



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년04월14일
 (11) 등록번호 10-1385020
 (24) 등록일자 2014년04월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 29/16 (2006.01) *B01J 29/076* (2006.01)
C07C 46/06 (2006.01) *C07C 50/04* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2011-0081464
 (22) 출원일자 2011년08월17일
 심사청구일자 2011년08월17일
 (65) 공개번호 10-2013-0019489
 (43) 공개일자 2013년02월27일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR100443261 B1*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국화학연구원
 대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
 (72) 발명자
이철위
 대전광역시 유성구 반석서로 109, 반석마을A 703
 동 2304호 (반석동)
윤성훈
 대전광역시 유성구 전민로 71, 삼성푸른A
 112-1106 (전민동)
권송이
 서울특별시 중랑구 면목로31길 11 (면목동)
 (74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 김지우

(54) 발명의 명칭 **파라벤조퀴논 및 카테콜 제조용 불균일 촉매 및 상기 촉매를 사용한 제조 방법**

(57) 요약

본 발명은 페놀과 과산화수소를 반응시켜 파라벤조퀴논 및 카테콜을 제조하는데 사용되는 불균일 촉매로서, 상기 불균일 촉매는 바나듐 및 구리로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상의 금속 이온이 담지된 다공성 담체인, 파라벤조퀴논 및 카테콜 제조용 촉매에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 상기 불균일 촉매를 사용하여 유기 용매 하에서 페놀과 과산화수소를 반응시켜, 총 생성물의 무게를 기준으로 90 무게% 이상의 파라벤조퀴논 및 카테콜을 제조하는 방법에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

페놀 및 과산화수소를 반응시켜 파라벤조퀴논 및 카테콜을 제조하는데 사용되는 불균일 촉매로서, 상기 불균일 촉매는 바나듐 및 구리로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상의 금속 이온이 담지된 다공성 담체이며, 상기 금속 이온은 촉매 총무게를 기준으로 바나듐일 경우 0.05~5.0 무게%의 양으로 또는 구리일 경우 0.01~10 무게%의 양으로 담지되어 있는, 파라벤조퀴논 및 카테콜 제조용 촉매.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 다공성 담체가, 알칼리 금속에서 선택된 1 종 이상의 금속 이온을 추가로 담지 하고 있는 것을 특징으로 하는, 파라벤조퀴논 및 카테콜 제조용 촉매.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 바나듐 또는 구리 이온은 질산염, 황산염, 초산염 또는 할로겐염의 형태로 공급되는 것을 특징으로 하는, 파라벤조퀴논 및 카테콜 제조용 촉매.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 다공성 담체가 X형, Y형, USY형, BEA형, MCM-4, MCM-48 및 SBA-15 로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상인 것을 특징으로 하는, 파라벤조퀴논 및 카테콜 제조용 촉매.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 다공성 담체가 알루미늄노실리케이트이고, 다공성 담체를 구성하는 Si/Al 의 몰비가 1~200 인 것을 특징으로 하는, 파라벤조퀴논 및 카테콜 제조용 촉매.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 다공성 담체의 동공 크기가 7~200 Å 인 것을 특징으로 하는, 파라벤조퀴논 및 카테콜 제조용 촉매.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 상기 촉매가, 촉매 총 무게를 기준으로, 0.05~5.0 무게%의 바나듐 및 0.01~10.0 무게%의 구리를 포함하는 것을 특징으로 하는, 파라벤조퀴논 및 카테콜 제조용 촉매.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 상기 촉매 중 구리 대 바나듐 담지량의 무게비가 40~80 인 것을 특징으로 하는, 파라벤조퀴논 및 카테콜 제조용 촉매.

청구항 9

제 1 항의 촉매를 사용하여 유기용매 하에서 페놀과 과산화수소를 반응시켜 파라벤조퀴논 및 카테콜을 제조하는 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서, 첨가되는 과산화수소가 과산화수소 수용액으로서 농도가 10~90 무게% 인 것을 특징으로 하는, 파라벤조퀴논 및 카테콜의 제조 방법.

청구항 11

제 9 항에 있어서, 페놀 대 과산화수소의 몰 비가 1~15 인 것을 특징으로 하는, 파라벤조퀴논 및 카테콜의 제조 방법.

청구항 12

제 9 항에 있어서, 용매 대 페놀의 무게비가 0.1-3.0 인 것을 특징으로 하는, 파라벤조퀴논 및 카테콜의 제조 방법.

청구항 13

제 9 항에 있어서, 페놀 대 촉매의 무게비가 10~300 인 것을 특징으로 하는, 파라벤조퀴논 및 카테콜의 제조 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 페놀과 과산화수소를 반응시켜 파라벤조퀴논 및 카테콜을 제조하는데 사용되는 불균일 촉매로서, 상기 불균일 촉매는 바나듐 및 구리로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상의 금속 이온이 담지된 다공성 담체인, 파라벤조퀴논 및 카테콜 제조용 촉매에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 상기 불균일 촉매를 사용하여 유기 용매 하에서 페놀과 과산화수소를 반응시켜, 총 생성물의 무게를 기준으로 90 무게% 이상의 파라벤조퀴논 및 카테콜을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 유기과산화물(organic peroxide)을 산화제로 사용하는 액상 산화공정은 반응이 다단계로 이루어져 있고, 반응 후 원하지 않는 유기물이 부산물로 생성되기 때문에 환경 친화성이 부족하다. 이에, 산화제로서는 유기과산화물을 사용하기보다는 과산화수소를 사용하는 것이 선호되었는바, 과산화수소는 산화제로서 선택성이 우수할 뿐만 아니라 반응 후 부산물로 물이나 산소를 배출하기 때문에 비교적 환경 친화성이 우수한 편이다. 또한, 일반적으로 균일계 촉매공정 보다는 불균일계 촉매 공정이 반응물과 생성물의 분리가 용이하고, 사용된 촉매의 재사용이 가능하고, 반응기의 부식방지 효과가 우수하여 경제적으로나 환경적으로 더 바람직한 것으로 알려져 있다.

[0003] 카테콜을 제조하는 종래방법으로는 1-염화페놀을 가성소다와 황산으로 각각 처리하여 카테콜을 합성하는 기술이 공지되어 있으나, 이 기술에 의하면 생성물 1톤당 1.1 톤의 가성소다 및 0.9 톤의 황산이 부산물로 생성되므로 경제성이 결여되는 단점이 있다.

[0004] 또 다른 카테콜의 합성방법으로서, 페놀을 수산화반응하여 카테콜, 히드로퀴논 및 벤조퀴논 등의 이수산화벤젠 혼합물을 함께 합성하는 기술이 알려져 있는데, 이 기술은 사용된 촉매의 특성, 반응물의 비, 반응온도, 압력, 촉매와 반응물의 상대적 비 등에 의하여 전환율 및 생성물의 선택도가 달라지는 것으로 알려져 있으며, 이 과정에서 파라벤조퀴논은 5 % 미만의 부산물로 얻어진다. 또한, 과산화수소를 산화제로 사용하는 페놀의 수산화 반응에 의해 이수산화벤젠을 선택적으로 합성하고자 한다면 온화한 조건 즉, 70 °C 이하의 반응 온도와 상압을 유지하는 것이 주요하며, 온화한 조건 이상으로 반응온도와 압력이 높게 유지되면 페놀이 분해되는 완전산화 반응이 이루어지므로 이러한 반응은 폐수에 존재하는 페놀을 제거하기 위한 수단으로 활용되는 것이 바람직하다. 또한, 페놀로부터 이수산화벤젠을 선택적으로 제조하는 반응에서의 촉매의 선택에 따라 전환율과 선택도가 결정되는데, 산화력이 강한 촉매를 사용하면 벤조퀴논이 주로 생성되며 산화반응이 많이 진행되면 유기산 등의 부산물이 생성되기도 한다.

[0005] 과산화수소를 산화제로 사용하는 페놀의 수산화반응을 수행함에 있어 촉매의 선택에 따른 페놀 전환율과 생성물의 선택도 변화를 간단히 살펴보면 다음과 같다.

[0006] *과염소산과 인산을 촉매로 사용하는 반응의 경우, 5 %의 페놀 전환율과 카테콜/히드로퀴논 생성비=1.5 를 보이나 반응 후 과량의 인산이 생성되는 단점이 있다. Fe(II)와 Co(II)를 촉매로 사용하는 반응의 경우, 10 %의 페놀 전환율과 카테콜/히드로퀴논 생성비=2.3 을 보이나 반응 후 중금속이 생성되는 단점이 있다. 산 클레이(Acid clay)를 촉매로 사용하는 반응의 경우, 10 %의 페놀 전환율과 카테콜/히드로퀴논 생성비=1.5 를 보이나 황산을 첨가제로 사용하는 단점이 있다.

[0007] 상기한 촉매 이외에도 과산화수소를 산화제로 사용하는 페놀의 수산화반응에는 다공성 촉매를 적용한 예도 다수 있다. 활성금속이 담지 되어 있지 않은 고체산 그 자체를 촉매로 사용하는 반응의 경우, 활성이 저조할 뿐만 아니라 지연시간(Induction time)이 길어서 개선의 여지가 많으나, 페놀의 수산화반응에서 고체산에 의해 반

응이 진행될 수 있다는 가능성을 제시하고 있으며, 종래 염산 등과 같은 강산을 촉매로 사용하였던 공정을 고체 산으로 개선할 수 있다는 가능성을 강력히 시사하는 좋은 예이다(문헌 [A. Germain, M. Allian, F. Figueras, Catal. Today 32(1996) 145] 참조). 현재, TS-1(Titanium Silicalite)을 촉매로 사용하여 페놀의 수산화반응으로부터 카테콜과 히드로퀴논을 제조하는 방법이 실용화되어 있는바, 이 반응의 경우 페놀 전환율은 27%, 카테콜/히드로퀴논의 생성비=1, 카테콜 및 히드로퀴논의 선택도 82 %이고, 또한 이 공정에서는 생성물(카테콜+히드로퀴논) 1 톤당 약 200 kg의 아세톤이 부산물로 생성된다. TS-1 촉매는 활성과 안정성이 우수하다는 장점이 있으나 TS-1 촉매의 제조방법이 용이하지 않아서 재현성의 문제가 있다(문헌 [J.A. Marten et al Appl. Catal. A. 99(1993) 71] 참조). 또 다른 다공성 촉매로서 Ti-MCM-41 등과 같이 Ti가 골격에 위치한 메조세공 촉매는 활성이 저조할 뿐만 아니라 반응 중 쉽게 비활성화되며, 바나듐을 함유한 다공성 촉매는 반응 중 바나듐이 용액 중으로 용출되어 불균일 촉매로의 역할을 다하지 못한다(문헌 [S.-E. Park, J.W. Yoo, W.J. Lee, J.-S. Chang and C.W. Lee, Proceedings of 12th IZC 2(1999) 1253] 참조). Fe 혹은 Co 가 골격에 위치한 AlPO₄-11 분자체인 FeAPO-11 혹은 CoAPO-11은 선택성과 활성이 우수하나(FeAPO-11 : 페놀 전환율 25.8 %, 카테콜/히드로퀴논=1.1; CoAPO-11 : 페놀 전환율 23.1%, 카테콜/히드로퀴논=1.2), Fe(II) 혹은 Co(II)이온을 AlPO₄-11 골격에 위치하도록 합성하는 과정에서 골격이 아닌 자리에 위치하게 되면 선택성과 활성이 저조할 뿐만 아니라, 순수한 FeAPO-11 합성이 용이하지 않을 것이다(문헌 [P.-S.E. Dai et al Appl. Catal. A. 143(1996) 101] 참조). Cu(II)를 함유하고 있는 층상구조 화합물인 CuM(II)AlCO₃-HTLcs(여기서 M=Co, Ni, Cu, Zn, Fe)도 페놀의 수산화반응에 우수한 촉매로 보고되어 있는데, 전환율 53.5 %, 카테콜/히드로퀴논의 생성비=1.6을 보인다(문헌 [K. Zhu, C. Liu, X. Ye, Y. Wu, Appl. Catal. A. 168(1998) 365] 참조).

- [0008] 한편, 페놀을 산화시켜 파라벤조퀴논을 제조하는 기술을 소개하면 아래와 같다.
- [0009] US 4,208,339 A1 에서는 페놀을 산화시킬 때 산소가 포함된 5~50 bar의 고압가스를 사용하여 메탄올, 아세트니트릴, DMF, DMSO 등의 용매에서 전이금속 (Cu, Ni, Fe, Sn, Co, Cr, Mo, Mg)을 촉매 상에서 페놀을 파라벤조퀴논으로 산화시켜 제조하였다.
- [0010] US 4,522,757 A1 에서는 페놀 및 페놀유도체로부터 파라벤조퀴논 및 파라벤조퀴논 유도체 제조공정을 개시하였는데, 산화제는 고압의 산소를 사용하며, 할로겐화구리염을 촉매로 사용하여, 60~70 °C 에서 아세트니트릴 용매로 산화반응 수행시 100 % 페놀 전환율과 40~60 %의 파라벤조퀴논 선택도를 보인다.
- [0011] US 4,257,968 A1 에서는 페놀로부터 파라벤조퀴논 제조공정을 개시하였는데, 산화제는 고압의 산소를 사용하며, 할로겐화구리염을 촉매로 사용하여, 60~70 °C 에서 아세트니트릴 및 메탄올 혼합 용매로 산화반응 수행시 반응 효율을 개선하였다.
- [0012] WO 2005/063664 A1 에서는 페놀로부터 히드로퀴논과 파라벤조퀴논을 제조하는 공정을 제시하였는바, 30~50 % 과산화수소를 산화제로, 물, 아세톤, 아세트니트릴, 메탄올, 초산에서 선택된 하나의 용매를 사용하여, 재생이 가능한 과산화티타늄(titanium superoxide) 촉매 존재하에서 50~60 °C 에서 1~3 시간 반응시킴으로써 페놀 전환율은 100 %, 선택도는 99 %를 보였다.
- [0013] 최근에 소개된 학술지에 소개된 기술을 소개하면 다음과 같다(문헌 [Appl. Catal. A., 2009] 참조). Cu(2+), Ni(2+), Cr(+3), Bi(3+), V(+4)이 이온교환된 NaY 제올라이트를 불균일 촉매로, 아세트니트릴을 용매로, 과산화수소를 산화제로, 80 °C 에서, 적어도 6 시간을 반응 시켜 카테콜과 히드로퀴논을 높은 선택도로 제조하였으며, 특히 카테콜/히드로퀴논의 몰비가 최대 10 을 보이는 특징이 있으나, 산화반응 후 파라벤조퀴논 생성에 대하여는 아무런 실험적인 증거를 제시하지 않았다.
- [0014] 이상에서 살펴본 종래 기술을 종합하면, ① 페놀을 산화시킬 때 고압의 산소 혹은 과산화수소를 산화제로 사용하고, ② 과산화수소를 산화제로 사용할 경우 대부분의 페놀의 산화반응으로부터 얻어지는 생성물은 카테콜과 히드로퀴논이었으며, 이때 생성되는 파라벤조퀴논은 부산물로서 낮은 수율을 보이고 있고, ③ 아직까지 파라벤조퀴논과 카테콜을 동시에 높은 선택도로 제조하는 촉매 및 공정은 개발되어 있지 않은 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0015] 본 발명은, 페놀과 과산화수소를 반응시켜 파라벤조퀴논 및 카테콜을 제조하는데 사용되는 불균일 촉매로서, 상기 불균일 촉매는 바나듐 및 구리로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상의 금속 이온이 담지된 다공성 담체인, 파라벤조퀴논 및 카테콜 제조용 촉매를 제공하고, 또한, 상기 불균일 촉매를 사용하여 유기 용매 하에서 페놀과

과산화수소를 반응시켜, 총 생성물의 무게를 기준으로 90 무게% 이상의 파라벤조퀴논 및 카테콜을 제조하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0016] 상술한 바와 같은 목적을 해결하기 위하여, 본 발명은 하기와 같은 신규 촉매 및 하기 신규 촉매를 사용한 파라벤조퀴논 및 카테콜의 제조 방법을 제공한다.
- [0017] (1) 페놀과 과산화수소를 반응시켜 파라벤조퀴논 및 카테콜을 제조하는데 사용되는 불균일 촉매로서, 상기 불균일 촉매는 바나듐 및 구리로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상의 금속 이온이 담지된 다공성 담체인, 파라벤조퀴논 및 카테콜 제조용 촉매.
- [0018] (2) (1) 에 있어서, 상기 다공성 담체가, 알칼리 금속에서 선택된 1 종 이상의 금속 이온을 추가로 담지 하고 있는 것을 특징으로 하는, 파라벤조퀴논 및 카테콜 제조용 촉매.
- [0019] (3) (1) 에 있어서, 상기 바나듐 및 구리 이온이 질산염, 황산염, 초산염 또는 할로겐 염으로부터 공급되는 것을 특징으로 하는, 파라벤조퀴논 및 카테콜 제조용 촉매.
- [0020] (4) (1) 에 있어서, 상기 다공성 담체가 X형, Y형, USY형, BEA형, MCM-4, MCM-48 및 SBA-15 로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상인 것을 특징으로 하는, 파라벤조퀴논 및 카테콜 제조용 촉매.
- [0021] (5) (1) 에 있어서, 상기 다공성 담체가 알루미늄실리케이트이고, 다공성 담체를 구성하는 Si/Al 의 몰 비가 1~200 인 것을 특징으로 하는, 파라벤조퀴논 및 카테콜 제조용 촉매.
- [0022] (6) (1) 에 있어서, 상기 다공성 담체의 동공 크기가 7~200 Å 인 것을 특징으로 하는, 파라벤조퀴논 및 카테콜 제조용 촉매.
- [0023] (7) (1) 에 있어서, 상기 촉매가 바나듐 및/또는 구리 이온을 포함하고, 촉매 총 무게를 기준으로 바나듐 0.05~5.0 무게% 이고, 구리 0.01~10.0 무게% 인 것을 특징으로 하는, 파라벤조퀴논 및 카테콜 제조용 촉매.
- [0024] (8) (7) 에 있어서, 상기 촉매 중 구리 대 바나듐 담지량의 무게비가 40~80 인 것을 특징으로 하는, 파라벤조퀴논 및 카테콜 제조용 촉매.
- [0025] (9) (1) 의 촉매를 사용하여, 유기 용매 하에서 페놀과 과산화수소를 반응시켜, 총 생성물의 무게를 기준으로 90 무게% 이상의 파라벤조퀴논 및 카테콜을 제조하는 방법.
- [0026] (10) (9) 에 있어서, 첨가되는 과산화수소가 과산화수소 수용액으로서 농도가 10~90 무게% 인 것을 특징으로 하는, 파라벤조퀴논 및 카테콜의 제조 방법.
- [0027] (11) (9) 에 있어서, 페놀 대 과산화수소의 몰 비가 1~15 인 것을 특징으로 하는, 파라벤조퀴논 및 카테콜의 제조 방법.
- [0028] (12) (9) 에 있어서, 용매 대 페놀의 무게비가 0.1~3.0 인 것을 특징으로 하는, 파라벤조퀴논 및 카테콜의 제조 방법.
- [0029] (13) (9) 에 있어서, 페놀 대 촉매의 무게비가 10~300 인 것을 특징으로 하는, 파라벤조퀴논 및 카테콜의 제조 방법.

발명의 효과

- [0030] 본 발명에 의하여 얻어지는 신규 촉매 및 신규 촉매를 사용한 제조 방법을 통해, 과산화수소를 산화제로 사용하는 페놀의 산화반응에서, 총 생성물의 무게를 기준으로, 파라벤조퀴논 및 카테콜을 90 무게% 이상의 높은 선택도로 얻을 수 있다.
- [0031] 특히, 본 발명에 따른 신규 불균일 촉매 존재하에서 과산화수소 산화제를 사용하여 페놀의 산화반응을 수행하는 경우, 페놀의 전환율이 우수하고, 파라벤조퀴논 및 카테콜에 대한 선택도가 여타 생성물에 비하여 월등히 우수하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0032] 이하 본 발명을 보다 상세히 설명한다.

- [0033] 본 발명은 과산화수소를 산화제로 사용하여 페놀을 산화시켜 파라벤조퀴논 및 카테콜을 제조하는데 사용되는 신규 촉매 및 상기 신규 촉매를 사용하여 파라벤조퀴논 및 카테콜을 제조하는 방법에 관한 것으로, 본 발명에서 제시한 신규 촉매 및 반응조건을 통해 페놀을 산화시키는 경우, 파라벤조퀴논 및 카테콜의 선택도가 적어도 90% 이상이 된다.
- [0034] 본 발명에 있어, 선택도는 총 생성물의 무게를 기준으로 얻어지는 목적 물질의 무게%를 의미한다.
- [0035] 본 발명에 따른 불균일 촉매는 다공성 촉매이며, 본 발명에 적용될 수 있는 다공성 담체로는 X형, Y형, USY형, BEA형, MCM-41, MCM-48, SBA-15 등 중에서 선택된 1종 이상을 사용할 수 있으며, 본 발명에 적용되는 다공성 담체는 동공 크기가 7~200 Å 인 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 동공크기가 10~100 Å 인 것이 바람직하다.
- [0036] 또한, 활성금속의 담체로서 다공성 담체는, 알루미늄노실리케이트계 분자체로서 Si/Al 몰 비가 1~200 범위인 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 Si/Al 몰 비가 2~100 인 것이 바람직하다.
- [0037] 본 발명에 따른 불균일 촉매는 바나듐 및 구리로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 이온이 다공성 담체에 담지되어 있는 것으로서, 바나듐과 구리는 산화 및 환원 성질이 우수하고, 특히 바나듐은 산화수가 +4 및 +5 등과 같이 다양한 산화수를 가질 수 있기 때문에 특히 산화반응에 적절한 활성금속이다.
- [0038] 촉매 제조에 사용되는 활성금속은 구체적으로 바나듐(V) 또는 구리(Cu) 가 포함되며, 이들은 1 종 또는 2 종이 함께 사용될 수 있다.
- [0039] 또한, 상기 바나듐 및 구리 이온은 질산염, 황산염, 초산염 또는 할로겐 염으로부터 공급되는 것이 바람직하다.
- [0040] 다공성 담체상에 담지된 바나듐 담지량은 촉매의 총 무게를 기준으로, 0.05~5.0 무게% 범위내로 유지하는 것이 바람직하다. 만약 바나듐 담지량이 0.05 무게% 미만이면 활성성분이 너무 적어 과산화수소를 활성화시키기 충분하지 못하여 활성이 저조하며, 반응시간이 오래 지연되는 단점이 있고, 5.0 무게%를 초과하면 담체에 존재할 수 있는 활성성분이 VO(2+), VOx, V(OH)x 등과 같이 다양하여 반응경로가 복잡하게 됨과 동시에 원하지 않는 생성물이 다량 발생될 뿐만 아니라, 다양한 활성성분에 의해 과산화수소가 반응에 참여하기 이전에 쉽게 분해되어 반응활성이 저조하게 된다.
- [0041] 또한, 구리의 담지량은 촉매의 총 무게를 기준으로, 0.01~10 무게% 범위내로 유지하는 것이 바람직하다. 구리 담지량이 0.01 무게% 미만이면 활성성분이 너무 적어 과산화수소를 활성화시키기 충분하지 못하여 활성이 저조하며, 반응시간이 오래 지연되는 단점이 있고, 10 무게% 를 초과하면 담체에 존재할 수 있는 활성성분이 CuO(2+), CuOx, Cu(OH)x 등과 같이 다양하여 반응경로가 복잡하게 됨과 동시에 원하지 않는 생성물이 다량 발생될 뿐만 아니라, 다양한 활성성분에 의해 과산화수소가 반응에 참여하기 이전에 쉽게 분해되어 반응활성이 저조하게 된다.
- [0042] 또한, 본 발명에서 불균일 촉매 중에 바나듐과 구리가 함께 담지되는 경우, 존재하는 구리 대 바나듐 담지량의 상대적 무게비는 40~80 임을 특징으로 하는데, 무게비가 40 미만이면 상대적으로 바나듐의 담지량이 많아 과산화수소 효율이 적거나 산화반응이 격렬하게 진행되는 문제가 있으며, 무게비가 80 이상이면 바나듐의 담지량이 적어 반응이 느리게 진행되는 문제가 있다.
- [0043] 본 발명에 있어서, 구리 대 바나듐의 담지량의 무게비는 구리/바나듐의 담지량의 무게비를 의미한다.
- [0044] 본 발명에 따른 불균일 촉매는 바나듐 및 구리로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속 이온 이외에도 추가로 알칼리금속 중에서 선택된 1 종 이상의 금속이온을 담지할 수 있다.
- [0045] 본 발명이 목적하는 불균일 다공성 촉매의 제조방법은 통상의 이온교환 방법으로 이루어지며, 그 제조과정을 대표적으로 기술하면 다음과 같다.
- [0046] HY 제올라이트에 0.1~0.01 M NaNO₃ 수용액을 이용하여 80 °C에서 3 회 이온교환시키고 110 °C에서 완전 건조시킴으로써 NaY 제올라이트를 제조한다. 그리고 5.0 mM의 금속이온염을 사용하여 실온에서 적어도 10 시간 1 회 이온교환시킨 후, 110 °C에서 충분히 건조한 다음, 아세트니트릴로 80 °C에서 적어도 2 시간 동안 soxhlet 추출과정을 거침으로써 본 발명의 불균일계 다공성 촉매를 제조한다.
- [0047] 이상과 같은 방법으로 제조한 불균일 촉매 존재하에서 과산화수소를 산화제로 사용하여 페놀의 산화반응을 수행하며, 바람직한 산화 반응의 조건은 하기와 같다.

- [0048] 산화반응 온도는 50~100 ℃, 바람직하게는 70~90 ℃, 더욱 바람직하게는 70~80 ℃ 이고, 산화반응 압력은 상압, 즉 1 기압 내외가 바람직하며, 반응시간은 3 시간 이하가 바람직하다.
- [0049] 또한, 페놀의 산화반응 시, 페놀/과산화수소의 몰비는 1~15, 바람직하게는 1~10, 더욱 바람직하게는 2~3 이고, 용매/페놀의 무게비는 0.1~3.0, 바람직하게는 0.2~0.4 이고, 페놀/촉매의 무게비는 10~300, 바람직하게는 150~200 이다.
- [0050] 또한, 페놀의 산화반응에서, 용매는 유기 용매로서, 아세토니트릴, 메탄올 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택되는 유기 용매인 것이 바람직하다.
- [0051] 본 발명에서 페놀 대 과산화수소의 몰비는 페놀/과산화수소의 몰비를 의미하고, 유기 용매 대 페놀의 무게비는 유기 용매/페놀의 무게비를 의미하며, 페놀 대 촉매의 무게비는 페놀/촉매의 무게비를 의미한다.
- [0052] 본 발명에서 사용되는 과산화수소는 과산화수소 수용액으로서 농도가 10~90 무게% 인 것이 바람직하며, 상기 무게% 는 과산화수소/(물+과산화수소) 무게% 를 의미한다.
- [0053] 상기한 바와 같은 반응조건으로 페놀의 산화 반응을 진행시키면, 파라벤조퀴논 및 카테콜의 선택도가 적어도 90 %, 즉, 총 생성물의 무게를 기준으로 90 무게% 이상이 된다.
- [0054] 본 발명에서 페놀 전환율은 하기와 같은 의미를 갖는다.

$$\text{페놀 전환율} = \frac{\text{반응 후 남아 있는 페놀의 몰 농도}}{\text{반응에 투입한 페놀의 몰 농도}} \times 100(\%)$$

- [0055]
- [0056] 이와 같은 본 발명은 다음 실시예에 의거하여 더욱 구체화하겠는바, 본 발명이 이러한 실시예에 한정되지는 않는다.

[0057] **실시예 1**

[0058] 10 g의 HY형 제올라이트와 0.1 M NaNO₃ 수용액을 이용하여 80 ℃에서 3 회 이온교환시키고 110 ℃에서 완전 건조시켰다. 건조된 2 g의 NaY를 5 mM VO(SO₄)₂ · xH₂O (x=3~5) 수용액으로 실온에서 20 시간 교반함으로써 1 회 이온교환시킨 후 더운물로 세척한 뒤, 110 ℃에서 2 시간 동안 건조시킨 다음, 아세토니트릴 용매를 사용하여 80 ℃에서 2 시간 soxhlet 추출과정을 거쳐 (V)NaY 촉매를 제조하였다.

[0059] **실시예 2**

[0060] 상기 실시예 1 에서 제조한 NaY형 제올라이트 2 g을 5.0 mM의 Cu(NO₃)₂ · 2.5H₂O 수용액으로 실온에서 약 20 시간 교반시킴으로써 1 회 이온교환시킨 후 더운물로 세척한 뒤, 110 ℃에서 2 시간 동안 건조시킨 다음, 아세토니트릴 용매를 사용하여 80 ℃에서 2 시간 soxhlet 추출과정을 거쳐 (Cu)NaY 촉매를 제조하였다.

[0061] **실시예 3**

[0062] 상기 실시예 1 에서 제조한 NaY형 제올라이트를 사용하였다. NaY형 제올라이트 2 g을 5.0 mM의 Cu(NO₃)₂ · 2.5H₂O 수용액으로 실온에서 약 20 시간 교반시킴으로써 1 회 이온교환시킨 후 더운물로 세척한 뒤, 110 ℃에서 2 시간 동안 건조시킨 다음, 건조된 (Cu)NaY를 5mM VO(SO₄)₂ · xH₂O (x=3~5) 수용액으로 실온에서 20 시간 교반하였다. 110 ℃에서 2 시간 동안 건조시킨 다음, 아세토니트릴 용매를 사용하여 80 ℃에서 2 시간 soxhlet 추출과정을 거쳐 (Cu+V)NaY 촉매를 제조하였다.

[0063] **비교예 1**

[0064] 실시예 1 에서와 동일한 방법으로 제조한 NaY형 제올라이트를 촉매로 사용하였다.

[0065] **비교예 2**

[0066] 상기 실시예 1 에서 제조한 NaY형 제올라이트를 사용하였다. NaY형 제올라이트 2 g을 5.0 mM의 FeSO₄ · 7H₂O 수용액으로 실온에서 약 20 시간 교반시킴으로써 1 회 이온교환시킨 후 더운물로 세척한 뒤, 110 ℃에서 2 시간 동안 건조시킨 다음, 아세토니트릴 용매를 사용하여 80 ℃에서 2 시간 soxhlet 추출과정을 거쳐 (Fe)NaY 촉매를

제조하였다.

[0067] **비교예 3**

[0068] 상기 실시예 1 에서 제조한 NaY형 제올라이트 2 g을 5.0 mM의 Ni(NO₃)₂ · 6H₂O 수용액으로 실온에서 약 20 시간 교반시킴으로써 1 회 이온교환시킨 후 더운물로 세척한 뒤, 110 °C에서 2 시간 동안 건조시킨 다음, 아세트니트릴 용매를 사용하여 80 °C에서 2 시간 soxhlet 추출과정을 거쳐 (Ni)NaY 촉매를 제조하였다.

[0069] **비교예 4**

[0070] 상기 실시예 1 에서 제조한 NaY형 제올라이트 2 g을 5.0 mM의 VO(SO₄)₂ · xH₂O (x=3~5) 수용액으로 90 °C 실온에서 약 20 시간 교반시킴으로써 1 회 이온교환시킨 후 더운물로 세척한 뒤, 110 °C에서 2 시간 동안 건조시킨 다음, 아세트니트릴 용매를 사용하여 80 °C에서 2 시간 soxhlet 추출과정을 거쳐 (V)NaY 촉매를 제조하였다.

[0071] **실험예 : 페놀의 산화반응 및 정량분석**

[0072] 교반 반응기에 0.25 g의 촉매를 가한 후, 20 ml의 아세트니트릴에 47 g의 페놀을 녹인 페놀수용액을 교반 반응기에 넣어 교반하면서 질소 분위기에서 5.13 ml의 38.4% H₂O₂를 첨가하고 80 °C에서 1~6 시간동안 교반하였다.

반응용액을 채취하였고, 메탄올 500 ml와 4-플루오로페놀 2.5 g을 녹인 표준물질과 채취된 용액을 6:4 의 부피비로 섞은 후 ICI사의 LC 1200 UV/VIS 검출기와 Waters사의 Spherisorb 5 μm ODS2 컬럼이 장착된 SHIMADZU사의 액체 크로마토그래프로 정량분석하였다. 그 결과는 다음 표 1 에 나타내었다.

표 1

구 분	촉매종류	전이금속 함량 (무게 %)	페놀 전환율, %	선택도, %			
				파라 벤조퀴논	카테콜	하이드로 퀴논	부산물
실시예 1	(V)NaY	0.12	18	57	37	5	1
실시예 2	(Cu)NaY	4.96	20	59	34	6	1
실시예 3	(V+Cu)NaY	5.0	19	58	34	6	2
비교예 1	Na-Y	-	3	0	0	0	100
비교예 2	(Fe)NaY	0.21	16	46	40	8	6
비교예 3	(Ni)NaY	0.61	13	0	0	0	100
비교예 4	(V)NaY	10.0	8	0	29	65	6.0

[0073]

[0074] 상기 표 1 에 따르면, 바나듐(V), 구리(Cu), 또는 바나듐 및 구리 (V+Cu)가 각각 담지된 NaY 제올라이트 촉매 (실시예 1~3)는 금속이 담지되지 않거나 Fe 또는 Ni가 각각 담지된 NaY 제올라이트 촉매 (비교예 1~3) 보다 페놀 전환율이 우수하며, 특히 파라벤조퀴논 및 카테콜 선택도가 매우 높은 장점이 있다. 또한 바나듐의 담지량이 너무 많으면 (비교예 4), 페놀 전환율도 낮아지고 파라벤조퀴논 및 카테콜 선택도도 매우 낮아진다.

[0075] 본 발명에 따른 신규 불균일 촉매 존재하에서 과산화수소 산화제를 사용하여 페놀의 산화반응을 수행한 결과, 페놀의 전환율이 우수하였고, 특히 파라벤조퀴논 및 카테콜에 대한 선택도가 여타 생성물에 비하여 월등히 우수하였다.

[0076] 표 1 에 기재된 전이금속함량은 촉매의 총 무게를 기준으로 한 것이다.