

## n-Hexane 개질반응을 위한 알루미나 담지 Pt-Re 이원 금속촉매의 활성도, 선택도 및 안정성에 관한 연구

우성일 · 노오선 · 양오봉 · 김영걸\*

한국과학기술원 화학공학과  
(1988년 11월 10일 접수, 1989년 9월 5일 채택)

### Activity, Selectivity and Stability of Pt-Re Bimetallic Catalysts Supported on $\gamma$ -Alumina in n-Hexane Reforming Reaction

Seong Ihl Woo, Ou Sun Noh, O Bong Yang, and Young Gul Kim\*

Department of Chemical Engineering, KAIST, P.O. Box 131, Cheongryang, Seoul, Korea  
(Received 10 November 1988; accepted 5 September 1989)

#### 요 약

알루미나 담지 Pt-Re 이원 촉매를 사용하여 n-hexane 개질반응에서 촉매의 활성도, 선택도 및 안정성 연구를 하였다. 반응온도, 소성온도 및 환원온도는 각각 300-500°C 및 500°C로 하였다. Pt 촉매의 담지량은 0.5 및 1 wt%로 하였고, Re 촉매는 담지량을 0.5 wt%로 하였다. Pt-Re 이원 촉매는  $H_2PtCl_6$ 와  $HReO_4$  수용액을 동시에 함침시켜 Pt와 Re 함량이 각각 0.5, 0.25 wt% 및 0.5, 0.5 wt%가 되도록 제조하였다. Pt/alumina 촉매의 경우 Pt 담지량이 증가하면 벤젠의 선택도는 증가하나  $C_6$  이성화물의 수율은 감소하였다. 반응온도가 400°C일 때 Pt-Re/alumina는 Pt/alumina보다 hydrogenolysis 반응을 촉진시켜  $C_1$ - $C_5$  화합물의 선택도가 커지나 반응온도가 450°C 이상에서는 감소하며 반면에 벤젠의 수율은 증가하였다. Pt-Re 촉매 제조시 소성온도에 따라 활성과 선택도가 변화하였으며 Re의 첨가에 따라 활성도는 증가하였으며 비활성화 속도는 감소하였다.

**Abstract**—The activities, selectivities and stabilities of bimetallic Pt-Re clusters supported on  $\gamma$ -alumina were evaluated in the n-hexane reforming reaction. Reaction temperature and calcination temperatures were varied at 300-500°C and 400-500°C, respectively. Reduction was performed at 500°C. Pt-Re/alumina catalysts were prepared by coimpregnating the aqueous solution of  $H_2PtCl_6$  and  $HReO_4$ . When the amount of Pt supported on alumina increased, the selectivity towards benzene increased, but the selectivity towards  $C_6$  isomers decreased. Pt-Re/alumina was more active in the hydrogenolysis reaction at 400°C than Pt/alumina, resulting in the higher selectivity towards  $C_1$ - $C_5$  compound. However, Pt-Re/alumina produced less  $C_1$ - $C_5$  compound and more benzene above 450°C than Pt/alumina. The activities and selectivities of Pt-Re/alumina were varied with different calcination temperatures, indicating that the formation of Pt-Re bimetallic cluster is dependent on the calcination temperature. The addition of Re on Pt improved the maintenance of activity by decreasing the deactivation rate.

\*원주소: 포항공과대학 화학공학과

## 1. 서 론

Catalytic reforming은 원유 정제공정에서 매우 중요한 반응 중의 하나이다. 이 반응의 목적은 가솔린의 옥탄가를 높여 좋은 휘발유를 만들거나, 근래에는 화학공업에서 매우 중요시되는 방향족화합물의 생산을 크게 하는데 있다. Sinfelt[1]의 review 보문에 의하면 연료의 옥탄가를 높이기 위해서는 이성화, 탈수소화, 탈수소고리화 반응들이 필요하며, 촉매의 사용이 절대적으로 필요한 것으로 나타나 있다. Reforming 반응의 촉매로는 1950년대까지 알루미늄 담체의  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 나  $\text{MoO}_3$ 가 사용되었으며, 그 후로 알루미늄에 Pt를 담지한 촉매로 대체되었다. 그 이유는 Pt 촉매는 활성이 좋고 선택도가 월등히 우수하기 때문이다. 그러나, 근래에는 Pt에 또 다른 금속을 첨가시킨 bimetallic 촉매가 많이 연구되고 있으며, 1970년대부터 실제로 reforming 반응에 사용되어 Pt만의 monometallic 촉매를 대체해가고 있다[2]. Reforming 반응에 사용되는 bimetallic 촉매는 Pt에 Ir이나 Re를 첨가한 경우가 주종이며, Pt만의 촉매에 비해서 reforming 반응에서 활성도가 좋고, 촉매의 활성이 잘 유지되며, 고옥탄가의 생성물을 얻을 수 있다. 이렇게 bimetallic 촉매인 경우가 monometallic Pt 촉매보다 우수한 촉매성능을 보이는 원인에 대해서 많은 연구가 현재 진행되고 있다.

Carter 등[3]은 0.3% Pt, 0.3% Pt-0.3% Re, 0.3% Re 촉매들의 CO와  $\text{H}_2$ 의 화학흡착 연구를 하였으며, Johnson과 Leroy[4]는 실질적인 reforming 조건에서 Re는 산화물 형태로 존재한다고 발표하였다. 그들은 알루미늄을 담체로 Pt 담지량을 0.31-0.66 wt%, Re 담지량을 0.20-1.18 wt%로 변화시키면서 연구하였다. 그들은 482°C에서 소성시킨 촉매를 482°C에서 환원시킬 때 소모되는 수소량과  $\text{HBF}_4$  용액에 알루미늄을 용해시킨 촉매 중 금속성분의 X-ray diffraction 연구로부터 위와 같은 결론을 내렸다. 이와는 대조적으로, Webber[5]는 Re의 양을 3.42-3.64 wt% 담지한  $\text{Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$  촉매는 400-450°C 수소하에서 완전히 환원된다고 발표하였다. Johnson[6]은 위의 상이한 결과를 크게 두 가지 이유로 설명하였다. 첫째는 Re의 담지량이 다르므로 담체와 금속 사이의 상호작용이 차이를 가져올 수 있다는 것이며, 둘째는 환원하는 동안의 수분의 영향에 관한 것이다. Webber의 연구는 -196°C에서 물을 제거하면서 행한 실험이었으며, Johnson과

Leroy의 실험은 알루미늄에 흡착되어 있던 0.1 torr의 물을 제거하지 않고 환원하였다. 이후에 McNicol[7]은 -196°C에서 물을 제거하면서 수소를 순환시켜 Re 촉매를 완전히 금속상태로 환원시킬 수 있었다. Bolivar 등[8]은 알루미늄의 담체에  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ 와  $\text{Re}_2\text{O}_7$ 를 함침한 후 110°C에서 건조한 촉매를 소성시키지 않고 직접 환원시키면 Pt는 먼저 환원되어 Re 산화물의 환원을 가속화하여 완전히 Re 금속상태로 환원시키며, 이렇게 환원된 촉매는 bimetallic aggregates를 형성한다고 보고하였다. 그러나 McNicol[7]과 Charcosset[9] 등은 환원시키기 전에 500°C에서 소성시킨 촉매의 경우 Pt와 Re 간의 상호작용이 거의 존재하지 않는다고 보고하였다.

이와 같은 알루미늄 담체의 Pt-Re 촉매에서 Re의 상태는 아직 확실하지 않으며, 건조, 소성, 환원 등의 조건에 따라 많은 영향을 받는 것으로 생각된다. 따라서 본 연구에서 n-hexane의 reforming 반응을 통하여 여러 실험조건하에서 알루미늄에 담지된 Pt와 Pt-Re 촉매의 특성과 일정량의 촉매에 일정속도의 반응물을 공급할 때, 촉매의 활성저하와 생성물의 선택도에 끼치는 여러 변수의 영향을 설명하고자 한다. 즉 금속 담지량의 변화, 반응온도, 환원온도 및 소성온도를 변화시켰을 때 촉매의 활성도, 활성저하와 생성물의 선택도에 미치는 영향을 파악하고자 한다.

## 2. 실험

### 2-1. 시약

사용한 기체는 수소, 질소, 공기인데 분석용 grade로 모두 탈산소 트랩 또는 탈수분 트랩을 거쳐서 산소와 물 불순물을 제거하였으며, n-hexane(Kanto Chemical Co.)은 정제없이 사용하였다. 담체로 사용한  $\gamma$ -알루미늄(Strem Chem. Inc.)의 표면적이 225  $\text{m}^2/\text{g}$ , 세공부피가 0.25  $\text{cm}^3/\text{g}$ 이며 입자크기는 170-200 mesh 정도되었다.

### 2-2. 촉매제조

함침법과 동시 함침법을 사용하여 0.5 wt% Pt, [Pt(0.5)/alumina로 표시함], Pt(1)/alumina, Pt(0.5)Re(0.25)/alumina, Pt(0.5)Re(0.5)/alumina 촉매들을 만들었다. Pt source로  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를, Re source로  $\text{HReO}_4$ 를 사용하였다. 자세한 제조과정은 Woo 등[10]의 보문에 설명되어 있다.

**Table 1. Product yields of Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts**

Catalysts <sup>b</sup>	Products (mol%) <sup>a</sup>				
	C <sub>1</sub> -C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> isomer	MCP	Benzene	Conv. (%)
Pt(0.5)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.6	17.8	23.6	41.1	7.0
Pt(1.0)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.7	14.7	24.8	45.8	10.4

<sup>a</sup>. The data were obtained at 400 °C and 155 min.<sup>b</sup>. The catalysts were calcined at 400 °C and reduced at 500 °C.

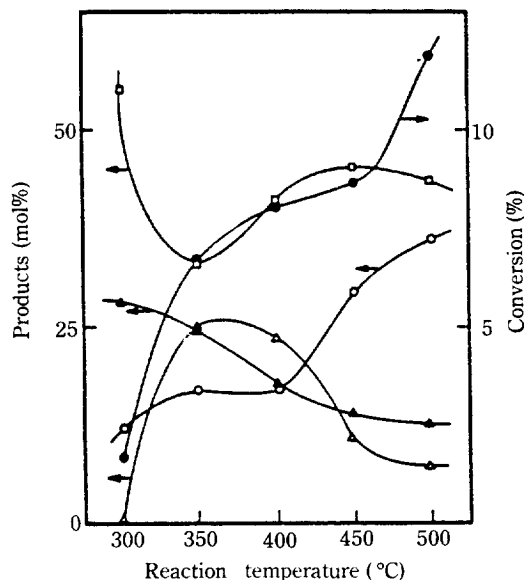
### 2-3. 반응실험

Differential tubular flow type 반응기가 사용되었으며 H<sub>2</sub>/n-hexane flow의 비는 5로 유지하였으며, 전체의 유속이 55 cc/min로 하였다. 자세한 반응실험 과정은 Woo 등[10]의 본문에 설명되어 있다.

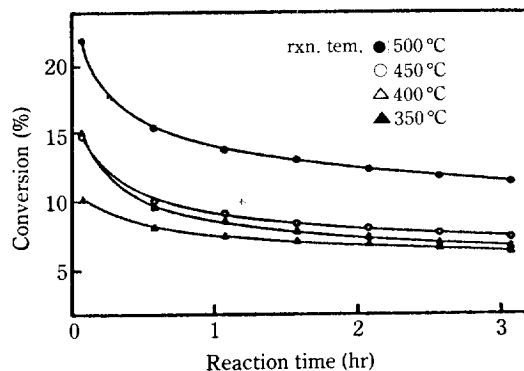
## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. Pt 촉매의 반응성

Pt를 각각 0.5, 1 wt%씩 담지한 촉매의 활성도와 선택도를 Table 1에 나타내었다. Pt의 담지량이 증가하면 방향족의 선택도가 증가하고, 이성화 반응의 선택도는 감소하는데 이는 촉매에 금속성분 Pt의 area가 커지고 상대적으로 alumina의 산점이 감소하기 때문이다. Pt(0.5)/alumina 촉매의 반응온도 변화에 따른 생성물의 분포는 Fig.1과 같다. Fig.1에서 나타나듯이 이성화 반응은 온도에 민감하지는 않으나 온도증가에 따라서 서서히 감소하며, cracking 반응은 서서히 증가하다가 400°C 이상에서 크게 증가한다. 벤젠은 반응온도가 300-350°C 사이인 경우는 감소하다가 450°C까지 증가하며 그 이상의 온도에서는 다시 감소한다. MCP(methyl cyclopentane)는 350°C부근에서 가장 많이 생성된다. 반응온도가 500°C인 경우 MCP, benzene, C<sub>6</sub> isomer 생성이 감소하는 것은 cracking 반응속도의 증가 때문으로 생각된다. Fig.2는 0.5 wt% Pt 촉매의 반응온도 변화에 따른 활성도를 반응시간에 따라 나타냈다. 반응초기에 급격한 활성의 감소가 나타나며 1시간 이후에는 조금씩의 활성감소가 나타난다. 이것은 반응초기에 깨끗한 활성점에 비활성화의 원인이 되는 coke 성분이 갑자기 생성되고, 활성점에 어느 정도의 coke 성분이 덮인 다음에 생성되는 coke 성분은 반응초기처럼 활성에 큰 영향을 주지 못하기 때문이라 생각된다. 또한 Fig.1에서처럼 반응온도가 450°C에서 500°C로 증가하면 촉매의 활성도가 크게 증



**Fig. 1. Product distributions of Pt(0.5)/alumina.**  
(Pretreatment calcination T = 400 °C, reduction = 500 °C; Data is obtained at 155 minutes)  
○; C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, △; MCP, □; Benzene, ●; Conversion, ▲; branched C<sub>6</sub> isomer



**Fig. 2. The conversion of Pt(0.5)/alumina with reaction time.**  
(Pretreatment calcination T = 400 °C, reduction T = 500 °C)

가함을 알 수 있다. 이것은 반응온도가 500°C로 증가하면서 cracking activity가 크게 증가하여 많은 500C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> 화합물이 생성되기 때문이다.

### 3-2. Pt-Re 촉매의 반응성

3-2-1. Re 담지량 및 반응온도 변화에 따른 활성 및 선택도 변화

Re의 담지량을 0.25 wt%, 0.5 wt%로 할 때 촉매의

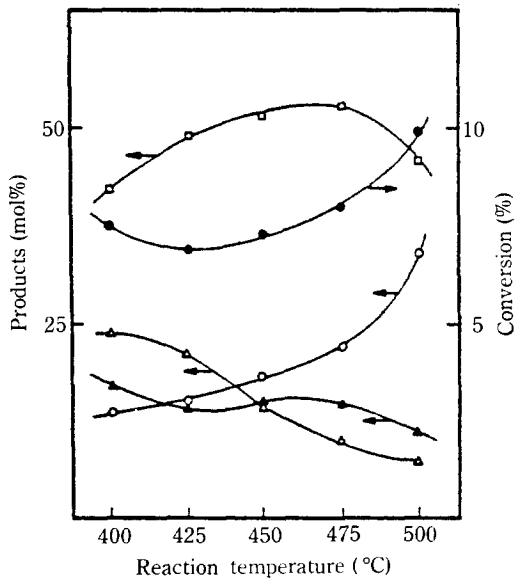


Fig. 3. Product distributions of Pt(0.5)Re(0.25)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

(Pretreatment calcination T = 400 °C, reduction T = 500 °C, Data is obtained at 155 minutes)

○; C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, △; MCP, □; Benzene, ●; conversion, ▲; branched C<sub>6</sub> isomer

활성 및 선택도에 상당한 차이가 있다. Fig. 3에 Pt(0.5)Re(0.25)/alumina, Fig. 4에 Pt(0.5)Re(0.5)/alumina 촉매의 활성 및 선택도를 나타내었다. 반응온도가 400°C 이상에서는 두 촉매가 거의 같은 경향성을 나타냈다. 같은 반응온도에서 Re 담지량이 0.25 wt%인 경우와 0.5 wt%인 경우의 생성물 조성을 Table 2에 나타내었다. 반응온도가 500°C인 경우를 제외하고는 금속성분에 의한 hydrogenolysis 또는 alumina에 의한 cracking product인 C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>가 Re의 양이 0.5 wt%인 경우가 크다. 이것은 Pt와 Re의 bimetallic cluster 형성이 Re이 0.5 wt%인 경우에 더 용이하여서 alloy에 의한 hydrogenolysis 반응의 활성이 커짐을 나타낸다. 이것은 Metal-C 결합의 세기와 hexane의 흡착열이 Re이 첨가될수록 증가되어서 C-C 결합이 끊어지는 hydrogenolysis 반응이 많이 일어난다고 생각되기 때문이다. 이것은 Shum 등[11]이 Pt(0.3)Re(0.3)/alumina 촉매가 Pt(0.3)/alumina 및 Re(0.3)/alumina 촉매의 혼합물보다 hydrogenolysis product가 2배 정도 증가한다고 보고한 결과와 일치한다. 그러나 반응온도가 500°C인 경우는 alumina 담체에 의한 cracking product들의 증가로 Re 양이 적은 Pt(0.5)Re(0.25)가 더 C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>를 더 많이 생성한다. C<sub>6</sub>

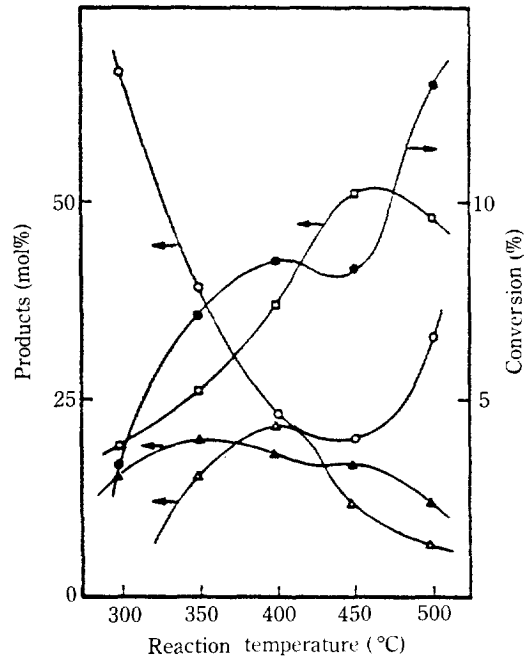


Fig. 4. Product distributions of Pt(0.5)Re(0.5)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

(Pretreatment calcination = 400 °C, reduction T = 500 °C; Data is obtained at 155 minutes)

○; C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, △; MCP, □; Benzene, ●; conversion, ▲; branched C<sub>6</sub> isomer

Table 2. The selectivities of Pt, Pt-Re, Re catalysts supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Rxn. Temp. (°C)	Catalysts <sup>b</sup> (wt%)	Products (mol %) <sup>a</sup>			
		C <sub>1</sub> -C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> iso.	MCP	Ben.
400	Pt(0.5)	17.6	17.8	23.6	41.1
	Re(0.5)	5.8	41.1	25.6	21.5
	Pt(0.5)Re(0.25)	16.7	17.0	24.0	42.3
	Pt(0.5)Re(0.5)	23.3	18.0	21.7	37.0
450	Pt(0.5)	32.2	14.6	10.9	45.3
	Pt(0.5)Re(0.25)	18.4	15.5	14.5	51.6
	Pt(0.5)Re(0.5)	20.1	16.8	11.6	51.5
500	Pt(0.5)	36.1	12.6	7.8	43.6
	Re(0.5)	72.3	15.1	7.1	5.5
	Pt(0.5)Re(0.25)	35.0	11.7	7.4	45.9
	Pt(0.5)Re(0.5)	33.2	12.0	6.7	48.1

<sup>a</sup>. The data were obtained at 155 min.

<sup>b</sup>. The catalysts were calcined at 400 °C and reduced at 500 °C.

isomer는 반응온도가 올라감에 따라 cracking activity가 증가하여 감소하나 Re의 함량에 따라서는 큰 차

이가 없었다. 이것은 Tung 등[12]이 보고한 것처럼 isomerization activity는 온도가 증가함에 따라서 오히려 감소하나 cracking activity는 크게 증가하기 때문으로 설명될 수 있다. MCP 및 benzene의 생성은 반응온도가 낮을 때는 Re의 첨가에 따라 선택도의 변화가 크지 않으나 반응온도가 450, 500°C로 증가하면 benzene의 수율은 Re 첨가에 따라 약간 증가하나 MCP는 Re 0.25 wt% 첨가되었을 때는 증가하나 0.5 wt% 첨가하면 감소하고 있다.

Pt(0.5)/alumina와 Re(0.5)/alumina의 생성물 조성을 평균한 것이 Pt(0.5)Re(0.5)/alumina의 생성물 조성고 반응온도가 400-500°C 사이에서 아주 상이함을 알 수 있는데 이것은 Re이 첨가됨에 따라서 bimetallic cluster가 형성된 것을 나타낸다. Pt는 VIII족의 금속이며 Re은 VII A족의 금속으로서, 그 결정구조가 각각 fcc, hcp이다. 그러므로 bulk 상태에서 두 금속은 완전히 섞일 수 없다. 그러나, 이러한 요인들은 크게 분산된 상태에서는 그리 중요하지 않다. Carter 등[3]의 Pt, Pt-Re, Re 촉매들의 CO 및 H<sub>2</sub> 화학 흡착 실험 결과를 보면 Re만의 촉매는 일산화탄소의 흡착량은 많으나 수소는 전혀 흡착되지 않는다. 예상된대로 Pt 촉매의 경우 일산화탄소와 수소의 흡착량은 거의 같다. 반면에 Pt-Re 촉매는 일산화탄소의 흡착량이 수소 흡착량의 거의 두 배로 나타났다. 이 결과로부터 수소는 Pt 위에만 흡착한다고 예상할 수 있으며 촉매 표면에 Pt와 Re은 서로 분리되어 존재할 가능성을 암시한다. 그러나, 이 결과만으로 Pt-Re 촉매는 bimetallic cluster를 형성하지 않는다고 생각할 수는 없다. Burch[13]는 알루미늄 담체의 Pt-Re 촉매에서 Re은 Re<sup>4+</sup>이온, Re<sup>0</sup> 금속상태로 존재할 수 있으며, Re<sup>0</sup> 금속은 Pt와 합금(PtRe)을 이루어 PtRe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 된다고 보고하였다.

또한 Sachtler 등[14]은 SiO<sub>2</sub>와  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 담지된 Pt-Re 촉매가 cracking 성분에 높은 선택도를 나타내는 것은 Pt-Re의 합금 형성에 기인한다고 보고하였다. 따라서 본 연구에서 Pt-Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매가 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 또는 Pt+Re 혼합촉매와는 전혀 달리 C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> 성분에 높은 선택도를 나타내는 것은 Pt-Re의 합금이나 bimetallic cluster의 형성에 기인함을 알 수 있다. 이것은 platinum과 rhenium metal의 합금이나 bimetallic cluster 형성이 metal의 hydrogenolysis 반응에 유리한 metal ensemble로써 적용하기 때문이라 설명할 수 있다.

Table 3에는 C<sub>6</sub> 탄화수소반응의 열역학적 data를

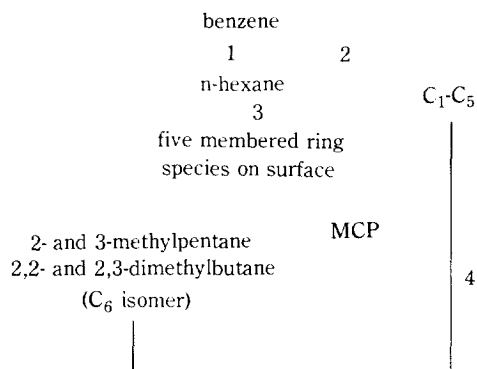
Table 3. Thermodynamic data on reactions of C<sub>6</sub> hydrocarbons [1]

Reaction	K <sup>a</sup>	$\Delta H_R^b$ (Kcal/mole)
Cyclohexane-Benzene + 3H <sub>2</sub>	$6 \times 10^5$	52.8
Methylcyclopentane-Cyclohexane	0.086	-3.8
n-Hexane-Benzene + 4H <sub>2</sub>	$0.78 \times 10^5$	63.6
n-Hexane-2-Methylpentane	1.1	-1.4
n-Hexane-3-Methylpentane	0.76	-1.1
n-Hexane-1-Hexene-H <sub>2</sub>	0.037	31.0

<sup>a</sup>. Equilibrium constant at 500 °C.

<sup>b</sup>. Heats of reactions.

나타냈다. Cracking과 dehydrocyclization reaction은 흡열반응이고 isomerization reaction은 발열 반응이다. Fig.3과 4에 나타난 반응온도에 따른 활성과 생성물 변화와 Table 3의 열역학적 data로부터 다음과 같은 반응 network를 제안할 수 있다.



반응 network에서 반응온도에 따라 낮은 온도 활성구간(<450°C)과 높은 온도 활성구간(>450°C)로 나눌 수 있다. 낮은 온도 활성구간에서는 반응경로 1, 2와 3에 의한 반응이 주된 반응이며 4에 의한 반응은 거의 없는 것으로 생각된다. 또한 dehydrocyclization reaction은 높은 흡열반응성 때문에 반응온도의 증가에 따라 benzene의 분율이 급격하게 증가하며, 3경로를 통한 isomerization reaction은 Table 3의 열역학적 data에서처럼 반응온도에 따라 거의 변화가 없음을 알 수 있다. Pt-Re bimetallic catalysts의 C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>에 대한 높은 선택도(그 경로를 통한)는 benzene의 상대적 증가로 반응온도가 증가하면서 급격하게 감소함을 알 수 있다. 높은 온도 활성구간에서는 반응경로 4에 의한 반응 때문에 isomer의 분율이 감소하고 급격한 clackate의 증가로 benzene의 분율이 상대적으로 감소하게 된다. 반응온도가 400-450°C 구간에서

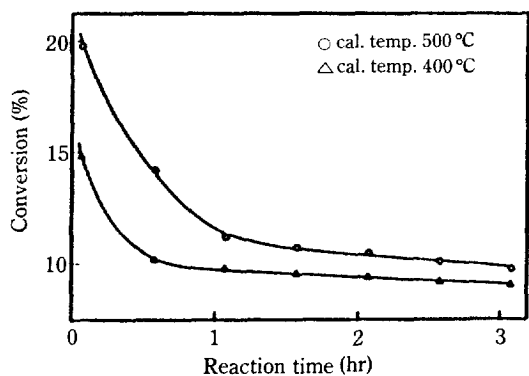


Fig. 5. The effect of calcination temperature on the activity of Pt(0.5)Re(0.5)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (Reaction temperature T = 400 °C, reduction temperature T = 500 °C)

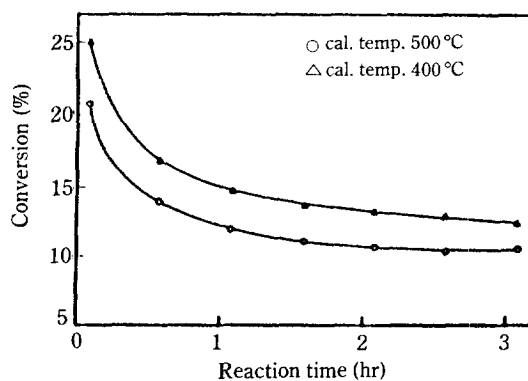


Fig. 7. The effect of calcination temperature on the activity of Pt(0.5)Re(0.5)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (Reaction temperature T = 500 °C, reduction temperature T = 500 °C)

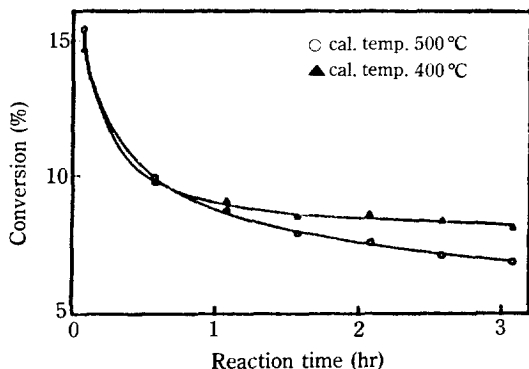


Fig. 6. The effect of calcination temperature on the activity of Pt(0.5)Re(0.5)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (Reaction temperature T = 450 °C, reduction T = 500 °C)

conversion 이 약간 감소하는 것은 반응경로가 다른 두 활성구간의 전이과정 때문이라 생각된다.

### 3-2-2. 소성온도의 영향

Pt(0.5)Re(0.5)/alumina 촉매를 만들 때 소성온도를 400 및 500 °C로 하고 환원은 500 °C에서 행하였다. 촉매의 소성온도의 변화가 촉매의 활성에 어떤 영향을 미치는가를 조사하였다. Fig. 5, 6 및 7에 반응온도가 각각 400, 450 °C 및 500 °C일 때 반응시간에 따른 촉매 활성의 변화를 나타내었다. Pt(0.5)/alumina 촉매의 정상치에 도달했을 때의 전환율보다 Pt(0.5)Re(0.5)/alumina의 전환율이 반응온도가 400 °C인 경우 약 20% 크며, 반응온도가 450 °C인 경우와 500 °C인 경우는 거의 같다. 또한 Pt(0.5)/alumina의 경우는 반응시간에 따라서 계속 활성이 감소하나 Pt(0.5)Re(0.5)/

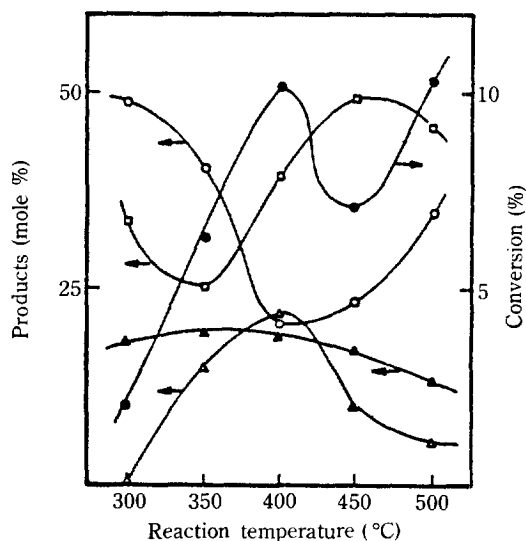


Fig. 8 Product distributions of Pt(0.5)Re(0.5)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (Pretreatment calcination T = 500 °C, reduction T = 500 °C; Data is obtained at 155 minutes.)  
○; C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, △; MCP, □; Benzene, ●; conversion, ▲; branched C<sub>6</sub> isomer

alumina 경우는 30 분 내지 1시간 이내 정상치에 도달하며 그 후에 활성감소가 거의 없다. 반응온도가 400 °C인 경우는 소성온도가 500 °C일 때 활성이 더 크나, 450 °C 및 500 °C인 경우는 소성온도가 400 °C일 경우가 활성이 더 크다. Fig. 8에 소성온도가 500 °C일 경우 반응온도에 따른 생성물 조성을 나타내었다. 소성온도가 400 °C일 경우의 생성물 조성을 나타낸 Fig. 4와 비교하

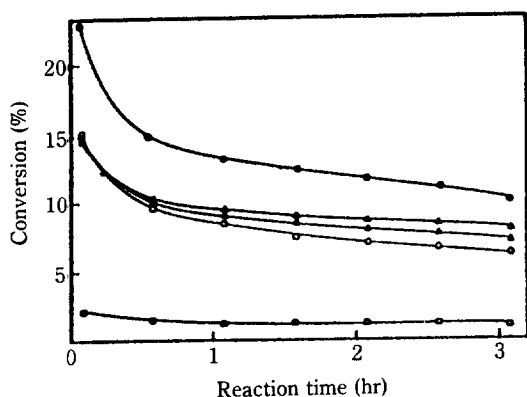


Fig. 9. The effect of Re on the activity maintenance.

(Pretreatment calcination  $T = 400^\circ\text{C}$ , reduction  $T = 500^\circ\text{C}$ , reaction  $T = 400^\circ\text{C}$ )

●: Pt(1)/alumina, ▲: Pt(0.5)Re(0.5)/alumina, △: Pt(0.5)Re(0.25)/alumina, ○: Pt(0.5)/alumina, □: Re(0.5)/alumina

여 보면 서로 다른 것을 알 수 있다. 이렇게 소성온도에 따라 활성과 생성물 분포가 변하는 것은 소성온도에 따른 Pt-Re 합금의 형태와 Re의 산화가 등이 변할 수 있다는 것을 나타낸다. Fig. 1과 Table 2에 나타난 Pt(0.5)/alumina 및 Re(0.5)/alumina의 생성물 조성과 Fig. 4와 5에 나타난 Pt(0.5)Re(0.5)/alumina의 생성물 조성을 비교하면 Pt(0.5)Re(0.5)/alumina가 Re(0.5)/alumina보다 Pt(0.5)/alumina에 더 비슷함을 알 수 있다. 이러한 결과로 볼 때 Sinfelt와 Via [16] 등이 Pt-Ir/alumina의 경우 소성온도가 높을수록 겔표면에 Pt rich한 Pt-Ir alloy가 형성되고 입자 크기가 큰 Ir 입자가 생긴다고 보고한 것처럼 Pt-Re인 경우도  $400^\circ\text{C}$  이상의 소성온도에서 Pt rich한 Pt-Re bimetallic cluster가 형성되는 것으로 생각된다.

### 3-2-3. Re 첨가에 따른 촉매 안정성 연구

Fig. 9에 Pt/alumina, Re/alumina, 그리고 Pt-Re/alumina 촉매들의 반응시간에 따른 활성의 변화를 나타내었다. Pt(1)/alumina가 활성이 제일 크고 비활성화 속도도 제일 크다. Re(0.5)/alumina는 비활성화 현상이 심하지는 않았으나 자체의 활성은 아주 작았다. Pt(0.5)/alumina에 Re를 0.25 wt%, 0.5 wt% 첨가한 경우의 비활성화 속도가 Pt(0.5)/alumina보다 작고 오랫동안 더 큰 활성을 유지하였으며, Re의 첨가량이 0.5 wt%인 경우가 0.25 wt% 경우보다 활성유지가 더 우수하였다. 이와 같이 reforming 촉매에서 bimetallic 촉매가 활성도 유지면에서 우

수하다고 밝혀졌지만, 아직 이유가 분명하지 않다. 이것은 reforming 반응의 비활성화 원인을 확실하게 규명하지 못하였기 때문이다.

Reforming 반응에서 촉매 활성저하의 원인으로는 금속의 응집이나 coke의 형성 등이라 할 수 있다. 그러나 최근 Somorjai와 Zaera[15]는 탄화수소화합물을 Pt 촉매에 노출시키면 carbonaceous deposit이 형성되며, 이는 촉매독이 아니라 오히려 반응의 촉매작용을 하는 유용한 물질이나  $400^\circ\text{C}$  이상에서는 수소를 거의 잃고 graphitic layer를 형성하여 촉매의 활성을 저하시킨다고 보고하였다. 결국 촉매의 활성을 유지하기 위해서는 금속의 응집을 막거나, coke의 형성을 줄이거나, 혹은 생성된 carbonaceous deposit이 graphite로 변하지 못하게 해야 한다. Burch[13]는 Pt에 첨가된 Re이  $\text{Re}^0$ ,  $\text{Re}^{4+}$  상태로 존재하며  $\text{Re}^0$ 와  $\text{Re}^{4+}$ 가 coke precursor를 촉매에 해롭지 않은 물질로 바꾸는 촉매역할을 하거나, 혹은 백금과 작용하여 carbonaceous deposit가 graphitic carbon을 형성하는 것을 막아서 비활성화 반응을 감소시킨다고 보고하였다. Bertolacini[16] 등은 coke의 형성 원인 중의 하나로 알려진 cyclopentane을 naphtha feed에 첨가했을 때, Pt 촉매의 경우 활성저하가 심각한 반면 Pt-Re 촉매의 경우는 활성저하가 없음을 관찰하였다. 따라서 cyclopentane에 의한 비활성화는 Pt-Re 합금에 의해서나 혹은 환원되지 않은  $\text{Re}^{4+}$ 이온에 의해서 저지된다고 추측할 수 있다. Carter 등[17]은 Pt-Re 촉매의 coke 생성량은 Pt 촉매에 비해서 감소되지 않았으나 그 종류가 다르다고 발표했으며, Ludlum과 Eischens[18]은 Pt-Re 촉매에서는 carboxylic carbon의 생성이 훨씬 적었다고 보고하였다.

본 실험에서 Re를 첨가한 Pt-Re bimetallic catalysts가 활성유지가 좋은 것은 Re이 비활성화의 원인이 되는 물질 생성을 억제하였기 때문으로 생각된다.

## 4. 결 론

본 연구에서 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. Pt/alumina의 경우 Pt의 함량이 0.5 wt%에서 1 wt%로 증가함에 따라 벤젠 생성에 대한 선택도가 증가하고 이성화 반응에 대한 선택도는 감소한다.
2. Pt(0.5)/alumina의 경우 반응온도가 증가함에 따라 이성화 반응의 변화는 크지 않으나 cracking 반응이 증가하여  $\text{C}_1$ - $\text{C}_5$  화합물이 많이 생성된다.
3. Pt-Re/alumina의 경우 Pt/alumina보다 hy-

drogenolysis 반응을 촉진시키기 때문에  $C_1-C_5$  화합물에 대한 선택도가 커지며 이것은 Pt-Re 의 bimetallic cluster 의 형성에 기인된다.

4. Pt-Re/alumina 의 경우 소성온도에 따라 활성과 선택도가 변하는데 이것은 bimetallic cluster 의 형성이 소성온도에 영향을 받기 때문이다.

5. Re 을 Pt/alumina 촉매에 첨가할수록 활성도가 증가하며 deactivation 은 감소하였다.

## 감 사

본 연구는 한국과학재단의 목적기초연구비 (1986-1988)에 의해서 수행되었습니다.

## REFERENCES

1. Sinfelt, J.H.: *Adv. Chem. Eng.*, **5**, 37 (1964).
2. Gates, B.C., Katzer, J.R., and Schuit, G.C.A.: "Chemistry of Catalytic Process", McGraw-Hill Co., N.Y. (1979).
3. Carter, J.L., McVicker, G.B., Weissman, W., Kmar, W.S., and Sinfelt, J.H.: *App. Catal.*, **3**, 327 (1982).
4. Johnson, M.F.L. and Leroy, V.M.: *J. Catal.*, **35**, 434 (1974).
5. Webber, A.N.: *J. Catal.*, **39**, 485 (1975).
6. Johnson, M.F.L.: *J. Catal.*, **39**, 487 (1975).
7. McNicol, B.D.: *J. Catal.*, **46**, 438 (1977).
8. Bolivar, C., Charcosset, H., Frety, R., Primet, M., Tournayan, L., Leclercq, C., and Maurel, R.: *J. Catal.*, **39**, 249 (1975).
9. Charcosset, H., Frety, R., Leclercq, G., Mendes, E., Primet, M., and Trurnayan, L.: *J. Catal.*, **56**, 468 (1979).
10. Woo, S.I., Noh, O.S., Yang, O.B., and Kim, Y.G.: submitted to *HWAHAK KONGHAK* (1988).
11. Shum, V.K., Butt, J.B., and Sachtler, W.M.H.: *J. Catal.*, **99**, 126 (1986).
12. Tung, S.E. and Mcininch, E.: *J. Catal.*, **10**, 166 (1968).
13. Burch, R.: *Platinum Met. Rev.*, **22**, 57 (1978).
14. Biloen, P., Helle, J.N., Ver beek, H., Dautzenberg, F.M., and Sachtler, W.M.H.: *J. Catal.*, **63**, 112 (1986).
15. Weisz, P.: *Adv. Catal.*, **13**, 137 (1962).
16. Sinfelt, J.H. and Via, G.H.: *J. Catal.*, **56**, 1 (1979).
17. Somorjai, G.A. and Zaera, F.: *J. Phys. Chem.*, **86**, 3070 (1982).
18. Bertolacini, R.J. and Pellet, R.J.: "Catalyst Deactivation", Delmon, B. and Froment, G.F. (eds.), Elsevier, Amsterdam, 73 (1980).
19. Carter, J.L., McVicker, G.B., Weissman, W., Kmak, W.S., and Sinfelt, J.H.: *App. Catal.*, **3**, 327 (1982).
20. Ludlum, K.H. and Eischens, R.P.: Prepr. Div. Petrol. Chem., Am. Chem. Soc., 375 (1976).