

Zeolite NaX-V₂O₅ 혼합 촉매 상에서 H₂S의 선택적 산화반응

피준현, 류시옥, 이태진
영남대학교 응용화학공학과, 국가지정연구소

Selective oxidation of H₂S over zeolite NaX-V₂O₅ mixed catalysts

Jun-Hyun Pi, Si-Ok Ryu, Tae-Jin Lee
National Research Laboratory, School of Chemical Engineering & Technology,
Yeungnam University

1. 서론

대체에너지 개발의 일환으로 연구중인 석탄가스화 복합발전시스템(IGCC: Integrated Coal Gasification Combined Cycle)은 미래의 환경규제에 대처할 수 있는 기술이라 할 수 있다. IGCC시스템의 여러 공정 중 가스정제공정에 포함된 탈황공정은 환경오염규제 및 장치부식 문제를 극복할 수 있는 중요한 단위공정이다[1]. 석탄가스화에 의한 연료가스 조달에 있어서 가장 큰 문제점은 석탄에 함유된 황 성분이 석탄가스화가 일어나는 동안에 대부분 황화수소로 전환된다는 것이다. 황화수소는 터빈에서 연료가스를 연소할 때 산성비의 주요 원인이 되는 SO₂로 산화되어 대기오염원이 되며 발전용 가스터빈의 날개와 다른 장비를 부식시킬 수 있다. 이런 문제를 해결하기 위해서 황화수소의 농도를 5 ppm이하로 낮추어 주어야 하는 가스정제기술이 필요하다. 더 나아가 IGFC(Integrated Gasification Fuel Cell), SOFC(Solid Oxide Fuel Cell), MCFC(Molten Carbonate Fuel Cell)등과 같은 차세대 신 발전 기술에서는 황화수소의 농도를 1 ppm 이하로 처리하는 초정밀 정제가 필요하다. 일반적으로 H₂S를 처리하는 상용 공정에서는 Claus공정을 거친 후 미반응 가스를 처리하기 위하여 후처리공정(Tail gas treatment: TGT)을 사용하고 있다. 본 연구는 TGT기술 중 MODOP(Mobil Direct Oxidation Process)공정[2], Super Claus공정[3]에서 사용되는 H₂S의 선택적 촉매 산화반응을 본 연구에 적용하였다. 먼저 석탄모사가스는 유동층 탈황장치를 사용하여 1차 정제한 후 잔류 H₂S를 선택적 촉매 산화반응으로 초정밀 정제하고자 하였다. H₂S의 선택적 촉매 산화반응은 다음과 같다[4].



2. 실험

실험에 사용된 촉매는 zeolite NaX (Aldrich)와 V₂O₅ (junsei)를 물리적으로 혼합한 촉매를 사용하였다. H₂S의 선택적 산화반응 실험은 석영재질의 내경 1/2 inch인 고정층 반응기

에 촉매 0.3 g을 충전하여 수행하였다. 반응물은 고순도 질소로 희석된 2vol% H₂S와 1 vol% O₂를 사용하였으며 반응가스의 유량은 MFC(mass flow controller, Brooks 5850E)로 조절하였다. 반응기체 중의 수분함량은 syringe pump와 saturator를 사용하여 조절하였다. 생성물인 원소 황을 포집하기 위하여 반응기 출구 밑에 황 포집용 트랩과 포집기에서 포집되지 않은 황 mist를 걸러내기 위해 line filter를 설치하였다. 반응기 출구에서 나온 가스는 T.C.D(Thermal conductivity Detector)와 chromosil 310 column이 장착된 G.C를 On-line으로 연결하여 분석하였다. 실험조건은 반응온도 200-300℃의 범위, 공간속도 20000 h⁻¹ 반응물인 O₂/H₂S의 몰비 0.5 그리고 수증기는 10 vol%로 주입하여 실험을 수행하였다. 실험에서 반응활성은 H₂S의 전환율, 원소 황의 선택도, 원소 황의 수율로 나타내었으며 H₂S의 전환율, 원소 황의 선택도, 원소 황의 수율은 아래와 같이 정의하였다.

$$H_2S \text{의 전환율}(\%) = \frac{[H_2S]_{inlet} - [H_2S]_{outlet}}{[H_2S]_{inlet}} \times 100$$

$$\text{원소 황의 선택도}(\%) = \frac{[H_2S]_{inlet} - [H_2S]_{outlet} - [SO_2]_{outlet}}{[H_2S]_{inlet} - [H_2S]_{outlet}} \times 100$$

$$\text{원소 황의 수율}(\%) = \frac{H_2S \text{의 전환율} \times \text{원소 황의 선택도}}{100}$$

3. 결과 및 고찰

3.1 Zeolite NaX의 반응특성

선행 연구에서 반응물에 물이 포함되지 않을 경우 zeolite NaX는 H₂S의 선택적 산화반응에 우수한 활성을 보였다[5]. 수증기가 반응에 미치는 영향을 관찰하기 위해 zeolite NaX 촉매 상에서 반응온도를 200 - 300 ℃로 변화시켜 4hr 동안 실험을 수행하였다. 각각의 반응온도에서 시간경과에 따른 H₂S 전환율과 원소 황의 선택도를 각각 Figure 1과 Figure 2에 나타내었다. 반응온도가 증가함에 따라 H₂S 전환율도 증가하는 경향을 보였으나, 원소 황의 선택도는 감소하는 경향을 나타내었다. 반응온도 200 ℃에서 수분 첨가에 따른 H₂S 전환율은 85%에서 13%로 크게 감소하였으며, 300 ℃에서는 초기 70분까지 98%에서 65%까지 감소하다가 이후에는 유지되었다. 원소 황의 선택도는 반응온도 250 ℃까지 100%이었고 250 ℃ 이상에서는 온도가 증가할수록 원소 황의 선택도는 감소되었다.

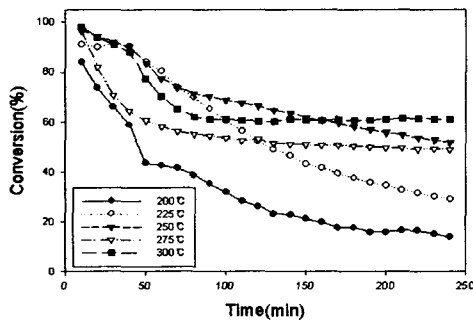


Figure 1. The conversion over zeolite NaX catalyst with reaction temperature change.

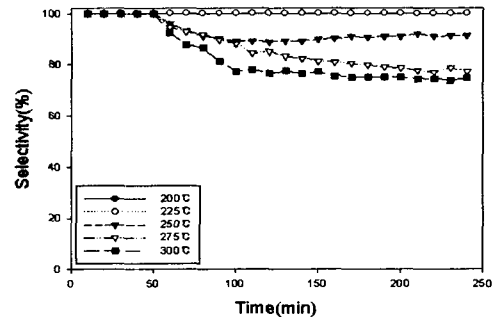


Figure 2. The selectivity over zeolite NaX catalyst with reaction temperature change.

3.2 비 활성화 원인규명

Zeolite NaX의 반응성 실험 결과에서 알 수 있듯이 반응물에 수분이 함유될 경우 반응성이 현저히 감소하는 것이 관찰되었다. 특히 반응온도 250 °C 이하에서는 비 활성화 현상이 더욱 심해지는 것으로 나타났다. 이러한 비 활성화의 원인을 규명하기 위하여 사용한 촉매를 XRD로 분석하였으나 반응 후 촉매의 구조적인 변화는 관찰 할 수 없었다. Figure 3(A)는 H₂S의 탈착실험 결과를 나타낸 것으로 zeolite NaX 촉매 상에서 H₂S와 수증기를 함께 흡착시킨 후 탈착시킨 것과 H₂S만 흡착시킨 후 탈착시킨 것을 비교하였는데 수증기와 함께 흡착시킨 후 탈착된 H₂S의 양이 수증기 없이 흡착시킨 후 탈착된 H₂S의 양보다 훨씬 적음을 관찰 할 수 있었다. 이러한 결과로 물이 첨가되었을 경우 반응성이 떨어지는 것은 zeolite NaX 촉매 상에 수증기의 강한 흡착 때문인 것으로 판단된다. Figure 3(B)는 반응온도 증가에 따른 수증기의 탈착실험 결과를 나타내었다. 반응온도 225 °C 부근에서 물의 탈착이 시작되었는데 이는 물이 zeolite NaX에 강하게 흡착되었다는 것을 보여준다. 따라서 물의 첨가는 촉매의 활성화에 영향을 미칠 것이라 판단을 한다. 반응온도 200 °C에서 zeolite NaX의 반응활성은 시간이 지날수록 떨어졌는데, 이러한 현상은 물이 촉매 표면에 흡착된 것이 탈착되지 않고 축적되기 때문인 것으로 판단된다. 반응온도 225 °C에서 H₂S의 전환율은 200 °C에서 보다 높은 값을 나타내었는데, 온도상승에 따른 물의 탈착에 의한 것으로 볼 수 있다.

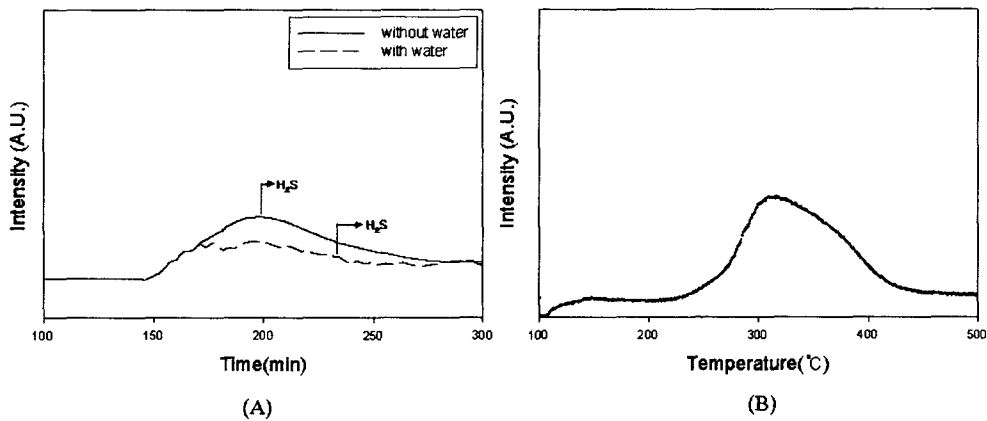


Figure 3. Temperature Programmed Desorption (TPD) test

반응물에 물이 포함될 경우 zeolite NaX는 반응활성이 감소하였는데, 수분 존재하에서 H₂S의 선택적 산화반응에 사용된바있는 여러 금속 산화물의 반응성 실험을 수행하였다. 반응 조건은 반응온도 275 °C, O₂/H₂S 몰비 0.5, 공간속도 20000 h⁻¹로 고정하여 실험하였다. 반응 4hr 후 MoO₃, Fe₂O₃, MnO₂, WO₃, V₂O₅의 원소 황 수율은 각각 12.6%, 15.0%, 36.0%, 39.9%, 55.6%였으며 이들 금속 산화물들 가운데 V₂O₅의 성능이 가장 우수하였다.

3.3 Zeolite NaX-V₂O₅ 혼합촉매의 반응

물이 포함되었을 경우 zeolite NaX의 비 활성화를 개선하기 위하여 V₂O₅ 촉매의 첨가를 통해 혼합된 zeolite NaX-V₂O₅ 촉매 하에서 H₂S의 선택적 산화 반응실험을 수행하였다. Zeolite NaX-V₂O₅ 촉매의 혼합비에 따른 반응특성을 조사하였다. 반응 4hr 후 원소 황의 수

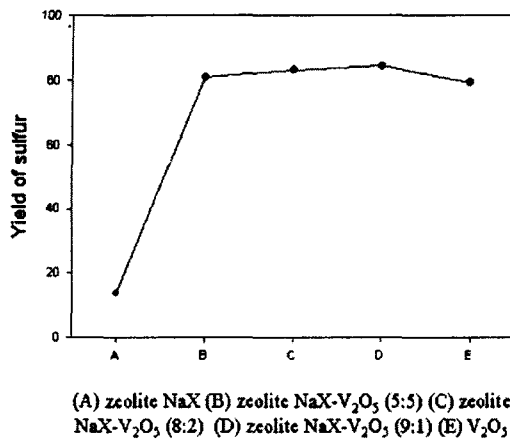


Figure 4. Effect of weight ratio of zeolite NaX and V₂O₅.

을 Figure 4에 나타내었다. 반응온도 200 °C에서는 zeolite NaX 촉매의 원소 황의 수율은 13.8%였고 V₂O₅ 촉매는 79.3%이었다. 그러나 zeolite NaX-V₂O₅ 혼합촉매의 활성은 zeolite NaX 촉매와 V₂O₅ 촉매 각각의 반응 활성 보다 높게 나타났다. 특히 zeolite NaX-V₂O₅ 혼합촉매의 무게비가 9:1일 때 원소 황의 수율이 84.5%로 반응 활성이 향상되는 것을 관찰할 수 있었다. 이러한 결과는 zeolite NaX 촉매와 V₂O₅ 촉매 계면에서의 시너지효과로 인한 것이라 판단된다.

4. 결론

Zeolite NaX 상에서 H₂S의 선택적 산화반응 실험에서 반응에 물이 미치는 영향을 조사한 결과 반응온도 250 °C 이하에서 비 활성화 현상이 발생하였으며 250 °C 이상에서는 반응성이 유지되었다. 비 활성화의 원인은 촉매 표면에 수증기가 강하게 흡착되어 250 °C 이하의 온도에서는 탈착 되지 않기 때문이며 이런 문제를 해결하기 위해 zeolite NaX와 V₂O₅ 혼합촉매 하에서 실험을 수행한 결과 zeolite NaX와 V₂O₅의 혼합비가 9:1 그리고 반응온도 200 °C에서 가장 우수한 반응활성을 나타내었다. 이러한 결과는 zeolite NaX와 V₂O₅ 촉매의 상호작용에 의해 V₂O₅의 환원성이 향상되어 H₂S의 선택적 산화반응의 반응 효율이 증가되었다고 판단된다.

5. 참고문헌

1. T. Hamamatsu, Future view of fossil fuel power generation of coal IGCC, *J. Gas. Turb. Soc. Jpn.*, 18, 3 (1993).
2. Eur. Patent 78,690 (1982).
3. E. N. Goar, R. S. MacDougall, and J. A. Lagas, New catalysts improves sulfur recovery at canadian plant, *Oil & Gas J.*, 28, 45 (1994).
4. R. J. A. M. Terorde, P. J. van den Brink, L. M. Visser, A. J. van Dillen, and J. W. Geus, Selective oxidation of hydrogen sulfide to elemental sulfur using iron oxide catalysts on various supports, *Catal. Today*, 17, 217 (1993).
5. Pi, J-H., Lee, J-D., Park, N-K., Ryu, S-O. and Lee, T-J., The effect of modified zeolite X catalysts on the selective oxidation of H₂S, *J. Korean. Ind. Eng. Chem.*, 14, 818 (2003).