

몰리브덴인산화물 촉매에 의한 메틸피라진의 가암모니아 산화반응

신 채 호 · 장 태 선 · 조 득 희 · 이 동 구 · 이 영 길

한국화학연구소 화학기술연구단
(1997년 4월 3일 접수, 1997년 8월 14일 채택)

Ammoxidation of Methylpyrazine over Molybdenum Phosphate Catalyst

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

Chemical Technology Research Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, Taejeon 305-600, Korea

(Received April 3, 1997, Accepted August 14, 1997)

요 약 : 몰리브덴산암모늄염과 인산의 반응으로 $P/Mo = 0.6$ 의 비율을 가진 몰리브덴인산화물을 제조하고 이를 촉매로 사용하여 메틸피라진의 가암모니아 산화반응에 대한 메틸피라진, 산소, 암모니아의 각각의 분압과 반응온도 등의 반응변수의 영향을 살펴보았다. 표준실험조건 하의 반응에서 300시간까지의 촉매활성은 안정상태를 유지하였다. 안정화 상태에서의 메틸피라진의 가암모니아 산화반응 속도식은 $-r = kP_{\text{MP}}P_{\text{NH}_3}^{\gamma}P_{\text{O}_2}^{\gamma}$ ($\gamma = 2.2 ; 1.3 \leq P_{\text{O}_2}(\text{kPa}) \leq 4$)으로 메틸피라진에 대해서는 1차, 암모니아에 대해서는 0차, 산소에 대해서는 분압 4 kPa이 하에서 2.2차로 나타났다. 623 K이하의 반응온도 하에서의 겉보기 활성화에너지는 29.6 kcal/mol이었다. 메틸피라진의 주생성물은 시아노피라진으로서 선택도는 전환율에 관계없이 항상 90%이상을 유지하였다.

Abstract : Molybdenum phosphate($P/Mo = 0.6$) has been synthesized with ammonium molybdate and phosphoric acid under aqueous solution. The kinetics of the ammoxidation of methylpyrazine over molybdenum phosphate catalyst was investigated with the variation of reaction temperature and partial pressure of methylpyrazine, oxygen and ammonia, respectively at atmospheric pressure. The catalytic activity was constant for 300hrs operation under our experimental conditions. Under the steady-state condition, the rate equation of methylpyrazine was shown as $-r = kP_{\text{MP}}P_{\text{NH}_3}^{\gamma}P_{\text{O}_2}^{\gamma}$ ($\gamma = 2.2 ; 1.3 \leq P_{\text{O}_2}(\text{kPa}) \leq 4$). The apparent activation energy was 29.6 kcal/mol below 623K. The main product obtained in the ammoxidation of methylpyrazine is cyanopyrazine whose selectivity was kept always over 90% regardless of conversion.

1. 서 론

유기시안화합물은 시안기의 높은 반응성으로 인해 수소첨가 반응, 수화반응, 고분자화반응등 정밀화학분야에서 널리 사용되고 있다. 특히 방향족 시안화합물 중에서 mononitrile인 benzonitrile, chlorobenzonitrile, tolunitrile 그리고 dinitrile인 o-phthalodinitrile, isophthalodinitrile와 terephthalodinitrile은 정밀화학의 첨가제, 가소제, 농약의 원료로 매우 중요한 부분을 차지한다[1-4]. 이들 유기시안화합물은 alkylbenzene의 메틸기를 시안기로 대체하는 암모니아와 산소 존재하의 가암모니아 산화반응으로 제조되어진다.

피콜린이라 불리는 메틸피라딘은 메틸기의 위치에 따라 3가지의 이성체가 존재한다. 그 중에서 3-피콜린의 가암모니아 산화반응의 주생성물인 3-시아노피라딘은 비타민 B₁₂등의 의약 및 식품용으로 쓰이고, 4-피콜린으로부터 얻어지는 4-시아노피

리딘은 결핵 약인 이소니아지드의 원료로 사용된다[5].

알킬벤젠의 가암모니아 산화반응촉매로는 바나디움산화물을 주촉매로 하여 봉소, 크롬, 주석, 안티몬, 철, 니켈산화물을 첨가제로 혼합하여 많은 연구가 이루어졌다[1]. 시아노피라딘 제조를 위한 촉매로는 $V_2O_5\text{-MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ [6], 바나디움산화물[7, 10, 11], V-Ti산화물[8], $V_2O_5\text{-SnO}_2$ [9], V-Mo-Cu-Bi산화물[12], $V_2O_5/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [13], VP산화물[14], V-Ti-Sn산화물[15, 16] 등에 대한 연구가 이루어졌다.

아미도피라진은 1952년 Kushner에 의해 합성된 이래 대표적인 결핵약으로 사용되고 있으며[17], 이전의 유기합성 방법으로는 매우 많은 경로를 거쳐 소량 제조되지만 최근 상업화된 공정으로는 메틸피라진(이하 MP) 합성, 시아노피라진(이하 CP) 합성, 아미도피라진 합성의 3단계를 거쳐 대량 제조되어진다[18]. MP 합성은 에틸렌디아민 또는 에탄디아민, 프로필렌글리콜 또는 프로판글리콜의 축합반응으로[18, 19], CP 합성은 MP

의 가암모니아 산화반응으로[18-23], 아미도피라진은 CP의 수화반응으로 각각 진행된다[5]. 위 3단계 반응에서 CP 제조를 위한 가암모니아 산화반응 공정이 핵심공정으로 알려져 있다. CP 제조를 위한 MP의 가암모니아 산화반응 촉매로는 VP산화물[18], Sb-V-Mn산화물[20-22], V₂O₅-Al₂O₃[23] 등이 있다.

본 연구에서는 원자비가 P/Mo = 0.6인 몰리브덴인산화물을 제조하고 이를 촉매로 사용하여 MP의 가암모니아 산화반응에 대하여 변수인 MP, 암모니아, 산소의 각 분압의 영향을 관찰하여 반응차수를 확인하였고, 반응온도를 변화시켜 활성화에너지를 구하였다. 또한 촉매의 내구성을 확인하기 위하여 반응시간에 대한 MP의 전환율 및 각 생성물의 선택도 변화를 비교했다. 전처리전 및 반응전후의 촉매의 특성분석을 위하여 X-선 회절(이하 XRD) 분석, 질소흡착에 의한 BET 비표면적 및 기공부피 측정, X-선 형광(이하 XRF) 분석 및 습식분석을 통한 원소분석을 행하였다.

2. 실험

2.1. 실험조건 및 분석방법

촉매 전처리 및 MP의 가암모니아 산화반응용으로 사용한 실험장치 및 분석방법은 참고문헌 25에 명시하였다. 주생성물은 CP였고 아미도피라진, 피라진, 일산화탄소, 이산화탄소, 아민류가 부생성물로 미량 생성되었다.

촉매는 질소의 유량을 4 l/h로 고정시키고 승온속도를 4 K/min으로 하여 773 K에서 4시간 동안 처리한 다음 in-situ상태에서 직접 반응에 사용하였다. 사용된 촉매량은 전처리전을 기준으로 0.5 g이었으나 전처리 후에는 약 20% 무게감소로 인하여 0.42 g이었다. 총 유량은 표준상태에서 4.56 l/h로 고정시켰으며 상압하에서 반응을 행하였다. 표준반응조건에서 반응물 조성은 MP 분압 1.1 kPa을 기준으로 몰 비율로 환산하여 MP/암모니아/산소 = 1/6/6이었고, 반응온도는 643 K, 회석기체로는 질소가 사용되었다. 속도론 고찰을 위한 반응변수는 MP 분압, 암모니아 분압, 산소 분압, 반응온도 등으로 MP 분압은 1.1~1.7 kPa, 암모니아 분압은 1.3~8.0 kPa, 산소 분압은 1.3~9.3 kPa, 반응온도는 583~643 K의 범위로 한정하였다. MP의 전환율은 반응한 MP 몰수에 대한 공급된 MP 몰수에 대한 분율로, 각 생성물에 대한 선택도는 생성된 *i* 성분의 몰수에 대한 반응된 MP 몰수에 대한 분율로, 반응속도 -r_{MP}는 단위촉매당 단위시간당 소모된 MP 몰수로 정의하였다.

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)를 한 방울씩 떨어뜨리면서 P/Mo = 0.6의 원자비로 조절하였다. 반응촉진을 위하여 353 K에서 계속 교반하여 잔유물을 증발, 제거시키고 373 K의 오븐에서 건조하여 65 mesh(230 μm)이하의 일정한 크기로 분쇄하여 보관하였다.

2.3. 촉매특성분석

제조된 촉매는 전처리전후 및 반응 후에 XRD 분석, BET

비표면적 및 기공부피측정, XRF 분석 및 습식분석 등의 원소분석으로 특성분석되었다. XRD(Rigaku 2155 D6) 분석은 CuK_α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$)를 15 mA, 35 kV에서 사용하였고 주사속도는 5°/min이었다. BET 비표면적 및 총 기공부피는 Micromeritics사의 Model ASAP 2400을 사용하여 액체질소온도하에서 질소흡착으로 측정하였다. P/P₀가 0.05~0.25의 범위 내에서 BET 비표면적을 측정하였고, 전체 기공부피는 P/P₀ = 0.99에서 액체질소의 부피로 환산하여 측정하였다. 몰리브덴과 인의 정량분석을 위한 XRF 분석에 사용된 기기는 Seiko Instruments Inc.의 Model SEA 2000이었으며 공기 중에서 사용전류 70 μA, 사용전압 15 kV에서 행하였다. XRF 분석결과와 비교하기 위하여 습식분석을 행하였다[26].

2.4. 반응속도론 고찰

기상반응에서의 MP의 가암모니아 산화반응의 변수는 MP, 암모니아, 산소의 각 분압 및 반응온도이다. 일반적으로 반응속도 식은 지수법칙을 사용하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$-r_{\text{MP}} = k P_{\text{MP}}^{\alpha} P_{\text{NH}_3}^{\beta} P_{\text{O}_2}^{\gamma} \quad (1)$$

여기서 -r_{MP}는 단위시간당 단위촉매당 소모된 MP 몰수이고, P는 각 반응물에 대한 분압, α, β, γ 는 각 반응물에 대한 반응차수이다. 반응물인 MP, 암모니아, 산소의 농도 중에서 암모니아, 산소의 농도를 과량의 상태에서 일정하게 유지하고 MP 농도를 변화시키면 식 (2)와 같이 나타낼 수 있다. 즉, 암모니아와 산소의 농도변화는 과량의 암모니아와 산소가 존재할 때는 MP의 농도변화에 비해 무시할 수 있으므로 상수항으로 간주할 수 있다.

$$-r_{\text{MP}} = k' P_{\text{MP}}^{\alpha} \quad (2)$$

여기서 k'는 암모니아와 산소의 압력 항을 내포하고 있다. 식 (2)에서 MP 분압변화에 따른 전환율의 변화인 반응속도변화의 관계를 로그좌표에 도식하면 MP의 반응차수인 α 를 기울기로부터 구할 수 있다. 암모니아의 반응차수는 MP와 산소 분압을 고정시키고, 산소의 반응차수는 MP와 암모니아 분압을 고정시켜 MP의 경우와 동일하게 구하였다. 반응조건범위 내에서 CO_x와 타르는 미량만 생성되므로 부피를 무시할 수 있고 피라진, CP, 아미도피라진은 생성시 몰수의 변화가 없으므로 반응 중의 부피변화는 없었다. 겉보기 활성화에너지는 반응온도의 변화와 반응속도의 관계인 Arrhenius의 법칙으로부터 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 촉매의 특성분석

XRD 분석결과 몰리브덴인산화물이 773 K, 질소분위기 하에서 4시간 동안 처리 후에는 무정형을 나타냈으나, 24시간 동안 가암모니아 산화반응 후에는 (NH₄)₃PO₄ · 12MoO₃ · xH₂O상과 (NH₄)₃P₃O₁₀ · 2H₂O상이 검출되었다(Table 1). XRD 분석결과는 수화물 형태를 보여준다. 그러나 순수한 시약으로서의 (NH₄)₃PO₄ · 12MoO₃ · xH₂O의 수화물은 373 K 부근에서 분해된다[25].

Table 1. Characteristics of Molybdenum Phosphate Catalyst ($P/Mo = 0.6$) Obtained Before and After Ammonoxidation of MP

Reaction time(hr)	Phases detected by XRD	S_{BET} (m^2/g)	Total pore volume (cm^3/g)
0 ^a	amorphous	1.5	0.003
24	$(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot xH_2O$ $(NH_4)_5P_3O_10 \cdot 2H_2O$	7.6	0.020
300	$(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot xH_2O$ $(NH_4)_5P_3O_10 \cdot 2H_2O$	7.2	0.016

a) Pretreatment in N_2 atmosphere at 773K for 4h.

본 연구의 반응온도조건인 643K에서는 위 수화물이 분해되는 조건이므로 반응 중에는 위 수화물 형태로 존재하지 않는다. XRD 분석시 수화물 형태로 나타나는 것은 반응후 대기애 노출되어 공기중의 물과 결합한 수화물 형태를 이루는 것으로 볼 수 있다. $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot xH_2O$ 상은 P/Mo 의 비율이 0.3~0.6 범위 내에서 제조되는 몰리브덴인산화물에서 검출된다[27]. XRD 분석시 검출되는 $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot xH_2O$ 의 P/Mo 의 원자비는 1/12로서 촉매제조시에 투입되었던 양에 비해 인의 양이 절대적으로 부족하다.

반응전후의 몰리브덴인산화물의 몰리브덴과 인의 양을 정량적으로 구하기 위하여 습식분석을 행하였다. 반응전후의 몰리브덴과 인의 중량비는 각각 52.16%, 50.82%와 10.30%, 10.12%이었으며, P/Mo 의 몰비로는 각각 0.62와 0.61이었다. 이 결과는 제조시 반응시켰던 P/Mo 의 몰비인 0.60과 잘 일치하고 있다. 반응전후의 몰리브덴과 인의 양의 변화가 거의 없다는 것은 가암모니아 산화반응으로 인한 몰리브덴과 인의 손실이 별로 없다는 것을 의미한다. XRF 분석에 의한 P/Mo 의 몰비는 0.60으로 위의 결과와 잘 일치하고 있다. 가암모니아 산화반응전후의 고체상이 XRD 분석시 검출되는 결정상인 $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot xH_2O$ 상으로만 존재한다면 P/Mo 의 몰비가 1/12로서 습식분석 및 XRF 분석의 결과와는 일치하지 않는다. 그러므로 실제상에서는 비정형을 띠고있는 다른 상이 존재하고 있는 것으로 여겨진다.

반응전후의 몰리브덴인산화물의 비표면적과 총세공부피의 변화를 살펴볼 때 반응후의 비표면적의 증가와 총세공부피의 증가는 비례관계를 보여준다(Table 1). 24시간 동안 반응후의 비표면적과 총세공부피는 전처리후보다 약 5배의 증가를 나타냈고 그 이후에는 일정한 값을 나타냈다. 300시간 동안 반응후의 질소 흡탈착등온선은 P/P_0 가 0.9이상에서 미미한 정도의 히스테리시스현상을 나타내며 질소 흡착부피의 급격한 증가를 보여주었다(Fig. 1). 이러한 미미한 히스테리시스현상은 세공의 입구와 내부의 직경이 거의 일치하기 때문이고 P/P_0 가 0.9이상에서의 급격한 흡착부피의 증가는 BJH식에 의한 세공크기 분포로 300~500 Å의 세공이 다량 존재하기 때문이다.

3.2. 반응시간에 따른 전환율과 선택도

반응시간에 따른 전환율과 선택도의 변화를 Fig. 2에 나타낸다. 반응물의 조성은 표준반응조건을 선택하였다. 반응 초기부

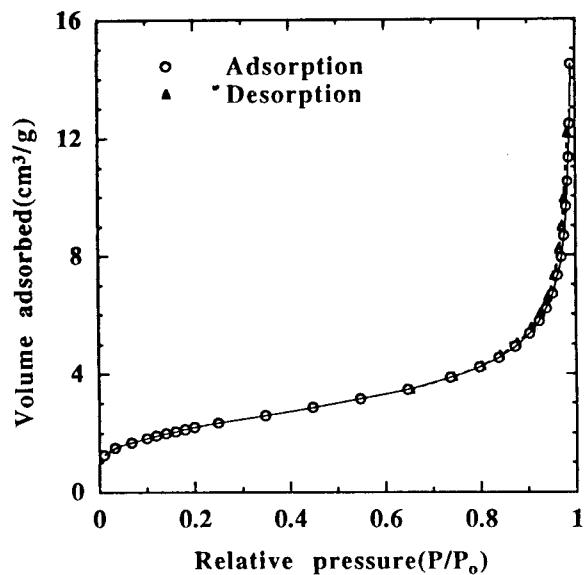


Fig. 1. Nitrogen adsorption-desorption isotherm on molybdenum phosphate catalyst ($P/Mo = 0.6$) obtained after ammonoxidation of MP for 300hr.

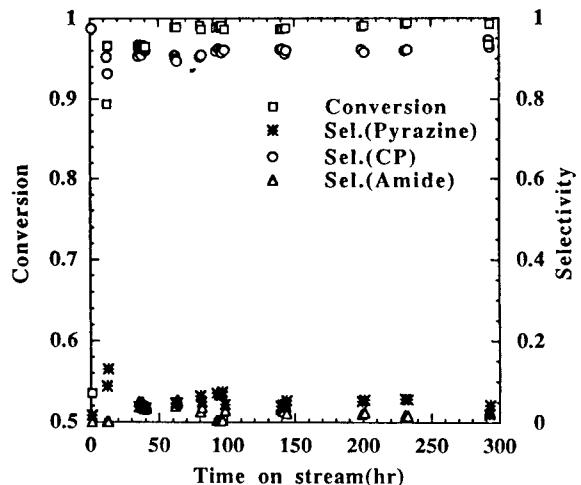


Fig. 2. Conversion and selectivities as a function of time on stream. Reaction conditions : reaction temperature = 643 K, partial pressure of MP = 1.1 kPa, and $MP/NH_3/O_2 = 1/6/6$ (mol ratio).

터 약 10시간까지 급격한 반응성의 증가가 나타났고, 24시간 후부터 50시간까지는 완만한 상승을 보여주었다. 안정화상태에 도달한 후 300시간까지 촉매의 비활성화는 관찰되지 않았다. 반응변수인 MP, 산소, 암모니아의 각 분압과 반응온도의 변화에 대한 영향은 주기적인 반응성검사를 실시하여 시간에 따른 전환율의 감소가 감지되지 않는 정상상태에서 행하였다. 24시간 반응 후에는 비표면적과 세공부피가 약 5배 증가하였는데 (Table 1), 이러한 물리적 구조변화가 반응 초기의 급격한 전환율의 증가를 가져오고 있는 듯하다. 이러한 현상은 P/Mo 의 원자비가 0.3~0.75인 몰리브덴인산화물 촉매를 사용한 3-피콜

린의 가암모니아 산화반응에서도 관찰되었다[27].

3.3. MP 분압에 대한 영향

MP 분압 변화에 따른 전환율과 선택도의 관계 및 반응차수에 대한 관계를 Fig. 3에 나타냈다. 반응온도는 623 K, MP / 암모니아 / 산소의 몰 조성비는 1/6/6으로 고정하였다. MP 분압이 증가하여도 전환율의 변화가 없다는 것은 MP의 반응속도가 압력증가와 정비례관계가 있다는 것을 의미한다. 식 (2)로부터 MP 압력의 증가에 따른 반응속도로부터 반응차수를 구한 값은 $\alpha = 0.99$ 로 MP의 반응차수는 1차에 근접하였다(Fig. 3(b)). 한편 $P/Mo = 1.0$ 족매[26], 바나듐산화물족매[6, 28]상에서의 3-피콜린의 가암모니아 산화반응에 대한 반응차수도 1차로 보고된 바 있어 질소를 함유한 방향족 화합물의 가암모니아 산화반응에 대한 유사성이 있음을 알 수 있었다.

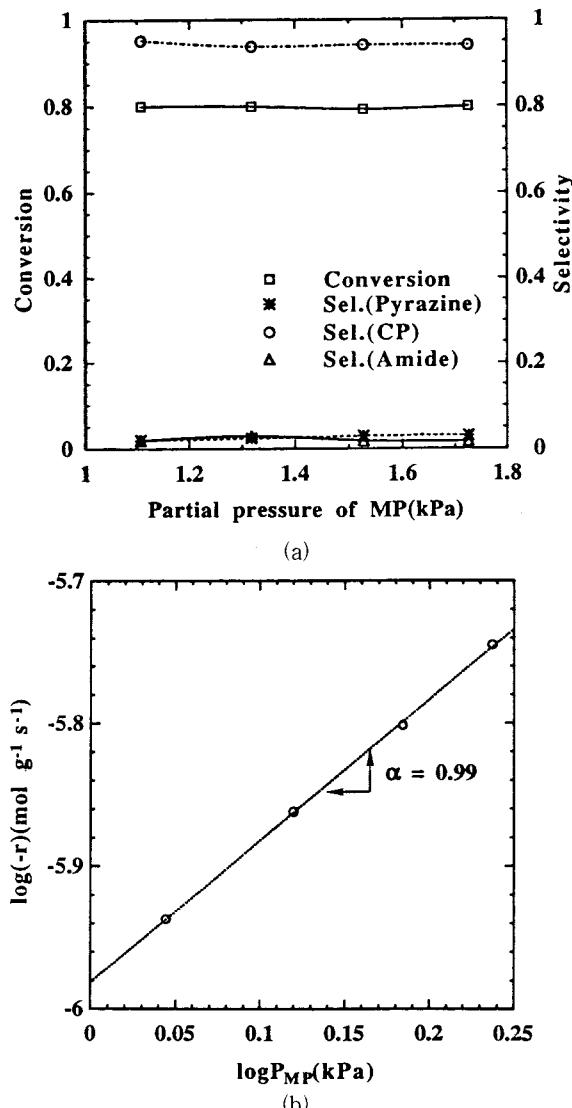


Fig. 3. Activities as a function of partial pressure of MP. Reaction conditions : reaction temperature = 623K and $MP/NH_3/O_2 = 1/6/6$ (mol ratio). a) Conversion and selectivities and b) determination of reaction order of MP.

3.4. 암모니아 분압에 대한 영향

암모니아 분압 변화에 따른 전환율과 선택도의 관계 및 반응차수에 대한 관계를 Fig. 4에 나타냈다. MP의 분압을 1.1 kPa로 고정하고 산소 / MP의 몰 비를 6으로 고정시킨 상태에서 암모니아 분압의 증가 즉, 암모니아 / MP의 몰 비 증가는 643 K에서는 미미한 전환율의 증가를, 619 K에서는 미미한 전환율의 감소를 각각 보여주었다. 하지만 이 변화는 무시할 수 있는 양으로 암모니아 분압의 증가는 반응의 전환율에 거의 영향을 미치지는 못했다. 3-피콜린의 가암모니아 산화반응에서의 암모니아 분압의 증가는 3-피콜린의 메틸기 결합절단에 의해 피리딘의 생성을 촉진시켰는데[26] MP의 경우는 암모니아 분압이 증가하여도 피라진이 거의 생성되지 않았다. 이는 동일한 전환율을 얻기 위한 MP의 반응온도가 상대적으로 약 60 K 정도 낮음에 따라 MP의 메틸기 결합절단 반응성이 감소하였기 때문으로 볼 수 있다. 반응온도의 증가는 암모니아의 분해반응에 의해 생성되는 수소분압의 증가를 초래하고 이는 메틸기의 결합절단을 촉진시키는 분해반응 능력의 증가로 나타난다. V-Ti-Sn족매 상에서 3-피콜린 가암모니아 산화반응의 경우 [15], 633 K이하의 낮은 온도범위에서는 암모니아 분압이 증가함에 따라 전환율이 증가하였고 그 이상의 반응 온도에서는 암모니아 분압의 변화에 따른 전환율의 변화가 관찰되지 않았다. 그러나 본 MP의 가암모니아 산화반응의 경우 암모니아 분압이 9 kPa, 즉 암모니아 / MP의 몰 비가 8까지는 암모니아의 반응차수가 643 K에서는 0.01차로, 619 K에서는 -0.02차로서 암모니아의 농도변화가 반응성에 거의 영향을 미치지 못했다 (Fig. 4(b)).

3.5. 산소 분압에 대한 영향

산소 분압 변화에 따른 MP의 전환율과 선택도의 관계 및 반응차수에 대한 관계를 Fig. 5에 나타냈다. MP 분압을 1.1 kPa로 고정하고 암모니아 / MP의 몰 비를 6으로 고정시킨 상태에서 산소 분압의 증가 즉, 산소 / MP의 몰 비 증가가 3.5까지는 지속적으로 전환율이 증가하였으나 그 이상에서는 일정하였다. 또한 산소 분압이 5 kPa, 즉 산소 / MP의 몰 비가 3.5까지는 산소의 반응차수가 2.24차로서 산소의 농도변화가 반응성에 큰 영향을 미쳤다. 그러나 그 이상의 범위에서는 전환율이 100%에 근접하여 전환율에 대한 산소의 영향을 살피기는 어려웠으나 산소 농도의 증가에 따라 피라진의 선택도가 증가함을 알 수 있었다. 몰리브덴인산화물($P/Mo = 1.0$)상에서의 3-피콜린의 가암모니아 산화반응에서 산소에 대한 반응차수는 0.2차[26], V-Ti-Al산화물상에서의 반응차수는 0.5차[6]인 것과 비교할 때 몰리브덴인산화물($P/Mo = 0.6$)상의 MP의 가암모니아 산화반응에서의 산소에 대한 반응차수가 2.24차로 나타난 것은 위 측매보다도 산소에 대한 영향이 매우 크다는 것을 보여준다.

3.6. 반응온도에 대한 영향

반응온도에 대한 영향을 알아보기 위하여 MP / 산소 / 암모니아의 조성비를 1/6/6으로 고정하고 583~643 K의 범위에서 MP의 전환율 및 선택도 변화를 조사하였다(Fig. 6). 반응온도 증가에 따라 전환율은 증가하였으나 전환율 증가는 CP의 선택

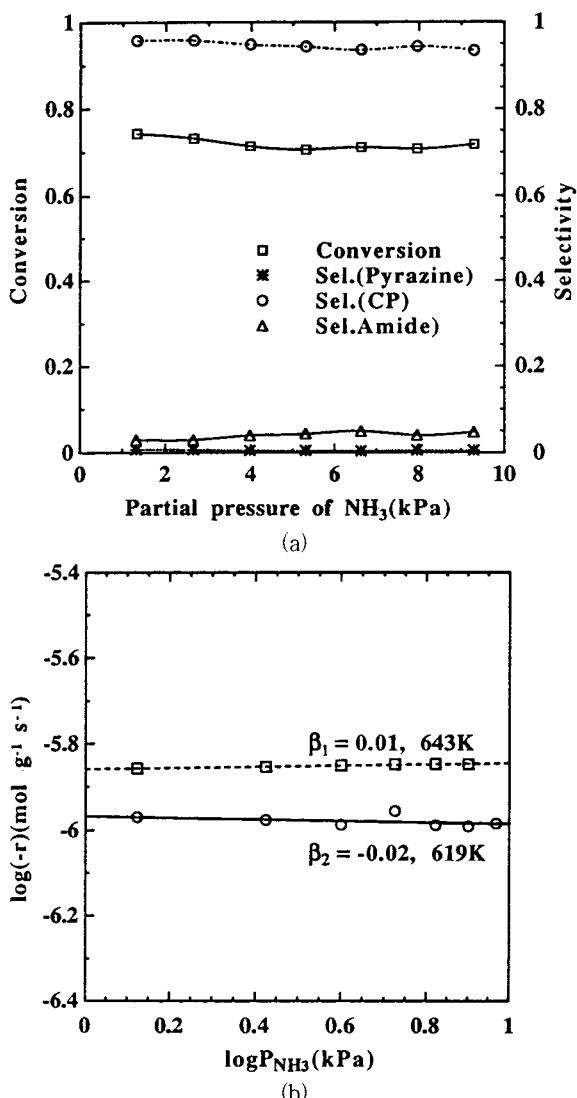


Fig. 4. Activities as a function of partial pressure of ammonia.
Reaction conditions : partial pressure of MP = 1.1 kPa and MP / O₂ = 1 / 6 (mol ratio). a) Conversion and selectivities at 619 K and b) determination of reaction order of ammonia at 619 and 643 K.

도에 큰 영향을 미치지 못했다. 623 K 이상의 온도에서는 1차 생성된 CP의 연속반응으로 CP의 시안기의 결합절단에 의한 피라진의 생성이 가속화되었다. Arrhenius의 법칙을 사용한 겉보기 활성화에너지는 2단계로 구분되었으며 623 K까지의 낮은 온도구간에서는 29.6 kcal/mol을 나타냈다. 전환율이 80%를 넘는 높은 온도구간인 623 K 이상에서는 반응속도가 속도론 적인 면보다는 반응물의 확산 등의 속도론 외적인 면에서 영향을 받는 것으로 보여진다. 겉보기 활성화에너지는 몰리브덴인산화물 촉매(P/Mo = 1.0)상에서의 3-피콜린의 가암모니아 산화반응에 대해서는 14.9 kcal/mol[26], 바나듐산화물상의 3-피콜린의 가암모니아 산화반응에 대해서는 21 kcal/mol[28], Sb-V-Mn산화물상의 MP의 가암모니아 산화반응에 대해서는 반응속도가 내부확산에 의존하여 활성화에너지가 매우 낮은 값인 12 kcal/mol[15]을 각

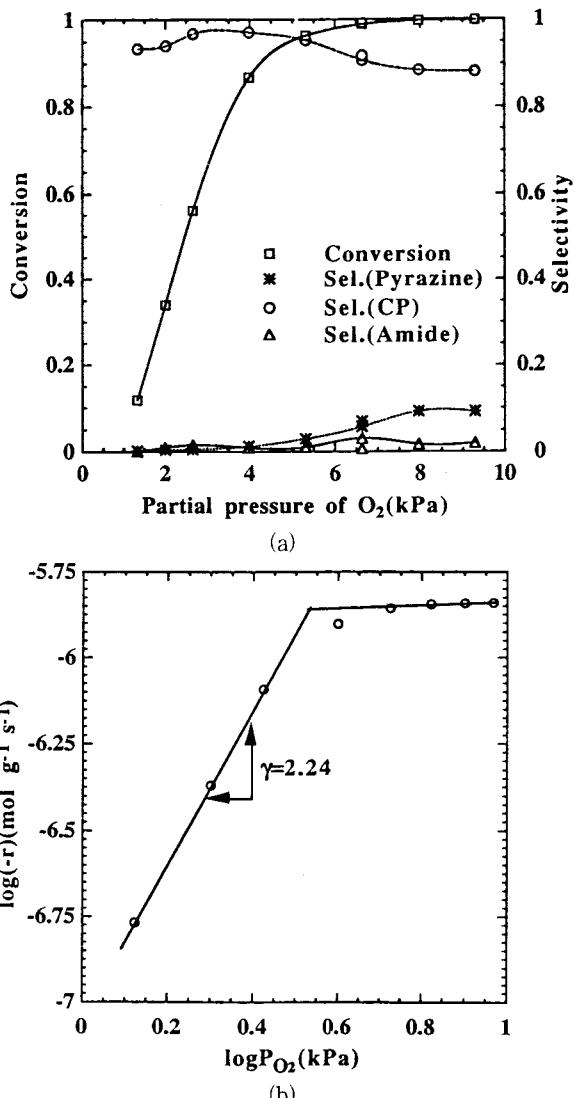


Fig. 5. Activities as a function of partial pressure of oxygen.
Reaction conditions : reaction temperature = 623 K, partial pressure of MP = 1.1 kPa and MP / NH₃ = 1 / 6 (mol ratio). a) Conversion and selectivities and b) determination of reaction order of oxygen.

각 나타났다. 그러나 몰리브덴인산화물 촉매(P/Mo = 0.6)상에서의 MP의 가암모니아 산화반응에 대한 겉보기 활성화에너지 값이 623 K까지의 낮은 온도구간에서 29.6 kcal/mol로 매우 높게 나타난 것은 속도론이 화학반응에 의해 지배받는 것으로 여겨진다.

3.7. CP와 아미드의 선택도 상관관계

MP, 산소, 암모니아의 각 분압, 반응온도 변화에 따라 전환율과 선택도의 관계는 약간의 차이는 있었지만 전체적으로 전환율의 변화에 의한 CP의 선택도는 전환율 80% 이하에서는 95% 이상으로 일정하였다. 전환율 80% 이상에서는 반응성의 증가요인인 산소 분압의 증가와 반응온도가 상승함에 따라 MP의 메틸기 결합절단에 의한 피라진의 생성과 피라진의 C-N기

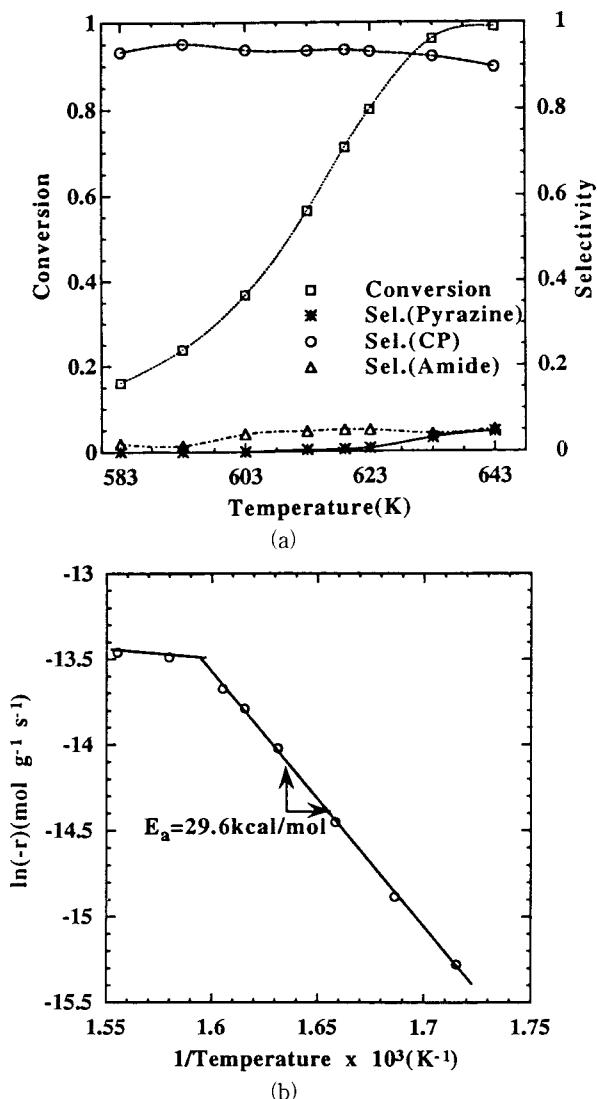


Fig. 6. Activities as a function of reaction temperature.

Reaction conditions : partial pressure of MP = 1.1 kPa and $\text{MP}/\text{NH}_3/\text{O}_2 = 1/6/6$ (mol ratio). a) Conversion and selectivities and b) determination of activation energy from Arrhenius' law.

의 결합절단에 의한 에틸아민의 생성이 가속화되어 상대적으로 CP의 선택도는 감소하는 경향을 보였다.

몰리브덴인산화물상의 3-피콜린의 가암모니아 산화반응에서는 전환율의 증가에 따라 3-CP의 선택도가 증가하고 상대적으로 니코틴아미드와 니코틴산의 선택도가 감소하였다[26]. 그러나 MP의 가암모니아 산화반응에서는 CP 이외의 유기화합물은 소량만이 감지되었다. 이것은 같은 반응조건하에서 MP의 반응성이 3-피콜린의 반응성보다 월등하게 높기 때문에 CP로 전환하기 전의 중간체로 머무는 시간이 그만큼 짧다는 것을 의미한다.

4. 결 론

본 연구에서는 원자비가 $P/\text{Mo} = 0.6$ 인 몰리브덴인산화물을 제조하여 MP의 가암모니아 산화반응의 변수인 MP, 암모니아, 산소의 각 분압의 영향을 관찰하여 반응차수를 확인하였으며 반응온도를 변화시켜 활성화에너지지를 구하였고 전환율 및 선택도 변화에 대하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 반응 안정화 상태에서의 MP의 가암모니아 산화반응속도식은 $-r = kP_{\text{MP}}P_{\text{NH}_3}\gamma P_{\text{O}_2}$ ($\gamma = 2.2$; $1.3 \leq P_{\text{O}_2}$ (kPa) ≤ 4)으로 MP에 대해서는 1차, 암모니아에 대해서는 0차, 산소에 대해서는 분압 4 kPa이하에서 2.2차로 나타났으며, 623 K이하의 반응온도에서의 걸보기 활성화에너지는 29.6 kcal/mol이었다.

2) MP의 가암모니아 산화반응의 주생성물은 CP로서 623 K이하의 반응온도에서는 MP의 전환율에 관계없이 항상 90% 이상을 유지하였으며 그 이상의 온도에서는 생성된 CP의 연속반응으로 피라진 및 에틸아민이 과량 생성되었다.

참 고 문 헌

- R. G. Rizayev, E. A. Mademov, V. P. Vislovskii and V. E. Sheinin, *Applied Catalysis A: General*, **83**, 103(1992).
- P. R. Pujado, B. V. Vora and A. P. Kruebing, *Hydrocarbon Proc.*, **56**, 169(1977).
- T. Ikada and J. Oga, *Chem. Eng.*, Nov., 53(1971).
- A. P. Gelbein, M. C. Sze and R. T. Whitehead, *Hydrocarbon Proc.*, **52**, 209(1973).
- J. E. Padustian, J. F. Puzio, N. Stavropoulos, and M. C. Sze, *Chemtech*, March, 174(1981).
- R. Prasad, and A. K. Kar, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **15**, 170(1976).
- A. Anderson and S.T. Lundin, *J. Catal.*, **58**, 383(1979).
- A. Anderson and S.T. Lundin, *J. Catal.*, **65**, 9(1980).
- A. Anderson, *J. Catal.*, **69**, 465(1981); *J. Catal.*, **76**, 144(1982).
- A. Anderson, *J. Catal.*, **100**, 414(1986).
- A. Anderson, J.-O. Bovin and P. Walter, *J. Catal.*, **98**, 204(1986).
- B. Mahipal Reddy and M. Subrahmanyam, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 940(1988).
- B. Narasimha Reddy, B. Mahipal Reddy and M. Subrahmanyam, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 33(1988).
- A. Martin, B. Lücke, H. Seebot and G. Ladwig, *Appl. Catal.*, **49**, 205(1989).
- B. V. Suvorov, N. A. Belova and V. I. Gostev, *Kinet. Catal.*, **34**, 261(1993).
- B. V. Suvorov, P. B. Vorob'ev and T. P. Mikhailovskaya, *Kinet. Catal.*, **34**, 265(1993).
- S. Kushner, H. Dalalian, J. L. Sanjurjo, F. L. Bach, S. R. Safir, V. K. Smith and J. H. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 3617(1952).
- S. Shimizu, *Catalyst* (in Japanese), **35**, 22(1993).

19. Lee Young K., Park, S.-E. and Kwon, Y.S., US Patent, 4966970(1990).
20. L. Forni, *Appl. Catal.*, **37**, 305(1988).
21. L. Forni, C. Oliva and C. Rebuscini, *J. Chem Soc., Faraday Trans. 1*, **84**, 2397(1988).
22. L. Forni, M. Toscano and P. Pollesel, *J. Catal.*, **130**, 392 (1991).
23. Kwon, Y.S., Park, S.-E. and Lee Young K., *J. Korean Chem. Soc.*, **34**, 445(1990).
24. J. Walton, *Eng. Sci. Data Item*, 11977, 77019.
25. Shin, C.-H., Chang, T.-S., Cho, D.-H., Lee D.-K., Lee Y. K., *Hwahak Konghak*, **35**, 270(1997).
26. Shin, C.-H., Chang, T.-S., Cho, D.-H., Lee D.-K., Lee Y. K., *Hwahak Konghak*, in press.
27. Shin, C.-H., Chang, T.-S., Cho, D.-H., Lee D.-K., Lee Y. K., in preparation.
28. G. Gut and G. Dirr, *Chem Eng. Sci.*, **29**, 443(1974).