

담지 코발트 촉매를 이용한 SO₂의 원소황으로의 환원반응 특성

박 준 효 · 한 종 대 †

창원대학교 공업화학과
(1999년 7월 7일 접수, 1999년 11월 22일 채택)

The Catalytic Reduction of Sulfur Dioxide to Elemental Sulfur over Supported Cobalt Catalysts

Joon Hyo Park and Jong Dae Han †

Department of Chemical Technology, Changwon National University, Kyungnam 641-773, Korea

(Received July 7, 1999; accepted November 22, 1999)

요약: γ -Al₂O₃, TiO₂와 SiO₂에 코발트를 함침시켜 촉매를 제조하고, 고정층 미분반응기에서 CO에 의한 SO₂환원반응 특성을 조사하였다. 이때 온도는 350~550 °C 영역에서, SO₂ 농도를 1000~10000 ppm, CO/SO₂ 몰비를 1.0~3.0, 공간속도를 5000~15000 h⁻¹의 영역에서 사용하였으며 대기압하에서 실행하였다. γ -Al₂O₃와 TiO₂는 코발트 담체로 우수한 특성을 보였으며, 5 wt % 코발트를 γ -Al₂O₃에 함침시켜 얻은 촉매로 400 °C 이상의 온도에서 90% 이상의 높은 SO₂ 전환율과 6% 이하의 낮은 COS수율을 얻을 수 있었다. CO/SO₂의 최적몰비는 양론비인 2.0으로 나타났으며, 몰비가 3.0으로 증가하면 SO₂ 전환율은 증가하였으나 대부분의 반응생성물이 COS로 나타났다. 실험영역의 SO₂ 농도와 공간속도의 변화는 SO₂ 전환율과 반응선택성에 큰 영향을 미치지 않았다. 코발트는 활성화된 이후에 CoS₂ 상태로 존재하였으며 반응후에도 상변화는 관찰되지 않았다.

Abstract: The reduction of SO₂ by CO over supported cobalt catalysts was investigated within the temperature range of 350~550 °C, initial SO₂ concentration of 1000~10000 ppm, CO/SO₂ molar ratio of 1.0~3.0 and space velocity of 5000~15000 h⁻¹. Several types of supports such as γ -Al₂O₃, TiO₂ and SiO₂ were tested. The SO₂ conversion and selectivity to elemental sulfur were investigated using a differential fixed bed reactor at atmospheric pressure. The catalyst prepared by wet impregnation of 5 wt % cobalt on γ -Al₂O₃ showed SO₂ conversion higher than 90% and COS yield lower than 6% at temperature above 400 °C. The optimum CO/SO₂ molar ratio was investigated as 2.0. At higher CO/SO₂ molar ratio, the SO₂ conversion became higher but the main product was COS. The effect of SO₂ concentration and space velocity over SO₂ conversion and COS yield was not appreciable in the experimental range. The activated cobalt phase was detected as CoS₂ and the CoS₂ phase unchanged even after reaction.

Keywords: sulfur dioxide, carbon monoxide, reduction, cobalt

1. 서 론

화석연료의 연소에 의하여 보일러나 발전설비로부터 방출되는 SO_x, NO_x를 저감시키기 위한 노력이 활발히 진행되어 있으며 다양한 공정들이 개발되었다[1]. 이러한 배가스중의 SO₂ 처리공정의 대표적인 예는 석회석슬러리를 이용한 습식탈황으로 이미 여러국가에 설치되어 운전중에 있다[1~5]. 그러나 습식탈황공정은 높은 제거효율과 공정의 안정성에도 불구하고 폐수발생과 넓은 설치면적, 그리고 고형폐기물의 발생등으로 인하여 보다 개선된 공정개발이 요구되고 있다[3,6,7]. 이 외에도 흡수제를 이용한 흡수 재생공정 등이 연구되고 있다[8,9]. 이에 비해 촉매를 이용한 SO₂의 원소황으로의 제거공정은 재활용면에서의 이점과 경제적인 면에서 큰 주목을 받고 있는 공정이다[3,6,10]. SO₂를 원소황으로 환원시켜 제거하는 공정에는 환원제로 CO[1,2,6,10~20], CH₄[21], H₂[22,23] 등이 사용되고 있으며, 최근에는 H₂와 CO로 구성된 합성가스도 사용되고 있다[3]. CO를 환원제로 사용하는 경우 배출가스의 성분을 환원제로 활용할 수 있어 많은 연구가 되고 있다[1]. CO에 의한 SO₂의 원소황으로의 직접적인 환원은 열역학적으로 가능하지만 촉매가 없으면 매우 느리다[6]. 생성된 원소황은 CO와 반응하여

COS와 같은 이차적인 반응물이 생성될 수 있다[6]. COS는 SO₂보다 독성이 강하여 생성을 최소화시켜야 한다[6,12].

SO₂를 원소황으로 환원시키기 위한 촉매로는 알루미나 등의 담체에 전이금속을 담지시킨 촉매의 형태로 연구되어 왔다[6,15,24]. 최근에는 Ce계 금속산화물 촉매[6,10]와 La계 금속산화물 촉매에 대한[2,11,12,14] 연구도 많이 되고 있다. Paik[23] 등의 연구에서는 Al₂O₃나 TiO₂에 담지된 코발트 촉매가 H₂나 CO를 환원제로 사용한 SO₂의 환원반응에서 높은 촉매 활성을 나타내었다. Ma[12]의 연구에서는 소량의 La₂O₃S가 첨가되었을 때 CoS₂상을 안정시키고 COS의 생성을 억제하는 것으로 나타났다.

본 연구에서는 CO를 이용한 SO₂의 원소황으로의 환원반응을 위한 높은 활성과 선택성을 나타내는 촉매를 합성하고자, 코발트를 Al₂O₃, TiO₂와 SiO₂와 같은 담체에 담지시켜 촉매를 제조하여 반응활성과 선택성을 조사하였다. 또한 반응활성이 큰 촉매를 이용하여, [CO]/[SO₂]의 몰비, SO₂의 농도 및 공간속도와 같은 반응조건에 따른 반응활성과 선택성의 변화특성을 조사하였으며, 반응전후의 촉매표면상의 변화를 조사하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1. 촉매의 제조

촉매는 Co(NO₃)₂ · 6H₂O(Aldrich chemical Co., 98+%)를 사용하

† 주 저자 (e-mail: jdhan@sarim.changwon.ac.kr)

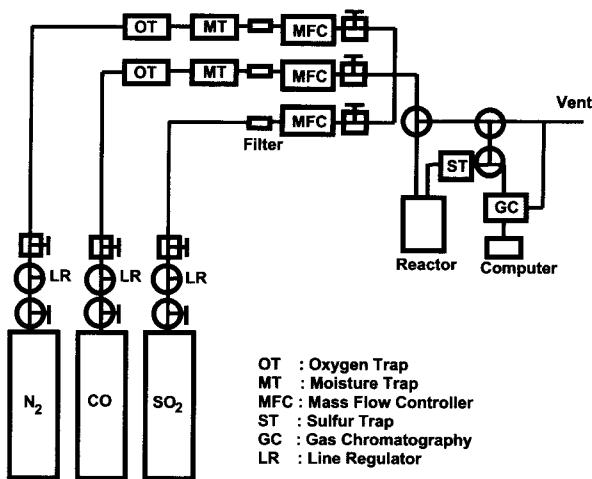


Figure 1. Schematic diagram of fixed bed reactor system.

여러 종류의 담체에 습식합침법으로 함침시켰다[25]. 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) 등을 사용하였다. 함침시킨 촉매는 공기 중에서 120 °C로 8시간 건조시킨 후, 450 °C에서 4시간 동안 소성시켜 제조하였다. 제조된 촉매는 반응 전에 5000 ppm SO_2 가스로 600 °C에서 30분간 황화반응시켜 활성화한 후 사용하였다.

2.2. 촉매의 활성화

반응전후의 촉매표면상에 형성된 결정구조를 조사하기 위하여 X-선 회절분석(XRD, X-ray diffraction)을 하였으며, Cu-K α 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 석영미분반응기를 사용하였고, 촉매는 0.4~1 g을 채우고 PID 온도조절기로 조절된 일정온도에서 반응시켰다. 반응가스는 120 sccm을 사용하고 반응가스중의 SO_2 농도가 1000~10000 ppm이 되도록 질소로 혼합하여 사용하였으며, 혼합가스중의 [CO]/[SO_2]몰비를 1.0~3.0이 되도록 MFC(MKS Instruments, Inc., MA, USA)로 유량을 조절하여 사용하였다. 반응 후의 가스는 생성된 S를 제거하기 위하여 S-트랩(아이스 트랩과 필터로 구성된 특수제작된 것)을 통과한 후 TCD(thermal conductivity detector)가 설치된 가스 크로마토그래피(Hewlett Packard HP5890 II, Delaware, USA)를 이용하여 분석하였다. 운반가스는 He을 사용하였고, 분석컬럼은 외경 1/8 in., 길이 8 ft의 Chromosil 310(Supelco Inc., Pennsylvania, USA)을 사용하였다. TCD를 이용한 경우 COS, SO_2 , CS_2 , H_2S 와 같은 분석에 필요한 가스의 검출한계가 100 ppm 이하로 알려져 있다[6]. 반응은 600 °C에서 활성화시킨 촉매층의 온도를 350 °C까지 N_2 를 흘리면서 냉각시킨 후 50 °C 간격으로 온도를 올리며 각 온도에서 1시간 동안 반응시켜 반응특성을 조사하였다. 반응특성 조사를 위한 장치의 계통도는 Figure 1과 같다.

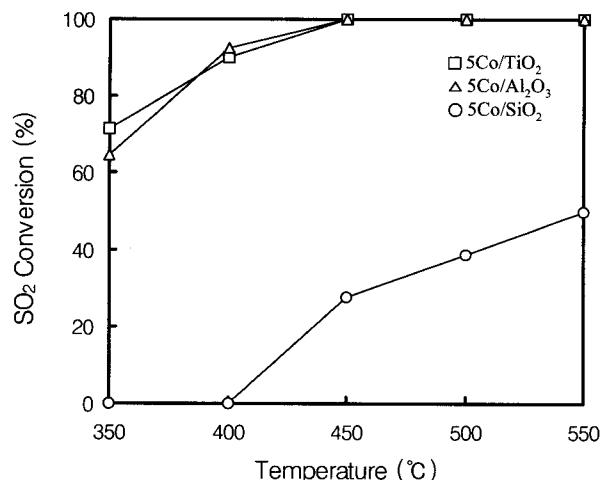


Figure 2. Effect of carrier on the SO_2 conversion at various temperatures, 5000 ppm SO_2 , CO/SO_2 ratio = 2.0 and GHSV = 10000 h^{-1} .

3. 결과 및 고찰

3.1. 담체종류변화에 따른 반응특성

여러 종류의 담체에 담지된 Co촉매의 반응활성을 보기 위하여 각 담체에 5 wt % Co를 담지시킨 촉매로 반응온도 450 °C, 공간속도 10000 h^{-1} , CO/SO_2 몰비 2에서 촉매의 SO_2 전환율과 COS의 수율을 Figure 2와 3에 나타내었다. Figure 2에서 Al_2O_3 와 TiO_2 에 담지된 촉매의 경우 350 °C에서 60% 이상의 SO_2 전환율을 나타내었으며 450 °C 이상에서는 100%의 SO_2 전환율을 보이고 있다. 이에 비해 SiO_2 에 담지된 촉매의 경우 350~550 °C 온도범위에서 매우 낮은 활성을 보이고 있고, 400 °C 이하에서는 활성이 전혀 없는 것을 볼 수 있었다.

Khalafalla 등[15]은 알루미나의 Brönsted 산점과 결합된 수산기는 SO_2 를 흡착하여 중아황산염 음이온을 형성하는데 이용할 수 있다는 가정으로, Al_2O_3 는 SO_2 환원을 위한 활성점을 가질 수 있다고 하였다. Khalafalla 등[6]은 활성화된 γ - Al_2O_3 만으로 CO에 의한 SO_2 의 환원반응에 촉매활성을 나타내며, 촉매활성점을 Al_2O_3 의 Brönsted산점에 있는 수산화기인 것으로 주장하였고, γ - Al_2O_3 만의 촉매작용에서는 CO보다는 COS가 더욱 좋은 환원제라고 하였다. 반응중간체로 생성된 COS는 CO보다 좋은 환원제이며, x-Al₂O₃는 COS에 의한 SO_2 환원반응에 좋은 촉매라는 연구 결과도 있다[17]. Kim 등의 연구[7]에서는 rutile TiO_2 만으로 350 °C 이상에서 반응활성을 나타내는 것으로 알려져 있으며, Co_3O_4 - TiO_2 (1:1 무게비 혼합물) 촉매의 경우 400 °C에서 반응후 1시간이 지난 시점에서의 활성으로 보면 20000 ppm SO_2 , GHSV = 12000 h^{-1} , [CO/ SO_2] = 2의 조건에서 73% 정도의 전화율을 나타내었다. Paik 등[23]은 코발트 황화물에 의하여 반응중간체 COS가 형성된 후에, 이들 중간체가 Al_2O_3 또는 TiO_2 에서 SO_2 와 반응하여 원소황이 형성된다고 주장하였다. Hass 등의 연구[16]에서 Fe/SiO_2 , $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}/\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 촉매를 비교한 결과, CO에 의한 SO_2 환원반응에서 $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 활성이 높게 나타났다. 또한 Fe활성점에서 COS가 반응중간체로 형성되어 담체로 사용된 Al_2O_3 의 촉매작용에 의하여 COS- SO_2 반응으로 COS 중간체가 제거된다고 하였다[16].

Figure 3의 결과에서도 담체로 Al_2O_3 를 사용한 경우에 COS수율이 가장 낮은 결과를 나타내고 있으며, 이는 담체로 사용된 Al_2O_3 에 의한 COS- SO_2 반응성의 증가 때문으로 생각된다. SiO_2 에 담지된 코발트 촉매는 COS 생성율이 400 °C 정도에서 Al_2O_3 나 TiO_2 에

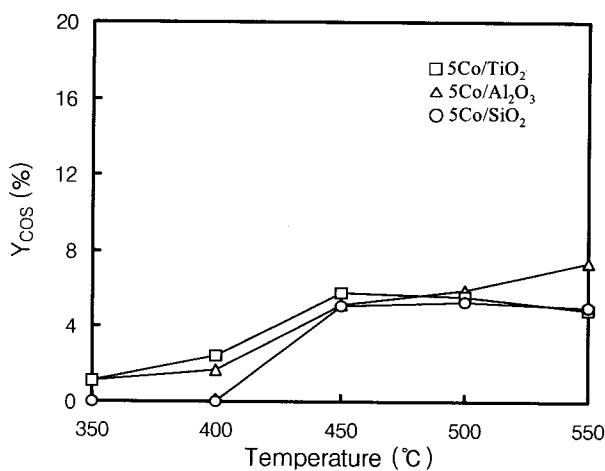


Figure 3. Effect of carrier on the COS yield at various temperatures, 5000 ppm SO₂, CO/SO₂ ratio = 2.0 and GHSV = 10000 h⁻¹.

비하여 낮은 특성을 나타내고 있다. Ma[18] 등의 연구에서는 La₂O₃/CoS₂ 촉매에서 COS 생성속도가 450 °C 이하에서 온도증가에 따라 증가하다가 450 °C 근처에서 최대를 나타내며, 450 °C 이상에서는 다시 감소하는 것으로 나타났다. Bazez 등의 연구[13]에서는 CuCo₂O₄와 LaCo₃O₃의 경우 SO₂ 1000 ppm, CO/SO₂ 몰비 4.0 인 조건의 350 °C 영역에서 45% 정도의 SO₂ 전환율을 나타내는데 비하여 CeO₂-Co₃O₄는 78% 정도의 SO₂ 전환율을 나타내고 있다. Paik 등의 연구[7,23]에서 보면 CoS₂-TiO₂ 혼합물 촉매의 경우 2% SO₂, CO/SO₂ 비가 2.0, GHSV가 3000 h⁻¹인 조건의 350 °C에서 83%정도의 전환율이 400 °C에서 거의 100%로 증가하였으며, S로의 선택성은 350~400 °C에서 최대치를 나타내다가 400 °C 이상에서는 온도 증가에 따라 다소 감소하는 것으로 나타났다. Jin 등의 연구[3]에서 Al₂O₃에 담지된 철, 코발트 등을 포함하는 혼합 금속 산화물 촉매의 경우에 (CO+H₂)/SO₂의 비가 2이고 H₂/CO의 비를 0.75로 사용하여 GHSV 10000 h⁻¹에서 반응시킨 경우 400 °C에서 90% 정도의 SO₂ 전환율을 얻을 수 있었다. 또한 이들 연구에서 340~480 °C 영역에서 온도증가에 따라 COS의 수율은 약간 감소하였으며, H₂S의 수율은 약간 증가하는 특성을 나타내었다.

450 °C 이하의 온도에서 코발트 담지를 위한 담체로 Al₂O₃와 TiO₂는 큰 차이를 나타내지 않았으나 COS와 SO₂의 반응성에서 Al₂O₃가 우수한 특성을 갖는 것으로 주장되고 있으며[1,17], 본 실험결과에서도 저온영역에서 Al₂O₃에 담지된 Co촉매가 낮은 COS 수율을 나타내고 있어 Al₂O₃에 담지된 Co촉매를 중심으로 반응조건에 따른 특성을 조사하였다.

3.2. 담지량 변화에 따른 반응특성

Co를 Al₂O₃에 담지시킨 촉매의 담지량 변화에 따른 반응특성에 대해서 조사하기 위하여 Co 담지량을 2, 5, 10 wt %로 변화시킨 촉매의 SO₂ 전환율과 COS 생성율을 Figure 4와 5에 나타내었다. Figure 4에서 촉매의 담지량이 증가할수록 SO₂ 전환율이 증가하였으며 5 wt % 이상의 코발트가 담지된 촉매는 450 °C 이상에서 100% SO₂ 전환율을 나타내었다. COS 수율을 비교하면 담지량에 따른 차이는 거의 나타나지 않았으며, 모든 경우에 450 °C까지 온도상승에 따라 COS 수율이 증가하였으나, 450 °C 이상에서는 큰 변화없이 거의 일정하였다. 450 °C까지 온도상승에 따른 COS의 증가는 SO₂ 전환율의 증가에 기인한 것으로 생각된다. Ma 등의 연구[18]에서 SO₂ 전환율이 급격하게 증가하는 온도부근에서 COS 생성속도가 최대가 되는 것으로 나타났다.

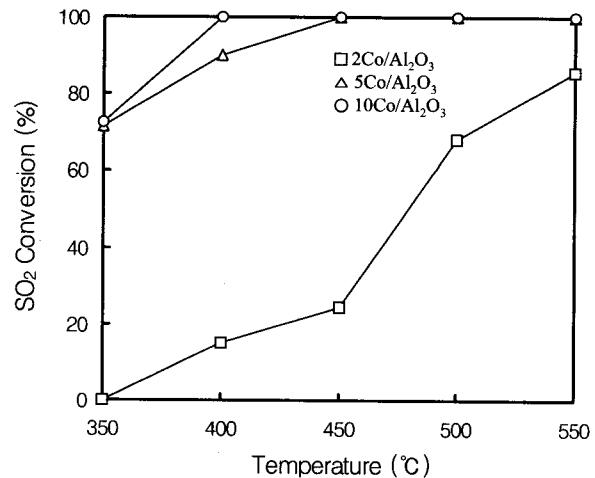


Figure 4. Effect of loading on the SO₂ conversion at various temperatures, 5000 ppm SO₂, CO/SO₂ ratio = 2.0 and GHSV = 10000 h⁻¹.

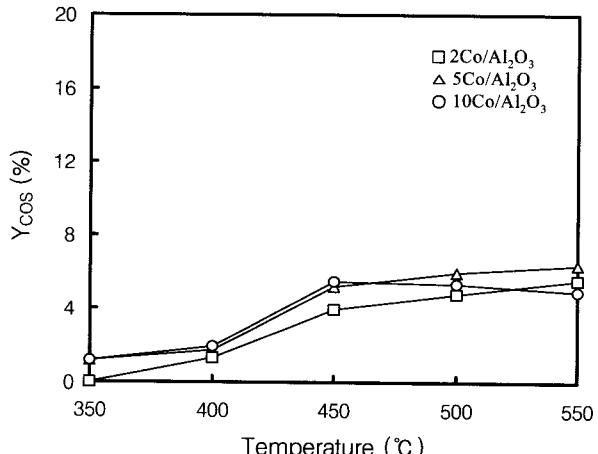


Figure 5. Effect of loading on the COS yield at various temperatures, 5000 ppm SO₂, CO/SO₂ ratio = 2.0 and GHSV = 10000 h⁻¹.

3.3. 물비변화에 따른 반응특성

Al₂O₃에 Co를 5 wt %와 10 wt % 담지시킨 촉매를 사용하여 450 °C에서 CO/SO₂ 몰비에 따른 SO₂ 전환율과 COS 생성수율을 Figure 6과 7에 나타내었다. SO₂ 전환율을 비교하면 Co 담지량이 5 wt %에서 10 wt %로 증가하면 SO₂ 전환율이 약간 증가하는 특성을 보이지만, 큰 변화는 없었으며 CO/SO₂ 비가 양론비인 2.0 보다 큰 3.0에서는 SO₂ 전환율에 100%에 접근하였다. COS 생성수율을 보면 CO/SO₂비가 2.0 이하에서는 5% 이하로 낮지만 CO/SO₂가 3.0으로 증가하면 대부분의 생성물이 COS로 나타났다. 란탄늄-타이타니아 촉매[12]에서도 CO/SO₂비가 2까지는 COS 생성율을 크게 약하였으나 2를 초과하면 COS의 생성율이 급격히 증가하는 것으로 나타났으며, 이는 열역학적인 평형특성과도 일치하고 있다. La₂O₃ 촉매의 경우[17] COS의 생성율은 CO/SO₂의 비가 1.5와 2.0의 영역에서는 큰 변화가 없었으나, 2.5정도로 증가하면 급격히 증가하며, 450~600 °C 영역에서 온도증가에 따라 COS 생성량이 증가하는 것으로 나타났다. CeO₂ 촉매에서도[6] CO/SO₂비가 양론비 2.0을 초과할 경우 저온에서도 100% SO₂ 전환율을 얻을 수 있었으나 COS가 주생성물로 나타났다. 이와 같이 CO/SO₂비가 높아지면 COS 생성율이 증가하는 것은 SO₂가 환원되어 생성된 S가

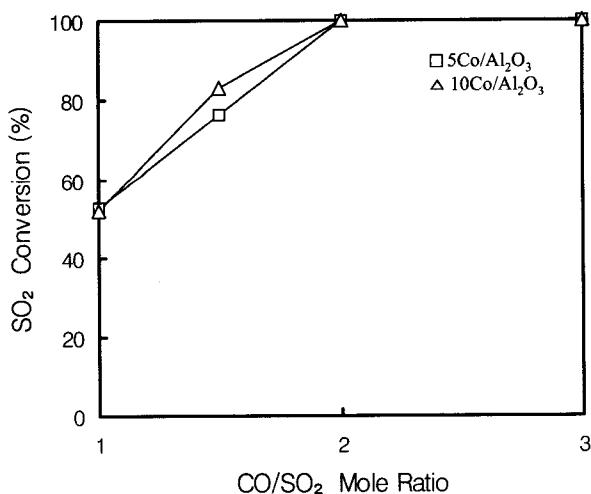


Figure 6. Effect of CO/SO₂ ratio on the SO₂ conversions at 450 °C, 5000 ppm SO₂ and GHSV = 10000 h⁻¹.

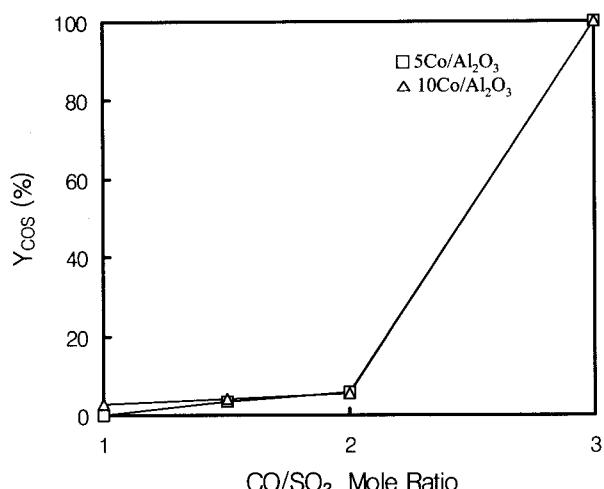


Figure 7. Effect of CO/SO₂ ratio on the COS yield at 450 °C, 5000 ppm SO₂ and GHSV = 10000 h⁻¹.

다시 CO와 반응하여 COS가 생성되기 때문에 주장되고 있다 [6,12,19].

3.4. 공간속도변화에 따른 반응특성

Al₂O₃에 Co를 5 wt %와 10 wt %를 담지시킨 촉매를 사용하여 공간속도 변화에 따른 반응성을 보기 위하여 반응온도 450 °C, CO/SO₂의 몰비 2.0에서 공간속도를 5000, 7500, 10000, 12500, 15000 h⁻¹로 변화시켰을 때 SO₂ 전환율과 COS의 생성율을 Figure 8과 9에 나타내었다. Figure 8에서 전체 공간속도 영역에서 90% 이상의 전환율을 나타내었는데 12500 h⁻¹ 이상에서는 전환율이 약간 감소함을 볼 수 있다. COS 생성수율을 비교하면 COS 생성수율이 모든 실험영역에서 7% 이하를 나타나고 있으며, 공간속도가 증가하면 COS 생성수율이 감소함을 나타내었다. Bagllo의 연구 [11]에서 La₂O₃S 촉매를 사용한 경우 COS에 의한 SO₂ 환원 효율이 어느 온도 이상에서는 거의 평형에 접근하게 되며, 평형에 접근하는 온도는 공간속도가 증가함에 따라 증가하는 것으로 나타났다. 평형에 접근하는 온도 이상에서는 공간속도가 COS 생성율에 영향을 미치지 않을 것으로 판단된다. Bagllo의 실험결과[11]에서 La₂O₃S

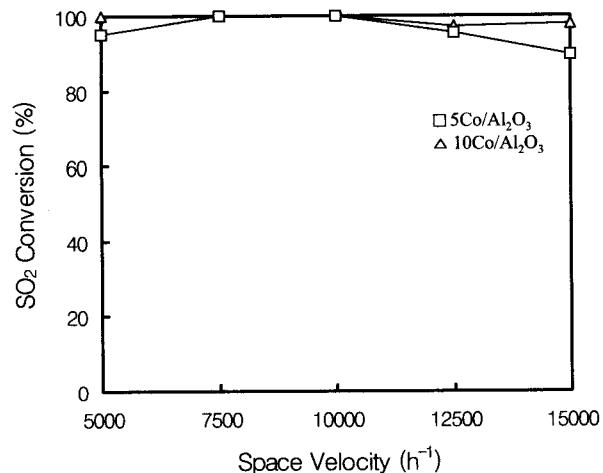


Figure 8. Effect of space velocity on the SO₂ conversion at 450 °C, 5000 ppm SO₂ and CO/SO₂ ratio = 2.0.

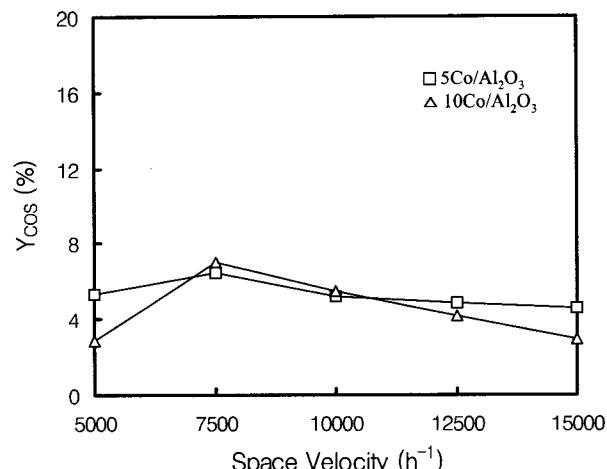


Figure 9. Effect of space velocity on the COS yield at 450 °C, 5000 ppm SO₂ and CO/SO₂ ratio = 2.0.

촉매의 경우 525 °C 이상의 온도에서는 공간속도가 45000 h⁻¹에서도 평형에 접근하지만 400 °C 정도에서는 6000 h⁻¹ 이하에서만 평형에 접근하는 것으로 나타났다. 본 실험에서는 Co/Al₂O₃ 촉매는 450 °C 이상의 온도에서 공간속도가 15000 h⁻¹ 이하에서는 평형에 접근하게 되어 공간속도의 영향이 크게 나타나지 않는 것으로 생각된다. 공간속도에 따라 촉매의 반응 활성이 감소하는 것은 공간속도의 증가에 따라 촉매와 반응ガ스와의 접촉기회가 줄어들기 때문으로 생각된다. Al₂O₃에 Co를 담지시킨 촉매는 실험조건 영역의 공간속도에서 높은 SO₂의 전환율과 거의 일정한 COS 수율을 나타내고 있어, 공간속도 영향이 크지 않은 우수한 촉매특성을 볼 수 있다.

3.5. SO₂ 농도변화에 따른 반응특성

Al₂O₃에 5 wt %와 10 wt % Co를 담지시킨 촉매의 SO₂ 농도변화에 따른 반응특성을 보기 위하여 온도 450 °C에서 CO/SO₂의 몰비를 2.0로 하고, 공간속도 10000 h⁻¹에서 SO₂농도를 1000, 2000, 5000, 10000 ppm으로 변화시키면서 얻은 SO₂의 전환율과 COS의 생성율을 Figure 10과 11에 나타내었다. 담지량에 관계없이 두 촉매 모두 실험영역의 농도변화에서 100%에 가까운 SO₂ 전환율을 나타내고 있어 10000 ppm 정도까지의 고농도 SO₂를 포함하는 연

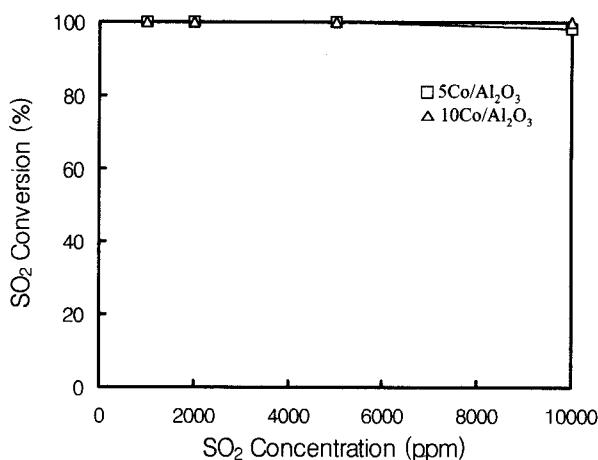


Figure 10. Effect of SO₂ concentration on the SO₂ conversion at 450 °C, 5000 ppm SO₂, CO/SO₂ ratio = 2.0 and GHSV = 10000 h⁻¹.

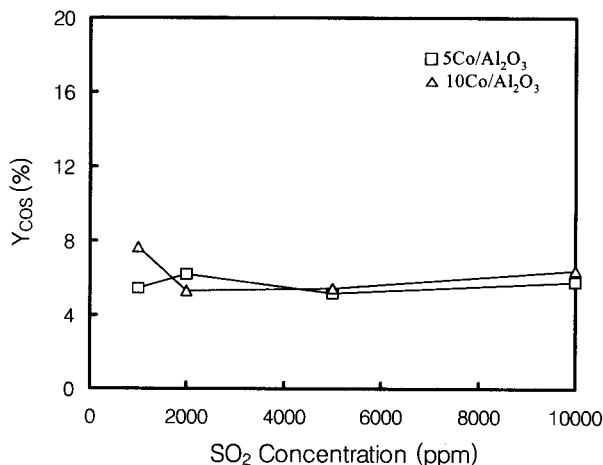


Figure 11. Effect of SO₂ concentration on the COS yield at 450 °C, 5000 ppm SO₂, CO/SO₂ ratio = 2.0 and GHSV = 10000 h⁻¹.

소가스의 처리가 가능함을 나타낸다. COS 수율은 SO₂ 농도변화에 거의 영향을 받지 않음을 나타내고 있다.

3.6. 반응시간에 따른 반응특성

5 wt % Co를 Al₂O₃에 담지시킨 촉매를 반응온도 450 °C, CO/SO₂ 몰비 2.0, 공간속도 10000 h⁻¹ 조건에서 반응시간에 따른 SO₂의 전환율과 COS 수율을 Figure 12에 나타내었다. 반응초기에는 다소 낮은 SO₂ 전환율을 나타내지만, 2시간 정도 지나면 안정화 단계로 접어들면서 100%의 SO₂ 전환율을 나타내었다. COS 수율은 전환율 상승과 함께 약간 증가하지만, 안정화된 이후에는 거의 변화없이 일정하게 나타났다. 이와 같이 여러 반응조건 변화에서 좋은 촉매특성을 나타내는 Al₂O₃에 5 wt % Co를 담지시킨 촉매의 경우 오랜 시간 반응을 시켜도 반응활성 감소 추세를 볼 수 없었고, 일정시간 이후에 안정화 단계에 들어서면 높은 SO₂ 전환율을 계속 나타내고 있어 우수한 SO₂전환반응 촉매특성을 나타내고 있다.

3.7. 촉매의 표면특성 조사

Al₂O₃에 Co를 담지시킨 촉매에 대한 황화반응 전·후와 반응후의 상변화를 보기 위한 XRD 실험의 결과를 Figure 13에 나타내었다. 실험결과에서 Al₂O₃의 경우 황화반응 전·후와 반응 후에도 어

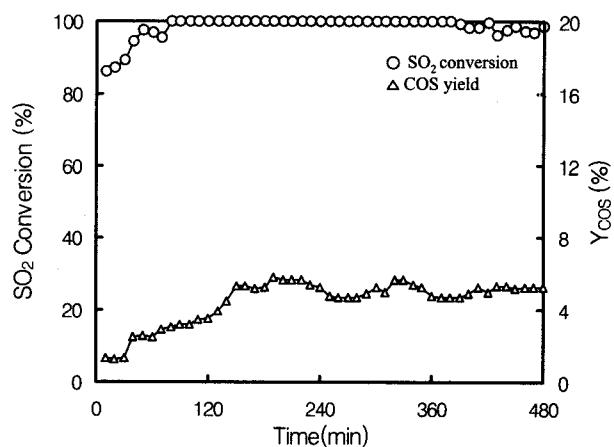


Figure 12. SO₂ conversion and COS yield vs. reaction time over 5Co/Al₂O₃ at 450 °C, 5000 ppm SO₂, CO/SO₂ ratio = 2.0 and GHSV = 10000 h⁻¹.

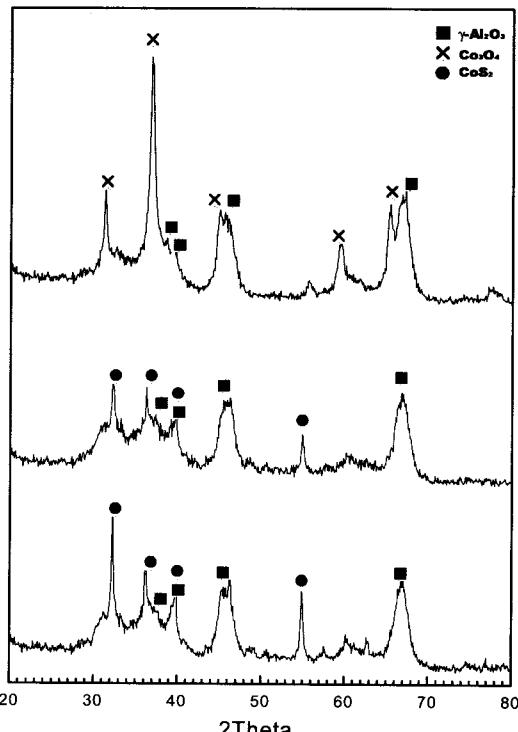


Figure 13. X-ray diffraction patterns of E5Co/Al₂O₃ catalyst. (a) after calcination; (b) before reaction; (c) after reaction.

면 결정구조 변화가 일어나지 않았음을 알 수 있었다. Co의 경우 황화반응 전에는 Co₃O₄로 존재하다가 600 °C에서 30분간의 황화반응 후에는 CoS₂ 성분으로 바뀌었고, 이후 SO₂ 환원 반응 후에도 CoS₂ 성분은 그대로 남아 있는 것으로 조사되었다. Yu 등의[21] 결과에서 Al₂O₃에 담지된 Co₃O₄는 SO₂와 CH₄의 반응 후에 CoS₂와 β -CoS_{1.035}가 형성되는 것으로 알려져 있다. Kim 등의 연구[20]와 Ma 등의 연구[18]에서도 Co금속의 촉매활성 물질은 CoS₂로 알려져 있다. Co를 Al₂O₃에 담지시킨 촉매에 대한 반응 전후의 촉매 표면상의 변화를 보기 위한 SEM 실험결과를 Figure 14에 나타내었다. Al₂O₃에 Co를 담지한 촉매에서 반응전후에 표면에서의 뚜렷한 변화는 관찰되지 않았다.

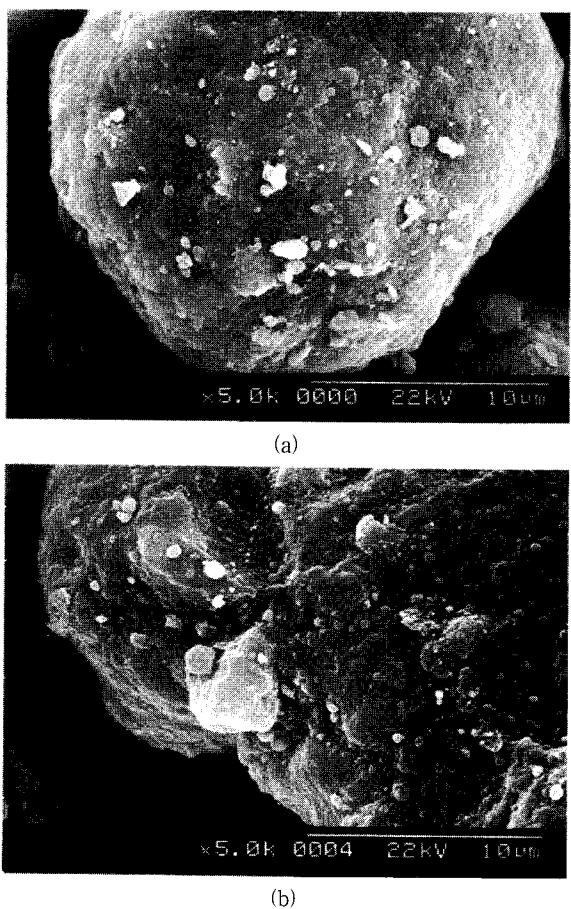


Figure 14. SEM photographs of E10Co/Al₂O₃ at magnification factor of 5000: (a) before reaction; (b) after reaction.

4. 결 론

여러 가지 담체에 Co를 함침시켜 제조한 촉매를 이용하여 CO에 의한 SO₂환원반응에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) Co담체로 SiO₂보다는 Al₂O₃나 TiO₂가 우수한 특성을 보였다.
- 2) Al₂O₃에 5 wt % Co를 담지시킨 촉매를 400 °C, 5000 ppm SO₂, GHSV = 10000 h⁻¹, CO/SO₂ 몰비 2.0인 조건에서 90% 이상의 SO₂ 전환율과 4% 이하의 COS 수율을 나타내며 높은 반응활성을 나타내었다.
- 3) Al₂O₃에 5 wt % 이상의 Co를 담지시킨 경우에 Co담지량의 증가에 따른 SO₂ 전환율이나 COS 수율에서 큰 변화가 나타나지 않았으며, 실험영역의 공간속도 변화에 의한 영향도 크게 나타나지 않았다.
- 4) CO/SO₂ 몰비가 양론비인 2.0일 때가 최적의 반응조건으로 나타났으며, CO/SO₂ 몰비가 2.0 이상에서는 SO₂ 전환율은 크게 증가하였으나 대부분의 반응생성물이 COS로 나타났다.
- 5) Al₂O₃에 5 wt % Co를 담지시킨 촉매는 8시간 이후에도 선택성이나 반응성을 계속 유지하였다.
- 6) Al₂O₃에 담지된 Co는 활성화 이후에 CoS₂ 상태로 존재하였으며, 반응후에도 상변화가 관찰되지 않았다.

참 고 문 헌

1. J. Ma, M. Fang and N. T. Lau, "Activation of La₂O₃ for the

- catalytic reduction of SO₂ by CO", *J. Catal.*, **163**, 271 (1996).
2. D. B. Hibbert and R. H. Campell, "Flue gas desulphurisation: Catalytic removal of sulphur dioxide by carbon monoxide on sulphided La_{1-x}Sr_xCoO₃ II. reduction of sulphur dioxide and carbon monooxide in a flow system", *Appl. Catal.*, **41**, 289 (1988).
3. Y. Jin, Q. Yu and S. G. Chang, "Reduction of sulfur dioxide by synagases to elemental sulfur over iron-based mixed oxide supported catalyst", *Envir. Progress.*, **16**, 1 (1998).
4. K. S. Yoo, K. J. Chu, and K. T. Kim, "SO₂ absorption characteristics of limestone slurry in a jet bubbling reactor", *J of Korean Society of Environmental Engineers*, **20**, 1191 (1998).
5. W. S. Lee, H. K. Lee, H. D. Jo, S. G. Kim, and I. W. Kim, "A study on dissolution rates of domestic limestones in wet FGD process", *J of the Korean Institute of Chemical Engineers*, **34**, 700 (1996).
6. W. Liu and M. Flytzani-Stephanopoulos, "Environmental Catalysis", ed. J. N. Armor, ACS Symposium Series 552, Am. Chem. Soc., Washington, D. C, 375 (1994).
7. H. Kim, D. W. Park, H. C. Woo, and J. S Chung, "Reduction of SO₂ by CO to elemental sulfur over Co₃O₄-TiO₂ catalysts", *Appl. Catal. B*, **19**, 233 (1998).
8. K. S. Yoo, S. H. Jeong, and S. D. Kim, "Sulfurization kinetics of CaO loaded silica-alumina sorbent", *J of the Korean Institute of Chemical Engineers*, **37**, 229 (1999).
9. B. B. Park and B. S. Rhee, "The removal of SO₂ and NO by activated carbon fibers", *J of the Korean Institute of Chemical Engineers*, **37**, 141 (1999).
10. W. Liu, A. F. Sarofim, and M. Flytzani-Stephanopoulos, "Reduction of sulfur dioxide by carbon monooxide to elemental sulfur over composite oxide catalysts", *Appl. Catal.*, **4**, 167 (1994).
11. J. A. Baglio, "Lanthanum oxysulfide as a catalyst for the oxidation of CO and COS by SO₂", *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **21**, 154 (1982).
12. J. Happel, M. A. Hnatow, L. Bajars, and M. Kundrath, "Lanthanum titanate catalyst - sulfur dioxide reduction", *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **14**, 154 (1975).
13. J. G. I. Braze, L. S. Caretto, and K. Nobe, "Catalytic reduction of sulfur dioxide with carbon monooxide on cobalt oxides", *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **14**, 264 (1975).
14. D. B. Hibbert and R. H. Campell, "Flue gas desulphurisation: catalytic removal of sulphur dioxide by carbon monoxide on sulphided La_{1-x}Sr_xCoO₃ I. Adsorption of sulphur dioxide, carbon monoxide and their mixtures", *Appl. Catal.*, **41**, 273 (1988).
15. S. E. Khalafalla and L. A. Hass, "The role metallic component in the iron-alumina bifunctional catalyst reduction of SO₂ with CO", *J. Catal.*, **24**, 121 (1972).
16. L. A. Hass and S. E. Khalafalla, "Kinetic evidence of a reactive intermediate in reduction of SO₂ with CO", *J. Catal.*, **29**, 264 (1973).
17. L. A. Hass and S. E. Khalafalla, "Catalytic thermal decomposition carbonyl sulfide and its reaction with sulfur dioxide", *J. Catal.*, **30**, 451 (1973).

18. J. Ma, M. Fang, and N. T. Lau, "On the synergism between La₂O₃S and CoS₂ in the reduction of SO₂ to elemental sulfur by CO", *J. Catal.*, **158**, 251 (1996).
19. J. Ma, M. Fang, and N. T. Lau, "The catalytic of SO₂ by CO over lanthanum oxysulphide", *Appl. Catal. A*, **150**, 253 (1997).
20. H. Kim, D. W. Park, H. C. Woo, and J. S. Chung, "Reduction of SO₂ by CO to elemental sulfur over metal oxide catalysts", *Theories and Applications of Chem. Eng.*, **4**, 121 (1998).
21. J. J. Yu, Q. Yu, Y. Yu, and S. G. Chang, "Reduction of sulfur dioxide by methane to elemental sulfur over supported cobalt catalysts", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 2128 (1997).
22. S. C. Paik and J. S. Chung, "Selective catalytic reduction of sulfur dioxide with hydrogen to elemental sulfur over CO-Mo/Al₂O₃", *Appl. Catal. B*, **5**, 233 (1995).
23. S. C. Paik, H. Kim, and J. S. Chung, "The catalytic reduction of SO₂ to elemental sulfur with H₂ or CO", *Catal. Today*, **38**, 193 (1997).
24. S. J. Bae and S. J. choung, "Studies on the preparation of SiO₂-TiO₂-V₂O₅ catalyst by SOL-GEL method and its application as a simultaneous removal of NO_x and SO_x from stationary sources", *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **7**, 269 (1996).
25. F. Pinna, "Supported metal catalysts preparation", *Catal. Today*, **41**, 129 (1998).