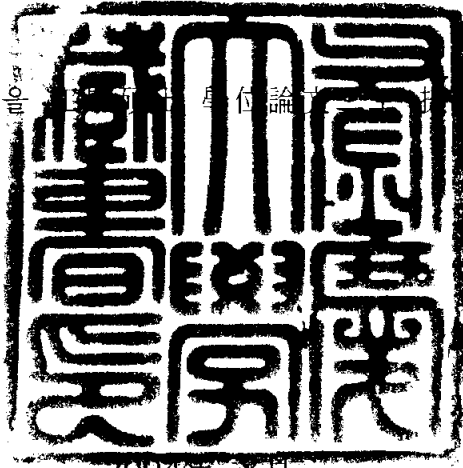


工學碩士學位論文

담지 금속 촉매에 의한 클로로벤젠의 연소반응

指導教授 洪 性 秀

이 論文을 指導한 洪 性 秀 先生 謹 啟



2004年 8月

釜慶大學校 大學院

化學工學科

文 成 祐

文 成 祐의 工學碩士 學位를 認准함

2004 年 8 月

主 審 工 學 博 士 周 昌 植 (印)

委 員 工 學 博 士 洪 性 秀 (印)

委 員 工 學 博 士 李 慶 範 (印)

목차

Abstract	I
List of Figures	IV
List of Tables	VIII
목차	IX
1. 서론	1
2. 실험	7
2.1 촉매 제조	7
2.1.1. 금속 담지 촉매 제조	7
2.1.2 침전법을 이용한 촉매 제조	7
2.1.3 졸-겔법을 이용한 TiO_2 지지체 제조	12
2.2 촉매의 특성 분석	14
2.2.1. X-선 회절 분석(XRD)	14
2.2.2. 비표면적 측정(BET)	14
2.2.3 승온 환원 실험	14
2.2.4 NH_3 -TPD 승온 탈착 실험	18
2.3 반응성 실험	20
3. 결과 및 고찰	23
3.1 촉매의 특성분석 결과	23

3.1.1. X-선 회절분석 결과	23
3.1.2. 비표면적 분석결과	23
3.2. 반응성 실험 결과	26
3.2.1. 금속산화물의 영향	26
3.2.2. 바나듐 담지량의 영향	30
3.2.3. 지지체의 영향	38
3.2.4. 지지체의 소성온도에 따른 영향	43
3.2.5. 물의 첨가 따른 영향	46
3.2.6. 유량 변화에 따른 영향	49
4. 결론	60
5. 참고 문헌	62

Catalytic Combustion of Chlorobenzene over Supported Metal Oxides

Sung-Woo Moon

Department of Chemical Engineering

Graduate School

Pukyong National University

Abstract

Polychlorinated aromatic compounds[PCDD(polychlorinated dibenzodioxine) and PCDF(polychlorinated dibenzofuran)] contained in flue gases from a variety of incinerators and industrial processes are known to be very harmful for human health. Various research activities such as measurement experiences in actual incinerator system and lab-scale apparatus and several theoretical studies have been carried out to reveal the formation mechanism of PCDD and PCDF. According to laboratory experiments, the formation of PCDD and PCDF from chlorophenols, chlorobenzenes, polychlorinated diphenyl ethers, and polychlorinated biphenyls takes place at 290~450°C(chlorophenols) and 550~650°C(chlorobenzenes and PCBs). The rate of decomposition of PCDD and PCDF at below 600°C must therefore be slower than the rate of

formation from the precursors.

The catalytic destruction of PCDD and PCDF can occur at below 400°C. This is important due to its technological and economical advantages for environmental protection.

Catalytic combustion of chlorobenzene over supported metal oxides also has been investigated. Since chlorobenzene has similar structure to the PCDD or PCDF, TiO_2 was prepared by sol-gel method from the titanium isopropoxide. The supported metal oxide catalysts have been prepared by precipitation-deposition method and impregnation method. They were characterized by XRD, BET, TPR and NH_3 -TPD. Among supported metal oxides, VOx supported on TiO_2 was found to have the highest activity for chlorobenzene oxidation and the activity is resulted in the order of $\text{VOx} > \text{CrOx} > \text{FeOx} > \text{MnOx}$. In addition, among the catalysts of vanadium oxide supported on TiO_2 , Al_2O_3 and SiO_2 , titania-supported catalyst (VOx/TiO_2) gives the highest catalytic activity. From the results, vanadium species dispersed on TiO_2 surface acts as an active site of the VOx/TiO_2 catalyst on the oxidative decomposition of chlorobenzene. In the VOx/TiO_2 catalysts prepared using impregnation method when vanadium loading reaches 3 wt.%, the activity reaches the maximum value. However, in the VOx/TiO_2 catalysts prepared using precipitation-deposition method when vanadium loading reaches 7 wt.%, the activity reaches the maximum value. The result suggests that the precipitation-deposition method can achieve higher metal loading on the

support and a high dispersion compared to impregnation method. In addition, the VOx supported TiO₂ calcined at 300~500°C shows higher activity than that calcined at 600~700°C. This result suggests that the structure of TiO₂ support has an influence on the catalytic activity chlorobenzene combustion. The catalytic activity decreases with an increase of water amount at low temperature but it shows similar activity with that in the absence of water at high reaction temperature.

List of Figures

Figure 1. Classification of VOC control techniques[2].	2
Figure 2. Chlorinated volatile organic compounds.	5
Figure 3. Model reaction for destructing chlorinated VOCs.	6
Figure 4. Schematic diagram of catalyst preparation by impregnation.	9
Figure 5. Schematic diagram of catalyst preparation by precipitation -deposition.	10
Figure 6. Schematic diagram of Apparatus used in catalyst preparation for precipitation-deposition.	11
Figure 7. Schematic diagram of titanium dioxide by sol-gel method.	13
Figure 8. Schematic diagram of apparatus for TPR and NH_3 -TPD.	17
Figure 9. Schematic diagram of experimental apparatus.	21
Figure 10. XDR patterns of VO_x/TiO_2 catalysts with different Vanadium loading.	24
Figure 11. Effect of different metal oxides catalysts on TiO_2 (impregnation) for decomposition of chlorobenzene ; chlorobenzene 4,000=ppm(vol.), O_2 =20 vol.%, GHSV=15,000 L/kgcat · hr.	27
Figure 12. Effect of different metal oxides catalysts on TiO_2 (precip itation-deposition) for decomposition of chlorobenzene ; chlorobenzene=4,000 ppm(vol.), O_2 =20 vol.%, GHSV=15,000 L/kgcat · hr.	28

Figure 13. Deactivation test of V(5wt.%)Ox/TiO ₂ (impregnation) for decomposition of chlorobenzene ; chlorobenzene=4,000 ppm(vol.), O ₂ =20 vol.%, GHSV=60,000 L/kgcat · hr, reaction temperature=300 °C.	29
Figure 14. Effect of VOx loading the activity for decomposition of chlorobenzene with VOx/TiO ₂ (impregnation) ; chlorobenzene=4,000 ppm(vol.), O ₂ =20 vol.%, GHSV=15,000 L/kgcat · hr.	32
Figure 15. Effect of VOx loading the activity for decomposition of chlorobenzene with VOx/TiO ₂ (precipitation deposition) ; chlorobenzene=4,000 ppm(vol.), O ₂ =20 vol.%, GHSV=15,000 L/kgcat · hr.	33
Figure 16. Various supported vanadium oxide species on TiO ₂	34
Figure 17. TPR profile for effect of loading weight vanadium oxide of VOx/TiO ₂ by impregnation ; heating rate=10 K/min, gas mixture=5 vol.% H ₂ /He, sample weight=100 mg.	36
Figure 18. TPR profile for effect of loading weight vanadium oxide of VOx/TiO ₂ by precipitation-deposition ; heating rate=10 K/min, gas mixture=5 vol.% H ₂ /He, sample weight=100 mg.	37
Figure 19. Effect of different supports for decomposition chlorobenzene over supported VOx(5 wt.%) (impregnation) ; chlorobenzene=4,000 ppm(vol.), O ₂ =20 vol.%, GHSV=15,000 L/kgcat · hr.	40

Figure 20. TPR profiles of various supports over supported VOx(5 wt.%) (impregnation) ; heating rate=10 K/min, gas mixture=5 vol.% H ₂ /He, sample weight=100 mg.	41
Figure 21. XRD patterns of R-75 and P-25.	42
Figure 22. The effect of calcination temperature of TiO ₂ (R-75) that VOx catalysts supported on for the destruction of chlorobenzene ; chlorobenzene=4,000 ppm(vol.), O ₂ =20 vol.%, GHSV=15,000 L/kgcat · hr.	44
Figure 23. XDR patterns of VOx/TiO ₂ catalysts with different calcination temperature for TiO ₂ (R-75).	45
Figure 24. The Effect of water addition for destruction of chlorobenzene over V(3 wt.%)Ox/TiO ₂ (impregnation) ; chlorobenzene=4,000 ppm(vol.), O ₂ =20 vol.%, GHSV=15,000 L/kgcat · hr.	47
Figure 25. The Effect of water addition for destruction of chlorobenzene over V(3 wt.%)Ox/TiO ₂ (precipitation-deposition) ; chlorobenzene=4,000 ppm(vol.), O ₂ =20 vol.%, GHSV=15,000 L/kgcat · hr.	48
Figure 26. The effect of feed rate for destruction of chlorobenzene over VOx/TiO ₂ catalysts by impregnation and precipitation-deposition ; chlorobenzene=4,000 ppm(vol.), O ₂ =20 vol.%, catalyst weight=50 mg.	50
Figure 27. NH ₃ - TPD profiles of precipitation-deposition catalysts (1 wt.% vanadium); heating rate=10 K/min, NO and NH ₃	

=respectively 2,000 ppm(in He balance), catalyst weight=50 mg.	51
Figure 28. NH ₃ -TPD profiles of impregnation catalysts (1 wt.% vanadium); heating rate=10 K/min, NO and NH ₃ =respectively 2,000 ppm(in He balance), catalyst weight=50 mg.	52
Figure 29. NH ₃ -TPD profiles of precipitation-deposition catalysts(3 wt.% vanadium); heating rate=10 K/min, NO and NH ₃ =respectively 2,000 ppm(in He balance), catalyst weight=50 mg.	53
Figure 30. NH ₃ -TPD profiles of impregnation catalysts(3 wt.% vanadium); heating rate=10 K/min, NO and NH ₃ =respectively 2,000 ppm(in He balance), catalyst weight=50 mg.	54
Figure 31. Comparing impregnation catalysts with precipitation-deposition catalysts.(1 wt.%).	55
Figure 32. Comparing impregnation catalysts with precipitation-deposition catalysts(3 wt.%).	56
Figure 33. Mechanism of the NO-NH ₃ reaction on supported vanadium oxide catalysts proposed by Ramis et al. in the presence of oxygen[22].	59

List of Tables

Table 1. Operation condition for X-ray diffraction.	15
Table 2. Specific surface area of the different metal oxide catalysts.	25

1. 서론

소각은 도시의 폐기물을 처리함에 있어서 널리 사용된다. 그러나 소각 후 나오는 연도가스에는 CO, NO_x, SO_x, volatile organic compounds (VOCs), polychlorinated dibenzodioxines (PCDDs), polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) 등의 인체나 환경에 아주 유해한 물질을 포함한다[1]. 이런 복잡하고 다양한 물질들이 방출되는 이유는 소각되는 폐기물의 차이, 복잡한 반응경로 때문이다. 특히 방향족 화합물(VOCs)은 연도가스 내에서 적은 농도로 존재하며 높은 독성을 가진다. 이런 방향족 화합물을 처리하기 위한 방법에 있어서 촉매를 이용한 연소법, 열을 이용한 직접연소법, 활성탄을 이용한 흡착법 등 여러 가지가 있다[2]. VOCs 제어기술에 대하여 Fig. 1에 나타내었다. 이중 흡착을 이용한 방법은 비용이 크므로 상업적으로 중요하지 않다. 그러나 촉매연소법은 고정원에서 발생하는 VOC물질을 촉매를 이용하여 연소시켜 제거하는 방법으로서, 직접연소법에 비해 낮은 반응온도에서 VOC물질을 효과적으로 제거할 수 있다는 점을 특징으로 들 수 있다. 또한 반응온도가 낮기 때문에 연간 운전비가 적게들어 경제적이며, 높은 제거효율을 발휘하며 장치가 간단하고 소형이라서 설비확장이 용이하다는 장점을 가지고 있다.

다이옥신(DIOXINS)으로 알려진 염소화 방향족 화합물(Chlorinated VOCs)들은 촉매를 이용하여 완전히 파괴에 도달할 수 있다고 보고되었다[3-4]. 그러나 촉매적 분해에 있어서 HCl 과 H₂O 로 선택적으로 분해해야 한다. 또한 물에 대한 비활성화에 대하여 저항이 있어야 하고, 염소 화합물 또한 다시 생성되지 않아야 한다[5]. 그리고 염소에 의해서 비활성화도 일어나지

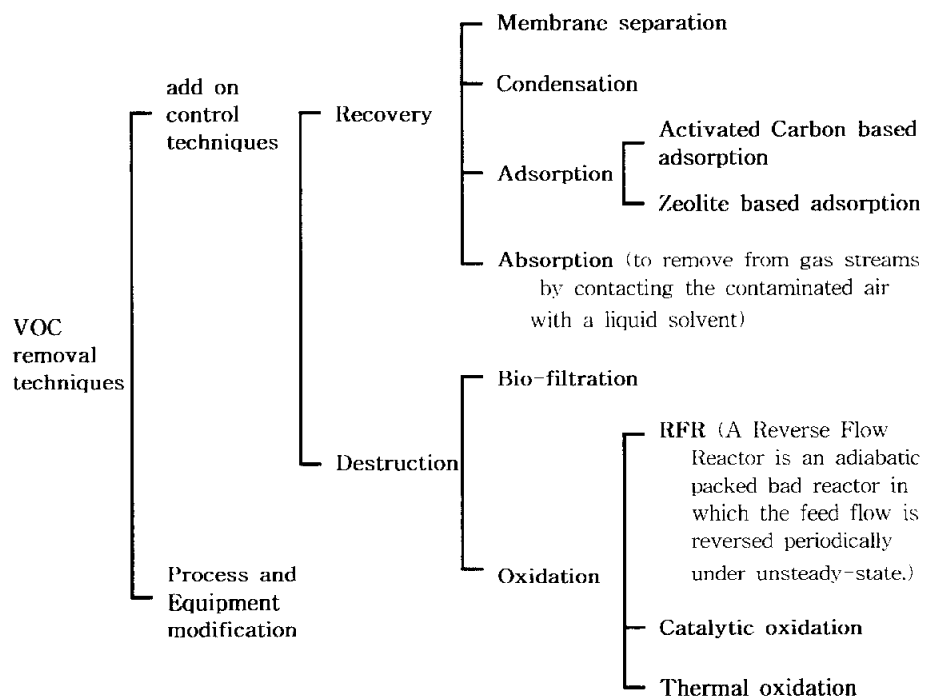


Fig. 1. Classification of VOC control techniques[2].

않아야 한다.

Chlorinated VOCs 들을 촉매를 사용하여 분해할 때 귀금속 촉매는 높은 활성을 보인다[6-7]. 그러나 chlorine에 의해서 비활성화가 일어나기 쉽다[8-10]. 이러한 결점을 개선하기 위하여 귀금속 촉매에서 chlorine에 의해 일어나는 피독현상(poisoning)을 줄이는 방법이 제시되었다[11-12]. 그러나 귀금속 촉매는 더 많은 chlorine를 치환한 화합물들이 부산물로 생성될 수 있고[13-14], 귀금속 촉매의 제조 비용이 크므로 chlorine에 대한 강력한 저항과 높은 촉매적 활성을 가지면서 제조 비용 또한 낮은 촉매를 개발하는 노력이 필요하다. 귀금속 촉매의 대용으로 전이 금속 산화물과 perovskite 형태의 산화물을 제안하였다[15-21].

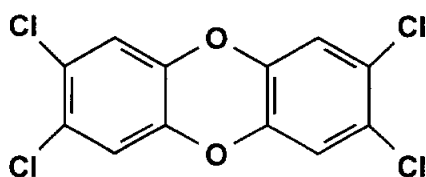
최근 선택적 환원(SCR : Selective Catalytic Reduction) 반응으로 NOx를 제거(DeNOxing)를 위해 V₂O₅를 기초로 하여 상업적으로 고안된 촉매가 현재 상용화 되어있다[22]. SCR process는 NH₃를 환원촉진제(reduction agent)로 사용하여 NOx를 N₂로 전환함에 목적이 있다. 또한 다른 금속 산화물도 부분 산화에 있어서 활성이 있다고 보고하였으며, 특히 부분산화에 높은 선택성을 보이는 V₂O₅, WO₃, MoO₃와 같은 전이 금속 산화물들은 TiO₂에 담지 되었을 때 SCR process에서 더 높은 선택성을 보인다고 보고하였다.



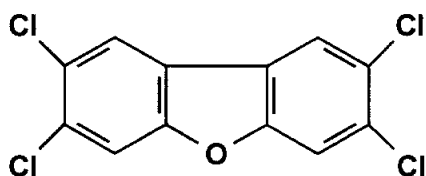
그런데 이 SCR process에 사용되는 TiO₂에 담지된 V₂O₅가 chlorinated VOCs를 분해함에 있어서도 촉매적 활성이 있다고 보고하였다[5, 18, 19, 23]. 이것은 고체폐기물을 처리하기 위한 소각로나 산업공정에서 발생될 수

있는 chlorinated VOCs와 NOx등을 VOx/TiO₂를 이용하여 촉매연소법으로 동시에 제거할 수 있는 가능성을 제시한다.

본 실험의 목적은 VOx/TiO₂ 촉매를 기초로 하여 PCDDs, PCDFs를 분해하는 촉매를 개발함에 있다. PCDDs, PCDFs와 유사한 chlorobenzene을 분해하는 반응을 model reaction(Fig. 3.)으로 선정하여 분해실험을 하였다. 본 실험에서는 여러 종류의 담체(SiO₂, Al₂O₃, TiO₂(P-25), TiO₂ (sol-gel method)와 금속(V, Cr, Fe, Mn)을 사용하여 함침법(Impergnation)과 침전법(precipitation deposition)으로 촉매를 제조하였다. 또한 sol-gel법으로 제조한 TiO₂에 금속의 담지량, 소성온도에 따른 금속산화물 촉매의 특성을 고찰하였으며, 제조된 금속산화물 촉매 특성은 TPR, XRD, BET 등을 사용하여 분석하였다. 반응실험은 석영관 고정층 반응기를 이용하여 반응온도 200℃에서 500℃까지 실험하였다. 촉매 특성 분석 결과에서 VOx/TiO₂ 촉매는 담지량 13 wt.%에서 bulk vanadium oxides가 형성되었으며, 담지량에 따른 환원특성은 상이하게 나타났다. 촉매활성은 sol-gel법으로 제조된 TiO₂에 vanadium을 담지시킨 촉매에 대하여 함침법은 담지량이 3 wt.% 일 때, 침전법은 7 wt.%일 때 각각 활성이 가장 우수하였다. 또한 반응성 실험과 물침가 실험으로 함침법 촉매와 침전법 촉매의 활성을 비교하였다.



[2,3,7,8- Tetra chloro dibenzo-p-dioxin (DIOXINs : PCDD) → 75 congeners.]



[2,3,7,8- Tetra chloro dibenzo furan (FURANs : PCDF) → 135 congeners.]

Fig. 2. Chlorinated volatile organic compounds.

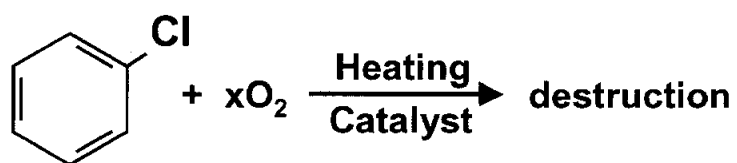


Fig. 3. Model reaction for destructing chlorinated VOCs.

2. 실험

2.1 촉매 제조

2.1.1. 금속 담지 촉매 제조

본 연구에서 사용된 촉매는 함침법으로 지지체에 금속 산화물을 담지 하여 사용되었다. 사용된 지지체로는 상용되는 P-25(TiO_2 , Degussa)와 γ - Al_2O_3 (Alfa, MORTON THIOKOL Inc.), SiO_2 (M5 CAB-O-SIL) 그리고 sol-gel법으로 제조한 TiO_2 (R-75)를 각각 사용하였고, 전이금속 산화물 전구체로써 NH_4VO_3 , $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하였다. 전이금속 전구체인 질산염들은 증류수에 용해하여 함침법을 실시하였으나, NH_4VO_3 는 단순히 증류수 상에선 용해하지 아니 하므로 NH_4VO_3 의 두 배의 질량으로 옥살산을 첨가 후 증류수에 60°C 로 가열, 교반 하여 물에 완전히 용해하여 함침법을 실시하였다. 함침이 끝난 분말은 건조기에서 80°C , 12시간 건조시킨 후, 막자 사발에서 분쇄 후 소성기에서 공기 분위기 하에서 500°C 10시간 동안 소성 하여 촉매를 완성하였다. 그 제조 방법은 Fig. 4.에서 나타내었다.

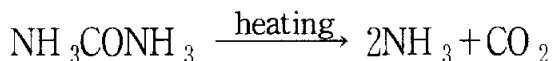
2.1.2 침전법을 이용한 촉매 제조

본 연구에서는 함침법과 침전법(precipitation-deposition method: 편의상 침전법으로 표기한다.)으로 촉매를 각각 제조하여 그 활성을 또한 비교하였

다. 침전법은 M. P. Gonzalez-Marcos et al.[24]의 공동연구자들의 연구를 바탕으로 촉매가 제조되었고, 이 문헌의 연구내용에 따르면 Ni을 상용되는 실리카 위에 함침법과 침전법으로 각각 담지 하여 제조된 촉매들을 각각의 물리적 특성치를 비교한 결과 비표면적, 분산도가 함침법 촉매 보다 침전법 촉매가 훨씬 뛰어나고, 담지된 Ni의 직경 또한 침전법이 더욱 작게 제조되는 것으로 드러났다. 따라서 본 실험에서도 침전법을 응용하여 촉매를 제조하였다. 제조방법은 다음과 같다. 먼저 NH_4VO_3 를 기초로 한 촉매의 제조에 있어서 함침법과 마찬가지로 옥살산과 함께 함침법에서 사용된 비율대로 완전히 녹여 수용액을 만든다. 다음에 담지되어질 지지체와 바나듐 수용액을 서로 혼합하여 교반 후 요소를 투여하여 교반 한다. 여기서 요소량은 옥살산 량과 1:1의 몰비로 투여하였다. 30분 동안 150 rpm으로 교반 후 온도를 90°C 로 유지하면서 담지량에 따라 아래 조건의 선형관계로 교반시간을 결정하여 교반 한다.

$$1 \text{ wt.}\% \rightarrow 10 \text{ 시간}, \quad 10 \text{ wt.}\% \rightarrow 20 \text{ 시간}$$

위의 공정은 요소가 90°C 에서 서서히 열분해 되면서 아래와 같은 반응식으로 암모니아를 형성한다.



여기서 형성된 암모니아 때문에 촉매제조 시 전해 용액의 액상이 옥살산 존재하의 산성 분위기에서 요소의 분해로 인한 암모니아 생성 때문에 염기

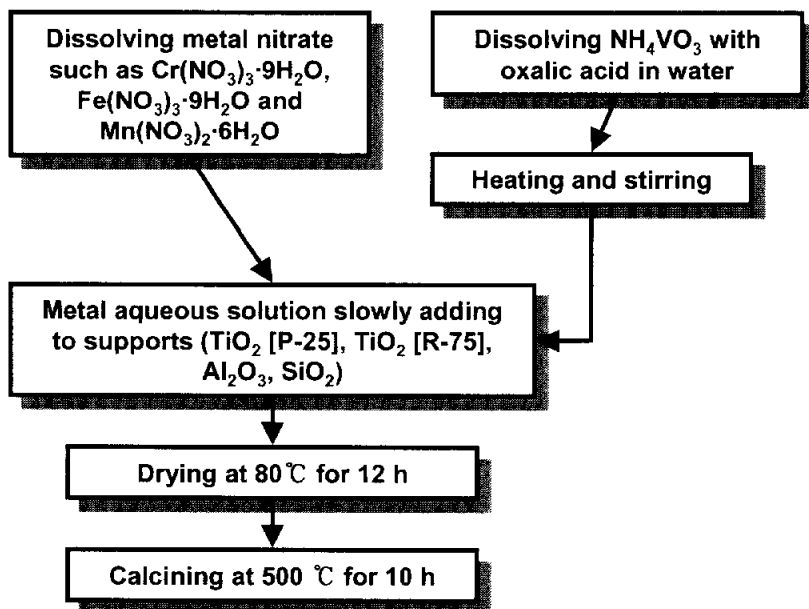


Fig. 4. Schematic diagram of catalyst preparation by impregnation.

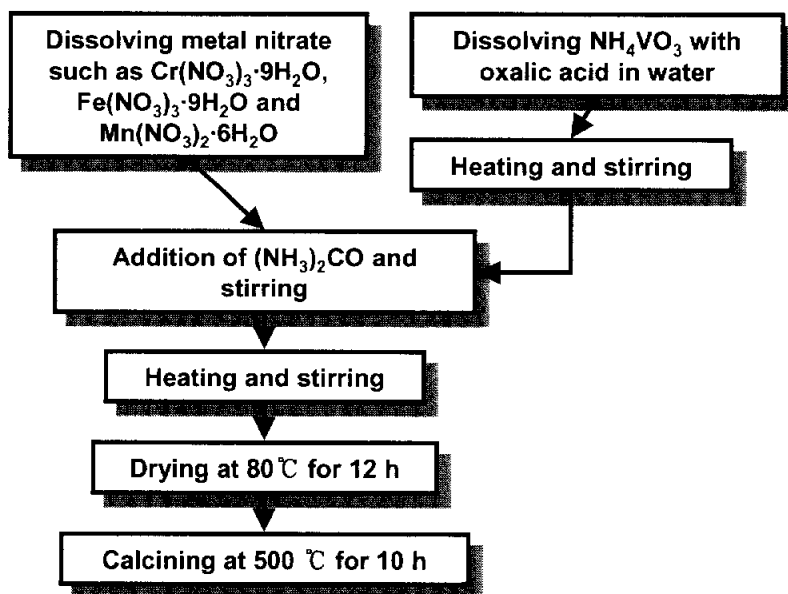


Fig. 5. Schematic diagram of catalyst preparation by precipitation-deposition.

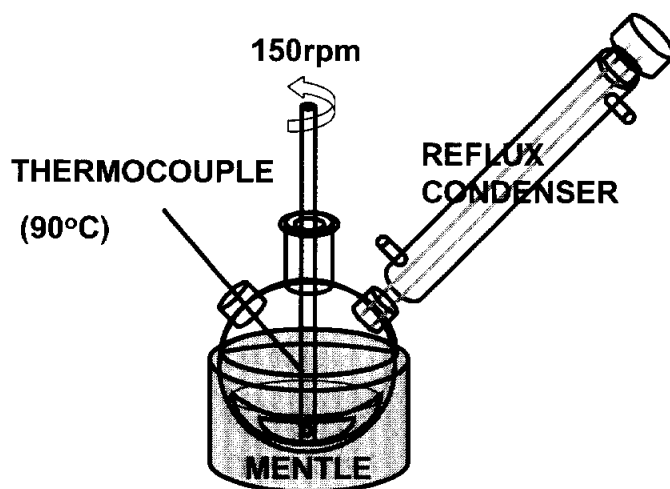


Fig. 6. Schematic diagram of the apparatus used in catalyst preparation for precipitation-deposition.

성으로 전환된다. 금속은 염기성 하에서는 일반적으로 침전이 일어나며 따라서 TiO_2 지지체 위에 서서히 침전이 일어난다. 보통 수용액 상에서의 요소의 열분해는 $150\sim 170^\circ\text{C}$ 에서 열분해가 일어나지만, 여기서는 90°C 의 낮은 온도에서 분해하기 때문에 열분해 또한 서서히 일어난다.

위의 공정은 reflux-condenser를 장착한(Fig. 6.) 후 열전대로 온도를 유지하면서 가열 교반을 실시하였다. 교반이 끝난 침전물을 여과를 실시하여 다시 80°C 에서 12시간 동안 건조 후 소성기에서 500°C , 공기분위기 하에서 10시간 동안 소성 하여 촉매를 완성한다. 또한 Cr, Fe, Mn을 5 wt.%의 담지량으로 침전법으로 각각 제조하여 반응활성을 비교 하였다. 그리고 V를 제외한 나머지 전이금속들은 수용액상에서 잘 녹으므로 원하는 담지량으로 수용액의 제조 후 5 g의 TiO_2 , 10 g의 요소를 투여하여 나머지는 위와 같은 방법으로 각각 제조 하였다. 그 제조 방법은 Fig. 5.에 나타내었다.

2.1.3 졸-겔법을 이용한 TiO_2 지지체 제조

졸-겔법으로 TiO_2 를 제조하기 위하여, Ti 전구체로 Titanium isopropoxide(TTIP 97% Aldrich Chem. Co. USA)가 사용되었고, TTIP를 에탄올에 먼저 용해시킨 후 물을 적가하여 일정량의 혼합 물비율(TTIP : ethanol : water = 1 : 5 : 75)로 혼합한 뒤 300 rpm으로 6시간 동안 교반 후, 여과를 실시하였고, 여과된 침전물은 건조기에서 80°C , 12시간동안 건조 하였다. 건조된 분말은 막자 사발에서 분쇄 후, 소성기에서 공기 분위기 하에서 3시간 동안 300, 400, 500, 600, 700°C 로 각각 소성 하여 졸-겔법 TiO_2 지지체를 완성하였다. 그 제조 방법은 Fig. 7.에서 나타내었다.

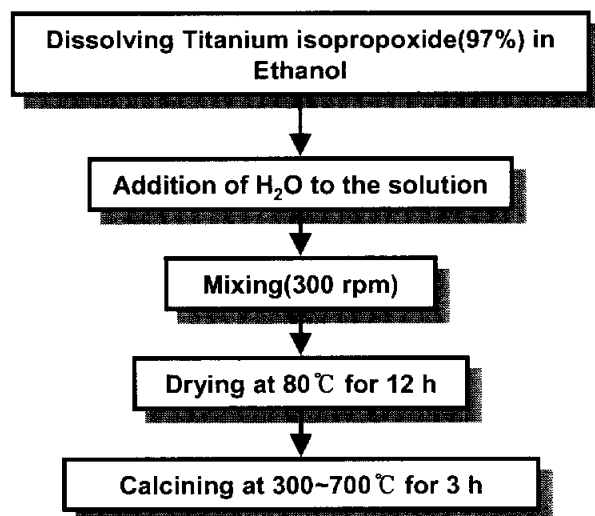


Fig. 7. Schematic diagram of titanium dioxide by sol-gel method.

2.2 촉매의 특성 분석

2.2.1. X-선 회절 분석(XRD)

본 실험에서 사용된 전이금속 산화물 담지 촉매의 XRD 패턴은 촉매의 결정구조를 확인함에 있다. 즉 결정물질 속에 있는 원자들의 배열과 상호거리에 대한 많은 지식을 얻을 수 있기에 X-선 회절법이 많이 이용된다. 촉매의 결정구조 및 담지량에 따른 변화를 조사하기 위하여 X-선 회절분석을 실시하였다. 그 분석조건은 table. 1.에 나타내었다.

2.2.2. 비표면적 측정(BET)

제조된 촉매의 비표면적을 측정하기 위하여 표면적 측정장치(Quantachrome Autosorb-1 analyzer)를 이용하였고, 200℃에서 1시간 동안 전처리를 실시하여 continuous flow system으로 헬륨을 희석제로 하여 흡착물 질소의 분압을 변화시켜 흡착량의 변화를 BET식에 따라 기울기와 절편으로부터 표면적을 계산하였다.

2.2.3 승온 환원 실험

승온 환원 실험(TPR : temperature-programmed reduction)은 금속산화물의 성질을 연구하기 위하여 사용되는 열분석법이며, 특히 촉매 연구에 광범위하게 적용되어 지고 있다. 그 대표적인 방법은, 분석할 시료를 미리 정해

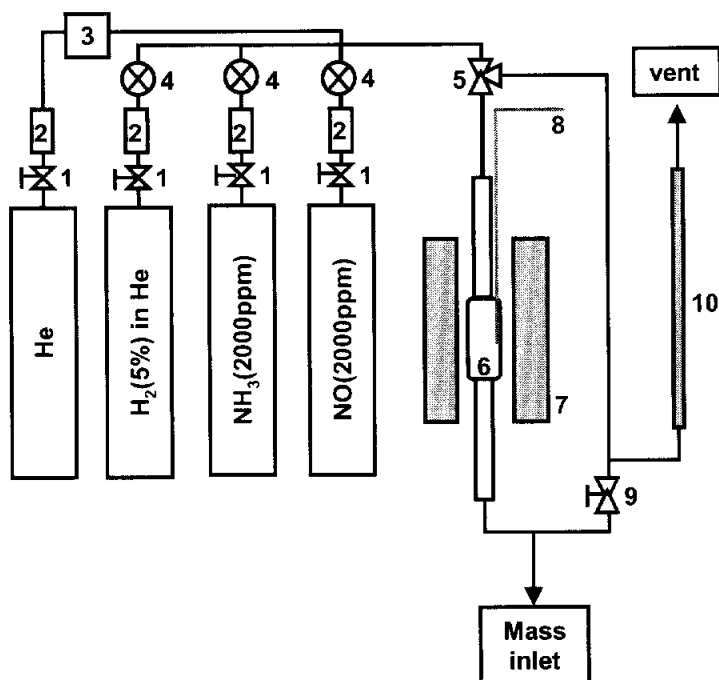
Table. 1. Operation condition for X-ray diffraction.

Cu target, Ni Filter	
Time constant	1 sec
Range	4000 cps
Angle	10~60°
Scanning Speed	4°/min
Slit	
DS	1°
RD	0.3 mm
SS	1°
30 kV, 15 mA	

둔 선형적인 승온속도로 열을 가하면서 동시에 환원성 가스 즉 수소의 흡착량의 변화를 나타내기 하기 위해 시료의 환원을 수행한다.

그 결과로 드러난 TPR 곡선은 시료에 존재하는 환원성 화학종의 본성에 대한 정보를 담고있다. TPR에서 선형적으로 열을 가하여 분석(CRTA : constant rate thermal analysis)하는 방법의 그 장점은 생성물의 생성과 반응물의 소모량을 유지하기 위해 반응속도를 일정하게 할 수 있는데 이것은 온도를 적절히 조절하는 것에 의해서 가능하며 특히 열분해 공정의 연구에 적합하다고 보고되었다[25].

본 실험에서는 담지된 촉매의 환원상태를 알아보기 위하여 각 담지량별 및 전이금속별로 담지된 촉매들에 대하여 TPR 분석을 실시하였다. 촉매의 사용량은 100 mg 을 사용하였고, 반응기는 Quartz 재질의 관형 반응기를 사용하였다. TPR 실험을 실시하기 전에 헬륨으로 200℃에서 1시간 동안 전처리를 실시한 후, 상온까지 반응기를 다시 냉각한다. 헬륨에 희석된 5 vol.% 수소를 사용하여 100 mL/min 의 유량으로 반응기로 유입시켰고, mass signal의 안정화가 확인되면, 승온속도 10 K/min의 속도로 30℃에서 700℃까지 TPR 분석을 실시하였다. 수소의 변화량의 분석은 Mass Spectrometer [HPR20 Gas Analysis System with a QIC inlet by HIDEN Analytical]를 사용하였다. TPR 실험에서 담지된 금속 산화물의 표면에 존재하는 격자산소와 수소와 반응하여 환원반응의 생성물로 물이 형성된다. 본 실험에서는 시료가 환원되면서 수소가 감소되고 물이 수소의 변화에 정량적으로 형성되는 것을 확인할 수 있었고, 생성되는 물(H_2O : 18)의 변화를 나타냄으로 TPR 곡선을 나타내었다. 실험 장치도는 Fig. 8.에 나타내었다.



- | | |
|----------------------------|-----------------------|
| 1. Regulator | 6. Reactor |
| 2. Molecular sieve trap | 7. Electric furnace |
| 3. Mass flow control valve | 8. Thermocouple |
| 4. Micro metering valve | 9. valve |
| 5. 3-way valve | 10. Bubble flow meter |

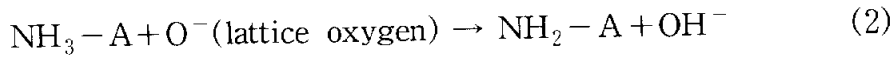
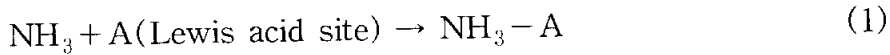
Fig. 8. Schematic diagram of apparatus for TPR and NH_3 -TPD.

2.2.4 NH₃-TPD 승온 탈착 실험

승온 탈착 실험(TPD : temperature-programmed desorption)은 앞에서 설명한 TPR 실험과 유사한 방법으로써, 그 실험방법은 낮은 온도에서 탐사할 분자를 흡착시킨 후 그 분자들의 반응특성이나 탈착특성을 온도와 함께 결과로 나타낸다. 승온 탈착 실험은 불균일반응(heterogeneous reaction)에서 촉매 표면과 반응물과의 상호작용에 대한 중요한 정보를 제공한다. 예를 들면, 촉매표면으로 부터 화학종이 탈착 될 때 그 온도가 화학종과 촉매 표면과의 결합세기를 의미한다. 즉 높은 온도에서 탈착 될수록 반응물과 촉매표면과의 상호작용이 크다는 것을 알 수 있다[26].

본 실험에서는 NH₃-TPD 실험의 기본 취지는 함침법 촉매와 침전법 촉매의 분산도를 측정함에 있다. 현재 VO_x/TiO₂를 기초로한 촉매는 서론에서 설명한 것과 같이 SCR 공정에서 이미 상용화 된 촉매이다. 또한 문헌에 따르면 SCR 공정에 대하여 여러 연구자들이 SCR 공정의 메커니즘을 다각도로 제시하였다[22]. 그런데 중요한 사실은 SCR 공정에서 VO_x/TiO₂ 촉매의 부분 산화적 특성 혹은 선택적 환원 반응 특성이 클로로벤젠을 분해함에 있어서도 그 역할을 한다는 것이다.

또한 V₂O₅/TiO₂ 촉매는 Lewis 산 특성을 나타낸다고 보고하였고[27], 순수한 TiO₂ 그 자체만으로도 Lewis 산 특성을 나타낸다고 보고하였다[28]. TiO₂ 위에 담지된 vanadium oxide 촉매표면에 존재하는 산점(acid site)이 반응 활성점이며, 촉매표면의 산점의 양을 비교해 봄으로써 함침법과 침전법으로 제조된 촉매들의 분산도를 비교해 볼 수 있다. NH₃-TPD에서 그 메커니즘은 다음과 같다[22].



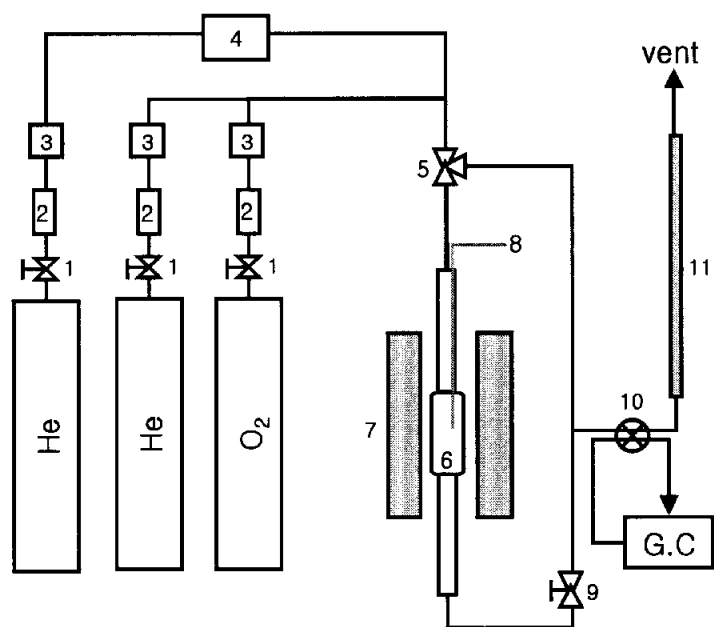
또한 위의 메커니즘을 바탕으로 NH_3 -TPD 실험을 한 문헌도 있다 [29-30]. 만약에 침전법으로 제조된 촉매가 함침법 촉매 보다 TiO_2 지지체 위에 vanadium oxide들이 훨씬 뛰어난 분산도를 가진다면 더욱 많은 활성점(Lewis acid site)을 촉매표면에 가질 것이고 암모니아 흡착 시 더욱 많은 양을 흡착 할 것이다. 위의 반응식에서 알 수 있듯이 암모니아 흡착 시 암모니아가 NH_2^- (amine)로 격자 산소(O^- : lattice oxygen)와 함께 촉매 표면에 존재하는 Lewis acid site에 흡착한다. 촉매의 표면 위에 흡착된 NH_2^- 는 질소산화물(NO)과 함께 반응하여 질소산화물을 무해한 질소(N_2)로 전환 시킨다. 여기서 생성되는 질소의 양을 측정함으로써 촉매의 표면에 존재하는 격자산소의 양을 비교하는 것이다. 물론 정량적으로 질소산화물 또한 감소 한다. 따라서 함침법과 침전법으로 각각 제조된 촉매의 분산도를 비교하기 위하여 위의 메커니즘을 바탕으로 하여 NH_3 -TPD 실험을 실시하였다. 그 실험방법은 다음과 같다.

먼저 시료는 50 mg을 사용한다. 상온(30°C)에서 암모니아(2,000 ppm NH_3 in He balance)를 30 mL/min 으로 흘려 1시간 동안 흡착시킨다. 다음에는 물리흡착된 암모니아를 제거하기 위하여 30분 동안 헬륨을 흘려준다. 다음에 질소산화물(2,000 ppm NO in He balance)을 30 mL/min 으로 흘려 mass signal 이 안정화가 되기까지 충분한 시간을 둔다. 다음에 10 K/min

의 승온속도로 30 ~ 500℃까지 승온하여 NH_3 -TPD 곡선을 얻는다. 질소산화물(NO : 30)과 질소(N_2 : 28)의 변화량의 분석은 Mass spectrometer [HPR20 Gas Analysis System with a QIC inlet by HIDEN Analytical]로 분석을 실시하였다. 여기서 질소와 질소산화물의 농도변화를 확인 함으로써 위의 반응식에 따라 격자산소의 탈착량을 확인 할 수 있다. 실험장치도는 Fig. 8.에 나타나 있는 TPR 장치와 같다.

2.3 반응성 실험

촉매를 이용하여 클로로벤젠을 제거하는 실험을 위하여 고정층 반응기를 사용하여 실험하였다. 먼저 사용된 가스는 헬륨(99.999%)과 산소(99.999%)를 사용하였고 각각의 가스는 수분 트랩을 거쳐서 MFC(Mass Flow Controller)를 거쳐서 유량이 조절된다. 클로로벤젠은 헬륨에 의하여 기화되며 원하는 농도로 조절되어 반응기에 도입된다. 먼저 200℃에서 헬륨으로 1시간 동안 전처리 후 클로로벤젠 4,000 ppm, 산소 20 vol.%로 헬륨으로 균형을 맞춘 후 50 mL/min의 유량으로 반응기에 도입된다. GHSV(Gas Hourly Space Velocity)는 15,000 L/kg_{cat} · hr 로써 촉매량은 200 mg을 사용하였다. 그리고 그 반응성 분석은 각각의 해당 온도에서 정상상태로 유지 후 분석을 실시하였다. 정상상태의 확인은 온도가 완전히 상승된 이후 20분이 지났을 때 가스 크로마토그래피로 측정된 클로로벤젠의 농도가 일정한 것을 확인($\pm 0.5\%$)할 수 있었고, 따라서 온도상승 후 30분 정도의 충분한 시간을 두어 촉매층을 통과한 가스의 농도분석을 3번 이상 시행하여 평균을 내었다. 클로로벤젠의 분석은 가스 크로마토그래피(HP 5890 series II



- | | |
|-------------------------------|-----------------------|
| 1. Regulator | 7. Electric furnace |
| 2. Molecular sieve trap | 8. Thermocouple |
| 3. Mass flow control valve | 9. Valve |
| 4. Chlorobenzene vaporization | 10. 6-port valve |
| 5. 3-way valve | 11. Bubble flow meter |
| 6. Reactor | |

Fig. 9. Schematic diagram of experimental apparatus.

plus)에 내장된 불꽃 이온화 검출기(flame ionization detector)를 사용하여 분석하였다. 반응장치는 Fig. 9.에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

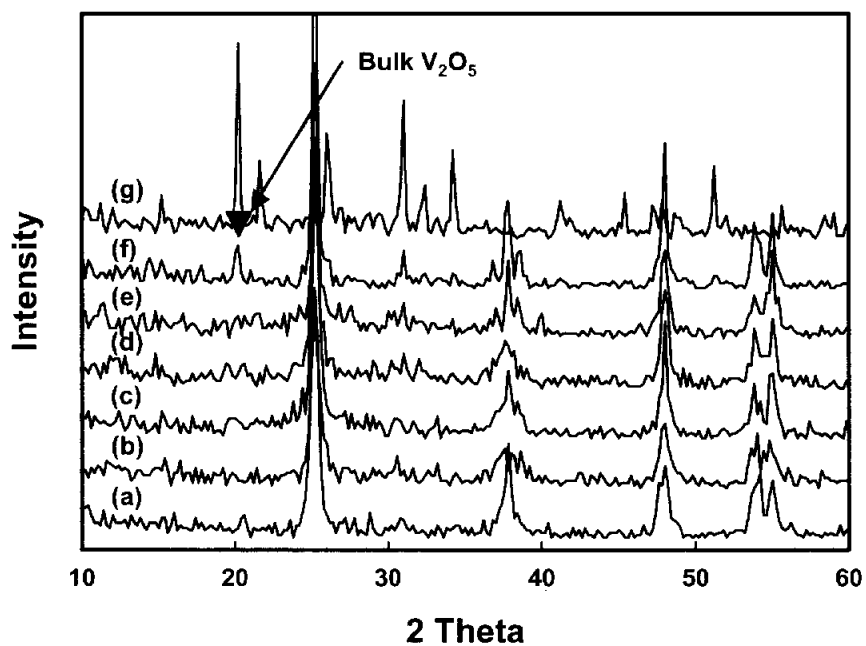
3.1 촉매의 특성분석 결과

3.1.1. X-선 회절분석 결과

Fig. 10.은 함침법으로 각각의 담지량별로 $\text{TiO}_2(\text{R-75})$ 지지체 위에 바나듐 산화물을 함침시킨 후 500°C 에서 소성한 촉매들의 X-선 회절분석 결과이다. 먼저 모든 촉매의 X-선 회절패턴이 $2\theta=25.3^\circ$ 에서 anatase상의 TiO_2 피크가 높은 intensity로 나타난다. 그러나 V_2O_5 피크($2\theta=20.3^\circ$)는 거의 드러나지 않는다. 이것은 바나듐 산화물들이 TiO_2 지지체 위에 높은 분산도로 분산되어 소량의 바나듐 산화물이 무정형의 형태로 존재하기 때문이다[5]. 그러나 13% 이상의 담지량에서는 V_2O_5 peak가 나타났다. 이것은 담지량이 증가함에 따라 bulk 상의 바나듐 산화물이 촉매 표면에 증가되기 때문이다.

3.1.2. 비표면적 분석결과

Table. 2는 각각의 촉매들의 비표면적 결과를 나타낸 도표이다. 먼저 지지체(TiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2) 별로 5 wt%량으로 바나듐을 각각 담지시킨 비표면적 분석결과는 $\text{VO}_x/\text{SiO}_2 > \text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{VO}_x/\text{TiO}_2(\text{R-75})$ 순서로 VO_x/TiO_2 가 가장 비표면적이 작았다. 이것은 반응성 실험결과와 전혀 반대의 결과를 가져온다.



(a) 1 wt.% (b) 3 wt.% (c) 5 wt.% (d) 7 wt.%
 (e) 10 wt.% (f) 13 wt.% (g) V_2O_5

Fig. 10. XRD patterns of VO_x/TiO_2 catalysts with different Vanadium loading.

Table. 2 Specific surface area of the different metal oxide catalysts.

Supports	Supported metal species	Loading (wt.%)	surface area (m ² /g)	
			Imperg.	Precip.
TiO ₂ (R-75)	V	1	59.48	93.53
		3	49.28	68.46
		5	43.82	55.08
		7	33.60	50.79
		10	29.27	9.11
		13	32.60	–
	Cr	5	77.87	81.54
	Fe	5	74.38	72.49
	Mn	5	68.90	78.32
γ-Al ₂ O ₃	V	5	87.71	–
SiO ₂	V	5	138.8	–
V ₂ O ₅	–	–	61.44	–

함침법으로 담지량별로 담지시킨 $\text{VOx}/\text{TiO}_2(\text{R-75})$ 촉매들의 비표면적 측정결과 담지량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였다. 10 wt.%에서 가장 비표면적이 작았지만 13 wt.%에서는 오히려 비표면적이 증가하였다.

그리고 함침법과 침전법으로 각각 제조된 촉매들의 비표면적을 살펴본 결과 침전법 촉매들이 전반적으로 비표면적이 큰 것을 알수 있었다. 이것은 M. P. Gonzalez-Marcos et al.[24]의 결과와 일치한다. 따라서 촉매반응은 표면반응이며 비표면적이 크면 더 유리하므로 침전법으로 제조하는 것이 다소 유리할 것으로 보인다.

3.2. 반응성 실험 결과

3.2.1. 금속산화물의 영향

Fig. 11.와 Fig. 12.는 $\text{TiO}_2(\text{R-75})$ 지지체에 함침법과 침전법으로 금속별로 5 wt.%의 양으로 담지시켜 제조된 촉매의 반응성 결과이다. $\text{CrOx}/\text{TiO}_2 > \text{VOx}/\text{TiO}_2 > \text{FeOx}/\text{TiO}_2 > \text{MnOx}/\text{TiO}_2$ 순서로 반응성이 나타났다. $\text{V}(5 \text{ wt.}\%)\text{Ox}/\text{TiO}_2$ 를 기준으로 하여 함침법 촉매는 450°C 에서 침전법 촉매는 375°C 에서 각각 클로로벤젠이 완전히 분해되었다. 반응성은 전반적으로 함침법보다 침전법이 더욱 활성이 좋았다. 그러나 $\text{MnOx}/\text{TiO}_2(\text{R-75})$ 는 침전법보다 함침법이 더욱 활성이 좋았다. 이것은 금속 산화물과 지지체간의 상호작용에 의해서 망간 산화물의 특성이 임의로 변형되기 때문인 것으로 생각된다.

또한 $\text{CrOx}/\text{TiO}_2(\text{R-75})$ 은 가장 높은 활성을 나타낸다. 그러나 크롬은

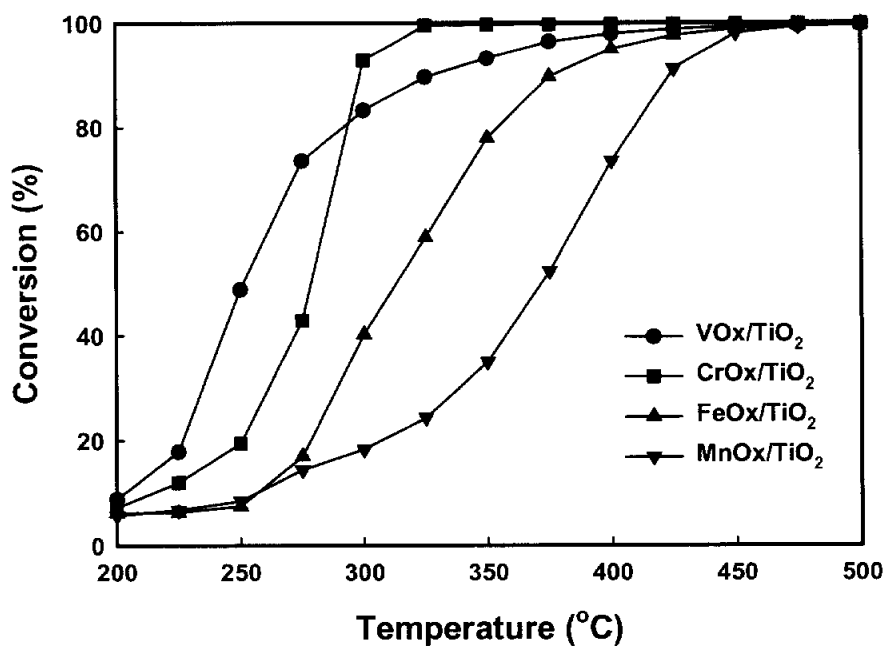


Fig. 11. Effect of different metal oxides catalysts on TiO₂(impregnation) for decomposition of chlorobenzene ; chlorobenzene 4,000=ppm(vol.), O₂=20 vol.%, GHSV=15,000 L/kg_{cat} · hr.

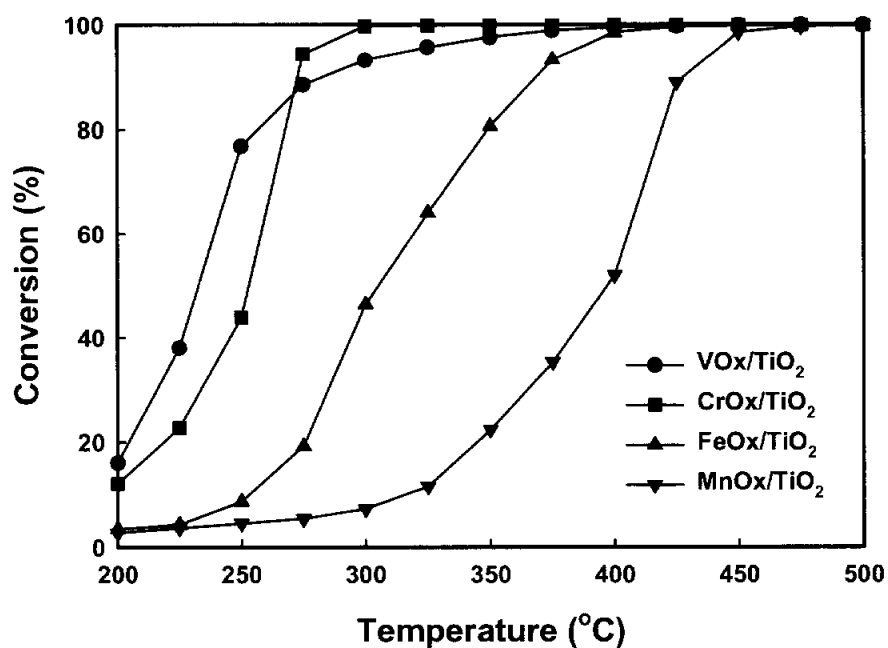


Fig. 12. Effect of different metal oxides catalysts on TiO₂ (precipitation-deposition) for decomposition of chlorobenzene ; chlorobenzene=4,000 ppm(vol.), O₂=20 vol.%, GHSV=15,000 L/kg_{cat} · hr.

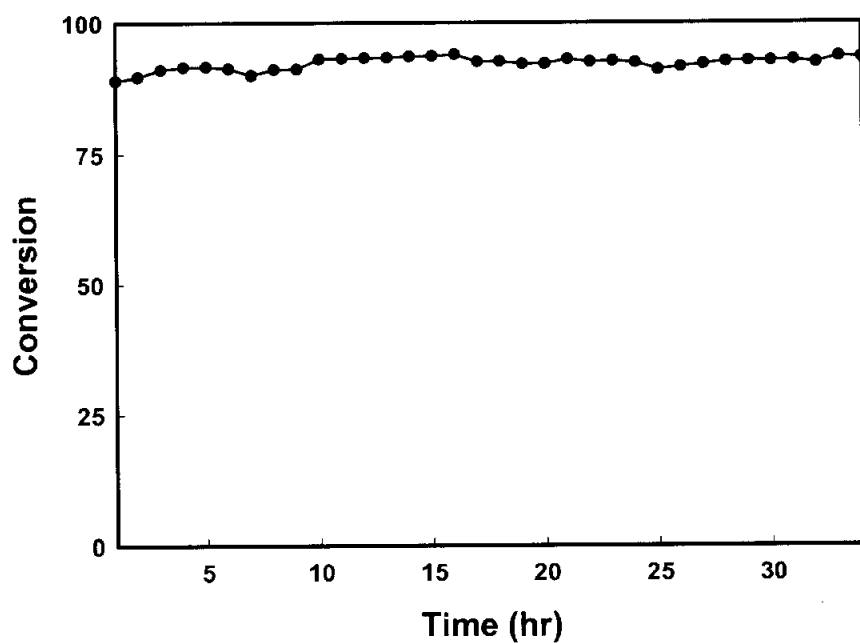


Fig. 13. Deactivation test of V(5wt.%)Ox/TiO₂(impregnation) for decomposition of chlorobenzene ; chlorobenzene=4,000 ppm(vol.), O₂=20 vol.%, GHSV=60,000 L/kg_{cat} · hr, reaction temperature=300°C.

Chlorine에 의해서 volatic chromium oxychloride ($\text{Cr}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$)를 형성하면서 비활성화(volatic compound formation)가 일어나 서서히 촉매의 수명을 다한다[39-40]. 또한 다른 금속산화물도 chlorine에 의해서 metal chloride나 metal oxychloride를 형성할 수 있다. 그래서 비교적 volatic compound formation이 적은 VO_x/TiO_2 가 더욱 상업적 가치가 있는 것으로 생각된다. 비활성화 테스트에서도 VO_x/TiO_2 는 비활성화를 일으키지 않았다. Fig. 13. 은 함침법으로 제조된 V(5 wt.%) O_x/TiO_2 를 50 mg을 사용하여 클로로벤젠은 4,000 ppm, 산소는 20%(in He balance)의 조건에서 50 mL/min의 유량으로 반응기에 도입하여 300℃에서 비활성화 테스트를 실시하였다.

3.2.2. 바나듐 담지량의 영향

$\text{VO}_x\text{-WO}_x/\text{TiO}_2$ 촉매가 polychlorinated aromatic compounds(PCDDs, PCDFs)를 분해하는 그 이유로써 방향족 고리의 π -orbital과 또는 PCDDs, PCDFs에서 존재하는 산소의 비공유 전자쌍과 함께 $\text{VO}_x\text{-WO}_x/\text{TiO}_2$ 의 Lewis acid site와 상호작용을 할 수 있기 때문에 촉매적 분해 반응성이 뛰어나다고 제시하였다[19]. 또한 유기 화합물의 선택적 산화에 대하여 terminal(V=O)과 bridging(V-O-V) active site가 그 역할을 담당한다고 보고하였다[36-37]. 또한 Ramis et al.[38]의 공동연구자들에 따르면 SCR process에서 terminal(V=O) bond가 활성점으로 작용하며 암모니아가 흡착시 NH_2^- 의 중간체를 형성하며 NH_2^- 가 중요한 활성 중간체라고 제시하였다. 이것은 TiO_2 위의 vanadium oxide가 가지는 terminal, bridge bond가 활성점이라는 것을 의미한다.

Fig. 14.와 Fig. 15.는 함침법과 침전법으로 $\text{VO}_x/\text{TiO}_2(\text{R-75})$ 를 담지량별로 제조하여 반응성 실험을 하였다. 실험결과는 함침법 보다 침전법이 더 활성이 좋았다. 그러나 저온에서 약간의 차이만 있을 뿐 클로로벤젠을 완전히 분해(99% 이상)하는 온도는 함침법 촉매(3 wt.%)와 침전법 촉매(3 wt.%)가 각각 375 °C에 도달해야만 완전히 분해됨을 확인 할 수 있었다. 그리고 공통적으로 함침법과 침전법에 1 wt.%일 때는 활성이 가장 적었고 그리고 3 wt.%일 때 함침법 촉매는 반응성이 가장 좋았고, 침전법에서는 7 wt.%일 때 반응성이 좋았다. 함침법에서는 3 wt.%와 1 wt.%를 제외한 모든 촉매는 그 활성이 비슷하였으나, 침전법에는 담지량에 따라 민감하게 반응성이 달라지는 것을 확인 할 수 있다. 이것은 침전법이 함침법 보다 더욱 더 이상적으로 TiO_2 표면에 담지되는 것 때문이라고 해석 된다. Fig. 16.은 TiO_2 위에 담지된 바나듐 산화물의 담지량에 따른 관계를 나타낸 것이다. 침전법은 함침법 보다 더욱 더 치밀하게 TiO_2 표면 위에 바나듐 산화물이 담지될 것이며 따라서 담지량에 따라 존재될 화학종(monomeric, polymeric species)들은 더욱 민감하게 TiO_2 표면 위에 재현될 것이다.

이것은 TPR 결과와도 일치한다. TiO_2 위에 담지된 vanadium oxide촉매에서는 TPR 공정에서는 수소에 의해서 vanadium monolayer species가 single step으로 V^{5+} 에서 V^{3+} 로 환원된다[31].

Fig. 17.는 함침법을 이용하여 $\text{TiO}_2(\text{R-75})$ 지지체에 바나듐에 담지량별로 담지 시킨 촉매에 대하여 TPR 분석의 결과이다. 1~7 wt.%까지는 450~490°C에서 환원 피크가 나타났고, 7 wt.% 이후인 10~13 wt.%에서는 530°C이하로 급격히 떨어졌다. 결과에서 담지량이 증가할수록 환원피크는 높은 온도로 이동하는 것을 알 수 있다. 이것은 TiO_2 위에 담지된 바나듐 화

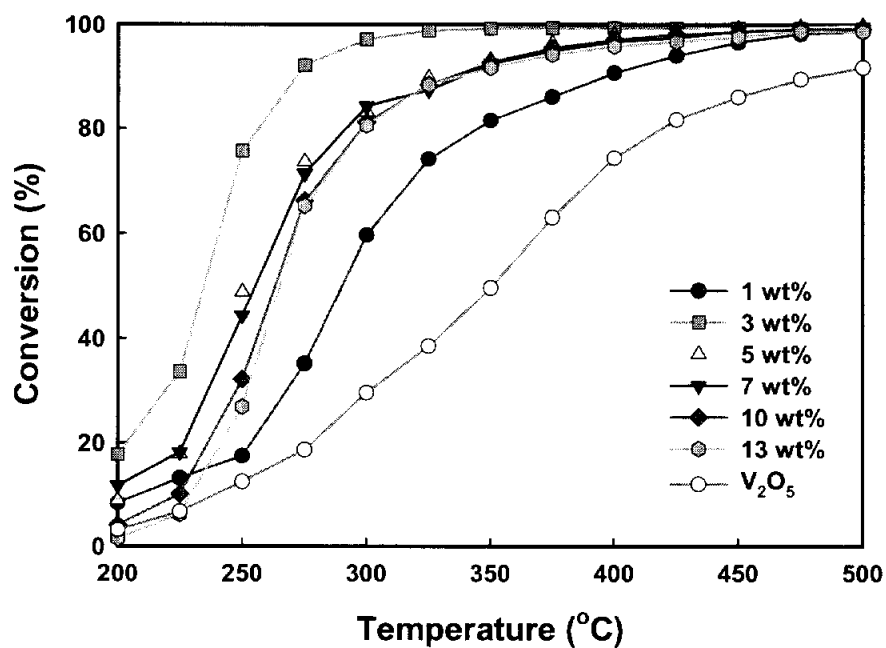


Fig. 14. Effect of VOx loading the activity for decomposition of chlorobenzene with VOx/TiO₂(impregnation) ; chlorobenzene=4,000 ppm(vol.), O₂=20 vol.%, GHSV=15,000 L/kg_{cat} · hr.

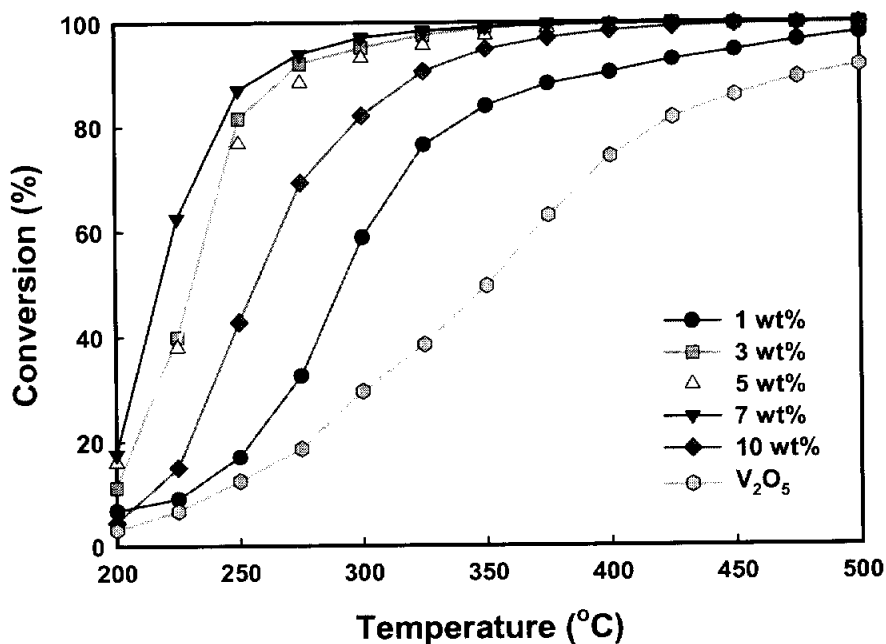


Fig. 15. Effect of VOx loading the activity for decomposition of chlorobenzene with VOx/TiO₂(precipitation-deposition) ; chlorobenzene=4,000 ppm(vol.), O₂=20 vol.%, GHSV=15,000 L/kg_{cat} · hr.

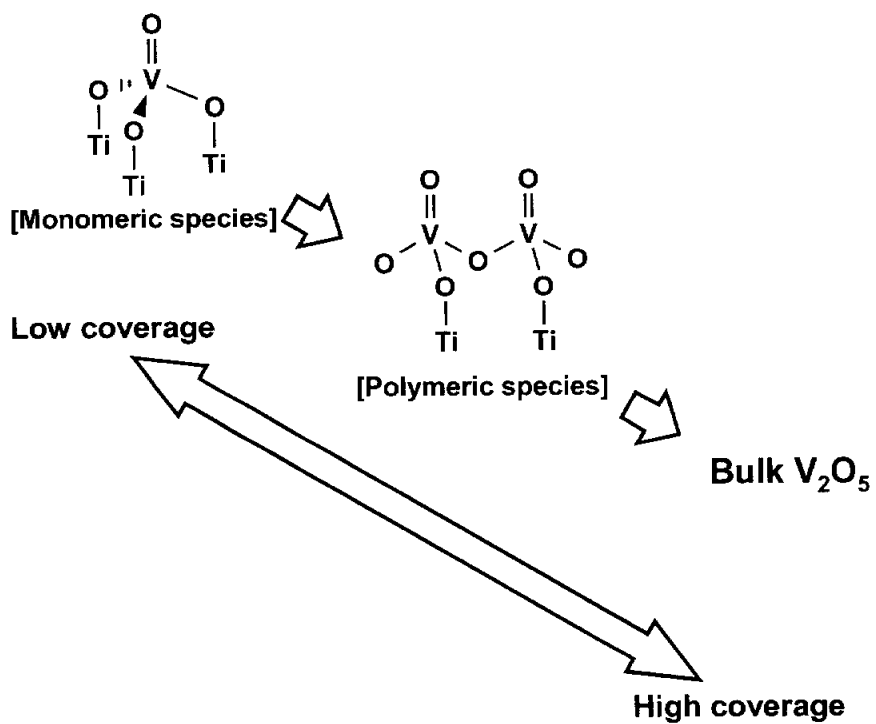


Fig. 16. Various supported vanadium oxide species on TiO_2 .

화학종이 bulk V_2O_5 보다 더 쉽게 환원되기 때문이다[31]. 특히 담지량이 증가하면서 TiO_2 위에 담지된 바나듐에는 더 많은 bulk V_2O_5 가 존재 할 것이고, 따라서 환원 피크는 높은 온도로 이동한다.

Fig. 18.은 침전법으로 TiO_2 (R-75)에 바나듐이 담지된 촉매의 TPR 곡선을 나타낸 것이다. 1~7 wt.%에서는 450~470℃에서 환원 피크가 나타났고, 10 wt.%에서는 540℃로 급격히 떨어지는 것을 확인할 수 있었다. 그리고 10 wt.%는 broad peak를 나타내었다. 담지량에 따라 환원피크가 점점 더 고온으로 이동하는 현상을 1~7 wt.% 까지의 침전법 촉매와 함침법 촉매들의 TPR 결과에서 비교해 보면 높은 온도로 피크의 이동이 침전법 촉매가 적은 것으로 나타났다. 이것은 침전법 촉매가 함침법 촉매보다 더욱 분산도가 커서 TiO_2 표면에 bulk V_2O_5 성분이 더 적게 존재한다는 것이다. 또한 공통적으로 7 wt.%와 10 wt.%의 환원 피크를 살펴보면 함침법, 침전법 촉매 모두 다 급격히 높은 온도로 이동한다. 이것은 TiO_2 표면 위에 monolayer로 덮일 수 있는 바나듐의 담지량은 6~8 wt.% 이기 때문에 10 wt.% 이상에서는 두 가지 방법으로 제조된 촉매 모두 bulk V_2O_5 가 존재할 것이라고 예상된다. 특히 침전법으로 제조된 촉매가 7 wt.%에서 10 wt.%로 TPR 환원온도의 이동이 크게 일어나는 것과 broad peak를 확인 할 수 있었다. 이것은 함침법 촉매보다 침전법 촉매가 담지량에 따라 촉매 표면에 존재하는 화학종의 상태가 더욱 민감하게 작용한다는 것을 알 수 있다. 또한 침전법으로 제조된 촉매에 대한 TPR profile 을 자세히 살펴보면, 1 wt.%는 200℃ 부근에서 3~7 wt.%는 100℃ 부근에서 피크가 관찰되었다. 이것은 촉매 표면에 존재하는 물의 탈착 피크인 것으로 생각된다.

VO_x/TiO_2 촉매에 대하여 물을 아주 잘 흡착하는 특성이 있다[41]. 함침법

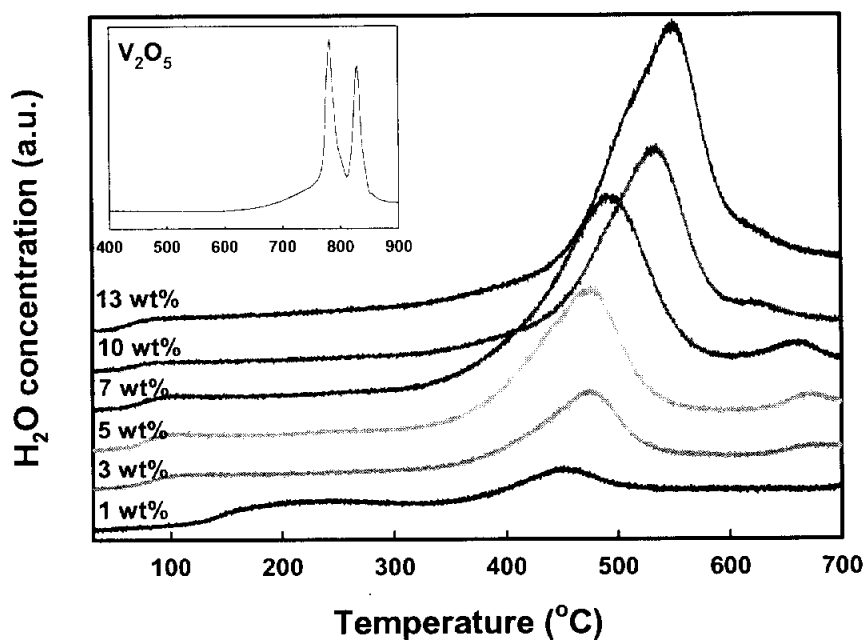


Fig. 17. TPR profile for effect of loading weight vanadium oxide of VO_x/TiO₂ by impregnation ; heating rate=10 K/min, gas mixture=5 vol.% H₂/He, sample weight=100 mg.

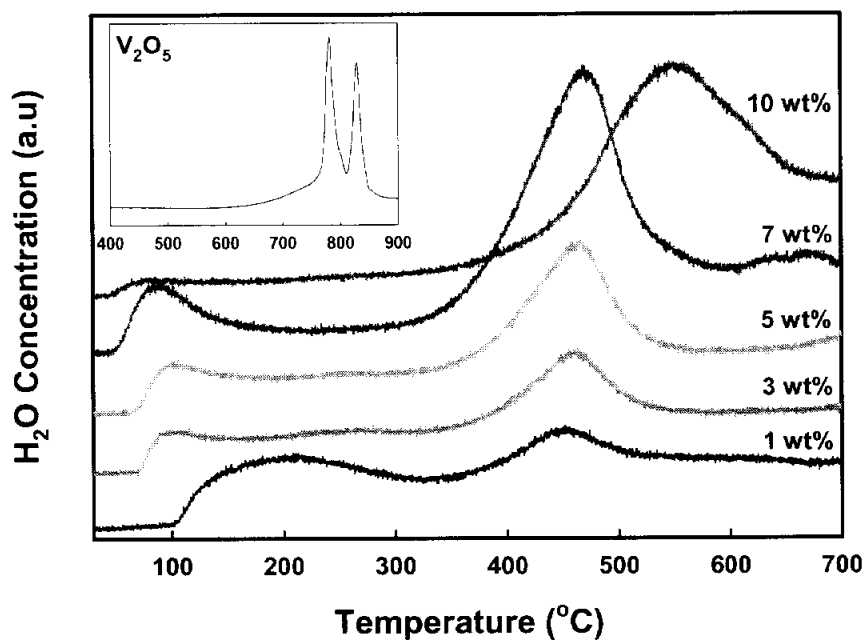


Fig. 18. TPR profile for effect of loading weight vanadium oxide of VOx/TiO₂ by precipitation-deposition ; heating rate=10 K/min, gas mixture=5 vol.% H₂/He, sample weight=100 mg.

으로 제조된 촉매에 대해서도 저온에서의 물의 탈착 피크가 관찰되었지만 침전법보다 작은 면적으로 나타났다. 그리고 담지량이 증가하면서 수소환원 피크 면적이 점점 커지는 것을 알 수 있었다.

따라서 담지량의 증가에 따라 환원 peak는 고온으로 점점 이동하는 현상에서 즉 담지량에 따라 서로 다른 상태의 화학종을 가진다는 것을 의미한다. 또한 실험결과와 마찬가지로 bulk V_2O_5 는 TiO_2 위에 담지된 바나듐 산화물 보다 훨씬 더 높은 온도에서 환원 피크가 나타난다[5]. 이것은 TiO_2 위에 담지된 vanadium oxide는 bulk V_2O_5 와 다른 성질을 가진다는 것을 의미한다.

지지체 위에 담지된 금속산화물은 담지량에 따라서 지지체와 서로 상호작용을 통하여 새로운 화학종(monomeric, polymeric species)들을 형성한다. 또한 담지량에 따라 그 존재하는 화학종 또한 달라지며, in-situ Ramman 분석 결과에 따르면 VO_x/TiO_2 촉매에 대하여 1 wt.% 담지시 terminal(V=O) bond만 존재하며 5 wt.%에서는 terminal 과 bridging (V-O-V) bond 모두 존재하는 것이 확인되었다[41]. 즉 담지량에 따라 표면에 존재하는 화학종이 다르므로 그 촉매적 활성도 또한 다르다고 해석된다. 또한 반응실험 결과에서 알수 있듯이 bulk 바나듐 보다 TiO_2 에 담지된 바나듐 산화물의 반응 활성이 더 큰 것을 확인 할 수 있다.

3.2.3. 지지체의 영향

Fig. 19.는 지지체 종류에 따른 바나듐 산화물을 함침법으로 vanadium을 5 wt.%로 담지하여 제조한 촉매의 반응성 실험을 하였다. 그 반응성은

$\text{TiO}_2(\text{R-75}) > \text{TiO}_2(\text{P-25}) > \text{v-Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2$ 로 나타났다. 이것은 TPR 결과(Fig. 20.)와 일치한다. 그러나 비표면적 결과와 전혀 반대의 결과를 가져온다(table. 2).

Fig. 20.은 여러 종류의 지지체에 5 wt.%의 바나듐 산화물을 각각 담지시켜 제조한 촉매의 TPR 곡선이다. 그 환원피크에서 온도의 크기는 $\text{VOx/TiO}_2 < \text{VOx/v-Al}_2\text{O}_3 < \text{VOx/SiO}_2$ 로 나타난다. 담지되어 제조된 촉매는 지지체와 그 담지된 금속과 상호작용을 통하여 금속산화물의 전자 밀도에 영향을 줄 수 있다[32]. 다른 문헌에 의하면, 환원피크가 나타나는 그 온도가 지지체에 따라 다르며, 바나듐을 담지시켜 지지체별로 TPR 실험 수행결과 $\text{ZrO}_2 < \text{TiO}_2 < \text{CeO}_2 < \text{Al}_2\text{O}_3 < \text{Nd}_2\text{O}_5 < \text{SiO}_2$ 순서로 환원 온도의 크기가 나타난다고 보고하였다[33]. 이 경향성은 담지된 바나듐 산화물의 특성에 대해서 V-O-support bond의 상관성에 관련된다. surface vanadium sites의 본성이 특정 지지체 위에 담지되면서 임의의 변형에 의해 기인된다고 하였다. 다른 문헌에서는 지지체의 종류에 따라 V-Os(Os : lattice oxygen) 결합의 세기가 변화한다고 제시 하였다[34]. SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 의 지지체 위에 바나듐을 각각 담지시킨 촉매들에서 바나듐과 결합하고 있는 격자산소와 바나듐과의 그 결합길이(V-Os)는 $\text{SiO}_2 < \text{v-Al}_2\text{O}_3 < \text{TiO}_2$ 순서로 나타난다고 설명하였다. 여기서 결합길이는 격자산소와 바나듐과의 결합세기를 의미하게 된다. 바나듐과 지지체와의 상호작용이 지지체의 성분에 따라 영향을 미치고, 따라서 그 지지체의 특성에 따라 V-Os 결합의 세기도 변화한다.

즉 이것은 같은 금속산화물 촉매라 할지라도 그 사용되는 지지체에 따라 그 성질이 달라지는 것을 의미한다. 또한 VOx/SiO_2 보다 bulk V_2O_5 가 반

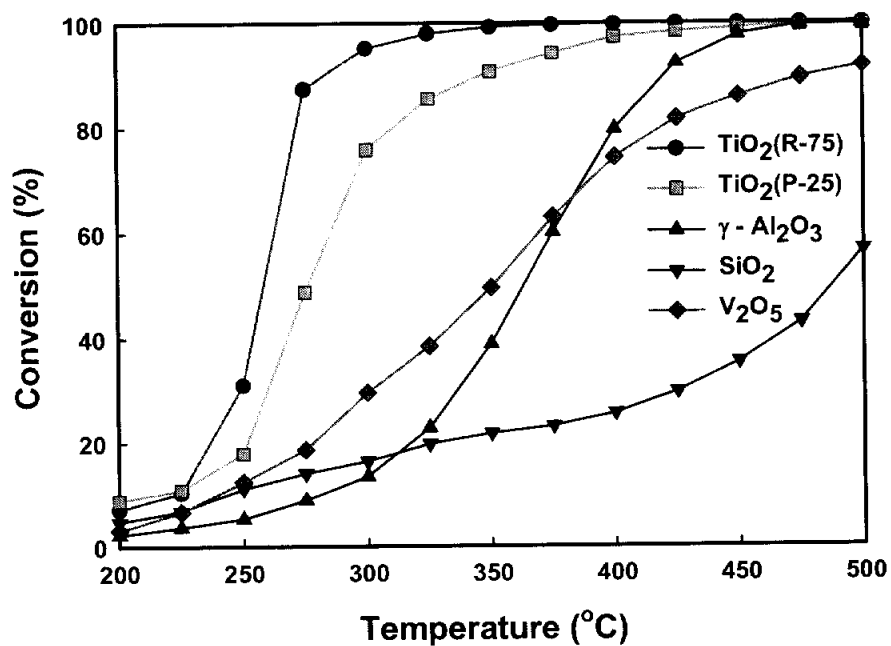


Fig. 19. Effect of different supports for decomposition chlorobenzene over supported VOx(5 wt.%) (impregnation) ; chlorobenzene=4,000 ppm(vol.), O₂=20 vol.%, GHSV=15,000 L/kg_{cat} · hr.

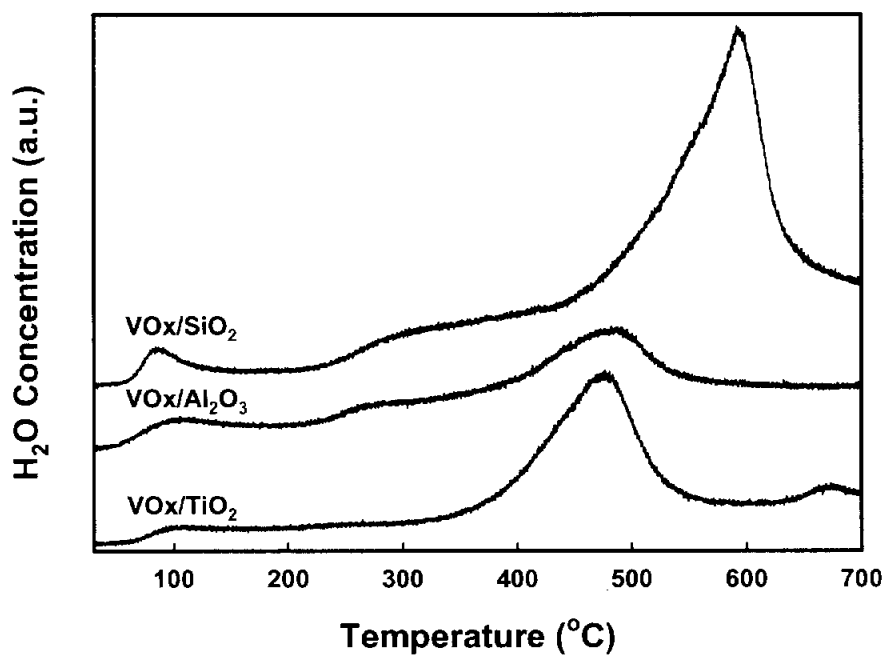


Fig. 20. TPR profiles of various supports over supported VOx (5 wt.%) (impregnation) ; heating rate=10 K/min, gas mixture=5 vol.% H_2/He , sample weight=100 mg.

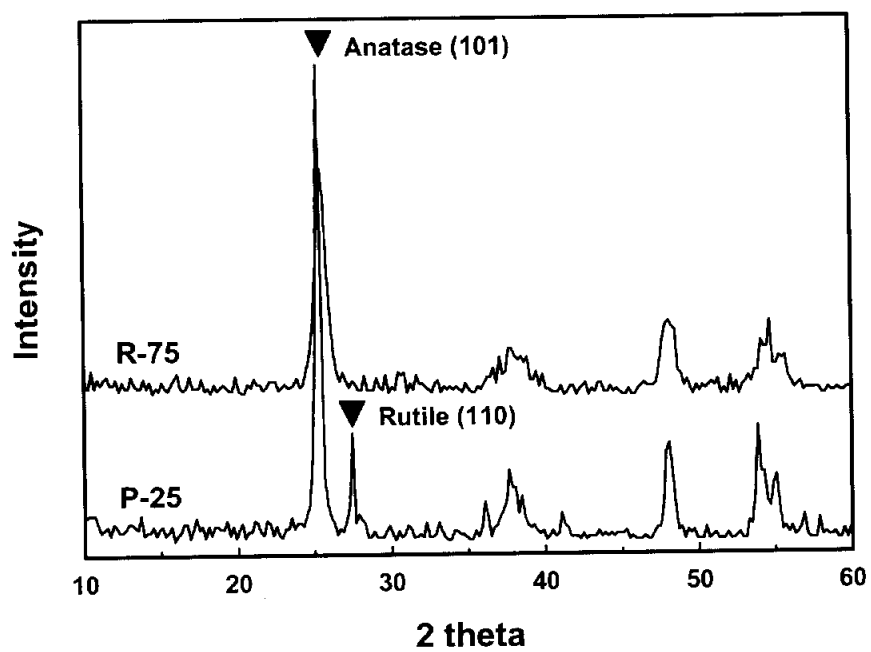


Fig. 21. XRD patterns of R-75 and P-25.

응성이 훨씬 좋았다. 이것은 앞에서 언급한 것처럼 금속 산화물과 지지체의 상호작용에 의한 것으로 해석된다. 또한 TiO_2 자체만으로도 chlorinated organic compound을 분해함에 있어서도 그 활성이 있다[35]. TiO_2 하에서 1,2-dichloroethane의 분해에 있어서 400°C 에서 완전히 분해하는 것이 확인되었다.

그리고 TiO_2 인 R-75와 P-25에 각각 vanadium oxide를 담지시킨 촉매들의 활성을 서로 비교해 볼 때 R-75가 P-25 보다 활성이 더욱 좋다. Fig. 21.는 R-75와 P-25의 XRD 결과이다. 그 결과에서 R-75는 anatase만 존재하지만 P-25는 rutile 또한 존재한다. 이것은 같은 성분의 지지체라도 지지체의 결정구조에 따라 반응성이 달라진다는 것을 확인 할 수 있다.

이 모든 결과를 정리해 보면 담지된 금속 산화물 촉매를 제조시에는 해당 금속산화물과 지지체와 함께 어떠한 상호작용을 하는지 대한 고려도 상당히 중요한 인자로 작용된다는 것을 알수 있다. 물론 촉매반응은 표면반응이므로 비표면적에 대한 고려도 중요할 것이다. 그러나 본 실험에서는 오히려 비표면적 보다는 지지체간의 상호작용을 통한 새로운 화학종의 그 특성이 반응성에 더욱 큰 영향을 주는 것을 관찰할 수 있었기 때문이다.

3.2.4. 지지체의 소성온도에 따른 영향

Fig. 22.는 R-75 지지체를 다양한 소성온도 별로 소성하여 5 wt.%로 vanadium oxide를 함침법으로 담지시켜 제조한 VO_x/TiO_2 의 활성 테스트이다. $300\sim 500^\circ\text{C}$ 에서는 비슷한 반응성을 나타낸다. 그러나 $600\sim 700^\circ\text{C}$ 에서는 반응성이 급격히 떨어진다. 이것은 Fig. 23.의 XRD 결과로 설명된다.

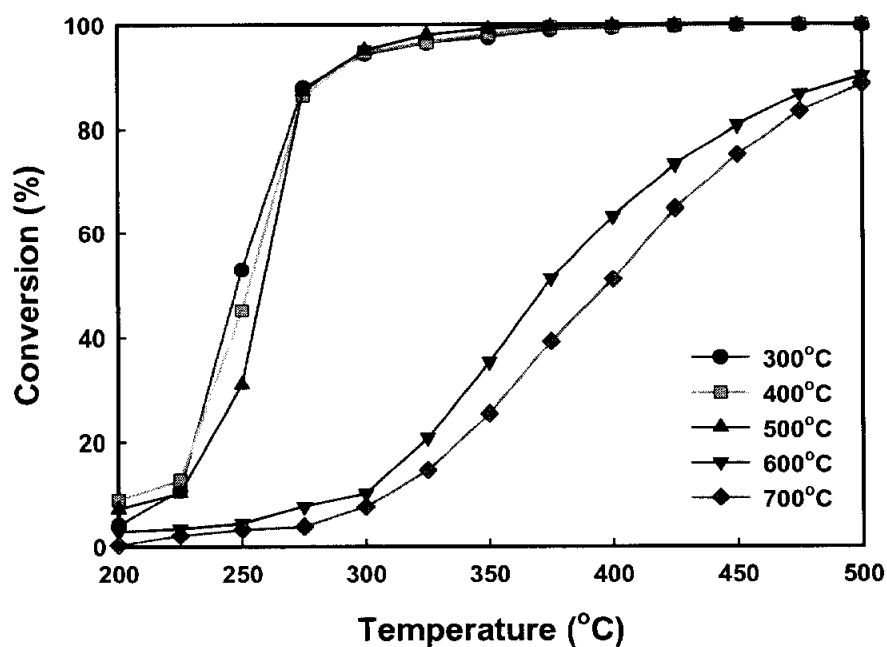


Fig. 22. The effect of calcination temperature of $\text{TiO}_2(\text{R-75})$ that VO_x catalysts supported on for the destruction of chlorobenzene ; chlorobenzene=4,000 ppm(vol.), O_2 =20 vol.%, GHSV=15,000 $\text{L/kg}_{\text{cat}} \cdot \text{hr}$.

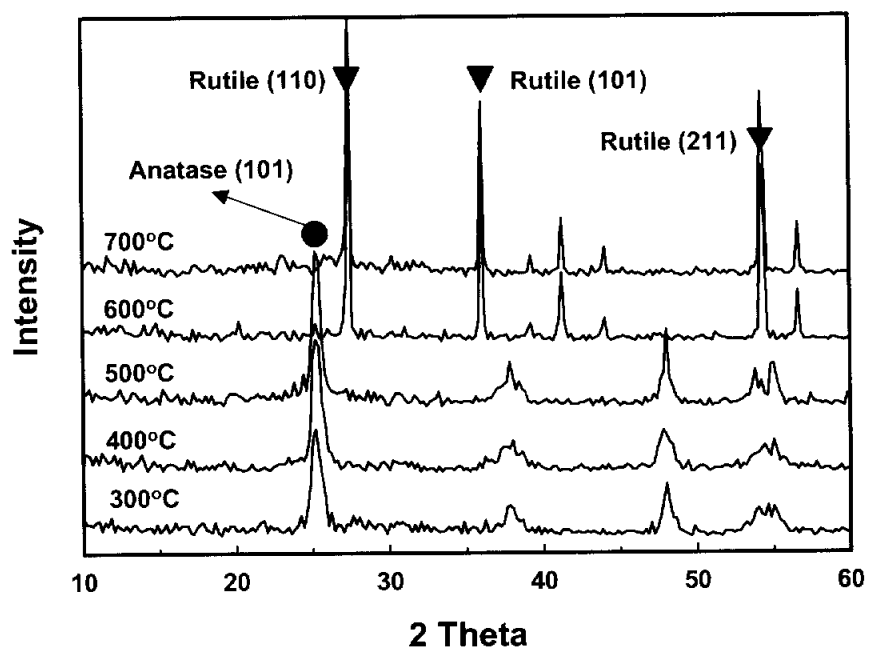


Fig. 23. XRD patterns of VO_x/TiO_2 catalysts with different calcination temperature for $\text{TiO}_2(\text{R-75})$.

Fig. 23.는 소성온도를 달리 하여 제조된 $\text{TiO}_2(\text{R-75})$ 지지체에 바나듐 산화물을 5 wt.% 담지시켜 제조된 촉매의 X-선 회절 패턴이다. 300~500°C 까지는 TiO_2 anatase($2\theta=25.3^\circ$) 상의 피크가 가장 높은 intensity를 가지지만, 600~700°C에서는 TiO_2 rutile($2\theta=27.5, 35.7, 53.8^\circ$) 상의 피크가 드러났다.

고온에서 TiO_2 가 anatase에서 rutile로 결정구조가 바뀌는 이유는 sintering 현상에 의해 기인되는 것으로 생각된다. TiO_2 가 anatase 결정 구조 일 때 좋은 활성을 나타내는 것으로 보인다. 여기서도 같은 지지체라고 할 지라도 그 결정구조에 따라 반응성이 달라진다는 것을 확인 할수 있다. 이것은 R-75와 P-25에 담지된 vanadium oxide의 chlorobenzene 분해 반응 결과에서 알수 있듯이 VOx/TiO_2 촉매는 TiO_2 의 결정구조가 anatase가 rutile 보다 더욱 좋은 활성을 나타내는 것으로 생각된다.

3.2.5. 물의 첨가 따른 영향

Fig. 24.과 Fig. 25.은 반응가스에 함침법과 침전법으로 각각 제조된 촉매에 물을 첨가하여 실험한 결과이다. 그 반응조건은 앞에서 행한 조건과 같고 단지 물을 8,000, 12,000, 18,000 ppm(vol.)로 각각 첨가하여 실험을 실시하였다. 여기서 낮은 온도에서는 반응성이 떨어 졌으나 온도가 증가할수록 반응성 차이가 점점 줄어들었다. 물에 의해서 반응성이 감소하는 이유는 활성점에 반응물이 흡착시 물과 함께 경쟁적으로 흡착하여 반응성이 떨어지는 것으로 예상된다. VOx/TiO_2 촉매를 물과 산소 존재 하에서 in-situ Ramman 분석에서 낮은 온도에서는 terminal(V=O) bond가 크게 감소하지

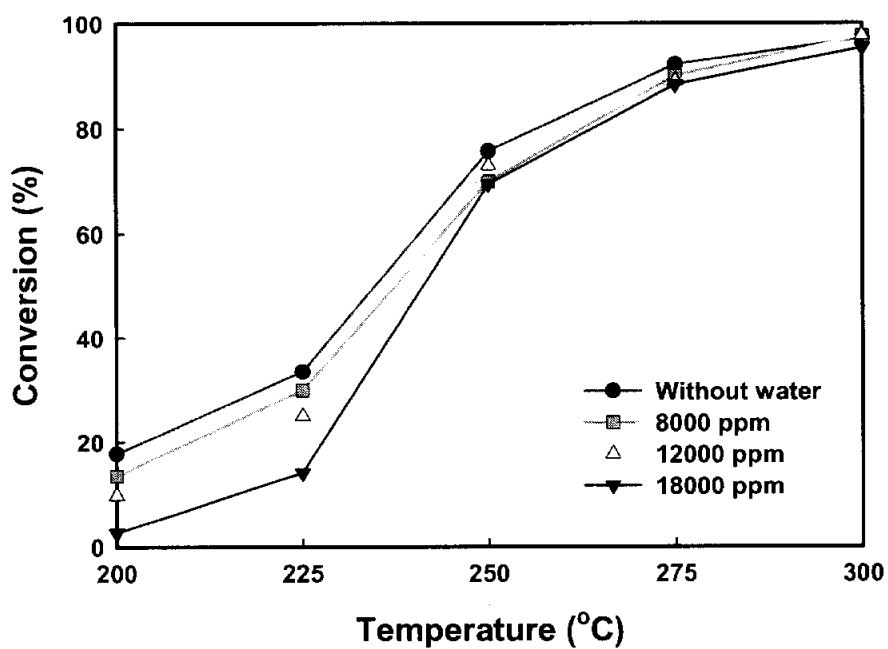


Fig. 24. The Effect of water addition for destruction of chlorobenzene over $V(3 \text{ wt.}\%)\text{Ox}/\text{TiO}_2(\text{impregnation})$; chlorobenzene=4,000 ppm(vol.), $\text{O}_2=20 \text{ vol.}\%$, GHSV=15,000 $\text{L}/\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{hr}$.

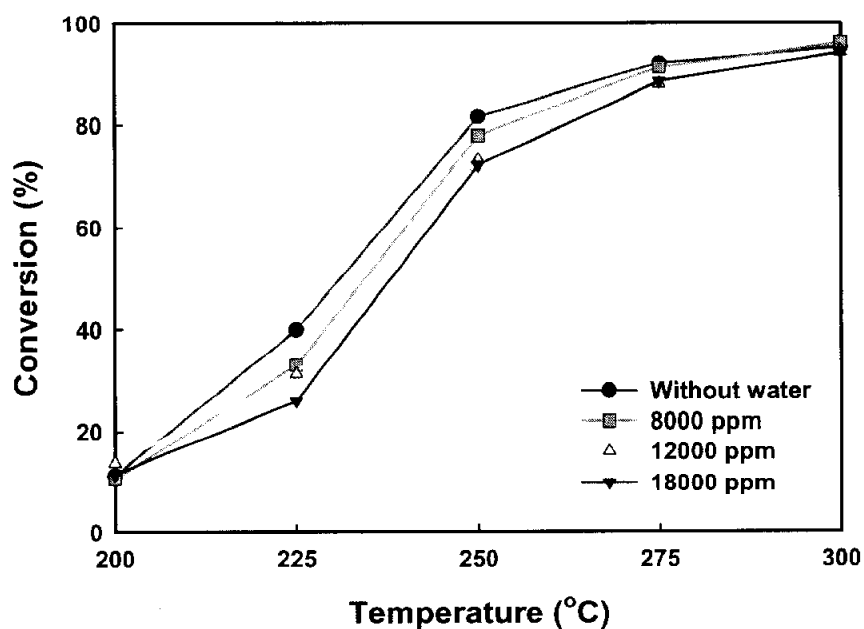


Fig. 25. The Effect of water addition for destruction of chlorobenzene over V(3 wt.%)Ox/TiO₂(precipitation-deposition) ; chlorobenzene=4,000 ppm(vol.), O₂=20 vol.%, GHSV=15,000 L/kg_{cat} · hr.

만 높은 온도에서는 그 감소가 적다고 설명하였다[41]. VOx/TiO₂ 촉매에서 VOx species는 물을 아주 잘 흡착한다. 이것은 물 분자와 VOx species간에 hydrogen bond를 형성 한다고 설명하였다. 특히 230 °C 이하 에서는 물 분자는 극단적인 hydrogen bond를 형성 즉 많은 량의 물 분자가 용해하여 고유의 vanadium species Ramman wave가 낮은 wavenumber로 Ramman shift가 일어나서 hydrated surface VOx species를 형성하지만, 온도가 점점 증가함에 따라 Ramman shift 현상이 점점 감소 하면서 230°C 이상에서는 물의 첨가가 없을 때와 같은 결과 즉 dehydrated surface VOx species로 전환된다고 설명하고 있다. 즉 온도가 높을 때는 아주 작은 Ramman shift 현상을 관찰 할수 있으며 물의 흡착 또한 적게 일어난다는 것을 의미한다. 또한 함침법 보다 침전법으로 제조된 촉매가 물 첨가 실험에서 물에 대한 저항이 낮은 온도에서는 좋았지만 높은 온도에서는 큰 차이가 없었다. 높은 온도(230°C 이상)에서는 촉매표면에 물의 흡착이 감소하기 때문에 큰 차이가 없는 것으로 생각된다.

즉 VOx/TiO₂ 촉매는 온도가 높을 때에는 물에 대한 영향을 크게 받지 않을을 알수 있다. 클로로벤젠 분해시 완전 분해 온도는 350°C 이상이므로 물에 대한 영향은 극복된다고 볼수 있다.

3.2.6. 유량 변화에 따른 영향

이 실험은 촉매량을 50 mg으로 바꾸었고 GHSV값을 60,000, 120,000, 180,000 L/kg_{cat} · hr 으로 설정하여 실시하였다. 그리고 유량변화는 클로로벤젠 4,000 ppm으로 고정하여 50, 100, 150 mL/min으로 정하여 실험하였

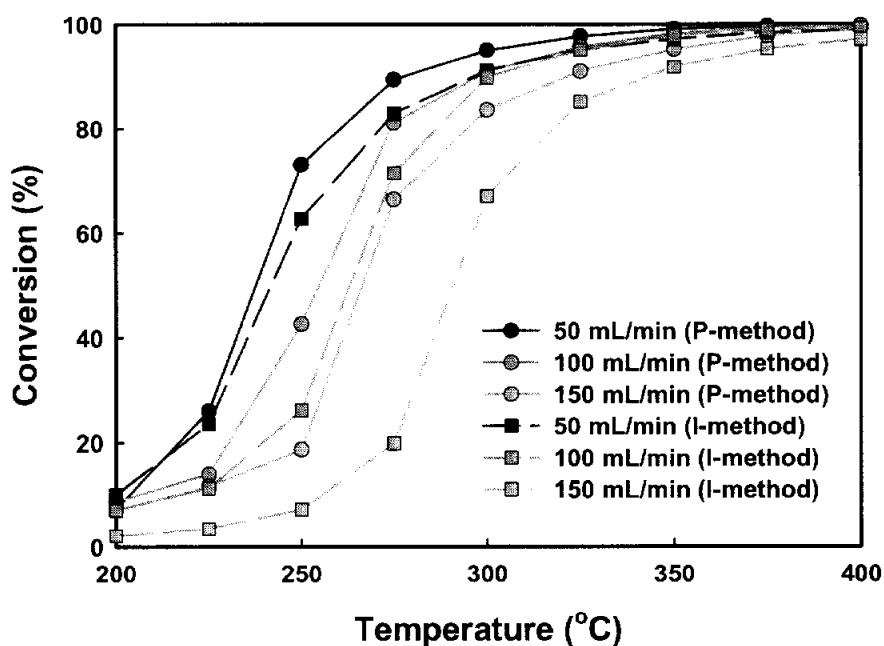


Fig. 26. The effect of feed rate for destruction of chlorobenzene over VOx/TiO₂ catalysts by impregnation and precipitation-deposition ; chlorobenzene=4,000 ppm(vol.), O₂=20 vol.%, catalyst weight=50 mg.

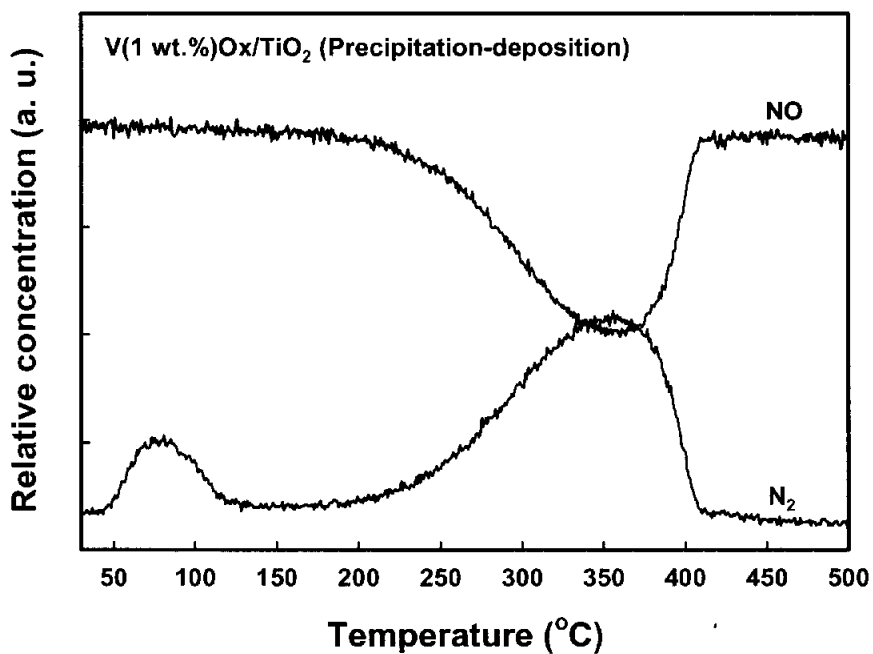


Fig. 27. NH_3 -TPD profiles of precipitation-deposition catalysts (1 wt.% vanadium); heating rate=10 K/min, NO and NH_3 =respectively 2,000 ppm(in He balance), catalyst weight=50 mg.

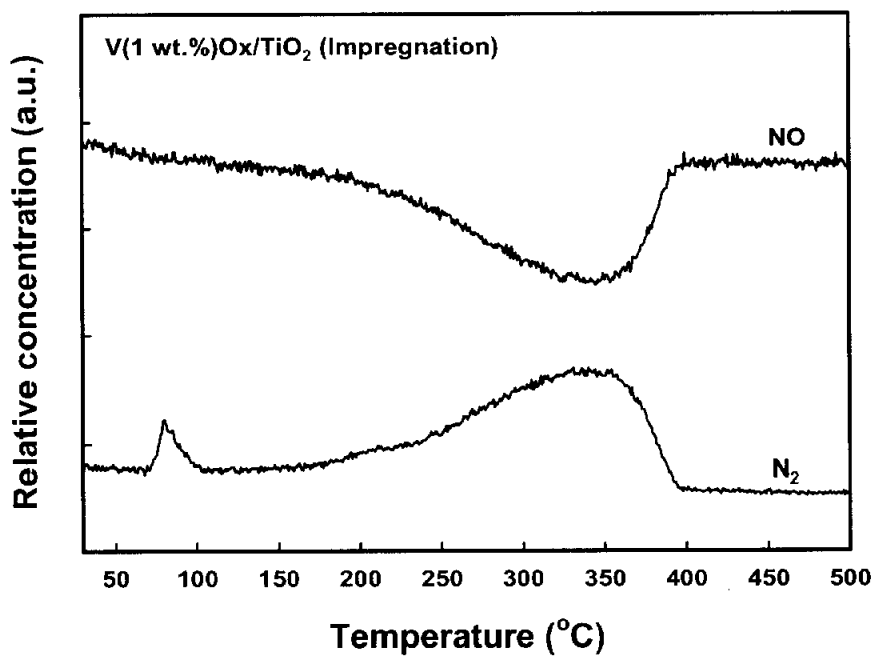


Fig. 28. NH₃-TPD profiles of impregnation catalysts (1 wt.% vanadium); heating rate=10 K/min, NO and NH₃ =respectively 2,000 ppm(in He balance), catalyst weight=50 mg.

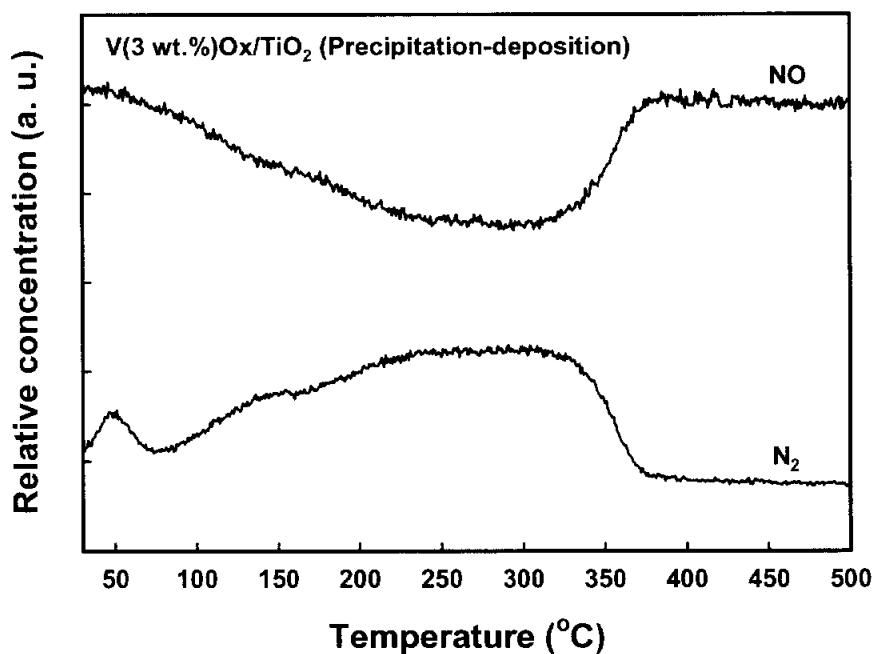


Fig. 29. NH₃-TPD profiles of precipitation-deposition catalysts(3 wt.% vanadium); heating rate=10 K/min, NO and NH₃ =respectively 2,000 ppm(in He balance), catalyst weight=50 mg.

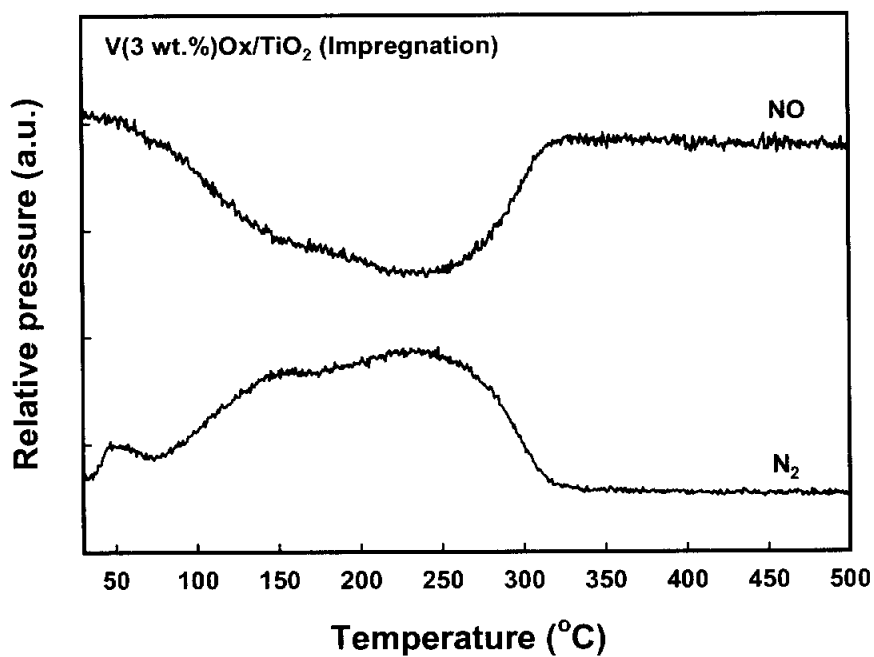


Fig. 30. NH₃-TPD profiles of impregnation catalysts(3 wt.% vanadium); heating rate=10 K/min, NO and NH₃ =respectively 2,000 ppm(in He balance), catalyst weight=50 mg.

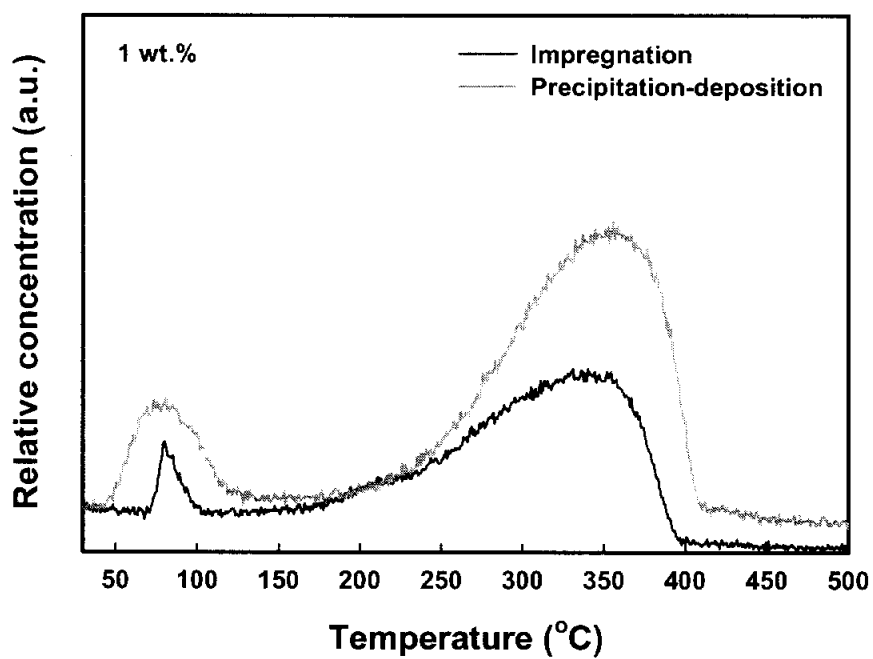


Fig. 31. Comparing impregnation catalysts with precipitation-deposition catalysts.(1 wt.%).

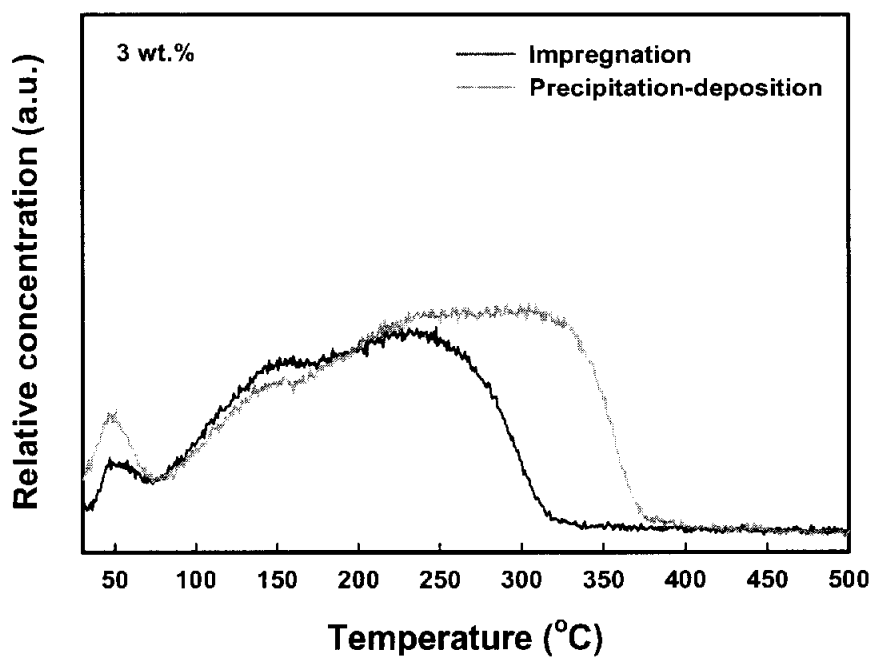


Fig. 32. Comparing impregnation catalysts with precipitation-deposition catalysts(3 wt.%).

다. Fig. 26.는 3 wt.%의 함침법과 침전법 촉매들을 각각 유량별로 반응성 실험을 한 결과이다. 실험에서 침전법 촉매가 함침법 촉매보다 유량이 증가할수록 더욱 활성이 좋았다. 이것은 침전법 촉매는 TiO_2 지지체 위에 잘 분산된 바나듐 산화물에 의해서 TiO_2 표면에 더욱 많은 활성점이 존재하기 때문이다. 이 결과는 NH_3 -TPD 결과와 일치한다.

Fig. 27., Fig. 28., Fig. 29., Fig 30.는 각각 1, 3wt.%의 함침법과 침전법 촉매의 NH_3 -TPD 곡선이다. 1 wt.%는 350°C 에서 NO와 촉매표면의 acid site에 흡착된 NH_2 -와 반응하여 NO의 감소와 함께 정량적으로 N_2 의 생성을 확인 할 수 있었고, 3 wt.%는 $100\sim 350^\circ\text{C}$ 사이에서 broad peak가 관찰되었다. Ramis가 제시한 메커니즘(Fig. 33.)에 따르면 N_2 의 생성은 먼저 촉매 위의 active site에 NH_3 가 흡착하여 amine (NH_2 -)으로 존재하게 되며 이 amine기가 온도의 상승에 따라 그 해당 온도에서 촉매를 통과하는 질소산화물(NO)과 반응하여 질소산화물을 무해한 N_2 로 전환 시키면서 N_2 가 생성 된다. 따라서 질소산화물의 감소와 질소의 생성이 동시에 일어난다. 즉 질소의 생성량과 촉매표면에 존재하는 active site의 수와 비례한다는 것을 의미한다. 1, 3 wt.% NH_3 -TPD 실험결과들에서 반응하여 생성된 N_2 의 면적을 각각 비교(Fig. 31., Fig. 32.)해 볼때 함침법 보다 침전법이 훨씬 큼을 알 수 있다. 이것은 각각 촉매의 TiO_2 표면에 존재하는 활성점(Lewis acid site)의 양이 함침법보다 침전법이 더욱 많음을 나타낸다. 또한 낮은 담지량(1, 3 wt.%)에서 비교함에도 불구하고 함침법보다 침전법이 더욱 잘 분산된 것을 확인 할 수 있다. 그리고 담지량이 증가 하면서 NH_3 -TPD의 탈착 피크가 점점 낮은 온도로 이동하는 것을 확인할 수 있었다.

따라서 담지된 금속산화물 제조 시 만약 금속 산화물과 지지체의 상호작

용이 아주 큰 경우 그리고 그 상호작용에 의해 촉매의 활성이 더욱 뛰어난 경우라면 침전법으로 촉매를 제조하는 것이 더욱 유리할 것으로 예상된다.

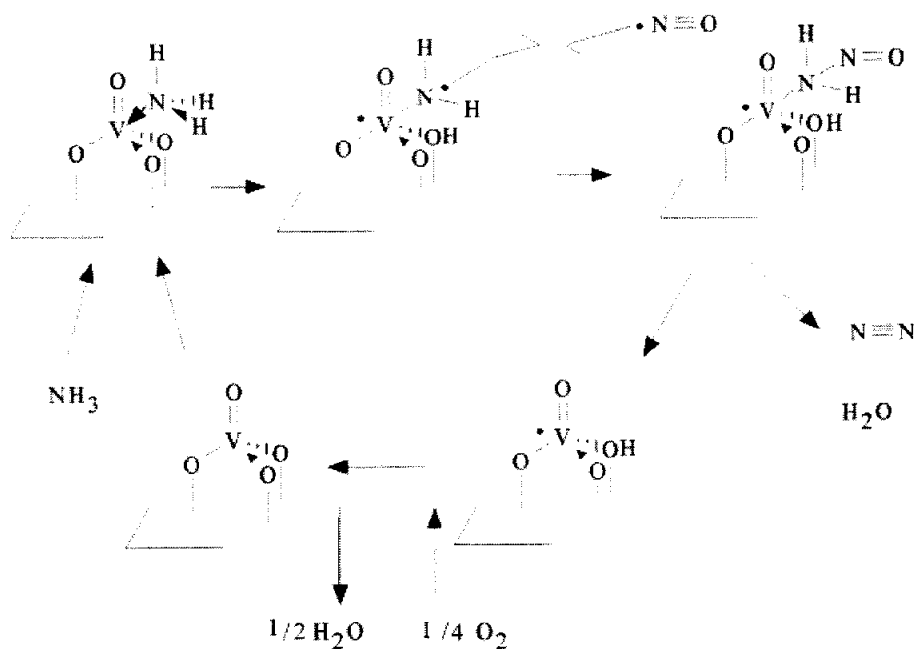


Fig. 33. Mechanism of the NO-NH₃ reaction on supported vanadium oxide catalysts proposed by Ramis et al. in the presence of oxygen[22].

4. 결론

함침법과 침전법으로 각각 제조된 VO_x/TiO_2 촉매의 chlorobenzene 분해의 연구에서 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 담지된 촉매에서 지지체 위의 그 금속산화물들은 잘 분산되기 때문에 XRD 결과에서 금속 산화물들의 고유한 2θ값은 나타나지 않지만 많은 양이 담지 될 때는 그 결정 구조가 XRD 결과에서 나타나는 것을 확인할 수 있다.
2. 함침법과 침전법으로 각각 제조된 촉매의 비표면적들을 비교해본 결과 침전법으로 제조된 촉매들의 비표면적이 더 큰 것을 알 수 있었고, 또한 담지된 촉매의 비표면적이 더 크다고 할지라도 지지체와 금속산화물과 서로간의 상호작용을 통하여 형성된 새로운 화학종의 그 성질이 본 실험에서는 반응성에 더 큰 영향을 줄 수 있다는 것을 알 수 있었다.
3. TPR 결과에서 함침법과 침전법으로 각각 제조된 촉매는 담지량에 따라 그 환원 피크는 서로 다른 것으로 나타났고 특히 침전법은 담지량에 따라 더욱 민감하게 나타나는 것을 확인 할 수 있었고 그것은 함침법 보다 침전법이 지지체 위에 더욱 이상적으로 담지된 것으로 해석된다.
4. 또한 지지체 간의 TPR 결과에서 같은 금속 산화물이라도 그 지지체에 따라 그 성질이 달라지는 것을 확인 할 수 있었다.
5. SCR process 메커니즘을 이용한 NH_3 -TPD 결과에서 함침법과 침전법으로 각각 지지체위에 담지된 촉매들의 분산도 측정 결과 침전법이 훨씬 잘 분산된 것을 확인 할 수 있었다.

6. TiO_2 위에 여러 가지 금속 산화물들을 담지시켜 실험한 결과 CrOx/TiO_2 와 VOx/TiO_2 가 반응성이 좋았고 함침법과 침전법으로 각각 제조하여 반응 활성을 비교한 결과 침전법 촉매들이 전반적으로 좋았지만 MnOx/TiO_2 는 오히려 함침법 촉매가 활성이 더 좋은 것으로 나타났다. 이것은 manganese oxide와 TiO_2 와 함께 상호 작용을 통하여 생성된 화학종의 반응성이 나빠지는 것을 의미한다.
7. 담지량 별로 제조된 VOx/TiO_2 촉매들을 각각 반응성 실험한 결과 다른 반응성을 나타내었으며 특히 함침법 보다 침전법으로 제조된 촉매들이 담지량에 따른 반응성이 더욱 민감하게 드러났다. 이것은 담지량에 따라 표면에 존재하는 화학종은 monomeric, polymeric species등과 같이 다양한 형태로 존재할 수 있기 때문이다.
8. 지지체를 달리 하여 제조된 supported vanadium oxide 촉매들의 반응성 실험 결과에서 비표면적이 가장 작은 VOx/TiO_2 가 가장 반응성이 좋았고, 반면에 비표면적이 가장 큰 VOx/SiO_2 는 가장 반응성이 낮았다. 또한 담지되지 않은 bulk V_2O_5 보다 반응성이 더 낮았다.
9. 물을 첨가 한 반응실험에서 낮은 온도(230°C 이하)에서는 물의 흡착으로 인한 hydrate vanadium species를 형성하여 반응성이 떨어 졌으나 높은 온도(230°C 이상)에서는 물이 없는 경우와 비슷한 dehydrate vanadium species를 형성하면서 반응성에 큰 영향을 주지 못하는 것으로 드러났다.
10. 반응물 유량을 변화시켜 반응성 실험을 실시한 결과 함침법 보다 침전법 촉매가 유량이 증가 할수록 유리 하였고 이것은 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ 결과와 일치한다.

5. 참고 문헌

- [1] K. Olie, P.L. Vermeulen, O. Hutzinger, "Chlorodibenzo-p-dioxins and chlorodibenzofurans are trace components of fly ash and flue gas of some municipal incinerators in The Netherlands", *Chemosphere* 6 (1977) 455-459.
- [2] F. I. Khan, A. Kr. Ghoshal, "Removal of Volatile Organic Compounds from polluted air", *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 13 (2000) 527-545.
- [3] M. Hiraoka, N. Takeda, T. Kasakura, Y. Imoto, H. Tsuboi, T. Iwasaki, "Catalytic destruction of PCDDs/PCFFs in municipal solid waste flue gas", *Chemosphere* (1991) 23 1445.
- [4] E. Hums, M. Joisten, R. Muller, R. Sigling, H. Spielmann, "Innovative lines of SCR catalysis : NO_x reduction for stationary diesel engine exhaust gas and dioxin abatement for waste incineration facilities", *Catalysis Today* 27 (1996) 29.
- [5] C. H. Cho, S. K. Ihm, "Development of New Vanadium-based Oxide Catalysts for Decomposition of Chlorinated Aromatic Pollutants", *Environmental Science & Technology* 36 (2002) 1600.
- [6] R. W. van den Brink, P. Mulder, R. Louw "Catalytic combustion of chlorobenzene on Pt/v-Al₂O₃ in the presence of aliphatic hydrocarbons", *Catalysis Today* 54 (1999) 101-106
- [7] R. Burch, P. K. Loader "Investigation of Pt/Al₂O₃ and Pd/Al₂O₃

- catalysts for the combustion of methane at low concentrations", *Applied Catalysis B: Environmental* 5 (1994) 149-164
- [8] J. J. Spiveya, J. B. Buttb "Literature review: deactivation of catalysts in the oxidation of volatile organic compounds", *Catalysis Today* 11 (1992) 465-500
- [9] P. Marecota, A. Fakchea, B. Kellalia, G. Mabilonb, P. Prigentb, J. Barbiera, "Propane and propene oxidation over platinum and palladium on alumina: Effects of chloride and water", *Applied Catalysis B: Environmental* 3 (1994) 283-294
- [10] J. Corella, J. M. Toledo, A. M. Padilla, "On the selection of the catalyst among the commercial platinum-based ones for total oxidation of some chlorinated hydrocarbons", *Applied Catalysis* 27 (2000) 243-256
- [11] I. M. Freidel, A. C. Frost, K. J. Herbert, F. J. Meyer, J. C. Summers "New catalyst technologies for the destruction of halogenated hydrocarbons and volatile organics", *Catalysis Today* 17 (1993) 367-382
- [12] H. Muller, K. Deller, B. Despeyroux and E. Peldszus, P. Kammerhofer, W. Kuhn, R. Spielmannleitner, M. Stoger, "Catalytic purification of waste gases containing chlorinated hydrocarbons with precious metal catalysts", *Catalysis Today* 17 (1993) 383-390
- [13] R. W. van der Brink, R. Louw, P. Mulder, "Formation of polychlorinated benzenes during the catalytic combustion of

- chlorobenzene using Pt/V-Al₂O₃", *Catalyst Applied Catalysis B : Environmental* 16 (1998) 219-226
- [14] J. R. Gonzalez-Velasco, A. Aranzabal, J. I. Gutierrez-Ortiz, R. Lopez-Fonseca, M. A. Gutierrez-Ortiz "Activity and product distribution of alumina supported platinum and palladium catalysts in the gas-phase oxidative decomposition of chlorinated hydrocarbons", *Applied Catalysis B : Environmental* 19 (1998) 189-197
- [15] P. Subbanna, H. Greene, F. Desai, "Catalytic Oxidation of Polychlorinated Biphenyls in a Monolithic Reactor System", *Environmental Science & Technology* 22 (1988) 557-561
- [16] S. L. Hung, L. D. Pfefferle "Methyl Chloride and Methylene Chloride Incineration in a Catalytically Stabilized Thermal Combustor", *Environmental Science & Technology* 23 (1989) 1085-1091
- [17] L. Jin, M. A. Abraham, "Low Temperature Catalytic Oxidation of 1,4-Dichlorobenzene", *Industrial & Engineering Chemistry Research* 30 (1991) 89-95
- [18] J. Jones, J. R. H. Ross, "The development of supported vanadia catalysts for the combined catalytic removal of the oxides of nitrogen and chlorinated hydrocarbons from flue gases", *Catalysis Today* 35 (1997) 97-105
- [19] R. Weber, T. Sakurai, H. Hagenmaier, "Low temperature

- decomposition of PCDD/PCDF, chlorobenzenes and PAHs by TiO₂ based V₂O₅-WO₃ catalysts", *Applied Catalysis B : Environmental* 20 (1999) 249-256
- [20] G. Sinquin, J. P. Hindermann, C. Petit, A. Kiennemann "Perovskites as polyvalent catalysts for total destruction of C₁, C₂ and aromatic chlorinated volatile organic compounds", *Catalysis Today* 54 (1999) 107-118
- [21] H. Nagataa, T. Takakuraa, S. Tashiroa, M. Kishidaa, K. Mizunob, I. Tamorib, K. Wakabayashia, "Catalytic oxidative decomposition of chlorofluorocarbons (CFCs) in the presence of hydrocarbons", *Applied Catalysis B : Environmental* 5 (1994) 23-31
- [22] G. Busca, L. Lietti, G. Ramis, F. Berti, "Chemical and mechanistic aspects of the selective catalytic reduction of NO_x by ammonia over oxide catalysts : A review", *Applied Catalysis B : Environmental* 18 (1998) 1-36
- [23] S. Krishnamoorthy, J. P. Baker, M. D. Amiridis, "Catalytic oxidation of 1,2-dichlorobenzene over V₂O₅/TiO₂-based catalysts", *Catalysis Today* 40 (1998) 39-46
- [24] M. P. Gonzalez-Marcos, J. I. Gutierrez-Ortiz, C. Gonzalez-Ortiz de Elguea, J. A. Delgado, J. R. Gonzalez-Velasco "Nickel on silica systems. Surface features and their relationship with support, preparation procedure and nickel content", *Applied Catalysis A : General* 162 (1997) 269-280

- [25] M. J. Tiernan, P. A. Barnes, G. M. B. Parkes, "New Approach to Investigation of Mechanisms and Apparent Activation Energies for the Reduction of Metal Oxides Using Constant Reaction Rate Temperature-Programmed Reduction", *The Journal of Physical Chemistry B* 103 (1999) 338-345
- [26] M. Boaro, M. Vicario, Carla de Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli, "The use of temperature programmed and dynamic/transient methods in catalysis : characterization of ceria-based, model three-way catalysts", *Catalysis Today* 77 (2003) 407-417
- [27] S. Hu, T. M. Apple, "¹⁵N NMR study of the Adsorption of NO and NH₃ on Titania-Supported Vanadia Catalysts", *Journal of Catalysis* 158 (1996) 199-204
- [28] G. Ramis, G. Busca, V. Lorenzelli, P. Forzatti, "Fourier transform infrared study of the adsorption and coadsorption of nitric oxide, nitrogen dioxide and ammonia on TiO₂ anatase", *Applied Catalysis* 64 (1990) 243-257
- [29] S. M. Jung, P. Grange "The investigation of mechanism of SCR reaction on a TiO₂-SO₄²⁻ catalyst by DRIFTS", *Applied Catalysis B : Environmental* 27 (2000) L11-L16
- [30] S. M. Jung, P. Grange "Investigation of the promotional effect of V₂O₅ on the SCR reaction and its mechanism on hybrid catalyst with V₂O₅ and TiO₂-SO₄²⁻ catalysts", *Applied Catalysis B :*

Environmental 36 (2002) 207-215

- [31] G. C. Bond, "Preparation and properties of vanadia/titania monolayer catalysts", *Applied Catalysis A : General* 157 (1997) 91-103
- [32] R. W. Joyner, J. B. Pendry, D. K. Saldin, S. R. Tennison "Metal-support interactions in heterogeneous catalysis", *Surface Science* 138 (1984) 84-94
- [33] M. A. Banares, M. V. Martinez-Huerta, X. Gao, J. L. G. Fierro, I. E. Wachs, "Dynamic behavior of supported vanadia catalysts in the selective oxidation of ethane In-situ Ramman, UV-Vis DRS and reactivity studies", *Catalysis Today* 61 (2000) 295-301
- [34] M. L. Ferreira, M. Volpe, "On the nature of highly dispersed vanadium oxide catalysts : effect of the support on the structure of VO_x species", *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical* 164 (2000) 281-290
- [35] S. Imamura, H. Tarumoto, S. Ishida, "Decomposition of 1,2-Dichloroethane on TiO₂/SiO₂", *Ind. Eng. Chem. Res.* 28 (1989) 1449-1452
- [36] I. E. Wachs, B. M. Weckhuysen, "Structure and reactivity of surface vanadium oxide species on oxide supports", *Applied Catalysis A : General* 157 (1997) 67-90
- [37] B. Grzybowska-Swierkosz, "Vanadia-titania catalysts for oxidation of o-xylene and other hydrocarbons", *Applied Catalysis A : General* 157 (1997) 263-310

- [38] G. Ramis, G. Busca, F. Bregani, P. Forzatti, "Fourier transform-infrared study of the adsorption and coadsorption of nitric oxide, nitrogen dioxide and ammonia on vanadia-titania and mechanism of selective catalytic reduction", *Applied Catalysis* 64 (1990) 259-278
- [39] A. M. Padilla, J. Corella, J. M. Toledo "Total oxidation of some chlorinated hydrocarbons with commercial chromia based catalysts", *Applied Catalysis B : Environmental* 22 (1999) 107-121
- [40] J. J. Spiveya, J. B. Butt, "Literature review: deactivation of catalysts in the oxidation of volatile organic compounds", *Catalysis Today* 11 (1992) 465-500
- [41] J. M. Jehng, G. Deo, B. M. Weckhuysen, I. E. Waches, "Effect of water vapor on the molecular structures of supported vanadium oxide catalysts at elevated temperature", *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical* 110 (1996) 41-54

감사의 글

대학원에 들어 와서 더욱 많은 것을 배우며 홍성수 교수님과 이근대 교수님, 이만식 선배님, 저의 동기님들과 저의 후배님들 너무나 소중한 만남이었고, 귀중한 시간이었습니다. 지나온 시간들이 비록 꼭 좋은 것들만은 아니었지만, 그러나 함께 웃고, 같이한 시간들은 저에게 더욱 많은 것을 생각하게 합니다. 2년이라는 시간이 비록 짧은 것은 아닌데 너무 빨리 지나가 버린 것 같습니다.

이 논문을 낼수 있도록 도와주신 홍성수 교수님께 감사드립니다. 교수님은 항상 저에게 아버지 같으신 분이셨고, 저 또한 그렇게 생각해 왔었습니다. 또한 음으로 양으로 저에게 많은 조언과 충고를 해준 이만식 선배님께 감사드립니다. 저의 부족하고, 철없는 저의 행동에 대하여 항상 이끌어 주시고, 저를 다독겨려 주셨습니다. 그리고 저의 동기 이광호님께 감사드립니다. 그 동기님과 저는 실험실에서 항상 같이 생활하였고, 많은 시간을 함께 보내었기에 소중한 분입니다. 그리고 저와 함께한 여러 후배님들과 동기님들에게도 다시 한번 진심으로 감사드립니다.

마지막으로 오늘에 있기까지 저를 키워주신 부모님께 감사드립니다. 제가 감히 부모님의 은혜에 보답한다는 말씀을 어찌 하겠습니까? 그러나 앞으로 더욱 열심히, 성실하게 하는 것이 오직 부모님의 은혜에 보답하는 것이라고 믿고 열심히 할 것을 이 글에서 다시 한번 약속드립니다.

감사합니다.

2004년 6월 문성우