

## 과산화수소를 이용한 페놀의 수산화 반응에 대한 연구

박중남, 왕군, 정한철\*, 이철위  
 한국화학연구원 화학기술부  
 \*애경화학주식회사 기술연구소

A study on hydroxylation of phenol with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Jung-Nam Park, Jun Wang, Han-Cheol Jeong\*, Chul Wee Lee  
 Advanced Chemical Technologys Division, Korea Research Institute of Chemical  
 Technology, P. O. Box 107, Yusung, Daejeon 305-600, Korea  
 \* Technical research institute, Aekyung Chemical Company

**서론**

이수산화벤젠(Diphenol)인 히드로퀴논(HQ), 카테콜(CAT)의 용도는 중합 방지제, 폴리머 산화 방지제, 유기물 안정제, 향료, 염료, 의약품 중간체 등 다양하게 사용되고 있어 공업적으로 상당히 중요한 정밀화학 중간체이다. 폐산, 폐수 방출로 인한 환경 오염을 일으키는 기존 반응을 대체하여 최근 환경 친화적인 반응으로써 과산화수소(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)와 불균일 촉매를 이용한 페놀의 히드록시화 반응은 많은 연구자에 의해 수행되고 있다. 현재까지 다양한 촉매가 폭 넓게 연구되고 있는데, 큰 표면적을 갖는 TS(Titanium silicate)-1, 2 [1,2]와 수식된 MCM-41 [3], 전이금속 복합산화물 (Cu-Bi-V-O complex) [4] 등이 대표적인 촉매이다. 본 논문에서는 다양한 Cu 농도로 이온교환된 NaY (Cu-NaY) 제올라이트 촉매를 적용하여 페놀 전환율과 생성물의 선택도 측면에서 반응에 중요한 변수인 반응 온도와 페놀/과산화수소의 몰 비 변화에 따른 의존성을 조사하고, XPS, ESR을 통하여 Cu-NaY의 반응성에 대한 활성인자를 연구하였다.

**실험****반응조건**

반응형태는 Batch식 교반 반응이며 용매는 0.01N HCl 및 물을 사용하였다. 반응온도는 40, 50, 60, 80°C, 반응은 3시간 유지하였고, 페놀/촉매 비는 1g/0.1g, 용매/촉매 비는 30ml/0.1g 이며, 페놀/과산화수소 몰비는 1, 2, 3으로 수행되었다.

**촉매제조**

촉매는 10g NaY에 구리 용액(2.5, 5.0, 10, 100, 500mM)으로 상온에서 8시간 이온 교환된 후 110°C에서 건조 후 공기 분위기로 450°C에서 4시간 소성하여 제조하였다.

**반응 및 분석방법**

교반 반응기에 0.1g의 촉매를 넣은 후 10.6mmol의 페놀을 녹인 30ml의 용액을 교반 반응기에 넣어 저어주면서 질소 분위기에서 10분동안 1.20ml의 30% 과산화수소를 첨가하고 일정온도에서 3 ~ 7시간 동안 반응시켰다. 생성물은 4-Fluorophenol을 표준 물질로 하여 ICI사의 LC 1200 UV/VIS 검출기와 Waters사의 Spherisob 5 $\mu$ m ODS2 column이 장착된 SHIMADZU사의 액체 크로마토그래프로 정량 분석하였다.

**계산방법**

계산방법은 다음과 같다.

페놀 전환율(Phenol conversion)

$$= (\text{페놀의 초기농도} - \text{페놀의 반응 후 농도}) / \text{페놀의 초기농도}$$

선택도(Selectivity)

$$= \text{CAT+HQ+BQ의 농도의 합} / (\text{페놀의 초기농도} - \text{페놀의 반응 후 농도})$$

생성물 선택도 (Product selectivity)

$$\text{카테콜(CAT)} = \text{CAT 농도} / (\text{CAT+HQ+BQ의 농도의 합})$$

히드로퀴논(HQ), 벤조퀴논(BQ)도 동일한 방법으로 계산한다.

### 결과 및 고찰

Table 1은 다양한 구리농도로 이온교환된 촉매에 대한 페놀 전환율과 선택도를 나타내었다. 구리 담지량이 증가하면, 페놀 전환율이 증가하나, 선택도는 서서히 감소함을 알 수 있었다. Cu 농도가 5.0mM로 이온교환된 NaY는 가장 낮은 벤조퀴논 선택도(9.6%)와 가장 높은 카테콜(60.3%)을 보였다. 선택도는 Cu 농도가 증가할수록 감소하여 생성물인 카테콜, 히드로퀴논, 벤조퀴논 이외의 부산물(Byproduct)가 상대적으로 증가함을 알 수 있었다. 또한 카테콜/히드로퀴논의 비는 모든 촉매에서 약 2.0 임을 알 수 있었다.

Table 1. Phenol conversion and selectivity over Cu-NaY with different Cu concentration

| Cu conc.<br>(mM) | Phenol<br>conv.(%) | Selectivity<br>(%) | Product selectivity (%) |      |      |
|------------------|--------------------|--------------------|-------------------------|------|------|
|                  |                    |                    | CAT                     | HQ   | BQ   |
| 2.5              | 22.4               | 86.5               | 59.1                    | 28.1 | 12.8 |
| 5.0              | 25.8               | 71.3               | 60.3                    | 30.0 | 9.6  |
| 10               | 24.8               | 77.1               | 57.8                    | 28.9 | 13.3 |
| 100              | 24.7               | 78.6               | 59.5                    | 30.5 | 10.0 |
| 500              | 25.9               | 72.0               | 56.3                    | 29.9 | 13.9 |

Catalyst: Cu-NaY, PhOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=3(mole ratio), Solvent: 0.01N HCl,  
Temp.: 50°C.

Table 2. Reaction temperature dependence on phenol conversion and selectivity

| Reaction<br>Temp.(°C) | Phenol<br>conv.(%) | Selectivity<br>(%) | Product selectivity (%) |      |      |
|-----------------------|--------------------|--------------------|-------------------------|------|------|
|                       |                    |                    | CAT                     | HQ   | BQ   |
| 40                    | 23.7               | 88.3               | 55.2                    | 22.0 | 22.8 |
| 50                    | 25.8               | 71.3               | 60.3                    | 30.0 | 9.6  |
| 60                    | 33.3               | 56.0               | 62.3                    | 31.9 | 5.9  |
| 80                    | 39.6               | 46.3               | 58.9                    | 34.7 | 6.4  |

Catalyst: Cu-NaY(5mM), PhOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=3(mole ratio), Solvent: 0.01N HCl.

Table 2는 Cu-NaY(5mM) 촉매상에서 반응온도에 따른 페놀 전환율과 선택도를 나타내었다. 온도가 높아질수록 페놀 전환율은 증가하나, 선택도와 벤조퀴논 생성량이 감소하였다. 여러 온도에서 카테콜/히드로퀴논 비는 약 2.0 으로 일정함을 알 수 있었고, 반응 온도가 낮으면 선택도가 우수하나 벤조퀴논 생성량이 많다.

Table 3은 Cu-NaY(5mM) 촉매상에서 페놀과 과산화수소의 비와 두가지 다른 용매에 대한 페놀 전환율과 선택도를 나타내었다. 페놀과 과산화수소의 몰 비가 증가할수록

페놀의 전환율이 감소하였고, 벤조퀴논의 생성량은 서서히 증가하였으나 선택도는 특별한 경향성을 보이지 않았다. 용매를 물로 사용했을 때 페놀과 과산화수소의 비가 1에서 페놀 전환율과 선택도가 거의 일정했다. 그러나 페놀과 과산화수소의 비가 2와 3에서는 0.01N HCl를 사용했을 시 더 높은 페놀 전환율과 낮은 벤조퀴논 생성량을 보인다.

Table 3. Dependency of reactant ratio and solvent on phenol conversion and selectivity

| Phenol/<br>H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> mole<br>ratio | Solvent   | Phenol<br>conv.(%) | Selecti<br>vity<br>(%) | Product selectivity (%) |      |      |
|--|-----------|--------------------|------------------------|-------------------------|------|------|
|  |           |                    |                        | CAT                     | HQ   | BQ   |
| 1.0  | 0.01N HCl | 47.8               | 71.5                   | 65.0                    | 30.2 | 4.9  |
|  | water     | 46.8               | 70.8                   | 65.9                    | 28.4 | 5.7  |
| 2.0  | 0.01N HCl | 27.1               | 86.6                   | 60.7                    | 31.1 | 8.2  |
|  | water     | 13.5               | 78.3                   | 48.6                    | 15.2 | 36.3 |
| 3.0  | 0.01N HCl | 25.8               | 71.3                   | 60.3                    | 30.0 | 9.6  |
|  | water     | 10.6               | 77.9                   | 39.3                    | 9.4  | 51.3 |

Catalyst: Cu-NaY(5mM), Temp.: 50°C.

촉매 표면에 존재하는 구리의 농도와 화학종을 알기 위하여 구리 농도가 다른 Cu-NaY를 XPS 분석, 비교하였다.

그림 1에서 구리의 전형적인 패턴, Cu의 2p<sub>1/2</sub>와 2p<sub>3/2</sub>가 각각 952, 932eV에서 관측되었다. 구리의 농도가 증가할수록 각각의 피크가 증가하며, 약 944eV에서 구리산화물의 뭉치화합물(Cu-oxide cluster)의 피크가 증가함이 관측되었다.

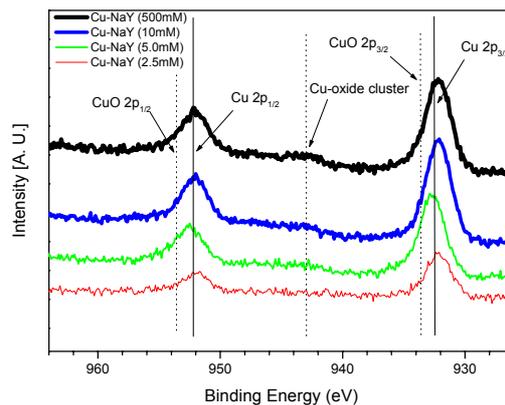


Figure 1. XPS of Cu-NaY ion-exchanged with different Cu concentrations.

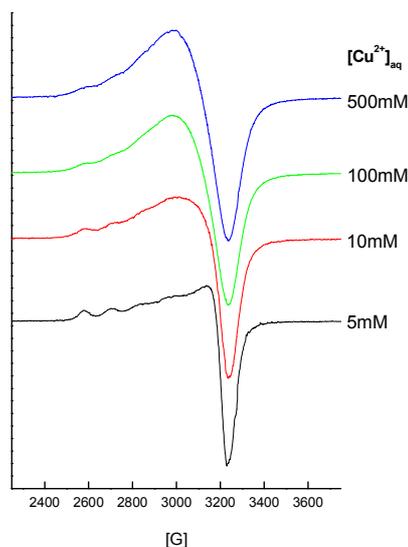


Figure 2. ESR of Cu-NaY ion-exchanged with different Cu concentration

촉매의 활성자리를 이해하기 위하여 Cu-NaY의 ESR 스펙트럼을 액체질소 온도에서 조사, 비교하였다. Cu-NaY 시료에는 고분산된  $\text{Cu}^{2+}$  이온 ( $g \parallel = 2.396$ ,  $g \parallel = 2.109$ ,  $A \parallel = 136\text{G}$ ) 구리 산화물 ( $g \parallel = 2.276$ ,  $g \parallel = 2.081$ )이 함께 공존하는 것으로 해석되어 진다.

또한, 구리용액의 농도가 증가할수록 (5 → 500mM) 구리산화물의 기여도가 증가하는 것으로 해석되어 진다.

### 결론

일부 반응결과에서 페놀의 전환율은 우수하나 선택도가 낮고 벤조퀴논 생성량이 상대적으로 많은 것은 XPS, ESR 촉매특성검사를 통하여 확인되어진 것처럼 구리 산화물이 많이 존재할수록 과산화수소가 반응에 참여하기 전에 빠르게 분해되기 때문인 것으로 해석되어 진다. 또한 PhOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 비가 1 인 경우에는 용매를 0.01N HCl과 물을 사용하였을 때 페놀의 전환율과 생성물의 선택도 측면에서 거의 일정한 값을 확인하여 물을 용매로 사용하여도 큰 차이는 발견되지 않았다.

### 참고문헌

- [1] A. Tuel, S. M.-Khouzami, Y. B.Taarit and C. Naccache, *Journal of Molecular catalysis*, **68** (1991) 45.
- [2] R. Kumar, P. Mukherjee and A. Bhaumik, *Catal. Today*, **49** (1999) 185.
- [3] J.S. Reddy, S. Sivasanker and P. Ratnasamy, *J. Molecular Catalysis*, **71** (1992) 373.
- [4] J. Sun, X. Meng, Y. Shi, R. Wang, S. Feng, D. Jiang, R. Xu and F.-S. Xiao, *J. Catal.*, **193** (2000), 199.