

ORIGINAL ARTICLE

Pt/SiO₂ 촉매상에서 H₂에 의한 저온 N₂O 제거반응

김문현* · 김대환

대구대학교 환경공학과

Low-temperature Reduction of N₂O by H₂ over Pt/SiO₂ Catalysts

Moon Hyeon Kim*, Dae Hwan Kim

Department of Environmental Engineering, Daegu University, Gyeongsan 712-714, Korea

Abstract

The present work has been devoted to the catalytic reduction of N₂O by H₂ with Pt/SiO₂ catalysts at very low temperatures, such as 110°C, and their nanoparticle sizes have been determined by using H₂-N₂O titration, X-ray diffraction(XRD) and high-resolution transmission electron microscopy(HRTEM) measurements. A sample of 1.72% Pt/SiO₂, which had been prepared by an ion exchange method, consisted of almost atomic levels of Pt nanoparticles with 1.16 nm that are very consistent with the HRTEM measurements, while a Pt/SiO₂ catalyst possessing the same Pt amount via an incipient wetness technique did 13.5 nm particles as determined by the XRD measurements. These two catalysts showed a noticeable difference in the on-stream deN₂O activity maintenance profiles at 110°C. This discrepancy was associated with the nanoparticle sizes, *i.e.*, the Pt/SiO₂ catalyst with the smaller particle size was much more active for the N₂O reduction. When repeated measurements of the N₂O reduction with the 1.16 nm Pt catalyst at 110°C were allowed, the catalyst deactivation occurred, depending somewhat on regeneration excursions.

Key words : Nitrous oxide(N₂O), N₂O reduction, Hydrogen(H₂), Low temperature, Pt nanoparticles

1. 서 론

아산화질소(nitrous oxide, N₂O)는 대표적인 온실 가스(greenhouse gas) 중의 하나로 지구온난화에 기여하는 정도는 전체의 약 6%이지만(Perez-Ramirez 등, 2003), 대기 내에서 매우 안정하기 때문에 150년 동안 체류할 수 있으며 지구온난화지수(global warming potential, GWP)는 CO₂의 310배에 이른다(IPCC, 2001). 이와 같은 N₂O의 GWP 때문에 인위적인 배출 원으로부터 N₂O 1톤을 저감하면, 이는 CO₂ 310톤을 감축한 것에 상당한다(Kim, 2011).

인위적인 N₂O 발생원들 중에서 배출량 규모가 큰 대표적인 예는 아디픽산 및 질산 제조 플랜트이고, 이 밖에도 화석연료 연소시설, 하·폐수처리시설 등이 있다(Kim, 2011, 2012; Kim과 Ham, 2010; Perez-Ramirez 등, 2003). 아디픽산 제조공정에서 배출되는 N₂O는 7 - 50%로 매우 높은 편이며, 질산 제조 플랜트의 경우에는 공정위치에 따라 N₂O의 배출농도가 달라지는데 흡수탑 후단 배기가스 내에 함유된 N₂O는 300 - 3,500 ppm로 알려져 있다(Kim, 2011, 2012). 이와 같이 상대적으로 대규모 플랜트에서 고농도로 존재하는 N₂O를 효과적으로 제거할 수 있다면, 매우

Received 15 September, 2012; Revised 29 October, 2012;

Accepted 19 December, 2012

*Corresponding author : Moon Hyeon Kim, Department of Environmental Engineering, Daegu University, Gyeongsan 712-714, Korea
Phone: +82-53-850-6693
E-mail: moonkim@daegu.ac.kr

© The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.
© This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

높은 온실가스 저감효과를 기대할 수 있으므로 지금까지 다양한 N₂O 배출제어기술들이 개발되어왔다. 아디픽산이나 질산 제조 플랜트으로부터 배출되는 N₂O를 제거하기 위하여, 현재 상용공정으로 적용되고 있는 촉매기술별 특징, 촉매로서의 요건, 주요 제한 사항 등에 관한 내용들은 본 연구에 앞서 상세하게 조사·분석되었다(Kim, 2011, 2012).

N₂O 배출제어기술은 상대적으로 고온영역(800 - 950°C)에서 촉매를 이용하여 N₂O를 직접 분해시키는 촉매분해기술(catalytic decomposition)과 중온영역(350 - 600°C)에서 적합한 환원제를 투입하여 N₂O를 환원시키는 촉매환원기술(catalytic reduction)로 구분할 수 있다. 전자의 촉매기술은 90% 이상의 N₂O 제거율을 얻을 수 있으나, 800°C 이상의 고온이므로 매우 높은 열안정성(thermal stability)을 요구한다(Kim, 2011, 2012; Ovchinnikova 등, 2009; Pringruber 등, 2004). 촉매환원기술은 촉매분해기술에 비해 상대적으로 낮은 온도($\geq 350^\circ\text{C}$)에서 NH₃, 천연가스(CH₄), LPG, 탄화수소류 등과 같은 환원제를 사용하여 산업적으로 요구되는 N₂O 제거 수준을 달성할 수 있는데, 이때 사용되는 환원제는 촉매표면으로부터 O 원자의 제거를 보다 용이하게 하므로 목표로 하는 N₂O 제거율을 달성할 수 있는 반응온도를 감소시키는 역할을 한다(Dabbagh 등, 2007; Guzman-Vargas 등, 2003; Yamada 등, 1998). 이러한 이유 때문에 질산, 아디픽산 제조 플랜트 등으로부터 발생하는 N₂O를 Fe-제올라이트(대표적으로 Fe-MFI)나 금속산화물 촉매상에서 환원법으로 제거하는 촉매기술이 상용공정에서 널리 이용되고 있다(Kim, 2011, 2012).

N₂O 제거반응에서 상기의 환원제를 사용할 경우에 가장 큰 문제로 대두되는 것은 산업적으로 실제 플랜트에 적용했을 때 원하는 수준의 N₂O 제거효율을 달성하려면 적어도 350°C 이상의 반응온도를 요구하기 때문에(Kim, 2011, 2012), N₂O를 함유하는 대량의 배기가스를 원하는 온도까지 재가열해야 하고 이로 인한 막대한 운전비용(operating cost)이 발생한다는 점이다. 본 연구에서는 이러한 문제점을 극복할 수 있는 하나의 방안으로 추가적인 재가열공정 없이 110°C 부근의 상대적으로 낮은 반응온도에서 H₂를 환원제로 하여 N₂O를 고효율로 환원시킬 수

있는 귀금속계 Pt 촉매와 이를 이용한 N₂O 환원반응을 수행하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 촉매제조

본 연구에서는 H₂를 환원제로 사용하여 매우 낮은 저온영역에서 고효율로 N₂O를 제거할 수 있는 저온 촉매환원기술을 연구하기 위하여 SiO₂(Zeolyst, S.A. = 365 m²/g)에 지지된 Pt 촉매를 이온교환법(ion exchange, IE)으로 제조하였다(Kim 등, 2001, 2002; Yang과 Kim, 2006). 원하는 Pt 함량을 갖는 Pt/SiO₂ 촉매를 제조하기에 앞서 지지체인 SiO₂는 mass flow controller(MFC, Brooks 5850E, Emersion)에 의해 조절되는 200 cm³/min의 air(Praxair, 99.999%)로 570°C에서 4시간 동안 소성되었다. 300 mL의 3차 증류수를 비이커에 넣고 교반하면서 NH₄OH(Aldrich, 99.999%)로 제조된 용액을 가하여 pH = 9.8로 조정 한 후, 소성된 SiO₂를 용액 속에 넣은 다음 Pt의 전구체인 Pt(NH₃)₄Cl₂ · 2.5H₂O(Aldrich, 99.995%) 용액을 서서히 가하였다. 지속적인 교반과 함께 pH = 9.8를 유지시키기 위하여 2시간마다 주기적으로 NH₄OH 용액을 넣어주면서 10시간 동안 이온교환한 후 여과하여 Pt/SiO₂ 촉매를 얻었다. 회수된 촉매는 120°C의 오븐에서 12시간 동안 충분히 건조시킨 후 데시케이터에 보관하였다. 이온교환법으로 제조된 Pt/SiO₂ 촉매에 대한 ICP 분석에 의하면 Pt 함량은 1.72%였다. 촉매제조법에 따른 차이점과 Pt 입자크기에 따른 영향을 알아보기 위하여, 이온교환법으로 얻어진 촉매와 동일한 Pt 함량을 갖는 Pt/SiO₂ 촉매를 함침법(incipient wetness, IW)으로 제조하였다.

2.2. H₂-N₂O titration에 의한 H₂ 흡착량 측정

이온교환법에 따라 얻어진 1.72% Pt/SiO₂ 촉매 표면에 존재하는 Pt의 수밀도(number density)와 이를 바탕으로 한 Pt의 입자크기를 결정하기 위하여, 본 연구에서는 2001년 Kim 등(2001)에 의해 최초로 보고된 H₂-N₂O titration 기법을 적용하였다. 이를 위하여 적정량(≈ 0.65 g)의 상기 촉매를 chemisorption cell에 충전한 다음 MFC로 제어되는 200 cm³/min의 N₂(Praxair, 99.999%) flow 내에서 400°C까지 5°C/min

의 속도로 승온한 후에 1시간 동안 정지하고 동일한 유량의 H₂(Praxair, 99.999%) flow 내에서 1시간 동안 환원시켰다. 이 H₂ flow 조건에서 375°C로 내린 후 N₂ flow로 변경하여 30분 동안 purge하고 이 N₂ flow 내에서 90°C까지 내린 다음, 10%의 N₂O(Scott Specialty Gases, 99.999%)를 함유하는 총 유량 200 cm³/min에 30분간 노출시켜 환원된 Pt 표면에 O 원자의 흡착을 허락하였다. 90°C에서 N₂O 해리흡착 후, N₂ flow로 30분 동안 purge한 다음 25°C로 냉각시켜 H₂ titration을 수행하여 상기 촉매에 대한 등온흡착곡선을 얻었다. 이 흡착곡선에서 선형성을 나타내는 압력영역에서 P = 0로 외삽하여 상기 촉매의 H₂ 흡착량을 결정하였다(Benson과 Boudart, 1965; Wilson과 Hall, 1970).

2.3. XRD 측정 · 분석

이온교환법과 함침법으로 각각 제조된 1.72% Pt/SiO₂ 촉매들에 대한 XRD(X-ray diffraction) 패턴은 X-ray diffractometer(Rigaku, Model D/MAX2500PC)을 이용하여 측정되었다. 이때 사용한 X-ray radiation source로는 Cu K α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$)를 사용하였고, X-ray tube에 가해진 전압과 전류는 각각 40 kV와 20 mA였다.

일정량의 각각의 촉매를 Pyrex 반응기에 넣은 후, 상술한 H₂-N₂O titration을 위한 전처리 과정과 유사하게 전처리되었는데, 이때 차이점은 90°C에서의 N₂O 해리흡착 단계를 제외하고 실온까지 냉각시켜 air로 passivation시킨 것이다(Kim 등, 2002). 이렇게 전처리된 각 촉매를 XRD 측정용 quartz holder에 넣고 0.2°/min의 scanning rate와 0.01°의 sampling step size로 2 θ = 10 ~ 80° 영역에서 XRD 패턴을 수집하였다. 각 촉매에 대한 XRD 패턴에서 Pt (111) 결정면에 해당하는 2 θ = 39.75°에서의 XRD 피크를 가지고 Scherrer-Warren 방정식을 이용하여 Pt의 입자크기를 결정하였다(Kim 등, 2002).

2.4. H₂에 의한 N₂O 저온환원반응

본 연구에서는 H₂에 의한 N₂O 환원반응에 대한 1.72% Pt/SiO₂ 촉매들의 저온활성을 조사하기 위하여, 반응물 공급 및 유량제어, 촉매반응, 반응물과 생성물 분석 등을 동시에 수행할 수 있는 연속 흐름식 고정층 반응시스템(continuous flow-type fixed-bed reaction

system)을 사용하였다(Yang과 Kim, 2006). 1/4 " × 3/8 " 의 U자형 Pyrex 반응기에 약 0.2 g의 촉매를 넣고, 상술한 H₂-N₂O titration에서 사용된 전처리 방법과 유사하게 400°C에서 1시간 동안 환원한 후 375°C에서 30분 동안 purge를 거쳐 원하는 반응온도(110°C)에서 N₂O 환원반응을 수행하였다. 특별한 언급이 없는 한, 본 연구에서 반응물로 사용된 N₂O와 H₂의 농도는 총 유량 850 cm³/min의 N₂ flow 내에서 각각 690 ppm이 되도록 각각의 MFC에 의해 정밀하게 제어되었다. 상기의 촉매량과 유량에 기초할 때, 반응물이 촉매층을 통과하는 공간속도(gas hourly space velocity, GHSV)는 74,000 h⁻¹에 해당한다. 본 연구에서 사용된 N₂, N₂O 및 H₂는 moisture trap과 Oxytrap(Alltech, Assoc.)를 통과시킨 후에 사용되었고, H₂에 의한 N₂O 환원반응에서는 H₂O가 생성되기 때문에 이의 응축을 방지하기 위하여 모든 라인을 120°C로 가열하였다. 반응 전 · 후의 N₂O 및 H₂ 농도 변화는 Porapak Q 칼럼(Alltech Assoc.)과 열전도도검출기(thermal conductivity detector, TCD가 부착된 Shimadzu Model 2014 가스 크로마토그래피(gas chromatography, GC)를 이용하여 분석되었고, 이때 GC용 carrier gas는 N₂를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Pt/SiO₂ 촉매의 나노입자크기 결정

Pt와 같은 귀금속계 촉매상에서 H₂에 의한 N₂O 환원반응은 촉매의 활성성분(active component)을 이루고 있는 귀금속의 입자크기에 따라 결정적으로 영향을 받는다. 따라서, 본 연구에서 다루고자 하는 가장 중요한 과제 중의 하나는 제조된 1.72% Pt/SiO₂ 촉매들에 존재하는 Pt의 입자크기를 결정하는 것이다. 이를 위하여, 이온교환법으로 얻어진 Pt 촉매를 상술한 바의 전처리 과정에 따라 90°C의 반응온도에서 N₂O 분해반응을 통해 Pt 표면에 O 원자를 해리흡착시킨 다음(위에서 상세하게 기술된 H₂-N₂O titration을 위한 촉매 전처리 방법 참조), 25°C에서 H₂로 titration하는 기법을 적용하였고(Kim 등, 2001, 2002), 이렇게 얻어진 대표적인 흡착곡선의 한 예를 Fig. 1에 나타내었다.

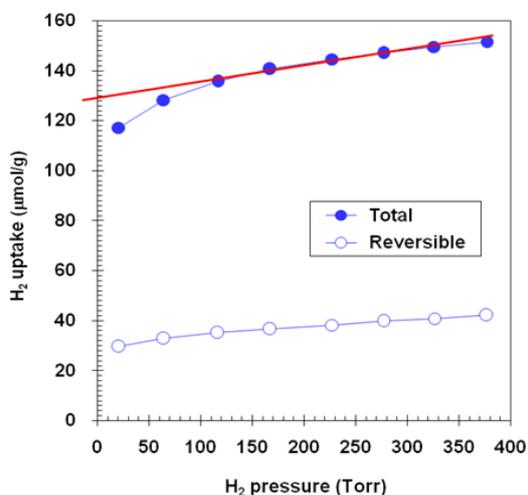
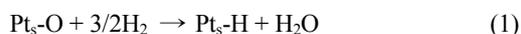


Fig. 1. H₂-N₂O titration isotherms at 25°C on 1.72% Pt/SiO₂ prepared by IE technique.

H₂-N₂O titration 기법(Kim 등, 2001)은 기존에 널리 사용되어온 H₂ 흡착법과 마찬가지로 Pt 입자크기에 관계없이 표면에 존재하는 Pt 입자(Pt_s) 하나에 아래의 주어진 titration 반응 양론비에 대응하는 H₂의 소모량으로부터 Pt_s의 수밀도를 알아낼 수 있다.



상기 반응에 의해 소모된 H₂의 총량은 total uptake 흡착곡선에서 100 Torr 이상의 압력에서 얻어지는 직선을 0 Torr까지 외삽하면 얻을 수 있는데, Fig. 1에 주어진 1.72% Pt/SiO₂ 촉매의 경우에는 약 129.3 μmol/g

으로 나타났다. 이렇게 얻어진 H₂의 총 소모량으로부터 Pt 분산도(D)를 계산할 수 있고, 식 (2)에 따라 Pt의 입자크기(d_p)를 nm 단위로 계산하였다(Kim, 2001, 2002; Vannice 등, 1985).

$$d_p \text{ (nm)} = 1.13/D \quad (2)$$

여기서, D 는 H_{titr.}-N₂O/Pt을 의미한다. 지금까지 기술되어진 Pt 입자크기에 대한 결과는 Table 1에 제시하였다. 담지체로 사용된 SiO₂의 H₂ uptake가 0.2 μmol/g인 것으로 보아 H₂는 SiO₂ 표면에는 흡착하지 않는 것을 알 수 있고(Kim 등, 2001; Yang과 Kim, 2006), H₂-N₂O titration에 의해 결정된 1.72% Pt/SiO₂(이온교환법에 의해 제조)의 Pt 입자크기는 1.16 nm 정도였다. 이 촉매의 Pt 분산도는 97.5%로 나타났다는데, 이는 SiO₂ 표면에 담지된 Pt가 거의 원자 수준으로 존재함을 의미한다.

상술한 H₂-N₂O titration 기법으로 결정된 1.72% Pt/SiO₂에 대한 입자크기와 비교하기 위하여 동일한 촉매를 400°C에서 환원한 후 HRTEM(high resolution transmission electron microscopy)을 측정하였다. Fig. 2에서 보듯이, SiO₂ 표면에 존재하는 Pt 입자들의 크기별 분포를 알아본 결과, 0.7 - 0.9 nm 크기의 Pt 입자들이 약 7.5%를 차지하고 있고, 이보다 큰 1.1 - 1.3 nm 입자들이 90% 이상을 점유하는 것으로 나타났다. 이온교환법으로 제조된 1.72% Pt/SiO₂ 촉매에 대한 HRTEM 측정 이미지로부터 460개의 Pt 입자들을 선택하고 이에 대한 입경분포를 바탕으로, 촉매 내에

Table 1. Dispersion and crystallite size in Pt/SiO₂ catalysts

Catalyst	Gas uptake (μmol/g) ^a	Dispersion, D		Crystallite size, d_p (nm)		
		(H _{titr.} -N ₂ O)/Pt	H ₂ -N ₂ O titr. ^b	HRTEM	XRD	
SiO ₂	0.2	-	-	-	-	
1.72% Pt/SiO ₂	129.3	0.975	1.16	1.2 ^c	nd	
1.72% Pt/SiO ₂ ^d	-	0.084 ^e	-	-	13.5	

Note. "-" = not applicable or no data; nd = not detectable.

^a Measured by a H₂-N₂O titration technique.

^b Calculated using $d_p \text{ (nm)} = 1.13/D$.

^c An average value for 460 nanoparticles.

^d Prepared by using an incipient wetness technique.

^e Based on the average Pt particle size determined by the XRD measurement.

존재하는 Pt의 평균입자크기(mean particle size)를 계산한 결과 1.2 nm로 나타났다(Table 1). 따라서, 이러한 결과는 H₂-N₂O titration 기법에 의해 도출된 Pt의 입자크기(1.16 nm)와도 잘 일치하였다.

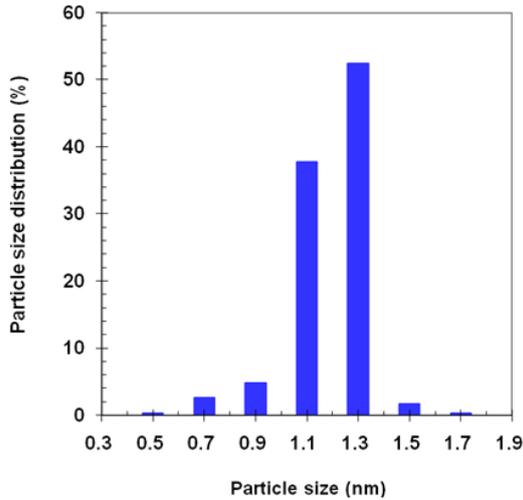


Fig. 2. Particle size distribution in a sample of 1.72% Pt/SiO₂ prepared by IE technique.

3.2. N₂O 직접분해반응에 대한 Pt/SiO₂ 촉매의 활성

본 연구에서 저온 고효율 촉매반응을 위한 환원제로 선택된 H₂를 공급하지 않을 때의 귀금속 계열 촉매의 반응활성을 조사하였다. 본 연구에서 이온교환법과 함침법으로 제조된 1.72% Pt/SiO₂ 촉매들 중에서 이온교환법으로 제조된 촉매를 대상으로 하였는데, 그 이유는 전자의 촉매가 약 98%의 고분산도를 유지하고 있으므로 SiO₂ 표면에 노출된 절대적인 Pt 수밀도가 훨씬 높아서 반응개시 후 시간에 따른 반응활성 변화를 보다 효과적으로 관찰할 수 있기 때문이다.

Fig. 3에서는 400°C에서 1시간 동안 환원된 1.72% Pt/SiO₂ 촉매층으로 280 또는 690 ppm의 N₂O가 연속적으로 도입되었을 때 110°C의 반응온도에서 반응 시간에 따른 N₂O 제거율을 보여주고 있다. 280 ppm의 N₂O 농도가 연속적으로 공급되었을 때, 반응개시 후 10분까지는 100%의 N₂O 제거율을 보이지만 그 이후에는 급격히 감소하여 80분 정도부터는 촉매

로서의 활성을 상실하였다. 보다 높은 N₂O 농도(690 ppm)가 공급되었을 경우, 반응활성을 유지하는 시간은 훨씬 더 짧아짐을 알 수 있었다(Fig. 3).

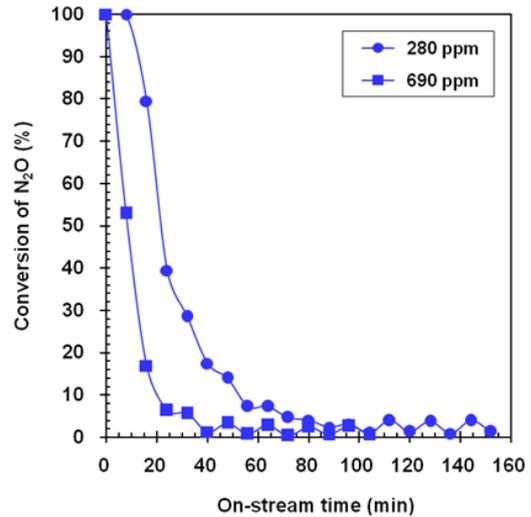
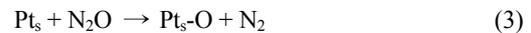


Fig. 3. Direct N₂O decomposition at 110°C with 1.72% Pt/SiO₂ prepared by IE technique. Reaction conditions: [N₂O] = 280 and 690 ppm and GHSV = 74,000 h⁻¹.

그 어떤 환원제도 공급되지 않는 조건에서 N₂O 직접분해반응이 일어날 때, 공급되는 N₂O 농도에 따른 촉매활성 유지 시간의 의존성과 동일한 N₂O 공급농도에서 시간에 따른 촉매활성 상실은 Pt_s에서 일어나는 N₂O 직접분해반응 메카니즘에 의한 현상으로 쉽게 이해할 수 있다. 즉, 1.72% Pt/SiO₂ 촉매상에 존재하는 Pt_s에서 N₂O는 아래의 반응식 (3)에 따라 직접분해된다(Kim 등, 2001).



상기 반응에 따라 공급되는 N₂O는 Pt_s에 해리흡착되어 Pt_s-O를 생성하는데, 이렇게 흡착된 O 원자의 탈착을 통한 Pt_s의 재생을 위해서는 400 - 600°C 이상의 매우 높은 온도를 요구한다(Burch 등, 2004). 따라서, Fig. 3에서 수행된 반응은 110°C에서 이루어졌으므로 Pt_s-O로부터 O 원자가 탈착될 수 없다. 이러한 N₂O 직접분해 메카니즘은 690 ppm N₂O가 공급되었을 때보

다는 280 ppm N_2O 가 도입되었을 때 더 긴 시간 동안 Pt_s 에서 N_2O 해리흡착이 일어나는 현상을 충분히 설명할 수 있을 뿐만 아니라, 촉매 내에 존재하는 Pt_s 가 모두 Pt_s-O 로 산화됨으로써 더 이상의 해리흡착 반응이 일어나지 않기 때문에 공급된 N_2O 농도에 관계없이 일정시간 후에 급격히 감소하여 N_2O 제거활성을 완전히 상실하는 현상도 잘 설명할 수 있다.

상술한 바와 같은 N_2O 직접분해반응과 관련한 표면반응 메카니즘으로부터 매우 저온에서 매우 높은 활성으로 N_2O 를 제거할 수 있는 방법을 고안해 낼 수 있다. 가장 우선적으로 생각해 볼 수 있는 방법은 Pt_s 에 강하게 흡착된 O 원자들을 gas-phase O_2 로 연속적으로 탈착시키는 것인데, 위에서 언급되었듯이 이는 매우 높은 반응온도를 요구하기 때문에 본 연구의 목적상 고려대상이 아니다. 두 번째으로는 Pt_s-O 에 있는 O 원자를 적합한 환원제와의 반응을 통해 연속적으로 제거해 줌으로써 N_2O 해리흡착반응을 지속시키는 방법이다. 본 연구에서는 후자의 방법을 H_2-N_2O titration 기작의 원리와 결합시킴으로써 매우 낮은 반응온도영역(90 - 150°C)에서 N_2O 를 고효율로 제거하는 연구를 수행하였다.

3.3. Pt/SiO_2 촉매상에서 H_2 에 의한 N_2O 환원반응

3.3.1. Pt/SiO_2 촉매의 de N_2O 활성

상술한 저온고활성 N_2O 제거 촉매반응을 구현하기 위하여, 본 연구에서 반응온도는 110°C를 선택하였고, H_2-N_2O titration에서 titrater였던 H_2 를 환원제로 사용하였다. Fig. 4는 이온교환법으로 제조한 1.72% Pt/SiO_2 촉매를 400°C에서 1시간 동안 환원한 후 H_2 에 의한 N_2O 환원반응을 반응시간의 함수로 수행하였을 때의 N_2O 제거활성과 H_2 산화율을 나타내고 있다. 74,000 h^{-1} 의 높은 공간속도임에도 불구하고 110°C에서 반응시작과 함께 100%의 N_2O 전환율을 보였고, 3시간 이후부터는 매우 느린 활성감소현상을 수반하지만 40시간 동안의 N_2O 제거반응에서 97%의 촉매 활성을 유지하였다. 환원제로 사용된 H_2 의 전환율에 있어서 시간에 따른 변화 또한 N_2O 제거율의 그것과 매우 유사하였다.

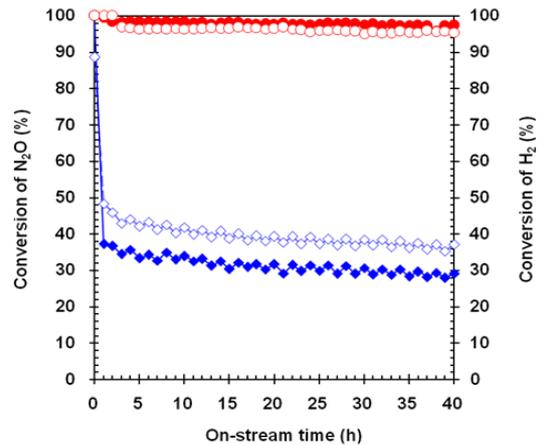


Fig. 4. On-stream conversions of (●, ◆) N_2O and (○, ◇) H_2 in the reduction of N_2O at 110°C by H_2 over 1.72% Pt/SiO_2 catalysts prepared by: (●, ○) IE and (◆, ◇) IW techniques. Reaction conditions: $[N_2O] = [H_2] = 690$ ppm and $GHSV = 74,000$ h^{-1} .

3.3.2. Pt 입자크기에 따른 de N_2O 활성

Fig. 4에는 또한 함침법으로 제조된 1.72% Pt/SiO_2 촉매의 de N_2O 활성과 H_2 산화율을 보여주고 있는데, 여기서 주목할 점은 함침법으로 얻어진 상기 촉매의 Pt 함량은 이온교환법으로 제조된 촉매와 동일하였지만 N_2O 제거활성과 H_2 산화율은 완전히 다르게 나타난 것이다. 즉, 함침법으로 제조된 1.72% Pt/SiO_2 촉매상에서 관찰되는 N_2O 제거반응에 대한 시간에 따른 촉매활성변화의 특징은 반응개시와 동시에 100%의 N_2O 제거율을 보이지만 매우 급속하게 활성이 감소되어 1시간이 경과하면 38% 정도의 반응활성을 나타내고, 그 이후에는 점진적인 활성감소가 일어나 40시간에서는 약 30%의 N_2O 제거율을 보였다. H_2 전환율의 경우에도 반응시간에 따른 경향성은 de N_2O 활성변화와 매우 유사하게 관찰되었다. 이온교환법으로 제조된 1.72% Pt/SiO_2 촉매와 비교할 경우, N_2O 제거율과 H_2 전환율 모두 약 65% 이상의 활성차이를 보인 것으로 나타났다.

1.72%로 동일한 Pt 함량을 가지고 있음에도 불구하고 이온교환법과 함침법으로 제조된 촉매들간에 상기와 같은 반응활성의 차이를 유발하는 원인을 파악하기 위하여, 본 연구에서는 이들 촉매에 대한 XRD 측정을 수행하였고, 그 결과는 Fig. 5에서 보여주고 있

다. 이온교환법으로 얻어진 1.72% Pt/SiO₂ 촉매에 대한 XRD 스펙트럼에서 금속상태의 Pt를 특징짓는 어떠한 피크도 존재하지 않고, SiO₂에 대한 배경 스펙트럼만 나타나고 있다(Fig. 5(a)). 1.72% Pt가 SiO₂ 표면에 분산되어 있음에도 불구하고, 이와 같이 Pt에 대한 특성피크가 나타나지 않는 것은 Pt가 XRD로는 검출되지 않을 정도로 매우 작은 입자크기로 존재함을 의미하고(Kim, 2001), 이러한 사실은 앞서 H₂-N₂O titration 기법으로부터 결정된 Pt 입자크기와 매우 잘 일치하는 결과이다.

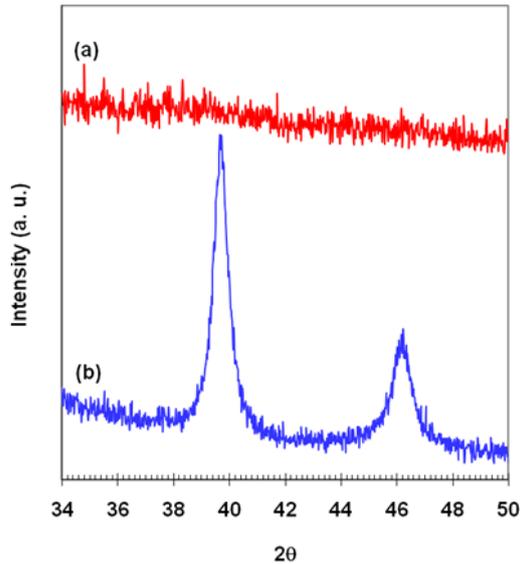


Fig. 5. XRD spectra for 1.72% Pt/SiO₂ catalysts prepared by: (a) IE and (b) IW techniques.

함침법이 적용된 1.72% Pt/SiO₂ 촉매에 대한 XRD 스펙트럼(Fig. 5(b))에서는 Pt (111)과 (200)에 각각 해당하는 특성피크가 39.75°와 46.23°에 존재하였을 뿐만 아니라 그 피크 intensity도 비교적 강하게 관찰되었다. 이와 같이 Pt의 특성피크가 뚜렷하게 나타나고, 그 intensity가 강하다는 것은 SiO₂ 표면에 분산된 Pt의 입자크기가 매우 크다는 것을 뜻한다. Fig. 5(b)에 주어진 함침법으로 제조된 1.72% Pt/SiO₂ 촉매에 대한 XRD 스펙트럼에서 Pt (111) 피크를 가지고 Pt의 평균입자크기를 결정한 결과 13.5 nm였고, Table 1에 함께 수록되어 있다. 이온교환법으로 얻어진 1.72%

Pt/SiO₂ 촉매의 평균입자크기와 비교하면 매우 큰 입자들로 이루어져 있음을 알 수 있다(Kim, 2001, 2002). 즉, 동일한 Pt 함량이라 할지라도 이온교환법으로 제조하였을 때에는 SiO₂ 표면에 매우 작은 1.2 nm Pt 입자들이 고르게 분포되어 있는 반면에, 함침법으로 제조한 경우에는 이보다 훨씬 큰 13.5 nm의 Pt 입자들로 이루어져 있다. 따라서, Fig. 5에서 관찰된 deN₂O 활성의 차이는 촉매제조법에 따른 차이라기보다는 입자크기의 차이로부터 기인하는 것으로 판단된다(Burch 등, 2004).

3.3.3. Pt/SiO₂ 촉매의 안정성

연속운전형 촉매공정에서 가장 중요한 것은 촉매 수명이고 이는 전체 촉매공정의 투지비용을 결정하는 핵심적인 요소이므로 주어진 반응조건에서 촉매가 갖는 안정성을 시험할 필요성이 있다. 본 연구에서는 이를 위하여 이온교환법으로 제조된 1.72% Pt/SiO₂ 촉매상에서 H₂에 의한 N₂O 제거반응을 반복적으로 수행하였을 때 N₂O 제거활성의 변화 여부를 조사하였다(Fig. 6).

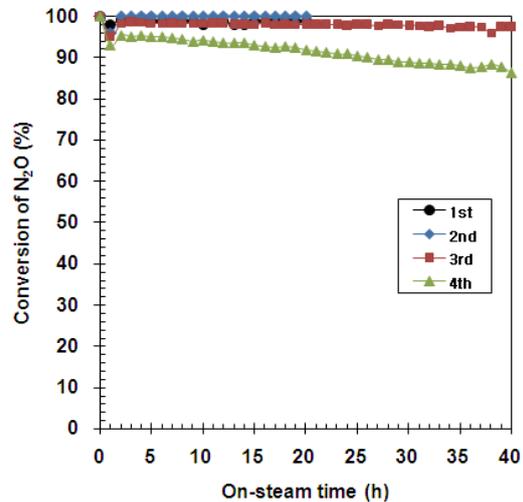


Fig. 6. Stability of a sample of 1.72% Pt/SiO₂ in the reduction of N₂O at 110°C by H₂. Reaction conditions: [N₂O] = [H₂] = 690 ppm and GHSV = 74,000 h⁻¹.

Fig. 6에 주어져 있듯이, 110°C와 H₂/N₂O = 1의 반응조건에서 N₂O 환원반응을 20시간 동안 수행한 결과 비활성화 현상은 발생하지 않았고, 초기의 N₂O

제거활성인 99%를 그대로 20시간 동안 유지하였다. 이 촉매를 400°C에서 다시 환원시킨 후에 동일한 반응온도에서 20시간 동안 N₂O 제거율을 측정하고, 첫 번째의 경우와 마찬가지로 100%의 초기 deN₂O 활성은 20시간 동안 그대로 유지되었다. 동일한 방법으로 세 번째 반복 실험을 40시간 동안 수행하였을 때, 촉매의 활성감소는 나타나지 않았으며 약 97%의 N₂O 제거활성이 관찰되었다. 네 번째의 N₂O-H₂ 환원반응을 110°C에서 40시간 동안 수행할 경우, 상술한 바와는 달리 반응초기부터 점진적으로 N₂O 제거활성의 감소를 보여주었고, 40시간 정도에서는 약 86%의 촉매활성을 유지하였다. 특히 이러한 반응활성도 정상상태에 이르는 것이 아니라 계속 감소하는 경향성을 나타냈다.

상기의 현상이 발생하는 이유들을 몇 가지로 추정해 볼 수 있는데, 우선은 비록 주어진 반응온도에서 H₂에 의한 N₂O 환원반응과 400°C에서의 촉매 재환원 과정을 반복적으로 수행하였다고 할지라도 Pt 입자크기에 있어서 커다란 변화를 수반하지 않았다면, 상기에서 얻어진 결과들을 선형적으로 해석하여 1-3회까지의 총 반응시간(약 80시간) 이후부터는 촉매활성이 서서히 감소하는 촉매 비활성화 현상이 일어나는 것으로 생각해 볼 수 있다. 다른 한편으로는 반복적인 재환원 과정을 거치면서 Pt의 입자크기 증가가 유발된 것으로 생각할 있다. 즉, 비록 1 - 3회까지의 재환원에서는 눈에 띄는 Pt 입자크기의 증가가 일어나지 않았지만, 그 이후부터 이러한 현상이 수반된 것으로 유추해 볼 수 있다.

4. 결론

H₂-N₂O titration 기법으로 결정된 이온교환법으로 제조된 1.72% Pt/SiO₂ 촉매에 존재하는 Pt의 입자크기는 1.16 nm 정도이고, 이는 HRTEM으로부터 얻어진 결과와 잘 일치한다. 상기 촉매상에서 H₂에 의한 N₂O 환원반응을 110°C에서 수행하였을 때, 기존 문헌들에 보고된 반응온도에 비하여 매우 낮음에도 불구하고 매우 높은 공간속도에서 매우 높은 N₂O 제거 효율을 보여준다. 동일한 Pt 함량을 갖는 Pt/SiO₂ 촉매를 함침법으로 제조하여 상기 환원반응을 수행한 결

과, 상대적으로 낮은 촉매활성이 관찰되는데 이는 촉매제법에 따른 영향이 아닌 Pt 입자크기의 차이로 야기된다. 따라서, 담지체에 지지된 Pt의 입자크기가 작을수록 보다 높은 N₂O 제거활성을 얻을 수 있다. 이온교환법으로 제조된 1.72% Pt/SiO₂ 촉매상에서 상기의 환원반응을 반복할 경우, 촉매활성감소가 일어나는 하나 110°C와 같은 매우 낮은 반응온도에서도 N₂O를 효과적으로 제거할 수 있는 충분한 가능성을 확인할 수 있었다. 본 연구의 결과들을 바탕으로 보다 진전된 저온 고효율성 deN₂O 촉매를 개발하기 위하여 산업공정의 배기가스 조성과 유사한 모사조건에서의 활성평가, Pt 함량을 감소시키거나 저가금속으로 일부를 대체하는 등의 후속연구들이 요구된다.

감사의 글

본 연구는 2012년 한국연구재단 일반연구자지원사업 기본연구지원사업에서 지원된 재원(Grant #: 2012-0001479)의 일부로 수행되었습니다.

참고 문헌

- Benson, J. E., Boudart, M., 1965, Hydrogen-oxygen titration method for the measurement of supported platinum surface area, *J. Catal.*, 4, 704-710.
- Burch, R., Daniells, S. T., Breen, J. P., Hu, P., 2004, A combined transient and computational study of the dissociation of N₂O on platinum catalysts, *J. Catal.* 224, 252-260.
- Dabbagh, M. N., Salinas Martinez de Lecea, C., Perez-Ramirez, J., 2007, Catalytic reduction of N₂O over steam-activated FeZSM-5 zeolite: Comparison of CH₄, CO and their mixtures as reductants with or without excess O₂, *Appl. Catal. B*, 70, 335-341.
- Guzman-Vargas, A., Delahay, G., Coq, B., 2003, Catalytic decomposition of N₂O and catalytic reduction of N₂O and N₂O+NO by NH₃ in the presence of O₂ over Fe-zeolite, *Appl. Catal. B*, 42, 369-379.
- IPCC, 2001, Climate change 2001: The scientific basis. Contribution of the working group I to the 3rd assessment report of the IPCC, Houghton, J. T., Ding, Y., Griggs, D. J., Noguer, M., van der Linden, P. J., Dai, X., Maskell, K., Johnson, C. A.(eds),

- Cambridge University Press, Cambridge, UK and New York, NY, USA, 1-881.
- Kim, M. H., 2011, Emission control technologies for N₂O from adipic acid production plants, *J. Environ. Sci.*, 20, 755-765 and therein references.
- Kim, M. H., 2012, Catalytic technologies for nitric acid plants N₂O emissions control: In-duct-dependent technological options, *J. Environ. Sci.*, 21, 113-123 and therein references.
- Kim, M. H., Ebner, J. R., Friedman, R. M., Vannice, M. A., 2001, Dissociative N₂O adsorption on supported Pt, *J. Catal.*, 204, 348-357.
- Kim, M. H., Ebner, J. R., Friedman, R. M., Vannice, M. A., 2002, Determination of metal dispersion and surface composition in supported Cu-Pt catalysts, *J. Catal.*, 208, 381-392.
- Kim, M. H., Ham, S. W., 2010, Determination of N₂O emissions levels in the selective reduction of NO_x by NH₃ over an on-site-used commercial V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalyst using a modified gas cell, *Top. Catal.*, 53, 597-607.
- Perez-Ramirez, J., Kapteijn, F., Nul, H., Moulijn, J. A., 2003, Formation and control of N₂O in nitric acid production: Where do we stand today?, *Appl. Catal. B*, 44, 117-151.
- Pringruber, G. D., Luechinger, M., Roy, P. K., Cecchetto, A., 2004, N₂O decomposition over iron-containing zeolite prepared by different methods: A comparison of the reaction mechanism, *J. Catal.*, 224, 429-440.
- Ovchinnikova, E. V., Chumachenko, V. A., Piryutko, L. V., Kharitonov, A. C., Noskov, A. S., 2009, Detoxication of nitric gases formed in the production of adipic acid: The two-stage catalytic cleaning process, *Catal. Ind.*, 1, 76-84.
- Vannice, M. A., Hasselbring, L. C., Sen, B., 1985, Direct measurements of heats of adsorption on platinum catalysts: I. H₂ on Pt dispersed on SiO₂, Al₂O₃, SiO₂-Al₂O₃, and TiO₂, *J. Catal.*, 95, 57-70.
- Yamada, K., Pophal, C., Segawa, K., 1998, Selective catalytic reduction of N₂O by C₃H₈ over Fe-ZSM-5, *Micropour. Mesopor. Mater.*, 21, 549-555.
- Yang, W. H., Kim, M. H., 2006, Catalytic reduction of N₂O by H₂ over well-characterized Pt surfaces, *Korean J. Chem. Eng.*, 23, 908-918.
- Wilson, G. R., Hall, W. K., 1970, Studies of the hydrogen held by solids: XVIII. Hydrogen and oxygen chemisorption on alumina- and zeolite-supported platinum, *J. Catal.*, 17, 190-206.