

## $n$ -헥산의 이성질화 반응에서 Pt/H-Mordenite, Pt/H-Beta 촉매의 전처리 조건의 영향

이정규(정), 이현구(정)  
서울대학교 화학공학과

### The Effect of Pretreatment Conditions of Pt/H-Mordenite and Pt/H-Beta Catalysts for the Isomerization of $n$ -Hexane

Jeong-Kyu Lee and Hyun-Ku Rhee  
Dept. of Chemical Engineering., Seoul National University

#### 서론

$n$ -파라핀의 이성질화 반응은 산점과 금속 site가 함께 반응에 참여하는 이원기능 메카니즘에 의하여 진행되는 것으로 받아들여지고 있다[1]. 이원기능 촉매인 Pt/zeolite 촉매의 활성은 산점과 금속 site의 수 뿐만 아니라, 제올라이트 내에서의 이들 활성점들의 분포 및 위치에 크게 영향을 받는다. 산점과 금속 site의 수의 비 및 제올라이트 내에서의 분포에 따라서 이성질체의 선택도가 크게 달라질 수 있으며, 이는 주로 촉매의 제법과 전처리 조건에 크게 의존한다.

본 연구에서는 Pt/H-MOR과 Pt/H-beta 촉매의 전처리 조건에 따른 백금 clusters의 분포와 분산도의 변화를 여러 특성분석을 통하여 분석하고, 이들이  $n$ -헥산의 이성질화 반응에 미치는 영향을 분석하였다. Pt/H-MOR과 Pt/H-beta 촉매의 산특성과 금속 site의 특성을 조사하여,  $n$ -헥산의 이성질화 반응에 대한 두 촉매의 활성을 비교하였다.

#### 실험

제올라이트 beta는  $1.0 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 20.0 \text{ SiO}_2 \cdot 1.0 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.46 (\text{TEA})_2\text{O} \cdot 416 \text{ H}_2\text{O}$ 의 조성을 갖는 aluminosilicate gel로 Teflon-lined autoclave 내에서 수열 합성하였으며[2,3]. NaMOR 은 상용 촉매(PQ Corp.,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=13.0$ )를 사용하였다. 백금담지 촉매는 이온교환법과 초기함침법으로 제조하였다. 이때 백금의 함량은 0.5wt%로 고정하였으며 백금원으로는  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 를 사용하였다.

$n$ -헥산의 이성질화 반응실험은 필터가 부착되고 pyrex로 제작된 고정층흐름 반응기를 이용하여  $\text{H}_2/n$ -hexane의 몰비가 6.0인 상압조건에서 수행하였다. 건조를 거친 촉매는  $1 \text{ l/min} \cdot \text{g-cat}$ 의 산소흐름하에서  $0.5^\circ\text{C/min}$ 의 속도로 여러 소성온도까지 승온한 후, 각 소성온도에서 2시간 동안 유지하였다. 그 후 He 흐름하에서 상온으로 냉각시킨 후,  $200 \text{ cc/min} \cdot \text{g-cat}$ 의 수소흐름 하에서  $2^\circ\text{C/min}$ 의 속도로 여러 환원온도까지 승온하여, 각 환원온도에서 1시간 동안 유지하여 환원 처리 하였다. 벤젠 수소화 반응실험은  $\text{H}_2/\text{benzene}$ 의 몰비가 9.5,  $\text{WHSV}=29.3 \text{ hr}^{-1}$ 이고  $100^\circ\text{C}$ 의 상압하에서 수행하였다.

#### 결과 및 검토

본 연구에 사용된 촉매의 물리·화학적 특성들은 Table 1과 같다. 소성온도에 따른 Pt/H-MOR 촉매의 TPR 결과를 Fig. 1(a)에 나타내었는데, 소성온도가  $500^\circ\text{C}$ 보다 낮은 경우에  $50^\circ\text{C}$ ,  $100 \sim 350^\circ\text{C}$  및  $350 \sim 550^\circ\text{C}$  등의 세가지 온도영역에서 수소소모가 관찰되었다. H-MOR내의 우선적인 양이온 site는 8-MR로 구성되어 있는 side-pocket안쪽과 12-MR로 구성되어 있는 main channel의 wall인데[4,5], side-pocket의 기공 크기로 보아  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  이온은 이온교환 시킨 후 일차적으로

Table 1. Physicochemical properties of catalysts

Catalyst	Si/Al	BET results		NH <sub>3</sub> -TPD (mmol/g-cat)	
		S <sub>g</sub> (m <sup>2</sup> /g-cat)	Pore volume (cc/g-cat)	LT-peak <sup>a)</sup> (T <sub>m</sub> , °C)	HT-peak <sup>b)</sup> (T <sub>m</sub> , °C)
Pt/H-MOR	6.5	501	0.209	0.63(230)	0.48(525)
Pt/H-beta	15.4 <sup>c)</sup>	698	0.234	0.37(225)	0.29(375)

<sup>a)</sup> ammonia desorbed at 100~325 °C, <sup>b)</sup> ammonia desorbed at above 325 °C, <sup>c)</sup> analyzed by ICP and A.A.

main channel내의 양이온 site에 위치할 것이다. 일단 Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup> 이온이 Pt<sup>2+</sup> 이온으로 완전히 분해되면, Pt<sup>2+</sup> 이온은 main channel과 side-pocket내에 존재할 수 있을 것이다. 따라서 100 °C 이상에서 나타나는 두 개의 TPR 피크는 main channel과 side-pocket에 존재하는 Pt<sup>2+</sup> 이온의 환원에 의한 수소소모 피크로 추정된다.

소성온도가 증가함에 따라서 100~350 °C의 TPR 피크의 강도가 점차 감소하고, 500 °C에서 소성한 촉매의 경우 이 피크가 사라지는 것으로 관찰되었으며, 또한 소성온도가 증가하면서 완전환원온도가 높은 온도쪽으로 이동하는 것으로 관찰되었다. 이는 소성온도가 증가하면서 초기에 main channel내에 위치하고 있던 Pt<sup>2+</sup> 이온들이 높은 음전하 밀도를 갖는 8-MR의 side-pocket으로 이동하여 안정화되어 나타나는 결과로 해석된다.

Fig. 1(b)에 Pt/H-beta 촉매의 소성온도에 따른 TPR 결과를 도시하였는데, Pt/H-MOR 촉매와 달리 고온에서 나타나는 수소소모가 대부분을 차지하고 있으며, 소성온도가 증가할수록 완전환원 온도가 높은 온도쪽으로 이동하고 수소소모량이 증가하는 것으로 나타났다. 따라서 Pt/H-MOR 내에서와는 달리 Pt/H-beta 내에서는 Pt<sup>2+</sup> 이온이 균일한 분포를 이루는 것으로 판단된다.

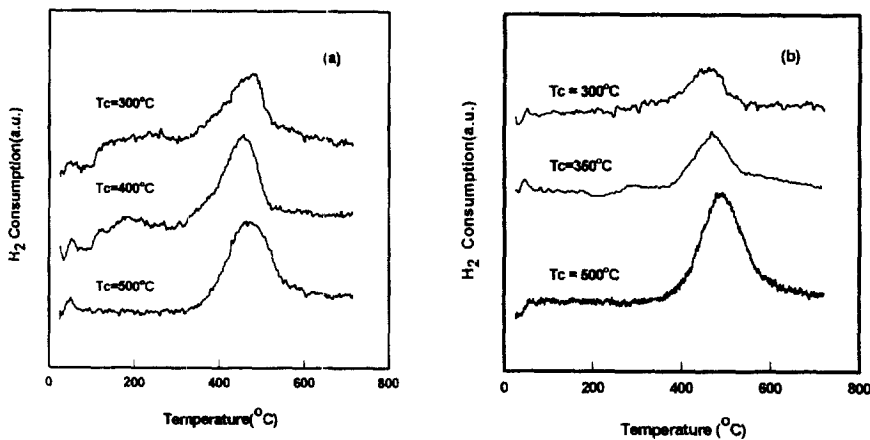


Fig. 1. TPR profiles from (a) Pt/H-MOR and (b) Pt/H-beta catalysts calcined up to different temperatures.

Pt/H-MOR 촉매의 *in-situ* CO IR실험 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 2124, 2087 및 1867 $\text{cm}^{-1}$ 의 세가지 진동수에서 CO 흡수 band가 관찰되었다. 2087 $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나는 강도가 높은 흡수 band는 선형결합된 CO를 나타내며, 1867 $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나는 강도가 낮은 흡수 band는 이중결합된 CO의 흡수 band를 나타낸다. 소성온도가 증가하면서 2124 $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나는 흡수 band의 강도가 증가하는 것으로 나타났다. 2124 $\text{cm}^{-1}$ 의 피크는 진동수가 가장 높은 영역에서 나타나는 것으로 보아 전자밀도가 가장 낮은 상태로 존재하는 백금종으로 판단된다. Fig. 3에 진공배기 온도에 따른 Pt/H-MOR 촉매의 CO IR 결과를 나타내었는데, 진공배기 온도가 증가할수록 선형결합된 CO의 흡수 band는 낮은 진동수 쪽으로 이동하였으나, 2124 $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나는 흡수 band는 CO coverage에 관계없이 그 위치가 변하지 않았다. 따라서 이 영역에서 나타나는 CO는 백금에 강하게 결합되어 있어 열적 안정성이 높으며, 이 흡착점을 제공하는 백금종은 완전히 환원된 금속상태가 아니라 어느정도의 양의 전하를 띠는 산화상태로 존재하는 것으로 생각된다. TPR결과에서 언급한 바와같이 이 백금종은  $\text{H}^+$ 의 농도가 높은 side-pocket내에 위치하여  $\text{H}^+$ 에 전자를 주어 전자가 부족한 산화상태로 존재하는 것으로 해석된다.

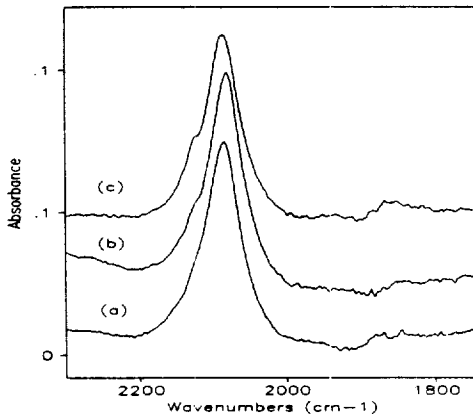


Fig. 2. Infrared spectra of CO from Pt/H-MOR catalysts calcined up to different temperatures; (a)  $T_c=300^\circ\text{C}$ , (b)  $T_c=350^\circ\text{C}$  and (c)  $T_c=500^\circ\text{C}$ .

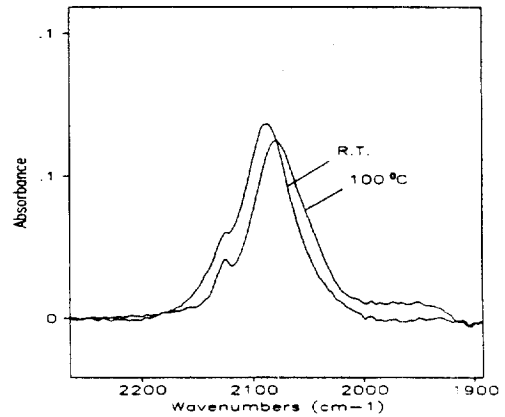


Fig. 3. Infrared spectra of CO from Pt/H-MOR catalyst after evacuation at room temperature (R.T.) and  $100^\circ\text{C}$ .

Pt/H-MOR과 Pt/H-beta 촉매의 소성온도에 따른 H/Pt의 비를 수소흡착실험을 통하여 구하여 Table 2에 나타내었다. Pt/H-MOR 촉매의 경우  $350^\circ\text{C}$ 에서 소성한 촉매가, 그리고 Pt/H-beta 촉매의 경우에는  $300^\circ\text{C}$ 에서 소성한 촉매가 가장 높은 H/Pt 비를 보였다. 소성온도가  $400^\circ\text{C}$  이상이 되면서 H/Pt의 비가 감소하지만,  $400^\circ\text{C}$  이하의 온도에서 소성한 대부분의 촉매의 경우에, H/Pt 비가 이론적인 양론비인 1보다 크게 나타났다.

Pt/H-MOR과 Pt/H-beta 촉매의 소성온도에 따른 *n*-헥산의 이성질화 반응실험

및 벤젠의 수소화 반응실험 결과를 Table 2에 정리하였다. 동일한 H/Pt 비에 대하여 *n*-헥산의 이성질화 반응에 대하여 Pt/H-beta 촉매의 활성이 Pt/H-MOR에 비하여 높게 나타났으며, 그 차이는 H/Pt 비가 클수록 크게 나타났다. 두 촉매내에 백금 site의 수가 동일하게 존재할 때(H/Pt 비가 같을 때), 촉매의 활성에 차이가 나는 것은 각 제올라이트의 산도와 각 제올라이트 내에서 백금 clusters의 전자적인 환경과 위치가 서로 다른 정도로 반응에 참여하기 때문인 것으로 생각된다.

Table 1에 나타난 바와 같이 산도는 H-MOR 촉매가 높게 나타났다. 따라서 두 촉매의 활성차이는 각 제올라이트 내의 백금 clusters의 위치에 따라 반응에 참여하는 정도가 다른데 기인하는 것으로 판단된다. 두 촉매상에서 H/Pt의 비는 큰 차이를 보이지 않음에도 불구하고 Pt/H-beta 촉매상에서의 벤젠수소화 반응에 대한 TOF가 작게는 10배에서 크게는 100배 이상 높게 나타났다. 이는 TPR 및 CO IR결과에서 살펴본 바와같이 Pt/H-MOR 촉매내에서 side-pocket 내에 고립된 백금종은 반응에 참여하는 정도가 미약하고, Pt/H-beta 촉매내에서 반응물인 벤젠의 수소화 활성점으로 작용할 수 있는 백금 site가 훨씬 많이 존재하며, 벤젠이 제올라이트 beta내에서 훨씬 용이하게 백금 입자쪽으로 확산하기 때문인 것으로 생각할 수 있다. 따라서 *n*-헥산의 이성질화 반응에 대한 두 촉매의 활성차이 역시 *n*-헥산과 반응 중간체인 carbenium ion intermediate이 접근할 수 있는 백금 site의 수와 이들 분자들의 기공 내에서의 확산 속도차에 의한 것으로 판단된다.

Table 2. H/Pt ratios and activities for the isomerization of *n*-hexane and hydrogenation of benzene for various calcination temperatures( $T_c$ ).

$T_c$ (°C)	Pt/H-MOR			Pt/H-beta		
	H/Pt <sup>a)</sup>	$A_i$ <sup>b)</sup>	TOF <sup>c)</sup>	H/Pt	$A_i$	TOF
200	-	-	-	1.14	11.3	33.5
300	1.14	7.5	2.7	1.51	13.1	45.6
350	1.33	8.2	2.4	1.25	12.8	-
400	1.20	4.2	0.9	0.99	8.9	99.7
500	0.94	5.0	0.4	0.87	5.9	38.9

All catalysts were reduced at 500°C for 1 hr. <sup>a)</sup>Obtained from H<sub>2</sub> chemisorption, <sup>b)</sup>Activity for isomerization of *n*-hexane( $\mu\text{mol}/\text{sec}\cdot\text{g}\cdot\text{cat}$ ), <sup>c)</sup>Turnover frequency for hydrogenation of benzene( $\text{molecules}/\text{sec}\cdot\text{surface Pt atom}$ )

### 감사

본 연구는 주식회사 유공의 연구비 지원으로 수행되었으며, 이에 대하여 심심한 감사의 뜻을 표합니다.

### 참고문헌

1. J. Weikamp, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **21**, 550(1982).
2. R. L. Wadlinger, G. T. Kerr and E. J. Rosinski, U.S. Patent **3,308,069**(1967).
3. 이정규, 이현구, *Theories and Applications of Chem. Eng.*, **1**, 983(1995).
4. S. Bordiga, C. Lamberti, F. Geobaldo and A. Zecchina, *Langmuir*, **11**, 527(1995).
5. W. J. Mortier, *J. Phys. Chem.*, **81**(13), 334(1977).