

혼합된 zeolite NaX-WO₃ 촉매 상에서 H₂S 선택적 산화반응에 관한 연구

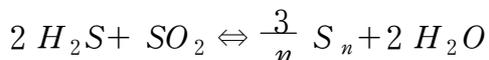
피준현, 이종대, 전진혁, 박노국, 류시옥, 이태진*
 영남대학교 응용화학공학부, 국가지정연구실
 (tjlee@yu.ac.kr*)

The study on selective oxidation of H₂S over mixed zeolite NaX-WO₃ catalysts

Jun-Hyun Pi, Jong-Dae Lee, Jin Hyuk Jun, No-Kuk Park, Si-Ok Ryu, Tae-Jin Lee*
 National Research Laboratory, School of Chemical Engineering & Technology,
 Yeungnam University
 (tjlee@yu.ac.kr*)

서론

대체에너지 개발의 일환으로 연구중인 석탄가스화 복합발전시스템(IGCC: Integrated Coal Gasification Combined Cycle)은 미래의 환경규제에 대처할 수 있는 기술이라 할 수 있다. IGCC시스템의 여러 공정 중 가스정제공정에 포함된 탈황공정은 환경오염규제 및 장치부식문제를 극복할 수 있는 중요한 단위공정이다[1]. 석탄가스화에 의한 연료가스 조달에 있어서 가장 큰 문제점으로는 황 성분이 석탄가스화가 일어나는 동안에 대부분 황화수소로 전환된다는 것이다. 황화수소는 터어빈에서 연료가스를 연소할 때 산성비의 주요 원인이 되는 SO₂로 산화되어 대기오염원이 되며 발전용 가스터어빈의 날개와 다른 장비를 부식시킬 수 있다. 이런 문제를 해결하기 위해서 황화수소의 농도를 5 ppm이하로 낮추어 주어야 하는 가스정제기술이 필요하다. 더 나아가 IGFC (Integrated Gasification Fuel Cell), SOFC (Solid Oxide Fuel Cell), MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell)등과 같은 차세대 신 발전 기술에서는 황화수소의 농도를 1 ppm 이하로 처리하는 초정밀 정제가 필요하다. 일반적으로 H₂S 가스를 처리하는 상용 공정에서는 먼저 Claus공정을 거친 후 미반응 가스를 처리하기 위하여 후처리공정(Tail gas treatment: TGT)을 사용하고 있다. 본 연구는 TGT기술 중 MODOP (Mobil Direct Oxidation Process)공정[2], Super claus공정[3]에서 사용되는 H₂S의 선택적 촉매 산화반응을 연구에 적용하였다. 먼저 석탄모사가스를 유동층 탈황장치를 사용하여 1차 정제한 다음 미 전환된 H₂S 가스를 선택적 촉매 산화반응을 이용하여 초정밀 정제하고자 한다. 선행연구로서 석탄모사가스가 아닌 H₂S, O₂, H₂O의 반응물을 이용하여 실험을 수행하였다. H₂S의 선택적 촉매 산화반응은 다음과 같다[4].



본 연구는 금속산화물 WO₃와 이전에 연구된 zeolite NaX를 물리적으로 혼합하여 제조

한 촉매를 이용하여 H₂S의 선택적 산화반응 특성을 관찰하고 그 반응특성을 분석하였다.

실험

실험에 사용된 촉매는 zeolite NaX (Aldrich)와 WO₃ (junsei)를 물리적으로 혼합하여 사용하였다. XRD 분석으로 반응 전 후의 변화를 관찰하였고 CO 흡착실험과 실체현미경 사진으로 촉매의 환원특성을 조사하였다.

H₂S의 선택적 산화반응 실험은 석영재질의 내경 1/2 inch인 고정층 반응기에 촉매 0.3 g을 충전하여 수행하였다. 반응물은 각각 고순도 질소로 희석된 H₂S 2%와 O₂ 1%의 가스를 사용하였으며 반응가스의 유량은 mass flow controller (Brooks MFC 5850E)로 조절하였다. 10 vol%의 물은 syringe pump를 사용하여 가스 혼합기로 주입하였다. 생성물인 원소 황을 포집하기 위하여 반응기 출구에 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 column이 장착된 GC를 이용하여 분석하였다.

실험조건은 반응온도 200 °C에서 300 °C의 범위, 공간속도 20000 h⁻¹ 그리고 반응물인 O₂/H₂S의 몰비 0.5로 하여 실험을 수행하였다. 실험에서의 반응활성은 H₂S의 전환율, 원소 황의 선택도, 원소 황의 수율로 나타내었다. H₂S의 전환율, 원소 황의 선택도, 원소 황의 수율은 아래와 같이 정의하였다.

$$H_2S \text{의 전환율}(\%) = \frac{[H_2S]_{inlet} - [H_2S]_{outlet}}{[H_2S]_{inlet}} \times 100$$

$$\text{원소 황의 선택도}(\%) = \frac{[H_2S]_{inlet} - [H_2S]_{outlet} - [SO_2]_{outlet}}{[H_2S]_{inlet} - [H_2S]_{outlet}} \times 100$$

$$\text{원소 황의 수율}(\%) = \frac{H_2S \text{의 전환율} \times \text{원소 황의 선택도}}{100}$$

결과 및 토론

1. 촉매의 혼합비에 따른 반응특성

Zeolite NaX 촉매와 WO₃ 촉매의 질량비를 1:9, 5:5, 9:1, 9.5:0.5로 하여 혼합비에 따른 반응특성을 조사하였다. 반응 4시간 후 H₂S의 전환율을 Fig. 1에 나타내었다. 반응조건은 O₂/H₂S의 몰비 0.5, 수증기 10vol%, 공간속도 20000 h⁻¹, 반응온도 275 °C로 고정하고 실험을 수행하였다. Zeolite NaX촉매 단독의 H₂S의 전환율이 49%였고 WO₃ 촉매는 전환율이 50%였다. 그러나 zeolite NaX와 WO₃ 혼합촉매의 무게비가 5:5, 9:1, 9.5:0.5 일 때는 H₂S의 전환율은 각각 50%, 58%, 56%였다. Zeolite NaX 촉매와 WO₃ 촉매를 혼합하여 H₂S의 선택적 산화 반응실험을 수행한 결과 특히 혼합비가 9:1인 혼합촉매는 zeolite NaX 촉매를 단독으로 사용하였을 때보다 우수한 활성을 나타내었다.

2. 반응온도 변화에 따른 반응특성

Zeolite NaX 촉매와 WO₃ 촉매의 최적 혼합비(9:1)에서 반응온도 변화에 따른 H₂S의 선택적 산화 반응특성을 조사하였다. 반응조건은 O₂/H₂S의 몰비 0.5, 수증기 10 vol%, 공간속도 20000 h⁻¹ 으로 고정하고 반응온도를 200 °C에서 300 °C로 변화시켜 4시간 동안 실험을 수행하였다. 다양한 반응온도에서 시간경과에 따른 H₂S의 전환율과 원소 황의 선택

도를 각각 Figs. 2와 3에 나타내었다. 반응온도 200 °C에서는 H₂S의 전환율이 초기 90%에서 22%까지 감소하였으며 반응온도 225 °C에서는 H₂S의 전환율이 초기 94%에서 24.9%까지 감소하였다. 그리고 반응온도 250 °C에서는 H₂S의 전환율이 초기 83.3%에서 32.9%까지 감소하였다. 반응온도 250 °C이하에서는 시간이 지남에 따라 비 활성화 현상이 일어나는 것을 관찰 할 수 있었다. 그러나 250 °C이하의 반응온도에서 SO₂의 생성은 관찰 할 수 없었다. 한편 반응온도 275 °C에서는 반응시작 후 70분까지 H₂S의 전환율이 91.3%에서 약 60%까지 감소하다가 유지되는 것을 확인하였고 반응온도 300 °C에서도 반응 70분까지는 H₂S의 전환율이 95.4%에서 약 54%까지 감소하다가 유지되는 것을 관찰 할 수 있었다. 그리고 반응온도 250 °C 이하에서는 SO₂가 검출이 되지 않았으며 275 °C 이상에서는 반응온도의 증가에 따라 원소 황의 선택도는 감소하는 것을 알 수 있었다. 반응온도 변화에 따른 실험결과 275 °C에서 가장 우수한 활성을 나타내었다.

3. 혼합촉매의 특성분석

반응실험을 통하여 zeolite NaX 촉매가 WO₃ 촉매의 환원성을 향상시켜 H₂S의 선택적 산화반응의 반응 효율을 증대시킨다고 판단하여 WO₃ 촉매의 환원반응에 zeolite NaX가 미치는 영향에 관하여 조사하였다. 먼저 단독의 WO₃ 그리고 혼합된 zeolite NaX-WO₃를 사용하여 CO 가스를 이용한 환원반응 실험을 수행하였다. CO 소모량으로서 환원반응의 정도를 분석하였다. Fig. 4에서 보듯이 WO₃ 촉매를 단독으로 사용하였을 때 보다 혼합된 zeolite NaX와 WO₃를 사용하였을 때 CO의 소모량이 더 증가되는 것을 관찰 할 수 있었다. 두 번째로 실체 현미경을 이용한 분석을 수행하였다. 반응 후 WO₃ 색깔의 변화 정도에 따라서 WO₃이 환원된 정도를 확인 할 수 있는데 이는 텅스텐의 중간 산화물들은 고유색을 가지기 때문이다. WO₃, WO_{2.8}, WO₂는 각각 노란색, 푸른색, 갈색의 고유색을 가진다. 단독의 WO₃를 사용하여 반응 한 후의 샘플은 노란색의 색깔을 띄고 있으며 zeolite NaX와 WO₃를 혼합시켜 사용하여 반응 한 후의 샘플은 푸른색을 띄고 있음을 관찰 할 수 있었다. 위의 결과로부터 zeolite NaX 촉매가 WO₃ 촉매의 환원에 도움 주는 것을 확인 할 수 있었다.

결론

Zeolite NaX와 WO₃ 혼합촉매의 혼합비와 온도변화에 따른 실험을 수행한 결과 zeolite NaX와 WO₃의 혼합비가 9:1 그리고 반응온도 275 °C에서 가장 우수한 반응활성을 나타내었다. 이러한 결과는 CO 가스를 이용한 환원실험과 실체현미경 사진을 통해 알 수 있듯이 zeolite NaX와 WO₃ 촉매의 상호작용에 의해 WO₃의 환원성이 향상되어 H₂S의 선택적 산화반응의 반응 효율이 증가되었다고 판단된다.

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 78,690 (1982).
3. E. N. Goar, R. S. MacDougall, and J. A. Lagas, New catalysts improves sulfur recovery at canadian plant, Oil & Gas J., **28**, 45 (1994).
4. R. J. A. M. Terorde, P. J. van den Brink, L. M. Visser, A. J. van Dillen, and J. W. Geus, Selective oxidation of hydrogen sulfide to elemental sulfur using iron oxide catalysts on various supports, Catal. Today, **17**, 217 (1993).

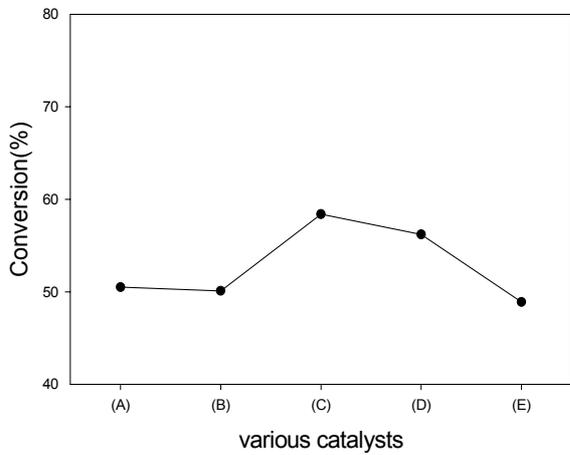


Fig. 1. Effect of weight ratio of zeolite NaX and WO_3 .
 (A) WO_3 (B)zeolite NaX- WO_3 (5:5)
 (C)zeolite NaX- WO_3 (9:1) (D)zeolite NaX- WO_3 (9.5:0.5)
 (E)zeolite NaX

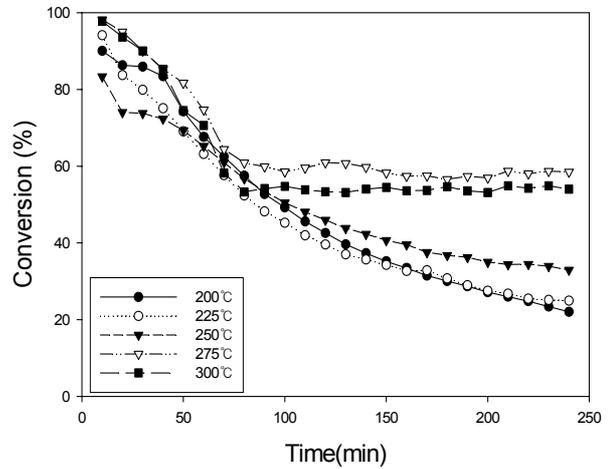


Fig. 2. The conversion over mixed zeolite NaX- WO_3 (9:1) catalysts with reaction temperature change.
 Reaction condition: 2 vol% H_2S , 1 vol% O_2 , 10 vol% H_2O , 87 vol% N_2 , GHSV=20000 h^{-1}

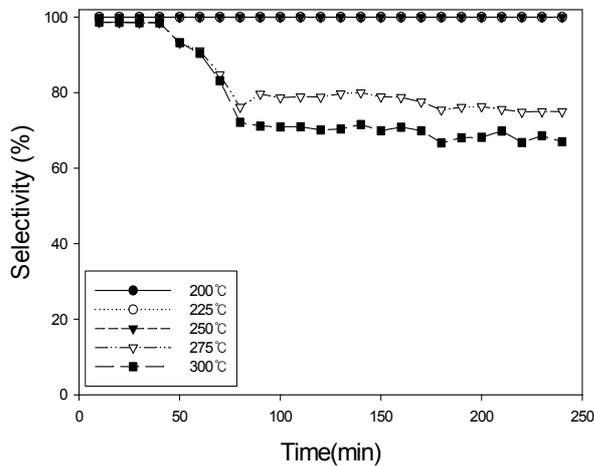


Fig. 3. The selectivity over mixed zeolite NaX- WO_3 (9:1) catalysts with reaction temperature change.
 Reaction condition: 2 vol% H_2S , 1 vol% O_2 , 10 vol% H_2O , 87 vol% N_2 , GHSV=20000 h^{-1}

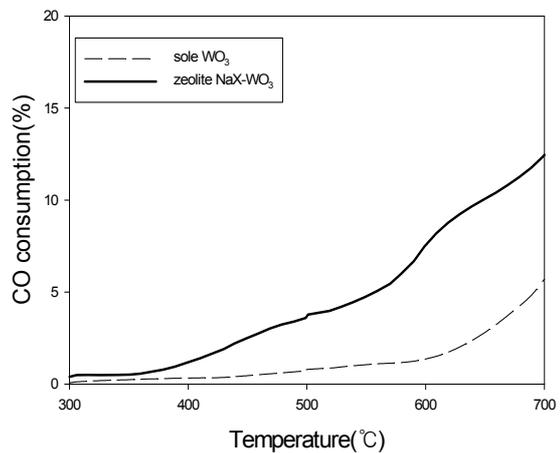


Fig. 4. The accumulated CO consumption ratio of the reaction with sole WO_3 , zeolite NaX- WO_3