Journal of Environmental Science International
30(6); 501~505; June 2021

pISSN: 1225-4517 eISSN: 2287-3503
https://doi.org/10.5322/JESI.2021.30.6.501

SHORT COMMUNICATION

다양한 제조방법으로 제조된 V_2O_5-TiO_2 촉매를 이용한 제련공정에서 발생한 황화수소 제거능 비교

김문일*
부산가톨릭대학교 환경행정학과

Performance of V_2O_5-TiO_2 Catalyst Prepared by Various Methods for Removal of Hydrogen Sulfide Emitted from Steel Smelting Process

Moon il Kim*
Department of Environmental Administration, Catholic University in Pusan, Busan 46252, Korea

Abstract

V_2O_5-TiO_2 catalysts were prepared by various methods. V_2O_5-TiO_2 were prepared by sol-gel method with different drying conditions (aerogel and xerogel), and V_2O_5 supported on TiO_2 obtained by sol-gel method with precipitation-deposition method and impregnation method. The performance of the V_2O_5-TiO_2 catalysts was investigated for the selective oxidation of hydrogen sulfide in the stream containing both ammonia and excess water. All the catalysts showed good dispersion of vanadium and they had high H_2S conversion with no or little production of sulfur dioxide. The V_2O_5-TiO_2 aerogel catalyst prepared by sol-gel method with drying under super critical condition had the highest surface area which led to better catalytic activity compared to those by other synthesis methods.

Key words : V_2O_5, TiO_2, H_2S, SO_x, Catalyst, Selective oxidation, Sol-gel

1. 서 론

일반적으로 SO_x 배출 문제는 원유 및 천연 가스 정제소에서 방출되는 H_2S로 인해 발생한다. 고정 공급원의 황화수소는 일반적으로 Claus 공정(Elsner et. al)에 의해 원소 황으로 회수된다.

제철소에서 제련 공정 중 발생하는 코크스로 가스에 H_2S가 함유되어 있는데, 이 황화수소는 암모니아 수용액으로 스크럽되고, 농축된다. 이 황화수소를 포함한 암모니아 수용액은 다시 황화수소와 암모니아 수용액으로 분리되고, 분리하여 농축된 H_2S는 일반적으로 Claus 공정으로 옮겨져서 제거되고, 분리된 남은 암모니아 수용액은 추가 처리없이 소각된다. 이 과정에서 암모니아 수용액과 H_2S의 분리가 완벽하지 않아 이러한 암모니아수에는 약 2%의 H_2S가 포함되어 있다. 따라서, 이를 소각하게 되면 SO_x 배출 문제가 발생할 수 있다. 이로 인해

Received 12 May, 2021; **Revised** 20 May, 2021;
Accepted 21 May, 2021
***Corresponding author**: Moon il Kim, Department of Environmental administration, Catholic University in Pusan, Busan 46252, Korea
Phone : + 82-51-510-0663
E-mail : mikim@cup.ac.kr

ⓒ The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

암모니아 수용액에 존재하는 H_2S를 제거하는 새로운 기술이 검토될 필요성이 있다. 이를 위한 한 가지 접근법은 H_2S를 원소 황과 암모늄 티오설페이트 (ATS: $(NH_4)_2S_2O_3$)로 전환하는 선택적 촉매 산화반응이다 (Kim et al., 2003).

V_2O_5-TiO_2 촉매는 선택적 산화 반응에서 좋은 성능을 보이는 촉매로 알려져 있다(Centi et al., 1996; Wachs et al., 1997). TiO_2를 지지체로 사용하고, V_2O_5를 담지한 촉매는 지지체와 활성점 간의 강한 상호작용에 의해 탁월한 촉매 성능을 가지고 있다. V_2O_5는 TiO_2 지지체가 루타일(rutile)상일 때 보다 아나타제(anatase) 상일 때 더 높은 활성과 선택도를 가지는 것으로 나타났다.

본 연구의 산화반응을 위한 촉매로는 졸-겔법으로 제조된 TiO_2에 전통적인 담지 방법인 함침법과 침전-증착법으로 V_2O_5를 담지한 촉매와 V_2O_5-TiO_2 자체를 졸-겔법으로 제조 후 건조 방법을 달리한 에어로젤 촉매와 제로젤 촉매를 사용하여, 암모니아와 물을 모두 포함하는 흐름에서 H_2S의 선택적 산화에 대해 앞서 나열한 다양한 방법으로 제조한 촉매들의 성능을 비교하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 촉매 제조

전통적 담지법을 이용한 V_2O_5/TiO_2 제조를 위한 TiO_2 지지체의 제조 방법은 이전 논문(Lee et al., 2002)에 설명되어 있다. 졸-겔법으로 제조된 TiO_2에 V_2O_5를 침전-증착법으로 담지한 촉매(prec-V_2O_5/TiO_2)는 Van Dillen et al.(1976)에 기술한 방법에 따라 제조되었고, 함침법으로 V_2O_5를 담지시킨 촉매(imp-V_2O_5/TiO_2)는 NH_4VO_3 수용액에 지지체를 투입하고 교반하는 기본 습윤 함침법을 사용하였다.

V_2O_5-TiO_2 에어로겔 촉매(aero-V_2O_5-TiO_2)는 이전에 보고된 졸-겔 방법을 사용하여 합성되었다(Miller et al., 1994). 제로겔 촉매(xero-V_2O_5-TiO_2)는 상압에서 120℃에서 12시간 동안 건조하는 것을 제외하고는 에어로겔 촉매 제조에 사용된 것과 동일한 절차에 의해 제조되었다. 위의 과정으로부터 제조된 촉매들은 V_2O_5의 함량은 5 wt.%로 고정하였으며, 모든 시약은 추가 정제없이 사용되었다.

모든 촉매의 제조 과정에서, TiO_2의 전구체로 티타늄 테트라이소프로폭사이드 (TTIP 97%, Sigma Aldrich)가, V_2O_5의 전구체로는 암모늄메타바나데이트 (NH_4VO_3 ≥99%, Merck)가 사용되었다.

촉매의 표면적은 BET(Micromeritics ASAP 2000)를 이용하여 N_2 흡착 방법으로 측정하였다. 촉매의 결정구조는 XRD(Rigaku, DMAX 2400)을 사용하여 2θ 범위 5 ~ 90° 사이에서 2o/분의 속도로 스캔하면서 분석하였다. 제조된 촉매의 결정구조는 표준물질의 JCPDS 데이터베이스와 비교를 통해 확인하였다.

2.2. 실험 방법

다른 방법으로 제조한 4 종류의 촉매 성능 비교를 위하여, 암모니아와 물을 모두 포함하는 흐름에서 H_2S의 선택적 산화 반응 실험을 수행하였다. 반응 실험은 수직 연속 유동 고정층 반응기를 사용하여 대기압에서 진행되었다. 실험도는 Fig. 1에 나타내었다. 헬륨으로 희석된 H_2S와 O_2의 혼합물이 반응물로 사용되었고, 가스 유량은 유량조절장치(Mass Flow Controller (MFC), Brooks MFC, 5850E)에 의해 제어되었다. 기체 결과물 (H_2S, SO_2)은 가스 크로마토그래피 (HP 5890)로 분석되었습니다. 반응기의 유출부에 응축기를 부착하고 온도를 110 oC로 일정하게 유지하여 고체결과물(S, ATS)을 회수하였다. 회수된 고체결과물은 ATS가 수용성임을 감안하여 증류수를 이용하여 분리하여 양을 측정하였다. 응축기에서 가스 크로마토그래피까지 모든 라인과 피팅은 수증기의 응축을 방지하기 위해 120℃ 이상으로 가열되었다. 물은 주사기 펌프 (Sage Instruments, 341A)로 양을 제어하여 주입하였고, 작은 유리 비드로 채워진 증기 증발기를 사용하여 수증기 상태로 반응물 흐름에 도입할 수 있게 했다. 실험에서의 반응물 조성은 5 vol.% H_2S, 2.5 vol.% O_2, 5 vol.% NH_3, 60 vol.% H_2O 및 나머지 He로 구성되었고, 반응온도는 260℃, 반응시간은 6시간으로 고정하였다.

H_2S의 전환율과 반응 결과물의 선택도는 다음의 식으로 계산하였다.

$$\text{Conversion of } H_2S\ (X,\%) = \frac{[H_2S]_{intet} - [H_2S]_{outlet}}{[H_2S]_{intet}} \times 100$$

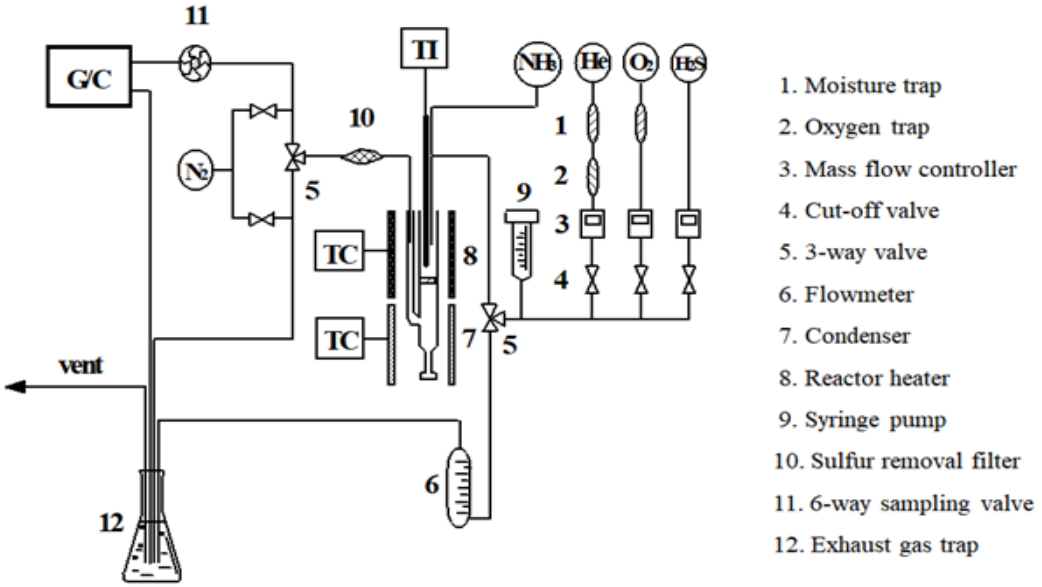

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

Selectivity (s, %) to product (So_2, S, ATS)

$$= \frac{[product]_{outlet}}{[H_2S]_{inlet} - [H_2S]_{outlet}} \times 100$$

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 위 연구방법에 제시된 방법으로 제조된 4종류의 촉매의 XRD 피크 패턴을 나타내었다. XRD 결과에서 모든 촉매는 2θ = 25.3°에서 피크가 나왔고, JCPDS 데이터베이스를 통해 이는 TiO_2의 [101] 평면에 해당하는 아나타제 상의 TiO_2를 나타낸다. V_2O_5의 가장 강한 피크에 해당하는 2θ = 20.3°에서는 피크가 관찰되지 않아, V_2O_5이 TiO_2 지지체에 고도로 잘 분산되어 있으며, 비결정질 상태로 존재함을 알 수가 있다.

Table 1에 서로 다른 방법으로 제조된 V_2O_5-TiO_2 촉매에 대한 표면적과, $H_2S/O_2/NH_3/H_2O/He$ = 5/2.5/5/60/27.5의 반응물 조성으로 260℃에서 6시간 동안 반응 후의 반응 성능인 H_2S의 전환율 및 결과물의 선택도를 나타내었다.

제조된 aer-V_2O_5-TiO_2의 비표면적은 153 m^2/g으로 가장 높은 수치를 보였으며, xer-V_2O_5-TiO_2, prec-V_2O_5-TiO_2, 그리고 imp-V_2O_5-TiO_2의 비표면적에 비해 약 3배이상 높은 경향을 나타내었다. 에어로겔 촉매, 침전-증착법으로 제조한 담지 촉매, 함침법으로 제조한 담지 촉매, 제로겔 촉매 순으로 표면적이 감소하였다. 에어로겔 촉매는 초임계조건으로 건조하여 기공 구조가 붕괴하지 않고 유지되어 가장 큰 표면적을 보인 것으로 보이고, 제로겔 촉매 경우 일반 건조로 인해 구조가 붕괴되어 가장 작은 표면적을 나타낸 것으로 보인다. 침전-증착 담지 촉매와 함침 담지 촉매 경우에는 지지체인 TiO_2가 졸-겔법으로 제조되었으나 초임계 조건으로 건조되지 않았고, 담지 과정에서 V_2O_5가 기공을 막는 현상이 있어 에어로겔 촉매에 비해 작은 표면적을 나타내었다(Kim et al. 2014).

Table 1에 나타낸 것과 같이 H_2S의 제거 성능 실험 결과에서는 에어로겔 촉매가 99.1%의 높은 H_2S 전화율로 가장 높은 성능을 보였으며, 침전-증착 담지 촉매, 함침 담지 촉매, 제로겔 촉매 순으로 감소하였다. 이 결과로부터 담지 촉매의 표면적이 넓을수록 반응에 관여하는 활성점이 많아지기에, 이 결과는 촉매들의 표면적의 관계와 연관된다고 할 수 있다. 제로겔 촉매를 제외한 촉매에서는 SO_2의 배출이 없었다. 고체 결과물에 대한 선택도를

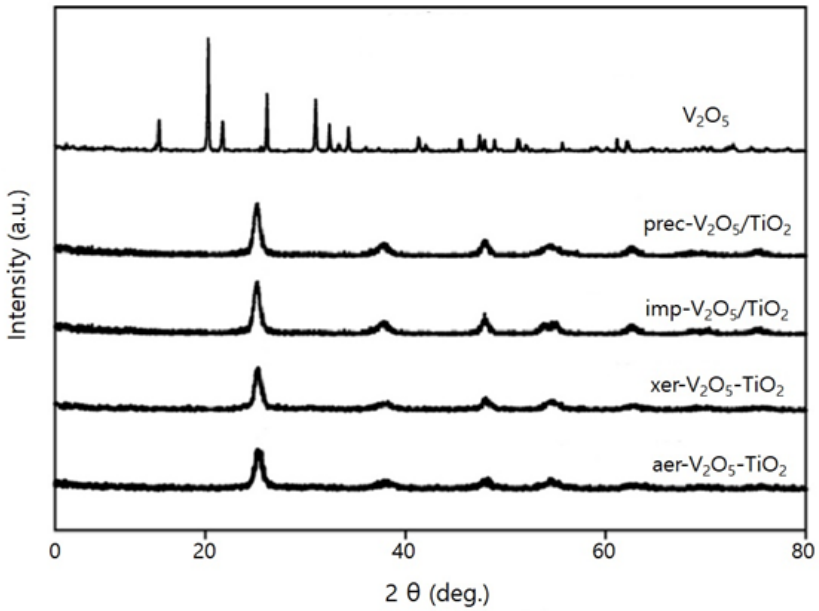

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of pure V_2O_5 and V_2O_5-TiO_2 catalysts with different synthesis methods.

Table 1. Conversion of H_2S and selectivities to SO_2, S and ATS for every catalyst at 260℃ for 6 h

Catalyst	Surface area (m^2/g)	X-H_2S (%)	S-SO_2 (%)	S-S (%)	S-ATS (%)
aer-V_2O_5-TiO_2	153	99.1	0	42.1	57.9
xer-V_2O_5-TiO_2	13	78.1	8.8	35.8	55.4
prec-V_2O_5/TiO_2	55	92.5	0	78.2	21.8
imp-V_2O_5/TiO_2	43	87.7	0	69.3	30.7

비교하면, 졸-겔법으로 제조한 V_2O_5-TiO_2 촉매들은 황의 선택도에 비해 ATS의 선택도가 높았으며, TiO_2 지지체에 V_2O_5를 담지한 촉매에서는 황의 선택도가 ATS의 선택도 보다 높게 나왔다. 이는 V_2O_5와 TiO_2가 함께 내부구조를 형성하는 졸-겔법으로 제조한 촉매와는 달리, 담지 촉매는 루타일 상이 존재하지 않고 아나타제 상으로만 형성된 TiO_2 지지체에 V_2O_5를 담지하였기에, 원소황으로의 반응성과 선택도가 더 높다고 간주할 수 있다 (Centi et al., 1996; Wachs et al., 1997).

4. 결 론

V_2O_5-TiO_2 촉매는 건조 조건이 다른 졸-겔법(에어로겔 및 제로겔)으로, 그리고 졸-겔법으로 얻은 TiO_2 지지체에 침전-증착법 및 함침법을 이용한 V_2O_5/TiO_2 담지 촉매를 제조하였다. V_2O_5-TiO_2 촉매를 이용하여 암모니아와 과량의 물을 모두 포함하는 스트림에서 황화수소의 선택적 산화에 대해 성능을 비교하였다. 모든 촉매는 바나듐의 좋은 분산을 보였고, 이산화황의 생성이 없거나 아주 작게 생성되었고, 높은 H_2S 전환율을 보였다. 졸-겔법으로 제조하고 초임계 조건에서 건조한 V_2O_5-TiO_2 에어로겔 촉매는 다른 합성법에 비해 우수한 성능을 보였다.

감사의 글

이 논문은 2019년도 부산가톨릭대학교 교내연구비에 의하여 연구되었음.

REFERENCES

Centi, G., 1996, 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.

Elsner, M. P., Menge, M., Muller, C., Agar, D. W., 2003, The Claus process: teaching an old dog new tricks, Catal. Today, 79-80, 487-494.

Kim, B. G., Park, D. W., Kim, I., Woo, H. C., 2003, Selective oxidation of hydrogen sulfide over mixture catalysts of V-Sb-O and Bi_2O_3, Catal. Today, 87, 11-17.

Kim, M. I., Lee, G. H., Kim, D. W., Kang, D. H., Park, D. W., 2014, Production of elemental sulfur and ammonium thiosulfate by H_2S oxidation over Nb_2O_5 supported on Fe-pillared clay catalysts, Korean J. Chem. Eng., 31, 2162-2169.

Lee, G. H., Lee, M. S., Lee, G. D., Kim, Y. H., Hong, S. S., 2002, Catalytic combustion of benzene over copper oxide supported on TiO_2 prepared by sol-gel method, J. Ind. Eng. Chem., 6, 572-577.

Miller, J. B., Johnston, S. T., Ko, E. I., 1994, Effect of prehydrolysis on the textural and catalytic properties of titania-silica aerogels, J. Catal., 150, 311-320.

Van Dillen, J. A., Geus, J. W., Hermans, L. A. M., Van Der Meijden, J., 1976 in: Bond, G. C., Wells, P. E., Tompkins, F. C. (Eds.), Proc. 6th Int. Congr. on Catalysis, The Chemical Society, London, 677.

Wachs, I. E., Weckhuysen, B. T., 1997, Structure and reactivity of surface vanadium oxide species on oxide supports, Appl. Catal. A, 157, 67-90.

• Professor. Moon-Il Kim
Department of Environmental Administration, Catholic University in Pusan
mikim@cup.ac.kr