

배연 탈질용 폐촉매의 재생에 관한 연구

문 일 식[†] · 조 규 진

순천대학교 공과대학 화학공학과
(1998년 9월 12일 접수, 1999년 1월 12일 채택)

Regeneration of Used Commercial Catalyst for deNO_x Emitted from Stationary Sources

Il-Shik Moon[†] and Gyoujin Cho

Department of Chemical Engineering, Suncheon National University, Chonnam 540-742, Korea

(Received September 12, 1998; accepted January 12, 1999)

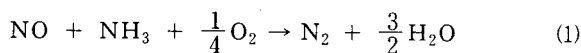
요약: 사용이 끝난 폐촉매의 NO 제거 활성은 새 촉매의 약 27%로 크게 저하되어 있었다. 폐촉매의 비표면적은 새로운 촉매의 약 63%로서 활성소실의 주 원인은 소결에 의한 표면적 감소, 촉매표면의 활성물질의 농도저하, 중금속에 의한 활성점의 피독 등으로 판단된다. 폐촉매의 재생은 주로 피독물질의 제거에 중점을 두었는데, 80 °C 물을 이용하여 30분에서 2시간 처리하여 재생한 촉매가 가장 좋은 효과를 보였으며 이는 중금속 K와 Na가 제거된 때문으로 판단된다. 새로운 촉매를 기준으로 하였을 때 폐촉매의 표면적당 재생된 활성은 약 79%이었으나 질량당 재생된 활성은 약 49%이었다.

Abstract: NO removal activity (per unit of mass) of the used catalyst was seriously decreased as low as 27% of the new catalyst. Since the surface area of the used catalyst was 63% of that of the new one, the major reason for the lessened activity of the used catalyst compared to the new one may be due to the decreased surface area by sintering and surface concentration of active materials. Poison may be regarded as another important factor, since it affect the active site of catalyst by heavy metals. To recycle the used catalyst, we focused on the removal of poisoning agents from the catalyst. By using 80 °C water for 30 min upto 2 h, the recycled catalyst demonstrated the best activity and efficiency, which may be due to the removal of both K and Na. Although the recovered activity (per unit of surface area) of the catalyst was 79% compared to the new one, the activity (per unit of mass) of the recovered catalyst was only 49% compared of the activity of fresh catalyst.

Key words: NO_x, SCR, Regeneration of Honeycomb Catalyst

1. 서 론

발전소나 산업용 보일러 등 소위 고정원에서 배출되는 NO_x를 제거하기 위한 여러 가지 방법 중에서 선택적 환원 방법인 selective catalytic reduction (SCR)이 가장 많이 쓰이고 있고 상업화되어 있는 방법[1,2]이기도 하다. 이 방법은 주로 NH₃를 이용하여 O₂ 존재하에 NO를 무해한 N₂와 H₂O로 환원시키는 기술로써 반응식[3,4]은 다음과 같이 알려져 있다.



연구대상이 됐던 촉매는 귀금속을 포함한 금속 및 금속 산화물이 주종[5-13]을 이루고 있으며 제올라이트 촉매[14-18]를 대상으로도 많은 연구가 진행되고 있다. 저자들은 ZSM-5 제올라이트 촉매[19]와 Cu²⁺ 이온교환 제올라이트 촉매[20] 상에서 SCR 방법에 의한 NO 환원 반응에 관하여 발표한 바 있다.

이러한 SCR 기술은 일본에서 꾸준히 연구 개발하여 70년대 말경 상업화에 성공하였으며, 현재 자국의 발전소 등에 설치하여 NO_x 제거에 활용하고 있을 뿐만 아니라 일부 NO_x 규제가 엄격한 선진국에 진출하고 있다. 최근에는 발전소 외에도 각종 가열로, 쓰

레기 소각장, 코제너레이션 원동기 등의 소규모 배기가스 분야에도 NO_x 제거 설비의 수요가 늘어 촉매 출하량이 증가하고 있는 추세이다. 그러나 NO_x 제거용 상업용 Honeycomb 촉매는 주요 성분외의 제조방법 등에 관하여는 알려진 것이 별로 없고, 이 촉매를 이용한 NO_x 제거 반응에 관한 연구도 거의 발표된 바 없다. 또한 사용된 촉매는 성능평가 후 활성이 기준치 이하로 판정되면 폐기되고 있는데, 폐기된 촉매의 활성을 기준치 이상으로 일부 재생[21]하여 사용기간을 연장할 수 있다면 경제적으로 큰 의미가 있을 것으로 예상되며 제조회사에서 많은 관심을 가지고 연구하고 있다.

본 연구에서는 중유 발전소에 설치 운용되고 있는 상업용 Honeycomb 촉매를 대상으로 하여 사용하기 전의 새 촉매, 절반 정도 사용한 촉매, 사용이 끝난 촉매를 수집하여 각 촉매의 활성을 조사하여, 촉매 수명에 따른 상대적인 활성을 연구하고 촉매 조성, 피독물질, 비표면적 변화 등을 파악하여 촉매의 활성 소실 메커니즘을 연구하고자 한다. 또한 이를 바탕으로 사용이 끝난 촉매를 재생하는 방법에 관하여 검토해 보고자 한다.

2. 실 험

2.1. 촉 매

촉매는 일본의 D회사에서 상업용으로 생산되는 SCR용 Honeycomb 촉매로써 벽두께는 0.1~0.15 cm, 개공부는 양면이 15 cm의 정사각형이고 길이는 30~100 cm 정도이며, 촉매 활성 물질은

[†] 주 저자 (e-mail: ismoon@suncheon.suncheon.ac.kr)

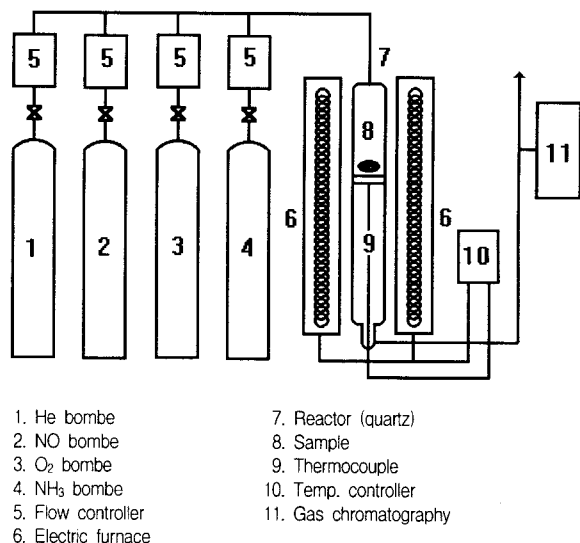


Figure 1. Experimental apparatus.

WO₃, V₂O₅로 알려져 있다.

본 연구에서는 배연가스의 평균조성이 NO_x: 100 ppm, SO_x: 65 ppm, NH₃: 30 ppm, N₂: 75%, CO₂: 10%, H₂O: 11%, O₂: 4%이며 유량이 1012300 m³/h인 중유 발전소에서 사용하는 촉매를 사용 중인 것과 사용이 끝난 것을 구하여 재생 연구에 활용하였으며, 다음과 같이 시료명을 정의하였다.

SA-1 : 미사용 새 촉매

SA-2 : 1012300 m³/h의 배연가스 중에서 약 4년 사용한 가동 중인 촉매

SA-3 : 1012300 m³/h의 배연가스 중에서 약 10년 사용한 가동이 거의 끝난 촉매

2.2. XMA 및 XPS 분석

활성부분인 표면을 분석하기 위해서 촉매의 일부분을 떼어내서 미소한 판상으로 만들어 시편으로 사용하였으며, X-ray Micro Analyzer (XMA) 분석은 Phillips 사의 EDXS P900 XMA를 이용하였다. XPS 분석은 Surface Science Lab. 사의 X-ray photoelectron spectrometer SSX 100을 이용하였으며, 시료는 300 °C 이하에서 수분간 가열 탈수시킨 후 10⁻⁷ Torr 이하의 진공상태로 0~700 eV의 결합에너지 범위에서 분석하였다.

2.3. 촉매 비표면적 및 세공 분포 측정

비표면적 측정은 통상의 고진공 시스템이 부착된 흡착 장치를 이용하여 액체 질소 온도 (-195 °C)에서 질소 흡착량을 측정하여 B.E.T. 법에 따라 계산하였다. 세공 분포는 수은 침투법을 이용한 Micrometric 사 Autopore P200으로 측정하였다.

2.4. 촉매의 활성 측정

촉매 활성 측정을 위한 반응은 삼상 유동식 반응장치 (Figure 1)을 이용하였으며 반응물인 NO, NH₃, O₂와 carrier 가스인 He를 mass flow controller (Model: Nippon Tylan FC 260)을 이용하여 유량을 제어하였다. 반응물 및 생성물 분석은 Micro GC (Model: Nippon Tylan micro gas analyzer M-200)를 이용하여 자동주입장치를 사용하였으며, 이 GC[22]는 가스 시료 전용으로 분석시간은 보통 GC의 1/10 이하, 감도는 약 100배 정도의 성능을 나타낸다.

반응 조건으로는 먼저 0.2 g의 촉매를 반응관에 충전시킨 후 He

Table 1. Recycling and Poisoning Processes of Catalyst

Catalyst Samples	Contents
SA-1-1	SA-1 poisoned by sodium sulfate with 5.86 mg-Na/g
SA-1-2	SA-1-1 treated by 80 °C hot water for 1 h
SA-1-3	SA-1 poisoned by sodium sulfate with 17.2 mg-Na/g
SA-3-1	SA-3 treated by water at room temperature for 2 h
SA-3-2	SA-3 treated by 80 °C hot water for 30 min
SA-3-3	SA-3 treated by 80 °C hot water for 1 h
SA-3-4	SA-3 treated by 80 °C hot water for 2 h
SA-3-5	SA-3 treated by 70 °C hot water for 2 h
SA-3-6	SA-3 treated by 0.5 N HCl at room temperature for 1 h
SA-3-7	SA-3 treated by 1 N HCl at room temperature for 7 h
SA-3-8	SA-3 sintered at 550 °C for 3 h under ambient condition
SA-3-9	SA-3-8 treated by 80 °C hot water for 1 h

Table 2. XMA Analysis of Catalyst Surface (SA-1)

Atom	Weight %
Ti	80.0
W	14.4
S	2.7
V	1.8
Al	1.2

기류 중에서 400 °C로 2시간 처리하였다. 그 후 온도를 360 °C로 내린 다음 10% O₂를 포함한 He 기류 중에서 1시간 처리한 후 반응을 시작하였다. 반응 온도는 360 °C, NO 분압 0.001 기압, NH₃ 분압 0.001 기압, 산소 분압 0.003 기압, carrier 가스인 He를 이용하여 총 유량은 500 mL/min로 하였다.

2.5. 촉매의 피독 및 재생

미사용 새 촉매 (SA-1)와 사용이 끝난 촉매 (SA-3)로부터 각각 시편을 채취하여, Table 1에 설명한 방법에 의해 피독 혹은 재생 처리하여 시료를 얻었다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 촉매 분석

촉매 표면의 XMA 분석으로부터 구한 구성 원소의 질량 비율을 Table 2에 표시하였다. Table 2에 나타난 바와 같이 본 상업용 촉매는 TiO₂를 담체로 한 WO₃와 V₂O₅가 주 활성물질임을 알 수 있으며, S 성분은 촉매 제조시 사용되는 황산, Al은 촉매 보강제 성분의 일부가 표면에 노출된 것으로 여겨진다.

Ti, W, O, S, C의 각 원소에 대하여 상세한 XPS 스펙트럼을 측정하여 촉매 시료별로 각 원소의 상대량을 구하여 Table 3에 나타냈다. 촉매의 활성이 감소해 가면서 표면의 Ti 및 W 농도가 감소하고, O 및 S의 농도는 증가함을 알 수 있다. 이 결과는 주 활성 물질인 WO₃의 표면농도가 감소하면서 다른 종류의 산화물과 황산염이 표면에 생성되었음을 의미한다. 또한 표면 O는 2종류로써 활성 감소와 함께 그 값의 비가 크게 변화하고 있다. 즉 SA-1, SA-2, SA-3에 대하여 O의 2중 결합에너지인 529.9 eV와 532.4 eV를 비교해보면 촉매 활성 감소에 따라 결합에너지가 큰 532.4 eV를 갖는 O의 비율이 크게 증가하고 있다. 이는 O를 포함하는 활성산화물질이 좀더 안정한 상태로 구조가 변화되었으며 이러한

Table 3. XPS Analysis of Sample Surface

Samples	SA-1	SA-2	SA-3	SA-3-3	SA-1-1	SA-1-2
Ti 2p (458.4)	7.77	3.83	1.77	1.40	7.42	7.42
Ti 2p (464.2)	3.77	1.65	0.94	0.65	3.50	3.50
Ti 3p (37.2)	19.12	8.58	4.70	3.51	15.76	17.88
W 4f (34.5)	0.29	0.13	0.10	0.05	0.34	0.39
W 4f (35.6)	0.64	0.34	0.17	0.11	0.88	0.85
O 1s (529.9)	35.72	25.74	12.13	22.73	40.62	37.91
O 1s (532.4)	13.22	38.74	57.30	54.94	10.30	9.56
S 2p (168.6)	0.79	1.30	2.62	0.00	1.43	0.26
S 2p (169.9)	0.65	1.01	1.81	0.00	0.90	0.15
C 1s (284.6)	18.02	18.66	18.46	16.61	19.17	22.10

() : binding energy (eV)

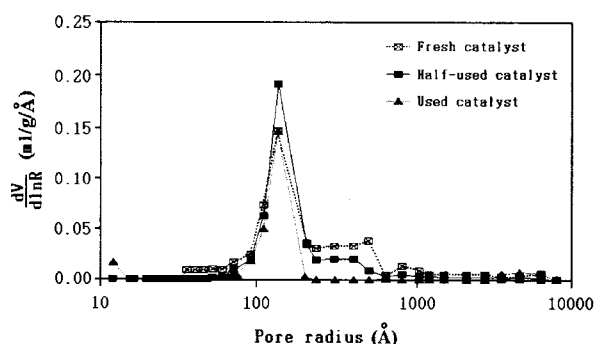


Figure 2. Differential distribution of the pore volume (V) as a function of the logarithm of the effective pore radius (R).

변화는 촉매의 활성점과 깊은 관련이 있음을 추론할 수 있다. 또한 재생처리한 SA-3-3는 SA-3보다 532.2 eV의 결합에너지를 갖는 O의 비율이 감소하였으나, 새로운 촉매 (SA-1)의 비율과는 크게 차이가 있음을 알 수 있어 재생처리의 한계가 있음을 예상할 수 있다. 단시간에 피독시키고 재생시킨 SA-1-1과 SA-1-2는 SA-1과 비교하여 구조가 크게 변화하지 않았음을 알 수 있다.

Figure 2는 사용기간에 따른 촉매의 세공분포를 측정된 그림으로서, 150 Å 정도의 세공은 각 촉매별로 큰 변화가 없으나 500 Å 전후의 세공은 SA-1에서만 확인되고 SA-2, SA-3로 가면서 거의 소실되고 있음을 알 수 있다. 이러한 현상은 소결이 주원인일 것으로 판단되는데, 500 Å 전후의 비교적 큰 세공이 소결의 영향을 크게 받고 있음을 알 수 있다.

3.2. 촉매 피독 및 재생 - 피독 중금속과 비표면적 변화

촉매 활성이 소실되는 이유는 일반적으로 ① 피독 물질에 의한 촉매 활성점의 피독, ② 소결에 의한 촉매의 유효 표면적 감소, ③ 촉매 활성 물질의 성질 변화 (구조 변화, 산화 상태의 변화, 결정화, 새로운 화합물의 생성 등) 등이 원인이 되고 있는데, ②③의 원인에 의해 활성을 소실한 촉매의 재생은 어려운 실정이며 통상의 재생법은 ①의 원인이 되어 있는 피독 물질의 제거를 목적으로 하고 있다.

본 연구에서는 촉매 재생 방법으로서, 물 및 묽은 염산을 이용한 가용성 피독물질의 제거, 그리고 소성 처리에 의한 유기 물질의 제거를 연구하였다. 물을 이용한 경우에는 처리 온도와 시간, 염산의 경우는 농도를 변화시켰는데, 이러한 재생 처리 후 촉매로부터 용출할 가능성이 있는 피독 중금속인 Na, K, Ca, Ba과 촉매 성분인

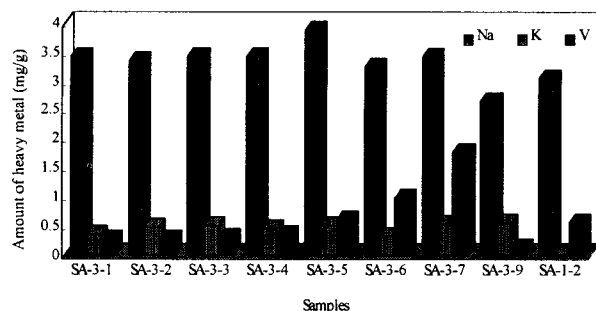


Figure 3. Amount of heavy metal gushed out by recycling process.

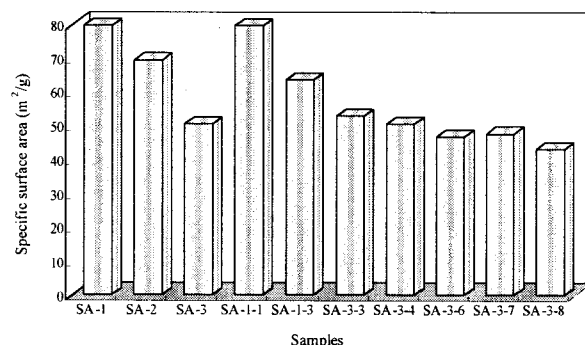


Figure 4. Specific surface area of each sample.

V, W를 원자흡광법으로 정량 분석하여 Figure 3에 나타났다. 모든 경우에서 Na, K, V 성분의 용출을 확인할 수 있으며 Ca, Ba, W 성분은 검출되지 않았다. 피독물질로 판단되는 Na와 K은 새로운 촉매 (SA-1)에서는 용출되지 않았으나, 재생 처리한 모든 시료에서 재생 과정에 사용된 용액, 처리 온도, 처리 시간에 큰 영향을 받지 않았고 약 3.4 mg-Na/g-sample, 0.5 mg-K/g-sample로서 거의 일정하였다. 활성물질인 V는 염산을 사용한 경우가 물보다 용출량이 많고, 물로 처리한 경우에는 처리시간이 길수록 용출량도 많았다. 피독 물질로서 가능성이 있는 유기 물질을 제거하기 위해 500 °C에서 3시간 소성 처리를 하였고 (SA 3-8), 소성 처리 후 80 °C의 물로 1시간 처리한 시료의 경우 (SA 3-9) Na량이 감소함을 알 수 있다.

촉매 재생 과정에서 가장 주요한 피독 물질로 검출되었던 Na를 새 촉매에 피독 처리하였다. 즉 새 촉매 약 7g을 촉매 활성 물질의 용출을 막기 위해서 일정 농도의 황산나트륨 수용액에 잠깐 침투시킨 후 110 °C에서 건조시키고, 다시 침투시키는 조작을 수회 반복하여 피독 촉매 (SA 1-1, 1-3)를 얻었다. 이때 피독된 Na량은 황산나트륨 수용액 중의 Na량 변화를 원자흡광법으로 측정하여 산출하였다. 피독 처리 중 황산나트륨 수용액 중에 미량의 V가 (0.07 mg-V/g-sample) 용출되었다. 피독 촉매 SA 1-1을 80 °C의 물로 재생한 경우 (SA 1-2), 피독시킨 Na량은 5.86 mg/g이었는데 용출된 Na량은 3.07 mg/g으로 약 절반 정도가 용출되었으며, K는 검출되지 않았다.

촉매의 비표면적은 촉매의 기본적인 물질일 뿐만 아니라 활성 감소의 주원인인 소결 정도를 판단하는 정보를 준다. 따라서 새 촉매, 사용이 끝난 촉매, 재생촉매 등에 관한 비표면적을 측정하여 Figure 4에 나타났다. Figure 4에서와 같이 사용이 끝난 촉매 (SA-3)의 비표면적은 새로운 촉매 (SA-1)의 비표면적인 79.6 m²/g 보다 37% 감소한 50.5 m²/g이었는데 이는 소결 때문으로 판단되며 새 촉매 활성의 37%는 재생이 어려울 것으로 추측된다.

Table 4. Summary of NO Reduction Activity over Each Sample Catalyst

Sample	Specific surface area (m ² /g)	Activity for NO reduction	
		10 ³ × K (mol/g · hr)	10 ⁵ × K' (mol/m ² · hr)
SA-1	79.6	6.48 (1)	8.14 (1)
SA-3	50.5	1.75 (0.27)	3.48 (0.43)
SA-1-1	79.6	3.95 (0.61)	4.96 (0.61)
SA-1-2	79.6	6.05 (0.93)	7.6 (0.93)
SA-1-3	63.6	2.81 (0.43)	4.42 (0.54)
SA-3-1	50.2	2.39 (0.37)	4.76 (0.58)
SA-3-3	52.7	3.20 (0.49)	6.08 (0.79)
SA-3-4	50.5	3.15 (0.49)	6.24 (0.77)
SA-3-5	48.8	2.20 (0.34)	4.50 (0.55)
SA-3-6	46.7	2.30 (0.35)	4.92 (0.6)
SA-3-7	47.5	2.33 (0.36)	4.96 (0.6)
SA-3-8	43.1	1.62 (0.25)	3.76 (0.46)
SA-3-9	43.1	2.08 (0.32)	4.83 (0.74)

물을 이용한 재생 처리와 소성 처리에서는 비표면적이 약간 감소하였다. 또한 황산나트륨을 첨가하여 피독시킨 경우에는, Na 첨가량이 17.2 mg/g으로 많았을 때 표면적은 감소하였으나 5.86 mg/g 일때는 큰 변화가 없었다.

3.3. 촉매 피독 및 재생 - 활성 및 선택성 변화

촉매의 활성을 정량적으로 표시한다면 촉매의 활성 소실 정도, 재생처리 효과 등을 알 수 있는 가장 주요한 수단이 될 것이다. 따라서 본 연구에 사용한 전체 시료에 대하여 활성을 조사하고, 새 촉매를 대상으로 반응온도와 선택성을 조사하였다.

먼저 SA-1과 SA-3의 반응 온도 영향을 살펴보면 Figure 5에 나타난 바와 같이 SA-3의 NO 전환율은 SA-1에 비해 훨씬 적으나 온도의존성은 유사하였다. 또한 반응온도가 400 °C로 증가하면 NO 전환율도 증가하지만 실제 발전소에서는 약 360 °C에서 운용되고 있다.

O₂ 존재시 NH₃에 의한 NO의 SCR (selective catalytic reduction) 반응의 화학 양론식은 서론에서 언급한 식 (1)로 표시되며, 이때 반응 속도는 NO 분압에 관하여 1차, NH₃와 O₂ 분압에 관하여는 0차로 알려져 있다[5,10]. 본 연구에 사용한 전체 시료에 대하여 반응에서 생성된 N₂와 N₂O를 정량 분석한 결과, 생성된 N₂의 몰수는 전환된 NO 몰수의 97~99%, 생성된 N₂O의 몰수는 전환된 NO 몰수의 1~3% 정도임을 알 수 있어 NH₃의 산화 및 NO의 NO₂ 혹은 N₂O로의 전화 반응은 거의 일어나지 않는 높은 선택성을 가지고 있는 촉매임을 확인하였다.

촉매의 활성은 NO 전환율로서 표시할 수 있겠으나 각 촉매시료의 활성을 비교할 경우에는 전환율로 비교하는 것은 정량적 비교가 곤란하다. 따라서 본 연구에서 행한 표준 반응 조건 (반응온도 360 °C, NO 분압 0.001 기압, NH₃ 분압 0.001 기압, O₂ 분압 0.003 기압)에서는 앞서 언급한대로 NO의 전환 반응속도는 NO 분압의 1차에 의존하는 다음 (2) 식으로 표시할 수 있어,

$$P_0 \frac{dx}{d(w/F)} = kP_0(1-x) \quad (2)$$

(2)식 중 k는 촉매 단위 질량당의 1차 반응속도 상수로써 (3)식과 같이 촉매의 질량당 NO 제거 활성으로 표시할 수 있다.

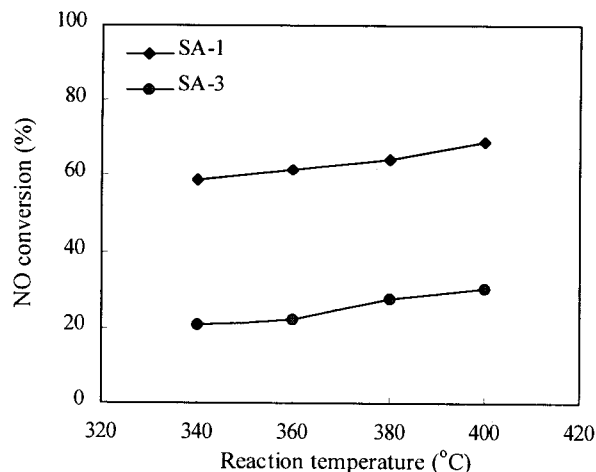


Figure 5. Effect of temperature on NO conversion.

$$k = \frac{F}{W} \ln \frac{1}{1-x} \quad (3)$$

여기서 P₀는 NO의 초기 압력, W는 촉매 질량, F는 총유량, x는 NO의 전환율을 의미한다.

각 시료에 대한 NO 제거 활성을 구하여 Tabel 4에 나타내었는데, k는 촉매 질량 당, k'는 촉매 표면적 당의 NO 제거 활성을 의미하며 괄호안은 새 촉매의 활성을 1로 간주했을때의 상대 활성을 뜻한다. 사용이 끝난 촉매 (SA-3)의 k는 새 촉매의 27% 정도로 활성이 크게 저하되어 있으나 k'는 새 촉매의 43% 정도인 것으로부터 활성 소실은 소결 (sintering)에 의한 촉매 표면적 감소만이 아닌 부착물에 의한 피독, 촉매 활성 물질의 변질 등이 원인을 추측할 수 있다. SA-3을 80 °C의 물을 사용하여 2시간 내에 재생처리 할 때 (SA-3-3, SA-3-4) 가장 효과적으로 촉매 활성이 재생되고 있는데, 단위 질량당 상대 활성 0.27의 촉매가 상대 활성 0.49로, 단위 표면적당 상대 활성이 0.43에서 0.78로 증가함을 알 수 있다.

단위 표면적당 상대 활성이 0.43에서 0.78로 부활한다는 사실은, 재생처리에서 소결에 의해 저하된 표면적의 복원이 불가능하다고 간주한다면 재생율은 61% [(0.78-0.43)/(1-0.43) = 0.61]가 된다. 즉 사용이 끝난 촉매의 활성은 새 촉매 활성의 27%인데, 이와 같은 촉매 활성 소실분 73% 중에서 소결에 의한 표면적 저하가 원인인 부분은 약 37% [(1-50.5/79.6) × 100 = 37]이고, 재생에 의해 부활된 부분은 약 22% [(0.49-0.27) × 100 = 22]이다. 따라서 나머지 14% 정도가 촉매 활성 물질의 변질 등 그 밖의 원인으로 활성이 소실됐다고 추정된다.

희박한 염산을 이용한 재생 처리 (SA-3-6, SA-3-7)는 70~80 °C의 물을 이용한 경우보다 재생 효과가 낮았는데 이는 앞부분에서 언급한 바와 같이 재생 처리 중에 용출되는 V 양이 많았던 것도 원인이 되었을 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에 사용한 상업용 Honeycomb 촉매중 사용이 끝난 촉매의 질량 당 NO 제거 활성은 새 촉매의 27%로 크게 저하되어 있었다. 사용이 끝난 촉매의 비표면적은 새 촉매의 63% 정도이었는데, 활성 소실 부분 73% (100~27) 중에서 적어도 37% (100~63)는 소결에 의한 표면적 및 활성 물질의 표면 농도 저하가 원인일 것으로 판단되며, 또 다른 중요한 활성 소실 원인으로는 중금속에 의한 활성점의 피독으로 사용이 끝난 촉매의 재생 과정에서 촉매

g당 Na는 약 3.4 mg, K는 약 0.5 mg이 용출되었다. 80 °C의 물을 이용하여 30분에서 2시간 처리하는 것이 재생효과가 가장 효과적이었으며 피독 중금속인 Na, K의 제거가 가능하였다. 촉매 활성화는 단위 표면적당 새 촉매의 79%까지 재생되었으나, 단위 질량당으로는 새 촉매의 49%이었다. 이때 촉매 활성화의 소실은 중금속 등에 의한 활성점의 피독뿐만 아니라, 소결에 의한 표면적 감소, 활성 물질의 변화가 원인이 되므로 촉매활성을 앞서 언급한 값보다 대폭 상승시켜 재생하는 것은 매우 어려운 것으로 판단된다.

감 사

본 논문은 순천대학교 공과대학 학술재단 연구비에 의하여 수행되었으며, 연구비를 지원한 제단에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. H. Bosch and F. Janessen, *Catalysis Today*, **2**, 369(1988).
2. I. S. Nam, *Chemical Industry and Technology*, **6**, 31(1988).
3. H. Niiyama, K. Murata, and E. Echigoya, *J. Catal.*, **48**, 201 (1977).
4. M. Mizumoto, N. Yamazoe, and T. Seiyama, *J. Catal.*, **59**, 319(1979).
5. H. Niiyama, K. Sasamoto, S. Yoshida, and E. Echigoya, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **14**, 301(1981).
6. George L. Bauerle, S. C. Wu, and K. Nobe, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **14**, 123(1975).
7. George L. Bauerle, S. C. Wu, and K. Nobe, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **17**, 117(1978).
8. S. Morikawa, K. Takahashi, J. Mogi, and S. Kurita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 2254(1982).
9. H. Niiyama, K. Murata, and E. Echigoya, *J. of Catalysis*, **48**, 201(1977).
10. M. Inomata, A. Miyamoto, and Y. Murakami, *J. of Catalysis*, **62**, 140(1980).
11. M. Tagaki, T. Kawai, M. Soma, T. Onishi, and K. Tamaru, *J. of Catalysis*, **50**, 441(1977).
12. George L. Bauerle, S. C. Wu, and K. Nobe, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **14**, 268(1975).
13. I. S. Nam, J. W. Eldridge, and J. R. Kitrell, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **25**, 192(1986).
14. M. Mizumoto, N. Yamazoe, and T. Seiyama, *J. of Catalysis*, **59**, 319(1979).
15. M. Iwamoto, H. Yahiro, Y. Mine, and S. Kagawa, *Chemistry Letters*, 213(1989).
16. J. R. Kiovsky, P. B. Koradia, and C. T. Lim, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **19**, 218(1980).
17. Jan G. M. Brandin, Lars A. H. Andersson, and C. U. Ingemar Ldenbrand, *Catalysis Today*, **4**, 187(1989).
18. T. Seiyama, M. Mizumoto, T. Shihara, and N. Yamazoe, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **18**, 279(1979).
19. I. S. Moon, S. Namba, and T. Yashima, *J. Japan. Petrol. Inst.*, **36**, 4(1993).
20. T. Komatsu, M. Nunokawa, I. S. Moon, T. Takahara, S. Namba, and T. Yashima, *J. of Catalysis*, **148**, 427(1994).
21. A. Mishijima, M. Kurita, T. Sato, and Y. Kiyozumi, *Nippon Kagaku Kaishi*, **2**, 283(1979).
22. G. Lee, C. Ray, R. Siemers, and R. Moore, *American Laboratory*, Feb., (1989).