

물리적으로 혼합된 zeolite KX-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 촉매상에서의 석탄모사가스에 포함된 H<sub>2</sub>S의  
원소황으로의 선택적 산화반응

이종대, 박노국, 전진혁, 류시옥, 이태진\*  
영남대학교 응용화학공학부 국가지정연구실  
(tjlee@yu.ac.kr\*)

The Selective Oxidation of H<sub>2</sub>S to the Elemental Sulfur in the Presence Coal Derived Synthesis  
Gas on a Physically Mixed Zeolite KX-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Catalyst

Jong Dae Lee, No Kuk Park, Jin Hyuk Jun, Tae Jin Lee\*  
National Research Laboratory, School of Chemical Engineering and Technology,  
Yeungnam University  
(tjlee@yu.ac.kr\*)

서론

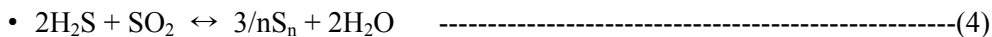
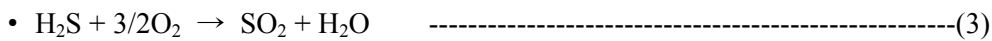
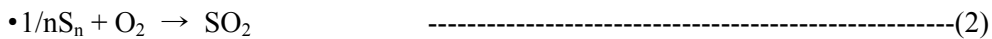
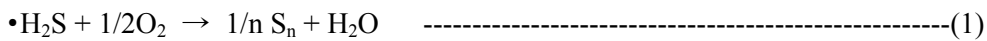
대체에너지 개발의 일환인 석탄활용기술에 관한 연구 중 석탄 가스화 복합 발전 시스템 (IGCC: Integrated Coal Gasification Combined Cycle)은 미래의 환경규제에 대처할 수 있는 기술이라 할 수 있다. 특히 탈황공정은 IGCC시스템의 여러 공정 중 가스 정제 공정에 포함된 공정으로 환경오염규제 및 장치부식문제를 극복할 수 있는 중요한 단위 공정이다[1].

석탄 가스화에 의한 연료가스 조달에 있어서 하나의 문제점은 황 성분이 석탄 가스화가 일어나는 동안에 대부분 황화 수소로 전환된다는 것이다. 황화 수소는 터어빈에서 연료가스를 연소할 때 산성비의 주요 원인이 되는 SO<sub>2</sub>로 산화되어 대기 오염원이 되며 발전용 가스 터어빈의 날개와 다른 장비를 부식시킬 수 있다. 이런 문제를 해결하기 위해서 황화수소의 농도를 5 ppm이하로 낮추어 주어야 하는 가스 정제 기술이 필요하다.

연구의 목표는 H<sub>2</sub>S 가스를 처리하는 공정으로 잘 알려진 MODOP(Mobil Direct Oxidation Process)공정[2], Super claus공정[3] 등에서 사용하는 선택적 촉매 산화반응에 적절한 촉매를 개발하는 것으로 H<sub>2</sub>S와 O<sub>2</sub>로 구성된 기초 실험을 위한 반응물 조성과 10%의 수증기가 포함된 반응물 조성에서의 실험을 바탕으로 석탄모사가스 조성에서 H<sub>2</sub>S를 원소 황으로의 선택적 산화반응에 관한 연구를 여러 가지 zeolite X촉매들과 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, WO<sub>3</sub> 등의 전이금속 산화물 촉매 그리고 zeolite X촉매와 전이금속 산화물 촉매를 물리적으로 혼합한 혼합물 조성의 촉매를 이용하여 수행하였다.

## 이론

Claus Process는 Thermal Oxidation단계와 Catalytic Reaction단계로 구분된다. Thermal Oxidation단계는 함유된 H<sub>2</sub>S 중 1/3이 공기에 의해 산화되어 SO<sub>2</sub>로 전환 되는 단계로 일반적으로 1000 ~ 1400 °C의 온도범위에서 진행된다. Catalytic Reaction 단계는 H<sub>2</sub>S의 Thermal Oxidation에 의해 생성된 SO<sub>2</sub>와 미반응 H<sub>2</sub>S가 반응하여 원소황과 물로 전환되는 단계로 일반적으로 촉매상에서 200 ~ 350 °C의 온도범위에서 진행된다. 하지만, Claus Process는 열역학적 한계(약95 ~ 97%) 때문에 Tail gas Treatment(TGT) 공정이 필요하다. 과거에 TGT공정으로는 adsorption, absorption 그리고 Wet Oxidation등에 관한 기술이 많이 개발되었으나 최근에는 H<sub>2</sub>S의 원소황으로의 선택적 산화반응을 위한 건식 촉매공정에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있으며, 대표적인 상업화 공정으로는 Titanium-based 촉매를 이용한 MODOP 공정 Iron-based 촉매를 이용한 Super Claus 공정이 있다. 먼저 MODOP process는 독일의 mobil AG사가 개발하였다. 하지만, 물이 촉매의 활성저하를 야기하기 때문에 반응 전에 물의 제거가 요구되는 단점이 있다. 그리고 Super Claus Process는 네덜란드의 Comprimo사가 개발하였다. 하지만, 해당공정 역시 물에 의한 촉매의 활성저하를 방지하기 위해 H<sub>2</sub>S 농도에 양론비의 10배가량의 과잉의 산소 공급이 필요하기 때문에 고 농도의 H<sub>2</sub>S 제거에는 적합하지 못한 것이 특징이다. 최근 이러한 단점들을 보완할 수 있는 바나듐계의 촉매를 이용한 H<sub>2</sub>S의 선택적 산화반응에 관한 연구가 많이 보고되고 있다[4]. 일반적인 H<sub>2</sub>S의 원소황으로의 선택적 산화반응식을 아래와 같다.



선택적 산화반응의 공정은 비가역적인 주 반응 식(1)과 산화반응인 식(2)와 (3) 그리고 Claus 반응인 식(4)에 기초하고 있다. 즉 (2), (3) 그리고 (4)의 부 반응에 의해서 부산물인 SO<sub>2</sub>가 생성될 수 있다.

## 실험

실험에 사용된 zeolite HX와 KX촉매들은 zeolite NaX를 이온교환[5]하여 제조하였으며 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>와 WO<sub>3</sub> 등의 전이금속 산화물은 Aldrich사의 시약급 제품을 별도의 정제과정 없이 사용하였다. H<sub>2</sub>S의 선택적 산화반응 실험은 석영재질의 내경 1/2 inch인 고정층 반응기에 촉매 0.3 g을 충전하여 수행하였다. 그리고 반응물 조성은 크게 3가지로 분류가 가능하며, 먼저 기초실험을 위한 H<sub>2</sub>S 2 vol%와 O<sub>2</sub> 1 vol% 그리고 N<sub>2</sub> (Balance)의 반응물 조성에서 실험을 수행하였고, 두번째로 수증기의 존재하에서의 촉매특성을 연구하기 위한 위의 기초 실험을 위한 조성에 10 vol% 수증기가 포함된 조성 그리고 마지막으로 선택적 산화반응 공정을 IGCC공정에 적용을 위한 석탄모사가스 조성인 H<sub>2</sub>S 0.93 vol%, O<sub>2</sub> 0.56 vol%, H<sub>2</sub>O 10

vol%, H<sub>2</sub> 11.7 vol%, CO 19.0 vol%, CO<sub>2</sub> 6.8 vol%에 N<sub>2</sub> 51 vol%(Balance)인 반응물 가스를 사용하여 실험을 수행하였다. 모든 실험조건에서의 반응가스의 유량은 mass flow controller(Brooks MFC 5850E)로 조절하였다. 생성물인 원소 황을 포집하기 위하여 반응기 출구 밑에 황 포집용 트랩을 설치하였고 포집기에서 포집되지 않은 황 mist를 걸러내기 위해 line filter를 설치하였다. 반응기 출구에서 나온 가스는 TCD(Thermal conductivity Detector)와 chromosil 310 column을 장착한 On-line으로 연결된 G.C를 이용하여 분석하였다. 실험조건은 반응온도 175~300 °C의 범위, 공간속도(GHSV) 10000~40000 h<sup>-1</sup>의 범위, 반응물인 O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S의 몰비 0.5~3.0에서 실험하였다. 실험에서의 반응활성은 H<sub>2</sub>S의 전환율과 원소 황의 선택도로 나타내었다.

## 결과 및 고찰

### 1. 기초 반응물 조성

기초반응물 조성에서 염기성인 zeolite NaX와 KX촉매가 200~250 °C 온도범위에서 90 % 이상의 원소황 수율을 나타내었으며 이는 H<sub>2</sub>S의 흡착특성으로 설명이 가능하였으며 200 °C에서 반응개시 초기에는 zeolite NaX촉매가 원소황 수율이 zeolite KX 촉매보다 다소 우수하였으나 시간경과에 따라 점차적으로 반응활성이 저하되어 40시간 경과 후에 60%이하의 원소황 수율을 나타내었다. 반면 zeolite KX촉매는 200~250 °C 온도범위에서 활성저하가 zeolite-NaX에 비해 심하게 나타나지 않았으며 250 °C에서 원소황 수율이 약87%로 우수한 반응활성을 보여주었다. 이러한 결과들은 산성인 H<sub>2</sub>S가 염기성인 zeolite NaX와 KX촉매에 우수한 흡착특성을 나타낸 반면, 산성인 zeolite HX촉매에는 흡착특성이 좋지않기 때문에 낮은 반응활성을 나타내는 것으로 확인되었다. 또한 zeolite NaX는 zeolite KX에 비해 흡착강도가 더욱 강한 것으로 조사되는데 이러한 강한 흡착특성은 생성황화합물이 zeolite NaX촉매에 강하게 침적되어 촉매의 활성저하를 야기하는 것으로 조사되었다. 즉 zeolite NaX촉매에 비해 약한 흡착점을 갖고있는 zeolite KX촉매는 장기반응성 실험에서 활성저하 없이 우수한 반응활성을 나타내는 것으로 조사되었다.

### 2. 수증기를 포함하는 반응물 조성

수증기가 포함된 반응물 조성에서 zeolite NaX와 KX촉매는 물의 영향을 크게 받는 것으로 조사되었으며 이는 물의 흡착에 의한 영향뿐만 아니라 zeolite 물질들이 물에 의해 쉽게 파괴되는 특징과도 무관하지 않는 것으로 예상된다. 이러한 이유로 흡착특성이 반응활성을 결정짓는 zeolite X촉매들의 경우 수증기가 포함된 반응물 조성에서는 사용에 제한이 있는 것으로 결론지을 수 있다. 이러한 이유로 본 연구에서는 Redox특성을 따르는 것으로 보고된 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>와 WO<sub>3</sub> 등의 전이금속 산화물 촉매의 반응활성을 함께 조사하였다. 특히 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>촉매가 비교대상 촉매 중 가장 우수한 반응활성을 나타내었다. 하지만 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>촉매는 수증기가 포함되지 않은 조건에 비해 반응활성이 많이 감소하는 것으로 확인되었고 이러한 반응활성의 감소는 촉매의 Redox특성과 깊은 관련이 있으며 zeolite NaX혹은

zeolite KX를 혼합으로 Redox특성을 개선할 수 있는 것으로 조사되었으며 이에대한 보다 상세한 연구가 진행중에 있다.

### 3. 석탄모사가스 조성

수증기를 존재하에서 우수한 반응특성을 나타낸 물리적으로 혼합한 zeolite KX- $V_2O_5(9:1)$  촉매를 이용하여 다양한 반응온도 조건과  $O_2/H_2S$ 몰비 조건에서 실험을 실시하였으며 반응온도 175 °C,  $O_2/H_2S$ 몰비 0.6에서 원소황 수율이 약 90%를 나타내었다. 이러한 연구결과는 원소황의 선택적 산화반응 공정이 Claus Process의 TGT공정뿐만 아니라 석탄 모사 가스에 포함된  $H_2S$  제거 공정에도 적용 가능함을 보여주는 것이다.

### 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 422,999 (1990).
3. E. N. Goar, R. S. MacDougall, and J. A. Lagas, New catalysts improves sulfur recovery at canadian plant, Oil & Gas J., **92**, 45 (1994).
4. M. Y. Shin, C. M. Nam, D. W. Park and J. S. Chung, Selective oxidation of  $H_2S$  to elemental sulfur over  $V_2O_5/SiO_2$  and  $V_2O_5$  catalysts, Applied Catalysis A: General, **211**, 213 (2001)
5. B. Y. Choi, W. C. Chang, K. S. Kim, and T. J. Lee, A Study on N-alkylation of o-toluidine over Modified Zeolite Catalysts, HWAHAK KONGHAK, **38**, 123 (2000).

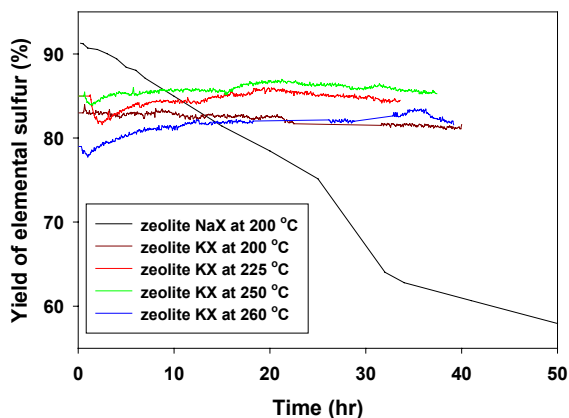


Figure 1. Time-variant yield of elemental sulfur  
For extended time onstream.

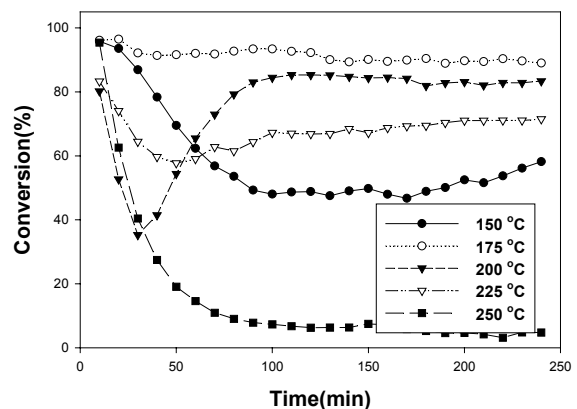


Figure 2. Time-variant conversion of  $H_2S$  on  
zeolite NaX- $V_2O_5(9:1)$  in the temperature  
range of 150 to 250 °C for  $O_2/H_2O(0.6)$ .