

몰리브덴인산화물에서의 3-피콜린의 가암모니아 산화반응 속도론

신재호[†] · 장태선 · 조득희 · 이동구 · 이영길

한국화학연구소 촉매연구부
(1996년 11월 15일 접수, 1997년 5월 27일 채택)

Kinetics of 3-Picoline Ammoxidation over Molybdenum Phosphate Catalyst

Chae-Ho Shin[†], Tae-Sun Chang, Deug-Hee Cho, Dong-Koo Lee and Young K. Lee

Catalysis Research Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,
P.O. Box 107, Daeduck Science Town, Yuseong-gu, Taejeon 305-606, Korea
(Received 15 November 1996; accepted 27 May 1997)

요 약

수용액상에서 몰리브덴산암모늄염과 인산의 반응으로 P/Mo=1.0의 비율을 가진 몰리브덴인산화물을 제조하였다. 제조한 몰리브덴인산화물을 촉매로 사용하여 상압하에서 3-피콜린의 가암모니아 산화반응을 수행하였으며 3-피콜린, 산소, 암모니아의 각각의 분압과 반응온도의 영향을 살펴보았다. 본 실험조건하에서 촉매활성은 반응 300시간까지는 계속적인 활성증가가 있었고 이후 500시간까지 안정상태를 유지하였다. 안정화 상태에서의 3-피콜린의 반응 속도식은 $-r=kP_{3-p}P_{NH_3}^0P_{O_2}^0$ [$\gamma=0.2; 0.25 \leq P_{O_2}(\text{kPa}) \leq 5; \gamma=0; 5 \leq P_{O_2}(\text{kPa})$]으로 3-피콜린에 대해서는 1차, 암모니아에 대해서는 0차이었으며, 산소에 대해서는 0차와 0.2차로 구간에 따라 차이가 있었다. 3-피콜린의 전환율 증가에 따라 3-시아노피리딘의 선택도가 증가하였으며 동시에 아미드와 산의 선택도는 감소하였다.

Abstract—Molybdenum phosphate(P/Mo=1.0) has been synthesized with ammonium molybdate and phosphoric acid under aqueous solution. The kinetics of ammoxidation of 3-picoline over the molybdenum phosphate catalyst were investigated with the variation of reaction temperature and partial pressure of 3-picoline, oxygen, and ammonia, respectively at atmospheric pressure. The catalytic activity was increased until 300 hrs on stream and then maintained until 500 hrs on stream under our experimental conditions. At the steady-state conditions, the rate equation of 3-picoline ammoxidation was shown as $-r=kP_{3-p}P_{NH_3}^0P_{O_2}^0$ [$\gamma=0.2; 0.25 \leq P_{O_2}(\text{kPa}) \leq 5; \gamma=0; 5 \leq P_{O_2}(\text{kPa})$]. The correlation between the conversion of 3-picoline and the selectivity of 3-cyanopyridine had the proportional relationship. As the selectivity of 3-cyanopyridine increases, the selectivity of amide and acid decreases.

Key words: Molybdenum Phosphate, Kinetics of 3-Picoline Ammoxidation, 3-Cyanopyridine, Nicotine Amide, Nicotinic Acid

1. 서 론

탄화수소의 가암모니아 산화반응(ammoxidation)은 일반적으로 프로필렌, 톨루엔, 크실렌 등의 메틸기에 암모니아, 산소를 반응시켜 중간체인 알데히드, 산 화합물을 거쳐 시안기를 포함하는 organic nitrile 화합물을 제조하는 것이다[1, 2]. 프로필렌으로부터 아크릴로 니트릴의 생성에 대해서는 비스무스 몰리브덴산화물계열 촉매가 사용되고 알킬벤젠 화합물의 가암모니아 산화반응에 대해서는 바나듐 산화물을 근간으로 하는 철, 세슘, 안티몬, 크롬, 주석, 티타늄 등을 조촉매로 한 복합산화물 형태의 촉매가 사용되고 있다[3-7]. 피콜린은 메틸기의 위치에 따라 3가지 이성질체가 존재하는데 가암모니아 산화반응에서 이성질체는 방향족고리의 질소와 메틸기의 상호간섭 효과에 따라 반응성이 달라진다. 3-피콜린의 생성물인 3-시아노피리딘(이하 3-CP)은 비타민 B₁₂ 등의 의약 및 식품용으로 쓰이고, 4-시

아노피리딘은 결핵약인 이소니아지드의 원료로 사용된다[8]. 프로필렌의 가암모니아 산화반응에는 주로 다성분계 복합산화물 촉매를 사용하였지만 피콜린의 가암모니아 산화반응에는 바나듐산화물을 근간으로 하여 여러 가지의 다른 산화물을 혼합하여 사용하고 있다[9-23]. 3-피콜린의 가암모니아 산화반응에서 사용되는 촉매는 금속인 산화물[9], Cu-Na/ZSM-5[10], 바나듐산화물인 V₂O₅, V₆O₁₃, V₂O₄[11-13], V-Ti산화물[14, 15], V₂O₅/α-Al₂O₃[16, 17], V₂O₅-MoO₃/Al₂O₃[18], MoO₃-CuO[19], 바나듐인산화물[20], V₂O₅/SnO₂[21], V-Ti-Sn 산화물[22, 23] 등으로 모두 간단한 산화물 형태를 띠고 있다.

본 연구에서는 원자비가 P/Mo=1.0인 몰리브덴인산화물을 제조하여 3-피콜린의 가암모니아 산화반응의 변수인 3-피콜린, 암모니아, 산소 분압의 영향을 관찰하여 반응차수를 확인하였고, 반응온도를 변화시켜 활성화에너지를 구하였다. 또한 촉매의 내구성을 검토하기 위하여 반응시간에 대한 활성 및 선택도의 변화를 비교해 보았으

며 전처리전 및 반응전후의 촉매에 대해 X-선회절(이하 XRD)분석, BET비표면적 및 기공부피 측정, 열중량분석(이하 TGA) 등의 특성 분석을 행하였다.

2. 실험

2-1. 실험조건, 분석방법 및 촉매의 전처리

촉매 전처리 및 가암모니아 산화반응으로 쓰기 위한 실험장치는 일반적인 고정층 석영반응기를 사용하였다. 기체는 회석용으로 질소(>99.99%)를, 반응용으로 산소(>99.99%)와 암모니아(>99.99%, anhydrous)를 사용하였고 중량유량조절계(MFC, Matheson, Model 8274)를 사용하여 원하는 비율로 혼합하였다. 반응물질인 3-피콜린은 온도조절이 가능한 항온조내의 포화기를 통하여 증기압을 변화시킴으로써 주입량을 조절하였다[24]. 반응기 내부로 유입된 반응물은 예열단계를 거쳐 촉매층에 도달할 수 있었으며, 촉매층은 반응기의 중간에 부착된 석영재질의 디스크로 고정되었다. 따라서 반응기 내부에는 촉매 이외의 다른 충전물질이 없도록 설계되었다. 촉매층의 반응온도는 촉매층에 K형 열전도대를 삽입하여 시간에 따라 측정하였다. 반응기는 전기가열로의 내부에 설치하였으며 전기가열로의 온도조절은 PID조절계를 사용하였다. 반응되어 나온 생성물은 분석시에만 온라인 기체크로마토그래프(Chrompack, CP9000)로 이송되어 분석되었고 그 외에는 우회관을 통해 우회되어 응축장치를 통해 수집되었다. 반응기에서 나온 생성물은 기체크로마토그래프로 이송되기 전 관에서의 응축을 방지하기 위해 200 °C의 예열상태로 유지되어 기체크로마토그래프로 주입되었고 운반기체로 질소를 사용하여 FID, TCD를 동시에 사용하여 분석하였다. 유기물은 CP-Sil 5CB 모세관칼럼(0.25 mm×10 m)을 사용하여 FID로 분석하였고, 산소, 일산화탄소, 이산화탄소, 암모니아, N₂O, 물 등은 Chromosorb 103 충전칼럼(1/8"×2 m)을 사용하여 TCD를 통해 확인하였다. 반응물의 완전산화반응 생성물인 일산화탄소, 이산화탄소 및 암모니아와 산소와의 반응에 의한 NO와 N₂O가 미량 검출되었다. 주 생성물은 3-시아노피리딘과 니코틴아미드(이하 아미드), 니코틴산(이하 산)이었고 피리딘, 니코틴알데히드(이하 알데히드), 3-피콜린아민, 3-아자벤조디아졸은 미량이었다. 산은 고 비점 유기화합물로 소량분석시에는 분리가 잘 되었으나 과량존재시에는 분리가 여의치 않아 아미드에 합해서 계산하였다. 하지만 과량의 암모니아 존재시에는 산이 수화반응을 통해 쉽게 아미드로 전환되므로 합산하여도 변화는 무시할 수 있었다[8]. 생성물의 확인을 위해서 사용된 표준시약은 모두 Aldrich 제품이었고, 미량의 생성물은 기체크로마토그래프/질량분석기(GC/MS)로 확인하였다.

촉매는 질소 주입속도를 4 l/h로 고정시키고, 승온속도를 4 K/min으로 하여 최종온도에서 4시간동안 전처리한 다음 직접 반응에 사용하였다. 사용된 촉매량은 전처리전을 기준으로 0.5 g이었으나 전처리 후에는 20% 무게감소로 인하여 0.42 g이었고, 총 유량은 표준 상태에서 4.56 l/h로 고정시켰으며 상압하에서 반응을 행하였다. 표준반응조건에서 반응물 조성은 3-피콜린의 분압 0.67 kPa을 기준으로 물 비율로 환산할 때 3-피콜린/암모니아/산소=1/10/10이었고, 반응온도는 623 K, 회석기체로는 질소가 사용되었다. 속도론 고찰을 위한 반응변수는 온도, 3-피콜린의 분압, 산소의 분압, 암모니아의 분압, 접촉시간 등으로 반응온도는 583-703 K, 3-피콜린의 분압은 0.5-1.4 kPa, 암모니아의 분압은 0.25-9 kPa, 산소의 분압은 0.25-9 kPa, 접촉시간 W/F(g catalyst·hr/l)는 0.05-0.35의 범위로 한정하였다. 3-피콜린의 전환율은 반응한 피콜린의 몰수에 대한 공급된 피콜린의 몰수로, 각 생성물에 대한 선택도는 생성된 각 i 성분의 몰수에 대한 반응된 피콜린 몰수로 정의하였다.

촉매전처리는 질소분위기하에서 행한 TGA의 결과에 따라 중량 변화가 없어지는 온도조건인 823 K에서 4시간 행하였다.

2-2. 촉매제조

Ammonium molybdate tetrahydrate[(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O, >99%, Aldrich, 이하 AMT]를 탈이온수에 넣고 353 K까지 온도를 올리면서 교반, 용해시켰다. 완전히 녹은 AMT용액에 85% H₃PO₄(Aldrich)을 한 방울씩 떨어뜨리면서 P/Mo=1.0 원자비로 조절하였다. 반응촉진을 위하여 353 K에서 계속 교반하여 잔유물을 증발, 제거시키고 373 K의 오븐에서 건조하였다. 건조된 촉매는 65 mesh(230 μm)이하로 분쇄하여 건조기에서 보관하였다.

2-3. 촉매특성분석

제조된 촉매는 전처리전후 및 반응 후에 TGA, XRD분석, BET비표면적 및 기공부피측정 등으로 특성 분석되었다. TGA(Setaram 92)는 질소분위기하에서 촉매 30-50 mg을 승온속도 10 K/min, 유량 50 cm³/min의 조건으로 측정하였다. TGA측정시 생성되는 기체의 분석은 온라인 질량분석기(VG Unit 20)로 행하였다. XRD(Rigaku 2155 D6) 분석은 CuK_α(λ=1.5418 Å)를 15 mA, 35 kV에서 사용하였고 주사속도는 5°/min이었다. BET비표면적 및 총 기공부피는 Micromeritics사의 Model ASAP 2400을 사용하여 액체질소 온도하에서 질소 흡착으로 측정하였다. P/P₀가 0.05에서 0.25까지의 범위내에서 BET 비표면적을 측정하였고, 전체 기공부피는 P/P₀=0.99의 압력에서 액체질소의 부피로 환산하여 측정하였다.

2-4. 반응 속도론 고찰

기상반응에서의 3-피콜린의 가암모니아 산화반응의 변수는 3-피콜린, 암모니아, 산소의 분압 및 반응온도이다. 지수법칙을 사용하면 반응속도식은 일반적으로 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$-r_{3-P} = kP_{3-P}^{\alpha} P_{NH_3}^{\beta} P_{O_2}^{\gamma} \quad (1)$$

여기서 $-r_{3-P}$ 는 단위시간당 단위 촉매 무게당 소모된 3-피콜린의 몰수이고, P는 각 반응물에 대한 분압, α , β , γ 는 각 반응물에 대한 반응차수이다. 반응물인 3-피콜린, 암모니아, 산소의 농도 중에서 암모니아, 산소의 농도를 과량의 상태에서 일정하게 유지하고 3-피콜린의 농도를 변화시키면 식 (2)와 같이 간략화시킬 수 있다. 즉, 암모니아와 산소의 농도변화는 과량의 암모니아와 산소가 존재할 때는 3-피콜린의 농도변화에 비해 무시할 수 있으므로 상수항으로 간주할 수 있다.

$$-r_{3-P} = K'P_{3-P}^{\alpha} \quad (2)$$

식 (2)에서 3-피콜린의 반응차수인 α 는 3-피콜린의 분압변화와 반응속도변화의 관계를 로그좌표에 도식하여 기울기로부터 구할 수 있다.

3-피콜린의 반응에 의한 주 생성물인 피리딘, 알데히드, 3-CP, 아미드 그리고 산 등으로 변하는데 있어 몰수의 변화가 없기 때문에 3-피콜린의 반응차수를 1차로 가정하고 전환율, X와 시간의 함수로 식 (2)를 나타내면 반응식의 정의에 따라 식 (3)으로 쓸 수 있다.

$$dX/dt = k''(1-X) \quad (3)$$

공간시간을 변화시키기 위한 방법은 반응물의 유량을 고정시킨 상태에서 촉매의 양을 변화시키는 방법과 촉매의 양을 고정시킨 상태에서 반응물의 유량을 변화시키는 방법이 있는데 본 실험에서는 후자의 방법을 선택하였다. 시간항을 W/F_{3-P}으로 대체하여 적분하면 다음과 같다.

$$-\ln(1-X)=k''(W/F_{3-p}) \quad (4)$$

따라서 정해진 온도 하에서 W/F_{3-p} 와 $-\ln(1-X)$ 의 관계가 직선을 이룬다면 정해진 온도 하에서 기체가 반응속도상수 k'' 이고 3-피콜린의 반응차수가 가정한 차수인 1차 반응과 일치한다고 할 수 있다.

암모니아와 산소의 반응차수도 3-피콜린의 경우와 같이 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 촉매의 특성분석

몰리브덴인산화물의 XRD분석결과, 전처리후 즉 반응 전 및 24시간 반응 후에는 무정형을 나타냈으나 500시간 반응 후에는 무정형을 포함한 MoOPO_4 상이 미량 나타났다.

중간형태의 변이 과정을 관찰할 수 있는 TGA결과 433-853 K의 넓은 범위에 걸쳐 중량감소변화가 일어났다. 제조시 시약으로 사용한 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 에 있는 물분자와 암모늄기의 분해로 추측되는 기체로 인한 중량감소가 관찰되었으며 대기 중에 노출시 물의 흡착에 의한 것으로 여겨지는 상온에서부터의 점차적인 중량감소가 나타났다. 973 K이상의 온도에서는 몰리브덴인산화물의 승화에 의한 것으로 여겨지는 무게감소가 나타났다[2].

제조된 촉매의 전처리 후 및 673 K에서 24시간 또는 500시간 가 암모니아 산화반응 후의 비표면적 및 기공부피를 측정하였다(Table 1). 24시간 반응 후에는 비표면적 및 기공부피의 변화가 감지되지 않았지만 500시간 후에는 약 2배로 증가하였다. 500시간 경과후의 기공크기분포를 알아보기 위하여 액체질소하에서의 질소 흡탈착등온선을 구하였다(Fig. 1). 흡탈착곡선은 $P/P_0=0.9$ 이하에서는 서로 거의 일치하였으나 그 이상의 압력에서 흡착량의 급격한 증가와 더불어 탈착시 약간의 히스테리시스 현상이 나타났다. BJH식에 의한 기공 크기분포 조사 결과 200 Å에서 500 Å의 기공이 주로 존재하였다.

3-2. 반응시간에 따른 전환율과 선택도

반응시간에 따른 전환율과 선택도의 변화를 Fig. 2에 나타냈다. 반응물의 조성은 표준반응조건을 선택하였다. 300시간까지 반응시간에 따른 전환율의 완만한 상승이 관찰되었다. 안정화상태에 도달한 300시간 후에 반응변수인 3-피콜린, 산소, 암모니아의 분압에 대한 영향은 623 K의 표준반응조건에서 이루어졌으며 주기적인 반응성검사 결과, 시간에 따른 전환율의 감소가 감지되지 않는 정상상태가 확인되었다. 500시간까지의 반응 중에 선택도의 변화는 어느 정도 있었지만 촉매의 비활성화는 감지되지 않았다. 500시간 반응 후에는 비표면적과 기공부피가 약 2배 증가하였는데 이것은 전환율이 약 2배로 증가한 것과 거의 일치하였다. 그러나 비표면적 상승과 같은 물리적 구조변환이 전환율 상승에 영향을 미치기도 하지만, 촉매활성에 변화를 줄 수 있는 화학적 구조변환이 존재하는 것으로도 생각할 수 있다. 전환율의 증가에 따라 3-CP의 선택도는 증가하

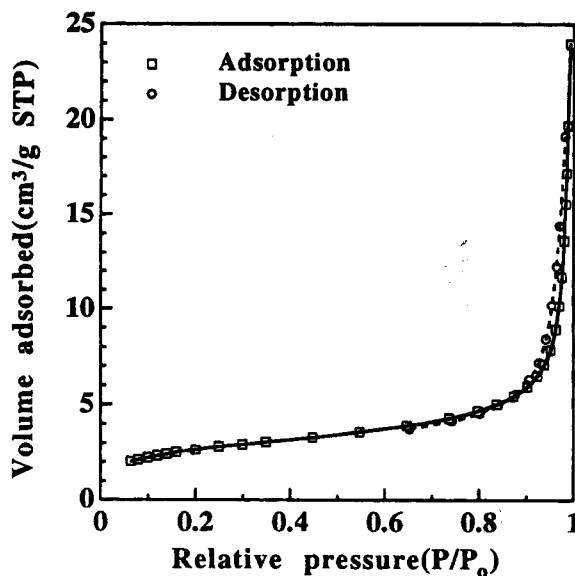


Fig. 1. Nitrogen adsorption-desorption isotherm on molybdenum phosphate catalyst(P/Mo=1.0) obtained after amoxidation of 3-picoline for 500 hrs.

고 아미드와 산의 선택도는 감소하였다. 이는 전환율의 증가에 따라 아미드와 산이 3-CP로 변하는 반응경로를 따른다고 할 수 있다 [11, 25].

3-3. 3-피콜린의 분압과 접촉시간에 대한 영향

3-피콜린/암모니아/산소의 몰 조성비 1/10/10에서 3-피콜린의 분압 증가에 의한 전환율과 선택도의 변화를 Fig. 3에 나타냈다. 분압이 증가하여도 전환율의 변화가 없다는 것은 반응 속도가 압력증가와 정비례관계가 있다는 것을 의미한다. 식 (2)로부터 3-피콜린의 압력 변화에 따른 반응 속도로부터 반응차수를 구한 값은 $\alpha=1.0$ 으로 3-피콜린의 반응차수는 1차로 판명되었다[Fig. 3(b)]. 반응차수가 1차임을 확인하기 위하여 반응차수를 1차로 가정한 식 (4)에 따라 3-피콜린의 몰분율과 공간시간을 도식화하면 직선 상에 놓여 있는 것으로

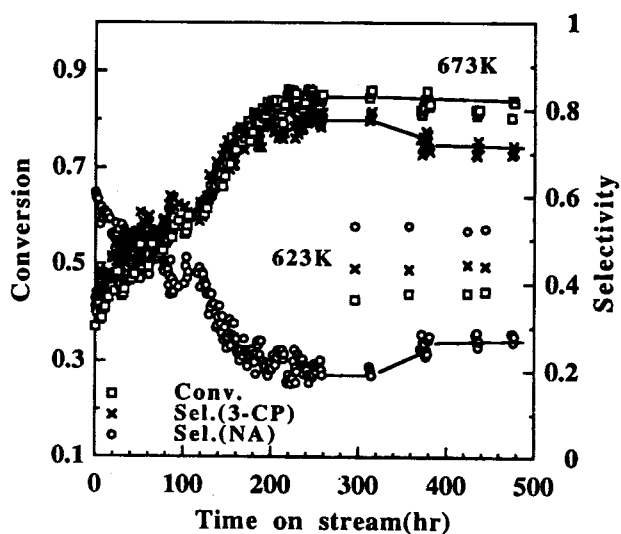


Fig. 2. Conversion and selectivities of 3-cyanopyridine and nicotine amide plus acid as a function of time on stream.

Table 1. BET surface area and total pore volume of molybdenum phosphate catalyst(P/Mo=1.0) according to pretreatment conditions and reaction time

Pretreatment conditions	Reaction time(hr)	S_{BET} (m^2g^{-1})	Total pore volume(cm^3g^{-1})
373 K, vacuum	0	0.4	0.0016
773 K, N_2	0	2.6	0.0055
773 K, N_2	24	2.6	0.0051
823 K, N_2	24	2.7	0.0073
823 K, N_2	500	5.7	0.0196

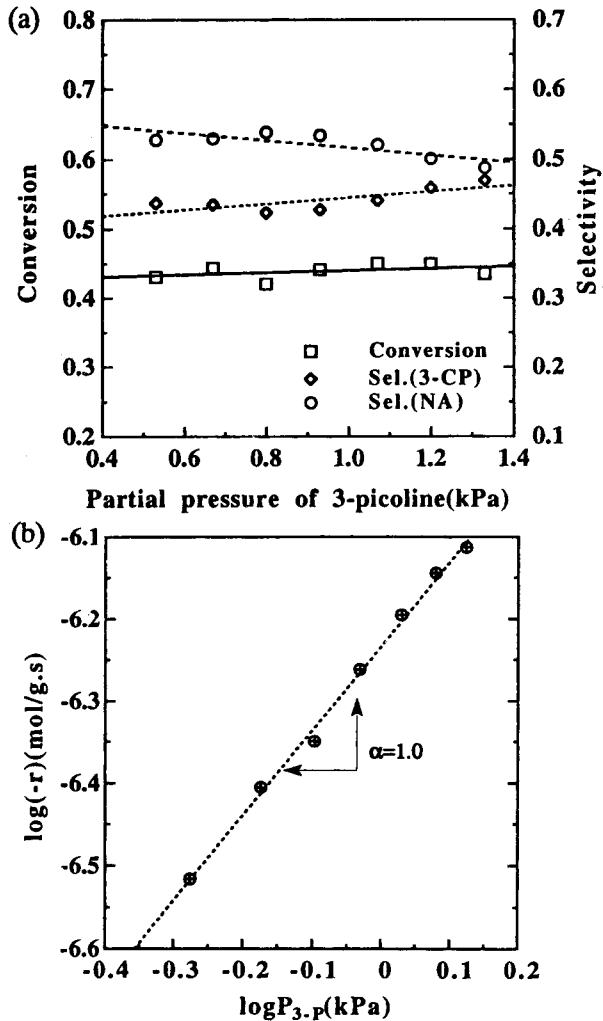


Fig. 3. Activities as a function of partial pressure of 3-picoline at 623 K.

(a) conversion and selectivities of 3-cyanopyridine and nicotine amide plus acid(NA), (b) determination of reaction order of 3-picoline.

보아 가정된 1차반응 관계가 잘 성립함을 알 수 있었다(Fig. 4). 한편 바나듐산화물 촉매상에서의 4-피콜린의 가암모니아 산화반응에 대한 반응차수는 1차로 보고[26]된 바 있어 피콜린 이성질체에 대한 반응에 유사성이 있음을 알 수 있었다.

3-4. 암모니아의 분압에 대한 영향

암모니아의 분압 변화에 따른 전환율과 선택도의 변화 및 반응차수에 대한 관계를 Fig. 5에 나타냈다. 3-피콜린의 분압을 0.67 kPa로 조절하고 산소/3-피콜린의 몰비를 10으로 고정시킨 상태에서 암모니아의 분압증가 즉, 암모니아/3-피콜린의 몰비 증가는 미미한 정도의 전환율의 증가를 보여주었다. 전환율의 증가에 따라 3-CP의 선택도가 증가한 반면에, 아미드와 산에 대한 선택도는 감소하였다. 암모니아의 분압 증가함에 따라 3-피콜린의 메틸기 결합절단에 의한 피리딘의 생성은 약간 증가하였다. 암모니아의 분압증가는 암모니아의 분해반응에 의해 생성되는 수소분압의 증가를 초래하고, 이는 메틸기의 결합절단을 촉진시키는 분해반응 능력의 증가로 나타났다. 암모니아의 분압이 9 kPa, 즉 암모니아/3-피콜린의 몰비가 13일 때까지 암모니아의 반응차수는 0.03차로 암모니아의 농도변화가

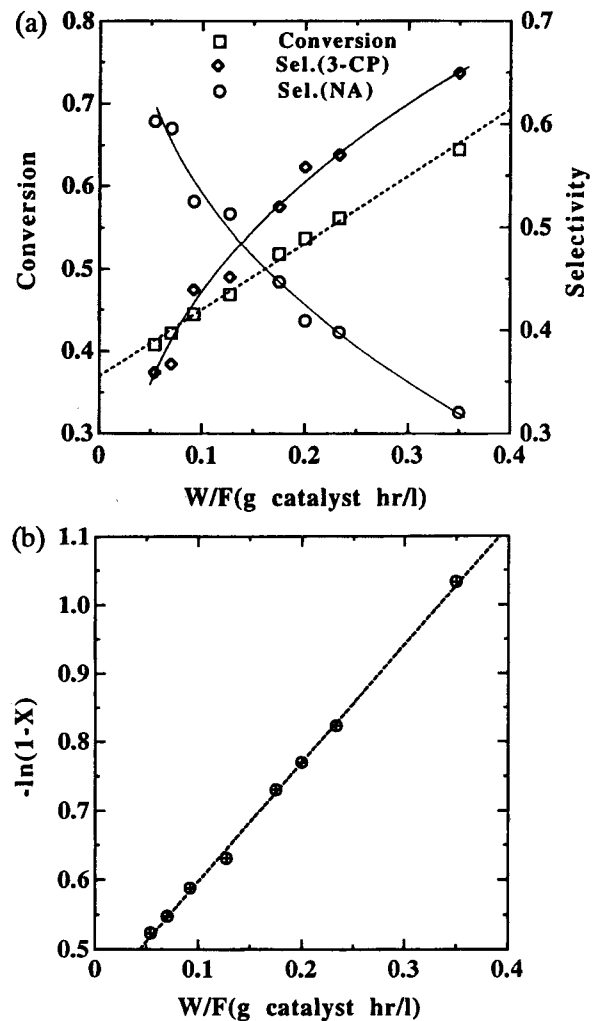


Fig. 4. Activities as a function of space time(W/F) at 623 K.

(a) conversion and selectivities of 3-cyanopyridine and nicotine amide plus acid, (b) verification of 1st order reaction of 3-picoline.

반응성에 거의 영향을 미치지 못하였다.

3-5. 산소의 분압에 대한 영향

산소의 분압과 전환율, 선택도의 관계 및 반응차수와와의 관계를 Fig. 6에 나타냈다. 3-피콜린의 분압을 0.67 kPa로 조절하여 암모니아/3-피콜린의 몰비를 10으로 고정시킨 상태에서 산소의 분압증가 즉, 산소/3-피콜린의 몰비 증가가 7.5까지는 지속적으로 전환율이 증가하였으나 그 이상에서는 일정한 전환율을 보여주었다. 전환율이 증가함에 따라 3-CP의 선택도가 증가하였고, 아미드와 산의 선택도가 상대적으로 감소하였다. 3-CP 선택도의 증가와 아미드와 산의 선택도 감소는 비례관계를 나타냈다. 산소분압이 증가하면 CO와 CO₂ 생성이 미량이나마 증가하였다. 산소의 분압이 5 kPa, 즉 산소/3-피콜린의 몰비가 7.5일 때까지 산소의 반응차수는 0.2차로서 산소의 농도변화가 반응성에 많은 영향을 미쳤으나 그 이상의 범위에서는 전환율 및 선택도가 일정하게 유지되었다.

3-6. 반응온도에 대한 영향

반응온도에 대한 영향을 3-피콜린/산소/암모니아의 조성비를 1/10/10으로 고정하고 583-703 K의 범위내에서 전환율 및 선택도 변

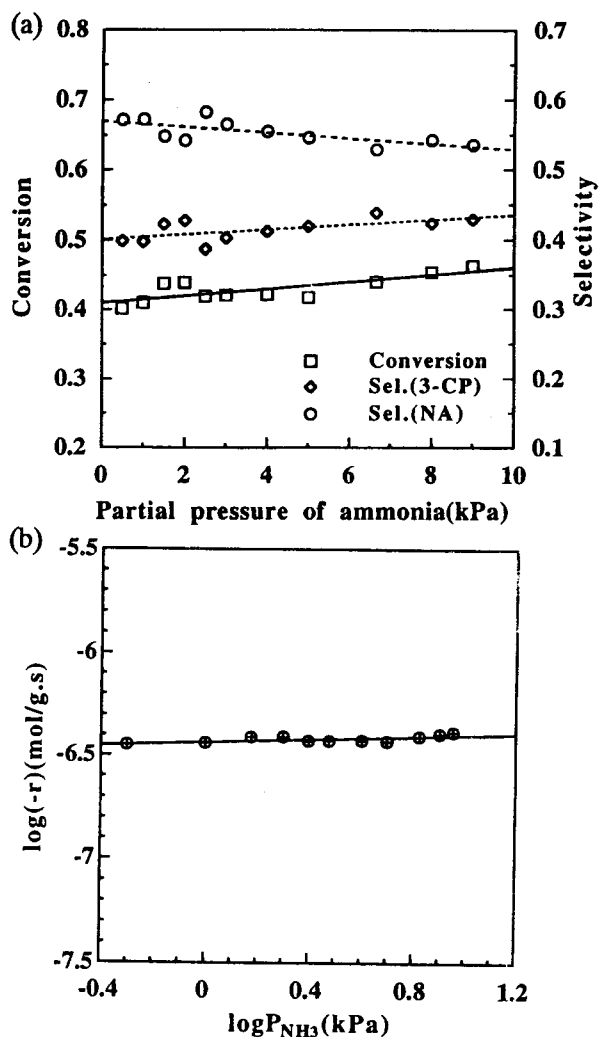


Fig. 5. Activities as a function of partial pressure of ammonia at 623 K.

(a) conversion and selectivities of 3-cyanopyridine and nicotine amide plus acid, (b) determination of reaction order of ammonia.

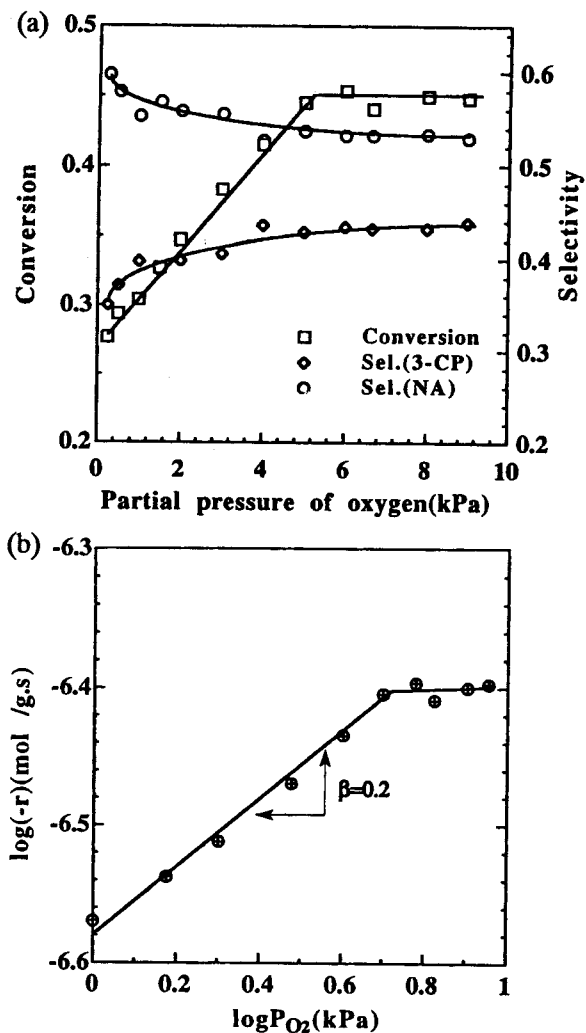


Fig. 6. Activities as a function of partial pressure of oxygen at 623 K.

(a) conversion and selectivities of 3-cyanopyridine and nicotine amide plus acid, (b) determination of reaction order of oxygen.

화로써 조사하였다(Fig. 7). 겉보기 활성화에너지를 구하기 위하여 Arrhenius의 법칙을 사용하였다. 활성화에너지는 2단계로 구분되는데 낮은 온도구간에서는 14.9 kcal/mol을 나타냈고, 높은 온도구간에서는 3.9 kcal/mol을 나타냈다. 663 K까지는 반응온도가 증가하면 속도론적 범위내에서 전환율이 증가하였고, 전환율이 80%를 넘는 그 이상의 반응온도에서는 반응 속도가 반응물 및 생성물의 확산 등의 속도론 외적인 면에서 영향을 미쳐 전환율의 증가속도가 낮은 온도범위에서 보다 낮았다. 전환율이 증가함에 따라 3-CP의 선택도 증가가 있었고 상대적으로 아미드와 산의 선택도는 감소하였다.

3-7. 3-CP와 아미드, 산의 선택도 상관관계

전환율과 3-CP, 아미드, 산의 선택도에 대한 상관관계를 Fig. 8에 나타냈다. 3-피롤린, 산소, 암모니아의 분압, 반응온도변화에 따라 전환율과 선택도의 관계에서 약간의 차이는 있었지만 전체적으로 전환율이 증가함에 따라 3-CP의 선택도가 증가하였고, 상대적으로 아미드와 산의 선택도가 감소하였다. 3-피롤린의 메틸기분해에 의한 피리딘의 생성과 반응 중간체로 간주되는 알데히드와 picolylamine이 미량 감지되었다. 3-CP의 선택도는 최대 90%로써 전환율이 95

%이상인 경우에는 3-CP의 선택도가 감소하는 경향을 보였다. 전환율이 높은 경우에는 피리딘과 에틸아민의 선택도가 증가하는 것으로 보아 생성된 3-CP가 연속적으로 분해하여 상대적으로 3-CP의 선택도 감소를 가져오는 것으로 여겨진다. 20%이하의 낮은 전환율에서 아미드와 산의 선택도는 최대 80%를 나타냈다. 전환율이 낮은 초기반응 단계에서는 주로 아미드와 산이 생성되었다. Fig. 8(b)의 3-CP와 아미드와 산의 선택도 관계를 보면 3-CP의 최대 선택도는 약 90%, 아미드와 산의 최대 선택도는 약 80%이며 선택도 관계가 일직선상에 잘 놓여 있다. 이것으로 보아 전환율이 증가함에 따라 초기에 생성된 아미드와 산이 3-CP로 전환됨을 유추할 수 있다.

반응 중간체로 간주되는 아미드, 산과 알데히드의 존재를 확인하기 위하여 3-피롤린의 가압모니아 산화반응, 산소 부재시의 반응인 ammonolysis, 암모니아 부재시의 반응인 부분산화반응을 반응온도 693 K, 3-피롤린/산소/암모니아의 조성비를 1/10/10으로 고정하여 수행 후 각각의 영향을 살펴보았다(Table 2). 정상상태의 가압모니아 산화반응 중에 산소의 공급을 차단하고 암모니아만 공급된 상태에서 촉매의 활성을 점검하였다. 반응 초기에는 미량의 아미드가 검출되었으나 24시간 후에는 전환율이 1%미만으로 피리딘과 3-CP만 측정되었다. 반응초기에 산소의 공급이 없음에도 불구하고 아미드

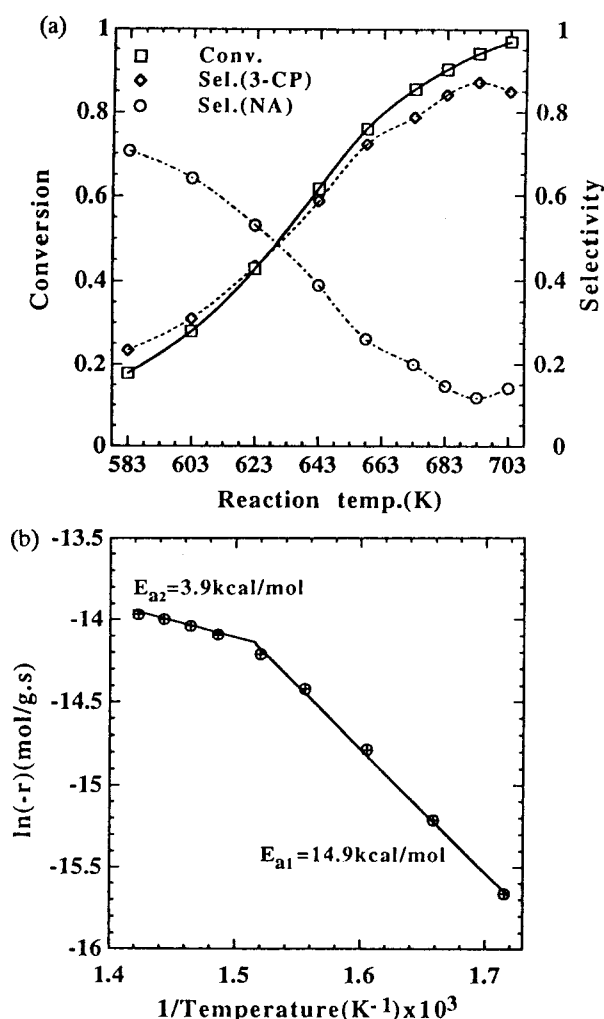


Fig. 7. Activities as a function of reaction temperature.

(a) conversion and selectivities of 3-cyanopyridine and nicotine amide plus acid, (b) determination of activation energy from Arrhenius' law.

가 검출된 것은 촉매표면에 잔존해 있던 흡착 산소의 영향으로 여겨진다. 반응시간이 경과함에 따라 아미드가 검출되지 않는 것은 촉매표면이 계속되는 암모니아의 흡착에 의해 환원상태로 변해 더 이상의 산소를 공급받지 못하기 때문이다. 과량의 피리딘의 생성은 3-피콜린의 흡착상태에서 암모니아의 분해반응 결과 생성된 $\text{H}_2\text{N}\cdot$, $\text{HN}\cdot$, $\text{N}\cdot$, $\text{H}\cdot$ 등의 라디칼에 의해서 메틸기가 절단된 것으로 여겨진다. 그러나, 3-피콜린에 존재하는 메틸기 중의 수소가 아민기로 변한 3-(aminomethyl)pyridine은 생성되지 않았다. 이상의 결과로 보아 3-피콜린의 가암모니아 산화반응에서의 3-CP의 생성은 산소가 포함된 알데히드, 산, 아미드 등의 합산소화합물이 중간체로 작용한다는 것을 알 수 있었다.

시간기가 포함되지 않은 합산소화합물인 알데히드와 산의 생성정도를 알아보기 위하여 암모니아의 공급을 차단하고 3-피콜린의 부분산화반응을 행하였다. 3-피콜린의 전환율은 암모니아만 공급할 때의 전환율과 비교해 크게 상승하였고 알데히드를 주 생성물로 하여 산, 일산화탄소, 이산화탄소 및 과량의 미지 시료가 검출되었다. 알데히드의 선택도는 약 45%, 산의 선택도는 약 19%로 알데히드와 산이 가암모니아 산화반응에서 3-CP로의 전환에 주된 중간체로 여겨졌다.

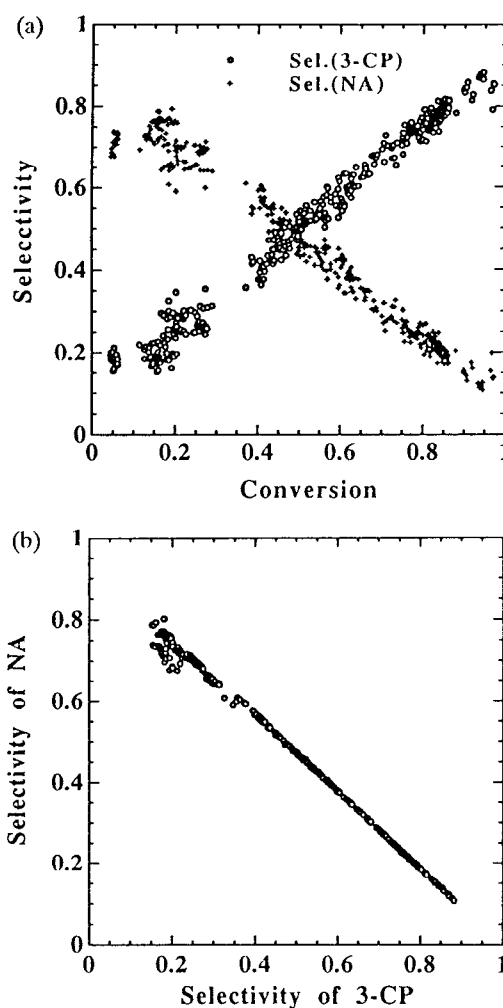


Fig. 8. (a) Correlation between conversion and selectivities of 3-cyanopyridine and nicotine amide plus acid, (b) correlation of selectivities between 3-cyanopyridine and nicotine amide plus acid.

암모니아와 산소가 동시에 공급되는 3-피콜린의 가암모니아 산화반응에서의 전환율은 각각을 공급할 때의 전환율과 비교할 때 매우 큰 증가현상을 보여주었다. 전환율이 증가함에 따라 3-CP의 선택도는 증가하고 상대적으로 아미드와 산의 선택도는 감소하였다. 이 결과 1차적으로 생성된 아미드와 산이 반응의 진행에 따라 3-CP로 변해 가는 것으로 볼 수 있다.

이상의 결과로 미루어 보아 3-CP의 생성은 중간체로 존재하는 알데히드뿐만 아니라 아미드와 산으로부터도 가능하다는 것을 알 수 있다. 아미드 또는 산으로부터 가능한 두 가지 3-CP의 생성 경로는

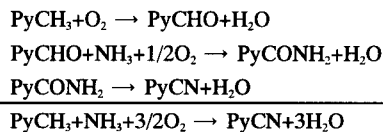
Table 2. Comparison of conversion and product distribution in the reaction of 3-picoline with ammonia plus oxygen, ammonia, and oxygen, respectively

Reactants	Conversion (%)	Selectivity(%)			
		Pyridine	Aldehyde	3-CP	Amide+Acid
3-picoline+ NH_3+O_2	94.1	0.2	-	87.2	11.7 ^{a)}
3-picoline+ NH_3	0.8	77.4	-	22.6	-
3-picoline+ O_2	51.5	0.4	45.3	-	18.9 ^{b)}

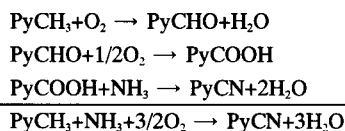
^{a)}nicotine amide plus nicotinic acid, ^{b)}nicotinic acid

다음과 같이 쓸 수 있다. 여기서 Py는 피리딘기로서 C_5H_5N -를 의미한다.

Nicotine amide 경유



Nicotinic acid 경유



4. 결 론

3-피콜린의 반응속도식은 $-r = kP_{\text{Py}} \cdot P_{\text{NH}_3}^0 \cdot P_{\text{O}_2}^0 [\gamma = 0.2; 0.25 \leq P_{\text{O}_2}(\text{kPa}) \leq 5; \gamma = 0; 5 \leq P_{\text{O}_2}(\text{kPa})]$ 으로 3-피콜린에 대해서는 1차, 암모니아에 대해서는 0차, 산소에 대해서는 0차와 0.2차로 구간에 따라 차이가 있는 것으로 나타났다. Arrhenius 법칙으로부터 구한 겉보기 활성화에너지는 688 K 이하에서는 14.9 kcal/mol이었고, 그 이상의 온도구간에서는 3.9 kcal/mol을 나타냈다. 3-피콜린의 전환율이 증가함에 따라 3-시아노피리딘의 선택도는 증가하였고 아미드와 산의 선택도는 감소하는 것으로 미루어 보아 1차적으로 생성된 아미드와 산이 반응이 진행됨에 따라 3-CP로 변화하는 것으로 볼 수 있다.

참고문헌

- Rizayev, R. G., Mamedov, E. A., Vislovskii, V. P. and Sheinin, V. E.: *Appl. Catal. A: General*, **83**, 103(1992).
- Kirk-Othmer: "Encyclopedia of Chemical Technology", 3rd Edition, John Wiley and Sons, New York, NY, **15**, 684(1981).
- Sant, B. R., Rao, S. B., Rao, J. R., Thakur, R. S. and Praidia, K. M.: *J. Scientific and Industrial Research*, **43**, 543(1984).
- Otamiral, J. C. and Anderson, A.: *Catal. Today*, **3**, 211(1988); **3**, 223(1988).
- Ray, S. Ch., Singh, B., Choudhury, Al., Roy, S. K., Singh, B. and Mukherjee, P. M.: *Indian J. Technology*, **21**, 461(1983).
- Covani, F., Parrinello, F. and Trifiro, F.: *J. Mol. Catal.*, **43**, 716(1987).
- Ito, M., Tanaka, H. and Matsumoto, A.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **41**, 716(1968).
- Paustian, J. E., Puzio, J. F., Stavropoulos, N. and Sze, M. C.: *Chemtech*, **174**, March(1981).
- Shin, C.-H., Chang, T.-S., Cho, D.-H., Lee, D.-K. and Lee, Y. K.: *Hwahak Konghak*, **35**(2), 270(1997).
- Kim, S. H. and Chon, H.: *Appl. Catal.*, **85**, 47(1992).
- Anderson, A. and Lundin, S. T.: *J. Catal.*, **58**, 383(1979).
- Anderson, A., Bovin, J.-O. and Walter, P.: *J. Catal.*, **98**, 204(1986).
- Anderson, A.: *J. Catal.*, **100**, 414(1986).
- Anderson, A. and Lundin, S. T.: *J. Catal.*, **65**, 9(1980).
- Anderson, A.: *J. Catal.*, **76**, 144(1982).
- Reddy, B. N., Reddy, B. M. and Subrahmanyam: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 33(1988).
- Reddy, B. N., Reddy, B. M. and Subrahmanyam: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **87**(10), 1649(1991).
- Prasad, R. and Kar, A. K.: *Ind. Eng. Chem. Process Res. Dev.*, **15**(1), 170(1976).
- Reddy, B. M. and Subrahmanyam: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 940(1988).
- Martin, A., Lucke, B., Seeboth, H. and Ladwig, G.: *Appl. Catal.*, **49**, 205(1989).
- Anderson, A.: *J. Catal.*, **69**, 465(1981).
- Suvorov, B. V., Belova, N. A. and Gostev, V. I.: *Kinet. Catal.*, **34**(2), 261(1993).
- Suvorov, B. V., Vorobev, P. B. and Mikhailovskaya, T. P.: *Kinet. Catal.*, **34**(2), 265(1993).
- Walton, J.: *Eng. Sci. Data Item*, **11977**, 77019.
- Suvorov, B. V.: *Int. Chem. Eng.*, **8**, 588(1968).
- Gut, G. and Dirr, G.: *Chem. Eng. Sci.*, **29**, 443(1974).