

망간 촉매를 이용한 메탄과 암모니아의 산화 및 환원

장현태*, 이지윤*, 김현정*, 김선우*

*한서대학교 화학공학과

e-mail:htjang@hanseo.ac.kr

Oxidation of Methane and Reduction of Ammonia using Mn Catalysts

Hyun Tae Jang, Ji Yun Lee, Hyeon Jeong Kim, Roshan Wagle, Sun Woo Kim

Dept of Chem. Eng., Hanseo University

요약

축사 또는 쓰레기장에서 에서 발생하는 있는 물질인 암모니아, 아민, 메탄, 탄화수소류 등에 대한 처리를 위한 촉매 개발을 수행하였다.

암모니아를 금속산화물형태의 촉매를 사용하여 산화하였을 경우 N_2 , NO , NO_2 , N_2O 가 일정 비율로 생성되게 된다. 이때의 NO , NO_2 는 악취는 발생하지 않으나 유독성 가스이므로 이에 대한 선택성이 낮은 촉매를 선별하고 온도에 따른 활성능을 시험하여 최적의 촉매조성을 도출하였다. 다양한 산화가를 지닌 망간을 대상으로 각종 조촉매의 혼합에 따른 실험을 수행하여 최적 조성을 도출 하였다. 촉매 선별작업에서는 충전층을 사용하고, 선별된 촉매에 대하여 모노리스에 코팅하여 사용할 수 있는 모노리스형태의 반응기를 장착하여 모노리스 형태 촉매의 반응성 및 피독특성을 실험하였다.

1. 서론

지구온난화에 따른 기후변화로 인하여 온실가스에 대한 관심이 고조되고 있는 가운데, 대표적인 온실가스인 이산화탄소에 대한 연구는 활발히 진행되고 있으나, 암모니아, 메탄과 같은 화합물에 대한 연구는 그 중요도에 비하면 많은 연구가 필요한 분야이다. 폐가스중의 메탄과 암모니아 처리에관한 많은 기술이 발표되었다. 예를 들면, 흡수[1], 소각[2], 촉매 존재하의 산화[3], 생물학적 처리 방법[4], 그리고, 이온교환법[5]등이다. 많은 접근방법들 중에서 산소 존재 하에서 암모니아를 질소와 물로 바꾸는 선택적 촉매 산화법이 가장 매력적인 암모니아 처리법들 중 하나이다. 일반적인 암모니아 처리온도는 대략 350 °C 전후[6] 이고 그런 이유로 많은 운전비용이 발생한다. 그러므로 300 °C 이하의 온도에서 암모니아를 전환시키는 촉매와 공정의 개발이 절실하다. 암모니아를 산화시켜 질소로 변환시키는 반응에 많은 촉매가 이용되었다. 예를 들면, CuO/TiO_2 [7], Carbonate[8], 귀금속촉매[9] 등이다. 하지만 저온에서의 선택적 산화반응에 다가의 금속산화물인 망간산화물이 대단히 우수하다는 연구결과

가 있다[3]. 따라서 암모니아를 환원시키기 위하여 망간계열 촉매를 사용하여 연구를 수행하였으며, 메탄의 경우는 많은 공정에서 저농도로 배출이 되며, 특히 축사 등에서 저농도로 발생하게 된다. 따라서 암모니아와 동시에 메탄의 산화가 용이한 촉매에 대한 연구를 수행하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1. 촉매 제조

상용화된 담지촉매인 $\gamma-Al_2O_3$ 에 금속을 과잉용액함침법(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 촉매 제조를 완료하였다. 함침량이 높은 경우에는 5 wt.%씩 반복하여 함침하여 분산도를 높이도록 하였다. 압력강하를 최소화할 수 있는 monolith에 활성금속을 코팅한 촉매를 제조하였다. 미세 알루미늄에 위와 같은 방법으로 촉매를 담지하여 건조, 소성 제조한다. 제조된 촉매는 물과 1:1의 중량비로 혼합하여 불밀로

48시간 밀링하여 현탁액을 제조한다. 한편 monolith 지지체는 100 cell/in², 200 cell/in²의 동서산업 제품 및 Incornell Co. 제품을 약산으로 세정 및 건조, 소성하여 준비한다. 현탁액 중에 모노리스를 담근 후 고압의 공기로 과잉의 슬러리를 제거한다. 이 과정을 3회 실시한 후에 40℃로 유지되는 건조기에서 건조한 후 400℃의 공기분위기에서 소성하여 완성하였다. 이 때 건조과정은 40℃의 동일한 온도에서 실시하나 상대습도 100%에서 40%까지 서서히 12시간에 걸쳐서 감소시키는 방법으로 진행한다. 이러한 과정을 거칠 때 모노리스 표면에 촉매가 균일하게 분산되도록 촉매성분과 monolith간에 점착성을 증가시킬 수 있었다.

- washcoating 방법

본 연구에서는 하니콤형 반응기 제조 방법 중 그 제조공정이 가장 단순하고, 직접적인 방법으로 생각되는 천연망간광석자체를 미세분말화하여 하니콤 담체에 washcoating하는 방법을 선택하여 하니콤 촉매를 제조하였다.

하니콤촉매의 제조과정은 다음과 같다. 먼저 완성된 촉매를 jaw crusher와 roll mill을 이용하여 파쇄한 후 cutter mill과 jet mill 에서 30분 동안 분쇄하여 분말상태로 얻었다. 분쇄된 시료의 경우 파쇄 과정에서 입자크기에 따라 성분이 다를 수 있으므로 시료의 균일성을 유지하기 위해 분말상태의 시료를 V-mixer를 이용하여 혼합하였으며 dry-oven에서 24시간 이상 건조시켰다. 이러한 분말을 증류수에 풀어 상온에서 수 시간동안 교반하여 일정한 농도를 가지는 slurry 상태로 만든 후 하니콤 담체를 이 slurry에 dipping하였다.

하니콤 담체는 cordierite (동서산업, Corning Co.)를 사용하였으며 life test 및 실증기기 실험전의 최적화 실험에 사용한 것은 직경 10mm 높이 10mm를 사용하였으며, 실험에는 75mm×75mm×50mm, 150mm×150mm×50mm, 150mm×150mm×100mm, 150mm×150mm×150mm을 제작하였다. 하니콤 dipping시 슬러리의 침강을 방지하고 하니콤 채널 내에 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 찾고자 하였다. 코팅시간은 1, 2, 3hr으로 변화시켰으며 slurry농도 10~50wt.% 및 washcoating 횟수를 달리하여 코팅량에

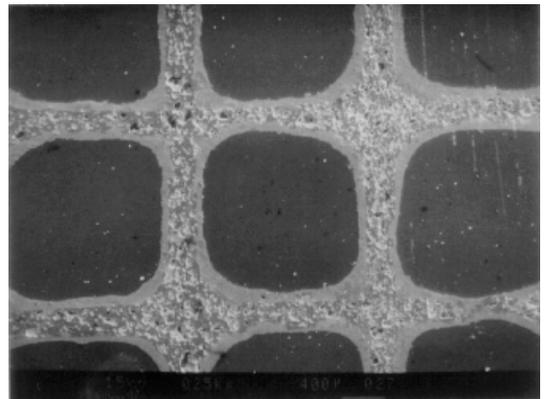
미치는 영향을 확인하였다. 하니콤 dipping이 끝난 후에는 각 하니콤 channel에 과잉으로 존재하는 slurry는 air blower로 제거하고 상온에서 건조 후 110℃에서 5시간 건조하였다. 마지막 단계로 400℃ 공기분위기에서 12시간 소성하였다.

- 제조된 모노리스 촉매

본 연구에서 제조된 촉매를 [그림 1]에 나타내었다. 촉매로써 함침 후의 절단면에 나타난 바와 같이 전체적으로 균일하게 촉매가 분산되어 있음을 알 수 있다. [그림 1]에 나타난 바와 같이 Mn/Al₂O₃ 촉매도 절단면에서 균일함을 알 수 있다. SEM을 이용하여 확인한 [그림 2]에서도 표면에 매우 균일하게 분산되어 있음을 알 수 있었다. 이로써 본 연구에서 제시되고 제작된 촉매의 함침법은 물리적인 조사의 결과로 타당함을 알 수 있었다.



[그림 1] 순차적으로 코팅된 모노리스 촉매의 코팅상태(Mn/Al₂O₃).



[그림 2] 코팅된 하니콤 절단면 SEM.

2.2. 실험장치

암모니아와 메탄에 대한 산화/환원 반응특성에 대한 실험을 위한 모노리스 촉매를 제작하고, 제작

된 촉매를 장착할 수 있는 열풍기를 제작하여 실험을 실시하였다.

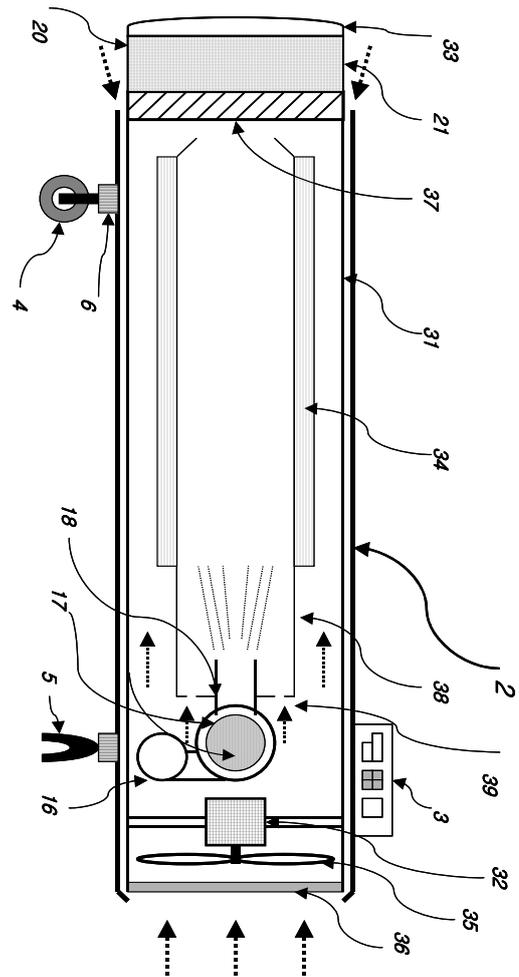
앞의 실험장치 및 방법에서 거론된 바와 같은 방법으로 촉매를 제작하였으며, 모노리스 촉매 역시 앞의 [그림 1], [그림 2] 나타나 있는 형태의 Mn(5.0)/Al₂O₃ 촉매를 사용하여 수행하였다.

실험장치는 다음과 같은 성능에 주목적을 두고 제작하였다. 축사, 비닐하우스 등 농축산용 난방용도와 건설현장, 도장공정, 제지공정의 건조공정과 같은 다양한 산업공정과 작업장의 난방 등의 용도로 사용할 수 있는 열풍기에 탈취장치를 결합한 형태로써 탈취기능이 부가된 탈취형 열풍기시스템이다. 즉, 난방용 열풍기에 촉매시스템을 접합시키므로써 탈취기능을 부가시킨 열풍기시스템을 완성하고자 하였다. 기존의 열풍기와 같은 연소방식으로 버너에서 등유를 직접 연소시키는 방식이고 버너에서 배출되는 연소가스는 연소로를 통과하여 배출구로 배출되며, 연소로 외벽에는 열교환 효율을 높이므로써 처리량을 증대시키기 위하여 냉각핀을 설치하여 유입되는 공기의 온도를 효과적으로 상승시킬 수 있도록 하였다. 열풍기 외벽과 연소로 사이로 흐르며 예열된 공기와 연소로를 통과한 공기와 버너에서 배출된 연소가스는 토출구 하단에 설치된 공기혼합기에서 혼합되어 각각 장착된 촉매층 Mn(5.0)/Al₂O₃을 통과하여 악취가스의 산화/환원반응을 통하여 악취 및 유해물질 제거를 이룬다.

즉, 난방을 위하여 사용하는 열풍기에 간단한 촉매시스템을 결합하므로써 열풍기에 유입된 공기를 열풍기에서 발생하는 열로 가열하고 가열된 공기를 촉매층에 유입하여 열풍기에 유입된 공기 중에 포함된 악취 및 유해 유기화학물질을 산화/환원 처리하고 난방을 수행하는 복합기능형 열풍기이다. 따라서 난방기능을 수행하여야 하므로 축열 기능이 없는 촉매 가스처리장치이고 악취제거를 위한 촉매 활성화를 위한 부가적인 에너지의 사용이 없는 난방과 탈취 및 유해가스처리의 다기능성 열풍기 시스템을 설계하여 제작하였다.

기존에 상용화되어 있는 대부분의 열풍기는 버너를 사용하여 화염을 생성시키는 방식으로 연료를 직접 연소시켜 발생하는 연소열로써 공기를 가열하는 방식을 채택하기 때문에 연료의 연소과정에서 생성되는 화염의 국부적인 온도상승으로 인하여 thermal NO_x가 생성되는 문제를 피할 수 없었다. 그러나 본 연구에서는 배출구에 촉매를 장착하므로써

기존 열풍기에서 발생하는 이와 같은 문제를 해결하였고, 탈취기능을 부가하기 위하여 촉매베드를 배출구에 장착하였고, 촉매의 활성화온도까지 유입공기의 온도를 상승시키기 위하여 버너에서 발생하는 열을 이용하여 유입공기를 예열하고, 촉매 활성화온도까지 유입공기 온도를 상승시키는 시스템으로 구성되었다. 또한 버너의 연소열에 의하여 가열된 유입공기는 촉매층을 가열하여 촉매층을 활성화시키고 악취물질 및 유해물질을 촉매층에서 산화/환원 과정을 통하여 정화되게 구성하였다. 따라서 본 열풍기는 미연탄화수소, 일산화탄소 및 NO_x의 발생이 적으며 동시에 축사 및 산업현장에서 발생하는 악취물질을 동시에 제거할 수 있으므로 밀폐된 축사나 작업장의 악취에 의한 환기의 최소화에 따른 열효율의 향상으로 인한 연료소모량의 절감, 축사의 생육환경 개선, 작업장의 작업환경 개선 및 조업의 간편성을 달성하므로써 축사 및 산업현장에 적용할 수 있는 우수한 다기능성 열풍기를 구성하여 실험을 수행하였다.



[그림 3] 실험용 열풍기의 내부구성도

3. 결과 및 고찰

[표 1]의 Mn(5.0)/Al₂O₃를 고찰하면 타 귀금속 촉매에 비하여 전환율은 낮게 나타나고 있으나 질소산화물의 생성량은 귀금속 촉매보다 우수하게 나타나고 있다. 또한 열풍기에서 발생하는 일부 미연 탄화수소와 일산화탄소에 대하여 거의 완벽한 전환율을 나타내고 있으며, 이는 열풍기의 배출구에서 암모니아를 주입하지 않은 경우 취기로써 판별할 수 있을 정도로 처리되고 있음을 알 수 있다. 특히 망간 촉매의 우수성은 질소산화물의 경우 NO₂의 발생이 없다는 것이다. 일부 발생하는 질소산화물도 NO의 형태로 발생되며 이는 활성능의 결과에서 나타난 바와 같이 고온에서 일부 발생을 의미하며, 암모니아의 처리에 가장 우수한 촉매임을 실증기기의 실험에서도 입증하고 있다. 따라서 본 연구과제에서 도출된 망간촉매는 암모니아의 처리에 가장 적합한 촉매이며, 황화합물에 대한 피독특성만 문제되며, 실 적용처인 계사의 적용시는 황화합물인 황화수소가 거의 검지되지 않으므로 열풍기의 수명보다 촉매의 수명이 길 것으로 피독실험결과 판명이 되었다.

[표 1] 암모니아의 처리능 특성

실시번호	사용촉매	공간속도 (hr ⁻¹)	온도 (°C)	처리율 (%)	NOx 배출 (ppm)		CO H-C 전환율 (%)
					NO	NO ₂	
1	Mn(5)/Al ₂ O ₃	300,000	380	71	10	0	95
2	Mn(5)/Al ₂ O ₃	200,000	390	87	10	0	95
				89			
				90			
				84			
3	Mn(5)/Al ₂ O ₃	120,000	420	75	2.5	0	95

4. 결론

Mn계 촉매를 사용하여 우수한 활성을 나타내었으며 Mn의 산화가에 따른 활성시험 결과 MnO₂가 가장 우수하게 나타났다.

본 촉매가 적용된 열풍기를 사용할 경우 탈취기능이 작동하므로써 환기량을 줄일 수 있으므로 열효율이 높아져 에너지 사용량을 줄이고 실내환경을 개선할 수 있다. 또한 휘발성유기물질이 발생하는 작업장에서 사용할 경우 휘발성 유기물질을 산화/환원 처리하므로 작업자의 건강과 쾌적한 환경을 이룰 수 있으므로 상용성에 있어서 폭 넓은 적용이 가능함을 알 수 있었다.

참고문헌

- [1] Yokozekia, A. and Shiflett, M. B., "apor-Liquid Equilibria of Ammonia + Ionic Liquid mixtures", *Applied Energy*, 84(12),1258-1273, 2007.
- [2] Zanoelo, E. F. and Meleiro, L. A. C., "Dynamic Optimization Procedure for Non-catalytic Nitric Oxide Reduction in Waste Incineration Plants,"*Chem. Eng. Sci.*, 62(23), 6851-6864, 2007.
- [3] Lee, J. Y. Kim, S. B. and Hong, S. C., haracteri- zation and Reactivity of Natural Manganese ore Catalysts in the SelectiveCatalytic Oxidation of Ammonia to Nitrogen,"*Chemosphere*, 50(8), 1115 -1122, 2003.
- [4] Miladinovic, N. and Weatherley, L. R., "ntensification of Ammonia Removal in a Combined Ion-Exchange and Nitrification Column,"*Chem. Eng. J.*, 135(1-2), 15-24(2008).
- [5] 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.
- [6] Bosch, H. and Janssen, F., "Control Technologies,"*Catalysis Today*, 2(4), 381-401, 1988.
- [7] Ramis, G., Yi, C., Busca, G., Turco, M., Kotur, E. and Willy, R. J. "dsorption, Activation, and Oxidation of Ammonia over SCR Catalysts,"*J. Cat.*, 157(2), 523-535, 1995.
- [8] Zhu, Z., Liu, Z., Liu, S. and Nia, H., "atalytic NO Reduction with Ammonia at Low Temperatures on V2O5/AC Catalysts: Effect of Metal Oxides Addition and SO₂,"*App. Cat. B: Environ.*, 30(3-4), 267-276, 2001.
- [9] Li, Y. and Armor, J. N., "elective NH₃ Oxidation to N₂ in a Wet Stream,"*App. Cat. B: Environ.*, 13(2), 131-139, 1997.