

ORIGINAL ARTICLE

## CrO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매의 결정성과 TCE 산화반응 활성

김문현\* · 이효상

대구대학교 환경공학과

### Crystallinity of CrO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> Catalysts and Their Activity in TCE Oxidation

Moon-Hyeon Kim\*, Hyo-Sang Lee

Department of Environmental Engineering, Daegu University, Gyeongsan 712-714, Korea

#### Abstract

Titania-supported chromium oxides with different loadings have been embarked in catalytic oxidation of trichloroethylene (TCE) to inquire association of the formation of crystalline Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with catalytic performances. A better activity in the oxidative TCE decomposition at chosen temperatures was represented when chromium oxides (CrO<sub>x</sub>) had been dispersed on pure anatase-type TiO<sub>2</sub> (DT51D) rather than on phase-mixed and sulfur-contained ones such as P25 and DT51. The extent of TCE oxidation at temperatures below 350°C was a strong function of CrO<sub>x</sub> content in CrO<sub>x</sub>/DT51D TiO<sub>2</sub>, and a noticeable point was that the catalyst has two optimal CrO<sub>x</sub> loadings in which the lowest T<sub>50</sub> and T<sub>90</sub> values were measured for the TCE oxidation. This behavior in the activity with respect to CrO<sub>x</sub> amounts could be associated with the formation of crystalline Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the support surface, that is less active for the oxidation reaction, and an easier mobility of the surface oxygen existing in noncrystalline CrO<sub>x</sub> species with higher oxidation states, such as Cr<sub>2</sub>O<sub>8</sub> and CrO<sub>3</sub>.

**Key words** : Trichloroethylene, Catalytic oxidation, Supported chromium oxides, Titania, Crystalline chromium oxides

#### 1. 서론

반도체, 인쇄회로기판(printed circuit board, PCB) 등을 제조하는 전자부품산업은 다양한 종류들의 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds, VOCs)을 사용하고 있고, 이로 인해 다량의 VOC들이 작업현장과 대기 중으로 배출되고 있다(Moretti, 2001). 전자부품산업에 있어서 VOC를 배출하는 대표적인 단위공정들의 예로는 전자부품의 세정, 도장, 코팅, 인쇄, 에폭시(epoxy) 주입 등이 있을 수 있으며, 아세톤(acetone),

톨루엔(toluene), 자일렌(xylene), 페놀수지(phenol resin), 에폭시수지(epoxy resin), 이소프로필알콜(isopropyl alcohol), 메틸에틸케톤(methyl ethyl ketone), 트리클로로에틸렌(trichloroethylene, TCE) 등이 주로 상기 단위공정에서 사용되고 있다(Moretti, 2001). 이러한 VOC들이 각 단위공정에서 효율적으로 포집되거나 제거되지 못할 경우, 일차적으로는 생산현장의 작업환경을 악화시키고 이차적으로는 대기환경으로 배출된 VOC들이 도시 광화학스모그 등을 유발할 수 있으므로 효과적인 VOC 배출제거기술이 요구되고 있다.

Received 31 October, 2013; Revised 28 February, 2014;

Accepted 10 March, 2014

\*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

© The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.  
© This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

전자부품산업으로부터 발생하는 VOC들을 구성하고 있는 여러 화학물질들의 물리화학적 특성으로 인해 최적의 제거기술 확보가 쉽지는 않으나, 배출저감을 위한 접근방법에서 있어서 높은 배출농도를 갖는 단위공정에 대해서는 흡수와 이를 통한 회수 등을 우선적으로 고려하고, 배출농도가 낮은 경우에는 적정 처리기술을 적용하여 제거되어야 한다. 배출되는 VOC들을 효과적으로 처리하기 위하여 고온연소, 촉매연소, 응축, 흡착, 흡수, 막분리, 자외선산화, 플라즈마 처리 등의 후처리기술들이 산업현장에 적용되었거나 개발되고 있다(Agarwal, 1992; Moretti, 2001). 산업현장에서는 초기 투자비용이 적고 상용운전이 용이한 고온연소를 선호하고 있으나, 최근에는 초기 투자비용이 상대적으로 높은 단점이 있을지라도 ppm 수준의 저농도 VOC들의 효과적인 제거를 위하여 촉매연소와 흡착기술이 주로 개발되어 보급되고 있다. 전자부품산업과 같은 경우에는 단일제품 생산공정이라고 할지라도 해당 제품을 생산하기 위한 단위공정별로 서로 다른 다양한 VOC들이 사용되고 있으므로 이처럼 다소 범위가 넓은 공정가스 조성에 적합한 흡착이나 흡수기술을 개발하기는 현실적으로 매우 어렵기 때문에 타 기술에 비해 촉매연소기술의 수월성을 기대할 수 있다.

촉매연소기술은 고온연소에 비해 상대적으로 낮은 온도(150~500°C)에서 보조연료의 사용없이 VOC들을 산화시키기 때문에 연소로 인한 질소산화물 발생량이 낮은 뿐만 아니라 운전비용이 저렴하다(Kosusko와 Nunez, 1990; Moretti, 2001). VOC들의 촉매연소에 사용되는 대표적인 촉매는 Pt, Pd과 같은 귀금속과 Cr, Co, Cu, Mn 등의 금속산화물이 있으며(Bond와 Sadeghi, 1975; Corella 등, 2000; Hung과 Pfeifferle, 1989; Manning, 1984; Moretti, 2001; Scharf 등, 1994; Weldon과 Senkan, 1986), 지금까지 널리 사용되어온 상용촉매로는 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Houndry 3K, Hopcalite 등을 예로 들 수 있다(Agarwal, 1992; Moretti, 2001). 귀금속 계열의 VOC 제거용 촉매는 상대적으로 고가라는 단점 때문에 금속산화물 촉매들에 대한 연구개발이 활발히 이루어지고 있는데, 금속산화물 촉매들 중에서도 비결정성 CrO<sub>x</sub> 촉매는 유기용제로 널리 사용되어지는 염소함유 VOC(Chlorinated

VOC, CVOC) 제거효율이 매우 우수한 것으로 보고되었다(Hong 등, 1998; Manning, 1984; Miranda 등, 2007). 특히, 원하는 지지체 표면에 비결정성 CrO<sub>x</sub>이 담지된 촉매는 귀금속계 촉매들이 갖는 저온 비활성화의 문제점을 극복할 수 있다는 측면에서 주목되고 있다(Miranda 등, 2007).

CVOC 제거반응에 대한 비결정성 CrO<sub>x</sub>의 촉매활성은 담지체들의 종류에 크게 영향을 받을 수 있는데, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, MgO 및 제올라이트계 등에 담지된 비결정성 CrO<sub>x</sub> 촉매들 중에서 CrO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매는 동일한 담지량에서 기존의 CrO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상용촉매보다 우수한 반응활성을 나타냈고, 이는 다른 연구자들의 결과와도 잘 일치하였다(Hong 등, 1998; Yim 등, 2000a, 2000b). 또한, 이들의 연구결과는 CVOC 제거반응에 있어서 TiO<sub>2</sub>의 물리화학적 성질이 매우 중요한 인자로 작용함을 말해주고 있다. 즉, 동일한 CrO<sub>x</sub> 담지량과 비슷한 비표면적(surface area, S<sub>BET</sub>)을 갖는다면, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>보다는 TiO<sub>2</sub> 촉매의 CVOC 제거활성이 우수하였으며, 같은 담지체인 경우에는 그 담지체의 비표면적이 클수록 촉매활성이 높았다. 이는 사용된 담지체 표면에 잘 분산된 높은 산화수를 갖는 비결정성 CrO<sub>x</sub>이 생성되는 정도와 밀접한 관련성이 있기 때문이다(Kulazynski 등, 2002; Rachapudi 등, 1999; Scharf 등, 1994; Yim 등, 2000b). 즉, 담지체의 비표면적이 클수록 동일한 CrO<sub>x</sub> 담지량에서 상대적으로 활성이 낮은 결정성 CrO<sub>x</sub>의 생성정도는 낮아진다. 상술한 바와 같은 결과들을 바탕으로 할 때, CVOC 제거반응에서 활성점으로 작용하는 CrO<sub>x</sub>의 담지량을 가능한 한 증가시키면서 TiO<sub>2</sub> 표면에 존재하는 결정성 CrO<sub>x</sub>의 생성을 최소화하는 것이 바람직하다. 따라서, 본 연구에서는 서로 다른 비표면적을 갖는 TiO<sub>2</sub>에 높은 CrO<sub>x</sub> 함량으로 담지된 촉매들을 제조하여 대표적인 CVOC의 일종인 TCE 제거반응에 대한 촉매활성과 비결정성/결정성 CrO<sub>x</sub>간의 관계를 살펴보고자 한다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 촉매제조

본 연구에서는 상대적으로 가장 낮은 S<sub>BET</sub>(60 m<sup>2</sup>/g)를 갖는 P25(Degussa), 중간 정도에 해당하는 85~100

m<sup>2</sup>/g의 S<sub>BET</sub>를 갖는 DT51D와 DT51(Millennium Chemicals) 및 가장 넓은 250 m<sup>2</sup>/g의 S<sub>BET</sub>를 갖는 Hombikat UV 100(Sachtleben Chemie GmbH, 이하 "UV100"으로 칭함)과 같은 서로 다른 S<sub>BET</sub>를 갖는 4 종류의 TiO<sub>2</sub>를 촉매와 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 담지체로 사용하였다. 30%의 rutile이 혼재하는 P25 TiO<sub>2</sub> 외에, 다른 모든 TiO<sub>2</sub>들은 순수 anatase로 이루어져 있으며, 상용 TiO<sub>2</sub> 제조공정상의 이유로 DT51에는 약 1.3%의 황이 함유되어 있고 DT51에 존재하는 황 성분을 제조공정에서 일부 제거한 경우에 해당하는 DT51D에는 약 0.4%의 황 성분만이 존재한다(Table 1).

상기 DT51D TiO<sub>2</sub>를 이용하여 고함량(10~30%)의 CrO<sub>x</sub>를 갖는 촉매들은 담지체인 TiO<sub>2</sub>를 570°C에서 79% N<sub>2</sub>/21% O<sub>2</sub>(Praxair, 99.999%)로 1 시간 동안 소성하여 불순물을 제거한 다음 여기에 CrO<sub>x</sub> 전구체 용액을 incipient wetness 기법으로 담지하여 제조되었다. 즉, 소성된 TiO<sub>2</sub>의 세공부피(pore volume, 0.88 cm<sup>3</sup>/g)에 해당하는 초순수에 원하는 CrO<sub>x</sub> 함량들을 갖도록 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 8 시간 동안 건조시켰다(Kim과 Choo, 2005; Yang과 Kim, 2006). 15~30% CrO<sub>x</sub> 함량을 갖는 촉매들은 TiO<sub>2</sub> 표면에 CrO<sub>x</sub>의 분산도를 향상시키기 위하여 전구체 용액의 일부를 담지하여 건조한 후 다시 잔여 전구체 용액을 담지하는 과정을 3~4회 반복하여 얻어졌다.

## 2.2. CrO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매상에서의 TCE 산화반응

TCE 산화반응에 대한 촉매들의 활성평가는 연속 흐름식 고정층 반응시스템(continuous flow-type fixed-bed reaction system)을 사용하여 이루어졌다(Yang과

Kim, 2006). 제조된 촉매들은 먼저 mass flow controller (Brooks Model 5850E, MFC)에 의해 조절되는 유량 200 cm<sup>3</sup>/min의 79% N<sub>2</sub>/21% O<sub>2</sub>를 이용하여 5°C/min의 승온속도로 570°C에서 1 시간 동안 소성한 후에, 원하는 반응온도에서 TCE 제거반응을 수행하였다. 본 연구에서 사용된 TCE(Aldrich, 99.5%)의 농도 1,150 ppm를 일정하게 유지하기 위하여 TCE가 들어 있는 U자형 Pyrex saturator의 온도는 refrigerated circulating water bath(Jeio Tech., Model RBC-11) 속에서 10±1°C로 제어되었다.

공간속도(gas hourly space velocity, GHSV) 20,000 h<sup>-1</sup>에 해당하는 전체 air 유량 200 cm<sup>3</sup>/min 중에서 MFC로 제어되는 5 cm<sup>3</sup>/min의 air는 TCE 원액이 들어 있는 상기 saturator를 통과한 후 mixing chamber에 도달되고 195 cm<sup>3</sup>/min의 air는 별도의 MFC에 의해 제어되어 mixing chamber에서 TCE 함유 기상흐름과 충분히 혼합되어진 후 촉매가 충전된 반응기에 유입되었다. 촉매반응기 전·후에서 기상흐름 내에 존재하는 TCE의 응축을 방지하기 위하여 모든 유로관은 120°C로 heating tape를 사용하여 가열되었으며, 반응 전과 후의 TCE 농도는 불꽃이온화검출기(flame ionization detector, FID) 및 열전도도검출기(thermal conductivity detector, TCD)가 부착된 기체 크로마토그래피(Shimazu, Model 2010ATF)를 이용하여 on-line으로 분석되었다.

## 2.3. CrO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매에 대한 XRD 측정분석

고함량의 CrO<sub>x</sub>를 갖는 촉매들의 TiO<sub>2</sub> 표면에 생성되는 결정성 CrO<sub>x</sub>에 대한 XRD(X-ray diffraction) 패턴은 X-ray diffractometer(Rigaku, Model D/MAX2500PC)

**Table 1.** Physicochemical properties of commercial titania used

TiO <sub>2</sub>	Crystallite structure	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g) <sup>a</sup>	Sulfur (%)
P25	70% anatase/30% rutile	60	0
DT51D	Anatase	87	0.4
DT51	Anatase	92	1.3
UV100	Anatase	250	0

<sup>a</sup> Determined by the BET technique.

를 이용하여 측정되었다. 이때 사용한 X-ray radiation source로는 Cu K $\alpha$ ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ )를 사용하였고, X-ray tube에 가해진 전압과 전류는 각각 40 kV와 20 mA였다. 각기 다른 CrO $_x$  함량을 갖는 촉매들은 원하는 일정량을 Pyrex 반응기에 넣고 상술한 TCE 제거 반응 전의 촉매소성과 동일한 방법으로 소성한 후 실온까지 냉각시켜 air로 passivation되었다(Kim 등, 2002). 이렇게 소성된 각 촉매를 XRD 측정용 quartz holder에 넣고 1°/min의 scanning rate와 0.01°의 sampling step size로  $2\theta = 10\sim 80^\circ$  영역에서 XRD 패턴을 수집한 후 CrO $_x$  화합물들과 관계된 XRD 피크가 나타나는  $2\theta(32\sim 40^\circ)$  영역에서는 보다 정밀한 resolution(0.2°/min)으로 scanning하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. TiO $_2$ 의 물리화학적 특성과 TCE 제거활성

Table 1에 주어졌듯이, 본 연구에서 사용된 4 종류의 TiO $_2$ 는 각기 다른  $S_{\text{BET}}$ 를 갖기 때문에 평균세공크기(average pore size)의 차이로 인해 각 TiO $_2$  표면에서 반응물인 TCE의 접근 용이성이 다를 것으로 기대되고 이들을 담지체로 한 CrO $_x$  촉매들의 반응활성에도 차이를 유발할 것으로 생각된다. 따라서, 상기 TiO $_2$ 들 중에서 TCE의 접근 용이성 측면에서 가장 바람직한 TiO $_2$ 를 알아보기 위하여 담지체 그 자체의 TCE 산화활성을 살펴보았다.

Fig. 1에 나타난 바와 같이, 330°C의 반응온도에서 TCE 산화반응을 수행한 결과, P25, DT51 및 UV100에서는 10% 미만의 반응활성이 관찰되었고, DT51D의 경우에는 20% 이상의 TCE 제거활성을 보여주었다. 330°C와 같은 낮은 반응온도에서 TiO $_2$ 의  $S_{\text{BET}}$ 와 결정구조에 따른 차이점을 명확히 보여주는 촉매로서의 활성차이는 볼 수 없었다. 즉, 동일한 anatase 결정구조를 갖지만  $S_{\text{BET}}$ 가 작은 DT51과  $S_{\text{BET}}$ 가 2.5배 이상인 UV100에서 유사한 수준의 촉매활성을 얻을 수 있었고, 결정구조는 서로 다르지만 비슷한  $S_{\text{BET}}$ 를 갖는 P25와 DT51도 유사한 수준의 TCE 제거활성을 나타냈다.

420°C의 반응온도에서 TCE 산화반응에 대한 활성을 조사하였을 때, P25와 DT51은 15% 내외의 TCE

제거활성을 나타냈고, DT51D는 약 35%의 TCE 전환율을 보여주었다. 본 연구에서 사용된 TiO $_2$ 들 중에서  $S_{\text{BET}}$ 가 가장 큰(250 m $^2$ /g) UV100의 반응활성은 약 25% 정도였다. 이러한 결과들을 바탕으로 할 때, TCE 산화반응을 위한 담지체로는 anatase 결정구조를 갖고 100 m $^2$ /g 부근의  $S_{\text{BET}}$ 를 갖는 TiO $_2$ 가 가장 바람직한 것으로 보여지고, 이에 가장 부합하는 TiO $_2$ 는 DT51D로 생각된다.

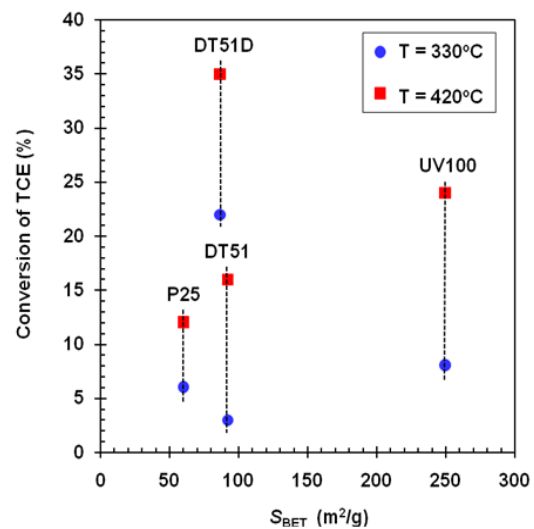


Fig. 1. Effect of the surface areas of bare TiO $_2$  on the oxidation of TCE at chosen temperatures. Reaction conditions: [TCE] = 1,150 ppm in flowing air at a GHSV of 20,000 h $^{-1}$ .

Fig. 2에서는 상술한 바 있는 4 종류의 서로 다른  $S_{\text{BET}}$ 와 결정구조를 가진 TiO $_2$ 에 5% CrO $_x$ 를 담지하였을 때, 원하는 반응온도에서 TCE 산화반응에 대한 각 촉매의 반응활성을 보여주고 있다. 상대적으로 낮은 반응온도에 해당하는 240°C에서 TiO $_2$ 의 물성차이에 관계없이 40~60%의 TCE 제거활성을 나타냈는데, DT51과 UV100보다는 P25와 DT51D에 담지된 5% CrO $_x$  촉매상에서 약 15% 정도 더 높은 TCE 제거활성을 얻을 수 있었다. 이러한 활성 차이를 본 연구에서 사용된 TiO $_2$ 들의  $S_{\text{BET}}$  차이에 따른 세공크기의 차이로 인한 결과로 볼 수는 없었는데, 왜냐하면 반응물인 TCE의 분자크기는 0.65 nm  $\times$  0.68 nm이기 때문에

(Farrell 등, 2002), 본 연구에서 사용된 모든 담지체들의 세공 내부로의 물질 전달 및 확산에 커다란 문제는 발생되지 않을 것이기 때문이다. 따라서, 상대적으로  $S_{BET}$ 가 큰 TiO<sub>2</sub>에 담지된 경우에 보다 낮은 활성을 보이는 주된 이유는 TiO<sub>2</sub> 표면에 분산되어 있는 CrO<sub>x</sub>와 TiO<sub>2</sub>간의 강한 상호작용(strong metal-support interaction, SMSI)에 따른 CrO<sub>x</sub>의 redox 특성으로부터 기인하는 것으로 생각된다(Kim과 Kim, 2011). 즉, 상대적으로  $S_{BET}$ 가 큰 DT51과 UV100에 담지된 CrO<sub>x</sub>는 더 강한 SMSI 효과로 인해 TCE 산화반응에 요구되는 표면산소(surface oxygen)를 효율적으로 공급하기 어려울 것이다.

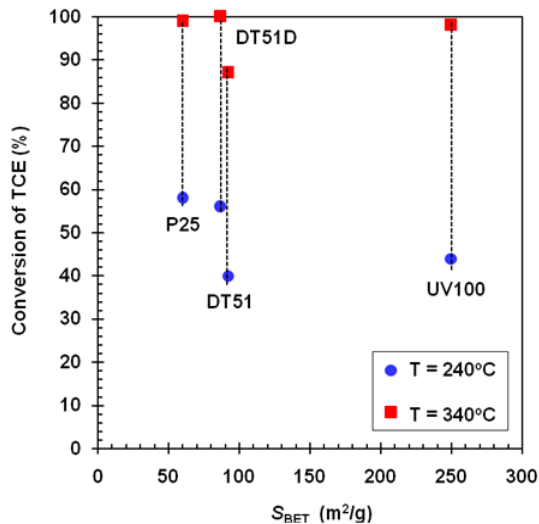


Fig. 2. Activities in the oxidation of TCE at 240 and 340°C over 5% CrO<sub>x</sub> supported on TiO<sub>2</sub> with different  $S_{BET}$  values. Reaction conditions: [TCE] = 1,150 ppm in flowing air at a GHSV of 20,000 h<sup>-1</sup>.

상대적으로 고온인 340°C에서 TCE 산화반응에 대한 상기 촉매들의 TCE 전환율을 조사하였을 때, TiO<sub>2</sub>의 종류에 관계없이 85~100%로 매우 높게 나타났다(Fig. 2). P25, DT51D, UV100에 담지된 5% CrO<sub>x</sub>의 경우에는 100%의 TCE 제거활성을 보여주었고, CrO<sub>x</sub>/DT51 TiO<sub>2</sub>는 90%보다 낮은 TCE 제거율을 나타냈다. 이러한 결과들은 TCE 산화반응에 요구되는 활성화에너지를 얻기에 충분한 반응온도 이상에서는

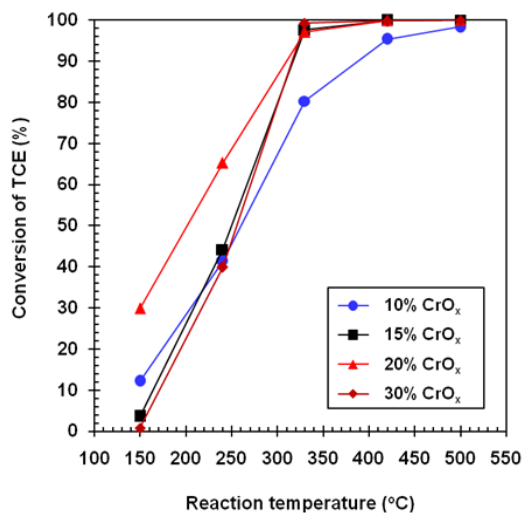
TiO<sub>2</sub>들의  $S_{BET}$ 와 결정구조보다는 적정수준의 산성도가 더 중요함을 시사하고 있다. 즉, DT51 TiO<sub>2</sub>의 경우 제조공정에서 황산이온(sulfate)이 일부 공존하지만 DT51D의 경우 황산이온을 제거하였기 때문에(Table 1), 황산이온 함량이 높은 DT51의 표면 산성도가 상대적으로 더 높을 것으로 기대되지만 TCE 산화활성은 오히려 낮게 관찰되었다. 이러한 사실은 TCE 제거반응에서 담지체의 표면산성도가 지나치게 높을 필요성은 없다는 것을 의미하는데, 이는 반응 중에 강한 산성을 갖는 HCl 등이 반응부산물로 생성되기 때문일 것이다(Intriago 등, 2006; Miranda 등, 2007).

### 3.2. 고함량 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매의 TCE 제거활성

상술한 결과들을 바탕으로 할 때, rutile과 anatase가 일정 비율로 혼재하는 것(P25)보다는 순수 anatase로 이루어진 TiO<sub>2</sub>(DT51, DT51D, UV100)가, 상대적으로 황성분이 다량 함유되어 있어 표면산성도가 너무 높은 것(DT51)보다는 적정수준의 산성도를 갖는 TiO<sub>2</sub>(DT51D, UV100)가 TCE 산화반응용 CrO<sub>x</sub> 촉매의 담지체로서 보다 바람직하다. 또한, 본 연구에서는 활성성분인 CrO<sub>x</sub>의 함량을 10~30%까지 변화시켰을 때 담지체인 TiO<sub>2</sub> 표면에 생성되는 결정성 CrO<sub>x</sub>와 촉매활성간의 관계를 파악하고자 하므로 고함량의 CrO<sub>x</sub>가 담지되었을 때 TCE의 물질 전달과 확산에 영향을 주지 않는 세공크기 등을 감안하면 UV100보다는 DT51D가 보다 적합할 것으로 생각된다. 이러한 배경에 따라 본 연구에서 10~30% CrO<sub>x</sub> 촉매들은 DT51D를 이용하여 제조되었다.

Fig. 3은 DT51D TiO<sub>2</sub>에 담지된 CrO<sub>x</sub>의 함량 변화에 따른 TCE 산화활성을 보여주고 있다. 가장 낮은 담지량인 10% CrO<sub>x</sub> 촉매의 경우, 150°C에서 12% 정도의 TCE 전환율을 나타내고 반응온도 증가와 함께 촉매활성은 증가하여 340°C에서 약 80%의 TCE 제거율을 보였는데, 10% CrO<sub>x</sub>/DT51D 촉매상에서 얻어지는 반응온도에 따른 활성변화는 선행연구(Yang과 Kim, 2006)와 잘 일치하였다. 동일한 DT51D에 5% CrO<sub>x</sub>가 담지되었을 때 240과 340°C의 반응온도에서 얻어진 TCE 제거율(Fig. 2)에 비해 약 15~20% 정도 낮았는데, 이러한 결과는 CrO<sub>x</sub> 담지량에 따라 TiO<sub>2</sub> 표면에 생성되는 크롬산화물 활성종(active species)이

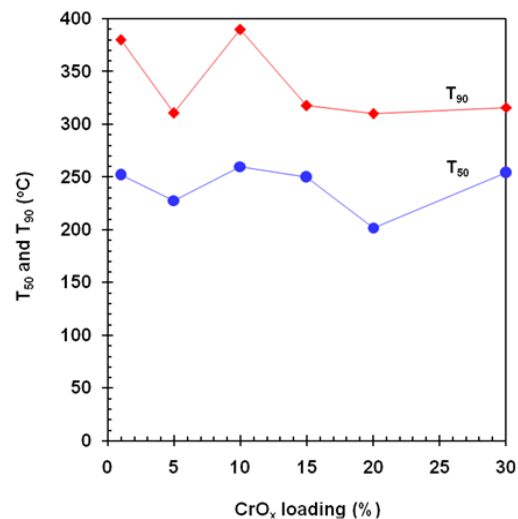
달라진다는 것을 시사하고 있다.  $\text{CrO}_x$ 의 담지량을 15%로 증가시킬 경우, 300°C 이상의 반응온도에서는 10%  $\text{CrO}_x$  촉매에 비해 증가된 반응활성을 나타내는 반면에 150°C와 같은 저온에서는 오히려 촉매활성이 낮아지는 결과를 초래하였다(Fig. 3). 20%  $\text{CrO}_x/\text{DT51D}$  촉매의 경우, 저온영역(150과 250°C)에서 현저히 높은 산화활성을 갖는 것으로 나타났다.  $\text{CrO}_x$  함량이 가장 높은 30%  $\text{CrO}_x/\text{DT51D}$  촉매상에서 얻어지는 반응온도에 따른 활성변화는 15%  $\text{CrO}_x$ 와 매우 유사하였다. 이상의 결과로 볼 때,  $\text{TiO}_2$ 에 담지된  $\text{CrO}_x$  함량에 따라 서로 다른 표면 활성종( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CrO}_3$  등)이 생성될 수 있고(Scharf 등, 1994), TCE 산화반응에 대한 이들의 기여도가 다를 수 있음을 시사하고 있는데, 표면 활성종과 TCE 제거반응에 대한 활성 간의 관계는 아래에서 좀 더 구체적으로 다루고자 한다.



**Fig. 3.** TCE oxidation activities of  $\text{CrO}_x/\text{DT51D}$  catalysts with different  $\text{CrO}_x$  loadings. Reaction conditions:  $[\text{TCE}] = 1,150$  ppm in flowing air at a GHSV of  $20,000 \text{ h}^{-1}$ .

$\text{CrO}_x$  함량 변화에 따른 TCE 분해활성을 보다 명확히 살펴보기 위하여, Fig. 4에서는 1~30%  $\text{CrO}_x$ 의 함수로 촉매상으로 유입되는 TCE의 50%를 제거할 수 있는 반응온도( $T_{50}$ )과 90% TCE 전하율에 도달하는 반응온도( $T_{90}$ )를 각각 보여주고 있다. 이때, 1~10%

$\text{CrO}_x$  함량을 갖는 촉매에 대한 TCE 전하율 데이터는 기존에 보고된 문헌(Yang과 Kim, 2006)으로부터 인용되었다.  $\text{CrO}_x$ 의 담지량이 1~30%까지 변화되었을 때,  $T_{50}$ 은 200에서 260°C까지, 즉 60°C 정도까지 달라질 수 있었다. 가장 낮은  $T_{50}$ (202°C)은 20%  $\text{CrO}_x$  함량에서 관찰되었고, 상대적으로 높은 TCE 제거활성을 보였던 5%  $\text{CrO}_x/\text{DT51D}$  촉매의  $T_{50}$ 은 228°C로 20%  $\text{CrO}_x/\text{DT51D}$  촉매에 비해 약 25°C 더 높음을 알 수 있는데, 이러한 사실은 DT51D  $\text{TiO}_2$ 에 담지되는  $\text{CrO}_x$ 의 함량이 20%일 때가 저온 TCE 제거활성 측면에서 더 바람직하다는 것을 의미한다. Fig. 4에 함께 도시된  $\text{CrO}_x$  함량 변화에 따른  $T_{90}$  온도를 살펴보면, 1과 10%  $\text{CrO}_x$  함량에서 가장 높은  $T_{90}$ (380과 390°C)을 보인 반면에(TCE 산화반응 측면에서 보면 촉매로서의 활성이 가장 낮다는 의미에 해당), 다른  $\text{CrO}_x$  함량(5, 15, 20, 30%)에서는 거의 유사한 수준의  $T_{90}$ (310~318°C)을 나타냈다. 즉, 90% TCE 제거율에 도달하기 위해서는 전자의 경우 후자보다 70~80°C 정도 더 높은 반응온도를 요구한다.



**Fig. 4.** Influence of  $\text{CrO}_x$  contents with DT51D  $\text{TiO}_2$  on  $T_{50}$  and  $T_{90}$  values. The  $T_{50}$  and  $T_{90}$  were defined as a temperature yielding the respective 50 and 90% TCE conversions. Reaction conditions:  $[\text{TCE}] = 1,150$  ppm in flowing air at a GHSV of  $20,000 \text{ h}^{-1}$ .

이상의 결과들을 종합적으로 살펴볼 때,  $\text{CrO}_x/$

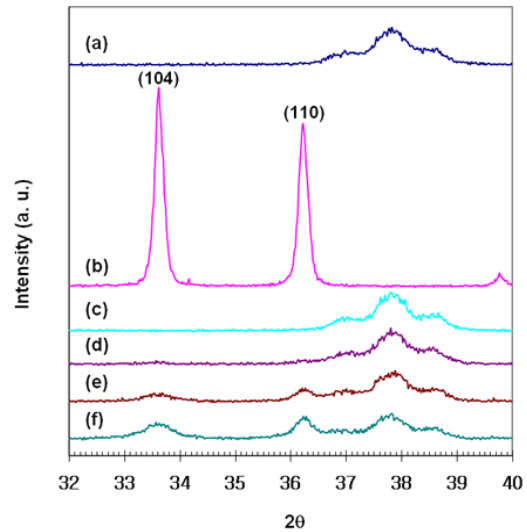


DT51D 촉매상에서 가장 높은 TCE 제거활성을 나타내는 CrO<sub>x</sub>의 담지량은 5와 20%였는데, 이는 복수의 CrO<sub>x</sub> 최적함량이 존재한다는 것을 말해주고 있다. 이와 같은 현상이 발생하게 된 주된 이유는 TiO<sub>2</sub> 표면에 담지된 CrO<sub>x</sub> 함량에 따른 CrO<sub>x</sub>의 종류, 결정성, monolayer coverage 등과 관계되는 것으로 생각된다 (Hardcastle와 Wachs, 1988; Scharf 등, 1994; Vuurman 등, 1993). 담지체에 분산된 CrO<sub>x</sub>는 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CrO<sub>3</sub>와 같은 여러 표면종으로 존재할 수 있는데, 낮은 CrO<sub>x</sub>의 함량에서는 Cr<sub>2</sub>O<sub>5</sub>와 CrO<sub>3</sub>가 지배적인 반면에 CrO<sub>x</sub>의 함량 증가와 함께 담지체 표면에 생성되는 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 비율은 현저히 증가하였고(Scharf 등, 1994; Yim과 Nam, 2004), 높은 CrO<sub>x</sub> 함량에서 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 증가에도 불구하고 Cr<sub>2</sub>O<sub>5</sub>와 CrO<sub>3</sub>이 차지하는 비율은 여전히 2/3 정도로 유지되었다(Scharf 등, 1994).

이러한 기존 연구들에 기초할 때, 20% CrO<sub>x</sub>/DT51D 촉매처럼 CrO<sub>x</sub>의 함량이 상대적으로 높은 경우 TiO<sub>2</sub> 표면에 상대적으로 더 많은 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 생성으로 인해 TCE 제거반응에서 상대적으로 낮은 활성을 나타내는 것으로 생각된다. DT51D 표면에 분산된 CrO<sub>x</sub>의 함량이 상대적으로 낮은 경우(5% CrO<sub>x</sub>), TCE 산화반응에 우수한 촉매활성을 나타내는 Cr<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CrO<sub>3</sub>와 같은 크롬산화물들이 주로 존재하지만 SMSI에 의한 표면산소의 이동성(surface oxygen mobility) 제약으로 20% CrO<sub>x</sub>/DT51D 촉매보다 월등히 높은 수준의 반응활성을 갖지는 못하는 것으로 생각된다.

### 3.3. CrO<sub>x</sub> 함량에 따른 결정성 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 생성

DT51D에 담지된 CrO<sub>x</sub>의 함량에 따라 TCE 전화율은 달라졌는데, 이와 같은 산화활성 의존성은 TiO<sub>2</sub> 표면에 존재하는 CrO<sub>x</sub>의 종류와 결정성이 다르기 때문으로 생각된다. 따라서, 본 연구에서는 이를 고찰하기 위하여 서로 다른 CrO<sub>x</sub> 함량을 갖는 CrO<sub>x</sub>/DT51D 촉매들에 대한 XRD 패턴 측정을 통해 TiO<sub>2</sub> 표면에 생성되는 CrO<sub>x</sub>의 종류들과 결정성 여부를 확인하였는데, 그 결과는 Fig. 5에 주어지고 있다.



**Fig. 5.** XRD spectra for CrO<sub>x</sub>/DT51D catalysts with different CrO<sub>x</sub> loadings after calcination at 500°C: (a) DT51D TiO<sub>2</sub>, (b) Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (c) 1% CrO<sub>x</sub>, (d) 5% CrO<sub>x</sub>, (e) 10% CrO<sub>x</sub> and (f) 20% CrO<sub>x</sub>.

CrO<sub>x</sub>가 담지되지 않은 DT51D TiO<sub>2</sub>의 XRD 패턴 (Fig. 5(a))은 선택된 2θ 영역 내 36.7~39.2°에서 세 개의 broad한 피크만이 존재하였고, Fig. 5(b)에 주어진 순수 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 대한 XRD 패턴에서는 각각 (104) 및 (110) 결정면(Ivanova 등, 2008)에 해당하는 2θ = 33.62°와 36.22°에서의 XRD 피크를 관찰할 수 있었다. DT51D에 담지되는 CrO<sub>x</sub> 함량을 증가시키면서 XRD 측정을 수행한 결과(Fig. 5(c)~(f))를 순수 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 XRD 패턴과 비교해 보면, 10% CrO<sub>x</sub>/DT51D에서 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (104) 및 (110) 피크가 나타나기 시작하였고, CrO<sub>x</sub>의 함량이 20%로 증가하면 이들의 intensity가 증가하는 것을 알 수 있다. 즉, 이는 10% 이상의 CrO<sub>x</sub> 함량에서부터 TiO<sub>2</sub> 표면에 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 생성이 시작된다는 것을 의미하고, XRD에 의해 검출되므로 결정성을 갖는다는 것을 알 수 있다.

CrO<sub>x</sub> 함량에 따른 TCE 산화활성과 XRD에 의한 결정성 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 생성간의 관계로부터 알 수 있는 것은 우선 5% CrO<sub>x</sub>/DT51D와 같이 10% 미만의 CrO<sub>x</sub> 함량을 갖는 촉매에 존재하는 CrO<sub>x</sub>는 적어도 결정성 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 이루어져 있지는 않고, Cr<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CrO<sub>3</sub>와 같은 Cr의 산화수가 큰 CrO<sub>x</sub>가 주를 이룰 것으로 유추된다

는 것이다. 이러한 고산화수를 갖는  $\text{CrO}_x$ 의 표면분율이 높을수록 TCE 제거반응에 대한 촉매활성은 증가하는 것으로 생각되고, 상대적으로 결정성  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 의 반응활성은 낮은 것으로 보여진다. 20%  $\text{CrO}_x/\text{DT51D}$ 에서 나타나는 결정성  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 의 intensity가 5%  $\text{CrO}_x/\text{DT51D}$ 보다 훨씬 큼에도 불구하고, 20%  $\text{CrO}_x/\text{DT51D}$  촉매상에서 TCE 제거반응에 대한  $T_{50}$ 과  $T_{90}$ 이 비슷하거나 약간 더 낮은 것은 monolayer coverage 이상에서 생성된 고산화수를 갖는  $\text{CrO}_x(\text{Cr}_2\text{O}_5, \text{CrO}_3)$  내에 존재하는 표면산소의 이동성이 더 커서 TCE 산화반응에 요구되는 Mars-van Krevelen 메커니즘이 더 활발하게 일어날 수 있기 때문일 것이다(Mars와 van Krevelen, 1954; Kim과 Kim, 2011).

#### 4. 결론

전자부품 제조현장에서 널리 사용되고 있는 CVOC의 모델물질인 TCE 산화반응은  $\text{CrO}_x$ 를 anatase와 rutile이 혼재하는  $\text{TiO}_2(\text{P25})$ 나 황 성분을 다량 함유하는  $\text{TiO}_2(\text{DT51})$ 보다는 순수한 anatase  $\text{TiO}_2(\text{DT51D})$ 에 작은 나노입자크기로 분산시켰을 때 높은 촉매활성을 나타냈다.  $\text{CrO}_x$ 의 담지량 변화에 따라 TCE 제거반응 활성도 영향을 받았는데, 일반적으로는 낮은  $\text{CrO}_x$  함량에서 낮은 반응활성이 관찰되었고  $\text{CrO}_x$ 의 함량이 너무 높으면 오히려 TCE 제거반응에 대한 활성은 감소하였다.  $\text{CrO}_x$  함량변화에 따른 TCE 산화반응에 있어서 주목할 점은 최적의 촉매활성을 갖는 복수의 최적  $\text{CrO}_x$  함량이 존재하였다는 것인데, 5%와 20%  $\text{CrO}_x$  함량에서 가장 낮은  $T_{50}$ 과  $T_{90}$ 을 얻을 수 있었다. 이러한 현상이 나타난 주된 이유는 결정성  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 의 생성 및 높은 산화수를 갖는  $\text{CrO}_x(\text{Cr}_2\text{O}_5, \text{CrO}_3)$ 에 속한 표면산소의 이동성 때문으로 생각된다.

#### 참고 문헌

- Agarwal, S. K., Spivey, J. J., Butt, J. B., 1992, Deep oxidation of hydrocarbons, *Appl. Catal. A*, 81, 239-255.
- Bond, G. C., Sadeghi, N., 1975, Catalysed destruction of chlorinated hydrocarbons, *J. Appl. Chem. Biotech.*, 25, 241-248.
- Corella, J., Toledo, J. M., Padilla, A., 2000, On the selection of the catalyst among the commercial platinum-based ones for total oxidation of some chlorinated hydrocarbons, *Appl. Catal. B*, 27, 243-256.
- Farrell, J., Luo, J., Blowers, P., Curry, J., 2002, Experimental and molecular mechanics and ab initio investigation of activated adsorption and desorption of trichloroethylene in mineral micropores, *Environ. Sci. Technol.*, 36, 1524-1531.
- Hardcastle, F. D., Wachs, I. E., 1988, Raman spectroscopy of chromium oxide supported on  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  and  $\text{SiO}_2$ : A comparative study, *J. Mol. Catal.*, 46, 173-186.
- Hong, C. W., Kim, M. H., Nam, I. S., Kim, Y. G., 1998, Effect of supports and transition metal oxides on the catalytic decomposition of trichloroethylene, *Korean Chem. Eng. Res.*, 36, 206-214.
- Hung, S. L., Pfefferle, L. D., 1989, Methyl chloride and methylene chloride incineration in a catalytically stabilized thermal combustor, *Environ. Sci. Technol.*, 23, 1085-1091.
- Intriago, L., Diaz, E., Ordonez, S., Vega, A., 2006, Combustion of trichloroethylene and dichloromethane over protonic zeolites: Influence of adsorption properties on the catalytic performance, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 91, 161-169.
- Ivanova, T., Gesheva, K., Cziraki, A., Szekeres, A., Vlaikova, E., 2008, Structural transformations and their relation to the optoelectronic properties of chromium oxide thin films, *J. Phys.*, 113, 1-5.
- Kim, M. H., Choo, K. H., 2005, On-stream activity and surface chemical structure of  $\text{CoO}_x/\text{TiO}_2$  catalysts for continuous wet TCE oxidation, *J. Environ. Sci.*, 14, 221-230.
- Kim, M. H., Kim, D. W., 2011, Parametric study on the deactivation of supported  $\text{Co}_3\text{O}_4$  catalysts for low temperature CO oxidation, *Chin. J. Catal.*, 32, 762-770.
- Kosusko, M., Nunez, C. M., 1990, Destruction of volatile organic compounds using catalytic oxidation, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 40, 254-259.
- Kulazynski, M., van Ommen, J. G., Trawczynski, J., Walendiewski, J., 2002, Catalytic combustion of trichloroethylene over  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  supported catalysts, *Appl. Catal.*, 36, 239-247.
- Manning, M. P., 1984, Fluid bed catalytic oxidation: An underdeveloped hazardous waste disposal technology,



- Hazard. Waste, 1, 41-65.
- Mars, P., van Krevelen, D. W., 1954, Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts, Chem. Eng. Sci., 3, 41 - 59.
- Miranda, B., Diaz, E., Ordonez, S., Vega, A., Diez, F. V., 2007, Oxidation of trichloroethene over metal oxide catalysts: Kinetic studies and correlation with adsorption properties, Chemosphere, 66, 1706-1715.
- Moretti, E. C., 2001, Practical solutions for reducing volatile organic compounds and hazardous air pollutants, CWRT, AIChE, New York, NY, USA, 1-150.
- Scharf, U., Schneider, H., Baiker, A., Wokaun, A., 1994, Chromia supported on titania: III. Structure and spectroscopic properties, J. Catal., 145, 464-478.
- Rachapudi, R., Chintawar, P. S., Greene, H. L., 1999, Aging and structure/activity characteristics of Cr - ZSM-5 catalysts during exposure to chlorinated VOCs, J. Catal., 185, 58-72.
- Vuurman, M. A., Hardcastle, F. D., Wachs, I. E., 1993, Characterization of CrO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts under ambient conditions: Influence of coverage and calcination temperature, J. Mol. Catal., 84, 193-205.
- Weldon, J., Senkan, S. M., 1986, Catalytic combustion of CH<sub>3</sub>Cl by Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Combust. Sci. Technol., 47, 229-237.
- Yang, W. H., Kim, M. H., 2006, Oxidative decomposition of TCE over TiO<sub>2</sub>-supported metal oxide catalysts, J. Environ. Sci., 15, 221-227.
- Yim, S. D., Nam, I. S., 2004, Characteristics of chromium oxides supported on TiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for the decomposition of perchloroethylene, J. Catal., 221, 601-611.
- Yim, S. D., Koh, D. J., Nam, I. S., Kim, Y. G., 2000a, Effect of the catalyst supports on the removal of perchloroethylene (PCE) over chromium oxide catalysts, Catal. Lett., 64, 201-207.
- Yim, S. D., Chang, K. H., Koh, D. J., Nam, I. S., Kim, Y. G., 2000b, Catalytic removal of perchloroethylene (PCE) over supported chromium oxide catalysts, Catal. Today, 63, 215-222.