

망간촉매하에서 암모니아의 선택적 산화반응

장현태* · 박윤국**,† · 고용식*** · 차왕석****

*한서대학교 화학공학과
356-706 충남 서산시 해미면 대곡리 360
**홍익대학교 화학시스템공학과
339-701 충남 연기군 조치원읍 신안리 300
***신성대학 신소재화학과
323-860 충남 당진군 정미면 덕마리 49
****군산대학교 토목환경공학부
573-701 전북 군산시 미룡동 산 68
(2008년 1월 21일 접수, 2008년 2월 4일 채택)

Selective Catalytic Oxidation of Ammonia in the Presence of Manganese Catalysts

Hyun Tae Jang*, YoonKook Park**,†, Yong Sig Ko*** and Wang Seog Cha****

*Department of Chemical Engineering, Hanseo University, Seosan 356-706, Korea

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

***Department of Advanced Material Chemistry, Shinsung College, Dangjin-gun, Chungnam 343-860, Korea

****School of Civil and Environmental Engineering, Kunsan National University, San 68, Miryong-dong, Kunsan, Jeonbuk 573-701, Korea

(Received 21 January 2008; accepted 4 February 2008)

요 약

천연망간광석과 천연망간광석에 금속산화물을 Al_2O_3 와 TiO_2 에 담지한 촉매를 이용하여 저온 선택적 산화 반응에 대하여 연구하였다. 망간계 금속산화물은 낮은 온도에서 우수한 암모니아 전환율을 나타내었다. NMO 존재하의 저온에서의 O_2 와 NH_3 의 흡착 활성화에너지는 각각 10.5와 22.7 kcal/mol 임을 밝혔다. 망간광석에 미량의 Ag를 함침함으로써 활성온도를 크게 낮출 수 있었다. 티타니아 담체의 경우 저온활성이 우수하게 나타나는 특성을 보였다. 또한 구리와 망간을 사용하면 망간을 단독으로 사용한 경우보다는 저온의 활성이 우수하게 나타난다. 망간이 5 wt.% 이상에서는 동일한 전환율을 나타내고 있으며, 저온 활성이 15 wt.%까지 약간 증가함을 알 수 있으며, 20 wt.%에서는 오히려 감소하는 것으로 나타나 있다. 황산화물의 피독실험 결과 본 연구에서는 최종적으로 망간에 조촉매의 첨가에 의한 내피독성의 향상은 공정의 복잡성과 비용면에서 망간의 단독 사용보다 낮게 나타났다.

Abstract – The selective catalytic oxidation of ammonia was carried out in the presence of natural manganese ore (NMO) and manganese as catalysts using a homemade 1/4" reactor at 10,000 hr⁻¹ of space velocity. The inlet ammonia concentration was maintained at 2,000 ppm, with an air balance. The manganese catalyst resulted in a substantial ammonia conversion, with adsorption activation energies of oxygen and ammonia of 10.5 and 22.7 kcal/mol, respectively. Both T₅₀ and T₉₀, defined as the temperatures where 50% and 90% of ammonia, respectively, are converted, decreased significantly when alumina-supported manganese catalyst was applied. Increasing the manganese weight percent by 15 wt% increased the lower temperature activity, but 20 wt% of manganese had an adverse effect on the reaction results. An important finding of the study was that the manganese catalyst benefits from a strong sulfur tolerance in the conversion of ammonia to nitrogen.

Key words: Ammonia, NMO, Catalytic Oxidation, Poisoning

1. 서 론

온실가스에 대한 관심이 고조되고 있는 가운데, 대표적인 온실가스인 이산화탄소에 대한 연구는 활발히 진행되고 있다. 하지만, 암

모니아 같이 질소를 포함하는 화합물에 대한 연구는 그 중요도에 비하면 많은 연구가 필요한 분야이다. 폐가스중의 암모니아 처리에 관한 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

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: parky@hongik.ac.kr

‡이 논문은 서강대학교 최정승 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

[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/TiO₂[7], Carbonate[8], 귀금속촉매[9] 등이다. 하지만 저온에서의 선택적 산화반응에 다가의 금속산화물인 망간산화물이 대단히 우수하다는 연구결과가 있다[3, 10-11, 20]. 따라서 암모니아를 산화시키기 위해서는 이러한 망간계열 촉매의 사용이 중요하다. 망간광석은 현재 제련공정에서 첨가물로 사용이 되고 있으며, 기타 많은 산업공정에서 이용이 되고 있는 금속이다. 또한 가격이 매우 저렴하여 촉매의 이용 가능성이 있는 경우 실제 다양한 분야에 적용이 가능하리라 판단된다.

본 연구에서는 천연망간광석(NMO: Natural Manganese Ore)과 γ -Al₂O₃를 담체로 천연망간광석에 금속산화물을 담지한 촉매를 이용한 암모니아의 질소로의 선택적 산화반응에 관하여 살펴보았다. 또한, γ -Al₂O₃를 담체로 사용하는 경우 발생하는 피독의 문제점을 개선하기 위하여 일반적으로 사용되고 있는 담체인 TiO₂를 담체로 사용함으로써 피독현상의 완화특성을 고려하였다. 여러 가지 망간 촉매 각각의 담체에 따른 암모니아의 산화반응특성 반응을 수행하였다.

2. 실험

2-1. 촉매 제조

상용화된 담지촉매인 γ -Al₂O₃와 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 공

기분위기에서 적합한 온도로 소성하여 제조를 완료하였다. 함침량이 높은 경우에는 5 wt.%씩 반복하여 함침하여 분산도를 높이도록 하였다. 또한 천연망간광석의 경우 0.359 mm(40/50 mesh)의 크기로 일정하게 만들어 이를 전구물질 수용액에서 분산하고 진공증발기에서 건조하고 전기로에서 소성하여 사용하였다.

2-2. 실험장치 및 방법

암모니아를 금속산화물형태의 촉매를 사용하여 산화하였을 경우 N₂, NO, NO₂, N₂O가 일정 비율로 생성되게 된다. 이때의 NO_x는 악취는 발생시키지 않으나 유독성 가스이므로 이에 대한 선택성이 낮은 촉매를 선별하고 온도에 따른 활성능을 시험하여 최적의 촉매 조성을 도출하여야 하므로 활성능 시험장치를 제작하였다. 촉매활성능을 실험하여 최적 촉매선정을 위하여 Fig. 1에 나타난 바와 같이 장치를 구성하여 제작하였다. 본 장치는 반응기2개를 동시에 사용할 수 있으며, 본 연구에서는 충전층을 사용하였으나, 원하는 경우 모노리스형태의 반응기를 장착 하여 사용할 수도 있도록 구성하였다.

공기, 질소, 산소, 암모니아, 황화수소를 각각 공급할 수 있도록 구성 하였으며 암모니아와 황화수소는 각각 표준가스를 사용하였으며 유량조절장치(Mass flow controller, MFC)를 사용하여 실험조건의 농도로 조절하여 사용하였다. 분석기로 유입되는 가스량을 조절하기 위하여 micro valve와 압력계를 이용하여 일정량을 연속적으로 공급하였다. 이와 같은 실험장치를 이용하여 촉매의 활성능과 촉매의 피독특성을 실험하였다.

촉매 활성능에 대한 기초자료를 통한 선별작업을 위하여 1/4 inch 반응기를 이용하여 공간속도 10,000 hr⁻¹에서 촉매의 활성능을 시험하였다. 실험장치는 두 개의 반응기를 동시에 사용하며 한 개의 반응기에서 반응이 진행되는 동안 다른 반응기는 전처리 반응기로 반

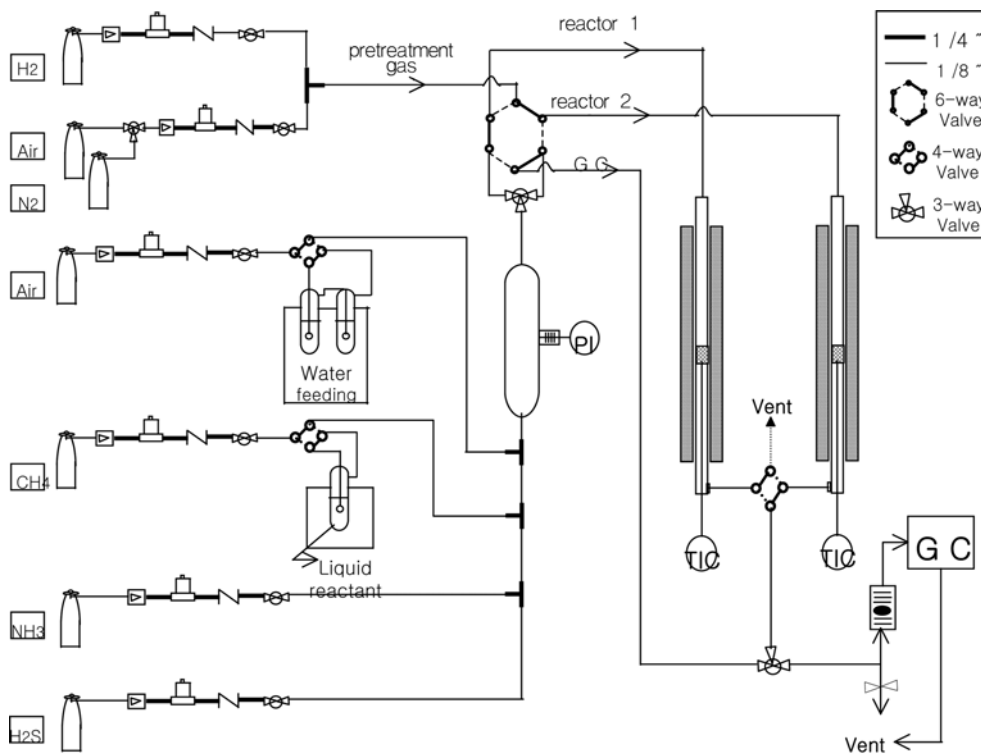


Fig. 1. Experimental apparatus.

응의 전처리를 통하여 균일한 조건에서 촉매의 활성을 비교하고자 촉매의 제조조건 중 해당 소성온도에서 공기를 사용하여 전처리시킨 후 온도 및 공간속도에 따라 모델반응물(NH_3 , 2,000 ppm + air)을 MFC를 이용하여 반응기에 공급하였다. 반응속도 및 반응성에 대한 실험을 각각의 조건별로 제조된 촉매에 대하여 수행하고 있으며, 암모니아, 질소산화물, 질소, 산소, 황화수소 측정은 PID(photoionization-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 수행하였으며, 또한 피독실험도 모델가스에 황화수소(100 ppm)를 첨가하여 3시간 간격으로 측정함으로써 황산화물에 의한 피독특성을 규명하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 촉매특성

망간촉매의 경우 다양한 산화가를 가지고 존재하므로 산화가에 따른 특성에 대한 규명이 필요하다. 따라서 산화가에 따른 특성을 실험하였으며 일반적으로 제시되는 MnO , MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 에 따른 반응 특성을 연구함으로써 촉매의 산화가에 따른 영향을 고찰하여 산화/환원 특성을 도출하였다. MnO 는 인위적인 제조에 어려움으로 인하여 현재 사용되지 못하고 있다. 또한 제조된 형태도 빠른 속도로 산화가가 감소하므로 인하여 인위적인 사용은 불가능하다고 할 수 있다. 반면에 Mn_3O_4 는 낮은 산화력을 보이고 촉매의 열화과정에서 생성되는 것으로 보고되고 있다. 그러므로 본 연구에서는 MnO_2 , Mn_2O_3 를 대상으로 암모니아와 메탄에 대한 산화력, 활성능 등의 특성을 연구하였다. 산화가 조절은 다음과 같은 방법을 사용하여 하였다. Mn_2O_3 는 manganese acetate($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)를 500 °C, 공기분위기에서 12시간 소성하여 제조하였다. Singoredjo[12]등은 위와 같은 소성과정을 거치는 동안 Mn은 대부분이 Mn_2O_3 의 형태로 전환되며 manganese nitrate 형태를 통해 생성되는 망간산화물은 MnO_2 임을 확인하였다. 따라서 본 연구에서도 이와 같이 전구체에 다른 제조로써 Mn의 산화가를 조정하여 제작하였으며, 산

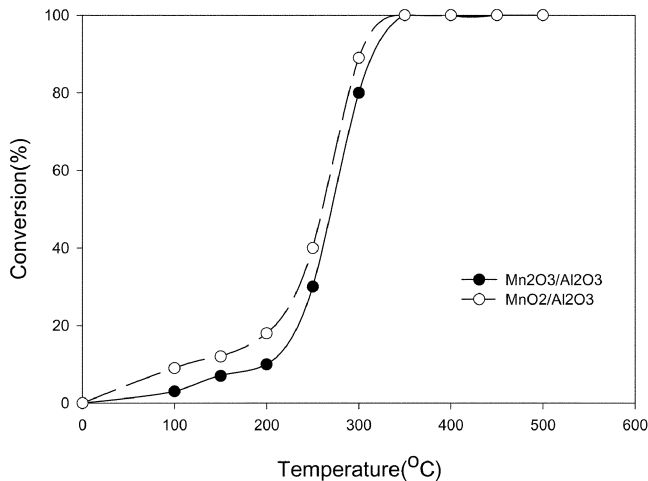


Fig. 2. Ammonia conversion at different manganese oxidation numbers.

Table 1. Kinetic data for NH_3 oxidation

Catalysts	Temperature (°C)	E_1 (kcal/mole)	E_2 (kcal/mole)
NMO	100~130	10.5	22.7
MnO_2	100~130	14.8	20.1
Mn_2O_3	100~130	18.7	38.4

E_1 : activation energy for O_2 adsorption step E_2 : activation energy for NH_3 adsorption step

화가에 따른 암모니아에 대한 산화력 결과는 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 2에 나타난 바와 같이 MnO_2 의 온도에 따른 활성능이 Mn_2O_3 보다 우수하게 나타나고 있다. 두 촉매 모두 300 °C 부근에서는 완전한 암모니아의 전환을 나타내고 있으며, 다른 전이금속계열보다 매우 우수하게 나타나고 있다[13]. Table 1에 산화가에 따른 저온에서의 O_2 와 NH_3 의 흡착 활성화에너지를 구하여 나타내었다. 반응활성화에너지의 감소에 의하여 나타나는 활성능의 향상은 기술된 바와 같이 O_2 와 NH_3 의 흡착 활성화 에너지 값의 비교에서도 알 수 있다.

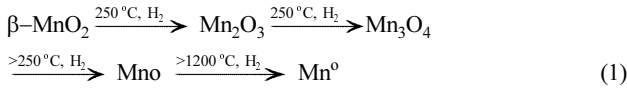
또한 이때 사용한 촉매의 산화가를 확인하기 위하여 MnO_2 와 Mn_2O_3 를 XRD를 이용하여 분석한 결과는 Lee등 [3]의 결과와 같다. Lee등 [3]의 결과와 같이 두 금속의 산화가에 따른 피크는 동일한 영역에서 일어나 intensity를 통하여 두 금속의 산화가의 차이를 확인할 수 있었다. XRD 분석결과를 통하여 제조된 촉매의 망간의 산화형태가 MnO_2 와 Mn_2O_3 임을 알 수 있다. 합성된 촉매는 앞서 기술한 바와 같이 본 연구에서 제조한 방법에 의하여 산화가가 결정됨을 알 수 있었다.

가용한 여러 가지 망간원료로서 가장 저가인 망간광석을 사용하여 암모니아의 산화실험을 수행하였다. 실험에 사용한 망간 광석은 특성은 Kim등 [10]의 분석결과와 같다. 자연상태의 천연망간광석은 Kim등 [10]의 분석결과에 나타난 바와 같이 Pyrolusite, Psilomelane, Manganite, Braunite, Hausmannite, Rhodochrosite, Phodonite, Bementite 등과 같은 다양한 형태로 존재하나 대부분이 Pyrolusite, Psilomelane 형태로 존재한다. 본 연구에서 우수한 활성능을 나타내고 있는 천연망간광석은 호주산 망간광석으로 Kim등 [10]이 이용한 망간광석과 같은 물리화학적 특성을 나타내고 있다. 망간광석의 주된 성분은 80% 이상이 망간산화물 형태이며, 그 외에 촉매/흡착제로 사용될 수 있는 Fe_xO_y , CaO , MgO 등의 여러 금속산화물이 포함되어 있는 복합산화물 형태를 나타내고 있다. Fe_xO_y , CaO , MgO 등의 여러 금속산화물들이 포함되어 있는 복합 금속산화물은 촉매로써 우수한 성능을 나타냄을 알 수 있다. 또한 사용한 망간광석의 기공분포도는 광석임에도 불구하고 작은 기공이 많이 존재하고 있음을 알 수 있었다[3].

(XPS) 실험결과[10]를 보면 천연망간광석은 MnO_2 의 화합물뿐 아니라 산화물 형성이 용이한 SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 의 금속산화물 이외에 망간산화물에 금속이온들이 침입하여 복합된 형태의 산화물들이 존재하고 있는 것으로 사료된다. 특히 MnO_2 의 결정구조에 따라 광석의 성질이 다른 α 형, β 형, γ 형 및 ϵ 형 MnO_2 들이 존재하며 α 형 MnO_2 는 주로 KMn_8O_6 (Cryptomelane) 및 $\text{BaMn}_8\text{O}_{16}$ (Hollandite)로 이루어져 있으며, β 형 MnO_2 는 Pyrolusite로 구분된다. 이들 구조 외에도 Todorodite, Rhodonite, Rhodochrosite, Ramsdellite, Pyrochroite 구조 등이 존재한다[14].

천연망간광석에 포함되어 있는 망간산화물의 산화가를 파악하기 위하여 수소를 이용한 TPR 실험을 수행하였다. 일반적으로 수소 존

재하에서 망간산화물은 식 (1)과 같은 순서로 환원반응이 진행된다.



$\beta\text{-MnO}_2$ 는 수소 분위기하 250 °C 이하에서 Mn_2O_3 의 중간물을 거쳐 Mn_3O_4 로 변하며 250 °C 이상에서 1,200 °C 까지는 MnO가 평형 환원물질이며, 1,200 °C 이상에서는 MnO는 수소에 의해 Mn 금속으로 환원된다. 따라서 수소에 의한 망간산화물의 TPR 실험을 통하여 망간의 산화기를 알 수 있다. 순수한 MnO_2 와 천연망간광석의 TPR 실험결과는 Lee 등 [3]의 실험결과와 같다. 수소 소모 peak를 보면 망간산화물중의 산소와 반응하여 소모되는 수소의 소비를 나타내는 온도는 MnO_2 의 경우 288, 400 °C이며 천연망간광석의 경우 305, 383 °C로 거의 비슷한 온도영역에서 환원이 일어남을 알 수 있다. Kapteijn 등[15]의 망간의 산화기에 따른 TPR 연구결과에 의하면 산화기에 따라 환원이 일어나는 온도와 형태가 확연히 구별되며 본 연구결과 일치함을 알 수 있다.

Fig. 3는 천연망간광석의 공기 및 질소 분위기 하에서 열중량 분석결과이다. 열중량분석은 상온에서 300 °C까지 일정온도로 승온 시킨 후 수분으로 인한 무게 감소의 영향을 배제시키기 위하여 300 °C로 일정하게 유지시켜 촉매 내부의 미세 기공속에 존재하는 수분을 제거하였다. 열 중량 분석결과 600 °C 부근에서 급격한 무게 감소를 보이는데 이는 격자산소가 빠져나감으로써 나타나는 현상으로 약 1,000 °C 온도 영역까지는 대부분의 망간산화물이 Mn_2O_3 의 형태로 존재한다.

천연망간광석의 소성온도에 따른 조성의 변화를 고찰하고자 각각의 온도에 산소 분위기 하에서 소성시킨 시료를 사용하였다. 상기 촉매의 상태를 확인하기 위한 XRD의 측정 결과는 Fig. 4와 같다. 망간산화물 중 MnO_2 의 형태가 Mn_2O_3 형태로 환원되는 온도는 575 °C 이후에서 시작되며 600 °C 이후에서는 완전한 Mn_2O_3 의 형태를 이룬다. Fig. 3의 TGA 결과에 비추어 보면 천연망간광석의 경우 역시 600 °C 근처에서 급격한 무게 감소를 보이고 있으며, Fig. 4의 XRD 결과에서와 같이 600 °C 이상의 온도에서 소성한 촉매는 주 peak가 23.119, 32.921, 55.140° (2 θ)인 Mn_2O_3 를 나타내고 있다. 따라서 600 °C 이상에서 소성한 시료의 망간산화물 형태는 Mn_2O_3 로 볼 수 있으며 전반적으로 암모니아의 NOx 로의 전환률이 상승함을

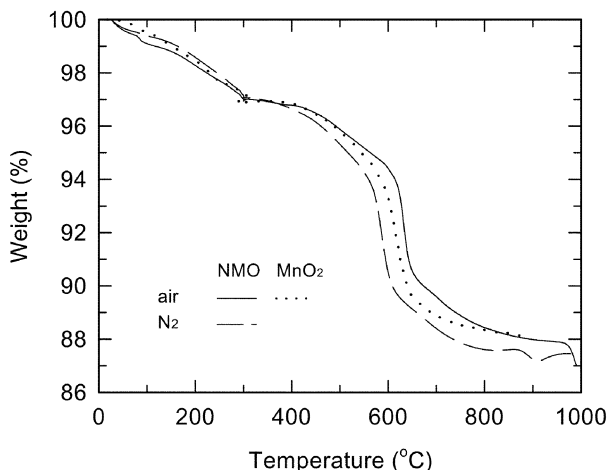


Fig. 3. TGA profile of fresh NMO and Mn_2O_3 (10 K/min).

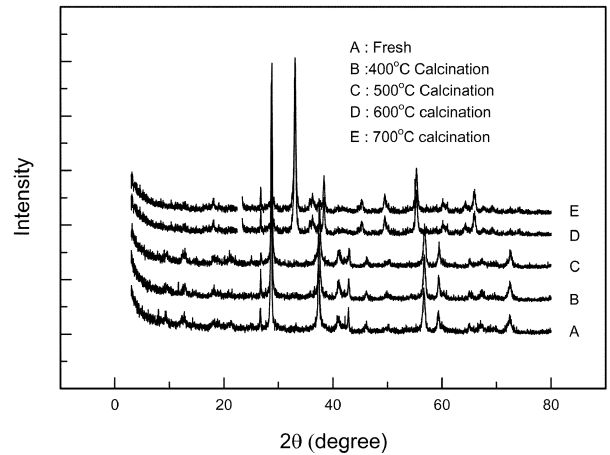


Fig. 4. XRD patterns of NMO with calcination temperature.

Table 2. Binding energy of Mn oxides [19]

Bond type	Peak type	
	2P _{1/2}	2P _{3/2}
MnO_2	653.9 eV	642.3 eV
Mn_2O_3	652.9 eV	641.4 eV

Table 3. Selectivity of nitrogen at different temperatures (%)

Temp (°C)	NMO	MnO_2	Mn_2O_3
100	89.5	84.6	85.2
125	88.0	78.6	81.6
150	86.0	70.9	81.6
175	76.1	66.0	70.1
200	72.4	63.3	62.0
225	68.0	57.6	60.8
250	65.0	53.2	62.0
300	63.0	48.9	60.2
350	61.5	47.3	58.3

알 수 있었다. 700 °C에서 소성한 촉매의 경우 Fig. 3에 나타난 결과와 같이 비표면적이 급격히 감소하는 것을 볼 수 있다. 또한 암모니아의 NOx 로의 전환율에서도 높은 값을 보였으며 최고 전환율을 나타내는 온도도 다른 전처리 촉매와는 달리 고온으로 전이하였다.

망간산화물의 결합에너지는 Table 2와 같이 산화상태에 따른 값 차이가 거의 없는 특징을 가지고 있다. 그러나 두 망간 계열 촉매의 산화기에 대하여 흡착과정에서의 활성화에너지는 암모니아와 산소에 대하여 Table 1과 같이 각기 다른 결과를 나타내고 있다. 이러한 망간광석의 질소에 대한 선택도의 우수성을 비교하기 위하여 NMO, MnO_2 , Mn_2O_3 의 질소 선택도를 Table 3에 나타내었다. Table 3에서 MnO_2 , Mn_2O_3 는 망간을 알루미늄 담체를 사용하여 제조한 망간촉매이며, 산화기는 전술한 바와 같이 제조하여 사용하였다. Table 3에는 질소에 대한 선택도만을 나타내고 있으며 실제 나머지 성분들은 나타나 있지 않으나 질소를 제외한 나머지 질소성분은 대부분이 N_2O 로 전환되어 다른 전이금속촉매에 비하여 매우 우수하게 나타났다. 또한 Table 1에 나타난 흡착 활성화에너지 역시 MnO_2 , Mn_2O_3 보다 우수하게 나타나므로써 저온에서의 활성능 또한 매우 우수하다 할 수 있다. 또한 망간광석에 Fig. 5에 나타난 바와 같이 미량의 Ag를 함침함으로써 활성온도를 크게 낮출 수 있었다.

3-2. 촉매의 활성능 변화

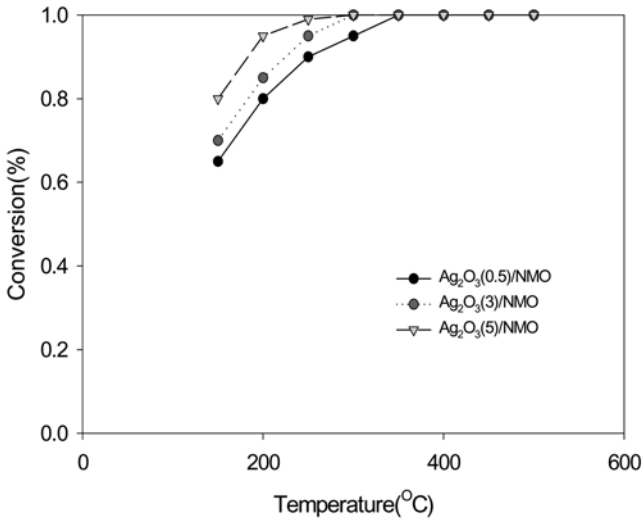


Fig. 5. Ammonia conversion at different amounts of Ag in NMO.

Fig. 6에서 보는 바와 같이 망간촉매에 대하여 담체의 영향을 TiO₂와 γ-Al₂O₃에 대하여 살펴보았다. ZrO₂의 경우 가격 및 각 생산회사에 따른 물성의 차이가 크게 나타나고 전이금속의 사용에서는 쉽게 피독이 되는 특성이 있으므로 인하여 ZrO₂의 사용에 따른 반응성의 향상보다는 부정적인 요인이 많으므로 본 연구에서는 배제하였다. Fig. 6는 TiO₂를 사용한 경우와 γ-Al₂O₃를 사용한 경우를 비교한 그림으로써 촉매는 망간을 주촉매로 구리를 조촉매로 사용한 경우이다. 또한 산소의 전달을 향상시키기 위하여 Ce를 첨가하였다. 이때 담체에 대한 영향을 보면 티타니아를 사용한 경우 저온의 활성이 우수하게 나타나고 있다. 이는 티타니아 담체의 경우 저온활성이 우수하게 나타나는 특성에 의한 것이다. 또한 구리의 사용으로 망간 단독으로 사용한 경우보다는 저온의 활성이 약간 우수하게 나타난다. 그러나 NO_x의 발생량이 증가하므로 구리를 망간촉매의 조촉매로 사용하지는 않는 것은 고려해 보아야 한다.

Fig. 7은 Co를 조촉매로 망간의 주촉매에 사용할 경우로 담체는 알루미늄을 사용한 경우이다. 또한 Fig. 8은 담체를 티타니아로 사용한 경우를 나타내고 있다. 이와 같이 동일한 비교를 위하여 각각의 그림으로 표현한 것은 비슷한 전환율이 동일하게 표현됨으로써

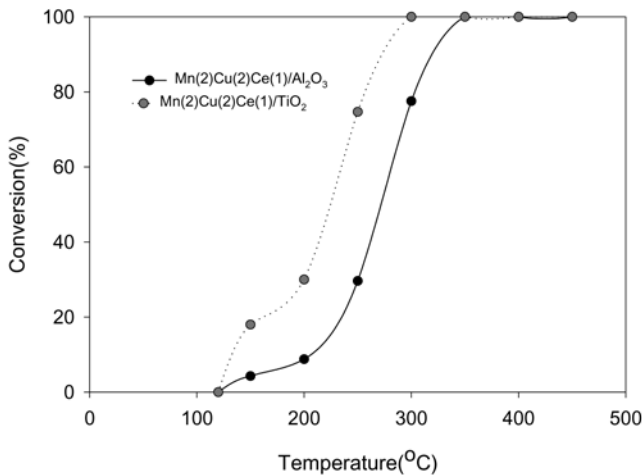


Fig. 6. Ammonia conversion in the presence of Mn, Cu, Ce/Al₂O₃ (S.V.: 10,000 hr⁻¹, ammonia concentration: 2,000 ppm).

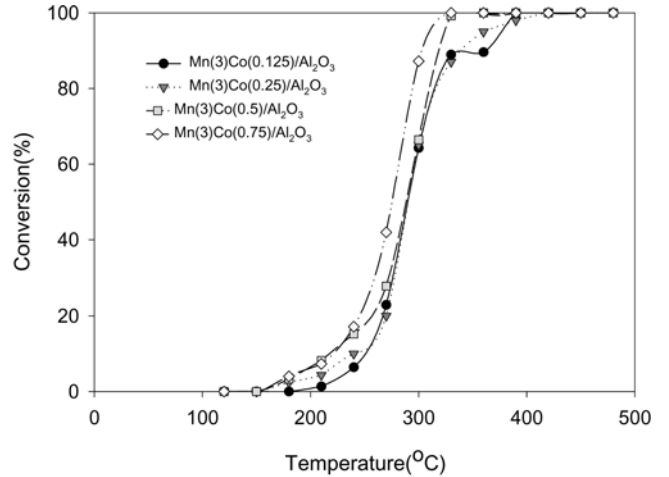


Fig. 7. Ammonia conversion in the presence of Mn, Co/Al₂O₃ (S.V.: 10,000 hr⁻¹, ammonia concentration: 2,000 ppm).

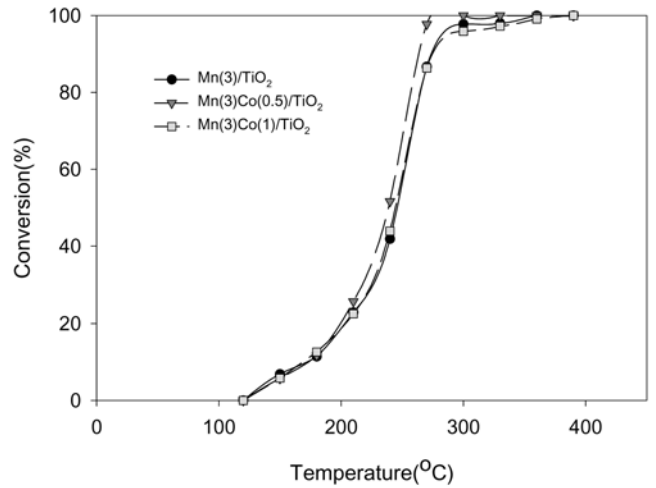


Fig. 8. Ammonia conversion in the presence of Mn, Co/TiO₂ (S.V.: 10,000 hr⁻¹, ammonia concentration: 2,000 ppm).

그림에서 전체적인 비교가 어려우므로 각각을 비교하여 나타내었다.

두 그림에서 살펴보면 Fig. 6의 결과와 동일하게 Fig. 7과 Fig. 8을 비교하면 티타니아를 사용한 경우가 저온의 활성을 높게 얻을 수 있다. 이는 세 그림에 나타난 모든 경우가 공간속도 10,000 hr⁻¹에서 실험한 결과로써 낮은 공간속도에서 촉매의 표면적과 기공분포에 따른 확산의 영향을 나타내는 것이다. 즉, 전체적인 활성온도는 티타니아가 낮게 나타나고 있지만 조촉매의 함침과 함침량에 따른 변화는 나타나 있지 않다. 이는 티타니아의 표면적이 작으므로 3 wt.%의 촉매 함침은 촉매의 표면에 촉매의 분산이 충분히 되어 있으므로 인하여 더 이상의 영향을 나타내지 못하고 있는 것으로 사료된다. 반면에 알루미늄 담체를 사용한 경우에는 조촉매의 함침에 따라 저온에서의 암모니아 전환율이 증가되고 있음을 알 수 있고, 전체적인 활성온도도 증가함을 알았다.

이러한 특성은 Table 4의 T₅₀과 T₉₀을 나타낸 표에서 알 수 있다. 여기서, T₅₀는 50%의 전환율을 나타내는 온도를, T₉₀은 90%의 전환율을 나타내는 온도를 나타낸다. Table 4는 동일한 실험조건에서 본 연구에서 제시되고 있는 망간 주촉매에 대한 n형 금속의 함침에 따른 동일한 전환율을 나타내는 활성온도를 비교한 표이다. 따라서

Table 4. Ammonia conversion in the presence of various catalysts

Catalyst	T ₅₀ (°C)	T ₉₀ (°C)
Mn(3)/TiO ₂	245	279
Mn(2)Cu(2)Ce(1)/Al ₂ O ₃	271	328
Mn(2)Cu(2)Ce(1)/TiO ₂	227	280
Mn(3)Fe(1)Ni(1)/TiO ₂	309	350
Cu(1)Mn(2)Fe(1)Ni(1)/TiO ₂	346	381
Mn(3)Ni(0.5)/TiO ₂	202	237
Mn(3)Ni(1)/TiO ₂	227	265
Mn(3)Co(0.5)/TiO ₂	238	265
Mn(3)Co(1)/TiO ₂	244	281
Mn(3)Co(0.125)/Al ₂ O ₃	290	361
Mn(3)Co(0.25)/Al ₂ O ₃	318	359
Mn(3)Co(0.5)/Al ₂ O ₃	287	322
Mn(3)Co(0.75)/Al ₂ O ₃	275	307
Mn(3)Ni(0.125)/Al ₂ O ₃	305	325
Mn(3)Ni(0.25)/Al ₂ O ₃	306	357
Mn(3)Ni(0.5)/Al ₂ O ₃	282	337
Mn(3)Ni(0.75)/Al ₂ O ₃	275	321

담체의 종류 및 조촉매의 함침량에 따른 활성을 비교할 수 있다. 즉, Table 4에서 볼 수 있듯이 티타니아 담체의 사용과 조촉매의 함침량의 변화에 의하여 전체적인 활성온도는 하강한다.

이와 같이 Co의 사용에 의하여 저온 활성력을 증진시킬 수 있었으며, 알루미늄 담체의 경우가 티타니아 담체보다 Co 첨가에 따른 저온 활성능의 향상이 우수함을 알 수 있었다. 그러나 일부 연구보고[16]에서도 Co의 경우 고온에서 휘발을 유발한다는 보고가 있으며, 본 연구에서는 고온에서의 휘발도가 낮은 것으로 알려진 Ni의 사용을 시도하였다.

대표적인 n형 금속인 Ni에 대한 활성능의 변화를 고찰하기 위하여 공간속도 10,000 hr⁻¹, 암모니아 농도 2,000 ppm하에서 조촉매로 Co를 사용한 경우와 동일한 조건에서 알루미늄, 티타니아 담체에 대하여 Ni의 함침량을 변화하여 암모니아의 전환율을 측정하여 Fig. 9와 Fig. 10에 각각 나타내었다. 두 그림에서 Ni의 첨가량이 증가되면서 저온 활성능이 증가함을 알 수 있었으며, 이는 망간 단독의 저온 활성능 보다 우수한 결과를 나타내었다. 또한 담체에 대한 영향도 앞의 그림에 나타난 바와 같이 저온 활성능이 티타니아가

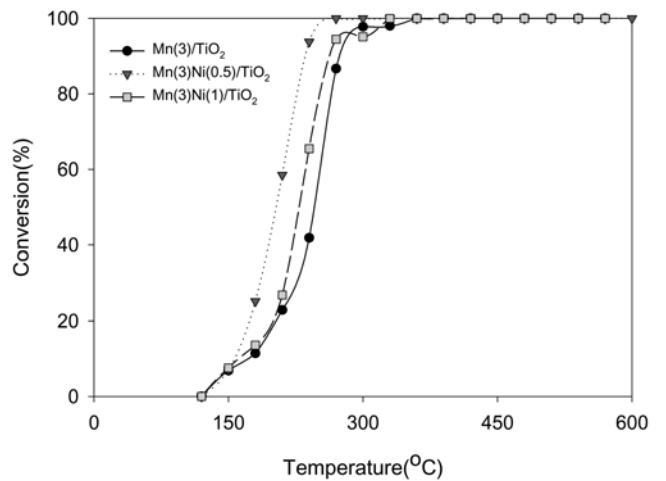


Fig. 10. Ammonia conversion in the presence of Mn, Ni/TiO₂ (S.V.: 10,000 hr⁻¹, ammonia concentration: 2,000 ppm).

우수하게 나타나고 있다. Fig. 10에서 티타니아 담체의 경우 Co와 다르게 함침량의 증가에 따라 저온 활성능의 증가를 나타내고 있다. 이는 Ni의 경우 Co보다 고분산되어 함침됨을 나타내는 것으로 사료된다. 이와 같이 Ni의 첨가에 따른 저온 활성능의 변화는 Table 4의 T₅₀과 T₉₀의 자료로 확인할 수 있다. 또한 활성능의 향상은 피독현상의 영향을 종합하여 Co의 경우 같이 동일하게 적용할 수 있다. 각 제조된 촉매의 경우마다 다른 특성을 나타내고 있으나 암모니아 산화에 대하여서 티타니아 담체의 사용은 30 °C~50 °C 정도의 활성온도의 하강을 초래하였다.

또한 Fe 촉매의 경우 Fe 단독으로 사용한 경우 전술한 바와 같이 낮은 저온 활성을 나타내며 고온 활성도 낮게 나타나기 때문에 망간 조촉매에 대하여 Fe와 Ni의 공침에 의한 영향을 살펴보았다. Fig. 11에는 Ni, Fe의 첨가에 따른 결과를 나타내고 있으며, Ni, Co, Cu를 조촉매로 사용한 경우에 비하여 저온 활성이 낮게 나타나고 있으며, 그림에는 표기하지 않았으나 이 밖의 조촉매 조합인 Ni와 Fe, Co와 Fe의 복합촉매의 결과는 매우 낮은 활성을 나타내었다[13]. 또한 앞에서 고찰한 천연망간광석의 우수한 저온 활성능 및 우수한 질소에 대한 선택도의 결과를 도출하기 위하여 가능한 한 모든 전이 금속

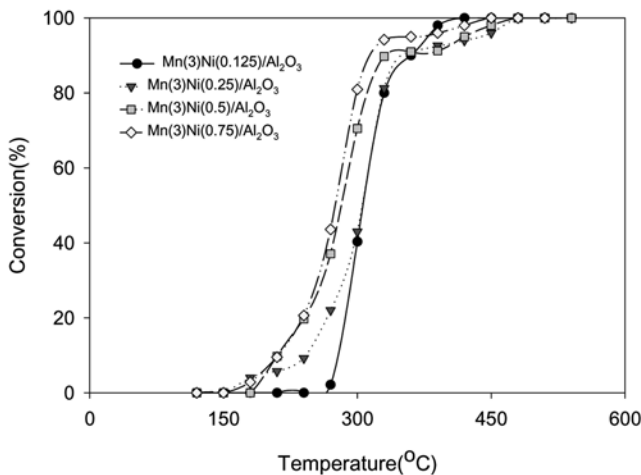


Fig. 9. Ammonia conversion in the presence of Mn, Ni/Al₂O₃ (S.V.: 10,000 hr⁻¹, ammonia concentration: 2,000 ppm).

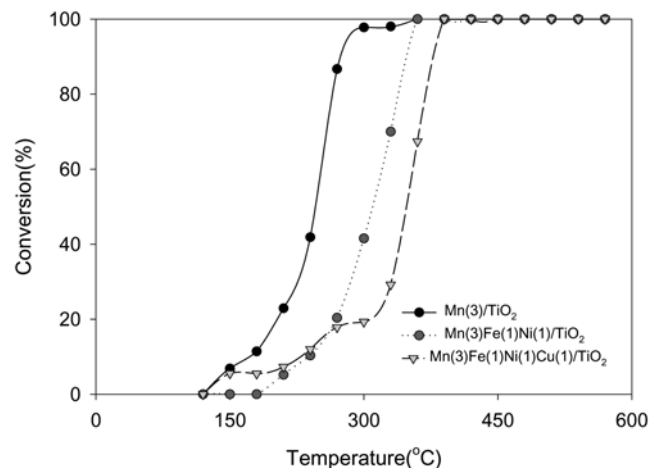


Fig. 11. Ammonia conversion in the presence of Mn, Fe, Ni/TiO₂ (S.V.: 10,000 hr⁻¹, ammonia concentration: 2,000 ppm).

의 조합을 시도하였으나, 저온 활성능 및 질소에 대한 선택도는 매우 낮게 나타나므로 표기하지 않았다. 따라서 천연망간광석에 Cu, Ni, Co, Ce, Fe, Ag 등을 포함한 경우에 저온 활성능이 감소하며, 저온활성능이 증가한 경우는 질소산화물에 대한 선택도가 상승하는 결과를 초래한다. 따라서 망간광석의 경우 귀금속을 제외한 타 전이금속촉매의 공침은 활성능 및 질소 선택도의 증가를 가져오지 못하며, 오히려 질소의 선택도를 낮추는 결과를 초래하였다.

따라서 천연망간이 아닌 전이금속촉매의 주촉매는 망간으로 사용할 것을 추천하고, 조촉매로는 저온 활성능의 상승을 유발하는 전이금속으로 Co, Ni를 선정하였으나, Co의 경우 부분적인 열화현상 및 국부적인 Hot spot의 생성시 휘발의 가능성이 있다는 사실에 유념하여야 한다.

3-3. 담지량의 영향

촉매의 활성은 포함된 금속함량에 따라서 영향을 받을 수 있다 [17]. 따라서 망간의 함침량에 따른 영향을 고찰하기 위하여 Fig. 12에 나타난 바와 같이 망간 함량 2.0~20.0 wt.% 범위에서 암모니아의 전환율을 온도에 따라 측정하여 나타내었다. 담지량의 변수는 2 wt.%, 5 wt.% 및 5 wt.% 씩 증가하면서 20 wt.% 까지 실험을 수행하였다. Fig. 12에 나타난 결과에서 5 wt.% 이상에서는 동일한 전환율을 나타내고 있으며, 저온 활성이 15 wt.%까지 약간 증가함을 알 수 있으며, 20 wt.%에서는 오히려 감소하는 것으로 나타나 있다. 이는 담지량이 커짐에 따라 촉매의 분산도가 낮아져 비표면적이 감소되어 나타나는 현상으로 사료된다.

반면에 NMO의 경우 평균 미세기공의 크기가 100Å에 가까운 정도로 매우 커서, 금속의 담지량에 의한 미세기공의 막힘과 이로 인한 표면적의 감소가 매우 적기 때문이다. 따라서 위와 같은 반응성의 감소는 NMO에 금속 담지로 상대적으로 촉매의 활성이 줄어들지 않았다. 따라서 전이금속의 경우 20 wt.% 이상의 담지량은 활성을 저하시킴을 알 수 있었고, 담지량에 따른 피독특성의 결과와 종합하여 고려하므로 최적의 함침량을 도출 할 수 있다.

3-4. 황화합물에 대한 피독특성

고가의 귀금속 촉매의 사용시 황화합물에 대한 내피독성이 부여되나 현재까지 보고된 바에 의하면 전이금속촉매의 경우 내피독성은

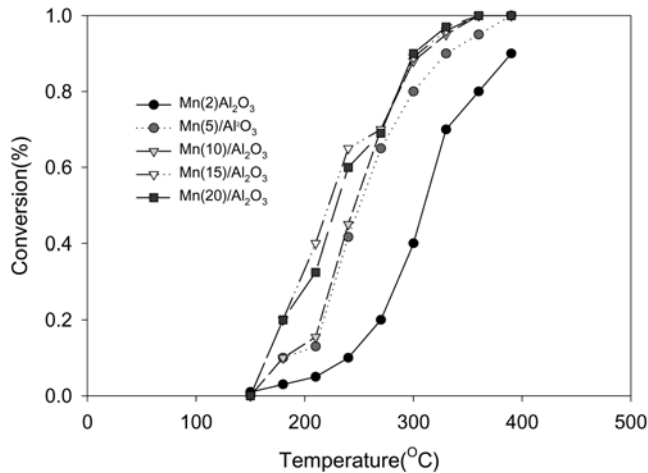


Fig. 12. Ammonia conversion at different amounts of Mn/Al₂O₃ (S.V: 10,000 hr⁻¹, ammonia concentration: 2,000 ppm).

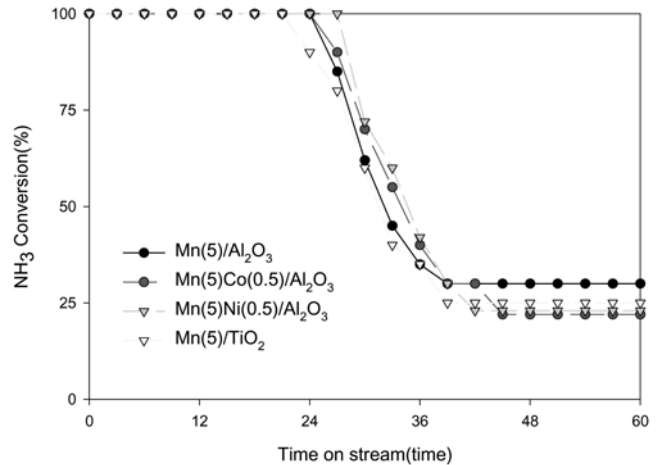
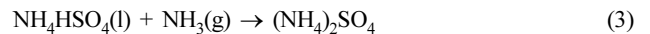
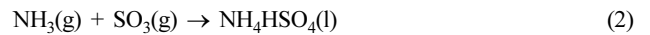


Fig. 13. Stability test of ammonia conversion in the presence of manganese catalysts (S.V: 10,000 hr⁻¹, NH₃ concentration: 2,000 ppm, H₂S concentration: 100 ppm, reaction temperature: 350 °C).

발표된바 없다. 또한 담체도 일반적으로 사용되는 γ-Al₂O₃의 경우 TiO₂, ZrO₂ 담체에 비하여 내피독성이 떨어진다 [17, 18]. 본 연구에서 이용된 MnO₂, Mn₂O₃ 및 NMO 촉매의 경우는 황화수소 100 ppm에서 약 24시간 정도의 수명을 나타내고 있으며, 조촉매의 첨가에 의하여 피독현상이 완화되고 피독 후에도 생성된 MnSO₄에 의하여 암모니아에 대하여는 일부 산화력을 지니고 있다. 따라서 장기간에 걸친 내구성 실험으로써 정확한 황화합물에 대한 내구성은 도출될 수 있다.

황화합물에 대한 내구성의 결과는 Fig. 13에 표기되어 있다. 그림은 촉매 0.1 g, 공간속도 10,000 hr⁻¹, 황화수소 200 ppm, 암모니아 20,000 ppm(air balance)인 조건에서 암모니아에 대한 전환율을 시간에 대하여 나타낸 그림이다. 황화합물의 유입시 촉매 표면에서의 산화에 의하여 발생되는 SO₃와 미반응 NH₃의 아래의 식 (2)와 식 (3)반응에 의하여 (NH₄)₂SO₄가 생성되며, 저온에서는 촉매표면에 흡착되어 촉매의 활성점을 도포하여 비활성화가 일어나며 이와같은 비활성화는 촉매표면 온도가 300 °C 이하에서 나타나게 된다. 따라서 (NH₄)₂SO₄로 인하여 촉매표면이 비활성화가 일어날 경우 피독특성에 대한 정량적인 검토가 어려우므로 (NH₄)₂SO₄의 흡착을 막기 위하여 내구성 온도를 결정하였다. 내구성 실험의 최저온도는 (NH₄)₂SO₄의 침적을 막을 수 있도록 300 °C 이상으로 유지하여야 하므로 본 실험은 350 °C에서 수행하였다.



전이금속촉매 표면에서 황화합물의 유입시 산화촉매의 격자 산소와 결합하여 SO₂를 생성하며 생성된 SO₂가 O₂와 반응하여 SO₃로 된 후 다시 NH₃ 또는 촉매의 성분 중의 하나와 반응 또는 흡착하여 sulfation 화합물을 형성한다. 따라서 sulfation된 촉매는 활성을 잃게 된다. Fig. 13에서 조촉매의 첨가에 따라 내피독성의 약간의 증가를 나타내며 이는 n형금속의 첨가에 따라 생성된 SO₂가 촉매표면과의 반응속도를 지연시키고 SO₂와 암모니아의 반응을 유발시킴으로써 (NH₄)₂SO₄를 생성한 것으로 해석되며, 이와 같은 작용에 의한 황화합물에 대한 조촉매첨가에 의한 내구성의 증진은 매우 미미하게 나타났다. 또한 티타니아 담체의 사용에서도 일부의 결과에서

는 알루미늄보다 내구성이 나쁘게 나타났으며, 이는 전이금속을 사용하고 티타니아 담체의 표면적이 작으므로 인하여 오히려 활성점이 작아지므로 황화반응의 반응양론 비에 의한 것으로 해석된다. NMO의 경우에도 비슷한 결과를 얻었다.

또한 망간은 sulfation 암모니아 산화능은 일부 존재하며 질소산화물에 대한 선택도가 증가하고 완전히 sulfation된 후는 유입되는 황화합물을 산화시켜 식 (2)와 식 (3) 반응에 의하여(NH₄)₂SO₄ 생성하였다. 본 연구의 주촉매인 망간산화물의 산화(MnO₂, Mn₂O₃, Mn₃O₄)에 따라서 sulfation 실험 결과 400 °C 근처에서 Mn₂O₃ > MnO₂ > Mn₃O₄의 순서로 sulfation rate가 감소하였으며, 고온으로 갈수록 sulfation rate가 증가함을 확인하였다. 특히 MnO₂의 경우 MnSO₄의 형태로 sulfation 되며 450 °C에서의 sulfation rate가 350 °C에 비해 5배정도 더 큼을 확인하였고, sulfation온도에 따른 촉매활성의 저하는 sulfation degree차에 의한 것이며, MnSO₄의 암모니아의 산화능이 일부 존재함을 알 수 있었다.

이상의 황산화물의 피독실험 결과 망간에 조촉매의 첨가에 의한 내피독성의 향상은 공정의 복잡성과 비용면에서 망간의 단독 사용보다 낮게 나타나고 있으며, 담체의 경우도 전이금속이 황화합물과 황화반응을 유발하므로 고분산인 알루미늄 담체가 더 유리하게 나타났다.

4. 결 론

이와 같이 망간계열의 촉매의 경우 산화가에 따른 활성능의 차이는 나타나고 있으나 전체적인 활성능은 타 금속보다 우수하게 나타나고 있다. 따라서 암모니아를 산화시키기 위해서는 이러한 망간계열 촉매의 사용이 중요하다. 천연망간광석의 암모니아 산화환원 촉매로써의 가능성은 활성온도 및 질소에 대한 선택성에서 다른 전이금속촉매보다 매우 우수하게 나타나고 있으며, 특히 저온에서의 활성이 타 금속보다 크다. 이상의 실험에서 천연망간광석, MnO₂, Mn₂O₃는 다른 전이금속촉매에 비하여 암모니아의 활성이 높게 나타나고 있다. 또한, 티타니아 담체의 사용과 조촉매의 함침량의 변화에 의하여 전체적인 활성온도는 하강한다.

감 사

본 연구는 서강대학교 최청송 교수님의 지도로 이룰 수 있었으며, 이에 저자들은 무한한 감사를 표합니다.

참고문헌

1. Yokozekia, A. and Shiflett, M. B., "Vapor-Liquid Equilibria of Ammonia + Ionic Liquid Mixtures," *Applied Energy*, **84**(12), 1258-1273(2007).
2. Zanoelo, E. F. and Meleiro, L. A. C., "A 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., "Characterization and Reactivity of Natural Manganese ore Catalysts in the Selective Catalytic Oxidation of Ammonia to Nitrogen," *Chemosphere*, **50**(8), 1115-1122(2003).
4. Miladinovic, N. and Weatherley, L. R., "Intensification 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., "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).
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. "Adsorption, 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., "Catalytic 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., "Selective NH₃ Oxidation to N₂ in a Wet Stream," *App. Cat. B: Environ.*, **13**(2), 131-139(1997).
10. Kim, S. S. and Hong, S. C., "The Emission of NO₂ and NH₃ in Selective Catalytic Reduction over Manganese Oxide with NH₃ at Low Temperature," *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **18**, 255(2007).
11. Yamashita, T. and Vannice, A., "Temperature-Programmed Desorption of NO Adsorbed on Mn₂O₃ and Mn₃O₄," *App. Cat. B: Environ.*, **13**(2), 141-155(1997).
12. Singoredjo, L., Korver, R., Kapreijn, F., and Moulijn, J. A., "Alumina Supported Manganese Oxides for the Low-Temperature Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide with Ammonia," *App. Cat. B: Environ.*, **1**(4), 297-316(1992).
13. Jang, H. T., Park, Y., Ko, Y. S., to be submitted(2008).
14. Baller Jr., J. C., Emeleus, H. J., Nyholm, R. S. and Trotman-Dickenson, A. F. vol.3, Pergamon Press, 771(1976).
15. Kapteijn, D. V. L. and Moulijn, K. A., "Alumina-Supported Manganese Oxide Catalysts : I. Characterization: Effect of Precursor and Loading," *J. Catal.*, **150**(1), 94-104(1994).
16. Lietti, L., Forzatti, P. and Berti, F., "Role of the Redox Properties in the SCR of NO by NH₃ over V₂O₅-WO₃/TiO₂ Catalysts," *Catal. Lett.*, **41**(1-2), 35-39(1996).
17. "Titanium Oxide for Photocatalyst and Method of Producing the Same," U.S. Patent 5759948, June, 2(1998).
18. Lefers, J. B. and Lodder, P., *Eur. Patent* 427344(1991).
19. Greenwood, N. N. and Earnshaw, A. Chemistry of the Elements, Pergamon Press, UK(1984).
20. Hong, S. C., "A Study on Simulation of Desulfurization in a Continuous Fluidization Bed Using Natural Manganese Ore," *Korean Chem. Eng. Res.*, **43**(2), 278-285(2005).