

## 코크 생성에 의한 니켈촉매의 비활성화

심 재 진\* · 김 영 곁  
한국과학기술원 화학공학과

(1983년 3월 31일 접수)

## Deactivation of a Nickel/Silica Catalyst by Coke Formation

Jae-Jin Shim and Young-Gul Kim  
Department of Chemical Engineering,  
Korea Advanced Institute of Science and Technology,  
Seoul 131, Korea

(Received; January 31 1983)

### 요 약

니트로벤젠을 수소화시켜 아닐린을 제조하는 반응에서 생성되는 코크가 Ni/SiO<sub>2</sub> 촉매를 비활성화시키는 현상에 관하여 조사하였다.

시간에 따른 코크함량의 변화 곡선으로부터 코크함량의 지수함수와 역(逆)이차함수가 가장 적합한 비활성화 함수임을 알 수 있었으며, 전환율은 코크함량의 지수함수와 이차함수로 잘 나타낼 수 있었다.

Voorhies 관계식은 두 개의 직선으로 나타났으며 30~50 분 후에는 코크형성이 확산으로 제한됨을 알 수 있었다. 코크는 니트로벤젠으로부터 병행 메카니즘으로 생성되며, 코크함량이 6~7%까지는 단일층코크가 그 이상에서는 다층코크가 생성되는 경향이 나타났다. 또한 코크는 처음에는 uniform coking 으로 나중에는 pore mouth coking 으로 형성되며, 온도, 체류시간(W/F) 및 수소와 니트로벤젠의 몰비(H<sub>2</sub>/NB) 영향을 받는 것으로 나타났다.

### ABSTRACT

Coke deposited on a Ni/SiO<sub>2</sub> catalyst during the hydrogenation of nitrobenzene to aniline was found to deactivate the catalyst. From the curves of coke content vs. process time, the most suitable deactivation functions were found to be exponential and inverse quadratic functions of

\* 한국과학기술원 화공고분자 연구부

coke content, while conversion was best described by exponential and quadratic functions of coke content.

Voorhies correlation between coke content and time was obtained as two straight lines and showed that coking reaction shifted to a diffusion limited process after 30 to 50 minutes. Coke was formed from nitrobenzene by parallel mechanism, showing that monolayer coke was formed until coke content reached 6~7%, and that thereafter multilayer coke was formed. Also coke was deposited initially by uniform coking and afterwards by pore-mouth coking. Coking reaction was influenced by temperature, residence time(W/F) and hydrogen to nitrobenzene mole ratio( $H_2/NB$ ) ratio.

## I. 서론

촉매의 비활성화, 특히 fouling 또는 코크형성은 석유 및 석유화학공장에서 자주 닥치는 난문제이다. 열분해·이성질화·탈수소반응에서 일어나는 코크형성에 의한 촉매의 비활성화는 이미 많은 연구가 되어있으나,<sup>1-8)</sup> 수소화반응의 코크형성에 대해서는 거의 연구가 되어 있지 않다.<sup>9)</sup> 그러나 니켈등의 전이금속촉매는 코크에 민감하므로<sup>10)</sup> 니켈촉매상의 수소화반응에서도 코크가 생성되는 것을 예견할 수 있다. 본 연구에서는 니트로벤젠의 수소화반응에서 발생하는 코크형성에 대하여 조사하기로 하였다.

코크형성의 속도론과 반응기구에 대한 많은 연구가 있었다. Voorhies<sup>8)</sup>는 코크가 시간에 따라 일정한 경향으로 퇴적됨을 발견하였고, Eberly 등<sup>4)</sup>은 코크함량이 시간과 공간속도의 함수임을 보였다. Rudershausen과 Watson<sup>11)</sup>은 코크형성이 반응온도와 수소분압에 영향을 받는다고 하였으며, Dumez와 Froment<sup>3)</sup>은 코크형성속도가 코크함량의 지수함수임을 보였다.

본 연구에서는 반응온도·반응물질 조성 및 그 유속이 코크형성에 미치는 영향을 조사하고, 비활성화함수를 구하며, 코크형성과 촉매의 활성 감쇠로부터 비활성화 방정식을 유도하고자 한다.

## II. 이론

### 1. 비활성화 속도식

촉매의 비활성화가 있는 반응의 속도식은 현재의 제반 조건들과 촉매의 과거 경로의 함수이다.<sup>12)</sup>

$$r = r(\text{present conditions, past history}) \quad (1)$$

식 (1)을 간단한 형태로 바꾸면,

$$r = r_0(\text{present conditions}) \cdot q(\text{past history}) \quad (2)$$

여기서  $q$ 는 촉매의 활성  $a(=r/r_0)$ 와 동일한 함수이다.

비활성화 속도( $-da/dt$ )를 반응조건과 촉매 활성의 함수로 간단히 나타내면,

$$\begin{aligned} -\frac{da}{dt} &= \rho(T, c, a) \\ &= K(T) \cdot \Phi(c) \cdot \Psi(a) \end{aligned} \quad (3)$$

여기서

$$K(T) = K_0 \exp(-\varepsilon/RT) \quad (4)$$

$$\Phi(c) = \prod_{j=1}^5 c_j^{n_j} \quad (5)$$

$$\Psi(a) = a^m \quad (6)$$

$\varepsilon$  = deactivation energy

$m$  = deactivation order

Corella 등<sup>13)</sup>은  $K(T)$ 와  $\Phi(c)$ 를 묶어 하나의 항으로 나타냈다.

$$-\frac{da}{dt} = \Psi(p_i, T) a^m \quad (7)$$

여기서  $p_i$  = 성분  $i$ 의 분압

## 2. 코크형성반응 속도식

식 (2) 활성항,  $q$ 는 시간의 함수로 표시되어 왔다.

$$q = a = \phi = f(t) \quad (8)$$

그러나 비활성화 함수는 시간만의 함수가 아니고 코크생성을 결정하는 조작조건의 함수이므로 Froment<sup>2,3)</sup>은 이를 실변수인 촉매의 코크함량의 함수로 나타냈다.

$$a = \phi_c = f(c_c) \quad (9)$$

주반응 속도식을 식 (2)의 형태로 나타내면,

$$\frac{dc_M}{dt} = r_M = r_M^0 \phi_M \quad (10)$$

여기서  $c_M$  = 주반응물 농도

$r_M^0$  = 주반응 초기 속도

$\phi_M$  = 주반응의 비활성화함수

코크형성 속도식도 같은 형태로 나타내면,

$$\frac{dc_c}{dt} = r_c = r_c^0 \phi_c \quad (11)$$

여기서  $c_c$  = 촉매의 코크함량

$r_c^0$  = 코크형성의 초기 속도

$\phi_c$  = 코크형성반응의 비활성화함수

주반응과 코크형성이 촉매상의 같은 위치에서 일어난다면,

$$\phi_M = \phi_c \quad (12)$$

이 경우에는 주반응 속도식을 코크형성반응의 비활성화함수로 나타낼 수 있다.

$$r_M = r_M^0 \phi_c \quad (13)$$

## III. 실험

### 1. 실험 장치

본 연구에 사용된 장치의 개략도는 Fig. 1과 같다.

수소와 질소는 deoxygenator와 molecular sieve column을 통하여 불순물이 제거되며 gas regulator와 line regulator로 압력이 조절되고 모세관유량계와 micrometering valve로 유량이 조절된다. Microsyringe pump(Sage Instruments; Model 355)로 공급되는 니트로벤젠은 증발기에서 기화되어 수소에 의해 반응기로 운반되는데 액화를 방지하기 위해 210°C로 공급관이 가열된다.

반응기는 Cahn 2000 electrobalance 내에 설치

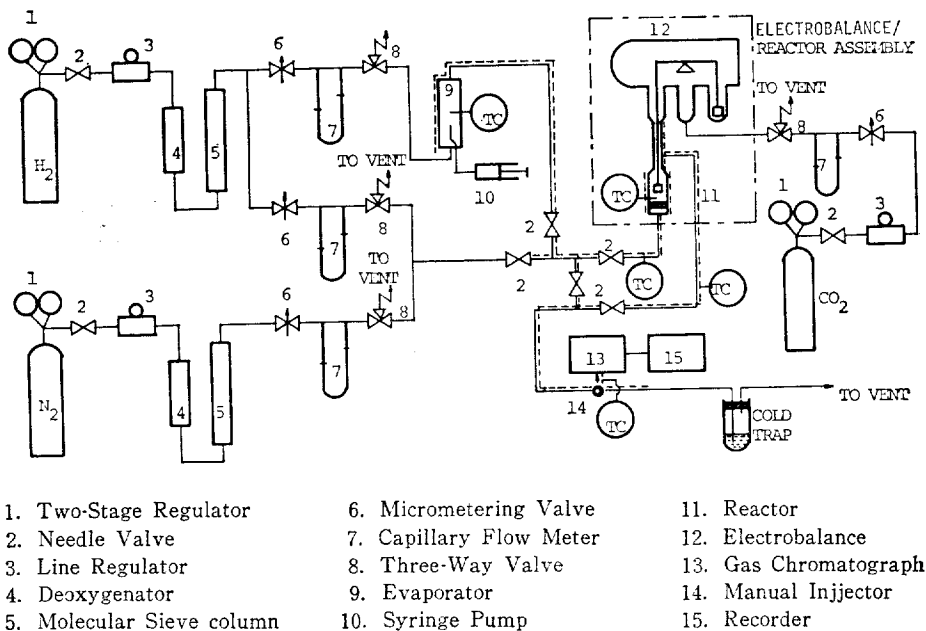


Fig. 1. Schematic Flow Diagram of Experimental Apparatus

Table 1. Reaction Conditions for several runs

Reaction Conditions	Run No.							
	16	19	20	22	23	25	26	27
Reaction Temp., °C	400	300	350	320	320	320	320	320
H <sub>2</sub> /NB Ratio, g mole/g mole	3	3	3	3	5	7	3	3
W/F, g cat./ g mole NB/hr	5	5	5	5	5	5	10	20
Initial Cat. Weight, g	.10289	.10287	.10282	.10242	.010263	.010245	.20258	.20287
NB Flow Rate, ml/min(lig.)	.03515	.03508	.03504	.03494	.3502	.03495	.03461	.01732
H <sub>2</sub> Flow Rate, ml/min(STP)	23.06	23.06	23.05	22.96	38.34	53.58	22.70	11.37
CO <sub>2</sub> Flow Rate, ml/min (STP)	10	10	10	10	10	10	10	10

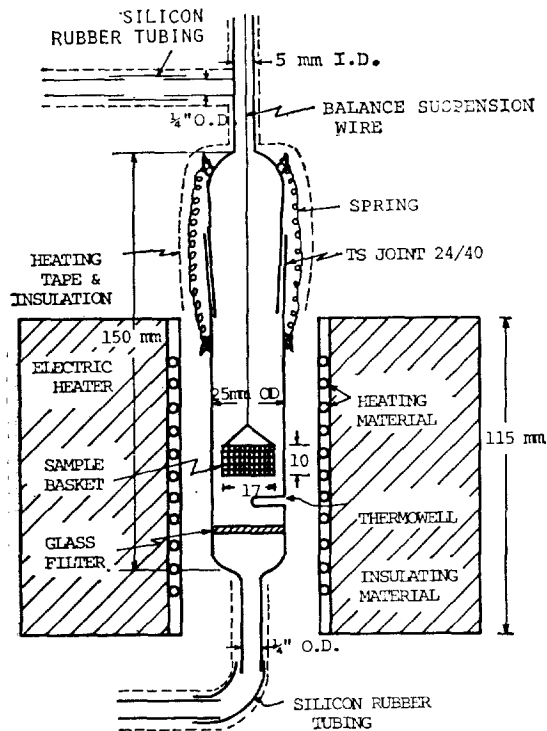


Fig. 2. Details of the Reactor Section

하고 반응기 내부에 stainless steel로 된 촉매바구니를 balance에 연결시킴으로써 측정되는 coke 양이 연속적으로 측정된다(Fig. 2 참조). Electrobalance(최고정확도:  $10^{-7}$ g)는 진동에 민감하므로 외부로부터의 noise를 줄이기 위하여 balance case 밑에 두꺼운 sponge를 깔고 반응기의 입구와 출구는 silicon rubber tubing으로 연결했다. 또 balance chamber로 생성물이 유입

되는 것을 막기 위해 CO<sub>2</sub>가 balance chamber로 공급된다.

Gas chromatograph(Varian; Model 1420)를 반응기와 on-line으로 연결하여 생성물을 분석하며, 생성물의 응축을 방지하기 위해 관을 210°C로 가열한다. 60/80 mesh Chromosorb W에 담지된 Carbowax 20 M이 column 물질로 사용된다.

## 2. 실험 방법

실험에 사용된 촉매는 silica gel에 니켈이 20% 담지된 것으로 침전법으로 제조한 다음 400°C에서 수소로 환원시켰다.

이 촉매 약 100 mg을 촉매바구니에 넣고 400°C에서 수소로 재차 환원시킨 다음, 질소로 촉매내의 수소를 제거하고 니트로벤젠과 수소를 공급하여 반응시켰다. 반응조건은 온도 300~400°C, H<sub>2</sub>/NB비 3~7 mole/mole, W/F 5~20 g cat/mole NB/hr이었다(Table 1 참조).

새 촉매와 사용된 촉매를 Micromeritics AccuSorb 2100 E 흡착장치로 질소흡착실험을 하여 표면적을 측정하고 Perkin-Elmer 283 B IR Spectroscope로 coke precursor를 분석하였다.

니트로벤젠의 물리흡착량과 화학흡착량을 코크함량과 연관시키기 위해 유동조건하에서 니트로벤젠의 흡착실험을 하였다. 흡착조건은 반응조건과 같으며 실험 A는 온도 320°C, N<sub>2</sub>/NB비 3, W/F 5 gcat/mole NB/hr이고 20분 흡착 160분 탈착을 2회 반복하였으며, 실험 B는 N<sub>2</sub>/NB비 6, W/F 10 gcat/mole NB/hr이고,

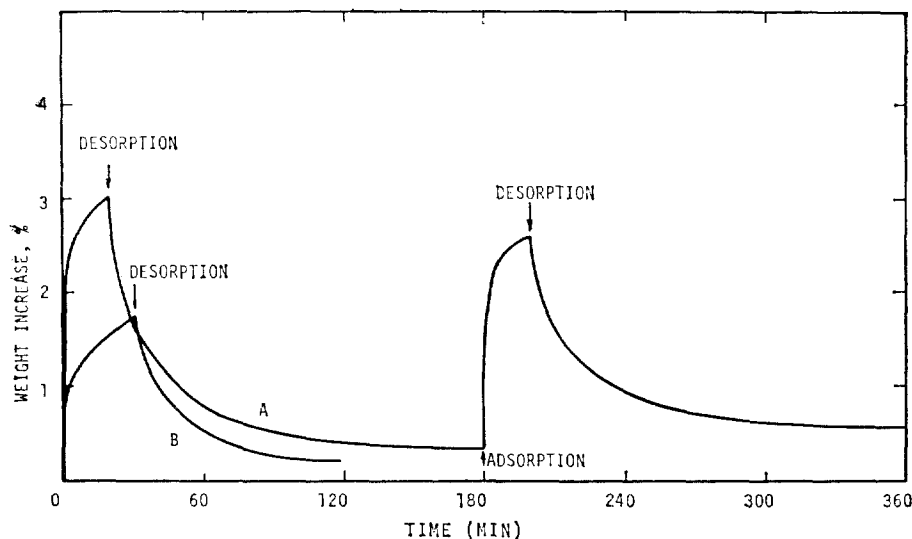


Fig. 3. Adsorption and Desorption of Nitrobenzene at 320°C on Ni/SiO<sub>2</sub>

Adsorption Condition: A - N<sub>2</sub>/NB = 3, W/F = 5

B - N<sub>2</sub>/NB = 6, W/F = 10.

Desorption Condition: H<sub>2</sub> Flowing in Both Cases.

30 분 흡착 90 분 탈착을 시켰다. 흡착시에는 질소와 니트로벤젠을, 탈착시에는 질소와 수소를 공급했다.

#### IV. 결과 및 검토

##### 1. IR Spectroscopy 분석

반응에 사용된 촉매에서 반응물과 생성물을 탈착시키고 IR spectroscopy 분석을 하였다. 파장 1500 cm<sup>-1</sup>와 750 cm<sup>-1</sup>에서 약간의 흡수가 있었는데 1500 cm<sup>-1</sup> 부분에서 -NO<sub>2</sub>와 phenyl기의 band가 나타나므로 니트로벤젠이 coke precursor로 전환되는 것으로 추정된다.

##### 2. 니트로벤젠 흡착

니트로벤젠은 Ni/SiO<sub>2</sub> 촉매에 흡착이 잘 되는 것으로 나타났다(Fig. 3 참조). 실험 A는 Mills 등<sup>14)</sup>의 결과와 유사하다. van Meerten 등<sup>7)</sup>은 벤젠의 흡착실험에서 화학흡착을 세가지 유형으로 분류하였다.

Fig. 3의 실험 A에서 두번째 흡착이 첫째보

다 적고 탈착후에 남은 양도 거의 두배가 되었다. 이것은 화학흡착된 부분이 해리흡착형태<sup>7)</sup>로 바뀌고 다시 코크로 변해가기 때문이라 생각된다. 실험 B에서의 흡착량이 실험 A보다 적은 이유는 실험 B의 니트로벤젠 분압이 실험 A보다 더 낮기 때문이다.<sup>14)</sup> 또 실험 A가 탈착이 덜 된 이유도 실험 B보다 좀 더 가혹한 조건으로 인하여 코크가 많이 생겼기 때문이라 생각된다.

##### 3. 촉매의 표면적 변화

여러가지 코크함량을 가진 촉매들이 표면적을 코크 무게를 제외한 촉매만의 무게 basis로 환산하여, coke 함량에 따른 촉매 표면적 감소율을 구하였다(Table 2). 표면적 감소는 코크 무게에 비하여 많은 감소<sup>11)</sup>와 적은 감소<sup>6)</sup>의 두가지 경향이 있는데, 본연구에서는 중간 정도의 감소 경향이 있으며 Fig. 7, 8 and 9는 처음에는 코크 형성속도가 높으나 점차 감소하므로 처음에는 uniform coking<sup>15)</sup>이 나중에는 pore-mouth coking<sup>15)</sup>이 일어나는 것으로 사료된다.

**Table 2.** Surface areas of a fresh and coked catalysts

Coke Content (%)	Area (m <sup>2</sup> /g cat.)	Corrected Area (m <sup>2</sup> /g cat., fresh)	Area Loss (%)
11.25	238.2	265.0	12.9
12.35	236.1	265.3	12.8
12.65	234.5	264.2	13.1
14.26	226.1	258.3	15.1
20.52	203.9	245.7	19.2
Fresh Catalyst	304.2	304.2	—

#### 4. Blank Test

반응조건에서 무촉매 반응을 시킨 결과 전환율과 무게증가가 없었으므로 균일반응은 일어나지 않는 것으로 보인다. Silica gel 만의 반응에서는 전환율 1~2%와 약간의 무게증가가 있었는데 (0.28 wt%) 흡착실험에서 나타난 무게증가 (1.7 wt%)보다 크게 작으므로 니트로벤젠의 흡착과 수소화반응은 주로 Ni-site에서 일어남을 알 수 있다.

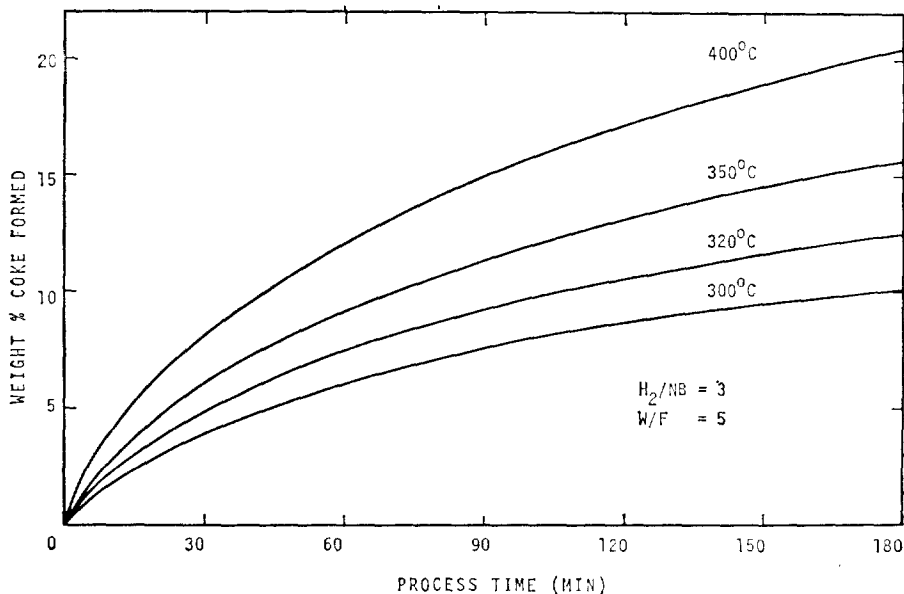
#### 5. Coking에 대한 실험변수의 영향

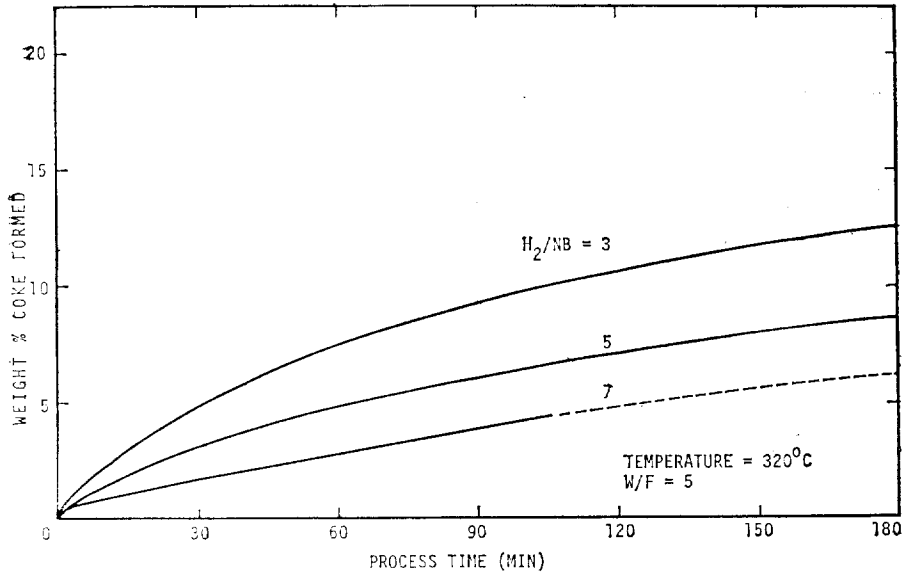
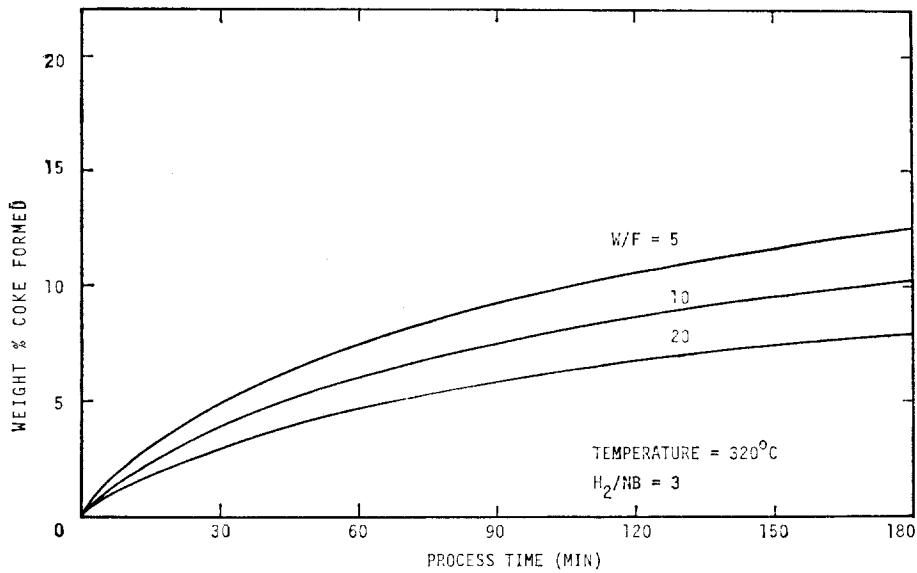
촉매무게 증가분 중 코크만의 무게를 구하기

위해 코크함량 보정인자를 구하고 이를 이용하여 electrobalance에 나타난 무게를 보정하여 도표로 나타냈다(Fig. 4, 5, 6). 코크함량과 코크형성속도는 온도가 증가할 수록 증가하고, H<sub>2</sub>/NB비가 증가할 수록 감소했으며, W/F가 감소할 수록 증가했다. W/F가 감소하면 니트로벤젠 유량이 증가하게 되는데, 니트로벤젠 흡착실험으로 판명된 바와 같이 니트로벤젠은 쉽게 코크로 변할 수 있으므로 코크가 니트로벤젠으로부터 병행기구로 생성되는 것으로 추정된다. 이는 Froment과 Bischoff<sup>16)</sup>의 결과와 동일하다.

#### 6. Voorhies 실험식

반응시간과 코크량의 log-log 도표(Fig. 7)는 Ozawa와 Bischoff<sup>6)</sup>의 결과와 유사한 두개의 직선으로 나타났다. Voorhies의 실험식,  $C_c = At^n$ 에서 상수 값은 교점 (32-56 분)을 전후하여 각각 0.70-0.75, 0.50-0.56으로 나타났으며, 교점 이후에는  $n$  값이 작고 온도에 따라 변화가 없으며 코크형성속도가 시간에 따라 감소하는 것으로 보아 코크형성 반응이 diffusion limited process임을 알 수 있었다. Fig. 7에서 run 25는 수소분압이 높아 코크생성이 저해받기 때문

**Fig. 4.** Coke Formation vs Time C (Parameter: Temperature)

Fig. 5. Coke Formation vs Time (Parameter:  $H_2/NB$ )Fig. 6. Coke Formation vs Time (Parameter:  $W/F$ )

에 다른 경향을 나타내는 것으로 해석된다.

## 7. Kinetics of Coking

코크함량이 증가함에 따라 코크형성속도가 감소하는 현상이 나타났는데 이는 코크가 활성점

을 점유하여 확산장애를 하기 때문이다. 그러므로 coking 식은 비활성화함수를 갖게 되며(식 11) Froment<sup>2,3)</sup>이 제안한 비활성화함수들을 Marquardt 방법으로 coke와 시간의 data에 적용시켜 SSD(Sum of Squares of Deviations)를 비교해

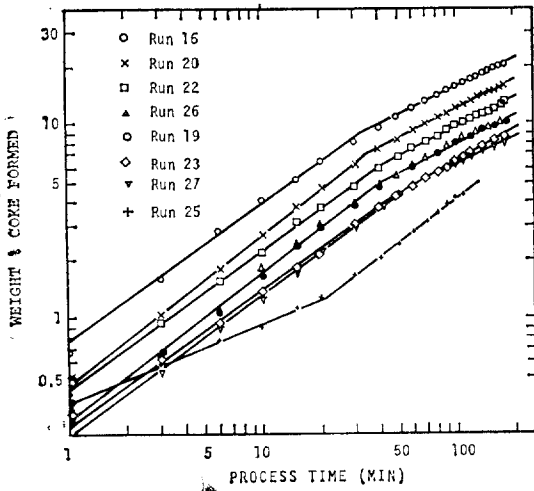


Fig. 7. Weight % Coke Formed vs Process Time

본 결과, 지수함수,  $\phi_c = \exp(-\alpha C_c)$ 와 역이차 함수.  $\phi_c = 1/(1 + \alpha' C_c)^2$ 가 가장 적합한 것으로 나타났다.

Fig. 8은 이 함수들을 실험결과와 비교한 도표이다.

### 8. 전환율에 대한 실험변수의 영향

여러가지 실험변수가 전환율에 미치는 영향을 도표로 나타냈다(Fig. 9, 10, 11). 온도가 높아질수록 전환율이 감소했으며  $N_2/NB$ 비와  $W/F$ 가 증가할수록 전환율이 증가했다. 한편 초기 비활성화 속도는 전환율과 반대 경향을 나타냈다.

### 9. 전환율과 코크 사이의 관계식

전환율과 코크함량 사이의 관계는 Fig. 12, 13, 14와 같이 나타났다. 도표에서 전환율은 코크함량이 6-7%(30-50 분)까지는 직선적으로 감소하나 그 이상에서는 서서히 감소하였다.

이러한 현상은 다음과 같이 설명할 수 있다. 즉 Ni에서의 코크형성 속도가 크므로 6-7%까지는 거의 모든 active site(Ni site)가 단일층코크로 덮이게 되나 그 이상에서는 adcoke(이미 형성된 코크 위에 새로 형성되는 코크)의 총괄형성속도가 Ni site에서의 코크형성보다 커져 다.

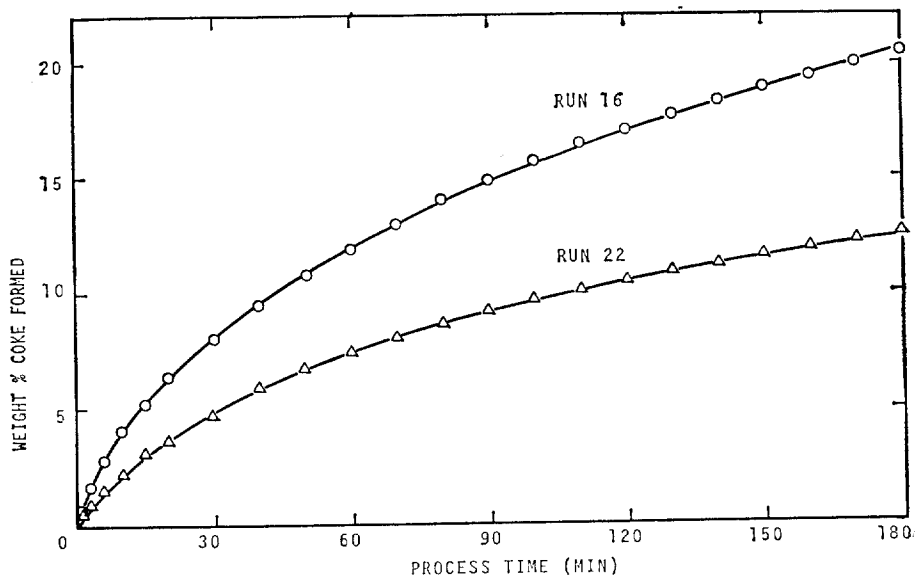


Fig. 8. Nonlinear Regression Fitting for Coke Formation vs Time Data  
Run 16: Inverse Quadratic Function  
Run 22: Exponential Function



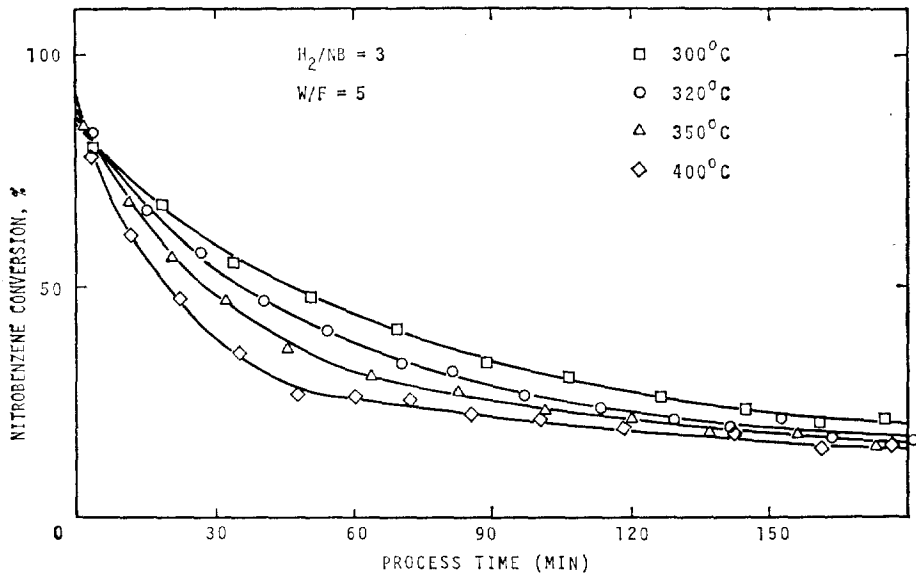


Fig. 9. Conversion vs Process Time (Parameter: Temperature)

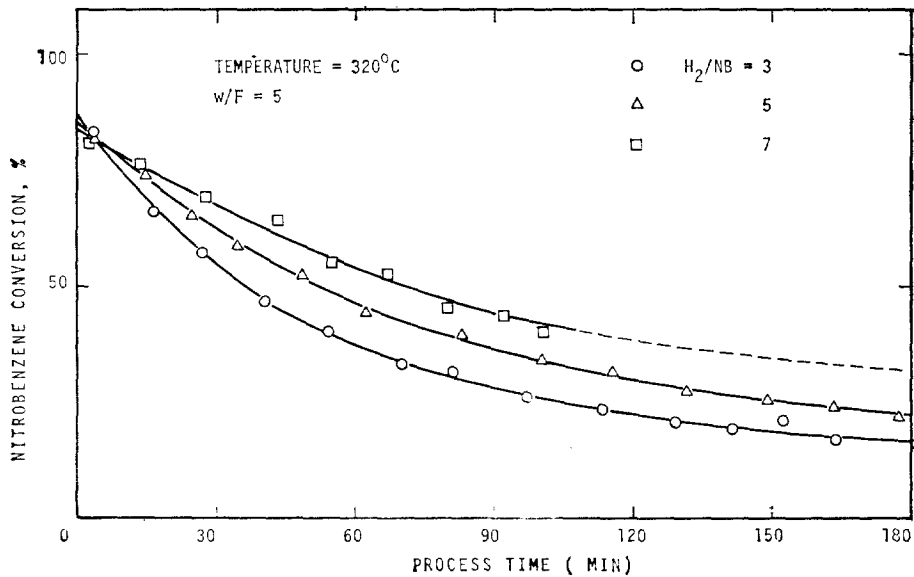


Fig. 10. Conversion vs Process Time (Parameter:  $H_2/NB$ )

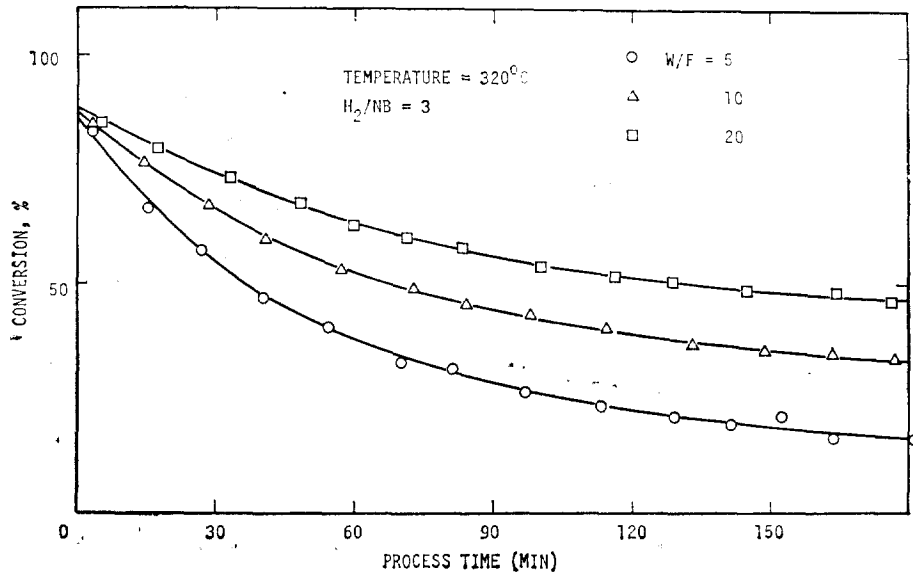


Fig. 11. Conversion vs Process Time (Parameter: W/F)

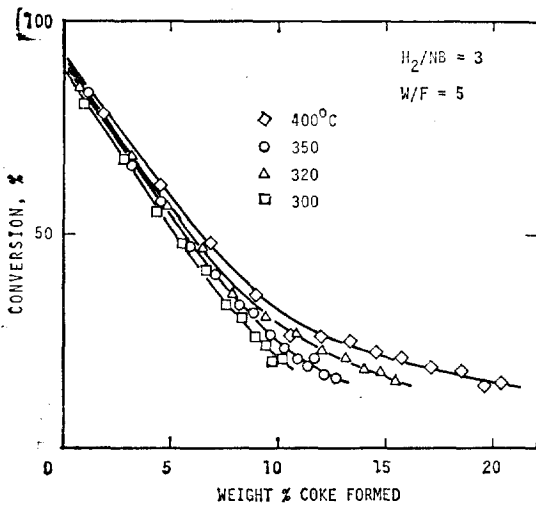
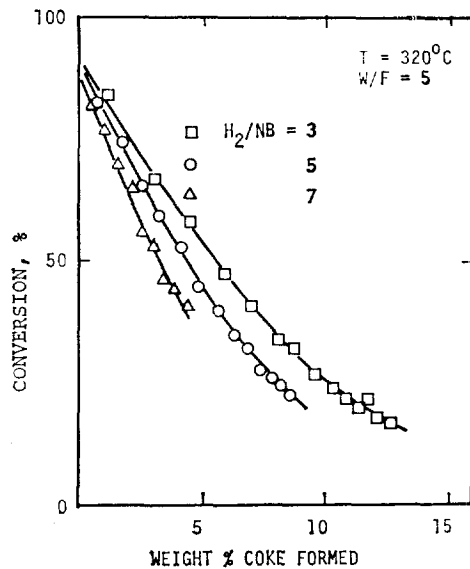


Fig. 12. Conversion vs Coke Formed (Parameter: Temperature)

층코크가 형성되게 된다. 동시에 코크자체가 확산장애가 되므로 주반응속도와 코크형성반응 속도는 모두 감소하게 된다. 결과 및 검토의 항목 3의 pore mouth coking과 항목 6의 diffusion limited process는 이것으로 설명할 수 있다.

Fig. 13. Conversion vs Coke Formed (Parameter:  $H_2/NB$ )

전환율과 코크함량 사이의 관계식을 Marquardt 방법으로 구하였다. 전환율은 코크함량의 지수함수  $X = X_0 e^{-aC_c}$ 와 이차함수  $X = X_0(1 -$

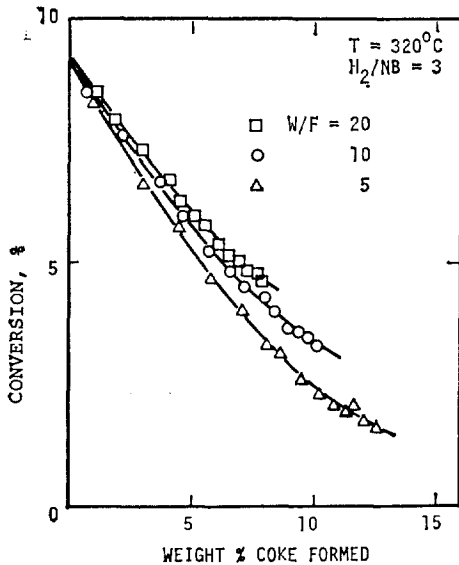


Fig. 14. Conversion vs Coke formed (Parameter: W/F)

$\alpha C_c)^2$ 로 표시되었다.

## V. 결 론

1. 가장 적합한 비활성화함수는 지수함수와 역이차함수로 나타났다.
2. 가장 적합한 전환율과 코크형성의 관계식은 지수함수와 이차함수로 나타났다.
3. 코크는 그 함량이 6~7%까지는 단일층으로 그 이상에서는 다층으로 형성되는 경향이 있었다.
4. Voorhies plot에서는 30~50 분 이후부터 코크형성반응이 확산제한되는 과정으로 바뀌는 것으로 나타났다.
5. 코크는 병행기구에 의해 니트로벤젠으로부터 형성되는 것으로 나타났다.
6. 촉매 표면에서 코크는 uniform coking과 pore-mouth coking으로 형성되는 것으로 나타났다.
7. 코크형성과 전환율은 모두 실험변수에 의해 영향을 받았다.

## 감 사

본 연구는 한국과학재단의 연구비 지원을 받고 이루어졌음을 밝히며 아울러 감사드립니다.

## Nomenclature

- $a$  Activity
- $C_c$  Concentration of coke
- $C_M$  Concentration of main reactant
- $C$  Concentration
- $k_c$  Rate constant for coke formation
- $k_d$  Rate constant for deactivation reaction
- $m$  Deactivation order
- $n$  Voorhies correlation constant
- $q$  Function of past history
- $r$  Reaction rate
- $r_c$  Rate of coking reaction
- $r_M$  Rate of main reaction
- $r_c^0$  Initial rate of coking reaction
- $r_M^0$  Initial rate of main reaction
- $r_0$  Reaction rate, function of present conditions
- $X$  Conversion, %
- $X_0$  Initial conversion, %
- $\alpha, \alpha'$  Constant in deactivation function
- $\epsilon$  Deactivation energy for catalyst decay
- $\phi$  Deactivation function
- $\phi_c$  Deactivation function for coking reaction
- $\phi_M$  Deactivation function for main reaction
- NB Nitrobenzene
- TC Temperature controller
- W/F Ratio of catalyst weight over molar flow rate

## 참 고 문 헌

1. G.W. Appleby et al., Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., **1**(1962), 102.
2. R.P. De Pauw and G.F. Froment, Chem.

- Eng. Sci., **30**(1975), 789
3. F.J. Dumez and G.F. Froment. Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., **15**(1976), 291
  4. P.E. Eberly et al., Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., **5**(1976), 193
  5. R.G. Haldeman and M.C. Botty, J. Phys. Chem., **63**(1959), 489
  6. Y. Ozawa and K.B. Bischoff, Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., **7**(1968), 67
  7. R.Z.C. van Meerten et al., J. Catal., **44**(1976), 217
  8. A. Voorhies, Jr., Ind. Eng. Chem., **37**(1945), 318
  9. A.L. Pozzi and H.F. Rase, Ind. Chem., **50**(1958), 1075
  10. L.S. Lobo and D.L. Trimm, J. Catal., **29**(1973), 15
  11. C.G. Rudershausen and C.C. Watson, Chem. Eng. Sci., **3**(1954), 110
  12. S. Szepe and O. Levenspiel, "Catalyst Deactivation," Chemical Engineering, Proceedings of the 4th European Symposium, (1968), 265
  13. J. Corella et al., Can. J. Chem. Eng., **59**(1981), 647
  14. G.A. Mills et al., J. Am. Chem. Soc., **72**(1950), 1555
  15. S.J. Khang and O. Levenspiel, Ind. Eng. Chem. Fundam., **12**(1973), 186
  16. G.F. Froment and K.B. Bischoff, Chem. Eng. Sci., **16**(1961), 189