

## La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매상에서 CO에 의한 SO<sub>2</sub>의 환원반응 (I)

### — La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 촉매적 기능 —

서 곤 · 권상운 · 박흥철

전남대학교 공과대학 화학공학과

(1984년 2월 6일 접수, 1984년 3월 3일 채택)

## Reduction Reaction of SO<sub>2</sub> by CO over

### La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> Catalysts (I)

#### — The Catalytic Role of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> —

Seo Gon, Kwon Sangwoon, Park Heungchul.

Chonnam University, Department of Chemical Engineering

(Received 6 February 1984; accepted 3 March 1984)

## 개 요

La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 TiO<sub>2</sub>에 담지시켜 제조한 촉매상에서 CO에 의한 SO<sub>2</sub>의 환원반응을 조사하였다. La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 담지량이 많아지면 CO전화율은 높아지고 COS 생성율은 낮아져 촉매특성이 향상되었다. CO는 실온부터 400°C 범위내에서 거의 흡착되지 않았으며, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 담지시킨 촉매에서는 담지량이 많아지면 SO<sub>2</sub> 흡착량이 증가되었다. 산소 역시 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 담지된 촉매에서 많이 흡착되었다. 산소의 접촉으로 촉매활성은 급격히 감소되었으며 반응기체를 흘려주면 활성이 다시 회복되었다. La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 담지된 촉매의 촉매활성 향상과 흡착특성 및 피독실험 결과로부터, 이 환원반응의 활성점은 수소처리시 생성된 산소결자 결합이며, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에서 산소결자 결합의 생성이 용이하여, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>담지 촉매의 활성이 증진된 것으로 설명되었다.

**Abstract** — The reduction reaction of SO<sub>2</sub> by CO over La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-impregnated on TiO<sub>2</sub> catalysts was studied. CO conversion was increased and COS selectivity was decreased with increased impregnation of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The adsorption of CO on the catalyst was too small to be measured at temperatures from 25°C to 400°C. The adsorption of SO<sub>2</sub> was increased with increasing La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> impregnation, and that of O<sub>2</sub> also showed the same tendency. When the catalyst was exposed to oxygen during the reaction, the catalytic activity was decreased significantly, but the reduced catalytic activity was restored under the reactant. From these experimental results oxygen lattice vacancy was suggested as the active site of this reaction and the enhanced catalytic activity due to La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-impregnation was explained with the high probability of oxygen vacancy formation to La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## 서 론

대기오염을 방지하기 위하여  $\text{SO}_2$ 를 제거하는 방법 중에는 흡착제에 의한 흡착제거법과 [1, 2]  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  등에 의한 촉매환원 제거법이 잘 알려져 있다 [3, 4]. 이 중에서도  $\text{CO}$ 로  $\text{SO}_2$ 를 환원시켜 제거하는 방법은 두 공해물질을 동시에 제거한다는 이점이 있어 여러 종류의 촉매가 검토되었다. 대표적인 것으로 철을 알루미늄에 담지시킨 촉매 [5], 구리를 알루미늄에 담지시킨 촉매 [6],  $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$  복산화물촉매 [7] 등이 있으며,  $\text{CO}$ 보다 더 유독한  $\text{COS}$ 의 생성, 촉매의 활성저하등이 문제점으로 생각되어 왔다.

본 연구에서는  $\text{TiO}_2$  담체에  $\text{La}_2\text{O}_3$ 를 담지시켜 촉매를 만들고,  $\text{La}_2\text{O}_3$ 의 담지량에 따른 촉매의 활성 및 선택성의 변화를 조사하였다.  $\text{CO}$ 와  $\text{SO}_2$ 의 흡착량 측정과  $\text{O}_2$ ,  $\text{SO}_2$  접촉에 따른 촉매 활성저하 현상을 검토하여, 활성점 구조와  $\text{La}_2\text{O}_3$ 의 촉매적 기능에 관하여 고찰하였다.

## 실 험

$\text{TiO}_2$  담체에 진공회전증발기를 이용하여  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 담지시켰다.  $\text{La}$ 의 담지량이 소성후  $\text{La}_2\text{O}_3$ 로 촉매무게의 2.5, 17%가 되도록 조절하였으며, 담지후  $400^\circ\text{C}$  및  $450^\circ\text{C}$ 에서 각각 1시간씩 소성하였다.  $\text{TiO}_2$ 는 Dia Chemical & Catalyst사 제품의 anatase형으로 산소로 측정된 표면적은  $35\text{m}^2/\text{g}$ 이었다. 촉매의 기호는 " $\text{La}_2\text{O}_3$  ( )/ $\text{TiO}_2$ "로 나타내었으며, 괄호안의 숫자가 담지된  $\text{La}_2\text{O}_3$ 의 중량비율을 나타낸다.

$\text{CO}$ 에 의한  $\text{SO}_2$ 의 환원반응은 통상 사용되는 대기압 유통식반응기를 사용하여 조사하였다.  $1/4"$  vycor 관을 반응기로 하고 촉매는  $0.030\text{g}$ 을 충전하였다. 촉매는  $\text{H}_2$ 로  $500^\circ\text{C}$ 에서 2시간 전처리하여 활성화하였다. 반응기체는  $\text{CO}$ 와  $\text{SO}_2$ 를 화학양론비인 2가 되도록 섞은 후 이들의 합이 몰비로 10%가 되도록 헬륨으로 희석하였다. 반응기체는  $60\text{ml}/\text{min}$ 로 촉매층을 통과시켰으며, 적당한 시간 간격으로 sampling 6-port를 이용, 생성물을 가스 크로마토그래프로 보내어 분석하였다.

$\text{SO}_2$ 와  $\text{O}_2$ 의 흡착실험도 동일한 장치를 이용하였다. 촉매  $0.20\text{g}$ 을 반응기에 충전한 후 반응시와 동

일하게 전처리하였다. 측정온도로 조절한 후 흡착기체를 일정량씩 운반기체에 실어 촉매층에 보였으며, 직접 연결된 가스 크로마토그래프로 흡착으로 인한 감량을 측정하여 흡착량을 결정하였다. 운반기체로는 산소와 수분을 제거한 헬륨을 사용하였다.

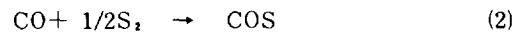
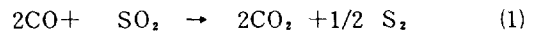
## 결 과

### 1. 촉매에 대한 조사

$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를  $\text{TiO}_2$ 에 담지시켜 소성했을 때의 상태를 TGA로 조사하였다 (8).  $600^\circ\text{C}$ 까지 승온시 질량감소율은 65%로써,  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 가  $\text{La}_2\text{O}_3$ 로 분해되는 과정에서의 감소율 62%와 거의 일치된다. 소성한 촉매는 이 온도범위에서 뚜렷한 질량감소가 없었다. X-선 회절분석으로 담지나 소성 과정에서의 변화 및 새로운 결정성 물질의 생성을 조사 하였으나, 새로운 피이크나, anatase 피이크의 이동등은 전혀 관찰되지 않았다. 소성한  $\text{La}_2\text{O}_3$  (17)/ $\text{TiO}_2$  촉매에서는 anatase 피이크의 위치나 상대적 인 강도에는 변함이 없고, 피이크 크기만 약 10%씩 감소되었다.  $\text{La}_2\text{O}_3$ 의 담지로 표면적은 변하지 않았다.  $\text{La}_2\text{O}_3$  (17)/ $\text{TiO}_2$  촉매의 표면적은  $36\text{m}^2/\text{g}$ 으로 담지전의  $35\text{m}^2/\text{g}$ 값과 실험오차내에서 일치되었다. 이상의 결과들을 종합하면  $\text{La}$ 는 무정형  $\text{La}_2\text{O}_3$  상태로 담지되어 있다고 생각되었다.

### 2. 촉매 활성 및 선택성

$\text{CO}$ 에 의한  $\text{SO}_2$ 의 환원반응에서는  $\text{CO}_2$  뿐 아니라  $\text{COS}$ 도 생성된다.



$\text{COS}$ 는  $\text{CO}$ 보다 훨씬 유독하기 때문에 이 환원반응의 촉매 특성을 고려할 때는  $\text{COS}$ 의 생성율을 반드시 고려하여야 한다. 따라서 촉매 활성은  $\text{CO}$ 의 전화율로서, 선택성은  $\text{COS}$  생성율로 다음과 같이 정의하여 나타내었다.

$$\text{CO 전화율} = \frac{\text{반응한 CO의 몰수}}{\text{공급된 CO의 몰수}}$$

$$\text{COS 생성율} = \frac{\text{생성된 COS의 몰수}}{\text{반응한 CO의 몰수}}$$

Fig. 1과 2에는  $\text{TiO}_2$ 와  $\text{La}_2\text{O}_3$ 가 담지된  $\text{TiO}_2$  촉

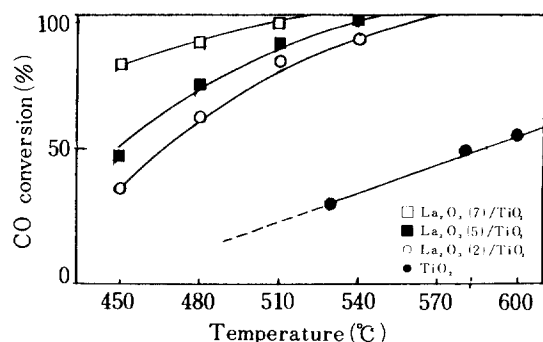


Fig. 1. CO conversion on TiO<sub>2</sub> and La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported TiO<sub>2</sub> catalysts. ( ) denotes wt. % of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

W/F: 3.0g·hr/mole.

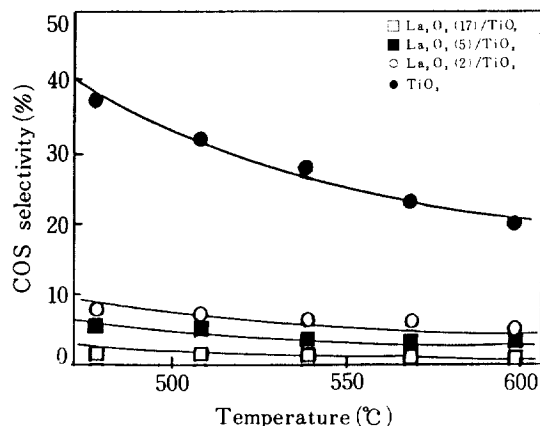


Fig. 2. COS selectivity on TiO<sub>2</sub> and La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported TiO<sub>2</sub> catalysts. ( ) denotes wt. % of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

W/F: 3.0g·hr/mole.

매에서의 CO전화율 및 COS 생성율을 나타내었다. 정성적인 비교이나, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 담지시킨 촉매에서 CO 전화율이 높아졌고, COS 생성율은 낮아져서 촉매로서의 특성이 향상되었음을 보여주었다. 반응온도가 높아지면 어느 촉매에서나 COS 생성율이 적어지는 것은 COS의 열분해반응이 촉진되기 때문으로 생각된다. 특히 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 담지시키면 낮은 온도에서의 활성이 높아지는 것을 보여주었다. Fig. 3은 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 담지량에 대한 480°C에서의 CO 전화율과 COS 생성율의 변화를 비교하고 있다. 담지량이 증가되면 CO 전화율은 이에 따라 증가되었고, COS 생성율은 계속 낮아졌다.

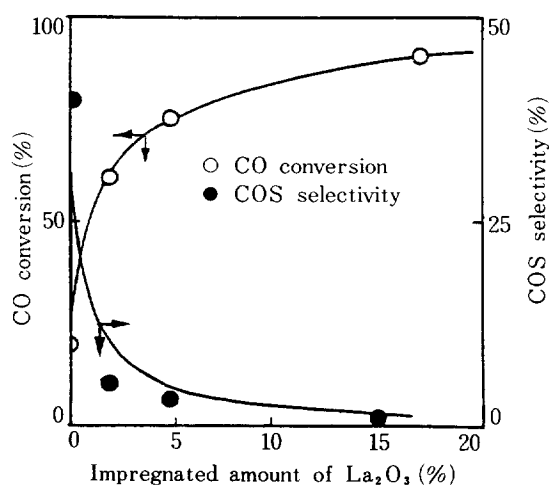


Fig. 3. Comparison of CO conversion and COS selectivity with the impregnated amount of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at 480°C.

W/F: 3.0g·hr/mole.

La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (17)/TiO<sub>2</sub> 촉매상에서 CO에 의한 SO<sub>2</sub>의 환원반응중에 반응기체의 흐름을 중단하고, O<sub>2</sub>나 SO<sub>2</sub>를 일정 시간 흘려보낸 후, 다시 반응기체를 흐르게 하여 촉매활성의 회복 경향을 조사하였다. Fig. 4는 산소를 접촉시킨 결과를 보여주고 있다. 2분간 접촉시키므로써 촉매활성은 거의 없어졌으며, 반응기체를 계속 흘려주면 서서히 회복되었다. 5분간 접촉시켰을 때는 회복속도가 더 늦었다. 산소를 접촉시킨 경우에는 CO전화율이 접촉전의 값까지 회복되지 못하였다. SO<sub>2</sub>를 접촉시켰을 때에도 Fig. 5에 보인 것처럼 활성이 감소되었으나, 산소접촉시처럼 심하지는 않았다. 20분 접촉시킨 경우에도 활성이 남아 있었으며, 반응기체를 계속 흘려주면 접촉전의 전화율까지 활성이 회복되었다. 반응기체중에 수증기를 섞어 보내면 활성은 대략 10%정도 감소하였으나, 수증기의 공급을 중단하면 곧 원래의 CO 전화율을 보여주었다.

TiO<sub>2</sub>와 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 담지된 TiO<sub>2</sub> 촉매를 반응기와 동일하게 전처리하여 CO, O<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>의 흡착량을 실온에서 400°C까지 조사하였다. CO의 흡착량은 어느 촉매에서나 너무 적어 측정이 불가능했다. Fig. 6에는 TiO<sub>2</sub>와 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (17)/TiO<sub>2</sub>만의 SO<sub>2</sub> 흡착을 나타내었으나, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 담지시키면 담지량이 증가함에 따라 SO<sub>2</sub>의 흡착량은 TiO<sub>2</sub> 촉매에 비해 현저히 증가되

었다. 또  $\text{La}_2\text{O}_3$  (17)/ $\text{TiO}_2$  촉매에서는  $300^\circ\text{C}$ 를 최소로 하여, 온도에 따라 흡착량이 증가되는 경향을 보여주었으며, 촉매층에는 석출된 유황이 관찰되었다.  $\text{TiO}_2$  촉매에는 산소 흡착량이 아주 적었으며,  $\text{La}_2\text{O}_3$  (17)/ $\text{TiO}_2$  촉매에는 산소가 소량 흡착되었고, 흡착온도에 따라 Fig. 7에서와 같이 흡착량이 완만하게 증가되었다.

## 고 찰

$\text{La}_2\text{O}_3$ 를  $\text{TiO}_2$ 에 담지시키면 CO 전환율은 높아지고 COS 생성율은 낮아져서 촉매기능은 현저히 향상되었다. X-선 회절분석에서 새로운 피크의 나타남이 관찰되지 않았고, 촉매활성이  $\text{La}_2\text{O}_3$  담지

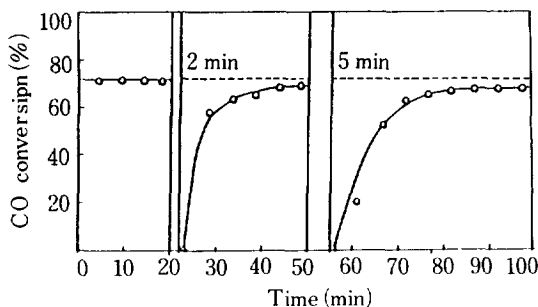


Fig. 4. The effect of  $\text{O}_2$  treatment on CO conversion in  $\text{SO}_2$  reduction reaction over  $\text{La}_2\text{O}_3$  impregnated (5%) catalyst at  $480^\circ\text{C}$ .

W/F: 3.0 g·hr/mole.

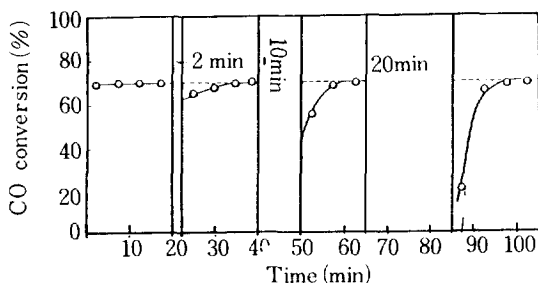


Fig. 5. The effect of  $\text{SO}_2$  treatment on CO conversion in  $\text{SO}_2$  reduction reaction over  $\text{La}_2\text{O}_3$  impregnated (5%) catalyst at  $480^\circ\text{C}$ .

W/F: 3.0 g·hr/mole.

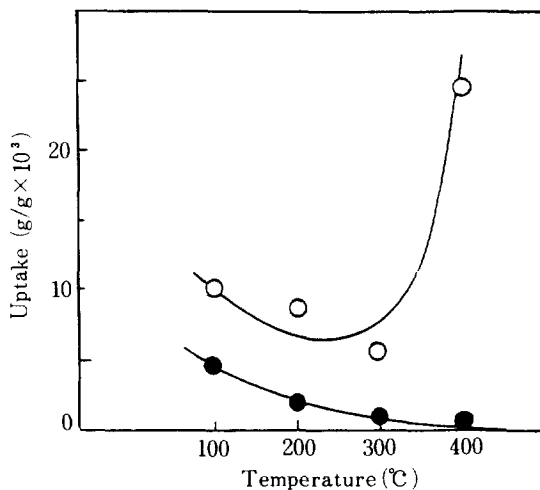


Fig. 6. Uptake of  $\text{SO}_2$  on  $\text{H}_2$ -pretreated  $\text{La}_2\text{O}_3$  (●) and  $\text{La}_2\text{O}_3$  impregnated (17%)  $\text{TiO}_2$  (○) catalysts.

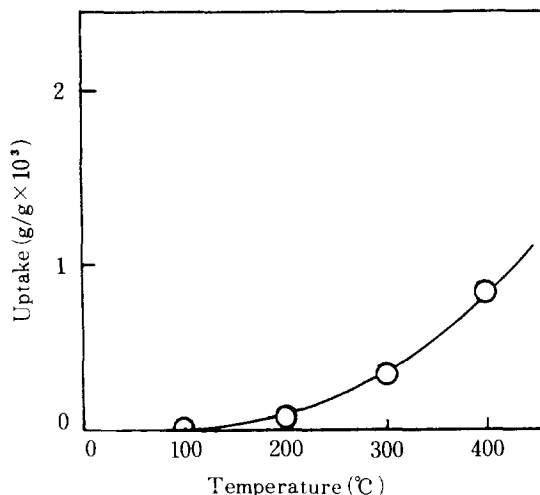


Fig. 7. Uptake of  $\text{O}_2$  on  $\text{H}_2$ -pretreated  $\text{La}_2\text{O}_3$  impregnated (17%)  $\text{TiO}_2$  catalyst.

량에 따라 증가되는 점을 미루어  $\text{TiO}_2$ 와  $\text{La}_2\text{O}_3$  간의 상호작용보다는 표면에 담지된  $\text{La}_2\text{O}_3$  성분에 의해 촉매활성이 증진된 것으로 생각된다. Happel 등의 [9]  $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ 의 복산화물 촉매의 조성에 따라 CO에 의한  $\text{SO}_2$ 의 환원반응을 조사한 결과,  $\text{La}_2\text{O}_3$ 가 97%일때 전환율이 가장 컸다는 보고나, Bagello의 [10]  $\text{LaCoO}_3$ 나  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ 가  $\text{SO}_2$  환원반응에 활성이 크다는 보고들과 연관지어 보면  $\text{La}_2\text{O}_3$ 가 우수한 촉매기능을 가지고 있는 것으로 생각된다.  $\text{TiO}_2$  촉매 역시 활성을 가지고 있으므로,  $\text{La}_2\text{O}_3$ 와

새로운 표면구조를 형성하여 활성이 증진된 것으로 생각할 수 있으나, 이에 대해서는 확인하지 못했다. COS 생성율이 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 담지량에 무관하다는 등[11] 결과는 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 TiO<sub>2</sub>간에 상호 작용이 없는 것처럼 해석될 수도 있으나, 환성면이 표면의 결함구조와 관련이 많기 때문에 지금까지의 결과로는 판단할 수 없었다. 또 COS 생성율이 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 담지량에 무관하기 때문에 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 성분이 COS 분해에 관여하지 않는다고 생각되었다.

CO는 어느 촉매에서나 측정온도 범위에서 흡착량이 아주 적어 측정되지 않았다. 이에 대해 SO<sub>2</sub>는 H<sub>2</sub>로 처리한 후 촉매활성이 높은 촉매에서 많이 흡착되었다. 또 촉매가 환원성 기류, CO나 H<sub>2</sub>로 처리하여야 촉매활성도 나타나고, 흡착도 진행되며, 산소에 의해 쉽고 빠르게 피독되는 점으로 미루어, 이 반응의 활성점은 SO<sub>2</sub>나 O<sub>2</sub>가 흡착될 수 있는 자리이거 환원성 기류로 처리할 때 생성될 수 있는 자리라고 생각된다. DeCanio등은[12] TiO<sub>2</sub>와 Rh/TiO<sub>2</sub>를 수소로 처리하면 산소격자결함(oxygen lattice vacancy)이 생성됨을 EPR로 밝혔다. TiO<sub>2</sub>나 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 담지된 TiO<sub>2</sub> 촉매를 수소로 처리할 때 일부 격자 산소가 제거되고, 이들이 SO<sub>2</sub>의 흡착점으로, 곧 CO에 의한 SO<sub>2</sub> 환원반응의 활성점이라고 생각된다. La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (17)/TiO<sub>2</sub> 촉매에서 산소 흡착량이 컸던 점으로부터 TiO<sub>2</sub>보다는 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에서 환원처리로 산소 격자결함이 많이 생성되는 것으로 여겨진다. 산소와의 접촉으로 쉽게 활성을 잃는 것은 산소가 이 격자결함, 즉 활성점을 채워 버리게 되기 때문이며, 이들이 CO에 의해 다시 나타나기 때문에 활성이 회복된다고 생각된다. La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

를 TiO<sub>2</sub>에 담지시킬 때 촉매 활성이 증가되는 것은 산소 격자결함의 생성이 용이한 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 표면 농도 증가에 기인하는 것으로 볼 수 있었다.

## 인 용 문 헌

1. Miller, W. C. : Chem. Eng. Aug., 62 (1973).
2. 笠岡 成光, 笠岡 英司 : 工化, 74, 2213 (1971).
3. Querido, R. and Short, W. L. : Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev., 12, 10 (1973).
4. Clay, D. T. and Lynn, S. : AIChE. J., 21, 466 (1975).
5. KhaLafalla, S. E. and Haas, L. A. : J. Catalysis, 24, 121 (1972).
6. Goetz, V. N., Sood, A. and Kittrell, J. R. : Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., 13, 110 (1974).
7. Happel, J., Hnatow, M. A., Bajars, L. and Kundrath, M. : Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., 14, 154 (1975).
8. 박흥철, 서곤, 김기문, 문희 : 전남대학교 촉매 연구소지, 2, 1 (1980).
9. Happel, J., Leon, A. L., Hnatow, M. A. and Bajars, L. : Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., 16, 150 (1977).
10. Bagallo, J. A. : Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., 21, 38 (1982).
11. 서곤, 문희, 임균택 : 전남대학교 공업기술연구지, 21, 139 (1982).
12. DeCanio, S. J., Apple, T. M. and Dybowski, C. R. : J. Phys. Chem., 87, 194 (1983).