



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](#)

2009년 2월  
석사학위 논문

LFG가스의 합성가스 생산을 위한  
고효율 압축점화개질장치 개발

조선대학교 대학원

환경공학과

윤 문 중

LFG가스의 합성가스 생산을 위한  
고효율 압축점화개질장치 개발

Development of Advanced Compression Ignition Reformer  
for Syngas Production from LFG

2009년 2월 25일

조선대학교 대학원

환경공학과

윤 문 중

# 윤문중의 석사학위논문을 인준함

위원장      조선대학교 교수      신 대 윤 (인)

위    원      조선대학교 교수      정 경 훈 (인)

위    원      조선대학교 교수      전 영 남 (인)

2008년 11월

조선대학교 대학원

# 목 차

LIST OF TABLES .....	III
LIST OF FIGURES .....	IV
ABSTRACT .....	VI
제1장 서론 .....	1
제2장 이론적 고찰 .....	4
제1절 수증기 개질 .....	4
제2절 이산화탄소 개질 .....	5
제3절 부분산화 개질 .....	5
제4절 자열개질 .....	6
제5절 플라즈마 개질 .....	7
제3장 연구방법 .....	8
제1절 수치계산 방법 .....	8
제2절 실험방법 .....	11
1. 실험장치 .....	11
2. 실험방법 .....	19
제4장 결과 및 고찰 .....	21
제1절 수치계산 결과 .....	21
1. 메탄-공기 혼합물 영향 .....	21
2. 메탄-공기-산소 혼합물 영향 .....	27
제2절 실험결과 .....	28
1. 산소/메탄비 변화 .....	28
2. 총유량 변화 .....	29
3. 흡기온도 변화 .....	31
4. 이산화탄소 영향 .....	32
5. 산소부하 영향 .....	34

제5장 결론 .....36

참고문헌 .....38

## LIST OF TABLES

Table 1. Composition of various biogas .....	2
Table 2. Specification of compression ignition reformer .....	11
Table 3. Gas chromatography analysis and conditions of analysis .....	17
Table 4. Experiment conditions and reference conditions for each variable .....	20

## LIST OF FIGURES

Fig. 1. The schematic of CRC with external heater .....	8
Fig. 2. Compression ignition reformer testing device .....	10
Fig. 3. Photography of experimental apparatus of compression ignition reforming .....	10
Fig. 4. Photography of air supply line .....	11
Fig. 5. Photography of related heater .....	14
Fig. 6. Surge tank and diaphragm .....	15
Fig. 7. Photography of related fuel .....	16
Fig. 8. Photography of gas chromatography .....	17
Fig. 9. Analysis system of intake and exhaust temperature .....	18
Fig. 10. Photography of tachometer .....	18
Fig. 11. Time history of the pressure , temperature, methane concentration and intake temperature .....	21
Fig. 12. Dependence of CO, H <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> and O <sub>2</sub> concentrations in dry products and engine power from equivalence ratio for CH <sub>4</sub> /Air mixture at the input temperature of 600K .....	22
Fig. 13. Dependence of CO and H <sub>2</sub> concentration from input temperature for CH <sub>4</sub> /Air mixture .....	23
Fig. 14. Dependence of CO and H <sub>2</sub> concentration from output temperature for CH <sub>4</sub> /Air mixture .....	24
Fig. 15. Dependence of H <sub>2</sub> concentration and engine power from equivalence ratio. ....	25
Fig. 16. Dependence of CO concentration and engine power from equivalence ratio. ....	25
Fig. 17. Dependence of O <sub>2</sub> concentration and engine power from equivalence ratio. ....	26
Fig. 18. Dependence of CO <sub>2</sub> concentration and engine power from equivalence ratio. ....	26



Fig. 19. Dependence of H <sub>2</sub> , CO, CO <sub>2</sub> and O <sub>2</sub> concentrations from O <sub>2</sub> concentration in the mixture .....	27
Fig. 20. Effect of oxygen/methane ratio .....	28
Fig. 21. Variations of synthesis gas, oxygen concentrations and revolution according to total flow rate .....	29
Fig. 22. Variations of exhaust temperature, nitrogen concentration and methane concentration according to total flow rate .....	29
Fig. 23. Variations of synthesis gas and oxygen concentration according to intake preheating temperature .....	31
Fig. 24. H <sub>2</sub> , CO concentrations and CH <sub>4</sub> conversion rate at CO <sub>2</sub> in mixture .....	32
Fig. 25. Exhaust temperature and engine frequency at CO <sub>2</sub> in mixture. ....	33
Fig. 26. Variations of synthesis gas, methane concentrations and revolution according to oxygen enrichment ratio .....	34
Fig. 27. Variations of exhaust temperature, concentrations of oxygen and carbon dioxide according to oxygen enrichment ratio .....	34

# ABSTRACT

## Development of Advanced Compression Ignition Reformer for Syngas Production from LFG

Youn Moon Jung

Advisor : Prof. Chun Young Nam Ph.D.

Department of Environmental Engineering,

Graduate School of Chosun University

A partial oxidation reforming of a biogas was investigated to produce synthesis gas. The reformer, a commercial compression ignition diesel engine, is a new one that may produce alternative synthesis gas to fossil fuels.

At last time the intensive researches on using a chemical reactor of compression (CRC) in chemical manufacturing and for destruction of super toxic chemical matters were carried out. The numerous target reactions, such as pyrolysis and hydrolysis of hydrocarbons, hydrodealkylation and synthesizing different chemical compositions were realized. The most interest is to CRC designed on the base of an internal combustion engine (ICE). There is wide industrial base for manufacturing cheap CRC on the base of ICE. This reactor can be used in first turn for production of synthesis gas ( $\text{CO}+\text{H}_2$  mix). The great advantage of the reactor connected with non catalytic process and possibility to generation additional energy.

This experiment was conducted on the changes in syngas concentration according to the variations of oxygen/methane ratio, total flow rate, air intake temperature, carbon dioxide and oxygen enrichment, with a commercial diesel engine without modification as a reformer with partial oxidation.

The maximum content of syngas at each reference condition was; 27.4% at 0.3 of oxygen/methane ratio, 32.38% at 117.4 L/min of total flow rate, and 35.83% at 355 °C of intake temperature. 41.06% of syngas was produced at 50.33% of oxygen enrichment ratio in the additional experiment on oxygen enrichment. And the results of experiment decreased hydrogen production influence of light oil, increased carbon monoxide production influence of carbon dioxide reforming reaction.

## 제1장 서론

1970년대에 이르러 인류의 생존과 함께 지구의 장래에 큰 문제로서 인구, 식량, 환경 및 자원 문제가 대두되었다. 그 중에서도 가장 심각한 문제는 에너지 문제라 할 수 있다.

현재 주로 사용되는 화석에너지는 매장량의 한계가 있으며 지역적, 시기적으로 편재되어 있으므로 많은 문제점을 가지고 있다. 그래서 이러한 문제점들을 해결하기 위해 대체 에너지 개발, 에너지 절약기술, 각종 기기 및 설비의 효율 개선등이 연구되고 있다.

대체 에너지 중 가장 관심과 기대를 받고 있는 것이 수소에너지이다. 수소는 공해물질이 배출되지 않아 대체 에너지의 가장 이상적인 매개체라 할 수 있다. 수소가 연소되거나 전기로 변환되어 산출된 물은 환경에 완전 무해하고 다시 사용될 수 있다. 수소의 사용은 기후변화의 원인물질의 배출을 줄일 수 있고 대기오염 물질을 줄일 수 있으며 그로 인해 지구 온난화 방지에도 기여한다. 지속적인 에너지의 자동공급도 가능하다. 수소 에너지 시스템은 다양한 에너지원으로부터 생산되어 저장, 수송되고, 전기적 이용, 산업, 가정, 자동차, 비행기 공장 등에서 사용된다. 뿐만 아니라 전력과는 달리 수소 에너지는 저장이 쉽다.

수소의 제조법을 간단히 살펴보면 크게 두 가지로 나누어지는데 그중 하나는 천연가스, 석유, 석탄 등을 이용하여 수소 및 합성가스를 얻는 방법으로 이산화탄소 개질(CO<sub>2</sub> reforming)[1], 수증기 개질(steam reforming)[2] 그리고 부분산화 개질(partial oxidation reforming)[3] 등 여러 방법이 있다. 이러한 방법으로 오늘날 공업용 수소의 90%가 제조된다.

또 하나는 물의 전기 분해에 의한 수소의 발생이다. 오래 전부터 잉여전력을 이용하여 물을 전기 분해하는 방법으로 효율이 좋은 수소를 제조하는 개발연구가 진행되어 왔는데 최근 일본의 Sunshine Project에 의해 개발된 고온-고압 물 전기 분해법은 그 효율이 90%에 가까운 성능을 보여주고 있다. 하지만 잉여전력을 사용한다고 하더라도 아직까지는 전기분해를 이용하여 수소를 얻는 방법은 경제성이 떨어진다.

본 연구에서 사용되어진 엔진을 이용한 합성가스 생산 기술은 아직 실용화가 되지 못한 기술이다. 뿐만 아니라 국내에서는 아직 시도되지 않은 새로운 기술이며, 극히 일부 국가에서만 현재 기초연구를 실행하고 있는 단계이다. 엔진을 이용한 합

성가스 생산기술은 크게 두 가지로 나뉘는데 엔진 자체를 개질기로 이용한 것[4]과 엔진의 후단부의 고온의 배기가스를 이용하여 개질 하는 방법[5-8]이다. 엔진 자체를 개질기로 이용한 연구에서는 본 연구에서와 같이 압축착화 엔진을 사용하는 것과 전기점화 엔진을 사용한 것이 있다. 연료 과농 상태로 유지시킨 경우 전기점화(spark ignition)엔진에서 가스합성이 가능한데, 이 경우 낮은 압축비의 엔진특성으로 인해 점화하기 위하여 매우 높은 점화에너지원이 필요한 문제점을 가지고 있다. 따라서 엔진을 이용한 개질시에는 압축점화 엔진이 더 효과적이다.

근래는 CDM(Clean Development Mechanism)사업으로 인해 지구온난화 가스가 포함되어 있는 매립지가스(LFG, land fill gas)와 음식물 쓰레기 처리장, 하수종말 처리장, 가축분뇨 처리장 등에서 발생하는 바이오가스에 대한 관심이 많아지고 있다. 매립지 가스는 매립지의 유기물이 부패하면서 발생하는 가스로 이 가스의 절반 정도는 메탄이고 나머지는 이산화탄소이다. 또한, 매립가스에는 벤젠, 클로로포름, 비닐클로라이드 등 휘발성 유기화합물이 섞여 있으며 발암물질도 적지 않다. 혐기 발효시 가스는 폐수, 분뇨, 음식물에 함유된 유기 물질이 무산소 상태가 유지되는 혐기성 발효조에서 미생물에 의한 분해 시 발생하는 부생가스로 메탄과 이산화탄소를 주성분으로 하고 일부 수소와 황화수소가 포함되어 있는 가스이다[Table 1].

Table 1. Composition of various biogas

가스의 종류	가스 성분비 (%)						
	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	VOC
매립지 가스	50~80	20~40	0~50	>1	>0.4	0.1~3	>10
혐기발효처리 가스	40~55	35~50	-	2.8~3.7	0.1~3	>1	-

현재 바이오가스의 처리는 주로 악취문제를 해결하기 위해 소각에 의한 처리가 주를 이루나 일부 열병합 발전등에 이용되기도 한다. 또는 매립장등에서 엔진을 운전하기도 하지만 그럴 경우 바이오가스중 이산화탄소의 저발열량으로 인해 연소 엔탈피가 낮아 엔진이 정지하거나 파워가 약해지는 문제점을 가지고 있다[9,10]. 바이오 가스는 연소 자체가 잘 되지 않을 뿐 아니라, 단순 소각으로 인한 처리는 유용한 자원인 메탄의 낭비를 가져오게 된다. 그래서 이를 이용하여 청정에너지인 수소를 포함한 합성가스로 자원화하면 환경 친화적이며 미래의 지속적인 에너지 공

급원으로 활용이 가능하다.

내연기관에서 화학양론 메탄-공기 혼합물의 화학적 반응에 의한 변환은 온도가 1,100K 이상인 조건에서만 가능하다. 메탄 혼합물은 자발화(autoignition) 온도가 높아 고압 엔진에 이용하기 적합한 가스연료이다. 내연기관에서 메탄의 폭발 변환에 대한 연구는 1937년부터 발전하기 시작했다[11-13].

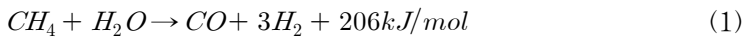
본 연구에서는 발열 반응인 부분산화를 적용한 압축착화 개질기를 개발하여 바이오가스의 개질을 통해 수소를 포함한 합성가스를 생산하기 위한 기초 연구로 수치계산을 통하여 매립지 가스가 얼마나 합성가스로 개질될지를 선행 연구하였다. 수치계산에서는 합성가스 생산 연구에 필요한 계산식인 총 메탄 산화속도등을 구하기 위해 일반적으로 통용되어 사용되는 동력학 공식을 사용하였으며, 실험 연구는 고농도 수소를 포함한 합성가스의 최대 생산 조건을 파악하기 위하여 개질에 영향을 미치는 산소/연료 비, 전체가스량, 흡기온도, 혼합가스 중 이산화탄소의 함량, 산소부하율에 따른 변수별 연구를 수행하였다.

## 제2장 이론적 고찰

지구환경보전과 에너지원의 효율적인 이용을 위하여 고효율의 환경친화적 청정 에너지 기술개발이 시급하며, 이에 적합한 미래의 에너지 매체로 우수한 특성을 가지고 있는 수소에너지를 포함하는 합성가스 제조 관련 기술의 개발이 필요하다. 합성가스( $H_2/CO$ )를 공업적으로 얻을 수 있는 방법으로 천연가스의 개질반응으로 크게 수증기 개질공정(steam reforming), 촉매 부분 산화 공정(catalytic partial oxidation) 그리고 이산화탄소 개질( $CO_2$  reforming)등으로 분류할 수 있다. 반응의 종류에 따라서 합성가스의 조성이 다르므로 적용범위가 조금씩 다르게 되는데 Fischer-Tropsch(F-T) 반응에 의한 탄화수소 및 알콜류 합성, 암모니아 합성, 메탄올 합성, 옥소(oxo)반응에 의한 알콜류의 제조, DME 제조, 그리고 이산화탄소의 정제를 통한 수소에너지 생산이 적용의 예이다[14].

### 제1절 수증기 개질

메탄수증기 개질법은 현재 가장 넓게 수소 및 합성가스를 생산하는 기술로 사용되고 있다. 그래서 촉매를 사용한 수증기 개질법이 연구되었는데 1924년에 메탄과 수증기를 이용한 연구결과가 발표되었다. 그리고 반응은 다음 식과 같은 화학 반응에 의해 일어나게 된다.



메탄의 개질반응은 1차 흡열반응에서 CO와 수소, 2차 발열반응인 쉬프트 반응(shift reaction)에서  $CO_2$ 와 수소가 생기는데 전체 반응은 흡열반응이다.

그 후 Ni, Co, Fe, Pt을 포함한 금속촉매를 이용한 연구가 계속 연구되었다. 그중 전환율이 좋으며 높은 안정성과 저렴한 가격을 가진 가장 실용적인 Ni 촉매가 출현하게 되어 수증기 개질이 합성가스 생산 방법으로 더욱 주목을 받게 된다. 하지

만 흡열반응에 의해 일어나는 개질로서 높은 에너지 비용이 필요하다.

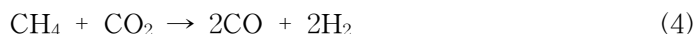
최근에 이 반응은 고효율의 발전방식 중의 하나인 연료전지에 연료로 공급하는 수소를 제조하는 공정에 채택되고 있다[15].

## 제2절 이산화탄소 개질

지구온난화가스의 배출 억제 및 방지를 위해서 여러 가지 많은 노력들이 실행되고 있는데 그 중의 하나가 이산화탄소 개질반응을 이용한 합성가스의 생산이다. 근래에 환경에 많은 관심이 고조되기 시작하며 메탄의 이산화탄소 개질반응에 관한 연구가 이산화탄소와 메탄을 동시에 저감함과 아울러 수증기 개질반응의 대안으로 다시 주목받게 되었다[16].

메탄에 의한 이산화탄소 개질 반응 연구는 현재까지 주로 촉매 및 담체의 선정과 반응조건의 영향 평가에 대한 연구에 초점이 맞춰져 진행되고 있으며 경제성을 고려해 활성이 뛰어난 귀금속 촉매(Pt, Ag, Pd, Rh 등)보다 가장 경제적인 Ni 촉매를 이용한 개질 연구에 많은 노력을 기울이고 있다.

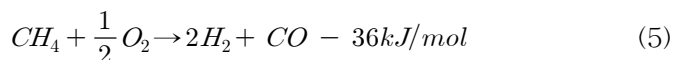
이산화탄소 개질 반응은 1928년 이후부터 Fischer & Tropsch, Solymosi, Erdohelyi 등에 의해 연구되어 졌고, 기본적인 반응식은 (식4)와 같이 표현 될 수 있다.



메탄의 이산화탄소 개질 반응은 수증기 개질에 비해 보다 격렬한 흡열반응인 동시에 높은 일산화탄소 함량비의 합성가스를 얻을 수 있다는 특징을 지니고 있으며, 옥소 합성공정이나 화학에너지 전송 시스템(Chemical Energy Transmission System) 등에 응용 가능성이 예견되고 있다[17].

## 제3절 부분산화 개질

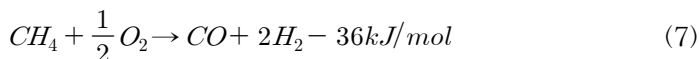
이러한 수증기 개질법의 단점을 보완하고자 탄화수소의 부분산화를 이용한 부분산화개질법이 연구되었다.



부분산화개질법은 위 반응식(5)에서 보듯이 연료의 불완전 연소에 의한 합성가스 생산 기술이다. 건식개질공정으로 메탄의 부분산화 개질반응은 반응 속도가 빠르고 한 단계의 반응으로도 높은 선택도를 얻을 수 있을 뿐 아니라 에너지 이용에 있어서 효과적인 방법이기 때문에 합성가스 제조에 있어서 투자비용과 운전비용을 줄일 수 있다. 짧은 접촉시간을 갖는 직접산화 공정을 이용한 합성가스 제조 방법은 수증기를 사용하지 않는 장점이 있으며, 기존의 수증기 개질 반응보다 반응기의 크기가 작고 대용량화가 가능하다. 메탄과 산소가 높은 온도조건에서 반응 할 때 충분한 CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>가 얻어진다. 생성가스의 성분은 온도, 압력, 주입가스의 성분 그리고 또한 화학반응 팩터에 의존한다. 부분산화가 일어나는 중요한 반응들은 다음과 같다. 이전연구에서 온도가 증가 할수록 수소와 일산화탄소의 선택도는 증가하게 된다. 그러므로 90%이상의 메탄 전환율과 선택도를 얻기 위해서는 반응온도가 1,023K 이상이 되어야 한다.

## 제4절 자열 개질

자열개질법에서는 연료가 수증기와 산소가 반응하여 개질가스가 제조되며, 다음과 같은 반응(식6, 식7)이 이루어진다.



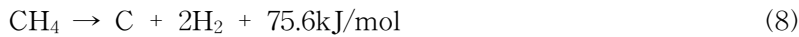
자열개질 반응은 수증기 개질반응과 부분산화개질반응의 조합으로 생각할 수 있으며, 외부의 열 공급이 필요하지 않고 반응기에서 전체적인 열 출입은 없다. 자열개질 반응을 사용하면 수증기 개질방법을 사용할 경우에 비하여 낮은 농도의 수소를 얻지만 부하변동에 따른 반응기 제어는 빠르게 수행할 수 있다. 하지만 연료와 공기비의 제어를 통한 반응기의 온도제어가 어렵고, 촉매 층 내에 국부적 고온부가 생성됨으로 촉매가 손상되기 쉽고, 수증기를 이용하여 촉매 층 내의 고온부 생성을 억제하거나 제어함으로 수증기 공급을 위한 설비가 필요하여 장치가 복잡하다.



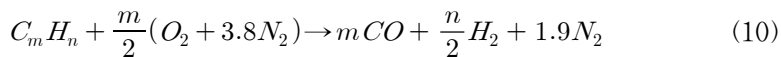
## 제5절 플라즈마 개질

플라즈마란 고온에서 음전하를 가진 전자와 양전하를 띤 이온으로 분리된 기체 상태로써 전하 분리도가 상당히 높으면서도 전체적으로는 음과 양의 전하수가 같아서 중성을 띤 기체라 하며, 원거리작용을 하는 쿨롱힘이 전하사이에 작용하므로 근거리의 국부상태보다는 먼 곳의 상태의 영향을 받아서 전체가 함께 움직이는 집단행동을 하는 특성을 지니고 있다. 기체 플라즈마의 경우 온도를 차차 높여가면 거의 모든 물체가 고체로부터 액체 그리고 기체상태로 변화한다. 수만 °C에서 기체는 전자와 원자핵으로 분리되어 플라즈마 상태가 된다.

천연가스의 열분해반응은 아래의 두 가지 화학반응식(식8, 식9)을 통해서 수소를 생성한다고 알려져 있지만 에어 플라즈마의 경우는 (식10)과 같은 부분산화를 통해서 반응이 진행된다.



탈수소화 반응

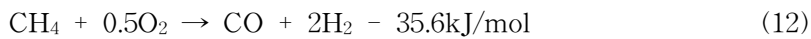
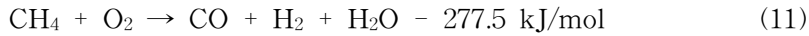


플라즈마를 이용한 공정은 메탄은 물론 디젤을 포함한 다양한 종류의 연료로부터 syngas같은 다량의 hydrogen-rich 기체를 효과적이고 경제적으로 제조하는 방법이 된다. 플라즈마공정은 수 천도에 이르는 고온과 고도의 분해 및 이온화공정을 포함하기 때문에 광범위한 종류의 탄화수소로부터 촉매를 사용하지 않고 간단히 수소를 제조할 수 있는 방법이 되는데, 장치의 단순성 및 경량화, 최소의 설치비, 고도의 전화효율 그리고 반응의 응답시간이 짧은 특징들을 갖고 있기 때문에 기존의 복잡한 촉매공정을 대체할 수 있는 신개념의 개질공정이 된다. 특히, 개질장치가 연료전지에 적용되는 경우 기존 촉매공정은 응답시간의 지연이 가장 큰 문제점으로 지적되고 있기 때문에 플라즈마 공정이 그러한 문제점을 해결할 수 있는 방법을 제시해 준다.

## 제3장 연구방법

### 제1절 수치계산 방법

$\text{CH}_4$  농도  $\xi_{m0}$  의 범위가  $0.167 < \xi_{m0} < 0.286$ 인, 메탄-공기 혼합물비율이 높은 상태에서 발생하는 부분 산화 과정에 대해 생각해보자. 조건에 부합하는 제한된 경우에서, 이 과정은 다음의 공식으로 표현할 수 있다.



이론상으로, 식(11)에서 가열 에너지의 일부는 유용하게 쓰임새를 위해 전환될 수 있다. 그러나 식(12)에서와 같은 메탄 전환에는 극히 적은 양의 열이 방출되므로 화학적 전환에 필요한 에너지를 외부 기계 에너지를 통해 공급해야 할 필요가 있다.

예비 실험 결과, ICE를 바탕으로 CRC를 실질적이고 안정적으로 작동시키기 위해서는 흡입 기체의 예열이 필요한 것으로 나타났다. 디젤 엔진을 기반으로 이용할 수 있는 CRC 도식이 Fig. 1에 나와 있다.

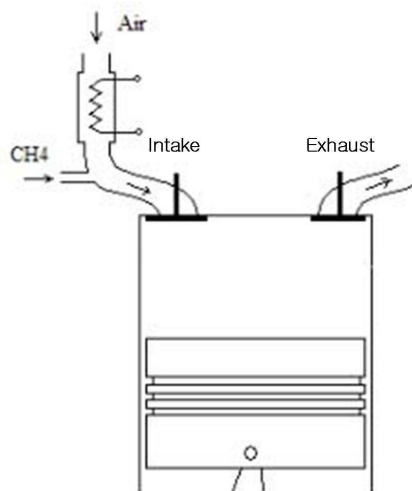


Fig. 1. The schematic of CRC with external heater.

내부 에너지 변화 및 총 작업 주기 동안 반응한 메탄-공기 혼합물의 부피를 설명할 수 있는 연립 방정식이 세워졌다[18]. 메탄의 총 산화속도는 일반적으로 통용되는 동역학 공식으로 구하였다[19].

$$Wi = \frac{dN_{mi}}{dt} = -AN_{mi}^a N_{oxi}^b N_{ni}^c T_i^d \exp(-E_a / RT_i) \quad (13)$$

식(13)에서 A, a, b, c, d는 실험적인 매개 변수,  $E_a$ 는 반응 과정의 실제 활성화 에너지,  $N_{mi}$ ,  $N_{oxi}$ ,  $N_{ni}$ 는 메탄-공기 혼합물 내의 메탄, 산소, 질소의 몰 농도를 나타낸다.

분석 결과, 연소 반응물을 계산할 때 수성 가스는 단일 반응에 대해서만 고려될 수 있는 것으로 나타났다. 수성 가스 반응은 다음 운동학 방정식을 통해 표현할 수 있다:

$$\frac{dN_{co2}}{dt} = K_1 N_{co} N_{h2o} - K_2 N_{co2} N_{h2} \quad (14)$$

식(14)에서,  $N_{co2}$ ,  $N_{co}$ ,  $N_{H2O}$ ,  $N_{co2}$ ,  $N_{H2}$ 는 각각  $CO_2$ ,  $CO$ , 수증기,  $H_2$ 의 몰 농도,  $K_1$ ,  $K_2$ 는 정 반응 및 역 반응 상수를 나타낸다[19].

수증기 해리에서는 고온 조건을 고려해야 한다. 수성 가스의 해리율은 다음 공식(15)으로 결정된다:

$$\frac{dN_{h2o}}{dt} = K_3 N_{h2o} N_g - K_4 N_r^2 N_g \quad (15)$$

식(15)에서  $N_g$ ,  $N_r$ 는, H 또는 OH와 같은 입자로 나타나는 기체 및 해리된 물질의 몰 농도  $K_3$  및  $K_4$ 는 정 방향 및 역 방향 상수를 나타낸다[19]. 압축 시 내부 기체 에너지의 변화, CRC에서의 흐름 및 팽창, 화학 반응 속도를 기술한 연립 방정식은 다음과 같다:

$$\frac{dEm}{dt} = P \frac{dVg}{dt} + Hq + W_c - W_h \quad (16)$$

$$\frac{dm}{dt} = q \quad (17)$$

$$\frac{d\xi_n}{dt} = w_n \quad (18)$$

$$\frac{dV_g}{dt} = U(t) \quad (19)$$

위식(16-19)에서  $t$ 는 전류 속도,  $U$ ,  $H$ 는 실린더 내부의 특정 내부 에너지 및 기체 엔탈피,  $P$ ,  $V$ ,  $m$ ,  $G$ 는 압력, 부피, 질량, 및 질량 유량,  $W_h$  및  $W_c$ 는 화학 반응 시 열 손실을 및 열 방출을,  $\xi_n$ 는 반응 수율 중  $CH_4$ ,  $CO_2$ , 해리된  $H_2O$ 의 체적 분율을 나타낸다. 열 교환은 Woschni 모델에 따라 계산한 것이다[20].

계산은 디젤 엔진 ND130DIE의 설계에 적용할 수 있는 문제에 대한 입력 값을 이용해 수행되었다: 즉 실린더 내경 94.5mm, 실린더 행정 90.5 mm, 대체 부피  $670\text{cm}^3$ . 압축 비율인  $\lambda_s$  는 18이며, 크랭크축 속도  $N$  은 1000~3000 rpm까지 변화시켰다.

## 제2절 실험방법

### 1. 실험장치

본 연구는 <Table 2>에서 나타낸 바와 같이 상용 4행정 단기통 디젤엔진을 이용하였다.

Table 2. Specification of compression ignition reformer

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

실험 장치는 Fig. 2와 같이 흡입공급 라인, 연료공급라인, 압축점화 개질기, 배기 라인 및 분석라인으로 구성된다.

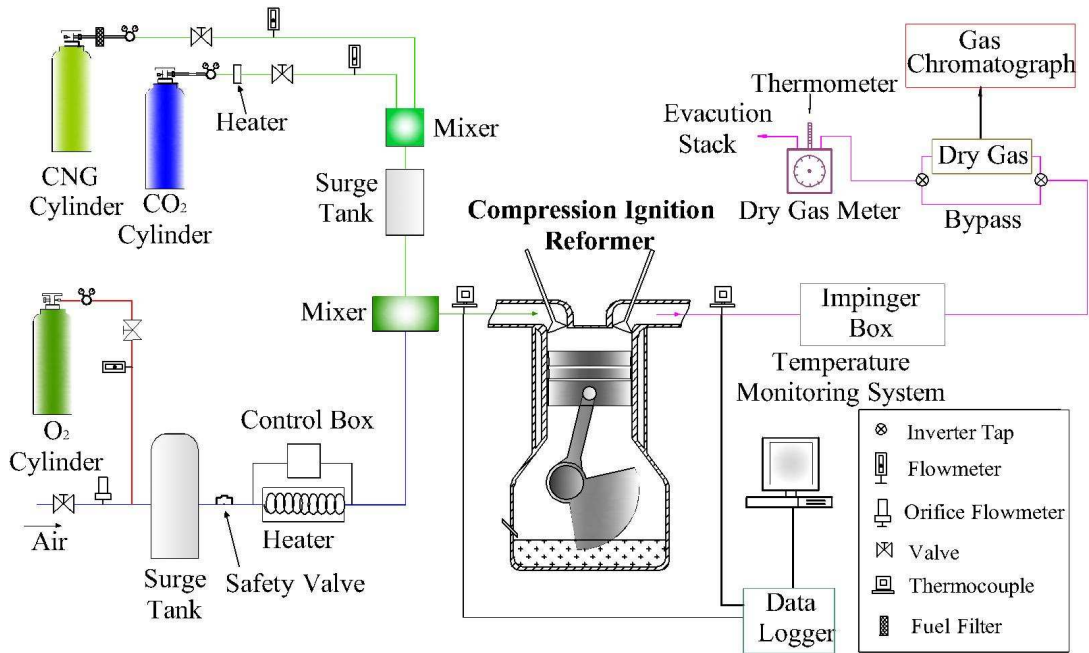


Fig. 2. Compression ignition reformer testing device.

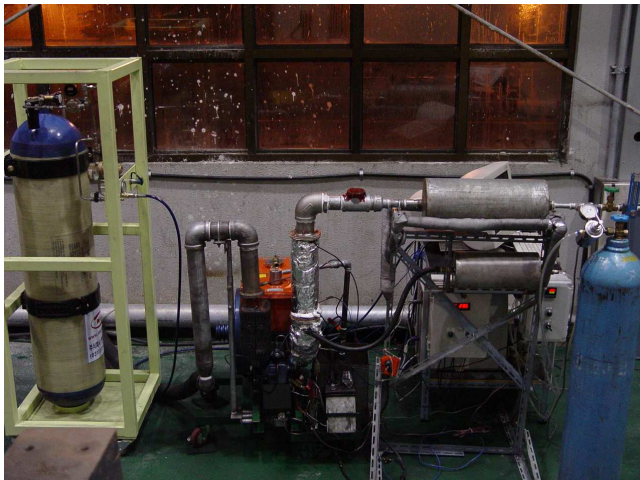


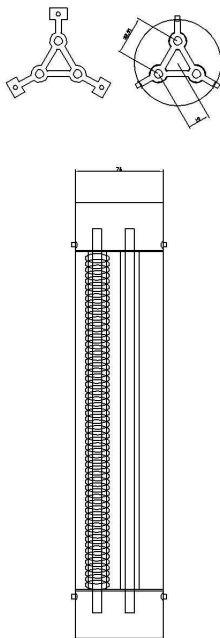
Fig. 3. Photography of experimental apparatus of compression ignition reforming.

흡입공기라인 Fig. 4는 공기공급라인, 산소공급라인 그리고 예열 히터로 구성되어 있다. 공기는 오리피스 유량계(OLA-N, KFE, Korea)와 조절밸브 그리고 서지탱크

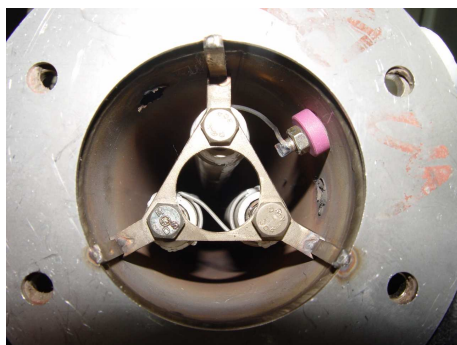
및 다이어프레임으로 구성된다. 그리고 흡입공기 예열을 위한 히터(6kW) Fig. 5로 구성된다. 산소의 공급은 고압의 서지탱크에서 레귤레이터를 거쳐  $1\text{kg}/\text{cm}^2$ 으로 감압된 산소가 유량계(RMB-5“53, Dwyer, USA)를 거쳐 공기와 혼합된다. 서지탱크 및 다이어프레임Fig. 6은 엔진 흡입 밸브 및 실린더 내부에서 발생하는 음파에 의한 맥동현상으로부터 안정적 유량확인을 위하여 흡입유량의 28배인  $19\ell$ 로 제작하였으며, 같은 이유로 인해 직경이 10mm인 다이어프레임을 제작하여 서지탱크와 안전밸브(safety valve)사이에 설치하였다.



Fig. 4. Photography of air supply line.



(a) Photography of preheater heater



Inside view



Control box

(b) Inside view and control box of heater

Fig. 5. Photography of related heater.



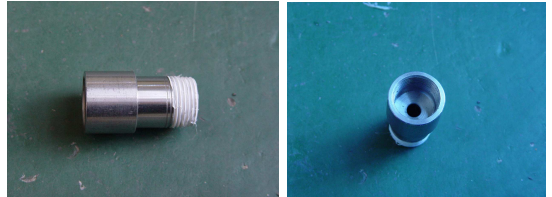
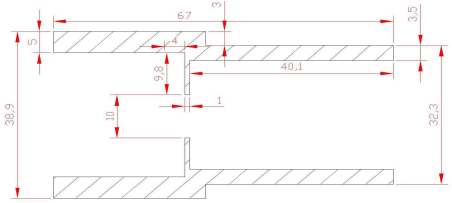
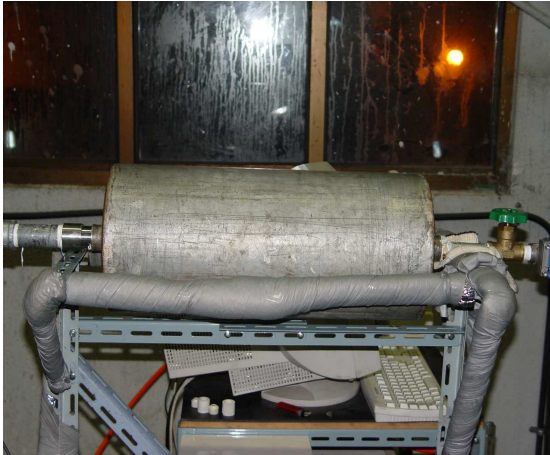
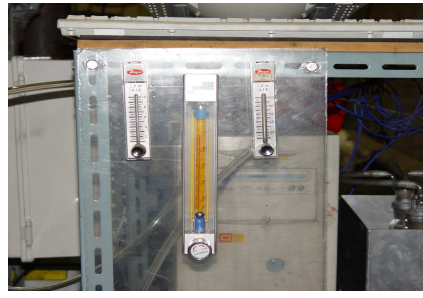


Fig. 6. Surge tank and diaphragm.

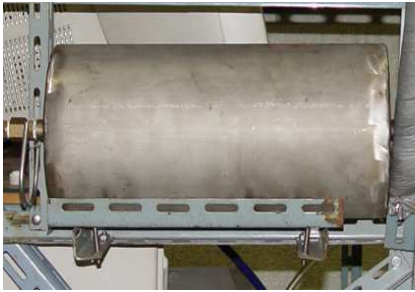
연료공급라인 Fig. 7은 22MPa ( $224.3\text{kg}_f/\text{cm}^2$ )으로 충전된 CNG(Compressed Natural Gas) 실린더에서 개질 연료인 메탄, 바이오가스 모사를 위한 이산화탄소가 공급된다. 메탄은 고압레귤레이터와 저압레귤레이터를 거쳐  $1.5\text{kg}_f/\text{cm}^2$ 로, 이산화탄소는 감압에 의한 서림방지를 위해 전기히터를 거쳐  $1\text{kg}_f/\text{cm}^2$ 로, 공기와 혼합을 위한 상용 LPG차량 개조용의 믹서기(Mixer)로 공급된다.



(a) cylinder



(b) flowmeter



(c) surge tank



(d) mixer

Fig. 7. Photography of related fuel supply line.

단기통 디젤엔진을 사용한 이유는 엔진에 영향을 주는 많은 변수들 중에 그 영향인자를 최소화하여 변수별 특성 파악이 가장 유리하기 때문이다.

배기라인은 소음기를 탈거하고 바로 외부배기라인으로 연결하였으며, 분석라인은 배기라인에 샘플링 프로브를 배기 밸브로부터 390mm 높이에 삽입하여 배기성분 중 발생하는 수트(soot)의 제거와 수분을 제거하기 위해 얼음이 담긴 임핀저 박스에 유리섬유와 염화칼슘을 넣어 진공펌프(15D1150-102-1021, Gast Manufacturing Inc., USA)로 배기가스를 빨아들여 포집하였다. 샘플링한 배기가스는 가스크로마토그래프(14B, SHIMADZU, Japan) Fig. 8을 사용하여 분석하였으며 그 분석 조건은 <Table 3>과 같다.

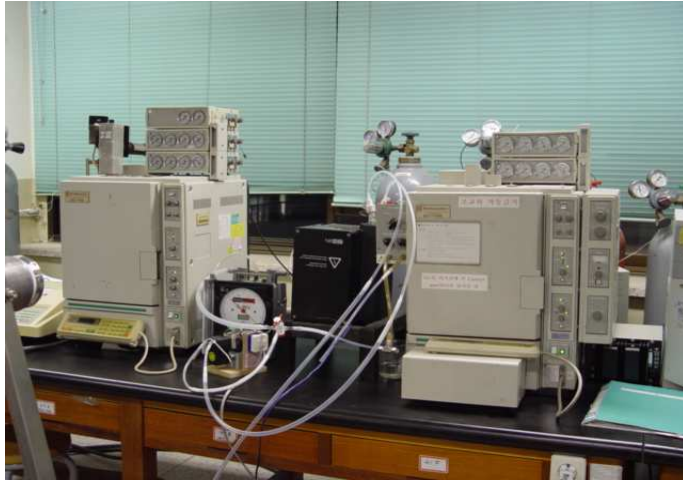


Fig. 8. Photography of gas chromatography.

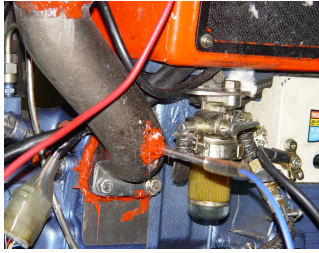
Table 3. Gas chromatography analysis and conditions of analysis

Packing material	Analysis gas	Carrier gas	GC operating conditions				
			Injection temp.(°C)	Column oven(°C)	Detector temp.(°C)	Current (mA)	
MS 5A <sup>1)</sup>	H <sub>2</sub>	Ar	60	60	60	45	
MS 13X <sup>2)</sup>	CO	He	100	40	120	80	
HS R <sup>3)</sup>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , CO <sub>2</sub> CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> , O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub>	He	100	100	150	120	TCD

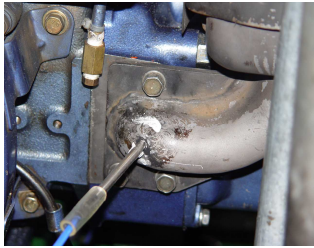
MS 5A<sup>1)</sup> : Molecular Sieve 5A(80/100 mesh), MS 13X<sup>2)</sup> : Molecular Sieve 13X(80/100 mesh)

HS R<sup>3)</sup> : HayeSep R(100/120 mesh)

정확한 데이터를 분석하기 위하여 흡기와 배기 온도를 각각 열전대(K-type, OD:6mm)를 이용하여 각각 흡기와 배기밸브로부터 50mm떨어진 지점에서 측정하였으며, 데이터로거(Hydra Data Logger 2625A, FLUKE, USA)를 이용하여 저장된 데이터는 컴퓨터와 연결하여 Fig. 9와 같이 모니터링 하였다. 그리고 엔진의 회전수 측정을 위하여 엔진 폴리에 타코미터(3404 TACHO HiTESTER, HIOKI, Japan) Fig. 10을 설치하여 실시간으로 회전수를 확인하였다.



intake



exhaust



Monitoring system of measurement temperature

Fig. 9. Analysis system of intake and exhaust temperature.



Fig. 10. Photography of tachometer.

## 2. 실험방법

본 연구에서 사용된 용어들에 대해 간단히 설명하겠다.

수치계산에서 사용된 당량비는 화학분야에서 사용된 당량비의 개념으로 연소공학 및 열공학등에서 사용된 당량비와는 그 의미가 다를 수 있다.

$$\text{실린더 체적효율} : \frac{\text{실제 실린더 안으로 흡입된 공기 무게}}{\text{기관 흡입행정에서 행정체적에 상당한 공기의 무게}}$$

a : 당량비

TDC : Top dead center

N : 회전수(rpm)

본 연구는 연료과농상태에서 수소과농합성가스 생산을 위해 여러 번의 반복실험을 통하여 재현성을 확보 할 수 있었다. 엔진의 흡기온도가 안정화되기까지 15분의 시간이 소요됐으며 경유를 이용하여 운전하였다. 그리고 15분이 지난 뒤 경유를 차단하고 메탄을 공급하여 각 조건에서 엔진이 안정화 된 후 시료를 샘플링 하였다.

공기는 엔진의 특성상 자연흡기 방식으로 공급되었다. 흡입되는 공기는 니들밸브를 이용하여 그 양을 조절하였다. 흡입공기는 마그네틱 방식으로 제작된 컨트롤 박스에서 설정온도가 제어되는 전기히터를 사용하여 예열시켰다. 산소는 고압으로 충전된 실린더에서  $1\text{kgf/cm}^2$ 로 분사하여 흡입되는 공기와 혼합하여 엔진으로 흘려보냈다.

일반적으로 흡입공기 중 산소의 체적비가 변하는 경우의 연소특성은 실린더 내부 압력변화로 정확한 데이터 산출하기 어렵게 된다. 그래서 총유량을 일정하게 고정시킨 상태에서 산소부하 실험을 진행하였다. 엔진을 이용한 실험에서 산화제인 산소의 첨가는 메탄과의 빠른 반응을 촉진시켜 열효율을 증가시켜 엔진의 출력이 향상된다는 연구 결과가 있어서[21], 본 연구에서는 엔진의 출력 향상과 더불어 합성가스 생산에 미치는 산소부하의 영향에 대해 연구하기 산소를 첨가하였다. 산소부하율(%)은 유입 공기 중의 산소의 양과 추가된 산소의 양을 더하여 메탄을 제외한 흡입총량으로 나눈 값을 퍼센트로 환산하여 계산하였다. 실험은 기준조건에서 운전되었던 엔진의 최저 온도조건에서부터 산소의 양을 추가시켜가며 진행하였다. 일반 공기 중 산소는 21%가 존재하나, 산소부하율을 증가시킬수록 공기의 양은 줄이고 산소의 양을 늘리는 방법으로 실험을 진행하였다.

<Table 4>은 실험의 조건 및 기준조건을 나타낸 표이다.

Table 4. Experiment conditions and reference conditions for each variable

Conditions	O <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> ratio	Total gas flow rate (L/min)	Intake preheating temperature (°C)	Carbon dioxide in mixture(%)	Oxygen enrichment (%)
Experiment	0.22	59.0	280	2~30	21
Range	~0.63	~171.4	~355		~60.53
Reference	0.30	117.4	330	-	50

# 제4장 결과 및 고찰

## 제1절 수치계산 결과

### 1. 메탄-공기 혼합물 영향

CRC의 기체 가열 과정은 그림 2에 나와있다. 이 때 입력 값은 다음과 같다: 총 유량  $Q_t=208.8$  L/min, 메탄의 유량  $Q_m=34.8$  L/min, 당량비  $\alpha = 0.5$ , 유입 혼합물의 온도  $T_{in}=600K$ , 실린더 내벽의 온도  $T_w =360K$ ,  $N=2,200rpm$  압축 기압이 15atm에서 압축 온도가 1,300K에 이르자 혼합물의 공간 점화가 일어나는 것을 볼 수 있었다. 엔진의 기계력은 1.05kW였다. 이와 같은 변화가 일어나는 동안 메탄의 97.4%가 합성 가스로 전환되었다. 배기가스에는 수소 17.5%, 일산화탄소 10.3%, 수증기 10.3%, 이산화탄소 3.1%가 포함되어 있었다. 정상 조건에서 실시된 CRC에서는 시간 당 반응기 1리터에서 합성 가스 8.8 m<sup>3</sup>라는 특정 생산성을 나타냈다.

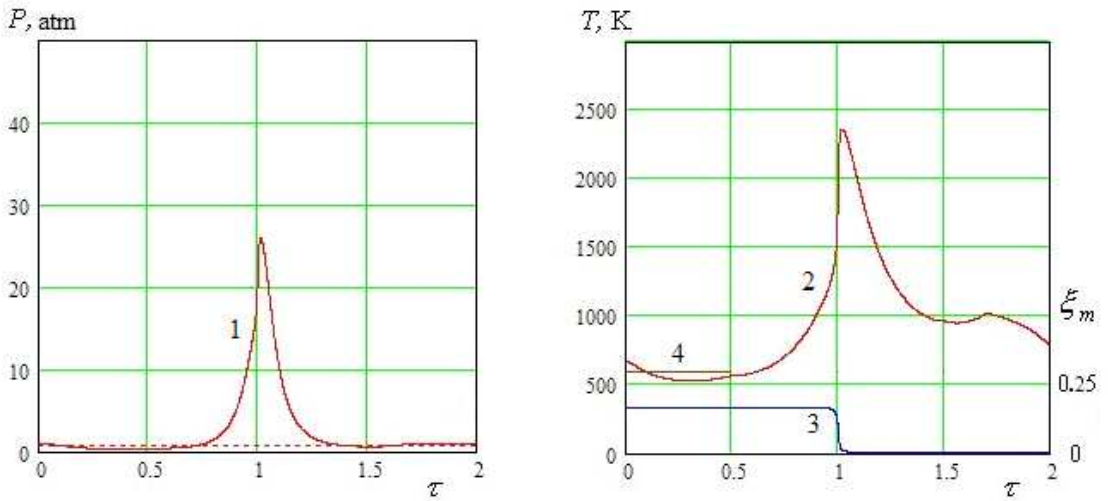


Fig. 11. Time history of the pressure, temperature, methane concentration and intake temperature.

당량비가 감소하자 합성 가스 생산량이 증가하였으며 Fig. 12는 유입 온도가 600K에서 N= 2000rpm일 때 최대  $\alpha =0.4$ 까지 이르렀다. 반응열이 감소하면서 엔진의 출력이 떨어졌다.

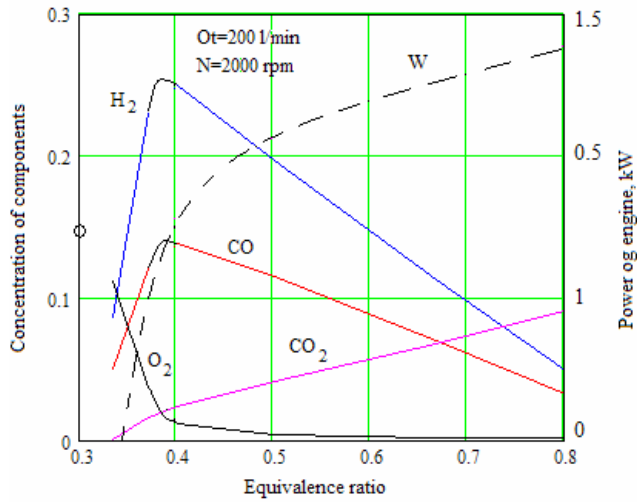


Fig. 12. Dependence of CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> concentrations in dry products and engine power from equivalence ratio for CH<sub>4</sub>/Air mixture at the input temperature of 600K.



중추 엔진에 비해 유입 온도가 감소된 경우, 엔진은 작동하지 못하게 되는데 이는 압축 온도가 화학 반응을 가동시키기에 충분하지 않기 때문이다<Fig. 13>. 예를 들어  $T_{in} < 550K$ 에서는 화학 반응이 중단된다. 감소된 엔진출력은 중추 온도를 더 낮은 온도의 것으로 대체한다. 만약 엔진출력이 2,000rpm에서 1,000rpm으로 감소하면 온도는 550K에서 440K로 낮아진다. 이 현상은 피스톤이 TDC 가까이에서 머무는 시간이 길어진 것으로 설명할 수 있을 것이다. 이로 인해 화학적 변환 반응이 끝나게 된다.

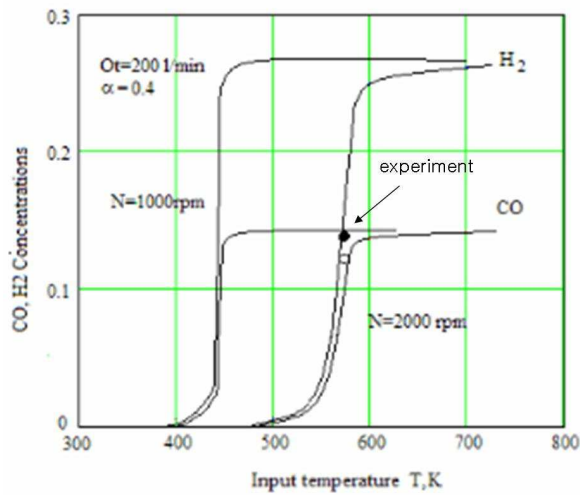


Fig. 13. Dependence of CO and H<sub>2</sub> concentration from input temperature for CH<sub>4</sub>/Air mixture.

반응기 내에서 더 많은 메탄이 산화될수록, 배출 온도는 더 높아진다<Fig. 14>. 메탄 전환 비율이 100%에 가까워지면 배기 온도에 따른 합성 가스 농도 의존성은 사라진다.

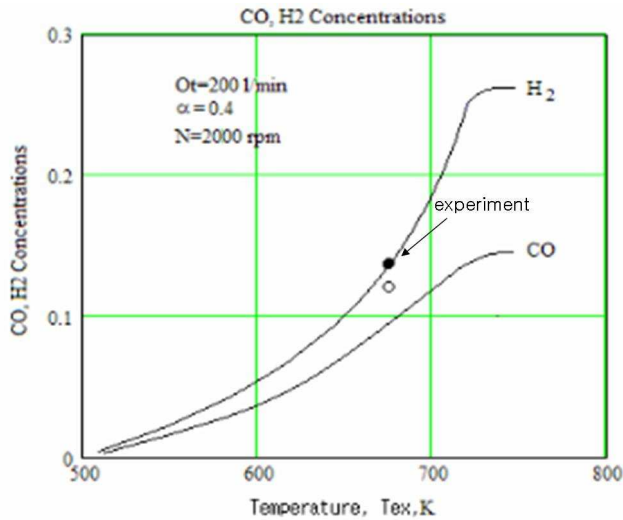


Fig. 14. Dependence of CO and H<sub>2</sub> concentration from output temperature for CH<sub>4</sub>/Air mixture.

그리고 예비 실험을 통해 이론적 계산을 비교해 보았다. 모든 실험에서 메탄-공기 혼합물의 유입 온도는 570K였다. 그 결과는 Fig. 13-18에 나와 있다. 실험 장치는 이론적인 모델을 단순화시키고 엔진의 일부 불안정한 작동을 고려할 때 만족할 만한 수준이다.

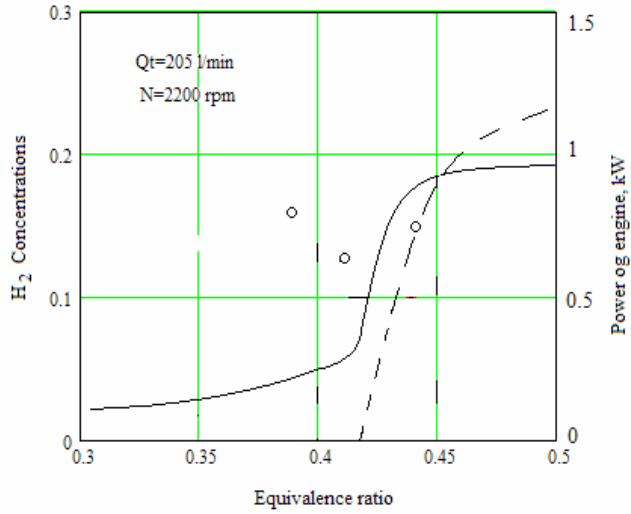


Fig. 15. Dependence of  $H_2$  concentration and engine power from equivalence ratio.

Points-experiment

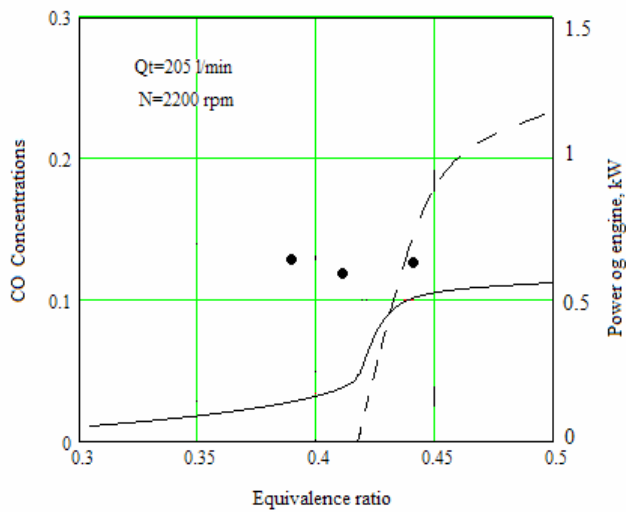


Fig. 16. Dependence of CO concentration and engine power from equivalence ratio.

Points - experiment

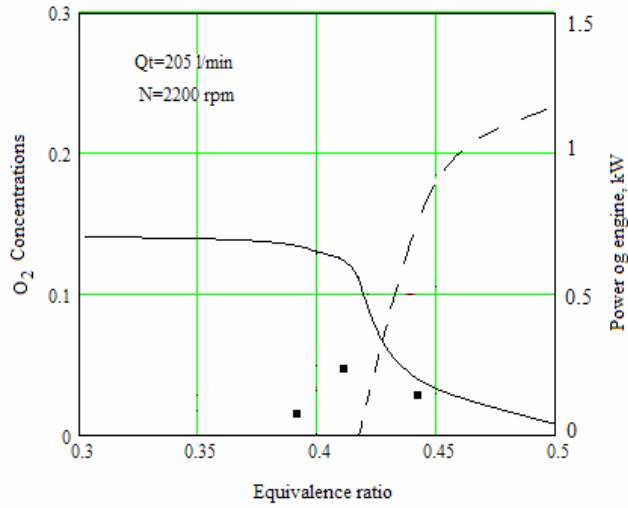


Fig. 17. Dependence of  $O_2$  concentration and engine power from equivalence ratio.

Points-experiment

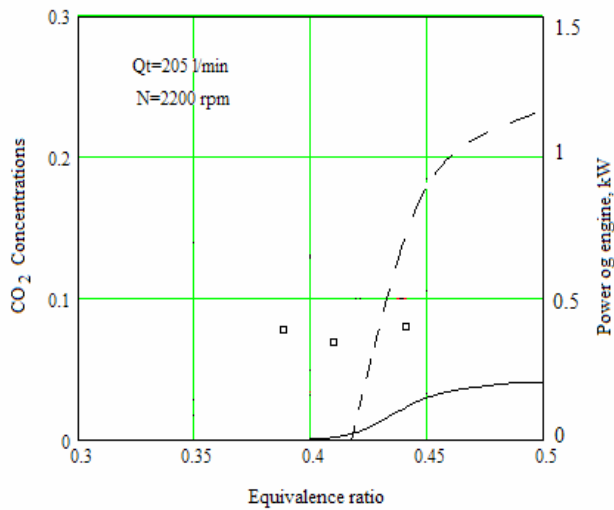


Fig. 18. Dependence of  $CO_2$  concentration and engine power from equivalence ratio.

Points-experiment

## 2. 메탄-공기-산소 혼합물 영향

공기가 부분 치환되어 추가적으로 산소가 발생하면, 반응 효율이 증가한다. 반응기의 공정력 및 합성 가스 생산량은, 혼합물 내에서의 추가적인 산소 농도가 임계값 이상이 됨에 따라 더욱 증가한다. 이후 생산량은 급격히 감소하는데, 이는 압축과정의 효율성이 감소한 결과이다.  $O_2$  농도가 증가하도록 당량비를 고정시키기 위해서는 메탄 농도가 증가해야 한다. 이 경우 열용량 비율이 감소하고 압축 효율도 떨어진다.  $a=0.4$  일 때 건조 제품 내  $H_2$  최대 농도는 약 40%에 다다르고, 15%의  $O_2$  농도에서 CO는 20%가 된다.

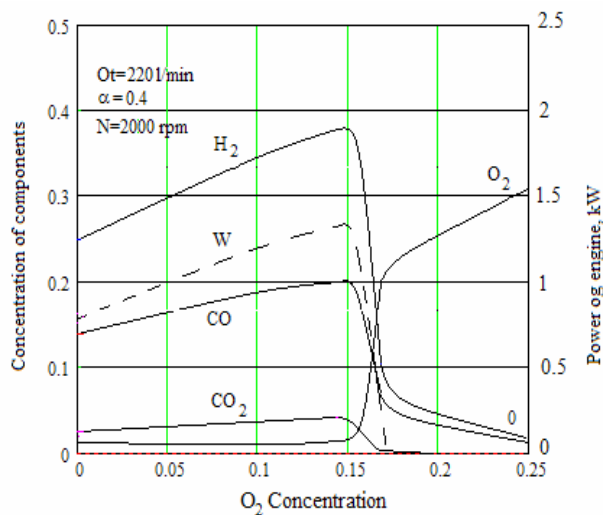


Fig. 19. Dependence of  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  and  $O_2$  concentrations from  $O_2$  concentration in the mixture.

## 제2절 실험결과

### 1. 산소/메탄비 변화

엔진을 운전하는데 있어서 가장 중요한 것이 공기비이다. 하지만 본 연구에서는 부분산화가 적용된 메탄 개질 방법에 대한 연구이기에 산소/메탄비가 가장 중요한 실험 변수가 된다.

본 실험은 연료량 117.4 l/min, 흡기예열온도 330℃에서 실험을 진행하였다. 그리고 Fig. 20은 산소/메탄비 0.22~0.63까지의 범위에서 측정된 수소, 일산화탄소 및 합성가스의 생산수율을 나타낸 것이다. 산소/메탄비 0.22이하에서는 산소의 부족으로 인해 조기점화(pre-ignition), 0.63에서는 배기폐열에 의한 미연소가 발생하여 각각 운전 한계가 범위로 설정되었다. 산소/메탄비 0.28에서 일산화탄소의 농도가 최대가 나왔으며 0.30에서 수소 및 합성가스의 농도가 14.8%와 27.4%로 각각 최대수율을 보였다. 합성가스의 수율이 최대가 나오는 0.3 부근보다 낮은 곳은 연료가 초과농상태지역으로 산화제인 산소가 부족하여 엔진이 운전되기 어려웠고 조기점화에 의한 노킹이 발생하였다. 0.3보다 높은 지역에서의 산소의 양이 증가하여 이론 연소 반응이 부분산화반응보다 우선하기 때문이다. 그리고 이론적인 부분산화 조건인 산소/메탄비=0.5보다 낮은 0.3에서 수소 생산 수율이 최대가 나온것은 공기중의 질소 배기폐열에 의한 실린더 내부 온도가 변했기 때문이다.

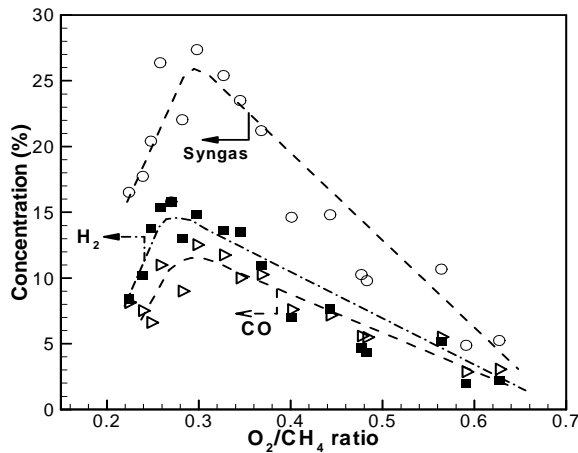


Fig. 20. Effect of oxygen/methane ratio.

## 2. 총유량 변화

실험조건은 산소/메탄비 0.3, 흡기온도 330°C로 고정하고, 개질 반응에 필요한 메탄의 공급량과 공기량을 함께 변화 시켰으며 59.0~171.4 L/min의 범위에서 실험을 진행하였다. 그 운전 결과는 다음 Fig. 21-22와 같다.

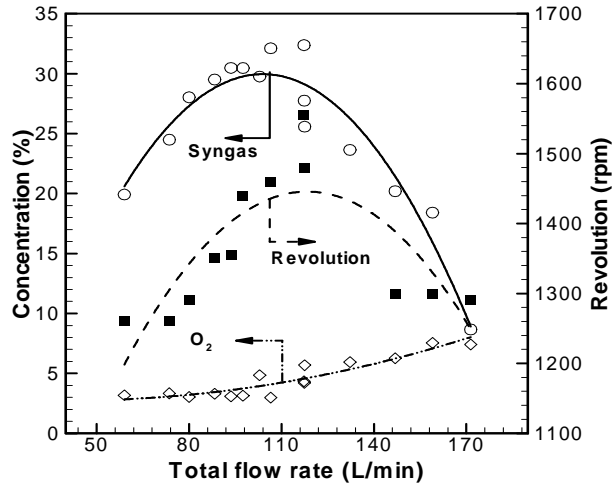


Fig. 21. Variations of synthesis gas, oxygen concentrations and revolution according to total flow rate.

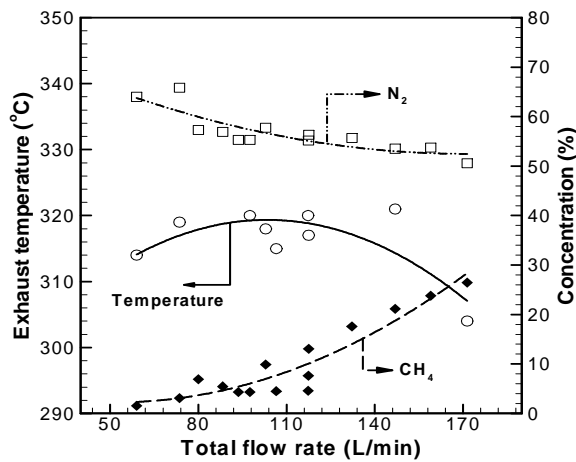


Fig. 22. Variations of exhaust temperature, nitrogen concentration and methane concentration according to total flow rate.

총유량변수 실험은 연료과농상태에서의 엔진의 체적효율(volumetric efficiency)과 충전효율(charging efficiency)과 관계가 깊다. Fig. 21에서 보듯이 총유량 117.4 L/min을 기준으로 수소 및 합성가스 생산 수율이 18.0%와 32.38%로 가장 높게 나왔다. 이것은 본 변수의 유량 범위 중 가장 엔진의 충전 효율이 가장 좋다는 것을 나타낸다. 온도가 일정할 때 각 기체의 비중량은 조건에 따라 일정하다. 따라서 체적효율은 실린더 내로 흡입 부피 체적에 의해 결정된다. 하지만 117.4 L/min을 기준으로 해서 적은 유량에서는 엔진의 흡입체적이 적어 실린더 내부의 압력이 상대적으로 낮아 합성가스 생산수율이 감소했을 것으로 생각되며, 많은 유량에서는 배기폐열의 영향으로 인하여 실린더 내부의 온도가 낮아서 합성가스 생산수율이 낮아졌다. 그리고 합성가스 생산 수율이 가장 좋았던 117.4 L/min에서 충전효율이 가장 좋아 엔진의 회전수가 가장 높았고, 산소의 농도는 최적조건까지 일정한 값을 지나 최적조건이 지나면서 그 함량이 증가하는 경향을 보였다.

Fig. 22는 합성가스 생산을 위한 충분한 발열반응이 실린더 내부에서 일어났기 때문에 합성가스의 생산수율이 높은 범위에서 배기온도가 높게 나타났으며 그로인해 엔진의 회전수가 증가한 것으로 파악된다. 메탄의 농도는 Fig. 21의 산소의 농도와 비슷한 경향을 보였으며, 합성가스 생산 수율이 높게 나타낸 범위를 지나자 배기가스 중 그 성분이 급격히 증가하였다. 전체 배기가스 중 불활성 가스인 질소는 그 성분 변화가 크지 않았다.



### 3. 흡기온도 변화

메탄은 자발화가 어려운 연료로서 엔진에 이용하기 위해서는 높은 압력과 흡기 온도의 예열이 필요하다[10]. Fig. 23은 산소/메탄비 0.30, 흡입 총유량 117.4 L/min로 고정한 상태에서 흡기온도를 355°C까지 예열한 경우 합성가스 및 산소의 농도를 나타낸 결과이다.

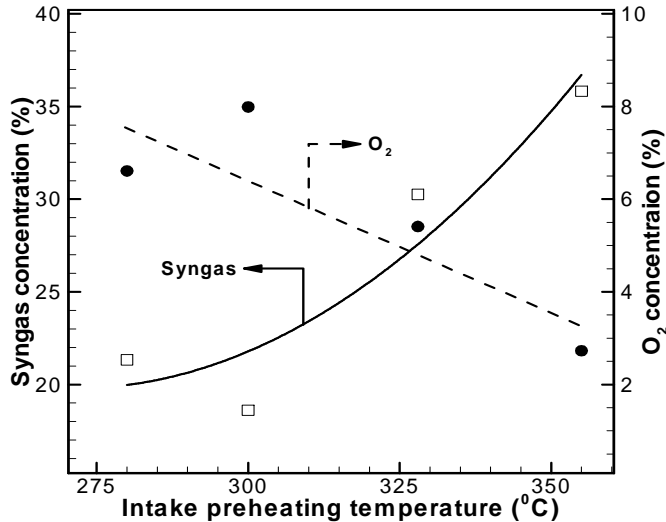


Fig. 23. Variations of synthesis gas and oxygen concentration according to intake preheating temperature.

본 압축점화 개질기는 흡기 혼합기체의 예열 온도가 280°C 이하에서는 자발화가 어려웠고 그 이상에서 엔진이 정상운전 되었다. 본 결과에서 알 수 있듯이 흡기온도가 상승하면 합성가스의 생산율은 증가 하였고, 배기가스 중 산소의 양은 감소하였다. 본 연구에서는 최대 355°C까지 실험을 진행하였는데 이때 합성가스 생산 수율이 35.83%로 실험조건에서 가장 큰 값을 나타냈다. 그리고 흡기온도가 증가할수록 배기가스중 산소의 농도가 감소하였다. 이것은 흡기온도를 예열시켜 줌으로써 실린더 내부의 엔트로피를 증가시켜 메탄과 산소의 반응을 개질 반응 촉진시켰기 때문이다. 히터의 용량한계로 인하여 실험범위가 제한적이었지만 더 높은 온도에서는 합성가스 생산수율이 증가할 것이나, 일정 온도가 지나면 흡입되는 공기와 메탄의 비중량의 감소로 이하여 실린더 체적효율이 떨어져 엔진의 운전이 어려울 것으로 예상된다. 뿐만 아니라 본 연구에서 사용된 히터를 대체할 열 교환기 등을 사용하게 된다면 외부의 열원을 급격히 줄일 수 있을 것이다.

#### 4. 이산화탄소 영향

고정된 연료량에 메탄과 이산화탄소의 비율을 조절해가며 실험을 진행하였다. 본 연구에서는 연료의 개질 효과를 볼 수 있는 수소와 일산화탄소의 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 합성가스과 수소는 19.54~12.22%와 6.53~3.22%로 감소하였다. 하지만 일산화탄소의 농도는 11.09~13%로 증가하였다.

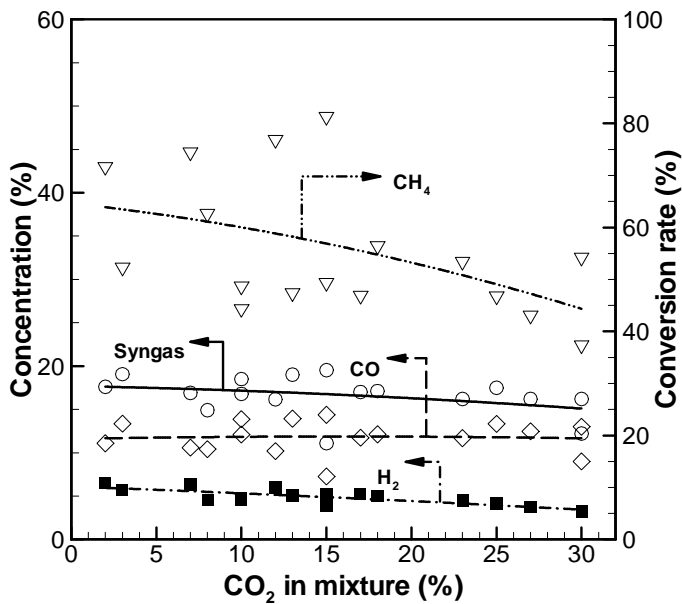


Fig. 24. H<sub>2</sub>, CO concentrations and CH<sub>4</sub> conversion rate at CO<sub>2</sub> in mixture.

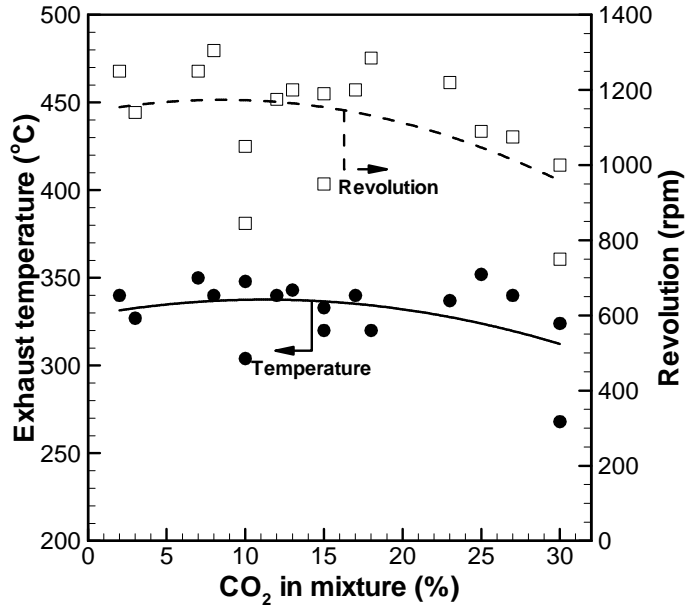


Fig. 25. Exhaust temperature and engine frequency at CO<sub>2</sub> in mixture.

메탄의 양은 감소하였지만 주입된 이산화탄소의 증가로 인해 식(20)과 같이 반응기내에서 이산화탄소의 개질에 의한 일산화탄소가 생성되었기 때문이다.

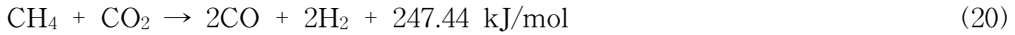


Fig. 25는 혼합가스 중 이산화탄소의 농도에 따른 배기가스 온도와 회전수를 나타냈다. 경유의 영향으로 인해 바이오가스의 영향이 적음을 알 수 있다. 이산화탄소의 증가는 메탄과 경유의 발열반응으로 발생한 열을 배기 폐열 시키는 효과가 있다. 또한 흡열반응인 이산화탄소 개질 때문에 배기가스의 온도가 하강했을 것이라 생각된다. 이산화탄소의 증가는 낮은 연소 엔탈피로 인한 연소성의 저하로 인해 엔진의 출력이 떨어지는 현상이 발견되었다. 하지만 경유의 주입으로 인한 혼소의 영향으로 전체적인 변화폭이 적었다.

## 5. 산소부하영향

본 연구는 위 실험의 조건인 산소/메탄비 0.30, 흡기유량 117.4 L/min, 흡기온도 330°C를 기준으로 하여 산소부하율 21~61%까지 진행하여 그 결과를 Fig. 26-27로 나타내었다.

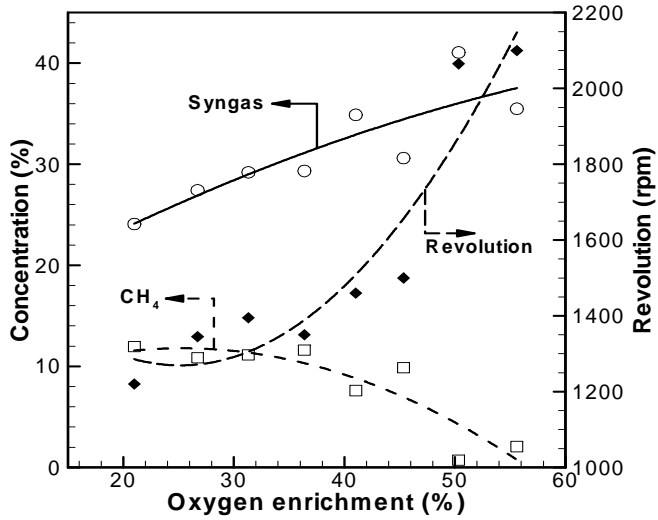


Fig. 26. Variations of synthesis gas, methane concentrations and revolution according to oxygen enrichment ratio.

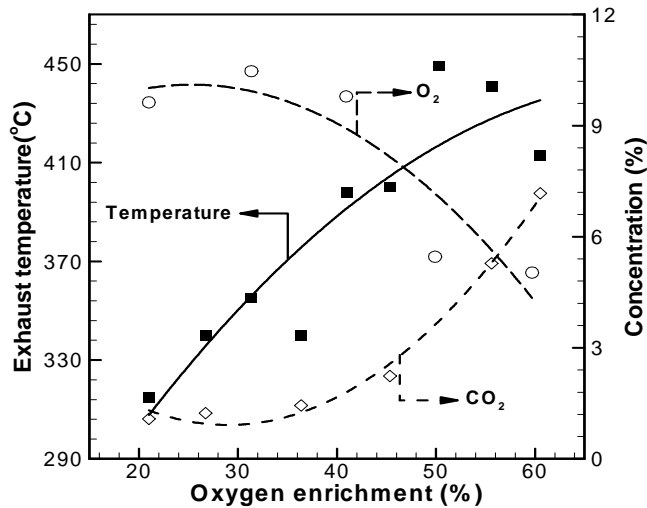


Fig. 27. Variations of exhaust temperature, concentrations of oxygen and carbon dioxide according to oxygen enrichment ratio.

Fig. 26은 산소부하율이 증가할수록 합성가스의 생산율이 증가하며 엔진의 회전 수 증가에 따른 Fig. 27의 배기온도가 증가하였다. 이는 산소부하율의 증가는 고정된 총유량에서 질소량의 감소와 산소량의 증가를 의미하며, 이는 동일 유량에 따른 실린더 내부의 부피체적에 대한 압력은 일정하다는 것을 의미한다. 산소의 양의 증가는 메탄과 반응할 수 있는 산화제의 증가를 의미하며 이는 실린더 내부의 총 엔트로피를 증가시켜 개질반응에 필요한 충분한 열에너지를 공급해주기 때문에 합성가스 생산 수율이 증가한다. 그리고 Fig. 27로 메탄과 산소의 반응으로 인해 이산화탄소가 증가한 것을 알 수 있었다.

## 제5장 결론

LFG를 압축점화개질기를 이용하여 합성가스를 생산하는 연구를 실행하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

수치계산을 통하여 메탄과 공기 혼합시 메탄의 97.4%가 합성가스로 전환되었으며, 합성가스는 H<sub>2</sub> 17.5%, CO 10.3%, H<sub>2</sub>O 10.3%, CO<sub>2</sub> 3.1%로 구성되었다. 그리고 산소를 추가하여 a=0.4 일 때 건조가스 내 H<sub>2</sub> 최대 농도는 약 40%에 다다르고, 15%부하시 CO는 20%가 되었다.

수치계산 결과를 바탕으로 합성가스 생산을 위한 새로운 기술의 개발 가능성을 확인하였으며, 그 결과를 바탕으로 실험연구를 수행하여 새로운 개질기를 개발하였으며 그 실험결론은 다음과 같다.

첫째, 산소/메탄비 0.30, 총유량 117.4 L/min, 흡기예열온도 355℃일 때, 합성가스 농도가 35.83% 이었으며, 이때 수소와 일산화탄소의 농도는 수소와 일산화탄소의 농도는 각각 20.84%, 14.99% 이었다.

둘째, 이산화탄소는 합성가스 생산율을 급격히 저하시켰다.

셋째, 산소부하율이 약 50% 일 때 합성가스의 농도는 41.06%이었다.

이 논문은 2007년 정부(교육인적자원부)의

재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아

수행된 연구임”(KRF-2007-511-D00151)

## 참고문헌

1. Wang, S. G., Li, Y. W., Lu, J. X., He, M. Y. and Jiao, H. : A detailed mechanism of thermal CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub>, Journal of Molecular Structure, pp. 181-189 (2004)
2. Beckhaus, P., Heinzl, A., Mathiak, J. and Roes, J. : Dynamic of H<sub>2</sub> production by steam reforming, Journal of Power Sources, pp. 294-299 (2004)
3. Lutz, A. E., Bradshaw, R. W., Bromberg, L. and Rabinovich, A. : Thermodynamic analysis of hydrogen production by partial oxidation reforming, International Journal of Hydrogen Energy, pp. 809-816 (2004)
4. Michael H. McMillian, and Seth A. Lawson, : Experimental and modeling study of hydrogen/syngas production and particulate emissions from a natural gas-fueled partial oxidation engine, International Journal of Hydrogen Energy, pp. 847-860 (2006)
5. A. Tsolakis, A. Megaritis, and M. L. Wyszynski. : Application of Exhaust Gas Fuel Reforming in Compression Ignition Engines Fueled by Diesel and Biodiesel Fuel Mixtures, Energy & Fuels, pp. 1464-1473 (2003)
6. A. Tsolakis, J. J. Hernandez, A. Megaritis, and M. Crampton. : Dual Fuel Diesel Engine Operation Using H<sub>2</sub>. Effect on Particulate Emissions, Energy & Fuels, pp. 418-425 (2005)
7. A. Tsolakis, A. Megaritis, and M.L. Wyszynski, : Low temperature exhaust gas fuel reforming of diesel fuel, Fuel, pp. 1837 - -1845 (2004)
8. A. Tsolakis and A. Megaritis, : Reaction Profiles during Exhaust-Assisted Reforming of Diesel Engine Fuels, Energy & Fuels, pp. 744-752 (2005)
9. 안재호, 김태완, 이상은 : 합성 Bio-Gas 연소시 발생하는 질소산화물과 일산화탄소 배출에 관한 연구, 한국환경농학회지 Vol. 26, pp. 1-6 (2007)
10. Mueller, G. P. : Landfill gas application development of the caterpillar G3600 spark-ignited gas engine, Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, Vol. 117, No. 4, pp. 820-825 (1995)



11. Qin D, Lapzewicz J, : Study of mixed steam and CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> to syngas on MgO-supported metals, *Catal. Today*, Vol. 21, pp. 551 (1992 )
12. Vernon PDF, Green MLH, Cheetham AK, Ashcroft AT, : Partial oxidation of methane to synthesis gas, and carbon dioxide as an oxidising agent for methane conversion, *Catal. Today*, Vol. 13, pp. 417 (1992)
13. Gadalla AM, Bower B, : The role of catalyst support on the activity of nickel for reforming methane with CO<sub>2</sub>, *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 43, pp. 3049 (1988)
14. 조원일, 이승호, 모용기, 신동근, 백영순 : 합성가스 제조를 위한 CO<sub>2</sub>/수증기에 의한 메탄 개질 반응 연구, *한국 수소 및 신에너지 학회*, Vol. 15, pp. 301-308 (2004)
15. 김동현, 이태진 : 메탄 수증기 개질반응의 속도론적 연구, *화학공학회*, Vol. 29, pp.3961-406 (1991)
16. S. Wang and G. Q. M. Lu., : CO<sub>2</sub> reforming of methane on Ni catalysts: Effects of the support phase and preparation technique, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 16. pp. 269-277 (1998)
17. Kolbonovsky, U., Shipachev, V., Cherniak, N., et.al., Pulse compression of gases in chemistry and technology, *Nauka, Moscow* (1982)
18. V. Shmelev, V. Nikolaev, and V. Ilyukhin, in: *Ignition of Methane - Air Mixtures under Superadiabatic Compression. Nonequilibrium Processes*, Vol. 1: Combustion and Detonation (Torus, Moscow) ,pp.115-123 [in Russian] (2005)
- 19 V. Basevuch, A. Belyaev, S. Frolov. Басевич В.Я., Беляев А.А., Фролов С.М. the “Global” kinetic mechanisms for calculation of turbulence reacted flows. equation *Russian Chemical Physics*, Vol. 17. N9. pp. 112 (1998)
20. Assanis, D. N, Poola, R. B, Sekar, R and Catal, G. R : Study of using Oxygen-Enriched Combustion Air for Locomotive Diesel Engines, *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, pp, 157-166 (2001)

## 감사의 글

대학원 과정과 본 논문이 완성되기까지 많은 가르침과 학문적 지식 가르쳐주신 지도교수 전영남 교수님, 그리고 많은 가르침과 격려로 이끌어주신 환경공학과 정오진 교수님, 이성기 교수님, 최형일 교수님, 이인화 교수님, 김시욱 교수님, 논문심사위원이신 신대운 교수님과 정경훈 교수님께 진심으로 감사드립니다.

논문 실험 과정 중 지도와 협조 그리고 조언을 아끼지 않으신 RAS의 V. M. Shmelev 교수님께 이 자릴 빌어 조금한 감사의 마음을 전합니다.

논문이 완성되기 까지 도와준 대기오염제어실험실의 방장 성천이형, 실험실 지킴이 문섭이형, 동기이자 절친 동현이, 커피만 사랑하는 윤철이, 실험실의 new ace 기정이와 동철이, 실험실의 새 식구가 된 남용, 채용, 형남이에게 늘 감사한 마음 잊지 않겠습니다.

이 작은 결실이 새로운 시작임을 알려주시고 지금까지 헤아릴 수 없는 사랑을 주시며 평생 자식교육에 열의를 다하신 부모님께 이 논문을 바치오며, 슬픔과 기쁨을 같이 한 나의 든든한 후원자이며 정신적 지주인 형과 형수님, 나보다 먼저 철든 우리집의 어린양, 사랑하는 할머니, 작은아버지께 고맙고 감사하다는 말 전하고 싶습니다.

바쁜 대학원 생활로 인해 장례식장에 찾아가보지도 못한 제자를 위해 늘 기도해주신 인생의 지킴서 이기형 선생님의 영전에 이 논문을 바치며, 마음으로 함께 해준 나의 든든한 벗, 형가리에서 열심히 일하는 정환이, 대한민국의 정직 공무원 동호, 다시 시작할 영목이, 멋쟁이 재선이, 마바리 지호, 나의 분신 아웃사이드 식구들 그리고 나의 결정을 든든히 믿어주고 힘이 되어준 나의 사랑하는 사람과도 이 기쁨을 함께 하고 싶습니다.

12월 윤문중 올림.