

귀금속촉매하에서 암모니아의 전환반응

장현태 · 박윤국*[†] · 고용식**

한서대학교 화학공학과
356-706 충남 서산시 해미면 대곡리 360
*홍익대학교 화학시스템공학과
339-701 충남 연기군 조치원읍 신안리 300
**신성대학교 신소재화학과
343-861 충남 당진군 정미면 덕마리 49
(2008년 4월 30일 접수, 2008년 5월 31일 채택)

Ammonia Conversion in the Presence of Precious Metal Catalysts

Hyun Tae Jang, YoonKook Park*[†] and Yong Sig Ko**

Department of Chemical Engineering, Hanseo University, 360, Daegok-ri, Haemi-myon, Seosan, Chungnam 356-706, Korea

*Department of Chemical System Engineering, Hongik University, Yongi-gun 339-701, Korea

**Department of Advanced Material Chemistry, Shinsung University, Dangjin-gun 343-861, Korea

(Received 30 April 2008; accepted 31 May 2008)

요 약

귀금속촉매 존재하에서 암모니아 전환반응은 배가스내의 암모니아를 처리하는데 중요한 기술이다. 과잉용액 함침법을 이용하여 Pt-Rh/Al₂O₃, Pt-Rh/TiO₂, Pt-Rh/ZrO₂, Pt-Pd/Al₂O₃, Pd-Rh/Al₂O₃, Pd-Rh/TiO₂, Pd-Rh/ZrO₂, Pt-Pd-Rh/Al₂O₃, Pd/Ga-Al₂O₃, Rh/Ga-Al₂O₃, 그리고 Ru/Ga-Al₂O₃의 촉매를 제조하였다. 제조된 촉매는 1/4"의 반응기에 10,000~50,000 hr⁻¹의 공간속도 조건하에서 촉매활성능 실험을 수행하였다. 암모니아의 초기농도는 2,000 ppm (나머지는 공기)으로 유지하였다. T₅₀는 암모니아 전환율이 50%일 때를 나타내는 온도를, T₉₀은 90%의 전환율일 때의 온도를 나타낸다. 알루미나를 담체로 사용했을 때의 T₅₀와 T₉₀은 다른 담체를 사용했을 때의 T₅₀와 T₉₀보다 훨씬 낮았다. Pd-Rh촉매의 경우 Al₂O₃를 담체로 사용하였을 때 ZrO₂나 TiO₂보다 저온 활성이 우수하게 나타났다. 황산화물의 피독실험 결과 본 연구에서는 최종적으로 Pt-Rh/Al₂O₃ 촉매가 다른 촉매에 비하여 우수함을 보였다. 실험결과 Pt-Rh가 암모니아 전환공정에서 유용한 촉매라는 사실을 알 수 있다.

Abstract – The ammonia decomposition reaction has been of increasing interest as a means of treating ammonia in flue gas in the presence of precious metal catalyst. Various catalysts, Pt-Rh/Al₂O₃, Pt-Rh/TiO₂, Pt-Rh/ZrO₂, Pt-Pd/Al₂O₃, Pd-Rh/Al₂O₃, Pd-Rh/TiO₂, Pd-Rh/ZrO₂, Pt-Pd-Rh/Al₂O₃, Pd/Ga-Al₂O₃, Rh/Ga-Al₂O₃, and Ru/Ga-Al₂O₃, were synthesized by using excess wet impregnation method. Using a homemade 1/4" reactor at 10,000~50,000 hr⁻¹ of space velocity in the presence of precious metal catalyst ammonia decomposition reactions were carried out to investigate the catalyst activity. The inlet ammonia concentration was maintained at 2,000 ppm, with an air balance. Both T₅₀ and T₉₀, defined as the temperatures where 50% and 90% of ammonia, respectively, are converted, decreased significantly when alumina-supported catalysts were applied. In terms of catalytic performance on the ammonia conversion in the presence of hydrogen sulfide, Pt-Rh/Al₂O₃ catalyst showed no effect on the poisoning caused by hydrogen sulfide. These results indicate that platinum-rhodium bimetallic catalyst is a useful catalyst for ammonia decomposition.

Key words: Ammonia, Precious Metal Catalyst, Platinum, Rhodium, Palladium

1. 서 론

1997년 12월 교토의정서가 발효되어 2007년 11월 현재 EU를 포함한 36개국의 선진국과 중국, 브라질, 그리고 인도를 포함하는 대

부분의 개발도상국을 포함하여 총 175개국에 이를 비준하고 있다 [1]. 이는 이산화탄소의 발생량을 억제하는 것을 주된 목적으로 하지만 이산화탄소 이외에 다른 온실가스들 중 하나인 아산화질소와 아산화질소의 발생원인 암모니아에 대한 관심이 필요함은 주지의 사실이다. 따라서 암모니아를 처리할 수 있는 많은 기술들이 개발되었다. 예를 들면, 광촉매법 [2], 이온교환법 [3], 흡수 [4], 촉매 존재 하의 산화 [5], 그리고 생물학적 처리법 [6] 등이다. 발표된 많은 암모

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: parky@hongik.ac.kr

[‡]이 논문은 인하대학교 정성택 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

니아 처리방법들 중에서 촉매존재하의 산화법은 폐가스중의 암모니아를 처리하는 방법으로써 가장 실질적인 방법이다. 일반적인 암모니아 처리온도는 대략 350 °C 전후[7] 이고 그런 이유로 많은 운전 비용이 발생한다. 그러므로 이보다 낮은 온도에서 암모니아를 전환시키는 촉매와 공정의 개발이 필요하다.

암모니아를 질소로 변환시키는 반응에 다양한 금속촉매가 이용되었다. 예를 들면, platinum[8], rhodium[9], cobalt[10], palladium[11], 망간산화물[5]등이 촉매로 이용되었다. Rebrov 등[12]은 Pt/Al₂O₃ 촉매 존재하에서 암모니아의 산화반응을 연구하였다. Ozawa와 Tochihara[13]는 Ru/Al₂O₃ 촉매 존재하에서 석탄연소에서 발생하는 암모니아 분해반응에 관한 연구를 수행하였고, 암모니아를 질소로 분해시키는 반응의 온도는 400~550 °C인 것으로 발표하였다. Macgregor[14]는 기울기보정 밀도함수이론(gradient corrected density functional theory)을 적용하여 암모니아의 산화반응에서의 촉매의 활성화에너지를 이론적으로 구하였다. d⁸에 속하는 rhodium의 경우 강한 아민 복합체를 형성하고 이는 16 kcal mol⁻¹의 활성화 에너지를 가지는 것으로 밝혔다.

여러 종류의 귀금속이 포함되면 보다 나은 선택도와 전환율을 얻을 수 있다고 알려졌다. 예로써, rhodium과 palladium을 platinum과 함금한 촉매를 사용하면 보다 높은 기계적 강도를 얻을 수 있다는 연구결과가 있다[15]. 암모니아를 산화시키는 반응에 platinum이나 rhodium이 포함된 platinum을 사용한 예는 쉽게 찾아볼 수 있다. Lyubovsky와 Barelko[16]는 암모니아 산화반응에서 platinum을 사용하고 촉매에 대한 심도있는 연구결과를 발표하였다.

본 연구에서는 암모니아가 여러 종류의 가스상 물질로 분해되는 반응을 직접 제작한 촉매반응기를 통하여 연구하였다. 합성한 귀금속 촉매를 이용하여 암모니아 전환반응에 관한 실험을 수행하였다. 예비실험을 통하여 선별된 platinum, rhodium, 그리고 palladium 세 종류의 귀금속을 함침량을 변화시키며 촉매를 합성하였고, 담지체로써는 Al₂O₃, ZrO₂, 그리고 TiO₂를 이용하여 합성된 촉매를 암모니아 전환반응에 적용하여 암모니아 전환반응에서 촉매담지체의 영향도 연구하였다. 암모니아 전환반응에서 생성되는 여러 가지 가스들 중 황화수소의 피독현상이 암모니아의 전환반응에서 고려하여야 할 중요한 인자이다. 따라서 황화수소 존재하에서 어느 귀금속촉매가 피독에 영향을 덜 받는지 고찰하였다.

2. 실험

2-1. 촉매 제조

상용화된 담지촉매인 γ-Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂에 금속을 과잉용액침법(excess wet impregnation method)으로 분산하였다. 진공회전증발기에서 대부분의 수분을 제거한 후 105 °C에서 24시간 건조 후 각 금속의 전구체 중에 포함된 금속이외의 물질을 제거할 수 있도록 공기분위기에서 적합한 온도로 소성하여 제조를 완료하였다. 사용된 전구체들은 H₂PtCl₆·6H₂O (Inuisho precious metals Co. Ltd.), PdCl₂ (Aldrich Chem. Co.) RhCl₃·xH₂O (Aldrich Chem. Co.)이다.

2-2. 실험장치 및 방법

금속산화물형태의 촉매 존재하에서 암모니아를 산화시키면 N₂, NO, NO₂, N₂O가 일정 비율로 생성되게 된다. 이들 생성가스들 중 질소산화물에 대한 선택성이 낮은 촉매를 선별하고 온도에 따른 활

성을 시험하여 최적의 촉매조성을 도출하여야 하므로 활성능 시험장치를 제작하였다. 촉매활성능을 실험하여 최적 촉매선정을 위하여 반응기 2개와 충전층이 포함된 실험장치를 이용하였다[5].

1/4 inch 반응기를 이용하여 공간속도 10,000~50,000 hr⁻¹ 에서 촉매의 활성능을 시험하였다. 실험장치는 두 개의 반응기를 동시에 사용하며 한 개의 반응기에서 반응이 진행되는 동안 다른 반응기는 전처리 반응기로 반응의 전처리를 통하여 균일한 조건에서 촉매의 활성을 비교하고자 촉매의 제조조건 중 해당 소성온도에서 공기를 사용하여 전처리하였다. 온도 및 공간속도에 따라 모델반응물(NH₃, 2000 ppm+air)을 MFC를 이용하여 반응기에 공급하였다. 반응속도 및 반응성에 대한 실험을 각각의 성분과 조건별로 제조된 촉매에 대하여 수행하였다. 암모니아, 질소산화물, 질소, 산소, 황화수소 측정에는 PID (photo-ionization-detector), FID (Flame-ionization-detector), TCD (Thermal-conductivity-detector), Gas-Tech을 동시에 사용하여 측정하였다.

온도 및 유속에 따른 실험에서 암모니아의 경우 촉매의 산점에 흡착되는 양이 많고 이의 평형 도달시간이 타 반응물에 비하여 길게 나타나므로 프로그래밍 제거기와 6-port valve를 이용하여 실험을 수행하였다. 피독실험을 수행하기 위하여 모델가스로 200 ppm의 황화수소를 암모니아와 공기의 흐름에 첨가하여 출구에서의 생성물을 3시간 간격으로 측정함으로써 황산화물에 의한 피독특성을 규명하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 촉매의 활성능

여러 금속산화물에 정확하게 적용될 수 있는 암모니아의 산화반응기구에 대해서는 아직 명확하게 정립되어 있지 않다. 하지만, 금속산화물 촉매존재하의 암모니아 산화반응은 다음과 같은 3가지 반응을 고려할 수 있다.



귀금속 촉매의 경우 platinum, palladium, rhodium, 그리고 ruthenium을 주촉매로 하여 예비실험을 수행하였다. 이들 중 ruthenium은 고온에서의 안정성 문제 때문에 ruthenium을 주촉매로 사용하는 것은 배제하였다. 조촉매로써 cerium, tin, rhenium을 이용하여 촉매를 합성하여 암모니아의 전환 반응을 수행하였다. 예비실험결과 조촉매의 사용은 산소교환능력 증가를 초래하여 활성온도가 50 °C 이상 감소함을 알 수 있었다. 하지만 조촉매를 사용하면 원하지 않는 생성물인 질소산화물이 증가하여 조촉매의 사용은 배제하였다.

세 가지 금속, platinum, palladium, 그리고 rhodium의 혼합에 의한 반응활성의 향상과 질소의 선택도를 높이는 촉매의 조합을 도출하고자 세 금속의 모든 가능한 조합에 대하여 암모니아에 대한 활성능 실험을 수행하였다. Fig. 1은 Pt-Rh의 혼합촉매를 Al₂O₃에 담지한 형태로 제작된 촉매 존재하의 반응온도에 따른 암모니아 전환율을 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 암모니아는 250 °C 이상에서 완전히 전환되는 것을 알 수 있다. platinum 담지량을 0.5 wt% 이상 담지시키면 차이가 크지는 않지만 높은 저온 활성을 보였다. Fig. 2는 Pt-Rh 촉매에 대하여 담지체의 영향을 수행한 것으로써 220 °C 이

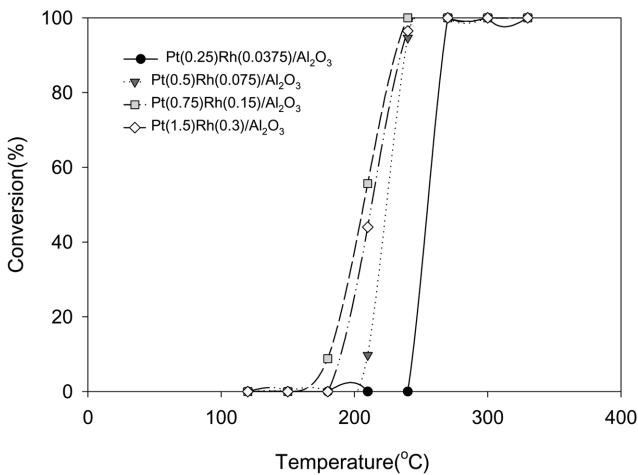


Fig. 1. Ammonia conversion in the presence of Pt-Rh/Al₂O₃ catalyst (S.V.: 10,000 hr⁻¹, ammonia concentration: 2,000 ppm (air balance)).

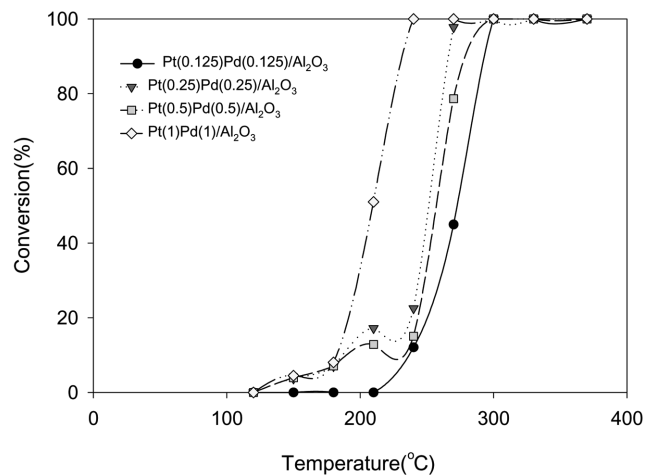


Fig. 3. Ammonia conversion in the presence of Pt-Pd/Al₂O₃ catalyst (S.V.: 10,000 hr⁻¹, ammonia concentration: 2,000 ppm (air balance)).

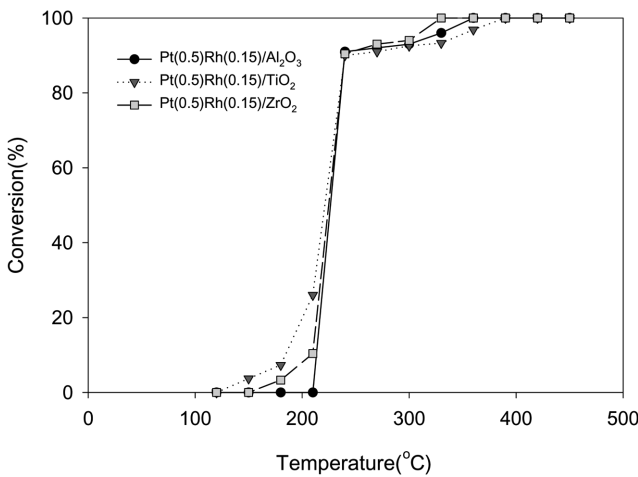


Fig. 2. Ammonia conversion in the presence of Pt-Rh catalyst supported on Al₂O₃, TiO₂, and ZrO₂ (S.V.: 10,000 hr⁻¹, ammonia concentration: 2,000 ppm (air balance)).

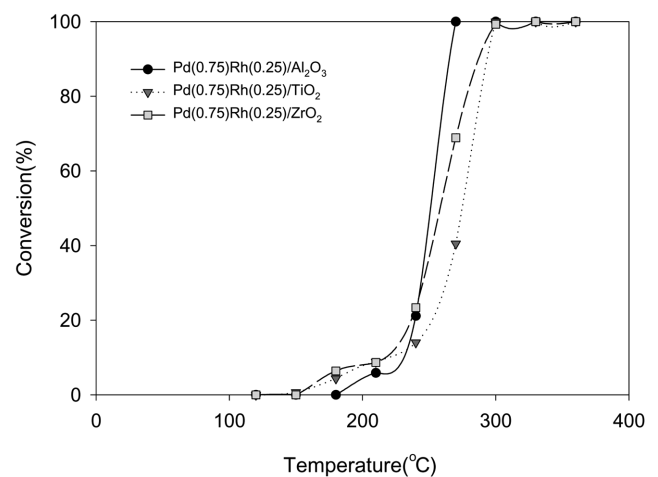


Fig. 4. Ammonia conversion in the presence of Pd-Rh catalyst supported on Al₂O₃, TiO₂, and ZrO₂ (S.V.: 10,000 hr⁻¹, ammonia concentration: 2,000 ppm (air balance)).

상에서는 거의 동일한 결과를 보이지만 저온에서는 titanium 담체의 경우가 우수하게 나타나고 있으며 zirconium 담체가 알루미늄보다 우수하게 나타난다.

Pt-Pd 혼합촉매의 암모니아 전환반응에 대한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3의 결과도 Fig. 1과 Fig. 2의 동일한 암모니아 농도와 유속조건에서 수행한 실험이다. 그림에서 귀금속의 함침량의 증가에 따라 활성온도의 감소가 있음을 알 수 있다. 또한 담지체의 영향을 표기한 Fig. 4의 결과도 Fig. 2의 결과와 동일한 저온활성능 경향을 나타내고 있다. 하지만 250 °C 이상에서는 분산도의 증가에 의하여 Al₂O₃의 활성이 높게 나타난다. 이는 암모니아의 전환반응의 경우 다음과 같은 영향을 크게 받기 때문이다. 암모니아는 담체의 산점에 타 물질과 경쟁적으로 흡착하게 되기 때문에 두 물질의 상대적인 결합력 세기에 의하여 반응속도는 영향을 받게 된다. 따라서 본 연구에서 사용한 알루미늄은 산형태를 사용하였으므로 반응 전환온도가 고온으로 이동함에 따라 알루미늄을 담체로 사용하였을 때 TiO₂이나 ZrO₂를 담체로 사용했을 때보다 암모니아의 전환율이 높게 나타나는 것으로 해석할 수 있다.

이러한 특성은 Table 1의 T₅₀과 T₉₀을 나타낸 표에서 알 수 있다. 여기서 T₅₀은 암모니아 전환율이 50%일 때의 온도를, T₉₀은 90%의 전환율일 때의 온도를 나타낸다. Table 1은 동일한 실험조건에서 본 연구에서 사용한 귀금속촉매 존재하에서의 T₅₀과 T₉₀을 나타낸 표이다. 따라서 귀금속의 종류, 함침량, 그리고 담체의 종류에 따른 활성을 비교할 수 있다. Table 1에서 볼 수 있듯이 Pt-Rh 촉매 존재하의 T₅₀과 T₉₀의 변화가 담체의 종류에 따라 적음을 알 수 있다. 하지만 Pd-Rh 촉매 존재하에서는 Al₂O₃ 담지체가 ZrO₂나 TiO₂담지체보다 30 °C 가량 낮음을 알 수 있다.

이러한 Pt-Pd, Pt-Rh의 조합과 더불어 활성능의 향상과 내구성 증진 및 함침량 저감을 위하여 Pt, Pd, Rh의 세 귀금속의 혼합촉매의 활성에 대하여 연구를 수행하여 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5는 위의 실험과 동일한 조건에서 실험을 수행한 결과로 함침량의 증가에 따라 활성능의 변화가 크지 않음을 나타낸다. 이와 같은 원인의 규명은 현재 완벽히 이루어지지 않았으나 세 귀금속의 산점 및 귀금속 간의 산소전달력의 변화에 따른 것으로 추정된다.

Fig. 6은 귀금속의 함침량을 최소화하고 Ga/Al₂O₃를 담체로 사용

Table 1. Ammonia conversion in the presence of various catalysts

Catalyst	T ₅₀ (°C)	T ₉₀ (°C)
Pt(0.125)Pd(0.125)/Al ₂ O ₃	273	295
Pt(0.25)Pd(0.25)/Al ₂ O ₃	251	267
Pt(0.5)Pd(0.5)/Al ₂ O ₃	257	286
Pt(1.0)Pd(1.0)/Al ₂ O ₃	209	234
Pt(0.25)Pd(0.25)Rh(0.075)/Al ₂ O ₃	244	265
Pt(0.5)Pd(0.5)Rh(0.15)/Al ₂ O ₃	232	262
Pt(1.0)Pd(1.0)Rh(0.3)/Al ₂ O ₃	232	270
Pt(0.1875)Pd(0.0625)/Al ₂ O ₃	261	293
Pd(0.375)Rh(0.125)/Al ₂ O ₃	245	266
Pd(0.75)Rh(0.25)/Al ₂ O ₃	251	266
Pd(0.75)Rh(0.25)/TiO ₂	275	295
Pd(0.75)Rh(0.25)/ZrO ₂	258	291
Pt(1.0)/Al ₂ O ₃	243	279
Pt(1.0)/TiO ₂	223	268
Pt(0.5)Rh(0.15)/Al ₂ O ₃	226	238
Pt(2.0)Rh(2.2)/TiO ₂	225	240
Pt(2.0)Rh(2.2)/ZrO ₂	225	240
Pt(0.25)Rh(0.0375)/Al ₂ O ₃	225	267
Pt(0.5)Rh(0.075)/Al ₂ O ₃	224	238
Pt(0.75)Rh(0.15)/Al ₂ O ₃	206	233
Pt(1.5)Rh(0.3)/Al ₂ O ₃	213	236

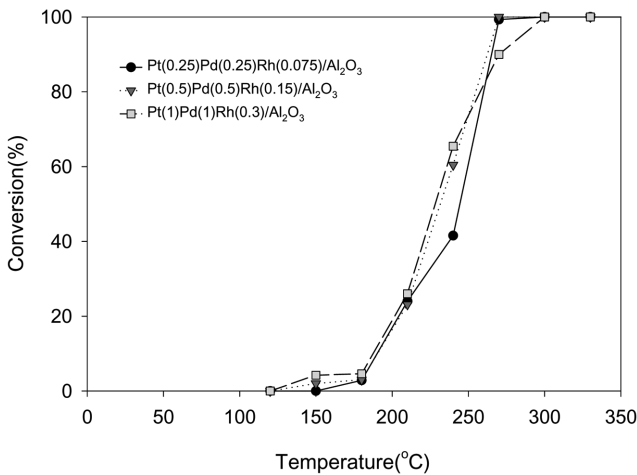


Fig. 5. Ammonia conversion in the presence of Pt-Pd-Rh/Al₂O₃ catalyst (S.V.: 10,000 hr⁻¹, ammonia concentration: 2,000 ppm (air balance)).

하여 제작한 촉매 존재하의 암모니아 전환율 결과를 나타낸다. 같은 산소전달력 및 산화력이 뛰어나며, 고온에서도 활성 및 고온 안정성이 우수하다고 알려져 있다. 따라서 본 연구에서도 Pd, Ru, Rh를 대상으로 함침량을 palladium은 0.1 wt.%, rhodium은 0.1 wt.%, 그리고 ruthenium은 0.6 wt.%에 대하여 암모니아 전환반응을 실험한 결과 고온의 안정성은 우수하나 저온에서의 암모니아 전환율은 낮게 나타났다.

3-2. NO_x에 대한 선택도

앞절에서는 다양한 촉매 존재하에서의 암모니아의 전환율에 관한 결과를 기술하였다. 하지만, 암모니아 전환시 암모니아가 산화되어 질소산화물이 부산물로 생성되기 때문에 촉매 존재하에서의 원하

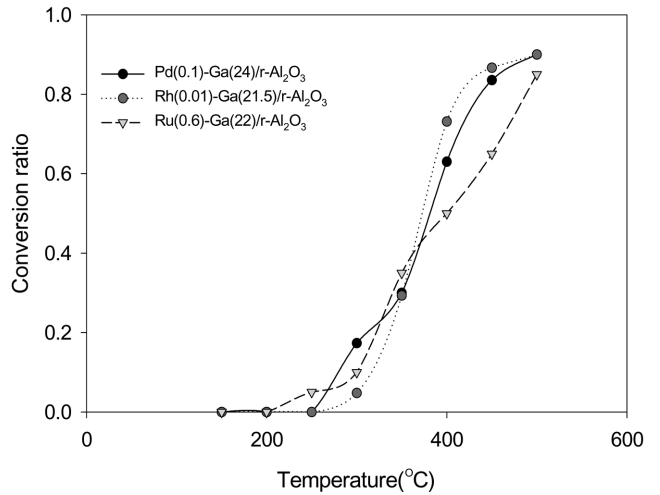


Fig. 6. Ammonia conversion in the presence of different precious metals supported on Ga/Al₂O₃ (S.V.: 10,000 hr⁻¹, ammonia concentration: 2,000 ppm (air balance)).

지 않는 부산물의 선택도는 반드시 고려하여야 한다. 이러한 질소산화물은 NO, NO₂, N₂O가 대표적인 형태이다. 본 연구에서는 NO_x의 선택도만을 고려하였다. 질소산화물에 대한 선택도는 아래 식 (4)과 같은 방법으로 구하였다.

$$\text{Selectivity} = [\text{NO}_x]/[\text{total products}] \times 100 \quad (4)$$

Figs. 7~12는 각 귀금속 촉매 존재시의 질소산화물에 대한 선택도를 나타낸다. Fig. 7의 질소산화물에 대한 선택도는 전이금속계열의 촉매와 귀금속촉매를 비교하여 나타내었다. 귀금속의 경우 대표적인 Pt, Pd를 대상으로 1.0 wt.%에서 실험한 결과를 전이금속인 Mn, Cu 5 wt.%와 비교한 것으로써 platinum과 palladium촉매 존재 하에서 질소산화물의 선택도가 낮게 나타나고 있으며, 상대적으로 구리와 망간이 높게 나타난다. Platinum과 palladium 단독촉매를 전이금속촉매와 비교한 Fig. 7로부터 귀금속 계열의 촉매 존재 하에서의 질소산화물에 대한 선택도가 전이금속계열의 촉매 존재 하에서의 선택도보다 낮음을 알 수 있다.

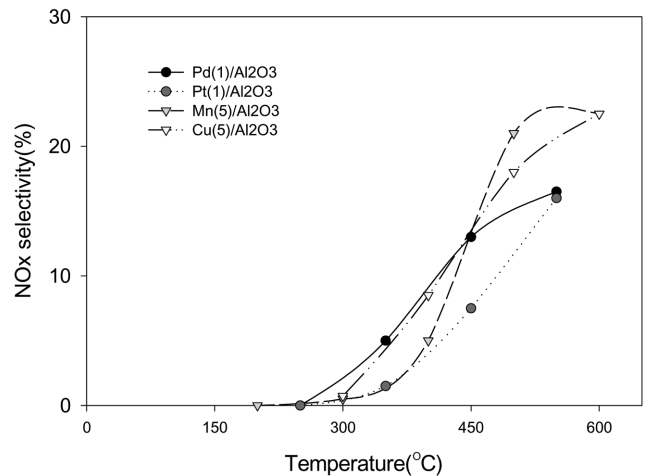


Fig. 7. NO_x selectivity in the presence of precious metal catalysts supported on Al₂O₃ (S.V.: 10,000 hr⁻¹, ammonia concentration: 2,000 ppm (air balance)).

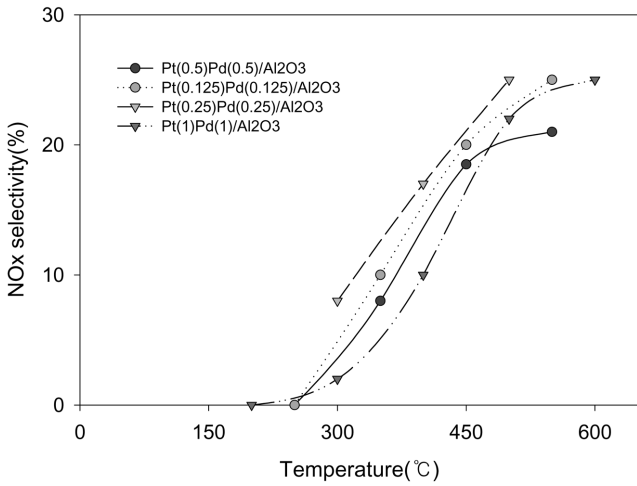


Fig. 8. NO_x selectivity in the presence of Pt-Pd/Al₂O₃ catalyst (S.V.: 10,000 hr⁻¹, ammonia concentration: 2,000 ppm (air balance)).

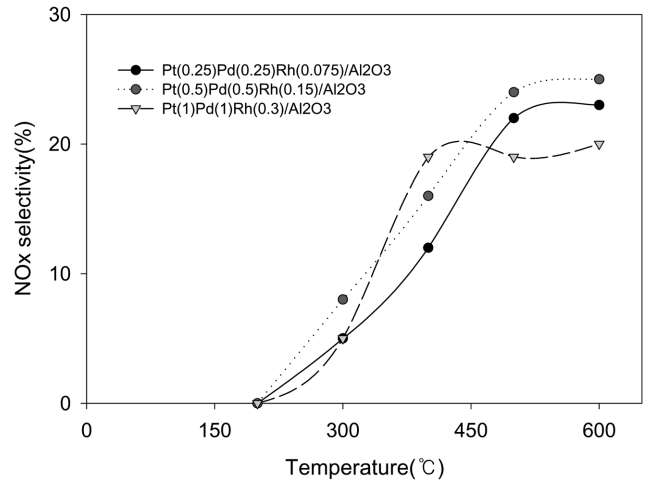


Fig. 10. NO_x selectivity in the presence of Pt-Pd-Rh/Al₂O₃ catalyst (S.V.: 10,000 hr⁻¹, ammonia concentration: 2,000 ppm (air balance)).

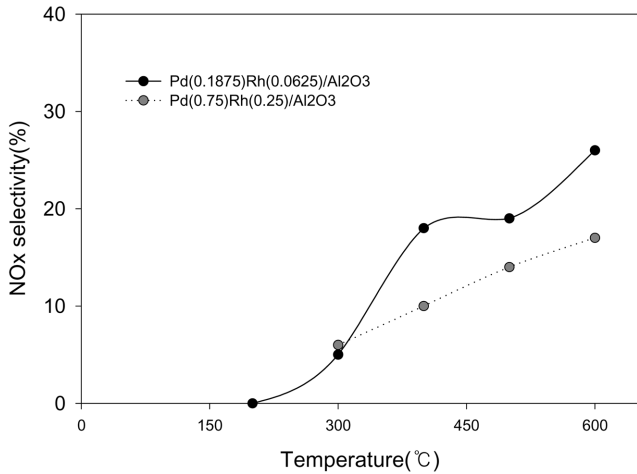


Fig. 9. NO_x selectivity in the presence of Pd-Rh/Al₂O₃ catalyst (S.V.: 10,000 hr⁻¹, ammonia concentration: 2,000 ppm (air balance)).

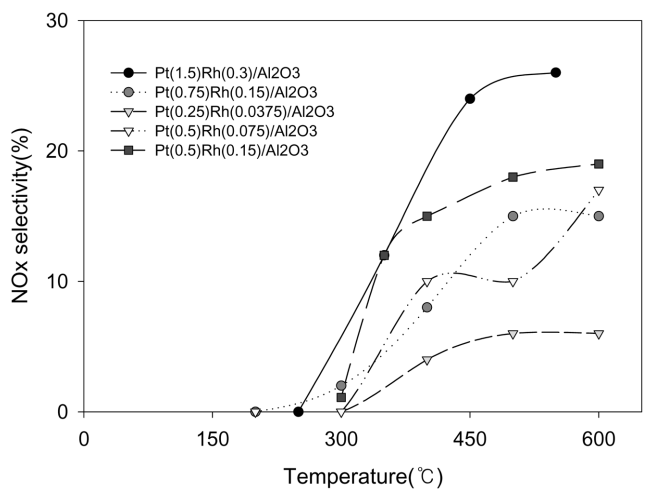


Fig. 11. NO_x selectivity in the presence of Pt-Rh/Al₂O₃ catalyst (S.V.: 10,000 hr⁻¹, ammonia concentration: 2,000 ppm (air balance)).

따라서 귀금속계열 촉매의 경우 platinum 단독으로 제작한 촉매가 가장 낮은 질소산화물에 대한 선택도를 나타내고 있으며, 이 값은 450 °C 이하에서는 망간을 촉매로 이용한 실험결과와 유사하다. 하지만 palladium 촉매 존재하의 질소산화물에 대한 선택도는 같은 조건에서 platinum 촉매 존재시의 선택도보다 더 높았다.

Fig. 8의 Pt-Pd/Al₂O₃ 촉매의 질소산화물에 대한 선택도에서 함침량의 증가에 따라 질소산화물 선택도의 증가를 보이고 있으며 이는 함침량의 증가에 따른 산화력의 증가에 의한 것이다. Fig. 9의 Pd-Rh/Al₂O₃ 촉매에서는 rhodium의 함침량이 0.0625 wt%에서 0.25 wt%로 증가함에 따라 400 °C 이상에서 질소산화물의 선택도가 현저히 떨어진다. 바꾸어 말하자면 rhodium의 함침에 의하여 질소산화물의 선택도가 감소하고 있다는 것이고, rhodium 함침량에 따라 질소의 선택도가 영향을 받음을 알 수 있다.

Fig. 10은 Pt-Pd-Rh/Al₂O₃ 촉매 존재시의 질소산화물에 대한 선택도가 각 귀금속촉매의 함침량에 대한 영향이 적음을 나타낸다. 질소산화물에 대한 선택도 실험결과로부터 질소에 대한 선택도를 높일 수 있는 귀금속 촉매의 조합은 platinum과 rhodium임을 알 수 있다. 따라서 Fig. 11에 Pt-Rh/Al₂O₃ 촉매의 함침량에 따른 질소산화

물의 선택도를 나타내었다. Fig. 11로부터 전체 귀금속 함침량의 증가에 따라 질소산화물의 선택도가 증가되는 경향이 있음을 알 수 있다. 이런 경향은 Handforth과 Tilley[17]이 밝힌 바와 같이 platinum에 rhodium을 합금으로 한 촉매 존재하의 실험결과와 일치한다. 이러한 산화력에 대한 문제는 Fig. 12의 담체에 따른 질소산화물의 선택도를 나타내었다. 그림에서 알루미늄을 담체로 사용하였을 때 가장 높은 질소산화물 선택도를 나타내고 있다.

3-3. 공간속도의 영향

귀금속 촉매 존재하에서 암모니아의 전환반응은 300 °C에서 100%의 전환율을 나타낸다. 공간속도의 영향을 알아보기 위하여 암모니아의 농도를 2,000 ppm(air balance), 반응온도는 300 °C로 일정하게 유지시키면서 공간속도는 10,000에서 50,000 [1/hr]로 10,000 단위로 변화시키면서 실험을 수행하였다. Fig. 13에서 보는 바와 같이 공간속도의 변화에 무관하게 모든 암모니아가 전환되었다.

3-4. 황화합물에 대한 피독특성

고가의 귀금속 촉매 사용시 황화물에 대한 내피독성이 부여되나

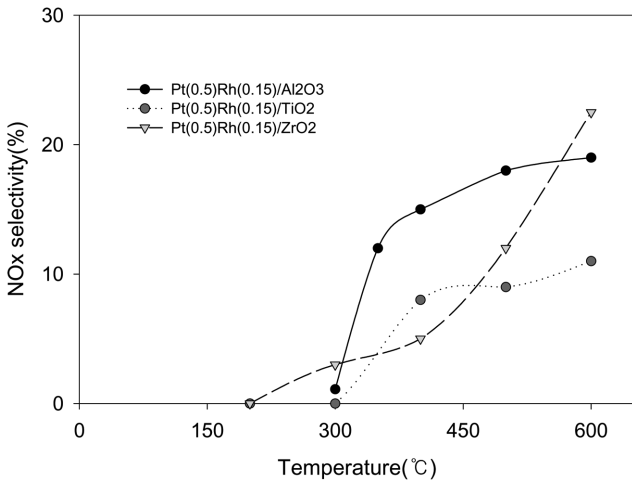


Fig. 12. NO_x selectivity in the presence of Pt-Rh catalyst supported on Al₂O₃, TiO₂, and ZrO₂ (S.V.: 10,000 hr⁻¹, ammonia concentration: 2,000 ppm (air balance)).

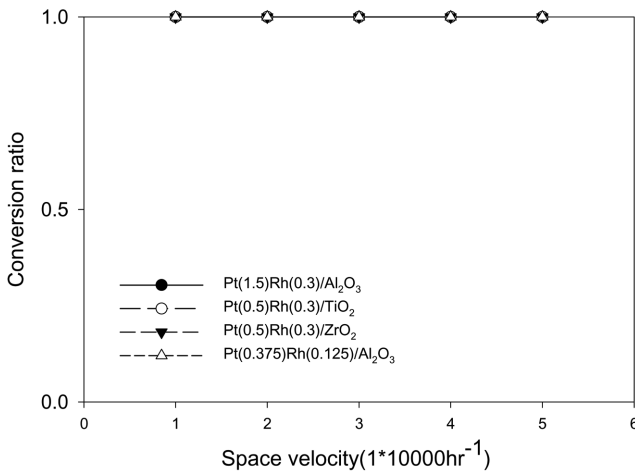


Fig. 13. Effect of space velocity on the ammonia conversion in the presence of Pt-Rh catalyst supported on Al₂O₃, TiO₂, and ZrO₂ (temperature: 300 °C, ammonia concentration: 2,000 ppm (air balance)).

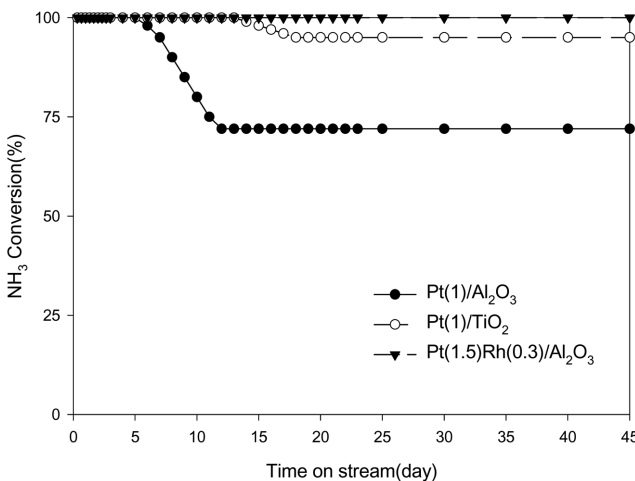


Fig. 14. Stability test of ammonia conversion in the presence of various catalysts (S.V.: 10,000 hr⁻¹, NH₃ concentration: 2,000 ppm, H₂S concentration: 200 ppm, reaction temperature: 350 °C).

현재까지 보고된 바에 의하면 전이금속촉매의 경우 내피독성은 발표된바 없다. 또한 담체도 일반적으로 사용되는 γ -Al₂O₃의 경우 TiO₂, ZrO₂ 담체에 비하여 내피독성이 떨어진다[17, 18]. Fig. 14에서와 같이 Pt(1)/Al₂O₃ 촉매 존재하에서는 10일후 촉매의 활성능이 70%정도로 떨어졌다. 담체를 TiO₂로 바꾼 Pt(1)/TiO₂촉매의 경우에는 15일 이후부터는 촉매의 활성능이 90%정도로 떨어졌다. 하지만 rhodium이 첨가된 Pt(1.5)Rh(0.3)/Al₂O₃ 촉매존재하에서는 45일 이후에도 촉매의 활성능이 감소되지 않았다. 이상의 귀금속계열의 암모니아에 대한 활성능, 운전온도영역에서의 질소선택도, 공간속도의 영향, 황화합물에 대한 내구성 연구결과 platinum과 rhodium의 혼합촉매를 0.25~1.5 wt%와 0.03~0.3 wt%로 사용하는 것이 암모니아의 전환, 질소에 대한 선택도, 그리고 황화합물에 대한 피독 측면에서 다른 촉매와 비교하여 월등함을 알 수 있었다.

4. 결 론

암모니아 전환반응을 귀금속 촉매 존재 하에서 1/4" 반응기를 이용하여 수행하였다. 반응에 이용된 촉매는 순수한 platinum, rhodium, palladium이나 이들 중 둘 이상을 혼합한 촉매를 Al₂O₃, TiO₂, 그리고 ZrO₂ 담체하에 과잉용액침법에 의해 제조하였다. TiO₂와 ZrO₂를 담체로 사용했을 때보다 Al₂O₃를 담체로 이용한 촉매의 경우 T₅₀과 T₉₀의 온도가 낮았다. Platinum과 rhodium을 촉매 (Pt(0.25)Rh(0.0375)/Al₂O₃)로 600 °C에서 암모니아 전환반응을 수행하였을 때 질소에 대한 선택도가 90% 이상으로 platinum과 palladium 촉매나 palladium 과 rhodium 촉매 보다 높았다. 황화수소 존재 하에서의 암모니아 전환반응에서도 platinum과 rhodium을 촉매 (Pt(1.5)Rh(0.3)/Al₂O₃)는 안정성 면에서도 타 촉매에 비하여 월등함을 보였다.

감 사

본 연구는 인하대학교 정성택 교수님의 지도로 이를 수 있었으며, 이에 저자들은 무한한 감사를 포함합니다. 또한 본 연구는 과학기술부의 21세기 프론티어 연구개발사업인 이산화탄소 저감 및 처리 기술개발 사업단의 연구비지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. http://en.wikipedia.org/wiki/Kyoto_Protocol.
2. Jeon, M.-K. and Kang, M., "Effect of Pt Addition on Vanadium-incorporated TiO₂ Catalysts for Photodecomposition of Ammonia," *Korea J. Chem. Eng.*, **24**(5), 774-790(2007).
3. Chmielarz, L., Kutrowski, P., Dziembaj, R., Cool P. and Vansant, E. F., "Selective Catalytic Reduction of NO with Ammonia over Porous Clay Heterostructures Modified with Copper and Iron Species," *Catalysis Today*, **119**(1-4), 181-186(2007).
4. Yokozekia, A. and Shiflett, M. B., "Vapor-Liquid Equilibria of Ammonia + Ionic Liquid Mixtures," *Applied Energy*, **84**(12), 1258-1273(2007).
5. Jang, H. T., Park, Y., Ko, Y. S. and Cha, W.-S., "Selective Catalytic Oxidation of Ammonia in the Presence of Manganese Catalysts," *Korea Chem. Eng. Res.*, **46**(3), 498-505(2008).
6. Kim, N. J., Hirai, M. and Shoda, M., "Comparison of Organic

- and Inorganic Packing Materials in the Removal of Ammonia Gas in Biofilters;” *J. Hazard. Mater.*, **B72**, 77-90(2000).
7. Bosch, H. and Janssen, F., “Control Technologies;” *Catalysis Today*, **2**(4), 381-401(1988).
 8. Vajo, J. J., Tsai, W. and Weinberg, W. H., “Mechanistic Details of the Heterogeneous Decomposition of Ammonia on Platinum;” *J. Phys. Chem.*, **89**(15), 3243-3251(1985).
 9. Vavere, A. and Hansen, R. S., “Decomposition of Ammonia on Rhodium Crystals;” *J. Cat.*, **69**(1), 158-171(1981).
 10. Choudhary, T. V., Sivadinarayana, C. and Goodman, D. W., “Production of CO_x-free Hydrogen for Fuel Cells Via Step-wise Hydrocarbon Reforming and Catalytic Dehydrogenation of Ammonia;” *Chem. Eng. J.*, **93**(1), 69-80(2003).
 11. Papapolymerou, G. and Bontozoglou, V., “Decomposition of NH₃ on Pd and Ir Comparison with Pt and Rh;” *J. Mol. Cat. A.*, **120**(1-3), 165-171(1997).
 12. Rebrova, E. V., de Croona, M. H. J. M. and Schouten, J. C., “A Kinetic Study of Ammonia Oxidation on a Pt Catalyst in the Explosive Region in a Microstructured Reactor/Heat-Exchanger;” *Chem. Eng. Res. Des.*, **81**(7), 744-752(2003).
 13. Ozawa, Y. and Tochihaara, Y., “Catalytic Decomposition of Ammonia in Simulated Coal-derived Gas;” *Chem. Eng. Sci.*, **62**(18-20), 5364-5367(2007).
 14. Macgregor, S. A., “Theoretical Study of the Oxidative Addition of Ammonia to Various Unsaturated Low-Valent Transition Metal Species;” *Organometallics*, **20**(9), 1860-1874(2001).
 15. Hannevold, L., Nilsen, O., Kjekshus, A. and Helmer Fjellvg, H., “Reconstruction of Platinum-rhodium Catalysts During Oxidation of Ammonia;” *App. Cat. A.*, **284**(1-2), 163-176(2005).
 16. Lyubovskiy, M. R. and Barelko, V. V., “Formation of Metal Wool Structures and Dynamics of Catalytic Etching of Platinum Surfaces During Ammonia Oxidation;” *J. Cat.*, **149**(1), 23-35(1994).
 17. Handforth, S. L. and Tilley, J. N., “Catalysts for Oxidation of Ammonia to Oxides of Nitrogen;” *Ind. Eng. Chem.*, **26**(12), 1287-1292(1934).
 18. Okazaki, S., Kumasaka, M., Yoshida, J. and Kosaka, K., “Effect of ion on the Catalytic Activity of MoO_x-TiO₂ for the Reduction of NO with NH₃;” *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **20**(2) 301-301(1981).