

γ -알루미나 담지 백금 촉매의 재생 (I)

박상연* · 김미재* · 전학제**

*전엔지니어링 부설 연구소

**한국과학기술원 화학과

(1983년 9월 13일 접수, 1983년 11월 24일 채택)

Regeneration of γ -Alumina Supported Platinum Catalyst (I)

Sang-Eon Park*, Mi Jae Kim* and Hakze Chon**

Chon Engineering Research Institute

***Department of Chemistry,*

Korea Advanced Institute of Science and Technology

(Received 13 September 1983; accepted 24 November 1983)

요 약

n-파라핀의 탈수소 반응에 사용되고 있는 γ -알루미나 담지 백금 촉매의 활성저하된 상태와 그 활성 회복에 관해 조사하였다.

200일의 공정을 거치고 난 폐촉매를 500°C에서 100cc/min.로 3시간 공기를 흘려서 코크를 태워 재생촉매를 얻었다.

BET 흡착실험과 X-선 분말회절 분석을 통한 새촉매, 재생촉매 및 폐촉매의 담체인 알루미나의 표면적은 큰 변화가 없었으며 X-선 회절피크들은 담체의 결정구조에 변화가 없음을 보여주었다.

투과전자 현미경과 에너지 분산 X-선 분광기 분석으로 새촉매, 재생촉매 및 폐촉매의 금속성분인 백금이 미세한 결정크기로 유사하게 분포되어 있음을 관찰하였다. 또 수소를 이용한 화학흡착 실험에서 수소흡착량이 새촉매의 값과 재생촉매의 값이 비슷했으나 폐촉매때는 급격히 준것으로 보아 백금표면이 코크로 덮혀 수소흡착에 유효한 백금결정의 표면이 줄어들었다고 보아졌고, 코크를 태운 재생촉매의 경우는 새촉매때의 흡착량에 근접하므로 백금의 유효 표면적이 많이 회복되었음을 보여주었다.

n-도데칸의 탈수소 반응에 의한 활성도의 비교결과는 재생촉매상에서의 활성이 새촉매상에서 활성의 90% 이상으로 회복됐음을 보여주었다.

따라서 n-파라핀의 탈수소 반응시 알루미나 담지 백금 촉매의 활성저하가 금속성분인 백금 미소 결정의 응집에 의한 소결보다는 코크형성에 의한 탄소 침전물이 주된 원인이라 생각되며, 폐촉매의 활성회복에 있어서 코크를 태우는 방법이 유효하리라 보여졌다.

Abstract—Regeneration of γ -alumina supported platinum catalyst which has been applied in the commercial dehydrogenation process of n-paraffin, was studied.

Rejuvenated catalysts were obtained by burning the coke at 500°C with flowing 100cc/min. of air for 3 hours.

There were no serious changes among virgin, regenerated and aged catalysts in the surface area of γ -alumina. X-ray diffraction pattern peaks showed no differences among them in the structure of supports.

In the study of transmission electron microscopy (TEM) and energy dispersive analysis of X-ray (EDAX), platinum crystallites on virgin, regenerated and aged catalysts seemed to be distributed similarly among them as small crystallites. And similar amounts of chemisorbed hydrogen were observed on virgin and regenerated catalysts, but smaller on aged one. So it could be explained that the area of platinum crystallites was decreased due to covering of the platinum surface by cokes, being compared with virgin catalyst the recovery of effective area of platinum on the regenerated catalyst was the results of coke burning.

Comparing the activities of dehydrogenation reaction of n-dodecane, it was shown that 90% of activity of the virgin catalyst was recovered in the regenerated catalyst.

Hence, the major reason for the deactivation of the γ -alumina supported platinum catalyst in the dehydrogenation reaction of n-paraffin, was the result of coke deposition rather than sintering of platinum. Therefore coke burning would be very useful for the rejuvenation of the aged catalysts.

I. 서 론

금속담지 촉매의 촉매작용은 여러 공업적 공정에서 중요한 역할을 하고 있다. 알루미늄 담지 백금 촉매는 탄화수소의 탈수소반응, 이성화반응, Hydrocracking, 석유의 개질반응등 공업적 반응에서 촉매작용을 한다[1].

이러한 금속담지 촉매는 담체의 작용과 금속성분의 이중기능으로 인하여 그 공업적 활용이 커왔다[2]. 담지촉매의 금속성분은 그 활용을 극대화하기 위하여, 금속성분을 표면적이 큰 다공성 물질에 분산시켜 금속성분의 비표면적을 증가시켜 사용한다[3]. 이러한 담지된 촉매의 활성저하의 원인에는 금속성분의 소결, 코크의 형성 및 활성점의 피독등이 있다[4]. 특히 백금등의 귀금속이 담지된 촉매는 귀금속의 회귀성과 가격 때문에 폐촉매에 있어 금속의 회수나 활성회복에 대한 노력에 큰 관심을 불러 일으키고 있다.

본 연구에서는 알루미늄 담지 백금촉매의 활성저하된 상태를 관찰하고 이의 활성회복에 대한 방법을 찾고자 하였다.

본 실험에서 사용된 알루미늄 담지 백금촉매는 n-파라핀($C_{11}-C_{15}$)을 탈수소 반응시켜 n-올레핀을 얻어 연성세제에 이용되는 선형 알킬벤젠 합성의 원료 제조 공정에 사용되고 있는 것이다.

사용된 촉매의 재생방법으로는 폐촉매를 공기로 500°C에서 3시간 태워서 재생촉매를 얻었으며, 이렇게 얻은 재생촉매와 원래의 새촉매 및 폐촉매에 대하여 각각의 촉매의 특성과 상태를 조사하였다.

BET 흡착실험과 X-선 분말회절 실험을 통하여 담체의 구조적인 변화 즉 표면적의 변화를 관찰하였으며, X-선분말 회절 실험과 투과전자 현미경, 에너지 분산 X-선 분광기 등을 이용하여 백금의 미소 결정 상태를 관찰하였다. 또한 백금의 표면적과 입자크기를 조사하기 위하여 수소흡착실험을 하였다.

이들 각각의 촉매에 대한 활성도조사는 마이크로 촉매반응 시스템에서 n-도데칸의 탈수소 반응을 조사반응으로 택하여 비교하였다.

II. 실험

1. 시료 및 촉매

A. 시료 실험에 사용된 n-도데칸은 Aldrich Chemical사의 G.R. 급 순도를 갖는 시약이었다. 흡착실험에 사용된 수소기체는 Matheson사의 고순도의 가스였고, 활성도 조사에서는 General Electric Co의 Hydrogen Generator에 의해 만들어지는 수소를 사용하였다.

B. 촉매 새촉매는 백금 0.375wt. %가분산된 알루미늄 담지 촉매였으며 폐촉매는 n-파라핀($C_{11}-C_{15}$)을 n-올레핀으로 탈수소시키는 공정을 200일 거치고 난 후의 검은색의 촉매였다. 이런 폐촉매를 공기 100cc/min.로 450°C, 500°C, 600°C, 800°C에서 3시간 동안 재생시켜 실험하였다.

2. 촉매상태 조사

A. 표면적 측정 BET방법을 이용하여 질소

흡착 실험으로 표면적을 측정하였다. 0.6g의 촉매를 표본관에 넣어 200°C에서 2 시간동안 환성화시킨후 액체질소의 온도에서 질소를 흡착시키며 측정하였다.

B. X-선 분말회절 분석 X-선 분석은 분말법을 이용하여 2θ 값이 $20-70^\circ$ 범위를 $1^\circ/\text{min.}$ 로 스캔하고 $80-90^\circ$ 에서는 $0.4^\circ/\text{min.}$ 로 선풍이 넓어지게 하여 분석하였다. 사용한 기기는 Diano, XRD 8000 회절기이었다.

C. 수소화학 흡착실험 BET시스템을 이용하여 약 3g의 촉매를 250°C에서 2 시간 환성화시킨후, 200°C에서 수소를 흡착시켰다. 또 다른 방법으로 Boudart [5]에 의해 제시된 적정법을 이용하여 흡착실험을 하였다.

약 3g의 촉매를 수소 60cc/min.로 500°C에서 6 시간 환원시킨후 250°C에서 1 시간 환성화시킨다. 그런후 실온에서 1 atm. 정도의 산소로 포화시켜 전처리한 촉매에 수소를 흡착시켰다.

D. 투과전자 현미경 실험 시편을 분말상태로 분쇄한 후 γ -알루미나 위에 있는 백금의 크기와 분포를 전자현미경으로 관찰하였다.

E. 에너지 분산 X-선 분광기 분석 각 촉매를 금으로 증착시켜 JEOL AUTOSCAN 에너지 분산 X-선 분광기를 이용하여 백금의 분포를 조사해 보았다.

3. 활성도 조사

A. n-도데칸의 탈수소 반응 새촉매, 폐촉매, 재생촉매 (500°C에서 처리)에 있어서의 활성도 즉 탈수소능을 비교하기 위하여 n-도데칸의 탈수소 반응을 하여 보았다. 반응장치는 Fig. 1에 나타내었다. n-도데칸을 택한 이유는 실재공정상에서 $C_{11}-C_{15}$ 파라핀이 사용되기 때문이었다. 각 촉매 0.15g을 1/4" 직경의 스테인레스관에 넣고 양쪽을 유리 솜으로 막은후 수소 30cc/min로 450°C에서 2 시간 환원시켜 전처리한 후 반응시켰다. 반응조건으로 공

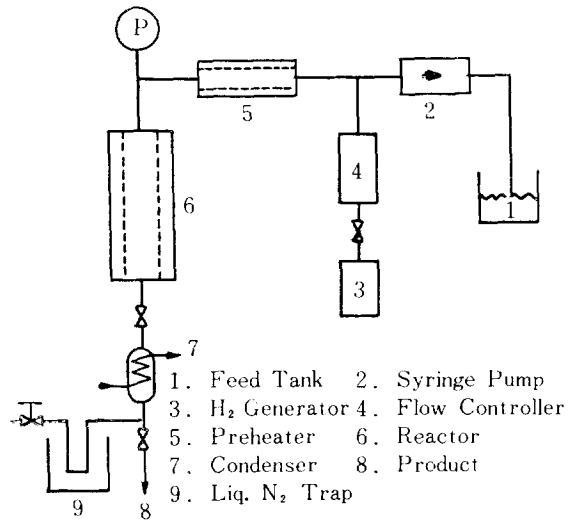


Fig. 1. Microcatalytic continuous flow reaction system.

간속도 (LHSV)는 25Hr^{-1} , H_2 와 탄화수소의 몰비가 1.5였으며, 반응온도는 450°C, 예열히터의 온도는 180°C로 하였다.

B. n-도데칸 반응 생성물 분석 반응 생성물은 FID 가스크로마토 그래프로 분석하였다. Column은 1/8" 직경의 스테인레스관이었으며, 10% Carbowax 20M을 Chromosorb (80/100)에 입혀 사용하였다. 이때의 분석조건은 헬륨을 운반기체로 30cc/min.의 속도로 흘렸고, Column 온도는 80°C로 하였다.

III. 결 과

Table 1은 BET방법을 이용하여, 담체의 구조적인 변화를 관찰하기 위하여 질소를 흡착 기체로 새촉매, 폐촉매, 그리고 재생촉매의 표면적을 측정한 결과이다. 전반적으로 각 촉매에서 표면적이 비슷한 값을 나타내었다. 그중에서 재생촉매의 경우, 처리온도가 올라갈수록 표면적이 약간씩 증가하였으나, 800°C 고온으로 처리한 경우는 표면적이 117m^2

Table 1. Surface Area of Virgin, Aged and Regenerated Pt/ γ -Alumina Catalysts

Catalyst	Virgin	Aged	Regenerated			
			450°C	500°C	600°C	800°C
Surface Area (m^2/g)	157	140	141	149	154	117

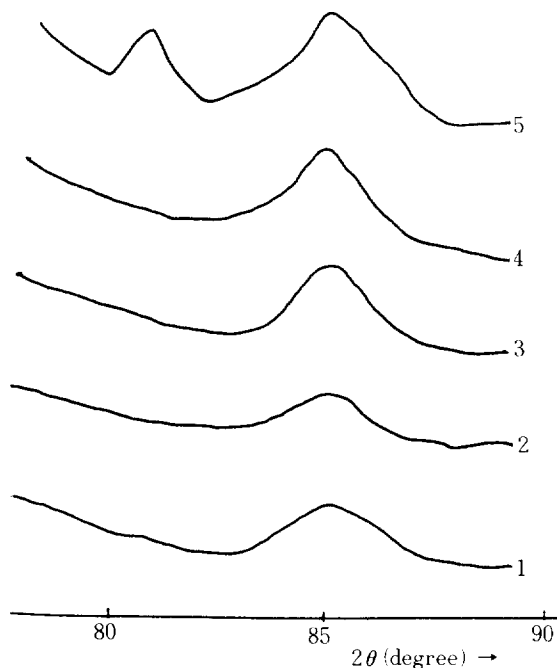


Fig. 2. X-ray powder diffraction patterns of γ -alumina (1), virgin (2), aged (3), regenerated at 500°C (4), regenerated at 800°C (5) Pt/ γ -alumina catalysts.

/g-cat.으로 20%나 감소하였다.

Fig. 2는 각 촉매의 X-선 분말회절 패턴이다. 2θ 값이 20-60°에서 담체인 γ -알루미나 결정 구조가 주는 피크와 백금 결정이 주는 피크가 서로 겹쳐 구별할 수 없으므로, 백금 결정면에 해당하는 피크, 즉 2θ 가 81.4°인 백금의 피크를 보려고 80-90°에서 선 폭넓힘을 하여 백금의 소결정도를 비교하여 보았다[6]. 그 결과 새촉매, 폐촉매 그리고 재생촉매(이하의 재생촉매 500°C에서 처리한 것을 말함)에서는 백금(311) 결정면에 해당하는 피크를 찾아볼 수 없었으나, 800°C에서 처리한 재생촉매에는 백금(311) 결정면의 피크를 관찰할 수 있었다.

Fig. 3은 EDAX Dot Map을 통하여 재생촉매에서 알루미나 담체위의 백금의 분포상태를 관찰하여 본 결과이다. 새촉매, 폐촉매 그리고 재생촉매에서 모두 서로 비슷한 분포를 보여주어 전부 나타내지 않고 재생촉매때만을 제시하였다.

TEM 사진에서 나타나는 명암의 차이는 시편속의

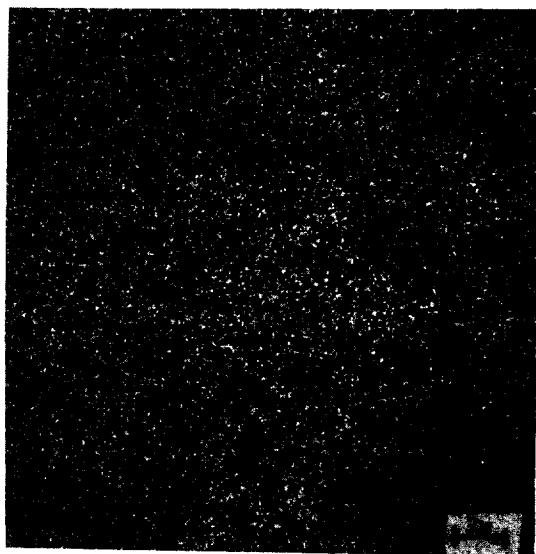


Fig. 3. Energy dispersive analysis diagram of regenerated Pt/ γ -alumina catalyst.

두께(Thickness) 차이와 원자(Atom) 차이에 의해서 나타난다.

Fig. 4에서 전체적으로 나타난 부분들은 γ -Alumina로써 특히 Fig. 4의 (a) 새촉매에서 두께차에 의한 침상형태가 심하게 나타났으며 (d)의 800°C에서 코크를 태운 촉매에서는 Pt의 소결(Sintering)에의

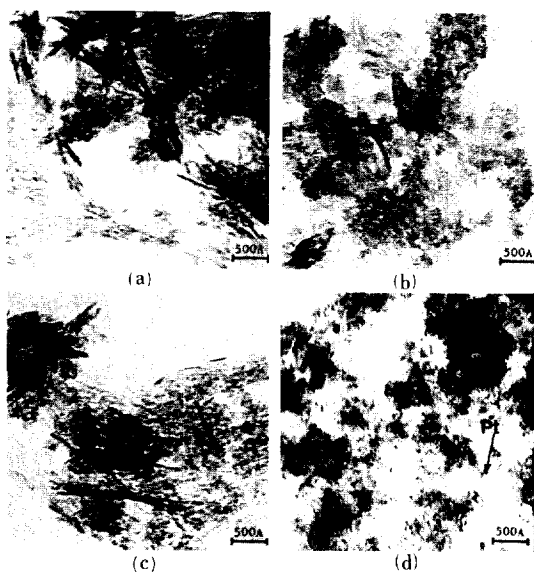


Fig. 4. Transmission electron micrograph of Pt/ γ -alumina (a) virgin, (b) aged, (c) regenerated (500°C), (d) regenerated (800°C).

Table 2. Hydrogen Chemisorption and Platinum Dispersion on Pt/ γ -Alumina Catalysts

	Virgin		Aged	Regenerated (500°C)		Regenerated (800°C)
Adsorption	25°C	200°C	250°C	25°C	200°C	25°C
*Adsorption (cc/g-cat.)	0.1398	0.0496	0.0141	0.1459	0.0475	0.0069
** Ratio	0.65	0.24	0.06	0.68	0.22	0.04
$R = \frac{G}{M}$						
Calculated Surface Area (m ² /g-cat.)	178.6	66	16.4	186.8	60.4	11.0
Avg. Pt Particle Size (Å)	13.3	35.3		12.5	38.6	212

*Not corrected for H₂ adsorption on the support

**R: Ratio of H atoms adsorbed per Pt atom

한 Pt입자(Particle)가 뚜렷히 관찰되었다. 이때의 Pt 크기는 100Å 미만으로써 X-ray분석에서 회절선이 겨우 나타날 정도였으며 EDAX Dot Map에서는 점으로 나타났다. 그러나 새촉매, 재생촉매, 폐촉매 모두에서의 백금입자는 비교적 균일하게 작은입자 상태로 분포되어 있음을 알았다.

Table 2 (7)는 수소화학 흡착실험 결과로써, 그 계산치는 Hughes[8], Spenadel[9] 그리고 Alder[10]의 모델에 의거해서 백금 원자 횡단면을 8.9Å²이라 가정하여 계산한 값이다. 여기서 R은 백금 원자당 흡착된 수소 원자수의 비율을 의미하며, 수소 흡착량의 데이터는 γ -알루미나 담체 자체의 수소 흡착량이 거의 무시될 정도였으므로 γ -알루미나 자체의 수소 흡착량은 고려하지 않은 값이다. 새촉매와 500°C에서 처리한 재생촉매 각각의 단위 g당 수소 흡착량을 비교해 볼때, 같은 흡착온도에서는 서로 비슷한 값을 보여 주었다.

한편 폐촉매에서는 실온에서 화학흡착된 수소의 양이 0.041cc/g-cat.로 새촉매 및 재생촉매의 경우에 비하여 상당히 적게 흡착되었다.

또한 800°C에서 처리한 재생촉매에서는 0.0069cc/g-cat.로 수소흡착이 거의 이루어지지 않았다.

본 연구에서 사용된 촉매가 백금의 함량이 0.375 wt. %로 적기 때문에, 수소의 화학흡착에 의한 백금의 분산도를 좀더 정확히 관찰하기 위하여 수소-산소 적정법으로 수소의 화학 흡착실험을 하였다.

Fig. 5는 수소-산소 적정에 의한 새촉매와 재생

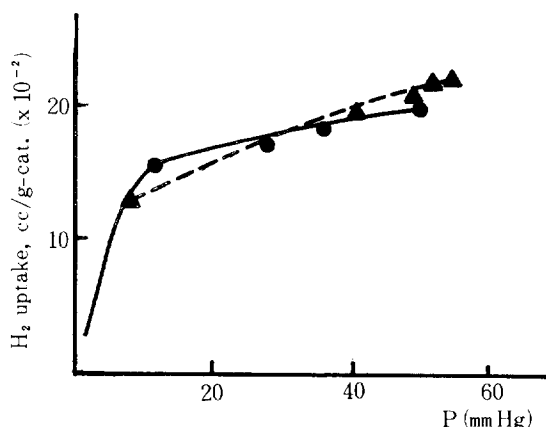


Fig. 5. H₂ adsorption isotherms on virgin (●) and regenerated (▲) Pt/ γ -alumina catalyst using hydrogen-oxygen titration method.

촉매에서의 수소의 흡착등온선이고, Table 3은 Table 2에서 처리한 것과 같은 방법으로 수소의 표면적과 입자크기를 계산한 결과이다. 여기서 새촉매와 재생촉매의 백금 표면적은 공히 95m²/g-cat.였고, 입자크기도 25Å으로 거의 같은 값을 보여주었다.

새촉매 및 폐촉매와 500°C에서 처리한 재생촉매 상에서 탈수소 반응의 활성도를 비교하기 위하여 n-도데칸의 탈수소 반응을 하였다.

Fig. 6은 n-도데칸의 전환율을 나타낸 것이고, Table 4는 탈수소 반응에 있어서 생성물의 분포를 나타낸 것이다. C₇은 탄소수가 7 이하의 탄화수소

Table 3. Hydrogen Adsorption on Virgin and Regenerated (500°C) Pt/ γ -alumina Catalyst using H₂-O₂ Titration Method

	Adsorption (cc/g-cat.)	Ratio $R = \frac{G}{M}$	Calculated Surface Area (m ² /g-cat.)	Particle Size (Å)
Virgin	0.2204	0.34	93.4	25
Reg. (500°C)	0.2224	0.35	96	24

*H₂ ads. at room temp

* R : Ratio of H atoms adsorbed per Pt atom

의 합을 나타내고, C₈*는 8-11 사이의 탄화수소를 의미한다. 올레핀 선택성은 n-도데칸의 전환율에 대한 C₁₂올레핀을 백분율로 표시한 값이며, 열분해 선택성은 n-도데칸의 전환율에 대한 C₇와 C₈*의 합을 백분율로 표시한 값이다. 새촉매의 경우, 반응 초기에 n-도데칸의 전환율은 19.3%를 보여주었고 반응시간이 150분 지났을 때에도 n-도데칸의 전환율이 14% 정도로 떨어져 비교적 느린 속도로 감소하였다. 이때 500°C에서 처리한 재생촉매에선 n-도데칸의 전환율은 8.9%로의 감소를 보여주었다. 올레핀 선택성도 새촉매가 94.3%, 재생촉매가 84.3%로 새촉매가 더 좋은 값을 보여주었다. 그러나 열분해 선택성에서는 재생촉매가 15.7%로 새촉매의 5.7%보다 더 큰 값을 나타내었다.

Table 4. Products Distribution in Dehydrogenation of n-Dodecane over Pt/ γ -Alumina Catalysts

Reaction Time (min.)	(Unit; wt. %)			
	10	150	10	150
C ₇	0.0	0.1	1.1	0.4
C ₈ *	0.5	0.7	1.2	1.0
C ₁₂	80.7	86.0	81.1	91.1
Conversion	18.8	13.2	16.6	7.5
Olefin Selectivity	19.3	14.0	18.9	8.9
Cracking Selectivity	97.4	94.3	87.8	84.3
	2.6	5.7	12.2	15.7

* Reaction Temp. : 450°C

LHSV : 25 Hr⁻¹

H₂/n-Dodecane (Mole Ratio) : 1.5

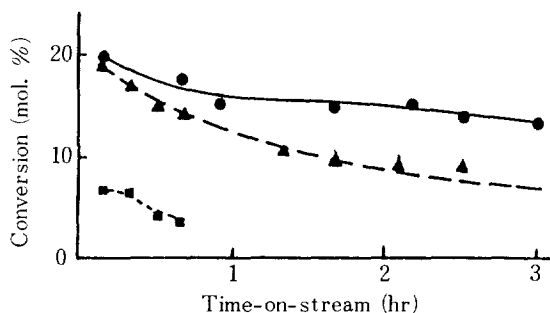


Fig. 6. Conversion of virgin (●), aged (■) and regenerated (▲) Pt/ γ -alumina catalysts.

IV. 토 론

액체 질소온도에서 BET 흡착실험장치를 통하여 관찰한 표면적이 새촉매, 공정상에서 200일 사용된 비활성화된 폐촉매, 재생촉매의 표면적이 비슷한 것을 보여주는 것으로 보아 담체의 세공구조에 변화가 없는 것을 알았다. 또한 450°C에서 600°C로 온도를 올려 처리한 재생촉매의 경우 표면적이 점차 증가한 것은 촉매위에 덮혀있는 코크가 좀더 철저히 태워진 결과라 생각되며, 800°C 고온으로 처리한 경우 117m²/g으로 줄어든 것은 담체인 γ -알루미나 세공구조의 약간의 변화로 기인된 것이라 본다. 다시 말해서 600°C 이하에서 폐촉매를 공기로 처리하여 촉매표면에 덮혀있는 코크를 태우는 정도로 담체의 구조적인 변화 없이 새촉매와 유사한 표면적으로 재생할 수 있음을 알았다.

각각의 촉매에서 담체 즉 γ -알루미나의 구조적인 변화와 금속성분인 백금의 미소결정 크기를 구하기 위하여 X-선 분말회절기로 80-90°에서 선폭 넓힘을 한 결과, 800°C 고온으로 처리한 재생촉매에서만이 백금(311) 결정면의 피크크가 나타났다. 이것은 고온처리로 인해 금속성분인 백금이 소결되었음을 말해주는 것이라 보여졌다. 그러나 새촉매, 폐촉매, 500°C에서 처리한 재생촉매에서는 이 백금(311) 결정면의 피크크가 나타나지 않은 것으로 보아 이 새촉매에서 백금의 소결은 많이 진행되지 않았음을 예상할 수 있었다.

또한 투과전자 현미경(Fig. 4), 에너지 분산 X-선 분광기(Fig. 3)를 통한 새촉매, 폐촉매, 재생촉매의 분석 결과로도 실질적인 백금의 소결은 많이

진행되지 않았고, 백금이 γ -알루미나 담체위에 상당히 균일하게 분포되어 있음을 재확인 할 수 있었다.

대체로 γ -알루미나 담지 백금촉매에서 금속성분인 백금의 결정크기가 매우 작은 경우, X-선 분말 회절분석으로는 백금의 표면적과 입자크기를 측정하기 어려웠다. 그러므로 본 실험에서는 백금 분석을 조사기 위해 화학흡착실험을 하였다. 그 결과 폐촉매의 경우, 수소 흡착량이 매우 적었는데, 이것은 탈수소 반응시의 크래킹등의 부반응이 일어나 생성된 코크가 백금 금속입자 위에 덮혀져 수소의 흡착이 유효치 않았기 때문이라 생각되었다. 또한 800°C에서 처리한 재생촉매에서 수소흡착이 거의 이루어지지 않은 것은 코크가 태워짐과 함께 백금 자체의 소결이 진행된 결과라 여겨졌다.

수소화학 흡착실험 결과를 각 촉매에 대해 상대적으로 비교해 보아 수소 흡착실험으로도 새촉매, 재생촉매에서 모두 금속성분인 백금이 매우 작은 크기의 입자로 γ -알루미나 담체위에 균일하게 분포되어 있음을 확인할 수 있었다.

백금의 함량이 적은 촉매에서 백금의 분산을 측정하기 위해서 수소 화학 흡착보다 화학 양론적인 면에서 3 배의 정확성을 갖는 수소-산소 적정법 즉 γ -알루미나 담지 백금 촉매를 산소로 포화흡착시킨후 수소로 적정하여 수소 소모량으로부터 백금의 분산을 측정하는 방법이 많이 이용된다.

두 방법의 수소 흡착실험으로도 새촉매, 재생촉매에서 모두 백금의 소결이 많이 진행되지 않았음을 확인할 수 있었다. 그러나 800°C에서 처리된 촉매는 X-선 분말회절 결과에서도 Pt (311)면 피크가 나타났고, 투과전자 현미경 사진에서도 제법 큰 Pt 입자를 관찰할 수 있었으며 두 수소흡착 실험에 있어서도 수소흡착량이 크게 준 것을 관찰한 바로 소결이 일어났다고 볼수 있었다.

새촉매, 폐촉매, 500°C에서 처리한 재생촉매의 활성도를 비교하기 위하여 n-도데칸을 탈수소 반응시켜 활성도 조사를 하여 본 결과, 재생촉매의 활성이 새촉매의 n-도데칸 전화율의 90%이상으로 회복되었다. 그러나 재생촉매가 새촉매에 비해 활성저하 속도가 빨랐는데, 이것은 재생촉매의 열분해 선택성이 증가함에 기인된 것으로 보여졌다. 이러한 열분해 선택성이 증가한 것은 공기를 흘리면서 폐

촉매위에 덮혀 있는 코크를 제거하여 재생시킬때, 담체 즉 γ -알루미나의 산점에 변화가 동반된 결과라고 생각되어 졌다. 즉 금속성분인 백금위에 덮혀 있는 코크외에 고온처리에 의해 γ -알루미나 담체 자체의 산점이 증가함에 따라 활성도가 증가하여 열분해가 많이 일어나 올레핀 선택성이 줄어든 것으로 보여졌다[15, 16]. 대체로 코크는 높은 분자량을 갖는 탄소 성분으로써 코크의 형성이 촉매의 산성도와 밀접한 관계를 가지고 있으므로 γ -알루미나의 산점의 증가가 활성저하 속도를 빠르게 했으리라 생각되어 졌다.

실제공정상에서 γ -알루미나 담지 백금 촉매가 사용될 때 iso-파라핀이나 iso-올레핀으로의 이성화 반응을 줄이기 위하여 황화수소로 피독시켜 산점을 조절하여 탈수소 반응을 시키고 있는만치 촉매의 산점이 반응에 미치는 영향은 매우 중요한 것으로 보여졌다.

V. 결 론

n-파라핀으로부터 n-올레핀을 제조하는데 사용되는 γ -알루미나 담지 백금촉매의 활성저하 원인이 금속성분인 백금소결보다는 코크형성이 주된 요인임을 확인하였다. 또한 이렇게 형성된 코크를 가혹하지 않은 조건에서 공기로 처리한 촉매가 탈수소 반응시 새촉매의 90%이상의 활성도를 보여주었다. 그리고 본 연구의 주요한 관심이 되는 올레핀 선택성이 새촉매보다 재생촉매의 경우 10%정도 떨어지는 것은 재생촉매의 열분해 선택성이 증가했기 때문이라 보아지며, 이것은 담체 γ -알루미나 자체의 산점의 변화에 비롯된 것이라 생각된다.

VI. REFERENCES

1. Gollob, R. and Dadyburjor, D. B. : J. Catal., **68** (1981), 473.
2. Smith, J. S., Thrower, P. A. and Vannice, M. A. : J. Catal., **68** (1981), 270.
3. Chen, J. J. and Ruckenstein, E. : J. Catal., **69** (1981), 254.
4. Prasher, B. D., Gabriel, G. A. and Ma, Yi Hua: Ind. Eng. Chem. Processes Des. Des. Dev.,

- Vo. 17 (1978).
5. Benson, J. E. and Boudart, M. : J. Catal., **4** (1965), 704.
 6. Herrmann, R. A., Alder, S. F., Goldstein, M. S. and DeBaun, R. M. : Chem. Soc., **65** (1961) 2189.
 7. Gruber, H. L., : Chem. Soc., **66** (1962), 48.
 8. Hughes, T. R., Houston, R. J. and Sieg, R. P. : 135th Natl. Meeting, Am. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem., Preprints **4** (1959).
 9. Spenadel, L. and Boudart, M. : J. Phys. Chem. **64** (1960), 204.
 10. Slder, S. F. and Keavney, J. J. : J. Phys. Chem., **64** (1960), 208.
 11. Gates, B. C., Katzer, J. R. and Schuit, G. C. A. : "Chemistry of Cptalytic Process", McGraw-Hill Inc., U. S. A., 1979, p258.
 12. Prasad, J. and Menon, P. G. : J. Catal., **44** (1976), 314.
 13. Freel, J. : J. Catal., **25** (1972), 139.
 14. Fiedorow, R., Przystajki, W. and Sopa, M. : J. Catal., **68** (1981), 33.
 15. Delmon, B. and Froment, G. F. : "Catalyst D - eactivation", Elsevier, Amsterdam, 1980.
 16. Trimm, D. L. : Catal. Revs. Sci. Eng., **16** (2) (1977), 155.