

DBD 반응기에서 솔-젤 법으로 제조된 Pt/TiO₂ 촉매를 이용한 메탄의 플라즈마 전환반응

김 승 수[†]

한국석유품질관리원 연구센터
363-883 충북 청원군 오창읍 양청리 653-1
(2007년 8월 27일 접수, 2007년 9월 4일 2007)

Plasma Catalytic Methane Conversion over Sol-gel Derived Pt/TiO₂ Catalyst in a Dielectric-barrier Discharge Reactor

Seung-Soo Kim[†]

Research Center, Korea Institute of Petroleum Quality, 653-1, Yangcheong-ri, Ochang-eup, Cheongwon-gun, Chungbuk 363-883, Korea
(Received 27 August 2007; accepted 4 September 2007)

요 약

배리어(dielectric-barrier discharge: DBD) 반응기에서 솔-젤 방법으로 제조한 Pt/TiO₂를 넣고 플라즈마 에너지를 사용하여 메탄전환반응 연구를 수행하였다. 제조된 촉매는 기존 금속산화물과는 다른 방법으로 환원을 하였으며, 플라즈마를 사용한 환원방법(plasma-assisted reduction: PAR)이라고 명명하였다. Pt/TiO₂ 촉매는 Pt 담지량 및 소성온도에 관계없이 20분 이내에 환원이 완료되었다. 3 wt% Pt/TiO₂ 촉매와 5 wt% Pt/TiO₂ 촉매를 600 °C에서 소성하여 PAR 방법으로 환원했을 때 메탄의 전환율은 40%로 가장 높았다. DBD 반응기에서 Pt/TiO₂ 촉매를 사용하였을 경우 촉매가 없을 때보다 C₂H₆, C₃H₈와 C₄H₁₀과 같은 알칸의 선택성의 매우 높게 나타났다.

Abstract – Plasma catalytic methane conversion was carried out in the presence of sol-gel derived Pt/TiO₂ catalysts within a dielectric-barrier discharge (DBD) reactor. Plasma-assisted reduction (PAR) was applied to reduce the prepared Pt/TiO₂ catalysts in DBD reactor, and prepared catalysts were successively reduced by PAR within 20 min irrespective of the Pt loading and the calcination temperature. The highest methane conversion was 40% when 3 wt% Pt/TiO₂ and 5 wt% Pt/TiO₂ catalysts were used after calcination at 600 °C. The selectivities of light alkanes (C₂H₆, C₃H₈, C₄H₁₀) were highly increased when Pt/TiO₂ catalysts were used in DBD reactor.

Key words: Plasma Catalytic Reaction, Methane Conversion, Dielectric-Barrier Discharge, Pt/TiO₂ Catalyst

1. 서 론

대규모 천연가스전에서 개발된 메탄은 LNG 수송선으로 수요가 많은 곳으로 공급되어 소비가 이루어지며 다른 화석연료에 비해 청정연료로서 가격 경쟁력을 가지고 있다. 반면에 소규모 가스전에서 개발되는 천연가스는 경제성 때문에 이런 방법으로는 소비가 어려워 가스전에서 직접전환반응 혹은 F-T 합성반응 등을 거친 후 부가가치가 높은 물질이나 액화연료로 전환하여 운반할 경우 운반비 상승에 의한 경제성 문제를 해결할 수 있을 것으로 판단된다. 또한 쓰레기 매립지에서도 쓰레기를 매립한 후 안정화되는 과정에서 다량의 메탄가스가 생성되며 이런 가스를 정제를 통해 에너지원으로 활용할 수 있다. C₁ 화학분야에서 전통적인 촉매를 사용해서 메탄의 고부가가치를 위한 연구가 광범위하게 진행되고 있다. 메탄으로

부터 탄소수가 큰 탄화수소화합물을 제조하는 직접 전환반응은 메탄분자의 C-H 결합이 안정하기 때문에 매우 많은 에너지를 필요로 한다[1]. 플라즈마 에너지를 이용한 메탄의 활성화는 매우 효과적인 방법이며, 메탄은 플라즈마 상태에서 메틸 라디칼이 쉽게 생성되며 높은 에너지를 가진 전자들에 의해 다양한 화학반응이 일어난다.

DBD(dielectric-barrier discharge) 반응기와 같은 플라즈마 반응기 내에서 높은 에너지를 가진 전자들은 메탄 분자와 충돌을 하여 C₁ 화학종들이 활성화되어 탄소수가 큰 탄화수소화합물이 만들어진다. 이 과정에서 반응기 내의 전자들은 큰 속도로 기체분자들과 충돌하여 활성화시키고, 기체분자를 쉽게 분해하지만 다양한 생성물을 만들어 생성물의 선택성이 좋지 못하다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 플라즈마 반응에 촉매를 도입하여 생성물의 선택성을 증가시키기 위한 연구들이 다양하게 시도되고 있다[2-10]. 플라즈마 영역 내에 촉매를 넣고 반응하면 촉매에 의한 반응물의 분해 효율을 높일 뿐만 아니라 생성물 중에서 부 반응물을 효과적으로 줄일 수도

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ks7070@dreamwiz.com

있다. 따라서 플라즈마 에너지와 불균일 촉매를 결합한 메탄전환반응 연구는 부가가치가 높은 생성물을 제조하기 위한 방법으로 활용될 수 있다. Liu 등[5]은 글로우 방전(glow discharge)으로 처리한 Pd/HZSM-5 촉매가 높은 촉매활성과 내구성을 갖는다는 연구결과를 발표하였다. 발표된 연구결과에 의하면 450 °C 메탄 전환율은 거의 100%에 도달했지만 동일한 조건에서 플라즈마로 처리하지 않은 촉매는 50%였다. 본 연구 이전에 수행된 선행 연구에서 나노 기공을 가진 Pt/γ-Al₂O₃와 Ru/γ-Al₂O₃ 촉매를 제조하여 DBD 반응기에서 메탄전환반응 연구를 수행하였다[8-10]. 촉매와 함께 플라즈마 상에서 메탄전환반응을 수행했을 때 촉매가 없는 조건에서보다 메탄의 전환율은 높게 나타났다. DBD 반응기 내에서 Pt/γ-Al₂O₃ 촉매의 경우 담지되는 Pt의 함량과 촉매의 양이 증가할수록 메탄전환율은 증가하였으며, 3 wt% Pt/γ-Al₂O₃ 촉매를 400 °C에서 소성했을 때 C₂H₆의 선택성이 50.3%로 매우 높았다[10].

본 논문에서는 대기압 상태에서 DBD 반응기를 사용하여 솔-겔 방법으로 제조된 Pt/TiO₂ 촉매를 넣고 메탄전환반응 특성 연구를 수행하였다. 제조된 금속산화물 촉매는 기존의 촉매 환원방법과는 다른 플라즈마 에너지를 이용한 PAR(plasma-assisted reduction: PAR) 방법을 적용하여 환원을 하였으며, 환원 후 곧바로 동일한 반응기에서 반응 실험을 진행하였다. Pt의 담지량과 소성온도 변화에 따라 메탄 전환율 및 생성물의 선택성에 대한 영향 등을 파악하였다.

2. 실험

솔-겔 방법으로 Pt/TiO₂ 촉매 제조를 위해 sec-butanol(Yakuri pure chemicals co., LTD, 99.0%), titanium (IV) isopropoxide(Ti[O(CH₂)₃CH₃]₄, Aldrich Chem. Co., 97.0%), acetone(J.T. Baker, 99.8%)과 methanol (J.T. Baker, 99.8%)을 사용하였으며, Pt 촉매의 전구체로 platinum chloride(PtCl₆·6H₂O Aldrich Chem. Co., 99.95%)를 사용하였다. 솔-겔 방법을 사용한 Pt/TiO₂ 촉매의 제조는 Fig. 1과 같은 방법으로 진행하였다. Fig. 1의 과정을 거쳐 제조된 겔은 오븐에서 120 °C 상태로 24 시간동안 건조를 시켰고, 20-42 mesh로 분쇄하여 관형 노에서 100 ml/min으로 산소를 공급하여 400 °C, 500 °C 및 600 °C로 2시간동안 소성을 하였다. 이렇게 제조된 Pt/TiO₂ 촉매와 Pt를 담지하지 않은 TiO₂는 배리어 반응기에서 메탄전환반응에 사용하였다.

메탄의 플라즈마 촉매 전환반응을 위한 DBD 반응기는 내경 8 mm 와 길이 270 mm인 석영관을 사용하였다. 석영관 내에 내부전극으로

직경이 0.45 mm인 스테인레스 줄(stainless steel wires) 2개를 설치하였다. 석영관 바깥쪽 표면에 은(silver)을 200 mm 코팅하여 외부 전극으로 사용하였다. 플라즈마 발생을 위해 AC power supply(ITM)를 사용하였으며, AC power supply는 0-10 kV의 전압과 10-40 kHz의 주파수 및 2 μs의 폭을 가지고 있다. 인가된 전력(applied power)은 oscilloscope(Agilent, 54641A)를 사용하여 한 주기 동안 인가된 전압에 주파수를 곱하는 방법으로 계산하였으며, 계산은 식 (1)과 같다[11, 12].

$$P = \left(\int_{t_1}^{t_2} V(t)I(t)dt \right) f \tag{1}$$

여기서 V(t)는 인가 시간 동안의 전압을 I(t)는 전류를 f는 주파수를 나타낸다. 반응을 진행하는 동안 실험조건 변화에 따른 인가 전력은 37-39 W였다.

플라즈마 반응을 위해 DBD 반응기로 도입된 메탄의 유량은 MFC (mass flow controller: Bronkhorst, B-5534-FA)로 조절하였다. 반응 후 생성물은 FID와 Haysep Q column을 장착한 GC(gas chromatograph: HP 5890)로 분석하였다. 반응 후 생성된 수소와 촉매의 환원과정에서 소모된 수소 분석을 위해 TCD가 장착된 GC(Younglin M600D)를 사용하였다. 생성물 확인을 위해 표준가스(CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₄, C₃H₆, C₃H₈, C₄H₁₀)를 사용하였고, 이들 표준가스의 순도는 99.5% 이상이었다. DBD 반응기를 사용한 메탄전환반응의 생성물의 확인은 앞에서 언급한 표준가스로 제한하였다.

DBD 반응에서 순수한 메탄을 반응물로 사용하였으며 메탄전환율은 다음과 같이 정의하였다.

$$CH_4 \text{ 전환율}[\%] = \frac{\text{소모된 } CH_4 \text{ 몰수}}{\text{도입된 } CH_4 \text{ 몰수}} \times 100 \tag{2}$$

생성된 C₂, C₃ 및 C₄ 탄화수소화합물의 선택성(selectivity)은 다음 식으로 정의된다.

$$C_xH_y \text{ 선택성}[\%] = x \cdot \frac{\text{생성된 } C_xH_y \text{ 몰수}}{\text{소모된 } CH_4 \text{ 몰수}} \times 100 \tag{3}$$

수소의 선택성은 다음 식으로 정의된다.

$$\text{수소의 선택성 } H_2[\%] = 0.5 \times \frac{\text{생성된 } C_xH_y \text{ 몰수}}{\text{소모된 } CH_4 \text{ 몰수}} \times 100 \tag{4}$$

탄화수소화합물의 수율(yield)은 다음 식과 같이 정의된다.

$$C_xH_y \text{ 수율}[\%] = C_xH_y \text{ 선택성} \times CH_4 \text{ 전환율} \tag{5}$$

3. 결과 및 고찰

제조된 Pt/TiO₂ 촉매의 특성파악을 위해 XRD 분석을 수행하였으며 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Pt 담지량을 3 wt%와 5 wt%로 변화시켰을 때 XRD 패턴 분석에서 anatase와 rutile 상의 특별한 변화는 일어나지 않았다. 제조된 Pt/TiO₂ 촉매에서 XRD 분석으로 Pt 결정성이 나타나지 않은 것은 촉매 상의 Pt 평균 입자 크기가 매우 작은 것을 의미하며 Pt 입자가 TiO₂ 표면에 매우 잘 분산되어 있는 것을 의미한다. 3 wt%와 5 wt% Pt/TiO₂ 촉매를 500 °C로 소성하였을 때 분석에서 anatase와 rutile 상이 일정하게 나타나는 것을 확인할

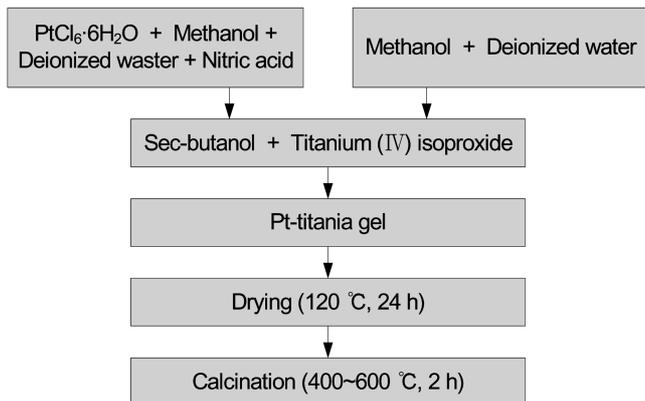


Fig. 1. Preparation procedure of sol-gel derived Pt/TiO₂ catalyst.

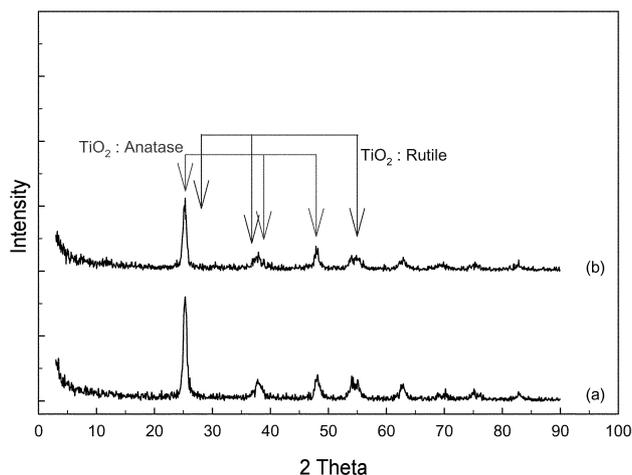


Fig. 2. XRD patterns for sol-gel derived Pt/TiO₂ catalysts: (a) 3 wt% Pt/TiO₂ (500 °C), (b) 5 wt% Ru/TiO₂ (500 °C).

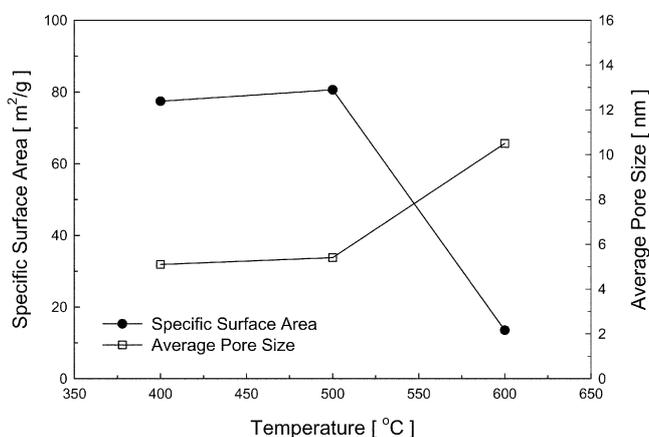


Fig. 3. Specific surface area and average pore size of the 5 wt% Pt/TiO₂ catalysts as a function of calcination temperature.

수 있다.

Fig. 3은 5 wt% Pt/TiO₂ 촉매에 대해 소성온도 변화에 따른 비표면적과 평균 기공 크기를 나타낸 것이다. 소성온도가 증가되었을 때 비표면적은 400 °C와 500 °C는 거의 차이가 없지만 500 °C에서 600 °C로 증가할 때 80.6 m²/g에서 13.5 m²/g으로 급격하게 감소하였고, 평균 기공 크기는 5.4 nm에서 10.5 nm로 증가하였다. 이것은 소성온도 증가로 인해 상 전이(phase transformation)과 결정 크기의 증가에 기인한 현상 때문이다.

촉매 제조와 환원을 위해 플라즈마를 이용하는 것은 기존의 촉매 제조와는 다른 매우 새로운 방법이다. 저온 플라즈마(non-thermal plasma)는 다량의 자유전자(free electron)를 생성하며 이렇게 생성된 전자는 높은 에너지를 가지고 있다. 플라즈마 영역에서 높은 에너지를 가진 전자는 다른 기체를 활성화 시키기 위해 사용된다. 특히 플라즈마 상태에서 수소는 전자에 의해 쉽게 활성화되며 활성화된 수소는 금속산화물 촉매를 환원하는데 이용될 수 있다. 일반적으로 금속산화물 촉매는 고온의 수소분위기에서 환원을 시키며 이때 많은 에너지가 소모된다. 최근에 금속산화물 촉매 표면에 플라즈마 에너지를 이용하여 활성화된 수소로 촉매를 환원 시키기 위한 연구가 시도되었다[3]. 본 연구에서는 플라즈마 에너지에 의해 활성화된 수소가 DBD 반응기에서 Pt/TiO₂ 촉매를 환원하는데 활용되었

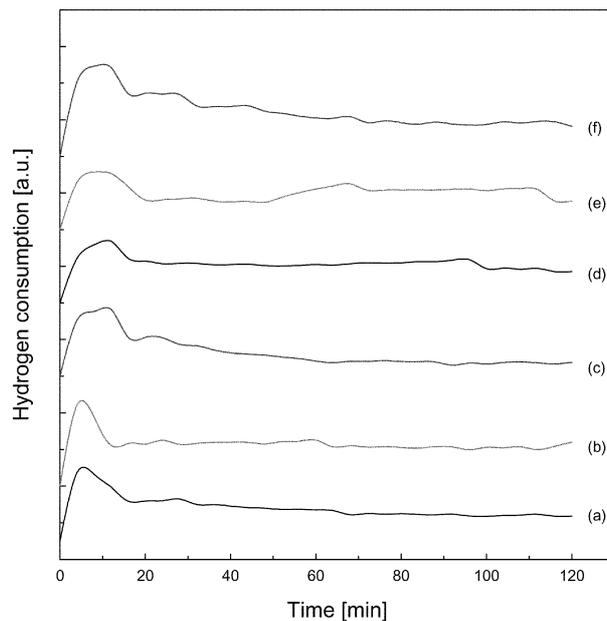


Fig. 4. Plasma-assisted reduction (PAR) profile of Pt/TiO₂ catalysts; flow rate = 10 cm³/min (20 vol.% H₂ in N₂): (a) 3 wt% Pt/TiO₂, (400 °C), (b) 3 wt% Pt/TiO₂, (500 °C), (c) 3 wt% Pt/TiO₂, (600 °C), (d) 5 wt% Pt/TiO₂, (400 °C), (e) 5 wt% Pt/TiO₂, (500 °C), (f) 5 wt% Pt/TiO₂, (600 °C).

다. 플라즈마 에너지를 사용한 금속산화물 촉매의 환원을 위해 질소와 수소를 4:1의 비로 혼합하였고, 이들 혼합 가스는 10 ml/min의 유량으로 조절하여 반응기로 흘려주었다. 플라즈마를 이용한 금속산화물 촉매의 환원과정에서 소모되는 수소의 양은 TCD가 장착된 GC로 측정하였다. 촉매 환원을 위해 인가된 전압은 3.0 kV로 고정을 시켰으며, 인가 전력은 oscilloscope를 사용하여 전압과 전류의 적분으로부터 계산하였다.

Pt/TiO₂ 촉매의 PAR 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Pt/TiO₂ 촉매의 환원은 하나의 peak으로 구성되어 있고 PAR을 진행하는 동안 환원되는 유형들이 비슷한 것을 확인할 수 있다. Pt 담지량이 3 wt%에서 5 wt%로 증가했을 때 환원시간이 약간 증가하였고, 3 wt% Pt/TiO₂ 촉매의 경우 소성온도가 600 °C였을 때 400 °C와 500 °C였을 때 보다 환원 시간이 약간 증가하였지만 거의 차이를 나타내지 않았다. PAR 결과 제조된 촉매는 Pt 담지량과 소성온도에 대해 특별한 특성을 나타내지 않았고 20분 이내에 환원이 종료되었다.

제조된 촉매의 금속 담지량과 소성온도 변화에 따른 메탄 전환율과 생성물의 선택성에 대한 실험을 수행하였으며, 실험 결과는 Table 1에 나타내었다. 선행 연구에서 Pt/g-Al₂O₃와 Ru/g-Al₂O₃ 촉매를 제조하여 동일한 반응기에서 플라즈마 반응 실험을 수행하였을 때 메탄 전환율과 생성물의 평균값 변화는 항상 5% 이내의 값을 나타냈다[10, 13]. 플라즈마를 이용한 메탄 전환반응을 위해 환원 가스를 흘려주면서 3.0 kV로 2시간동안 PAR로 처리하였고 이 후 곧바로 30 ml/min의 메탄을 흘려주면서 3.0 kV의 인가 전압을 가하여 플라즈마를 실험을 수행하였다. 촉매에 의한 반응 효과를 확인하기 위해 촉매가 없는 조건에서 플라즈마 에너지만으로 메탄 전환반응 실험을 수행하여 결과를 Table 1에 나타냈다. 촉매가 없는 조건에서 메탄 전환율은 36.7%였으며, 주요 생성물은 C₂ 탄화수소화합물이었다. 이때 C₂H₆, C₂H₄와 C₂H₂의 선택성은 각각 15.4%, 9.7% 및

Table 1. Effect of the calcination temperatures and Pt loading on methane conversion and products selectivity in DBD reactor (CH₄ flow rate: 30 cm³/min)

		CH ₄ conv. (%)	Selectivity (%)							
			C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	C ₄ H ₁₀	H ₂	
Without catalyst		36.7	15.4	9.7	12.7	3.7	1.9	2.0	47.5	
TiO ₂	Calc. Temp.	400 °C	37.7	18.0	3.2	-	9.1	1.2	6.6	9.9
		400 °C	38.1	24.8	0.6	-	11.8	0.2	9.3	10.0
3 wt% Pt/TiO ₂	Calc. Temp.	500 °C	37.6	25.1	0.6	-	11.9	0.3	12.3	9.8
		600 °C	40.0	22.7	0.8	-	10.9	0.8	8.9	10.7
		400 °C	38.8	28.0	0.1	-	8.8	0.1	7.6	11.1
5 wt% Pt/TiO ₂	Calc. Temp.	500 °C	38.2	33.2	0.4	-	6.1	-	4.8	10.7
		600 °C	40.0	23.6	0.3	-	11.0	0.3	6.8	9.8

12.7% 였으며, 수소의 선택성이 47.5%로 매우 높은 값을 나타냈다. Pt가 담지 되었을 때 촉매에 의한 메탄전환 특성을 비교하기 위해 Pt를 담지하지 않고 순수한 TiO₂를 제조하여 400 °C에서 소성을 시킨 후 반응실험을 수행하였다. 순수한 TiO₂를 DBD 반응기에 넣고 실험을 수행한 결과 촉매를 넣지 않았을 때와 메탄의 전환율은 비슷한 결과를 나타냈다. 그러나 촉매가 없는 조건에서 주요 생성물은 C₂ 탄화수소화합물인 C₂H₂, C₂H₄와 C₂H₆였으나 순수한 TiO₂를 사용하였을 경우 주요 생성물은 C₂H₄, C₂H₆, C₃H₈와 C₄H₁₀였으며 특히 C₂H₂는 생성되지 않은 것을 확인할 수 있다.

3 wt% Pt/TiO₂와 5 wt% Pt/TiO₂ 촉매를 400 °C, 500 °C와 600 °C에서 소성하여 메탄전환반응 실험을 수행했을 때 전환율은 37~40% 이내의 값을 나타냈다. 이러한 전환율은 촉매가 없을 때와 순수한 TiO₂만을 사용했을 때와 비슷한 결과이다. 그러나 촉매를 사용했을 경우 주요 생성물은 C₂H₆, C₃H₈ 및 C₄H₁₀이었으며 촉매를 사용하지 않았을 때와 큰 차이가 있는 것을 확인할 수 있다. C₂H₆ 수율은 5 wt% Pt/TiO₂ 촉매를 500 °C에서 소성했을 때 12.7%로 가장 높은 값을 나타냈다. 이 값은 촉매를 사용하지 않았을 때 보다 2.2배가 큰 값이며, 순수한 TiO₂를 촉매로 사용했을 때 보다 1.9가 큰 값이다. C₃H₈와 C₄H₁₀ 수율은 Pt/TiO₂ 촉매를 사용했을 때 촉매를 사용하지 않고 플라즈마 에너지로만 반응실험을 수행했을 때보다 급격하게 증가하였다. 이러한 현상은 촉매를 사용하지 않고 플라즈마 에너지만으로 반응했을 경우와 비교해서 Pt/TiO₂ 촉매를 사용했을 경우 메탄의 전환반응 경도가 달라졌기 때문인 것으로 판단된다.

탄화수소화합물 중 반응조건에 따라서 미확인 물질이 52~58% 였으며, 이런 물질은 대부분 C₅₊ 이상의 탄화수소화합물인 것으로 판단된다. Liu 등[14, 15]은 DBD 반응기를 사용한 메탄전환반응으로부터 생성되는 액상물질 분석에 대한 연구 결과를 발표하였다. 이들 연구 결과에 의하면 액상 생성물의 탄소수는 C₅~C₁₁ 사이에 분포하였다 [15]. 본 연구에서는 DBD 반응기 내에 공급한 메탄이 30 ml/min으로 매우 작았고, 인가 전력이 37~39 W로 낮아서 액상 생성물을 수거하기가 매우 어려웠으며 반응 생성물의 분석은 기체로 제한을 하였다.

4. 결 론

DBD 반응기에서 솔-겔 방법으로 제조한 Pt/TiO₂ 촉매를 넣고 플라즈마 에너지를 이용한 메탄전환반응 연구를 수행하였다. 제조된 촉매를 환원하기 위해 기존 방법과는 다른 PAR 방법을 도입하였으며, Pt/TiO₂ 촉매는 플라즈마 에너지로 완벽하게 환원이 되었다. 촉매가 없는 조건에서 플라즈마 에너지를 이용한 메탄전환반응의 주요

생성물은 C₂H₆, C₂H₄와 C₂H₂와 같은 C₂ 탄화수소화합물이었지만 Pt/TiO₂ 촉매를 사용할 경우 주요 생성물은 C₂H₆, C₃H₈와 C₄H₁₀였다. 메탄 전환율은 Pt 담지량에 따라 37~40% 이내의 값을 나타냈다. C₂H₆ 수율은 5 wt% Pt/TiO₂ 촉매를 500 °C에서 소성했을 때 12.7%로 가장 높은 값을 나타냈으며, 이 값은 촉매를 사용하지 않았을 때 보다 2.2배가 큰 값이다.

참고문헌

- Zou, J.-J., Zhang, Y., Liu, C.-J., Li, Y. and Eliasson, B., "Starch-Enhanced Synthesis of Oxygenates from Methane and Carbon Dioxide Using Dielectric-Barrier Discharges," *Plasma Chem. Plasma Process.*, **23**(1), 69-82(2003).
- Jiang, T., Liu, C.-J. and Fan, G.-L., "Conversion of Dimethyl Ether to Diesel Fuel Additives via Dielectric Barrier Discharge," *Chem. Lett.*, **30**(4), 322-323(2001).
- Kim, S.-S., Lee, H., Na, B.-K. and Song, H. K., "Plasma-assisted Reduction of Metal Supported Catalyst using Atmospheric Dielectric-barrier Discharge," *Catal. Today*, **89**, 193-200(2004).
- Heintze, M. and Magureauu, M., "Methane Conversion into Aromatics in a Dielectric Plasma-Catalytic Process," *J. Catal.*, **206**, 91-97(2002).
- Liu, C.-J., Yu, K., Zhang, Y.-P., Zhu, X., He, F. and Eliasson, B., "Characterization of Plasma Treated Pd/HZSM-5 Catalyst for Methane Combustion," *Appl. Catal.*, **47**(2), 37(2004).
- Li, Z.-H., Tian, S.-X., Wang, H.-T. and Tian, H.-B., "Plasma Treatment of Ni Catalyst via a Corona Discharge," *J. Mol. Catal.*, **211**, 149-153(2004).
- Niu, J., Yang, X., Zhu, A., Shi, L., Sun, Q., Xu, Y. and Shi, C., "Plasma-Assisted Selective Catalytic Reduction of NO_x by C₂H₂ over Co-HZSM-5 Catalyst," *Catal. Commun.*, **7**(5), 297-301(2006).
- Kim, S. -S., Kim, J., Lee, H., Na, B. -K. and Song, H. K., "Methane Conversion over Nanostructured Pt/γ-Al₂O₃ Catalysts in Dielectric-Barrier Discharge," *Korean J. Chem. Eng.*, **22**(4), 585-509(2005).
- Kim, S. -S., Choi, J. S., Kim, J., Lee, H. and Song, H. K., "Plasma Catalytic Reaction of Methane over Nanostructured Ru/γ-Al₂O₃ Catalysts in Dielectric-Barrier Discharge," *J. Ind. Eng. Chem.*, **11**(4), 533-539(2005).
- Kim, S. -S., Lee, H., Choi, J. -W, Na, B. -K. and Song, H. K., "Methane Conversion to Higher Hydrocarbons in a Dielectric-Barrier Discharge Reactor with Pt/γ-Al₂O₃ Catalyst," *Catal. Commun.*, **8**(9), 1438-1442(2007).

11. Yao, S. L., Quyang, F., Nakayama, A., Suzuki, E., Okumoto, M. and Mizuno, A., "Oxidative Coupling and Reforming of Methane with Carbon Dioxide Using a High-Frequency Pulsed Plasma," *Energy & Fuels*, **14**, 910-914(2000).
12. Song, H. K., Lee, H., Choi, J. -W. and Na, B. -K., "Effect of Electrical Pulse Forms on the CO₂ Reforming of Methane Using Atmospheric Dielectric Barrier Discharge," *Plasma Chem. Plasma Process.*, **24**, 57-72(2004).
13. Kim, S. -S., Lee, H. W., Choi, J. -W., Na, B. -K. and Song, H. K., "Kinetics of the Methane Decomposition in a Dielectric-Barrier Discharge," *J. Ind. Eng. Chem.*, **9**(6), 787(2003).
14. Liu, C. J., Xue, B., Eliasson, B., He, F., Li, Y. and Xu, C. H., "Methane Conversion to Higher Hydrocarbons in the Presence of Carbon Dioxide using Dielectric-barrier Discharge Plasma," *Plasma Chem. Plasma Process.*, **21**(3), 301-310(2001).
15. Liu, C. J., Eliasson, B., Xue, B., Li, Y. and Wang, Y. Q., "Zeolite-Enhanced Plasma Methane Conversion Directly to Higher Hydrocarbons Using Dielectric-Barrier Discharge," *React. Kinet. Catal. Lett.*, **74**(1), 71-77(2001).