〈報文〉 HWAHAK KONGHAK Vol. 17, No. 1, February 1979, pp. 21—32
(Journal of the Korean Institute of Chemical Eingneers)

비금속촉매에 의한 암모니아의 산화

金在振 · 李華榮 · 蔡龍錫*

서울대학교 공과대학 화학공학과

(접수 1978. 8. 28)

Catalytic Oxidation of Ammonia on Base Metal Oxides

Jae Jin Kim, Wha Young Lee and Yong Seok Chai

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Seoul National University, Seoul 130-02, Korea

(Received August 28, 1978)

要 約

암모니아의 공기산화에 의한 질소산화물의 工業的 製法에는 主로 白金系 貴金屬觸媒를 사용하고 있으나 本實驗에서는 卑金屬酸化物 觸媒에 依한 질소산화물의 製造工程에 대하여 硏究하였다. 觸媒로서는 코발트酸化物, 鐵一蒼鉛 酸化物 및 Co-Al-Ca, Fe-Al-Ca, Ni-Ba-Ti 等과 같은 三元系 酸化物을 사용하였다. 觸媒製造의 소성조건을 찾기 위하여 熱分析裝置를 利用하였고 生成物質의 確認에는 기체크로마토그라프, 赤外線分光分析器 및 高次導函數吸光分析器를 이용하였다. 一定한 反應條件에서 觸媒의 性能을 조사하기 위하여 微分型反應器(Micro Reactor)를 사용하였고 工業用 觸媒로서의 可能性을 조사하기 위하여 pellet 型의 촉매를 제조하고 長時間 연속반응시켜 보았다. 卑金屬酸化物 觸媒는 貴金屬觸媒 보다 低溫에서 窒素酸化物의 收率이 좋으며 三元系 觸媒는 工業用 觸媒로서 可能性이 있음이 立證되었다.

Abstract

Conventional processes of ammonia oxidation have been utilizing the precious metal catalysts such as platinum, rhodium and palladium. In this study, however, base metal oxides were employed as the catalysts for the production of nitric oxide. In particular, cobalt oxide, ferric oxide-bismuth oxide, and three-components mixed oxide such as Co-Al-Ca, Fe-Al-Ca and Ni-Ba-Ti were prepared in the laboratory and the optimum reaction conditions were determined. The effect of exothermic reaction in the catalyst bed was made negligible by introducing reactant gases in the form of small pulses along with helium to the micro-reactor system connected to the gas chromatograph. Quantitative analysis of product gases were carried out by using Porapak Q, molecular sieve 5A and activated charcoal as column materials for the gas chromatography. It was observed that the base metal oxide catalysts lowered the tem-

* 豊山金屬株式會社

perature range for the maximum yield of nitric oxide and nitrogen dioxide by 150 to 200°C in comparison to the case of precious metal catalysts. The mechanical strength as well as the catalyst life were found to be sufficient for industrial applications.

1. 緒 論

암모니아의 酸化反應은 격렬한 發熱反應으로서 酸化窒素(Nitric Oxide)를 目的物로 하는 경우에는 白金이나 Pt-Rh 또는 Pt-Rh-Pd 등의 貴金屬 觸媒가 工業用 觸媒로서 이용되어 왔다.[1),2)] 이러한 貴金屬觸媒는 高價인데다가 産地가 限定되어 있고, 高溫에서의 昇華에 依한 損失로 因해서 쉽게 구할 수 있고 저렴한 卑金屬 觸媒의 開發에 관심을 갖기에 이르렀다.[3)]

지금까지의 硏究 結果로서 卑金屬觸媒가 갖고 있는 問題點으로는 酸化窒素에 대한 收率이 貴金屬觸媒 보다 다소 낮고 觸媒의 수명과 機械的 强度가 工業用 觸媒로서 적합치 않았으나 계속되는 연구로 문제점들이 해결되어 가고 있다.

本 硏究에서는 熱分析裝置(TGA, DTG 및 DTA)를 사용하여 觸媒製造의 燒成條件을 찾고 觸媒 構造의 再現性을 확인하였으며 觸媒의 活性을 比較하기 위하여 촉매의 表面積과 氣孔分布를 조사하였다. 또한 酸化反應의 最適條件을 탐색하기 위하여 암모니아와 空氣와의 混合比, 反應溫度, 觸媒의 組成 등이 암모니아의 轉化率과 生成物의 選擇度에 미치는 영향에 대하여 조사하였다.

2. 酸化反應機構 및 熱力學的 考察

암모니아의 接觸酸化反應機構에 대하여는 아직까지 完全한 定說은 없으나 지금까지 알려진 Raschig 說, Andrussow 說 및 Bodenstein 說 等 모든 學說[1),3),21),29),30)]은 氣相의 산소가 觸媒에 化學吸着하여 活性化됨으로서 반응이 始作된다는 共通點을 가지고 있다.

암모니아의 산화에서 일어날 수 있는 主反應과 副反應에는 다음과 같은 反應들이 알려져 있다.[1),7),21)]

$$4NH_3+5O_2=4NO+6H_2O \qquad \Delta H=-216.55kcal \quad (2\text{-}1)$$

$$4NH_3+3O_2=2N_2+6H_2O \qquad \Delta H=-302.96kcal \quad (2\text{-}2)$$

$$2NH_3=N_2+3H_2 \qquad \Delta H=21.92kcal \quad (2\text{-}3)$$

$$2NH_3+2O_2=N_2O+3H_2O \qquad \Delta H=-263.86kcal \quad (2\text{-}4)$$

$$2NO=N_2+O_2 \qquad \Delta H=-43.2kcal \quad (2\text{-}5)$$

$$6NO+4NH_3=5N_2+6H_2O \qquad \Delta H=-432.56kcal \quad (2\text{-}6)$$

$$2NO+O_2=2NO_2 \qquad \Delta H=-27.34kcal \quad (2\text{-}7)$$

이 중에서 원하는 반응은 반응(2-1)이지만 반응로의 재질과 반응조건에 따라 반응(2-2) 내지 반응(2-4)가 진행되는 것으로 알려져 있다. 반응(2-1)에서 생성된 NO는 고온에서 반응(2-5)가 일어나고 미반응의 암모니아와 반응하는 (2-6)과 미반응의 산소와 반응하는 (2-7) 등이 가능한 것으로 되어 있다.

主反應에 대한 化學平衡定數[1)]를 보면 낮은 온도일수록 熱力學的으로는 酸化窒素의 生成이 유리한 것으로 되어 있지만 1500°K에서도 $\log K_p$가 40이상이므로 非可逆反應이며 反應速度論의 立場에서는 高溫에서 酸化反應을 시키는 것이 工業的으로 가치가 있는 것으로 볼 수 있다. 그러나 高溫에서 反應시키면 貴金屬 觸媒의 경우에는 촉매의 손실이 크며 卑金屬촉매의 경우에는 觸媒의 物理的 및 化學的 構造가 변하여 最適反應溫度를 求하는 것이 커다란 과제이다. 發熱反應에서 도달할 수 있는 最高溫度는 斷熱反應器에서의 理論火炎溫度로서 원료개스의 예열온도에 따라 反應溫度가 결정[1)]되므로 원하는 生成物의 종류에 따라 예열온도를 결정하고 반응온도 조절을 위해서 冷却方法을 고려해야 한다.

3. 酸化率의 計算[22]

反應(2-1)~(2-8)을 反應物質과 生成物質만으로 綜合 整理하면 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$NH_3+\frac{5}{4}O_2=NO+\frac{2}{3}H_2O \quad (3\text{-}1)$$

$$NH_3+\frac{7}{4}O_2=NO_2+\frac{3}{2}H_2O \quad (3\text{-}2)$$

$$NH_3+O_2=\frac{1}{2}N_2O+\frac{3}{2}H_2O \quad (3\text{-}3)$$

$$NH_3+\frac{3}{4}O_2=\frac{1}{2}N_2+\frac{3}{2}H_2O \quad (3\text{-}4)$$

위의 反應式들을 一般化하기 爲해 $A_1\equiv NO$, $A_2\equiv NO_2$, $A_3\equiv N_2O$, $A_4\equiv N_2$, $A_5\equiv O_2$, $A_6\equiv NH_3$, $A_7\equiv H_2O$ 로 表示하고 i 번째 反應에 있어서 j 번째 成分 A_j의 量論係數(Stoichiometric Coefficient)를 α_{ij} 라고 하면

$$\sum_{j=1}^{7}\alpha_{ij}A_j=0 \quad (i=1,2,3,4) \quad (3\text{-}5)$$

만일 X_i 를 i 번째 反應의 Molar Extent(또는 Degree of Advancement)라고 하면 反應生成物中의 j 번째 成分 A_j의 몰數 N_j는

$$N_j=N_{j0}+\sum_{i=1}^{4}\alpha_{ij}X_i \quad (3\text{-}6)$$

A_j의 몰 濃度(Molar Concentration) C_j는

$$C_j=\frac{N_j}{V}=\frac{N_{j0}+\sum_{i=1}^{4}\alpha_{ij}X_i}{V}$$

$$=C_{j0}+\sum_{i=1}^{4}\alpha_{ij}\xi_i \quad (3\text{-}7)$$

($\xi_i=X_i/V$; intensive extent of ith reaction)

總 몰 濃度(Total Molar Concentration) C는

$$C=\sum_{j=1}^{7}C_j=\sum_{j=1}^{7}\left(C_{j0}-\sum_{i=1}^{4}\alpha_{ij}\xi_i\right)$$

$$=C_0+\sum_{i=1}^{4}\overline{\alpha}_i\xi_i \quad (3\text{-}8)$$

$$\left(\overline{\alpha}_i=\sum_{i=1}^{7}\mu_{ij}\right)$$

A_j의 몰 分率 x_j는

$$x_j=\frac{C_j}{C}=\frac{C_{j0}+\sum_{i=1}^{4}\alpha_{ij}\xi_i}{C_0+\sum_{i=1}^{4}\overline{\alpha}_i\xi_i}$$

$$=\frac{x_{j0}+\sum_{i=1}^{4}\alpha_{ij}\xi_i'}{1+\sum_{i=1}^{4}\overline{\alpha}_i\xi_i'} \quad (3\text{-}9)$$

$$\xi_i'=\frac{\xi_i}{C_0}=\frac{X_i/V}{N_0/V}=\frac{X_i}{N_0}$$

로 各各 表現되어 진다.

그러므로 反應物과 生成物의 몰 分率 x_{j0}와 x_j만을 實驗을 通하여 測定하면 (3-9)式을 利用하여 聯立方程式의 解를 求하여 i 번째 反應의 ξ_i'을 各各 計算해 낼 수 있게 되어 6번째 成分인 $NH_3(;A_6)$의 轉換率 X는

$$X=\frac{\text{轉換된 } NH_3\text{의 몰數}}{\text{反應物中의 } NH_3\text{ 몰 數反}}$$

$$=\frac{\sum_{i=1}^{4}X_i}{x_{6,0}N_0}=\frac{\sum_{i=1}^{4}\xi_i'}{x_{6,0}} \quad (3\text{-}10)$$

應物中($;A_6$)의 酸化物(NO, NO_2, N_2O; A_1, A_2, A_3)로의 酸化率(Oxidation Ratio)은

$O\cdot R=(NH_3$의 轉換率$)\cdot$(1, 2 및 3번째 反應으로의 選擇度)

$$=X\cdot\frac{\sum_{i=1}^{3}\xi_i'}{\sum_{i=1}^{4}\xi_i'}=\frac{\sum_{i=1}^{4}\xi_i'}{x_{6,0}}\cdot\frac{\sum_{i=1}^{3}\xi_i'}{\sum_{i=1}^{4}\xi_i'}$$

$$=\frac{\sum_{i=1}^{3}\xi_i'}{x_{6,0}} \quad (3\text{-}11)$$

$NH(;A_6)$의 j 번째 成分 A_j로의 選擇度는 i 번째 反應으로의 選擇度이며

$$S_j=S_i=\frac{\xi_i'}{\sum_{i=1}^{4}\xi_i'} \quad (j=i=1,2,3,4) \quad (3\text{-}12)$$

$NH_3(;A_6)$의 j 번째 成分 A_j로의 收率(Yield)은 i 번째 反應으로의 收率로서

$Y_j=Y_i=(NH_3$의 轉換率$)\cdot(A_j$로의 選擇度$)$

$$=X\cdot S_j=X\cdot S_i$$

$$=\frac{\sum_{i=1}^{4}\xi_i'}{x_{6,0}}\cdot\frac{\xi_i'}{\sum_{i=1}^{4}\xi_i'}$$

$$=\frac{\xi_i'}{x_{6,0}} \quad (j=i=1,2,3,4) \qquad (3\text{-}13)$$

의 關係式으로 부터 求할 수 있게 된다. (計算例, 表 2)

4. 實 驗

4-1. 觸媒製造

本 硏究에 사용된 촉매는 산화코발트(Co_3O_4) 觸媒와 酸化鐵—酸化蒼鉛(Fe_2O_3-Bi_2O_3) 觸媒 및 最近에 特許[8),9),10),11),12)]로 발표된 Co-Al-Ca, Fe-Al-Ca, 및 Ni-Ea-Ti系 觸媒 等이다.

(1) 酸化코발트 觸媒 I

$Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O$를 물에 녹여 不溶成分을 여과하여 제거하고 이 수용액에 암모니아水를 加하여 $Co(OH)_2$로 沈澱시킨 다음 알카리가 없어질 때까지 傾斜法으로 沈澱物을 완전히 洗滌하였다. 이 침전물로 부터 산화코발트 촉매를 제조하는 燒成過程에서 化學的 變化와 燃成溫度를 결정하기 위하여 熱分析器(TGA 및 DTA)로 分析한 結果 100°C 부근에서 水分이 날라가고 300°C 근처에서 $Co(OH)_2$가 분해하여 Co_3O_4가 되며 900°C 에서 Co_3O_4가 CoO로 환원되는 것을 확인하였다. 따라서 實驗에 사용한 觸媒는 $Co(OH)_2$ 침전물을 100~150°C에서 10時間 건조하고 300°C에서 6시간 동안 燃成하여 제조하였다.

(2) 酸化코발트 촉매 II

$Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O$를 물에 용해시키고 攪拌하면서 pH가 8이 될 때까지 炭酸암모니아 粉末을 加하고 침전물을 여과하여 물로 洗滌한 다음 140°C에서 8시간 건조하였으며 이것을 450°C에서 6시간 燒成하였다.

(3) 酸化鐵—酸化蒼鉛(Fe_2O_3-Bi_2O_3) 觸媒

44.27gr의 $Fe(NO_3)_3\cdot 6H_2O$를 600m*l*의 물에 용해시키고 3%의 Bi_2O_3에 해당하는 0.657gr의 $Bi(NO_3)_2\cdot 5H_2O$를 2N-HNO_3 5m*l*에 녹혀 두 溶液을 合한 다음 여기에 28%의 NH_4OH 용액 45 m*l*를 넣어 沈澱시켰다. 이 용액의 pH가 7.7~7.9가 되도록 유지하면서 30分 동안 沈澱을 熟成시켰다. 이 沈澱物을 증류수로 洗滌하고 105°C에서 10時間 동안 건조하였다. 이 沈澱物은 역시 熱分析器에서 燒成條件을 찾은 다음 反應器에다 넣고 헬리움 氣流中에서 300°C에서 3시간 加熱하고 900°C에서 1시간 동안 活性化시킨 다음 反應 實驗을 행하였다.

(4) Co-Al-Ca系 觸媒 I

主觸媒로서 코발트를 사용하고 實用觸媒로서의 機械的 强度를 强化하고 比較的 낮은 溫度에서 酸化窒素에 對한 收率이 좋은 觸媒로서 Al-Ca系를 첨가함으로서 擔體와 助觸媒의 역할을 하도록 하는 것이 본 三元系 촉매의 특징이다.

24.2gr의 $Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O$, 15.8gr의 $Al(NO_3)_3\cdot 4H_2O$ 및 5gr의 $Ca(NO_3)_2\cdot 4H_2O$를 混合하여 熱分析器로 燒成條件을 조사해본 결과 40°C로 부터 自由水分이 증발하기 시작하고 結晶水들이 100~250°C 범위에서 떨어져 나가며 280°C에서 NO_2가 분해되어 나가는 것을 확인하였다. 또한 920°C에서는 Co_3O_4가 CoO로 변하는 것을 알았다. 이와 같은 燒成條件을 참고로 하여 實驗에 사용한 촉매는 아래와 같은 條件에서 제조하였다. 즉 上記한 混合物은 250~350°C로 가열하면 다음과 같은 반응이 진행된다.

$$3Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O \longrightarrow Co_3O_4+6NO_2+O_2+18H_2O$$

$$4Al(NO_3)_3\cdot 9H_2O \longrightarrow 2Al_2O_3+12NO_2+3O_2+36H_2O$$

$$Ca(NO_3)_2\cdot 4H_2O \longrightarrow Ca(NO_3)_2+4H_2O$$

이렇게 燒成된 化合物은 응결성이 있어서 적당한 크기의 pellet를 만들고 이것을 680°C~750°C로 加熱하면 $Ca(NO_3)_2$에서 NO_2가 떨어지면서 Alumina와 燒結하면서 Calcium-Aluminate가 된다.

$$2Ca(NO_3)_2 \longrightarrow 2CaO+4NO+3O_2$$

$$CaO+Al_2O_3 \longrightarrow CaAl_2O_4$$

이렇게 製造된 觸媒를 적당한 크기로 粉碎하여 사용하였다.

(5) Co-Al-Ca系 觸媒 II

$Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ 32.6gr, $Al(NO_3)_3\cdot 9H_2O$ 4.8 gr 및 $Ca(NO_3)_2\cdot 4H_2O$ 1.5gr을 섞어서 (4)와 같은 방법으로 280°C에서 가열하여 NO_2의 발

생을 확인하고 이어서 700°C로 가열하여 Co-Al-Ca 系 촉매를 제조하였다.

(6) Fe-Al-Ca 系 觸媒

$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 33gr, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 15gr 및 $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 5gr으로 된 混合物을 (5)와 같은 方法으로 燒成하여 Fe-Al-Ca 系 觸媒를 제조하였다.

(7) Ni-Ba-Ti 系 觸媒

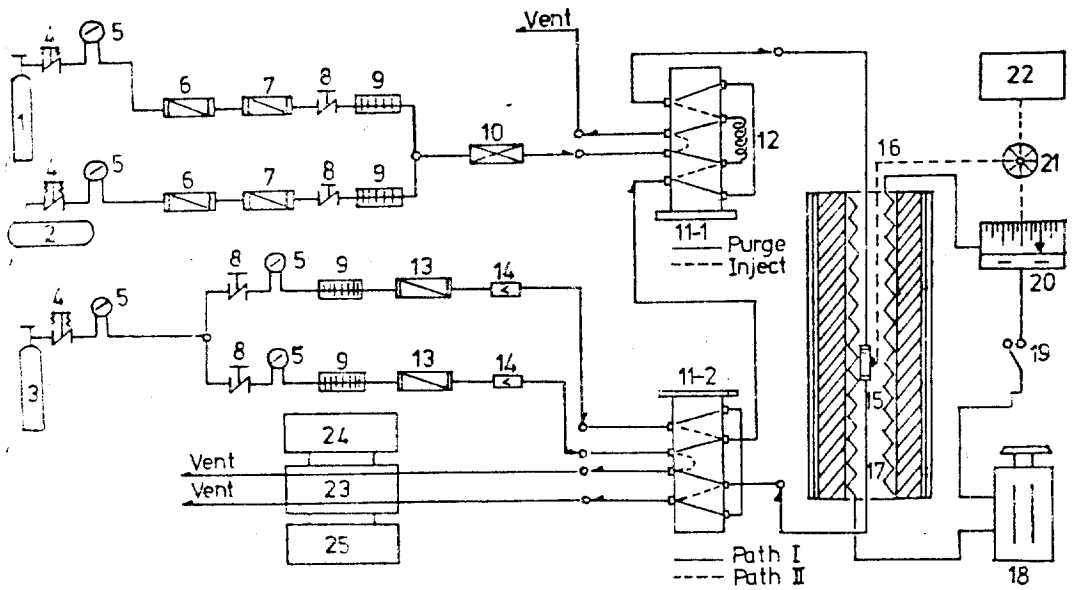
15.6gr의 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 17.8gr의 $Ba(NO_3)_2$ 및 5.5gr의 TiO_2를 (5)와 같은 方法으로 燒成하여 Ni-Ba-Ti 系 觸媒를 製造하였다.

Co-Al-Ca 觸媒를 粉碎하여 100~200mesh 크기의 분말로 만들고 40기압으로 ϕ5mm×5mm의 pellet로 만들어 表面積 및 氣孔分布測定裝置(Surface Area and Pore Volume Analyzer, Micromeritics 社 2100D型)로 分析 計算한 結果 觸媒 表面積은 5.4m²/gr이었고 氣孔은 반경이 10Å 근처에 대부분 分布되어 있음을 알았다.

4-2. 實驗 裝置

本 實驗 裝置의 概略圖는 *Fig.* 1과 같다. 反應器는 內經이 5mm이고 길이가 5cm인 스텐레스管으로서 여기에 3cm 가량의 觸媒를 채웠다. 反應物은 Gas Sampler를 통하여 1m*l* 씩 pulse로 들어가도록 함으로서 격심한 발열반응으로 생길 수 있는 촉매층에서의 온도상승을 억제하도록 고안하였다. 따라서 반응온도는 管狀爐의 溫度로 생각하였다.

암모니아는 씨리카겔과 가성소다 管을 通하여 水分을 제거하고 Rotameter로 流量을 측정하였고 공기는 압축기로 부터 나와 역시 씨리카겔과 가성소다 管을 통과시켜 수분과 탄산가스를 제거한 다음 Rotameter로 流量을 측정하였다. 混合器에서 混合된 反應物은 8-Way Valve (11-1)의 Gas Sampler를 통하여 排出시키도록 配管하였다. 反應을 시키는 경우에는 Gas Sample



1. Ammonia Cylinder
2. Air Compressor
3. Hellium Cylinder
4. Pressure Regulator
5. Pressure Gauge
6. Moisture Remover
7. CO_2 Remover
8. Constant Flow Rate Controller
9. Rotameter
10. Gas Mixer
11. Eight-Way Valve(1, 2)
12. Gas Sampler
13. Carrier Gas Filter
14. Check Valve
15. Micro Reactor
16. Thermocouple
17. Heater
18. Slidac
19. Relay
20. Temperature Controller
21. Selective Switch
22. Potentiometer
23. Gas Chromatography
24. Recorder
25. Digital Integrator

Fig. 1. Flow Diagram for Ammonia Oxidation with Micro-Reactor

(12)를 통하여 반응기를 거친 다음 곧바로 기체 크로마토그라프(이하 G.C. 로 略稱함)로 들어가 分析할 수 있도록 하였다.

反應을 시키지 않는 경우에는 반응로의 온도를 400°~900°C의 원하는 반응온도로 조절하고 G.C.用 헬리움가스가 항상 反應器를 通過하도록 하여 觸媒를 活性化시켰다. 여기에 사용된 스텐레스管은 모두 外經이 1.5mm이고 內經이 1mm로서 G.C. 分析中 개스의 擴散에 의한 peak의 鈍化를 막도록 하였다.

反應爐의 온도는 Slidac과 溫度調節器를 사용하여 조절하였으며 溫度를 補正하기 위해서 potentiometer로 溫度制御部의 指示溫度를 檢正하였다.

反應生成物은 G.C.에서 곧바로 Digital Integrator에 의해 peak 면적이 算出되도록 되어 있다.

Pulse 法에 의한 實驗으로 觸媒의 性能은 調査할 수 있으나 觸媒의 壽命을 조사하기 위해서는 連續流動形 反應器가 필요하여 外經이 12.5mm이고 길이가 80cm인 스텐레스管을 사용하여 연속반응을 시키고 生成物을 수시로 G.C.에 의해 분석할 수 있도록 반응장치를 改造하여 실험하였다.

4-3. 反應生成物의 分析

反應生成物의 종류는 反應機構로 부터 추정하여 보면 산소, 질소, 암모니아, 亞酸化窒素, 一酸化窒素, 二酸化窒素 및 물로서 모두 無機개스이어서 지금까지 발표된 關係文獻[13),14),15),16),17),18),19)]에는 G.C.의 單一 充塡物質(Column Material)로는 모든 生成物의 定量的 分析이 불가능하다. 그러나 몇가지 Column Material을 組合하고 分析條件을 달리하여 모든 生成物을 G.C.로 分析하는데 성공하였다.

즉 50~80mesh의 porapak *Q*로서 100°C에서 O_2+N_2+NO, N_2O, NH_3 및 H_2O의 분석이 가능하였고 60~80mesh의 Molecular Sieve 5A로서는 100°~250°C에서 O_2, N_2, NO, N_2O가 분리되고 60~80mesh의 活性炭으로는 200°C에서 O_2+N_2+NO, N_2O, NO_2, NH_3 및 H_2O가 분리되어 porapak *Q*와 活性炭의 分析結果로부터 O_2+N_2+NO, NO_2, N_2O, NH_3 및 H_2O의 組成을 求하고 Molecular Sieve 5A로 부터 O_2, N_2, NO의 組成比를 구하여 全體 生成物을 定量的으로 分析하였다.

生成物質의 종류를 확인하기 위하여서 市中購入이 어려운 NO 및 NO_2는 실험실적으로 제조[20)]하여 G.C. 및 IR은 물론 特定波長에서 他成分개스의 干涉이 적어 分解能이 우수한 高次導函數吸光分析裝置型(Derivative Spectrophotometer, YANACOUO-Ⅰ)[25)]를 이용하였다.

5. 結果 및 檢討

本 實驗에서 變數로서 생각할 수 있는 反應條件들은 여러가지 있겠으나 지금까지 발표된 연구 결과를 토대로 하여 암모니아와 산소의 比를 1:2가 되도록 하여 *Table* 1과 같은 條件에서 실험하였다.

各 觸媒에 대하여 反應溫度에 따르는 암모니아의 轉換率, 酸化窒素들에 對한 選擇度로서 定義된 酸化率, 一酸化窒素의 選擇度, 一酸化窒素와 二酸化窒素에 대한 選擇度를 *Fig.* 2부터 *Fig.* 5에 圖示하였다.

Table 1. Operation Condition for Ammonia Oxidation

Air/NH_3	9.204
Feed Concentration	NH_3 9.8%, O_2 18.04%, N_2 72.16%
Reactor	St. St. 5mmϕ×5cm
Catalyst Packing	0.5gr Particle, Height 3cm
Catalyst Activation	700°C in Helium Gas for 1 hr
G.S.H.V.	2.9gr reactant/hr gr cat.
Reaction Temperature	400~900°C

5-1. 酸化코발트 觸媒

암모니아의 酸化用 觸媒로서 가장 오랫동안 硏究되어온 卑金屬觸媒의 하나로서 觸媒Ⅰ과 Ⅱ가 모두 600°C 以上에서 암모니아를 完全히 反

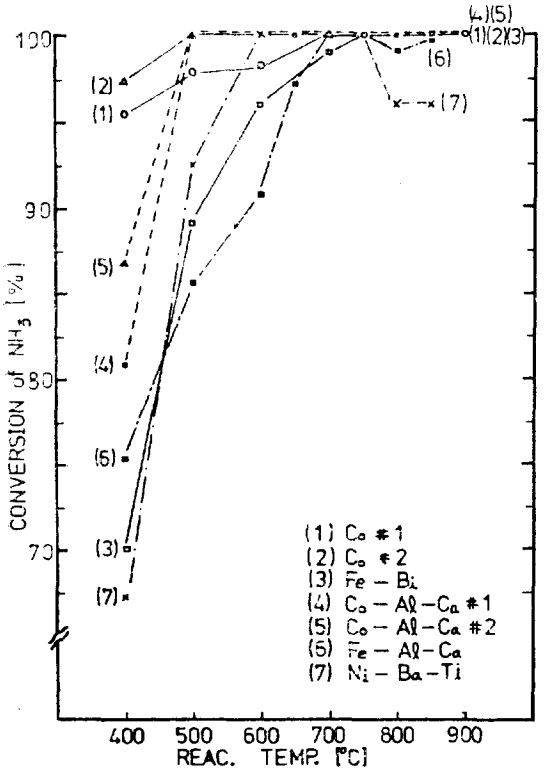


Fig. 2. Conversion of NH_3 vs Reaction Temp

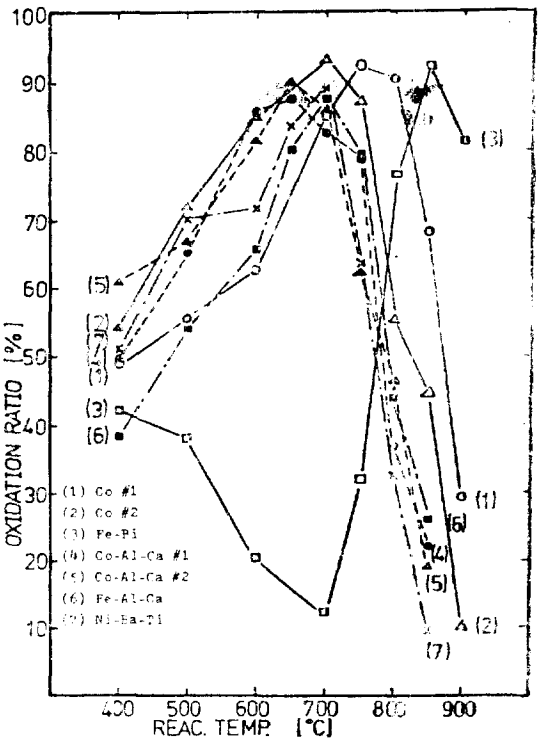


Fig. 3. Selectivity for NO vs Reaction Temp

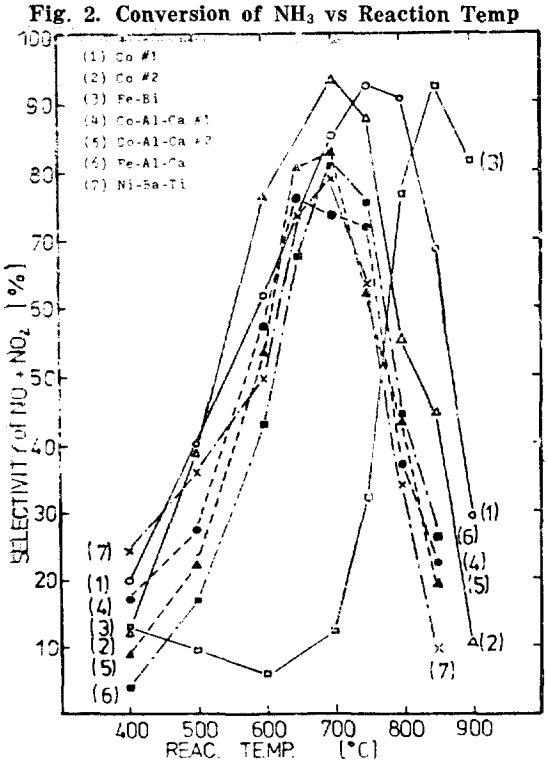


Fig. 4. Oxidation Ratio vs Reaction Temp

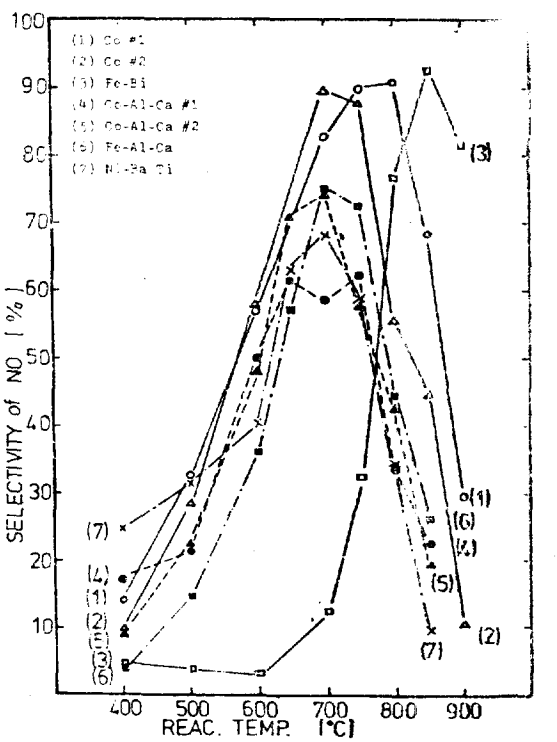


Fig. 5. Selectivity for NO+NO_2 vs. Reaction Temp

應시킨다. 700°C에서 酸化率이 90% 以上이며 一酸化窒素의 選擇度도 700~800°C에서 90% 가량이며 가장 관심이 되는 NO와 NO_2를 合한 收率이 700°~750°C에서 92~93%가 되어 貴金屬 觸媒에 버금하는 結果를 주었다. 다만 本觸媒는 貴金屬 觸媒보다 150°~200°C 낮은 온도에서 酸化窒素에 대한 收率이 가장 좋았다.

5-2. Fe-Bi 系 觸媒

Fe_2O_3-Bi_2O_3 混合觸媒를 사용하는 경우 암모니아의 轉換率은 750°C 以上에서 100%에 이르며(*Fig.* 2) 암모니아의 酸化率은 오히려 700°C에서 가장 낮고 850°C에서 92.5%가 된다(*Fig.* 3). NO에 대한 선택도가 92.5%(*Fig.* 4)가 되는 것으로 보아 다른 窒素酸化物들이 생성되지 않는 것을 알 수 있다. 그러므로 이 觸媒의 特性은 酸化코발트 觸媒나 다른 三元系 觸媒와 比較하여 100~250°C의 高溫에서 酸化率이 높고 NO_2의 生成이 거의 없다는 點이다.

5-3. 三元系 觸媒

本 觸媒의 특징은 觸媒의 機械的 强度를 보강하고 局部 過熱에 의한 觸媒의 劣化를 防止하고자 하는 것으로서 主觸媒인 코발트에다 Al, Ca, Ni, Fe, Ti, Ba 등을 混合 燒成한 卑金屬酸化物 觸媒이다. 實驗室에서 直接 製造한 觸媒 (4)~(7)은 *Fig.* 3과 *Fig.* 6에서 보는 바와 같이 암모니아의 酸化率과 窒素酸化物의 收率面에서 約 5% 정도 낮은 結果를 보였다. *Fig.* 4를 보면 NO에 대한 선택도가 가장 좋은 溫度는 650°~700°C로서 酸化코발트 觸媒와 비슷하며 NO와 NO_2를 合한 選擇度 역시 650°~700°C에서 가장 높다(*Fig.* 5).

三元系 觸媒의 壽命을 조사하기 위하여 Co-Al-Ca 觸媒 I을 管狀反應器에 넣고 700°C에서 72시간 동안 연속적으로 反應시키고, 觸媒의 活性 變化를 조사하기 위하여 다시 小型反應器에 이 觸媒를 넣어 各 反應溫度에서 觸媒 性能을 實驗해 본 結果 *Fig.* 7 및 *Table* 2와 같다. 이 結果로 보아 72時間 사용한 觸媒의 性能은 最初 觸媒의 性能과 差異가 없음을 알 수 있었다.

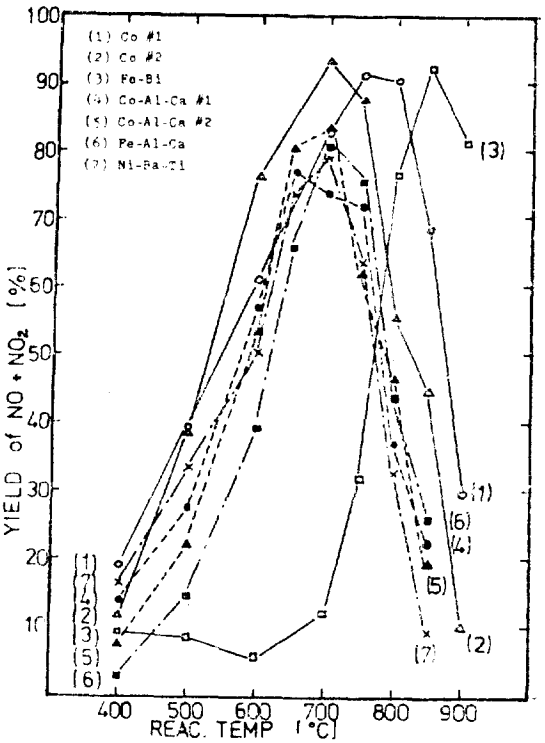


Fig. 6. Yield for NO+NO_2 vs. Reaction Temp

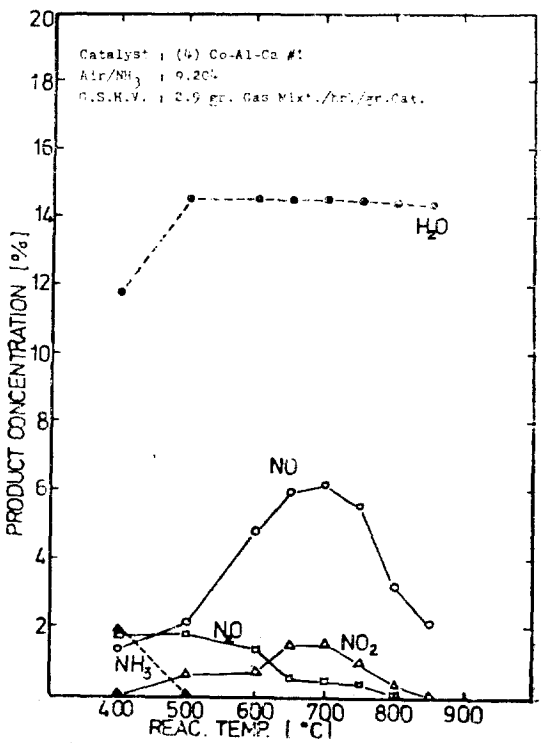


Fig. 7. Product Concentration vs Rxn Temp

Table 2. Example of the Oxidation Ratio

Catalyst: (4) Co-Al-Ca #1
$\chi_{NH_3,0}=\chi_{6,0}=0.0980$
$\chi_{N_2,0}=\chi_{4,0}=0.7216$
$\chi_{N_2,0}=\chi_{5,0}=0.1804$
G.S.H.V=2.9gr · reactant/gr · Catalyst, hr

Temp.(°C)	400	600	650	700
$\chi_{NO}=\chi_1$	0.0134	0.0481	0.0593	0.0565
$\chi_{NO_2}=\chi_2$	—	0.0070	0.0147	0.0146
$\chi_{N_2O}=\chi_3$	0.0172	0.0136	0.0052	0.0042
$\chi_{N_2}=\chi_4$	0.7290	0.7187	0.7174	0.7195
$\chi_{O_2}=\chi_5$	0.1043	0.0675	0.0584	0.0604
$\chi_{NH_3}=\chi_6$	0.0185	—	—	—
$\chi_{H_2O}=\chi_7$	0.1176	0.1450	0.1449	0.1448
ξ_1'	1.357×10^{-2}	4.877×10^{-2}	6.018×10^{-2}	5.733×10^{-2}
ξ_2'	—	7.105×10^{-3}	1.495×10^{-2}	1.483×10^{-2}
ξ_3'	3.479×10^{-2}	2.768×10^{-2}	1.065×10^{-2}	8.546×10^{-3}
ξ_4'	3.094×10^{-2}	1.445×10^{-2}	1.223×10^{-2}	1.730×10^{-2}
$\sum_{i=1}^{3}\xi_i'$	4.836×10^{-2}	8.355×10^{-2}	8.577×10^{-2}	8.070×10^{-2}
$\sum_{i=1}^{4}\xi_i'$	$7.930=10^{-2}$	9.800×10^{-2}	9.800×10^{-2}	9.800×10^{-2}
X	0.8092	1.0000	1.0000	1.000
O.R.	0.4395	0.8525	0.8752	0.8235
$S_{NO}=S_1$	0.1711	0.4977	0.6141	0.5850
$S_{NO_2}=S_2$	—	0.0725	0.1525	0.1513
$S_{N_2O}=S_3$	0.4387	0.2824	0.1087	0.0872
$S_{N_2}=S_4$	0.3902	0.1474	0.1247	0.1765
$S_{NO}+S_{NO_2}$	0.1711	0.5702	0.7666	0.7353
$Y_{NO}=Y_1$	0.1385	0.4977	0.6141	0.5850
$Y_{NO_2}=Y_2$	—	0.0725	0.1525	0.1513
$Y_{N_2O}=Y_3$	0.3550	0.2824	0.1087	0.0872
$Y_{N_2}=Y_4$	0.3157	0.1474	0.1247	0.1705
$Y_{NO}+Y_{NO_2}$	0.1385	0.5702	0.7666	0.7353

Fig. 2에서 보는 바와 같이 암모니아의 轉換率은 溫度 增加에 따라 급격히 증가하여 600°C 이상이면 大部分이 完全히 轉換하며 *Fig.* 3의 酸化率을 보면 低溫에서는 窒素가 生成되는 副反應(2-2)가 進行되는 것으로 생각된다.

또한 *Fig.* 3의 酸化率과 *Fig.* 4의 NO에 대한 選擇度를 比較하면 온도가 낮을수록 NO의 生成比率이 적고 N_2O가 생성되는 반응(2-4)가 잘 일어나는 것으로 解析된다. 이와 같은 現像은 觸媒(4)를 사용한 實驗結果인 *Fig.* 7에서 명확하게 알 수 있다. 즉 N_2O의 生成은 400°C에서 가장 많고 NO는 700°C를 정점으로 다시 감소하며 700°C 이상에서는 窒素酸化物들이 줄어들고 N_2가 主로 生成되는 것으로 보인다.

NO_2는 逐次反應에 의해서 NO와 未反應의 산소가 반응하여 생성되는 것으로 볼 수 있다. 觸媒의 종류에 따라 NO_2의 生成量에 차이가 있는데 觸媒(3)의 경우에는 다른 촉매들과는 달리 NO의 최고 生成 온도가 200°C가량 높고 NO_2의 生成이 거의 없다. 이와 같은 現象은 NO_2의 생성반응인 반응(2-7)이 저온에서 일어나는 것으로 해석할 수 있다. 즉 觸媒(3)의 경우에는 反應溫度가 相對的으로 높아 G.C.와 反應器 사이에서 NO와 O_2와의 反應이 일어나지 않으나

다른 觸媒들의 경우에는 反應온도가 낮아서 反應器와 G.C. 사이에서 NO_2가 되는 반응이 進行되는 것으로 보인다. 또한 어느 觸媒에서나 高溫에서 酸化率이 떨어지는 것은 암모니아가 完全酸化되어 窒素와 물이 生成되는 것으로 보인다. 이것은 觸媒(4)를 사용한 實驗 結果인 *Fig.* 7에서 보는 바와 같이 물의 生成量이 거의 一定하면서 窒素酸化物들의 生成量이 적은 것으로부터 판단할 수 있다.

6. 結 論

1) 酸化코발트 觸媒는 白金系 觸媒보다 낮은 온도인 650°~750°C에서 NO와 NO_2의 收率이 90% 以上이 되어 工業用 觸媒로서 可能性이 있는 卑金屬 觸媒이다.

2) Fe-Bi系 混合觸媒는 850°C 근처에서 NO의 收率이 白金系 觸媒와 대등한 90% 以上이다.

3) 코발트酸化物을 主觸媒로 하는 三元系 觸媒는 NO의 收率이 다른 觸媒들 보다 낮으나 觸媒의 壽命과 機械的 强度面에서 工業用 觸媒로서 活用이 가능하다.

使 用 記 號

A_j jth Chemical species
C total molar concentration(moles/unit vol.)
C_j molar concentration of A_j(moles/unitvol.)
C_0 total molar concentration in reference composition (moles/unit vol.)
C_{j0} molar concentration of A_j in reference composition (moles/unit vol.)
C_p heat capacity (cal/mole/°K)
ΔF free energy of formation (cal/mole)
ΔH heat of reaction (cal/mole)
H_p enthalpy of product (cal/mole)
H_r enthalpy of reactant (cal/mole)
K_p chemical equilibrium constant
N total number of moles present
N_0 total number of moles in reference composition
N_j number of moles A_j present
N_{j0} number of moles of A_j in reference composition
S_i selectivity to reaction i
S_j selectivity to A_j
X conversion of NH_3
X_i extent of reaction i (moles)
x_j mole fraction of A_j
x_{j0} mole fraction of A_j in reference composition
Y_i yield to reaction i
Y_j yield to A_j
α_{ij} stoichiometric coefficient of A_j in reaction i
$\overline{\alpha}_i$ $\sum_{i=1}^{7} \alpha_{ij}$
ξ_i intensive extent of reaction i (moles/unit vol.)
ξ_i' ξ_i/C_0
i denotes reaction i ($i=1, 2, 3, 4$)
j denotes pecies j ($j=1, 2, \cdots 7$)

參 考 文 獻

1. 日本觸媒學會, "觸媒工業講座", 地人書館 9卷 (1975) 250.
2. Kirk and Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology," Interscience 1967, p. 10, p. 834.
3. 佐佐木一雄, "東工試報告", **45**(1950) 172.
4. Nutt and Kapur, Nature 220, (1968) 5168.
5. D. Komiyama, et al., *Hydrocarbon processing*, **51** (1972) 145.
6. H.F. Johnstone, *Ind. Eng. Chem.*, **46** (1954) 702.
7. A.V. Hahn, "Petrochemical Industry", McGraw Hill, 1970.
8. D. Thomsen, et al., Ger. Pat. 2033134, 1971.
9. D. Thomsen, et al., Ger. Pat. 2061092, 1972.
10. D. Thomsen, et al., Ger. Pat. 2128543, 1972.

11. D. Thomsen, et al., Ger. Pat. 2148707, 1972.
12. K. Lurz, Ger. Pat. 2222098, 1973.
13. G. Zweig and J. Sherma, "Handbook of Chromatography", CRC Press, 1972, p. 1, p. 131.
14. G. Guiochon and C. Pommier, "Gas Chromatography in Inorganics and Organometalics", Ann Arbor Science, 1973, p. 96.
15. 雨宮良三, "ガスクロトグラフイー", 共立出版社 1968.
16. 李華榮, 工學碩士學位論文, 서울大學校, 1963, p. 17.
17. 李華榮, 李載聖, 화학공학, **2** (1964) 3.
18. 金圭振, 工學碩士學位論文, 서울大學校, 1973, p. 11.
19. 李炳甲, 工學碩士學位論文, 서울大學校 1975, p. 17.
20. H.F. Walton, "Inorganic Preparation", Prentice Hall, 1968, p. 119.
21. 日本化學工業協會, "窒素酸化物防止技術(化學工業 別冊 17卷 14號)", 化學工業社, 31
22. R. Aris, "Elementary Chemical Reactor Analysis", Prentice Hall, 1968, p. 8.
23. J.M. Smith, "Chemical Engineering Kinetics", 2nd ed., McGraw Hill, 1970, p. 296.
24. J.M. Smith, "Chemical Engineering Kinetics", 2nd ed., McGraw Hill1970, p. 302.
25. 柳本製作所編, "高次導函數 吸光分光分析裝置 UO-I型 技術資料".
26. D.H. Williams and I. Fleming, "Spectroscopic Methods in Organic Chemistry", 3rd ed., McGraw Hill, 1973.
27. R.C. Weast, "Handbook of Chemistry and Physics", 55th ed., CRC Press, 1974.
28. R.H. Perry, "Chemical Engineers Handbook", 5th ed., McGraw Hill, 1973.
29. 車大洋, 工學碩士學位論文, 서울大學校, 1961.
30. 許達雄, 工學碩士學位論文, 서울大學校, 1975.
31. B.G. Mandelik and W. Turner, "Hydrocarbon Processing", July 1977, p. 175.
32. Himmelbrau, "Basic Principles and Calculations in Chemical Engineering" 3rd Ed., Prentice Hall, 1975.