

PCE(perchloroethylene) 제거반응에서 크롬산화물 촉매의 활성저하

임성대 · 장광현* · 남인식†

포항공과대학교 화학공학과, 환경공학부
(2000년 11월 1일 접수, 2001년 5월 10일 채택)

Deactivation of Chromium Oxide Catalyst for the Decomposition of Perchloroethylene(PCE)

Sung Dae Yim, Kwang-Hyun Chang* and In-Sik Nam†

Department of Chemical Engineering, School of Environmental Science & Engineering,
Pohang University of Science & Technology(POSTECH), Pohang 790-784, Korea

(Received 1 November 2000; accepted 10 May 2001)

요 약

염소계 유기화합물 제거를 위해 사용되는 크롬산화물 촉매상에서 반응물 농도에 대한 촉매의 안정성 및 활성저하 mechanism에 대한 연구가 수행되었다. 우수한 제거활성을 지니는 높은 표면적의 CrO_x/TiO₂ 및 CrO_x/Al₂O₃ 촉매상에서 반응물인 PCE 농도를 30, 1,000, 5,000, 10,000 ppm으로 증가시켰을 때 30 ppm의 낮은 PCE 농도에서는 두 촉매 모두 100시간 이상의 반응시간동안 활성저하 없이 안정된 제거성능을 보였다. 그러나 1,000 ppm 이상의 고농도 PCE가 공급되었을 경우에는 그 농도에 비례하여 크롬계 촉매의 활성저하 정도가 심화되었다. 촉매의 활성저하는 크롬의 휘발이나 coking에 의한 비표면적의 감소에 기인되었다기보다는 크롬산화물이 고농도의 반응물에 의하여 활성점으로 작용하는 높은 산화수의 Cr(VI)에서 Cr(III)로의 환원에 의한 상전이 때문인 것으로 밝혀졌다. 비록 활성이 저하된 촉매들에서 반응물의 농도와 반응시간에 비례한 소량의 크롬 질량감소가 관찰되었지만 활성저하에 영향을 줄 정도는 아니었다.

Abstract – The effect of the concentration of reactant on the deactivation of chromium oxide catalysts for the oxidation of CVOCs was investigated. Feeds with various PCE concentrations of 30, 1,000, 5,000 and 10,000 ppm were introduced into the reactor for the oxidation over CrO_x catalysts supported on high surface area TiO₂ and Al₂O₃. Both chromium oxide catalysts exhibited stable PCE removal activities up to 100 hours of reaction time without any catalyst deactivation at the low concentration of PCE in the feed, 30 ppm. However, high concentrations of PCE, from 1,000 to 10,000 ppm, significantly deactivated the chromium oxide catalyst regardless of the support. Deactivation of the chromium oxide catalyst was neither caused by the evaporation of chromium from the catalyst surface nor the reduction of surface area by coking. It was mainly due to the phase transformation from Cr(VI), active reaction sites on the catalyst surface, to Cr(III). Although some of Cr on the catalyst surface evaporated during the course of the reaction at high feed concentrations of PCE, it was insignificant to reduce the PCE removal activity of the catalyst.

Key words: Deactivation, Perchloroethylene(PCE), Chromium Oxide

1. 서 론

염소계 휘발성 유기화합물(Chlorinated Volatile Organic Compounds; CVOCs)은 인체에 유해하며 오존층을 파괴하는 자연 생태계 파괴의 원인물질로 알려져 있다. CVOCs의 배출제어를 위해서는 적용범위가 넓고 저온공정으로 인한 경제적인 장점을 지니는 촉매연소법이 상대적으로 고온공정인 직접연소법이나 적용범위가 제한적인 흡착 또는 바이오필터 공정에 비하여 보다 효과적인 것으로 알려져 있다[1].

지금까지 알려진 CVOCs 제거용 촉매로는 크게 귀금속과 전이금속 산화물 촉매로 분류할 수 있다. 이 중에서 반응물의 분해과정에서 생성되는 염소에 강한 내구성을 지니는 전이금속 산화물 촉매가 일반적으로 우수한 산화촉매로 알려진 귀금속 촉매에 비하여 보다 효과적인 것으로 보고되고 있다[2, 3]. 특히, 촉매의 기본 활성 측면에서 Al₂O₃[4-6], porous carbon[7], pillared clay[8], zeolite[9, 10], SnO₂[11], TiO₂[12, 13]와 같이 다양한 종류의 담체에 담지된 크롬 산화물계 촉매들이 우수한 제거능을 보이는 것으로 보고되고 있으며, 이들 크롬 산화물계 촉매들 중에서도 상업적으로 제조되어 활용되고 있는 크롬-알루미나 및 Yim 등[13]에 의하여 제시된 크롬-타이타니아 촉매의 제거활성이 뛰어난 것으로 연구되었다.

†E-mail: isnam@postech.ac.kr
*현주소: (주)호남석유화학

그러나 이러한 크롬계 촉매는 그 뛰어난 제거활성에도 불구하고 생성물에 존재하는 염소가 크롬산화물과 반응하여 휘발성이 강한 크롬화합물을 형성함으로써 비가역적인 촉매의 활성저하가 일어난다는 Manning [4]의 연구에 의하여 산업적인 적용면에서 한계점을 지니게 되었다. Manning[4]은 12.5 wt% $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 상용촉매상에서 수행된 1.58 mol% PCE 제거반응에서 100%의 초기활성이 반응 8시간만에 거의 0%까지 현격하게 감소하는 결과를 보고하였으며, 이러한 이유로 생성물인 Cl_2 와 CrO_3 가 반응하여 휘발성이 강한 CrO_2Cl_2 를 생성함으로써 반응활성점인 크롬의 질량손실이 일어나는 것으로 보고하였다. 또한 물이 존재하는 경우에는 reverse Deacon 반응($\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HCl} + 1/2\text{O}_2$)에 의하여 Cl_2 의 생성이 감소됨으로써 크롬촉매의 활성저하가 완화되는 것으로 보고하였다. Spivey와 Butt[14]는 VOCs 완전산화반응에 사용된 각종 촉매들의 비활성화에 대한 review에서 Manning[4]과 유사한 크롬계 촉매의 활성저하를 보고하였는데, 12.5 wt% 크롬-알루미나 상용 촉매상에서 766 °C의 높은 반응온도에서 17시간동안의 PCE 제거반응결과 98 → 53%로의 촉매활성저하를 관찰하였으며, 이러한 활성저하는 12.5 → 7.5 wt%로의 크롬 질량감소와 직접적인 연관이 있는 것으로 주장하였다.

그러나 Agarwal 등[15]은 ARI에서 제조된 Econ-Abator 상업용 크롬-알루미나 촉매를 사용하여 350 °C의 반응온도에서 500 ppm의 염소계 유기화합물 혼합가스 제거반응을 유동층 반응기에서 214일동안 수행하였지만 활성저하가 전혀 관찰되지 않았으며, 비록 약 10%의 크롬질량 손실이 확인되었지만 이것이 촉매활성 저하에는 전혀 영향을 주지 않는 것으로 보고하였다. 또한 염소계 유기화합물이 단지 50 ppm만 존재하는 혼합배기가스 중에서는 210일 동안의 반응에서 크롬의 질량손실이 전혀 발생되지 않았다. 이에 반하여, Petrosius 등[7]은 실리카에 담지된 크롬산화물 촉매상에서의 염소계 유기화합물 제거반응에서 크롬의 질량손실, 크롬촉매의 환원 및 카본 침적 등의 복합적 요인을 촉매의 활성저하 원인으로 제시하였다. 한편, Co와 Cr이 이온교환된 Y-zeolite 촉매상에서의 CVOCs 제거반응에서는 coking에 의한 가역적인 활성저하가 관찰되었으며[16], 이와 유사한 Cr이 이온교환된 ZSM-5 촉매상에서의 1% vinyl chloride 제거반응에서는 크롬의 질량손실보다 ZSM-5 구조상에서 반응물 접근이 어려운 사이트로의 크롬 이온 migration이 보다 중요한 촉매의 활성저하 원인으로 주장되었다[17]. 이상의 기존 연구로부터 CVOCs 제거반응에서 크롬계 촉매의 활성저하는 반응조건에 따라서 다양한 활성저하 mechanism이 적용될 수 있으며, 특히 기존에 강하게 인식되어 왔던 크롬 휘발에 의한 활성저하에 대해서도 다양한 결과와 해석이 존재함을 알 수 있다. 다만 기존 연구들에서 얻을 수 있는 공통적인 결과는 여러 반응조건 중에서도 특히 반응물의 농도가 크롬계 촉매의 활성저하에 매우 중요한 원인으로 작용한다는 점이다. 최근에 발표된 여러 종류의 상업용 크롬계 촉매상에서의 염소계 유기화합물 제거반응에 대한 연구에서도 반응기체의 Cl/H 비가 크롬촉매의 수명을 좌우하는 결정적인 요인으로 분석되었다[18].

본 연구에서는 크롬-타이타니아 및 크롬-알루미나 촉매상에서 다양한 염소계 유기화합물 농도에 대한 촉매의 안정성 및 활성저하 경향을 관찰하였다. 뿐만 아니라 촉매의 반응성능과 활성저하된 촉매들의 물리화학적 특성 분석을 바탕으로 본 촉매 공정의 활성저하 mechanism을 규명하였으며 이를 바탕으로 크롬계 촉매의 적용 가능 시스템을 제안하고 보다 안정된 크롬계 촉매의 개발에 대한 방향을 제시하였다.

2. 실험

2-1. 촉매의 제조

CVOCs의 제거활성을 관찰하기 위하여 사용된 크롬산화물 촉매는 incipient wetness 방법으로 제조되었다. 담체로 사용된 TiO_2 [Hombikat UV-100, 250 m^2/g]와 Al_2O_3 [Aldrich, 290 m^2/g]에 각각 3차 증류수에 녹

인 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ [Aldrich] 수용액을 담지한 후, 약 110 °C에서 12시간 동안의 건조와 450 °C의 공기 분위기에서 5시간 동안의 소성을 거쳐 11-12 wt%의 크롬이 담지된 크롬산화물 촉매를 제조하였다.

2-1. 반응장치

반응기의 pressure drop 및 촉매의 internal diffusion resistance를 최소화할 수 있는 60/80 mesh의 크롬산화물 촉매가 충전된 1/4"-3/8"의 U자형 pyrex관을 반응기로 이용하여 CVOCs 제거반응을 수행하였다. CVOCs의 대표적인 반응물로 사용된 perchloroethylene(PCE; 99.0%, Janssen Chemical Co.)은 실온에서 액상으로 존재하므로 pyrex로 제작된 saturator에 주입하고 mass flow controller(MFC; Brooks 5850E)에 의해서 유량이 조절된 공기를 saturator에 통과시킴으로써 기상의 반응기체를 얻을 수 있었으며 이를 촉매 반응기로 이송하여 반응을 수행하였다. 반응물의 농도는 refrigerated circulator(VWR Scientific, Model 1156)로 saturator의 온도를 조절함으로써 30-10,000 ppm까지 변화시킬 수 있었으며, heating tape를 이용하여 반응시스템의 line을 약 130 °C로 유지하여 반응장치 내의 반응물 응축을 방지하였다. PCE와 동시에 물을 주입해야 하는 경우에는 물을 bubbling할 수 있는 별도의 saturator를 설치하였으며 물의 농도 역시 PCE의 경우와 유사한 방법으로 조절하였다. 반응물의 전체유량은 600 ml/min으로 유지하였으며, 반응온도는 촉매활성의 연속적인 관찰을 위하여 특별한 언급이 없는 한 350 °C로 고정하였다. 반응물과 생성물의 농도는 FID가 부착된 Gas Chromatography(Hewlett Packard 5890A)로 정량 분석하였다.

2-3. 촉매의 특성분석

반응 전·후 촉매의 물리화학적 특성변화의 분석을 위하여 Micromeritics의 ASAP 2010C를 사용하여 촉매의 BET 표면적을 측정하였으며, Mg anode($\text{MgK}\alpha$ radiation, 1253.6 eV)가 장착된 KRATOS의 XSAM 800 cpi ESCA에 의하여 촉매 표면의 CrO_x 의 상태를 확인하였다. 촉매 표면에 존재하는 Cl이온을 정량하기 위하여 DIONEX의 DX5000 Ion Chromatography를 사용하였으며, Spectro의 ICP-Flame-EOP에 의해서 Cr을, LECO의 CHNS-932에 의해서 카본을 각각 정량화하였다. 또한 크롬산화물 촉매의 환원특성 변화를 관찰하기 위하여 Temperature Programmed Reduction(TPR)을 수행하였는데 U자형 micro quartz reactor에 0.05 g 촉매를 장착한 후 500 °C의 헬륨분위기에서 0.5 h 동안의 전처리 후 상온에서 500 °C까지 10 °C/min의 heating rate와 40 ml/min의 유량으로 5% H_2 (N_2 balance)를 흘리면서 소모되는 수소량을 GC에 장착된 TCD에 의하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. PCE 농도에 대한 크롬산화물 촉매의 안정성

홍 등[12]과 Yim 등[13]에 의해서 CVOCs 제거를 위한 최적 촉매로 선정된 높은 표면적의 $\text{CrO}_x/\text{TiO}_2$ 및 $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 촉매상에서 먼저 저농도인 30 ppm의 PCE 제거반응을 수행하였다. Fig. 1에서 볼 수 있듯이 350 °C의 반응온도에서 수행된 PCE 완전산화반응에서 두 촉매 모두 안정된 제거성능을 유지하였으며 이미 관찰되었듯이 상대적으로 $\text{CrO}_x/\text{TiO}_2$ 의 제거성능이 $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 촉매에 비하여 보다 우수함을 알 수 있다. 200,000/h의 반응기 공간속도에서 진행된 12.5 wt% $\text{CrO}_x/\text{TiO}_2$ 촉매는 약 96%의 PCE 제거활성을 100시간 동안 유지하였으며, 150,000/h의 반응기 공간속도에서 $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 촉매의 경우에도 100시간 동안 71%의 PCE 제거효율을 안정적으로 유지하였다. 두 촉매의 안정성 실험은 $\text{CrO}_x/\text{TiO}_2$ 촉매의 활성이 $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 촉매에 비하여 상대적으로 우수한 이유로 상이한 반응기 공간속도에서 수행되었다[13].

PCE의 경우에는 Cl을 4개나 포함하고 있으며 분해과정 중에 촉매표

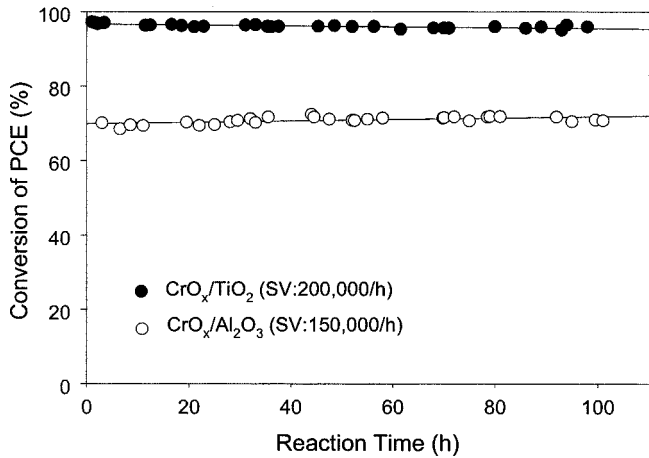


Fig. 1. Stability of $\text{CrO}_x/\text{TiO}_2$ and Al_2O_3 catalysts at 30 ppm of the feed concentration of PCE.

면의 크롬 휘발을 완화하는 것으로 알려진 수분[4]이 반응기체에 함유되어 있지 않은 경우였지만 안정된 제거능을 보임에 따라 30 ppm 정도의 저농도의 염소계 유기화합물이 존재하는 경우에는 크롬산화물이 매우 안정된 촉매임을 확인할 수 있었다. 특히 본 연구와 유사한 반응 조건에서 수행된 Agarwal 등[15]의 결과에서도 50 ppm의 trichloroethylene 과 수분이 존재하는 조건에서 210일 동안 휘발에 의한 크롬의 질량감소 없이 안정된 성능을 보였던 점을 감안한다면 본 촉매 시스템 역시 저농도에서는 더 이상의 오랜 시간에서도 안정된 제거능을 보일 것으로 기대된다. 따라서 Hagenmaier 등[19]의 결과에서와 같이 PCDDs/PCDFs의 다이옥신류가 PCE에 비하여 상대적으로 쉽게 촉매상에서 제거될 수 있는 점을 고려한다면 ppb 수준의 극저농도로 존재하는 다이옥신의 제거반응 시스템에서는 크롬산화물 촉매가 우수한 제거활성과 안정성을 지니는 매우 효과적인 촉매로 생각되었으며, 실제로 pilot plant 실험을 통하여 크롬계 촉매의 우수한 다이옥신 제거능을 확인할 수 있었다[20].

Fig. 2에서는 고농도로 존재하는 CVOCs 반응물에 대한 크롬산화물 촉매의 안정성 및 반응물 농도에 대한 촉매의 활성저하 경향을 관찰하기 위하여 각각 1,000, 5,000, 10,000 ppm으로 반응물 공급농도를 증가

시키며 $\text{CrO}_x/\text{TiO}_2$ 및 $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 촉매의 안정성을 확인하였다. 두 촉매 모두 반응시간에 따라서 유사한 제거활성의 감소를 보였으며, 반응물의 농도가 증가함에 따라서 초기활성도 감소하였는데 그 활성저하 속도 역시 비례적으로 가속화되었다. 1,000 ppm의 PCE가 반응기에 공급된 경우에는 100시간 동안 약 20% 정도의 활성저하가 관찰된 반면에 반응물 농도가 증가하게 되면 그 활성저하 정도도 가속화되어 10,000 ppm의 반응물이 공급된 경우에는 불과 반응시작 20여 시간만에 40% 이상의 초기활성 감소가 관찰되었다. 또한 초기활성과는 달리 촉매의 활성저하 정도는 두 촉매 모두 유사한 경향을 보여주고 있지만 관찰된 반응기 공간속도의 차이로 인하여 정확한 활성저하 속도의 비교는 어려웠다. 하지만 이상의 결과를 바탕으로 크롬계 촉매의 안정성은 반응물의 농도와 직접적인 연관성을 지닐 수 있었다.

3-2. 크롬의 증발 및 탄소침적

CVOCs 제거반응에서 크롬산화물 촉매의 활성저하 원인으로서는 일반적으로 알려져 있는 크롬산화물의 촉매 표면으로부터의 증발을 확인하기 위하여 본 연구에서는 먼저 PCE 제거반응 후 활성저하된 촉매들에 대하여 촉매상에 존재하는 크롬량을 ICP 분석에 의하여 확인하였다. Table 1에서 확인할 수 있듯이 활성저하가 전혀 관찰되지 않았던 30 ppm PCE 제거반응에 사용되었던 촉매들의 경우에는 크롬의 질량감소가 전혀 확인되지 않았다. 반면에 반응물 공급농도가 높고 반응에 노출된 시

Table 1. Physicochemical properties of deactivated CrO_x catalysts

Catalyst	PCE feed concentration & reaction time	Cr content(wt%)	Carbon content(wt%)	BET surface area(m ² /g)
$\text{CrO}_x/\text{TiO}_2$	Fresh	11.9	-	166
	30 ppm, 100 h	11.9	-	-
	1,000 ppm, 100 h	10.7	-	175
	5,000 ppm, 50 h	10.3	-	159
	10,000 ppm, 30 h	9.9	0.36	140
$\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$	Fresh	10.8	-	216
	30 ppm, 100 h	10.8	-	-
	1,000 ppm, 100 h	-	0.04	231
	5,000 ppm, 50 h	-	-	195
	10,000 ppm, 30 h	9.5	0.04	193

-: no data

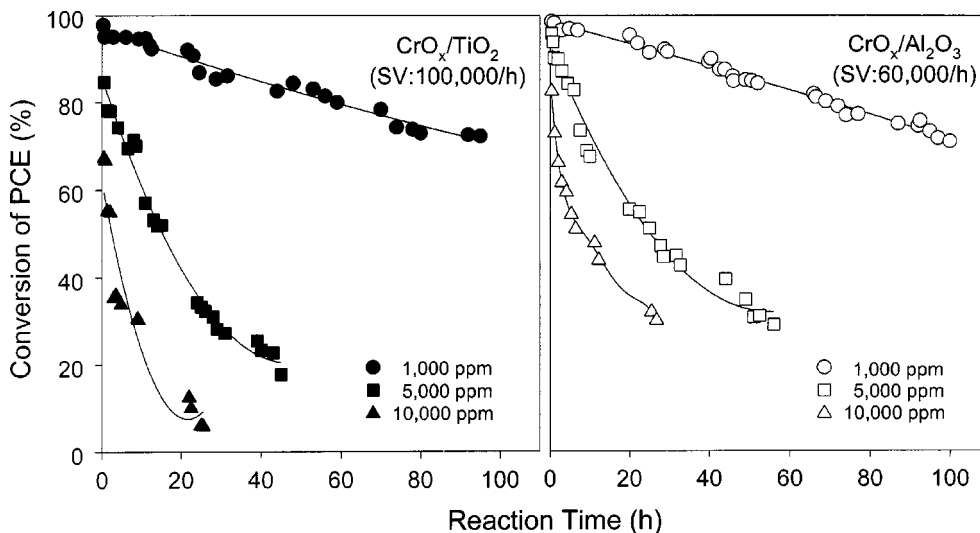


Fig. 2. Effect of the concentration of PCE on PCE decomposition activities of $\text{CrO}_x/\text{TiO}_2$ and Al_2O_3 catalysts.

간이 길었던 촉매들에 대해서는 그 정도에 비례하여 두 종류 촉매 모두에서 크롬 질량 감소가 관찰되었다. 특히 10,000 ppm PCE에 30시간 동안 노출되었던 크롬산화물 촉매에 있어서는 $\text{CrO}_x/\text{TiO}_2$ 는 11.9 → 9.9 wt%, $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 는 10.8 → 9.5 wt%로 각각 담지된 크롬중량 대비 12-17% 정도의 질량손실이 확인되었다.

이와 같이 반응물의 농도에 따른 크롬산화물 촉매의 질량감소는 Agarwal 등[15]의 연구에서도 단편적으로 관찰되었다. 즉, 1,1-Dichloroethylene, Dichloromethane, 1,2-Dichloroethane, Trichloroethylene으로 구성된 500 ppm 염소계 유기화합물과 humid air를 반응물로 360 °C에서 210일 동안 유동층 반응기에서 수행된 제거반응에서 크롬-알루미나 촉매는 bulk 크롬량이 9.2 → 8.3 wt%로 약 10%의 질량감소가 관찰되었다. 그러나 450 ppm의 비염소계 유기화합물과 동시에 배기가스에 존재하는 50.5 ppm의 Trichloroethylene 및 humid air를 반응물로 383-418 °C의 반응온도에서 210일 동안 유동층 반응기에서 관찰된 반응에서는 반응 후 촉매상의 크롬의 질량감소가 전혀 관찰되지 않았다. 일반적으로 제시되고 있는 크롬 산화물의 증발 mechanism [$\text{CrO}_3(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CrO}_2\text{Cl}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2$]을 고려해보면 이와 같은 현상은 반응물의 증가로 인한 Cl_2 생성물의 증가가 휘발성이 강한 CrO_2Cl_2 (m.p.=−96.5 °C, b.p.=117 °C) 생성량을 또한 증가시킴으로써 발생하는 것으로 설명될 수 있다. 또한 물이 존재하는 경우와 낮은 반응온도에서는 Deacon reaction($2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 4\text{HCl} + \text{O}_2$)이 정방향으로 진행되며, HCl의 산화에 의한 Cl_2 의 생성이 억제되므로써 크롬의 증발을 감소시킬 수 있는 것으로 알려져 있다.

Fig. 2와 Table 1에 의하면 10,000 ppm PCE와 약 30시간 반응한 $\text{CrO}_x/\text{TiO}_2$ 촉매의 경우에 약 17%의 질량감소가 있었지만 여전히 9.9 wt%의 크롬을 함유하고 있는 점을 감안한다면 활성저하에 의하여 거의 10% 미만의 PCE 제거활성만을 보인 반응결과와는 연관성을 찾기가 어려웠다. 실제로 본 연구에서 사용된 TiO_2 와 Al_2O_3 담체의 경우에는 약 11-12 wt%의 크롬 담지량에서 PCE 제거활성이 거의 최고에 달했으며 이 담지량 전·후에서는 활성의 변화가 거의 미미한 것으로 관찰되었다. 또한 위에서 언급한 Agarwal 등의 결과[15]에서도 9.2 → 8.3 wt%로 10%의 크롬질량감소가 있었지만 촉매의 전체적인 활성에는 전혀 변화가 없었으며 그 이유로서 크롬의 최적담지량이 촉매상에 존재하는 것으로 설명하였다. 따라서 본 연구에서는 크롬 휘발에 의한 활성점의 손실이 심각한 촉매의 활성저하를 설명할 수 있는 직접적인 활성저하 요인은 아닌 것으로 판단된다.

Imamura[21] 및 Chatterjee 등[16]은 제올라이트와 같은 산촉매의 경

우에는 염소계 유기화합물 제거반응 중 탄소의 침적에 의한 coking에 의하여 가역적인 활성저하가 발생한다고 보고하고 있다. 또한 금속 담지량의 증가, 낮은 반응온도 및 높은 공간속도 등이 활성저하 속도를 증가시키는 요인인 것으로 보고하였다. 본 연구의 경우에도 이를 확인하기 위하여 반응 후 촉매의 탄소 침적량 분석 및 BET 표면적의 변화를 확인하였다. Table 1에서 볼 수 있듯이 가장 심각하게 활성저하가 진행된 두 촉매 모두에 있어서 매우 미량의 탄소만이 표면에 존재하는 것을 알 수 있었으며, BET 표면적 및 pore size distribution의 결과에서도 반응에 영향을 끼칠 정도의 변화는 관찰되지 않았다. 따라서 본 반응시스템에서 coking에 의한 비표면적 감소에 의한 촉매의 활성저하 mechanism은 적용되지 않는 것으로 생각된다.

3-3. 촉매 표면에서 CrO_x 의 상태

Petrosius 등[7]은 porous carbon에 담지된 크롬산화물 촉매상에서의 염소계 유기화합물 제거반응을 수행하면서 안정된 크롬-카본 촉매의 비교 촉매로서 크롬-실리카 촉매의 활성저하에 대한 연구를 수행하였다. 이 경우 반응 후 촉매상의 크롬의 질량손실 및 coking 그리고 크롬산화물의 환원된 상태로의 존재를 활성저하의 한 원인으로 주장하였으며, 크롬산화물의 XPS 결과를 바탕으로 고농도로 존재하는 유기화합물 제거반응 과정에서 크롬산화물이 부분적으로 환원되는 것을 확인하였다. Fig. 3에서는 5,000 ppm PCE를 50시간 동안 공급하여 활성저하된 $\text{CrO}_x/\text{TiO}_2$ 와 10,000 ppm PCE와 30시간 반응하여 활성저하된 $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 촉매에 대하여 각각 크롬의 반응 후 촉매표면에서의 상태를 관찰하기 위하여 XPS 분석을 수행하였다.

일반적으로 높은 밀도의 reactive hydroxyl group을 함유하는 TiO_2 및 Al_2O_3 와 같은 담체에 담지된 크롬산화물 촉매는 대부분 Cr(VI)의 형태로 존재하며 크롬 담지량 및 담체의 표면적에 따라서 Cr(III)도 동시에 존재하는 것으로 알려져 있다. Fig. 3에 의하면 반응전 $\text{CrO}_x/\text{TiO}_2$ 및 $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 촉매의 $\text{Cr}2p_{3/2}$ XPS spectra에서 Cr(VI)에 해당하는 579.0 eV에서 main peak가 관찰되었으며, Cr(III)에 해당하는 576.9-577.1 eV에서 shoulder peak가 관찰되는 것으로 보아 촉매 표면의 CrO_x 는 대부분 Cr(VI)의 형태로 존재함을 알 수 있었다. 그러나 반응에 의하여 활성저하된 촉매들의 경우에는 main peak가 Cr(III)에 해당하는 576.9-577.1 eV의 낮은 binding energy 영역으로 이동되어 있음을 확인할 수 있었다. 즉, 대부분의 Cr(VI)가 반응이 진행되는 동안 Cr(III)로 상전이가 일어난 것으로 판단된다. 기존 연구들에서도 이미 크롬촉매의 상태가 CVOCs

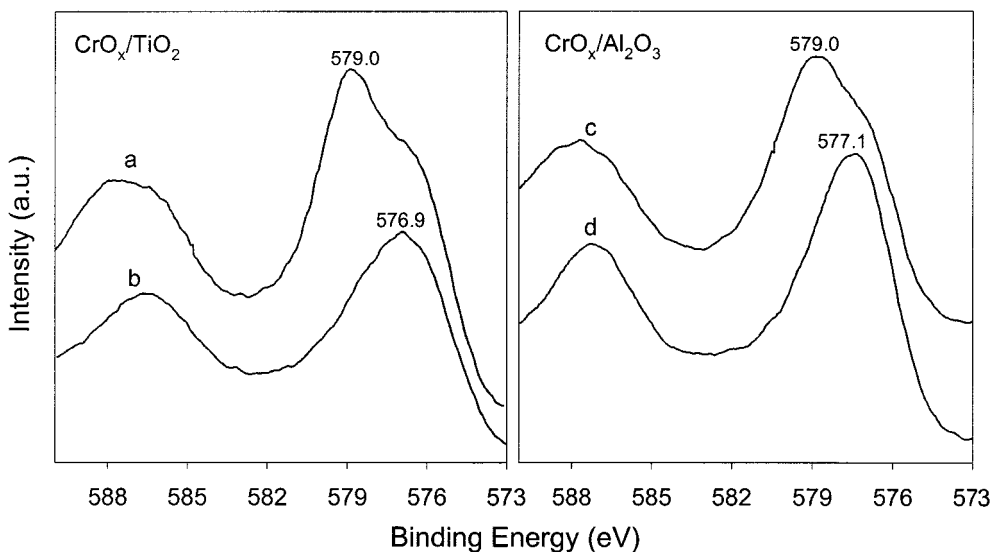


Fig. 3. XPS Cr2p spectra of fresh and deactivated $\text{CrO}_x/\text{TiO}_2$ and Al_2O_3 : (a) fresh; (b) 5,000 ppm, 50 h; (c) fresh; (d) 10,000 ppm, 30 h.

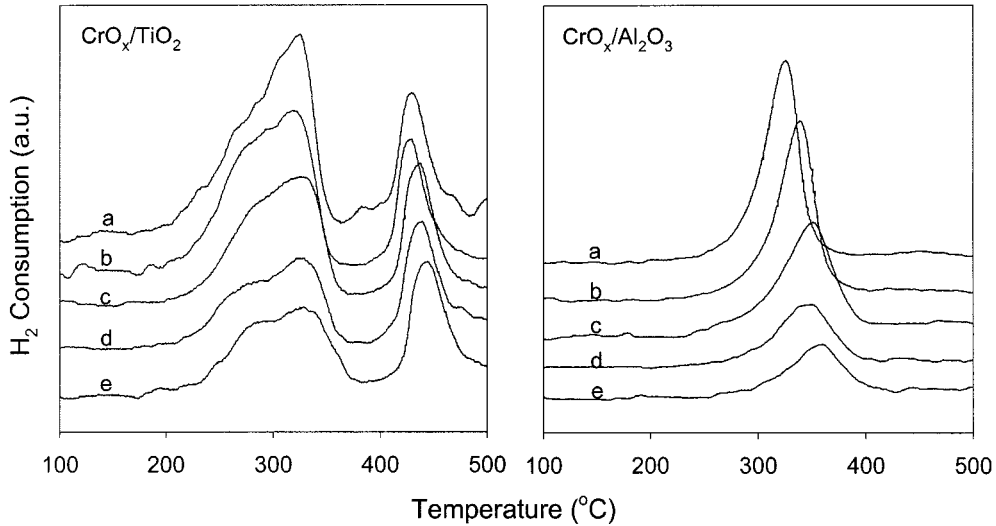


Fig. 4. TPR profiles of fresh and deactivated $\text{CrO}_x/\text{TiO}_2$ [(a) fresh; (b) 30 ppm, 100 h; (c) 1,000 ppm, 100 h; (d) 5,000 ppm, 60 h; (e) 10,000 ppm, 10 h] and $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ [(a) fresh; (b) 30 ppm, 100 h; (c) 1,000 ppm, 100 h; (d) 5,000 ppm, 20 h; (e) 10,000 ppm, 10 h].

제거반응에 중요한 영향을 미치며, 특히 Cr(VI)가 주 반응 활성점인 것으로 보고되고 있다[7, 8, 13]. 따라서 이러한 크롬산화물의 상전이는 반응 활성에 직접적인 영향을 주는 것으로 생각되어진다.

Fig. 4에서는 크롬산화물 촉매의 상전이를 보다 구체적으로 확인하기 위하여 수행된 TPR 결과를 보여주고 있다. Fresh 및 활성저하가 관찰된 크롬산화물 촉매들에 대한 TPR 패턴에서 $\text{CrO}_x/\text{TiO}_2$ 의 경우에는 275-325 °C 및 450 °C 영역에서 각각 두 개의 수소 소모 peak가 관찰된 반면에 $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 촉매는 300-400 °C 범위에서 하나의 peak만이 관찰되었다. 두 종류의 peak는 모두 Cr(VI)가 Cr(III)로 환원되면서 발생하는 peak이며 $\text{CrO}_x/\text{TiO}_2$ 의 경우에는 Cr(VI)의 degree of polymerization 차이에 의하여 두 종류의 peak가 관찰되는 것으로 생각된다[13, 22]. 두 촉매 모두 활성 저하의 정도가 클수록 표면에 존재하는 Cr(VI)의 양도 점차적으로 감소하고 있는 것을 보여주는데 이는 반응이 진행되는 동안에 활성점인 Cr(VI)가 점차 Cr(III)로 환원되고 있음을 시사하고 있다. 또한 $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 촉매의 경우에는 peak 크기의 감소뿐만 아니라 peak가 고온으로 이동되면서 크롬산화물의 환원도(reducibility)가 감소되고 있음을 보여주고 있으며 이러한 현상 또한 활성 저하에 영향을 주는 것으로 생각된다. 따라서 30 ppm PCE와 100 h 동안 반응한 $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 촉매의 경우에는 fresh 촉매와 peak의 크기 차이는 관찰되지 않았지만 전체적인 peak가 고온으로 이동되고 있는 것으로 보아 비록 촉매의 활성과 크롬 담지량은 변하지 않았지만 실제 반응속도는 일부 감소된 것으로 판단된다.

크롬산화물의 상전이와 더불어 활성저하의 또 다른 원인으로 본 연구에서는 활성저하된 촉매의 표면에 상당량의 Cl이 존재함을 관찰할 수 있었다. 10,000 ppm PCE에 30시간동안 노출된 $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 촉매의 경우 2.8 wt% Cl이 표면에 존재하였다. 하지만 450°C의 공기 분위기에서만 시간동안 처리하였을 경우에 대부분 제거되고 0.9 wt% Cl만이 표면에 잔존하였으며 이렇게 처리된 촉매의 경우 비록 소량의 Cl이 촉매 표면에 남아 있었지만 초기 PCE 제거활성을 거의 회복하는 것으로 관찰되었다. 따라서 촉매 표면에 존재하는 Cl은 본 반응 시스템에서 관찰된 심각한 촉매활성저하의 직접적인 원인은 아닌 것으로 판단되었다.

3-4. 크롬산화물 촉매의 활성저하 mechanism

이상의 결과를 바탕으로 본 반응시스템에서 크롬산화물 촉매의 주된 활성저하 원인은 크롬산화물의 상전이에 의한 활성점의 감소인 것으로

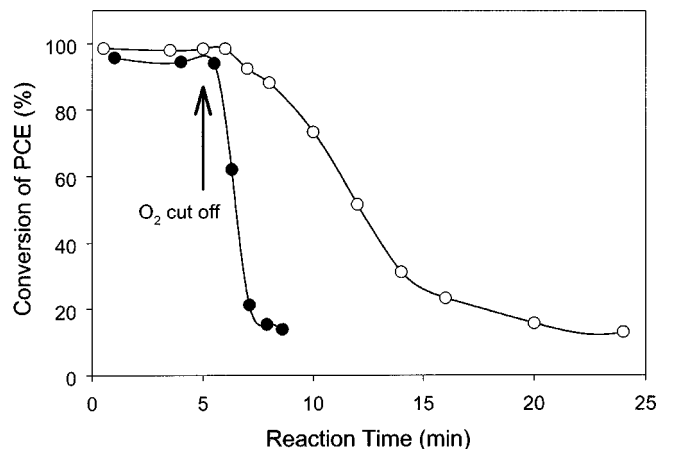


Fig. 5. Effect of the lattice oxygen of $\text{CrO}_x/\text{TiO}_2$ catalyst for the removal of PCE(Reaction condition: 1,000(○) and 5,000(●) ppm of PCE feed concentration).

판단된다. 따라서 구체적인 활성저하 mechanism을 제시하기 위하여 먼저 부분산화반응에서 뿐만 아니라 완전산화반응에서도 격자 산소가 반응에 중요한 역할을 한다는 최근 연구 결과들[23, 24]을 바탕으로 본 반응시스템에서 격자산소의 반응참여 여부를 확인하였다. Fig. 5에서와 같이 0.2 g의 $\text{CrO}_x/\text{TiO}_2$ 촉매상에서 1,000 및 5,000 ppm의 PCE를 산소가 최대한 배제된 99.9999% 순도의 He과 함께 600 ml/min의 유량으로 흘리면서 350 °C에서 반응을 수행하였다. 반응물 중에 기상산소가 존재하지 않았지만 1,000 ppm PCE가 투입된 경우에는 약 15분의 반응시간 동안 초기 96%의 반응활성에서 서서히 반응활성이 감소하는 경향을 보였으며, 상대적으로 5,000 ppm의 PCE가 투입된 경우에는 2분여만에 95%에서 20%까지 활성이 빠르게 감소하는 결과를 보였다. 따라서 Fig. 5의 결과를 바탕으로 본 반응시스템은 크롬과 구조적으로 결합되어 있는 격자산소가 PCE 완전산화반응에 참여하는 것으로 생각될 수 있었으며 이러한 격자산소의 반응참여와 Mars와 van Krevelen[25]에 의하여 제안된 redox mechanism을 바탕으로 Fig. 6에서와 같은 크롬 산화물 촉매의 활성저하 mechanism을 생각해 볼 수 있다.

본 반응은 격자산소의 참여에 의한 전형적인 redox mechanism을 따

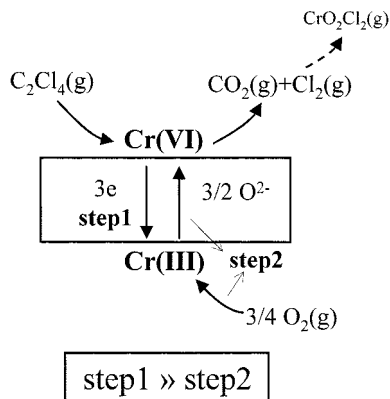


Fig. 6. Proposed deactivation mechanism of CrO_x catalysts for the removal of PCE.

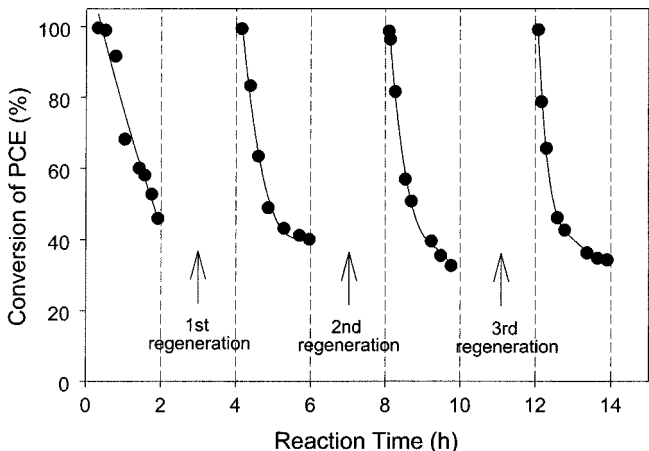


Fig. 7. The regeneration of deactivated CrO_x/TiO₂ catalyst for the removal of PCE(Reaction condition: 10,000 ppm of PCE feed concentration; Regeneration condition: 400 °C with air for 2 h).

른다고 생각되므로 다음과 같은 순환계를 형성하게 된다. 우선, PCE 반응물은 반응의 활성점인 Cr(VI)에 흡착되어 격자산소와 반응하고 격자산소를 소모한 Cr(VI)는 Cr(III)로 환원된 후 기상 산소와 반응하여 격자산소를 보충하게 되며 반응 활성점에서 반응을 마친 생성물은 탈착함으로써 반응의 한 cycle을 마치게 된다. 또한 생성물인 Cl₂은 표면의 Cr(VI)와 반응하여 일부 CrO₂Cl₂의 형태로 증발하게 된다. 따라서 낮은 농도의 반응물이 존재하는 경우에는 이러한 산화-환원 과정(redox system)이 동일한 속도로 진행됨에 따라서 크롬계 촉매는 안정된 활성을 보이게 된다. 그러나 반응물의 농도가 점점 높아지게 되면 반응물의 흡착에 의한 Cr(VI)에서의 격자산소 소모 과정은 증가하게 되는 반면에 상대적으로 Cr(III)에서의 기상산소 활성화에 의한 격자산소 보충 과정은 그 속도를 따라가지 못하게 되며 결과적으로 크롬산화물 촉매는 점점 환원된 상태로 존재하게 된다.

이와 같이 제안된 크롬계 촉매의 활성저하 mechanism을 확인하기 위하여 본 연구에서는 Fig. 7에서와 같이 촉매 활성저하의 가역성을 관찰하였는데 활성저하된 촉매에 대하여 반응물의 공급을 차단하고 400 °C에서 2시간 동안 공기 분위기에서 처리한 후 다시 반응을 진행시키는 과정을 반복하였다. Fig. 7에서 볼 수 있듯이 크롬-타이타니아 촉매는 15,000 ppm의 PCE에 의하여 초기 99% 제거활성에서 반응 2시간만에 40%까지 활성이 저하되었다. 그러나 이렇게 활성 저하된 촉매는 400 °C 공기 중에서 2시간 동안 처리하는 regeneration과정을 거친 후에는 fresh 촉매와 거의 유사한 99%의 초기활성을 회복하였으며 3차례의 반복된

실험에서도 비록 촉매의 활성저하 속도는 다소 심화되는 경향을 보였지만 초기활성은 안정되게 재생되었다. 또한 regeneration된 촉매의 경우 TPR 분석에 의하여 활성 저하된 촉매상에 존재하던 환원된 크롬산화물이 대부분 Cr(VI)의 형태로 재생되었음을 확인하였다. 따라서 이러한 결과를 바탕으로 본 촉매 시스템에서 촉매의 활성저하는 크롬의 질량 손실에 의한 비가역적인 시스템이라기 보다는 크롬의 상전이에 의한 가역적인 활성저하 mechanism을 따르고 있음을 확인할 수 있었다. 물론 가혹한 반응조건에서 촉매상에 존재하는 크롬함량이 현저히 감소할 경우에는 비가역적인 활성저하의 영향도 배제할 수 없을 것으로 생각된다.

이러한 결과를 바탕으로 고농도로 배출되는 CVOCs 제거 공정에서 크롬산화물 촉매를 적용하기 위해서는 크롬산화물의 격자산소 보충과정의 속도를 증진시킬 수 있는 촉매의 개선이 필요함을 알 수 있었다. 또한 장기적인 관점에서 우려되는 크롬의 증발문제는 촉매 담지량의 최적화 과정과 함께 반응물 공급농도 조절, 반응 온도의 저하[14] 및 humid air 공급[4, 17, 18]과 같은 반응조건 최적화를 통하여 충분히 극복할 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결 론

CrO_x/TiO₂ 및 CrO_x/Al₂O₃ 촉매상에서 수행된 PCE 제거반응에서 반응활성의 안정성은 공급되는 PCE 농도에 직접적인 영향을 받았다. 30, 1,000, 5,000, 10,000 ppm의 PCE 공급농도에 대하여 PCE 제거반응은 30 ppm의 낮은 농도에서는 두 촉매 모두 100시간까지 안정된 촉매활성이 관찰되었지만 1,000 ppm을 비롯하여 주입되는 PCE 농도가 증가함에 따라서 크롬산화물 촉매의 활성저하가 관찰되었으며 활성저하 정도는 반응물의 농도에 비례하여 심화되었다. 비록 활성저하가 관찰된 촉매들 모두 그 정도에 따라 촉매표면으로부터 소량의 크롬증발 현상이 관찰되었지만 PCE 제거활성에 영향을 줄 정도는 아니었으며, 탄소 침적에 의한 BET 표면적의 감소도 관찰되지 않았다. 본 반응시스템에서 크롬 촉매의 직접적인 활성저하의 원인이 활성점인 Cr(VI)에서 Cr(III)으로 크롬산화물의 환원에 의한 상전이 현상임을 규명하였다. 따라서, 크롬산화물계 촉매는 극저농도로 존재하는 다이옥신과 같은 염소계 유기화합물 제거반응에는 별 문제없이 적용가능하며, 고농도로 존재하는 CVOCs 제거공정에 적용하기 위해서는 크롬계 촉매의 상전이를 방지하는 촉매개선 및 반응조건 최적화 과정이 필요하다.

참고문헌

- Ruddy, E. N. and Carroll, L. A.: *Chem. Eng. Prog.*, **89**(7), 28(1993).
- Spivey, J. J.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 2165(1987).
- Ramanathan, K. and Spivey, J. J.: *Combust. Sci. and Tech.*, **63**, 247 (1989).
- Manning, M. P.: *Hazard. Waste*, **1**, 41(1984).
- Weldon, J. and Senkan, S. M.: *Combust. Sci. and Tech.*, **63**, 247(1989).
- Kageyama, Y.: U. S. Patent, 3, 972, 979(1976).
- Petrosius, S. C., Drago, R. S., Young, V. and Grunewald, G. C.: *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 6131(1993).
- Storaro, L., Ganzerla, R., Lenarda, M., Zaroni, R., Lopez, A. J., Pastor, P. O. and Castellon, E. R.: *J. Mol. Catal. A*, **115**, 329(1997).
- Chatterjee, S. and Greene, H. L.: *J. Catal.*, **130**, 76(1991).
- Kawi, S. and Te, M.: *Catal Today*, **44**, 101(1998).
- Solymosi, F., Raskó, J., Papp, E., Oszkó, A. and Bánsági, T.: *Appl. Catal., A*, **131**, 55(1995).
- Hong, C.-W., Kim, M. H., Nam, I.-S. and Kim, Y. G.: *HWAHAK KONG-HAK*, **36**, 206(1998).
- Yim, S. D., Koh, D. J., Nam, I.-S. and Kim, Y. G.: *Catal. Lett.*, **64**,

- 201(2000).
14. Spivey, J. J. and Butt, J. B.: *Catal. Today*, **11**, 465(1992).
15. Agarwal, S. K., Spivey, J. J. and Butt, J. B.: *Appl. Catal., A*, **82**, 259 (1992).
16. Chatterjee, S., Greene, H. L. and Park, Y. J.: *Catal. Today*, **11**, 569 (1992).
17. Rachapudi, R., Chintawar, P. S. and Greene, H. L.: *J. Catal.*, **185**, 58 (1999).
18. Padilla, A. M., Corella, J. and Toledo, J. M.: *Appl. Catal., B*, **22**, 107 (1999).
19. Hagenmaier, H., Tichaczek, K.-H., Brunner, H. and Mittelbach, H.: *Organohalogen Compounds*, **3**, 65(1990).
20. Yim, S. D., Koh, D. J. and Nam, I.-S.: in Proceeding of ICIPEC, Seoul, 405, June 8-10, 2000.
21. Imamura, S.: *Catal. Today*, **11**, 547(1992).
22. Zaki, M. I., Fouad, N. E., Bond, G. C. and Tahir, S. F.: *Thermochimica Acta*, **285**, 167(1996).
23. Mul, G., Kapteijn, F., Doornkamp, C. and Moulijn, A.: *J. Catal.*, **179**, 258(1998).
24. Cordi, E. M., O'Neill, P. J. and Falconer, J. L.: *Appl. Catal., B*, **14**, 23 (1997).
25. Mars, P. and Van Krevelen, D. W.: *Chem. Eng. Sci.*, **3**, 41(1954).