

메틸피라진으로부터 시아노피라진으로의 암옥시화반응에서의 산화 바나듐 촉매에 관한 연구

權容昇 · 朴尚彦[†] · 李永信
한국화학연구소 촉매 제3연구실
(1989. 12. 19 접수)

A Study on the Vanadium Oxides Catalyst in the Ammoxidation of Methylpyrazine into Cyanopyrazine

Yong Seung Kwon, Sang-Eon Park[†], and Young K. Lee

Korea Research Institute of Chemical Technology, P.O. Box 9, Daedug Danji, Korea 305-606

(Received December 19, 1989)

요 약. 산화 바나듐(V_2O_5)이 알루미나에 담지된 촉매상에서 메틸피라진으로부터 시아노피라진으로의 암옥시화반응(Ammoxidation)을 연속흐름식 고정층 반응기에서 조사하였다. 알루미나에 담지된 산화 바나듐은 전처리의 환원온도에 따라 다양한 산화상태의 결정상을 형성하며, 이들 바나듐 산화물의 산화상태의 변화는 메틸피라진으로부터 시아노피라진으로의 반응활성에 영향을 준다. 알루미나에 10% 산화 바나듐이 담지된 촉매를 600°C 수소기류하에서 2시간 환원처리하여 바나듐의 산화상태가 V^{3+} 에 가까운, 즉 촉매상의 바나듐의 주된 결정상이 V_2O_3 이며 V_6O_{13} 및 $V_2O_4(VO_2)$ 가 공존할 때 메틸피라진으로부터 시아노피라진으로의 암옥시화반응에 최적의 반응활성과 선택도를 갖는 것으로 나타났다.

ABSTRACT. The catalytic ammoxidation of methylpyrazine into cyanopyrazine over a supported vanadium oxides catalyst on γ -alumina was studied in a continuous-flow fixed bed reactor. Various crystalline phases of vanadium oxides were obtained depending on reduction temperatures. And also the activities for the reaction of methylpyrazine into cyanopyrazine were affected by their major oxidation states of the corresponding crystalline phases. The 10% vanadium oxides loaded γ -alumina catalyst, which was reduced at 600°C under the hydrogen flow for 2 hours, showed the highest activity and the highest selectivity on cyanopyrazine in the ammoxidation of methylpyrazine. Its major crystalline phase was V_2O_3 with the presence of V_6O_{13} and $V_2O_4(VO_2)$ together. And this coexistence seemed to enhance the activity.

서 론

전이금속 산화물의 하나인 바나듐 산화물은 산화 반응 또는 부분 산화반응에 널리 사용되는 촉매로¹⁻³, 벤젠과 톨루엔 등의 방향족탄화수소의 산화반응⁴⁻⁶ 뿐 아니라, 톨루엔, 크실렌 그리고 피콜린 등의 방향족탄화수소나 헤테로 고리 탄화수소의 암옥시화반응에도⁷⁻⁹ 자주 사용된다. 이들 산화반응 및 암옥시화반응에 사용되는 조성과 담체를 달리한 바

나듐 산화물 촉매의 특성은 촉매의 결정상, 결정상의 조성, 그리고 반응기 내에서의 산화-환원 조건의 변화에 의하여 다양하게 나타난다. 바나듐 산화물 촉매상에서의 암옥시화반응의 활성 역시 다른 전이금속산화물 촉매반응에서와 같이 촉매표면으로부터 촉매내부로의 산소운반능력과 관계된다. 이때 촉매상에서의 산소이동 및 운반능력은 산화물의 산화상태와 밀접한 관계가 있으며 반응 중 최적의 산

화상상태를 유지하도록 해야한다고 알려져 있다.¹⁰

바나듐 산화물 촉매상에서의 산화반응 및 암옥시화반응과 바나듐의 산화상태에 대한 연구를 살펴보면, Bielanski⁶ 등은 벤젠의 산화반응에서 V_2O_4 와 V_6O_{13} 이 반응온도에서 안정한 상태를 유지하며 높은 전화율과 선택성을 가진다고 보고하고 있으며, Schaefer¹¹는 V_2O_5 , V_2O_4 , V_6O_{13} 과 V_7O_{13} 의 결정상에서의 벤젠의 산화반응을 비교한 결과 V_2O_4 phase를 활성점으로 보고하고 있다. 나프탈렌의 산화반응에서는 Shaprinskaya¹² 등이 $V_6O_{13} > V_2O_3 > V_2O_4 > V_2O_5$ 순으로 활성이 저하된다고 보고하는 반면 Nishisaka¹³ 등은 $V_2O_5 > V_6O_{13} > V_2O_4$ 순으로 활성이 저하된다고 보고하고 있다. 암옥시화반응에서의 예를 살펴보면 Anderson¹⁴ 등은 3-피롤린의 암옥시화반응의 경우 V_6O_{13} 를 주된 활성상으로 보고하고 있으며, V_2O_5 및 V_2O_4 결정상과의 관계에 대하여 조사하였다. Niwa¹⁵ 등은 톨루엔의 암옥시화반응에서 V^{4+} 의 존재, 즉 V_2O_4 에 가까운 산화상태를 활성점으로 보고하고 있다. 이상에서와 같이 바나듐 산화물 촉매상에서의 산화 및 암옥시화반응에 대한 촉매의 활성에 관한 연구는 바나듐의 산화상태 또는 결정상의 변화에 따라 꾸준히 계속되고 있다.

본 연구에서는 바나듐 산화물이 담지된 촉매를 여러 온도에서 환원처리하여 환원처리에 따른 바나듐 산화물의 결정상 및 산화상태를 살펴보고 각각의 온도에서 환원처리한 촉매상에서 메틸피라진의 암옥시화반응의 반응활성을 비교하여 바나듐 산화물의 환원도, 즉 산화상태와 이 때 그들이 갖는 결정상의 변화가 촉매의 활성에 미치는 영향과 그 역할을 조사하여 메틸피라진으로부터 시아노피라진을 합성하는데 있어서의 바나듐 산화물 촉매의 최적 산화상태를 밝히고자 하였다.

실 험

촉 매. 본 연구에서는 산화반응에 널리 이용되는 Harshaw에서 제조한 알루미늄에 바나듐 산화물(V_2O_5)이 10% 담지된 촉매를 사용하였다. 이 촉매는 구형으로 A.B.D(apparent bulk density)가 1.28 cm^{-3} 이며 세공부피는 $1 \text{ m}^3/\text{g}$ 이다. 본 연구에서는 이 촉매를 2~3 mm 크기로 분쇄하여 사용하였다.

촉매처리는 2~3 mm 크기의 촉매를 연속흐름식 소형반응기내에 충전하여 온도에 따라 질소에 대한 수소의 비를 점차 높여가며 환원처리 하였으며, 유동가스의 총량은 분당 50 cc로 하였다. 원하는 온도에 도달한 후에는 수소만으로 2시간 동안 처리하였다.

촉매 특성조사. 특성조사에 사용된 촉매는 환원처리 전의 촉매와 연속흐름식 반응기 내에서 각각의 환원온도에서 처리한 촉매를 수소기류 하에서 상온으로 식힌 다음 Rigaku 2155D6 X-ray spectrometer를 이용하여 X-선 회절 분석으로 환원 전 및 환원 후의 바나듐 산화물의 결정상의 변화를 관찰하였다. 원촉매 및 각각의 온도에서 환원 처리한 촉매를 분쇄하여 KBr 100배 희석한 후 wafer를 만들어 Shimadzu IR-435 기기로 적외선 분광분석을 하여 바나듐-산소간 구조격자의 IR 밴드를 관찰하였다. 또한 V^{4+} 를 관찰하기 위하여 진공장치에 연결된 촉매 처리장치에서 연속흐름식 반응기에서와 같은 방법으로 촉매를 처리하여 진공상태(1×10^{-4} Torr)의 Quartz 튜브에 옮겨 상온에서 EPR(Bruker ER 200 D-SRC)을 관찰하였다.

반응실험. 촉매의 활성을 비교하기 위한 반응실험은 상압 고정층 연속흐름식 소형반응기를 이용하였으며, 촉매의 처리 역시 이 장치내에서 직접 행하였다. 촉매의 활성은 반응물, 즉 메틸피라진의 전화율을 이용하여 비교하였다. 사용한 메틸피라진은 Aldrich 제품으로 순도 99.4%였다. 반응은 반응기내에 촉매 0.5 g을 충전하고 메틸피라진/암모니아/공기를 물비율로 1/4/25~50이 되도록 조절하여 기상으로 주입하였다. 촉매 단위무게에 대한 반응물의 공간속도는 메틸피라진을 기준으로 1 g/hr 이하였다. 반응온도는 380~450°C 범위에서 충전된 촉매층을 기준으로 하여 조절하였다. 반응생성물의 분석은 반응물을 기상 및 액상으로 채취하여 기체 크로마토그래피(HP 5890A Detector: FID & TCD, Column: OV-17(10%))로 분석하였다. 미지의 반응생성물의 확인은 질량분석-기체크로마토그래피(JEOL TMS-DX303)를 이용하여 하였다.

결 과

촉매의 환원온도의 영향. 실험에 사용한 알루미늄

Table 1. Activities of supported vanadium oxide catalyst

Pretreatment	Reaction* Temperature, °C	
	370	380
	Conversion, %	
Raw catalyst	15.6	29.6
Oxidation ^a	16.6	29.9
Reduction ^b	29.1	34.0

*Above data were obtained with 0.75 of WHSV. ^a Oxidation was progressed at 500 °C in air for 2 hrs. ^b Reduction was progressed at 500 °C in H₂ for 2 hrs.

나 바나듐 산화물 촉매의 처리 전과 공기 및 수소로 각각 500 °C에서 처리한 촉매의 반응활성을 Table 1에 나타내었다. 메틸피라진으로부터 시아노피라진으로의 암옥시화반응은 바나듐 산화물 촉매상에 메틸피라진과 암모니아 및 공기를 기상으로 주입 진행됨으로 반응생성물은 시아노피라진과 미반응 메틸피라진, 암모니아 및 공기 외에 메틸피라진이 탈알킬화된 피라진, 완전산화반응에 의한 이산화탄소와 물 그리고 열분해 등에 의한 가벼운 탄화수소 등의 가스와 극소량의 디메틸피라진을 포함한다. 메틸피라진에 대한 공기의 비가 증가함에 따라 전환율이 증가하는 것으로 나타났다. 그러나 본 실험에서는 촉매의 산화상태에 의한 전환율 및 시아노피라진에 대한 선택성을 조사하기 위하여 메틸피라진에 대한 공기의 몰비를 1 : 25로 고정하여 실험하였다. Table 1에 나타내었듯이 수소를 이용하여 500 °C에서 환원처리한 촉매의 활성이 가장 좋게 나타났으며, 전처리를 하지않은 촉매와 공기를 사용하여 산화시킨 촉매의 반응활성은 비슷하게 나타났다. 이것은 바나듐 산화물 촉매가 산화 또는 부분산화반응에 사용될 때 부분적으로 환원된 결정상들이 활성점이었듯이 본 암옥시화반응에서도 부분적으로 환원된 산화상태를 갖는 바나듐의 결정상들이 반응에 필요함을 의미한다. 따라서 환원정도에 따른 촉매의 반응활성을 알아보기 위해 촉매의 환원처리 온도에 따른 메틸피라진의 전환율과 시아노피라진에 대한 선택성을 조사하여 Fig. 1에 나타내었다. 촉매의 환원온도가 높을수록 메틸피라진의 전환율이 증가하였으며, 시아노피라진으로의 선택성

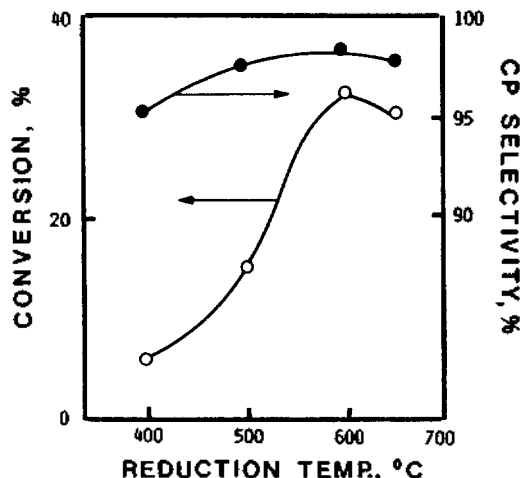


Fig. 1. Conversions of methylpyrazine and selectivity on cyanopyrazine over γ -alumina supported vanadium oxide catalysts depending on reduction temperatures.

역시 전환율이 증가함에 따라 다소 증가하는 것으로 나타났다. 그러나 650 °C로 환원온도가 더욱 높아지면 촉매의 반응활성은 다시 감소하는 경향을 보였다. 본 연구에서는 600 °C에서 환원된 촉매가 가장 활성이 좋은 것으로 나타났다.

X-선 회절분석. 실험에 사용한 알루미늄 바나듐 산화물 촉매의 환원온도에 따른 반응활성의 차이를 촉매의 산화상태의 변화를 통하여 관찰하기 위해 환원온도에 따른 바나듐 촉매의 결정상의 변화를 X-선 회절분석의 결과로부터 얻었다. 바나듐 산화물의 X-선 회절분석을 위해 V₂O₅ 경우 (001)면의 2 θ = 26.0°을 기준으로 하여 관찰하였으며, V₆O₁₃ 결정상은 (110)면의 2 θ = 25.4°와 (003)면의 2 θ = 26.8° 및 (311)면의 2 θ = 33.5°를 기준으로 하였고, V₂O₄ 결정상은 (001)면의 2 θ = 27.9°, (202)면의 2 θ = 37.0°을 기준으로 관찰하였다. V₂O₃의 결정상은 NH₄(VO₃)₂를 소성하여 제조한 분말상태의 V₂O₃를 500 °C에서 여러 시간 환원처리하여 제조한 V₂O₃의 X-선 회절분석 자료에서 얻은 2 θ = 33.2°를 기준으로 관찰하였다. 이들 바나듐 산화물의 결정상들의 X-선 회절분석에 의한 2 θ 값들은 Inorganic Phases¹⁷를 참조하여 확인하였다. Table 2에 X-선 회절분석의 결과를 정리하여 나타내었다. 각각의 환원온도에서 환원된 촉매의 결정상들은 한 산화상태로만 존재하

Table 2. Crystalline phases of supported vanadium oxides catalysts depending on reduction temperatures from X-ray powder diffraction analysis

Reduction Temp., °C	Phases, intensity*
Raw catalyst	V ₂ O ₅ (s), V ₆ O ₁₃ (w)
300	V ₂ O ₅ (s), V ₆ O ₁₃ (m)
400	V ₆ O ₁₃ (s), V ₂ O ₅ (m), V ₂ O ₃ (t)
500	V ₆ O ₁₃ (s), VO ₂ (m), V ₂ O ₃ (m)
600	V ₂ O ₃ (s), VO ₂ (m), V ₆ O ₁₃ (w)
650	VO ₂ (s), V ₂ O ₃ (m)

*s, strong; m, medium; w, weak, t, trace. **VO₂ phase could be identified to V₂O₄ phase.

기 보다 여러 산화상태의 결정상들이 혼합되어 나타났으나 환원온도가 증가함에 따라 V₂O₅ < V₆O₁₃ < VO₂(V₂O₄) = V₂O₃ < (VO₂)로 환원되는 경향이 화학양론적으로 순차적, 즉 환원도가 증가하는 경향이 뚜렷이 나타났다. 그러나 V₂O₄의 경우 X-선 회절분석에 의하여 명확한 결정상을 얻을 수 없었으며 VO₂와 2θ 값이 유사하여 명확한 구분은 할 수 없었다. 또한 650 °C의 환원처리에 의하여 오히려 화학양론적으로 산화상태가 높은 VO₂의 생성이 증가하였다. 각각의 환원온도에서 처리된 촉매상에서의 메틸피라진의 반응전하율을 비교하면 환원온도가 증가할수록 촉매의 활성이 좋으며 반응활성이 최대인 600 °C에서 환원시킨 촉매의 경우 V₂O₅와 V₆O₁₃ 및 V₂O₄(VO₂)가 함께 존재하는 것으로 나타났다. 그러나 650 °C 이상의 고온에서 환원시킨 존재에서는 반응활성이 다소 떨어지는 것으로 나타났으며 이 때 촉매의 결정상은 600 °C에서 환원처리한 촉매에 비하여 V₂O₃가 오히려 줄고 VO₂가 생성되었음을 알 수 있었다.

분 석. 실험에 사용한 바나듐 촉매의 환원온도에 따른 적외선 분광분석의 스펙트럼을 Fig. 2에 나타내었다. 처리 전의 바나듐 산화물 촉매의 스펙트럼은 전형적인 V₂O₅의 바나듐-산소의 특성밴드인 1023 cm⁻¹(V=O) 및 815 cm⁻¹(V-O-V) 근처에 큰 밴드가 관찰되었다. 이 원촉매를 환원하면 환원온도가 증가할수록 1023 cm⁻¹ 및 815 cm⁻¹ 근처의 밴드가 감소하는 것으로 나타났다. 온도에 따른 바나듐-산소의 IR 밴드의 특성을 주파수 1040 cm⁻¹부터 960 cm⁻¹ 구간에서 보다 자세히 살펴보면 V₂O₅의

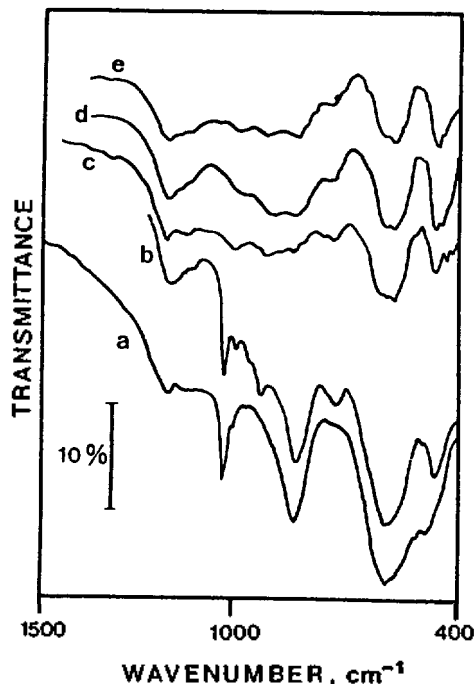


Fig. 2. IR spectra of supported vanadium oxide catalysts depending on reduction temperatures.

a: raw catalyst, b, c, d, and e: reduced at 400, 500, 600, and 650 °C, respectively.

특성을 가지는 원촉매를 400 °C로 환원시키면, V^v=O의 특성밴드인 1023 cm⁻¹의 밴드가 줄어들면서 V^v=O 또는 VO₂의 IR 특성밴드로 알려진 980 cm⁻¹ 근처의 밴드가 다소 증가하다가 500 °C 이후에서는 V^v=O의 1023 cm⁻¹의 밴드는 거의 사라지고 V^{iv}=O 밴드인 980 cm⁻¹ 역시 저주파수 쪽으로 이동하면서 둔해져다 사라지는 것으로 나타났다. 본 실험의 메틸피라진의 암흑시화반응에 의한 시아노피라진 합성반응에서는 1023 cm⁻¹과 980 cm⁻¹ 근처의 IR 밴드가 완전히 사라진 600 °C에서 환원시킨 산화 바나듐 촉매의 경우 반응활성이 가장 뛰어난 것으로 나타났다. 반응실험에서 최대의 반응활성을 보였던 600 °C에서 처리한 촉매의 경우 V₂O₅, V₆O₁₃ 및 V₂O₄ 특성 밴드는 거의 사라진 것으로 나타나 본 반응의 활성상이 V₂O₄ 보다 더 환원된, 즉 V₂O₃에 가깝게 환원된 결정상을 갖는다고 사료된다. 이것은 X-선 회절분석에서 나타난 600 °C에서 환원처리한 촉매의 주된 결정상이 V₂O₃로 밝혀진 것과 잘 일치됨을 알

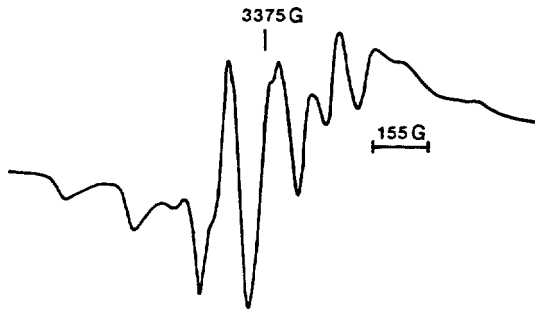


Fig. 3. EPR spectra of V^{4+} in supported vanadium oxide catalyst at room temperature. Catalyst was reduced at 400°C .

수 있다. 한편 600°C 이상으로 환원온도를 높이면 반응활성이 저하되는 것으로 나타났는데, 적외선 스펙트럼에서는 산화상태의 뚜렷한 변화를 볼 수 없었다. 그러나 반응결과와 비교해 볼 때 산화상태가 변화되었음을 알 수 있으며, 따라서 V_2O_3 의 변화가 반응활성에 영향을 미침을 알 수 있다.

EPR 분석. 실험에 사용한 알루미늄에 담지된 바나듐 산화물이 환원처리에 의하여 paramagnetic species를 형성하는 것을 이용하여 EPR 스펙트럼을 얻었다. Fig. 3에서 보듯이 $V^{4+}(3d^1)$ 에 의한 hyperfine structure의 스펙트럼을 갖는다. Table 3은 400°C 에서 환원처리한 촉매의 세기(intensity)를 1로 하여 각각의 온도에서 환원처리한 촉매의 EPR 스펙트럼 세기를 비교하여 바나듐 촉매에서의 V^{4+} 의 상대적인 양을 비교한 것이다. EPR 스펙트럼의 spin concentration을 계산한 값이 아니기 때문에 정량적인 비교를 할 수 없으나 V^{4+} 는 처리하지 않은 촉매에서도 존재하는 것으로 나타났으며 400°C 에서 환원처리한 촉매에서 최대값을 갖는다. 환원온도가 더 높아지면 EPR 스펙트럼의 세기는 다시 감소하는 것으로 나타났다. EPR에서의 V^{4+} 의 검출은 극미량의 V^{4+} 의 존재하에서도 검출이 되기 때문에 400°C 이상의 온도에서 검출된 V^{4+} 를 주된 바나듐의 산화상태라고 보기는 힘들다. 따라서 X-선 회절분석과 적외선 분광분석의 결과를 종합해 볼 때 반응활성이 최대인 600°C 에서 환원처리한 바나듐 촉매의 경우 EPR 스펙트럼에 V^{4+} 의 특성이 나타났으므로 아직도 V^{4+} 가 존재한다고 말할 수 있으나, 이 때의 V^{4+} 는 극미량으로 잔존하는 미환원된 결정상의 영향으로

Table 3. Relative V^{4+} concentration in vanadium oxide catalysts depending on reduction temperatures

Reduction Temp., $^\circ\text{C}$	R/R $^\circ$ (R $^\circ$, at 400°C)
Raw catalyst	0.5
400	1.0
500	0.44
600	0.35
650	0.35

생각할 수 있다. 따라서 EPR의 결과에서도 바나듐의 산화상태는 V^{4+} 보다 더 환원된 산화상태로 존재한다고 생각할 수 있다. 또한 적외선 분광분석 및 X-선 회절분석의 결과로 미루어 V_2O_3 결정상에 V_6O_{13} 과 V_2O_4 가 함께 존재함으로써 잔존하는 V_2O_4 의 영향에 의해 V^{4+} 의 EPR 특성을 갖는다고 사료된다.

고 찰

바나듐 산화물 촉매의 환원온도에 따른 반응활성과 촉매의 결정상 및 바나듐-산소의 결합을 관찰한 결과를 종합하면 메틸피라진의 암옥시화반응에 의한 시아노피라진 합성에 있어서의 바나듐 촉매의 주된 반응활성점으로 V_2O_3 상이 존재해야 한다. 이것은 Andersson¹⁴의 3-피롤린의 암옥시화반응에서의 활성점 V_6O_{13} 이나, Niwa¹⁵ 등의 톨루엔의 암옥시화반응에서의 V_2O_4 와 같이 V^{4+} 에 가까운 산화상태의 결정상을 갖기보다는 보다 더 환원된 결정상의 존재가 필요함을 의미한다. Fig. 3의 IR 스펙트럼의 비교에 나타내었듯이 Andersson과 Lundine의 3-피롤린의 암옥시화반응에서 활성점으로 보고 있는 V_6O_{13} 의 IR 특성밴드인 996 cm^{-1} 또는 V_2O_5 와 V_6O_{13} 의 경계상의 특성밴드인 1023 및 980 cm^{-1} 의 형성은 본 실험에서 400°C 에서 환원처리한 촉매의 IR 스펙트럼과 유사한 반면, 본 실험에서는 600°C 에서 환원처리한 V_2O_5 및 V_6O_{13} 특성밴드가 사라진 촉매의 반응활성이 가장 뛰어나 V_2O_3 의 형성이 필요함을 알 수 있다. 한편 EPR 실험에서도 바나듐 산화물의 산화상태가 V^{4+} 보다 더 환원되었음을 알 수 있다. V_2O_3 의 필요성은 전이금속 산화물 촉매에서의 산화반응의 특성이 촉매표면에서의 산소흡착능력과 관계됨을 나타내는 것으로 전이금속 산화물 촉매상에서의 산화반응은 일반적으로 반응물질이

촉매표면을 환원시키고 이 때 촉매표면이 기상의 산소분자를 흡착하여 재산화됨으로써 반응 생성물을 합성하는 것으로 알려져 있다. 따라서 산화반응 및 반응의 산화과정에 사용되는 산소의 공급원은 격자 산소라기 보다는 기상으로부터 촉매표면에 흡착된 산소이다. 이 때 촉매표면에 흡착되는 산소의 용량은 촉매표면의 산소흡착능력과 밀접한 관계를 갖게 되며, 이 흡착능력은 알루미늄에 담지된 금속촉매의 산화상태에 의존한다. 반응에 사용한 바나듐 촉매의 경우 각각의 환원온도에서 처리함에 따라 여러 결정상의 혼합된 형태로 존재 하지만 환원처리온도의 증가에 따라 $V_2O_5 < V_6O_{13} < (V_2O_4) < V_2O_3$ 의 순서로 환원도가 증가된 산화물이 더 많이 존재함을 알 수 있다. 이들 환원된 촉매들의 주된 산화상태의 결정상이 갖는 산소흡착능력의 차이가 반응활성에 직접적인 영향을 주는 것으로 보이며 V^{3+} 의 존재가 산소흡착능력을 크게 하는 것으로 생각된다. Bielanski²¹ 등은 $V^{3+} \rightarrow V^{4+} \rightarrow V^{5+}$ 의 두 산화 단계의 활성화에너지를 비교한 결과 373 K에서 각각 63 KJ/mol과 21 KJ/mol로 V^{3+} 가 산소흡착능력이 크다고 보고한 바 있다. 본 실험에 사용한 바나듐 촉매들의 특성조사 결과 반응활성이 가장 우수하였던 600 °C에서 환원처리한 촉매의 경우 V_2O_3 상이 주된 결정상으로 나타나 위의 설명과 잘 일치함을 알 수 있다. 바나듐 산화물 촉매상에서의 메틸피라진으로부터의 시아노피라진 합성을 위한 최적 촉매 산화상태는 V_2O_3 결정상이 최대 존재할 때라고 말할 수 있다. 그러나 V_2O_3 결정상의 산소흡착능력이 크다는 것은 반응활성을 증가시키는 요인도 되지만, 그만큼 쉽게 산화되어 환원도가 낮은 결정상으로 변화된다고 말할 수 있다. Table 2에서의 바나듐 촉매의 환원온도에 따른 결정상의 변화에서 V_2O_4 결정상의 생성이 다소 미약하다가 600 °C에서 일단 V_2O_3 결정상이 급증한 후 650 °C에서 다시 VO_2 (V_2O_4) 결정상이 증가한 것은 바로 산소흡착능력이 큰 V_2O_3 로 환원된 결정상이 주위의 높은 산화상태의 미환원된 V_2O_5 와 V_6O_{13} 의 격자산소, 또는 담체인 알루미늄과의 상호작용에 의하여 알루미늄로부터 산소를 받아 보다 안정한 결정상을 만들기 때문으로 생각된다. 본 연구에서 600 °C 수소기류하에서 2시간 환원처리한 바나듐 산화물 촉매의 경우 바나듐 산

화물의 결정상으로 V_2O_3 외에 V_6O_{13} 및 V_2O_4 가 함께 존재하는 것도 안정된 산화상태를 유지하기 위해서 라고 생각되며, 이러한 혼합상이 존재하므로서 촉매의 활성을 돕는 것으로 생각된다.

결 론

이상의 결과를 종합해 볼 때 메틸피라진의 암옥시화반응에 의한 시아노피라진 합성에서 바나듐 산화물 촉매는 다른 반응물의 산화반응에서와 마찬가지로 촉매표면에 환원된 결정상이 필요하며, 이들 환원된 결정상은 반응에 필요한 산소를 기상으로부터 흡착하는 역할을 한다. 따라서 반응성을 높이기 위해서 산소흡착능력이 큰 결정상을 갖도록 촉매를 환원시킬 필요가 있다. 본 실험에서는 기존의 여러 반응에서 활성상으로 알려진 V^{4+} 보다 더 환원된 V^{3+} 의 존재가 반응활성 능력을 증가시키는 것으로 생각되었다. 본 연구에서는 알루미늄에 산화 바나듐 (V_2O_5)이 10% 담지된 촉매를 600 °C 수소기류하에서 2시간 동안 환원처리하여 V_2O_3 결정상이 최대가 되는 산화 바나듐 촉매가 메틸피라진으로부터 암옥시화반응에 의한 시아노피라진 합성의 최적 산화상태를 갖는 바나듐 산화물 촉매로 나타났으며 V_2O_3 결정상 외에 V_6O_{13} 과 V_2O_4 등과 혼합된 결정상으로서의 존재가 반응환경에서 촉매의 안정된 산화상태를 유지하는데 도움을 주는 것으로 생각되었다.

인 용 문 헌

1. Y. Kera and K. Hirota, *J. Phys. Chem.*, **73**, 3973 (1969).
2. K. Tamara, S. Yoshida, S. Ishida, and H. Kakioka, *Bull. Soc. Chem. Jpn.*, **41**, 2840 (1968).
3. D. J. Cole, C. F. Cullis, and D. J. Hucknall, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **72**, 2185 (1976).
4. M. Gasior and T. Machey, *J. Catal.*, **83**, 472 (1983).
5. G. C. Bond and P. Konig, *J. Catal.*, **77**, 309 (1982).
6. A. Bielanski, J. Piwowarczyk, and J. Pozniczek, *J. Catal.*, **113**, 334 (1988).
7. N. Niwa, H. Ando, and Y. Murakami, *J. Catal.*, **70**, 1 (1981).
8. N. Niwa, H. Ando, and Y. Murakami, *J. Catal.*, **67**, 472 (1982).

9. R. Prasad and A. K. Kar, *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, **15**(1), 170 (1976).
10. L. Forni, *Appl. Catal.*, **21**, 219 (1986).
11. H. Schafer and Ber. Bunsenges., *J. Phys. Chem.*, **71**, 222 (1967).
12. T. M. Shaprinskaya, G. P. Korneichuk, and Y. P. Stasevich, *Kinet. Katal.*, **11**, 139 (1970).
13. S. Nishisaka, T. Takeyama, and T. Kioyama, *Shokubai B*, 302 (1966).
14. A. Andersson and S. T. Lundin, *J. Catal.*, **65**, 9 (1980).
15. N. Niwa and Y. Murakami, *J. Catal.*, **76**, 9 (1982).
16. A. Andersson, *J. Catal.*, **76**, 144 (1982).
17. JCPDS, "Powder Diffraction File (inorganic phases) 1986," R. Jenkins, *et al.* Ed., JCPDS International center for Diffraction Data 1986, Park Lane, Swarthmore, U. S. A. (1986).
18. M. Akimoto, M. Usami, and E. Echigoya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**(8), 2195 (1978).
19. M. Inomata, K. Mori, A. Miyamoto, and Y. Murakami, *J. Phys. Chem.*, **87**, 761 (1983).
20. K. Dyrek and M. Labanowska, *J. Catal.*, **81**, 46 (1983).
21. A. Bielski, K. Dyrek, and E. Serwicka, *J. Catal.*, **66**, 316 (1980).