

## 기상 TCE 제거반응용 CrO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>계 복합 산화물 촉매 디자인

양원호\* · 김문현†

대구대학교 환경공학과 · \*대구가톨릭대학교 산업보건학과

(2005년 11월 28일 접수, 2006년 3월 12일 채택)

### A Design Approach to CrO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>-based Catalysts for Gas-phase TCE Oxidation

Won-Ho Yang\* · Moon Hyeon Kim†

Department of Environmental Engineering, Daegu University · \*Department of Occupational Health, Catholic University of Daegu

**ABSTRACT** : Single and complex metal oxide catalysts supported onto a commercial DT51D TiO<sub>2</sub> have been investigated for gas-phase TCE oxidation in a continuous flow type fixed-bed reaction system to develop a better design approach to catalysts for this reaction. Among the TiO<sub>2</sub>-supported single metal oxides used, i.e., CrO<sub>x</sub>, FeO<sub>x</sub>, MnO<sub>x</sub>, LaO<sub>x</sub>, CoO<sub>x</sub>, NiO<sub>x</sub>, CeO<sub>x</sub> and CuO<sub>x</sub>, with the respective metal contents of 5 wt.%, the CrO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst was shown to be most active for the oxidative TCE decomposition, depending significantly on amounts of CrO<sub>x</sub> on TiO<sub>2</sub>. The use of high CrO<sub>x</sub> loadings greater than 10 wt.% caused lower activity in the catalytic TCE oxidation, which is probably due to production of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystallites on the surface of TiO<sub>2</sub>. TiO<sub>2</sub>-supported CrO<sub>x</sub>-based bimetallic oxide catalysts were of particular interest in removal efficiency for this TCE oxidation reaction at reaction temperatures above 200°C, compared to that obtained with CrO<sub>x</sub>-free complex metal oxides and a 10 wt.% CrO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst. Catalytic activity of 5 wt.% CrO<sub>x</sub>-5 wt.% LaO<sub>x</sub> in the removal reaction was similar to or slightly higher than that acquired for the CrO<sub>x</sub>-only catalyst. Similar observation was revealed for 5 wt.% CrO<sub>x</sub>-based bimetallic oxides consisting of either 5 wt.% MnO<sub>x</sub>, CoO<sub>x</sub>, NiO<sub>x</sub> or FeO<sub>x</sub>. These results represent that such CrO<sub>x</sub>-based bimetallic systems for the catalytic TCE oxidation can significantly minimize the usage of CrO<sub>x</sub> that is well known to be one of very toxic heavy metals, and offer a very useful technique to design new type catalysts for reducing chlorinated volatile organic substances.

**Key Words** : Trichloroethylene, Chromium Oxides, Catalytic Oxidation, Titania, Single Metal Oxides, Complex Metal Oxides

**요약** : 순수한 아나타제 구조로 이루어진 DT51D TiO<sub>2</sub>에 CrO<sub>x</sub>, FeO<sub>x</sub>, MnO<sub>x</sub>, LaO<sub>x</sub>, CoO<sub>x</sub>, NiO<sub>x</sub>, CeO<sub>x</sub>, CuO<sub>x</sub>와 같은 단일 산화물 촉매를 각각 5 wt.% 담지하여 모델반응으로 선택한 기상 TCE 제거반응을 수행하였으며, 이로부터 얻어진 결과를 바탕으로 CrO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>-based 복합 산화물 촉매상에서 TCE 산화반응을 연구함으로써 유해 중금속의 사용량을 최소화하기 위한 최적의 촉매 디자인 방법을 도출하고자 하였다. DT51D TiO<sub>2</sub>에 담지된 여러 단일 금속 산화물들 중에서 기상 TCE 제거반응에 대하여 CrO<sub>x</sub>가 가장 우수한 촉매 활성을 보이는 것으로 나타났으며, 반응온도의 함수로 얻어진 TCE 제거반응의 활성은 CrO<sub>x</sub>의 담지량에 의존하였다. 5 wt.% CrO<sub>x</sub>-based 복합 산화물 촉매는 10 wt.% CrO<sub>x</sub>만으로 이루어진 단일 산화물 촉매와 거의 동일한 수준의 TCE 제거반응 활성을 보였을 뿐만 아니라 이 복합 산화물 촉매들은 10 wt.% CoO<sub>x</sub>, MnO<sub>x</sub>, FeO<sub>x</sub>, NiO<sub>x</sub> 등과 같은 단일 산화물 촉매들보다 높은 반응활성을 갖는 것으로 나타났다. 단일 산화물 촉매의 반응활성과 비교하였을 때 5 wt.% CrO<sub>x</sub>-based 복합 산화물 촉매상에서 TCE 제거반응 동안에 얻어지는 반응활성의 증가 정도는 420°C 이하의 반응온도 기준으로 약 10~80% 이상이었다. 따라서, CVOCs 제거반응을 위하여 널리 사용되고 있는 단일 CrO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매보다는 CrO<sub>x</sub>의 사용량을 최소화하면서도 우수한 반응활성을 얻을 수 있는 CrO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>-based 복합 산화물 촉매가 보다 바람직하며 하나의 대안적인 촉매 디자인 방법으로 응용될 수 있을 것으로 생각된다.

**주제어** : 트리클로로에틸렌, 크롬 산화물, 촉매산화, 타이타니아, 단일 금속 산화물, 복합 금속 산화물

## 1. 서론

여러 오염원으로부터 발생하는 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds; VOCs)은 그 배출 경로에 따라 대기, 토양 및 수질 오염을 야기시킬 수 있는데, VOC들이 대기로 방출될 경우 도시 광화학 스모그, 오존층 파괴, 지구온난화 문제들과 직·간접적으로 관계되어진다.<sup>1,2)</sup> VOC들의 인위적

인 배출원은 크게 유기용제 또는 액체연료의 사용, 수송 및 저장 공정, 용매와 화학 및 제약 그리고 플라스틱의 건조공정, 기계 및 부품의 세정공정, 합성수지, 페인트, 도료의 도포, 도색 및 코팅 공정 등과 같은 고정원과 자동차 등에서 기인하는 이동원으로 나눌 수 있다. 이동원으로부터 배출되는 VOC가 전체의 약 40%를, 대표적인 고정원으로서 용제사용시설이 약 34%를 차지하여, 이들이 전체 VOC 배출량의 74%를 점유하고 있다.<sup>3)</sup> 이동원과 고정원에서 발생하는 주요 VOC들의 종류는 지방족 탄화수소, 방향족 탄화수소, 할로겐화 탄화수소, 키톤 및 알데히드, 알코올, 글리콜, 에테르, 에폭사이드 및 페놀, 그리고 기타로 나누어 볼 수 있다.<sup>3,4)</sup> 실제 산업

† Corresponding author

E-mail: moonkim@daegu.ac.kr

Tel: 053-850-6693

Fax: 053-850-6699

현장에서는 지방족 탄화수소의 배출저감에 최우선 순위를 두는 반면에, 플랜트 시장에서는 할로겐화 탄화수소의 배출저감에 요구되는 기술개발에 주력하고 있다. 이러한 현상은 여러 가지의 이유들 중에서도 실제 산업공정에서 발생하는 VOC들이 악취물질로서 기능하느냐에 산업현장의 일차적인 관심이 집중되기 때문이다. 따라서 장래에는 악취물질이란 개념보다는 배출되는 각각의 VOC 그 자체 물질이 대기 및 수환경에 미치는 영향을 바탕으로 규제 제도를 정비할 필요성이 있다.

VOC의 배출저감을 위하여 실제 산업현장에서는 열분해(43%) 및 흡착(20%) 기술을 적용하는데 익숙하지만, 플랜트 개발자들은 흡착(40%) 및 촉매산화(29%) 기술에 주력하고 있는 실정이다(Fig. 1).<sup>3,4)</sup> 이러한 차이점은 현장의 보수성, 운전경험에 대한 지나친 신뢰성, 새로운 기술에 대한 이해 부족 등으로부터 기인한다. 열분해(thermal oxidation) 기술은 고온의 과잉공기로 VOC들을 분해하는 공정이기 때문에 연소실 온도가 대개 700~1,000℃에서 운전되므로 수 천 ppm의 NO<sub>x</sub>를 발생시킬 수 있고 보조연료의 사용이 요구된다. 활성탄, 제올라이트, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 같은 고표면적의 흡착제에 VOC를 흡착시켜 제거하는 흡착(adsorption) 기술의 경우에는, VOC의 종류에 따라서는 흡착제의 재생이 불가능한 경우가 있을 수 있고 재생이 가능하더라도 이로부터 배출되는 VOC를 재처리해야 하며, 배가스의 상대습도에 흡착능이 현저하게 좌우된다. 또한 저분자량 VOC들의 낮은 흡착성과 키톤류 VOC에 의한 흡착층 열축적 등이 문제점으로 지적될 수 있다. 흡수(absorption) 기술은 VOC 함유 배기가스와 흡수액이 향류 또는 병류로 접촉하여 VOC가 흡수되는 원리를 이용하므로, 제거하고자 하는 VOC들의 용해도가 높을수록 그 제거효율이 높다. 상대적으로 대용량의 배기가스를 처리할 수 있으나 2차적으로 흡수액에 존재하는 VOC를 다시 분리하거나 재

처리하여야 한다. 응축(condensation) 기술을 사용하는 경우에는 냉각공정을 통하여 비응축성 가스로부터 VOC를 분리하는데, 이때 얻어진 응축액에서 물을 제거한 후에 용매는 적합한 목적으로 재사용하거나 다른 공정의 보조연료로 사용될 수 있다. 배기가스 내에 적어도 5,000 ppm 이상의 VOC들이 함유되어 있고 비점이 38℃ 이상인 경우에 효과적이다. 바이오 필터(biofilter)를 주로 이용하는 생물학적 처리기술은 저렴한 유지비로 식품산업 등에서 발생하는 VOC를 처리하기에 적합하나, 이 기술의 단점은 배가스 내에 포함된 VOC의 농도가 너무 높거나 미생물에 독성이 있는 경우에는 적합하지 않다. 촉매산화(catalytic oxidation) 기술은 촉매상에서 VOC를 산화시키기 때문에 매우 낮은 온도범위인 150~400℃에서 완전 제거가 가능하므로, 결과적으로 보조연료를 사용하지 않으며 반응 시스템의 재질 선택에 있어서 폭이 넓어진다.

염소계 휘발성유기화합물(Chlorinated Volatile Organic Compounds; CVOCs)은 고용매력, 고휘발성, 저인화성 등의 물리화학적 특성을 갖기 때문에 여러 산업공정에서 용매 및 세척용제로 다량 사용되어 대기뿐만 아니라 지하수를 오염시키는 것으로 알려져 있는데,<sup>2)</sup> 상술한 VOC 제거기술들은 기본적으로 CVOC 배출저감기술로도 적용될 수 있다. 배기가스 내의 CVOC를 제거할 수 있는 가장 효과적 기술로 촉매산화법을 고려할 수 있는데, 150~400℃의 저온에서 원하는 제거율을 얻을 수 있으며 흡착법과는 달리 재생 및 후처리 공정이 요구되지 않는 단일공정이라는 장점이 있다.<sup>3~5)</sup> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 1.5 wt.% 이하로 담지된 Pt 촉매상에서 trichloroethylene(TCE), perchloroethylene(PCE) 등의 분해반응에 대한 연구결과<sup>6)</sup>에 의하면, 480℃의 반응온도에서 0.8 wt.% 이상의 Pt가 담지되어야 95% 이상의 전환율을 얻을 수 있었다. 1.5 wt.%로 Pt의 담지량이 동일한 경우에 CVOC들 중에서 PCE의 전환율이 가장 낮았는데, 이는 다른 CVOC에 비하여 상대적으로 분해되기 어렵다는 것을 의미한다. Windawi와 Wyatt<sup>7)</sup>에 의해 보고된 세라믹 하니콤 위에 코팅된 Pt 촉매상에서 C<sub>1</sub>~C<sub>2</sub> CVOC들의 light-off 특성도 위와 유사한 경향을 보여주었다. 여러 전이금속 산화물 촉매 중에서도 CVOC의 제거를 위하여 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Hopcalite(78~81 wt.% MnO<sub>2</sub>-10~13 wt.% CuO)가 귀금속 촉매와 더불어 상업화되었다.<sup>8~10)</sup> 상업적으로 널리 사용되는 12.5 wt.% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매상에서 TCE 및 PCE를 제거할 때 물에 의한 활성감소는 반응물의 종류에 따라 달라졌고,<sup>11)</sup> 이처럼 촉매활성이 반응물의 조성에 따라 영향을 받는다는 연구결과는 15 wt.% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매상에서 Agarwal 등<sup>12)</sup>에 의해 다시 보고되었다. 다공성 활성탄에 담지된 CrO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, KMnO<sub>4</sub>/Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 등의 촉매상에서 여러 종류의 CVOC 전환율을 조사하였을 때 CrO<sub>3</sub>가 담지된 촉매가 가장 우수하였다.<sup>13)</sup> PCE 산화반응에 대한 최근의 한 연구결과<sup>14,15)</sup>에 의하면, CrO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매는 기존에 상용촉매로 널리 사용되고 있는 CrO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>보다 우수한 PCE 제거활성을 보여주었는데, TiO<sub>2</sub> 표면에 형성될 수 있는 CrO<sub>x</sub>의 표면화학적 구조와 산화상태가 촉매활성에 있어서 결정적인 역할을 하는 것으로 나타났다.

이상의 연구결과들을 살펴볼 때, 귀금속이 담지된 촉매들

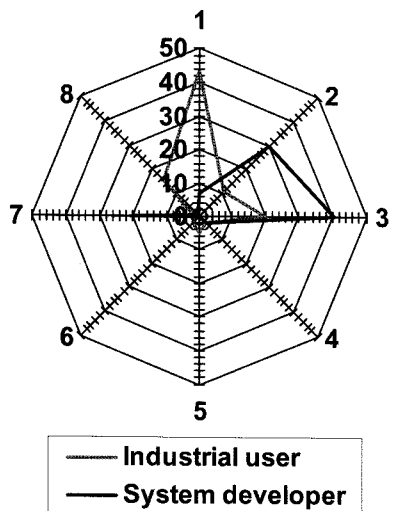


Fig. 1. Types of add-on control technology for VOC reduction. Technology category: 1, Thermal oxidation; 2, Catalytic oxidation; 3, Adsorption; 4, Absorption; 5, Boilers/Process heaters; 6, Flares; 7, Biofiltration; 8, Other.

은 반응 동안에 생성되는 HCl에 의해 350°C 이하의 반응온도에서 촉매의 활성저하가 관찰되는데, 이를 방지하기 위해서는 450°C 이상의 반응온도가 요구된다.<sup>6,16,17</sup> 또한 상업적으로 널리 사용되고 있는 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우 10 wt.% 이상의 CrO<sub>x</sub> 담지량에서는 CrCl<sub>2</sub>, CrCl<sub>3</sub>, CrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>와 같은 염소화합물이 생성되어 배기가스와 함께 대기 중으로 배출될 수 있는 것으로 알려져 있다.<sup>8,17,18</sup> 이러한 사실은 촉매를 이용하여 배기가스 내에 포함된 CVOC을 효과적으로 제거할 수 있는 우수한 활성을 유지하는 촉매를 개발하고자 할 때, CrO<sub>x</sub>의 최적 함량을 중요한 촉매 디자인 인자로 고려해야만 함을 의미한다. 따라서, 본 연구에서는 TiO<sub>2</sub>에 CrO<sub>x</sub> 등이 담지된 금속 산화물 촉매의 CVOC 제거활성을 조사하였으며, CrO<sub>x</sub>의 사용량을 최소화하기 위한 하나의 대안으로 CrO<sub>x</sub>-based 복합 산화물 촉매의 디자인 기법에 관한 연구를 수행하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 촉매제조

TCE 제거반응을 위한 담체로 DT51D TiO<sub>2</sub>(Millennium Chemicals)를 사용하였으며, 이들의 물리화화학적 특성들은 Table 1에 주어지 있다. 담체로 선정된 TiO<sub>2</sub>에 원하는 금속 전구체 용액을 incipient wetness 기법으로 담지하여 단일 산화물 촉매들을 제조하였다. 예를 들면, 순수한 anatase 구조로 이루어진 DT51D TiO<sub>2</sub>의 세공부피(pore volume) 0.88 cm<sup>3</sup>/g에 해당하는 양만큼의 초순수에 Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O(Aldrich, 99.99+%)를 녹여 TiO<sub>2</sub>에 담지한 다음 110°C에서 약 12시간 동안 건조시켜 진공 데시케이터에 보관하였다.<sup>19,20</sup> CuO<sub>x</sub>, NiO<sub>x</sub>, CoO<sub>x</sub>, CeO<sub>x</sub>, LaO<sub>x</sub>, MnO<sub>x</sub>와 FeO<sub>x</sub> 촉매는 Aldrich로부터 구입된 99.99% 이상의 순도를 갖는 각각의 금속 전구체를 이용하여 동일한 기법으로 제조하였다. 상술한 단일 산화물 촉매 제조 방법을 그대로 원용하여 복합 산화물 촉매들을 제조하였으며, 본 연구에서 제조된 단일 및 복합 산화물 촉매들의 종류는 Table 2에 주어지 있다.

### 2.2. 반응-분석 시스템

제조된 촉매들의 활성을 시험하기 위한 반응 시스템은 유량제어부, 반응물 공급부, 촉매 반응부, 반응 및 생성물 분석부로 구성되었다(Fig. 2). 대표적인 CVOC로서 본 연구에 사용된 TCE(Aldrich, 99.5%)의 반응물 농도(1,155 ppm)를 일정하게 유지하기 위하여, TCE가 들어 있는 Pyrex saturator의 온도는 refrigerated circulating water bath(Jeio Tech, Model RBC-11)를 이용해 10±1°C로 조절되었다. 공간속도(gas hourly

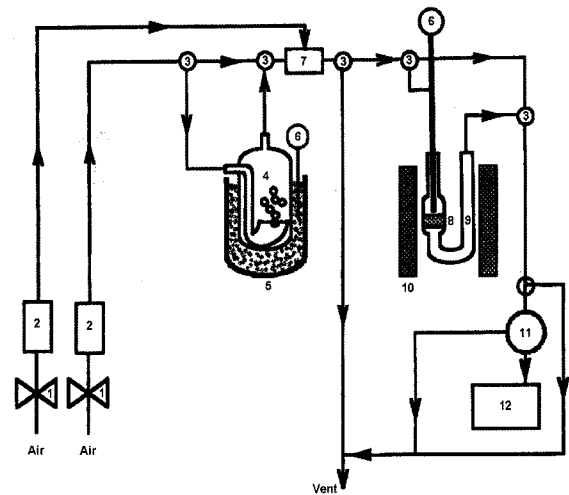
**Table 1.** Physicochemical properties of TiO<sub>2</sub> obtained from Millennium Chemicals

TiO <sub>2</sub>	Crystallite structure	Sulfur amount (wt.%)	Pore volume (cm <sup>3</sup> /g)	S <sub>BET</sub> area (m <sup>2</sup> /g)
DT51D	Anatase	0.40	0.88	87

**Table 2.** Physicochemical properties of TiO<sub>2</sub>-supported metal oxide catalysts

Catalyst	Bulk density (g/cm <sup>3</sup> )	BET surface area (m <sup>2</sup> /g)
1 wt.% CrO <sub>x</sub>	1.18	89
5 wt.% CrO <sub>x</sub>	1.15	80
5 wt.% CrO <sub>x</sub> -5 wt.% MnO <sub>x</sub>	0.77	78
5 wt.% CrO <sub>x</sub> -5 wt.% FeO <sub>x</sub>	1.06	ND
5 wt.% CrO <sub>x</sub> -5 wt.% LaO <sub>x</sub>	ND	ND
10 wt.% CrO <sub>x</sub>	0.87	79
20 wt.% CrO <sub>x</sub>	ND	ND
5 wt.% CuO <sub>x</sub>	ND	ND
5 wt.% CuO <sub>x</sub> -5 wt.% CrO <sub>x</sub>	ND	ND
5 wt.% CuO <sub>x</sub> -5 wt.% MnO <sub>x</sub>	ND	ND
5 wt.% CuO <sub>x</sub> -5 wt.% CoO <sub>x</sub>	ND	ND
5 wt.% CoO <sub>x</sub>	ND	ND
5 wt.% CoO <sub>x</sub> -5 wt.% CrO <sub>x</sub>	ND	ND
10 wt.% CoO <sub>x</sub>	ND	ND
5 wt.% NiO <sub>x</sub>	ND	ND
5 wt.% NiO <sub>x</sub> -5 wt.% CrO <sub>x</sub>	ND	ND
10 wt.% NiO <sub>x</sub>	ND	ND
5 wt.% LaO <sub>x</sub>	ND	ND
5 wt.% CeO <sub>x</sub>	ND	ND
5 wt.% MnO <sub>x</sub>	ND	ND
10 wt.% MnO <sub>x</sub>	0.81	ND
5 wt.% FeO <sub>x</sub>	ND	ND
10 wt.% FeO <sub>x</sub>	0.84	82

ND: no data, and all the weight %s are nominal value.



**Fig. 2.** Schematic of a continuous flow type fixed-bed reactor system consisting of: 1, on/off valve; 2, mass flow controller; 3, 3-way valve; 4, Pyrex saturator; 5, refrigerated circulating water bath; 6, thermocouple; 7, mixing chamber; 8, catalyst; 9, U-shaped reactor; 10, electric furnace; 11, on-line sampling unit; 12, gas chromatograph.

space velocity, GHSV) 20,000 h<sup>-1</sup>에 해당하는 전체 반응 유량 200 cm<sup>3</sup>/min의 공기(Praxair, 99.99%) 중에서 5 cm<sup>3</sup>/min는 상기의 saturator를 통과하여 나머지 유량과 그 후단에서 잘 혼합되어진 후, 촉매가 충전된 반응기에 유입된다. TCE의

응축을 방지하기 위하여 모든 반응 시스템의 라인들은 100~110℃의 범위로 heating tape를 사용하여 가열되었으며, 반응 전과 후의 TCE 농도는 FID 및 TCE가 부착된 가스 크로마토그래피(Shimadzu, Model 2010ATF)를 이용하여 on-line으로 분석되었다.<sup>19)</sup> 이때 Zebron ZB-5(Phenomenex) capillary 칼럼을 이용하여 150℃의 오븐온도에서 등온조건으로 분석을 수행하였다. 본 연구에서 사용된 모든 촉매들은 원하는 반응 온도에서 TCE 제거반응을 위하여 사용되기 전에 질량유량조절기(mass flow controller, MFC, Brooks Model 5850E)로 제어되는 유량 200 cm<sup>3</sup>/min의 공기를 이용하여 5℃/min의 승온속도로 570℃에서 1시간 동안 전처리되었다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 단일 산화물 촉매를 이용한 기상 TCE 제거반응

기상 TCE 산화반응을 위한 최적의 금속 산화물 촉매를 선정하기 위하여 DT51D TiO<sub>2</sub>에 5 wt.%의 CrO<sub>x</sub>, CuO<sub>x</sub>, FeO<sub>x</sub> 및 MnO<sub>x</sub>가 각각 담지된 촉매들의 반응활성을 조사하였다. Fig. 3에서 보듯이, 5 wt.% CrO<sub>x</sub>의 촉매활성과 다른 산화물 촉매들간의 TCE 제거활성을 비교하였을 때, 5 wt.% CrO<sub>x</sub> 촉매의 경우에는 150℃의 반응온도에서 18%의 TCE 전환율이 얻어지고, 330℃ 이상에서는 94% 이상의 TCE 제거효율을 갖는 것을 알 수 있었다. 반면에 5 wt.% CuO<sub>x</sub>, FeO<sub>x</sub> 및 MnO<sub>x</sub> 촉매를 사용할 때, 전 반응온도에서 TCE 전환율이 훨씬 낮은 것으로 나타났다. 예를 들면, 5 wt.% FeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매의 경우에는 330℃의 반응온도까지 20% 이하의 TCE 제거효율을 보여주었고, 420℃의 반응온도라 할지라도 62%의 반응활성만을 나타냈다. 따라서, 이러한 결과는 CrO<sub>x</sub> 촉매가 TCE 산화반응을 위하여 보다 적합하다는 것을 말해주고 있다. 일반적으로 CVOC 제거반응에서 담체 표면에 형성된 금

속 산화물의 표면구조는 그 촉매활성과 깊은 관련성이 있는 것으로 알려져 있으므로,<sup>15,21)</sup> 가장 우수한 촉매활성을 갖는 CrO<sub>x</sub> 촉매의 표면구조와 담지량간의 관계를 보다 상세히 분석할 필요성이 있다.

최적의 촉매 선정을 위한 다른 후보군으로서 동일한 TiO<sub>2</sub>에 5 wt.%의 CoO<sub>x</sub>, NiO<sub>x</sub>, LaO<sub>x</sub> 및 CeO<sub>x</sub>가 각각 담지된 촉매들의 반응활성을 조사하였다. Fig. 4에서 보듯이, 5 wt.% CoO<sub>x</sub> 촉매의 반응활성과 다른 금속 산화물 촉매들의 TCE 제거활성을 비교하였을 때, 5 wt.% CoO<sub>x</sub> 촉매의 경우에는 150℃의 반응온도에서 5% 미만의 반응활성이 얻어지고, 이러한 산화활성은 반응온도의 증가와 함께 증가하는 것으로 나타났지만 500℃의 반응온도에서도 45% 미만의 촉매활성이 관찰되었다. 반응온도의 함수로 얻어진 이러한 촉매활성은 동일한 담지량을 갖는 CrO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매(Fig. 4)에 비하여 매우 낮은 수준이었다. 같은 담지량을 갖는 NiO<sub>x</sub> 및 LaO<sub>x</sub> 촉매상에서 TCE 제거반응 동안에도 유사한 경향을 얻을 수 있었으며, 가장 높은 500℃의 반응온도에서도 52% 정도의 TCE 제거율만이 관찰되었다. 5 wt.% CeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매의 경우에는 250℃ 이하의 반응온도에서 10% 미만의 낮은 TCE 전환율이 얻어졌지만 420℃ 이상에서는 90% 이상의 반응활성을 보여주었다. 이들 결과에서 특징적인 측면은 산소의 흡착능(adsorption capability) 및 산화물 표면에 존재하는 산소 원자들의 이동성(mobility)이 매우 우수한 것으로 잘 알려져 있는 LaO<sub>x</sub> 및 CeO<sub>x</sub>가 담지된 촉매상에서 얻어진 낮은 반응활성인데(400℃ 이하에서), 이는 TCE와의 혼합기체로 공기가 사용되었기 때문에 반응 중에 산소의 흡착량이 전체적인 반응속도를 결정하는 인자로 작용하지는 않았다는 것을 시사해 주고 있다.<sup>22)</sup> 또 다른 가능성으로는 LaO<sub>x</sub> 및 CeO<sub>x</sub>의 표면에 산소 흡착량이 높은 반면에 상대적으로 낮은 분압으로 존재하는 반응물인 TCE의 낮은 표면 흡착량으로 인해 반응

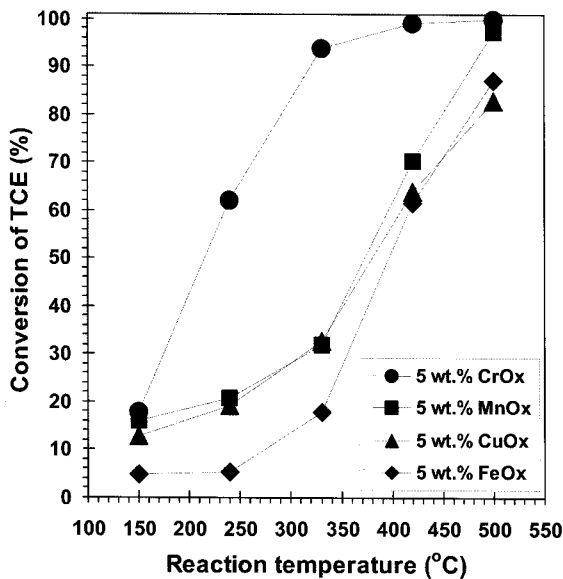


Fig. 3. Catalytic activity of TiO<sub>2</sub>-supported single metal oxides for the oxidation of TCE in flowing air.

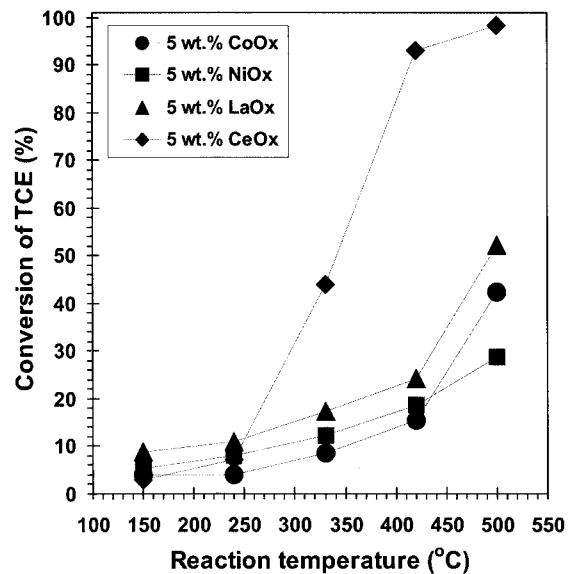


Fig. 4. Catalytic activity of TiO<sub>2</sub>-supported single metal oxides for the oxidative decomposition of TCE in a flow of air.

활성이 낮은 것으로도 볼 수 있다. 결론적으로, 본 연구를 위해 사용된 여러 종류의 단일 금속 산화물 후보군 중에서 CrO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매가 기상 TCE 제거반응을 위하여 가장 우수하고 바람직한 것으로 생각된다.

### 3.2. CrO<sub>x</sub> 담지량이 CrO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매의 TCE 산화활성에 미치는 영향

최적의 단일 금속 산화물로 생각되는 CrO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매상에서 기상 TCE 제거반응에 대한 산화활성을 CrO<sub>x</sub> 담지량의 변화에 따라 조사하였다. Fig. 5에서 보듯이, 1 wt.% CrO<sub>x</sub>가 담지되었을 경우에는 240, 330°C의 반응온도에서 각각 약 45, 83%의 TCE 제거율을 나타냈으며, CrO<sub>x</sub>의 담지량이 5 wt.%로 증가하면 250~350°C의 온도영역에서 TCE 전화율은 10~20% 정도 증가하는 현상을 보여주고 있다. 그러나, CrO<sub>x</sub>의 담지량이 10 wt.%일 때는 5 wt.% CrO<sub>x</sub>에 비하여 전 반응온도에서 오히려 촉매활성이 감소하는 현상이 관찰되었으며, 1 wt.% CrO<sub>x</sub> 촉매와 유사한 TCE 제거율과 활성거동을 보여주었다. 이는 TiO<sub>2</sub>에 담지된 CrO<sub>x</sub>의 담지량이 높을 경우에 소성과정에서 형성될 수 있는 다양한 표면종(surface species)들 중에 상대적으로 낮은 활성을 갖는 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 표면에 지배적으로 생성되었기 때문으로 여겨진다.<sup>11,15,23)</sup>

CrO<sub>x</sub>가 담지되지 않은 TiO<sub>2</sub> 그 자체의 TCE 제거활성을 조사하였을 때, Fig. 5에서 보듯이, TiO<sub>2</sub>만이 사용된 경우에는 330°C의 반응온도까지 20% 내외의 반응활성이 관찰되었고, 420°C에서 34%, 500°C에서는 약 87%의 TCE 전화율이 얻어졌다. 이러한 결과를 1 wt.% 이상의 CrO<sub>x</sub> 담지량을 갖는 촉매들에서 얻어진 TCE 제거활성과 비교하여 살펴볼 때, TiO<sub>2</sub> 표면에 담지된 CrO<sub>x</sub>가 TCE 제거반응에 있어서 핵심적인 활성점으로서의 역할을 하는 것으로 이해할 수 있다. Table 1에서 알 수 있듯이, DT51D TiO<sub>2</sub>는 순수한 anatase 구조로 이

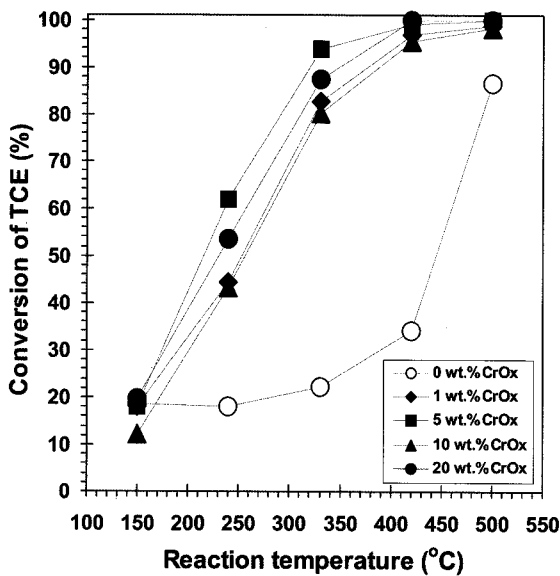


Fig. 5. Catalytic activity of CrO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> for oxidative TCE decomposition in an air flow as a function of CrO<sub>x</sub> loading.

루어져 있고 제조공정상으로 인해 초기에 존재하는 황함량을 추가적인 공정에서 제거하였음에도 약 0.4 wt.%의 황함량을 갖고 있는데, 이러한 황함량의 변화와 TCE 제거반응에 대한 활성간의 관계를 규명하는 후속연구가 요구되어지고 있다.

위에서 얻어진 결과들 중에서 담지량에 따른 반응활성의 영향이 명확하게 나타나는 두 반응온도(240 및 330°C)에서의 TCE 제거효율을 Fig. 6에 도시하였다. 240°C의 반응온도에서 CrO<sub>x</sub>의 담지량이 5 wt.%까지 증가하면 TCE 제거반응에 대한 촉매로서의 반응활성도 증가하였다. 즉, CrO<sub>x</sub>가 담지되지 않은 경우와 비교해 보면 5 wt.% CrO<sub>x</sub> 촉매상에서는 40% 정도의 반응활성이 증가하였고, 반응온도가 높을수록 이러한 활성증가 정도는 높게 나타났다. 그러나, Fig. 6에서 알 수 있듯이, 5 wt.%보다 높은 CrO<sub>x</sub> 담지량으로 TiO<sub>2</sub> 표면에 담지되었을 경우에는 반응활성이 감소하거나 더 이상 증가하지 않는 것으로 해석될 수 있었다. CrO<sub>x</sub>의 담지량에 따른 TCE 제거반응에 대한 촉매활성의 변화에서 매우 유사한 경향이 330°C의 반응온도에서도 얻어졌다. 두 반응온도에서 모두 상술한 바와 같은 현상이 관찰되는 여러 원인들 중에 가장 우선적으로 생각할 수 있는 것은 CrO<sub>x</sub> 담지량의 변화에 따라 TiO<sub>2</sub> 표면에 생성되는 CrO<sub>x</sub> 표면종의 변화를 들 수 있다. 즉, 앞서서도 언급되었듯이 CrO<sub>x</sub>의 담지량이 5 wt.%보다 높을 경우에는 TiO<sub>2</sub> 표면에 결정성의 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 우세하게 형성되어<sup>11,15,23,24)</sup> CrO<sub>x</sub>의 담지량이 증가하였음에도 불구하고 오히려 반응활성은 감소하거나 더 이상 증가하지 않는 것으로 볼 수 있는데, 이와 같이 TiO<sub>2</sub> 표면에서 CrO<sub>x</sub>의 담지량에 따른 물리화학적 변화는 담체의 표면적에 영향을 받는 것으로 알려져 있으므로 Table 1에 주어진 표면적보다 큰 TiO<sub>2</sub> 담체일 경우에는 보다 높은 CrO<sub>x</sub> 담지량을 사용할 수 있을 것으로 생각된다.

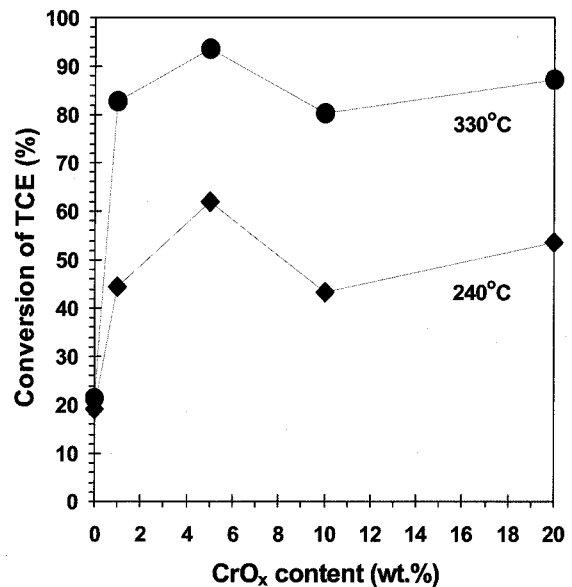


Fig. 6. Influence of CrO<sub>x</sub> content on the catalytic removal reaction of TCE over CrO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> at different reaction temperatures.

3.3. CrO<sub>x</sub> 담지량 최소화를 위한 촉매 디자인 기법

유해 중금속으로 잘 알려진 CrO<sub>x</sub> 함량을 최소화하면서 TCE 제거반응에 대한 활성을 그대로 유지할 수 있는 최적의 방안으로 CrO<sub>x</sub>-based 복합 산화물 촉매 디자인 기법을 연구하였다. 이를 위하여 5~10 wt.% CrO<sub>x</sub> 촉매들의 반응온도별 TCE 제거활성을 기준으로 담지된 총 금속 산화물의 wt.%가 비슷한 복합 산화물 촉매들의 반응활성을 조사하였다. Fig. 7에서 보듯이, 5 wt.% CrO<sub>x</sub>에 5 wt.% MnO<sub>x</sub>를 추가로 담지할 경우, 150℃에서 촉매활성은 10 wt.% CrO<sub>x</sub>에 비하여 10% 이상 증가하였으나, 그 이상의 반응온도에서는 10 wt.% CrO<sub>x</sub>의 경우와 거의 유사한 반응활성을 보여주고 있으며, 5 wt.% FeO<sub>x</sub>가 5 wt.% MnO<sub>x</sub> 대신에 사용된 경우에도 비슷한 결론을 얻을 수 있었다. 이들 CrO<sub>x</sub>-based 복합 산화물 촉매들의 활성을 단일 산화물 촉매로 사용된 10 wt.% FeO<sub>x</sub>나 10 wt.% MnO<sub>x</sub>의 TCE 제거활성들과 비교해 볼 필요성이 있다. 10 wt.% FeO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매상에서 TCE 제거반응을 살펴본다면, 250℃ 이하의 반응온도에서 약 10% 이하의 반응활성이 얻어지고, 330 및 420℃의 반응온도에서 각각 15와 55% 정도의 촉매 활성을 보여준다. 그러나, 이 DT51D TiO<sub>2</sub> 표면에 FeO<sub>x</sub>와 CrO<sub>x</sub>를 각각 5 wt.%씩 담지하여 총 금속 산화물의 담지량을 10 wt.%로 하였을 경우에는 10 wt.% FeO<sub>x</sub> 촉매의 TCE 제거율 보다 420℃ 이하의 반응온도에서 약 20~60% 이상의 TCE 전화를 증가가 관찰되었다. 앞서 논의되었듯이 5 wt.% LaO<sub>x</sub> 촉매상에서 TCE 제거반응에 대한 활성은 매우 낮은 수준이었으나, 5 wt.% LaO<sub>x</sub> 및 5 wt.% CrO<sub>x</sub>로 이루어진 복합 산화물 촉매의 경우에는 전 반응온도에서 매우 우수한 활성을 보여주었다.

상술한 연구결과에서 한 가지 중요한 사실은 이들 복합 산화물 촉매의 TCE 제거활성은 단일 산화물 촉매인 10 wt.% CrO<sub>x</sub>의 반응활성과 매우 유사하다는 것이다. CrO<sub>x</sub>-FeO<sub>x</sub> 촉매상에서 관찰되는 현상과 비슷한 경향이 CrO<sub>x</sub>-MnO<sub>x</sub> 촉매

상에서도 나타났다. 이러한 결과는 CrO<sub>x</sub>가 유해 중금속이라는 사실을 염두에 둔다면 매우 흥미 있는 결과라고 생각된다. 즉, 앞서 언급했듯이 CrO<sub>x</sub>가 CVOC 제거반응에 매우 우수한 활성을 갖는 산화물 촉매이기 때문에 전 세계적으로 널리 사용되어지고 있다.<sup>8,12)</sup> 상업촉매인 단일 산화물 CrO<sub>x</sub>의 경우에는 보통 12~20 wt.% CrO<sub>x</sub>의 담지량을 사용한다. 따라서, 본 연구에서 얻어진 결과에 의하면 매우 유해한 중금속인 CrO<sub>x</sub>의 사용을 최대한 줄이는 방법으로 복합 산화물 촉매를 사용하는 것이 보다 바람직한 하나의 대안이 될 수 있음을 알 수 있다. 아울러, 5 wt.% CrO<sub>x</sub>-based 복합 산화물 촉매 제조과정에서 TiO<sub>2</sub> 표면에 금속 산화물의 담지 순서에 관계없이 비슷한 TCE 제거율을 얻을 수 있었다.

5 wt.%의 담지량으로 CuO<sub>x</sub>, CoO<sub>x</sub> 및 NiO<sub>x</sub>를 각각 TiO<sub>2</sub>에 담지한 후에 5 wt.% CrO<sub>x</sub>를 각각 담지하여 제조한 촉매들과 CrO<sub>x</sub>를 사용하지 않은 다른 복합 산화물 촉매들의 반응활성을 비교하였다. Fig. 8에서 보듯이, 5 wt.% CoO<sub>x</sub>-5 wt.% CrO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매가 사용될 경우에 150℃의 반응온도에서 14%의 TCE 제거율이 얻어졌고, 반응온도 증가와 함께 촉매활성은 증가하여 420℃에서 95% 정도까지 TCE를 산화시킬 수 있었다. 5 wt.% NiO<sub>x</sub>-5 wt.% CrO<sub>x</sub> 촉매는 전 반응온도에서 5 wt.% CoO<sub>x</sub>-5 wt.% CrO<sub>x</sub> 촉매와 거의 같은 온도의존성을 보임과 동시에 매우 유사한 수준의 TCE 전화를 보여주었다. 반면에, 5 wt.% CuO<sub>x</sub>-5 wt.% CrO<sub>x</sub> 촉매가 TCE 제거반응에 이용되는 경우에는 위의 두 복합 산화물 촉매보다 낮은 활성이 관찰되었으나, 240~500℃의 반응온도에서 10 wt.% CoO<sub>x</sub> 촉매와 10 wt.% NiO<sub>x</sub>만으로 이루어진 단일 산화물 촉매보다는 15~65% 정도 높은 반응활성을 보여주었다. 이러한 결과들은 10 wt.% 이상의 금속 산화물 담지량을 갖는 촉매를 CVOC 제거반응을 위하여 사용하고자 한다면 복합 산화물 시스템으로 촉매를 디자인하는 것이 바람직하며, 그 중

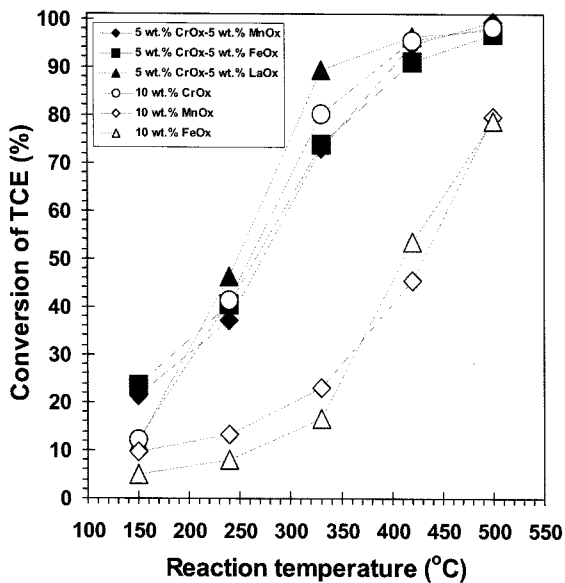


Fig. 7. Catalytic activity of 5 wt.% CrO<sub>x</sub>-based bimetallic oxides for the oxidation of TCE in flowing air.

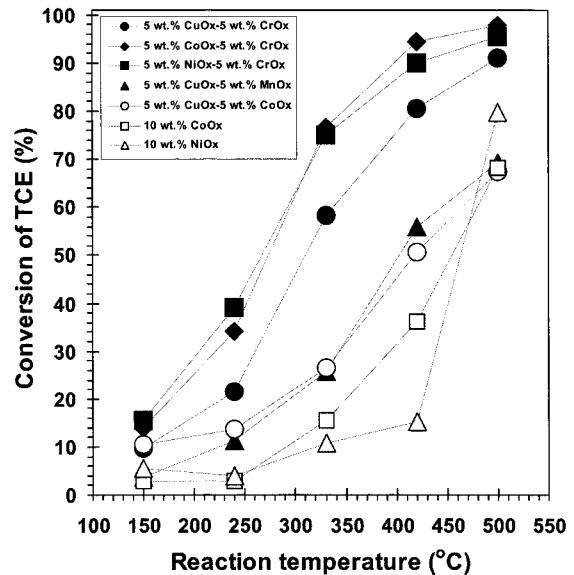


Fig. 8. Catalytic activity of 5 wt.% CrO<sub>x</sub>-based and CrO<sub>x</sub>-free bimetallic oxides for the oxidation of TCE in flowing air.

에서도 CrO<sub>x</sub>-based 복합 산화물 촉매로 디자인하는 것이 매우 효과적인 접근 방법임을 다시 한 번 보여준다. 이러한 사실을 직접적으로 뒷받침할 수 있는 결과는 5 wt.% CuO<sub>x</sub>-5 wt.% CoO<sub>x</sub> 및 5 wt.% CuO<sub>x</sub>-5 wt.% MnO<sub>x</sub> 촉매상에서 관찰되었다(Fig. 8). 즉, 이들 두 복합 산화물 촉매상에서는 CrO<sub>x</sub>-based 복합 산화물 촉매보다 훨씬 낮은 TCE 제거율이 얻어졌다. 따라서, 본 연구 결과로부터 도출된 CrO<sub>x</sub>-based 복합 산화물의 경우에는 TCE 제거반응에 대한 높은 반응활성을 유지하면서도 유해 중금속인 CrO<sub>x</sub>의 사용량을 최소화할 수 있고, 이로 인해 CVOC 제거반응 동안에 CrCl<sub>2</sub>, CrCl<sub>3</sub>, CrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>와 같은 염소화합물이 생성되어 대기 중으로 방출되는 것을 방지할 수 있는 최적의 촉매 디자인 기법으로 사용할 수 있다.

#### 4. 결론

상용공정으로부터 생산된 TiO<sub>2</sub>에 담지된 여러 단일 금속 산화물들 중에서 기상 TCE 제거반응에 대하여 CrO<sub>x</sub>가 가장 우수한 촉매활성을 갖는 것으로 나타난다. 5 wt.% CrO<sub>x</sub>-based 복합 산화물 촉매는 10 wt.% CrO<sub>x</sub>만으로 이루어진 단일 산화물 촉매와 거의 동일한 수준의 TCE 제거반응 활성을 보이고, 또한 복합 산화물 촉매들은 CoO<sub>x</sub>, MnO<sub>x</sub>, FeO<sub>x</sub> 및 NiO<sub>x</sub>가 각각 10 wt.%로 담지된 단일 산화물 촉매들보다 훨씬 높은 반응활성을 갖는다. 특히, TCE 제거반응의 활성증가 정도는 단일 산화물 촉매로 사용된 금속 산화물의 종류에 의존적이기는 하지만, 5 wt.% CrO<sub>x</sub>-based 복합 산화물 촉매를 이용한 TCE 제거반응의 경우에는 420°C 이하의 반응온도에서 약 10~80% 이상의 활성증가가 관찰된다. 10 wt.% 이상의 단일 CrO<sub>x</sub>가 CVOCs 제거반응에 매우 우수한 활성을 갖는 산화물 촉매이므로 전 세계적으로 널리 사용되고 있다 할지라도 본 연구결과에 기초하여 CrO<sub>x</sub>의 사용량을 최소화하기 위한 촉매 디자인 기법으로 CrO<sub>x</sub>-based 복합 산화물 촉매가 가장 바람직한 대안이 될 것으로 생각된다.

#### 참고문헌

- Chadha, N. and Parmele, C. S., "Minimize emissions of air toxics via process change," *Chem. Eng. Prog.*, **89**, 37~42(1993).
- Kosusko, M. and Nunez, C. M., "Destruction of volatile organic compounds using catalytic oxidation," *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **40**, 254~259(1990).
- Moretti, E. C., Practical solutions for reducing volatile organic compounds and hazardous air pollutants, Center for Waste Reduction Technologies(CWRT) of the American Institute of Chemical Engineers, New York(2001).
- Moretti, E. C. and Mukhopadhyay, N., "VOC control: Current practices and future trends," *Chem. Eng. Prog.*, **89**, 20~26(1993).
- Ruddy, E. N. and Carroll, L. A., "Select the best VOC control strategy," *Chem. Eng. Prog.*, **89**, 28~35(1993).
- Bond, G. C. and Sadeghi, N., "Catalysed destruction of chlorinated hydrocarbons," *J. Appl. Chem. Biotech.*, **25**, 241~248(1975).
- Windawi, H. and Wyatt, M., "Catalytic destruction of halogenated volatile organic compounds," *Platinum Metals Rev.*, **37**, 186~193(1993).
- Manning, M. P., "Fluid bed catalytic oxidation: An underdeveloped hazardous waste disposal technology," *Hazard Waste*, **1**, 41~65(1984).
- Weldon, J. and Senkan, S. M., "Catalytic combustion of CH<sub>3</sub>Cl by Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *Combust. Sci. Technol.*, **47**, 229~237(1986).
- Wang, Y., Shaw, H., and Farrauto, R. J., "Catalytic oxidation of trace concentrations of trichloroethylene over 1.5% platinum on γ-alumina," *ACS Symp. Ser.*, **495**, 125~140(1992).
- Scharf, U., Schneider, H., Baiker, A., and Wokaun, A., "Chromia supported on titania: III. Structure and spectroscopic properties," *J. Catal.*, **145**, 464~478(1994).
- Agarwal, S. K., Spivey, J. J., and Butt, J. B., "Deep oxidation of hydrocarbons," *Appl. Catal. A*, **81**, 239~255(1992).
- Petrosius, S. C., Drago, R. S., Young, V., and Grunewald, G. C., "Low-temperature decomposition of some halogenated hydrocarbons using metal oxide/porous carbon catalysts," *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 6131~6137(1993).
- Yim, S. D., Koh, D. J., Nam, I. S., and Kim, Y. G., "Effect of the catalyst supports on the removal of perchloroethylene(PCE) over chromium oxide catalysts," *Catal. Lett.*, **64**, 201~207(2000).
- Yim, S. D., Chang, K. H., Koh, D. J., Nam, I. S., and Kim, Y. G., "Catalytic removal of perchloroethylene(PCE) over supported chromium oxide catalysts," *Catal. Today*, **63**, 215~222(2000).
- Lindberg, R. C., Reedy, J. D., and Yang, K., "Decomposition of halogenated organic compounds," U.S. Patent 4,059,683(1977).
- Spivey, J. J. and Butt, J. B., "Literature review: Deactivation of catalysts in the oxidation of volatile organic compounds," *Catal. Today*, **11**, 465~500(1992).
- Agarwal, S. K., Spivey, J. J., Howe, G. B., Butt, J. B., and Marchand, E., "Deactivation of chromia-alumina catalyst for VOC oxidation," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **68**, 475~478(1991).
- Kim, M. H. and Choo, K. H., "Use of complex metal oxides for catalytic TCE oxidation," *Theor. Appl. Chem. Eng.*, **9**, 1180~1183(2003).

20. Kim, M. H. and Choo, K. H., "On-stream activity and surface chemical structure of CoO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts for continuous wet TCE oxidation," *J. Environ. Sci.*, **14**, 221~230(2005).
21. Spivey, J. J., "Complete catalytic oxidation of volatile organics," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 2165~2180(1987).
22. Royer, S., Duprez, D., and Kaliaguine, S., "Role of bulk and grain boundary oxygen mobility in the catalytic oxidation activity of LaCo<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub>," *J. Catal.*, **234**, 364~375(2005).
23. Jagannathan, K., Srinivasan, A., and Rao, C. N. R., "An XPS study of the surface oxidation states of metals in some oxide catalysts," *J. Catal.*, **69**, 418~427(1981).
24. Gaspar, A. B., Perez, C. A. C., and Dieguez, L. C., "Characterization of Cr/SiO<sub>2</sub> catalysts and ethylene polymerization by XPS," *Appl. Sur. Sci.*, **252**, 939~949(2005).