

담지된 Pd 촉매에 의한 Tetrahydrofurfuryl Alcohol로부터 피리딘 합성

최주홍·이화영·성벽파정

서울대학교 화학공학과
(1988년 6월 14일 접수, 1988년 10월 10일 채택)

The Synthesis of Pyridine from Tetrahydrofurfuryl Alcohol over Supported Pd Catalysts

Joo Hong Choi, Wha Young Lee, and Byuck Pajung Sung

Dept. of Chem. Eng., Seoul National University
(Received 14 June 1988; accepted 10 October 1988)

요 약

Tetrahydrofurfuryl Alcohol (THFA)와 암모니아의 반응으로부터 피리딘을 합성하기 위한 담지 팔라듐 촉매의 특성을 조사하였다. 담체, 팔라듐의 담지량 및 팔라듐 원료 등이 반응에 미치는 영향을 검토하였다.

Pd/ γ -Al₂O₃ 촉매의 P_{3d} 전자의 결합에너지가 담지되지 않은 것보다 높은 쪽으로 전이되는 것이 XPS에서 관찰되었다. 이와같은 현상과 촉매상에서 피리딘 생성반응의 결과로부터 팔라듐과 γ -Al₂O₃ 사이에 상호작용력이 있음을 제시하였다. 상기 반응은 담체의 산도와 깊은 관계를 갖고, 피리딘은 산성촉매에 의하여 개량되는 Pd 표면에서 형성되는 것으로 해석되었다.

Abstract—The characteristics of supported palladium catalysts was investigated for the synthesis of pyridine from the reaction of tetrahydrofurfuryl alcohol and ammonia. The effects of support, supported amount of palladium, and palladium precursor on the reaction were discussed in this experiment. The core-level binding energy of Pd_{3d} of Pd/ γ -Al₂O₃ in XPS was shifted higher than that of the unsupported palladium.

From this and the reaction of pyridine formation over the catalyst we suggest that there exist interaction between palladium and γ -Al₂O₃. It was also interpreted that the above reaction was strongly related to the acidity of the support, and pyridine was formed on Pd surface modified by its support.

1. 서 론

피리딘은 그 유도체와 함께 정밀화학공업의 중요한 기초 원료로서 최근에 그 수요가 날로 증가되고 있다. 따라서 코우크스 제조과정에서 발생하는 콜타르 및 석탄 가스내에 함유된 피리딘을 정제하여 생산하는 초기

단계를 벗어나서 많은 합성법 문헌이 소개되고 있다. 합성법은 주로 알데히드, 에틸렌, 아크롤레인 또는 THFA (Tetrahydrofurfuryl Alcohol) 등을 NH₃와 반응시켜서 피리딘을 제조하는 공정들이다. 이 경우에는 피리딘 이외에도 피페리딘, 피콜린, 루티딘, 콜리딘 등의 부산물이 생성된다.

THFA로부터 피리딘을 합성하는 공정은 Natta 등 [1]에 의하여 처음으로 보고되었다. 이들은 12 wt. % Cr_2O_3 와 88 wt. % Al_2O_3 혼합물을 촉매로 사용하여 600°C 에서 피리딘의 최고 수율이 26%임을 밝혔다. Al_2O_3 담지 Ni 촉매[2]와 용융된 Fe 담지 V_2O_5 또는 Cr_2O_3 촉매[3]에서는 주로 피페리딘이 생성된다. Manly 등[4]은 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 촉매에서 피리딘과 피페리딘의 통합 수율이 80%에 달한다고 보고하였다. 그리고 김[8]은 $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 촉매에서 순수한 피리딘의 수율이 80% 이상 생성된다고 보고하였다. 따라서 순수한 피리딘 생성을 목적으로 하는 공정에서는 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 촉매제가 관심을 끌고 있다.

$\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 촉매에서 THFA와 NH_3 의 반응에 의한 피리딘 합성은 Butler와 Laundon[5-7]에 의하여 체계적으로 연구되었다. 이들은 tetrahydropyridine이 피리딘 생성반응에 있어서 중간 생성물로 형성되고, 여기에서 탈수소 반응이 진행되는 조건에서는 피리딘으로, 그리고 수소 첨가반응이 용이한 경우에는 피페리딘으로 그 반응이 종결된다고 하였다. 이와같은 반응기구는 반응경로에 대한 해석 및 중간체를 직접 반응시키는 확인 실험에서 그 부분적인 타당성을 보였다. 그러나 상기 반응기구에서 논의된 tetrahydropyridine의 검출 자체에도 의문점을 남기고 있는 것으로 지적된다[3, 12]. 따라서 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 촉매계에서 THFA로부터 피리딘 합성반응의 완전한 해석을 위하여서는 보다 더 많은 연구 결과가 요구된다.

본 연구에서는 담지된 Pd 촉매의 특성을 조사하였다. 그리고 THFA로부터 피리딘 합성에 있어서 담체, Pd 염 및 Pd 입자의 크기가 미치는 영향을 관찰하였다.

2. 실험

2-1. 촉매 제조

촉매는 초기 함침법에 의하여 각 담체에 담지되었다.

PdCl_2 와 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 는 수용액 상태로 그리고 $\text{Pd}(\text{II})$ acetylacetonate는 벤젠에 용해시켰다. 사용된 담체의 물성치는 Table 1에 표시되었다. 이 중에서 TiO_2 와 La_2O_3 담체는 그 분말 상태에 Pd를 담지시키고 나서 건조과정이 끝난 다음 40/80 mesh로 입자화시켰다.

함침과정이 끝난 촉매는 실온에서 24시간 이상 방치한 후에 120°C 의 건조기에서 12시간 건조시켰다. 그리고 450°C 의 공기 흐름(150 cc/min)에서 3시간 또는 10시간 동안 소성되었다.

2-2. H_2 화학흡착

본 연구에 사용된 화학흡착장치는 Fig. 1에 도시되었다. 장치 내부는 150l/sec 용량의 Edward EO2 oil diffusion 펌프와 Edward E2M8 mechanical 펌프에 의한 back-up으로 상용압력이 7×10^{-7} torr까지 그 진공도가 유지되었다. 흡착실험에서 H_2 의 미분 압력변화는 Penn Walt 62B-4D-0800 미분 압력계로 측정하였다. 흡착장치의 모든 유로는 스테인레스 스틸로 제작되었고, 흡착 cell은 ACE제 O-ring seal과 고진공 stopcock를 사용하여 외경이 12mm인 U자형 pyrex로 제작되었다. 그리고 흡착 cell은 원통형 전기로내에 고정되고 cell의 바깥벽면에 CA 열전대를 밀착시켜서 촉매층의 온도를 읽었다. 흡착에 사용된 H_2 는 99.999%의 순도를 갖고 oxy-trap(All-tech No 4001)과 molecular sieve 5A가 채워진 건조관을 통과시켜 정제하였다.

H_2 화학흡착을 위한 촉매의 전처리과정은 다음과 같다.

(1) 1.0g의 촉매를 흡착 cell에 넣어 50 cc/min의 H_2 흐름에서 20분간 실온에서 380°C 까지 상승시키고 동일 온도에서 1시간 동안 환원시켰다[18].

(2) H_2 흐름을 차단하고 30분 동안 진공을 걸어 흡착된 H_2 를 탈착 배기시켰다.

(3) 전기로를 380°C 에서 바로 떼어내고 실온에서 30분 동안 dynamic vacuum을 유지시켰다.

Table 1. The physical properties of supports

Material	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	SiO_2	$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	TiO_2	La_2O_3	C
Source	Rhone-Progil	Davison 57	Davison 980-13	Hayashi Pur.	Kokusen Chem.	WAKO Pur.
Surface Area (m^2/g)	96	300	375	—	—	—
Pore Volume (cc/g)	0.579	1.0	0.40	—	—	—
Packed Density (g/cc)	1.135	0.40	0.73	—	—	—
Particle Size (mesh)	40/80	40/80	40/80	40/80	40/80	40/80

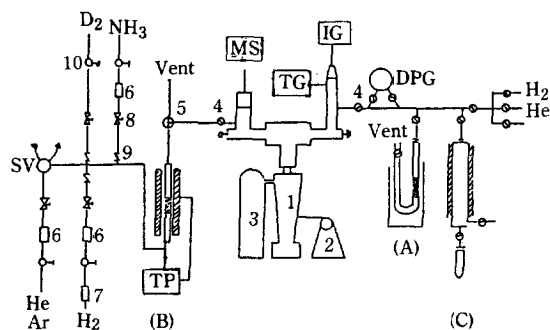


Fig. 1. Schematic diagram of chemisorption unit (A), desorption unit (B), and adsorption unit (C).

- | | |
|-------------------------|-------------------------|
| 1. diffusion pump | 2. mechanical pump |
| 3. LN2 cold trap | 4. bellows valve |
| 5. fine metering valve | 6. molecular sieve trap |
| 7. de-oxy trap | |
| 8. micro metering valve | |
| 9. ball valve(on-off) | 10. pressure gauge |
- DPG: differential pressure gauge
IG : ion gauge
MS : mass spectrometer
TG : thermocouple gauge
TP : temperature programmer
SV : sampling valve

H₂의 화학흡착은 실온에서 진행되었으며, 30분 동안 평형을 유지하면서 H₂의 평형 압력이 50-300 torr 사이에서 측정하였다. Pd은 H₂와 hydride를 형성하므로[13-17] 이의 영향을 줄이기 위하여 sorption-back sorption isotherm 법[15, 18]으로 H₂의 화학흡착량을 구하였다.

2-3. XPS에 의한 촉매분석

XPS(X-ray photoelectron spectrometer) 분석에 사용된 촉매의 환원처리는 H₂ 화학흡착실험에서와 같다. 환원처리가 끝난 촉매는 상온에서 재차 H₂를 포화 흡착시킨 후에 공기중에 노출되어 wafer로 제작되었다. Wafer로 제작된 촉매 시료는 양면 테이프에 의하여 XPS의 시료 지지대에 고정되었다. 분석에 사용된 XPS는 Perkin-Elmer 03 모델로써 X-ray source로는 MgK α 를 사용하였다. 그리고 Al window와 double pass cylindrical mass analyzer가 사용되었다. 촉매는 그 분석 이전에 XPS 실내에서 2.0×10^{-6} torr의 Ar으로 2분 동안 충격시켜, 표면에 흡착된 O₂, H₂O 및 불순물을 제거하였다.

2-4. X-선 회절에 의한 촉매분석

X-선 회절분석은 Rikacu diffractometer를 이용하였다. X-선 source는 Cu 또는 Co Target을 사용하였고, Cu Target을 사용할 때는 Ni 필터를 사용하였다. 분석을 위한 촉매의 시료는 XPS 실험과 동일한 과정에 의하여 wafer 상태로 분석하였다.

2-5. 반응장치 및 실험방법

모든 유로가 스테인레스 316 튜브로 제작된 반응장치를 Fig. 2에 도시하였다. 반응기는 생성물의 재반응 효과를 줄이기 위하여 pyrex 부분의 외경이 9mm인 flexible glass-end tubing(CAJON G-321-6-GX-3)을 사용하였다. 촉매는 pyrex 부분에 세라믹 wool에 의하여 고정되었다. 촉매층의 온도는 1/16" 스테인레스 스틸 튜브에 보호된 CA 열전대로 측정하였고, 비례 제어형 온도조절기에 의하여 온도를 조절하였다.

반응물인 NH₃중에 함유된 물은 CaO에 의하여 제거되었고, 고순도 H₂와 N₂에 함유된 O₂는 oxy-trap(Alltech No. 4001)을 통과시켜 제거하였다. 액상인

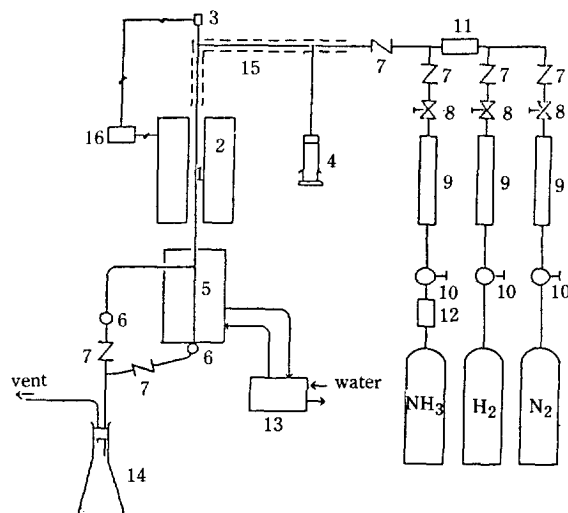


Fig. 2. Schematic diagram of the experimental apparatus.

- | | |
|---|------------------------|
| 1. reactor | 2. electrical furnace |
| 3. thermocouple | 4. syringe pump |
| 5. condenser | 6. sampling port |
| 7. on-off valve | |
| 8. micro metering valve | |
| 9. rotameter | 10. pressure regulator |
| 11. de-oxy trap | |
| 12. molecular sieve H ₂ O trap | |
| 13. coolants | 14. liquid capture |
| 15. heating zone | |
| 16. temperature controller | |

THFA는 gas-tighted 실린지 (Alltech No. 1010L)와 미량정량 펌프 (SAGE 341A)에 의하여 250°C로 가열되는 유로에 주입되어 기상상으로 반응기에 유입되었다. 반응 생성물은 응축기에서 이중관을 통과하면서 응축되어 기상과 액상으로 분리되었다. 이때 응축기는 30% 에탄올 수용액이 순환되는 coolnics (Komatsu Yamato CTE 120)에 의하여 0°C 이하로 유지되었다. 액상생성물은 응축기 하부의 모세관을 통과하여 포집하였다.

액상 및 기상의 생성물은 PEG 20M 칼럼을 사용하는 Tracor 565형 가스크로마토그래프에서 각각 FID와 TCD로 분석하였다. 생성물의 정량분석은 탄소를 기준으로 계산하였다.

반응실험에서 촉매처리 및 반응 절차는 H₂ 화학흡착 실험과 같다.

3. 결과 및 고찰

3-1. H₂ 화학흡착

담지된 Pd의 분산도는 Pd이 담체 표면에 구형으로 담지되며 H₂는 Pd 표면에 H/Pd_s=1로 화학흡착 한다는 가정[18]하에 계산되었다. 여기서 Pd_s는 Pd의 표

면 원자를 나타낸다. 이와같이 구한 각 촉매의 Pd 분산도 및 Pd 입자의 크기를 Table 2에 나타냈다.

담체인 γ -Al₂O₃ 자체에는 H₂의 화학흡착이 거의 감지되지 않았다. Table 2에서 괄호 속의 수치는 3시간 동안 소성처리된 촉매의 경우이고, 나머지는 10시간 동안 소성처리된 것이다. PdCl₂로 제조된 촉매를 예로 들어볼 때 Pd는 450°C의 소성온도에서 소결이 진행되는 것을 알 수 있다.

Table 2에서 소성처리를 거치지 않고 환원시킨 4.5% Pd/ γ -Al₂O₃의 경우 소성처리가 된 촉매보다 Pd의 분산도가 매우 낮은 것을 알 수 있다. 이와같이 소성되지 않은 촉매표면에서 H₂ 흡착량이 저조한 이유는 환원과정에서 PdCl₂가 증발하든지 아니면 잔류하는 Cl의 영향으로 짐작된다. 본 연구에서 이에 대한 해석을 위하여 투과 전자현미경과 X-선 회절분석으로 Pd 입자의 크기를 측정하려 하였으나 γ -Al₂O₃의 간섭현상으로 그 결과가 좋지 못하였다. 다만 차후에 논의되는 반응 실험 결과에서 피리딘 생성이 촉매의 Pd 표면에 큰 영향을 받는데, 소성처리를 거치지 않은 촉매에서는 Pd 분산도가 저조한 촉매와 비슷한 반응성을 나타냈다. 따라서 PdCl₂로 제조된 촉매를 소성시키지 않고 환원시킬 경우 Pd의 분산도가 좋지 못한 것으로 짐작

Table 2. H₂ uptake, dispersion, and particle size of supported Pd calculated from H₂ chemisorption data

Catalyst	H ₂ Uptake (# of H Atoms/g Catal.) × 10 ⁻¹⁹	Dispersion (%)	Pd Size (Å)
γ -Al ₂ O ₃	Not Detected	—	—
0.05 Pd/ γ -	0.209	74	15
0.5 Pd/ γ -	0.552 (1.385)	20 (49)	58 (23)
1.0 Pd/ γ -	1.349 (2.289)	32 (40)	35 (28)
2.8 Pd/ γ -	6.023	38	30
4.5 Pd/ γ -	8.234 (9.874)	32 (39)	36 (29)
4.5 Pd/ γ - (a)	(3.493)	(14)	(81)
4.5 Pd/ γ - (b)	6.745	27	43
5.8 Pd/ γ - (c)	8.793	27	42
9.8 Pd/ γ -	9.022(15.532)	16 (28)	71 (41)
9.8 Pd/ γ - (d)	6.762	12	93
3.9 Pd/ α - (e)	(1.660)	(8)	(150)
2.8 Pd(NO ₃) ₃ / γ -	(0.660)	(4)	(270)
0.7 Pd(Ac.Ac.)/ γ -	(1.237)	(31)	(36)
4.3 Pd/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	(5.318)	(22)	(52)
5.0 Pd/SiO ₂	(5.540)	(20)	(58)
5.0 Pd/TiO ₂	(0.482)	(2)	(663)
5.0 Pd/La ₂ O ₃	(1.446)	(5)	(221)

Numericals in the parenthesis represent values for the short calcined catalyst. a) Not calcined catalyst, b) Catalyst sintered for 3 hrs at 500°C, c) Catalyst calcined for 30 hrs at 450 °C, d) Catalyst sintered for 14 hrs at 500 °C, e) α -Form Al₂O₃ prepared from calcine of γ -Al₂O₃ for 20 hrs at 1010 °C.

된다.

촉매제조사에 사용된 Pd 염에 따라 Pd의 분산도는 큰 차이를 보였다. Pd(II) acetylacetonate와 PdCl₂로 제조된 촉매의 Pd 분산도는 서로 비슷한 양상을 보였으나 Pd(NO₃)₂의 경우는 Pd의 분산도가 매우 저조하였다. 이는 Pd(NO₃)₂의 분해도가 빨라서 소성과정에서 Pd의 소결이 급히 진행되는 것으로 해석된다.

3-2. XPS

Fig. 3은 PdCl₂로 제조된 Pd/γ-Al₂O₃ 촉매의 Pd 함량에 따른 Pd_{3d}, Al_{2p}, 그리고 O_{2s} 전자의 core-level 결합에너지치를 보인다. 일반적으로 Pd cluster에서 보이는 Pd_{3d5/2} 전자의 결합에너지는 335 eV로 알려져 있다[20]. 이에 비하여 γ-Al₂O₃에 담지된 경우에는 Fig. 3에서 보는 바와 같이 약 1.2 eV만큼 증가된다. 이와같이 담지된 Pd 전자의 결합에너지가 증가되는 현상은 Pd/C[21], Pd/SiO₂[21], Pd/Y-Zeolite[21, 22], 그리고 Pd/γ-Al₂O₃[23] 등에서도 관찰되어 왔다.

담지촉매에서 Pd의 결합에너지가 Pd cluster에서보다 높게 측정되는 이유는 final state relaxation[24, 25], initial state electron structure[26, 27], 그리고 음이온 효과[28] 등으로 해석되고 있다.

Fig. 4는 Pd(II) acetylacetonate로 제조된 촉매와 비교하여 Pd의 음이온 효과를 보인 것이다. PdCl₂나 Pd(NO₃)₂로 제조된 촉매의 경우 Pd_{3d}의 결합에너지가 높게 측정된 것을 알 수 있다.

XPS의 정량분석에 의하면 PdCl₂로 제조된 촉매는 촉매의 전처리가 끝난 후에도 Cl이 Pd 양에 관계없이

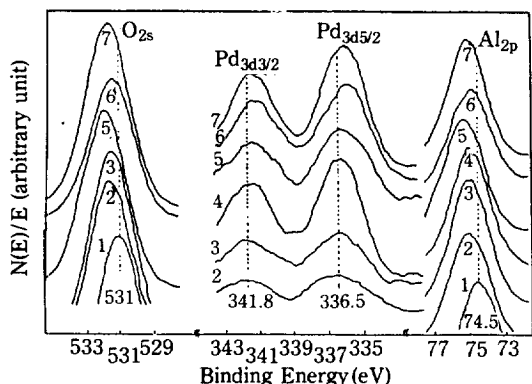


Fig. 3. XPS spectra of Pd/γ-Al₂O₃ catalysts with different Pd loading; 1) γ-Al₂O₃, 2) 0.5% Pd, 3) 1.0% Pd, 4) 2.8% Pd, 5) 4.5% Pd, 6) 5.8% Pd, 7) 9.8% Pd.

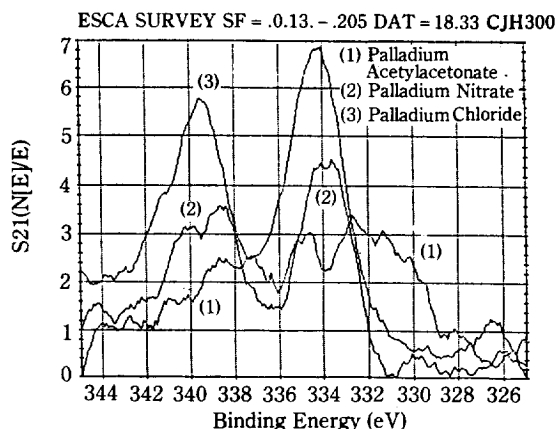


Fig. 4. XPS spectra; palladium precursor effects on the binding energy of Pd_{3d}.

거의 비슷하게 촉매표면에 분포되는 것을 알 수 있었다. 따라서 PdCl₂로 제조된 촉매는 Cl⁻ 효과 뿐만 아니라 Pd과 담체의 상호 영향에 의하여 Pd의 최외각 전자구조에 변화가 생기는 것으로 판단된다.

3-3. X선 회절분석

Fig. 5는 Cu target을 사용한 X선 회절분석의 결과이다. 30시간 동안 소성처리된 5.8% Pd/γ-Al₂O₃와 α-형 Al₂O₃에 담지된 3.9% Pd 촉매에서는 Pd(III)

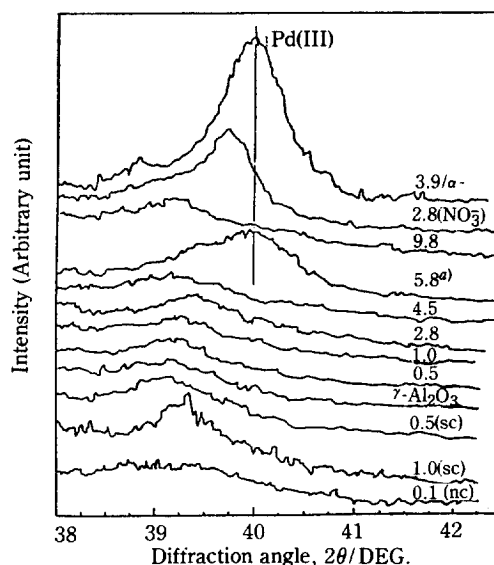


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of Pd/γ-Al₂O₃ catalysts; analysis by Cu target(scan speed 1°/min).

a) Catalyst was calcined for 30 hr at 450 °C, sc (short calcine), nc (no calcine).

면 결정구조가 선명하게 보인다. Table 2에 보인 H_2 화학흡착 결과에서, 5.8% Pd/ $\gamma-Al_2O_3$ 와 3.9% Pd/ $\alpha-Al_2O_3$ 에서 Pd 입자의 크기는 각각 42와 150Å이다. 한편 10시간 동안 소성처리된 9.8% Pd/ $\gamma-Al_2O_3$ 의 Pd 입자는 71Å이었다. 그러나 이 촉매의 경우는 Pd(III)면이 관찰되지 않았다. 따라서 Pd는 담지시에 $\gamma-Al_2O_3$ 표면에 무질서하게 분포되어 있다가 소성과정에서 단결정으로 변화될 수 있는 산화물 형태로 배열되는 것으로 짐작된다. 일반적으로 $\gamma-Al_2O_3$ 에 담지된 Pd의 입자는 X-선 회절분석에서 그 감지가 힘든 것으로 보고되었다. 이와같은 이유는 담체에 의한 간섭현상으로 해석되고 있다[29, 30]. 그러나 본 연구에서는 $\gamma-Al_2O_3$ 에 담지된 Pd은 그 처리조건에 따라 단일면으로 발달하지 못하는 경우도 있다는 것을 밝혔다.

3-4. 반응실험결과

피리딘 생성을 위한 반응물의 비는 THFA : NH_3 : H_2 : N_2 = 1 : 5 : 10 : 10의 mole비 일 때 320°C에서 대체로 양호한 피리딘의 선택도를 보인다[8]. 그리고 미분 반응조건에서 총괄 유량이 100 cc/min 이상인 경우에는 촉매 외부의 전달저항이 반응속도에 미치는 영향은 무시될 수 있다. 또한 촉매 내부의 확산저항을 줄이기 위하여 40/80 mesh 크기의 담체를 사용하였다.

반응된 THFA의 양은 탄소의 물질수지에서 계산되었다. 실험결과로부터 THFA의 전환율(X), THFA 소모속도($-r_{THFA}$), 그리고 피리딘 선택도(S_{py})는 각각 식 (1), (2) 및 (3)으로 정의되었다.

$$X = \frac{\text{moles of THFA converted}}{\text{moles of THFA fed}} \times 100, \% \quad (1)$$

$$-r_{THFA} = \frac{X}{W/F} \cdot \frac{\text{mole}}{\text{hr} \cdot \text{g} \cdot \text{catal.}} \quad (2)$$

$$S_{py} = \frac{\text{moles of pyridine formed}}{\text{moles of products}} \times 100, \% \quad (3)$$

여기서 W와 F는 각각 촉매량(g)과 반응물의 유량(mole of THFA/hr)을 나타낸다.

3-4-1. 촉매의 활성화

H_2 가 과량으로 존재되는 환원분위기에서 THFA와 NH_3 로부터 피리딘의 생성반응은 식 (4)로 표시되고 열역학적으로 흡열반응이다.

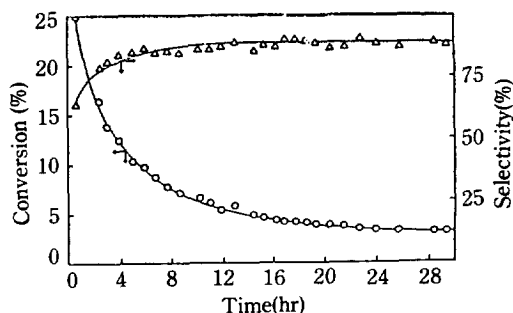
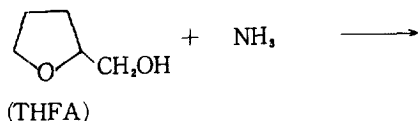


Fig. 6. The variation of THFA conversion and pyridine selectivity with reaction time for 2.8 Pd/ $\gamma-Al_2O_3$ at 320°C at the differential reaction condition (THFA: NH_3 : H_2 : N_2 = 1:5:10:10, W/F = 19.78, F_T = 164).

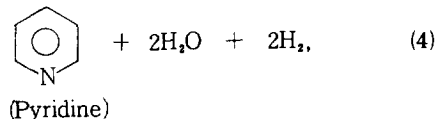


Fig. 6과 7은 각각 미분형 및 적분형 반응기에서 반응 온도 320°C에서 반응시간에 따른 THFA의 전환율과 피리딘의 선택도를 나타낸 것이다. 각 경우에서 촉매의 활성은 반응 초기에 급격히 저하되나 20시간이 지난 후에는 거의 정상상태에 도달하였다. 이와같이 반

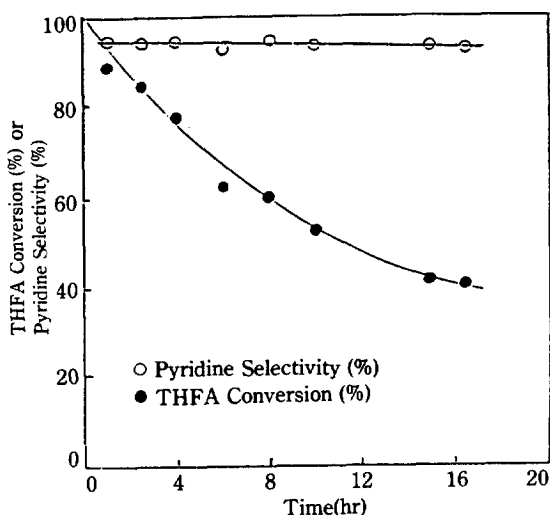


Fig. 7. The variation of THFA conversion and pyridine selectivity with reaction time for 2.8 Pd/ $\gamma-Al_2O_3$ at 320°C at integral reaction condition (THFA: NH_3 : H_2 : N_2 = 1:5:10:10, W/F = 77, F_T = 164 cc/min).

응 초기에 촉매가 급격히 비활성화되는 이유는 반응 초기에 생성되는 c-fragment가 촉매의 활성점을 덮어버리기 때문으로 생각된다. 이는 비활성화된 촉매를 400°C에서 20분 동안 소성시킨 후에 380°C의 H₂ 분위기에서 환원시키면 그 활성이 재현되는 결과[9]로부터 판단되었다. 촉매표면에 누적되는 코크스는 이와같이 H₂와 반응하여 탄화수소의 형태로 제거될 것으로 보이는 데 이에 의한 촉매의 활성화 속도와 비활성화 속도가 평형을 이루는 시기에서 촉매의 활성이 안정화되는 것으로 보인다. 그러나 반응조건에서 Pd의 소결이 서서히 진행되어 48시간이 지난 후에도 반응속도는 완전한 평형을 이루지 못한 것으로 해석된다.

Fig. 6과 7에서 촉매의 활성이 둔화되는 경우에도 피리딘의 선택도는 일정하게 유지되는 것을 볼 수 있다. 그리고 피리딘의 선택도는 미분형보다도 적분형 반응조건에서 다소 높은 양상을 보인다. 이와같이 적분형 반응조건에서도 피리딘의 선택도가 높은 값으로 유지되는 이유는 생성된 피리딘이 다른 부생성물보다 안정하기 때문으로 보인다. 이는 Fig. 8에 보였듯이 접촉시간이 길어질수록 tetrahydrofurfuryl amine(THFAM)과 알킬 피리딘의 생성이 감소하고 피리딘의 생성이 상대적으로 증가하는 것에서 알 수 있다. 피리딘의 생성기구가 THFAM을 중간체로 진행되는지 아니면 THFAM이 독립적으로 생성되는지에 대한 확신은 본 논문에서는 판명되지 않았다.

Table 3은 반응물의 접촉시간이 일정한 미분형 반응조건에서 반응온도에 따른 생성물의 분포를 보인다. 반응온도가 330°C 이상으로 증가되면서 알킬 피리딘의 생성이 증가되고 상대적으로 피리딘의 생성이 감소하는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 C₄-물질들의 감소와 동시에 진행되는 것으로 보아, THFA의 분해에서 생성되는 알킬기가 고온에서는 생성된 피리딘과 반응하는 것으로 짐작된다.

산화분위지에서 THFA와 NH₃로부터 피리딘이 생성되는 반응은 식 (5)로 표시된다. 이 반응은 발열반응

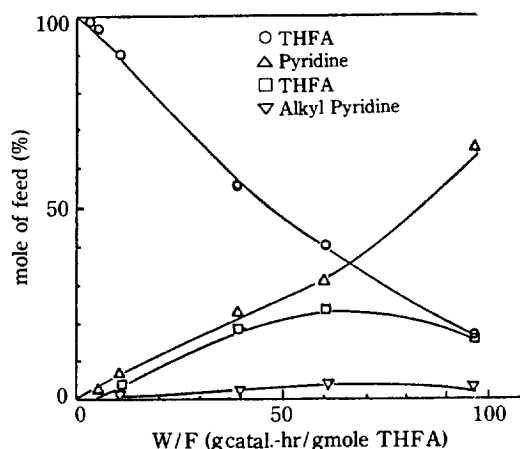
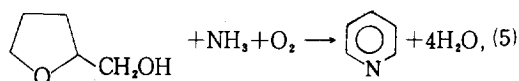


Fig. 8. Product distribution as a function of contact time at constant temperature 320°C for 4.5 Pd/γ-Al₂O₃ (F_T=170 cc/min, THFA:NH₃:H₂:N₂=1:6:10:10).

이며, 열역학적으로는



실온에서도 반응이 완결된다. 그러나 산화분위지에서 촉매의 활성은 반응 초기에 급격히 저하되고, 환원분위기에 비해 매우 열등함을 Table 4에서 볼 수 있다. 이와같이 산화분위지에서 촉매의 활성이 급격히 저하되는 이유는 반응의 부산물로 생성되는 고비점의 산화물이 촉매의 활성점을 덮어버리기 때문으로 생각된다. 환원분위지에서 생성되는 부생성물은 낮은 비점의 물질인데 비하여 산화분위지에서는 고비점의 물질들이 생성되었다. 그러나 O₂/THFA의 비가 1이 넘는 산소의 농도에서는 극심한 발열반응이 진행되어 반응온도의 조절이 곤란하였다.

3-4-2. 담체의 영향

피리딘 생성에 있어서 Pd 촉매의 담체 영향을 Table 5에 보였다. 피리딘 TOF(Turnover Fre-

Table 3. The temperature dependence on the product distribution and activity of 4.5 Pd/γ-Al₂O₃ (THFA: NH₃:N₂:H₂=1:5:10:10, F_T=160, W/F=16)

T(°C)	Furans	DHP	2-Pentanone	Piperidine	1-Butanol	Pyridine	Alkyl-pyridine	Others	-γ _{THFA} × 10 ³
300	3.29	1.90	1.19	1.17	5.27	78.41	—	8.77	1.179
310	1.47	1.51	—	—	4.56	88.35	—	4.10	2.264
320	1.27	1.55	—	1.09	3.59	89.48	—	3.00	4.367
330	0.83	1.33	0.28	0.84	2.20	82.82	9.19	2.42	7.768
350	0.43	1.29	—	0.41	0.88	58.91	36.82	1.27	18.044

Table 4. The product distribution and activity in the reducing and oxidizing condition over 0.5 wt.% Pd/ γ -Al₂O₃ catalyst

Molar Feed Ratio THFA:NH ₃ :H ₂ :O ₂ :N ₂	W/F	THF	DHP	Product distribution			Resid.	$-\gamma_{\text{THFA}} \times 10^3$
				2-Pentanone	1-Butanol	Pyridine		
1:5:10:-:9	16.54	5.99	—	2.19	15.15	76.67	—	10.20
1:5:-:0.7:11	89.50	—	9.77	—	—	53.38	36.84	0.34

W/F, g of catal.hr/THFA mole.

Table 5. The support effects on the product distribution and catalytic activity of Pd supported catalyst (THFA:H₂:NH₃:N₂=1:10:5:10, F_T=160, W/F=20)

Catalyst	T (°C)	Furans	DHP	2-Pentanone	Piper.	1-Butanol	Pyrid.	Pentanol	TOF of THFA $\times 10^2$	TOF of Pyrid. $\times 10^2$
4.5Pd/ γ -	300	5.81	0.61	1.07	3.07	13.41	74.37	—	1.545	1.149
5Pd/SiO ₂	250	89.80	—	—	—	3.26	2.34	4.59	2.101	0.049
5Pd/La ₂ O ₃	300	55.20	—	—	—	18.89	—	25.91	0.355	—
5Pd/TiO ₂	300	—	—	—	25.10	—	—	74.90	0.253	—
4.3Pd/Si-Al	300	12.64	10.91	3.47	—	—	72.99	—	0.025	0.018
5Pd/C	300	65.42	6.65	—	5.02	—	5.03	17.87	0.082 ^{A)}	—

A) Mole THFA reacted/g-cat.-hr

Table 6. Catalytic activity of Pd-supported alumina catalysts at 320°C (THFA:NH₃:H₂:N₂=1:6:10:10, F_T=160)

Catalyst	W/F	H ₂ ads. sites $\times 10^{-19}$ (#s H/g-catal.)	$-\gamma_{\text{THFA}} \times 10^3$	TOF of THFA $\times 10^2$	TOF of Py- ridine $\times 10^2$
γ -Al ₂ O ₃	24.59	—	5.814	—	—
0.05 Pd/ γ -	23.64	0.290	6.813	48.030	0.071
0.5 Pd/ γ -	20.49	0.552	7.471	22.640	0.211
1.0 Pd/ γ -	18.85	1.349	8.554	10.610	2.565
2.8 Pd/ γ -	18.26	6.023	10.975	3.048	2.793
4.5 Pd/ γ -	18.83	8.234	15.693	3.280	2.974
9.8 Pd/ γ -	17.89	9.022	28.230	5.270	3.878
3.9 Pd/ α -	19.68	1.660	1.214	1.330	0.114
0.7 Pd(Ac.At.)/ γ -	19.55	1.237	14.844	20.080	17.791
2.8 Pd(NO ₃) ₃ / γ -	19.64	0.662	3.901	9.858	0.214
4.5 Pd/ γ - a)	15.84	6.745	19.178	4.915	2.982
4.5 Pd/ γ - b)	18.85	3.493	6.366	3.051	0.301
5.8 Pd/ γ - c)	19.74	8.793	9.644	1.835	1.682

a) Catalyst sintered in H₂ stream at 500°C for 3 hrs.

b) Not calcined catalyst.

c) Catalyst calcined for 30 hrs at 450 °C.

quency)로 볼 때 본 연구에서 선정된 담체중에서 γ -Al₂O₃가 피리딘 생성반응을 위하여 제일 우수함을 알 수 있다. 일반적으로 염기성 담체로 알려져 있는 [10] SiO₂, La₂O₃ 및 C에 담지된 Pd 촉매계에서는 THFA가 피리딘 유도체로 전이되지 못하였다. 특히 Pd/SiO₂ 촉매에서 THFA는 300°C에서 C₄- 이하의

탄수화물로 모두 분해되고, 250°C에서도 Furans으로 거의 다 분해되는 것이 관찰되었다. 따라서 THFA가 NH₃와 반응하여 피리딘의 골격을 형성하기 위하여 담체의 산성적 성질이 필수적임을 알 수 있다.

3-4-3. Pd 원료의 영향

피리딘 생성반응에 있어서 촉매제조시에 사용된 Pd

Table 7. Product distribution over Pd-supported alumina catalysts at 320°C (Experimental condition and W/F are the same as Table 3)

Catalyst	Furans	DHP	2-Pentanone	Piperidine	1-Butanol	Pyridine	Alkyl-pyridine	Others
γ -Al ₂ O ₃	—	1.30	0.45	—	—	0.79	97.33	0.13
0.05 Pd/ γ -	—	1.22	0.31	—	—	0.15	97.30	1.02
0.5 Pd/ γ -	—	1.00	0.40	—	—	0.93	97.15	0.52
1.0 Pd/ γ -	—	1.49	0.44	—	0.45	24.18	73.26	0.20
2.8 Pd/ γ -	1.23	0.73	0.48	0.35	5.19	91.63	—	0.39
4.5 Pd/ γ -	1.27	0.62	0.43	0.45	6.65	90.39	—	—
9.8 Pd/ γ -	3.15	0.38	0.68	3.13	18.49	74.35	—	0.19
3.9 Pd/ α -	61.99	—	1.09	2.31	26.00	8.62	—	—
0.7 Pd(Ac.Ac.)/ γ -	0.68	0.22	0.36	1.19	7.58	88.60	1.38	—
2.8 Pd(NO ₃) ₂ / γ -	—	0.71	0.71	—	—	2.17	95.78	—
4.5 Pd/ γ - a)	11.10	—	1.29	5.15	21.79	60.67	—	—
4.5 Pd/ γ - b)	0.16	1.13	0.50	—	—	9.88	87.74	—
5.8 Pd/ γ - c)	0.86	0.80	0.42	0.25	3.49	91.66	2.52	0.19

a),b),c) represent the same meanings as Table 6.

원료(Pd precursor)의 영향을 Table 6과 7에서 Pd (II) acetylacetonate, PdCl₂ 및 Pd(NO₃)₂로부터 Pd의 질량이 각각 0.7, 2.8 그리고 2.8 wt. %로 제조된 촉매들이 비교되었다. 이들 촉매에서 피리딘의 TOF는 Pd(II) acetylacetonate > PdCl₂ > Pd(NO₃)₂의 순서로 감소되는 것을 보인다. 특히 Pd(NO₃)₂로 제조된 촉매에서 피리딘의 TOF는 극히 저조하였다. 이는 이 촉매에서 Pd의 분산도가 극히 저조한 데서 기인된다. Pd의 분산도가 서로 비슷한 1.0% Pd/ γ -Al₂O₃와 0.7% Pd(Ac. Ac.)/ γ -Al₂O₃ 촉매를 비교할 때 후자에서 피리딘의 TOF가 월등함을 알 수 있다. 따라서 촉매표면에 존재하는 음이온의 영향도 큰 것으로 해석된다. Fig. 4에서 보인 XPS 실험결과에서 음이온 염으로 제조된 Pd 촉매의 경우 본 연구에서 행한 촉매의 처리조건에서는 음이온이 계속 존재하면서 Pd의 전자구조에 영향을 미치는 것을 알 수 있었다. 즉 PdCl₂로 제조된 촉매의 경우 Cl⁻이온으로 인하여 Pd이 γ -Al₂O₃의 산점을 환원시키는 효과를 감소시키는 것으로 보인다. 그러나 Pd 양이 충분한 경우에는 Cl⁻의 존재에도 불구하고 상대적으로 Pd 효과가 커지는 것을 짐작할 수 있다. 이는 Table 7에서 알 수 있듯이 피리딘 생성을 위해서는 Pd 함량에 한계없이 존재하는 데서 해석된다.

3-4-4. Pd 입자에 따른 영향

Table 6에서 PdCl₂로 제조된 Pd/ γ -Al₂O₃ 촉매에서 Pd 함량이 증가되면서 THFA 소모속도 및 피리딘 TOF는 증가되는 양상을 보이지만 THFA 소모속도는

Pd의 함량과는 일정한 경향성을 나타내지 않는 것을 알 수 있다. Table 7에서는 담체인 γ -Al₂O₃ 자체에도 THFA의 활성이 이루어지지만 주로 알킬 피리딘이 생성되고 Pd 함량이 증가되면서 피리딘 선택도가 증가되는 것을 보인다. 특히 피리딘의 생성에 Pd 함량의 한계없이 존재한다. Pd 입자가 71Å²으로 성장된 9.8% Pd/ γ -Al₂O₃ 촉매에서는 피리딘의 선택도는 다소 떨어지나 여전히 높은 피리딘의 TOF를 보인다. 이와같이 Pd 입자가 증가될수록 Furan과 1-Butanol 생성이 현저하여 지는데 이런 현상은 3.9% Pd/ α -Al₂O₃에서 뚜렷이 관찰되었다. 즉 촉매에서 순수한 Pd 표면에서는 THFA가 분해되고 γ -Al₂O₃ 자체에서는 피리딘으로의 반응이 진행되지 않는 것으로 판단된다. 따라서 THFA로부터 피리딘의 합성을 위한 Pd/ γ -Al₂O₃ 촉매의 활성점은 일정한 크기 이상으로 발달된 Pd 표면이 γ -Al₂O₃와 같은 담체의 산성적 성질에 의하여 개선되는 경우에 형성되는 것으로 해석된다.

4. 결 론

1. Pd 촉매는 그 제조원료와 처리방법에 따라 H₂ 흡착량에 큰 차이를 보였다. 450°C에서 소성처리시킬 경우 γ -Al₂O₃ 담체에 담지된 Pd 촉매는 PdCl₂와 Pd(II) acetylacetonate로 제조하는 것이 Pd(NO₃)₂의 경우보다 좋은 분산도를 보였다. 그리고 PdCl₂로 제작된 촉매에서 소성처리를 한 후에 환원처리하는 것이 Pd 분산도의 증가와 함께 피리딘 생성을 위하여 좋은

촉매로 제조되었다. 이는 팔라듐 염화물을 바로 환원시킬 경우 그 증발 손실이 심하기 때문에 짐작된다. Pd/ γ -Al₂O₃ 촉매는 피리딘 생성의 최적조건을 주는 Pd 입자에서 담체와 금속입자 사이에 상호간에 작용력이 존재하였다.

2. 피리딘 생성을 위한 Pd 촉매의 담체로써 SiO₂, C, La₂O₃, TiO₂, SiO₂-Al₂O₃ 및 γ -Al₂O₃ 중에서 γ -Al₂O₃가 가장 우수하였다. 그리고 Pd/ γ -Al₂O₃ 촉매에서 피리딘 생성을 위한 Pd 입자의 크기에 문턱값(30 Å 이상)과 최적값(~40Å)이 존재하였다. 따라서 피리딘 생성을 위한 촉매의 활성점은 담체의 산점에 의하여 개량되는 Pd 표면에서 형성되는 것으로 판단되었다.

REFERENCES

- Natta, G., Mattei, G., and Bartolotti, E.: CA., 6261 (1942).
- Manly, D.G., Halloran, J.P., and Rice, F.J.: U.S. Patent, 3,163,652 (1964).
- Bashkurov, A.N., Kliger, G.A., Lesik, O.A., and Marchevskaya, E.V.: *Kinetics and Catalysis*, **24**(2), 392 (1983).
- Manly, D.G., Barrington, O'Halloran, J.P., and Cary, F.J.: U.S. Patent, 3,238,214 (1966).
- Butler, J.D. and Laundon, R.D.: *J. Chem. Soc. C*, 173 (1969).
- Butler, J.D. and Laundon, R.D.: *J. Chem. Soc. B*, 716 (1970).
- Butler, J.D. and Laundon, R.D.: *J. Chem. Soc. B*, 1525 (1970).
- Kim, H.D.: M.S. Thesis, Seoul National Univ., Seoul, Korea (1987).
- Kim, Y.J.: M.S. Thesis, Seoul National Univ., Seoul, Korea (1986).
- Ryndin, Yu A., Hicks, R.F., Bell, A.T., and Yermakov, I.: *J. Catal.*, **70**, 287 (1981).
- Peri, J.B.: *J. Phys. Chem.*, **69**(1), 231 (1965).
- 石垣昭, 賀代純三, 津田浩成, 庄野利之, 八浜義和: *工業化學雜誌*, **66**, 12(1963).
- Scholten, J.J.S. and Konvalinka, J.A.: *J. Catal.*, **5**, 1 (1966).
- Palczewska.: *Advan. in Catal.*, **32**, 245 (1983).
- Benson, J.E., Hwang, H.S., and Boudart, M.: *J. Catal.*, **30**, 146 (1973).
- Peri, J.B. and Hanan, R.B.: *J. Phys. Chem.*, **64**, 1526 (1960).
- Boudart, M. and Hwang, H.S.: *J. Catal.*, **39**, 44 (1975).
- Wang, S.Y.: Ph.D. Dissertation, Pennsylvania State University (1980).
- Narita, T., Miura, H., Sugiyama, Y., and Matsuda, T.: *J. Catal.*, **103**, 492 (1980).
- Siegbahn, K. and Briggs, D.: "Handbook of X-Ray and Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy", Heyden & Son Ltd., Hill View Gardens, London (1977).
- Mason, M.G., Gerenser, L.J., and Lee, S.T.: *Phys. Rev. Letters*, **39**(5), 288 (1977).
- Vedrine, J.C., Dutaux, M., Naccache, C., and Imelik, B.: *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **74**, 440 (1977).
- Shigemi, K.: *Appl. Surf. Sci.*, **25**(1-2), 81 (1986).
- Engelhof, Jr., W.F. and Tibbetts, G.G.: *Phys. Rev. B*, **19**, 5028 (1979).
- Bahl, M.K., Tsai, S.C., and Chang, Y.W.: *Phys. Rev. B*, **21**, 1344 (1980).
- Mason, M.G.: *Phys. Rev. B*, **27**(2), 748 (1983).
- Bozon-Verduraz, F., Omar, A., Escard, J., and Pontvianne, B.: *J. Catal.*, **53**, 126 (1978).
- Wicke, E., Nernst, H.G., and Ber Bunsenges, G.H.: *Phys. Chem.*, **68**, 224 (1964).
- Wang, S.Y., Moon, S.H., and Vannice, M.A.: *J. Catal.*, **71**, 167 (1981).