

非平衡プラズマ・触媒ハイブリッド反応場 におけるメタンの低温ドライリフォーミング

亀島 晟吾*, 野崎 智洋*.¹

(2014年5月19日受付; 2014年7月28日受理)

Low-Temperature Dry Methane Reforming in Non-Equilibrium Plasma and Catalyst Hybrid Reaction

Seigo KAMESHIMA* and Tomohiro NOZAKI*.¹

(Received May 19, 2014; Accepted July 28, 2014)

Low temperature dry methane reforming (DMR) using non-equilibrium plasma and catalysts was investigated to eliminate the need for CO₂ removal from natural gas and promote the reforming reaction. The deposition of solid carbon, one of the major obstacles of DMR, was suppressed by plasma-catalyst hybrid operation and the continuous operation was established. For the better understanding of hybrid operation, temperature distribution of the catalyst bed was measured by infrared camera. Temperature distribution along with CH₄ and CO₂ conversions suggests that DMR consists of consecutive 5 reactions; decomposition of CH₄ over catalysts ($\text{CH}_4 = \text{C} + 2\text{H}_2$), reverse water-gas shift reaction; RWGS ($\text{H}_2 + \text{CO}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$), steam methane reforming ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$), Boudouard reaction ($2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$), and carbon oxidation by H₂O ($\text{C} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$).

1. はじめに

CH₄をCO/H₂からなる合成ガスへ転換し、合成ガスを原料として他の物質を製造する利用法がある。CH₄から合成ガスへの転換を、本稿では狭義の改質と呼ぶ。従来の改質法は熱化学的な手法を用いている。しかしながら熱平衡の制約から800℃-1200℃¹⁾の高温が必要となるため一部のCH₄を燃焼させているが、その結果多大なエクセルギー損失を生じている。これは燃焼に起因しているため、燃焼を不要とする低温で改質を行うことで、エクセルギー損失の低減を実現できる。

天然ガスは、産出した時点ではCO₂を平均0.5-10vol.%, 最大70vol.%程度含んでいる²⁾。現在の利用法では、パイプライン輸送には2-3vol.%, LNGとするには50ppm以下までCO₂を除去する必要がある³⁾。DMR (Dry Methane Reforming) が実用化できれば、CO₂を除去する負担が軽減できるため経済的に有利なプロセスとなる。しかし、DMRでは激しいコーキング(固体炭素の析出)による反応器の閉塞や触媒の活性低下が課題となっている。従来

のコーキング対策として、コーキング耐性の高い触媒の開発が主流である。特にNi系触媒は高い活性と入手性の良さ、安価という特徴からよく使用される一方、コーキングも激しいためコーキング耐性の向上のために多くの研究がなされてきたが⁴⁻¹¹⁾、まだ実用には至っていない。なお、他種触媒や担体の影響に関しては^{12,13)}を参照されたい。

このような背景から、我々は非平衡プラズマを用いた低温DMRを研究している。非平衡プラズマ中では、高エネルギー電子とガス分子との衝突により、低温で活性化することが可能となり、熱平衡に制約されずに反応を生起できる。非平衡プラズマとして、誘電体バリア放電(DBD, Dielectric Barrier Discharge)を用いた。DBDはオゾンの発生やガスの浄化等に利用されており、工業的に信頼性の高い技術である。またコーキングに対しては、従来とは異なるアプローチ、すなわち触媒にダメージを与える程の大量の炭素が析出する前にデコーキング(析出炭素の除去)を行う、により解決を試みた。

本研究の目的は、非平衡プラズマとNi触媒を用いた低温DMRを実用化が図れる水準で行うことである。そこで、析出した炭素質を改質の一連のプロセス内で除去する手法を検討し、熱平衡解析と比較することで非平衡プラズマの効果を評価した。

2. 実験装置および方法

Fig.1に反応器の概要を示す。反応器は内径が19.5 mmの石英管と、その中心に直径3 mmのステンレス管(高

キーワード: ドライリフォーミング, メタン, 二酸化炭素, プラズマ・触媒ハイブリッド

* 東京工業大学

(〒152-8550 東京都目黒区大岡山 2-12-1)

Department of Mechanical Sciences and Engineering,
Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 O-okayama, Meguro,
Tokyo 152-8550, Japan

¹ tnozaki@mech.titech.ac.jp

電圧電極)を固定した。接地電極として、石英管外径に接するように加工された長さ 20 mm のステンレス製円筒部品を用いた。触媒充填層の内部で形成される DBD の様子を観察するため、接地電極には幅 10 mm のスリットを設けた。本研究では触媒として、実用を想定し安価な Ni 系触媒を使用した。触媒は市販の平均粒径 3 mm, アルミナ担体, 12wt.% の Ni 触媒 (Clariant Catalysts (JAPAN) K.K. (f/k/a Süd-Chemie)) を接地電極の位置に合わせて充填し、両端を粒径 3mm のアルミナで支持した。接地電極周辺は電気炉の中に設置し触媒層を加熱できるようにした。印加電圧は、電圧調整器 (S-130-10, YMABISHI ELCTRIC Corp.), オゾン発生用高圧電源 (LHV13-AC, LOGY ELECTRIC Co. Ltd.) を通して印加した。なお放電特性に関して、本研究の印加電圧周波数は $12.5 \pm 0.2\text{kHz}$ である。また、接地電極に設けたスリットから赤外線カメラ (TH5104, NEC 三栄(株)) を用いて触媒層の温度分布を計測した。生成ガスはコールドトラップを通過させ水を捕集した後、四重極質量分析計 (QMS, Quadrupole Mass Spectrometer, QME200, Pfeiffer Vacuum) により H_2 , CH_4 , H_2O , CO , O_2 , CO_2 を分析した。触媒ペレットに電気伝導性を有する固体炭素が析出すると安定に DBD を形成することができないため、実験は 10 kPa に減圧し、DBD を維持しやすくして行った。この圧力はロータリーポンプで実現可能な圧力であり、実用においてコストを上昇させる要因にはならないと考えられる。改質を行う前に触媒を $\text{N}_2/\text{H}_2 = 250/10 \text{ cm}^3/\text{min}$, 600°C において 90 分間還元した。以下に実験の手順を示す。

- ①室温において、 CH_4 と CO_2 を供給し、QMS により得られるイオン電流値が定常になるまで待つ。
- ② CH_4 のバルブを閉じ、 CO_2 のみを流した状態で電気炉を 600°C まで昇温し、触媒層の温度分布が定常になるのを待つ。
- ③ CH_4 のバルブを開け、10 分後に電圧を印加する。(10 分間は熱反応が進行する)

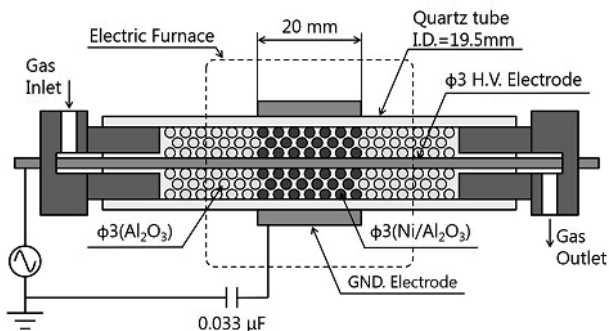


図1 DBD-触媒ハイブリッド反応器
Fig. 1 DBD-Catalyst hybrid reactor.

④後述するサイクルに従い、 CH_4 のバルブの開閉を行う。バルブ開閉の間隔は 5 分である。

原料ガスは $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1/1$ [mol/mol] とし、GHSV (Gas Hourly Space Velocity) = $6170, 20600\text{h}^{-1}$ とした。GHSV とは単位時間あたりに処理するガスの量と反応場体積との比であり、原料ガス流量 Q_r , 反応場体積 V_r を用いて式 (1) で定義する。

$$\text{GHSV} [\text{h}^{-1}] = Q_r/V_r \quad (1)$$

手順④に述べたサイクルを Fig.2 に示す。DMR では CH_4 の脱水素反応 (式 (2)) や Boudouard 反応 (式 (3)) によって炭素が析出するため、デコーキング工程を設けることで、析出炭素を逆 Boudouard 反応 (式 (4)) により除去し、連続運転を試みた。



デコーキングでは CO_2 だけを供給するため、(1) 式で定義される GHSV では $3850, 10300\text{h}^{-1}$ となる。

3. 結果および考察

3.1 CO_2 のプラズマによるデコーキング

CO_2 のみを供給して DBD を形成し、プラズマによるデコーキングが可能か否かを検証した。Fig.3 の (a) は DBD による改質を行う直前、(b) は 6170h^{-1} , 19W の条件で 5 分間 DMR を行った直後、(c) はデコーキング終了後の触媒の状態を示している。(b) では炭素の析出が目視でも確認できるが、(c) では炭素質が CO_2 プラ

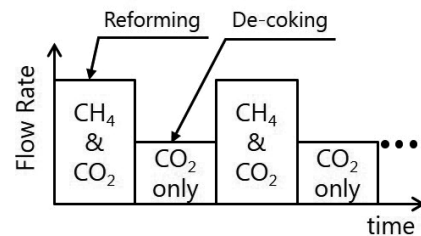


図2 ガス供給のサイクル
Fig. 2 Flow cycle.

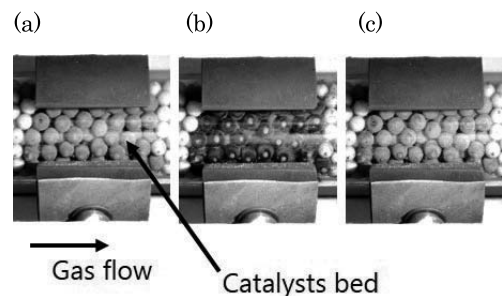


図3 (a) 改質前; (b) デコーキング前; (c) デコーキング後
Fig.3 (a) before reforming; (b) just before de-coking process; (c) after de-coking.

ズマにより除去されていることが分かる。

比較のためにDBDを用いずにデコーキング可能かを検証した。時間は同じく5分間とした。その際プラズマによる温度上昇を模擬し、触媒層温度を600℃とした。その結果、デコーキングは可能であったが、触媒層入り口付近の炭素が除去できずに残留した。

3.2 空間速度 (GHSV) と熱平衡

GHSV = 6170, 20600h⁻¹ とし、ガス組成の時間変化と触媒層の温度を Fig.4 に示す。Fig.5 は GHSV = 20600h⁻¹ の V-Q リサージュである。また、それぞれの場合において、熱反応およびプラズマ反応による CH₄ と CO₂ の転化率(供給した原料に対する消費された原料の割合)を Table1 に示す。転化率は QMS により計測されたイオン電流値を用いて式 (5) により算出した。X_i, I_i は成分 i の転化率およびイオン電流値、上添字 RT は室温、すなわち未反応の状態におけるイオン電流値を示している。

$$X_i = (I_i^{RT} - I_i) / I_i^{RT}, (i = \text{CH}_4 \text{ or } \text{CO}_2) \quad (5)$$

Table1 中の括弧で示している値は、その時点の触媒層出口温度における平衡転化率である。平衡転化率は STANJAN¹⁴⁾ を用いて算出した。平衡値を求める際の条件は、CH₄/CO₂ = 1/1 [mol/mol], 10 kPa の初期条件の下、温度、圧力を一定とし、生成物として CO, H₂, H₂O (gas), C (solid) を考慮した。

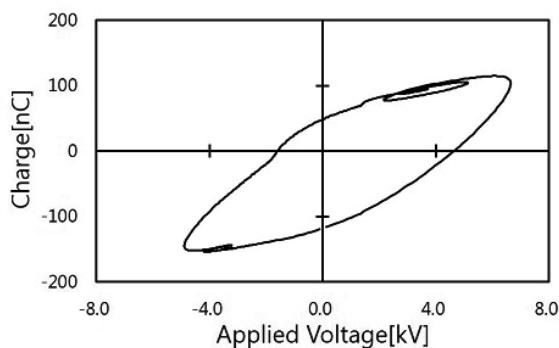


図5 電圧-電荷リサージュ図：20600h⁻¹, 17 W
Fig. 5 V-Q Lissajous: 20600h⁻¹, 17 W.

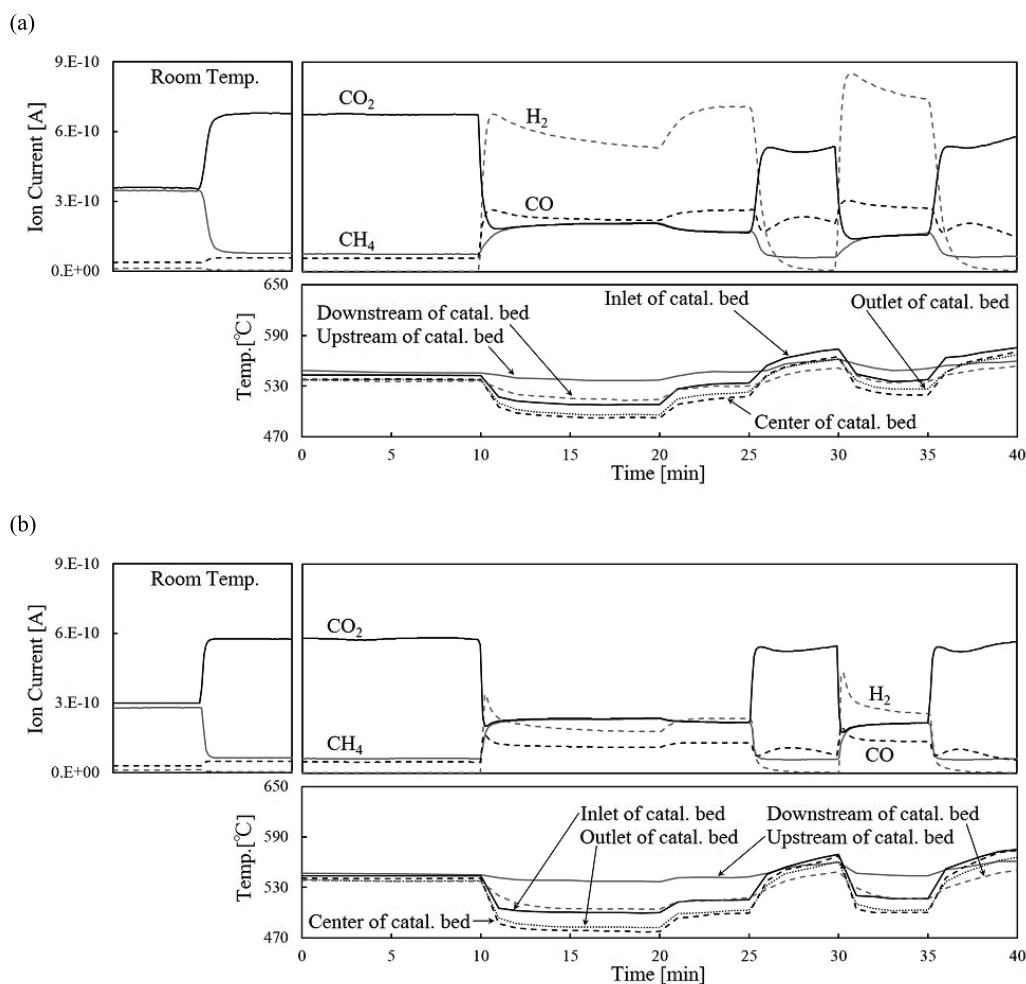


図4 ガス組成の時間変化と触媒層の温度変化：0-10分、定常状態；10-20分、熱反応；20-40分、プラズマ反応；(a) 6170h⁻¹, 19 W；(b) 20600h⁻¹, 17 W

Fig. 4 Time-dependent changes in each component and temperature distribution of catalyst bed: 0-10 min, Steady state; 10-20 min, Thermal reaction; 20-40 min, Plasma reaction; (a) 6170h⁻¹, 19 W; (b) 20600h⁻¹, 17 W.

表1 CH₄ と CO₂ の転化率：(a) 6170h⁻¹, 19 W；
(b) 20600h⁻¹, 17 W.

Table1 CH₄ and CO₂ conversions: (a) 6170h⁻¹, 19 W; (b) 20600h⁻¹, 17 W.

	Thermal reaction		Plasma reaction	
	CH ₄ conv. [%]	CO ₂ conv. [%]	CH ₄ conv. [%]	CO ₂ conv. [%]
(a)	39 (88)	42 (40)	50 (90)	53 (44)
(b)	16 (86)	21 (41)	22 (88)	27 (41)

Table1を見ると、GHSVが小さい場合、熱反応ではCO₂転化率が平衡に近いが、CH₄転化率は平衡を大きく下回っている。プラズマを印加するとCO₂転化率は平衡を9ポイント上回るがCH₄転化率は平衡に達しないままである。このことから、DMRは主としてCH₄の脱水素反応(CH₄ → C + 2H₂)とReverse Water-Gas Shift反応(RWGS: CO₂ + H₂ → CO + H₂O)により構成されており、CH₄の脱水素が反応を律速していることが考えられる。GHSVが大きいとプラズマの有無に関わらず転化率はCH₄、CO₂いずれも平衡を大きく下回っている。流速が速く、十分な反応時間を確保できないためである。

3.3 エネルギー効率

放電電力を大きくすることで、GHSVが大きい場合でも転化率が平衡を越える可能性がある。そこで、GHSV = 20600h⁻¹において放電電力を40 W, 68 Wとした。68Wの場合のガス組成の時間変化と触媒層の温度をFig.6, 転化率をTable2に示す。

放電電力P [W] および反応による吸熱量H [W]をFig.7に示す。0Wにおいても吸熱があるが、これは熱反応によるものである。そこで、放電電力に対応した吸熱の増加量の比 (Fig.7の傾き) をエネルギー効率ηとして定義した。P, Hは反応器に流れた電流I [A], 印加

表2 CH₄ と CO₂ の転化率 (20600h⁻¹)
Table2 CH₄ and CO₂ conversions (20600h⁻¹).

P [W]	Thermal reaction		Plasma reaction	
	CH ₄ conv. [%]	CO ₂ conv. [%]	CH ₄ conv. [%]	CO ₂ conv. [%]
40	20 (86)	23 (41)	30 (91)	34 (44)
68	19 (86)	22 (41)	34 (93)	38 (48)

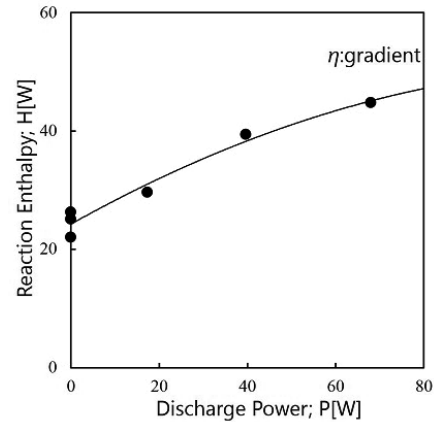


図7 放電電力と反応吸熱量
Fig. 7 Discharge power and endothermic enthalpy.

電圧V [V], 印加電圧の周期T [s], CH₄の転化率X_{CH₄}, CH₄の流量Q_{CH₄} [cm³/min] およびDMRの反応熱ΔH_{DMR} [J]を用いて以下の式(6, 7)により算出した。ただし、ΔH_{DMR}は式(12)の値を用いた。

$$P = \int_0^T IV dt / T \tag{6}$$

$$H = \Delta H_{DMR} X_{CH_4} Q_{CH_4} / (60 \times 22.4) \tag{7}$$

GHSV = 20600h⁻¹の場合、放電電力が68 Wでは触媒を充填しない部分から広い範囲でDBDの形成が確認された。触媒層以外で形成されたDBDは改質反応の促進に

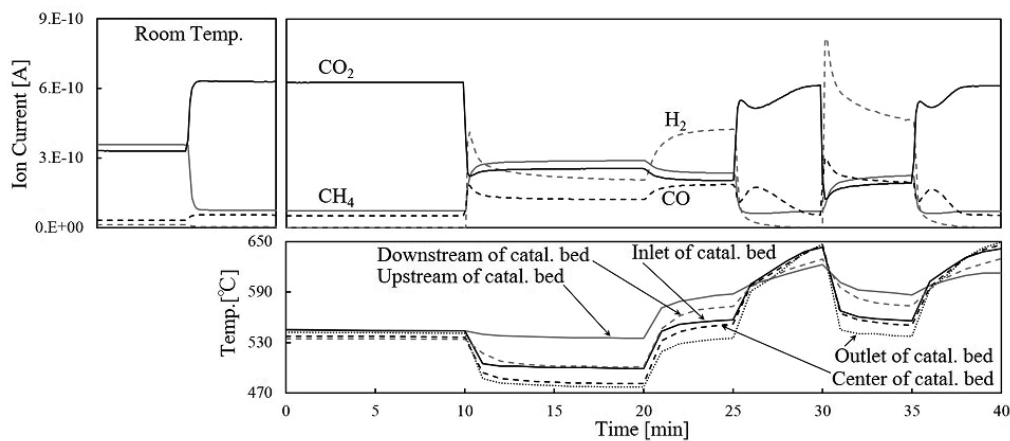


図6 ガス組成の時間変化と触媒層の温度変化：0-10分、定常状態；10-20分、熱反応；20-40分、プラズマ反応；20600h⁻¹, 68 W
Fig. 6 Time-dependent changes in each component and temperature distribution of catalyst bed: 0-10 min, Steady state; 10-20 min, Thermal reaction; 20-40 min, Plasma reaction; 20600h⁻¹, 68 W.

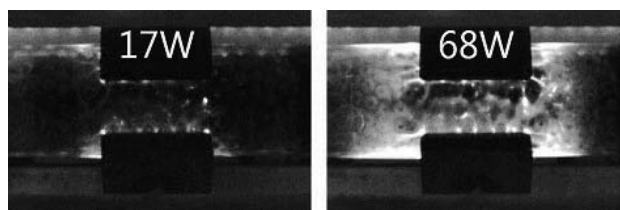


図8 触媒層で形成されたDBDの様子
Fig.8 Digital images of DBD generated in catalyst bed.

表3 エネルギー効率の比較: (a) DBD + Ni/Al₂O₃ (This work); (b) DBD + Ni/Al₂O₃ [15,16]; (c) DBD + Ni/Al₂O₃ [17]; (d) DBD only [18]; (e) DBD only [19]; 'uk' 不明

Table3 Comparison of energy efficiency: (a) DBD + Ni/Al₂O₃ (This work); (b) DBD + Ni/Al₂O₃ [15,16]; (c) DBD + Ni/Al₂O₃ [17]; (d) DBD only [18]; (e) DBD only [19], 'uk' unknown.

	P [W]	Q_r [cm ³ /min]	GHSV [h ⁻¹]	SEI [J/cm ³]	η [-]
(a-1)	17	2000	20600	0.51	0.44
(a-2)	40	2000	20600	1.2	0.33
(a-3)	68	2000	20600	2.0	0.29
(a-4)	19	600	6170	1.9	0.24
(b)	50	50	263	60	0.052
	87.5	50	uk	110	0.032
(c)	38.4	30	1260	77	0.042
(d)	87.5	16	1230	330	0.0074
	105	20	220	315	0.0071
(e)	87	30	15	170	0.041

は寄与しておらず、よってエネルギー損失の原因と考えられる。さらに、反応器の外側でも空気の絶縁破壊が生じており、エネルギー損失の原因になっている (Fig.8)。

Table3 にエネルギー効率の比較を示す。SEI (Specific Energy Input) は放電電力 P 、原料ガス流量 Q_r により式 (8) で定義され、単位流量あたりの消費電力を意味する。

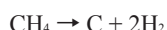
$$SEI [J/cm^3] = P/Q_r \quad (8)$$

(a-4) の効率が (a-1, 2, 3) よりも小さいが、これは GHSV が小さく CO₂ 転化率が平衡に達していたためと思われる。また、(a-1, 2, 3) は放電電力の増加に伴って効率が低下するが、これは、反応器外部で放電が形成されたためである (Fig.8)。また本研究では他と比べてエネルギー効率が 1-2 桁優れている¹⁵⁻¹⁹⁾。プラズマによる CO₂ の分解 (CO₂ → CO + 0.5O₂) のエネルギー効率は SEI が 0.2-1.0 eV/molecule = 0.86-4.3 J/cm³ (1.0 [eV/molecule] = 4.3 [J/cm³]) で最大となることが報告されており²⁰⁾、DMR においても SEI は 0.86-4.3 J/cm³ 付近が適切であると予想される。本研究の SEI はその範囲と概ね一致しているが、[15-19] は SEI が 1 桁以上大きく、それが効率の差となったと考えられる。

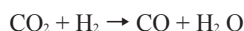
3.4 反応スキーム

Fig.4 (a), (b) および Fig.6 について、以下の点が共通項として挙げられる。(i) プラズマの有無に関わらず、触媒層入口の温度が中央や出口の温度よりも高い、(ii) 10, 30 分、すなわち CH₄ の供給を始めた直後に生成物が鋭いピークを示す、(iii) 25-30, 35-40 分に CO₂ が減少から増加に転じ、同じタイミングで CO が増加から減少に転じている。

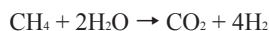
(i) の温度分布については、本来原料ガスが豊富な触媒層入口では、最も改質反応 (吸熱) が進行しやすく、温度が最も低くなることが予想されるが、逆の結果となった。このことから、次の段階を踏んで反応が進行していると推測した。まず、CH₄ の脱水素反応が生じる (式 (2))。その後、CO₂ と H₂ により RWGS が進行し (式 (9))、生成した水を消費し SMR (Steam Methane Reforming) が進行する。ただし低温において SMR は CO ではなく CO₂ を生成する (式 (10))²¹⁾。同時に Bourdoudard 反応が生じる (式 (3))。析出炭素が水により酸化・除去されることも考えられる (式 (11))。このモデルの場合、SMR が起こるまでは式 (2, 9) のみの反応だが、その後は式 (2, 9, 10) が進行し、下流では上流よりも吸熱量が大きくなり低温となる。また ΔG (ギブスの自由エネルギー変化) を考えると、RWGS の ΔG は小さく、生成される H₂ の多くが速やかに消費される。また、Table1, 2 から CH₄ と CO₂ はほぼ 1:1 で反応している。本研究では、水の生成とコーキングが確認されている。これらを考慮すると総括反応式は式 (12) になると思われる ((2)+5(9)+(10)+2(3)+(11))。 ΔH_{298} は標準状態における反応前後のエンタルピー変化を意味し、正 (負) なら吸熱 (発熱) 反応となる。



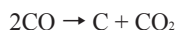
$$\Delta H_{298} = +74.8 \text{ kJ/mol} \quad (2)$$



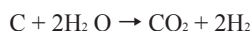
$$\Delta H_{298} = +41.2 \text{ kJ/mol} \quad (9)$$



$$\Delta H_{298} = +165 \text{ kJ/mol} \quad (10)$$



$$\Delta H_{298} = -173 \text{ kJ/mol} \quad (3)$$



$$\Delta H_{298} = +90.1 \text{ kJ/mol} \quad (11)$$



$$\Delta H_{298} = +179 \text{ kJ/mol} \quad (12)$$

3.1 節において DBD を用いずにデコーキングを実施した時、触媒層入り口付近で炭素が残留したが、これは式 (12) による炭素の除去反応が生じていないためと考えられる。

(ii) の生成物のピークは温度の影響と思われる。CH₄

を供給する直前までは改質 (吸熱) が行われていないため触媒層温度が高い。そのため CH₄ 供給直後は改質が進行しやすく多量の生成物が生成し、改質 (吸熱) が進行するにつれ温度が低下、生成物の量が減少し、ピークが表れた。

(iii) の CO₂、CO の挙動はデコーキング (式 (4)) によるものである。温度上昇に伴い、デコーキング反応が盛んになり、CO₂ (CO) が減少 (増加) する。析出炭素が十分除去されると、反応が起こらなくなり、CO₂ (CO) は再び増加 (減少) する。このことから、半定量的にカーボンバランスが取れていることが確認できる。

4. 結論

DMR の課題であるコーキングをプラズマ・触媒ハイブリッド反応により抑制し、DMR の連続運転に成功した。同時に、デコーキングにおいてプラズマによる反応促進効果を確認した。

GHSV が小さい場合、プラズマにより CO₂ の転化率が平衡を超えた。一方、CH₄ 転化率は平衡に達しておらず、CH₄ の分解が改質反応を律速している可能性が示唆された。

適切な SEI を設定することで、高効率を達成した。しかし、触媒が充填されていない領域にも DBD が形成されエネルギー損失を生じていた。これを解決することでプラズマによる反応促進効果を引き出し、さらなる高効率化を期待できる。

温度分布と転化率から、DMR が 5 つの反応により構成されていることが示唆された。

謝辞

本研究を実施するに当たり、東京工業大学、機械制御システム専攻、伏信研究室から赤外線カメラをお貸し頂いた。関係者各位に謝意を表明する。

参考文献

- 1) 幾島賢治, 八木宏監修: シェールガスの開発と科学プロセス, シーエムシー出版, 東京 (2013)
- 2) M. Tagliabue *et al*: Natural gas treating by selective adsorption: Material science and chemical engineering interplay. *Chem. Eng. J.*, **155** (2009) 553-556
- 3) D. Berstad *et al*: Low-temperature CO₂ removal from natural gas. *Energy Procedia*, **26** (2012) 41-48
- 4) Z. Hou, T. Yashima: Meso-porous Ni/Mg/Al catalysts for methane reforming with CO₂. *Appl. Catal. C*, **261** (2004) 205-209
- 5) Z. Hou *et al*: Deactivation of Ni catalysts during methane autothermal reforming with CO₂ and O₂ in a fluidized-bed reactor. *J. Catal.*, **250** (2007) 331-341
- 6) Z. Zhang *et al*: Comparative Study of Carbon Dioxide Reforming of Methane to Synthesis Gas over Ni/La₂O₃ and Conventional Nickel-Based Catalysts. *J. Phys. Chem.*, **100** (1996) 744-754
- 7) Y.X. Pan *et al*: Preparation and characterization of coke resistant Ni/SiO₂ catalyst for carbon dioxide reforming of methane. *J. Power Sources*, **176** (2008) 46-53
- 8) Z. Hou, T. Yashima: Small amounts of Rh-promoted Ni catalysts for methane reforming with CO₂. *Catal. Lett.*, **89** (2003) 193-197
- 9) S. Therdthianwong *et al*: Synthesis gas production from dry reforming of methane over Ni/Al₂O₃ stabilized by ZrO₂. *Int. J. Hydrogen Energy*, **33** (2008) 991-999
- 10) G. Valderrama *et al*: Dry reforming of methane over Ni perovskite type oxides. *Catal. Today*, **107-108** (2005) 785-791
- 11) C. Courson *et al*: Development of Ni catalysts for gas production from biomass gasification. Reactivity in steam- and dry-reforming. *Catal. Today*, **63** (2000) 427-437
- 12) J. Gao, Z. Hou, H. Lou, X. Zheng, in: D. Shekhawat, J.J. Spivey, D. Berry (Eds.), *Fuel Cells: Technologies for Fuel Processing*, Elsevier Science, 2011, pp.191-221
- 13) M.C.J. Bradford, M.A. Vannice: CO₂ Reforming of CH₄. *Catal. Rev.: Sci. Eng.*, **41** (1999) 1-42
- 14) P.D. Ronney: <http://ronney.usc.edu/STANJAN/>
- 15) X. Tu, J.C. Whitehead: Plasma-catalytic dry reforming of methane in an atmospheric dielectric barrier discharge: Understanding the synergistic effect at low temperature. *Appl. Catal. B*, **125** (2012) 439-448
- 16) X. Tu *et al*: Dry reforming of methane over a Ni/Al₂O₃ catalyst in a coaxial dielectric barrier discharge reactor. *J. Phys. D*, **44** (2011) 274004
- 17) Q. Wang *et al*: Dry Reforming of Methane in a Dielectric Barrier Discharge Reactor with Ni/Al₂O₃ Catalyst: Interaction of Catalyst and Plasma. *Energy & Fuels*, **23** (2009) 4196-4201
- 18) Q. Wang *et al*: Investigation of Dry Reforming of Methane in a Dielectric Barrier Discharge Reactor. *Plasma Chem. Plasma Proc.*, **29** (2009) 217-228
- 19) H.K. Song *et al*: Effect of Electrical Pulse Forms on the CO₂ Reforming of Methane using Atmospheric Dielectric Barrier Discharge. *Plasma Chem. Plasma Proc.*, **24** (2004) 57-72
- 20) A. Fridman: *Plasma Chemistry*, Cambridge University Press, New York, 2008
- 21) T. Nozaki *et al*: Hydrogen Enrichment of Low-Calorific Fuels Using Barrier Discharge Enhanced Ni/ γ -Al₂O₃ Bed Reactor: Thermal and Nonthermal Effect of Nonequilibrium Plasma. *Energy & Fuels*, **20** (2006) 339-345