

금속산화물 담지촉매상에서 습식 TCE 분해반응

김문현*, 추광호¹대구대학교 건설환경공학부, ¹경북대학교 환경공학과
(moonkim@daegu.ac.kr*)

Catalytic Wet Oxidation of TCE over Supported Metal Oxides

Moon Hyeon Kim*, Kwang-Ho Choo¹Environmental Technology Institute (ETI), Department of Architectural, Civil and
Environmental Engineering, Daegu University¹Department of Environmental Engineering, Kyungpook National University
(moonkim@daegu.ac.kr*)

서론

지하수 내의 미량 유기오염물들을 제거하기 위한 촉매습식산화 (Catalytic Wet Oxidation, CWO) 기술은 단순 습식공기산화 (Wet Air Oxidation, WAO) 기술이 갖는 고온고압 (180-320°C, 20-150 atm)으로 인한 비경제성 뿐만 아니라 반응시스템의 설계 및 운영상의 어려움을 극복할 수 있는 장점이 있다. 균일상의 전이금속을 촉매로 사용하는 균일촉매습식산화법 (Homogeneous CWO, Homo-CWO)은 상대적으로 반응온도와 압력을 많이 낮출 수 있었으나, 여전히 높은 온도와 압력 (130-200°C, 5-20 atm)이 요구되고 또한 분리와 재순환 등의 여러 문제점이 상존한다 (1). 이러한 Homo-CWO의 대안기술로 평가받고 있는 불균일촉매습식산화법 (Heterogeneous CWO, Hetero-CWO)에서는 금속이나 금속 산화물 촉매를 불용성의 담지체에 담지하여 원하는 수중 오염물을 제거할 수 있다. Hetero-CWO 기술은 유기오염물의 농도가 매우 낮아서 분리·회수하기에는 경제성이 없는 경우, 생물학적으로 처리하기에는 미생물에 독성이 강한 경우, 순수 광촉매 반응만으로는 어떤 특정 유기오염물을 분해하기 어려운 경우에 적합하다.

Hetero-CWO 연구의 대표적인 예로는 페놀, p-클로로페놀, 카르복실산과 같은 유기오염물을 함유하는 폐수처리를 들 수 있다 (2-4). Hetero-CWO 기술의 핵심은 화학적으로 촉매로서의 역할과 기계적인 특성이 모두 요구되어진다. Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, 활성탄 등에 담지된 상태의 Cu, Mn, V, Pt 등이 촉매로서 주로 연구되었으며, Zn, Co 등이 조촉매로 주로 이용되었다 (5). 지금까지 대부분의 Hetero-CWO 연구들은 Homo-CWO 기술에 비하여 상대적으로 낮은 압력과 반응온도에서 유기오염물을 효과적으로 제거할 수 있었으나, 여전히 높은 압력 (3-20 atm)과 온도 (100-150°C)가 요구되고 있다. 이와 같은 반응조건 및 운영방식에서는 단위공정으로부터 배출되는 폐수 내에 존재하는 유기오염물을 제거하기에는 효과적이거나, 지하수나 정수 속에 존재하는 유기오염물을 분해할 목적으로 적용하기는 곤란하다. 본 연구에서는 지하수나 정수에 존재 또는 잔류하는 여러 염소함유 유기화합물들 중에 대표적으로 trichloroethylene (TCE)를 Hetero-CWO 방법으로 제거할 수 있는 저온저압 연속처리공정에 적합한 촉매를 개발하고자 한다.

실험

20 - 30 ppm의 액상 TCE (Aldrich, 99.9%)를 제조한 다음 펌프 (Cole-Parmer, Masterflex L/S EP)를 이용해 상단에 있는 TCE 공급탱크로 펌핑하였다. 상단의 저장탱

크에는 정밀 압력 게이지 (Ashcroft)를 부착하여 가압되는 상태에서 압력증가와 반응 중에 정밀 액체 가변유량 제어 펌프 (Cole-Parmer, Masterflex L/S VSDP)를 이용한 TCE 용액 펌핑 동안에 발생하는 압력 감소 정도를 모니터링하였다. 반응 중에 저장탱크 내에서 일어나는 압력감소를 주기적으로 상쇄하기 위하여 air (Praxair, 99.99%)를 이용해 재가압할 수 있도록 설계되었다. TCE 용액과 접촉하는 라인들은 Viton 및 Teflon 재질로 된 연결부와 관을 사용하였다. 정밀 액체 가변유량 제어 펌프를 통해 일정한 유속 (50 mL/min)으로 공급되는 TCE 용액의 반응 전과 후의 농도변화를 분석할 수 있도록 반응기를 통과하지 않는 up stream 라인이 시료 분취구와 샘플링 시스템에 직접 연결되도록 고안되었으며, 반응 중에 촉매층으로 산소를 추가적으로 공급하기 위하여, mass flow controller (Brooks, Model 5850E)로 일정 유량의 air를 촉매층 상부에 직접 공급할 수 있도록 하였다. I-자형 유리 반응기에 충전된 촉매층 상부의 액체온도를 직접 제어하기 위하여, 반응기 내부로 thermocouple을 삽입하였고, 반응 중에 TCE 용액이 연속적으로 흐르는 촉매층의 온도는 $35\pm 1^\circ\text{C}$ 로 조절하였다.

TiO₂ (DT51D, Millennium Chemicals, S.A. = 87 m²/g, d_p = 15-25 nm)에 담지된 전이금속 산화물 촉매들은 담지법 (incipient wetness)에 의해서 제조되었으며, Pt 담지촉매들은 SiO₂ (Davison 57, 10 mesh, S.A. = 220 m²/g)에 Pt(NH₃)₄Cl₂ (Aldrich, 99.995%) 용액을 담지법이나 이온교환법으로 loading하여 얻어졌다 (6). 이렇게 얻어진 촉매는 0.78% Pt/SiO₂(IE)로 명명되었으며, 담지법으로 제조된 경우에는 0.78% Pt/SiO₂(IW)로 나타내었다. TCE 제거반응에 사용되기 전에, 570°C에서 1 시간 동안 소성하거나 32 cm³/min의 H₂ (Korea Speciality Gases, 99.999% 또는 Praxair 99.999%)로 400°C에서 1 시간 동안 환원하였다. WHSV = 7,500에 해당하는 TCE 용액을 연속적으로 공급하면서 반응시간에 따른 촉매들의 습식 산화활성을 측정하기 위하여 FID가 부착된 GC (Agilent, Model 6890N)를 이용하여 off-line 또는 on-line으로 분석하였다. 이때 GC의 on-line 분석과정들은 LAN 방식으로 제어되는 on-line data acquisition system (Agilent, ChemStation)로 이루어졌다.

결과 및 토론

촉매가 사용되지 않은 경우에 반응온도 36°C에서 연속적으로 반응시간이 4 시간 까지 진행되는 동안에 액상 TCE 제거반응에 대한 무촉매 활성은 0 - 3% 사이에 있었으므로, 촉매가 없는 경우에는 반응이 일어나지 않는다고 볼 수 있었다. 36°C에서 80/100 mesh DT51D의 촉매활성은 반응시작 20분 후에 약 5% 정도였으며, 전 반응시간 동안에 5% 이하의 반응활성이 관찰되었다. 촉매의 입자크기가 30/40 mesh인 경우에도 전 반응시간 동안에 약 4% 이하의 TCE 제거율이 얻어졌으므로 내부확산저항이 촉매활성에 영향을 미치지 않는 것으로 보이며, 기존의 Mn/Ce 촉매상에서 페놀 산화반응의 경우와 잘 일치하였다 (7). 따라서, 반응기 내의 압력손실을 최소화하기 위하여 30/40 mesh의 촉매들을 사용하였다.

Fig. 1은 DT51D TiO₂에 5%의 전이금속 산화물을 담지시킨 촉매들의 액상 TCE 제거반응에 대한 활성을 보여주고 있다. 5% CoO_x의 경우, 반응시작 20분 후에는 약 8%의 촉매활성이 관찰되고, 반응시간이 지남에 따라 2 시간까지는 TCE 제거율이 계속 증가한 후에 거의 33%의 반응활성을 유지하였다. 이는 반응초기와 약 2 시간 후의 촉매의 표면구조가 상이함을 시사해주고 있으며 대상반응에 따라 활성을 갖는 전이금속 산화물이 달라짐을 암시하고 있다 (8). 액상 TCE 제거반응을 위해 5% NiO_x 촉매가 사용되었을 경우에는, 반응초기 (20분 후)에 약 7%의 촉매활성이 관찰되고 1 시간 후에는 약 16%의 TCE 전화율이 얻어졌지만, 그 이후에는 반응활성이 약간 감소하여 2 시간 이후부터는 약 6% 정도의 제거능을 보여주고 있다. DT51D의 반응활성과 유의성을 고려한다면, 기상 TCE 제거반응과는 달리 5% CrO_x 및 5% FeO_x 촉매의 반응활성은 무시할 만한

수준이었다 (9). 액상 TCE 제거반응 동안에 각 촉매의 시간에 따른 반응활성과 그 활성 거동으로부터 시사되는 측면은 촉매표면의 redox cycle 특성과 산화상태가 본 연구에서 대상으로 하고 있는 모델반응에 있어서 매우 중요한 것으로 생각된다 (10).

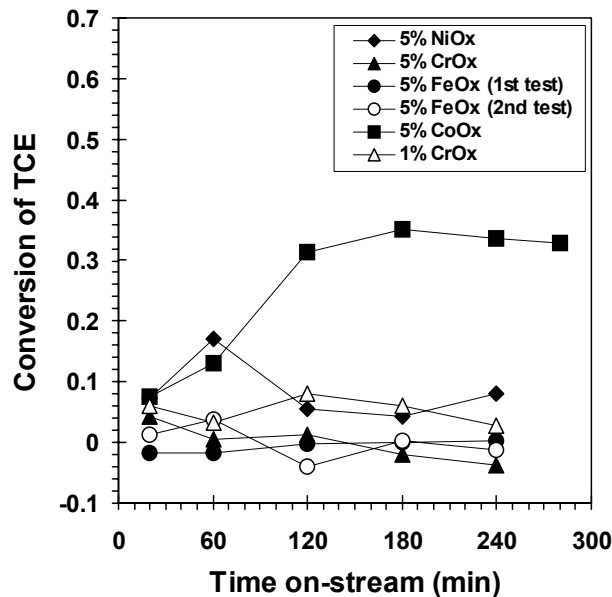


Figure 1. Activity of supported transition metal oxides for wet TCE decomposition.

전이금속의 일정한 redox frequency를 유지하기 위하여, Fe^{3+} 와 Cu^{2+} 를 MFI 제오 라이트에 이온교환한 촉매들의 반응활성을 조사하였다. Fig. 2에서 보듯이, 1.2% Fe^{3+} 가 교환된 Fe-MFI 촉매상에서 반응 시작 10분 후부터 2 시간까지는 약 20%의 반응활성이 얻어졌으나, 그 이후부터는 촉매활성이 시간에 따라 점차적으로 감소하여 4 시간이 지나면 TCE 제거율은 거의 관찰되지 않았다. 이러한 deactivation 현상은 반응 중에 Fe 이온이 반응 생성물과의 반응이나 Fe의 산화상태의 변화에 의해서 야기되는 것으로 보여진다. 앞에서 살펴본 바와 같이 FeO_x 상태로 TiO_2 에 담지된 촉매의 경우에는 반응시간에 관계없이 TCE 제거반응이 일어나지 않았다. 따라서, 이러한 결과는 반응 동안에 활성성분의 산화상태와 반응 중에 redox cycle의 유지가 중요하다는 것을 암시하고 있다.

1.8% Cu-MFI 촉매의 경우에는 반응 시작 20분 후에 약 20%의 반응활성이 관찰되었고, 2 시간 정도까지는 약 5%의 활성저하가 일어나는 것으로 보이지만 그 이후에는 약 15%의 촉매활성을 유지하였다. 5% $\text{CuO}_x/\text{DT51D}$ 촉매상에서 시간에 따른 반응활성을 살펴본 결과, 반응초기인 약 1 시간 이내에서는 약 20%의 TCE 제거율이 얻어지며, 그 이후에는 Cu-MFI 촉매상에서 관찰된 경우와 매우 유사한 경향을 확인할 수 있었다. MFI 내에 이온교환된 Cu는 Cu^{2+} 로 존재할 것으로 예상되고, DT51D TiO_2 표면에 담지된 CuO_x 는 반응 전에 570°C 에서 air로 1 시간 동안 전처리하였으므로 Cu_2O 보다는 CuO 상태로 존재할 것으로 생각된다. Cu의 경우에 담지법으로 제조된 경우와 이온교환된 경우에 모두 유사한 반응활성을 보이는 현상은 촉매 표면에서 반응이 일어나는 동안에 활성성분의 화학적인 변화여부가 중요한 인자라는 것을 다시 한번 암시하고 있다. 부가적으로 0.78% $\text{Pt}/\text{SiO}_2(\text{IW})$ 의 경우에는 반응시간에 따라 빠른 활성감소를 보였다.

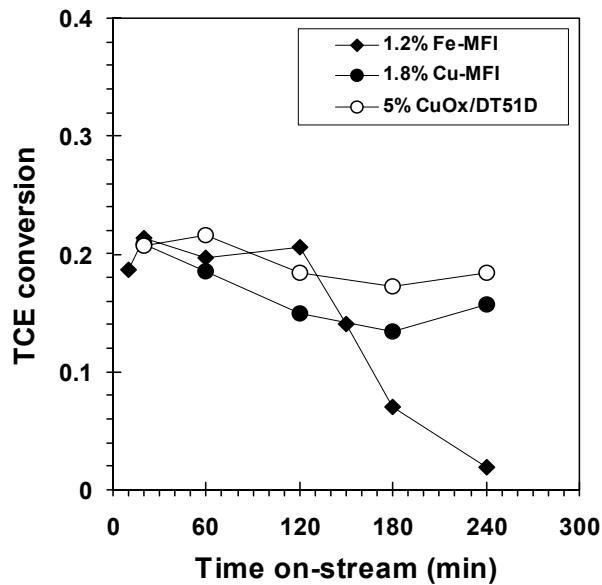


Figure 2. Activity of metal ion-exchanged MFI zeolites for wet TCE decomposition.

결론

액상 TCE 제거반응을 위하여 연구되어진 Hetero-CWO 촉매들 중에서 5% $\text{CoO}_x/\text{TiO}_2$ 가 유망한 것으로 보여졌으며, $\text{FeO}_x/\text{TiO}_2$ 와 Fe-MFI 촉매상에서 TCE 제거반응에 대한 시간에 따른 활성거동으로부터 활성점의 redox cycle를 어떻게 제어하는가 하는 점이 매우 중요함을 알 수 있었다.

감사의 글

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

참고문헌

- Luck, F.: *Catal. Today*, **1996**, 27, 195.
- Hamoudi, S., Sayari, A., Belkacemi, K., Bonnevoit, L. and Larachi, F.: *Catal. Today*, **62**, 379 (2000).
- Qin, J., Zhang, Q. and Chuang, K.T.: *Appl. Catal. B*, **29**, 115 (2001).
- Klinghoffer, A.A., Cerro, R.L. and Abraham, M.A.: *Catal. Today*, **40**, 59 (1998).
- Fortuny, A., Bengoa, C., Font, J, and Fabregat, A.: *J. Hazard. Mater. B*, **64**, 181 (1999) and references therein.
- Kim, M.H., Ebner, J.R., Friedman, R.M. and Vannice, M.A.: *J. Catal.*, **204**, 348 (2001).
- Hamoudi, S., Larachi, F. and Sayari, A.: *J. Catal.*, **177**, 247 (1998).
- Chang, J.C., Li, S.S. and Ko, C.M.: *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **64**, 245 (1995).
- Kim, M.H. and Choo, K.H.: *Theories and Applications of Chem. Eng.*, **9**, 1180 (2003).
- Chen, H., Sayari, A., Adnot, A. and Larachi, F.: *Appl. Catal. B*, **32**, 195 (2001).