

회전 아크를 이용한 메탄 개질 반응에서 플라즈마 모드에 따른 개질 특성

김동현* · 이대훈** · 김관태** · 송영훈**†

Characteristics of CH₄ Reforming by Rotating Arc

Dong Hyun Kim*, Dae Hoon Lee**, Kwan-Tae Kim** and Young-Hoon Song**†

ABSTRACT

Characteristics of a plasma reactor for partial oxidation of methane, especially focused on the role and effectiveness of plasma chemistry, are investigated. Partial oxidation of methane is investigated using a rotating arc which is a three dimensional version of a typical gliding arc. Three different modes of operation were found. Each mode shows different reforming performance. The reason for the difference is due to the difference in relative role of thermal and plasma chemistry in overall process. A mode with high temperature results higher methane conversion and hydrogen selectivity in contrast to the mode with lower temperature where poor methane conversion and higher selectivity of C₂ species are observed. In this way, we can confirm that by controlling characteristic of process or controlling relative strength of plasma chemistry and thermal chemistry, it is possible to map an optimal condition of reforming process by rotating arc.

기 호 설 명

C _{in}	Initial concentration	P	Power
T	Temperature	TF _{in}	Total inlet flow rate
SED	Specific energy density		

Key Words : Plasma, CH₄ Reforming, Rotating arc

1. 서 론

석유 자원의 고갈 예측과 더불어 갈수록 강화되는 환경오염에 대한 규제는 화석 에너지를 근간으로 하는 에너지 산업 전반에 큰 영향을 주고 있다. 이에 따라 연소를 기반으로 하는 기존 기술의 한계를 극복하기 위한 다양한 기술적 대안들이 제시되고 연구되고 있다. 최근 수소경제에

대한 논의가 활발해지면서 화석 에너지를 근본으로 하는 현재의 에너지 체제와 수소 기반 경제의 중간 단계로서 합성가스가 큰 주목을 받고 있다[1]. 합성가스는 수소와 일산화탄소를 주 성분으로 하는 기체로 기존의 화석 연료나 알코올류 등으로부터 생산이 가능하다. 합성가스는 암모니아 등을 제조하기 위한 기존의 화학 공정에서 합성 단계의 1차 원료로 사용되어져 왔다[2]. 하지만 최근 합성가스를 첨가한 연소반응에서 연소 특성이 개선되는 결과들이 보고 되고 있고 탈질 반응에서 환원제로서의 가능성이 주목을 받으면서 화학 공업뿐만이 아니라 에너지 산업에서도 새로운 가치를 주목 받고 있다[3-4]. 산업적으로

* 한국전력 전력연구원

† 연락처, yhsong@kimm.re.kr

** 한국기계연구원

Table 1. Possible CH₄ reforming reactions

	Reaction	ΔHr(kJ/mol)
CDR	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	+ 247.44
SR	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	+ 206.28
POx	$\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$	- 36
ATR	$\text{CH}_4 + (2-2x)\text{H}_2\text{O} + (x-1/2)\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + (4-2x)\text{H}_2$	

사용되어지고 있거나 연구 중인 합성가스를 제조하는 방법은 어떤 반응물들로부터 생성이 되는가에 따라 다양한 방법이 있다. 메탄의 경우 표 1과 같이 통상 4가지로 분류가 된다[5]. 각 방법에 따라 생성되는 합성가스는 만들어지는 수소와 일산화탄소의 비가 다 다르고 열역학적 특성이 다르므로 원하는 목적에 맞는 적절한 개질 방식의 선택이 필요하다.

열역학적으로는 부분산화 반응을 이용한 연료의 개질이 가장 유리하나 실제 공정에서는 온도 제어의 난점이 있고 수소의 수율 면에서는 수증기 개질 방식이 유리하지만 가열 장치 등 설비가 커지는 단점이 있다. 이산화탄소 개질은 흡열량이 가장 큰 반응에 속한다. 수증기 개질과 부분산화 반응의 장점을 살리기 위한 자열 개질 반응에 대한 연구도 최근 수행되어지고 있다. 이상의 모든 반응들은 통상 촉매 반응을 통해서 이루어진다. 다양한 개질 반응에 맞는 촉매들이 연구 개발되고 있다. 하지만 촉매를 사용한 개질 반응에서 가장 어려운 기술적 난점은 탄소침적에 의해 촉매의 활성이 파괴되는 점이다. 또한 촉매 반응에서 촉매의 내구성에 대한 신뢰성이 확보되기 어려운 난점이 있다. 또한 촉매반응을 유도하기 위해서는 촉매가 활성온도에 도달해야 하는데 통상 촉매층을 활성온도 까지 가열하는 수십 분의 시간 동안 탄소침적이 많이 발생하게 되는 어려움이 있다. 이러한 촉매의 한계를 극복할 수 있는 기술로 최근 플라즈마를 이용한 개질 반응이 주목을 받고 있다. 플라즈마를 이용한 연료의 개질을 수행할 경우 탄소침적이나 신뢰성에 대한 문제를 근본적으로 제거 할 수 있는 이점이 있다. 다만 플라즈마의 경우 고급 에너지인 전기 에너지를 사용해야 하므로 운전비용의 측면에서 촉매에 비해 난점이 있다. 이에 본 연구에서는 플라즈마를 이용한 메탄의 개질 반응으로부터 플라즈마 특성에 따른 반응 특성을 관찰하여 보다 경제적이고 선택성 높은 반응의 가능성을 찾아 플라즈마를 이용한 탄화수소계 연료의 개질 반응의 가능성을 탐구하는 것을 그 목적으로 하였다.

2. 실험 방법

2.1 실험장치의 구성

메탄을 개질하기 위한 플라즈마로 회전 아크를 선정하였다. 회전 아크의 경우 비교적 높은 고온의 환경을 조성하여 메탄의 전환율을 높일 수 있고 비 평형 플라즈마 특성의 제어를 통해 플라즈마로 유도된 화학 반응의 제어가 다른 플라즈마 소스들에 비해 용이하다는 점이 고려되었다[6]. 사용된 반응기 형상의 개략도가 Fig.1에 제시되어 있다. 반응기는 내경 25 mm, 반응공간 길이 60 mm 정도의 크기를 가지고 있으며 원통형의 반응기 내부로 원추형의 고전압 전극이 삽입되어 있다. 원추형 전극과 원통형 전극의 최단거리부에서 방전이 개시되어 유동에 의해 플라즈마가 하류로 밀려 나가도록 설계 되었다. 반응물인 메탄과 질소/산소는 MFC를 통해 정량 되어 반응기에 공급이 된다. 질소/산소는 공기의 조성비로 공급이 되며 이 때 반응물은 반응기 내의 접선 방향으로 공급되어 스월유동을 형성한다. 플라즈마 반응을 통해 생성된 생성물은 GC(HP 6860)를 통해 분석되었다. 수소, 일산화탄소, 이산화탄소, 질소, 산소, 메탄 등의 생성물에 대한 분석을 하였으며 탄화수소계의 경우 C₃ 물질까지 분석을 수행하였다. 전원장치는 최대 출력 2 kW, 최대 전압 10 kV, 주파수는 5~20 kHz범위에서 조정 가능한 교류 전원을 사용하였다. 실험은 주로 10 kHz 조건에서 수행하였다. 전력 값은 반응기에 인가된 전력, 전류 값을 고전압 프로브(Tektronix0000)와 전류 프로브(Tektronix000)를 통해 측정하여 얻은 값으로부터 직접 구하였다.

2.2 실험 조건

플라즈마를 이용한 메탄의 부분 산화 반응을 유도하였다. 부분산화 반응의 경우 Table 2에 나와 있는 바와 같이 메탄과 반응하는 산소의 상대적 양에 따라 주로 유도되는 반응 경로가 달라진다. 본 연구에서는 부분산화의 이론 양론비인 O₂/C 조건 0.5를 기본으로 0.6, 0.8 조건에 대해 실험을 수행하였다. O₂/C 비가 0.5를 넘어가게 되면 완전 연소가 차지하는 비중이 커지면서 발열량이 증가하게 된다. 통상 부분산화 반응의 경우 외부 열손실 및 반응 효율 등을 고려해 O₂/C 비0.6~0.7 조건에서 반응이 이루어진다. 반응물의 유량은 반응기의 크기 등을 고려해 10 lpm으로 고정하여 실험을 수행하였다. 반응기에 공급된 전력은 조건에 따라 100~500 W 정도의 범위이다.

Table 2. CH₄ oxidation processes

Reaction	ΔHr (kJ/mol)
$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-802
$\text{CH}_4 + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$	-519
$\text{CH}_4 + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-561
$\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$	-319
$\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-278
$\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$	-36

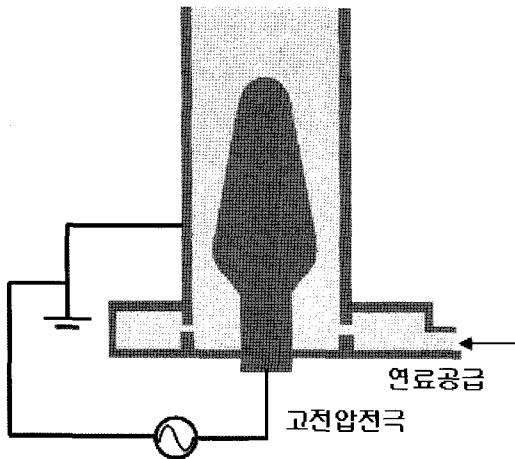


Fig.1 Schematic of rotating arc reactor

3. 실험 결과 및 토의

3.1 플라즈마 모드

일반적인 글라이딩 아크 반응기에 고전압의 전력을 공급하면 방전을 통해 아크가 형성되고 생성된 플라즈마는 반응물에 의해 대류되어 반응기 후단으로 밀려나게 되고 전극으로부터 이탈된다. 이 때 다시 양 전극의 최단거리 지점에서 방전이 재개되면서 이 과정을 반복하게 된다[7]. 글라이딩 아크의 3차원 형태인 회전 아크에서도 동일한 과정이 관찰된다. 하지만 회전 아크의 경우 반응기에 공급되는 전력 값이 증가하면서 전기에너지에서 변환된 열에너지가 증가하고 고온 상태가 형성되면서 낮아진 밀도로 인해 전자의 가속이 발생한다. 이 경우 조건에 따라 상대적으로 다수인 강한 전자에 의해 형성된 플라즈마대가 충분히 이온화되어 있을 경우 방전이 쉽게 재개된다. 이러한 경향이 강화될 경우 반응기 후단에서 플라즈마가 이탈되고 다시 방전이 이루어질 때

전극 최단 거리가 아닌 플라즈마 이탈 지점에서 직접 방전이 일어나는 연속방전이 재개된다. 이 과정에서 전력 공급 값에 따라 발생하는 연속방전이 한쪽 끝은 고전압 전극 끝단, 또 다른 끝은 접지 전극 벽내에 형성되다가 전력값이 증가하면서 플라즈마 영역이 팽창을 하게 된다. 이 때 아크선(arc string)이 길이방향으로 팽창하면서 접지 전극 쪽 반응기 끝단에 부착(anchoring)된 채로 반응물 유동에 의해 회전을 하게 된다. 이 조건에서 길이방향으로 증가한 아크선에서는 높은 전자의 가속이 발생하게 된다. 이 과정을 각각 모드 I, II, III으로 정의하였다. 각 모드에서의 반응기내 플라즈마의 상태와 전압 신호에 대한 값이 Fig. 2에 제시되어 있다. 오실로스코프 화면에서 노란색(상단)은 전압, 푸른색(하단)은 전류신호를 나타낸다.

모드가 I에서 III으로 진행되면서 형성된 플라즈마의 색이 부분 산화를 나타내는 전형적인 푸른색에서 보라색으로 변해간다. 질소 분자가 여기 되거나 이온화 되면서 발생하는 빛의 파장은 390 nm 대의 보라색으로 알려져 있다.(8) 이때 전자와의 충돌을 통해 질소분자가 이온화되기 위해 필요한 전자의 온도는 대략 15 eV 정도의 값이다.(9) 통상 아크에서 발생하는 전자의 온도는 1 eV 수준의 크기를 가지는 것을 고려할 때 회전 아크에서 모드가 진행되면서 상대적으로 높은 에너지를 가지는 전자의 밀도가 높아졌다는 것을 간접적으로 확인할 수 있다

3.2 모드에 따른 개질 특성

각각의 플라즈마 모드에서의 개질 특성에 대해 알아보았다. 메탄의 부분산화 반응 시 모드의 변화에 따른 생성물의 변화를 비교해 보았다. Fig. 3은 단위유량당 공급된 전기 에너지를 의미하는 SED에 따른 메탄의 전환율 결과를 보여주었고 있다. 결과에 나와 있는 바와 같이 메탄의 전환율은 SED, 즉 공급된 전력 값에 대해 구간에 따라 불연속적인 특성을 보여 주고 있다. 특정한 SED 값에서 전환율은 큰 폭의 불연속적인 증가를 보여준다. 이러한 각 불연속 구간을 나누면 오실로스코프의 전력 신호와 가시적인 플라즈마 상태로 구분한 모드의 구분과 일치하는 결과를 확인할 수 있다. 개질 반응의 주 생성물인 수소, 일산화탄소, 이산화탄소의 생성 결과를 비교해 보면 이러한 경향을 더 확실하게 비교해 볼 수 있다. 각 반응에서의 반응경로에 대한 경향성을 확인해 볼 수 있도록 각 생성물의 선택도(Selectivity)를 비교한 결과가 Fig. 4에 제시되어 있다. 각 생성물의 선택도는 아래 식(1)~(3)과 같이 정의하였다.

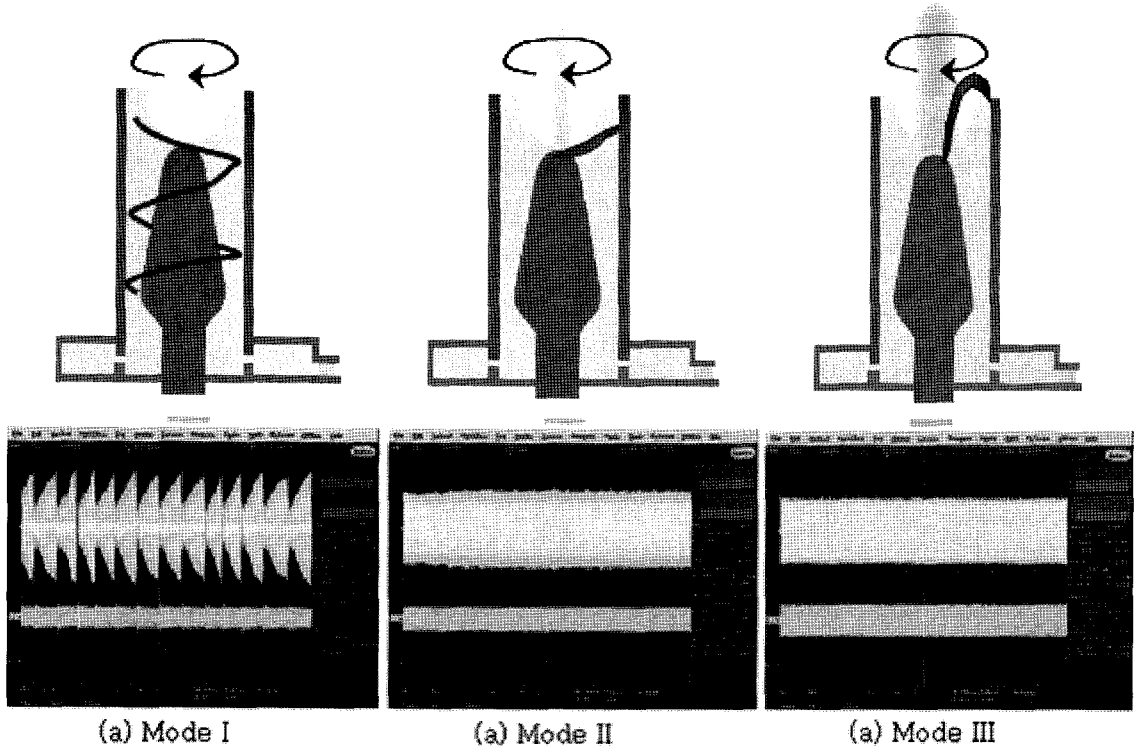


Fig. 2 Plasma state and voltage signal in each plasma mode

$$Sel(H_2) = 0.5 \times \frac{\text{mole(Produced } H_2)}{\text{mole(Converted } CH_4)} \times 100(\%) \quad (1)$$

$$Sel(CO) = \frac{\text{mole(Produced } CO)}{\text{mole(Converted } CH_4)} \times 100(\%) \quad (2)$$

$$Sel(CO_2) = \frac{\text{mole(Produced } CO_2)}{\text{mole(Converted } CH_4)} \times 100(\%) \quad (3)$$

수소선택도의 경우 모드 I, II 에서 큰 차이를 보이지 않고 다만 모드 II 에서 선형적으로 증가하는 경향을 보이다가 모드 III으로 가면서 급격히 증가하는 경향을 보여준다. 일산화탄소의 경우 모드I 에서 가장 높은 선택도를 가지다가 이후 낮아지지만 전반적으로 모드의 영향을 작게 받는 편이다. 부분산화 반응에서 이러한 수소와 일산화탄소 선택도의 차이는 전체 반응에서 완전산화가 차지하는 상대적 분량에 따라 달라지게 된다. 특히 조건에 따라 수소와 일산화탄소가 추가적으로 연소가 되어 물과 이산화탄소를 생성하게 되면 상대적으로 수소와 일산화탄소의 선택도가 감소하게 된다.

반응기에 공급된 산소는 탄소와 결합하여 일산화탄소를 만들 수도 있고 일산화탄소의 산화에 사용되어 이산화탄소를 형성하거나 생성된 수소

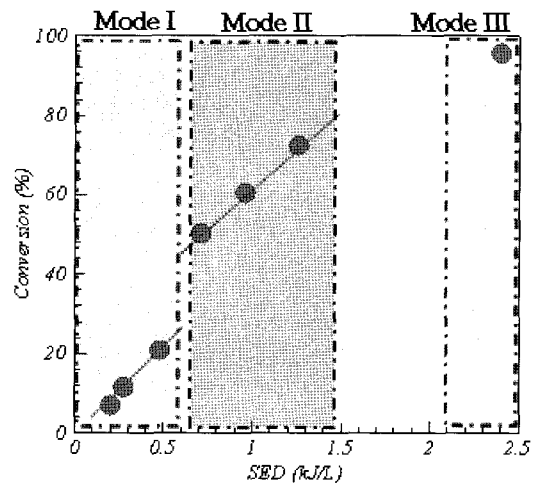


Fig. 3 CH₄ conversion in each plasma mode condition

의 연소에 참여하여 물을 형성할 수도 있다. 이 중 합성가스의 제조에 사용된 부분을 산소의 효과도(effectiveness)로 나타낼 수 있다. 즉 공급된 산소 중 전환된 메탄의 질만에 해당하는 산소의 비율 보면 합성가스가 만들어지는 반응의 전체적인 선택성을 확인할 수가 있다. Fig. 5 에 산소의

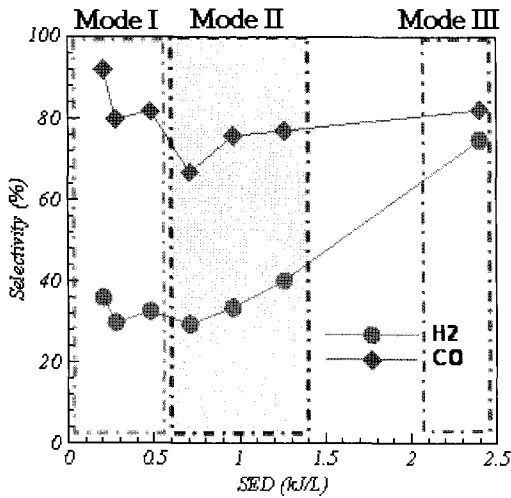


Fig. 4 Selectivity of H₂ and CO according to the plasma mode

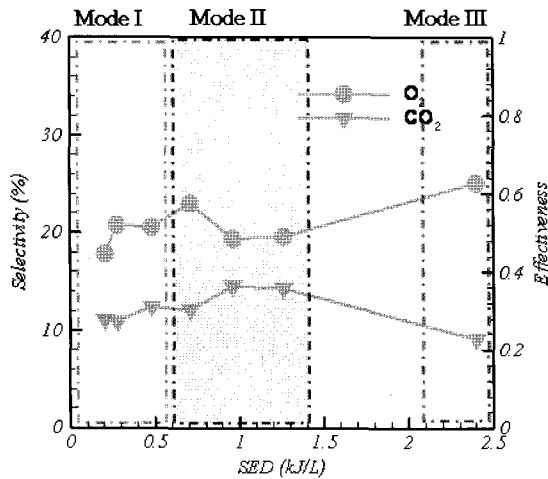


Fig. 5 O₂ effectiveness and CO₂ selectivity

효과도와 이산화탄소의 선택도가 나타나 있다. 산소의 선택도가 높을수록 일산화탄소의 상대적인 생성이 많은 것을 의미한다. 모드 II와 III을 비교해 볼 때 이산화탄소의 선택도가 감소한만큼 산소의 선택도가 증가한 것으로 보아 모드 II에서 III로 진행할 시 수소의 연소에 의한 산소의 소모는 상대적으로 작은 양일 것으로 예상된다. 이것은 Fig. 4에 나타난 바와 같이 모드 III에서의 높은 수소 선택도를 뒷받침하는 근거가 된다. 모드 II의 경우 플라즈마 후단에 붉은 화염대가 형성이 되는데 이로 인해 고온 환경이 조성되고 수소와 일산화탄소가 일부 산화되는 반응이 진행되어 이산화탄소의 선택도가 높아진 것으로 판단된다. 즉 모드 I에서 모드 II로 진행될

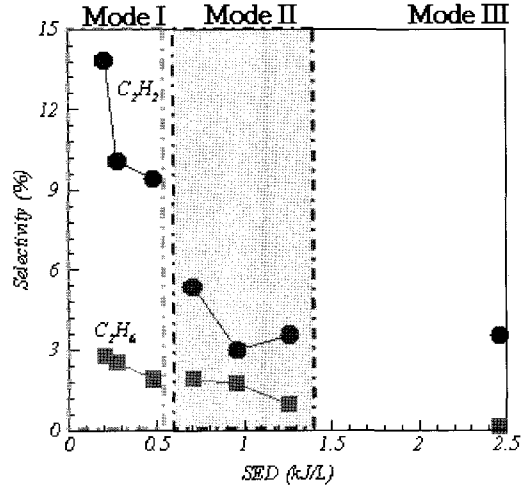


Fig. 6 Selectivity of C₂H₂ and C₂H₆

때는 고온의 열적 환경이 조성되면서 메탄의 전환이 증가하게 되는 반면 모드 II에서 III로 진행할 경우 플라즈마에 의한 즉 높은 에너지를 가지는 전자와의 충돌에 의한 반응이 강해지면서 모드 II보다 더 고온의 환경이 조성되는데 불구하고 완전연소가 아닌 합성가스 생성반응의 선택도가 높아지게 되는 것이다.

3.3 플라즈마 화학반응

회전 아크 플라즈마를 이용한 화학반응을 유도하게 될 경우 플라즈마의 발생과 함께 유도된 높은 온도의 환경이 조성될 수 있다. 따라서 회전 아크 플라즈마 내에서 일어나는 화학 반응은 높은 에너지를 가지는 전자와 기체 분자와의 충돌로 야기된 화학 반응과 더불어 높은 온도 상태에서의 활성화에 의한 열적 반응이 동시에 발생하게 된다. 이러한 각각의 반응은 플라즈마의 상태에 따라 전체 반응에서 상대적인 비중이 달라지게 된다. 앞 절에서 설명된 바와 같이 모드 I은 순차적인 방전 및 플라즈마의 이탈이 연속적으로 발생하기 때문에 상대적으로 반응기 내부의 환경이 저온상태로 유지되고 플라즈마가 차지하는 부피 또한 매우 제한적인 상태에 머물러 있어 저온 플라즈마의 특성을 가지게 된다. 하지만 모드 II로 전이될 경우 일정한 길이의 아크선이 유지되면서 고온의 환경이 조성되고 플라즈마 후단의 온도가 상승하면서 열적 반응이 활발해 지게 된다. 이후 플라즈마가 모드 III상태로 진행하게 되면 고온의 열적 환경 내에서 급속히 팽창된 아크선으로 인해 플라즈마 내에서 매우 높은 에너지를 가지는 전자의 밀도가 높아지게 되어 상대적으로 전자 충돌에 의한 반응 경로가 증가하게 된다. 이러한 플라즈마 내부에서의 반응 경로의 변화는 C₂ 화합물인 아세틸렌과 에탄의 선택도를

보면 확인할 수 있다. 모드 I의 경우 아세틸렌과 에탄의 선택도가 공히 높은 상태를 유지하는 것을 확인할 수 있다. 일반적인 열적 반응의 경우 메탄의 탈수소화로 형성된 메틸기로부터 형성된 에탄은 추가적인 탈수소화를 거쳐 C_2H_5 , C_2H_4 로 진행된다. 하지만 반응이 저온 상태에서 발생할 경우 에탄이 추가적인 탈수소화로 진행되지 않아 에탄의 선택도가 높아진다. 아세틸렌의 경우 반응생성을 위한 시간 스케일이 상대적으로 짧은 특성을 가지고 있으므로 열적 반응에서는 선택도가 감소하는 특성을 가진다. 반응에서 전자 충돌이 지배적일 경우 메탄의 주된 경로는 충돌하는 전자의 에너지에 따라 아래와 같은 경로를 가지게 된다. 즉 높은 에너지의 전자 밀도가 높을수록 메탄으로부터 직접 생성된 C와 CH가 많아져서 아세틸렌의 선택도가 상대적으로 증가하게 된다[10].

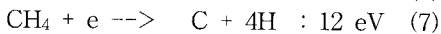
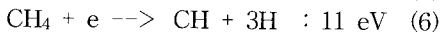
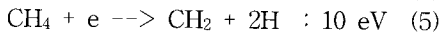
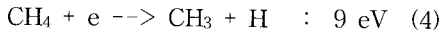


Figure 6에는 각 모드에 따른 아세틸렌과 에탄의 선택도 결과가 나와 있다. 모드 I에서는 두 물질 공히 가장 높은 선택도를 가진다. 이것은 모드 I 상태가 가장 저온 플라즈마 조건에 근접하여 플라즈마 유도된 반응 경로가 활발한 상태를 의미한다. 이후 모드 II가 되면 고온의 환경이 조성되면서 아세틸렌과 에탄 공히 선택도가 감소된다. 이후 모드 III에서 에탄의 선택도가 감소되었다는 것은 모드 II보다 더 고온의 환경이라는 것을 의미한다. 하지만 모드 II보다 더 고온의 환경이 되었음에도 아세틸렌의 선택도가 감소하지 않는 것은 모드 III에서 모드 II보다 더 높은 에너지의 전자 밀도가 높아지고 있다는 것을 보여준다.

앞서 설명한 바와 같이 플라즈마 반응에서 열적 반응과 플라즈마 반응의 상대적인 강도가 생성물의 선택도에 영향을 주게 되는데 이러한 결과는 원하는 생성물을 얻기 위해 사용하는 에너지의 비용이 변화한다는 것을 의미한다. Fig. 7에는 수소 1 리터를 얻기 위해 투입된 에너지의 값을 나타내었다. 수소 1 리터를 얻기 위해 투입된 에너지의 값을 SIED(Specific Input Energy Density)로 정의하면 모드 I에서 II, III으로 진행하기 위해서는 더 많은 전력 값의 공급이 필요하지만 실제 SIED는 모드가 높아질수록 오히려 감소하는 것을 확인할 수 있다. 각 모드에 따른 SIED는 특정한 값의 범위를 가지며 모드가 높을수록 더 효과적인 반응을 얻게 된다. 이것은 단순한 열적 반응기구만이 아니라 플라즈마에 의해

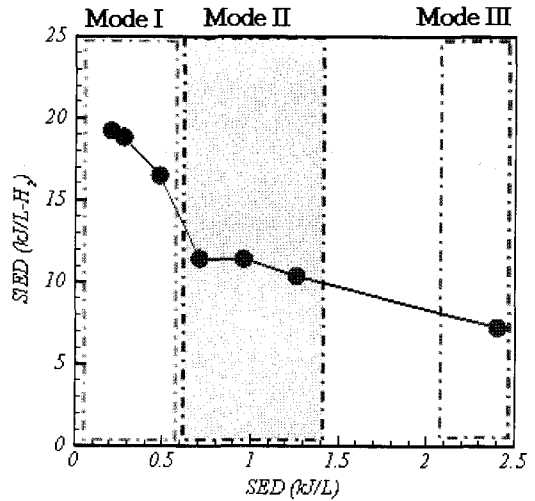


Fig. 7 SIED(H₂) for each plasma mod

야기된 높은 에너지를 가지는 전자와 기체 분자의 충돌이 특정한 반응을 선택적으로 얻는데 더 유리하다는 것을 의미한다. 이것은 기체 분자가 특정한 에너지 상태의 전자와 반응하는 반응 경로 특성을 알고 있을 경우 플라즈마의 모드를 제어하여 특정 반응물을 더 경제적이고 효과적으로 얻을 수 있는 공정의 설계가 가능하다는 것을 의미한다.

4. 결론

회전 아크를 이용한 메탄의 개질 반응의 특성을 알아보았다. 회전아크의 특성에 의해 발생하는 플라즈마가 다양한 모드를 가지고 있는 것을 확인하였고 각 모드에 따라 반응기 내에서 일어나는 메탄 개질 반응의 특성이 달라지는 것을 확인하였다. 각 모드에 따른 개질 반응의 특성은 다음과 같이 정리될 수 있다.

- 1) 회전 아크 반응기에는 3가지 운전 모드가 존재한다.
- 2) 각 모드는 반응 전체에서 플라즈마-화학 반응과 열-화학 반응이 차지하는 정도에 따라 서로 다른 반응 특성을 나타낸다.
- 3) 모드 1에서 2, 3으로 진행할수록 열적 특성이 높아져 메탄의 전환율이 상승하게 되며 각 모드 사이에서는 불연속적인 전환율의 증가가 관찰된다.
- 4) 모드가 낮을수록 C_2H_2 , C_2H_4 등과 같은 C_2 화합물의 선택도가 높아지는데 이는 전체 반응에서 플라즈마에 의한 반응의 부분이 차지하는 비율이 높은 상태를 의미한다.

5) 회전 아크에서의 플라즈마 및 열 화학 반응의 특성을 이해하면 생성물의 선택도 제어를 통해 반응의 경제성을 높일 수 있다.

후 기

본 연구는 산자부가 지원하는 “미래형 자동차 배기가스 제로화 기술개발”과제, 한국전력연구원이 지원하는 발전소용 보일러 저공해와 탈질장치용 환원제 생성을 위한 부분연료 개질장치의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] Broomberg, L., Cohn, D. R., Rabinovich, A., Heywood, J., "Emission reductions using hydrogen from plasmatron fuel converters"
- [2] 전기원 외, "천연가스 개질기술 및 응용," *화학공업과 기술*, Vol.17, No.2, (1999), 117-127.
- [3] Andrea, T. D., Henshaw, P. F., K Ting, D. S., "The addition of hydrogen to a gasoline-fuelled SI engine," *Int. J. Hydrogen Energy*, 29, 2004, pp. 1541-1552.
- [4] Akansu, S. O., Dulger, Z., Kahraman, N., Veziroglu, T. N. "Internal combustion engines fueled by natural gas-hydrogen mixtures," *Int. J. Hydrogen Energy*, 29, 2004, pp. 1527-1539.
- [5] 박상언 외, "탄화수소 개질에 의한 이산화탄소 재활용," *화학공업과 기술* Vol.12, No.1, (1994), pp. 17-29.
- [6] 김관태 외, "플라즈마 이용 메탄 분해 특성," *한국연소학회지* 제10권 제4호, 2005, pp. 24~32.
- [7] Fridman and L. Kennedy, *Plasma Physics and Engineering*, Taylor & Francis, 2004
- [8] Kim. Y. et al, *J. Adv. Oxid. Technol.*, Vol. 6, No.1, 2003, pp.17-22.
- [9] Spyrou. N. and Manasis. C., *J. Phys. D: Appl. Phys.* 22, 1989, pp. 120-12.
- [10] Kado, S., Urasaki, K., Sekine, Y., Fujimoto, K., Nozaki, T. and Okazaki, K. "Reaction mechanism of methane activation using non-equilibrium pulsed discharge at room temperature," *Fuel*, 82, 2003, pp. 2291-2297.