

## 금속인산화물에서의 3-피콜린의 가암모니아 산화반응

신채호<sup>1</sup> · 장태선 · 조득희 · 이동구 · 이영길

한국화학연구소 촉매연구부  
(1996년 7월 31일 접수, 1996년 12월 3일 채택)

### Ammonoxidation of 3-Picoline over Metal Phosphate Catalysts

Chae-Ho Shin<sup>1</sup>, Tae-Sun Chang, Deug-Hee Cho, Dong-Koo Lee and Young K. Lee

Catalysis Research Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, Taejeon, Korea  
(Received 31 July 1996; accepted 3 December 1996)

#### 요 약

몰리브덴, 바나듐, 철, 티탄, 지르코늄을 각각 포함하는 금속인산화물을 수용액상에서 금속염과 인산의 반응으로 제조하였다. 제조된 금속인산화물은 X-선회절분석 및 열중량분석을 통해 상변이과정을 관찰하였다. 제조된 금속인산화물 촉매 중 몰리브덴인산화물이 3-피콜린의 가암모니아 산화반응에서 가장 높은 촉매활성을 나타냈다. 가암모니아 산화반응 후 몰리브덴인산화물 촉매는 인/몰리브덴(P/Mo)=0.5 촉매의 경우 X-선회절분석결과  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 상이 검출되었고, P/Mo=1.0인 경우에는  $\text{MoOPO}_4$ 상이 관찰되었다. 반응에 있어서 3-피콜린의 전환율 증가에 따라 3-시아노피리딘의 선택도가 증가하였으며 동시에 아미드와 산의 선택도는 감소하였다.

**Abstract**—Metal Phosphates containing respectively molybdenum, vanadium, iron, titanium and zirconium were prepared by the reaction with metal salt and phosphoric acid in the medium of water. Phase transformation of the metal phosphate was detected by X-ray diffraction and thermogravimetric analysis. Molybdenum phosphate catalyst had the best catalytic activity in ammonoxidation of 3-picoline. The solid phase  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  was detected by XRD analysis in the catalyst with P/Mo=0.5 atomic ratio and  $\text{MoOPO}_4$  was observed in P/Mo=1.0 catalyst after ammonoxidation for 24 hrs. The correlation between conversion of 3-picoline and selectivity of 3-cyanopyridine has the proportional relation. The increase of 3-cyanopyridine selectivity depends on the decrease of amide plus acid selectivity.

**Key words:** Metal Phosphate Catalyst, 3-Picoline, Ammonoxidation, XRD, TGA

## 1. 서 론

탄화수소의 가암모니아 산화반응(ammonoxidation)은 일반적으로 프로필렌, 톨루엔, 크실렌 등의 메틸기에 암모니아와 산소를 반응시켜 중간체인 알데히드, 산 화합물을 거쳐 니트릴기를 포함하는 organic nitrile 화합물을 제조하는 것이다[1]. 피콜린은 메틸기의 위치에 따라 3가지 이성질체가 존재하는데 가암모니아 산화반응에 있어 이성질체는 상호간섭효과에 따라 반응성이 달라진다. 3-피콜린의 생성물인 3-시아노피리딘은 비타민 B<sub>3</sub> 등의 의약 및 식품용으로 쓰이고, 4-시아노피리딘은 결핵약인 이소니아지드의 원료로 사용된다.

프로필렌으로부터 아크릴로니트릴 생성에 대해서는 비스무스 몰리브덴산화물계열 촉매가 사용되고 알킬벤젠 화합물의 가암모니아 산화반응에 대해서는 바나듐산화물을 근간으로 하는 철, 세슘, 안티몬, 크롬, 주석, 티탄 등을 조촉매로 한 복합산화물 형태의 촉매가 사용되고 있다[2-8]. 바나듐산화물(VPO)은 노말부탄으로부터 무수말레인산을 제조하는 부분산화촉매로 널리 사용되고 있으며 가암모니아 산화반응에 있어서도 활성이 있다고 알려져 있다[9-12]. 철인산화

물( $\text{FePO}$ )은 이소부틸산의 산소첨가탈수소반응의 촉매로서 메타아크릴산 제조에 좋은 반응성을 가지고 있다[13-15]. 티탄인산화물( $\text{TiPO}$ )과 지르코늄산화물( $\text{ZrPO}$ )은 층상 구조를 갖는 촉매로서 층간에 원하는 금속을 이온교환시켜 사용할 수 있다[16, 17]. 하지만 몰리브덴인산화물( $\text{MoPO}$ ) 촉매에 대해서는 거의 연구가 이루어지지 않았다.

본 연구에서는 여러 가지 금속인산화물인 VPO,  $\text{FePO}$ ,  $\text{ZrPO}$ ,  $\text{TiPO}$ ,  $\text{MoPO}$ 를 제조하여 3-피콜린의 가암모니아 산화반응에 있어서 활성 및 선택도를 비교해 보았으며 전처리전 및 반응전후의 촉매에 대해 X-선회절분석, BET비표면적 및 기공부피 측정, 열중량분석을 통한 특성분석 결과를 비교, 검토하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 실험조건 및 분석방법

촉매 전처리 및 가암모니아 산화반응용으로 쓰기 위한 실험장치는 일반적인 고정층 석영반응기를 사용하였다. 사용된 기체는 회석용으로 질소(>99.99%)를, 반응용으로 산소(>99.99%)와 암모니아

(>99.99%, anhydrous)를 중량유량조절계(MFC, Matheson, Model 8274)를 사용하여 원하는 비율로 혼합, 조절하였다. 반응물질인 3-피콜린은 온도조절이 가능한 항온조내의 포화기를 통하여 증기압을 변화시키므로써 반응량을 조절하였다. 반응기 내부로 유입된 반응물은 예열단계를 거쳐 촉매층에 도달할 수 있었으며, 반응기의 중간에는 고정디스크를 부착하여 촉매 이외의 다른 충전물실이 없도록 설계하였다. 촉매층의 반응온도는 K형 열전도도를 사용하여 시간에 따른 온도변화를 기록계로 측정하였다. 반응기는 전기가열로의 내부에 설치하였으며 전기가열로의 온도조절은 PID조절계를 사용하였다. 반응되어 나온 생성물은 온라인 기체크로마토그래프(Chrom-pack CP9000)로 이송하여 분석되었고 그 외의 물질은 촉관을 통해 우회되어 응축장치를 통해 수집되었다.

반응기에서 나온 생성물은 기체크로마토그래프로 이송되기 전 관에서의 응축을 방지하기 위해 200 °C의 예열상태로 유지되어 수집되었고 운반기체는 질소를 사용하였다. 반응되어 나온 생성물은 FID, TCD를 동시에 사용하여 분석하였다. 유기물의 분석은 CP-Sil 5CB 모세관 컬럼(0.25 mm × 10 m)을 사용하여 FID로 분석하였고, 산소, 일산화탄소, 이산화탄소, 암모니아, N<sub>2</sub>O, 물 등은 Chromosorb 103 충전컬럼(1/8" × 2 m)을 사용하여 TCD를 통해 확인하였다. 반응물의 완전산화반응 생성물인 CO, CO<sub>2</sub> 및 암모니아와 산소와의 반응에 따른 NO, N<sub>2</sub>O의 분석은 200 °C의 예열주입에 따른 절대량의 부족으로 검출한계를 벗어났다. 따라서 전환율과 선택도는 유기화합물의 농도변화로만 확인하였다. 생성물의 확인을 위해서 사용된 표준시약은 모두 Aldrich 제품이었으며, 미량의 생성물은 기체크로마토그래프/질량분석기(GC/MS)로 확인하였다.

3-피콜린/암모니아/산소=1/10/10의 몰비율로, 회석기체로는 질소를 사용하여 상압에서 가압모니아 산화반응을 행하였다. 3-피콜린의 분압은 0.67 kPa, 사용된 촉매량은 전처리전을 기준으로 0.5 g, 증 유량은 표준상태에서 4.56 l/hr로 고정시켰다. 촉매의 전처리는 질소를 4 l/hr로 고정시켜, 승온속도를 4 °C/min으로 하여 최종온도에서 4시간을 행한 다음 반응조건으로 전환하였다. 3-피콜린의 전환율은 반응한 피콜린의 몰수에 대한 공급된 피콜린의 몰수로 정의하였고, 각 생성물에 대한 선택도는 생성된 i 성분의 몰수에 대한 반응된 피콜린 몰수로 정의하였다.

## 2-2. 촉매제조

### 2-2-1. 몰리브덴인산화물(MoPO)

Ammonium molybdate tetrahydrate[(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O, >99%, Aldrich, 이하 AMT]를 탈이온수에 넣고 80 °C까지 온도를 올리면서 교반, 용해시켰다. 완전히 녹은 AMT용액에 85 % H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(Aldrich)을 한 방울씩 떨어뜨리면서 원하는 P/Mo 원자비로 조절하였다. 반응촉진과 산여물을 제거하기 위하여 80 °C 온도에서 계속 교반하여 증발시키고 110 °C의 오븐에 넣고 건조시켰다. 건조된 촉매는 65 mesh 이

하로 분쇄하여 건조기에 보관하였고 원자비 변화에 따른 촉매의 활성 및 선택도 측정을 위하여 P/Mo 원자비를 0.5와 1.0을 선택하여 제조하였다.

### 2-2-2. 바나듐인산화물(VPO)

Ammonium metavanadate(NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>, Aldrich)를 탈이온수에 넣고 70 °C까지 가열하면서 교반하였다. 85 % H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>를 한 방울씩 첨가하여 80 °C에서 증발시키고 오븐에서 건조시킨 후 데시케이터에 넣고 보관하였다. P/V의 원자비는 1이 되도록 조절하였다.

### 2-2-3. 철인산화물(FePO)

P/Fe의 원자비가 1이 되도록 조절하였고 iron nitrate monohydrate [Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, Aldrich]를 사용하여 MoPO나 VPO와 같은 방법으로 제조하였다.

### 2-2-4. 지르코늄인산화물(ZrPO)

Zirconyl chloride octahydrate(ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O, >98%, Aldrich)를 탈이온수로 재결정하고 3 M HCl에 용해시킨 후 6 M HCl과 4 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>으로 세척하고 12 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>를 첨가하여 환류시킨 후 여과하여 건조기에서 보관하였다. P/Zr의 원자비는 2로 조절하였다.

### 2-2-5. 티탄인산화물(TiPO)

Titanium(IV) chloride(TiCl<sub>4</sub>, Junsei)를 사용하여 ZrPO와 같은 방법으로 제조하였다.

## 2-3. 촉매특성분석

제조된 촉매는 전처리 전후 및 반응 후에 열중량분석(이하 TGA), X-선회절(이하 XRD) 분석, BET 비표면적 및 기공부피측정 등으로 특성분석하였다. TGA(DuPont 990)는 질소분위기하에서 촉매 30-50 mg을 승온속도 10 °C/min, 유량 50 cm<sup>3</sup>/min의 조건으로 측정하였다. XRD(Rigaku 2155 D6) 분석은 CuKα(λ=1.5418 Å)를 15 mA, 35 kV에서 사용하였고 주사속도는 5 degree/min이었다. BET비표면적 및 총 기공부피는 Micromeritics의 Model ASAP 2400을 사용하여 액체 질소온도하에서 질소흡착으로 측정하였다. P/P<sub>0</sub>가 0.05에서 0.25까지의 범위내에서 BET 비표면적을 측정하였고, 전체 기공부피는 0.99 이상의 압력에서 액체질소의 부피로 환산하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. XRD분석

Table 1은 제조한 각각의 금속인산화물 촉매의 반응전후의 결정상을 살펴보기 위하여 XRD분석결과를 나타내고 있다. 전처리전의 바나듐인산화물 촉매는 NH<sub>4</sub>HVPO<sub>6</sub>로 판명되었으며 400 °C, 질소분위기하에서 24시간 반응시킨 후의 촉매상은 무정형으로 나타났다. 바나듐인산화물은 제조방법 및 전처리 조건에 따라 결정상이 변화하며 상압에서 소결온도 조건에 따라 α-, β-, γ-, δ-VOPO<sub>4</sub>, (VO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, VOPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, VOHPO<sub>4</sub>·0.5H<sub>2</sub>O 등 여러 상이 존재한다고 알려져 있

Table 1. Preparation and phase transformation of various metal phosphate catalysts after pretreatment for 4 hrs and amoxidation of 3-picoline at 400 °C for 24 hrs

| Designator | Starting materials   | P/Metal<br>(atomic ratio) | Pretreatment<br>temperature(°C) | Phases detected by XRD                                 |  |
|------------|--|---------------------------|---------------------------------|--|--|
|            |  |                           |                                 | Before pretreatment                                    | After reaction   |
| VPO        | NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub> +85%H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>   | 1.0                       | 550                             | NH <sub>4</sub> HVPO <sub>6</sub>                      | amorphous  |
| FePO       | Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O+85%H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>                               | 1.0                       | 450                             | FePO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O                   | FePO <sub>4</sub>  |
| ZrPO       | ZrOCl <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O+85%H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>  | 2.0                       | 600                             | α-Zr(HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O | ZrP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>  |
| TiPO       | TiCl <sub>4</sub> +85%H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>   | 2.0                       | 600                             | α-Ti(HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O | TiP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>  |
| MoPO(0.5)  | (NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> ·4H <sub>2</sub> O+85%H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> | 0.5                       | 500                             | amorphous  | amorphous,<br>(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ·12MoO <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O |
| MoPO(1.0)  | (NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> ·4H <sub>2</sub> O+85%H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> | 1.0                       | 550                             | amorphous  | amorphous, MoOPO <sub>4</sub> <sup>(a)</sup>   |

<sup>(a)</sup> amorphous for 24 hrs, but MoOPO<sub>4</sub> for 500 hrs.

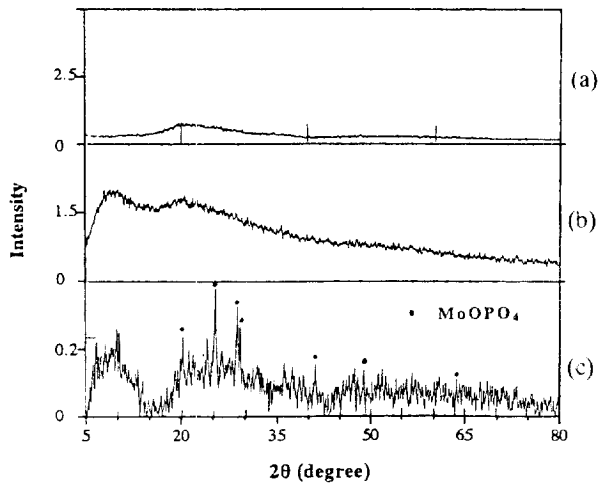


Fig. 1. X-ray diffractograms of molybdenum phosphate catalyst(P/Mo=1.0).

(a) prior to pretreatment, (b) after pretreatment with  $N_2$  at 550 °C, (c) after ammoxidation of 3-picoline at 400 °C for 500 hrs.

다[9-12].

전처리전의 철인산화물은  $FePO_4 \cdot 2H_2O$ 였으나 질소분위기하의 450 °C에서 전처리하거나 24시간 동안 가암모니아 산화반응한 후에는  $FePO_4$  상 이외에도 확인되지 않은 피크가 공존하였다. 철인산화물에서 가능한 결정상은 P/Fe의 비율에 따라  $FePO_4$ ,  $Fe_2P_2O_7$ ,  $Fe_3PO_7$  또는  $Fe_4(PO_4)_3$ 이 알려져 있다[13-15].

전처리전의 지르코늄인산화물은 물 1분자를 가지고 있는  $\alpha-Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$  형태이며 가암모니아 산화반응 후에는 약한 결정도를 갖는  $ZrP_2O_7$  형태를 갖는 것으로 나타났다. 최종형태인  $ZrP_2O_7$ 은  $\alpha-Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ 에서 물 1분자가 떨어져 나간  $\alpha-Zr(HPO_4)_2$ 에서 다시 물 1분자가 빠져 생성된 형태이다. 티탄인산화물은 지르코늄인산화물과 거의 같은 형태로서 초기물질은  $H_2Ti(PO_4)_3 \cdot H_2O$ 이었으며 반응 후 최종물질은  $TiP_2O_7$ 으로 나타났다.

몰리브덴인산화물은 P/Mo=0.5와 1.0인 두 물질에 대해서 많은 차이점이 있었다. P/Mo=0.5인 촉매는 전처리 후, 즉 반응전에 있어서는 무정형을 나타냈으나 반응 후에는  $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot 3H_2O$ 가 나타났다. 이 결정상의 P/Mo비는 1/12로서 실제 투입된 P/Mo=0.5와는 많은 차이가 나므로 P/Mo=0.5인 경우에 무정형으로 존재하는 부분이 있을 것으로 생각된다. Fig. 1은 P/Mo=1.0인 몰리브덴인산화물 촉매의 전처리전후 및 가암모니아 산화반응 후의 XRD 분석결과를 나타내고 있다. 550 °C에서 전처리한 후, 또한 400 °C에서 24시간 동안 반응시킨 후에 있어서는 무정형을 나타냈으나(a, b), 500시간 동안 반응한 후에 있어서는  $MoOPO_4$ 상이 미량 나타났다(c).

### 3-2. TGA

XRD 분석결과로는 최종 결정상만 확인할 수 있었지만 TGA결과로 중간형태의 변이 과정도 관찰할 수 있었다. Fig. 2는 질소분위기하에서 실험한 여러 가지 금속인산화물 촉매의 TGA결과를 보여주고 있다.

바나듐인산화물에 있어서 초기상태의  $NH_4HVPO_6$  중에 존재하는 암모늄이온의 분해에 의한  $VOPO_4$ 상의 출현을 위해서는 이론상으로 초기무게에 대한 감소량은 17.8%이다. XRD분석으로는 최종물질이 무정형으로 나타났지만 전체 중량 감소로 미루어볼 때 최종물질은  $VOPO_4$ 로 추론할 수 있다. 이는 최종온도 600 °C에서의 중량감소율 18.1%와 잘 일치하는 것으로 알 수 있다. 실질적인  $NH_4HVPO_6$ 의 분

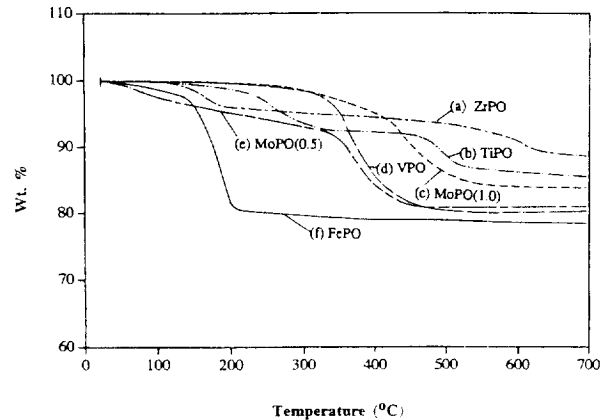
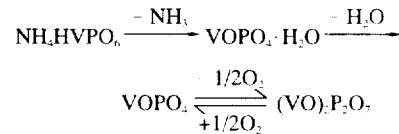


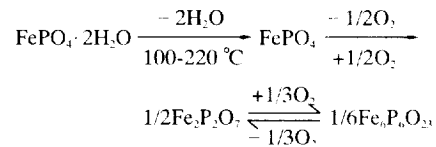
Fig. 2. Thermograms of precursors purged with nitrogen for various metal phosphate catalysts.

해에 따른  $VOPO_4$ 는 1분자의 물과 암모니아를 생성하는 것으로 다음과 같이 표현할 수 있다.



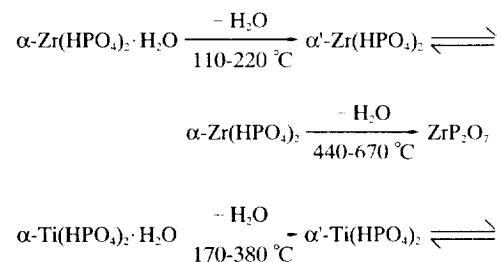
최종물질  $(VO)_2P_2O_7$ 은 환원분위기에서 존재가능한 것으로서, 가암모니아 산화반응에서 암모니아에 의한 환원으로 생성할 수 있는 실제 활성상으로 알려져 있다[11, 12].

철인산화물의 경우 제조 후의 철인산화물의 초기상은  $FePO_4 \cdot 2H_2O$ 로서 물 2분자가 포함되어 있으나, 물분자가 단계별로 감소되는 현상은 관찰되지 않았다. 초기물질의 전환단계는 다음 반응식으로 쓸 수 있다[15].



$Fe_3P_2O_7$ 은  $N_2/H_2/H_2O$  혼합물상에서 750 °C로 전처리하여 얻어질 수 있으므로 본 연구의 전처리 조건인 450 °C에서는 이 결정상이 존재하지 않았다.  $FePO_4 \cdot 2H_2O$ 에서  $FePO_4$ 로 변하는 이론적 중량감소는 18.3%로써 실험치와 잘 일치하는 것을 알 수 있었고 XRD분석 결과와도 일치하였다.

지르코늄인산화물과 티탄인산화물은 서로 매우 비슷한 양상을 보인다. 초기물질은 각각  $\alpha-Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ 와  $\alpha-Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ 이며, 물 1분자가 분해되고 이것으로부터 연속적으로 다른 물 1분자가 분해되는 형태의 2단계로 구분되어지는 것을 볼 수 있었다. 변환가능한 단계는 다음과 같다[16, 17].



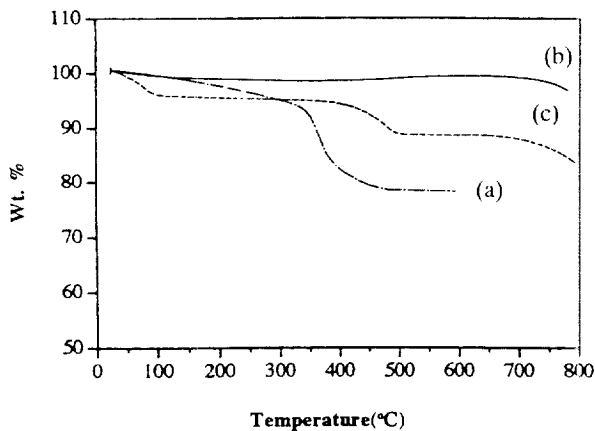
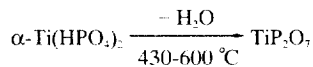


Fig. 3. Thermograms of molybdenum phosphate catalyst (P/Mo=0.5) and standard material.

(a) without pretreatment, (b) after amoxidation at 400 °C for 24 hrs, (c) standard material  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich).



두 물질에 있어서 물의 분해온도 차이로 보아 지르코늄인산화물이 티탄인산화물보다 질소분위기하에서 안정성이 더 큰 것을 알 수 있다.

몰리브덴인산화물 (P/Mo=0.5, 1.0)에 있어서는 초기 물질이 결정상을 알 수 없는 무정형이기 때문에 상전이과정에 따른 단계를 예측할 수 없었다. P/Mo=1.0인 경우에 있어서는 160-580 °C의 넓은 범위에 걸쳐 중량감소 변화가 일어난다. 이것은 촉매제조시 시약으로 사용한  $(\text{NH}_4)_3\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 에 있는 암모늄기와 물분자의 분해로 추측된다. 또한  $\text{NH}_4\text{HVPO}_6$ 의 분해과정에서와 같이 암모니아와 물로의 분해과정 단계를 구분할 수 없는 것과 유사하다. 하지만 P/Mo=0.5의 경우에 있어서는 105 °C의 온도에서 20시간 동안 처리하고 대기에 노출한 후 행한 TGA결과, 상온에서부터 계속적인 중량감소를 보인 후 약 350 °C에서부터 급격한 중량감소를 가져와 450 °C에서 안정성을 보여주었다. 상온에서부터의 점차적인 중량감소는 대기 중에 노출시 물의 급격한 흡착에 따른 것으로 보여지며 350 °C 부근에 있어서는 P/Mo=1.0에 있어서와 거의 같은 형태를 나타내고 있다. P/Mo=0.5 촉매에서는 반응후에  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 상이 XRD분석결과 검출되었는데 이 결정상의 열적 안정성을 검토하기 위하여 표준시약과 비교하여 질소분위기하에서 TGA결과를 Fig. 3에 나타내었다. 표준시약인  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 의 분해는 2단계로 무게감소가 일어나는데 첫번째 단계는 수화물의 분해이고, 두번째 단계는 암모늄이온의 분해로 생기는 것으로 MS분석결과 확인하였다. 반응후의 P/Mo=0.5 촉매에 대해서는 XRD분석결과는  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 상이 검출되었지만 TGA결과는 무게감소를 거의 보이지 않았다. 이상의 결과로 보아 가암모니아 산화반응 후의 P/Mo=0.5 촉매에는 XRD상의  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  이외의 다른 상이 무정형으로 존재한다는 것을 알 수 있다. 700 °C 이상의 온도에서 보이는 무게감소는 몰리브덴인산화물의 승화에 의한 것으로 판단된다[18].

### 3-3. 비표면적과 기공부피

Table 2에는 제조한 금속인산화물 촉매의 전처리 후 및 24시간 동안 가암모니아 산화반응한 후의 비표면적 및 기공부피를 나타내었다. 티탄인산화물과 철인산화물이 비교적 높은 비표면적과 기공부피를 보이고 있으나 대체로 모든 촉매가 낮은 비표면적 및 전체기공

Table 2. BET surface area and total pore volume before or after amoxidation of 3-picoline over various metal phosphate catalysts

| Designator | Pretreatment temperature (°C) | Reaction condition | $S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | Total pore volume ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) |
|------------|-------------------------------|--------------------|--|--|
| VPO        | 550                           | (a)                | 4.6  | 0.012  |
|            |                               | (b)                | 4.6  | 0.010  |
| FePO       | 450                           | (a)                | 6.7  | 0.029  |
|            |                               | (b)                | 6.8  | 0.030  |
| ZrPO       | 600                           | (a)                | 4.6  | 0.016  |
|            |                               | (b)                | 4.6  | 0.017  |
| TiPO       | 600                           | (a)                | 13.8                                       | 0.032  |
|            |                               | (b)                | 13.8                                       | 0.030  |
| MoPO(0.5)  | 500                           | (a)                | 1.5  | 0.002  |
|            |                               | (b)                | 10.6                                       | 0.029  |
| MoPO(1.0)  | 550                           | (a)                | 2.6  | 0.006  |
|            |                               | (b)                | 2.7  | 0.007  |
|            |                               | (c)                | 5.7  | 0.020  |

(a) after pretreatment, (b) after amoxidation at 400 °C for 24 hrs, (c) after amoxidation at 400 °C for 500 hrs.

Table 3. Conversions and selectivities after amoxidation of 3-picoline over various metal phosphate catalysts at 400 °C for 24 hrs

| Designator               | Conversion (%) | Selectivity (%) |                     |                     |                   |
|--------------------------|----------------|-----------------|---------------------|---------------------|-------------------|
|                          |                | Pyridine        | ABDA <sup>(a)</sup> | 3-CP <sup>(b)</sup> | NA <sup>(c)</sup> |
| VPO                      | 15.7           | 3.4             | 3.4                 | 38.6                | 55.5              |
| FePO                     | 4.4            | 16.5            | 17.4                | 42.5                | 23.5              |
| ZrPO                     | 4.2            | 11.6            | 4.5                 | 20.1                | 58.5              |
| TiPO                     | 3.1            | 21.4            | 14.1                | 28.8                | 35.7              |
| MoPO(0.5)                | 82.7           | 0.3             | 0.8                 | 69.3                | 29.7              |
| MoPO(1.0)                | 46.9           | 1.2             | 2.1                 | 46.7                | 50.5              |
| MoPO(1.0) <sup>(d)</sup> | 83.5           | 0.6             | 0.5                 | 70.3                | 28.1              |

<sup>(a)</sup>ABDA; 4-azabenzodiazole, <sup>(b)</sup>3-CP; 3-cyanopyridine, <sup>(c)</sup>NA; nicotinamide + nicotinic acid, <sup>(d)</sup>after amoxidation at 400 °C for 500 hrs.

부피를 나타냈으며, 비표면적 증가가 전체기공부피의 증가를 가져왔지만 비례관계는 나타나지 않았다. 일반적으로 기공부피 증가가 비표면적 증가를 가져오지만 비례관계를 나타내지 않는 것은 기공 크기 분포의 차이에 있는 것으로 생각된다. 몰리브덴인산화물을 제외한 모든 인산화물에 있어서는 반응전후의 비표면적 및 전체기공 부피의 변화가 없었으나, 몰리브덴인산화물은 반응 후 비표면적 및 기공부피의 증가가 있었다. 이것으로 미루어보건데 반응 중에서의 3-피콜린, 암모니아, 산소 등의 반응물에 의한 표면구조변화를 예측할 수 있다.

### 3-4. 전환율과 선택도

금속인산화물에 대해 24시간 동안 가암모니아 산화반응한 후의 전환율과 선택도를 Table 3에, 그리고 반응시간에 따른 전환율 변화를 Fig. 4에 각각 나타내었다. 선택도에 있어 주생성물은 3-시아노피리딘과 니코틴산아미드였고 피리딘, 3-피리딘 카르복실알데히드, 3-피콜린아민, 니코틴산, 3-아자벤조디아졸은 미량 검출되었다. 니코틴산아미드와 니코틴산은 고비점 유기화합물로 소량분석시에는 분리가 잘 되었으나 과량존재시에는 분리가 여의치 않아 합해서 계산하였다. 몰리브덴인산화물 (P/Mo=0.5)이 가장 좋은 활성을 나타냈고 P/Mo=1.0인 몰리브덴인산화물을 제외하고는 반응시간에 따라 어느 정도 안정상태를 유지하였다.

철인산화물에 있어서는 반응 후에 나타나는  $\text{FePO}_4$ 는 이소부틸산

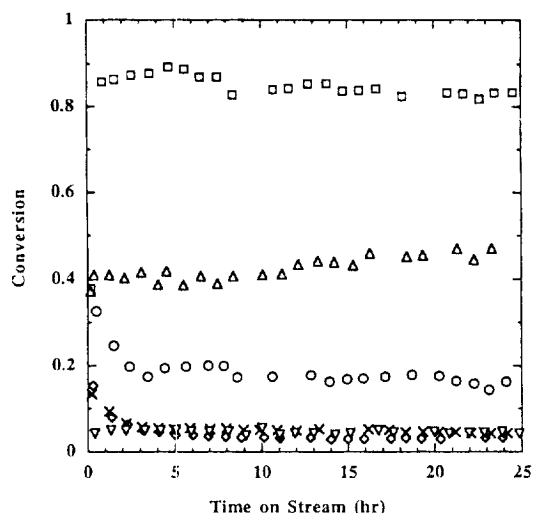


Fig. 4. Comparison of conversions according to time on stream over various metal phosphate catalysts.

[□ MoPO(P/Mo=0.5), △ MoPO(P/Mo=1.0), ○ VPO, ▽ ZrPO, × FePO, ◇ TiPO]

의 산화탈수소반응의 경우 반응성이 없고, 이 상이  $H_2O$ 와 반응하고 다시 과량으로 존재하는  $P_2O_5$ 와 반응하여  $Fe(H_2PO_4)_3$ 로 변해서 활성이 존재하는 것으로 알려져 있다. 하지만 같은 반응에 있어서 과량의  $P_2O_5$ 가 존재하지 않더라도 반응물과 과량의  $H_2O$ 를 넣었을 때는 다른 인산화물인  $Fe_3P_2O_{15}$ ,  $Fe_2P_2O_8$ ,  $Fe_3P_2O_8$ ,  $Fe_7(PO_4)_6$  등보다 메타크릴산의 생성에 대한 활성이 가장 높은 것으로 보고되었다[13, 14]. 그러므로 현 실험조건하에서의  $FePO_4$ 가 낮은 활성을 나타내는 것은  $FePO_4$ 가 활성이 있는 다른 상으로의 전이가 일어나지 않은 것으로 사료된다.

$P/Mo=1.0$ 인 몰리브덴인산화물 촉매는 반응시간에 따른 전환율의 완만한 상승이 관찰되었다. Table 2에서도 보듯이 24시간 동안 반응한 후의 비표면적과 기공부피변화는 거의 감지되지 않았으나 500시간 동안 반응한 후에는 비표면적과 기공부피가 약 2배 증가하였는데 이것은 전환율이 약 2배로 증가한 것과 거의 일치하였다.  $P/Mo=0.5$  촉매의 경우에는 초기 몇 시간 동안 전환율의 상승을 나타냈으나 그 이후는 거의 안정상태를 유지하였다. 반응전후에 급격한 비표면적의 상승이 반응성에는 큰 영향을 미치지 않았다. 이것은  $P/Mo=1.0$  촉매에서의 비표면적 상승에 따른 활성의 증가로 볼 수 있는 것과는 일치하지 않는다. 그러나  $P/Mo=0.5$  촉매의 경우 초기상태에 고체촉매와 반응물과의 급격한 반응에 기인하여 비표면적의 상승을 가져오고 이것이 전환율의 상승을 가져온다고 생각된다. 비표면적 상승이 전환율 상승에 영향을 미치지만 촉매의 활성에 변화를 줄 수 있는 다른 요인이 존재하는 것으로 짐작된다. 가암모니아 산화반응 후에  $P/Mo=0.5$  촉매에서 나타나는  $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot 3H_2O$  결정상은 이론적으로  $P/Mo=1/12$ 이므로 실제 촉매에 있어서는 반응에 관계 있는 다른 상이 존재하는 듯하다. Table 3에 나타낸 바와 같이 몰리브덴인산화물( $P/Mo=0.5$ )이 전환율 82.7%, 3-시아노피리딘 선택도 69.3%로 가장 높았으며  $P/Mo=1.0$  촉매인 경우에는 24시간 및 500시간 동안 반응했을 때를 비교하면 전환율 46.9%, 3-시아노피리딘 선택도 46.7%에서 각각 83.5%, 70.3%로 증가한 반면, 니코틴산아미드와 니코틴산의 선택도는 50.5%에서 28.1%로 감소하였다. 이것은 전환율 증가에 따라 아미드와 산이 3-시아노피리딘으로 변화하는 반응경로와 일치한다[1].

지르코늄인산화물은 지르코늄황산화물과 같은 종류의 초강산 촉

매로서 무수프탈산의 에스테르화 반응에 활성이 있는 것으로 알려져 있다. 본 실험조건하에서 이 촉매는 티탄인산화물, 철인산화물 촉매와 비슷한 활성을 보였고 피리딘의 선택도에 있어서도 바나듐인산화물, 몰리브덴인산화물에 비해 높은 값을 보였다. 이는 초강산 촉매에 존재하는 산점의 강도와 비례해 탈알킬화반응이 진행된다고 할 수 있다.

## 4. 결 론

금속인산화물 VPO, FePO, ZrPO, TiPO, MoPO를 재조하여 TGA, XRD분석, BET비표면적 및 전체기공부피 등의 촉매특성분석을 하였고 3-피롤린의 가암모니아 산화반응을 조사한 결과, 몰리브덴인산화물의 촉매활성이 가장 높았다.

(1) 몰리브덴인산화물을 사용한 3-피롤린의 가암모니아 산화반응에서  $P/Mo=0.5$ 일 때는  $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot xH_2O$ 상이,  $P/Mo=1.0$ 일 때는  $MoOPO_4$ 상이 각각 검출된 것으로 보아 반응 중에 상변화로 인하여 반응활성이 증가하는 것으로 보인다.

(2) 몰리브덴인산화물을 제외한 모든 금속인산화물은 반응전후의 비표면적 및 전체기공 부피의 변화가 없었으나 몰리브덴인산화물은 반응 중 3-피롤린, 암모니아, 산소 등의 반응물에 의한 표면구조변화에 따라 반응후 비표면적 및 전체기공부피가 현저히 증가하였다.

(3) 24시간 동안 반응시킨 금속인산화물 촉매 중에서는 몰리브덴인산화물( $P/Mo=0.5$ )이 전환율 82.7%, 3-시아노피리딘 선택도 69.3%로 가장 높았으며  $P/Mo=1.0$  촉매인 경우에는 24시간 및 500시간 동안 반응했을 때를 비교하면 전환율 46.9%, 3-시아노피리딘 선택도 46.7%에서 각각 83.5%, 70.3%로 증가한 반면, 니코틴산아미드와 니코틴산의 선택도는 50.5%에서 28.1%로 감소하였다. 이것은 전환율 증가에 따라 아미드와 산이 3-시아노피리딘으로 변화하는 반응경로와 일치한다.

## 참고문헌

1. Suvorov, B. V.: *Int. Chem. Eng.*, **8**, 588(1968).
2. Sant, B. R., Rao, S. B., Rao, J. R., Thakur, R. S. and Praid, K. M.: *J. Scientific and Industrial Research*, **43**, 543(1984).
3. Otamiral, J. C. and Anderson, A.: *Catal. Today*, **3**, 211(1988); **3**, 223(1988).
4. Ray, S. Ch., Singh, B., Choudhury, Al., Roy, S. K. and Mukherjee, P. M.: *Indian J. Technology*, **21**, 4619(1983).
5. Anderson, A.: *J. Catal.*, **69**, 465(1981).
6. Anderson, A. and Lundin, S. T.: *J. Catal.*, **65**, 9(1980).
7. Covani, F., Parrinello, F. and Trifiro, F.: *J. Mol. Catal.*, **43**, 716(1987).
8. Ito, M., Tanaka, H. and Matsumoto, A.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **41**, 716(1968).
9. Abdelouakab, F. B., Olier, R., Guilhaume, N., Lefebvre, F. and Volta, J. C.: *J. Catal.*, **134**, 151(1992).
10. Bordes, E. and Courtine, P.: *J. Catal.*, **57**, 236(1979).
11. Hutchings, G. J.: *Appl. Catal.*, **72**, 1(1991).
12. Hodnett, B. K.: *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **27**(3), 373(1985).
13. Barbaux, Y., Dekiok, M., Le Maguer, D., Ger gember, L., Huchette, D. and Grimblot, J.: *Appl. Catal.*, **90**, 51(1990).
14. Dekiok, M., Boisdron, N., Pietrzyk, S., Barbaux, Y. and Grimblot, J.: *Appl. Catal.*, **90**, 61(1990).
15. Vedrine, J. C., Millet, J. M. M. and Volta, J. C.: *Faraday Discuss.*

- Chem. Soc.*, **87**, 207(1989)
16. Clearfield, A. and Kalnins, J. M.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38**, 849 (1976).
17. Clearfield, A.: "Inorganic Ion Exchange Materials", CRC Press, Boca Raton, FL(1982).
18. Kirk-Othmer: "Encyclopedia of Chemical Technology", 3rd ed., John Wiley and Sons, New York, NY, **15**, 684(1981).
17. Clearfield, A.: "Inorganic Ion Exchange Materials", CRC Press,