

솔-젤법으로 제조된 TiO_2-SiO_2 촉매상에서 CFC-113의 산화분해반응에 관한 연구

장 원 철 · 이 두 형 · 이 태 진[†]

영남대학교 응용화학공학부
(1999년 1월 11일 접수, 1999년 10월 18일 채택)

A Study on Oxidative Decomposition of CFC-113 over TiO_2-SiO_2 Catalysts Prepared by the Sol-Gel Method

Won-Chul Chang, Doo-Hyoung Lee, and Tae-Jin Lee[†]

School of Chemical Engineering & Technology, Yeungnam University, Kyoungsan 712-749, Korea
(Received January 11, 1999; accepted October 18, 1999)

요약: CFCs(chlorofluorocarbons)에 의한 여러 지구 환경문제들이 발생되고 있는 가운데, 사용후 회수된 CFCs에 대하여 보다 안전한 파괴방법이 요구되고 있다. 이런 관점에서 CFC-113의 분해를 위한 보다 좋은 조건을 개발하고자 집속 산화분해반응하에서 솔-젤법으로 만들어진 에어로젤 TiO_2-SiO_2 (ATS) 촉매에 대하여 본 연구를 행하였다. 솔-젤법으로 만들어진 ATS 촉매가 초기 활성에서 우수하였지만 반응시간이 경과함에 따라 침전법에 의해 제조된 촉매보다 급격한 활성저하를 나타내었다. 이런 비활성화의 원인은 SEM-EDX와 XRD의 분석으로부터 생성가스 F_2 에 의한 촉매표면의 Si 원자에 대한 결합, 유출에 기인된 것으로 판단되었다. 그리고 ATS 촉매제조과정에서 prehydrolysis 방법으로 처리된 촉매가 촉매 표면의 산성도가 증가됨에 따라 촉매활성이 지속적으로 유지되고 촉매 파괴에 의한 비활성화가 느리게 진행되는 것이 관찰되었다. 또한 ATS 촉매 반응에 있어서 Ti의 mol 비가 80%까지 증가함에 따라 산성도가 증가되어 본 반응에서 활성 유지와 비활성화 진행속도가 느리게 됨을 발견할 수 있었다. 한편, ATS 촉매에 대해 황산이온처리된 ATS/SO_4^{2-} 촉매가 촉매의 활성유지와 비활성화 방지에 있어서 우수한 성질을 나타내었다. 그러므로 본 반응에 있어서 촉매 표면에 대한 황산이온의 처리가 촉매의 비활성화 방지에 기여할 수 있음을 알 수 있었다.

Abstract: The global environmental problems have been caused by the release of CFCs. Therefore, methods for safe destruction of recovered CFCs will be eventually needed. The objective of this study was to develop and test a catalyst operating at a mild condition for the decomposition of CFC-113. In this work, catalytic oxidative decomposition of CFC-113 was carried out over aerosol TiO_2/SiO_2 (ATS) catalysts prepared by the sol-gel method. All ATS catalysts(Ti/Si mol ratio = 1, 2, 2.33, 4) showed high initial activity. However, the deactivation of ATS catalysts was found that more remarkable due to an attack of fluorine and the destruction of ATS structure(Si-F reaction) from analyses of SEM-EDX, XRD than TiO_2/SiO_2 catalyst prepared by the precipitation method. ATS catalysts prepared by more acidic prehydrolysis condition were found to have still more activity and longer life-time by increasing of acidity. The activity of ATS catalyst also depend on the content of TiO_2 . There was reason that the acidity of the ATS catalyst was increased with the increased content of TiO_2 from 50 to 80 mol %. Solid superacid catalyst (ATS/SO_4^{2-}) modified with H_2SO_4 solution was prepared for high activity and lower deactivation. The reaction of ATS/SO_4^{2-} catalyst also exhibited even higher activity and lower deactivation than the original ATS catalyst. It is suggested that the addition of the sulphate species clearly inhibit the deactivation.

Keywords: catalytic oxidative decomposition, CFC-113, aerogel TiO_2-SiO_2 catalyst

1. 서 론

염화불화탄소(Chlorofluorocarbons; 이하 CFCs 명명)가 오존층을 파괴한다는 Rowland의 발표[1]이후 여러 연구결과에서 그 유해성이 나타나고 이에 대한 대체물질로서 HCFCs 등이 개발되어오고 있지만 이것 또한 독성이나 환경유해성 문제등에서 여러 문제점들이 밝혀지고 있다. 그러므로 CFCs는 현재 몬트리올 의정서에 의한 그 사용 규제가 이루어지고 있고, 지구온난화 기여물질로도 작용하여 기후변화 방지 협약에서도 그 사용과 처리가 규제되고 있다.

이런 관점에서 본 연구의 이전 연구보고[2]에서는 현재 존재하고 있는 CFCs의 사용후 안전한 연소분해처리와 촉매를 이용한 낮은 반응온도의 에너지 절약 방법으로 CFCs의 대표적 세정제인 1,1,2-

trichloro-1,2,2-trifluoroethane(이하 CFC-113 명명)에 대한 고체산 촉매상의 산화반응을 수행하였다. 그리고 그 연구결과로부터 촉매 반응의 활성점(active site)이 산점(acid site)이고, 제조된 여러 산 촉매중 침전법으로 제조된 TiO_2-SiO_2 촉매가 반응성과 촉매의 비활성화(deactivation)에 대해 좋은 성능을 가짐을 확인한 바 있다. 따라서 본 연구는 이전 연구의 연장선상에서 새로운 촉매제조 방법으로 알려지고 있는 에어로젤(aerogel)의 솔-젤(sol-gel)법의 장점을 이용한 방법으로 TiO_2-SiO_2 및 TiO_2-SiO_2/SO_4^{2-} 를 제조하여 그 반응성을 확인하였다.

즉, 1931년 Kistler[3]에 의해 처음으로 제조된 에어로젤은 솔-젤 반응에 의해 제조된 젤을 수축없이 초임계상태에서 건조됨으로써 젤의 골격구조가 그대로 유지되어 넓은 표면적과 큰기공부피를 가지며, 고온의 열처리 후에도 물질 자체내의 기공의 분포가 거의 변하지 않은 장점을 지닌다[4-6]. 그러므로 이런 에어로젤의 특징은 바로 넓은 반응 활성 표면적과 열적 안정성 등을 동시에 필요로

[†] 주 저자 (e-mail: tjlee@yucc.yeungnam.ac.kr)

하는 촉매의 특성요구에 부합될 수 있어 본 연구의 반응성 실험에 그 적용성 타진으로 연결되었다. 이를 바탕으로 이전 연구결과에서 가장 좋은 반응성을 나타낸 침전법에 의한 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 촉매와 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ 촉매와는 달리 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 의 구성 성분은 같지만 촉매 제조 방법을 전환시켜 본 연구에서는 상대적으로 넓은 표면적을 가질 수 있는 에어로젤 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 촉매와 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ 촉매를 제조하였다. 그리고 CFC-113의 산화분해 반응에서 반응활성을 보다 증진시키고 촉매 피독으로 작용하는 F(불소) 원자에 의한 촉매 비활성화의 방지를 모색하고자 하였다. 또한 반응성에 있어서 산점 분포에 관한 연구로 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 촉매의 솔-겔법 제조에 있어서 Ti의 mol 비를 변화시켜 이에 따른 촉매 산성도(acidity)의 영향과 그 반응성도 함께 조사하였다.

2. 실험

2.1. 촉매 제조

본 실험에서 솔-겔법으로 합성된 에어로젤 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ (Aerogel Titania-Silica, 이하 ATS 명명) 촉매의 원료로는 alkoxide로서 TEOS(tetraethyl orthosilicate)와 TB(titanium n-butoxide) 특급시약이 Aldrich Chemical Co.로부터 구매하여 사용되었으며, alkoxide에 대한 알콜 용매로서는 메탄올(특급시약)과 소량의 증류수가 사용되었다. 그리고 본 촉매제조에서 alcogel을 만들기 위한 조성 조건은 Ti^{4+} or $\text{Si}^{4+}/\text{solvent} = 0.625$ mmol/ml, $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}^{4+}$ or $\text{Si}^{4+} = 4.0$ ml/mol이었다. 촉매제조는 Suh 등[7]이 제안한 방법에 의해 먼저 glovebox 내에서 알콜 용매와 alkoxide 연속적인 교반작업으로 이루어졌다. 특히 TEOS의 반응성이 TB에 비해 매우 느리므로 이를 동시에 합성하고 균일한 혼합물을 얻기 위해 prehydrolysis 방법으로 TEOS를 미리 가수분해시키고, 5시간이 경과한 후 TB를 가하여 축합반응(condensation) 단계를 거쳐 고체의 colloid 현탁액 상태인 솔(sol)을 형성시켰다. 또한 위의 방법과는 달리 non-prehydrolysis 방법으로 TEOS와 TB를 동시에 첨가하고 솔을 형성시키는 방법으로도 촉매를 제조하였다. 그리고 난 뒤 이 솔들이 질산의 농도에 따라 성장하여 용매에 젖어있는 겔을 형성하게 되면 용매의 제거를 위해 이 겔들을 다시 이산화탄소를 이용한 초임계 상태(60 °C, 24 MPa)에서 건조시킴으로써 요구하는 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 에어로젤 촉매를 제조하였다. 그리고 이런 과정을 거친 촉매들을 다시 연관로에서 300 °C, 헬륨가스 흐름하에서 2시간과 500 °C, 산소가스 흐름하에서 2시간의 소성과정을 거침으로써 최종적인 ATS 촉매가 제조되었다. 이렇게 만들어진 ATS 촉매는 porosimeter (Micrometrics사 ASAP-2000)를 통해 mesopore 영역의 좁은 기공분포의 특성을 확인함으로써 aerosol 촉매의 성공적 제조 여부를 판단할 수 있는데[4], Figure 1에 나타난 것처럼 본 실험에서 제조된 촉매의 기공크기 분포도 mesopore 영역에서 좁은 기공분포를 가진 것을 관찰함으로써 올바른 에어로젤 ATS 촉매가 만들어진 것을 알 수 있었다.

ATS 촉매를 통한 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ 촉매제조는 ATS 촉매를 여과지에 올려 놓고 1N H_2SO_4 용액 30 mL을 연속적으로 붓는 것을 통해 촉매의 표면을 황산 이온처리하여 제조하였다. 그리고 자연건조와 120 °C의 드라이 오븐내에서 12시간 건조과정을 거친 후, 공기 분위기하에서 다시 500 °C, 3시간 소성시킴으로써 원하는 에어로젤 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ 촉매를 얻을 수 있었다. 제조된 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ 촉매의 초강산 촉매 확인은 Sohn 등[8]이 제안한 방법에 의해 FT-IR 분석으로부터 확인하였다. 황산 처리한 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 촉매(500 °C, 3시간 소성) 시료의 FT-IR spectra에서 1220~1210, 1134~1130, 1060~1050 cm^{-1} 부근에서 황산이온에 의한 3개의 흡수 band가 나타남으로 인해 이로부터 ATS 촉매의 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$

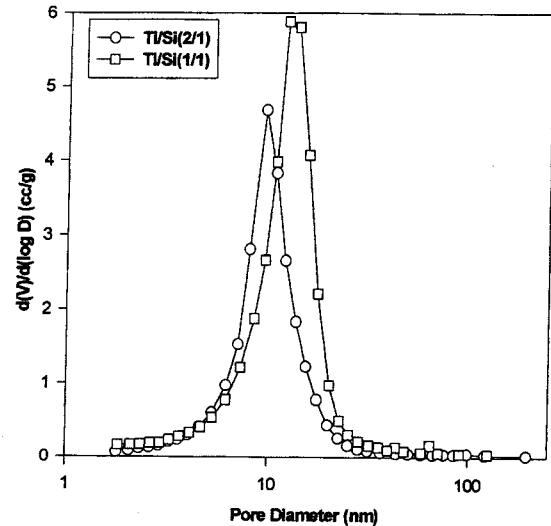


Figure 1. Pore size distribution of $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ catalysts by the sol-gel method(Ti/(Si+Ti) mol % ratio = 66.7; ○, 50; □).

초강산 촉매가 성공적으로 제조되었음을 확인할 수 있었다.

촉매에 대한 산점 분포의 확인은 이전 연구결과와 방법과 마찬가지로 Summan 등[9]이 제시한 DSC를 통한 측정방법으로 조사하였다. DSC의 산점 분포측정에는 triethylamine(TEA)을 사용하게 되는데, 소성시킨 촉매들을 과량의 TEA에 오랜 시간동안 담가 두었다가 DSC로 측정하기 1시간 전에 꺼내어서 80 °C 1시간 정도 다시 건조시켰다. 그리고 나서 측정 시료 용기(sample cell)의 알루미늄 도가니에 TEA로 처리된 촉매를 약 10 mg 넣고 기준시료 용기(reference cell)의 알루미늄 도가니에는 같은 무게의 TEA로 처리하지 않은 원 촉매의 시료를 채워서 50~600 °C까지 분당 20 °C의 승온 속도를 통해 산점의 분포를 확인하였다. 그리고 반응의 비활성화에 대한 ATS 촉매와 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ 촉매상에서 산화반응 전후에 대한 촉매 피독의 영향을 관찰하기 위해 SEM-EDX와 XRD를 통해 촉매 표면 구성성분의 변화 여부를 분석함으로써 F와 Si의 반응에 따른 그 유출정도를 관찰하였다.

2.2. 실험장치 및 방법

반응실험은 통상적인 상압하의 흐름반응기로 1/2인치 stainless 316-steel tube를 사용하였으며, 촉매들은 1 g을 충전시켰다. CFC-113은 헬륨가스를 운반 가스로 하여 saturator를 통해 원하는 양만큼의 포화증기 상태로 반응기에 유입시켰다. 반응물의 조성은 일반적으로 반도체 세정공정에서 사용후 배출되는 CFC-113의 농도가 1000 ppm 정도임을 감안하여 CFC-113 0.5%(5000 ppm), O_2 20%, He 79.5%의 조성으로 총 유량은 100 mL/min으로 유지하였다. 반응후의 생성물과 미반응물에 대한 분석은 GC(Shimadzu GC-14B) TCD를 이용하여 분석하였으며 GC의 충전물질로는 Porapak Q를 사용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 촉매의 기본물성 및 반응성 비교

촉매의 CFC-113에 대한 활성(activity)을 조사하기 앞서 촉매에 대한 BET표면적과 기공부피(pore volume), 평균 세공직경(pore size diameter)의 기본 물성을 확인하였다. Table 1에 나타난 것처럼 이전 실험 연구보고에서 사용된 침전법에 의한 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 촉매의 BET 표면적이 약 200 m^2/g 인 것에 비하여 ATS 촉매가 전반

Table 1. Characteristics of Various Aerogel Titania-Silica Catalysts after Calcination at 773 K for 2 h (NPH: Non-prehydrolysis Treatment, PH: Prehydrolysis Treatment)

Notation	Ti mol %	Si mol %	Sol-Gel treatment	BET area (m ² /g)	Pore vol. (cc/g)	Avg. pore dia.(nm)
ATS(50)	50	50	NPH	653	1.73	10.5
ATS(50)	50	50	PH	461	1.23	12.1
ATS(66.7)	66.7	33.3	NPH	535	1.58	11.7
ATS(66.7)	66.7	33.3	PH	487	1.47	12.1
ATS(60)	60	40	NPH	510	1.48	11.6
ATS(60)	60	40	PH	436	1.30	11.9
ATS(70)	70	30	NPH	401	1.41	14.1
ATS(70)	70	30	PH	381	1.30	13.6
ATS(80)	80	20	NPH	360	1.29	14.3
ATS(80)	80	20	PH	361	1.07	11.9

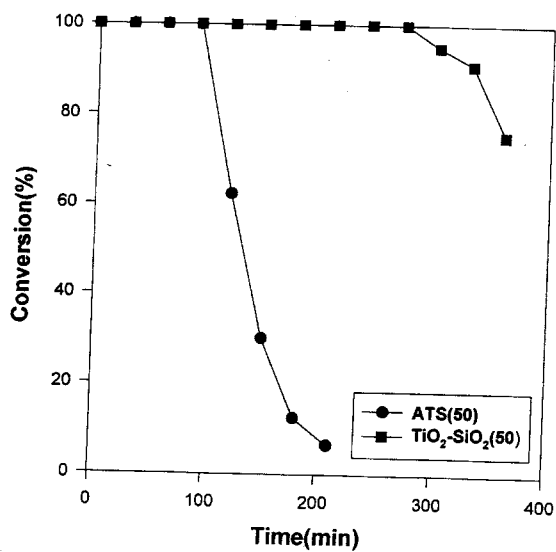


Figure 2 Comparison of CFC-113 decomposition activities of TiO₂-SiO₂ catalysts by the precipitation method and the sol-gel method(Ti/(Si+Ti) = 50%; ■: precipitation, ●: sol-gel method).

적으로 넓은 표면적을 가지고 있어서 반응 활성이 좋을 것으로 판단되었다. 촉매 구성 성분에 대한 Ti/(Si+Ti)의 mol 비에 따른 특징에 있어서는 Ti 비가 커짐에 따라 BET 표면적과 기공부피는 상대적으로 줄어들었고 평균세공직경은 Ti 70~80%의 mol 비에서 최대의 크기를 보임을 확인할 수 있었다.

반응성 실험은 우선 기본 물성확인을 거친 촉매들중 가장 넓은 BET 표면적을 가진 Ti 50 mol% ATS 촉매에 대하여 수행하여 이전 연구결과에서 중점적으로 다루어진 침전법 제조의 Ti 50 mol% TiO₂-SiO₂ 촉매의 반응결과와 비교하였다. Figure 2에 나타난 바와 같이 ATS 촉매는 반응초기부터 2시간 정도까지 침전법으로 제조된 TiO₂-SiO₂ 촉매와 같이 분해활성이 좋게 나타났으나 2시간 이후에는 촉매의 비활성화 현상이 나타나고 그 진행속도도 침전법 제조촉매보다 급격하게 진행되는 현상을 나타내었다. 이런 결과에 대하여 우선 비활성화 현상은 Table 1에서 나타난 것처럼 ATS 촉매가 초기에는 TiO₂-SiO₂ 자체의 넓은 표면적에 분포되어 있는 많은 활성점으로 인해 높은 활성을 나타내지만, 이전 연구결과[2]의 침전법 TiO₂-SiO₂ 촉매처럼 촉매입자상의 Si 원자에 대한 분해 생성가스중의 F 원자 공격에 의한 활성점인 산점의 상실에 기인된 것으로 판단되었다. 또한 ATS 촉매의 상대적으로 급격한

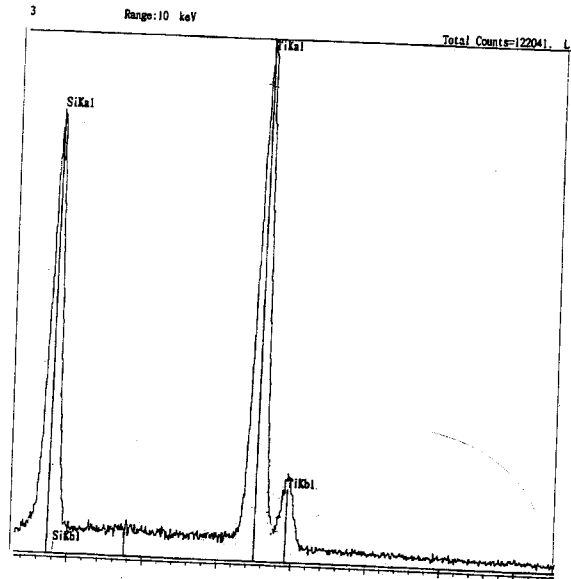


Figure 3. SEM-EDX peaks of ATS catalyst before the reaction (Ti/(Si+Ti) = 50%).

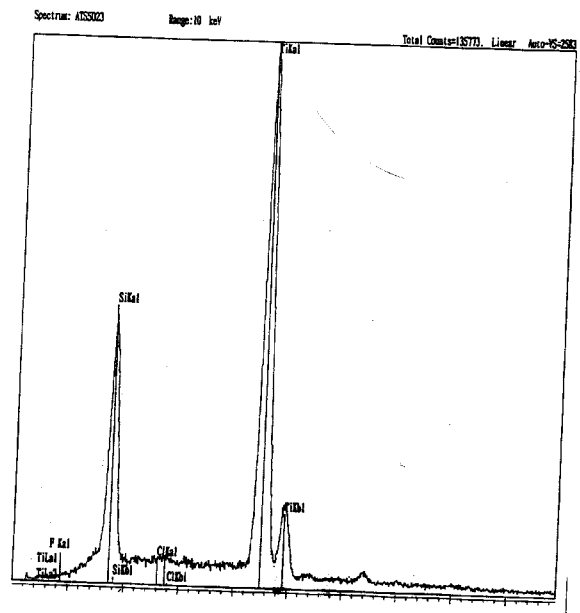


Figure 4. SEM-EDX peaks of ATS catalyst after the reaction for 2.5 hr(Ti/(Si+Ti) = 50%).

비활성화는 침전법으로 제조된 TiO₂-SiO₂보다 ATS 촉매가 에어로젤 자체의 넓은 표면적 특성으로 비록 활성점인 산점이 표면에 많이 존재하지만, 반대로는 분해후 생성되는 F₂ 가스와 촉매입자상의 Si이 보다 많게, 빠른 상태로 결합되어 유출되므로 이로부터 Si의 급격한 상실로 인한 ATS 촉매상의 산점 붕괴가 이루어져, 더욱더 빠른 촉매의 비활성화가 진행된 것으로 여겨졌다.

이에 대한 근거는 ATS 촉매입자의 반응전후에 대한 SEM-EDX와 XRD 분석으로 유추할 수 있었다. 먼저 ATS 촉매의 반응전후에 대한 ATS 촉매입자 표면의 SEM-EDX 성분분석으로 Si 원소의 상실정도를 확인하였다. Figures 3, 4에 나타난 결과처럼 ATS 촉매상에서 2시간 30분의 반응과정에서 F의 강한 결합력에 의한 Si와의 혼합물 형성에 의한 유출로 상당한 양의 Si 원자가 촉매

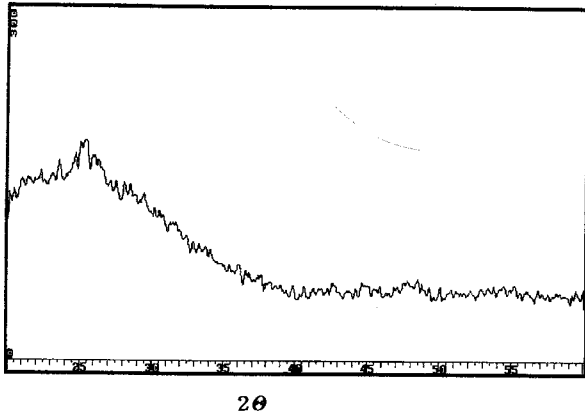


Figure 5. XRD patterns of ATS catalyst before the reaction.

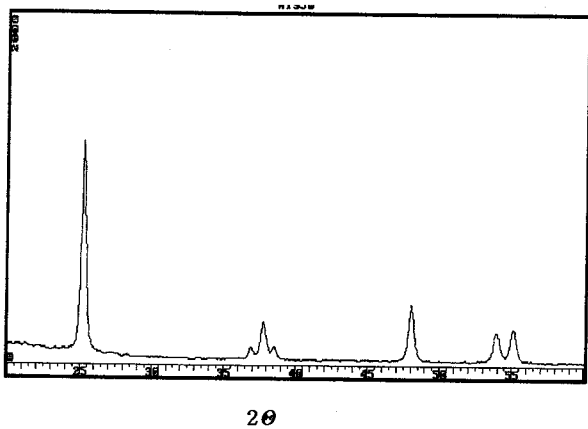


Figure 6. XRD patterns of ATS catalyst after the reaction for 2.5 hr (anatase type TiO_2).

표면으로부터 떨어져 나갔음을 확인할 수 있었다. 또한 이는 상실된 Si 양이 침전법으로 제조되어 반응실험한 이전 연구의 침전법 TiO_2-SiO_2 촉매의 10시간 반응 후의 Si 상실된 양보다 상대적으로 짧은 시간에 훨씬 많은 양이 상실된 것으로 드러나, 보다 빠른 비활성화가 진행되었음을 확인할 수 있었다.

그리고 앞에서 언급한 생성분해가스 F_2 와 촉매입자상의 Si의 결합에 의한 유출 증가는 반응전후의 ATS 촉매입자에 대한 XRD의 피크 관찰로서도 재확인할 수 있었다. Figures 5, 6의 XRD pattern에서 나타난 것처럼 반응전에는 ATS 촉매가 전형적인 무정형 TiO_2-SiO_2 피크를 나타내었지만, 반응 후에는 Si 원소의 상실로 SiO_2 에 둘러싸여져 있던 미세한 크기의 TiO_2 입자들이 영커 촉매 입자표면으로 돌출되어 이로부터 전형적인 anatase형태의 XRD TiO_2 피크가 관찰됨에 따라 촉매입자상의 Si 원소상실이 ATS 촉매의 급격한 비활성화에 대한 원인으로 판단되었다. 이런 결과들로부터 ATS 촉매제조는 ATS 촉매상의 CFC-113 분해반응에서 초기활성은 넓은 표면적으로 인해 활성이 좋게 유지되었지만, 반응이 진행됨에 따라 침전법으로 제조된 TiO_2-SiO_2 촉매보다 더욱더 빠르게 F 원자의 공격에 의한 급격한 활성저하로 촉매의 비활성화 방지와 활성의 지속적 유지에 있어서는 별다른 향상을 기할 수가 없었다.

3.2. Prehydrolysis와 Non-prehydrolysis 방법에 따른 반응성과 Ti/Si의 mol 비에 따른 반응성 비교

촉매제조 방법에서 보다 균일한 활성 성분의 분포를 위해 prehydro-

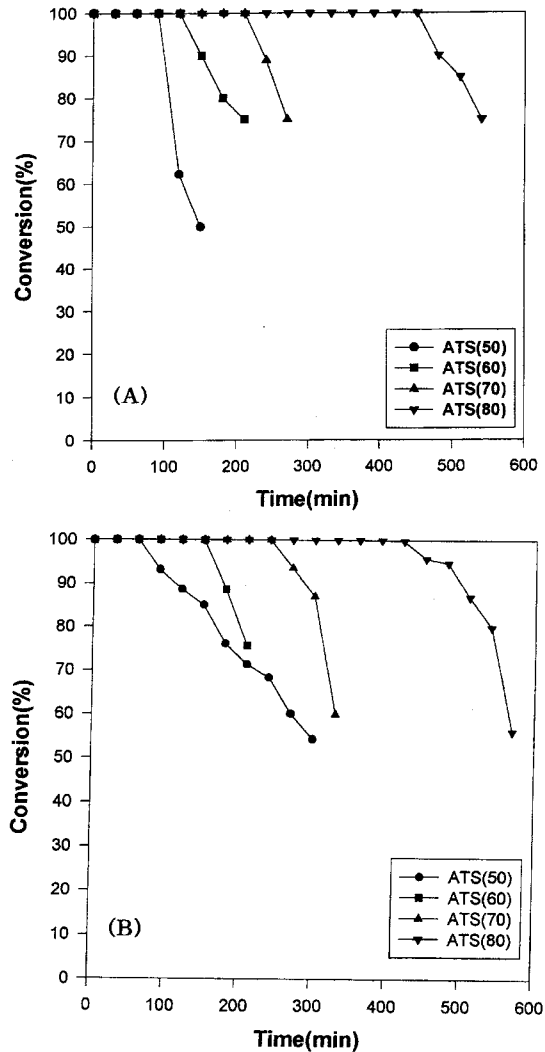


Figure 7. Comparison of CFC-113 decomposition activities of ATS catalyst by the non-prehydrolysis and the prehydrolysis treatment (A: non-prehydrolysis, B: prehydrolysis; * Ti mol% ratio).

lysis의 방법을 선택하였는데 3.1의 촉매물성 내용에서 언급된 바와 같이 BET표면적 분석에서는 촉매의 반응표면적이 보다 넓어진 효과를 발견할 수 없었다. 그러나 Figure 7(A), (B)에 도시한 바와 같이 prehydrolysis로 처리한 ATS 촉매(B)의 반응에 있어서는 비활성화가 이루어지는 정도가 nonprehydrolysis된 ATS 촉매(A)보다 완만하고 활성도 유지 측면에서도 다소 나아진 경향을 발견하였다. 이런 점은 Ko 등[10,11]의 주장에 의하면 솔-겔법으로 만들어진 TiO_2-SiO_2 와 ZrO_2-SiO_2 촉매의 경우, prehydrolysis 처리를 하면 전체의 산량(total acid amount)과 산강도가 증가한다는 보고 내용과 연관되어 해석되어질 수 있다. 즉, 이 내용은 prehydrolysis 처리에 의한 많은 산점과 산강도 유지가 본 반응에서 활성점이 산점인 사실에 비추어 볼 때, 보다 좋은 반응활성 유지와 비활성화의 느린 진행으로 유도될 수 있는 사실로 연결되어 설명될 수 있다. 그러므로 본 실험에서도 이런 판단의 입증을 위해 prehydrolysis 처리 유무에 대한 Ti 50 mol%의 ATS 촉매의 DSC를 이용한 산점 분포와 산강도 측정실험을 수행하여 그 결과를 Figure 8에 나타내었다. Figure 8에 나타난 것처럼 prehydrolysis

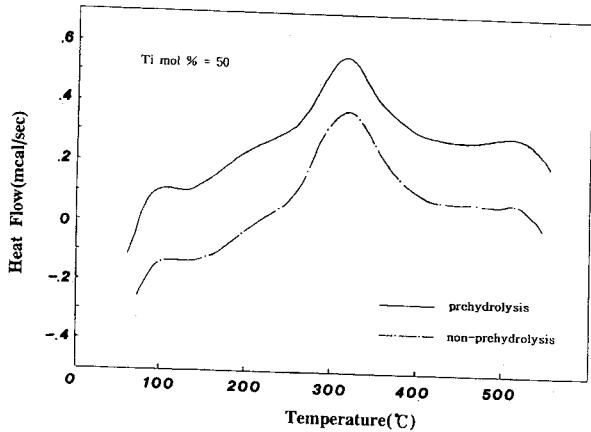


Figure 8. DSC thermograms for TEA desorption from the acid site of ATS catalysts by the non-prehydrolysis and the prehydrolysis treatment (Ti/(Si+Ti) = 50%).

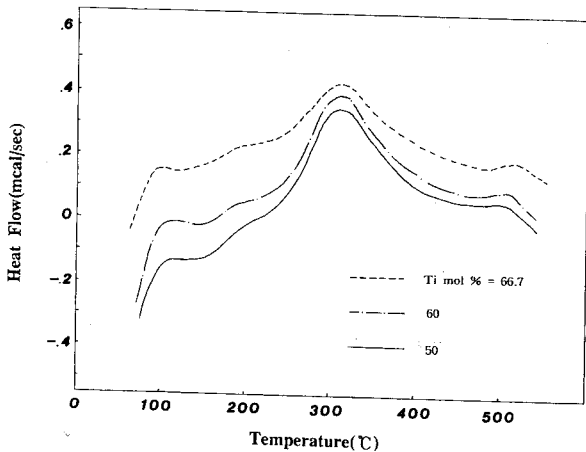


Figure 9. DSC thermograms for TEA desorption from the acid site of ATS catalysts with the content of Ti mol % ratio.

처리된 촉매가 non-prehydrolysis 처리된 촉매보다 많은 TEA 흡착량을 가짐으로써 보다 많고 강한 산점을 가지고 있음을 확인할 수 있었다.

따라서 ATS 촉매제조에서 prehydrolysis 처리된 촉매가 non-prehydrolysis 처리된 촉매보다 Ti와 Si의 혼합상태가 더 균일한 상태로 촉매표면에 존재하여 상대적으로 많고 강한 산점을 가지어로부터 반응에 대한 활성유지와 비활성화 방지에 대해 보다 나은 결과로 나타났다고 여겨졌다. 그리고 이런 사실은 에어로젤 상태의 ATS 촉매에 있어서 prehydrolysis 처리된 방법으로 ATS 촉매표면이 상대적으로 더 많은 산점과 산강도를 가지게 할 수 있음으로써 반응의 촉매 피독을 저지시켜 반응활성을 지속적으로 유지시킬 수 있는 하나의 방법으로 이용될 수 있을 것으로 판단되었다.

Figure 7(A), (B)의 ATS 촉매의 Ti mol% 비에 따른 반응활성도 비교에 있어서도 prehydrolysis 처리여부에 관계없이 촉매 전체 성분에서 Ti의 mol비가 상대적으로 높아져 감에 따라 뚜렷한 반응 활성 유지와 비활성화가 느리게 진행되는 것을 확인할 수 있었다. 그리고 이런 결과에 대해서는 Imamura 등[12]의 연구결과에서 Ti 성분이 증가함에 따라 산점이 증가한다고 주장한 사실과 본 실험에서 행한 Ti mol 비 증가에 따른 각 ATS 촉매의 DSC 측정결과로써 그 이유를 잘 설명할 수 있었다. Figure 9의 DSC의 ATS 촉매 측정에서 나타난 것처럼 Ti의 구성비가 높아져 감에 따라

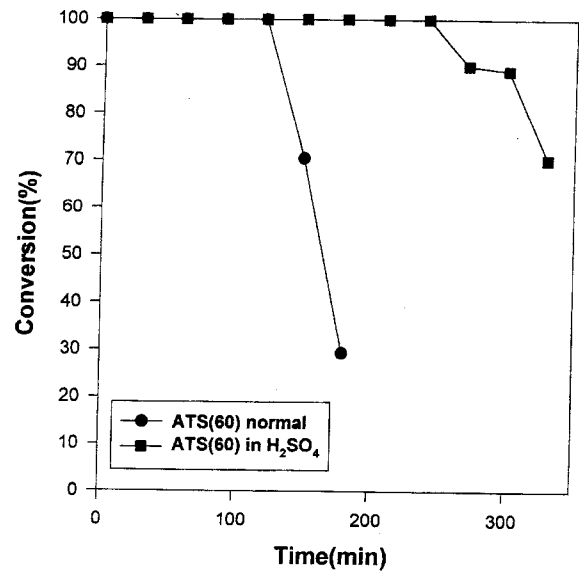


Figure 10. Effect of ion-sulfate treatment on ATS catalysts (Ti/(Si+Ti) = 60%).

TEA의 흡착량이 많아짐으로써 점차적으로 많은 산점의 양과 보다 강한 산점이 생성되어짐을 알 수 있었다. 이런 사실은 CFCs의 산화분해 반응에 대하여 활성점으로 알려진 산점이 촉매에서 Ti의 성분이 증가하므로써 다수 존재하게 되어 반응활성이 증가되었다는 것을 의미하며, 이런 내용은 바로 Imamura의 연구 내용과도 잘 부합되었다. 한편, Imamura의 연구내용에서 Ti 성분이 너무 높아지게 되면 Si가 극소량만 존재하게되어 산성도가 그렇게 높지 못하게 나타난다는 주장에 대해서는 본 연구에서 ATS 촉매에 대한 Ti의 mol 비가 에어로젤 촉매 제조 방법상 80% 이상의 제조가 본 실험실 여건의 촉매과정상에서는 TEOS의 hydrolysis 과정이 너무 느려 이를 제조하기에는 난점이 커서 본 반응에 대한 실제적 확인은 불가능하였다.

3.3. ATS촉매에 대한 초강산촉매의 적용

본 연구의 이전 연구결과에서 침전법으로 제조한 TiO₂-SiO₂ 촉매에 대해 황산이온(SO₄²⁻) 처리를 하여 활성점인 산점을 강산점으로 강화함으로써 촉매의 활성유지 및 촉매 비활성화 방지에 대한 내구성을 강화할 수 있었다. 이런 점에 착안하여 본 ATS 촉매에 대해서도 같은 방법으로 초강산 촉매처리를 하여 이에 대한 반응 활성을 확인하였다. Figure 10에 나타난 결과와 같이 황산이온처리를 함으로써 ATS 촉매에 의한 TiO₂-SiO₂/SO₄²⁻의 고체초강산 촉매가 일반적인 ATS 촉매보다 훨씬 지속적인 활성을 가짐을 알 수 있었다. 그러므로 이런 결과를 본 연구의 이전 연구결과[2]와 결부시켜볼 때 황산 이온처리를 통한 초강산 촉매의 제조는 CFCs에 대한 산화분해반응의 활성도 유지와 촉매의 비활성화 방지에 대해 적절한 방법으로 판단되었다. 그러나 한편으로는 ATS에 의한 초강산 촉매가 Figure 10에서 보는 바와 같이 4시간 이후에 나타나는 활성저하에 대해서는 3.1에서 언급한 반응성 연구결과와 연관하여 ATS 촉매상에서 에어로젤 촉매 구조와 골격 등의 강화 등, 다양한 촉매구조의 개선방법이 확보되지 않으면 본 반응의 촉매피독에 대한 비활성화의 완전한 탈피는 다소 무리인 것으로 여겨졌다.

4. 결 론

솔-젤법을 이용한 ATS 촉매제조부터 CFC-113에 대한 접촉산화

분해반응을 수행하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 솔-겔법을 통해 만들어진 TiO_2-SiO_2 가 침전법으로 만들어진 촉매와 같이 초기활성에서는 우수하였지만 반응시간이 경과됨에 따라 침전법으로 제조된 촉매보다 급격한 활성저하를 나타내었다.

2) 솔-겔법을 통해 만들어진 TiO_2-SiO_2 의 반응에 대한 비활성의 원인도 SEM-EDX와 XRD 분석으로부터 F에 의한 Si 원소의 상실에 기인한 것으로 판단되었다.

3) 솔-겔법을 통한 ATS 촉매의 제조과정에서 prehydrolysis된 촉매가 산성도의 증가로 인해 활성이 어느 정도 지속적으로 유지되고, 촉매 피독에 대한 비활성화도 느리게 진행됨을 발견할 수 있었다.

4) ATS 촉매의 반응에 있어서 Ti의 비가 50~80% 정도까지 증가함에 따라 반응 활성점인 산점의 분포와 강도가 증가하고 반응 활성의 지속적인 유지와 비활성화가 저지되는 현상을 관찰할 수 있었다.

5) ATS 촉매에 대하여 황산이온 처리된 초강산촉매제조가 비활성화 진행을 저지시킬 수 있음으로 인해 초강산촉매 제조방법이 CFCs의 접촉산화반응에 대하여 적절한 제조 촉매제조방법이 될 수 있음을 확인하였다.

감 사

본 연구는 1998년도 영남대학교 학술연구 자유공모과제 연구비 지원에 의해 수행된 것입니다. 본 연구를 후원한 영남대학교에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. M. J. Molina and F. S. Rowland, *Nature*, **249**, 811 (1974).
2. 장원철, 이태진, *대한환경공학회지*, **19**, 245 (1997).
3. S. S. Kistler, *Nature*, **127**, 741 (1931).
4. 서동진, *촉매*, **12**, 3 (1996).
5. G. M. Pajonk, *Appl. Catal.*, **72**, 217 (1991).
6. W. Zou and R. D. Gonzalez, *Appl. Catal.*, **126**, 351 (1995).
7. D.-J. Suh and T.-J. Park, *Chem. Material*, **8**, 509 (1996).
8. J. R. Sohn and H. J. Jang, *J. Catal.*, **132**, 563 (1991).
9. A. K. Aboul-gheit and A. M. Summan, "A new Approach for Studying the Acid Strength Distribution in Hydrotreating Catalysts by Differential Scanning Calorimeter", *Catalysts*, Ocelli M. L. and Anthony, R. G. (Eds), Elsevier, Amsterdam, p. 181-186 (1989).
10. David A. Ward and Edmond I. Ko, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 421 (1995).
11. 설용건, 양재춘, *촉매*, **12**, 38 (1996).
12. S. Imamura, T. Shiomi, S. Ishida, and K. Utani, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 1758 (1990).