

## 이원금속 촉매의 접촉개질 반응 성능 연구

김영길, 연태헌, 이재의  
아주대학교 공업화학과

### Studies of Bimetallic Catalysts Performance in Naphtha Reforming

Young Kil Kim, Tae Hun Yeon, Jae Eui Yie  
Dept. of Applied Chem. Ajou Univ., Suwon 441-749, Korea

#### 1. 서론

접촉개질 공정은 주요한 석유 정제 공정중의 하나이며 저 옥탄가(40~60)의 나프타를 고 옥탄가(90~100)의 가솔린으로 전환시켜 휘발유의 고급화를 가능케 하며, 특히, 수소를 다량 생산하여 탈황, 탈질등의 공정에 공급함으로써 석유화학 제품 고급화에 크게 기여하고 있다.

1950년과 1960년에는 접촉개질 반응에 단일 금속인 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 사용이 지배적이었으나 1970년에 들어와서는 Pt-Ir과 Pt-Re의 이원금속 촉매가 단일금속 Pt를 대신하게 되었다[1].

이들 이원금속 촉매는 Pt 단일금속일때 보다 촉매 안정성과 고 옥탄가 생성물로의 선택성이 현격히 증가하였다.

더군다나, 이들의 작용은 증진제의 종류에 따라, 반응하는 탄화수소의 종류 및 반응 조건에 따라 증진작용이 다르게 나타나고 있으며, Sn[2], Mo[3-5]등의 첨가효과에 대해서도 많은 연구가 시도되어, 각각 수소화 및 탈수소화의 촉진, 가수소분해 반응성의 증진등을 통하여 반응성 및 선택성 증진이나, 촉매 비활성화의 억제면에서 큰 성과를 거두고 있다. 이와같이 그 동안 연구되어온 이온 금속쌍들은 매우 많으며, 그들 대부분은 제조방법을 변경하여 표면 구조등의 특성차이를 유발시켜 모형반응의 반응성과 연관지은 연구가 많았고, 이들의 표면 구조 및 전자적인 특성에 대한 연구가 많았으나, 단편적이고 반응조건은 거리가 먼 상태에서의 특성확인이 많았었다. 그러므로 본 연구에서는 잘 분산된 금속 담지 촉매 연구에 최근 각광을 받고 있는 EXAFS[6-7]와 <sup>129</sup>Xe-NMR[8-9]을 이용하여 Pt-Mo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>촉매의 특성을 확인하고, n-헥산의 반응성 연구로부터 접촉개질 촉매의 성능향상을 도모하고자 하였다.

#### 2. 실험

##### 2-1. 촉매제조

##### 2-1-1. Pt-Mo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

함침법으로 H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> · 6H<sub>2</sub>O (Shinyo Pure Chemicals, 37%)를 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 함침

시킨 후 393K에서 2시간 건조시킨 다음, 흐름반응기에 넣은뒤  $O_2$  ( $>1L\ min^{-1}g^{-1}$ )를 흘리면서 298K에서 773K까지 승온 시키고 나서 2시간 더 소성시켜 1 wt% Pt/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ 와 3 wt% Pt/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  촉매를 제조 하였다.

#### 2-1-2. Mo/ $\gamma$ - $Al_2O_3$

$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ (Aldrich)를 사용하여 Pt 촉매 제조와 동일하게 실시하여 1 wt%, 2wt% 그리고 3 wt% Mo/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ 를 제조하였다.

#### 2-1-3. Pt-Mo/ $\gamma$ - $Al_2O_3$

위에서 제조한 Mo 촉매에 Pt 함량이 각각 3 wt%함유 하도록  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 를 함침 시키고 촉매의 전처리를 동일하게 실시하여 Pt 함량이 3 wt%인 Pt-Mo/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  ( Pt/Mo= 1, 2, 3 ) 이원금속 촉매를 제조 하였다. 그리고 촉매제조 방법을 달리하여 1 wt% Pt-Mo/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ 촉매에  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ 를 함침시켜 Pt 함량이 1 wt%인 Pt-Mo/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  ( Pt/Mo= 2, 10, 100 ) 이원금속 촉매를 제조하였다.

#### 2-2. n- $C_6H_{14}$ 의 전환반응

777K 에서 소성된 촉매를  $N_2$ 를 흘리면서 298K 까지 냉각한 다음에  $H_2$  ( $>400\ ml\ min^{-1}g^{-1}$ )를 흘리면서 298K 에서 773K 까지 승온시키고 나서 773K에서 2시간 더 환원처리 하였다. 이 온도에서 반응물을  $24ml/min(H_2/HC=10)$ 으로 일정하게 흘리면서 n- $C_6H_{14}$ 의 탈수소고리화 반응을 실시하였다. 반응물로는 n- $C_6H_{14}$ ,  $H_2$ , He을 사용하였다.

#### 2-3. $^{129}Xe$ -NMR 실험

$^{129}Xe$ -NMR 실험은 Ryoo등이 개발한 방법에 따랐다[9].  $^{129}Xe$ 핵에 대한 공명 주파수를 83.0MHz로 하여 Bruker AM 300 분광기를 사용하여 스펙트럼을 얻었다.

#### 2-4. EXAFS 실험

X-Ray 흡수 측정은 Tsukuba(Japan)에 있는 가속에너지가 2.5GeV이고 Ring current가 200~300mA인 KEK-PF(Phon Factory of National Laboratory for High Energy Physics) 10B의 Beam line을 사용하여 실온에서 수행하였다.

### 3. 결과 및 고찰

$\gamma$ - $Al_2O_3$ 에 담지된 Pt와 Mo사이의 상호작용을 알아보기 위하여 Pt함량이 3wt% 인 Pt-Mo/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ (Pt/Mo=1, 2, 3)촉매들을 EXAFS와  $^{129}Xe$ -NMR로 분석하였다. Mo함량에 따른 Pt-O, Mo-O, 그리고 Pt-Pt 거리 및 배위수는 Pt/Mo비에 의존적이지는 못하였지만 기준값인 Pt-O(0.202nm)와 Mo-O(0.179nm)에 비해서 Pt-O와 Mo-O의 거리는 각각 0.216~0.219nm와 0.168~0.170nm로 변화 한 것으로 보아

Pt와 Mo사이에는 약한 상호작용이 있는 것으로 볼 수 있으나 2, 3번째 shell에 대한 curve fit 값이 명확하지 않아 다소 결론을 짓기에는 의문스럽다.

$^{129}\text{Xe}$ -NMR 스펙트럼을 분석하여 얻은 화학적이동값을 보면 1 wt% Mo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 는 70.2ppm으로  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 67ppm에 거의 일치하므로 Mo은 Xe과 상호작용이 작은 것으로 나타나고 있다. 특히 Pt/Mo=3은 221ppm, Pt/Mo=2는 193ppm 그리고 Pt/Mo=1에서는 157ppm으로 Mo함량이 증가 할 수록 화학적이동값이 감소하므로 Pt-Mo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  촉매는 Mo이 Pt를 감싸는 이원금속 크러스트의 구조를 갖는 것으로 추측되며, Samant[5]등이 Pt-Mo/Y 이원금속 촉매의 연구를 통하여 제안한 구조와 유사하다고 할 수 있다.

이와 같은 Pt-Mo 이원금속 크러스트의 구조는 n-헥산의 탈수소고리화 반응의 활성을 상당히 억제 하는 것을 이번 연구를 통하여 알 수 있었다. 즉, 단일금속의 3 wt% Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  촉매가 Pt함량이 3 wt% 인 Pt-Mo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  이원금속 촉매들 보다도 전환율 및 벤젠 생성이 상당히 높게 나타나고 있다. 따라서 Mo의 함량이 많은 경우에는 Mo이 Pt를 감싸게 되어 Pt의 반응 활성점을 거의 다 덮거나 혹은 전자적 및 구조적으로 Pt에 영향을 미쳐서 Pt-Ir, Pt-Re, 그리고 Pt-Sn등의 이원금속 촉매에서 발생하는 상승효과는 거의 나타나지 않는 것으로 보인다. 따라서 Mo의 함량이 많은 경우는 Pt의 반응 활성을 억제 시키므로 Mo의 함량을 낮추어서 제조한 1 wt% Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  촉매와 Pt함량이 1 wt% 인 Pt-Mo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Pt/Mo=2, 10, 100) 이원금속 촉매들의 n-헥산의 전환 반응을 실시하여 Fig. 1-3에 나타내었다. Pt/Mo의 비가 증가 할 수록 즉, Mo의 함량이 줄어들수록 반응 활성은 증가 되어 Pt/Mo=100인 이원금속 촉매에서는 단일금속의 Pt촉매 보다도 n-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>의 전환율 및 벤젠 생성량이 약 2배 정도 증가되었으나 벤젠으로의 선택성은 감소 하는 것으로 보아 Mo의 함량이 작을 수록 가수소분해 반응 활성이 증가하는 것으로 볼 수 있다.

이상의 Pt-Mo 이원금속 촉매의 연구에서 보면 Pt와 Mo사이에는 상호작용이 발생하고는 있으나, Mo의 함량이 큰(Pt/Mo=<10) 경우에는 Mo이 Pt의 반응 활성점을 덮게되어 Pt의 반응성을 줄여주는 역할을 수행하지만, Mo의 함량이 작은(Pt/Mo=>100) 경우에는 Mo이 Pt의 반응활성점을 가리지 않는 대신에 Pt와 Mo사이에 더 강한 상호작용이 발생하므로 이로 인한 상승효과가 유발되어 n-헥산이 벤젠으로 전환되는 탈수소고리화 반응성이 크게 향상된 것으로 여겨진다.

#### 4. 참고문헌

1. Sinfelt, J. H.: "Bimetallic Catalysis-Discoveries, Concepts, and Application", Willy New York, (1983).
2. Dautzenberg, F. M., Helle, J. N., Biloen, P. and Sachtler, W. M. H.: *J. Catal.*, **63**, 119(1980).
3. Tri, T. M., Candy, J. P., Gallezot, P., Massardier, J., Primet, M., Veddrine, and Imelik, B.: *J. Catal.*, **79**, 396(1983).

4. Yashu, Y., Xiexian, G., Huimin, L., Maicun, D. and Zhiyin, L.: "Preparation of Catalysis IV"., Elsevier, Amsterdam-Oxford-New York, 701(1987).
5. Samant, M. G., Bergeret, G., Meitzner, G., Gallezot, P. and Boudart, M.: *J. Phys. Chem.*, **92**, 3547(1988).
6. Lagarde, P. and Dexpert, H.: *Adv. Phys.*, **33**(6), 567(1984).
7. Sinfelt, J. H., Via, G. H. and Lytle, F. W.: *Rev. Sci. Eng.*, **26**(1), 81(1982).
8. Cho, S. J., Jung, S. M., Shui, Y. G. and Ryoo, R.: *J. Phys. Chem.*, **96**, 9922(1992).
9. Ryoo, R.: *J. Korean Ind. & Eng. Chem.*, **2**, 1(1991).

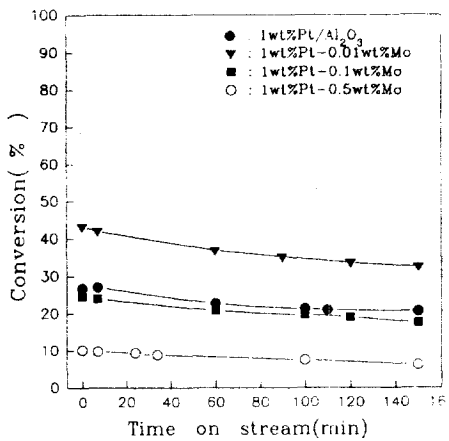


Fig. 1. Conversion of n-hexane as a function of time

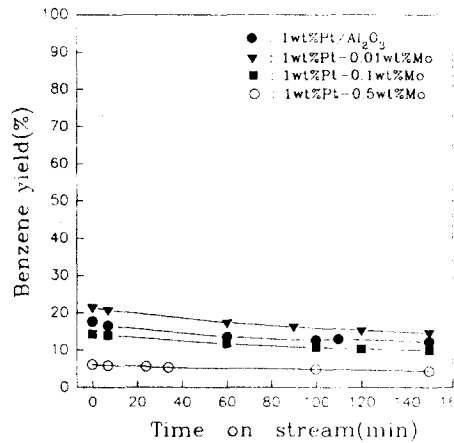


Fig. 2. Benzene yield of n-hexane as a function of time

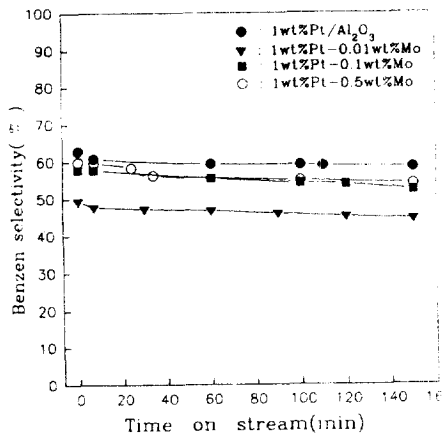


Fig. 3. Benzene selectivity of n-hexane as a function of time.