

## 비가수분해 솔-젤법으로 제조한 $V_2O_5$ - $TiO_2$ 촉매를 이용한 황화수소의 선택 산화반응

김상윤, 조달래, 박대원\*

부산대학교 화학공학과  
609-735 부산광역시 금정구 장전동 산 30번지

(2008년 8월 02일 접수; 2008년 9월 10일 수정본 접수; 2008년 9월 11일 채택)

### Selective Catalytic Oxidation of Hydrogen Sulfide Using $V_2O_5$ - $TiO_2$ Catalyst Prepared by Nonhydrolytic Sol-Gel Method

Sang-Yun Kim, Dal-Rae Cho, and Dae-Won Park\*

Department of Chemical Engineering, Pusan National University  
San 30, Jangjeon-dong, Gumjeong-gu, Busan 609-735, Korea

(Received for review August 02, 2008; Revision received September 10, 2008; Accepted September 11, 2008)

#### 요 약

비가수분해 솔-젤법에 의하여 여러 가지 조성의  $V_2O_5$ - $TiO_2$  촉매를 합성하여 특성분석을 실시하고 황화수소의 선택 산화반응에 대한 촉매성능을 고찰하였다. 이  $V_2O_5$ - $TiO_2$  촉매는 높은 표면적을 가지고  $VO_x$ 가 작은 입자로 잘 분산되어 있었고, 환원성도 우수한 것으로 나타났다. 그러나 12 wt% 이상의 바나디아 담지량부터는 결정성  $V_2O_5$ 가 관찰되어  $H_2S$ 의 전환율을 감소시키는 결과를 초래하였다. 이 방법으로 제조된  $V_2O_5$ - $TiO_2$  촉매는 통상의 제로젤(xerogel) 촉매나 함침 촉매에 비해 높은 반응활성을 보여 주었고, 암모니아와 물이 포함된 조건에서도 황화수소를 선택산화시켜 이산화황을 거의 발생시키지 않고 환경친화적이고 안전한 물질인 원소 황(sulfur)과 티오황산암모늄(ATS)으로 회수할 수 있었다.

**주제어** : 비가수분해 솔-젤법, 바나디아-타이타니아, 제로젤, 황화수소, 선택산화

**Abstract** : A series of  $V_2O_5$ - $TiO_2$  xerogel catalysts were prepared by nonhydrolytic sol-gel method and analysed by various characterization techniques. These catalysts showed much higher surface areas and total pore volumes than conventional  $V_2O_5$ - $TiO_2$  xerogel and impregnated  $V_2O_5$ - $TiO_2$  catalysts. It was found that the textural property of  $V_2O_5$ - $TiO_2$  material varies with the method and conditions of synthesis. Surface vanadates and  $TiO_2$  anatase phase are the crucial factors to obtain high catalytic activities. The selective oxidation of hydrogen sulfide in the presence of excess water and ammonia was studied over these catalysts. Xerogel catalysts prepared by non-hydrolytic sol-gel method showed very high conversion of  $H_2S$  without harmful emission of  $SO_2$ . The highest catalytic activity shown by these  $V_2O_5$ - $TiO_2$  catalysts may be due to their high surface area and good dispersion of vanadia species in the titania matrix.

**Key words** : Nonhydrolytic sol-gel method,  $V_2O_5$ - $TiO_2$ , Xerogel, Hydrogen sulfide, Selective oxidation

#### 1. 서 론

황산화물의 배출을 줄이기 위한 방법으로는 석탄, 석유,

천연가스 등의 연소 물질을 연소 전 적극적으로 탈황 처리하는 방법이 있고, 연소 중 그리고 연소 후 제거하는 배연 탈황법 (FGD; flue gas desulfurization)으로 나눌 수 있다. 연소 전 황

\* To whom correspondence should be addressed

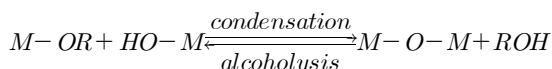
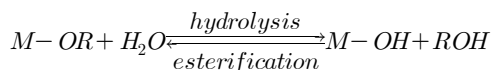
E-mail : dwpark@pusan.ac.kr

을 제거하기 위한 방법은 제련공정의 코크 오븐 또는 천연가스나 원유의 정제공정에서 탈황 시 대량의 황을 제거하기 위해서 행해지며 이 경우는 원료 중에 포함된 황분이 거의  $H_2S$ 의 형태로 존재하기 때문에 용매를 사용한 흡수과정을 거쳐 고농도의  $H_2S$  (20~90%)를 포함한 산성가스로 농축 되어져 유명한 Claus 공정에 의해 황을 생산하게 된다[1,2]. 코크 오븐으로부터 발생하는  $H_2S$  함유 가스는 안수(aqueous ammonia)를 사용하여 세정(scrubbing), 농축(concentration) 되고, 탈기(stripping) 과정을 거쳐 안수로부터 분리된  $H_2S$ 는 Claus 공정으로 보내진다. 그러나 안수와  $H_2S$ 의 분리가 완전치 못해서 약 2% 이상의  $H_2S$ 가 안수와 함께 잔존하게 되며 이를 소각 처리할 경우 다량의  $SO_x$ 가 발생하여, 최근에 환경배출허용치가 크게 강화됨에 따라 새로운 처리방법이 필요하게 되었다. 현재는 코크 오븐 가스의 세정 후, 황화수소가 잔류하는 안수를 증류기(still)를 거쳐 암모니아를 분리한 후 반응기에서 황산(sulfuric acid)과 반응시켜  $(NH_4)_2SO_4$  (ammonium sulfate)를 합성하여 처리하고 있다.

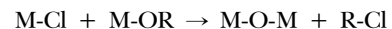
암모니아를 이용한  $SO_x$  배출 저감 기술에 대해서 살펴보면 Clauspol 150 공정은 Claus 공정의 tail-gas를 암모니아 수용액과 반응시켜  $(NH_4)_2SO_3$  (ammonium sulfite) 또는  $NH_4HSO_3$  (ammonium bisulfite)를 생성하고, 이를 다시  $H_2S$ 와 반응시켜 원소 황을 얻는 공정이다[3]. Ammonium thiosulfate (ATS) 공정은  $SO_2$ 를 암모니아 수용액에 흡수시켜  $(NH_4)_2SO_3/NH_4HSO_3$  혼합물을 만들고, 여기에  $H_2S$ 를 흡수 반응시켜 ATS를 비료로 생산하고  $SO_2$ 도 제거하는 방법이다[4]. 그 외, 암모니아를 이용한  $SO_x$  제거 방법으로는 습윤 공기 분위기에서 암모니아와 이산화황의 반응에 의해  $NH_3SO_2$  (ammonium sulfurous acid),  $(NH_3)_2SO_2$  (ammonium amido sulfite),  $(NH_4)_2S_2O_5$  (ammonium pyrosulfite) 등의 화합물로 전환하는 방법이 있다[5].

현재 개발된 대부분의 공정이  $H_2S$ 를 함유한 배출가스를 먼저 연소시킨 후 이산화황을 제거하는데 주목적을 두고 있으며 액상반응에 의존하고 있다. 따라서 이산화황의 생성 이전에 황화수소의 형태로 제거하는 적극적인 배출 저감 공정에 대한 연구의 필요성이 크다고 판단되므로 본 연구에서는 과량의 암모니아와 물을 포함한  $H_2S$  가스를 선택적으로 제거하는 기술 개발에 그 목적을 두고 있다.

솔-젤(Sol-gel)법은 넓은 표면적과 안정된 활성상을 가질 수 있는 촉매 제조법으로 잘 알려져 있다[6-9]. 일반적인 솔-젤 공정[10]은 다음과 같이 금속 알콕사이드(metal alkoxide)의 가수분해와 축중합반응을 거쳐서 알코젤(alcogel)을 제조하는 것이다. 원료로는 실리콘만이 아니라 알루미늄이나 알콕사이드 등 다양한 물질을 사용할 수 있으며 습윤젤 이외에 입자나 섬유상을 제조할 수 있다.



반응은 산성 분위기에서는 가수분해가 빠르게 진행되며, 반대로 염기성 분위기 하에서는 축중합반응이 빠르게 진행된다. 이와 같은 실리카의 솔-젤 공정은 tetra-alkoxysilance, 물, 산성 또는 염기성 촉매, 그리고 알코올을 원료 물질로 사용한다. 가수분해반응이 먼저 시작되면, 부산물로서 물과 알코올이 생성되며 축중합반응도 동시에 진행된다. 반응이 진행됨에 따라서 단량체들이 클러스터를 형성하여 상호교차 결합성장을 하여 최종적으로 젤이 형성되며, 또한 숙성(aging)을 통하여 강도가 높아진다. 그러나 가수분해와 축합반응을 포함하는 통상의 솔-젤법은 숙성 공정에서 용매가 증발하면서 안정된 솔-젤 네트워크를 형성하기 전에 젤이 수축(shrinking)되는 문제가 있다. 숙성 과정이 너무 길면 기공부피가 감소하며, 숙성시간이 너무 짧으면 젤 네트워크가 불안정한 상태가 된다. 주로 금속 알콕사이드(metal alkoxide)와 같은 전구체를 사용하는 통상의 솔-젤법의 가장 큰 문제점은 이와 같이 너무 빠른 반응속도를 조절하는 것이 어렵다는 것이다[11]. 이를 해결하기 위한 한 가지 방법은 카르복실산(carboxylic acid)이나  $\beta$ -디케톤(diketone)과 같이 킬레이트 리간드(chelating ligand)로 작용하는 유기 첨가제를 사용하여 전구체의 반응성을 변화시키는 것이다. 본 연구에서는 이 보다 더 근본적인 방법으로 전구체, 용매, 합성조건, 촉매, 반응기구 등이 완전히 다른 비가수분해 솔-젤법[12]에 대하여 고찰하고자 한다. 비가수분해 솔-젤법은 수산화반응이 수반되는 가에 따라 비가수분해 수산화반응과 비양성자성 축합반응으로 구분된다[13]. 본 연구에서는 비양성자성 축합반응에 의한 솔-젤 공정에 관하여 연구할 것이다. 이 방법은 두 개의 다른 금속에 결합된 서로 다른 관능기 간에 축합반응이 일어나 작은 유기분자를 방출하는 것이다. 이 중에서  $V_2O_5$ - $TiO_2$  촉매의 제조에 사용할 방법은 염화알킬화물 제거반응으로서 금속 알콕사이드와 염소기 간의 축합에 의해  $100^\circ C$  근처에서 비수용액 조건으로 여러 가지 금속산화물 촉매를 제조할 수 있다고 보고되었다[14].



따라서 본 연구에서는 비가수분해 솔-젤법에 의해  $V_2O_5$ - $TiO_2$  촉매를 제조하여 특성분석을 실시한 다음 황화수소의 선택적 기상산화반응에 대한 반응특성을 고찰하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 촉매의 제조

본 실험을 위하여 비가수성  $V_2O_5$ - $TiO_2$  제로젤(xerogel) 촉매, 통상의 방법으로 제조된 일반  $V_2O_5$ - $TiO_2$  제로젤 촉매, 그리고  $V_2O_5/TiO_2$  함침촉매를 제조하였다[15]. 적정량의 vanadyl (V) chloride (Aldrich)와 titanium(IV) chloride (Acros Organics), di-isopropyl ether (Acros Organics)를 두꺼운 튜브에 넣고 밀봉한 후 액체질소로 진공상태에서 냉각시킨다. 오븐에서  $110^\circ C$ 로 3 일 동안 유지시킨 후에 아르곤 분위기에서 튜브를 열어 젤을 꺼내고 역시 진공상태에서 실온으로 건조시킨 후 다시  $120^\circ C$ 로 12시간 동안 유지시킨다. 그리고  $500^\circ C$ 에서 5시간

동안 소성하여 비가수성 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> 제로젤 촉매를 완성하였다. 이와는 달리 통상의 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> 제로젤 촉매는 적정량의 titanium butoxide(Aldrich)와 vanadium oxytriisopropoxide (Aldrich)를 에탄올(Merck)과 질산(Merck)의 혼합용액에 EtOH:Ti:HNO<sub>3</sub> = 30 : 1 : 0.1 의 몰비로 녹인 후, 증류수를 서서히 가하여 젤을 형성시켰고 이 젤을 5분 동안 격렬히 교반시킨 후, 실온에서 3일 동안 숙성시켰다. 그리고 120℃에서 12시간 동안 건조한 후에 공기 분위기 하에서 5℃·min<sup>-1</sup>로 승온시켜 500℃에서 4시간 동안 소성하여 촉매를 제조하였다.

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 함침 촉매는 0.1 N 옥살산 수용액에 NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> (ammonium vanadate, Junsei)를 녹인 후, 담체인 TiO<sub>2</sub> (Degussa, anatase)를 넣고 2시간 정도 교반하여 담지 시킨 후 진공 회전증발기를 이용하여 70℃에서 물을 증발시키고, 130℃에서 12시간 동안 건조한 후 450℃의 공기 분위기 하에서 5시간 동안 소성하였다.

2.2. 촉매의 특성분석

본 실험에 사용된 촉매의 결정 구조분석을 위하여 X선 회절 분석(XRD; X-ray diffraction: Seifert Powder Diffractometer)을 사용하였다. 제조된 촉매의 BET 비표면적은 Micromeritics ASAP 2000을 이용하여 측정하였다. H<sub>2</sub>-승온환원(TPR; Temperature programmed reduction)은 촉매 0.05 g을 450℃의 공기분위기 하에서 소성처리 후에 상온까지 냉각한 다음, H<sub>2</sub>/He 혼합가스(3 vol.% H<sub>2</sub>)를 15 mL·min<sup>-1</sup>의 속도로 흘리면서 50-1000℃의 온도 범위에서 10℃·min<sup>-1</sup>의 속도로 온도를 상승시키면서 소모되는 수소의 양을 열전도검출기(TCD; Thermal Conductivity Detector)가 장착되어진 Micromeritics사의 Auto Chem 2910을 이용하여 분석하였다. 한편 제조된 촉매의 바나듐 상태를 고찰하기 위하여 FT-Raman(Labram 1B) 분석도 함께 수행하였다.

2.3. 반응 실험

본 실험에 사용한 황화수소 가스는 분진 필터를 거쳐 사용하였고, 산소는 수분 제거 트랩(moisture trap)을 거친 후 사용하였으며, 헬륨은 99.999%의 고순도 가스를 수분 제거 트랩과 산소 제거 트랩(oxygen trap)을 거친 후 반응에 사용하였다. 각 가스의 유량은 질량 유속 제어기(Brooks MFC 5850E)를 사용하여 조절하였으며, 가스의 전체유량은 헬륨을 사용하여 100 mL·min<sup>-1</sup>으로 유지하였다. 물은 주사 펌프(syringe pump, Sage Instruments 341A)를 이용하여 증발기를 거쳐 수증기 상태로 정량 주입하였고, 암모니아는 반응기 상단부의 septum을 통해 촉매층에 바로 주입하였다. 반응실험은 직경 2.5 cm의 석영관 고정층 촉매 반응기를 사용하였으며 반응기 하단부에는 고체 생성물을 분리하기 위한 응축기를 장착하였다. 응축기는 반응물인 물의 응축을 막고 액체 황 및 ATS만을 분리하기 위하여 온도를 약 110℃로 유지하여 사용하였다.

분석은 TCD가 부착된 가스크로마토그래프(HP 5890)를 이용하였고, 5 ft Poropak T (80-100 mesh) 컬럼을 이용하였다. 고체 생성물 중에서 원소 황은 CS<sub>2</sub> 이외의 용매에는 용해되지 않고 ATS는 물에 잘 녹으므로 고체 생성물을 증류수에 녹여

용해도 차를 이용하여 분리하였다. 분리된 ATS는 상온의 진공 건조기에서 건조하여 원소 황과 함께 각각의 무게를 측정하였다. 한편, 황화수소의 전환율과, 이산화황, ATS, 원소 황의 수율은 아래와 같이 정의하였다.

$$H_2S \text{ 전환율 (X-H}_2\text{S)} = \frac{(H_2S)_{inlet} - (H_2S)_{outlet}}{(H_2S)_{inlet}} \times 100$$

$$SO_2 \text{ 선택도 (S-SO}_2\text{)} = \frac{(SO_2)_{outlet}}{(H_2S)_{inlet} - (H_2S)_{outlet}} \times 100$$

$$ATS \text{ 선택도 (S-ATS)} = \frac{ATS \text{ mol} \times 2}{SO_2 \text{ mol} + S \text{ mol} + (ATS \text{ mol} \times 2)} \times 100$$

$$S \text{ 선택도 (S-S)} = \frac{S \text{ mol}}{SO_2 \text{ mol} + S \text{ mol} + (ATS \text{ mol} \times 2)} \times 100$$

3. 결과 및 검토

3.1. 촉매의 특성 분석

6, 8, 10, 12, 18 wt%의 비가수성 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> 제로젤 촉매, 6 wt% 일반 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> 제로젤, 그리고 6 wt% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 함침 촉매를 조제한 후, BET 분석을 실시하였다. 각 촉매에 대한 BET 표면적, 기공 부피, 그리고 평균 기공지름을 Table 1에 명시하였다. 대체적으로 비가수성 제로젤 촉매들은 일반 제로젤 촉매와 함침 촉매에 비해 높은 표면적과 기공부피를 나타내었다. 비가수성 제로젤 촉매의 경우 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 양이 증가할수록 표면적과 기공부피가 감소하고, 기공의 직경이 증가하였다. 별도로 수행한 X선 회절 실험에서 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 양이 6 wt%에서 18 wt%로 증가하면 anatase 입자들의 크기가 15 nm에서 35 nm로 증가하였다. 따라서 바나듐의 양의 많아지면 anatase 입자들의 소결현상이 증가하는 것으로 판단된다.

담지된 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 결합 상태를 확인하기 위하여 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 담지량에 따른 비가수성 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> 제로젤 촉매에 대해 Raman 분석을 시행하였다. Figure 1에 Raman spectra를 나타내었고, Table 2에 각 주파수를 정리하였다.

Raman 분석에서 6, 8, 10 wt%의 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 담지량에서는 930 cm<sup>-1</sup> 부근의 넓은 밴드와 1030 cm<sup>-1</sup>의 밴드를 관찰할 수 있다. 1030

Table 1. Specific surface area, total pore volume and average pore diameter of vanadia-titania catalysts

Catalyst	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (wt%)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	D <sub>p</sub> (nm)
Nonhydrolytic xerogel	6	91	0.31	13.7
	8	84	0.28	13.6
	10	79	0.25	12.7
	12	48	0.23	21.4
	18	30	0.23	33.5
Xerogel	6	12	0.02	6.9
Impregnated	6	50	0.28	23.0

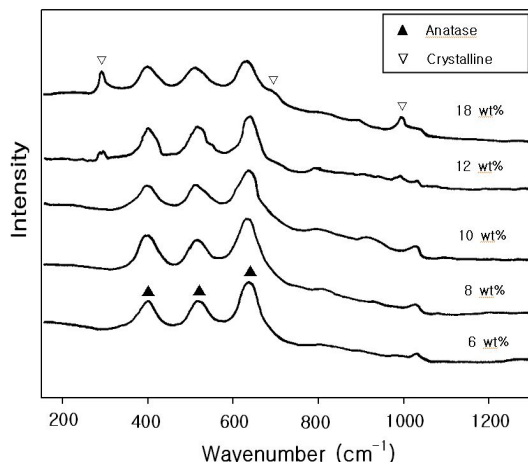
**Table 2. Raman peaks of different vanadium species**

V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (wt%)	Monovanadate (V=O)	Crystalline V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Polyvanadate	
			(V=O)	(V-O-V)
6	1030	-	930	820
8	1030	-	930	820
10	1030	-	930	820
12	1029	285,700,997	-	-
18	1032	285,700,997	-	-

cm<sup>-1</sup>에서의 밴드는 TiO<sub>2</sub> 지지체에 직접적으로 연결되어 있는 monomeric vanadyl 종을 나타낸다[16,17]. 900 cm<sup>-1</sup>에서 960 cm<sup>-1</sup> 까지 퍼져있고, 밴드의 중심이 920 혹은 930 cm<sup>-1</sup>인 넓은 밴드는 polyvanadate 그룹에서의 말단 V=O를 나타낸다. 그리고 이 Raman 분석에서 12, 18 wt%의 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 담지량에서는 285, 700, 997 cm<sup>-1</sup>부근에서 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 결정형의 존재도 확인할 수 있었다. 이를 통해 비교적 낮은 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 담지량인 6, 8, 10 wt%의 촉매는 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 TiO<sub>2</sub>에 잘 분산되었음을 알 수 있고, 그 이상의 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 담지량(12, 18 wt%)의 촉매는 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 결정이 생성됨을 보여준다.

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매에서의 TiO<sub>2</sub>의 역할에 대해서 많은 연구가 이루어졌고 [18-21], Wachs et al.[22]의 연구에 잘 정리되어 있다. 또한, 말단 V=O가 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 담지촉매를 이용한 탄화수소 산화반응에 결정적인 산소를 포함한다고 보고된 적이 있다[23]. 그러나 Raman 분석과 탄화수소 산화반응 연구들을 보면[24], 말단 V=O와 V-O-V는 산화반응에 별 영향을 못 끼친다고 알려져 있다. 이들은 V-O-지지체의 산소가 탄화수소 산화반응에서 TOF에 결정적인 영향을 보인다고 주장하였다.

촉매에서의 표면 활성인자의 환원 특성을 보기 위해 승온환원 (TPR) 실험을 실시하였다. 수소가 최대 소모된 온도(T<sub>max</sub>)를 통해 환원의 용이함을 측정할 수 있다. T<sub>max</sub>가 높으면 높을수록 환원의 용이성이 떨어진다. 각 담지량에 대한 비가수성 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> 제로젤 촉매의 TPR 특성분석 그래프를 Figure 2에 나타내었다.



**Figure 1. FT-Raman spectra of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts with different V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> loading.**

**Table 3. H<sub>2</sub>S conversion and selectivity to SO<sub>2</sub> for 8 wt% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> catalyst with various compositions of reactant mixture at 260 °C**

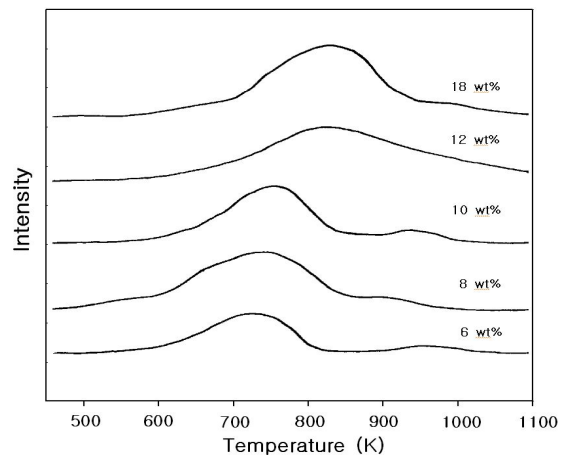
Run	Reactant composition (vol%)				X-H <sub>2</sub> S (%)	S-SO <sub>2</sub> (%)
	H <sub>2</sub> S	O <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O		
A	5	2.5	-	-	99.1	3.3
B	5	2.5	5	-	99.8	0
C	5	2.5	-	20	95.3	6.3
D	5	2.5	5	20	98.2	0

Reaction condition : GHSV = 30,000 h<sup>-1</sup>, time on stream = 6 h

비가수성 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> 제로젤 촉매에서 6, 8, 10 wt%의 다양한 담지량에서는 T<sub>max</sub>가 보통 750, 760 K 부근에서 나타나는 반면, 높은 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 담지량인 12, 18 wt%의 T<sub>max</sub>는 840, 820 K로 변화하였다. 이는 담지량이 증가할수록 표면 환원성이 감소한다는 것을 알 수 있다. 그리고 이 같은 곡선 분포는 잘 분산된 V<sup>5+</sup>종을 포함하고 있다는 것을 나타낸다. 특히 6, 10 wt%에서 12, 18 wt%로 담지량이 변할 때 750, 760 K에서 830, 840 K로 급격히 증가하는 것을 볼 수 있는데 이것은 담지량이 증가함에 따라 TiO<sub>2</sub>에 담지된 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 결정이 형성되기 시작하여 VO<sub>x</sub>의 분산력이 떨어짐을 알 수 있었다. 다른 문헌에서도 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매를 이용한 반응에서 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 담지량이 증가할수록 T<sub>max</sub>가 증가함을 보고하였다[25,26].

3.2. H<sub>2</sub>S의 산화반응

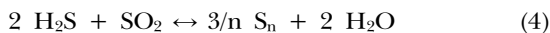
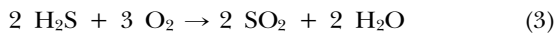
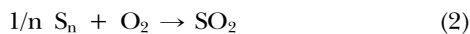
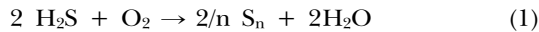
반응물의 조성에 따른 반응성을 조사하기 위하여 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 담지량이 8 wt%인 비가수성 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> 제로젤 촉매를 0.5 g을 사용하여 GHSV 30,000 h<sup>-1</sup>으로 260 °C에서 6시간 실험을 수행하였다. Table 3에 반응물의 조성에 따른 H<sub>2</sub>S의 전환율과 SO<sub>2</sub>의 선택도를 나타내었다. 이 실험에서 비가수성 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> 제로젤 촉매는 대부분의 반응물 조성에서 높은 H<sub>2</sub>S의 전환율과



**Figure 2. TPR profiles of nonhydrolytic V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> xerogels catalysts with different V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> loading.**

아주 낮은 SO<sub>2</sub>의 선택도를 나타내었다. 즉, 유해한 부산물인 SO<sub>2</sub>가 많이 생성되지 않아 효율적으로 H<sub>2</sub>S를 제거할 수 있음을 보여주었다.

Table 3에서 실험 A와 C의 경우처럼 반응물 중에 암모니아가 포함되지 않은 경우에는 Claus 공정에서 관찰되는 Eqs. 1-4의 4가지 반응이 진행된다고 알려져 있다[27].



원소 황은 Eq. 1과 Eq. 4에 의해서 생성됨을 알 수 있다. 한편, Eq. 2와 Eq. 3의 반응에 의해서 SO<sub>2</sub>가 생성되며, 실험 A와 실험 C는 각각 3.3과 6.3%의 SO<sub>2</sub> 선택도를 나타내었다. 또한 물이 첨가된 실험 C의 경우 Eq. 4에 나타난 바와 같이 Claus 반응의 역반응이 증가하여 실험 A에 비해서 H<sub>2</sub>S의 전환율이 약간 감소함을 알 수 있다.

암모니아가 존재하는 경우에는 이것이 H<sub>2</sub>S와 쉽게 반응하여 암모늄 설파이드 [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S]를 생성할 수 있고(Eq. 5), (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S는 산화되면 원소 황을 생성할 수 있다고 알려져 있다(Eq. 6)[28].

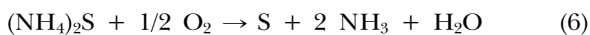
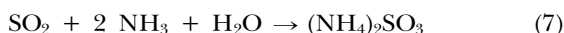


Table 3에서 H<sub>2</sub>S, O<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>가 함께 존재하는 B의 실험에서의 H<sub>2</sub>S의 전환율이 NH<sub>3</sub>가 없이 H<sub>2</sub>S와 O<sub>2</sub>만 존재하는 A의 실험에서의 값 보다 높게 나온다는 것을 알 수가 있다. 이것은 암모니아가 추가적으로 H<sub>2</sub>S와 반응(Eq. 5)하였기 때문에 판단된다. D의 실험은 B의 경우에 물이 추가로 존재하는 경우인데, H<sub>2</sub>S 전환율이 B의 실험의 전환율보다 낮게 나왔다. 이는 물로 인해 역 Claus 반응(Eq. 4)이 일어나 H<sub>2</sub>S가 다시 생성되기 때문일 것이다. 하지만 SO<sub>2</sub>는 생성되지 않았는데, 이것은 암모니아와 이산화황이 반응하여 NH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>와 (NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>2</sub> 등을 생성하였기 때문이다[29,30]. Hartley와 Matterson[31]의 보고에 의하면, 약간의 물이 존재해도 암모니아와 SO<sub>2</sub>가 반응하여 암모늄 바이설파이트 혹은 암모늄 설파이트가 생성(Eq. 7)된다고 주장하였다.



이 결과들로부터, H<sub>2</sub>S의 산화반응에서 Eq. 2와 Eq. 3에 의해 SO<sub>2</sub>가 형성되고, 이 SO<sub>2</sub>가 암모니아와 반응하여 ATS 혹은 암모늄 설파이트를 형성함을 알 수 있다. 그리고 ATS는 상업적으로 암모늄 설파이트와 과량의 원소 황으로부터 제조된다고 보고되어 있다[32].

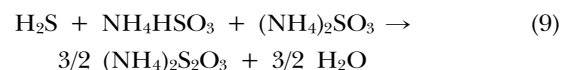
Table 4. H<sub>2</sub>S conversion for different V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> catalysts at 220-300 °C

Composition H <sub>2</sub> S/O <sub>2</sub> /NH <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O/H (vol%)	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (wt%)	H <sub>2</sub> S conversion (%)				
		Reaction temperature (°C)				
		220	240	260	280	300
5/2.5/0/0/92.5	6	94.9	97.7	98.1	97.8	98.1
	8	95.6	98.1	98.3	98.2	98.3
	10	95.9	98.6	98.9	98.7	98.8
	12	94.3	96.5	97.0	97.3	97.7
	18	93.2	93.9	94.1	95.1	95.5
5/2.5/0/20/72.5	6	93.2	94.8	95.2	95.1	95.0
	8	94.5	95.7	96.1	96.0	96.3
	10	95.6	96.2	96.6	96.8	97.7
	12	93.7	94.4	94.8	95.5	95.8
	18	92.5	92.8	93.1	94.0	94.3

Reaction condition : GHSV = 30,000 h<sup>-1</sup>, time on stream = 2 h



Zey et al.[3]은 암모니아수를 이용하여 SO<sub>2</sub>를 흡수시키는 Claus tail gas 공정에서 ATS를 제조하는 과정에서 다음과 같은 반응이 일어난다고 주장하였다.



이 모든 것을 종합하였을 때, SO<sub>2</sub>는 결국 ATS의 생성에 소모된다고 할 수 있다.

비가수성 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> 제로켈 촉매에 대해서 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 담지량 변화에 따른 반응특성을 고찰하기 위하여 H<sub>2</sub>S와 O<sub>2</sub>만 존재하는 경우와 여기에 20%의 물을 첨가한 경우에 대하여 GHSV = 30,000 h<sup>-1</sup>인 반응조건에서 온도를 220-300 °C로 변화시켜 각 온도에서 2시간 반응실험을 실시하였다. 이 실험의 H<sub>2</sub>S 전환율을 Table 4에 나타내었다. 물이 존재하지 않은 경우 모든 조성의 비가수성 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> 촉매가 전반적으로 93% 이상의 높은 H<sub>2</sub>S 전환율을 나타내고 있다. 물이 첨가되면 모든 촉매에서 H<sub>2</sub>S 전환율이 감소하였고, 특히 고온에서의 전환율 감소가 더 크게 나타났다. 물에 의한 전환율의 감소는 Eqs. 1, 2, 4의 역반응이 일어날 가능성이 높는데 기인한다고 판단된다. 대부분의 비가수성 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> 제로켈 촉매가 90% 이상의 높은 H<sub>2</sub>S 전환율을 나타내고 있는데, 이것은 이 촉매들의 표면에 VO<sub>x</sub>가 TiO<sub>2</sub>에 잘 분산되어 있기 때문이다. 물의 존재여부에 관계없이 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 담지량이 6에서 10 wt%까지 증가하면 H<sub>2</sub>S의 전환율이 증가하였으나 12 wt% 이상의 담지량에서는 전환율이 감소하는 경향을 나타내었다. 이것은 앞에서 관찰한 특성분석의 결과와 일치하는 것으로서, 높은 담지량의 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> 촉매에서는 반응활성이 낮은 결정성 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 생성되었기 때문으로 판단된다.

**Table 5. Conversion of H<sub>2</sub>S and selectivities to products for different catalysts of 6 wt% vanadia loadings**

Catalysts	X-H <sub>2</sub> S (%)	S-SO <sub>2</sub> (%)	S-S (%)	S-ATS (%)
Nonhydrolytic xerogel	96.8	0	35.9	64.1
Xerogel <sup>a</sup>	80.2	8.1	34.8	57.1
Impregnated <sup>b</sup>	81.6	0	61.4	38.6

Reaction condition : H<sub>2</sub>S/O<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O/He = 5/2.5/5/20/67.5, GHSV = 30,000 h<sup>-1</sup>,

Temp = 260 °C, time on stream = 6 h.

<sup>a</sup> Conventional V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> xerogel catalyst with 6 wt% vanadium loading

<sup>b</sup> Impregnated V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst with 6 wt% vanadium loading

온도의 영향을 살펴보면 220에서 260°C까지는 H<sub>2</sub>S 전환율이 거의 대부분 증가하였으나, 더 이상의 고온에서는 거의 증가하지 않았다. Claus 반응을 포함한 Eqs. 1 - 4가 함께 일어나는 조건에 대한 열역학적 평형 연구결과에 의하면 H<sub>2</sub>S의 평형 전환율은 온도가 증가할수록 감소한다고 알려져 있으므로, 본 연구의 H<sub>2</sub>S 전환반응은 저온 영역에서는 평형에 미달된 상태이고, 고온으로 갈수록 평형 전환율에 접근하는 경향을 보임을 알 수 있다.

암모니아와 과량의 수증기가 함께 존재하는 경우에 있어서 주 생성물인 원소 황과 ATS의 선택도 변화를 고찰하기 위하여 6 wt%의 비가수성 제로젤 촉매와 통상의 제로젤 및 함침 촉매에 대한 실험결과를 Table 5에 나타내었다. ATS의 생성은 원소분석과 IR 분석을 통하여 확인할 수 있었다. 비가수성 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> 제로젤 촉매는 통상의 제로젤 촉매와 함침법으로 제조한 촉매에 비해서 높은 H<sub>2</sub>S 전환율을 보이고 있고, SO<sub>2</sub>도 전혀 생성되지 않았으며 ATS의 선택도도 가장 높았다. 이것은 생성된 SO<sub>2</sub>가 암모니아와 반응하여 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>를 생성하고(Eq. 7), 이것이 Eq. 8에 의해서 ATS를 생성하기 때문에 판단된다. 통상의 제로젤 촉매는 SO<sub>2</sub>가 상당히 관찰되었고, 함침 촉매는 상대적으로 원소 황의 선택도가 높은 특징을 나타내었다.

#### 4. 결 론

비가수분해법에 의해 제조한 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> 제로젤 촉매는 높은 표면적을 가지고 VO<sub>x</sub>가 작은 입자로 고르게 잘 분산되었음을 알 수 있었다. 그러나 12 wt% 이상의 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 담지량일 때는 결정형 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 관찰되었다. 또한 TPR 실험에서 10 wt% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>까지는 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> 촉매의 환원성이 우수한 것으로 나타났었다. 이 촉매는 황화수소의 선택산화 반응에서 90% 이상의 H<sub>2</sub>S 전환율을 나타내었고, SO<sub>2</sub>는 거의 생성되지 않았다. 통상의 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> 제로젤 촉매 및 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 함침 촉매와 비교하였을 때, 비가수성 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> 제로젤 촉매는 상대적으로 훨씬 높은 전환율을 나타내었다. 또한 이 촉매를 사용하면 암모니아와 물이 포함된 조건에서도 황화수소를 선택 산화시켜 이산화황을 거의 발생시키지 않고 환경 친화적이고 안전한 물질인 원소 황과 ATS로 회

수할 수 있었다.

#### 감 사

이 논문은 한국학술진흥재단 (KRF-2007-313-D00153)의 연구비 지원에 의하여 작성되었으며, 장학금을 지원해 주신 Brain Korea 21 사업단에도 감사드립니다.

#### 참고문헌

- Goar, B.G., "Today's Claus tail gas clean-up process," *Oil Gas J.*, **25**, 96 (1975).
- Lell, R., "Sulphur Recovery by the Claus and Maxisulf Process," *Sulphur*, **178**, 29 (1985).
- Zey, A., White, S., and Johnson, D., "The ATS Claus Tail Gas Clean-Up Process," *Chem. Eng. Prog.*, **76**(10), 76-78 (1980).
- Benito, J.F., "Procedimiento de Fabricacion de Tiosulfato Amonico," E.S. Patent. 547, 563 (1986).
- Bai, H., Biswas, P., and Keener, T.C., "Particle Formation by Ammonia-sulfur Dioxide Reactions at Trace Water Conditions," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 88-94 (1992).
- Pajonk, G.M., "Aerogel Catalysts," *Appl. Catal.*, **72**, 217-266 (1991).
- Cauqui, M.A., and Rodriguez-Izquierdo, J.M., "Application of the Sol-gel Methods to Catalyst Preparation," *J. Non-Cryst. Solids*, **147/148**, 724-738 (1992).
- Schneider, M., Maciejewski, M., Tschudin, S., Wokaun, A., and Baiker, A., "Vanadia-Titania Aerogels : I. Preparation, Morphological Properties, and Activity for the Selective Catalytic Reduction of NO by NH<sub>3</sub>," *J. Catal.*, **149**, 326-343 (1994).
- Miller, J.B., Johnston, S.T., and Ko, E.I. "Effect of Prehydrolysis on the Textural and Catalytic Properties of Titania-Silica Aerogels," *J. Catal.*, **150**, 311-320 (1994).
- Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd ed., Wiley-Inter Sci. Pub., New-York, 1983.
- Brinker, C.J., and Scherer, G.W. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing*, Academic Press, San Diego, 1990.
- Corriu, R.J.P., and Leclercq, D., "Recent Developments of Molecular Chemistry for Sol-Gel Processes," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **35**, 1420-1436 (1996).
- Van Nesselrooy, P.F.M.T., and Iagas, J.A., "SUPERCLAUS Reduces Sulfur Dioxide Emission by the Use of a New Selective Oxidation Catalyst," *Catal. Today*, **16**, 263-271 (1993).
- Vioux, A., "Nonhydrolytic Sol-Gel Routes to Oxides," *Chem. Mater.*, **9**, 2292-2299 (1997).
- Schneider, M., Maciejewski, M., Tschudin, S., Wokaun, A., and Baiker, A., "Vanadia-Titania Aerogels: I. Preparation,

- Morphological Properties, and Activity for the Selective Catalytic Reduction of NO by NH<sub>3</sub>," *J. Catal.*, **149**, 326-343 (1994).
16. Went, G.T., Leu, L-J, L., Rosin, R.R and Bell, A.T. "The Effects of Structure on the Catalytic Activity and Selectivity of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> for the Reduction of NO by NH<sub>3</sub>," *J. Catal.*, **134**(2), 492-505 (1992).
  17. Prinetto, F., Ghiotti, G., Occhiuzzi, M., and Indovina, V., "Characterization of Oxidized Surface Phases on VO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> Catalyst," *J. Phys. Chem. B.*, **102**(50), 10316-10325 (1998).
  18. Wachs, I.E., Weckhuysen, B.T., "Structure and Reactivity of Surface Vanadium Oxide Species on Oxide Supports," *Appl. Catal. A.*, **157**, 67-90 (1997).
  19. Bosh, H., and Janssen, F.J., "Formation and control of nitrogen oxides," *Catal. Today*, **2**, 369-379 (1988).
  20. Centi, G., "Nature of Active Layer in Vanadium Oxide Supported on Titanium Oxide and Control of its Reactivity in the Selective Oxidation and Ammoxidation of Alkylaromatics," *Appl. Catal. A.*, **147**, 267-298 (1996).
  21. Doornkamp, C., Clement, M., Gao, X., Wachs, I.E., and Ponec, V., "The Oxygen Isotopic Exchange Reaction on Vanadium Oxide Catalyst," *J. Catal.*, **185**, 415-422 (1999).
  22. Wachs, I.E., and Weckhuysen, B.T., "Structure and Reactivity of Surface Vanadium Oxide Species on Oxide Supports," *Appl. Catal. A.*, **157**, 67-90 (1997).
  23. Bond, G.C., and Vadrine, J.C., "Chapter 1. Origins and Objectives," *Catal. Today*, **20**, 1-6 (1994).
  24. Arora, N., Deo, G., Wachs, I.E., and Hirt, A.M., "Surface Aspects of Bismuth-Metal Oxide Catalyst," *J. Catal.*, **159**, 1-13 (1996).
  25. Baiker, A., Dollenmeier, P., Glinski, M., and Reller, A., "Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide with Ammonia : I. Monolayer and Multilayers of Vanadia Supported on Titania," *Appl. Catal.*, **35**, 351-364 (1987).
  26. Koeppler, R.A., Nickl, J., and Baiker, A., "Characterization of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> Eurocat Samples by Temperature-Programmed Reduction," *Catal. Today*, **20**, 45-52 (1994).
  27. Terorde, R.J.A.M., van den Brink, P.J., Visser, L.M., van Dillen, A.J., and Geus, J.W., "Selective Oxidation of Hydrogen Sulfide to Elemental Sulfur Using Iron Oxide Catalysts on Various Supports," *Catal. Today*, **17**, 217-224 (1993).
  28. Chang, D., and McGaugh, M.C., "Continuous Process for Scrubbing Hydrogen Sulfide to Produce Elemental Sulfur," US Patent No. 4,765,969 (1988).
  29. Landreth, R., de Penta, R.G., and Heicklen, J., "Redetermination of the Thermodynamics of the Reactions (NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>SO<sub>2</sub>(s) ↔ nNH<sub>3</sub>(g) + SO<sub>2</sub>(g)," *J. Phys. Chem.*, **89**, 1690-1692 (1985).
  30. Scott, W.D., and Lamb, D., "Two Solid Compounds Which Decompose into a Common Vapor. Anhydrous Reactions of Ammonia and Sulfur Dioxide," *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 3943-3946 (1970).
  31. Hartley, E.M., and Matterson, M.J., "Sulfur Dioxide Reactions with Ammonia in Humid Air," *Ind. Eng. Chem. Fund.*, **14**, 67-72 (1975).
  32. Henke, K.H., and Weiner, G., Ger. Offen. No. 2,635,649 (1978).