

OF2) Synthesis and Characterization of CoTiO_x and Its Catalytic Performance in Wet TCE Oxidation

박소연, 김문현*, 장승현¹
대구대학교 환경공학과, ¹물질과학부

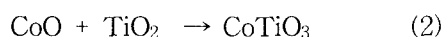
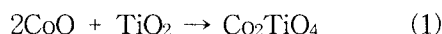
1. 서 론

불균일촉매습식산화 (Heterogeneous Catalytic Wet Oxidation) 기술은 폐수 중에 존재하는 유기오염물질들의 독성이 매우 높아서 생물학적인 처리기술의 적용이 어렵거나 유기오염물질들의 농도가 너무 낮은 경우에 매우 효과적인 것으로 알려져 있다 (Luck, 1996). 또한 이 기술에서는 금속이나 금속 산화물 촉매를 불용성의 담지체에 담지하여 사용하므로 후단 공정으로 분리공정이 필요하지 않은 장점이 있다 (Mishra *et al.*, 1995).

수중에 미량으로 존재하는 trichloroethylene (TCE)를 불균일촉매습식산화법으로 제거하기 위한 선행연구로부터 다른 여타의 촉매들에 비하여 36°C의 반응온도에서 5 wt% CoO_x/TiO₂ 촉매는 반응초기에 전이영역이 존재한다 할지라도 1시간 이후에는 가장 우수한 제거효율을 보여주었고 (Kim and Choo, 2005a), 이러한 전이영역의 존재를 설명하기 위하여 선행연구에서는 5 wt% CoO_x/TiO₂ 촉매의 표면 화학적인 구조로 “CoTiO_x에 의해 표면이 완전히 encapsulation된 Co₃O₄”를 제안하였다 (Kim and Choo, 2005). 따라서, 본 연구에서는 이러한 촉매 표면구조를 보다 명확히 규명하기 위하여 CoTiO_x를 합성한 후에 X-ray diffraction (XRD)와 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)로 이들의 결정구조와 표면 화학적인 상태를 고찰하고, 이들의 반응활성을 조사하였다.

2. 실험방법

두 종류의 CoTiO_x (Co₂TiO₄, CoTiO₃)를 thermal solid state reaction 기법으로 합성하였다. Co₂TiO₄의 경우에는 고순도의 CoO (Aldrich, 99.999%)와 순수한 anatase 구조를 갖는 TiO₂ (Millennium chemicals, DT51D, S.A. = 87 m²/g)가 양론적으로 반응하도록 각각의 정확한 양을 정밀하게 칭량하여 이 두 화합물이 균일하게 혼합되도록 충분한 시간 동안 볼타르를 이용하여 잘 혼합한 후에, 1150°C의 air (Praxair, 99.99%) 흐름 속에서 4시간 동안 반응시켰다 (반응 1). 본 연구에서는 유사한 방법을 사용하여 반응 2에 따라 CoTiO₃를 합성하였다.



Teflon-coated SS 탱크에 40 L의 초순수를 채운 후에 30 ppm에 해당하는 TCE (Aldrich, 99.9%)를 직접 주입하고 대용량 교반기로 1 시간 동안 충분히 혼합하였다. 정밀 액체 가변 유량 제어 펌프 (Cole-Parmer, Masterflex L/S VSDP)를 이용하여 일정한 유속 (50 mL/min)으로 이 용액을 촉매가 충전된 연속 흐름식 고정층 반응기 내로 펌핑하였다 (Kim and Choo, 2005a). TCE 용액과 접촉하는 라인들은 Viton 및 Teflon 재질로 된 연결부와 관을 사용하였다. 반응 중에 TCE 용액이 연속적으로 흐르는 촉매층의 온도는 $36\pm 1^\circ\text{C}$ 로 조절하였다. TCE 용액을 연속적으로 공급하면서 반응시간에 따른 촉매들의 습식 산화활성을 측정하기 위하여 FID가 부착된 GC (Agilent, Model 6890N)를 이용하여 TCE 농도를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

반응 전·후의 5% $\text{CoO}_x/\text{TiO}_2$ 촉매에 대한 XRD 및 XPS 분석(Kim and Choo, 2005a)으로부터 제안된 5% $\text{CoO}_x/\text{TiO}_2$ 촉매의 벌크 및 표면 물리화학적인 구조를 확인하기 위하여, 본 연구에서는 합성된 CoTiO_x (Co_2TiO_4 , CoTiO_3)의 결정구조를 XRD 기법으로 측정하였다. Fig. 1A (a)는 본 연구에서 합성된 Co_2TiO_4 에 대한 XRD 패턴을 보여주고 있는데, $2\theta = 35.28^\circ$ 에서 가장 큰 intensity를 갖는 피크가 관찰되었고, $2\theta = 29.96, 56.66, 62.20^\circ$ 에서 상대적으로 intensity가 큰 피크들이 나타났다. 이들 주요 피크들의 2θ 값은 이 물질의 표준 XRD 패턴에 해당하는 Fig. 1A (b)에서 보여지는 피크들의 위치와 거의 유사하였다. 따라서, 이러한 XRD 결과는 본 연구에서 반응 1에 의해 합성된 Co_2TiO_4 가 원하는 결정성을 갖는 화합물로 잘 합성되었다는 것을 의미하고 있다.

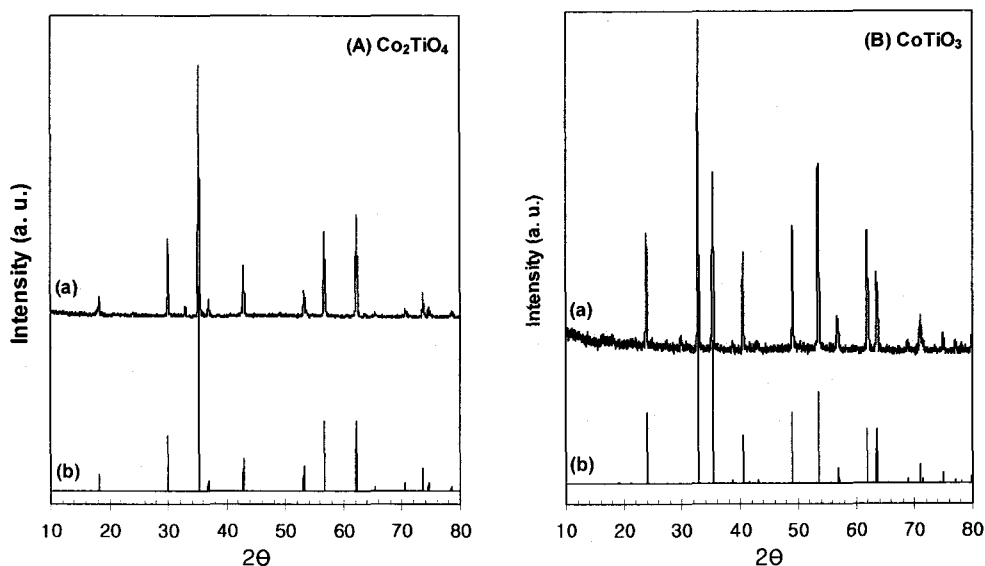


Fig. 1. XRD patterns for Co_2TiO_4 and CoTiO_3 (a) synthesized by a thermal solid state reaction and (b) obtained from the PDF # 39-1410 and 77-1373.

동일한 합성법으로 얻어진 CoTiO_3 에 대한 XRD 패턴은 Fig. 1B (a)에 주어지 있다. CoTiO_3 를 특징짓는 XRD 피크는 $2\theta = 32.80^\circ$ 에서의 가장 큰 intensity를 갖는 피크와 $2\theta = 29.90, 35.36, 40.52, 49.04, 53.50^\circ$ 에서의 주요 피크들로 이루어져 있다. 이러한 피크들의 위치를 JCPDS-ICDD의 CoTiO_3 (Fig. 1B (b))의 피크 위치와 비교할 때 거의 일치하고 있는 것을 알 수 있었고, 이들 두 합성물질들은 XPS 분석과 TCE 제거반응에 대한 활성시험을 위해 사용되었다.

Fig. 2에서 보듯이, Co_2TiO_4 의 경우에는 $\text{Co } 2p_{3/2}$ 에 대한 main peak는 781.1 eV에서 나타났고, $\text{Co } 2p_{1/2}$ 에 대한 main peak는 796.8 eV에서 나타났다. CoTiO_3 에 대한 $\text{Co } 2p$ XPS에서 $\text{Co } 2p_{3/2}$ 에 대한 main peak의 binding energy는 781.3 eV이고, $\text{Co } 2p_{1/2}$ 에 대한 main peak의 binding energy는 797.3 eV였다. 본 연구에서 합성된 CoTiO_x 들의 main peak들의 binding energy들은 반응 전의 5% $\text{CoO}_x/\text{TiO}_2$ 촉매에서 얻어진 main peak의 binding energy들 (781.3 및 797.1 eV)과 거의 동일하였다 (Kim and Choo, 2005a). 따라서, 반응 전인 fresh 촉매의 표면은 Co_2TiO_4 , CoTiO_3 와 같은 CoTiO_x 화합물로 이루어져 있다는 것을 알 수 있다.

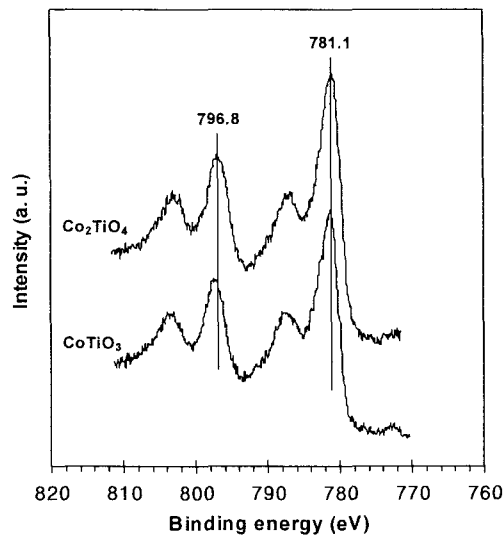


Fig. 2. $\text{Co } 2p$ XPS spectra for Co_2TiO_4 and CoTiO_3 synthesized by a thermal solid state reaction at 1150°C in flowing air for 4 h.

선행연구에서 5% $\text{CoO}_x/\text{TiO}_2$ 의 표면을 완전히 encapsulation한 CoTiO_x 는 TCE 제거반응에 기여하지 않고 반응 시작 후 약 1시간 이내에 촉매표면으로부터 제거되어지고 그 내부에 존재하는 Co_3O_4 가 주요 반응 활성점이 되는 것으로 제안하였는데 (Kim and Choo, 2005a), 이를 확인하기 위하여 본 연구에서 합성된 Co_2TiO_4 와 CoTiO_3 를 30/40 mesh size로 재성형하여 이들의 TCE 분해효율을 조사하였다 (Fig. 3). Co_2TiO_4 가 TCE 제거반응을 위한 촉매로 사용될 경우에, 반응 시작과 함께 1시간 동안 약 6%의 촉매활성을 보이며, 이러한 반응활성은 5시간 이상 동안 지속되는 것을 알 수 있다. CoTiO_3 가 촉매로 사용된 경우에도 매우 유사한 반응활성과 반응시간에 따른 경향이 관찰되었다. 여러 금속 산화물 촉매들의 반응활

성에서 담지체로 사용된 TiO_2 만의 반응활성이 약 5% 정도 관찰되었으므로 (Kim and Choo, 2005b), Co_2TiO_4 와 CoTiO_3 의 TCE 제거활성은 사실상 이들이 촉매로서의 기능이 없음을 말해주고 있다. 따라서, 이는 선행연구에서 제안한 5% $\text{CoO}_x/\text{TiO}_2$ 촉매에 대한 표면 모델구조와 잘 일치하는 결과라고 할 수 있다.

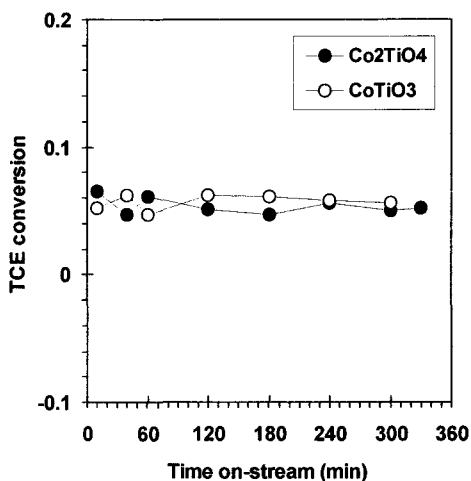


Fig. 3. On-stream activity of synthesized Co_2TiO_4 and CoTiO_3 for catalytic wet TCE oxidation at 36°C with a weight hourly space velocity of $7,500 \text{ h}^{-1}$.

4. 결 론

XRD 측정을 통하여 합성된 Co_2TiO_4 와 CoTiO_3 의 결정구조를 확인하였으며, 이들에 대한 XPS 분석에서는 Co 2p main peak의 binding energy들이 반응 전 5% $\text{CoO}_x/\text{TiO}_2$ 촉매에서 얻어진 것처럼 $781.2 \pm 1 \text{ eV}$ 정도에서 나타나는 것을 알 수 있었다. 이러한 CoTiO_x 화합물들의 TCE 제거활성은 무시할 만한 수준이었고, 본 연구에서 얻어진 결과들은 선행연구에서 제안한 5% $\text{CoO}_x/\text{TiO}_2$ 촉매의 표면 모델구조와 잘 일치하였다.

참 고 문 헌

- Kim, M. H. and Choo, C. H., 2005a, Continuous Wet Oxidation of TCE over Supported Metal Oxide Catalysts, *Korean Chem. Eng. Res.*, 43, 206.
- Kim, M. H. and Choo, C. H., 2005b, 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.
- Luck, F., 1996, A Review of Industrial Catalytic Wet Air Oxidation Processes, *Catal. Today*, 27, 195.
- Mishra, V. S., Mahajani, V. V. and Joshi, J. B., 1995, Wet Air Oxidation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, 2.