

금속산화물 담지촉매상에서 연속 습식 TCE 분해반응

김문현[†] · 추광호*

대구대학교 환경기술연구소, 환경공학과
712-714 경북 경산시 진량읍 내리리 15
*경북대학교 환경공학과
702-701 대구시 북구 산격동 1370
(2004년 7월 9일 접수, 2004년 12월 1일 채택)

Continuous Wet Oxidation of TCE over Supported Metal Oxide Catalysts

Moon Hyeon Kim[†] and Kwang-Ho Choo*

Environmental Technology Institute (ETI), Department of Environmental Engineering, Daegu University,
15, Naeri, Jillyang, Gyeongsan 712-714, Korea

*Department of Environmental Engineering, Kyungpook National University, 1370, Sangyeok-dong, Bukgu, Daegu 702-701, Korea
(Received 9 July 2004; accepted 1 December 2004)

요 약

TiO₂에 담지된 불균일 촉매상에서 ppm 수준으로 존재하는 수중 유기오염물질들을 제거하기 위한 모델반응으로 액상 trichloroethylene(TCE) 분해반응을 선정하였으며, 여러 반응변수의 동시제어가 가능하도록 디자인된 연속 흐름식 고정층 반응기 내에서 incipient wetness 기법으로 제조된 여러 전이금속 산화물 촉매들의 TCE 분해활성을 조사하였다. 선택된 반응조건에서 모델반응의 내부확산저항은 없었으며, 36 °C의 반응온도에서 촉매표면에 흡착에 의한 액상 TCE 제거된 정도는 무시할 만하였고 촉매반응에 의해서만 제거될 수 있었다. TCE 제거반응에 대한 촉매들의 활성 및 반응시간에 따른 분해효율의 의존성은 사용된 금속 산화물 및 담지체의 종류에 따라 달라지는 것으로 나타났다. 5 wt.% CoO_x/TiO₂ 촉매는 본 대상반응에 대하여 가장 우수한 활성을 갖는 것으로 나타났으며, 반응시간의 경과 정도에 따라 TCE 분해효율이 점진적으로 증가하여 안정되는 전이구간의 존재를 확인할 수 있었다. 이와 같은 촉매활성의 반응시간 의존성은 반응 초기와 일정시간 경과 후의 TiO₂ 표면에 존재하는 CoO_x의 표면구조가 상이할 뿐만 아니라 반응시간 경과와 함께 활성이 더욱 높은 Co species의 표면노출을 암시하고 있다. NiO_x, CrO_x와 같은 금속 산화물 촉매들의 반응활성은 매우 낮은 수준이었다. TiO₂와 MFI를 담지체로 하여 각각 incipient wetness법과 이온교환법으로 제조된 CuO_x/TiO₂, Cu-MFI, FeO_x/TiO₂ 및 Fe-MFI의 TCE 제거효율을 반응시간의 함수로 살펴본 결과, Cu 촉매들에서 관찰되는 반응시간-분해효율 거동과는 다른 현상이 FeO_x/TiO₂와 Fe-MFI 촉매상에서 관찰되었다. 36 °C의 반응온도에서 전 반응시간 동안에 5 wt.% FeO_x/TiO₂ 촉매상에서 TCE 제거반응은 일어나지 않았으나, 1.2 wt.% Fe-MFI의 경우 반응 초기에 높은 제거율을 일정시간 동안 유지하다가 서서히 감소하는 비활성화 현상이 발생하였다. 이는 동일한 활성성분이 사용된다 할지라도 그 제조방법에 따라 촉매활성이 달라질 수 있음을 보여주고 있으며, 액상반응 중에 일어나는 활성성분의 redox cycle이 중요한 역할을 할 수 있음을 암시하고 있다. 가장 우수한 CoO_x/TiO₂ 촉매의 TCE 분해활성에 미치는 CoO_x 담지량, 반응온도 등의 영향을 조사한 결과, 최적의 CoO_x 담지량이 존재하였고 반응온도가 높을수록 TCE 제거효율은 높게 나타났다. 반응 중에 CoO_x leaching에 의한 CoO_x의 손실이 확인되었으나 TCE 전환율에 영향을 미칠 정도는 아닌 것으로 판단되었다.

Abstract – Heterogeneously-catalyzed oxidation of aqueous phase trichloroethylene (TCE) over supported metal oxides has been conducted to establish an approach to eliminate ppm levels of organic compounds in water. A continuous flow reactor system was designed to effect predominant reaction parameters in determining catalytic activity of the catalysts for wet TCE decomposition as a model reaction. 5 wt.% CoO_x/TiO₂ catalyst exhibited a transient period in activity vs. on-stream time behavior, suggesting that the surface structure of the CoO_x might be altered with on-stream hours; regardless, it is probable to be the most promising catalyst. Not only could the bare support be inactive for the wet decomposition reaction at 36 °C, but no TCE removal also occurred by the process of adsorption on TiO₂ surface. The catalytic activity was independent of all particle sizes used, thereby representing no mass transfer limitation in intraparticle diffusion. Very low TCE conversion appeared for TiO₂-supported NiO_x and CrO_x catalysts. Wet oxidation perfor-

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: moonkim@daegu.ac.kr

mance of supported Cu and Fe catalysts, obtained through an incipient wetness and ion exchange technique, was dependent primarily on the kinds of the metal oxides, in addition to the acidic solid supports and the preparation routes. 5 wt.% $\text{FeO}_x/\text{TiO}_2$ catalyst gave no activity in the oxidation reaction at 36 °C, while 1.2 wt.% Fe-MFI was active for the wet decomposition depending on time on-stream. The noticeable difference in activity of the both catalysts suggests that the Fe oxidation states involved to catalytic redox cycle during the course of reaction play a significant role in catalyzing the wet decomposition as well as in maintaining the time on-stream activity. Based on the results of different CoO_x loadings and reaction temperatures for the decomposition reaction at 36 °C with $\text{CoO}_x/\text{TiO}_2$, the catalyst possessed an optimal CoO_x amount at which higher reaction temperatures facilitated the catalytic TCE conversion. Small amounts of the active ingredient could be dissolved by acidic leaching but such a process gave no appreciable activity loss of the CoO_x catalyst.

Key words: Heterogeneous Wet Catalysis, Continuous Flow Reaction, Cobalt Oxide, Trichloroethylene, Chlorinated Hydrocarbons, Metal Oxides

1. 서 론

수중에 수십 ppm 정도로 존재하는 유기오염물들을 제거하기 위한 습식공기산화 기술에서는 고온고압(180-320 °C, 20-150 atm)이 요구되므로 경제성이 낮은 반면에, 같은 목적으로 촉매를 이용하는 촉매 습식 산화 기술은 상대적으로 저온 저압 반응이며 반응시스템의 설계 및 운영상의 어려움을 극복할 수 있는 장점이 있다[1]. 균일상의 전이금속을 촉매로 사용하는 균일 촉매 습식 산화법(homogeneous catalytic wet oxidation, Homo-CWO)은 상대적으로 반응온도와 압력을 많이 낮출 수 있었으나, 여전히 높은 온도와 압력(130-200 °C, 5-20 atm)이 요구되고 또한 분리과 재순환 등의 여러 문제점이 상존한다[2]. 이러한 Homo-CWO의 대안기술로 평가받고 있는 불균일 촉매 습식 산화법(Heterogeneous CWO, Hetero-CWO)에서는 금속이나 금속 산화물 촉매를 불용성의 담지체에 담지하여 원하는 수중 오염물을 제거할 수 있다. Hetero-CWO 기술은 유기오염물의 농도가 매우 낮아서 분리·회수하기에는 경제성이 없는 경우, 생물학적으로 처리하기에는 미생물에 독성이 강한 경우, 순수 광촉매 반응만으로는 어떤 특정 유기오염물을 분해하기 어려운 경우에 적합하다.

Hetero-CWO 연구의 대표적인 예로는 페놀, p-클로로페놀, 카르복실산과 같은 유기오염물을 함유하는 폐수처리를 들 수 있다[3-5]. Hetero-CWO 기술의 핵심은 화학적으로 촉매로서의 역할과 기계적인 특성이 모두 요구된다. Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , 활성탄 등에 담지된 상태의 Cu, Mn, V, Pt 등이 촉매로서 주로 연구되었으며, Zn, Co 등이 조촉매로 주로 이용되었다[6]. 지금까지 대부분의 Hetero-CWO 연구들은 Homo-CWO기술에 비하여 상대적으로 낮은 압력과 반응 온도에서 유기오염물을 효과적으로 제거할 수 있었으나, 여전히 높은 압력(3-20 atm)과 반응온도(100-150 °C)가 요구되고 있다. 이와 같은 반응조건 및 운전방식에서는 단위공정으로부터 배출되는 폐수나 지하수 내에 존재하는 ppm 및 % 수준의 유기오염물질을 제거하기에는 효과적이나, 원하는 제거효율을 얻기 위하여 상대적으로 고압의 회분식 반응 시스템을 사용함으로써 인해 처리 후에 고액 분리공정과 촉매 재처리 공정이 별도로 요구되므로 비용증가의 단점이 상존하고 있다.

지금까지 몇몇 연구자들에 의해 액상에 존재하는 유기오염물이나 질산염을 제거하기 위한 목적으로 비교적 저온($T \leq 80$ °C), 저압($P \approx 1$ atm)에서 연속 흐름식 반응 시스템이 연구되었다 할지라도 반응 효율 측면 때문에 많은 연구가 이루어지지 않는다는[7-12]. 액상 유기오염물질을 제거하기 위하여 연속 반응 시스템을 적용하면 상대적으로 낮은 반응활성이 얻어지지만 회분식 운전방식에서 부딪히

는 여러 문제점을 해결할 수 있다. 따라서, 본 연구에서는 지하수나 정수에 존재 또는 잔류하는 여러 염소함유 유기화합물들 중에 대표적으로 trichloroethylene(TCE)을 Hetero-CWO 방법으로 제거할 수 있는 저온 저압 연속처리공정에 적합한 촉매를 개발하기 위하여 요구되는 불균일 촉매들의 특성과 주요 반응변수들의 영향을 연구하고자 한다.

2. 실 험

2-1. 촉매제조

물속에 ppm 수준으로 녹아 있는 TCE를 불균일 촉매반응으로 제거하기 위하여 여러 전이금속 산화물 촉매들이 제조되었는데, 이들의 담지체로는 Millennium Chemicals의 상용 DT Series TiO_2 를 사용하였다. 이들 TiO_2 중에서 순수한 anatase 구조로 이루어진 DT51D가 기상 TCE 제거반응에서 담지체로서 매우 우수한 성능을 갖는 것으로 나타났기 때문에[13], 본 연구에서는 pellet 형태로 성형된 DT51D(D 1 mm×L 2 mm)를 20/30, 30/40, 80/100 mesh size로 파쇄한 다음 금속 전구체들을 원하는 입자크기로 파쇄된 DT51D의 세공부피($0.30 \text{ cm}^3/\text{g}$)에 해당하는 양만큼의 초순수에 녹여 incipient wetness 기법으로 담지하였다[14]. 이때 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99.999%), $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Merck, 99%), $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Acros, 99%) 및 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Acros, 98%)가 전이금속 전구체들로 사용되었다. 제조된 각각의 촉매를 110 °C에서 약 12시간 동안 건조시켜 진공 데시케이터에 보관하였다. $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ (Zeolyst, CBV3024E) 제오라이트를 이용하여 1.2% Fe-MFI와 1.8% Cu-MFI 촉매를 각각의 전구체 용액 내에서 이온교환법으로 제조한 다음 유사한 방법으로 건조 과정을 거친 후에 30/40 mesh의 입자크기로 다시 성형 되었다. 본 연구에서 제조된 전이금속 산화물 및 관심을 갖는 전이금속으로 이온교환된 제오라이트 촉매들의 담지량, BET 비표면적 등의 물리화학적 특성들이 Table 1에 적시되어 있다.

2-2. 반응 시스템 구성

본 연구에서는 30-120 mesh 크기로 성형된 촉매의 Hetero-CWO 반응활성을 시험하기 위한 반응 시스템이 설계 및 제작되었다. 본 연구에서 제작된 반응 시스템은 (1) 반응 및 생성물의 on- and off-line 동시 분석, (2) 연속 흐름식 반응을 위한 유량제어, (3) 일정한 액상 TCE 농도 유지를 위한 가압제어, (4) 반응이 일어나는 촉매층의 가변 온도제어, (5) LHSV(liquid hourly space velocity)와 WHSV(weight hourly space velocity)를 변화시킬 수 있는 가변유량 및 촉매층 부피

Table 1. Physicochemical properties of the supported catalysts prepared

Catalyst	Preparation technique ^a	Metal content(%)	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	S _{BET} (m ² /g)
Shaped TiO ₂ ^b				79
NH ₄ -ZSM-5(MFI structure) ^c			30	400
NiO _x /TiO ₂	IW	5 ^d		
CrO _x /TiO ₂	IW	5 ^d		
CoO _x /TiO ₂	IW	1 ^d		80
		5.01		71
		10 ^d		65
CuO _x /TiO ₂	IW	5 ^d		
FeO _x /TiO ₂	IW	5 ^d		73
Cu-MFI	IE	1.8	30	386
Fe-MFI	IE	1.2	30	383

Note. Use of a 30/40-mesh TiO₂ for its supported catalysts.

^aIW, incipient wetness; IE, ion exchange.

^bProvided by Millennium Chemicals (DT51D).

^cProvided by Zeolyst (CBV3024E).

^dNominal content.

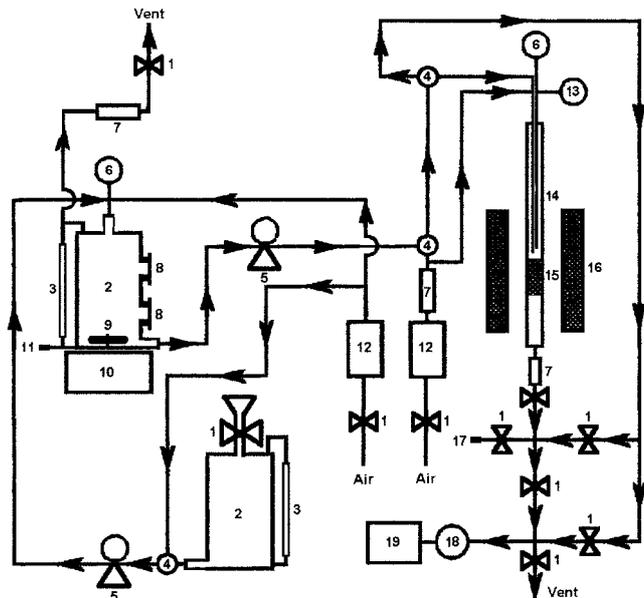


Fig. 1. Schematic of a continuous flow reaction system for catalytic wet decomposition of aqueous TCE in water.

- | | |
|-----------------------------------|------------------------------------|
| 1. On/off valve | 11. TCE injection port |
| 2. TCE storage tank | 12. Mass flow meter or controller |
| 3. Liquid-level gauge | 13. Thermocouple |
| 4. 3-way valve | 14. I-shaped reactor |
| 5. High precision liquid pump | 15. Catalyst and inert mesh screen |
| 6. Precision pressure gauge | 16. Electric furnace |
| 7. Check valve | 17. Off-line sampling port |
| 8. Transparent glass window | 18. On-line sampling system |
| 9. Large volume magnetic bar | 19. Gas chromatograph |
| 10. Large volume magnetic stirrer | |

변화 및 (6) 촉매층의 산소농도 제어가 가능하도록 설계되었다.

Fig. 1에서 보듯이, 반응 시스템 구성도 하단에 위치한 1차 탱크에 3차 증류수 60 l를 채우고 하단에 위치한 펌프(Cole-Parmer, Masterflex L/S EP)를 이용해 상단에 있는 혼합탱크로 펌핑하였다. 약 30 ppm에 해당하는 TCE(Aldrich, 99.5%)를 이 혼합탱크에 부착

된 주입구로 주입한 후에 대용량 자석교반기(BelArt, Model 37028)로 200 rpm에서 1시간 동안 충분히 혼합하였다. 이때 1차 탱크 및 TCE 혼합 탱크에 부착된 수두 게이지를 통하여 펌핑 동안에 각각의 탱크 내에서 3차 증류수와 TCE 용액의 변화량을 알 수 있도록 하였으며, 상단의 혼합탱크에는 정밀 압력 게이지(Ashcroft, 0-15 psi)를 부착하여 일정하게 가압되는 상태에서 반응 중에 정밀 액체 가변유량 제어 펌프(Cole-Parmer, Masterflex L/S VSDP, 18-1,100 cm³/min)를 이용한 TCE 용액 펌핑 동안에 발생하는 압력 감소 정도를 모니터링하였다. 반응 중에 저장탱크 내에서 일어나는 압력감소를 주기적으로 상쇄하기 위하여 mass flow controller(MFC, Brooks, Model 5860E)를 통해 흐르는 공기(Praxair, 99.99%)를 이용해 재 가압할 수 있도록 설계되었다. TCE 용액과 접촉하는 라인들은 TCE와 반응하지 않는 viton 및 teflon 재질로 된 연결부와 관을 사용하였다.

정밀 액체 가변유량 제어 펌프를 통해 일정한 유량(50 cm³/min)으로 공급되는 TCE 용액의 반응 전과 후의 농도변화를 분석할 수 있도록 반응기를 통과하지 않는 upstream 라인이 시료 분취구와 샘플링 시스템에 직접 연결되도록 하였으며, 필요시 반응 중에 촉매층으로 공기를 추가로 공급하기 위하여, MFC로 일정 유량의 공기를 촉매층 상부에 직접 공급할 수 있도록 TCE 용액이 흐르는 1/4" 라인 내부에 1/16" 공기 공급 라인을 별도로 설치하였다. I-자형 유리 반응기에 충전된 촉매층 상부의 액체온도를 직접 제어하기 위하여, 반응기 내부로 thermocouple을 삽입하였고, 반응기를 통과하는 TCE 용액의 부피 및 무게를 기준으로 각각 계산할 수 있는 LHSV와 WHSV를 조절할 수 있도록 반응기 내부에는 자유로이 위치조정이 가능한 150 mesh 스크린을 위치시켰다. 반응기 내에서 TCE 용액의 온도를 35±1 °C로 조절하기 위하여 PID 온도 제어기로 반응온도를 제어하였다.

2-3. 반응활성 측정 및 반응물 분석

사용된 촉매들의 무게를 기준으로 하여 WHSV=7,500에 해당하는 TCE 용액을 촉매층에 연속적으로 공급하면서 반응시간에 따른 촉매들의 습식 산화활성을 측정하였다. On-line으로 반응 전후의 액상 TCE 전환율을 측정하기 위하여, 시료 분취구 하단에 heating element가 부착된 별도의 라인을 통하여 7 cm³/min 이하의 용액이 완전히 기화되어 샘플링 시스템으로 주입되고, 이는 AT-1 capillary column(Alltech)을 이용하여 FID가 부착된 가스 크로마토그래피(Agilent, Model 6890N)에서 on-line으로 분석될 수 있도록 하였다. 이때 on-line 분석과정들은 LAN 방식으로 제어되는 on-line data acquisition system(Agilent, ChemStation)로 이루어졌다. 반응 전·후에 시료 분취구에서 시료를 샘플링할 경우에는 off-line으로 분석이 이루어졌으며, 이렇게 분취된 액상시료의 염소이온 농도, pH, DO 농도의 변화는 각각 ion chromatography(Dionex, Model DX-120), pH meter(Metrohm, Model 690), DO meter(Orion, Model 830A)를 사용하여 측정되었다. 일정시간 동안 반응 후에 TiO₂ 표면에 침적된 함탄소물질에 대한 분석은 CHNS analyzer(LECO, Model 932)에 의해 이루어졌다. 제조된 각각의 촉매를 반응기에 충전한 다음, MFC에 의해 조절되는 유량 100 cm³/min의 공기를 이용하여 5 °C/min의 승온속도로 570 °C까지 가열한 다음 1시간 동안 전처리한 후에, 원하는 반응온도에서 액상 TCE 제거반응을 수행하였다.

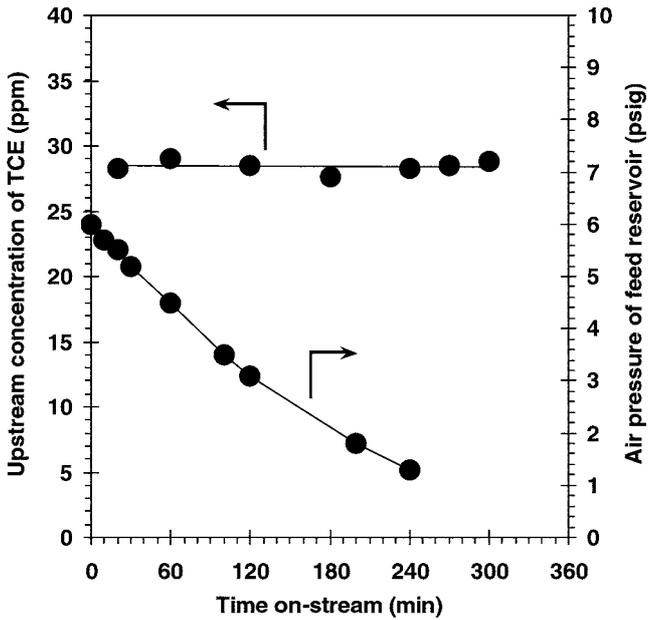


Fig. 2. An aqueous concentration of TCE and its feed reservoir pressure as a function of operating time.

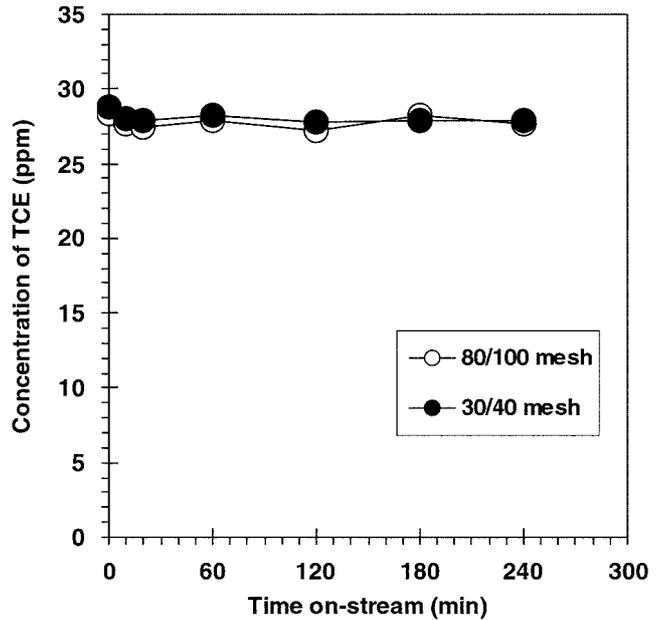


Fig. 3. The extent of removal of an aqueous TCE by its adsorption at 36°C on the bare TiO₂ support in the continuous flow reactor.

3. 결과 및 고찰

3-1. 주요 운전변수와 물질전달

TCE가 녹아 있는 공급탱크가 대기압 조건으로 노출되면 이 TCE 분자들이 쉽게 증발하여 액상 TCE 농도를 일정하게 유지할 수 없었기 때문에, 상기에서 설명하였듯이 본 연구에서는 TCE 공급탱크를 가압조건에서 유지하였다. 제조된 촉매들의 액상 TCE 제거활성을 시험하기 전에, TCE 공급탱크 내의 압력감소로 인하여 반응시간에 따라 액상 TCE 농도가 변화되는지를 조사하였다. TCE 공급탱크로부터 50 cm³/min의 공급속도로 펌핑하면서 upstream의 TCE 농도 및 압력변화를 시간에 따라 측정된 결과를 Fig. 2에서 보여주고 있다. TCE 공급탱크의 초기압력은 약 6.1 psi이였으나, 4시간 후에는 약 1.3 psi까지 감소하였다. 4시간 이후에 공급탱크 내의 압력은 MFC를 이용하여 공기로 약 1.5 psi 정도가 되도록 일정하게 유지하였다. Upstream TCE 용액(pH=6.85, DO=9.8 mg/l)의 초기농도는 약 28 ppm이었는데, 이 액상 TCE 농도가 1.3 psi 이상으로 가압된 상태에서는 약 5시간 동안 일정하게 유지되는 것을 알 수 있었다. 따라서, 약 1.5 psi 정도의 압력을 일정하게 유지한다면 액상으로 존재하는 TCE가 공급탱크 내의 dead space로 증발되지 않고 유지됨을 알 수 있었다.

여러 금속산화물이 담지된 촉매들을 제조할 때 담지체로 사용된 DT51D TiO₂에 반응물이 단순히 흡착에 의해 액상으로부터 제거될 수 있는지를 알아보기 위하여, 담지체만이 반응기 내에 충전된 경우에, 36 °C의 반응온도에서 시스템 운전시간에 따른 TCE 농도 변화를 측정하였다. Fig. 3에서 보듯이, 80/100 mesh로 성형된 DT51D의 경우에 약 29 ppm upstream TCE 농도는 20분 후에 약 1 ppm 정도 감소한 28 ppm 정도를 보여주고 있다. 이러한 TCE 농도는 4시간 동안 연속적으로 운전한다 할지라도 일정하게 유지되었다. 특히 TCE의 흡착여부를 확인하기 위하여 4시간 동안 연속운전한 후에 자연적으로 충분히 건조된 TiO₂에 잔류하는 탄소함량을 측정하였

으나 관찰되지 않았다. 매우 유사한 현상이 30/40 mesh DT51D TiO₂를 사용할 경우에도 관찰되었다. 따라서, 금속산화물이 담지되지 않은 담지체의 표면에 TCE의 흡착에 의한 제거는 거의 일어나지 않았으며, 이는 액상 TCE의 광촉매 분해반응에서 관찰된 선행연구와 잘 일치한다[15]. 본 연구에서 담지체로 사용된 TiO₂ 그 자체가 촉매로서 갖는 반응활성은 무시할 만한 수준임을 알 수 있다. 이러한 결과는 본 연구에서 대상으로 하는 액상 TCE 분해반응에 대한 촉매활성은 DT51D TiO₂의 표면에 담지된 금속 산화물로부터 연유된다는 것을 암시하고 있다.

모델반응으로 사용된 액상 TCE 제거반응에 있어서 물질전달에 영향을 미치는 주요 변수로 작용하는 촉매 입자크기에 따른 반응활성을 조사하였다. 액상 TCE 제거반응에 내부확산저항이 영향을 미칠 수 있는지를 알아보기 위하여, 20/30, 60/80 mesh 크기로 각각 성형된 DT51D TiO₂에 5% CoO_x가 담지된 촉매상에서 액상에 존재하는 TCE의 제거율을 시간에 따라 살펴보았다. Fig. 4에서 보듯이, 36 °C에서 20/30 mesh의 입자크기를 갖는 5% CoO_x/DT51D의 촉매활성은 반응시작 20분 후에 약 6% 정도였다. 약 2시간까지는 반응시간이 경과함에 따라 TCE 전환율이 점차 증가하다가 그 이후에는 경과시간에 관계없이 약 30% 정도의 반응활성이 유지되었다. 촉매의 입자크기가 60/80 mesh인 경우에도 조사된 전 반응시간 동안에 거의 유사한 촉매활성과 시간에 따른 활성기동 현상을 보여주었다. 따라서, 본 연구의 반응조건에서 반응물인 TCE에 대한 내부확산저항이 촉매의 활성에 거의 영향을 미치지 않는 것을 알 수 있었으며, 기존의 Mn/Ce 촉매상에서 페놀 산화반응의 경우와 잘 일치하였다[16]. 이러한 결과는 시험될 촉매들의 입자크기가 20-80 mesh 사이의 어떠한 크기로 성형되어도 비슷한 촉매활성이 예상됨을 의미한다. 본 연구에서는 반응기 내의 압력손실을 최소화하기 위하여 30/40 mesh의 입자크기로 이루어진 금속산화물 촉매들을 사용하였다. 부가적으로, Fig. 4에서 알 수 있듯이, 촉매를 사용하지 않은 경우에 액상으로 존재하는 TCE는 제거되지 않으며,

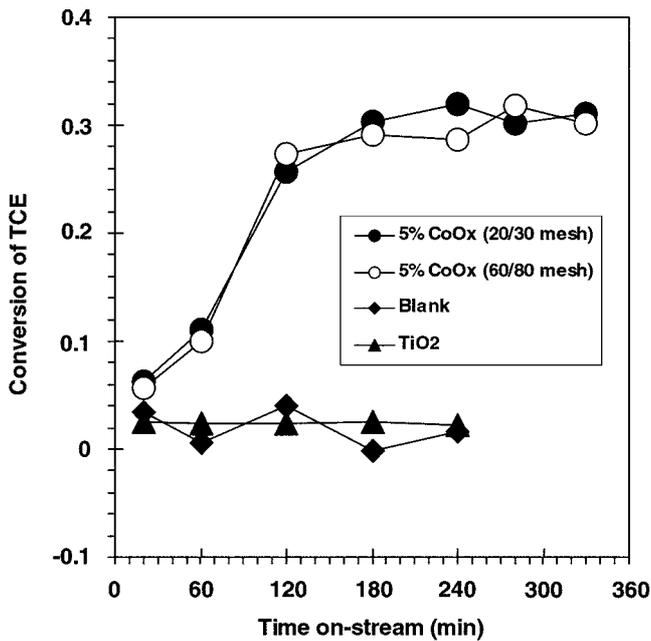


Fig. 4. Influence of particle sizes of 5% CoO_x/TiO₂ catalyst on the time on-stream activity in wet TCE decomposition at 36 °C.

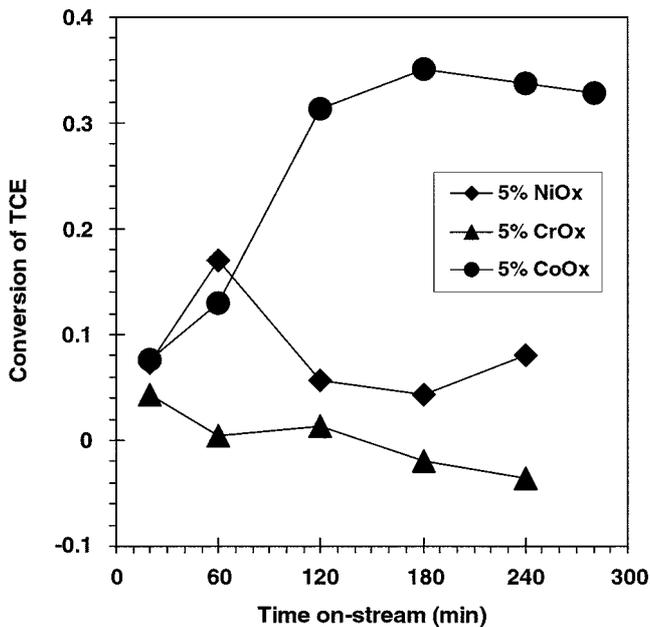


Fig. 5. Catalytic activity of DT51D TiO₂-supported transition metal oxides for wet decomposition of TCE at 36 °C in flowing water.

TiO₂만이 사용된 경우에 단지 2% 내외의 TCE 전환율을 얻을 수 있었다.

3-2. TCE 제거반응에 대한 금속산화물 촉매들의 Hetero-CWO 활성

30/40 mesh의 입자크기를 갖는 5% CoO_x/DT51D 촉매상에서 반응 시간에 따라 TCE 제거율을 살펴본 결과(Fig. 5), 반응시작 20분 후에는 약 8%의 촉매활성이 관찰되고, 반응 시간이 지남에 따라 2시간까지는 TCE 제거율이 계속 증가한 후에 거의 일정하게 33% 정도의 반응활성을 유지하였다. 5% CoO_x 촉매의 경우에 고정된 반

응온도에서 나타나는 반응시간에 따른 활성거동 현상은 20/30 및 60/80 mesh CoO_x 촉매의 경우와 동일하였다. 이와 같이 연속 흐름식 반응기 내에서 촉매활성이 반응물에 노출된 시간에 의존적이고 전이영역이 존재한다는 것은 반응 초기와 약 2시간 이후에서 5% CoO_x 촉매의 표면구조가 서로 상이하다는 것을 시사해주고 있다. 또한, 단일 산화물 촉매상에서 액상 TCE 제거반응 동안에 각 촉매의 시간에 따른 반응활성과 그 활성거동으로부터 시사되는 측면은 촉매표면의 redox cycle 특성과 산화상태가 본 연구에서 대상으로 하고 있는 모델반응에서 매우 중요한 것으로 생각된다[17]. XPS 등을 이용한 후속연구를 통하여 구체적인 표면특성 변화 여부를 규명할 필요성이 제기되어지고 있다.

Fig. 5에 주어졌듯이 액상 TCE 제거반응을 위해 5% NiO_x 촉매가 사용되었을 경우에는, 반응 초기인 20분 후에 약 7%의 촉매활성이 관찰되고 1시간 후에는 약 15%의 TCE 전환율이 얻어졌지만, 그 이후에는 반응활성이 감소하여 2시간 이후부터는 6% 내외의 제거율을 나타냈다. 5% CrO_x 촉매가 사용된 경우에는 4시간 동안에 반응활성은 무시할 만한 수준이었다. 동일한 촉매를 사용하여 수행된 기상 TCE 제거반응에서 이 촉매의 반응활성은 다른 전이금속 산화물들에 비하여 매우 우수하였고, 또한 촉매활성은 CrO_x의 담지량에 의존하였다[13]. 그러나 5% CrO_x/TiO₂ 촉매상에서 액상 TCE 제거반응 동안에 TCE 전환율은 관찰되지 않았으며(Fig. 5), 1% CrO_x의 담지량을 갖는 촉매상에서도 거의 유사한 결과를 얻을 수 있었다. 액상 및 기상 TCE 분해반응에 대한 CrO_x 촉매의 활성특성은 촉매표면에 존재하는 활성점과 반응물 간에 흡착세기와 경쟁적인 흡착이 반응기구에서 중요한 역할을 할 수 있는 것으로 보여진다[18].

3-3. 이온교환된 전이금속 촉매상에서 TCE 제거반응에 대한 Hetero-CWO 활성

액상으로 존재하는 ppm 수준의 유기오염물질들을 불균일 촉매반응으로 제거하고자 할 때, 촉매의 산화/분해활성은 여러 요인에 의해 변화될 수 있는 것으로 알려져 있다[19]. 그러한 요인들로는 촉매표면에 존재하는 활성물질들이 leaching되어 소실되거나 sintering되어 활성점들이 감소하는 경우, 활성물질 담지체의 표면적이 감소하는 경우, 반응 중에 생성되는 반응 생성물이나 부산물에 의해 활성점들이 피독되는 경우, 반응 중에 활성점들의 chemical state가 변이되는 경우, 유기물이나 무기물질이 촉매표면에 침적되는 경우 등이 있을 수 있다. 본 연구에서는 활성성분의 산화상태와 반응활성간의 연관성을 살펴보기 위하여, Fe 이온과 Cu 이온을 각각 MFI 구조를 갖는 ZSM-5 제올라이트 내에 이온교환된 촉매들과 incipient wetness 기법으로 TiO₂에 담지된 금속 산화물 촉매들의 활성을 비교 분석하였다.

Fig. 6에서 보듯이, 1.2% Fe가 교환된 Fe-MFI 촉매상에서 반응 시작 10분 후부터 2시간까지는 약 20%의 반응활성이 얻어졌으나, 그 이후부터는 촉매활성이 시간에 따라 점차적으로 감소하여 4시간이 지나면 TCE 제거율은 거의 관찰되지 않았다. 이처럼 2시간 이후에 일어나는 활성저하 현상의 원인은 우선적으로 반응 중에 MFI 구조 내에 이온교환된 상태로 할지라도 (1) 반응 생성물과의 반응에 의한 Fe의 피독에 의해서, (2) Fe의 산화상태의 변화에 의해서 또는 (3) 활성 성분의 leaching에 의해서 야기되는 것으로 생각해 볼 수 있다. 기술한 세 가지 경우들 중에서, Fe가 이온교환된 상태이고 반응 후에도 거의 동일한 Fe 함량을 유지하였기 때문에 (3)의 가능

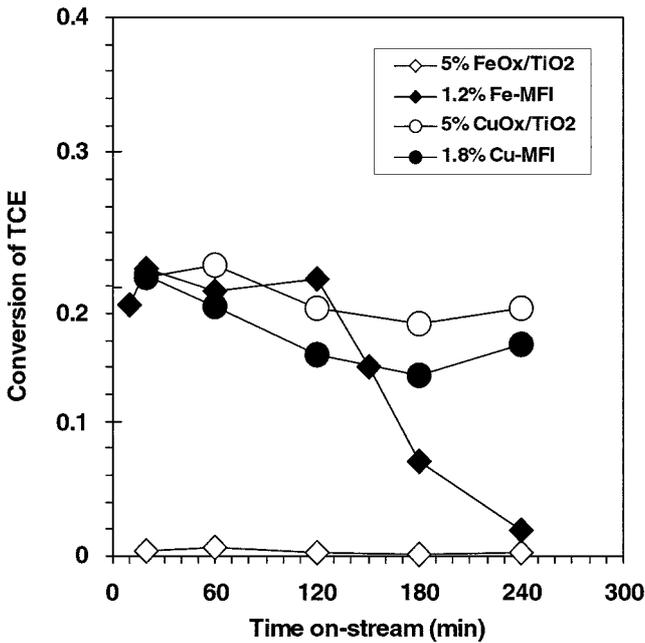


Fig. 6. Time on-stream activity of supported Fe and Cu catalysts for wet oxidation of TCE at 36 °C in flowing water.

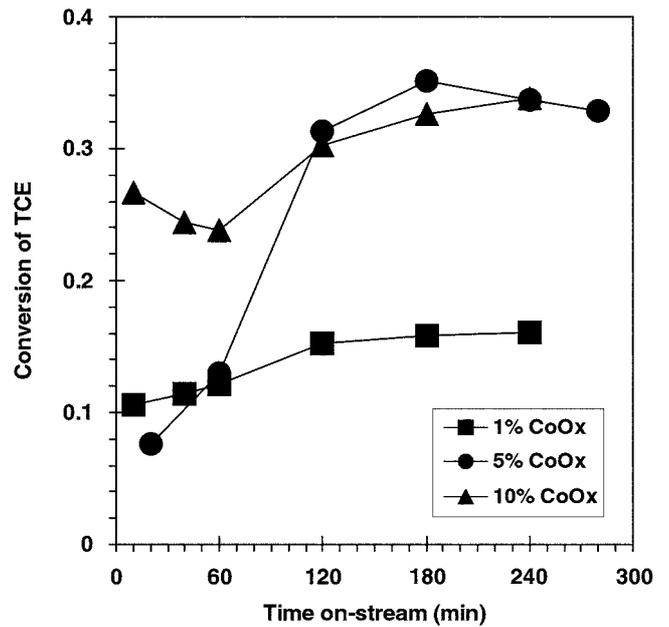


Fig. 7. Influence of CoO_x content on the catalytic performance of TiO₂-supported cobalt oxides for catalytic wet decomposition of TCE at 36 °C in flowing water.

성은 매우 낮아 보이며, 반응 중에 생성되는 Cl-는 FeCl₃ 형태의 염을 생성하기 어렵기 때문에 (2)의 가능성이 가장 클 것으로 여겨진다. 여기서 중요한 점은 FeO_x 상태로 DT51D TiO₂에 담지된 촉매의 경우에는 반응시간에 관계없이 TCE 제거반응이 일어나지 않았다는 것이다. 따라서, 이러한 결과는 액상 TCE 제거반응 동안에 활성성분의 산화상태와 반응 중에 redox cycle의 유지가 중요하다는 것을 암시하고 있다. MFI 그 자체의 TCE 분해활성은 거의 관찰되지 않았다.

1.8% Cu-MFI 촉매상에서 TCE 제거율을 조사하였을 때, 반응 시작 20분 후에 약 20%의 반응활성이 관찰되었고, 2시간 정도까지는 약 5%의 활성저하가 일어나는 것으로 보이지만 그 이후에는 약 15%의 촉매활성을 유지하였다. Cu-MFI 촉매의 활성거동과 비교하기 위하여 5% CuO_x를 담지법으로 제조한 촉매상에서 시간에 따른 반응활성을 살펴본 결과, 반응 초기인 약 1시간 이내에서는 약 20%의 TCE 제거율이 얻어지며, 그 이후에는 Cu-MFI 촉매상에서 관찰된 경우와 매우 유사한 경향을 확인할 수 있었다. MFI 내에 이온교환된 Cu는 Cu²⁺로 존재할 것으로 예상되고[18], DT51D TiO₂ 표면에 담지된 CuO_x는 반응 전에 570 °C에서 공기 1시간 동안 전처리하였으므로 Cu₂O보다는 CuO 상태로 존재할 것으로 생각된다[20]. Cu의 경우에 담지법으로 제조된 경우와 이온교환된 경우에 모두 유사한 반응활성을 보이는 현상은 촉매 표면에서 반응이 일어나는 동안에 활성성분의 화학적인 변화 여부가 중요한 인자라는 것을 다시 한번 암시하고 있다. CuO는 고온에서 H₂로 환원시킨다 할지라도 매우 느리게 환원되는 것으로 잘 알려져 있다[20]. 두 담지체 표면에 존재하는 Cu의 구체적인 산화상태를 규명하기 위한 XPS, CO 화학흡착 등과 같은 추가적인 연구가 요구되어지고 있다.

3.4. CoO_x/TiO₂ 촉매상에서 TCE 분해반응에 대한 주요 반응변수의 영향

CoO_x/TiO₂ 촉매상에서 TCE 분해반응에 CoO_x 담지량의 변화가

어떤 영향을 미치는지를 알아보기 위하여 CoO_x의 담지량을 달리하여 36 °C의 반응온도에서 TCE 전환율을 살펴보았다. Fig. 7에서 보듯이, TCE 분해반응을 위한 1% CoO_x 촉매상에서 반응 초기에 약 10%의 전환율이 관찰되고, 반응시간이 경과하면서 서서히 촉매활성이 증가하여 2시간 이후에는 15% 정도의 반응활성이 유지되었다. 전형적인 반응시간-활성거동은 5% CoO_x 촉매상에서 관찰되는 현상과 매우 유사하지만, 5% CoO_x 촉매에 비하여 전반적인 반응활성은 낮게 얻어졌다. 10% CoO_x가 담지된 경우에도 다른 담지량을 갖는 촉매와 마찬가지로 매우 유사한 경향으로 반응시간에 의존하는 촉매활성을 보여주었다. TCE 제거반응에 있어서 10% CoO_x/TiO₂ 촉매는 25% 내외의 반응 초기 활성에서 출발하여 2시간 이후에는 약 32% 정도의 TCE 전환율을 나타냈다. 반응시간이 약 2시간 정도 경과한 후에는 5% CoO_x와 10% CoO_x 촉매의 반응활성이 거의 비슷한 수준임을 알 수 있었다.

이와 같이 액상 TCE 제거반응에 있어서 촉매활성이 CoO_x의 담지량에 의존성을 보이고, 정도의 차이는 있으나 담지량에 관계없이 반응 초기에 induction period를 갖는 현상은 TiO₂ 표면에 존재하는 CoO_x의 벌크구조 뿐만 아니라 표면구조와도 관계가 있는 것으로 생각되었다. 따라서, 촉매표면에 형성되는 CoO_x의 chemical state와 구조적인 특성은 CoO_x의 담지량과 밀접한 관련성이 있음이 암시되고 있다. 본 연구에서 사용된 1% CoO_x/TiO₂의 경우에, TiO₂ 표면에 있는 CoO_x는 주로 CoO로 존재할 것으로 생각되며, 10% CoO_x 촉매상에서는 지배적으로 Co₃O₄ 형태의 Co species의 존재를 예상할 수 있을 것이다[21-23]. 1% CoO_x와 10% CoO_x의 촉매활성을 비교해 볼 때 CoO의 촉매활성은 상대적으로 낮을 것이라는 사실을 암시하고 있다. 모든 CoO_x 담지량에서 반응시간의 함수로 나타나는 전이 영역의 존재는 반응 전에 TiO₂ 표면에 존재하는 Co 화합물의 벌크구조나 표면구조 또는 이들 모두가 반응이 진행되면서 변화됨을 말해주고 있다. 반응시간에 따른 촉매활성의 변화추이를 살펴 볼 때,

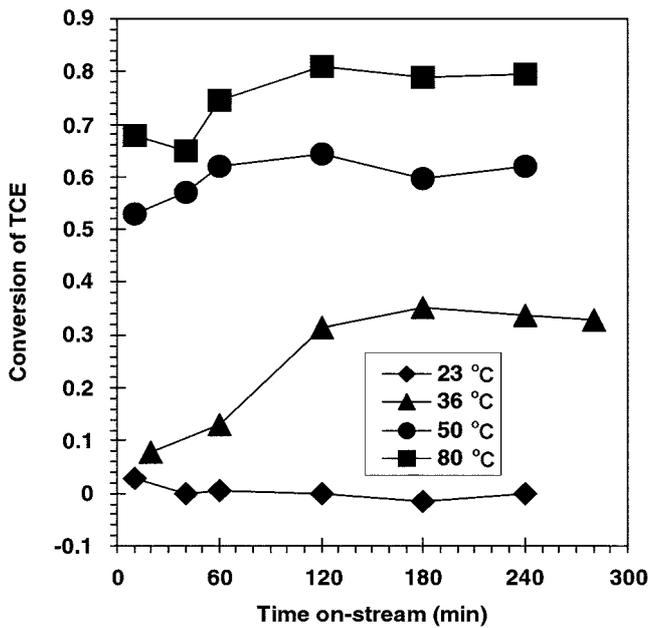


Fig. 8. Catalytic activity of 5% $\text{CoO}_x/\text{TiO}_2$ for wet TCE decomposition at given reaction temperatures.

반응물에 일정시간 노출된 후에 $\text{CoO}_x/\text{TiO}_2$ 촉매의 표면이 TCE 분해반응에 보다 활성적인 상태로 변화된다는 것이다. 반응 전과 후에 있어서, $\text{CoO}_x/\text{TiO}_2$ 촉매에서 관찰되어진 이러한 특성변화를 규명하기 위하여 XRD, XPS, TPD 등의 연구가 추가적으로 이루어질 필요성이 제기되어지고 있다.

TCE 제거반응에서 5% $\text{CoO}_x/\text{TiO}_2$ 의 촉매활성에 미치는 반응온도의 영향을 살펴보았다. Fig. 8에 주어졌듯이, 36 °C의 반응온도에서 얻어진 반응시간에 따른 TCE 제거율과 비교해 볼 때, 반응온도가 높은 경우에 TCE 전환율이 높게 나타나는 것을 알 수 있다 [16, 24]. 50 °C의 반응온도에서 5% $\text{CoO}_x/\text{TiO}_2$ 의 반응 초기활성은 약 52% 정도이고 반응시간의 경과와 함께 증가하여 약 1시간 이후에는 거의 일정한 63%의 TCE 제거율이 얻어졌다. 80 °C의 반응온도에서는 일정시간이 지난 후에 80% 정도의 안정한 촉매활성이 관찰되었다. 반응온도의 영향을 보다 확연히 알아보기 위하여 5% $\text{CoO}_x/\text{TiO}_2$ 촉매를 소성하여 냉각시킨 후에 반응기의 가열없이 23 °C의 실온에서 반응활성을 측정하였을 때, 전 반응시간에서 반응활성은 관찰되지 않았다. 이러한 연구결과는 앞서의 다른 금속 산화물 촉매

들이나 금속 이온교환 촉매들에 비하여 $\text{CoO}_x/\text{TiO}_2$ 촉매가 보다 우수하다는 것을 다시 한 번 보여주고 있다. 실온에서의 반응활성 외에는, 앞서 논의되었듯이 연구되어진 반응온도에 관계없이 반응 초기에 induction period가 관찰되었고, 이러한 전이구간이 존재하는 시간의 정도는 반응온도의 증가와 함께 짧아지는 경향을 알 수 있었다. 이는 $\text{CoO}_x/\text{TiO}_2$ 촉매상에 존재하는 CoO_x 가 TCE 제거반응에 보다 높은 촉매활성을 갖는 Co species로 변화되는데 있어서 반응온도가 유의적인 영향인자로 작용함을 말해주고 있다고 볼 수 있다.

5% $\text{CoO}_x/\text{TiO}_2$ 촉매를 이용한 액상 TCE 분해반응 동안에 주요 반응온도에서 분취된 시료 내의 Cl^- 이온농도를 측정하였다. Table 2에서 보듯이, 반응기의 가열없이 실온에서 TCE 분해반응이 수행되어진 경우에, 반응기 후단에서 분취된 시료액 내에 Cl^- 이온의 존재를 확인할 수 없었다. 이러한 결과는 반응기 가열이 없는 실온에서 TCE 제거반응은 일어나지 않았다는 앞서의 사실과 잘 일치한다. 36 °C의 반응온도에서 1 및 3시간 연속 반응이 진행되는 동안에 분취된 시료의 경우에는 각각 5와 23 ppm의 Cl^- 의 농도를 얻을 수 있었다. 반응 중에 생성된 Cl^- 농도를 기준으로 할 때, 이는 각각 6 및 26%의 TCE 제거율에 해당한다. 그러나 동일한 반응온도에서 TCE 농도를 기준으로 한 5% $\text{CoO}_x/\text{TiO}_2$ 촉매의 활성은 해당 반응시간에서 각각 13과 32% 정도였다(Fig. 8). 따라서, 반응 중에 생성된 Cl^- 농도와 TCE 농도를 기준으로 한 TCE 전환율에서 나타나는 약 8% 정도의 촉매활성 차이가 존재함을 알 수 있다. 50 °C의 반응온도일 경우에는, 선택된 각각의 분취 시간에서 53과 55 ppm의 Cl^- 농도가 얻어졌고(Table 2), 각각의 반응시간에서 생성된 각각의 Cl^- 농도를 기준으로 할 때 59와 61%의 TCE 전환율에 해당하였으므로 앞서 관찰된 TCE 농도를 기준으로 한 촉매활성과 잘 일치하였다. 36 °C의 반응온도에서 반응 동안에 생성된 Cl^- 농도와 TCE 농도를 각각의 반응활성 기준으로 하는 경우에, 10% 미만의 반응활성 차이를 보이는 이유는 50 °C의 반응온도와 달리 반응물인 TCE가 완전히 mineralization되지 않는다는 것을 암시하고 있다[25]. 광촉매 반응에 의한 TCE 제거반응(pH=7.0, P=1 atm)에서 소량의 dichloroacetaldehyde, dichloroacetic acid, trichloroacetaldehyde, trichloroacetic acid 등이 반응 부산물로 생성될 수 있는 것으로 보고되었다[26]. 보다 높은 반응온도에서 얻어진 두 경우에 대한 5% $\text{CoO}_x/\text{TiO}_2$ 촉매의 활성 비교에서 시사되듯이, 상대적으로 고온에서 반응 부산물들의 생성 정도는 완화되는 것으로 생각되어지고, 이와 같은 반응 부산물의 생성 및 그 양은 여러 반응변수에 의해 영향을 받는 것으로 알려져 있

Table 2. Concentration of Cl^- produced in the continuous process of catalytic liquid-phase TCE decomposition over 5% $\text{CoO}_x/\text{TiO}_2$ and physicochemical properties of the used catalyst

Catalyst	Concentration of Cl^- produced (ppm) ^a						Metal content (%) ^b		S_{BET} (m^2/g) ^b	
	Reaction temperature (°C)						Fresh	Used	Fresh	Used
	23		36		50					
	Time on-stream (min)									
TiO_2										79
5% $\text{CoO}_x/\text{TiO}_2$	ND	ND	5	23	53	55	5.01	4.69	71	75

Note. ND=no detected.

^aContent in an effluent solution after reaction at each temperature for each on-stream time.

^bAfter reaction at 36 °C for a 280-min on-stream time.

다[27].

TiO₂ 표면에 담지된 CoO_x의 leaching 여부를 확인하기 위하여, CoO_x/TiO₂ 촉매상에서 TCE 제거반응 후에 CoO_x의 양을 측정하였다(Table 2). 대표적으로 5% CoO_x/TiO₂ 촉매를 대상으로 하여 36 °C의 반응온도에서 280분 동안 TCE 분해반응을 수행한 다음 TiO₂에 담지된 상태로 남아있는 CoO_x의 양은 4.7 wt.% 정도였는데, 이는 반응 중에 담지된 CoO_x의 일부가 손실되어진다는 것을 말해주고 있다. 반면에, 반응 전과 후에 있어서 5% CoO_x/TiO₂ 촉매의 비표면적의 변화는 관찰되지 않았다. Fig. 8에서 알 수 있듯이, 위에서 언급된 정도의 CoO_x leaching이 유의할 만큼의 반응활성 감소현상으로 연결되지는 않는 것으로 나타났지만, 이러한 활성 성분의 leaching을 방지하거나 최소화하기 위한 촉매 설계기법이 요구되어지고 있다.

4. 결 론

연속 흐름식 고정층 반응기를 이용하여 TiO₂에 담지된 불균일 촉매상에서 액상 TCE 분해반응을 수행하였을 때, 36 °C의 반응온도에서 내부확산저항은 없었고 촉매표면에 흡착에 의한 TCE 제거 정도는 무시할 만하였다. TCE 제거반응에 있어서 제조되어진 촉매들의 활성 및 반응시간에 따른 분해효율은 사용된 금속 산화물 및 담지체의 종류와 촉매제조방법에 의존하였다. Incipient wetness법으로 얻어진 5% CoO_x/TiO₂ 촉매가 가장 우수한 활성을 갖는 것으로 나타났으며, 반응시간의 경과 정도에 따라 TCE 분해효율이 점진적으로 증가하여 안정화되는 전이영역의 존재를 확인할 수 있었다. 이러한 현상은 반응 초기와 일정시간이 경과된 후의 TiO₂ 표면에 존재하는 CoO_x의 표면화학적 상태가 상이할 것임을 암시하고 있다. TiO₂와 MFI 제올라이트를 담지체로 하여 각각 담지법과 이온교환법으로 제조된 FeO_x/TiO₂ 및 Fe-MFI의 TCE 제거효율을 반응시간의 함수로 살펴본 결과, 36 °C의 반응온도에서 전 반응시간 동안에 5% FeO_x/TiO₂ 촉매상에서 TCE 제거반응은 일어나지 않았으나, Fe-MFI의 경우에는 반응 초기에 높은 제거율을 일정시간 동안 유지하다가 서서히 감소하는 비활성화 현상이 발생하였다. 이는 동일한 활성성분이 사용된다 할지라도 그 제조방법에 따라 촉매활성이 달라질 수 있다는 사실을 보여주고 있으며, 액상반응 중에 일어나는 활성성분의 redox cycle이 중요한 역할을 할 수 있음을 암시하고 있다. CuO_x/TiO₂와 Cu-MFI 촉매의 경우에는 담지체의 종류 및 제조방법의 차이에 관계없이 매우 유사한 반응시간-분해효율 거동을 보여주었다. 가장 우수한 CoO_x/TiO₂ 촉매의 TCE 분해활성에 미치는 CoO_x 담지량, 반응온도 등의 영향을 알아보았을 때, 최적의 CoO_x 담지량이 존재하였고 반응온도가 높을수록 TCE 제거율은 높게 나타났다. 반응 중에 CoO_x의 leaching 현상이 일어났으나 이로 인한 촉매활성 감소 정도는 무시할 만한 것으로 생각되어진다. 액상 TCE 분해반응 동안에 CoO_x/TiO₂ 촉매상에서 관찰되어지는 전이구간의 존재 원인을 규명하기 위한 표면화학적 연구를 필요로 하고 있다.

감 사

본 연구는 한국과학재단의 2002년도 특정기초연구사업(R01-2002-000-00524-0)에서 일부 지원되었다.

참고문헌

- Luck, F., "A Review of Industrial Catalytic Wet Air Oxidation Processes," *Catal. Today*, **27**(1-2), 195-202(1996).
- Mishra, V. S., Mahajani, V. V. and Joshi, J. B., "Wet Air Oxidation," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**(1), 2-48(1995).
- Hamoudi, S., Sayari, A., Belkacemi, K., Bonnevoit, L. and Larachi, F., "Catalytic Wet Oxidation of Phenol over Pt_xAg_{1-x}MnO₂/CeO₂ Catalysts," *Catal. Today*, **62**(4), 379-388(2000).
- Qin, J., Zhang, Q. and Chuang, K. T., "Catalytic Wet Oxidation of p-Chlorophenol over Supported Noble Metal Catalysts," *Appl. Catal. B*, **29**(2), 115-123(2001).
- Klinghoffer, A. A., Cerro, R. L. and Abraham, M. A., "Catalytic Wet Oxidation of Acetic Acid using Platinum on Alumina Monolith Catalyst," *Catal. Today*, **40**(1), 59-71(1998).
- Fortuny, A., Bengoa, C., Font, J. and Fabregat, A., "Bimetallic Catalysts for Continuous Catalytic Wet Air Oxidation of Phenol," *J. Hazard. Mater. B*, **64**(2), 181-193(1999).
- Pintar, A., Batista, J. and Levec, J., "Catalytic Denitrification: Direct and Indirect Removal of Nitrates from Potable Water," *Catal. Today*, **66**(2-4), 503-510(2001).
- Pintar, A. and Batista, J., "Catalytic Hydrogenation of Aqueous Nitrate Solutions in Fixed-Bed Reactors," *Catal. Today*, **53**(1), 35-50 (1999).
- Pintar, A., Batista, J. and Levec, J., "Integrated Ion Exchange/Catalytic Process for Efficient Removal of Nitrates from Drinking Water," *Chem. Eng. Sci.*, **56**(4), 1551-1559(2001).
- Gallezot, P., Laurain, N. and Isnard, P., "Catalytic Wet-Air Oxidation of Carboxylic Acids on Carbon-Supported Platinum Catalysts," *Appl. Catal. B*, **9**(1-4), L11-L17(1996).
- Cheng, S.-F. and Wu, S.-C., "Feasibility of using Metals to Remediate Water Containing TCE," *Chemosphere*, **43**(8), 1023-1028(2001).
- Cybulski, A. and Trawczynski, J., "Catalytic Wet Air Oxidation of Phenol over Platinum and Ruthenium Catalysts," *Appl. Catal. B*, **47**(1), 1-13(2004).
- Kim, M. H. and Choo, K. H., "Use of Complex Metal Oxides for Catalytic TCE Oxidation," *Theories and Applications of Chem. Eng.*, **9**(1), 1180-1183(2003).
- Kim, M. H. and Choo, K. H., "Catalytic Wet Oxidation of TCE over Supported Metal Oxides," *Theories and Applications of Chem. Eng.*, **10**(1), 1038-1041(2004).
- Park, K. -W., Choo, K. -H. and Kim, M. H., "Degradation of Volatile Organic Compounds in Water using a Photocatalytic Reactor with Crossflow Microfiltration Membranes," *Asian Waterqual'03*, October 19-23, Bangkok, Thailand(2003).
- Hamoudi, S., Larachi, F. and Sayari, A., "Wet Oxidation of Phenolic Solutions over Heterogeneous Catalysts: Degradation Profile and Catalyst Behavior," *J. Catal.*, **177**(2), 247-258(1998).
- Chen, H., Sayari, A., Adnot, A. and Larachi, F., "Composition-Activity Effects of Mn-Ce-O Composites on Phenol Catalytic Wet Oxidation," *Appl. Catal. B*, **32**(3), 195-204(2001).
- Kim, M. H., Nam, I. S. and Kim, Y. G., "Water Tolerance of Mordenite-Type Zeolite Catalysts for Selective Reduction of Nitric Oxide by Hydrocarbons," *Appl. Catal. B*, **12**(2-3), 125 (1997).
- Pintar, A., "Catalytic Processes for the Purification of Drinking Water and Industrial Effluents," *Catal. Today*, **77**(4), 451-465

- (2003).
20. Kim, M. H., Ebner, J. R., Friedman, R. M. and Vannice, M. A., "Determination of Metal Dispersion and Surface Composition in Supported Cu-Pt Catalysts;" *J. Catal.*, **208**(2), 381-392(2002).
21. Brik, Y., Kacimi, M., Ziyad, M. and Bozon-Verduraz, F., "Titania-Supported Cobalt and Cobalt-Phosphorus Catalysts: Characterization and Performances in Ethane Oxidative Dehydrogenation;" *J. Catal.*, **202**(1), 118-128(2001).
22. Voß, M., Borgmann, D. and Wedler, G., "Characterization of Alumina, Silica, and Titania Supported Cobalt Catalysts;" *J. Catal.*, **212**(1), 10-21(2002).
23. Kim, M. H. and Choo, K. H., "Surface Structure of TiO₂-Supported CoO_x Catalysts for Continuous Wet Oxidation of TCE;" *Theories and Applications of Chem. Eng.*, **10**(2), 2255-2258 (2004).
24. Santos, A., Yustos, P., Quintanilla, A., Rodriguez, S. and Garcia-Ochoa, F., "Route of the Catalytic Oxidation of Phenol in Aqueous Phase;" *Appl. Catal. B*, **39**(2), 97-113(2002).
25. Pruden, A. L. and Ollis, D. F., "Photoassisted Heterogeneous Catalysis: The Degradation of Trichloroethylene in Water;" *J. Catal.*, **82**(2), 404-417(1983).
26. Glaze, W., Kenneke, J. F. and Ferry, J. L., "Chlorinated Byproducts from the TiO₂-Mediated Photodegradation of Trichloroethylene and Tetrachloroethylene in Water;" *Environ. Sci. Technol.*, **27**(1), 177-184(1993).
27. Masende, Z. P. G., Kuster, B. F. M., Ptasinski, K. J., Janssen, F. J. J. K., Katima, J. H. Y. and Schouten, J. C., "Platinum Catalyzed Wet Oxidation of Phenol in a Stirred Slurry Reactor: A Practical Operation Window;" *Appl. Catal. B*, **41**(3), 247-267(2003).