

아크제트 플라즈마를 이용한 메탄건식개질 반응에서 CO₂와 O₂ 첨가의 영향

황나경* · 차민석** · 송영훈**†

Effects of CO₂ and O₂ Addition on Methane Dry Reforming Using Arc-Jet Plasma Reactor

N. K. Hwang, M. S. Cha, and Y.-H. Song.

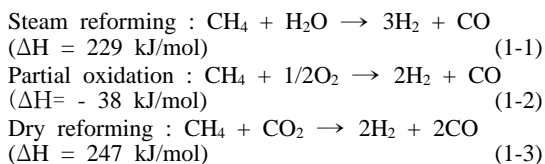
ABSTRACT

The reaction mechanism of methane dry reforming has been investigated using an arc-jet reactor. The effects of input power, CO₂/CH₄ and added O₂ were investigated by product analysis, including CO, H₂, C₂H_Y and C₃H_Y as well as CH₄ and CO₂. In the process, input electrical power activated the reactions between CH₄ and CO₂ significantly. The increased feed ratio of the CO₂ to CH₄ in the dry reforming does not affect to the CH₄ conversion. but we could observe increase in CO selectivity together with decreasing H₂ generation. Added oxygen can also increase not only CO selectivity but also CH₄ conversion. However, hydrogen selectivity was decreased significantly due to a increased H₂O formation.

Key Words : Dry reforming, Plasma, Arc-jet, Methane, Carbon dioxide.

1. 서 론

메탄의 개질은 다양한 화학 합성의 기초가 되기 때문에 최근까지도 활발하게 연구되어지고 있다[1-4]. 열분해 반응에서 메탄의 직접 분해는 10 % 내외의 낮은 변환효율을 가지므로 공정에서는 주로 H₂O, O₂, CO₂ 등의 반응물을 이용한 개질이 이용되고 있다. 이들 반응물은 종류에 따라 탄소침적의 방지, 추가적 열역학적 열원의 기능을 하게 되는데, 각각의 반응식은 아래와 같다 [5-9].



* 과학기술연합대학원대학교 청정환경시스템공학과

† 연락처자, yhsong@kimm.re.kr

** 한국기계연구원

이상의 반응 가운데 건식개질(Dry reforming)은 지구온난화 가스인 메탄과 이산화탄소를 동시에 저감시키면서 수소를 생산할 수 있다는 장점이 있어 촉매분야를 중심으로 다수의 연구가 수행되었다 [10-12]. 그러나 촉매를 이용한 건식개질 공정은 탄소침적의 문제로 인해 공정의 운전 조건이 제한적이라는 단점이 지적됨에 따라, 최근에는 탄소침적으로부터 비교적 자유로운 플라즈마를 이용한 건식개질공정에 관한 연구가 주목 받고 있다.

예를 들어, Huang 등은 마이크로 아크 플라즈마와 글로우 플라즈마를 혼합하여, 0.02 - 0.07 lpm의 메탄을 70 %의 전환율로 처리하였다고 보고 하였으며 [13], Li 등은 펄스 스파크를 이용하여 69 %의 전환율과 51 %의 수소 수율을 얻었다고 보고하였다[14]. 그 밖에도 Zhang 등은 0.01 lpm의 메탄을 코로나 방전과 촉매를 이용하여 40 %의 메탄 전환율과 25 %의 수소 수율을 얻었다고 보고하고 있다 [15]. 그러나 이들 연구에서도 알 수 있듯이 플라즈마를 이용한 개질

공정은 투입전력대비 합성가스의 수율이 낮다는 문제점을 가지고 있어, 투입에너지를 효과적으로 활용하기 위한 연구가 요구됨을 알 수 있다 [16,17].

따라서, 본 실험에서는 플라즈마를 이용한 건식개질에서 투입에너지의 효과적인 활용을 위하여, 효율적 개질공정을 이해하기 위한 연구에 중점을 두고 연구를 수행하였다.

2. 실험장치 및 실험조건

메탄의 건식개질에 대한 연구를 수행하기 위해 실험에서 이용한 아크제트 반응기는 Fig. 1 과 같다. 반응기에서 플라즈마는 반응기 내부의 전극 봉과 반응기 출구의 접지 판 사이에서 발생하며, 접지 판에 위치한 직경 2 mm 의 노즐 출구를 통하여 반응가스와 함께 제트 형태로 빠져나오게 된다. 반응기에서 사용된 고전압 전극은 직경 5 mm, 길이 100 mm 의 동-텅스텐 합금재질이며 접지 전극은 스테인레스 스틸로 제작되었다.

실험 장치는 가스 공급부, 플라즈마 반응기, 전원장치, 가스 분석기로 구성되었다. 플라즈마를 생성하기 위한 공급된 전원은 20 kHz, 최대전압 18 kV 의 교류전원장치((주) Dawonsys) 를 사용하였으며, 공급 전력값은 고전압 프로브(Tektronix, P6015A) 와 전류 프로브(Tektronix, TDS 5054B) 를 이용하여 실시간으로 측정되었다. 또한, 메탄, 질소, 이산화탄소의 가스유량은 질량유량계를 이용하여 조절되었으며, 반응 후 생성된 가스는 응축기(Chiller)를 통해 수증기가 제거된 상태로 GC(Agilent, HP6890) 를 통해 성분분석을 수행하였다.

플라즈마를 이용한 메탄의 건식개질에서 반응특성 및 분해경로의 파악을 위해, 생성화학종의 분석은 CH_4 , CO_2 , CO , C_2H_2 , C_3H_2 까지 이루어졌다. 분석되어진 가스는 개질특성을 살펴보기 위해 메탄과 CO_2 의 전환율, 그리고 생성물의 선택도로서 반응효율을 나타내었으며, 이는 다음과 같이 정의하였다.

$$CH_4 \text{ conversion} = \frac{\text{Mole(Converted}CH_4)}{\text{Mole(Input }CH_4)} \times 100 \quad (2-1)$$

$$CO_2 \text{ conversion} = \frac{\text{Mole(Converted}CO_2)}{\text{Mole(Input }CO_2)} \times 100 \quad (2-2)$$

$$CO \text{ selectivity} = \frac{\text{Mole(Generated}CO)}{\text{Mole(Converted}CH_4 + \text{Converted}CO_2)} \times 100 \quad (2-3)$$

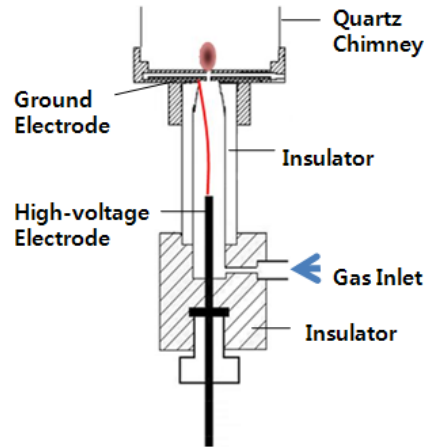


Fig. 1. Schematic diagram of an arc-jet plasma reactor

$$H_2 \text{ selectivity} = \frac{0.5 \times \text{Mole(Generated}H_2)}{\text{Mole(Converted}CH_4)} \times 100 \quad (2-4)$$

$$C_xH_y \text{ selectivity} = \frac{X \times \text{Mole(Generated}C_xH_y)}{\text{Mole(Converted}CH_4 + \text{Converted}CO_2)} \times 100 \quad (2-5)$$

개질 공정의 이해를 위해, 운전 중에 있어 개질 성능에 영향을 줄 수 있는 인자인 공급 전력량과 O 라디칼의 원천인 CO_2 의 양을 변수로 실험을 수행하였다. 또한, O 라디칼이 반응경로에 미치는 영향을 보다 자세히 이해하면서, 메탄의 전환율을 높이기 위한 방법으로 O_2 를 추가적으로 공급하면서 반응경로를 파악하는 실험 또한 수행하였다.

3. 운전인자의 영향

3.1 공급전력량

플라즈마 반응에서 공급전력량은 열에너지로 전환되어 반응온도를 조절할 수 있는 주요인자로 작용할 수 있다. 실험에 앞서, 보다 효율적인 실험 조건을 구하고, 실험결과에 해석을 용이하게 하기 위해, 열분해 반응에서 온도변화에 따른 건식 개질의 열역학적 계산을 수행하였다. 메탄과 CO_2 , 그리고 N_2 의 비가 1: 1: 8 인 조건에서의 열역학적 계산결과에 의하면, 건식 개질의 열분해 반응은 Fig. 2 와 Fig. 3 과 같은 양상으로 일

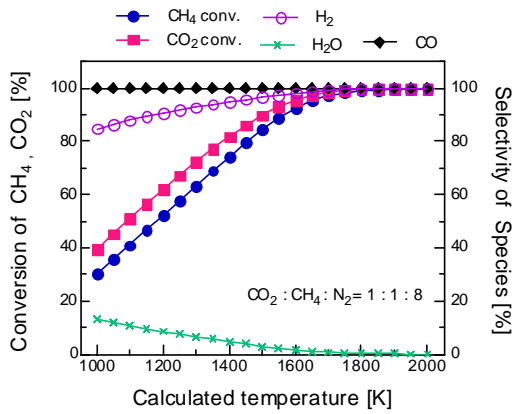


Fig. 2. Calculated conversion of CH₄, CO₂ and selectivity of species with temperature.

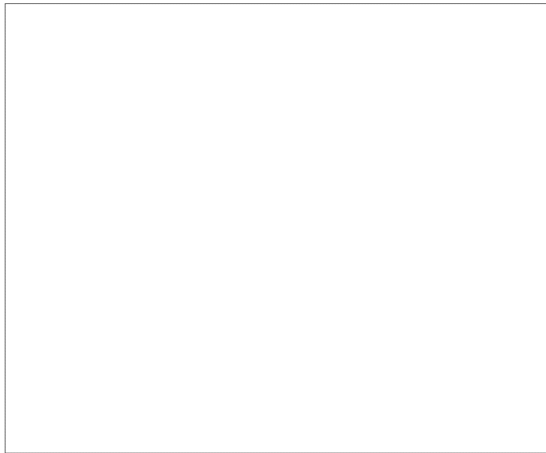
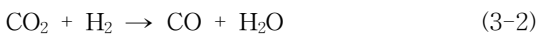
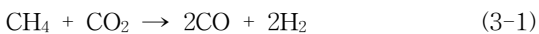


Fig. 3. Calculated selectivity of C₂H_y and C₃H_y with temperature.

어날 수 있으며, 이때의 주요 생성물은 H₂ 와 CO, 그리고 H₂O 이다. 이는 식 (3-1), 식(3-2)과 같은 생성기전에 의한 영향으로 보여진다 [7].



이상에서 살펴본 건식개질의 열역학적 계산 결과에 대한 이해를 토대로 플라즈마를 이용한 실험결과와 비교함으로써, 공급전력량에 따른 반응 효율 및 특성을 살펴보고 반응 기전을 이해하기 위한 실험을 수행하였다. 이를 위하여, 실험에서는 열역학적 계산에서(Fig. 2 참조) 건식 개질 반응의 변화를 확인할 수 있는 조건인 반응온도 1250 K - 2250 K 가 형성될 수 있도록, 반응가

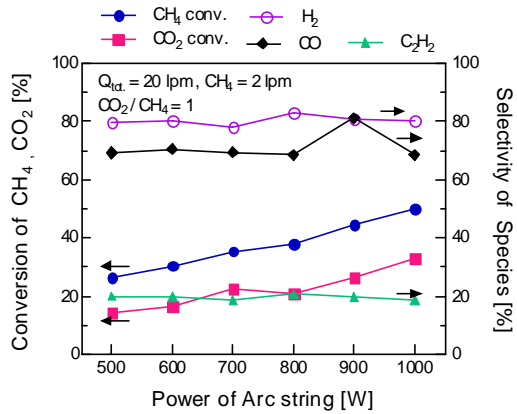


Fig. 4. The conversion of CH₄, CO₂ and selectivity of the species with supplied power.

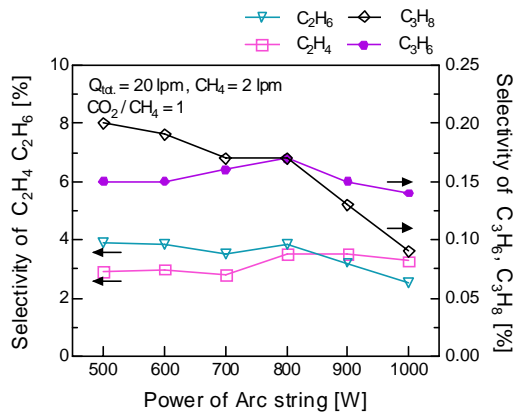


Fig. 5. The selectivity of the C₂H_y and C₃H_y with supplied power.

스의 전체유량이 20 lpm일때, 전력량 0.5 - 1 kW 를 공급하였다. 즉, 플라즈마 반응기가 단일 이고, 투입 전력에 의한 에너지가 투입 혼합가스에 균일하게 전달된다고 가정할 때, 투입 혼합가스의 비열과 플라즈마 투입전력을 고려하면, 500 W 일 때 혼합가스의 온도변화는 약 1000 K 정도이며, 1 kW 일 경우에는 2000 K 정도 상승하게 되므로, 이에 상응하도록 실험조건을 결정하였다.

실험결과는 Fig. 4, 5 와 같이, 0.5 kW 일 때의 메탄과 CO₂ 의 전환율은 각각 26.5 %, 14.3 % 이었으며, H₂ 와 CO 의 선택도는 79.6 % 와 69.2 % 로 열역학적 계산 결과와 비교 시 투입 전력량 대비 비교적 높은 전환율과 생성물의 수율을 보였다. 공급전력량을 1 kW 로 증가시켰을

때는 메탄과 CO₂의 전환율은 투입전력의 증가에 상응하는 증가 경향을 나타내었으나, 평형계산의 결과와 비교해서는 작게 나타나는 것을 알 수 있는데, 이는 혼합기체의 온도가 높아질수록, 실제 플라즈마 반응기가 단열이 아니므로 주변으로의 열 손실이 많아진 원인으로 해석되어진다. 이와 함께, 공급전력량의 증가에도 CO와 H₂의 선택도는 큰 변화를 보이지 않는다. 이로부터, 주어진 실험 조건에서 반응온도의 증가는 CO₂와 CH₄의 분해반응의 활성화를 일으키지만, 이후의 수소, 일산화탄소 합성 반응기전은 온도에 크게 영향을 받지 않는 조건에 있음을 확인할 수 있었다.

한편, C₂H₂를 비롯한 C₂H_Y, C₃H_Y의 경우, 열분해 반응에서보다 상대적으로 높은 선택도를 보이고 있는데, 이를 통하여 플라즈마 반응에서는 H 라디칼과 메탄과의 반응에 의한 탈수소화 반응과, 이 때 순차적으로 발생하는 CH₃, CH₂, CH 라디칼들의 상호 결합에 의한 C₂H_Y, C₃H_Y의 생성 메커니즘이 보다 활성화된 것으로 판단된다.

3.2 CO₂ / CH₄

건식개질에서 CO₂은 식(3-3)에 고려된 화학반응식과 같이 주로 열해리(혹은 전자에 의한 분해)에 의하여 CO와 O로 분리되게 된다. 이때 CO₂로의 재결합보다 빠른 반응인 메탄의 분해과정에 O 라디칼이 소모되어 CH₂O를 생성시키고 순차적으로 수소를 발생시키게 되며, 재결합 짝을 잃은 CO가 잔류성분으로 남게 된다.



본 실험에서는 CO₂의 역할과 반응 메커니즘을 파악하기 위해 CO₂ / CH₄의 비에 따른 반응특성을 살펴보았다. CO₂의 공급량은 이론상 건식개질이 일어나기 적합한 CO₂ / CH₄ = 1인 조건에서부터 메탄의 분해 및 수소 합성에 도움이 될 것으로 기대되는 CO₂로부터 해리된 O 라디칼의 충분한 공급을 위하여 CO₂ / CH₄ = 2인 경우까지 이루어졌으며, 이때 메탄의 유량은 2 lpm으로 고정한 상태에서 N₂의 유량을 변경하여 CO₂의 변화에 따른 전체 반응가스의 열용량의 차이를 보정하였으며, 모든 조건에서 전극간 거리는 2 cm 였다.

결과로 주요생성물을 나타낸 Fig. 6과 같이, 메탄과 CO₂의 전환율은 큰 차이를 보이지 않는데 비해, CO의 선택도는 크게 증가함을 알 수 있다. 이는 추가로 공급된 CO₂가 잉여의 O 라디칼을 생성시키게 되며, 생성된 O 라디칼이 메탄의 분해과정에서 발생하는 중간생성물과 결합

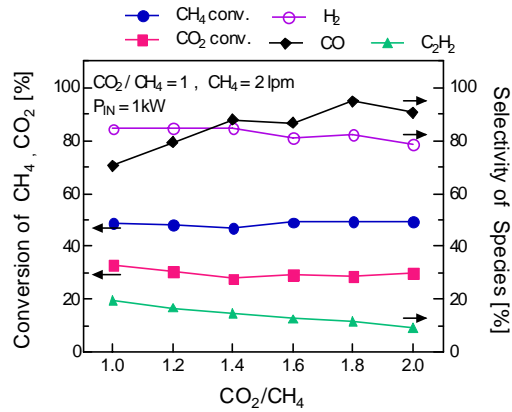


Fig. 6. The conversion of CH₄, CO₂ and selectivity of the species with CO₂ / CH₄ ratio.

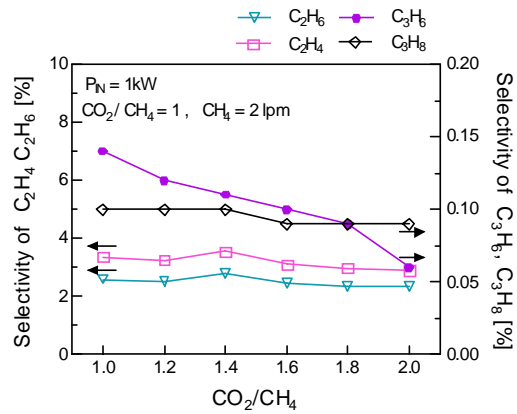


Fig. 7. The selectivity of the C₂H_Y and C₃H_Y with CO₂ / CH₄ ratio.

되는 기전이 촉진된 결과로 보여진다.

따라서 CO의 증가와 함께, 중간 생성물끼리의 결합과정으로 생성되는 C_XH_Y는 감소한 것으로 판단된다. 이는 Fig. 6과 Fig. 7에서 보듯이 C₂H₂와 C₃H₆의 선택도가 CO₂의 첨가에 따라 줄어들며, 그에 따라 CO의 선택도가 현저히 향상된 결과로부터 알 수 있다. 마찬가지로 줄어드는 C₂H₂와 C₃H₆로부터 생성될 수소의 선택도 또한 증가될 것으로 기대되었지만, 이 경우에는 수소로 전환되는 경로보다 H₂O로 전환되는 경로가 우세한 것으로 실험결과 나타났으며, 이에 따라 수소의 선택도는 약간 감소함을 알 수 있다.

3.3 O₂ / Dry reforming

건식개질에서 CO₂의 분해로 생성된 O 라디칼이 반응기전에 직접적인 영향을 미칠 수 있는 인자로 작용하는 것을 확인함에 따라, O 라디칼의 새로운 원천으로 O₂의 추가 공급을 고려하였다. 이를 위해 실험에서는 메탄과 이산화탄소의 절대량을 CH₄과 CO₂의 비가 1:1인 조건으로 고정하고, 추가로 산소의 투입량을 조절하여 O₂/CO₂ 비를 0 - 0.8 까지 변화시켜 가면서 실험하였다. 이 때 O₂의 추가 공급에 따라 공급가스의 열용량이 변화하게 되므로 전체 혼합가스의 열용량을 일정하게 하기 위해서 바탕가스인 N₂의 공급량을 조절하였다. 이를 통해 동일 플라즈마 투입전력에 따른 혼합가스의 온도는 앞선 실험들과 동일하다고 할 수 있다.

산소의 공급에 따른 실험결과, Fig. 8 와 Fig. 9 에 나타난 바와 같다. O₂의 추가적인 공급에 따라, 메탄의 전환율을 48.5 % 에서 66.5 % 까지 증가시킬 수 있었고, 이 때 CO₂의 전환율은 초기에 33 % 에서 28 % 수준으로 떨어진 이후 거의 변화하지 않은 것을 볼 수 있다. 또한 CO의 선택도는 산소를 첨가하지 않은 경우 70 % 수준에서 O₂/CO₂ = 0.4 인 경우에는 95 % 까지 증가함을 알 수 있다. 여기서, CO를 생성할 수 있는 CO₂와 CH₄ 전환율의 각각의 합이 O₂/CO₂ = 0.4 까지 거의 변화되지 않는 것으로 미루어 판단하면, CO의 선택도가 개선된 것은 산소의 첨가에 따라 증가된 CH₄의 전환율에 기인한 것이 아니라, 추가적인 O 라디칼과 CH₄의 분해반응에서 생성된 C_xH_y과의 결합반응이 촉진되어 C_xH_y를 소모하는 과정에서(예를 들어 Fig. 8의 C₂H₂) 추가로 CO의 생성이 활발히 일어나게 된 결과로 해석된다. 이로 인해, CH_x의 농도가 줄어들게 되고 따라서 CH_x끼리의 결합반응의 산물인 C_xH_y(식 3-3, 식 3-4)은 상대적으로 덜 만들어지게 되므로 C₂H₂를 비롯한 C_xH_y의 선택도는 Fig. 8, Fig. 9와 같이 감소한 것으로 나타난다. 동시에, H₂는 과도하게 공급된 O 라디칼과 결합하여 물로 전환되어 전체적으로 수분의 양이 늘어나게 되며, 이에 따라 H₂ 선택도는 감소한 것으로 판단된다.

한편, 건식개질에서 추가적인 O₂의 공급량의 변화에 따른 실험결과와 추가적인 CO₂의 공급량의 변화 따른 실험결과인 Fig. 8, 9와 Fig. 6, 7은 실험에서 모두 CO₂/CH₄ 비가 1인 조건을 기준으로 같은 양의 O₂ 또는 CO₂를 점차 증가시킨 결과이므로, 서로 비교가 어느정도 가능하다. 수소 수율의 경우, O₂/CO₂ = 0.8 인 조건에서는 34 % 이었고, 추가로 공급한 O₂와 같은 유량의 CO₂가 공급된 조건인 CO₂/CH₄ = 1.8 에서는 수소의

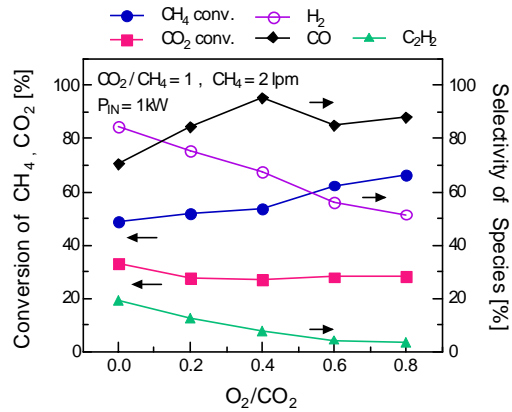


Fig. 8. The conversion of CH₄, CO₂ and selectivity of the species with O₂ / CO₂ ratio.

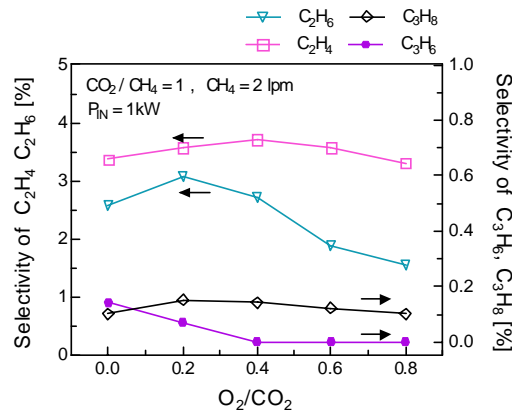


Fig. 9. The selectivity of the C₂H_y and C₃H_y with O₂ / CO₂ ratio.

수율이 40 % 였다. 이 결과로부터 O₂의 추가 공급으로 메탄 전환율이 상승되었지만, 수소의 수율이 감소하였으므로, O₂를 추가 공급한 경우가 CO₂를 추가 공급한 경우보다 수소 수율 측면에서 바람직한 방법이 아님을 알 수 있다. 그러나 산소의 경우 전자에 의하여 혹은 반응지역에서 소모되며 2O 또는 O, OH 라디칼로 전환되게 되므로 이산화탄소의 경우에 활성 O 라디칼이 단수로 생성되는 것과 비교하여 차이가 있을 수 있다. 이와 같이 산소 및 이산화탄소를 추가로 공급하여 발생하는 라디칼의 양을 비교기준으로 한다면 CO₂/CH₄ = 1.8 인 조건은 O₂/CO₂ = 0.4인 경우와 비교하여야 타당할 수도 있으며 이 경우에 수소의 수율이 39% 수준이어서 CO₂/CH₄ = 1.8 인 경우와 별 차이가 없음을 알 수 있다.

한편, 수소 자체의 활용을 고려하지 않더라도 수소와 일산화탄소로 이루어진 합성가스는 각종 화학합성 공정의 원료로 사용되어 질 수 있으며, 그 대표적인 예가 Fischer-Tropsch(F-T) 공정을 들 수 있다. 이러한 2차 합성공정에서는 H_2/CO 의 비율이 중요한 인자가 되며, 알칸족 탄화수소를 합성하는 F-T 공정에서는 합성하고자 하는 연료에 따라서 H_2/CO 의 범위가 2 - 3 정도가 되게 된다. 또한 메탄올 및 에탄올의 합성을 위해서는 $H_2/CO = 2$ 인 이론적인 혼합비가 필요하고, 각종 화학물질의 원료인 알데하이드계열을 합성하기 위해서는 $H_2/CO = 1$ 인 비율이 필요하게 된다. 본 실험에서 결과로 얻어진 생성가스의 H_2/CO 비를 보면, Fig. 6 과 Fig. 8 에서 CO_2 또는 O_2 의 추가공급이 없는 조건인 Fig. 6 에서의 $CO_2/CH_4 = 1$ 과, Fig. 8 에서의 $O_2/CO_2 = 0$ 에서 생성물의 H_2/CO 비는 0.72 이었으며, CO_2 의 공급량을 증가시킨 $CO_2/CH_4 = 1.8$ 인 경우에는 $H_2/CO = 0.55$, $O_2/CH_4 = 0.8$ 인 경우에는 $H_2/CO = 0.41$ 로 나타났다.

이상으로부터 생성된 합성가스를 활용하여 2차적으로 다른 화학물질을 합성하는 경우에는 $H_2/CO > 1$ 인 조성비가 필요함을 고려할 때, 본 실험과 같이 추가적인 CO_2 나 O_2 의 공급에 의하여 H_2/CO 비가 1 보다 적은 쪽으로 확장되고 있음을 알 수 있어, 수소나 일산화탄소의 수율에는 긍정적일지 모르나 2차 화학합성의 원료로 활용하는 데는 부정적인 결과임을 유추할 수 있다. 참고로 이론적 H_2/CO 비가 2인 부분산화공정의 경우에 실제 메탄올 사용한 대부분의 경우에 얻을 수 있는 H_2/CO 비가 0.6 정도임을 고려하면, 이론 H_2/CO 비가 1인 본 건식개질에서 얻어진 H_2/CO 비가 0.7 수준인 것은 나쁘지 않은 수준임을 알 수 있다.

4. 결 론

아크제트 플라즈마 반응기를 이용한 건식개질에서 투입에너지의 효과적인 활용을 위한, 효율적 개질공정을 이해하기 위해, 반응 기전 및 특성을 알아보기 위한 실험을 수행하였다. 이를 위해, 반응의 주요 운전인자인 공급전력량과 CO_2/CH_4 비, 그리고 건식개질공정에 추가로 공급되어진 O_2 가 반응에 미치는 영향을 조사하였으며, 그로부터 다음과 같은 결론을 도출할 수 있었다.

(1) 건식개질에서 투입전력량을 증가시킴에 따라 메탄과 CO_2 의 전환율을 상승시킬 수 있었으며, 이 결과를 온도에 따른 열분해 반응에서의 열역학적인 계산결과 비교한 결과, 플라즈마를

이용한 개질 방법이 투입 전력량 대비 비교적 높은 효율을 나타냄을 확인할 수 있었다. 한편, 투입전력량의 증가에도 CO 와 H_2 의 선택도는 큰 변화를 보이지 않았는데, 이로부터 주어진 온도 변화 조건이 수소, 일산화탄소의 합성 반응 기전에 큰 영향을 주지 않는 범위일 가능성이 있으므로, 다른 범위의 온도영역 및 반응기 단열조건에서의 실험을 통한 확인이 필요할 것으로 판단된다.

(2) CO_2/CH_4 비의 변화를 통해 건식개질에서 CO_2 의 분해로 생성된 라디칼이 반응기전에 직접적인 영향을 줄 수 있는 인자로 작용하는 것을 확인할 수 있었다. 이와 같은 결과는 건식개질에 추가적으로 공급된 O_2 의 유량을 증가시킨 실험 결과에서도 다시 확인할 수 있었다.

(3) 한편, 건식개질에서 CO_2/CH_4 비가 1인 조건으로부터 추가로 공급한 가스가 CO_2 인 경우와 O_2 인 경우의 생성된 합성가스의 수율을 비교함으로써, 추가로 공급하는 CO_2 또는 O_2 의 공급량에 의해 반응 생성물의 CO/H_2 비가 능동적으로 조절될 수 있는 가능성을 확인하였다.

(4) 그러나 CO_2 및 O_2 의 추가로 인하여 상대적으로 일산화탄소의 수율이 수소의 수율에 비하여 더 빠르게 높아지는 특성이 발생하기 때문에 H_2/CO 비는 점점 작아지는 결과를 얻을 수 있었다.

후 기

본 연구는 한국기계연구원의 전문화연구사업의 일환으로 이루어졌음.

참고문헌

- [1] M Okumoto, S Rajanikanth, S Katsura, and A Mizuno., " Nonthermal plasma approach in direct methanol synthesis from CH_4 ", *IEEE Trans. Ind. Appl.*, Vol. 34, No.5, 1998, pp. 940-944.
- [2] S. L. Suib and R. P. Zenger, "A direct, continuous, low-power catalytic conversion of methane to higher hydrocarbons via microwave plasmas", *J. Catal.*, Vol.139, No.2, 1993, pp.383-391.
- [3] C. Liu, L.L. Lobban, R.G. Mallinson and Liu, C.; 1998, "Experimental investigations on the interaction between plasmas and catalyst

- for plasma catalytic methane conversion over zeolites " *Studies in surface & catal.*, Vol.119, 1998, pp.361-364.
- [4] H. lesueur, A. czernichowski, and J. chapelle, "Electrically assisted partial oxidation of methane" *Int. J. of hydrogen E.*, Vol.19, 1994, pp.139-144.
- [5] D. W. Larkin, T. A. Caldwell, L. L. Lobban, and Richard G. Mallinson, "Oxygen Pathways and Carbon Dioxide Utilization in Methane Partial Oxidation in Ambient Temperature Electric Discharges", *Energy Fuels* , Vol. 12, No. 4, 1998, pp. 740-744.
- [6] A. E. Lutz , R. W. Bradshaw , L. Bromberg and A. Rabinovich, "Thermodynamic analysis of hydrogen production by partial oxidation reforming", *Int. J. Hydrogen E.*, Vol.29, 2003, pp.809-816.
- [7] L. Bromberg, D. R. Cohna, A. Rabinovich and N. Alexeevb, "Plasma catalytic reforming of methane", *Int. J. of Hydrogen E.*, Vol.24, 1999, pp. 1131-1137.
- [8] D.-G. Chenga, X. Zhua, Y. Bena, F. Hea, L. Cuib and C-J. Liu, "Carbon dioxide reforming of methane over Ni/Al₂O₃ treated with glow discharge plasma", *Catalysis Today*, Vol.115, No.1, 2006, pp.205-210.
- [9] S. L. Yao, F. Ouyang, A. Nakayama, E. Suzuki, M. Okumoto, and A. Mizuno, "Oxidative Coupling and Reforming of Methane with Carbon Dioxide Using a High-Frequency Pulsed Plasma", *Energy Fuels*, Vol. 14, No. 4, 2000, pp. 910-914.
- [10] J. Guo, H. Lou, H. Zhao, D. Chai, X. Zheng, "Dry reforming of methane over nickel catalysts supported on magnesium aluminate spinels" , *Applied Catalysis*, Vol. 273, 2004, pp. 75 - 82.
- [11] Y. Li, Y. Wang, X. Zhang, and Z. Mi, "Thermodynamic analysis of autothermal steam and CO₂ reforming of methane", *Int. J. Hydrogen E.*, Vol.33, 2008, pp.2507-2514.
- [12] V. R. Choudhary and K. C. Mondal, "CO₂ reforming of methane combined with steam reforming or partial oxidation of methane to syngas over NdCoO₃ perovskite-type mixed metal-oxide catalyst", *Applied Energy*, Vol.83, 2006, pp. 1024-1032.
- [13] A. Huang, G. Xia, J. Wang, S. L. Suib, Y. Hayashi, and H. Matsunoto, "CO₂ reforming of CH₄ by atmospheric pressure ac discharge plasmas", *Journal of catalysis*, Vol. 189, 2000, pp.349-359.
- [14] X. S. Li, A. M. Zhu, K. J. Wang, Y. Xu, and Z. M. Song, "Methane conversion to C₂ hydrocarbons and hydrogen in atmospheric non-thermal plasmas generated by different electric discharge techniques", *Catalysis Today*, Vol.98, No.4, 2004, pp.617-624.
- [15] X. Zhang, B. Dai, A. Zhu, W. Gong, and C. Liu, "The simultaneous activation of methane and carbon dioxide to C₂ hydrocarbons under pulse corona plasma over La₂O₃/γ-Al₂O₃ catalyst", *Catalysis Today*, vol. 72, 2002, pp. 223-227.
- [16] T. Oberreuther, C. Wolff, and A. Behr, "Volumetric plasma chemistry with carbon dioxide in an atmospheric pressure plasma using a technical scale reactor", *IEEE Trans.*, Vol.31, No. 1, 2003, pp. 74-78.
- [17] I. Istadi and N.A.S. Amin, "Co-generation of synthesis gas and C₂₊ hydrocarbons from methane and carbon dioxide in a hybrid catalytic-plasma reactor : A review", *Fuel*, Vol. 85, 2006, pp.577-592.