

Alkylbenzene 암옥시화 신촉매개발에 관한 연구(III)

A Study of New Catalysts Development
in Alkylbenzene Ammoxidation(III)

연구기관
한국화학연구소

과학기술처



제 출 문

과학기술처장관 귀하

본 보고서를 "Alkylbenzene 암옥시화 신촉매개발에 관한 연구(III)" 과제의 최종보고서로 제출합니다.

1993. 9.

주 관 연 구 기 관 : 한국화학연구소

총괄연구책임자 : 이영길(촉매연구부, 책임연구원) 

연 구 원 : 신채호(" , 선임연구원)

조득희(" , ")

이동구(" , ")

장태선(" , 연구원)

김태순(" , 기능원)

정태오(" , ")

요 약 문

I. 제 목 : Alkylbenzene 암옥시화 신촉매 개발에 관한 연구

II. 연구개발의 목적 및 중요성

가. 연구개발의 목적

가암모니아 산화반응은 메틸기를 포함하고 있는 유기화합물을 암모니아 및 산소와 반응시켜 cyano기로 대치시켜 nitrile 화합물을 제조하는 것이다. 본 연구의 목적은 이 반응에 적합한 새로운 촉매를 설계, 제조하여 반응성을 향상시키는 데 있다. 새로이 제조된 몰리브데넘 인산화물의 P/Mo 원자비를 변화시켜 가며 제조된 촉매에 대해 전처리 효과를 살펴보고 3-, 4-피콜린의 반응에 적용하여 최적조건을 구하는데 목적이 있다.

나. 연구개발의 중요성

메틸기를 포함하고 있는 toluene, xylenes, picolines 등으로부터 제조된 nitrile 화합물은, cyano기가 물과 쉽게 반응하여 고수율로 산, 아미드의 생성이 가능하다. 직접적인 산화반응에 얻어지는 산은 그 수율이 매우 낮기 때문에 nitrile 화합물 제조를 거쳐 산으로 가는 2단계 공정에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 중간체로 쓰이는 nitrile 화합물 제조는 Lummus, Showa Denko에 의해 상업화 되어 있는데 Lummus사에서는 p-xylene에서 terephthalonitrile(TPN)을 제조하는 공정으로부터 수화반응 공정을 통해 고순

도 terephthalic acid(TPA)를 생산해 내고 있다. 또, Showa-Denko사에서는 m-xylene로부터 isophthalonitrile(IPN)을 제조하고 있는데 이물질은 농약인 Daconil의 중간원료로써 사용되어지고 있다. 가암모니아 반응에 의해 생산되는 가장 중요한 물질인 acrylonitrile은 propylene, propane으로부터 제조 가능한 데 이것은 Acrylonitrile-Butadiene-Styrene(ABS) 수지의 원료가 된다. 이밖에도 여러가지 nitrile 화합물 제조가 탄화수소로부터 가능하다.

위 nitrile 제품생산을 위해 사용되어지는 촉매는 bismuth molybdate 계열과 바나디움산화물 계열이 있다. Acrylonitrile 제조에는 bismuth molybdate 계열이, alkylbenzene의 nitrile 제조에는 바나디움 산화물을 근간으로 하여 철, 세슘, 안티몬, 크롬, 주석, 알칼리금속을 조촉매로 사용함으로 복잡한 다성분계 혼합산화물 형태를 띠고 있다.

본 실험에서는 산화반응 촉매로 주로 쓰이는 금속인산화물 제조 3-, 4-피콜린의 가암모니아 산화반응에 적용했다. 새로운 촉매인 몰리브데늄인산화물 촉매에 대해서 전처리 영향, 반응물의 최적구성, P/Mo 원자비의 최적조건을 찾는데 있어 연구의 중요성을 두고자 한다.

III. 연구개발결과 및 활용에 대한 건의

제조된 금속인산화물 - 몰리브데늄, 바나디움, 철, 티타늄, 지르코늄 - 중에서 몰리브데늄인산화물 촉매가 3-피콜린의 가암모니아 산화반응에 있어 가장 좋은 활성을 나타냈다. 몰리브데늄인산화물의 P/Mo 원자비를 0.3~1.5로 변화시켜 제조한 촉매 중에서 P/Mo = 0.5~0.75 범위의 촉매가 좋은 활성을 나타냈다. 좋은 활성을 나타낸 촉매는 X-선 회절분석 결과 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 상이 포함되어 있는 것으로 나타났으며 이외에도 무정형의 활성상이 존재하였다.

P/Mo = 1.0 촉매를 500시간 반응시켜도 300시간까지의 활성증가 이후에도 활성이 유지되었으며 반응 후의 결정상으로는 MoOPO_4 상이 검출되었다. 반응물인 암모니아의 농도는 반응속도에 영향을 거의 미치지 않았으나 산소의 농도는 $\text{O}_2/3$ -피콜린의 몰비가 7.5일때까지 반응속도의 증가를 가져와 0.2차를 나타냈으며 3-피콜린의 농도와 반응속도는 정비례 관계로 1차 반응으로 나타났다. 전환율과 선택도의 관계에 있어 전환율 증가에 따라 3-cyanopyridine의 선택도는 증가하였고 상대적으로 amide와 acid의 선택도가 감소하였다. 이것은 생성된 amide와 acid가 3-CP로 전환되는 경로를 갖는다는 것을 의미한다. 본 촉매하에서의 CO_2 생성은 무시할 만큼 적은 양이었으며 4-피콜린의 전환율 97%에서 4-CP에 대한 선택도는 93%, 3-피콜린의 전환율 95%에서 3-CP에 대한 선택도는 90%까지 얻어졌고 나머지도 거의 amide와 acid이었다.

본 실험에서 개발된 몰리브데늄 인 산화물에 대한 촉매를 다른 반응물질에 적용 가능한가를 살피고 활성 및 선택도를 더욱 높이기 위하여 조촉매의 첨가영향에 대해 살펴보았으면 한다.

IV. 연구방향

- 최적 P/Mo = 0.5~0.75 몰리브데늄 인 산화물을 산화반응에 적용
- 몰리브데늄인 산화물 촉매에 조촉매의 첨가영향에 따른 연구

여 백

SUMMARY

I. Title

A Study of New Catalysts Development in the Ammoxidation of Alkylbenzene

II. Objective and Importance

The ammoxidation of alkylbenzene is a reaction with a mixture of oxygen and ammonia for the production of cyano derivatives from compounds containing methyl group. The objective of this research is the catalyst development which includes the catalyst design, the catalyst preparation and the final optimization of reaction conditions in the ammoxidation of 3-, 4-picoline. The catalysts prepared were the "metal phosphate".

The cyano compounds produced by ammoxidation are used as the raw materials or the intermediates of fine chemicals. Typical products are acrylonitrile, benzonitrile, tolunitrile, terephthalonitrile, isophthalonitrile, cyanopyridines and etc. The hydrolysis of cyano compounds proceeds easily to the formation of amide or acid by the simple treatment. This treatment could be controlled by the temperature variation or pH variation for the high efficient production of acid or amide.

The main catalysts generally used in industries are the bismuth molybdate for acrylonitrile and vanadium oxides compounds for aromatic nitriles. The addition of supplementary metal as iron, cesium, tin, titanium, chromium, phosphorus etc. causes the multicomponent oxides system. This promoting metal oxide increases the selectivity of nitrile compound and minimizes the formation of CO_x resulted from the unnecessary consumption of raw materials. The development of new catalytic system was focused to the augmentation of selectivity, the maintenance of activity and the minimization of CO_x formation.

III. Scope and Contents

"Metal phosphates" – molybdenum, vanadium, iron, titanium and zirconium – were prepared by the reaction with metal salt and phosphoric acid in the medium of water. The atomic ratio of P/Mo was varied from 0.3 to 1.5. For the effect of catalyst pretreatment the various gases – nitrogen, air, hydrogen and ammonia – were used. The ammoxidation of 3-, 4-picoline was carried out over metal phosphate catalysts. The reaction parameters were the reaction temperature and the partial pressure of oxygen, ammonia and picoline. The life time of molybdenum phosphate catalyst was tested in the ammoxidation of 3-picoline over the molybdenum phosphate catalyst (P/Mo = 1.0). The characterization of catalysts were done by thermal gravimetric analysis, the measure of BET surface area and total pore volume, X-ray diffraction analysis, FT-IR analysis and the wet analysis of components.

IV. Results and Discussion

Among the metal phosphate catalysts the molybdenum phosphate catalyst had the best catalytic activity in the ammoxidation of 3-picoline. In the range of P/Mo = 0.3~1.5 the catalyst of P/Mo = 0.5~0.75 showed better activity. These catalysts had the solid phase $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ which was observed by the X-ray diffraction analysis. The pretreatment temperature of catalysts could be decided by the result of thermal gravimetric analysis. In the ammoxidation of 3-picoline over molybdenum catalyst the effect of ammonia was negligible. The reaction order of 3-picoline was 1st. The order of oxygen was 0.2 below $\text{O}_2/3\text{-picoline} = 7.5$ and the reaction rate was constant above this value. The correlation between conversion and selectivity of cyanopyridine has the proportional relation. The increase of cyanopyridine selectivity depends on the decrease of amide plus acid selectivity. The formation of CO_2 was negligible. The maximum selectivity of 4-CP was 93% with 97% conversion and that of 3-CP was 90% with 95% conversion.

V. Direction of Research

- Application of optimum molybdenum phosphate catalysts with P/Mo = 0.5 ~ 0.7 in the hydrocarbon oxidation
- the effect of promotor in the molybdenum phosphate catalysts

여 백

Contents

Chapter 1. Introduction	1
Chapter 2. Bibliography	5
Section 1 Catalysts	5
Section 2 Reactivity and Mechanism	9
Section 3 Ammoxidation Process	14
Chapter 3. Experimental	23
Section 1 Experimental Apparatus and Analytical Method	23
Section 2 Preparation and Characterization of Catalysts	28
3-2-1. Catalyst Preparation	28
3-2-2. Catalyst Characterization	30
Chapter 4. Results and Discussion	35
Section 1 Ammoxidation of 3-Picoline over Metal Phosphate Catalysts	35
Section 2 Effect of Pretreatment over Metal Phosphate Catalyst in the Ammoxidation of 3-, 4-Picoline	47
Section 3 Kinetics of Ammoxidation of 3-Picoline over Molybdenum Phosphate catalyst	60
Section 4 Effect of Phosphorus in the Molybdenum Phosphate Catalysts for the Ammoxidation of 3-Picoline	78
Chapter 5. Conclusions	91
Bibliography	93

여 백

목 차

제 1 장	서 론	1
제 2 장	문헌고찰	5
제 1 절	촉매	5
제 2 절	촉매의 반응성과 메카니즘	9
제 3 절	가암모니아 산화반응공정	14
제 3 장	실험방법	23
제 1 절	실험장치 및 분석방법	23
제 2 절	촉매제조 및 특성분석방법	28
3-2-1.	촉매제조	28
3-2-2.	특성분석방법	30
제 4 장	결과 및 토의	35
제 1 절	금속인산화물에 있어 3-피콜린의 가암모니아 산화반응	35
제 2 절	3-, 4-피콜린의 가암모니아 산화반응에 있어 몰리브데넘인산화물의 전처리 영향	47
제 3 절	몰리브데넘인산화물에 있어 3-피콜린의 가암모니아 산화반응속도론	60
제 4 절	몰리브데넘인산화물에 의한 3-피콜린의 가암모니아 산화반응에 있어 인의 영향	78
제 5 장	결 론	91
	참고문헌	93

제 1 장 서 론

탄화수소의 가암모니아 산화반응은 일반적으로 propylene, toluene, xylenes 등의 메틸기, $-CH_3$ 로부터 암모니아, 산소를 반응시켜 중간체인 aldehyde, acid 화합물을 거쳐 cyano기를 포함하는 nitrile 화합물을 제조한다. 이 cyano기를 포함하고 있는 물질은 쉽게 수화반응을 거쳐 고수율로 산과 아미드화합물 생성을 가능케 한다. 또 환원 반응을 거치면 아민화합물 제조의 원료로 사용할 수 있다.

Propylene의 가암모니아 산화반응을 통해 얻어지는 acrylonitrile은 아크릴 사의 원료로 쓰이고, toluene으로 얻어지는 benzonitrile은 수지와 피막용으로 쓰이는 benzoguanine 합성, 연료의 첨가제로 쓰이고 있다^(1,2). m-Xylene으로부터 얻어지는 iophthalonitrile은 농약인 Daconil의 원료, polyester의 원료인 terephthalic acid 등은 p-xylene으로 얻어지는 terephthalonitrile로부터 생성가능하다^(3,4). 방향족 니트릴 화합물의 상업적 사용에 대한 검토 예를 그림 1.1에 나타냈다.

위 nitrile 화합물을 제조하는데 있어 acrylonitrile 생성에 대해서는 bismuth molybdate 계열 촉매가 사용되고, alkylbenzene 화합물의 가암모니아 산화반응에 대해서는 바나디움 산화물을 근간으로 철, 세슘, 안티몬, 크롬, 주석, 티타늄등을 조촉매로 하여 복합산화물 형태로 사용하고 있다⁽⁵⁻¹¹⁾.

바나디움 인 산화물 촉매는 n-butane으로부터 maleic anhydride를 제조해 내는 촉매로 널리 사용되고 있다⁽¹²⁻¹⁵⁾. 철 인 산화물은 isobutyric acid의 산소첨가탈 수소 반응의 촉매로써 methacrylic acid 제조를 위해 사용되었다^(16, 17). 티타늄, 지르코늄 인 산화물 촉매는 layered 구조를 갖는 촉매로써 층간에 원하는 금속을 이온교환 시켜 사용할 수 있다^(18, 19).

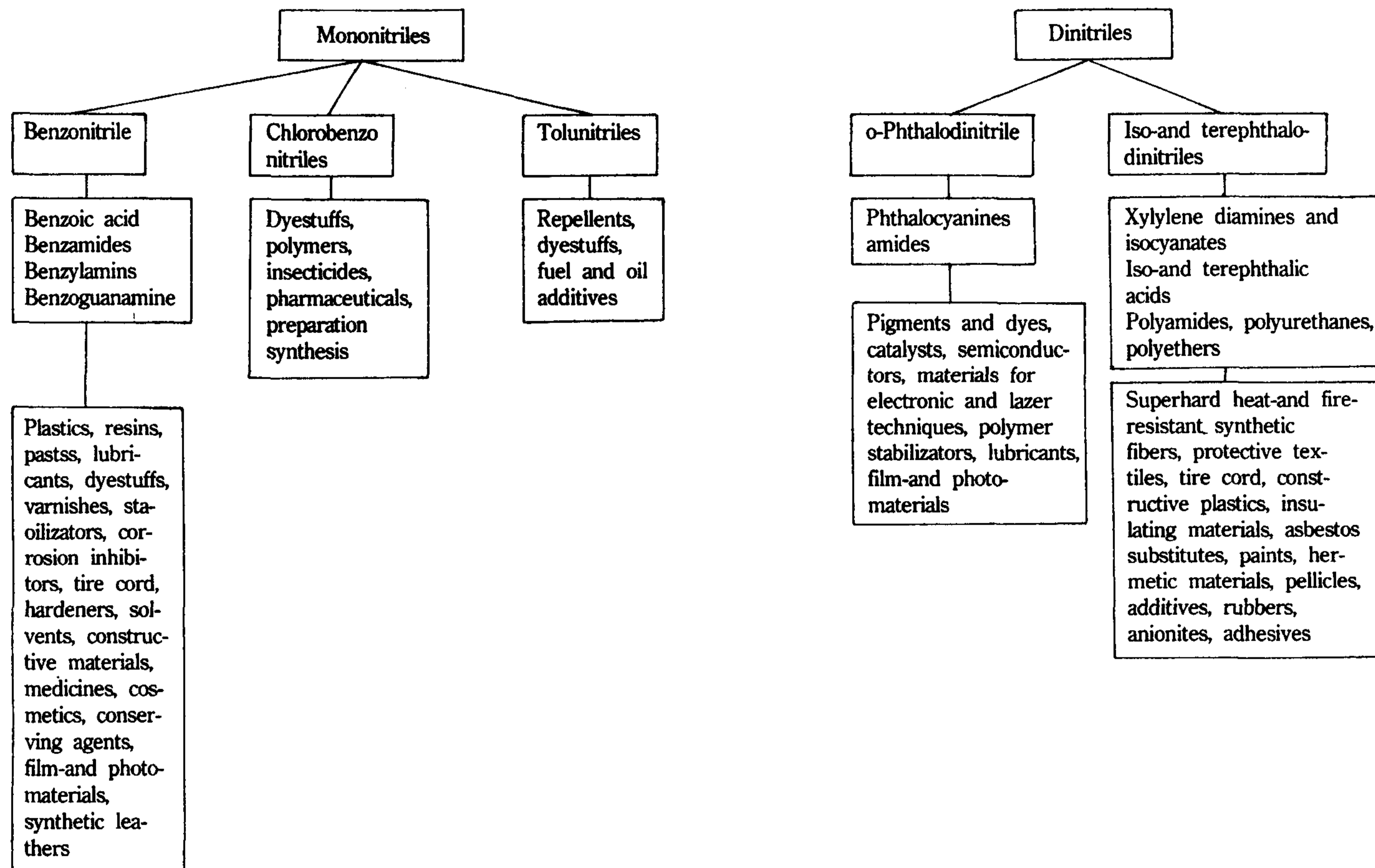


Fig. 1.1. Trends in the commercial and prospective utilization of aromatic nitriles.

본 연구에서는 위의 금속 인 산화물을 제조하여 피콜린의 가암모니아 산화 반응에 적용시켜 활성비교를 하였다. 몰리브데넘 인 산화물의 P/Mo 원자비에 따라 반응활성에 있어서의 영향을 검토 하였다. 가암모니아 산화반응 변수인 반응 온도, 피콜린의 분압, 산소, 암모니아의 분압에 대한 영향을 살펴 최적조건을 알아보았다. 촉매의 활성을 변화시키는 중요한 변수인 전처리 조건으로부터 최적 전처리 조건을 관찰하였다. 전처리 전 및 반응 전·후의 촉매에 대해 X-선 회절분석, X-선 형광분석, BET 비표면적 및 기공부피측정, 촉매에 함유되어 있는 금속성분과 인에 대한 원소분석을 위한 습식분석, 적외선분광분석등을 통해 특성분석결과를 비교검토하였다.

여 백

제 2 장 문헌고찰

메틸기를 포함하고 있는 유기화합물을 암모니아, 산소와 반응시켜 nitrile 화합물을 제조하는 반응을 가암모니아 산화반응이라 한다. 이 반응의 종합적 문헌고찰을 컴퓨터 데이터 베이스화하였는데 이것을 기초로하여 촉매, 반응성, 반응 메카니즘, 공정부분으로 구분, 검토하였다.

제 1 절 촉매

가암모니아 산화반응의 가장 대표적인 것으로는 프로필렌을 아크릴로니트릴로 전환시키는 것인데 1959년 Standard Oil사와 Sohio사에서 $Ag/P_2O_5-Bi_2O_3-MoO_3$ 촉매를 사용하여 상업화에 성공하였다. 이 반응에 쓰이는 촉매는 이후 bismuth molybdate 촉매로 개량되어 유동층반응기 형태로 현재 사용되고 있다. Bismuth molybdate 촉매는 가암모니아 산화반응 외에도 프로필렌을 아크로레인, 아크릴산으로 전환시키는 선택적 산화반응(Sohio), 부틸렌을 부타디엔으로 전환시키는 탈수소반응(Shell)등에도 쓰이고 있다. 이 세가지 반응은 올레핀화합물의 촉매반응에 있어 가장 대표적인 것이라 할 수 있다. 이 촉매는 제조방법과 전처리 조건에 따라 활성, 선택도가 크게 좌우되는데 대표적인 형태로 $Bi_2O_3-3MoO_3$ (α -형), $Bi_2O_3-2MoO_3$ (β -형), $Bi_2O_3-MoO_3$ (γ -형)이 있다. 최근에는 활성, 선택도를 증가시키기 위하여 bismuth molybdate 촉매에 첨가물을 넣어 다성분계 산화물 형태의 촉매를 사용하고 있다⁽⁵⁾.

Alkylbenzene계열의 가암모니아 산화반응에 있어서는 바나디움 산화물을 근간으로 하는 촉매가 가장 효과적인 것으로 알려졌다⁽²⁾. 예를 들면 p-xylene을 terephthalonitrile로 전환시키는 데 V_2O_5/Al_2O_3 촉매를 사용하면 약 80%의 전환율을 나타낸다. 그러나, 이 촉매는 다른 polyalkylbenzene과 그 유도체의 가암모니아

산화반응에 있어서는 낮은 선택도를 보인다. 이를 보완하기 위하여 바나듐산화물을 근간으로 Cr, Sn, Ti, Mo, Sb, 알칼리금속 첨가물을 넣어 다성분계금속 산화물을 제조, 사용하고 있다(표 2.1). 한 예로써 V-Sb-Bi 촉매 상에서 o-xylene의 가암모니아 산화반응은 일반적 부생성물인 phthalamide와 dicyanic acid를 만들어냄이 없이 o-phthalodinitrile으로의 생성이 가능하다. 즉, o-phthalodinitrile에 대한 선택도를 증가시킨다. 다성분계 바나듐산화물에 있어 촉매의 활성 성분은 촉매의 화학적 구성에 따르게 되는데 대부분의 촉매 활성 성분은 여러상이 공존하는 다상고체로써 간주된다. V_2O_5 촉매에 있어서는 반응중의 암모니아분해와 메틸기의 분해로써 생성되는 수소라디칼에 의해 V_2O_5 의 부분환원이 일어나는데 이 결과 X선 회절분석으로 V_6O_{11} , V_7O_{13} , V_8O_{15} , V_2O_3 등의 고체상이 검출되어진다. 표면구조에 있어서는 V^{5+} 와 VO^{2+} - V^{5+} 가 공존해 있는 것이 toluene의 가암모니아 산화반응에 유효한 것으로 보고 되었다⁽⁶⁾.

V-Cr 산화물 촉매에 대한 활성은 촉매표면에 두금속의 결합반응에 의한 chromium vanadate 생성에 의한 것으로 boron 산화물의 첨가는 촉매표면 구조에 있어 chromium vanadate의 분산을 고르게 해주는 것으로 알려졌다⁽⁷⁾. 하지만 V-Sn 산화물 촉매에서는 vanadate나 stannate 등의 화합물은 형성되지 않는다. X-선 회절분석, 전자회절공명분석(ESR)에 의하면 SnO_2 격자 안으로 V^{4+} 이온이 용해되어 있는 형태가 보고 되었다⁽⁸⁾. 가암모니아 산화반응에 있어서 바나듐은 V^{5+} 와 V^{4+} 가 공존하는 것이 관찰되었다.

V-Ti 산화물 촉매도 V-Sn산화물 촉매와 마찬가지로 불균일상계로서 바나듐산화물과 티타늄산화물이 따로 공존하게 되는데, TiO_2 속에 바나듐의 일부는 V^{4+} 이온형태로 혼합되어 존재한다^(9,10). 이 촉매 상에서의 최대 활성은 바나듐과 티타늄이 같은 몰수로 존재할 때인데 이 조성은 V=O bond를 약화시켜 주는 것으로 알려졌다.

Table 2.1. Alkylaromatics' ammoxidation over metal oxide catalysts⁽²⁾.

Catalyst	Reaction conditions ^a	Reaction products	Yield (%)	Productivity (g/l h)
V ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃	409°C; <i>p</i> X 1.5, NH ₃ 6.5; τ 3	<i>p</i> -Dinitrile	81	83
V ₂ O ₅ -Pt/SiC	435°C; <i>o</i> X 0.7, NH ₃ 4.7; τ 2.2	Phthalimide <i>o</i> -Dinitrile	54 6	- 3.4
V-B-O/Al ₂ O ₃	441°C; <i>m</i> X 0.6, NH ₃ 7.75; τ 1.46	<i>m</i> -Dinitrile <i>m</i> -Tolunitrile	63.5 5.5	54
V-Cr-O/Al ₂ O ₃	410°C; T 5.4, NH ₃ 21.7, H ₂ O 21.7; τ 7.8	Benzonitrile CO ₂ + C ₆ H ₆ + HCN	67-71 6.9	78-80
V-Cr-B-O/Al ₂ O ₃	437°C; <i>m</i> X 0.59, NH ₃ 5.74; τ 1.47	<i>m</i> -Dinitrile <i>m</i> -Tolunitrile	80.9 0.9	67
V-Cr-Sn-As-Sb-O/Al ₂ O ₃	422°C; <i>m</i> X 0.57, NH ₃ 7.9; τ 1.35	<i>m</i> -Dinitrile <i>m</i> -Tolunitrile	82.3 5.2	72 -
V-Sn-O, fused	400°C; <i>m</i> X: NH ₃ : O ₂ : HO = 1:9:22:45	<i>m</i> -Dinitrile <i>m</i> -Tolunitrile	80	50
V-Ti-O, fused	380°C; T 0.49, NH ₃ 4.7, H ₂ O 14.9; τ 1.44	Benzonitrile	92	52
V-Ti-W-O, fused	350°C; 4-Br- <i>o</i> X 0.3,	4-Br- <i>o</i> -di-	58.6	81
V-As-O/diatomite	352°C; <i>p</i> -Cl-T 1.1, NH ₃ 2.0; τ 2.7	<i>p</i> -Cl-benzonitrile	67-70	55
V-As-Na-O/diatomite	372°C; ethylbenzene 1.5, NH ₃ 3.0; τ 2.5	Benzonitrile	88.1	88
V-Mo-P-O/Al ₂ O ₃	400°C; T 1.5, NH ₃ 2.0; τ 1.44	Benzonitrile	78.5	136
V-Na-Nb-O/Al ₂ O ₃	430°C; <i>p</i> X: NH ₃ : O ₂ = 1:3.2:6; τ 2.8	<i>p</i> -Dinitrile <i>p</i> -Tolunitrile Benzonitrile	71.5 8.3 0.2	170
V-Sb-O	330°C; <i>o</i> X 0.5, NH ₃ 5.0; τ 1.9	<i>o</i> -Dinitrile <i>o</i> -Tolunitrile Phthalimide	71.0 8.4	38.5 -
V-Sb-K-O/Al ₂ O ₃	475°C; <i>o</i> X 2.4, NH ₃ 61.5; τ 3.7	<i>o</i> -Dinitrile	74.2	95
V-Sb-Ni-O	440°C; T 2.0, NH ₃ 10.0	Benzonitrile	86.9	342
V-Sb-Cr-U-O/Al ₂ O ₃	422°C; mesitylene 1.0, NH ₃ 8.0; τ 3.6	Trinitrile	72	49
V-Sb-Bi-O/Al ₂ O ₃	380°C; <i>p</i> -Cl-T 3.36, NH ₃ 33.6; τ 1.6	<i>p</i> -Cl-benzonitrile	86	398
V-Sb-Bi-Fe-O/Al ₂ O ₃	400°C; <i>p</i> X 2.32, NH ₃ 16.3; τ 1.0	<i>p</i> -Dinitrile	96	455
V-Sb-Bi-Fe-O/Al ₂ O ₃	NH ₃ 44.6; τ 2.46			

^aT, *o*X, *m*X, and *p*X denote respectively toluene, *o*-xylene, *m*-xylene, and *p*-xylene. Their concentrations as well as that of ammonia in the reaction mixture are given in vol.-%; the rest is air. τ denotes the residence time given in seconds.

낮은 농도의 MoO_3 존재하 V-Mo 산화물 촉매에서는 MoO_3 가 V_2O_5 에 용해되어 V=O bond를 약화시켜 주고, MoO_3 가 30at%를 초과할때는 $\text{V}_6\text{Mo}_6\text{O}_{25}$ 와 같은 복합산화물형태로 존재하게 된다. V-Sb 산화물 촉매에서도 V/Sb=1의 조성에서 VSbO_4 로써 존재하게 되는데, V-Mo 산화물 촉매에서와 마찬가지로 적외선 분광 분석 결과로는 V=O bond가 관찰되지 않는다⁽¹¹⁾. 지금까지 바나듐산화물을 포함하는 다성분계 금속산화물에 대한 촉매의 활성은 첨가되어지는 금속에 의한 바나듐이온의 전자구조적 성질을 변화시킴으로써, 즉 V^{5+} 이온의 일부를 V^{4+} 이온으로 전환시킴으로써 알킬벤젠화합물의 활성을 촉진시킨다는 것을 알려지고 있다.

제올라이트 촉매를 담체로 Zn, Ag 이온을 포함하는 촉매를 가암모니아 산화 반응에 적용시켜 보았으나 방향족 니트릴 화합물에 대한 선택도가 낮게 나타났다. 사용되어진 제올라이트는 CrNaX, FeCrNaX, FeMnNaX, ZSM-5 등으로 선택도가 낮게 나타났으나⁽²⁰⁾, Cu-H-ZSM-5 촉매⁽²¹⁾ 상에서는 니트릴 화합물에 대한 선택도가 85%까지는 유지되었다.

제 2 절 측매의 반응성과 메카니즘

방향족 화합물의 측쇄메틸기 함유에 있어서 가암모니아 산화반응은 메틸기의 α 위치에서만 시아노기를 형성하게 된다. 반응속도는 측쇄기의 화학적 성질 뿐만 아니라 수에 있어서도 영향을 준다. 이런 관점에 있어 알킬벤젠의 반응성은 두가지 경향이 있다.

V_2O_5 , V-Ti, V-Sn 산화물 측매상에서의 반응성은 측쇄기의 길이에 따라 증가한다. 즉, 톨루엔 < 에틸벤젠 < 이소프로필벤젠 등의 알킬기의 수가 증가할수록 반응성이 증가하였다. 또 메틸기의 수가 증가할수록 즉, 1,3,5-트리메틸벤젠 > 1,3-디메틸벤젠 > 톨루엔 순으로 반응성이 증가하였다⁽²⁾. 화학적성질이 서로다른 측쇄기에 따른 영향을 살펴보기 위하여 메틸기가 para 위치에 존재해 있는 화합물의 반응정도를 $-CH_3$, $-Cl$, $-OCH_3$ 기에 대해 비교검토 하였다⁽¹⁰⁾. 위의 물질들은 서로 다른 전자 주기, 받기성질이 차이가 있는 바 메틸기는 약한 전자주기성질이 있고, 클로로기는 약한 전자받기성질, 메톡시기는 중간정도의 전자주기성질이 있다. 가암모니아 산화반응정도를 비교해 본결과 p-chlorotoluene=p-xylene>p-methoxytoluene>toluene의 순으로 반응정도의 차이를 나타냈다. 니트릴화합물에 대한 선택도는 같은 경향을 나타냈으나 선택도의 변화는 반응속도만큼 크지는 않았다.

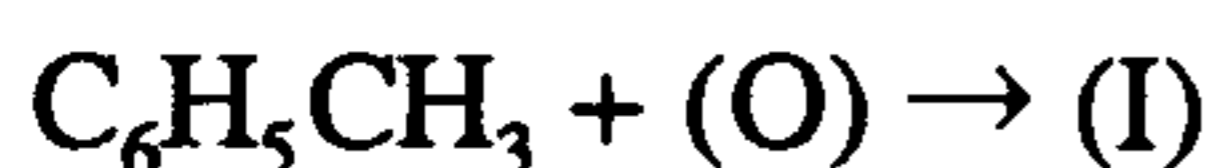
이 결과는 유기화학에서의 반응에서처럼 이온종의 형성이 율속단계일때 전자주기, 받기성질이 반응속도에 영향을 미친다는 사실과는 일치하지 않는다. 전자주기, 받기성질이 반응속도에 영향을 미친다고 가정할때는 메틸기의 H의 제거에 따른 carbocation 형성에 따라 반응정도가 차이가 있는데 예상되는 반응속도는 p-methoxytoluene>p-xylene>toluene>p-chlorotoluene이나 실제 실험결과와는 일치하지 않는다. 이는 polar 메카니즘이 이들 반응과는 일치하지 않음을 보여준다.

메틸기의 H 제거에 의한 라디칼 형성의 정도가 반응속도단계라 가정할때 라디칼 비극성 메카니즘이 가능하다.

메틸기의 위치에 따른 반응정도를 알아보기 위하여 o-, m-, p-xylene의 반응정도를 비교하였다. m-, o-xylene의 반응정도는 toluene과 비슷하였으나 p-xylene 보다는 감소하였다. m-xylene과 toluene의 반응정도의 유사함은 meta 위치에 있어서는 전자적인 영향은 거의 없는 정도로 해석할 수 있다. 하지만 o-, p-xylene이 거의 같은 전자효과를 갖고 있다는 것은 잘 알려져 있다. ortho 위치에서 반응정도의 차이점은 전자적인 측면이라기 보다는 메틸기의 위치에 따른 입체 방해 효과에 따른 반응물의 흡착, 활성화에 다른 어려움 때문으로 해석되어진다.

이상에서 살펴보았듯이 알킬벤젠의 가암모니아 산화반응은 벤젠고리 측쇄기인 메틸기의 α 위치에 있는 H 제거에 따른 정도에 따르게 되는데 C-H기 분해와 C-N기의 형성은 측쇄기의 화학적 성질 뿐만 아니라 구조에 따라 일어난다는 것을 알 수 있었다. 이에 따른 반응 메카니즘을 살펴보고자 한다.

V_2O_5/Al_2O_3 촉매 상에서 톨루엔, 암모니아, 산소의 주기적 주입변화에 따른 벤조니트릴 형성에 따른 변화를 살펴보았다⁽²²⁾. 톨루엔의 주입에 따른 암모니아 주입에 있어 벤조니트릴의 형성은 암모니아 주입에 의존하게 되는 데 주기가 거듭될수록 벤조니트릴의 생성은 감소하나, 산소주입에 따라 원래의 반응성을 회복하게 된다. 이 사실은 촉매의 산화형태 회복에 따른 흡착상태의 톨루엔 중간체 형성의 증가를 의미한다. 즉, 산화환원 상태의 순환을 의미하는데 다음과 같다.



여기서 (O)와 ()는 표면 산소와 산소결합상태를 의미하고 (I)는 흡착상태의 중간체를 뜻한다. V_2O_5/Al_2O_3 촉매하에서 V_2O_5 와 Al_2O_3 는 서로 다른 작용을 한다고 보고하였다⁽²³⁾.

V_2O_5 상에서 톨루엔의 산화반응에 의한 benzaldehyde 형성에 따라 benzoate 는 이온으로써 촉매표면에서 안정화 상태로 존재, 가스상으로 Al_2O_3 표면으로 이동하여 암모니아와 반응 후 benzonitrile를 형성하고, 촉매의 환원된 자리는 산소에 의하여 산화형태로 돌아오게 된다. 즉 V_2O_5 는 산화능력을, Al_2O_3 는 탈수화성질을 가진 bifunctional 촉매역할을 한다.

그림 2.1에 V_2O_5 상에서의 toluene의 선택적 산화반응과 가암모니아 산화반응의 메카니즘을 비교 도식화 하였다⁶⁾. 가암모니아 산화반응에 있어서 암모니아는 중요한 역할을 하는데 질소공급원 뿐만 아니라 촉매표면 또는 흡착물질을 환원시켜 주는 역할을 한다. 촉매표면에 흡착되어 있는 산소에 대해 암모니아가 강력하게 흡착하게 되면 흡착 상태에 있는 산소수를 감소시켜 완전산화반응에 의해 생성될 수 있는 부산물의 감소를 가져옴으로써 벤조니트릴에 대한 선택도의 증가를 가져 올 수 있다. 이 경우에 있어 톨루엔의 반응 속도까지 증가하지는 않는다.

탄화수소를 니트릴화합물로 전환시키는 데 있어 선결되어야 할 것이 C-H 락의 분해에 따른 활성화인데 다음 3가지로 구분되어질 수 있다.

- i) 음이온 형태로써 수소원자의 제거에 따른 carbocation 형성, heterolytic
- ii) 탄화수소 라디칼의 형성, homolytic
- iii) 수소의 protonization에 따른 carbanion 형성, heterolytic

이 경우의 구분은 촉매의 성질에 따라 각기 다르게 나타나진다.

Xylene의 가암모니아 산화반응에 있어서는 더욱 복잡한 경향을 띠게 되는 바 두번째 메틸기도 첫번째 메틸기와 같은 경로를 따른다는 메카니즘 하에 p-xylene의 가암모니아 산화반응 메카니즘을 그림 2.2에 나타냈다. 메틸기의 산화반응에 따른 라디칼의 형성과 연속되어지는 산화반응에 따른 암모니아와의 치환반응 즉, 병렬 과정과 연속과정이 병행하게 된다.

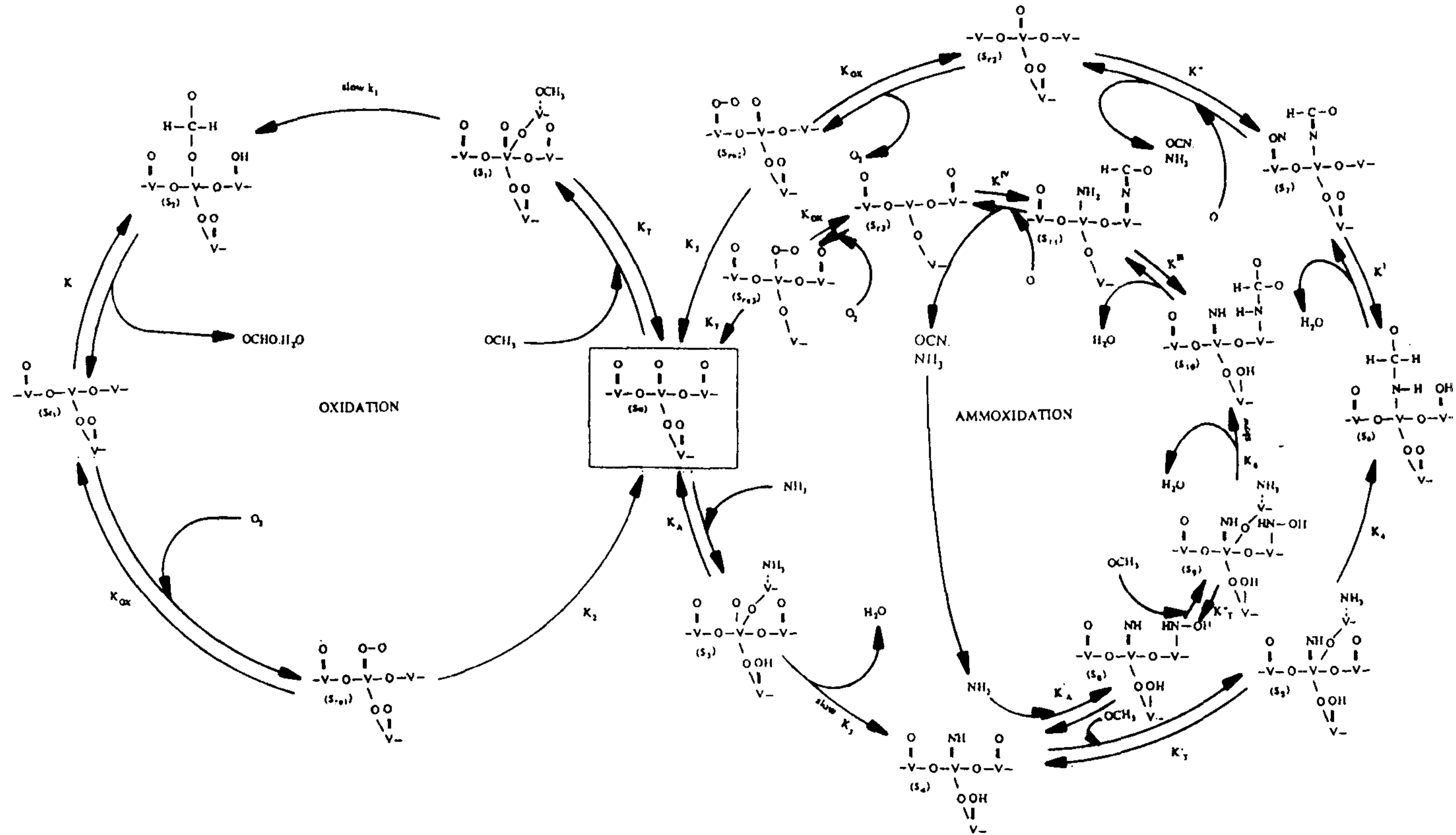


Fig. 2.1. The mechanism of selective oxidation and ammoxidation of toluene over V_2O_5 catalyst.

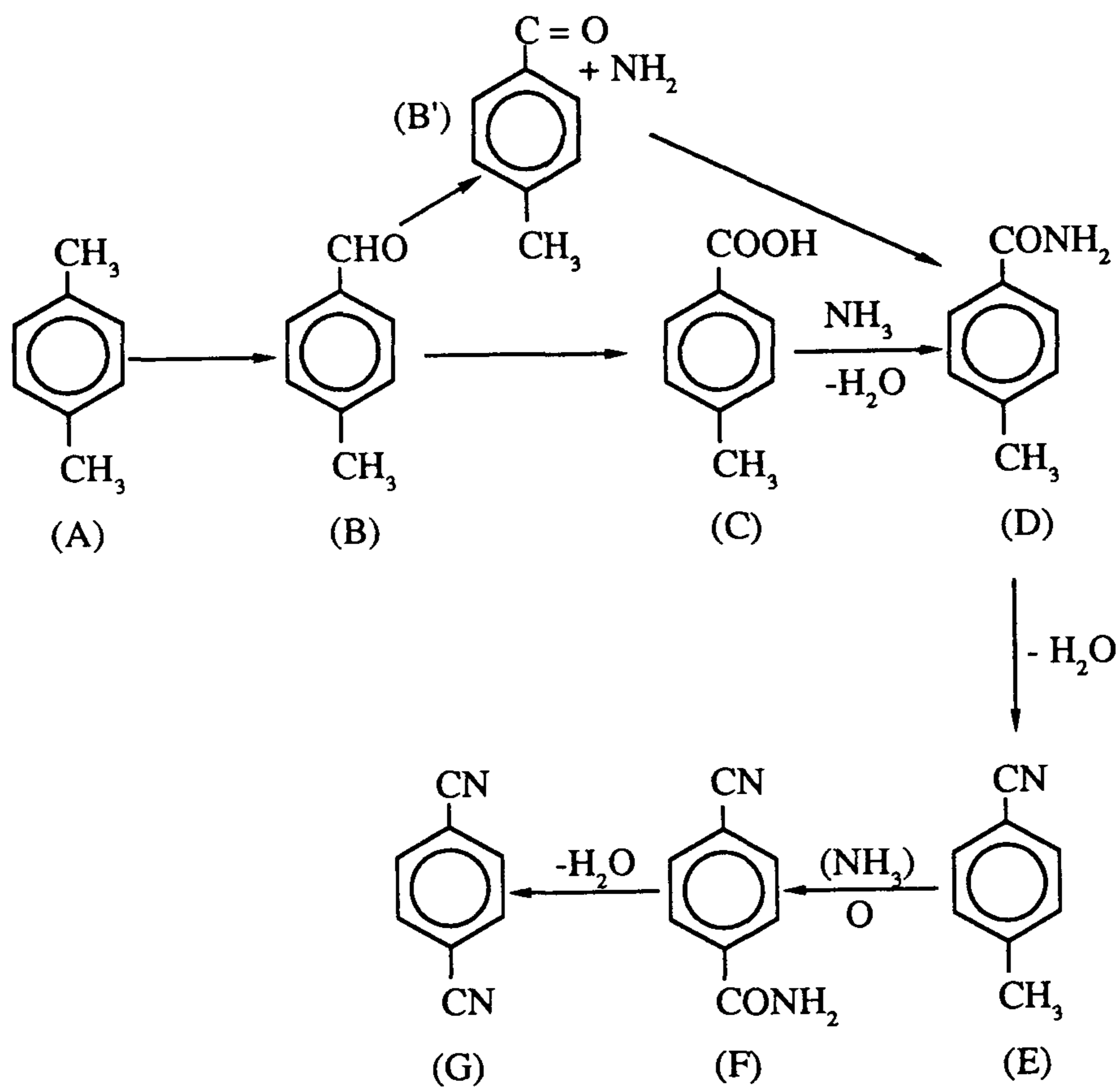


Fig. 2.2. The reaction mechanism of ammoxidation of p-xylene.

(A) p-xylene (B') p-tolualdehyde로부터 생성된 자유 radical

(B) p-tolualdehyde (C) p-toluic acid (D) p-toluamide (E) p-tolunitrile

(F) p-cyanobenzamide (G) Terephthalonitrile

제 3 절 가암모니아 산화반응공정

알킬방향족 화합물로부터 산, amide를 제조하는 공정은 가암모니아 산화반응에 의한 nitrile화합물 제조공정과 이 제조된 nitrile 화합물의 수화반응공정으로 나누어질 수 있다. 이 공정의 핵심은 가암모니아 산화반응으로 알킬방향족 화합물의 암모니아, 산소와의 높은 발열반응, 여러가지의 부생물처리등의 복잡성이 따르게 된다. 하지만 수화반응공정은 nitrile 화합물을 산, 아미드로 쉽게 처리할 수 있는 공정으로 온도등의 조작변수 조작만으로도 산, 아미드를 구분해서 고수율로 제조하는 것이 가능하다.

현존하는 공정으로는 유동층반응기를 사용하는 Lummus 공정^(24, 25) 과 고정층반응기를 사용하는 Showa Denko 공정⁽²⁶⁾ 으로 크게 분류할 수 있다. Lummus 공정에서는 p-xylene을 terephthalonitrile(TPN)을 거쳐 terephthalic acid(TPA)로 제조, 그리고 3-picoline을 3-cyanopyridine을 거쳐 nicotinic acid 또는 nicotinamide로 제조하는 것이 상업화되어 있다. Showa Denko 공정에서는 m-xylene을 isophthalonitrile (IPN)을 거쳐 수소첨가반응으로 xylene diamine을 생산해내는 공정이 완성되었다.

(1) Lummus 공정^(24, 25)

Lummus에 의해 상업화된 이 공정은 고발열반응에 의한 온도조절을 수월하게 하기 위하여 유동층 반응기를 사용하였다. 이 공정은 nitrile 화합물을 제조하는 가암모니아 산화공정에서 있어서 p-xylene과 암모니아 주입부분, 공기가 주입되는 부분이 이원화되어 있다. 공기중의 산소와 촉매가 충분히 반응되어진 산화물형태의 촉매가 p-xylene, 암모니아와 반응되어 TPN을 생성해낸다.

가암모니아 산화반응으로 생성된 TPN은 최종생성물인 TPA의 촉매입자에

의한 중금속의 오염을 막기위하여 필터를 통해 잔여 기체와 더불어 이송 되어진다. 사용된 촉매는 반응 중의 산소공급원으로써 일부 환원된 상태이므로, 공기유입에 의한 산소반응에 의해 원래의 산화형태를 유지하게 된다. 이때 촉매표면에 미탈착된 형태의 유기화합물도 산화물 형태로 제거된다. 반응기 필터를 통한 미 반응물, 생성물은 분리기에서 고체, 액체, 기체로 분리된다. 액체상의 p-xylene과 tolunitrile은 반응기로 재순환되고, 고체 TPN은 새 원료 p-xylene으로 세척되어 원심분리기로 이송되어 케익형태로 만들어져 수화반응공정부분으로 보내진다. 첫 번째 수화반응은 암모니아용액하에서 행해진다. 부산물로 생성되는 monoammonium terephthalate(MMT)는 분쇄, 가열함으로써 TPA로 변하게 된다. 이차, 삼차 수화반응을 통해 얻어진 TPA는 최종적으로 탈이온화된 물로 세척하여 건조하면 순도 99% 이상의 제품이 얻어진다(그림 2.3).

이 공정은 원료를 3-picoline으로 대체시켜 3-cyanopyridine, nicotinic acid, nicotinamide을 생산하는 공정으로도 사용 가능하며 pilot 공장으로 완성되었다는 것이 보고되었다⁽²⁵⁾. 3-picoline의 가암모니아 산화반응공정은 p-xylene의 경우와 유사하고 2차공정으로써 수화반응에서도 조작공정 변수중의 하나인 온도조절만으로 산, amide를 선택적으로 생산하는 것이 가능하다. 그림 2.4에 간략화한 암모니아 촉매작용에 의한 수화반응 공정도를 나타냈다. 그림 2.5에서 보여지는 것처럼 nicotinic acid 생산에 있어서는 온도를 높여 줌으로써 amide 생성의 감소와 더불어 산형성이 증가되고, 낮은 반응온도에서는 amide 생성에 대한 선택도가 반응 시간에 비례하여 증가하는 것이 보여진다. 이 수화반응공정으로 산, amide에 대한 각각의 수율이 93% 이상으로 원하는 물질을 쉽게 생산해 낼 수 있고 다른 부생물 생성이 없다는 것이다(그림 2.5).

Lumms 공정의 가암모니아 산화반응에 있어 잇점은 다음 몇가지로 나타낼 수 있다.

i) 생산물에 대한 공정수율과 순도증가에 따른 비선택적 산화반응의 제거

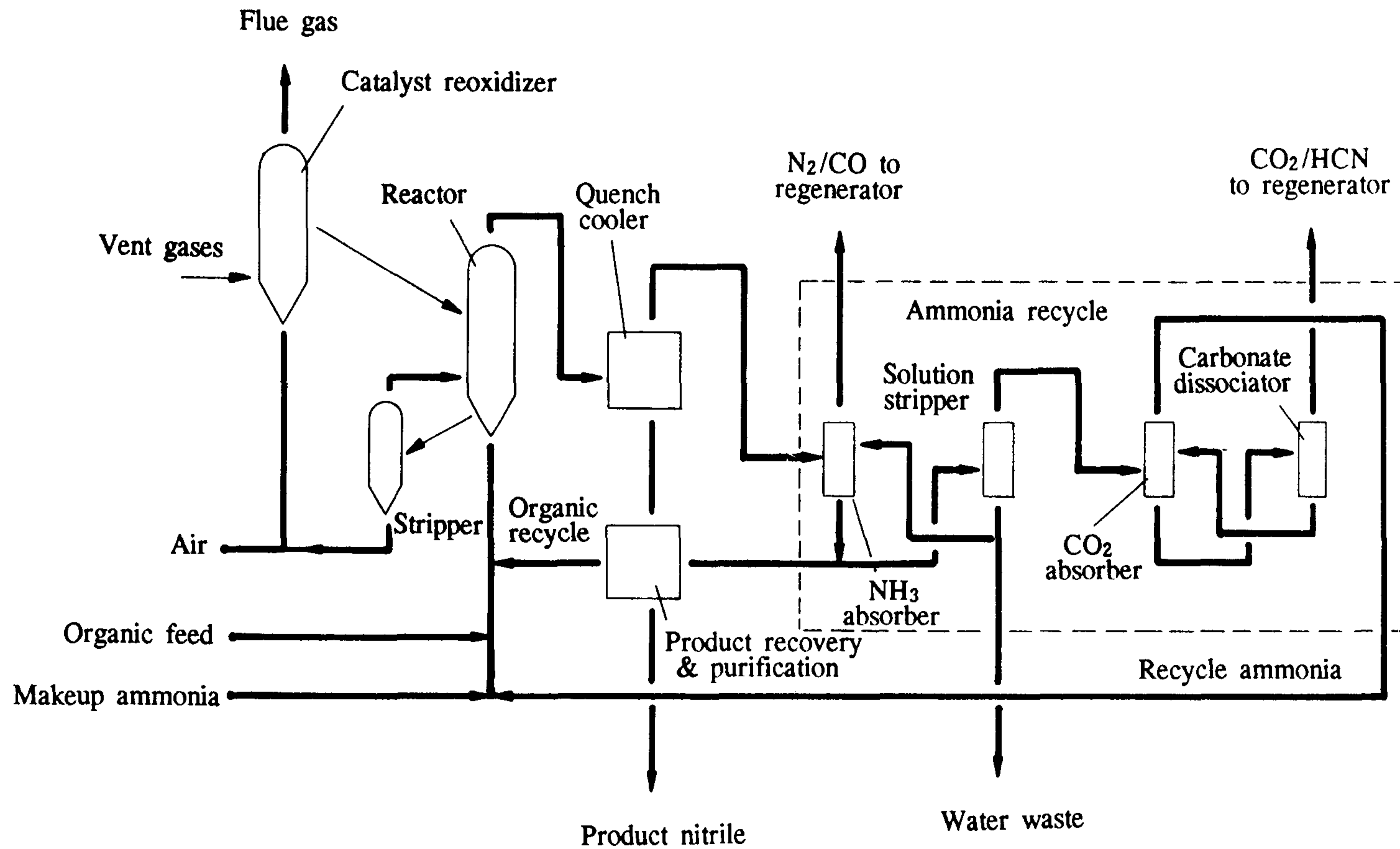


Fig. 2.3. Simplified flow diagram in Lummus aromatic nitrile process.

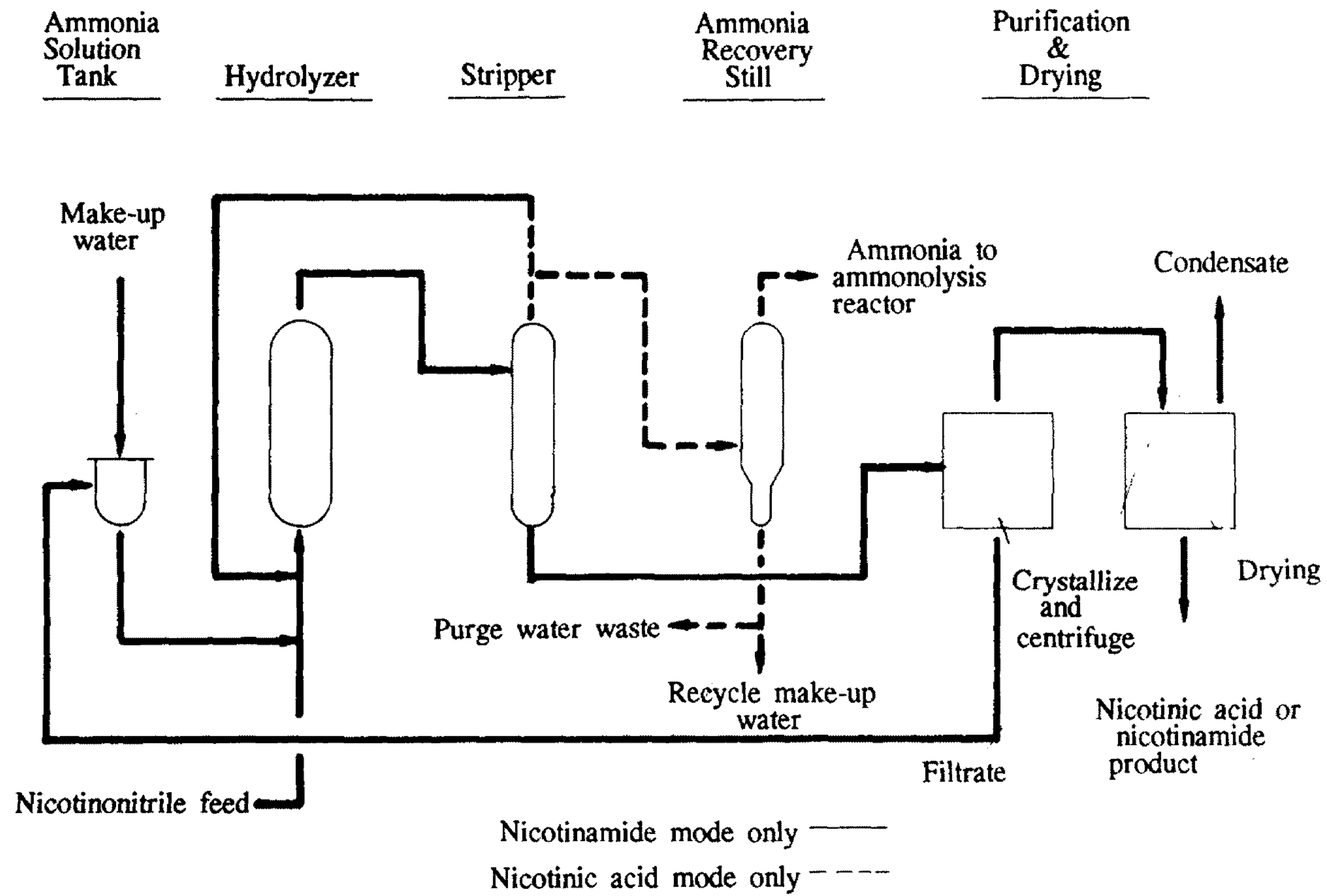


Fig. 2.4. Lummus ammonia-catalyzed hydrolysis process.

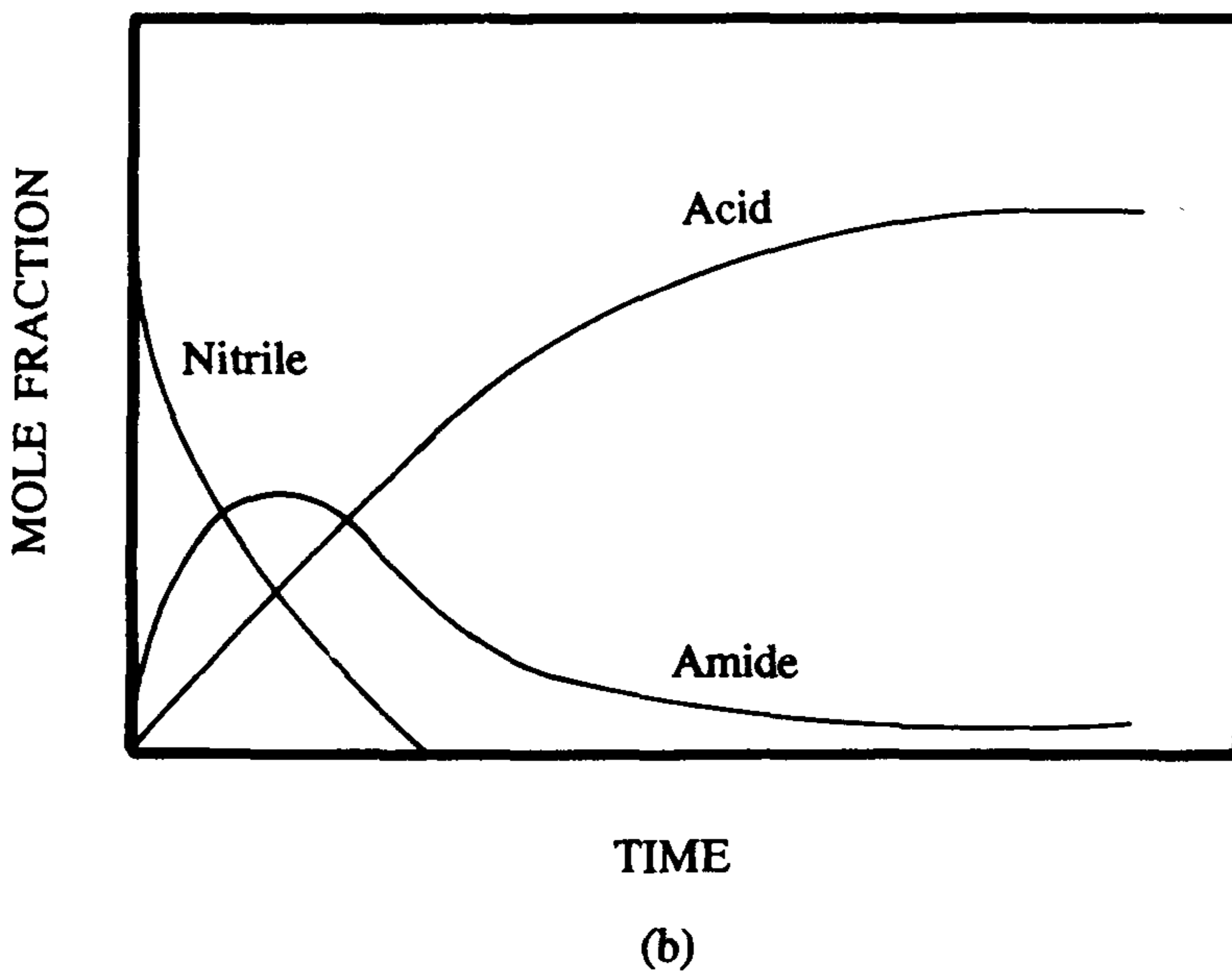
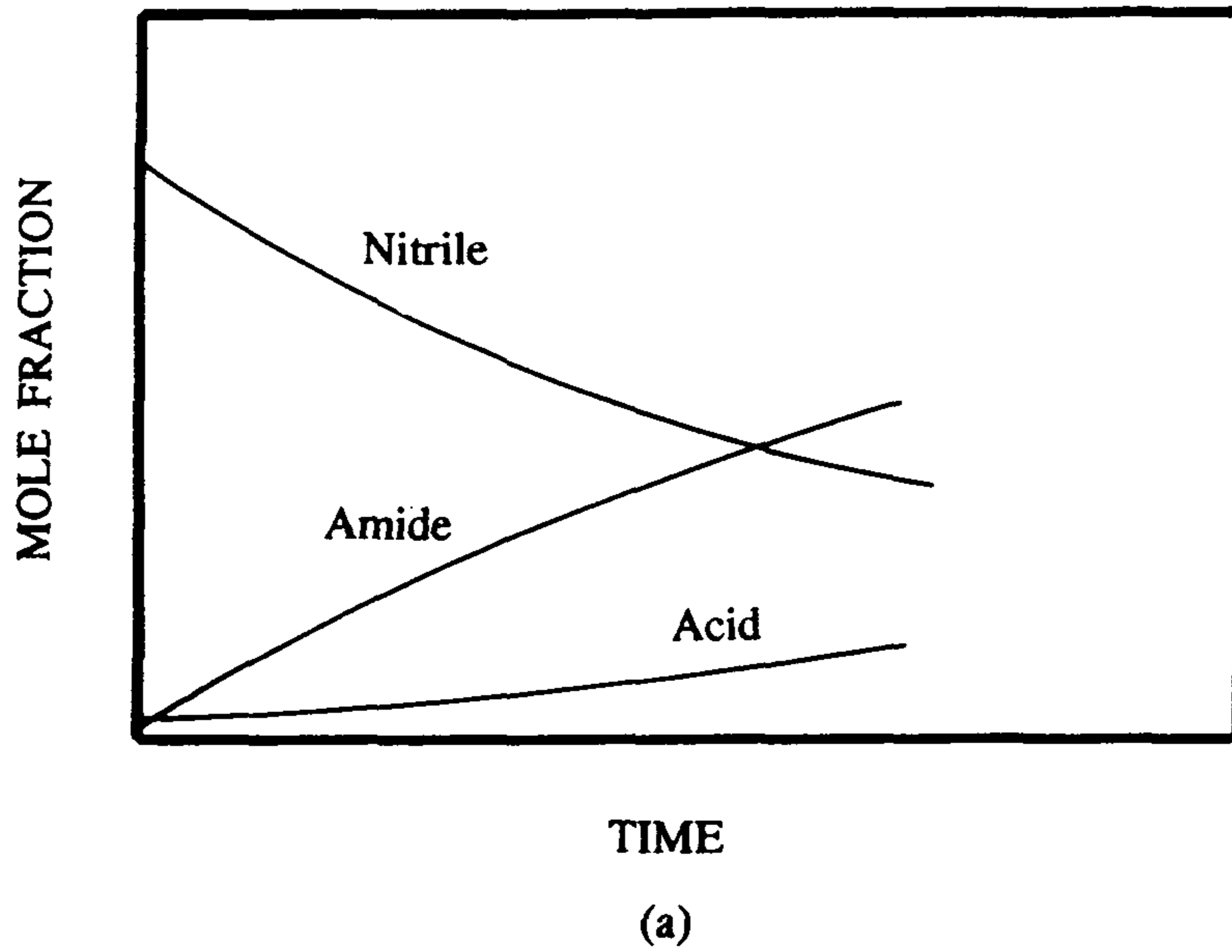


Fig. 2.5. Hydrolysis from 3-cyanopyridine to (a) nicotinic acid and (b) nicotinamide.

- ii) 유기화합물과 공기의 분리처리에 따른 공정상의 안정도 증가
- iii) 암모니아 반응과 촉매재생산화반응의 독립적인 조절로 조작 유동성
- iv) 조절가능한 비응축성 잔류물의 양을 감소시킴으로써 저단가 회수공정 단계 확립
- v) 폐기물처리를 위해 필요한 반응기, 생성물 회수 공정으로부터 폐기 가스의 절감

가암모니아 산화반응에 있어 위의 장점과 더불어 특히 암모니아 용액하에서의 nicotinic acid, nicotinamide 생성을 위한 수화반응 공정에서의 장점은 다음과 같다.

- i) 원료 공급에 대한 유연성
- ii) 한 장치에서 두 물질을 임의로 제조가능
- iii) 암모니아 용액 수화반응은 종래의 산, amide 생성에 있어 필수적으로 동반되는 mineral acid, alkali metal hydroxide의 소모를 제거시켜 줄 뿐 아니라 부생적 발생 폐기물이 없다는 것
- iv) 원료공급에 따른 수율이 매우 높다는 것 등이다.

(2) Showa Denko 공정⁽²⁶⁾

개질원료로부터 생산되는 방향족화합물의 50% 이상이 m-xylene으로 이 물질에 대한 직접적인 유용성은 많지 않은 편이다. 부가가치를 높이기 위해 이성화 반응, 알킬화반응으로 o-xylene, p-xylene, ethylbenzene등을 만들어 사용하고 있으나 더 유용한 제품으로 만들기 위해 가암모니아 산화반응으로 isophthalonitrile (IPN)을 만드는 것이 가능하다. IPN은 농약으로 쓰이는 Daconil(1,3-dicyano-2,4,5,6-tetra-chlorobenzene)의 원료로 쓰이고, 또 adipic acid와 반응하여 polyamide를 생산해낸다.

상업화된 m-xylene의 가암모니아 산화공정은 Showa Denko K.K.에 의해 이루어졌는데 Lummus 공정과는 달리 고정층 반응기를 사용하고 있다. Lummus 공정은 가암모니아 산화반응과 수화반응등 2가지로 나누어진 반면 Showa Denko 공정에서는 가암모니아 산화반응과 수소첨가 반응으로 구분되어 있다. 수소첨가 반응에서는 생성된 IPN을 diamine 화합물로 제조하여 생산해내고 있다.

단순화한 Showa Denko 가암모니아 산화공정도를 그림 2.6에 나타냈다. 반응기로 공급되어지는 xylene, 암모니아, 공기는 xylene의 폭발위험에 따른 안정성 문제로 0.5~3% xylene, 3~18% 암모니아 그 밖의 것은 공기로 구성되어 있다. 반응기로 유입되기 전 혼합물은 반응생성물의 열교환기에 의한 예열장치에서 예열되어 반응기로 보내지는 데 고정층반응기에서의 접촉시간은 몇초이내이다. 반응온도는 350~450℃, 반응압력은 상압이다. 여기에서 가장 중요한 조작변수는 발열반응에 따른 온도 조절로써 고르지 못한 반응기의 온도 구배형성은 불필요한 원료의 산화를 따르게 된다. 이 공정은 원료로써 p-xylene을 사용하면 TPN을 같은 방법으로 제조하는 것이 가능하다.

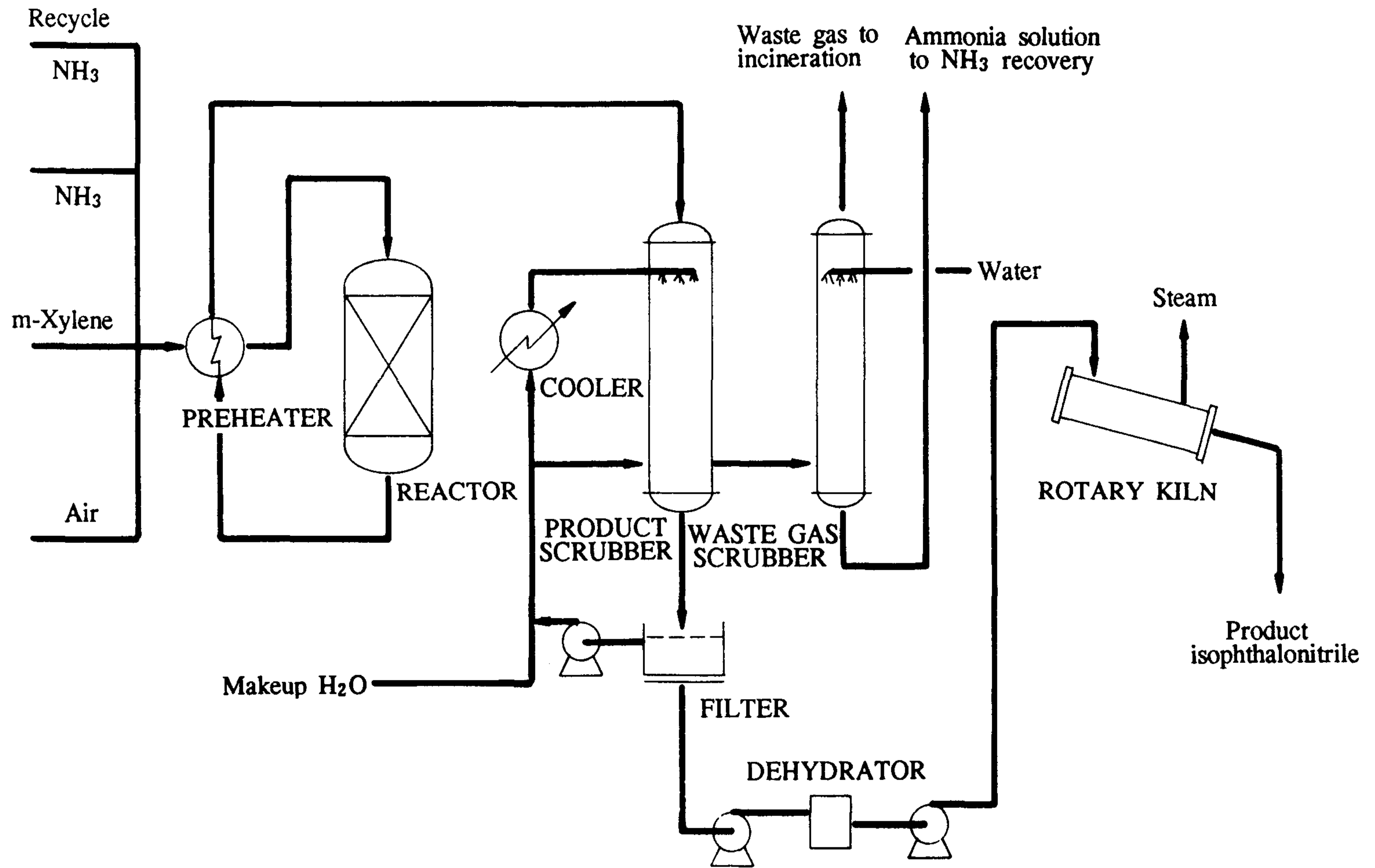


Fig. 2.6. Simplified flow diagram in Showa Denko K.K. process for the m-xylene ammoxidation.

여 백

제 3 장 실험방법 및 촉매제조 특성분석

제 1 절 실험장치 및 분석방법

촉매 전처리 및 가암모니아 산화반응용으로 쓰기 위한 실험장치도를 그림 3.1에 나타냈다. 사용된 기체는 회석용으로 질소 (> 99.99%, 한국가스), 반응에 쓰이는 산소(> 99.99%, 한국가스), 암모니아 (> 99.99%, anhydrous, Matheson)를 전처리 없이 사용하였다. 이 기체들은 중량유량조절계(Matheson, Model 8274)를 사용하여 원하는 비율로 혼합, 조절하였다. 반응물질로써의 3-,4-picoline은 순환펌프가 장착되어 있는 순환기를 사용하여 온도를 조절함으로써 포화기내의 증기압을 변화 조절할 수 있었다. 반응기 내부로 유입된 반응물은 예열단계를 거쳐 촉매층에 도달할 수 있었으며 반응기는 내경 16mm, 길이 200mm의 석영반응기로써 촉매 장진은 반응기 중간에 고정디스크를 부착함으로써 촉매 이외의 다른 충전물질이 없도록 설계되었다. 촉매층의 반응온도를 측정하기 위하여 촉매층에 K형 열전도대를 사용, 시간에 따른 변화를 기록하였다. 반응로의 온도조절은 PID 조절계가 부착되어 있는 온도조절기 (Ero. Electronics)를 사용하였고 전기로는 1000℃ 까지 사용가능하도록 제작되었다.

반응되어 나온 생성물은 분석시에는 3-way valve system을 통해 on-line GC (Chrompack 9000)로 이송 분석되었고, 그 이외에는 항상 by-pass되어 응축장치를 통해 시료수집이 가능하였다. 반응되어 나온 생성물의 분석은 FID, TCD를 동시에 사용함으로써 유기물의 분석은 FID로 산소, 이산화탄소, 암모니아, N₂O, 물등은 TCD를 통해 분석하였다. 반응기에서 나온 생성물은 GC로 이송되기 전 관에서의 응축을 방지하기 위하여 200℃ 예열상태로 주입되었다. 운반기체로는 질소가 사용되었다.

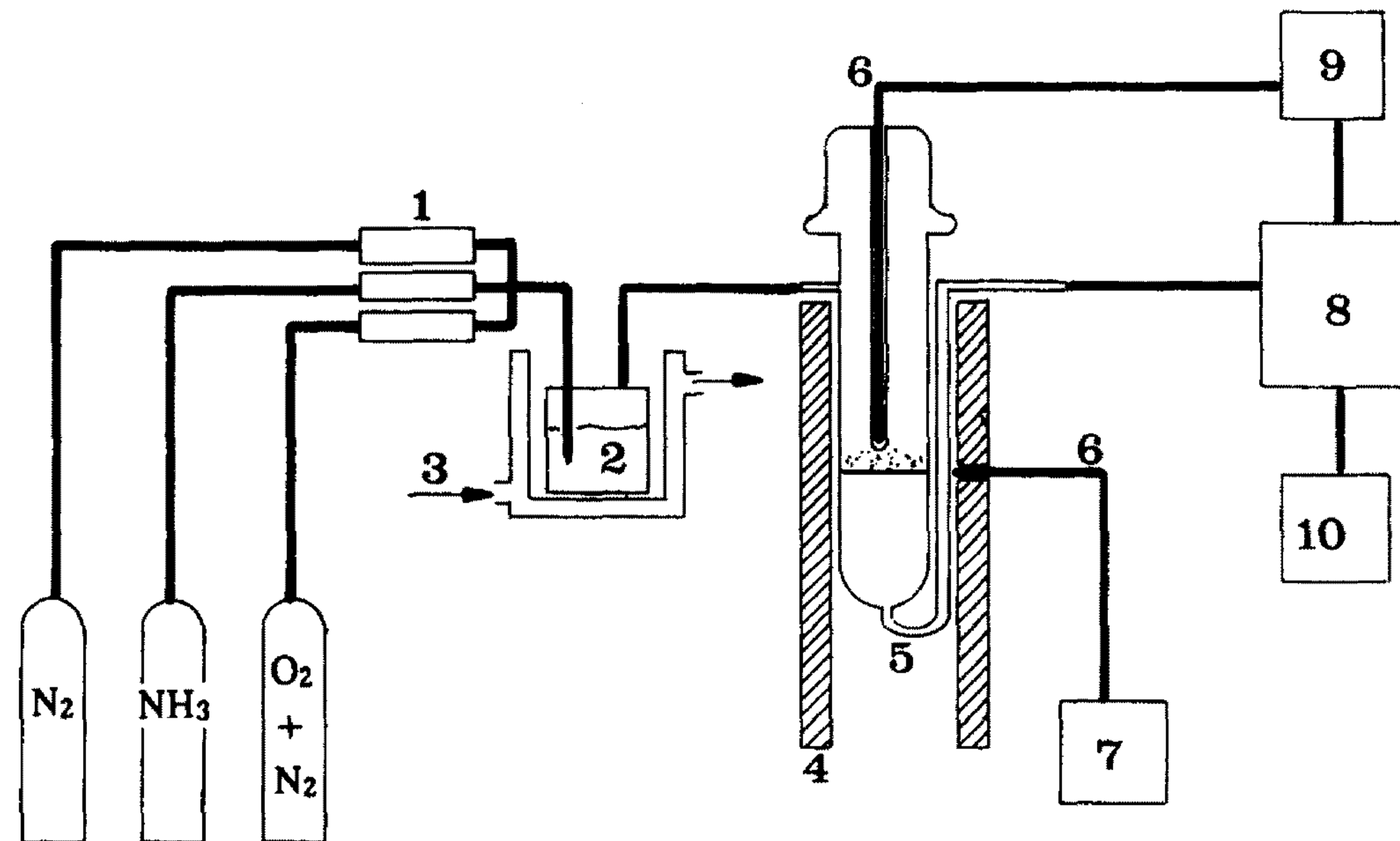


Fig. 3.1. Experimental apparatus for the pretreatment of catalyst and the test of catalytic activity.
1. Mass Flow Controller 2. Saturator of Liquid 3. Circulator 4. Furnace 5. Quartz Reactor 6. K-type Thermocouple 7. Temperature Programmable Controller 8. G C 9. Recorder 10. Computer

GC의 분석조건을 표 3.1에 나타냈다.

Table 3.1. Analytical conditions of GC

Detector	FID	TCD
Column	Fused Silica WCOT CP-Sil 5CB 10m x 0.32 mm	Chromosorb 103 1.5 m x 1/8"
Oven Temp.	40°C (6 min) $\xrightarrow{20^\circ\text{C} / \text{min}}$ 230°C (15 min)	
Inj. Temp.	230°C	
Det. Temp.	230°C	
Carrier gas	Nitrogen	

Picoline의 가암모니아 산화반응 후 생성되는 주생성물은 cyanopyridine, (이하 CP), nicotinamide (iso-nicotinamide), nicotinic acid (iso-nicotinic acid) 등이고 미량으로써 탈알킬화 반응생성물인 pyridine, C-N 결합의 붕괴로 생성되는 1,3-dicyano 1,4-butadiene, 고 비점화합물인 tar 등이 있었다. 그리고 산화반응의 중간체로 생성되는 pyridinecarboxylic aldehyde (이하 PCA)와 주 생성물인 CP는 위 CP-Sil 5 CB 컬럼으로는 분리가 되지 않는다. 이 두 생성물의 분리를 보기 위하여 CP Wax 51 (50 m x 0.25 mm) 컬럼을 사용하였는데 PCA의 양은 무시할 수 있는 작은 양이었다. 그러므로, 생성물의 분리를 위해서 CP-Sil 5CB 컬럼 사용으로 분석이 가능하였다. 생성물 확인을 위하여 사용된 시약은 Aldrich 제품이었다.

Picolines의 가암모니아 산화반응에 의해 생성되는 물질의 물리적 특성치를 표 3.2에 수록하였다.

Table 3.2. Physical properties of picolines and products obtained by the ammoxidation of picolines.

Name	F.W.	m.p.(°C)	b.p.(°C)	d	Remarks
4-picoline	93.13	2.4	145	0.957	Toxic, Irritant
3-picoline	93.13		144	0.988	Toxic, Irritant
2-picoline	93.13	-70°	128-129	0.943	Toxic
4-pyridinecarboxaldehyde (isonicotinaldehyde)	107.11		77-78	1.122	Irritant
3-pyridinecarboxaldehyde	107.11		95-97	1.135	Irritant, light sensible
2-pyridinecarboxaldehyde	107.11		181/15mm	1.126	Irritant
4-aminomethylpyridine (4-picolylamine)	108.14	-8	230	1.065	Irritant
3-aminomethylpyridine	108.14	-21	73.74	1.062	
2-aminomethylpyridine	108.14	82-85/12mm		1.049	
4-cyanopyridine	104.11	78-80			Irritant
3-cyanopyridine (nicotinonitrile)	104.11	50-52	201		Irritant
2-cyanopyridine	104.11	26-28	212-215	1.081	
Isonicotinic acid	123.13	310-315			Irritant
Nicotinic acid(Niacin)	123.13	236-239			Irritant
Isonicotinamide	122.13	155-157			Irritant
Nicotinamide	122.13	130-132			

표 3.2에 명시된 생성물 이외에도 미지의 생성물이 있었다. 이 미지의 생성물은 GC/MS spectrometer에 의하여 분석하였다. GC/MS에 의하여 확인된 미량의 물질로는 aminomethylpyridine, isonicotinamide와 같은 분자량의 -C=NOH 결합이 있는 oxime, ethylpyridine, 4-azabenzodiazole, hydroxycyanopyridine 등이 검출되었다.

촉매의 활성을 나타내기 위하여 전환율, 선택도를 다음과 같이 정의하였다. 본 실험 조건하 최대활성에 있어서 이산화탄소의 검출은 1% 미만의 소량으로 무시할 수 있었다.

$$\text{전환율, } X = \frac{\text{반응되어진 Picoline 몰수}}{\text{공급되어진 Picoline 몰수}}$$

$$\text{선택도, } S_i = \frac{\text{생성된 } i \text{ 성분의 몰수}}{\text{반응되어진 Picoline 몰수}}$$

본 실험에 있어 생성물인 amide와 acid 분리는 낮은 온도하에서는 잘 일어나, 높은 농도에 있어서는 피크의 구분이 쉽지 않아 선택도 계산에 있어 함산소화 합물로 합해서 계산하였다.

촉매활성을 단위무게당 (또는 비표면적당)으로 표시하여 다음과 같이 나타냈다.

$$r \text{ (mol/g} \cdot \text{s or mol/m}^2\text{s)} \\ = \frac{V_t}{3600} \cdot \frac{P_{\text{picoline}}}{101.3} \cdot \frac{X}{100} \cdot \frac{273}{T_s} \cdot \frac{1}{22400} \cdot \frac{1}{m(\text{or s})}$$

$V_t = T_s$ 에서 시간당 흐르는 총반응물의 유량 (cm^3/h)

$T_s =$ 상온(K)

$P_{\text{picoline}} =$ picoline의 분압 (kPa)

$m \text{ or } s =$ 촉매무게(g) 또는 비표면적 (m^2)

제 2 절 촉매제조 및 특성분석방법

본 실험에서 사용되어진 촉매는 몰리브덴인산화물, 바나듐인산화물, 철인산화물, 지르코늄인산화물, 티타늄인산화물이었다. 몰리브덴인산화물은 인/몰리브덴의 원자비를 0.3에서 1.5까지 변화시키며 제조하였고, 인/바나듐, 인/철의 비율은 1, 인/티타늄, 인/지르코늄의 비율은 2.0 이었다. 제조된 촉매는 전처리 전·후, 반응 후의 특성분석을 위하여 BET 비표면적 측정, 기공부피 측정, IR 분석, TGA 분석, XRD 분석, XRF 분석등을 행하였다.

2.1 촉매제조

(1) 몰리브덴인산화물

인/몰리브덴의 원자비변화에 따른 촉매의 활성 및 선택도 변화를 보기 위하여 P/Mo 원자비를 0.3에서 1.5까지 변화시켜가며 제조하였다. 촉매제조에 필요한 시약은 ammonium molybdate tetrahydrate[(NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O, > 99%, Aldrich, 이하 AMT]와 85 wt% H₃PO₄(Aldrich)였다. 제조순서를 간략하게 요약하면 다음과 같다.

원하는 양만큼의 AMT를 탈이온수에 넣고 70℃까지 온도를 올리면서 교반 용해시킨다. 완전히 녹은 AMT 용액에 인산을 한방울씩 떨어뜨리면서 원하는 P/Mo 원자비로 맞춘다. 용액속에 포함되어 있는 AMT와 인산의 반응촉진과 잔여 물을 제거시키기 위하여 80℃까지 계속 교반하면서 물을 증발시킨다. 물을 제거시키고 난 뒤의 고체생성물은 110℃ 오븐에 넣고 15시간 건조시킨다. 건조된 시료는 65 mesh(210μ m) 이하로 분쇄하여 대기중의 수분과 접촉을 피하기 위하여

건조기에 보관하였다. 분쇄하여 얻어진 분말은 P/Mo 원자비가 낮을 때는 흰색이었으나 원자비의 증가에 따라 연한 연두색으로 접근하였다. 촉매 제조시 pH의 영향은 고려하지 않았다.

(2) 바나듐인산화물

인/바나듐의 원자비가 1이 되도록 조절하였다. 사용되어진 시약은 ammonium metavanadate(NH_4VO_3 , Aldrich)로써 이를 200 ml의 탈이온수에 넣고 70℃까지 교반하여 가열하였다. 초기 용액의 색은 노란색이었으나 인산을 한방울씩 떨어뜨리니 진한 갈색으로 변화하였다. 잔여물을 80℃에서 증발시키니 고체 침전이 형성되면서 진노란색으로 변화하였다. 얻어진 분말은 대기중 110℃ 오븐에서 15시간 건조시킨 후 건조기에 보관하였다.

(3) 철인산화물

인/철의 원자비는 1로써 고정시켰고 사용된 시약은 iron nitrate monohydrate ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Aldrich)로써 탈이온수 200 ml에 용해 70℃까지 교반하면서 가열하였다. 80℃ 온도하에서 85wt% 인산을 한방울씩 가하니 용액의 색깔이 고동색으로 되었다. 시간이 경과함에 따라 물이 증발하면서 연한 노란분말이 형성되었다. 80℃에서 남아있는 물을 제거시키기 위해 계속 가열중에 색이 베이지색으로 변하면서 흰색의 기체가 발생하였다. 발생한 흰색의 기체는 자극성을 띠었다.

(4) 지르코늄인산화물^(18, 19)

Zirconyl chloride octahydrate ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, Aldrich, > 98%)를 탈이온수에서 재결정하여 여과한 후 상온 공기중에서 건조시킨후 3M 염산 용액에 용해시켰다. 이 용액에 6M 염산과 4M 인산을 최종적인 부피가 1l가 되게 첨가한 후 24시간 동안 일정하게 교반시켰다. 이렇게 얻어진 gel 상태의 용액은 여과 후 4M 인산으로 세척한 후 12M 인산 2 l를 첨가한 후 15일간 150℃에서 교반하면서 환류반응 시켰다. 상온으로 냉각후 여과하고 세척액의 pH가 3.5 이상이 될때까지 계속 세척한 후 P_2O_5 가 있는 건조기에서 15시간 보관 후 65mesh 이하($210\mu m$)로 분쇄하였다. 얻어진 분말은 건조기에서 보관하였다.

(5) 티타늄인산화물^(18, 19)

Titanium(IV) chloride($TiCl_4$, Junsei Chemical, Chemical Pure Grade)에 4M 인산을 교반하면서 첨가하여 gel 상태의 용액을 얻었다. 이것을 탈이온수로 세척, 여과한 후 12M 인산을 첨가하였다. 인산이 첨가된 용액은 100시간 동안 150℃에서 교반하면서 환류 반응시키면 하얀색의 침전물이 생기는데 이 침전물을 탈이온수로 세척 여과하여 여액의 pH가 3.5 이상이 될때까지 계속한후 P_2O_5 가 들어있는 데시케이터에서 건조하여 분쇄하였다. 얻어진 분말은 건조기에서 보관하였다.

2.2 촉매의 특성분석

(1) BET 방법에 의한 비표면적 및 기공부피 측정

시료의 비표면적은 액체질소온도(77.3K)하에서 흡착되어지는 질소의 압력

변화에 따른 흡착부피 측정에 의한 것으로써 Brunauer, Emmett, Teller 가 제시한 방법으로 측정하였다. 사용되어진 기기는 시료 전처리 장치와 측정장치 2부분으로 구분되어 있는 Micromeritics 제품(Model ASAP 2400)으로서 얻어지는 자료를 자동으로 처리하게 되어있다. BET 비표면적 측정에 있어서는 P/P₀가 0.25까지의 직선상에서 5점을 선택 분석하였고, 전체 기공부피는 0.99이상의 압력에서 측정하였다. 흡착/탈착등은 곡선의 hysteresis 현상에 의한 기공크기의 분포 측정에 있어서는 탈착등온곡선에 의해 분석되었다. 시료를 대기 중에 노출시 산소, 물등의 흡착으로 인해 비표면적의 감소를 가져올 수 있는바, 이의 전처리를 위해 200℃에서 0.07torr 이하로 유지될 수 있을 때까지 진공을 유지한 후, 상온에서 헬륨으로 충전하여 전처리를 행하였다.

(2) 적외선 분광분석 (FT-IR)

KBr/ 시료의 비율을 약 100으로 하여 pellet을 만들었다. 사용되어진 기기는 Perkin Elmer 제품(Model system 2000)으로 400~4000cm⁻¹의 범위내에서 행하였다.

(3) 열중량분석(TGA)

시료의 공기, 질소분위기 하에서의 열안정성을 검토하기 위하여 열중량분석을 행하였다. 사용되어진 기기는 Du Pont 9900으로 시료 30~50mg을 승온속도 10℃/min, 유량 50cm³/min으로 고정 시킨 후 무게의 변화가 정상상태에 도달할때까지 행하였다. 무게 변화의 형태로부터 각 기체 분위기에 따른 전처리온도의 예측이 가능하였다.

(4) X-선 회절분석 (XRD)

제조된 촉매의 전처리 전·후, 반응 후의 결정상 및 상변화를 관찰하기 위하여 X선 회절분석기(Rigaku 2155D6, $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.5418 \text{ \AA}$)를 사용하였다. 사용전류와 전압은 15 mA, 35kV였고 주사속도는 5°/min 이었다. 얻어진 회절분석도는 JCPDS(Joint Committee of Powder Diffraction Standards) file의 기준치를 격자간 거리, 세기와 비교하여 결정상을 확인하였다.

(5) X-선 형광분석 (XRF)

몰리브덴, 바나듐, 철, 지르코늄, 티타늄, 인의 원소분석을 위하여 X-선 형광분석기 (Seiko Instruments Inc., Model SEA 2001)을 사용하였다. Preset time은 100초로 고정시켰고, 사용전류와 전압은 분석하고자 하는 시료에 따라 dead time이 16~20%로 도달 할 수 있는 전류와 전압을 선택하였다. 또 분석조건 즉, 진공 또는 공기 중의 선택에 있어서도 원하는 dead time에 도달하기 위해서는 사용전류와 전압을 변화시켜야 했다. 진공처리 또는 공기중의 측정결과에 있어서 이 두 값은 $\pm 1\%$ 의 범위를 벗어나지 않았다. 그래서 시료처리의 간편성으로 인해 모든 시료를 공기 중에서 분석하였다. 사용 전류와 전압은 몰리브덴, 인의 분석을 위해 70 μ A, 15kV, 바나듐, 인에 대해 13 μ A, 15kV, 철, 인에 대해서 8 μ A, 15kV, 지르코늄, 인에 대해서 77 μ A, 15kV, 티타늄, 인에 대해서 20 μ A, 15kV를 선택하였다.

(6) 몰리브데늄, 인의 습식분석

전처리 전·후 및 반응 후의 촉매 조성을 검토하기 위하여 습식분석을 행하였다. 전처리 전에 있어서 촉매는 진한 황산에 잘 녹았으나 전처리 후, 반응 후의 촉매에 있어서는 황산에 용해가 되지않아 염산/질산의 비가 3인 왕수를 제조하여 용해시켰다. 몰리브데늄 분석을 위해 사용되어진 3% oxine reagent는 8.5ml glacial acetic acid에 3g oxine, 물 80ml을 넣어 용해시킨 후 100ml로 표정하여 제조하였다.

인의 분석에 필요한 quimociac reagent 제조 방법은 다음과 같다.

- i) 1차 용액 : 물 150ml에 70g sodium molybdate dihydrate을 용해시킨다.
- ii) 2차 용액 : 85ml c-HNO₃와 150ml 물의 혼합액에 60g citric acid를 용해시킨다.
- iii) 3차 용액 : 35ml c-HNO₃와 100ml 물의 혼합액에 50 ml quinoline을 용해시킨다.

2차용액을 1차 용액에 서서히 첨가하고 다시 3차 용액을 첨가한 후 24시간 방치한다. 이 방치된 용액을 여과하고 280ml acetone을 첨가한 후 물로 1000ml까지 희석시킨다. 몰리브데늄, 인의 분석 절차는 그림 3.2에 나타냈다. 몰리브데늄 검출을 위해 사용되어진 3% oxine reagent와 인의 검출을 위해 사용된 quimociac reagent는 예상되어지는 몰리브데늄과 인의 양에 있어 약 10~20% 정도의 과량을 넣어 침전이 충분히 형성되도록 부가하였다.

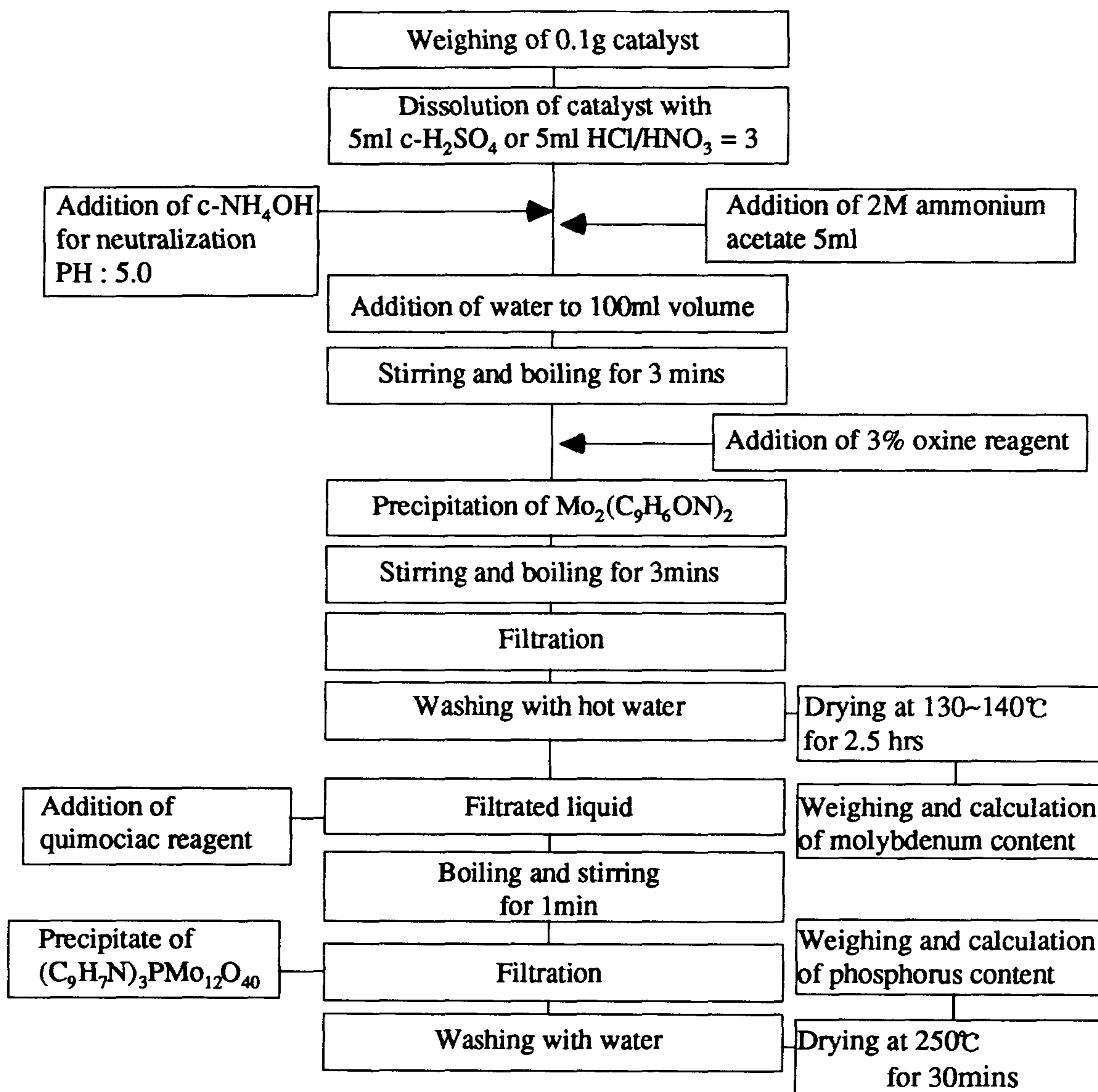


Fig. 3.2. Wet analysis procedure of molybdenum and phosphorus in the molybdenum phosphorus oxides.

제 4 장 결과 및 토의

피콜린은 메틸기의 위치에 따라 3가지 이성질체가 존재한다. 가암모니아 산화반응에 있어 메틸기의 위치는 상호간섭효과에 따라 반응성이 달리 나타난다. 본 실험에서는 3-, 4-피콜린의 가암모니아 산화반응을 행했는데 3-피콜린은 3-cyanopyridine 제조를 위한 것으로서 이것은 비타민 B₁₂ 등의 의약 및 식품용으로 사용되고, 4-피콜린의 생성물인 4-cyanopyridine은 결핵약인 isoniazide의 원료로써 사용된다⁽²⁷⁾.

본 실험에 있어서는 여러가지 금속인 산화물 - 바나듐, 철, 지르코늄, 티타늄, 몰리브데넘 - 을 제조, 활성 및 선택도를 비교하였다.

몰리브데넘인산화물에 있어 전처리 조건에 따라 활성의 변화를 살펴보았다. 전처리 기체는 공기, 수소, 암모니아, 질소를 사용하였으며 질소는 본 실험조건하에서는 질소라디칼로 분해가 되지 않기 때문에 불활성기체의 대용으로 사용했다. 반응에 있어서 변수로 존재하는 산소/3-피콜린, 암모니아/3-피콜린의 비, 공간속도(W/F), 온도등을 변화시켜가며 3-피콜린에 관한 속도론적 고찰을 행함으로써 최적조건을 살펴보았다. 또한 제조된 몰리브데넘 인산화물에 있어 인/몰리브데넘의 원자비가 중요한 변수가 되는 바 이 비를 조절하여 촉매를 제조, 활성비교를 하였다.

제 1 절 금속인산화물에 있어 3-피콜린의 가암모니아 산화반응

전처리 전·후 반응의 촉매특성분석을 위하여 BET 비표면적 및 기공부피 측정, X-선 회절분석, 열중량분석, 적외선분광분석을 행하였다.

3-피콜린의 반응실험은 반응온도 400℃, 3-피콜린/암모니아/산소 = 1/10/10 비율로 상압에서 행하였다. 불활성기체로는 질소가 사용되었고 3-피콜린의 분압은 0.67kPa, 사용된 촉매 양은 전처리 전에 있어 0.5g, 총유량은 표준상태에서 4.56 l/h로 고정시켰다. 촉매의 전처리를 위하여 질소를 4 l/h로 고정시켰고, 승온속도는 4℃/min으로 하여 처리하려는 온도에서 4시간을 행하였다.

(1) 특성분석

제조된 촉매의 결정상을 살펴보기 위하여 X-선 회절분석을 하였다(표 4.1). 전처리 전에 있어 바나디움산화물 촉매는 $\text{NH}_4\text{HVPO}_6^{(13)}$ 로 판명되었으며 550℃ 질소분위기에서 처리, 24시간 반응시킨 후의 촉매상은 무정형으로 나타났다. 바나디움인산화물은 제조방법 및 전처리조건에 따라 결정상이 변화하며 진공 및 소결 온도 조건에 따라 α -, β -, γ -, δ - VOPO_4 , $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{VOHPO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 등 여러상이 존재하였다⁽¹²⁻¹⁵⁾.

전처리 전에 있어서 철인산화물은 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 였으나 질소분위기 450℃ 전처리, 24시간 반응 후에 있어서는 FePO_4 상이외에 확인되지 않은 몇개의 피크가 공존하였다⁽²⁸⁾. 철인산화물에 있어 존재하는 결정상은 P/Fe의 비율에 따라 FePO_4 , $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$, Fe_2PO_5 또는 $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ 이 있었다^(16, 17, 29).

전처리 전의 지르코늄인산화물은 물 1분자를 갖고 있는 α - $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 형태로써 반응 후에 있어서는 약한 결정도를 갖는 ZrP_2O_7 형태를 갖는 것으로 나타났다. 최종형태는 ZrP_2O_7 로서 α - $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 에서 물 1분자가 떨어져 나간 α - $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 에서 다시 물 1분자가 빠져 생성된 형태이었다^(18, 19).

티타늄인산화물에 있어서는 지르코늄인산화물의 형태와 거의 같은 형태를 나타내고 있었고 초기물질은 $\text{H}_2(\text{Ti}(\text{PO}_4)_2) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 로써 다르게 쓰면 $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 로 쓸수 있으며 최종물질은 TiP_2O_7 으로 나타났다^(18, 19).

Table 4.1 Preparation and structure change of metal phosphate catalysts

Designator	Starting Materials	P/Metal (atomic ratio)	Pretreatment Temperature(°C) ^(a)	Phases Detected by XRD	
				Before Pret.	After Reaction ^(b)
VPO	$\text{NH}_4\text{VO}_3 + 85\% \text{H}_3\text{PO}_4$	1.0	550	NH_4HVPO_6	amorphous
FePO	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ + 85% H_3PO_4	1.0	450	$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	FePO_4 + unknown phase
ZrPO	$\text{ZrOCl}_2 + 85\% \text{H}_3\text{PO}_4$	2.0	600	α - $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	ZrP_2O_7
TiPO	$\text{TiCl}_4 + 85\% \text{H}_3\text{PO}_4$	2.0	600	α - $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	TiP_2O_7
MoPO(0.5)	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ + 85% H_3PO_4	0.5	500	amorphous	$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
MoPO(1.0)	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ + 85% H_3PO_4	1.0	550	amorphous	amorphous or MoOPO_4 ^(c)

(a) Time at isotherm temperature = 4hr, Raising Temperature = 4°C / min,

Flow of nitrogen for 0.5g precursor = 4 l/h

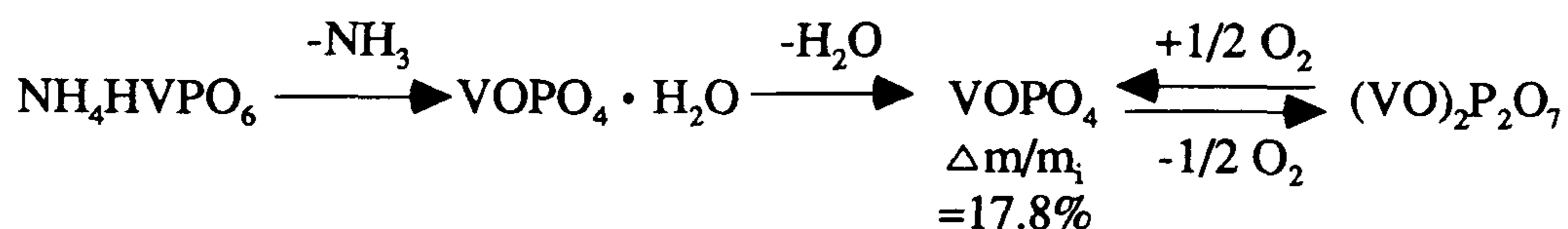
(b) Phases obtained after 24hr ammoxidation of 3-picoline at 400°C

(c) The phase of catalyst was amorphous after 24hr operation but MoOPO_4 after 500hr operation

몰리브데넘 인산화물에 있어서 P/Mo = 0.5와 1.0인 두 물질에 대해서 많은 차이점이 있었다. 전처리 전에 있어서는 모두 무정형을 나타냈으나, P/Mo = 0.5 경우에 있어서는 500℃에서 전처리 후, 반응 후에 있어서는 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 의 결정상이 나타났다. P/Mo = 1.0 경우에 있어서는 500℃에서 전처리 후 및 24시간 반응 후에 있어서는 무정형을 나타냈으나 600시간 반응 후에 있어서는 MoOPO_4 상이 나타났다. P/Mo = 0.5인 경우에 있어서는 X-선 회절분석 결과 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 만 나타났지만 이 상의 P/Mo비는 1/12로써 실제에 있어 투입된 P/Mo = 0.5과는 많은 차이가 난다. 이것으로 보아 위 결정상이 X-선 회절분석상으로 나왔지만 차이가 나는 나머지는 무정형으로 존재할 가능성이 많다. 무정형으로 존재하다 많은 반응시간 경과 후 즉, 산소와의 노출시간이 많이 경과 함에 따라 P/Mo = 1.0인 경우에 있어서 MoOPO_4 결정성이 나온것으로 보아 P/Mo = 0.5인 경우에도 무정형으로 존재하는 부분이 있을것으로 추론할 수 있다.

X-선 회절 분석 결과에 있어서는 최종 상태만 확인할 수 있었지만 열중량분석으로 질소 분위기하에서 전처리중의 중량변화로 중간형태의 변이 과정을 관찰할 수 있었다(그림 4. 1).

바나듐인산화물에 있어 NH_4HVPO_6 중에 존재하는 암모늄이온의 분해에 의한 VOPO_4 상의 출현을 위해서는 이론상으로 17.8%이다. X-선 회절분석에 있어서는 최종물질이 무정형으로 나왔지만 전체중량 감소로 미루어 VOPO_4 로 추론할 수 있는데 이는 최종온도 600℃에서의 중량감소율 18.1%와 잘 일치하는 것을 알 수 있었다. 실질적인 NH_4HVPO_6 의 분해는 1분자의 물과 암모니아를 생성하는 2단계로 나눌 수 있는데 다음과 같이 나타낼 수 있다.



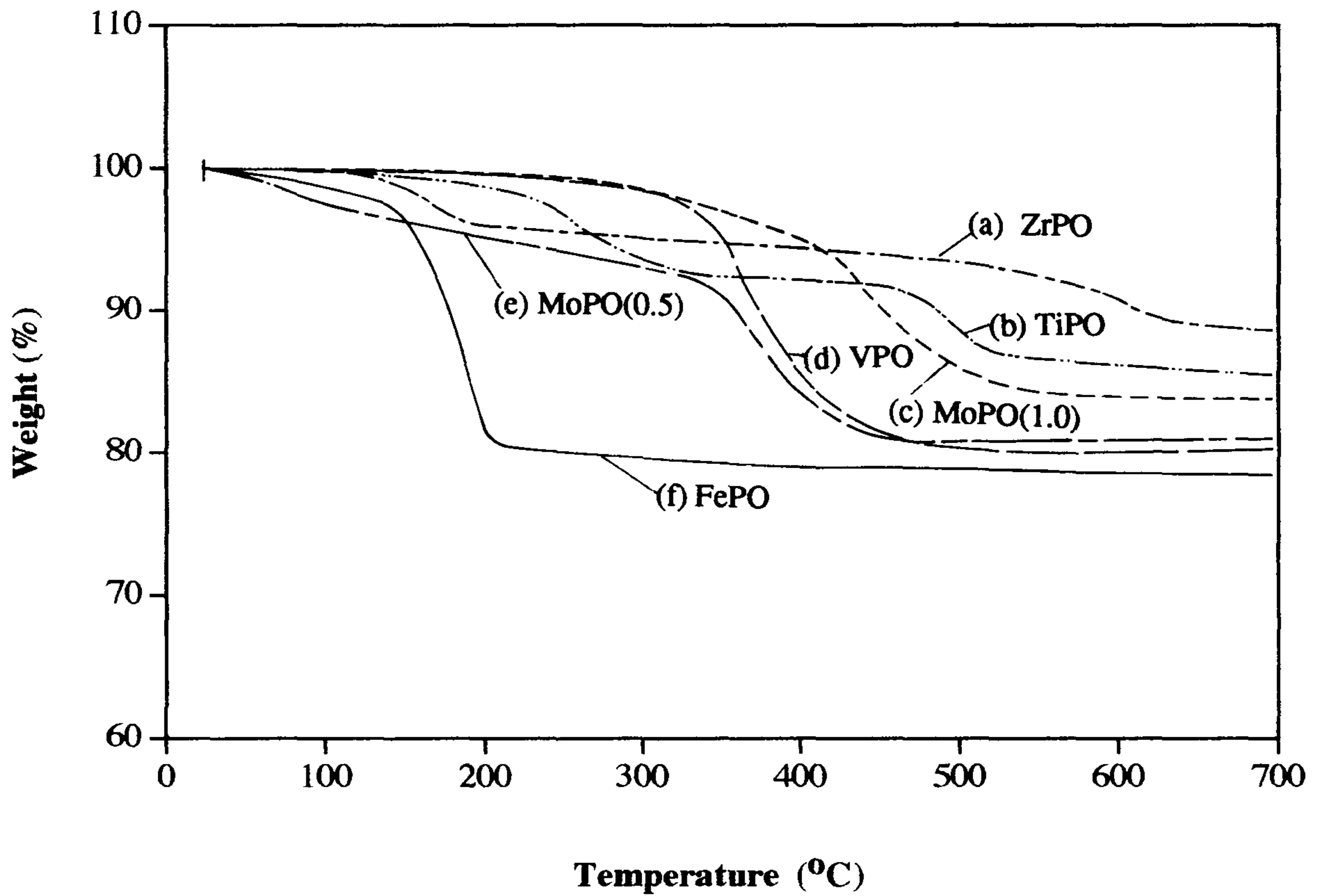


Fig.4.1. Thermogramms of the precursors prepared for the metal phosphate catalysts

a) ZrPO, b) TiPO, c) MoPO(1.0) d) VPO, e) MoPO(0.5) f) FePO

몰리브데넘 인 산화물(P/Mo = 0.5, 1.0)에 있어서는 초기물질의 결정상을 알 수 없는 무정형이기 때문에 상전이과정에 따른 단계를 예측할 수 없었다. P/Mo = 1.0인 경우에 있어서 160~580℃의 넓은 범위에서 중량감소변화가 일어난다. 이것은 제조시 시약으로 사용한 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 에 있는 암모늄기와 물분자의 분해로 추측가능하다. 이것은 NH_4HVPO_6 의 분해과정에서 보였듯이 암모니아와 물로의 분해과정 단계를 구분할 수 없는 것과 비슷하다고 여겨진다. 하지만 P/Mo = 0.5의 경우에 있어서는 105℃ 공기중 건조기에서 20시간 처리, 대기에 노출 후 열중량 분석을 행하였지만 상온에서부터 계속적인 중량감소를 보인 후, 약 350℃에서부터 급격한 중량감소를 가져와 450℃정도에서 안정성을 갖게된다. 상온에서부터의 점차적인 중량감소는 대기중에 노출 시 물의 급격한 흡착에 따른 것으로 여겨지고 350℃ 부근에 있어서는 P/Mo = 1.0에 있어서와 거의 같은 형태를 나타내고 있다.

제조된 인산화물에 있어 전처리 조건은 열중량분석 결과에 의해 중량 변화가 안정된 상태로 유지됐을 때의 온도를 선택하였다. 제조된 촉매의 전처리 후 및 24시간 가암모니아 산화반응 후의 비표면적 및 기공부피를 측정하였다(표 4.2). 모든 촉매가 비교적 낮은 비표면적 및 전체기공부피를 나타냈으며, 비표면적 증가가 전체기공부피의 증가를 가져왔지만 비례관계는 나타나지 않았다. 일반적으로 기공부피 증가가 비표면적 증가를 가져오지만 비례관계를 나타내지는 않는 것은 기공크기 분포의 차이에 있는 것으로 추정된다.

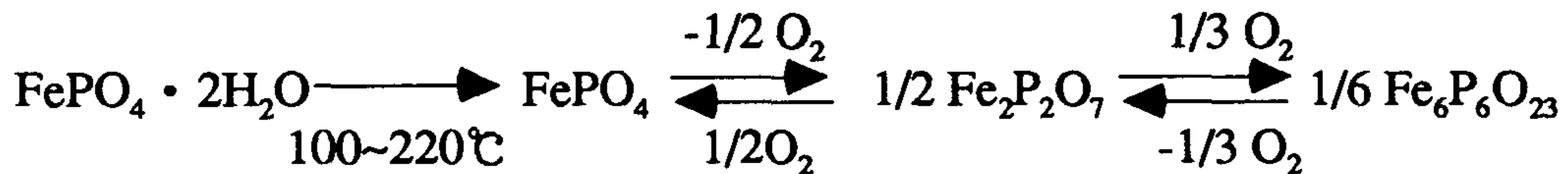
바나듐 인 산화물에 있어서 전처리 후 및 반응 후의 비표면적 및 전체기공부피의 변화가 존재하지 않으나 몰리브데넘인산화물에 있어서는 반응전·후에 있어 많은 차이가 있는 것을 알 수 있다. 이는 반응물인 3-피콜린, 암모니아, 산소 등에 의한 것으로서 반응 중에 있어 표면구조변화를 예측케 해준다.

티타늄 인 산화물과 철 인 산화물에 있어 비교적 높은 비표면적과 기공부피를 나타냈다.

최종물질 $(VO)_2P_2O_7$ 은 환원성 분위기에서 존재가능한 것으로 가암모니아 산화반응에 있어 암모니아에 의한 환원으로 생성이 가능한 것으로 실제적인 활성 상으로 알려져 있다^(14,15).

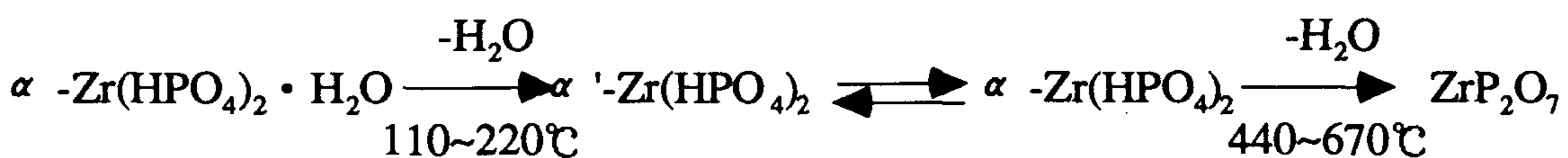
위 식에 나타나 있는 NH_3 와 H_2O 의 생성은 그림 4.1(d)에서 나타나 있듯이 전체 중량감소는 일치하지만 각 단계를 구분하기는 쉽지 않다. $500^\circ C$ 이상에 있어서 중량감소는 더 이상 관찰되지 않았다.

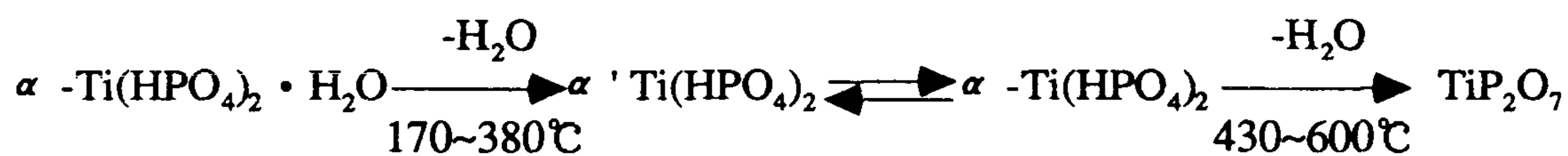
철인 산화물에 있어서 초기상은 $FePO_4 \cdot 2H_2O$ 로써 물 2분자가 구분되어 단계별로 감소되는 것은 관찰되지 않았다. 초기물질의 전환단계는 다음식으로 쓸 수 있다⁽³⁰⁾.



$Fe_2P_2O_7$ 은 $N_2 - H_2 - H_2O$ 혼합물 상에서 $750^\circ C$ 로 전처리하여 얻어질 수 있는 바⁽³⁰⁾, 본 전처리 조건하에서는 이 결정상이 존재하지 않음을 알수 있었다. $FePO_4 \cdot 2H_2O$ 에서 $FePO_4$ 로 변하는 이론적 중량감소는 18.3%로써 실험치와 잘 일치하는 것을 알수 있었고 이 결과는 X-선 회절분석 결과와도 일치하였다.

지르코늄과 티타늄인 산화물에 있어서는 매우 비슷한 양상을 보인다. 초기물질은 $\alpha - Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ 와 $\alpha - Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ 에 있어 물 1분자의 분해와 이것으로부터 연속되어지는 다른 물 1분자의 분해형태가 2단계로 구분되어지는 것을 볼 수 있었다. 변환가능한 단계는 다음과 같다^(18,19).





위 두 물질에 있어 물의 분해 온도차이에 있어서 지르코늄인산화물이 티타늄인산화물보다 질소 분위기하에서 더 안정성이 있는것을 알 수 있다.

Table 4.2. Measurements of BET surface area and total pore volume.

Designator	Pretreatment temperature ^(a)	Reaction ^(b) (°C)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	Total pore vol. (cm ³ g ⁻¹)
VPO	550	X	4.6	0.012
VPO	550	O	4.6	0.010
FePO	450	O	6.8	0.030
ZrPO	600	O	4.6	0.017
TiPO	600	O	13.8	-
MoPO(0.5)	500	X	1.5	0.002
MoPO(0.5)	500	O	10.6	0.029
MoPO(1.0)	500	X	2.6	0.006
MoPO(1.0) ^(c)	550	O	5.7	0.020

(a) same pretreatment conditions as Table 4.1.

(b) X; no reaction, O; catalyst obtained after reaction at 400°C for 24hr

(c) catalyst obtained after reaction at 400°C for 500hr

(2) 3-피콜린의 가암모니아 산화반응

제조된 인산화물 촉매 0.5g을 원하는 온도에서 4시간 처리 후 반응온도 400 ℃에서 24시간 가암모니아 산화반응을 하였다. 3-피콜린 / 암모니아 / 산소 = 1 / 10 / 10 (몰비)으로 고정시킨 상태에서 질소를 희석기체로 사용하여 3-피콜린의 분압 0.67 kPa, 총유량 4.56 l/h로 하였다.

여러가지 인산화물에 대해 반응시간에 따른 전환율의 변화를 그림 4.2에 나타냈다. 그리고, 반응 24시간 경과후의 선택도 비교를 위해 표 4.3에 정리하였다. 몰리브덴인산화물(P/Mo = 0.5)이 가장 좋은 활성을 나타냈고 P/Mo = 1.0인 몰리브덴인산화물을 제외하고는 반응시간에 따라 어느정도 비활성화를 나타냈다. 현 실험조건하에서 CO₂의 선택도는 1% 미만으로써 무시가능하였다. P/Mo = 0.5 촉매하에서의 전환율은 24시간 내에서 거의 안정상태를 유지하였으나 반응 전·후에 있어서의 비표면적의 변화는 상당히 컸다. 이 비표면적 상승이 반응성에 있어서 큰 영향을 미치지 않았다. 이 결과는 P/Mo = 1.0인 촉매에 있어서의 비표면적 상승에 따른 활성의 증가로 볼 수 있는 것과는 일치하지 않는 것이었다. P/Mo = 0.5와 1.0 사이에 있어서 촉매의 활성을 나타내는 다른 상이 존재하는 것으로 미루어 볼 수 있는 바 P/Mo = 0.5 촉매에 있어서 반응 전·후에 나타나는 (NH₄)₃PO₄ · 12MoO₃ · 3H₂O 결정상은 이론적으로 P/Mo = 1/12 임으로 실제 촉매에 있어서 반응에 관계있는 다른 상이 존재하는 듯하다.

철인산화물에 있어서 반응 후에 나타나는 FePO₄는 isobutyric 산의 산화탈수소 반응에 있어서 반응성이 없고, 이 상이 H₂O와 반응하여 과량으로 존재하는 P₂O₅와 반응하여 Fe(H₂PO₄)₃로 변하여 활성이 존재하는 것으로 알려졌다⁽¹⁷⁾. 하지만 같은 반응에 있어서 과량의 P₂O₅가 존재하지 않더라도 반응물과 과량의 H₂O를 넣었을 때는 다른 인산화물 - Fe₅P₃O₁₅, Fe₂PO₅, Fe₂P₂O₇, Fe₇(PO₄)₆ 등 - 보다 methacrylic산 생성에 대한 활성이 가장 높은 것으로 보고되었다⁽²⁹⁾.

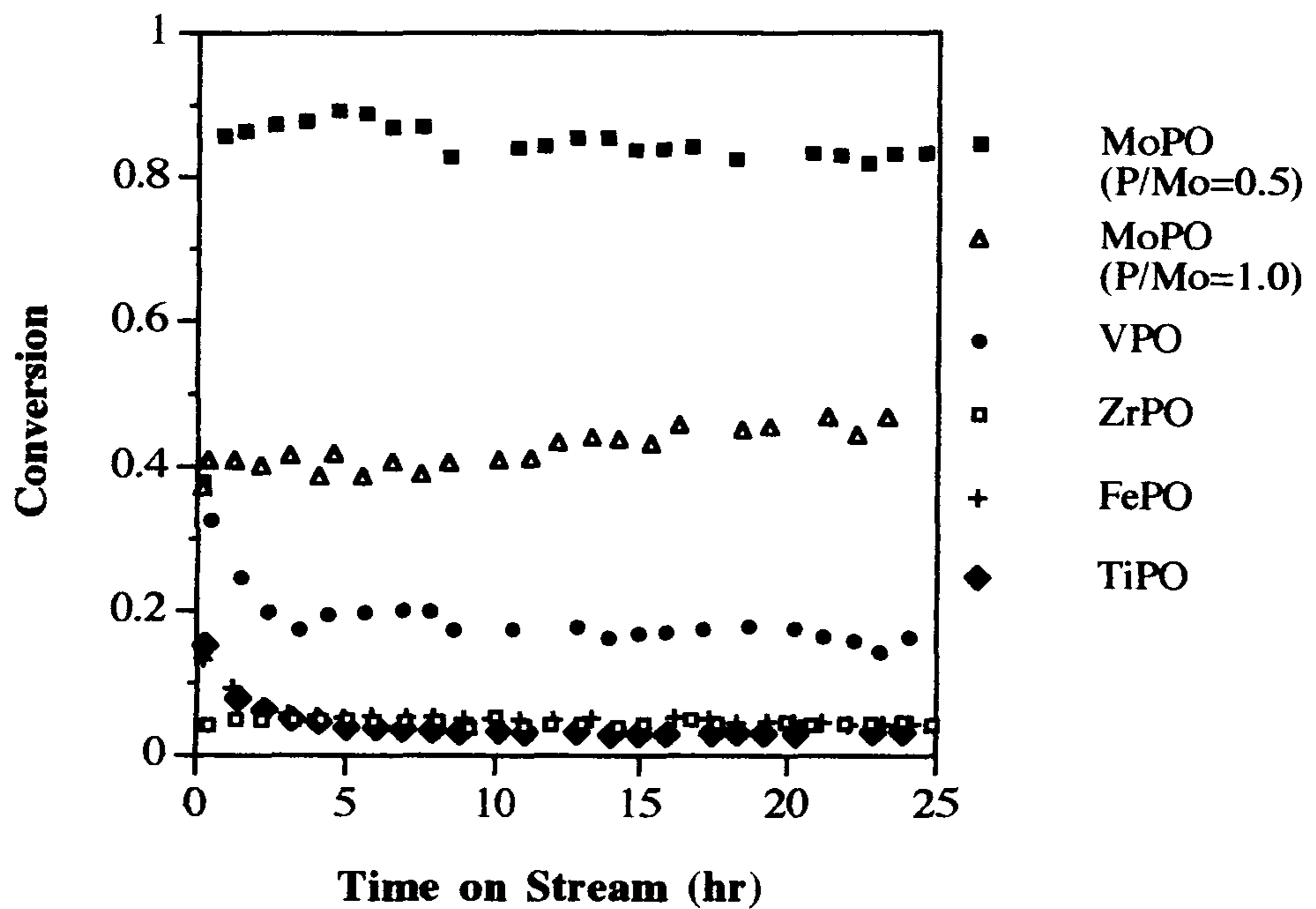


Fig. 4.2. Comparison of activities with time on stream over metal phosphate catalysts.

- Reaction conditions ; quantity of precursor before pretreatment= 0.5g, total flow rate 4.56 l/h, reaction temperature = 400°C, 3-picoline /NH₃/O₂ = 1/10/10(mol ratio), partial pressure of 3-picoline = 0.67 kPa

Table 4.3. Activities and selectivities of metal phosphate catalysts for the ammoxidation of 3-picoline

Designator	Conversion ^(a) (%)	Selectivity (%)			
		Pyridine	DCBD ^(b)	3-CP ^(c)	NA ^(d)
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

a) Conversion after 24hr reaction

Reaction conditions ; quantity of precursor before pretreatment = 0.5g, total flow rate = 4.56 l/h
 reaction temperature = 400°C , 3-picoline/NH₃/O₂ = 1 / 10 / 10 (mol ratio),
 partial pressure of 3-picoline = 0.67 kPa

b) DCBD ; (E, E)-1,4-Dicyano-1,3-butadiene

c) 3-CP ; 3-cyanopyridine

d) NA ; nicotinamide + nicotinic acid

현 실험조건하에서의 FePO_4 가 낮은 활성을 나타내는 것은 FePO_4 가 활성이 있는 다른 상으로의 전이가 일어나지 않는다고 생각될수 있다. 지르코늄 인산화물은 지르코늄 황산화물과 같은 종류의 초강산 촉매로써 phthalic anhydride의 에스테르화 반응에 활성이 있는 것으로 알려졌다⁽³¹⁾. 본 실험조건 하에서 이 촉매는 티타늄, 철 인산화물 촉매와 비슷한 활성을 보였지만 pyridine의 선택도에 있어서는 높은 값을 보였다. 이는 초강산 촉매에 존재하는 산점의 강도와 비례해 탈알킬화반응이 진행된다고 할수 있겠다.

바나듐 인산화물은 n-butane으로부터 maleic anhydride를 제조해내는 가장 좋은 촉매로 알려져 있다^(14, 15). 이 촉매는 가암모니아 산화반응에 있어서도 좋은 활성을 나타내고 있다^(32, 33).

제 2 절 3,4-피콜린의 가암모니아 산화반응에 있어 몰리브데늄인산화물의 전처리영향

P/Mo = 1.0인 몰리브데늄인산화물에 있어 전처리 기체의 영향을 살펴보기 위하여 질소, 암모니아, 수소, 공기등으로 바뀌가며 4-피콜린의 가암모니아 산화 반응을 행하였다. 전처리 조건은 촉매 0.5g을 전처리 기체 4l/h, 승온속도 4℃로 하여, 등온온도 500℃에서 4시간동안 행하였다. 전처리 후 반응조건은 반응온도 370℃, 총유량 4.56l/h로 하여 4-피콜린/암모니아/산소 = 1/10/10으로 4-피콜린의 분압은 0.67kPa로 고정시켰다. 반응시간은 총48시간으로 초기전환율 및 선택도를 48시간 후의 값들과 비교하였다. 전처리하지 않고 직접 반응조건으로 온도를 상승시킨 값을 전처리한 것보다도 비교하였다. 선택도에 있어서 주생성물은 4-cyanopyridine, isonicotinamide였고 그외에 pyridine, 4-pyridinecarboxaldehyde, 4-picolylamine, isonicotinic acid는 미량이었다. isonicotinamide와 isonicotinic acid은 고비점 고체이기때문에 미세량일때는 분리가 잘되나 많은 양이 나올때는 확실하게 분리가 되지 않는다. 그래서 선택도 결정에 있어 amide와 acid를 합해 계산하였다.

반응시간 경과에 따른 전환율의 변화를 그림 4.3에 나타냈다. 전처리가 없었던 촉매는 결국 반응물로 반응온도인 370℃에서 전처리한 것과 같은 것인데 이때의 전환율이 가장 낮은 값을 나타냈다. 이것은 촉매제조시 사용했던 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 와 H_3PO_4 의 반응에서 얻어진 촉매가 활성을 나타내기에는 낮은 온도가 된것 같다. 여러가지의 전처리 기체중에서 질소 전처리 후 가장 좋은 활성을 나타냈다. 수소로 전처리하였을 때는 시간경과에 따라 전환율의 감소를 가져왔다. 나머지 기체처리에서는 미세하나마 시간에 따른 전환율의 상승을 볼 수 있었다(그림 4.3).

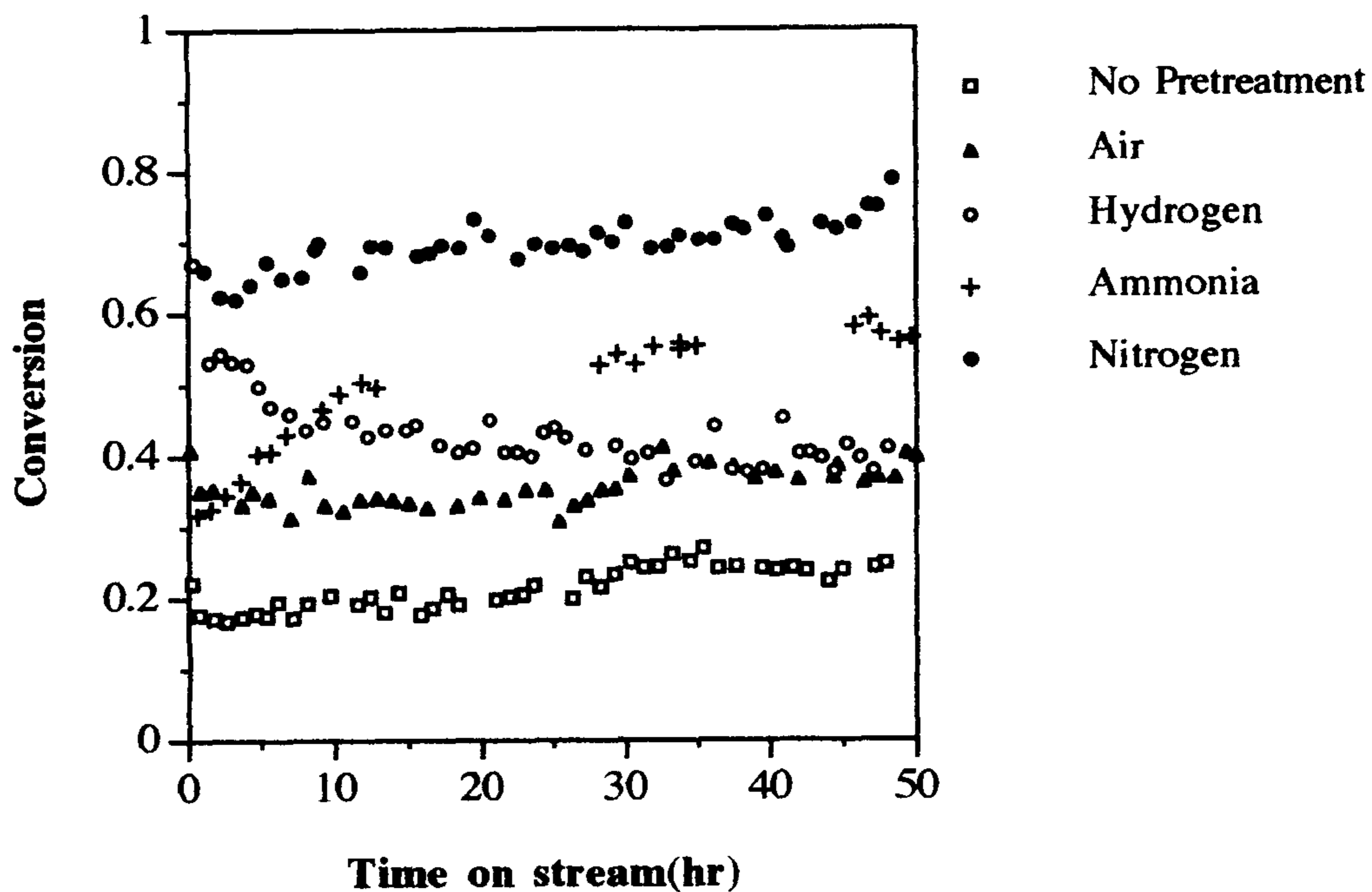


Fig. 4.3. Conversion as a function of time on stream for the ammoxidation of 4-picoline.

Reaction conditions ; Reaction temperature = 370°C, 4-picoline/
 $\text{NH}_3/\text{O}_2=1/10/10$, partial pressure of 4-picoline=0.67kPa, total
 flow rate of reactants=4.56l/h, catalyst quantity without
 pretreatment=0.5g

반응시간 경과에 따른 선택도의 변화가 나타났다(표 4.4). 선택도의 변화에 있어 전환율 증가는 4-CP의 증가를 보이고 이의 증가만큼 amide와 acid의 생성이 감소하는 것을 알 수 있었다. 탈알킬화반응으로 생성되는 pyridine은 암모니아전처리 후 반응초기에 있어서는 많은 양이 생성됐으나 시간경과 후에는 다른 전처리때와 비슷한 양만큼 생성되었다. 이것은 암모니아 전처리에 있어서 과량으로 흡착되어 있던 암모니아의 영향으로 촉매표면에 탈알킬화에 반응할 수 있는 반응기가 많이 흡착되어 있는 상태로써 존재하기 때문에 초기에 많은 양이 생성되었다가 시간경과함에 따라 타촉매와 비슷한 경향을 띠는 것으로 추측된다.

전환율 증가가 4-CP의 증가와 더불어 amide + acid의 양이 상대적으로 감소하는 경향을 나타냈는데 이 현상을 모든 전처리에 대해 살펴보기 위하여 전환율과 선택도의 상관관계를 도식화 하였다(그림 4.4). 전환율이 1에 가까워질수록 4-CP의 생성이 같이 증가하는 것을 볼 수 있었다. 4-CP와 amide + acid의 선택도에 대한 상관관계를 그림 4.5에 나타냈다. 전환율이 10% 정도에 있어서는 4-CP와 amide + acid가 약 반반씩 생성되는 것을 알 수 있다. 하지만 전환율이 그 이상에 있어서는 amide + acid 양의 감소가 4-CP의 증가와 정비례관계에 있다는 것이 보여진다. 이는 생성된 amide 또는 acid가 4-CP로 가는 반응경로에 있다는 것으로 여겨진다.

Suvorov⁽³³⁾가 제안한 2가지 경로는 다음과 같다.

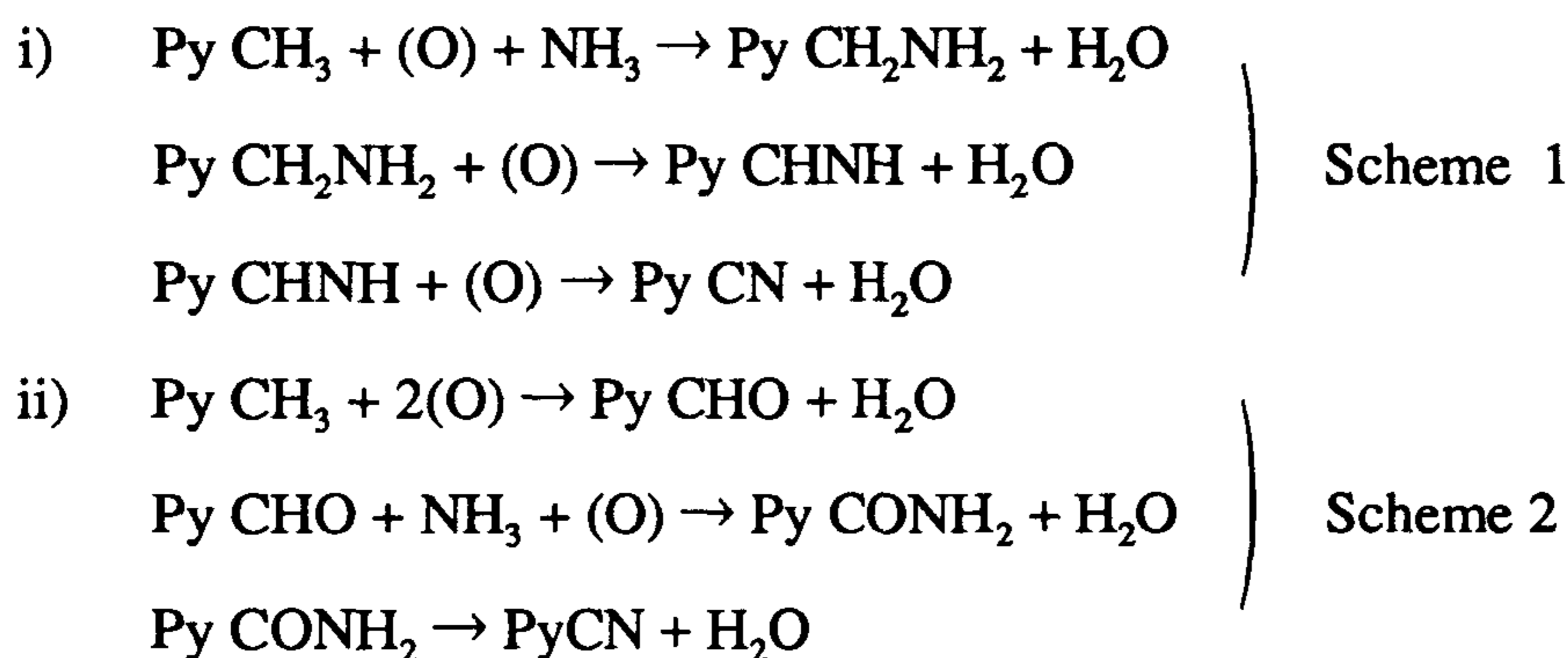


Table 4.4. Comparison of activity and selectivity for the ammoxidation of 4-picoline over molybdenum phosphorus oxide (P/Mo = 1.0)

Pretreatment ^(a)	Initial Activity				Activity after 48 hr			
	Conversion (%)	Selectivity(%)			Conversion (%)	Selectivity(%)		
		Pyridine	4-CP	Amide		Pyridine	4-CP	Amide
-	17.0	0.6	46.8	52.3	25.6	0.3	51.1	48.5
H ₂	50.1	0.2	76.3	23.2	36.7	0.2	70.1	29.4
Air	34.5	0.2	71.4	28.0	37.8	0.2	81.9	17.4
NH ₃	46.5	0.7	79.5	19.6	58.0	0.4	88.1	11.5
N ₂	65.2	0.2	85.0	14.4	73.8	0.2	86.9	12.5

a) Pretreatment conditions ; flow rate of pretreatment gas with 0.5g catalyst = 4l/h

b) Same reaction conditions as Fig 4.3.

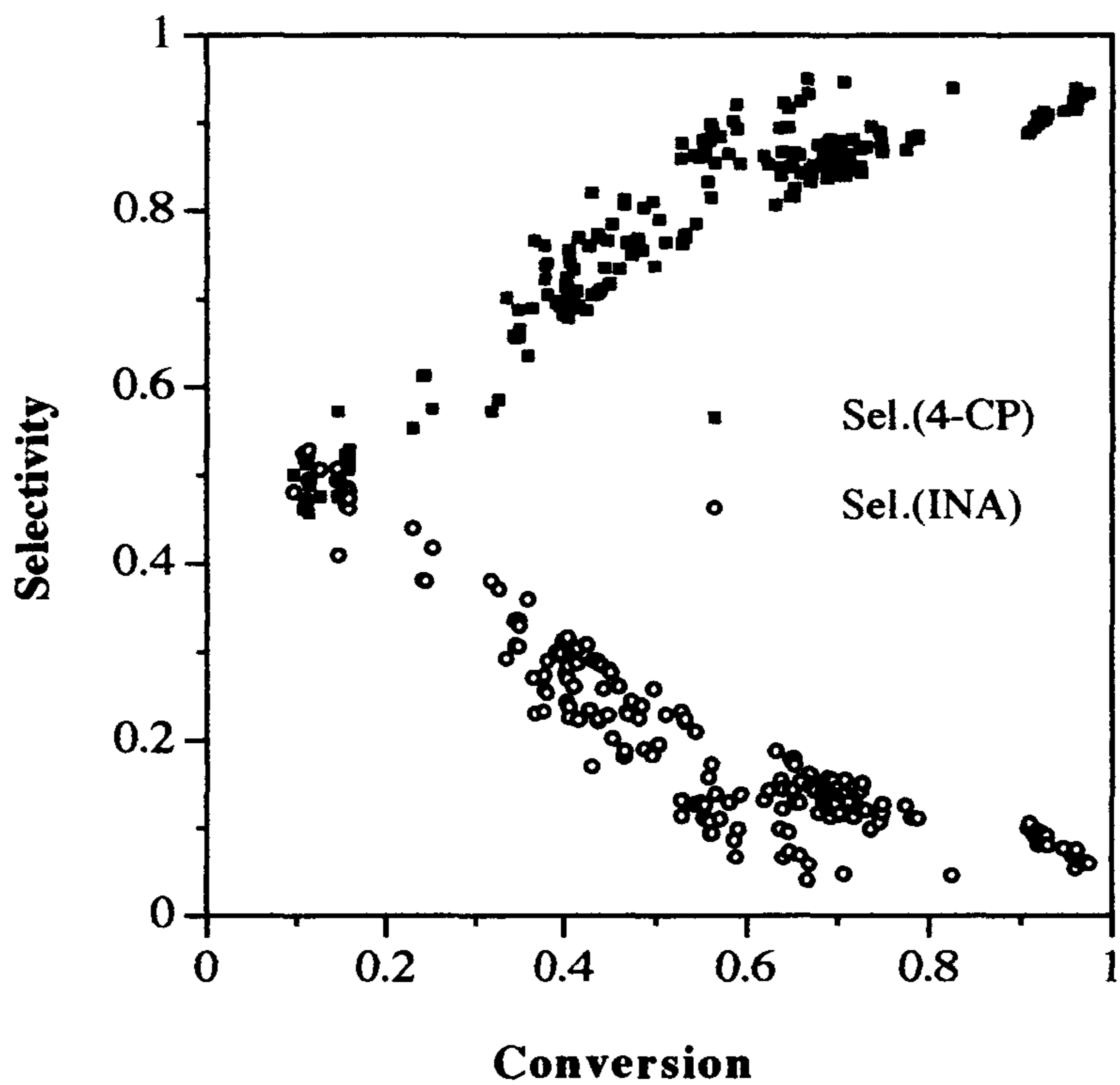


Fig. 4.4. Correlation between conversion and selectivities of 4-cyanopyridine and isonicotinamide plus isonicotinic acid in the ammoxidation of 4-picoline

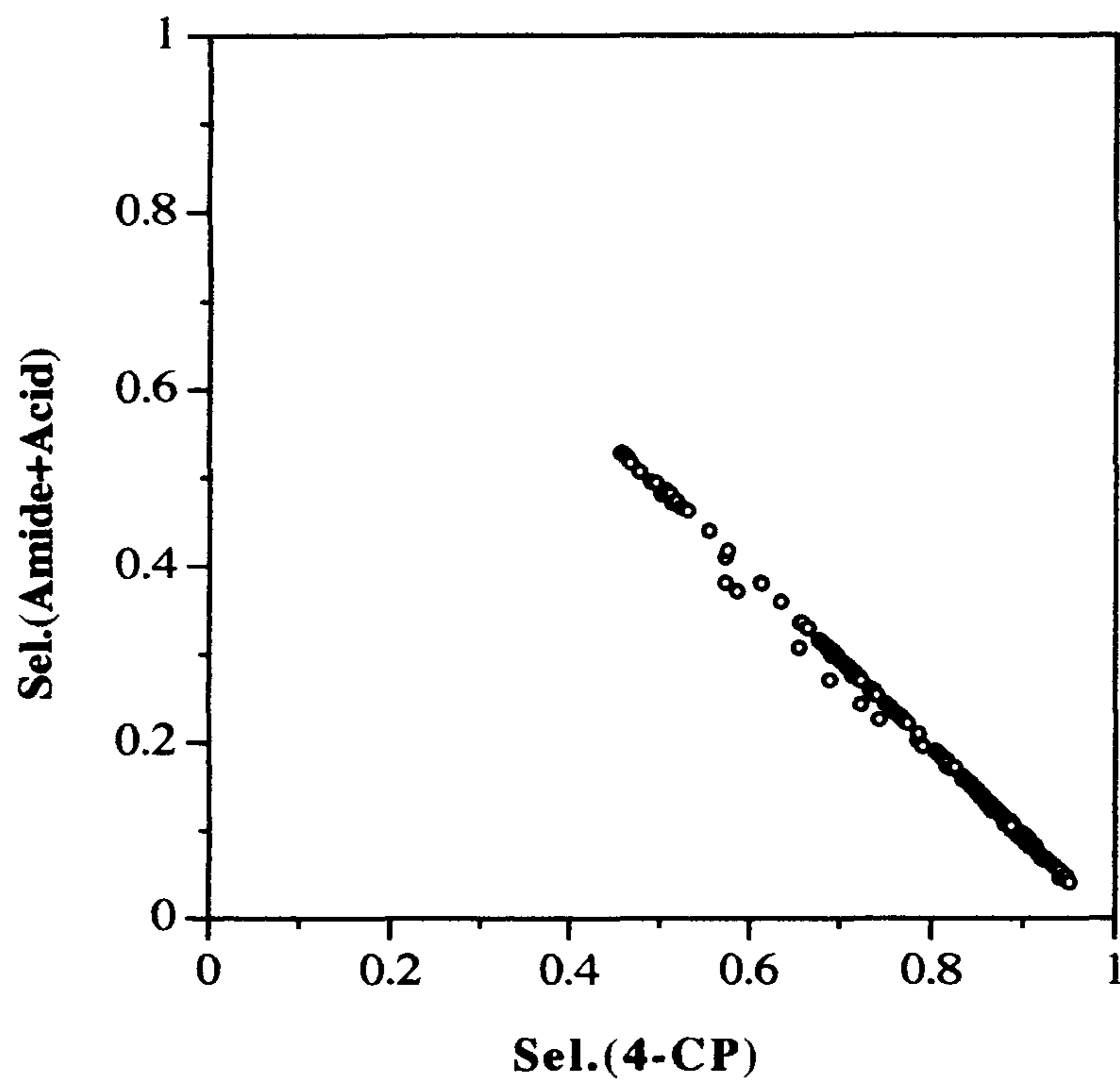
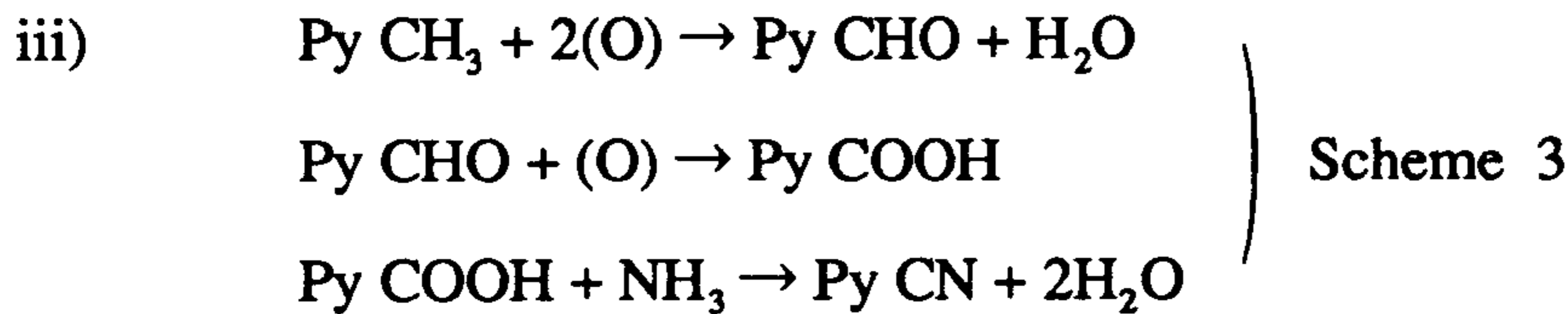


Fig. 4.5. Correlation of selectivities between 4-cyanopyridine and isonicotinamide plus isonicotinic acid.

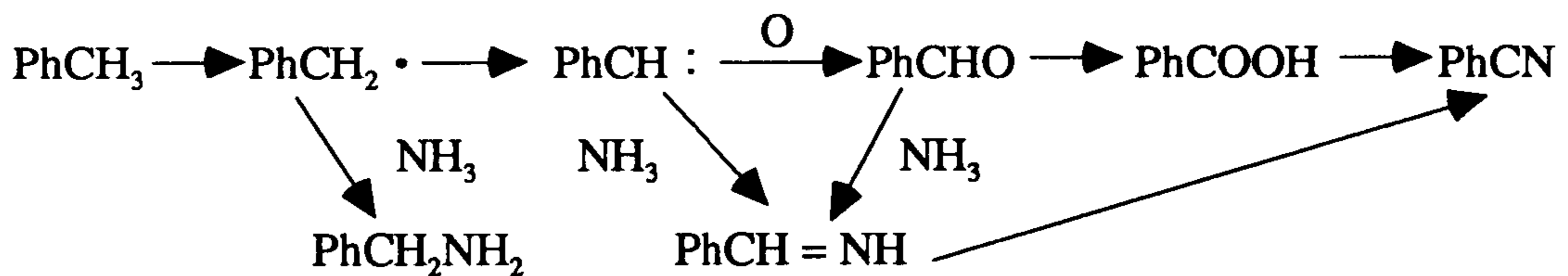
위 2번째 경로에 있어서 aldehyde가 암모니아, 흡착된 산소원자와 반응하여 amide를 생성하게 된다. 하지만 암모니아와 반응하지 않은 상태라면 aldehyde와 흡착된 산소만으로 acid를 생성하는 형태로 나타낼 수 있다.

본 실험에 있어 isonicotinic 산의 생성은 Suvorov가 제안한 2번째 경로에 있어 한 단계를 첨가한 것으로 다음과 같이 나타낼 수 있다.



산소가 존재하지 않을 때의 반응 즉, oxidative ammonolysis에 있어서 amine의 생성은 거의 일어나지 않았다. 암모니아의 수소에 의한 탈알킬화 반응으로 pyridine이 미량 생성되었을 뿐이다. 암모니아가 존재하지 않을 시에 폴리브데늄 인산화물에 있어서 산화반응은 aldehyde가 주생성물이고 acid가 소량 검출되었다. 이것으로 미루어 보아 cyanopyridine의 생성이 acid와 amide의 생성으로부터 이루어진다고 하면 반응경로를 2,3의 단계로 쓰는 것이 가능하다.

Cyano화합물 생성에 있어 acid가 중간체로 존재한다는 것은 Cavali등⁽³⁴⁾에 의해서도 제안되었다. 이들이 제안한 toluene으로부터 benzonitrile 생성에 있어 mechanism은 다음과 같다.



반응시간 경과에 따른 전환율의 증가를 반응 전·후에 있어 비표면적과 전체기공부피의 변화에 따라 살펴보았다(표 4.5). 전처리 기체에 따라 비표면적의 차이가 많이 나타났다. 암모니아, 수소에 의한 환원, 공기중의 산소에 의한 산화

Table 4.5. Measurements of BET surface area and total pore volume of molybdenum phosphate catalyst(P/Mo=1.0) as function of pretreatment conditions

Pretreatment ^(a)	Before reaction			After reaction ^(b)		
	Initial conv.(%)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	Total Pore Volume(cm ³ g ⁻¹)	Conv.(%)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	Total Pore Volume(cm ³ g ⁻¹)
-	17.0	0.4	0.0016	25.6	0.5	0.0028
Hydrogen	50.1	1.3	0.0071	36.7	1.3	0.0019
Air	34.5	0.9	0.0005	37.8	1.0	0.0012
Ammonia	46.5	1.3	0.0015	58.0	1.2	0.0025
Nitrogen	65.2	2.6	0.0051	73.8	2.7	0.0052

(a) Pretreatment temperature : 500°C for 4h under 4 l/hr with 0.5g precursor

(b) The values were measured after 48hr ammoxidation of 4-picoline

반응은 전처리 없을 때와 비교할 때 많은 비표면적의 증가를 가져오지 못했다.

48시간 반응 후에 있어서 반응초기의 비표면적과의 비교에 있어서는 차이가 없었지만 수소처리에 있어 반응성의 감소는 기공부피의 감소를 가져왔고 다른 기체의 전처리에 대해서는 모두 기공부피의 증가에 따라 반응성이 증가하였다. 표 4.5에서 보여지듯이 질소 전처리 후 가장 높은 비표면적을 나타냈다. 이 높은 비표면적은 높은 반응성과 관계가 있었다. 반응 속도에 있어 단위무게당 계산하면 질소 전처리 후 최고치를 나타냈지만 단위면적당 계산시에 있어서는 전처리 하지 않았을 때가 최고치를 나타냈다. 이는 반응성의 차이가 단순히 비표면적 차이 이외에 다른 요인이 있음을 알려준다. 즉, texture의 변화뿐만 아니라 전처리

체에 따른 촉매의 structure 변화가 있음을 보여주고 있다.

4-피콜린의 반응에 있어 온도에 따른 영향을 살펴보았다(그림 4.6). 온도에 따른 전환율과 선택도는 20시간 이상 안정화된 상태에서 값을 취하였다. 반응 온도 구간은 310~400℃로써 400℃에 있어 전환율 97%, 4-cyanopyridine에 대한 선택도 93% 까지 얻어졌다. 4-피콜린의 반응에 대한 명목상 활성화에너지를 얻기 위하여 반응속도와 온도의 역수관계를 살펴보았다(그림 4.6(b)). 전환율 90% 정도까지는 직선관계를 유지하다 그 이상의 값에 있어서는 다른 직선관계를 나타내는 두개의 구간을 보여주었다. 이는 반응에 있어서 열전달, 물질전달등의 속도론 외적인 요소가 작용하기 때문으로 추측된다. 직선관계에 있는 구간에서의 명목상 활성화에너지는 26.7Kcal/mol로 계산되었다.

전처리를 위해 사용된 기체 중에서 질소가 가장 좋은 효과를 나타냈는데 질소 전처리시 최적 전처리온도를 찾기 위하여 400에서 600℃ 범위 내에서 전처리를 행하여 3-피콜린의 가암모니아 반응에 있어서 전환율과 선택도 변화를 살펴보았다(표 4.6). 4-피콜린의 반응에 있어서 같은 경향인 전환율 증가에 따른 3-cyanopyridine의 증가가 있었다. 3-cyanopyridine의 증가는 상대적으로 nicotinamide와 nicotinic acid의 감소를 가져왔다. 전처리 최적온도는 550℃로써 최대의 전환율을 보여 주었다. 600℃에서의 전환율의 급속한 감소는 높은 온도의 전처리에 의한 촉매의 sintering 현상 때문으로 여겨진다. 전처리 온도변화에 따른 비표면적과 전체기공부피 변화를 살펴보았다(표 4.7). 비표면적이 최대인 때는 촉매 전처리 온도가 500℃ 일 경우였으나 550℃와 비교할 때 별차이가 없었다. 하지만 전체 기공 부피에 있어서는 550℃가 최대값을 나타냈다. 기공부피가 최대 값을 나타낸 것은 최대전환율과 관계가 있는것으로써 여러가지 전처리 기체를 사용했을때 3-피콜린과 4-피콜린의 반응성에 대해 370℃에서 반응으로 비교해 보았다(표 4.8). 4-피콜린의 전환율에 있어 3-피콜린의 경우보다 약 3배이상의 반응성이 좋게 나타났고 선택도에 있어서는도 같은 전환율인 20% 정도에서 비교해 볼 때

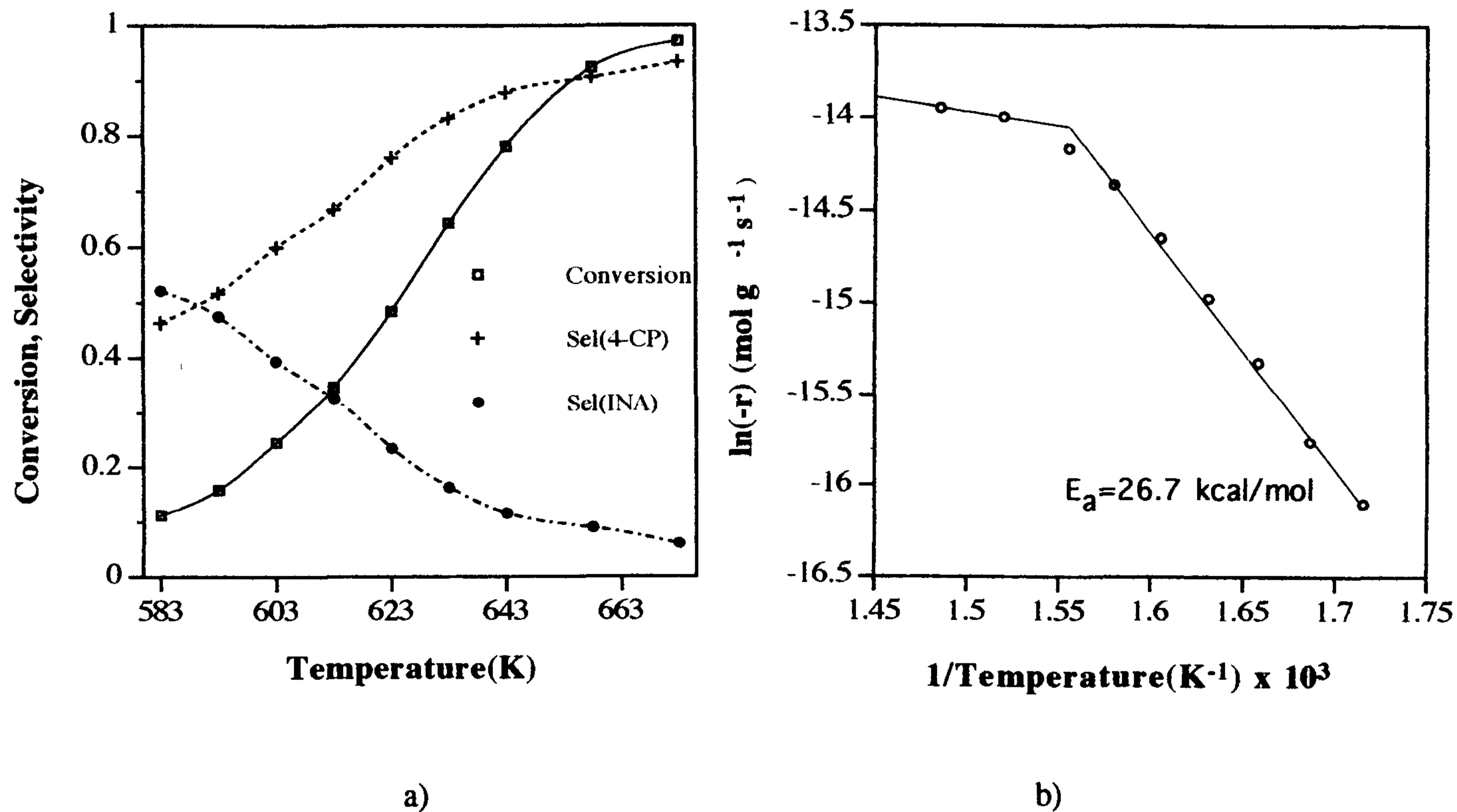


Fig. 4.6. Effect of reaction temperature on conversion on selectivities (a) and rate (b) in the ammoxidation of 4-picoline same reaction conditions as Fig 4.3. The pretreatment was carried out under nitrogen flow at 500°C for 4hr.

Table 4.6. Activities and selectivities with respect to the pretreatment temperature under nitrogen flow and with time on stream in the ammoxidation of 3-picoline

Pretreatment Temperature(°C) ^(a)	Initial activity and selectivity ^(b)					Activity and selectivity after 24 h				
	Conversion (%)	Selectivity(%)				Conversion (%)	Selectivity(%)			
		Pyridine	3-PCA	3-CP	Amide+Acid		Pyridine	3-PCA	3-CP	Amide+Acid
400	4.9	10.8	10.3	19.1	69.1	6.15	7.8	2.0	18.0	72.3
450	14.4	3.9	2.2	20.5	73.3	19.2	2.5	2.0	18.9	76.5
500	19.4	2.6	2.6	26.1	68.7	21.2	2.6	2.3	27.8	67.2
550	23.7	2.5	2.5	26.4	68.7	27.0	2.0	2.3	28.1	67.6
600	12.4	3.9	2.3	18.8	75.0	13.8	3.5	2.2	19.9	74.4

a) Pretreatment under nitrogen flow under 4l/h with 0.5g precursor

b) Reaction condition ; reaction temperature = 370°C, 3-picoline/NH₃/O₂ = 1/10/10

Table 4.7. Measurements of BET surface area and total pore volume of molybdenum phosphate catalyst (P/Mo = 1.0) as function of pretreatment temperature under nitrogen flow. The values were obtained after 24h ammoxidation

Pretreatment temperature(°C)	S_{BET} (m^3g^{-1})	Total pore volume(cm^3g^{-1})
-	0.4	0.0016
400	1.1	0.0008
450	1.6	0.0020
500	2.6	0.0051
550	2.5	0.0073
600	1.3	0.0011

Table 4.8. Comparison of conversions and selectivities in the ammoxidation of 3-and 4-picoline

Reactant	Initial Activity			Activity		
	Conversion (%)	Selectivity(%)		Conversion (%)	Selectivity(%)	
		CP	Amide+Acid		CP	Amide+Acid
4-Picoline	65.2	85.0	14.4	73.8 ^{a)}	86.9	12.5
3-Picoline	19.4	26.1	68.7	21.2 ^{b)}	27.8	67.2

- o Reaction conditions : Reaction temperature = 370℃ , Picoline/NH₃/O₂=1/10/10, Partial pressure of picoline=0.67kPa, Total flow rate=4.56 l/h
- o a) the values were obtained after 48hr b) after 24h reaction.

4-피콜린의 경우 cyanopyridine의 선택도가 월등하게 높게 나타났다. 질소전처리 시 최대기공부피값을 나타냈을 때가 최대 전환율을 나타낸 것과 같은 경향으로 나타났다.

이상에서 살펴보았듯이 3-피콜린과 4-피콜린의 가암모니아 산화반응에 있어 전처리 효과가 몰리브데늄인산화물의 활성과 관계가 있다는 것을 보여주었다. 최적의 효과를 나타낸 질소 전처리시 기공부피의 증가는 촉매활성의 증가를 가져왔다. 전환율과 선택도의 관계에 있어서 전환율의 증가는 cyanopyridine의 증가를 보여주었다. 3-피콜린과 4-피콜린의 활성비교에 있어서 같은 온도에 있어서 4-피콜린의 반응성이 3-피콜린보다 약 3배이상 높음을 알 수 있었다.

제 3 절 폴리브데늄인산화물에 있어 3-피콜린의 가암모니아 산화반응속도론

(1) 3-피콜린의 가암모니아 산화반응속도론

3-피콜린의 가암모니아산화반응에 있어 반응변수는 3-피콜린, 암모니아, 산소의 분압 및 반응온도 등이다. 3-피콜린의 반응에 따른 속도식은 다음과 같이 일반적으로 쓸수 있다.

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

여기서 α, β, γ 는 각 반응물에 대한 반응차수이다. 이 반응에 있어 과량의 산소, 암모니아가 존재할 시 암모니아와 산소의 농도에 관해서 반응차수가 0 이 되는 범위내에서 속도식은 $-r = k P_{3-P}^{\alpha}$ 형태로 간략화 될 수 있다. 이 반응을 적분 반응기에서 행한다면 반응식 정의에 따라 다음식으로 쓸수 있다.

$$\frac{W}{F} = \int_0^X \frac{dX}{-r} \quad (2)$$

이 식에서 $-r = k P_{3-P}^{\alpha}$ 의 속도식에서 $\alpha = 1$ 이라 가정하고, vapor 상에서의 반응이므로 이상기체식을 따른다면,

$$-r = k P_{3-P} = k R T C_{3-P} = k' C_{3-P} \quad (3)$$

여기서 $k' = k R T$ 이다.

이 반응에 있어 이산화탄소, tar의 생성은 매우 미미한 양이므로 무시가능하였다. 3-피콜린이 다른 생성물 pyridine, aldehyde, cyanopyridine, amide, acid 등으로 변하는데 있어 몰 수의 변화가 없기 때문에 위 식 (3)을 (2)에 대입하면 다음과 같이 쓸수 있다.

$$\frac{W}{F} = \int_0^X \frac{dX}{k' C_{3-P}} = \frac{1}{k' C_{3-P}^0} \int_0^X \frac{dX}{1-X}$$

$$\frac{W}{F} = \frac{k P_{3-p}}{RT} = -\ln(1-X) \quad (4)$$

W/F와 $\ln(1-X)$ 의 관계에 있어서 직선관계가 성립한다면, 가정한 3-피콜린의 반응차수가 1인 $-r = k C_{3-p}$ 가 맞다는 것을 알 수 있다.

속도론적 고찰에 앞서 촉매의 안정화 상태를 유지하기 위하여 $P/Mo = 1.0$ 인 촉매를 질소분위기 550℃에서 4시간 처리 후 반응온도로 내린 다음 반응을 행하였다. 안정화 상태에 도달한 후 반응을 행하는 데 있어 촉매의 비활성화를 검토하기 위하여 주기적으로 표준반응 상태에서 실험을 행하였다. 표준반응상태는 반응온도 400℃ 또는 350℃, 3-피콜린/ $NH_3/O_2 = 1/10/10$ (몰비), 3-피콜린의 분압 0.67 kPa, 총유량 4.56 l/h(STP), 촉매의 무게 0.42g으로 반응을 행하였다.

반응시간 경과에 따른 전환율과 선택도의 관계를 그림 4.7에 나타냈다. 반응시간 증가에 따라 약 300시간까지 지속적인 증가를 보여주었다. 전환율이 약 60%정도까지에 있어 3-cyanopyridine(이하 3-CP)의 증가율이 거의 같은 비율로 증가하나 그 이상의 전환율에 있어서는 3-CP의 선택도가 전환율보다 약 10% 정도의 감소치를 보여주고 있다. 약 300시간 경과 후에 있어서 약간의 전환율 감소와 더불어 많은 양의 3-CP 선택도 감소를 가져왔다. 3-CP 선택도 감소는 amide와 acid 선택도의 증가를 보여주었다. 반응변수인 3-피콜린, 암모니아, 산소의 분압에 대한 영향은 반응온도 350℃ 표준상태에서 행하였는데 이 온도에 있어서 주기적인 반응검사는 정상상태에 있음을 확인하였다. 반응시간 500시간까지에 있어서 촉매의 비활성화는 감지되지 않았다.

산소분압 변화에 따른 전환율과 선택도의 변화와 반응속도에 따른 산소의 반응차수를 그림 4.8에 나타냈다.

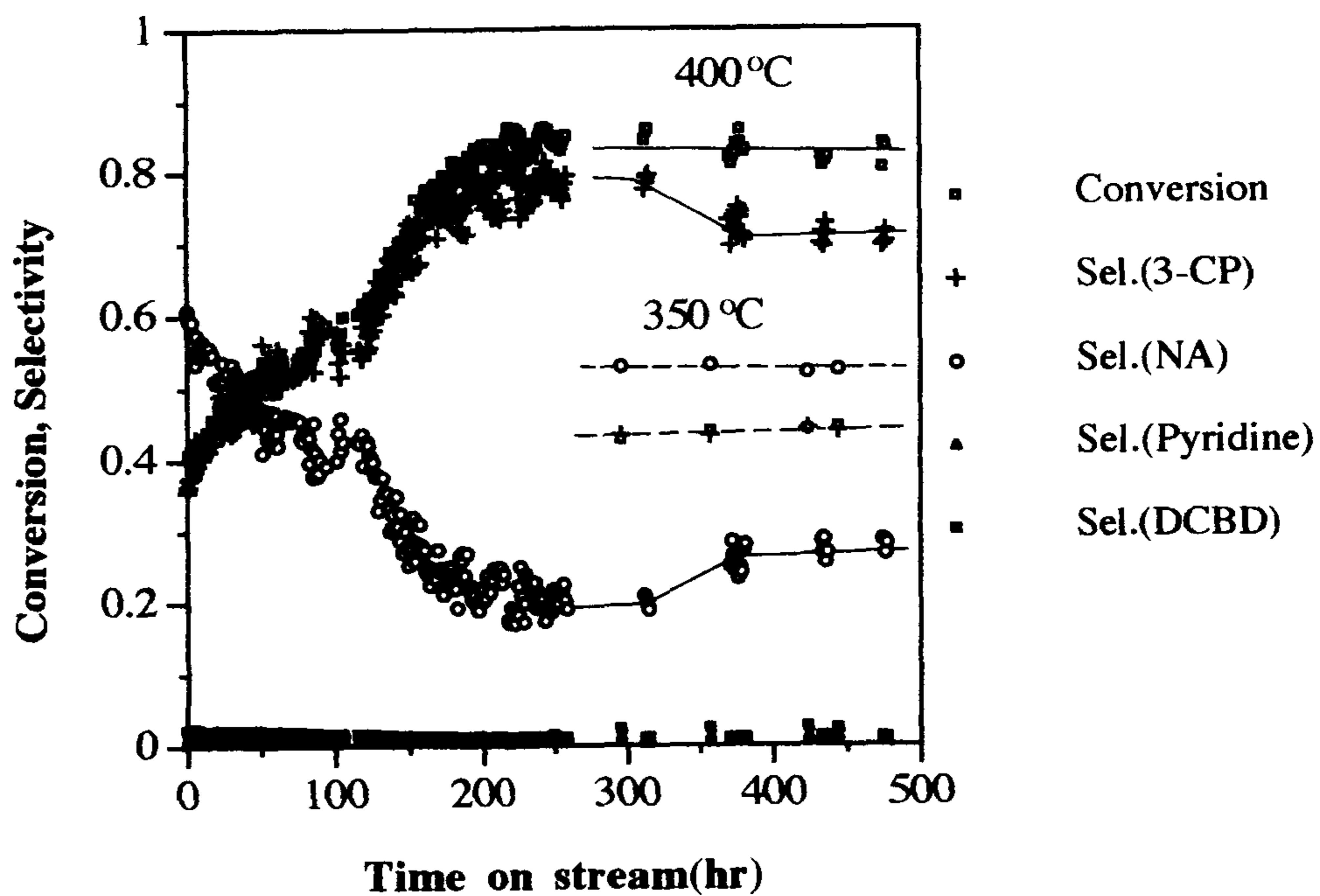
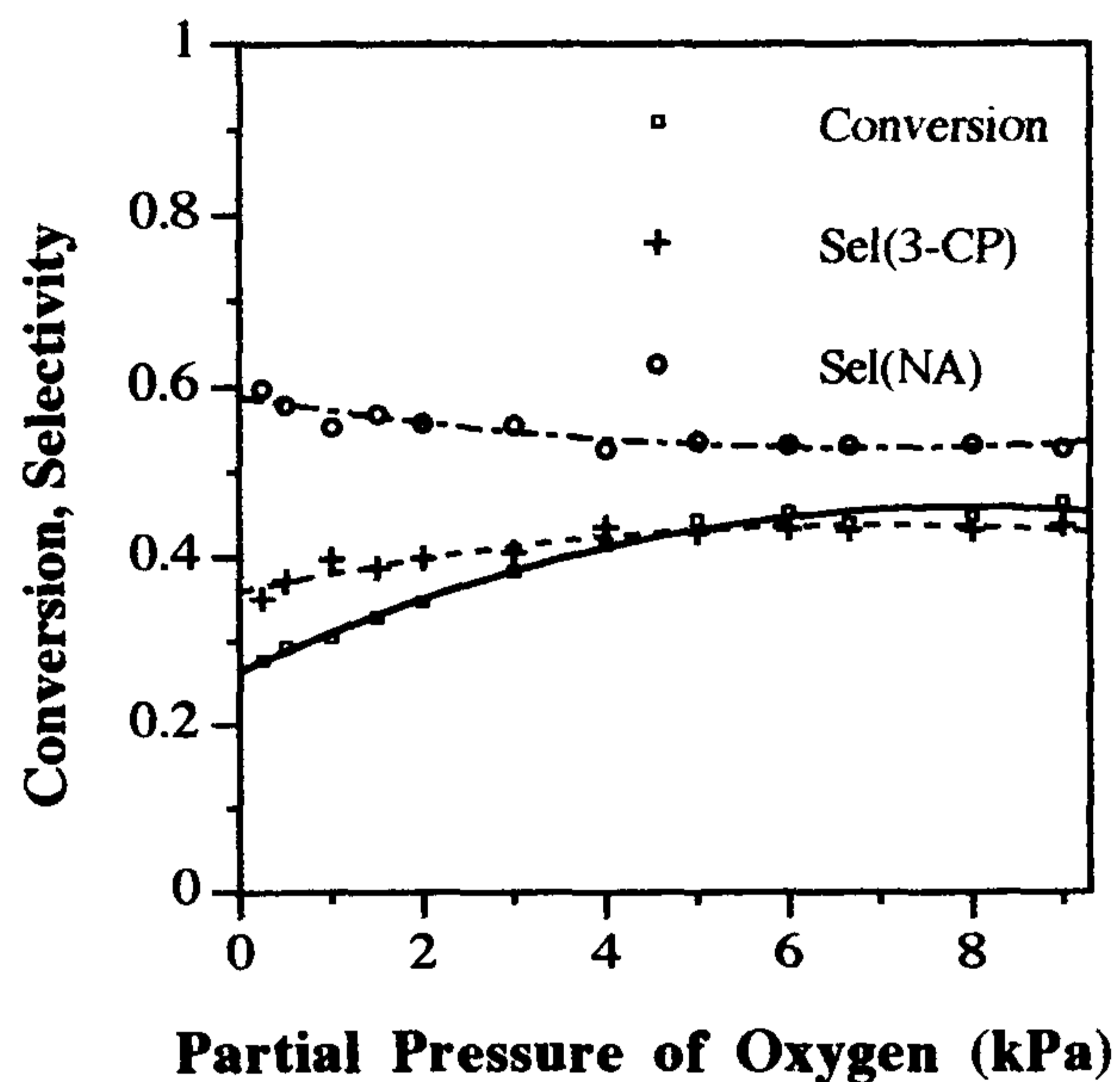
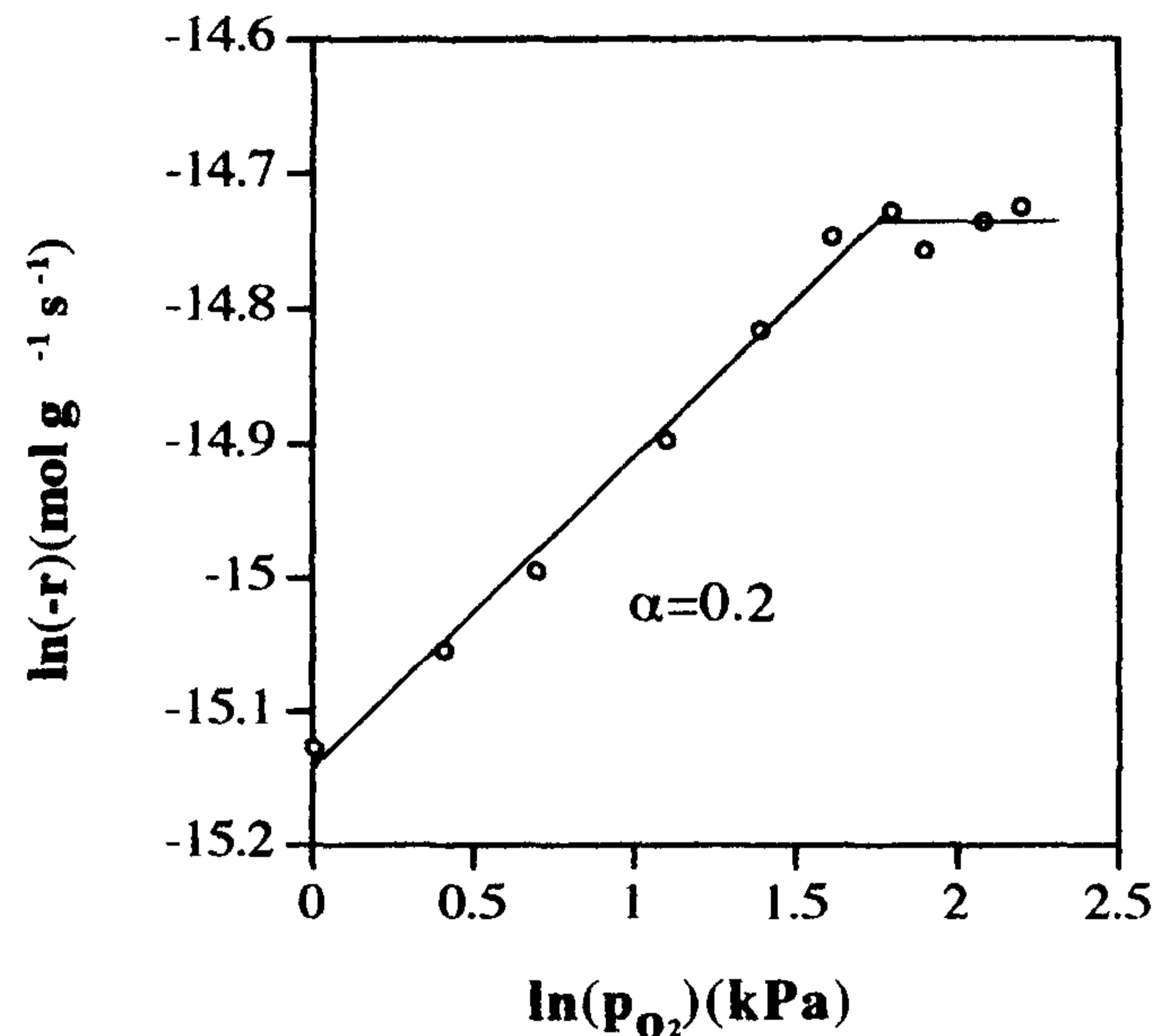


Fig. 4.7. Conversion and selectivities as a function of time on stream.
 - dashed line ; reaction temperature = 400°C, . . . dotted line ;
 reaction temperature = 350°C.



a)



b)

Fig. 4.8. Activities as a function of partial pressure of oxygen at 350°C.
 a) □, conversion ; +, selectivity of 3-CP ; o, selectivity of amide + acid b) determination of reaction order of oxygen
 Reaction conditions ; partial pressure of 3-picoline = 0.67 kPa, 3-picoline / NH₃ = 1 / 10 (mol ratio), total flow rate = 4.56 l/h

산소의 분압이 5 kPa 정도까지 즉, $O_2/3\text{-picoline}$ 의 몰비가 약 7.5 정도일때까지는 지속적인 전환율 증가를 가져왔으나 그 이상의 압력에 있어서는 변화가 감지되지 않았다. $O_2/3\text{-picoline}$ 의 몰비가 7.5까지에 있어서 산소의 반응차수는 0.2로 나타났고 그 이상에 있어서는 0차로 나타났다. 반응온도 350℃에 있어서 전환율이 변하지 않는 구간은 $O_2/3\text{-피콜린}$ 의 몰비가 7.5 였으나, 반응온도를 높이게 되면 즉, 전환율이 그 이상이 되었을 때 최적 $O_2/3\text{-피콜린}$ 의 몰비가 그 이상이 될 것으로 추측된다.

암모니아 분압변화에 따른 전환율과 선택도 변화와 반응속도에 따른 암모니아의 반응차수를 그림 4.9에 나타냈다.

전 구간에 걸쳐 암모니아분압증가 즉, $NH_3/3\text{-피콜린}$ 의 몰비 증가에 따라 약간의 전환율 증가를 가져왔으나 미미한 정도였다. 3-CP의 선택도 증가가 전환율 증가에 따라 조금 있었고 상대적으로 amide와 acid 선택도에 대한 감소가 있었다. 하지만 pyridine의 선택도에 있어서는 암모니아 분압 증가에 따라 미미하나 증가 현상을 보였다. pyridine에 대한 선택도 증가는 다른 변수변화 즉, 산소, 피콜린의 분압, 온도등의 변수 변화에 있어서는 관찰되지 않았다. 이것은 암모니아분압 증가에 따른 암모니아 분해 반응에 의해 생성되는 수소양의 증가에 따라 3-피콜린의 메틸기가 떨어져나가는 분해현상의 증가로 보여진다. 암모니아의 반응차수는 암모니아의 분압이 9 kPa, 즉 $NH_3/3\text{-피콜린}$ 의 몰비가 약 13까지 0.03차로 나타났다.

3-피콜린의 분압에 대한 영향을 살펴보기 위하여 3-피콜린의 분압을 0.5에서 1.35 kPa 까지 변화시켰으며 촉매의 양을 고정시킨 상태에서 전체 반응물의 유량은 4.56 l/h로 고정시켰다. 3-피콜린의 분압증가에 있어서 3-피콜린/ NH_3/O_2 의 몰비를 1/10/10으로 고정시킨 상태에서 암모니아와 산소의 분압도 같이 증가시켰다.

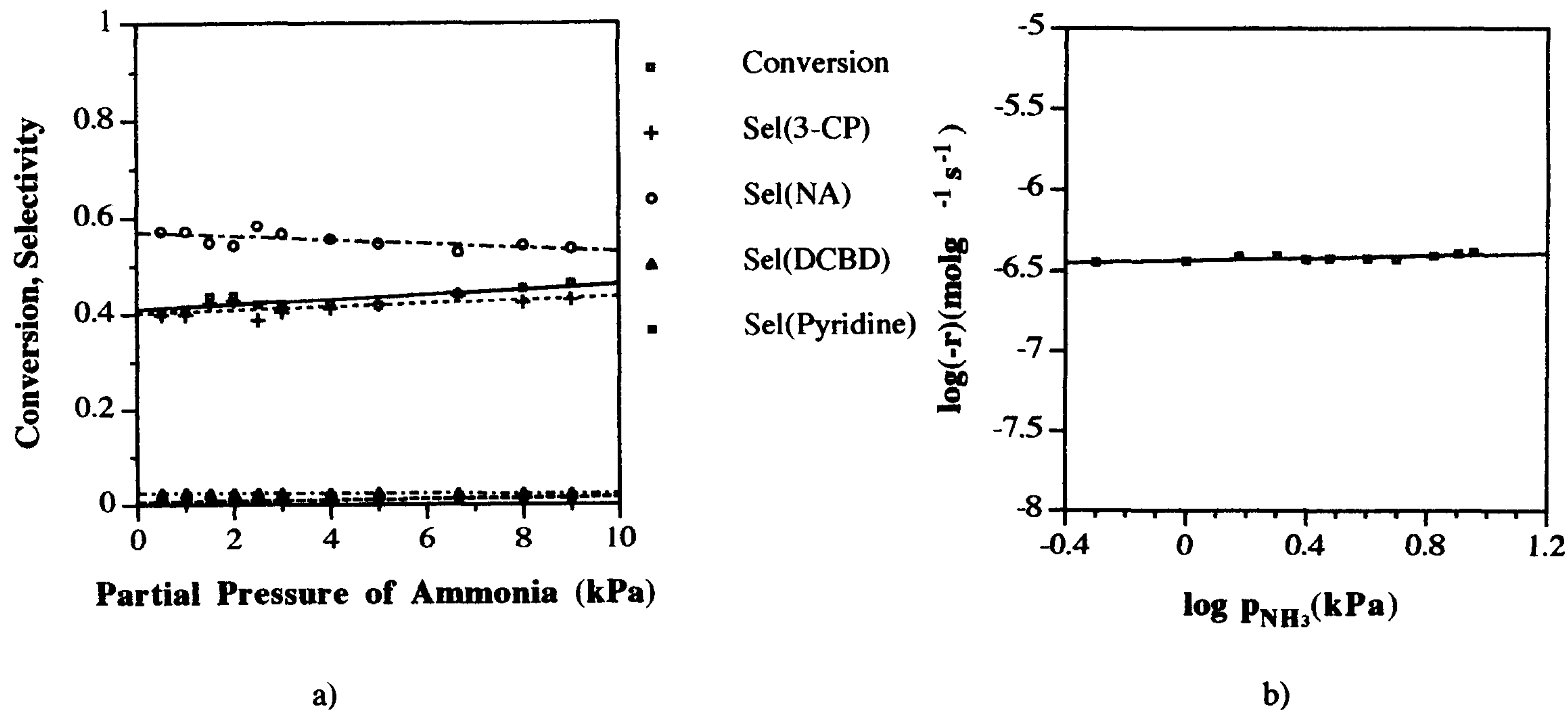


Fig. 4.9.

Activities as a function of partial pressure of ammonia at 350°C.

- a) □, conversion ; +, selectivity of 3-cyanopyridine ; o, selectivity of nicotinamide plus nicotinic acid ; △, selectivity of pyridine ; ■, selectivity of (E,E) 1,4-Dicyano-1,3-butadiene
 b) determination of reaction order of ammonia

Reaction conditions ; partial pressure of 3-picoline = 0.67 kPa, 3-picoline / O₂ = 1 / 10 (mol ratio), total flow rate = 4.56 l/h

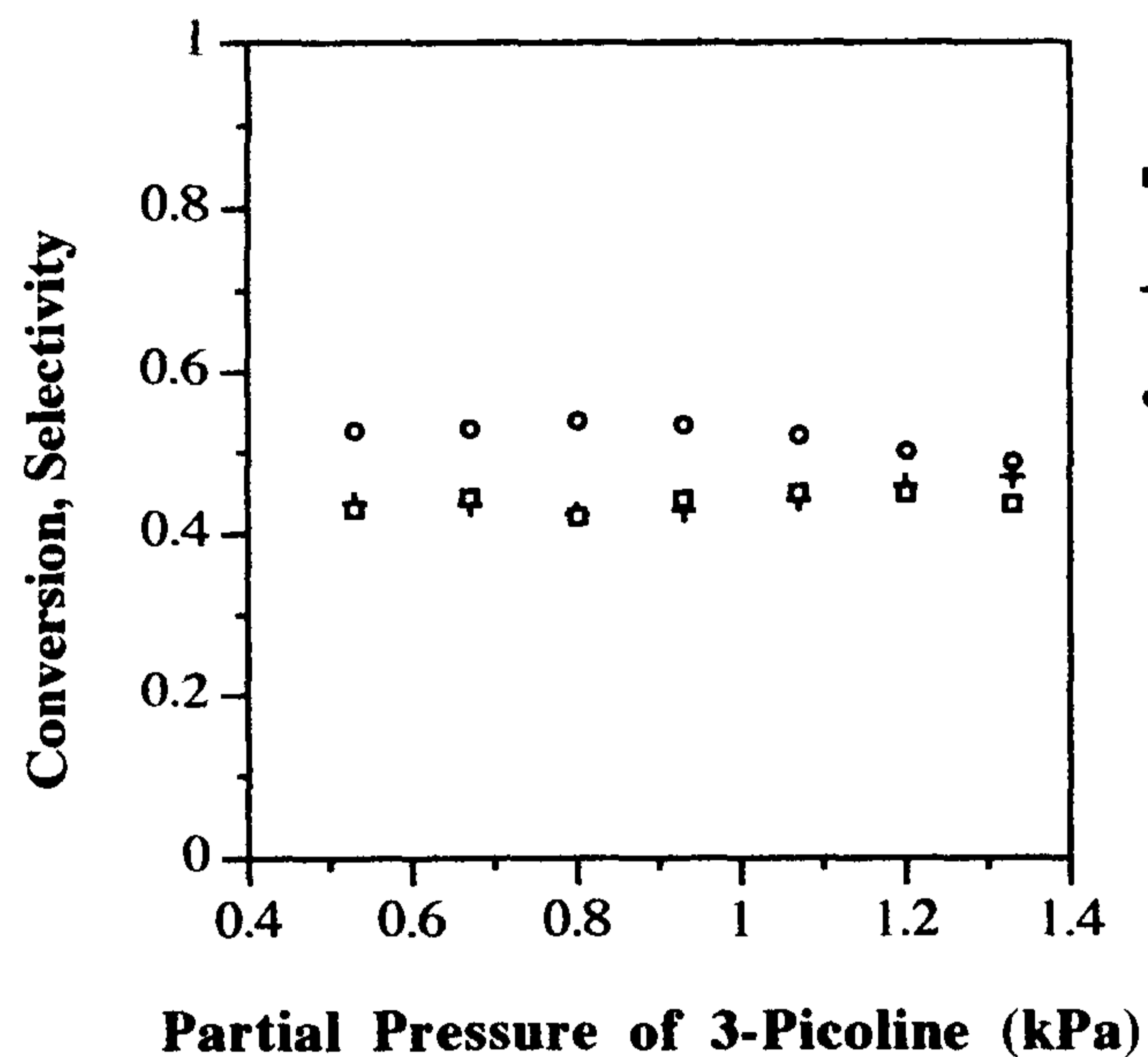
3-피콜린의 분압 증가에 따라 전환율과 선택도에 있어서 큰 차이가 관찰되지 않았다. 농도 증가에 따른 전환율의 변화가 없다는 것은 촉매 단위 무게당의 반응속도가 비례한다는 것을 뜻하는 것으로 3-피콜린 분압의 증가에 따른 반응차수를 구해 본 결과(그림 4.10) 3-피콜린에 대한 반응차수는 1.0으로 나타났다.

이것을 확인하기 위하여 반응차수를 1차로 가정하여 적분반응식에서 W/F 에 대한 관계식을 유도하여 $-\ln(1-X)$ 에 대해 도식화하였다(그림 4.11). 공간시간 W/F 를 변화시키기 위해서는 두가지 방법이 있다. 반응물의 유량을 고정시킨 상태에서 촉매의 양을 변화시키는 방법과 반응물의 유량을 변화시킨 상태에서 촉매의 양을 고정시키는 방법이 있다. 본 실험에서는 후자의 방법을 선택하였다.

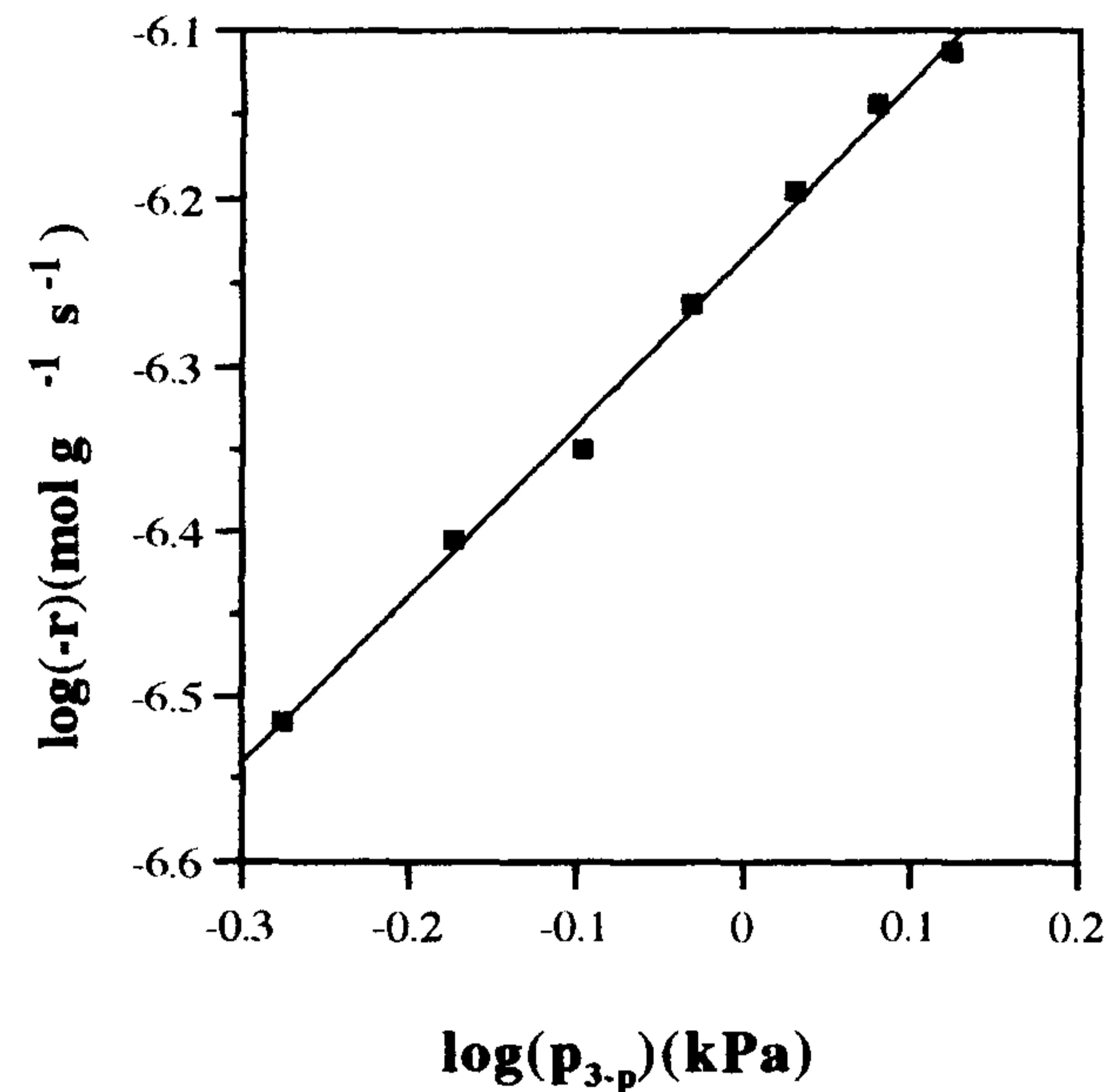
W/F 변화에 따른 $-\ln(1-X)$ 의 관계는 일직선상에 놓여있음을 알 수 있었다. 이것으로 보아 3-피콜린의 분압을 변화시켜 가며 얻은 반응차수와 W/F 를 변화시켜 가며 얻은 결과에 의해 1차반응 가정은 잘 맞음을 알 수 있었다.

반응온도에 대한 영향을 310℃에서 430℃ 범위내에서 조사하였다. 반응온도 증가에 따라 전환율은 증가하였고 전환율 증가에 따라 3-CP의 선택도 증가, amide와 acid의 선택도 감소가 있었다. 명목상 활성화에너지를 얻기 위하여 Arrhenius 관계를 사용하였다. 활성화 에너지는 2단계로 구분되었는데 낮은 온도 구간에서는 15.5 kcal/mol을 나타냈고 높은 온도 범위내에서는 3.9 kcal/mol을 나타냈다(그림 4.12).

전환율과 3-CP와 nicotinamide, nicotinic acid 선택도의 상관관계에 대해 살펴 보았다(그림 4.13). 3-피콜린, 암모니아, 산소, 온도변화에 따라 전환율과 선택도의 관계에 있어 약간의 차이는 있었지만 전체적으로 전환율 증가에 따라 3-CP 선택도의 증가, 이에 따른 nicotinamide, nicotinic acid의 선택도 감소가 발견되었다. 반응중간체로 여겨지는 aldehyde와 amine 종류는 미세한 양으로 감지되었다. 3-CP에 대한 선택도는 최대 90%까지 보였으며 전환율이 95% 이상일 때에 있어서



a)



b)

Fig. 4.10. Activities as a function of partial pressure of 3-picoline at 350°C.
 a) conversion and product distributions ; □, conversion ; +, selectivity of 3-cyanopyridine ;
 o, selectivity of nicotinamide plus nicotinic acid b) determination of reaction order of 3-picoline
 Reaction conditions ; 3-picoline / NH₃ / O₂ = 1 / 10 / 10 (mol ratio), total flow rate = 4.56 l/h

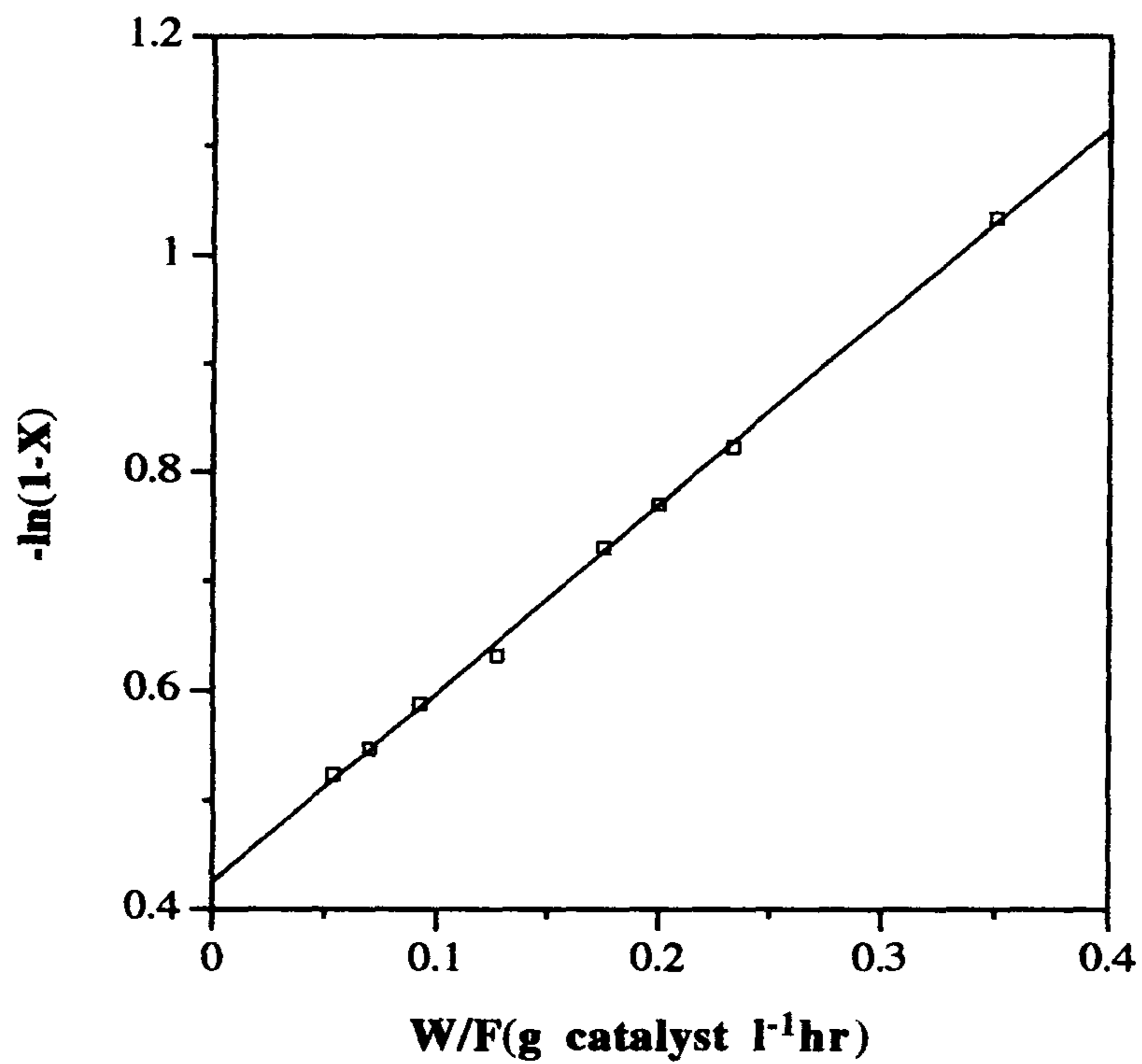


Fig. 4.11. Effect of space time(W/F) under the assumption of 1st order of 3-picoline.

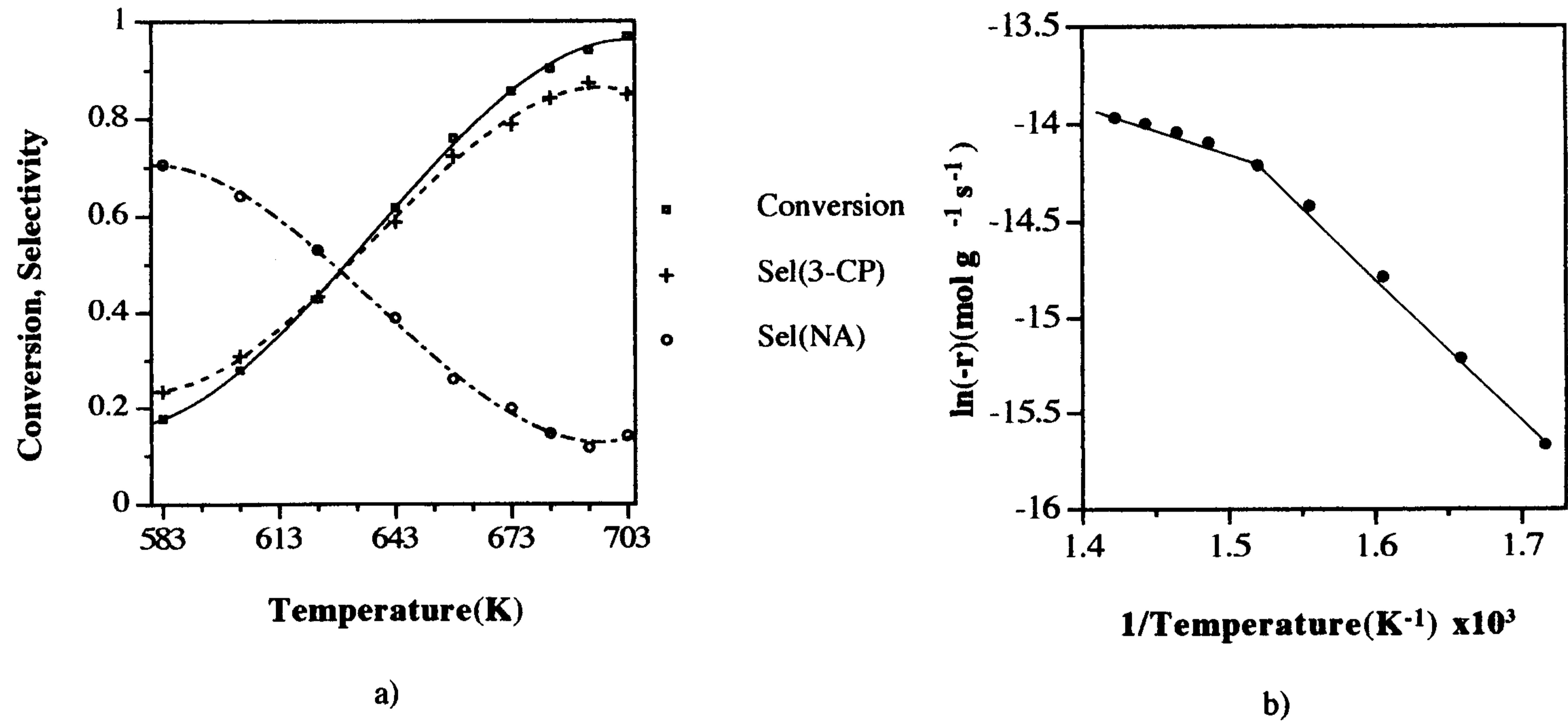


Fig. 4.12. Activities as a function of reaction temperature.
a) conversion and product distributions ; \square , conversion ; $+$, selectivity of 3-cyanopyridine ; \circ , selectivity of nicotinamide plus nicotinic acid, b) Arrhenius plot

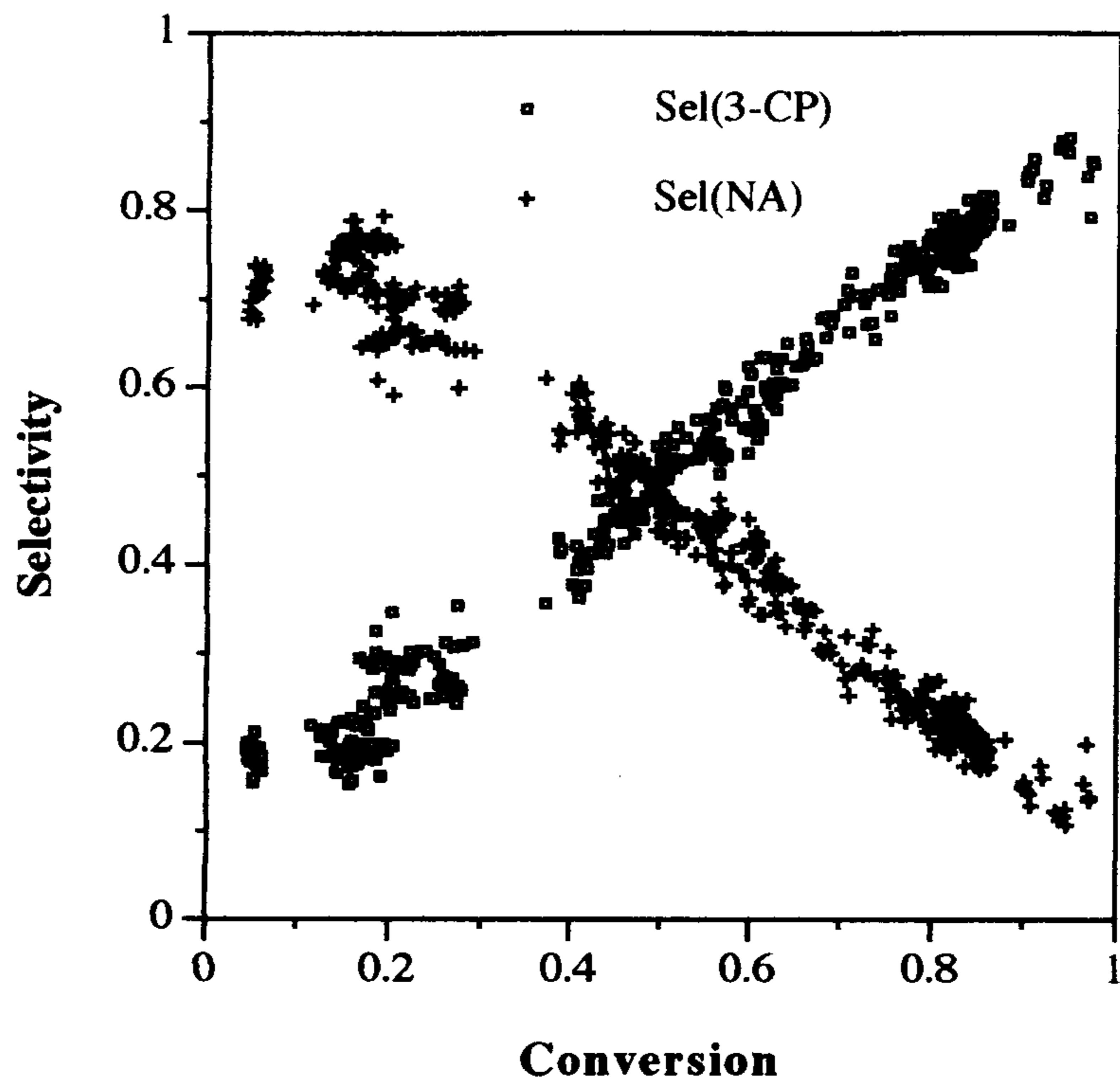


Fig. 4.13. Correlation between conversion and selectivity of 3-cyanopyridine and nicotinamide plus acid in the ammoxidation of 3-picoline.

는 3-CP의 선택도가 감소하는 경향을 보였다. Amide와 acid에 대한 선택도는 낮은 전환율에 있어서 최대 80% 정도까지의 선택도를 나타냈다. 3-CP 선택도 증가에 따라 amide와 acid의 선택도가 감소하였는 바 이들 간의 선택도(그림 4.14), amide와 acid의 최대선택도는 80%를 보여주며 일직선상에 놓여있음을 알 수 있었다. 이것으로 보아 반응이 진행됨에 따라 생성된 amide와 acid가 3-CP로 변화하는 것으로 유추할 수 있다.

반응 중간체로 간주되는 3-picolylamine과 3-pyridine carboxaldehyde의 존재를 확인하기 위하여 3-피콜린의 가암모니아 산화반응에 있어서 산소부재시 반응 즉, oxidative ammonolysis, 그리고 암모니아 부재시 반응 즉, 직접적인 산화반응을 행하였다. 가암모니아 산화반응을 행하는 중에 있어서 산소의 공급을 끊고 3-피콜린과 암모니아의 반응을 행하였다. 반응초기에 있어서는 촉매 표면에 잔존해 있는 산소의 영향으로 amide가 생성되었으나 2시간 후에 있어서는 pyridine, 3-CP만 생성되었다. 이때의 전환율은 1% 미만으로 반응이 거의 일어나지 않는 상태였다.

가암모니아 산화반응에 있어 3-CP를 생성해내기 위한 중간체로 여겨질 수 있는 3-picolylamine의 생성은 보여지지 않았다. pyridine의 생성은 3-피콜린의 흡착상태에 있어 암모니아의 분해 결과 생성될 수 있는 $\text{NH}_2\cdot$, $\text{NH}\cdot$, $\text{N}\cdot$, $\text{H}\cdot$ 등의 라디칼에 의해 메틸기의 락시분해 결과 생성된 것으로 간주할 수 있다. 이것으로 미루어 가암모니아 산화반응에 있어서는 산소가 포함되어 있는 함산소화합물이 중간체로 작용한다는 것을 알 수 있었다. 함산소화합물 중간체로 여겨질 수 있는 aldehyde의 생성을 확인하기 위하여 암모니아 공급을 끊고 3-피콜린과 산소와의 반응 즉, 산화반응을 행하였다. 3-pyridinecarboxaldehyde(3-PCA)를 주생성물로 하여 nicotinic acid, 이산화탄소와 과량의 미지시료가 검출되었다. 이산화탄소의 선택도는 2%미만으로 무시할 만한 양이었다. 3-PCA의 선택도는 약 45% 정도로써 가암모니아 산화반응에 있어서 주된 중간체로 생각할 수 있다(표 4.9).

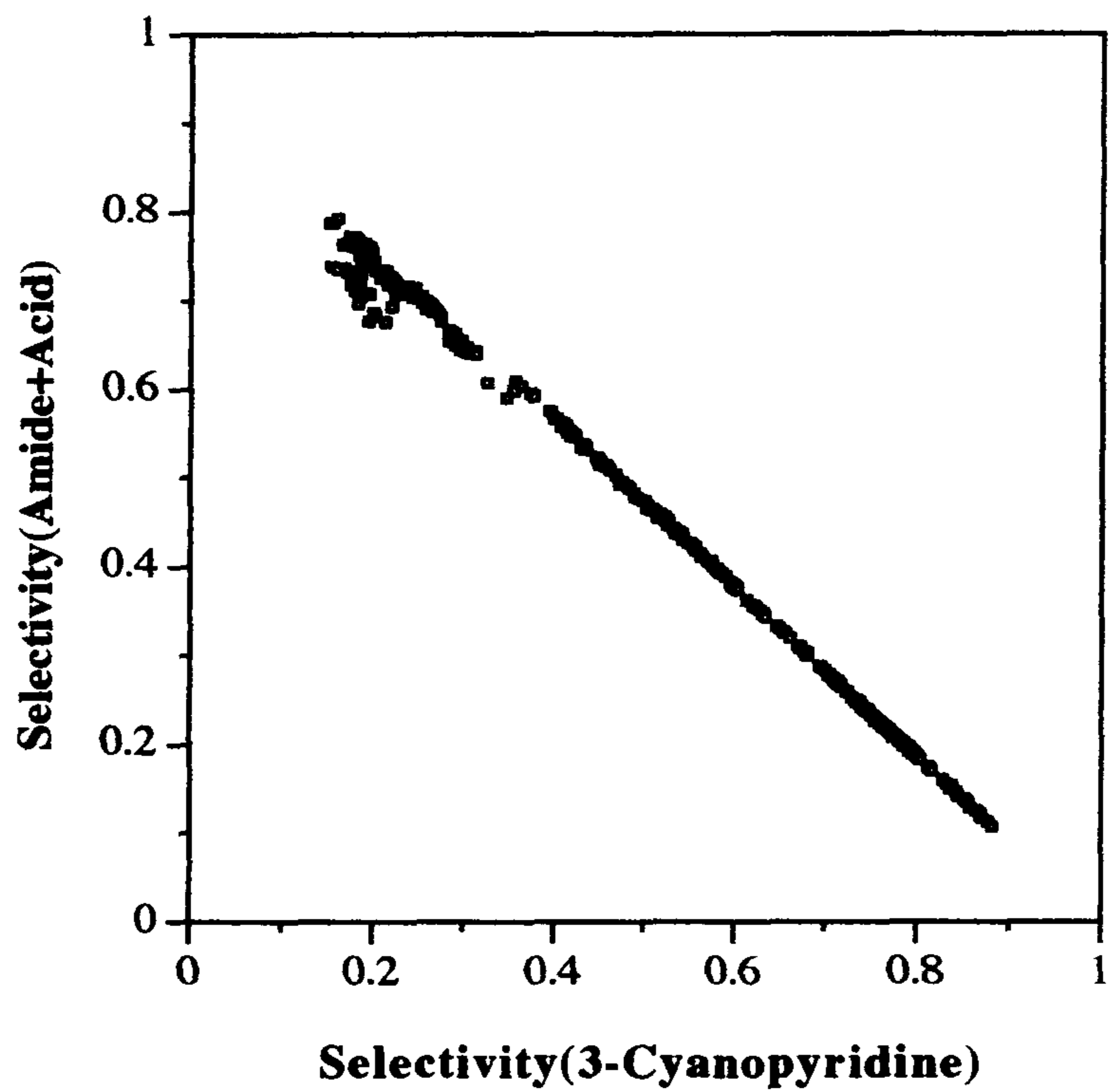
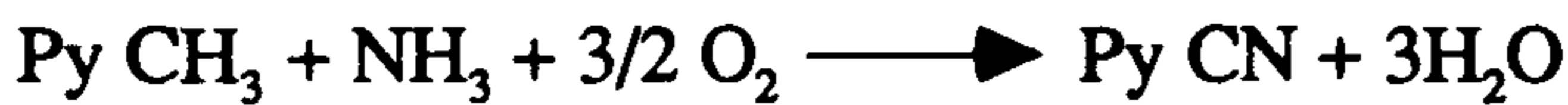
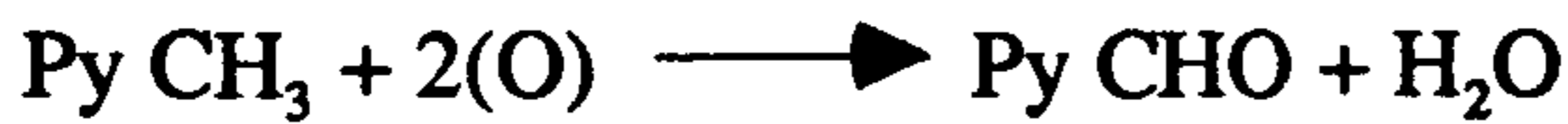


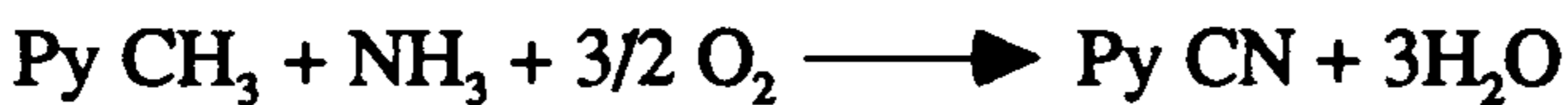
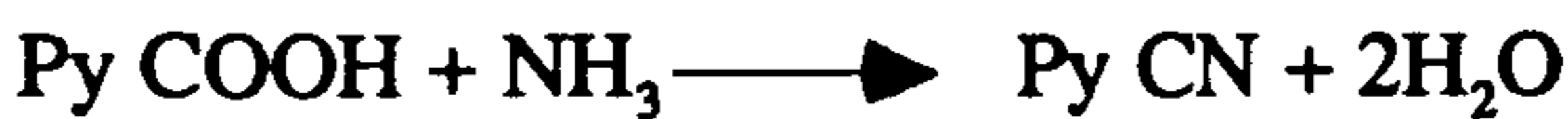
Fig. 4.14. Correlation of selectivity between 3-cyanopyridine and nicotinamide plus nicotinic acid.

이상의 결과로 살펴보았듯이 3-CP의 생성은 중간체로써 존재하는 aldehyde로부터 뿐만 아니라 amide와 acid로부터도 가능하다는 것을 알았으며 4-피콜린의 가암모니아 산화반응과 비슷한 경로를 따른다는 것을 알 수 있다. 생성 가능한 두가지 반응경로는 다음과 같다.

i) Nicotinamide 경우



ii) Nicotinic acid 경우



(2) 특성분석

전처리 전·후 및 반응 후의 X-선 회절분석도를 그림 4.15에 나타냈다. 전처리 전·후에 있어서 결정상은 무정형을 나타냈고 반응시간 24시간 후에 있어서도 무정형을 나타냈으나 500시간 경과 후에 있어서는 결정상태가 MoOPO_4 형태로 나타났다. 이것으로 보아 반응시간 경과에 따른 전환을 증가는 결정상의 변화에 따른 것으로 추측할 수 있었다. 전처리 전·후 및 반응 후의 비표면적 및 전체 기공부피 변화를 살펴보았다(표 4.10).

Table 4.9. Conversion and product distributions in the ammoxidation of 3-picoline over molybdenum phosphate catalyst (P/Mo=1.0) at atmospheric pressure

Reactants	Conversion (%)	Selectivity(%)			
		pyridine	aldehyde	3-CP	amide + acid
3-picoline + NH ₃ + O ₂	94.1	0.2	-	87.2	11.7
3-picoline + NH ₃	0.8	77.4	-	22.6	-
3-picoline + O ₂	51.5	0.4	45.3	-	18.9

o Reaction temperature : 420°C , 3-Picoline/NH₃/O₂ = 1/10/10(mol ratio)

Table 4.10. Measurements of BET surface area and total pore volume of molybdenum phosphate catalyst (P/Mo=1.0)

Condition	Reaction ^{a)} time(h)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	Total pore volume(cm ³ g ⁻¹)
110°C, vacuum	x	0.4	0.0016
500°C, N ₂	x	2.6	0.0055
500°C, N ₂	24	2.6	0.0051
550°C, N ₂	24	2.5	0.0073
550°C, N ₂	500	5.7	0.0196

a) ammoxidation of 3-picoline at 400°C

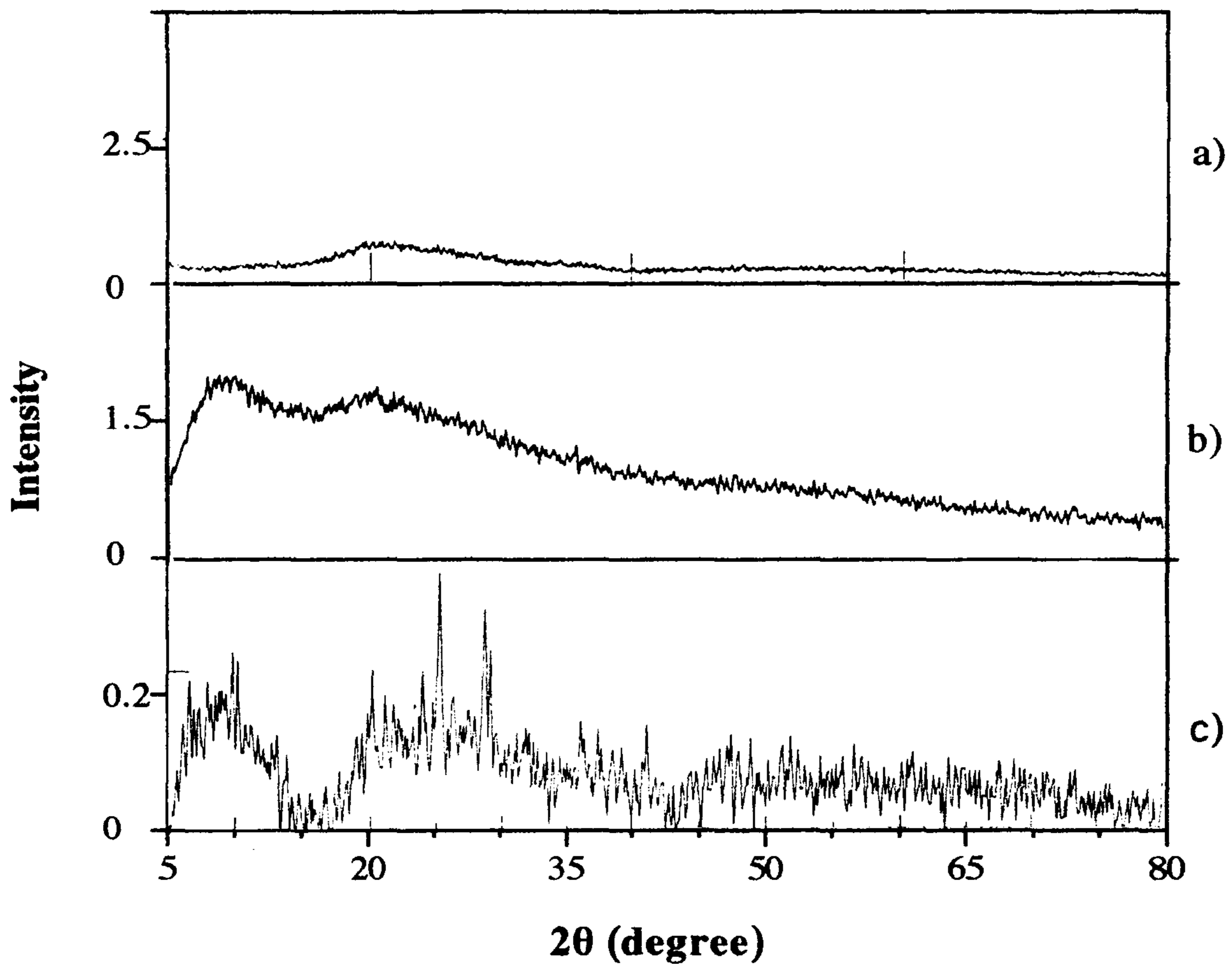


Fig. 4.15. X-ray diffractograms of molybdenum phosphate catalyst with respect to a) prior to pretreatment, b) after pretreatment with N_2 at $550^\circ C$ and c) after 500 hr operation for the ammoxidation of 3-picoline.

진공 중 낮은 온도에서 비표면적과 전체기공부피에 있어서 낮은 값을 나타냈는데 이것은 촉매로써의 전처리가 행해지지 않은 상태이다. 그러나 500℃ 이상의 전처리 후에 있어서 비표면적과 기공부피에 있어서 증가하는 현상을 보였다. 500시간의 반응시간 후에 있어서의 이 값들의 증가치는 활성의 증가와도 관계될 수 있다. 이것으로 보아 시간경과에 따른 활성의 증가는 촉매의 structure 변화 뿐만 아니라 texture의 변화가 있음을 보여주었다. 반응시간 500시간 경과 후에 얻은 촉매의 기공크기분포를 살펴보기 위하여 액체질소 온도하에서 흡착탈착등온선을 구해보았다(그림 4.16). 흡착 탈착곡선은 거의 같은 선상에 놓여 있으나 $P/P_0 = 0.9$ 이상에 있어 약간의 hysteresis 현상을 보여 주었다. 이것은 촉매기공분포에 있어 500 Å 근처의 macropore 만이 존재한다는 것을 의미하는 것으로써 반응에 있어 이산화탄소 형성이 거의 일어나지 않는 것은 미세기공의 부재와도 관계가 있다는 것을 보여준다.

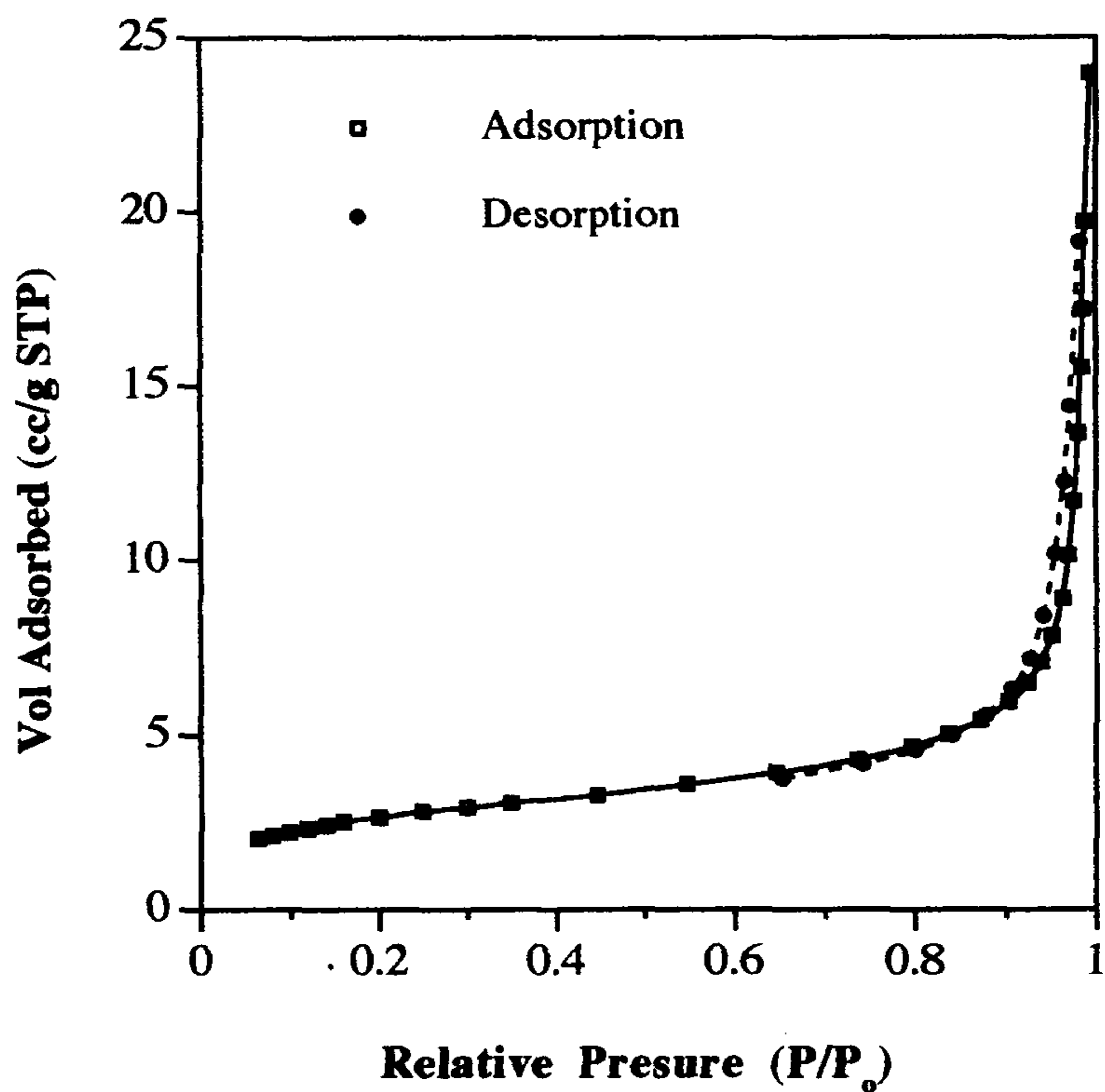


Fig 4.16. Adsorption-desorption isotherm of nitrogen with hysteresis loop on molybdenum phosphate catalyst (P/Mo = 1.0).

The catalyst was obtained after 500hr ammoxidation of 3-picoline

$S_{\text{BET}} = 5.70\text{m}^2\text{g}^{-1}$, total pore volume = $0.0196\text{cm}^3\text{g}^{-1}$.

제 4 절 몰리브데넘인산화물에 의한 3-피콜린의 가암모니아 산화반응에 있어 인의 영향

몰리브데넘인산화물 촉매에 있어 P/Mo의 원자비에 대한 영향을 3-피콜린의 가암모니아 산화반응에 대해 살펴보았다. P/Mo 원자비는 0.3에서 1.5까지 변화시켜가며 촉매를 제조하였고 전처리를 위해서는 질소흐름 하 500℃ 또는 550℃에서 4시간 처리 후 반응온도 400℃에서 가암모니아 산화반응을 행하였다. 반응조건은 몰비로 3-피콜린/NH₃/O₂ = 1/10/10 이었고 3-피콜린의 분압은 0.67kPa로 전체 유량 4.56 l/h로 일정하게 유지하였다. 회석 가스로는 질소를 사용하였고 촉매량은 전처리 전에 있어 0.5g으로 고정하였다. 전처리 전·후 및 반응 후의 촉매는 특성분석을 위하여 X-선 회절분석, BET 비표면적 및 전체기공부피측정, 적외선분광분석, X-선 형광분석, 습식분석등을 행하였다.

(1) 특성분석

P/Mo 원자비를 변화시켜가며 전처리 후 및 반응 후의 X-선 회절분석, BET 비표면적 및 전체기공부피의 결과를 표 4.11에 나타냈다. X-선 회절분석 결과 P/Mo = 0.3, 0.4에 있어서는 반응 전·후 한가지 결정상만 검출되었으나, 반응 후 P/Mo = 0.5, 0.6에 있어서는 인과 암모니아가 결합되어있는 (NH₄)₅P₃O₁₀ · 2H₂O의 결정상이 나타났다. P/Mo = 1.0 촉매상의 500시간 반응 후에 있어서 MoOPO₄ 상이 관찰되었다. 그 이외의 촉매상에 있어서 모두 무정형을 보여주었다.

Table 4.11. Characterization of molybdenum phosphate catalysts with respect to the variation of P/Mo atomic ratio

Designator ^{a)}	Pretreatment condition ^{b)}	Reaction ^{c)}	XRD	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	Pore vol. (cm ³ g ⁻¹)
PMoO3	500°C, N ₂	X	(NH ₄) ₃ PO ₄ · 12MoO ₃ · xH ₂ O	-	-
PMoO3	500°C, N ₂	O	(NH ₄) ₃ PO ₄ · 12MoO ₃ · xH ₂ O	7.5	0.019
PMoO4	500°C, N ₂	X	(NH ₄) ₃ PO ₄ · 12MoO ₃ · xH ₂ O	-	-
PMoO4	500°C, N ₂	O	(NH ₄) ₃ PO ₄ · 12MoO ₃ · xH ₂ O	10.2	0.029
PMoO5	500°C, N ₂	X	(NH ₄) ₃ PO ₄ · 12MoO ₃ · xH ₂ O	1.5	0.002
PMoO5	500°C, N ₂	O	(NH ₄) ₃ PO ₄ · 12MoO ₃ · xH ₂ O	10.6	0.029
PMoO5	450°C, N ₂	O	(NH ₄) ₃ PO ₄ · 12MoO ₃ · xH ₂ O	10.3	0.022
PMoO5	600°C, NH ₃	O	(NH ₄) ₃ PO ₄ · 12MoO ₃ · xH ₂ O (NH ₄) ₅ P ₃ O ₁₀ · 2H ₂ O	5.3	0.017
PMoO6	500°C, N ₂	X	amorphous	1.5	0.003
PMoO6	500°C, N ₂	O	(NH ₄) ₃ PO ₄ · 12MoO ₃ · 3H ₂ O (NH ₄) ₅ P ₃ O ₁₀ · 2H ₂ O	7.6	0.021
PMoO75	500°C, N ₂	X	-	1.9	0.006
PMoO75	500°C, N ₂	O	amorphous	8.0	0.019
PMo10	500°C, N ₂	X	amorphous	2.6	0.006
PMo10	500°C, N ₂	O	amorphous	2.5	0.007
PMo10	550°C, N ₂	X	-	-	-
PMo10	550°C, N ₂	O ^{d)}	MoOPO ₄	5.7	0.020
PMo125	550°C, N ₂	X	amorphous	-	-
PMo125	550°C, N ₂	O	amorphous	2.1	0.003
PMo15	550°C, N ₂	X	amorphous	-	-
PMo15	550°C, N ₂	O	amorphous	1.5	0.002
PMo15	600°C, N ₂	O	-	1.4	0.002

a) PMoX.XX means the atomic ratio P/Mo = X.XX

b) Pretreatment for 4hr at isotherm temperature with a raising temperature 4°C/min

c) X ; no reaction, O; after 24hr ammoxidation of 3-picoline at 400°C

d) 500 hr ammoxidation of 3-picoline

P/Mo = 0.5인 촉매에 있어서 질소 전처리후, 반응후에 있어 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (이하, APMH) 결정상이 나타났는데 이 결정상의 열적안정성을 살펴보기 위하여 열중량분석 결과를 표준시약과 비교하여 보았다(그림 4.17). 표준시약인 APMH의 열적안정성에 관해서는 두 단계로 무게 감소가 일어났는데 첫번째 단계는 수화물의 분해곡선이고 두번째 단계는 암모늄이온의 분해로써 생기는 것이다. 제조된 전처리 전의 촉매는 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 와 H_3PO_4 의 반응에 의해 생성된 것으로써 전처리 전에는 암모늄이온과 몰리브데늄, 인산기를 포함하고 있다. 이 촉매의 열중량분석결과는 상온에서부터 무게 감소를 가져와 여분의 암모늄이온의 분해로써 간주될 수 있는 350°C 부근에서 급격한 무게 감소를 가져온다. 하지만 전처리 후의 촉매는 X-선 회절분석결과 APMH로써 결정상이 나타났는데, 이 촉매를 열중량분석결과 초기단계에서의 미세한 무게 감소를 가져오는 것 이외에는 별다른 변화가 보여지지 않았다. 이것으로 미루어 보아 P/Mo = 0.5촉매에는 질소 전처리 후와 반응 후에 X-선 회절분석으로 나타나는 APMH상 이외의 열적 안정성이 있는 또 다른 상이 무정형으로 존재한다는 것을 알 수 있었다. 이것은 APMH에서 존재하는 P/Mo의 몰비가 1/12로써 촉매제조에 투입된 P/Mo = 0.5의 차이인 나머지 것이 무정형으로 존재가능하다는 것을 보여준다.

비표면적과 기공부피 변화에 있어 전처리 전의 촉매는 최고 $3\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 을 넘지 않았다. 하지만 24시간 반응 후에는 전반적으로 비표면적의 증가뿐만 아니라 기공부피의 증가를 가져왔다. 기공부피증가와 비표면적 증가의 관계에 대해서 비례관계가 성립하지 않지만 같은 경향을 띠며 나타났다. 이 비례관계가 나타나지 않는 것은 기공크기의 차이 때문으로 여겨진다.

제조된 몰리브데늄인산화물의 경우 전처리 후 및 반응후에 있어 몰리브데늄과 인의 양을 정량적으로 얻기 위하여 습식 분석을 행하였다(표 4.12). 전처리 후 및 24시간 가암모니아 산화반응 후의 몰리브데늄, 인의 양은 별차이가 없었다. 이는 반응 중에 몰리브데늄, 인의 손실이 없다는 것을 의미한다.

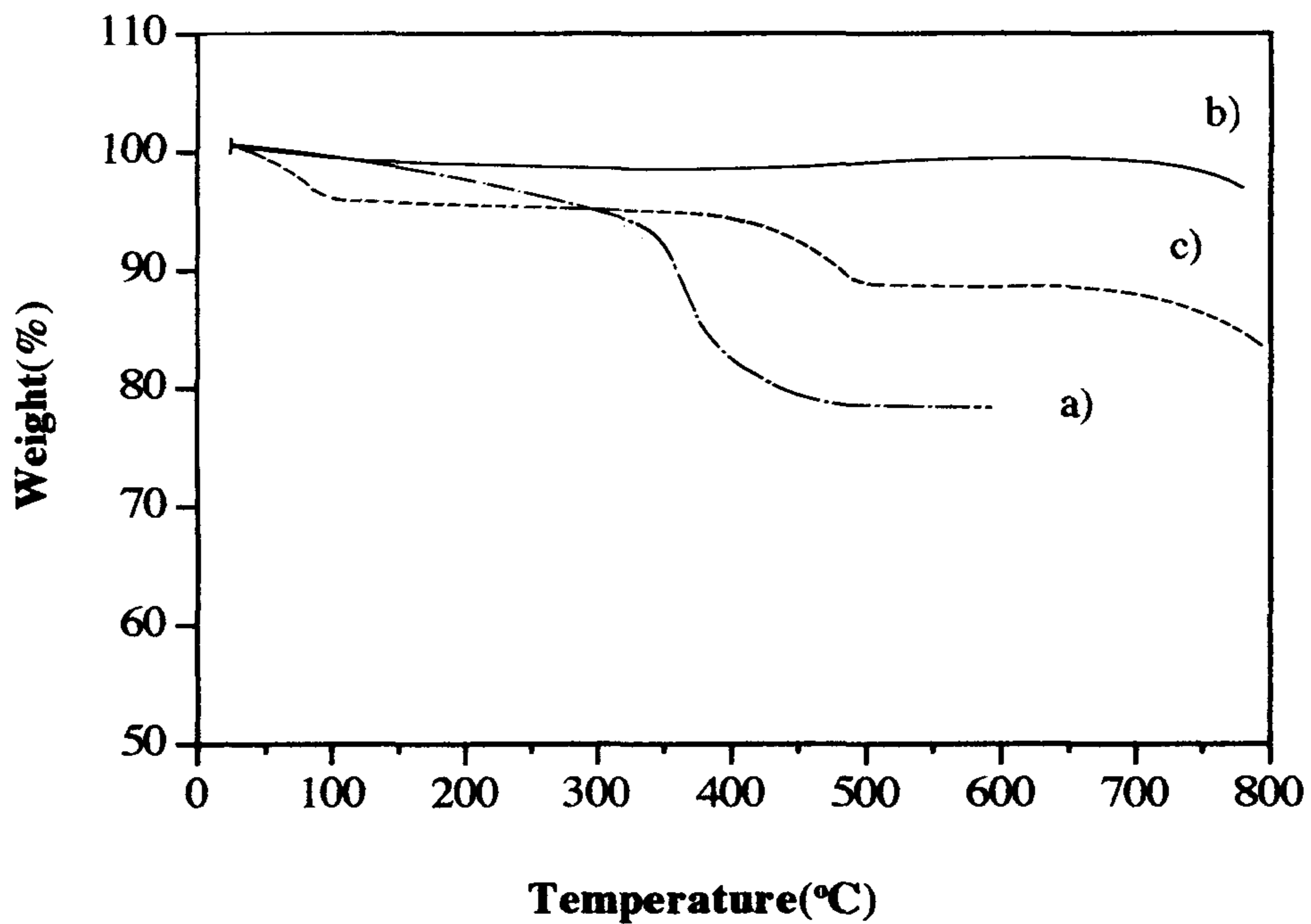


Fig. 4.17. Thermogravimetric analysis of molybdenum phosphate catalyst (P/Mo = 0.5).

- a) P/Mo = 0.5 catalyst prepared with ammonium molybdate and phosphoric acid
- b) P/Mo = 0.5 catalyst after pretreatment with N₂ at 550°C for 4h
- c) Standard material (NH₄)₃PO₄ · 12MoO₃ · xH₂O(Aldrich)

Table 4.12. Wet analysis of molybdenum and phosphorus in the molybdenum phosphate catalysts

P/Mo ^{a)}	Reaction ^{b)}	Wet analysis (wt%)		P/Mo (mol ratio)
		Mo	P	
0.3	X	57.35	6.62	0.36
0.3	O	59.03	5.68	0.30
0.4	X	56.15	7.51	0.41
0.4	O	54.35	7.18	0.41
0.5	X	54.13	8.89	0.51
0.5	O	56.68	9.15	0.50
0.6	X	52.16	10.30	0.61
0.6	O	50.82	10.12	0.62
0.75	X	49.54	12.24	0.77
0.75	O	48.47	12.14	0.78
1.0	X	45.37	14.95	1.02
1.0	O	44.96	14.87	1.02
1.25	X	41.64	17.17	1.28
1.25	O	41.33	17.07	1.28
1.5	X	38.83	19.18	1.53
1.5	O	38.41	18.77	1.51

a) Theoretical mol ratio for the preparation of catalysts

b) same conditions as Table 4.10.

습식분석의 결과와 X-선 형광분석 결과를 비교하여 도식화하였다(그림 4.18). P/Mo 몰비의 변화에 따라 전처리 전·후 및 반응 후에 모두 직선관계를 나타냈다. 하지만 전처리 전·후에 있어 같은 일직선 상에 놓여 있지 않는 것은 전처리 후 촉매의 급격한 구조변화에 기인하는 matrix 효과에 의한 것이다. 전처리 후 및 반응 후에는 전처리 전보다 미미한 상변화 효과가 동반되기 때문에 거의 같은 일직선상에 놓여있게 된다. 이 습식분석결과와 X-선 형광분석 결과를 토대로 하여 X-선 형광분석에 의한 습식분석 결과의 유추가 가능하게 되었다.

(2) 3-피콜린의 가암모니아 산화반응

P/Mo의 몰비를 바꿔가며 제조된 촉매에 대해서 반응조건을 고정하여 활성 및 선택도 비교를 하였다. 반응조건은 전처리 전 촉매 0.5g으로 질소분위기 하인하는 온도에서 4시간 처리후 반응온도 400℃에서 행하였다. 3-피콜린의 분압은 0.67kPa, 3-피콜린/암모니아/산소의 몰비는 1/10/10으로 고정시켜 24시간 반응시켰다. 반응시간 경과에 따른 전환율의 관계를 그림 4.19에 나타냈다. P/Mo = 0.5인 촉매를 제외하고는 모두 반응시간 경과에 따라 전환율의 증가를 가져왔다. P/Mo = 0.5, 0.6, 0.75의 촉매 활성은 24시간 반응 후에 거의 비슷한 전환율을 유지하였다. 반응시간 경과에 따른 안정화상태 유지에 필요한 시간이 다른 것은 반응 중에 활성화가 계속 일어난다는 것을 의미한다. 촉매활성변화는 반응물인 암모니아, 산소에 의한 촉매의 변형을 뜻하는 것이다.

촉매의 활성화 시간이 각각 다르기 때문에 초기 반응속도를 구하는 것이 매우 어려워 반응시간 24시간 후의 전환율과 선택도에 대해 비교했다(그림 4.20). 전환율의 증가에 따라 3-cyanopyridine의 선택도 증가와 더불어 nicotinic acid, nicotinamide의 선택도가 감소하는 경향이 있다. P/Mo = 0.4인 촉매의 경우 전환

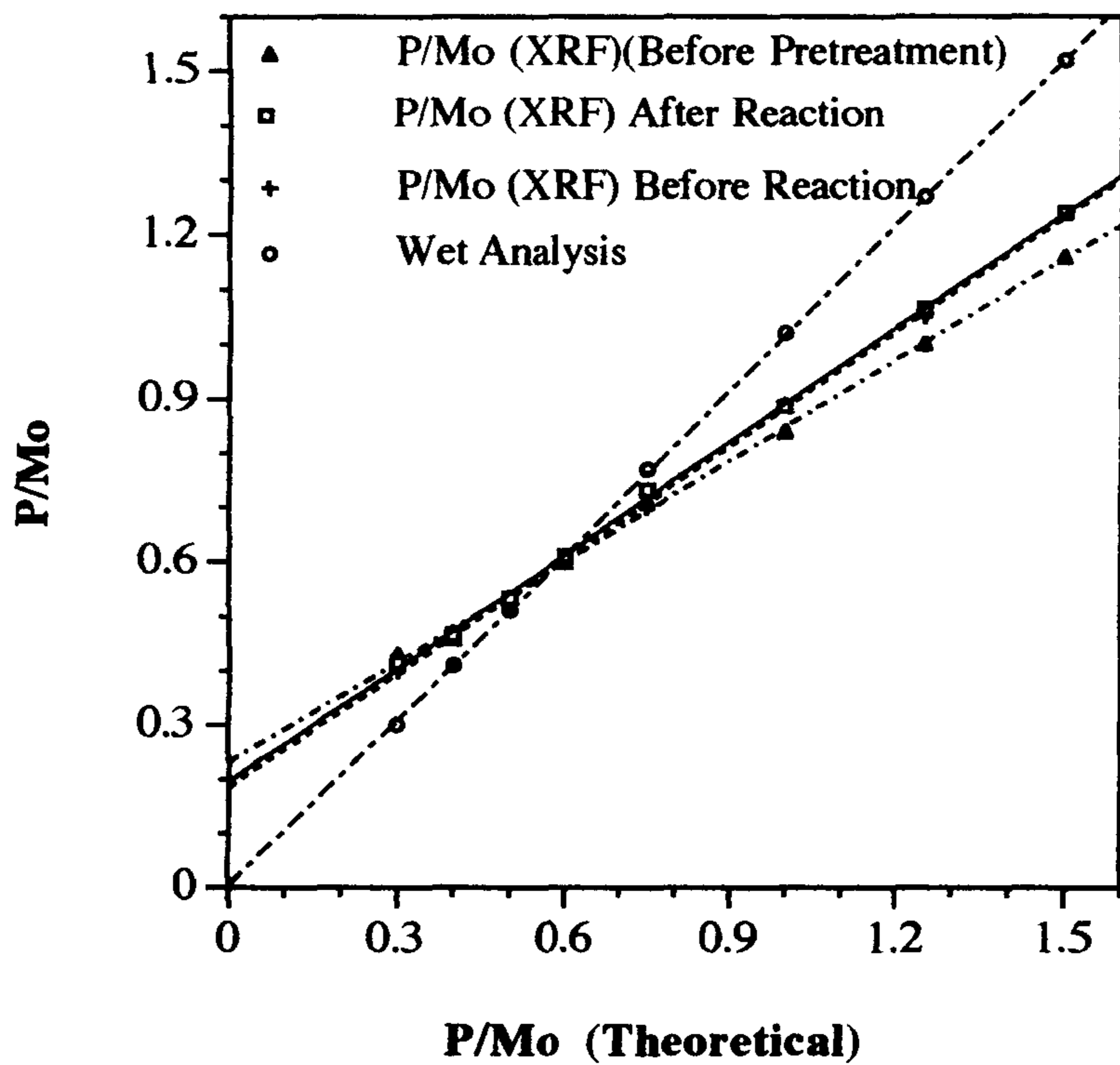


Fig. 4.18. Comparison of P/Mo atomic ratio between XRF analysis and wet analysis in the molybdenum phosphate catalysts.

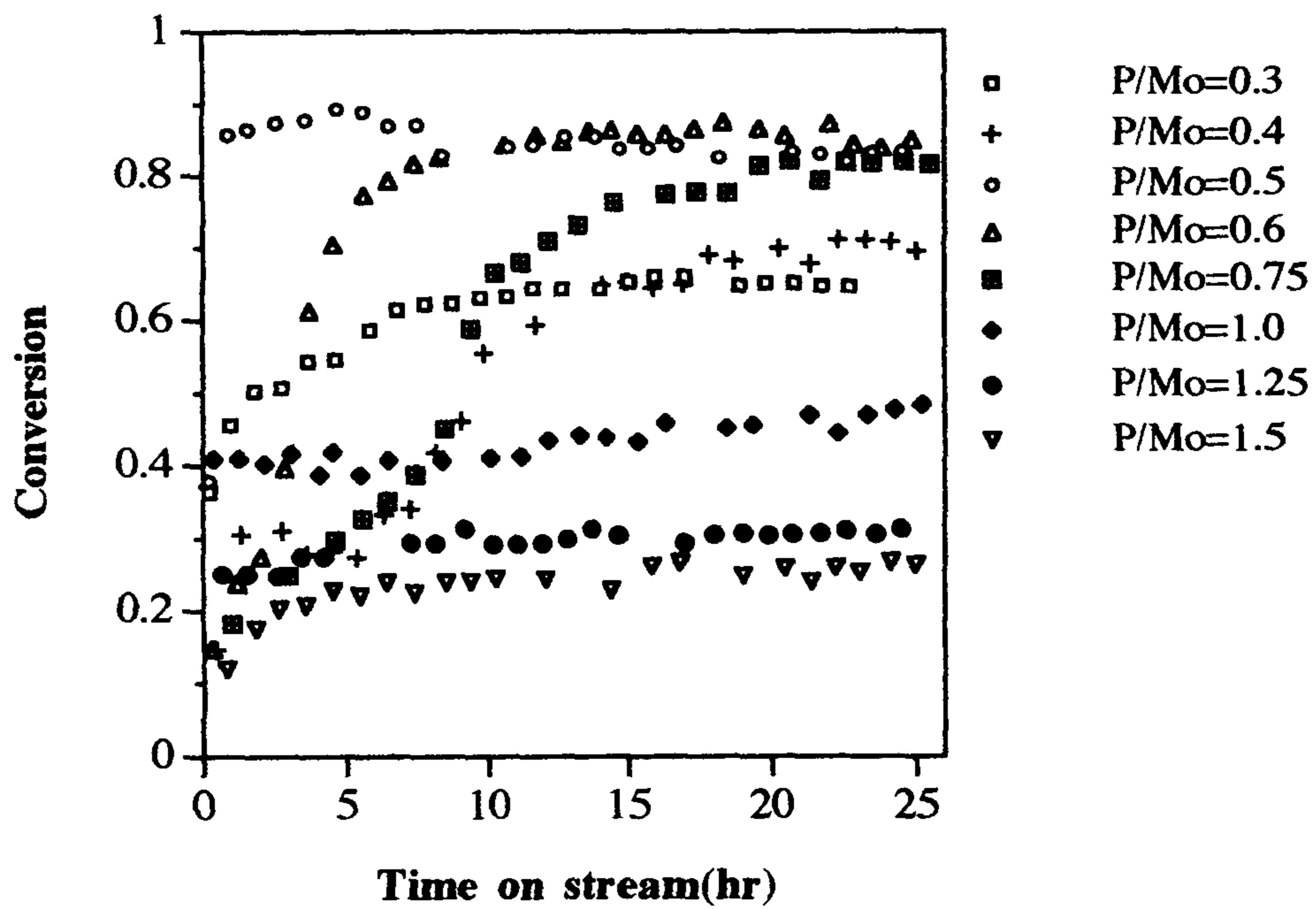


Fig. 4.19. Activity of molybdenum phosphate catalysts with respect to time on stream as a function of P/Mo atomic ratio.

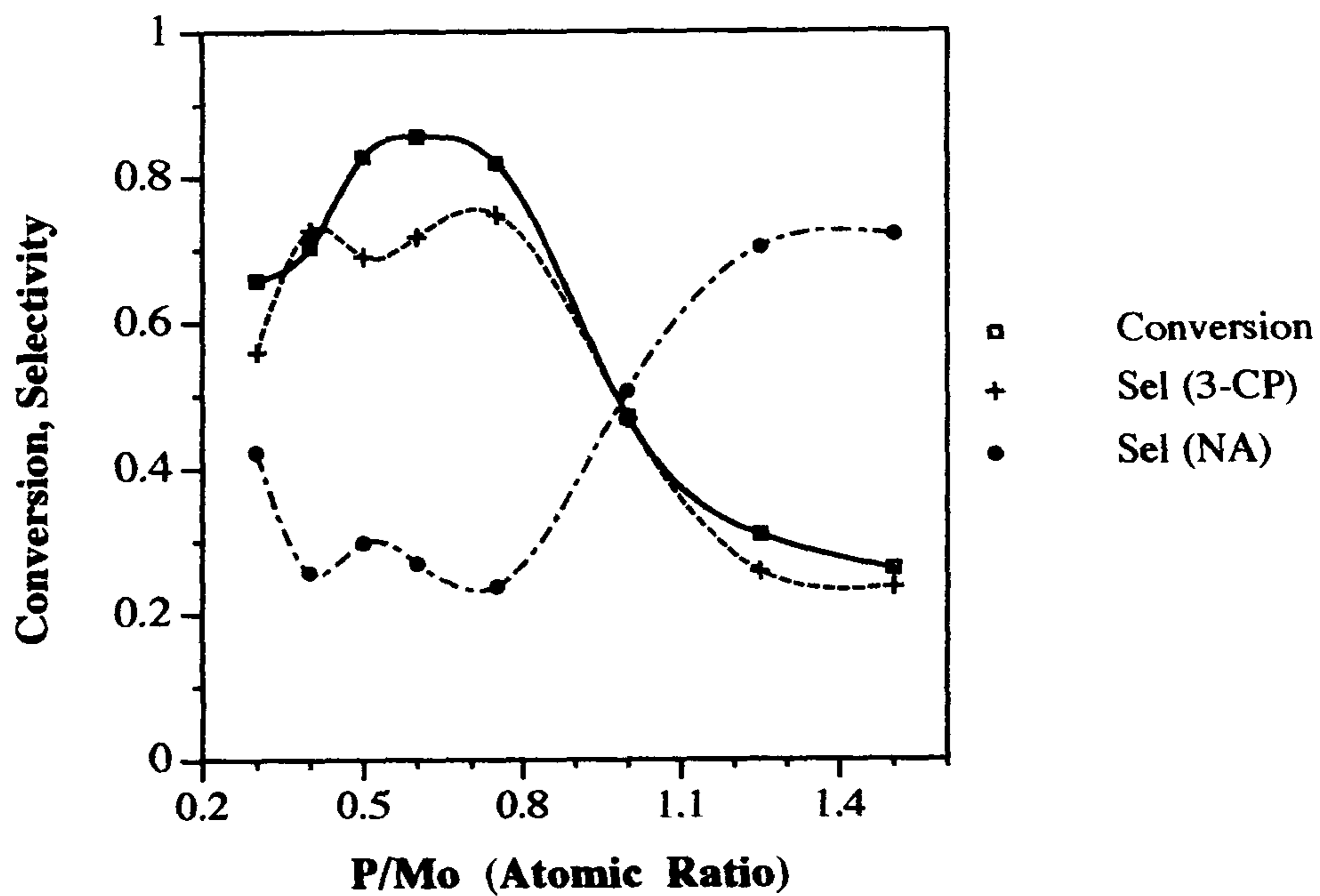


Fig. 4.20. Conversion and selectivities as a function of P/Mo atomic ratio in the molybdenum phosphate catalysts. The values were obtained after 24hr ammoxidation of 3-picoline.

율이 3-CP의 선택도와 거의 같은 수치를 보였으나 대체적으로 전환율이 3-CP의 선택도보다 약 10% 정도 높은 값을 보였다. 이는 $P/Mo = 1.0$ 촉매에서 관찰되었듯이 amide와 acid가 3-CP로 가는 경로를 띤다는 것이 P/Mo 원자비를 바꾸어 제조된 촉매하에서도 같은 경로를 갖는다는 것을 보여준다. 전환율 0.1에서부터 0.9 범위 내에서의 선택도 변화를 $P/Mo = 0.3$ 에서 1.5까지의 촉매에서 관계를 도식화 하였다(그림 4.21). $P/Mo = 1.0$ 촉매에서 보다 편차가 심하게 벗어났지만 어느 정도 경향을 띠는 것이 보였다. 하지만 3-CP와 nicotinic acid, amide의 선택도 관계에 있어서는 같은 형태의 직선이 나타났다(그림 4.22).

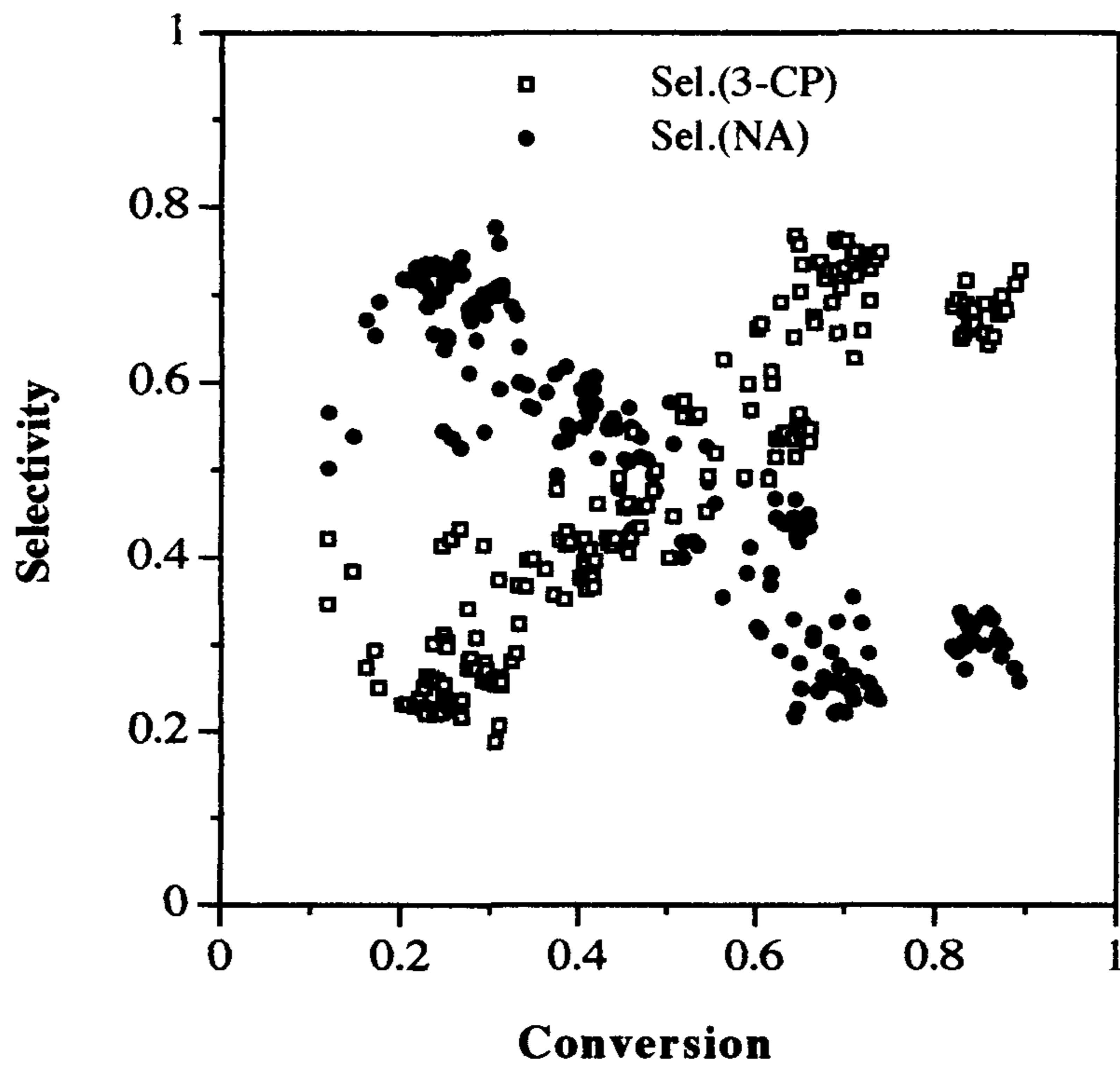


Fig. 4. 21. Correlation between conversion and selectivity with molybdenum phosphate catalysts ($P/Mo = 0.3\sim 1.5$) in the ammoxidation of 3-picoline.

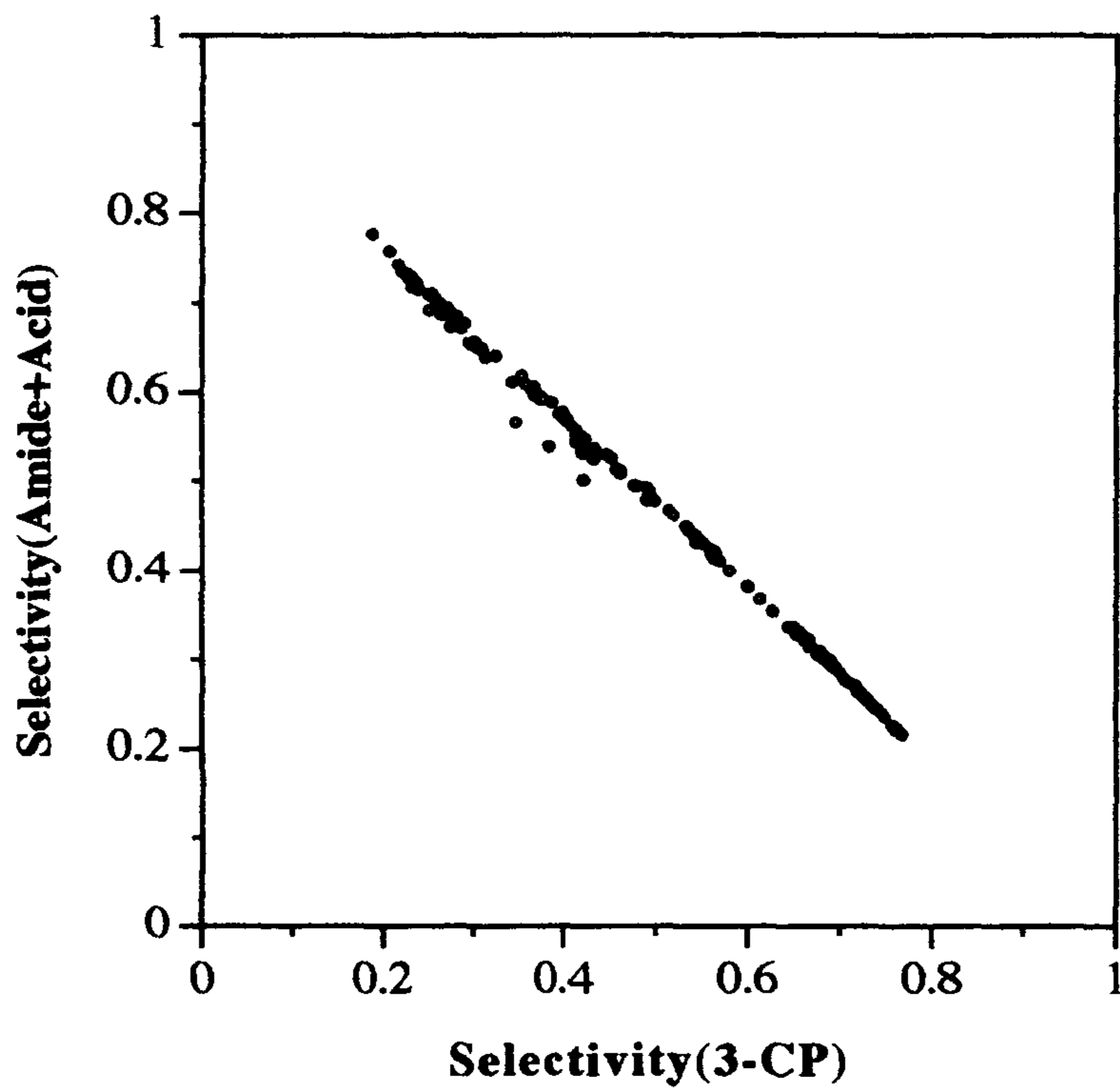


Fig. 4.22. Correlation of selectivity between 3-cyanopyridine and nicotinamide plus nicotinic acid(conversion = 0.1 ~ 0.9).

여 백

제 5 장 결 론

여러가지 금속을 바꿔가며 제조한 몰리브데늄, 바나듐, 철, 티타늄, 지르코늄 인 산화물을 3-피콜린의 가암모니아 산화반응에 적용하여 활성실험함에 있어 몰리브데늄 인 산화물이 가장 좋은 활성을 나타냈다. 몰리브데늄 인 산화물은 400℃ 반응, 24시간 후에는 무정형으로 나타났지만 바나듐 인 산화물은 NH_4HVPO_6 에서 VOPO_4 로 철 인 산화물은 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 에서 FePO_4 , 티타늄 인 산화물은 $\alpha\text{-Ti(HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 에서 TiP_2O_7 , 지르코늄 인 산화물은 $\alpha\text{-Zr(HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 에서 ZrP_2O_7 으로의 상변화가 일어났다.

위 금속 인 산화물 중에서 활성이 좋은 P/Mo = 1.0 촉매에 대해 H_2 , N_2 , 공기, NH_4 등으로 동일한 조건으로 전처리에 대한 영향을 살펴보았다. 질소처리시 가장 높은 비표면적, 기공부피를 나타냈으며 4-피콜린의 가암모니아 산화반응에 있어서 가장 좋은 활성을 나타냈다. 질소 전처리 최적온도는 550℃로 나타났다.

같은 촉매하에서 3-피콜린의 가암모니아 산화반응의 속도론을 살펴보았다. 400℃에서 반응결과 활성은 300시간까지 지속적인 증가를 가져왔고 500시간까지 활성유지가 계속되었다. 3-피콜린의 농도에 비례해 반응속도가 증가하는 1차 반응을 나타냈고 암모니아에 대해서는 미미한 반응속도의 증가를 가져왔으나 무시 가능한 0차 반응이었다. 산소에 대해서는 O_2 /3-picoline의 비가 7.5까지는 0.2차를 나타냈으나 그 이상에서는 0차 반응을 나타냈다. 활성화에너지는 두 구간으로 구분되어 나타났는데 낮은 온도범위내에서는 15.5kcal/mol 이었고, 높은 온도 범위내에서는 3.9kcal/mol의 낮은 값을 나타냈다. 그리고 이 촉매의 마지막 결정상은 MoOPO_4 로 나타났다.

몰리브데넘 인 산화물의 P/Mo 원자비를 바꿔가며 제조된 촉매의 활성을 비교하였다. P/Mo의 비율이 0.3에서 1.5까지의 값 중에서 P/Mo = 0.5 ~ 0.75까지가 가장 활성이 좋은 범위를 나타냈다. 이 촉매들의 XRD 결정상에는 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 상이 나타났으며 반응이 좋은 촉매들이 반응 후에 있어서도 높은 비표면적과 기공부피를 보여주었다. 초기의 비표면적과 기공부피를 비교할 때 전처리 중, 반응중에 있어 촉매의 변형이 일어나는 것이 확인되었다.

피콜린의 가암모니아 산화반응에 있어 전환율과 3-cyanopyridine, amide, acid에 대한 선택도 관계는 전환율이 증가함에 따라 3-CP의 선택도가 증가하고 상대적으로 amide, acid에 대한 선택도 감소가 있었다. 이것은 반응이 진행될수록 생성된 amide, acid가 3-CP로 전환되는 것을 보여준다.

참고문헌

1. Pujado, P.R., Vora, B.V. and Krueding, A.P., *Hydrocarbon Proc.*, **56(5)**, 169 (1977).
2. Rizayev, R.G., Mamedov, E.A., Vislovskii, V.P., and Shenin, V.E., *Appl. Catal.* **83**, 103(1992).
3. Ikada, Takashi and Oga, Janjo, *Chem. Eng.*, Nov., 53(1971).
4. Gelbein, A.P., Sque, M.C., and Whitehead, R.T., *Hydrocarbon Proc.* **52(9)**, 209 (1973).
5. Sant, B.R., Rao, S.B., Rao, J.R., Thakur, R.S., and Praidia, K.M., *J. Scientific and Industrial Research*, **43**, 542(1984).
6. Otamira, J.C. and Anderson, A., *Catal. Today*, **3,211(1988)** ; **3**, 223(1988).
7. Ray, S. Ch., Singh, B., Choudhury, Al., Roy, S.K., Singh, B., and Mukherjee, P.M., *Indian J. Technology*, **21**, 461(1983).
8. Anderson, A., *J. Catal.*, **69**, 465(1981).
9. Anderson, A., Lundin, S.T., *J. Catal.*, **65**, 9(1980).
10. Covani, F., Parrinello, F., and Trifiro, F., *J. Mol. Catal.*, **43**, 716(1987).
11. Ito, M., Tanaka, H., and Matsumoto, A., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **41**, 716(1968).
12. Abdelouakab, F. B., Olier, R., Guilhaume, N., Lefebvre, F., and Volta, J.C., *J. Catal.*, **134**, 151(1992).
13. Bordes, E., and Courtine, P., *J. Catal.*, **57**, 236(1979).
14. Hutchings, G.J., *Appl. Catal.*, **72**, 1(1991).

15. Hodnett, B.K., *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **27(3)**, 373(1985).
16. Barboux, Y., Dekioux, M., Le Maguer, D., Gergember, L., Huchette, D., and Grimblot, J., *Appl. Catal.*, **90**, 51(1990).
17. Dekioux, M., Boisdron, N., S. Pietrzyk, Barboux, Y., and Grimblot, J., *Appl. Catal.*, **90**, 61(1990).
18. Clearfield, A., and Kalnins, J.M., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38**, 849(1976).
19. Clearfield, A. ed., "Inorganic Ion Exchange Materials" CRC Press, Boca Raton, FL., USA(1982).
20. Oudejans, J.C., Oudejans, F., Van der Gaag and Bekkum, Proceeding 6th Int. Zeolite Conf., Reno, Guinford, P. 536 (1983).
21. Fraenkel, Dan, *J. Mol. Catal.*, **51**, 41 (1989).
22. Murakami, Y., Niwa, M., Hattori, T., Osawa, S., Igushi, I., and Ando, H., *J. Catal.*, **49**, 83(1977).
23. Murakami, Y., Ando, H., and Niwa, M., *J. Catal.*, **67**, 472(1981).
24. Paustan, J.E., Puzio, J.F., Stavropoulos, N., and Sze, M.C., *Chemtech*, March, 174(1981).
25. Gelbein, A.P., Sze, M.C., and Whitehead, R.T., *Hydrocarbon Processing*, Sept., 209(1973).
26. Ikeda, Takashi, and Oga, Tajiro, *Chemical Engineering*, Nov., 53(1971).
27. Martin, A., Luecke, B., and Seeboth, H., *Appl. Catal.*, **49**, 205(1989).
28. JCPDS files, $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 33-0667 ; FePO_4 , 30-0659
29. Virely, C., Forissier, M., Millet, J.M., Huchette, D., and Verdine, J.C., *J. Mol. Catal.*, **71**, 199(1992).

30. Verdine, J.C., Millet, J.M.M., and Volta, J.C., *Faraday Discuss. Chem. Sec.*, **87**, 207(1989).
31. Thorat, T.S., Yadav, V.M., and Yadav, G.D., *Appl. Catal.*, **90**, 73(1992).
32. Martin, A., Luecke, B., Seeboth, H., and Ladwig, G., *Appl. Catal.*, **49**, 205 (1989).
33. Suvorov, B.V., *Int. Chem. Eng.*, **8**, 588(1968).
34. Cavali, P., Cavani, F., Manenti, I., El-Savi, M., and Trifiro, F., *Ind. Eng. Chem. Res.* **26**, 804(1987).