

금속 산화물 혼합 촉매상에서의 CO에 의한 원소황으로의 SO₂ 환원 반응

김 혁, 정종식
포항공과대학교 화학공학과

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

Hyuk Kim, Jong Shik Chung

Dept. of Chemical Engineering, Pohang University of Science and Technology
Pohang 790-330, Rep. of Korea

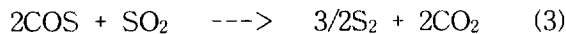
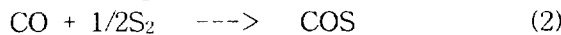
서론

촉매에 의한 SO₂의 제거는 크게 촉매 산화법과 환원법으로 나뉘며, 후자의 경우 carbon이나 CO, 천연가스(CH₄), H₂S, H₂ 등이 환원제로 사용되고 왔다. CO에 의한 SO₂의 환원반응 연구는 1940년대에 접어들어 활발히 시작됐으며 알루미늄, pyrrhotite 등이 촉매로 사용되었다[1]. 이후 1970년전까지는 주로 금속산화물 형태의 촉매가 계속 사용되다가 Khalafalla[2,3,4] 이후부터 Fe-Al₂O₃ 혼합물 혹은 담지된 형태의 촉매가 도입되어 반응성이 향상되기 시작했다. 한편 LaCoO₃, CeO₂-Co₃O₄, CuCo₂O₄ 등의 촉매가 사용되어 400°C 부근에서 높은 전환율을 보였으며[5], Baglio[6]도 LaCoO₃를 이용, SO₂에 의한 CO와 COS의 환원을 연구하였다. Hibbert[7,8,9]는 Cu/Al₂O₃, La_{1-x}Sr_xCoO₃ 등을 이용하여 perovskite 산화물 촉매의 가능성을 보고하였다. 최근 Liu[10]는 Cu-Ce-O 형태의 산화물을 도입하여 450°C 이상의 온도에서 좋은 반응 결과를 얻어냈으며, Ma[11]는 La₂O₂S 등으로 연구를 진행하고 있다.

전체적으로 혼합 산화물 혹은 담지촉매 등과 perovskite 산화물 형태의 촉매가 많이 시도되고 있으며, 낮은 반응온도와 산소와 물에 대한 성능저하를 줄이기 위한 연구가 지속적으로 이루어지고 있다. 본 연구에선 우선 혼합물 촉매를 이용하여 새로운 촉매계를 찾았으며, 반응 경로에 대한 모색과 더불어 촉매 활성에 산소, 물이 미치는 영향과 그 원인을 알아보았다.

이론

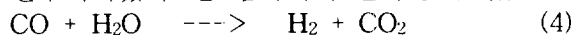
CO에 의한 SO₂환원의 주요 반응은 아래와 같다.

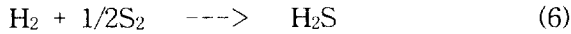


반응(2)에 의해 생성되는 COS는 SO₂보다 더 독성이 강한 물질로 최대한 이 반응은 억제되어야 한다.

반응 경로는 크게 두가지가 제시되어왔다. 하나는 redox mechanism[12]으로 촉매의 oxygen vacancy가 반응에 참여한다는 것이고 intermediate mechanism[6,11]은 COS가 우선 형성이 된 후, 촉매상에서 SO₂와 반응하여(3), 전체반응이 이루어진다는 개념이다.

실제 공정에 위 반응을 적용하기 위해서 산소나 물의 촉매 활성에 대한 영향도 꾸준히 연구되어왔다. 물 첨가시에 일어날 수 있는 반응은 아래와 같다.





Okay[13]등은 물 첨가시 water-gas shift reaction(4)은 잘 일어나지 않으며 물의 양이 증가함에 따라 반응성이 떨어짐을 보고했고, Hibbert[7]도 산소와 물의 영향을 연구했으며 최근 Liu[10]도 물에 대한 저항성을 실험하였다. 실험된 여러 촉매들 중에선 Ce계[10]와 Perovskite계[9] 촉매가 물에 대한 저항성이 큰 것으로 알려져 있다.

실험

-촉매제조

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

-반응실험

희석가스는 He을 사용했으며 반응가스는 10% CO/He과 5% SO₂/He를 MFC를 이용하여 흘려주었다. 반응기 아래부분은 황을 잡아내기위한 trap이 설치되어 있으며, 물은 통과시키고 황은 응축시키기 위해 110°C 정도로 유지시켜 주었다. 물을 주입할 경우는 syringe pump를 이용하였다. 반응온도는 300°C-500°C 사이를 범위로 잡았으며, SO₂는 2%, CO는 CO/SO₂=2의 범위에서 흘려주었고 GHSV는 3000 l/kg-cat/hr로 하였다. 가스분석은 G. C에서 Porapak Q column을 이용하였다.

결과 및 토론

-반응실험

Table 1은 금속 산화물들과 금속산화물과 TiO₂ 혼합물의 400°C에서의 반응결과이다. TiO₂과 SnO₂를 제외한 전이 금속 산화물들은 10% 근처의 낮은 전환율을 보여 자체 활성은 낮은 것으로 나타났다. TiO₂ 혼합물의 경우에는 Co₃O₄-TiO₂, SnO₂-TiO₂, Cr₂O₃-TiO₂ 등이 높은 전환율과 선택도를 나타내어 400°C와 같은 비교적 낮은 온도에서 CO에 의한 SO₂ 환원반응이 잘 일어날 수 있음을 알 수 있었다. 반응온도를 달리하며 얻어진 각 촉매들의 결과(Figure 1, 2)를 보면 TiO₂은 350°C에 비해 400°C에서 전환율의 급격한 증가를 보였으며 원소황으로의 전환율은 감소하는 경향을 나타냈다. SnO₂의 경우는 비교적 높은 전환율을 보였으나 많은 양의 COS가 생성되는 것을 알 수 있었다. Co₃O₄-TiO₂, SnO₂-TiO₂는 350°C, 400°C에서 높은 반응성을 보였고, 혼합물의 상태에서 공동상승 효과가 존재함을 알 수 있었다.

-반응 경로

반응후 XRD 결과에서 Co₃O₄는 CoS₂로, SnO₂는 SnS₂로 존재하고 있어서 perovskite form[11]에서와 마찬가지로 금속의 sulfiding을 확인할 수 있었으며 이 결과는 반응초기에 원소황이 trap에 잡히지 않고 SO₂의 전환율이 일정하게 유지된 현상을 잘 설명하여 준다. 또한 SnO₂와 TiO₂를 가지고 두 단계로 촉매층을 나누어 실험을 해본 결과, 반응가스가 TiO₂를 거쳐 SnO₂를 지나는 경우엔 낮은 전환율을 보인 반면, SnO₂를 통해 TiO₂를 거칠 경우, 혼합물과 비슷한 높은 전환율을 얻어내었다. TiO₂와 달리 SnO₂는 많은 COS를 형성하므로 앞의 결과와 비추어 볼 때, Sn 산화물이 황화물로 바뀌고 난 후 반응(2)이 일어나 많은 양의 COS가 생성이 되고 이 COS가 TiO₂에서 SO₂와 반응하여(3) 원소황이 얻어지는 intermediate mechanism을 따르는 것으로 생각된다. 또한 redox mechanism도 같이 일어날 수 있을 것으로 추측되며 이를 검증하기 위해선 CO 흡탈착과

TPRS 같은 실험이 병행되어야 할 것이다.

-O₂와 H₂O의 영향

Figure 3, 4는 SO₂ 환원반응의 실제 현장 적용 가능성을 확인해 보기위한 O₂와 H₂O의 첨가실험 결과이다. 먼저 5% O₂를 첨가하였을 경우에 촉매의 반응성이 급격히 떨어짐을 알 수 있으며, O₂ 공급을 멈추었을 때는 빠른 속도로 다시 높은 전환율을 보여 O₂에 의한 성능저하는 가역적임을 알 수 있었으며, 3%로 O₂의 양을 줄였을 때도 역시 급격한 성능저하를 나타내었다. Co-TiO₂의 경우도 이와 비슷한 결과를 보였다. 전환율이 0% 이하로 계산된 이유는 금속 황화물의 원소황이 O₂와 반응하여 SO₂로 다시 되돌아가기 때문인 것으로 생각된다. O₂에 의한 성능저하에는 황화물의 역할이 CO의 흡착이라고 볼 때, O₂의 첨가로 금속 황화물이 다시 산화물로 바뀌면서 CO 흡착력이 줄어드는 것과 CO와 O₂가 서로 경쟁흡착을 하는 두 가지 원인이 있을 것으로 추측된다.

H₂O를 첨가하였을 경우에는 SO₂ 전환율은 60% 정도로 떨어지며 원소황대신 반응(8)로 인해 많은 양의 H₂S가 생성되어 선택도가 낮아지는 결과를 보였다. 또한 O₂의 경우와 마찬가지로 H₂O 제거시 다시 반응성이 회복되는 결과를 보여, 성능의 저하는 촉매의 피독보다는 side reaction에 의한 결과일 것으로 사료된다.

참고문헌

1. R. Lepsoe, *Ind. Eng. Chem.*, 32(7), 910(1940).
2. S. E. Khalafalla et al., *Ind. Eng. Chem.*, 10, 133(1971).
3. S. E. Khalafalla and L. A. Haas, *J. Catal.*, 24, 115(1972).
4. S. E. Khalafalla and L. A. Haas, *J. Catal.*, 24, 121(1972).
5. Bazes, G. I. Joe, L. S. Caretto, and K. Nobe, *Ind. Eng. Chem.*, 14(7), 264(1975).
6. Bagllo, A. Joseph, *Ind. Eng. Chem.*, 21(1), 38(1982).
7. D. B. Hibbert and A. C. C. Tseung, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 74, 1981(1978).
8. D. B. Hibbert and R. H. Campbell, *Applied Catalysis*, 41, 289(1988).
9. D. B. Hibbert, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 34(4), 391(1992).
10. W. Liu and M. F. Stephanopoulos, *Applied Catalysis B: Environmental* 4, 167(1994).
11. J. Ma, M. Fang, and N. T. Lau, in *Environmental Catalysis*, Proceeding of the 1st Congress, Pisa(Italy), 555(1995).
12. J. Happel et al., *Ind. Eng. Chem.*, 16, 150(1977).
13. V. C. Okay and W. L. Short, *Ind. Eng. Chem.*, 12(3), 291(1973).

Table. 1. Conversions of SO₂ and Selectivities of S over various metal oxides and mixtures at 400°C

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

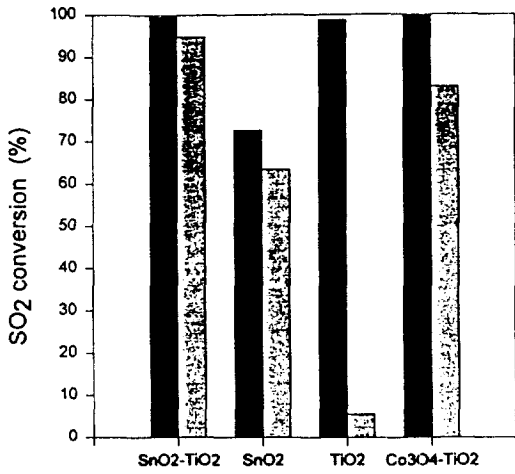


Fig. 1. Conversions of SO₂ over metal oxides and mixtures

■ at 400°C
□ at 350°C

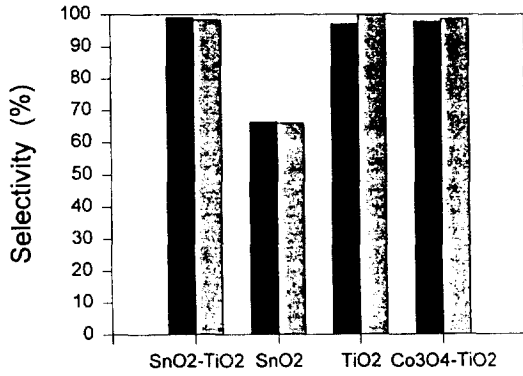


Fig. 2. Selectivities over metal oxides and mixtures

■ at 400°C
□ at 350°C

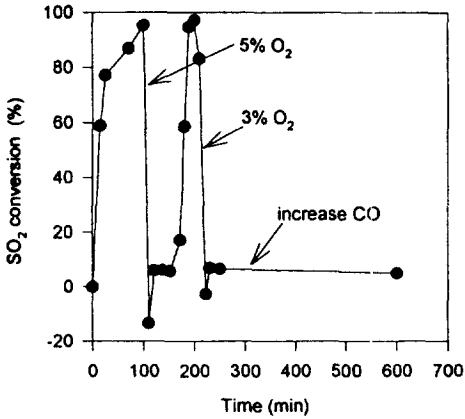


Fig. 3. Effect of oxygen on conversion of SO₂ at 400°C (SnO₂-TiO₂)

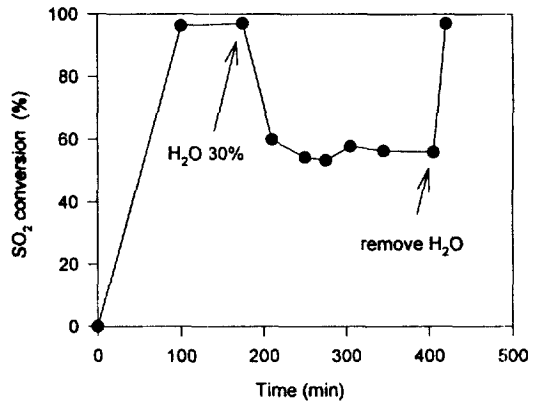


Fig. 4. Effect of water on conversion of SO₂ at 400°C (SnO₂-TiO₂)