

Methane의 고온열분해에 의한 Tubular reactor에서의 수소 및 탄소 생성 특성

이병권*, 임종성*, 최대기*, 박정근*, 이영환*, 백영순**

*한국과학기술연구원 환경·공정연구부, **한국가스공사 LNG기술연구센터

Characteristics of Hydrogen and Carbon Production in Tubular Reactor by Thermal Decomposition of Methane

Byung Gwon Lee*, Jong Sung Lim*, Dae Ki Choi*, Jeong Kun Park*,
Young Whan Lee*, Young Soon Baek**

*Environment & Process Technology Division, Korea Institute of Science & Technology
P.O.Box 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea

**LNG Technology Research Center, Korea Gas Corporation 973 Dongchun-dong,
Yeonsoo-Gu, Incheon 406-130, Korea

ABSTRACT

This work was focused on the thermal decomposition of methane into hydrogen and carbon black without emitting carbon dioxide. Extensive experimental investigation on the thermal decomposition of methane has been carried out using a continuous flow reaction system with tubular reactor. The experiments were conducted at the atmospheric pressure condition in the wide range of temperature (950 - 1150℃) and flow rate (250 - 1500 ml/min) in order to study their dependency on hydrogen yield.

During the experiments the carbon black was successfully recovered as an useful product. Undesirable pyrocarbon was also formed as solid film, which was deposited on the inside surface of tubular reactor. The film of pyrocarbon in the reactor wall became thicker and thicker, finally blocking the reactor. The design of an efficient reactor which can effectively suppress the formation of pyrocarbon was thought to be one of the most important subjects in the thermal cracking of methane

주요기술용어 : Thermal decomposition(열분해), Methane(메탄), Hydrogen(수소), Carbon black (카본블랙), Pyrocarbon(파이로카본)

1. 서 론

최근까지 여러 산업 분야에서 요구되는 대부분의 수소(H_2)는 light hydrocarbons의 수증기 개질 (steam reforming), heavy hydrocarbons의 부분 산화(partial oxidation), 물의 전기분해 및 공정 부생가스로부터의 회수 등에 의해 공급되어 왔다. 여러 가지 H_2 제조방법 중, 현재로서는 천연가스의 수증기 개질이 가장 경제성이 있는 방법으로 평가되어 있으며 H_2 가 필요한 다양한 화학공정에서 널리 활용되고 있다.^{1,2)} 그러나 수증기 개질법은 다량의 이산화탄소(CO_2)를 발생시킨다는 문제를 안고 있다. 이는 온실가스 배출 규제 강화를 골자로 하는 기후변화협약을 이행하려는 국제적 추세에 역행하는 결과를 가져올 수 있다.

능동적인 대처를 위한 방안으로써 천연가스의 열분해법을 이용한 H_2 제조법이 일부 연구가들에 의해 가능성이 확인되었다^{3~5)}. 천연가스의 열분해는 천연가스(CH_4)를 고온에서 여러 가지 방법으로 분해시켜 H_2 와 카본블랙(carbon black)으로 전환시키는 기술이다. 천연가스의 열분해반응에 의한 H_2 제조는 수증기 개질반응에 비해 여러 가지 유리한 면을 지니고 있으며 실제로 미국 Brookhaven National Lab.의 Steinberg는 열분해 반응에 의한 H_2 제조원가가 carbon black을 감안하면 더 경제적이라고 보고하고 있다⁵⁾. 특히, 천연가스 열분해 기술의 가장 큰 장점은 천연가스로부터 CO_2 의 발생없이 H_2 를 제조하고 부산물로서 고순도의 carbon black을 얻을 수 있다는 데 있다. 열분해 반응의 열원으로는 천연가스나 H_2 , 탄소등 반응물 혹은 생성물의 일부를 사용할 수 있으며 CH_4 를 사용하는 경우 약 10%의 CH_4 으로 반응에 필요한 에너지를 공급할 수 있다. 천연가스 열분해 결과 얻어지는 carbon black은 고순도으로써 다양한 분야에서 유용한 자원으로 활용이 가능하며 회수율 및 순도가 열분해 공정자체의 경제성에 큰 비중을 차지한다.

미국의 Brookhaven National Lab.⁵⁾, 러시아의 IVTAN^{6~8)}을 비롯한 일부 기술선진국을 중심으

로 연구가 비교적 활발히 진행되고 있으나, 아직 관련기술이 안정화되지 못한 상태에 있으므로 장차 보다 치열해질 선진국과의 기술경쟁에 대비하여 우리나라에서도 독자적인 H_2 제조 기술확보를 목표로 본격적인 연구가 필요한 시점에 있다. 국내에서 천연가스의 고온열분해기술에 대해서는 아직 관련 연구결과가 발표된 바 없다. 그러나 열분해 기술에 대한 주변 연구는 국내에서도 소각로의 폐기물에 대한 열분해, 유해물질에 대한 열분해 등에 대한 관련 주변기술이 어느 정도 축적되어 있음에 따라 이에 대한 기술의 응용 가능성이 천연가스의 고온 열분해에 대해 열려 있다고 할 수 있다.

본 연구에서는 천연가스의 주요 구성성분인 CH_4 으로부터 고온열분해에 의해 H_2 를 생성함과 동시에 고 부가가치의 carbon black을 동시에 생성시킬 수 있는 조건을 확립하기 위한 기초단계로써 tubular reactor을 이용하여 고온열분해 반응에 대해 반응온도 및 CH_4 의 유량변화에 따른 H_2 평형조성, CH_4 전환율, H_2 의 생성량을 조사하였고, 발생되는 carbon에 대해 관찰하였다.

2. 실험방법

천연가스를 고온에서 열분해 하여 H_2 를 제조하기 위하여 천연가스 고온 열분해 장치를 제작하였으며 그 흐름도를 Fig. 1에 나타내었다. 실험장치는 크게 원료가스 주입부, 예열부, 반응부, 탄소 입자 포집부, 분석 및 가스 배출부의 다섯 부분으로 나누어져 있다.

원료물질인 천연가스로는 (주)신양산소로부터 공급되는 순도 99.9vol.% 이상의 CH_4 가스를 사용하였다. 반응기에 주입되는 CH_4 가스는 mass flow controller (M.J Tech., Model MR300)와 CH_4 가스용 control valve (KOFLOC, Model No.3660, 유량 0~10SLM)를 사용하여 유량을 일정하게 유지시키면서 연속적으로 주입하였다. 또한 반응 전후에 반응기 및 전체 라인에 남아있는 H_2 가스 및 이물질질을 제거하기 위하여 질소가스

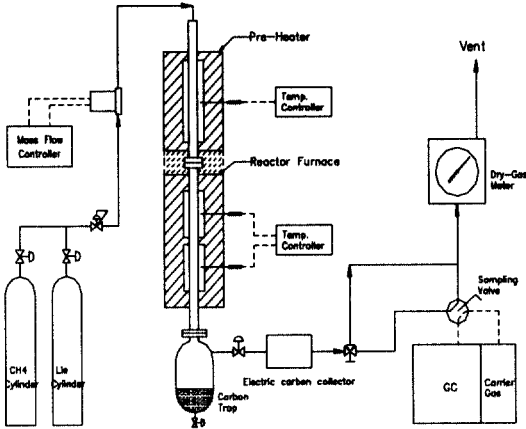


Fig. 1. Schematic flow diagram of experimental apparatus.

라인을 설치하였다. 이 질소가스 라인인 CH₄ 가스 라인과 병렬로 설치하였으며 질소가스의 유량은 질소가스용 control valve (KOFLOC, Model No.3660, 유량 0~10SLM)을 사용하여 조절하였다.

실험을 시작하기 전에 pre-heater와 반응기 가열용 전기로를 원하는 실험온도로 가열한다. 고온과 furnace 용량을 고려하여 5~6시간 동안 천천히 승온시켜 실험온도에 도달하도록 하였다. 예열부와 반응부의 온도가 실험온도로 유지되면 mass flow controller (M.J.Tech. Model MR300)를 통하여 CH₄가스를 일정 유량으로 system으로 도입시켰다. Control valve를 통과한 CH₄가스는 반응기에 주입되기 전에 pre-heater를 통하여 약 400~500℃로 예열된다. 이때 pre-heater로는 용량 5kW, 최고 가열온도 1000℃, 예열부 길이 600mm의 매립형 전기로를 ((주)대풍 인더스트리) 제작하여 사용하였다. 예열기로 사용된 튜브는 900℃ 이상의 고온에서도 견디면서 열 전달이 잘 되는 인코넬 재질의 외경 12.7mm (1/2inch), 내경 10mm, 길이 800mm 튜브를 사용하였으며 실제 가열되는 예열부의 길이는 600mm이었다. 예열기를 통과하면서 가열된 CH₄가스는 연속적으로 예열기 하단부에 연결되어 있는 반응부의 반응기

로 주입된다. 반응부의 반응기는 외경 15mm, 내경 9 mm, 길이 1200mm의 알루미늄 튜브를 사용하였으며, 반응기를 1600℃ 이상의 높은 온도로 가열할 수 있도록 하기 위하여 용량 8kW, 최고 가열온도 1700℃, 가열부 길이 600mm의 고온 전기로를((주)대풍 인더스트리) 제작하여 사용하였다. 반응기의 온도는 외벽에 위치한 electric furnace에 의해 실험온도 (900~1150℃)를 등온 상태로 유지하였다. 반응기 온도는 PID temperature controller (Yokogawa, Model UT 550)로 ±1.0℃까지 정밀하게 조절하였다. 온도는 반응기안으로 삽입한 R-type thermocouple을 Yokogawa사의 6-channel recorder에 연결하여 측정하였다. CH₄가스는 가열된 반응기 내에서 H₂가스와 탄소입자로 분해되고 유출 가스는 반응기 하단에 위치한 carbon trap과 전기 집진기를 통과하여 흐르는데, 여기에서 반응기에 의해 발생된 탄소입자가 분리된다. 탄소포집기는 탄소입자의 생성 유무 및 생성량을 육안으로 확인할 수 있도록 내부가 투명한 pyrex 재질로 제작하였으며 직경 13.5cm, 높이 15.5cm이다.

전기 집진기는 10mm 두께의 아크릴 case 내부에 금속 집진판을 10mm 간격으로 수평으로 평행하게 배열하여 여기에 80,000volt의 고전압을 걸어 이때 발생하는 자장에 의하여 미세한 탄소입자를 포집할 수 있도록 제작된 장치이다. 반응기 하단부에는 탄소입자 포집기가 설치되어 있으며, 반응기에서 배출된 탄소입자는 여기에 일차적으로 포집되어 쌓이고 H₂가스 및 미반응 CH₄가스에 비말동반되어 탄소 포집기를 통과하는 미세한 탄소입자는 전기 집진기에서 완전히 제거된다. 반응기로부터 배출되어 탄소입자 포집부를 거쳐 탄소입자가 완전히 제거된 배출가스는 dry gas meter (Shinagawa, Model DC-2)에서 유량이 적산된 후 외부로 배출된다. 이때 배출가스 중 일부는 분석을 위하여 GC와 on-line으로 연결되어 있는 6-port sampling valve (Valco co., USA)로 보내지는데 이 sampling valve에는 자동적인 분석을 위하여 electric actuator와 timer가 부착되어

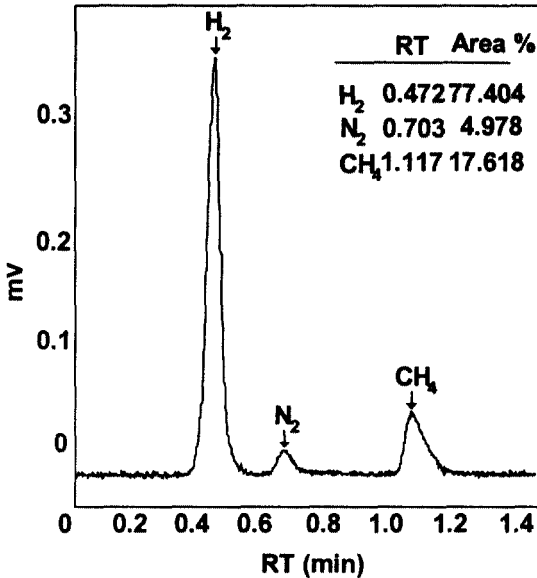


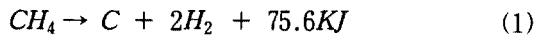
Fig. 2. A typical diagram of GC analysis for exit gas.

있다. 시료의 운반에는 아르곤 가스를 사용하였으며, 유속은 60 ml/min이었다. GC 분석에는 외경 1/8 inch, 길이 6 ft.의 stainless steel tube로 된 Altech사의 carbosphere column을 사용하였으며, detector로는 TCD (thermal conductivity detector)를 사용하였다. GC의 분석조건은 오븐 온도, detector 온도, injector 온도 모두 180 °C이었으며, GC는 Gow-Mac Series 580 (Gow-Mac Co., USA)를 사용하였다. Fig. 2 에는 본 실험의 분석조건에서 얻은 전형적인 GC peak를 보여주고 있다. H₂는 24~36 초에서, N₂는 40~50 초, 그리고 CH₄가스는 60~70 초 사이에서 각각 분석되었다. 분석 data의 처리에는 영인과학사의 GC 분석용 computer program인 Autochro-Win을 사용하였다.

반응기 파열에 따른 leak 발생 및 탄소침적으로 인한 반응기내 압력 상승으로 인한 폭발을 고려하여 실험하는 동안 수회 반응기 전단의 pressure gauge 및 dry gas meter 를 통하여 반응가스가 제대로 흘러고 있는지를 확인하였다. 또한 실험 후에 반응기 내부 및 carbon trap에 있는 생성된 탄소입자를 완전히 제거하였다.

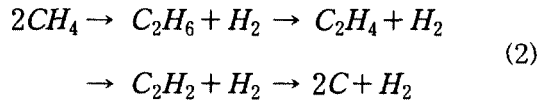
3. 결과 및 검토

천연가스의 열분해는 천연가스(CH₄)를 고온에서 여러가지 방법으로 분해시켜 H₂와 carbon black으로 전환시키는 기술이다. 천연가스 열분해 기술의 가장 큰 특징은 CH₄ 으로부터 CO₂의 발생없이 H₂를 제조하고 부산물로서 고순도의 carbon black을 얻을 수 있다는 데 있다.

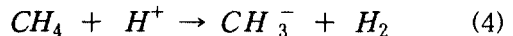
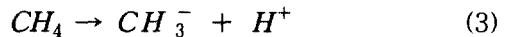


식 (1)에서 처럼 천연가스 열분해 반응은 흡열반응이며 반응결과 CH₄ 1분자가 H₂ 2분자로 전환되어 부피가 늘어나게 됨으로써 반응기의 압력은 높을수록 반응의 진행에 부정적인 영향을 미치게 된다. 따라서 이 반응은 통상 상압하에서 약 1200°C 이상의 고온에서 실시된다.

Khan 와 Creynes⁹⁾, Billaud et al.¹⁰⁾는 보고를 통해 CH₄의 열분해에 대한 반응을 식 (2)와 같은 stepwise dehydrogenation으로서 설명하였다.



생성물의 형성은 식 (2-5)와 같은 자유라디칼 메카니즘에 의해 따른다. 하지만 C의 형성에 관한 메카니즘의 이해는 아직 밝혀지지 않고 있다. 초기 단계와 C₂H₆과 H₂의 1차 형성은 다음 반응이 일어날 것으로 고려되었다.



식 (3)은 속도 결정 단계이고 자유 라디칼의 1차 source이다. 이와 같이 단분자 분해 (unimolecular decomposition) 반응은 methyl 라디칼을 이끌어낸다. 이밖에 C₂H₂의 형성은 C₂H₄

의 2차반응에 의해 나타낼 수 있으며, C_3H_6 의 생성은 C_2H_4 의 methylation으로부터 출발하게 된다. CH_4 를 열분해시키는 동안 주요 가스 생성물들로서 ethane (C_2H_6), ethene (C_2H_4), 그리고 ethyne (C_2H_2)이 주를 이루게 되며, propene, unsaturated C_4 hydrocarbon, 소량의 C_3H_4 도 형성된다고 알려져 있다. 이들 생성물들의 형성은 C_2H_2 와 C_3H_6 의 2차반응에 의해 설명될 수 있다. 반응조건에 의존하여, benzene (C_6H_6)이 주요 생성물이 되기도 한다. Steinberg¹¹⁾에 의해 제시된 천연가스 열분해에 의한 H_2 제조반응의 반응온도 및 압력에 따른 평형곡선은 Fig. 3에 나타낸 바와 같다. 1기압 하에서 CH_4 분해반응결과 H_2 의 평형조성은 반응온도 500°C에서 약 50%, 700°C에서 약 90%이며 1000°C 부근에서 거의 100% H_2 로 전환된다. 반응결과, 부피가 증가하는 반응이므로 반응압력이 높을수록 H_2 제조에 대해서는 부정적으로 작용한다. 100기압의 경우 반응온도 1000°C에서도 H_2 의 평형조성이 겨우 약 60% 정도에

머무르게 된다. 이상과 같이 이론적으로는 상압의 조건하에서 반응온도 700°C 정도에서 H_2 의 평형조성이 90% 이상에 달하지만 실제 반응조건에서는 활성화에너지의 장벽을 넘어야 하므로 반응온도가 이보다 훨씬 높여져야 한다.

실제로 반응조건을 결정하기 위해 실시된 예비 실험결과, 반응온도 900°C 이하의 온도까지는 CH_4 분해반응이 전혀 진행되지 않았으며 950°C에 이르러 수 % 정도의 CH_4 전환율을 관찰할 수 있었다. 이론적인 평형조성 계산치와는 수백도의 온도격차를 지니고 있는 셈이 된다. 효과적인 반응촉매를 활용한다면 반응온도는 평형조건에 훨씬 접근하리라 기대된다.

천연가스 고온 열분해반응 실험은 상압 조건하에서 반응온도 950-1150°C, CH_4 유량 250-1500ml/min의 범위에서 수행되었으며 반응온도 및 유량변화에 따라 H_2 평형조성, CH_4 의 전환율, H_2 생산량등이 고찰되었다. 반응원료인 천연가스는 예열기에서 900°C까지 가열된 후 반응기에 도입되었으며 예열온도 900°C는 예비실

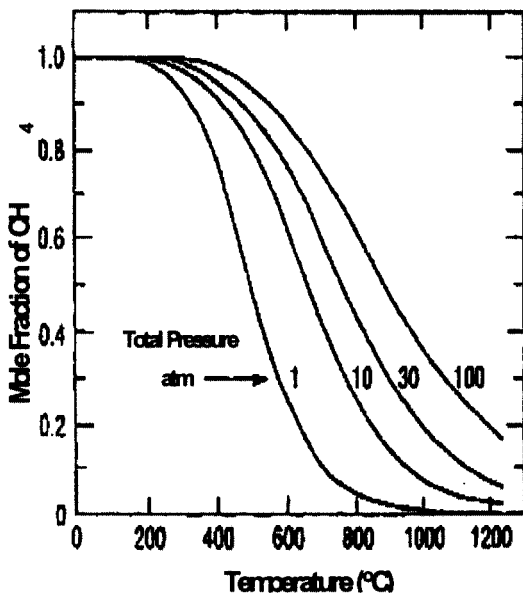


Fig. 3. Equilibrium diagram for CH_4 decomposition from Steinberg¹¹⁾.

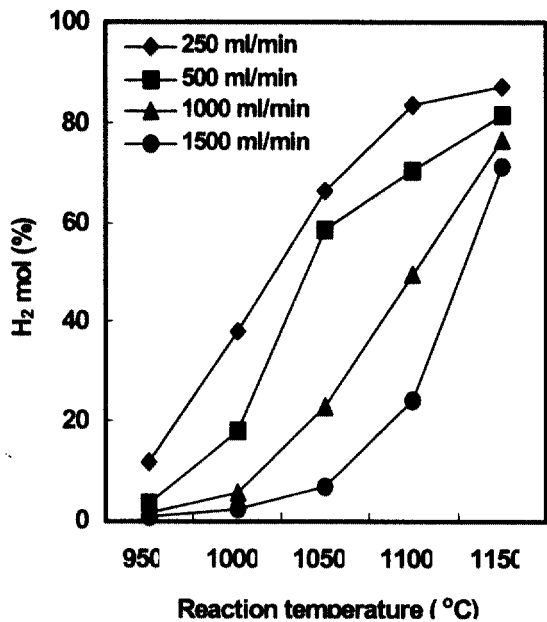


Fig. 4. Effect of reaction temperature and flow rate on H_2 production yield.

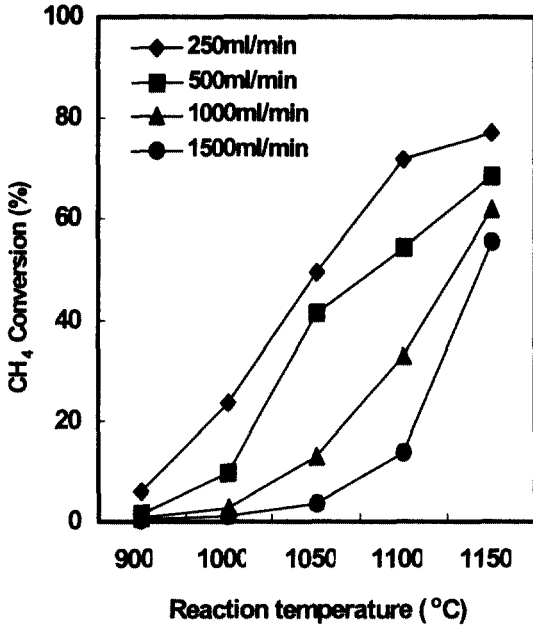


Fig. 5. Effect of reaction temperature and flow rate on CH₄ conversion.

험결과를 바탕으로 결정된 온도이다. 즉, 촉매 없이 상압의 조건하에서 반응온도 900°C에서는 CH₄ 분해반응이 전혀 일어나지 않았다.

Fig. 4는 반응온도 및 유량변화에 따른 H₂의 평형조성을 나타낸다. 천연가스의 유량변화에 관계없이 반응온도가 높아짐에 따라 생성되는 H₂의 조성은 계속 증가하는 추세를 보였으며, 1150°C에서는 유량변화에 따라 H₂ 조성은 70-90mol%을 보여주었다. 반응온도 1150°C에서 유량변화에 따라 H₂농도가 70-90%인 것은 반응온도를 높일 경우, H₂농도를 더욱 높일 수 있음을 의미한다. 그러나 반응온도가 1200°C 이상에서는 반응개시후 채 30분이 지나지 않아 생성된 carbon black 때문에 반응기가 막혀 반응을 더 이상 진행시키는 것이 불가능한 상태가 되었다. 즉, volume reaction이 아닌 surface reaction에 의해 반응기 벽에 다량의 'pyrocarbon'이 형성되어 반응기의 blocking 현상이 일어난 것이다. 따라서 천연가스를 고온 열분해에 의해 대량생산 단계에까지 도달하기 위해서는 surface reaction을 효과적으로 막을 수 있

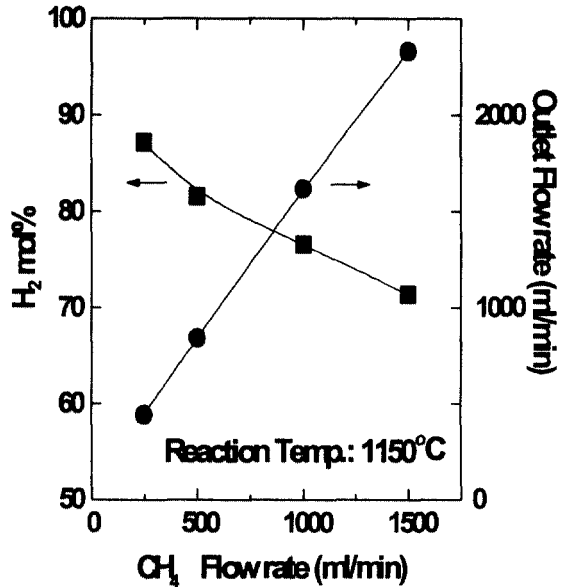


Fig. 6. Effect of inlet CH₄ flow rate on H₂ production and outlet flow rate profile. Reaction temperature: 1150°C.

는 반응기의 구조 및 재질을 고려한 개발이 필수적이라고 할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 950 - 1150°C의 반응온도 범위에서 기본적인 반응조건의 변화에 따른 천연가스 열분해 특성을 살펴 보았다.

Fig. 5는 반응조건의 변화에 따른 CH₄ 전환율을 나타낸다. 실시된 실험조건 범위내에서 반응온도가 증가할수록 또 CH₄의 유량이 낮아질수록 CH₄의 전환율은 높게 나타났다. 저온에서 상대적으로 안정한 CH₄이 가열에 의해 분해되면 C₂H₂, C₂H₄, C₆H₆와 같은 여러 hydrocarbon들이 생성될 수 있으며¹²⁾, 이들 생성물들의 수율은 온도에 의존한다. 유량에 의한 영향에서는 CH₄의 유량이 낮을수록 CH₄이 열과의 충분한 접촉시간에 따라 앞서 언급한 라디칼의 생성에 의존하는 stepwise reaction이 보다 촉진되면서 식(2)의 종결 반응에 대해 더 우세하다. CH₄은 이들 hydrocarbon과 비교하여 저온에서 특히 안정하다. 하지만 고온으로 갈수록 불안정하게 되어 분해되면서, 반응기내에 체류시간이 길수록 C와 H₂

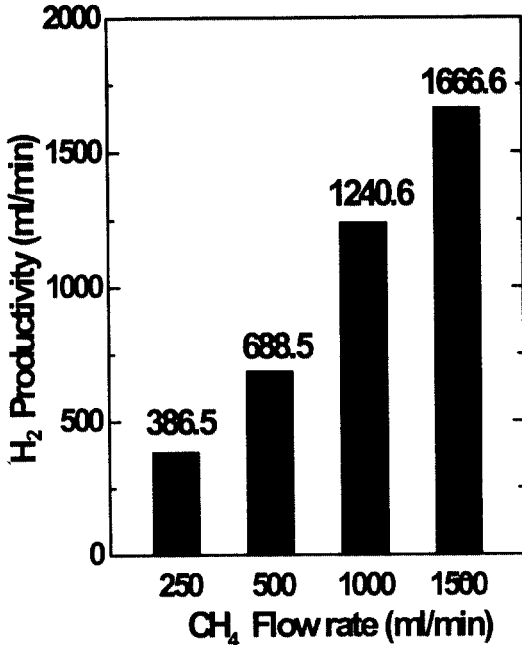


Fig. 7. Effect of inlet CH₄ flowrate on H₂ productivity
reaction temperature: 1150 °C.

으로의 높은 전환율이 얻어진다. 1150 °C에서 유량변화에 따라 CH₄의 전환율은 약 60 - 80 % 정도를 나타내었다

Fig. 6과 Fig. 7은 각각 반응온도 1150 °C에서의 공급되는 CH₄의 유량에 따른 H₂ 전환율 및 생성량을 보여주고 있다. CH₄의 유량 250, 500, 1000, 1500ml/min 각각에 대해 수소의 전환율을 근거로 하여 생성량은 386.5, 688.5, 1240.6, 1666.6ml/min으로써, 유량이 증가할수록 H₂ 생성량이 계속 증가하였다. 1500ml/min의 조건하에서 H₂ 생성량은 1666.6ml/min에 이르고 있으며, 이는 시간당 생산량으로 환산할 경우 약 0.1 Nm³/hr에 이르고 있다.

Fig. 8은 CH₄의 열분해 실험결과 생성된 두가지 종류의 carbon을 보여주고 있다. Fig. 8(a)는 열분해 반응실험 후 반응기 표면에서 회수된 pyrocarbon이다. 얇은 필름상으로 반응기 내벽에 침적되어 있는 것을 회수하였다. Fig. 8(b)는 열분해 반응실험 후 회수된 carbon black이다.

Fig. 8. Photographs of carbon products by CH₄ thermaldecomposition. (a) pyrocarbon and (b) carbon black.

회수된 carbon black은 미세분말이다. 천연가스 열분해 반응은 반응기내의 반응공간 뿐만 아니라 반응기 표면에서도 일어나게 되는데 반응기 표면에 생성된 carbon은 'pyrocarbon'이라 불리우며 carbon black과 달리 전혀 효율가치를 지니지 못한다. 뿐만아니라 반응기 표면에 침적되어 반응기의 열전달을 방해하며 반응기에 계속 침적이 될 경우 궁극적으로는 반응기를 막아 반응을 불가능하게 하는 주요인이 된다.

4. 결 론

본 연구에서는 CH_4 으로부터 CO_2 의 발생 없이 H_2 를 제조하고, 동시에 고 순도의 carbon black을 얻을 수 있는 고온 열분해공정에 대한 기초특성을 살펴보았다.

Tubular reactor를 이용하여 반응온도 및 CH_4 의 유량변화에 따른 H_2 의 생성량을 조사하고, 관련 CH_4 의 열분해 특성을 확인하여 도출될 수 있는 문제점들을 파악함과 동시에 향후 공정의 효율성을 극대화시키는 데에 필요한 발판을 마련하고자 하였다.

반응온도 900°C 이하의 온도까지는 CH_4 분해 반응이 전혀 진행되지 않았으며, 950°C 이상에 가능하다는 사실이 확인되어, 이론적인 평형조성의 계산치와 많은 오차를 나타내었다. 상압 조건하에서 반응온도 $950\text{--}1150^\circ\text{C}$ 의 반응온도, $250\text{--}1500\text{ml/min}$ 의 CH_4 유량 범위에서 수행된 고온 열분해반응에서 반응온도 및 유량변화에 따른 H_2 평형 조성, CH_4 의 전환율, H_2 생성량등이 고찰되었다. CH_4 전환율은 고온 및 저유량의 CH_4 도입 조건에서 가장 높게 나타났다. 반응온도 1150°C 에서 CH_4 의 유량 변화에 따라 H_2 농도가 70 - 90 %인 것은 반응온도를 높일 경우, H_2 농도를 더욱 높일 수 있음을 확인하였다. CH_4 과 열간에 접촉시간의 증가는 라디칼 반응의 부산물로서 발생하는 여러 hydrocarbon의 농도를 최소화할 수 있다. 실험온도에서 최적의 범위인 115°C 에서 유량변화에 따라 CH_4 의 전환율은 약 60-80% 정도를 나타내었다. CH_4 의 유량이 증가할수록 H_2 생성량이 계속 증가하였다. 1150°C , CH_4 1500ml/min 유량에서 H_2 생성량은 약 $0.1\text{ Nm}^3/\text{hr}$ 에 이르는 것으로 나타났다. 1200°C 이상의 온도에서는 volume reaction이 아닌 surface reaction의 반응으로 인하여 반응기 벽에 carbon black과 함께 다량의 'pyrocarbon'이 형성되어 반응기의 blocking 현상이 일어났다. 따라서 surface reaction을 효과적으로 막을 수 있는 반응기의 구조 및 재질을 고려한 개발이 이루어질 경

우 보다 높은 H_2 및 carbon black의 수율을 기대할 수 있다.

후 기

이 연구는 에너지관리공단의 대량 H_2 제조의 연구의 일환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 1) 윤영호, 박노국, 장원철, 이태진, 허 탁, 이병권, 백영순 : "천연가스 열분해에 의한 수소 생산 : 열역학적 해석", 한국수소에너지학회논문집, Vol 13, No. 1, 2002, pp. 42-51.
- 2) M. Momirlan and T. Veziroglu : "Recent Directions of World Hydrogen Production", Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 3, 1999, pp. 219.
- 3) N. Muradov : "Thermocatalytic CO_2 -free Production of Hydrogen from Hydrocarbon Fuels", Proceedings of the 2000 Hydrogen Program Review, NREL/CP-570-28890, 2000.
- 4) N. Muradov : Production of Hydrogen by Thermocatalytic Cracking of Natural Gas, DOE/DE-FG04-94AL 85802, 1995.
- 5) M. Steinberg : "Fossil Fuel Decarbonization Technology for Mitigating Global Warming", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 24, 1999, pp. 771.
- 6) E. E. Shpilrain, V. Y. Shterenberg, and V. M. Zaichenko : "Comparative Analysis of Different Natural Gas Pyrolysis Methods", Int. J. of Hydrogen Energy, Vol. 24, 1999, pp.613.
- 7) R. G. Popov, E. E. Shpilrain, and V. M. Zaytchenko : "Natural Gas Pyrolysis in the Regenerative Gas Heater Part I: Natural Gas

- Thermal Decomposition at a Hot Matrix in a Regenerative Gas Heater", *Int. J. of Hydrogen Energy* Vol. 24, 1999, pp. 327.
- 8) R. G. Popov, E. E. Shprilrain, and V. M. Zaytchenko : "Natural Gas Pyrolysis in the Regenerative Gas Heater Part II: Natural Gas Pyrolysis in the 'Free Volume' of the Regenerative Gas Heater", *Int. J. of Hydrogen Energy* Vol. 24, 1999, pp.335.
- 9) M. S. Khan and B. L. Crynes : "Survey of Recent Methane Pyrolysis Literature.", *Ind. Eng. Chem.*, Vol. 62, No. 10, 1970, pp. 54.
- 10) F. Billaud, F. Baronnet, E. Freund, C. Busson, and J. Weill : "Thermail Decomposition of Methane Bibliographic Study and Proposal of a Mechanism", *Rev. Inst. Fr. Pet.*, Vol. 44, No. 6, 1989, pp. 813.
- 11) M. Steinberg : "The Hy-C Process (Thermal Decomposition of Natural Gas) Potentially the Lowest Cost Source of Hydrogen with the Least CO₂ Emission", *Energy Conversion and Management*, Vol. 36, No. 6-9, 1995, pp. 791.
- 12) C. Guéret, M. Daroux, and F. Billaud : "Methane Pyrolysis: Thermodynamics", *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 52, No. 5, 1997, pp. 815.