

## 프로판 탈수소 반응에 미치는 금속산화물과 혼합된 Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 영향

정재원<sup>1</sup> · 고흥림<sup>1,†</sup>

<sup>1</sup>국립 한경대학교 미래 융합 기술 대학원 화학생물공학전공

<sup>†</sup>국립 한경대학교 화학공학과

(2016년 5월 2일 접수; 2016년 6월 24일 수정; 2016년 6월 29일 채택)

## Effect of Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts mixed with metal oxides for propane dehydrogenation

Jae Won Jung<sup>1</sup> · Hyoung Lim Koh<sup>1,†</sup>

<sup>1</sup>Dept. of Biomolecular Chemical Engineering, Hankyong National University,  
Ansung 456-749 Korea

<sup>1,†</sup>Dept. of Chemical Engineering, Hankyong National University, Ansung 456-749 Korea  
(Received May 2, 2016; Revised June 24, 2016; Accepted June 29, 2016)

**요약** : 금속 산화물과 혼합한 Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 프로판 탈수소 반응 성능의 향상 가능성에 대해서 연구하였다. 금속 산화물로서 Cu-Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni-Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 제조하여 Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매와 혼합하고, 프로판 탈수소 반응 성능을 측정하였다. 이 결과들을 불활성 물질인 glass bead를 혼합한 Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 기준샘플로 삼아 비교하였다. 촉매와 금속산화물을 환원처리하지 않고 반응 실험한 경우, 576.5°C에서 기준샘플의 전환율 8% 대비, Cu-Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 혼합한 Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매가 14.9%의 높은 전환율과 96.8%의 선택도를 보였다. 촉매와 금속산화물을 환원 처리하여 반응활성을 측정할 경우, Cu/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>과 Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 혼합촉매가 기준샘플대비 초기에 높은 수율을 보였다. 그러나, 촉매를 환원 처리한 경우 전반적으로 전환율 상승이 크지 않았고, 이것으로 Cu-Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 격자산소가 탈수소반응의 전환율 증가 영향을 주었음을 알 수 있었다.

**주제어** : 프로판 탈수소, 금속 산화물, 격자 산소, 백금 촉매, 프로필렌

**Abstract** : The Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts mixed with metal oxides for propane dehydrogenation were studied. Cu-Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni-Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was prepared and mixed with Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to measure the activity for propane dehydrogenation. As standard sample, Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst mixed with glassbead was adopted. In the case of catalytic activity test after non-reductive pretreatment of catalyst and metal oxide, Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixed with Cu-Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> showed higher

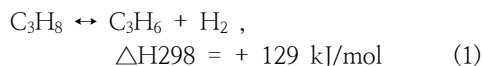
<sup>†</sup>Corresponding author  
(E-mail: hlkoh@hknu.ac.kr)

conversion of 15% and similar selectivity at 576.5°C, compared to conversion of 8% in standard sample. In the case of catalytic activity test after reductive pretreatment of catalyst and metal oxide, Cu/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> showed higher yield than standard sample. But, increase of yield of most of samples after reductive pretreatment was not significant, so it was found that lattice oxygen of Cu-Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is effective to propane dehydrogenation.

*Keywords* : Propane dehydrogenation, Metal oxide, Platinum catalyst, Propylene, lattice oxygen.

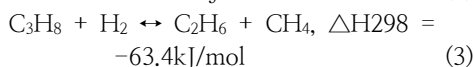
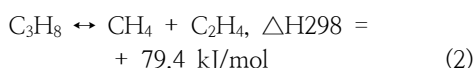
## 1. 서론

석유 화학 산업에 있어서, 올레핀은 나프타 스텝 크래킹(NCC) 및 접촉 분해 공정(FCC)에 의해 생성되는 중요한 기초 화합물이다. 최근에는 특정 올레핀에 대한 수요가 증가하고 있어서 에탄, 프로판, 부탄을 이용한 탈수소화 반응으로 올레핀을 얻는 연구가 증가하고 있다. [1-4] 프로판 탈수소화 반응에 의한 프로필렌 제조는 일반적으로 백금과 같은 금속촉매를 사용하는 열역학적 평형 반응이다. 아래 반응식은 프로판 탈수소화 반응을 나타낸다.[5,6]



반응식에서도 알 수 있듯이 프로판의 높은 전환율은 높은 온도와 낮은 압력을 필요로 한다. [6]

프로판 탈수소화 반응에서 주요한 부반응은 메탄과 에틸렌으로도 전환되는 아래와 같은 크래킹 반응과 수소첨가분해반응이다.[6]



산업적으로 사용되는 촉매에서 주석은 표면의 백금 양상분을 분해함으로써 수소첨가 반응을 억제하는데 사용된다.[7-12] 그럼에도 불구하고 부반응은 여전히 발생한다. 불행하게도 탈수소반응에서 여러 다른 반응들의 독립적인 반응들을 깊게 연구하기는 쉽지 않다. 수소첨가 반응은 같은 위치에서 수소화와 여러 반응이 동시에 일어난다. 최근에는 탈수소 촉매 뿐 아니라 촉매외의 산화물의 격자산소나 직접 기체산소를 활용하여 프로판 탈수소 반응의 전환율을 높이는 연구가 많이 진행 되고 있다.

선택적 수소 연소반응 SHC(Selective hydrogen combustion)은 탈수소 반응중에 생성되는 수소만을 선택적으로 산소를 사용하여 연소시켜 탈수소 반응의 평형을 정반응방향으로 유도하여 평형 전환율을 높이고, 수소 연소시의 연소열을 반응열로 활용하여 에너지효율을 높이고자 하는 반응이다. 선택적 수소 연소반응(SHC)에 기체 산소를 사용하지 않고, 고체산화물의 격자산소를 활용하는 연구들은 크게 금속산화물을 활용하는 연구와 복합 금속산화물을 활용한 연구들로 나눌 수 있다.

금속산화물을 활용한 연구 중에는 수소의 산화에 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>촉매의 격자산소를 활용하여 백금촉매와 혼합하여 반응시킴으로써 초기 수율이 비약적으로 상승하는 것을 확인하였다. 그러나 재생횟수를 늘림에 따라 그 상승폭은 줄어들고 있었다. [13]

복합금속 산화물계를 활용한 연구 중에는 연료 전지에 사용되는 rechargeable solid oxygen reservoir를 수소의 산화반응에 이용하고자 한 연구들이 있다. 아래 Fig. 1에 도식적인 개념도를 나타내었다. CeO<sub>2</sub>물질을 기본계로 하여 다양한 원소들을 치환하여 복합금속산화물을 제조하고 이를 수소의 산화반응에 적용하여 격자산소의 활용성과 수소 산화반응에의 선택도를 측정하였다. 그러나 탈수소반응의 성능이 얼마나 향상되었는지는 나타내지 않았다.

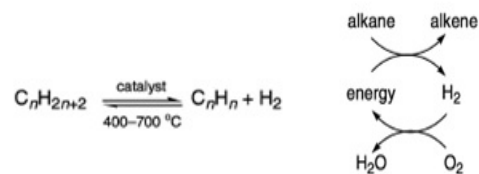


Fig. 1. Dehydrogenation equilibrium (left) and catalytic cycle for oxidative dehydrogenation (right).

구리산화물의 경우에는 부텐의 탈수소반응에서 직접적으로 탈수소성능을 나타내는 효과를 보이기도 하였다. [14] 또한 구리산화물은 금속표면적당 반응활성이 백금과 유사하다고 보고되었다. [15]

본 논문에서는 여러 가지 금속산화물의 격자간소가 선택적 수소연소반응이나 탈수소 반응에 이용가능한지를 확인해보기 위하여, 구리산화물, 니켈산화물이 담지된 알루미늄을 제조하여 백금촉매와 혼합하여 프로판 탈수소의 성능을 비교하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약

본 실험에서 촉매 제조에 사용된 시약은 Table 1에 나타내었다.

### 2.2. 촉매 제조

#### 2.2.1 Pt-Sn/ $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매 제조

H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O와 SnCl<sub>2</sub>를 전조물로 사용하여 중량비 백금 3wt%과 주석 4.5wt%로 촉매를 제조하였다. 비이커에 SnCl<sub>2</sub> 수용액을 녹인 후  $\theta$ -알루미늄 담체에 담지하고 120°C 12시간 건조를 시킨 후, 600°C에서 3시간 소성 시킨다. 소성된 촉매에 H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O 도 같은 방법으로 담지 시킨 후, 건조 120°C, 소성 580°C에서 진행하여 제조하였다. 본문에서는 Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 표현하였다.

#### 2.2.2 금속 산화물

$\gamma$ -알루미늄에 증류수, 질산구리와 질산 망간을 전조물로 사용하여 구리와 망간을 담지 하여

Cu-Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 제조하였다. 담지 방법은 회전농축기를 사용하여 과잉용액함침법으로 담지하였고 건조는 250°C에서 12시간, 750°C에서 5시간 소성하였다. 최종 성분은 8wt%의 CuO 농도 및 0.4wt%의 MnO<sub>2</sub> 농도를 갖는다.

$\alpha$ -알루미늄에 증류수와 질산구리를 전조물로 하여 구리를 담지 하여 Cu/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 제조하였다. 담지 방법은 회전농축기를 사용하여 과잉 용액 함침법으로 담지하였고 건조는 250°C에서 12시간, 750°C에서 5시간 소성하였다. 최종 성분은 11wt%의 CuO 농도를 갖는다.

$\gamma$ 알루미늄에 증류수, 질산니켈과 질산 망간을 전조물로 사용하여 니켈과 망간을 담지하여 Ni-Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 제조하였다. 담지 방법은 회전농축기를 사용하여 과잉 용액 함침법으로 담지하여 건조는 250°C에서 12시간, 750°C에서 5시간 소성하였다. 최종 성분은 11wt%의 NiO 농도 및 0.4wt%의 MnO<sub>2</sub> 농도를 갖는다.

Fig. 2는 Cu-Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 위에 제시된 방법으로 bench scale로 제조하여 촉매 25kg을 양산한 사진이다.

### 2.3. 촉매 특성 분석

제조한 Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu-Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni-Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 X선 회절 패턴(M/S, Shimadzu Instruments, Japan)을 기록하였다 (Ni-filtered Cu K $\alpha$ ,  $\lambda$  = 1.540600 nm). 전압은 40kV, 전류는 40mA 그리고 2 $\theta$  스캔속도 3°/min이다.

질소 흡·탈착 측정을 이용한 BET 비표면적 분석은 -196°C에서 자동화 가스시스템을 이용하여 수행되었다. (Belsorp II mini, BEL Japan, Inc.) Barret-Joyner-Halanda (BJH) 방법은 기공크기를 계산하는데 사용되었다.

Table 1. Materials Used in catalyst preparation

Material	Maker
Copper II nitrate trihydrate	JUNSEI
Manganese II nitrate hexahydrate	
Nickel II nitrate hexahydrate	DAEJUNG
Hydrogen hexachloroplatinate IV hydrate	KOJIMA CHEMICALS
Tin II chloride	Sigma-Aldrich

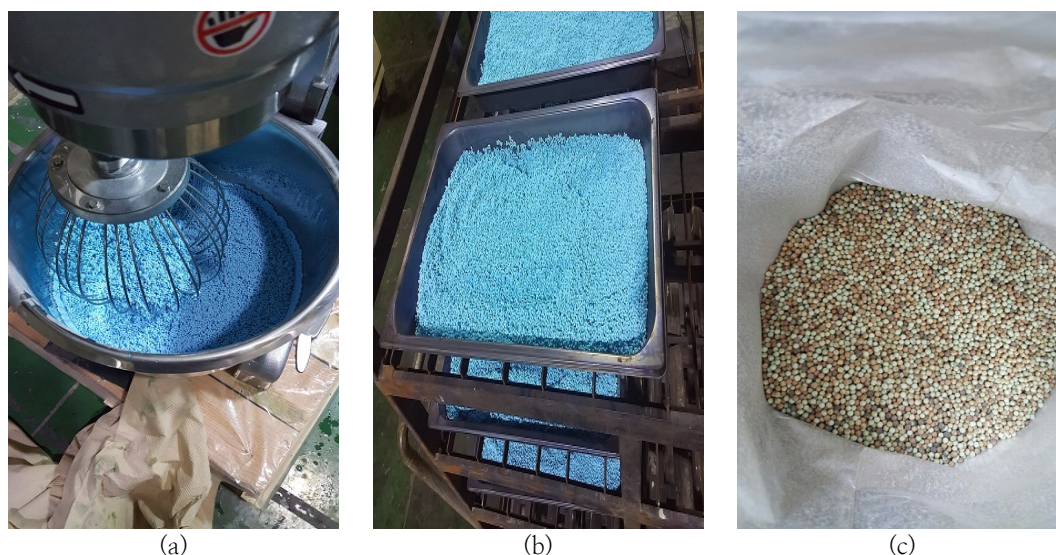


Fig. 2. Procedure of bench scale production of developed catalyst.

#### 2.4. 촉매 활성 측정

제조한 촉매를 280–500  $\mu\text{m}$ 의 입자크기로 분쇄하여 프로판 탈수소 반응을 수행하였다. 촉매의 양은 0.35g, 금속 산화물은 1cc, 대기압, 온도는 Furnace를 576.5 $^{\circ}\text{C}$ 로 조절하고  $\text{H}_2 = 32\text{ml/min}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8 = 32\text{ml/min}$ 에서 실험하였다. 프로판 탈 수소화 반응 전 1시간은  $\text{H}_2$ 를 흘려주면서 1시간동안 승온, 환원 반응을 진행하였고, 환원 종료 후 본 반응 실험을 진행 하였다. 또한 백금 촉매와 불활성 물질인 glassbead를 혼합하여 비교군 으로 설정하여 실험을 진행 하였다.

전체적인 환원의 영향을 알아보기 위하여 환원 과정을 진행하지 않고 승온 1시간 동안  $\text{N}_2$ 를 흘려주며 각 촉매 0.1g, 산화물 0.5cc, 대기압, 온도는 촉매 층을 576.5 $^{\circ}\text{C}$ 로 조절하고  $\text{H}_2 = 32\text{ml/min}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8 = 32\text{ml/min}$  으로 진행 하였다.

생산물과 반응물의 분석은 연결된 Gas Chromatography를 사용하였고 컬럼은 Capillary 컬럼(GS-Alumina, Agilent Technologies, USA, I.d : 0.53mm, 길이: 50m)를 사용 하였다. 반응 장치는 아래 Fig. 3에 나타냈다.

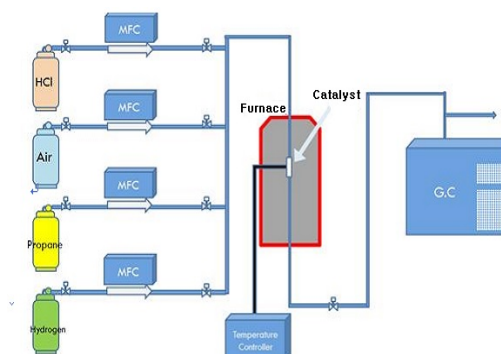


Fig. 3. Propane dehydrogenation experimental equipment

프로판 전환율, 프로필렌 선택도 그리고 프로필렌의 수율의 계산법은 아래의 수식을 이용하였다.

프로판 전환율 (%)

$$= \left( 1 - \frac{n(\text{C}_3\text{H}_8)_{out}}{n(\text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_4)_{out}} \right) \times 100$$

프로필렌 선택도 (%)

$$= \frac{n(\text{C}_3\text{H}_6)_{out}}{n(\text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_4)_{out}} \times 100$$

프로필렌 수율(%)

$$= \frac{\text{프로판 전환율} \times \text{프로필렌 선택도}}{100}$$

$n(\text{C}_3\text{H}_8)$  은 프로판의 in, out 몰수를 나타내고  $n(\text{CH}_4)$ ,  $n(\text{C}_2\text{H}_6)$ ,  $n(\text{C}_2\text{H}_4)$  그리고  $n(\text{C}_3\text{H}_6)$ 는 메탄, 에탄, 에텐 그리고 프로펜의 out 몰수를 나타낸다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 촉매 특성 분석

##### 3.1.1 BET

Table 2 는 본 연구에서 제조한 금속산화물들의 질소 흡탈착 분석(BET) 결과로 비표면적, 기공부피, 기공크기를 나타낸 표이다. 비표면적과 기공 부피는  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 담지된 금속산화물들의 비표면적이 큰 값을 나타냈다. 비표면적은 Cu/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 산화물이 가장 작았으며, Ni-Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 가장 큰 값을 나타냈다.  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 비표면적이 3.6m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> 수준으로서 담체인 알루미늄산화물의 비표면적 자체가 낮기 때문에 Cu/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 비표면적이 가장 낮게 나타나고 있다. 기공 부피는 Cu-Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 가장 큰 값을 나타냈다. 기공 크기는 Ni-Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 가장 작았다. bench scale로 금속산화물을 25kg 수준으로 양산 제조한 샘플의 비표면적과 기공 부피는 랩에서 소량으로 제조한 Cu-Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 유사한 비표면적을 나타내고 있다.

Fig 4는 bench scale로 양산된 Cu-Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 질소 흡탈착 그래프이다. 알루미늄에 담지 됨에 따라, 마이크로 기공의 부피와 비표면적은 증가하고 있는 것을 보이고 있다.

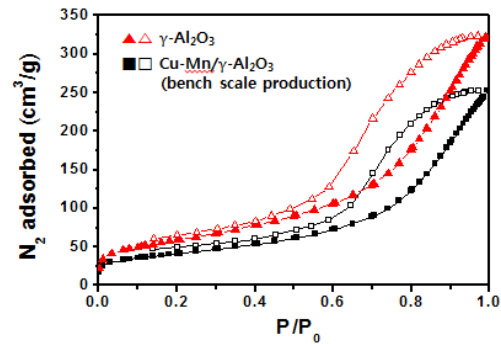


Fig. 4. N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and bench scale Cu-Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

##### 3.1.2 X선 회절 분석(XRD)

Fig. 5는 본 연구에서 제조한 금속산화물의 X선 회절 패턴을 보여준다. Cu/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 X선 회절 패턴과 CuO 피크를 확인할 수 있었고, Cu-Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 X선 패턴과 CuO의 피크를 확인할 수 있었다. CuO의 피크는 담체인  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>피크와 겹치고 있으나, CuO의 주 피크 위치에서 미세하게 CuO를 확인할 수 있었다. Ni-Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 니켈과 망간산화물이 모두 알루미늄 표면에 고르게 분산되어, 니켈과 망간 금속산화물의 피크를 확인할 수 없었고, 담체로 사용된  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 X선 회절 패턴만을 확인할 수 있었다. XRD 결과로부터, 제조된 금속산화물들은 전체적으로 담체위에 적절히 담지된 것으로 확인되었다.

Table 2. The BET surface area of metal oxide

Catalyst	BET (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Pore volume (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Average Pore diameter (nm)
Cu-Mn/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	148.98	0.4578	12.29
Cu/ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.59	0.0104	11.62
Ni-Mn/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	165.24	0.4510	10.12
Cu-Mn/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (bench scale production)	147.8	0.3980	10.77
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	213.1	0.5080	9.53

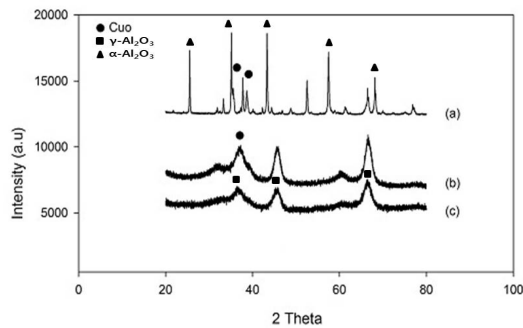


Fig. 5. powder XRD patterns of metal oxide.  
(a) Cu/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) Cu-Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  
(c) Ni-Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### 3.1.3 SEM 분석 결과

Fig. 6에 랩에서 제조된 Cu-Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 25kg 수준으로 bench scale로 제조된 Cu-Mn/ $\gamma$

-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 SEM 전자현미경 사진을 보여주고 있다. 배율이 낮은 (A)와 (C)를 비교하면 크게 다른 차이가 나타나지 않으나, 배율이 높은 (B)와 (D)를 비교하면, 랩에서 제조된 (B)가 좀 더 작은 입자들로 이루어져 있는 것을 알 수 있다.

### 3.1.4 TGA 결과

Fig. 7은 백금촉매와 혼합한 Cu-Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 백금촉매와 혼합한 glassbead로 프로판탈수소 반응실험을 한 후 TGA분석을 수행한 결과로서, 반응 후에 표면에 생성된 coke의 양을 확인할 수 있다. Cu-Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 혼합한 샘플의 coke의 양은 측정초기 TGA샘플의 질량 5.41mg에서 최종온도에서의 5.15mg을 빼준 0.26mg를 측정초기 질량으로 나누어준 4.8 wt%로서, glassbead를 혼합한 백금촉매의 0.69 wt%에 비해 확실히 많음을 알 수 있다. glassbead에 비해 높은 전환율이 coke의 량도 증가시킨 것으로 보인다.

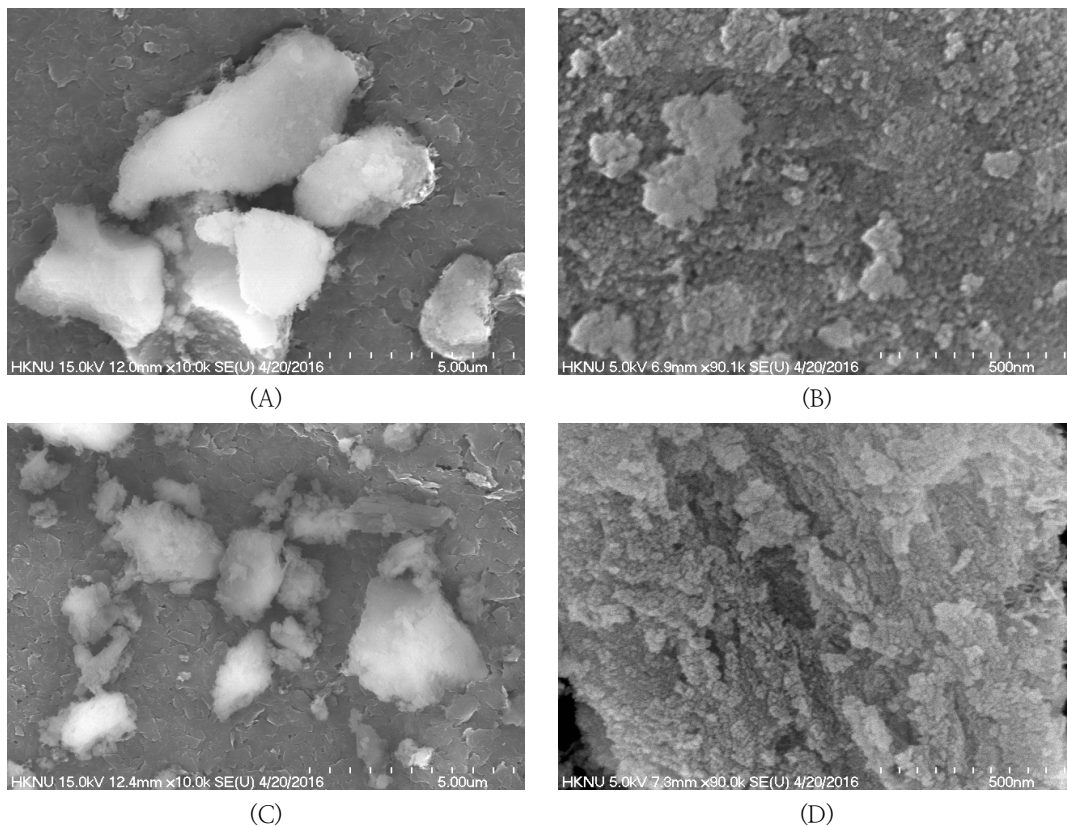


Fig. 6. SEM image of metal oxide.  
(A),(B) : Cu-Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (C)(D) : Cu-Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (bench scale)



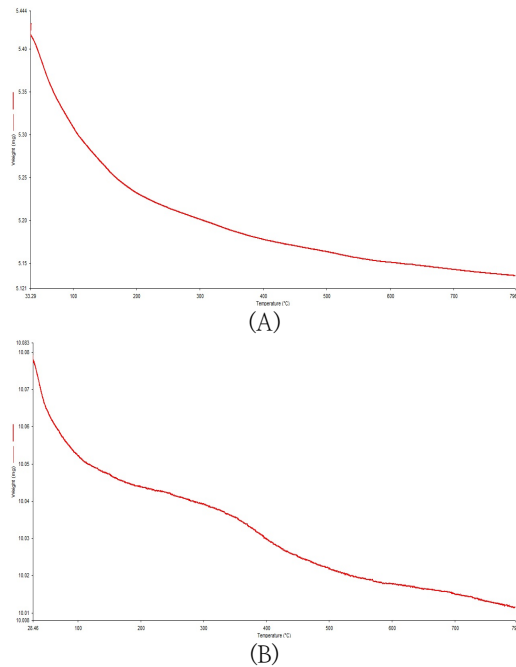


Fig. 7. TGA image of Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + metal oxide after reaction test.  
 (A): Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Cu-Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  
 (B): Pt-Sn/ $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+glass bead

### 3.2 촉매 활성 측정

#### 3.2.1 백금촉매와 금속 산화물 혼합의 환원 처리 후 프로판 탈수소 반응

백금촉매와 금속 산화물을 혼합한 촉매의 활성 비교를 위해 프로판 탈수소 반응을 수행하였다. 프로판 탈수소 반응은 대기압, 620°C에서 5시간 동안 진행되었다. 금속 산화물은 Cu-Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni-Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 백금촉매와 혼합하여 반응성을 측정하였고, 비교를 위한 기준으로 상업용 glass bead를 혼합한 백금촉매를 사용하였다.

Fig. 8은 백금촉매와 각 금속 산화물 혼합 촉매에 대한 시간에 따른 전환율 그래프를 나타내었다. 금속 산화물 중에서는 Cu-Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 혼합한 촉매가 44.5%로 가장 높은 전환율을 나타냈다. Cu/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 혼합한 촉매가 초기 전환율이 glass bead를 혼합한 촉매보다 높았으나 반응시간이 지날수록 glass bead를 혼합한 촉매보다 전환율이 감소되어 반응시간 60분부터는

glass bead를 혼합한 촉매가 전환율이 더 높은 현상을 나타냈다. 전환율이 가장 낮은 촉매는 Ni-Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 산화물을 혼합한 촉매로 36.9% 였고, 금속 산화물중에서는 니켈보다는 구리를 담지한 산화물이 전환율에 좋은 영향을 끼치는 것을 알 수 있었다. 또한 단순한 촉매의 비표면적은 활성향상과 관련이 없는 것으로 보인다.

Fig. 9는 금속 산화물을 혼합한 촉매의 선택도를 나타내었다. 전환율이 가장 높았던 Cu-Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 혼합한 촉매가 선택도는 초기 63.2%로 가장 낮았다. 다른 촉매들보다 20%이상이 낮았다. Cu-Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 혼합한 촉매를 제외한 촉매들은 선택도가 85%이상이었으며 그 중 Cu/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 혼합한 촉매가 선택도가 88.3%로 가장 높았다.

Fig. 10은 산화물을 혼합한 촉매의 프로필렌 수율을 나타냈다. 전환율은 Cu-Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 혼합한 촉매가 초기 44.5%로 제일 높았지만 선택도가 다른 촉매들보다 20%이상 낮았기 때문에 수율은 가장 낮았다. 프로필렌의 수율은 Cu/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 혼합한 촉매가 초기에는 35.8%로 가장 높았지만 반응 1시간 이후로는 33.1%로 Glass bead를 혼합한 촉매가 가장 높았다.

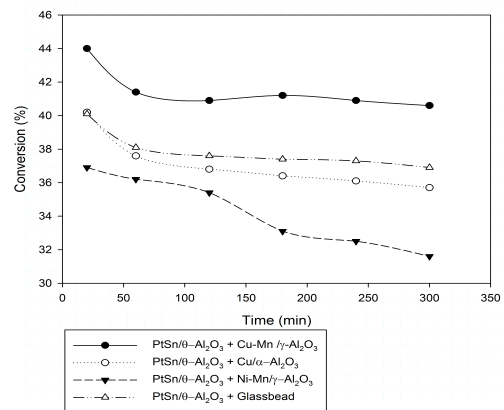


Fig. 8. Propane conversion of Pt-Sn/ $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixed with metal oxide.(After reductive pre-treatment, reaction condition : Feed C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>:H<sub>2</sub>= 32 :32 ml/min, 576.5°C)

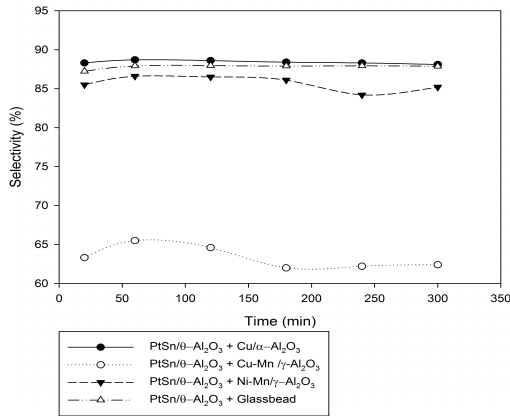


Fig. 9. Propylene selectivity of Pt-Sn/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixed with metal oxide. (After reductive pre-treatment, reaction condition : Feed C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>:H<sub>2</sub>= 32 :32 ml/min, 576.5°C).

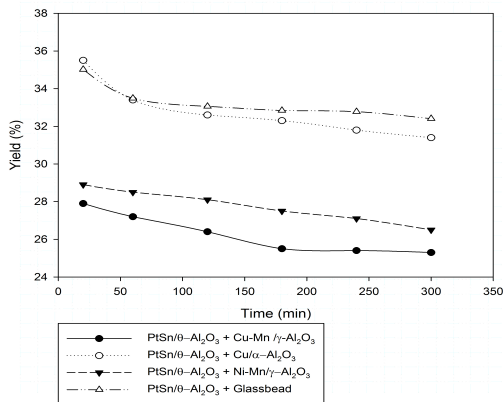


Fig. 10. Propylene yield of Pt-Sn/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixed with metal oxide. (After reductive pre-treatment, reaction condition : Feed C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>:H<sub>2</sub>= 32 :32 ml/min, 576.5°C)

### 3.2.1 백금촉매와 금속 산화물 혼합의 미 환원 처리 후 프로판 탈수소 반응

Fig. 11, 12, 13은 환원을 거치지 않은 금속 산화물과 혼합한 백금촉매의 프로판 탈수소 반응의 프로판 전화율, 프로필렌 선택도, 수율을 나타낸 그림이다. 환원을 거친 촉매와는 달리 환원을 거치지 않은 촉매는 초기성능이 전환율 14.9%, 선택도 96.8%, 수율 14.4%로 모두 Cu-Mn/γ

-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매와 혼합한 백금촉매가 가장 높았다. 기준조건인 glass bead와 혼합한 백금촉매는 초기성능이 전환율 8%, 선택도 93.8% 수준으로서 Cu-Mn/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 혼합한 백금촉매가 전환율과 선택도 모두 증가한 결과를 얻었다. Cu-Mn/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 수소에 의해 환원되면서 반응열을 발생시키거나, 수소를 제거하여 탈수소 반응을 더욱 유도한다고 생각할 수 있다. 또한 환원처리를 하지 않은 프로판 탈수소 반응 실험결과와 비교하여 환원 처리 후에는 전환율이 감소하는 것으로 보아 환원과정 중에 격자산소를 소진하였을 가능성도 있다. 앞으로 추가적인 실험으로 Cu-Mn/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 역할에 대한 규명이 필요하다.

25kg 규모로 bench-scale로 Cu-Mn/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 제조하여 랩에서 다시 성능을 확인하여 보았을 때, 랩에서 제조된 Cu-Mn/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 보다는 떨어지는 초기전환율 11%, 초기선택도 95.4%의 성능을 보이고 있지만, 기준조건인 glassbead를 혼합한 경우보다는 증가한 결과를 얻고 있다. 전환율은 시간이 지남에 따라 저하되어 150분 이후에는 glassbead를 혼합한 경우와 유사한 정도였다.

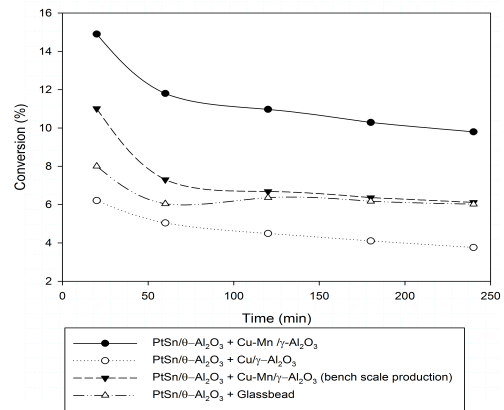


Fig. 11. Propane conversion of Pt-Sn/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixed with metal oxide. (non-reductive pre-treatment, reaction condition : Feed C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>:H<sub>2</sub>= 32 :32 ml/min, 576.5°C)



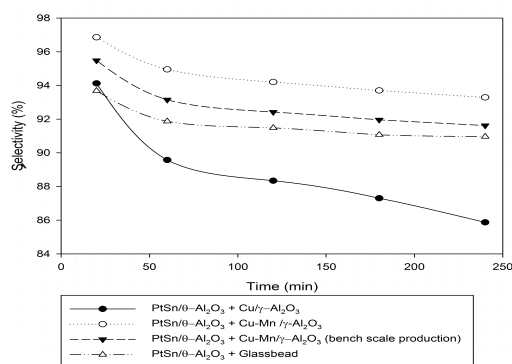


Fig. 12. Propylene selectivity of Pt-Sn/ $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixed with metal oxide. (non-reductive pre-treatment, reaction condition : Feed C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>:H<sub>2</sub>= 32 :32 ml/min, 576.5°C)

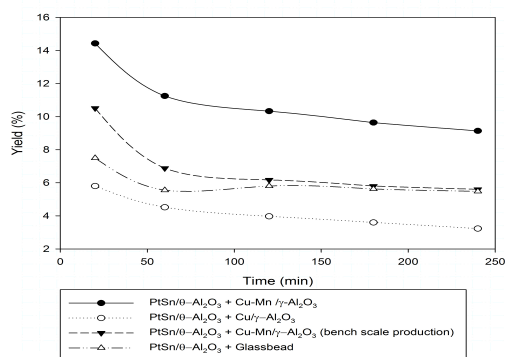


Fig. 13. Propylene yield of Pt-Sn/ $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixed with metal oxide. (non-reductive pre-treatment, reaction condition : Feed C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>:H<sub>2</sub>= 32 :32 ml/min, 576.5°C)

#### 4. 결론

본 연구에서는 프로판 탈수소화 반응을 위한 백금촉매와 혼합할 금속산화물을 여러 가지 제조하여 백금촉매와 금속산화물의 혼합이 프로판탈수소반응의 전환율과 선택도에 끼치는 영향을 중점적으로 연구하였다.

BET 측정결과  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 포함된 금속 산화물들이 비표면적이 다른 금속 산화물들에 비해

10배이상 크게 측정 되었다. Cu-Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 전환율이 가장 높았지만 Ni-Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 혼합한 백금촉매의 전환율이 비표면적이 작은 Cu/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>보다 낮았기 때문에 비표면적이 전환율 상승에 영향을 끼치지 않는 것으로 확인 되었다.

X선 회절 분석 결과 Cu-Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Cu/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 금속 산화물에서 CuO의 피크를 확인할 수 있었다. Ni-Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에서는 니켈과 망간이 고르게 분산되어 피크를 확인할 수 없었다.

환원처리를 하고 프로판 탈수소 반응 실험 결과 백금촉매와 금속산화물을 혼합한 촉매 중에서는 Cu-Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 산화물을 혼합한 촉매가 초기 44.5%, 최종 40.6%로 전환율이 가장 높았고 선택도는 Cu/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이 초기 88.3%, 최종 88.1%로 높았다. 백금 촉매와 금속산화물을 혼합한 촉매를 환원 처리하지 않고 프로판 탈수소 반응을 수행한 결과, Cu-Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 혼합한 백금촉매가 초기 전환율 14.9%, 선택도 96.8%로서 glassbead와 혼합한 백금촉매의 초기전환율 8%, 선택도 93.8%에 비하여 상승한 결과를 확인할 수 있었다. 프로판 탈수소 반응에서 전환율 상승에는 구리가 다른 금속산화물보다는 전환율 상승에 영향을 끼치는 것을 알 수 있었다. 환원을 진행하지 않았을 때 본 반응에서 Cu-Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 수소에 의해 환원되면서 반응열을 발생시키거나, 수소를 제거하여 탈수소 반응을 더욱 유도하는 것으로 여겨진다. 또한 환원 처리한 금속산화물과 백금촉매의 혼합물이 환원처리하지 않은 금속산화물과 백금촉매 혼합물에 비해 활성이 저하되는 원인이 환원처리과정 중에 격자산소를 소진되었기 때문으로 추정된다.

#### 감사의 글

본 논문은 한경대학교 대학원 연구역량 장학생 지원비에 의해 수행 되었고, 산업통상자원부의 산업핵심기술개발사업 “세일가스 대응 고수율 프로필렌 제조 공정 기술 개발”과제 (과제번호 10052754: 산업기술평가원)의 지원에 감사드립니다.

## References

1. H.H. Kung, Oxidative Dehydrogenation of Light (C2 to C4) Alkanes, *Advances in Catalysis*, **40**, 1-38 (1994).
2. L.M. Madeira, M.F. Portela, Catalytic oxidative dehydrogenation of n-butane, *Catal. Rev. -Sci. Eng.* **44**, 247-286 (2002).
3. M.M. Bhasin, J.H. McCain, B.V. Vora, T. Imai, P.R. Pujado, Dehydrogenation and oxydehydrogenation of paraffins to olefins, *Applied Catalysis A: General*, **221**, 397-419 (2001).
4. S. Bocanegra, A Ballarini, P. Zgolicz, O. Scelza, S. de Miguel, Highly selective and stable bimetallic catalysts supported on different materials for n-butane dehydrogenation, *Catalysis Today*, **143**, 334-340 (2009).
5. Intrarec. "Technology economics: Propylene via propane dehydrogenation, part III." Intratec Solutions LLC, USA(2013).
6. Saeed, S., Maryam, T. R., Farnaz, T. Z., Shokoufeh, M., Soheila, R., Kinetic study of propane dehydrogenation and side reactions over Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, *Chemical Engineering Research and Design*, **90(8)**, 1090-1097 (2012).
7. Barbier, J.B., Marecot, P., Martin, N., Elassal, L., Maurel, R., Selective poisoning by coke formation on Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **6**, 53-62 (1980).
8. Carvalho, L.S., Reyes, P., Pecchi, G., Figoli, N., Pieck, C.L., Rangel, M.C., Effect of the solvent used during preparation on the properties of Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **40(23)**, 5557-5563(2001).
9. Larese, C., Campos-Martin, J.M., Fierro, J.L.G., Alumina- and zirconia-alumina-loaded tin-platinum. Surface features and performance for butane dehydrogenation. *Langmuir*, **16**, 10294-10300(2000).
10. Takehira, K., Ohishi, Y., Shishido, T., Kawabata, T., Takaki, K., Zhang, Q., Wang, Y., Oxidative dehydrogenation of ethane with CO<sub>2</sub> over novel Cr/SBA-15/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe-Cr-Al monolithic catalysts, *Journal of Catalysis*, **224**, 404-416(2004).
11. Waku, T., Biscardi, J.A., Iglesia, E., Active, selective, and stable Pt/Na-[Fe]ZSM5 catalyst for the dehydrogenation of light alkanes, *Chemical Communication*, **9(14)**, 1764-1765(2003).
12. Yu, C., Ge, Q., Xu, H., Li, W., Propane dehydrogenation to propylene over Pt-based catalysts, *Catalysis Letters*, **112(3)**, 58-67(2006).
13. Robert K Grasselli, David L Stern, John G Tsikoyiannis, Catalytic dehydrogenation (DH) of light paraffins combined with selective hydrogen combustion (SHC): II. DH+SHC catalysts physically mixed (redox process mode), *Applied Catalysis A : General*, **189**, 9-14(1999).
14. Sujin Gong, Sunyoung Park, Won Choon Chou, Hwimin Seo, Na Young Kang, Myung Wan Han, Yong-Ki Park, Dehydrogenation of butenes over copper oxide supported on alumina under anaerobic conditions : Bifunctionality of the catalyst, *Journal of Molecular Catalysis A:Chemical*, **391**,19-24 (2014).
15. Hak Beum Lee, Hyung Lim Koh, CO oxidation Reaction over copper metal oxide catalysts, *J. of Korean Oil Chemists' Soc.*, **33(1)**, 129-135(2016).