

## 담지된 Nb-Fe 혼합산화물 나노입자에 의한 H<sub>2</sub>S 의 선택적 산화반응

정종국, 우희철, 한만호, 박대원\*

부경대학교 화학공학과

\*부산대학교 화학공학과

### Selective Oxidation of H<sub>2</sub>S over supported Nb-Fe mixed oxide nanoparticles

Jong Kook Chung, Hee Chul Woo, Man Ho Han, Dae Won Park\*

Department of Chemical Engineering, Pukyong National University

\*Department of Chemical Engineering, Pusan National University

#### 서론

유황성분을 함유한 화합물들은 산성가스로서 인체에 미치는 피해와 더불어 산성비에 의한 토양의 산성화로 인해 농업, 산림 등에까지 영향을 주고 있는 환경유해 물질이며, 또한 많은 공업촉매들의 독(poison)으로서 작동한다. 이들은 SO<sub>2</sub> 와 H<sub>2</sub>S 로 대별(이하 SO<sub>x</sub> 로 통칭함) 할 수 있으며, 이들은 대부분 황 성분을 함유하는 석탄, 석유, 천연가스 등의 연소 후 발생하는 배연가스와 연소전 탈황처리 방법에 의해 각각 생성된다. 선진국 들에서는 SO<sub>x</sub> 의 배출 규제치를 점차 강화하고 있는 추세이며, 국내의 경우도 연차적으로 3 단계로 나누어 규제를 강화하고 있으며, 1999 년 이후에는 SO<sub>2</sub> 기준 300 ppm, H<sub>2</sub>S 기준 6 ppm 이하로 환경 배출 기준이 강화되고 조만간 총량 규제로까지 전환되어 질 전망이다[1]. 현재 상업적으로 운용되고 있는 SO<sub>x</sub> 성분의 제거방법은 고품폐기물 또는 원소 황의 형태로 회수되고 있으나, 만족할 만한 수준에 있지 못하며, 기존의 공정을 개선하거나, 완전히 신 개념의 공정으로 치환되어야 한다. 이에 새롭게 각광받고 있는 공정이 나노 크기의 촉매를 제조하여 기존의 bulk 공정에서 해결하지 못하였던 문제점을 해결하고자 많은 연구가 진행되고 있다.

나노 입자 기술은 물체를 원자(혹은 분자) 단위로 제조할 수 있는 기술을 말한다. 이러한 나노 입자의 활용기술에서 입자의 크기가 미세단위(100 nm 이하)로 작게 되면, 입자의 물성 및 성능이 입자크기가  $\mu\text{m}$  이상인 경우와는 매우 다르게 되는데, 이는 입자의 표면대 질량의 비율이 증가되어 입자의 성능이 향상되고 입자의 용점이 감소되는 등 물성이 변화되며, bulk 한 입자의 경우와는 다른 성질을 나타낸다[2]. bulk 한 입자와는 다른 독특한 광학적, 자기적, 전기적, 촉매적 특성 때문에 촉매, 센서, 정보기록매체, 세라믹, display 분야 등 여러 산업에 이용될 수 있으며, 이때 입자의 성능은 입자의 크기와 크기분포에 커다란 영향을 받는다. 이상에서 알 수 있듯이 나노 물질의 성질은 양자화된 분자가 bulk 물질의 특성에 비해 물성이 크게 개선될 수 있는 것으로 알려져 있으며, 특히, 원자제어를 통해 나노 구조를 갖는 재료를 제조함으로써 이들의 성분 및 구조특성에 따른 기능의 성능향상이 기대된다[3].

본 연구팀은 이미 Nb-Fe 혼합산화물이 SO<sub>x</sub> 제거반응에 우수한 활성을 보임을 발표한바 있으며[4,5], 본 연구에서는 나노미터 크기의 Nb-Fe 혼합산화물을 마이크로에멀전(microemulsion) 방법으로 담체인 TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> 등에 담지 하였다. 또한, 비교촉매로서 공침법과 함침법으로 제조되어진 촉매를 제조하고 이를 H<sub>2</sub>S 의 선택적 산화반응에 적용하여 보았으며, bulk 와 나노와의 반응활성의 차이점을 알아보려고 하였다.

## 본론

### 1) 실험

본 실험에 적용되어진 촉매는 마이크로에멀전법을 이용하여 담지된 Nb-Fe 혼합산화물 촉매들이다. Fig. 1 에 제조방법을 나타내었다. 담지된 Nb-Fe 혼합산화물 나노입자의 제조는 일정량의 계면활성제를 오일(예 ; isooctane)에 넣고 교반시켜 용해시킨 후, 이것에 담체로 사용되어진  $TiO_2$  (P-25, degussa),  $Al_2O_3$ (Aldrich,  $155m^2/g$ ),  $SiO_2$  (Aerosil,  $200 m^2/g$ ),  $ZrO_2$  (home-made)를 넣고 격렬히 교반하여 안정한 마이크로에멀전을 만든다. 또 다른 용기에 위와 같은 방법으로 Nb와 Fe 성분이 혼합되어진 안정한 마이크로 에멀전을 만든다. 그 다음 이 두 가지의 마이크로 에멀전을 섞어 격렬히 교반하면, niobium, iron 및 암모니아를 함유한 수용액 방울들이 서로 충돌, 합체, 분리를 거듭하며 이 과정에서 반응을 일으켜 나노입자를 생성하게 되며, 이 입자가 담체에 담지되어 침전하게된다. 얻어진 침전물은 filter 하여 입자를 회수하고 ethanol, acetone 과 증류수를 이용하여 입자 표면에 존재하는 계면활성제와 미 반응물을 세정한다. 그 후  $105\text{ }^\circ\text{C}$  에서 12 시간 건조하고,  $500\text{ }^\circ\text{C}$  에서 공기로 2 시간 소성하였다. 촉매의 제조방법에 따라 마이크로에멀전법 은 ME, 함침법은 IM, 나노입자를 담지한 것은 ME-IM 으로 나타내었다.

제조되어진 촉매는 XRD, BET, XRF, TEM 등의 특성분석을 행한 후 반응에 적용되었다.

반응가스는 질량유량계(MFC ; mass flow controller)에 의해 유량이 조절되었으며, 반응물과 생성물의 분석은 Porapak T 칼럼이 장착된 Shimadzu 9A 기체 크로마토그래피(GC) 에 의해서 이루어졌다. 반응에 사용된 촉매 량은 0.3 gr 이며,  $300\text{ }^\circ\text{C}$  에서 He 흐름( $50\text{ cc/min}$ )하에서 1시간 동안 전처리 과정을 거친 후 상온에서부터  $340\text{ }^\circ\text{C}$  까지  $2\text{ }^\circ\text{C/min}$  으로 승온하며 촉매의 활성을 알아보았다. 반응에 적용된 공간속도(GHSV; gas hourly space velocities)는  $30000\text{ l/kg-cat./h}$  이며, 반응기체는  $H_2S$  에 대한  $O_2$  의 비율을 양론 비율인 2/1(2%  $H_2S$ ) 이 되도록 맞추어 상압하에서 행하였다.

### 2) 결과 및 고찰

Table 1 에 본 반응에 적용되어진 촉매들에 대한 물리적 특성치를 나타내었다. 마이크로에멀전법으로 제조되어진 촉매의 경우 대부분이 10 nm 이하의 작은 크기를 보였으며, 나노입자를 담지한 것은 대략 10 nm, 공침의 경우는 대략 20 nm 였다. 비표면적의 경우 bulk 담체와 비슷한 값을 보여주었으며, 원소분석결과 비교적 이론치와 일치하였다.

Fig. 1 에는  $TiO_2$  를 담체로 하여 5 % Nb-Fe 혼합산화물을 마이크로에멀전법, 함침법 및 공침법으로 제조하여, 이를  $H_2S$  의 선택적 산화반응에 적용하여 결과를 나타내었다. 전환율 80 % 일 때의 light-off 를 보면 마이크로에멀전법으로 제조되어진 촉매의 반응활성이 가장 우수하며, 특히 공침법으로 제조된 촉매보다  $100\text{ }^\circ\text{C}$  이상 낮은 온도에서 반응이 일어난다는 것을 알 수 있다. 이는 TEM 사진에서 보였듯이 Nb-Fe 입자가  $TiO_2$  표면에 고르게 분산되어있기 때문으로 생각된다.

Fig. 2 에는 마이크로에멀전법을 이용하여 담체를 달리하여 제조되어진 촉매의 활성을 나타내었다. 여기에서 보면  $TiO_2$ 를 담체로 사용한 경우가 가장 반응성이 높았으며, 담체에 따른 반응성을 비교하면  $TiO_2 > Al_2O_3 > ZrO_2 > SiO_2 >$  공침(Nb/Fe=1/1) 순으로 나타났다.  $200\text{ }^\circ\text{C}$  에서  $TiO_2$  담체의 경우  $H_2S$  의 전환율 및 원소황의 선택도가 95% 이상을 보임으로서 다른 담체들 보다 30 % 이상 반응활성이 우수함을 보여주었다. 담체에 따른 반응활성의 차이는 명확하게 설명할 수는 없지만, 담체와 표면의 Nb-Fe 입자사이의 상호작용에 의한 물리화학적 특성차로 생각된다.

## 결론

공침법으로 제조되어진 촉매보다 담지법 또는 마이크로에멀전법을 이용하여 제조되어진 촉매의 반응활성이 우수함을 알 수 있었다. 그중 마이크로에멀전법이 가장 우수한 반응활성을 보였으며, 여러 담체 중  $\text{TiO}_2$  를 사용하였을 경우 가장 우수한 반응활성을 보였다.

제조방법 및 담체에 따른 반응활성의 차이는 명확히 알 수 있었으나, 그 원인은 알 수 없었다. 이에 본 연구는 TEM, EDX, XPS, TPR 과 같은 분석을 통하여 나노 효과 및 담체에 따른 반응활성 차이점을 점진적으로 알아보하고자 한다.

## 참고문헌

- [1] 홍지영, 한국공업화학학회, 제4회 환경기술 심포지움. p.89 (2000)
- [2] A.J. Nozik, F. Williams, M.T. Nenadovic, T. Rajh and O.I. Micic, *J. Phys. Chem.*, **89**, p.397 (2001)
- [3] J.H. Fendler, *Korean J. Chem. Eng.*, **18(1)**, (2001)
- [4] 정석조, 박대원, 우희철, 정종식, *화학공학의 이론과 응용*, 8(1), p.105 (2002)
- [5] H.C. Woo, S.J. Jung, M.H. Kim, J.K. Chung, M.J. Moon, J.S. Chung and D.W. Park, *3<sup>rd</sup> International Mesoporous Materials Symposium*, p.182 (2002)

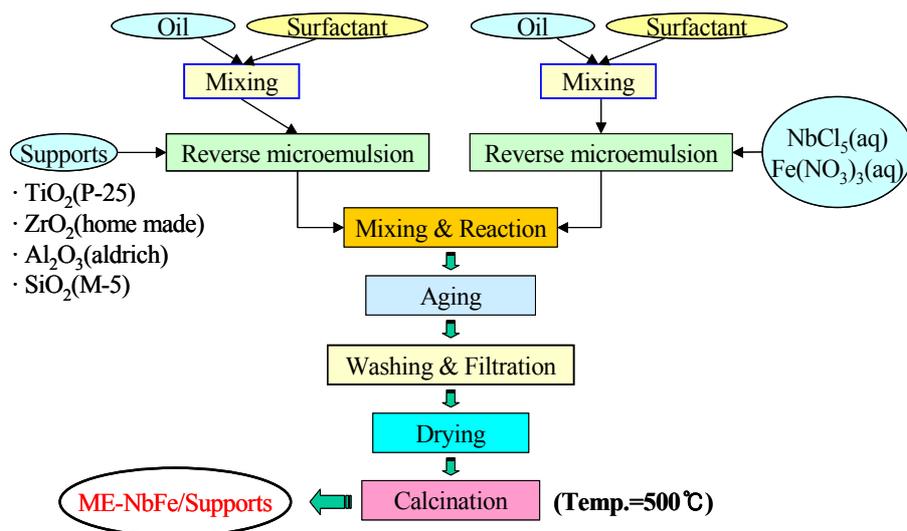


Fig.1 Schematic diagram of preparation procedure.

Table.1 Physical properties of used in the work

Sample	Particle size(nm)	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	XRF		Nb/Fe molar ratio
			Norminal(%)	Actual(%)	
ME-NbFe(5%)/TiO <sub>2</sub>	3	51.3	5	6.0	0.97/1
ME-NbFe(5%)/ZrO <sub>2</sub>	-	73.8	5	5.1	0.96/1
ME-NbFe(5%)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	167.2	5	6.1	0.97/1
ME-NbFe(5%)/SiO <sub>2</sub>	4	200.2	5	5.9	0.61/1
IM-NbFe(5%)/TiO <sub>2</sub>	-	48.9	5	6.7	1.06/1
ME-IM-NbFe(5%)/TiO <sub>2</sub>	10	26.1	5	2.6	0.88/1
Coprecipitation	20	76.0	-	-	1.01/1

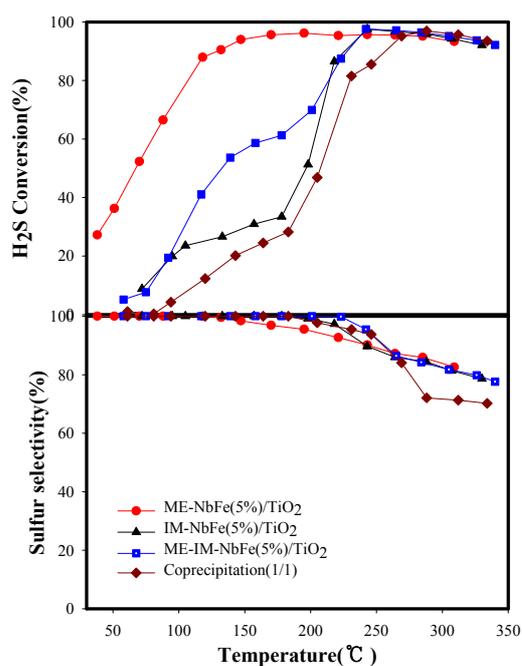


Fig. 1. Comparison of activities over supported TiO<sub>2</sub> prepared by different preparation method(2°C/min, H<sub>2</sub>S/O<sub>2</sub>=2, GHSV=30000l/kg-cat./hr).

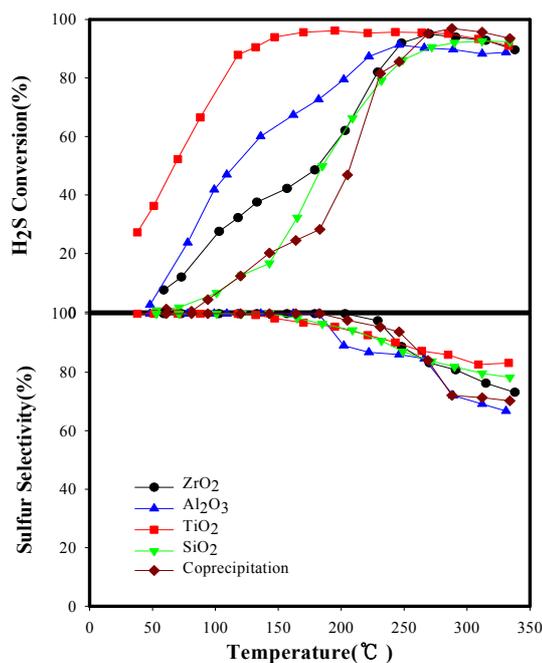


Fig. 2. Catalytic activities of micro-emulsion NbFe(5%) supported various metal oxides(2°C/min, H<sub>2</sub>S/O<sub>2</sub>=2, GHSV=30000l/kg-cat./hr).