

이원 및 삼원 귀금속 알루미나 촉매를 이용한 메탄의 촉매 산화

장현태*, 이지윤*, 말간단 바기아락스미*, 차왕석**
한서대학교 화학공학과
군산대학교 토목환경공학부
e-mail:htjang@hanseo.ac.kr

Catalytic combustion of methane over bi and tri noble metallic alumina catalysts

Hyun Tae Jang*, Ji Yun Lee*, Margandan Bhagiyalakshmi*,
Wang Seong Cha**
Dept. of Chem. Eng., Hanseo University
School of Civil and Environ. Eng., Kunsan University

요 약

γ -Al₂O₃, TiO₂, ZrO에 Pt, Pd, Rh, Ru의 귀금속촉매를 분산하였으며, 촉매 분산은 과잉용액함침 법으로 제조하였다. 저온에서 높은 산화능을 지닌 최소화된 귀금속의 함침량을 도출하기 위하여 연구를 수행하였다. 귀금속 촉매의 조성에 대한 영향을 도출하기 위하여 Rh, Pt, Pd, Ru에 대하여 조성과 함침량에 대하여 연구를 수행하였다. 충전층 반응기 및 모노리스 반응기를 이용한 촉매산화반응 실험 결과 50%전화온도 및 90% 전환온도를 측정한 결과 최적의 조성은 Pt-Rh /Al₂O₃ 촉매로 판명되었다.

1. 서론

1997년 12월 교토의정서가 발효되어 2007년 11월 현재 EU를 포함한 36개국의 선진국과 중국, 브라질, 그리고 인도를 포함하는 대부분의 개발도상국을 포함하여 총 175개국이 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 존재하의 산화[5], 그리고 생물학적 처리법[6] 등이다. 발표된 많은 암모니아 처리방법들 중에서 촉매존재하의 산화법은 폐가스중의 암모니아를 처리하는 방법으로써 가장 실질적인 방법이다. 일반적인 암모니아 처리온도는 대략 350 °C 전후[7] 이고 그런 이유로 많은 운전비용이 발생한다. 그러므

로 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. Ozawa와Tochihara [13]는 Ru/Al₂O₃ 촉매 존재 하에서 석탄연소에서 발생하는 암모니아 분해반응에 관한 연구를 수행하였고, 암모니아를 질소로 분해시키는 반응의 온도는 400~550 °C인 것으로 발표하였다. Macgregor[14]는 기울기보정 밀도함수이론(gradient correcteddensity functional theory)을 적용하여 암모니아의 산화반응에서의 촉매의 활성화에너지를 이론적으로 구하였다. d8에 속하는 rhodium의 경우 강한 아민 복합체를 형성하고 이는 16 kcal/mol의 성화에너지를 가지는 것으로 밝혔다. 여러 종류의 귀금속이 포함되면

보다 은 선택도와 전환율을 얻을 수 있다고 알려졌다. 예로써, rhodium과 palladium을 platinum과 합금한 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 현장 적용 가능 촉매반응기를 통하여 연구하였다. 합성한 귀금속 담지 모노리스촉매를 이용하여 암모니아 전환반응에 관한 실험을 수행하였다. 예비실험을 통하여 선별된 platinum, rhodium, 그리고 palladium 세종류의 귀금속을 함침을 변화시키며 촉매를 합성하였고, 담지체로써는 Al_2O_3 을 이용하였다. 암모니아 발생처에 동시에 존재하는 여러 가지 가스들 중 황화수소의 피독현상이 암모니아의 전환반응에서 고려하여야 할 중요한 인자이다. 따라서 황화수소 존재하에서 어느 귀금속촉매가 피독에 영향을 덜 받는지 고찰하였다.

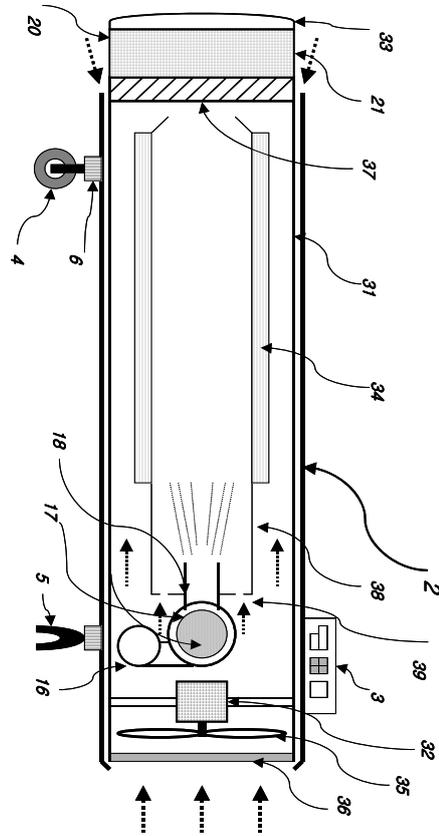
2. 실험장치 및 방법

2.1. 촉매 제조

하니콤 담체는 cordierite(동서산업, Corning Co.)를 사용하였으며 예비실험에 사용한 것은 직경 10mm, 높이 10mm를 사용하였으며, 현장실험에는 $75mm \times 75mm \times 50mm$, $150mm \times 150mm \times 50mm$, $150mm \times 150mm \times 100mm$, $150mm \times 150mm \times 150mm$ 을 제작하였다. 하니콤 dipping 시 슬러리의 침강을 방지하고 하니콤 채널내에 슬러리의 흐름을 유지하기 위해 충분히 교반하였다. Slurry농도, dipping 시간 및 코팅 횟수를 각각 변화시켜 washcoating하였으며 이들 변수가 하니콤표면에 코팅되는 두께 및 코팅상태에 미치는 영향을 고려하여 최적조건을 찾았다. 코팅시간은 1, 2, 3hr으로 변화시켰으며 slurry농도 10~50wt.% 및 washcoating 횟수를 달리하여 코팅량에 미치는 영향을 확인하였다. 하니콤 dipping이 끝난 후에는 각 하니콤 channel에 과잉으로 존재하는 slurry는 air blower로 제거하고 상온에서 건조 후 $110^\circ C$ 에서 5시간 건조하였다. 마지막 단계로 $400^\circ C$ 공기분위기에서 12시간 소성하였다.

2.2. 실험장치

촉매를 사용할 수 있는 약취제거용 열풍기의 실제 외관은 [그림 1]에 나타내었다. [그림 1]에 나타난 바와 같이 현재 사용되는 형태의 몸체에 본 연구에서 실증기기의 실험으로부터 도출된 변수를 이용하여 제작하였으며, 약취제거 실험을 통한 설계변수의 조절과정을 거쳐 [그림 1]에 나타난 열풍기를 최종적으로 제작하였다. 열풍기의 후면인 유입부는 $30m^3/min$ 의 송풍기를 설치하고 송풍량을 인버터와 Butterfly valve를 이용하여 조절하였다. 또한 앞부분의 촉매 장착부는 $150 \times 150 \times 150 mm$ 의 상용모노리스를 장착할 수 있도록 제작하였다. 장치 제작비의 저감을 위하여 간단한 구조로 이루어져 있다.



[그림 1] 실험용 열풍기의 내부구성도

2.3. 실험방법

탈취형열풍기는 약취가스 처리용 열풍기로서 등유 및 나프탈을 사용하는 버너에 의하여 오염물질이 발생할 수 있다. 대부분의 오염물질은 버너의 착화시 충분한 예열을 하므로써 미연탄화수소의 발생을 크게 줄일 수 있으며, 본 열풍기는 점화하기 직전에 전기 열선을 이용한 예열과 버너의 소화 후에도 예열을 충분히 하여 미연탄화수소의 발생을 최소화한다.

다. 또한 착화시 초기에 발생하는 미연탄화수소는 촉매에 의하여 많은 양이 흡착되며, 촉매층의 활성화되는 온도에 이르러서 연소되고 초기의 발생하는 미연탄화수소의 배출을 최소화 할 수 있다.

운전방법의 상세한 방법은 다음과 같다. 초기점화를 이루기 위하여 버너의 예열을 시작하며, 예열과 동시에 브로아를 이용하여 연소공기를 공급한다. 예열이 이루어진 시점에서 공기공급팬을 작동하여 공기를 공급하며 모터의 회전속도가 정상상태에 이르면 버너에 연료 분사와 동시에 점화봉을 이용하여 점화한다. 점화 후 연소로는 연소가스에 의하여 온도가 상승하며 연소로 외벽을 가열하고 토출구로 배출된다. 공기공급용 팬에 의하여 공급된 공기의 일부는 연소로에 설치된 공기공급구를 통하여 연소로로 공급되어 가열되고 연소로를 통과하지 않은 대부분의 공기는 연소로 외벽을 통과하여 흐르면서 가열된다. 이때 연소로 외벽에 설치된 열교환용 핀에 의하여 열전달 효율이 상승하게 된다. 또한 팬에 의하여 공급된 공기의 일부는 열풍기 외벽과 내벽사이를 통과하여 흡입되므로 약간 온도의 상승과 더불어 열풍기 외벽온도를 낮추게 되므로 열풍기 외벽의 온도 상승에 따른 안전사고 예방과 촉매층의 온도를 높이므로써 악취가스의 산화/환원반응의 효율 증대를 가져온다. 이와 같이 연소로 외벽과 연소로를 통과한 공기는 혼합기에서 혼합되어 촉매베드로 유입되어 산화/환원 반응에 의하여 암모니아, 아민류는 대부분 질소로 환원되고 극미량은 NOx 형태로 배출되며, 본 발명에서 사용하는 촉매베드는 환원능을 지니고 있으므로 배출된 NOx의 일부는 NH₃와 반응하여 N₂로 환원된다. 이 때 촉매의 표면은 150~450℃ 범위가 되도록 버너의 연료의 공급량 및 공기의 공급량을 조절하며 버너에서 발생하는 CO, 미연탄화수소 및 흡입공기 중에 포함되어있는 산화가능한 가스상 오염물질도 함께 산화/환원시켜 제거한다. 설치된 촉매는 350℃ 이하에서 산화/환원특성이 우수한 촉매가 사용되며, 이 촉매의 특성은 다음 절에 나타내었다.

연소실에서 발생된 화염이 직접 촉매의 표면에 도달할 경우 촉매의 열화현상이 생길 수 있으므로 촉매 전단에 설치된 혼합기에 의하여 이와 같은 문제를 방지할 수 있게 되어 있다. 이와 같은 혼합기능 이외에 혼합기는 연소로를 통과한 공기와 외벽을 통하여 예열된 공기를 혼합하여 반경방향으로 농도구배 없이 균일한 혼합과 흐름형태를 유지하여 촉매

베드로 공급하는 역할도 아울러 하게 된다. 또한 유기화합물은 산화되어 물과 이산화탄소로 전환되어 배출된다. 이와 같이 전환된 공기는 배출구 조절기를 통과하여 원하는 방향으로 배출된다.

본 열풍기의 실험에는 150×150×50, 150×150×100의 두 가지 형태가 사용되었으며 cell의 수도 100 cell, 200 cell, 300 cell을 각각 사용하였다. 또한 담체로는 Al₂O₃와 TiO₂를 사용하였다. 본 연구에서 사용된, 귀금속 촉매로는 Pt-Pd-Ce 및 Pt-Rh를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

[표 1]에 암모니아 처리 특성을 나타내었다. [Pt(1.5)-Rh(0.3)/Al₂O₃, Pt(1.0)-Pd(1.0)-Ce(0.3)/ Al₂O₃ 촉매의 경우도 활성능 실험과 동일하게 두 촉매 모두 산화능이 우수하나, Pt(1.0)-Pd(1.0)- Ce(0.3)/Al₂O₃ 촉매의 경우 Ce에 의하여 격자 산소전달이 활발하고, Pd에 의하여 산화력이 높아져 질소산화물의 생성율이 높게 나타난다. 그러므로 Pt(1.0)-Pd(1.0)-Ce(0.3)/Al₂O₃ 촉매의 경우는 저온에서의 사용만이 가능할 것으로 판단된다. 또한 본 연구에서 최적의 조상으로 도출된 Pt(1.5)-Rh(0.3)/ Al₂O₃는 활성능 실험에서 높은 질소산화물의 선택도를 나타내고 있으나, 공간속도의 증가에 따라 질소산화물의 생성이 감소된다.

[표 1] 암모니아의 처리능 특성

번호	사용촉매	공간속도 (hr ⁻¹)	온도 (°C)	유입 NH ₃ (ppm)	배출 NH ₃ (ppm)	CO H-C 전환율(%)
4	Pt(1.5)Rh(0.3)/Al ₂ O ₃	300,000	400	900	50	95
			300	400	40	
5	Pt(1.5)Rh(0.3)/Al ₂ O ₃	200,000	250	400	110	95
			210	400	150	
			280	400	40	
			350	1,600	110	
			350	5,200	560	
			350	4,000	560	
			350	800	136	
			350	100	17	
6	Pt(1.5)Rh(0.3)/Al ₂ O ₃	120,000	350	500	50	95
			300	500	70	
			400	500	35	
7	Pt(1)Pd(1)Ce(0.3)/Al ₂ O ₃	200,000	340	200	20	95
			350	400	37	
			370	800	25	
			370	3,200	22	
			390	5,200	76	
			360	200	10	
			400	200	8	
			400	5,200	80	
			400	3,200	40	
			400	1,600	30	
			400	800	20	
			400	100	6	

4. 결 론

Pt-Rh/Al₂O₃가 암모니아의 저온산화력, 질소선택도, 반응속도, 내구성면에서 가장 우수하게 나타났으며, 특히 질소선택도와 내구성에서 매우 우수하므로 귀금속촉매의 조성으로 선정하였다. 또한 함침량은 백금의 경우 0.25~1.5 wt.%, 로듐의 경우 0.03~0.3 wt.%로 로듐은 백금 함침량의 20 wt.%를 최적으로 도출하였다.

참고문헌

- [1] http://en.wikipedia.org/wiki/Kyoto_Protocol.
- [2] Jeon, M.-K. and Kang, M., "Effect of Pt Addition on Vanadiumincorporated 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., "elective 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., "apor-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., "elective 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., "Composition of Ammonia on Rhodium Crystals," J. Cat., 69(1), 158-171, 1981.
- [10] Choudhary, T. V., Sivadinarayana, C. and Goodman, D. W., "Reduction 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., "Composition 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., "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 Tochiharaa, 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., "Construction of Platinum-rhodium Catalysts During Oxidation of Ammonia," App. Cat. A., 284(1-2), 163-176, 2005.
- [16] Lyubovsky, 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.