

아세틸렌 제거를 위한 티타니아 담지 팔라듐 촉매의 비활성화와 재생

이동근 · 임선기*

경상대학교 공과대학 화학공학과

*한국과학기술원 화학공학과

(1989년 11월 9일 접수, 1990년 1월 22일 채택)

Deactivation and Regeneration of Titania-supported Palladium Catalyst for Acetylene Removal from Ethylene-Rich Feed

Dong Keun Lee and Son Ki Ihm*

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Gyeongsang National University

*Department of Chemical Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology

(Received 9 November 1989; accepted 22 January 1990)

요 약

아세틸렌 제거용 티타니아 담지 팔라듐 촉매에 green-oil 이 누적되는 속도를 중량분석에 의해 측정하였으며, green-oil 이 누적된 촉매의 재생에 따른 반응활성 및 선택성의 변화를 관찰하였다. 반응온도, 아세틸렌의 농도, 수소와 아세틸렌 비의 증가는 green-oil 의 누적속도를 감소시켰으나, 일산화탄소의 첨가에 의해 누적속도는 증가하였다. 누적된 green-oil 의 휘발성 성분은 50-80°C에서 분해되었으며, 비휘발성 성분은 300-400°C에서 분해하였다. 촉매를 공기로 재생할 경우 재생온도에 관계없이 원래의 활성 및 선택성을 회복할 수 있었다.

Abstract—The accumulation rates of green-oil on the titania-supported palladium catalyst for acetylene removal from ethylene-rich feed were measured through gravimetric analysis, and the changes in activity and selectivity were investigated before and after regeneration. Green-oil accumulation rates decreased with increasing reaction temperature, acetylene concentration and hydrogen to acetylene ratio, while the addition of small amounts CO enhanced the accumulation rate greatly. Volatile and non-volatile fraction of green-oil decomposed at 50-80°C and 300-400°C, respectively, and after regeneration by air the deactivated catalysts restored most activity and selectivity of the fresh ones irrespective of regeneration temperature.

1. 서 론

석유화학 제품 생산 공정에 널리 쓰이는 에틸렌은 주로 탄화수소 화합물의 크래킹에 의해 생산되며, 이런 공정을 거친 에틸렌 흐름에는 분해되는 탄화수소와 분

해조건에 따라 그 양에 차이가 있으나 항상 아세틸렌이 함유되어 있다. 이는 석유화학 제품 생산 공정에서 독(poison)으로 작용할 뿐 아니라 제품의 질에도 영향을 미치고, 에틸렌 공장의 장치에 고체 아세틸렌으로 축적되어 위험을 수반할 수도 있으므로 에틸렌 중에 소량

포함되어 있는 아세틸렌의 제거는 필수적이다[1-3].

이를 위해서 소량의 아세틸렌을 포함하는 에틸렌을 수소와 함께 촉매층을 통과시켜 아세틸렌만이 선택적으로 수소화 반응되게 하여 에틸렌으로 전환시켜 제거하는 수소화 반응법이 주로 사용되고 있다[4]. 그러나 실질적으로 아세틸렌이 계속 수소화 반응하여 에탄으로 전환될 수도 있고, 원료의 대부분을 차지하는 에틸렌이 에탄으로 수소화 반응되어 심각한 에틸렌 손실을 가져올 수 있기 때문에, 아세틸렌만을 에틸렌으로 선택적 수소화 반응시키는데에는 많은 어려움이 따르게 되며 선택성이 높은 촉매를 사용하여야만 한다.

실제 공정에 사용되고 있는 대표적인 아세틸렌 제거용 촉매는 α -알루미나에 담지된 팔라듐 촉매로서[4] 그 선택성이 낮아 에틸렌의 손실이 크며, 이에 따라 보다 높은 선택성을 보이는 촉매의 개발이 필요한 실정이다. 앞선 연구[5]에서 티타니아를 담체로 하여 팔라듐을 담지시켜 촉매로 이용해 본 결과, 기존의 알루미나 담지 팔라듐 촉매와 거의 비슷한 반응활성을 유지하면서도 선택성은 월등히 높고, 반응 중 생성되는 고분자 화합물(일명 green-oil)[6-8]의 피독에 대한 저항력도 기존의 알루미나 담지 촉매에 비해 높은 사실을 관찰할 수 있었다. 그러나 티타니아 담지 팔라듐 촉매도 여전히 고분자 화합물에 의해 비활성화되는 현상을 보였기 때문에, 연속조업을 가능케 하기 위해서는 촉매 비활성화를 야기하는 고분자 화합물의 누적 및 제거에 대한 기초연구가 필요한 것으로 생각된다.

이에 따라 본 연구에서는 티타니아 담지 팔라듐 촉매를 여러 반응조건에서 사용하여 고분자 화합물의 누적 속도를 관찰하고, 누적된 고분자 화합물의 특성을 살펴 보았으며, 비활성화된 촉매를 재생하고 재생에 따른 활성 및 선택성의 변화를 비교·검토하였다.

2. 실험

2-1. 촉매 및 반응실험

본 실험에 사용된 티타니아(표면적 $50\text{ m}^2/\text{g}$, 80% anatase, 20% rutile, Degussa 제품) 담지 팔라듐 촉매는 0.05 wt%의 팔라듐이 담지된 것으로서 먼저 발표한 방법[5]에 따라 다음과 같이 제조하였다. 450°C 에서 12시간 동안 진공처리하여 수분을 제거한 10g의 티타니아를 회전식 진공증발기의 둥근 플라스크에 담는다. 8.4mg의 염화팔라듐(PdCl_2)을 1N 염산용액 100 ml에 녹인 후 초산나트륨(CH_3COONa) 0.8g을 섞고 증류수로 희석하여 1200 cc의 수용액이 되게 한 후, 수

용액을 티타니아가 담긴 둥근 플라스크에 천천히 붓는다. 플라스크 내부의 압력 10 torr, 온도 85°C 로 유지하면서 48시간 동안 플라스크를 회전시켜 제조한다. 제조된 촉매는 500°C 에서 3시간 동안 소성한 후 상온으로 식혀 데시케이트에 보관하고, 반응에 사용하기 전 반응기에서 150°C 에서 수소로 환원시켰다.

제조된 촉매의 분산도를 살펴보기 위해 투과전자현미경(TEM)과 X-선 회절실험을 행하였으나 팔라듐 입자의 크기는 측정할 수 없을 정도였으며, 이로부터 팔라듐 입자가 티타니아 담체에 고도로 분산된 상태로 존재하는 것으로 생각된다.

반응물은 공업적인 tail-end mixture에 해당되는 1.0-2.0% 아세틸렌, 1-3의 수소 대 아세틸렌 비, 그리고 에틸렌으로 균형이 유지된 혼합기체들을 사용하였다. 반응은 반응온도가 $30-80^\circ\text{C}$ 이고 대기압에서 작동하는 연속흐름식 반응기에서 행하였으며, 반응생성물은 Porasil B column과 FID 분석기가 부착된 G.C. (HP5710A)에서 분석하였다.

2-2. TGA(Thermo-gravimetric analysis) 실험

반응실험 중 촉매에 누적되는 green-oil의 양을 측정하고, 누적된 green-oil의 열분해 특성을 관찰하기 위해 TGA 실험을 행하였다. Cahn 2000-electrobalance의 백금 holder에 약 20 mg의 촉매를 장착하였으며, 열분해시의 선행온도 상승은 흐르는 공기 분위기 하에서 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. Green-oil의 누적

반응온도에 따른 green-oil의 누적량 및 누적속도를 Table 1에 나타내었다. Green-oil의 생성은 아세틸렌의 dissociative 흡착에 기인하고[8-11], 반응시간이 증가할수록 증가하기 때문에, green-oil의 누적속도를 단위 촉매무게, 단위 아세틸렌 전환율 및 단위 반응시간당 누적된 green-oil의 양으로 정의하였다. Table에서 보듯이 반응온도가 증가할수록 green-oil의 누적량은 증가하고 있으며, Battiston 등[8]도 알루미나에 담지된 팔라듐 촉매를 사용한 결과 반응온도 상승에 따라 green-oil의 생성량이 증가한다고 하였다. 그러나 Battiston 등[8]의 실험은 pilot plant 규모의 실험장치에서 수행되었을 뿐 아니라 반응기도 반응물이 촉매층을 통과하면서 생성되는 반응열에 의해 온도가 점차 상승하는 단일반응기이기 때문에 Table 1의 결과와

Table 1. Effect of reaction temperature on the accumulation rate of green-oil (1% C₂H₂, H₂/C₂H₂=2, balance C₂H₄)

Temp. (°C)	Accumulated green-oil (%/g·cat)	Average conversion (%)	Reaction time (hr)	Accumulation rate of green-oil* (%/g·cat·hr)
30	1.8	9.4	6.1	3.14
50	2.0	35.1	6.2	0.92
80	2.0	76.4	6.1	0.43

*accumulation rate of green-oil

$$= \frac{\text{accumulated green-oil (\%)}}{\text{average conversion} \times \text{reaction time}}$$

Table 2. Effect of acetylene concentration on the accumulation rate of green-oil (reaction temp. =50°C, H₂/C₂H₂=2, balance C₂H₄)

Conc. (%)	Accumulated green-oil (%/g·cat)	Average acetylene conversion (%)	Reaction time (hr)	Accumulation rate of green-oil (%/g·cat·hr)
0.5	1.7	12.4	6.5	2.11
1.0	2.0	35.1	6.2	0.92
2.0	2.4	64.3	6.4	0.58

비교하는데에는 어려운 점이 있다.

반응온도 상승에 따라 누적된 green-oil의 양은 증가하였으나 green-oil의 누적속도는 감소하고 있다. 실제 green-oil은 아세틸렌의 중합반응에 의해 생성되는 고분자 화합물이기 때문에 그 누적량은 아세틸렌의 전환율이 증가할수록 증가할 뿐 아니라, 반응시간에 따라서도 증가하기 때문에 이의 영향이 고려된 누적속도로 표현하여야 할 것이다. 반응온도가 높을수록 green-oil의 누적속도가 감소하는 현상은, 반응온도가 상승함에 따라 아세틸렌의 중합에 의해 green-oil로 전환되는 반응의 속도가 아세틸렌의 수소화 반응속도보다 상대적으로 낮아지기 때문이거나, 누적된 green-oil 중 휘발성분의 분해 때문인 것으로 사려된다.

반응물 중의 아세틸렌 농도를 변화시키고 이에 따른 green-oil의 누적속도를 관찰하였다(Table 2). 반응물 중에 아세틸렌의 농도가 증가할수록 누적된 green-oil의 양은 증가하고 있으며 이는 Battiston 등[8]의 연구결과와 일치한다. 그러나 아세틸렌의 전환율이 고려된 누적속도는 아세틸렌 농도의 증가에 따라 감소하고 있다.

Table 3. Effect of H₂/C₂H₂ ratio on the accumulation rate of green-oil (reaction temp. =50°C, 1% C₂H₂, balance C₂H₄)

H ₂ /C ₂ H ₂	Accumulated green-oil (%/g·cat)	Average acetylene conversion (%)	Reaction time (hr)	Accumulation rate of green-oil (%/g·cat·hr)
1.0	1.4	3.5	6.3	6.35
2.0	2.0	35.1	6.2	0.92
3.0	2.0	63.4	6.3	0.50

Table 4. Effect of CO addition on the accumulation rate of green-oil (reaction temp. =50°C, 1% C₂H₂, H₂/C₂H₂=2, balance C₂H₄)

CO (ppm)	Accumulated green-oil (%/g·cat)	Average acetylene conversion (%)	Reaction time (hr)	Accumulation rate of green-oil (%/g·cat·hr)
0	2.0	35.1	6.2	0.92
10	3.1	27.4	6.5	1.74
20	3.2	20.0	6.4	2.50
30	3.4	16.3	6.2	3.36
50	3.5	11.7	6.3	4.75

Table 3에는 H₂/C₂H₂의 비에 따른 green-oil의 누적속도가 나타나 있다. H₂/C₂H₂의 비가 증가할수록 green-oil의 누적속도가 감소함을 알 수 있다. 이는 촉매 표면에서의 수소의 상대적인 농도가 증가함에 따라 아세틸렌의 green-oil의 생성을 촉진시킬 수 있는 흡착을 할 가능성이 낮아지기 때문인 것으로 사려된다[7, 11].

공업적으로 아세틸렌 제거의 선택성을 높이기 위해 반응물에 소량의 일산화탄소를 주입하는 경우가 있다[9]. 일산화탄소는 그 흡착강도가 아세틸렌과 에틸렌의 중간에 위치하고 있어 다량으로 존재하는 에틸렌의 흡착을 방해하고, 그 흡착점을 점유함으로써 에틸렌의 수소화 반응을 억제할 수 있다. Table 4에는 일산화탄소를 첨가하게 되면 green-oil의 누적속도가 촉진됨을 알 수 있는데, 이는 일산화탄소가 팔라듐 금속 표면에서 수소의 흡착을 방해하여 상대적으로 아세틸렌의 표면 농도를 증가시켜 아세틸렌으로부터의 green-oil 생성을 촉진하는 결과를 유발하기 때문이다. 그리고 Sarkany 등[9]의 주장대로 일산화탄소 자신이 수소화 반응하여 카르복실기 고분자 화합물을 생성하기 때문으로 생각할 수 있다.

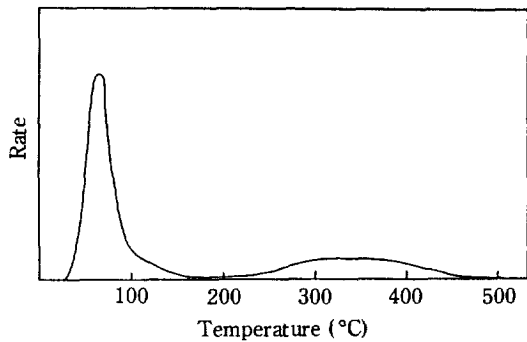


Fig. 1. A typical feature for decomposition rate of the accumulated green-oil.

3-2. Green-oil의 열분해

TGA를 이용한 green-oil 열분해의 전형적인 결과가 Fig.1에 나타나 있다. 그림에서 보듯이 50-80°C와 300-400°C 근처에서 대부분의 green-oil이 열분해함을 알 수 있다. Sarkany 등[9]에 의하면 green-oil은 휘발성과 비휘발성 물질로 구성되어 있는데, 낮은 온도의 피크는 휘발성 물질의 분해를 나타내고 높은 온도의 것은 비휘발성 물질의 분해를 나타내는 것으로 생각된다.

Table 5에는 반응을 80°C에서 3일 동안 진행시켰을 때 누적된 green-oil의 양과, 이를 열분해하여 얻어진 휘발성분과 비휘발성분의 분율이 나타나 있다. 반응이 진행될수록 green-oil의 누적량은 증가하고 있으며, 그 구성은 약 80%의 휘발성분과 약 20%의 비휘발성분으로 이루어져 있다. 그러나 동일 반응조건에서 일산화탄소를 미량 첨가하였을 때에는 누적된 green-oil 중에서 휘발성분의 분율이 크게 증가하였다. 따라서 일산화탄소는 green-oil의 생성에 영향을 줄 뿐 아니라, green-oil이 비휘발성분으로 진행되는 것을 억제시키는 것으로 생각된다.

담체만을 사용하여 반응을 시켰을 경우 아세틸렌의 수소화반응 전환율 뿐 아니라 green-oil의 누적은 무시할 수 있을 정도였다. 따라서 green-oil은 담체 표면에서 생성되는 것이 아니라 금속 표면에서 생성됨을 알 수 있다. 그러나 0.05 wt%만큼 존재하는 금속의 표면에만 green-oil이 누적되기에는 그 누적량이 큰 값이므로, 금속 표면에서 일차로 생성된 green-oil이 인접한 담체 표면으로 계속 이동하는 것으로 믿어진다. 이를 위하여 0.05 wt% Pd/TiO₂ 촉매에 TiO₂ 담체를 균일하게 물리적으로 혼합한 후 green-oil의 누적량 변화를 관찰하였다(Table 6). 담체가 첨가됨에 따라 green-oil의 누적량이 크게 증가하는 것으로 보아, 금

Table 5. Thermogravimetric results for the accumulated green-oil (reaction temp.=80°C, 1% C₂H₂, H₂/C₂H₂=2, balance C₂H₄)

Reaction time (h)	Accumulated green-oil (%/g·cat)	Fraction	
		Volatile	Non-volatile
1	1.4	0.85	0.15
12	2.2	0.84	0.16
24	2.4	0.86	0.14
36	2.5	0.80	0.20
48	2.5	0.83	0.17
60	2.6	0.82	0.18
72	2.8	0.80	0.20
6*	4.4	0.95	0.05
6**	5.2	1.00	—

*30ppm CO was added to the reactants.

**50ppm CO was added to the reactants.

Table 6. Support addition effect on the green-oil accumulation (reaction temp.=800°C, reaction time=72h, 1% C₂H₂, H₂/C₂H₂=2, balance C₂H₄)

Pd/TiO ₂ : TiO ₂	Accumulated green-oil (%/g·cat)
1 : 0	2.8
1 : 1	4.7
1 : 2	5.9
1 : 3	6.4

속 표면에서 먼저 생성된 green-oil이 계속해서 담체 표면으로 이동함을 알 수 있다.

3-3. 재생

Fig.2에는 반응시간에 따른 반응활성 및 선택성의 변화가 각 반응온도에 대하여 나타나 있다. 반응활성은 단위 촉매무게(g)당, 단위 시간(sec)당 전환된 아세틸렌의 몰수로 정의하였고, 선택성은 반응에 의해 생성된 에틸렌과 에탄 중에서 생성된 에틸렌의 백분율로 나타내었다.

Fig.2에서 보듯이 반응이 계속 진행될수록 반응활성이 감소하고 선택성도 80% 이상의 높은 값을 보이고 있으나 반응시간에 따라 감소하고 있다. 이와 같이 계속되는 반응에 의한 green-oil의 누적으로 반응활성이 감소하기 때문에 촉매의 재생이 필요하게 된다. 이에 따라 green-oil의 누적에 의해 비활성화된 촉매를 다

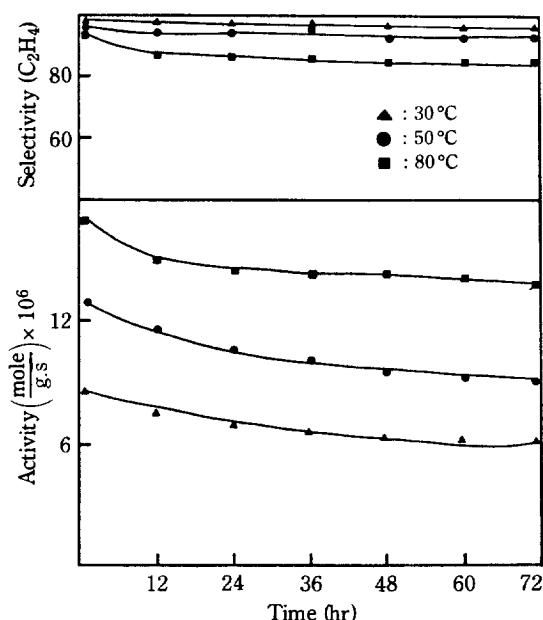


Fig. 2. Changes in activity and selectivity with reaction time for three different reaction temperatures (1% C_2H_2 , $H_2/C_2H_2 = 2$, balance C_2H_4).

시 재생하기 위하여 Fig. 1의 열분해 결과를 토대로 다음의 세 가지 조건으로 재생하였다. 첫째, green-oil의 휘발성 성분이 대부분 제거될 수 있는 온도인 $100^\circ C$ 에서 공기에 의해 재생, 둘째, green-oil의 비휘발성 성분의 일부가 제거될 수 있는 $350^\circ C$ 에서 공기에 의해 재생, 셋째, 비휘발성 green-oil 까지 제거될 수 있는 $500^\circ C$ 에서 공기에 의해 재생.

Table 7에는 72시간 동안 반응이 진행되어 green-oil이 누적된 촉매를 위 세 가지 방법에 의해 재생한 후의 활성 및 선택성을 나타내었다. Green-oil이 누적된 촉매를 공기로 재생시키게 되면, 재생온도에 관계없이 원래 촉매의 활성 및 선택성을 대부분 회복함을 알 수 있다. 또한 $100^\circ C$ 에서 공기로 재생할 경우 비휘발성 green-oil은 제거되지 않음에도 불구하고 (Fig. 1) 활성 및 선택성이 원래의 값을 대부분 회복하는 것으로 미루어 비휘발성 green-oil은 반응활성의 감소에 크게 영향을 미치지 못하고 있다. 비휘발성 green-oil이 금속 표면에 누적되게 되면 아세틸렌의 흡착이 어려워져 반응활성이 감소할 것으로 예상되나, 기대와는 달리 재생 전 촉매의 활성을 유지하는 것으로 미루어 보아 비휘발성 green-oil은 금속 표면보다는 담체 표면에 존재할 가능성이 매우 큰 것으로 생각된다.

Table 7. Activity and selectivity of fresh and regenerated catalysts (1% C_2H_2 , $H_2/C_2H_2 = 2$, balance C_2H_4)

Reaction temp. ($^\circ C$)	Regeneration temp. ($^\circ C$)	Activity** ($\frac{\text{mole}}{\text{g} \cdot \text{cat} \cdot \text{sec}} \times 10^6$)	Selectivity** (%)
30	fresh*	8.6	98.7
	100	8.4	97.5
	350	9.1	97.9
	500	9.0	96.8
50	fresh*	12.9	96.8
	100	13.1	96.5
	350	13.3	97.1
	500	12.7	97.7
80	fresh*	16.9	93.7
	100	17.5	95.1
	350	18.1	94.8
	500	17.3	93.6

*Fresh catalyst is the one that was not regenerated.

**The activity and selectivity were measured after 1 hr from the reaction.

Table 8. Accumulated green-oil on the regenerated catalysts (reaction temp. = $80^\circ C$, 1% C_2H_2 , $H_2/C_2H_2 = 2$, balance C_2H_4)

Regeneration temp. ($^\circ C$)	Accumulated green-oil (%) / g-cat	Fraction	
		Volatile	Non-volatile
fresh*	2.8	0.80	0.20
100	2.9	0.46	0.54
350	2.6	0.52	0.48
500	2.6	0.78	0.22

*Fresh catalyst is the one that was not regenerated.

재생된 촉매를 다시 3일 동안 반응시킨 후 누적된 green-oil을 열분해에 의해 분석한 결과가 Table 8에 나타나 있다. 재생된 촉매에 다시 green-oil이 누적되게 되면 총 누적되어 있는 양은 재생하기 전 촉매에 누적된 값과 비슷하나, green-oil의 성분에는 큰 차이점이 나타나고 있다. 비휘발성 성분까지 제거될 수 있는 $500^\circ C$ 에서 재생된 촉매의 경우 처음 촉매와 비슷한 green-oil의 조성을 나타내고 있다. 그러나 비휘발성 성분이 모두 제거되지 않는 $100^\circ C$ 와 $350^\circ C$ 에서 재생된 촉매에서는, 비록 제거되지 않고 남아있던 비휘발성 성분의 양을 고려하더라도, 누적된 green-oil 중 비휘발성 성분의 비율이 상당히 증가하였다. 이로부터 비휘발성 성분이 남아있던 촉매에 green-oil이 생성되게 되

면 그 중 상당부분이 기존의 비휘발성 성분과 결합하여 비휘발성화되는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

과량의 에틸렌 중에 소량 존재하는 아세틸렌의 제거를 위한 티타니아 담지 팔라듐 촉매에 green-oil이 누적되는 정도와, 재생에 따른 반응활성 및 선택성의 변화를 살펴보았다.

Green-oil의 누적속도는 반응온도가 증가할수록, 아세틸렌의 농도 및 H_2/C_2H_2 의 비가 증가할수록 감소하였으나, 일산화탄소의 첨가에 의해 누적속도는 크게 증가하였다.

누적된 green-oil은 50-80°C에서 열분해되는 휘발성 성분과 300-400°C에서 분해되는 비휘발성 성분으로 이루어져 있었으며, green-oil의 누적은 반응활성의 감소를 초래하였다.

Green-oil이 누적된 촉매를 공기로 재생할 경우 재생온도에 관계없이 원래의 활성 및 선택성을 회복할 수 있었다.

감 사

이 논문은 1988년도 문교부 지원 한국진흥재단의 자

유공모과제 학술연구조성비에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. Anderson, H.C., Haley, A.J. and Egbert, W.: *Ind. Eng. Chem.*, **52**, 901 (1960).
2. Huang, W.: *Hydrocarbon Proc.*, October, 131 (1979).
3. Weiss, A.H., Gambhir, B.S., Lapierre, R.B. and Bell, W.K.: *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, **16**, 352 (1977).
4. Wilfred, W.K. and Llod, L.: *The Oil and Gas Journal*, March, 66 (1972).
5. Lee, D.K. and Ihm, S.K.: U.S. Patent 4, 839, 329 (1989).
6. Bond, G.C.: "Catalysis by Metals", p.281-304, Academic Press, New York (1962).
7. Margitfalvi, J., Gucci, L. and Weiss, A.H.: *J. Catal.*, **72**, 185 (1981).
8. Battiston, G.C., Dalloro, L. and Tauszik, G.R.: *Applied Catal.*, **2**, 1 (1982).
9. Sarkany, A., Weiss, A.H., Szilagy, T., Sandor, P. and Gucci, L.: *Applied Catal.*, **12**, 373 (1984).
10. Sarkany, A. and Gucci, L.: *Applied Catal.*, **10**, 369 (1984).
11. McGown, W.T., Kenball, C. and Whan, D.A.: *J. Catal.*, **51**, 173 (1978).