



## 연료의 종류에 따른 부분산화 반응 특성에 관한 연구

†박철웅 · 최영 · 오승묵

한국기계연구원

(2008년 12월 17일 접수, 2009년 8월 12일 수정, 2009년 8월 20일 채택)

## Charateristics of Partial Oxidation Reforming with Various Sorts of Hydrocarbon Fuel

†Cheol Woong Park · Young Choi · Seung Mook Oh

*Korea Institute of Machinery and Materials*

*Research Center for Tribology, Mechatronics and Energy Technology*

*(Received 12. December. 2008, Revised 12. August. 2009, Accepted 20. August. 2009)*

### 요 약

고유가 시대의 도래와 강화되는 배출가스 규제에 대응하기 위한 대책으로 대체에너지 엔진 및 수소연료전지와 같은 새로운 연소 및 동력 기술에 대한 관심이 증대되고 있으나, 이러한 기술의 이용은 수소제조 및 공급 기반시설 구축이 선결되어야 하며 많은 투자가 요구된다. 수소를 내연기관에 활용하는 기술은 연료의 저장과 공급, 낮은 에너지 밀도 및 연소제어 등의 어려움이 있다. 그러나 화석연료로부터 합성연료를 제조하기 위한 중간단계로 생성되는 개질가스의 이용은 내연기관으로의 실시간 수소 공급을 가능하게 하고, 소량의 수소가 혼합연료 형태로 사용됨에 따라 연소특성을 향상시킬 수 있다. 본 연구에서는 다양한 연료들의 개질 특성을 이해함과 동시에 연료 개질기의 적용가능성 여부를 판단하고자 하였다. 연료별 최대의 수소수율을 얻을 수 있는 조건에서의 열역학적 개질효율과 수소수율을 관찰하였으며, 연료와 산화제의 촉매상에서의 체류시간에 대한 영향 및 연료/산화제 비율에 변화 시 최대 수소 수율을 제시하였다.

**Abstract** - Hydrogen can extend the lean misfire limit to a large extent when it is mixed with conventional fuels for an internal combustion engine. This study is about fuel reforming to produce hydrogen enriched gas as a fuel for engine. Especially gasoline, which consists of numerous hydrocarbon fuels, considered as source of reformed gas. Various hydrocarbons, including commercial fuel were reformed and potentialities of reformed gas on vehicles were accessed. The reforming efficiency and hydrogen yield were observed. Maximum hydrogen yield were found with different gas hourly space velocity (GHSV) and O<sub>2</sub>/C ratio of reforming conditions.

**Key words** : hydrogen enriched gaseous fuel, partial oxidation reforming, hydrocarbons, oxygenated fuels

†주저자:cwpark@kimm.re.kr

## I. 서론

자동차가 개발된 이래 자동차의 수는 꾸준히 증가하고 있으며 자동차 배출가스에 의한 환경오염이 날로 심각해지고 있다. 이에 따라 자동차 유해 배출가스 저감을 위해 전 세계적으로 규제가 더욱 엄격해지고 있으며, 이에 대응하기 위한 대체에너지의 이용기술 및 배출가스 저감기술 개발이 절실히 요구되고 있다.

그중에서도 수소연료는 탄소원자를 포함하지 않으면서 단위질량당 발열량이 크고 연소생성물이 이론상 물밖에 발생하지 않으므로 주목받는 대체에너지원으로 인식되고 있으나 생산 및 공급의 측면에서 아직까지 기존 연료의 벽을 넘지 못하고 있는 실정이다. 특히, 자동차 연료로서의 적용은 저장수단의 한계로 인하여 한번의 연료공급으로 이동할 수 있는 거리가 짧아 아직까지 실용화되지는 않은 부족한 면이 많다[1].

현재 수소의 공급을 위한 사회 간접자본이 형성되어 있지 않은 시점에서 수소를 공급하기 위한 방법으로써 물-분해를 통해 수소를 생산하는 방법과 천연가스, 가솔린, 디젤과 같은 화석 연료를 화학반응을 통해 수소를 생산하는 연료 개질 방법이 있다. 후자의 경우가 전자에 비해 에너지 효율이 높고 경제성이 높아 더욱 현실적이며, 최근 개발된 개질기술은 과거보다 향상된 수소생산이 가능하게 되어 향후 활용범위의 확대가 기대되고 있다[2].

연료 개질 과정을 통해 생산되는 수소농후가스 내의 수소와 함께 포함되어 있는 다른 개질 가스(CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>)의 조성은 엔진의 성능에 크게 영향을 미친다. 화석연료를 이용하여 수소를 생산하는 개질방법에는 SR (Steam reforming), POx (Partial oxidation), ATR (Autothermal reforming)의 3가지 방법이 있으며, 연료와 함께 산소와 물을 이용하는 ATR 방식이 개질 효율 및 반응기 디자인 측면에서는 이롭지만 내연기관에 활용하기에는 현실성이 다소 떨어진다.

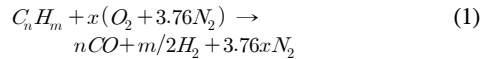
건식 개질공정으로서 탄화수소의 부분산화(POx)를 이용한 합성가스의 제조는 1946년 Prettre 등[3]에 의하여 시작되었는데 그중에서도 메탄의 부분산화반응은 반응속도가 빠르고 한 단계의 반응으로도 높은 선택도를 얻을 수 있을 뿐만 아니라 에너지 사용에 있어서 효율적인 방법이기 때문에 합성가스 제조에 있어서 투자비용과 운전비용을 상당히 줄일 수 있다고 보고되고 있다[4]. 따라서 본 연구에서는 부분산화 방식을 사용하였고, 일반적으로 부분산화방식의 개질에 적합한 귀금속 촉매

를 이용하여 반응속도를 빠르게 하고 효율도 증가되도록 하였다.

개질에 사용될 연료는 연료의 특징뿐만 아니라 연료공급 인프라 및 적용대상을 감안하여 결정되어야 한다. 하지만 기본적으로 화석연료는 탄소와 수소의 결합으로 이루어진 탄화수소이며, 이를 바탕으로 다양한 형태의 탄화수소들의 조합으로 구성되게 된다. 따라서 탄화수소들의 적절한 조합을 통하여 상용 연료와 비슷한 개질특성을 갖는 합성연료를 제조할 수 있다[5]. 본 연구에서는 다양한 종류의 탄화수소들뿐만 아니라 상용 가솔린 연료의 개질 특성을 함께 조사하였다.

## II. 실험장치 및 방법

POx 반응에서는 연료와 함께 산소를 반응기에 주입한다. 보통 탄화수소의 POx 반응에서 양론 상으로 반응가스인 탄화수소와 산소의 몰비는 식(1)과 같이 2:1이며 생성가스는 수소와 일산화탄소로 이루어진 합성가스가 얻어진다.



그러나 실제 반응에서는 완전산화반응과 같은 부반응을 통하여 수소와 일산화탄소 외에 미반응 탄화수소와 이산화탄소 그리고 물이 생성된다. 이렇게 생성된 이산화탄소와 물은 미반응 탄화수소와 같이 개질촉매 층을 통과하면서 이산화탄소 개질반응과 수증기개질 반응이 촉진될 수 있으며 이때 필요한 반응열은 탄화수소의 부분산화반응에서 생성된 에너지를 이용할 수 있다. 따라서 부분산화반응을 이용한 합성가스 제조방법보다 높은 수율의 합성가스 제조가 가능해진다. 그러나 생성된 일산화탄소는 수증기와 함께 수성가스 전환반응으로 인하여 일산화탄소의 양은 감소하는 반면, 이산화탄소와 수소가 생성되어 상대적으로 높은 수소/일산화탄소의 몰비를 가지는 합성가스가 생성될 수 있다[6-8]. 반응실험에서의 촉매활성은 식(2)-(4)과 같이 탄화수소의 전환율과 수소의 수율을 정의하여 분석하였다.

$$\begin{aligned} \text{Conversion of fuel}(\%) &= \frac{(fuel)_{reactant} - (fuel)_{product}}{(fuel)_{reactant}} \times 100 \\ &= \frac{(Cof CO, CO_2, CH_4)_{product}}{(C)_{reactant}} \times 100 \end{aligned} \quad (2)$$

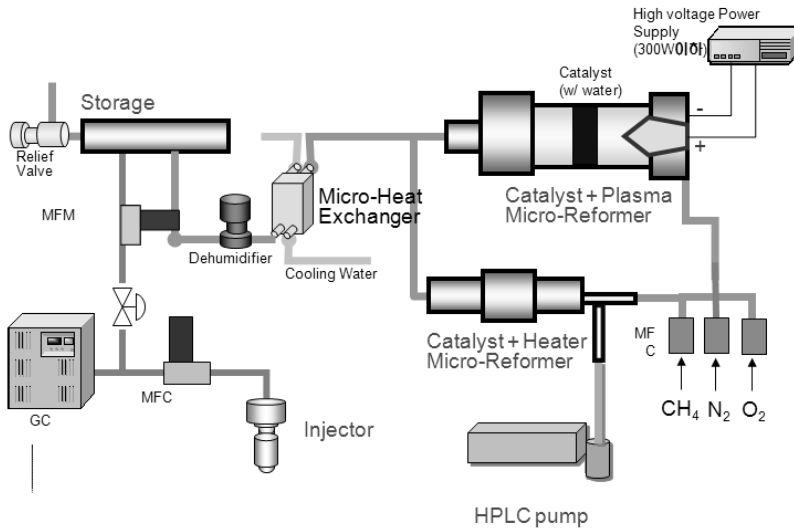


Fig. 1. Schematic diagram of micro-reforming system.

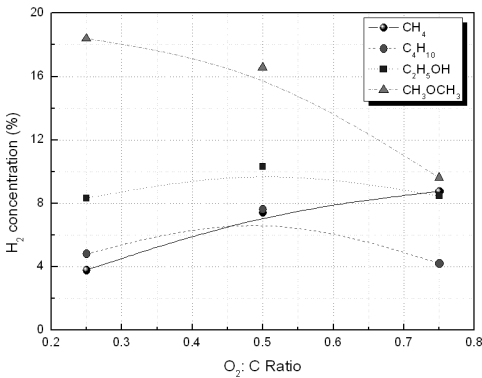


Fig. 2. Effect of O<sub>2</sub>:C ratio on H<sub>2</sub> concentration of CH<sub>4</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>.

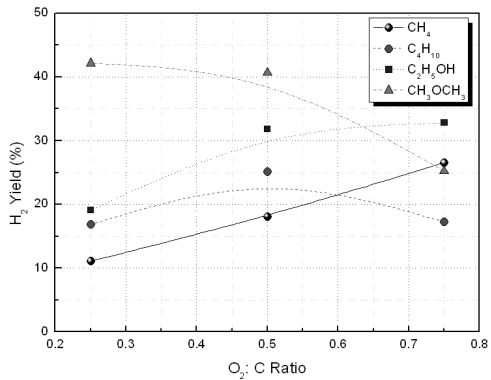


Fig. 3. Effect of O<sub>2</sub>:C ratio on H<sub>2</sub> yield of CH<sub>4</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>.

$$Yield\ of\ H_2\ (\%) = \frac{(H_2)_{product}}{m/2(C_nH_m)_{reactant}} \times 100 \quad (3)$$

$$Reforming\ Efficiency\ (\%) = \frac{LHV\ of\ H_2,\ CO}{LHV\ of\ Fuel} \times 100 \quad (4)$$

이론적으로 연료전환율은 식(2)의 상부와 같이 정의할 수 있다. 그러나, 가솔린이나 디젤과 같은

액체 연료 개질 실험은 분석상의 이유로 수분을 제거하는 과정과 가스분석의 한계로 인하여 식(2)의 하부와 같이 정의한다. 단, CH<sub>4</sub>가 연료로 사용된 경우에는 식(2)의 하부 정의에서 CH<sub>4</sub>를 제외하였다.

메탄의 경우 직접산화에서 95%이상의 선택도와 90%의 전환율을 얻기 위하여 monolith나 유동층 반응기에서 Rh가 좋은 특성을 가지는 물질임이 보고된 바 있으나, 본 연구에서는 일반적인 탄화수소의 부분산화반응을 관찰하기 위해 Pt를 세라믹담체에 위쉬코트한 후 건조, 소성한 촉매를 사용하였다.

반응가스로는 순도 99%의 탄화수소연료와 일반 공기를 사용하였으며, 공기는 molecular sieve를 이용하여 수분을 제거한 후 반응기로 유입되도록 하였다. 반응가스는 질량유량계를 이용하여 반응가스인 탄화수소와 산소의 몰비(0.25~0.75)를 변화시켰으며, 액상의 연료는 HPLC 펌프를 이용하여 주입하였다. 반응실험을 위해 Fig. 1과 같은 상압 연속 흐름 반응장치를 사용하였다.

반응온도는 촉매 층 상단과 하단에 열전대를 설치하여 온도를 측정하였으며 500~1,000°C 범위에서 실험이 수행되었다. 촉매층을 통과한 반응물과 생성물의 조성은 TCD(thermal conductivity detector)와 FID(flame ionized detector)가 장착된 GC(gas chromatograph)를 반응기 출구에 online으로 연결하여 분석되었다. GC의 운반기체는 Ar를 사용하였으며, 분석관은 수소, 산소, 질소, 일산화탄소 및 이산화탄소 등의 분석이 가능한 Carboxen 1000 컬럼이 사용되었다. GC로 분석 전에는 항상 압력에 의한 분석오차를 줄이기 위해 압력을 확인하고 분석을 실시하였다. 탄화수소의 부분산화반응에서 연료와 산소의 이론적 양론적인 비는 2:1이다. 그러나 연료 내에 산소원자가 포함된 합산소연료의 경우 4:1이기 때문에 본 연구에서는 O<sub>2</sub>:C 비율과 GHSV(Gas hourly space velocity)를 각각 0.25~0.75, 10,000~30,000 h<sup>-1</sup>로 변경하며, 연료에 따른 생성물의 조성을 분석하였다.

### III. 결과 및 고찰

Fig.2와 3은 연료에 따른 부분산화 반응 결과를 비교하기 위하여 GHSV를 30,000 h<sup>-1</sup>로 하였을 때 O<sub>2</sub>:C 비율에 따른 수소의 농도와 수율을 나타낸 것이다. 부탄의 경우 연료와 산소의 이론 양론비인 O<sub>2</sub>:C의 비가 0.5일 때 최대의 수소 농도 및 수율을 나타내고 있으나, 메탄의 경우는 O<sub>2</sub>:C의 비가 증가할수록 수소의 농도와 수율이 증가하였다. 이는 촉매층 주위에 존재하는 산소농도에 영향을 받는 것으로 알려져 있는[9] 메탄의 부분산화 반응과는 다른 현상으로, 특히 본 연구에서는 환원제로 공기를 사용하였기 때문에 Bharadwaj 등[4]의 결과와는 다른 경향을 보이고 있다. 산소농도에 의한 부분산화 반응에 의하면, O<sub>2</sub>:C의 비가 0.5인 경우와 같이 반응에 의하여 산소가 소모된 상태에서는 반응속도가 느린 개질반응에 주로 반응속도에 영향을 받게 되어 반응의 초기 생성물로서 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O가 각각 이산화탄소 개질 반응 및 수증기 개질반응을 통하여 합성가스를 생성한다. 반면에 O<sub>2</sub>:C의 비가 0.75인

경우처럼 반응 가스 중에 잉여 산소가 존재할 때는 반응속도가 상대적으로 빠른 메탄의 산화반응에 의하여 일어나는 급격한 반응에 지배를 받게 된다. 그 결과 메탄과 CO<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>O 간의 개질반응이 어렵게 되어 반응 후의 수소 농도 및 수율이 감소하게 된다.

본 실험에서 상반된 결과를 보이는 것은 메탄의 부분산화 반응이 촉매표면에서 메탄의 분해가 일어난 후 흡착된 탄소의 산화 및 수소의 탈착이 일어났기 때문에, 산소농도가 높은 O<sub>2</sub>:C의 비가 0.75인 조건에서 상기와 같은 반응이 쉽게 일어나서 나타나는 결과로 판단된다. 부탄에서 이와 같은 현상을 볼 수 없는 것은 산소농도가 높은 경우 완전산화에 의한 산소 소모 및 CO<sub>2</sub>의 생성이 많고, 열분해 반응에 의해 생성된 에탄 또는 에틸렌과 같은 탄화수소의 선택도를 증가시키게 되기 때문이다. 부탄의 상대적으로 높은 수소 증량밀도 및 약한 C-H 결합에너지로 인해 수소의 수율이 높게 나타났다.

에탄올과 DME의 경우 연료내에 포함되어 있는 산소원자로 인해 이론 양론비인 4:1에서 최대의 수소수율을 기대할 수 있다[10]. 그러나 에탄올은 이론 양론비에서 다른 탄화수소 연료와 달리 흡열 반응이며 본 연구에서는 추가적인 온도조절을 위한 열원이 없기 때문에, 이론 양론비에 해당하는 만큼의 산소가 공급될 경우 반응온도가 급격히 감소하여 낮은 수소수율을 보였다. 산소농도가 충분히 높은 영역(O<sub>2</sub>:C=0.5, 0.75)에서의 수소수율은 비슷하게 나타나지만 촉매 전단에서의 완전산화의 가능성이 상대적으로 낮고 이론 양론비에 가까운 O<sub>2</sub>:C의 비율이 0.5인 조건이 최적인 것으로 판단된다.

에탄올이 상온, 상압에서 액체로 존재하기 때문에 연료 공급을 위한 펌프와 연료를 기화시키기 위한 열교환이 필요하다. 반면에, DME의 경우 상온, 상압에서 기체상태이므로 연료의 공급이 쉽고 개질시 요구되는 에너지의 양도 작다. 개질 반응 온도도 낮기 때문에 비교한 연료들 중 가장 높은 수소농도와 수소 수율을 얻을 수 있었다.

Fig. 4는 각 연료의 O<sub>2</sub>:C 비율에 따른 일산화탄소의 농도를 나타낸 것이다. 수소의 농도 및 수율과 비슷한 양상을 보이고 있으나, 부탄과 에탄올의 경우 비교적 높은 농도의 일산화탄소가 생성됨을 보이고 있다. 메탄에 비해 상대적으로 낮은 H/C 비(에탄올, DME=3, Butane=2.5)를 갖기 때문에, 부분산화 반응 시 일산화탄소의 생성 가능성이 상대적으로 높기 때문에 나타나는 결과로 볼 수 있다. 그러나 산소농도가 너무 높은 경우 일산화탄소의 산화반응을 일으켜 이산화탄소의 농도는 증가하

Table 1. Fuel conversion(%)

O <sub>2</sub> :C	CH <sub>4</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>
0.25	14.2	22.8	41.3	36.3
0.5	34.3	45.3	53.5	56.3
0.75	55.6	53.2	72.8	69.1

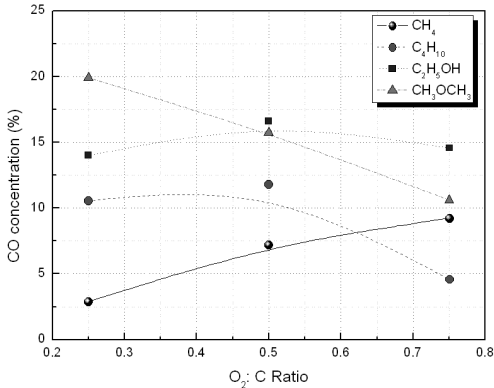


Fig. 4. Effect of O<sub>2</sub>:C ratio on CO concentration of CH<sub>4</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>.

는 대신 일산화탄소는 크게 증가하지 않았다.

Table 1은 상기의 연료들의 O<sub>2</sub>:C 비율에 따른 연료전환율을 나타낸 것이다. O<sub>2</sub>:C 비율이 증가함에 따라 연료 전환율이 증가하며, 산소 원자가 포함된 연료의 경우 그렇지 않은 연료에 비해 전환율이 높다. 이에 비해 C-H 결합에너지가 상대적으로 높은 메탄의 경우 연료전환율이 가장 낮게 나타남을 알 수 있다.

Fig. 5와 6은 O<sub>2</sub>:C 비를 각 연료의 이론 양론비로 하였을 때, GHSV값에 따른 수소의 농도와 수율을 나타낸 것이다. GHSV값이 변화하더라도, O<sub>2</sub>:C 비율 변화 시의 결과와는 달리 비교적 일정한 수소농도 및 수율을 나타내었다. 연료 내에 산소원자가 포함된 경우 GHSV가 상대적으로 높은 30,000h<sup>-1</sup> 부근에서 최대의 수소수율을 보였으나, 산소원자가 포함되지 않은 경우에는 20,000h<sup>-1</sup> 부근에서 가장 높은 수소수율을 나타내었다.

궁극적으로 탄화수소 연료의 분해에서 기대되는 최종 기체 생성물은 수소와 일산화탄소이지만, 연료의 열분해 후 일어나는 탄소의 수소화로 인해 에탄, 에틸렌 등의 저급 탄화수소가 발생할 수 있다. 따라서 촉매 상에서 체류시간 및 반응온도를 증가시키면 위와 같은 생성물이 수소, 일산화탄소

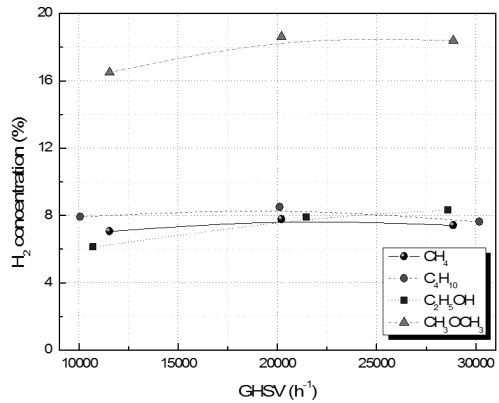


Fig. 5. Effect of GHSV on H<sub>2</sub> concentration of CH<sub>4</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>.

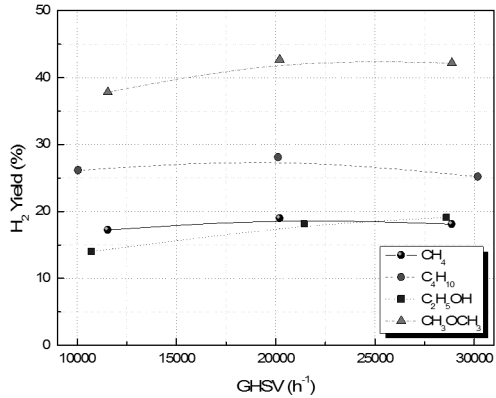


Fig. 6. Effect of GHSV on H<sub>2</sub> yield of CH<sub>4</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>.

로 다시 해리될 수 있다. 그러나 연료 내에 산소원자가 포함된 경우에는 탄소의 수소화에 비해 산화작용이 강하고 빠르게 일어나기 때문에 체류시간에 크게 영향을 받지 않은 결과로 판단된다.

Fig. 7의 일산화탄소의 농도를 살펴보면 에탄올의 경우 함산소연료임에도 불구하고 낮은 반응온도로 인해서 DME에 비해 낮은 수소농도를 보인 반면, 일산화탄소의 농도는 차이가 상대적으로 크지 않았다. 이는 연료 내의 산소원자 및 낮은 H/C 비에 의한 영향으로 보이고, 연료전환율은 10,000-30,000 h<sup>-1</sup>의 GHSV값에서 모든 연료에 대하여 약 40%를 보였다.

연료별 최대의 수소수율을 얻을 수 있는 조건에서의 열역학적 개질효율과 수소수율을 Fig. 8에 나타

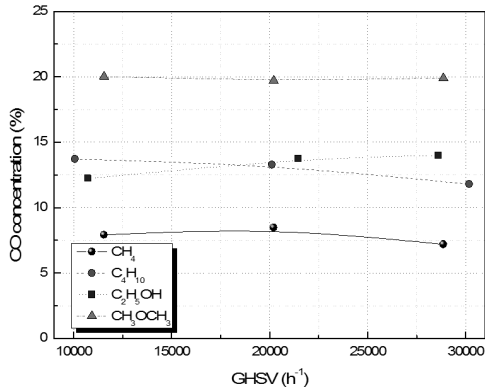


Fig. 7. Effect of GHSV on CO concentration of CH<sub>4</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>.

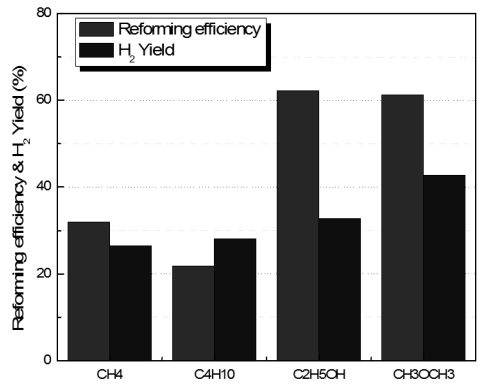


Fig. 8. Reforming efficiency and H<sub>2</sub> yield of CH<sub>4</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>.

내었다. 합산소 연료가 산소를 포함하지 않은 연료에 비해 높은 개질효율 및 수소수율을 보이고 있다. C-H 결합강도의 차이에 의해서 과라핀계의 분해 속도는 부탄이 메탄에 비하여 빠르지만[11] 개질효율은 부탄이 더 낮게 나타났다. 이것은 부탄의 분해에 의하여 먼저 생성되는 카본이 촉매표면의 활성점을 덮어버리는 것을 고려할 수 있다. 또한 침적되는 생성카본에 의해 반응기 체적이 서서히 감소하여 반응기체의 체류시간을 감소시키기 때문이라고 여겨진다.

탄화수소연료의 부분산화반응을 통한 합성가스 제조는 공기를 산화제로 사용할 경우 생성가스 중에 질소가 포함된다라는 것이 단점으로 작용한다. 그러나 기존의 수증기 개질반응이나 이산화탄소 개질반응보다 장치가 간단하고 에너지 효율적일 뿐만 아니라 코크 생성위험이 작은 것이 장점으로 차량용으로 사용하기에 적합하다. 앞으로의 연구에서는 귀금속 촉매시스템에서의 수소수율 및 연료전환율의 증대에 관한 연구와 상용 연료에 우수한 활성을 갖는 촉매개발 및 적용성에 대한 체계적인 연구가 필요할 것으로 보인다.

#### IV. 결 론

본 연구에서는 다양한 탄화수소 연료들에 대한 부분산화 개질특성을 살펴본 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 수소 수율을 극대화하기 위해서는 열역학적 평형에 도달하는 반응이 이루어지는 것이 가장 좋으나, 연료대비 산소농도를 변화시킬 경우 에틸렌, 에탄 등의 다양한 부산물의 생성과 반응온도의 변화

로 평형에 도달하지 못해 수소수율이 높지 않음을 알 수 있다.

2) 수소 및 일산화탄소의 농도는 연료에 따라 차이가 있으나, 합산소연료와 일반 탄화수소연료에 대해서 각각 H<sub>2</sub> 18.4%, 10.8%, CO 20%, 13.7%

3) 개질촉매에 의해서 분해된 탄소의 산화 과정에 의해서 생성된 일산화탄소는 수소의 생성과 비슷한 양상을 보이며, 이때 생성되는 H<sub>2</sub>/CO 몰 비는 연료에 따라 0.5~1.3의 값을 나타내었다.

4) 연료와 산화제의 촉매 상에서의 체류시간에 대한 영향은 산소농도에 대한 영향에 비해 크지 않으나, 합산소연료의 경우 GHSV=30,000h<sup>-1</sup> 조건에서, 일반 탄화수소연료의 경우는 GHSV=20,000h<sup>-1</sup> 조건에서 가장 높은 수소수율을 나타내었다.

5) 각 연료에 대한 최대 수소수율은 합산소 연료의 경우 33% 이상의 결과를 나타내는데 반해, 일반 탄화수소연료에서는 26~28%로 낮게 나타났다.

#### 참고문헌

- [1] J.M. Norbeck, J.W.Heffel, T.D. Durbin, B.Tabbara, J.M.Bowden and M.C.Montano, Hydrogen Fuel for Surface Transportation, SAE, 1996.
- [2] Y.Jamal and M.L.Wyszynski, "On-board Generation of Hydrogen-rich Gaseous Fuels-A Review", International Journal of Hydrogen Energy, Vol.19, No.7, pp.557-572, 1994.
- [3] M.Prettre, C.Eichner and M.Perrin, "The catalytic oxidation of methane to carbon monoxide and hy-

- drogen", *Transaction of Faradat Soc.*, Vol.43, pp. 335-340, 1946.
- [4] S.S.Bharadwaj, L.D.Schmidt, "Catalytic partial oxidation of natural gas to syngas", *Fuel processing technology*, Vol.42, Issues 2-3, pp.109-127, 1995.
- [5] Inyong Kang, Joongmyeon Bae, "Study on Fuel Effect for Autothermal Reforming", *KSAE spring conference*, pp388-393, 2005.
- [6] S.Ahmed and M.Krumpelt, "Hydrogen from hydrocarbon fuels for fuel cells", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.26, pp191-301, 2001.
- [7] C.Pereira, J.M.Bae, S.Ahmed and M.Krumpelt, "Liquid fuel reformer development : Autothermal reforming of diesel fuel", *Argonne National Laboratory Chemical Technology Division*, IL 60439, USA.
- [8] Michael Krumpelt, Rolf Wilkenhoener, David J.Carter, Joong-Myeon Bae, John P. Kopaz, Theodore Krause and Shabbir Ahmed, "Catalytic Autothermal reforming", *Annual Progress Report*, U.S. Department of Energy, pp.65-70, 2000.
- [9] K.Huszar, G.Racz and G.Szekely, "Investigation of the partial catalytic oxidation of methane, I. conversion rates in a single-grain reactor", *Acta Chim. Acad. Sci. Hungar.*, Vol.70, pp.287-299, 1971.
- [10] P.K.Cheekatamarla, C.M.Finnerty, "Synthesis gas production via catalytic partial oxidation reforming of liquid fuels", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.33, pp.5012-5019, 2008.
- [11] S.H.Yoon, et al., "Hydrogen production by catalytic decomposition of propane over carbon-based catalyst", *Korean Che. Eng. Res.*, Vol.43, No.6, pp.668-674, 2005.