

## 아크로레인과 암모니아로부터의 피리딘 합성반응에 대한 공기와 수증기의 영향

오석연 · 최정근\* · 박대원

부산대학교 공과대학 화학공학과  
\*호남석유화학주식회사  
(1992년 4월 8일 접수, 1992년 9월 9일 채택)

## Effects of Air and Water Vapor on the Synthesis of Pyridine from Acrolein and Ammonia

Seok-Youn Oh, Jung-Kun Choi\* and Dae-Won Park

Dept. of Chem. Eng., Pusan National University  
\*Honam Petrochemical Corp.  
(Received 8 April 1992; accepted 9 September 1992)

### 요 약

실리카-알루미나에 담지된 팔라듐 촉매상에서 아크로레인과 암모니아로부터의 피리딘 및  $\beta$ -피콜린 합성반응에 관하여 정상 및 비정상상태 조업을 실시하였다. 적당량의 공기와 수증기는 피리딘과  $\beta$ -피콜린의 수율을 증가시켰으나 과량 사용시에는 촉매의 활성저하를 초래하였다. 공기에 의한 주기적 촉매재생 조업결과 정상상태보다 피리딘의 수율이 증가하였다.

**Abstract**—Steady and unsteady state operations for the synthesis of pyridine and  $\beta$ -picoline were carried out with a Pd/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. Addition of small amount of air and water vapor increased yield of pyridine and  $\beta$ -picoline but the catalyst was deactivated when they were used in excess. Periodic reactivation of the catalyst with air showed higher yield of pyridine compared to steady-state operation.

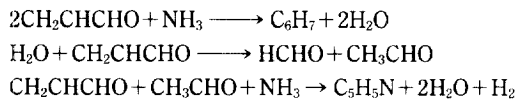
### 1. 서 론

피리딘은 그 유도체와 함께 정밀화학 공업의 중요한 기초원료의 하나로써 농약 성분인 paraquat와 diquat의 기초원료로 많이 사용되고 있고, 항 박테리아 및 항 히스타민제 등 의약품의 중요한 원료이다. 그리고 염료, 화장품의 원료로도 널리 사용되며 용매나 고무 및 에폭시 수지의 경화제 등 사용범위가 광대한 물질이다. 피리딘의 합성방법으로는 불포화 탄화수소류와 암모니아 또는 시안화수소와의 반응, 알데히드류 또는 알콜

류와 암모니아와의 축합반응 등이 있는데 아크로레인과 암모니아를 이용하는 공정이 가장 많이 사용되고 있다 [1, 2].

아크로레인과 암모니아를 원료로 사용하여 피리딘류를 제조하는 반응의 주 생성물은 피리딘과  $\beta$ -피콜린이고 부산물로는 소량의  $\alpha$  및  $\gamma$ -피콜린이 생성되며 루티딘, 콜리딘 등도 아주 소량 생성된다고 알려져 있다 [3-5]. 먼저  $\beta$ -피콜린은 두 몰의 아크로레인과 한 몰의 암모니아가 반응하여 생성되며 이 때 함께 생성된 물은 한 몰의 아크로레인과 반응하여 포름알데히드와 아세트알

데히드로 분해된다. 주 생성물인 피리딘은 대부분 아크로레인과 아세트알데히드 그리고 암모니아의 축합반응에 의해서 생성된다고 알려져 있다[3].



한편 피리딘 제조공정의 공통적인 문제점인 촉매의 비활성화 현상을 억제하기 위한 노력도 많이 시도되고 있다[6, 7]. 그러나 특허로 소개되는 정보만 약간 있을 뿐이며 비활성현상을 포함한 반응기구나 촉매의 특성에 관한 연구는 미진한 실정이고, 아크로레인과 암모니아에 첨가하여 사용하고 있는 공기나 수증기의 영향에 관한 체계적인 연구는 거의 수행되지 않았다. 따라서 본 연구에서는 실리카-알루미나에 담지된 팔라듐 촉매를 제조하여 그 특성을 조사하고, 고정층 연속반응기를 이용한 정상상태 반응실험과 비정상상태 조업인 square-pulse를 사용한 cyclic operation을 이용하여 피리딘 제조반응에 미치는 공기와 수증기의 영향에 관하여 고찰하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 촉매

본 연구에 사용된 Pd/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 함침법으로 제조하였다. PdCl<sub>2</sub>를 정량하여 1N HCl 수용액에 완전히 녹인 후 증류수를 첨가하고 110°C로 가열하여 잔류하는 HCl을 제거한다. 여기에 증류수를 첨가하여

완전히 용해된 Pd 수용액을 준비한다. Nikky사의 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (13% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)를 건조기에서 120°C로 5시간 건조하고 충분히 식힌 후 rotary vacuum evaporator에 넣고 미리 준비된 Pd 수용액을 한방울씩 떨어뜨리며 함침시킨다. 함침된 촉매의 온도를 100°C까지 서서히 올리면서 증발 건조하면 연보라색의 촉매가 제조된다. 촉매의 소성은 공기 분위기에서 500°C에서 2시간 실시하였고, 400°C에서 2시간 동안 수소로 환원을 실시하였다.

제조된 촉매에 대하여 원자흡광분석기(Varian, AA 30)로 측정된 팔라듐의 담지량은 0.7 wt%이었고, 산소-수소 적정법으로 계산한 팔라듐 촉매의 분산도는 20%이었다. 촉매의 산성도를 TPD 장치를 이용하여 암모니아의 승온 탈착법에 의해서 측정한 결과 295 μmol/g-cat이었으며 암모니아의 흡착량을 변화시킨 실험결과 연속적인 비균질 산점이 존재함을 알 수 있었다[8]. 팔라듐 입자의 크기는 입자를 구형으로 가정하고 수소 흡착량으로부터 계산한 결과 58 Å이었다. 한편 X선 회절 분석결과 Pd의 단결정면이 잘 나타나지 않았는데 이것은 담체에 의한 간섭에 기인하는 것으로 해석된다. 팔라듐의 담지량이 큰 촉매에서는 (111)면과 (200)면이 관찰된 바 있다[8].

### 2-2. 반응 실험

본 연구에 사용한 촉매반응 실험장치를 Fig. 1에 나타내었다. 반응기로는 직경 1/4인치의 스테인레스 강관을 사용하였고 암모니아는 트랩에서 수분과 산소를 제거한 뒤에, 아크로레인은 알곤 가스를 이용하여 두 단계의

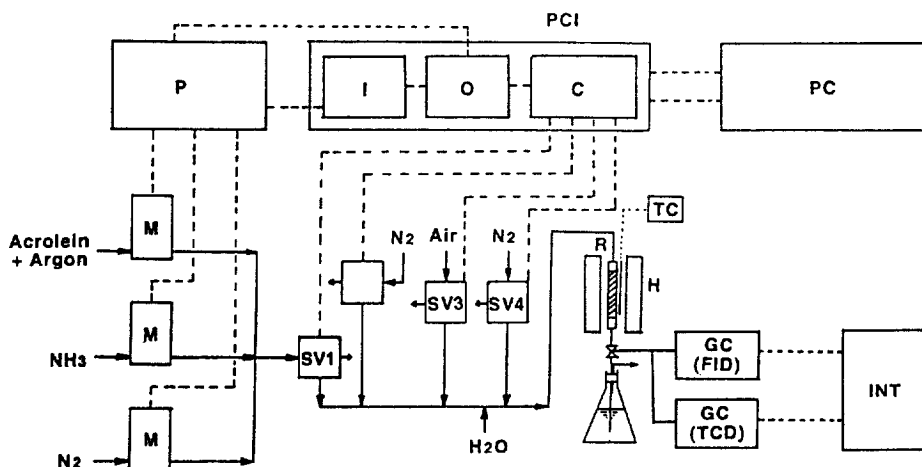


Fig. 1. Experimental apparatus for unsteady-state operations.

R: reactor, H: electric furnace, M: mass flow controller, P: power supply, PCI: process control interface(I: analog input, O: output, C: relay), SV: solenoid valve, INT: integrator, TC: temperature controller.

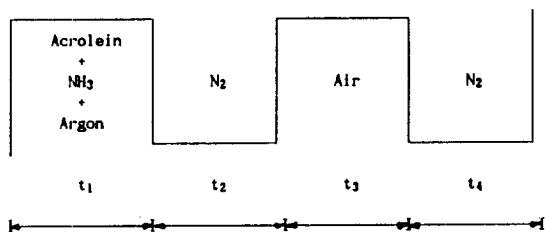


Fig. 2. Composition of one cycle.

포화조에서 포화시킨 다음 각각 용융염조(molten salt bath)에서 200°C 이상의 예열과정을 거쳐서 혼합되도록 하였다. 이것은 예열하지 않은 경우에 생성되는 고분자 물질에 의한 유로의 막힘 현상을 방지하기 위해서였다. 반응물인 아크로레인, 암모니아, 희석가스인 질소 그리고 촉매의 활성재생에 사용되는 공기를 3-way solenoid valve를 통하여 유입시켰고 PC에 연결된 process control interface를 사용하여 solenoid valve들의 작동 시간을 조절하여 원하는 주기조작 실험을 수행하였다.

대표적인 주기조작 실험의 펄스 구성을 Fig. 2에 나타내었다. 촉매가 충전된 반응기에 질량유속제어기로 조절된 유량의 아크로레인, 암모니아, 알곤을 솔레노이드 밸브 1(SV1)을 통하여  $t_1$ 시간 동안 흘려 보내고 SV2를 통하여 질소를  $t_2$ 시간 동안 통과시켜 반응기 내에 반응물이 남아 있지 않도록 한 후 SV3를 통하여 공기를  $t_3$ 시간 동안 흘려 보내어 촉매를 재활성화시킨다. 이렇게 하여 깨끗해진 촉매 표면에 다시 반응물을 통과시키는 과정을 반복하여 원하는 순간마다의 반응물 및 생성물의 분석을 실시하였다. 이렇게 구성된 cycle을 R.N.A.N. cycle이라 명명하였다. 여기서 R은 반응물 펄스이고, A는 순수한 공기 펄스이며 N은 질소 펄스이다. 정상상태의 실험에서는 반응혼합물을 솔레노이드 밸브를 통과시키지 않고 직접 반응기에 유입하였다. 반응기에 적당량의 촉매와 석영 입자를 채우고 질소 분위기하에서 온도를 500°C로 천천히 올린 후 다시 반응온도로 내려서 반응실험을 수행하였다. 분석 칼럼으로는 Carbowax 20 M capillary column을 사용하였다.

한편 아크로레인의 전화율(X)과 생성물의 수율(Y)은 다음과 같이 정의하였다.

$$\text{전화율}(X) = \frac{\text{반응한 아크로레인의 몰수}}{\text{공급된 아크로레인의 몰수}} \times 100(\%)$$

$$\text{수율}(Y) = \frac{(\text{생성물의 몰수}) \times (\text{생성물 분자의 탄소수})}{(\text{공급된 아크로레인의 몰수}) \times (\text{아크로레인 분자의 탄소수})} \times 100(\%)$$

Table 1. Effect of air on the conversion of acrolein at 480

°C						
Time(hr)	$P_{\text{air}}(\text{atm})$	0	0.025	0.092	0.140	0.186
0.08		99	99	99	92	80
0.5		77	83	81	70	63
1.0		61	69	67	62	50
2.0		45	48	45	41	37
3.0		36	38	34	30	28
4.0		32	34	28	26	21

Table 2. Effect of air on the total yield of pyridine plus  $\beta$ -picoline at 480°C

Time(hr)	$P_{\text{air}}(\text{atm})$	0	0.025	0.092	0.140	0.186
0		20.0	25.1	32.0	9.8	1.0
0.5		15.5	18.5	19.0	4.9	0.8
1.0		13.2	13.9	12.7	2.3	0.5
2.0		11.2	11.7	9.0	1.5	0.3
3.0		9.0	9.6	6.7	0.6	0.2
4.0		7.2	7.4	4.9	0.4	0.2

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 공기의 영향

##### 3-1-1. 정상상태 실험

정상상태에서 공기가 피리딘 제조반응에 미치는 영향을 조사하기 위해 반응물인 아크로레인, 암모니아에 공기를 함께 유입시키면서 실험을 수행하였다. 촉매는 0.1 g을 반응에 사용하였고, 반응물과 희석가스의 총 유량은 50 ml/min으로 조절하였다. 반응온도 480°C에서 아크로레인의 분압을 0.025 atm, 암모니아의 분압을 0.186 atm으로 유지하면서 공기의 분압을 0, 0.025, 0.092, 0.14, 0.186 atm으로 변화시킨 실험결과를 Table 1과 2에 나타내었다. Table 1은 시간에 따른 아크로레인의 전화율을 나타낸 것이다. 반응시간이 경과함에 따라 아크로레인의 전화율이 크게 감소함을 알 수 있다. 이것은 반응 중에 생성되는 반응 침적물이 촉매 표면을 덮기 때문이다. 이와 같은 반응 침적물의 성질을 분석하기 위하여 TPD 장치에 질량분석기를 부착하여 수소를 사용하여 승온환원실험(Temperature Programmed Reduction)을 수행한 결과 이 침적물은 아크로레인, 암모니아의 축합중합에 의해서 생성됨을 알 수 있었다[8, 9]. 공기의 분압이 0.092 atm일 때까지는 공

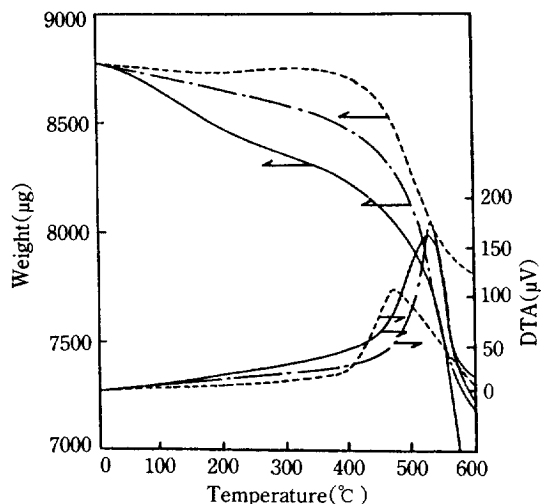
**Table 3.** Effect of air on the molar ratio of pyridine to  $\beta$ -picoline with time at 480°C

Time(hr)	Without air	$P_{air}=0.092$ atm
0.08	1.25	1.26
0.50	1.21	1.50
1.0	1.02	1.32
2.0	0.86	1.02
3.0	0.72	0.80
4.0	0.60	0.68

기를 사용하지 않은 경우에 비해서 전화율이 약간 높음을 알 수 있다. 그러나 공기의 분압이 0.14 atm 이상인 경우에는 공기를 사용하지 않은 경우에 비해서 오히려 낮은 전화율을 나타내었다. 따라서 적당량의 공기를 반응물에 첨가하면 반응침적물이 제거되어 전화율이 증가하지만 과량의 공기를 사용하면 팔라듐 촉매의 산화와 코크생성을 유발하여 오히려 촉매의 활성이 저하되는 것으로 판단된다.

Table 2는 반응생성물인 피리딘과  $\beta$ -피콜린의 수율을 합한 총 수율을 나타낸 것이다. 공기의 분압이 0.025 atm까지는 피리딘과  $\beta$ -피콜린의 수율이 공기를 사용하지 않은 경우에 비하여 증가하였으나 공기의 양이 증가함에 따라 시간에 따른 수율 감소의 폭이 더 증가함을 나타내고 있다. 또한 공기를 과량 사용한 경우에는 총 수율이 급격히 감소하였고 이 때의 생성물은 주로 이산화탄소와 물이 많이 생성되었다. 이것은 과량의 공기를 사용한 경우 추후에 제시한 TGA분석에 나타난 것처럼 고온에서 강한 발열현상에 의하여 촉매의 소결현상을 부분적으로 촉진시켰을 가능성이 있고, 팔라듐 촉매의 산화와 생성된 과량의 물로 인하여 피리딘과 피콜린의 생성에 관여하는 산점을 피독시켰기 때문으로 판단된다. 실제의 상업적 공정에서도[6, 7] 촉매의 재생방법으로 공기를 사용하는 경우 공기의 분압을 적절하게 유지해야 함을 강조하고 있다. 그러나 상업용 촉매의 활성저하에 대한 주요 원인으로 알려져 있는 침적탄소의 형성기구나 전구체(precursor)에 대해서는 아직 정확히 알려져 있지 않다.

한편 반응생성물 중 피리딘의 사용가치가  $\beta$ -피콜린보다 높기 때문에 상업공정에서는 피리딘을 많이 생성하는 방향으로 조업을 수행하고 있다[1]. 공기를 사용하지 않은 경우와 공기의 분압이 0.092 atm인 경우에 대하여 피리딘과  $\beta$ -피콜린의 몰비를 비교하여 Table 3에 나타내었다. 공기를 반응물에 첨가한 경우 상대적으로 피리딘의 수율이 증가하였는데 이것은 공기가  $\beta$ -피콜린의 oxidative dimethylation 반응을 촉진시키기 때문으로 판단된다[10].

**Fig. 3.** TG/DTA analysis of used catalysts for 4 hours of reaction at 480°C.

(-----;  $P_{Air}=0$ , - · - · -;  $P_{Air}=0.092$  atm, —;  $P_{Air}=0.186$  atm).

공기를 반응물에 첨가하였을 때 공기가 촉매표면에 남아있는 침적물의 양과 촉매의 재생에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 공기를 넣지 않은 경우와 공기의 분압을 0.092와 0.186 atm으로 유지시킨 경우에 대하여 각각 4시간 동안 반응시킨 촉매를 공기 분위기에서 TG/DTA 분석한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 공기를 유입시키지 않을 때는 반응에 사용한 촉매의 초기 중량 감소가 거의 없으나 공기를 유입시킨 경우에는 초기 중량감소가 증가하였고 촉매에 누적되는 침적물의 양도 크게 증가하였다. 반응에 사용된 촉매의 승온환원 실험에서 TGA상의 초기 중량감소가 관찰되는 온도범위인 약 400°C 이하에서는 주로 수분과  $CO_2$ 가 관찰되었고 약간의  $NH_3$ 가 존재하였으므로[8] 공기를 유입한 촉매의 경우에 나타나는 초기 중량감소는 촉매와 비교적 약하게 결합된 carbonate 형태의 반응 중간생성물질인 것으로 판단된다. 따라서 공기의 분압이 0.025와 0.092 atm일 때 반응초기에 관찰되는 전화율과 수율의 증가는 이와 같은 반응 중간생성물이 분해되어 탈착되기 때문으로 생각된다.

한편 공기를 첨가시킨 촉매의 경우 침적된 코크를 공기로 연소시킬 때 완전히 분해되는데 높은 온도가 필요하였고 이 때 발생하는 열량도 공기의 양이 증가할수록 증가함을 알 수 있었다. 따라서 촉매와의 결합력이 낮아 비교적 저온에서 분해되는 반응 중간생성물의 생성이 증가하고, 고온에서 분해되는 침적 탄소는 점점 경화되어 더욱 높은 온도에서 연소가 되는 것으로

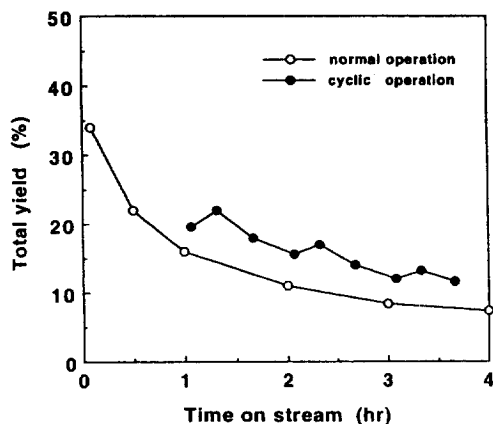


Fig. 4. Total yield of pyridine plus  $\beta$ -picoline in cyclic operation with R.N.A.N. cycle(60 min, 1 min, 30 min, 1 min) at 480°C.

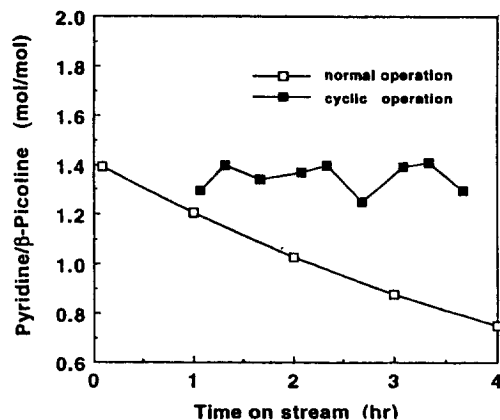


Fig. 5. Molar ratio of pyridine to  $\beta$ -picoline in cyclic operation with R.N.A.N. cycle(60 min, 1 min, 30 min, 1 min) at 480°C.

생각된다. 그러나  $\text{NH}_3$ 의 TPD 결과에서 촉매의 산점이 넓게 분포된 비균질 형태였으므로[8] 활성점의 종류에 대한 반응침적물의 형태에 관한 고찰은 매우 복잡하다고 판단된다.

### 3-1-2. 주기조작 실험

촉매표면에 생성되는 코크에 의한 촉매의 활성저하를 해결하기 위하여 상업공정에서는 반응이 끝난 촉매에 공기를 불어넣고 있다[9]. 본 실험에서는 주기조작 실험장치를 이용하여 짧은 시간 동안에 반응조작과 촉매 재생조작을 반복적으로 실시하여 주기조작이 생성물의 수율에 미치는 영향을 고찰해 보았다. 피리딘과  $\beta$ -피콜린의 수율이 높은 상태에서 실험하기 위하여 반응 온도 480°C에서 아크로레인과 암모니아의 분압을 각각 0.04, 0.31 atm으로 유지하여 반응시켰다. 암모니아에 대한 아크로레인의 분압비를 증가시킨 실험에서는 반응기 출구에서 GC까지의관이 자주 막혀서 실험 수행이 어려웠다. 주기조작 실험에서 촉매처리 및 반응 절차는 다음과 같다. 1) 1시간 동안 반응시키고 반응물의 공급을 중단한다. 2) 1분간 질소가스로 촉매층에 남아 있는 반응물을 배기시킨다. 3) 공기로 30분간 재생시킨다. 4) 다시 질소가스로 촉매에 남아 있는 공기를 불어 낸다. 5) 이러한 과정을 반복 수행하면서 원하는 순간의 반응생성물을 G.C.로 분석한다.

4시간 동안 정상상태로 조업한 결과와 주기조작의 결과를 각각 Fig. 4와 5에 나타내었다. Fig. 4는 정상조작과 주기조작에 있어서 시간에 대한 피리딘과  $\beta$ -피콜린의 총 수율 변화를 도시한 것이다. 주기조작의 경우 피리딘과  $\beta$ -피콜린의 총 수율이 전반적으로 증가하는 결과를 얻을 수 있었다. 한편 Fig. 5에 나타난 바와 같이

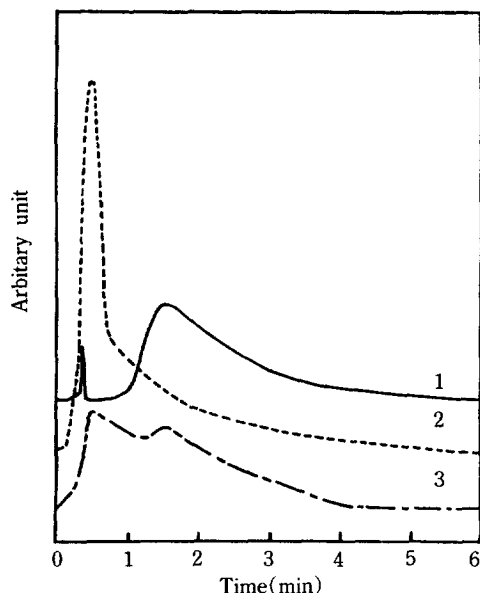
주기조작에서는 피리딘/ $\beta$ -피콜린의 몰비가 현저히 향상되는 것을 발견할 수 있었다. 따라서 주기조작으로 촉매를 재활성화 시키면 상업적 가치가 더 높은 피리딘을 선택적으로 많이 얻을 수 있음을 알 수 있었다. 이것은 주기조작의 경우 반응시간이 1시간으로 정상조작보다 훨씬 짧아서 침적탄소의 전구체가 코크로 변화되는 반응이 상대적으로 적게 일어나고 또 이 촉매를 공기펄스로 재생하는 조작이 반복되기 때문으로 판단된다. 그러나 이러한 주기조작은 반응물의 조성, 반응 시간, 재생과정에서의 공기의 분압, 재생시간 등 여러 가지 많은 변수를 포함하고 있어서 상업적으로 이용할 때는 최적 조건을 찾는 작업이 이루어져야 할 것이다. 본 주기조작 실험은 Pd 촉매의 공기에 의한 재생을 확인해 본 것과 총 수율 및 피리딘/ $\beta$ -피콜린의 몰비의 향상에 대하여 한 가지 예를 제시한 것에 의의가 있다고 판단된다.

### 3-2. 수증기의 영향

아크로레인과 암모니아로부터의 피리딘 합성반응에 미치는 수증기의 영향을 고찰하기 위하여 아크로레인의 분압을 0.025 atm, 암모니아의 분압을 0.86 atm으로 유지하고 수증기의 분압을 0.01, 0.05, 0.15 atm으로 변화시켜 420°C에서 2시간 동안 실험한 결과를 Table 4에 나타내었다. 공기의 경우와 마찬가지로 소량의 물을 사용한 경우에는 피리딘과  $\beta$ -피콜린의 총 수율이 약간 증가하였으나 과량 사용한 경우( $P_{\text{water}} = 0.15$  atm)에는 촉매가 거의 완전히 피독되어 피리딘이 생성되지 않았다. 소량의 물에 의한 피리딘의 탈착효과를 고찰하기 위하여 FID detector를 사용하여 평형흡착 실험을 수

**Table 4.** Effect of water vapor on the conversion of acrolein and total yield of pyridine plus  $\beta$ -picoline after 2 hours of reaction at 420°C

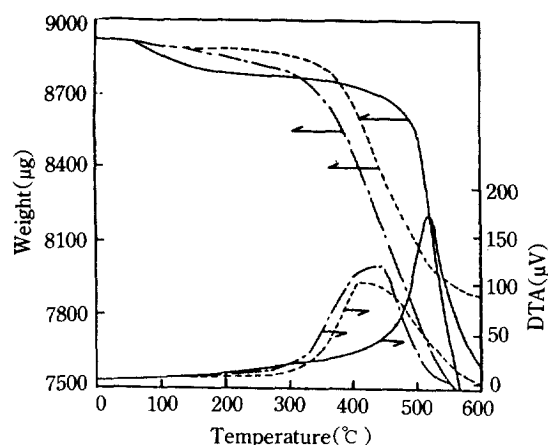
$P_{\text{water}}$ (vol%)	Conversion (%)	Total yield (%)
0	36	10.8
0.01	34	11.7
0.05	25	9.4
0.15	4	0.1

**Fig. 6.** Desorption of pyridine at 420°C.

1: one pulse of pyridine, 2: one pulse of  $\text{H}_2\text{O}$  after procedure, 1, 3: one pulse of the mixture of pyridine and  $\text{H}_2\text{O}$ .

행하였다. Fig. 6은 420°C에서의 평형흡착 실험결과를 나타낸 것이다. 그림에서 1은 피리딘만을 흡착시켜서 비가역 흡착이 완료된 후에 피리딘의 탈착을 나타내고 있는데 본 실험의 경우 1.5분 정도에 최고 탈착점을 갖는 것을 알 수 있다. 2는 1의 조작을 실시한 후 순수한 물을 주입한 것인데 0.5분 정도에 큰 피리딘 피크가 관찰되었다. 3은 2의 조작이 끝난 후 이번에는 물과 피리딘을 혼합한 용액을 촉매층에 유입하여 탈착을 관찰한 것으로 두 곳에서 피리딘이 탈착됨을 알 수 있다. 따라서 물은 약하게 결합되는 피리딘과 경쟁적으로 흡착하여 피리딘을 탈착시키는 것으로 판단된다[11].

물을 넣지 않은 경우와 0.01, 0.05 atm의 물을 혼합한 반응물을 사용한 경우에 대하여 각각 2시간 동안 반응시킨 촉매의 TG/DTA 분석결과를 Fig. 7에 나타내었다. 수증기의 분압이 증가함에 따라 300°C 이하에서 연소

**Fig. 7.** TG/DTA analysis of used catalysts for 2 hours of reaction at 420°C.

(-----;  $P_{\text{water}}=0$ , - · - · -;  $P_{\text{water}}=0.01$  atm, —;  $P_{\text{water}}=0.05$  atm).

되는 반응 중간생성물의 양이 증가함을 보이고 있다. 그리고 수증기의 분압이 0.01 atm인 경우의 반응침적물은 수증기를 넣지 않은 경우보다 더 낮은 온도에서 분해됨을 알 수 있다. 이것은 소량의 수증기가 생성물의 탈착을 증진시켜서 비교적 탈착이 쉬운 침적물들이 표면에 누적되어 있는 것으로 판단된다. 그러나 수증기의 양이 많은 0.05 atm의 경우의 DTA 결과에서는 최고 발열점을 보이는 온도가 530°C로 크게 증가하고 있고 최고 발열량도 훨씬 높아서 반응물에 수증기가 많이 포함된 경우에는 생성되는 탄소 침적물의 촉매와의 결합력이 더욱 강한 것을 알 수 있다. 한편 펄스 반응기에서 촉매상에 산점의 절반정도에 해당하는 6  $\mu\text{L}$ 의 물을 유입한 다음 6-way valve로 0.23 mL의 반응물 pulse 하나를 반응기에 통과시킨 실험에서는 피리딘과 피롤린이 전혀 생성되지 않았다. 따라서 소량의 물은 피리딘의 탈착을 증가시키는 효과가 있지만 과량 사용한 경우 촉매의 피독을 유발함을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

반응시간이 경과함에 따라 아크로레인과 암모니아의 축중합으로 생성되는 반응침적물의 양이 증가하여 촉매의 활성이 급격히 감소하였다. 반응물에 적당량의 공기를 첨가시키면  $\beta$ -피롤린의 산화탈메틸화 반응에 의해  $\beta$ -피롤린에 대한 피리딘의 몰비가 증가하였다. TG/DTA 분석결과 공기가 첨가되면 비교적 저온에서 분해되는 반응 중간생성물의 양이 증가하고 고온에서 분해되는 침적탄소는 더욱 경화되어 연소 온도가 증

가하였고 이 때의 발열량도 증가하였다. 수증기를 반응물에 첨가할 경우 피리딘의 탈착을 증진시켰으나, 수증기의 양이 증가되면 반응침적물과 촉매의 결합력이 세어져서 침적 탄소는 높은 온도에서 연소되었고 발열량도 증가하였다. 또한 많은 양의 수증기는 촉매를 피독시켰다. 반응조작과 공기에 의한 촉매 재생조작을 반복시킨 주기조작의 경우가 정상 반응조작을 계속한 조업에 비하여 피리딘과  $\beta$ -피콜린의 총 수율이 증가하였고 피리딘을 선택적으로 많이 얻을 수 있었다.

## 감 사

본 연구는 한국학술진흥재단의 연구비 지원에 의하여 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. Brody, F. and Ruby, P.: "Pyridines and its Derivatives, Part I", Interscience Publishers, New York, p. 99-589(1960).
2. Forni, L., Tescari, M. and Zambelli, P.: *J. of Catal.*, **65**, 470(1980).
3. Beschke, H. and Friedrich, H.: *Chemiker-Zeitung*, **101**(9), 377(1977).
4. Beschke, H., Friedrich, H. and Schreyer, G.: *Ger. Offen*, 2,499,340(1976).
5. Beschke, H., Schaefer, H., Schreyer, G., Schuler, W.A. and Weigert, W.: *Ger. Offen* 2,151,417(1973).
6. Yasuda, K.: *Japan Kokai*, **26**, 546(1981).
7. Takenaka, S.: *Japan Kokai*, **39**, 545(1970).
8. Chun, S.W., Choi, J.K., Oh, S.Y., Na, S.E. and Park, D.W.: *J. of Korean Ind. & Eng. Chem.*, **2**(2), 138(1991).
9. Gadowaki, S.: *Japan Kokai*, 333(1984).
10. US Patent 3,970,655(1976).
11. Choi, J.H.: Ph. D. Dissertation, Seoul National Univ., Seoul, Korea(1988).

1. Brody, F. and Ruby, P.: "Pyridines and its De-