

촉매가 충전된 플라즈마 반응기에서의 Toluene 제거특성 Characteristics of Toluene Destruction by Non-thermal Plasma in Packed with Catalyst Reactor

한소영 · 송영훈¹⁾ · 차민석¹⁾ · 김석준¹⁾ · 최경일 · 신동준
(주)환경플라즈마, ¹⁾한국기계연구원 열유체환경연구부
(2001년 10월 19일 접수, 2001년 12월 31일 채택)

So-Young Han, Young-Hoon Song¹⁾, Min-Suk Cha¹⁾, Seock-Joon Kim¹⁾,
Kyoung-Il Choi and Dong-Jun Shin
Enviroplasma Co. Ltd., Thermal, Fluid and Environment Engineering Dept.,
¹⁾*Korea Institute of Machinery & Materials*

(Received 19 October 2001; accepted 31 December 2001)

Abstract

Destruction process of toluene using a wire-cylindrical DBD (Dielectric Barrier Discharge) reactor packed with catalysts was investigated to characterize the synergetic effects of non-thermal plasma and catalyst process. The catalysts used in the present study were γ -Al₂O₃ and Pt/ γ -Al₂O₃. Under the numerous test conditions, specific energy density (SED (J/L)) and the conversion of toluene, defined as $(1 - [C_t]/[C_i])$, were measured. The test results showed that toluene decomposition efficiency followed the pseudo-first order in the case of plasma only process. The pseudo-first order process, however, was modified to pseudo-zeroth order reaction in the case of catalyst-assisted plasma process. This modification of the reaction order was verified based on a simple kinetic model proposed in the present study. Owing to the modification of reaction order, which resulted from the catalytic process, the specific energy to achieve the high removal efficiencies, i.e. 80~90%, was reduced significantly.

Key words : VOC, plasma, adsorption/catalysis effect, γ -Al₂O₃

1. 서 론

반도체 공정이나 도료산업 등지에서는 대기오염을 일으키는 여러 종류의 휘발성 유기화합물(VOCs)이 발생되고 있으며, 산업의 발전으로 인해 이러한 VOCs는 그 종류와 발생되는 장소 또한 다

양해지고 있다. 이들 VOCs는 그 독성 및 발암성으로 인하여 인체에 미치는 위해성이 클 뿐만 아니라 지표면 근처에서 광화학 반응을 일으켜 오존을 생성함으로써 자연계나 인간에 직접적인 유해성은 물론 지구 온난화에도 큰 영향을 끼치고 있다(한국대기보전학회, 1998). 이에 따라 최근 VOCs의 처리공정에 대한 관심이 높아지고 있으며, 저온플라즈마 공정은 주로 저농도(<수 백 ppm)의 VOCs를 저온의 배가스를 중·소규모로 배출하는 곳에 효과적인 VOCs

* Corresponding author
Tel : (042) 863-7751, E-mail : syhan@kimm.re.kr

처리 방법으로 평가되고 있다(김현아 등, 2001; 송영훈 등, 2000; Atsushi Ogata, 1999; Krasnoperov *et al.*, 1997; Penetrante *et al.*, 1993). 지난 10여 년 간 플라즈마를 이용한 VOCs 처리기술로는 표면방전, 유전체방전, packed-bed 방전, 펄스코로나, 직류방전 및 마이크로파 방전 등 수많은 기술들이 개발되어 왔다. 그러나 이들 기술들이 산업현장에 적용될 때 공통적으로 겪는 문제점으로는 값비싼 운전전력 비용과 반응 부산물(by-products) 발생을 들 수 있으며, 이와 같은 두 가지 문제점을 해결하기 위해 최근 플라즈마와 촉매기술을 동시에 사용하는 방안이 모색되기 시작하였다(Atsushi Ogata, 1999; Lev N. Krasnoperov *et al.*, 1997; T. Yamamoto *et al.*, 1996; M.C. Hsiao *et al.*, 1995; J.S. Chang *et al.*, 1994; D. Evans *et al.*, 1993; T. Yamamoto *et al.*, 1990).

저온 플라즈마 공정을 통해 발생될 수 있는 반응 부산물을 처리하기 위해 Ogata(1999) 및 Yamamoto *et al.*(1996)은 촉매 펠릿을 반응기내에 충전하여 많은 양의 부산물이 감소될 수 있음을 보여주었다. 이 밖에도 반응 부산물에 대해서는 습식 여과설비와 같이 현재 통용되는 기술로도 부산물 배출이 감소될 수 있어, 반응부산물에 대한 문제는 점차 극복되어 가는 것으로 볼 수 있다. 한편, 운전전력에 대해서는 Penetrante(1993)가 100 ppm의 톨루엔을 90% 처리하는데 1,500 J/L의 에너지가 소비될 뿐만이 아니라, 이와 같이 높은 운전전력은 반응기의 형상변경 또는 공급전력의 형태를 변화시켜도 크게 감소될 수 없음을 밝힌 바 있어 아직까지도 저온 플라즈마 공정을 상용화 기술로서 활용하는데 가장 어려운 문제점으로 여겨지고 있다.

본 연구는 저온 플라즈마 공정의 운전전력을 감소시키는 기술을 연구할 목적으로 수행되었으며, 이를 위해 촉매 또는 흡착기술을 저온 플라즈마 공정과 함께 사용하여 톨루엔의 제거특성을 살펴보았다. 본 연구에 사용된 반응기는 선대 원통형(wire-cylinder type) 저온 플라즈마 반응기에 알루미늄이나 또는 백금/알루미늄 펠릿을 충전하였으며 이에 따라 저온 플라즈마와 촉매반응이 동시에 일어나도록 하였다. 본 연구에서는 다양한 온도 및 실험조건에서 얻어진 톨루엔의 제거율을 토대로 저온 플라즈마와 촉매공정을 동시에 적용했을 때 얻어진 제거율의 상승효과를 모사할 수 있는 화학반응모델을 제시함

으로써 이론적인 설명을 시도하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 사용된 실험장치는 크게 반응기, 가스공급장치, 전원장치, 분석장치로 구성되었으며, 그 개략도를 그림 1에 나타내었다. 플라즈마 반응기는 전형적인 선대 원통형(wire-cylinder) 형태의 반응기이며 방전극으로는 직경 1 mm의 스테인레스(stainless steel)를 사용하였고, 얇은 구리판을 둘러싼 석영 재질의 내경 27 mm, 외경 30 mm, 길이 350 mm의 반응기를 사용하였다. 반응기 안의 충전물질로는 촉매효과를 구분하기 위해 유리구슬(glass beads), 알루미늄 펠릿(γ - Al_2O_3 ; Procatalyse Co. A.A. 2~5 Grade P)과 알루미늄에 약 0.2%/wt의 백금(Pt)을 입힌 백금/알루미늄 펠릿(Pt/ γ - Al_2O_3)을 사용하였으며, 촉매의 반복 사용에 따른 톨루엔 제거효과의 차이를 줄이기 위해 사용한 촉매는 400°C 하에서 탈착시켜서 재 사용하였다. 반응기를 통과하는 실험 기체는 MFC(mass flow controller; Brooks, 5850E series)로 7 lpm의 압축공기를 보내고, 톨루엔은 항온조(JEIO TECH. VTRC-620)를 이용한 0°C의 증기압과 MFC로 공급되는 운반 건조공기 250 ccm을 이용하여 전체 농도가 250 ppm이 되도록 공급하였다. 60°C, 100°C 실험시에는 항온기(HANIL IND. Co. max 250°C)를 사용하여 반응기 온도를 조정했으며 운반공기도 그에 따라 온도별로 승온되어 공급되었다.

플라즈마 반응기에 인가되는 전원은 고전압 AC power supply(다원산전(주) 25 kV, 60 Hz, 10 mA)를 사용하였고 전압운전은 오실로스코프(Oscilloscope)상의 최대전압(peak voltage) 36~58 kV으로 하였다. 플라즈마 발생시 반응기에서 소모되는 전력값은 Lissajous plot으로 계산하여 얻었으며, 전압의 측정을 위한 고전압 프로브(North Star, VD-60, 10000×)와 전하량 측정을 위한 축전기(Capacitor; NCL GT 1821, 2 μ F \pm 5%)를 이용하여 오실로스코프(Tektronix TDC 754C 500 MHz)로 각각의 측정이 이루어졌다. 톨루엔의 농도의 변화와 반응 부산물의 계측은 FT-IR(Bio-rad Co. Excalibur series)을 이용했으며, 반응기 출구에는 열전대(Thermocouple)를 장착

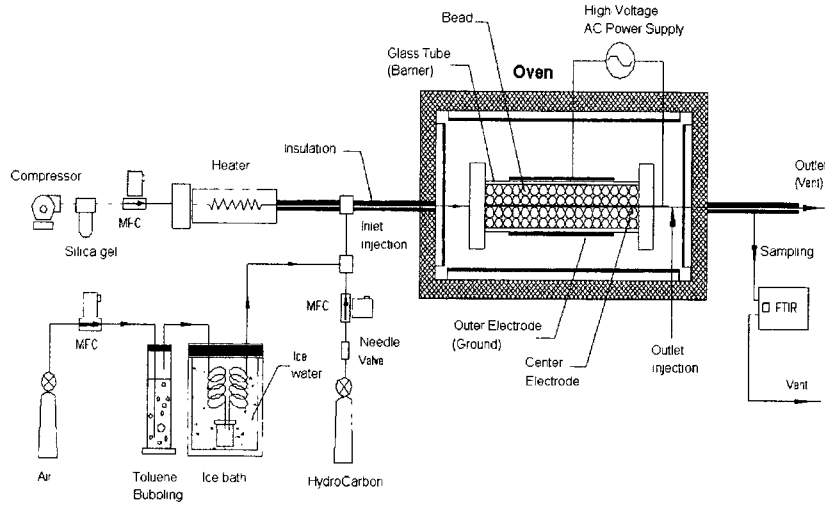


Fig. 1. An experimental process apparatus.

하여 반응 후 배출되는 가스의 온도를 측정하였다. 실험은 톨루엔의 농도를 약 250~300 ppm으로 하여 반응기 전단에서 초기농도를 고정시키고 플라즈마를 발생시킴과 동시에 톨루엔 가스를 반응기에 주입하여 분해시키는 방법으로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 충전물질에 따른 톨루엔에 대한 흡착/ 제거 특성

알루미나는 그 표면적이 330 m²/g이며 공극의 크기도 70Å를 상회하고 있어 여러 탄화수소 물질들의 흡착제로 사용되고 있다(전학제, 1995). 톨루엔도 알루미나에 흡착이 잘 되는 물질로 알려져 있으며 이는 플라즈마와 흡착공정을 동시에 사용할 경우 반응공정 중에 톨루엔의 흡착과 플라즈마에 의한 제거가 동시에 일어남으로써 톨루엔의 반응기내 체류시간이 선택적으로 길어질 수 있다. 즉, 공정 초기에는 톨루엔이 반응기 안에서 흡착되고 있기 때문에 이 기간동안 반응기 출구에서 측정된 농도를 최종 제거 농도라 평가할 수 없다.

그림 2에서 그림 4까지는 각각 반응기에 유리구슬, 알루미나 그리고 백금/알루미나 펠렛을 넣어 저온 플라즈마를 일으켜 상온에서 실험 한 결과로, 시

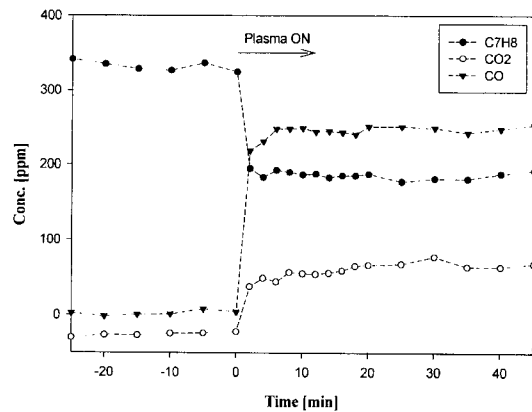


Fig. 2. Variation of concentration (C₇H₈, CO₂, CO) to time. [Packed with glass bead, under room temp.].

간에 따라 톨루엔의 흡착과 제거가 이루어지는 공정을 측정한 결과이다. 그래프에서 보는 바와 같이 반응기 충전재로서 유리구슬을 사용했을 때는 플라즈마가 발생되면서 바로 톨루엔 농도가 최종 안정된 농도와 같은 값으로 감소되는 것으로 보여 주며 이는 유리구슬의 경우 톨루엔에 대한 흡착특성이 전혀 없음을 나타내 주고 있다. 반면 알루미나와 백금/알루미나를 사용했을 때는 플라즈마를 발생시킨 초기에는 거의 톨루엔이 발생되지 않다가 점차 시

간이 지남에 따라 흡착과 탈착, 제거 반응이 평형을 이루면서 최종적으로는 일정농도로 진행되어 가는 과정을 볼 수 있다. 이와같이 흡착이 있는 경우에 제거된 톨루엔과 생성된 CO₂, CO가 최종 안정된 농도로 측정되기까지는 각 온도별, 전압별로 약간씩 다르지만 평균 3시간 이상이 소비되었다. 본 연구에서는 톨루엔 출구농도 C_f를 이와 같은 최종 안정된 값을 측정하여 사용하였다.

그림 2, 3, 4는 톨루엔이 플라즈마 공정을 통해 제거되는 과정 이외에도, 반응 후 CO₂와 CO를 배출하는 과정도 보여 주고 있다. 본 실험에서는 제거된 톨루엔의 약 15~20%가 CO₂와 CO로 산화됨을 보였으며, 반응이 끝난 후 촉매 표면에 갈색의 부산물

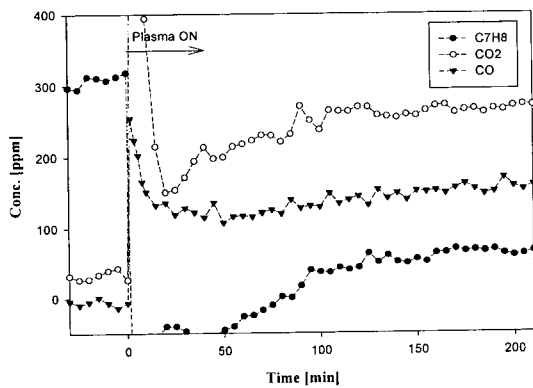


Fig. 3. Variation of concentration (C₇H₈, CO₂, CO) to time. [Packed with γ -Al₂O₃, under room temp.].

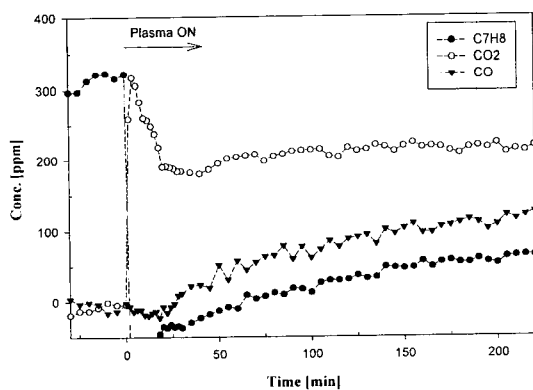


Fig. 4. Variation of concentration (C₇H₈, CO₂, CO) to time [Packed with Pt/ γ -Al₂O₃, under room temp.].

들이 부착되는 것을 관찰할 수 있었다. 이러한 결과는 이미 과거 여러 연구에서 저온 플라즈마 공정시 VOC의 CO₂나 CO로의 산화율은 최대 20~30% 정도이며 대부분이 에어로졸 형태의 입자상 물질로 전환됨을 보여줬던 것과 같은 결과이다(문승일과 채재우, 2001; Ogata, 1999; Anders Sjöberg *et al.*, 1999). 그림 3과 4에서는 알루미늄의 대기 중 CO₂에 대한 선택적 흡착특성으로 인한 CO₂ 탈착 현상이 플라즈마 인가 초기에 발생하는 것을 볼 수 있다. 그러나 이는 곧 일정한 값으로 수렴되고 있는 것을 볼 수 있으며, 알루미늄과 백금/알루미늄에서의 CO₂ 농도의 차이는 이러한 CO₂의 흡착성능의 차이에서 기인한 것으로 생각된다. 하지만 이 연구에서는 톨루엔의 산화에 따른 CO₂와 CO의 촉매별 발생 특성에 대해서는 연구 접근방법에 한계가 있어 상세히 다루지 않았다.

3.2 단위 에너지 투입량에 따른 촉매별 톨루엔 제거율

그림 5는 촉매별, 반응온도별로 안정된 최종 톨루엔 농도(C_f)를 얻어서 단위 유량당 에너지, SED (Specific Energy Density, J/L)와 톨루엔의 전환율(C_i/C_f)과의 관계를 보여 주고 있는 Semi-log plot이다.

그림에서 볼 수 있듯이 흡착성이 없는 유리구슬만 채워 넣고 실험한 톨루엔 분해 결과는 SED와

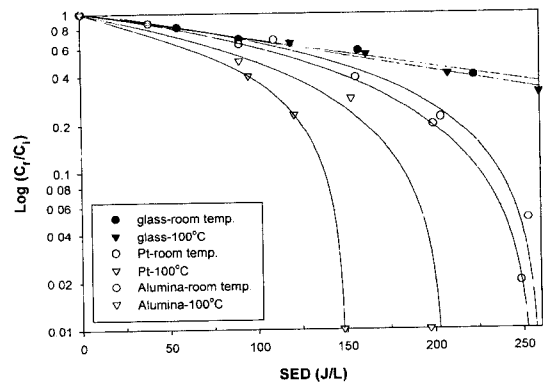


Fig. 5. Conversion of Toluene to SED (J/L) with each packing material and with reactor temperature. [packing materials-glass bead, γ -Al₂O₃ and Pt/ γ -Al₂O₃ reactor temperature-room, 60°C and 100°C]

C_f/C_i 사이의 관계가 선형적인 관계를 보여 주고 있다. 이는 앞서 여러 연구자들이 플라즈마 공정시 오염물의 분해율과 전력과의 관계를 “pseudo-first order”로 나타낸 것과 일치하는 결과이다 (Lev N. Krasnoperov *et al.*, 1997; R. Rudolph *et al.*, 2000). 여기서 “pseudo-first order law”는 다음과 같이 나타내며,

$$\frac{C_f}{C_i} = \exp\left[\frac{-E}{\beta_{v,o}}\right] \quad (1)$$

C_i 와 C_f 는 각각 VOC의 초기농도와 분해 후 농도를 말하고, E는 단위 유량당 소비된 전력 (J/L), $\beta_{v,o}$ 는 VOC마다 다른 특성 파라미터이다. 이 식에서 VOC의 제거율은 바로 SED에 비례함을 알 수 있다.

한편, 그림 5에서 보듯이 톨루엔에 대해 흡착성이 있는 알루미늄이나 백금/알루미늄 촉매를 사용한 반응기에서는 유리구슬과는 달리 C_f/C_i 값이 SED에 대해 비선형적으로 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 반응기 안에 충전된 물질에 따라서 톨루엔 분해율이 같은 SED에 따라서도 다를 수 있음을 보여 주고 있는 것이며, 그에 따라 톨루엔 제거 기구도 다를 수 있음을 나타내 주고 있다. 그림 5에서 제시되듯이 알루미늄이나 백금/알루미늄 촉매를 사용했을 때는 톨루엔 제거율이 80~90% 정도에서는 C_f/C_i 값이 SED의 증가에 따라 급격히 증가하고 있음을 볼 수 있다. 저온플라즈마 공정만을 사용할 경우 90% 이상의 톨루엔 제거를 달성하는 데는 약 500 J/L 이상의 에너지가 필요함을 그림 6에서 추정할 수 있다. 이는 이 기술을 실용화 하는데 흡착 또는 촉매 공정과 플라즈마 공정을 복합시켰을 때 오염가스 제거를 위한 전력 소비량의 상당한 감소를 가져올 수 있음을 보여 주고 있는 것이다.

그림 6은 흡착/촉매 특성이 있는 알루미늄과 백금/알루미늄 촉매의 톨루엔 분해 반응특성을 고려하여 충전 물질별로 SED와 C_i-C_f 의 관계를 linear plot으로 제시한 그림이다. 앞서 semi-log plot에서는 비선형적인 경향을 보였던 값들이 그림 6에서 제시되듯이 SED에 따라 직선으로 그려지고 있음을 알 수 있다. 이는 이 반응이 zeroth-order임을 나타내고 있으며, 이를 통하여 실제 산화반응이 일어나고 있는 반응기에서는 플라즈마에 의해서 생성되는 전자나 라디칼, 이온 등 톨루엔과 반응을 일으킬 수

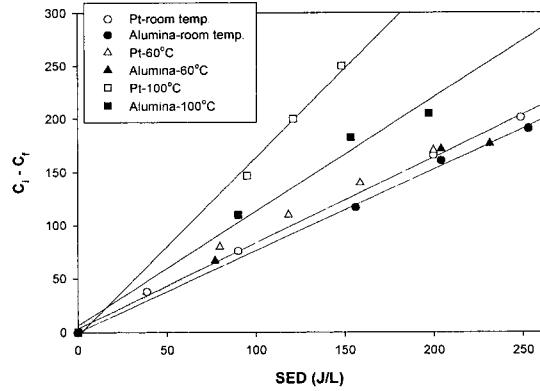


Fig. 6. Conversion of Toluene to SED (J/L) with each packing material and with reactor temperature. [packing materials- γ - Al_2O_3 and Pt/ γ - Al_2O_3 reactor temperature-room, 60°C and 100°C]

있는 물질보다 충분히 많은 양의 톨루엔이 존재하고 있음을 알 수 있게 된다.

위와 같이 톨루엔 농도가 반응기 안에서 충분히 높다는 가정 하에 식(1)을 변형하여 유도하여 보면 다음과 같은 톨루엔 제거량 (C_i-C_f)과 인가된 에너지 (E) 사이에 간단한 반응식을 얻을 수 있다.

$$C_i - C_f = \frac{E}{\beta'_{v}} \quad (2) \text{-유도식은 부록 참조}$$

여기서 E는 SED (J/L)를 의미하고, β'_{v} 는 VOC마다 다른 특성 파라미터인데 여기에는 라디칼의 생성량과 화학속도 상수가 포함되어 있다. 그림 6에서와 같이 알루미늄과 백금/알루미늄 촉매의 실험값들이 위 식(2)를 그대로 따르고 있음을 알 수 있다. 앞에서 언급된 플라즈마 공정만을 사용한 경우에 적용되었던 식(1)의 “pseudo-first order”와는 달리 플라즈마 공정에 흡착공정이 동시에 적용될 경우에는 식(2)와 같은 zeroth-order의 관계를 보여 주고 있다. 또한 이상의 실험결과를 통하여 저농도 VOCs를 처리할 때 흡착/촉매 공정이 저온플라즈마와 동시에 사용될 경우 매우 효과적일 수 있음을 의미하게 된다.

3.3 알루미늄과 백금/알루미늄의 톨루엔 전환율의 차이

그림 6에서 보는 바와 같이 알루미늄과 백금/알

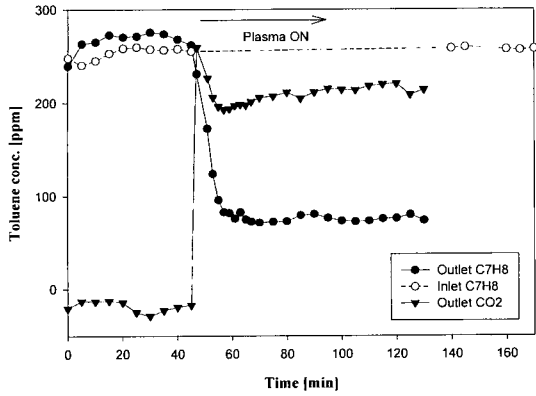


Fig. 7. Variation of Toluene and Carbondioxide conc. to SED (J/L) with γ - Al_2O_3 under $100^\circ C$.

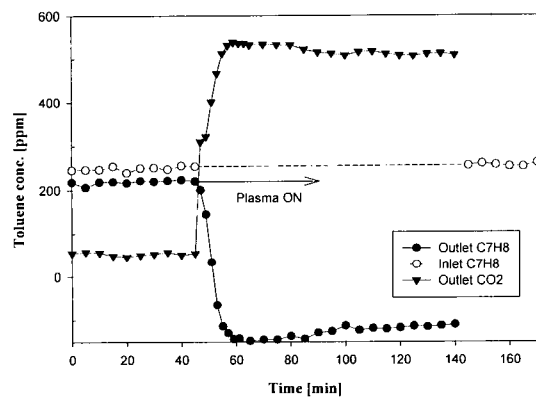


Fig. 8. Variation of Toluene and Carbondioxide conc. to SED (J/L) with Pt/γ - Al_2O_3 under $100^\circ C$.

루미나 촉매의 톨루엔에 대한 분해율을 비교해 보면, 백금촉매가 훨씬 적은 SED로 높은 톨루엔 분해 효율을 나타냄을 알 수 있다. 또한 상온에서는 톨루엔 제거율이 알루미늄과 별 차이가 없으나, 반응 조건 온도를 점차 상승시킴에 따라 백금/알루미늄 촉매의 톨루엔 전환율은 알루미늄보다 현저히 높게 나타나고 있다. 이는 산화촉매로서 널리 알려진 백금이 톨루엔 산화 공정에서 귀금속 촉매로서의 역할을 하고 있음을 알 수 있으며, 온도의 상승으로 촉매의 활성이 그만큼 커졌다고 판단된다. 그림 7과 그림 8은 각각 알루미늄과 백금/알루미늄 촉매로 $100^\circ C$ 분위기에서 톨루엔을 제거할 경우 반응기 전

단과 후단에서의 톨루엔 농도를 제시한 것이다.

그림 7 및 그림 8에서 볼 수 있듯이 백금촉매를 사용한 반응기에서는 초기 전단농도가 약 250 ppm으로 계속 공급되고 있지만 초기 플라즈마 공정이 시작되기 이전에 후단에서 나오는 최종 톨루엔농도는 약 215 ppm으로 측정되었고, 대신에 톨루엔 산화반응의 결과물로 보여지는 이산화탄소 양이 증가하여 나타남을 볼 수 있었다. 그러나 알루미나 촉매만을 사용한 반응기에서는 플라즈마 인가 전 초기 250 ppm의 톨루엔 농도보다 같거나 약간 높은 값이 반응기 후단에서 측정됨을 보여 주고 이산화탄소의 양도 플라즈마 인가 전에는 반응기 후단에서 검출되지 않는 것으로 나타났다. 후단의 톨루엔의 농도가 전단보다 약간 높은 것은 알루미나 촉매의 계속되는 실험반복에 따른 소량의 톨루엔이 탈착되어 배출되는 것으로 판단되고 있다. 이런 현상은 각기 다른 SED 조건들의 실험을 수행한 경우에도 일어났으며, 이로써 백금촉매는 $100^\circ C$ 하에서 플라즈마 공정이 없어도 알루미나 촉매와는 달리 톨루엔의 산화를 일으키고 있음을 알 수 있었고, 이러한 효과로 인하여 플라즈마 발생 중에도 온도 상승에 따른 톨루엔 분해 상승효과를 가져올 수 있음이 증명되었다.

4. 결 론

본 실험에서 선대원통형(wire-cylinder)의 저온플라즈마 반응기로 유리구슬, 알루미나 그리고 백금/알루미나 펠렛 3가지의 충전재를 사용하여 상온, $60^\circ C$, $100^\circ C$ 온도별 실험을 각각 수행한 결과 다음과 같은 결론을 내릴 수 있었다.

1) 흡착성이 좋은 알루미나나 백금/알루미나 촉매를 사용할 경우 상대적으로 적은 SED로도 소정의 톨루엔 분해율을 달성할 수 있다. 예를 들어 $100^\circ C$ 하 $150 J/L$ 에서 유리구슬은 톨루엔을 45% 분해한 반면 백금/알루미나 촉매는 100% 분해율을 달성하였다.

2) 알루미나와 백금/알루미나 촉매 반응기에서의 톨루엔 분해 속도식은 zeroth-order로 관계지어 질 수 있음이 실험적으로 증명되었고, 이는 저농도 VOCs의 분해시 흡착효과를 이용해 플라즈마에 의

한 분해 효과를 높일 수 있음이 밝혀졌다.

3) 플라즈마 만으로는 온도상승이 톨루엔 분해에 영향이 없음이 밝혀졌고 촉매를 함께 이용할 경우 온도 상승에 따른 톨루엔 분해효과가 커짐을 알 수 있었다.

4) 위의 결과로 저온플라즈마 반응기로 저농도의 VOCs를 분해시 플라즈마와 촉매공정을 복합적으로 사용할 경우 촉매의 흡착성과 온도에 따른 촉매 활성을 통해서 VOCs 분해율을 높이는 상승효과 (synergy effect)가 있음을 알 수 있었다.

감사의 글

이 연구는 2000년도 국가지정연구사업 (National Research Lab) 및 G7 차세대자동차기술개발사업의 일환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

김현하, 水野影, 최금찬 (2001) 방전플라즈마 공정의 성능 평가에 관한 연구, 한국대기환경학회지, 제23권 제2호 p. 189-197.

문승일, 채재우 (2001) 펄스방전특성에 따른 톨루엔 제거에 관한 연구, 한국대기환경학회지, 23(2), 243-250.

송영훈, 신동남, 신완호, 김관태, 최연석, 최영석, 이원남, 김석준 (2000) 대기오염 물질 저감을 위한 저온 플라즈마 반응 공정의 특성, 한국대기환경학회지, 제16권 제3호 p. 247-256.

전학제 (1995), 촉매개론, 한림원.

한국대기보전학회 (1998), 대기환경과 휘발성유기화합물질, 한국대기보전학회.

Anders Sjöberg, Timm H. Teich, Elmar heinzle, and Konrad Hungerbühler (1999) Oxidation Products of Toluene in a Dielectric Barrier Plasma Reactor, J. Adv. Oxid.

technol., 4(3), 319-327.

Atsushi Ogata (1999) 有害大氣汚染物質의 處理技術, 靜電氣學會誌 24, 1. Japan. p. 29-34.

Chang, J.S., K. urashima, and T. Ito (1994) Mechanism of Nonthermal Plasma Treatment of Volatile Organic Compounds in Dry Air, Engineering Technology in Hazardous Waste Management VI, D.W. Tedder. Ed., Atlanta, GA : ACS Press. p. 203-206.

Evans, D., J.J. Coogan, G.K. Anderson, L.A. Rosocha, and M.J. Kushner (1993) Plasma Remediation of Trichloro-ethylene in Silent Discharge Plasmas, J. Appl. Phys., 74(9), 5378-5386.

Hsiao, M.C., B.T. meritt, B.M. Oenetrante, G.E. Vogtlin, and P.H. Wallman (1995) Plasma Assisted Decomposition of Methanol and Trichloroethylene in Atmospheric Pressure air streams by electrical Discharge Processing, J. Appl. Phys., 78(5), 3451-3457.

Krasnoperov, L.N., Larisa G. Krishtopa, and Joseph W. Bozzelli (1997) Study of Volatile Organic Compounds Destruction by Dielectric Barrier Corona Discharge, J. Adv. Oxid. Technol., 2(1), 248-256.

Penetrante, B.M. (1993) Pollution Control Application of Pulsed Power Technology, Proceedings of 9th IEEE International Pulsed Power Conference, USA.

Rudolph, R., K-P. Francke and H. Miessner (2000) Plasma-Catalytic Treatment of Hdrocarbons in Air Flows.

Yamamoto, T., J.S. Chang, A.A. Berezin, H. Kohn, s. Honda, and A. Shibuya (1996) Decomposition of Toluene, O-xylene, Trichloroethylene, and their mixture using BaTiO3 Packed Bed Reactor, J. Adv. oxidation Technol., 1(1), 67-78.

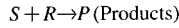
Yamamoto, T., P.A. Lawless, K. Ramanathan, D.S. Ensor, G.H. Ramsey, and N. Plaks (1990) Application of Corona-induced Plasam Reactors to Decomposition of Volatile Organic Compounds, Proc. 8th Symp. transfer and Utilization of Particulate Control Technology, 234-238.

Appendix

With Catalytic, Plasma Reaction Kinetics

※ Assumption

① Organic molecule S reacts with R (radical, electron, ion, etc.): 1st step reaction



② Production rate of R

$$\dot{Q} = q \frac{E}{\tau}$$

where, q = radical production coeff. $\frac{R_p}{E}$

E = specific energy density $\frac{J}{L}$

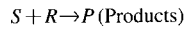
τ = retention time

③ R destruction occurs

- a. by collision with carrier gas.
- b. by reaction with S.
- c. by reaction with products of S.

④ Amount of organic molecule S is much more abundant than that of R due to adsorption of S on the catalyst. Therefore, dS/dt doesn't depend upon the concentration of S.

※ Derivation



$$\frac{dS}{dt} = -k_s' R \quad \text{..... ①}$$

where, $0 \leq t \leq \tau$, $\frac{dS}{dt}$ is independent on S.

$$\frac{dR}{dt} = \dot{Q} - \frac{R}{\tau_R} - k_s' R \quad \text{..... ②}$$

$\frac{dR}{dt}$ is independent on S.

In Eq. ② $\tau_R \ll \tau$, $\frac{dR}{dt} \rightarrow 0$ therefore,

$$\dot{Q} = R \left(\frac{1}{\tau_R} + k_s' \right), \quad \dot{Q} = q \frac{E}{\tau}$$

By substitution and rearrangement,

$$R = \frac{qE}{\tau(\tau_R^{-1} + k_s')} \rightarrow \text{apply to a Eq. ①}$$

$$\frac{dS}{dt} = -k_s' \frac{qE}{\tau(\tau_R^{-1} + k_s')} \quad \text{..... ③}$$

If Eq. ③ is integrated from $t=0$ to $t=\tau$

$$\int_0^\tau dS = \int_0^\tau -k_s' \frac{qE}{\tau(\tau_R^{-1} + k_s')} dt$$

$$S_\tau - S_o = -k_s' \frac{qE}{\tau(\tau_R^{-1} + k_s')} \tau = \frac{qE}{(k_s' \tau_R^{-1} + 1)}$$

$$S_\tau - S_o = - \frac{qE}{k_s' \tau_R^{-1} + 1} \quad \text{letting, } \beta = \frac{k_s' \tau_R^{-1} + 1}{q}$$

$$\text{then, } S_\tau - S_o = - \frac{E}{\beta} \rightarrow \frac{S_\tau}{S_o} = 1 - \frac{E}{\beta}$$