

La₂O₃/TiO₂ 촉매상에서 CO에 의한 SO₂의 환원반응(II)

—담체 비교 및 속도론적 고찰—

서 곤 · 권상운 · 임균택 · 조종현

전남대학교 공과대학 화학공학과

(1984년 2월 6일 접수, 1984년 4월 10일 채택)

Reduction Reaction of SO₂ by CO over La₂O₃/TiO₂ Catalyst(II)

— Comparison of Support and Kinetic Study —

Seo Gon, Kwon Sangwoon, Lim Gyuntaek, Cho Chonghyun

Chonnam University, Department of Chemical Engineering

(Received 6 February 1984; accepted 10 April 1984)

요 약

La₂O₃를 TiO₂, SiO₂ 및 Al₂O₃에 담지시켜 만든 촉매에서 CO에 의한 SO₂의 환원반응을 조사하였고, 이중 La₂O₃/TiO₂ 촉매에서 반응속도식과 반응기구를 검토하였다. TiO₂를 담체로한 촉매에서 촉매활성이 높았고, COS 생성율은 낮았으며, La₂O₃의 분산도는 좋았다. 반응속도는 SO₂에 대해서는 0 차, CO에 대해서는 1 차로 얻어졌다. SO₂의 흡착으로 생성된 산소와 기상의 CO 간의 반응을 속도 결정단계로 보는 반응기구를 제안하였다.

Abstract—The reduction reaction of SO₂ by CO was studied over La₂O₃-impregnated catalysts. Used supports were TiO₂, SiO₂, and Al₂O₃. A rate equation and a reaction mechanism were discussed for the La₂O₃ (20%)/TiO₂ catalyst. The catalysts supported on TiO₂ showed good catalytic activity, low COS selectivity, and high dispersion of La₂O₃. Reaction orders were first order for CO and zero order for SO₂. The reaction mechanism in which the rate-determining step is the elementary reaction between adsorbed oxygen from SO₂ and gas phase CO, is suggested.

서 론

바로 앞의 논문에서 [1] La₂O₃를 담지한 TiO₂ 촉매상에서 진행되는 CO에 의한 SO₂의 환원반응의 활성점은 산소격자 결함이고, La₂O₃에서 생성이 용이하여 La₂O₃를 담지하면 활성이 커지는 것으로 설명되었다. 본 연구는 이에 덧붙여 La₂O₃를 실리카나 알루미늄 등의 담체에 담지시켰을 때, 활성과 COS 생성율을 비교하고 가장 촉매특성이 우수한 La₂O₃ (20)/TiO₂ 촉매의 속도론적 실험 결과로

부터 CO에 의한 SO₂의 환원반응의 속도식과 반응기구를 조사하였다.

실 험

촉매 제조방법은 전보와 [1] 동일하며, 담체로 TiO₂ 외에 SiO₂ 및 Al₂O₃를 사용하였다. 이들은 모두 Dia Catalyst & Chemicals사 제품으로 표면적은 Al₂O₃가 123, SiO₂가 23, TiO₂가 50m²/g (질소 흡착으로 측정한 값)이었다. TiO₂의 평균 세공크

기는 160 Å이며 입자크기는 16-32mesh였다. La_2O_3 는 각 담체에 대해 중량비로 5%가 되도록 담지시켰으며, TiO_2 에 대해서는 담지량이 20%인 촉매도 제조하였다. La_2O_3 의 분산상태를 조사하기 위하여 전자현미경(JEOL, JSM-35C)으로 X-ray image를 측정하였다. 반응실험과 생성물 분석 등은 전보와[1] 동일하게 조작하였으며, 반응기의 온도는 보통 $\pm 0.3-0.5^\circ\text{C}$ 범위내에서 조절되었다. 속도론적 고찰에서는 경계막 물질전달 영향이 배제되도록 반응기체의 유속을 240-480ml/sec로 조절하였다. 압력손실등으로 인하여 입자크기에 따른 전화를 비교는 곤란하였으나, 촉매의 평균 세공이 160 Å으로 크고, 얻어진 반응속도가 CO의 분압에 비례하는 점으로 보아 세공내 물질전달저항은 고려치 않았다.

결과 및 고찰

담체비교

La_2O_3 를 TiO_2 , SiO_2 및 Al_2O_3 에 담지시켜 만든 촉매로 CO에 의한 SO_2 의 환원반응을 조사하였다. 그림 1은 여러 반응온도에서 촉매들의 CO전화율을 나타낸 것이다. CO전화율은 TiO_2 를 담체로 사용한 촉매에서 가장 높았고, SiO_2 를 담체로 했을 때 가장 낮았다. 그림 2에 보인 COS생성물 비교에서도 SiO_2 를 담체로 했을 때 COS가 가장 많이 생성되었다. CO전화율은 높으나, COS 생성율은 낮아야 한다는 점에서 보면, $\text{SiO}_2 < \text{Al}_2\text{O}_3 < \text{TiO}_2$ 순으로 촉매담체 특성이 좋다고 생각된다.

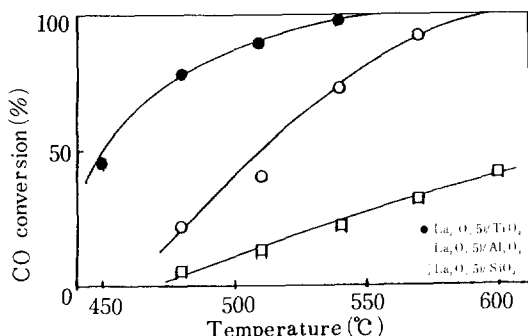


Fig. 1. Conversion of CO over La_2O_3 catalysts supported on TiO_2 , Al_2O_3 , and SiO_2 . () denotes wt. % of La_2O_3 . W/F: 3.0g.hr/mole.

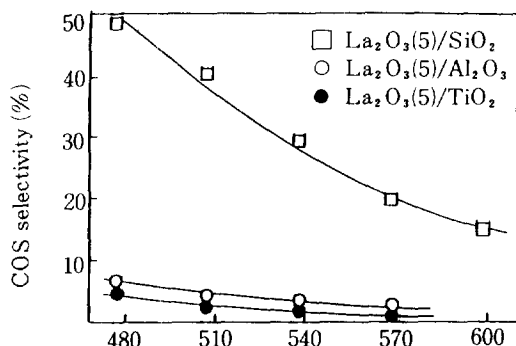


Fig. 2. Selectivity of COS over La_2O_3 catalysts supported on TiO_2 , Al_2O_3 , and SiO_2 . () denotes wt. % of La_2O_3 . W/F: 3.0g.hr/mole.

La_2O_3 의 분산상태를 전자현미경의 X-ray image로 비교하였다. 이는 전자에 의해 얻어진 표면의 금속원자로부터 발산된 특성 X-ray의 밝기를 나타낸 것이므로 표면농도가 크면 X-ray image는 밝게 얻어진다. 그림 3에서는 La_2O_3 를 Al_2O_3 , SiO_2 및 TiO_2 에 각각 담지시킨 경우에 대한 La와 각 담체의 금속성분의 image를 비교하고 있다. Al_2O_3 나 SiO_2 에 담지시킨 촉매에서는 Al이나 Si의 image가 밝은 반면, La의 image는 약했다. 이에 비해 TiO_2 에 담지시킨 촉매에서는 Ti의 밝기에 비해 La의 image가 밝았다.

Auger Spectroscopy로 La의 표면 분산도를 조사하려 했으나 TiO_2 에 담지시킨 촉매에서 원인을 알 수 없는 크고 채형성이 나쁜 피크가 나타나 정량적인 비교가 불가능하였다. 다만 SiO_2 와 Al_2O_3 에 담지시킨 경우 Si나 Al의 signal에 비해 La의 피크가 아주 적었다는 점으로부터 La의 분산도가 그다지 좋지 못하다는 것과, La의 분산도가 Al_2O_3 에서 더 나쁘다는 것만을 확인할 수 있었다. X-ray image의 밝기에 담체의 영향도 있을 수 있으므로 정량적인 비교는 시도하지 않았으며, 그림 3의 결과로부터 정성적인 하나, La이 Al_2O_3 나 SiO_2 에 담지되어 있을 때보다 TiO_2 에 담지되어 있을 때 분산도가 좋은 것으로 생각하였다.

이러한 실험결과는 산소결자 결합이 활성점이라는 전보의[1] 결론과 관련지어 설명될 수 있다. La_2O_3 에서 활성점 생성이 용이하고, TiO_2 에서 La_2

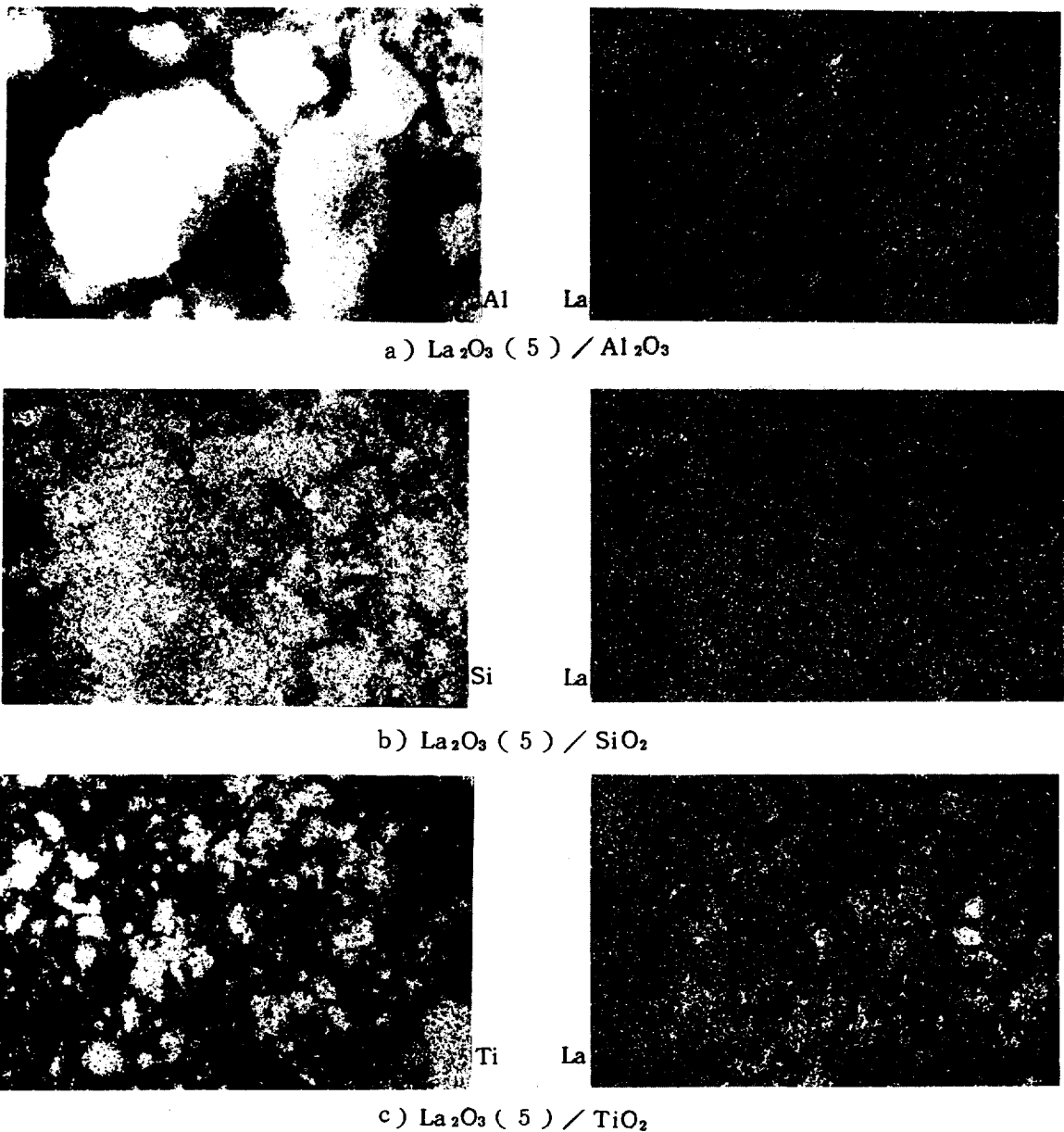


Fig. 3. X-ray images of catalysts.

O₂의 분산도가 높기 때문에, TiO_2 담체를 사용했을 때 촉매활성이 높다고 볼 수 있다. BaTiO_3 촉매에 La_2O_3 를 첨가하면 표면에 결합구조가 많아져 CO의 산화반응이 증진된다는 보고도 [4] 있어, TiO_2 담체와 담지된 La_2O_3 간에 상호작용이 있을 가능성도 크며 분산도가 큰 것도 강한 상호작용 때문으로 설명할 수 있으나, 확인하지는 못하였다. 본 연구 결과만으로는 La_2O_3 가 단독으로 나타내는 활성이 큰 것인지, TiO_2 와 상호작용하여 생긴 활성점의 활

성이 큰 것인지는 구별하지는 못하였다.

SiO_2 나 Al_2O_3 는 모두 CO에 의한 SO_2 의 환원반응에서 활성이 거의 없었다. SiO_2 를 담체로 사용했을 때보다 Al_2O_3 를 담체로 사용한 촉매에서 활성이 높았다. Auger Spectroscopy 결과에서 La의 표면 분산도는 Al_2O_3 에서 도리어 나뉘었으므로 이러한 활성차이는 담체의 표면적이나 La의 분산도에 기인한다고 생각되지 않았다. Khalafalla와 Haas는 [5, 6] Cu를 Al_2O_3 에 담지시킨 촉매에서의 CO에 의한 SO_2

의 환원반응은 Cu와 알루미늄의 산점에서 일어나는 것으로 설명하였다. 이러한 점을 고려하면 SiO_2 담체보다 Al_2O_3 담체에서 활성이 높았던 것도 Al_2O_3 의 산점이 활성에 기여한 것으로 생각할 수 있으나, 이에 대해서는 더 연구가 필요한 것으로 생각된다.

속도론적 검토

전보에서 [1] SO_2 흡착량이 많은 촉매에서 CO 전화율이 높았고 CO흡착량은 어느 촉매에서나 아주 적음을 보였다. 흡착량이 적다고 반드시 기상으로 반응한다고 볼 수는 없지만, SO_2 의 흡착량이 많은 $\text{La}_2\text{O}_3(20)/\text{TiO}_2$ 촉매에서의 CO에 의한 SO_2 의 환원반응은 흡착된 SO_2 와 기상의 CO간에 반응하는 Rideal-Eley 반응기구로 보고 [7], 다음 속도식을 설정하였다.

$$-r = \frac{k K_{\text{SO}_2} P_{\text{SO}_2} P_{\text{CO}}}{1 + K_{\text{SO}_2} P_{\text{SO}_2}} \quad (1)$$

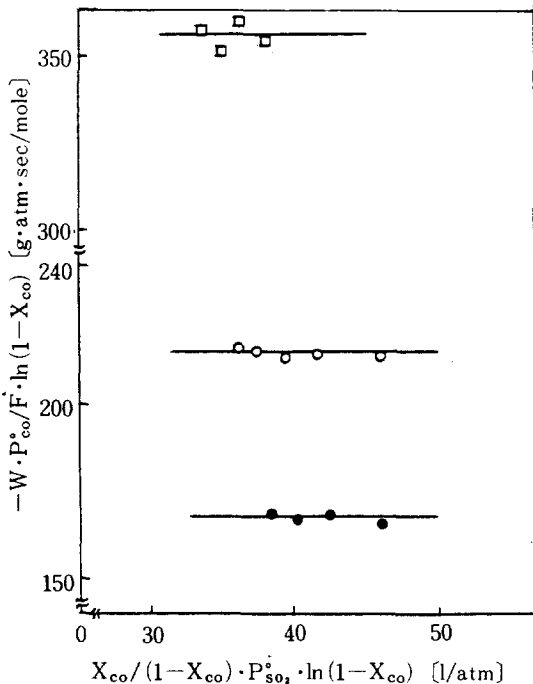


Fig. 4. Kinetics of SO_2 reduction reaction by CO over $\text{La}_2\text{O}_3(20\%)/\text{TiO}_2$ catalyst at 570°C (●), 540°C (○), and 510°C (□). X_{CO} denotes conversion of CO, W weight of catalyst, F feeding rate of CO, and P_{CO}^0 and $P_{\text{SO}_2}^0$ denote partial pressures of CO and SO_2 in feed, respectively.

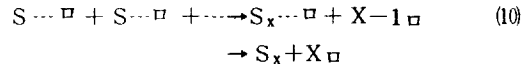
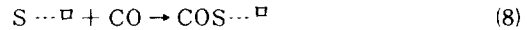
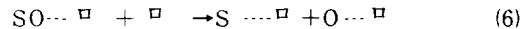
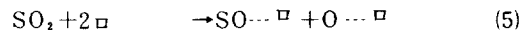
(4)식에 따라 실험결과를 그래프로 나타내면 그림 5에 보인 직선들이 얻어진다. 속도론적 표현이 실험결과와 잘 일치되는 점으로부터 흡착된 SO_2 와 기상의 CO간의 반응이라고 설정한 가정이 타당하다고 생각된다. 흡착된 CO와의 반응을 생각하면 SO_2 에 대해 음의 반응 차수가 얻어져야 함으로 실험결과와 맞지 않았다. 표 1에는 그림 4와 5에서 구한 k 값을 정리하였는데, 잘 일치되어 $K_{\text{SO}_2} P_{\text{SO}_2} \gg 1$ 의 가정도 타당하다고 생각되었다. 이로부터 $\text{La}_2\text{O}_3(20)/\text{TiO}_2$ 촉매에서 CO에 의한 SO_2 의 환원반응은 SO_2 에 대해서 0 차, CO에 대해 1 차로 볼 수 있었으며, k 값으로부터 구한 활성화 에너지는 71KJ/mole이었다.

Table 1. Rate constants of $\text{La}_2\text{O}_3(20\%)/\text{TiO}_2$ catalyst in SO_2 reduction reaction by CO at various temperature (mole/g/sec/atm).

temperature (°C)	$k \times 10^3$ (eq. 1)	$k \times 10^3$ (eq. 3)	error* range
570	5.9	6.0	± 0.1
540	4.6	4.6	± 0.2
510	2.8	2.8	± 0.1

*estimated from individual experimental results.

흡착된 SO_2 와 기상의 CO간의 반응을 골자로 하는 다음 반응기구를 생각하였다.



□는 표면의 비어있는 산소격자 결함을 나타낸다. 이 반응기구는 Happel 등이 [2] 제안한 것과 비슷하나, CO를 흡착되지 않은 상태에서 반응하는 것으로 본 점이 다르다. 수소로 활성화된 촉매에 400°C에서 SO_2 를 접촉시키면, 유황이 곧 생성되어 석출되는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 촉매 표면에 산소격자 결함이 있으면, SO_2 가 빠르게 흡착된 산

이를 적분형 반응기에 적용시켜 적분하면 다음 식을 얻는다.

$$-\frac{W}{F} \frac{P_{co}^*}{\ln(1-X_{co})} = -\frac{\frac{X_{co}}{1-X_{co}}}{k K_{so_2} P_{so_2} \ln(1-X_{co})} + \frac{1}{k} \quad (2)$$

$-\frac{\frac{X_{co}}{1-X_{co}}}{P_{so_2} \ln(1-X_{co})}$ 를 X축으로 $-\frac{W}{F} \frac{P_{co}^*}{\ln(1-X_{co})}$ 를 Y축으로 하여 임의의 [8] 반응실험 결과를 나타내면 그림 4에서와 같이 X축에 평행한 직선들이 얻어진다. 기울기가 영이므로 K_{so_2} 가 아주 큰 값이어야 한다. 따라서 $K_{so_2} P_{so_2} \gg 1$ 이라고 보면 (1), (2) 식은 다음과 같이 간단해진다.

$$-r = k P_{co} \quad (3)$$

$$\frac{W}{F} = -\frac{\ln(1-X_{co})}{k P_{co}^*} \quad (4)$$

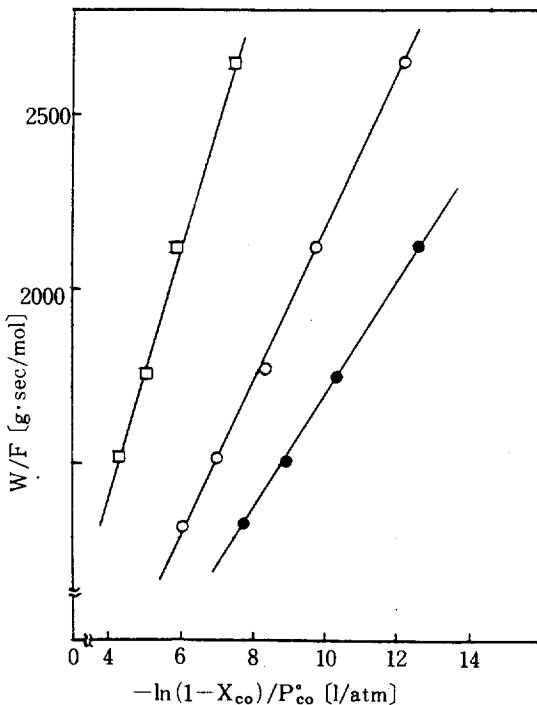


Fig. 5. Kinetics of SO₂ reduction reaction by CO over La₂O₃(20%)/TiO₂ catalyst at 570°C (●), 540°C (○), and 510°C (□), X_{co} denotes conversion of CO, W weight of catalyst, F feeding rate of CO, P_{co}^{*} partial pressure of CO in feed.

소와 유황으로 분리될 수 있다고 생각해 해 준다. 따라서 SO₂의 흡착이나 유황의 탈착을 가장 느린 반응으로 보기는 어렵다. 또 반응이 계속되어 유황이 생성되어도 활성저하가 거의 없었던 점은, 유황의 탈착이 가장 느린 반응이 아니라고 생각해 해 준다. CO₂의 탈착반응이 반응속도에 주는 영향을 검토하기 위해 반응기체에 CO₂를 몰비로 CO의 20%가 되도록 혼합하였다. 이 경우에도 CO 전화율은 변하지 않아 CO₂의 탈착반응은 가장 느린 반응이 아님을 볼 수 있었다. 이상의 고찰과 속도식이 SO₂에 대해 0 차, CO에 대해 1 차로 얻어진 점에서 (7)식, 즉 흡착된 산소와 기상의 CO가 반응하는 소반응이 속도결정단계임을 알 수 있었다.

지금까지 얻어진 속도식이나 반응기구는 SO₂의 흡착량이 큰 La₂O₃(20)/TiO₂ 촉매에서 구해진 것으로 SO₂의 흡착량이 아주 적어지거나, (7)식 보다 흡착속도가 늦어지면 반응속도결정단계 및 속도식 표현도 달라질 수 있다. 또 제안된 반응기구는 La₂O₃의 촉매활성 증진 효과를 SO₂의 흡착능 개선으로 설명해 주나, COS 생성을 감소에 대해서는 타당한 이유를 제시하지 못한다. 다만 촉매성분에 따라, 흡착점의 구조에 따라 산소와 유황간의 반응 속도 상수, 즉 (7)식과 (8)식의 속도 상수비가 달라지기 때문이 아닌가 생각해 해줄 뿐이다. 본 논문의 내용을 정리하면 본 실험범위 내에서는 CO에 의한 SO₂의 환원반응은 La₂O₃가 잘 분산된 TiO₂ 담지촉매에서 활성이 좋았으며, 반응속도는 SO₂에 대해 0 차, CO에 대해서는 1 차였고, SO₂의 흡착으로 생성된 산소와 기상의 CO가 반응하는 과정이 속도결정 단계로 생각하는 반응기구로 설명이 가능하였다.

Nomenclatures

- F : feed rate of CO [mole/sec]
 k : reaction rate constant [mole/g·sec·atm]
 K_{so₂} : adsorption equilibrium constant of SO₂ [atm⁻¹]
 P_{co} : partial pressure of CO during the reaction [atm]
 P_{co}^{*} : partial pressure of CO in feed [atm]
 P_{so₂} : partial pressure of SO₂ during the reaction [atm]

$P^{\circ}_{SO_2}$: partial pressure of SO_2 in feed [atm]

r : rate of reaction [mole/g·sec]

X_{CO} : conversion of CO [-]

W : mass of catalyst [g]

인 용 문 헌

1. 서곤, 권상운, 박홍철, 화학공학, 22 (3), 1984 in Press
2. Happel, J., Leon, A. L., Hnatow, M. A., and Bajars, L.: Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 16, 150 (1977).
3. Happel, J., Hnatow, M. A., Bajars, L., and Kundrath, M.: Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., 14, 154 (1975).
4. 清水崇, 西田 正, 森若幸弘: 日本化学会誌, 1837 (1974).
5. Khalafalla, S. E. and Haas, L. A.: J. Catalysis, 24, 115 (1972).
6. Khalafalla, S. E. and Haas, L. A.: J. Catalysis, 24, 121 (1972).
7. Satterfield, C. N. "Heterogeneous Catalysis, in Practice", McGraw-Hill, 52 (1980).
8. 임균택, 전남대 공업기술연구지, 22, 171 (1982).