

## 메조포러스 Nb-Fe 혼합산화물을 이용한 황화수소의 원소황으로의 산화반응

한만호, 우희철, 정석조, 정종국, 박대원\*  
부경대학교 화학공학과  
\*부산대학교 화학공학과

### Catalytic Oxidation of H<sub>2</sub>S to Elemental Sulfur over Mesoporous Nb-Fe Mixed Oxides

Man Ho Han, Hee Chul Woo, Suk Jo Jung, Jong Kook Chung, Dae Won Park<sup>■</sup>  
Department of Chemical Engineering, Pukyong National University  
\*Department of Chemical Engineering, Pusan National University

#### 서론

화석연료의 사용으로 발생하는 SO<sub>x</sub> 성분들 중 H<sub>2</sub>S(hydrogen sulfide)는 대부분이 Claus process 을 통해서 제거 되어왔다[1]. 그러나 이 공정에서는 원소 황의 제거율이 97~98%로서, 2~3%가 tail gas 로 배출되어 완전한 제거가 되지 않는 단점이 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해서는 공정의 확대 및 부대 공정이 불가피하여 막대한 경제적 손실을 초래한다. 이에 제시되고 있는 공정이 촉매를 사용한 선택적 산화 공정으로, 이 공정은 기체가 촉매층을 통과함으로써 순수한 원소 황을 얻게 되는 것으로, 기존의 습식법에서 제시되었던 고품 폐기물의 발생과 폐기문제를 제거 할 수 있고, 순수한 황을 직접 얻을 수 있는 장점이 있다. 최근에, 효율적인 촉매로써 다양한 금속 산화물이 H<sub>2</sub>S 선택적 산화 반응에 적용되어 왔다[2,3]. 그러나 대부분의 금속 산화물은 황에 대한 피독 영향으로 인하여, 활성이 감소되는 경향을 보였고 단지, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MoO<sub>3</sub> 및 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 와 같은 물질이 선택적인 물질로 각광받고 있다. 몇몇 사람들은 알루미나의 sulfation을 막음으로 인해 촉매의 비 활성화를 막고, 선택도를 증가시키기 위해 알루미나에 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>나 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 를 담지 하여 사용하였다.

본 연구팀은 Nb/Fe 혼합 산화물이 SO<sub>x</sub> 제거 반응에 우수한 활성을 보임을 발표한 바 있으며[5], 본 연구에서는 공침법을 통하여 short-chain amine templating method에 의해 메조포러스 Nb/Fe 혼합 산화물을 제조하였고, H<sub>2</sub>S의 원소 황으로의 선택적 산화반응에 대한 촉매적 특성을 조사하였다. 또한 통상적인 촉매제조 방법인 공침법으로 제조된 산화물과 반응활성을 비교하였다.

#### 실험

본 실험에 적용된 촉매로 메조포러스 Nb/Fe 혼합 산화물을 4개의 서로 다른 원소비 (Nb/Fe=1/0, 5/1, 2/1, and 1/1)로 하여 short-chain amine templating method에 의해 합성하였다. 메조포러스 Nb/Fe 혼합 산화물의 제조는 iron nitrate 와 NbCl<sub>5</sub>(niobium penta chloride)를 각각 염산 수용액에 용해시킨 후 이를 혼합, 교반하고 암모니아수로 적정하여 pH 3 내외로 조절하였다. 그 후 templating 로 hexylamine 을 첨가하여 12 시간 동안 교반 하였다. 이 후 혼합된 물질은 autoclave 에서 393 K 온도로 24 시간 가동했으며, 침전물은 필터 및 세척하고 373 K에서 12 시간동안 건조하였다. 이렇게 만들어진 분말 시료들은 623, 723, 873 K 의 온도에서 4 시간동안 air 로 각기 소성 하였다. 또한 Nb/Fe 혼합 산화물과 반응특성을 비교하기 위해서 통상적인 촉매제조 방법인

공침법에 의해서도 촉매를 제조하였다.

비표면적과 pore size 분포는 77 K 등온에서  $N_2$  를 이용한 등온 흡탈착 실험을 통해서 분석하였으며, 제조된 물질의 구조분석은 Cu K $\alpha$  radiation 을 사용한 small angle XRD(Rigaku D/max-RB)에 의해 행하여 졌다.  $H_2S$ 의 선택적 산화반응 실험조건은 공간 속도(GHSV) 30,000 l/kg-cat./h, 반응온도 453 ~ 613 K, 대기압 조건( $H_2S/O_2$  ratio=2/1) 이었다. 반응물은 온도 120 °C 에서 열전도도 검출기와 2m Porapak T column (80/100 mesh)를 가진 on-line gas chromatograph (Shimadzu GC-9A)장치에 의해서 분석하였다.

Nb/Fe 의 제조 몰비에 따라서 Nb/Fe=1/0 은 NbFe10, Nb/Fe=5/1 은 NbFe51, Nb/Fe=2/1 은 NbFe21 그리고 Nb/Fe=1/1 은 NbFe11 로 각기 표시하였다.

## 결과 및 고찰

### 1) 특성분석

623 K에서 소성한 물질의 XRD 패턴을 Fig. 1 에 나타내었다. 몰비 변화에 관계없이 다소 불규칙한 메조포러스 구조를 보였다. Fig. 2는 메조포러스 Nb/Fe 혼합 산화물의 몰비에 따른  $N_2$  등온 흡탈착 실험의 결과를 나타내었다. 물질들의 흡탈착 등온선의 형태는  $N_2$  등온 흡탈착 등온선의 IV 타입에 해당하는 것으로 확인되었다. 등온 흡탈착 실험 결과 pore size 분포는 단일 niobium 산화물(NbFe10)을 제외하고, 약 37.8 Å으로 매우 정밀한 BJH 방법에 의해 계산되었다. pore 벽두께는 35.5 ~ 50.9 Å이었다. 제조되어진 물질의 물리적 물성치를 Table 1. 에 나타내었다.

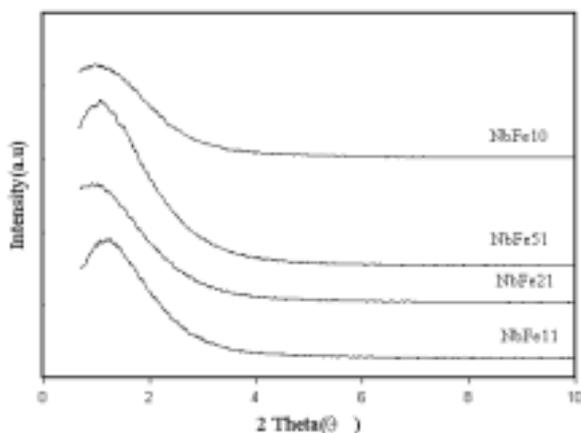


Fig. 1. XRD patterns of calcined samples with different Nb/Fe ratios.

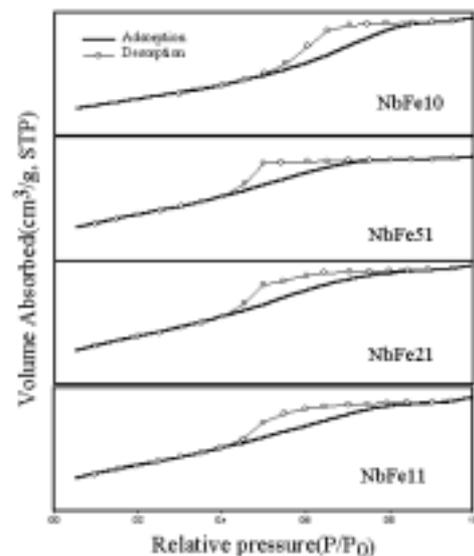


Fig. 2.  $N_2$  adsorption-desorption isotherm of calcined samples with different Nb/Fe ratios.

위에서 언급한 결과들은 이미 보고된 Yang 등[4]의 결과와 비슷하다. 결국 위의 결과는 제조되어진 물질들이 무정형의 벽을 가진 다소 무질서한 메조포러스 Nb/Fe 혼합 산화물이라는 것을 나타내고 있다.

NbFe11 의 물질은 XRD 분석을 통하여 mesoporosity 의 안정성을 다양한 온도 범위 내에서 4 시간동안 소성한 물질과 더불어 실험하였다.

Table 1. Physico-chemical properties of mesoporous Nb/Fe mixed oxides

Sample	Nb/Fe		$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$V_{BJH}$ ( $cm^3/g$ )	Pore radius ( $\text{\AA}$ )	$d_{wall}$ ( $\text{\AA}$ )	$d_{(100)}$ ( $\text{\AA}$ )
	Nominal	Actual					
NbFe10	1/0	1.0/0	264	0.11	47.5	37.5	85.0
NbFe51	5/1	7.3/1	224	0.11	37.9	45.4	83.3
NbFe21	2/1	4.2/1	206	0.10	37.8	50.9	88.7
NbFe11	1/1	1.3/1	249	0.12	37.8	35.5	73.3

## 2) 반응실험

메조포러스 Nb/Fe 산화물은 공간속도 30,000 l/kg-cat./h,  $H_2S/O_2=2$  의 같은 반응조건에서 공침법으로 제조된 Nb/Fe 산화물과 비교되었다. Table 2 는 메조포러스 물질이 공침한 물질보다 반응성이 더 좋다는 것을 보여준다. 493 K 이상의 온도에서는 메조포러스 물질과 공침한 물질 둘 다 좋은 반응성과 안정성을 나타낸다. 비록 메조포러스 물질의 선택도가 공침한 산화물질보다 다소 낮을지라도 전환율은 훨씬 더 높게 나타났으며, 대체로 높은 전환율 때문에 메조포러스 Nb/Fe 산화물질이 공침한 산화물질에 비해 수율이 약 11 % 더 높게 나타났다.

Table 2. Catalytic oxidation of  $H_2S$  to elemental sulfur over Nb/Fe oxides

Temp.(K)	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	453		473		493		513	
		$X_{H_2S}$ (%)	$S_S$ (%)	$X_{H_2S}$ (%)	$S_S$ (%)	$X_{H_2S}$ (%)	$S_S$ (%)	$X_{H_2S}$ (%)	$S_S$ (%)
Meso-porous	275	52.6	99.2	83.4	98.8	99.1	92.2	98.3	91.8
Co-precipitated	72	26.2	99.6	53.5	99.1	82.1	98.2	89.6	96.6

Fig. 3은 메조포러스 Nb/Fe 혼합 산화물의 몰비를 달리하여 제조한 것을 각 온도에서 실험을 행한 후, 반응활성을 황의 수율과 반응온도의 함수로 나타냈다. 황의 최대 수율은 메조포러스 혼합산화물의 경우에 Nb/Fe=5/1 은 85.9 %, Nb/Fe=2/1 은 86.9 %, 그리고 Nb/Fe=1/1 은 87.7 % 의 반응수율을 보였으며, 메조포러스 단일 niobium 산화물의 경우에는 573 K 에서 78.0 % 로 나타났다. 그러므로 메조포러스 Nb/Fe 혼합 산화물과 메조포러스 단일 niobium 산화물의 황 수율을 비교하여 보면 전자가 더 높다는 것을 알 수 있다.

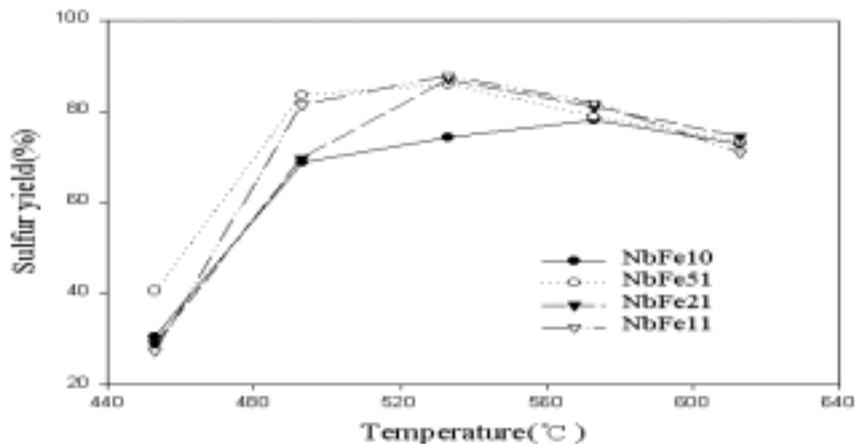


Fig 3. Sulfur yield as a function of reaction temperature

Table 3. 은 NbFe11 를 가지고 소성온도를 변화하여 소성온도에 따른 비표면적의 변화 및 반응 활성을 알아보았다.

Table 3. Catalytic activities of Nb/Fe mesoporous mixed oxide with different calcination temperatures

Sample	Temp. (K)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	X <sub>H<sub>2</sub>S</sub> (%)	S <sub>s</sub> (%)
NbFe11-623	623	250	97.6	89.8
NbFe11-723	723	91.8	93.3	75.7
NbFe11-823	823	41.9	91.3	56.9

소성온도가 증가함에 따라 비표면적은 점점 감소하였으며, 원소 황에 대한 선택도도 급격히 감소하였다. 이것은 소성온도가 증가함에 따라 규칙적인 pore 구조가 무너져서 표면의 활성 site 가 감소하기 때문에 이런 결과가 나온 것이라 생각된다. 최종적으로 이런 사실을 통해 메조포러스 Nb/Fe 산화물의 높은 반응성은 넓은 비표면적과 pore 의 존재 유무에 의한 것임을 알 수 있다.

### 결론

메조포러스 Nb/Fe 혼합산화물은 short-chain amine(hexylamine) templating method 에 의해 성공적으로 합성하였다. 그리고 반응성(catalytic activity)은 표면적과 소성온도에 따른 pore 의 존재 유무에 크게 의존하였다. 또한 보다 완화된 온도에서 소성 되어진 메조포러스 물질은 넓은 비표면적을 가지며, H<sub>2</sub>S 의 선택적 산화반응에 우수한 활성을 나타내었다.

### 참고문헌

- [1] J.A. Lagos, J. Borsboom and P.H. Bezben, *Oil and Gas J.*, **10** (1988) 68.
- [2] S.W. Chun, J.Y. Jang, D.W. Park, H.C. Woo and J.S. Chung, *Appl. Catal. B*, **16** (1998) 235.
- [3] K-T. Li and N-S. Shyu, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36** (1997) 1480.
- [4] P. Yang, D. Zhao, D.I. Margolese, B.F. Chmelka and G.D. Stucky, *Nature*, **396** (1998) 152.
- [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)