

소결된 백금주석 촉매의 산소 처리에 의한 재분산 연구

최이선 · 김태희 · 고희림[†]

한경대학교 식품생명화학공학부
17579 경기도 안성시 중앙로 327
(2022년 2월 14일 접수, 2022년 3월 17일 수정본 접수, 2022년 3월 23일 채택)

Redispersion of Sintered PtSn Catalyst by Oxygen Treatment

Yi Sun Choi, Tae hee Kim and Hyoun Lim Koh[†]

School of Food Biotechnology and Chemical Engineering, Hankyong National University,
327 Jungang-ro, Anseong-si, Gyeonggi-do, 17579, Korea
(Received 14 February 2022; Received in revised from 17 March 2022; Accepted 23 March 2022)

요 약

Pt, PtSn 촉매를 제조한 후, 재분산 연구를 위해 수소분위기에서 소결시킨 후 여러 온도에서 산소처리를 적용하여 백금주석입자의 재분산 정도를 확인하고, 프로판 탈수소 반응실험으로 촉매의 활성을 측정하여 촉매의 물리적, 화학적 상태 변화와 활성의 관계를 이해하고자 하였다. 재분산 처리에 따른 촉매 활성 금속의 상태 및 촉매 입자 간 상호작용 등을 보기 위해 X-선 회절분석(XRD), CO-화학흡착(CO-pulse chemisorption), 수소 승온환원(H₂-TPR) 분석을 실시하였다. 산소 재분산 처리 조건에 따라 백금의 분산도 및 입자 크기, 촉매의 결정상 및 환원 거동이 달라지는 것을 확인하였다. 촉매를 재분산 처리하였을 시 500 °C에서 산소 처리한 촉매가 가장 높은 전환율과 활성회복률을 보였다. 500 °C로 산소 처리한 촉매가 백금의 분산도도 비교적 높게 나타나고, 평균 입자 크기가 작아지는 것을 XRD와 CO-화학흡착 결과로부터 확인하여 백금주석입자가 재분산되는 것을 알 수 있었다. 이러한 산소처리에 의한 재분산으로 인해 촉매활성이 회복된다는 것을 알 수 있었고, 백금보다 백금주석 촉매의 활성회복률이 더 높았다.

Abstract – Redispersion of Pt-Sn particles in Pt, PtSn catalyst which have been sintered by high temperature hydrogen reduction was investigated using oxygen treatment with various temperatures. The aim of this study was to understand the relationship between the catalytic activity for propane dehydrogenation reaction and the change in the physicochemical properties of the catalyst. X-ray diffraction analysis (XRD), CO pulse chemisorption, and H₂ temperature programmed reduction (H₂-TPR) were performed to investigate the state of active metal and interactions between particles of redispersed catalyst. It was confirmed that the dispersion and particle size of platinum, the crystal phase of the catalyst, and the reduction behavior were changed according to the oxygen treatment. As for the catalytic activity in propane dehydrogenation, sintered PtSn catalyst treated with oxygen at 500 °C showed best activity and recovery of initial activity. It was confirmed that catalyst after oxygen treatment at 500 °C showed high dispersion of Pt and decreased particle size as the results of CO pulse chemisorption and XRD of catalyst, and thus the redispersion of PtSn particles in sintered catalyst was occurred. Catalytic activity was recovered due to redispersion using oxygen treatment, and the activity recovery of the PtSn catalyst was higher than that of Pt catalyst.

Key words: Dehydrogenation, Catalyst, Redispersion, Propane, Sintering, Oxygen treatment, PtSn

1. 서 론

불균일계 금속 또는 금속산화물 촉매는 많은 화학 산업의 핵심적인 역할을 담당할 뿐만 아니라 환경을 지키고 보존하는 여러 기술

에서도 중요한 요소기술로 발전되어 왔다. 이러한 촉매는 원래 자신은 변하지 않은 물질로 교과서적으로는 정의되어 있으나 실제 사용 중에는 비활성화(deactivation)를 거치게 되는 경우가 많으며, 비활성화의 원인 중에서도 열에 의한 소결(sintering, 신터링) 현상이 가장 많은 부분을 차지한다고 할 수 있다[1,2]. 열에 의한 소결 현상은 반응 중의 높은 온도에 의해서도 발생할 수 있지만, 촉매의 재생과정 중에 코크(coke)의 제거를 위한 코크 산화 반응의 발열반응열에 의해서도 생길 수 있다. 대표적인 귀금속 촉매인 백금 촉매의 경우, 납사 리포밍(naphtha reforming)공정 내에서 소결된 백금 촉매를

[†] To whom correspondence should be addressed.

E-mail: hlkoh@hknu.ac.kr

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.

다시 원래의 분산된 형태로 재분산시키는 기술은 옥시클로리네이션(oxychlorination), 즉 산화적 염소화 반응에 의해 성공적으로 적용되고 있다[3-5].

백금 촉매의 경우 옥시클로리네이션 외에도 산소에 의한 산화반응에 의해 550 °C 내외의 적절한 온도에서 소결된 백금 촉매 입자가 재분산되는 것이 Fiedorow 등[6]과 Wanke 등[7]에 의해 보고된 이후로 많은 연구들이 산화와 환원을 통한 백금의 재분산에 대해 이루어지고 있다[8]. 백금만 단독으로 적용되던 납사 리포밍공정도 촉매기술의 발전으로 백금이리듐 촉매를 거쳐 백금주석의 이원금속 촉매가 개발되었고, 1980년대말부터는 프로판이나 부탄의 탈수소 공정에도 백금주석 촉매가 많이 쓰이고 있다[9-11]. 백금주석 촉매의 재분산 역시 옥시클로리네이션 반응에 의해 이루어지고 있으나, 향후에는 부식성이 강한 염소성분을 사용하지 않는 조건에서의 재분산 기술이 개발된다면 환경친화적인 공정으로 더욱 활용성이 높아질 것이다. 산화환원반응에 의한 백금주석 촉매의 재분산 연구는 이미 보고 되어있다[12-14]. Arteaga 등[13]은 백금주석 촉매의 옥시염소화와 산화환원반응에 의한 재분산 정도를 비교하고 납사 리포밍 반응에 적용하였고, Resassco 등[15]은 코크 산화 후 산화환원 처리한 백금주석 촉매의 부탄탈수소 반응에 대해 보고하였었다. Kim 등[16]은 옥시클로리네이션에 의한 백금주석의 재분산에 의해 활성이 회복되는 것을 보고하였다. Choi 등[17]은 반응에 의한 코크 버닝 후 염산처리와 열처리에 의해 백금주석이 재분산 될 수 있음을 보고하였다.

그러나, 아직까지 소결된 백금주석 촉매의 산화환원에 의한 체계적인 재분산 연구를 프로판 탈수소 반응에 적용한 연구는 보고되지 않았다. 프로판 탈수소 반응은 최근 세일가스의 개발과 함께 더욱 저렴해진 천연가스 및 프로판, 부탄 가스의 가격과 프로필렌과 같이 목적하는 생성물만 생산 가능한 on-purpose 기술이라는 특징 때문에 경제성이 높아져 전세계 많은 지역에서 신 증설이 이루어지고 있는 중요한 공정이다. 프로판 탈수소 반응공정은 백금주석 촉매를 사용하는 공정들과 크롬촉매를 사용하는 공정이 개발되어서 운전되고 있고, 최근에는 갈륨이나 다른 산화물을 사용하는 공정들이 개발 중에 있다[18-23]. 백금주석계열 촉매를 적용한 프로판 탈수소 공정으로는 UOP의 Oleflex와 Uhde의 STAR공정이 적용되고 있는데, 각각 옥시클로리네이션과 산화환원법을 촉매의 재분산기술로 적용하고 있는 것으로 보인다[24,25]. Uhde의 산화환원에 의한 재분산 기술은 STAR공정의 특징상 많은 스팀(steam)이 반응물과 같이 투입되는 조건에서는 생성된 코크의 양이 적기 때문에 백금 촉매의 재생 공정 중에 소결이 많이 발생하지 않아서 백금 촉매의 재분산 기술로 적용 가능한 면이 있다고 볼 수 있다. 이러한 산화환원방법이 스팀이 없는 조건에서도 적용될 수 있으면 더욱 큰 활용성을 가진다고 할 수 있을 것이다.

본 연구에서는 산화처리에 의한 재분산 연구를 위해서 일부러 높은 온도의 환원조건에서 소결을 시킨 백금주석 촉매를 여러 온도에서 산화처리에 의해 재분산 되는 정도를 확인해보고 프로판 탈수소 반응에 적용시켜 그 활성 회복 정도를 확인하고 백금주석의 물리적, 화학적 상태변화와 활성을 연관시키고자 하였다. 이러한 연구는 향후 반응에 사용된 백금주석 촉매의 코크 산화 및 산화환원에 의한 촉매 재생기술개발에 활용될 수 있을 것이다.

2. 실험

2-1. 촉매 제조

본 연구에서는 2 mm의 구(ball type) 형태의 감마 알루미늄(Sasol)를 1000 °C에서 소성하여 제조한 세타 알루미늄을 지지체로 사용하였다. 백금 3 wt%와 주석 4.5 wt%를 각각 세타 알루미늄에 동시함침법을 이용하여 촉매를 제조하였다. 백금과 주석을 알루미늄에 담지 하기 위해 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ (Hydrogen hexachloroplatinate (IV) hydrate)와 $SnCl_2$ (Tin (II) chloride)을 사용하였고 C_2H_5OH (Ethyl alcohol, 99.5%)에 녹여 용액을 제조한 후에, 동시함침하였다. 함침 후에 110 °C, 12시간 건조 및 600 °C, 4 시간 소성을 통하여 촉매를 제조하였다. 제조된 촉매는 3Pt, 3Pt4.5Sn 으로 촉매를 표시하였다. 산소 재분산에 따른 촉매의 반응 특성을 확인해보기 위하여, 각각 3Pt, 3Pt4.5Sn 촉매를 800 °C에서 수소로 1시간 30분 환원하면서 소결 시킨 후에 공기를 흘리면서 400, 450, 500, 550, 600 °C에서 재분산 처리하여 촉매를 제조하였다. 재분산 전에 질소로 30분 동안 퍼징(purging) 과정도 진행하였다. 이와 같이 제조된 촉매는 공기로 재분산 시킨 온도에 따라 표기하였다. 예를 들어 3Pt-400, 3Pt4.5Sn-400은 400 °C에서 재분산 처리한 촉매를 의미한다. 또한 촉매를 소결 시킨 후의 촉매는 각각 3Pt-sintering, 3Pt4.5Sn-sintering으로 표기하였다.

2-2. 촉매 활성 평가

제조된 촉매와 산소 재분산 처리한 촉매 활성은 고정층 석영 반응기(내경 18 mm)에서 촉매 0.3 g을 사용하여 평가하였다. 프로판 탈수소 반응은 프로판(30 mL/min)만 흘리면서 대기압에서 500 °C에서 약 3시간 동안 반응 실험을 진행하였다. 프로판 탈수소 반응 실험 전에 촉매를 10 °C/min으로 500 °C로 승온시키면서 수소(60 mL/min)를 흘리면서 환원하였다. 반응 후 생성물의 분석은 열전도도검출기(TCD:Thermal Conductivity Detector)가 장착된 가스크로마토그래피(5890 series2 plus, Hewlett Packard, USA)를 이용하여 분석하였다. 가스크로마토그래피에서 사용된 컬럼은 capillary column (Caboxen1010, Supelco, i.d.:0.32 mm, length: 30 m)이다. 프로판 전환율, 프로필렌 선택도 및 프로필렌 수율은 다음과 같은 식을 이용하여 계산하였다.

프로판 전환율(%)

$$= 100 - \frac{n(C_3H_8)_{out}}{n(C_3H_8 + C_3H_6 + C_2H_6 + C_2H_4 + CH_4)_{out}} \times 100$$

프로필렌 선택도(%)

$$= \frac{n(C_3H_6)_{out}}{n(C_3H_6 + C_2H_6 + C_2H_4 + CH_4)_{out}} \times 100$$

프로필렌 수율(%) = $\frac{\text{프로판 전환율} \times \text{프로필렌 선택도}}{100}$

$n(C_3H_8)$ 은 프로판의 반응기 out의 몰수를 나타내며 $n(CH_4)$, $n(C_2H_6)$, $n(C_2H_4)$, 그리고 $n(C_3H_6)$ 은 각각 메탄, 에탄, 에틸렌 그리고 프로필렌의 반응기 out 몰수를 나타낸다.

2-3. 촉매 특성 분석

3Pt 촉매 및 3Pt4.5Sn 촉매의 결정상을 알아보기 위하여 XRD

(D/Max 2500/PC, Rigaku, Japan)를 사용하여 기록하였다. 이 때 사용한 전압은 40 kV, 전류는 200 mA이며 Cu K α 의 파장(1.5406 Å)을 사용하였다. 그리고 4°/min의 주사속도로 2 θ = 20°-90° 범위에서 분석하였다.

촉매의 물리, 화학적 특성을 확인하기 위해 CO pulse chemisorption (AutoChem II 2910, Micromeritics Instrument Corporation, USA)을 수행하였다. 측정 전에 0.1 g의 샘플 시료를 U자 석영 반응기에 충전시킨 후 다른 불순물이나 물리적으로 흡착된 수분을 제거하기 위해 상온에서 10 °C/min으로 110 °C까지 승온 후 30분간 열처리를 수행하였으며, 이 때 기체는 헬륨을 사용하였다. 열처리 후 샘플은 상온으로 냉각시켰다. 50 ml/min 유량의 수소 하에 다시 상온에서 10 °C/min으로 350 °C로 승온시켰으며, 3시간 유지하며 샘플을 환원시켰다. 환원 후에는 35 °C로 냉각 후 CO pulse chemisorption을 실시하였다. 분석 시 사용된 기체는 10% CO/He이다. 일정 부피의 CO 가스를 촉매에 펄스로 주입하여 흡착시켰고, 더 이상의 CO 흡착이 이루어지지 않을 때까지 CO를 주입하였다. CO의 양은 열전도도 검출기를 사용하여 측정되었다. 각 촉매의 금속 분산도는 CO/Pt_{am}에 대한 화학양론적 인자를 1로 취하여 흡착된 CO의 양으로부터 계산되었다. 그 식은 아래 다음과 같다.

$$\text{Dispersion}(\%) = \frac{100 \times V_S \times S_F \times M_W}{S_W \times F_n \times 22.414}$$

여기서 V_S 는 흡착된 CO의 누적 부피이고, M_W 는 Pt 금속의 분자량이며, S_W 는 샘플의 중량이며, F_n 은 총 샘플 중량에 대한 Pt 분율이다.

Fresh 촉매 및 산소 재분산 처리한 촉매의 환원적 거동을 보기 위해 수소 승온환원법(Temperature-programmed reduction of H₂, H₂-TPR)을 수행하였다. AutoChem II 2910(Micromeritics Instrument Corporation, USA) 기기를 사용하였고 측정 전에 0.1 g의 샘플 시료를 U자 석영 반응기에 충전시킨 후 다른 불순물이나 물리적으로 흡착된 수분을 제거하기 위해 상온에서부터 10 °C/min으로 200 °C까지 승온 후 1시간 열처리를 수행하였으며, 이 때 기체는 아르곤을 사용하였다. 열처리 후 샘플은 상온으로 냉각시켰다. 50 ml/min 유량의 10% H₂/Ar를 사용하여 10 °C/min으로 700 °C까지 승온하여 H₂-TPR을 실시하였다. 수소 소모는 TCD 셀에 의해 환원 온도의 함수로 지속적으로 모니터링되고 기록되었다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 촉매 반응

소결 후 재분산 처리한 3Pt, 3Pt4.5Sn 촉매 상에서 프로판 탈수소화 반응 실험 결과를 Fig. 1, 2와 Table 1,2에 나타냈다. Fresh 촉매의 경우 주석이 첨가된 3Pt4.5Sn 촉매가 3Pt 촉매보다 전환율도 높고, 선택도도 높은 경향을 보이는데, 이는 백금주석 합금(alloy)의 기하학적 효과와 전자적 효과에 기인한다[26]. 이는 기존의 실험결과[16]와 일치하는 결과로, 주석이 백금의 분산도를 증가시키고, 알루미나의 산점을 막으면서 프로판 탈수소화 반응 중에 생성되는 코크를 담체로 이동시키는 현상에 기인한다고 보고 되고 있다.

산소로 재분산 처리했을 경우에도 전반적으로 3Pt4.5Sn 촉매가 3Pt 촉매보다 활성이 높다. 재분산 처리 온도가 같을 경우에도 주석이 첨가된 백금 촉매가 전환율 및 선택도가 더 높게 나타나는 경향을 보였다.

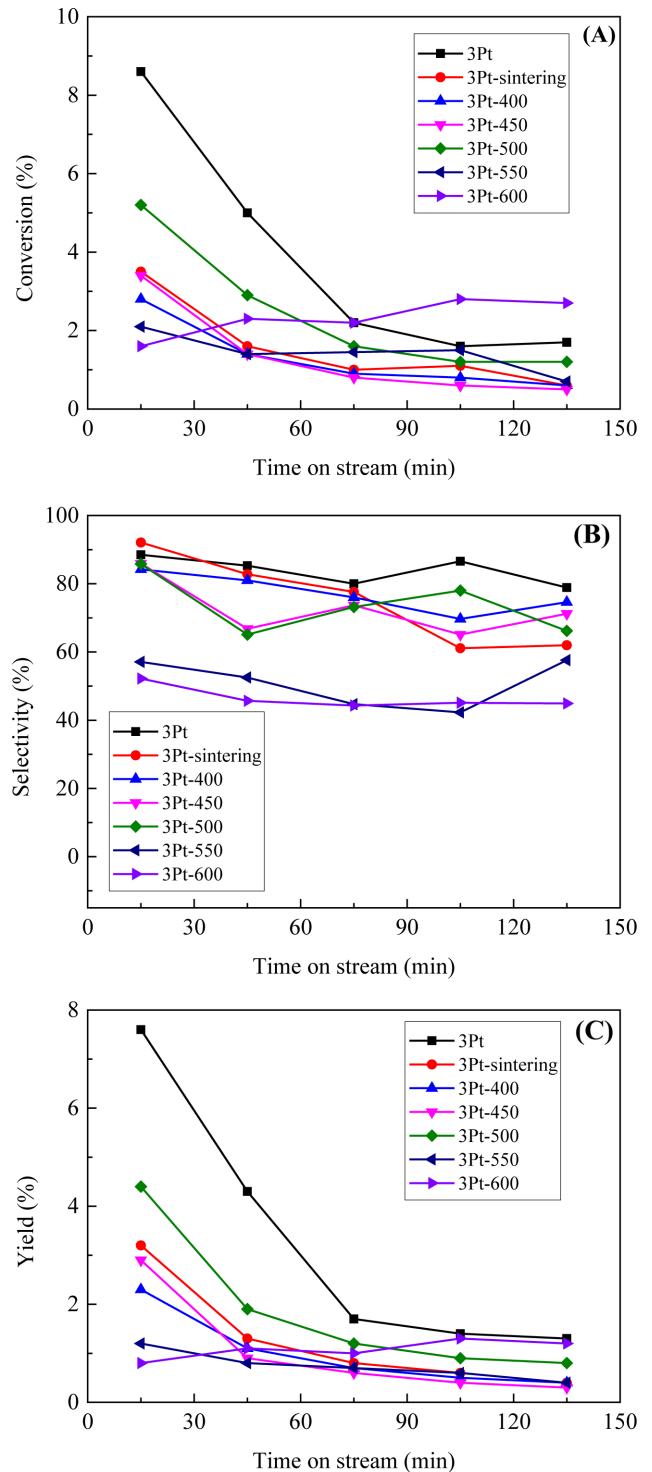


Fig. 1. (A) Propane conversion (B) propylene selectivity and (C) propylene yield over 3Pt/Al₂O₃ treated with oxygen at 400, 450, 500, 550, 600 °C. Reaction conditions—catalyst weight: 0.3 g; reaction temperature: 500 °C; and flow rate: H₂:C₃H₈ = 60:30 (ml/min).

반응 실험 후 산소 재분산 처리한 촉매의 회복률을 계산하였다. 3Pt와 3Pt4.5Sn 촉매를 비교하였을 때 주석을 첨가한 촉매가 회복률이 높게 나타나는 것을 확인하였다. 주석이 백금의 재분산에 영향을 미쳐서 활성이 증가될 수도 있고, 재분산에 의한 다른 영향이 있었을 수도 있어 아직까지는 확실하진 않으나, 주석이 활성회복에

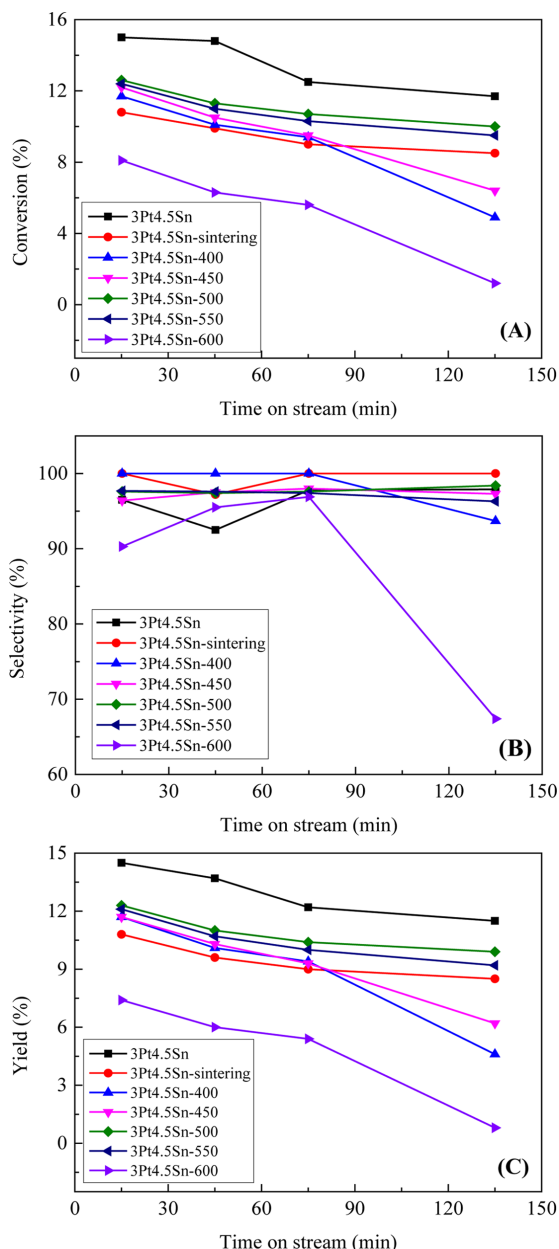


Fig. 2. (A) Propane conversion (B) propylene selectivity and (C) propylene yield over 3Pt4.5Sn/Al₂O₃ treated with oxygen at 400, 450, 500, 550, 600 °C. Reaction conditions—catalyst weight: 0.3 g; reaction temperature: 500 °C; and flow rate: H₂:C₃H₈ = 60:30 (ml/min).

긍정적 요인으로 작용한 것은 확실하다. 또한 두 촉매 모두 500 °C에서 산소 재분산 처리를 했을 시에 가장 높은 회복률을 가지는 것을 확인하였다.

전환율과 선택도, 수율은 초기값과 약 3시간 반응 후에 얻어진 값을 표시하였다. Fig. 1은 3Pt 촉매를 수소 소결 후 산소로 재분산 후 재분산 온도에 따른 프로판 탈수소 반응 실험 결과를 나타낸 그래프이며 각각 400, 450, 500, 550, 600 °C로 재분산 온도를 설정하였다. 재분산 온도가 500 °C 일 때, 초기 프로판 전환율이 가장 우수하게 나타나는 것을 확인하였다.

Fig. 2는 3Pt4.5Sn 촉매를 수소 소결 후 산소로 재분산 후 재분산 온도에 따른 프로판 탈수소 반응 실험 결과를 나타낸 그래프이며 각각 400, 450, 500, 550, 600 °C로 재분산 온도를 설정하였다.

3Pt4.5Sn 촉매에서도 재분산 온도가 500 °C 일 때, 초기 프로판 전환율이 가장 우수하게 나타나는 것을 확인하였다. 3Pt4.5Sn 촉매에서 3Pt 촉매에 비해 상대적으로 높은 전환율, 선택도, 수율을 보였는데 이는 증진제인 주석을 가함으로써 고온의 반응 조건에서 백금의 소결을 막아 지지체의 산점을 중화시켜 부반응을 저해시켜서 얻어진 결과로 보인다.

3-2. 촉매 특성 분석

Table 3, 4는 재분산한 3Pt, 3Pt4.5Sn 촉매에 대한 금속 분산도, 금속 표면적 및 평균 입자를 확인할 수 있는 CO 화학흡착 결과를 나타냈다. 3Pt 촉매에서는 재분산 온도가 450 °C 일 때 금속 분산도가 8.94%로 가장 높게 나타났으며 재분산 처리 온도가 높아짐에 따라 금속 분산도가 감소하는 경향을 보였으며, 입자 크기도 증가하는 것을 확인하였다. 3Pt4.5Sn 촉매에서도 재분산 온도가 450 °C 일 때 금속 분산도가 2.79%로 가장 높게 나타나는 것을 확인하였다. 주석이 첨가됨에 따라 백금을 주석이 일부 덮거나 합금 형성에 의해, CO 흡착량이 감소하고 그로 인해 금속 분산도도 감소하는 경향을 보인다. 두 촉매에서 모두 재분산 온도가 더욱 높아짐에 따라 금속 분산도가 낮아지고, 평균 입자크기가 커지는 것을 확인할 수 있는데, 활성데이터와 CO 흡착 결과로 보아 재분산 온도가 높아짐에 따라서 촉매 활성점 역할을 하는 백금이 소결되어 이 같은 결과가 나타난 것으로 보인다.

재분산 온도에 따라 다르게 처리한 3Pt 촉매에 대한 XRD 결과를 Fig. 3에 나타냈다. 전체적으로 Pt 피크가 나타나는 것을 확인할 수 있으며, Pt에 기인한 피크는 2theta 값 39.76, 46.24에서 나타난다. 재분산한 촉매들을 한 그래프에 나타냈을 때, 500 °C에서 재분산 처리한 3Pt 촉매의 활성점 피크의 강도가 가장 낮은 것을 확인하였

Table 1. The catalytic activity and recovery of initial activity of propane dehydrogenation over Pt catalysts

Catalyst	Redispersion Temperature (°C)	Reduction Time (min)	Reaction Temperature (°C)	Recovery of conversion (%) ^a	Conversion of C ₃ H ₈ (%) ^{b,c}	Selectivity of C ₃ H ₆ (%) ^{b,c}	Yield of C ₃ H ₆ (%) ^{b,c}
3Pt	-			-	8.6 (1.7)	88.5 (78.9)	7.6 (1.3)
3Pt-sintering	-			-	3.5 (0.6)	92.1 (62)	3.2 (0.4)
3Pt-400	400			33	2.8 (0.6)	84.2 (74.6)	2.3 (0.4)
3Pt-450	450	60	500	40	3.4 (0.5)	85.9 (71.2)	2.9 (0.3)
3Pt-500	500			60	5.2 (1.2)	85.8 (66.2)	4.4 (0.8)
3Pt-550	550			24	2.1 (0.7)	57.1 (57.6)	1.2 (0.4)
3Pt-600	600			19	1.6 (2.7)	52.2 (44.9)	0.8 (1.2)

^aRecovery of conversion was calculated from initial 15min conversion divided by 3h conversion.

^bConversions of propane were expressed at initial 15min and 3 h on stream in parenthesis.

^cThe values in parenthesis means those obtained 3 h on stream.

Table 2. The catalytic activity and recovery of initial activity of propane dehydrogenation over PtSn catalysts

Catalyst	Redispersion Temperature (°C)	Reduction Time (min)	Reaction Temperature (°C)	Recovery of conversion (%) ^a	Conversion of C ₃ H ₈ (%) ^{b,c}	Selectivity of C ₃ H ₆ (%) ^{b,c}	Yield of C ₃ H ₆ (%) ^{b,c}
3Pt4.5Sn	-			-	15 (11.7)	96.5 (97.9)	14.5 (11.5)
3Pt4.5Sn-sintering	-			-	10.8 (8.5)	100 (100)	10.8 (8.5)
3Pt4.5Sn-400	400			78	11.7 (4.9)	100 (93.7)	11.7 (4.6)
3Pt4.5Sn-450	450	60	500	81	12.2 (6.4)	96.4 (97.3)	11.7 (6.2)
3Pt4.5Sn-500	500			84	12.6 (10)	97.6 (98.4)	12.3 (9.9)
3Pt4.5Sn-550	550			83	12.4 (9.5)	97.7 (96.3)	12.1 (9.2)
3Pt4.5Sn-600	600			54	8.1 (1.2)	90.3 (67.4)	7.4 (0.8)

^aRecovery of conversion was calculated from initial 15 min conversion divided by 3 h conversion.^bConversions of propane were expressed at initial 15 min and 3 h on stream in parenthesis.^cThe values in parenthesis means those obtained 3 h on stream.**Table 3. CO pulse chemisorption data for 3Pt catalysts**

Catalyst	Metal Dispersion (%)	Metallic Surface Area (m ² g ⁻¹ cat)	Active Particle Diameter (nm)	Amount of CO adsorbed (cm ³ STP/g cat)
3Pt	10.31	0.76	10.98	0.36
3Pt-400	7.09	0.53	15.98	0.24
3Pt-450	8.94	0.66	12.66	0.31
3Pt-500	7.54	0.56	15.00	0.26
3Pt-550	4.33	0.32	26.13	0.15
3Pt-600	4.79	0.36	23.64	0.17

Table 4. CO pulse chemisorption data for 3Pt4.5Sn catalysts

Catalyst	Metal Dispersion (%)	Metallic Surface Area (m ² g ⁻¹ cat)	Active Particle Diameter (nm)	Amount of CO adsorbed (cm ³ STP/g cat)
3Pt4.5Sn	1.77	0.13	63.87	0.06
3Pt4.5Sn-400	1.84	0.14	61.58	0.06
3Pt4.5Sn-450	2.79	0.21	40.63	0.10
3Pt4.5Sn-500	2.27	0.17	49.96	0.08
3Pt4.5Sn-550	1.74	0.13	65.08	0.06
3Pt4.5Sn-600	1.68	0.12	67.47	0.06

다. 알루미늄 담체 위에 여러 종류의 백금 입자들이 존재할 수 있는데, 환원된 백금 입자의 경우 산소 재분산 처리 온도가 500 °C일 때 가장 작은 입자 크기를 보인다고 할 수 있다. 산소 재분산 처리한 3Pt 촉매의 반응 실험 후 XRD 결과를 Fig. 4에 나타내었고, 전체적으로 2theta 값 39.76, 46.24에서 Pt 피크가 나타나는 것을 확인할 수 있다. 프로판 탈수소 반응 실험 후 3Pt 촉매들을 한 그래프에 나타냈을 때도 마찬가지로 500 °C에서 재분산 처리한 3Pt 촉매의 활성점 피크의 강도가 가장 낮은 것을 확인할 수 있다.

재분산 온도에 따라 다르게 처리한 3Pt4.5Sn 촉매에 대한 XRD 결과를 Fig. 5에 나타냈다. 온도를 다르게 하여 산소 재분산 처리 시, 3Pt4.5Sn-450, 500, 550, 600 °C에서 환원된 백금입자에 기인한 피크들이 나타나는 것을 확인할 수 있다. Pt에 기인한 피크는 2theta 값 39.76, 46.24에서 나타난다. 3Pt4.5Sn-400 촉매에서는 Pt₃Sn 합금 피크가 나타나며 Pt₃Sn 합금에 기인한 피크는 2theta 값 38.79와 45.09에서 나타난다. 산소 재분산 처리한 3Pt4.5Sn 촉매의 반응 실험 후 XRD 결과를 Fig. 6에 나타내었고, 전체적으로 백금 주석 합금의 피크가 나타나는 것을 확인할 수 있으며, PtSn 합금에 기인한 피크는 2theta 값 41.79, 44.13에서 나타난다. 프로판 탈수소 반응 실험 후 3Pt4.5Sn 촉매 XRD 결과에서도 마찬가지로 500 °C에서 재분산 처리한 3Pt4.5Sn 촉매의 활성점 피크의 강도가 가장 낮은

것을 확인할 수 있고, 백금 주석 합금 입자의 경우 산소 재분산 처리 온도가 500 °C일 때 가장 작은 입자크기를 보인다고 할 수 있다. 이때, 3Pt4.5Sn-400 촉매에서는 반응 후 Pt₃Sn 합금에서 PtSn 합금 형태로 변하는 것을 확인할 수 있다. 백금주석 촉매에서 PtSn 합금은 종종 PtSn 및 Pt₃Sn 형태로 나타난다. 이 두 가지 합금은 프로판 탈수소 반응에 서로 다르게 영향을 미친다[27]. PtSn 합금의 관점에서, Pt/Sn 몰비가 1:1인 PtSn 합금은 종종 언급되며, PtSn, Pt₃Sn, Pt₂Sn₃와 같은 다양한 형태가 가능하다고 알려져 있다[28-32]. Vu 등[33]은 Pt₃Sn 합금의 XRD 분석 결과를 나타냈으며, Sattler 등[10] 또한 TEM을 이용하여 Pt₃Sn 합금의 존재를 확인하였다. 이에 따라 촉매 처리 및 반응 조건은 PtSn 합금의 형성에 영향을 미칠 수 있다.

산소 재분산 온도에 따라 Pt 피크의 증가 및 Pt₃Sn 합금 생성이 관찰된다. 400 °C에서는 Pt₃Sn 합금 형성이 관찰되고 450 °C에서는 Pt, Pt₃Sn 합금 피크 모두 관찰되는 것을 확인할 수 있다. 온도가 더 높아짐에 따라 Pt 피크가 생성되는 것을 확인할 수 있으며 피크의 크기도 높아지는 것을 확인할 수 있다. Fresh 촉매를 800 °C에서 소결시켰을 시 백금의 형태는 주로 PtSn 합금 상태로 존재할 것으로 추정된다. 백금과 주석이 공존하는 촉매에서 높은 환원온도에서는 합금의 형태로 대부분 존재한다고 알려져 있다[16]. 이러한 합금상

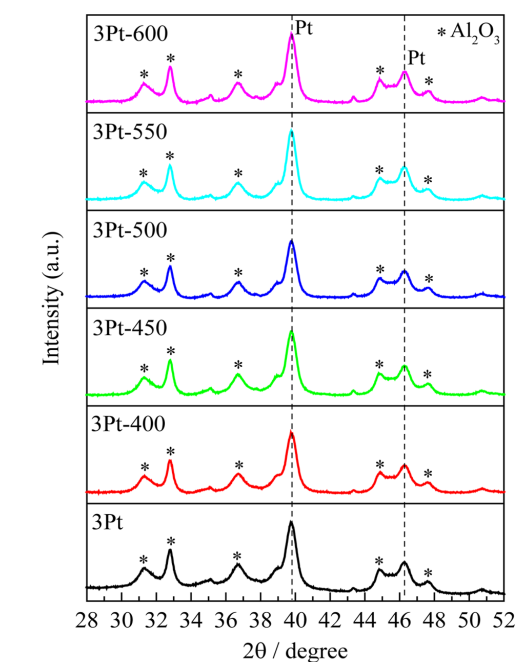


Fig. 3. XRD patterns of 3Pt-fresh catalyst and 3Pt catalysts treated with oxygen at 400, 450, 500, 550, 600 °C.

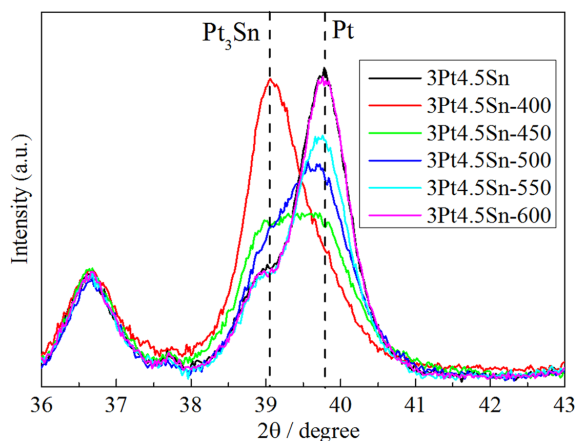


Fig. 4. XRD patterns for 3Pt-used, 3Pt-400-used, 3Pt-500-used and 3Pt-600-used catalysts. (The XRD pattern was obtained stage of sintering-oxygen treatment-reduction-reaction.)

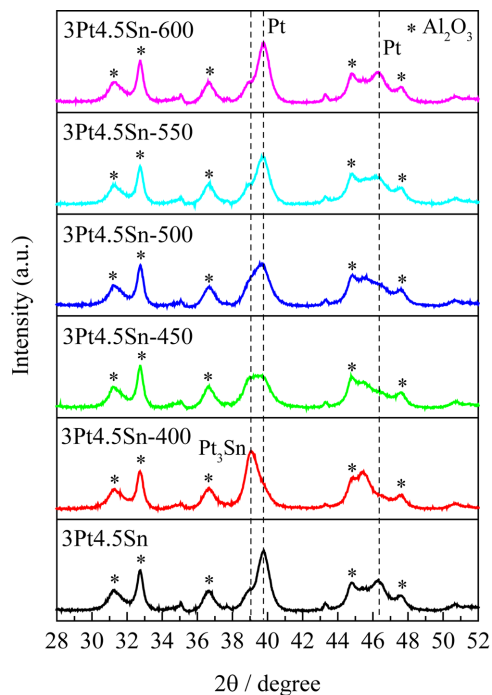
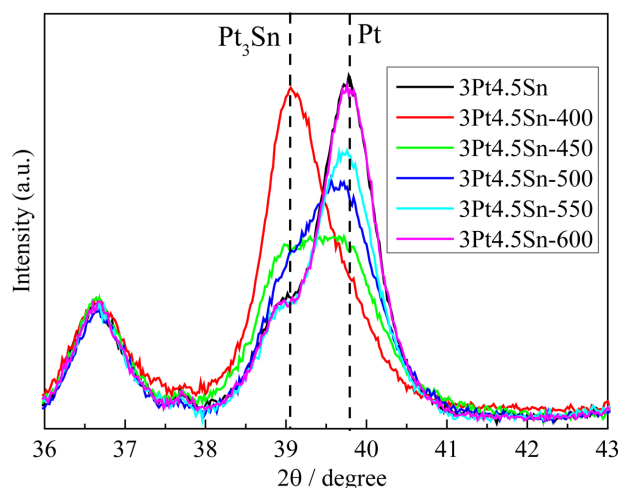


Fig. 5. XRD patterns for 3Pt4.5Sn-fresh catalyst and 3Pt4.5Sn catalysts treated with oxygen at 400, 450, 500, 550, 600 °C.



태에서 산소처리에 의해 주석은 SnO나 SnO₂로 산화되면서 백금주석의 합금은 백금으로 바뀌고 있음을 알 수 있다.

산소처리 온도가 높아짐에 따라 백금주석 합금에서 주석의 산화가 많이 발생하여 백금 금속만의 피크가 커지고 있고, Pt₃Sn의 합금의 피크는 작아지고 있음을 알 수 있다. 반응 실험 결과와 XRD 결과로부터, 3Pt4.5Sn-500 촉매에서 Pt₃Sn 합금이 사라지고, 백금의 피크가 가장 낮을 때, 프로판의 전환율과 수율이 가장 높게 나타났다. 산소재분산 처리 온도가 600 °C일 때, 백금 피크가 가장 높게 나타났으며, 프로판 전환율, 프로필렌 선택도, 프로필렌 수율이 가장 낮게 나타나는 것을 확인하였다.

촉매의 지지체와 금속 입자 사이의 상호작용을 연구하기 위해 TPR 분석을 수행하였고 Fig. 7, 8에 나타냈다. Fig. 7을 보면 재분산 처리한 3Pt 촉매에 대해 두 개의 환원 피크가 확연히 나타났다. 400 °C에서 산소 재분산 처리한 촉매는 약 420 °C 피크가 강하게 나타나고

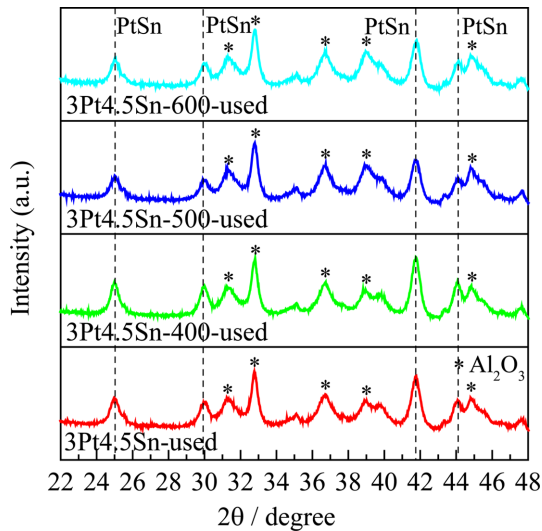


Fig. 6. XRD patterns for 3Pt4.5Sn-used, 3Pt4.5Sn-400-used, 3Pt4.5Sn-500-used and 3Pt4.5Sn-600-used catalysts. (The XRD pattern was obtained stage of sintering-oxygen treatment-reduction-reaction.)

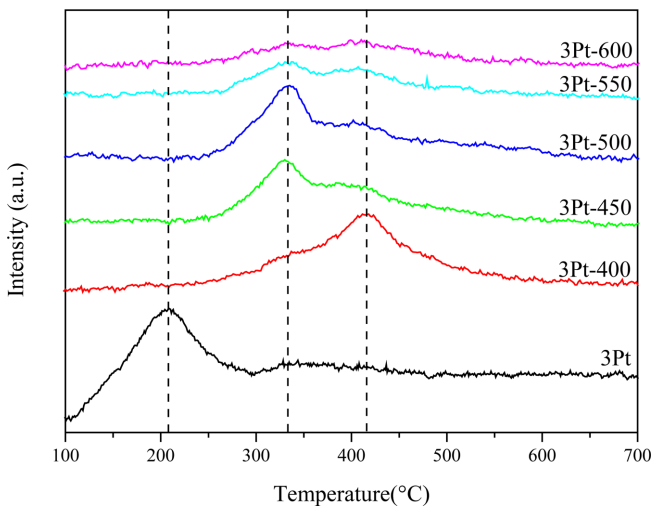


Fig. 7. H_2 -TPR profiles of 3Pt catalyst and redispersed 3Pt catalyst after oxygen treatment from 400 °C to 600 °C in 50 °C intervals.

450, 500 °C에서 산소 재분산 처리한 촉매는 약 330 °C에서 피크가 강하게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 550, 600 °C에서 산소 재분산 처리한 촉매는 두 구간에서 피크가 나타나지만 약하게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 3Pt-450 및 3Pt-500 촉매에서 약 330 °C에 나타난 피크는 서로 매우 가까운 온도에서 발생했으며, 이는 두 촉매에 대해 유사한 촉매 활성이 예상될 수 있음을 의미한다. 약 330 °C에서 나타난 피크는 백금 산화물에 기인한다. 백금 입자의 특징적인 TPR 피크는 200 °C 부근에서 나타나는 경우가 많다[24-37]. 본 연구에서 3Pt fresh 촉매에서도 200 °C 부근에서 피크가 강하게 나타났다, 재분산한 촉매에서는 수소환원 소결 후 산소처리로 인해 백금이 알루미늄과 더 강한 상호작용을 하게 된 것으로 보인다.

알루미늄과 백금 전구체 및 촉매 제조 조건에 따라 백금과 알루미늄의 상호작용의 크기가 달라지고, 백금산화물의 TPR이 달라질 수 있다. Lee 등[38]은 1Pt/Al₂O₃ 촉매에서 150, 370 °C에서 피크가 나오는 것을 확인하였고, 이 두 가지 특징은 Pt-O-Pt와 Pt-O-Al의 환

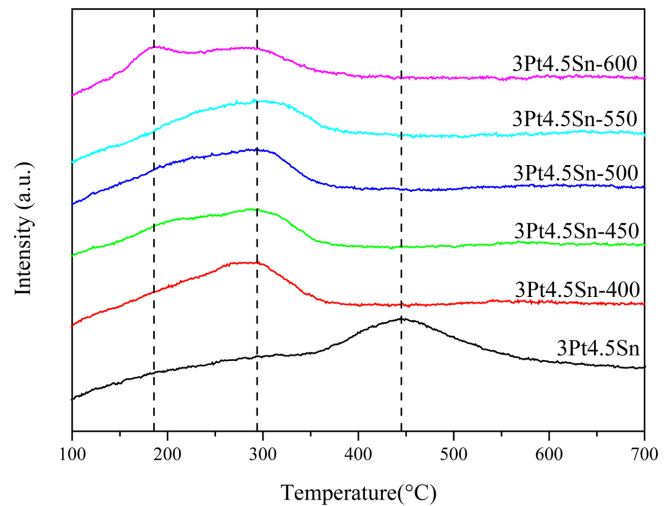


Fig. 8. H_2 -TPR profiles of 3Pt4.5Sn catalyst and redispersed 3Pt4.5Sn catalyst after oxygen treatment from 400 °C to 600 °C in 50 °C intervals.

원으로 해석될 수 있다고 보고하였다. Bariaş 등[39]은 Pt/Al₂O₃ 촉매에서 260, 465 °C에서 피크가 나오는 것을 확인하였고, 환원-산화처리 시에는 165, 325 °C에서 피크가 나오는 것을 확인 하였고 이는 백금산화물의 환원에 해당한다고 보고하였다. 또한 600 °C 이전의 수소 소모량은 대략적으로 모든 백금이 PtO₂로부터 Pt 금속으로 완전히 환원되는 것에 해당한다고 보고하였다. 3Pt-400, 450, 500 °C에서는 상대적으로 높은 수소 소모량을 나타내고, 550, 600 °C에서는 비교적 낮은 수소 소모량을 나타낸다. 산소 재분산 처리한 촉매로 반응실험 시 3Pt-500 촉매가 활성이 가장 높게 나타났고, 이것으로 보아 TPR 프로파일의 440 °C에서 나타나는 알루미늄과 강하게 상호작용하는 백금보다는 330 °C 부근에서 나타나는, 알루미늄과 너무 강하지 않게 상호작용하는 백금이 촉매활성에 좀 더 영향을 미친 것으로 보인다. Fig. 8은 3Pt4.5Sn 촉매의 TPR 분석 결과이다. 3Pt4.5Sn fresh 촉매에서는 450 °C 부근에서 환원피크가 강하게 나타나고, 재분산 처리한 3Pt4.5Sn 촉매에서는 약 320 °C 부근에서 강한 환원피크와 약 200 °C에서 약한 환원 피크가 나타난다. 3Pt4.5Sn fresh 촉매에서는 환원이 어려운 주석 산화물의 강한 상호작용에 의해 백금만 있는 촉매인 3Pt fresh보다 백금산화물의 환원이 더 높은 온도인 450 °C에서 일어난 것으로 보인다. 3Pt4.5Sn촉매의 경우 산소처리에 의해 재분산된 촉매들의 환원 온도가 fresh촉매보다 낮은 온도인 320 °C로 이동한 것으로 보아, 좀 더 약한 상호작용을 갖는 입자들로 변하였으며, 재분산 산소처리 온도에 따라 피크의 이동이 모두 다르게 나타났다. 3Pt와 3Pt4.5Sn촉매 모두 산소처리 재분산한 경우, TPR 프로파일에서 320-330 °C 부근에서 환원피크를 보이는, 알루미늄과 너무 강하지 않게 상호작용하는 백금이 촉매활성에 좀 더 영향을 미치는 것으로 보인다. 600 °C에서 산소 재분산한 촉매에서는 200 °C 부근에서의 백금 피크도 좀 더 뚜렷하게 나타났는데, 이렇게 알루미늄과 약하게 상호작용하는 백금주석촉매의 백금은 활성에 좋지 않은 영향을 미치는 것으로 보인다.

4. 결 론

3Pt, 3Pt4.5Sn 촉매를 제조한 후 수소환원분위기에서 소결시킨

촉매를 산소처리를 통해 백금주석입자의 재분산정도를 확인하고, 프로판 탈수소 반응성능으로 촉매의 활성을 측정하여 재분산정도에 대한 물리적, 화학적 특성분석과 활성과의 관계를 이해하고자 하였다. 촉매를 재분산처리하였을 시 3Pt-500, 3Pt4.5Sn-500 촉매가 가장 높은 전환율과 회복률을 보였다. 500 °C로 산소 재분산한 촉매가 CO 화학흡착 결과에서 백금의 분산도도 비교적 높게 나타나고, 평균 입자 크기가 작아지는 것을 확인하였고, XRD 분석에서 촉매의 활성점 피크의 강도가 낮게 나타나는 것을 확인하였다. 이로 인해 산소 재분산 처리 시 촉매의 활성이 우수하게 나타난 것으로 보인다. TPR 분석에서는 소결된 백금주석 촉매가 산소처리 재분산을 통해 fresh 백금주석촉매 보다 더 낮은 환원 온도를 갖는 백금 산화물로 변화하였음을 확인하였다. 산소처리에 의해 재분산된 백금, 백금주석 촉매의 경우, TPR 분석에서 320~330 °C 부근에서 환원피크를 보이는, 알루미늄과 너무 강하지 않게 상호작용하는 백금이 재분산후 촉매의 활성에는 중요한 것으로 보인다. 이러한 연구는 향후 반응에 사용된 백금주석 촉매의 코크 산화 및 추가산화 처리에 의한 촉매재생기술개발에 활용될 수 있을 것이라고 사료된다.

감 사

본 연구는 2019년도 한경대학교 연구년 경비의 지원에 의하여 연구되었음.

References

- Bartholomew, C. H., "Mechanisms of Catalyst Deactivation," *Appl. Catal. A:Gen.*, **212**, 17-60(2001).
- Argyle, M. D. and Bartholomew, C. H., "Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review," *Catalysts*, **5**(1), 145-269(2015).
- Arteaga, G. J., Anderson, J. A. and Rohchester C. H., "Effects of Catalyst Regeneration with and Without Chlorine on Heptane Reforming Reactions over Pt/Al₂O₃ and Pt-Sn/Al₂O₃," *J. Catal.*, **187**(1), 219-229(1999).
- Hung, C. C., Yeh, C. Y., Shih, C. C. and Chang, J. R., "Oxychlorination Redispersion of Pt Catalysts: Surface Species and Pt-support Interactions Characterized by X-ray Absorption and FT-IR Spectroscopy," *Catalysts*, **9**(4), 362-376(2019).
- Arteaga, G. J., Anderson, J. A., Becker, S. M. and Rohchester, C. H., "Influence of Oxychlorination Treatment on the Surface and Bulk Properties of a Pt-Sn/Al₂O₃ Catalyst," *J. Mol. Catal. A Chem.*, **145**(1), 183-201(1999).
- Fiedorow, R. M. J. and Wanke, S. E., "The Sintering of Supported Metal Catalysts: I. Redispersion of Supported Platinum in Oxygen," *J. Catal.*, **43**, 34-42(1976).
- Fiedorow, R. M. J., Chahar, B. S. and Wanke, S. E., "The Sintering of Supported Metal Catalysts: II. Comparison of Sintering Rates of Supported Pt, Ir, and Rh Catalysts in Hydrogen and Oxygen," *J. Catal.*, **51**, 193-202(1978).
- Lee, T. J. and Kim, Y. G., "Redispersion of Supported Platinum Catalysts," *J. Catal.*, **90**, 279-291(1984).
- Li, X., Pei, C. and Gong, J., "Shale Gas Revolution: Catalytic Conversion of C₁-C₃ Light Alkanes to Value-added Chemicals," *Chem.*, **7**(7), 1755-1801(2021).
- Sattler, J. J. H. B., Ruiz-Martinez, J., Santillan-Jimenez, E. and Weckhuysen, B. M., "Catalytic Dehydrogenation of Light Alkanes on Metals and Metal Oxides," *Chem. Rev.*, **114**, 10613-10653(2014).
- Bhasin, M. M., McCain, J. H., Vora, B. V., Imai, T. and Pujadó, P. R., "Dehydrogenation and Oxydehydrogenation of Paraffins to Olefins," *Appl. Catal. A:Gen.*, **221**(1), 397-419(2001).
- Arteaga, G. J., Anderson, J. A. and Rohchester C. H., "Effects of Oxidation-reduction and Oxychlorination-reduction Cycles on Pt-Ge/Al₂O₃ Catalysts," *J. Catal.*, **189**(1), 195-208(2000).
- Arteaga, G. J., Anderson, J. A. and Rohchester, C. H., "Effects of Oxidation-reduction and Oxychlorination-reduction Cycles on CO Adsorption by Pt-Sn/Al₂O₃ Catalysts," *J. Catal.*, **184**(1), 268-279(1999).
- Chong, F. K., Anderson, J. A., Becker, S. M. and Rohchester, C. H., "Effects of Oxidation/reduction and Oxychlorination/reduction Cycles on CO Adsorption by Pt-Re/Al₂O₃ Catalysts," *J. Catal.*, **190**(1), 327-337(2000).
- Stagga, S. M., Querinib, C. A., Alvarez, W. E. and Resasco, D. E., "Isobutane Dehydrogenation on Pt-Sn/SiO₂ Catalysts: Effect of Preparation Variables and Regeneration Treatments," *J. Catal.*, **168**(1), 75-94(1997).
- Kim, G. H., Jung, K., Kim, W., Um, B., Shin, C., Oh, K. and Koh, H. L., "Effect of Oxychlorination Treatment on the Regeneration of Pt-Sn/Al₂O₃ Catalyst for Propane Dehydrogenation," *Res. Chem. Intermed.*, **42**, 351-365(2016).
- Choi, Y. S., Oh, K., Jung, K., Kim, W. and Koh, H. L., "Regeneration of Pt-Sn/Al₂O₃ Catalyst for Hydrogen Production Through Propane Dehydrogenation Using Hydrochloric Acid," *Catalysts*, **10**, 898-914(2020).
- Tedeeva, M. A., Kustov, A. L., Pribytkov, P. V., Kapusttin, G. I., Leonov, A. V., Tkachenko, O. P., Tursunov, O. B., Evdokimenko, N. D. and Kustov, L. M., "Dehydrogenation of Propane in the Presence of CO₂ on GaO_x/SiO₂ Catalyst: Influence of the Texture Characteristics of the Support," *Fuel*, **313**, 122698-122707(2022).
- Liu, Y., Zhang, G., Wang, J., Zhu, J., Zhang, X., Miller, J. T., Song, C. and Guo, X., "Promoting Propane Dehydrogenation with CO₂ over Ga₂O₃/SiO₂ by Eliminating Ga-hydrides," *Chinese J. Catal.*, **42**, 2225-2233(2021).
- Sattler, J. J. H. B., Gonzalez-Jimenez, I. D., Luo, L., Stears, B. A., Malek, A., Barton, D. G., Kilos, B. A., Kaminsky, M. P., Verhoeven, T. W. G. M., Koers, E. J., Baldus, B. M. and Weckhuysen, B. M., "Platinum-promoted Ga/Al₂O₃ as Highly Active, Selective, and Stable Catalyst for the Dehydrogenation of Propane," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**(35), 9251-9256(2014).
- Searles, K., Siddiqi, G., Safonova, O. V. and Copéret, C., "Silica-supported Isolated Gallium Sites as Highly Active, Selective and Stable Propane Dehydrogenation Catalysts," *Chem. Sci.*, **8**(4), 2661-2666(2017).
- Liu, G., Zhao, Z., Wu, T., Zeng, L. and Gong, J., "Nature of the Active Sites of VO_x/Al₂O₃ Catalysts for Propane Dehydrogenation," *ACS Catal.*, **6**(8), 5207-5214(2016).
- Wu, Y., Han, Z., Yam, X., Lang, W. and Guo, Y., "Effective Synthesis of Vanadium-doped Mesoporous Silica Nanospheres by Sol-gel Method for Propane Dehydrogenation Reaction," *Micropor. Mesopor. Mat.*, **330**, 111616-111627(2022).
- Im, J. H. and Choi, M. K., "Physicochemical Stabilization of Pt Against Sintering for a Dehydrogenation Catalyst with High Activ-

- ity, Selectivity, and Durability,” *ACS Catal.*, **6**, 2819-2826(2016).
25. <https://www.tkisrus.com/assets/pdf/brochures/en/tkis-star-en.pdf>
 26. Wang, J., Chang, X., Chen, S., Sun, G., Zhou, X., Vovk, E., Yang, Y., Deng, W., Zhao, Z., Mu, R., Pei, C. and Gong, J., “On the Role of Sn Segregation of Pt-Sn Catalysts for Propane Dehydrogenation,” *ACS Catal.*, **11**, 4401-4410(2021).
 27. Anresa, P., Gaune-Escarda, M., Brosa, J. P. and Hayerb, E., “Enthalpy of Formation of the (Pt-Sn) System,” *J. Alloy. Compd.*, **280**(1-2), 158-167(1998).
 28. Kuznetsov, V. I., Belyi, A. S., Yurchenko, E. N., Smolikov, M. D., Protasova, M. T., Zatolokina, E. V. and Duplyakin, V. K., “Mössbauer Spectroscopic and Chemical Analysis of the Composition of Sn-containing Components of Pt-Sn/Al₂O₃(Cl) Reforming Catalysts,” *J. Catal.*, **99**(1), 159-170(1986).
 29. Srinivasan, R., Angelis, R. J. D. and Davis, B. H., “Structural Studies of Pt-Sn Catalysts on High and Low Surface Area Alumina Supports,” *Catal. Lett.*, **4**, 303-308(1990).
 30. Tasbihi, M., Feyzi, F., Amlashi, M. A., Abdullah, A. Z. and Mohamed, A. R., “Effect of the Addition of Potassium and Lithium in Pt-Sn/Al₂O₃ Catalysts for the Dehydrogenation of Isobutane,” *Fuel Process. Technol.*, **88**, 883-889(2007).
 31. Llorca, J., Delapiscina, P. R., Fierro, J. L., Sales, J. and Homs, N., “Influence of Metallic Precursors on the Preparation of Silica-supported PtSn Alloy—Characterization and Reactivity in the Catalytic Activation of CO₂,” *J. Catal.*, **156**, 139-146(1995).
 32. Srinivasan, R. and Davis, B. H., “The Structure of Platinum-tin Reforming Catalysts,” *Platin. Met. Rev.*, **36**, 151-163(1992).
 33. Vu, B. K., Song, M. B., Ahn, I. Y., Suh, Y. W., Suh, D. J., Kim, W., Koh, H. L., Choi, Y. G. and Shin, E. W., “Pt-Sn Alloy Phases and Coke Mobility over Pt-Sn/Al₂O₃ and Pt-Sn/ZnAl₂O₄ Catalysts for Propane Dehydrogenation,” *Appl. Catal. A: Gen.*, **400**, 25-33(2011).
 34. Vicerich, M. A., Benitez, V. M., Sanchez, M. A., Especel, C., Epron F. and Pieck, C. L., “Ru-Pt Catalysts Supported on Al₂O₃ and SiO₂-Al₂O₃ for the Selective Ring Opening of Naphthenes,” *Can. J. Chem. Eng.*, **98**(3), 749-756(2020).
 35. Kim, S. S., Choi, S. H., Lee, S. M. and Hong, S. C., “Enhanced Catalytic Activity of Pt/Al₂O₃ on the CH₄ SCR,” *J. Ind. Eng. Chem.*, **18**(1), 272-276(2012).
 36. He, Z., Qian, Q., Zhang, Z., Meng, Q., Zhou, H., Jiang, Z. and Han, B., “Synthesis of Higher Alcohols from CO₂ Hydrogenation over a PtRu/Fe₂O₃ Catalyst Under Supercritical Condition,” *Phil. Trans. R. Soc. A.*, **373**(2057), 20150006-20150015(2015).
 37. Mazzieri, V. A., Grau, J. M., Yori, J. C., Vera, C.R. and Pieck, C. L., “Influence of Additives on the Pt Metal Activity of Naphtha Reforming Catalysts,” *Appl. Catal. A: Gen.*, **354**(1-2), 161-168(2009).
 38. Lee, J., Jang, E. J., Oh, D. G., Szanyi, J. and Kwak, K. H., “Morphology and Size of Pt on Al₂O₃: the Role of Specific Metal-support Interactions Between Pt and Al₂O₃,” *J. Catal.*, **285**, 204-212(2020).
 39. Bariãs, O. A., Holmen, A. and Blekkan, E. A., “Propane Dehydrogenation over Supported Pt and Pt-Sn Catalysts: Catalyst Preparation, Characterization, and Activity Measurements,” *J. Catal.*, **158**, 1-12(1996).

Authors

Yi Sun Choi: PhD student, School of Food Biotechnology and Chemical Engineering, Hankyong National University, Anseong 17579, Korea; dltjs147@naver.com

Tae hee Kim: Undergraduate student, School of Food Biotechnology and Chemical Engineering, Hankyong National University, Anseong 17579, Korea; xodtm060@naver.com

Hyonug Lim Koh: Professor, School of Food Biotechnology and Chemical Engineering, Hankyong National University, Anseong 17579, Korea; hlkoh@hknu.ac.kr