

나노구조를 갖는 중공구형 및 중공반구형 다공성 탄소 담체가 페놀 수산화 반응에 미치는 영향 및 용매 의존도

권승이^{*,**} · 윤성훈^{*} · 김희영^{*} · 이재욱^{**} · 이철위^{*,†}

*한국화학연구원 그린화학연구단
305-600 대전광역시 유성구 장동 100
**서강대학교 화공생명공학과
121-742 서울시 마포구 신수동 1
(2010년 3월 11일 접수, 2010년 4월 16일 채택)

Support Effect of Nano Structured Carbon Nano Sphere and Nano Bowl of Carbon in the Phenol Hydroxylation and its Solvent Dependence

Song Yi Kwon^{*,**}, Songhun Yoon^{*}, Jae Wook Lee^{**} and Chul Wee Lee^{*,†}

*Green Chemistry Division, KRICT, P.O. Box 107, 100 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-600, Korea

**Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Sogang University, 1 Sinsu-dong, Mapo-gu, Seoul 121-742, Korea

(Received 11 March 2010; accepted 16 April 2010)

요 약

나노구조를 갖는 중공구형(CNS) 및 중공반구형(NBC) 다공성 탄소 담체에 각각 약 1.0 wt%의 구리를 담지시켜 두 종류의 촉매를 제조하였고 과산화수소에 의한 페놀의 수산화 반응에서 촉매의 성능을 두 종류의 서로 다른 용매(물, 아세토니트릴)에 대하여 비교 분석하였다. 촉매에 담지된 구리의 양은 EDS 분석으로 확인하였고 비표면적, 기공 부피, 기공 분포도 등을 비교 분석하였다. 두 종류의 촉매에서 모두 아세토니트릴보다 물에서 더 높은 전환율과 과산화수소 유효도 및 카테콜과 하이드로퀴논의 생성율을 얻을 수 있었고, 물을 용매로 사용했을 때 1.0 Cu/CNS 촉매가 1.0 Cu/NBC 촉매보다 50% 이상의 전환율과 과산화수소 유효도를 보였다.

Abstract – Carbon nano sphere(CNS) and nano bowl of carbon(NBC) containing 1.0 wt% copper were prepared by impregnation method and their catalytic activity was compared in the phenol hydroxylation with hydrogen peroxide in the presence of water and acetonitrile as a solvent, respectively. Cu content of catalysts was determined by EDS, and BET, pore volume, pore size and pore size distribution were compared. For both catalysts, phenol conversion, H₂O₂ efficiency and yield of catechol and hydroquinone were higher in the presence of water as a solvent than those in the presence of acetonitrile. And catalytic activity such as phenol conversion and H₂O₂ efficiency of 1.0 Cu/CNS is about two times higher than that of 1.0 Cu/NBC in water solvent.

Key words: Phenol, Nano-Structured Carbon, Hollow Core Mesoporous Shell, Hydroxylation, Solvent Effect

1. 서 론

페놀의 수산화 반응에서 생성되는 카테콜과 하이드로퀴논은 산화 방지제, 고분자 중합 방지제, 의약품 중간체 등의 정밀 화학 중간체로써 화학 산업에 활용된다. 페놀 수산화 반응에 대표적으로 사용되는 불균일 촉매는 TS-1 분자체인데, 90년대 초 상업화[1] 이후, TS-1에 필적할 만한 촉매개발에 대하여 수많은 연구가 진행되고 있다[2-10]. 특히 반응 전환율과 선택도를 개선하기 위하여 반응물/촉매 비율, 반응물 투입방법, 용매의 종류, 용매/반응물 비율, 반응시간 및 온도 등의 공정변수가 중요한 역할을 하지만, 신 촉매의 개발이 가장

중요하다. 새로운 촉매를 개발하기 위해서는 그들의 물리, 화학적 특성을 이해하는 것이 선행되어야 한다.

본 연구진은 최근 oxidative chopping 방법을 사용하여 중공-구형 탄소물질(CNS, Carbon Nano Sphere)로부터 중공-반구형 탄소물질(NBC, Nano-Bowl of Carbon)을 제조하였는데[11,12], 두 물질은 구형, 반구형이라는 외형적인 모양의 차이는 있으나, 비표면적이 약 1,000 m²/g, 기공 부피가 약 1.0 cm³/g, 평균 기공크기가 약 4 nm인 공통점이 있어 물리적으로는 큰 차이를 보이지 않은 것처럼 보인다. 그러나 CNS는 약 2 wt%의 산소를 함유한 반면, NBC는 약 4 wt%의 산소를 함유할 뿐만 아니라 NBC 물질표면에 카르복실기(carboxylate) 등과 같은 작용기가 발달되어 있는 차이점이 있다. 이러한 물질들의 화학적인 성질이 다름을 확인한 이래, 우리는 이들이 갖는 화학적인

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: chulwee@kriect.re.kr

차별이 촉매반응에 어떤 영향을 미치는가에 대한 관심을 갖게 되었다. 즉, CNS와 NBC에 동일한 양의 구리를 담지시킨 촉매를 제조하고 이들을 페놀의 수산화반응에 적용하여 각 촉매가 전환율, 선택도에 미치는 영향을 비교하였으며, 또한 성질이 다른 용매(물 및 아세트니트릴)를 사용하여 이들 촉매가 보여주는 반응 행동에 대하여 조사하였다.

2. 실험

2-1. 촉매 합성

이전 논문에 보고된 방법대로 CNS와 NBC를 제조하여 담체로 사용하였다[12]. 0.057 g의 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Samchun Pure Chemical, Co. Ltd.)를 100 mL 증류수에 녹인 다음, 각각의 담체 1.5 g을 균일하게 혼합시킨 후, rotary evaporator를 사용하여 70~80 °C에서 수분을 제거한 다음, 더운물로 세척/여과하고 110 °C에서 건조시킴으로써 1.0 wt%의 구리가 담지된 2개의 촉매를 제조하였으며, 이들을 1.0Cu/CNS, 1.0Cu/NBC로 명명하였다.

2-2. 촉매 특성분석

EDS(Model Quantax 200, Bruker) 분석결과 1.0Cu/CNS, 1.0Cu/NBC는 각각 1.2 wt%, 1.3 wt%의 구리를 함유하고 있음을 확인하였다. 비표면적, 기공 부피, 기공 분포도 등은 N_2 흡착/탈착 시험(Micromeritics ASAP2000)을 사용하여 측정하였다.

2-3. 과산화수소수를 이용한 페놀 수산화 반응

과산화수소수(Samchun Pure Chemical, Co. Ltd., 34.5 wt%)를 사용한 페놀 수산화 반응을 통해 촉매의 성능을 평가하였다. 회분식 반응으로 하여 100 ml 둥근 바닥 플라스크를 반응기로 사용하였다. 아세트니트릴과 물을 용매로 사용하여 각각 반응하였다. 용매 25 g에 페놀(Samchun Pure Chemical Co., Ltd, 99 wt%) 5 g을 녹인 후에, 촉매 0.1 g을 넣어 주었다. 그리고 교반 상태에서 온도를 80 °C 까지 올려준 뒤에, 시료주입기를 사용하여 과산화수소수 0.55 mol을 30분 동안 서서히 주입하였다. 반응이 시작된 후에 시간마다 시료를 채취하여 HPLC로 분석하였다. HPLC 펌프(SP925S, Young-Lin, Korea), UV 검출기(UV725S, Young-Lin, Korea) 및 Spherisorb® 5um ODS₂ (4.60×250 mm, Waters, U.S.A.) 컬럼과 4-fluorophenol(99%, Sigma, U.S.A.)을 표준 시료 물질로 사용하였다. 그리고 페놀 전환율과 생성물에 대한 선택도(카테콜, 히드로퀴논, p-벤조퀴논, 유기산) 및 과산화수소 유효도($[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{eff}}(\%)$)는 각각 (1), (2), (3), (4), (5), (6) 식으로 정의하였다.

$$X_{\text{PhOH}}(\%) = \frac{([\text{PhOH}]_f - [\text{PhOH}]_i)}{[\text{PhOH}]_i} \quad (1)$$

X_{PhOH} 은 페놀의 전환율이다. $[\text{PhOH}]_i$ 은 반응 전의 페놀 농도, $[\text{PhOH}]_f$ 은 반응 후에 페놀의 농도이다.

$$S_{\text{CAT}}(\%) = \frac{[\text{CAT}]_f}{([\text{PhOH}]_i - [\text{PhOH}]_f)} \times 100 \quad (2)$$

$$S_{\text{HQ}}(\%) = \frac{[\text{HQ}]_f}{([\text{PhOH}]_i - [\text{PhOH}]_f)} \times 100 \quad (3)$$

$$S_{\text{BQ}}(\%) = \frac{[\text{BQ}]_f}{([\text{PhOH}]_i - [\text{PhOH}]_f)} \times 100 \quad (4)$$

$$S_{\text{By-products}}(\%) = \frac{[\text{By-products}]_f}{([\text{PhOH}]_i - [\text{PhOH}]_f)} \times 100 \quad (5)$$

S_{CAT} (%)는 생성물에 대한 선택도(카테콜, 히드로퀴논, p-벤조퀴논, 유기산)이다. $[\text{CAT}]_f$, $[\text{HQ}]_f$, $[\text{BQ}]_f$, $[\text{By-products}]_f$ 는 각각 반응 후 생

성된 카테콜, 히드로퀴논, 벤조퀴논, 유기산의 몰 농도이다.

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{eff}}(\%) = \frac{([\text{CAT}]_f + [\text{HQ}]_f + 2[\text{BQ}]_f)}{[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{add}}} \times 100 \quad (6)$$

$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{eff}}$ 는 과산화수소 유효도이며, $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{add}}$ 는 공급해 준 과산화수소의 농도이다.

3. 결과 및 고찰

두 종류의 담체 CNS 및 NBC는 페놀의 수산화 반응에 아무런 반응을 보이지 않았으나, 구리를 담지시킨 촉매가 활성을 보이는 것으로 보아 구리화합물이 활성점임을 알 수 있다.

3-1. 물 용매에서의 페놀 수산화 반응

3-1-1. 1.0Cu/CNS 촉매의 페놀 수산화 반응

Fig. 1(a)에는 과산화수소수에 의한 페놀의 수산화 반응시 1.0 wt%의 구리가 담지된 CNS 촉매와 물을 용매로 사용할 경우 페놀 전환율과 과산화수소 유효도 및 생성물의 선택도를 나타내었다. 반응시간 30 분에서 페놀 전환율이 10%로 초기에 급격하게 반응하여 1 시간에는 11%, 5 시간에는 14.8%에 도달하였다. 과산화수소 유효도 또한 반응 시간 30 분에서 21.8%로 급격하게 증가하였고 1 시간에는 25.6%, 5 시간에는 28.3%에 도달하였다. 페놀의 전환율 및 과산화수소 유효도의 경우 반응 초기 1 시간 이내에 급격히 상승하였다가, 그 이후 서서히 증가하여 5 시간에 이르러서는 일정한 값에 수렴하는 경향을 보여주고 있다. 생성물의 선택도 변화를 살펴보면 다음과 같다. 카테콜은 30 분 반응에서 45.1%, 반응시간 5 시간에는 59.4%로 증가하였고 히드로퀴논도 반응시간 30 분에서 18.6%, 반응시간 5 시간에는 35.1%로 시간이 지남에 따라 증가하는 경향을 보이다가 반응시간 5 시간에서 카테콜/히드로퀴논의 비가 약 1.7을 나타냈다. 반면에 p-벤조퀴논은 반응시간 30 분에서 32.6%, 반응시간 5 시간에는 3.9%로 급격히 감소하였다. 유기산도 벤조퀴논과 마찬가지로 반응시간 30 분에서 3.7%, 반응시간 5 시간에서 1.7%로 감소하였다. 즉, 5 시간이 경과되면서 p-벤조퀴논 약 28.7%, 유기산은 약 2%가 감소한 반면 카테콜 및 히드로퀴논은 각각 14.3%, 16.5% 증가하였는데, 부산물(p-벤조퀴논, 유기산)의 감소량(30.7%)과 생성물(카테콜, 히드로퀴논)의 증가량(30.8%)이 거의 일치하는 것으로 보아 반응초기에 생성된 부산물이 서서히 생성물로 전환되는 반응 경로를 따라 카테콜과 히드로퀴논이 생성되며, 예상이외의 부반응은 진행되지 않는 것으로 해석된다.

3-1-2. 1.0Cu/NBC 촉매의 페놀 수산화 반응

Fig. 1(b)에는 과산화수소수에 의한 페놀의 수산화 반응시 1.0 wt%의 구리가 담지된 NBC 촉매와 물을 용매로 사용할 경우 페놀 전환율과 과산화수소 유효도 및 생성물의 선택도를 나타내었다. 반응시간 30 분에서 페놀 전환율이 0.9%, 1 시간에는 3.7%, 3 시간에는 6.3%로, 5 시간에는 7.4%에 도달하였다. 1.0Cu/CNS 촉매와는 다르게 반응이 더 느리게 진행되었다. 페놀 전환율을 비교하면 5 시간 반응 후에 1.0Cu/NBC 촉매의 경우 1.0Cu/CNS 촉매의 50% 전환율을 보여준다. 과산화수소 유효도도 유사한 경향을 보이고 있는데, 반응시간 30 분에서 2.0%, 1 시간에는 10.1%, 3 시간에는 15.7%, 5 시간에는 16.8%를 보여주고 있다. 생성물의 선택도 변화를 살펴보면 다음과 같다. 카테콜은 반응시간 30 분에서 14.3%로 1.0Cu/CNS 촉매보다 30.8% 적게 생성되었으나 5 시간에 이르러서는 1.0Cu/CNS 촉

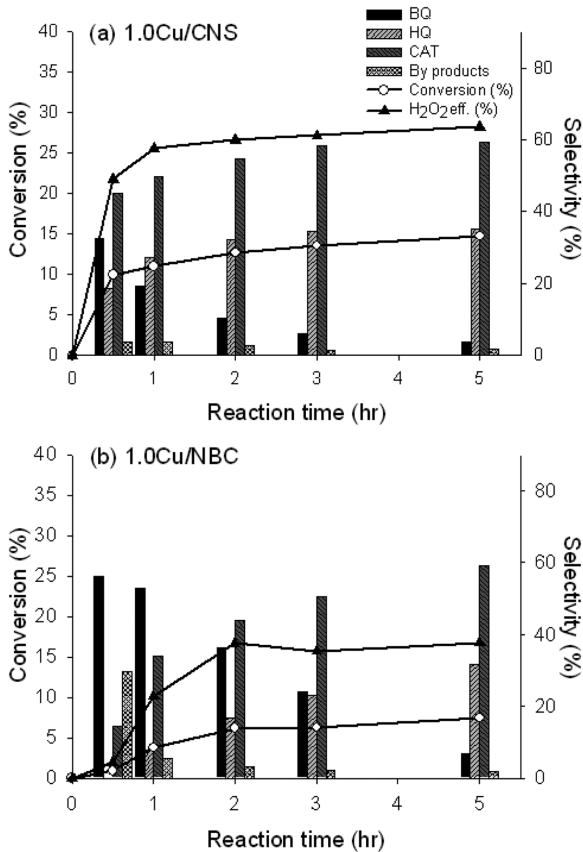


Fig. 1. Phenol conversion, H₂O₂ efficiency and product selectivity variation as a function of time during phenol hydroxylation with H₂O₂ over (a)1.0Cu/CNS catalyst and (b)1.0Cu/NBC catalyst using water solvent. Reaction condition: reaction temperature=80 °C, Phenol/H₂O₂(molar ratio)=3, Phenol/Catalyst (weight ratio)=50, reaction time=0.5~5 h.

매와 비슷하게 59.2%까지 증가하였다. 하이드로퀴논은 서서히 생성되는데 5 시간에는 1.0Cu/CNS 촉매와 비슷하게 31.8%까지 증가하였다. 반응시간 5 시간에서 카테콜/하이드로퀴논의 비는 약 1.9를 나타냈다. 반면에 p-벤조퀴논은 30 분 반응에서 56.1%, 5 시간 반응에는 6.9%로 약 49.2%가 감소하였다. 반응시간 30 분에서 이 벤조퀴논의 양은 1.0Cu/CNS 촉매에서 생성된 p-벤조퀴논의 양보다 23.5% 더 많이 생성되었다. 그러나 시간이 지날수록 벤조퀴논의 양은 감소하므로 반응이 종료되는 시간에 이르러서는 그 차이가 처음보다 감소되어 약 3% 정도가 되었다. 유기산도 벤조퀴논과 마찬가지로 반응시간 30 분에서 29.6%, 반응시간 5 시간에서 2%로 처음에 많이 생성된 유기산의 양이 시간이 지남에 따라 감소하였다. 흥미로운 사실은 5 시간 반응이 경과한 다음, 페놀 전환율과 과산화수소 유효도를 살펴보면 1.0Cu/NBC 촉매의 경우 1.0Cu/CNS 촉매의 60%이며 반응속도도 상대적으로 느리다. 또한 5 시간 반응 결과 부산물(p-벤조퀴논, 유기산)의 감소량(78.8%)과 생성물(카테콜, 하이드로퀴논)의 증가량(76.7%)이 거의 일치하는 것으로 보아 반응초기에 생성된 부산물이 서서히 생성물로 전환되는 반응 경로를 따라 카테콜과 하이드로퀴논이 생성되며, 예상이외의 부반응은 진행되지 않는 것으로 해석된다. 물을 용매로 사용한 경우, 두 담체에 담지된 구리의 담지량이 동일함에도 불구하고 1.0Cu/NBC 촉매는 1.0Cu/CNS 촉매와 비교하면 약 50% 수준의 전환율 및 과산화수소 유효도를 보여주는

데 그 이유는 다음과 같이 설명할 수 있다. 본 연구진은 구리이온이 교환된 제올라이트(USY, HY, HBeta, HZSM-5 등)를 사용하여 페놀의 수산화 반응을 수행한 결과 구리이온(Cu²⁺)이 활성점임을 확인하였고, 촉매를 제조하는 과정에서 형성된 구리무치화합물은 과산화수소를 분해시키는데 기여함을 확인하였다[13]. 즉, 동일한 양의 구리가 담지되어 있어도 담체의 특성에 따라 담지된 구리의 화학적 상태가 서로 달라서 구리가 이온상태가 아닌 구리무치화합물로 존재하는 경우 페놀 전환율이 감소될 수 있다. 1.0Cu/NBC에 담지된 구리는 구리이온 이외에 NBC 표면에 발달된 카르복실기 등과 같은 작용기가 서로 결합하여 새로운 구조를 갖는 화학종을 형성한다. 이것은 과산화수소를 분해시키는 역할을 함과 동시에 페놀의 전환율을 저감시키는 원인으로 해석된다. 선택도 변화의 경우 반응초기에 형성된 p-벤조퀴논의 양은 서로 다르지만 시간이 경과하면서 주생성물인 카테콜과 하이드로퀴논으로 전환되는 것을 확인하였는데, 이는 양성자성 용매인 물과 유기산 및 p-벤조퀴논이 효과적으로 반응이 진행되면서 주 생성물이 생성되는 것으로 설명할 수 있다.

3-2. 아세트ونی트릴 용매에서의 페놀 수산화 반응

3-2-1. 1.0Cu/CNS 촉매의 페놀 수산화 반응

Fig. 2(a)에는 과산화수소에 의한 페놀의 수산화 반응시 1.0 wt%의 구리가 담지된 CNS 촉매와 아세트ونی트릴을 용매로 사용할 경우 페놀 전환율과 과산화수소 유효도 및 생성물의 선택도를 나타내었다. 페놀 전환율은 물을 용매로 사용했을 경우에 비하여 매우 저조하였는데, 반응시간 30 분 경과한 후 1.2%, 1 시간에서는 1.6%, 3 시간에서는 2.6%, 5 시간에서는 3.4%로 전체적으로 반응이 서서히 진행되었다. 과산화수소 유효도도 반응시간 30 분에서 4.4%, 1 시간에서 6.4%, 3 시간에서 11.2%, 5 시간에서 15.9%로 페놀 전환율과 비슷하게 완만한 형태를 나타내었다. 생성물의 선택도 변화를 살펴보면 다음과 같다. 벤조퀴논은 반응 시간 30 분에서 69.5%로 급격하게 많은 양이 생성되어 반응시간 1 시간에서는 77.8%, 3 시간에서는 81.1%, 5 시간에서는 84.5%로 증가하였다. 유기산은 반응시간 30 분에서 22.9%, 5 시간에서 4.1%로 감소하였다. 반면에 카테콜은 반응시간 30 분에서 7.6%, 1 시간에서는 11.9%, 5 시간에서는 11.4%로 1 시간 이후로 생성물의 양이 일정하게 유지되었다.

반응용매를 아세트ونی트릴로 사용했을 때에는 반응경로가 전혀 다름을 관찰할 수 있는데 특히, 5 시간이 경과하여도 하이드로퀴논이 전혀 생성되지 않은 것은 흥미로운 사실이다. 또한 생성물의 선택도 변화도 큰 차이를 보이고 있는데, 부산물인 유기산의 감소량(18.8%)과 p-벤조퀴논의 증가량(15%)이 카테콜의 증가량(3.8%)과 일치하는 것으로 보아 반응초기에 생성된 부산물이 서서히 생성물로 전환되는 반응 경로를 따라 카테콜이 생성되며, 예상이외의 부반응은 진행되지 않는 것으로 해석된다.

1.0Cu/CNS 촉매에서 아세트ونی트릴 용매 경우를 물에서의 페놀 전환율과 비교하면 반응시간 5 시간에서 23%로 매우 저조하였고, 과산화수소 유효도도 56%로 감소하였다. 또한, 생성물의 선택도를 비교하면 현저하게 다름을 관측하였는데, 물에서의 경우 벤조퀴논의 양이 시간에 따라 감소하였지만 아세트ونی트릴에서는 오히려 증가하여 반응 시간 5 시간에서는 약 20배가 생성되었다. 카테콜의 경우 그 양의 20%로 감소하였다.

3-2-2. 1.0Cu/NBC 촉매의 페놀 수산화 반응

Fig. 2(b)에는 과산화수소에 의한 페놀의 수산화 반응시 1.0 wt%

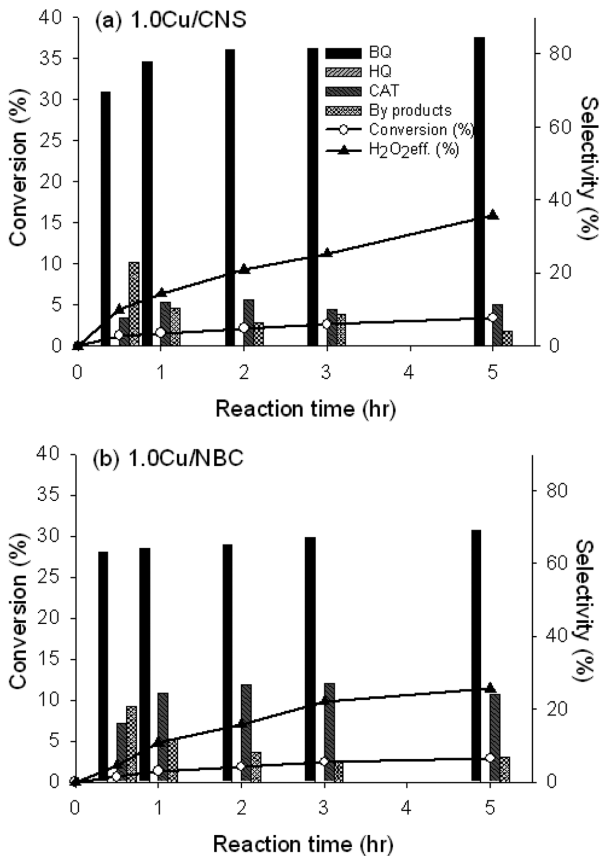


Fig. 2. Phenol conversion, H_2O_2 efficiency and product selectivity variation as a function of time during phenol hydroxylation with H_2O_2 over (a) 1.0Cu/CNS catalyst and (b) 1.0Cu/NBC catalyst using acetonitrile solvent. Reaction condition: reaction temperature=80 °C, Phenol/ H_2O_2 (molar ratio)=3, Phenol/Catalyst (weight ratio)=50, reaction time=0.5–5h.

의 구리가 담지된 NBC 촉매와 아세토니트릴을 용매로 사용할 경우 페놀 전환율과 과산화수소 유효도 및 생성물의 선택도를 나타내었다. 반응시간 30 분에서 페놀 전환율이 0.7%, 1 시간에서 1.4%, 3 시간에서 1.9%, 5 시간에서는 2.9%로 반응이 종료되었다. 과산화수소 유효도도 반응시간 30 분에서 2.1%, 1 시간에서 4.8%, 3 시간에서 9.8%, 5 시간에서 11.4%로 페놀 전환율과 비슷하게 서서히 증가하는 경향을 나타내었다. 생성물의 선택도 변화를 살펴보면 다음과 같은데, 1.0Cu/CNS 촉매의 경우와 매우 유사한 경향을 보이고 있다. p-벤조퀴논의 경우 반응시간 30 분에서 63.1%, 1 시간에서 64%, 3 시간에서 67.2%, 5 시간에서 69%로 증가하였고, 유기산은 반응시간 30 분에서 20.8%, 5 시간에서 7%로 감소하였다. 반면에 카테콜은 반응시간 30 분에서 16.1%, 1 시간에서는 24.3%, 5 시간에서는 24.1%로 반응시간 1 시간 이후로 그 양이 일정하게 유지되었다. 히드로퀴논은 아세토니트릴을 용매로 사용하였을 때 전혀 생성되지 않았다.

1.0Cu/NBC 촉매에서 아세토니트릴 용매 경우를 물에서의 페놀 전환율과 비교하면 반응시간 5 시간에서 40%로 매우 저조하였고, 과산화수소 유효도도 68%로 감소하였다. 또한, 생성물의 선택도에서 부산물인 유기산의 감소량(13.8%)과 p-벤조퀴논의 증가량(5.9%)이 카테콜의 증가량(8%)과 일치하였다. 이것으로 보아 반응초기에 생성된 부산물이 서서히 생성물로 전환되는 반응 경로를 따라 카테콜

이 생성되며, 예상이외의 부반응은 진행되지 않는 것으로 해석된다. 아세토니트릴을 용매로 사용하면 두 종류의 촉매의 경우 모두 전환율, 과산화수소 유효도가 매우 낮게 감소하였으며, 반응을 5 시간 진행하였을 때 초기에 생성된 부산물이 카테콜로 전환되었다. 이렇게 용매에 따른 반응결과의 커다란 차이는 물과 아세토니트릴 용매의 고유특성 차이 때문이라고 할 수 있다. 물에서 페놀과 과산화수소가 더 잘 녹아서 하이드록실 라디칼을 형성하기 쉽고[14], 용매의 극성 정도에 따라 전환율이 증가하는데[15-17] 두 용매의 유전율을 비교해보면 아세토니트릴에 대한 물의 유전율이 약 2배 정도[16]이므로 유기용매보다 물에서 페놀과 과산화수소가 더 쉽게 활성점에 접근할 수 있다. 그래서 물에서의 페놀 전환율이 더 높게 나온 것이라고 설명할 수 있다.

또한 생성물의 선택도를 살펴보면 아세토니트릴 용매에서 많은 양의 벤조퀴논이 생성되었다. 반면에 물에서의 벤조퀴논 선택도는 낮다. 그 이유는 물에서는 전환율이 높기 때문에 상대적으로 반응하지 않은 과산화수소의 양은 적어서 히드로퀴논이 벤조퀴논으로 변할 수 있는 확률이 적지만 아세토니트릴 용매에서는 반응하지 않은 과산화수소의 양이 많기 때문에 벤조퀴논이 많이 생성되는 것으로 해석할 수 있다. 같은 맥락에서, 아세토니트릴 용매에서 히드로퀴논이 하나도 생성되지 않은 것을 볼 수 있는데 이것은 문헌에 소개된 선행 연구결과[16]에 비추어 볼 때 반응하지 않고 남은 과산화수소로 인해 히드로퀴논이 모두 벤조퀴논으로 바뀌었기 때문일 것이다.

4. 결 론

나노구조를 갖는 중공구형 및 중공반구형 다공성 탄소 담체에 각각 약 1.0 wt%의 구리를 담지시켜 두 종류의 촉매를 과산화수소에 의한 페놀의 수산화 반응을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. 물에서 반응을 진행했을 때 반응시간 5 시간에서 중공구형 다공성 탄소 담체를 가지는 1.0Cu/CNS 촉매의 전환율이 14.8%, 과산화수소 유효도가 28.3%였으나, 중공반구형 다공성 탄소 담체를 가지는 1.0Cu/NBC 촉매의 전환율은 위의 촉매의 약 50%인 7.4%, 과산화수소 유효도 16.8%를 나타냈다. 그 이유는 1.0Cu/NBC에 담지된 구리가 구리이온 이외에 NBC 표면에 발달된 카르복실기 등과 같은 작용기가 서로 결합하여 새로운 구조를 갖는 화학종을 형성하는데 이것이 과산화수소를 분해시키고 페놀 전환율을 감소시키기 때문이라고 예측된다. 두 촉매의 생성물로서는 카테콜이 각각 59.4, 59.2%, 히드로퀴논이 각각 35.1, 31.8%로 비슷한 양이 생성되었고 벤조퀴논은 각각 3.9, 6.9%, 유기산이 1.7, 2%가 생성되었다. 두 촉매의 반응시간 5 시간에서 생성물의 양은 거의 비슷하나 전체적으로 1.0Cu/NBC 촉매의 반응이 더 느리게 진행되었고 반응시간이 지나면 지날수록 히드로퀴논과 카테콜은 증가하였고, 벤조퀴논과 유기산은 감소하였는데 p-벤조퀴논과 유기산의 감소량은 78.8%, 카테콜과 히드로퀴논의 증가량은 76.7%로 반응 초기에 생성된 부산물이 서서히 생성물로 전환되는 반응경로를 가지며 예상이외의 부반응은 진행되지 않음을 확인하였다.

또, 아세토니트릴에서 두 촉매의 페놀 전환율과 과산화수소 유효도 및 생성물의 변화를 관찰하였는데 물을 사용했을 때보다 반응이 서서히 진행되었으며 반응시간 5 시간에서 1.0Cu/CNS 촉매의 경우 페놀 전환율이 3.4%, 과산화수소 유효도는 15.9%를 나타냈는데 이것은 물을 용매로 사용했을 때와 비교할 때 각각 23, 50%로 감소하

였다. 또, 생성물의 변화에서 반응시간 30 분에서 p-벤조퀴논이 69.5%로 많은 양이 생성되어 반응시간 5 시간에서는 84.5%로 증가하였다. 카테콜은 반응시간 5 시간에서 11.4%를 나타내었고 하이드로퀴논은 전혀 생성되지 않았다. 이때에도 반응초기의 부산물인 p-벤조퀴논의 증가량(15%)과 유기산의 감소량(18.8%)이 생성물인 카테콜의 증가량(3.8%)과 일치하는 것으로 보아 초기에 생성된 부산물이 서서히 생성물로 전환되는 반응경로를 따라 카테콜이 생성되는 것으로 해석된다. 1.0Cu/NBC 촉매의 경우에도 페놀 전환율이 2.9%, 과산화수소 유효도가 11.4%로 물을 용매로 사용했을 때와 비교할 때 각각 40%, 68%로 감소하였다. 또 생성물의 변화에서 반응시간 30 분에서 p-벤조퀴논이 63.1%, 5 시간에서 69%로 5.9% 증가하였고 유기산은 반응시간 30 분에서 20.8%, 5 시간에서 7%로 13.8% 감소하였다. 반면에 카테콜은 반응시간 5 시간에서 24.1%로 반응 초기보다 8% 증가하였다. 이때에도 반응초기의 부산물인 p-벤조퀴논의 증가량(5.9%)과 유기산의 감소량(7%)이 카테콜의 증가량(8%)과 일치하였다.

아세트오니트릴을 용매로 사용하면 두 종류의 촉매 모두 전환율, 과산화수소 유효도가 저조하였다. 이렇게 용매에 따른 반응결과의 커다란 차이는 물과 아세트오니트릴 용매의 고유특성 차이 때문이라고 할 수 있는데 물에서 페놀과 과산화수소가 더 잘 녹아서 하이드록실라디칼을 형성하기 쉽고 물이 아세트오니트릴보다 유전율이 약 2배 정도이므로 유기용매보다 물에서 페놀과 과산화수소가 더 쉽게 활성점에 접근할 수 있기 때문이라고 설명할 수 있다. 또한 생성물의 선택도를 살펴보면 물보다 아세트오니트릴 용매에서 많은 양의 벤조퀴논이 생성되었는데 그 이유는 물 용매에서보다 아세트오니트릴 용매에서 반응하지 않는 과산화수소의 양이 많기 때문에 벤조퀴논이 많이 생성되는 것이라고 해석하였다. 또, 아세트오니트릴 용매에서 하이드로퀴논이 전혀 생성되지 않은 것은 반응에 참여하지 않고 남은 과산화수소로 인해 하이드로퀴논이 모두 벤조퀴논으로 바뀐 것이라고 설명할 수 있다.

감 사

이 연구는 지식경제부 지원의 산업원천기술개발사업 “신규혁신 화학공정 및 신촉매 개발”과제(10032124)의 일부로 수행되었으며, 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. Taramasso, M., Perego, G. and Notari, B., “Preparation of Porous Crystalline Synthetic Material Comprised of Silicon and Titanium Oxides,” US Patent No. 4,410,501(1983).
2. Xiao, F. S., Sun, J. M., Meng, X. J., Yu, R. B., Yuan, H. M., Xu, J., Song, T. Y., Jiang, D. Z. and Xu, R. R., “Synthesis and Structure of Copper Hydroxyphosphate and Its High Catalytic Activity in Hydroxylation of Phenol by H₂O₂,” *J. Catal.*, **199**, 273-281 (2001).
3. Zhu, K. Z., Liu, C. B., Ye, X. K. and Wu, Y., “Catalysis of Hydrotalcite-like Compounds in Liquid Phase Oxidation: (I) Phenol Hydroxylation,” *Appl. Catal. A*, **168**, 365-367(1998).
4. Xiao, F. S., Sun, J., Meng, X., Yu, R., Yuan, H., Jiang, D., Qiu, S. and Xu, R., “A Novel Catalyst of Copper Hydroxyphosphate with High Activity in Wet Oxidation of Aromatics,” *Appl. Catal. A: General*, **207**, 267-271(2001).
5. Zhang, G., Long, J., Wang, X., Zhang, Z., Dai, W., Liu, P., Li, Z., Wu, L. and Fu, X., “Catalytic Role of Cu Sites of Cu/MCM-41 in Phenol Hydroxylation,” *Langmuir*, **26**, 1362-1371(2010).
6. Park, J. N., Shin, C. H., Baeg, J. O. and Lee, C. W., “Hydroxylation of Phenol over (Fe, Co)/Zeolite Catalysts for the Selective Synthesis of Catechol,” *Korean Chem. Eng. Res.*, **44**, 387-391(2006).
7. Reddy, J. S., Sivasanker, S. and Ratnasamy, P., “Hydroxylation of Phenol over TS-2, a Titanium Silicate Molecular Sieve,” *J. Mol. Catal.*, **71**, 373-381(1992).
8. Wang, L., Kong, A., Chen, B., Ding, H., Shan, Y. and He, M., “Direct Synthesis, Characterization of Cu-SBA-15 and Its High Catalytic Activity in Hydroxylation of Phenol by H₂O₂,” *J. Mol. Catal. A*, **230**, 143-150(2005).
9. Sun, J., Meng, X., Shi, Y., Wang, R., Feng, S., Jiang, D., Xu, R. and Xiao, F. S., “A Novel Catalyst of Cu-Bi-V-O Complex in Phenol Hydroxylation with Hydrogen Peroxide,” *J. Catal.*, **193**, 199-206(2000).
10. Tang, H., Ren, Y., Yue, B., Yan, S. and He, H., “Cu-incorporated Mesoporous Materials: Synthesis, Characterization and Catalytic Activity in Phenol Hydroxylation,” *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **260**, 121-127(2006).
11. Yoon, S. B., Sohn, K., Kim, J. Y., Shin, C. H., Yu, J. S. and Hyeon, T., “Fabrication of Carbon Capsules with Hollow Macroporous Core/Mesoporous Shell Structures,” *Adv. Mater.*, **14**, 19-21(2002).
12. Abdi, S. H. R., Kim, Y. J., Park, Y. K. and Lee, C. W., “Nano Bowls of Carbon by Oxidative Chopping of Carbon Nano Sphere,” *Chem. Lett.*, **36**, 1202-1203(2007).
13. Wang, J., Park, J. N., Jeong, H. C., Choi, K. S., Wei, X. Y., Hong, S. I. and Lee, C. W., “Cu²⁺-Exchanged Zeolites as Catalysts for Phenol Hydroxylation with Hydrogen Peroxide,” *Energy. Fuels*, **18**, 470-476(2004).
14. Parida, K. M. and Mallick, S., “Hydroxyl of Phenol over Molybdovanadophosphoric Acid Modified Zirconia,” *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **279**, 104-111(2008).
15. Shylesh, S., Radhika, T., Sreeja Rani, K. and Sugunan, S., “Synthesis, Characterization and Catalytic Activity of Nd₂O₃ supported V₂O₅ Catalysts,” *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **236**, 253-259(2005).
16. Thangaraj, A., Puthoor, L. and Sivasanker, S., “Solvent Effects in the Hydroxylation of Phenol with H₂O₂ over TS-1,” *Indian. J. Chem.*, **33A**, 255-258(1994).
17. Hari Prasad Rao, P. R. and Ramaswamy, A. V., “Catalytic Hydroxylation of Phenol over a Vanadium Silicate Molecular Sieve with MEL Structure,” *Appl. Catal. A: General*, **93**, 123-130(1993).