HWAHAK KONGHAK Vol. 38, No. 2, April, 2000, pp. 135-141
(Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers)

SO_2를 원소황으로 환원시키기 위한 담지 란타늄 촉매의 반응특성

서용석 · 이현미 · 한종대†

창원대학교 공업화학과
(1999년 7월 5일 접수, 1999년 12월 24일 채택)

Reduction of Sulfur Dioxide by CO to Elemental Sulfur over Supported Lanthanum Catalyst

Yong Seok Seo, Hyun Mi Lee and Jong Dae Han†

Dept. of Chem. Tech., Changwon National University
(Received 5 July 1999; accepted 24 December 1999)

요 약

γ-Al_2O_3, TiO_2, SiO_2와 NaY에 란타늄을 함침시켜 촉매를 제조하고, 고정층 미분반응기에서 CO에 의한 SO_2 환원반응특성을 연구하였다. 이때 온도는 350-550 ℃ 영역에서, SO_2 농도는 1,000-10,000 ppm, [CO]/[SO_2] 몰비를 1.0-3.0, 공간속도를 4,000-12,000 h^{-1}의 범위에서 조절하고 대기압 하에서 SO_2 전환율과 반응선택성을 조사하였다. γ-Al_2O_3가 란타늄 담체로 우수한 특성을 나타내었으며, 10 wt% 란타늄을 γ-Al_2O_3에 함침시켜 제조한 촉매는 450 ℃ 이상에서 95% 이상의 높은 SO_2 전환율과 3% 이하의 COS 수율로 좋은 선택성을 나타내었다. [CO]/[SO_2]의 몰비는 양론비인 2.0이 적당한 것으로 나타났으며, [CO]/[SO_2] 몰비가 2.0보다 큰 경우 SO_2 전환율은 증가하였으나 대부분의 생성물이 COS로 나타났다. 실험조건 영역에서의 공간속도나 SO_2 농도의 변화는 SO_2 전환율과 반응선택성에 큰 영향을 미치지 않았다. 활성화된 후의 란타늄은 La_2O_2S와 $La_2O_2S_2$의 황화물 혼합상태로 존재하였으며, 반응 후에도 상변화는 관찰되지 않았다.

Abstract – The reduction of SO_2 by CO over supported lanthanum catalysts was studied at the temperature range of 350-550 ℃, with initial SO_2 concentration of 1,000-10,000 ppm, [CO]/[SO_2] molar ratio of 1.0-3.0 and space velocity of 4,000-12,000 h^{-1}. We used γ-Al_2O_3, TiO_2, SiO_2 and NaY as the lanthanum carrier. We investigated the reaction activity and selectivity using a differential fixed bed reactor at atmospheric pressure. Results showed that γ-Al_2O_3 is the most effective carrier for the lanthanum catalyst. Over the catalyst prepared by impregnating the γ-Al_2O_3 with 10 wt% lanthanum, SO_2 conversion of higher than 95% and COS yield of lower than 3% were obtained at temperatures above 450 ℃. The optimum [CO]/[SO_2] molar ratio was found to be 2.0. At the [CO]/[SO_2] molar ratios higher than 2.0, the SO_2 conversion was highly increased but the main product was COS. The variation of SO_2 concentration and space velocity in the experimental range did not affect appreciably on SO_2 conversion and COS yield. X-ray diffraction results revealed that mixtures of La_2O_2S and $La_2O_2S_2$ was observed after activation, and that the crystal phases were unchanged after reaction.

Key words: Sulfur Dioxide, Carbon Monoxide, Reduction, Lanthanum

1. 서 론

화석연료의 연소에 의하여 보일러나 발전설비로부터 방출되는 SO_x, NO_x를 저감시키기 위한 노력이 활발히 진행되어 왔으며 다양한 공정들이 개발되었다[1]. 이러한 배가스 중의 SO_2 처리공정의 대표적인 예는 석회석슬러리를 이용한 습식탈황으로 이미 여러 국가에 설치되어 운전 중에 있다[1-4]. 그러나 습식탈황공정은 높은 제거효율과 공정의 안정성에도 불구하고 폐수발생과 넓은 설치면적, 그리고 고형폐기물의 발생 등으로 인하여 보다 개선된 공정개발이 요구되고 있다[5-7]. 이 외에도 흡수제를 이용한 흡수 재생방법 등이 연구되고 있다[8, 9]. 이에 비해 촉매를 이용한 SO_2의 원소황으로의 제거공정은 재활용 면에서의 이점과 경제적인 면에서 큰 주목을 받고 있는 공정이다[3, 5, 10]. SO_2를 원소황으로 환원시켜 제거하는 공정에는 환원제로 CO[1, 2, 5, 8, 20], CH_4[21-25], H_2[26-28] 등이 사용되고 있으며, 최근에는 H_2와 CO로 구성된 합성가스도 사용되고 있다[3]. CO를 환원제로 사용하는 경우 배출가스의 성분을 환원제로 활용할 수 있어 이점이 있으며[1], CO에 의한 SO_2의 원소황으로의 직접적인 환원은 열역학적으로 가능하지만 촉매가 없으면 매우 느리다[5]. 생성된 원소황은 CO와 반응하여 COS와 같은 이차적인 반응물이 생성될 수 있으며[5], COS는 SO_2보다 독성이 강하여 생성을 최소화시켜야 한다[5, 14].

SO_2를 원소황으로 환원시키기 위한 촉매로는 알루미나 등의 담체에 전이금속을 담지시킨 촉매의 형태로 연구되어 왔다[5, 11]. Beglo[15]는

†E-mail: jdhan@sarim.changwon.ac.kr

대부분의 전이금속을 사용한 촉매에서 COS가 발생하며, 희토류금속을 사용하여 COS의 생성을 억제할 수 있다고 하였다. 최근에는 Ce계 금속산화물 촉매[5, 10]와 La계 금속산화물 촉매에 대하여[1, 2, 14, 15, 17-19] 많은 연구가 되고 있으며, La계 금속을 사용한 촉매가 CO를 환원제로 사용한 반응에서 효과적인 반응특성을 나타내고 있다. Liu 등[5]의 연구에서는 CeO_2 촉매에 1% La_2O_3를 첨가한 촉매가 높은 반응활성을 나타내기도 하였다.

본 연구에서는 CO를 이용한 SO_2의 원소황으로의 환원반응을 위한 높은 활성과 선택성을 나타내는 촉매를 합성하고자 란탄늄을 γ-Al_2O_3, TiO_2, SiO_2와 NaY의 담체에 담지시켜 촉매를 제조하고 반응활성과 선택성을 조사하였다. 또한 높은 반응활성을 나타내는 촉매를 이용하여, [CO]/[SO_2]의 몰비, SO_2의 농도 및 공간속도와 같은 반응조건에 따른 반응활성과 선택성의 변화특성을 조사하였으며, 반응 전후의 촉매표면상의 변화도 조사하였다.

2. 실험장치 및 방법

2-1. 촉매의 제조

촉매는 $La(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$(Aldrich Chemical Co., 99.99%)를 사용하여 여러 종류의 담체에 건식함침법(incipient wetness impregnation)과 습식함침법(wet impregnation)으로 함침시켜 제조하였다[29]. 건식법으로 함침시킨 촉매는 촉매명 앞에 I를 붙이고, 습식함침법으로 담지시킨 촉매는 촉매명 앞에 E를 붙여 구분하였으며, 촉매명은 금속담지량, 금속종류/담체 순으로 구분하여 나타내었다. 담체는 γ-Al_2O_3(Strem Chemical, Inc., S.A. 185 m^2/g), TiO_2(Aldrich Chemical Co., 325 mesh, 99% anatase), SiO_2(Aldrich Chemical Co., Devisil, grade 644), NaY(Strem Chemical, Inc., S.A. 900 m^2/g) 등을 사용하였다. 함침시킨 촉매는 공기 중에서 120 °C로 8시간 건조시킨 후, 450 °C에서 4시간 동안 소성시켜 제조하였다.

제조된 촉매는 반응 전에 5,000 ppm SO_2 가스로 600 °C에서 30분간 황화반응시켜 활성화한 후 사용하였다.

2-2. 촉매의 특성조사

반응 전후의 촉매표면상에 형성된 결정구조를 조사하기 위하여 X-선 회절분석(XRD, X-ray diffraction)을 하였으며, Cu-Kα_1 광원을 사용하여 Philips XRD(Philips X'PERT MPD, Almero, Netherland)로 얻었다.

표면특성을 조사하기 위한 주사전자현미경(SEM, scanning electron microscope)은 Hitachi SEM(Hitachi S-2400, Tokyo, Japan)을 사용하였다.

2-3. 반응특성 조사

촉매의 반응특성은 내경 20 mm이고 높이 70 mm인 U자형 석영 미분반응기를 사용하였고, 촉매는 0.4-1 g을 채우고 PID 온도조절기로 조절된 일정온도에서 반응시켰다. 반응가스는 120 SCCM을 사용하고 반응가스 중의 SO_2 농도가 1,000-10,000 ppm이 되도록 질소로 혼합하여 사용하였으며, 혼합가스 중의 [CO]/[SO_2] 몰비를 1.0-3.0 영역에서 MFC (MKS Instruments, Inc., MA, USA)로 유량을 조절하여 사용하였다. 반응 후의 가스는 생성된 S를 제거하기 위하여 S-트랩(아이스 트랩과 필터로 구성된 특수 제작된 것)을 통과한 후 TCD(thermal conductivity detector)가 설치된 가스크로마토그래피(Hewlett Packard HP5890II, Delaware, USA)를 이용하여 분석하였다. 운반가스는 He을 사용하였고, 분석 컬럼은 외경 1/8 in., 길이 8 ft의 Chromosil 310(Supelco Inc., Pensylvania, USA)을 사용하였다. TCD를 이용한 경우 COS, SO_2, CS_2, H_2S와 같은 분석에 필요한 가스의 검출한계가 100 ppm 이하로 알려져 있다[5]. 반응은 600 °C에서 활성화시킨 촉매층의 온도를 350 °C까지 N_2를 흘리면서 냉각시킨 후 50 °C 간격으로 온도를 올리며 각 온도에서 1시간 동안 반응시켜 반응특성을 조사하였다. 반응특성 조사를 위한 장치의 계통도는 Fig. 1과 같다.

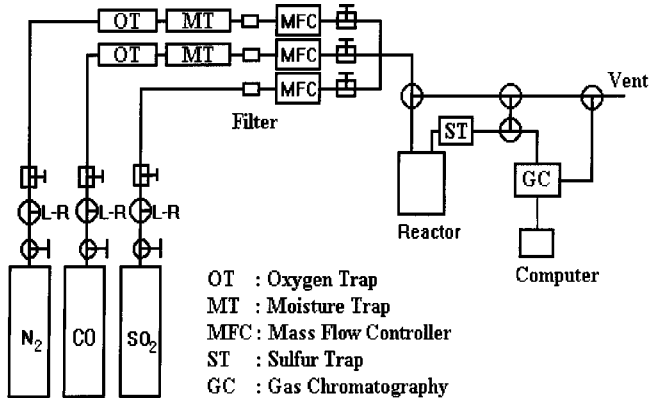

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

3. 결과 및 고찰

3-1. 담체 변화에 대한 촉매활성의 영향

여러 종류의 담체에 담지된 La 촉매의 반응성을 조사하기 위하여 각각의 담체에 10 wt% La를 담지한 촉매에서 SO_2 농도 5,000 ppm, [CO]/[SO_2] 몰비 2.0, 공간속도 12,000 h^{-1}에서의 반응온도에 따른 SO_2 전환율과 COS 생성률을 Fig. 2와 3에 나타내었다.

Al_2O_3에 담지된 촉매는 350 °C부터 서서히 반응활성이 보이기 시작하여 450 °C에서 90% 이상의 SO_2 전환율을 나타내었다. Al_2O_3의 경우 습식함침법으로 담지시킨 촉매(E10La/Al_2O_3)가 건식함침법으로 담지시킨 촉매(I10La/Al_2O_3)보다 약간 높은 활성을 나타내었다. TiO_2에 담지된 촉매(E10La/TiO_2)는 450 °C부터 약간의 활성을 보이면서 550 °C에서 활성이 급격히 증가하여 99% 정도의 전환율을 나타내었다. 이에 비해 SiO_2나 NaY에 담지시킨 촉매(E10La/SiO_2, E10La/NaY)는 350-550 °C의 온도범위에서 전체적으로 매우 낮은 촉매활성을 보였다. 또한, 이들 촉

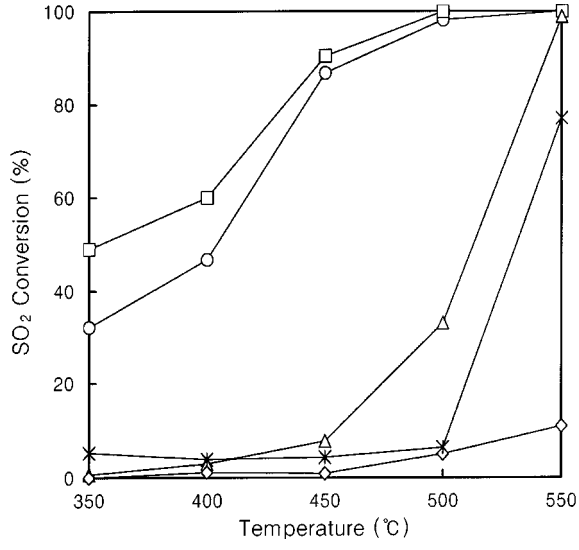

Fig. 2. Effect of carrier on the SO_2 conversion at various temperatures, 5,000 ppm SO_2, CO/SO_2 ratio=2.0 and GHSV=12,000 h^{-1}.
(□) E10La/Al_2O_3; (○) I10La/Al_2O_3; (△) E10La/TiO_2; (◇) E10La/NaY; (∗) E10La/SiO_2.

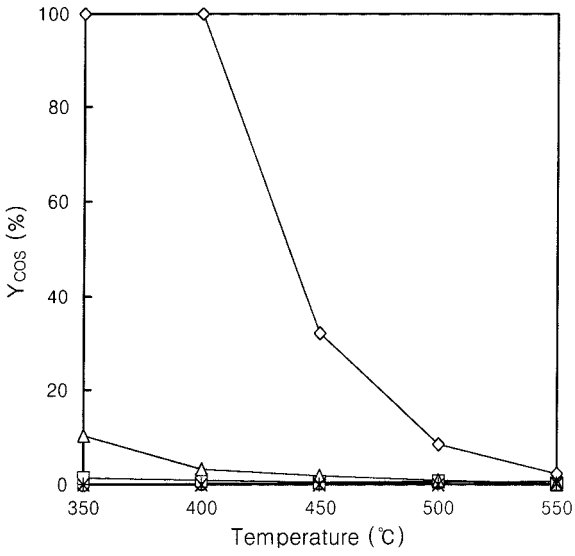

Fig. 3. Effect of carrier on the COS yield at various temperatures, 5,000 ppm SO_2, CO/SO_2 ratio=2.0 and GHSV=12,000 h^{-1}.
(□) E10La/Al_2O_3; (○) I10La/Al_2O_3; (△) E10La/TiO_2; (◇) E10La/NaY; (∗) E10La/SiO_2.

매의 COS 생성률은 NaY와 SiO_2에 담지한 촉매보다 Al_2O_3와 TiO_2에 담지한 촉매가 매우 낮게 나타나고 있어 La를 NaY와 SiO_2에 담지한 촉매보다 γ-Al_2O_3와 TiO_2에 담지한 촉매에서 높은 원소황으로의 선택도를 보였다. 위의 실험결과 La의 촉매활성을 극대화하는 담체로서 Al_2O_3>TiO_2>NaY>SiO_2 순으로 나타났으며, 특히 Al_2O_3는 다른 담체에 비해 보다 낮은 온도 영역에서 높은 SO_2 전환율과 낮은 COS 생성률을 나타내어 La의 담체로 매우 우수한 특성을 나타내었다. Khalafalla 등의 연구[11]에서 활성화된 Al_2O_3만으로 CO에 의한 SO_2의 환원반응에서 촉매활성을 나타내었으며, 촉매활성점은 알루미나의 Brönsted 산점에 있는 수산화기인 것으로 주장하였고, Al_2O_3만의 촉매작용에서는 CO보다 COS가 더욱 좋은 환원제라고 하였다. 반응중간체로 생성된 COS는 CO보다 좋은 환원제이며, chi-alumina(카이-알루미나)는 COS에 의한 SO_2 환원반응의 좋은 촉매라는 연구결과도 알려져 있다[13]. 본 실험조건에서 담체로 사용된 Al_2O_3만으로 반응활성을 조사한 결과 500 ℃ 이하에서는 거의 반응활성이 나타나지 않았고, 550 ℃에서 60% 정도의 SO_2 전환율을 나타내었다.

Kim[6] 등의 연구에서는 TiO_2(rutile)만으로도 350 ℃ 이상에서 반응활성을 갖는 것으로 알려져 있으나, La을 담지시킨 본 실험결과에서는 TiO_2를 담체로 사용한 경우에는 Al_2O_3에 비하여 저온영역에서 SO_2 전환율이 크게 떨어지고 있다. Hass[12] 등의 연구에서 Fe/SiO_2, Fe/Al_2O_3, Fe/SiO_2/Al_2O_3 촉매를 이용한 CO에 의한 SO_2 환원반응에서 Fe/Al_2O_3가 활성이 높게 나타났으며, Fe 활성점에서 COS가 반응중간체로 형성되어 알루미나 성분에 의하여 COS-SO_2 반응으로 COS 중간체가 제거된다고 하였다. Fig. 3의 결과에서 보면 Al_2O_3를 사용한 경우에 COS 수율이 가장 낮은 결과를 나타내고 있으며, 이는 Al_2O_3에 의한 COS-SO_2 반응성의 증가 때문으로 생각된다. Paik[28] 등은 코발트 황화물에 의하여 반응중간체 COS가 형성된 후에, 이들 중간체는 Al_2O_3 또는 TiO_2에서 SO_2와 반응하여 원소황이 형성된다고 주장하였다.

Fig. 3에서 보면 NaY에 담지된 촉매에서는 저온에서 COS 수율이 매우 높으며, TiO_2에 담지된 촉매에서도 350 ℃의 저온에서 COS 수율이 높게 나타났다. 이는 낮은 SO_2 전환율 때문으로 생각되며, SO_2 전환율이 10% 이상으로 증가하면 COS 수율이 3% 이하의 낮은 값을 나타내었다. Fig. 2에서 보면 Al_2O_3에 담지된 촉매에서는 SO_2 전환율이 반응온도에 따라 서서히 증가함을 볼 수 있으나 TiO_2에 담지된 촉매는 500 ℃ 이상에서 반응활성이 급격히 증가하고 있다. Liu 등의 연구[10]에서 CeO_2에 전이금속이 담지된 촉매의 경우 SO_2 1%, [CO]/[SO_2] 몰비 2의 조건에서 SO_2의 전환율이 500-650 ℃ 영역에서 갑자기 증가하는 특성을 보였다. 이와 같은 특성은 CeO_2에 희토류 금속 산화물이 첨가된 촉매의 경우에도 볼 수 있었다[5]. Ma 등의 연구[19]에서 사용된 La_2O_2S 촉매의 경우 5,000 ppm SO_2, [CO]/[SO_2] 몰비 2의 조건에서 350 ℃에서는 SO_2 전환반응이 거의 나타나지 않지만, 400 ℃ 정도에서 급격히 상승하는 것으로 나타났다. Ma 등의 연구[18]에서는 La_2O_2S/CoS_2 촉매에서 COS 생성속도가 450 ℃ 이하에서 온도증가에 따라 증가하다가, 450 ℃ 근처에서 최대를 나타내기도 하였다. Ma 등의 연구[18]에서 La_2O_2S/CoS_2 촉매를 사용한 경우 SO_2 전환율이 급격히 상승하는 시점에서 COS 생성속도가 최대를 나타내었다가, 전환율이 거의 일정해지면 COS 생성속도가 다시 낮아지고 있다. Liu 등의 연구[5]에서 CeO_2 촉매를 사용한 경우 COS 생성량은 SO_2 전환율에 반비례하는 특성을 나타내었다.

3-2. 담지량 변화에 따른 촉매활성의 영향

Al_2O_3에 담지된 La의 담지량 변화에 따른 반응활성의 변화를 조사하였다. La 담지량을 5 wt%, 10 wt%, 20 wt%로 변화시킨 촉매의 SO_2 전환율과 COS 생성률을 Fig. 4와 5에 나타내었다. 500 ℃ 이상에서는 담지량에 관계없이 100%의 SO_2 전환율을 보였으며, 500 ℃ 이하의 온도에서는 담지량이 증가함에 따라 SO_2 전환율이 크게 증가하였다. 또한, COS 생성률은 20 wt% La를 담지한 촉매가 350 ℃에서 3.8%의 COS 생성률을 나타내었지만, 담지량 변화에 관계없이 실험온도 영역에서 매우 낮은 생성률을 나타내고 있다. SO_2 전환율이 아주 낮은 E5La/Al_2O_3의 경우를 제외하면 400 ℃ 이하보다 450 ℃ 이상에서 COS 수율이 낮게 나타났다. 10 wt% La이 Al_2O_3에 담지된 촉매의 경우 450 ℃에서 95% 정도의 SO_2 전환율을 나타내며, COS 수율도 1% 이하의 값을 나타내고 있어 촉매로 우수한 특성을 나타내고 있다.

3-3. 몰비 변화에 따른 촉매활성의 영향

10 wt% La를 Al_2O_3에 담지시킨 촉매(E10La/Al_2O_3)의 [CO]/[SO_2] 몰비 변화에 따른 반응성을 보기 위하여 공간속도 10,000 h^{-1}, 반응온도

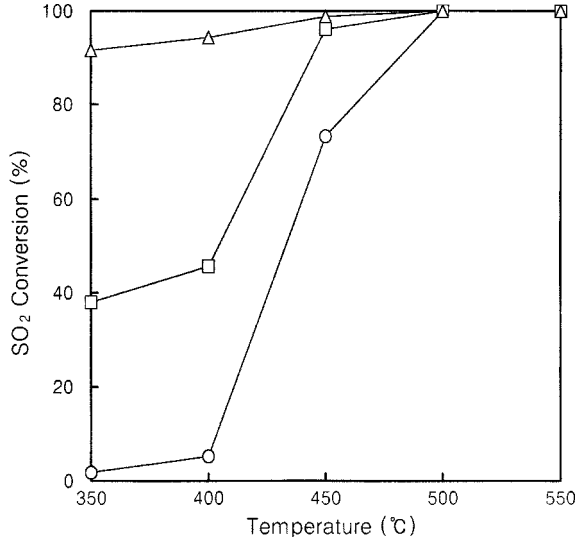

Fig. 4. Effect of La loading on the SO_2 conversion at various temperatures, 5,000 ppm SO_2, CO/SO_2 ratio=2.0 and GHSV=10,000 h^{-1}.
(△) E20La/Al_2O_3; (□) E10La/Al_2O_3; (○) E5La/Al_2O_3.

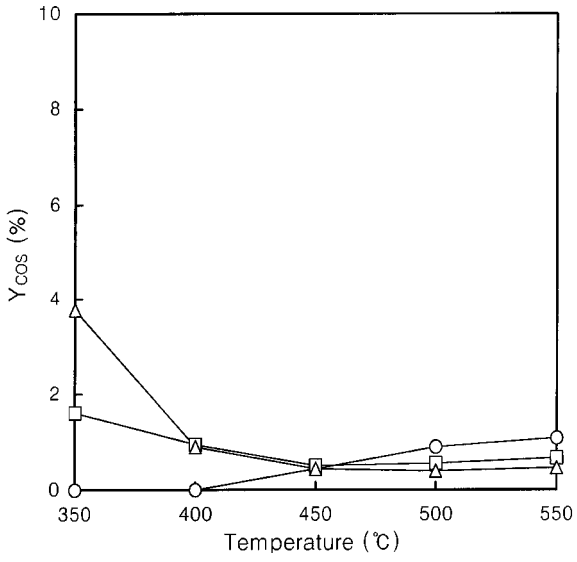

Fig. 5. Effect of La loading on the COS yield at various temperatures, 5,000 ppm SO_2, CO/SO_2 ratio=2.0 and GHSV=10,000 h^{-1}.
(△) $E20La/Al_2O_3$; (□) $E10La/Al_2O_3$; (○) $E5La/Al_2O_3$.

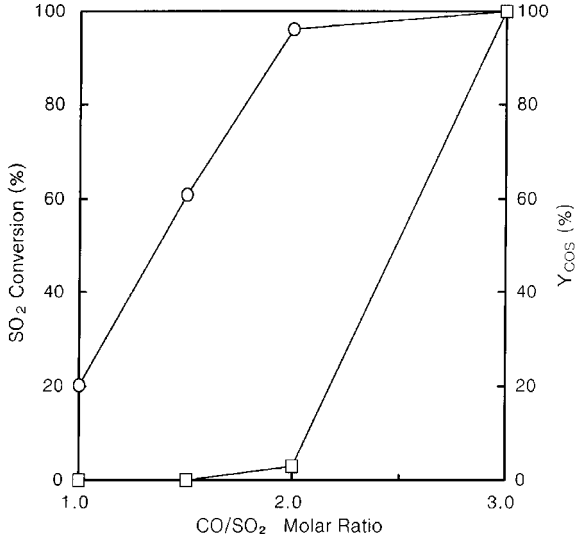

Fig. 6. Effect of CO/SO_2 ratio on the SO_2 conversion and COS yield over $E10La/Al_2O_3$ at 450 °C, 5,000 ppm SO_2 and GHSV=10,000 h^{-1}.
(○) SO_2 conversion; (□) COS yield.

450 °C에서의 SO_2 전환율과 COS 생성률을 Fig. 6에 나타내었다.

몰비가 증가함에 따라 몰비 2인 조건까지 선형적으로 SO_2 전환율이 증가하다가 몰비 3에서 100%의 SO_2 전환율을 나타내었다. 즉 SO_2 전환율은 CO가 양론비보다 높아지면 거의 100%로 접근하게 된다. 그러나 $[CO]/[SO_2]$ 몰비가 양론비 2보다 낮은 경우 COS 생성률이 매우 낮은 반면에, 몰비 3에서는 대부분의 생성물이 COS로 나타났다. 란타늄-타이타니아 촉매에서도 $[CO]/[SO_2]$ 비가 2까지는 COS 생성률이 크지 않으나 2를 초과하면 COS의 생성률이 급격히 증가하는 것으로 나타났으며[14], 이는 열역학적인 평행특성과도 일치하고 있다[14]. 용융실리카에 비하여 La_2O_2S가 존재할 경우 COS의 열분해 효율이 상당히 증가하는 것으로 알려져 있다[15]. Hass와 Khalafalla[13]는 알루미나가 존재할 경우 COS의 열분해 겉보기 활성화 에너지가 크게 감소한다고 주장하였다. La_2O_2S 촉매의 경우 COS 생성량은 $[CO]/[SO_2]$의 비가 1.5와 2의 영역에서는 큰 변화가 없으나 2.5 정도로 증가하면 급격히 증가하며, 450-600 °C 영역에서 온도증가에 따라 COS 생성량이 증가하는 것으로 알려져 있다[19]. CeO_2 촉매에서도[5] $[CO]/[SO_2]$ 비가 양론비인 2를 초과할 경우 저온에서도 100% SO_2 전환율을 얻을 수 있지만 COS가 주생성물로 나타났다.

지금까지 연구된 대부분의 촉매에서와 같이 $[CO]/[SO_2]$ 몰비가 3으로 증가할 때 COS 수율이 증가하는 것은, 반응물인 CO가 반응에 의해 생성된 S와 반응하여 COS를 생성함으로서 SO_2의 원소황으로의 선택도를 저하시키기 때문으로 설명할 수 있다[5, 14, 19].

10 wt% La를 Al_2O_3에 담지시킨 촉매($E10La/Al_2O_3$)에서 각 반응온도에서의 $[CO]/[SO_2]$ 몰비 변화에 따른 SO_2 전환율과 COS 수율을 Fig. 7과 8에 나타내었다. 각 반응온도에서 $[CO]/[SO_2]$ 몰비가 증가함에 따라 SO_2 전환율도 증가함을 볼 수 있었다. 또한, 몰비가 증가함에 따라 100%의 SO_2 전환율에 도달하는 온도는 낮아지는 경향을 나타내었다. 그러나,

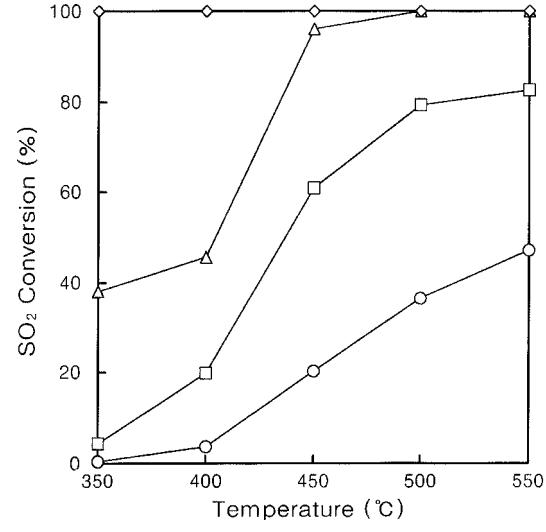

Fig. 7. Effect of CO/SO_2 ratio on the SO_2 conversion over $E10La/Al_2O_3$ at various temperatures, 5,000 ppm SO_2 and GHSV=10,000 h^{-1}.
(◇) Ratio=3.0; (△) Ratio=2.0; (□) Ratio=1.5; (○) Ratio=1.0.

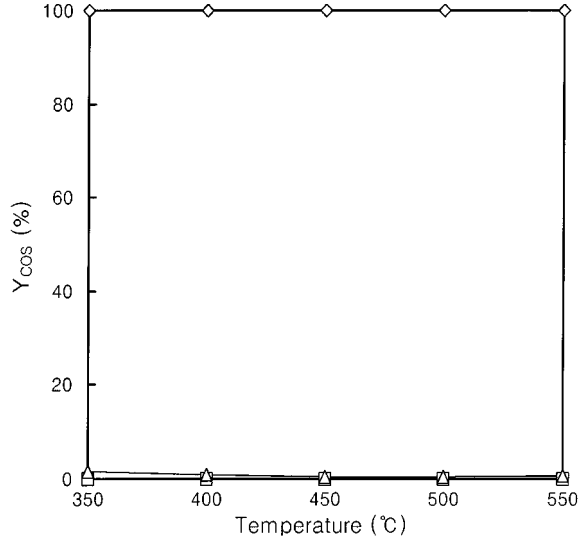

Fig. 8. Effect of CO/SO_2 ratio on the COS yield over $E10La/Al_2O_3$ at various temperatures, 5,000 ppm SO_2 and GHSV=10,000 h^{-1}.
(◇) Ratio=3.0; (△) Ratio=2.0; (□) Ratio=1.5; (○) Ratio=1.0.

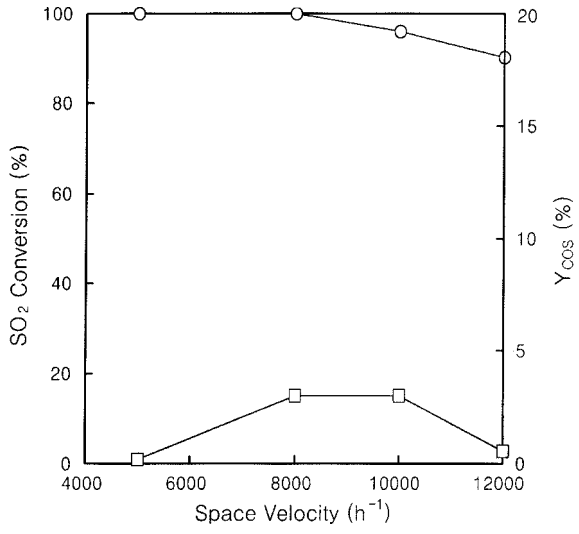

Fig. 9. Effect of the space velocity on the SO_2 conversion and the COS yield over E10La/Al_2O_3 at 450 °C, 5,000 ppm SO_2 and CO/SO_2 ratio=2.
(○) SO_2 conversion; (□) COS yield.

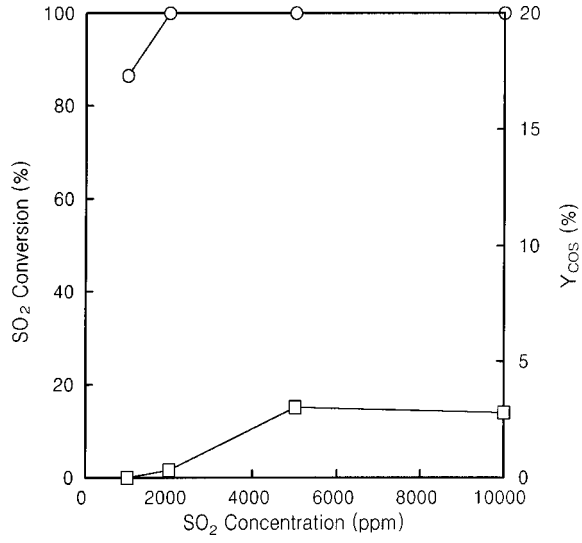

Fig. 10. Effect of SO_2 concentration on the SO_2 conversion and the COS yield over E10La/Al_2O_3 at 450 °C, CO/SO_2 ratio=2 and GHSV=10,000 h^{-1}.
(○) SO_2 conversion; (□) COS yield.

Fig. 8에서 보면 [CO]/[SO_2] 몰비가 3이 되면 대부분의 반응생성물이 COS가 됨을 볼 수 있다. 위의 실험결과, E10La/Al_2O_3에서 모든 반응온도에서 몰비가 증가함에 따라 SO_2 전환율은 증가하였으나 COS의 생성률이 증가하고 있어, [CO]/[SO_2] 몰비 2인 조건에서 가장 좋은 원소황으로의 선택성과 함께 높은 촉매활성을 얻을 수 있었다.

3-4. 공간속도의 변화에 따른 촉매활성의 영향

La을 10 wt% Al_2O_3에 담지시킨 촉매에서 공간속도의 변화에 따른 반응성을 보기 위하여 [CO]/[SO_2] 몰비 2.0, 반응온도 450 °C에서 공간속도의 변화에 따른 SO_2 전환율과 COS 생성률을 Fig. 9에 나타내었다.

Al_2O_3에 담지된 촉매는 공간속도 8,000 h^{-1}까지 100%의 SO_2 전환율을 나타내다가 공간속도가 증가함에 따라 SO_2 전환율이 10% 정도 감소하는 경향을 나타내었고, COS 생성률은 전체 공간속도 변화영역에서 3% 이하의 낮은 생성률을 나타내었다. SO_2 전환율의 감소는 공간속도가 증가함에 따라 반응물인 SO_2와 CO가 촉매상에서의 반응시간이 짧아짐으로서 일어나는 현상으로 생각된다. Ballo[15]의 연구에서 La_2O_2S 촉매를 사용한 경우 COS에 의한 SO_2 환원효율이 어느 온도이상에서는 거의 평형에 접근하게 되며, 평형에 접근하는 온도는 공간속도가 증가함에 따라 증가하는 것으로 나타났다. 평형에 근접하게 되는 온도이상에서는 공간속도가 COS 생성률에 영향을 미치지 않을 것이다. Al_2O_3에 담지된 La 촉매의 경우 실험영역의 모든 공간속도에서 90% 이상의 높은 활성과 낮은 COS 생성률을 나타내고 있어, 공간속도의 변화에 따른 SO_2 전환율과 원소황으로의 선택도의 변화가 크지 않은 우수한 촉매특성을 나타내고 있다. 이와 같은 현상은 Al_2O_3의 COS-SO_2 작용[13]과 La 담지촉매에서 활성화 이후에 형성된 La_2O_2S의 복합적인 작용[15]으로 볼 수 있을 것이다.

3-5. SO_2 농도 변화에 따른 촉매활성의 영향

10 wt% La를 Al_2O_3에 담지시킨 촉매의 SO_2 농도 변화에 따른 반응온도 450 °C에서의 SO_2 전환율과 COS 생성률을 Fig. 10에 나타내었다. Al_2O_3에 담지시킨 촉매의 경우, 1,000 ppm의 낮은 SO_2 농도에서 86%의 SO_2 전환율을 나타내어, SO_2 농도가 낮은 영역에서는 촉매활성이 약간 저하하는 경향을 나타내었다. 그러나 2,000 ppm 이상의 SO_2 농도영역에서는 100%의 SO_2 전환율을 나타내어 SO_2 농도 변화에 대하여 거의 일정한 높은 촉매활성을 나타내었고, COS 생성률도 3% 이하의 낮은 생성률을 나타내어 SO_2 농도 변화에 대한 SO_2 전환율과 원소황으로의 선택도에 미치는 농도의 영향이 크지 않은 것으로 나타났다.

3-6. 반응시간에 따른 촉매활성의 영향

지금까지 조사된 촉매의 활성은 Al_2O_3에 La를 습식함침법으로 담지시킨 경우가 가장 우수한 것으로 나타났으므로 활성이 우수한 E10La/Al_2O_3 촉매를 이용하여 10시간 동안 반응시키면서 반응활성의 변화를 조사하였다. E10La/Al_2O_3 촉매를 이용하여 450 °C, [CO]/[SO_2] 몰비 2.0, 공간속도 10,000 h^{-1}의 반응조건에서 반응시간에 따른 SO_2 전환율과 COS 생성률의 변화를 Fig. 11에 나타내었다.

초기 반응시간에서는 SO_2 전환율이 82%의 다소 낮은 경향을 나타내

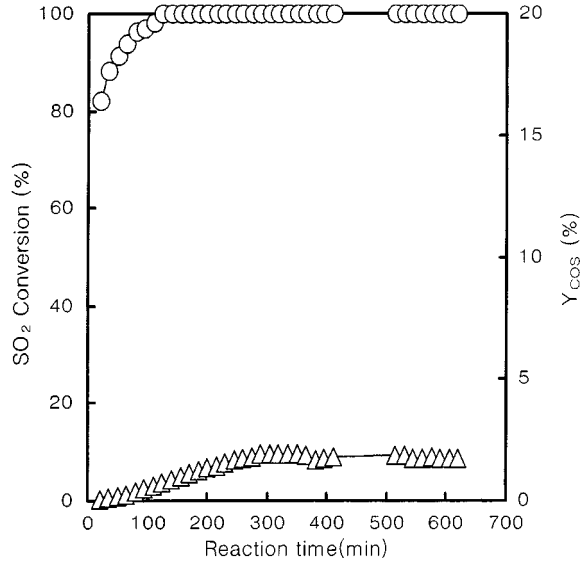

Fig. 11. Variation with time of the SO_2 conversion and COS yield over E10La/Al_2O_3 at 450 °C, 5,000 ppm SO_2, CO/SO_2=2.0 and GHSV =10,000 h^{-1}.
(○) SO_2 conversion; (△) COS yield.

었지만 반응시간이 증가함에 따라 서서히 반응활성이 증가하여 2시간 이후부터 100%의 SO_2 전환율을 나타내었다. 또한, COS 생성률은 전체 반응시간 동안 2% 이하의 낮은 생성률을 나타내었다. 이들 결과를 보아 La를 Al_2O_3에 담지한 촉매를 장시간 동안 반응시켜도 안정화된 이후 SO_2 전환율은 거의 변화가 없었고, 원소황으로의 선택도도 반응시간에 따라 변화가 나타나지 않고 있어 SO_2의 전환촉매로 우수한 특성을 나타내고 있다.

3-7. 표면특성 조사

La를 Al_2O_3에 습식함침법으로 20 wt% 담지시킨 촉매(E20La/Al_2O_3)를 사용하여 소성 후 촉매와, 황화반응에 의하여 활성화시킨 후, 그리고 반응 후의 상변화를 조사한 XRD의 실험결과를 Fig. 12에 나타내었다. Al_2O_3는 어느 경우에나 변화 없이 존재함을 나타내지만, La는 황화반응 전에는 La_2O_3와 LaOOH 혼합물로 존재하다가 600 °C에서 30분간 황화반응 후와 반응실험 후에는 La의 황화물 형태인 La_2O_2S, $La_2O_2S_2$의 성분이 생성된 것으로 볼 수 있다. La_2O_3는 CO에 의한 SO_2의 환원반응에 활성이 없는 것으로 보고되고 있으며[1], La_2O_3는 활성화시켜 란타늄 옥시황화물(lanthanum oxysulfide)로 만들어야 활성이 있다고 알려져 있다[1]. 황화반응에서 $La(OH)_3$는 주로 La_2O_2S를 생성하고 LaOOH는 $La_2O_2S_2$를 생성하는 것으로 알려있다[1]. Ma 등[19]은 $La(OH)_3$를 황화반응시켜 제조된 La_2O_2S를 촉매의 활성물질로 주장하였으며, SO_2는 CO와 반응하여 COS 중간체를 거쳐 환원된다고 제안하였다.

Ma 등[19]이 사용한 La_2O_2S 촉매는 350 °C에서 거의 촉매활성을 보이지 않았으나, 본 실험에 사용된 La를 Al_2O_3에 함침시켜 제조한 E10La/Al_2O_3 촉매는 350 °C에서 50%의 SO_2 전환율을 나타내고(Fig. 2) E20La/Al_2O_3 촉매는 350 °C에서 90% 이상의 전환율을 나타내고 있어(Fig. 4), 저온영역에서 보다 높은 촉매활성을 나타내었다. 이러한 결과는 Al_2O_3가 담체로서의 역할뿐만 아니라, 저온영역에서 La의 촉매활성을 증대시키는 역할을 하기 때문으로 생각된다.

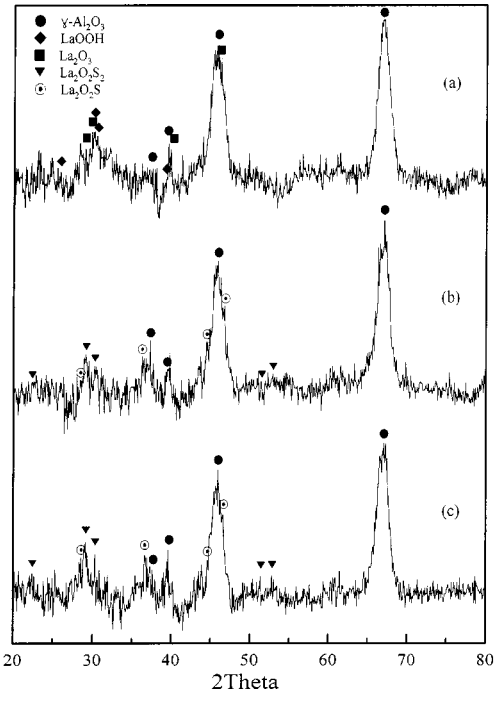

Fig. 12. X-ray diffraction patterns of the E20La/Al_2O_3.
(a) after calcination; (b) after activation; (c) after reaction.

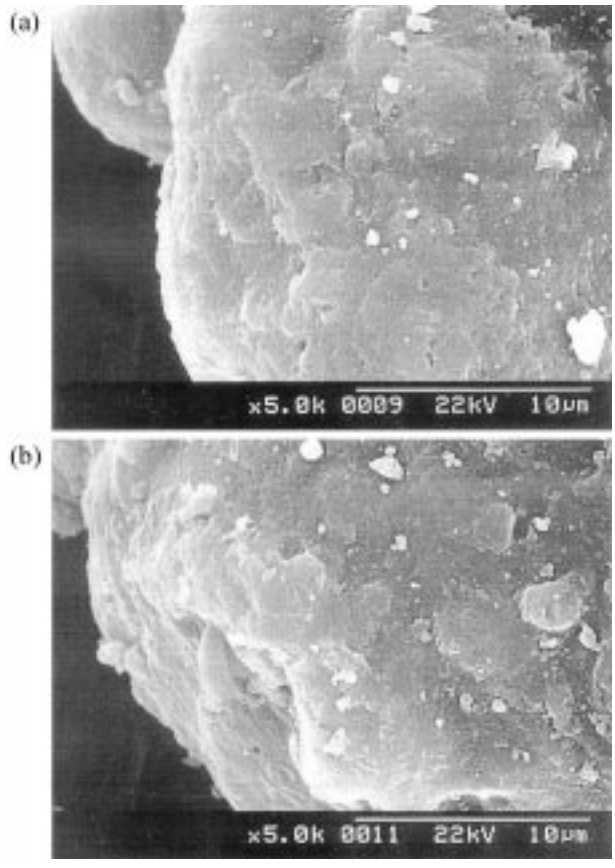

Fig. 13. SEM photograph of the E10La/Al_2O_3 catalyst at magnification factor of 5,000.
(a) before reaction; (b) after reaction.

Al_2O_3에 La를 10 wt% 습식함침법으로 담지시킨 촉매(E10La/Al_2O_3)에 대한 반응 전·후의 표면구조의 변화를 조사한 SEM의 결과를 Fig. 13에 나타내었다. SEM 결과에서 보면 반응 전과 후에 표면구조에서의 변화가 없었음을 알 수 있다.

4. 결 론

란타늄을 여러 가지 담체에 함침시켜 제조한 촉매를 이용하여 CO에 의한 SO_2 환원반응 특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) γ-Al_2O_3가 TiO_2나 SiO_2 보다 La 담체로서 우수한 특성을 나타내었다.

(2) 10 wt% La를 γ-Al_2O_3에 함침시켜 제조한 촉매는 450 °C, 5,000 ppm SO_2, GHSV 10,000 h^{-1}, [CO]/[SO_2] 몰비 2인 조건에서 95% 이상의 SO_2 전환율과 3% 이하의 COS 수율을 나타내며 높은 반응활성을 나타내었다.

(3) 400 °C 이하에서 La 담지량의 증가에 따라 SO_2 전환율이 크게 증가하였으나, 450 °C 이상에서는 10 wt% 이상의 La를 함침시킨 촉매에서 95% 이상의 SO_2 전환율을 나타내었으며, 담지량의 영향이 크지 않았다.

(4) [CO]/[SO_2] 몰비가 양론비인 2일 때가 최적의 반응조건으로 나타났으며, [CO]/[SO_2] 몰비가 2 이상에서는 SO_2 전환율은 크게 증가하였으나, 대부분의 반응생성물이 COS로 나타났다.

(5) 공간속도의 증가에 따라 SO_2 전환율은 다소 감소하였으나, 450 °C에서 GHSV 10,000 h^{-1} 이하에서는 95% 이상의 SO_2 전환율을 얻을 수

있었으며, COS 수율도 3% 이하로 유지되었다.

(6) 10 wt% La을 γ-Al_2O_3에 담지시킨 촉매는 10시간 이후에도 선택성에서 큰 변화없이 높은 반응활성을 계속 유지하였다.

(7) γ-Al_2O_3에 담지된 La은 활성화 이후 La_2O_2S와 $La_2O_2S_2$의 황화물 상태로 존재하였으며, 반응 후에도 상변화가 관찰되지 않았다.

참고문헌

1. Ma, J., Fang, M. and Lau, N. T.: *J. Catal*., **163**, 271(1996).
2. Hibbert, D. B. and Campell, R. H.: *Appl. Catal*., **41**, 289(1988).
3. Jin, Y., Yu, Q. and Chang, S. G.: *Environmental Progress*, **16**(1), 1 (1998).
4. Yoo, K. S., Chu, K. J. and Kim, K. T.: *J. of Korean Society of Environmental Engineers*, **20**, 1191(1998).
5. Liu, W. and Flytzani-Stephanopoulos, M.: in ‘‘Environmental Catalysis,” Armor, J. N. ed., ACS Symposium Series 552, American Chemical Society, Washington, DC, 375(1994).
6. Kim, H., Park, D. W., Woo, H. C. and Chung, J. S.: *Appl. Catal. B*, **19**, 233(1998).
7. Lee, W. S., Lee, H. K., Jo, H. D., Kim, S. G. and Kim, I. W.: *HWAHAK KONGHAK*, **34**, 700(1996).
8. Yoo, K. S., Jeong, S. M. and Kim, S. D.: *HWAHAK KONGHAK*, **37**, 229 (1999).
9. Park, B. B. and Rhee, B. S.: *HWAHAK KONGHAK*, **37**, 141(1999).
10. Liu, W., Sarofim, A. F. and Flytzani-Stephanopoulos, M.: *Appl. Catal*., **4**, 167(1994).
11. Khalafalla, S. E. and Hass, L. A.: *J. Catal*., **24**, 121(1972).
12. Hass, L. A. and Khalafalla, S. E.: *J. Catal*., **29**, 264(1973).
13. Hass, L. A. and Khalafalla, S. E.: *J. Catal*., **30**, 451(1973).
14. Happel, J., Hnaton, M. A., Bajars, L. and Kundrath, M.: *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev*., **14**, 154(1975).
15. Bagllo, J. A.: *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev*., **21**, 154(1982).
16. Brazes, J. G. I., Caretto, L. S. and Nobe, K.: *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev*., **14**, 264(1975).
17. Hibbert, D. B. and Campell, R. H.: *Appl. Catal*., **41**, 273(1988).
18. Ma, J., Fang, M. and Lau, N. T.: *J. Catal*., **158**, 251(1996).
19. Ma, J., Fang, M. and Lau, N. T.: *Appl. Catal. A*, **150**, 253(1997).
20. Kim, H., Park, D. W., Woo, H. C. and Chung, J. S.: *Theories and Applications of Chem. Eng*., **4**, 121(1998).
21. Sarlis, J. and Berk, D.: *Ind. Eng. Chem. Res*., **27**, 1951(1988).
22. Sarlis, J. and Berk, D.: *Ind. Eng. Chem. Res*., **27**, 926(1989).
23. Bobbrin, A. S., Anikeev, V. I., Yermakova, A., Zheivot, V. I. and Kirillov, V. A.: *React. Kinet. Catal. Lett*., **40**, 357(1989).
24. Mulligan, D. J. and Berk, D.: *Ind. Eng. Chem. Res*., **31**, 119(1992).
25. Yu, J. J., Yu, Q., Yu, Y. and Chang, S. G.: *Ind. Eng. Chem. Res*., **36**, 2128(1997).
26. Paik, S. C. and Chung, J. S.: *Appl. Catal. B*, **5**, 233(1995).
27. Akhmedov, M. M., Ibragimov, A. A. and Kasumova, N. M.: *Russ. J. Appl. Chem*., **69**, 999(1996).
28. Paik, S. C., Kim, H. and Chung, J. S.: *Catal. Today*, **38**, 193(1997).
29. Finna, F.: *Catalysis Today*, **41**, 129(1998).