

수소첨가반응용 니켈 촉매의 활성재생에 관한 연구 (I)

박 포 원 · 임 기 철* · 이 호 인

서울대학교 공과대학 공업화학과 (151-742) 서울특별시 관악구 신림동 산 56-1

*과학기술정책연구소 (130-650) 서울특별시 동대문구 청량사서함 255호

(1991년 1월 11일 접수)

A Study on the Regeneration of Ni Catalyst for Hydrogenation (I)

Paul Worn Park, Ki-Chul Lim* and Ho-In Lee

Department of Chemical Technology, College of Engineering,

Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

*Science & Technology Policy Institute, P. O. Box 255, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea

(Received January 11, 1991)

요 약

탄소 침적과 황피독된 수소 첨가용 Ni 촉매의 재생에 관하여 연구하였다. 탄소 침적된 촉매를 수소로 재생할 경우, 재생율은 높았으나 재생 시간이 길었으며 침적된 탄소가 완전히 제거되지 않았다. 산소로 재생할 경우에는 재생시간이 단축되었고 대부분의 침적된 탄소를 제거시킬 수 있었으나 반드시 환원과정이 뒤따라야 한다는 문제점이 있었다. 황에 완전히 피독된 촉매를 수소와 수증기만으로 재생 처리할 경우 활성의 회복을 기대할 수 없었으나, 산소가 포함된 재생 처리에는 650 °C 에서 활성이 60 % 까지 회복되었으며, HCl 이 첨가된 경우에는 특히 저온에서 활성이 45 % 정도까지 회복되었다. 수증기는 촉매의 소결현상을 촉진시키나, 산소 또는 염소는 소결억제 효과가 있는 것으로 나타났다.

Abstract : Regeneration of Ni catalyst deactivated by carbon-deposition and sulfur-poisoning was studied. When a carbon-deposited catalyst was regenerated by hydrogen, the final recovery of catalytic activity for benzene hydrogenation was large but relatively long period of regeneration was required, and furthermore the deposited carbon could not be removed completely. In case of oxygen-treatment, the regeneration rate was high and the deposited carbon could be removed almost completely after a subsequent reduction treatment. When a sulfur-poisoned catalyst was regenerated by hydrogen and water vapor, the catalytic activity was not recovered. The regeneration treatment with oxygen at 650 °C recovered the catalytic activity up to 60 % of the initial value. When Cl⁻ was added to oxygen, the activity was easily recovered to 45 % of the initial value even after treatment at 500 °C. Sintering of the dispersed Ni particles was enhanced by water vapor but was hindered by oxygen and chlorine addition.

1. 서 론

나프타를 수증기 크래킹하여 에틸렌과 프로필렌을 얻는 과정에서 부산물로 고급(분자량이 큰) olefin 및 diolefin 을 포함하는 cracked oil 이 얻어지는데, 이를 중합한 것을 석유수지(petroleum resin)라 한다. 시판되는 석유수지는 이러한 cracked oil(styrene, o, m, p-vinyl toluene, indene 등이 주성분)에 수소 첨가용 촉매(대부분이 Ni 계통의 VIII 족 전이금속)를 사용하여 얻은 탈색된 고급 석유수지로서 다양한 용도를 지닌다.

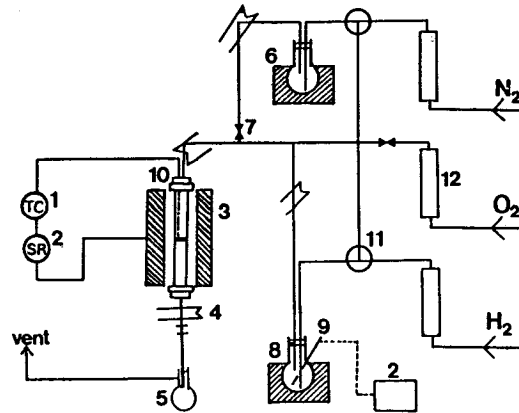
그러나 현재 공정상, 석유수지를 위한 수소 첨가용 촉매는 1회 사용으로 그치며 재사용시에는 현저한 활성저하를 보인다. 촉매의 1회 사용량 비용이 막대함을 감안할 때 폐촉매의 재사용 여부는 시급한 문제이므로 이러한 폐촉매의 활성 개선을 목적으로 연구를 수행하였다. 뿐만 아니라, 현재 국내의 우수한 촉매공정으로부터 막대한 양의 폐촉매가 누적되고 있으나 이것을 적당히 활용할 수 있는 능력의 부족으로 대부분 활용을 못하고 있는 실정이다. 이러한 폐촉매의 활용에 대한 연구는 촉매 및 촉매공정의 특성을 이해하는 데 많은 도움이 될 뿐 아니라 장차 새로운 촉매의 개발 또는 개선에 크게 공헌할 수 있을 것으로 생각된다.

촉매의 비활성화에는 poisoning, fouling, thermal degradation, loss of catalytic material 등 크게 4 가지의 기본 메카니즘으로 구분할 수 있다. 본 연구에서는 석유화학 공정에 있어서 심각한 문제로 대두되는 탄소침적현상(fouling)과 황의 흡착(poisoning)에 대한 촉매의 재생을 시도하였다.

2. 실험

2. 1. 반응장치 및 실험방법

반응장치는 Fig. 1에 나타난 것처럼 연속흐름식 장치로서 각종 기체(H_2 , N_2 , O_2)는 유량계를 거쳐 반응기 내로 유입되게 하였으며, 수소는 벤젠 포화기를 거치면서 벤젠 증기와 함께 반응기 내로 들어가게 하였다. 이때 수소/벤젠 몰비와 공간속도는 유입되는 수소의 양과 벤젠 포화기의 온도를 조절하여 항상 수소/벤젠의 몰비 3 : 1, 공간속도 120 cc/min 으로 고정시켜 실험하였다.



- | | |
|---------------------------|----------------------|
| 1. Temperature controller | 7. Needle valve |
| 2. Sensitive relay | 8. Benzene saturator |
| 3. Electrical furnace | 9. Magcon regulator |
| 4. Heating band | 10. Reactor |
| 5. Water condenser | 11. Three-way valve |
| 6. Thiophene saturator | 12. Rotameter |

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

반응관 내에 충전되는 촉매의 무게는 200 mg 으로 고정하였으며, 신촉매의 경우는 반응 전에 수소를 120 cc/min 의 유속으로 200 °C 에서 30 분간 흘려 촉매의 산화피막과 촉매내에 소량 존재하는 수분을 제거한 후 반응에 사용하였다. 정제촉매와 폐촉매의 경우에는 바로 재생처리를 한 후 반응 실험에 이용하였다.

재생처리를 위하여 산소, 수소, 질소 및 H_2O 등을 사용하였는데 H_2O 는 미량 펌프(Prominent, MBK-5/200)를 사용하여 주입하였다. 주입된 H_2O 는 가열 밴드에 의하여 예열된 후 운반기체인 N_2 에 의해 기화되어 반응기로 유입되었다. 산소는 촉매상에 흡착되어 있는 탄소질이나 황을 산화시킬 때 사용되었고 수소는 촉매의 환원과 벤젠 수소화 반응에 사용되었다. 황 피독을 위해서는 thiophene (C_4H_4S) 포화기를 사용하였다. 이 포화기는 항상 상온에서 사용하였으며, 질소를 사용하여 반응기 상당부로 thiophene 증기를 유입시켰다.

2. 2. 촉매의 사용

본 실험에서는 비교연구를 위하여 상업용 촉매를

사용하였다. 이 촉매는 Ni가 주성분으로 약 50 wt %의 Ni를 SiO₂가 주성분인 담체에 담지한 것으로 Cu와 Cr을 조촉매로 사용한 분말형 촉매이다. 탄소 침적된 촉매로는 석유수지 수침 후에 회수한 폐촉매를, p-menthane을 용매로 사용한 Soxhlet 장치로 24시간 세척한 후 진공건조기(10 mmHg 이하, 60 °C 이하)로 24시간 건조시켜 사용하였다. 황 피독 실험시에는 thiophene을 사용하여 피독시켰으며, 재생 처리에 따른 황 피독 정도의 변화를 X-선 형광분석법(XRF)으로 분석하였다.

본 연구에서 사용한 용어 중, 신촉매(fresh catalyst)란 사용하지 않은 촉매를, 정제촉매(refined catalyst)란 기 사용 촉매에 흡착된 수지만을 p-menthane으로 세척한 촉매를, 재생촉매(regenerated catalyst)란 정제촉매를 재생처리한 촉매를, 그리고 폐촉매(waste catalyst)란 수침반응에 사용한 후 아무 처리도 하지 않은 촉매를 각각 말한다.

2. 3. 실험조건의 선택

촉매의 활성측정은 벤젠 수소화 반응을 모델반응으로 하여 벤젠의 전환율로 대신하였다. Ni 촉매의 벤젠 수소화 반응은 상압 하, 150-180 °C 온도 범위에서 최대 활성을 보인다[1]. 본 연구에서는 150 °C를 벤젠 수소화 반응의 최적온도로 선택하였다. 이 온도에서는 생성물이 사이클로hexan 뿐이나[2], 160 °C 이상에서는 벤젠의 일부가 C₁-C₄로 분해된다. 이 C₁-C₄가 벤젠수소화 반응을 방해하기 때문에 벤젠의 전환율이 변화하게 되어 촉매활성을 정확하게 측정할 수 없게 된다. 황이 피독된 촉매의 경우에는 반응 최적 온도가 190 °C로 이동하였다.

본 실험에서 재생처리에 사용한 기체는 수소, 산소, 질소 및 수증기 등이었다. 침적탄소를 수소를 이용하여 처리한 경우와 산화된 촉매를 환원처리할 때 수소의 유속은 90 cc/min, 침적탄소를 산소를 이용하여 처리할 경우에는 산소 18.9 cc/min, 질소 71.1 cc/min로 고정하였다. 황 피독 촉매를 재생할 경우에는 모든 처리방법에 있어 1시간동안 처리하였으며 이 때 수소 90 cc/min, 산소 30 cc/min, 질소 110 cc/min, 물 2 cc/hr로 고정하여 사용하였다. 또한 산소와 수증기 등으로 재생처리한 경우 촉매가 산화되므로 처리 직후 수소로 350 °C에서 30분간 환원하여 활성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. 침적탄소의 확인

Table 1에는 신촉매, 폐촉매 그리고 정제촉매의 활성, 탄소의 양, 표면적 등을 나타내었다. 폐촉매의 경우에 탄소의 함량이 높은 것으로 보아 침적된 탄소 이외에 반응물인 석유수지가 다량 포함되어 있음을 알 수 있었다. p-menthane으로 세척한 정제촉매의 경우 탄소함량이 폐촉매에 비해 반 이하로 감소했으며 무색이던 p-menthane 세척용제가 황갈색으로 변하였는데, 이 색은 수침되지 않은 석유수지의 색과 같은 것으로 보아 석유수지가 용해되어 나온 것임을 알 수 있었다. 신촉매도 4.56 wt %의 탄소 함량을 보였는데, 이는 촉매 제조회사에서 밝힌 graphite의 양과 일치하였다. 따라서 정제촉매의 탄소함량에서 신촉매의 탄소함량을 뺀 5.85 %의 탄소가 바로 cracking 작용에 의한 침적탄소라고 생각될 수 있다. 이 탄소의 양은 촉매재생 처리에 따라 감소하였다.

Table 1. Specific Surface Area, Carbon Content and Activity of Various Catalysts

	Fresh catal.	Wasted catal.	Refined catal.
Specific surface area(m ² /g)	115	3	50
Carbon content(wt%)	4.56	22.83	10.41
Activity(%)	100	12	54

3. 2. 수소처리에 의한 탄소침적 촉매의 재생

금속산화물 촉매상에 형성된 탄소질을 gasification 하는 방법에는 보통, 질소나 수증기를 희석제로 사용하여 고온에서 공기로 산화시키는데 비해, 금속촉매일 경우에는 반응성이 약한 기체를 사용한다. 그 이유는 산소가 작용하는 gasification은 산화열에 의한 발열반응이므로 sintering에 의해 촉매가 영구적으로 비활성화될 가능성이 많기 때문이다[3]. 수소를 사용하는 gasification은 느린 반응이나, 전이금속일 경우에는 이 전이금속이 탄소와 수소간의 반응에 촉매로 작용하기 때문에 반응이 촉진된다[4, 5].

Fig. 2에는 수소처리에 따른 탄소함량의 변화를 온도와 시간에 따라 나타내었다. 대체로 온도가 높을수록 그리고 처리시간이 길수록 탄소함량이 감소하고 있음을 알 수 있다. 처리온도 350-550 °C에서

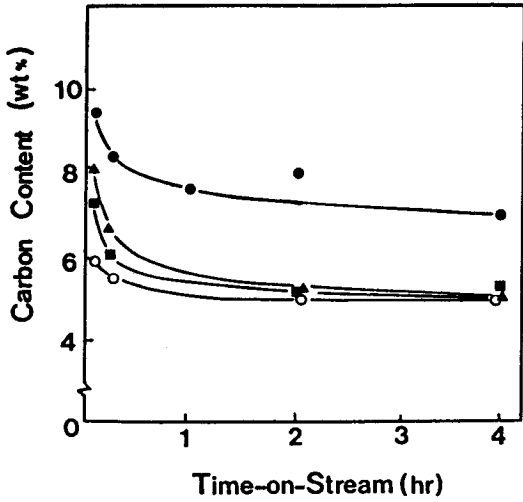


Fig. 2. Carbon content in the refined catalysts treated with H₂(90 cc/min).

● : 250 °C, ▲ : 350 °C,
■ : 450 °C, ○ : 550 °C

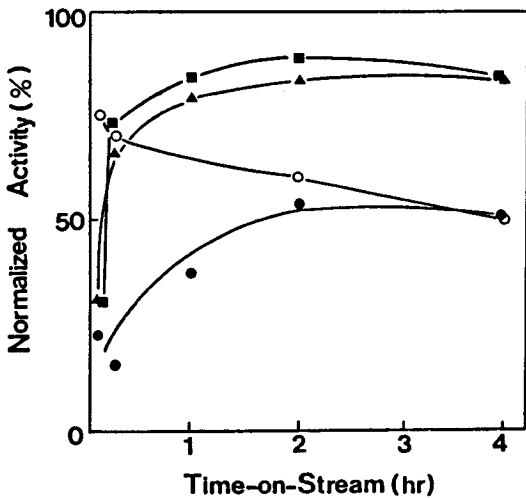


Fig. 3. Activity of the refined catalysts treated with H₂(90 cc/min). The activity is normalized by that of the fresh catalyst.

● : 250 °C, ▲ : 350 °C,
■ : 450 °C, ○ : 550 °C

반응시간이 2시간 이상일 경우에 제거되는 탄소의 양은 거의 일정(침적탄소의 약 90% 제거)하였다. 나머지 약 10%는 온도와 시간에 거의 무관한데, Ta-

mai 등[6]에 의하면 이는 수소와의 반응 속도가 매우 느린 탄소라 한다.

Fig. 3에는 수소 처리에 따른 활성의 회복을 나타내었다. 처리온도 350 °C와 450 °C인 경우에는 활성이 처리시간에 따라 점차로 증가하였으나 처리온도 550 °C인 경우에는 침적된 탄소가 대부분 제거되었음에도 처리시간에 따라 활성이 감소하였는데, 이것은 고온에 의한 소결현상에 기인한 것으로 생각된다(Ni 금속의 소결현상 시작온도는 약 500 °C임). 그리고 처리온도 250 °C인 경우에는 침적탄소의 제거에 있어 온도가 너무 낮은 까닭에 효과적인 활성의 회복을 기대할 수 없었다. 수소를 이용하여 탄소가 침적된 촉매를 재생할 경우, 본 실험조건에의 최적 반응온도는 350-450 °C, 처리시간은 1-2시간 정도이었다.

3. 3. 산소처리에 의한 탄소침적 촉매의 재생

Gasification에 의한 탄소의 제거에는 수소 뿐 아니라 O₂, H₂O, CO₂ 등 산화력이 있는 기체들이 사용되는데, 이들 기체는 침적된 탄소를 CO, CO₂, CH₄ 등으로 가스화한다. 산소를 이용한 탄소의 제거가 400-600 °C의 온도에서 매우 빠르기 때문에 크래킹촉매, 수처리촉매 그리고 개질촉매 등에 침적된 탄소를 제거하는 데에는 공기가 가장 흔하게 쓰인다[7]. 불

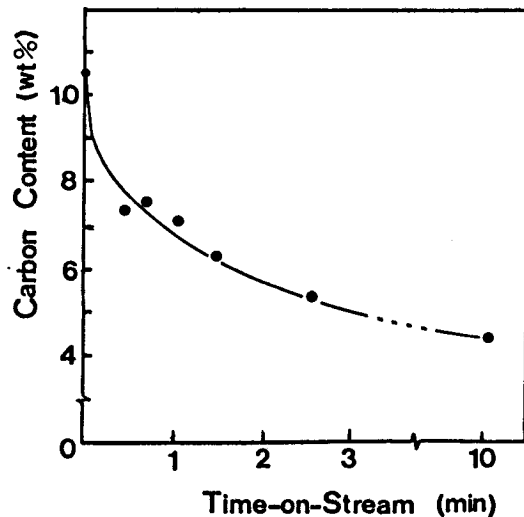


Fig. 4. Carbon content in the refined catalysts treated with O₂/N₂(21 : 79, 90 cc/min) at 350 °C.

연구에서도 산소 대 질소의 비를 공기의 비율인 21대 79로 조절하고 350 °C 에서 90 cc/min 의 속도로 처리 하였다. 산소처리 시간에 따른 탄소함량의 변화를 Fig. 4 에 도시하였다. 처리시간에 따라 침적된 탄소가 감소하며, 약 10 분 처리에 모든 침적탄소가 제거됨을 알 수 있었다. 그러나 산소처리에는 Ni 촉매가 NiO 로 산화됨에 따라 촉매의 활성이 떨어지게 되는데, 이 결과를 Fig. 5 에 나타내었다. 10 분 정도의 산소처리 결과 대부분의 침적탄소는 제거되었으나, 촉매도 함께 산화되어 활성을 잃었다. 촉매의 환원에는 수소를 사용하였으며, 환원온도와 시간에 따른 활성의 회복을 Fig. 6 에 나타내었다. 350 °C 에서 촉매의 환원이 가장 효과적으로 이루어졌으며, ESCA 실험결과로부터 15 분간의 수소처리에 의하여 표면에 노출되어 있는 대부분의 Ni 가 환원됨을 알 수 있었다. 이러한 촉매의 산화와 환원과정은, 촉매의 주성분인 Ni 와 NiO 에 어떤 영향을 미치는가를 확인하기 위하여 ESCA 를 사용하여 조사하였다.

Fig. 7 은 순수한 Ni 와 NiO 에 대한 Ni 의 ESCA peak [8] 를 나타낸 것이며, Fig. 8 은 정제촉매에 포함된 Ni 의 ESCA peak 를 나타낸 것이다. 그림에서 b 와 d 는 각각 Ni 의 2p_{1/2} 과 2p_{3/2} peak 를 나타내며, a 와 c 는 b 와 d 의 shake-up satellite effect 에 의한

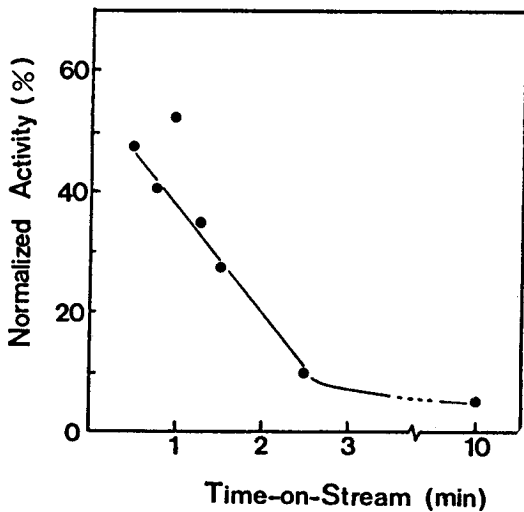


Fig. 5. Activity of the refined catalysts treated with O₂/N₂(21 : 79, 90 cc/min) at 350 °C. The Activity is normalized by that of the fresh catalyst.

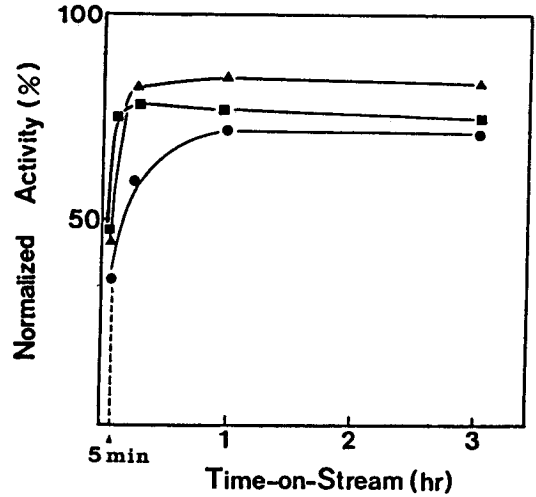


Fig. 6. Activity of the partially(5 min)-regenerated catalysts treated with H₂(90 cc/min). The activity is normalized by that of the fresh catalyst.
● : 250 °C, ▲ : 350 °C, ■ : 450 °C

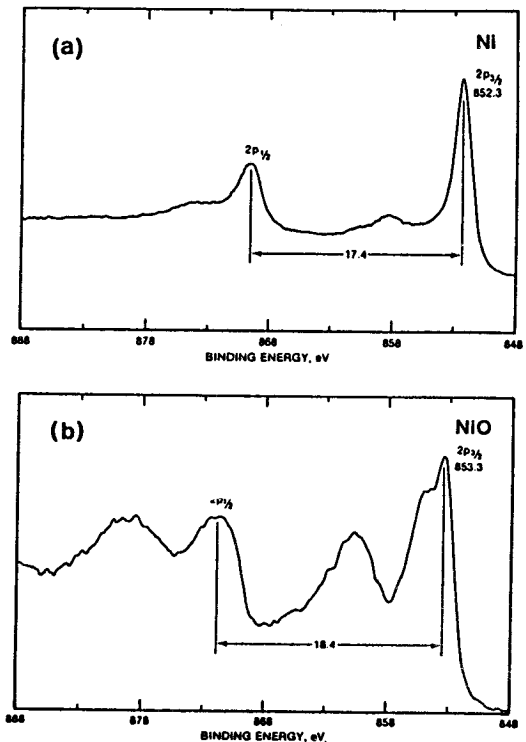


Fig. 7. ESCA spectra in Ni 2p region of pure Ni(a) and pure NiO(b).

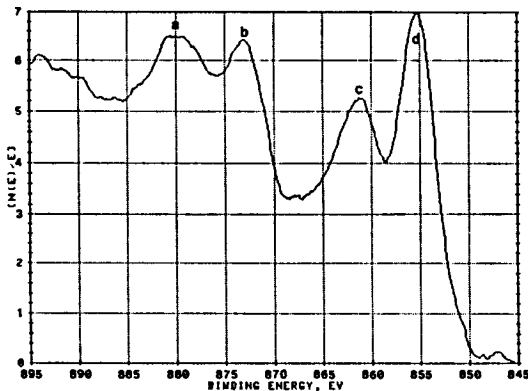


Fig. 8. ESCA spectrum in Ni 2p region of the refined catalyst.

peak 를 각각 나타낸다. 여기서 peak c 의 면적과 peak d 의 면적의 비율이 NiO 와 Ni 와의 비율과 관계가 있다. 순수한 Ni 의 경우에는 peak c 와 d 의 면적비 1 : 10.4 이고 순수한 NiO 의 경우에는 peak c 와 d 의 면적비가 1 : 2.2 로 계산된다. 그런데 Ni 와 NiO 의 두 Ni 2p peak 들의 위치이동이 1 eV 정도로 매우 작아 각각의 두 2p peak 들은 겹쳐져 구분이 불가능하다. 따라서 정성적인 경향만을 알 수 있는데, 즉 NiO 의 양이 많을수록 peak c 에 대한 peak d 의 면적비가 감소하게 되며, Ni 의 양이 많을수록 면적비가 증가하게 된다.

Table 2 와 3 에는 촉매의 산소처리와 수소처리(각각 350 °C) 에 따른 peak c 에 대한 d 의 면적비를 각각

Table 2. ESCA Data of the Surface Composition (Ni/NiO) of the Refined Catalysts Treated with Oxygen(O₂ : N₂ = 21 : 79, 90 cc/min) at 350 °C

Oxygen treatment time (min)	Peak area		Peak ratio d/c
	c*	d*	
0.50	343	1065	3.10
0.75	749	2202	2.94
1.00	306	904	2.95
1.50	285	770	2.70
2.50	449	1266	2.82
10.00	675	1733	2.57
Fresh catalyst	487	1519	3.12

* The names of the corresponding peaks in Fig. 8.

Table 3. ESCA Data of the Surface Composition (Ni/NiO) of the Refined Catalysts Treated with Hydrogen 90 cc/min at 350 °C

Reduction time (min)	Peak area		Peak ratio d/c
	c*	d*	
3	481	1259	2.62
10	787	2210	2.81
15	249	785	3.15
60	504	1987	3.94
Fresh catalyst	487	1519	3.12

* The names of the corresponding peaks in Fig. 8.

나타내었다. 산소처리시 처리시간에 따라 면적비가 점점 감소하여 순수한 NiO 일 때의 면적비인 1 : 2.2 에 접근하고 있으며, 수소환원시 환원시간에 따라 면적비가 점점 증가하였다. 따라서 본 실험에서 선택한 산화와 환원조건에서 상업용 촉매의 산화와 환원이 비교적 용이하게 일어났음을 알 수 있었다. 환원시간 15 분에서 신촉매의 면적비와 유사하게 나타났으며, 환원시간 15 분 이상에서 증가된 면적비는 촉매활성 (Fig. 6) 에 큰 영향을 미치지 못하는 것으로 보아 본 촉매의 활성재생을 위한 환원시간은 15 분이면 충분한 것으로 판단되었다.

3. 4. 수소처리에 의한 황피독 촉매의 재생

황으로 피독된 Ni, Cu, Pt 그리고 Mo 촉매를 재생하는 데에는 산소/공기, 수증기, 수소, 또는 무기 산화물 등을 사용한다[9]. Rostrup-Nielsen[10] 에 의하면 Ni 표면에 존재하는 황은 700 °C 에서 수증기로 처리할 때 약 80 % 까지 제거된다고 한다. 이러한 처리는 표면적이 작은 촉매의 처리에는 효과가 있으나, 표면적이 큰 촉매에는 고온반응에 의한 소결현상 문제가 심각하게 대두된다[11, 12]. 황으로 피독된 촉매를 수소로 처리하는 것은 비현실적인데, 이는 황이 H₂S 로써 제거되는 속도가 매우 느리기 때문이다 [9]. 촉매표면에 흡착한 황이 재생처리에 의해 산화 되면 toxicity 가 떨어지므로 촉매표면에서 탈착하게 된다. 본 연구에서는 수소, 산소 및 수증기(H₂O/N₂) 를 사용하여 재생실험을 수행하였으며, 여기에 HCl 을 첨가하여 흡착된 황의 제거에 어떠한 영향을 미치는 가를 조사하였다. HCl 은 수증기로 사용되는 물에 첨가하여 주입하였다.

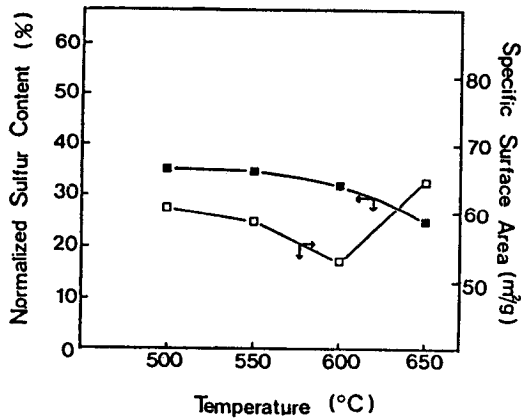


Fig. 9. Sulfur content and specific surface area in the poisoned catalysts treated with H_2 (90 cc/min, 1 hr). The sulfur content is normalized by that of the completely poisoned fresh catalyst.

Fig. 9에는 수소처리에 따른 흡착된 황의 양과 표면적의 변화를 처리온도에 따라 나타내었다. 수소를 이용하여 황 피독촉매를 재생하는 경우에는 산소, 수증기 그리고 HCl을 이용한 경우의 황의 양과 표면적을 비교할 때 매우 다른 경향(Fig. 10과 Fig. 11)을 보였다. 온도가 증가함에 따라 대체로 황의 양이 감소하여 수증기 처리의 경우보다는 효과가 있었으나, 다른 처리방법에 비해서는 효과적으로 황이 제거되지 않았다. 수소처리한 황 피독 촉매의 표면적은 수증기 처리한 촉매의 표면적보다도 600°C 이하에서 작게 측정되었다. 또한 수소처리한 촉매의 활성은 전 온도 범위에서 전혀 회복되지 않았다. Bartholomew 등[13]에 의하면 황에 피독된 Ni 촉매를 수소로 450°C에서 2시간 재생처리하면 오히려 남아있던 활성마저도 모두 잃고, 표면적도 현저히 떨어진다는 실험결과를 얻었으며, 이것은 고온에서 수소를 흘리면 촉매표면에 흡착되어 있던 황이 촉매활성이 없는 metal sulfide(Ni_3S_2 또는 NiS)로 변형되기 때문이라고 설명하였다.

3. 5. 산소, 수증기 및 HCl 처리에 의한 황피독 촉매의 재생

Fig. 10에는 재생처리와 온도에 따른 흡착된 황의 양의 변화를 XRF로 정량한 결과를 나타내었다. 온도가 증가함에 따라 대체로 황의 양은 감소함을 알

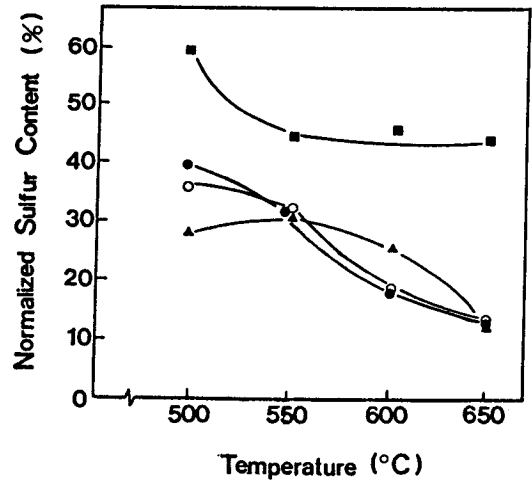


Fig. 10. Sulfur content in the poisoned catalysts treated with various reagents for 1 hour. The sulfur content is normalized by that of the completely poisoned fresh catalyst.

- : O_2/N_2 (21 : 79, 140 cc/min),
- : H_2O (2 cc/hr)/ N_2 (110 cc/min),
- : O_2/N_2 (21 : 79, 140 cc/min)+ H_2O (2 cc/hr),
- ▲ : O_2/N_2 (21 : 79, 140 cc/min)+ H_2O (2 cc/hr)+HCl(100 ppm in H_2O)

수 있었다. 그러나 수증기로 처리한 경우, 온도를 550°C 이상으로 높여도 황의 양에는 별로 큰 변화가 없었다. 산소처리와 산소+수증기 처리의 경우, 황의 감소경향과 그 정도가 비슷한 것으로 보아 황의 제거에는 수증기보다도 산소의 영향이 우세하다는 것을 알 수 있었다. 또한 산소+수증기+HCl(100 ppm)의 처리는 다른 경향을 보였는데, 저온에서 황의 감소가 두드러지게 나타났다. Katzer 등[14, 15]에 의하면, 촉매의 재생시 첨가제로 할로젠을 가하면 황 피독 효과가 감소하며, 이 현상을 할로젠의 전기음성도가 크므로 전자를 끌어들이어 금속-황 사이의 결합을 약화시키기 때문이라고 설명한 바 있다. 본 실험에서도 산소+수소+HCl(100 ppm) 처리일 경우 다른 처리방법에 비해 500°C에서 가장 낮은 황 함유량을 보였으므로 위의 설명과 잘 일치한다. 이 때, 산소 분위기의 Cl^- 은, Cl^+ 로 산화되어 촉매표면에 존재하여 전기음성도 효과를 제공하는 것으로 생각된다.

Cl⁻가 첨가된 경우 500-600 °C에서 탈착되는 황의 양에는 큰 변화가 없으나, 650 °C에서는 급격한 감소를 보여 수증기만으로 처리한 경우를 제외한 모든 처리의 경우가 모두 동일한 경향을 보이고 있다.

Fig. 11에는 재생처리 온도와 방법에 따른 촉매 표면적의 변화를 나타내었다. 온도가 증가함에 따라 모든 경우에 있어 표면적의 감소가 수반되는데, 이는 보통 금속이 그 녹는 점의 1/3-1/2 되는 온도에서부터 소결현상이 시작된다고 알려져 있는 바[16], 이에 기인하는 것으로 생각된다. Hammonds 등[17]은 Ni 촉매를 수증기로 처리하였을 때 약 500 °C부터 소결현상이 심각하게 일어난다고 보고하였으며, Trimm [18]은 촉매를 산소로 처리할 때는 산화열에 의한 과열에 주의하고 수증기로 처리할 때는 소결현상에 주의해야함을 제시하였다. 본 실험에서도 수증기로 처리한 촉매의 경우 표면적의 감소가 매우 심하게 일어난 반면, 산소로 처리한 경우에는 온도에 따른 표면적 변화가 거의 없었다. 수소+수증기 처리인

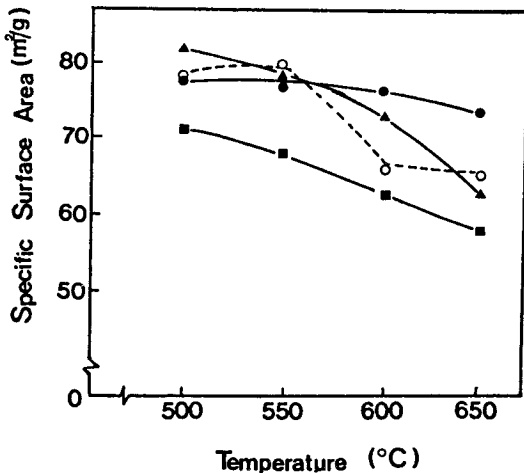


Fig. 11. Specific surface area of the sulfur-poisoned catalysts treated with various reagents for 1 hour.

- : O₂/N₂(21 : 79, 140 cc/min),
- : H₂O(2 cc/hr)/N₂(110 cc/min),
- : O₂/N₂(21 : 79, 140 cc/min) + H₂O(2 cc/hr),
- ▲ : O₂/N₂(21 : 79, 140 cc/min) + H₂O(2 cc/hr) + HCl(100 ppm in H₂O)

경우, 550 °C 이하에서는 높은 표면적을 유지하였으나, 600 °C 이상에서는 급격한 표면적 감소를 보였다. Wanke 등[19]은 600 °C 이하에서 촉매의 산소처리시 금속의 분산도가 증가하고 600 °C 이상에서는 분산도가 감소한다고 밝힌 바 있다. 본 실험에서도 500 °C와 550 °C인 경우 산소처리와 산소+수증기 처리 후의 표면적은 거의 비슷하였으나, 600 °C 이상의 고온에서는 수증기에 의한 소결현상 효과의 증가와 산소에 의한 분산효과 감소로 인해 산소+수증기 처리 후의 표면적이 감소하였다. 산소+수증기+HCl(100 ppm)인 경우, 550 °C 이하에서는 큰 표면적을 유지하였으며, 600 °C인 경우에도 산소+수증기 처리 때보다 표면적이 컸다. 이는 앞에서 기술한 산소가 금속의 분산도에 미치는 효과 이외에도 Cl⁻에 의한 소결현상 억제 효과가 작용하였음을 의미하는데, Martino 등[20]이 산화 분위기에서 Cl⁻가 존재하면 소결현상이 억제된다고 발표한 사실과도 비교해 볼 때 잘 일치하였다.

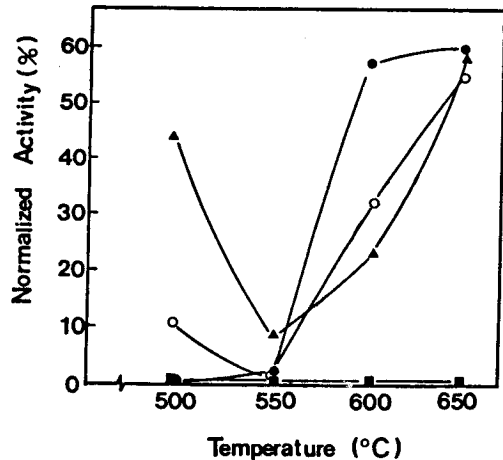


Fig. 12. Normalized activity of the regenerated catalysts treated with various reagents for 1 hour, respectively. The activity is normalized by that of the fresh catalyst.

- : O₂/N₂(21 : 79, 140 cc/min),
- : H₂O(2 cc/hr)/N₂(110 cc/min),
- : O₂/N₂(21 : 79, 140 cc/min) + H₂O(2 cc/hr),
- ▲ : O₂/N₂(21 : 79, 140 cc/min) + H₂O(2 cc/hr) + HCl(100 ppm in H₂O)

Fig. 12에는 재생처리 후의 촉매의 활성을 나타내었으며 이는 앞의 Fig. 10와 Fig. 11의 결과와 대체로 일치하였다. 황의 제거가 용이할수록 또한 표면적이 클수록 활성회복이 높게 나타났다. 600 °C 이상의 온도에서는 산소처리한 촉매가 가장 높은 활성회복을 보이는 반면, 낮은 온도(500 °C)에서는 산소+수증기+HCl로 처리한 촉매가 가장 높은 활성회복을 보였다. 산소+수증기로 처리한 촉매와 산소+수증기+HCl로 처리한 촉매는 처리 온도가 높을수록 활성회복이 산소처리 결과에 근접하는 경향을 보이는 것으로 보아 고온에서는 산소가 주된 영향을 하는 것을 알 수 있다. 산소+수증기+HCl로 처리한 촉매가 낮은 온도에서 재생 효율이 높았는데, 이는 Cl⁻가 첨가됨으로써 촉매의 소결현상을 억제하고 황의 흡착력을 약화시키기 때문으로 생각된다.

4. 결 론

1. 탄소침적된 촉매의 수소를 이용한 재생은, 처리온도 350-450 °C, 처리시간 1-2 시간 정도에서 가장 효과적이었다.
2. 침적된 탄소의 제거에는 산소처리가 수소처리에 비해 효과가 더 좋은 반면, 산소로 처리할 경우에는 반드시 환원 과정이 필요했으며 이때의 최적 환원 온도는 본 실험조건에서 350 °C이었다.
3. 촉매에 흡착된 황을 제거할 경우, 고온에서는 산소가, 저온에서는 염소가 소량 포함된 산소가 효과가 있는 것으로 나타났다.
4. 수증기 처리는 심한 소결현상을 일으키나, 산소와 HCl로 처리할 경우 이를 방지할 수 있었다.

감사의 말

본 연구는 오운문화재단의 지원을 받아 이루어진 것입니다. 연구비를 지원해 준 오운문화재단에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. G. A. Matin and J. A. Dalmon, *J. Catal.*, **75**, 233 (1982).
2. H. A. Franco and M. J. Phillips, *J. Catal.*, **63**, 346 (1980).
3. J. L. Figueiredo and D. L. Trimm, *J. Catal.*, **40**, 154(1975).
4. P. L. Walker and L. G. Austin, *Advances in Catalysis*, **11**, 133(1959).
5. A. Tomita and Y. Tamai, *J. Catal.*, **27**, 293(1972).
6. A. Tomita, N. Sato, and Y. Tamai, *Carbon*, **12**, 143(1974).
7. D. L. Trimm, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **16**, 155(1977).
8. "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy", Perkin-Elmer, 1980.
9. C. H. Bartholomew, P. K. Agrawal, and J. R. Karzer, *Advances in Catalysis*, **31**, 135(1982).
10. J. R. Rostrup-Nielsen, *J. Catal.*, **21**, 171(1971).
11. C. H. Bartholomew, R. B. Pannel, and R. W. Fowler, *J. Catal.*, **79**, 34(1983).
12. C. H. Bartholomew, W. L. Sorensen, *J. Catal.*, **81**, 131(1983).
13. C. H. Bartholomew, G. D. Weatherbee, and G. A. Jarvi, *J. Catal.*, **60**, 257(1979).
14. H. Windawi and J. R. Katzer, *J. Vac. Sci. Technol.*, **16**, 497(1979).
15. J. P. Boitiaux, J. Cosyns, and G. Martino, "Metal-Support and Metal-Additive Effects in Catalysis(B. Imelik et al. ed.)", p. 355, Elsevier, Amsterdam, 1982.
16. D. L. Trimm, "Design of Industrial Catalysis", Elsevier, Amsterdam, 1980.
17. J. Hammonds, G. A. Butler, and A. Williams, *J. Catal.*, **24**, 352(1972).
18. D. L. Trimm, "Deactivation and Poisoning of Catalyst(J. Oudar and H. Wise eds.)", p. 151, Dekker, New York, NY, 1985.
19. R. M. J. Fiedorow and S. E. Wanke, *J. Catal.*, **43**, 34(1976).
20. J. P. Bournonville and G. Martino, "Catalyst Deactivation", B. Delmon and G. F. Froment(eds.), pp. 159-166, Elsevier, Amsterdam, 1980.