

# Pt/TiO<sub>2</sub> 촉매의 활성금속 분산도가 NH<sub>3</sub>-SCO 반응활성에 미치는 영향

신중훈 · 권동욱\* · 김거중 · 홍성창\*\*,<sup>†</sup>

경기대학교 일반대학원 환경에너지공학과, \*한국과학기술연구원 미래융합기술본부 물질구조제어연구센터,  
\*\*경기대학교 환경에너지공학과  
(2017년 9월 17일 접수, 2017년 10월 15일 심사, 2017년 10월 31일 채택)

## Influence of Active Metal Dispersion over Pt/TiO<sub>2</sub> Catalyst on NH<sub>3</sub>-SCO Reaction Activity

Jung Hun Shin, Dong Wook Kwon\*, Geo Jong Kim, and Sung Chang Hong\*\*,<sup>†</sup>

Department of Environmental Energy Engineering, Graduate school of Kyonggi University, 94 San, Iui-dong,  
Gwanggyosan-Ro, Yeongtong-Gu, Suwon-Si, Gyeonggi-Do 16227, Korea

\*Materials Architecturing Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Hwarangno 14-gil 5,  
Seongbuk-gu, Seoul 02792, Republic of Korea

\*\*Department of Environmental Energy Engineering, Kyonggi University, 94 San, Iui-dong,  
Gwanggyosan-Ro, Yeongtong-Gu, Suwon-Si, Gyeonggi-Do 16227, Korea

(Received September 17, 2017; Revised October 15, 2017; Accepted October 31, 2017)

### 초 록

본 연구에서는, 200~350 °C의 온도범위에서 Pt/TiO<sub>2</sub>의 물리적 특성이 NH<sub>3</sub>-selective catalytic oxidation (SCO) 반응에 미치는 영향을 확인하였다. CO-chemisorption, BET 분석은 Pt/TiO<sub>2</sub> 촉매의 물리적 특성을 확인하기 위하여 수행되었다. Pt 함량에 따른 Pt/TiO<sub>2</sub>의 물리적 특성을 확인한 결과, Pt의 함량이 적을수록 분산도가 높았다. 또한 분산도가 높은 촉매는 N<sub>2</sub>로의 전환율이 우수한 것을 확인하였다. 지지체의 비표면적은 분산도에 영향을 미치기 때문에, 물리적 특성이 다른 TiO<sub>2</sub>를 이용하여 Pt/TiO<sub>2</sub> 촉매를 제조하였다. 그 결과, 비표면적이 넓은 촉매가 N<sub>2</sub>로의 전환율이 우수한 것을 확인하였다.

### Abstract

In this study, the effect of physical properties of Pt/TiO<sub>2</sub> on NH<sub>3</sub>-selective catalytic oxidation (SCO) reaction at 200~350 °C was investigated. CO-chemisorption and BET analysis were carried out to verify physical properties of Pt/TiO<sub>2</sub>. By characterizing physical properties of Pt/TiO<sub>2</sub> with respect to the Pt loading, the metal dispersion degree decreased as a function of the Pt loading amount. Also, the catalyst having a higher metal dispersion showed an excellent conversion efficiency of NH<sub>3</sub> to N<sub>2</sub>. Since the specific surface area of the support affects the metal dispersion, Pt/TiO<sub>2</sub> catalysts were prepared using TiO<sub>2</sub> with different physical properties. As a result, it was confirmed that the catalyst having a wide specific surface area exhibited a excellent conversion of NH<sub>3</sub> to N<sub>2</sub>.

**Keywords:** NH<sub>3</sub>, PM<sub>2.5</sub>, catalyst, selective catalytic oxidation, Pt

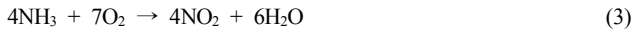
## 1. 서 론

오늘날 암모니아는 대기환경 오염물 중 하나이며, 다양한 형태로 일상생활에 영향을 미치고 있다. 암모니아의 경우 매우 낮은 농도에서도 매우 고약한 냄새가 나는 대표적인 물질 중 하나이며, 고농도의 암모니아가 인체에 노출될 경우 기도 화상, 피부 화상, 점막 화상을 입을 수 있고, 심할 경우 호흡 장애를 일으켜 사망에 이를 수 있다.

또한 최근 큰 문제가 되고 있는 초미세먼지(PM<sub>2.5</sub>)의 경우 질소산화물(NO<sub>x</sub>)이 대기 중의 수산화기(OH), 오존(O<sub>3</sub>)과 반응하여 생성된 질산(HNO<sub>3</sub>)이 대기 중에 존재하는 암모니아와 다시 반응하여 2차적 미세 먼지인 질산암모늄(NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>)을 생성한다. 따라서 암모니아 제거의 필요성은 점차 중요해지고 있는 실정이다. 암모니아는 요소(urea)를 원료로 사용하는 화학시설, 반도체 제조공정 등에서 배출되고 있으며, 자동차 및 화력발전소 등에서 배출되는 질소산화물을 효과적으로 제거하는 기술인 선택적 촉매 환원법(selective catalytic reduction; SCR)에서 질소산화물과 미 반응한 암모니아를 배출하게 된다[1]. 배출되는 암모니아를 제거하기 위한 처리 기술로는 NH<sub>3</sub> stripping, 생물학적 처리법, 연소법, 흡착법, 촉매 산화법 등이 사용되고 있다[2]. 이 중 암모니아 농도의 영향을 크게 받지 않고 선택적으로 무해한 질소와 물로 분해 가능한 선택적 촉매 산화법(selective catalytic oxidation; SCO)이

<sup>†</sup> Corresponding Author: Kyonggi University,  
Department of Environmental Energy Engineering, 94 San, Iui-dong,  
Gwanggyosan-Ro, Yeongtong-Gu, Suwon-Si, Gyeonggi-Do 16227, Korea  
Tel: +82-31-249-9744 e-mail: schong@kyonggi.ac.kr

각광받고 있다. 이러한 선택적 촉매 산화법(SCO)의 반응식은 식 (1)-(4)에 나타내었다[3-5].



선택적 촉매 산화법은 낮은 온도 영역에서도 높은 암모니아 전환율을 가지며, 이는 장치에 들어가는 비용, 온도유지에 드는 비용을 최소화할 수 있고 높은 질소로의 전환율을 나타냄으로써 낮은 질소화합물의 생성으로 2차적인 환경오염을 감소시킬 수 있다. Wöllner 등[6]에 의하면 Cu/Mn 산화물을 제조하여 암모니아 산화 반응에 적용시킨 결과 330 °C에서 5~10%의 암모니아 전환율을 보인다고 언급하였다. 또한 Lee 등[7]에 의하면 Ce/TiO<sub>2</sub> 촉매의 경우 암모니아 산화 반응에 적용하였을 때 250 °C에서 18%의 암모니아 전환율을 나타내었다. 따라서 현재 다양한 활성 금속을 이용하여 암모니아 선택적 산화 연구를 수행하였으나 300 °C 이하의 온도에서 우수한 활성을 나타내는 연구는 미비한 실정이다. Il'Chenko 등[8]에 따르면 백금(Pt)은 암모니아를 제거하는 선택적 산화 촉매 중 우수한 활성을 나타낸다고 언급하였으며, Xue 등[9]에 따르면 NO, SO<sub>2</sub>의 산화 반응에서 지지체에 따른 Pt 함량, 분산도에 대한 영향을 확인해본 결과 Pt 함량에 따라 particle diameter의 차이를 보였으며, Pt의 함량과 분산도가 증가함에 따라 산화 활성이 증가하는 경향을 나타낸다고 언급하였고, 이러한 경향은 지지체 종류에 따라 차이를 보인다고 언급하였다. 그러나 촉매의 물리적 특성이 N<sub>2</sub>로의 선택도에 미치는 영향은 보고되지 않았다. 또한 Yuejin 등[10]에 따르면 NH<sub>3</sub> 산화 반응에서 부반응에 의해 생성되는 NO는 대기오염 물질이며, N<sub>2</sub>O는 온실가스로서 성층권의 O<sub>3</sub> 파괴에 기여하기 때문에 N<sub>2</sub>로의 선택도가 중요하다고 언급하였다. 따라서 본 연구에서는 활성금속의 함량과 다양한 물리적 특성을 갖는 TiO<sub>2</sub>를 이용하여 300 °C 이하에서 우수한 NH<sub>3</sub> 전환율을 나타내는 Pt/TiO<sub>2</sub> 촉매를 제조하였으며, 이러한 촉매의 물리적 특성이 N<sub>2</sub>로의 전환율에 미치는 영향을 조사하였다. 또한 촉매의 물리적 특성은 CO-chemisorption, BET 분석을 통하여 Pt/TiO<sub>2</sub> 촉매의 분산도, 비표면적 등을 확인하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 촉매 제조 방법

본 연구에 사용된 촉매의 TiO<sub>2</sub> 종류는 Millennium Chemicals (G, D), Ishihara (M, U), Degussa(P)를 사용하였으며, 활성금속은 백금(Pt)을 사용하였다. TiO<sub>2</sub> 종류에 따른 표기법은 Pt/TiO<sub>2</sub> (G)와 같이 표기하였다. 촉매는 습윤 함침법(wet impregnation method) 방법을 사용하여 제조하였다. 촉매에서 Pt의 양은 지지체에 대한 무게비로 담지하였다. 또한 Pt의 함량은 wt%로 나타내었고 0.1Pt/TiO<sub>2</sub>와 같이 표기하였다. Pt의 전구체는 수산화 백금(Pt(OH)<sub>2</sub>; SNS Co.)을 사용하였으며, 함량은 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1.0 wt%로 각각 지지체에 담지하였다. 촉매를 제조하는 방법으로는 먼저 Pt 양을 전구체를 제외한 순수 활성금속의 양만큼 계산한 후 50 mL의 증류수에 가한다. Pt 수용액을 30 min 이상 교반 후 정량된 지지체를 수용액과 혼합한다. 슬러리 상태의 혼

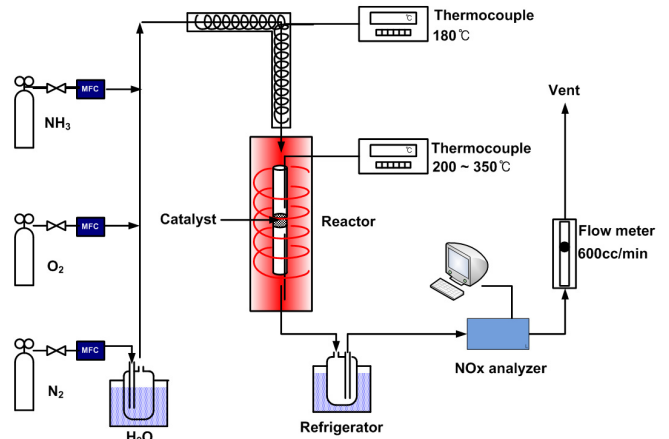


Figure 1. The schematic diagram of experimental equipments.

합용액은 1 h 이상 교반 후 65 °C, 65 mmHg의 조건에서 회전공중 발기(Eyela Co. N-N series)를 이용하여 수분을 증발시키고, 미세기공에 포함된 수분을 충분히 제거하기 위하여 105 °C dry oven에서 24 h 건조하였다. 건조된 촉매는 공기분위기에서 400 °C까지 10 °C/min의 속도로 승온한 후 4 h 동안 소성하였으며, 다시 한 번 30 vol% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> balance 분위기에서 600 °C온도로 1 h 환원하였다.

### 2.2. 실험장치 및 방법

본 연구에서 NH<sub>3</sub>-SCO 반응 실험에 이용된 고정층 반응기는 Figure 1에 나타내었다. 반응기에 NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>의 가스를 주입하였으며, MFC (mass flow controller)를 사용하여 유량을 조절하였다. 또한 이 중 jacket 형태의 bubbler는 circulator를 이용하여 40 °C의 물을 순환시켜 온도를 유지하였고, N<sub>2</sub>를 폭기시켜 일정량의 수분을 공급하였다. 수분을 기체로 유지하기 위하여 반응기로 유입되는 가스는 온도를 180 °C로 일정하게 유지하였다. 실험 장치의 반응기는 내경이 8 mm, 높이 600 mm인 석영관을 사용하였고, 반응기는 200~350 °C의 온도에서 실험을 수행하였다. 제조된 촉매는 균일성 유지를 위해 유압프레스를 이용하여 펠렛하였고, 40~50 mesh로 체거름하여 석영 반응기에 0.25 g을 충전시켰다. 촉매에서 미 반응하여 배출되는 NH<sub>3</sub>의 농도는 검지관(3 L, Gas Tec. Co.)을 사용하여 측정하였다. 또한 NH<sub>3</sub>가 반응하여 부반응에 의해 생성되는 NO 농도는 cold trap을 거쳐 수분을 완전히 제거한 후 비분산 적외선 가스분석기(ZKJ-2, Fuji Electric Co.)로 측정하였으며, N<sub>2</sub>O의 농도는 비분산 적외선 가스분석기(Ultramat 6, Siemens)로 측정하였고, NO<sub>2</sub>의 농도는 검지관(9 L, Gas Tec. Co.)을 사용하여 측정하였다.

반응 조건은 Table 1에 나타낸 것과 같이 N<sub>2</sub> 분위기에서 반응가스 중 NH<sub>3</sub>의 농도는 30 ppm으로 고정하였고, 반응가스 내의 산소 농도는 전체 주입 가스량의 8 vol%로 주입하였으며, 수분은 전체 가스량의 6 vol%로 주입하여 총 가스량은 500 cc/min로 유지하였다.

실험방법은 준비한 촉매를 반응기에 충전하고, 촉매의 산화상태를 균일하게 유지하는 것과 동시에 불순물 제거를 위한 목적으로 400 °C에서 전처리를 수행한다. 전처리 이후 원하는 실험온도까지 냉각하여 실험온도에서의 정상상태를 위해 1 h가량 유지한다. 실험 온도가 정상상태에 도달하게 되면 일정량의 NH<sub>3</sub> 가스를 반응기 내로 투입한 후 생성물의 농도가 일정해질 때까지 반응실험을 지속시켜 이때의 농도를 기록한다. 촉매의 반응활성은 NH<sub>3</sub>의 전환율 및 NH<sub>3</sub>가 N<sub>2</sub>로 전환

Table 1. Experimental Conditions on Reaction System

Particle size ( $\mu\text{m}$ )	40~50 mesh	
Temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )	200~350	
Inlet gas conc. ( $\text{N}_2$ balance)	$\text{NH}_3$ (ppm)	30
	$\text{O}_2$ (vol%)	8
	$\text{H}_2\text{O}$ (vol%)	6
Space velocity ( $\text{hr}^{-1}$ )	60,000	
Total flow (cc/min)	500	

되는 전환율로 나타내었으며 식 (5), (6)와 같이 정의하였다.

$$\text{NH}_3 \text{ conversion}(\%) = \frac{C_{\text{반응전NH}_3} - C_{\text{반응후NH}_3}}{C_{\text{반응전NH}_3}} \times 100 \quad (5)$$

$$\text{NH}_3 \text{ to N}_2 \text{ conversion}(\%) = \frac{(C_{\text{반응전NH}_3} - C_{\text{반응후NH}_3}) - C_{\text{반응후NO}_x}}{C_{\text{반응전NH}_3}} \times 100 \quad (6)$$

$$\ast C_{\text{반응후NO}_x} = C_{\text{반응후NO}} + C_{\text{반응후NO}_2} + 2C_{\text{반응후N}_2\text{O}}$$

### 2.3. 촉매 특성분석

#### 2.3.1. CO-chemisorption

Pt/TiO<sub>2</sub> 촉매의 Pt 결정의 크기 및 분산도를 분석하기 위하여 CO-chemisorption 분석을 수행하였다. 분석기는 2920 Autochem (Micromeritics)을 사용하였고, 분말형태의 촉매 30 mg을 충전한 후 10 vol% H<sub>2</sub>/Ar을 50 cc/min로 주입하여 400  $^{\circ}\text{C}$ 에서 90 min 동안 유지하여 수분을 포함한 불순물을 제거하였다.

#### 2.3.2. BET (Brunauer Emmett Teller)

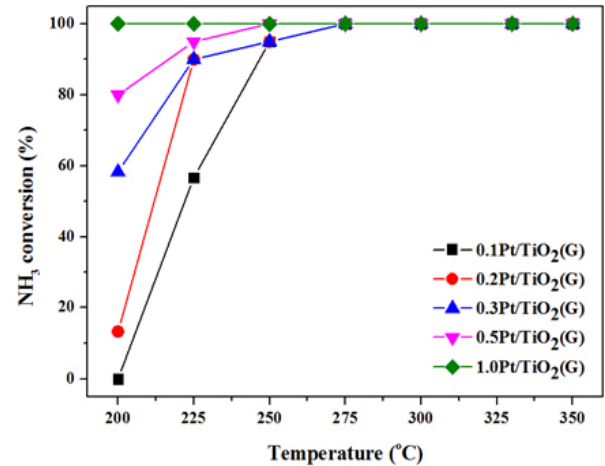
촉매의 기공 부피 및 비표면적 측정은 Micromeritics Co.의 ASAP 2010C 장비를 사용하였으며, BET (Brunauer-Emmett-Teller)식을 이용하여 비표면적을 구하였다. 이때 각각의 시료는 300  $^{\circ}\text{C}$ 에서 2 h 동안 진공상태로 가스를 제거하여 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

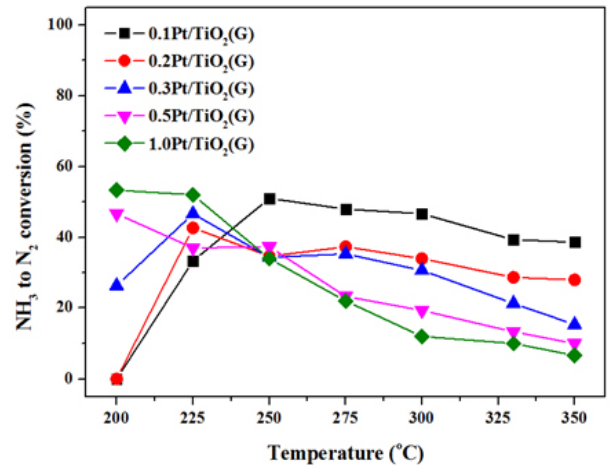
### 3.1. 활성금속 함량 조절에 따른 Pt/TiO<sub>2</sub> 촉매의 반응활성

서론에서 언급한 바와 같이 지지체인 TiO<sub>2</sub>에 활성금속 Pt를 담지하여 NH<sub>3</sub>-SCO 촉매를 제조하였다. Zhang 등[11]에 따르면 Pt를 이용한 HCHO 산화 실험에서 활성금속의 함량이 증가할수록 CO<sub>2</sub>로의 산화 효율이 증진된다고 언급하였다. 따라서 이번 절에서는 Pt의 함량이 NH<sub>3</sub>-SCO 반응활성에 있어서 어떠한 영향을 미치는지 확인하기 위해 Pt의 함량을 TiO<sub>2</sub> 지지체 무게대비 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1.0 wt% 담지하여 촉매를 제조하였다. Figure 2는 Pt/TiO<sub>2</sub> 촉매 제조 시 Pt 함량에 따른 NH<sub>3</sub> 전환율 및 N<sub>2</sub>로의 전환율을 나타낸 그래프이다. 반응활성 실험의 조건으로는 공간속도 60,000 hr<sup>-1</sup>, NH<sub>3</sub> 30 ppm, O<sub>2</sub> 8 vol%, H<sub>2</sub>O 6 vol%, Ar balance, 반응온도 범위는 350~200  $^{\circ}\text{C}$ 에서 수행하였다.

NH<sub>3</sub> 전환율을 나타내는 Figure 2(a)의 결과를 살펴보면, Pt의 함량이 증가함에 따라 NH<sub>3</sub> 전환율이 증가하는 것을 확인하였다. 그러나 Figure 2(b)의 결과를 통해 모든 촉매의 NH<sub>3</sub> 전환율이 100%를 나타내는 275  $^{\circ}\text{C}$  이상의 온도에서는 Pt의 함량이 낮을수록 N<sub>2</sub>로의 전환율이



(a)



(b)

Figure 2. The effect of various Pt loading on NH<sub>3</sub>-SCO reaction over Pt/TiO<sub>2</sub> (G) catalysts : (a) NH<sub>3</sub> conversion (b) NH<sub>3</sub> to N<sub>2</sub> conversion (S.V = 60,000 hr<sup>-1</sup>, NH<sub>3</sub> = 30 ppm, O<sub>2</sub> = 8 vol%, H<sub>2</sub>O = 6 vol%).

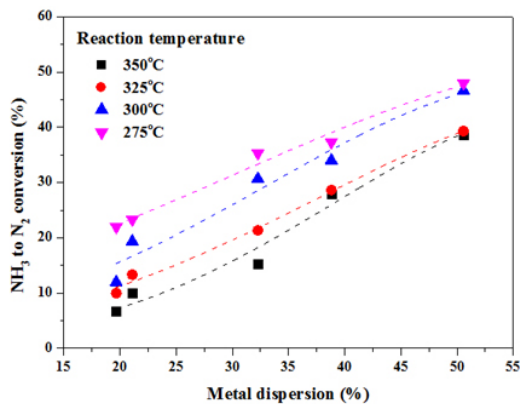
높은 것을 확인할 수 있었다. 따라서 NH<sub>3</sub> 전환율의 경우 1.0Pt/TiO<sub>2</sub> (G) 촉매가 낮은 온도까지 가장 우수한 활성을 나타내었으나, N<sub>2</sub>로의 전환율의 경우 0.1Pt/TiO<sub>2</sub> (G) 촉매가 275  $^{\circ}\text{C}$ 까지 우수한 활성을 나타내었으며, NH<sub>3</sub> 전환율이 감소함에 따라 250  $^{\circ}\text{C}$  이하의 온도에서는 N<sub>2</sub>로의 전환율이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 선택적 NH<sub>3</sub> 산화실험에 있어서 N<sub>2</sub>로의 전환율은 매우 중요하다[8,10]. 따라서 본 절에서의 최적 촉매는 N<sub>2</sub>로의 전환율이 우수한 0.1Pt/TiO<sub>2</sub> (G) 촉매로 선정하였다.

### 3.2. 활성금속 함량 조절에 따른 Pt/TiO<sub>2</sub> 촉매의 물리적 특성이 반응 활성에 미치는 영향

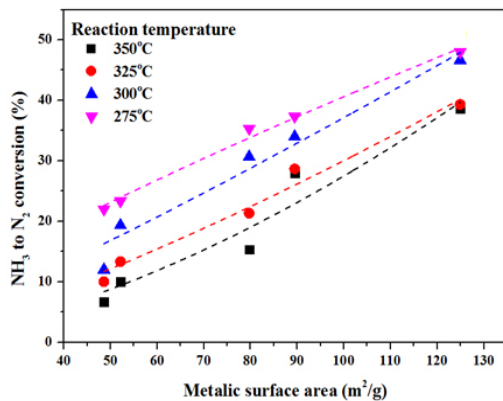
앞 절에서 Pt 함량의 변화는 NH<sub>3</sub> 전환율 및 N<sub>2</sub>로의 전환율에 영향을 미치는 것을 확인하였다. Kwon 등[12]에 의하면 Pt/TiO<sub>2</sub> 촉매에서 활성금속의 함량이 증가함에 따라 물리적 특성의 차이를 보인다고 언급하였다. 따라서 본 절에서는 CO-chemisorption 분석을 통하여 Pt 함량에 따른 Pt/TiO<sub>2</sub> (G) 촉매의 분산도(metal dispersion), 금속 표면 면적(metallic surface area), 활성금속 입자 크기(active particle diameter)를 확인하였으며, Table 2에 나타내었다. 또한 모든 촉매의 NH<sub>3</sub> 전환

Table 2. Physical Properties of XPt/TiO<sub>2</sub> (G) Catalysts

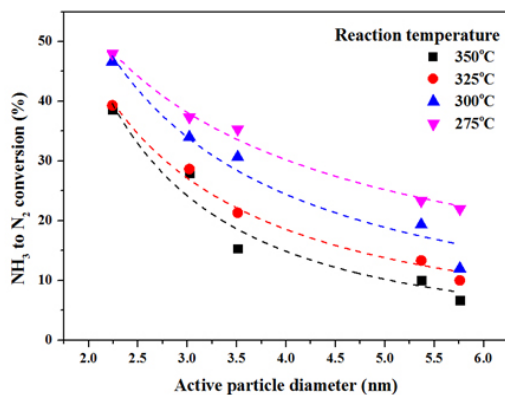
Catalysts	Metal Dispersion (%)	Metallic surface area (m <sup>2</sup> /g)	Active particle diameter (nm)
0.1Pt/TiO <sub>2</sub> (G)	50.573	124.907	2.239
0.2Pt/TiO <sub>2</sub> (G)	38.813	89.464	3.020
0.3Pt/TiO <sub>2</sub> (G)	32.272	79.706	3.509
0.5Pt/TiO <sub>2</sub> (G)	21.101	52.117	5.367
1.0Pt/TiO <sub>2</sub> (G)	19.668	48.577	5.758



(a)



(b)



(c)

Figure 3. The effect of physical properties according to different Pt loading of Pt/TiO<sub>2</sub> (G) catalysts on NH<sub>3</sub> to N<sub>2</sub> conversion : (a) Metal dispersion (b) Metallic surface area (c) Active particle diameter.

율이 100%인 구간에서 N<sub>2</sub>로의 전환율을 비교하기 위해 275 °C 이상에서 촉매의 물리적 특성과 N<sub>2</sub>로의 전환율과의 상관관계를 확인하였으며, 이를 Figure 3에 나타내었다.

Pt/TiO<sub>2</sub> (G) 촉매의 CO-chemisorption 결과를 나타낸 Table 2를 살펴본 결과 Pt의 함량이 증가할수록 분산도와 금속 표면 면적은 감소하는 것을 확인하였으며, 활성금속 입자 크기는 증가하는 것을 확인하였다. 이를 통해 Pt 함량이 낮은 0.1Pt/TiO<sub>2</sub> (G) 촉매의 경우 넓은 TiO<sub>2</sub> 표면에 적은 양의 활성금속이 담지되기 때문에 고르게 분산되어 활성금속 입자 크기는 작게 형성되고 이에 따라 분산도와 금속 표면 면적은 증가하는 것으로 판단된다. 그러나 함량이 증가할수록 TiO<sub>2</sub>의 표면에 비하여 활성금속의 양이 많아지기 때문에 서로 뭉치게 되면서 활성금속 입자 크기는 증가하게 되고, 분산도와 금속 표면 면적은 감소하는 것으로 판단된다. 위의 결과를 토대로 N<sub>2</sub>로의 전환율과 상관관계를 나타낸 Figure 3(a)와 Figure 3(b)을 확인해 보았을 때 분산도와 금속 표면 면적이 증가함에 따라서 N<sub>2</sub>로의 전환율이 증가함을 확인할 수 있었고, Figure 3(c)의 결과 활성금속 입자 크기가 증가함에 따라서 N<sub>2</sub>로의 전환율은 감소하는 것을 확인할 수 있었다. Kim 등 [13]에 따르면 환원온도에 따른 CO 산화 반응활성을 비교해본 결과 활성금속의 분산도가 높은 촉매는 CO<sub>2</sub>로의 전환율이 우수하다고 언급하였다. 본 연구에서도 NH<sub>3</sub> 산화에 있어 Pt/TiO<sub>2</sub> (G) 촉매는 활성금속의 함량이 적을수록 입자가 분산될 공간이 충분하기 때문에 활성금속 입자 크기가 작게 형성되고, 이에 따라 분산도가 증가되어 N<sub>2</sub>로의 전환율에 영향을 미치는 것으로 판단된다.

### 3.3. 지지체 종류에 따른 Pt/TiO<sub>2</sub> 촉매의 반응활성 및 물리적 특성이 반응 활성에 미치는 영향

앞 절에서 지지체의 넓은 비표면적은 활성금속을 고분산 시킴으로써 N<sub>2</sub>로의 전환율이 증가되고, 활성금속의 양이 증가함에 따라 서로 뭉치는 현상에 의해 낮은 분산도를 갖게 됨에 따라 N<sub>2</sub>로의 전환율이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. Lee 등[14]에 따르면 Ce를 이용한 선택적 NH<sub>3</sub> 산화 반응에서 넓은 비표면적을 갖는 촉매는 활성금속 입자사이에서 더 많은 공간을 유지하기 때문에 활성금속의 뭉침(agglomeration) 현상을 억제함으로써 고르게 분산되어 반응활성이 우수하다고 언급하였다. 따라서 이번 절에서는 각각 다른 물리적 특성을 갖는 TiO<sub>2</sub>를 이용하여 0.1Pt/TiO<sub>2</sub> 촉매를 제조하였으며, BET 분석을 통하여 촉매를 제조하기 전 각각의 TiO<sub>2</sub>의 비표면적(specific surface area)과 총 기공 부피(total pore volume)를 구하여 Table 3에 나타내었다. Figure 4는 종류가 다른 TiO<sub>2</sub>로 제조한 Pt/TiO<sub>2</sub> 촉매를 이용하여 NH<sub>3</sub> 전환율과 N<sub>2</sub>로의 전환율을 나타낸 그래프이며, 3.1절과 동일한 조건에서 실험을 수행하였다.

Figure 4의 결과를 살펴보면, NH<sub>3</sub> 전환율의 경우 모든 TiO<sub>2</sub>는 250 °C까지 비슷한 활성을 나타냈으나, 225 °C 이하의 온도에서 Pt/TiO<sub>2</sub> (D), TiO<sub>2</sub> (P) 그리고 TiO<sub>2</sub> (M)의 반응활성이 우수한 것을 확인할 수 있었

Table 3. Physical Properties of Various TiO<sub>2</sub> Supporter

Catalysts	Specific surface area (m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup> )	Total pore volume (cm <sup>3</sup> · g <sup>-1</sup> )
TiO <sub>2</sub> (G)	344.720	0.408
TiO <sub>2</sub> (D)	76.300	0.301
TiO <sub>2</sub> (U)	170.610	0.318
TiO <sub>2</sub> (P)	43.330	0.277
TiO <sub>2</sub> (M)	64.810	0.281

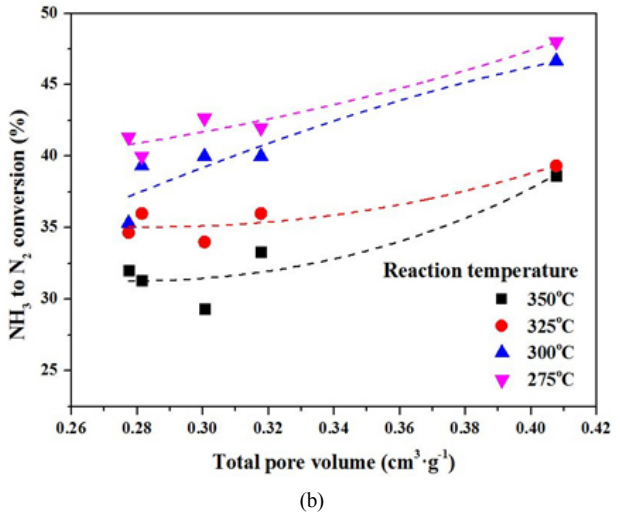
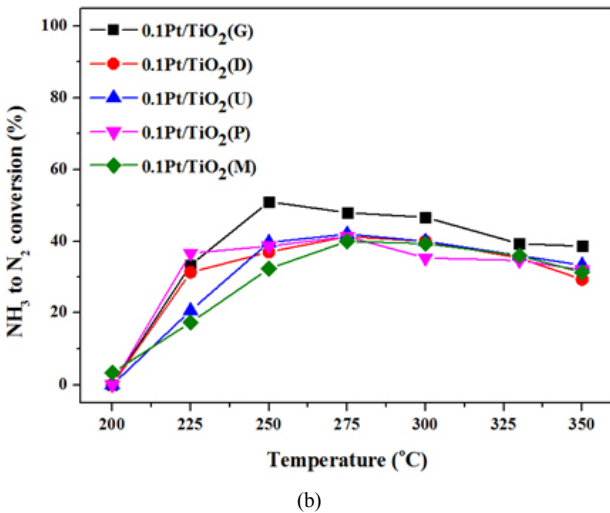
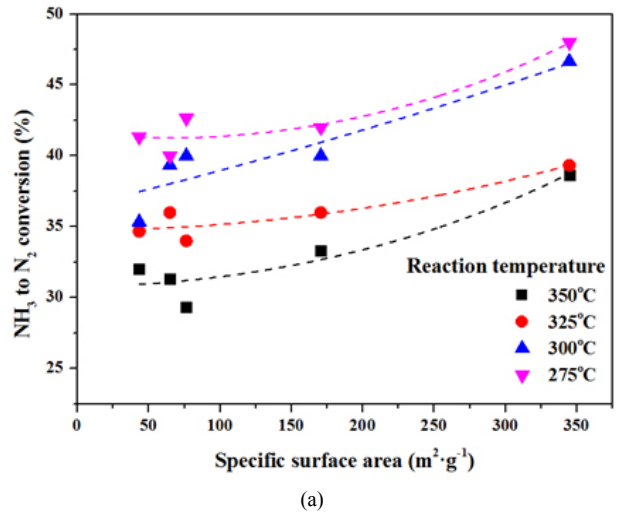
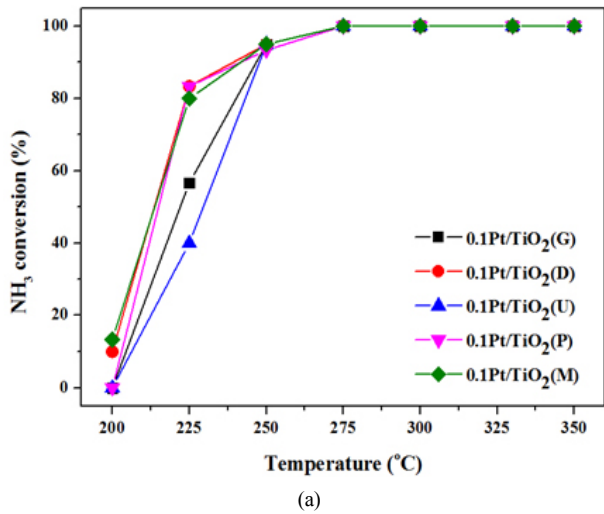


Figure 4. The effect of various TiO<sub>2</sub> properties on NH<sub>3</sub>-SCO reaction over Pt/TiO<sub>2</sub> catalysts : (a) NH<sub>3</sub> conversion (b) NH<sub>3</sub> to N<sub>2</sub> conversion (S.V = 60,000 hr<sup>-1</sup>, NH<sub>3</sub> = 30 ppm, O<sub>2</sub> = 8 vol%, H<sub>2</sub>O = 6 vol%).

Figure 5. The effect of physical properties according to various TiO<sub>2</sub> of Pt/TiO<sub>2</sub> catalysts on NH<sub>3</sub> to N<sub>2</sub> conversion : (a) Specific surface area (b) Total pore volume.

으며, 그다음 TiO<sub>2</sub> (G), TiO<sub>2</sub> (U) 순으로 우수한 것을 확인할 수 있었다. 그러나 N<sub>2</sub>로의 전환율의 경우 TiO<sub>2</sub> (G)이 가장 우수함을 나타내었으며, 다른 TiO<sub>2</sub>의 경우 비슷한 N<sub>2</sub> 전환율을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 TiO<sub>2</sub>의 물리적 특성 차이와 N<sub>2</sub> 전환율과의 상관관계를 확인하고자 TiO<sub>2</sub>의 비표면적과 총 기공 부피의 차이에 따른 N<sub>2</sub>로의 전환율 그래프를 Figure 5에 나타내었다.

Figure 5(a) 그래프를 통해 비표면적 차이에 따른 N<sub>2</sub>로의 전환율의

변화를 비교해 본 결과, TiO<sub>2</sub>의 비표면적이 넓을수록 N<sub>2</sub>로의 전환율이 증가하는 것을 확인할 수 있었으며, Figure 5(b) 그래프를 통하여 총 기공 부피가 클수록 N<sub>2</sub>로의 전환율이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. Jain 등[15]에 의하면 CO 산화 실험에서 TiO<sub>2</sub>에 graphene oxide를 합성하여 더 넓은 표면적을 갖게 함으로써 활성금속인 Pt가 고분산되고, 이를 통해 Pt-TiO<sub>2</sub>-GO 촉매의 반응활성이 증진되었다고 언급하였다. 따라서 본 연구에서도 다양한 TiO<sub>2</sub> 종류에 따른 NH<sub>3</sub> 산화 실험

을 통하여 비표면적이 넓을수록 활성금속이 고르게 분포함으로써 N<sub>2</sub>로의 전환율이 높은 것을 판단할 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 300 °C 이하에서 우수한 NH<sub>3</sub> 전환율과 N<sub>2</sub>로의 전환율을 갖는 촉매를 개발하기 위하여 Pt/TiO<sub>2</sub> 촉매를 사용하였다. 우수한 활성의 촉매를 개발하기 위하여 활성금속의 함량에 따른 반응활성을 확인하였으며, N<sub>2</sub>로의 전환율과 촉매의 물리적 특성의 상관관계를 확인하였다. 그 결과 활성금속의 분산도는 Pt의 함량이 낮을수록 증가하는 경향을 보였으며, 이는 일정한 비표면적을 갖는 지지체에 적은 양의 Pt가 담지됨으로써 활성금속이 서로 묻치지 않기 때문에 활성금속 입자 크기가 작게 형성되면서 분산도가 증가하는 것으로 판단된다. 또한 높은 분산도를 갖는 촉매의 경우 N<sub>2</sub>로의 선택도는 증가하는 것을 판단할 수 있었다. 지지체의 비표면적이 넓을수록 활성금속은 더 고르게 분산될 수 있기 때문에 다양한 물리적 특성을 갖는 TiO<sub>2</sub>를 지지체로 사용하여 촉매를 제조하고, N<sub>2</sub>로의 전환율과 상관관계를 확인하였다. 그 결과 비표면적이 넓은 TiO<sub>2</sub>는 N<sub>2</sub>로의 전환율이 우수한 것을 확인할 수 있었다. 이에 따라 비표면적이 넓은 TiO<sub>2</sub>는 활성금속이 서로 응집되지 않기 때문에 보다 고르게 분산됨으로써 N<sub>2</sub>로의 전환율이 우수해지는 것을 확인할 수 있었다.

#### 감 사

본 연구는 환경부 Global-Top Project “고효율 복합 SCR/AOC 촉매 개발”(과제번호 : 2016 0020 80004) 과제의 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### References

1. M. Amblard, R. Burch, and B. W. L. Southward, The selective conversion of ammonia to nitrogen on metal oxide catalysts under strongly oxidising conditions, *Appl. Catal. B*, **22**, 159-166 (1999).
2. J. Y. Lee, S. B. Kim, and S. C. Hong, Characterization, and reactivity of natural manganese ore catalysts in the selective catalytic oxidation of ammonia to nitrogen, *Chemosphere*, **50**, 1115-1122 (2003).
3. M. J. Lippits, A. C. Gluhoi, and B. E. Nieuwenhuys, A com-

- parative study of the selective oxidation of NH<sub>3</sub> to N<sub>2</sub> over gold, silver and copper catalysts and the effect of addition of Li<sub>2</sub>O and CeOx, *Catal. Today*, **137**, 446-452 (2008).
4. S. A. C. Carabineiro, A. V. Matveev, V. V. Gorodetskii, and B. E. Nieuwenhuys, Selective oxidation of ammonia over Ru(0001), *Surf. Sci.*, **555**, 83-93 (2004).
  5. R. Q. Long and R. T. Yang, Selective catalytic oxidation of ammonia to nitrogen over Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> prepared with a sol-gel method, *J. Catal.*, **207**, 158-165 (2002).
  6. A. Wöllner, F. Lange, H. Schmeltz, and H. Knözinger, Characterization of mixed copper-manganese oxides supported on titania catalysts for selective oxidation of ammonia, *Appl. Catal. A*, **94**, 181-203 (1993).
  7. S. M. Lee, H. H. Lee, and S. C. Hong, Influence of calcination temperature on Ce/TiO<sub>2</sub> catalysis of selective catalytic oxidation of NH<sub>3</sub> to N<sub>2</sub>, *Appl. Catal. A*, **470**, 189-198 (2014).
  8. N. I. Il'chenko, Catalytic oxidation of ammonia, *Russ. Chem. Rev.*, **45**, 1119-1134 (1976).
  9. E. Xue, K. Seshan, and J. R. H. Ross, Roles of supports, Pt loading and Pt dispersion in the oxidation of NO to NO<sub>2</sub> and of SO<sub>2</sub> to SO<sub>3</sub>, *Appl. Catal. B*, **11**, 65-79 (1996).
  10. Y. Li and J. N. Armor, Selective NH<sub>3</sub> oxidation to N<sub>2</sub> in a wet stream, *Appl. Catal. B*, **13**, 131-139 (1997).
  11. C. Zhang, H. He, and K. Tanaka, Catalytic performance and mechanism of a Pt/TiO<sub>2</sub> catalyst for the oxidation of formaldehyde at room temperature, *Appl. Catal. B*, **65**, 37-43 (2006).
  12. D. W. Kwon, P. W. Seo, G. J. Kim, and S. C. Hong, Characteristics of the HCHO oxidation reaction over Pt/TiO<sub>2</sub> catalysts at room temperature: the effect of relative humidity on catalytic activity, *Appl. Catal. B*, **163**, 436-443 (2015).
  13. G. J. Kim, D. W. Kwon, and S. C. Hong, Effect of Pt particle size and valence state on the performance of Pt/TiO<sub>2</sub> catalysts for CO oxidation at room temperature, *J. Phys. Chem. C*, **120**, 17996-18004 (2016).
  14. S. M. Lee and S. C. Hong, Promotional effect of vanadium on the selective catalytic oxidation of NH<sub>3</sub> to N<sub>2</sub> over Ce/V/TiO<sub>2</sub> catalyst, *Appl. Catal. B*, **163**, 30-39 (2015).
  15. N. Jain, N. Ravishankar, and G. Madras, Spectroscopic and kinetic insights of Pt-dispersion over microwave-synthesized GO-supported Pt-TiO<sub>2</sub> for CO oxidation, *J. Mol. Catal.*, **432**, 88-98 (2017).