

## 크롬 산화물 촉매를 이용한 Vinyl Chloride의 산화 분해반응

이 해 완\* · 김 영 채<sup>†</sup> · 문 세 기

한양대학교 화학공학과, \*국방과학연구소  
(1998년 7월 13일 접수, 1998년 10월 7일 채택)

### Catalytic Oxidation of Vinyl Chloride on Chromium Oxide Catalysts

Hae-Wan Lee\*, Young Chai Kim<sup>†</sup>, and Sei-Ki Moon

Department of Chemical Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

\*Agency for Defense Development, Taejon 305-600, Korea

(Received July 13, 1998; accepted October 7, 1998)

요 약: 알루미늄에 담지한 CrO<sub>x</sub> 촉매를 이용하여 200~400 °C의 온도 구간에서 공기 중 vinyl chloride의 산화반응을 조사하였다. 탄소를 포함하는 주생성물은 CO 및 CO<sub>2</sub>로, 온도의 증가에 따라 CO<sub>2</sub>의 선택도는 증가하고 CO는 감소하였다. 이로부터 CrO<sub>x</sub> 촉매상에서 vinyl chloride는 먼저 CO로 일차산화 후 다시 CO<sub>2</sub>로 완전산화됨을 알 수 있었다. 반응물에 HCl을 첨가하였을 때 vinyl chloride의 전환율은 변화가 없었으나 CO<sub>2</sub>의 선택도는 감소하였는데 이는 주반응생성물인 HCl이 vinyl chloride의 CO<sub>2</sub>로 완전산화를 방해함을 의미한다. 반응물에 물이 없는 조건 하에서 vinyl chloride를 산화시킬 때 상당량의 Cl<sub>2</sub>가 생성되었으나 물을 첨가 시 Cl<sub>2</sub>는 검출되지 않았다. Vinyl chloride의 촉매산화반응에 대한 CrO<sub>x</sub> 담지촉매와 몇가지 귀금속 및 다른 전이금속 산화물의 활성을 비교하였는데 CrO<sub>x</sub> 담지촉매의 vinyl chloride 분해활성은 1% Pt 담지촉매를 제외한 다른 촉매에 비해 높았으며, 275 °C에서 12% CrO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 반응속도를 기준으로 각 촉매의 활성을 비교시 1% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 보다 1.2배정도 활성이 떨어지나 다른 촉매에 비하여 각각 3배에서 8배 가량 높은 활성을 나타내었다.

**Abstract:** The catalytic oxidation of vinyl chloride was investigated over CrO<sub>x</sub> impregnated on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at temperature between 200 and 400 °C. The major carbonaceous products were CO and CO<sub>2</sub>, and the selectivity of CO<sub>2</sub> was gradually increased with increasing reaction temperature, while that of CO was dropped consequently. This suggests that CO is the first product which is further oxidized to CO<sub>2</sub> in the oxidation of vinyl chloride over CrO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The addition of HCl in the feed didn't affect the conversion of vinyl chloride, but the selectivity of CO<sub>2</sub> decreased by adding HCl. It implies that HCl inhibits the complete oxidation of vinyl chloride to CO<sub>2</sub>. When oxidizing vinyl chloride in dry air, significant amounts of Cl<sub>2</sub> were observed, while no Cl<sub>2</sub> was detected in the humid condition. The activities of several catalysts including various precious metals and other transition metal oxides were measured, it was found that the catalytic activity of 12% CrO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was higher than other catalysts except 1% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The reaction rate of 12% CrO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was 1.2 times lower than that of 1% Pt/alumina, but it was 3 to 8 times more active than other catalysts for vinyl chloride oxidation at 275 °C.

**Key words:** Catalytic Oxidation, Vinyl Chloride, Light-off Curve, Chromium Oxide

#### 1. 서 론

다양한 용도로 산업 전반에 걸쳐 널리 사용되고 있는 염화 탄화수소 (chlorinated hydrocarbon)의 대부분은 독성과 발암 특성을 가지고 있어 대기로 배출시 인체 및 환경 생태계에 치명적인 위협을 가하게 된다. 또한 악취를 유발하며 오존 및 광화학 스모그의 전구체로서의 이들 유해 화합물의 배출에 대한 환경 및 건강에의 우려는 더욱 강화된 배출 규제 요구로 이어지고 있다. 그러나 배출 허용 농도가 낮고 화학적, 열 적으로 상당히 안정하므로 배출을 제어하기란 그리 쉽지 않다. 미국 환경부는 1994년 유해 대기오염 물질 (hazardous air pollution, HAP)의 배출에 대한 규제 법안을 입법화하였으며, 여기에 공정 및 저장 중의 유해 대기오염 물질 배출을 제어할 수 있는 기술을 제시하고 있다[1-5]. 현재 유해 염화물을 처리하는데 있어 주로 사용되는 고온소각법은 에너지 소비가

크고, 고온 (>1,000 °C)에서 처리하므로 NO<sub>x</sub> 등이 생성되기도 하며, 불완전 연소시 dioxin이나 dibenzofuran과 같은 유해 부산물이 생성될 수도 있다. 이에 반하여 촉매산화방법은 저농도로 배출되는 염화 탄화수소를 포함한 휘발성 유기물 (volatile organic compound, 이하 VOC)을 처리하는데 열소각에 비해 낮은 온도에서도 분해효율이 크고, 유해 부산물의 생성을 줄일 수 있다는 점등 여러 가지 장점을 갖는 기술로 관심의 대상이 되고 있다[6-8].

기보고된 촉매를 이용한 염화 탄화수소의 완전산화반응에 대한 연구결과 및 특성을 살펴보면 사용된 촉매는 크게 귀금속 촉매 및 전이금속 산화물 촉매의 두 부류로 나눌 수 있다. 일반적으로 귀금속 촉매는 활성이 높고, 열적 내구성을 가지므로 VOC 분해에 사용되는 촉매의 75% 이상을 차지하나, 촉매 가격이 비싸고 Cl<sub>2</sub>나 HCl 등에 의해 쉽게 비활성화되며 이들과 반응하여 휘발되어 없어지는 단점이 보고되고 있다[9-15]. 반면, Cr, Mn, Co, Cu 등의 전이금속 산화물 촉매는 귀금속 촉매에 비해 활성 및 열적 내구성은 다소 떨어지나 높은 산화상태를 가질 수 있고, 이온화 포텐셜이 낮아 많은 산소를 흡착할 수 있어 산화반응에 활성이 크며, HCl이나

<sup>†</sup> 주 저자 (e-mail: yckimy@email.hanyang.ac.kr)

Cl<sub>2</sub> 등과 같은 촉매독에 매우 저항력이 강한 것으로 알려져 있다 [16-21]. 이와 함께 양이온 교환된 제올라이트 및 기타 고체산 촉매 등도 많이 사용되는 것으로 알려져 있는데 귀금속이나 전이금속 산화물에 비하여 활성이 다소 떨어지며, 코크의 침적에 따른 활성 표면적의 감소로 장시간 사용시 활성 저하의 단점이 있다 [22-29]. 최근에는 sodium carbonate에 Cu와 Mn 산화물을 담지시켜 염화 탄화수소의 산화와 동시에 발생하는 HCl과 Cl<sub>2</sub>를 sodium carbonate와 반응시켜 제거하는 연구결과도 보고되었다 [30].

본 연구에서는 PVC 합성의 주원료로 사용되고 있는 대표적인 염화탄화수소 중의 하나이며, 허용노출 한계가 1 ppm으로 인체에 매우 유해하며 발암성 물질로 알려져 있는 vinyl chloride monomer (이하 VCM)의 촉매산화 분해특성을 조사하였다 [2,8]. 염화탄화수소 특히, 염화에틸렌 (chlorinated ethylenes)의 산화반응에 활성이 뛰어나며, HCl을 산화시켜 Cl<sub>2</sub>로 전환하는 oxychlorination에 활성이 낮은 크롬 산화물을 촉매로 선택 [17,23]하였다. 몇 가지 담체에 크롬 산화물을 담지하여 각 담체의 반응성을 조사하였으며 분해 생성물의 분포로부터 분해반응 경로와 생성물이 반응활성에 미치는 영향을 살펴보았다.

## 2. 실험

### 2.1. 촉매의 제조 및 특성 분석

실험에 사용된 촉매는 담체를 전이금속 전구체를 녹인 수용액에 담그어 금속을 담지하는 증발 건조법으로 제조하였다. 담체는  $\alpha$ -monohydrate (AlOOH)와  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 두 종류의 알루미늄과 ZrO<sub>2</sub> (Strem chemicals), SiO<sub>2</sub> (Davison) 및 HY zeolite (Aldrich)를 사용하였다. 두 종류의 알루미늄중 반응실험에 사용한 대부분 촉매의 담체는  $\alpha$ -monohydrate이고 소성시 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 전이하므로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 표기하였으며, 다른  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(90)과 같이 담체의 표면적을 붙여 각각을 구분하였다. 전이금속의 전구체로는 CrO<sub>3</sub> (BDH, 99.99%)와 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O (Aldrich, 99.999%)를 사용하였다. 먼저 35~60 mesh로 파쇄한 담체를 12시간 동안 150 °C에서 건조한 후 담체에 대한 금속 산화물의 무게 (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 기준) 비가 5~20 wt. %가 되도록 전구체를 녹인 수용액에 담근다. 이를 rotary evaporator에 넣고 5시간 정도 회전하면서 함침 후 90 °C, 감압하에서 과량의 물을 기화시켰다. 이후 150 °C에서 다시 12시간 건조한 촉매는 공기 흐름 하에서 500 °C에서 10시간 소성한 후 사용하였다.

제조된 촉매의 금속 함량은 ICP-AES (Thermo Jarell Ash, AtomScan25)로 확인하였으며, 반응 전후의 촉매 비표면적은 Sorptomatic190 (Carlo Erba)을 사용하여 액체 질소 온도에서 BET 방법으로 측정하였다. 촉매의 결정구조를 확인하기 위하여 1.5405 Å Cu target이 장착된 D-Max 1400 (Rigaku) XRD를 이용하였으며, 촉매 표면에 담지된 크롬의 산화상태를 확인하기 위하여 ESCA (VG scientific, ESCALAB MKII) 분석을 하였다. 촉매의 산소 흡탈착량 및 산특성을 살펴보기 위하여 quadropole mass spectrometer (QTMD)가 장착되어 있는 TPD 장치 (Carlo Erba instrument, TP 190)를 이용하여 10<sup>-7</sup> mbar의 진공 하에서 30 °C/min의 속도로 800 °C까지 승온시키면서 O<sub>2</sub>-TPD 및 NH<sub>3</sub>-TPD를 수행하였다.

### 2.2. 반응 실험 및 분석

VCM의 촉매 산화 분해반응은 고정층 연속식 촉매반응 장치를 이용하여 수행하였다. 반응기는 내경 7 mm, 길이 45 cm의 stainless steel 관을 이용하였으며, 촉매층 바로 위와 외부에 thermocouple을 설치하여 전기로 내의 반응기 온도를 일정하게 조절하였다. 반응물은 공기와 VCM (Aldrich, 97%)을 MFC (Matheson)로 유량

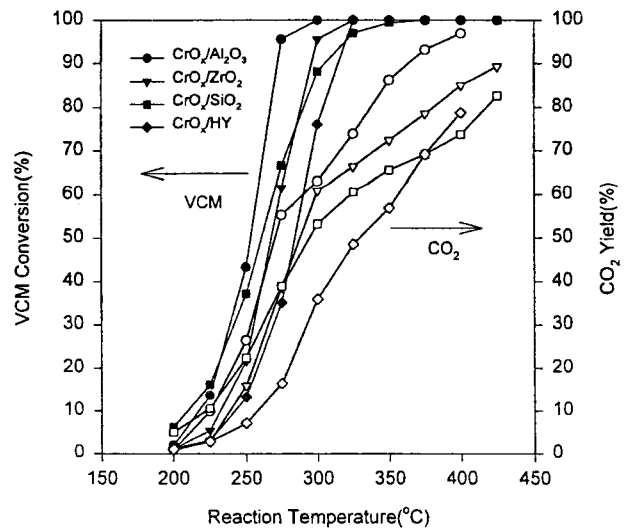


Figure 1. The light-off curves of VCM oxidation over CrO<sub>x</sub> on various supports. The filled and unfilled data are VCM conversion and CO<sub>2</sub> yield, respectively: [VCM] = 2,135 ppm in air, GHSV = 14,000 h<sup>-1</sup>.

조절하여 mixer에서 혼합된 VCM/공기 혼합기체를 일정한 농도로 공급하였다. 반응물 및 생성물의 농도는 반응장치와 on-line 연결된 GC (HP 5890II)로 분석하였는데 1회 sampling된 시료에서 CO<sub>2</sub>는 TCD에서, 탄화수소는 FID에서 동시에 분석되도록 TCD와 FID를 직렬 연결하여 사용하였다. CO의 분석을 위하여 별도의 TCD를 이용하였는데 CO<sub>2</sub>와 CO는 Carboxen-1000 컬럼을 사용하여 분리하였다. HCl의 분석은 chloride electrode가 연결된 ion analyzer (Orion, EA940)를 이용하였는데 반응기 출구부에 연결한 증류수를 채운 trap에서 일정 시간 포집한 후 분석하였다. Cl<sub>2</sub>의 분석은 gas detector tube (Gastec-801)를 이용하였는데 tube 충전 물질의 변색 정도로부터 농도를 측정하는 방법으로 10% 내외의 정확도를 가진다. HCl과 Cl<sub>2</sub>의 농도분석은 물질수지의 계산 등 필요한 경우에만 행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 담체의 산도와 반응성

VCM의 산화반응에 대한 담체의 영향을 알아보기 위하여 여러 담체에 CrO<sub>3</sub>를 담지한 촉매를 이용하여 공간속도 14,000 h<sup>-1</sup>와 VCM 농도 2,130 ppm의 조건으로 light-off test를 수행하였다. Figure 1은 반응온도에 대한 VCM의 전환율의 관계를 나타낸 것으로 전환율이 50%일 때의 온도, T<sub>50</sub>을 기준으로 활성을 비교할 때 CrO<sub>x</sub>/HY < ZrO<sub>2</sub> < SiO<sub>2</sub> < Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 순서를 보였다. 대부분의 촉매에 있어 VCM은 350 °C 이하에서 완전 분해되었는데 CrO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>의 경우 낮은 온도 구간에서는 다른 촉매에 비해 높은 활성을 보이지만 light-off curve의 기울기가 상대적으로 완만하여 완전 분해 온도는 다른 촉매에 비해 높게 나타났다. 분해 생성물중 탄소를 함유하는 생성물은 주로 CO<sub>2</sub> 및 CO이었으며 CrO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>에서만 250 °C 이하의 온도에서 미량의 아세틸렌이 검출되었다. 담체만의 영향을 알아보기 위하여 금속을 담지하지 않은 담체를 이용하여 공간속도와 VCM 농도를 각각 14,000 h<sup>-1</sup>, 2,130 ppm의 조건으로 400 °C에서 반응을 수행하였다. Figure 2에서와 같이 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 HY, ZrO<sub>2</sub>는 약 30%의 전환율을 보였으며 SiO<sub>2</sub>는 약 5%로 가장 낮았

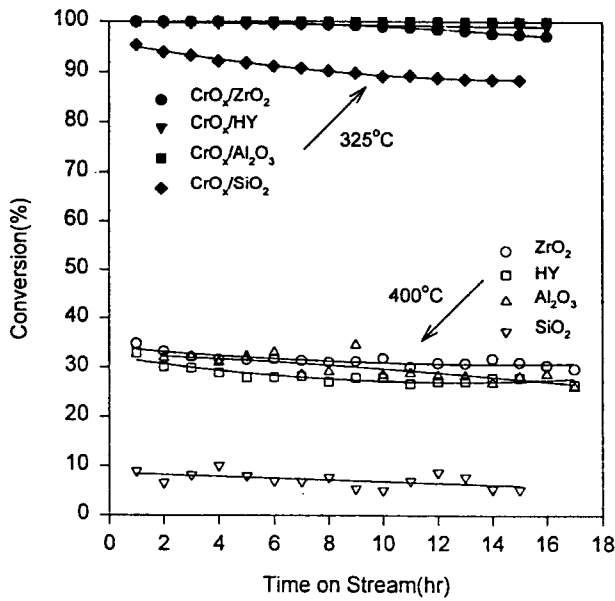


Figure 2. Conversion of VCM over various supports at 400 °C (unfilled symbol) and CrO<sub>3</sub> supported catalysts at 325 °C (filled symbol).: [VCM] = 2,135 ppm, GHSV = 14,000 h<sup>-1</sup>.

Table 1. BET Surface Area of the Various Catalysts (m<sup>2</sup>/g)

Catalysts	before impregnation	calcination temperature			
		500 °C	700 °C	900 °C	
CrO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	230	142 (135*)	123	64	
CrO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (90)	90	71 (65*)	68	61	
CrO <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>	40	25 (11*)	-	-	
CrO <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	505	317 (290*)	-	-	
CrO <sub>3</sub> /HY	551	78 (66*)	-	-	

\* area after the reaction

다. 반응생성물의 분석결과 CO<sub>2</sub> 및 CO 이외의 탄소 함유 생성물은 3~4가지 검출되었는데 이중 아세틸렌이 가장 많이 생성되었으며 미량의 다른 성분은 확인하지 않았다. 아세틸렌은 VCM의 dehydrochlorination에 의해 생성된 것으로 주로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 HY 등 산도가 높은 담체에서 많이 검출되었다.

Table 1은 담체 및 반응후 촉매의 BET 표면적을 나타낸 것으로 CrO<sub>3</sub>를 담지시킨 촉매의 표면적은 담체의 표면적 보다 작게 나타났으며 특히 SiO<sub>2</sub> 및 HY의 경우 급격하게 감소함을 볼 수 있다. 이러한 현상은 담지된 크롬 산화물이 담체의 미세기공을 막거나 크롬의 담지에 사용한 크롬산 (chromic acid, CrO<sub>3</sub>) 용액의 강한 산특성에 의해 기공구조가 손실되어 나타난 것으로 생각된다. 특히 HY의 경우는 결정 격자로부터 알루미늄의 추출 (framework dealumination)에 의한 결정과피가 표면적 감소 및 산도의 감소의 큰 원인으로 생각되며 이를 XRD 분석으로 확인하였다. Figure 2와 같이 공간속도 14,000 h<sup>-1</sup>와 VCM 농도 2,130 ppm의 실험조건으로 325 °C에서 15시간 반응동안 촉매의 활성저하는 크지 않았으며 반응후 측정된 각 촉매의 표면적은 거의 변화가 없었다 (Table 1).

Figure 3은 담체 및 CrO<sub>3</sub>를 담지한 촉매의 NH<sub>3</sub>-TPD 결과를 나타낸 것이다. 금속을 담지하지않은 담체의 산성도는 SiO<sub>2</sub> < ZrO<sub>2</sub> <

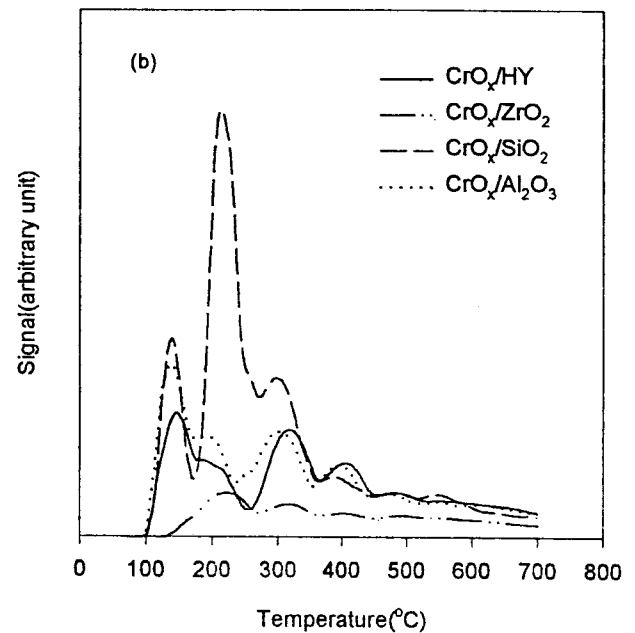
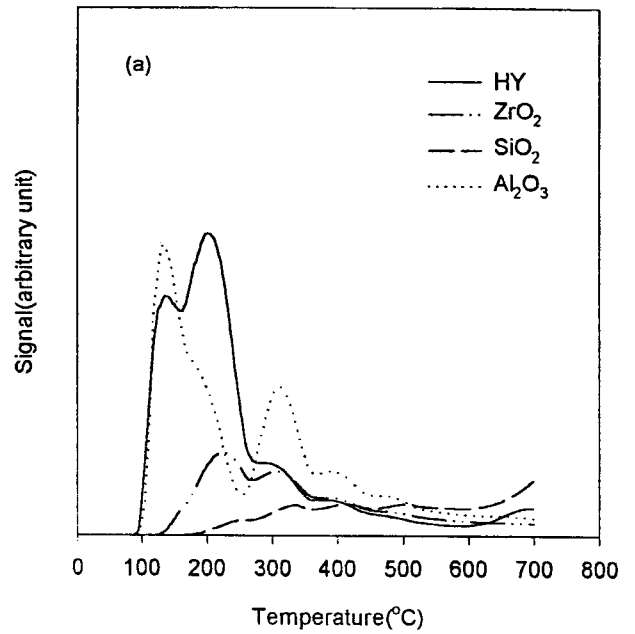


Figure 3. Profiles of NH<sub>3</sub>-TPD over (a) various supports and (b) CrO<sub>3</sub> supported catalysts after adsorption of NH<sub>3</sub> at 100 °C.: cat. wt. = 10 mg, heating rate = 30 °C/min.

HY ≤ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 순서로, CrO<sub>3</sub>를 담지한 촉매의 산성도는 ZrO<sub>2</sub> < HY < Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < SiO<sub>2</sub>의 순서로 증가하였다. CrO<sub>3</sub>를 담지한 촉매의 대부분이 담체만의 산성도보다 감소하였으나 CrO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>에서는 반대로 증가되었다. 이는 표면적이 넓은 SiO<sub>2</sub>에 강한 산성의 CrO<sub>3</sub>가 고르게 분산되어 산성도가 증가한 것으로 생각된다. Imamura[24]는 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>를 포함한 몇 가지 산촉매를 이용한 1,2-dichloroethane (이하 1,2-DCE)의 분해반응에서 산점이 분해반응에 관여하나, 산화반응의 생성물인 CO 및 CO<sub>2</sub>로의 수율이 매우 낮고 다량의 중간체가 생성된다고 보고하였다. Moon 등[31]은 1,2-DCE는 1차로 VCM으로 분해된 후 다시 CO 및 CO<sub>2</sub>로 산화됨을 확인하였으며

촉매의 산점은 1단계의 HCl 추출 (dehydrochlorination)에 큰 활성을 보이거나 2단계 산화반응에는 활성이 작은 것으로 보고하였다. 이상의 실험 결과와 문헌조사를 바탕으로 VCM의 산화반응 활성과 산도를 연관시켜 볼 때 촉매의 산점은 VCM으로부터 HCl을 추출하는 과정에 활성점으로 작용하나 산화반응에는 큰 영향을 주지 않는 것을 알 수 있었다. 일반적으로 담체의 표면적이 클수록 담지 금속의 분산도가 크며, 분산도가 좋을수록 높은 활성을 나타내나 제조한 CrO<sub>3</sub> 담지 촉매에서 반응활성 (T<sub>x</sub> 기준)이 표면적의 크기대로 나타나지 않았다. 이는 세공의 크기가 상대적으로 작은 SiO<sub>2</sub>나 zeolite에 담지된 CrO<sub>3</sub>는 세공을 막거나 결정구조를 파괴하여 세공내부에 담지된 CrO<sub>3</sub>로 반응물의 접근이 용이하지 않으며, 상대적으로 세공이 큰 ZrO<sub>2</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로는 반응물이 쉽게 접근할 수 있기 때문으로 해석된다. 이와 같이 담체 및 금속 담지촉매에서 산성도 및 표면적의 크기가 반응활성에 영향을 주지만 반드시 비례 관계를 보이는 것은 아니며, 반응물질의 종류 및 활성점으로 접근 용이성, 그리고 활성점의 상태 등과 같은 다른 특성에 의한 영향이 더 지배적일 수도 있다. 이상과 같이 여러 담체중 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 CrO<sub>3</sub>를 담지한 촉매가 VCM의 산화반응에 활성이 가장 좋은 것으로 나타났으며 이하에서는 CrO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 대한 특성과 반응활성에 대하여 고찰하였다.

3.2. 소성온도에 따른 특성변화

알루미나에 담지한 CrO<sub>3</sub> 촉매의 특성을 살펴보기 위하여 XRD, ESCA 및 O<sub>2</sub>-TPD등을 수행하였다. α-monohydrate를 담체로 사용한 CrO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 소성온도의 증가에 따라 표면적이 감소하였는데 특히, 900 °C에서 소성하였을 때 급격한 감소를 보였다 (Table 1). 이는 α-monohydrate는 소성시 약 400 °C 부근에서 pseudo-γ-alumina로 전이하며 약 750 °C까지 안정하게 표면적을 유지하나 그 이상의 온도에서는 세공구조가 무너지면서 표면적이 감소하기 때문으로 생각된다. 반면 담체 자체의 표면적이 작은 CrO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(90)의 경우 소성온도에 따른 표면적 감소폭은 크지 않았다. Figure 4는 담체 및 소성온도를 달리한 촉매의 XRD 특성피크를 나타낸 것이다. Figure 4(a)에서와 같이 α-monohydrate에 CrO<sub>3</sub>를 담지한 후 500 °C에서 소성하였을 때 AlOOH는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 전이됨을 볼 수있으며 그 이상의 소성온도의 증가에 따른 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 특성피크 변화는 없었다. 그러나 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 특성피크는 900 °C에서 소성 후에도 확인하지 못하였다. 일반적으로 CrO<sub>3</sub>는 300 °C 이상에서 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 거의 전환되나 CrO<sub>3</sub>를 α-monohydrate에 담지한 후 500~900 °C의 온도에서 소성하였을 때 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 XRD 특성피크가 관찰되지 않는 이유는 CrO<sub>3</sub>가 표면적이 큰 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 고르게 분산되어 상당량이 무정형으로 존재하고, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 표면이 담지된 CrO<sub>3</sub>를 열적으로 안정화시켜 고온에서도 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 결정화를 지연시키기 때문으로 볼 수 있다[32]. 그러나 Figure 4(b)에서와 같이 담체의 표면적이 작은 CrO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(90)은 500 °C의 소성온도에서도 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 특성피크가 약하게 나타나고, 소성온도가 증가함에 따라 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 특성피크의 크기가 커짐을 볼 수 있으며 900 °C에서 소성하였을 때 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 특성 피크는 2θ가 큰 쪽으로 약간 전이함을 볼 수 있다. 이는 표면적이 큰 α-monohydrate에는 많은 양의 CrO<sub>3</sub>가 monolayer로 담지될 수 있으나 표면적이 상대적으로 작은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(90)에는 monolayer 이상으로 담지되는 CrO<sub>3</sub>의 양이 증가하여 결정성 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 생성이 증가하고, 소성온도의 증가에 따라 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 생성이 증가하기 때문으로 생각된다.

담지된 크롬의 산화상태를 확인하기 위하여 XPS 분석을 수행하였는데 +3가와 +6가 크롬의 산화상태 비율은 Cr2p에 대한 스펙트럼을 deconvolution하여 계산하였다. Table 2에 나타낸 바와 같이 Cr<sup>6+</sup>의 비율은 소성온도의 증가에 따라 감소였으며 α-mono-

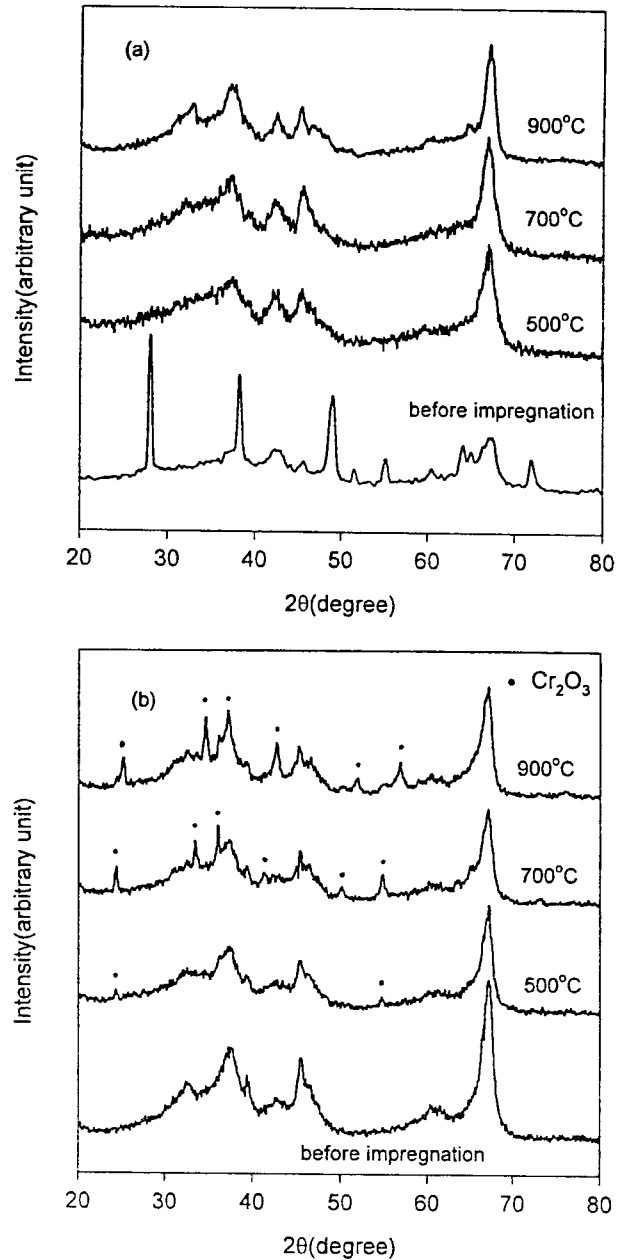


Figure 4. Change of XRD patterns of CrO<sub>3</sub> supported on (a) α-monohydrate (AlOOH), (b) γ-alumina with calcination temperature.

Table 2. XPS Data for CrO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts (Calculated by Deconvolution of Cr2p<sup>3/2</sup> Spectra)

Catalysts	contents of CrO <sub>x</sub> *	calcination temp.(°C)	Cr species	
			Cr <sup>+3</sup> (%)	Cr <sup>+6</sup> (%)
CrO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6	500	48	52
	12	500	47	53
	12	700	73	27
	12	900	74	26
	20	500	53	47
CrO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (90)	12	500	57	43

\* contents based on Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wt.%

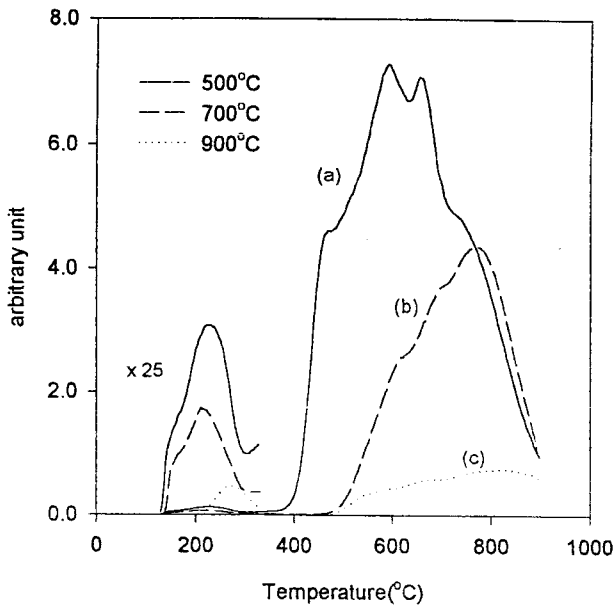


Figure 5. Profiles of O<sub>2</sub>-TPD over 12% CrO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> after calcination at (a) 500 °C, (b) 700 °C and (c) 900 °C: cat. wt. = 20 mg, heating rate = 30 °C/min.

hydrate를 담체로 사용한 촉매가  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 사용한 촉매보다 Cr<sup>6+</sup>의 분율이 크게 나타난 것으로 볼 수 있다. 또한 크롬 담지량이 6%와 12% (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 기준)에서는 Cr<sup>6+</sup>의 분율이 약 53% 정도이었으나 담지량이 20%인 촉매에서는 Cr<sup>6+</sup>의 분율이 47%로 감소함을 볼 수 있는데 이는 담지량의 증가에 따라 알루미나 표면 위에 monolayer 이상으로 담지된 CrO<sub>3</sub>는 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 쉽게 전환되기 때문으로 생각된다.

촉매 산화반응에 있어 촉매 표면에 존재하는 산소의 농도가 높을수록 산화활성이 증가하게 된다. 소성온도에 따른 각 촉매의 산소흡착량과 흡착세기를 산소 TPD를 수행하여 살펴보았다. Figure 5에 산소의 탈착 스펙트럼을 나타내었는데 소성온도가 증가함에 따라 산소탈착량은 감소함을 볼 수 있다. 이는 소성온도의 증가에 따라 Cr<sup>3+</sup>대 Cr<sup>6+</sup>의 비율이 증가하는 경향과 일치하는 결과로 10<sup>-7</sup> mbar의 진공상태에서 승온시킬 때 +6가의 크롬이 +3가로 환원되면서 산소가 방출되기 때문으로 해석할 수 있다.

3.3. VCM의 촉매 산화분해

12 wt. % CrO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매 상에서 온도의 변화에 따른 VCM의 분해거동을 살펴보기 위하여 200~400 °C의 온도 구간에서 light-off test를 수행하였다. Figure 6에 반응온도에 대한 VCM의 전환율, CO<sub>2</sub> 및 CO의 수율의 관계를 도시하였는데 전형적인 S자 형태의 light-off curve를 보이고 있다. 탄소 함유 생성물은 미반응 VCM 및 CO<sub>2</sub>, CO만이 검출되었으며 Table 3에서와 같이 탄소 함유 생성물의 탄소원자수를 기준으로 한 물질수지는 96~103%로 비교적 높게 나타났다. 온도의 증가에 따른 CO<sub>2</sub>의 수율 곡선은 낮은 온도 구간에서는 빠른 증가를 보이나 VCM의 전환율이 100%에 접근하면서 부터 다소 완만하게 증가하며 light-off curve와 큰 온도차이를 보였다. CO의 수율은 낮은 온도 구간에서 전환율이 증가함에 따라 증가하다가 전환율이 100%에 도달하고 CO<sub>2</sub>의 수율 곡선이 완만해지면서부터 감소함을 나타내었다. 이와 같이 상당량의 CO의 생성에 비추어 볼 때 CrO<sub>x</sub> 촉매 상에서 VCM의 산화반응은 아래의 2단계 과정을 거쳐 진행된다고 볼 수 있다[17,20].

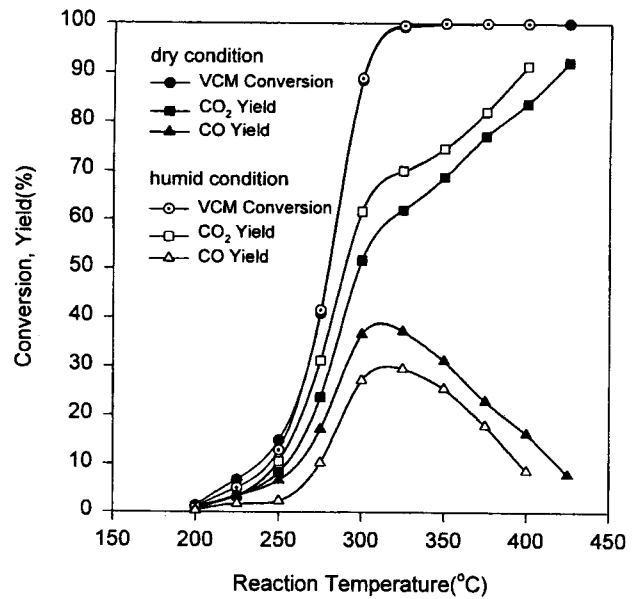


Figure 6. Catalytic activity as a function of temperature for the oxidation of VCM in the dry (filled symbol) and humid (unfilled symbol) air over 12 wt. % CrO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: [VCM] = 2,135 ppm, [H<sub>2</sub>O] = 12,000 ppm, GHSV = 40,000 h<sup>-1</sup>.

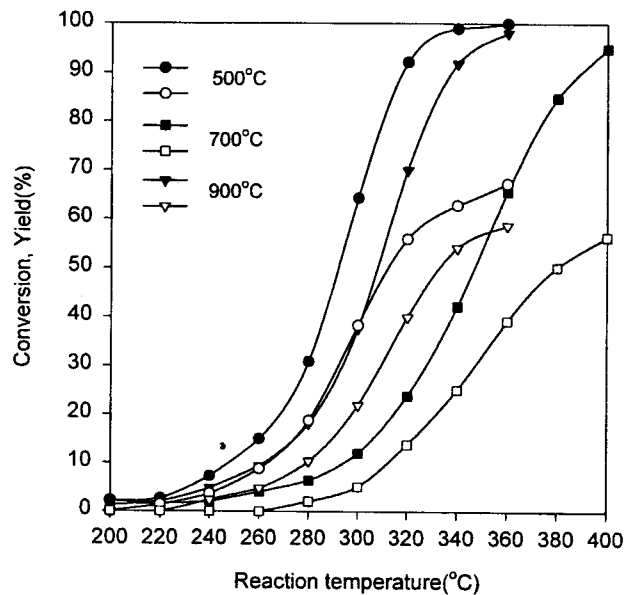
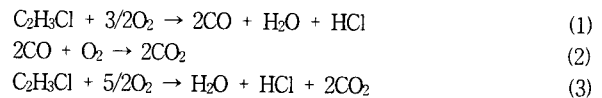


Figure 7. Catalytic activities with calcination temperature for VCM oxidation over 12% CrO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The filled and unfilled data are VCM conversion and CO<sub>2</sub> yield, respectively: [VCM] = 2,135 ppm, GHSV = 60,000 h<sup>-1</sup>.



또한 염소를 함유하고 있는 주생성물은 HCl과 Cl<sub>2</sub>로 VCM은 H/Cl 비가 3으로 수소가 충분하여 주로 HCl이 생성될 것으로 예상하였으나 250~400 °C에서 검출된 Cl<sub>2</sub>의 양은 2~180 ppm 정도로, 반응

Table 3. Catalytic Activities and Material Balance for the Oxidation of VCM

Temp.(°C)	Feed conc.(ppm)		Conversion (%)	Selectivity(%)		* Carbon balance(%)	Selectivity(%)		* Chlorine balance(%)
	VCM	H <sub>2</sub> O		CO <sub>2</sub>	CO		HCl	Cl <sub>2</sub>	
250	2135	0	14.9	49.3	52.7	102	90.8	1.2	92
	2195	5000	12.9	56.3	47.7	104	94	ND	94
300	2135	0	88.4	58.5	40.2	98.7	77.7	5.3	83
	2195	5000	88.9	69.4	27.9	97.3	87	ND	87
350	2135	0	99.3	68.7	32.2	101	77.9	15.1	93
	2195	5000	100	74.5	24.3	98.8	84.1	ND	84
400	2135	0	100	83.7	19.3	103	71.1	16.9	88
	2195	5000	100	91.4	7.8	99.2	82	ND	82

\* based on carbon and chlorine(Cl) atoms.

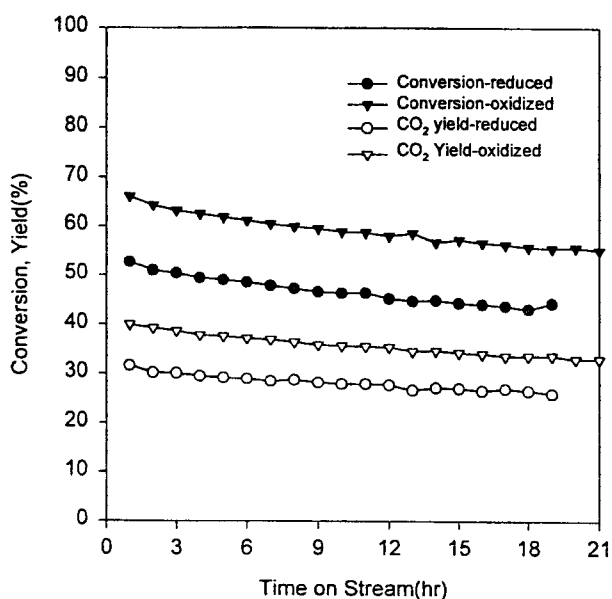


Figure 8. Comparison of catalytic activities of the oxidized and the reduced 12 wt. % CrO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for VCM oxidation at 300 °C: [VCM] = 2,135 ppm, GHSV = 60,000 h<sup>-1</sup>.

온도가 증가함에 따라 Cl<sub>2</sub>가 증가하였다. Cl<sub>2</sub>의 생성은 oxychlorination에 의한 결과로 생각되며 염소원자를 기준으로한 물질수지는 약 80~94%로 계산되었다.

소성온도를 달리한 12 wt. % CrO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 이용하여 VCM의 light-off test를 수행하였다. Figure 7에서와 같이 소성온도가 높을수록 분해활성은 감소함을 보였으며, 900 °C에서 소성한 촉매의 경우 활성이 현저히 떨어짐을 볼 수 있다. 이러한 결과는 소성온도의 증가에 따라 촉매 표면적의 감소, +6가의 크롬이 3가로 전환 및 표면 산소량의 감소등 여러 가지의 원인에 의해 VCM의 분해활성이 감소한 것으로 생각된다. 따라서 활성감소의 주원인을 알아보기 위하여 먼저 소성온도에 따른 표면적의 감소가 상대적으로 작은 CrO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(90) 촉매를 이용하여 반응을 행하였는데, 마찬가지로 소성온도의 증가에 따라 반응활성이 감소하였다. 이는 소성온도의 증가에 따른 활성감소가 표면적의 감소 이외의 다른 원인에 의해 크게 영향을 받는 것을 의미한다. 다음으로 12 wt. % CrO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 수소 분위기 하에서 350 °C로 5시간 동안 환원시켜 크롬의 산화상태를 달리한 촉매를 이용하여 활성을 비교하였다.

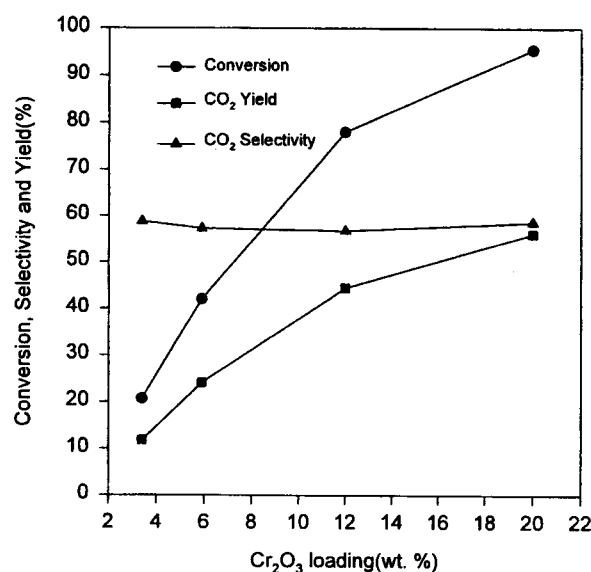


Figure 9. The effects of CrO<sub>x</sub> loadings on the catalytic activity for VCM oxidation at 300 °C: [VCM] = 2,135 ppm, GHSV = 40,000 h<sup>-1</sup>.

Figure 8은 산화상태가 다른 두 촉매를 이용한 300 °C에서의 반응 실험 결과로 높은 산화상태의 촉매가 환원된 촉매보다 활성이 높음을 볼 수 있으며, 전체 반응 온도 구간에서의 light-off test에서도 마찬가지로의 경향을 확인하였다. 이로부터 크롬의 산화상태가 VCM의 산화반응에 큰 영향을 미치며 +3가 보다 +6가의 산화상태에서 높은 활성을 나타낸다고 볼 수 있다.

Figure 9는 CrO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 크롬 담지량 변화에 대한 300 °C에서의 VCM 전환율 및 CO<sub>2</sub>의 수율, 선택도를 나타낸 것이다. 크롬의 담지량이 증가함에 따라 전환율 및 CO<sub>2</sub>의 수율은 증가하였으며 크롬산화물의 함량이 12 wt. % 이상부터 다소 완만한 증가를 보임을 볼 수 있다. 또한 전환율의 증가속도 보다 CO<sub>2</sub>의 수율증가속도는 완만함을 보이고 있는데 CO<sub>2</sub>의 선택도는 금속 산화물 함량에 큰 영향을 보이지 않고 약 55~60% 정도를 유지하였다. 약 16 시간 동안 반응을 수행하였는데 VCM의 전환율 및 CO<sub>2</sub>의 선택도 등 촉매활성은 금속함량에 관계없이 일정하게 유지되었다. 이러한 결과는 앞서 언급한 바와 같이 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 표면 위에 monolayer 이상으로 담지된 CrO<sub>3</sub>가 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 쉽게 전환되어 담지량이 증가하여도 활

**Table 4.** Temperature for Conversion Extents for the VCM Oxidation Over  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  with Various Inlet Concentrations and Space Velocities

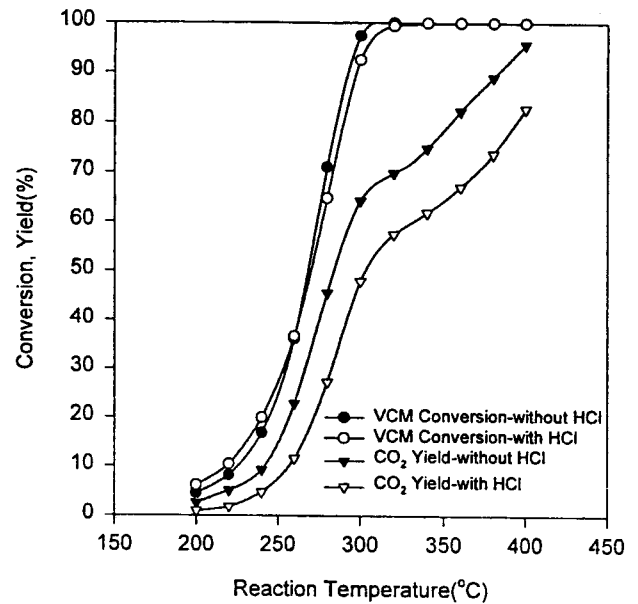
Feed Conc. (ppm)	Space velocity ( $\text{h}^{-1}$ )	$T_{50}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_{90}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_{50\text{CO}_2}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_{90\text{CO}_2}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
743	40,000	256	279	275	400<
1,201	40,000	266	291	288	400<
2,135	14,000	254	272	270	400<
2,135	30,000	270	293	292	400<
2,135	40,000	280	302	298	400<
2,135	50,000	284	308	308	400<
4,056	40,000	288	313	310	400<

성 증가속도가 완만하게 진행되는 것으로 생각된다.

VCM 농도를 740~4,300 ppm의 범위에서 변화시켜 가면서 light-off test를 행하였다. Table 4는 VCM의 농도에 대한 촉매활성의 변화를 50% 전환온도 ( $T_{50}$ )와 90% 전환온도 ( $T_{90}$ )로 나타낸 것으로 VCM의 농도가 증가함에 따라 전환율 및  $\text{CO}_2$ 의 수율 등 산화성능이 감소 ( $T_x$ 의 증가)함을 볼 수 있었다. 이는 반응물 및 분해생성물이 촉매 표면에 흡착하여 반응을 방해하기 때문에 나타나는 결과로 생각된다. 촉매에 의한 VOC의 소각 공정은 매우 빠른 유속하에서 이루어지므로 반응의 온도 의존성은 공간속도에 크게 영향을 받는다. 공간속도 (gas hourly space velocity, GHSV)는 시간당 유입되는 반응가스의 부피 (STP)를 촉매부피로 나눈 값으로 정의한다. 공간속도의 변화는 촉매량을 일정하게 두고 반응물의 부피를 변화시켰으며 14,000~50,000  $\text{h}^{-1}$ 의 범위에서 촉매활성의 변화를 살펴보았다. Table 4에 공간속도의 변화에 따른 촉매활성의 변화를 나타내었는데, 공간속도의 감소에 따라 촉매와 반응물간의 접촉시간의 증가하므로 VCM의 전환율이 증가하는 일반적인 경향을 보였다. 이와 같이 공간 속도와 농도가 증가함에 따라 단위 촉매량에 대하여 증가된 VCM의 제거를 위하여 더 높은 온도가 필요한데 공간속도 14,000~50,000  $\text{h}^{-1}$ , 유입농도 740~4,300 ppm 범위의 VCM을 완전 분해하기 위하여는 300~350  $^{\circ}\text{C}$ 의 온도가 필요함을 알 수 있었다

### 3.4. HCl 및 물의 영향

VCM이 완전 산화되면 위의 (3)식에서와 같이 HCl,  $\text{CO}_2$  및  $\text{H}_2\text{O}$ 가 생성된다. 이들 반응 주생성물이 반응활성에 미치는 영향을 확인하기 위하여  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  촉매를 이용하여 다음의 실험을 수행하였다. Figure 10은 VCM 농도 1,068 ppm의 반응물에 5,000 ppm의 HCl gas를 첨가했을 때 반응온도에 따른 전환율 및  $\text{CO}_2$ 의 수율변화를 나타낸 것이다. HCl이 첨가됨에 따라 VCM의 전환율은 260  $^{\circ}\text{C}$ 를 전후로 약간의 증가와 감소를 보였으나 큰 변화는 없었으며, 완전산화반응 활성을 나타내는  $\text{CO}_2$ 의 수율은 감소하는 현상을 나타내었다. 또한 300  $^{\circ}\text{C}$ 에서 18시간 반응 동안 시간의 경과에 따른 전환율 및  $\text{CO}_2$  선택도는 큰 변화가 없었으며, HCl을 첨가하지 않았을 때에 비해  $\text{CO}_2$  선택도는 약 15% 감소하였다. 이와같이 반응물에 HCl의 첨가시  $\text{CO}_2$  선택도 감소의 이유는 촉매표면에 HCl이 흡착하거나, 촉매 주위에 HCl 농도가 증가하여 담지된  $\text{CrO}_x$ 에 의한 VCM 및 반응 1단계 생성물인 CO의  $\text{CO}_2$ 로의 완전산화반응이 방해 (inhibition effects)를 받아 나타나는 현상으로 볼 수 있다. 그러나 VCM의 전체 전환율에는 큰 변화가 없는 이유는 HCl이 촉매 표면에 흡착함으로써 표면산도가 증가되고 이로 인하여 VCM이 부분산화되거나 다른 부반응을 거쳐 CO나  $\text{CO}_2$  이외의 다른 화합물로 전환되기 때문으로 생각된다. 이러한 결론은 HCl을



**Figure 10.** The effects of HCl on the catalytic activity for VCM oxidation over 12 wt. %  $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ : [VCM] = 1,068 ppm, [HCl] = 5,000 ppm, GHSV = 40,000  $\text{h}^{-1}$ .

첨가하였을 때 생성물로 CO 및  $\text{CO}_2$  이외에도 성분확인은 하지 않았으나 VCM 보다 고비점 화합물이 GC 스펙트럼상에서 검출되었으며 260  $^{\circ}\text{C}$ 를 전후로 생성량이 증가하다가 감소하는 결과로부터 유추할 수 있다. HCl의 첨가시 낮은 반응온도에서는 전환율이 높으나 반응온도가 증가하면서 전환율이 낮아지는 이유는 온도가 증가할수록 HCl의 흡착량이 감소하여 산도가 감소하기 때문이며, 반응시간이 경과해도 활성이 일정하게 유지되는 것은 촉매에 HCl이 약하게 흡착하여 연속 흐름하에서 촉매표면에 축적되지 않는 가역적 흡착이기 때문으로 생각된다.

다음으로 물의 첨가에 따른 영향을 살펴보기 위하여 반응물에 12,000 ppm의 물을 첨가하여 light-off test를 수행하였다. Figure 6과 Table 3에서와 같이 물의 첨가에 따라 전환율은 변화가 없었으나  $\text{CO}_2$ 의 수율 및 선택도는 증가함을 볼 수 있었다. 또한 gas detector tube를 이용하여 측정된  $\text{Cl}_2$ 의 분석결과 반응물에 물이 없는 조건에서는 온도의 증가에 따라  $\text{Cl}_2$ 가 많이 검출되었으나 물을 첨가하였을 때  $\text{Cl}_2$ 는 검출되지 않았다. 기보고된 염화 탄화수소의 촉매 산화반응에서 물첨가 효과는 촉매와 반응물의 종류에 따라 활성이 증가되기도, 또는 inhibitor로 작용하기도 하는데, 공통된 사항은 물이 첨가됨에 따라 HCl의 생성에 필요한 수소를 공급함으로써 oxychlorination을 억제하거나 역반응을 유도하여 촉매 비활성화의 주원인인  $\text{Cl}_2$ 의 생성을 억제한다는 것이다[14,20]. Michalowitz[35] 등은  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  촉매 상에서 VCM과 같은 일련의 불포화 염화 탄화수소 (chlorinated ethylene)의 산화반응에서 물이 첨가됨에 따라 전환율 및  $\text{CO}_2$ 의 선택도는 증가하고 고분자화된 염화물의 생성이 감소하고 촉매의 비활성화 속도가 감소한다고 보고하였다. 이는 본 연구와 잘 일치하는 결과로 물이 없는 조건에서는 촉매 비활성화 특성이 강한  $\text{Cl}_2$ 가 HCl과 마찬가지로 촉매 표면에 흡착하여 CO의 흡착을 방해하여  $\text{CO}_2$ 로의 산화반응이 억제되다가 물이 첨가됨에 따라  $\text{Cl}_2$ 가 HCl로 전환되고, 이에 의해 완전산화반응 활성이 다소 증가하는 것으로 사료된다.

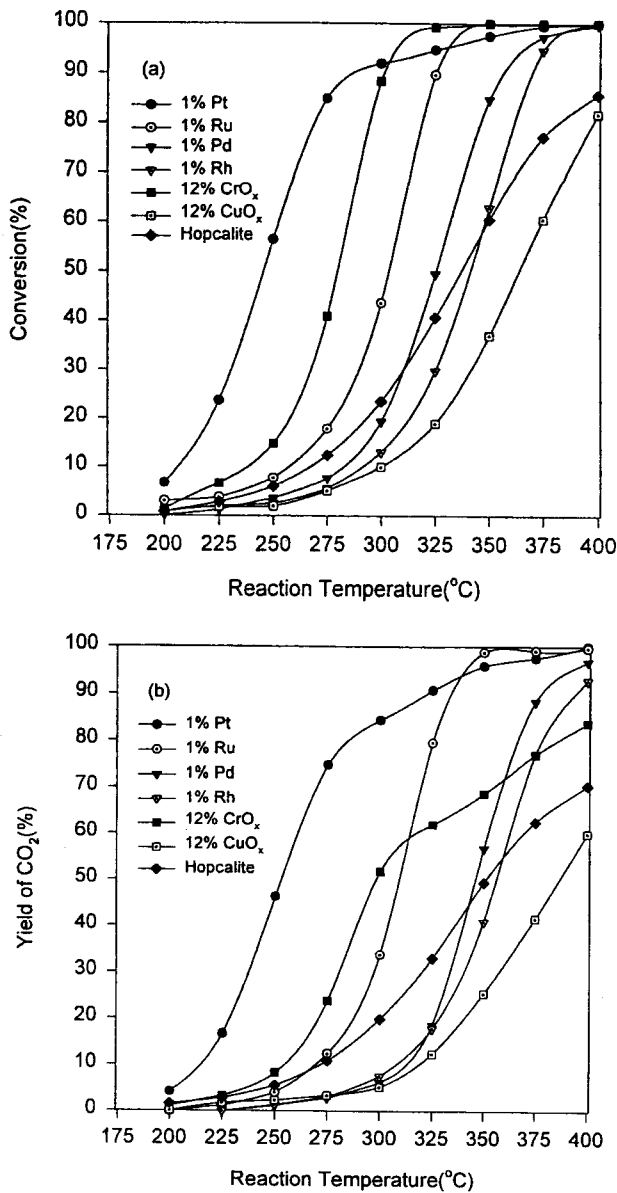


Figure 11. The light-off curves of VCM over various catalysts. (a) VCM conversion, (b) CO<sub>2</sub> yield as function of temperature: [VCM] = 2,135 ppm, GHSV = 40,000 h<sup>-1</sup>.

### 3.5. 촉매 활성비교

염화 탄화수소의 촉매 산화반응에 대한 문헌을 살펴보면 귀금속 및 전이금속 촉매의 장단점을 기술하였으나 동일한 실험 조건하에서 활성을 비교한 연구[11,33]는 많지 않다. 본 연구에서는 VOC의 산화반응에 많이 사용되는 1.0 wt. % 귀금속[9-13], 12 wt. % CrO<sub>x</sub>[17,20,23], 12 wt. % CuO<sub>x</sub>[21,22]를 담지한 촉매 및 Hopcalite[18]를 이용하여 VCM의 산화반응에 대한 활성을 비교해 보았다. Figure 11(a)는 VCM 농도 2,130 ppm, 공간속도 40,000 h<sup>-1</sup>의 조건에서 각 촉매에 대한 light-off curve를 나타낸 것이다. 12 wt. % CrO<sub>x</sub> 촉매는 1 wt. % Pt 촉매 다음으로 높은 활성을 보였으며 전환율이 50%를 나타내는 온도, T<sub>50</sub>을 비교시 활성이 가장 낮은 CuO<sub>x</sub>와 약 80 °C 정도의 차이를 보였다. Figure 11(b)에서와 같이 귀금속 촉매에서의 CO<sub>2</sub>의 수율 곡선은 VCM의 light-off curve와

Table 5. Apparent Activation Energy(E<sub>a</sub>), Pre-exponential Factor(k<sub>0</sub>) and Rate(r) at 275 °C for Catalytic Oxidation of VCM Over Various Catalysts

Catalyst *	E <sub>a</sub> (kcal/mol)	k <sub>0</sub> (s <sup>-1</sup> )	r (mol/g · s)
1% Pt	22.8	3.07 × 10 <sup>10</sup>	4.96 × 10 <sup>-7</sup>
1% Ru	23.7	8.70 × 10 <sup>9</sup>	3.45 × 10 <sup>-7</sup>
1% Rh	25.4	9.77 × 10 <sup>9</sup>	9.26 × 10 <sup>-8</sup>
1% Pd	25.8	2.28 × 10 <sup>10</sup>	1.38 × 10 <sup>-7</sup>
12% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26.5	2.65 × 10 <sup>11</sup>	4.13 × 10 <sup>-7</sup>
12% CuO	16.9	5.64 × 10 <sup>7</sup>	5.15 × 10 <sup>-8</sup>
Hopcalite	20.1	8.41 × 10 <sup>6</sup>	1.31 × 10 <sup>-7</sup>

\* Catalysts are metal or metal oxide supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> except Hopcalite

큰 차이 없이 온도의 증가에 따라 증가함을 보이나 CrO<sub>x</sub>, Hopcalite 및 CuO<sub>x</sub>에서는 두 곡선차이가 크게 나타났다. 상기의 촉매 상에서 생성물의 분포를 살펴보면 CrO<sub>x</sub> 촉매의 경우 탄소 함유 생성물은 CO와 CO<sub>2</sub>로 불완전 산화반응 생성물인 CO의 생성이 매우 큰 반면 귀금속 촉매의 경우 CO의 생성이 거의 없이 CO<sub>2</sub>만 생성되었다. 이는 CrO<sub>x</sub>, Hopcalite 및 CuO<sub>x</sub> 촉매 상에서 VCM의 산화반응 경로와는 달리 귀금속 촉매 상에서는 VCM이 CO<sub>2</sub>로 바로 전환됨을 나타낸다. 한편 VOC 및 CO의 산화반응에 많이 사용되고 있는 Hopcalite[34] 및 CuO<sub>x</sub>는 CO<sub>2</sub>, CO 이외에 VCM보다 고비점의 여러 종류의 부산물이 생성되었는데 이들에 대한 성분확인 은 하지 않았다. Figure 11(a)에 나타난 데이터 중 전환율이 10~90%까지의 데이터를 취하여 반응속도를 계산하였다. VCM의 산화반응에서 산소의 농도는 21%로 VCM의 농도에 비하여 매우 높고 일정하게 공급되므로 산소에 대한 반응차수는 0차로 가정하였다. 반응이 VCM의 농도에 대하여 1차를 가정 한 후 Arrhenius plot으로 부터 겹보기 활성화 에너지와 pre-exponential factor를 구하고 이로부터 반응속도를 계산하여 Table 5에 나타내었다. 12 wt. % CrO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에서의 겹보기 활성화 에너지는 26 kcal/mol이며 다른 촉매에 대하여 구한 활성화 에너지도 거의 비슷한 값을 보였다. 275 °C에서 12 wt. % CrO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 반응속도 (mol/g · s)를 기준으로 각 촉매의 활성을 비교시 1% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 보다 1.2배 정도 활성이 떨어지지만 다른 촉매에 비해 3배에서 8배 높은 활성을 보였다.

## 4. 결 론

여러 가지 담체에 CrO<sub>3</sub>를 담지한 촉매를 이용하여 VCM 산화반응 활성을 살펴보았는데 CrO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 활성이 가장 높았다. 생성물 분석결과 탄소를 포함하고 있는 주 생성물은 CO 및 CO<sub>2</sub>로 온도의 증가에 따라 CO<sub>2</sub>의 생성이 증가하였으며 이로부터 VCM은 먼저 CO로 산화 후 다시 CO<sub>2</sub>로 완전산화됨을 알 수 있었다. 반응물에 HCl을 첨가시 전환율은 변화가 없었으나 CO<sub>2</sub>의 선택도는 감소하는 경향을 보였으며, 물을 첨가시 전환율은 변하지 않고 CO<sub>2</sub>의 선택도는 약 10% 증가하고 Cl<sub>2</sub>의 생성이 억제되었다. HCl이나 물을 첨가하였을 때 18시간의 반응 동안 촉매 비활성화 현상은 관찰되지 않았다. 크롬의 산화상태는 +3가 보다 +6가일 때가 산화반응 활성이 높았다. 여러 가지 귀금속 촉매와 다른 전이금속 산화물과의 산화활성을 비교시 Pt 담지촉매가 가장 우수하였으며, 12 wt. % CrO<sub>x</sub> 촉매가 1 wt. % Pt 담지촉매 외의 다른 촉매보다 높은 분해활성을 보였다. 12 wt. % CrO<sub>x</sub>에서의 겹보기 활성화 에너지



는 26 kcal/mol이며, 275 °C에서 12 wt. % CrO<sub>x</sub>/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에서의 반응속도 (mol/g · s)를 기준으로 각 촉매의 활성을 비교할 때 1 wt. % Pt보다 1.2배 정도 활성이 떨어지지만 다른 촉매에 비해 3배에서 8배 높은 활성을 나타내었다.

### 참 고 문 헌

1. W. A. Shirley, *Chem. Eng. Prog.*, 90, 7, 26(1994).
2. J. W. Bradstreet, "Hazardous air pollutants :assessment, liabilities and regulatory compliance", Noyes publications (1995).
3. J. C. Mycock, J. D. McKenna, L. Theodore, "Handbook of air pollution control engineering and technology", Lewis publishers (1995).
4. E. C. Moretti, N. Mukhopadhyay, *Chem. Eng. Prog.*, July 20(1993).
5. E. N. Ruddy, L. A. Carroll, *Chem. Eng. Prog.*, July, 28(1993).
6. W. Chu, H. Windawi, *Chem. Eng. Prog.*, Mar., 37(1996).
7. J. J. Spivey, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26, 2165(1987).
8. H. Windawi, M. Wyatt, *Platinum Metals Rev.*, 37, 4, 186(1993).
9. G. C. Bond, N. Sadeghi, *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, 25, 241 (1975).
10. J. A. Rossin, M. M. Farris, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, 1024 (1993).
11. B. Chen, C. Bai, R. Cook, *Catalysis Today*, 30, 15(1996).
12. B. Mendyka, A. M. Piotrowska, K. Syczewska, *Catalysis Today*, 11, 597(1992).
13. D. M. Papenmeier, J. A. Rossin, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33, 3094(1994).
14. J. J. Spivey, J. B. Butt, *Catalysis Today*, 11, 465(1992).
15. H. Windawi, Z. C. Zhang, *Catalysis Today*, 30, 99(1996).
16. J. Weldon, S. M. Senkan, *Combust. Sci. and Tech.*, 47, 229 (1986).
17. J. K. Musick, F. W. Williams, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 13, 3, 175(1974).
18. S. C. Petrosius, R. S. Drago, V. Young, G. C. Grunewald, *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 6131(1993).
19. M. P. Manning, *Hazardous Waste*, 1, 1, 41(1984).
20. R. M. Lago, M. L. H. Green, S. C. Tsang, M. Odlyha, *Applied Catalysis B: Environ.*, 8, 107(1996).
21. P. Subbanna, H. Greene, F. Desal, *Environ. Sci. Technol.*, 22, 557(1988).
22. K. Ramanathan, J. J. Spivey, *Combust. Sci. & Tech.*, 63, 247 (1989).
23. S. Imamura, H. Tarumoto, S. Ishida, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 28, 1449(1989).
24. S. Imamura, K. I. Imakubo, S. Furuyoshi, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30, 2355(1991).
25. H. L. Greene, D. S. Prakash, K. V. Athota, *Applied Catalysis B: Environmental*, 7, 213(1996).
26. X. Z. Jiang, L. Q. Zhang, X. H. Wu, L. Zheng, *Applied Catalysis B: Environmental*, 9, 229(1996).
27. Z. Konya, I. Hannus, I. Kiricsi, *Applied Catalysis B: Environmental*, 8, 391(1996).
28. S. Chatterjee, H. L. Greene, *Applied Catalysis A: General*, 98, 139(1993).
29. B. Ramachandran, H. L. Greene, *Applied Catalysis B: Environmental*, 8, 157(1996).
30. H. G. Stenger, Jr. and G. E. Buzan, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2, 117(1993).
31. H. W. Lee, Y. C. Kim, S. K. Moon, *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, 9, 497(1998).
32. C. Groenvelt, P. P. M. Wittgen, *J. Catal.*, 59, 153(1979).
33. S. Vigneron, P. Deprelle, J. Hermia, *Catalysis Today*, 27, 229 (1996).
34. P. Lasso, A. Anderson, *J. Catal.*, 163, 279(1996).
35. R. Michalowicz, M. S. Thesis, MIT, Cambridge, MA (1982).