

## 이성분계 Nb/Fe 혼합산화물 촉매에 의한 이황산가스의 제거

정종국, 이석희, 박대원<sup>†</sup>, 우희철\*

부경대학교 응용화학공학과  
608-739 부산시 남구 용당동 산 100

<sup>†</sup>부산대학교 화학공학과  
609-735 부산시 금정구 장전동 산 30번지

(2006년 5월 18일 접수, 2006년 6월 19일 채택)

### Removal of SO<sub>2</sub> over Binary Nb/Fe Mixed Oxide Catalysts

Jong Kook Chung, Seok Hee Lee, Dae Won Park<sup>†</sup>, Hee Chul Woo\*

Faculty of Applied Chemical Engineering, Pukyong University, San 100, Yongdang-dong, Nam-gu,  
Busan 608-739, Korea

<sup>†</sup>Department of Chemical Engineering, Pusan University, San 30, Jangjeon-dong, Geumjeong-gu,  
Busan 609-735, Korea

(Received for review May 18, 2006; Revision accepted June 19, 2006)

#### 요 약

철과 니오븀의 몰비가 1/0, 10/1, 5/1, 1/1, 1/5, 1/10 및 0/1 인 철-니오븀 촉매상에서 일산화탄소에 의한 아황산가스의 원소 황으로의 환원이 고정층 흐름반응기에서 연구되었다. 촉매 활성 및 선택도 면에서 우수한 상승 효과를 철-니오븀 촉매에서 관찰할 수 있었으며, 가장 우수한 촉매 현상은 철과 니오븀의 몰비 1/1 촉매에서 관찰되었다. 활성화된 철-니오븀 촉매의 활성상은 XRD와 XPS 의 분석결과 FeS<sub>2</sub> 로 확인되었다. 일산화탄소에 의한 아황산가스의 선택적 환원은 카르보닐 황화물 반응중간체 메커니즘을 따르는 것으로 나타났다.

**주제어:** Nb/Fe 혼합산화물, 일산화탄소, 아황산가스, 선택적 환원, X-선 회절분석, 카르보닐 황화물 반응중간체 메커니즘, X-선 광전자 분광분석

**Abstract** - The reduction of SO<sub>2</sub> to elemental sulfur by CO over a series of iron niobate with nominal Nb/Fe atomic ratios of 1/0, 10/1, 5/1, 1/1, 1/5, 1/10 and 0/1 was studied with a flow fixed-bed reactor. Strong synergistic phenomena in catalytic activity and selectivity were observed for the iron niobate catalysts, and the best catalytic performance was observed for the catalyst with Fe/Nb atomic ratio of 1/1. The active phase of the activated iron niobate catalysts was identified to be FeS<sub>2</sub> using XRD and XPS. Selective reduction of SO<sub>2</sub> by CO was followed by the COS intermediate mechanism.

**Key Word:** Nb/Fe mixed oxide, XRD, XPS, Carbon monoxide, Sulfur dioxide, Selective reduction, COS intermediate mechanism.

\*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: woohc@pknu.ac.kr

## 1. 서 론

오늘날에는 과거 산업 성장 중심의 관점에서 벗어나 환경문제에 대한 인식이 높아지고 있는 시대이다. 환경오염 문제 중에는 수질 오염, 토양 오염 등 여러 가지가 있지만, 특히 대기 오염은 발생원이 위치한 국가에만 한정된 국지적인 문제가 아니라, 그 특성상 인접 국가와 넓은 지역으로 확산되는 성질로 인해 전 세계의 환경을 위협하고 있기 때문에 국제적인 규제 대상의 초점이 되고 있다 [1].

주요 대기오염 물질들은 크게 황산화물 ( $SO_x$ ), 질소 산화물 ( $NO_x$ ), 일산화탄소 (CO) 및 먼지 등을 들 수 있다. 이들 중 황산화물의 경우 대기오염에 의해 인체에 미치는 피해와 더불어 산성비에 의한 토양의 산성화로 인해 농업, 산림 등에게도 영향을 주고 있다. 황산화물은 다른 오염원들에 비해 그 배출원이 산업에서 발생하는 비율이 높아 특정 고정원에서 국지적으로 대량 배출되는 특징이 있다. 그러므로 기술개발에 의해 특정 고정원의 배출량을 관리할 수 있다면 환경오염 방지 효과가 여타의 대기오염 원인물질들에 비해 매우 클 것으로 판단된다.

현재까지의 황산화물 배출량 저감 방법은 연소 후 발생하는 황산화물을 처리하는 방법과 석탄, 석유, 천연가스 등의 황 함유 연소 물질을 연소 전 탈황 처리하는 방법으로 나눌 수 있다. 먼저 연소 후 발생하는 황산화물을 처리하는 방법은 주로 일반 발전소나 기타 소각로 등에서 고온 연소 후 배출되는 배연가스를 처리하는 방법으로서 이를 배연탈황법 (FGD ; Flue gas desulfurization) 이라 한다. 배연가스의 주성분은 아황산가스 ( $SO_2$ ) 로 주로 흡착이나 흡수에 의한 농축 공정이 주종을 이루고 있으나, 스케일링 문제 등으로 운전이 힘들고 석고 등의 새로운 폐기물을 생성시키는 문제점을 안고 있다. 특히, 우리나라처럼 땅이 부족한 나라에서 폐기문제는 더욱 큰 문제 일 수밖에 없으며, 다른 방법으로서의 처리가 요구된다.

한편 연소전 탈황 처리하는 방법은 석유, 천연가스 등의 탈황 공정 등에서 대량의 황을 제거하기 위해 행해지며, 클라우스 공정 [2] 에 의해서 원소 황의 형태로 처리하고 있다. 그러나, 이 반응은 가역 반응이므로 평형 전환율의 열역학적 제한, 생성물인 물에 의한 역반응, 정확한 양론비 ( $H_2S : SO_2 = 2:1$ ) 의 조절의 어려움 등으로 인해 통상 3~5 vol% 정도의 미 반응 가스가 배출되는 단점을 안고 있다.

따라서, 이러한 문제의 해결을 위하여 반응이 간단하고 비교적 설치가 적게 들면서 높은 황 회수율을 얻을 수 있는 방안으로 촉매상에서 직접 아황산가스의 환원에 의한 제거를 행하는 새로운 기술 및 촉매의 개발이 중요하며, 특히, 아황산가스를 일산화탄소, 수소, 메탄과 같은 환원제에 의한 직접 촉매 환원반응이 많은 주목을 받고 있다. 이들 환원제 중 일산화탄소는 배연가스에 포함되어있어 그 활용성이 높으며, 또한 항후 석탄가스화 복합발전 (IGCC ; Integrated gasification combined cycle) 시스템에서의 금속산화물 고온건식 흡착제에 의한 카르보닐 황화물 ( $H_2S$ ) 의 흡착후 재생과정에서 발생하는 아황산가스의 제거에도 적용가능하다.

금속산화물 촉매상에서 일산화탄소 [3-6] 를 이용한 아황산가

스의 제거 연구가 활발히 이루어지고 있으며, 이의 반응에 적용되어진 촉매들은 알루미늄 등의 담체에 전이금속을 담지 시킨 형태, 페롭스카이트 또는 코발트, 란타넘, 세리움 등의 3 성분 이상의 혼합산화물로서, 대부분이 전이금속을 포함하는 물질이다 [5-8]. 이들은 대부분 부산물로 카르보닐 황화물 ( $COS$  ; Carbonyl sulfide)을 발생하며, 이는 반응물인 아황산가스보다 독성이 강하므로 이의 역제가 요구된다.

전통적으로 널리 쓰이고 있는 철 (Fe) 은 암모니아 합성, 수성 가스 전환반응 및 탈황 반응에 적용되고 있으며, 이를 일산화탄소에 의한 아황산가스의 환원반응에 적용시 다른 금속산화물과 같이 부산물로  $COS$  가 발생하였다 [3, 4]. 따라서, 이의 역제를 위하여 최근 많이 연구되고 있는 니오븀 (Nb) [9-13] 산화물에 대한 관심을 가지게 되었다.

니오븀은 원소주기율표상의 주위 원소들과의 전기음성도 및 이온 반경에는 많은 차이가 나지 않지만, 표면에 루이스 및 브렌스테인의 강력한 산점을 통한 산성적 성질, 담체 및 촉진제로서의 효과면에서 주위 원소와 많은 다른 점이 목격되고 있으며 [9, 11], 이를 촉매반응에 적용시 높은 활성, 선택도 및 안정성을 나타낸다고 하였다 [12, 13]. 또한, 니오븀산화물에 제 2의 금속 또는 금속산화물을 첨가함으로써 본래의 성질보다 열적, 기계적 성질이 향상되어진 촉매 또는 촉매담체로서의 적용을 위한 개발에 많은 연구진이 참여하고 있다 [14, 15].

이러한 관점에서 본 연구는 약한 산성적 성질을 가진 니오븀산화물과 산화-환원적 성질을 지닌 철 산화물로 이루어진 Nb/Fe 이성분계 금속산화물을 공침법을 사용하여 제조하고, 이들의 물리화학적 성질을 조사하였다. 또한, 이 촉매를 일산화탄소를 이용한 아황산가스의 원소 황으로의 환원반응에 적용하여 활성을 조사하였다. 특히, 높은 활성을 나타내는 촉매에 대하여 소성온도의 변화에 따른 반응활성과 선택도의 변화를 조사하였으며, 반응 전후의 촉매표면 특성 또한 조사하였다.

## 2. 실 험

### 2. 1. Nb/Fe 혼합산화물의 제조

본 연구에서 사용되어진  $Nb_2O_5$ ,  $Fe_2O_3$  및 Nb/Fe 혼합산화물의 원료로는  $NbCl_5$  (Aldrich Co., 99%) 와  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (Junsei Co., 98%) 의 고순도 제품을 사용하였다.  $NbCl_5$  와  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  를 일정한 몰비 (Nb/Fe = 0/1, 1/10, 1/5, 1/1, 5/1, 10/1, 1/0) 로 하여 에탄올과 증류수에 녹인 후, 두 용액을 혼합하고, 이 혼합액을 6N- $NH_4OH$  로 적정하여 pH 를 7~8 이 되도록 하였다. 생성된 입자는 세척, 건조과정을 거친 후 450~950°C 의 온도범위에서 공기를 사용하여 소성하였으며, 소성온도의 변화에 따라 제조 되어진 촉매의 표기는 예를 들어, 450°C에서 소성한 촉매는 Nb/Fe-450 으로 표시하였다. 일산화탄소에 의한 아황산가스의 환원반응에 적용된 촉매는 400°C에서 10%  $H_2S$  ( $H_2$  balance) 로 2시간 황화반응 과정을 거친 후 반응에 도입되었다.

**Table 2. Comparison of catalytic activities on Nb/Fe mixed oxides with different atomic ratios at 450°C**

Sample	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (1/0)	Nb/Fe (10/1)	Nb/Fe (5/1)	Nb/Fe (1/1)	Nb/Fe (1/5)	Nb/Fe (1/10)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0/1)
X <sub>SO<sub>2</sub></sub>	8.9	59.7	27.1	98.4	88.34	93.94	26.5
S <sub>Sulfur</sub>	91.6	92.9	97.3	94.04	98.84	80.6	68.1

Note : Catalyst 0.3g, 450°C, CO/SO<sub>2</sub>=2(1% SO<sub>2</sub>), GHSV=15,000 l/kg-cat./hr, TOS : 3 hr  
 X<sub>SO<sub>2</sub></sub> : SO<sub>2</sub> conversion, S<sub>Sulfur</sub> : Sulfur selectivity.

2. 2. 특성분석

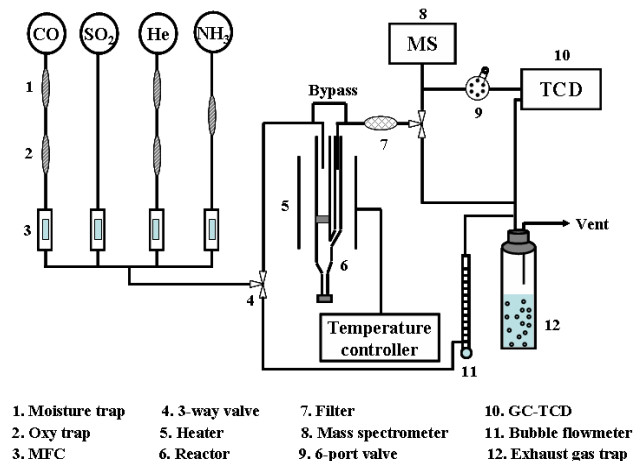
제조되어진 산화물 촉매의 반응 전과 후의 결정구조를 알아보기 위하여 X-선 회절분석(XRD ; X-ray diffraction, Philips X'pert-MPD)을 행하였으며, 40kV, 30mA에서 Cu-K<sub>α</sub> target(wavelength : 1.54056Å)를 사용하여 스캔 속도를 40/min 으로 하여 2theta 값을 0~80° 범위에서 측정하였다.

입자의 형상 및 표면을 분석하기 위하여 주사전자 현미경(SEM ; Scanning electron microscope, Hitachi Co. 의 S-2400)과 X-선 광전자분광기(XPS ; X-ray photo -electron spectroscopy, Thermo vg Scientific Co.의 MultiLab 2000)를 이용하였다. X-선 광전자 분광기의 경우, Mg-K<sub>α</sub> target (hv = 1253.6 eV)으로 조사되었으며, Nb 3d, Fe 2p, S 2p 및 O 1s 의 결합에너지 (Binding energy, eV)를 스캔 속도 0.1 eV 로 하여 측정하였다.

결정 상태에 따른 비표면적의 변화는 표면적 측정 장치(Micrometric Co.의 PAA) 를 사용하여 액체질소 온도 -196 °C 에서 측정되었다. 시료는 질소 흡착전 진공분위기(약 10<sup>-4</sup> torr) 에서 2시간 동안 200°C에서 전처리 하였으며, 흡착량의 변화를 BET 식에 적용함으로써 비표면적을 구하였다.

2. 3. 아황산가스의 환원반응

일산화탄소에 의한 아황산가스의 환원반응에 적용되어진 장



**Figure 1. Schematic diagram of experimental apparatus.**

치도는 Figure 1과 같으며, 사용되어진 아황산가스 (2.03%, He balance) 는 건조 과정 없이 필터만을 거친 후 사용되었다.

일산화탄소 (4.01%, He balance) 및 He (99.999%) 는 수분 및 산소제거 트랩을 통과시켜 반응에 사용하였으며, 반응에 사용된 반응기는 고정층 반응기로서 반응기 하부에 황 추출기가 장착된 것을 제작하여 사용하였다. 반응가스의 유량은 질량유량 조절기 (Mass flow controller(MFC)) 로 조절되었으며, 반응 온도는 비례제어식 (HY-P100) 온도계를 사용하여 ±1°C 의 온도범위로 조절되었다. 사용된 촉매량은 0.3g, 일산화탄소/아황산가스의 비율은 양론비인 2/1(1% SO<sub>2</sub>), 공간속도 (GHSV; Gas hourly space velocity)는 15,000 l/kg-cat./hr에서 반응활성을 알아보았다.

반응물의 분석은 on-line 으로 연결된 열전도 검출기가 장착된 기체크로마토그래피(Shimadzu Co., 17A series)에 의해 수행되었으며, 반응물과 생성물의 분석을 위하여 길이가 2m, 직경 1/8 inch Porapak Q 컬럼을 사용하였다. 그리고, 최종반응 시스템에서 배출되는 가스중의 산성가스인 아황산가스, COS 등을 제거하기위하여 4M-KOH 용액 트랩을 거친 후 후드로 배출하였다.

**3. 결과 및 고찰**

3. 1. 물비별 특성분석 및 반응활성

단일성분 산화물인 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 이들의 혼합 형태인 Nb/Fe 혼합산화물의 물비를 각각 1/10, 1/5, 1/1, 5/1, 10/1 으로 제조한 후 550°C에서 소성하여 이들의 결정구조 및 비표면적을 분석하였으며, 그 결과를 Table 1에 나타내었다.

단일 금속산화물인 철과 니오븀 산화물은 각각 적철광 (Hematite) [16] Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 와 육박정계(Hexagonal) [16] 형태의 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 결정이었다. 철의 물비가 큰 1/5 와 1/10의 경우 과량

**Table 1. Physical properties of fresh catalysts with different Nb/Fe atomic ratios**

Nb/Fe (molar ratio)	Particle size(nm)		S <sub>g</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Color	Phase composition
	XRD <sup>a</sup>	BET <sup>b</sup>			
1/0	26	19	67	White	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (Hexagonal)
10/1	19	16	80	Light orange	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
5/1	23	20	64	Orange	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
1/1	14	17	73	Light brown	Amorphous
1/5	25	20	61	Dark brown	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1/10	26	20	62	Dark brown	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
0/1	44	59	19	Dark brown	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Hematite)

a. D<sub>c</sub> = λ/(βcosΘ) ; λ is the wavelength of Cu-K<sub>α</sub> X-ray radiation ; Θ is the Bragg angle ; β is the half-width corrected for K<sub>α</sub>-doublet separation and instrumental broadening.

b. D<sub>p</sub> = 6/ρS<sub>g</sub> ; ρ is the density ; S<sub>g</sub> is the specific surface area by BET.

의 철 성분에 의해 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 결정구조가 나타났으며, 니오븀의 비율이 상대적으로 높은 5/1과 10/1 은 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 결정구조를 나타내었다. 그러나, 두 물질의 몰비가 일정한 1/1 에서는 무정형에 가까운 구조를 나타내었으며, 비표면적 또한 60~80 m<sup>2</sup>/g 으로 큰 차이는 없었다. 결과적으로 단일 산화물의 경우에는 결정성이 매우 높은 반면 비표면적이 작았으며, 이성분계 혼합산화물은 결정성이 떨어지면서 비표면적은 상대적으로 증가함을 보였다.

몰비에 따른 촉매적 반응활성을 알아보고자 아황산가스의 선택적 환원반응에 적용하여 보았으며, 그 결과를 Table 2에 나타내었다.

Nb/Fe 이성분계 혼합산화물을 이용한 아황산가스의 원소 황으로의 전환반응은 공간속도 15,000 l/kg-cat./hr, 450°C, 일산화탄소/아황산가스 = 2/1(1% SO<sub>2</sub>)에서 이루어졌다. Nb/Fe = 1/1의 비율에서 원소 황으로의 전환율이 98.4%로서 가장 우수하였다. 철과 니오븀 단독 산화물은 8.9% 와 26.5%의 매우 낮은 활성을 나타내었으나, 니오븀 산화물에 소량의 철 산화물을 첨가 했을때 (Nb/Fe = 10/1) 전환율이 59.7%로 높은 활성증가를 보였다. 철의 함량이 증가할수록 일반적으로 반응 활성은 증가하는 경향을 나타내었다. 이상의 결과로 볼 때 철과 니오븀의 혼합 형태인 이성분계 혼합산화물이 아황산가스의 원소 황으로의 선택적 환원에 강한 상승효과 (Synergistic effect)를 가지는 촉매작용을 알 수 있었으며, Nb/Fe = 1/1 촉매가 가장 우수한 반응활성 및 선택도를 가짐을 확인하였다.

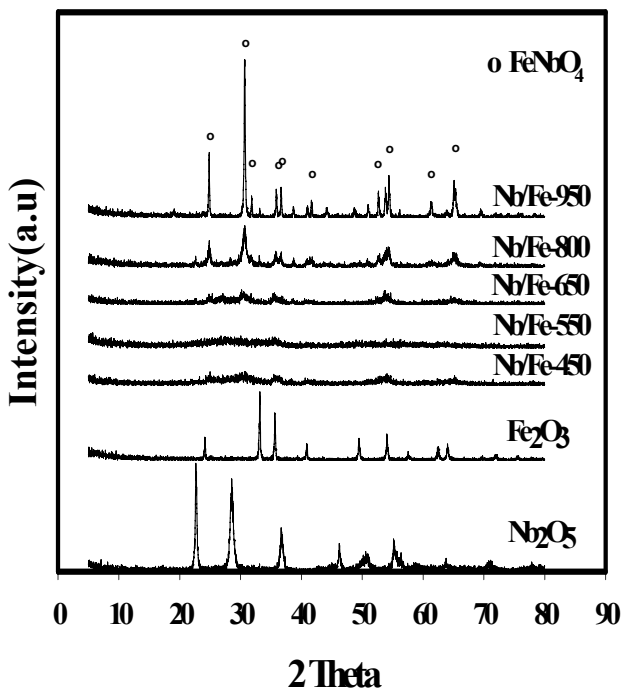


Figure 2. XRD patterns of Nb/Fe = 1/1 mixed oxides with different calcination temperature(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 550°C, Nb/Fe mixed oxides = 450~950°C).

### 3. 2. Nb/Fe = 1/1 촉매의 특성분석 및 반응활성

몰비를 달리하여 제조되어진 Nb/Fe 이성분계 혼합산화물에 대한 반응활성 및 선택도 면에서 철과 니오븀의 혼합비율이 1/1에서 가장 우수한 활성 및 선택도를 가짐을 알 수 있었다. 이후 Nb/Fe = 1/1에 대한 소성온도 변화에 따른 물리적 특성, 반응활성 및 반응 전과 후의 표면과 구조분석을 통한 반응 메커니즘을 추론하여 보았다.

철과 니오븀의 몰비를 1/1 로 하는 이성분계 혼합산화물을 450~950°C의 온도범위에서 소성한 후 이들의 결정구조 및 외형을 XRD 및 SEM을 통하여 분석하였으며, 그 결과를 Figure 2과 Figure 3에 나타내었다.

XRD 분석 결과 550°C 이하의 온도에서는 무정형상을 보여주며, 소성온도가 증가 할수록 결정상이 명확하게 되며, 950°C에서 완전한 FeNbO<sub>4</sub>의 단사정계 결정상 [16] 을 보여주었다. 또한, 소성온도의 증가에 따른 입자의 외관 역시 SEM 분석결과와 동일한 결과를 나타내었다(Figure 3). 즉, 저온에서는 미세한 결정이었으나, 소성 온도의 증가에 따라 그 결정성이 발달됨을 보여주고 있으며, 950°C에서는 구형에 가까운 입자의 생성을 알 수 있다.

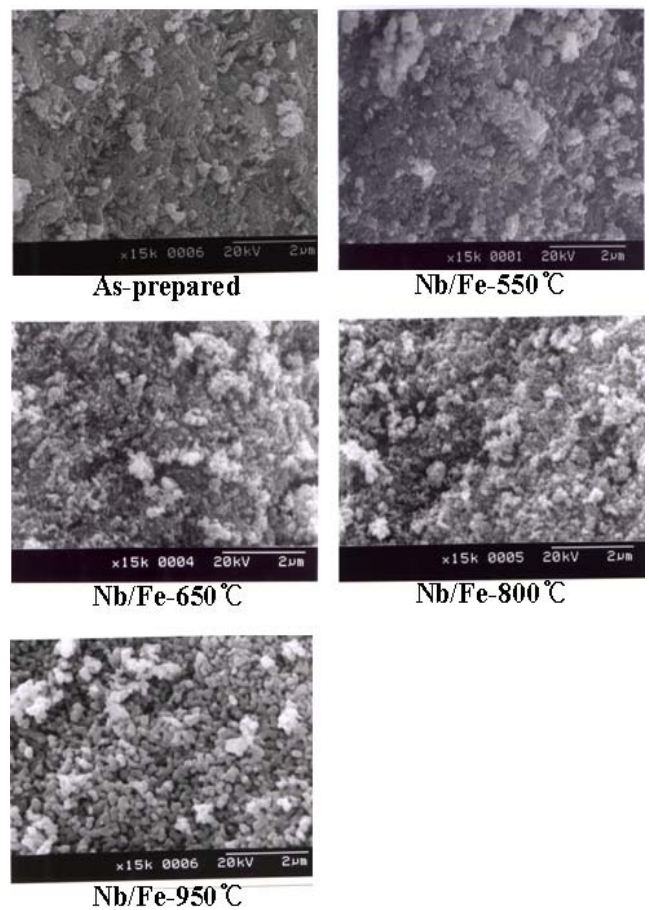


Figure 3. SEM images of Nb/Fe mixed oxides with various calcination temperature.

**Table 3. Physical properties of Nb/Fe mixed oxides with different calcination temperature**

Catalysts (Nb/Fe=1/1)	Cal'n temp. (°C)	Particle size(nm)		Pore size (nm)	Pore Volume (cc/g)	S <sub>g</sub> (m <sup>2</sup> /g)
		XRD <sub>a</sub>	BET <sub>b</sub>			
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	550	44	59	-	-	19
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	550	26	19	-	-	67
Nb/Fe-450	450	-	17	17	0.30	93
Nb/Fe-550	550	-	17	15	0.28	73
Nb/Fe-650	650	6	30	26	0.27	41
Nb/Fe-800	800	14	46	52	0.20	15
Nb/Fe-950	950	42	47	139	0.01	3

Note : Air 100cc/min, 2hr

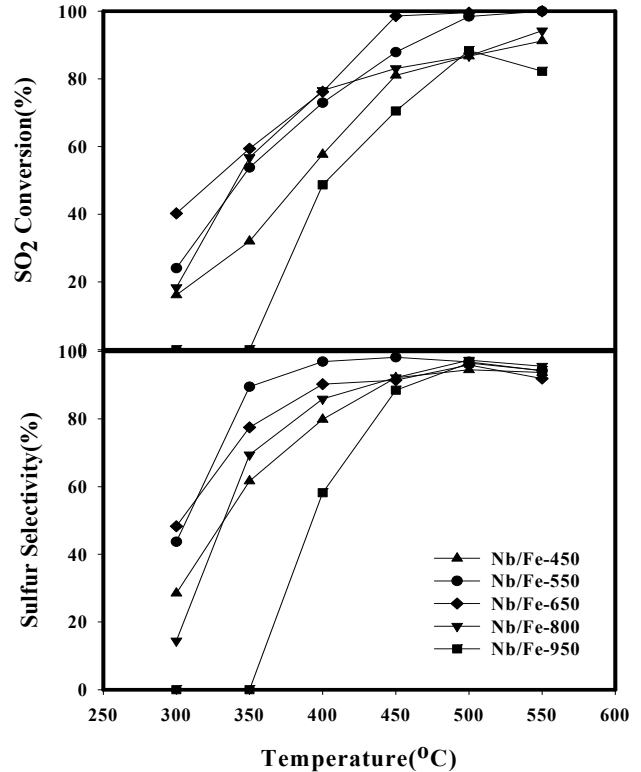
<sup>a</sup>D<sub>c</sub> = λ/(βcosθ) ; λ is the wavelength of Cu-K<sub>α</sub> X-ray radiation ; θ is the Bragg angle ; β is the half-width corrected for K<sub>α</sub>-doublet separation and instrumental broadening.

<sup>b</sup>D<sub>p</sub> = 6/ρS<sub>g</sub> ; ρ is the density ; S<sub>g</sub> is the specific surface area by BET.

Table 3은 소성온도에 따른 Nb/Fe 혼합산화물의 비표면적, 세공크기 및 세공부피, 입자크기 등의 물리적 특성을 나타내었다. XRD 피크를 이용한 입자의 크기는 Nb/Fe-450, -550의 경우 무정형상을 나타내며, Nb/Fe-650부터 결정상이 나타나기 시작하였으며, 주 피크 (2θ=30.668)인 결정면 (111) 을 기준으로 계산하였다. 일반적으로, 소성온도의 증가에 따라 비표면적과 세공 부피는 점진적으로 감소한 반면, 입자크기는 커지는 경향을 보였다. 이는 Figure 2와 Figure 3의 결과에서 나타난 결과와 동일하며, 소성온도가 550°C 이하에서는 단일성분 보다 넓은 비표면적 및 작은 입자 크기를 나타내었다. 그러나, 소성온도가 800°C 이상에서는 소성온도가 증가함에 따라 비표면적 및 입자의 크기는 감소하였다.

3. 3. Nb/Fe = 1/1 촉매상에서의 아황산가스의 환원반응

소성온도에 따른 Nb/Fe = 1/1 혼합산화물을 아황산가스의 환원반응에 적용하여 반응활성을 조사하였으며, Figure 4에 아황산가스의 전환율과 생성물인 황의 선택도를 나타내었다. 반응에 적용되어진 온도는 300~550°C 범위였다.



**Figure 4. Effect of reaction temperature on the SO<sub>2</sub> conversion and sulfur selectivity over Nb/Fe mixed oxides.**

대부분이 반응온도가 증가할수록 높은 아황산가스의 전환율과 황 선택도를 나타내었으며, Nb/Fe-550 과 Nb/Fe-650 의 경우 450°C 이상의 온도에서 약 90% 이상의 아황산가스의 제거율을 나타내었다. 이에 비해 소성온도가 높은 Nb/Fe-800, -950의 반응활성은 15% 이상 낮게 나타났다. 이는 고온 소성으로 인한 결정화 및 비표면적의 감소가 반응활성에 영향을 미친 것으로 생각된다.

Table 4는 단일산화물 형태인 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 이들을 물리적으로 혼합하였을 경우와 Nb/Fe 혼합산화물과의 반응성을 비교하기 위하여 450°C에서 아황산가스의 전환율과 황의 선택도를 나타내었다.

단일산화물인 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeS의 반응성은 매우 낮은 것

**Table 4. Comparison of catalytic activation on the Nb/Fe mixed oxides and reference catalysts**

	Nb/Fe = 1/1 catalysts					Reference catalysts				
	Nb/Fe-450	Nb/Fe-550	Nb/Fe-650	Nb/Fe-800	Nb/Fe-950	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeS	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	FeS + Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
X <sub>SO<sub>2</sub></sub> (%)	81.1	87.9	98.6	83.1	70.5	8.9	26.6	6.5	62.3	15.6
S <sub>sulfur</sub> (%)	92.2	98.2	91.5	92.2	88.5	91.6	68.1	69.5	84.9	84.8

Note : Catalyst 0.3 g, 450°C, CO/SO<sub>2</sub>=2(1% SO<sub>2</sub>), GHSV=15,000 l/kg-cat./hr, TOS : 3 hr

X<sub>SO<sub>2</sub></sub> : SO<sub>2</sub> conversion, S<sub>sulfur</sub> : Sulfur selectivity.

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and FeS + Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : physical mixture(1 : 1 wt.%).

으로 나타났으며, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 와 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 물리적으로 혼합하였을 경우 62% 정도의 아황산가스의 전환율과 80% 이상의 황 선택도를 지니는 상승효과를 확인 할 수 있었다. 그러나, Nb/Fe 혼합산화물의 반응활성과는 많은 차이를 나타내었다. 또한, 니오븀이 부가됨으로서 황에 대한 선택도 또한 증가한다는 것을 알 수 있었다. 이는 Tanabe [9, 12]의 보고에서 제시되었던 Nb의 특징 중의 하나인 우수한 선택도 및 안정성에 그 원인을 둘 수 있다. 또한, Nb/Fe-950과 같은 FeNbO<sub>4</sub> 결정성을 보인 경우 비교적 높은 활성을 유지하고 있는데, 이는 환원적 반응조건하에서 철성분이 Fe<sup>2+</sup>와 Fe<sup>3+</sup>로서 공존하며, 고유한 반도체적 성질과 더불어 산화-환원적 (Redox) 표면성질이 반응성 증가 및 선택도 향상에 기여한 것으로 보여 진다 [17-19].

여러 소성온도별 시료에 대한 아황산가스의 환원반응을 행한 후 이들의 구조를 XRD 로 분석하였으며, 표면구조를 조사하기 위하여 Nb/Fe-650 시료에 대하여 XPS 분석을 실행하였다. 그 결과를 Figure 5와 Figure 6에 나타내었다.

Figure 5은 Nb/Fe = 1/1 촉매를 550~950℃ 온도범위에서 소성되어진 촉매를 450℃에서 아황산가스의 환원반응에 적용한 후 결정상을 알아 본 것으로서, 650℃ 이하의 소성온도에서는 FeS<sub>2</sub>의 결정상 [16]을 나타내었으며, 800℃ 이상에서 소성되어진 촉매들은 반응후에도 구조의 변함없이 FeNbO<sub>4</sub>의 단일 결정상을 나타내었다. 이것은 650℃ 이하의 소성온도에서 제조되어진 촉매들이 아황산가스의 환원반응 과정을 거치면서 철 황 화물로 전이되었음을 뜻하며, 고온에서 생성된 FeNbO<sub>4</sub> 상은 주어진 반응조건하에서는 매우 안정한 물질임을 알 수 있었다. 반응 전후의 Nb/Fe-650 시료에 대한 XPS 표면분석을 위한

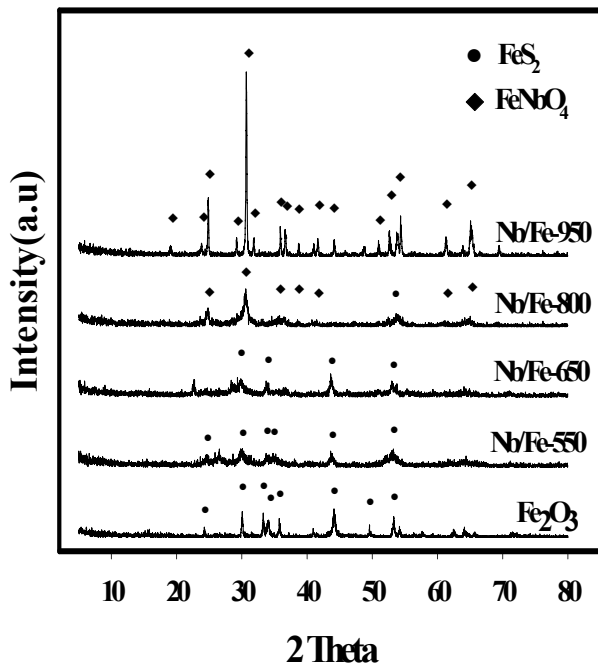


Figure 5. XRD patterns of used catalysts with different calcination temperature (reaction temp. = 450℃, CO/SO<sub>2</sub> = 2(1% SO<sub>2</sub>), GHSV = 15,000 l/kg-cat./hr).

각 성분과 관련되어진 결합에너지는 XPS 핸드북을 참조하였다 [20]. 니오븀과 산소의 경우 반응전 후 거의 변화가 없이 상대적인 세기만 감소하는 경향을 보였다. 그러나, 철 의 경우 반응전 711.7 eV 와 725.3 eV 부근의 2p<sub>3/2</sub> 및 2p<sub>1/2</sub>의 결합에너지가 반응후 대부분 사라졌으며, 707.9 eV 와 722.4 eV 부근에서 새로운 결합에너지가 나타났다. 또한, 황의 경우에도 반응후 약 163.3 eV 과 164.7 eV 부근에서 2p<sub>3/2</sub> 및 2p<sub>1/2</sub>의 새로운 결합 에너지 피크가 생성되었다. 이는 Bukhtiyarova 등 [21]의 연구에서와 같은 결과로서 이들은 711.4 eV 부근에서의 Fe<sup>3+</sup> 이온의 결합에너지가 사라지고 707.4 eV 부근의 새로운 결합 에너지를 가지는 Fe<sup>2+</sup> 이온의 피크가 생성되었으며, 황의 경우 S2p 가 162.8 eV 부근의 결합에너지로서 대부분이 S<sub>2</sub><sup>2-</sup> (162.9 eV) 로 존재한다고 하였다.

이상의 XRD 및 XPS 의 결과로 볼 때 활성화되어진 Nb/Fe

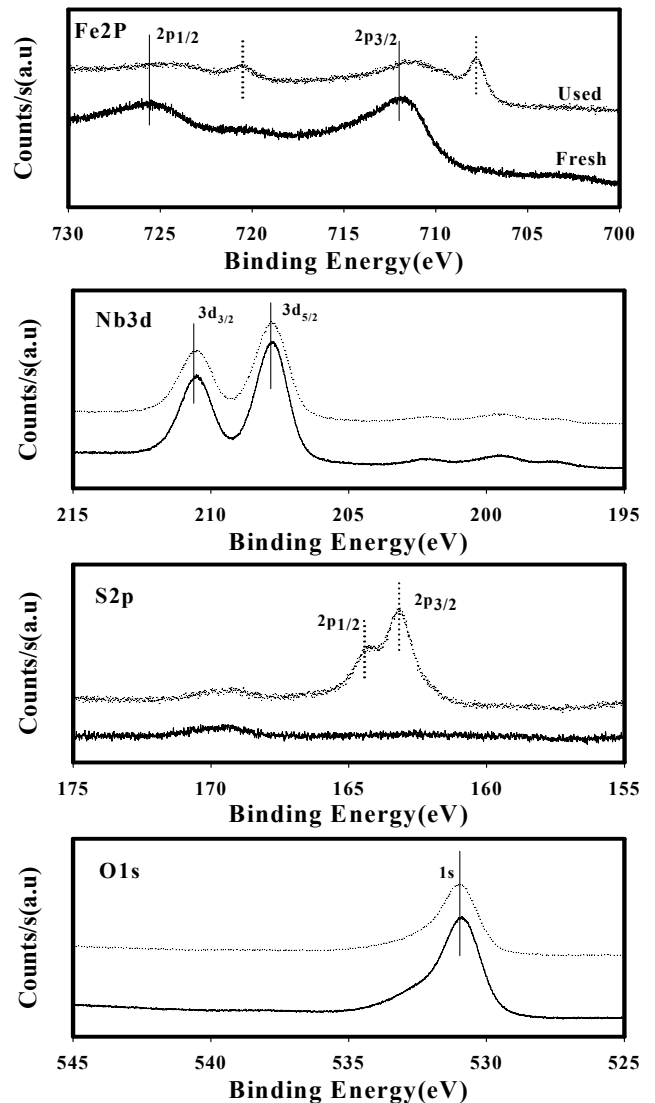


Figure 6. XPS spectra of Nb(3d), Fe(2p), S(2p) and O(1s) for the Nb/Fe = 1/1 mixed oxides before and after SO<sub>2</sub> reduction reaction.

## 감 사

본 연구는 한국학술진흥재단 지방대학 육성지원(과제번호 KRF-2002-002-D00042) 으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

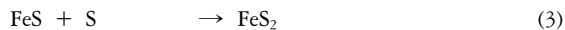
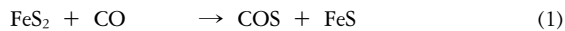
## 참고문헌

- [1] 홍지형, “유해 대기오염 물질의 국내 배출 실태,” 한국공업화학회, 제 4회 환경기술심포지움, 89 (2000).
- [2] Pieplu, A., Saur, O. and Lavally, J. C., “Claus catalysis and H<sub>2</sub>S selective oxidation,” *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **40**(4), 409 (1998).
- [3] Khalafalla, S. E., Foerster, E. F. and Hass, L. A., “Catalytic reduction of sulfur dioxide on iron-alumina bifunctional catalysts,” *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **10**, 133 (1971).
- [4] Khalafalla, S. E., Foerster, E. F. and Hass, L. A., “The role of metallic component in the iron-alumina bifunctional catalyst for reduction of SO<sub>2</sub> with CO,” *J. Catal.*, **24**, 121 (1972).
- [5] Ma, J., Fang, M. and Lau, N. T., “The catalytic reduction of SO<sub>2</sub> by CO over lanthanum oxysulphide,” *Appl. Catal. A.*, **150**, 253 (1997).
- [6] Liu, W., Sarofim, A. F., Flytzani-Stephanopoulos, M., “Reduction of sulfur dioxide by carbon monoxide to elemental sulfur over composite oxide catalysts,” *Appl. Catal. B.*, **4**, 167 (1994).
- [7] Paik, S. C., Kim, H. and Chung, J. S., “The Catalytic reduction of SO<sub>2</sub> to elemental sulfur with H<sub>2</sub> or CO,” *Catal. Today*, **38**, 193 (1997).
- [8] Zhaoliang, Z., Jun, M. and Xiyao, Y., “Separate/Simultaneous catalytic reduction of sulfur dioxide and/or nitric oxide by carbon monoxide over TiO<sub>2</sub>-promoted cobalt sulfides,” *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **195**, 189 (2003).
- [9] Tanabe, K., “Application of niobium oxides as catalysts,” *Catal. Today*, **8**, 1 (1990).
- [10] Vedrine, J. C., Coudurier, G., Ouqour, A., Pries de Oliverira, and Volta, J. C., “Niobium oxide based materials as catalysts for acidic and partial oxidation type reactions,” *Catal. Today*, **28**, 3 (1996).
- [11] Wachs, I. E., Jehng, J.-M., Deo, G., Hu, H., and Arora, H., “Redox properties of niobium oxide catalysts,” *Catal. Today*, **28**, 199 (1996).
- [12] Tanabe, K., and Okazaki, S., “Various reaction catalyzed by niobium compounds and materials,” *Appl. Catal. A*, **133**, 191 (1995).
- [13] Paulis, M., Martin, M., Soria, D. B., Diaz, A., Odriozola, J. A., and Montes, M., “Preparation and characterization of niobium oxide for the catalytic aldol condensation of acetone,” *Appl. Catal. A*, **180**, 411 (1999).

= 1/1 촉매의 활성점은 철의 산화수가 +2 가인 FeS<sub>2</sub>에서 유래 되는 것으로 생각된다. 즉, FeS<sub>2</sub>가 일산화탄소에 의해 환원당하게 됨과 동시에 COS의 생성을 촉진하고, 생성된 COS는 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 표면에서 반응물인 아황산가스와의 반응에 의해 원소 황으로 전환되는 것으로 추정된다. 결국, 일산화탄소와 아황산가스의 직접반응보다는 FeS<sub>2</sub>를 통한 COS의 반응 중간체 형성을 거쳐 보다 큰 환원력을 지닌 COS가 아황산가스와 반응한다고 믿어진다. 결국, 상기 반응전후의 XRD 및 XPS 결과로부터, Nb/Fe-650 시료가 가장 높은 활성을 보이는 것은 Redox 성질을 지닌 FeNbO<sub>4</sub>의 작은 입자의 생성과 더불어 COS 반응 중간체를 생성시키는 FeS<sub>2</sub> 화학종에 의한 시너지효과가 기여한 것으로 보인다. 보다 명확한 시너지 효과를 알아보기 위하여 NbFeO<sub>4</sub>의 Redox 반응에 관해 연구가 진행 중에 있다.

### 3. 4. 반응기구 고찰

이상의 결과로 본 반응에 관련되어진 반응메커니즘은 Khalafalla 등 [3], Ma 등 [5] 이 제시한 COS 반응중간체 메커니즘을 따르는 것으로 판단되며, 아래에 본 반응에 관련한 반응 메커니즘을 나타내었다.



반응 (2)은 650℃ 이하의 온도에서 소성되어진 촉매의 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 상에서 일어나는 것으로 보이며, 800℃ 이상의 온도에서 소성되어진 촉매들은 FeNbO<sub>4</sub> 상에서 철의 산화수가 +2, +3 가로 전환되는 Redox 반응에 의한 것으로 생각된다.

## 4 결 론

본 연구에 적용되어진 Nb/Fe 혼합산화물은 단독 산화물에 비해 물리적 특성 및 일산화탄소를 이용한 아황산가스의 원소 황으로의 전환반응에 높은 활성을 보이는 상승효과를 나타내었으며, 이들 중 Nb/Fe = 1/1 이 가장 우수하였다.

Nb/Fe = 1/1 을 소성온도를 달리하여 제조한 후 아황산가스의 환원반응에 적용하여 반응활성 및 반응전 후에 따른 촉매의 특성을 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다. 소성온도의 증가는 비표면적의 감소 및 무형정에서 단사정계 결정상의 FeNbO<sub>4</sub> 로 결정이 변화됨을 보여주었으며, 소성온도 550℃ 와 650℃ 에서 제조되어진 혼합산화물이 아황산가스의 환원에 가장 우수한 활성을 나타내었다. 아황산가스의 환원 반응후 Nb/Fe 혼합산화물의 결정구조 및 표면분석을 XRD와 XPS 로 분석하였으며, 그 결과 철 산화물이 황화 되어 FeS<sub>2</sub>로 변화됨을 알 수 있었다. 따라서, Nb/Fe 혼합산화물에 의한 아황산가스의 환원반응에 적용되어지는 활성점은 FeS<sub>2</sub>에서 유래되며, 아황산가스의 환원반응에 적용되어진 반응메커니즘은 전형적인 COS 반응중간체 메커니즘을 따르는 것으로 나타났다.

- [14] Pittman, R. M. and Bell, A. T., "Raman investigations of  $\text{NH}_3$  adsorption on  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , and  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ ," *Catal. Lett.*, **24**, 1 (1994).
- [15] Penners, N. H. G., and Koopal, L. K., "Preparation and optical properties of homodisperse haematite hydrosols." *Colloids and Surfaces*, **19**, 337 (1986).
- [16] JCPDS database ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  : 72-0469,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  : 07-0061,  $\text{FeNbO}_4$  : 70-2275,  $\text{FeS}_2$  : 71-2219).
- [17] Gnanasekar, K. I., Jayaraman, V., Prabhu, E., Gnanasekaran, T., and Periaswami, G., "Electrical and sensor properties of  $\text{FeNbO}_4$  ; a new sensor materials," *Sensor. Actuat. B*, **55**, 170 (1999).
- [18] Noda, Y., Shimada, M., Koizumi, M., and Kanamaru, F., "Magnetic and electrical properties and Mössbauer effect in the solid solution  $\text{Fe}(\text{Nb}_{1-x}\text{W}_x)\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ )." *J. Solid State Chem.*, **28**, 379 (1979).
- [19] Schmidbauer, E. and Schneider, J., "Electrical Resistivity, Thermopower, and 57 Fe Mössbauer Study of  $\text{FeNbO}_4$ ." *J. Solid State Chem.*, **134**, 253 (1997).
- [20] Moulder, J. F., Stickle, W. F., Sobol, P. E. and Bomben, K. D., "Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy," *Phys. Electron.*, INC (1995).
- [21] Bukhtiyarova, G. A., Bukhtiyarov, V. I. Sakaeva, N. S. Kaichev, V. V., and Zolotovskii, B. P., "XPS study of the silica-supported Fe-containing catalysts for deep or partial  $\text{H}_2\text{S}$  oxidation," *J. Molec. Catal. A-Chem.*, **158**, 251 (2000).