

부채꼴방전 플라즈마 개질을 이용한 프로판으로부터의 합성가스 생산

송형운 · 전영남[†]

조선대학교 환경공학부

(2005년 9월 27일 접수, 2006년 2월 28일 채택)

SynGas Production from Propane using GlidArc Plasma Reforming

Hyoung Oon Song · Young Nam Chun[†]

Department of Environmental Engineering, Chosun University

ABSTRACT : The purpose of this paper was to investigate the reforming characteristics and optimum operating condition of the GlidArc-assisted C₃H₈ reforming reaction for the synthesis gas(SynGas) production without formation of carbon black from propane using GlidArc plasma reforming. Also, in order to increase the hydrogen production and the propane conversion rate, 13 wt % nickel catalyst was filled into the catalytic reactor and parametric screening studies were conducted, in which there were the variations of vapor mole ratio(H₂O/C₃H₈), CO₂ mole ratio(CO₂/C₃H₈), input power and injection flow rate. When the variations of vapor mole ratio, CO₂ mole ratio, input power and injection flow rate were 1.86, 0.48, 1.37 kW and 14 L/min, respectively, the conversion rate of the propane reached its most optimal condition, or 62.6%. Under the condition mentioned above, the dry basic concentrations of the SynGas were H₂ 44.4%, CO 18.2%, CH₄ 11.2%, C₂H₂ 2.0%, C₃H₆ 1.6%, C₂H₄ 0.6% and C₃H₄ 0.4%. The conversion rate of carbon dioxide was 29.2% and the concentration ratio of hydrogen to carbon monoxide(H₂/CO) in the SynGas was 2.4.

Key Words : Propane, GlidArc, Plasma Reforming, Synthesis Gas, Hydrogen Production

요약 : 본 논문의 목적은 부채꼴방전(GlidArc) 플라즈마 개질을 이용하여 프로판으로부터 카본블랙의 형성이 없는 합성가스 생산을 위한 개질특성과 최적 운전조건을 연구하였다. 또한 수소 생산 및 프로판 전환율을 향상시키기 위해 반응기 내의 촉매반응 영역에 13 wt %의 니켈촉매를 충전하여 수증기 몰 비, 이산화탄소 몰 비, 입력 전력, 주입 유량 변화의 변수별 연구를 수행하였다. 그 결과, 수증기 몰 비, 이산화탄소 몰 비, 입력 전력, 주입 유량이 각각 1.86, 0.48, 1.37 kW, 14 L/min일 때 프로판 전환율이 62.6%로 최적이었다. 위의 조건에서 합성가스의 건가스 기준에 농도는 H₂ 44.4%, CO 18.2%, CH₄ 11.2%, C₂H₂ 2.0%, C₃H₆ 1.6%, C₂H₄ 0.6%, C₃H₄ 0.4%이며, 이산화탄소 전환율은 29.2%, 합성가스 내의 H₂/CO 농도 비는 2.4이다.

주제어 : 프로판, 부채꼴방전, 플라즈마 개질, 합성가스, 수소 생산

1. 서론

화석연료 사용 증가에 따른 각종 환경오염이 심각해지고 있어서 세계적으로 그에 대비한 보존 대책이 강화되어지고 있는 추세이다. 그러한 관점에서 수소는 가장 환경친화적인 대체연료로 부상하고 있고 그것을 효율적으로 이용하기 위한 연구가 점차 중요성을 더해가고 있다. 현재 사용되고 있는 수소 중 절반 정도는 천연가스 혹은 탄화수소계 연료의 개질에 의해 얻어지고 있으며, 그 외 나프타, 석탄 가스화, 전기 분해 및 바이오매스 연료개질로부터 생산되고 있다.¹⁾

연료 개질 반응을 통한 수소 제조 공정은 주로 수증기 개질,²⁾ 촉매 개질³⁾ 또는 자열 개질⁴⁾에 의존하고 있지만 기술적인 여러 가지 제약뿐만 아니라 경제성이 상용화를 위한 걸림돌이 되고 있기 때문에 그것을 극복하기 위한 방법으로 플

라즈마 개질⁵⁾ 방법이 주목을 받고 있다. 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 화합물도 쉽게 변화시킬 수 있는 특성이 있다. 플라즈마 방전은 전자 밀도와 온도에 의해 고온 플라즈마와 저온 플라즈마로 구분할 수 있는데 저온 플라즈마는 저압 또는 상압 상태에 있는 기체나 유기 증기들을 전기적으로 방전시키면서 손쉽게 얻을 수 있어 많은 분야에서 응용되고 있다. 또한 저온 플라즈마 개질 공정은 아직 연구단계이기는 하지만 경제성이 입증된 결과들이 다수 보고되고 있어서 현실적인 상용화 가능성을 보여주고 있다.⁶⁾

본 연구에서는 저온 플라즈마를 적용한 부채꼴방전 플라즈마 개질을 이용하여 프로판으로부터 카본블랙의 생성이 없

[†] Corresponding author

E-mail: ynchun@chosun.ac.kr

Tel: 062-230-7156

Fax: 062-230-7156

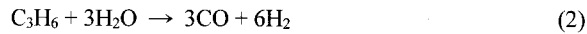
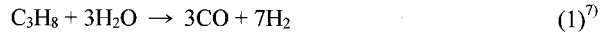
고 고농도 수소를 포함한 합성가스 생성이 최적인 개질특성 및 운전조건을 연구하였다. 또한 수소 생산 및 프로판 전환율을 높이기 위해 반응기의 촉매반응 영역에 니켈촉매를 충전하여 개질 반응에 영향자인 수증기 몰 비, 이산화탄소 몰 비, 입력 전력, 주입 유량변화에 대한 변수별 연구를 수행하였다.

2. 이론적 고찰

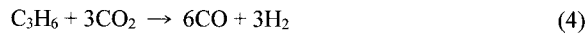
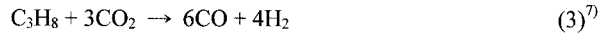
2.1. 개질반응

프로판에 이산화탄소와 수증기를 주입하여 플라즈마 개질 반응시켰을 때 예상되는 반응은 매우 다양하므로 본 연구에서 식 (1)~(10)을 대표 개질반응로 하여 개질특성을 파악하였다.

① 수증기 개질반응



② 이산화탄소 개질반응



③ 플라즈마 개질 (크래킹) 반응



④ 수증기 전환(Water Gas Shift Reaction)에 의한 정반응

과 역반응



2.2. 전환율

주입된 가스 중의 프로판과 이산화탄소가 합성가스로 전환되는 전환율은 식(11)과 같다.

$$\eta = \left[\frac{V_{X_{in}} - V_{X_{out}}}{V_{X_{in}}} \right] \times 100 \quad (11)$$

여기서, η 는 성분 X의 전환율(%), $V_{X_{in}}$ 은 성분 X의 유입 몰(mol), $V_{X_{out}}$ 은 성분 X의 유출 몰(mol)이다.

3. 실험장치 및 방법

3.1. 실험장치

Fig. 1은 본 실험에서 사용한 부채꼴방전 플라즈마 개질 장치를 나타낸 것으로, 부채꼴방전 플라즈마 반응기, 입력 전원공급 장치, 가스/수증기 공급라인, 측정/분석라인으로 구성되어 있다.

부채꼴방전 플라즈마 반응기는 부채꼴방전 플라즈마 영역(GlidArc plasma zone)과 촉매반응 영역(catalytic reaction zone)으로 구분되어 있다. 부채꼴방전 플라즈마 형성을 위해 축대칭으로 마주보게 방전 전극이 위치하며 방전 전극 간에 최소 간격은 2 mm이다. 반응기 내부는 세라믹 플레이트에 의해 절연하였다. 촉매반응 영역에는 ϕ 4 mm의 구형 알루미늄 담체에 13 wt% 니켈 촉매를 담지하여 충전하였다.

입력 전원공급 장치는 반응기 내부에 안정적인 부채꼴방전 플라즈마를 유지하기 위한 장치로 최대 용량이 2 kW(직류 전압 : 10 kV, 직류 전류 : 0.2 A)이다.

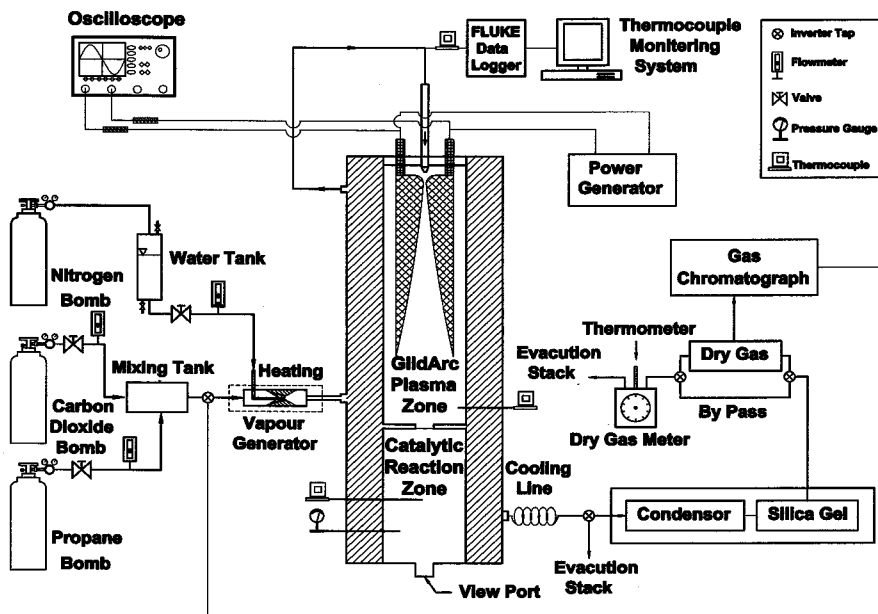


Fig. 1. Schematic of the experimental set up.

가스/수증기 공급라인은 프로판과 이산화탄소는 각각의 MFC (Bronkhorst F201AC-FAC-22-V)에서 정밀 유량 제어되어 혼합탱크에서 혼합되며, 수증기 발생기에서 완전 기화된 수증기와 혼합되어 반응기로 공급된다.

측정/분석라인은 전기특성 측정, 온도 측정, 가스 분석으로 구분된다. 전기특성 측정은 고전압 프르브(Tektronix P6015A)와 전류 프르브(Tektronix A6303), 디지털 오실로스코프(Tektronix TDS 3052)에 의해 측정된다. 온도 측정은 직경이 0.3 mm인 K-type 열전대와 데이터 분석장치(Fluke Data Logger)로 구성되어 있으며, 가스분석은 샘플링 라인과 가스크로마토그래프(SHIMADZU - 14B)로 구성되어 있다.

3.2. 실험방법

개질 실험은 반응기의 내부 부채꼴방전 플라즈마 영역에 온도를 630±10℃로 유지하기 위해 반응기내로 공기를 보내면서 전기 가열장치에 의해 120분 가열하여 안정화 시킨 후, 공기공급을 중단하고 프로판, 이산화탄소, 수증기를 반응기로 공급하여 본 실험을 수행하였다. 본 반응기의 시동 특성의 예는 Fig. 2와 같다.

전기적 특성인 입력 전압과 전류는 입력 전원공급 장치의 노브(nob)를 이용해서 조절되며, 고전압 프르브와 전류 프르브 그리고 디지털 오실로스코프에 의해 전압, 전류를 각각 측정하였다. 프로판과 이산화탄소는 각각의 분배로부터 공급되어 유량계에서 유량이 조절된 후 혼합기에서 혼합되었다. 또한, 수증기는 수증기 공급량으로 환산된 물의 양을 미세조절이 가능한 메터링 밸브에 의해 조절된 후 증기발생기에서 주입가스와 함께 유입되며, 수증기로 전환되어 혼합기체의 상태로 반응기내로 보내어졌다. 합성가스의 채취는 반응기 출구에 설치된 샘플링 포트에서 이루어지며, 채취된 시료는 냉각장치를 통과하여 수분을 응축시켜 제거하고 건가스 기준으로 가스크로마토그래프의 샘플링 루프로 연속적으로 유입되어 분석되었다. 분석은 TCD 검출기를 이용하였으며, 분석 컬럼에서 H₂는 Molecular Sieve 5A(80/100 mesh)로 CO는 Mole-

cular Sieve 13X(80/100 mesh)로 C₃H₈, CO₂, CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₃H₆, C₃H₄는 HayeSep R(100/120 mesh)을 사용하였다. 온도는 반응기 내부의 부채꼴방전 플라즈마 영역, 촉매반응 영역, 반응기 분사노즐 직전에 열전대를 심어 데이터 분석 장치에 의해 실시간으로 모니터링 하였다(Fig. 2 참조).

실험방법은 많은 반복 예비실험을 통해 최적조건을 도출하여 기준조건(Table 1 참조)으로 정하여 실험하였으며 부채꼴방전 플라즈마 영역의 온도를 630±10℃로 유지하고, 프로판, 이산화탄소, 수증기를 각각 4.2 L/min, 2.0 L/min, 7.8 L/min로 총 유량은 14 L/min으로 공급하며, 방전 입력 전력은 1.37 kW이다.

또한, 개질 반응의 주요 영향인자인 수증기 몰 비(H₂O/C₃H₈), 이산화탄소 몰 비(CO₂/C₃H₈), 입력 전력, 주입 유량 변화에 대한 변수별 연구를 수행하였으며, 각각의 변수에 대한 변화량은 0.64~3.68, 0.48~2.33, 0.4~1.37 kW, 11~20 L/min이다.

4. 결과 및 고찰

본 연구의 부채꼴방전 플라즈마 반응기는 고온상태의 반응기 내부에 스파크 형성없이 매우 안정적인 방전 상태를 유지하면서 개질 반응하여 프로판으로부터 고농도 수소를 포함하는 합성가스를 생성하는 운전조건을 연구하고자 반복 실험하여 수소 생산과 프로판의 전환율이 최적인 조건을 Table 1의 기준조건으로 하였다. 그 때의 실험결과는 Table 2에 나타내었다.

기준조건에서 프로판 개질반응 결과로 생성된 수분을 제외한 주요 합성가스의 농도는 H₂ 44.4%, CO 18.2%, CH₄ 11.2%, C₂H₂ 2.0%, C₃H₆ 1.6%, C₂H₄ 0.6%, C₃H₄ 0.4%이다. 위 결과에서 알 수 있듯이 합성가스의 대부분이 수소와 일산화탄소이고, H₂/CO 농도 비는 2.4로 식 (1)에 수증기 개질반응이 우세하게 진행됨을 알 수 있으며, 주입가스인 프로판, 이산화탄소의 전환율은 각각 62.6%, 29.2%이다.

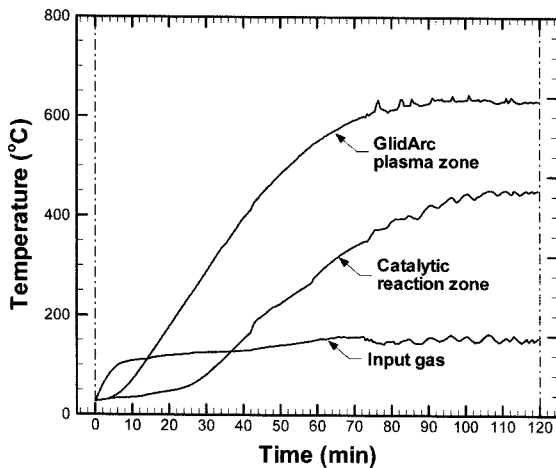


Fig. 2. Intial operating characteristics of the GlidArc plasma reformer.

Table 1. Experimental conditions for standard condition

Experimental conditions				
Conditions	Vapor mole ratio(H ₂ O/C ₃ H ₈)	CO ₂ mole ratio(CO ₂ /C ₃ H ₈)	Input power (kW)	Injection flowrate (L/min)
Value	1.86	0.48	1.37	14

Table 2. Experimental data for standard condition

Experimental data											
SynGas components (dry vol.%)							Non-reaction gas (dry vol.%)		SynGas production efficiency(%)		H ₂ /CO
H ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₂	C ₃ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₄	C ₃ H ₈	CO ₂	η _{C₃H₈}	η _{CO₂}	
44.4	18.2	11.2	2.0	1.6	0.6	0.4	11.2	10.1	62.6	29.2	2.4

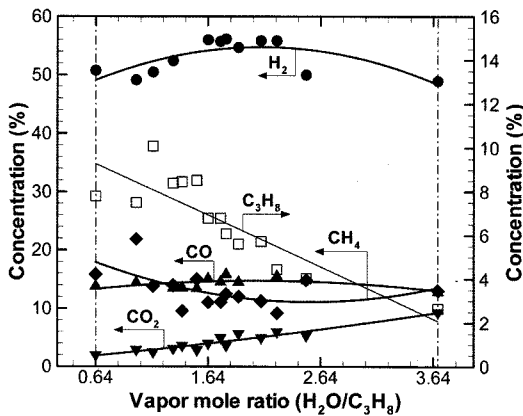
¹⁾ Calculated by Eq. (10)

또한 수소의 생성을 높이기 위해 개질반응의 영향자인 수증기 몰 비, 이산화탄소 몰 비, 입력 전력, 주입 유량 변화에 대한 변수별 연구를 수행하였으며, 그 결과는 다음과 같다.

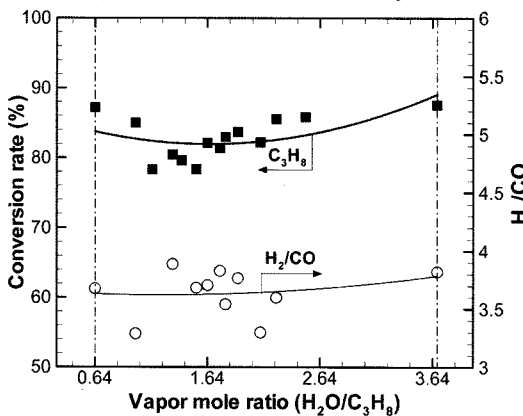
4.1. 수증기 몰 비

Fig. 3은 수증기 몰 비(H_2O/C_3H_8) 변화에 대한 프로판의 개질 특성을 파악하기 위하여 이산화탄소의 주입없이 수증기 주입량의 변화를 통해 개질특성을 파악한 것이다.

Fig. 3(a)은 합성가스 중 선별된 대표가스의 농도를 나타낸 것이다. 수증기 몰 비가 1.64~2.25의 범위에서는 H_2 의 생성 농도가 54.1~56.1%로 농도의 변화폭이 크지 않아 수소 농도가 56.1%로 최대인 수증기 몰 비 1.86일 때를 최적 운전 조건으로 하였다. H_2 농도는 수증기 몰 비가 1.86인 경우에 최대값을 보인 후 다시 감소하는데 이는 주입 총유량을 14 L/min으로 고정한 상태에서 주입 수증기량의 증가로 인해 H_2 생성의 주 성분인 C_3H_8 의 주입농도 밀도가 낮아졌기 때문이다. 또한 CO의 경우는 수증기 유량이 증가할수록 충분한 수증기 상태에서 식 (10)의 정반응이 우세하게 진행됨으로 인해 CO가 CO_2 로 전환됨으로 CO 농도는 점차 감소하고 CO_2 의 농도는 점차적으로 증가하고 있다. 하지만 식 (10)의 정반응에 의해 수증기에서 생성되는 H_2 량은 식 (1)에 의해 생성되는 H_2 에 비해 영향이 미흡하다. 그 결과 Fig. 3(b)의 H_2/CO 농도 비가 3.7정도에 높은 값을 나타내고 있다.



(a) Concentration of selected SynGas



(b) Conversion rate and H_2/CO ratio

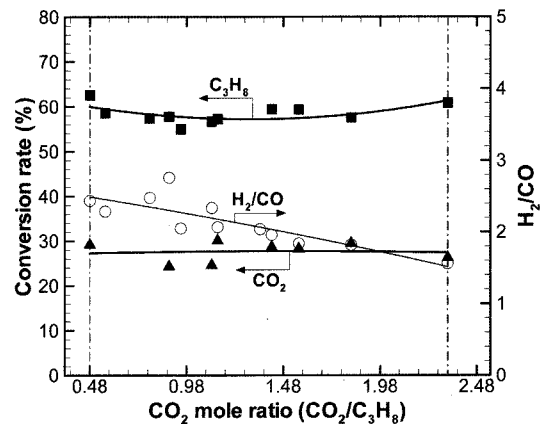
Fig. 3. Effect of the various vapor mole ratio.

Fig. 3(b)는 프로판 전환율과 H_2/CO 농도 비를 나타낸 것이다. 프로판 전환율을 보면 수증기 몰 비 1.33 이하에서는 주입된 프로판 양이 많아 플라즈마 개질에 의한 식 (5~9)에 크래킹 반응의 비중이 높아짐으로 프로판 전환율이 높아진다. 이는 크래킹 반응에 대표적인 생성물인 Fig. 3(a)의 CH_4 의 농도분포에서 확인할 수 있다.

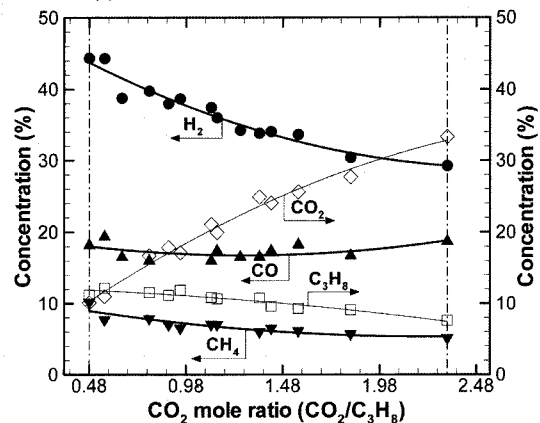
4.2. 이산화탄소 몰 비

Fig. 4는 수증기 몰 비 변화에서 수소 발생이 최대인 운전 조건에 수증기 몰 비를 고정 한 후 이산화탄소 몰 비(CO_2/C_3H_8)를 0.48~2.33으로 변화시켜 실험한 결과이다.

Fig. 4(a)는 프로판과 이산화탄소 전환율과 H_2/CO 농도 비를 나타낸 것이다. 이산화탄소 몰 비가 증가함에도 프로판과 이산화탄소의 전환율의 변화폭은 크지 않고 유사한 분포를 보이고 있다. 이는 주입 프로판의 개질에 관여하는 이산화탄소의 양이 한정적인 것으로 Fig. 4(b)의 미 반응 상태로 배출되는 이산화탄소 농도가 급격히 증가하는 것에서 확인할 수 있다. H_2/CO 농도 비는 Fig. 4(b)에 H_2 농도가 이산화탄소 몰 비 증가에 따라 주입 C_3H_8 의 감소로 급격히 감소하는 반면에 CO의 농도는 다소 증가함으로 점차적으로 감소하고 있다. 이는 주입된 충분한 이산화탄소 양에 의해 식 (10)에 역반응이 우세하게 진행되기 때문이다. C_3H_8 은 이산화탄



(a) Conversion rate and H_2/CO ratio



(b) Concentration of selected SynGas

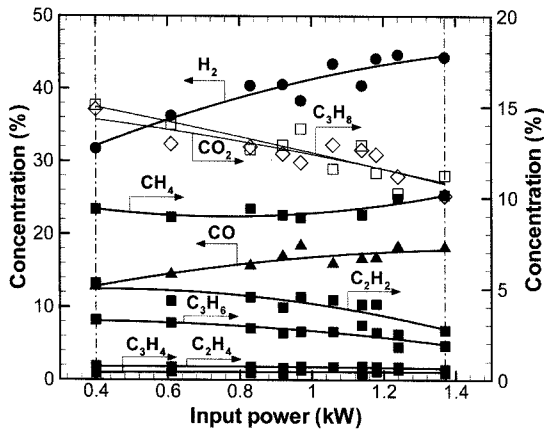
Fig. 4. Effect of the various CO_2 mole ratio.

소 몰 비가 증가할수록 주입량이 감소하므로 크래킹 반응에 의해 생성되는 주성분인 CH₄도 유사한 경향의 농도 변화를 보이며 감소하고 있다.

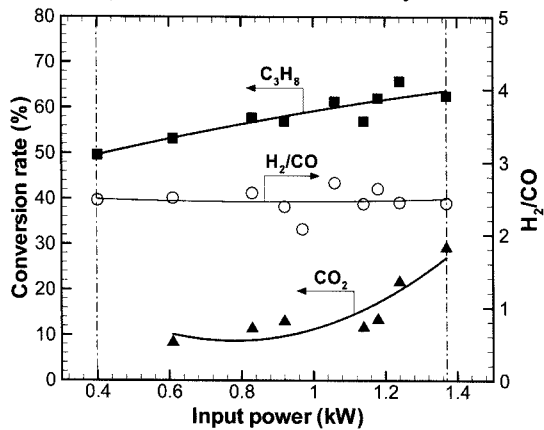
4.3. 입력 전력

Fig. 5의 모든 변수는 기준 조건과 동일하게 유지한 상태에서 입력 전력을 0.4~1.37 kW로 변화시켰을 때의 실험 결과이다.

Fig. 5(a)는 합성가스 중 선별된 대표가스의 농도를 나타낸 것이다. 입력 전력이 증가함에 따라 C₃H₈과 CO₂는 감소하고 합성가스 중에 주성분인 H₂와 CO 생성은 증가하고 있다. 이는 반응기 내의 전기에너지가 증가됨에 따라 화학종들이 충분한 에너지 전자와 충돌에 의해 반응성이 강한 라디칼이 되어 개질반응이 활발하게 진행되기 때문이다. 이는 Fig. 5(b)의 주입가스의 주성분인 프로판과 이산화탄소 전환율의 증가에서도 확인할 수 있다. 또한 Fig. 5(b)의 H₂/CO 농도 비는 입력 전력 증가에 따라 합성가스의 주성분인 H₂와 CO가 비례적으로 증가함으로 값의 변화가 거의 없다. 플라즈마 개질반응으로 주로 생성되는 CH₄의 경우는 입력 증가에 따라 크래킹 반응이 커짐으로 다소 증가한 반면에 나머지 C₂~C₃계 탄화수소 농도는 대체적으로 감소하는 경향을 보이고 있다.



(a) Concentration of selected SynGas



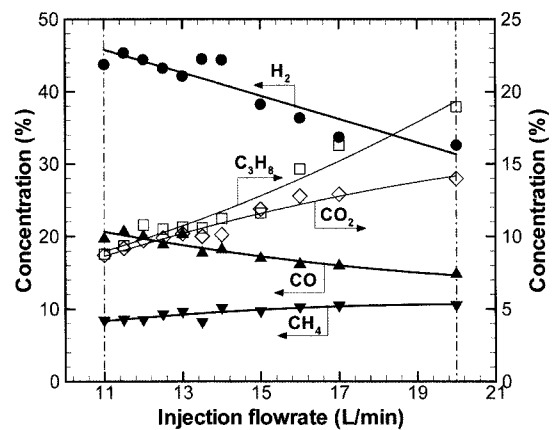
(b) Conversion rate and H₂/CO ratio

Fig. 5. Effect of the variation of input power.

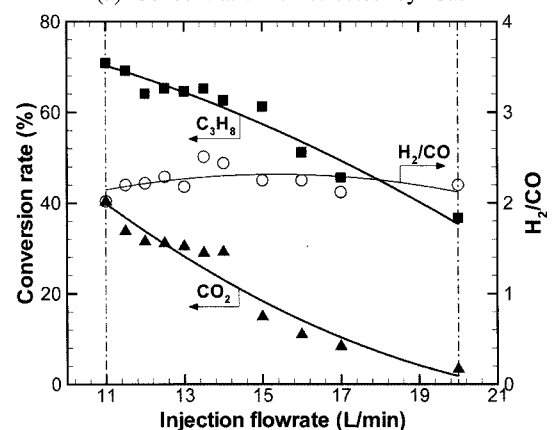
4.4. 주입 유량

Fig. 6은 반응기 내에 주입가스의 성분비를 일정하게 유지한 상태에서 주입 유량을 11~20 L/min으로 변화시켰을 때의 실험결과를 나타낸 것으로 반응기의 용량이 고정된 상태에서 주입 유량을 변화시킴으로 주입 가스는 반응기 내부에서 개질반응 시간과 연계된다.

Fig. 6(a)의 결과를 보면 주입 유량이 적을수록 반응기 내부에서 개질가스의 체류 시간이 증가함으로 충분한 에너지를 갖는 전자가 가스 분자와 충돌이 증가함으로 개질반응이 활성화되어 합성가스의 주성분인 H₂와 CO의 생성이 증가한다. 하지만 반응기 처리용량에 비해 주입유량이 적으면 처리 유량에 비해 전기 에너지 손실이 큼으로 비경제적이다. Fig. 6(a)의 H₂ 농도를 보면 주입 유량이 14 L/min 이하에서는 대체적으로 유사한 농도분포를 보임으로 본 반응기에 최적 주입 유량을 14 L/min으로 하였다. 그리고 주입유량이 증가할수록 주입가스에 미반응 농도는 점차적으로 증가하고 있으며, 이는 Fig. 6(b)의 프로판과 이산화탄소의 전환율에서도 확인할 수 있다. 또한 주입 유량이 늘어날수록 반응기 내 개질가스의 체류시간이 짧아짐으로 식 (1-4)의 수증기 및 이산화탄소 개질반응보다는 개질 반응시간이 빠른 플라즈마 방전이 우선함으로 크래킹 반응에 의해 CH₄ 농도가 점차적으로 증가하고 있다. Fig. 6(b)의 H₂/CO 농도 비는 주입 유



(a) Concentration of selected SynGas



(b) Conversion rate and H₂/CO ratio

Fig. 6. Effect of the variation of injection flowrate.

량 증가에 따라 합성가스의 주성분인 H₂와 CO의 농도가 점진적으로 감소함으로 변화폭이 크지 않다.

5. 결론

본 연구에서는 부채꼴방전 플라즈마 개질을 이용하여 프로판으로부터 고농도 수소를 포함한 합성가스 생성이 최적인 개질특성 및 운전조건 연구를 수행한 결과이다.

프로판으로부터 수소 생산과 프로판 전환율이 최적일 때를 기준 조건으로 하였으며 이때, 최적 운전조건은 수증기 물 비 1.86, 이산화탄소 물 비 0.48, 입력 전력 1.37 kW, 주입유량 14 L/min이며, 생성된 합성가스는 H₂ 44.4%, CO 18.2%, CH₄ 11.2%, C₂H₂ 2.0%, C₃H₆ 1.6%, C₂H₄ 0.6%, C₃H₄ 0.4%이다. 이 농도 결과에서 알 수 있듯이 합성가스의 대부분이 수소와 일산화탄소이며, H₂/CO 농도 비는 2.4이다. 또한 주입가스인 프로판, 이산화탄소 전환율은 각각 62.6%, 29.2%이다.

변수별 개질 특성을 파악한 결과 수증기 물 비가 증가하면 주입 수증기가 충분하여 CO가 CO₂로 전환되는 식 (10)의 정반응이 우세하고, 이산화탄소 물 비는 증가해도 일정량에 CO₂만이 C₃H₈의 개질반응에 관여함을 CO₂ 전환율을 통해 확인할 수 있다. 입력 전력이 증가할수록 반응성이 큰 라디칼의 증가로 인해 합성가스의 주성분인 H₂와 CO의 생성은 증가한다. 주입 유량이 증가할수록 개질반응 접촉시간이 짧아짐으로 인해 반응이 빠르게 진행되는 플라즈마 개질반응이 우세함으로 중간생성물의 농도가 높아지고 H₂와 CO의 농도는 감소한다. 또한 H₂/CO 농도 비는 주입된 수증기와 이산화탄소 양과 밀접하게 관계됨을 확인할 수 있다.

사 사

이 논문은 2004년도 조선대학교 학술연구비의 지원을 받아 연구되었음.

참고문헌

1. Peña, M. A., Gómez, J. P., and Fierro, J. L., "New catalytic routes for syngas and hydrogen production," *Appl. Catal. A*, **144**, 7~57(1996).
2. Beckhaus, P., Heinzl, A., Mathiak, J., and Roes, J., "Dynamic of H₂ production by steam reforming," *J. Power Sources*, **127**, 294~299(2004).
3. Tsang, S. C., Claridge, J. B., and Green, M. L. H., "Recent advanced in the conversion for methane to synthesis gas," *Catal. Today*, **23**, 3~15(1995).
4. Hagh, B. F., "Optimization of autothermal reactor for maximum hydrogen production," *Int. J. Hydrogen Energy*, **28**, 1369~1377(2003).
5. Deminsky, M., Jivotov, V., Potapkin, B., and Rusanov, V., "Plasma-assisted production of hydrogen from hydrocarbons," *Pure Appl. Chem.*, **74**, 413~418(2002).
6. Czernichowski, A., "GlidArc Assisted Preparation of the Synthesis Gas from Natural and Waste Hydrocarbons Gases," *Oil & Gas Science and Technology-Rev. IFP*, **56**, 181~198(2001).
7. Czernichowski, A. and Czernichowski, P., "Conversion of hydrocarbons assisted by gliding electric arcs in the presence of water vapor and/or carbon dioxide," USA Patent 5,993,761(1999).
8. Barsan, M. M. and Thyron, F. C., "Kinetic study of oxidative dehydrogenation of propane over Ni-CO molybdate catalyst," *Catalysis Today*, **81**, 159~170(2003).