

## 황화 수소의 배출 저감을 위한 촉매 기술개발

천 승우(정), 박 대원(정)  
부산 대학교 공과대학 화학공학과

### Development of Catalytic Technology for Emission Control of H<sub>2</sub>S

S. W. Chun, D. W. Park  
Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Pusan National University

#### 서론

대기오염 물질들은 크게 황 산화물(SO<sub>x</sub>), 질소 산화물(NO<sub>x</sub>), 일산화 탄소(CO<sub>x</sub>) 그리고 먼지 등을 들 수 있다. 이들중 SO<sub>x</sub>의 경우 대기오염에 의한 피해와 더불어 산성비에 의한 토양의 산성화로 인해 농업, 산림 등에까지도 영향을 주고 있다. 따라서 국내의 경우 1999년 이후에는 SO<sub>2</sub>기준 300 ppm, H<sub>2</sub>S기준 6 ppm 이하로 환경 배출 기준이 강화되고 조만간 총량 규제까지 전환되어질 전망이다. SO<sub>x</sub>는 다른 오염원들에 비해 그 배출원이 산업에서 발생하는 비율이 높아 특정 고정원에서 국지적으로 대량 배출되는 특징이 있다. 그러므로 특정 고정 배출원의 배출량을 관리할 수 있다면 다른 오염원들에 비해 오염 방지 효과가 클 것으로 기대되므로 기술개발의 필요성이 있다.

H<sub>2</sub>S나 SO<sub>2</sub>의 제거 기술은 가스중의 부유 분진이나 산소의 함유 여부에 따라 기술상의 차이가 있어 크게 2종류로 나누어 볼 수 있다. 분진이나 산소가 함유되어 있는 경우는 주배출원이 발전소나 연소로 등에서 발생되며 SO<sub>x</sub>가 주성분으로서, 주로 농축, 흡착, 흡수 처리하는 기술이 대부분이며 배연탈황기술(FGD: Flue Gas Desulfurization)이라 부른다. 반면에 분진이나 산소가 함유되어 있지 않은 경우에는 주배출원이 Claus공정의 미반응 가스(tail gas)로서, Claus공정은 반응의 열역학적 평형의 제한으로 인해 최대 98% 이상의 H<sub>2</sub>S를 제거하기는 힘들어 미반응의 H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, S, COS, CS<sub>2</sub>를 배출하게 되며 이를 연소 처리할 경우 SO<sub>2</sub> base 1000 ppm 이상을 초과하게 된다(환경기준 : 300 ppm 이하). 따라서 tail gas를 처리하기 위한 공정이 필요하게 되는데 이를 TGT(Tail Gas Treatment)라고 부른다.

여러 TGT기술중 H<sub>2</sub>S의 직접 산화에 의한 유향을 제거하는 공정으로는 Modop 공정과 Super-Claus공정으로 대별된다. H<sub>2</sub>S의 직접 산화는 열역학적으로 평형 반응이 아니므로 높은 전환율을 얻을 수 있다. Modop공정은 gas를 dehydration 과정을 거친 다음 TiO<sub>2</sub>를 주성분으로 하는 촉매 상에서 H<sub>2</sub>S 와 산소를 반응시켜 직접 황으로 전환시키는 공정으로 3-stage Claus plant와 연결할 경우 99.5%의 황회수율을 얻을 수 있다. 한편 Super-Claus공정은 Mondop 공정과 유사한 공정이지만, 반응에서 H<sub>2</sub>O에 의한 영향을 제거하여 dehydration과정을 생략한 것으로서 역시 99.5%의 황회수율을 얻을 수 있는 가장 최선의 공정으로 알려져 있다. 그러나 기존의 촉매 외에는 새로운 촉매의 개발이나 연구가 그다지 많이 되어 있지 않으므로 이에 대한 연구가 필요하리라 판단된다.

#### 실험

H<sub>2</sub>S의 직접 산화에 사용되는 기존 상용 촉매는 주로 alumina, titania등에 담지된 iron oxide촉매가 사용되어지고 있으며 조촉매로 chromium을 이용하기도 한다. 실험은 먼저 기존 상용 촉매 성분 외의 활성 성분을 찾기 위해 담체로서 alumina, silica, silica-alumina, titania, magnesia, zirconia등을, 금속 산화물로서는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>등을 사용하여 screening test를 실시

하였다. 또  $Fe_2O_3$ 를 incipient wetness법으로 alumina에 담지하여 제조하고 조촉매로 Cr, Sn, V, Zr등을 사용하여 그 영향을 살펴보았다. 그 외 반응 온도, water vapor,  $O_2$  분압의 영향 등을 관찰하였다. 반응 실험은 반응기에 촉매를 2g 충전하고  $H_2S$ ,  $O_2$ , He(balance)을 MFC로 조절하여 유입하고  $H_2S$  5 vol %, GHSV 3000 l/cat-kg/hr 의 조건에서 실시하였다. 분석은 porapak T column이 부착된 G/C를 이용하여 on-line 분석하였다(Fig.1). 제조 촉매는 Air 분위기 하에 773 K에서 5시간 소성하여 실험하였다. 촉매의 흡착 특성을 알아보기 위하여 mass spectrometer를 이용하여 TPD, TPO 실험을 수행하였으며 촉매의 특성 분석을 위해서 BET, XRD, SEM TG/DTA 등의 분석도 실시하였다.

### 결과 및 토론

담체로 사용한 금속 산화물 중에서 alumina, titania, zirconia 등이 비교적 높은  $H_2S$  전화율과 S 선택도를 나타내었다. 알루미늄의 형태와 표면 성질을 변화시킨 실험에서는  $\gamma \geq \eta > \alpha$ 의 순서로 황의 수율이 감소하였고, 표면 성질은 큰 영향을 미치지 않았다(Fig. 2). 금속 산화물과  $\alpha$ -alumina 를 기계적으로 혼합한 촉매의 경우  $Fe_2O_3$ ,  $V_2O_5$ ,  $SnO_2$ 등이 각각의 산술 평균 값보다 높은 전화율과 수율을 나타내어 상간 협동(phase cooperation)에 의한 synergistic effect가 존재함을 알 수 있었다(Fig. 3).  $Fe_2O_3$ 를  $\gamma$ -alumina에 담지시킨 촉매의 경우 약 10 wt% 근처에서 가장 좋은 활성과 선택도를 나타내었다(Fig. 4). 한편 최적의 촉매에 대해 XRD, SEM, TG/DTA, XPS 분석을 실시하였고 활성 성분의 영향에 관한 속도론적 고찰을 통하여 반응 메커니즘을 제시하였다.

### 참고문헌

1. Berben P.H., Scholten A., Titulaer M.K., Brahma N., Van den Wal W.J.J. and Geus J.W.: *Stud. Surf Sci. Catal. (Catalyst Deactivation)*, 34 303(1987).
2. Khanmamedov T.K., Gulmadiev A.M. and Sharipov M.Kh.: *React. Kinet. Catal. Lett.*, 33 137(1987).
3. Kettner R.K. and Liermann N.: *Oil & Gas J.*, January 1, 63(1988).
4. Lagas J.A., Borsboom J. and Berben P.H.: *Oil & Gas J.*, October 10, 68(1988).
5. Novak M. and Zdrzil M.: *Collect. Czech. Commun.*, 56 1893(1991).
6. Van den Brink P.J., Scholten A., Van Dillen A.J. and Geus J.W.: *Stud. Surf Sci. Catal. (Catalyst Deactivation)*, 68 515(1991).
7. Van den Brink P.J., Terorde R.J.A.M., Moors J.H., Van Dillen A.J. and Geus J.W.: *Stud. Surf Sci. Catal. (New Developments in Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis)*, 72 123(1992).
8. Terorde R.J.A.M., Van den Brink P.J., Visser L.M., Van Dillen A.J., and Geus J.W.: *Catalysis Today*, 17 217(1993).

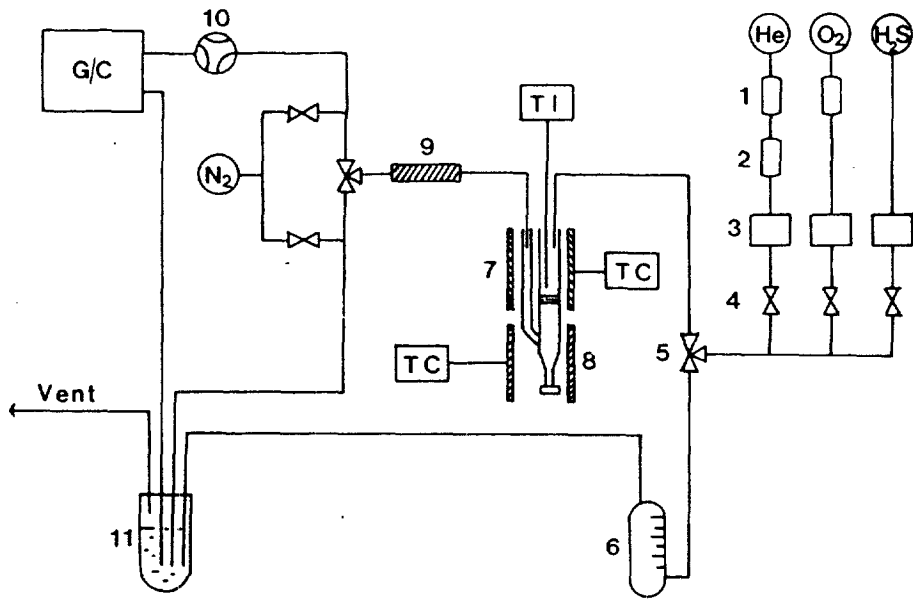


Fig. 1 Schematic diagram of the catalytic reaction apparatus

1. Moisture Trap 2. Oxygen Trap 3. Mass Flow Controller
4. Cut-off valve 5. 3-way valve 6. Bubble Flow Meter
7. Reactor Heater 8. Sulfur Condensator 9. Sulfur Removal Filter
10. 6-Port Valve 11. Exhaust Gas Trap

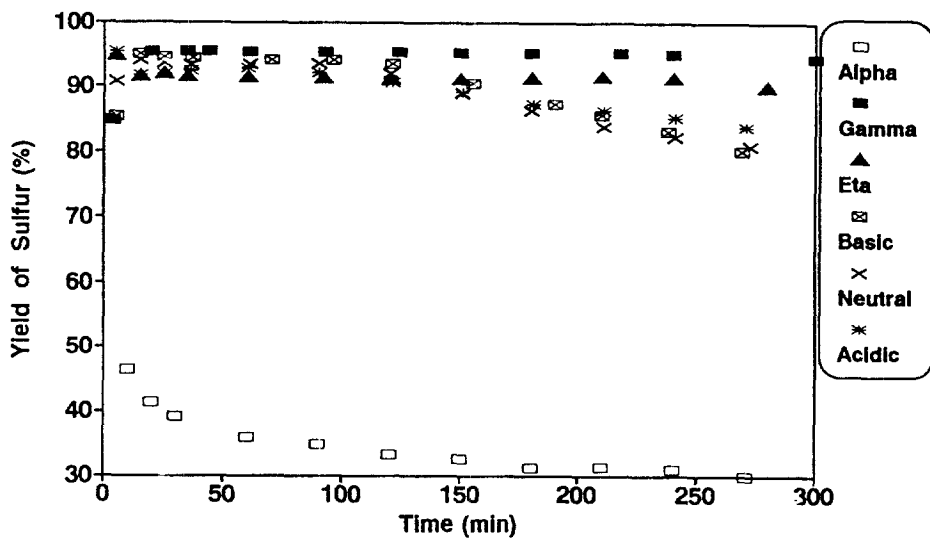


Fig. 2 Yield of sulfur with various alumina supports at 275 °C

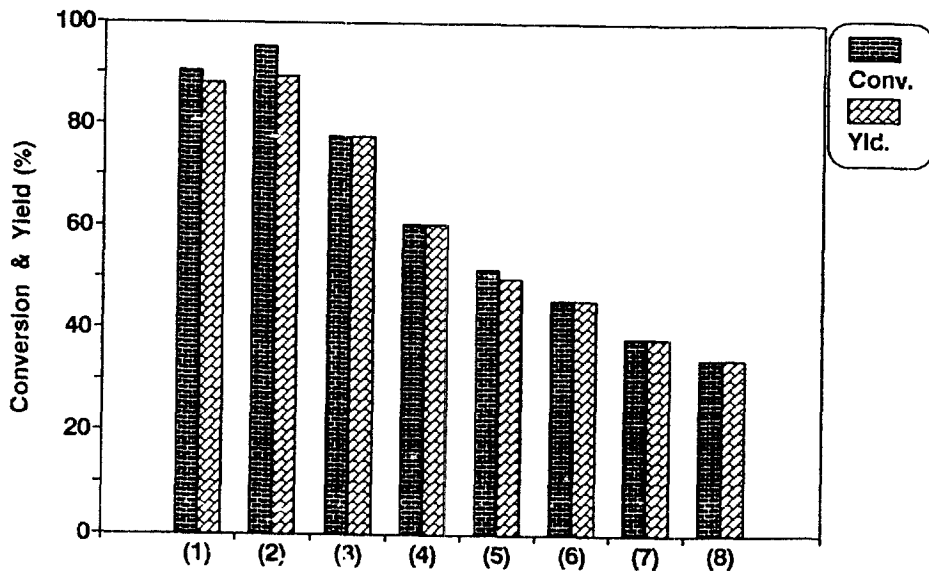


Fig. 3 Conversion of H<sub>2</sub>S and yield of sulfur for mechanical mixture catalysts at 275 °C

(1)Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (2)V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, (3)ZrO<sub>2</sub>, (4)SnO<sub>2</sub>, (5)Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (6)Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (7)Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (8)MoO<sub>3</sub>

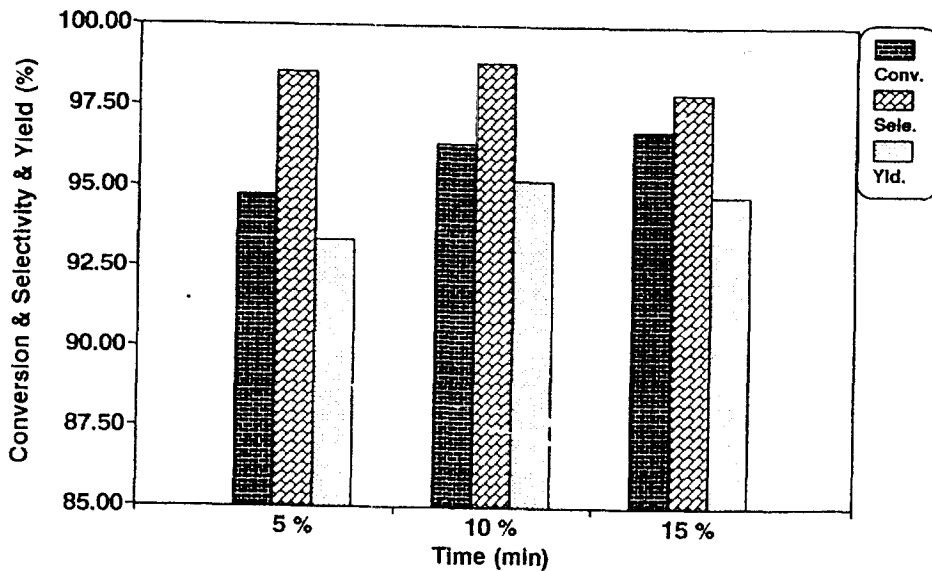


Fig. 4 Variation of Conversion of H<sub>2</sub>S and yield of Sulfur with iron loading at 275 °C