

선택적 촉매 산화 반응에 의한 황화 수소의 제거 II. TiO_2/SiO_2 촉매 상에서 황화 수소의 선택적 산화 반응

전 승 우 · 박 대 원 · 우 희 철* · 홍 성 수* · 정 종 식**

부산대학교 공과대학 화학공학과, *부산공업대학교 화학공학과, **포항공과대학교 화학공학과
(1996년 1월 19일 접수, 1996년 7월 9일 채택)

Removal of H_2S by Selective Catalytic Oxidation II. Selective Oxidation of H_2S on TiO_2/SiO_2 Catalysts

S. W. Chun, D. W. Park, H. C. Woo*, S. S. Hong*, and J. S. Chung**

Dept. of Chem. Eng., Pusan Nat'l Univ., Pusan 609-735, Korea

*Dept. of Chem. Eng., Pusan Nat'l Institute of Technology, Pusan 608-739, Korea

**Dept. of Chem. Eng., Pohang Univ. of Science and Technology, Pohang 790-784, Korea

(Received January 19, 1996, Accepted July 9, 1996)

요 약 : 본 연구는 H_2S 를 TiO_2/SiO_2 촉매상에서 산소와의 직접 산화 반응을 통해 원소 황의 형태로 제거하는 반응에 관한 것이다. 순수한 TiS_2 와 $Ti(SO_4)_2$ 를 사용한 반응 실험과 순수한 TiO_2 에 대한 주기적 온도 조작 실험 결과로부터 TiO_2 는 황 회수 공정에서 사용되는 촉매의 비활성화의 주원인으로 알려진 sulfation이나 sulfidation에 대해 매우 안정한 것으로 나타났다. TiO_2/SiO_2 촉매에서 TiO_2 의 담지량이 증가함에 따라 H_2S 의 전환율이 증가하였고, 원소 황의 선택도는 아주 소폭으로 감소하였다. 반응 실험 결과 O_2/H_2S 의 비가 증가할수록 원소 황의 선택도는 크게 감소하였다. 10 wt.% TiO_2/SiO_2 촉매는 화학 양론비의 조성($H_2S=5$ vol.% $O_2=2.5$ vol.%)의 반응물에 10 vol.%의 수증기를 첨가한 경우 활성과 선택도가 감소하였으나 여전히 80% 이상의 원소 황 수율을 유지하고 있었다.

Abstract: Selective catalytic oxidation of H_2S to elemental sulfur using TiO_2/SiO_2 catalysts was investigated in this study. The reaction test with pure TiS_2 and $Ti(SO_4)_2$ and cyclic temperature operation revealed that TiO_2 had a good resistance to sulfation and sulfidation, which are known as the main cause of catalytic deactivation in sulfur recovery process. With the increase of TiO_2 loading amount in TiO_2/SiO_2 catalysts, the conversion of H_2S increased and the selectivity of elemental sulfur was very slightly decreased. As the ratio of O_2/H_2S increased, the selectivity to elemental sulfur was drastically decreased. In the presence of 10 vol.% water vapor to a stoichiometric mixture of H_2S and O_2 ($H_2S=5$ vol.% $O=2.5$ vol.%), both activity and selectivity of 10 wt.% TiO_2/SiO_2 catalyst are decreased, but it still showed more than 80% of sulfur yield.

1. 서 론

오늘날 여러 산업 공정에서 발생하는 황화합물은

주로 H_2S 를 함유하는 가스 성분이며 그 배출원로는 원유나 천연가스의 정제 공정, 제철 공정 등을 들 수 있고 미래에는 석탄 가스화 공정이 새로운 배출원

으로 등장하게 될 전망이다. 현재 H_2S 를 제거하는 공정은 일반적으로 Claus 공정으로 1차 처리한 다음 후처리 공정(TGT; Tail Gas Treatment)을 통해 Claus 공정에서 발생하는 미반응 가스를 2차 처리하는 구조로 이루어져 있다[1].

Claus 공정은 크게 thermal oxidation과 catalytic reaction의 두 단계를 통해 H_2S 를 처리하는 형태로 되어 있다[2]. 먼저 thermal oxidation 단계에서는 $1100\sim 1200^\circ C$ 정도의 furnace에서 $1/3$ 의 H_2S 를 SO_2 로 전환시키고($2H_2S+3O_2\rightarrow 2SO_2+2H_2O$) 이때 소량 생성되는 원소 황은 액체 유황으로 제거한다. 다음 catalytic reaction 단계에서는 미전환된 H_2S 와 생성된 SO_2 의 비를 2:1로 조절하여 Al_2O_3 촉매 상에서 촉합반응에 의해 원소 황으로 전환($2H_2S+SO_2\rightleftharpoons 3/2S_n+2H_2O$; Claus Reaction)한다. 그러나 이 반응은 가역 반응이므로 평형 전환율의 열역학적 제한, 생성물인 물에 의한 역반응, 정확한 양론비($H_2S/SO_2=2:1$) 조절의 어려움 등으로 인해 통상 3~5 vol.% 정도의 미 반응 가스가 배출되게 된다. 이를 소각 처리(incineration)할 경우 약 1000ppm 이상의 SO_2 를 배출하게 되어 최근 강화되고 있는 SO_2 배출 기준치를 초과하게 되므로 이런 문제점을 해결하기 위해 여러 종류의 TGT 공정이 개발되어 상업적으로 사용되고 있다. Claus 공정의 미반응 가스(tail-gas)는 발전소나 소각로 등에서 고온 연소 후 배출되는 가스(flue-gas)와는 달리 분진이나 산소가 함유되어 있지 않으므로 촉매 상에서 반응을 통한 처리가 가능하다.

여러 종류의 TGT 공정 중에서 tail-gas를 수소화시킨 다음 촉매 상에서 H_2S 를 산소와의 직접 산화반응($2H_2S+O_2\rightarrow 2/n S_n+2H_2O$)에 의해 원소 황으로 회수하는 공정은 Modop(Mobil Direct Oxidation Process) 공정[3-5]과 Super-Claus 공정[6-8]으로 대별되며, 이 반응은 열역학적으로 평형 반응이 아니므로 높은 전환율을 얻을 수 있다. Modop 공정은 tail-gas 중에 포함되어 있는 약 30 vol.%의 H_2O 를 dehydration과정을 거친 다음 CRS-31촉매(80%- TiO_2) 상에서 H_2S 와 산소를 반응시켜 직접 원소 황으로 전환시키는 공정으로 3-stage Claus plant와 연결할 경우 99.5%의 높은 원소 황 회수율을 얻을 수 있다. 한편 Super-Claus공정은 Modop공정과 유사한 공정이지만 dehydration과정 없이 Fe_2O_3/SiO_2 촉매 상에서 H_2S 와 과량의 산소와의 반응을 통해 직접 원소 황을 회수하는 공정으로 역시 99.5%의 원소

황 회수율을 얻을 수 있는 공정으로 알려져 있다. 그러나 Super-Claus공정은 물에 의한 촉매의 피독이나 reverse Claus reaction을 제한하기 위해 과량의 산소를 유입함에 따라 반응기에서 처리해야 하는 가스의 양이 증가하고, 산소의 비가 상대적으로 높아짐으로 인해 높은 농도의 H_2S 를 처리할 수 없는 단점이 있다.

본 연구는 고농도의 H_2S 를 처리할 수 있는 촉매의 개발에 목표를 두어 TiO_2/SiO_2 촉매에 대해서 비활성화의 현상과 반응에 미치는 산소와 수증기 분압의 영향에 관하여 고찰하였다.

2. 실험

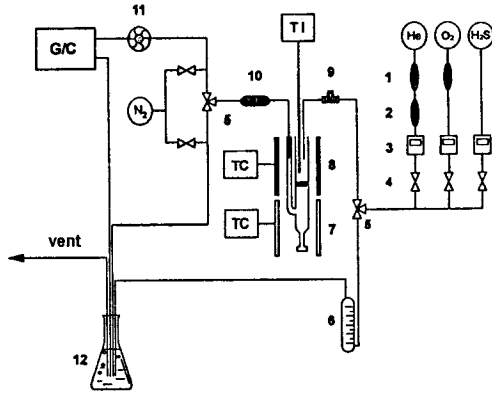
2.1. 촉매

촉매는 inert gas(N_2) 분위기의 glove chamber내에서 제조하였다. TiO_2 담지 촉매는 $Ti(OCH(CH_3))_2$, (titanium isopropoxide, Aldrich)를 수분을 완전히 제거한 anhydrous toluene(Junsei)에 녹인 후 건조된 SiO_2 (JRC SIO-5)와 섞고 $60^\circ C$ 에서 회전 증발기를 이용 교반하면서 건조하여 제조하였다. 모든 제조 촉매는 $130^\circ C$ 의 건조기에서 12시간 건조 후 공기 분위기에서 단계별로 승온하여 $500^\circ C$ 에서 5시간 동안 소성 하였다. 한편 촉매의 물리 화학적 특성 분석은 BET장치(Micromeritics), XRD(Rigaku), H_2S 와 O_2 TPD 등을 사용하여 실시하였다.

2.2. 반응 실험

반응 실험 장치는 Fig. 1에 나타내었다. H_2S 는 헬륨으로 희석된 10 vol.% 농도의 가스를 line filter를 거쳐 사용하였고, O_2 는 moisture-trap을 거쳐서, 헬륨은 99.999%의 고순도 가스를 moisture-trap과 oxygen-trap을 거친 후 사용하였다. 각 가스의 유량은 질량 유속 제어기(Brooks MFC 5850E)를 사용하여 조절하였다. 물의 영향을 보기 위한 실험에서는 향온이 유지되는 saturator를 이용하였다. 반응기는 액체 황을 응축하기 위한 trap이 부착된 fixed-bed를 사용하였다.

반응기 하부의 trap은 물은 응축되지 않고 액체 황만을 응축하기 위해 물의 끓는점과 액체 황의 이슬점 사이의 온도인 $105^\circ C$ 로 유지하였다. H_2S 나 SO_2 는 물에 대한 용해성이 높으므로 물이 응축되는 경우 전환율이나 원소황으로의 선택도가 증가하는 것처럼 보이



- | | |
|---------------------|---------------------------|
| 1. moisture trap | 7. sulfur condenser |
| 2. oxygen trap | 8. reactor heater |
| 3. MFC | 9. septum |
| 4. cut-off valve | 10. sulfur removal filter |
| 5. 3-way valve | 11. 6-port valve |
| 6. bubble flowmeter | 12. exhaust gas trap |

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

는 오차가 발생할 수 있기 때문에 trap의 온도를 물이 응축되지 않게 조절하는 것이 매우 중요하다.

반응 온도는 상용 공정의 조업 온도 범위인 275°C로 고정하였고, 반응물의 농도는 H₂S 5 vol.%에 대하여 O₂의 농도를 2.5 vol.%로 화학 양론비 대로 고정하고, He를 희석 가스로 사용하여 전체 유량을 100cc/min으로 조절하여 GHSV가 3000 l/kg-cat/hr로 일정한 조건에서 촉매 2g을 반응기에 충전하여 반응 실험을 실시하였다.

분석은 5 ft Porapak T(80-100 mesh) column이 부착된 GC를 이용하였고 반응 후의 배가스와 분석 후 GC로부터 유출되는 가스는 NaOH 용액에 통과시켜 황 성분을 제거한 후 외부로 배출하였다.

한편 H₂S의 전환율과 원소 황의 선택도는 다음과 같이 정의하였다.

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

원소 황 선택도(%) =

$$\frac{(\text{H}_2\text{S})_{\text{inlet}} - (\text{H}_2\text{S})_{\text{outlet}} - (\text{SO}_2)_{\text{outlet}}}{(\text{H}_2\text{S})_{\text{inlet}} - (\text{H}_2\text{S})_{\text{outlet}}} \times 100$$

3. 결과 및 고찰

3. 1. 촉매의 비활성화

통상 황 화합물의 반응(Claus reaction, COS hydrolysis, H₂S oxidation)에서 사용되는 촉매들의 비활성화 원인은 반응중 촉매가 sulfation이나 sulfidation 되기 때문인 것으로 알려져 있다[9-11]. 그러나 본 실험에서 담체로 사용한 SiO₂의 경우는 Al₂O₃, MgO, Fe₂O₃ 등과는 달리 산소 과잉의 분위기에서 H₂S나 SO₂를 흘리며 가열하여도 sulfation이 쉽게 일어나지 않는 특성[12]이 있어 담체로 선정하였다. 본 실험에서 활성 성분으로 선정된 TiO₂는 carbonyl sulfide의 hydrolysis 반응에 관한 여러 연구 보고에 의하면 sulfation에 대한 저항성이 큰 것으로 알려져 있다[13, 14]. Sulfation된 Al과 Ti의 구조 및 안정성 비교에 관한 연구 보고에 의하면 Ti(SO₄)₂는 Al₂(SO₄)₃에 비해서 열적으로 불안하며, 수소에 의한 환원 반응에 의해 쉽게 분해되는 것으로 보고되어 있다[15]. SiO₂와 TiO₂의 본 반응에 대한 활성은 본 연구자들의 담체와 금속 산화물에 대한 screen test에서 확인한 바 있다[16].

Titanium의 황 화합물들로는 TiS, TiS₂, TiS₃, Ti₂S, Ti₃S₃ 등의 sulfide와 Ti(SO₄)₂, TiOSO₄, TiOSO₄·H₂O 등의 sulfate가 존재한다. TiS₂(titanium disulfide)를 기준 실험 조건에서 15시간 동안 반응 실험을 실시한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 반응 시작 15분후에 22% 정도이던 H₂S 전환율은 약 7시간 동안 계속 상승하다가 87% 부근에서 안정되는 현상을 나타내었고, 원소 황으로의 선택도는 100%로서 계속 유지하고 있었으며 SO₂는 생성되지 않았다. Fig. 3에 나타낸 반응 전후의 TiS₂에 대한 XRD분석 결과에서 반응이 진행됨에 따라 TiS₂가 anatase 형태의 TiO₂로 변화하였음을 알 수 있었다. 반응 후의 이러한 상 변화는 수분이 포함된 공기 분위기에서 TiS₂가 H₂S와 TiO₂로 전환된다는 보고[17]를 고려할 때 반응중 생성된 H₂O와 미반응 O₂에 의해 TiS₂가 TiO₂로 전환되기 때문인 것으로 판단된다. 따라서 H₂S 전환율이 반응 초기 7시간 동안 지속적으로 증가 추세를 보이는 것은 반응중 TiS₂가 서서히 활성이 높은 TiO₂로 바뀌기 때문인 것으로 판단된다.

한편 Ti(SO₄)₂(titanium sulfate)의 경우 헬륨 분위기에서 서서히 승온하여 275°C에서 2시간 동안 conditioning을 실시하였을 때 자체의 분해가 일어남

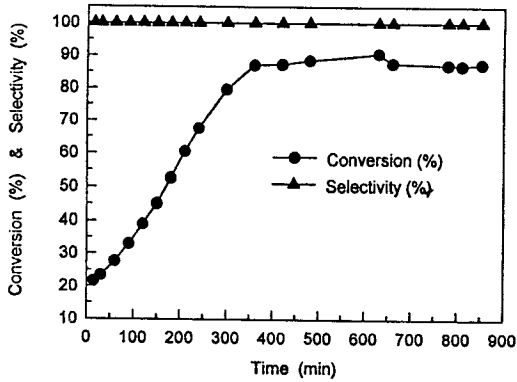


Fig. 2. The conversion of H₂S and selectivity to S of TiS₂ at 275 °C.

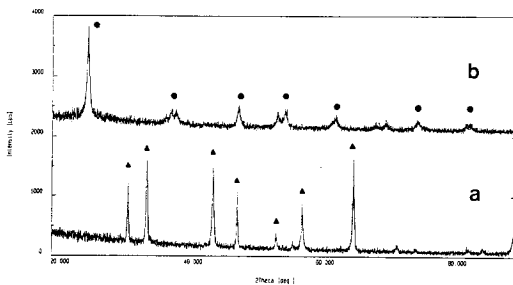


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of TiS₂.

(a) before reaction (b) after reaction

● : anatase TiO₂, ▲ : TiS₂

을 확인할 수 있었다. 문헌[17]에 의하면 Ti(SO₄)₂를 고온에서 가열할 경우 다음과 같은 연속적인 분해가 일어나는 것으로(Ti(SO₄)₂ → TiOSO₄ → TiO₂) 알려져 있다. 따라서 본 실험 온도 조건에서는 Ti의 sulfate나 sulfide가 쉽게 oxide로 산화됨을 알 수 있었다.

이를 확인하기 위하여 bulk TiO₂에 대해서 반응 온도를 변화시키며 실험한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 반응 온도를 160°C에서부터 360°C까지 20°C간격으로 올리면서 반응 실험을 실시하고 다시 360°C에서부터 20°C 간격으로 낮추면서 같은 실험을 반복 실시하였다. 각 설정 온도에 도달하면 약 12분 정도의 안정화 기간이 지난 후에 분석을 실시하였고 전체 실험을 11시간에 걸쳐 연속으로 실시하였다. 260°C 이상에서는 반응 온도의 상승 하강을 반복하여도 각 온도에서의 활성 변화가 전혀 나타나지 않아서 촉매의

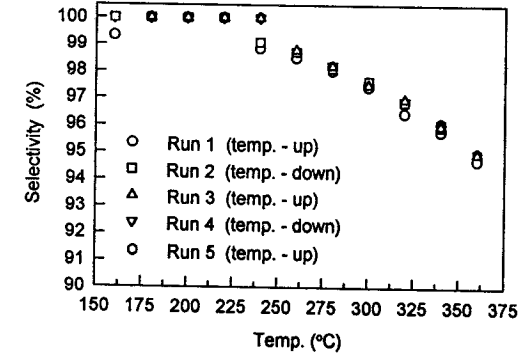
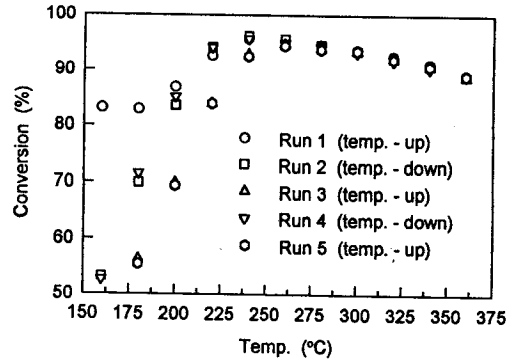


Fig. 4. The conversion of H₂S and selectivity to sulfur in cyclic temperature operation with TiO₂.

상 변화에 의한 비활성화 현상은 없는 것으로 나타났다.

한편 260°C 이하에서는 반응 온도를 고온에서 저온으로 하강하면서 분석한 경우(Run 2, Run 4)의 활성이 저온에서 고온으로 상승하면서 분석한 경우(Run 3, Run 5)보다 높게 나타났다. 그러나 반응 온도를 상승시킨 경우인 Run 3과 Run 5를 온도를 하강시킨 경우인 Run 2 및 Run 4와 각각 비교한 결과 동일한 온도 조작에서는 활성의 변화가 거의 없었으므로 Run 2와 Run 3, 그리고 Run 4와 Run 5에서 관찰되는 활성 저하는 촉매의 구조 변화에 의한 비가역적인 활성 저하 현상은 아님을 알 수 있었다. 따라서 이러한 활성의 차이는 생성된 원소 황이 260°C 이하의 온도에서는 촉매 표면에 연속적으로 침적되어 활성점을 덮기 때문인 것으로 판단된다.

반응 온도를 고온에서 저온으로 하강하는 경우(Run 2, Run 4)에서 260°C 이상의 고온 영역에서는 생성된 원소 황이 기상으로 촉매 표면에서 떨어져 나가다가, 온도가 260°C 이하로 낮아지면서 서서히 원

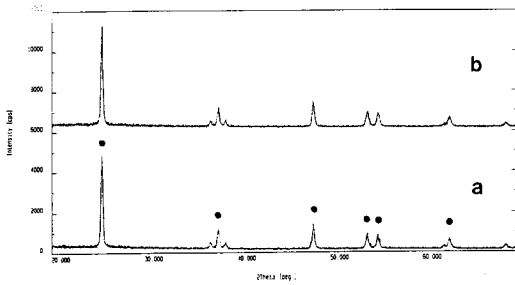


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of TiO_2 .
 (a) before reaction (b) after reaction
 ● : anatase TiO_2

소 황이 촉매 표면에 침적이 일어나는 상태이므로 침적량이 그다지 많지 않은 상태이다. 그러나 저온에서 고온으로 상승하는 경우(Run 3, Run 5)에는 바로 직전의 온도 하강 과정(각각 Run 2와 Run 4)에서 260℃ 이하에서 160℃로 하강하는 동안 원소 황의 침적이 일어나고 다시 160℃에서 260℃ 이상으로 상승될 때까지 촉매 표면에 침적이 연속적으로 일어나 원소 황의 침적 시간이 상대적으로 길어서 침적량이 많아지므로 활성이 줄어든 것처럼 보이는 것으로 판단된다.

촉매 표면이 깨끗한 상태에서 처음으로 온도를 올리면서 실험한 Run 1에서 200℃ 이하에서의 활성이 같은 승온 과정인 Run 3, Run 5보다 높게 나타난 것이 조건에서는 반응 시작 후 시간이 많이 경과하지 않아 상대적으로 원소 황의 침적 시간이 짧기 때문인 것으로 판단된다. 또 황의 침적을 확인하기 위해서 180℃에서 연속 반응 실험한 경우 반응이 진행됨에 따라 전환율이 계속적으로 감소하는 경향을 보이며 반응후 촉매 표면에 원소 황이 침적되는 것을 육안으로 관찰할 수 있었으며, 이를 inert 분위기에서 275℃에서 처리하면 다시 처음의 활성을 보여 주었다.

한편 온도를 변화시키며 11시간 동안 실험한 위의 촉매와 반응전의 TiO_2 에 대한 XRD분석 결과를 Fig. 5에 나타내었는데 sulfation이나 sulfidation에 의한 상의 변화나 결정 크기의 변화가 전혀 보이지 않음을 확인할 수 있었다.

이상의 결과를 살펴 볼 때 활성 성분인 TiO_2 가 반응중 sulfation이나 sulfidation에 의해 심하게 비활성화 되는 현상은 기존의 촉매들에 비해 크지 않고, 또

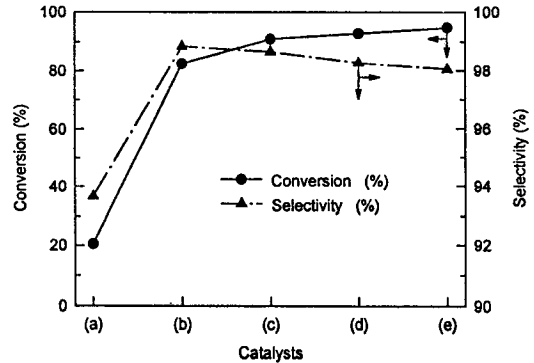


Fig. 6. The conversion of H_2S and selectivity to sulfur of TiO_2/SiO_2 catalysts at 275℃.

(a) SiO_2 (b) 2.5 wt.% TiO_2/SiO_2 (c) 5 wt.% TiO_2/SiO_2 (d) 10 wt.% TiO_2/SiO_2 (e) bulk TiO_2

한 부분적인 비활성화가 일어나도 본 실험의 반응 온도 범위에서는 연속적인 비활성화는 일어나지 않는 것으로 판단된다.

3.2. TiO_2 담지량의 영향

SiO_2 담체에 TiO_2 를 2.5 wt.%, 5 wt.%, 10 wt.%로 담지량을 변화시키면서 촉매를 제조하여 BET및 XRD 분석과 반응 실험을 실시하였다. BET법으로 측정된 각 촉매의 표면적은 2.5 wt.%(194 m^2/g), 5 wt.%(192 m^2/g), 10 wt.%(195 m^2/g) 정도로 나타나 TiO_2 의 담지량에 따른 표면적의 변화는 크게 나타나지 않았다. 또 XRD 분석에서는 뚜렷한 TiO_2 의 결정 구조가 관찰되지 않아서 TiO_2 입자가 매우 작게 분산이 잘 되어 있는 것으로 판단 할 수 있었다. 한편 상기의 촉매들과 순수한 TiO_2 에 대해서 275℃에서의 반응 실험 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 순수한 SiO_2 담체의 경우에는 H_2S 의 전환율이 21%이고 원소 황의 선택도는 94%로 상대적으로 낮은 값을 나타내었다. TiO_2 담지량이 2.5 wt.%에서 10 wt.%로 증가함에 따라서 H_2S 의 전환율이 82%에서 93%로 증가하였고 순수한 TiO_2 자체가 94%로 가장 높은 값을 나타내었다. 그러나 원소 황 선택도는 TiO_2 의 담지량이 2.5 wt.% 이상에서는 98-99%로 큰 변화를 보이지 않았다.

이들 촉매에 대해서 H_2S TPD를 실시한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 촉매 0.1g을 TPD cell에 충전

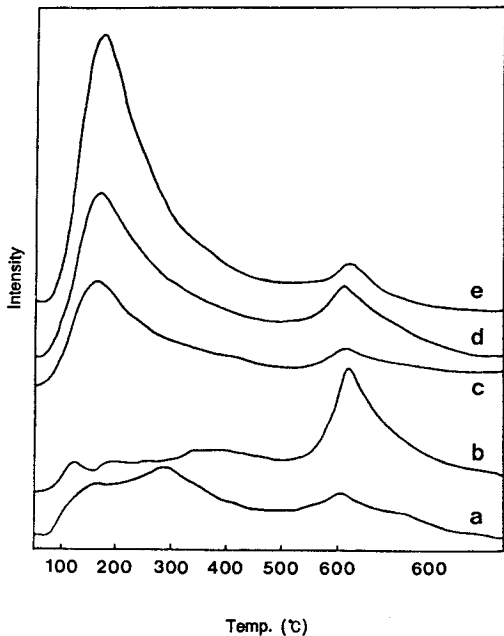


Fig. 7. H₂S TPD profiles of (a) TiO₂ (b) SiO₂ (c) 2.5 wt.% TiO₂/SiO₂ (d) 5 wt.% TiO₂/SiO₂ (e) 10 wt.% TiO₂/SiO₂.

하여 500°C He 분위기에서 1시간 동안 전처리한 다음 50°C까지 천천히 온도를 내리고 10 vol.% H₂S/He을 30분간 흡착시켰다. 헬륨으로 1시간 동안 배기한 후 10°C/min의 속도로 600°C까지 승온탈착 시켰으며 600°C에서 30분간 유지하였다. 실험 결과 TiO₂/SiO₂ 촉매의 경우 TiO₂의 담지량이 증가함에 따라 180°C 부근의 탈착량이 증가하는 경향을 나타내었다. 그에 비해 담체인 SiO₂만으로 실험한 경우는 180°C 부근에서의 H₂S 탈착점이 나타나지 않고 600°C 이상의 고온에서의 탈착점만이 나타났다. 따라서 180°C 부근의 탈착점이 본 반응의 활성점임을 알 수 있었다.

한편 O₂ TPD 실험도 H₂S TPD와 같은 방법으로 실시하였다. Fig. 8에 나타난 O₂ TPD에서는 180°C, 450°C, 600°C의 세 가지 온도에서 산소의 탈착점이 관찰되었으나, H₂S TPD 결과와 마찬가지로 TiO₂의 담지량이 증가함에 따라 180°C 근처의 산소 탈착량만이 크게 증가하는 경향을 보이고 있다.

3.3. 산소 분압의 영향

H₂S의 직접 산화 공정에서는 다음과 같은 반응이

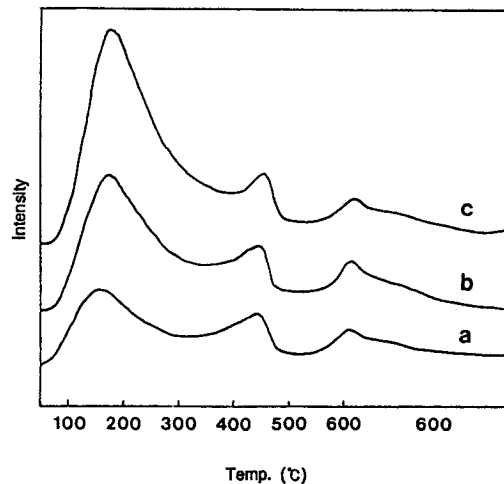
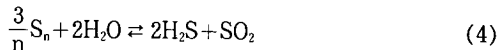
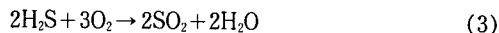
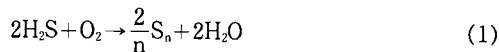


Fig. 8. O₂ TPD profiles of (a) 2.5 wt.% TiO₂/SiO₂ (b) 5 wt.% TiO₂/SiO₂ (c) 10 wt.% TiO₂/SiO₂.

일어나는 것으로 보고되어 있다.



효율적인 H₂S의 제거를 위해서는 식(1)의 반응이 촉진되고 직렬 반응인 식(2)와 병렬 반응인 식(3)의 반응에 의한 SO₂의 생성이 억제되어야 한다. 한편 식(4)의 반응은 Claus reaction의 역반응으로서 식(1)에 의해 생성된 원소 황이 물과 반응하는 과정으로서 H₂S 전환율과 원소 황 선택도의 저하를 초래하므로 제한되어야 한다.

산소의 분압이 반응에 미치는 영향을 알아보기 위해서 10 wt.% TiO₂/SiO₂와 bulk TiO₂ 촉매에 대해서 H₂S의 농도를 5 vol.%로 고정시키고 산소의 농도를 2.5, 5, 10, 20 vol.%로 바꾸면서 실험한 결과를 Fig. 9에 나타내었다. H₂S 전환율은 O₂/H₂S의 비가 0.5에서 2까지 증가함에 따라 10 wt.% TiO₂/SiO₂의 경우 93.3%에서 99.6%로 증가하고 있고, bulk TiO₂에서는 O₂/H₂S의 비가 0.5일 때 94.7%에서 1일 때는 98.9%로 증가하며 그 이상의 경우에는 거의 일정한 경향을 나타내고 있다. 그러나 원소 황의 선택도는

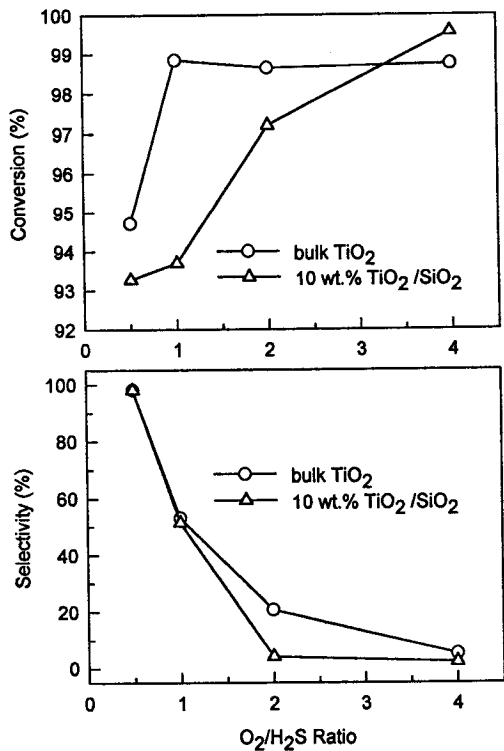


Fig. 9. Effect of O₂/H₂S ratio on conversion and selectivity at 275°C.

두 가지 촉매 모두에서 O₂/H₂S비가 증가함에 따라 급격하게 감소함을 보여 주었다. 이를 앞의 각 소반응으로 설명해 보면 산소 과잉의 조건에서는 직렬 반응인 식(2)와 병렬 반응인 식(3)의 반응이 촉진되기 때문인 것으로 판단된다.

특히 bulk TiO₂의 경우 O₂/H₂S의 비가 1 이상에서는 전화율은 거의 일정한데 비해서 선택도는 계속 큰 폭으로 감소함을 나타내고 있다. 이것은 식(1)에 의해 생성된 원소 황이 직렬 반응인 식(2)에 의하여 SO₂로 전환되기 때문인 것으로 판단된다. 따라서 이상의 결과를 볼 때 식(1)의 반응이 우선적으로 일어나며 산소 과잉의 조건에서 식(2)와 식(3)이 경쟁적으로 일어남을 알 수 있다.

3.4. 수증기의 영향

반응물에 포함된 수증기가 반응에 미치는 영향을 관찰하기 위한 실험은 H₂S 5 vol.%, O₂ 2.5 vol.%에 10 vol.%의 수증기를 첨가하고 He를 희석 가스로 사

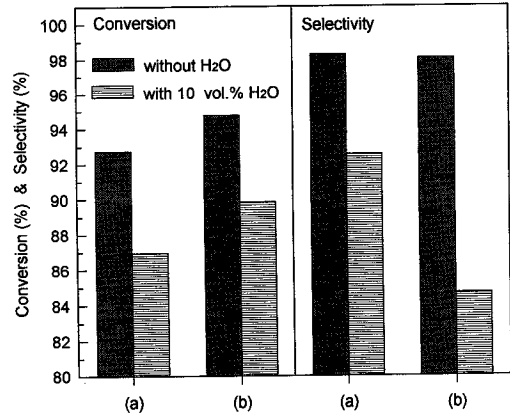


Fig. 10. Effect of water on the conversion and selectivity at 275°C.

(a) 10 wt.% TiO₂/SiO₂ (b) bulk TiO₂

용하여 전체 공급 기체 혼합물의 GHSV가 3000 l/kg-cat/hr로 일정한 조건에서 실시하였다. 물이 첨가됨에 따라 Fig. 10에 나타난 바와 같이 10 wt.% TiO₂/SiO₂와 bulk TiO₂ 모두에서 H₂S 전화율과 원소 황 선택도가 동시에 감소됨을 보여 전화율이 떨어지면 선택도가 올라가는 일반적인 현상과는 다른 경향을 보였다. 식(1), 식(2), 식(3)은 열역학적으로 비가역 반응으로 알려져 있으나 식(4)는 Claus 반응의 역반응으로 알려져 있는 가역 반응이다[18]. 따라서 물의 첨가에 의해 전화율과 원소 황 선택도가 동시에 감소하는 현상은 식(4)에 표시된 reverse Claus reaction에 의한 것으로 판단된다. 선택적 산화 반응에 의해 H₂S를 원소 황으로 회수하는 반응에서는 반응물에 수증기가 첨가되면 reverse Claus reaction이 활성화되므로 원소 황으로의 제거 효율이 제한됨을 알 수 있었다.

실제 Modop 공정 상에서 탈수 공정을 거친 기체 혼합물에는 5 vol.% 이하의 물이 존재하는 것으로 알려져 있다[4]. 특히 순수한 TiO₂는 10 vol.%의 수증기가 존재하는 경우 수증기가 없는 경우에 비해서 원소 황의 선택도가 큰 폭으로 감소하고 있지만, 10 wt.% TiO₂/SiO₂ 촉매의 경우에는 10 vol.%의 수증기가 존재하여도 93% 이상의 원소 황 선택도를 유지하고 있으므로 H₂S의 농도가 높은 Modop 공정의 반응 조건에서 좋은 촉매로 사용될 수 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

TiO₂/SiO₂ 촉매 상에서 고농도의 H₂S를 선택적 산화 반응에 의하여 원소 황으로 회수하기 위한 본 연구에서 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 순수한 TiS₂나 Ti(SO₄)₂가 쉽게 본 반응에 활성이 높은 TiO₂로 전환되는 것으로 나타나 TiO₂/SiO₂ 촉매가 본 반응 조건에서는 sulfation이나 sulfidation에 의해 비활성화 되지 않음을 알 수 있었다.

2. 반응 온도의 주기적인 상승 및 하강 실험으로부터 반응중 구조적인 변화에 의한 비활성화 현상은 없음을 확인할 수 있었으며 황의 물리적 침적에 의한 촉매의 활성 저하를 막기 위해서는 약 260°C 이상의 온도에서 조업하여야 함을 알 수 있었다.

3. O₂/H₂S의 비를 바꾸어 산소 분압의 영향을 관찰한 결과 산소의 분압이 증가함에 따라 H₂S 전화율은 증가하였으나 산소 과량의 분위기에서는 생성된 원소 황이 SO₂로의 완전 산화가 일어남에 따라 원소 황 선택도는 크게 감소하였다.

4. 10 wt.% TiO₂/SiO₂ 촉매에 대하여 10 vol.%의 수증기를 반응물에 유입한 경우 reverse Claus reaction에 의해 H₂S 전화율과 원소 황 선택도가 동시에 감소하는 경향을 보였지만, 여전히 89% 이상의 H₂S 전화율과 93% 이상의 원소 황 선택도를 나타내어 이 촉매가 고농도의 H₂S를 처리하는 Modop 공정의 반응 조건에서는 좋은 촉매로 사용될 수 있음을 알 수 있었다.

감 사

본 연구는 한국과학재단 지정 촉매 기술 연구센터의 연구비 지원으로 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

참고문헌

- Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", 3rd ed., **22**, 276, Wiley-Inter Sci. Pub., New York(1983).
- J. A. Lagas and P. H. Berben, *Oil & Gas J.*, Oct. **10**, 68(1988).
- R. Kettner and N. Liermann, *Oil & Gas J.*, Jan. **11**, 63(1983).
- R. Kettner, T. Lubcke, and N. Liermann, EP 78690(1982).
- T. Chopin, J. L. Hebrard, and E. Quemere, EP 422999(1990).
- J. A. Lagas, J. Barsboom, and G. Heijlcoop, *Hydrocarbon Proc.*, Apr., **40**(1989).
- P. F. M. T. Nisselrooy and J. A. Lagas, *Catalysis Today*, **16**, 263(1993).
- E. N. Goar, R. S. MacDougall, and J. A. Lagas, *Oil & Gas J.*, Feb. **28**, 45(1994).
- P. H. Berben, A. Scholten, N. K. Titular, N. Brahma, W. J. J. van der Wal, and J. W. Geus, "Catalyst Deactivation 1987", ed. B. Delmon and G. F. Froment, **34**, 123, Elsevier, Amsterdam(1991).
- H. M. Huisman, P. van der Berg, R. Mos, A. J. van Dillen, and J. W. Geus, "Environmental Catalysis", ed. J. N. Armor, 393, ACS Marple, New York(1994).
- P. J. van den Brink, A. Scholten, A. J. van Dillen, and J. W. Geus, "Catalyst Deactivation 1991", ed. C. H. Bartholomew and J. B. Butt, **68**, 515, Elsevier, Amsterdam(1991).
- B. A. Morrow, R. A. Mcfrane, M. Lion, and J. C. Lavalley, *J. of Catal.*, **107**, 232(1987).
- R. S. Coward and W. M. Skarat, *Oil & Gas J.*, Apr. **8**, 86(1985).
- T. Dupin and R. Voirin, *Hydrocarbon Proc.*, **61**, 189(1982).
- O. Saur, M. Bensitel, A. Mohammed Saad, J. C. Lavalley, C. P. Tripp, and B. Morrow, *J. of Catal.*, **99**, 104(1986).
- S. W. Chun, D. W. Park, H. C. Woo, S. S. Hong, and J. S. Jung, *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **6**, 959(1995).
- Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", 3rd ed., **23**, 167, Wiley-Inter Sci. Pub., New York(1983).
- B. W. Gamson and R. H. Elkins, *Chem. Eng. Prog.*, **49**, 203(1953).