

## 카테콜의 선택적 합성을 위한 (Fe, Co)/Zeolites 촉매상에서 페놀의 수산화 반응

박중남 · 신채호\* · 백진욱 · 이철위†

한국화학연구원 신화학연구단  
305-600 대전시 유성구 장동 100  
\*충북대학교 화학공학과  
361-763 충북 청주시 흥덕구 개신동 산48  
(2006년 7월 1일 접수, 2006년 7월 28일 채택)

## Hydroxylation of Phenol over (Fe, Co)/Zeolite Catalysts for the Selective Synthesis of Catechol

Jung-Nam Park, Chae-Ho Shin\*, Jin-Ook Baeg and Chul Wee Lee†

Advanced Chemical Technology Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,  
100, Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-600, Korea

\*Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, San 48, Gaesin-dong, Heungduk-gu, Cheongju, Chungbuk 361-763, Korea  
(Received 1 July 2006; accepted 28 July 2006)

### 요 약

이온 교환법으로 (Fe, Co)/NaY, (Fe, Co)/NaBeta (Fe, Co)/HUSY 등 (Fe, Co)/zeolite 촉매를 제조하였으며, 카테콜을 합성하는 과산화수소에 의한 페놀의 수산화 반응에서 이들의 촉매 성능을 조사하였다. (Fe, Co)/NaBeta 촉매에서는 반응온도가 70 °C, 페놀/과산화수소(몰) 비가 3, 페놀/촉매(무게) 비가 50, 용매(물)/페놀(무게) 비가 6인 조건에서 페놀의 전환율은 22%, 수산화 반응에 대한 선택도는 77%, 카테콜에 대한 선택도는 70%, 카테콜/하이드로퀴논의 생성비는 2.5로 가장 좋은 반응 결과를 얻었다. (Fe, Co)/zeolite 촉매는 재생하여 반복 사용해도 성능이 저하되지 않았다. 반응 전후의 (Fe, Co)/zeolite 촉매를 XRD, UV-VIS DRS, XPS 등으로 조사하여, 이를 근거로 촉매 반응 결과를 해석하였다.

**Abstract** – (Fe, Co)/zeolite catalysts such as (Fe, Co)/NaY, (Fe, Co)/NaBeta and (Fe, Co)/HUSY were prepared by ion-exchange method and their catalytic performance was examined in the hydroxylation of phenol with  $H_2O_2$  for the production of catechol. The (Fe, Co)/NaBeta catalyst showed its best performance at reaction temperature=70 °C, molar ratio of phenol/ $H_2O_2$ =3, weight ratio of phenol/catalyst=50 and weight ratio of solvent (water)/phenol=6 as 20 % of phenol conversion, 77 % of the selectivity for the hydroxylation, 70 % of the selectivity for catechol, and 2.5 of the formation ratio of catechol/hydroquinone. The (Fe, Co)/zeolite catalysts showed the reproducible activities without deactivation after repeated regeneration. The fresh and used (Fe, Co)/zeolites were characterized by XRD, UV-VIS DRS, and XPS and their catalytic performance was discussed based on these characterization results.

**Key words:** Phenol Hydroxylation,  $H_2O_2$ , Catechol, (Fe, Co)/Zeolite Catalyst

### 1. 서 론

페놀을 부분 산화하여 카테콜과 하이드로퀴논을 제조하는 반응은 정밀화학제품의 원료를 제조하는 부가가치가 높은 공정이다. 이로부터 빛 안정제, 산화 방지제, 고분자 중합 방지제, 접착제, 살충제, 방향제, 농약, 의약, 염료, 바이오 센서 등을 제조하므로, 페놀의 부분 산화 반응은 여러 측면에서 많이 연구되었다. 종래에는 황산 등 무기산[1-3], 금속 이온[4, 5] 등 균일계 촉매를 사용하였지만,

1980년대 이후에는 금속 산화물[6-8]이나 하이드로탈사이트(hydrocalcite)[9-10] 등 불균일 촉매를 사용하여 과산화수소로 산화시키는 환경 친화적 공정이 연구되고 있다. 1980년대 중반에 이탈리아 Enichem사에서 TS-1 촉매를 사용하여 페놀의 부분 산화 공정을 상업화 하였으며[11-13], 이후 다양한 metallosilicate[14], TS-2[15], Ti-Beta[16, 17], VS-2[18], Cu- $AlPO_4$ -5[19],  $ZrO_2$ -Pillared Clay[20] 등을 촉매로 사용하는 연구 결과가 발표되었다.

최근 구리나 철이 담지된 MCM-41, MCM-48[21-23], SBA-15[24] 메조포러스 물질이 촉매로서 활성이 높다고 보고되었다. 구리-하이드록시포스페이트[25], 케인형 구리-히드로포리 화합물[26], 구리나

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

철이 담지된 hollow core mesoporous shell형 카본[27] 촉매도 연구되고 있다. 상업화된 TS-1 촉매에서는 카테콜과 하이드로퀴논이 약 1:1 비율로 생성되고 반응속도가 느린 단점이 있다[11-13, 28]. 우리는 고정층 및 회분 반응기에서 제올라이트에 철이 단독으로 담지된 촉매보다 철과 코발트가 같이 담지된 촉매가 수산화(hydroxylation) 반응에 대한 선택도와 카테콜에 대한 선택도가 좋다고 보고하였다[29, 30]. 이 논문에서는 철과 코발트가 함께 담지된 Y와 Beta 제올라이트 촉매에서 페놀의 산화 반응을 회분식 반응기에서 조사하여 카테콜을 선택적으로 합성하는 최적 반응 조건을 보고한다.

## 2. 실험

### 2-1. 촉매 합성

NaBeta(PQ, SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=25)를 0.01 M FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O과 0.01 M Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 수용액으로 차례로 이온교환하여 (Fe, Co)/NaBeta 촉매를 제조하였다. 70 °C에서 5시간 동안 금속 이온 용액에 제올라이트를 넣어 이온교환한 후 여과하여 100 °C에서 건조하고, 450 °C에서 소성하였다. Fe 이온을 교환한 후 소성하고, 이어 Co 이온을 교환하였다. 같은 방법으로 NaY(Zeobuilder Co., SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=4.5)와 HUSY(Zeolyst, SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=80)를 이온교환하여 (Fe, Co)/NaY와 (Fe, Co)/HUSY 촉매를 제조하였다.

### 2-2. 촉매 반응

페놀(Kumho P&B Chem., Inc, Korea)과 과산화수소수(50 wt%, DC Chem. Co., Ltd, Korea)를 반응물로 사용하였다.

촉매 반응에는 100 ml 둥근 바닥 플라스크를 반응기로 사용하였다. 반응물인 페놀을 수용액 상태로 촉매와 함께 반응기에 넣은 후 저어주었다. 반응기에 질소를 흘리면서 주사기 펌프로 일정량의 과산화수소수 용액을 10분간에 걸쳐 서서히 주입하였다. 반응이 시작된 후 매 시간마다 시료를 채취하여 분석하였다. 대표적인 반응 조건은 다음과 같다. 상압에서 반응온도는 70 °C이며, 페놀/과산화수소의 몰비는 3이고, 용매(물)/페놀의 무게비는 4.5이며, 페놀/촉매의 무게비는 50이다. 반응물과 생성물은 C<sub>18</sub> 칼럼과 UV-Vis 검출기(ICI, LC1200)가 장착된 액체 크로마토그래프(HPLC, Shimadzu, LC-10ADVP)로 분석하였다. 표준 시료물질로는 4-fluorophenol을 사용하였다. 페놀의 전환율과 수산화 반응에 대한 선택도, 생성물에 대한 선택도, 카테콜/하이드로퀴논의 생성비, 과산화수소의 유효 전환율(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>eff(%))은 각각 (1)~(5)식으로 정의하였다.

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

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

$$S_{hydrox}(\%) = \{([CAT]_f + [HQ]_f + [BQ]_f) / ([PhOH]_i - [PhOH]_f)\} \times 100 \quad (2)$$

$S_{hydrox}$ 은 수산화 반응에 대한 선택도이다. 전환된 페놀 중에서 카테콜, 하이드로퀴논, 벤조퀴논 3가지 생성물에 대한 선택도의 합으로 나타내었다.  $[CAT]_f$ ,  $[HQ]_f$ ,  $[BQ]_f$ 는 각각 반응 후 생성된 카테콜, 하이드로퀴논, 벤조퀴논의 몰 농도이다.

$$\text{Selectivity for Catechol}(\%) = \{[CAT]_f / ([CAT]_f + [HQ]_f + [BQ]_f)\} \times 100 \quad (3)$$

카테콜에 대한 선택도는 수산화 반응에서 생성되는 3가지 생성물(카테콜, 하이드로퀴논, 벤조퀴논) 중에서 카테콜이 생성되는 비율을 나타낸다.  $[CAT]_f$ ,  $[HQ]_f$ ,  $[BQ]_f$ 는 각각 반응 후 생성된 카테콜, 하이드로퀴논, 벤조퀴논의 몰 농도이다.

$$CAT/HQ = [CAT]_f / [HQ]_f \quad (4)$$

$$H_2O_{2eff}(\%) = \{([CAT]_f + [HQ]_f + 2[BQ]_f) / [H_2O_2]_{add}\} \times 100 \quad (5)$$

$H_2O_{2eff}$ 는 과산화수소의 유효 전환율이며,  $[H_2O_2]_{add}$ 는 공급해 준 과산화수소의 농도이다.

### 2-3. 촉매의 특성 분석

Inductively coupled plasma(ICP) spectrometer(J.Y. Ultima C, Jobin Yvon)를 사용하여 촉매에 담지되어 있는 철과 코발트를 정량하였다. Micromeritics사의 BET 흡착장치(ASAP 2400)로 N<sub>2</sub> 흡착 등온선을 구하여 촉매의 비표면적을 계산하였다. 대표적인 실험 조건에서 수산화 반응에 사용한 촉매의 상태를 분석하였다. 촉매의 성분 및 구성 물질을 파악하기 위해 UV-Vis spectrophotometer(UV-2501PC, Shimadzu)로 UV/VIS-DRS 스펙트럼을 그렸다. 철과 코발트 성분의 산화 수를 측정하기 위해서 non-monochromatized AlK radiation source가 장착된 VG ESCALAB HP spectrometer로 X-ray photoelectron spectra(XPS)를 그렸다. Monochromatic Cu K $\alpha$  radiation source가 장착된 Rigaku D/MAX 3B diffractometer로 촉매의 결정성을 확인하기 위해 X-선 회절 분석을 수행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Table 1에는 이 연구에 사용한 (Fe, Co)/zeolite(NaY, NaBeta, HUSY)의 철과 코발트 함량 및 BET 표면적을 정리하였다. (Fe, Co)/zeolite 촉매에는 철과 코발트가 각각 1.1~1.3%와 1.2~1.4% 담지되어 있었으며, 각 촉매 비표면적은 720~750 m<sup>2</sup>/g이었다.

(Fe, Co)/NaY 촉매에서 반응 시간에 대한 페놀의 전환율과 생성물의 선택도를 Fig. 1에 나타내었다. 반응시작 후 30분까지는 페놀의 전환율이 2% 미만으로 반응이 잘 일어나지 않았다. 그러나 1시간 이후에는 페놀의 전환율은 21%로, 카테콜에 대한 선택도는 68%로 높아졌다. 카테콜에 대한 선택도가 40~50%인 TS-1 촉매보다 선택도가 높았다. 3시간 이후에는 과산화수소가 다 분해되어 반응이 3시간 이내에 종결되었다. 최종적인 페놀의 전환율은 22%, 생성물에 대한 선택도는 카테콜 68%, 하이드로퀴논 27%, 벤조퀴논 5%이며 카테콜/하이드로퀴논의 생성비는 2.6이었다.

Scheme 1에 나타낸 것처럼 과산화수소에 의한 페놀의 수산화 반응은 OH 라디칼과 Fe<sup>2+</sup>와 Fe<sup>3+</sup>의 산화 환원 반응에 의해 진행된다. Scheme 2에는 (Fe, Co)/zeolite와 TS-1 촉매에서 과산화수소에 의한

**Table 1. Fe and Co contents and BET surface areas of (Fe, Co)/zeolite catalysts**

Catalyst	Fe content (wt%)	Co content (wt%)	BET surface area (m <sup>2</sup> /g)
(Fe, Co)/NaY	1.3	1.4	750
(Fe, Co)/NaBeta	1.1	1.3	721
(Fe, Co)/HUSY	1.1	1.2	743

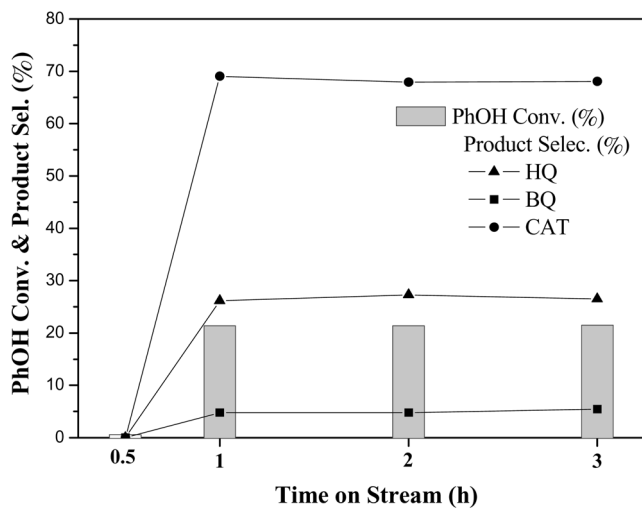
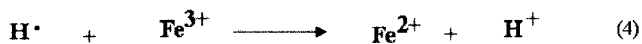
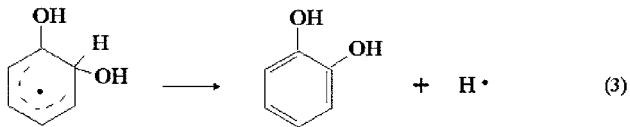
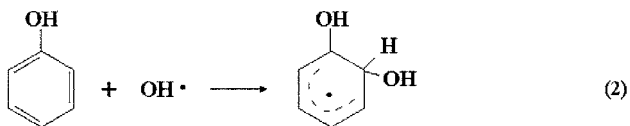
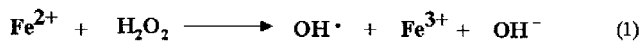


Fig. 1. Activity and selectivity of (Fe, Co)/NaY. Reaction conditions: Reaction temperature: 70 °C, PhOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(mol): 3, Water/PhOH(wt): 6, PhOH/Catalyst(wt): 50.



Scheme 1. Reaction mechanism: Fenton's hydroxylation.

페놀의 수산화 반응이 진행될 때 촉매 활성점과 반응물의 배위 관계를 나타내었다. 금속 이온이 제올라이트에 담지된 촉매에서는 페놀과 과산화수소가 동시에 활성점에 배위되므로, 수산화 반응이 주로 오토(ortho) 위치에서 진행되어 카테콜이 선택적으로 생성된다. 반면 TS-1 촉매에서는 사면체로 배위된 Ti 활성점의 구조적 제한으로 인하여 과산화수소가 주로 Ti에 배위되어 OH 라디칼이 먼저 생성된다. 수산화 반응에서 생성 가능성으로 보면 카테콜이 하이드로퀴논보다 2배 많지만, TS-1 촉매에서는 좁은 세공 안에서 페놀과 OH 라디칼이 반응해야 하기 때문에 카테콜보다 선행적인 하이드로퀴논이 더 많이 생성된다.

Table 2에는 (Fe, Co)/NaY와 (Fe, Co)/NaBeta 촉매에서 3시간 반응 결과를 정리하였다. 두 촉매에서 모두 페놀 전환율은 21~22%, 카테콜에 대한 선택도는 70%로 반응 결과가 서로 비슷하였다. 기공이 0.55 nm로 작은 TS-1 촉매에서는 기공 안에서 수산화 반응이 진행될 때 생성되는 카테콜, 하이드로퀴논, 벤조퀴논에 대한 선택도가 15% 정도로 낮았다. 대신 촉매 표면에서 산화 반응이 진행되어

Table 2. Activity comparison over (Fe, Co)/NaBeta and (Fe, Co)/NaY

Catalyst	(Fe, Co)/NaBeta	(Fe, Co)/NaY
PhOH conv. (%)	23.1	21.5
<i>S</i> <sub>hydrox</sub> (%)	77.7	82.2
Product selec. (%)		
HQ	28.1	26.5
BQ	2.0	5.4
CAT	69.9	68.1
CAT/HQ	2.5	2.6

Reaction conditions: Reaction temperature=70 °C, Reaction time=3 h, PhOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(mol)=3, PhOH/Catalyst(wt)=50, Water/PhOH(wt)=6

Table 3. Effect of the ratio of Water/PhOH over (Fe, Co)/NaBeta

Water/PhOH (wt)	0	1	3	6	30
PhOH conv. (%)	9.8	16.1	17.4	23.1	22.6
<i>S</i> <sub>hydrox</sub> (%)	61.2	59.8	65.7	77.7	76.6
Product selec. (%)					
HQ	40.2	30.1	28.6	28.1	24.1
BQ	2.3	1.3	1.0	2.0	7.1
CAT	57.5	68.6	70.4	69.9	68.8
CAT/HQ	1.4	2.3	2.5	2.5	2.8
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> eff. (%)	6.3	18.4	32.8	50.2	59.4

Reaction conditions: Reaction temperature=70 °C, Reaction time=3 h, PhOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(mol)=3, PhOH/Catalyst(wt)=50

유기산이 많이 생성되었다[31]. 따라서 기공이 0.74나 0.77 nm로 큰 Y나 Beta 제올라이트가 담체로 바람직하다.

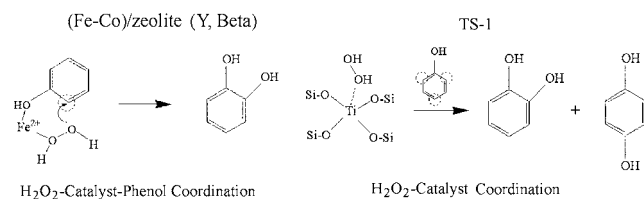
Table 3에는 (Fe, Co)/NaBeta 촉매에서 용매(물)와 페놀의 무게 비를 30까지 바꾸어 가며 조사한 수산화 반응의 결과를 정리하였다. 용매 즉, 물을 넣어주지 않은 조건(물/페놀의 무게 비는 0이나 50 wt% 과산화수소수를 반응물로 사용했으므로 실질적인 물/페놀의 무게 비는 0.2임)에서 페놀의 전환율은 9.8%, 수산화 반응에 대한 선택도는 61.2%, 카테콜에 대한 선택도는 57.5%, CAT/HQ의 생성비는 1.4, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>eff는 6.3%이었다. 물을 용매로 넣어줄 때보다 반응 결과가 좋지 않았다. 물을 넣어주어 물/페놀의 비가 1과 3인 조건에서는 페놀의 전환율이 16~17%로서 물을 넣어주지 않았을 때보다 수산화 반응이 많이 진행되었다. 물/페놀의 비가 6 이상이면 전환율과 선택도가 최대가 된다. 물을 많이 넣어주어 물/페놀의 비가 30이 되어도 반응 결과는 물/페놀 비가 6일 때와 거의 비슷하다. 그러나 생성물을 분리할 때 물을 감압증류하는데 시간과 경비가 많이 들어 바람직하지 않다. 따라서 물/페놀의 비가 6인 조건이 전환율도 높고 생성물 분리도 유리하여 적절한 반응 조건이다.

페놀과 촉매와 무게 비를 바꾸어 실험한 결과를 Table 4에 정리하였다. 페놀/촉매의 무게 비가 50일 때 페놀의 전환율은 23.1%, 수산화 반응에 대한 선택도는 77.7%, 카테콜에 대한 선택도는 69.9%, CAT/HQ 생성비는 2.5, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>eff는 50.2%로서 반응 결과가 가장 좋았다. 촉매를 상대적으로 많이 넣어 페놀/촉매의 무게 비가 10이면 페놀의 전환율은 18.3%, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>eff는 36.5%로 도리어 낮았다. 이처럼 반응물에 비해 촉매를 많이 사용하면 페놀의 전환율이 감소한다. 이는 기존의 논문[24]에 발표된 것처럼 촉매에서 수산화 반응이 진행되기보다 과산화수소의 분해 반응이 주로 진행되기 때문으로 설명

**Table 4. Effect of the ratio of PhOH/Catalyst over (Fe, Co)/NaBeta**

PhOH/catalyst (wt)	100	50	10
PhOH conv. (%)	21.1	23.1	18.3
$S_{hydrox}$ (%)	75.3	77.7	74.1
Product selec. (%)			
HQ	27.2	28.1	26.5
BQ	4.4	2.0	1.3
CAT	68.4	69.9	72.2
CAT/HQ	2.5	2.5	2.7
$H_2O_2$ eff. (%)	41.5	50.2	36.5

Reaction conditions: Reaction temperature=70 °C, Reaction time=3 h, PhOH/ $H_2O_2$ (mol)=3, Water/PhOH(wt)=6

**Scheme 2. Coordination of reactants over (Fe, Co)/zeolite and TS-1 in the formation of catechol.****Table 5. Regeneration of (Fe, Co)/HUSY**

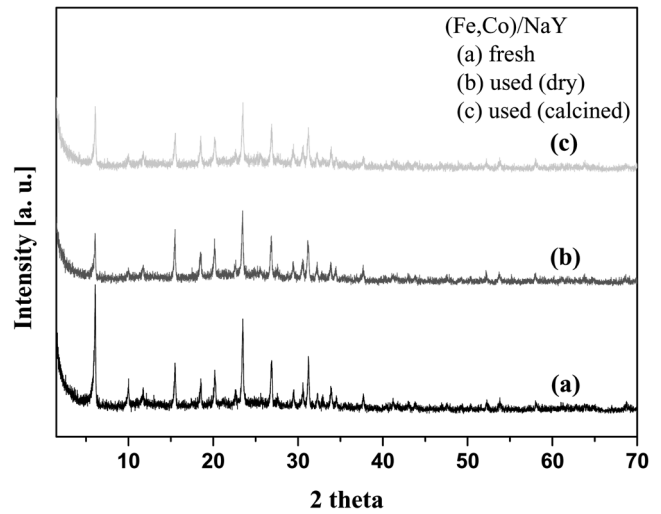
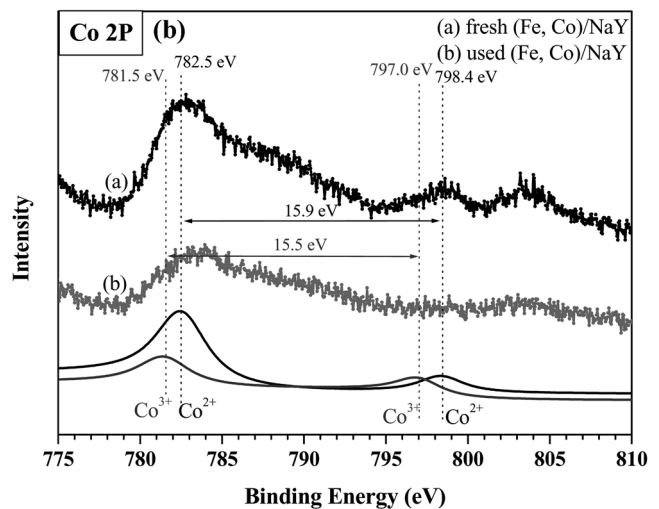
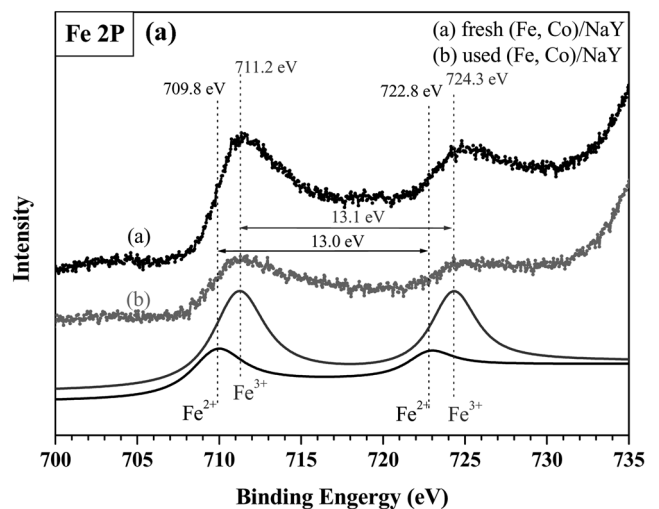
Water/PhOH	Fresh	1st	2nd	3rd	4th
PhOH conv. (%)	23.3	23.7	21.7	21.9	21.2
$S_{hydrox}$ (%)	79.9	78.1	78.1	78.8	78.7
Product selec. (%)					
HQ	29.8	27.4	23.7	24.4	24.0
BQ	1.5	2.0	4.6	4.4	4.7
CAT	68.7	70.6	71.7	71.2	71.4
CAT/HQ	2.3	2.6	3.0	2.9	3.0
Reaction time	4	4	4	4	5
PhOH/catalyst	50	50	69	50	50
$H_2O_2$ eff. (%)	54.0	49.9	47.0	46.5	46.0

Regeneration conditions: filter and wash water → dry and calcination 450 °C, 5 h in air

Reaction condition: Reaction temperature=70 °C, Reaction time=4 h, PhOH/ $H_2O_2$ (mol)=3, Water/PhOH(wt)=6

할 수 있다. 페놀/촉매의 무게비가 증가하면 카테콜에 대한 선택도가 높아져 CAT/HQ의 생성비가 조금 커진다. 촉매 사용량이 많아지면 Scheme 2에 보인 반응이 증진되기 때문이다.

수산화 반응에 사용한 (Fe, Co)/HUSY 촉매를 1~4회 재생한 후 평가한 결과를 Table 5에 정리하였다. 사용한 촉매를 물로 세척하고 건조하여 소성하면 촉매 성능이 재생되었다. 4회까지 재생하여도 촉매 성능이 크게 저하되지 않았다. 활성 금속인 철과 코발트가 제올라이트의 세공 안에 안정하게 담지되어 있기 때문이다. (Fe, Co)/NaY 촉매의 반응 전 후 XRD 패턴을 Fig. 2에 비교하였다. 반응에 사용한 후나 재생처리한 후에도 제올라이트 NaY의 결정성은 계속 유지되었다. 제올라이트 촉매의 성능이 재생 후에도 그대로 유지되었던 결과(Table 5)는 제올라이트의 구조가 그대로 유지되어 제올라

**Fig. 2. XRD pattern of fresh and used (Fe, Co)/NaY.****Fig. 3. XPS of fresh and used (Fe, Co)/NaY. (a) XPS of Fe 2p over fresh and used (Fe, Co)/NaY, (b) XPS of Co 2p over fresh and used (Fe, Co)/NaY.**

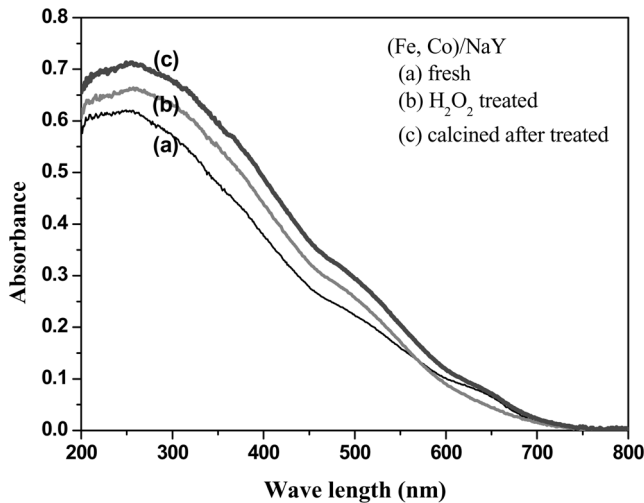


Fig. 4. UV-VIS spectral change of (Fe, Co)/NaY after  $H_2O_2$  treatment. Reaction conditions:  $H_2O_2$  treatment temperature:  $70^\circ C$ ,  $0.78 M$   $H_2O_2$  solution, Calcination:  $450^\circ C$  4 h in air.

이트 기공 안에서 촉매 반응이 잘 진행될 수 있기 때문이다.

Fig. 3에 수산화 반응에 사용하기 전 후에 그린 (Fe, Co)/NaY 촉매의 XPS 스펙트럼을 보였다. 과산화수소를 이용한 페놀의 수산화 반응에서 산화 환원 반응에 촉매로서 기여할 수 있도록 제올라이트 세공에 담지된 철은  $Fe^{2+}$ 와  $Fe^{3+}$ 의 상태로 섞여 존재하였으며, 코발트 역시  $Co^{2+}$ 와  $Co^{3+}$  상태로 섞여 있었다.

새 촉매, 과산화수소를 처리한 촉매, 처리 후에 소성한 촉매의 UV-VIS DRS 스펙트럼을 Fig. 4에 나타내었다. 과산화수소를 처리하면 촉매의 특성이 달라졌다. 250~300 nm 범위에서 폭 넓은 전하 이동 전이(charge transfer transition) 흡수밴드가 나타난다. 이는 정 팔면체 배위 구조의  $Fe^{3+}$ 이 덩어리진 철 산화물 클러스터가 촉매 안에 들어 있음을 보여준다. 또한, 450~550 nm에서 나타나는 spin and symmetry forbidden transition에 기인한 폭 넓은 흡수밴드는 촉매에  $Fe_2O_3$  입자에서 나타난다. 과산화수소로 처리하면  $Fe_2O_3$ 의 클러스터가 많아져서 이 두 흡수밴드의 폭이 넓어지고 커진다. 또한, 소성 후에도 이 흡수밴드가 커지는 현상은 과산화수소로 처리할 때 수산화 철이 생성되고 이들이 소성 중에  $Fe_2O_3$ 로 변화되는 데 기인한다.

#### 4. 결 론

(Fe, Co)/NaBeta, (Fe, Co)/NaY, (Fe, Co)/HUSY 촉매에서 과산화수소로 페놀을 수산화하여 카테콜을 합성하는 반응의 조사 결과에서 다음 결론을 얻었다. (Fe, Co)/NaBeta 촉매에서는 반응온도  $70^\circ C$ , 페놀/과산화수소 몰비 3, 페놀/촉매 무게비 50, 물/페놀 무게비 6인 조건에서 페놀의 전환율이 23.1%, 수산화 반응에 대한 선택도가 77.7%, 카테콜에 대한 선택도가 69.9%, CAT/HQ 생성비가 2.5,  $H_2O_{2,eff}$ 이 50.2%로서 반응 결과가 가장 좋았다. 세공이 12개 산소 원자 고리로 이루어진 Beta와 Y 제올라이트로 만든 (Fe, Co)/zeolite 촉매는 기공이 작아서 물질 전달이 느린 TS-1 촉매보다 카테콜에 대한 선택성이 높았다. 제올라이트 안에 담지된  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ 에 과산화수소 라디칼과 페놀이 동시에 배위될 수 있어 페놀의 오토 위치의 수산화 반응이 잘 진행되기 때문이라 설명하였다. (Fe, Co)/zeolite

촉매는 재생하여도 결정구조가 유지되므로 재생 후에도 촉매 활성 역시 그대로 유지되었다.

#### 감 사

이 연구는 한국과학재단 기초과학연구사업(과제번호 R01-2003-000-10069-0)의 일환으로 수행되었습니다.

#### 참고문헌

1. Neta, P. and Fessenden, R. W., "Hydroxyl Radical Reactions with Phenols and Anilines as Studied by Electron Spin Resonance," *J. Phys. Chem.*, **78**(5), 523-529(1974).
2. Ogata, Y., Urasaki, I., Nagura, K. and Satomi, N., "Kinetics of the Aromatic Hydroxylation with Permonophosphoric Acid," *Tetrahedron*, **30**(17), 3021-3025(1974).
3. Steenken, S. and O'Neill, P., "Oxidative Demethoxylation of Methoxylated Phenols and Hydroxybenzoic Acids by the Hydroxyl Radical. An in situ Electron Spin Resonance, Conductometric Pulse Radiolysis and Product Analysis Study," *J. Phys. Chem.*, **81**(6), 505-508(1977).
4. Hamilton, G. A., Hamfin, J. W. and Friedman, J. P., "The Hydroxylation of Aromatic Compounds by Hydrogen Peroxide in the Presence of Catalytic Amounts of Ferric Ion and Catechol. Product Studies, Mechanism and Relation to Some Enzymic Reaction," *J. Am. Chem. Soc.*, **88**(22), 5269-5275(1966).
5. Walling, C. and Johnson, R. A., "Fenton's Reagent. V. Hydroxylation and Side-Chain Cleavage of Aromatics," *J. Am. Chem. Soc.*, **97**(2), 363-367(1975).
6. Ai, M., "The Relationship between the Oxidation Activity and the Basicity of Modified  $Co_3O_4$  Catalysts," *J. Catal.*, **54**(2), 223-229(1978).
7. Rakshe, B., Ramaswamy, V., Hegde, S. G., Vetrivel, R. and Ramaswamy, A. V., "Crystalline, Microporous Zirconium Silicates with MFI Structure," *Catal. Lett.*, **45**(1), 41-50(1997).
8. Goldstein, S., Czapski, G. and Robani, J., "Oxidation of Phenol by Radiolytically Generated  $\cdot OH$  and Chemically Generated  $SO_4^{\cdot -}$  a Distinction between  $\cdot OH$  Transfer and Hole Oxidation in the Photolysis of  $TiO_2$  Colloid Solution," *J. Phys. Chem.*, **98**(26), 6586-6591(1994).
9. Zhu, K., Liu, C., Ye, X. and Wu, Y., "Catalysis of Hydrotalcite-like Compounds in Liquid Phase Oxidation: (I) Phenol Hydroxylation," *Appl. Catal. A*, **168**(2), 365-372(1998).
10. Dubey, A., Rives, V. and Kannan, S., "Catalytic Hydroxylation of Phenol over Ternary Hydrotalcites Containing Cu, Ni and Al," *J. Mol. Catal. A*, **181**(2), 151-160(2002).
11. Esposito, A., Taramasso, M. and Neri, C., "Hydroxylating Aromatic Hydrocarbons," US Patent. No. 4,396,783(1983).
12. Thangaraj, A., Kumar, R. and Ratnasamy, P., "Catalytic Properties of Crystalline Titanium Silicalites. II. Hydroxylation of Phenol with Hydrogen Peroxide over TS-1 Zeolites," *J. Catal.*, **131**(1), 294-297(1991).
13. Martens, J. A., Buskens, P., Jacobs, P. A., van der Pol, A., van Hooff, J. H. C., Ferrini, C., Kouwenhoven, H. W., Kooyman, P. J. and van Bekkum, H., "Hydroxylation of Phenol with Hydrogen Peroxide on EUROT-1 Catalyst," *Appl. Catal. A*, **99**(1), 71-84(1993).

14. Arends, I. W. C. E., Sheldon, R. A., Wallau, M. and Schuchardt, U., "Oxidative Transformation of Organic Compounds Mediated by Redox Molecular Sieves," *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36**(11), 1145-1163(1997).
15. Reddy, J. S., Sivasanker, S. and Ratnasamy, P., "Hydroxylation of Phenol over TS-2, a Titanium Silicate Molecular Sieve," *J. Mol. Catal. A*, **71**(3), 373-381(1992).
16. Camblor, M. A., Constantini, M., Corma, A., Esteve, P., Gilbert, L., Martinez, A. and Valencia, S., "A New Highly Efficient Method for the Synthesis of Ti-Beta Zeolite Oxidation Catalyst," *Appl. Catal. A*, **133**(2), L185-L189(1995).
17. Wilkenhöner, U., Langhendries, G., van Laar, F., Baron, G. V., Gammon, D. W., Jacobs, P. A. and van Steen, E., "Influence of Pore and Crystal Size of Crystalline Titanosilicates on Phenol Hydroxylation in Different Solvents," *J. Catal.*, **203**(1), 201-212(2001).
18. Hari, P. R., Rao, P. and Ramaswamy, A. V., "Catalytic Hydroxylation of Phenol over a Vanadium Silicate Molecular Sieve with MEL Structure," *Appl. Catal., A*, **93**(2), 123-130(1993).
19. Chou, B., Tsai, J. L. and Cheng, S., "Cu-Substituted Molecular Sieves as Liquid Phase Oxidation Catalysts," *Micropor. Mesopor. Mater.*, **48**(3), 309-317(2001).
20. Awate, S. V., Waghmode, S. B., Patil, K. R., Agashe, M. S. and Joshi P. N., "Influence of Preparation Parameters on Characteristics of Zirconia-Pillared Clay using Ultrasonic Technique and its Catalytic Performance in Phenol Hydroxylation Reaction," *Korean J. Chem. Eng.*, **18**(2), 257-262(2001).
21. Lee, C. W., Ahn, D. H., Wang, B., Hwang, J. S. and Park, S.-E., "Hydroxylation of Phenol over Surface Functionalized MCM-41 Supported Metal Catalyst," *Micropor. Mesopor. Mater.*, **44**, 587-594(2001).
22. Zhao, W., Luo, Y., Deng, P. and Li, Q., "Synthesis of Fe-MCM-48 and Its Catalytic Performance in Phenol Hydroxylation," *Catal. Lett.*, **73**(4), 199-202(2001).
23. Norena-Franco, L., Hernandez-Perez, I., Aguilar-Pliego, J. and Maubert-Franco, A., "Selective Hydroxylation of Phenol Employing Cu-MCM-41 Catalysts," *Catal. Today*, **75**(2), 189-195(2002).
24. 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  $H_2O_2$ ," *J. Mol. Catal. A*, **230**(2), 143-150(2005).
25. 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*, **207**(2), 267-271(2001).
26. Zhang, H., Zhang, X., Ding, Y., Yan, L., Ren, T. and Suo, J., "Hydroxylation of Phenol Catalyzed by Copper Keggin-type Heteropoly Compounds with Hydrogen Peroxide," *New J. Chem.*, **26**(1), 376-377(2002).
27. Jeong, H.-C., Shim, I.-W., Choi, K. Y., Lee, J. K., Park, J.-N. and Lee, C. W., "Hydroxylation of Phenol with  $H_2O_2$  over Transition Metal Containing Nano-Sized Hollow Core Mesoporous Shell Carbon Catalyst," *Korean J. Chem. Eng.*, **22**(5), 657-660(2005).
28. Yokoi, T., Wu, P. and Tatsumi, T., "Para-selectivity Enhancement by Coexistent Molecules in Phenol Hydroxylation over TS-1/ $H_2O_2$  System," *Catal. Commun.*, **4**(1), 11-15(2003).
29. Park, J.-N., Wang, J., Choi, K. Y., Dong, W.-Y., Hong, S.-I. and Lee, C. W., "Hydroxylation of Phenol with  $H_2O_2$  over  $Fe^{2+}$  and/or  $Co^{2+}$  Ion-Exchanged NaY Catalyst in the Fixed-bed Flow Reactor," *J. Mol. Catal. A*, **247**(1), 73-79(2006).
30. Wang, J., Park, J.-N., Wei, X.-Y. and Lee, C. W., "Room-Temperature Heterogeneous Hydroxylation of Phenol with Hydrogen Peroxide Over  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  Ion-Exchanged NaY Zeolite," *Chem. Commun.*, **5**, 628-629(2003).
31. Wang, J., Park, J.-N., Jeong, H.-C., Choi, K.-S., Wei, X.-Y., Hong, S.-I. and Lee, C. W., " $Cu^{2+}$ -Exchanged Zeolites as Catalysts for Phenol Hydroxylation with Hydrogen Peroxide," *Energy & Fuels*, **18**(2), 470-476(2004).