

청정생산기술에 의한 이수산화벤젠 제조에 관한 연구

박중남, 이철위*, 김진원, 박용기, 정한철¹, 송인표¹, 최광식¹, 홍석인²
 한국화학연구원 화학기술부,
 애경화학주식회사 기술연구소¹, 고려대학교 화공생명공학과²
 (chulwee@kriect.re.kr*)

Preparation of dihydroxylbenzene through clean production technology

Jung-Nam Park, Chul Wee Lee*, Jin Won Kim, Yong-Ki Park, Han-Cheol Jeong¹,
 In Pyo Song¹, Kwang-Sik Choi¹, Suk-In Hong²
 Advanced Chemical Technology Division, Korea Research Institute of Chemical
 Technology, Technical research institute, Aekyung Chemical Company¹,
 Department of Chemical & Biological Engineering, Korea University²
 (chulwee@kriect.re.kr*)

서론

중합 방지제, 폴리머 산화 방지제, 유기물 안정제, 향료, 염료, 의약품 중간체 등 다양하게 사용되고 있는 이수산화벤젠(ortho, para-dihydroxylbenzene); 카테콜(CAT), 히드로퀴논(HQ)은 공업적으로 상당히 중요한 정밀화학 중간체이다. 가장 바람직한 합성방법은 환경 친화적인 반응으로써 과산화수소(H₂O₂)와 불균일 촉매를 이용한 페놀의 히드록시화 반응이다. TS-1[1] 촉매를 사용하여 Enichem에서 상업화된 후에 Fe complexes가 수식된 mesoporous materials(MCM-41)[2], hydrotalcite-like compounds[3], copper hydroxy phosphate[4], Cu²⁺-exchanged zeolites[5] 등 다양한 촉매들이 논문에 보고되고 있다. 본 논문에서는 Fe, Co로 이온교환된 Naβ(Fe,Co-Naβ)[6] 제올라이트 촉매를 적용하여 반응 온도 및 반응 시간에 따른 페놀 전환율과 생성물의 선택도를 확인하였고, 성형화된 촉매를 반응에 적용, 촉매를 재생하여 반복 실험 수행한 결과를 비교하였다. 반응 후 물이 생성되는 과산화수소를 산화제로써 사용함과 동시에 환경 친화적인 물을 용매로 사용하였고 불균일 촉매를 최적화하여 부산물을 최소화, 억제함과 동시에 촉매를 재사용 할 수 있다는 면에서 청정생산기술을 구현하는데 본 연구의 의의가 있다.

본론

반응조건

반응형태는 Batch식 교반 반응이며 용매는 물을 사용하였다. 반응온도는 20, 30, 40, 50, 60, 70°C, 용매/페놀 무게비는 6, 30, 페놀/촉매 무게비는 10, 50 이며, 페놀/과산화수소 몰비는 3으로 수행하였다.

촉매제조 및 재생방법

촉매는 Naβ에 철 용액(5.0 mM), 코발트 용액(5.0 mM)으로 상온에서 8시간 이온 교환된 후 110°C에서 건조, 공기 분위기로 450°C에서 5시간 소성하여 제조하였다. 촉매 재생 방법으로 반응 후 촉매를 생성물로부터 여과, 증류수로 세척한 후 110°C에서 건조, 450°C에서 5시간 공기분위기에서 소성한 뒤 재 사용하였다.

실험 및 분석방법

교반 반응기에 촉매를 넣은 후 일정량의 페놀을 녹인 용액을 넣고 질소 분위기에서 10 분동안 과산화수소를 첨가하고 일정온도에서 반응하였다. 생성물은 4-Fluorophenol을 표준 물질로 하여 ICI사의 LC 1200 UV/VIS 검출기와 Waters사의 Spherisob 5 μ 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)

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

생성물 선택도 (Product selectivity)

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

히드로퀴논(HQ), 벤조퀴논(BQ)도 동일한 방법으로 계산한다.

결과 및 토론

표 1은 반응 온도 30°C에서 Na β , FeCoNa β , FeNa β , CoNa β 촉매에 대한 페놀 전환율과 선택도를 나타내었다. Fe이 담지되지 않은 Na β 와 CoNa β 는 활성이 없었다. 또한 촉매가 없이는 반응이 일어나지 않았다. 한편 Fe이 담지된 FeCoNa β 와 FeNa β 는 21.4%의 페놀 전환율을 보여 좋은 활성을 나타내었다. FeCoNa β 와 FeNa β 를 비교해 볼때 FeCoNa β 촉매가 9.6%의 BQ 선택도를 나타내어 27.8%를 나타내는 FeNa β 보다 상대적으로 적은 BQ 선택도를 나타내었다. 이는 CoNa β 촉매에서 알 수 있듯이 Co는 활성종이 아니지만 Fe과 같이 공존하는 Co는 BQ 생성을 억제하는 효과를 나타내는 것으로 보여진다.

Table 1. Activities of various ion-exchanged zeolite catalysts in phenol hydroxylation with H₂O₂ at the reaction temperature of 30°C

Catalyst	TOS (h)	Phenol Conv.(%)	Selectivity (%)	Product selectivity (%)		
				CAT	HQ	BQ
no catalyst	5	0	-	-	-	-
Na β	5	0.4	0	0	0	0
FeCoNa β	3	21.4	73.1	67.6	22.8	9.6
FeNa β	3	21.4	67.3	61.7	10.5	27.8
CoNa β	3	0.5	0	0	0	0

그림 1은 FeCoNa β 촉매 하에서 반응 시간에 따른 페놀의 전환율을 나타내었다. 온도가 낮을수록 반응이 서서히 일어나고, 온도가 올라갈수록 반응이 빨리 일어남을 확인할 수 있었다. 20°C에서도 4시간 이후에 다른 온도에서와 같은 활성을 나타냄을 알 수 있었다. 반응 온도 20°C, 반응 5시간에서 21% 페놀의 전환율과 3%의 벤조퀴논 선택도를 나타내어 FeCoNa β 가 상온에서도 활성을 나타냄을 확인할 수 있었다.

표 2는 FeCoNa β 촉매상에서 반응 온도 30°C에서 시간에 따른 페놀의 전환율과 생성물 선택도를 나타내었다. 시간이 지날수록 CAT, HQ 선택도는 증가하고 BQ는 감소하였

다. 또한 선택도가 감소하였는데 이는 시간이 지남에 따라 CAT, HQ, BQ의 증가로 인한 결과이다. 반응온도 30°C에서는 초기 30분 동안은 반응속도가 빠르지 않았지만 1시간 후에 페놀의 전환율이 급격히 증가하여 2시간 이후 일정한 페놀의 전환율을 보임을 알 수 있다.

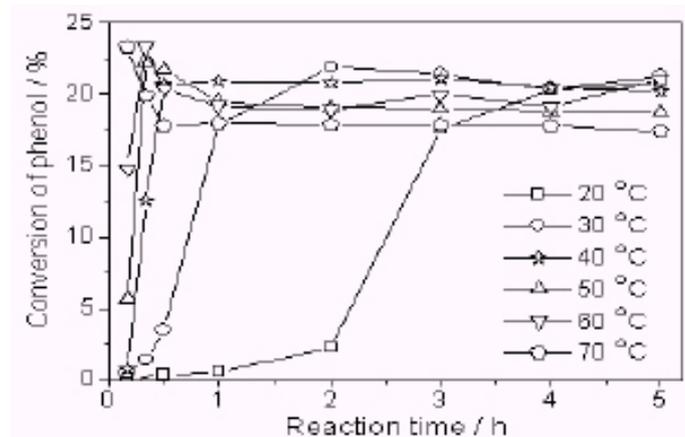


Figure 1. Effect of reaction temperature on phenol conversion over the FeCoNa β catalyst in phenol hydroxylation with H₂O₂ in PhOH/H₂O₂=3(mole ratio)

Table 2. Activity of the FeCoNa β catalyst as the function of reaction time*

TOS (h)	Phenol Conv.(%)	Selectivity (%)	Product selectivity (%)		
			CAT	HQ	BQ
0.17	0.5	-	-	-	-
0.34	1.4	46.9	0	0	100
0.5	3.5	58.0	0	0	100
1	17.9	70.5	51.0	10.1	38.9
2	21.9	75.0	64.1	20.1	15.8
3	21.4	73.1	67.6	22.8	9.6
4	20.4	73.0	70.6	24.1	5.3
5	21.3	72.8	71.6	24.7	3.7

*Reaction at 30°C.

표 3은 성형화된 Fe,Co/제올라이트 촉매를 60°C에서 반응에 사용한 뒤 재생한 촉매를 사용하여 반복실험을 5번 같은 방법으로 수행한 결과이다. Fresh 즉, 처음 사용한 촉매에서는 페놀의 전환율이 23.3%를 나타내었고 처음 재생한 촉매는 23.7%의 페놀 전환율을 얻어 Fresh와 비슷한 결과를 얻었다. 2번째 재생 했을 때 부터는 21%의 전환율을 보이며 4번째 재생 때까지 일정한 활성을 유지하였다. 페놀/촉매의 비를 50으로 유지하였으나 2번째는 페놀/촉매 비를 69으로 정하여 촉매가 상대적으로 적게 사용되었을 때의 활성도를 확인 할 수 있었다.

Table 3. Activites of FeCo/pelletized zeolite through regeneration method*

Times	TOS (h)	PhOH/Catalyst	Phenol Conv.(%)	Selectivity (%)	Product selectivity (%)		
					CAT	HQ	BQ
Fresh	4	50	23.3	79.9	68.6	29.9	1.5
1st	4	50	23.7	78.1	70.6	27.4	2.0
2nd	4	69	21.7	78.1	71.7	23.7	4.6
3rd	4	50	21.9	78.8	71.2	24.4	4.4
4th	5	50	21.2	78.7	71.4	24.0	4.6

*Reaction at 60°C

결론

FeCoNa β 촉매는 페놀/과산화수소 몰 비가 3인 조건에서 상온에서도 반응 5시간 뒤 21%의 페놀의 전환율을 얻어 타 촉매보다 우수한 결과를 얻었으며, Fe과 Co 공존시 BQ의 선택도가 3%미만의 결과를 얻었다. 또한, Fe,Co/성형화된 제올라이트 촉매를 사용하여 4번 반복, 재생한 실험한 결과 21%의 페놀의 전환율을 일정하게 얻어 촉매의 재사용이 용이함을 확인 할 수 있었다.

감사

본 연구를 위한 산업자원부의 재정적 지원에 감사 드립니다.

참고문헌

- [1] A. Thangaraj, R. Kumar and P. Ratnasamy, *J. Catal.*, **131** (1991) 294.
- [2] C.W. Lee, D.H. Ahn, B. Wang, J.S. Hwang and S.-E. Park, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **44** (2001) 587.
- [3] A. Dubey, V. Rives and S. Kannan, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **181** (2002) 151.
- [4] F.-S. Xiao, J. Sun, X. Meng, R. Yu, H. Yuan, J. Xu, T. Song, D. Jiang and R. Xu, *J. Catal.*, **199** (2001), 273.
- [5] J. Wang, J.-N. Park, H.-C. Jeong, K.-S. Choi, X.-Y. Wei, S.-I. Hong and C.W. Lee, *Energy & Fuels*, **2003**, in revision.
- [6] J. Wang, J.-N. Park, X.-Y. Wei and C.W. Lee, *Chem. Commun.*, **2003**, **5** (2003) 628.