

## 코발트와 니켈촉매의 비활성화 및 재생에 관한 연구

문상흡\*·이상원·성벽파정

서울대학교 공과대학 화학공학과

\*한국과학기술원 반응공학연구실

(1987년 3월 23일 접수, 1987년 7월 21일 채택)

### Carbon-Deactivation and Regeneration of Supported Cobalt and Nickel Catalysts

Sang H. Moon\*, Sang W. Lee and Byuck P. Sung

*Dept. of Chemical Engineering, College of Engineering, Seoul National University*

*\*Reaction Engineering Laboratory, Korea Advanced Institute of Science & Technology*

(Received 23 March 1987; accepted 21 July 1987)

#### 요 약

코발트 및 니켈촉매의 표면에 탄소를 누적시키고 이를 수소처리에 의하여 재생시킬 때에, 촉매의 흡착특성과 반응성이 변화하는 것을 일산화탄소의 승온탈착과 메탄화반응실험으로 관찰하였다. 촉매표면의 탄소는 일산화탄소의 불균일화반응으로 얻었는데, 300°C보다는 450°C에서 누적시키는 경우에 촉매의 비활성화가 심하게 일어나지만 반면에 수소처리에 의한 촉매재생은 후자의 경우에 잘 이루어지는 것으로 나타났다. 한편 코발트는 니켈보다 탄소누적에 의한 촉매의 비활성화가 크게 일어나며 또한 수소처리에 의하여 비교적 쉽게 재생이 된다. 탄소누적에 의한 촉매의 비활성화는 일산화탄소의 승온탈착곡선에서 200°C 이하의 봉우리가 크게 감소하고 300°C 이상에서 새로운 봉우리가 나타나는 현상으로 추적할 수가 있다. 그러나 수소 처리에 의한 촉매의 재생효과는 재생도와 탈착곡선간에 상관관계를 찾을 수가 없는데, 이것은 비활성화-재생과정에서 촉매의 표면특성이 크게 변화하기 때문으로 보인다.

**Abstract**—Adsorption properties and activity of cobalt and nickel catalysts have been studied by temperature programmed desorption (TPD) of carbon monoxide and by methanation test, as the catalysts are contaminated by surface carbon and are regenerated by hydrogen treatment thereafter. Carbon on the catalyst surface has been accumulated by disproportionation of carbon monoxide at elevated temperatures. It has been observed that catalysts with surface carbon deposited at 450°C are deactivated more rapidly than those with carbon deposited at 300°C, and also that the former are more easily regenerated by hydrogen treatment than the latter. Cobalt undergoes more severe deactivation than nickel by surface carbon accumulation, but it is readily regenerated by hydrogen treatment. In this study, catalyst deactivation by surface carbon could be monitored by changes in the TPD chromatogram, which showed reduction of peaks below 200°C accompanied by a new peak appearing above 300°C. However, the catalyst regeneration process could not be monitored in this manner, which may suggest that the structure of the catalyst has been modified during the deactivation and regeneration processes.

## 1. 서 론

메탄화반응은 모든 8족금속을 촉매로 사용하여 시킬 수가 있지만 그 중에서 특히 공업적으로 많이 사용하는 금속은 니켈, 코발트, 철 등이다[1]. 그러나 이 촉매들은 사용도중에 서서히 비활성화가 일어나는데 그 원인은 반응물중에 미량으로 포함된 황성분에 의한 피독, 금속입자의 소결, 그리고 탄소물질의 누적현상 때문인 것으로 알려졌다.

이 중에서 특히 촉매표면에 누적된 탄소물질은 적절한 표면처리에 의하여 비교적 손쉽게 제거할 수 있기 때문에 이로 인하여 비활성화된 촉매는 재생처리를 하여 다시 사용하고 있다. 탄소가 누적된 촉매를 공업적으로 재생하는 방법은 촉매를 산소로 산화처리하여 탄소를 모두 제거한 후에 촉매를 다시 수소로 환원하는 것이다. 그러나 이와같은 산화-환원방법은 특히 산화과정에서 반응열이 많이 발생하여 금속입자가 심하게 소결되고 또한 산화된 금속을 다시 환원하기 위하여 다량의 수소를 소비하는 문제가 있다. 따라서 이와같은 산화-환원방법 외에도 탄소누적된 촉매를 효과적으로 재생시킬 수 있는 처리방법이 요구되고 있다.

촉매의 재생은 공업적으로 매우 중요한 기술이지만 지금까지 이에 관한 연구는 많이 발표가 되지 않고 있는데, 그 이유는 비활성화된 촉매가 조업조건에 따라서 표면특성이 모두 다르기 때문에 이에 관한 체계적인 연구가 힘든 점과 또한 재생기술이 경제적으로 매우 중요하므로 산업기술로서 보호되어 기술공개가 제한된 탓이다. 예를 들어 촉매표면에 누적되는 탄소물질은 조업조건에 따라서 여러가지 형태로 누적되기 때문에 그 형태에 따라서 촉매의 재생방법도 각각 다르게 사용되어야 한다.

이 연구에서는 메탄화반응의 대표적인 금속인 니켈과 코발트촉매의 표면에 탄소를 각각 다른 온도에서 누적시킨 후에 이를 주로 수소처리에 의하여 재생하는 실험을 행하였다. 탄소누적 및 재생시의 촉매표면특성은 주로 증온탈착시험(Temperature Programmed Desorption)으로 관찰하였으며 동시에 메탄화반응실험으로 재생처리를 하기 전후의 촉매활성을 측정하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 촉매제조

금속의 무게함량이 5.0%인  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$

$\text{O}_3$  촉매를 초기함침법(Incipient Wetness Method)[2]으로 제조하였는데, 사용된 금속염은  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (和光純藥, 시약특급)와  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Ventron Corp., analytical grade)이었다. 담체인 알루미나는 Ventron Corp.에서 구입한 BET 표면적  $200\text{m}^2/\text{g}$ , 세공부피  $0.27\text{cc}/\text{g}$ 인 것을 공기중에서  $500^\circ\text{C}$ 로 가열한 후에 사용하였다. 제조된 촉매는  $110\sim 120^\circ\text{C}$ 의 오븐속에서 12시간 건조시킨 후에 데시케이터에 넣어 보관하였다.

### 2-2. 실험장치

일산화탄소의 승온탈착과 메탄화반응실험은 동일한 장치내에서 행하였는데, 이 장치는 크게 기체의 정화부분, 기체의 흡탈착 및 반응부분, 분석부분으로 나눌 수 있다[3]. 실험에 사용된 기체들은 Choi 등[6]의 연구에서와 같이 정화된 후에 유량이 조절되어서 반응기내로 흐르게 된다. 반응기는 외경 7mm, 내경 5mm의 석영으로 된 U형의 관으로서 반응온도는 선형온도조절기(온석상사, Model CIS-0222)로 조절하였다. 승온탈착실험에서는 탈착기체중의 일산화탄소만을 검출하기 위하여 CO-적외선 분석기(Horiba, Mexa-201)를 별도로 사용하였으며, 반응실험에서는 GC(Yanaco, G1800)로 반응생성물을 분석하였다. GC분석에는 활성탄(30/60 mesh)이 충전된 내경 3mm, 길이 2m인 S.S. Column과 TCD를 사용하였다.

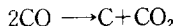
### 2-3. 실험방법

#### 2-3-1. 일산화탄소의 승온탈착

실험에 사용된 코발트 및 니켈촉매는 수소에 의한 금속의 환원성이 각기 다르기 때문에[4, 5] 이 연구에서도 각기 다른 환원조건을 사용하였다. 촉매가 들어있는 반응기내에 수소를 흘리면서 우선  $120^\circ\text{C}$ 에서 1시간,  $230^\circ\text{C}$ 에서 1시간씩 전처리를 한 후에, 니켈촉매의 경우에는  $480^\circ\text{C}$ 까지 가열하여 4시간 동안, 코발트는  $525^\circ\text{C}$ 에서 7시간 동안 각각 환원을 하였다. 환원이 끝난 촉매는 환원온도에서 1시간 동안 헬륨으로 씻어준 다음 역시 헬륨분위기에서 상온까지 냉각하였다.

승온탈착실험을 위하여 촉매표면에 일산화탄소를 흡착시킬 때에는, 상온에서 일산화탄소를  $25\text{cc}/\text{min}$ 의 유량으로 3분간 흘려주고 그 후에 다시 헬륨을  $60\text{cc}/\text{min}$ 으로 30분간 흘려서 촉매표면에 물리흡착된 일산화탄소를 제거하였다. 승온탈착실험에서는 반응기의 온도를  $7.8^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 일정하게 상승시키면서 배출기체중의 일산화탄소를 분석하였다.

촉매표면에 탄소를 누적시키는 방법으로는 반응기온도를 300°C 또는 450°C로 유지하고 여기에 일산화탄소를 흘림으로서 아래와 같은 일산화탄소의 불균일화반응이 일어나도록 하였다.



이 처리과정에서 배기가스중에  $\text{CO}_2$ 가 생성되는 것을 측정함으로써 불균일화반응이 진행됨을 확인할 수 있었다. 이때 일산화탄소의 분압은 0.2기압으로 하였고 희석기체로는 헬륨을 사용하였다.

촉매의 재생처리로는 1) 450°C에서 헬륨으로 1시간 동안 씻어주는 방법, 2) 450°C에서 수소로 1시간 동안 처리하는 방법, 3) 200°C 또는 300°C에서 산소로 30분간 처리하고 다시 450°C에서 수소로 1시간 처리하는 방법 등을 사용하였다. 이때에 각 기체의 유량은 60 cc/min으로 하였으며 산소처리기체중의 산소의 분압은 0.05~0.08기압으로 유지하였다. 한번 승온탈착실험이 끝난 촉매는 최종환원도에서 30분간 수소로 다시 환원시킨 후에 다음 단계의 실험을 행하였다.

### 2-3-2. 메탄화반응

메탄화반응을 위한 촉매의 전처리, 탄소누적 및 재생 조건은 승온탈착실험의 경우와 동일하였다. 환원이 끝난 촉매는 수소분위기에서 반응온도(260~270°C)까지 냉각시킨 다음에 일산화탄소를 서서히 첨가하여 수소와 일산화탄소의 비를 3.0으로 조절하였다. 반응압력은 1기압이고 반응물의 유량은 60 cc/min이었는데 이렇게 하면 공간속도는 17,000~19,000 hr<sup>-1</sup>로 되고, 일산화탄소의 전환율은 10% 이하로 유지되었다. 반응조건을 바꾼 후에는 정상상태의 반응속도를 얻기 위하여 20분간 반응을 시킨 후에 생성물을 GC로 분석하였다.

## 3. 결 과

### 3-1. 일산화탄소의 승온탈착

$\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  촉매를 수소로 환원처리를 한 경우, 300°C 또는 450°C에서 탄소를 누적시킨 경우, 그리고 이 촉매를 다시 여러방법으로 재생처리한 경우에 대하여 일산화탄소의 승온탈착실험을 한 결과가 Fig. 1과 Fig. 2a, 2b에 표시되었다. 수소로 환원처리된 새 촉매의 경우에 일산화탄소의 탈착봉우리는 실험에 따라서 그 위치와 크기가 다소 변하지만 크게 나누어 70~80°C, 100~120°C, 180~200°C의 범위에서 세개의 봉우리가 보인다. 이 중에도 특히 100~120°C의 봉우리가 가장 크기 때문에 다른 두 봉우리는 이 봉우리

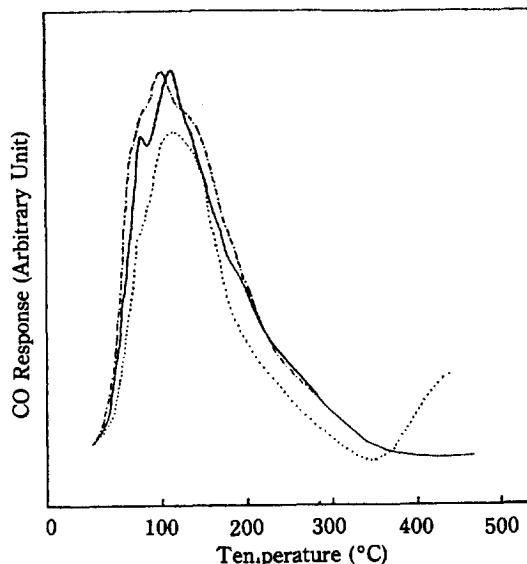


Fig. 1. Temperature programmed desorption of CO on 5%  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ : —, fresh; ·····, after carbon deposition at 300°C for 1 hr; ---, after reaction with  $\text{H}_2$  at 450°C for 1 hr.

의 어깨모양으로 보이고 있다. 촉매표면에 탄소를 누적시키면 이 봉우리들은 모두 크기가 감소하는데, 그 감소정도는 특히 450°C에서 탄소를 누적시킨 경우에 심한 것으로 나타났다. 한가지 특기할 것은 촉매에 탄소가 누적됨에 따라 300°C 이상에서 새로운 봉우리가 나타나는 점이다. 이러한 현상은 탄소누적온도가 300°C이거나 450°C이거나 관계없이 항상 관찰되는데 이 봉우리의 원인에 대하여는 뒤의 고찰부분에서 설명하겠다. 한편, 탄소가 누적된 촉매를 재생처리하면 200°C 이하의 봉우리들이 점차로 커지는 반면에 300°C 이상의 봉우리는 작아지는 경향을 보인다.

코발트의 경우와 마찬가지로  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  촉매에 대하여 역시 수소환원처리, 탄소누적, 재생처리를 한 후의 승온탈착결과가 Fig. 3과 Fig. 4에 표시되었다. 환원처리된 니켈촉매는 80~120°C의 범위에서 두개의 봉우리를 보이는데 80°C에 나타나는 주봉우리와 100°C 근처의 어깨모양의 봉우리로 나누어진다. 촉매표면에 탄소가 누적되면 이 봉우리들은 코발트촉매의 경우처럼 역시 크기가 감소하고 동시에 300°C 이상에서 새로운 봉우리가 나타난다. 니켈촉매의 재생결과중에서 특히 산화-환원처리를 한 경우에는 일산화탄소의 탈착봉우리가 탄소누적을 하기 전의 크기로 거의 회복이 되는 점이 주목할만하다.

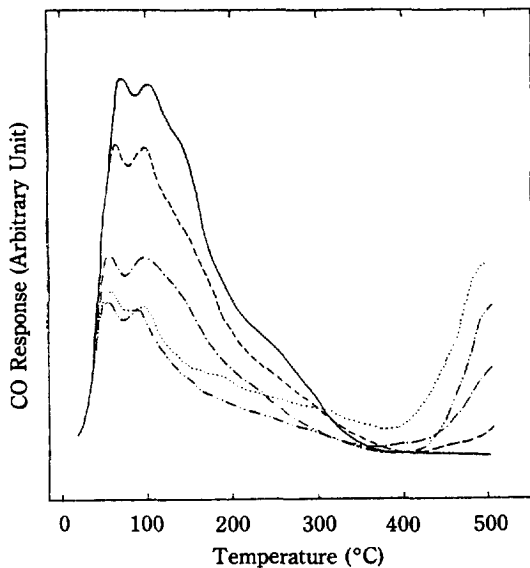


Fig. 2a. Temperature programmed desorption of CO on 5% Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:

—, fresh; ·····, after carbon deposition at 450°C for 0.5 hr; ---, after carbon deposition at 450°C for 1 hr; - · - ·, after reaction with H<sub>2</sub> at 450°C for 0.5 hr; — · —, after reaction with H<sub>2</sub> at 450°C for 1 hr.

### 3-2. 메탄화반응실험

코발트 및 니켈촉매의 표면에 탄소를 누적시키기 전 후, 그리고 이를 재생처리한 후에 메탄화반응실험을 한 결과가 Table 1과 2에 각각 수록되었다. 촉매의 반응 활성은 촉매의 단위무게당 반응속도로 표시하였기 때문에 탄소누적 또는 재생처리에 의하여 금속의 표면적이 변화하는 효과가 그대로 반영되고 있다. 한편, 탄소누적에 의한 촉매의 비활성화 정도와 재생처리에 따른 재생효과(또는 재생도)를 비교하기 위하여, 각 처리를 하기 전과 하고 난 후의 활성의 비를 계산한 값이 Table 1과 2에 함께 표시되었다. Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매표면에 450°C에서 탄소를 누적시킨 경우에는 생성물중에서 메탄이 거의 검출되지 않았기 때문에 위의 재생도 계산에서는 비활성화된 활성을 초기활성의 1%값인 2.8  $\mu\text{mol/sec} \cdot \text{gcat}$ 이라고 임의로 정하였다.

## 4. 고 찰

### 4-1. 일산화탄소의 승온탈착

#### 4-1-1. 탈착봉우리의 특성

일산화탄소가 흡착된 코발트 및 니켈촉매에 대하여

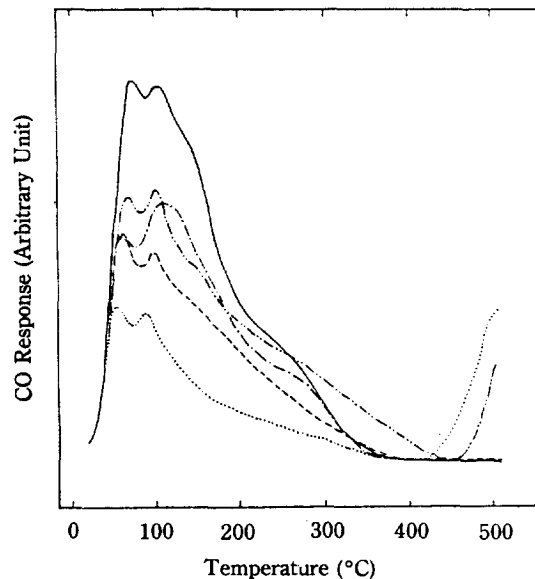


Fig. 2b. Temperature programmed desorption of CO on 5% Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:

—, fresh; ·····, after carbon deposition at 450°C for 1 hr; ---, after flushing in He at 450°C for 1 hr; - · - ·, after reaction with O<sub>2</sub> at 200°C for 0.5 hr followed by reaction with H<sub>2</sub> at 450°C for 1 hr; — · —, after reaction with O<sub>2</sub> at 300°C for 0.5 hr followed by reaction with H<sub>2</sub> at 450°C for 1 hr.

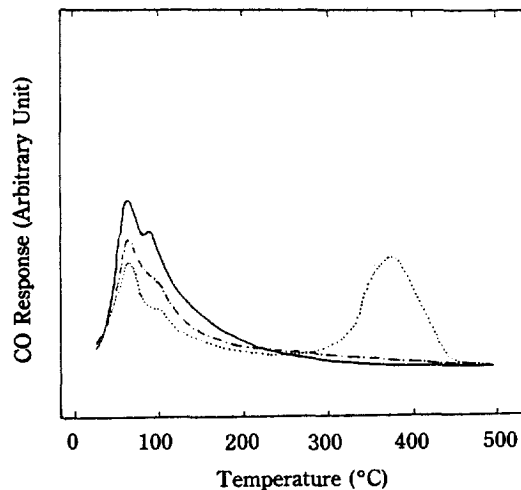


Fig. 3. Temperature programmed desorption of CO on 5% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:

—, fresh; ·····, after carbon deposition at 300°C for 1 hr; ---, after reaction with H<sub>2</sub> at 450°C for 1 hr.

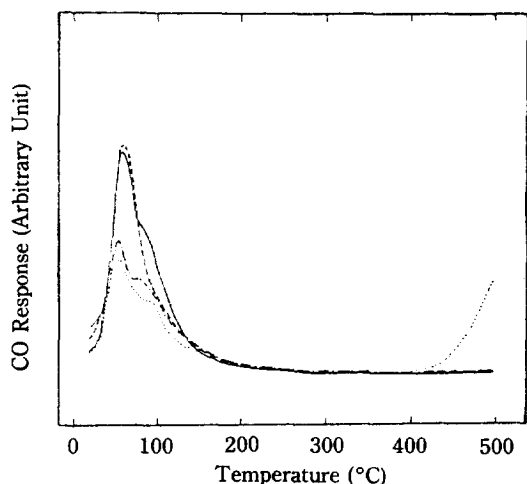


Fig. 4. Temperature programmed desorption of CO on 5% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:

—, fresh; ·····, after carbon deposition at 450°C for 1 hr; ---, after reaction with H<sub>2</sub> at 450°C for 1 hr; — · —, after reaction with O<sub>2</sub> at 300°C for 0.5 hr followed by reaction with H<sub>2</sub> at 450°C for 1 hr.

승온탈착실험을 한 결과는 이미 Choi 등[6]과 Galuszka 등[7]의 논문에서 보고되었다. Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 대한 Choi 등[6]의 연구에서는 80, 130, 180, 330°C의 위치에서 네개의 봉우리가 관찰되었는데, 이것은 Fig. 1, 2에서 200°C 이하의 세개의 봉우리와 300°C 이상의 봉우리 한개를 관찰한 결과와 일치한다. Choi 등[6]은 이 네개의 봉우리를 각각  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  봉우리라고 부를 때에,  $\alpha$ 는 코발트알루미네이트(CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) 또는 코발트카바이드에 흡착된 CO,  $\beta$ 는 환원되지 않은 산화코발트에 흡착된 CO,  $\gamma$ 는 환원된 코발트금속에 흡착된 CO, 그리고  $\delta$ 는 촉매표면에 누적된 탄소가 고온에서 촉매중의 산소와 재결합하여 생기는 CO 때문이라고 밝혔다.

Fig. 1, 2의 결과에서는  $\beta$  봉우리의 크기가 가장 크게 나타나는 점으로 보아, 이 연구의 Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매가 수소로 환원처리한 후에도 완전히 환원이 되지를 않고 상당량이 아직도 산화코발트의 형태로 촉매표면에 남아 있음을 알 수 있다. 참고로 Reuel과 Bartholomew[5-a]의 연구에서는 금속담지량이 다른 Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 375°C에서 20시간 동안 수소로 환원시킨 결과 11~44%의 환원도를 얻었으며, Moon과 Yoon[5-b]의 연구에서는 5% Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 525°C에서 1시간 동안 수소처리하여 69.8%의 환원도를 얻은 것으로 보고하였다. 촉매표면에 탄소를 누적시킴에 따라  $\beta$  봉

우리의 크기가 감소하고 반면에  $\delta$  봉우리가 커지는 현상은 Choi 등[6]의 연구에서도 관찰되었으며, 따라서 이 두 봉우리의 상대적인 크기변화로부터 촉매표면의 탄소누적 정도를 알 수가 있다. 예를 들어 Fig. 2a에서 보면 탄소누적시간이 0.5시간에서 1.0시간으로 증가하면  $\delta$  봉우리의 크기도 따라서 증가하고, 한편 수소처리에 의하여 탄소가 제거되면  $\beta$  봉우리는 증가하는 반면에  $\delta$  봉우리는 감소하는 것으로 나타났다.

Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매에 대한 Galuszka 등[7]의 연구에서는 새 촉매의 경우에는 90°C와 360°C에서 그리고 탄소가 누적된 촉매에서는 155°C와 345°C에서 각각 두개의 봉우리가 관찰되었는데, Fig. 3, 4에 나타난 이 연구의 결과를 보면 80~120°C 범위의 두개의 봉우리와 300°C 이상의 한개의 봉우리를 포함하여 모두 세개의 봉우리가 나타났다. 300°C 이상의 봉우리에 대하여는 Galuszka 등[7]도 코발트의 경우와 마찬가지로 표면탄소와 촉매중의 산소가 재결합해서 생기는 일산화탄소 때문이라고 주장하였으며, 따라서 니켈촉매의 경우에도 이 봉우리의 크기로부터 탄소의 누적 정도를 추적할 수가 있다.

Galuszka 등[7]의 보고에서 탄소누적에 따라 90°C의 봉우리가 155°C로 이동하는 결과는 이 연구에서는 관찰되지 않았는데, 그 대신에 Fig. 3, 4에서 보면 80~120°C 범위의 두 봉우리중에서 100°C 봉우리의 상대적인 크기가 탄소누적에 따라 증가하는 것으로 나타났다. 니켈촉매의 경우에도 코발트의 경우와 마찬가지로 부분환원만이 이루어졌을 것으로 보아[4] 80~120°C의 두 봉우리중에서 80°C의 봉우리는 산화니켈에서 탈착하는 CO, 100°C의 봉우리는 환원된 니켈금속에서 탈착하는 CO에 각각 기인한다고 볼 수 있다.

#### 4-1-2. 탄소누적온도의 영향

앞서도 설명한 바와 같이 코발트 및 니켈촉매에 탄소를 누적시키면 200°C 이하의 봉우리는 점차로 감소하고 반면에 300°C 이상에서 새로운 봉우리가 나타난다. 그러나 이와같은 탄소누적의 효과는 표면탄소를 생성하는 반응온도에 따라서 크게 변한다. 즉, Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 경우에 300°C에서 탄소를 누적시킨 Fig. 1의 결과를 보면, 200°C 이하의 봉우리는 크게 감소하지 않으며 이 시료를 450°C, 1시간 동안 수소처리를 하면 봉우리는 초기의 크기로 거의 회복이 된다. 반면에 450°C에서 탄소를 누적시킨 Fig. 2a의 결과에서 보면 200°C 이하의 모든 봉우리가 크게 감소하며 이들은 수소처리를 하여도 초기의 크기로 완전히 회복이 되지를 않는다. 이와 같은 현상은 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 경우에도 비슷하게 나

타나고 있다.

450°C에서 탄소누적을 시켰을 때에 수소처리 후에도 초기의 탈착붕우리가 회복되지 않는 이유는 아래의 두 가지 효과 때문으로 해석할 수 있다. 첫째는 탄소누적 과정에서 촉매표면의 상당부분이 탄산염으로 전환되었기 때문이다. 이 탄산염은 일산화탄소의 불균일화반응에서 생성되는  $\text{CO}_2$ 가 주로 산화코발트 및 산화니켈과 반응하여(예를 들어  $\text{CO}_{2,g} + \text{CoO} \rightarrow \text{CoCO}_3$ ) 생성되는 것으로 보인다. 다시 말해서, 450°C에서 탄소를 누적시키는 경우에는 촉매중의 금속산화물이 심하게 탄산염으로 전환이 되고, 이것은 후에 수소처리를 하여도 다시 산화물로 회복이 되지를 않아서 결과적으로 200°C 이하의 탈착붕우리가 감소하게 된다. 이 연구의 탈착결과에서도 탄소누적에 따라 특히 금속산화물에 의한 탈착붕우리(코발트의 경우에  $\beta$ 붕우리)가 크게 감소하고 있다. 이와같이 코발트촉매에 탄소를 누적시킬 때에 탄산염이 생성되는 현상은 Choi 등[6]의 연구에서도 적외선 스펙트럼으로 확인되었다.

두번째 이유로 고려할 것은 촉매표면에 누적되는 탄소가 온도에 따라서 다른 형태로 존재하는 점이다. 예를 들어, Renshaw 등[8]은 니켈촉매에 누적된 탄소의 특성이 온도에 따라서 변화하는 것을 X-선과 전자현미경으로 관찰하였는데, 낮은 온도에서는  $\text{Ni}_3\text{C}$ 가 비교적 안정하다가 400°C 이상이 되면 점차 불안정해져서 Graphite를 형성하는 것을 밝혔다. McCarty와 Wise [9]도 니켈표면에 누적된 탄소가  $\text{Ni}_3\text{C}$  형태의 Carbide, 무결정 Graphite, 결정형 Graphite 등의 여러형태를 갖는데, 온도가 550°C 이상이 되면 모든 탄소가 점차 결정형 Graphite로 변함을 주장하였다. 이와같이 누적탄소의 형태가 온도에 따라 변화하는 특성은 코발트의 경우에도 마찬가지로서 150~350°C의 범위에서는 주로 Carbide 형태로 존재하다가 350°C 이상이 되면 느린 속도로 Graphite형의 탄소가 형성되는 것으로 알려졌다[10]. 일반적으로 Carbide 형태의 탄소는 금속표면에 원자상태로 비교적 균일하게 누적되는 대신에 금속-탄소간의 결합이 강해서 촉매금속의 전자적인 성질을 크게 변화시키며, 반면에 Graphite 형태의 탄소는 촉매표면에 큰 탄소덩어리로 존재하여 촉매의 촉착표면적을 크게 감소시키는 대신 금속-탄소간의 결합력은 비교적 약한 것으로 알려졌다.

#### 4-1-3. 재생처리의 효과

촉매표면의 탄소는 적절한 온도에서 단순히 헬륨으로 씻어주는 방법만으로도 어느 정도 제거할 수가 있는 것으로 보인다. 즉, Fig. 2b에서 보면 450°C에서 탄소를

누적시킨  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 역시 450°C에서 헬륨으로 1시간 동안 씻어준 경우에 200°C 이하의 붕우리가 상당히 회복이 되었으며 반면에 300°C 이상의 붕우리는 작아진 것을 알 수 있다. 이 결과는 또 Table 1에 나타난 반응결과와도 일치를 하는데, 즉, 헬륨으로 처리한 후의 촉매활성은 어느정도 재생이 되는 것으로 나타났다.

반응성이 없는 헬륨기체로 촉매를 처리했을 때에 촉매가 재생이 되는 것은 450°C에서 누적탄소의 일부가 촉매중의 산소와 재결합반응을 하여 제거되었기 때문으로 보인다. 재생처리의 온도가 앞에서 설명한  $\delta$ 붕우리의 위치보다도 높기 때문에 이러한 재결합반응은 충분히 일어날 것으로 판단된다. 이 연구에서 담체로 사용된 알루미늄은 Choi 등[6]의 연구에 사용된 것과 동일한 것이므로, 그들의 연구에서도 밝혀진 것처럼 알루미늄의 산소가 고온에서 활성화되어 표면에 누적된 탄소와 반응을 한다고 보아야 할 것이다. 헬륨에 의한 재생처리는  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  촉매의 경우에는 되풀이하지 않았지만 이 경우에도 코발트처럼 어느정도의 재생효과를 보일 것으로 예측된다.

한편, 탄소누적된 촉매를 450°C에서 한시간 동안 수소로 처리하면 상당량의 표면탄소를 제거할 수 있다. 예를 들어, Fig. 2a에서 보면 탄소누적된 촉매를 450°C에서 30분간 수소처리한 후에는 아직도  $\delta$ 붕우리가 상당히 나타나고 있지만 이를 1시간 동안 처리하면  $\delta$ 붕우리가 크게 줄어들고 있다. 다시 말해서 1시간의 수소처리 후에는 표면탄소가 상당히 제거된 것으로 보이며, 이같은 효과는 코발트촉매에 300°C에서 탄소를 누적시킨 경우나 또는 니켈촉매에 300°C 및 450°C에서 탄소누적을 시킨 경우에도 마찬가지로서 관찰되었다. 그러나 이와같이 300°C 이상의  $\delta$ 붕우리가 나타나지 않는다고 해서 (코발트촉매에 450°C 탄소누적을 시킨 경우에는 1시간 수소처리 후에도  $\delta$ 붕우리가 일부 남아 있음) 촉매표면의 탄소가 완전히 제거되었다고 보기는 힘든데, 특히 결정형 Graphite는 반응성이 낮기 때문에 수소처리에 의하여도 제거되지 않고 일부가 남아있으면서 촉매의 표면적을 감소시킬 수가 있다.

촉매표면의 탄소를 완전히 제거하기 위하여는 실제의 공업에서 사용하는 것과 같이 촉매를 산소흐름속에서 완전히 산화시킨 후에 이를 수소처리할 수가 있다. 그러나  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  촉매에 대하여 이 재생처리를 한 후에 얻어진 Fig. 2b의 탈착곡선을 보면 200°C 이하의 붕우리는 산화과정이 없이 수소처리만을 한 경우보다도 오히려 더 작게 나타났다. 200°C 이하의 주붕우리가 산화코발트에 의한 100-120°C 위치의  $\beta$ 붕우리인 점을 감안

**Table 1. Methanation activity of 5% Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>a</sup>.**

Sample Code	Methanation Rate ( $\mu\text{mole/sec.gcat}$ )	Activity Ratio to Fresh Catalyst(%)	Activity Ratio to Deactivated Catalysts (Regeneration Efficiency) <sup>c</sup>
A	277.8	100.0	—
B	25.9	9.3	1.0
C	117.8	42.4	4.5
D	219.2	78.9	8.5
E	b	1.0 <sup>b</sup>	1.0
F	64.9	23.4	23.2
G	229.2	82.5	81.9
H	257.0	92.5	91.8

A. Fresh catalyst after reduction at 525 C for 7 hrs.

B. After carbon deposition on Sample A at 300 C for 1 hr.

C. After H<sub>2</sub> treatment of Sample B at 450 C for 1 hr.

D. After H<sub>2</sub> treatment of Sample B at 500 C for 1 hr.

E. After carbon deposition on Sample A at 450 C for 1 hr.

F. After He treatment of Sample E at 450 C for 1 hr.

G. After H<sub>2</sub> treatment of Sample F at 450 C for 1 hr.

H. After H<sub>2</sub> treatment of Sample E at 450 C for 1 hr.

a. Reaction condition: 270 C, 1 atm, H<sub>2</sub>/CO = 3.0.

b. Methane was not detected by GC, and therefore the rate was arbitrarily assumed to be 2.8  $\mu\text{mole/sec.gcat}$  for calculation of activity ratios.

c. Defined as the ratio of activities before and after regeneration.

할 때에 이것은 다소 의외의 결과로 보이지만, 그 이유는 산화처리도중에 코발트입자가 심하게 소결이 되어서 결과적으로 표면적이 줄어들었기 때문으로 해석된다. 참고로 산화처리를 200°C에서 한 경우에는 300°C에서 산화시킨 경우보다도 오히려  $\beta$  봉우리가 크게 나타난 점으로 보아, 이 경우에는 촉매의 산화반응이 비교적 서서히 진행이 되어서 입자의 소결이 적었음을 알 수 있다. 니켈촉매를 산화-환원처리한 경우에는 Fig. 4에서 보는 것처럼 80°C 위치의 봉우리가 탄소누적 이전의 크기로 거의 회복이 되었으며, 따라서 이 경우에는 산화처리 도중에 입자의 소결이 거의 일어나지 않은 것으로 보인다.

한편 탄소누적된 촉매를 산화처리한 후에 이를 다시 450°C에서 수소로 1시간 처리한 경우에는 오히려 산화처리 없이 직접 수소로 처리한 경우보다도 촉매의 환원도가 낮은 것으로 보인다. 즉, Fig. 2b와 Fig. 4에서 보면 코발트촉매의 경우에 180-200°C에서 어깨모양으로 보이는  $\gamma$  봉우리, 그리고 니켈촉매의 경우에 100°C 위치의 봉우리가 모두 산화처리 없이 수소처리만을 한 경우보다도 오히려 약하게 보이고 있다. 이들 봉우리가 환원된 금속에 흡착되었던 일산화탄소의 탈착 때문인 점을 고려하면 수소만으로 환원처리한 경우보다 산화-

환원처리한 경우에 촉매의 환원도는 오히려 저하되었다고 볼 수 있다. 결론적으로 말해서 탄소누적된 촉매를 산화 후에 수소처리하는 재생방법은 탄소를 완전히 제거하는 점에서는 좋지만 대신에 산화과정에서 금속입자의 소결이 일어나고 또한 산화된 촉매를 다시 고온에서 장시간 수소로 환원해야하는 문제가 수반된다.

#### 4-2. 메탄화반응의 활성변화

Table 1과 2에 나타난 반응실험의 결과를 보면 촉매 금속의 종류에 관계없이 아래의 경향을 확인할 수 있다.

1. 450°C에서 탄소를 누적시킨 촉매는 300°C에서 탄소누적된 촉매보다 메탄화반응의 활성저하가 심하게 일어난다.

2. 450°C에서 1시간 동안 수소처리를 하는 재생방법은 재생도를 기준으로 했을 때에 300°C에서 탄소누적된 촉매보다는 450°C에서 탄소누적된 촉매의 재생에 더욱 효과적이다.

다시 말해서 300°C에서 탄소누적된 촉매는 활성저하가 비교적 적게 일어나고 수소처리에 의한 재생효과도 작지만, 450°C에서 탄소누적된 촉매는 활성저하가 심한 대신에 수소처리에 의하여 비교적 쉽게 재생을 할

Table 2. Methanation activity of 5% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>a</sup>.

Sample Code	Methanation Rate ( $\mu$ mole/sec.gcat)	Activity Ratio to Fresh Catalyst(%)	Activity Ratio to Deactivated Catalysts <sup>b</sup> (Regeneration Efficiency)
A	340.7	100.0	—
B	97.8	28.7	1.0
C	195.5	57.4	2.0
D	38.7	11.4	1.0
E	150.4	44.1	3.9

A. Fresh catalyst after reduction at 480 C for 4 hrs.

B. After carbon deposition on Sample A at 300 C for 1 hr.

C. After H<sub>2</sub> treatment of Sample B at 450 C for 1 hr.

D. After carbon deposition on Sample A at 450 C for 1 hr.

E. After H<sub>2</sub> treatment of Sample D at 450 C for 1 hr.

a. Reaction condition: 260 C, 1 atm, H<sub>2</sub>/CO = 3.0.

b. Defined as the ratio of activities before and after regeneration.

수가 있다.

탄소누적온도에 따라서 촉매의 비활성화정도가 바뀌는 것은 앞에서 관찰한 승온탈착결과와도 일치하고 있다. 즉, 200°C 이하의 탈착봉우리의 크기가 300°C 탄소누적의 경우에는 비교적 적게 감소하는 반면에 450°C 탄소누적의 경우에는 크게 감소하는 결과로부터, 후자의 경우에는 촉매표면에 탄소가 많이 누적되고 따라서 금속표면적이 크게 감소해서 결과적으로 촉매의 활성이 심하게 저하된다고 설명할 수 있다.

그러나 이와같은 탈착봉우리와 반응활성간의 상관관계는 촉매재생의 경우에는 잘 맞지 않을 수 있다. 이같은 현상은 니켈보다도 특히 코발트촉매의 경우에 심하게 나타나는데, 예를 들어 Fig. 1에서 보면 수소처리 후에 탈착봉우리는 탄소누적 이전의 크기 및 형태로 거의 회복이 되었지만 Table 1에 나타난 반응활성은 초기값의 42.4%에 머무르고 있으며, 또한 Fig. 2a에서 수소처리 후의 봉우리 크기는 Fig. 1의 경우보다 작지만 반응활성은 이보다 더 크게 나타났다. 이와같이 재생처리 후에 탈착곡선-반응활성간의 상관관계가 없어지는 원인은 촉매가 탄소누적과 재생처리를 거치는 동안에 표면의 구조가 변화했기 때문인 것으로 보인다. 특히 코발트의 경우에는 표면에 탄소를 누적시켰을 경우에 일산화탄소의 흡착에 대한 적외선 스펙트럼이 갑자기 변화하고[6, 11] 또한 메탄화반응의 활성화에너지가 바뀌는 점[10] 등으로 보아 비활성화 및 재생과정에서 촉매의 표면구조가 변화했을 가능성이 크다.

탄소의 누적온도에 따라서 수소처리에 의한 재생효과가 달라지는 것은 촉매표면에 누적된 탄소의 형태가 다르기 때문으로 보인다. 특히 300°C에서 누적되는 탄소

는 주로 Carbide 형태이기 때문에 니켈이나 코발트금속과 강하게 결합하고 있으며, 따라서 이 탄소는 재생처리 후에 소량만이 촉매표면에 남아 있다더라도 촉매의 반응성을 크게 변화시킬 수가 있다.

Table 1에서 보면 450°C에서의 수소처리 외에도 500°C에서 수소처리한 경우와 450°C에서 헬륨으로 처리한 경우의 재생효과가 수득되었다. 시료 D의 경우에 수소처리온도를 500°C로 높이면 촉매의 활성이 높아지는 것은 당연하지만 그래도 시료 H의 활성보다도 낮은 것을 보면 300°C에서 탄소를 누적한 경우에는 수소처리에 의하여 촉매재생이 매우 힘든 것을 알 수 있다. 한편 시료 F의 결과에서 보는 것처럼 헬륨처리만으로도 촉매를 어느정도 재생시킬 수가 있다. 그러나 헬륨처리 후에 수소로 다시 처리하는 경우(시료 G)에는 오히려 헬륨처리를 하지 않은 경우(시료 H)보다도 재생효과가 떨어지게 되며, 따라서 헬륨처리는 불필요하게 된다. 이와같이 헬륨에 의한 전처리가 수소처리의 효과를 저하시키는 원인은 헬륨이 수소보다 탄소제거효과는 적은 대신에 헬륨처리과정에서 코발트입자가 추가로 소결되기 때문으로 보인다. 헬륨처리온도가 450°C로 비교적 낮은 데도 촉매소결이 일어나는 이유로는, 이 온도범위에서 표면누적탄소와 촉매 중의 산소가 결합하여 CO를 발생하면서(300°C 이상에서 관찰되는  $\delta$  봉우리의 생성 원인) 이 때의 반응열로 인하여 촉매표면의 일부가 과열되는 현상을 들 수 있다.

한편 촉매의 금속성분에 따른 재생전후의 활성변화를 비교하면 탄소누적온도에 관계없이 코발트는 니켈보다 비활성화가 심하게 일어나고 또한 수소처리에 의한 재생효과도 큰 것으로 나타났다. 이 결과는 Sachtler와



Dorgelo[12], 그리고 Agrawal[10]의 연구보고와 일치하는데, 그들은 탄소누적에 의한 비활성화속도가 Ni, Ru 촉매는 비교적 느린 반면에 Co, Fe 촉매는 빠른 것을 관찰하였다. 특히 Agrawal은 Co, Fe 촉매의 경우에 탄소누적에 따라서 금속입자가 급격히 Carburization이 일어나며 이러한 성질이 이들 촉매의 반응특성을 결정한다고 주장하였다. 앞서도 언급한 바와 같이 코발트촉매는 표면에 탄소가 누적되면 일산화탄소의 흡착 및 수소화반응특성이 갑자기 변화하는 것이 관찰되었다[6, 11]. 한편 니켈촉매는 금속표면에 탄소가 생성되면 이것이 금속중에 용해, 확산되어서 다시 니켈-담체의 경계면에 침전, 성장하기까지 어느 정도의 유도기간이 필요한 것으로 알려졌는데[13-15], 이와같이 비교적 느린 탄소누적의 특성 때문에 촉매의 비활성화속도도 비교적 느리고 또한 재생도도 코발트에 비하여 낮은 것으로 해석된다.

## 5. 결 론

코발트 및 니켈촉매의 표면에 탄소를 누적시키고 이를 450°C에서 재생처리할 경우에 일산화탄소의 승온탈착과 메탄화반응실험으로 관찰된 촉매의 특성변화를 요약하면 다음과 같다.

1. 탄소누적온도에 관계없이 코발트촉매는 니켈촉매보다 비활성화가 쉽게 일어나며 또한 수소처리에 의하여 비교적 쉽게 재생이 된다.
2. 탄소누적온도가 300°C인 경우에는 450°C의 경우보다 메탄화반응의 활성저하가 작은 대신에 수소처리에 의한 촉매의 재생효과도 적다.
3. 촉매표면에 누적된 탄소는 450°C에서 헬륨기체로 씻어 줌으로써 부분적으로 제거가 가능하며 촉매의 활성도 일부 재생이 된다.
4. 탄소누적된 촉매를 산화-환원법으로 재생하는 경우에는 산화처리에 금속입자가 소결되고 또한 산화된 촉매를 고온에서 장시간 다시 환원시켜야 하기 때문에, 특히 450°C에서 탄소를 누적시킨 촉매의 경우에는 산화처리없이 수소로 직접 재생하는 것이 더욱 효과적이다.
5. 탄소누적에 따른 촉매의 비활성화에 대하여는 일

산화탄소의 승온탈착과 메탄화반응활성간에 상관관계가 있으나, 재생처리후의 촉매특성변화에 관하여는 위의 상관관계가 적용되지 않는데, 이것은 재생처리과정에서 촉매의 표면구조가 심하게 변화했기 때문으로 보인다.

## 후 기

저자중의 문과 이는 고 성벽과정 교수의 명복을 빌며 삼가 이 논문을 고인의 영전에 바친다.

## REFERENCES

1. Yatish, T.S. and Anthony, J.P.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **15**(2), 123 (1976).
2. Vannice, M.A.: *J. Catal.*, **37**, 449 (1975).
3. 이상원: "메탄화반응에 있어서 금속담지촉매의 탄소누적 및 재생에 관한 연구", 서울대학교 석사논문(1983, 12).
4. Coenen, J.W.E.: "Preparation of Catalyst II" by Delmon, B., p762 Elsevier, Amsterdam (1979).
- 5-a. Reuel, R.C. and Bartholomew, C.H.: *J. Catal.*, **85**, 63 (1984)
- 5-b. Moon, S.H. and Yoon, K.E.: *Applied Catalysis*, **16**, 289 (1985).
6. Choi, J.-G., Rhee, H.-K. and Moon, S.H.: *Applied Catalysis*, **13**, 269 (1985).
7. Galuszka, J., Chang, J.R. and Amenomiya, Y.: *J. Catal.*, **68**, 172 (1981).
8. Renshaw, G.D., Roscoe, C. and Walker, P.L., Jr.: *J. Catal.*, **22**, 394 (1971).
9. McCarty, J.G. and Wise, H.J.: *J. Catal.*, **57**, 406 (1979).
10. Agrawal, P.K., Katzer, J.R. and Manogue, W.H.: *J. Catal.*, **69**, 312 (1981).
11. Moon, S.H., Onuferko, J.H., Windawi, H. and Katzer, J.R.: *J. Vac. Sci. Technol.*, **18**(2), 467 (1981).
12. Sachtler, W.M.H. and Dorgelo, G.J.H.: *J. Catal.*, **4**, 654 (1965).
13. Tottrup, P.B.: *J. Catal.*, **42**, 29 (1976).
14. Rostrup-Nielsen, J.R. and Trimm, D.L.: *J. Catal.*, **48**, 155 (1977).
15. Gardner, D.C. and Bartholomew, C.H.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **20**, 80 (1981).