

# V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매의 활성금속 함량이 촉매 활성화에 미치는 영향

장영희 · 김성철\* · 김성수\*,†

경기대학교 일반대학원 환경에너지공학과, 경기대학교 환경에너지공학과  
(2022년 7월 18일 접수, 2022년 9월 2일 수정, 2022년 9월 26일 채택)

## Effect of Active Metal Loading on Catalytic Activity of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> Catalysts

Youngee Jang, Sung Chul Kim\* and Sung Su Kim\*,†

Department of Environmental Energy Engineering, Graduate School of Kyonggi University, Suwon-si 16227, Korea

\*Department of Environmental Energy Engineering, Kyonggi University, Suwon-si 16227, Korea

(Received July 18, 2022; Revised September 2, 2022; Accepted September 26, 2022)

### 초 록

본 연구에서는 V/TiO<sub>2</sub> 촉매를 사용하여 황화수소 상온 제거 특성을 평가하기 위해 촉매 활성 실험 및 특성 분석을 수행하였다. 최적 바나듐 함량은 10 wt%였고, 상대습도 60~80% 조건에서 60분 이상의 내구성을 보였다. BET 및 raman 분석을 통해, 표면에 노출된 바나듐의 구조가 V/TiO<sub>2</sub> 촉매 활성의 지배적인 요인인 것으로 나타났다. 또한 SEM, EDS 그리고 XRD 분석은 촉매 표면에 생성물인 황이 축적될 수 있음을 보였으며, 결과적으로 촉매의 내구성이 감소되었다. 따라서 촉매 산화와 재생 공정의 연계가 필요할 것으로 판단된다.

### Abstract

In this study, the activity test and characterization were performed to evaluate the hydrogen sulfide removal characteristics using a V/TiO<sub>2</sub> catalyst at room temperature. The optimal vanadium loading was 10 wt%, and the durability was greater than 60 minutes at 60~80% relative humidity. The Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area and raman spectroscopy results confirmed that the structure of the vanadium site exposed to the surface was a dominant factor in catalytic activity. From Scanning Electron Microscope (SEM), Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) and X-ray crystallography (XRD) analyses, it was found that sulfur can be accumulated on the catalyst surface, which results in a decrease in durability under catalytic activity tests. Therefore, it is judged that a combined process of catalytic oxidation and regeneration is needed.

**Keywords:** H<sub>2</sub>S, Catalytic oxidation, Odor, Vanadium

## 1. 서 론

악취는 다양한 물질에 의해서 발생하는 감각공해며, 극미량에서도 악취를 유발하는 특성이 있다[1]. 특히 국내 환경관련 지자체에서는 대기유해물질로 분류되는 악취물질에 대해 매년 문제가 증가함에 따라 ‘대기오염환경보전법’ 시행규칙 개정안을 입법 예고하는 등 배출 허용기준을 강화하고자 하는 움직임이 활발하다. 대표적인 악취물질인 황화수소(Hydrogen sulfide, H<sub>2</sub>S)는 다양한 원인에 의해 발생되는데 주로 자연적으로 미생물의 대사과정에서 에너지원으로 사용되면서 환원되거나, 인위적으로는 석유정제공정이나 다양한 화학공정에서 부산물로서 발생하고 있다. 위와 같이 황화수소는 배출원이 다양할 뿐만 아니라 발생하는 농도 또한 작게는 ppb에서 많게는 % 단위까지 배출될 수 있다[2-4].

황화수소를 처리하기 위한 대표적인 방법으로는 흡착법, 흡수법, 막 분리법, 생물학적 분해 방법 등이 있다[5-9]. 각 적용처마다 운전조건 및 배출조건이 다르므로 다양한 조건별 적절한 처리방법의 선정이 중요하다. 그 중, 저농도로 황화수소가 발생하는 처리시설의 경우 물 또는 약액을 포함한 흡수 공정이 일부 도입되었으나, 규모가 크고 효율이 낮은 단점이 존재한다. 멤브레인 분리공정이나 생물학적 분해공정의 경우 초기 투자비용이 많이 들고, 숙련된 운전 경험이 필요한 실정이다. 위와 같은 공정들은 폐수처리가 필요하다는 점에서 2차 처리에 대한 부담이 존재하고, 추가 처리시설을 운영해야 하는 부담이 존재한다. 대부분의 발생 시설에 적용하고 있는 흡착법은 대부분의 산업 공정에 쉽게 적용할 수 있으나, 일회성이므로 2차 폐기물이 발생한다. 또한, 황화수소의 화학적 제거가 아니므로 차후 흡착된 H<sub>2</sub>S의 배출로 인해 또다시 황화수소의 처리가 필요할 수 있으므로 제어 방법으로써 한계가 있다. 촉매 산화법은 적절한 활성화 에너지 공급으로 황화수소를 완전 산화할 수 있는 처리방법이며, 흡착법의 한계를 극복할 수 있다는 장점이 있다. 특히 최근 폐기물 자원화의 관점에서 황화수소를 또다른 자원으로써 활용하기 위해 원소 황(S)으로의 전환을 유도하는 선택적 촉매 산화법이 황화수소 억제 기술로써 관심받고 있다

† Corresponding Author: Kyonggi University  
Department of Environmental Energy Engineering, Suwon-si 16227, Korea  
Tel: +82-31-249-9741 e-mail: sskim@kyonggi.ac.kr

[10-12]. 앞서 황화수소의 선택적 산화 성능을 향상시키기 위하여 촉매의 활성 물질, 함량, 지지체 종류, 첨가물질 등에 관한 연구가 수행되었으며, 그 중 가장 우수한 비귀금속계 활성 물질로 알려진 바나듐을 다양한 금속산화물 지지체(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> 등)에도 적용한 연구가 보고되었다[10-18]. 그 중 금속산화물 지지체 중 TiO<sub>2</sub>를 사용했을 때 촉매의 성능이 가장 우수했다고 알려져 있다[19]. 또한, 수분과 암모니아에 의한 촉매의 내구성을 증진시키기 위해 Sb, Mo 등 첨가물을 추가한 연구가 진행되어 왔다[20-21]. 그러나 지금까지 황화수소의 선택적 산화 효율을 증진시키기 위해 연구된 촉매들은 우수한 활성화에 비해 고가의 운전비용 소비, 귀금속 첨가 등 경제적, 산업적 적용에 어려움을 수반하고 있다[12]. 그러나 황화수소의 선택적 촉매 산화는 대부분 200 °C 내외의 온도 영역에서 이루어졌고, 상온에서의 저농도 황화수소 산화 연구는 미흡한 실정이다. 저농도 영역에서의 황화수소는 단순 악취로서 치부되어왔고, 이를 처리하기 위해 열에너지 투입 및 황화수소를 산화하기에 효율성이 떨어지기 때문이다. 본 연구에서는 촉매산화법을 이용하여 악취수준의 저농도 황화수소를 에너지원 없이 상온에서 처리하고자 하였다. 촉매는 비귀금속계 활성금속인 바나듐의 함량 및 제조 방법을 다양화하여 산화 성능을 극대화하고자 하였으며, 황화수소의 선택적 산화 반응 증진 인자를 XRD (X-ray diffraction), BET (Brunauer-Emmett-Teller), SEM (Scanning electron microscope), EDS (Energy Dispersive Spectrometer), Raman-spectroscopy 분석을 통해 확인하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 촉매 제조 방법

본 연구에서는 촉매를 제조하기 위해 활성 물질로 바나듐을 사용하였다. 지지체는 TiO<sub>2</sub> (G-3, Cristal Global Co.)를 사용하였다. 촉매의 제조는 건식 볼밀 혼합(dry ball milling method)과 습윤 함침법(wet impregnation method)을 이용하였다. 볼밀 혼합의 경우 TiO<sub>2</sub>에 대한 바나듐의 함량을 원하는 조성비에 따라 계산하고, 각 무게만큼의 분말을 혼합한다. 혼합을 위해서는 볼밀링 제법을 도입하였다. 본 연구에서는 볼밀링 장치와 지르코니아 재질의 20, 10, 5 mm 크기의 ball을 사용하여 340 rpm의 속도에서 원하는 시간동안 혼합하였다. 또다른 촉매 제조 방법인 습윤 함침법의 제조 순서는 다음과 같다. 목표한 바나듐 함량에 맞게 계산된 ammonium metavanadate (NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>, ≥ 99.0%, Sigma aldrich Co.)를 60 °C 가열된 증류수에 녹인 후, 용해도 증가 및 바나듐의 용출을 방지하기 위해 oxalic acid (COOH)<sub>2</sub>, ≥ 98%, Sigma aldrich Co.)를 조금씩 혼합하여 pH 값을 조절한다. 전구체가 용해된 용액을 지지체와 혼합하여 슬러리 상태가 된 용액을 1시간 이상 교반한 후, 회전 증발 농축기를 이용하여 수분을 증발시킨다. 촉매의 완전한 건조를 위하여 105 °C의 오븐에서 24시간 건조시킨 후 400 °C의 온도에서 4시간 소성하여 V/TiO<sub>2</sub> 촉매를 제조하였다. 또한 담지한 바나듐 함량에 따라 2V/TiO<sub>2</sub>, 5V/TiO<sub>2</sub>, 10V/TiO<sub>2</sub>, 20V/TiO<sub>2</sub>로 나타내었으며, 제조 방법을 달리한 촉매의 경우 함침법은 I, 볼밀링 제법은 B(밀링 시간)으로 나타내었다. 예를 들어, 20시간의 볼밀링으로 제조된 2V/TiO<sub>2</sub> 촉매는 2V/TiO<sub>2</sub>-B(20)으로 표기할 수 있다.

### 2.2. 촉매 활성화 평가

제조된 촉매의 성능실험 장치는 크게 가스주입부분, 촉매반응부분 그리고 반응가스 분석부분으로 구성되어 있으며 장치구성은 Figure 1과 같다[12]. 촉매의 균일성 및 압력손실의 영향을 피하기 위하여 제

조된 촉매는 40~50 mesh 크기로 체거름하였으며, 퀴츠울을 이용하여 촉매층을 고정하였다. 반응기에 공급되는 가스는 질량 유량 제어기(MFC, MKS Co.)를 이용하여 일정 농도의 N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, 황화수소를 500 cc/min의 속도로 주입하였다. 또한, 수분을 공급할 경우 N<sub>2</sub> 가스가 버블 자켓을 통해 수분이 함유된 가스가 반응기에 주입되는 형태를 이용하였고, 이때 공급되는 상대습도(Relative Humidity, R.H.)를 40~50%로 일정하게 유지하기 위하여 이중자켓 형태의 버블러 외부에 서큘레이터를 이용하여 일정 온도의 물을 순환시켰다. 반응기의 온도는 고정층 상부에 장착된 K-type의 열전대를 이용하여 PID 온도제어기(PID Controller, Nova Co.)로 조절하였다. 반응 후 미반응된 황화수소 및 산소와 반응하여 생성되는 황산화물(SO<sub>2</sub>)의 농도를 측정하기 위하여 각각 검지관 4LK (Gas Tec. Co.)와 검지관 5La (Gas Tec. Co.)를 사용하였다. 구체적인 촉매반응 실험 조건은 Table 1에 나타내었다. 본 연구에서 사용된 촉매의 성능은 equation (1)에 제시된 황화수소의 전환율[H<sub>2</sub>S conversion, (%)]을 계산하여 나타내었다.

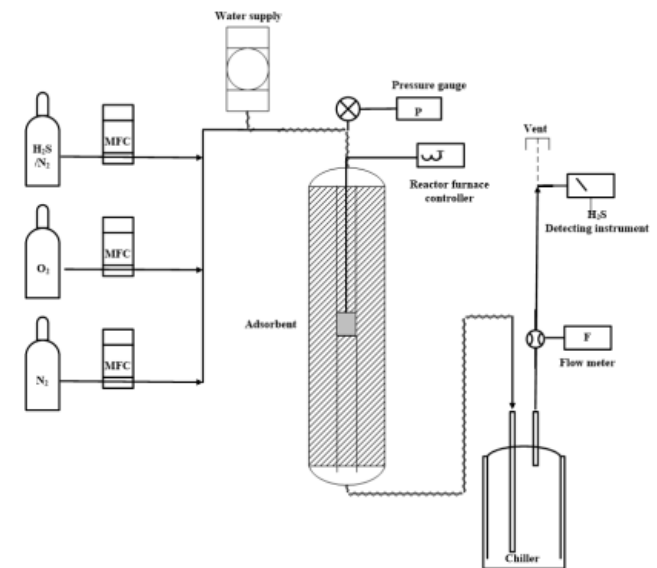


Figure 1. Schematic diagram and Image of a fixed bed reactor[12].

Table 1. Experimental Condition in a Fixed Bed Reactor

Conditions	Values	
Particle size, μm	359	
Catalyst type	powder	
Temperature, °C	25-65	
Space velocity (S.V.), L g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	680.272	
Relative humidity (R.H.), %	0 or 60-80	
Inlet gas conc.	N <sub>2</sub>	balance
	O <sub>2</sub>	21%
	H <sub>2</sub> S	30ppm
Total flow (cc/min)	500	

$$H_2S \text{ conversion, \%} = \frac{[H_2S_{in}] - [H_2S_{out}]}{[H_2S_{in}]} \times 100 \quad (1)$$

### 2.3. 분석 및 측정

제조된 흡착제의 표면상태 및 기공구조를 확인하고 평가하기 위해 FE-SEM 및 EDS (S-4800, Hitachi Co.) 분석과 BET (ASAP 2010, Micromeritics) 분석을 수행하였다. 제조된 흡착제의 결정구조를 분석하고 물질의 표면 결정화도를 평가하기 위해 XRD (MiniFlex2, Rigaku Co.) 분석을 수행하였다. 촉매의 구조적인 특성 분석을 수행하기 위하여 Raman spectroscopy (LabRAM HR UV/Vis/NIR, HORIBA JOBIN YVON Co.) 분석을 수행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. V/TiO<sub>2</sub> 제조 방법의 영향

촉매를 제조하는 대표적인 방법으로 함침법, 혼합법이 있으며, 혼합법 중 건식 불밀을 이용한 촉매 제조법은 대량으로 생산하기에 매우 유리하다. 일반적으로 촉매의 제조방법에 따라 바나듐의 결합형태가 달라지며, 제조되는 조건하에서의 기계화학적 효과에 의해 그 성능이 월등히 증진됨이 여러 문헌에서 이미 보고되고 있다[22]. 그러나 반대의 의견으로 Eom 등[10]은 함침법으로 제조했을 때 활성 금속이 고분산됨에 따라 황화수소의 산화 성능이 향상될 수 있다고 보고하였다. 본 연구에서는 촉매의 생산 효율 증진과 활성간의 상관관계를 확인하기 위해 불밀 혼합법의 시간에 따라 제조된 V/TiO<sub>2</sub>-B와 습윤함침법을 이용하여 제조한 V/TiO<sub>2</sub>-I의 촉매를 제조하였다. 비교 결과는 Figure 2에 나타내었다.

본 연구에서 사용된 불밀 촉매의 경우, 함침법에 의해 제조된 촉매보다도 저조한 성능을 보이는 특성이 관찰된다. 다만, 2V/TiO<sub>2</sub>-B(5) 촉매의 경우 타 촉매와 매우 구별되는 성능을 보이는 것 또한 특징이다. 이러한 현상은 불밀링의 특성에 의한 것으로 간주된다. 여러 문헌에서 보고하는 불밀촉매의 가장 큰 특징은 바나듐의 5가 상태인 양론종보다도 4가 이하인 비화합 양론종이 매우 많이 존재한다는 점과, 처리한 시간이 증가할수록 촉매의 입자 크기가 감소한다는 점이다[23,24]. 상기 2가지 측면을 고려하여, 상온에서 진행되는 황화수소 상온산화 반응은 적절한 바나듐 종을 유지하기 위해 적절한 시간으로 혼합할 경우 활성 금속의 균일성 및 활성 증진이 가능하다고 판단된다. 또한 습윤함침법으로 제조된 V/TiO<sub>2</sub>-I는 대표적으로 활성 금속을 고분산화할 수 있는 제조 방법으로써 상온 초기 활성이 가장 우수한 것으로 확인하였다. Figure 2에 나타낸 바와 같이, 가장 우수한 성능을 보인 함침법으로 제조된 촉매의 경우에도 수분이 존재할 경우 성능이 급격히 저조해지는 특징이 관찰되었다. 수분은 촉매반응에서 대표적인 비활성화를 야기하는 물질로 알려져 있으며, 경쟁흡착에 의한 영향이 지배적이다. 상온에서 일어나는 반응은 활성화 에너지가 매우 낮은 반응으로서 표면 활성점에서의 약한 경쟁흡착에도 반응활성에 매우 큰 영향을 미칠 수 있으며, 이러한 원인에 의해 활성이 감소할 수 있다고 판단된다.

### 3.2. 활성 금속 함량의 영향

상기 연구 결과를 통해 함침법으로 제조한 촉매의 성능이 우수한 것으로 확인하였으며, 본 연구에서 제조된 촉매의 활성을 극명하게 관찰하고자 수분이 존재하는 조건에서 실험을 수행하였다. 촉매의 활성 금속의 함량은 활성에 영향을 주는 인자 중 중요한 인자로서 본 촉매의 활성 금속인 바나듐산화물(VoX)은 함량에 따라 지지체와 결합하는 구조가 상이하며 크게 3가지의 형태로 존재하게 된다. 일반적으로 TiO<sub>2</sub> 지지체 상에서 바나듐의 함량이 낮을 경우 monomeric vanadate 종을 형성하며, 바나듐 함량이 증가하게 되면서 polymeric vanadate 종의 구조적 특징이 나타난다. 또한, monolayer coverage 이상으로 바나듐의

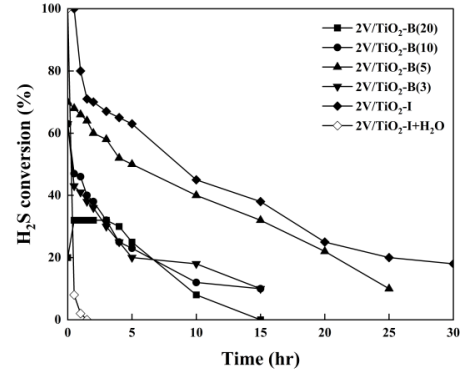


Figure 2. Effect of the preparation methods of 2V/TiO<sub>2</sub> catalysts on the conversions of H<sub>2</sub>S at room temperature; opened: humid condition; closed: dry condition (Experimental condition: H<sub>2</sub>S = 30ppm, O<sub>2</sub> = 21%, R.H. = 0, or 60-80%, S.V: 680.272 L/g · h).

함량이 증가할 경우 결정상(crystallite)의 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 형성될 수 있다. Eom 등[11]은 H<sub>2</sub>S를 산화하기 위해서 crystallite V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 구조를 형성하는 것이 유리하다고 보고하였다. 이에 반해 Arora 등[25]은 탄화수소 물질을 산화하기 위해서는 monomeric 구조보다 polymeric 구조의 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 형태는 산화 활성에 큰 영향을 미치지 못하며, V-O-support 형태의 지지체 결합 구조에서 우수한 산화 활성을 가질 수 있다고 보고하였다. Kim 등[26]은 질소산화물을 산화하는 SCR (selective catalytic reduction) 반응 상 V/TiO<sub>2</sub> 촉매에서는 monomeric vanadate 구조를 형성했을 때 우수한 산화 활성을 나타낸다고 보고하였다. 이러한 결과들을 종합해 보았을 때, 동일한 V/TiO<sub>2</sub> 촉매를 이용함에도 불구하고 활성 온도, 산화할 대상 물질, 실험 조건 등에 따라 우수한 활성을 보일 수 있는 영향 인자가 상이할 수 있음을 알 수 있다. 따라서 본 연구에서는 상온 조건에서 H<sub>2</sub>S를 산화하기 위한 조건 중 담지한 활성 금속의 함량에 따른 산화 성능을 비교하고 V/TiO<sub>2</sub>의 촉매 상에 존재하는 바나듐의 분산도 및 구조를 확인할 수 있는 BET, raman 분석을 통해서 활성 금속의 소결 상태와 monomeric vanadate, polymeric vanadate 및 crystallite V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 존재를 확인하고자 하였다. 이에 따른 실험결과와 분석결과를 각각 Figure 3, Table 2, Figure 4에 나타냈다. Figure 3에 나타낸 바와 같이, 바나듐 함량이 증가할수록 선택적 산화 활성이 증가하는 경향을 보였으나, 20 wt% 이상의 조건에서 활성이 감소되어 10 wt% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 담지하였을 때 가장 우수한 활성을 보였다.

또한 일반적으로 열처리 과정에서 활성 금속의 함량 증가에 따른 소결(sintering) 현상 및 촉매의 비활성화가 야기된다고 보고되고 있다 [10-12]. 따라서 본 연구에서 제조된 V/TiO<sub>2</sub>-I의 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 함량에 따른 BET 및 촉매 활성간의 관계를 비교한 결과(Table 2), 2V/TiO<sub>2</sub>-I, 5V/TiO<sub>2</sub>-I, 10V/TiO<sub>2</sub>-I까지 활성 금속의 함량이 증가할수록 비표면적의 감소가 관찰되었으나 10V와 20V/TiO<sub>2</sub>-I 간의 비표면적 차이는 크지 않았다. Figure 4와 같이 raman 분석을 통해 가장 우수한 활성을 갖는 10V/TiO<sub>2</sub>-I에서 monomeric vanadate 구조가 관찰되었으며, 성능의 감소가 관찰된 20V/TiO<sub>2</sub>-I에서 crystallite V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 구조가 관찰되었다. 이는 H<sub>2</sub>S 상온 산화 반응에서 monomeric 구조가 crystallite 구조보다 활성에 유리한 영향을 미친다는 것을 시사한다.

촉매반응은 활성화 에너지와 밀접한 관계를 가지며, 어떤 반응에 기인하는지에 따라 그 영향은 다르지만, 일반적으로는 반응 활성을 나타내기 위한 최소한의 온도가 존재하는 것으로 알려져 있다. 따라서 본 연구에서는 반응 온도에 따른 활성 변화를 확인하고자 25, 40,

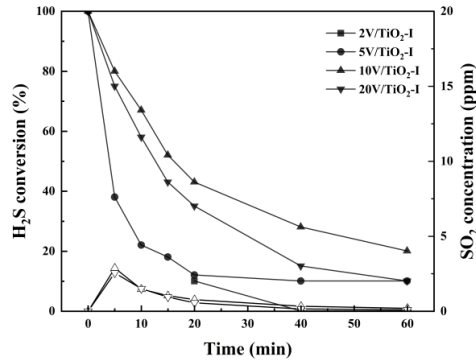


Figure 3. Effect of the vanadium loadings on conversions of H<sub>2</sub>S at room temperature; opened: SO<sub>2</sub> concentration; closed: H<sub>2</sub>S conversion (Experimental condition: H<sub>2</sub>S = 30ppm, O<sub>2</sub> = 21%, R.H. = 60~80%, S.V: 680.272 L/g · h).

Table 2. Textural of the V/TiO<sub>2</sub> with Various Vanadium Loadings

Catalysts	BET surface area (m <sup>2</sup> /g)	Pore volume (m <sup>3</sup> /g)	Pore diameter (nm)
TiO <sub>2</sub>	274.5	0.293	4.272
2% V/TiO <sub>2</sub>	208.3	0.310	5.687
5% V/TiO <sub>2</sub>	162.3	0.277	5.986
10% V/TiO <sub>2</sub>	115.6	0.255	6.603
20% V/TiO <sub>2</sub>	106.4	0.244	6.896

50, 60 °C에서 시간에 따른 활성변화를 Figure 5에 나타냈다. 그 결과 반응 온도 증가에 따라 선택적 산화 성능이 증가함을 확인하였다. 그러나 50 °C 이상의 온도에서도 반응 시 초기에 100% 전환율을 확인하다가 반응시간이 증가함에 따라 활성이 감소하는 경향을 보였다. 위와 같이 촉매의 비활성화는 주로 반응물의 흡착 또는 생성물과의 결합에 의해 일어난다. 기존 연구자들의 고농도의 황화수소 선택적 산화 반응 연구 결과의 경우 생성된 S가 기상으로 배출되지 못하고 액화/고화 현상으로 인하여 촉매의 비활성화가 관찰되었다고 보고하

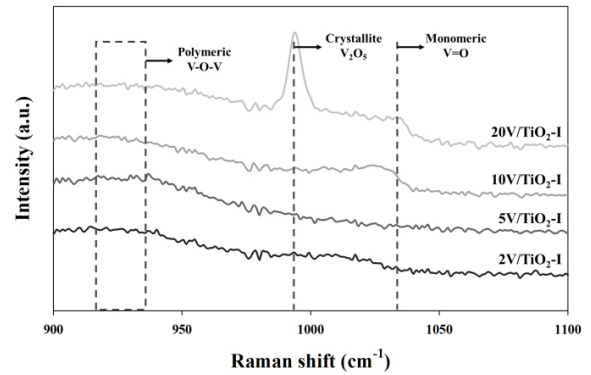


Figure 4. Raman spectra for V/TiO<sub>2</sub> with various vanadium loadings.

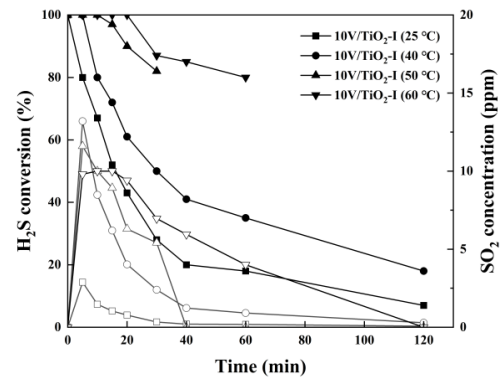


Figure 5. Effect of the reaction temperature on conversions of H<sub>2</sub>S over 10%V/TiO<sub>2</sub> catalysts; opened: SO<sub>2</sub> concentration; closed: H<sub>2</sub>S conversion (Experimental condition: H<sub>2</sub>S = 30ppm, O<sub>2</sub> = 21%, R.H. = 60~80%, S.V: 680.272 L/g · h).

고 있다[10]. 저온 산화 반응에서의 활성 감소 원인을 확인하기 위해 촉매 표면과 촉매의 결정화도 및 반응 후 물질 생성 여부를 확인하기 위해 SEM, EDS 및 XRD 분석을 진행하고 그 결과를 Figure 6, Figure 7에 나타냈다. 분석 결과 실험 후 촉매의 표면에 멍침 현상이 관찰되

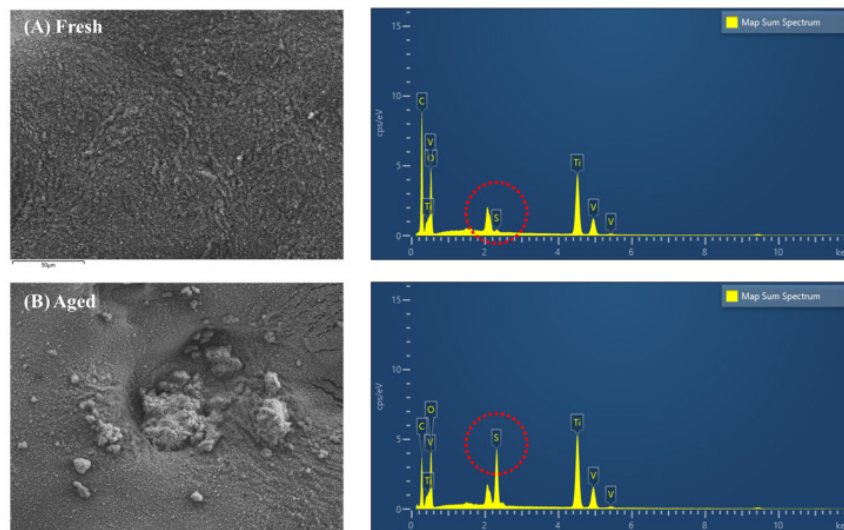


Figure 6. SEM and EDS analysis of (A) fresh catalyst, (B) aged catalyst.

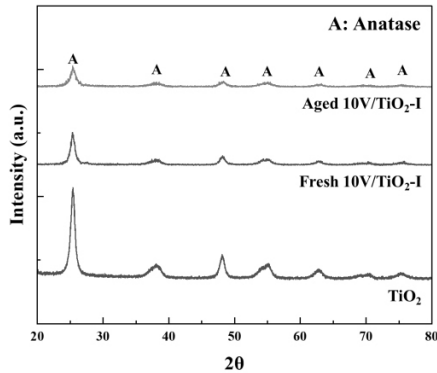


Figure 7. XRD patterns of fresh and aged catalyst.

었으며, EDS를 통해 초기 촉매 대비 반응 후 촉매 표면에 황이 생성됨을 확인하였다. 또한 XRD 분석결과, aged 촉매 표면 peak intensity가 fresh 촉매 대비 감소된 것으로 관찰되었다. 본 반응에서의 황화수소는 증기( $H_2O$ )와 고체 황(S)으로 생성하는 선택적 산화 반응을 이용하여, 위 분석 결과들을 종합적으로 검토한 결과 생성물인 원소 황이 촉매 표면 덮힘에 기인한 것이며, 이는 촉매의 비활성화로 이어질 수 있다고 판단된다. 이에 촉매의 활성을 유지시키기 위해서는 촉매 표면상 원소 황의 덮힘을 방지하고 표면 활성 구조를 노출시킬 수 있는 방안이 필요하다. Eom 등[10-11]은 황화수소의 선택적 산화 반응에서 S 생성을 EDS 및 XRD 분석을 통해 확인하였고, 촉매의 재생을 위해 S의 끓는점( $280.5\text{ }^\circ\text{C}$ ) 이상인  $400\text{ }^\circ\text{C}$ 로 재생하여 내구성 증진을 도모한 바 있으며, Kang 등[12] 또한 상온 반응을 거친  $V/TiO_2$ 의 촉매를 이용하여 초기 성능의 유사함을 확인하였다. 이러한 상기 연구 결과들을 종합적으로 검토하였을 때, 본 연구에서 동일한 바나듐계 활성 금속을 이용함에 따라 열 재생 공정을 거쳐 촉매의 재사용이 가능할 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는  $V_2O_5/TiO_2$  촉매를 불밀링 또는 습식 함침법을 이용하여 제조한 후, 황화수소의 선택적 산화 반응에 적용하여 그 성능을 평가하였다. 그 결과 습식 함침법으로 제조된 촉매가 약 65%의 초기 활성을 나타내며 불밀 혼합 대비 10% 이상의 우수한 촉매 산화 효율 차이를 나타내었다. 또한 촉매산화법에 적용되는 촉매의 반응특성 연구를 위해 상온 산화 촉매의 활성 금속 및 운전 온도에 따른 성능 변화를 비교하였다. 상온에서의 반응은 monomeric vanadate 구조를 형성한  $10V/TiO_2-I$  촉매가 우수한 활성을 보였다. 그럼에도 불구하고, 낮은 활성온도에 의해 생성물 고체 S의 배출이 이루어지지 않아 촉매 표면 황의 축적에 따른 촉매의 비활성화가 관찰되었으며, 이를 재생하기 위해 고온에서의 S 배출 공정이 연계되어야 함을 확인하였다.

#### 감 사

본 연구는 2022학년도 경기대학교 대학원 연구원장학생 장학금 지원에 의하여 수행되었음.

#### References

1. B.-C. Ko, J.-K. Lee, Y.-S. Lee, M.-G. Lee, and S.-K. Kam, A Study on Odor Emission Characteristics of Domestic Sewage Treatment Facilities Using Composite Odor Concentration and Hydrogen Sulfide Concentration, *J. Environ. Sci.*, **21**, 1379-1388 (2012).
2. H. W. Ryu, K. S. Jo, T. H. Lee, and M. Huh, Management of offensive odors in swine production facilities: I. domestic status and offensive odors in swine production, *J. Korean Soc. Odor Res. Eng.*, **2**, 69-77 (2003).
3. K. Y. Kim, J. B. Park, C.-N. Kim, and K. J. Lee, Field study of emission characteristics of ammonia and hydrogen sulfide by pig building type, *J. Korean Soc. Occup. Environ. Hyg.*, **16**, 36-43 (2016).
4. B. C. Ko, J. K. Lee, Y. S. Lee, M. G. Lee, and S. K. Kam, A study on odor emission characteristics of domestic sewage treatment facilities using composite odor concentration and hydrogen sulfide concentration, *J. Environ. Sci.*, **21**, 1379-1388 (2012).
5. S. Y. Choi, Y. H. Jang, and S. S. Kim, A study on the optimization of sewage sludge-based adsorbent carbonization condition for improving adsorption capacity of hydrogen sulfide ( $H_2S$ ), *Appl. Chem. Eng.*, **29**, 765-771 (2018).
6. S. Y. Choi, D. H. Han, and S. S. Kim, A study on the optimization of active material and preparation of granular adsorbent of metal oxide-based adsorbent for adsorption of hydrogen sulfide ( $H_2S$ ), *Appl. Chem. Eng.*, **30**, 460-465 (2019).
7. S. Y. Choi, D. H. Han, and S. S. Kim, A study on the optimization of activated carbon adsorbent preparation condition and evaluation of application supporting of K-Fe-Li ternary metal ions for improving adsorption capacity of hydrogen sulfide ( $H_2S$ ), *Clean Technol.*, **25**, 189-197 (2019).
8. A. Choudhury, T. Shelford, G. Felton, C. Gooch, and S. Lansing, Evaluation of hydrogen sulfide scrubbing systems for anaerobic digesters on two U.S. dairy farms, *Energies*, **12**, 4605 (2019).
9. M. P. Chenar, H. Savoji, M. Soltanich, T. Matsuura, and S. Tabe, Removal of hydrogen sulfide from methane using commercial polyphenylene oxide and Cardo-type polyimide hollow fiber membranes, *Korean J. Chem. Eng.*, **28**, 902-913 (2011).
10. H. Eom, Y. Jang, S. Y. Choi, S. M. Lee, and S. S. Kim, Application and regeneration of honeycomb-type catalysts for the selective catalytic oxidation of  $H_2S$  to sulfur from landfill gas, *Appl. Catal. A: Gen.*, **590**, 117365 (2020).
11. H. Eom, S. M. Lee, H. Kang, Y. H. Lee, S. W. Chang, and S. S. Kim, Effect of VOx surface density and structure on VOx/TiO<sub>2</sub> catalysts for  $H_2S$  selective oxidation reaction, *J. Ind. Eng. Chem.*, **92**, 252-262 (2020).
12. H. Kang, Y. H. Lee, S. C. Kim, S. W. Chang, and S. S. Kim, Optimization of preparation conditions of vanadium-based catalyst for room temperature oxidation of hydrogen sulfide, *Appl. Chem. Eng.*, **32**, 326-331 (2021).
13. D. Barba, V. Palma, and P. Ciambelli, Screening of catalysts for  $H_2S$  abatement from biogas to feed molten carbonate fuel cells, *Int. J. Hydrog. Energy*, **38**, 328-335 (2013).
14. V. Palma and D. Barba,  $H_2S$  purification from biogas by direct selective oxidation to sulfur on  $V_2O_5-CeO_2$  structured catalysts, *Fuel*, **135**, 99-104 (2014).

15. V. Palma and D. Barba, Vanadium-ceria catalysts for H<sub>2</sub>S abatement from biogas to feed to MCFC, *Int. J. Hydrog. Energy*, **42**, 1891-1898 (2017).
16. V. Palma, D. Barba, and V. Gerardi, Honeycomb-structured catalysts for the selective partial oxidation of H<sub>2</sub>S, *J. Clean. Prod.*, **111**, 69-75 (2016).
17. M. Y. Shin, D. W. Park, and J. S. Chung, Vanadium-containing catalysts for the selective oxidation of H<sub>2</sub>S to elemental sulfur in the presence of excess water, *Catal. Today*, **63**, 405-411 (2000).
18. L. Shen, X. Zheng, G. Lei, X. Li, Y. Cao, and L. Jiang, Hierarchically porous  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanosheets: Facile template-free preparation and reaction mechanism for H<sub>2</sub>S selective oxidation, *Chem. Eng. J.*, **346**, 238-248 (2018).
19. B. Pongthawornsakun, S. Phatyenchuen, J. Panpranot, and P. Praserttham, The low temperature selective oxidation of H<sub>2</sub>S to elemental sulfur on TiO<sub>2</sub> supported V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalysts, *J. Environ. Chem. Eng.*, **6**, 1414-1423 (2018).
20. X. Kan, X. Chen, W. Chen, J. Mi, J.-Y. Zhang, F. Liu, A. Zheng, K. Huang, L. Shen, C. Au, and L. Jiang, Nitrogen-decorated, ordered mesoporous carbon spheres as high-efficient catalysts for selective capture and oxidation of H<sub>2</sub>S, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **7**, 7609-7618 (2019).
21. D.-W. Park, B.-K. Park, D.-K. Park, and H.-C. Woo, Vanadium-antimony mixed oxide catalysts for the selective oxidation of H<sub>2</sub>S containing excess water and ammonia, *Appl. Catal. A: Gen.*, **223**, 215-224 (2002).
22. K. Y. Cho, K. J. Kim, and D. H. Riu, Effect of heating rate and pressure on pore growth of porous carbon materials, *Carbon Lett.*, **7**, 271-276 (2006).
23. D. W. Kwon, K. H. Park, and S. C. Hong, The influence on SCR activity of the atomic structure of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts prepared by a mechanochemical method, *Appl. Catal. A: Gen.*, **451**, 227-235 (2013).
24. S. H. Moon, S. J. Lee, and I. S. Ryu, A study on the regeneration of scr catalyst deactivated by unburned carbon deposition, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **32**, 928-935 (2010).
25. N. Arora, G. Deo, I. E. Wachs, and A. M. Hirt, Surface aspects of bismuth-metal oxide catalyst, *J. Catal.*, **159**, 1-13 (1996).
26. J. H. Shin, D. W. Kwon, and S. C. Hong, A study of structural characteristic control and reaction activity of V/TiO<sub>2</sub> for NH<sub>3</sub>-SCR according to preparation method, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, **33**, 297-305 (2017).

#### Authors

Younghee Jang; Ph.D. Candidate, Research Engineer, Department of Environmental Energy Engineering, Graduate School of Kyonggi University, Suwon-si 16227, Korea; yhj39@kyonggi.ac.kr  
Sung Chul Kim; Ph.D., Assistant Professor, Department of Environmental Energy Engineering, Kyonggi University, Suwon-si 16227, Korea; kmac40@kyonggi.ac.kr  
Sung Su Kim; Ph.D., Associate Professor, Department of Environmental Energy Engineering, Kyonggi University, Suwon-si 16227, Korea; sskim@kyonggi.ac.kr