

이원금속 촉매의 접촉개질 반응 성능 연구

I. Pt-Mo 이원금속의 특성과 반응성

김영길 · 연태현 · 유 룡* · 이재의†

아주대학교 공업화학과

*한국과학기술원 화학과

(1995년 11월 13일 접수, 1996년 9월 4일 채택)

Studies of Bimetallic Catalysts Performance in Naphtha Reforming

I. The Nature and Reactivity of Pt-Mo Bimetallic Catalysts

Young Kil Kim, Tae Hun Yeon, Ryong Ryoo* and Jae Eui Yie†

Dept. of Applied Chemistry, Ajou University, Suwon 442-749, Korea

*Dept. of Chemistry and Center for Molecular Science,

Korea Advanced Institute of Science and Technology, Taeduk Science Town, Taejeon 305-701, Korea

(Received 13 November 1995; accepted 4 September 1996)

요 약

γ - Al_2O_3 에 담지된 Pt-Mo 이원금속의 특성에 대한 전반적인 연구를 ^{27}Al NMR, ^{129}Xe NMR, TEM 그리고 수소흡착 측정 등을 통하여 수행하였다. 또한 n-hexane 탈수소고리화 반응을 선정하여 연구하였다. Pt-Mo 이원금속 시료들에 대한 ^{129}Xe NMR 스펙트럼에서의 화학적 변위는 Mo의 양을 증가시키기에 따라 줄어들었다. 이것은 Pt-Mo 이원금속입자의 형성을 의미한다고 볼 수 있다. 1 wt% Pt/ γ - Al_2O_3 에 Mo를 0.1-0.5 wt% 첨가한 Pt-Mo 이원금속 촉매의 n-hexane 탈수소고리화 반응에 대한 촉매 반응성은, 비활성성분인 Mo가 Pt입자의 표면을 덮음으로써 활성성분들인 Pt를 잃어버리게 되기 때문에, Mo의 양이 증가함에 따라 급격히 줄어들었다. 그러나 1 wt% Pt/ γ - Al_2O_3 에 0.01 wt% Mo를 첨가한 Pt-Mo 이원금속 촉매의 경우는 활성이 증가하였다. 이것은 Mo가 아주 소량으로 첨가된 경우에는 Pt와 γ - Al_2O_3 사이의 계면에 존재하게 되어 Pt 입자를 안정화시키고 전자적인 효과도 발생되기 때문에 반응성이 촉진되는 것으로 사료된다.

Abstract—The formation of Pt-Mo bimetallic clusters on γ - Al_2O_3 has been investigated using magic angle spinning ^{27}Al NMR spectroscopy, ^{129}Xe NMR spectroscopy, transmission electron microscopy, hydrogen chemisorption and catalytic dehydrocyclization of n-hexane. The chemical shift in ^{129}Xe NMR for the Pt-Mo/ γ - Al_2O_3 system decreased with the addition of Mo, indicating the formation of Pt-Mo bimetallic clusters. The formation of the bimetallic clusters with the addition of 0.1-0.5 wt% Mo to 1 wt% Pt/ γ - Al_2O_3 led to a remarkable decrease in the catalytic activity, probably due to the Pt atoms being masked physically by the Mo atoms located on the surface of the Pt particles. On the contrary, the catalytic activity increased significantly when 0.01 wt% Mo was added. The small quantity of Mo seemed to be located at the Pt-alumina interface, stabilizing the cluster by anchoring to the support. Electronic effects due to the Mo addition may also be suggested to enhance the activity.

Key words: Bimetallic Catalyst, Reforming, Pt-Mo, Xe-NMR

1. 서 론

접촉개질 공정은 주요한 석유 정제 공정 중의 하나이며 저 옥탄가 (40-60)의 나프타를 고 옥탄가(90-100)의 가솔린으로 전환시켜 휘발유의 고급화를 가능하게 하며, 특히, 수소를 다량 생산하여 탈황, 탈질 등의 수첨처리 공정에 공급함으로써 석유화학 제품 고급화에 크게 기여하고 있다.

1950년대와 1960년대에는 접촉개질 반응에 단일 금속의 Pt/ Al_2O_3 촉

매의 사용이 지배적이었으나 1970년대 들어와서는 Pt-Ir과 Pt-Re의 이원금속 촉매가 단일금속 Pt 촉매를 대신하게 되었다[1].

Carter[2] 등은 Pt-Ir 및 Pt-Re 이원금속 촉매가 Pt/ Al_2O_3 촉매보다도 접촉개질 반응에서 활성이 크고 비활성화 속도가 느린 것을 Pt에 첨가된 Ir 및 Re의 높은 수소첨가 분해 반응성으로 인해 탄소 피독층이 생성되는 속도가 단일금속의 Pt촉매보다도 더 느린 때문인 것으로 설명하였다. 이들 이원금속 촉매는 Pt 단일금속일 때보다 촉매 안정성과 고 옥탄가 생성물로의 선택성이 현격히 증가하였다. 그러

나 이들 특성의 증진 원인에 대해서는 아직도 논란이 많으며 대략 다음과 같이 설명하고 있다[3]. (i) Pt와 합금을 만들어 기하학적 및 전자적 특성이 변화. (ii) sintering을 억제. (iii) 담체표면에 안정되게 자리잡은 제2원소가 Pt 금속과 상호작용함. (iv) 수소첨가 분해 반응성이 증가. (v) 수소첨가 분해 반응성이 감소함. (vi) 표면 탄소 퇴적층의 형성을 억제함. (vii) 수소화 반응성이 큼. (viii) 제2원소 이온에 의한 탄소 퇴적층의 수소화 반응증진. 더군다나, 이들의 작용은 증진제의 종류에 따라, 반응하는 탄화수소의 종류 및 반응조건에 따라 증진작용이 다르게 나타나고 있으며 현재까지 많이 연구되어온 Ir과 Re의 경우에 있어서도 이들 원소의 작용이 다른 것으로 보고되었다. 그 밖에도 Sn, Mo, Ge, Pb 등의 첨가 효과에 대해서도 많은 연구가 시도되어, 각각 수소화 및 탈수소화의 촉진, 수소첨가 분해 반응성의 증진 등을 통하여 반응성 및 선택성을 증진시키거나 촉매의 비활성화를 억제하고 있다.

Yermakov[4] 등은 Pt-Mo/SiO₂ 촉매에서 에탄의 수소첨가 분해 반응성이 크게 증가하는 것을 Pt원자와 Mo(II) 이온이 화학결합하는 것으로 설명하였으며, Tri[5] 등은 Pt-Mo/SiO₂ 촉매에서 Pt와 Mo 사이의 상승효과가 부탄의 가수소분해 반응의 활성을 증진시킨다고 하였다. 또 Yashu[6] 등은 anchoring 방법과 전통 담지 방법으로 제조한 Pt-Mo/SiO₂ 촉매를 펜탄 전환반응에 사용하여 특성을 비교 분석한 결과, anchoring 방법을 통해서 제조한 Pt-Mo 이원금속 촉매가 Pt₃Mo₂⁺·(-O-Si₂)₂ 그룹을 형성하여 높은 활성과 가수소분해 반응 선택성을 나타내는 것을 보였다. 이들 Pt-Mo cluster는 화학 양론적 조성을 가지며, 고분산된 이원금속 성분들이 표면착물을 형성하여 만든 것으로 간주되었다.

한편, 전통담지 방법으로 제조한 Pt-Mo 이원금속 촉매는 담지상이 Pt 입자들, 여러 가지 MoO₃, 그리고 Pt-Mo 합금의 혼합결정들로 대부분 이루어져 있으며, 이러한 혼합상에 의한 상승효과로 인하여 Pt 촉매에서보다도 알칸 전환반응 및 가수소분해 반응 선택성이 높게 나타나는 것으로 해석하였다.

이와 같이 그 동안 연구되어온 이원 금속쌍들은 매우 많으며, 그들 대부분은 제조방법을 변경하여 표면 구조 등의 특성차이를 유발시켜 모형반응의 반응성과 연관되는 연구가 많았고, 이들 표면 구조 및 전자적인 특성에 대한 연구가 많았으나, 단편적이고 반응환경과는 거리가 먼 조건에서 특성확인이 많았다. 그러므로, 잘 분산된 금속담지 촉매 연구에 최근 각광을 받고 있는 ¹²⁹Xe-NMR을 이용하여 표면 구조와 전자적인 특성을 외부에 노출시키지 않는 반응 기체 분위기 아래에서 살펴보고자 하는 시도[7]가 국내에서도 활발히 이루어져 있으므로 이 방법을 집축개질 촉매반응의 촉매쌍들에 대해 적용하면 명확한 해석이 미진했던 이원금속 촉매의 active site에 대한 논란 문제도 어느 정도 해결할 수 있을 것으로 기대되고 있다.

특히, 금속의 종류에 따라 ¹²⁹Xe-NMR의 화학적 변화가 구별될 수 있으므로 최근에는 두 가지 금속이 동시에 담지된 이원금속 촉매의 연구[8-10]에도 이용되고 있다. 따라서 본 연구에서는 Pt-Mo/γ-Al₂O₃ 이원금속 촉매들의 특성확인에 ¹²⁹Xe-NMR법을 사용하였으며, 그 밖에도 ²⁷Al NMR, TEM, 그리고 H₂ 화학흡착법 등을 이용하여 Pt에 Mo를 첨가하였을 때 이원금속 클러스터가 생성되는 것을 확인하고자 하였다. 또한 n-hexane의 반응성 연구로부터 Pt-Mo의 집축개질 촉매가능성을 검토하였다.

2. 실험

2-1. 촉매 제조

2-1-1. Pt/γ-Al₂O₃

함침법으로 H₂PtCl₆·6H₂O(Shinyo Pure Chemicals, 37%)를 γ-Al₂O₃

에 함침시킨 후 393 K에서 2시간 건조시킨 다음, 흐름반응기에 넣은 뒤 O₂(> 1 l·min⁻¹·g⁻¹)를 흘리면서 298 K에서 773 K까지 승온시키고 나서 2시간 더 소성시켜 1 wt% Pt/γ-Al₂O₃ 촉매를 제조하였다.

2-1-2. Mo/γ-Al₂O₃

(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O(Aldrich)를 사용하여 촉매제조를 Pt촉매와 동일하게 실시하여 0.01 wt% 그리고 1 wt% Mo/γ-Al₂O₃ 촉매를 각각 제조하였다.

2-1-3. Pt-Mo/γ-Al₂O₃

위에서 제조한 1 wt% Pt/γ-Al₂O₃ 촉매에 (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O를 함침시킨 후 전처리 과정을 동일하게 실시하여 Pt함량이 1 wt%인 Pt-Mo/γ-Al₂O₃(Pt/Mo=2, 10, 100) 이원금속 촉매를 제조하였다.

2-2. 촉매 특성 평가

2-2-1. H₂ 화학흡착

수소 화학흡착 실험은 전형적인 부피형 흡착장치를 사용하여 수소를 400 ml/min로 흘리면서 서서히 온도를 올려 673 K에서 2시간 촉매를 활성화시킨 후, 673 K에서 진공으로 뿜은 뒤 296 K에서 수소 흡착실험을 행하였다.

수소 흡착량 측정은 일정량의 고순도 수소를 촉매가 들어있는 NMR stopcock(10 mm)에 채운 다음 30분 후 흡착이 포화되었을 때의 평형압력(50, 100, 150, 200, 250, 300 torr)을 측정하여 평형압력 결과로부터 전체 흡착 등온선을, 그리고 30분간 진공상태(296 K)에서 배기한 후 전체 흡착 등온선을 구하는 방법과 동일하게 실시하여 가역적인 흡착 등온선을 구한 후, 압력이 0인 상태의 흡착량을 역외삽하여 구하였다.

2-2-2. ¹²⁹Xe-NMR

¹²⁹Xe-NMR 실험은 Ryoo 등이 개발한 방법에 따랐다[11]. 환원처리를 한 시료에 400 torr의 Xe 기체를 흡착시켜 평형에 도달한 후 296 K에서 30분 동안 더 두었다가, ¹²⁹Xe핵에 대한 공명 주파수를 83.0 MHz로하여 Bruker AM-300 분광기를 사용하여 스펙트럼을 얻었다. 스펙트럼들은 delay time이 0.55s인 pulse를 500-200,000번 정도 반복하여 얻었다.

2-2-3. ²⁷Al-NMR

²⁷Al magic angle spinning NMR 스펙트럼은 Bruker AM-300 분광기에서 얻었다. Spinning speed는 3.5 kHz, ²⁷Al의 공명주파수는 78.2 MHz 그리고 recycle delay는 2s로 하였으며, 화학적 변화는 Al(H₂O)₆³⁺를 기준으로 하였다.

2-2-4. TEM

미세 분말량의 촉매를 메탄올에 초음파 분산시킨 후에 micro-porous carbon grid에 분산액을 한 방울 떨어 뜨리고 건조시켜, TEM 시료를 제조하였다. TEM 사진은 200 KeV에서 작동하는 JEM 2000-EX(JEOL)를 사용하여 얻었다.

2-3. n-Hexane 집축개질 반응

773 K에서 소성한 촉매를 H₂(> 400 ml·min⁻¹·g⁻¹)를 흘리면서 298 K에서 773 K까지 승온시키고 나서 773 K에서 2시간 더 환원처리하였다. 이 온도에서 반응물을 MFC(mass flow controller)를 사용하여 24 ml/min(H₂/HC=10)으로 일정하게 흘리면서 n-hexane의 집축개질 반응을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. H₂ 흡착

Table 1에 Pt, Mo 단일금속 촉매와 Pt-Mo 이원금속 촉매의 수소 흡착 결과를 나타내었다. H₂/M 값은 1 wt% Pt/γ-Al₂O₃ 단일금속 촉

Table 1. Hydrogen chemisorption for Pt-Mo/ γ -Al₂O₃ at 296 K

Sample	H _{Total} /M ^a	H _{Re} /M ^b	H _{Ir} /M ^c
1 wt% Pt/ γ -Al ₂ O ₃	1.37	0.42	0.95
1 wt% Pt-0.01 wt% Mo/ γ -Al ₂ O ₃	1.58	0.53	1.05
1 wt% Pt-0.5 wt% Mo/ γ -Al ₂ O ₃	0.41	0.06	0.35
1 wt% Mo/ γ -Al ₂ O ₃	0.20	0.00	0.20

^aH_{Total}/M is for the total adsorption of hydrogen on the catalyst after reduction in hydrogen and evacuation at 673 K. ^bH_{Re}/M is for weakly adsorbed hydrogen, determined by effecting a second adsorption series after evacuation of catalyst sample for 30 minutes at 296 K following completion of total adsorption. ^cH_{Ir}/M is for irreversibly adsorbed hydrogen and is obtained as the difference between H_{Total}/M and H_{Re}/M.

매에서 0.95 그리고 1 wt% Mo/ γ -Al₂O₃ 단일금속 촉매에서 0.20으로 나타나서 Mo에는 수소흡착이 거의 이루어지지 못하는 것을 볼 수 있다. 그러나 Mo가 0.5 wt% 첨가된 1 wt% Pt-0.5 wt% Mo/ γ -Al₂O₃ 이원금속 촉매에서는 0.35 그리고 1 wt% Pt-0.01 wt% Mo/ γ -Al₂O₃ 이원금속 촉매에서는 1.05로 각각 나타났다.

Tri[12] 등은 PtMo/Y 이원금속 촉매에서 담지된 Mo가 금속상태 보다는 완전히 환원이 이루어지지 못한 상태로 Pt 표면에 존재하여 수소를 흡착할 수 있는 Pt의 활성점을 감소시키기 때문에 Pt 단일금속 촉매에 비하여 수소 흡착능력의 급격한 감소가 발생하는 것으로 설명하였다. 또한 Samant[13] 등도 PtMo/Y 이원금속 촉매를 XAS (X-ray Absorption Spectroscopy)로 분석하여 Pt/Y 단일금속 촉매에 Mo가 첨가되면 클러스터의 크기가 증가하기보다는 완전히 환원되지 않은 상태의 Mo가 Pt 클러스터의 표면에 일부는 Mo²⁺ 상태로 존재하는 것으로 설명하였다. 따라서 Mo가 0.5 wt% 첨가된 Pt-Mo 이원금속 촉매에서는 첨가되는 Mo가 Mo 또는 MoO₃로 Pt 클러스터를 덮어서 수소를 강하게 흡착할 수 있는 Pt의 활성점을 감소시키므로 H/M 값이 Pt 단일금속 촉매에 비하여 상당히 감소하지만, Mo가 0.01 wt%로 아주 소량으로 첨가된 Pt-Mo 이원금속 촉매에서는 Mo가 Pt 클러스터를 안정화시키고 또한 Mo 자신도 수소를 흡착하여 H/M 값이 Pt 단일금속 촉매에 비하여 다소 증가하는 것으로 사료된다.

3-2. ²⁷Al NMR

Fig. 1은 Pt-Mo/ γ -Al₂O₃ 촉매의 ²⁷Al magic angle spinning NMR 스펙트럼을 나타낸 것이다. ²⁷Al의 화학적 변위는 Al 원자의 배위수에 의해 첫번째로 지배받는다. Octahedral Al의 화학적 변위는 [Al-(H₂O)₆]³⁺ 기준으로 하여 0-20 ppm의 범위에서 변하게 되지만, tetrahedral Al의 화학적 변위는 0-80 ppm의 범위내에 있게 된다. 1 wt% Mo/ γ -Al₂O₃(Fig. 1a) 단일금속 촉매에서는 tetrahedral과 octahedral의 화학적 변위뿐만 아니라 -12 ppm에서 새로운 peak가 형성된 것을 볼 수 있다. 이 새로운 peak는 relaxation delay time을 바꿔주면서 NMR로 스펙트럼을 반복적으로 얻을 때 분명하게 나타나므로, Mo와 γ -Al₂O₃의 강한 상호작용에 의해 형성된 Al₂(MoO₄)의 표면종[14]에 해당하는 것으로 보이며, 이 촉매를 환원시킨 경우에도(Fig. 1b) 스펙트럼상에서 계속 나타나고 있는 것을 볼 수 있다. 그러나 그 peak의 크기는 소성시킨 촉매에 비해서 작아지는 것으로 보아 γ -Al₂O₃ 위에 존재하는 Mo가 일부 환원되어 Mo와 γ -Al₂O₃ 사이의 상호작용이 약해지는 것으로 볼 수 있다. 그러나 1 wt% Pt/ γ -Al₂O₃(Fig. 1c) 촉매에서는 1 wt% Mo/ γ -Al₂O₃ 촉매와는 다르게 tetrahedral과 octahedral Al의 화학적 변위 밖에 나타나지 않아서 Pt- γ -Al₂O₃ 상호작용은 Mo- γ -Al₂O₃ 상호작용과는 다른 것을 알 수 있다.

또한 Mo와 γ -Al₂O₃ 사이의 상호작용이 Pt의 존재하에서, 그리고 전처리 과정에 따라 어떻게 변하는가를 1 wt% Pt-0.5 wt% Mo/ γ -Al₂O₃

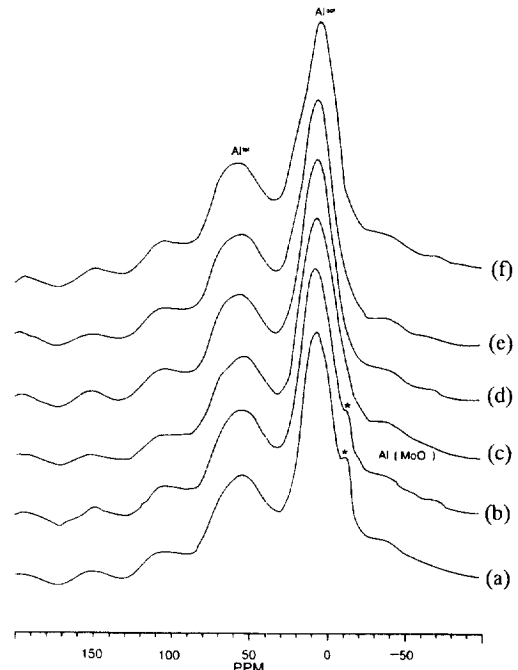


Fig. 1. ²⁷Al NMR spectra of Pt-Mo/ γ -Al₂O₃. (a) 1 wt% Mo/ γ -Al₂O₃ (calcination), (b) 1 wt% Mo/ γ -Al₂O₃ (reduction), (c) 1 wt% Pt/ γ -Al₂O₃ (reduction), (d) 1 wt% Pt-0.5 wt% Mo/ γ -Al₂O₃ (calcination), (e) 1 wt% Pt-0.5 wt% Mo/ γ -Al₂O₃ (reduction), (f) 1 wt% Pt-0.01 wt% Mo/ γ -Al₂O₃ (reduction).

O₃(Fig. 1d, e)와 1 wt% Pt-0.01 wt% Mo/ γ -Al₂O₃(Fig. 1f) 이원금속 촉매들에서 살펴보았다. 그러나 1 wt% Mo/ γ -Al₂O₃ 촉매와는 다르게 tetrahedral과 octahedral Al의 화학적 변위 밖에 나타나지 않아서 촉매의 전처리 과정에 관계없이 1 wt% Pt/ γ -Al₂O₃ 촉매에 Mo가 첨가되면 Mo와 γ -Al₂O₃ 담체사이의 상호작용이 억제되는 것을 알 수 있다.

따라서 첨가되는 Mo는 γ -Al₂O₃ 담체의 비어있는 자리보다는 γ -Al₂O₃ 담체에 존재하고 있는 Pt 클러스터의 표면을 더 선호하여 Pt 클러스터를 덮는 것으로 사료된다.

3-3. ¹²⁹Xe-NMR

γ -Al₂O₃ 담체에 존재하는 Pt와 Mo의 특성을 살펴보기 위하여 773 K에서 O₂로 소성한 다음, static reduction시켜 Pt와 Mo 클러스터로 환원시키고 나서, xenon을 흡착시켜 얻은 ¹²⁹Xe-NMR의 스펙트럼을 Fig. 2에 나타내었다. γ -Al₂O₃의 화학적 변위는 67.1 ppm, 0.01 wt% Mo/ γ -Al₂O₃와 1 wt% Mo/ γ -Al₂O₃ 단일금속 촉매의 화학적 변위는 70.6, 70.3 ppm으로 γ -Al₂O₃ 담체에 비하여 약 3 ppm 정도 증가하여 Mo와 Xe의 상호작용은 거의 없다는 것을 나타내고 있다. 그러나 1 wt% Pt/ γ -Al₂O₃ 단일금속 촉매의 화학적 변위는 218.8 ppm으로 Pt와 Xe의 상호작용은 상당히 크다는 것을 알 수 있다[10].

Fig. 3에는 Pt-Mo 이원금속 촉매의 ¹²⁹Xe-NMR의 스펙트럼을, 그리고 Fig. 4에는 Mo/(Pt+Mo) 비에 따른 화학적 변위를 각각 나타내었다. 1 wt% Pt-0.5 wt% Mo/ γ -Al₂O₃, 1 wt% Pt-0.1 wt% Mo/ γ -Al₂O₃, 그리고 1 wt% Pt-0.01 wt% Mo/ γ -Al₂O₃ 이원금속 촉매들의 화학적 변위는 128.8 ppm, 149 ppm, 그리고 166.8 ppm으로 각각 나타나고 있는 것으로 보아 1 wt% Pt/ γ -Al₂O₃에 Mo가 첨가되면 upfield shift하는 것을 알 수 있다. 즉, 첨가된 Mo가 Pt 클러스터 표면을 선호하기 보다는 Pt 클러스터가 없는 γ -Al₂O₃ 표면을 더 선호한다면 Xe와 상호작용이 강한 Pt 활성점이 1 wt% Pt/ γ -Al₂O₃ 단일금속 촉매에 거의 비슷한 수준으로 남아있게 되므로 Pt-Mo 이원금속 촉매의 화학적 변

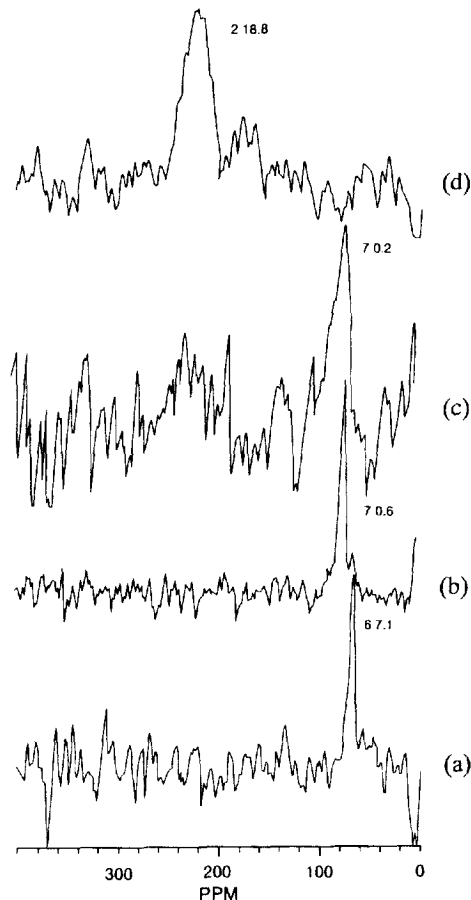


Fig. 2. ^{129}Xe -NMR spectra of xenon adsorbed on (a) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (b) 1 wt% Mo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (c) 0.01 wt% Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (d) 1 wt% Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. All the spectra were measured at 296 K and 53.3 KPa.

위는 1 wt% Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 단일금속 촉매보다는 약간 높게 나타나거나 거의 비슷하게 나타날 것으로 생각할 수 있다. 그러나 Pt에 Mo가 첨가되면 화학적 변위는 Mo양에 거의 의존하여 upfield shift하므로 첨가된 Mo의 대부분은 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 표면보다는 Pt 클러스터의 표면을 선택하는 것으로 사료된다. 그러므로 본 연구에 사용한 Pt-Mo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 이원금속 촉매는 Mo가 Pt를 일부분 덮어싸는 형태의 이원금속 구조로 존재하는 것으로 사료되나[12], ^{129}Xe -NMR의 화학적 변위는 담체에 존재하는 클러스터의 크기 및 상태 등에도 상당히 의존하여 변하므로 이 부분에 대한 고려도 배제할 수는 없다.

3-4. TEM

Fig. 5에는 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 담체에 존재하는 Pt, Mo 단일금속 클러스터 및 Pt-Mo 이원금속 클러스터의 상태를 TEM을 사용하여 측정하여 나타내었다. 1 wt% Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Fig. 5a) 단일금속 촉매에서 Pt 클러스터는 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 담체에 잘 분산된 상태로 존재하고 있으며, 1 wt% Mo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Fig. 5b) 단일금속 촉매에서 Mo클러스터는 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 표면에 판상 형태로 분산되어 있는 것으로 보인다.

그러나 1 wt% Pt-0.01 wt% Mo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Fig. 5c)와 1 wt% Pt-0.5 wt% Mo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Fig. 5d) 이원금속 촉매들에서는 Mo가 첨가되어 일부는 다소 크기가 증가되고 나머지 부분은 작은 클러스터로 존재하는 이원적인 형태로 존재하는 것을 볼 수 있다.

본 연구에서는 Mo 첨가에 따른 Pt 클러스터 크기의 변화 및 Pt 표면적의 손실에 대한 구체적인 분석이 이루어지지 못하였으므로 이 부분에 대해서는 앞으로 더 많은 연구가 진행되어야 할 것으로 사료

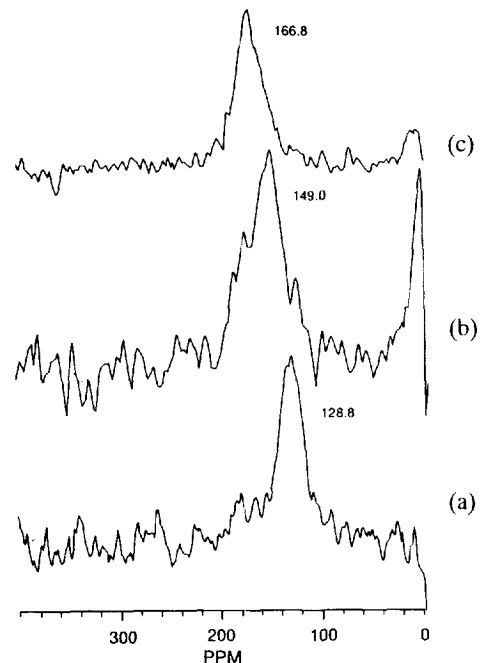


Fig. 3. ^{129}Xe -NMR spectra of xenon adsorbed on (a) 1 wt% Pt-0.5 wt% Mo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (b) 1 wt% Pt-0.1 wt% Mo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (c) 1 wt% Pt-0.01 wt% Mo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. All the spectra were measured at 296 K and 53.3 KPa.

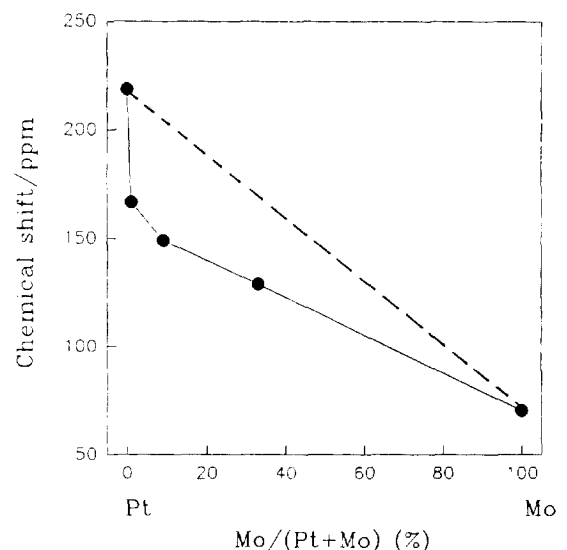


Fig. 4. Chemical shift in ^{129}Xe -NMR of xenon adsorbed on Pt-Mo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ plotted against the Mo/(Pt+Mo) ratio.

된다.

3-5. n-Hexane 접촉개질 반응

Fig. 6-8에는 n-hexane 접촉개질 반응에 대한 Pt, Mo 단일금속 촉매 및 Pt-Mo 이원금속 촉매의 반응활성을 나타내었다. 1 wt% Mo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 단일금속 촉매는 n-hexane의 접촉개질 반응에 활성이 없는 것으로 보이나, 1 wt% Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 단일금속 촉매는 n-hexane의 전화율(Fig. 6)과 벤젠 생성물(Fig. 7)이 1 wt% Pt-0.01 wt% Mo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 이원금속 촉매보다는 낮으나 벤젠 선택도(Fig. 8)는 가장 높게 나타나서 n-hexane에 대한 탈수소고리화 반응의 선택성이 1 wt% Pt-0.01 wt%

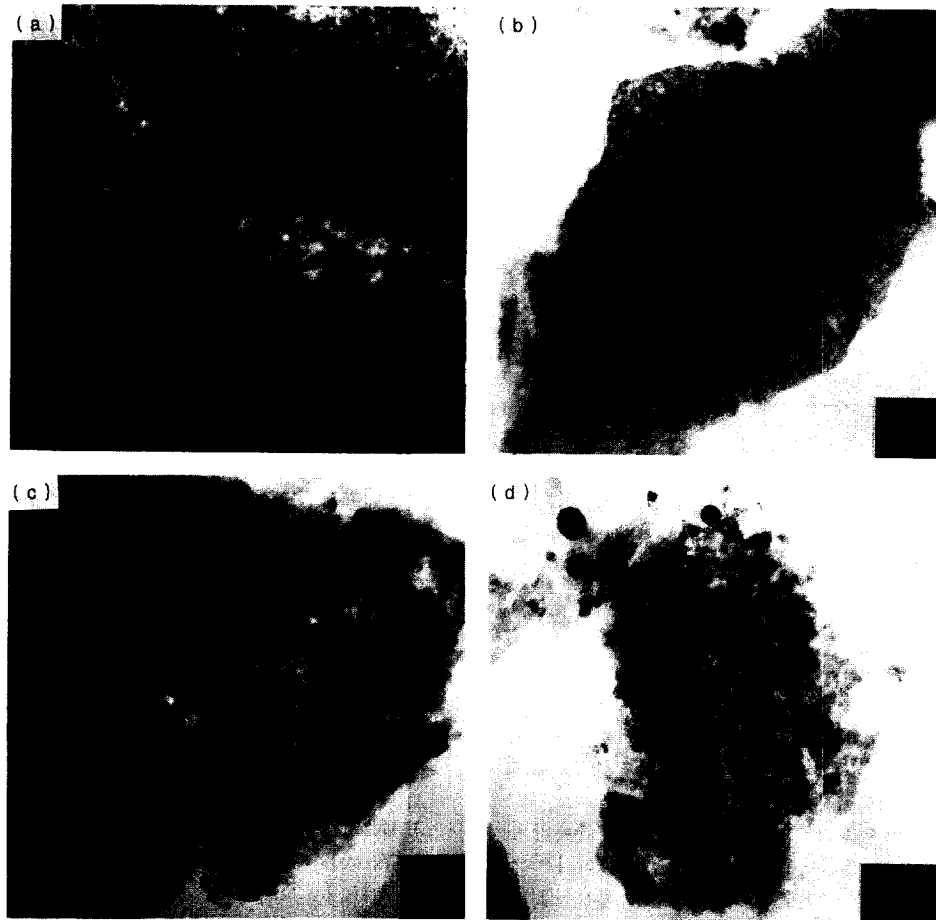


Fig. 5. Transmission electron micrographs of Pt-Mo/ γ -Al₂O₃. (a) 1 wt% Pt/ γ -Al₂O₃, (b) 1 wt% Mo/ γ -Al₂O₃, (c) 1 wt% Pt-0.01 wt% Mo/ γ -Al₂O₃, (d) 1 wt% Pt-0.5 wt% Mo/ γ -Al₂O₃.

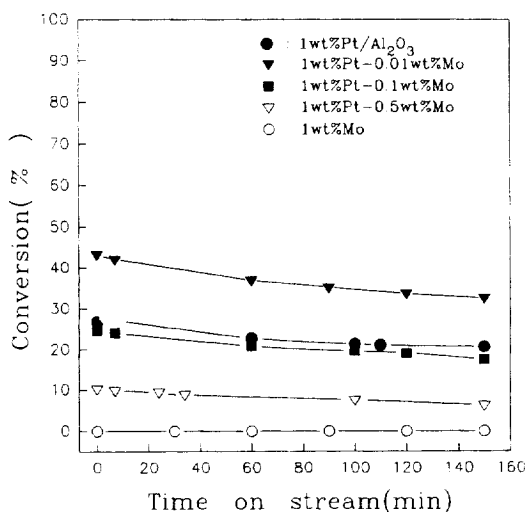


Fig. 6. Conversion of n-hexane as a function of time at 773 K. Reduction with hydrogen at 773 K for 2 hrs after calcination with oxygen at 773 K for 2 hrs. H₂/n-hexane=10.

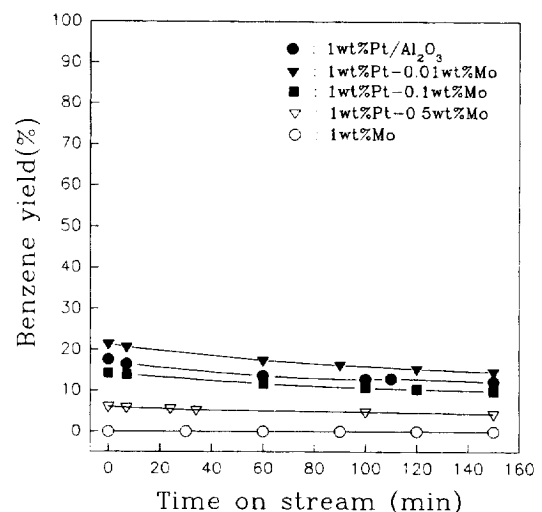


Fig. 7. Benzene yield of n-hexane as a function of time at 773 K. Reduction with hydrogen at 773 K for 2 hrs after calcination with oxygen at 773 K for 2 hrs. H₂/n-hexane=10.

Mo/ γ -Al₂O₃ 이원금속 촉매보다 크게 나타나고 있는 것을 볼 수 있다.

그러나 Pt-Mo 이원금속 촉매들에서는 1 wt% Pt/ γ -Al₂O₃ 단일금속 촉매에 첨가되는 Mo의 양에 의존하여 n-hexane의 접촉개질 반응특성이 다르게 나타나고 있다. 즉 Mo가 0.1 wt% 이상 첨가된 Pt-Mo 이

원금속 촉매들에서는 1 wt% Pt/ γ -Al₂O₃ 단일금속 촉매보다도 n-hexane 접촉개질 반응에 대한 촉매활성이 감소하는 것으로 나타나지만, Mo가 0.01 wt% 첨가된 1 wt% Pt-0.01 wt% Mo/ γ -Al₂O₃ 이원금속 촉매에서는 n-hexane의 전환율(Fig. 6)과 벤젠 생성(Fig. 7)은 가장 높게

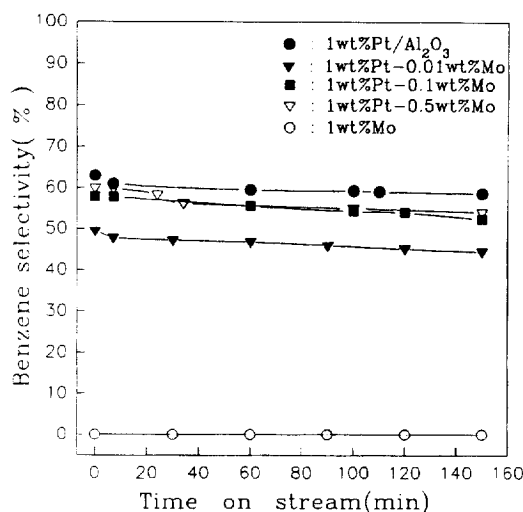


Fig. 8. Benzene selectivity of n-hexane as a function of time at 773 K. Reduction with hydrogen at 773 K for 2 hrs after calcination with oxygen at 773 K for 2 hrs. $H_2/n\text{-hexane}=10$.

나타나고 벤젠 선택도(Fig. 8)는 1 wt% Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 단일금속 촉매 및 Mo가 0.01 wt% 이상 첨가된 다른 Pt-Mo 이원금속 촉매들 보다도 낮게 나타나고 있다. 따라서 벤젠 선택도면으로 보면 1 wt% Pt-0.01 wt% Mo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 이원금속 촉매가 다른 촉매들 보다 상대적으로 n-hexane의 접촉개질 반응에서 탈수소고리화 반응의 선택성이 적은 것으로 볼 수 있다.

이와 같이 Mo가 0.1 wt% 이상 첨가된 Pt-Mo 이원금속 촉매의 반응활성이 1 wt% Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 단일금속 촉매보다도 낮게 나타나는 것은 첨가되는 Mo가 Pt 클러스터 표면을 덮어 Pt의 반응 활성점을 감소시켜서 발생하는 것으로 사료된다. 그러나 Mo가 아주 소량 첨가된 1 wt% Pt-0.01 wt% Mo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 이원금속 촉매에서는 Mo의 양이 아주 작기 때문에 Pt 입자의 표면을 둘러싸는 "ensemble" 효과를 거의 나타내지 못하고 반응 중에 Mo가 Pt 클러스터와 알루미나 표면 사이에 존재하여 Pt에 전자적인 효과를 주는 동시에 Pt 클러스터를 알루미나 표면에 강하게 고정시키기 때문이라고 추측된다.

본 연구에서는 ^{27}Al NMR과 ^{129}Xe NMR, 그리고 TEM 등의 표면 분석 기법을 사용하여 Pt와 Mo 사이의 상호작용 특성 및 Pt-Mo 이원금속 클러스터의 구조를 잘 이해할 수 있었다. 또한 n-hexane의 접촉개질 반응실험을 통하여 Pt-Mo 이원금속 촉매의 반응활성을 파악할 수 있었다.

5. 결 론

본 연구 수행을 통하여 다음과 같은 결론을 도출할 수 있었다.

1 wt% Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 에 Mo를 0.01-0.5 wt% 첨가시킬 때 Pt-Mo 이원금속 클러스터가 생성되는 것을 ^{129}Xe -NMR의 화학적 변화가 감소하는 것으로부터 알 수 있었다. 그리고 0.1 wt% 이상 Mo가 첨가된 Pt-Mo 이원금속 촉매의 n-hexane의 반응활성 및 벤젠 선택성은 Pt 단일금속 촉매보다도 낮게 나타났으나, Mo가 아주 소량으로 첨가된 1 wt% Pt-0.01 wt% Mo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 이원금속 촉매에서는 다른 Pt-Mo 이

원금속 촉매들과는 다르게 Pt 단일금속 촉매보다도 n-hexane의 반응활성은 높으나, 벤젠 선택성은 낮은 결과가 나타났다. Mo가 0.1 wt% 이상 첨가된 Pt-Mo 이원금속 촉매의 반응활성이 1 wt% Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 단일금속 촉매보다도 낮게 나타나는 것은 첨가되는 Mo가 Pt 클러스터 표면을 덮어 Pt의 반응 활성점을 감소시켜서 발생하는 것으로 사료된다. 그러나 Mo가 아주 소량 첨가된 1 wt% Pt-0.01 wt% Mo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 이원금속 촉매가 높은 활성을 보이는 것은 Mo의 양이 아주 작기 때문에 Pt 입자의 표면을 둘러싸는 "ensemble" 효과를 거의 나타내지 못하고 반응 중에 Mo가 Pt 클러스터와 알루미나 표면 사이에 존재하여 Pt에 전자적인 효과를 줌과 동시에 Pt 클러스터를 알루미나 표면에 강하게 고정시키기 때문이라고 추측된다.

감 사

본 연구는 포항공대 ERC 촉매기술연구센터(RCCT)의 연구비 지원에 의하여 수행된 결과로서, 연구비를 지원하여 주신 센터에 감사드리며 TEM 실험이 가능하도록 도와주신 한국과학기술원의 이정용 교수님에게도 감사드립니다.

참고문헌

1. Sinfelt, J. H. (eds.): "Bimetallic Catalysis-Discoveries, Concepts, and Application", Wiley, New York(1983).
2. Carter, J. L., McVicker, G. B., Weissman, W., Kmark, W. S. and Sinfelt, J. H.: *Appl. Catal.*, **3**, 327(1982).
3. Burch, R. and Mitchell, A.: *Appl. Catal.*, **6**, 121(1983).
4. Yermakov, Y. I., Kuznetsov, B. V. and Zakharov, V. A.: "Catalysis by Supported Complexes", Elsevier, Amsterdam-Oxford-New York, 345(1981).
5. Tri, T. M., Massardier, J., Gallezot, P. and Imelik, B.: *J. Catal.*, **85**, 244(1984).
6. Yashu, Y., Xiexian, G., Huimin, L., Maicun, D. and Zhiyin, L.: "Preparation of Catalysis IV", Elsevier, Amsterdam-Oxford-New York, 701(1987).
7. Ryoo, R., Cho, S. J., Kim, J. G., Ihm, S. K. and Lee, J. Y.: *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 76(1982).
8. Ahn, D. H., Lee, J. S., Nomura, M., Sachtler, W. M. H., Moretti, G., Woo, S. I. and Ryoo, R.: *J. Catal.*, **133**, 191(1992).
9. Yang, O. B., Woo, S. I. and Ryoo, R.: *J. Catal.*, **137**, 357(1992).
10. Pak, C.: Ph. D. Dissertation, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Taejon, Korea(1995).
11. Ryoo, R.: *J. Korean Ind. & Eng. Chem.*, **2**, 1(1991).
12. Tri, T. M., Candy, J. P., Gallezot, P., Massardier, J., Primet, M., Viedrine, J. C. and Imelik, B.: *J. Catal.*, **79**, 396(1983).
13. Samnt, M. G., Bergeret, G., Meitzner, G., Gallezot, P. and Boudart, M.: *J. Phys. Chem.*, **92**, 3547(1988).
14. Haddix, G. W., Narayana, M., Tang, S. C. and Wu, Y.: *J. Phys. Chem.*, **97**, 4624(1993).