

증진제 첨가에 따른 Pt/Al₂O₃ 촉매의 CH₄-SCR 반응특성 연구

원종민 · 홍성창^{*,†}

경기대학교 환경에너지공학과 일반대학원, *환경에너지공학과
(2016년 11월 9일 접수, 2016년 11월 24일 심사, 2016년 12월 8일 채택)

Effect of Promoting Metal in Pt/Al₂O₃ Catalyst on Selective Catalytic Reduction of NO Using CH₄

Jong Min Won and Sung Chang Hong[†]

Department of Environmental Energy Engineering, general graduate school, Kyonggi University, 94 San, Iui-dong, Youngtong-ku, Suwon-si, Gyeonggi-do 16227, Korea
(Received November 9, 2016; Revised November 24, 2016; Accepted December 8, 2016)

초 록

본 연구에서는 다양한 증진제에 따른 CH₄-SCR 반응특성을 확인하기 위하여 Pt/Al₂O₃를 기본으로 한 촉매에 알칼리, 알칼리 토류 금속을 담지하여 습식함침법으로 제조한다. 본 연구를 통해 Pt/Al₂O₃ 촉매에 Na를 담지시킬 경우 Pt와 Na 원자간 electronegative gap의 발생으로 Pt의 valence state 변화를 일으키며, 금속상 Pt의 비율이 증가됨을 확인할 수 있다. 또한 Na 첨가를 최적화시켜 제조한 촉매의 금속상 Pt종은 촉매표면에서 NO species 흡착 증진과 환원제로 사용되는 CH₄의 CO₂로의 산화를 억제시킨다. 이때, Na/Pt의 mole ratio는 4.0이 최적화이며, CH₄-SCR 효율이 가장 우수하다.

Abstract

A series of Pt-based γ -Al₂O₃ catalysts promoted with several alkali and alkaline earth metals were prepared by a wet impregnation method. We confirmed that the addition of Na to Pt/ γ -Al₂O₃ could cause a change in the oxidation state of Pt through an electronegative gap between Pt and Na atom, and increase the ratio of the metallic Pt. The metallic Pt species made by adding an optimum Na content improved the adsorption of NO species on the catalyst surface and restrained the oxidation of CH₄ to CO₂. When molar ratio of Na/Pt was 4.0, the highest catalytic activity could be obtained.

Keywords: SCR, NOx, CH₄, valence state, electro-negative

1. 서 론

고정 및 이동오염원에서 발생하는 질소산화물(NOx)은 최근사회에 들어서면서 전 세계적으로 환경오염에 대한 관심이 증가되어 각 국가의 환경문제로 국한되어 있지 않고, 범지구적인 문제로 인식되는 상황이다. 이를 해결하기 위한 질소산화물 제거기술 중에서 탄화수소(Hydro-carbon)를 환원제로 사용하는 선택적 촉매환원(SCR) 기술은 NOx를 함유하고 있는 연소가스를 정화시키기 위한 유리한 방법 중 하나이다[1,2]. CH₄은 SCR 반응에 환원제로써 프로필렌 또는 프로판과 같은 환원제에 비해 덜 일반적이지만, CH₄은 고정원(천연가스의 주성분)으로부터 생산이 가능하며, 취급이 용이하고 낮은 가격으로 인해 환원제로써의 경쟁성을 확보한다[3]. 또한, CH₄는 천연가스를 연

료로 하는 보일러 및 엔진 등의 NOx 배출을 제어하는데 유리한 것으로 알려져 있다[1,4].

HC-SCR은 NH₃-SCR에서 발생할 수 있는 열 형성과 NH₃ slip과 관련된 문제를 해결하기 위하여 연구되었다. 하지만, HC을 환원제로 사용하는 선택적 촉매 환원은 암모니아를 환원제로 사용하는 반응에 비하여 낮은 NOx 제거율을 나타낸다. 따라서 HC-SCR 촉매의 NOx 제거율을 개선하기 위한 연구가 진행되고 있으며, 이러한 연구는 주로 귀금속계[5-7], 금속산화물계[8-10]로 제조된 촉매가 연구된 것으로 보고되었다. 이전 연구에서는 촉매의 활성을 증진시키고자 Pt 촉매에 α -Al₂O₃, γ -Al₂O₃를 혼합하는 새로운 촉매 제조방법을 연구하였다[11]. 이전의 많은 연구들은 Pt를 활성금속으로 한 촉매의 효율증진, Pt 함량의 최적화, 열처리조건의 영향, 지지체의 영향 등에 대하여 연구를 수행하였다. 또한, 몇몇 연구들은 Pt촉매의 NOx 제거율을 향상시키기 위하여 알칼리 첨가에 관련된 여러 가지 연구가 이루어졌다.

알칼리, 알칼리 토류 금속은 일반적으로 증진제로써 사용되어진다. 촉매의 활성은 지지체에 담지된 활성금속뿐만 아니라 첨가되어진 증진제에 의해서도 다양하게 변화한다. 예를 들어, Pt계 촉매를 사용한

[†] Corresponding Author: Kyonggi University,
Department of Environmental Energy Engineering, general graduate school, 94 San, Iui-dong, Youngtong-ku, Suwon-si, Gyeonggi-do 16227, Korea
Tel: +82-31-249-9733 e-mail: schong@kyonggi.ac.kr

HC-SCR 연구는 프로필렌을 환원제로 사용하는 연구가 주로 이뤄졌다. 또한, Pt계 촉매에 electropositive 증진제인 알칼리 또는 알칼리 토류 금속을 첨가하여 제조할 경우 촉매의 NOx 전환율과 N₂로의 선택도는 증가하였다[12-15].

Vernoux 등[12]은 C₃H₆, C₃H₈을 환원제로 하는 HC-SCR에서 Pt/Al₂O₃ 촉매에 Na를 첨가하는 연구를 수행하였다. 또한, Na의 첨가에 따른 Pt 촉매의 활성과 선택도, Pt와 촉매 내 물질들의 chemical bonds의 세기를 통한 흡착종의 차이의 상관관계를 연구하였다. 반대로, 그들은 다른 알칼리와 알칼리 토류 금속들을 촉매에 첨가시킬 경우 오히려 부정적인 영향을 나타낸다고 보고한다. Burch 등[14]은 Pt/Al₂O₃ 촉매에 K, Cs, Ba 등의 첨가는 HC-SCR 반응에서 N₂로의 선택도 및 NOx 전환율에 대해 부정적인 영향을 미친다고 연구되고 있다. 이러한 선행 연구들은 HC-SCR에 사용되는 Pt 촉매에 알칼리 또는 알칼리 토류 금속의 영향은 여전히 명확하게 규명되지 않았다는 것을 의미하며, 증진제와 촉매의 상관관계 및 NOx 전환율 증진에 대한 역할이 규명되지 않은 실정이다.

따라서 본 연구에서는 CH₄-SCR 반응에 있어 Pt/Al₂O₃ 촉매의 다양한 증진제첨가를 통한 NOx 전환율, 활성금속과 증진제 간의 산화가 분석, 흡착 특성을 XPS, NO-TPD, CH₄-TPD 분석을 통하여 상관관계를 도출하였으며, 증진제 중 Na 첨가를 통한 CH₄-SCR 활성 증진 및 Na/Pt mole ratio의 최적화에 대한 연구를 수행하였다.

2. 실험

2.1. 촉매 제조 방법

본 연구에 사용된 Pt 촉매는 Al₂O₃ 담체에 Pt를 담지하여 제조하였다. 사용된 Pt의 전구체는 Platinum chloride (PtCl₄; Aldrich Chemical Co.)를 사용하였다. 담체로 사용된 알루미늄은 γ -Al₂O₃ (Aldrich Chemical Co.)를 사용하였다. 담지 되는 활성금속의 함량은 담체의 무게 대비 1 wt%로 고정하여 제조하였으며, 활성금속인 Pt가 담지된 촉매는 모두 600 °C에서 4 h 소성하였다. 본 연구에서 사용한 촉매의 제법은 함침법 중의 하나인 Wet impregnation method를 사용하였다. 먼저 담체에 대한 Pt의 함량을 원하는 조성비에 따라 계산하고, 계산된 양 만큼의 Platinum chloride (PtCl₄; Aldrich Chemical Co.)를 80 °C의 증류수에 용해시킨다. 이 용액에 계산된 담체를 조금씩 저어가며 혼합한다. 이렇게 제조된 slurry 상태의 혼합용액을 1 h 이상 교반한 후 Rotary vacuum evaporator (Eyela Co. N-N series)를 이용하여 70 °C에서 수분을 증발시킨다. 수분을 증발시킨 후 시료의 잔여 수분 건조를 위하여 110 °C의 dry oven에서 24 h 건조시킨다. 건조된 분말은 10 °C/min의 승온 속도로 원통형 전기로에서 분말 내 존재하고 있는 Chloride 불순물을 제거하기 위해 300 °C, 3 h 수소분위기로 환원하여 제조하였다. 다음으로 불순물을 제거한 분말을 600 °C, 4 h 공기분위기로 소성하여 제조하였다. 제조된 촉매는 40-50 mesh의 체로 걸러서 분말실험을 위한 샘플을 채취하였다.

다양한 증진제가 첨가된 Pt-metal/Al₂O₃ 촉매 제조 시 습윤 함침법에 의해 제조하였다. 제조에 사용된 다양한 promoter의 전구체로 Lithium nitrate (LiNO₃; Aldrich Chemical Co.), barium nitrate (Ba(NO₃)₂; Aldrich Chemical Co.) potassium nitrate (KNO₃; Aldrich Chemical Co.), calcium nitrate tetrahydrate (Ca(NO₃)₂ · 4H₂O; Aldrich Chemical Co.), sodium nitrate (NaNO₃; Aldrich Chemical Co.)를 사용하여 제조하였다. 또한, 각 증진제에 대한 Me/Pt의 mole ratio는 4로 고정해서 제조하였으며, Pt-Na/Al₂O₃ 촉매에 대해서만 다양한 mole

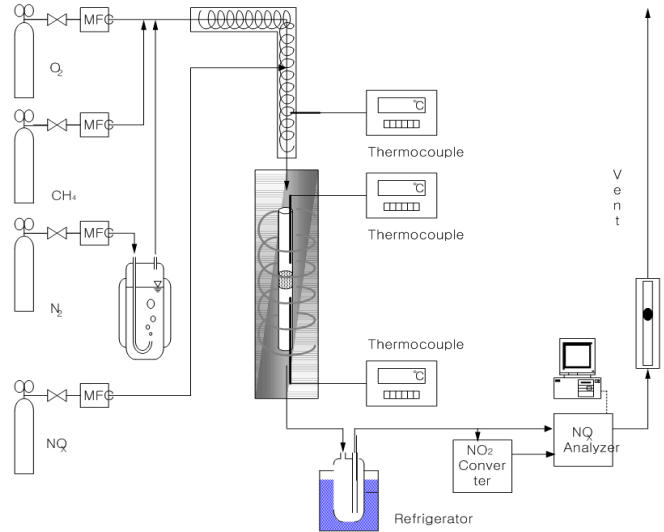


Figure 1. The schematic diagram a fixed bed reactor and experimental condition.

ratio로 제조하였다.

2.2. 실험장치 및 방법

담체 및 촉매의 CH₄-SCR 실험에 사용한 고정층 반응기의 개략도를 Figure 1에 나타내었다. 이 실험 장치는 크게 가스 및 수분주입부분, 반응기 부분, 그리고 반응가스 분석부분으로 구성하였다.

반응기에 공급되는 가스는 N₂, O₂, CH₄, NOx의 각 실린더로부터 MFC (Mass Flow Controller, MKS Co.)를 사용하여 유량을 조절하였다. 또한, 수분공급으로 N₂가 bubbler를 통하여 수분을 함유하여 반응기에 주입되도록 하였으며 이때 공급되는 양을 일정하게 하기 위하여 이중 jacket 형태의 bubbler 외부에 circulator를 이용하여 일정온도의 물을 순환시켰다. 이때 공급되는 수분이 응축되는 것을 방지하기 위해서 heating band를 감아 180 가스공급관은 전체에 걸쳐 스테인레스 관으로 하였다.

반응기는 연속 흐름형 고정층 반응장치로서 내경 8 mm, 외경 10 mm, 높이 80 cm인 석영관으로 제작하였으며, 촉매층을 고정하기 위해 quartz wool을 사용하였다. 반응기의 온도는 고정층 하부에 장착된 K-type의 열전대를 이용하여 PID 온도제어기로 조절하였으며, 가스 유입부분의 온도를 측정하기 위하여 촉매층 상부에도 동일한 형태의 열전대를 설치하여 촉매층 전·후의 온도차를 측정하였다.

반응물과 생성물의 농도를 측정하기 위하여 NO는 비분산 적외선 가스분석기(Uras10E, Hartman & Braun Co.) 및 화학발광 분석기(42C HL, Thermo Ins.)를 사용하였다. CH₄, CO, CO₂의 농도는 비분산 적외선 분석기(ZKJ-2, FUJI Electronic Co.)를 사용하였으며 모든 가스는 분석기로 유입되기 전에 수분을 chiller 내 수분trap에서 제거시킨 후 유입하였다. NO₂는 주반응기 출구부에서 검지관(9L, Gas Tec. Co.)을 이용하여 분석하였으며, 수분의 경우 상대습도 분석기(Center310, Center Technology Crop.)를 사용하여 상대습도를 측정한 후에 유입되는 반응물 가스의 부피를 고려하여 vol%로 보정한 후에 유입시켰다.

상기 방법을 통해 반응물 가스들이 정상상태에 도달하게 되면 수분을 투입하며, 이 후 생성물의 농도가 일정해 질 때까지 지속시키고 농도변화를 측정하였다. 모든 데이터는 반응온도에서 60 min 동안 steady state에 도달한 후에 측정하였다. 각 촉매의 반응활성은 NOx

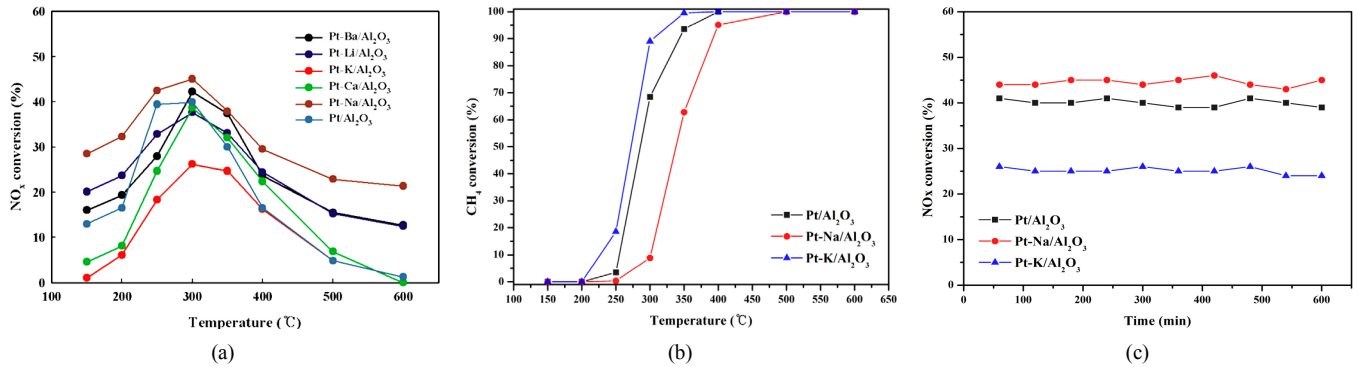


Figure 2. (a) NOx conversion over various Pt-Me/Al₂O₃ catalysts, (b) CH₄ conversion over various Pt-Me/Al₂O₃ catalysts, (c) NOx conversion at 300 °C with time stream over various Pt-Me/Al₂O₃ catalysts. Reaction conditions : NO 330 ppm, NO₂ 63 ppm, 3 vol% O₂, 8 vol% H₂O, NOx/CH₄ = 10, S.V. 15,000 hr⁻¹.

전환율로 나타내었으며 식 (1)과 같이 정의하였다.

$$\text{NOx (conversion, \%)} = \frac{C_{\text{inlet NOx}} - C_{\text{outlet NOx}}}{C_{\text{inlet NOx}}} \times 100 \quad (1)$$

2.3. 촉매 특성분석

2.3.1. XPS 분석

XPS 분석은 Thermo사의 Alpha-K를 사용하였으며, excitation source로서 Al K α monochromatic (1486.6 eV)를 사용하였다. 촉매를 약 100 °C의 온도에서 24 h 건조하여 포함되어 있는 수분을 완전히 제거한 후 XPS 기기의 진공도를 10⁻⁶ Pa로 유지하기 위하여 표면 sputtering 및 etching을 하지 않고 분석하였다. 시료 내에 존재하는 Pt, Al 원소는 wide scanning spectrum으로 분석하여 binding energy와 intensity를 확인하였다.

2.3.2. NO-TPD 분석

Pt/Al₂O₃ 촉매의 CH₄-SCR에서 반응물인 NO의 촉매표면에서의 흡착·탈착 특성을 분석하기 위하여 NO-TPD (Temperature Programmed Desorption)를 실시하였다. 분석장비는 Micrometric Co. Autochem II 2920와 Quadrupole mass spectrometer는 Balzers Omnistar의 QMS 200을 사용하였다. NO-TPD는 30 mg의 촉매를 분취하여 반응기에 충전 후 3 vol% O₂/N₂ cc/min를 흘리며 400 °C까지 10 °C/min으로 승온한 후 30 min간 유지하여 촉매를 활성화시킨다. 상온(약 50 °C)으로 하강한 후 1.0 vol% NO/N₂ 50 cc/min으로 30 min간 촉매에 NO를 흡착시킨 후 200 cc/min N₂로 purging하여 충분한 시간동안 물리 흡착된 NO를 배제시킨다. 이후 200 cc/min N₂를 흘리며 10 °C/min의 속도로 700 °C까지 승온하며 Quadrupole mass를 이용하여 NO 농도를 측정한다.

2.3.3. CH₄-TPO 분석

Pt/Al₂O₃ 촉매의 CH₄-SCR에서 환원제인 CH₄의 촉매표면에서의 흡착·탈착 특성을 분석하기 위하여 CH₄-TPO (Temperature Programmed Oxidation)를 실시하였다. 분석장비는 Micrometric Co. Autochem II 2920와 Quadrupole mass spectrometer는 Balzers Omnistar의 QMS 200을 사용하였다. CH₄-TPO는 30 mg의 촉매를 분취하여 반응기에 충전 후 3 vol% O₂/N₂ cc/min를 흘리며 400 °C까지 10 °C/min으로 승온한 후 30 min간 유지하여 촉매를 활성화 시킨다. 상온(약 50 °C)으로 하강한 후 1.0 vol% CH₄/N₂ 50 cc/min으로 30 min간 촉매에 CH₄를 흡

착시킨 후 200 cc/min N₂로 purging하여 충분한 시간 동안 물리 흡착된 CH₄를 배제시킨다. 이후 5.0 vol% O₂/N₂ 200 cc/min를 흘리며 10 °C/min의 속도로 800 °C까지 승온하며 Quadrupole mass를 이용하여 CO₂ 농도를 측정한다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 다양한 증진제에 따른 Pt/Al₂O₃ 촉매의 반응활성

CH₄-SCR 촉매 중에서 귀금속 중 대표적인 활성금속인 Pt의 반응활성을 알아보기 위해 지지체인 Al₂O₃에 담지시켜 반응활성 연구를 실시하였다. 또한 제조된 Pt/Al₂O₃ 촉매에 대하여 알칼리 및 알칼리 토류 금속의 증진제가 첨가됨에 따른 NOx의 N₂로의 전환율을 비교하였다. 알루미늄 담체에 따른 반응활성을 동시에 비교하고자 담체인 알루미늄을 900 °C에서 소성과정을 거쳐 γ (gamma)형태로 변화시킨 후, Pt-Metal을 담지한 후 제조된 촉매의 반응활성은 Figure 2와 같으며, 모든 Pt-Metal촉매의 mole ratio (Me/Pt)는 4로 동일하게 하여 비교하였다.

반응실험 조건으로는 반응 전 촉매를 600 °C로 승온하여 15% O₂/N₂를 흘리며, 1 h 동안 전 처리시킨 후, NOx (NO : 330 ppm, NO₂ : 63 ppm) 393 ppm, CH₄ 4,000 ppm, O₂ 3 vol% N₂ balance, H₂O 8 vol%, 반응온도 150~600 °C 그리고 공간속도 15,000 hr⁻¹으로 반응가스를 유입시키면서 반응온도에 따른 반응활성 실험을 수행하였다. 반응온도에 따른 Pt/Al₂O₃, Pt-Me/Al₂O₃ 촉매의 반응활성을 수행한 결과는 Figure 2 (a)와 같으며, 비교한 촉매 모두 100 °C부터 300 °C까지 반응온도에 대해서 점차 활성이 증가하여서 전체 반응온도 중에서 300 °C에서 가장 높은 NOx 전환율을 갖는 경향이다. 이어서 300 °C에서 온도가 증가하여 600 °C까지의 NOx 전환율은 다시 감소하는 형태를 나타내어 volcano 형태의 반응활성 경향을 모든 촉매에서 나타낸다. 다음으로 가장 우수한 활성을 나타내었던 300 °C의 온도구간에서 반응활성 비교결과 Pt/Al₂O₃ 촉매를 기준으로 증진제 첨가물질 중에서 Na, Ba를 첨가시켰을 때 각각 +6%, +3%의 증진효율을 나타내었다. 반면 그 외 증진제 물질인 Ca, Li, K의 경우 각각 -1, -2, -13%의 효율저하를 나타낸다. 이는 증진제로 사용된 알칼리 및 알칼리 토류 금속에 의한 활성금속과 담체에서의 전자이동이 electropositive 또는 electronegative를 일으켜 촉매의 valence state 차이에 기인한 것으로 판단된다. 다음으로 반응활성 조건에서 환원제로 사용하는 CH₄ 전환율에 대한 결과는 Figure 2 (b)와 같으며, Pt/Al₂O₃ 촉매를 기준으로 가

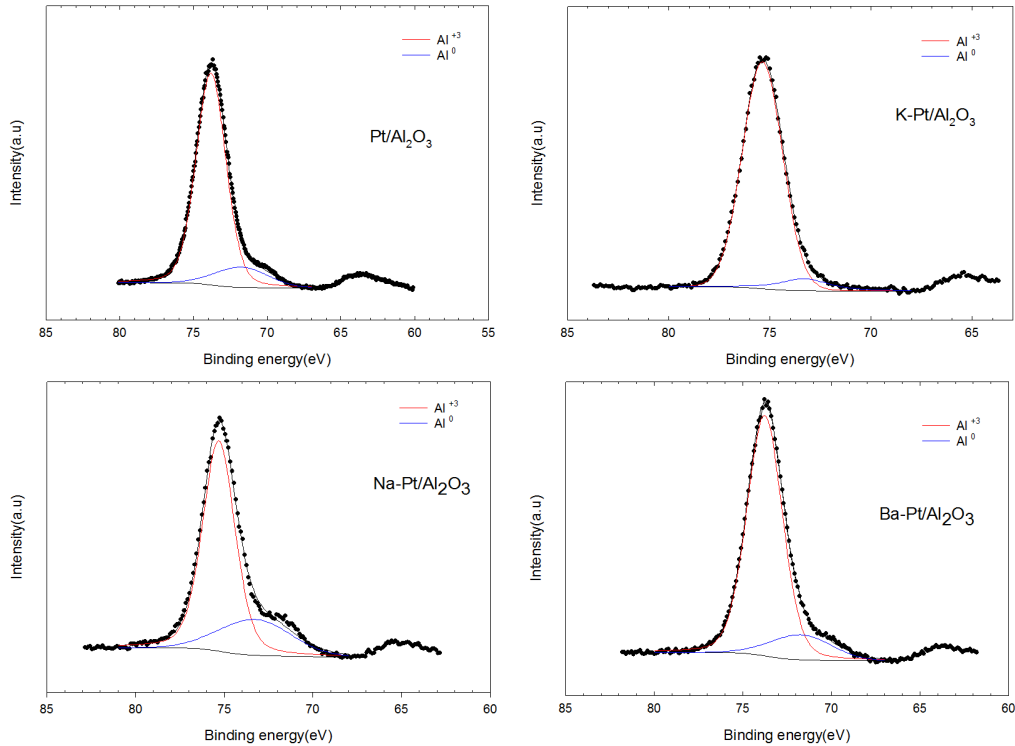


Figure 3. Deconvoluted XPS Al2p peaks of various Pt-Me/Al₂O₃ catalysts.

장 우수한 활성은 나타낸 Na를 첨가한 촉매와 가장 낮은 활성을 나타낸 K를 첨가한 촉매를 선정하여 실험을 수행하였다. 그 결과 반응온도 150~600 °C까지 온도가 증가함에 따라 CH₄ 전환율이 증가하는 경향을 나타내었다. 반응온도 200 °C까지 세 가지 촉매 모두 0%의 전환율을 보였으며, 이후 Pt-K, Pt, Pt-Na 촉매의 순서로 CH₄가 반응을 진행함을 확인하였다. 400 °C의 반응온도까지 상기의 순서로 전환율을 나타내었으며, 400 °C 이후 전환율은 100%를 나타내었다. 이를 통하여 CH₄-SCR 반응활성에 대하여 환원제인 CH₄의 산화반응이 억제될수록 활성이 증진됨을 확인하였다. 또한 250 °C 이하의 온도에서 발생하는 NOx 전환율은 Pt/Al₂O₃계 촉매표면에 반응물 흡착에 의한 활성인 것으로 판단되며, 400 °C 이상의 온도의 경우 촉매표면에 대한 반응물의 흡착 또는 CH₄의 산화반응 중 발생하는 중간물에 의한 반응이 반응활성으로 작용한 것으로 판단된다. 이를 통하여 CH₄-SCR 반응의 steady state가 유지됨을 확인하고자 반응활성이 진행되는 300 °C에서 시간에 따른 반응활성 결과는 Figure 2 (c)와 같다. Pt/Al₂O₃ 촉매를 기준으로 가장 우수한 활성은 나타낸 Na를 첨가한 촉매와 가장 낮은 활성을 나타낸 K를 첨가한 촉매의 시간에 따른 반응활성 결과 세 촉매 모두 600 min의 반응시간 동안 초기 반응활성을 유지함을 확인하여 각 반응온도에 따라 steady state에 다른 후에 활성이 측정됨을 확인하였다. Yazawa 등[15]의 연구진은 C₃H₈을 환원제로 한 SCR 반응에서 다양한 증진제의 첨가로 Pt/Al₂O₃ 촉매의 다양한 전기음성도 특성으로 촉매의 산화반응을 통한 반응활성과의 상관성을 연관지어 보고하고 있다. 또한 Pt계 촉매에 첨가제의 담지로 인해 활성금속 Pt와 첨가물질 간의 상호작용으로 인해 Pt와 담체 사이의 전자기동이 발생한다고 보고하고 있다. 이를 통하여 반응활성 비교 시 Pt/Al₂O₃ 촉매에 대하여 활성이 증진되었던 Na, Ba를 담지 한 촉매와 활성이 저하되었던 K를 담지한 촉매의 담체 valence state가 반응활성에 미치는 영향을 판단하기 위해 XPS 분석을 수행하였으며 그 결과는 Figure 3

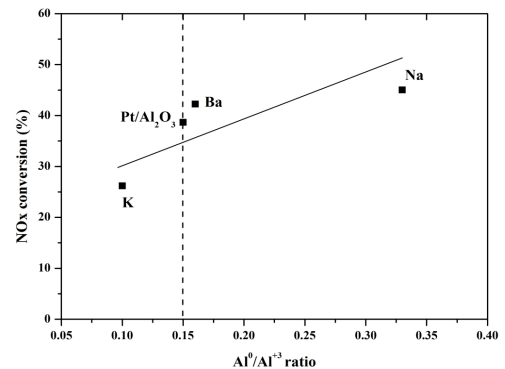


Figure 4. Correlation between the NOx conversion of Pt-Me/Al₂O₃ catalysts and the molar ratio of Al⁰/Al³⁺.

과 같다.

XPS 분석은 광전자의 측정으로 에너지 준위를 결정함으로써 촉매의 화학결합상태 및 원소분석이 가능하다. 분석결과는 앞서 언급된 Pt/Al₂O₃ 촉매와 반응활성으로 선정된 4가지 증진제 metal의 Al 2p spectra이며, 구체적인 peak 분리 시 74.8 eV는 Al₂O₃ peak이며, 72.65 eV는 metallic Al peak를 나타낸다[16]. Pt/Al₂O₃ 촉매와 알칼리 및 알칼리 토류 금속을 증진제로 첨가한 촉매들의 peak 분리 시 모든 촉매에서 metallic Al이 분리가 가능하였으며, 이를 통해 Al⁰/Al³⁺ ratio를 통한 300 °C에서 반응활성과의 상관관계는 Figure 4와 같다. 촉매의 반응활성은 증진제에 따라서 Al의 산화가 상태의 차이를 나타내었고, 특히 metallic Al이 증가할수록 반응활성도 선형적으로 증가됨을 나타낸다. 이는 전기음성도 특성을 나타내는 증진제의 담체에 대한 영향은 Al₂O₃의 산화상태를 변화시키며, Na-Pt/Al₂O₃ 촉매의 경우 Pt/Al₂O₃ 촉매와 Al⁰/Al³⁺ ratio 비교 시 0.15에서 0.33으로 2배 이상으로 증가됨

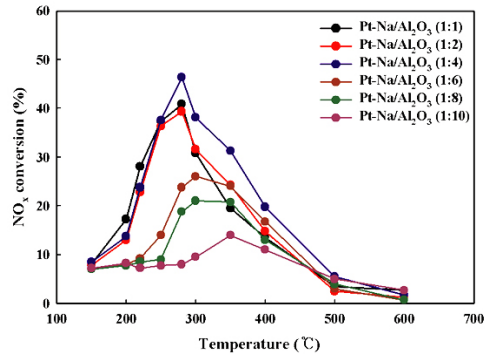


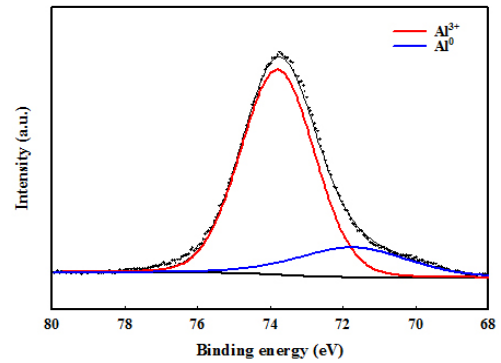
Figure 5. NO_x conversion over various Pt-Na/Al₂O₃ catalysts prepared using different Na/Pt molar ratios (1, 2, 4, 6, 8, 10). Reaction conditions : NO 330 ppm, NO₂ 63 ppm, 3 vol% O₂, 8 vol% H₂O, NO_x/CH₄ = 10, S.V. 15,000 hr⁻¹.

을 나타낸다. 또한 담체의 산화상태 변화는 활성금속의 metallic Pt 형성과 반응활성에 영향을 미칠 것으로 판단된다.

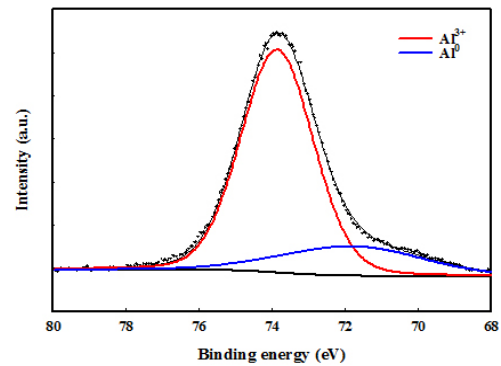
3.2. Pt/Al₂O₃ 촉매의 Na첨가에 따른 촉매특성과 반응활성과의 상관관계

Na를 증진제로 제조한 Pt/Al₂O₃ 촉매는 첨가제의 전기음성도에 의한 담체의 높은 metallic Al 비율을 나타내었으며, 그로 인해 높은 NO_x의 N₂로의 전환율을 나타낸다. 그러므로 Pt/Al₂O₃ 촉매의 Na 함량에 대한 최적화 연구를 진행하였다. Pt-Na/Al₂O₃ 촉매의 Na/Pt mole ratio는 1.0~10.0까지 총 6개의 다른 함량으로 제조하여 반응활성을 비교하였으며, 그 결과는 Figure 5와 같다.

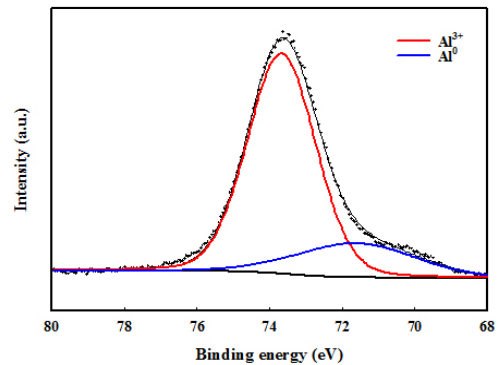
반응실험 조건으로는 반응 전 촉매를 600 °C로 승온하여 15% O₂/N₂를 흘리며, 1 h 동안 전 처리 시킨 후, NO_x (NO : 330 ppm, NO₂ : 63 ppm) 393 ppm, CH₄ 4,000 ppm, O₂ 3 vol% N₂ balance, H₂O 8 vol%, 반응온도 150~600 °C 그리고 공간속도 15,000 hr⁻¹으로 반응가스를 유입시키면서 반응온도에 따른 반응활성 실험을 수행하였다. 반응온도에 따른 Na/Pt mole ratio에 따른 Pt-Na/Al₂O₃ 촉매의 반응활성을 수행한 결과, 비교한 촉매 모두 100 °C부터 280 °C까지 반응온도에 대해서 점차 활성이 증가하여서 전체 반응온도 중에서 280 °C에서 가장 높은 NO_x 전환율을 나타낸다. 이어서 280 °C에서 온도가 증가하여 600 °C까지의 NO_x 전환율은 다시 감소하는 형태를 나타내어 volcano 형태의 반응활성 경향을 모든 촉매에서 나타내었다. 다음으로 가장 우수한 활성을 나타내었던 280 °C의 온도구간에서 반응활성 비교결과 Na/Pt mole ratio 촉매를 기준으로 4.0이 가장 우수한 활성을 나타내었으며 1.0, 2.0의 mole ratio가 약 5%의 효율이 저하되어 활성을 나타내었다. 이후의 4.0 이상의 mole ratio에서 오히려 활성이 낮아지는 경향을 나타내었다. 이를 통해 Na/Pt의 mole ratio가 4.0이 최적임을 확인하였으며, Na의 첨가량에 따라 Pt/Al₂O₃ 촉매의 활성물질과 담체의 valence state의 경향이 달라질 것으로 추측된다. Vernoux 등 [12]의 연구진은 C₃H₆, C₃H₈를 환원제로 사용한 HC-SCR 반응에서 Pt/Al₂O₃ 촉매에 Na를 함량에 따라 담지하여 반응활성을 비교한 결과 Na/Pt mole ratio가 0.12가 최적이며, Na 함량이 증가할수록 효율이 저하된다고 보고하고 있다. Burch 등[17]의 연구진 또한 C₃H₆, C₃H₈를 환원제로 사용한 HC-SCR 반응에서 Pt/Al₂O₃ 촉매와 Pt/SiO₂ 촉매의 반응활성 비교 시 활성차이의 원인으로 활성물질 Pt의 표면에서 흡착되는 산소 및 환원반응으로 인한 metallic Pt와 PtO의 표면 분산정도



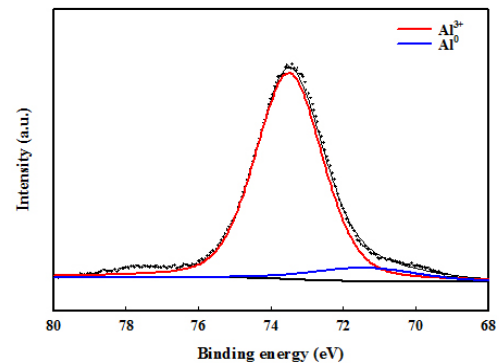
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 6. Deconvoluted XPS Al₂p peaks of various Pt-Na/Al₂O₃ catalysts : (a) Pt-Na/Al₂O₃ (Na/Pt = 1), (b) Pt-Na/Al₂O₃ (Na/Pt = 2), (c) Pt-Na/Al₂O₃ (Na/Pt = 4), (d) Pt-Na/Al₂O₃ (Na/Pt = 8).

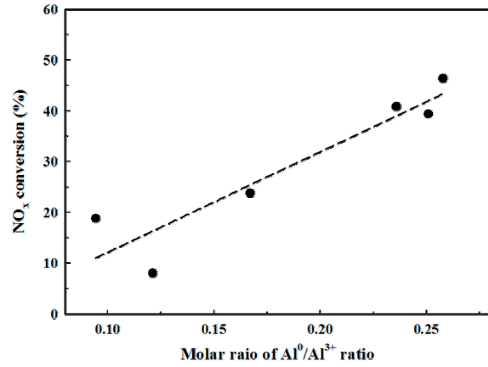


Figure 7. Correlation between the NO_x conversion of various Pt-Na/Al₂O₃ catalysts and the molar ratio of Al⁰/Al³⁺.

에 따라서 차이가 발생한다고 보고하고 있다. 이를 통하여 반응활성 비교 시 Pt-Na/Al₂O₃ 촉매에 대하여 활성이 미미하게 감소한 Na/Pt ratio = 1.0, 2.0 촉매와 활성이 크게 저하되었던 Na/Pt ratio = 8 촉매의 담체의 valence state가 반응활성에 미치는 영향을 판단하기 위해 XPS 분석을 수행하였으며 그 결과는 Figure 6과 같다.

분석결과 앞서 언급된 Pt-Na/Al₂O₃ 촉매의 XPS분석을 위해 선정된 Na/Pt mole ratio를 4가지(1.0, 2.0, 4.0, 8.0)로 구분하여 촉매의 Al 2p spectra를 나타내었다. 구체적인 Al peak 분리 시 74.8 eV는 Al₂O₃ peak이며, 72.65 eV는 metallic Al peak를 나타낸다. 선정된 Na/Pt mole ratio 촉매의 peak 분리 시 모든 촉매에서 metallic Al이 분리가 가능하였으며, 이를 통해 Al⁰/Al³⁺ ratio를 통한 280 °C에서 반응활성과의 상관관계를 Figure 7에 나타내었다. 촉매의 반응활성은 Na 첨가 mole ratio에 따라서 Al의 산화 상태가 차이를 나타내었고 특히, metallic Al이 1.0에서 4.0까지 증가하는 추세가 나타난다. 하지만 4.0을 넘어선 8.0에서는 오히려 metallic Al이 감소하는 형태를 나타내었고 반응활성도 감소하는 특성을 나타낸다. 이는 Na의 첨가량에 따른 전기음성도 특성에 따라 담체에 대한 영향은 담체의 Al 산화상태를 변화시켰으며, Na-Pt/Al₂O₃ 촉매의 mole ratio에 따라서 최적함량 및 반응활성이 나타난다. 이를 통하여 Na 첨가로 인한 촉매의 전기음성도 특성으로 활성금속의 metallic Pt형성이 반응활성에 영향을 미칠 것으로 판단되며, 이를 확인하기 위한 활성금속 Pt의 XPS 분석을 수행하였으며 그 결과는 Figure 8과 같다.

분석결과 앞서 언급된 Pt-Na/Al₂O₃ 촉매의 XPS분석을 위해 선정된 Na/Pt mole ratio를 4가지(1.0, 2.0, 4.0, 8.0)로 구분하여 촉매의 Pt 4d spectra를 나타내었다. 구체적인 Pt peak 분리 시 314.4-314.7 eV는 metallic Pt peak이며, 317.6-318.2 eV는 PtO₂ peak를 나타낸다[18]. 선정된 Na/Pt mole ratio 촉매의 peak 분리 시 모든 촉매에서 Pt⁰, Pt⁴⁺ 종의 분리가 가능하였으며, 이를 통해 Pt⁰/Pt⁴⁺ ratio를 통하여 280 °C에서 Na/Pt의 mole ratio 및 반응활성과의 상관관계를 Figure 9에 나타내었다. 촉매의 반응활성은 Na 첨가 mole ratio에 따라서 Pt의 산화 상태가 차이를 나타내었고 특히, metallic Pt는 1.0에서 4.0까지는 증가하는 추세를 나타내었다. 하지만 4.0을 넘어선 8.0에서는 metallic Pt가 감소하는 형태를 나타내었으며, 이에 따라 반응활성도 감소하는 선형적인 관계를 나타낸다. C. Vayenas 등[19] 연구진에 의하면 C₃H₈을 환원제로 하는 SCR 반응에서 Pt 촉매에 대해 Na를 첨가시킬 경우 전기음성도 특성에 의해 전자의 이동이 용이해져서 활성금속의 산화상태를 변화시키며, 이를 통하여 Pt-HC(C₃H₈) 간의 결합력에 영향을 준다. 그로 인해 Na가 첨가된 촉매의 Pt valence state의 변화는 Pt-O와 Pt-NO의

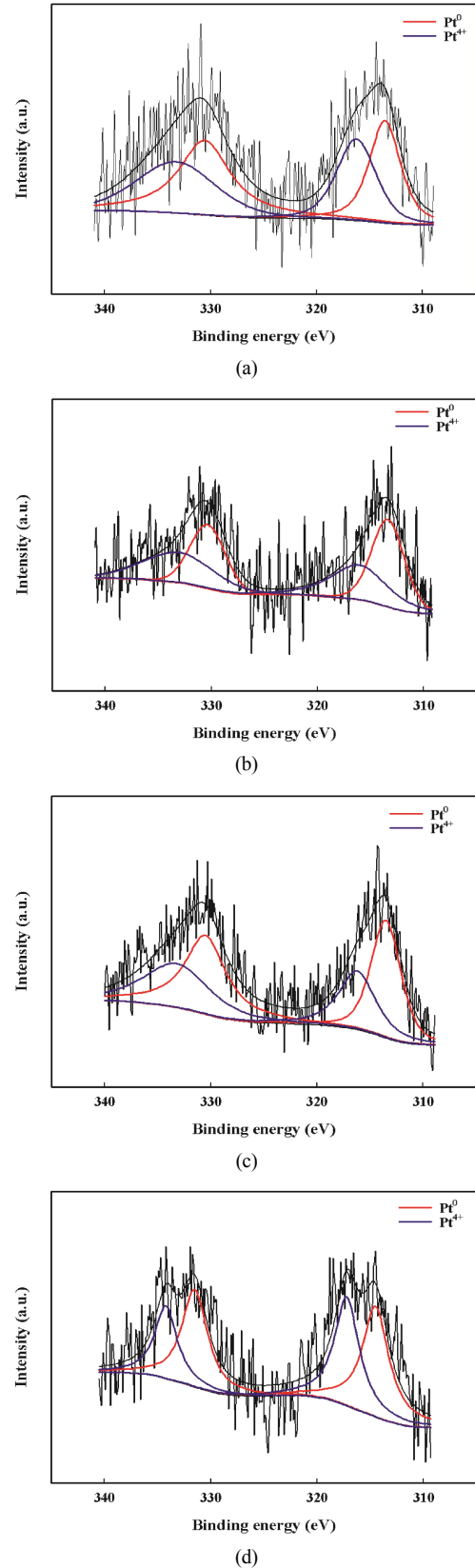


Figure 8. Deconvoluted XPS Pt4d peaks of various Pt-Na/Al₂O₃ catalysts: (a) Pt-Na/Al₂O₃ (Na/Pt = 1), (b) Pt-Na/Al₂O₃ (Na/Pt = 2), (c) Pt-Na/Al₂O₃ (Na/Pt = 4), (d) Pt-Na/Al₂O₃ (Na/Pt = 8).

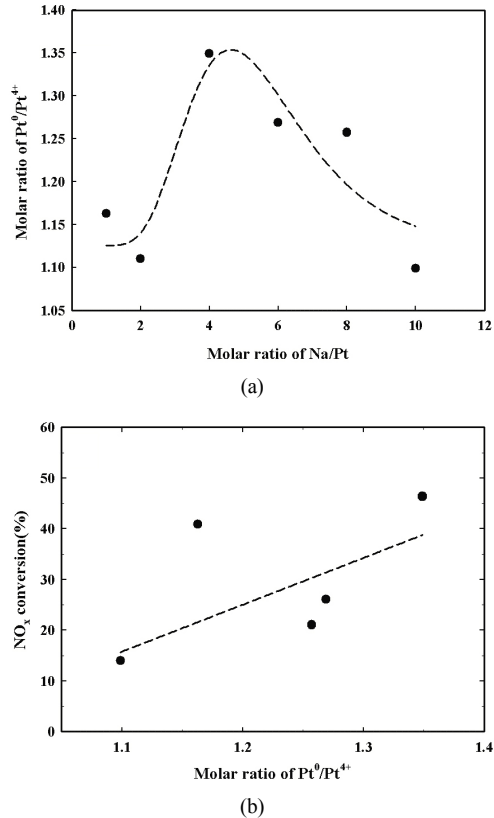


Figure 9. Correlation between (a) the molar ratio of Na/Pt and the molar ratio of Pt⁰/Pt⁴⁺ and (b) the molar ratio of Pt⁰/Pt⁴⁺ in Pt-Na/Al₂O₃ catalyst and NO_x conversion.

결합력을 증가시키며, Pt-HC(C₃H₈)의 결합력을 약화시킨다고 보고하고 있다. 이처럼 Na의 첨가량에 따른 전기음성도 특성이 촉매 내 활성 금속 Pt에 대한 valence state를 변화시켰으며, CH₄-SCR 반응 또한 Pt-Na/Al₂O₃ 촉매의 Pt 표면에서 반응물 및 환원제의 흡착 및 반응특성이 달라질 것으로 판단된다.

3.3. Pt-Na/Al₂O₃ 촉매의 NO, CH₄ 표면반응 특성연구

CH₄-SCR 반응에서 Pt/Al₂O₃ 촉매와 반응활성이 증진된 Pt-Na/Al₂O₃ 촉매의 표면에서 반응물인 NO와 환원제인 CH₄의 표면반응 특성을 알아보하고자 NO-TPD 및 CH₄-TPO 분석을 실시하였으며, 그 결과는 Figures 10, 11과 같다. 실험방법으로 먼저 NO-TPD는 분석하고자 하는 촉매 30 mg을 분취하여 반응기에 충전 후 3 vol% O₂/N₂ cc/min를 흘리며 400 °C까지 10 °C/min으로 승온한 후 30 min간 유지하여 촉매를 활성화 시킨다. 이후 상온(약 50 °C)으로 하강한 후 1.0 vol% NO/N₂ 50 cc/min으로 30 min간 촉매에 NO를 흡착시킨 후 200 cc/min N₂로 purging하여 충분한 시간 동안 물리 흡착된 NO를 배제시킨다. 이후 200 cc/min N₂를 흘리며 10 °C/min의 속도로 700 °C까지 승온하며 Quadrupole mass를 이용하여 NO 농도를 측정한다. CH₄-TPO 또한 분석하고자 하는 촉매 30 mg을 분취하여 반응기에 충전 후 3 vol% O₂/N₂ cc/min를 흘리며 400 °C까지 10 °C/min으로 승온한 후 30 min간 유지하여 촉매를 활성화시킨다. 이후 상온(약 50 °C)으로 하강한 후 1.0 vol% CH₄/N₂ 50 cc/min으로 30 min간 촉매에 CH₄를 흡착시킨 후 200 cc/min N₂로 purging하여 충분한 시간동안 물리 흡착된 CH₄를

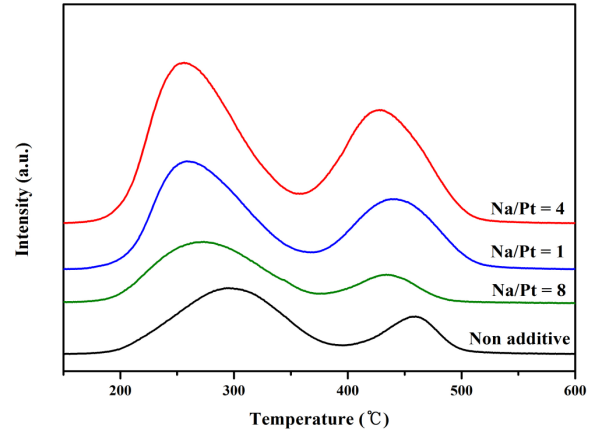


Figure 10. Desorbed NO profiles in NO-TPD test for the Pt/Al₂O₃ and Pt-Na/Al₂O₃ catalyst.

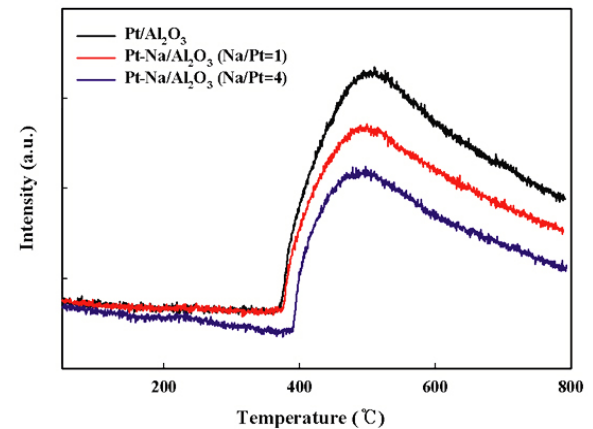


Figure 11. CO₂ profiles in CH₄-TPO test for the Pt/Al₂O₃ and Pt-Na/Al₂O₃ catalyst.

배제시킨다. 이후 5.0 vol% O₂/N₂ 200 cc/min를 흘리며 10 °C/min의 속도로 800 °C까지 승온하며 Quadrupole mass를 이용하여 CO₂ 농도를 측정한다.

NO-TPD의 경우 Pt/Al₂O₃ 촉매와 Na/Pt ratio에 따른 Pt-Na/Al₂O₃ 촉매의 온도에 따른 NO profile을 비교하였으며, 그 결과 모든 촉매에서 두 가지 NO 탈착 peak를 나타내었다. Pt-Na/Al₂O₃ 촉매의 NO 탈착은 250, 426 °C 온도에서 가장 많은 NO 탈착 peak가 발생하였으며, Pt/Al₂O₃ 촉매의 경우 293, 458 °C에서 가장 많은 NO 탈착 peak가 발생하였다. 게다가, Pt-Na/Al₂O₃ 촉매의 NO 탈착량은 Pt/Al₂O₃ 촉매와 비교 시 더 큰 탈착속도와 탈착량을 보이고 있다. 이는 Pt/Al₂O₃ 촉매에 Na 첨가에 따라 NO 흡착량이 증가된 것으로 판단된다. 또한 Na 첨가에 따라서 탈착속도 및 탈착양이 증가하였지만 Na/Pt ratio가 4.0 이상이 될 경우 오히려 NO 흡착량이 감소하는 특성을 나타내었다. 하지만, CH₄-SCR에서 NO 흡착량의 증진은 CH₄ + NO + O₂의 반응이 연속적으로 일어나기 때문에 반응활성 증진의 인자로 판단하기는 어렵다. 또한 CH₄는 NO와 반응하지 않는다면 CO 또는 CO₂로의 산화반응이 발생한다. 그러므로 Pt/Al₂O₃ 촉매의 Na 첨가 영향을 판단하기 위해 Pt/Al₂O₃, Pt-Na/Al₂O₃ (Na/Pt mole ratio = 1, 4) 촉매의 CH₄-TPO 분석을 수행하였다. 그 결과, 흡착된 CH₄의 CO₂로 산화되는 정도는 Pt/Al₂O₃ > Pt-Na/Al₂O₃ (Na/Pt = 1) > Pt-Na/Al₂O₃ (Na/Pt = 4)의 경향으로 나타낸다. Lang 등[20]의 연구진은 알칼리 금속의 첨가가 전기음

성도 특성으로 인한 valence state의 변화로 촉매 표면으로 반응물인 NO가 흡착될 경우 N-O결합을 약화시키고 Pt-N의 결합 세기를 증가시킨다. 이로 인해 Na 양이온은 전자를 받는 NO, O₂의 흡착을 증가시키고, C₃H₆, C₃H₈의 흡착을 억제한다고 보고한다. 또한 상기 연구진 또한 흡착된 NO의 양이 반응활성에 미치는 영향은 미비한 것으로 보이며, 활성물질과 환원제의 흡착세기를 통해 반응활성과의 상관관계를 보고하고 있다. Carcia-Cortes 등[5]의 연구진은 Pt-beta 촉매의 TPO 분석을 통해 생성되는 CO₂ 및 H₂O 생성을 연구하여 촉매의 산화반응 차이를 통해 반응활성과의 상관관계를 나타내었다. 또한, 탄소 고리가 많은 환원제의 TPO 분석을 통해 산화반응에서 생성되는 미반응 C₃H₆, C₃H₈, CO 등으로부터 촉매표면의 coke가 발생하여 촉매의 비활성화를 일으킨다고 보고하고 있으며, 이러한 결과는 Comelli, Duprez 등[21,22]의 연구에서 주로 300 °C의 온도에서 활성금속의 coke 침적으로 인하여 비활성화 되는 것으로 보고한다.

이와 같은 결과로부터 Pt/Al₂O₃ 촉매는 SCR 반응에 환원제로 참여하는 CH₄가 CO₂로 산화되는 것을 억제하여 반응활성이 증진됨을 확인할 수 있다. 그러므로 첨가되는 증진제의 mole ratio에 따라 CH₄ 산화억제를 증진시키고, 활성금속 Pt의 비 화학양론 중(Pt⁰/Pt⁴⁺ ratio)의 증가로 인해 CH₄-SCR 반응활성이 증진된 것으로 판단된다.

4. 결 론

상기 결과들을 토대로 Pt-Na/Al₂O₃ 촉매의 valence state의 영향과 그로 인한 CH₄-SCR 반응활성 특성연구는 다음과 같은 결론으로 요약할 수 있다.

1. Pt/Al₂O₃ 촉매의 CH₄-SCR 반응활성은 Na의 첨가로 인해 증진되며, Pt/Al₂O₃ 촉매에 첨가된 Na의 Na/Pt mole ratio는 4.0이 최적으로 결정되었다.
2. Pt-Na/Al₂O₃ 촉매의 활성금속 Pt의 산화가는 Pt와 Na의 electro-negative gap으로 인하여 변했으며, metallic Pt의 증가는 Na의 전기음성도 특성으로 발생하는 전자의 이동이 높은 전자밀도를 생성하는 것과 관련된 것으로 판단된다.
3. Pt-Na/Al₂O₃ 촉매의 Pt⁰/Pt⁴⁺ ratio는 Na/Pt mole ratio에 따라 바뀌며, Pt⁰/Pt⁴⁺ ratio와 NOx 전환율은 선형적인 상관관계를 나타낸다.
4. Metallic Pt중의 증가는 최적 Na 첨가를 통하여 제어되며, 그로 인해 NO의 흡착정도가 증진되고 CH₄의 CO₂로의 산화를 억제시킴으로써 반응활성이 증진되는 것으로 판단된다.

감 사

본 연구는 2017학년도 경기대학교 대학원 연구원장학생 장학금 지원에 의하여 수행되었음.

References

1. S. Djerad, M. Crocoll, S. Kureti, L. Tifouti, and W. Weisweiler, Effect of oxygen concentration on the NOx reduction with ammonia over V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalyst, *Catal. Today*, **208**, 208-214 (2006).
2. J. Chen and R. Yang, Mechanism of poisoning of the V₂O₅/TiO₂ catalyst for the reduction of NO by NH₃, *J. Catal.*, **125**, 411-420 (1990).

3. K. N. Rao and H. P. Ha, SO₂ promoted alkali metal doped Ag/Al₂O₃ catalysts for CH₄-SCR of NOx, *Appl. Catal. A*, **433**, 162-169 (1992).
4. F. Lonyi, J. Valyon, L. Gutierrez, M. A. Ulla, and E. A. Lombardo, The SCR of NO with CH₄ over Co-, Co,Pt-, and H-mordenite catalysts, *Appl. Catal. B*, **73**, 1-10 (2007).
5. J. M. Garcia-Cortes, J. Pérez-Ramírez, J. N. Rouzaud, A. R. Vaccaro, M. J. Illán-ómez, and C. Salinas-Martínez de Lecea, On the structure sensitivity of deNOx HC-SCR over Pt-beta catalysts, On the structure sensitivity of deNOx HC-SCR over Pt-beta catalysts, *J. Catal.*, **218**, 111-122 (2003).
6. M. Konsolakis, I. V. Yentekakis, G. Pekridis, N. Kaklidis, A. C. Psarras, and G. E. Marnellos, Insights into the role of SO₂ and H₂O on the surface characteristics and de-N₂O efficiency of Pd/Al₂O₃ catalysts during N₂O decomposition in the presence of CH₄ and O₂ excess, *Appl. Catal. B*, **138**, 191-198 (2013).
7. H. Zhanga, L. Li, N. Li, A. Wang, and X. Wang, In situ FT-IR investigation on the selective catalytic reduction of NO with CH₄ over Pd/sulfated alumina catalyst, *Appl. Catal. B*, **110**, 171-177 (2010).
8. F. Lonyi, H. E. Solt, J. Valyona, A. Boix, and L. B. Gutierrez, The activation of NO and CH₄ for NO-SCR reaction over In- and Co-containing H-ZSM-5 catalysts, *J. Mol. Catal. A*, **345**, 75-80 (2011).
9. P. J. Smeets, Q. Meng, S. Corthals, H. Leeman, and R. A. Schoonheydt, Co-ZSM-5 catalysts in the decomposition of N₂O and the SCR of NO with CH₄: Influence of preparation method and cobalt loading, *Appl. Catal. B*, **84**, 505-513 (2008).
10. T. V. Myronyuk and S. N. Orlyk, Role of redox and acidic properties of CoO/ZrO₂(SO₄²⁻) catalysts in CH₄-SCR of NO, *Catal. Today*, **119**, 152-155 (2007).
11. S. S. Kim, S. H. Choi, S. M. Lee, and S. C. Hong, Enhanced catalytic activity of Pt/Al₂O₃ on the CH₄ SCR, *J. Ind. Eng. Chem.*, **18**, 272-276 (2012).
12. P. Vernoux, A.-Y. L. L. Cocq, and F. Gaillard, Effect of the addition of Na to Pt/Al₂O₃ catalysts for the reduction of NO by C₃H₈ and C₃H₆ under lean-burn conditions, *J. Catal.*, **219**, 247-257 (2003).
13. M. C. Campa, V. Indovina, and D. Pietrogiaconi, The selective catalytic reduction of N₂O with CH₄ on Na-MOR and Na-MFI exchanged with copper, cobalt or manganese, *Appl. Catal. B*, **111**, 90-95 (2012).
14. R. Burch and T. C. Watling, The effect of promoters on Pt/Al₂O₃ catalysts for the reduction of NO by C₃H₆ under lean-burn conditions, *Appl. Catal. B*, **11**, 207-216 (1997).
15. Y. Yazawa, H. Yoshida, S. Komai, and T. Hattori, The additive effect on propane combustion over platinum catalyst: control of the oxidation-resistance of platinum by the electronegativity of additives, *Appl. Catal. A*, **233**, 113-124 (2002).
16. M. Chen, Z. L. Pei, C. Sun, L. S. Wen, and X. Wang, Formation of Al-doped ZnO films by dc magnetron reaction sputtering, *Mater. Lett.*, **48**, 194-198 (2001).
17. R. Burch and T. C. Watling, The difference between alkanes and alkenes in the reduction of NO by hydrocarbons over Pt catalysts under lean-burn conditions, *Catal. Lett.*, **43**, 19-23 (1997).
18. A. S. Ivanova, E. M. Slavinskaya, R. V. Gulyaev, V. I. Zaikovskii, O. A. Stonkus, I. G. Danilova, L. M. Plyasova, I. A. Polukhina, and A. I. Boronin, Metal-support interactions in Pt/Al₂O₃ and

- Pd/Al₂O₃ catalysts for CO oxidation, *Appl. Catal. B*, **97**, 57-71 (2010).
19. C. G. Vayenas and S. Brosda, C. Pliangos, Rules and mathematical modeling of electrochemical and chemical promotion: 1. Reaction classification and promotional rules, *J. Catal.*, **203**, 329-350 (2001).
 20. N. D. Lang, S. Holloway, and J. K. Nørskov, Electrostatic adsorbate-adsorbate interactions: The poisoning and promotion of the molecular adsorption reaction, *Surf. Sci.*, **150**, 24-38 (1985).
 21. R. A. Comelli, S. A. Canavese, C. A. Querini, and N. S. Figoli, Coke deposition on platinum promoted WO_x-ZrO₂ during n-hexane isomerization, *Appl. Catal. A*, **182**, 275-283 (1999).
 22. D. Duprez, M. Hadjaissa, and J. Barbier, Effect of steam on the coking of platinum catalysts I. Inhibiting effect of steam at low partial pressure for the dehydrogenation of cyclopentane and the coking reaction, *Appl. Catal.*, **49**, 67-74 (1989).