Appl. Chem. Eng., Vol. 28, No. 3, June 2017, 339-344
https://doi.org/10.14478/ace.2017.1026

Article

RWGS 반응을 위한 Pt/TiO_2 촉매의 조촉매 첨가 영향 연구

김성수

경기대학교 환경에너지공학과
(2017년 3월 24일 접수, 2017년 4월 4일 심사, 2017년 4월 16일 채택)

Effect of Promotor Addition to Pt/TiO_2 Catalyst on Reverse Water Gas Shift Reaction

Sung Su Kim

Department of Environmental Energy Engineering, Kyonggi University,
94 San, Iui-dong, Youngtong-ku, Suwon-si, Gyeonggi-do 16227, Korea
(Received March 24, 2017; Revised April 4, 2017; Accepted April 16, 2017)

초 록

다양한 조촉매가 첨가된 Pt/TiO_2 촉매 및 순수 Pt계 촉매의 RWGS 반응에 대한 특성과 성능에 관한 연구를 수행하였다. 지지체 및 활성금속 종류에 의해 RWGS 반응 성능이 크게 영향 받음을 확인하였고, Pt/TiO_2 촉매가 가장 우수한 성능을 보임을 알 수 있었다. CO_2 주입 농도별 실험 및 열역학적 평형 전환율 평가를 통해 Pt/TiO_2 촉매의 성능을 객관적으로 평가할 수 있었고, 상용촉매 대비 우수한 성능을 보임을 관찰하였다. 조촉매로 첨가한 Ca와 Na는 촉매성능을 증진시킬 수 있었으며, XPS 분석을 통해 표면 활성점의 전자밀도가 성능과 밀접한 관련이 있음을 확인하였다.

Abstract

Reaction characteristics and catalytic activities on reverse water gas shift (RWGS) reaction over Pt/TiO_2 catalyst and Pt based catalysts added promoters were investigated. It was confirmed that RWGS reaction activity was affected by the kind of supports and active metals and the Pt/TiO_2 catalyst showed the highest catalytic activity. From various inlet CO_2 concentration tests and also the evaluation of thermodynamic equilibrium conversion, the catalytic activity of Pt/TiO_2 catalyst could be evaluated objectively and it was found to be higher than that of commercial catalysts. The catalytic activity could increase by adding Ca and Na as promoters. The XPS analysis revealed that the catalytic activity is closely correlated with the electron density of surface active sites.

Keywords: *Pt, TiO_2, promotor, catalysis, CO_2*

1. 서 론

에너지 사용량이 늘어남에 따라 이산화탄소의 배출이 필연적이고, 이에 의해 지구 온난화 문제는 더욱 가속되어 왔다. 이산화탄소의 저감은 범세계적으로 필요성이 제기되고 있으며, 이를 해결하기 위하여 다양한 기술들이 개발되고 있다.

에너지 사용량을 절약하거나 배출 자체를 줄이는 노력을 제외하면, 배출된 이산화탄소의 저감을 위해 보고되고 있는 기술은 크게 CCS (Carbon dioxide Capture & Storage)와 CCU (Carbon dioxide Capture & Utilization) 두 가지로 나뉠 수 있다. CCS는 이산화탄소의 포집 및 저장을 의미하는 것으로 현재까지 가장 널리 연구되고 있는 분야이다. 따라서 상용화 및 실용화를 위한 기술의 성숙도가 매우 높다. 하지만 이산화탄소를 저장한 후의 안정성의 문제나 저장장소, 그리고 이산화탄소를 일시적으로 고정, 저장하는 기술이라는 측면에서 단점이 있다. 반면 CCU는 포집된 이산화탄소를 재이용 또는 활용하는 기술로서 최근 연구가 매우 활발하다[1-8]. CCU는 CO_2를 직접 활용하는 기술과 에너지 또는 연료로 전환하여 활용하는 기술로 다시 구분될 수 있다. 이 중 에너지 또는 연료로 전환하는 기술이 탄소 순환 측면에서 매우 유리하며, 많은 양을 처리할 수 있는 장점이 있어 주목받고 있다.

CO_2를 에너지 소스 또는 연료로 전환하여 활용할 수 있는 화학반응은 생성물 종류를 기준으로 크게 세 가지(CO, syn-gas, CH_4)로 나뉠 수 있으며, 아래에 각각의 반응식을 표현하였다.

$$CO_2(g) + H_2(g) \leftrightarrow CO(g) + H_2O(g), (RWGS, Reverse\ Water\ Gas\ Shift\ Reaction)$$

$$CO_2(g) + 4H_2(g) \leftrightarrow CH_4(g) + 2H_2O(g), (Methanation)$$

$$CO_2(g) + CH_4(g) \leftrightarrow 2H_2(g) + 2CO(g), (Dryreforming)$$

메타네이션의 경우, 1몰의 이산화탄소를 전환시키기 위하여 4몰의 수소가 소모되는 즉, 연료인 메탄의 생산을 위해 별도의 에너지 자원인 수소가 극심히 소모되는 단점이 있다. 또한, 이산화탄소를 반응물로 이용하여 합성가스를 생산하는 건식개질이 있으나 촉매의 짧은 수

Author: Kyonggi University,
Department of Environmental Energy Engineering, 94 San, Iui-dong,
Youngtong-ku, Suwon-si, Gyeonggi-do 16227, Korea
Tel: +82-31-249-9741 e-mail: sskim@kyonggi.ac.kr

pISSN: 1225-0112 eISSN: 2288-4505 @ 2017 The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry. All rights reserved.

명과 700~800 ℃라는 높은 반응온도에 의한 에너지 소모로 인하여 현재 연구가 활발하지 않은 상태이다. 또한, 건식개질에 수증기가 포함된 혼합개질도 최근 활발히 연구가 진행되고 있지만 건식개질과 비슷한 온도영역에서 운전이 되는 것은 동일하다[9-13]. 반면, RWGS 반응의 경우 300~500 ℃라는 적절한 반응조건과 촉매의 긴 수명으로 제철소 등 폐열이 발생되는 현장에 적용이 가능하므로, 최근 연구가 매우 활발하다. Chen 등[14]과 Luhui 등[15]은 Ni/CeO_2, Cu/SiO_2 촉매상 RWGS 반응특성을 연구했고, 이러한 촉매들은 낮은 활성과 선택도를 보이는 단점이 있음을 보고하였다. Park 등[16]은 Zn/Al_2O_3 촉매가 우수한 활성을 보이나 활성성분인 Zn가 휘발되는 단점이 있음을 보고하였고, 이를 위한 해결책으로 촉매를 높은 온도로 열처리하여 $ZnAl_2O_4$ 형태로 구현할 경우, 촉매의 활성은 감소하지만 높은 선택도와 안정성을 가짐을 보고하였다. 최근, Kim 등[1-3]은 귀금속인 백금을 활성물질로 사용하고, 지지체로서 TiO_2를 사용한 촉매가 매우 우수한 활성 및 내구성을 보임을 보고하였다. 그들에 따르면, 지지체인 TiO_2와 활성금속인 백금의 강한 상호작용(Strong Metal Support Interaction, SMSI)에 의하여 풍부한 전자밀도를 갖는 Pt-Ov-Ti 간극 site 또한 반응에 참여할 수 있으며, 이러한 site들에 의하여 촉매의 성능이 월등히 증진한다고 한다. Goguet 등[17] 및 Chen 등[18] 또한 RWGS 반응을 위한 Pt/CeO_2를 제안하였으며, 반응활성이 매우 우수함을 보고하여 CeO_2가 백금 촉매에 대한 지지체로 사용될 수 있음을 제시하였다. 이러한 성능에 대한 강한 장점에도 불구하고, 백금계 촉매는 가격경쟁력에서 전이금속류 촉매에 비해 매우 불리하므로 조촉매 첨가, 지지체 선정 등 다양한 노력을 통하여 활성을 증진시키는 연구가 필요하다.

이산화탄소 전환반응으로서 주목받기 전 RWGS 반응은 WGS 반응의 역반응 또는 건식개질에서의 부반응으로서의 연구가 일반적이었기 때문에 반응의 성능을 증진하기 위한 촉매개질 연구는 활발하지 않았다. 따라서 활성금속으로서 전이금속, 귀금속의 적절성 여부에 대한 연구도 최근 활발히 진행되고 있으며, 조촉매, 지지체에 관한 논의는 거의 없었던 실정이다. Panagiotopolou 등[19-21]은 RWGS의 역반응인 WGS 반응에서 알카리, 알카리토 금속 및 CeO_2 등을 Pt/TiO_2 촉매에 첨가하여 촉매의 전자밀도 및 표면상태를 개질할 수 있으며, 이에 의해 결과적으로 반응속도를 증진시킬 수 있음을 보고하였다. 일반적으로 촉매 반응은 정반응 속도와 역반응 속도가 함께 증가하기 때문에 상기 기존 연구에 대한 RWGS 반응에서의 적용은 매우 의미가 있다. 즉, CeO_2 등 금속 산화물이 일부 포함되었을 때 촉매의 성능 향상을 기대할 수 있다. 또한 Goguet 등[17] 및 Chen 등[18]은 RWGS 반응을 위한 Pt/CeO_2를 제안하였으며, 반응활성이 매우 우수함을 보고하여 다양한 지지체에 의해 Pt계 촉매의 활성이 가변할 수 있음을 암시하였다.

따라서, 본 연구는 RWGS 반응을 위한 Pt계 촉매에 대해 다양한 지지체의 영향 및 금속산화물 첨가에 따른 영향, 그리고 Pt계 촉매상 RWGS 반응특성을 조사하고자 한다. 특히, 반응온도에 따른 촉매활성과 열역학적 평형 전환율을 비교하고, 개질된 촉매의 표면 특성과 반응활성과의 상관성을 파악하고자 한다.

2. 실험 장치 및 방법

2.1. 촉매 제조 방법

본 연구에서 사용된 촉매의 지지체는 Millenium社의 TiO_2를, ZrO_2, Fe_3O_4 및 CeO_2는 Sigma Aldrich社 제품을 전처리 없이 사용하였다. 지지체에 대한 Pt의 함량을 지지체 5 g 기준 중량비율 1%로 계산하였다. 195.084 g의 분자량을 갖는 Pt를 담지하기 위하여 336.89 g의 분자량을 갖는 Platinum chloride [$PtCl_4$; Aldrich Chemical Co.]를 0.0863 g 칭량하여 60 ℃로 가열된 증류수에 녹인다. 이때 용액은 밝은 오렌지색을 띄며 이 용액에 계산된 지지체를 조금씩 저어가며 혼합한다. 이렇게 만든 slurry 상태의 혼합용액을 1 h 이상 교반한 후 rotary vacuum evaporator를 이용하여 70 ℃에서 수분을 증발시킨다. 수분을 증발시키고 나서 시료의 추가건조를 위하여 110 ℃ dry oven에서 24 h 건조시킨 후 승온 속도 10 ℃/min의 tubular furnace에서 400 ℃로 상승시킨 후 4 h 동안 환원하여 촉매독으로 작용할 수 있는 Cl을 제거하고, 다시 열처리하여 최종 촉매를 얻는다.

2.2. 실험장치 및 방법

2.2.1. 반응활성 실험

반응활성 테스트는 고정층 촉매반응기가 사용되었다. 반응물인 H_2와 CO_2는 Mass Flow Controller (MFC, MKS Co.)를 통하여 주입되며, 반응 후 아웃렛은 TCD를 사용한 GC (6890, HP)를 통하여 분석한다. 반응기 내로 주입되는 총유량은 100~300 cc/min으로 운전하며, 반응기 라인은 전체에 거쳐 stainless steel로 제작되었다. 반응기 후단의 아웃렛에서는 쿨링탑이 설치되어 GC로 유입되기 전 수분은 모두 배제되었다. 이러한 절차로 측정된 성능은 화학공정 모델링 프로그램 ASPEN PLUS를 사용하여 계산한 equilibrium curve와 비교하여 그 수준을 객관화하였다.

2.3. 촉매의 특성분석 및 분석방법

2.3.1. XRD

XPS 분석은 Thermo사의 Alpha-K을 사용하며, excitation source로써 Al Kα monochlomatic (1486.6 eV)를 사용한다. 촉매를 약 100 ℃의 온도에서 24 h 건조하여 포함되어 있는 수분을 완전히 제거한 후 XPS 기기의 진공도를 10^{-6} Pa로 유지하기 위하여 표면 sputtering 및 etching을 하지 않고 분석한다. 시료 내에 존재하는 Ti, Pt, O, C 원소는 wide scanning spectrum으로 분석하여 binding energy와 intensity를 확인한다.

2.3.2. BET

촉매의 비표면적은 Micromeritics Co.의 ASAP 2010C를 사용하였으며 BET (Brunauer-Emmett-Teller)식을 이용하여 비표면적을 계산한다. 촉매는 300 ℃에서 2 h 동안 진공상태로 가스를 제거한 후 분석한다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 활성금속 및 지지체 종류에 따른 촉매의 RWGS 반응

다양한 촉매반응에서 활성금속을 지지하는 지지체의 역할은 상당히 중요하다. 특히, 최근 지지체가 단순히 활성금속을 지지하는 것이 아니라 다양한 반응에서 직접적으로 또는 간접적으로 참여함이 활발히 증명되고 있다[2,3]. RWGS 반응을 위한 촉매의 지지체를 선정하기 위하여 각각 104, 5, 5, 44, 5 m^2/g의 비표면적을 갖는 Fe_3O_4, ZrO_2, SiO_2, TiO_2, CeO_2에 각각 1%의 Pt를 담지하여 촉매로 제조하였으며, 반응온도 300 ℃에서의 성능을 Figure 1(a)에 나타내었다. 결과에 나타난 바와 같이, 각 촉매의 성능은 매우 구별되었으며 환원성 지지체로 알려진 Pt/TiO_2, Pt/CeO_2, Pt/Fe_3O_4 촉매가 우수한 성능을 보이는 반면 비환원성 지지체로 알려진 Pt/ZrO_2, Pt/SiO_2가 저조한 성능을 나타

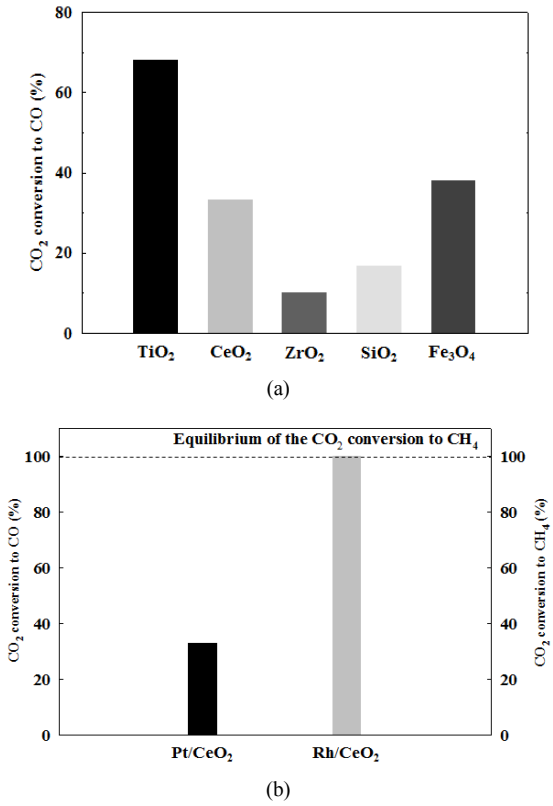

Figure 1. (a) CO_2 conversion to CO over various 1% Pt catalysts. (b) CO_2 conversion to CH_4 reaction over catalysts (inlet CO_2 360 ppm, CO 0, H_2 5000 ppm, N_2 balance, SV = 12,000 cc/hr · gcat, total flow = 100 cc/min, reaction temperature = 300 ℃).

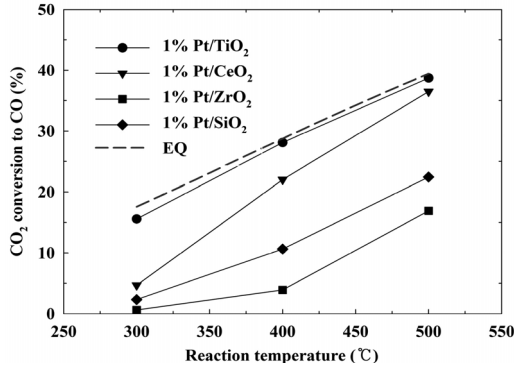

Figure 2. Effect of support on RWGS reaction over Pt catalysts (inlet H_2 = 36%, CO_2 = 21%, N_2 balance, SV = 12,000 cc/hr · gcat, total flow = 100 cc/min).

내었다. Chen 등[18], Goguet 등[17]이 CeO_2를 지지체로 사용할 때 우수한 성능을 보인다는 연구결과와 Kim 등[1]이 TiO_2를 사용할 때 RWGS 반응에서 우수한 성능을 보인다는 연구결과가 본 연구결과와 잘 일치함을 확인할 수 있다. 다만, TiO_2를 지지체로 사용할 때보다 우수한 성능을 보임을 본 연구에서 확인하였다.

상기 실험의 경우, 반응물인 H_2가 CO_2에 비해 매우 높은 농도로 주입되어 RWGS 반응 뿐 아니라 CO_2 메타네이션 반응에도 충분한 조건을 만족한다. 그러나 실험결과에서 메탄이 전혀 형성되지 않음을 알 수 있고, 이는 활성금속에 의한 반응특성으로 사료되어 그 영향을 조

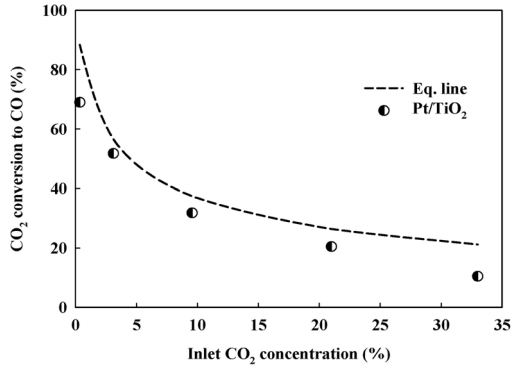

Figure 3. Effect of inlet CO_2 concentration on RWGS reaction over Pt/TiO_2 catalyst (inlet CO_2 360 ppm~33%, SV = 12,000 cc/hr · gcat, total flow = 100 cc/min, reaction temperature = 300 ℃).

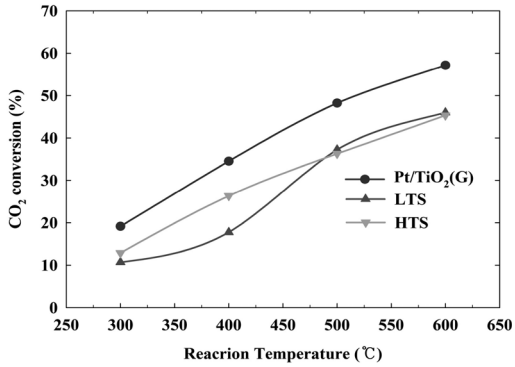

Figure 4. Activity test on RWGS reaction over Pt/TiO_2 and commercial catalysts (inlet H_2/CO_2 = 3, SV = 12,000 cc/hr · gcat, total flow = 100 cc/min).

사하고자 하였다. Figure 1(b)에 나타난 것과 같이, 활성금속으로 Rh을 동일량 사용할 경우 CO_2 전환율이 매우 증진되며 생성물의 선택도가 메탄으로 극대화되는 것이 관찰된다. Rh계 촉매는 Ni계 촉매와 더불어 대표적인 메타네이션 촉매로서 알려져 있다[22,23]. 동일한 지지체를 사용하더라도 활성금속에 따라 CO_2 전환율과 선택도가 극명히 변화할 수 있음을 확인하였다.

지지체 종류에 따른 반응활성을 온도에 따라, 그리고 보다 높은 농도의 CO_2 주입조건에서 관찰하기 위해 활성실험을 수행하였으며 그 결과를 Figure 2에 나타내었다. 모든 촉매가 반응온도가 증가함에 따라 반응활성이 증가하는 경향을 나타났고, Pt/TiO_2 촉매가 모든 온도 영역에서 가장 우수한 성능을 보였으며, 거의 평형 전환율에 근접하는 특성이 관찰되었다.

3.2. CO_2 주입 농도에 따른 RWGS 반응 특성

가장 우수한 성능을 보였던 Pt/TiO_2 촉매의 성능을 보다 정량화하기 위하여 주입 CO_2 농도별 활성 실험을 수행하였으며, 그 결과를 Figure 3에 나타내었다. 주입농도가 증가할수록 촉매의 CO_2 전환율이 지속적으로 감소하는 것을 관찰할 수 있다. 이는 촉매 고유 특성으로 판단할 수도 있으나 열역학적 평형전환율과의 비교를 통해 주입 CO_2 농도에 따른 평형전환율 자체가 감소하는 형태를 보이고 촉매의 성능 또한 유사한 트렌드를 보이는 것으로 미루어 반응특성으로 결론지을 수 있다.

Figures 2, 3의 결과에 의해 다양한 농도, 온도 조건에서 Pt/TiO_2 촉매가 평형 전환율에 거의 근접한다는 것은 촉매의 성능이 매우 우수하

Table 1. Surface Characteristics of Pt Catalysts by XPS Analysis

Catalysts	Pt/Ti ratio	$Pt^0/Pt^{2+}+Pt^0$	Electro-negativity of promoters
1%Pt/TiO_2	0.012	0.58	-
1%Pt/4%Na/TiO_2	0.019	0.71	0.93
1%Pt/4%Ca/TiO_2	0.020	0.76	1.00

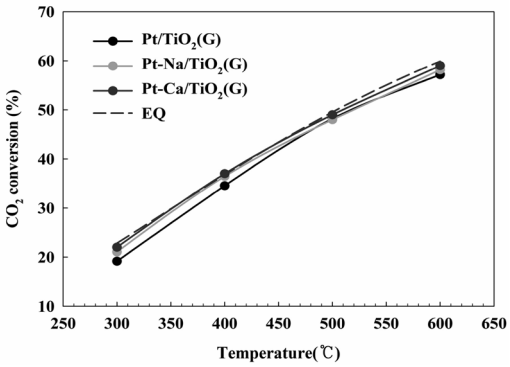

Figure 5. Effect of Ca and Na addition to Pt/TiO_2 catalyst on RWGS reaction. Activity test on RWGS reaction over Pt/TiO_2 and commercial catalysts (inlet H_2/CO_2 = 3, SV = 12,000 cc/hr·gcat, total flow = 100 cc/min).

다는 의미이고, 보다 객관적으로 성능을 평가하기 위해 WGS에 사용되는 상용 촉매와의 성능 비교를 수행하였다. 상용촉매는 SUD-CHEMIE Co.의 LTS, HTS 촉매를 사용하였다. LTS 촉매의 성분은 CuO, ZnO, Al_2O_3로 구성되어있고, HTS 촉매의 성분은 Fe, Cr로 구성되어있다. Figure 4에 나타난 것과 같이, 전 온도 영역에서 본 연구의 Pt/TiO_2 촉매가 상용촉매에 비해 우수한 성능을 보임을 확인할 수 있다.

3.3. 조촉매 첨가의 영향

앞 절에서 기술한 바와 같이, 본 연구에서 제조한 Pt/TiO_2 촉매가 매우 우수한 성능을 보임에도 불구하고 활성금속의 경제성을 고려할 때, 성능 개선은 필수적이다. Panagiotopolou 등[19-21]은 RWGS 반응의 역반응인 WGS에서, Pt/TiO_2 촉매의 성능향상을 위해 알카리 및 알카리토 금속을 일부 첨가하였으며, 이에 의하여 성능이 개선될 수 있음을 보고하였다. 본 연구에서는 알카리, 알카리토 금속으로서 각각 4 wt% Na과 4 wt% Ca을 Pt/TiO_2에 첨가하여 활성증진의 영향을 조사하고자 하였으며 그 결과를 Figure 5에 나타내었다. Ca과 Na를 첨가한 촉매가 전 온도영역에서 순수 Pt/TiO_2 촉매보다 우수한 성능을 보임이 관찰되었고 특히, Ca을 첨가한 촉매는 열역학적 평형과 거의 동일한 성능을 보였다. RWGS 반응의 특성상 300 ℃의 온도 범위는 반응이 진행되기에 매우 어려운 조건으로 평형 전환율이 약 20%에 그치는 수준이다. 이러한 반응 조건에서 Figure 6과 같은 전환율의 차이는 성능 구배로써 비교하기에 충분하다.

촉매 분야에서 XPS 분석은 촉매의 활성금속에 대하여 그 산화상태를 분석하기 위한 대표적인 방법이다[2]. 따라서 활성금속 산화상태 측면에서 성능증진의 원인을 조사하기 위해 활성금속인 Pt에 대한 XPS 분석을 수행하였다. 그 결과를 각각 Figure 6, Table 1에 나타내었다.

Pt^{2+}, Pt^{4+} 그리고 Pt^0 종은 72.4~73.6, 74.5~74.8 그리고 70.9~71.1 eV에서 각각 나타난다고 알려져 있다[24,25]. 순수 Pt/TiO_2를 포함한

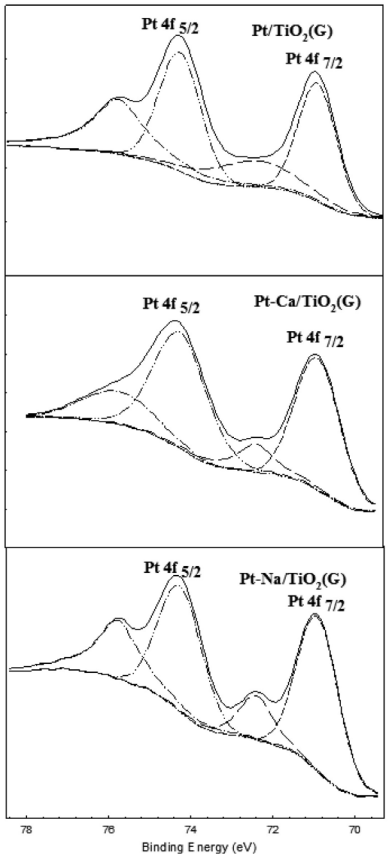

Figure 6. XPS spectra of Pt/TiO_2 catalysts.

모든 촉매들에서 Pt^{2+}종과 Pt^0종을 형성하고 있음을 관찰할 수 있고, 메탈릭 Pt종이 Pt^{2+}종보다 촉매 표면을 우점하는 경향을 보인다. Table 1에 나타난 것과 같이, 조촉매로 첨가한 Ca, Na이 담지된 촉매가 더 높은 메탈릭 Pt종/전체 Pt종 비율을 보인다.

Table 1에서 표기한 electro-negativity는 첨가제인 Na와 Ca의 전기음성도로, 해당 물질들은 활성금속인 Pt의 전기음성도 2.28에 비해 전기음성도가 매우 작다. 전기음성도는 원소의 고유한 성질로서, 두 원자의 전기음성도 차가 크면 전기음성도가 큰 원소 주위로 전자가 밀집된다. 따라서 본 연구에서 첨가제로 사용된 Na, Ca와 활성금속 Pt의 큰 전기음성도 차이는 인접한 활성점인 Pt의 전자밀도 증가에 영향을 줄 수 있음을 의미하고, 실질적으로 순수 Pt/TiO_2 촉매에 비해 Pt/Na/TiO_2와 Pt/Ca/TiO_2 촉매의 메탈릭 Pt종 비율이 더 증가하는 결과로 나타났다. Kim 등[1,2]은 Pt/TiO_2 촉매가 비환원성 지지체를 가지는 Pt/Al_2O_3 촉매보다 활성이 우수한 이유가 첫째, 활성금속인 Pt site와 지지체가 강한 상호작용에 의해 형성되는 Pt-Ti-O_v site가 높은 전자밀도를 가지게 되고, 이 활성점이 생성물인 CO의 탈착속도에 영향을 주기 때문이라고 주장하였다. 이를 TPR과 in situ FTIR을 통해 확인하였다. 그리

고 둘째, 환원가능한 지지체인 TiO_2 일부가 반응에 참여하기 때문이라고 주장하였고, 이러한 TiO_2의 환원성은 primary crystallite size에 의해 의존함을 XRD 분석을 통해 확인하였다. Table 1의 결과에서 표면에 노출된 Pt 금속의 양을 정량화하기 위해 Pt와 Ti의 단위 부피당 원자수를 아래와 같은 방법으로 계산하였다.

$$N = I/S$$

여기서, n은 단위부피당 원자의 수로서 단위는 atoms/cm^3이고, I는 한 원자로부터 나오는 하나의 광전자 peak에 대하여 1 s당 얻어지는 특성 광전자의 개수로서 이는 XPS분석에서 얻어진 원소의 광전자 peak의 면적이다. 또한 S는 실험적으로 결정할 수 있는 원자감도 상수이다. 표면에 노출된 Pt/Ti 비율은 순수 Pt/TiO_2 촉매가 가장 낮다. 이는 순수 Pt/TiO_2 촉매가 표면에 노출된 Ti site가 가장 많음을 의미하고, 조촉매가 첨가된 촉매는 오히려 노출된 Ti site가 더 적음을 의미하므로, 결과적으로 위에서 언급한 반응에 참여할 수 있는 TiO_2 site의 역할은 억제된 상태라 할 수 있다. 그럼에도 불구하고 조촉매가 첨가된 촉매의 성능이 순수 촉매에 비해 증진된 것은 활성점인 Pt site의 전자밀도 증가에 의해 주 활성점인 metallic Pt 비율의 증가에 의한 것이라 할 수 있다.

4. 결 론

지지체, 활성금속의 종류에 따른 촉매 및 최적화된 Pt/TiO_2 촉매에 조촉매를 담지하여 제조한 촉매의 RWGS 반응특성 및 표면특성을 분석하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 다양한 종류의 지지체에 동일한 Pt를 담지하여 제조한 촉매들은 서로 상이한 활성을 나타내며, TiO_2 > CeO_2 > SiO_2 > ZrO_2의 순서로 성능을 보인다. 또한 활성금속으로 Pt가 우수한 활성 및 선택성을 보임을 관찰할 수 있었다.

2. 반응물의 주입 농도별 실험과 열역학적 평형 전환율의 평가를 통해, 제안된 Pt/TiO_2 촉매는 매우 우수한 성능을 보임에 대한 신뢰성을 확보할 수 있었다.

3. 조촉매로서 첨가된 Ca, Na는 촉매 표면 활성점인 Pt site의 전자밀도를 조절하여 반응활성을 증진시킬 수 있음을 확인하였다.

4. 본 연구를 통해 RWGS 반응을 위한 귀금속 촉매의 성능을 증진시킬 수 있었으며, 이는 향후 관련 분야에 대한 기초연구로서 충분한 가치를 가진다고 판단된다.

감 사

본 연구는 2014학년도 경기대학교 학술연구비(신진연구과제) 지원에 의하여 수행되었음.

References

1. S. S. Kim, H. H. Lee, and S. C. Hong, A study on the effect of support's reducibility on the reverse water-gas shift reaction over Pt catalysts, *Appl. Catal. A*, **423-424**, 100-107 (2012).
2. S. S. Kim, H. H. Lee, and S. C. Hong, The effect of the morphological characteristics of TiO_2 supports on the reverse water-gas shift reaction over Pt/TiO_2 catalysts, *Appl. Catal. B*, **119-120**, 100-108 (2012).
3. S. S. Kim, K. H. Park, and S. C. Hong, A study of the selectivity of the reverse water-gas-shift reaction over Pt/TiO_2 catalysts, *Fuel Process. Technol.*, **108** 47-54 (2013).
4. Y. Sun, M. Yao, J. Zhang, and G. Yang, Indirect CO_2 mineral sequestration by steelmaking slag with NH_4Cl as leaching solution, *Chem. Eng. J.*, **173**, 437-445 (2011).
5. S. Lee and S. Park, A review on solid adsorbents for carbon dioxide capture, *J. Ind. Eng. Chem.*, **23**, 1-11 (2015).
6. Y. Lee, S. M. Lee, W. G. Hong, Y. S. Huh, S. Y. Park, S. C. Lee, J. Lee, J. B. Lee, H. U. Lee, and H. J. Kim, Carbon dioxide capture on primary amine groups entrapped in activated carbon at low temperatures, *J. Ind. Eng. Chem.*, **23**, 16-20 (2015).
7. D. Han, H. Namkung, H. Lee, D. Huh, and H. Kim, CO_2 sequestration by aqueous mineral carbonation of limestone in a supercritical reactor, *J. Ind. Eng. Chem.*, **21**, 792-796 (2015).
8. C. Kunzler, N. Alves, E. Pereira, J. Nienczewski, R. Ligabue, S. Einloft, and J. Dullius, CO_2 storage with indirect carbonation using industrial waste, *Energy Procedia*, **4**, 1010-1017 (2011).
9. D. Pakhare and J. Spivey, A review of dry (CO_2) reforming of methane over noble metal catalysts, *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 7813-7837 (2014).
10. K. Mette, S. Kühl, H. Düdder, and K. Kähler, Stable performance of Ni-catalysts in dry reforming of methane at high temperatures for an efficient CO_2-conversion into Syngas, *ChemCatChem*, **6**, 100-104 (2014).
11. K. Y. Koo, H. S. Roh, Y. T. Seo, D. J. Seo, W. L. Yoon, and S. B. Park, Coke study on MgO-promoted Ni/Al_2O_3 catalyst in combined H_2O and CO_2 reforming of methane for gas to liquid (GTL) process, *Appl. Catal. A*, **340**, 183-190 (2008).
12. W. Jang, D. Jeong, J. Shim, H. Kim, H. Roh, I. Son, and S. J. Lee, Combined steam and carbon dioxide reforming of methane and side reactions: Thermodynamic equilibrium analysis and experimental application, *Appl. Energy*, **173**, 80-91 (2016).
13. K. Y. Koo, S. Lee, U. H. Jung, H. H. Roh, and W. L. Yoon, Syngas production via combined steam and carbon dioxide reforming of methane over $Ni\text{-}Ce/MgAl_2O_4$ catalysts with enhanced coke resistance, *Fuel Process. Technol.*, **119**, 151-157 (2014).
14. C. S. Chen, W. H. Cheng, and S. S. Lin, Study of iron-promoted Cu/SiO_2 catalyst on high temperature reverse water gas shift reaction, *Appl. Catal. A*, **257**, 97-106 (2004).
15. L. Wang, S. Zhang, and Y. Liu, Reverse water gas shift reaction over co-precipitated $Ni\text{-}CeO_2$ catalysts, *J. Rare Earths*, **26**, 66-70 (2008).
16. S. W. Park, O. S. Joo, K. D. Jung, H. Kim, and S. H. Han, Development of ZnO/Al_2O_3 catalyst for reverse-water-gas-shift reaction of CAMERE process, *Appl. Catal. A*, **211**, 81-90 (2001).
17. A. Goguet, F. C. Meunier, D. Tibiletti, J. P. Breen, and R. Burch, Spectrokinetic investigation of reverse water-gas-shift reaction intermediates over a Pt/CeO_2 catalyst, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 20240-20246 (2004).
18. X. Chen, X. Su, B. Liang, X. Yang, X. Ren, H. Duan, Y. Huang, and T. Zhang, Identification of relevant active sites and a mechanism study for reverse water gas shift reaction over Pt/CeO_2 catalysts, *J. Energy Chem.*, **25**, 1051-1057 (2016).
19. P. Panagiotopoulou and D. I. Kondarides, Effects of promotion of TiO_2 with alkaline earth metals on the chemisorptive properties and water-gas shift activity of supported platinum catalysts, *Appl.*

Catal. B, **101**, 738-746 (2011).
20. P. Panagiotopoulou, and D. I. Kondarides, Effects of alkali promotion of TiO_2 on the chemisorptive properties and water-gas shift activity of supported noble metal catalysts, *J. Catal.* **267**, 57-66 (2009).
21. P. Panagiotopoulou and D. I. Kondarides, Effects of alkali additives on the physicochemical characteristics and chemisorptive properties of Pt/TiO_2 catalysts, *J. Catal.*, **260,** 141-149 (2008).
22. A. Karelovic and P. Ruiz, Mechanistic study of low temperature CO_2 methanation over Rh/TiO_2 catalysts, *J. Catal.*, **301**, 141-153 (2013).
23. A. H. Zamani, R. Ali, and W. A. W. A. Bakar, Optimization of CO_2 methanation reaction over M*/Mn/Cu-Al_2O_3 (M*: Pd, Rh and Ru) catalysts, *J. Ind. Eng. Chem.*, **29**, 238-248 (2015).
24. A. A. Phatak, N. Koryabkina, S. Rai, J. L. Ratts, W. Ruettinger, R. J. Farrauto, G. E. Blau, W. N. Delgass, and F. H. Ribeiro, Kinetics of the water-gas shift reaction on Pt catalysts supported on alumina and ceria, *Catal. Today*, **123**, 224-234 (2007).
25. E. Baumgarten, A. Fiebes, A. Stumpe, F. Ronkel, and J. W. Shultze, Synthesis and characterization of a new platinum supported catalyst based on poly-{acrylamide-co-[3-(acryloylamino) Propyltrimethylammoniumchloride]} as carrier, *J. Mol. Catal. A*, **113**, 469-477 (1996).