

배리어방전을 이용한 메탄전환반응에서 합산소 가스가 전환율 및 생성물변화에 미치는 영향

이광식 · 여영구 · 최재욱* · 이화웅* · 송형근* · 나병기**†

한양대학교 화학공학과, *KIST 청정기술연구센터, **충북대학교 화학공학부

(2005년 12월 19일 접수, 2006년 2월 2일 채택)

The Conversion of Methane with Oxygenated Gases using Atmospheric Dielectric Barrier Discharge

Kwang-Sik Lee, Yeong-Koo Yeo, Jae-Wook Choi*, Hwaung Lee*,
Hyung Keun Song* and Byung-Ki Na**†

Department of Chemical Engineering, Hanyang University, Seoul, Korea

*Clean Technology Center, KIST, Seoul, Korea

**School of Chemical Engineering, Chungbuk National University, Cheongju, Korea

(Received 19 December 2005, Accepted 2 February 2006)

요 약

본 연구에서는 배리어 방전을 이용한 메탄전환 반응에서 수소 및 다른 탄화수소류 화합물의 생성율과 분포에 관하여 알아보았다. 반응기의 외부전극과 내부전극은 SUS로 만들어진 원통형을 사용하였으며, 배리어 방전을 일으키기 위해서 전극 사이에 알루미나 튜브를 사용하였다. 전환된 메탄으로부터 다양한 생성물을 얻기 위해서 유입가스의 조성, 유량변화, 주파수 및 전압을 변화시켜 주면서 실험하였다. 플라즈마 반응에 의한 주요한 생성물들은 에틸렌, 에탄, 프로판, 부탄, 수소, 일산화탄소, 그리고 이산화탄소 등으로 나타났다. 비활성 가스의 사용과 인가전압의 증가에 의해서 메탄 전환율 및 탄화수소류의 선택도가 향상되었다. 유입가스 내에 수증기의 첨가로 인해서 메탄의 전환율 및 수소의 수율이 증가되었다. 수증기 첨가 반응에서 에탄, 프로판 그리고 부탄은 더 높은 전압을 인가하였을 때 수율이 증가하였으며, 아세틸렌과 에틸렌은 보다 낮은 전압에서 수율이 증가함을 알 수 있었다.

주요어 : 플라즈마 반응, 메탄 전환, 합산소 화합물, 에틸렌, 프로필렌

Abstract — This paper examined the conversion of methane to hydrogen and other higher hydrocarbons using dielectric barrier discharge with AC pulse power. Two metal electrodes of a coaxial-type plasma reactor were separated by gas gap and an alumina tube. The inner electrode was located inside the alumina tube. The alumina tube was located inside the stainless steel tube, which was used as the outer electrode. Effect of feed gas composition (methane, oxygen, argon, water and helium), flow rate, applied frequency, input voltage on methane conversion and product distribution were studied. The major products of plasma chemical reactions were ethylene, ethane, propane, butane, hydrogen, carbon monoxide and carbon dioxide. The increment of applied voltage and the usage of inert gas as the background (helium and argon) enhanced the selectivity of hydrocarbons and methane conversion. The addition of water in the feed stream enhanced the

†To whom correspondence should be addressed.
School of Chemical Engineering, Chungbuk National University, 12 Gaesin-dong, Cheongju 361-763, Korea
Tel: 043-261-3369
E-mail: nabk@chungbuk.ac.kr

conversion of methane and yield of hydrogen. Higher voltage leads to higher yield of C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} and yield of C_2H_2 and C_2H_4 appeared highly in lower voltage.

Key words : Plasma reaction, Methane conversion, Oxygenate compound, Ethylene, Propylene

1. 서 론

천연가스는 그 매장량이 막대하고 또한 광범위한 지역에 분포하고 있기 때문에 매우 유용한 자원중 하나이다. 이러한 천연가스는 합성가스를 거쳐 액체연료 또는 화합물로 전환되거나 C2 탄화수소 또는 메탄올로 직접 전환될 수 있다^{[1][2]}. 오늘날, 상업적으로 운전되는 대부분의 천연가스 전환 공정은 천연가스를 수증기 개질(steam reforming)에 의해 합성가스로 전환한 후, 이를 중간체로서 이용하여 메탄올이나 가솔린을 합성한다^[3].

천연가스의 수증기 개질 반응은 대량의 에너지를 필요로 하는 흡열반응으로써, 800°C 이상의 고온에서 이루어지며, 실제로 유용한 액체연료를 만들기 위해서는 합성가스로부터 메탄올 등을 합성하는 또 다른 공정이 필요하며, 전체 공정중에 합성가스를 생산하는 공정의 비용이 높다는 단점이 있다^{[4][7]}. 따라서, 최근에는 이러한 문제점들을 해결하기 위해 플라즈마를 이용하여 메탄을 합성가스, 메탄올 그리고 탄화수소류 등으로 전환시키는 반응에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다^[8]. 플라즈마에 의한 메탄의 활성화는 플라즈마의 높은 에너지에 의해서 메틸 라디칼을 쉽게 얻을 수 있다는 장점을 가지고 있을 뿐 아니라 이를 이용하여 여러 가지 다양한 화학반응을 유도할 수 있다는 점에서 매우 유용하다고 할 수 있다^{[9][12]}.

오늘날 플라즈마를 이용하여 메탄을 전환하여 고효율의 생성물을 개발하기 위해 많은 사람들이 연구하였다. Yang^[13]은 다양한 플라즈마를 이용하여 메탄을 전환시켰을 때 각각의 화학적 특성이나 생성물의 선택도가 달라진다는 것을 연구하였다. Larkin *et al.*^[14]은 베리어 방전을 이용하여 메탄의 부분 산화반응으로부터 methanol, formaldehyde, methyl formate 그리고 formic acid 등의 액화 유기산화물 등을 얻을 수 있다고 밝혔다. 또한, Okazaki *et al.*^[15]은 물과 메탄의 비율이 1 : 1일 때 메탄올의 수율은 최대가 된다고 밝혔으며, 물의 투입량이 증가할수록 이산화탄소는 증가하고 메탄과 프로판이 감소한다고 밝혔다.

본 연구에서는 다양한 플라즈마 발생방법 중에서 대기압 베리어 방전을 이용한 메탄전환반응에 대하여 연구하였다. 베리어 방전은 전극의 한쪽 또는 양쪽 전극의 표면을 절연체로 막아서 전극간에서 직접 방전이 일어나지 않도록 하고 전압을 가하여 발생시키므로, 기체와 고체의 유전율차에 의해 절연 내력이 약한 기체에 강

한 전계가 가해지게 되어 에너지 준위가 높은 플라즈마를 형성하게 되며, 균일한 방전 영역이 반응기 내부에 형성된다는 특징이 있다. 따라서, 이와 같은 특징을 가진 베리어 방전을 이용하여 합성소물질과 인가 전압, 진동수, 총 유량 등을 변화시키면서 메탄 전환율 변화와 주 생성물인 합성가스(H_2 와 CO), C_2 , C_3 , 및 C_4 계의 탄화수소화합물의 수율 변화를 관찰하였다.

2. 실험방법

베리어 방전을 이용한 메탄전환 반응장치는 Fig. 1과 같이 구성하였다. 반응기체는 CH_4 , O_2 로 구성되어 있으며 반응기체의 유량은 Mass Flow Controller(MFC)를 이용하여 조절하였다. 플라즈마를 발생시키는 전원으로는 국내의 ITM사에서 제작한 Pulsed AC Power Supply를 사용하였으며, 전압은 최대 10 kV, 전류는 최대 200 mA, 주파수는 10~40 kHz를 사용할 수 있었다. 플라즈마 발생시 소모되는 인가전압 및 전류의 상태 및 측정값을 알기 위해서 오실로스코프(AGILENT사)를 이용하였다. 플라즈마 생성물의 정량 및 정성분석은 GC(TCD, shimadzu사; FID, 영인과학)를 이용하여 온라인으로 측정하였다. 플라즈마 반응기는 내경 14 mm, 길이 250 mm의 스테인레스 스틸 튜브이며 직경 0.5 mm의 스테인레스 스틸 스프링을 반응기 내벽에 용접하여 외부전극으로 사용하였고, 내부전극으로는 외경 4 mm의 스테인레스 스틸 튜브를 유전체인 알루미늄 튜브에 삽입하여 사용하였으며, Fig. 2에 장치의 개요도를 도시하였다. 내부전극을 튜브로 이용함으로써 반응기 내부에 냉각수를 순환시킬 수

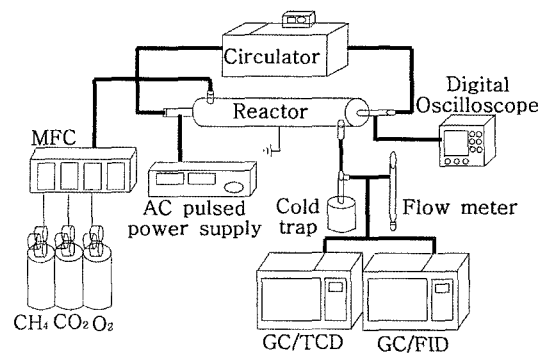


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental set up.

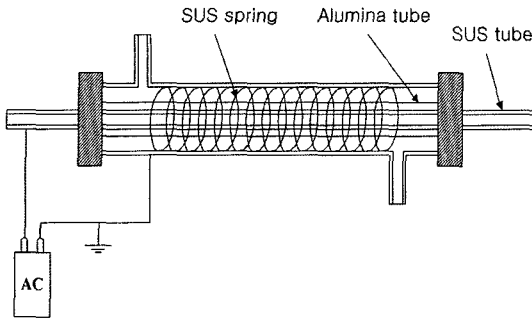


Fig. 2. Schematic diagram of the dielectric barrier discharge reactor.

있어 방전시 발생하는 고온의 열로 인하여 반응기의 내구성이 약해지는 현상을 막을 수 있는 장점이 있었다. 그리고 반응된 생성물 중에서 물이 있으면 GC의 컬럼을 상하게 하기 때문에 GC 내에 물이 들어가는 것을 막기 위해서 반응 후 나오는 기체를 -5°C 로 유지되는 cold trap을 통과하게 반응장치를 구성하였다. 그리고 반응기체의 유량을 측정하기 위해서 cold trap 이후에 Flow meter를 설치하여 반응 전후의 유량을 측정하였다.

2-1. 산소를 이용한 메탄전환반응

본 실험에서는 메탄과 산소의 반응이 생성물에 미치는 영향을 알아보았다. 반응변수로는 총 유량을 200 ml/min, 전압은 6 kV로 일정하게 유지하였으며, 메탄의 유량을 120 ml/min에서 180 ml/min까지 20 ml/min씩 증가시키며 메탄과 산소의 유량비에 따른 전환율 및 생성물의 변화에 대해 알아보았다. 그리고 메탄과 산소의 비를 3:2, 전압은 6 kV로 일정하게 유지하였다. 총 유량을 50 ml/min에서 250 ml/min로 50 ml/min씩 증가시켰을 때의 생성물과 전환율의 변화에 대해 실험하였다. 인가전압에 따른 영향을 알아보기 위해서 메탄과 산소의 유량을 각각 120 ml/min, 80 ml/min씩 총 유량을 200 ml/min으로 일정하게 유지하며, 인가전압을 4 kV에서 8 kV까지 1 kV씩 증가시켰다. 메탄과 산소의 반응에 부가적으로 Ar과 He를 반응에 이용하였다. 총 유량은 200 ml/min, Ar과 He는 10 ml/min, 전압은 6 kV로 일정하게 유지하였으며, 산소의 유량은 20 ml/min에서 180 ml/min까지 증가시켜 주었다. 그리고 비활성가스(Ar and He)를 첨가하였을 때 농도에 따른 메탄 전환율의 영향을 알아보기 위해서 총 유량은 200 ml/min, 메탄과 산소의 비는 3:2로 일정하게 유지하였으며, 전압은 6 kV이었다. Ar과 He의 농도는 5%에서 70%로 증가시켰다. 본 실험에 사용된 진동수는 모두 20 kHz로 일정하게 공급되었다.

2-2. 물을 이용한 메탄전환반응

본 실험에서는 메탄과 물의 반응에서 수소와 일산화탄소의 생성량에 미치는 영향과 CO_2 , C2, C3, C4의 생성량 변화에 대하여 알아보았다. 물은 반응기내로 증기화하여 투입하기 위해서 유입라인을 170°C 로 일정하게 유지하였으며, 유량을 조절하기 위하여 실린지펌프를 이용하였다. 반응변수로는 메탄의 농도, 인가전압 그리고 진동수 등이었다. 메탄과 물의 비에 따라 생성물의 변화를 알아보기 위해서 총 유량을 500 ml/min, 인가전압을 6 kV, 진동수를 20 kHz로 일정하게 유지시켰다. 그리고 메탄의 농도를 20, 40, 60, 80%로 변화시켰다. 그리고 전압과 진동수의 변화에 따라 생성물의 분포 및 파워에 대한 영향을 알아보기 위해서 메탄의 유량과 물의 유량을 각각 90 ml/min, 180 ml/min로 일정하게 유지하였다. 전압은 4 kV에서 7 kV까지 변화 시켰으며 각 전압마다 진동수를 10 kHz에서 40 kHz로 변화시켜 보았다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 메탄의 부분산화반응

Fig. 3은 메탄 농도에 따른 전환율을 알아보았다. 메탄의 유량을 120 ml/min에서 180 ml/min으로 증가시켰을 때 총 유량을 일정하게 유지하기 위해서 산소의 유량은 80 ml/min에서 20 ml/min으로 감소시켰다. 전압과 진동수는 각각 6 kV, 20 kHz이었다. 산소를 반응시켰을 때는 유량에 관계없이 전환율이 100%이었지만, 메탄의

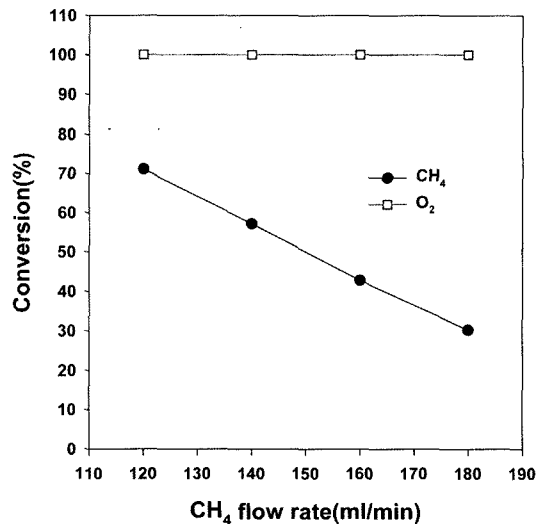


Fig. 3. The effect of methane flow rate on the conversion of methane.

Table 1. Product distributions with the variation of methane flowrate.

CH ₄ flow rate (ml/min)	Yield (%)								H ₂ /CO ratio	H ₂
	CO	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	CO ₂	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀		
120	51.3	0.0	0.0	1.9	42.2	0.0	0.4	0.1	1.8	90.1
140	36.5	0.3	0.2	3.1	36.2	0.1	0.6	0.2	1.9	70.1
160	23.4	0.3	0.2	3.9	30.6	0.1	0.1	0.3	2.2	51.9
180	2.3	0.1	0.2	4.7	14.2	0.1	1.5	0.6	16.2	37.4

전환율은 유량을 증가시킬수록 71%에서 30%로 선형적으로 감소하는 것을 알 수 있었다. 메탄의 전환율이 감소하는 것은 유량이 증가하면서 기체분자들이 플라즈마에 노출되는 시간이 감소하였기 때문으로 판단된다. Table 1은 생성물의 수율을 나타내었다. 메탄의 유량이 증가함에 따라서 에탄, 프로판 그리고 부탄 등의 알칸계열의 탄화수소의 수율이 증가하였으며 CO, CO₂, H₂의 수율은 감소하는 것을 알 수 있었다. 그리고 반응 후 cold trap에 담겨진 액상 물질은 메탄의 유량이 적을수록 더 많은 양이 생성되어진 것을 알 수 있었다. 생성된 액상 물질의 분석결과, 약 80%가 물이었고 소량의 acetic acid, formic acid, methanol 등이 분석되었다.

총 유량의 변화에 따른 생성물의 변화와 전환율을 알기 위해서 Fig. 4와 같이 실험을 하였다. 메탄과 산소의 비는 3 : 2, 인가전압은 6 kV, 진동수는 20 kHz로 일정하게 유지하였으며, 총 유량은 50 ml/min에서 250 ml/min까지 50 ml/min씩 증가시켰다. 메탄의 전환율은 98%에서 74%로 급격히 감소하였으며, 산소의 전환율은 총 유

량이 250 ml/min에서 조금 떨어지기 시작하였다. 이러한 결과는 반응기 내부에서 체류시간이 짧아지면서 반응기체가 플라즈마와의 접촉 기회가 줄어들었기 때문이다¹⁶⁾. 전압과 CH₄/O₂비에 따른 영향을 알아보았다. 총 유량은 200 ml/min, 진동수는 20 kHz로 일정하게 유지하였다. 반응 변수로 전압은 4 kV에서 7 kV까지 증가시켰으며, 메탄과 산소의 비는 한계폭발 범위에 들지 않도록 1.5에서 9까지 다양하게 변화시켰다. Fig. 5에서 보면 4 kV에서는 다양한 비의 변화에도 불구하고 메탄의 전환율은 거의 0%이었다. 이러한 결과는 메탄과 산소의 반응시 4 kV에서는 플라즈마가 생성되지 않았기 때문이다. 그리고 5 kV 이상의 결과에서는 CH₄/O₂의 비가 작을수록 메탄의 전환율은 커졌다.

Fig. 6은 7 kV에서 CH₄/O₂의 비에 따른 생성물의 수율을 나타내었다. CO와 H₂ 수율은 CH₄/O₂의 비가 작아질수록 증가하였다. 하지만, C₂, C₃, C₄와 같은 탄화수소화합물의 수율은 CH₄/O₂의 비가 커질수록 증가하는 경향을 보였다 이러한 결과는 산소의 양이 증가하면 플라

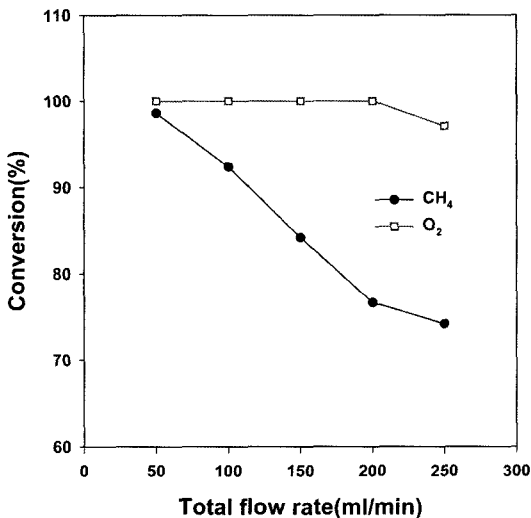


Fig. 4. The effect of total flow rate on the conversion of methane and oxygen.

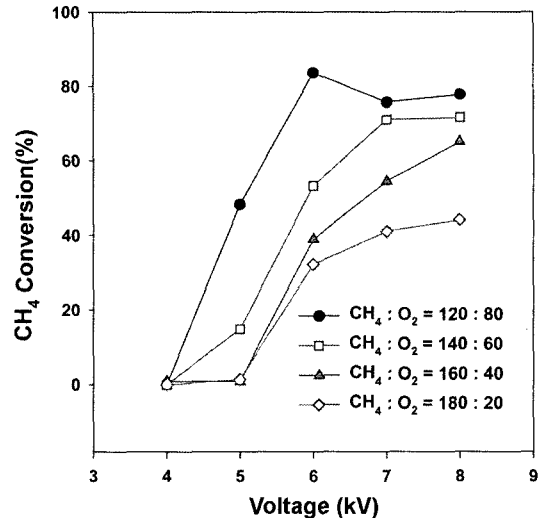


Fig. 5. The effect of input voltage and CH₄/O₂ on the conversion of methane.

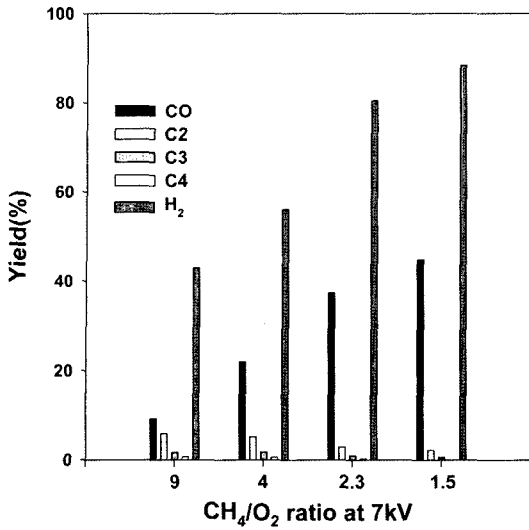


Fig. 6. The effect of the CH₄/O₂ at 7 kV on the yield of various products.

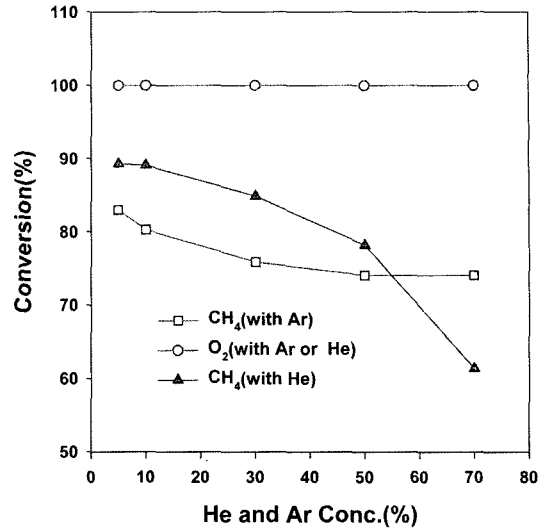


Fig. 8. Effect of additive gases on the conversion of methane and oxygen.

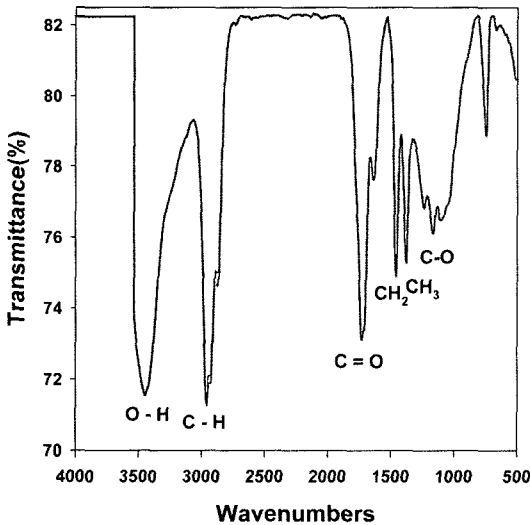


Fig. 7. IR spectrum of the solid deposit on the wall of the plasma reactor.

즈마에 의해 산소원자가 더 많은 양이 해리되어 메탄에서 해리된 C와 함께 결합되어 일산화탄소의 수율을 증

가시켰다. 반면에 메탄의 양이 증가하면 산소의 유량이 줄어들어 분해된 산소원자가 적어져서 상대적으로 많은 양의 탄소원자와 수소원자들의 결합에 의해서 탄화수소 화합물의 수율이 증가되었다.

Fig. 7은 반응 후에 반응기내에 남겨진 고체물질을 분석하였다. CH₄/O₂의 비가 커질수록 반응기내에 절연체로 사용하고 있는 세라믹 튜브에 검은색의 물질이 증가하였다. IR 분석결과, 이것은 대부분 메탄과 산소의 분해에 의한 탄소화합물이었다. Fig. 8은 메탄과 산소 혼합물의 폭발한계를 고려하여 총 유량은 200 ml/min, 전압은 6 kV, 진동수는 20 kHz, CH₄ : O₂=3 : 2로 유지하면서 Ar과 He의 농도를 5%에서 70%까지 조금씩 증가시켰다. 헬륨의 농도를 증가시켰을 때는 메탄의 전환율이 89%에서 61%로 급격히 감소하였다. 하지만, 아르곤을 반응에 이용하였을 때는 농도를 증가시켰음에도 불구하고 메탄 전환율의 변화가 헬륨의 변화보다 훨씬 적었다. 그리고 두 경우 모두 산소의 전환율은 100%였다. Table 2는 액상생성물을 분석한 결과이다. 대부분의 생성물은 물이었으며, Formic acid를 제외한 나머지 생성물은 아르곤을 반응시켰을 때 더 좋은 결과를 나타내었다.^{[17][18]}

Table 2. Analysis of liquid products (wt%) (CH₄ : 120 ml/min, O₂ : 80 ml/min, Additive gas : 10 ml/min, Voltage : 6 kV, Frequency : 20 kHz).

Additive gas	Methanol	Ethanol	Acetic acid	Formic acid	Propionic acid	Butanoic acid
Ar	0.399	0.229	0.376	0.343	0.135	0.029
He	0.193	0.110	0.195	0.590	0.044	0.008

3-2. 물을 이용한 메탄전환 반응

본 실험은 배리어 방전을 이용하여 메탄과 물을 분리하여 수소와 일산화탄소의 수율 및 탄화수소화합물의 분포에 관하여 알아보았다. Fig. 9는 메탄농도에 따른 메탄의 전환율과 수소의 수율을 나타내었다. 총 유량은 500 ml/min, 전압은 6 kV, 진동수는 20 kHz이었으며, 메탄의 농도는 20%에서 80%로 20%씩 증가시켜보았다. 메탄 전환율은 농도를 20%에서 80%로 증가시켰을 때 36.3%에서 12.9%로 급격히 감소하였으며, 수소의 수율

도 73.6%에서 15.8%로 메탄 전환율보다 더욱 급격히 감소하는 것을 알 수 있었다^[18]. Fig. 10은 전압과 진동수의 변화에 따른 메탄의 전환율을 나타내었다. 총 유량은 270 ml/min, 메탄과 물의 유량은 각각 90 ml/min, 180 ml/min 이었으며, 전압은 4 kV에서 7 kV까지 1 kV씩 증가시켰으며, 또한, 진동수도 10 kHz에서 40 kHz까지 10 kHz씩 증가시켰다. 메탄의 전환율은 진동수와 전

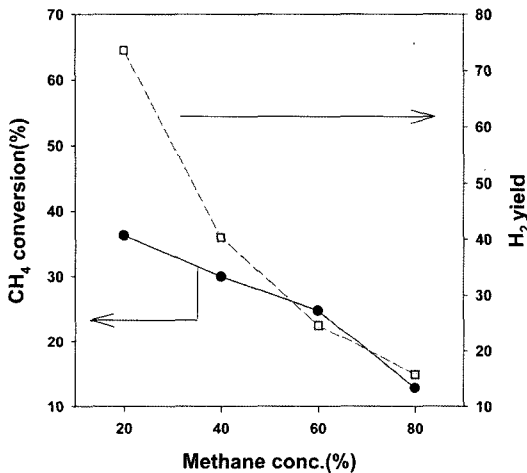


Fig. 9. The effect of methane concentration on the methane conversion and the hydrogen yield (CH₄+H₂O=500 ml/min).

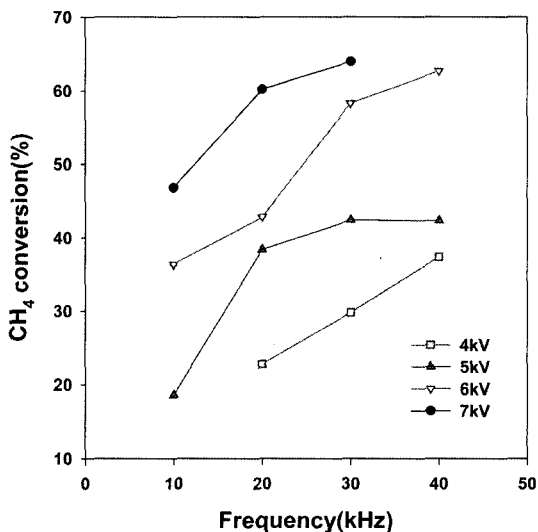


Fig. 10. The effects of the voltage and the frequency on the conversion of methane.

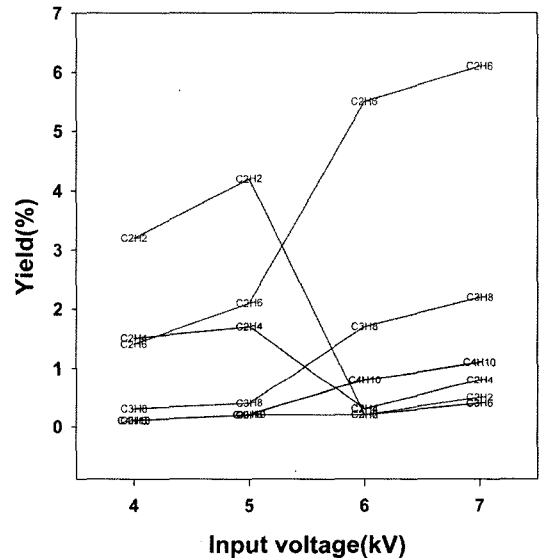


Fig. 11. The product distribution of hydrocarbons at different input voltages.

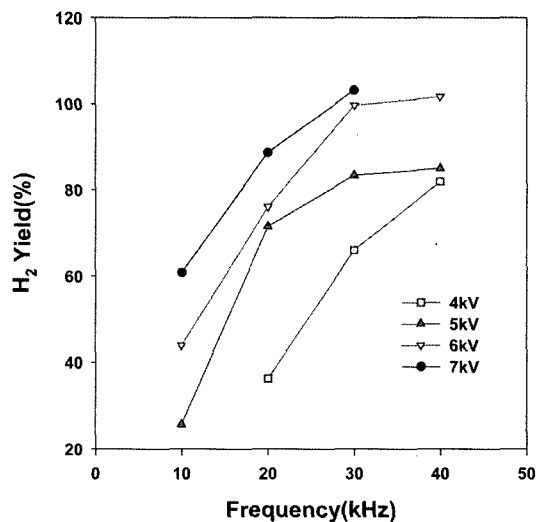


Fig. 12. The yield of H₂ at different frequencies and voltages.

압의 증가에 따라 증가하였으며, 진동수보다는 전압에 따른 영향이 더 큰 것을 알 수 있었다. Fig. 11에 진동수가 20 kHz일 때의 탄소화합물의 수율을 나타내었다. 각 생성물 중 C_2H_2 와 C_2H_4 등은 5 kV(20 kHz) 이하의 전압에서 다른 생성물의 수율보다는 많은량이 생성되었으며, 전압을 증가하였을 때는 수율이 감소하는 것을 알 수 있었다. 생성물 중 알칸계열인 C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} 등은 전압이 점점 증가할수록 수율이 증가하였다. 이러한 결과로부터 파워를 조정함으로써 선택적으로 생성물을 얻을 수 있었다. Fig. 12는 수소의 수율을 나타내었다. 전압과 진동수를 증가시킬수록 수소의 수율은 증가하였으며, 전압을 4 kV에서 7 kV로 증가시켰을 때보다 진동수를 10 kHz에서 40 kHz로 증가시켰을 때 수율의 증가 폭이 더 크다는 것을 알 수 있었다^{1)에}20.

4. 결 론

본 연구는 합산소물질인 산소와 물을 이용하여 배리어 방전 반응기내에서 메탄을 개질하였다. 특히, 물은 조작하기 쉬우며, 또한 아주 저렴한 반응물이며 수조제조에 유용하게 사용하며, 산소는 메탄올합성등에 이용된다. 결과로부터, 메탄과 산소의 비를 조절하였을 때 CH_4/O_2 의 비가 증가할수록 메탄의 전환율은 71%에서 30%로 감소하였다. 그리고 에탄, 프로판 그리고 부탄 등의 탄화수소의 수율이 증가하였으며 CO , CO_2 , H_2 의 수율은 감소하였다. Cold trap에 생성된 액상 물질을 분석결과, 약 80%가 물이었고 소량의 acetic acid, formic acid, methanol 등이 분석되었다. 전압을 증가시켰을 때는 메탄의 농도가 낮을수록 반응을 빠르게 시작하였으며, 전환율은 메탄과 산소의 비가 120 : 80을 제외하고는 전압이 증가함에 따라서 계속 증가하였다. 생성물의 분석결과, CO 와 H_2 의 수율은 CH_4/O_2 의 비가 작아질수록 증가하였다. 하지만, C_2 , C_3 , C_4 와 같은 탄화수소화합물의 수율은 CH_4/O_2 의 비가 커질수록 증가하는 경향을 보였다. 비활성가스의 첨가 실험에서도 액상 생성물 분석결과, 물은 95% 이상 생성되었으며, Formic acid를 제외한 나머지 생성물은 Ar을 반응시켰을 때 더 좋은 결과를 나타내었다. 메탄과 산소의 반응에 Ar과 He를 첨가하였을 때, He의 농도를 증가시킬수록 메탄의 전환율은 89%에서 61%로 급격히 감소하였다. 하지만, Ar을 이용하였을 때는 농도를 증가 시켰음에도 불구하고 메탄 전환율의 변화가 헬륨의 변화보다 적었다.

메탄과 물의 유량 비에 따른 메탄 전환율 및 수소의 수율 변화를 알아보았다. 메탄의 농도를 20%에서 80%로 증가 시켰을 때, 메탄의 전환율은 36.3%에서 12.9%로 급격히 감소하였으며, 수소의 수율도 73.6%에서

15.8%로 급격히 감소하는 것을 알 수 있었다. 인가전압과 진동수를 변화시켰을 때, 메탄 전환율은 최대 86%이었다. 그리고 인가전압과 진동수의 변화에 따라 각각 합성가스, 아세틸렌, 에탄, 프로판, 부탄등의 생성량이 변화하는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과로부터 플라즈마를 이용하여 메탄반응에서 선택적으로 생성물을 조절할 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2004년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비 지원에 의하여 연구되었습니다.

참고문헌

1. Zhang, K.; Kogelschatz, U.; Eliasson, B. "Conversion of greenhouse gases to synthesis gas and higher hydrocarbons", *Energy & Fuels*, 2001, 15, 395.
2. Li, Y.; Xn, G.H.; Liu, C.J.; Eliasson, B.; Xue, B.Z. "Co-generation of syngas and higher hydrocarbons from CO_2 and CH_4 using dielectric-barrier discharge: effect of electrode materials", *Energy & Fuels*, 2001, 15, 299.
3. Yao, S.L.; Ouyang, F.; Nakayama, A.; Suzuki, E.; Okumoto, M.; Mizuno, A. "Oxidative coupling and reforming of methane with carbon dioxide using a high-frequency pulsed plasma", *Energy & Fuels*, 2000, 14, 910.
4. Jiang, T.; Li, Y.; Liu, C.-J.; Xu, G.-H.; Eliasson, B.; Xue, B. "Plasma methane conversion using dielectric-barrier discharges with zeolite A", *Catalysis Today*, 2002, 72, 229.
5. Savinov, S.Y.; Lee, H.; Song, H.K.; Na, B.K. "The Effect of vibrational excitation of molecules on plasma chemical reactions involving methane and nitrogen", *Plasma Chem & Plasma Proc.*, 2003, 23, 159.
6. Okumoto, M.; Kim, H.-H.; Takashima, K.; Katsura, S.; Mizuno, A. "Conversion of methane to higher hydrocarbons using non-thermal plasma", *Industry Applications Society, IEEE-IAS Annual Meeting*, 2000, 1, 636.
7. Yao, S.; Nakayama, A.; Suzuki, E. "Methane conversion using a high-frequency pulsed plasma: important factors", *AIChE Journal*, 2001, 47, 2.
8. Masi, M.; Cavallotti, C.; Carra, S. "Different approaches for methane plasmas modeling", *Chemical Engineering Science*, 1998, 53, 3875.
9. Liu, C.-J.; Xue, B.; Eliasson, B.; He, F.; Li, Y.; Xu,

- G.-H. "Methane conversion to higher hydrocarbons in the presence of carbon of carbon dioxide using dielectric-barrier discharge plasmas", *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2001, 21(3), 301.
10. Savinov, S.Y.; Lee, H.; Song, H.K.; Na, B.K. "The decomposition of CO₂ in glow discharge", *Korean J. Chem. Eng.*, 2002, 19, 564.
 11. Savinov, S.Y.; Lee, H.; Song, H.K.; Na, B.K. "A study on decomposition of methane and carbon dioxide in a radio-frequency discharge", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1999, 38, 2540.
 12. Gaudernack, B.; Lynum, S. "Hydrogen from natural gas without release of CO₂ to the atmosphere", *Int. J. Hydrogen Energy*, 1998, 23, 1087.
 13. Yang, Y. "Methane conversion and reforming by nonthermal plasma on pins", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2002, 41, 5918.
 14. Larkin, D.W.; Lobban, L.L.; Mallinson, R.G. "Production of organic oxygenates in the partial oxidation of methane in a silent electric discharge reactor", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2001, 40, 1594.
 15. Okazaki, K.; Kishida, T.; Ogawa, K.; Nozaki, T. "Direct conversion from methane to methanol for high efficiency energy system with exergy regeneration", *Energy Conversion and Management*, 2002, 43, 1459.
 16. Liu, C.; Marafee, A.; Hill, B.; Xu, G.; Mallinson, R.; Lobban, L. "Oxidative coupling of methane with ac and dc corona discharges", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1996, 35, 3295.
 17. Akishev, Yu. S.; Dem'yanov, A.V.; Karal'nik, V.B.; Pan'kin, M.B.; Trushkin, N.I. "Pulsed regime of the diffusive mode of a barrier discharge in helium", *Plasma Physics Reports*, 2001, 27, 164.
 18. Jeong, H.K.; Kim, S.C.; Han, C.; Lee, H.; Song, H.K.; Na, B.K. "Conversion of methane to higher hydrocarbons in pulsed dc barrier discharge at atmospheric pressure", *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2001, 18, 196.
 19. Supat, K.; Chavadej, S.; Lobban, L.L.; Mallinson, R.G. "Combined carbon dioxide and steam reforming with methane in low-temperature plasmas", *ACS Symposium Series*, 2003, 852, 83.
 20. Lee, H.; Savinov, S.Y.; Song, H.K.; Na, B.K. "Estimation of the Methane conversion in a capacitively coupled radio-frequency plasma", *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 2001, 34, 1356.