

## 수소첨가반응용 니켈 폐촉매의 활성재생에 관한 연구 (II)

김 정 훈 · 이 근 대\* · 이 호 인

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

\*부산공업대학 도장공학과 (608-739) 부산직할시 남구 용당동 100

(1991년 1월 11일 접수)

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

Jung-Hun Kim, Gun-Dae Lee\* and Ho-In Lee

Department of Chemical Technology, College of Engineering,  
Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

\*Department of Surface Coating Engineering,  
Pusan National University of Technology, Pusan 608-739, Korea

(Received January 11, 1991)

#### 요 약

탄소침적된 수소첨가반응용 Ni 촉매의 활성재생에 관하여 연구하였다. 침적된 탄소는 여러가지 농도의 산소로 산화시켜 제거하였으며, 촉매의 활성은 아닐린 수소첨가반응을 model 반응으로 하여 측정하였다. 탄소침적된 촉매를 산화처리할 경우 처리온도가 증가함에 따라 표면적이 증가하다가 감소하는 현상을 보였으며, 최대 표면적을 나타내는 처리온도는 처리 산소농도가 감소함에 따라 증가하였다. 처리 산소농도가 높을수록 침적 탄소의 산화에 의한 반응열로 인하여 Ni 입자의 소결현상 및 담체의 기공감소가 심하게 나타났다. 5% 산소로 처리한 촉매의 경우, 촉매의 활성이 약 90% 까지 회복되었으나 20% 산소로 처리한 촉매의 경우, 활성의 회복을 기대할 수 없었다. 5% 산소로 재생처리할 경우, 촉매의 활성은 산화처리 시간이 증가할수록 증가하였으나, 1시간 이후에는 거의 일정하였다.

**Abstract :** Regeneration of carbon-deposited Ni catalyst used for hydrogenation reaction was studied. Deposited carbon was removed by oxidation with various concentrations of oxygen. Activity of the catalysts was tested on aniline hydrogenation as a model reaction. When a carbon-deposited catalyst was treated under oxygen atmosphere, the specific surface area of the catalyst increased and then decreased with the increase of treatment temperature. The treatment temperature which gives maximum specific surface area increased with the decrease of oxygen concentration. Pore size of the support was decreased and sintering of nickel particles was more significant with the increase of oxygen concentration. The catalyst treated under 5% oxygen concentration recovered its catalytic activity up to 90% of the initial value, but the treatment under 20% oxygen concentration gave no significant increase of the catalytic activity. Catalytic activity increased with treatment time when the catalyst was treated under 5% oxygen concentration, but nearly constant after 1 hour.

## 1. 서 론

촉매란 특정 반응에 참여하여 반응의 활성화에너지를 낮추어 반응속도를 빠르게 하며 자신은 반응중에 순환적으로 재생되어 변하지 않는 것을 말한다. 그러나 정도의 차이는 있으나 모든 촉매는 사용도중 여러가지 원인에 의하여 비활성화가 일어난다[1]. 석유화학공정에 사용되는 금속 담지촉매의 비활성화 원인은 피독(poisoning), 소결(sintering), 활성물질의 소실(loss of catalytic material), 탄소침적(carbon deposition) 등 크게 4가지의 기본 메카니즘으로 구별될 수 있다[2]. 본 연구에서는 수소첨가반응용 Ni 촉매를 사용하여, 석유화학공정에서 사용되는 금속 담지촉매의 비활성화 원인중 중요한 원인으로 대두되고 있는 탄소침적 현상에 대한 촉매의 활성재생에 관하여 연구하였다.

촉매의 탄소침적 과정을 coking이라 하는데, coke는 반응과정에서 반응열에 의하여 탄화수소의 분해나 응축에 의하여 생성되며, 이들이 촉매의 활성점과 세공을 막아 촉매의 활성을 떨어뜨린다. 금속 담지촉매에서의 coke 형성에 대해서는 지금까지 많은 연구가 진행되어 왔으며 coke 형성 메카니즘과 종류는 이미 잘 알려져 있다[3~5].

촉매에 침적된 탄소성분은 일반적으로 고온에서 수소, 수증기, 산소 및 이산화탄소로 처리하여  $CH_4$ ,  $CO_2$ ,  $CO$  등으로 가스화시켜 제거한다[6~8]. 침적탄소를 이와같이 여러가지 기체로 가스화시키는 것은 현재 대체에너지 개발의 일환으로 많은 연구가 진행되고 있는 석탄가스화 반응과 밀접한 관계가 있다. 일반적으로 석탄을 가스화시킬 때는 고온과 고압의 작업조건이 필요하지만 석탄에 어떤 무기물을 첨가하면 가스화 온도를 낮출 수 있다는 사실이 오래전부터 알려져 왔다[9, 10]. 이러한 작용을 하는 무기물질로는  $K_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3$  등 여러가지가 있으며, Ni 또한 석탄가스화 반응에 높은 활성을 나타내는 것으로 알려져 있다. 실험에 사용된 촉매의 주성분이 Ni 이므로 침적탄소의 가스화는 석탄가스화 반응의 메카니즘과 거의 유사한 반응 메카니즘을 거칠 것으로 생각된다.

본 연구에서는 침적탄소를 산소로 산화시켜 제거하였으며, 침적탄소의 산화시 발생하는 산화열이 촉매의 구조 및 반응활성 회복에 미치는 영향에 관하여 연구하였다. 또한 재생촉매의 활용방안으로서 아닐

린의 수소첨가반응에 의한 cyclohexylamine의 생성 반응을 선택하였다. 아닐린의 수소첨가 반응은 두 단계의 반응을 거치게 되는데, 그 첫번째 단계는 벤젠고리에 수소가 첨가되어 cyclohexylamine이 형성되는 단계(benzene ring saturation step)이고, 두번째 단계는 amino기가 떨어져 cyclohexane이 형성되는 단계(denitrogenation step)이다. 아닐린을 수소첨가 반응시키는 경우, 항상 벤젠고리의 수소포화가 먼저 일어난 다음에 탈질소반응이 일어나게 된다[11~15]. 본 연구에서는 아닐린으로부터 cyclohexylamine을 얻는 반응을 선택하여, 재생처리한 촉매의 활성을 알아 보았다.

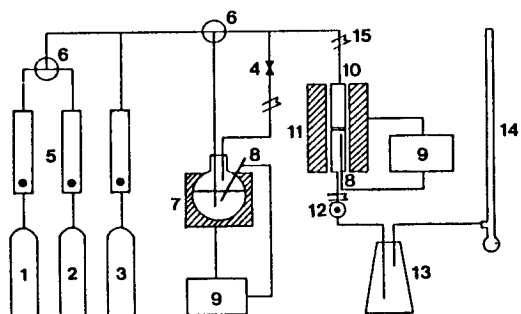
## 2. 실 험

### 2. 1. 촉매의 사용

실험에 사용된 촉매는 Nickel이 주성분으로 약 50 wt%의 Ni를 규조토담체에 담지시킨 것으로, 미량의 조촉매를 사용한 분말형 촉매이다. 탄소침적된 촉매로는 석유수지 수소첨가반응 후에 회수한 촉매를 사용하였다. 본 논문에서 사용된 용어중 신촉매는 사용하지 않은 촉매를 말하고, 폐촉매는 석유수지 수소첨가반응 후에 회수한 촉매를 말하며, 정제촉매는 폐촉매 표면의 석유수지를 용제로 녹여낸 후 건조시킨 것을 말한다. 모든 재생처리하는 정제촉매로 행하였다.

### 2. 2. 반응장치

촉매에 침적된 탄소성분을 연소시켜 제거하는 실험과 재생된 촉매의 반응성 실험을 위하여 Fig. 1과 같은 장치를 사용하였다. 이 장치는 연속흐름식 장치로서 각종 기체( $N_2$ ,  $O_2$  및  $H_2$ )는 유량기를 거쳐 반응기 내로 유입되게 하였다. 이 장치에서 반응관은 실험내용에 따라 각각 직경이 다른 stainless steel 관을 사용하였다. 촉매에 침적된 탄소성분을 연소시켜 제거하는 실험에서는 한번에 많은 양을 처리하기 위하여 직경 1/2"인 관을 사용하였고 반응성 실험에서는 직경 3/8"인 관을 사용하였다. 반응물인 아닐린은 아닐린 포화기에서 기화시켜 수소와 함께 반응기로 유입되게 되었다. 이때 반응기로 도입되는 아닐린이 반응관으로 가는 도중에 응축되어 액화되는 것을 막기 위하여 아닐린 포화기에서 반응관까지 이르는 모든 관을 heating band로 가열하여 아닐린이 응축되는



- 1. H<sub>2</sub> cylinder
- 2. O<sub>2</sub> cylinder
- 3. N<sub>2</sub> cylinder
- 4. Needle valve
- 5. Rotameter
- 6. Three-way valve
- 7. Aniline saturator
- 8. Thermocouple
- 9. Temperature controller
- 10. Reactor
- 11. Furnace
- 12. Sampling port
- 13. Condenser
- 14. Soap film flowmeter
- 15. Heating band

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

것을 막았다. 반응관의 온도는 촉매층의 바로 밑에 설치한 chromel-alumel 열전쌍, 온도조절기 (Yujin-Electronics, YT-8600D), relay 등을 이용하여 조절하였다.

2. 3. 촉매의 물성분석

여러가지 재생처리에 따른 촉매의 표면적 및 기공 크기 분포의 변화는 표면적 측정기 (Quantachrome, Quantasorb QS-11) 를 사용하여 BET 법으로 측정하였으며 촉매에 담지된 Ni 입자의 분산도는 투과전자현미경 (TEM: Jeol, JEM-120C/SEG) 으로 관찰하였다. 촉매에 침적된 침적탄소의 양은 연소분석기 (CHN: Yanaco, MT-2) 로 분석하였으며 Table 1 에는 신촉매와 폐촉매 및 정제 촉매의 CHN 분석결과를 나타내었다. 표에서 알 수 있듯이 탄소함량이 많을수록 표면적이 작으며, 특히 폐촉매의 경우 석유수지가 촉매의 표면을 덮고 있어서 표면적이 매우 작게 나타났다. 여기서 용제로 촉매표면의 석유수지를 제거한 정제촉매의 탄소함량 10.9 wt % 가 촉매에 침적된 침적탄소의 양으로 생각된다.

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

	Surface area (m <sup>2</sup> /g)	Carbon content (wt %)
Fresh catalyst	126.5	—
Waste catalyst	3.9	14.04
Refined catalyst	40.5	10.90

2. 4. 실험방법

산소로 침적탄소를 연소하여 제거하는 실험을 위하여 앞에서 설명한 반응기에서 촉매를 산화 처리하였다. 침적탄소가 산화될 때 발생하는 산화열이 촉매의 구조와 활성회복에 미치는 영향을 알아보기 위하여 질소와 산소의 유량을 조절하여 5 %, 10 %, 20 % 의 산소농도를 가지는 산소/질소 혼합 기체를 만든 후 이 혼합기체로 여러 온도에서 촉매를 산화처리하였다. 이 때 처리온도는 100 °C ~ 600 °C 로 하였다. 한번의 처리에 사용된 촉매는 0.6 g 으로 고정하였으며 혼합기체의 유량도 200 ml/min 으로 고정하였다. 반응기 중앙에 채워진 촉매는 원하는 처리 온도로 승온시키기 전에 촉매내에 존재하는 소량의 물과 light hydrocarbon 을 제거하기 위하여 100 °C 에서 질소를 흘리며 30 분간 건조시킨 후 원하는 처리온도까지 승온시켰다. 촉매층의 온도가 원하는 값에 도달했을 때 산소/질소 혼합기체를 흘리며 정해진 시간동안 처리하였다.

여러가지 조건에서 처리한 촉매의 활성회복 정도는 아닐린의 수소첨가 반응을 model 로 하여 측정하였다. 반응성 실험에서 수소는 아닐린 포화기를 거치면서 아닐린 증기와 함께 반응기로 유입되게 하였으며 포화기의 온도를 조절하여 항상 아닐린/수소의 몰비가 3 : 1, 공간속도가 30 ml/min 이 되도록 하였다. 반응기에는 아닐린/수소의 혼합기체에 30 ml/min 의 질소를 희석제로 섞어서 총 60 ml/min 의 아닐린/수소/질소 혼합기체가 유입되게 하여 반응성 실험을 행하였다. 반응관 내의 중심부에 충전되는 촉매의 무게는 60 mg 으로 고정하였다.

침적탄소를 산화시켜 제거할 경우, Ni 입자의 산화도 동시에 일어나게 되는데, 산화된 Ni 입자는 수소첨가반응에 거의 활성을 나타내지 않을 뿐만 아니라 반응에 이용될 시에 강한 산점으로 작용되어 hydroge-

nolysis 반응을 많이 일으킴으로써 coking 을 유발하여 탄소침적을 심화시킨다. 따라서 산화된 Ni 입자는 다시 환원시켜 주어야 한다. 본 실험에서는 반응성 실험 전에 30 ml/min 의 수소로 400 °C 에서 20 분간 환원시킨 후 반응성 실험을 행하였다. 실험에 사용한 촉매는 이러한 조건에서 환원처리할 경우 Ni 입자의 표면이 거의 모두 환원되며 더 이상 환원처리하여도 반응성 실험에 별 영향을 미치지 않았다[16]. 반응성 실험은 400 °C 에서 행하였으며 촉매층을 통과한 반응물 및 생성물은 반응기 하단에서 채취하여 기체 크로마토그래프로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. 산화처리 온도에 따른 촉매의 활성화폭

산화처리 온도와 산화처리의 산소농도가 침적탄소의 제거 속도에 미치는 영향을 알아보기 위하여 산화처리 온도를 달리하며 각각 5 %, 10 %, 20 % 산소로 1 시간 동안 산화처리한 정제촉매의 탄소함량을 측정하여 그 결과를 Table 2 에 나타내었다. 산화처리 온도가 높아질수록, 높은 산소농도로 처리할수록 더 빨리 침적탄소가 제거됨을 알 수 있다.

또한 산화처리 온도와 산소농도가 촉매의 구조에 미치는 영향을 알아보기 위하여 100 °C ~ 600 °C 에서 5 %, 10 %, 20 % 산소로 1 시간 동안 산화 처리한 정제촉매의 표면적을 측정하여 그 결과를 Fig. 2 에 나타내었다. 전반적으로 처리온도가 증가함에 따라 촉매의 표면적이 증가하다 감소하는 것을 알 수 있다. 또한 처리 산소농도가 높을수록 더 낮은 온도에서 표면적의 최대치를 보이며, 최대 표면적의 값도 점차로 작아지는 것을 알 수 있다. 이것은 고온으로

Table 2. Carbon Content(wt %) of the Refined Catalysts Oxidized with Various Oxygen Concentrations for 1 Hour

Oxid. temp.(°C)	Oxygen concentration		
	5 %	10 %	20 %
200	6.70	4.58	2.41
300	4.90	3.82	2.03
400	3.70	3.30	1.01
500	3.16	1.97	0.88
600	1.58	-	-

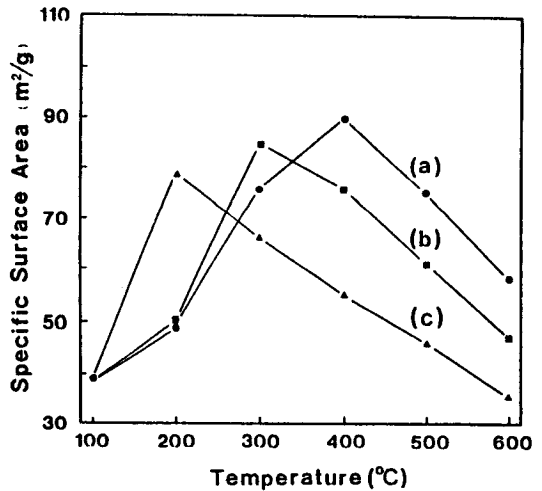


Fig. 2. Specific surface area of the refined catalysts treated at various temperatures with the oxygen concentration (a) 5 %, (b) 10 %, and (c) 20 % for 1 hour.

인하여 Ni 입자의 소결현상 및 담체의 기공감소가 일어나기 때문으로 생각된다. 10 % 와 20 % 산소로 처리한 촉매의 경우, 5 % 산소로 처리한 촉매보다 더 낮은 온도에서 표면적의 최대치를 보이는 이유 역시 산화처리 산소의 농도를 높여갈수록 침적탄소의 산화에 의한 발열량이 증가하여 더 낮은 온도에서부터 Ni 입자의 소결현상과 담체의 기공감소가 일어나기 때문으로 생각된다.

Fig. 3 에서는 400 °C 에서 5 %, 10 %, 20 % 의 산소농도로 1 시간 동안 산화처리한 정제촉매의 기공크기 분포를 나타내었다. 이것은 질소의 탈착 isotherm 과 Kelvin 식을 이용하는 전형적인 방법[17]에 의해 얻은 것으로서, 질소의 탈착 isotherm 은 질소 분압을 0.99 에서 0.3 까지 감소시키면서 11 개 point 의 data 를 구하여 계산하였다. 높은 산소농도로 촉매를 산화처리할수록 침적탄소는 더 많이 제거되는데도 불구하고 담체의 기공양이 줄어드는 것을 알 수 있다. 이것은 높은 산소농도로 촉매를 산화처리할수록 침적탄소의 산화시 발생하는 산화열이 증가하여 Ni 입자의 소결현상이 더 심하게 일어나 담체의 기공을 덮기 때문인 것으로 생각된다. 이를 확인하기 위하여 투과전자현미경(TEM)으로 400 °C 에서 각각 5 %, 10 %, 20 % 의 산소농도로 1 시간 산화처리한 정제촉매의 Ni

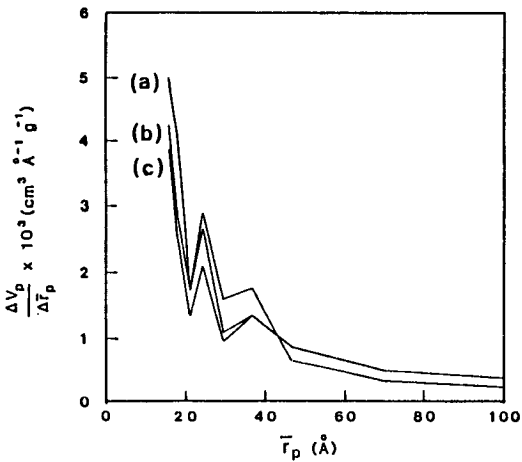


Fig. 3. Pore size distribution of the refined catalysts treated at 400 °C with the oxygen concentration (a) 5 %, (b) 10 %, and (c) 20 % for 1 hour.

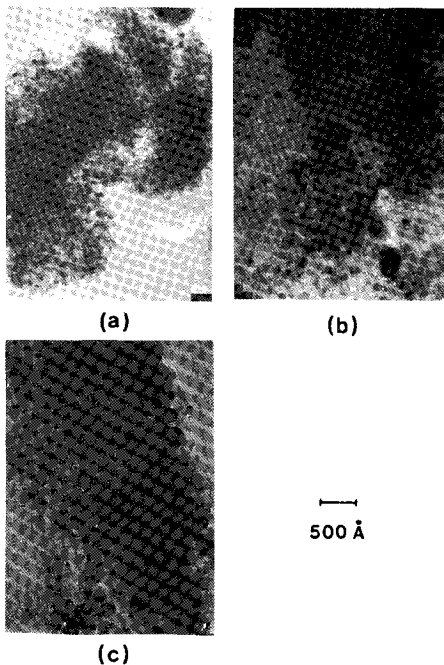


Fig. 4. Transmission electron microphotographs of the refined catalysts treated at 400 °C with the oxygen concentration (a) 5 %, (b) 10 %, and (c) 20 % for 1 hour.

입자를 관찰하여 그 결과를 Fig. 4 에 나타내었다. 5 % 산소로 1 시간 산화처리한 촉매의 경우 정제촉매의 Ni 분산도와 별다른 차이가 없는 것으로 보아 침적 탄소의 산화에 의한 발열량이 적어 이로 인해서는 Ni 입자의 분산도가 거의 영향을 받지 않는다는 것을 알 수 있다. 그러나 10 % 와 20 % 산소로 산화처리한 촉매의 경우 Ni 입자가 크게 뭉쳐져 있는 것을 관찰할 수 있는데 이것은 앞의 기공크기 분포에서와 마찬가지로 침적탄소의 산화시 발생하는 산화열로 인하여 Ni 입자의 소결현상이 심하게 일어난 것으로 생각된다.

Fig. 5 에서는 각 온도에서 5 %, 10 %, 20 % 산소로 1 시간 동안 산화처리한 촉매의 반응활성 측정결과를 신촉매의 활성과 비교하여 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 5 % 산소로 산화처리 한 촉매의 경우, 400 °C 이전의 온도에서는 침적탄소가 제거됨에 따라 촉매의 활성이 증가하다가 500 °C 이후의 온도에서는 Ni 입자의 소결현상으로 인하여 반응활성이 다시 감소하는 것을 알 수 있다. 또한 높은 산소농도로 산화처리할수록 촉매의 반응활성이 감소하는 것을 알 수 있으며 20 % 의 산소로 산화처리한 촉매의 경우 침적탄소는 거의 제거되지만 반응활성은 거의 회복되지 않는다는 것을 알 수 있다. 이것은 앞에서 설명한 바와 같이 침적탄소의 산화시 Ni 입자의 소결로 인

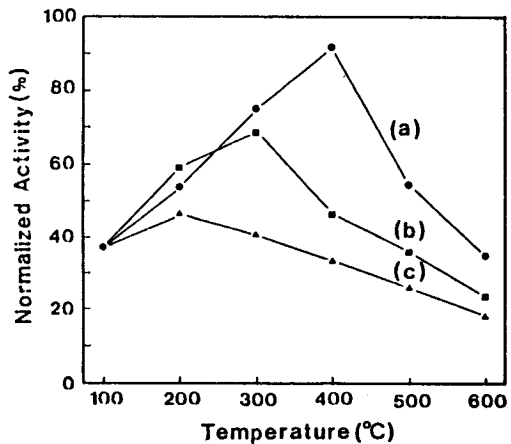


Fig. 5. Normalized activities of the refined catalysts treated at various temperatures with the oxygen concentration (a) 5 %, (b) 10 %, and (c) 20 % for 1 hour.

하여 자체 활성점 감소뿐만 아니라 담체의 기공입구를 막아 전체 활성점의 감소가 나타난 결과로 생각된다.

촉매재생의 경우, 신촉매와 재생촉매간의 상대적인 비활성화 속도는 재생촉매의 재활용 여부에 중요한 요소로 작용하므로 본 실험에서는 신촉매와 재생촉매의 비활성화 속도를 아닐린 수소첨가반응의 반응 시간에 따른 전환율 변화와 선택도 변화로 살펴보았다.

Fig. 6 에서는 각각 5%, 10%, 20% 산소로 각 온도에서 재생처리한 촉매중 가장 높은 활성을 나타내는 촉매 즉, 5% - 400 °C, 10% - 300 °C, 20% - 200 °C 에서 재생처리한 촉매의 전체 전환율 변화를 아닐린 수소첨가반응의 반응시간에 따라 나타내었다. 반응이 진행됨에 따라 신촉매와 재생촉매 모두 전체 전환율이 감소하는 것을 관찰할 수 있으며 신촉매와 재생촉매의 비활성화 속도는 별로 차이가 나지 않음을 알 수 있다. 이렇게 반응이 진행됨에 따라 전체 전환율이 감소하는 이유는 반응물 중 아닐린의 양에 비해 수소의 양이 상대적으로 적어 촉매에 탄소침적이 비교적 쉽게 일어나기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 7 에는 신촉매와 재생촉매의 cyclohexane 선택도 변화를 반응시간에 따라 나타낸 것이다. 신촉

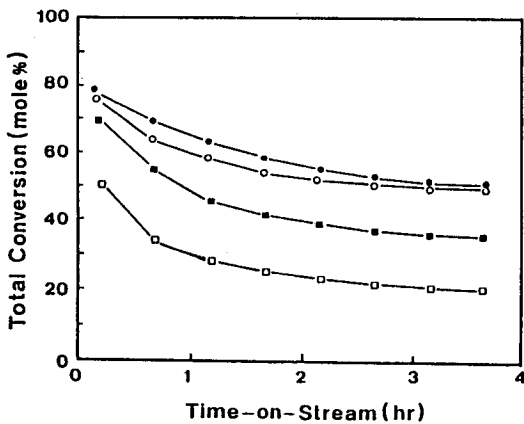


Fig. 6. Conversions of aniline as a function of reaction time over the fresh catalyst and the refined catalysts treated at various conditions for 1 hour.

○ : 5% - 400 °C      ■ : 10% - 300 °C  
 □ : 20% - 200 °C      ● : fresh catalyst

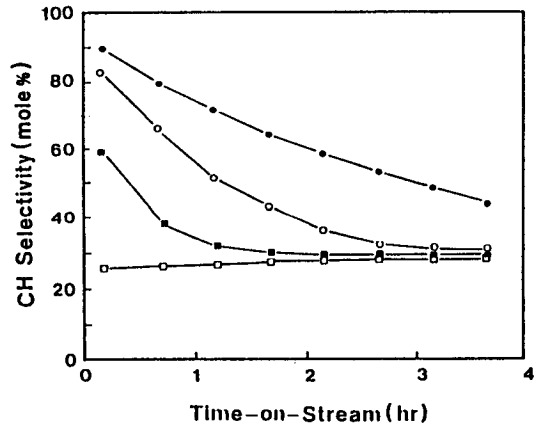


Fig. 7. Selectivities of cyclohexane as a function of reaction time over the fresh catalyst and the refined catalysts treated at various conditions for 1 hour.

○ : 5% - 400 °C      ■ : 10% - 300 °C  
 □ : 20% - 200 °C      ● : fresh catalyst

매와 5% 산소로 재생처리한 촉매의 경우, 반응초기의 cyclohexane 선택도가 매우 높은 반면 10%와 20% 산소로 재생처리한 촉매는 반응초기의 cyclohexane 선택도가 상대적으로 낮은 것을 알 수 있다. 신촉매와 5% 산소로 재생처리한 촉매는 Ni 입자의 분산도가 좋은 반면, 10%와 20% 산소로 재생처리한 촉매는 Ni 입자가 크고 분산도가 좋지 않다는 사실을 생각해 볼 때, 반응초기의 cyclohexane 선택도는 Ni 입자의 분산도에 영향을 받으며 분산도가 좋을수록 cyclohexane 선택도가 향상된다는 것을 알 수 있다.

### 3. 2. 산화처리 시간에 따른 촉매의 활성회복

Table 3 에서는 산화처리 시간에 따른 침적탄소의 제거 정도를 알아보기 위하여 온도를 350 °C 로 고정하고 각각 5%와 20% 산소로 산화처리 시간을 달리한 정제촉매의 탄소함량을 나타내었다. 산화처리 시간이 길어질수록 정제촉매의 탄소함량이 줄어드는 것을 알 수 있으며 20% 산소로 처리한 경우 5% 산소로 처리한 경우보다 침적탄소가 훨씬 빨리 제거되는 것으로 보아 침적탄소의 산화가 훨씬 많이 진행된다는 것을 알 수 있다. 5% 산소로 산화처리한 촉매의 경우 산화처리 시간이 경과함께 따라 침적탄소의 제거 속도가 감소

Table 3. Carbon Content(wt %) of the Refined Catalysts Treated at 350 °C with Various Oxygen Concentrations

Oxid. time(min)	Oxygen concentration	
	5 %	20 %
5	4.20	1.93
10	3.48	1.91
30	3.25	1.14
60	2.72	—
120	1.67	—
180	1.61	—

하는 것을 알 수 있다. 이것은 Ni가 침적탄소의 산화에 촉매작용을 하여, Ni 입자와 접촉하고 있는 침적탄소는 빨리 산화되고 Ni 입자와 접촉하고 있지 않는 나머지 침적탄소는 느리게 산화되기 때문인 것으로 생각된다. 이와 같이 Ni 입자와 탄소간의 접촉면적이 감소함으로써 탄소의 가스화 속도가 감소하는 결과는 이미 보고된 바 있다[18].

Fig. 8에는 산화처리 시간에 따른 표면적의 회복 정도를 나타내었다. 5% 산소로 산화처리한 정제촉매의 경우, 기공을 막고 있던 침적탄소가 제거됨에 따라 표면적이 점점 회복되는 것을 알 수 있다. 그러나 20% 산소로 산화처리한 경우 침적탄소의 산화제거 속도가 빨라 초기의 표면적 회복은 빠르지만 침적탄소가 거의 제거되어 평형에 도달한 표면적은 5% 산소로 산화처리한 촉매보다 훨씬 적었다. 이 결과로부터 높은 농도의 산소로 침적탄소를 산화시켜 제거할 경우, 침적탄소의 제거속도는 빠르지만 표면적의 회복은 기대할 수 없다는 것을 알 수 있다.

Fig. 9에서는 350 °C에서 산화처리한 시간에 따른 Ni 입자의 분산도를 투과전자현미경(TEM)으로 관찰한 것을 나타내었다. 5% 산소로 산화처리한 재생촉매의 경우 산화처리 시간에 따른 Ni 입자의 분산도 변화가 거의 없는 반면 20% 산소로 산화처리한 재생촉매의 경우 산화처리가 진행됨에 따라 Ni 입자의 소결현상이 심하게 나타나는 것을 볼 수 있다. 이 결과로부터 20% 산소로 산화처리한 재생촉매의 표면적이 5% 산소로 산화처리한 재생촉매보다 작은 것은 Ni 입자의 소결현상 때문임을 알 수 있다. Fig. 10에서는 350 °C에서 산화처리 시간에 따른 재생촉매의 활성회복 정도를 신촉매의 활성과 비교하여 나

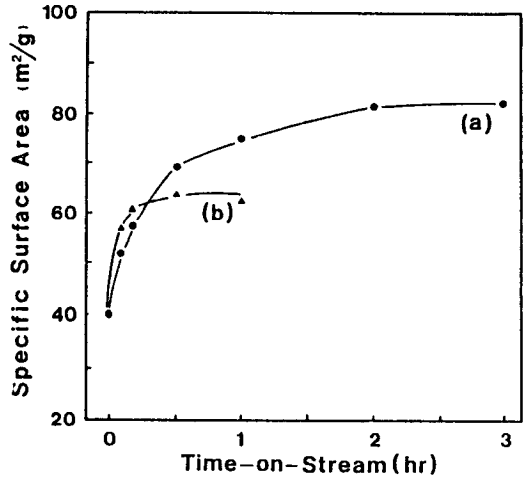


Fig. 8. Specific surface area of the refined catalysts treated at 350 °C with the oxygen concentration (a) 5 %, and (b) 20 %.

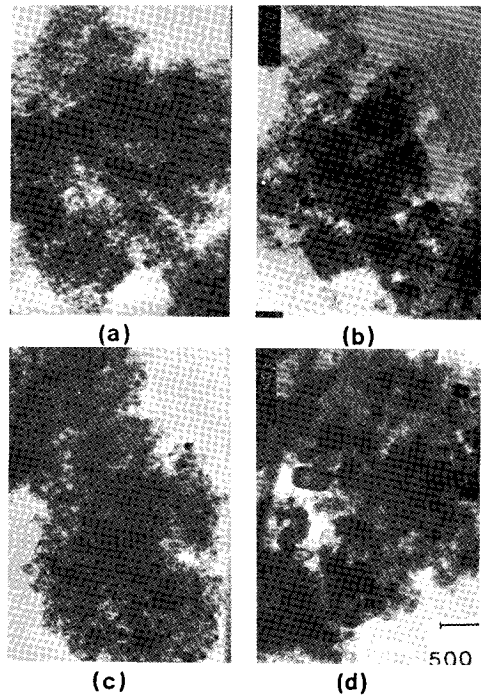


Fig. 9. Transmission electron microphotographs of the refined catalysts treated at 350 °C with various oxygen concentrations for various times. (a) 5% - 5 min (b) 5% - 3 hr (c) 20% - 5 min (d) 20% - 1 hr

타내었다. 5% 산소로 처리한 촉매의 경우 침적탄소가 제거됨에 따라 촉매의 활성이 증가하여 3시간 산화 처리로 신촉매 활성의 약 80% 까지 활성이 회복되었다. 그러나 20% 산소로 산화처리한 정제촉매의 경우 침적탄소의 제거 정도와는 관계없이 촉매의 활성은 거의 회복되지 않은 것을 알 수 있다. 이것은 앞에서 나타낸 Ni 입자의 투과전자현미경 사진에서 관찰한 바와 같이 Ni 입자의 소결현상이 심하게 나타난 결과로 생각된다.

Fig. 11에서는 350 °C에서 5% 산소로 산화처리 시간을 달리한 촉매의 반응활성 변화를 아닐린 수소첨가반응의 반응시간에 대한 함수로 나타낸 것이다. 반응시간이 증가함에 따라 촉매의 비활성화가 진행되어 활성이 감소하는 것을 알 수 있다. 이것은 촉매에 남아 있던 침적탄소가 이미 많은 활성점을 덮고 있고, 여기에 다시 탄소침적이 진행됨에 따라 비활성화가 더 급격히 진행된 결과로 생각된다. Fig. 12에서는 350 °C에서 5% 산소로 산화처리 시간을 달리한 정제촉매의 반응시간에 따른 cyclohexane의 선택도 변화를 나타낸 것이다. 침적탄소가 제거됨에 따라 반응활성이 증가하여 초기의 cyclohexane 선택도가 증가하며, 이것으로부터 cyclohexane의 선택도는 Ni 입자의 분산도 뿐만 아니라 탄소침적에도 영향을 받는다는 것을 알 수 있다.

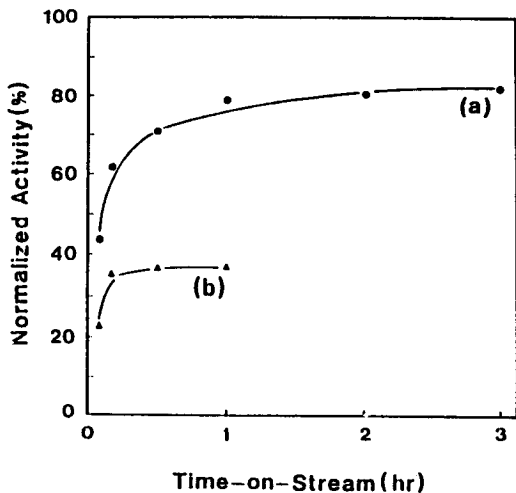


Fig. 10. Normalized activities of the refined catalysts treated at 350 °C with the oxygen concentration (a) 5% and (b) 20%.

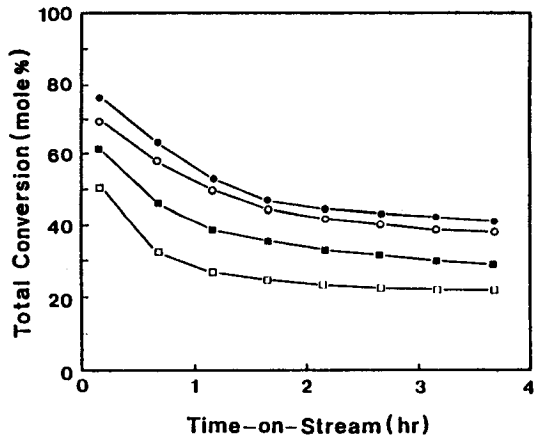


Fig. 11. Conversions of aniline as a function of reaction time over the refined catalysts treated at 350 °C with 5% oxygen concentration. □ : 5 min ■ : 10 min ○ : 1 hr ● : 3 hr

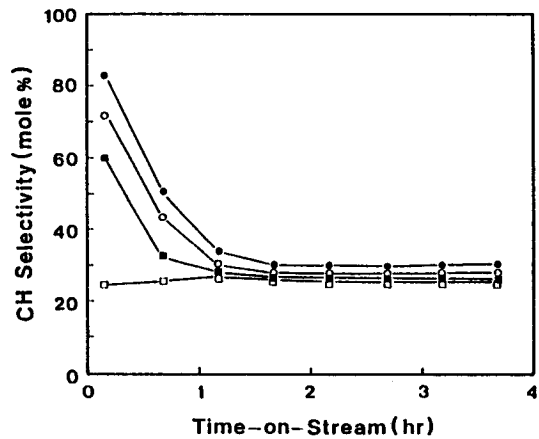


Fig. 12. Selectivities of cyclohexane as a function of reaction time over the refined catalysts treated at 350 °C with 5% oxygen concentration. □ : 5 min ■ : 10 min ○ : 1 hr ● : 3 hr

#### 4. 결 론

1. 정제촉매를 산화처리할 경우 처리온도가 증가함에 따라 표면적이 증가하다가 감소하는 현상을 보였으며, 최대 표면적을 나타내는 처리온도는 산소의 농도가 감소함에 따라 증가하였다.



2. 침적탄소를 산화시켜 제거하는 경우 산소의 농도가 높을수록 침적탄소의 산화에 의한 반응열로 인하여 담체의 기공감소 및 Ni 입자의 소결현상이 심하게 나타났으며 이로부터 본 실험조건에서는 5%의 산소처리가 가장 적절함을 알 수 있었다.
3. 본 실험조건에서는 5% 산소로 400 °C에서 산화처리한 재생촉매가 아닐린의 cyclohexylamine으로의 수소첨가반응에 가장 좋은 활성과 선택도를 보였으며, 반응온도 400 °C에서 전환율은 60 mole %, cyclohexylamine으로의 선택도는 70 mole %로 나타나, 재생촉매가 이 반응에 유효하게 쓰일 수 있음을 알았다.
4. 재생촉매의 활성은, Ni 입자의 소결현상이 나타나지 않는 350 °C에서의 산화처리 시간이 증가할수록 증가하였으나, 1시간 이후에서는 거의 비슷하였다.

### 감사의 말

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

### 참 고 문 헌

1. J. B. Butt, *Catalysis*, **6**, 1(1984).
2. C. H. Bartholomew, *Chemical Engineering*, **12**, 96 (1984).

3. G. F. Froment, "Catalyst Deactivation", B. Delmon and G. F. Froment(eds.), pp. 1-19, Elsevier, Amsterdam, 1980.
4. H. Beuther, O. A. Larson, and A. J. Perrotta, "Catalyst Deactivation", B. Delmon and G. F. Froment (eds.), pp. 271-282, Elsevier, Amsterdam, 1980.
5. D. L. Trimm, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **16**, 155(1977).
6. G. J. McCarty and H. Wise, *J. Catal.*, **57**, 106(1979).
7. J. Carrozza, *J. Catal.*, **110**, 74(1988).
8. R. E. Ellingham and J. Garrett, "Applied Industrial Catalysis", B. E. Leach(ed.), Vol. 3, p. 25, Academic Press, New York, 1984.
9. 김상돈, "석탄에너지 변환기술", 민음사, 서울, 1985.
10. W. Y. Wen, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **22**, 1(1980).
11. N. Nelson and R. B. Levy, *J. Catal.*, **58**, 485(1979).
12. J. R. Katzer and R. Sivasubramanian, *J. Catal.*, **29**, 155(1979).
13. M. J. Ledoux, P. E. Puges, and G. Maire, *J. Catal.*, **76**, 285(1982).
14. J. F. Cocchetto and C. N. Satterfield, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **20**, 49(1981).
15. A. Finiels, P. Geneste, C. Moulinas, and J. L. Olive, *Applied Catalysis*, **22**, 257(1986).
16. 박포원, 공학석사학위논문, 서울대학교, 1989.
17. S. Lowell, "Introduction to Powder Surface Area", pp. 65-73, John Wiley & Sons, New York, 1979.
18. K. S. Colle, K. Kim, and A. Wold, *Fuel*, **62**, 155 (1983).