

## n-Hexane 개질반응을 위한 HY 제올라이트 담지 Pt 및 Pt-Re 이원금속 촉매의 활성도, 선택도 및 안정성에 관한 연구

우성일 · 노오선 · 양오봉 · 김영걸\*

한국과학기술원 화학공학과  
(1989년 9월 30일 접수, 1990년 4월 17일 채택)

### Activity, Selectivity and Stability of Pt and Pt-Re Bimetallic Catalysts Supported on HY Zeolite 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 150 Cheongryang, Seoul, Korea

(Received 30 September 1989; accepted 17 April 1990)

#### 요 약

HY 제올라이트를 담체로 하는 Pt 및 Pt-Re 이원금속 촉매를 만들어 n-hexane의 개질반응에서 촉매 활성, 선택성 및 안정성을 비교하였다.  $H_2/n$ -hexane의 몰비는 5로 하였으며 반응온도와 소성온도를 각각 300-500°C로 변화시키면서 촉매의 특성을 검토하였다. HY 제올라이트를 사용하는 경우에 알루미늄 담체를 사용한 경우보다  $C_6$  isomer에 대한 선택도가 2배 정도 크고 소성온도에 따라서 활성과 선택도가 변하며, Pt/HY 촉매보다 Pt-Re/HY 촉매가 hydrogenolysis 반응에 대해서 활성이 높았다. Re/HY는 수소를 흡착하지 않았으며 Pt(0.5)Re(0.5)/HY의 수소흡착량(H/M)은 Pt(0.5)/HY의 H/M값의 1/3 정도로 감소하였다. 이러한 결과들은 Pt-Re의 이원금속 cluster가 HY zeolite 담체위에 형성되었음을 나타낸다. Pt에 Re를 첨가함으로써 촉매의 비활성화 속도가 반으로 감소하였으며 Pt 촉매에 비해 이성화물에 대한 선택도는 감소하고 분해반응에 대한 선택도는 증가하였다.

**Abstract**—Pt and Pt-Re bimetallic clusters supported on HY zeolite were prepared and their catalytic activities, selectivities and stabilities were evaluated in the n-hexane reforming reaction. The mole ratio of  $H_2/n$ -hexane was 5 and the reaction temperature and calcination temperature were varied in the range of temperature between 300 and 500°C, respectively. The selectivity of the HY zeolite supported catalyst towards  $C_6$  isomers was 2 times higher than that of the alumina supported catalyst. The catalytic activity and selectivity of Pt-Re/HY are dependent on the temperature of calcination and the higher selectivity to  $C_1$ - $C_5$  products was obtained with Pt-Re/HY catalyst. The value of hydrogen chemisorption (H/M) of Re/HY is negligible and H/M value of Pt(0.5)Re(0.5)/HY is about one over third of that of Pt(0.5)/HY. These results indicate that Pt-Re bimetallic clusters were formed on HY zeolite. The addition of Re on Pt caused the deactivation rate to be decreased to one half of deactivation rate of Pt/HY catalyst. The selectivity of Pt-Re/HY towards  $C_6$  isomers is lower than that of Pt/HY, while the selectivity to cracking products is higher than that of Pt/HY.

\*현주소: 포항공과대학 화학공학과

## 1. 서 론

접촉 개질반응은 원유 정제공정에서 매우 중요한 반응 중의 하나이다. 이 반응의 목적은 가솔린의 옥탄가를 높여 좋은 연료를 만들거나, 근래에 화학공업에서 매우 중요시되는 방향족 화합물의 생산을 높이는 데 있다. Sinfelt[1]의 review 보문에 의하면 연료의 옥탄가를 높이기 위해서는 이성화, 탈수소화, 탈수소고리화 반응들이 필요하며, 촉매의 사용이 절대적으로 필요한 것으로 나타나 있다. 개질반응의 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 촉매가 활성이 좋고 선택도가 월등히 우수하기 때문이다. 그러나, 근래에는 Pt에 제 2금속을 첨가시킨 이원금속 촉매가 많이 연구되고 있으며, 1970년대 초반부터 실제로 개질반응에서 Pt만의 단일 금속 촉매를 대체해가고 있다[2].

개질반응에 사용되는 이원금속 촉매는 Pt에 Ir이나 Re를 첨가한 경우가 주종이며, Pt만의 촉매와 비교하여 개질반응에서 활성이 높고, 촉매의 수명이 길며 고옥탄가의 생성물을 얻을 수 있는 장점이 있다. 이렇게 이원금속 촉매인 경우가 Pt 촉매보다 우수한 촉매 성능을 보이는 원인에 대해서 많은 연구가 현재 진행되고 있다[3-6]. 그러나 대부분의 연구들이 담체로  $\gamma$ -alumina 또는 silica gel을 사용하였다. 개질반응 촉매는 대표적인 이작용성(bifunctional) 촉매인데 산점의 변화가 촉매 성능에 미치는 영향을 알기 위해서는 담체의 산도를 바꾸어 주는 것이 필요하다. 그러함에도 불구하고 산도가 높은 HY 제올라이트를 담체로 한 연구가 거의 없다. 따라서 본 연구에서는 HY를 담체로 사용하여 새로운 개질반응 촉매를 만들었으며 이 촉매의 특성을 알루미늄에 담지된 촉매의 특성과 비교하였다.

산점에서의 대표적인 반응은 skeletal 이성화반응이라 할 수 있으며, carbenium ion mechanism으로 설명되는 protonation, hydride transfer, methyl shift, hydrogen abstraction 등을 수반한다. 그러나 순수한 파라핀의 이성화반응은 올레핀의 이성화반응보다 훨씬 어렵기 때문에 아주 강한 산성 촉매가 필요하거나 일단 금속에서 탈수소화된 올레핀으로부터의 이성화반응이 바람직하다. Callender 등[7]은 금속상에서 생성된 올레핀은 조합된 산-염기점에서 고리형성 반응을 거쳐 cycloalkane을 생성하고 보다 안정한 탄소수 5개로 이루어진 고리를 형성한다고 보고하였다. Park 등[8]

은 이렇게 얻어진 methyl-cyclopentane(MCP)이 산 촉매에서 개환반응이 일어나 n-hexyl 양이온을 만들고, tertiary carbenium ion으로 바뀌어 hydride ion transfer에 의해  $\text{C}_6$  이성화물로 바뀌어진다고 보고하였다. 또한 산촉매에서는 수소첨가 분해반응이 일어나는데, 이 반응의 특징은 생성물이 모두 포화탄화수소이며  $\text{C}_3$ 와  $\text{C}_4$ 가 주종을 이루고 있다.

본 연구에서는 HY zeolite를 담체로한 Pt 및 Pt-Re 이원금속 촉매의 reforming 반응에 대한 활성도, 선택도 및 안정도에 대해서 조사하였다. 소성온도와 반응온도가 반응에 미치는 영향을 조사하였으며 이러한 반응 특성을 알루미늄 담지촉매와 비교하였다. 촉매들의 분산도는 수소흡착에 의하여 측정하였다.

## 2. 실 험

### 2-1. 시약

사용한 기체는 수소(G.C.용; 99.5%, 환원 및 반응용; 99.999%), 압축공기, 질소이며 탈산소 트랩(Pt 촉매)과 탈수분 트랩(molecular sieve 5A+molecular sieve 13X)을 통과시켜 정제하여 사용했다. 압축공기는 G.C. 점화용으로 사용되었고, 질소는 G.C.의 운반체로 사용되었다. 반응물로 사용한 n-hexane은 Kanto Chemical Co., Inc. 제품을 사용하였으며 G.C.로 분석한 결과 n-hexane이 96.4%, 2-methyl pentane이 0.8%, 3-methyl pentane이 0.8%, methyl-cyclopentane이 1.9%인 혼합물이었다.

촉매의 담체로 사용한 HY 제올라이트는 Strem Chemicals Inc. 제품인  $\text{NH}_4\text{Y}$  제올라이트를 160 ml/min의 공기 흐름속에서 450°C로 24시간 동안 처리하여 암모니아를 분해시켜 만들었다.

### 2-2. 촉매 제조

실험에서 사용된 Pt 담지촉매는 Pt의 함량을 0.5, 1.0 및 2.0 wt% (dry basis)로 하였고, Pt-Re 담지촉매는 Pt와 Re 함량이 각각 0.5 wt%가 되도록 하였다. 제조방법은 함침법(impregnation)과 동시 함침법(co-impregnation)을 사용하였다. Pt 촉매는 Strem Chemicals Inc. 제품의 Pt 블랙을 왕수에 녹여 만든 클로로프라트닉산( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )를 증류수로 희석하고 담체와 혼합하여 Rotavapor에서 함침시켜 제조하였다. 이후에 80°C에서 12시간 건조하였다. Re 촉매는 Strem Chemicals Inc. 제품의 Re 금속을 질산에 녹인  $\text{HReO}_4$ 를 이용하여 Pt 촉매와 동일한 방법으로 제조하

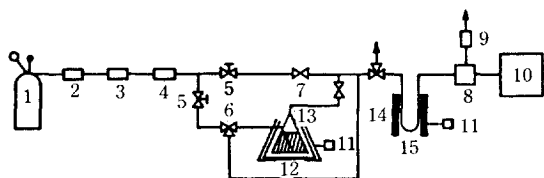


Fig. 1. Schematic diagram of reaction system.

1. H<sub>2</sub> gas
2. Line regulator
3. Oxy trap
4. Molecular sieve trap
5. Micrometering valve
6. 3-way valve
7. 2-way valve
8. 6-port valve
9. Bubble flow meter
10. Gas chromatograph
11. Temperature controller
12. Heating band
13. Saturator
14. Heating block
15. Pyrex U-tube reactor

였다. 촉매의 소성은 온도를 10°C/min로 올리면서 300, 400과 500°C에서 각각 행하였고 이 때 건조공기를 160 ml/min로 흘려보냈으며 소성 시간은 2시간으로 하였다.

### 2-3. 수소흡착 실험

촉매의 등온흡착량은 촉매환원 후 흡착된 수소를 400°C에서 1시간 동안 탈착시킨 후 Pyrex로 제작된 재래의 BET 장치에서 행하였다. 실험은 상온에서 실시하였으며 압력변화는 MKS Baratron Pressure Gauge를 사용하여 측정하였다.

총 흡착된 수소량은 흡착등온선에서 높은 압력의 직선 부분을 0 압력까지 외삽하여 구하였다. 총 수소흡착량을 구한 후 상온에서 1시간 동안 진공으로 뽑은 다음 가역흡착량을 구한다. 본 연구에서 사용한 비가역흡착량은 총 흡착량에서 가역흡착량의 차이에서 구한다.

### 2-4. 반응실험

본 실험에서 사용된 연속식 반응장치를 Fig. 1에 나타냈다. 수소는 탈산소 트랩과 탈수분 트랩을 거쳐 정제된 후에 마이크로미터링 밸브로 유량을 맞추어 포화기(saturator)에 25 ml/min로 공급되고, 그 후방에 과잉 수소가 마이크로미터링 밸브를 거쳐서 20 ml/min로 공급된다. 이렇게 포화기에서 n-hexane과 포화된 수소가 과잉 수소가 혼합되어 반응기로 공급된다. 반응물 중의 n-hexane 농도를 일정하게 조절하기 위해서 포화기를 P-type 온도조절기로 온도를 31.6°C로 유지하였다. 포화기 후방은 응축을 방지하기 위해서 열선

Table 1. Operating conditions of gas chromatograph

Carrier N <sub>2</sub> flow rate	30 cc/min
H <sub>2</sub> pressure	15 psig
air pressure	30 psig
column	Chromosorb + Squalene (1/8" × 6 m)
Column temperature	60 °C
F.I.D. temperature	250 °C
Sampling loop volume	0.1 ml

으로 약 80°C로 유지하였다. 생성물은 가스 크로마토그래프(Hewlett-Packard Model 5840A)를 사용하여 F.I.D.(flame ionization detector)로 분석하였다. 촉매층을 통과하여 반응한 기체는 6-port 주입밸브를 통하여 샘플링되었으며 샘플링 양은 0.1 ml로 하였다. 분석에 사용된 컬럼은 chromosorb W에 squalene을 중량비 100:20으로 입혀서 1/8"의 구리관에 넣어서 만들었다. 가스 크로마토그래프의 운전조건을 Table 1에 나타냈다.

촉매는 0.2g 사용하였으며 환원은 수소를 60 ml/min로 흘리면서 온도를 15°C/min로 400°C까지 올려 2시간 행하였다. 반응물의 농도는 H<sub>2</sub>/n-hexane의 몰비를 5로 하였고, 이 중 수소의 유속은 45 ml/min, n-hexane의 유속은 9 ml/min로하여 전체의 반응물 공급속도를 54 ml/min로 하였다. 반응기의 온도는 가열로에 변압기가 부착된 P-type 온도조절기를 사용하여 조절되었고, 반응은 300-500°C 영역에서 행하였다. 반응압력은 상압이었고, 생성물 분석을 위하여 생성물을 30분 간격으로 취하였고, 초기값은 반응 후 5분으로 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 수소흡착

촉매의 수소흡착 결과를 Table 2에 나타냈다. 백금의 담지량이 증가하면서 금속의 분산도가 약간 감소하는 경향을 보인다. 담지된 Re[9]이나 Re 분말[10]은 상온에서 수소를 거의 흡착하지 않음이 이미 보고되었는데 본 실험에서도 HY 제올라이트에 담지된 Re이 수소를 흡착하지 않음을 확인할 수 있었다. Pt(0.5) Re(0.5)/HY 이원금속 촉매의 수소흡착량(H/M)은 같은 조건에서 Pt(0.5)/HY의 H/M값의 1/3 정도이다. 만일 Pt와 Re이 서로 독립된 cluster를 형

**Table 2. Hydrogen chemisorption data on Pt/HY, Re/HY and Pt-Re/HY**

Catalysts* (wt%)	Cal. Temp. (°C)	H/M
Pt(0.5)/HY	400	0.61
Pt(1.0)/HY	400	0.55
	500	0.45
Pt(2.0)/HY	400	0.47
Pt(0.5)/Re(0.5)/HY	400	0.21
	500	0.16
Re(0.5)/HY	400	0.0

\*reduction temperature: 400 °C

**Table 3. Product yields of Pt/HY catalysts**

Catalysts (wt%) <sup>a</sup>	Products (mol%) <sup>b</sup>			
	C <sub>1</sub> -C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> -isomer	MCP	Benzene
Pt(0.5)	10.4	71.2	2.1	16.3
Pt(1.0)	5.7	67.6	3.8	22.9
Pt(2.0)	3.8	52.3	4.4	39.5

<sup>a</sup>Catalysts were calcined at 400 °C and reduced at 400 °C.<sup>b</sup>The data were obtained at 400 °C and 155 min. of reaction time.

성하였다면 Pt(0.5)Re(0.5)/HY의 H/M 값은 Pt(0.5)/HY의 H/M 값의 1/2 정도를 나타내야 한다. 그런데 1/3 정도로 감소한 것은 Re이 Pt를 덮어 수소 흡착을 방지하기 때문으로 설명할 수 있다. 즉 Pt와 Re이 서로 독립적인 cluster를 형성하지 않고 Pt-Re의 이원금속 cluster가 형성되었음을 알 수 있다.

### 3-2. Pt/HY Zeolite 촉매의 활성도와 선택도

HY 제올라이트에 Pt를 각각 0.5, 1 및 2 wt% 담지한 촉매를 400°C에서 반응시켰을 때 생성물에 대한 선택도는 Table 3과 같다. 촉매는 Pt 담지 후 400°C로 소성과 환원을 시켰다. Pt의 담지량이 증가하면 벤젠의 선택도는 증가하나 C<sub>6</sub> 이성화물의 선택도는 감소한다. 이는 Pt 성분이 탈수소고리화 반응에 활성이 있어서 벤젠이 많이 생성되며, 제올라이트의 산점이 Pt 입자에 의해서 감소되기 때문으로 생각된다. Mallmann과 Barthomeuf[11], Stoop 등[12]과 Primet[13]는 Pt cluster가 NaY나, NaX 및 HY의 supercage 내에 존재하는 경우에 NaY와 NaX 같이 염기점을 주로 가지는 경우는 전자가 담체에서부터 Pt 입자로 옮겨지게 되고 HY와 같이 산점이 존재할 경우에는 Pt

**Table 4. The effect of calcination temperature on the selectivity of Pt(1)/HY<sup>a</sup>**

Cal. Temp. (°C)	Products (mol%) <sup>b</sup>			
	C <sub>1</sub> -C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> -isomer	MCP	Benzene
300	7.4	57.8	5.0	29.8
400	5.7	67.6	3.8	22.9
500	4.0	77.6	0.0	18.4

<sup>a</sup>Catalyst was reduced at 400 °C. and the reaction temperature was 400 °C.

입자에서부터 HY로 전자가 흐른다고 보고하였다. 따라서 후자의 경우가 Pt/HY 촉매에 해당되는데 Pt 입자가 많아질수록 즉 Pt loading이 증가할수록 전자가 Pt 입자에서부터 HY의 산점으로 이동하여 상대적으로 산도가 감소하게 된다고 생각이 된다. Menon과 Froment[14]는 상업용 0.6 wt% Pt/ $\gamma$ -alumina를 500°C에서 산화시키고, 410°C에서 환원시켰을 경우 410°C n-hexane 개질반응에서 C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>가 86%, C<sub>6</sub>-isomer가 8.8%, MCP 0.2%, benzene이 5.0% 생성되었다고 보고하였다. 본 연구에서 HY를 담체로 하는 경우 C<sub>6</sub>-isomer의 선택도가 70% 정도로 크게 증가하는 것으로 보아 제올라이트 담체의 촉매가 알루미나 담체촉매보다 이성화반응에 대한 선택도가 커서 C<sub>6</sub>-isomer가 많이 생성됨을 알 수 있다. 이는 HY에 존재하는 강한 산점에 의해 이성화반응이 쉽게 일어날 수 있으며, 이 이성화반응의 속도가 금속에서 주로 일어나는 고리형성반응(C<sub>6</sub>-ring closure)보다 상대적으로 크기 때문이라고 생각된다.

Pt 담지량이 1 wt%인 촉매의 소성온도 변화(300, 400 및 500°C)가 생성물에 대한 선택도와 반응의 활성도에 미치는 영향을 관찰하였다. Table 4는 소성온도의 변화가 촉매의 선택도에 미치는 영향을 나타냈다. 500°C에서 소성시킨 촉매는, 벤젠과 분해반응물의 선택도가 감소한 반면, 이성화물의 선택도는 증가하였다. 또한 소성온도가 촉매의 활성에 미치는 영향은 Fig. 2와 같다. 즉, 소성온도가 증가할수록 촉매의 활성이 감소하였으며, 소성온도 변화가 활성 유지도에는 큰 영향을 주지 않았다. 이러한 결과는 Table 2에서 나타난 것과 같이 고온에서 소성시킬 경우 Pt의 소결 때문에 금속의 촉매 역할이 감소하고, 상대적으로 담체의 산점 역할이 증가하여 이성화물의 선택도가 증가하였음을 나타내준다. 이러한 결과에서 촉매의 활성은 금속 활성점에, 촉매의 선택도는 담체의 산점에 큰 관련이 있음을 알 수 있다.

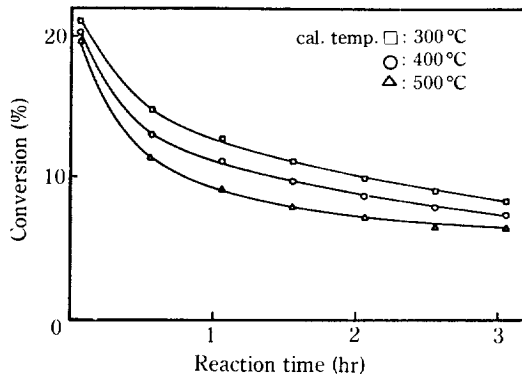


Fig. 2. The effect of calcination temperature on the activity of Pt(1.0)/HY.  
(reduction T = 400 °C, reaction T = 400 °C).

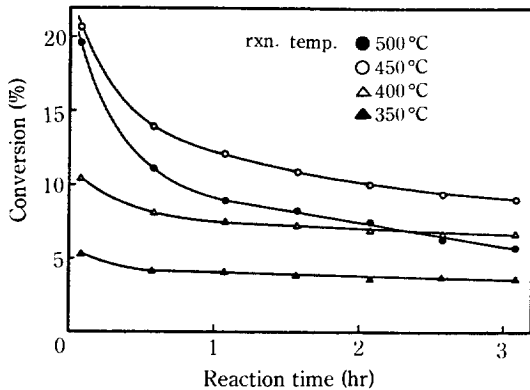


Fig. 3. The activity of Pt(0.5)Re(0.5)/HY at various reaction temperature.  
(pretreatment; calcination T = 400 °C, reduction T = 400 °C).

### 3-3. Pt-Re/HY Zeolite 촉매의 활성도와 선택도

#### 3-3-1. 반응온도의 영향

Pt와 Re를 0.5 wt%씩 담지한 촉매를 400°C에서 소성하여, 반응온도 변화에 따른 촉매의 활성도 변화를 보면 Fig. 3과 같다. 즉, 450°C 이하에서 반응온도의 증가는 촉매의 활성도를 증가시키나, 반응온도가 500°C일 때는 촉매의 활성 저하가 매우 심하며 반응 후 155분에서는 오히려 400°C에서 반응이 일어날 때보다 활성도가 낮게 된다. 이것은 Pt(0.5)Re(0.5)/HY 촉매가 반응온도가 500°C인 경우 HY 산점에 의한 코오크 형성이 많아져서 Pt와 산점의 촉매 활성점을 급격하게 감소시키기 때문이라 생각된다. Woo 등[15]에 의하면 Pt(0.5)Re(0.5)/alumina 촉매는 반응온도가 500°C인 경우에 활성이 450°C보다 증가하는데 이것은

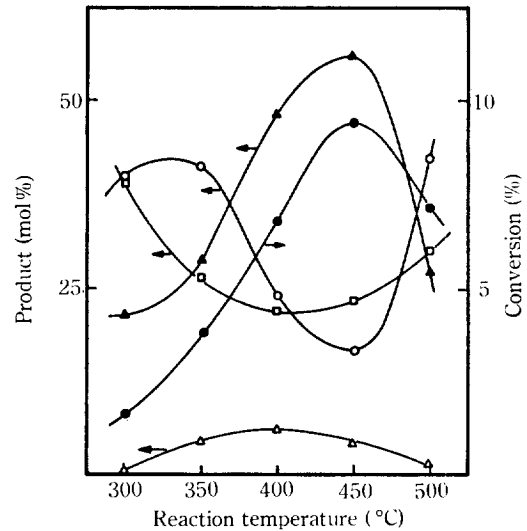


Fig. 4. Product distributions in the n-hexane reforming reaction catalyzed over Pt(0.5)Re(0.5)/HY.  
(pretreatment; calcination T = 400 °C, reduction T = 400 °C)  
○ : C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>      △ : MCP  
□ : Benzene      ● : Conversion  
▲ : Branched C<sub>6</sub> isomer

alumina 담체가 HY 담체보다 코오크에 의한 피독현상이 작기 때문으로 설명할 수 있다.

반응온도 변화에 따른 생성물의 선택도 변화를 Fig. 4에 도시하였다. 벤젠의 선택도는 반응온도의 증가에 따라서 감소하다가 400°C 이상에서 서서히 증가한다. 반면, 생성물 중의 대부분을 차지하는 C<sub>6</sub> 이성화물의 선택도는 반응온도 증가에 따라서 급격히 증가하여 450°C 부근에서 최대가 되며 그 이상에서 급격히 떨어진다. 이는 분해반응의 선택도가 450°C 이상에서 급격히 증가하며, 또한 벤젠의 선택도의 증가함에 기인된다고 생각된다. MCP의 생성이 적은 것은 일단 생성되며 HY에 있는 강한 산점에 의해서 바로 이성화반응을 일으키기 때문이라고 설명할 수 있다. 생성물 분포와 촉매의 활성도가 급격히 변화하는 400-500°C에서의 생성물 선택도 변화를 Table 5에 나타내었다. 반응온도가 450°C일 때 촉매의 활성과 이성화반응에 대한 선택도가 가장 높고, 분해반응에 대한 선택도가 가장 낮다. 이것은 Pt(0.5)Re(0.5)/HY 촉매의 반응온도에 따른 반응 경로가 450°C를 경계로 크게 바뀌며, 촉매의 활성은 이성화반응에 의존함을 알 수 있다. 이러한 결과는 최근에 Woo 등[15]이 알루미늄 담체의 Pt-Re 촉매의

n-hexane 개질반응에서 촉매활성이 탈수소고리화 반응에 의존하며 주생성물인 벤젠과 C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> 분율이 반응온도가 450°C일 때 각각 최대와 최소를 나타낸다고 보고한 것과 크게 다른 결과이다. 이것은 n-hexane의 개질반응 경로가 담체의 산도변화에 크게 의존함을 나타낸다.

### 3-3-2. 소성온도의 영향

Pt와 Re를 각각 0.5 wt%씩 담지한 촉매의 소성을 각각 400°C, 500°C에서 하였을 때 촉매의 활성도 변화는 Fig. 5와 같다. 400°C에서 소성시킨 촉매의 경우 반응온도가 400°C에서 450°C로 증가하면서 활성도가 상당히 증가하였으나, 500°C에서 소성시킨 촉매는 400°C에서 소성시킨 촉매보다 반응온도가 450°C에서 활성이 작으며, 반응 후 3시간이 지나면 반응온도가 400°C 경우의 활성도와 큰 차이를 보이지 않는다. 이는 반응온도가 450°C일 때 HY 산점에 의한 코오크화반응 때문에 촉매가 급격히 비활성화되기 때문으로 설명할 수 있다. 소성온도와 반응온도의 변화에 따른 Pt-Re 촉매의 생성물 선택도를 Table 6에 나타내었다. 소성온도가 500°C인 경우가 400°C인 경우보다 분해반응에 대한 선택도가 크며 이성화반응에 대한 선택도는 감소하게 된다. 이는 소성온도가 증가하면서 분해반응에 높은 활성을 나타내는 Pt-Re 이원금속 cluster가 형성되었기 때문으로 생각된다. Benzene과 MCP에 대한 선택도

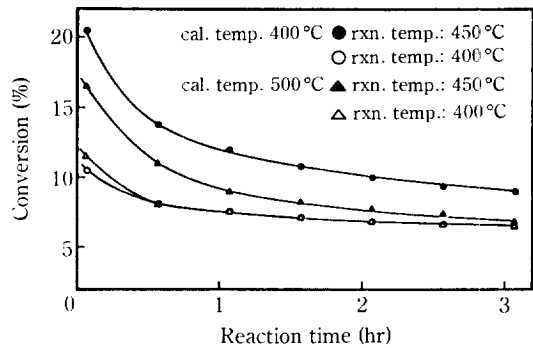


Fig. 5. The effect of calcination temperature on the activity of Pt(0.5)Re(0.5)/HY.

는 반응온도가 400°C인 경우에는 소성온도가 500°C인 경우가 400°C 경우보다 약간 증가하나 반응온도가 450°C인 경우 MCP의 선택도는 3.9%에서 1.6%로 감소한다. 이는 MCP의 생성에 필요한 활성점이 코오크로 인한 비활성화에 가장 영향을 많이 받는 것으로 생각된다. 이러한 결과는 소성온도에 따라서 형성되는 Pt-Re 이원금속 cluster의 구조 및 크기가 달라지기 때문이라 생각된다. <sup>129</sup>Xe NMR과 ESCA를 사용하여 형성된 cluster의 분석연구를 현재 수행하고 있다.

### 3-4. Pt/HY와 Pt-Re/HY 촉매의 비교

Pt-Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 이원금속 촉매는 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매에 비해서 안정성이 우수한 것으로 Klusdahl[16] 및 Cecil 등[17]에 의해서 보고되었다. 증진된 안정성은 Re에 의한 담체의 산도의 modification, Pt 성분의 안정화, 코오크의 형성 감소 등의 이유로 설명된다[18]. HY를 담체로 하는 경우도 Re이 첨가되면 촉매의 비활성화 속도를 감소시켜 안정성이 증진되는 것을 알 수 있다(Fig. 6). Shum 등[19]은 Pt-Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매에 의한 n-hexane 개질반응에서 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 물리적인 혼합물보다 수소첨가 분해반응에 대한 선택도가 높고 이것은 Pt와 Re의 합금이 형성되었

Table 5. The selectivity of Pt-Re/HY zeolite<sup>b</sup> with variation of reaction temperature

Rxn. Temp. (°C)	Products <sup>a</sup> (mol%)				Conversion (%)
	C <sub>1</sub> -C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> isomer	MCP	Benzene	
400	25.0	45.5	5.1	21.0	7.0
450	16.6	56.2	3.9	23.3	9.4
500	34.8	27.2	1.1	29.7	7.2

<sup>a</sup>The data is obtained at 155 minutes of reaction.

<sup>b</sup>Pretreatment calcination T=400°C; reduction T=400°C.

Table 6. The effects of calcination temperature on the selectivity of Pt(0.5)Re(0.5)/HY

Cal. Temp. (°C)	Rxn. Temp. (°C)	Products <sup>a</sup> (mol%)				Conversion (%)
		C <sub>1</sub> -C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> isomer	MCP	Benzene	
400	400	23.7	48.6	5.7	21.9	6.8
	450	16.6	56.2	3.9	23.3	9.4
500	400	24.7	43.6	7.9	28.9	6.7
	450	21.6	52.4	1.6	24.4	7.3

<sup>a</sup>The data were obtained at 155 minutes of reaction.

Table 7. The selectivity of Pt and Pt-Re catalysts supported on HY zeolite

Catalysts <sup>a</sup> (wt%)	Rxn. Temp.(°C)	Products (mol%)			
		C <sub>1</sub> -C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> isomer	MCP	Benzene
Pt(0.5)/HY	400	10.4	71.2	2.1	16.3
	450	18.2	34.7	4.1	43.4
Pt(0.5)Re(0.5)/HY	400	23.7	48.6	5.7	21.9
	450	16.6	56.2	3.9	23.3

<sup>a</sup> Pretreatment calcination T = 400 °C, reduction T = 400 °C.

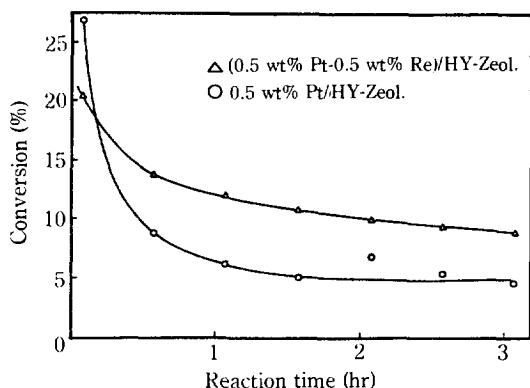


Fig. 6. The effect of Re on the activity of Pt-Re/HY.

(pretreatment; calcination T = 400 °C, reduction T = 400 °C, reaction T = 450 °C).

기 때문이라고 보고하였다. 본 연구에서도 Pt(0.5)/HY와 비교하면 Pt(0.5)Re(0.5)/HY 촉매가 수소첨가 분해반응의 생성물인 C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> 화합물의 선택도가 반응온도가 400°C인 경우 증가하는 것으로 보아서 (Table 7) Pt-Re 이원금속 cluster가 HY를 담체로 하는 경우에도 형성되었다고 볼 수 있다. 이것은 수소흡착 실험에서 Pt-Re bimetallic cluster가 형성되었음을 암시하는 결과와 잘 일치한다. Pt 촉매의 경우 반응온도가 400°C에서 450°C로 증가함에 따라서 벤젠과 분해반응물에 대한 선택도가 훨씬 증가하고, 반대로 이성화물에 대한 선택도는 격감한다. Re이 첨가된 Pt-Re 촉매는 낮은 반응온도(400°C)에서는 벤젠과 분해반응에 대한 선택도가 Pt의 경우보다 높으며, 반응온도가 450°C인 경우는 분해반응에 대한 선택도는 감소하나, 이성화물에 대한 선택도는 급격하게 증가한다.

Pt 촉매의 경우 450°C에서 개질반응에 상당히 좋은 선택도를 나타내지만, Fig. 6과 같이 촉매의 활성저하가 큰 문제가 된다. Pt-Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매에 비하여 Pt-Re/HY 촉매는 반응온도가 400°C인 경우 C<sub>6</sub>-isomer에 대한 선택도가 2배 이상 큰데 (Pt-Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

: 18.0%, Pt-Re/HY: 47.1%) 이것은 HY 담체 자체가 알루미늄 담체보다 이성화반응에 대한 활성이 크기 때문에 설명된다. 그러나 benzene과 MCP에 대한 선택도는 감소하는 것으로 나타났다. 따라서 담체로 HY를 사용하는 경우는 알루미늄 담체보다 이성화 화합물이 많이 생성된다.

## 5. 결 론

HY를 담체로 사용한 Pt와 Pt-Re 이원금속 촉매에 의한 n-hexane 개질반응 연구결과를 요약하면 다음과 같다.

1. Re/HY는 수소를 흡착하지 않았으며 Pt(0.5)Re(0.5)/HY의 수소흡착량(H/M)은 Pt(0.5)/HY의 H/M 값의 1/3 정도로 감소하였다.
2. Pt/HY 촉매는 Pt 담지량이 증가할수록 벤젠의 선택도는 증가하고 C<sub>6</sub> 이성화물의 선택도는 감소하였다.
3. Pt-Re/HY 촉매는 Pt/HY 촉매에 비해서 이성화물에 대한 선택도는 떨어지며, 분해반응물에 대한 선택도는 더 크다. 또한 Pt-Re 촉매는 반응온도가 450°C까지는 활성도와 이성화물에 대한 선택도는 증가하나, 450°C 이상에서 촉매의 활성저하가 심하며 이성화물에 대한 선택도도 감소한다.
4. 소성온도가 높아지면서 Pt-Re/HY 촉매는 분해반응과 탈수소고리화 반응물에 대한 선택도가 증가하나 Pt/HY 촉매는 그 반대의 경향을 나타낸다.
5. Pt-Re/HY 촉매는 Pt-Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>보다 C<sub>6</sub> 이성화물에 대한 선택도가 2배 이상 크다.
6. Pt/HY 촉매보다 Pt-Re/HY 촉매는 2배 이상의 안정성을 갖는다.

위의 결과는 Pt-Re/HY가 소성과 환원의 전처리 후 HY 제올라이트 담체위에 Pt와 Re의 이원금속 cluster가 형성되었으며, 이 이원금속 cluster의 크기 및

구조는 소성온도에 따라 변화하는 것을 나타낸다. 또한 n-hexane 개질반응에서 촉매담체의 산도 증가에 따라 이성화물에 대한 선택도가 증가하며, 반응경로는 담체의 산도와 반응온도에 민감하게 변하는 것을 알 수 있었다. Pt(0.5)Re(0.5)/HY 이원금속 촉매의 활성과 안정도가 Pt(0.5)/HY 촉매보다 2배 이상 높았다.

## 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. Ponec, V. and Sachtler, W.M.H.: *J. Catal.*, **24**, 250 (1972).
4. Shum, V.: Ph.D. Thesis at Northwestern University (1985).
5. Finlayson, O.E. and Clarke, J.K.A.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **80**, 191 (1984).
6. Roberti, A., Ponec, V. and Sachtler, W.M.H.: *J. Catal.*, **28**, 381 (1973).
7. Callender, W.L., Brandenberger, S.G. and Meerbot, W.K.: *Proc. 5th Int. Cong. Catal.*, 1265, North-Holland, Amsterdam (1973).
8. Park, S.H., Ming, C. and Sachtler, W.M.H.: *App. Catal.*, **19**, 349 (1985).
9. Freel, J.: *Prep. Div. of Pet. Chem. A.C.S.*, 10 April (1973).
10. Paryjczak, T. and Gebauer, D.: *J. Colloid Interface Sci.*, **72**, 181 (1973).
11. De Mallman, A. and Barthomeuf, D.: 11th North Am. Meeting of the Catal. Soc., Paper No., All, Dearborn, USA (1989).
12. Stoop, F., Toolenaar, F.J.C.M. and Ponec, V.: *J. Catal.*, **73**, 50 (1982).
13. Primet, M.: *J. Catal.*, **88**, 273 (1984).
14. Menon, P.G. and Forment, G.F.: *J. Catal.*, **59**, 138 (1979).
15. Woo, S.I., Noh, O.S., Yang, O.B. and Kim, Y.G.: *HWAHAK KONGHAK*, **27**, 729 (1989).
16. Klusdahl, H.E.: U.S. Patent 3,415,737 (1968).
17. Cecil, R.R., Kmak, W.S., Sinfelt, J.H. and Chambers, L.W.: *Oil Gas J.*, **70**, 50 (1972).
18. Johnson, M.F.L.: *J. Catal.*, **39**, 487 (1975).
19. Shum, V.K., Butt, J.B. and Sachtler, W.M.H.: *J. Catal.*, **99**, 126 (1986).