

## TiO<sub>2</sub>에 담지된 금속 산화물 촉매상에서 TCE 산화분해반응

양 원 호\* · 김 문 현  
대구대학교 환경공학과  
\*대구가톨릭대학교 산업보건학과  
(2005년 5월 4일 접수; 2006년 3월 15일 채택)

### Oxidative Decomposition of TCE over TiO<sub>2</sub>-Supported Metal Oxide Catalysts

Won-Ho Yang\* and Moon-Hyeon Kim

Department of Environmental Engineering, Daegu University, Gyeongsan 712-714, Korea  
\*Department of Occupational Health, Catholic University of Daegu, Gyeongsan 712-702, Korea  
(Manuscript received 4 May, 2005; accepted 15 March, 2006)

Oxidative TCE decomposition over TiO<sub>2</sub>-supported single and complex metal oxide catalysts has been conducted using a continuous flow type fixed-bed reactor system. Different types of commercial TiO<sub>2</sub> were used for obtaining the supported catalysts via an incipient wetness technique. Among a variety of titanias and metal oxides used, a DT51D TiO<sub>2</sub> and CrO<sub>x</sub> would be the respective promising support and active ingredient for the oxidative TCE decomposition. The TiO<sub>2</sub>-based CrO<sub>x</sub> catalyst gave a significant dependence of the catalytic activity in TCE oxidation reaction on the metal loadings. The use of high CrO<sub>x</sub> contents for preparing CrO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts might produce Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystallites on the surface of TiO<sub>2</sub>, thereby decreasing catalytic performance in the oxidative decomposition at low reaction temperatures. Supported CrO<sub>x</sub>-based bimetallic oxide systems offered a very useful approach to lower the CrO<sub>x</sub> amounts without any loss in their catalytic activity for the catalytic TCE oxidation and to minimize the formation of Cl-containing organic products in the course of the catalytic reaction.

Key Words : Catalytic oxidation, Titania, Metal oxides, Trichloroethylene, Chromium oxides, By-products, Complex metal oxides

#### 1. 서 론

유기용제, 접착제, 합성수지, 잉크 및 페인트 제조 산업, 도장산업, 석유화학산업, 철강산업, 폐기물 소각장, 세탁소 등에서 대기환경에 배출된 염소함유 휘발성 유기화합물 (Chlorinated Volatile Organic Compounds; CVOCs)은 오존층 파괴, 지구온난화, 도시 광화학 스모그를 유발하며, 수환경에서는 생농축, 생태계 교란, 환경호르몬 등의 문제를 유발하는 것으로 인식되고 있다<sup>1)</sup>. 또한 염소함유 C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> 유기화합물들은 지하수를 오염시키는 미량 유기오염물질

의 하나로 음용수 기준치 항목에 설정되어 있다. 이러한 CVOC의 배출을 제어하기 위한 여러 종류의 기술들 중에서 고온연소기술보다는 훨씬 낮은 반응 온도(250-500°C)에서 보조연료의 사용없이 VOC를 산화시키는 촉매이용기술에서는 우수한 촉매개발이 일차적인 핵심이다. 촉매이용기술에서 사용되는 촉매로는 Pt, Pd 같은 귀금속이 담지된 촉매들이나 Cr, Co, Cu, Mn 등의 금속 산화물이 담지된 촉매들이 사용되고 있다<sup>2-12)</sup>. 지금까지 널리 사용되어져 온 상용촉매로는 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Houndry 3K, Hopcalite 및 Pt/Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등을 예로 들 수 있다.

다양하게 디자인된 촉매들의 최적 활성은 배출가스 조성이나 조업조건에 따라 유동적이며, 또한 상 위공정으로부터 나오는 비산재 속의 납, 비소, 황,

Corresponding Author : Moon-Hyeon Kim, Department of Environmental Engineering, Daegu University, Gyeongsan 712-714, Korea  
Phone: +82-53-850-6693  
E-mail: moonkim@daegu.ac.kr

안티몬, 수은 등과 같은 성분에 의한 촉매피독은 촉매이용기술에서 해결되어야 할 또 하나의 중요한 이슈이다. CVOC 제거를 위한 촉매이용의 범위는 배출가스 내에 함유된 CVOC의 성상에 따라 일차적으로 좌우되는데, VOC들 중에서 유기용제로 널리 사용되어지는 CVOC의 제거율이 개발된 촉매의 활성을 평가하는 하나의 중요한 척도로 이용되고 있다. 최근의 연구결과에 의하면 perchloroethylene (PCE) 산화반응에 대하여 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 분해효율을 보여주었다<sup>13,14</sup>. 이들에 의해 수행된 XPS, XRD 등의 연구결과는 PCE 제거반응에 있어서 담지체 표면에 형성될 수 있는 CrO<sub>x</sub>의 표면 화학적 구조와 산화상태가 촉매활성에 있어서 결정적인 역할을 하며, 이러한 표면화학적 특성은 담지체의 물리화학적 성질과 깊은 연관성이 있음을 말해주고 있다. 따라서 본 연구에서는 서로 다른 물리화학적 특성을 갖는 TiO<sub>2</sub>에 담지된 단일 및 복합 금속 산화물 촉매들의 TCE 제거반응에 대한 촉매 활성을 연구하였으며, CrO<sub>x</sub>의 사용량을 최소화하고 반응 부산물의 생성을 억제하기 위한 하나의 대안으로 CrO<sub>x</sub>-based 복합 산화물 촉매들의 디자인 기법에 주안점을 두었다.

## 2. 실험

### 2.1. 촉매제조

촉매상에서 trichloroethylene(TCE) 제거반응에 대한 TiO<sub>2</sub> 담체별 단일 및 복합 산화물 촉매의 활성을 비교하기 위하여, 각기 다른 물리화학적 특성을 갖는 Hombikat UV100, Degussa P25 및 Millennium DT Series(DT51, DT51D, DT52) TiO<sub>2</sub>에 원하는 금속 전구체 용액을 incipient wetness 기법으로 담지하여 촉매를 제조하였다. 대표적인 한 예로 순수한 anatase 구조로 이루어진 미세분말 상태의 Hombikat UV100 TiO<sub>2</sub>의 세공부피 0.98 cm<sup>3</sup>/g에 해당하는 양만큼의 초순수를 취한 다음, 여기에 Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O(Aldrich, 99.99+%)를 녹여 TiO<sub>2</sub>에 담지한 후에 110°C에서 약 12 시간 동안 건조시켜 진공 데시케이터에 보관하였다.<sup>15,16</sup> 원하는 담지량을 갖는 MnO<sub>x</sub>와 FeO<sub>x</sub> 촉매는 Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O 및 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 9H<sub>2</sub>O(Aldrich, 99.99%)를 각각의 금속 전구체로 이용하여 동일한 기법으로 제조하였다. UV100 TiO<sub>2</sub> 외에 다른 TiO<sub>2</sub>들이 사용되는 경우에도 원하는 금속 산화물들을 동일한 방법으로 담지하여 건조하였다. 상술한 단일 산화물 촉매 제조 방법을 그대로 원용하여 복합 산화물 촉매들을 제조하였으며, 본 연구에서 제조된 단일 및 복합 산화물 촉매들의 종류와 사용된 TiO<sub>2</sub>들의 물리화학적

인 특성들은 Table 1에 주어져 있다.

### 2.2. 반응-분석 시스템

제조된 촉매들의 활성을 시험하기 위한 반응 시스템으로는 유량제어부, 반응물 공급부, 촉매 반응부, 반응 및 생성물 분석부로 구성된 연속 흐름식 고정층 반응기를 사용하였다(Fig. 1). 대상반응의 반응물로 사용된 TCE(Aldrich, 99.5%)의 농도(1,155 ppm)를 일정하게 유지하기 위하여, TCE가 들어 있는 saturator의 온도는 refrigerated circulating water bath(Jeio Tech, Model RBC-11)를 이용해 10±1°C로 조절되었다. 공간속도(gas hourly space velocity, GHSV) 20,000 h<sup>-1</sup>에 상응하는 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 반응기 라인들은 100~110°C의 범위로 heating tape를 사용하여 가열되었으며, 반응 전과 후의 TCE 농도는 FID 및 TCE가 부착된 가스 크로마토그래피(Shimadzu, Model 2010ATF)를 이용하여 on-line으로 분석되었다. 이때 Zebron ZB-5(Phenomenex) capillary 칼럼을 이용하여 150°C의 오븐온도에서 등온조건으로 분석을 수행하였다.

Table 1. Physicochemical properties of TiO<sub>2</sub>-supported metal oxide catalysts

Catalyst	Pore volume (cm <sup>3</sup> /g)	Bulk density (g/cm <sup>3</sup> )	BET area (m <sup>2</sup> /g)
Hombikat TiO <sub>2</sub> (UV100)	0.98		250
Millennium TiO <sub>2</sub> (DT51)	0.71		92
Millennium TiO <sub>2</sub> (DT51D)	0.88		87
Millennium TiO <sub>2</sub> (DT52)	0.85		90
Degussa TiO <sub>2</sub> (P25)	0.42		60
10% CrO <sub>x</sub> /UV100		0.52	
10% MnO <sub>x</sub> /UV100		0.52	
10% FeO <sub>x</sub> /UV100		1.07	
5% CrO <sub>x</sub> /UV100		0.61	
5% CrO <sub>x</sub> /DT51		0.68	
1% CrO <sub>x</sub> /DT51D		1.18	
5% CrO <sub>x</sub> /DT51D		1.15	
5% CrO <sub>x</sub> -5% MnO <sub>x</sub> /DT51D		0.77	
5% CrO <sub>x</sub> -5% FeO <sub>x</sub> /DT51D		1.06	
5% CrO <sub>x</sub> -0.2% NaO <sub>x</sub> /DT51D		1.09	
10% CrO <sub>x</sub> /DT51D		0.87	
10% MnO <sub>x</sub> /DT51D		0.81	
10% FeO <sub>x</sub> /DT51D		0.84	
5% CrO <sub>x</sub> /DT52		0.66	
5% CrO <sub>x</sub> /P25		1.18	

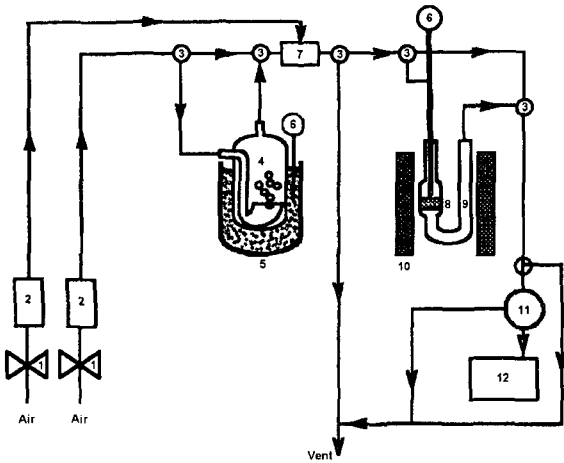


Fig. 1. Schematic of a continuous flow type fixed-bed reactor system consisting of: 1, on/off valve; 2, mass flow controller; 3, 3-way valve; 4, Pyrex saturator; 5, refrigerated circulating water bath; 6, thermocouple; 7, mixing chamber; 8, catalyst; 9, U-shaped reactor; 10, electric furnace; 11, on-line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

촉매상에서 TCE 제거반응 중에 생성되는 반응 부산물의 종류를 확인하기 위하여 dichloromethane (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, DCM, Aldrich, 99.9+%) 및 perchloroethylene(C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, PCE, Aldrich, 99+%)을 saturator에 일정량 넣은 후에 반응실험 때와 유사한 방법으로 bubbling하여 on-line으로 가스 크로마토그래피에 주입하여 체류시간을 결정하였다. 본 연구에서 사용된 모든 촉매들은 반응시험 전에 질량유량조절기 (mass flow controller, MFC, Brooks Model 5850E) 로 제어되는 유량 200 cm<sup>3</sup>/min의 공기를 이용하여 5°C/min의 승온속도로 570°C에서 1 시간 동안 촉매를 전처리한 후에, 원하는 반응온도에서 TCE 제거반응을 수행하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 단일 산화물 촉매의 TCE 제거활성

기상 TCE 분해반응을 위한 최적의 금속 산화물 촉매를 선정하기 위하여, Table 1에 주어진 TiO<sub>2</sub>들 중에서 BET 표면적이 가장 큰 UV100에 10 wt.%의 CrO<sub>x</sub>, FeO<sub>x</sub> 및 MnO<sub>x</sub>가 각각 담지된 촉매들의 반응활성을 조사하였다. Fig. 2에서 보듯이, 10 wt.% CrO<sub>x</sub> 촉매의 경우에는 150°C의 반응온도에서 20%의 TCE 전환율이 얻어지고, 330°C 이상에서는 95% 이상의 TCE 제거효율을 갖는 것을 알 수 있었다. 반면에 10 wt.% FeO<sub>x</sub> 및 MnO<sub>x</sub> 촉매를 사용할 때, 전 반응온도에 걸쳐 TCE 전환율이 훨씬 낮은 것으

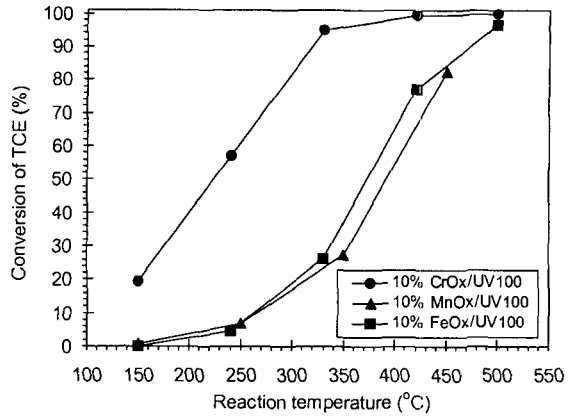


Fig. 2. Catalytic activity of UV 100 TiO<sub>2</sub>-supported single metal oxides for the oxidation of TCE in flowing air.

로 나타났다. 따라서, 이러한 결과는 CrO<sub>x</sub> 촉매가 TCE 산화반응에 보다 적합한 촉매임을 말해주고 있다. 일반적으로 CVOC 제거반응에서 담체 표면에 형성된 금속 산화물의 표면구조는 그 촉매활성과 깊은 관련성이 있는 것으로 알려져 있으므로<sup>17)</sup>, 가장 우수한 촉매활성을 갖는 CrO<sub>x</sub> 촉매의 표면구조와 담지량간의 관계를 보다 상세히 분석할 필요성이 있다.

위의 연구결과로부터 가장 바람직한 금속 산화물로 CrO<sub>x</sub>를 선택한 후에, 본 연구에서 사용된 여러 종류의 TiO<sub>2</sub> 담지체 중에 최적의 TiO<sub>2</sub>를 선택하기 위하여 금속 산화물이 담지되지 않은 TiO<sub>2</sub> 그 자체의 TCE 제거활성을 조사하여 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 보듯이, UV100의 경우에는, 330°C의 반응온도까지 약 10% 미만의 반응활성이

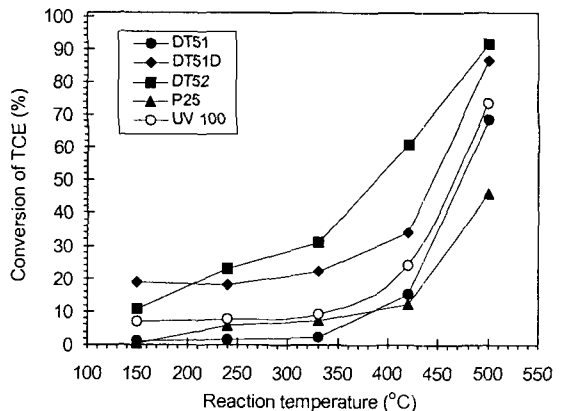


Fig. 3. Catalytic activity of the bare TiO<sub>2</sub> supports for the oxidative decomposition of TCE in a flow of air.

관찰되었고, 500°C에서는 약 74%의 TCE 전환율이 얻어졌다. DT51 및 P25를 사용할 경우에는, 350°C 이하에서 6% 미만의 활성을 보여주고 있으며, 특히 DT51은 TCE 제거반응에 대해 저온활성을 관찰할 수 없었다. DT52는 350°C 이하의 온도라 할지라도 최고 30% 정도의 TCE 전환율을 갖으며, 이보다 높은 고온에서는 온도증가와 함께 촉매활성이 증가하여 500°C의 반응온도에서는 담지체 만으로도 90% 이상의 TCE를 제거할 수 있었다. DT52의 경우와 비슷하게, DT51D의 반응활성도 다른 여타의 담지체보다 높은 TCE 산화효율을 나타내었다. 이러한 결과는 350°C 이하의 반응활성을 중심으로 최적의 담지체가 선정되어야 한다는 것을 보여주고 있다.

Fig. 4에서 보듯이, 동일한 양의 크롬 산화물(5 wt.% CrO<sub>x</sub>)이 서로 다른 TiO<sub>2</sub>들에 담지되었을 때, DT51과 UV100의 경우에는 저온에서 상대적으로 촉매활성이 낮고, DT52의 경우에는 250°C 이상의 반응온도에서 활성이 상대적으로 낮은 것으로 관찰되었다. 대상반응에 대한 촉매활성이 DT51D와 P25의 경우에는 비슷하다고 볼 수 있는데, 전자의 경우에는 순수한 anatase로 이루어져 있으나, 후자의 경우에는 anatase와 rutile이 혼합된 형태로, 이는 제조공정의 특성상 두 종류의 결정구조를 갖는 TiO<sub>2</sub>가 혼재할 수 밖에 없다. 이상의 결과로부터 기존 연구들<sup>12-14)</sup>과 마찬가지로 CVOC 제거반응에 대한 CrO<sub>x</sub>의 활성은 담지체로 사용되는 TiO<sub>2</sub>의 물리화학적 성질이 중요한 요소들 중에 하나로 작용한다는 것을 확인할 수 있다. 따라서 CrO<sub>x</sub>의 담지량과 이를 기본으로 하는 복합 산화물 촉매상에서 TCE 제거반응에 대한 촉매활성을 해석하여 최적의 촉매를 설계하기 위해서는 단일 결정구조로 이루어져 있

고, 촉매활성에 영향을 미치는 황의 함량이 상대적으로 낮은 DT51D TiO<sub>2</sub>가 적합할 것으로 판단된다.

3.2. CrO<sub>x</sub> 담지량에 따른 CrO<sub>x</sub>/DT51D의 분해활성  
 최적의 촉매 디자인 조합으로 생각되는 CrO<sub>x</sub>/DT51D 촉매의 기상 TCE 제거반응에 대한 산화활성을 CrO<sub>x</sub> 담지량의 변화에 따라 조사하여 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 보듯이, 1 wt.% CrO<sub>x</sub>가 담지되었을 경우에는 240, 330°C의 반응온도에서 각각 약 45, 83%의 TCE 제거율을 갖으며, CrO<sub>x</sub>의 담지량이 5 wt.%로 증가하면 250~350°C의 온도영역에서 TCE 전환율은 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 매우 유사한 활성거동을 보여 주었다. 이는 TiO<sub>2</sub>에 담지되는 CrO<sub>x</sub>의 다양한 표면종들 중에 담지량의 증가에 따라 상대적으로 낮은 활성을 갖는 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 표면에 지배적으로 생성되었기 때문으로 여겨진다<sup>12,14,18)</sup>. 따라서 이후부터는 5~10 wt.% CrO<sub>x</sub> 촉매를 기준으로 담지된 총 금속 산화물의 wt.%가 비슷한 복합 산화물 중심으로 촉매를 반응 온도별 TCE 제거활성을 연구하였다.

3.3. CrO<sub>x</sub>-based 복합 산화물 촉매의 반응활성  
 일정 함량의 CrO<sub>x</sub>에 다른 산화물을 담지하여 TCE 제거반응에서의 반응활성을 시험하고, 그 결과를 Fig. 6에 도시하였다. Fig. 6에서 보듯이, 5 wt.% CrO<sub>x</sub>에 5 wt.% MnO<sub>x</sub>를 추가로 담지할 경우, 150°C에서 촉매활성은 10 wt.% CrO<sub>x</sub>에 비하여 10% 이상 증가하였으나, 그 이상의 반응온도에서는 10 wt.% CrO<sub>x</sub>만의 경우와 거의 유사한 반응활성을 보여주고 있으

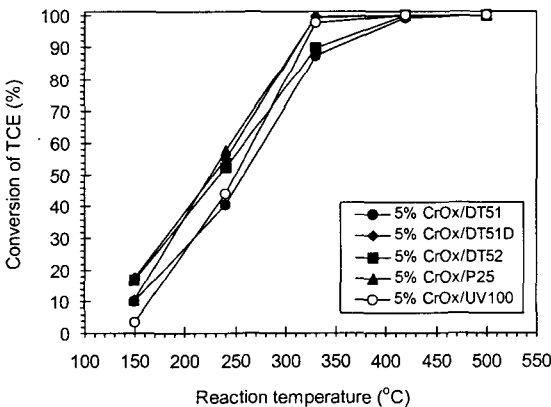


Fig. 4. Catalytic activity of 5% CrO<sub>x</sub> impregnated onto different titanias for oxidative TCE decomposition in flowing air.

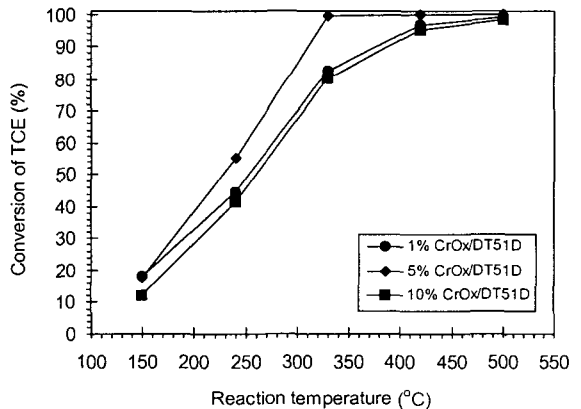


Fig. 5. Influence of CrO<sub>x</sub> loadings on the catalytic activity of DT51D TiO<sub>2</sub> for oxidative TCE decomposition in an air flow.

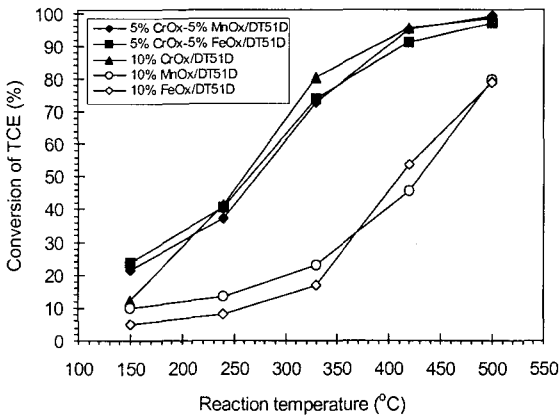


Fig. 6. Catalytic activity of DT51D TiO<sub>2</sub>-supported CrO<sub>x</sub>-based complex metal oxides for the oxidation of TCE in an air flow.

며, 5 wt.% FeO<sub>x</sub>가 5 wt.% MnO<sub>x</sub> 대신에 사용된 경우에도 비슷한 결론을 얻을 수 있었다. 단일 산화물 촉매로 사용된 10 wt.% FeO<sub>x</sub>나 10 wt.% MnO<sub>x</sub>의 TCE 제거활성과 비교해 볼 필요성이 있다. 10 wt.% FeO<sub>x</sub>/DT51D 촉매상에서 TCE 제거반응을 살펴본다면, 250°C 이하의 반응온도에서 약 10% 이하의 반응활성이 얻어지고, 330 및 420°C의 반응온도에서 각각 15와 55% 정도의 촉매활성을 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 제거율보다 420°C 이하의 반응온도에서 약 20~60% 이상의 TCE 전화를 증가가 관찰되었다.

주목할 필요성이 있는 현상은 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> 촉매상에서도 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 CVOCs 제거반응에 매우 우수한 활성을 갖는 산화물 촉매이기 때문에 전 세계적으로 널리 사용되어지고 있다<sup>7,9)</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. 부가적으로, 5 wt.% CrO<sub>x</sub>-based 복합 산화물 촉매 제조과정에서 DT51D 표면에 어떤 금속 산화물 촉매를 먼저 담지하느냐에 따라 TCE

전화율이 달라지지는 않는 것으로 나타났다<sup>15)</sup>.

### 3.4. 반응 부산물 생성 억제방안

담지 금속 산화물 촉매들을 이용한 TCE 분해반응에서 생성 가능한 기상 부산물들은 촉매 및 담체의 종류에 따라 크게 달라지는 것으로 알려져 있다<sup>19)</sup>. 본 연구에서도 TiO<sub>2</sub>에 담지된 단일 및 복합 금속 산화물 촉매상에서 TCE 제거반응 동안에 반응 부산물들의 생성이 크로마토그램으로부터 확인되었으며, 반응 부산물의 종류와 그 생성량은 사용된 금속 산화물의 종류에 의존하였다. 한 예로서 240°C의 반응온도일 때, 5 wt.% CrO<sub>x</sub>/DT51D 촉매상에서 TCE 제거반응 동안에 체류시간 2.66 및 3.06분에서 반응 부산물에 의한 피크가 관찰되었는데(Fig. 7), 이는 TCE 분해반응 동안에 2 종류의 반응 부산물이 생성되어짐을 의미하고 있다. Table 2에 나타냈듯이, 2.66분에서 나타나는 피크는 DCM이고, 3.06분의 피크는 PCE에 해당되었다. 무촉매 연소반응을 통하여 TCE를 제거하는 경우에는 주로 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, CCl<sub>4</sub>, CHCl<sub>3</sub> 및 COCl<sub>2</sub>이 반응 부산물로 관찰되었고<sup>20)</sup>, MnO<sub>2</sub>/CuO/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등과 같은 촉매상에서는 TCE 분해반응 동안에 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>와 C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>이 생성되

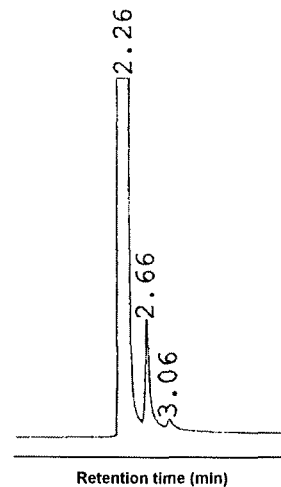


Fig. 7. Typical chromatogram for by-products formed during the oxidative decomposition of TCE over 5% CrO<sub>x</sub>/DT51D catalyst.

Table 2. Formation of by-products for the decomposition of TCE over 5% CrO<sub>x</sub>/DT51D

Retention time (min)	Classification	Assignment
2.26	Reactant	TCE
2.66	by-product	DCM
3.06	by-product	PCE

는 것으로 보고되었다<sup>21,22)</sup>.

앞에서 논의되었듯이, 유해 중금속인 CrO<sub>x</sub>의 사용을 최소화하는 하나의 바람직한 대안으로 FeO<sub>x</sub>, MnO<sub>x</sub> 등과 같은 단일 산화물을 같이 사용하는 복합 산화물 시스템을 제안하였다. 이러한 접근방법은 TCE 분해반응 중에 생성되는 반응 부산물을 억제하는 방법으로도 매우 유용하다는 것을 알 수 있었다. 단일 및 복합 산화물 촉매상에서 TCE 제거반응 동안에 생성되는 부산물들 중에 DCM의 농도에서 알 수 있듯이(Fig. 8), 10 wt.% CrO<sub>x</sub> 촉매상에서 240°C의 반응온도일 때, 약 9%의 DCM이 생성되고, 반응온도 증가와 함께 DCM의 농도가 감소하였다. 반면에, 이것이 5 wt.% CrO<sub>x</sub>와 5 wt.% FeO<sub>x</sub>로 이루어진 복합 산화물 촉매일 경우에는 같은 온도에서 약 2% 정도로 감소하였다. 이러한 결과는 단일 산화물 촉매를 복합 산화물 촉매로 디자인 한다면 반응 중에 생성되는 부산물을 억제할 수 있다는 것을 보여주며, (C)VOC 제거용 상업촉매로 널리 사용되어지고 있는 단일 CrO<sub>x</sub> 촉매보다는 복합 산화물 촉매가 보다 바람직하다는 것을 말해주고 있다. 또한 미량의 NaO<sub>x</sub>가 5 wt.% CrO<sub>x</sub> 촉매에 첨가되었을 때, 240°C 반응온도에서 5 wt.% CrO<sub>x</sub> 촉매에 비하여 부산물의 생성정도를 약 5% 정도 감소시킬 수 있었으나, 0.2 wt.% NaO<sub>x</sub>가 첨가된 촉매라 할지라도 TCE 제거 활성은 5 wt.% CrO<sub>x</sub> 촉매와 전 반응온도에서 거의 유사하였다. 이러한 결과는 420°C 이하의 온도에서 촉매의 반응활성에는 영향을 주지 않으면서도 미량의 알칼리 금속을 첨가하는 촉매 디자인 기법으로 반응 중에 생성될 수 있는 부산물들의 생성을 억제할 수 있다는 것을 보여주고 있다.

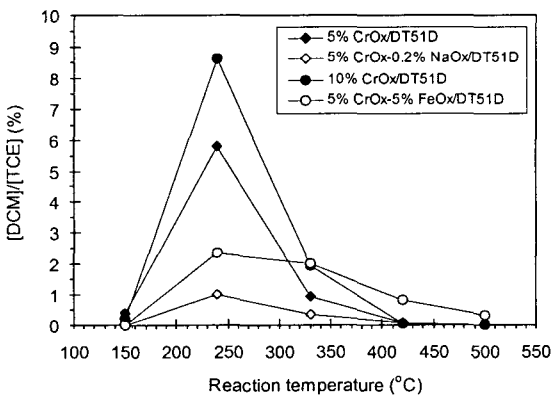


Fig. 8. Formation of by-products for oxidative TCE decomposition over DT51D TiO<sub>2</sub>-supported CrO<sub>x</sub>-based complex metal oxides.

#### 4. 결 론

TCE 제거반응을 위하여 여러 상용 TiO<sub>2</sub>들이 단일 금속 산화물 촉매들의 담지체로 사용되었을 때, 제조된 촉매들의 TCE 제거활성은 TiO<sub>2</sub>의 종류, 금속 산화물의 종류 및 담지량 등에 따라 뚜렷한 차이점을 보인다. 여러 단일 금속 산화물들 중에서 CrO<sub>x</sub>가 가장 우수한 TCE 제거활성을 갖는 것으로 나타난다. 10 wt.% CrO<sub>x</sub> 외의 단일 산화물 촉매와 비교할 때, CrO<sub>x</sub>-based 복합 산화물 촉매의 경우에 420°C 이하의 반응온도에서 약 20 - 60% 이상의 활성증가가 관찰되었고, 10 wt.% CrO<sub>x</sub>의 반응활성과 거의 유사하였다. 단일 CrO<sub>x</sub>가 CVOCs 제거반응에 매우 우수한 활성을 갖는 산화물 촉매이므로 전 세계적으로 널리 사용되고 있지만, 본 연구의 결과에 기초하여 CrO<sub>x</sub>의 반응활성 감소 없이 그 사용량을 줄이는 방법으로 복합 산화물로 촉매를 디자인 하는 기법이 매우 유용한 대안이 될 수 있다. CrO<sub>x</sub>-based 복합 산화물 시스템의 사용은 TCE 분해반응 중에 생성되는 반응 부산물을 억제하는 방법으로도 매우 효과적이라는 것을 알 수 있었다.

#### 참 고 문 헌

- 1) Kosusko, M. and C. M. Nunez, 1990, Destruction of volatile organic compounds using catalytic oxidation, J. Air Waste Manage. Assoc., 40, 254-259.
- 2) Bond, G. C. and N. Sadeghi, 1975, Catalysed destruction of chlorinated hydrocarbons, J. Appl. Chem. Biotech., 25, 241-248.
- 3) Lindberg, R. C., J. D. Reedy and K. Yang, 1977, Decomposition of halogenated organic compounds, U.S. Patent 4,059,683.
- 4) Yang, K. and J. D. Reedy, 1977, Decomposition of halogenated organic compounds, U.S. Patent 4,059,676.
- 5) Dalton, A. I. and S. Sircar, 1982, Stabilization and regeneration of activated carbon supported palladium chloride catalysts in the oxidation of vinyl halides, U.S. Patent 4,346,019.
- 6) Sare, E. J. and J. M. Lavanish, 1977, Catalytic oxidation of C<sub>2</sub>~C<sub>4</sub> halogenated hydrocarbons, U.S. Patent 4,065,543.
- 7) Manning, M. P., 1984, Fluid bed catalytic oxidation: An underdeveloped hazardous waste disposal technology, Hazard. Waste, 1, 41-65.
- 8) Hunter, W. K., L. C. Hardison and E. J. Dowd, 1982, Catalytic fume incineration, U.S. Patent

- 4,330,513.
- 9) Agarwal, S. K., J. J. Spivey and J. B. Butt, 1992, Deep oxidation of hydrocarbons, *Appl. Catal. A*, 81, 239-255.
  - 10) Hung, S. L. and L. D. Pfefferle, 1989, Methyl chloride and methylene chloride incineration in a catalytically stabilized thermal combustor, *Environ. Sci. Technol.*, 23, 1085-1091.
  - 11) Weldon, J. and S. M. Senkan, 1986, Catalytic combustion of CH<sub>3</sub>Cl by Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Combust. Sci. Technol.*, 47, 229-237.
  - 12) Scharf, U., H. Schneider, A. Baiker and A. Wokaun, 1994, Chromia supported on titania: III. Structure and spectroscopic properties, *J. Catal.*, 145, 464-478.
  - 13) Yim, S. D., D. J. Koh, I. S. Nam and Y. G. Kim, 2000, Effect of the catalyst supports on the removal of perchloroethylene (PCE) over chromium oxide catalysts, *Catal. Lett.*, 64, 201-207.
  - 14) Yim, S. D., K. H. Chang, D. J. Koh, I. S. Nam and Y. G. Kim, 2000, Catalytic removal of perchloroethylene (PCE) over supported chromium oxide catalysts, *Catal. Today*, 63, 215-222.
  - 15) Kim, M. H. and K. H. Choo, 2003, Use of complex metal oxides for catalytic TCE oxidation, *Theor. Appl. Chem. Eng.*, 9, 1180-1183.
  - 16) Kim, M. H. and K. H. Choo, 2005, 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.
  - 17) Spivey, J. J., 1987, Complete catalytic oxidation of volatile organics, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26, 2165-2180.
  - 18) Jagannathan, K., A. Srinivasan and C. N. R. Rao, 1981, An XPS study of the surface oxidation states of metals in some oxide catalysts, *J. Catal.*, 69, 418-427.
  - 19) Hong, C. W., M. H. Kim, I. S. Nam and Y. G. Kim, 1998, Effect of supports and transition metal oxides on the catalytic decomposition of trichloroethylene, *Korean Chem. Eng. Res.*, 36, 206-214.
  - 20) Bose, D. and S. M. Senkan, 1983, On the combustion of chlorinated hydrocarbons: I. Trichloroethylene, *Combust. Sci. Technol.*, 35, 187-202.
  - 21) Stenger, Jr., H. G., G. E. Buzan and J. M. Berty, 1993, Chlorine capture by catalyst-sorbents for the oxidation of air pollutants, *Appl. Catal. B*, 2, 117-130.
  - 22) Wang, Y., H. Shaw and R. J. Farrauto, 1992, Catalytic oxidation of trace concentrations of trichloroethylene over 1.5% platinum on g-alumina, *ACS Symp. Ser.*, 495, 125-140.