

## 프로판 펄스 주입에 의한 백금주석촉매의 탈수소반응 특성 연구

고형림<sup>†</sup> · 정재원 · 최이선

한경대학교 화학공학과  
17579 경기도 안성시 중앙로 327  
(2019년 3월 8일 접수, 2019년 4월 10일 채택)

### Study of the Dehydrogenation Characteristics of Pt-Sn Catalysts by Propane Pulse Injection

Hyoung Lim Koh<sup>†</sup>, Jae-Won Jung and Yi-Sun Choi

Department of Chemical Engineering, Hankyong National University, 327, Jungang-ro, Anseong-si, Gyeonggi-do, 17579, Korea  
(Received 8 March 2019; accepted 10 April 2019)

#### 요 약

반응물의 펄스주입에 의한 촉매반응결과는 코크가 많은 반응의 경우 초기반응특성을 연구하는데 유용하다. 프로판의 펄스 주입으로 알루미나에 담지된 백금주석촉매의 탈수소 반응 특성을 연구하였다. 프로판 주입전 촉매의 환원을 550 °C에서 한 경우, 환원시간이 1시간인 경우 프로필렌의 수율이 최대가 되었다. PtSn (4.5)촉매를 사용하고, 프로판 펄스 주입에 의해 짧은 접촉시간을 모사한 경우 코크의 양이 매우 적었음을 Raman분석으로 알 수 있었다. 백금의 분산도를 다르게 하기위하여 PtSn (4.5)촉매를 수소로 900 °C에서 신터링 후 공기-재분산시의 온도를 다르게 처리한 후, 프로판 펄스 주입한 결과 공기처리 온도가 600 °C 일 때 프로판의 전환율과 수율은 가장 높았다. 공기-재분산의 온도가 낮을수록 선택도는 높았다. 백금촉매에 주석함량이 증가함에 따라 프로판 전환율은 낮아졌지만, 프로필렌으로의 선택도는 높아져서, 수율은 증가하였다. 이로부터 주석을 첨가한 백금촉매는 코크의 영향이 적은 반응초기부터 백금촉매보다 활성이 낮다는 것을 알 수 있다. 프로판 펄스주입에 의한 탈수소반응은 COx의 생성에 의해 연속주입에 의한 결과보다 높은 전환율을 보이고, 코크의 양이 매우 적은 특징을 보이고 있다. COx의 생성에 의한 선택도 하락은 환원온도와 시간을 증가시키면 줄일 수 있다.

**Abstract** – The results of the catalytic reaction by pulsed injection of reactants are useful for studying the initial reaction characteristics in the case of many coke involved reactions. The dehydrogenation characteristics of alumina supported platinum tin catalysts were investigated by pulsed injection of propane. The yield of propylene was maximized when the reduction time of propane injection catalyst was 550 °C. Raman analysis showed that the amount of coke was very small when PtSn (4.5) catalyst was used and the short contact time was simulated by propane pulse injection. In order to differentiate the degree of dispersion of platinum, PtSn (4.5) catalyst was sintered at 900 °C with hydrogen, and then the temperature of air - redispersion was varied and propane pulse was injected. As a result, conversion and yield were the highest when air-redispersion temperature is 600 °C. The lower the air-redispersion temperature, the higher the selectivity. As the tin content in the platinum catalyst increased, the propane conversion was lowered, but the selectivity to propylene increased and the yield increased. From this, it can be seen that the tin-added platinum catalyst is less active than the platinum catalyst from the beginning of the reaction, which is less affected by coke. The dehydrogenation reaction by the propane pulse injection shows a higher conversion rate than the result of continuous injection due to the formation of COx, and the amount of coke is very small. Decrease in selectivity due to the formation of COx can be reduced by increasing the reduction temperature and time.

Key words: Propane, Propylene, Dehydrogenation, Pt Sn catalyst, Pulse injection

<sup>†</sup> To whom correspondence should be addressed.

E-mail: hlkoh@hknu.ac.kr

‡ 이 논문은 연세대학교 설용건 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

## 1. 서 론

최근 생산량이 많아지면서 세계 경제에 큰 영향을 미치고 있는 세일가스는 화학원료의 생산방식에도 큰 영향을 미치고 있다. 세일가스의 성분 중 프로판올을 이용한 프로판탈수소 공정은 프로필렌의 효율적인 제조공정으로 급부상하고 있다[1,2]. 프로필렌의 수요는 에틸렌의 수요보다도 증가하고 있는데, 전통적인 납사나 정유공장부산물로부터의 공급만으로는 이러한 수요증가를 맞추지 못하고 있어, 프로판 탈수소 공정의 매력도는 더욱 높아지고 있다고 할 수 있다. 프로판 탈수소반응은 흡열반응으로서 그 평형전환율은 열역학적 이론에 의해 최대값이 정해진다. 높은 전환율은 높은 반응온도와 낮은 압력을 필요로 한다[3]. 높은 온도에서는 더 큰 화합물로의 올리고머화, 더 가벼운 탄화수소로의 크래킹, 골격이성질화, 방향족화, 형성된 방향족의 알킬화, 탄소성 침적물의 형성 등에 의해 촉매의 활성을 빨리 잃고, 낮은 수율을 나타내게 된다.

프로판 탈수소 공정에 사용되는 촉매로는 알루미늄에 담지된 백금을 기반으로 한다. 이 백금촉매들은 수소분해반응 등에 대한 선택도가 낮다. 그러나, 이 촉매는 높은 온도의 반응조건에서 발생하는 코크 침적에 의해 비활성화 되기가 쉽다. 담지된 백금촉매의 코크 저항성을 향상시키기 위해, 많은 반응 조절방법들이 개발되었다. 수소가 프로판 반응물에 첨가되어 과-탈수소되는 경향을 억제하는 역할을 한다[4]. 담지된 백금 촉매들은 제이의 금속(주석, 아연, 갈륨)을 첨가하거나[5-8] 또는 알칼리금속(리튬, 나트륨, 칼륨)을 첨가하여 그 성질을 변화시키기도 한다[9].

탄타늄과 세륨과 같은 희토류 금속이 담체인 알루미늄이나 실리카의 열적 안정성과 전자적 영향을 높여주기 위하여 첨가되기도 한다. 주석이 가장 효율적인 조촉매이기는 하지만, 코크형성으로 인한 비활성화를 완전히 없애주지는 않기 때문에 촉매의 사용시간은 짧고, 이에 따라 활성을 회복하기 위한 재생공정이 필요하다. 또다른 접근으로는 산성이 적은 담체를 사용하여 크래킹을 줄이고, 고분자화 반응을 줄여서 코크를 줄이는 방법이 있다[10-12].

담지된 촉매에 생기는 코크는 활성점의 피독 또는 코크에 의해 부분적으로 또는 완전하게 기공이 막히게 되어 반응물의 접근이 제한되는 두 가지 메커니즘에 의해 촉매활성이 줄어들게 된다. 두 가지 비활성화 방식은 동시에 발생할 수도 있으나, 둘중에 어느 한 메커니즘이 좀 더 우세하게 되는 경우가 일반적이다[13]. 촉매를 재생시키기 위해, 코크는 높은 온도에서 산화반응에 의해 제거되는데, 이때 금속의 소결 또는 담체의 구조붕괴가 일어날 수 있다. 그러므로, 촉매에 코크가 침적되는 과정을 이해하는 것은 촉매의 성능을 향상시키고, 촉매의 재생을 최적화하기 위해 매우 중요한 과정이다.

프로판 탈수소 공정은 몇 가지 대표적인 상용공정이 있다. 후드리 카토판공정은 반응기의 운전이 순환적으로 이뤄지는 특징을 가지고 있고, 촉매는 크로미아-알루미늄을 사용한다. 프로판 탈수소반응이 일어나는 반응기들과 촉매의 재생이 이루어지는 반응기들, 펌프와 진공을 거는 반응기가 수 분단위로 순환되면서 운전된다. 또다른 순환적인 반응공정으로는 우데의 STAR공정을 들 수 있다. 이 공정은 고정층 관형반응기가 상압이상의 압력조건에서 운전되는데, 수증기 개질공정과 유사하게 반응기 관의 외부에서 화염에 의해 반응열이 공급되는 방식으로 등온과 유사하게 운전된다. 수증기는 반응물의 분압을 낮추어주는 희석제로 사용되고, 이러한 방식으로 인해 30~40%의 전환율을 얻을 수 있다. 수증기는 또한 코크의 침적을 늦

추는 역할도 하여 사이클 시간을 수 분에서 수 시간으로 늘릴 수 있다. 이러한 순환적 운전과 대비되는 연속식 운전방식의 공정들도 있다. 또 다른 연속식 공정은 유오피의 이동층 반응공정이다. 이 공정은 단일 반경방향흐름 방식의 4개의 반응기와 히터, 그리고 연속식재생기로 이루어져 있다. 납사개질공정에 사용되는 종류와 유사한 백금-주석 촉매가 적용된다. 이동층 반응기에서의 촉매흐름이 주의할 부분으로 지적되지만 현재 가장 많은 상용공정실적을 가지고 있다.

그러나, 흡열반응인 프로판 탈수소 반응에 필요한 반응열을 충분하고도 효율적으로 공급할 수 있으면서, 프로필렌 생산속도를 최대화하기 위해 촉매를 연속적으로 재생하는 새로운 공정에 대한 요구는 아직도 충족되지 않은 상황이다[14-16]. 이러한 기술적 이슈를 해결하기 위한 방법으로 유동층반응공정에 대한 연구가 이루어지고 있다[17,18]. 일반적으로 알려진 연속식 유동층 탈수소-재생공정은 스남프로게티 공정이다. 이 공정은 촉매 기포유동층공정이므로, 올레핀의 수율을 최대화하고 촉매수명을 보장하기 위해서는 촉매입자의 접촉시간이 더 정확하게 제어되어야 한다[19]. 크롬촉매를 사용하는 스남프로게티 공정은 부탄의 탈수소공정에도 적용되고 있지만, 프로판의 탈수소반응에는 아직 상용화되지 않은 것으로 보인다. 이외에도 산소 루핑시스템(looping system)을 활용하는 유동층 반응공정에 대해서도 연구되고 있다[20]. 이 시스템에서는 산소전달체로서의 촉매가 프로판 반응물과 반응기의 하단에서 만나서 반응기의 상부를 빠르게 올라간다. 가스의 속도가 촉매의 종말속도보다 빠르기 때문에 반응기안에서 촉매의 체류시간은 수초에 불과하다.

프로판을 펄스로 주입하는 실험실용 고정층 반응기는 프로판 탈수소 반응을 연구하는 데에 매우 유용하다. 촉매의 체류시간이 매우 짧은 유동층반응기에서의 촉매 활성을 예측할 수도 있고, 코크가 많이 생기지 않았을 때의 촉매자체 활성을 연구함으로써 촉매의 비활성화가 어떻게 진행되는지에 대한 연구를 심도있게 진행할 수 있다. 본 연구에서는 반응물인 프로판올 펄스로 반응기에 주입하여 매우 짧은 접촉시간에서 반응이 이루어지도록하여 체류시간이 짧은 반응공정 또는 반응촉기의 촉매활성에 대해 연구할 수 있는 시스템을 구축하고, 이를 백금-주석/알루미늄 촉매에 대해 적용하여 프로판 탈수소 반응의 극초기 반응특성에 대해 연구하고자 하였다. 백금촉매의 환원시간에 따른 활성의 영향과 백금의 분산도에 따른 영향, 백금촉매에 주석이 첨가됨에 따른 영향 등을 파악하고자 하였다.

## 2. 실 험

### 2-1. 촉매제조

본 연구에서는 지름 2 mm의 구(ball type) 형태의 세타알루미늄을 지지체로 사용하였다. 백금 3 wt%, 주석 4.5 wt%를 각각 상업용  $\theta$ - $Al_2O_3$ 에 공동합침법을 이용하여 촉매를 제조하였다. 백금과 주석을 알루미늄에 담지 하기 위해  $H_2PtCl_6 \cdot 5H_2O$  (Hydrogen hexachloroplatinate (IV) hydrate)와  $SnCl_2$  (Tin (II) chloride)을 사용하였고  $C_2H_5OH$  (Ethyl alcohol, 99.5%)에 녹여 용액을 제조한 후에, 동시 함침 하였다. 후에 110 °C, 12시간 건조 및 600 °C, 4 hr 소성을 통하여 촉매를 제조하였다. 백금의 담지량을 3 wt%로 고정하고, 주석의 담지량을 0, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.5 wt%로 각각 달리하며 제조한 경우 PtSn(x)로 촉매를 표시하고, x는 주석의 담지량을 나타내었다.

촉매상의 백금 분산도에 따른 펄스반응특성을 확인해보기 위하여, 백금 3 wt%, 주석 4.5 wt%의 촉매를 수소로 900도에서 1시간 환원

시키면서 신티어링시킨 후, 공기를 흘리면서 450도, 500도, 550도, 600도에서 재분산처리하여 각각 백금의 분산도가 다른 촉매를 제조하고, RedOxiXXX로 표시하였다. XXXX는 공기로 처리한 온도를 나타내었다.

2-2. 반응실험

Fig. 1에 프로판 펄스 주입 탈수소화 반응기의 모식도를 나타내었다. 반응기 안에 촉매 0.1 g을 넣고 반응실험을 실시하였다. 탈수소화 반응실험은 3/4인치 인코넬 반응기에 유리솜을 넣은 후, 촉매를 넣고 그 위에 내부직경 18 mm의 일자모양 석영바(bar)를 채워넣어 데드볼륨을 최소화하였다. 프로판/질소(50%/50%)인 반응물기체가 6웨이밸브의 100마이크리터 샘플링루프에서 해당량만큼 취해져서 반응기로 인젝션되고, 반응기의 촉매를 통과한 후 1/16인치 관을 통하여 가스크로마토그래피의 주입부를 거쳐 컬럼으로 들어가도록 하였다. 이 경우 가스크로마토그래피의 캐필러리컬럼을 통과하여야하기 때문에, 반응기의 압력은 1.5 bar 정도가 걸리게 된다. 펄스인젝션 반응 실험 전 10 °C/min의 승온속도로 반응온도인 550 °C까지 헬륨을 흘리며 승온시켰으며, 승온 후 1시간동안 수소를 흘리며 촉매를 환원시켰다. 환원시간의 최적화를 위해서는 승온 중 수소환원하는 경우와, 승온 중 환원후 30분 추가 환원한 경우, 승온 중 환원후 1시간 추가 환원한 경우로 나누어 실험하였다. 환원온도의 최적화를 위해서 400 °C, 550 °C, 700 °C, 850 °C로 각각 승온하여 1시간동안 환원한 후 550 °C에서 펄스인젝션 반응실험하였다. 반응기를 승온시키면서 헬륨을 흘리는 시간과 수소환원하는 시간동안에는 반응기를 통과한 헬륨이나 수소가 가스크로마토그래피로 들어가지 않고, 벤트되도록 가스의 관로를 구성하였다. 반응생성물의 분석은 열전도도검출기(TCD:Thermal Conductivity Detector)가 장착된 가스크로마토그래피(5890 series2 plus, Hewlett Packard, USA)를 이용하여 분석하였다. GC에서 사용 된 컬럼은 capillary column (Caboxene1010, Supelco, i.d.:0.32 mm, length: 30 m)이다. 활성 측정 후 나온 데이터를 이용하여 프로판의 전환율, 프로필렌의 선택도와 수율을 다음과 같은 식을 이용하여 계산하였다.

프로판 전환율(%) :

$$\left[ 1 - \frac{n(C_3H_8)_{out}}{n(C_3H_8 + C_3H_6 + C_2H_6 + C_2H_4 + CH_4 + CO + CO_2)_{out}} \right] \times 100$$

프로필렌 선택도(%) :

$$\frac{n(C_3H_6)_{out}}{n(C_3H_6 + C_2H_6 + C_2H_4 + CH_4 + CO + CO_2)_{out}} \times 100$$

프로필렌 수율(%) :

$$\frac{\text{프로판전환율} \times \text{프로필렌선택도}}{100}$$

n(C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>)은 프로판의 in, out 몰수를 나타내고 n(CH<sub>4</sub>), n(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>), n(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) 그리고 n(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)는 각각 메탄, 에탄, 에틸렌 그리고 프로필렌의 out 몰수를 나타낸다.

2-3. 촉매특성화

2-3-1. XRD

PtSn(4.5)촉매를 수소신티어링한 후 공기로 여러온도에서 재분산한 촉매들의 X선 회절 패턴을 D/MAX-2500/PC XRD (Rigaku, Japan)를 이용하여 기록하였다(Ni-filtered Cu Ka, λ = 1.540600 nm). 전압은 40 kV, 전류는 200 mA, 그리고 2θ 스캔속도는 4°/min 이다.

2-3-2. Raman

반응 후에 촉매 표면에 침적된 코크의 구조를 분석하기 위한 라만 스펙트럼은 Renishaw in Via Raman Microscope를 이용하여 상온에서 측정하였으며, 섬광노출 방식을 이용하였다. 532 nm의 Ar laser beam을 사용하여 exposure time을 10s로 0-4000의 raman shift (cm<sup>-1</sup>) 범위를 측정하였고 800~2200의 raman shift (cm<sup>-1</sup>) 범위를 분석하였다.

2-3-3. XPS

촉매상의 Pt 4d와 Sn 3d궤도의 결합에너지는 Ulvac-PHI spectromener (PHI Quantera-II Japan)를 이용하여 X-선 광전자분광기 분석을 실

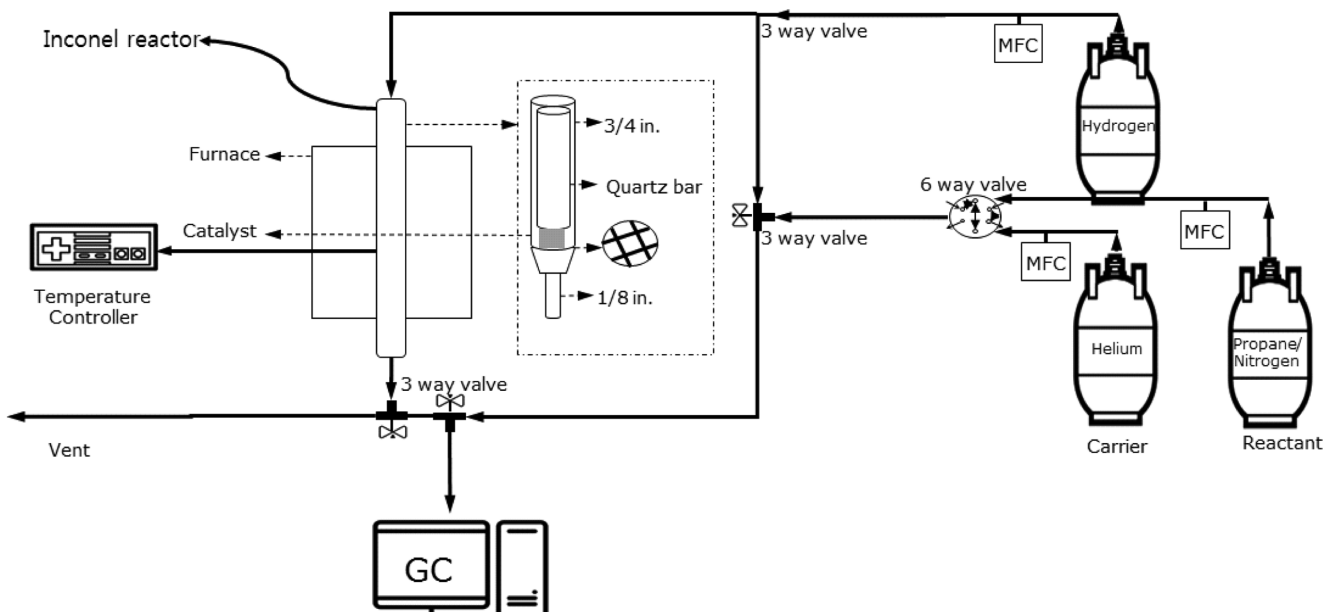


Fig. 1. Schematic diagram for propane pulse-injection dehydrogenation reaction test equipment.

시하였다. X-선 방사선원으로 단파장의 Al K $\alpha$  (hv = 1486.6 eV)를 사용하였으며 전자들의 결합에너지 측정값은 C1s = 284.6 eV를 기준으로 분석하였다. 이 때의 Pt 4d를 측정하기 위한 결합에너지 범위는 325~305 eV이다.

### 3. 실험결과 및 토의

#### 3-1. 환원시간에 따른 반응특성

Fig. 2에 백금주석(4.5)촉매의 환원시간을 다르게 하면서 프로판 펄스로 주입한 반응특성결과를 나타내었다. 반응기의 온도는 550도, 1.5기압, 프로판/질소(50/50)의 펄스주입량은 150마이크로그램이었다. 프로판반응물을 펄스 주입하기 전에 반응기의 촉매를 환원온도 550도에서 환원한 시간을 550도로 승온하는 동안만 환원한 경우, 승온동안과 30분, 승온동안과 60분으로 길어짐에 따라 전환율은 늘어나고, 선택도도 높아지지만 30분과 60분에서 선택도는 92.9%와 93.8%로 큰 차이는 없었다. COx의 선택도는 환원시간이 길어짐에 따라 줄어들고 30분과 60분에서는 5%로 동일하였다. COx의 선택

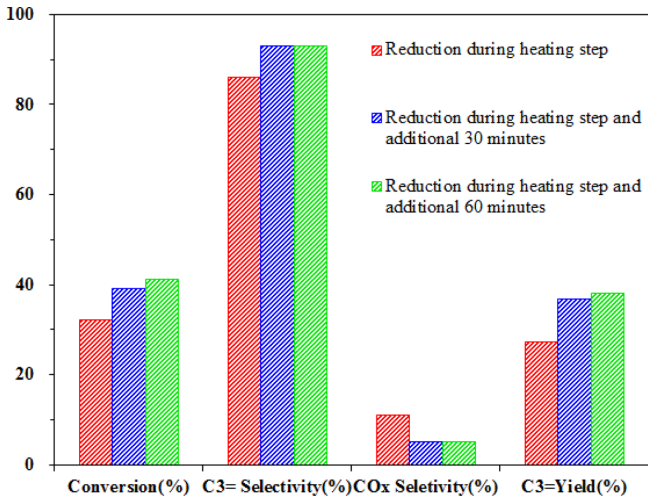


Fig. 2. Propane pulse-injection dehydrogenation performance of PtSn (4.5) with reduction duration time (T = 550 °C, feed pulse: propane 50/nitrogen 50 = 100  $\mu$ L, catalyst 01.g).

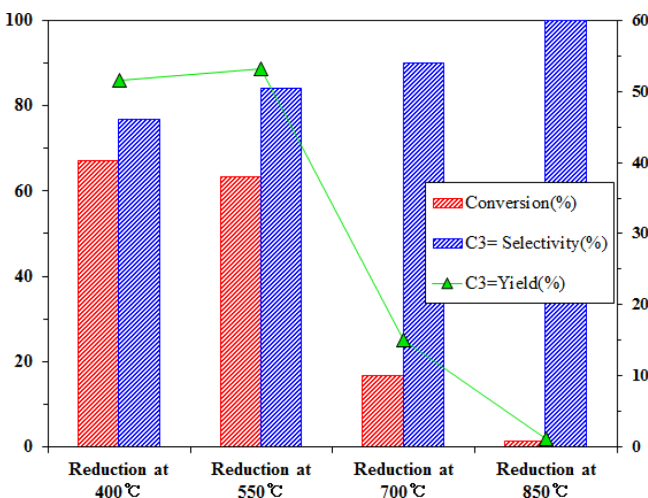


Fig. 3. Effect of reduction temperature on catalytic performance of propane pulse-injection dehydrogenation (T = 550 °C, feed pulse: propane 50/nitrogen 50 = 100  $\mu$ L, catalyst 01.g).

도가 충분히 줄어든 60분 환원조건을 참고하여, 승온하는 동안에는 헬륨으로 퍼징하고, 550도로 승온 후 60분을 환원하는 조건을 기준으로 이후 반응실험을 진행하였다.

#### 3-2. 환원온도에 따른 활성

Fig. 3은 환원온도를 400도, 550도, 700도, 850도로 변경하면서 반응기 온도 550도에서 프로판반응물을 펄스 주입하였을 때의 백금주석(4.5)촉매에서의 반응특성을 살펴본 결과이다. 환원시간은 승온 동안은 헬륨으로 퍼징하고, 승온 후 1시간 환원하였다. 프로판반응물 펄스 주입 전 백금주석촉매를 550도로 환원하였을 때가 수율이 53.1%로 가장 높았다. 너무 높은 온도에서는 백금의 환원에 의한 신터링이 일어났을 수가 있고, 낮은 온도에서는 표면의 산소가 제거되지 않아 전환율이 낮은 것으로 추정할 수 있다. 이로써 환원온도를 550도로 하여 이후 반응실험을 진행하였다.

#### 3-3. 분산도에 따른 활성

백금의 분산도에 따른 프로판 펄스 반응특성을 확인해보기 위하여, PtSn(4.5)촉매를 수소로 900도의 고온에서 1시간동안 신터링시킨 후 공기를 흘리면서 정해진 온도에서 1시간동안 처리하여 재분산시킨 후 반응기 온도 550도에서 프로판 펄스주입실험을 한 결과를 신터링시키기 전의 fresh촉매 결과와 함께 Fig. 4에 나타내었다. 600에서 가장 높은 수율을 보여주었다. 산소처리온도가 높아짐에 따라 분산도가 높아짐을 추정할 수 있다.

#### 3-4. 주석첨가에 따른 활성

Fig. 5에 백금촉매에 주석을 첨가함에 따른 프로판 펄스 주입에 의한 탈수소반응의 결과를 나타내었다. 백금촉매에 주석이 1 wt% 첨가된 경우인 PtSn(1.0)촉매의 프로판 전환율은 첫 번째 펄스주입 시 프로판 전환율 68.4%로 백금에 주석이 4.5 wt%가 첨가된 촉매인 PtSn(4.5)의 첫 번째 펄스 주입시의 프로판 전환율 62.6%에 비해 높았다. 이에 반해 프로필렌에 대한 선택도는 PtSn(1.0)의 경우 매우 낮은 38%이고, PtSn(4.5)는 80.6%이다. 주석의 첨가에 의해 백금의

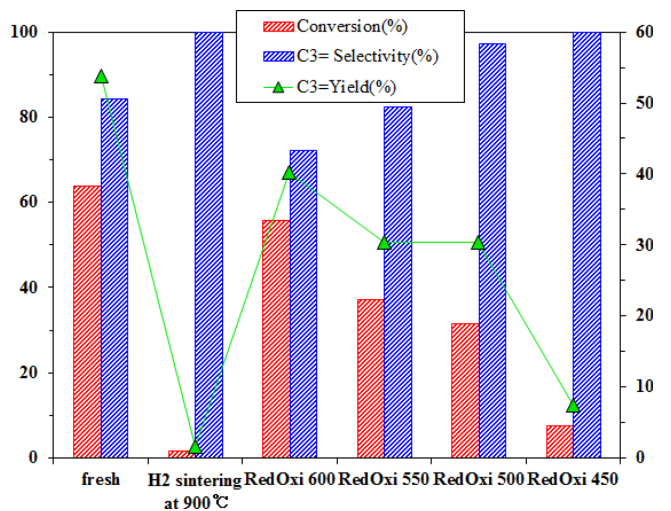


Fig. 4. Effect of air-redispersion temperature after hydrogen sintering on catalytic performance of propane pulse-injection dehydrogenation of PtSn (4.5) (T = 550 °C, feed pulse: propane 50/nitrogen 50 = 100  $\mu$ L, catalyst 01.g).

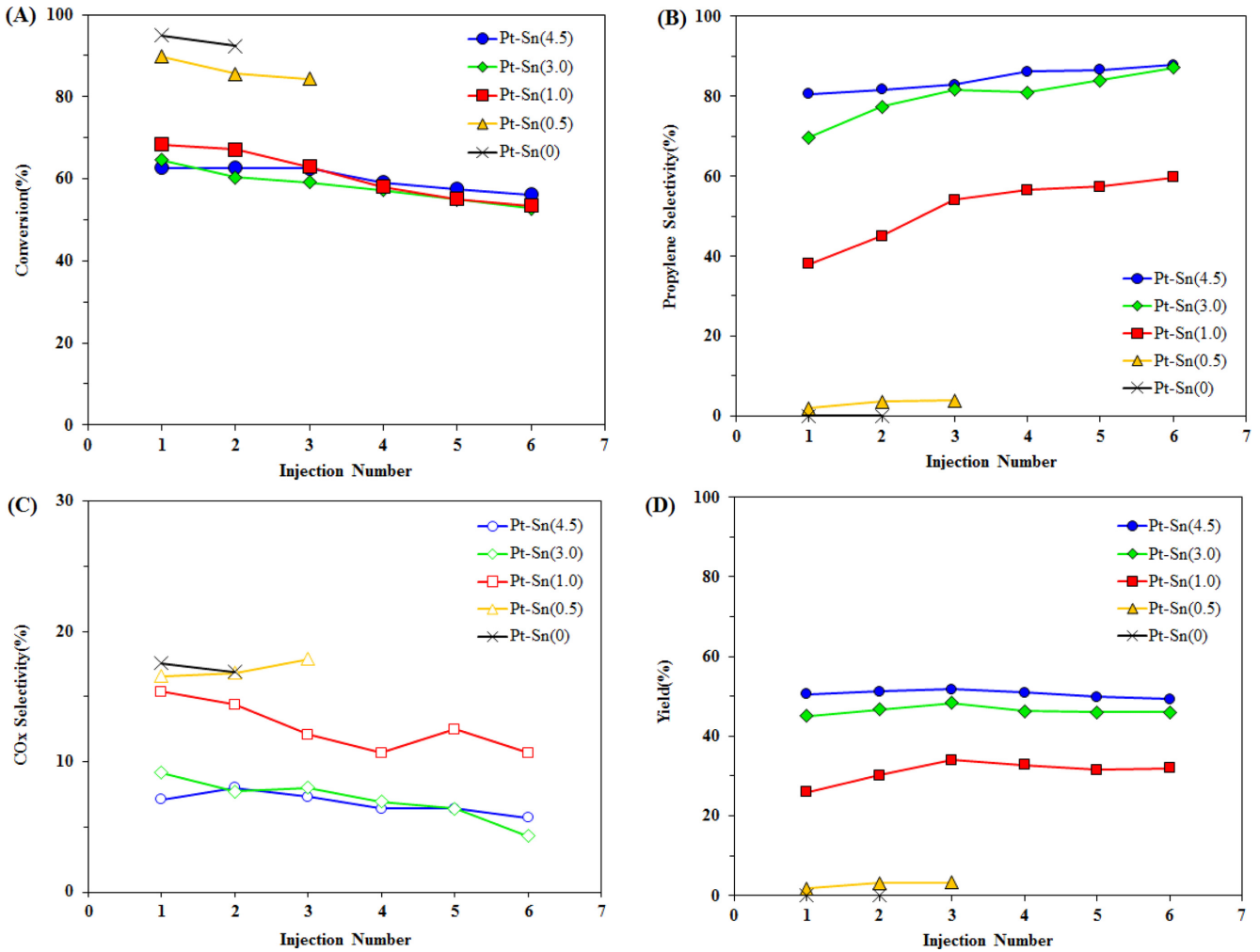


Fig. 5. Effect of added Sn amount to platinum catalyst on propane pulse-injection dehydrogenation reaction ( $T = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ , feed pulse: propane 50/nitrogen 50 = 100  $\mu\text{L}$ , catalyst 01.g).

프로판 크래킹 반응, 수소화분해반응의 활성점을 막음으로써 이러한 부반응에 대한 선택도를 낮춰 주어 선택도가 올라가지만, 전체적인 프로판의 전환율은 저하된다고 알려져 있다(김수영, 고희림, 주석추가영향) 펄스주입에 의한 반응촉기의 결과도 이와 마찬가지로이지만 특히 주석이 적게 첨가된 PtSn(1.0)의 COx의 생성에 의한 선택도는 15.4%인데 반하여 PtSn(4.5)의 COx선택도는 7.1%로 COx로의 전환도 많이 일어남을 알 수 있다.

PtSn(1.0)촉매는 프로판 펄스 주입의 횟수가 증가함에 따라 코크의 생성에 기인한 것으로 추정되는 프로판 전환율의 감소는 PtSn(4.5)에 비해 더욱 큰데, 코크의 형성이 더 많은 것으로 보여진다.

### 3-5. 촉매의 특성분석 결과

#### 3-5-1. XRD 결과

Fig. 6은 수소로 900도에서 신터링시킨 PtSn(4.5)촉매를 450도, 500도, 550도, 600도에서 산소처리한 후의 X-선 회절 분석 패턴을 보여주고 있다. Pt에 기인한 피크는 2 theta값 39.76(100)과 46.24(53)에서 나타난다(ICDD card no. : 00-004-0802). Pt3Sn 합금에 기인한 피크는 2 theta값 38.79(100)과 45.09(46.4)에서 나타나고 있다. 산소처리온도가 450도에서 600도로 높아짐에 따라 Pt의 피크가 증가하

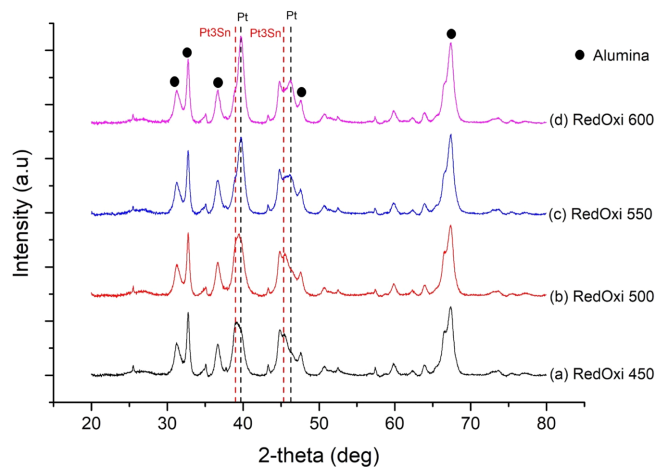


Fig. 6. XRD patterns of PtSn(4.5) catalysts of air-redispersion after hydrogen-sintering with various temperature.

고, Pt3Sn 합금의 피크는 조금 감소한 것을 알 수 있다. fresh촉매를 수소로 900도에서 신터링시켰을 때는 백금은 주로 PtSn 합금과 일부의 Pt3Sn 합금상태로 존재할 것으로 추정된다. 백금과 주석이 공

존하는 촉매에서 높은 환원온도에서는 합금의 형태로 대부분 존재한다고 알려져있다[21]. 이러한 합금상태에서 산소처리에 의해 주석은 SnO나 SnO<sub>2</sub>로 산화되면서 백금주석의 합금은 백금으로 바뀌고 있음을 알 수 있다. 산소처리온도가 높아짐에 따라 백금주석합금에서 주석의 산화가 많이 발생하여, 백금금속만의 피크가 커지고 있고, Pt3Sn합금의 피크는 작아지고 있음을 알 수 있다. 이 촉매를 프로판 펄스주입 탈수소반응에 사용하기 바로 전에 in-situ 수소환원을 시키기 때문에 환원된 후의 XRD분석이 진행되어야 활성과의 관계를 명확히 밝혀낼 수 있겠으나, 산소처리 후의 XRD결과로부터, 환원되기 전의 Pt3Sn합금이 적어지고, 합금이 아닌 백금 금속이 커질수록, 즉 산소처리온도가 높아질수록 프로판의 전환율은 높아지고, 프로필렌으로의 선택도는 작아지는 것으로 보인다. 반응실험결과 600도로 산소처리한 촉매의 프로판전환율과 프로필렌 수율이 가장 높았고, 프로필렌으로의 선택도는 가장 낮았다.

### 3-5-2. Raman 결과

Fig. 7은 900도에서 수소로 신터링시킨 PtSn(4.5)촉매를 공기로 각각 450도, 500도, 550도, 600도에서 1시간동안 처리한 후 프로판 반응물을 펄스로 주입하여 탈수소반응시킨 후 촉매들의 코크의 상태를 분석하기 위한 Raman 분광법을 이용한 스펙트럼 결과를 나타내었다. 공기로 처리한 온도가 다름에도 전체적인 스펙트럼은 유사하게 특이한 피크는 나오지 않았지만, 550도에서 처리한 스펙트럼에서는 1340 cm<sup>-1</sup>, 1590 cm<sup>-1</sup>에서 약한 피크가 관찰되었다.

Kawakami의 연구[22]에 의하면 1580cm<sup>-1</sup>에서 나타난 피크는 sp<sup>2</sup> 결합의 에너지와 관련이 있고, 일반적인 그래파이트 구조에 기인하고, 1360 cm<sup>-1</sup>에서 나타나는 피크는 그래파이트의 결합구조에서 기인하는 것으로 보고하였다. 1580 cm<sup>-1</sup> 부근에 나오는 피크는 운동량

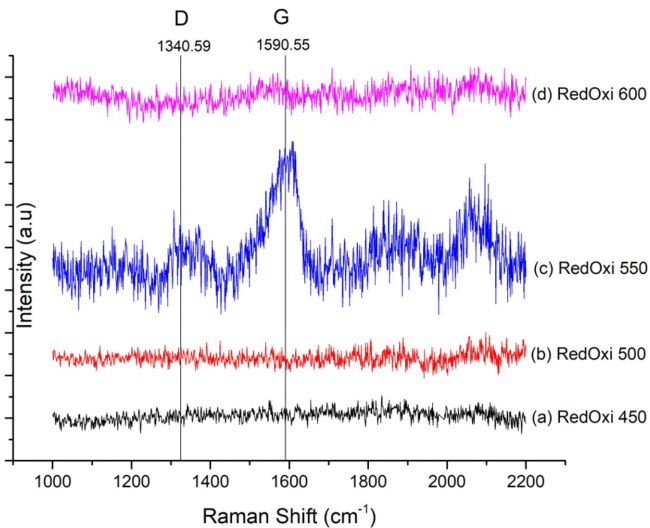


Fig. 7. Raman spectroscopy of used PtSn(4.5) catalysts with various air-redispersion temperature after hydrogen-sintering.

Table 1. XPS analysis of catalysts subjected to different conditions

Sample	Pt 4d	Sn 3d	Pt/Al	Sn(0)/Al
RedOxi 450	314.9	487.3, 486.6, 485.8	0.21	0.27
RedOxi 500	315.0	487.5, 486.8, 486.1	0.19	0.40
RedOxi 550	315.4	487.5, 486.7, 485.9	0.22	0.51
RedOxi 600	314.7	487.6, 486.9, 486.1	0.21	0.48

이 0인 면내포노모드(In-plane phonon mode)에 의해 생성되는데 흑연 관련물질들에서 공통적으로 나타나는 피크이기 때문에 흑연(Graphite)의 앞글자인 G로 표현한다. D라고 표기된 1350 cm<sup>-1</sup> 부근의 피크는 1350 cm<sup>-1</sup> 에너지를 갖는 포논에 의한 비탄성 산란과 결손/치환 지점 주변에서의 탄성산란이 순서에 상관없이 연이어서 발생할 경우에 나타나며 결손/치환이 많이 된 구조물일수록 피크의 강도가 크게 나타난다[23] D결합과 G결합의 피크 강도비율은 보통 탄소물질의 흑연화(graphitization) 정도의 중요한 인자로 사용된다. 높은 I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> 값은 탄소물질의 낮은 정도의 흑연화를 보여준다[24]. 라만 분광법은 촉매 연구에 많이 사용되어 지고 있는데 Shan[23]은 Pt-Sn 촉매에서 Steam의 영향에 따른 코크의 흑연화를 라만분광법을 통해 분석 하였으며, Han[25]도 Pt-Cu촉매상에서의 코크를 라만분광법으로 분석하였다.

프로판의 펄스인젝션에 의해 촉매에 코크가 어느 정도 형성되었는지를 확인해 볼 수 있는 라만분광법의 결과에 의하면 100마이크로미터의 한번의 펄스인젝션으로는 큰 코크형성이 되지 않는 것으로 보이지만, 반응성이 높았던 550도에서 공기재분산한 촉매에서는 작은 양의 코크가 생긴 것을 알 수 있었다. XPS분석결과를 보면 550도에서 공기재분산한 촉매는 Pt/Al의 비율이 가장 높고, Sn(0)/Al의 비율도 가장 높은 것으로 보아 600도에서 공기재분산 촉매보다 금속 또는 합금상태의 백금과 주석이 가장 많이 분산된 경우 코크의 양도 많아지는 것으로 보인다.

### 3-5-3. XPS 결과

PtSn(4.5)촉매를 900 °C에서 수소를 흘리면서 신터링시킨 후 공기로 여러 온도에서 재분산시킨 촉매의 Pt 4d와 Sn 3d의 XPS 결과를 Fig. 8에 나타내었고, Table 1에 각 원소의 피크위치와 디컨볼루션하여 계산한 각 피크의 면적과 비율을 나타내었다. Pt 4d의 분석결과(Fig. 8(A)) 모든 백금은 315.0 eV 주위에 위치하고 있다. 금속백금의 위치로 보고된 값들과 유사한 수준이다. Shan의 연구[23]에 의하면 백금-주석 합금이 형성되는 경우, 주석에 의해 백금의 전자밀도가 높아져 금속백금의 위치로 보고된 값[26]보다 0.4-0.6 eV 낮은 314.2 eV 주위에서 나타난다고 보고하였는데 이번 연구에서는 합금 외에 백금금속자체의 양이 상당히 많기 때문에 백금금속의 영향이 더욱 크게 나타난 것으로 보인다.

Sn 3d 스펙트럼(Fig. 8(B))의 넓은 피크는 각각 485.3, 486.4 및 487.4 eV를 중심으로 3개의 피크로 분리될 수 있다. 첫 번째 피크는 Virmovskaia [27] 및 Vu [28]의 연구에 따라 Sn(0)의 3d 결합에너지에 해당된다. 주석 산화물에 대한 Sn 3d 결합에너지는 보통 486-487 eV [29,30] 영역에서 보고된다. 피크 봉우리의 모양을 조사하여 Sn(II)와 Sn(IV)종을 구별하는 것은 상당히 어렵다. 일반적으로 SnOx로 표현하여 나타내기도 한다.

XPS의 정량결과를 Table 1에 정리하였다. 백금의 상대적인 표면 농도가 RedOxi 550에서 가장 높은 데, 반응실험의 경향보다는 코크

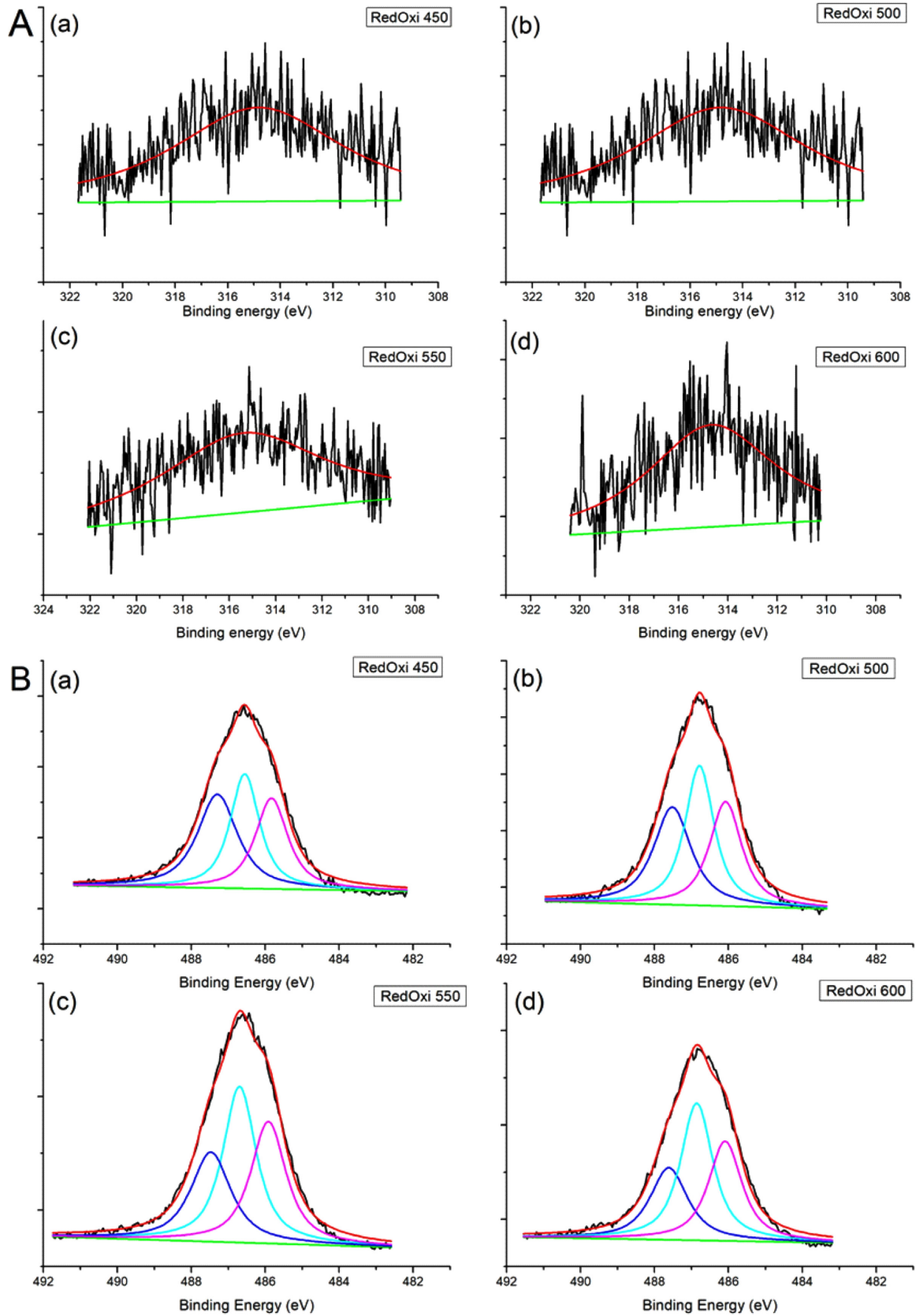


Fig. 8. XPS spectra of used PtSn(4.5) catalysts with various air-redispersion temperature after hydrogen-sintering.

의 양이 가장 많았던 결과와 연관이 있는 것으로 보인다. Sn(0)/Al1의 경우도 RedOxi 550이 가장 높아서 합금상태의 주석 또는 금속주석

의 표면농도가 높음으로써 코크유발반응이 많아졌을 가능성이 있는 것으로 보인다.

## 4. 결 론

프로판 펄스 주입으로 알루미늄에 담지된 백금주석촉매의 특성을 연구하였다. 프로판 주입전 촉매의 환원을 높은 온도에서 할수록, 환원시간이 길어질수록 CO, CO<sub>2</sub>의 생성이 줄어들었다. 프로판 펄스 주입에 의해 짧은 접촉시간을 모사한 경우 코크의 양이 매우 적었음을 Raman분석으로 알 수 있었다. 백금의 분산도를 수소신티어링 후 산소처리시의 온도를 다르게 하여 제조한 후, 프로판 펄스 주입한 결과 백금의 분산도가 높아질 수록 프로판의 전환율은 높았다. 백금 촉매에 주석함량이 증가함에 따라 프로판 전환율은 낮아졌지만, 프로펠렌으로의 선택도는 높아져서, 수율은 증가하였다. 백금촉매에 주석을 첨가하는 효과는 코크에 의한 비활성화가 일어나기 전인 반응초기에도 발생하고 있다는 것을 알 수 있었다.

## 감 사

이 논문은 과학기술정보통신부 한국연구재단(NRF)의 지원에 의하여 이루어 연구되었으며 이에 감사드립니다(2017R1D1A1B03034244).

## References

- Jesper, J. H. B. Sattler, Javier Ruiz-Martinez, Eduardo Santillan-Jimenez, and Bert M. Weckhuysen, "Catalytic Dehydrogenation of Light Alkanes on Metals and Metal Oxides," *Chem. Rev.*, **114**, 10613-10653(2014).
- Nawaz, Z., "Light Alkane Dehydrogenation to Light Olefin Technologies: A Comprehensive Review," *Rev. Chem. Eng.*, **31**, 413-436(2015).
- Bhasin, M. M., McCain, J. H., Vora, B. V., Imai, T. and Pujado, P. R., *Appl. Catal. A.*, **221**, 397-419(2001).
- Loc, L. C., Gaidai, N. A. and Kipeman, S. L., In: Proc. 9th Internat. Congr. Catal., **3**, 1261(1988).
- Jablonski, E. L., Castro, A. A., Scelza, O. A. and Miguel, S. R. de., "Effect of Ga Addition to Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the Activity, Selectivity and Deactivation in the Propane Dehydrogenation," *Appl. Catal. A. Gen.*, **183**, 189-198(1999).
- Yu, C., Ge, Q., Xu, H. and Li, W., "Propane Dehydrogenation to Propylene over Pt-based Catalysts," *Catal. Lett.*, **112**, 197-201(2006).
- Corro, C., Marecot, P., Barbier, J., Bartholomew, C. H. and Fuentes, G. A., "Catalyst Deactivation 1997," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **111**, 359(1997).
- Miguel, S. R. de., Jablonski, E. L., Castro, A. A. and Scelza, O. A., *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **75**, 596(2000).
- Praserthdam, P., Mongkhonsi, T., Kunatippapong, S., Jaikaew, B. and Lim, N., "Determination of Coke Deposition on Metal Active Sites of Propane Dehydrogenation Catalysts," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **111**, 153-158(1997).
- Kumar, M. S., Chen, D., Walmsley, J. C. and Holmen A., "Dehydrogenation of Propane over Pt-SBA-15: Effect of Pt Particle Size," *Catal. Commun.*, **9**, 747-750(2008).
- Akporiaye, D., Jensen, S. F., Olsbye, U., Rohr, F., Rytter, E., Ronnekleiv, M. and Spielkavik, A. I., "A Novel, Highly Efficient Catalyst for Propane Dehydrogenation," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 4741-4748(2001).
- Hullmann, D., Wendt, G., Singliar, U. and Ziegenbalg, G., "Propane Dehydrogenation over Supported Platinum Silicon Nitride Catalysts," *Appl. Catal. A. Gen.*, **225**, 261-270(2002).
- Beekman, J. W. and Froment, G. F., "Catalyst Deactivation by Active Site Coverage and Pore Blockage," *Ind. Eng. Chem. Fundamen.*, **18**, 245-256(1979).
- Gascón, J., Téllez, C., Herguido, J. and Menéndez, M., "A Two-zone Fluidized Bed Reactor for Catalytic Propane Dehydrogenation," *Chem. Eng. J.*, **106**, 91-96(2005).
- Sanfilippo, D., Buonomo, F., Fusco, G., Lupieri, M. and Miracca, I., "Fluidized Bed Reactors for Paraffins Dehydrogenation," *Chem. Eng. Sci.*, **47**, 2313-2318(1992).
- Miracca, I. and Piovesan, L., "Light Paraffins Dehydrogenation in a Fluidized Bed Reactor," *Catal. Today.*, **52**, 259-269(1999).
- Siriwardane, R., Benincosa, W., Riley, J., Tian, H. and Richards, G., "Investigation of Reactions in a Fluidized Bed Reactor During Chemical Looping Combustion of Coal/steam with Copper Oxide-iron Oxide-alumina Oxygen Carrier," *Appl. Energy.*, **183**, 1550-1564(2016).
- Banerjee, S. and Agarwal, R., "Transient Reacting Flow Simulation of Spouted Fluidized Bed for Coal-direct Chemical Looping Combustion with Different Fe-based Oxygen Carriers," *Appl. Energy.*, **160**, 552-560(2015).
- Sanfilippo, D., "Dehydrogenations on Fluidized Bed: Catalysis and Reactor Engineering," *Catal. Today.*, **178**, 142-150(2011).
- Sim, S., Gong, S., Bae, J., Park, Y. K., Kim, J., Choi, W. C., Hong, U. G., Park, D. S., Song, I. K., Seo, H., Kang, N. Y. and Park, S., "Chromium Oxide Supported on Zr Modified Alumina for Stable and Selective Propane Dehydrogenation in Oxygen Free Moving Bed Process," *Molecular Catalysis.*, **436**, 164-173(2017).
- Kim, G. H., Jung, K. D., Kim, W. I., Um, B. H., Shin, C. H., Oh, K. and Koh, H. L., "Effect of Oxychlorination Treatment on the Regeneration of Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst for Propane Dehydrogenation," *Research on Chemical Intermediates*, **42**, 351-365(2016).
- Kawakami, M., Karato, T., Takenaka, T. and Yokoyama, S., "Structure Analysis of Coke, Wood, Charcoal and Bamboo Charcoal by Raman Spectroscopy and Their Reaction Rate with CO<sub>2</sub>," *The Iron and Steel Institute of Japan*, **45**, 1027-1034(2005).
- Choi, S. M., "A Horizon of Science," *Korea Institute for Advanced Study*, **47**, 23-25(2013).
- Shan, Y., Sui, Z., Zhu, Y., Chen, D. and Zhou, X., "Effect of Steam Addition on the Structure and Activity of Pt-Sn Catalysts in Propane Dehydrogenation," *Chem. Eng. J.*, **278**, 240-248(2015).
- Han, Z., Li, S., Jiang, F., Wang, T., Ma, X. and Gong, J., "Propane Dehydrogenation over Pt-Cu Bimetallic Catalysts: the Nature of Coke Deposition and the Role of Copper," *Nanoscale*, **6**, 10000-10008(2014).
- Wagner C. D., NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, NIST, Gathersburg, 1989.
- Vimovskaia, A., Jørgensen, S., Hafizovic, J., Prytz, Ø., Kleimenov, E., Hävecker, M., Bluhm, H., Knop-Gericke, A., Schlogl, R. and Olsbye, U., "In situ XPS Investigation of Pt(Sn)/Mg(Al)O Catalysts During Ethane Dehydrogenation Experiments," *Surf. Sci.*, **601**, 30-43(2007).
- Vu, B. K., Song, M. B., Ahn, I. Y., Suh, Y. W., Suh, D. J., Kim, W. I., Koh, H. L., Choi, Y. G. and Shin, E. W., "Pt-Sn Alloy Phases and Coke Mobility over Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt-Sn/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Cata-

- lysts for Propane Dehydrogenation,” *Appl. Catal. A.*, **400**, 25-33 (2011).
29. Adkins, S. R. and Davis, B. H., “The Chemical State of Tin in Platinum-tin-alumina Catalysts,” *J. Catal.*, **89**, 371-379(1984).
30. Siri, G. J., Ramallo-Lopez, J. M., Casella, M. L., Fierro, J. L. G., Requejo, F. G. and Ferretti, O. A., “XPS and EXAFS Study of Supported PtSn Catalysts Obtained by Surface Organometallic Chemistry on Metals : Application to the Isobutane Dehydrogenation,” *Appl. Catal. A.*, **278**, 239-249(2005).