

촉매 암모니아 분해: Agilent 990 Micro GC 시스템을 사용한 반응 모니터링

0에서 99.9% 이상의 전환율까지 모니터링

저자

Rob de Jong, Jie Zhang,
Kelly Beard 및 Addy Nikow
Agilent Technologies, Inc.

Tomas Ricciardulli 및 Robson
Schuarca
AMOGY Inc.

개요

암모니아(NH_3) 분해는 수소 생산을 촉진합니다. NH_3 , H_2 , N_2 , H_2O 등 암모니아 분해의 반응물과 오염물질을 모니터링하는 일은 촉매 성능은 물론 활성 측정에 있어서도 매우 중요합니다. 이 연구에서는 Agilent CP-Molsieve 채널과 Agilent CP-Volamine 채널로 구성된 Agilent 990 Micro GC 시스템을 사용하여 광범위한 농도 범위에서 NH_3 , H_2 , N_2 및 H_2O 를 분석하는 방법을 보여줍니다. 주목할 점은 분석을 1분 내에 완료할 수 있다는 것입니다. 반복성, 직선성, 검출 한계(LOD) 및 교차 오염(carryover)을 포함해 이 분석법의 성능을 평가한 결과, 만족스러운 결과를 얻었습니다.

소개

NH₃는 청정 액체 연료로서 엄청난 잠재력을 가지고 있습니다. NH₃는 해운, 발전, 대형 운송과 같이 축소되기 어려운 부문의 탈탄소화에 필수적인 역할을 할 수 있으며, 이를 통해 전 세계가 넷제로(net zero)로 가는 여정을 가속화하고 지속 가능한 개발을 촉진하게 될 것입니다.¹ 수소와 질소로만 구성된 NH₃ 자체는 "테일파이프" 탄소 배출이 전혀 없는 에너지원으로 활용될 수 있습니다. NH₃는 또한 청정 수소를 운반하고 저장하는 편리한 방법으로서 구성 원소로 촉매 분해시킬 수 있습니다.²

암모니아 분해 반응($2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$)은 수소(H₂)와 질소(N₂) 생산을 촉진합니다. 1몰의 NH₃는 가스 2몰(0.5몰 N₂, 1.5몰 H₂)을 생성하여 자체 희석 효과를 나타냅니다. 그 결과, 초고순도 NH₃를 공급하는 50% 전환율의 반응기는 33%의 NH₃만 함유한 용리 흐름을 생성합니다. 따라서 전환율은 수식 1을 사용하여 계산해야 합니다.

수식 1.

$$X = \frac{1 - \frac{y_{\text{NH}_3, \text{out}}}{y_{\text{NH}_3, \text{in}}}}{1 + y_{\text{NH}_3, \text{out}}}$$

여기서, $y_{\text{NH}_3, \text{in}}$ 는 반응기에 유입되는 암모니아의 몰 분율이고, $y_{\text{NH}_3, \text{out}}$ 는 반응기에서 빠져나가는(즉, GC로 유입되는) 암모니아의 몰 분율입니다.

수식 1을 사용하여 전환율을 계산하지 않으면 촉매 성능을 잘못 측정할 수 있으며, 실제 활성이 과장될 수 있습니다(예: 전환율 50%와 67%).

배출물이 없고 에너지 밀도가 높은 암모니아 기반 전력 솔루션이 꾸준히 개선됨에 따라 반응물과 오염물질을 모니터링해야 할 필요성이 절실히 대두되고 있습니다.

모니터링 장치는 광범위한 농도 범위에 걸쳐 필요한 성분(NH₃, H₂, N₂ 및 H₂O)을 측정할 수 있어야 합니다. 더욱이 이러한 장치는 반응 시간이 짧아야 하며, 반응물에 대해 불활성이어야 하고, 가능하다면 여러 개의 반응기 시스템이나 라인을 모니터링할 수 있어야 합니다.

이 연구에서는 990 Micro GC 시스템을 사용하여 NH₃, H₂, N₂ 및 H₂O를 동시에 측정했습니다. 가스 크로마토그래피에서 Molsieve 컬럼을 사용하여 N₂와 H₂를 분석하는 방법은 잘 확립되어 있지만, 물과 암모니아를 분석하는 방법은 덜 개발된 상태입니다.

이전 연구에서는 CP-Volamine 채널을 사용하여 NH₃(최대 20% 농도까지)의 기본 분석을 시연했습니다. 6개월간 실시된 견고성 테스트에서 990 Micro GC 시스템과 CP-Volamine 분석 채널은 모두 장기간 효과적이고 내구성이 있는 것으로 입증되었습니다.³ 이 채널에 사용된 J&W CP-Volamine 컬럼은 NH₃나 다른 극성 성분의 분석에 매우 효과적인 상대적으로 비극성의 컬럼입니다. 제조 과정에서 고유한 비활성화 공정을 적용하여 다른 컬럼 케미스트리나 비활성화 공정과

비교했을 때 NH₃에 대해 더 높은 품질의 피크 모양을 제공합니다. 높은 피크 대칭 품질 덕분에 검출 한계를 낮추고 정밀도를 높이며 정확도를 향상시킬 수 있습니다. 이 연구의 목표는 990 Micro GC 시스템이 성능이나 견고성의 저하 없이 100% NH₃를 효과적으로 분석할 수 있음을 보여주는 것입니다.

실험

990 Micro GC 시스템에는 10m Agilent J&W CP-Molsieve 5Å 백플러시 채널과 15m CP-Volamine 일자형 채널이 장착되었습니다. 표 1에 실험 조건이 나와 있습니다. Molsieve 채널은 H₂와 N₂를 분석하는 데 사용되었고, Volamine 채널은 NH₃와 H₂O를 분석하는 데 사용되었습니다.

Micro GC로의 시료 흐름은 연속 흐름으로 설정되었으며, 주입구 포트 압력은 그림 1과 같이 제어되었습니다. 반응기 주입구와 배출구, 여러 반응기, 검량 가스 사이에서 시료 전환을 위해 flow-through 스트림 선택 밸브를 사용했습니다. 샘플링과 분리를 포함한 사이클 시간은 약 1분으로, 시간당 60회의 측정이 가능합니다.

표 1. NH₃/H₂/N₂/H₂O 혼합물에 대한 테스트 조건.

채널 종류	10m Agilent J&W CP-Molsieve 5Å 컬럼, 1m 백플러시	15m Agilent CP-Volamine 컬럼
운반 가스	아르곤	헬륨
컬럼 압력	29psi	22psi
주입기 온도	110°C	110°C
컬럼 온도	80°C	50°C
주입 시간	40ms	40ms
백플러시 시간	4.5초	NA
신호 반전	H ₂ 에만 켜짐	꺼짐
샘플링 시간	30초	

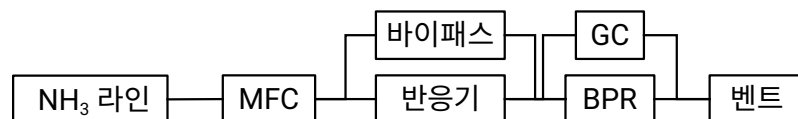


그림 1. Agilent 990 Micro GC 주입구 포트 압력 제어를 포함한 시스템 구성. MFC는 질량 유량 컨트롤러(mass flow controller)를 의미하고, BPR은 역압 조절(backpressure regulation)을 의미합니다.

Molsieve 채널의 백플러시 시간 조정은 질소/수소 복합 피크 용리에 기초하여 이루어졌습니다. Molsieve 컬럼으로 암모니아가 용리되는 것을 방지하려면 백플러시 시간을 최적화하는 것이 중요합니다. 이 용리로 인해 머무름 시간(RT)이 이동할 수 있기 때문입니다. NH₃는 Molsieve 컬럼에서 H₂O와 CO₂와 유사하게 작용하여 분자체(molecular sieve) 구조 내부의 캐비티를 강력하게 흡착하고 차지하므로 컬럼의 머무름 성능이 저하됩니다. Molsieve 컬럼을 베이킹아웃하면 성능을 회복시킬 수 있습니다.

이 시스템은 환기가 잘 되는 곳(흙 후드)에 설치하는 것이 가장 좋습니다. 990 Micro GC 시스템은 실험실 공간으로 배출하는 대신 배출 스트림을 통풍구 라인으로 배관 연결할 수 있지만, 고농도 NH₃를 분석하려면 안전상의 이유로 환기가 필요합니다.

표 2에 나와 있듯이, 검량된 질량 유량 컨트롤러(Alicat MC 시리즈)를 사용하여 순수 NH₃(0-100%), H₂(0-75%), N₂(0-25%)의 유량을 제어하기 위해 검량 가스를 준비했습니다. NH₃ 검량의 경우, 낮은 농도 수준에서 NH₃ 반응 계수가 백분율 농도 수준에서의 반응 계수보다 낮은 것으로 관찰되었습니다. 따라서 9-5,000ppm의 NH₃에 대해 별도의 검량선을 생성했습니다. 5,000ppm NH₃/N₂ 가스는 다양한 검량 수준으로 희석했습니다(표 2).

물 검량을 위해 시린지 펌프를 사용하여 가스 라인의 가열된 1/4인치 티 매니폴드에 직접 주입할 수 있었으며 시스템에 눈에 띄는 응축 현상이 발생하지 않았습니다. 물에 대한 검량된 농도는 0.1-1.5%였습니다. 또한, 검출 한계 하한(LOD)을 결정하기 위해 8.996ppm NH₃를 N₂에 첨가한 인증 가스 혼합물(Airgas)을 500회 이상 샘플링했습니다.

다음 테스트 결과는 애질런트와 Amogy 간 협력 과제를 수행하는 과정에서 얻었습니다.⁴

표 2. 성분 농도가 백분율 수준인 검량 혼합물 및 N₂에서 9-5,000ppm의 낮은 NH₃ 농도를 가진 검량 혼합물.

검량 수준	검량 혼합물(백분율 수준)			검량 혼합물(ppm 단위의 낮은 NH ₃ 농도)
	%NH ₃	%H ₂	%N ₂	
1	0	75	25	5,000
2	3	72.75	24.25	2,500
3	5	71.25	23.75	1,250
4	10	67.5	22.5	625
5	15	63.75	21.25	250
6	20	60	20	125
7	40	45	15	50
8	60	30	10	25
9	80	15	5	9
10	100	0	0	

결과 및 토의

분리

그림 2와 3은 Volamine 채널에서의 일반적인 크로마토그래피 분리를 보여줍니다. LOD 계산에 사용된 8.996ppm NH₃의 크로마토그램은 그림 4에 나와 있습니다. Volamine 채널로 NH₃와 물을

베이스라인 분리할 수 있고, H₂와 N₂는 앞쪽에 복합 피크로 용리됩니다. CP-Molsieve 컬럼에서 H₂와 N₂의 분리는 다른 여러 응용 자료에 잘 설명되어 있습니다.^{5,6} 여기에서 그림 5에 CP-Molsieve 채널에서의 H₂와 N₂ 분리가 나와 있습니다. 높은 농도에서도 모든 피크의 모양이 훌륭했습니다.

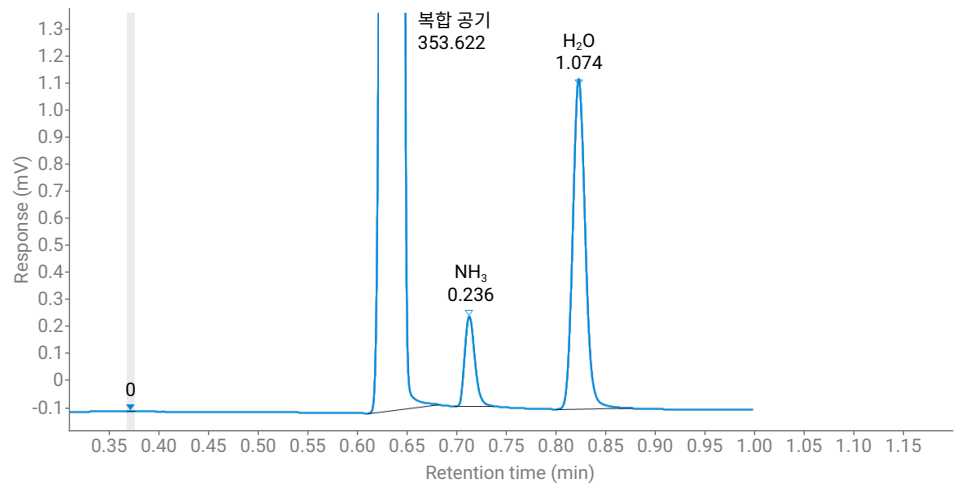


그림 2. Agilent CP-Volamine 채널에서 H₂:N₂ 75:25% 균형의 300ppm NH₃와 1,300ppm H₂O의 크로마토그램. 표적 분석물의 면적 반응에 라벨이 지정됩니다.

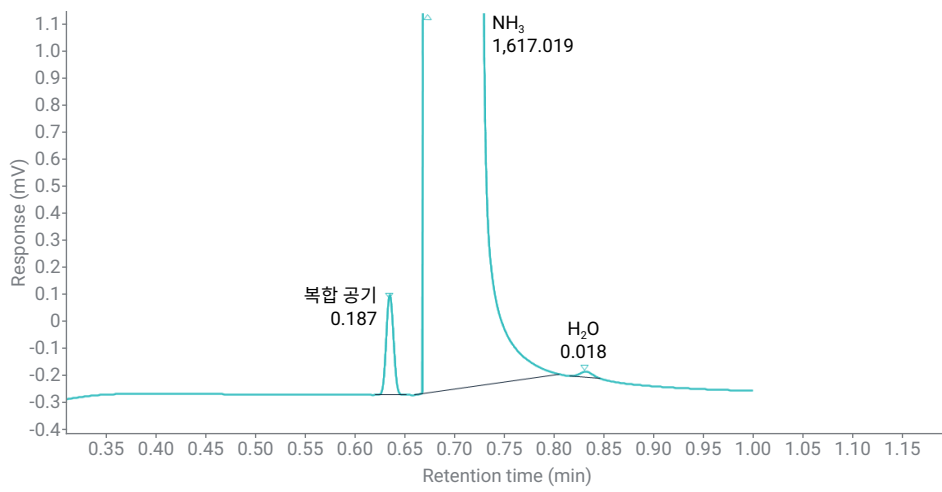


그림 3. Agilent CP-Volamine 채널에서 미량 오염 물질인 N_2 와 H_2O 가 포함된 벌크 NH_3 의 크로마토그램.

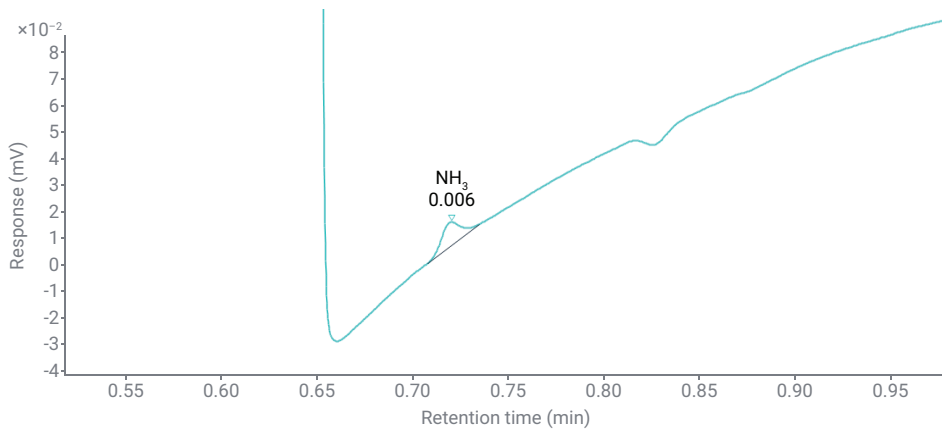


그림 4. Agilent CP-Volamine 채널에서 8.996ppm NH_3 의 크로마토그램.

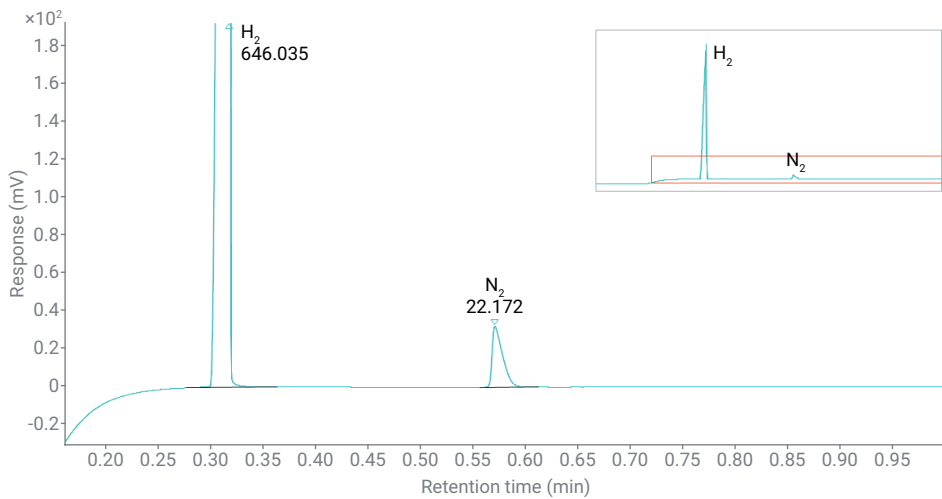


그림 5. Agilent CP-Molsieve 채널(20% NH_3 , 60% H_2 , 20% N_2 혼합물)에서 H_2/N_2 분리를 보여주는 크로마토그램.

검량곡선 및 직선성

그림 6-10은 각각 NH_3 , N_2 , H_2 및 H_2O 에 대한 검량선을 보여줍니다. 물을 제외한 모든 곡선의 상관 계수는 0.999 이상입니다. 물에 대한 선형 피팅은 다른 성분에 비해 약간 낮았으며 상관 계수는 0.998 이상입니다. 편차는 시린지 펌프 샘플링 시스템에서 기인한 것으로 밝혀졌습니다.

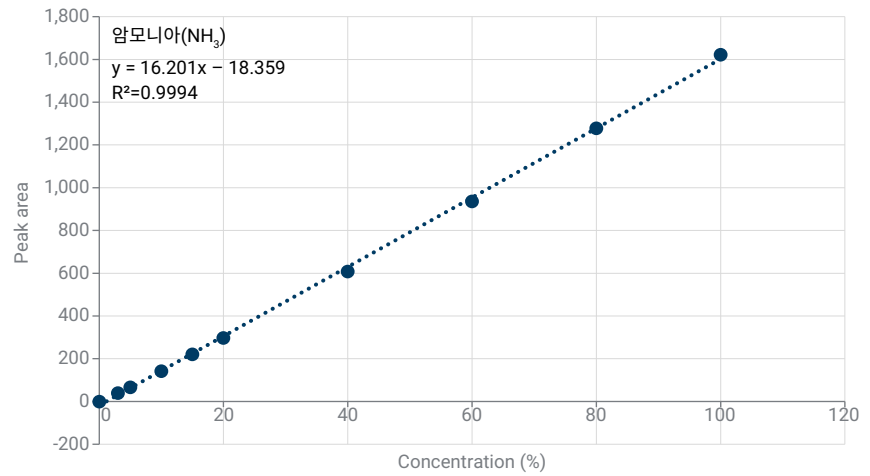


그림 6. 암모니아(NH_3)에 대한 검량선.

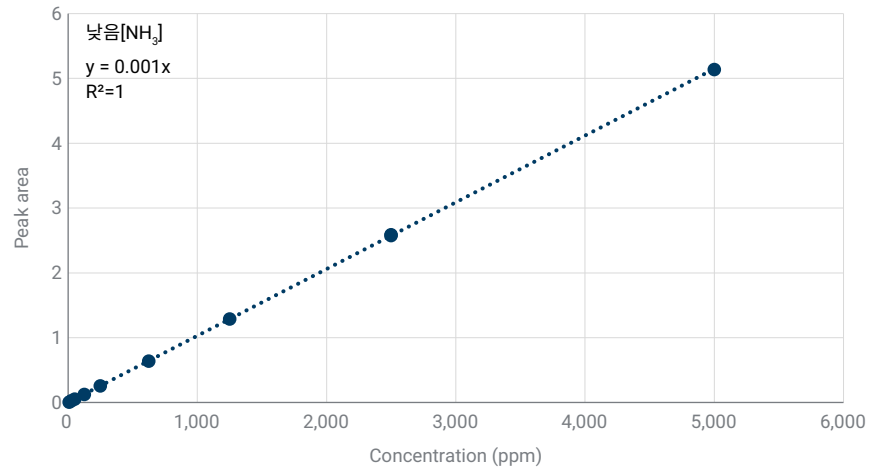


그림 7. 저농도 암모니아에 대한 검량선.

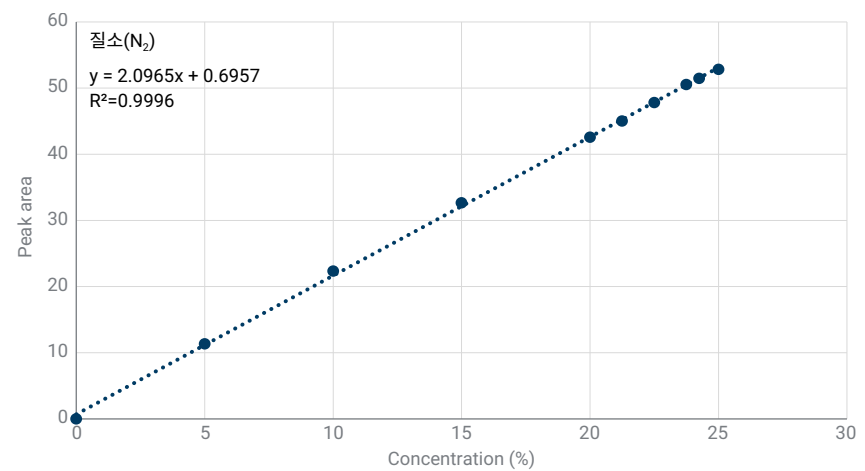


그림 8. 질소(N_2)에 대한 검량선.

시스템 내구성

시스템의 내구성을 평가하기 위해 3주 동안 100% NH_3 를 총 21,030회 연속 주입했습니다. 그림 11은 이 연구 기간 동안 얻은 NH_3 의 피크 면적과 RT를 보여줍니다. 이 시스템은 암모니아 분석에 매우 안정적인 것으로 나타났으며, 피크 면적 반복성(%상대 표준 편차, %RSD)은 불과 0.13%, RT 반복성(%RSD)은 불과 0.07%였습니다.

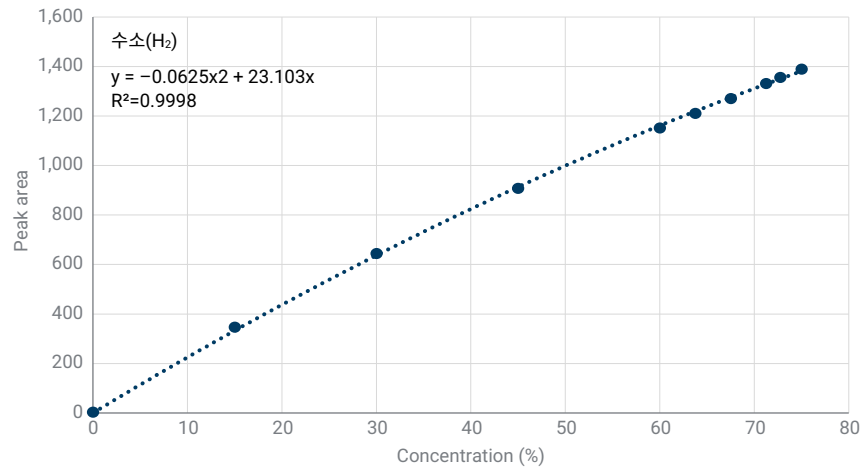


그림 9. 수소(H_2)에 대한 검량선.

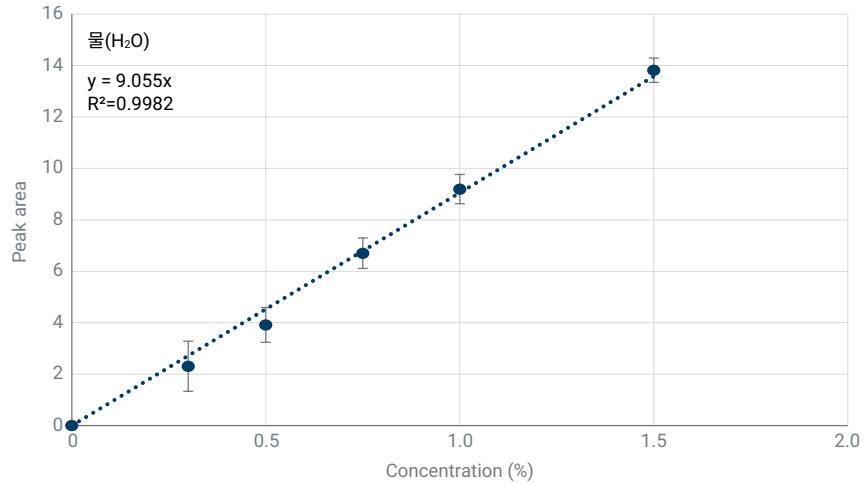


그림 10. 물(H_2O)에 대한 검량선.

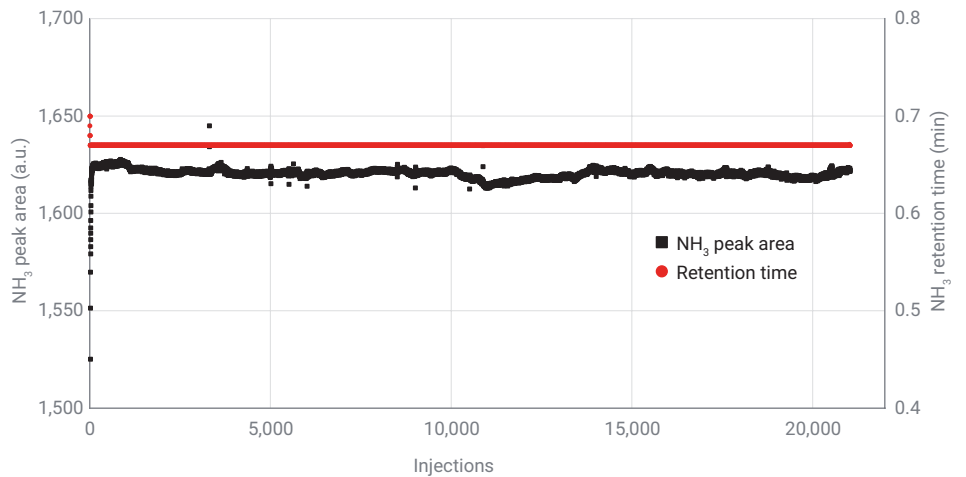


그림 11. 100% 암모니아(NH_3)에 대한 내구성 테스트. 이 테스트 기간 동안 순수 암모니아를 약 21,000회 주입했습니다. 검정색 트레이스는 NH_3 피크 면적을 나타내고, 빨간색 트레이스는 NH_3 머무름 시간을 나타냅니다.

교차 오염(Carryover)

벌크 암모니아와 매우 낮은 암모니아 농도 사이를 전환할 때 NH_3 에 대한 일부 교차 오염이 예상될 수 있습니다. 이 농도 변화는 상당하며(거의 10^6) NH_3 는 금속 표면에 달라붙으려는 성질이 강합니다. 또한, 시료 스트림 선택 밸브를 사용하더라도 시료 라인에 소량의 dead volume이 있어 플러싱이 필요합니다.

이 실험에서는 반응기에서 50번 주입할 때마다 시료 스트림을 번갈아가며 교차 오염을 테스트했습니다. 벌크 암모니아 시료는 100% NH_3 이고, 개질물은 75:25% H_2 : N_2 혼합물에서 약 0.03%(300ppm) NH_3 였습니다.

벌크 암모니아를 얼마 동안 주입한 후 실제 개질물 값(300ppm NH_3)의 10% 이내가 되려면 약 20-30회 실행해야 하며, 이는 이 설정에서 허용 가능합니다. 300ppm에서 100% NH_3 로 다시 전환하면 예상대로 더 높은 결과로의 변화가 거의 즉각적으로 일어납니다(그래프에는 표시되지 않음).

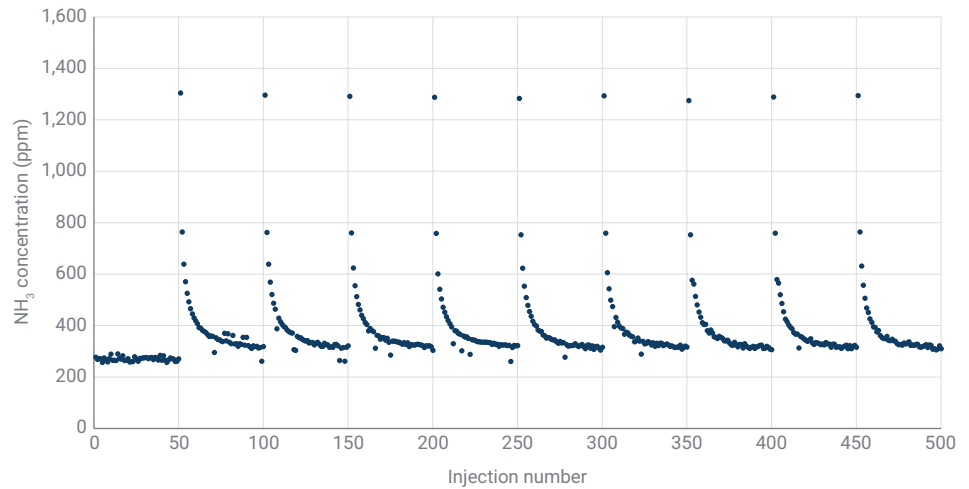


그림 12. 50회 주입마다 벌크 및 개질 시료를 번갈아가며 실시한 교차 오염 테스트. 개질물 결과만 나타내었습니다.

암모니아의 정밀도 및 추정 검출 한계

NH_3 분석의 정밀도는 견고성 테스트 (21,030회 실행), 교차 오염 실험, 질소 내 저농도 NH_3 (25ppm 수준) 분석에서 유도되었습니다. 표 3에는 공급 라인(벌크), 개질물 수준(약 300ppm) 및 저농도 NH_3 표준물질(25ppm)에 대한 피크 면적 정밀도 (반복성, %RSD)가 나와 있습니다.

표 3. 암모니아에 대한 면적 정밀도 (반복성, %RSD).

농도 (NH_3)	반복성 (%RSD)
벌크	0.13
298ppm	2.90
25ppm	2.58

8.996ppm NH_3 의 50회 실행 결과를 기반으로, NH_3 에 대한 이론적 LOD는 수식 2로부터 도출할 수 있습니다.

수식 2.

$$\text{LOD} = C_{\text{NH}_3} \times \% \text{RSD} \times t$$

여기에서:

- t 는 단측 임계값(50회 반복 주입 시 99% 신뢰도에 대해 $t = 2.679$)입니다
- C_{NH_3} 는 NH_3 의 공칭 농도(8.996ppm)입니다
- %RSD는 NH_3 반응의 상대 표준편차입니다

8.996ppm NH_3 의 50회 실행에 대해 면적 %RSD는 2.71%였습니다. 이를 감안하면 NH_3 LOD는 약 0.65ppm으로 계산됩니다.

결론

이 응용 자료에서는 암모니아 분해 반응기의 공급 및 생성물 흐름에서 NH_3 , N_2 , H_2 , H_2O 를 모니터링하는 Agilent 990 Micro GC 시스템의 성능을 입증했습니다. 이 시스템은 광범위한 농도 범위에서 효과적인 것으로 나타났습니다.

이 2채널 구성에는 15m Agilent CP-Volatile 일자형 채널과 10m Agilent CP-Molsieve 백플러시 채널을 사용하여 NH_3 , N_2 , H_2 에 대해 매우 좋은 성능을 얻었습니다.

이 시스템에는 스트림 선택 밸브(SSV)가 장착되어 있어 벌크 암모니아 공급원, 반응기의 저농도 개질물 측 및 검량 가스 흐름 사이를 쉽게 전환할 수 있습니다. SSV는 또한 하나의 기기로 여러 개의 반응기를 모니터링하는 것이 가능하며, 고처리량 또는 파일럿 연구에도 적합합니다.

이 990 Micro GC 구성은 뛰어난 반복성과 직선성, 빠른 사이클 시간(< 1분) 및 벌크 시료로서 암모니아에 대한 내구성을 보여주었습니다.

참고 자료

1. Marrin, P.; Moss, J. Ammonia as an Essential Energy Carrier for the Energy Transition. Commissioned by Amogy, 3Q **2023**. [Online] <https://go.amogy.co/ammonia-as-an-essential-energy-carrier-white-paper#form>.
2. Amogy. Ammonia as an Essential Energy Carrier: Essential for the Energy Transition. Amogy, September 5, **2023**. [온라인] <https://amogy.co/ammonia-as-an-essential-energy-carrier-essential-for-the-energy-transition/>.
3. Geng, S. Ammonia Analysis Using the Agilent 990 Micro GC; *Agilent Technologies application note*, publication number 5994-4346EN, **2021**.
4. Amogy. About Amogy. [온라인] <https://amogy.co/about/>. Accessed Oct 24, **2024**.
5. Zhang, J. Analysis of Fischer-Tropsch Syngas and Tail Gas with the Agilent 990 Micro GC; *Agilent Technologies application note*, publication number 5994-6904EN, **2023**.
6. Zhang, J. Coal Mine Gas Analysis with the Agilent 990 Micro GC; *Agilent Technologies application note*, publication number 5994-5953EN, **2023**.

www.agilent.com

DE-002646

이 정보는 사전 고지 없이 변경될 수 있습니다.

© Agilent Technologies, Inc. 2024
2024년 11월 14일, 한국에서 인쇄
5994-7904KO

한국에질런트테크놀로지스(주)
대한민국 서울특별시 서초구 강남대로 369,
DF타워 9층, 06621
전화: 82-80-004-5090 (고객지원센터)
팩스: 82-2-3452-2451
이메일: korea-inquiry_lsca@agilent.com