

소각 촉매의 재생에 관한 연구

김기석[†] · 이태정

영남대학교 화학공학과
(1995년 3월 13일 접수, 1995년 5월 29일 채택)

A Study on Regeneration of an Incineration Catalyst

Ki Seok Kim[†] and Tae Jung Lee

Department of Chemical Engineering, Yeungnam University

(Received 13 March 1995; accepted 29 May 1995)

요약

산업용 소각로 촉매의 재생에 있어서 재생에 의한 촉매 특성의 변화와 소각 반응에 대한 활성 회복 정도를 연구하였다. 소각 촉매는 cordierite 담체상에 백금이 분산 담지된 것으로서 촉매의 비활성화는 오염물질과 유황성분 불순물의 침적 때문이었다. 알칼리 용액에서 세척 후 산 용액에서 중화에 의한 ex-situ, 액상 분위기하에서의 재생 처리에 의해서 표면 침적물인 오염물질과 유황성분이 제거되었으나 담체 세공 구조의 변화가 관찰되었다. CO 산화 반응으로 측정된 재생 촉매의 활성은 재생 처리 조건에 의해서 영향을 받았으며 알칼리 용액의 농도와 온도가 높을수록, 그리고 세척 시간이 길수록 재생 촉매의 활성이 높았다.

Abstract—Regeneration of an industrial incineration catalyst was studied with respect to the changes in catalyst characteristics and the recovery of incineration activity. The incineration catalyst was characterized as platinum dispersed on cordierite support, and catalyst deactivation was due to the deposition of foulants as well as sulfur impurities. The ex-situ, liquid-environment regeneration procedures consisting of cleaning in alkaline solution followed by neutralization in acid solution resulted in not only removal of foulants and sulfur species from the deactivated catalyst, but alteration of pore structure of the catalyst support. The activity of regenerated catalyst, measured by means of CO oxidation reaction, depended on the regeneration conditions. The increases in concentration and temperature of alkaline cleaning solution as well as cleaning time brought about the increase in the incineration activity of regenerated catalyst.

1. 서 론

석유 화학 원료의 부분 산화 반응(partial oxidation)에 의해서 정밀 화학 제품 또는 중간체를 생산하는 공정의 off-gas는 처리하지 않고 배출할 경우 환경에 유해한 휘발성 유기 화합물과 CO를 함유하고 있다. 이러한 공정의 대표적인 예로서 에틸렌과 프로필렌의 부분 산화, phthalic 및 maleic anhydrides의 생산 등을 들 수

있다[1, 2]. Off-gas 중의 휘발성 유기 화합물과 CO의 함량은 부분 산화 반응에 사용되는 촉매의 비활성화 정도와 원료의 종류에 의해서 영향을 받으며 이러한 유해 물질의 함량을 배출 허용 기준 이내로 유지시키기 위해서는 열소각(thermal incineration) 또는 촉매소각(catalytic incineration)에 의한 off-gas의 산화 처리가 필요하다. 열소각에 비해서 에너지 및 장치 측면의 비용이 적게 드는 촉매 소각은 담지된 금속 또는 금속

산화물 촉매가 충진된 고정층 반응기에서 공정 off-gas를 완전 산화 반응(complete oxidation)에 의해 가능한 한 낮은 온도에서 CO_2 와 H_2O 로 최대한 많이 전화시키는 것을 그 목표로 한다[3].

촉매 소각 장치에 사용되는 담지 금속 촉매는 Pt, Pd 또는 Rh 같은 백금족 금속들을 monolith 형태의 ceramic 또는 refractory oxide 담체 위에 분산 담지시킨 촉매들로서 그 기능, 형상, 그리고 성질에 있어 자동차 배기ガ스 정화장치에 사용되는 catalytic converter 촉매와 거의 동일하다[4, 5]. 이러한 촉매들은 사용 시간이 누적 증가함에 따라서 off-gas 중에 포함된 오염 물질(fouling agents)과 촉매 독(catalyst poisons), 그리고 촉매 산화 반응의 부산물인 탄소 침적물(carbonaceous deposits)에 의해서 fouling 또는 파독되어 반응에 대한 활성을 차츰 잃게 된다. 촉매 소각 장치에서 소각 촉매(incineration catalyst)를 파독시키는 off-gas의 성분은 주로 염소성분과 유황성분을 함유하는 유기 화합물들이며 오염물질은 장치의 부식 scale이나 기체흐름 중에 포함된 고체상의 이물질(solid particulates)이다[1]. 따라서 비활성화된 소각 촉매를 재생시켜서 완전 산화 반응, 즉, 소각 반응에 대한 활성을 회복시키기 위해서는 촉매에 침적된 오염물질, 탄소 침적물, 그리고 촉매 독을 효과적으로 제거할 수 있는 수단과 방법이 필요하다. 이러한 수단과 방법을 결정하기 위해서 먼저 고려해야 할 인자(factors)는 촉매의 활성물질, 담체, 촉매의 형상과 물리적 성질, 비활성화 형태, 재생장치의 구비상황등이며 이들에 의해서 in-situ 또는 ex-situ 재생, 기상 또는 액상분위기 하에서의 처리 등과 같은 재생수단과 방법이 결정된다.

불균일상 담지 촉매의 비활성화와 재생에 대한 연구는 hydrogenation, reforming, hydrotreating, 또는 hydrocracking 등의 공정에 사용되는 촉매들에 대하여 많이 수행되어 왔으나, 자동차 배기ガ스 정화장치 또는 산업용 촉매 소각로에 사용되는 촉매들에 대한 연구는 문헌에 별로 나타나 있지 않다[6-8]. 따라서 본 연구에서는 촉매 소각 장치 또는 자동차 배기ガ스 정화장치에 사용되는 촉매들의 재생에 대한 기초적인 지식을 얻기 위해서 산업용 소각로 촉매의 특성 분석과 적합한 재생방법의 선택, 재생 처리에 의한 촉매 특성 변화, 재생 처리의 조건들이 재생 촉매의 활성 회복에 미치는 영향들을 연구하였다.

2. 실험

2-1. 촉매 특성의 분석

본 연구에 사용된 촉매 시료들은 (주)포스코켐 포화

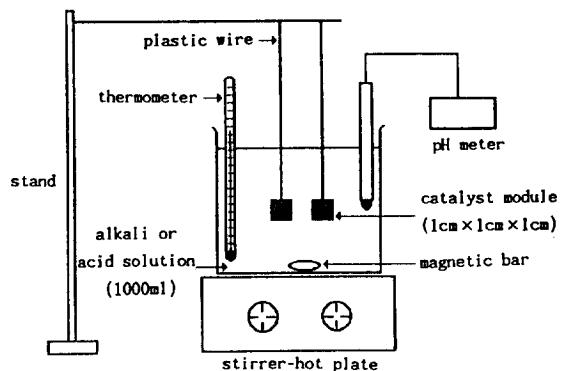


Fig. 1. Schematic diagram of catalyst regeneration.

공장의 phthalic anhydride 제조 공정의 촉매 소각 장치에서 수거한 monolith형상의 촉매 module로부터 임의로 채취되었다. 촉매의 비표면적, 총괄 세공(pore) 부피, 평균 세공 직경 등은 BET nitrogen adsorption으로 측정되었고, 촉매의 원소 분석 및 촉매 담체의 규명은 ICP(Inductively-Coupled Plasma)분석, powder XRD(X-ray Diffraction)분석에 의하였으며, 비활성화된 촉매의 특성분석은 TGA(Thermo-Gravimetric Analysis), TPR(Temperature Programmed Reaction), EDS(Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy)분석에 의하였다.

2-2. 촉매의 재생 처리

촉매의 재생 처리는 ex-situ, 액상 분위기하에서 알칼리 용액에 의한 세척(cleaning) 후 산(acid)-용액에 의한 중화로 이루어졌다[9]. 알칼리 용액은 10% 또는 20% KOH 용액을 사용하였고 중화 처리용 산 용액은 3% oxalic/acetic acid 용액을 사용하였다. 촉매 module에서 채취한 1 cm×1 cm×1 cm 크기의 촉매 시료들을 1000 ml의 알칼리 용액 속에 담그어 50°C 또는 75°C에서 2시간, 6시간, 또는 12시간 동안 세척하고 중류수로 가볍게 행군 다음 1000 ml의 산 용액속에 담그어 50°C에서 6시간동안 중화 처리하였다. 실험실적인 촉매 재생 처리 장치의 대략적인 형태는 Fig. 1과 같으며 재생 처리 용액 1000 ml당 2개의 촉매 시료들을 담그어 세척 또는 중화처리하였다. 재생 처리 단계를 거친 촉매 시료들은 상온의 공기 중에서 8시간 동안 건조시켰다.

2-3. 촉매의 소각 반응성 측정

촉매 시료들의 소각 반응성은 CO 산화 반응을 test reaction으로 하여 측정하였다. 반응조건은 실제 촉매 소각장치의 운전조건을 모사하여 상압 300°C로 설정하였다. 각각의 촉매 시료의 경우 60-80 mesh 크기의 촉매

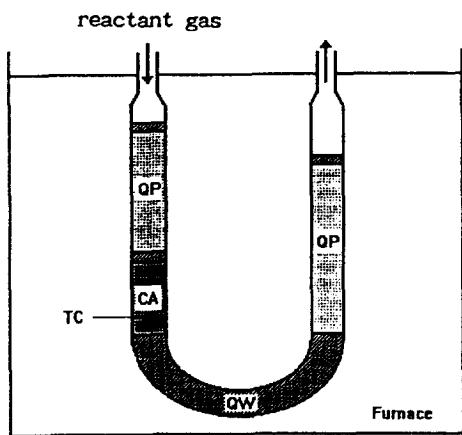


Fig. 2. Schematic diagram of catalyst loading in the U-shaped tubular reactor.

CA: Diluted Catalyst Loading(60-80 mesh), QP: Quartz Powder(20-40 mesh), QW: Quartz Wool, TC: Thermocouple

50 mg을 같은 크기의 inert한 quartz powder 1950 mg으로 희석 혼합하여 Fig. 2와 같은 직경 8 mm의 U자형 관형 반응기에 충진하였다. 촉매층 전단에는 반응 혼합 기체의 온도를 위하여 20-40 mesh 크기의 inert quartz powder를 4 cm 깊이로 충진하였고 촉매층 후단에는 촉매층 지지를 위하여 quartz wool이 충진되었으며 U 자형 반응기 내의 무게 균형을 위하여 20-40 mesh 크기의 inert quartz powder가 quartz wool 후단에 충진되었다. 촉매층의 온도는 chromel-alumel thermocouple을 촉매층에 삽입하여 측정하였으며, 전형적인 반응 전처리 조건으로서는 150°C에서 1시간 동안 180 ml/min 유량의 helium을 흘리고 나서 300°C에서 30분 동안 60 ml/min 유량의 산소를 흐르게 한 다음, 같은 온도에서 10분 동안 180 ml/min 유량의 helium과 10 ml/min 유량의 CO의 혼합 기체를 흐르게 하였다. 반응 혼합 기체는 촉매 시료들의 CO 전화율에 따라서 volume %로 CO 1.5%·O₂ 16%·He 82.5%와 CO 2%·O₂ 16%·He 82%의 혼합 기체를 각각 사용하였는데, 촉매입자 외부의 물질 전달의 영향을 무시할 수 있는 유량 범위를 선택하였다. CO 산화 반응의 전화율은 thermal conductivity detector가 장착된 gas chromatograph에서 activated charcoal를 분리 column으로 사용하여 측정하였다. 촉매 반응 장치의 schematic diagram은 Fig. 3과 같다.

3. 결과 및 검토

3-1. 재생 처리 전후의 촉매 특성의 분석

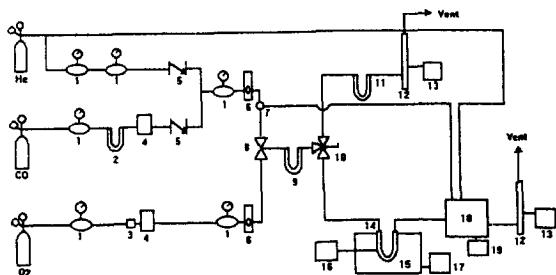


Fig. 3. Schematic diagram of catalytic reaction system.

- | | |
|--------------------|----------------------------|
| 1. Line regulator | 10. 3-Way ball valve |
| 2, 3. Filter | 11. Pressure controller |
| 4. Mass flow | 12. Soap bubble flowmeter |
| controller | 13. Automatic stop watch |
| 5. On-off valve | 14. Reactor |
| 6. Rotameter | 15. Electric furance |
| 7. 6-port sampling | 16. Thermometer |
| valve | 17. Temperature controller |
| 8. Check valve | 18. Gas chromatograph |
| 9. Gas mixer | 19. Recorder |

Table 1. Identification of catalyst support material by ICP analysis

Element	Catalyst support	Cordierite
Mg	7.5 wt%	8.3 wt%
Al	19.4 wt%	18.3 wt%
Si	24.0 wt%	24.0 wt%
Fe	0.6 wt%	-
Ti	0.4 wt%	-
O	Balance	Balance

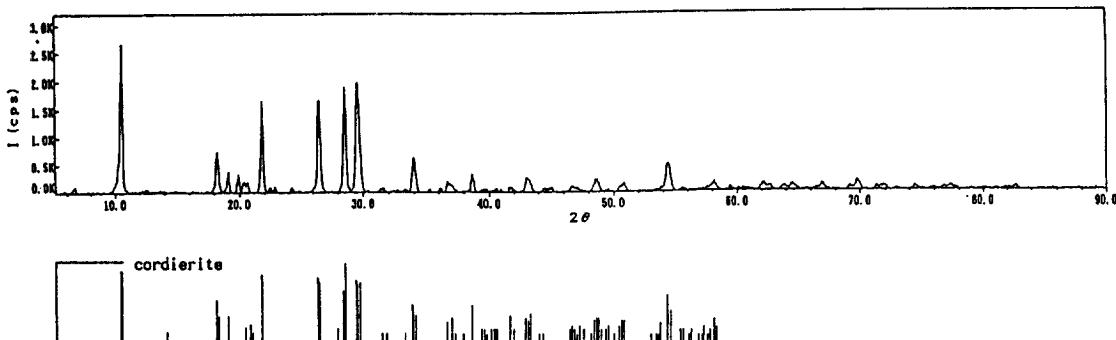
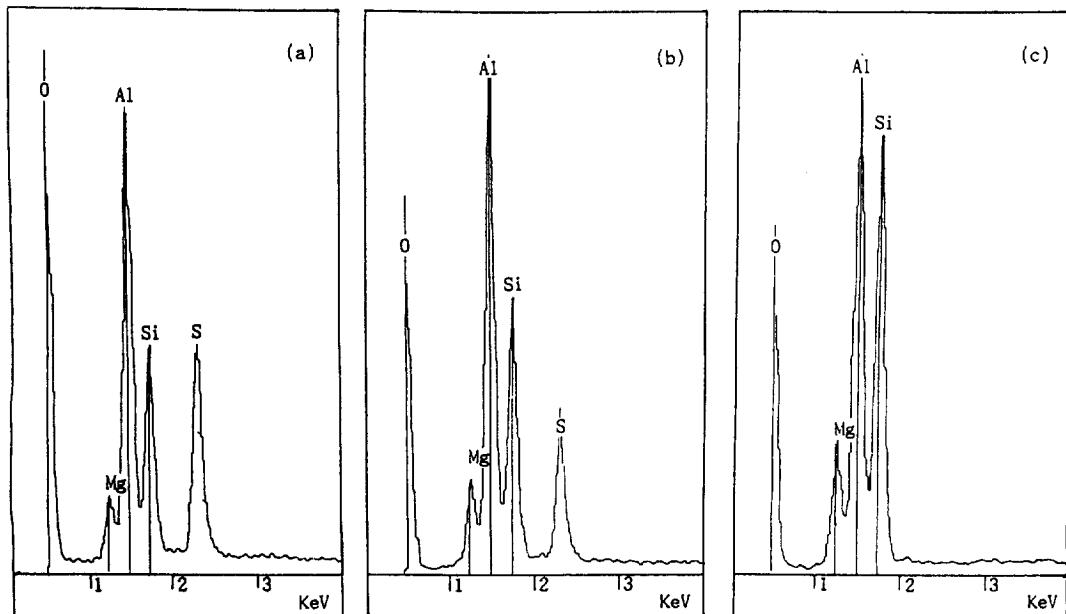
촉매 특성을 분석한 결과 비 표면적 6.7 m²/g, 세공 부피 0.025 cc/g, 평균 세공 직경 150 Å이었으며 원소 분석 결과 active metal인 백금의 함량이 0.19 wt%였다. 촉매 담체 물질을 규명하기 위해서 ICP에 의한 원소 분석과 powder XRD를 수행한 결과 Table 1과 Fig. 4에 나타낸 바와 같이 촉매 담체 물질이 cordierite(2MgO·2Al₂O₃·5SiO₂)임이 밝혀졌다. 재생 처리에 의한 촉매 특성의 변화 유무를 알아 보기 위해서 촉매 시료를 50°C의 10% KOH 용액에서 6시간 동안 세척하고 산 용액으로 중화 처리한 후 BET 측정과 ICP 분석을 행한 결과를 Table 2에 나타내었다. 촉매 비 표면적은 재생 처리 전후에 큰 변동이 없었으나 세공 부피와 평균 세공 직경은 재생 처리에 의해서 약 25% 수준의 감소를 보였다. 이는 촉매 시료들을 재생 처리 용액 중에서 세척 및 중화시키는 동안 세공 구조의 변화가 발생하며 비교적 큰 세공들이 막히게 됨으로써 세공 부피와 평균 세공

Table 2. Comparison of catalyst properties before and after regeneration

Catalyst property	Before regeneration	After regeneration
Sp. surface area	6.7 m ² /g	6.3 m ² /g
Total pore volume	0.025 cc/g	0.018 cc/g
Avg. pore diameter	150 Å	110 Å
Platinum content	0.19 wt%	0.18 wt%
Sulfur content	>5 wt%	<0.02 wt%

직경이 감소하였음을 나타낸다[8, 10]. 이러한 실험 결과들은 재생 처리에 의한 촉매 특성의 변화, 특히 재생 처리 조건의 영향은 추가적인 연구가 필요한 과제임을 의미한다. 왜냐하면 재생 처리에 의한 촉매 특성의 과도한 변화는 재생 촉매의 반응성에 심각한 영향을 미치기 때문이다.

촉매의 비활성화 상태를 알아보기 위해서 EDS 분석을 한 결과 Fig. 5a에 나타낸 바와 같이 백금 촉매에 대해서 촉매독으로 알려진 유황 성분이 촉매 표면에

**Fig. 4. Identification of catalyst support material by powder XRD.****Fig. 5. EDS spectral evidence for sulfur removal from catalyst surface by regeneration.**

(a) used catalyst(not regenerated), (b) used catalyst(oxidized in 100 ml/min oxygen at 400°C for 1hr), (c) regenerated catalyst

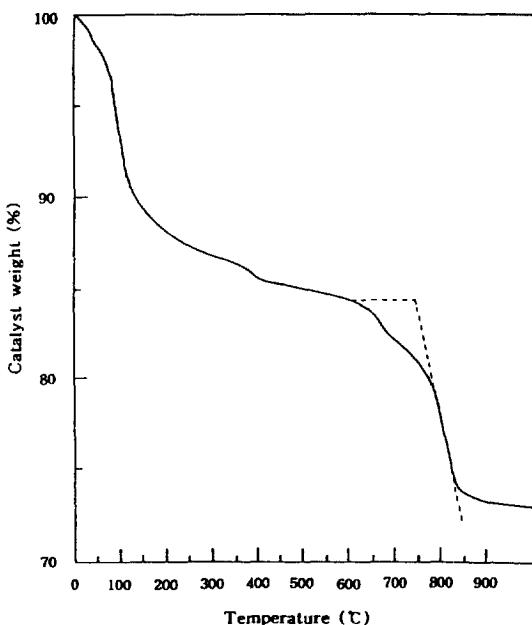


Fig. 6. Thermogravimetric analysis of used Pt/cordierite catalyst in oxygen flow.

(The decrease of catalyst weight below 150°C was attributed to the loss of moisture.)

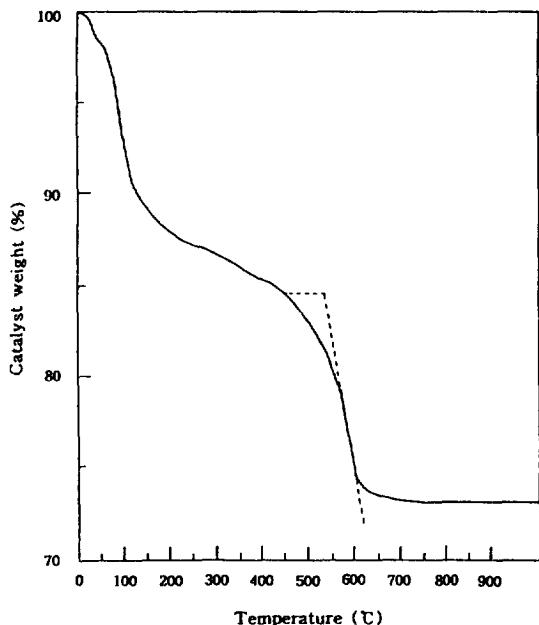


Fig. 8. Thermogravimetric analysis of used Pt/cordierite catalyst in hydrogen flow.

(The decrease of catalyst weight below 150°C was attributed to the loss of moisture.)

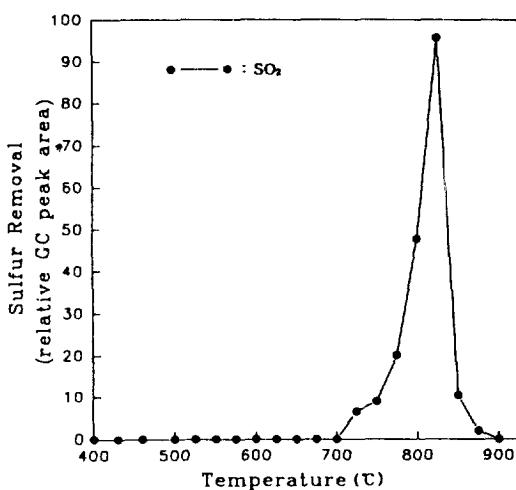


Fig. 7. Sulfur removal of used Pt/cordierite catalyst by temperature-programmed reaction in oxygen flow.

검출되었다. 이 유황 성분은 phthalic anhydride 제조 공정의 원료인 o-xylene이나 naphthalene에 함유된 유황 성분 불순물의 침적 때문인 것으로 판단되는데, in-situ, 기상 분위기하에서의 제거 방안을 모색해 보기

위해서 수소 흐름(hydrogen flow)과 산소 흐름(oxygen flow)에서 TGA와 TPR 실험을 수행하였다. 촉매 표면의 유황 성분은 Fig. 6과 7에 나타낸 바와 같이 산소 흐름 하에서는 800°C 부근에서 SO₂로 제거되었으며, Fig. 8과 9에 나타낸 바와 같이 수소 흐름 하에서는 450-550°C 부근에서 H₂S로 제거되었다. 이러한 온도들은 백금 입자의 sintering을 유발시킬 수 있는 온도에 해당할 뿐만 아니라 H₂S 또는 SO₂ 제거에 필요한 장치(scrubber)가 생산현장에 구비되어 있지 않은 관계로 인하여 in-situ, 기상 분위기하에서의 유황 성분 제거는 소각 촉매의 재생 방법으로는 부적합한 것으로 판단하였다. Ex-situ, 액상 분위기하에서의 유황 성분 제거에 의한 소각 촉매 재생의 타당성을 조사하기 위해서 재생 처리 전후의 유황 함량을 비교해 본 결과 유황 성분이 재생 처리에 의해서 촉매로부터 대부분 제거되었음을 알 수 있었다. 이러한 결과는 Fig. 5에 나타낸 재생 처리 전후의 촉매의 EDS spectra에 의해서 분명히 뒷받침된다. 재생 처리하지 않은 촉매(Fig. 5a 참조)의 유황 성분 peak는 촉매를 400°C에서 100 ml/min 유량의 산소 흐름 하에서 1시간 동안 산화 처리했을 때(Fig. 5b 참조) 그 크기가 약간 줄어들 뿐 소멸되지 않지만 재생 처리 후(Fig. 5c 참조)에는 거의 소멸됨으로써 알칼리 용액에 의한 재생

Table 3. Regeneration conditions and pretreatments before CO oxidation for various catalyst samples

Catalyst sample	Regeneration condition	Pretreatment before CO oxidation
(A-1)	not regenerated	O ₂ 60 ml/min @ 300°C, 30 min; (He 180 ml/min + CO 10 ml/min) @ 300°C, 10 min
(A-2)	not regenerated	O ₂ 100 ml/min @ 400°C, 1 hr; (He 180 ml/min + CO 10 ml/min) @ 400°C, 20 min
(B-1)	KOH 10% sol'n @ 50°C, 6 hrs; Oxalic/Acetic Acids 3% sol'n @ 50°C, 6 hrs	identical to those for (A-1) catalyst
(B-2)	KOH 10% sol'n @ 75°C, 2 hrs; Oxalic/Acetic Acids 3% sol'n @ 50°C, 6 hrs	same as above
(B-3)	KOH 20% sol'n @ 50°C, 6 hrs; Oxalic/Acetic Acids 3% sol'n @ 50°C, 6 hrs	same as above
(B-4)	KOH 20% sol'n @ 50°C, 12 hrs; Oxalic/Acetic Acids 3% sol'n @ 50°C, 6 hrs	same as above

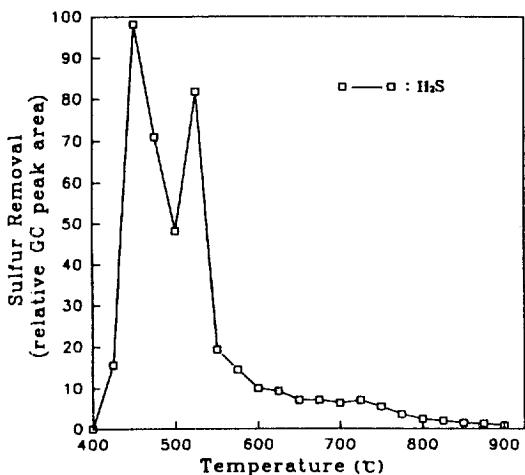


Fig. 9. Sulfur removal of used Pt/cordierite catalyst by temperature-programmed reaction in hydrogen flow.

처리가 촉매로부터 유황 성분의 제거에 효과적임을 알 수 있다. 촉매 표면의 유황 성분은 KOH 용액 중에서 K₂S를 생성하여 제거되는 것으로 추정되는데, 이것은 K₂S가 물에 잘 녹고 수용액이 강한 염기성을 가지기 때문이다[11].

3-2. 재생 촉매의 소각 반응성 측정

비활성화된 촉매의 재생 처리 조건들이 재생 촉매의 활성회복에 미치는 영향을 조사하기 위해서 알칼리 용액의 온도와 농도, 그리고 세척 시간을 변화시키면서 재생한 촉매 시료들의 CO 산화 반응에서의 CO 전화율을 측정하였다. Table 3에 나타낸 바와 같이 재생 처리에 있어서 알칼리 용액의 온도는 50°C, 75°C로 변화

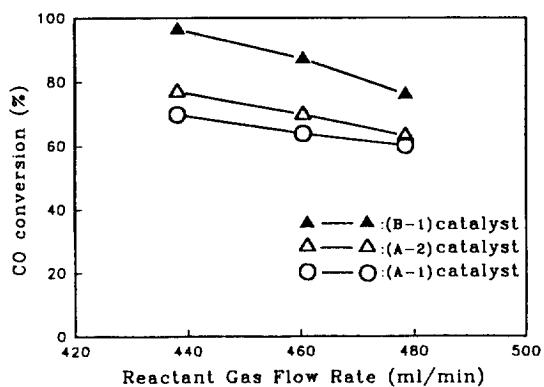


Fig. 10. CO oxidation activity of used Pt/cordierite catalysts before and after regeneration.
(composition of reactant gas: CO 1.5% · O₂ 16% · He 82.5%)

되었고, 용액의 농도는 10%, 20%로 변화시켰으며, 세척 시간은 2시간, 6시간, 12시간으로 변화시켰다. 먼저 재생 처리 여부에 따른 촉매 소각 반응성의 변동을 조사하기 위해서 재생 처리하지 않은 촉매인 (A-1), (A-2) 촉매 시료들과 50°C의 10% KOH 용액에서 6시간 동안 세척 처리한 재생 촉매인 (B-1) 촉매 시료의 CO 전화율을 CO 1.5% · O₂ 16% · He 82.5% 반응 혼합 기체의 유속 440-480 ml/min에 대하여 측정하였다. 실험 결과 이러한 반응 조건하에서는 CO 산화 반응의 multiple steady states, 또는 oscillatory phenomenon이 발견되지 않아서 촉매 시료들의 활성을 CO 전화율에 의해서 상호 비교하는데 문제점이 없었다[12-14]. Fig. 10에 나타낸 것과 같이 (A-1), (A-2), (B-1) 촉매들의 CO 전화율의 크기는 (B-1) > (A-2) > (A-1)의 순서였으며 촉매의 재생 처리에 의하여 소각 촉매의 활성이 회복됨을 알 수 있다. 또한

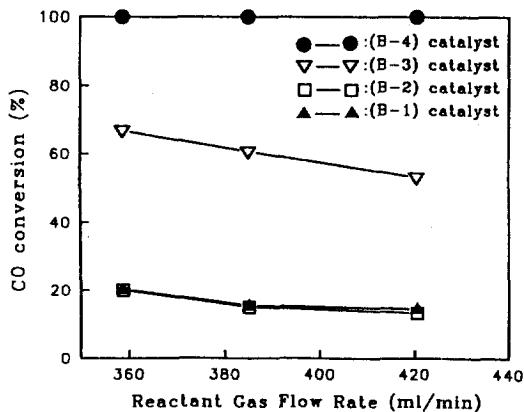


Fig. 11. CO oxidation activity of regenerated Pt/cordierite catalysts.

(composition of reactant gas: CO 2%·O₂ 16%·He 82%)

(A-2) 촉매의 경우 반응 전처리 조건이 재생 촉매인 (B-1) 촉매에 비하여 훨씬 가혹하지만 재생 처리를 하지 않았기 때문에 (B-1) 촉매 보다 CO 전화율이 작았으며, 이 결과는 Fig. 5에 나타낸 EDS spectra의 결과와 일치한다고 할 수 있다. 즉, (A-1) 촉매는 Fig. 5a에, (A-2) 촉매는 Fig. 5b에, (B-1) 촉매는 Fig. 5c에 각각 대응시킬 때 (A-2) 촉매의 반응 전처리 조건에 의해서는 촉매 독일 유황 성분이 충분히 제거되지 못하기 때문에 (A-2) 촉매의 CO 전화율은 (B-1) 촉매의 그것보다 작게 나타난다.

다음으로는 재생 처리 조건의 변화가 재생 촉매의 소각 반응성에 미치는 영향을 조사하기 위해서 재생 처리 조건이 서로 다른 (B-1), (B-2), (B-3), (B-4) 촉매 시료들의 CO 전화율을 CO 2%·O₂ 16%·He 82% 반응 혼합 기체의 유속 360-420 ml/min에 대하여 측정하였다. 이러한 반응 조건들은 앞에서와 같이 CO 산화 반응의 multiple steady states가 존재하지 않는 반응 조건들 이어서 촉매 시료들의 활성을 CO 전화율에 의해서 상호 비교할 수 있었다. Fig. 11에 나타낸 것과 같이 이들 재생 촉매의 CO 전화율의 크기는 (B-4)>(B-3)>(B-2)≈(B-1)의 순서였으며, 재생 촉매의 소각 반응성은 재생 처리 조건에 의하여 다음과 같이 영향을 받음을 알 수 있었다.

(1) (B-1) 촉매와 (B-3) 촉매의 CO 전화율을 비교해 보면 재생 처리에 사용되는 알칼리 세척 용액의 농도가 높을수록 재생 촉매의 활성 회복 정도가 크다.

(2) (B-3) 촉매와 (B-4) 촉매의 CO 전화율을 비교해 보면 재생 처리에 있어서 알칼리 용액에서의 세척 시간이 길수록 재생 촉매의 활성 회복 정도가 크다.

(3) (B-1) 촉매와 (B-2) 촉매의 CO 전화율을 비교해 보면 재생 처리 시의 알칼리 세척 용액의 온도가 높을수록 재생 촉매의 활성 회복 정도가 크다. 왜냐하면 (B-1) 촉매와 (B-2) 촉매의 CO 전화율은 거의 동일한 수준인데, 재생 처리 시의 알칼리 세척 용액의 온도가 (B-1) 촉매의 경우 50°C, (B-2) 촉매의 경우 75°C인 반면 세척 시간은 (B-2) 촉매가 (B-1) 촉매의 1/3 수준이기 때문이다. (B-3) 촉매와 (B-4) 촉매 간의 CO 전화율의 비교로부터 알칼리 세척 용액의 농도와 온도가 동일할 경우 세척 시간이 길수록 재생 촉매의 활성 회복 정도가 크다는 사실이 위의 주장을 입증해 준다. 즉, 75°C의 10% KOH 용액에서 6시간 동안 세척 처리할 경우 재생 촉매의 CO 전화율은 (B-2) 촉매의 그것보다 높을 것이기 때문이다.

촉매의 재생 처리 조건들이 재생 촉매의 활성 회복에 미치는 영향은 알칼리 세척 용액에 의한 촉매 표면의 오염물질 및 유황 성분의 제거 반응으로 설명할 수 있다 [15]. 알칼리 세척 과정은 고-액 간의 불균일상 반응에 해당되며, 이 반응 속도는 반응 물질의 농도, 즉, 알칼리 용액의 농도에 비례하여 증가하고 반응 system의 온도에 대하여 Arrhenius적으로 의존하며 생성물질의 생성량, 즉, 재생 촉매의 활성점 농도는 반응 시간, 즉, 세척 시간에 비례하여 증가한다. 따라서 알칼리 세척 용액의 농도와 온도가 높을수록, 그리고 세척 시간이 길수록 촉매 표면의 오염물질과 유황 성분이 더 많이 제거되어서 재생 촉매의 활성의 회복 정도가 더 커진다.

4. 결 론

이상의 실험 결과와 검토를 요약하여 다음과 같은 결론을 내릴 수 있다.

(1) (주) 포스코켐 포항공장의 촉매 소각 장치에서 사용되는 불균일상 소각 촉매는 cordierite 담체상에 active metal인 백금이 분산 담지된 촉매(Pt loading=0.19 wt%)였으며 촉매의 비활성화는 오염물질과 유황성분 불순물의 침적 때문이었다.

(2) 비활성화된 촉매로부터 촉매 독일 유황 성분을 in-situ, 기상 분위기 하에서 제거하는 방안은 반응 온도와 재생 장치 측면에서 현장 적용 가능성이 열악하였다.

(3) 알칼리 용액에서의 세척 후 산 용액에서의 중화에 의한 ex-situ, 액상 분위기 하에서의 재생 처리에 의해서 촉매 표면의 오염물질과 유황 성분이 효과적으로 제거되었다.

(4) 재생 촉매의 활성 회복은 재생 처리 조건들에 의하여 큰 영향을 받으며, 재생 처리 시 알칼리 세척

용액의 온도와 농도가 높을수록, 그리고 세척 시간이 길수록 재생 촉매의 CO 산화 반응의 활성이 우수하였다.

(5) 재생 처리에 의한 촉매 담체 물질의 특성 변화 (세공 부피와 평균 세공 직경의 감소)는 용액 중에서의 세척에 의하여 세공 구조가 변화하였기 때문에 추정되나 추가적인 연구가 필요한 것으로 판단된다.

감 사

소각 촉매 시료들을 제공해준 (주)포스코켐에 감사드리며 분석지원을 해 준 (주)유공 울산 연구소에 감사드립니다.

참고문헌

- Spivey, J. J.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 2165(1987).
- Prasad, R., Kennedy, L. A. and Ruckenstein, E.: *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **26**, 1(1984).
- Pflefferle, L. D. and Pflefferle, W. C.: *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **29**, 219(1987).
- Parkinson, G.: *Chem. Eng.*, July, 37(1991).
- Armor, J. N.: *Appl. Catal. B*, **1**, 221(1992).
- Hughes, R.: "Deactivation of Catalysts", Academic Press, London(1984).
- Delmon, B. and Froment, G. F.: "Catalyst Deactivation 1987", Studies in Surface Science and Catalysis series, vol. 34, Elsevier, Amsterdam(1987).
- Twigg, M. V.: "Catalyst Handbook", 2nd ed., Wolfe Publishing, London(1989).
- Bouney, A. G.: Customer Instruction Manual, Engelhard Corp., New Jersey(1988).
- Delannay, F.: "Characterization of Heterogeneous Catalysts", Marcel Dekker, New York, NY(1984).
- The Merck Index, 11th ed., Merck & CO., Rahway, New Jersey(1989).
- Han, D. H., Park, O. O. and Kim, Y. G.: *Appl. Catal. A*, **86**, 71(1992).
- Han, D. H.: private communications.
- Volter, J., Lietz, G., Spindler, H. and Lieske, H.: *J. Catal.*, **104**, 375(1987).
- Smith, J. M.: "Chemical Engineering Kinetics", 3rd ed., McGraw-Hill, New York, NY(1981).