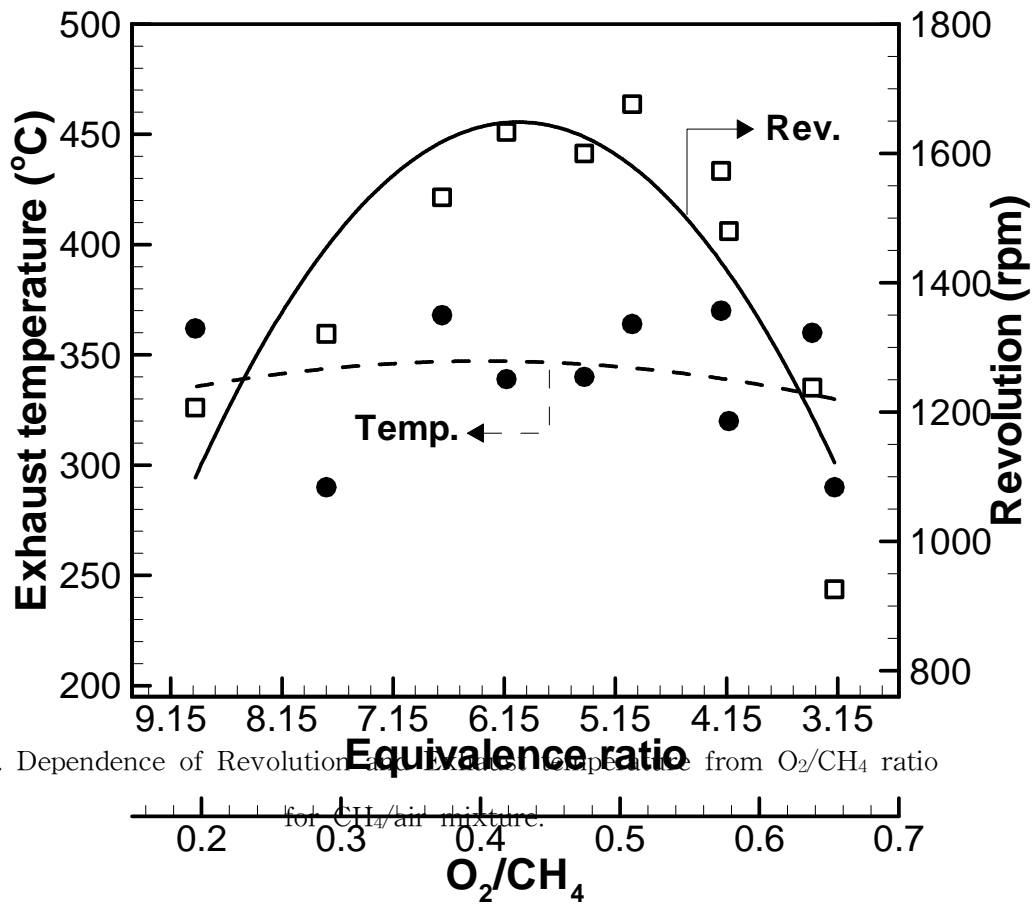


Fig. 4-4. Dependence of Revolution and Exhaust temperature from O₂/CH₄ ratio

for CH₄/air mixture.

3. 총유량변화

총유량변화 실험은 산소/연료비 실험에서 최고의 수소농도가 나왔던 산소/연료비 0.26을 기준으로 실험을 실시하였다. 예혼합된 공기와 연료는 330℃로 일정하게 예열되어 엔진으로 유입시켰다.

그림 4-5 는 개질가스 중 수소와 일산화탄소의 농도를 나타낸 것이다.

총 유량이 106.5 L/min 와 117.3 L/min에서 수소와 일산화탄소의 농도가 각각 18.76%와 14.39%로 최고농도가 나왔다. 총 유량이 증가함에 따라 개질연료인 메탄의 주입량과 함께 산소의 양이 증가하여 합성가스 중 수소와 일산화탄소의 양이 증가하였다. 그러나 수소와 일산화탄소의 최대농도 유량이 다소 차이는 있지만, 최대값 이후 두 농도가 감소하였다. 이것은 전체 혼합기의 양이 증가함에 따라 흡입행정 중 실린더 내부에 냉각효과(quenching effect)를 일으켜 전체적으로 낮은 연소온도가 형성되기 때문에 합성가스 생성 농도가 감소하게 된다.

그림 4-6 은 개질가스에 포함된 메탄과 산소의 농도를 분석한 결과이다. 전체 가스양이 증가하면 메탄의 양과 산소의 양도 같이 증가한다. 이는 총 유량이 증가함에 따라 실린더 내 연소성이 낮아지면서 엔진 내부에서 메탄과 산소의 반응성이 낮아져 미 반응된 상태로 배기가스로 빠져나오기 때문이다. 특히, 총 유량이 다량 증가된 경우는 그림 4-5 에서 언급되었듯이 합성가스 전환이 잘 되지 않아 메탄의 경우 전환되지 못하고 그대로 배출되는 것을 알 수 있다 [26].

그림 4-7 은 총유량의 변화에 따른 배기가스의 온도와 엔진 회전수의 관계를 나타내었다. 총 유량이 증가함에 따라 온도와 회전수가 증가하여 최대값을 가진 후 다시 감소하였다. 이는 그림 4-5의 합성가스 생산량과 같은 성향을 보이며 이미 언급된 바와 같이 유량이 증가함에 따라 연소성 증가로 연소실 내의 연소온도가 증가되어 엔진출력 증가로 인해 회전수가 높아진다. 반면, 최대값을 가진 이후 다시 감소하는 것은 다량의 혼합기체 공급으로 인해 냉각효과가 발생되어 연소성 감소로 인해 온도와 회전수가 감소하게 된다. 본 실험에서는 메탄의 반응이 가장 활발히 일어나 수소수율(hydrogen yield)이 높았던 유량 근처에서 엔진의 회전수가 가

장 높게 나왔다. 위의 결과에서 알 수 있듯이 배기가스온도와 엔진의 회전수는 상당히 밀접한 관련성을 가지고 있다. 이것은 엔진의 회전수 측정만으로도 엔진의 연소상태를 파악할 수 있다는 것을 알 수 있다.

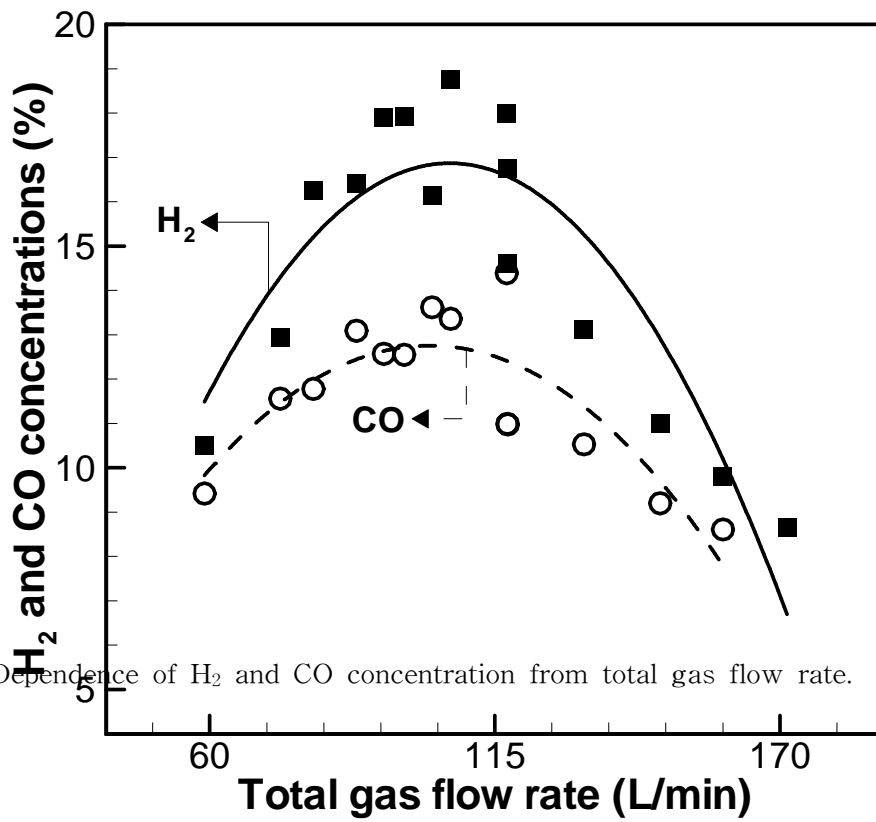


Fig. 4-5. Dependence of H₂ and CO concentration from total gas flow rate.

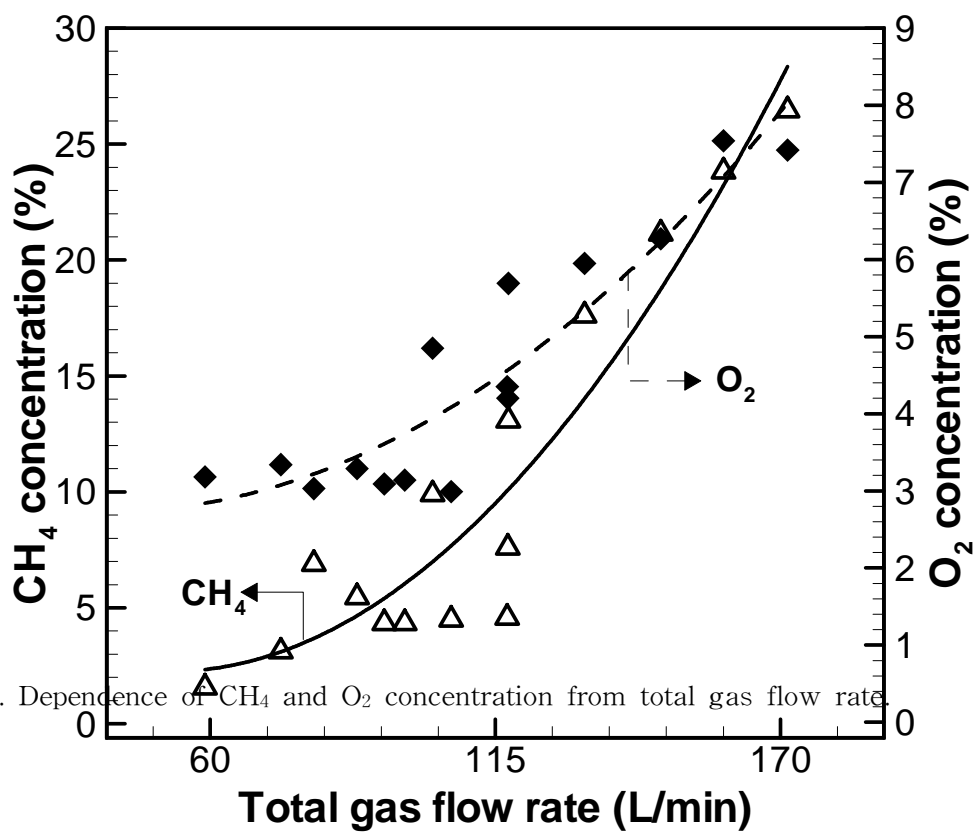


Fig. 4-6. Dependence of CH₄ and O₂ concentration from total gas flow rate

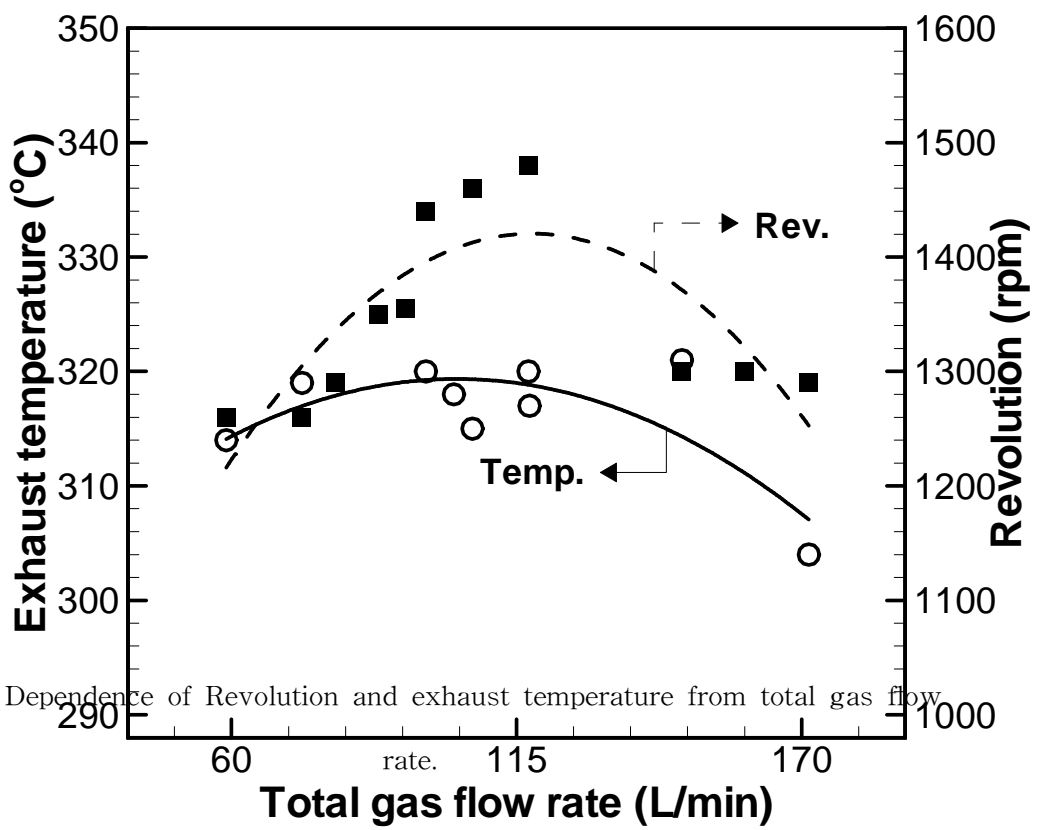


Fig. 4-7. Dependence of Revolution and exhaust temperature from total gas flow

4. 흡기온도

그림 4-8 은 흡기온도에 따른 수소, 일산화탄소 및 산소농도를 나타낸 그래프다. 흡기온도는 수소와 일산화탄소의 농도에 많은 영향을 미친다. 이론적인 계산에 의해 부분산화가 일어나기 위해선 800℃ 이상의 온도가 필요하다[27].

흡기온도 실험 조건은 수소가 가장 많이 생산되었던 산소/연료비 0.26, 전체 가스량 106.5 L/min로 고정하였다. 흡기온도는 280 ~ 355℃까지를 범위로 잡았다. 280℃ 이하에서는 낮은 출력으로 인해 엔진이 작동 되지 않았다.

흡기온도가 상승함에 따라 개질가스 중 수소 및 일산화탄소의 농도는 증가하였다. 355℃에서 수소의 농도가 20.84%로 최대값을 나타냈다. 흡기온도를 높여줌으로써 발열반응에 필요한 화학에너지를 높여주어 좀 더 많은 양의 메탄이 반응하여 수소의 양이 증가하게 된다. 산소농도 그래프는 반응에 소요된 산소의 양과 관련이 있다. 온도가 상승하면 상승할수록 메탄이 산소와 반응하여 개질가스 생산이 증가하게 된다. 히터용량 한계로 인해 더 높은 온도에서는 실험을 실시하지 못했지만 흡기온도의 지나친 상승은 기체 밀도를 떨어뜨려 실린더 내로 흡입 될 수 있는 체적의 한계 때문에 일정 온도까지는 수소의 농도가 지속적으로 증가하다 평형상태를 유지 할 것으로 예상된다.

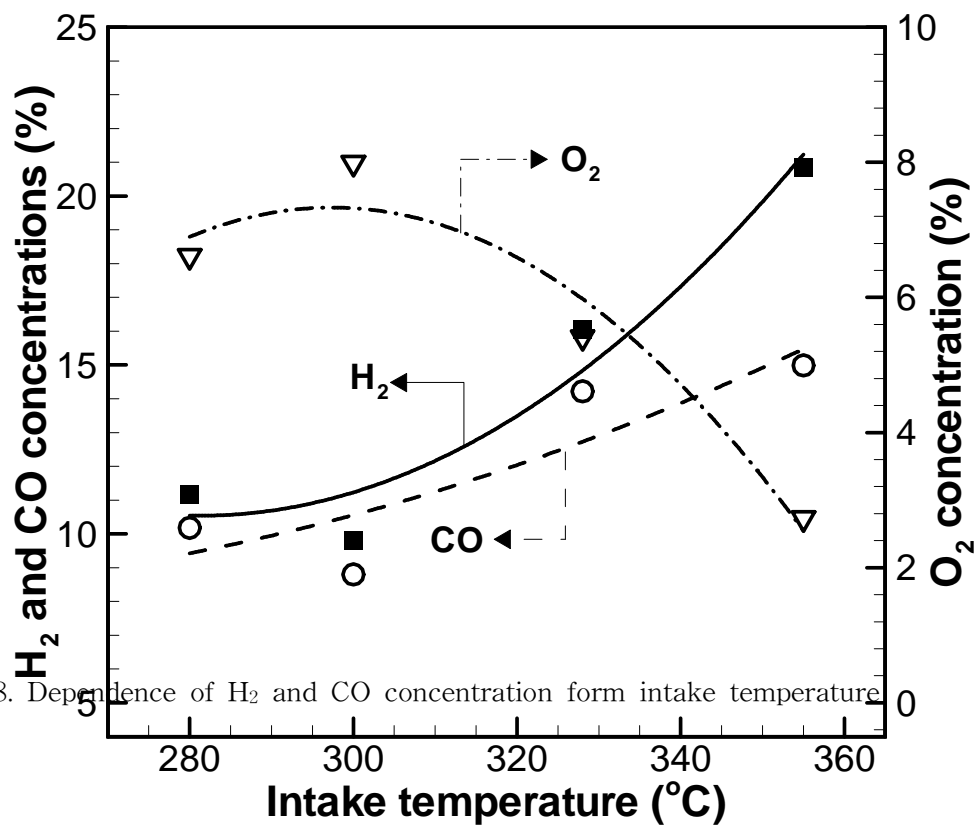


Fig. 4-8. Dependence of H₂ and CO concentration form intake temperature

5. 산소부화실험

개질기에서의 산소의 첨가로 인한 합성가스의 수율(yield)을 알아보기 위해, 기준조건인 산소/메탄비 0.26, 혼합기체의 전체유량을 106.5 L/min, 흡기온도를 330℃로 고정한 상태에서 산소 농도를 21%에서 60.53%까지 증가하면서 실험을 진행하였다.

산소부화 시 배기가스 변동(exhaust gas fluctuation)이 상대적으로 심해 다소 그림 4-9 와 같이 합성가스의 농도가 변동이 있으나 전반적으로 산소부화율이 증가됨에 따라 수소와 일산화탄소의 농도가 증가되며, 가장 많이 나온 농도는 각각 20.31%와 20.85%이다. 산소부화율이 증가함에 따라 합성가스의 농도가 증가하는 것은 공기 중 질소량이 감소됨에 따라 배기손실이 감소되어 온도가 증가되어 연소성이 증가되기 때문이다. 이는 그림 4-10 에서 보면 알 수 있듯이 산소 부화율이 증가 할 수록 질소의 양은 감소되고, 연소상태의 간접 지표가 되는 배기온도의 증가로 확인할 수 있다.

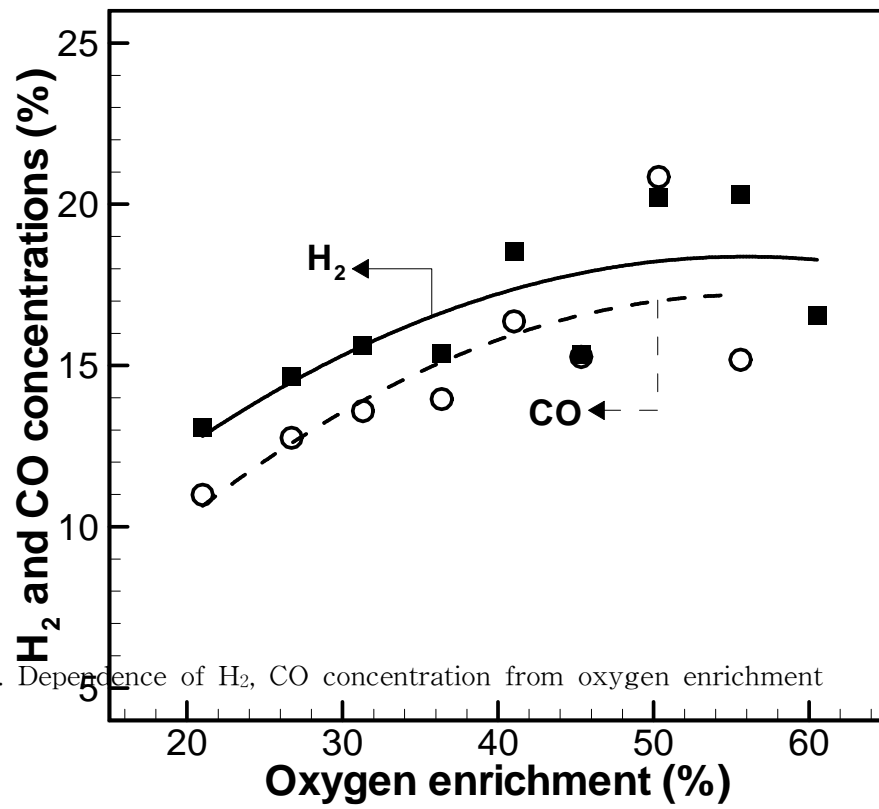


Fig. 4-9. Dependence of H₂, CO concentration from oxygen enrichment

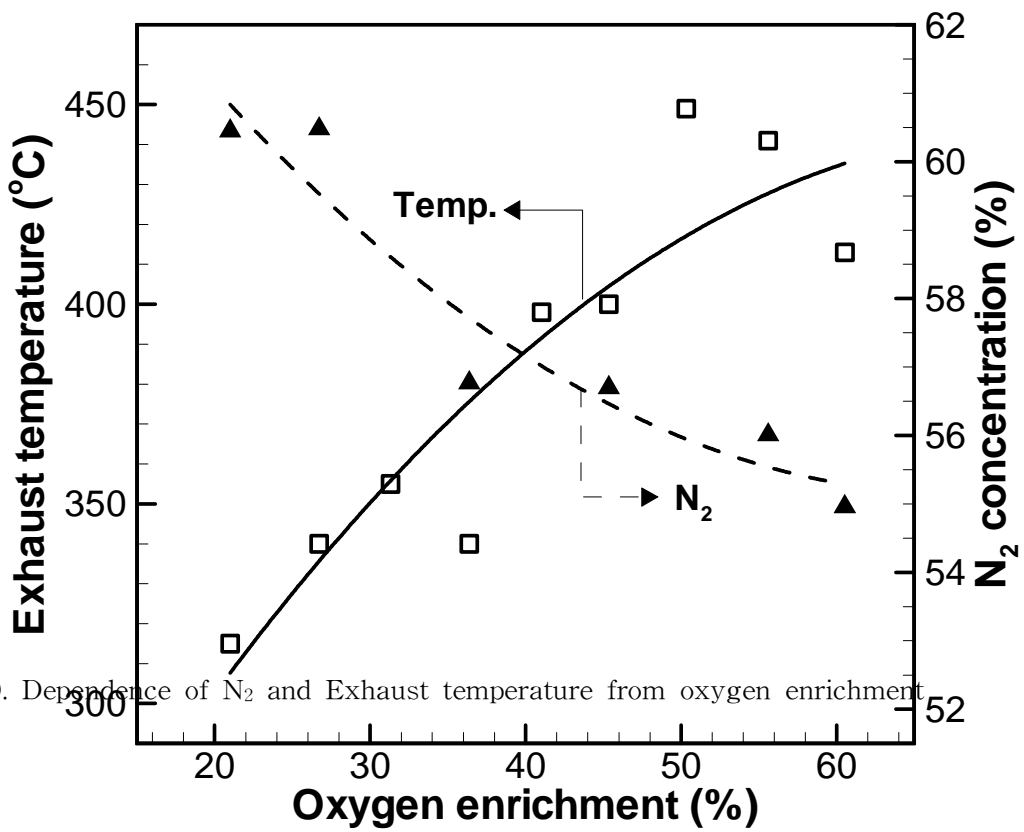


Fig. 4-10. Dependence of N₂ and Exhaust temperature from oxygen enrichment

제2절 모사바이오가스 개질 특성

1. 조성비 변화

그림 4-11 는 모사바이오가스 중 이산화탄소의 농도를 기준으로 수소, 일산화탄소 그리고 메탄의 전환율을 나타낸 그래프이다.

앞에서도 언급했듯이 이산화탄소의 낮은 연소 엔탈피로 인해 엔진을 운전하는데 상당한 어려움이 있어 본 실험은 경유와 함께 모사바이오가스를 실린더로 주입시켜 연소하는 혼소(Dual-fuel)방식을 사용하였다.

연료량은 52.4 L/min으로 그리고 공기량은 65 L/min으로 각각 고정시켰다.

고정된 연료량에 메탄과 이산화탄소의 비율을 조절해가며 실험을 진행하였다. 본 연구에서는 연료의 개질 효과를 볼 수 있는 산소와 이산화탄소의 농도가 상당히 낮은 것을 알 수 있다. 배출가스 중 수소농도는 이산화탄소의 양이 증가 할수록 감소하는 것을 알 수 있다. 혼합연료중 이산화탄소의 비율이 2 30%까지 증가할 때 수소는 6.53 3.22%로 감소하였다. 하지만 일산화탄소의 농도는 11.09 13%로 증가하였다. 메탄의 양은 감소하였지만 주입된 이산화탄소의 증가로 인해 식 4-1과 같이 반응기내에서 이산화탄소의 개질에 의한 일산화탄소가 생성되었기 때문이다.

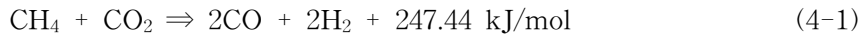


그림 4-12 은 혼합가스 중 이산화탄소의 농도에 따른 배기가스 온도와 rpm을 나타낸 그래프이다. 경유의 영향으로 인해 바이오가스의 영향이 적음을 알 수 있다. 이산화탄소의 증가는 메탄과 경유의 발열반응으로 발생한 열을 배기 폐열시키는 효과가 있다. 또한 흡열반응인 이산화탄소 개질 때문에 배기가스의 온도가 하락했을 것이라 생각된다. 이산화탄소의 증가는 낮은 연소 엔탈피로 인한 연소성의 저하로 인해 엔진의 출력이 떨어지는 현상이 발견되었다. 하지만 경유의 주입으로 인

한 혼소의 영향으로 전체적인 변화폭이 적었다.

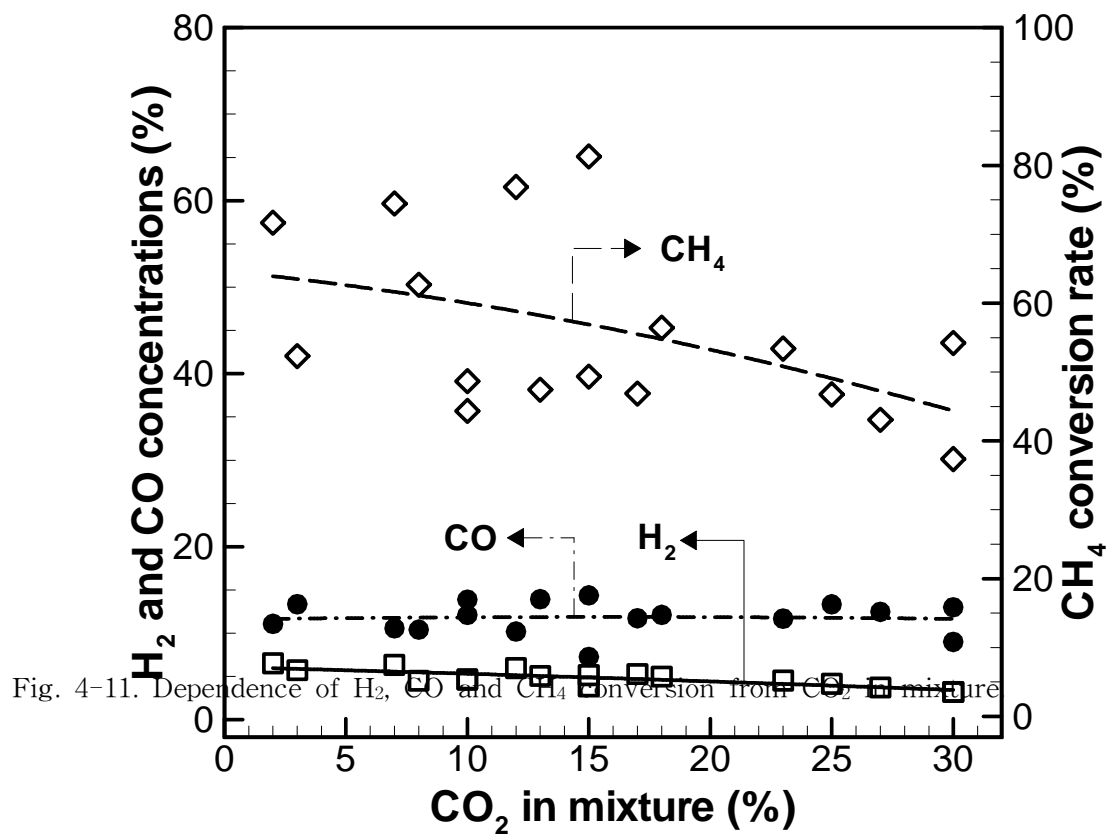


Fig. 4-11. Dependence of H₂, CO and CH₄ conversion from CO₂ mixture

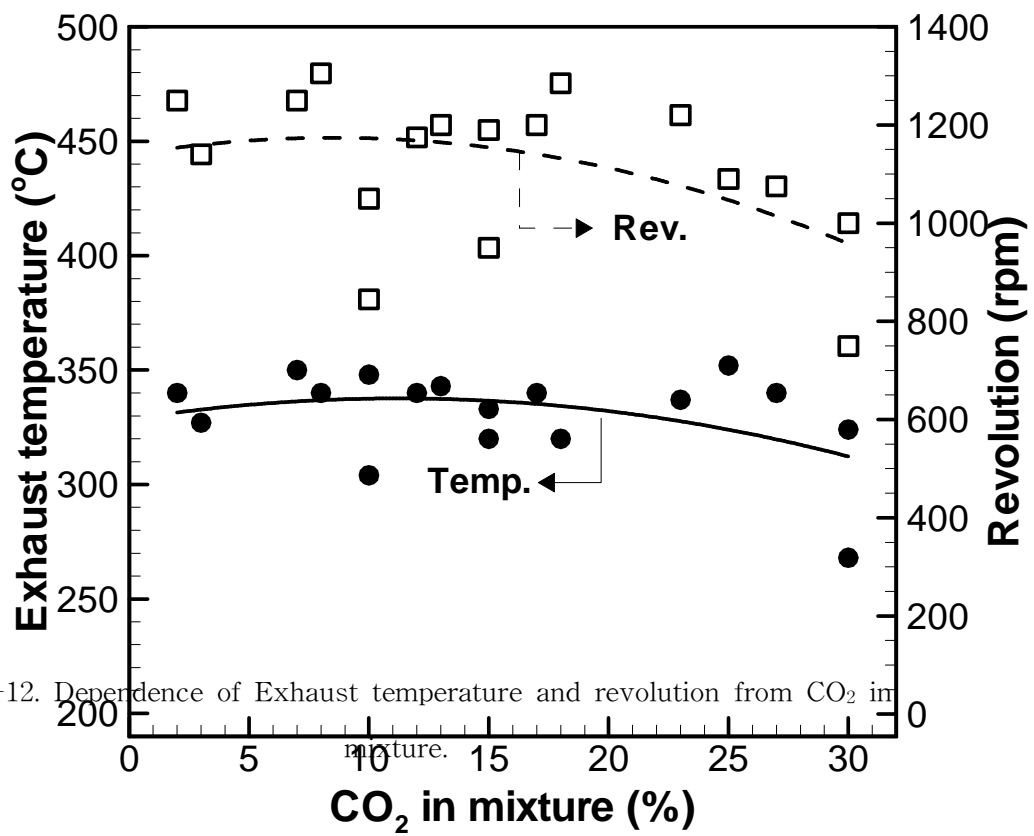


Fig. 4-12. Dependence of Exhaust temperature and revolution from CO₂ in mixture.

제6장 결론

압축점화기관을 일부 개조하여 압축점화 개질 시스템을 구성하여 합성가스 생산에 대한 연구를 진행하였다. 반복연구를 통해 합성가스 중 수소 생산이 최대가 되는 기준조건을 구하여 다음과 같은 결과를 얻었다. 산소/메탄비 0.26, 총유량 106.5 L/min, 흡기예열온도 355℃일 때, 수소와 일산화탄소의 농도는 각각 20.84%, 13.36% 이었다. 또한 동일 조건에서 산소부화율이 약 53% 일 때 수소와 일산화탄소의 농도가 각각 20.31%, 20.85%로 나타났다.

그리고 수소수율에 영향을 미치는 각 변수별 실험을 진행하여 운전특성을 파악하였다. 산소/메탄비와 총유량 변화의 경우 증가함에 따라 합성가스의 농도가 증가하여 최대값을 가진 후 다시 감소하였다. 따라서 최대의 수율을 얻기 위해 상기 변수에 대한 최적조건을 결정하는 것이 중요한 요소이다. 또한, 흡기예열온도와 산소부화율의 경우 이 값을 증가시키기에 따라 합성가스의 생산수율도 비례적으로 증가하였다. 이는 경제성이 확보된다면 상기의 값을 증가시킬수록 유리하다는 것을 알 수 있다.

이산화탄소/혼합가스량 비가 증가할수록 메탄의 전환율은 감소하였다. 메탄의 양이 줄어들므로써 수소수율이 소폭 감소하였고, 주입된 이산화탄소에 의한 개질 영향으로 일산화탄소는 소폭 증가하였다.

참고문헌

- [1] Cherry R. S., "A hydrogen utopia", International Journal of Hydrogen Energy, 29, 125-129 (2004).
- [2] Shinnar R., "The hydrogen economy, fuel cells and electric cars", Technology in Society, 25, 455-476 (2003).
- [3] Beckhaus, P., A. Heinzl, J. Mathiak, and J. Roes, "Dynamic of H₂ production by steam reforming", J. Power Sources, 127, 294-299. (2004)
- [4] Wang, S. G., Y. W. Li, J. X. Lu, M. Y. He, and H. Jiao, "A detailed mechanism of thermal CO₂ reforming of CH₄, J. Molecular Structure, 673, 181-189. (2004).
- [5] Bromberg, L., A. Rabinovich, N. Alexeev, and D. R. Cohn, Plasma reforming of diesel fuel, PSFC/JA-99-4. (1999).
- [6] Lutz, A. E., R. W. Bradshaw, L. Bromberg, and A. Rabinovich, "Thermodynamic analysis of hydrogen production by partial oxidation reforming, Int. J. Hydrogen Energy", 29, 809-816 (2004).
- [7] Bharadwaj, S. S., and L. D. Schmidt, "Catalytic partial oxidation of natural gas to syngas Fuel Processing Technology", 42, 109-127 (1995).
- [8] Karim, G. A., and N. P. W. Moore, "The production of synthesis gas and power in a compression ignition engine", Journal of the institute of fuel, 98-105 (1963).
- [9] Assanis, D. N., R. B. Poola, R. Sekar, and G. R. Cataldi, "Study of using oxygen-enriched combustion air for locomotive diesel engines", Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 123, 157-166 (2001).
- [10] Meguernes K., J. Chapelle, and A. Czernichowski, Thermal Plasma Process at press, (2001)
- [11] Gaudernack B., and L. Steinar, "Hydrogen from Natural Gas without

- Release of CO₂ to the Atmosphere", *Int. J. Hydrogen Energy*, 23, 12, 1087-1093 (1998).
- [12] Pena M. A., J. P. Gomez, and J. L. G. Fierro, "New Catalytic Route for Syngas and Hydrogen Production", *Appl. Catal. A*, 144, 7-57 (1996).
- [13] Cracium R., B. Shereck, and R. J. Gorte, "Kinetic Studies of Methane Steam Reforming on Ceria-supported Pd", *Catal. Lett.*, 51, 149-153 (1998).
- [14] Trimm D. L., "Catalysts for the Control of Coking During Steam Reforming", *Catal. Tod.*, 49, 3-10 (1999).
- [15] Nielsen J. R. R., and I. Alstrup, "Innovation and Science in the process Industry : Steam Reforming and Hydrogenolysis", *Catal. Tod.*, 53, 311-316 (1999).
- [16] Bradford M. C. J., 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).
- [17] Aparicio P. F., I. R. Ramos, J. A. Anderson, and A. G. Ruiz, "Mechanistic aspects of the dry reforming of methane over ruthenium catalysts", *Appl. catal. A: Gen.*, 202, 183-196 (2002).
- [18] Wang. H. Y., and E. Ruckenstein, "Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas over Alkaline Earth Metal Oxide Supported Cobalt Catalysts", *J. Catal.*, 199(2), 309 (2001).
- [19] Chan S. H., and H. M. Wang, "Carbon monoxide yield in natural gas autothermal reforming process", *J. of Power Sources*, 101(2), 188-195 (2001).
- [20] Hoang D. L., and S. H. Chan, "Experimental investigation on the effect of natural gas composition on performance of autothermal reforming", *Int. J. of Hydrogen Energy*, 32(5), 548-556 (2007).

- [21] Paulmier T., and L. Fulcheri, "Use of non-thermal plasma for hydrocarbon reforming", Chemical Engineering Journal, 106(1), 59-71 (2005).
- [22] Aubry O., C. Met, A. Khacef and J. M. Cormier, "On the use of a non-thermal plasma reactor for ethanol steam reforming", Chemical Engineering Journal, 106(3), 241-247 (2005).
- [23] Apoorva A., and N. A. Dennis "Multi-dimensional modeling of natural gas ignition under compression ignition conditions using detailed chemistry", SAE International congress and exposition, Detroit, Michigan, February 23-26, (1998).
- [24] Kwark J. H., C. H. Jeon, and Y. J. Chang, "Effect of oxygen enriched air on the combustion characteristics in a coaxial non-premixed jet(1)", The Korean society of mechanical engineers, 160-166, (2004).
- [25] Hiratsuka K., K. Kaneko, K. Kuwae, and T. Yamamoto, "Production of synthesis gas by an internal combustion engine", World Petroleum congress Frankfurt/Main, sec , (1963)
- [26] Stone, Richard, "내연기관", 회중당, 서울, pp.36-37. (1996).
- [27] Ishiyama T., M. Shioji, H. Tanaka, and S. Nakai "Implementation of Direct Fuel-Injection for Higher Efficiency in Natural Gas Engines" 8th International Conference & Exhibition on Natural Gas Vehicles, Washington D.C., USA, October 8-10 (2002).

