

## Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 촉매 상에서 물과 암모니아가 함께 존재하는 황화수소의 선택적 산화 반응

김문일 · 이구화 · 천승우\* · 박대원†

부산대학교 화공생명공학부  
609-735 부산광역시 금정구 장전동 산 30번지

\*(주) 정원 화학  
604-040 부산광역시 사하구 장림동 1086-7  
(2011년 10월 10일 접수, 2011년 12월 6일 채택)

### Selective Oxidation of Hydrogen Sulfide Containing Ammonia and Water Using Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> Catalyst

Moon-il Kim, Gu-Hwa Lee, Sung-Woo Chun\* and Dae-Won Park†

Division of Chemical and Biomolecular Engineering, Pusan National University, San 30 Jangjun-dong, Kumjung-gu, Busan 609-735, Korea

\*Jeong Won Chemical Co., Ltd, 1086-7 Janglim-dong, Saha-gu, Busan 604-040, Korea

(Received 10 October 2011; accepted 6 December 2011)

#### 요 약

본 연구는 암모니아와 물이 함께 존재하는 황화수소를 선택적 산화 반응을 통해 원소 황의 형태로 제거하는 기상 촉매 공정의 개발에 관한 것이다. 최적의 촉매를 개발하기 위해 여러 가지 금속산화물에 대한 반응성 실험 결과 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 촉매가 240~280 °C의 온도 범위에서 90% 이상의 H<sub>2</sub>S 전환율과 아주 낮은 SO<sub>2</sub> 방출을 나타내어 실제 공정에 적용하기에 가장 적합하였다. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 촉매 상에서 황화수소의 선택적 산화 반응에 대한 메커니즘 규명을 위하여 반응 온도, O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S 몰 비, 암모니아와 수증기의 분압이 촉매 활성에 미치는 영향에 관하여 고찰하였다. 전환율은 반응 온도가 260 °C에서 최대값을 보였고, 280 °C 이상에서는 전환율과 원소 황의 선택도가 모두 감소하는 경향을 나타내었다. O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S 비가 0.5에서 4로 증가하면 전환율이 증가하였으나 선택도는 크게 감소하였다. 암모니아 분압이 증가하면 전환율이 증가하고 SO<sub>2</sub> 발생은 감소하였으며 원소 황의 선택도가 증가하였다. 수증기가 함께 존재하면 전환율과 원소 황의 선택도는 감소하고, ATS의 선택도가 증가하였다.

**Abstract** – The catalytic performance of some metal oxides in the vapor phase selective oxidation of H<sub>2</sub>S in the stream containing ammonia and water was investigated. Among the catalysts tested Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> was the most promising catalyst for practical application. It showed higher than 90% H<sub>2</sub>S conversion and very small amount of SO<sub>2</sub> emission over a temperature range of 240~280 °C. The effects of reaction temperature, O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S ratio, amount of ammonia and water vapor on the catalytic activity of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> were discussed to better understand the reaction mechanism. The H<sub>2</sub>S conversion showed a maximum at 260 °C and it decreased with increasing temperature over 280 °C. With an increase of O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S ratio from 0.5 to 4, the conversion was slightly increased, but the selectivity to elemental sulfur was remarkably decreased. The increase of ammonia amount favored the conversion and the selectivity to elemental sulfur with a decrease in SO<sub>2</sub> production. The presence of water vapor decreased both the activity and the selectivity to sulfur, but increased the ATS selectivity.

Key words: Hydrogen Sulfide, Selective Oxidation, Ammonia, Water Vapor, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>

#### 1. 서 론

환경 문제에 관한 법적 규제가 강화됨에 따라 산성비의 주원인인 SO<sub>x</sub>의 배출 저감을 위한 기술 개발이 큰 관심을 모으고 있다. 여러 산업 공정에서 발생하는 황화합물은 주로 H<sub>2</sub>S를 함유하고 있는데,

주요 배출원으로는 원유나 천연가스의 정제 공정, 제철 공정, 석탄 가스화 공정 등이 있다.

H<sub>2</sub>S를 함유하는 가스를 처리하는 상용 공정에서는 일반적으로 먼저 클라우스(Claus) 공정을 기본적으로 거친 후에 미반응 가스를 처리하기 위하여 후처리 공정(Tail Gas Treatment)을 사용하고 있다[1]. 클라우스 공정은 크게 열적 산화(thermal oxidation)와 촉매 산화(catalytic reaction)의 두 부분으로 나누어 볼 수 있다[2]. 먼저 1100~1200 °C 정도의 온도에서 H<sub>2</sub>S를 S와 SO<sub>2</sub>로 전환시키고 생성

†To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: dwpark@pusan.ac.kr

\*이 논문은 전남대학교 서곤 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

된 황은 액체 유황으로 제거한다. 그리고 미전환 된 H<sub>2</sub>S와 생성된 SO<sub>2</sub>의 비를 2:1로 조절하여 알루미늄 촉매 상에서 축합 반응에 의해 원소 황으로 전환한다. 그러나 이 반응은 가역 반응이므로 평형 전 화율의 열역학적 제한, 생성물인 물에 의한 역반응, 그리고 정확한 양론비(H<sub>2</sub>S/SO<sub>2</sub>=2:1) 조절의 어려움 등으로 인해 통상 5% 정도의 미반응 가스가 배출되게 된다. 이를 소각 처리할 경우 강화된 SO<sub>x</sub> 배출 기준치를 넘게 되므로 이를 해결하기 위한 여러 가지의 TGT (Tail Gas Treatment) 공정이 개발되어 상업적으로 사용되고 있는 실정이다. 클라우스 공정의 미 반응 가스(tail gas)는 FGD (Flue Gas Desulfurization) 방법으로 처리하는 소각로나 굴뚝에서 배출되는 가스와는 달리 분진이나 산소가 함유되어 있지 않으므로 촉매 반응을 통한 처리가 가능하다.

여러 가지 TGT 기술 중 미반응 가스를 수소화시킨 다음 H<sub>2</sub>S를 산소와의 직접 촉매 산화 반응에 의해 원소 황으로 회수하는 공정은 Modop (Mobile Direct Oxidation Process) 공정[3,4]과 Super-Claus 공정[5,6]으로 대별되며, 이 반응은 열역학적으로 평형 반응이 아니므로 높은 전화율을 얻을 수 있다. Modop 공정은 H<sub>2</sub>S 함유기체를 탈수과정을 거친 다음 TiO<sub>2</sub>를 주성분으로 하는 촉매 상에서 산소와 반응시켜 직접 황으로 전환시키는 공정인데 이것을 3단계 클라우스 공정과 연결할 경우 99.5%의 높은 황 회수율을 얻을 수 있다. 한편 Super-Claus 공정은 Modop 공정과 유사한 공정이지만 탈수과정을 생략한 것으로서 역시 99.5%의 황 회수율을 얻을 수 있는 공정으로 알려져 있다. 그러나 Super-Claus 공정은 과량의 산소가 필요하고, 반응물에 물이 포함되어 있으므로 고농도의 H<sub>2</sub>S를 처리할 수 없는 단점이 있다.

본 연구에서는 고농도의 H<sub>2</sub>S를 처리할 수 있는 촉매의 개발에 목표를 두어 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 촉매를 사용하여 물과 암모니아가 함께 존재하는 황화수소의 선택적 산화 반응을 수행하였고, 반응 변수인 반응 온도, O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S 비, 물과 암모니아의 양 등이 H<sub>2</sub>S의 전화율, 원소 황(S), 암모늄티오설페이트(ammonium thiosulfate) [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>], SO<sub>2</sub>의 선택도에 미치는 영향을 고찰하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 촉매

본 실험에서는 순수 금속산화물로 TiO<sub>2</sub> (Aldrich), V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Aldrich), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Aldrich), Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Aldrich), SnO<sub>2</sub> (Aldrich) 등을 전처리 없이 그대로 사용하였다. Fe 담지 촉매의 경우 ammonium ferric citrate를 전구체로 하여 고유 함침법으로 제조하였다. 바나듐 담지 촉매의 경우 ammonium vanadate를 전구체로 하여 옥살산(oxalic acid)을 첨가하지 않고 80 °C의 증류수에 용해한 후 미리 건조한 SiO<sub>2</sub> (JRC, SIO-6)와 섞고 80 °C에서 진공 회전 증발기를 이용하여 제조하였다. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> 촉매의 제조에는 질산 코발트염(cobalt nitrate)을 전구체로 사용하여 다른 담지 촉매와 같은 방법으로 제조하였다. 담지 촉매의 금속산화물 담지량은 10 wt.%로 고정하였다. 제조 촉매는 120 °C의 건조기에서 12 h 건조 후에 공기 분위기에서 단계별로 승온하여 500 °C에서 5 h 동안 소성하였다.

### 2-2. H<sub>2</sub>S 선택 산화 반응

실험 장치는 Fig. 1에 나타내었다. H<sub>2</sub>S는 헬륨으로 희석된 10% 농도의 가스를 필터를 거쳐 사용하였고, 산소는 수분 제거 장치를 거

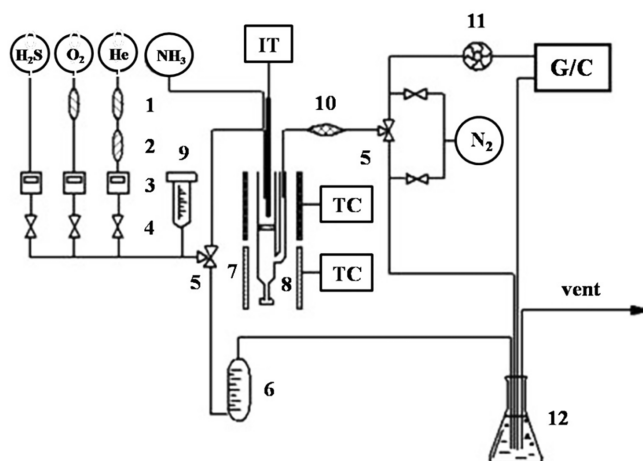


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

- |                         |                           |
|-------------------------|---------------------------|
| 1. Moisture trap        | 7. Sulfur condenser       |
| 2. Oxygen trap          | 8. Reactor                |
| 3. Mass flow controller | 9. Syringe pump           |
| 4. Cut-off valve        | 10. Sulfur removal filter |
| 5. 3-way valve          | 11. 6-way sampling valve  |
| 6. Flowmeter            | 12. Exhaust gas trap      |

쳐서, 헬륨은 99.999%의 고순도 가스를 수분 제거 장치와 산소 제거 장치를 거친 후 사용하였다. 각 가스의 유량은 질량 유속 제어기를 사용하여 조절하였다. 반응기는 액체 황을 응축하기 위한 트랩이 부착된 고정층 반응기를 사용하였다. 반응기 하부의 트랩은 물은 응축되지 않고 액체 황만을 응축하기 위해 물의 끓는점과 액체 황의 이슬점 사이의 온도인 105 °C로 유지하였다. 표준 반응 조건은 H<sub>2</sub>S/O<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O/He=5/2.5/10/60/22.5의 혼합 가스를 사용하고 GHSV=3000 h<sup>-1</sup>로 설정하였고, 반응 온도는 240~340 °C 범위에서 실험을 수행하였다. 물의 영향을 보기 위한 실험에서는 황온이 유지되는 포화조를 이용하여 수증기 상태로 예열하여 주입하였다. 분석은 5 ft Porapak T (80~100 mesh) 칼럼이 부착된 GC를 이용하였고 반응 후의 배가스와 분석 후 GC로부터 유출되는 가스는 NaOH 용액에 통과시킨 후 외부로 배출하였다.

황화수소의 전화율(X-H<sub>2</sub>S)과 생성물인 황, ATS, SO<sub>2</sub>의 선택도인 S-S, S-ATS, S-SO<sub>2</sub>는 아래와 같이 정의하였다.

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

$$S-(SO_2, S, ATS)(\%) = \frac{[Product]_{outlet}}{[H_2S]_{inlet} - [H_2S]_{outlet}} \times 100(\%)$$

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 촉매의 선정

여러 가지 금속산화물과 실리카에 담지된 금속산화물의 촉매 활성을 알아보기 위하여 2 g의 촉매를 사용하여 H<sub>2</sub>S/O<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O/He=5/2.5/10/60/22.5의 혼합 가스를 GHSV=3000 h<sup>-1</sup>로 공급하여 260 °C에서 4 h 실험한 결과 X-H<sub>2</sub>S와 S-SO<sub>2</sub>를 Table 1에 나타내었다.

순수 금속산화물로는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><V<sub>2</sub>O<sub>5</sub><Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 순서로 높은 전화율을 보였고, 부산물인 환경 오염 물질 SO<sub>2</sub>도 발생하지 않는 것을 알 수 있다. 반면에 TiO<sub>2</sub>와 SnO<sub>2</sub>는 다량의 SO<sub>2</sub>가 발생하여 좋은 촉매 성

**Table 1. Catalytic performance of various metal oxides at 260 °C**

Catalyst	X-H <sub>2</sub> S (%)	S-SO <sub>2</sub> (%)
TiO <sub>2</sub>	53.1	10.5
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	78.7	0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	69.0	0
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	92.5	0
SnO <sub>2</sub>	64.8	21.6
10% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	96.1	0
10% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /SiO <sub>2</sub>	84.3	0
10% Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub>	98.0	0

Reaction conditions: H<sub>2</sub>S/O<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O/He=5/2.5/10/60/22.5, GHSV=3000 h<sup>-1</sup>

**Table 2. Effect of temperature on the conversion of H<sub>2</sub>S for supported catalysts**

Temp. (°C)	10% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	10% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /SiO <sub>2</sub>	10% Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub>
240	93.9	80.7	78.7
260	94.7	81.4	79.4
280	92.1	80.9	77.3
300	88.8	78.5	75.6
320	86.6	74.8	73.1
340	82.5	70.6	69.2

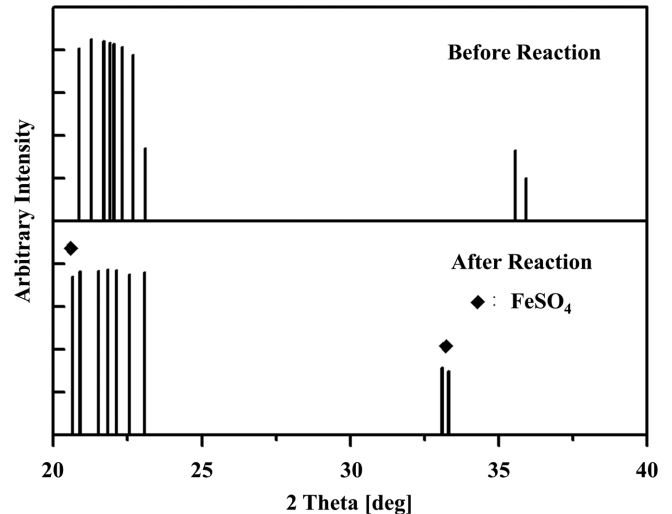
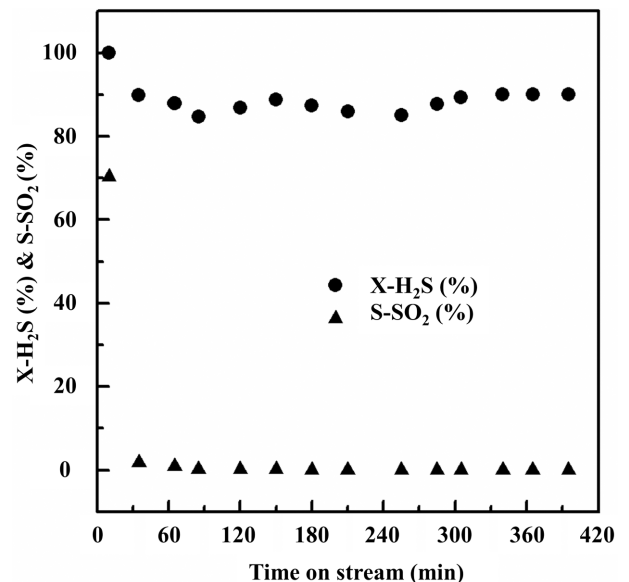
Reaction conditions: H<sub>2</sub>S/O<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O/He=5/2.5/10/60/22.5, GHSV=60000 h<sup>-1</sup>

분이 아님을 알 수 있다. 담지 촉매의 경우에도 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub><Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub><Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> 순서로 높은 전환율을 나타내고 SO<sub>2</sub>도 생성되지 않아 좋은 촉매로의 가능성이 높다고 판단된다.

한편, Table 2에는 세 가지 담지 촉매에 대하여 반응 온도를 240~340 °C까지 변화 시키면서 Table 1과 같은 조성의 반응물을 GHSV=60000 h<sup>-1</sup>의 높은 공간 속도로 공급하면서 4 h 후에 H<sub>2</sub>S 전환율의 변화를 관찰한 결과를 나타내었다. 세 가지 촉매 모두에서 반응 온도가 증가할수록 H<sub>2</sub>S 전환율이 감소하고 있는데, 이것은 온도가 증가할수록 평형 전환율이 감소하는 경향과 일치한다[7]. 10% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 촉매가 상용 공정에 바람직한 조건인 높은 GHSV에서 가장 높은 H<sub>2</sub>S 전환율을 보임을 알 수 있다. Table 1에서 가장 좋은 활성을 보였던 10% Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> 촉매는 GHSV가 3000 h<sup>-1</sup>에서 60000 h<sup>-1</sup>로 증가하면 260 °C에서의 전환율이 98.0%에서 79.4%로 크게 감소하였다. Park *et al.*[8]의 이전 연구에서도 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> 촉매는 GHSV의 영향을 많이 받는 것으로 나타났다. 따라서 본 연구에서 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>를 최적 촉매로 선택하여 이후의 모든 반응 변수의 영향 고찰을 수행하는 실험에서는 이 촉매를 사용하였다.

### 3-2. 10 wt% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 촉매의 분석

SiO<sub>2</sub> (JRC, SIO-6)에 담지 시킨 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 촉매의 결정 구조 관찰을 위하여 반응 전과 반응에 사용한 촉매의 XRD (Bruker D8) 분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 반응 전 촉매에서는 SiO<sub>2</sub>의 특정 피크만 관찰되고 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 결정이 관찰되지 않는 것으로 보아 철이 담체에 잘 분산되어 존재함을 알 수 있고, 반응에 사용한 촉매에서는 H<sub>2</sub>S와 산소 존재 하에 철이 일부 FeSO<sub>4</sub>로 전환되기도 한 것으로 나타났다. Van den Brink 등[5]도 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 촉매를 Super-Claus 공정의 반응 조건(H<sub>2</sub>S 1 vol.%, O<sub>2</sub> 5 vol.%, H<sub>2</sub>O 30 vol.%)에서 반응시킨 후, 촉매를 Fe-Kα target으로 XRD 분석한 결과 FeSO<sub>4</sub>가 형성되는 것으로 보고하였다.

**Fig. 2. XRD patterns of 10 wt% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> catalyst.****Fig. 3. The conversion of H<sub>2</sub>S and selectivity to SO<sub>2</sub> with time on stream for 10 wt% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> catalyst at 260 °C.**

### 3-3. 반응 시간에 따른 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 촉매의 활성 변화

Fig. 3에는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 촉매에 대해서 반응 시간의 경과에 따른 전환율과 SO<sub>2</sub>의 선택도를 나타내었다. 반응 초기에는 전환율이 100%에 달하고 SO<sub>2</sub>의 선택도도 70% 이상 되는 것을 보이고 있다.

H<sub>2</sub>S의 직접 산화 공정에서는 다음과 같은 반응이 일어나는 것으로 보고되어 있다[6].



따라서 효율적인 H<sub>2</sub>S의 제거를 위해서는 식 (1)의 반응이 촉진되

**Table 3. Effect of oxygen concentration on the H<sub>2</sub>S conversion and SO<sub>2</sub> selectivity with 10% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> catalyst**

O <sub>2</sub> (vol.%)	O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S ratio	260 °C		300 °C		340 °C	
		X-H <sub>2</sub> S(%)	S-SO <sub>2</sub> (%)	X-H <sub>2</sub> S(%)	S-SO <sub>2</sub> (%)	X-H <sub>2</sub> S(%)	S-SO <sub>2</sub> (%)
2.5	0.5	94.7	0	88.8	0	82.5	0
5	1.0	100	0	100	0	95.4	5.4
10	2.0	100	0	100	0.7	100	6.5
20	4.0	100	0	100	4.2	100	10.1

Reaction conditions: H<sub>2</sub>S/O<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O/He=5/2.5-20/10/60/22.5-5, GHSV=60000 h<sup>-1</sup>

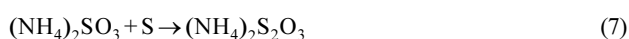
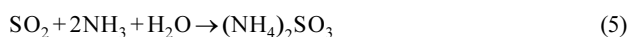
고 직렬 반응인 식 (2)와 병렬 반응인 식 (3)의 반응이 억제되어야 한다. 한편, 식 (4)의 반응은 클라우스 반응으로서 H<sub>2</sub>S가 SO<sub>2</sub>와 반응하여 원소 황을 생성하는 것이다. 이 식의 역반응은 식 (1)에 의해 생성된 원소 황이 물과 반응하는 과정이다. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 촉매가 완전히 산화된 상태인 반응 초기에는 식 (2) 또는 식 (3)에 의해 SO<sub>2</sub>가 많이 발생하다가 H<sub>2</sub>S에 의해 촉매가 부분적으로 환원되면서 SO<sub>2</sub>는 생성되지 않고 고체 생성물인 원소 황이나 ATS의 생성이 증가되는 것을 알 수 있다. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 촉매를 이용한 이전의 연구[9]에서도 바나듐이 완전 산화된 상태에서는 주로 SO<sub>2</sub>가 대량으로 생성된다고 보고된 바 있다. 반응 시간이 2 h 정도 지나면 H<sub>2</sub>S 전환율이 90% 정도로 거의 일정한 값을 나타내고 있는데 앞에서의 XRD 분석 결과에서 기술한 바와 같이 촉매의 일부는 FeSO<sub>4</sub>로 전환된 것으로 판단된다.

### 3-4. O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S 몰 비의 영향

O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S 몰 비에 따른 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 촉매의 반응 특성을 고찰하기 위하여 H<sub>2</sub>S의 농도를 5 vol.%로 고정시키고 산소의 농도를 2.5, 5, 10, 20 vol.%로 바꾸어서 실험한 결과를 Table 3에 나타내었다. O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S 비가 증가하면 H<sub>2</sub>S 전환율도 크게 증가하여 O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S=2 일 때는 260, 300, 340 °C 모두에서 100% H<sub>2</sub>S 전환율을 나타내었다. 그러나 산소 분압이 증가하면 고온에서 SO<sub>2</sub> 생성량이 증가하는 경향을 나타내었다. 이 것은 식 (2)에 의해 생성된 원소 황이 SO<sub>2</sub>로 전환되었거나 식 (3)에 의해 과량의 산소가 H<sub>2</sub>S를 SO<sub>2</sub>로 산화시키기 때문으로 생각된다.

### 3-5. 암모니아 분압의 영향

반응물에 암모니아와 수증기가 함께 존재하는 경우 아래의 반응에 의해서 ammonium sulfite [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>](식 (5)), ammonium sulfate [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>](식 (6)), ammonium thiosulfate (ATS)(식 (7))가 생성되는 것으로 알려져 있다[10,11]. 본 실험의 고체 생성물에 의한 원소 분석과 XRD 분석 결과, 고체 생성물은 원소 황과 ATS인 것으로 나타났다.



암모니아 분압이 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 촉매 활성에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 암모니아의 분압을 5, 10, 20, 30 vol.%로 변화시켜 실험하여 관찰한 H<sub>2</sub>S 전환율과 SO<sub>2</sub>의 선택도, 그리고 별도로 분리한 고체 생성물인 S와 ATS의 선택도를 함께 Table 4에 나타내었다. 암모니아 분압이 증가함에 따라 H<sub>2</sub>S 전환율이 상승하고, SO<sub>2</sub>는 거의 생성되지 않으며, 고체 생성물 분석에서는 S가 증가하고 ATS는 감소

**Table 4. Effect of ammonia concentration on the H<sub>2</sub>S conversion and product selectivity with Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> catalyst at 260 °C**

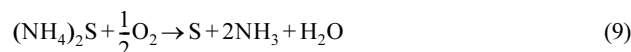
NH <sub>3</sub> (vol.%)	X-H <sub>2</sub> S (%)	S-SO <sub>2</sub> (%)	S-S (%)	S-ATS (%)
5	92.4	0.7	81.7	17.6
10	94.7	0	88.2	11.8
20	97.8	0	92.4	7.6
30	99.9	0	95.0	5.0

Reaction conditions: H<sub>2</sub>S/O<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O/He=5/2.5-30/60/27.5-2.5, GHSV=60000 h<sup>-1</sup>**Table 5. Effect of water vapor on the H<sub>2</sub>S conversion and product selectivity with Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> catalyst at 260 °C**

H <sub>2</sub> O (vol.%)	X-H <sub>2</sub> S (%)	S-SO <sub>2</sub> (%)	S-S (%)	S-ATS (%)
0	98.3	4.1	94.5	5.5
30	97.4	0.6	90.7	9.3
60	94.7	0	88.2	11.8

Reaction conditions: H<sub>2</sub>S/O<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O/He=5/2.5/10/0-60/82.5-22.5, GHSV=60000 h<sup>-1</sup>

하는 것을 알 수 있다. 따라서 암모니아는 H<sub>2</sub>S와 반응하여 전환율을 증가시키고, 식 (8)에 의해 생성된 ammonium sulfide [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S]는 산소와 반응하여(식 (9)) 원소 황의 생성이 증가하는 것으로 판단된다.



### 3-6. 수증기 분압의 영향

수증기 분압이 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 촉매 활성에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 수증기 분압을 0, 30, 60 vol.%로 변화시켜 실험하여 Table 5에 나타내었다. 수증기 양이 증가함에 따라 H<sub>2</sub>S 전환율은 감소하고 SO<sub>2</sub> 발생도 줄어들며, 원소 황의 선택도는 감소하고 ATS의 선택도가 증가하는 경향을 나타내었다. 수증기가 존재하면 클라우스 반응(식 (4))의 역반응이 활성화 되어 H<sub>2</sub>S의 전환율이 감소한다는 것은 이미 다른 연구 결과에서도 보고된 바 있는 사실이다[12]. 그러나 수증기가 이 역반응만 증가시키면 SO<sub>2</sub>의 양이 증가되어야 하지만, 실제로는 SO<sub>2</sub> 선택도가 감소하였고 ATS의 선택도가 증가하였으므로 수증기의 존재 조건에서는 식 (5)가 촉진되고 따라서 식 (6), (7)이 활성화된 것으로 판단된다. Hsunling 등[11]도 수증기가 NH<sub>3</sub>와 SO<sub>2</sub>의 반응을 촉진시킨다고 보고한 적이 있다.

## 4. 결 론

암모니아와 물이 함께 포함되어 있는 황화수소를 선택적 산화 반응에 의하여 원소 황으로 회수하기 위한 촉매의 개발에 관한 본 연

구에서 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 여러 가지 금속산화물의 반응성 실험 결과  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  촉매가  $\text{SO}_2$ 의 발생이 거의 없이 가장 높은 황화수소 전화율을 나타내어 가장 우수한 촉매임을 알 수 있었다.

(2) 반응 온도가 증가하면 평형 전화율의 감소로 인하여 전화율이 감소하는 경향을 나타내었다.

(3)  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{S}$  비가 증가하면 전화율이 증가하여 거의 100%에 도달하였으나 고온에서  $\text{SO}_2$ 의 발생이 증가하였다.

(4) 암모니아 분압의 증가에 따라 전화율이 증가하고  $\text{SO}_2$  발생은 감소하였으며 원소 황의 선택도가 증가하였다.

(5) 수증기의 양이 증가하면 전화율은 감소하고, ATS의 선택도가 증가하였다.

## 감 사

본 연구는 한국 연구 재단의 기초연구과제 지원사업(2010-0015657)으로 지원되었으며, 글로벌박사펠로우십 지원사업(GPF)에 의한 장학금 지원에도 감사드립니다.

## 참고문헌

1. Wiekowska, J., "Catalytic and Adsorptive Desulfurization of Gases," *Catal. Today*, **24**, 105-465(1995).
2. Lagas, J. A., Borsboom, J. and Berben, P. H., "Selective Oxidation Catalyst Improves Claus Process," *Oli & Gas J.*, Oct., **10**, 68-71(1998).
3. Kettner, R., Lubcke, T. and Liermann, N., "Process for the Reduction of the Sulfur Content in a Gaseous Stream," European Patent No. 78690(1983).
4. Kettner, R. and Liermann, N., "New Claus Tail-gas Process Proved in German Operation," *Oil & Gas J.*, Jan., **11**, 63-66(1988).
5. Terorde, R. J. A. M., Van den Brink, P. J., Visser, L. M., Van Dillen, A. J. and Geus, J. W., "Selective Oxidation of Hydrogen Sulfide to Elemental Sulfur Using Iron Oxide Catalysts on Various Supports," *Catal. Today*, **17**, 217-224(1993).
6. Van den Brink, P. J., Scholten, A., Van Dillen, A. J. and Geus, J. W., "Deactivation of Iron Oxide Catalysts for the Selective Oxidation of Hydrogen Sulfide to Elemental Sulfur," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **68**, 515-522(1991).
7. Chun, S. W., "Removal of Hydrogen Sulfide by Selective Catalytic Oxidation," Ph. D. Dissertation, Pusan Nation University, Busan, Korea(1998).
8. Park, D. W. Chun, S.W. and Park, B. K., "Removal of Hydrogen Sulfide Contained in Smelt-off Gas by Selective Oxidation over  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  Catalyst," *J. Chem. Eng. Japan*, **34**, 274-278(2001).
9. Park, D. K., Cho, Y. G., Park, D. W. and Woo, H. C., "Kinetic Study on the Selective Oxidation of  $\text{H}_2\text{S}$  Containing Excess Water and Ammonia," *React. Kinet. Catal. Lett.*, **74**, 57-66(2001).
10. Hartely, E. M. and Matteson, M. J., "Sulfur Dioxide Reaction with Ammonia in Humid Air," *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **14**, 67-72(1975).
11. Hsunling, B., Pratim, B. and Tim, C. K., "Particle Formation by  $\text{NH}_3$ - $\text{SO}_2$  Reactions at Trace Water Conditions," *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **31**, 88-94(1975).
12. Chun, S. W., Jang, J. Y., Park, D. W., Woo, H. C. and Chung, J. S., "Selective Oxidation of  $\text{H}_2\text{S}$  to Elemental Sulfur over  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  Catalysts," *Appl. Catal. B. Environ.*, **16**, 235-243(1998).