

## B-2

# 금속산화물 혼합촉매상에서의 CO에 의한 원소황으로의 SO<sub>2</sub> 환원 반응

## Reduction of sulfur dioxide by carbon monoxide to elementary sulfur over mixtures of metal oxides

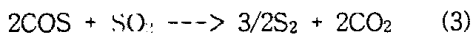
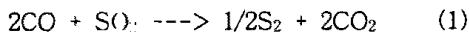
김 혁, 정종식  
포항공대 화학공학과

### 서론

촉매에 의한 SO<sub>2</sub>의 제거는 크게 촉매 산화법과 환원법으로 나뉘며, 후자의 경우 carbon이나 CO, 천연가스(CH<sub>4</sub>), H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub> 등이 환원제로 사용되어 왔다. CO에 의한 SO<sub>2</sub>의 환원반응 연구는 1940년대에 접어들어 활발히 시작됐으며 알루미늄, pyrrhotite 등이 촉매로 사용되었다[1]. 이후 1970년전까지는 주로 금속산화물 형태의 촉매가 계속 사용되다가 Khalafalla[2,3] 이후부터 Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 혼합물 혹은 담지된 형태의 촉매가 도입되어 반응성이 향상되기 시작했다. 최근 Liu[4]는 Cu-Ce-O 형태의 산화물을 도입하여 450°C 이상의 온도에서 좋은 결과를 얻어냈으며, Ma[5]는 La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S 등으로 연구를 진행하고 있다. 본 연구에서는 혼합물 촉매를 이용하여 촉매계를 찾았으며, 반응 경로에 대한 모색과 더불어 촉매 활성에 산소, 물이 미치는 영향과 그 원인을 알아보았다.

### 이론

CO에 의한 SO<sub>2</sub> 환원의 주요 반응은 아래와 같다.



주반응은 (1)이며 부산물로 생기는 COS는 다시 SO<sub>2</sub>와 반응을 하는 것으로 알려져 있다(3). 위 반응들의 반응 경로는 크게 두가지가 제시되어왔다. 첫번째는 redox mechanism[6]으로 촉매의 oxygen vacancy가 반응에 참여한다는 것이고, 두번째는 inermidiate mechanism[5]으로 COS가 우선 형성이 된 후, 촉매상에서 SO<sub>2</sub>와 반응하여, 전체반응이 이루어진다는 개념이다.

### 실험

#### -촉매제조

위 반응에 대한 촉매들의 활성을 알아보기 위해 산화물 형태의 촉매들을 사용했으며 혼합물의 경우에는 1:1의 무게비로 섞어 사용하였다.

#### -반응실험

반응가스는 10% CO/He과 5% SO<sub>2</sub>/He를 MFC를 이용하여 흘려주었다. 반응기 아래부분에는 황을 잡아내기 위한 trap을 설치하였으며, 물은 통과시키고 황은 응축시키기 위해 110°C 정도로 유지시켜 주었다. 물을 수집할 경우는 syringe pump를 이용하였다. 반응온도는 300°C-500°C 사이를 범위로 잡았으며, SO<sub>2</sub>는 2%, CO는 CO/SO<sub>2</sub>=2의 비로 흘려주었다. 가스분석은 Hewlett packrad G. C를 통해 이루어졌다.

### 결과 및 토론

Table 1은 금속 산화물들과 금속산화물 혼합물들의 400°C에서의 반응결과이다. TiO<sub>2</sub>과 SnO<sub>2</sub>를 제외한 전이 금속 산화물들은 10% 근처의 낮은 전환율을 보여 자체 활성은 낮은 것으로 나타났다. TiO<sub>2</sub> 혼합물의 경우에는 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 등이 높은 전환율과 선택도를 나타내어 400°C와 같이 비교적 낮은 온도에서 CO에 의한 SO<sub>2</sub> 환원반응이 잘 일어날 수 있음을 알 수 있었다. 반응온도를 달리하여 얻어진 각 촉매들의 결과(Figure 1, 2)를 보면 TiO<sub>2</sub>은 350°C에 비해 400°C에서 전환율의 급격

한 증가를 보였으며 원소황으로의 전환율은 감소하는 경향을 나타냈다. SnO<sub>2</sub>의 경우는 비교적 높은 전환율을 보였으나 많은 양의 COS 부산물이 생성되는 것을 알 수 있었다. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>는 350°C, 400°C에서 높은 반응성을 보였고, 혼합물의 상태에서 공동 상승 효과가 존재함을 알 수 있었다. 반응후 XRD 결과에서 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>는 CoS<sub>2</sub>로, SnO<sub>2</sub>는 SnS<sub>2</sub>로 존재하고 있어서 perovskite form[5]에서와 마찬가지로 급속의 sulfiding을 확인할 수 있었다. 또한 SnO<sub>2</sub>와 TiO<sub>2</sub>를 가지고 두 단계로 촉매층을 나누어 실험을 해본 결과, 반응가스가 TiO<sub>2</sub>를 거쳐 SnO<sub>2</sub>를 지나는 경우엔 낮은 전환율을 보인 반면, SnO<sub>2</sub>를 통해 TiO<sub>2</sub>를 거친 경우, 혼합물과 비슷한 높은 전환율을 얻어내었다. 이로부터 TiO<sub>2</sub>와 달리 SnO<sub>2</sub>는 많은 COS를 형성하므로, Sn 산화물이 황화물로 바뀌고 난 후 반응(2)가 일어나 많은 양의 COS가 생성이 되고 이 COS가 TiO<sub>2</sub>에서 SO<sub>2</sub>와 반응하여(3) 원소황이 얻어지는 것으로 생각된다. O<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O를 첨가하였을 때는 촉매의 반응성이 급격히 떨어졌으며 이를 제거시에는 다시 반응성이 회복되는 결과를 보여, 위와 같은 성능의 저하는 촉매의 피독보다는 위 물질들의 경쟁흡착에 의한 것으로 사료된다.

Table. 1. Conversion of SO<sub>2</sub> and Selectivity of elementary sulfur over various metal oxides and mixtures at 400°C

고체	전환율 (%)	선택도 (%)	촉매(혼합)	전환율 (%)	선택도 (%)
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.5	-	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -TiO <sub>2</sub>	99.9	97.8
SnO <sub>2</sub>	73.5	66.2	SnO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	99.9	98.2
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.6	-	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub>	88.2	99.5
ZrO <sub>2</sub>	13.3	95.3	ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	75.6	99.5
SiO <sub>2</sub>	13.8	98.6	SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	12.6	99.6
TiO <sub>2</sub>	98.4	97.2			

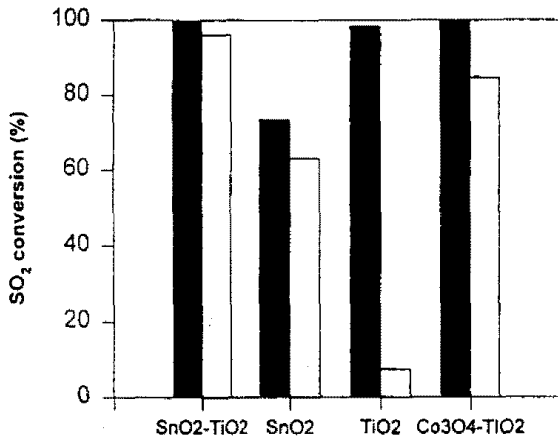


Fig. 1. Conversion of SO<sub>2</sub> over metal oxides and mixtures

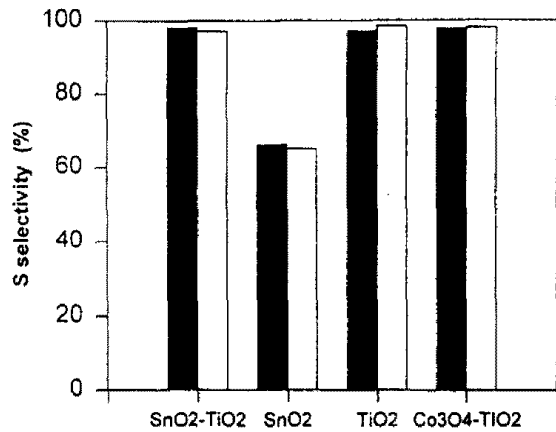


Fig. 2. Selectivity of elementary sulfur over metal oxides and mixtures

■ at 400°C  
□ at 350°C

#### 참고문헌

- [1] R. Lepsoe, *Ind. Eng. Chem.*, 32(7) 910(1940).
- [2] S. E. Khalafalla and L. A. Haas, *J. Catal.*, 24, 115(1972).
- [3] S. E. Khalafalla and L. A. Haas, *J. Catal.*, 24, 121(1972).
- [4] W. Liu and M. F. Stephanopoulos, *Applied Catalysis B; Environmental* 4, 167(1994).
- [5] J. Ma, M. Fang, and N. T. Lau, in *Environmental Catalysis, Proceeding of the 1st Congress, Pisa(Italy)*, 555(1995).
- [6] J. Happel et al, *Ind. Eng. Chem.*, 16 150(1977).