

# [Hmim][PF<sub>6</sub>]를 사용한 벤질 알코올의 호기성 산화반응용 팔라듐은 차콜 촉매 제조

추연준 · 유계상<sup>†</sup>

서울과학기술대학교 화공생명공학과  
(2014년 6월 20일 접수, 2014년 7월 8일 심사, 2014년 7월 14일 채택)

## Synthesis of Pd-Ag on Charcoal Catalyst for Aerobic Benzyl Alcohol Oxidation Using [Hmim][PF<sub>6</sub>]

Yunjun Choo and Kye Sang Yoo<sup>†</sup>

Department of Chemical & Biomolecular Engineering, Seoul National University of Science & Technology, Seoul 139-743, Korea  
(Received June 20, 2014; Revised July 8, 2014; Accepted July 14, 2014)

### 초 록

호기성 벤질 알코올 산화반응용 상용촉매 개발을 위하여 팔라듐이 담지된 차콜 입자를 제조하였다. 특히 촉매의 팔라듐 분산도를 높이기 위해서 상온 이온성액체 중 하나인 [Hmim][PF<sub>6</sub>]을 기능성 용매로 사용하여 입자를 합성하였다. 다양한 농도의 팔라듐을 함침하여 제조된 입자의 반응성을 측정한 결과 7.5 wt%의 촉매가 가장 우수한 반응 활성과 안정성을 나타내었다. 또한 조촉매로서 다양한 농도의 은입자를 함침하여 촉매를 제조하였다. 동일한 반응조건에서 팔라듐과 은의 질량 비율이 9 : 1인 촉매가 높은 금속 분산도로 인하여 가장 반응성이 우수하였다.

### Abstract

Pd on charcoal particles were prepared by wet impregnation to develop commercial catalyst for aerobic benzyl alcohol oxidation. Especially, one of room temperature ionic liquids, [Hmim][PF<sub>6</sub>], was used as an effective solvent in the synthesis to improve the metal dispersion of the catalysts. Among the Pd/Charcoal with various Pd concentrations, 7.5 wt% catalyst showed the higher catalytic activity and stability. Moreover, Ag was used as a promoter with various ratios in catalyst preparation. Under identical reaction conditions, the catalyst with 9 : 1 of Pd and Ag weight ratios was most active due to higher metal dispersion.

**Keywords:** Pd-Ag on Charcoal, [Hmim][PF<sub>6</sub>], Aerobic benzyl alcohol oxidation

## 1. 서 론

유기합성 방법 중 하나인 선택적 알코올 산화반응의 반응물인 aldehydes와 ketones은 의약품, 농약 및 향수 등 다양한 제품의 원료로 사용되고 있다[1-3]. 그중 방향족 알코올의 산화반응 공정 개발을 위한 실험실 규모의 model 반응으로 benzyl alcohol oxidation이 사용된다. 하지만 기존 공정에서는 hypochlorite[4], chromium(VI) oxide[5], dichromate[6], manganese(IV) oxide[7] and permanganate[8] 등 환경에 유해한 산화제가 사용되고 있다. 따라서 기존의 산화제를 대체할 수 있는 친환경 산화제로 산소를 이용한 산화반응 연구에 관심을 가지고 있다. 이와 같은 호기성 알코올 벤젠의 산화반응을 개발하기 위해 전이금속을 이용한 촉매반응 연구가 진행되고 있다[9-11]. 여러 가

지 전이금속 중에서 금과 팔라듐계 촉매가 우수한 반응성을 보이는 것으로 알려져 있다[12-18].

다양한 화학공정에서 사용되는 촉매 물질인 팔라듐은 수소화/탈수소화 반응, 저온 자동차 배기오염물질 제거 및 석유 크래킹 반응에 사용되고 있다[19-21]. 특히 최근 발표되고 있는 연구에 의하면 팔라듐 입자의 모양이나 크기가 촉매활성에 영향을 미친다[22-25]. 따라서 팔라듐을 기반으로 촉매를 사용할 경우 반응에 따라서는 입자의 크기나 모양이 반응활성을 결정하는 데 중요한 요인으로 작용한다. 이를 위하여 유기용매 및 계면활성제를 사용하여 다양한 모양의 팔라듐을 합성하는 연구가 진행되고 있다. 하지만 유기용매의 경우 환경에 부정적 영향을 미치므로 새로운 친환경 용매로서 이온성액체가 관심을 받고 있다. 이온성액체는 이온만으로 이루어진 액체로서 일반적으로 질소를 포함하는 양이온과 이보다 적은 음이온으로 이루어져 있다. 이러한 구조에 의해 낮은 용융점, 열적안정성, 낮은 휘발성, 높은 이온전도성을 가지고 있으며 금속, 유기물 및 유기금속에 대한 높은 용해성을 가지는 특성을 가지고 있다[26,27].

이에 본 연구에서는 상업용으로 직접사용이 가능한 탄소지지체인 charcoal을 이용하여 팔라듐계 촉매를 제조하고 이를 호기성 benzyl

<sup>†</sup> Corresponding Author: Seoul National University of Science & Technology, Department of Chemical & Biomolecular Engineering, 232 Gongneung-ro, Nowon-gu, Seoul 139-743, Korea  
Tel: +82-2-970-6602 e-mail: kyoo@seoultech.ac.kr

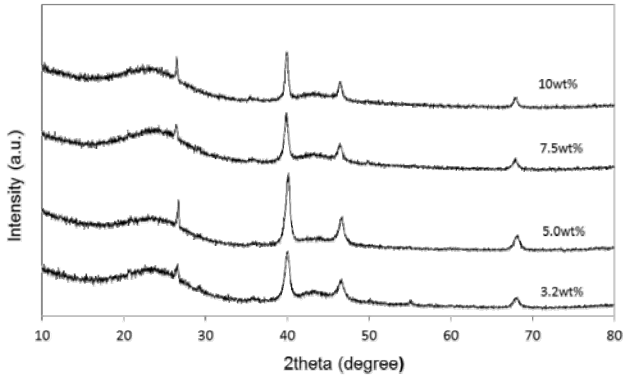


Figure 1. XRD patterns of Pd/Charcoal particles prepared with various Pd concentrations after calcination at 300 °C.

alcohol oxidation에 촉매로 사용하였다. 특히 이전의 연구에서 우수한 기능성용매로 선정된 [Hmim][PF<sub>6</sub>]를 이용하여 촉매를 합성하였다 [28]. 더불어 조촉매로서 은입자를 첨가하여 benzyl alcohol의 산화반응에서 최대의 전환율을 얻을 수 있는 최적의 촉매를 규명하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 촉매 제조

탄소 담지 팔라듐 촉매의 제조는 50 mL 비커에 증류수 10.5 mL와 Sodium palladium tetrachloride (Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>, 99.8%, Sigma-aldrich)를 0.15 g을 혼합하여 수용액을 제조하며, 조촉매로 은 담지 촉매의 경우 silver nitrate (AgNO<sub>3</sub>, 99.8%, Sigma-aldrich)를 정해진 질량비에 맞게 추가로 첨가하여 혼합 수용액을 제조한다. 다른 50 mL 비커에는 증류수 4.5 mL에 sodium borohydride (NaBH<sub>4</sub>, 99%, Sigma-aldrich) 0.020 g을 혼합하여 환원제를 제조한다. 이후 일정한 교반속도를 유지하면서 제조된 혼합 수용액과 정해진 비율의 [Hmim][PF<sub>6</sub>] (97%, C-Try, Korea)를 혼합하였다. Charcoal (Sigma-aldrich) 1.5 g을 취하여 교반 중인 혼합용액에 첨가한다. 교반속도를 동일하게 유지하면서 혼합용액에 Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>와 몰비로 1 : 1인 환원제(NaBH<sub>4</sub>)를 녹인 환원제를 1 mL씩 취하여 한 방울씩 첨가한다. 침전된 촉매 분말은 증류수를 이용하여 세척한 후 오븐에서 100 °C에서 건조한 후 2 h 동안 300 °C에서 소성하여 분말을 얻었다.

### 2.2. 촉매 특성분석

제조된 분말의 결정구조와 결정화도를 알아보기 위하여 X선 회절분석을 수행하였으며, 측정장비로는 CuKα 회절(wavelength = 1.5406 Å)을 이용하는 Rigaku Denki사의 powder X-선 회절분석기(D/max = IIIC)를 사용하였다. 입자의 구조적인 특성은 비표면적 분석기(BELSORP-MINI II, Bel Co.)를 사용하여 77 K에서의 질소흡착등온법을 통해 측정하였다. 모든 시료는 150 °C에서 2 h 동안 He으로 전처리 시킨 후 분석을 수행하였다. 제조된 입자의 형상을 확인하기 위하여 전계방사현미경주사 전자현미경(JSM-6700F, JEOL Ltd.)을 사용하여 분석하였다. 또한 촉매 입자의 금속 분산도 측정을 위하여 CO 화학흡착법을 이용하여 분석하였다. 분석은 상온에서 펄스흐름법으로 촉매분석기(BELCAT-B, BEL Co.)를 이용하여 수행하였다.

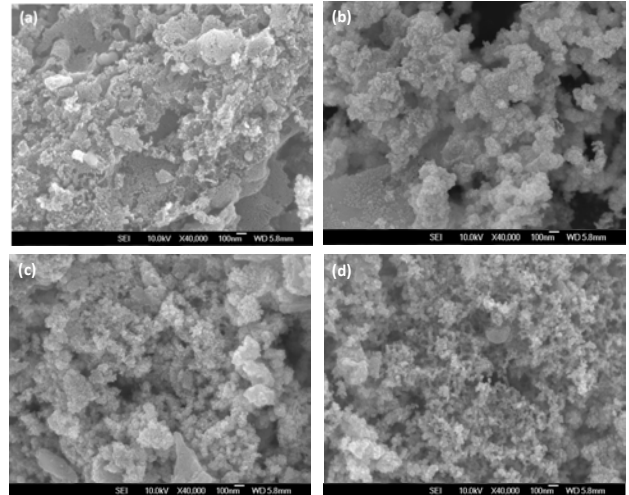


Figure 2. SEM image of Pd/Charcoal particles prepared with various Pd concentrations after calcination at 300 °C : (a) 3.2 wt%, (b) 5.0 wt%, (c) 7.5 wt%, (d) 10 wt%.

### 2.3. benzyl alcohol 산화반응

제조된 촉매의 반응성을 알아보기 위하여 condenser, water bath, thermocouple, magnetic stirrer가 연결된 반응기(둥근플라스크)에서 80 °C를 유지하며 실험을 진행하였다. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 수용액 25 mL (0.55 mol) 과 이온성 액체별 촉매입자 0.02 g의 혼합물에 Benzyl Alcohol 0.48 mL (20000 ppm)를 넣고 80 °C에서 800 rpm으로 4 h 동안 교반시켰다. 이후 20 mL/min의 유속으로 산소를 공급하여 호기성 산화반응을 진행하였다. 이후 반응 시간 별로 샘플을 추출하여 가스크로마토그래피(YL6500GC, FID, HP-5 column)를 사용하여 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

팔라듐의 농도가 반응활성에 미치는 영향을 관찰하기 위해서 팔라듐의 농도를 변화시키며 Pd/Charcoal 촉매를 제조하였다. 우선 XRD 분석을 통해 제조된 촉매의 결정도를 측정하였다. 측정된 XRD 결과는 Figure 1에 제시하였다. 팔라듐의 농도에 따른 촉매입자의 결정구조는 모든 샘플에서 동일하게 관찰되었다. 300 °C에서 소성한 촉매들 모두 순수한 fcc 결정구조를 가지는 팔라듐에 해당하는 peak가 측정되었으며 각각 (111), (200), 그리고 (220) 결정면을 나타내고 있다. 또한 2θ가 약 25°와 44°에서 카본블랙의 결정면에 해당하는 peak가 관찰되었다.

다양한 팔라듐 농도를 가지는 입자들의 물리적 특성을 분석하여 Table 1에 나타내었다. 비표면적의 경우 팔라듐의 담지량이 증가할수록 감소하는 것으로 관찰되었다. 동일한 경향이 기공부피에서도 나타났다. 이는 Charcoal 표면에 담지된 팔라듐의 영향으로 비표면적과 기공부피가 감소하는 것으로 사료된다. 하지만 기공크기의 경우에는 담지된 팔라듐의 농도에 커다란 영향이 없는 것으로 측정되었다. 제조된 입자의 형상을 관찰하기 위하여 주사전자현미경을 이용하여 분석하였고 이를 Figure 2에 도시하였다. 3.2 wt%의 팔라듐이 담지된 입자의 경우 상대적으로 입자의 모양이 불규칙적이고 크기가 커다란 것으로 관찰되었다. 팔라듐의 담지량이 증가할수록 입자의 크기가 감소하며 상대적으로 균일하게 되는 것이 관찰되었다. 이는 담지 후 charcoal의 미세구조가 담지된 금속의 영향으로 변하게 되는 것으로 사료된다.

**Table 1. Structural Properties of Pd/Charcoal Particles Prepared with Various Pd Concentrations after Calcination at 300 °C**

Pd concentration (wt%)	Surface area (m <sup>2</sup> /g)	Pore volume (cc/g)	Pore diameter (nm)
3.2	607.0	0.313	2.06
5.0	594.6	0.299	2.09
7.5	554.6	0.259	2.01
10.0	488.8	0.237	1.93

**Table 2. Structural Properties of Pd-Ag/Charcoal Particles Prepared with Various Pd and Ag Weight Ratios after Calcination at 300 °C**

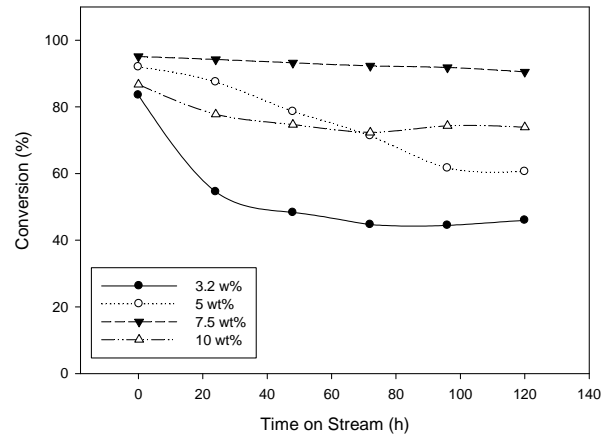
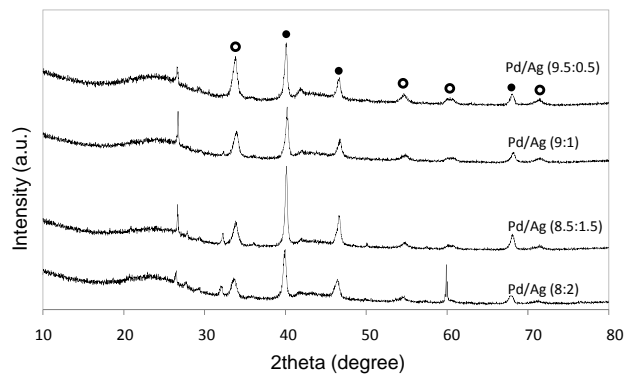
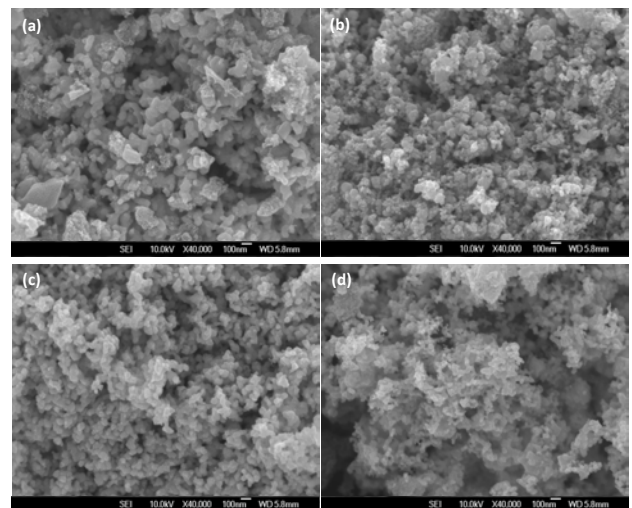
Pd : Ag ratio*	Surface area (m <sup>2</sup> /g)	Pore volume (cc/g)	Pore diameter (nm)
8.0 : 2.0	441.4	0.227	2.05
8.5 : 1.5	534.9	0.254	2.03
9.0 : 1.0	569.1	0.261	2.07
9.5 : 0.5	556.7	0.259	2.11

\* total wt% of metals is 7.5%

이와 같은 영향으로 지지체의 비표면적과 기공부피가 변화되는 결과가 측정되었다.

호기성 산화반응에 팔라듐의 담지량이 미치는 영향을 규명하기 위해서 동일한 실험조건에서 벤질알코올의 산화반응을 수행하였다. Figure 3에 도시한 바와 같이 팔라듐의 담지량에 따라서 반응활성이 크게 변화는 것을 알 수 있었다. 가장 담지량의 적은 3.2 wt% 촉매의 경우 초기 활성은 나쁘지 않았으나 시간에 따라 활성도가 떨어지는 것으로 관찰되었다. 담지량이 5 wt% 촉매의 경우에서 반응 시간에 따라 반응성이 서서히 감소하였다. 하지만 7.5 wt% 촉매의 경우에는 반응시간에 상관없이 높은 반응활성과 안정도를 보였다. 이는 높은 반응점과 상대적으로 우수한 비표면적에 기인한다고 볼 수 있다. 실제로 10 wt% 촉매의 경우 7.5 wt% 촉매에 비해 낮은 반응 활성을 보였다. 이는 높은 담지량으로 인하여 촉매의 낮은 비표면적에 그 원인이 있다고 사료된다.

조촉매의 역할을 규명하기 위하여 다양한 농도의 은입자를 팔라듐과 동시에 담지하여 촉매를 제조하였다. 상기의 실험에서 가장 우수한 금속담지량은 7.5 wt%를 유지하면서 팔라듐과 은의 질량비를 조절하였다. 제조된 촉매의 결정구조를 측정하기 위하여 XRD 분석을 수행한 후, Figure 4에 도시하였다. 두 금속에 비해 따른 촉매의 결정구조의 차이는 크게 관찰되지 않았다. 다만 금속 담지량의 비율에 따라 결정면에 해당하는 peak의 크기 비에는 차이가 나타났다. 특히 은의 담지량이 가장 높은 촉매의 경우 은 입자에 해당하는 peak가 선명하게 발견되었다. 상기의 촉매들의 구조적 특성을 분석하기 위하여 질소흡착법을 이용하여 여러가지 물성을 측정하여 Table 2에 제시하였다. 흥미롭게도 은의 비율이 가장 높은 촉매(8.0 : 2.0)의 비표면적과 기공부피를 제외하고는 유사한 특성을 나타내었다. 이는 조촉매로서의 소량의 은농도는 촉매의 구조에 미미한 영향을 미치는 것으로 판단된다. 주사전자현미경을 이용한 촉매의 특성분석에서도 유사한 경향이 관찰되었다. Figure 5에 도시한 바와 같이 입자들이 크기나 구조에 커다란 차이점이 없음을 알 수 있다. 다만 은의 비율이 가장 높

**Figure 3. Catalytic activity of Pd/Charcoal particles with various Pd concentrations after calcination at 300 °C : (a) 3.2 wt%, (b) 5.0 wt%, (c) 7.5 wt%, (d) 10 wt%.****Figure 4. XRD patterns of Pd-Ag/Charcoal particles prepared with various Pd (solid) and Ag (circle) weight ratios after calcination at 300 °C.****Figure 5. SEM image of Pd-Ag/Charcoal particles prepared with various Pd and Ag weight ratios after calcination at 300 °C : (a) 8.0 : 2.0, (b) 8.5 : 2.5, (c) 9.0 : 1.0, (d) 9.5 : 0.5.**

은 촉매는 상대적으로 커다란 입자를 형성하였고, 은의 비율이 가장 낮은 촉매는 다소 작은 입자가 형성됨이 관찰되었다.

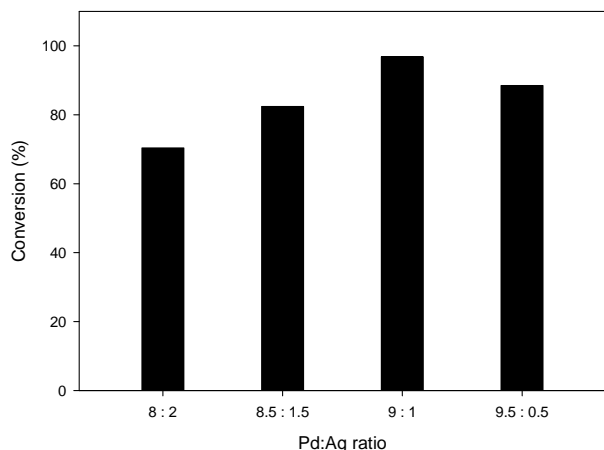


Figure 6. Catalytic activity of Pd-Ag/Charcoal particles prepared with various Pd and Ag weight ratios after calcination at 300 °C.

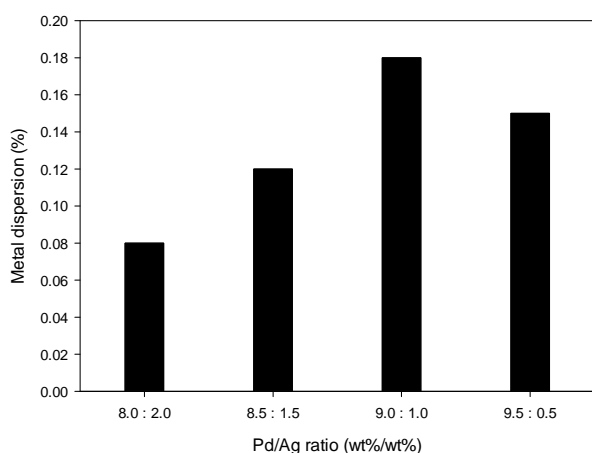


Figure 7. Metal dispersion of Pd/TiO<sub>2</sub> particles with various Pd and Ag ratio after calcination at 300 °C.

조촉매의 영향이 반응활성에 미치는 영향을 평가하기 위하여 벤질 알코올의 산화반응을 수행하였다. 사용된 촉매의 벤질알코올 전환율을 Figure 6에 도시하였다. 동일한 반응조건에서 팔라듐과 은의 함유비가 9 : 1인 촉매가 가장 우수한 반응성을 나타내었다. 이는 산화반응에 주요 반응체인 팔라듐의 분산도에 기인한다고 판단된다. 조촉매로 사용된 은입자가 지지체 위에 담지된 금속입자의 분산도에 영향을 미치는 것이다. Figure 7에 제시한 바와 같이 금속의 분산도가 은 입자의 비율에 영향을 주는 것으로 측정되었다. 이와 같은 분산도는 벤질 알코올의 반응성에 직접적인 요인으로 작용됨을 볼 수 있다.

#### 4. 결 론

친환경 공정인 aerobic benzyl alcohol oxidation용 촉매를 개발하기 위해 팔라듐계 차콜 입자를 합성하였다. 최적의 촉매를 규명하기 위해서 다양한 담지량의 촉매를 제조한 후 반응성을 측정하였다. 또한 은 입자를 사용하여 조촉매의 영향이 반응활성에 미치는 영향을 평가하였다. 실제로 최적의 은 담지량 비율이 존재하는 것으로 관찰 되었다. 이와 같은 반응활성의 차이는 촉매의 여러가지 물리화학적 특성

중에 반응활성점으로 작용하는 금속입자의 높은 분산도가 가장 중요한 요소이다. 결론적으로 금속 입자의 분산도가 높은 촉매가 본 산화 반응에 적합한 촉매의 특성임을 알 수 있었다.

#### 감 사

이 연구는 서울과학기술대학교 교내 학술연구비 지원으로 수행되었습니다.

#### References

1. R. A. Sheldon, I. Arends, and A. Dijksman, New developments in catalytic alcohol oxidations for fine chemicals synthesis, *Catal. Today*, **57**, 157-166 (2000).
2. R. A. Sheldon, I. W. C. E. Arends, G. J. T. Brink, and A. Dijksman, Green, catalytic oxidations of alcohols, *Acc. Chem. Res.*, **35**, 774-781 (2002).
3. R. A. Sheldon and J. K. Kochi, Metal-catalyzed oxidation of organic compounds, Academic Press, New York (1981).
4. R. V. Stevens, K. T. Chapman, and H. N. Weller, Convenient and inexpensive procedure for oxidation of secondary alcohols to ketones, *J. Org. Chem.*, **45**, 2030-2032 (1980).
5. J. R. Holum, Study of the chromium (VI) oxide-pyridine complex, *J. Org. Chem.*, **26**, 4814-4816 (1961).
6. D. G. Lee and U. A. Spitzer, Aqueous dichromate oxidation of primary alcohols, *J. Org. Chem.*, **35**, 3589-3590 (1970).
7. R. J. Highet and W. C. Wildman, Solid manganese dioxide as an oxidizing agent, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 4399-4401 (1955).
8. F. M. Menger and C. Lee, Synthetically useful oxidations at solid sodium permanganate surfaces, *Tetrahedron Lett.*, **22**, 1655-1656 (1981).
9. K. Yamaguchi, K. Mori, T. Mizugaki, K. Ebitani, and K. Kaneda, Creation of a monomeric Ru species on the surface of hydroxyapatite as an efficient heterogeneous catalyst for aerobic alcohol oxidation, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 7144-7145 (2000).
10. T. Nishimura, T. Onoue, K. Ohe, and S. Uemura, Palladium (II)-catalyzed oxidation of alcohols to aldehydes and ketones by molecular oxygen, *J. Org. Chem.*, **64**, 6750-6755 (1999).
11. M. Hasan, M. Musawir, P. N. Davey, and I. V. Kozhevnikov, Oxidation of primary alcohols to aldehydes with oxygen catalysed by tetra-n-propylammonium perruthenate, *J. Mol. Catal. A Chem.*, **180**, 77-84 (2002).
12. K. Mori, T. Hara, T. Mizugaki, K. Ebitani, and K. Kaneda, Hydroxyapatite-supported palladium nanoclusters: a highly active heterogeneous catalyst for selective oxidation of alcohols by use of molecular oxygen, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 10657-10666 (2004).
13. A. Abad, P. Concepcion, A. Corma, and H. Garcia, A collaborative effect between gold and a support induces the selective oxidation of alcohols, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 4066-4069 (2005).
14. W. Liu and M. Flytzani-Stephanopoulos, Cu- and Ag-modified cerium oxide catalysts for methane oxidation, *J. Catal.*, **153**, 304-316 (1995).
15. A. Arcadi and S. Di Giuseppe, Recent applications of gold catalysis in organic synthesis, *Curr. Org. Chem.*, **8**, 795-812 (2004).
16. Z. Q. Tian, B. Ren, and D. Y. Wu, Surface-enhanced Raman scat-

- tering: from noble to transition metals and from rough surfaces to ordered nanostructures, *J. Phys. Chem. B.*, **106**, 9463-9483 (2002).
17. P. Vonmatt and A. Pfaltz, Chiral phosphinoaryldihydrooxazoles as ligands in asymmetric catalysis: Pd catalyzed allylic substitution, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **32**, 566-568 (1993).
  18. D. Astruc, F. Lu, and J. R. Aranzaes, Nanoparticles as recyclable catalysts: the frontier between homogeneous and heterogeneous catalysis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 7852-7872 (2005).
  19. M. Fernández-García, A. Martínez-Arias, L. N. Salamanca, J. M. Coronado, J. A. Anderson, J. C. Conesa, and J. Soria, Influence of ceria on Pd activity for the CO + O<sub>2</sub> reaction, *J. Catal.*, **187**, 474-485 (1999).
  20. Y. Nishihata, J. Mizuki, T. Akao, H. Tanaka, M. Uenishi, M. Kimura, T. Okamoto, and N. Hamada, Self-regeneration of a Pd-perovskite catalyst for automotive emissions control, *Nature*, **418**, 164-167 (2002).
  21. J. M. Thomas, B. F. G. Johnson, R. Raja, G. Sankar, and P. A. Midgley, High-performance nanocatalysts for single-step hydrogenations, *Acc. Chem. Res.*, **36**, 20-30 (2003).
  22. R. Narayanan and M. A. El-Sayed, Shape-dependent catalytic activity of platinum nanoparticles in colloidal solution, *Nano Lett.*, **4**, 1343-1348 (2004).
  23. S. E. Habas, H. Lee, V. Radmilovic, G. A. Somorjai, and P. Yang, Shaping binary metal nanocrystals through epitaxial seeded growth, *Nat. Mater.*, **6**, 692-697 (2007).
  24. K. M. Bratlie, H. Lee, K. Komvopoulos, P. Yang, and G. A. Somorjai, Platinum nanoparticle shape effects on benzene hydrogenation selectivity, *Nano Lett.*, **7**, 3097-3101 (2007).
  25. C. Wang, H. Daimon, T. Onodera, T. Koda, and S. Sun, A general approach to the size-and shape-controlled synthesis of platinum nanoparticles and their catalytic reduction of oxygen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 3588-3591 (2008).
  26. P. Wasserscheid and W. Keim, Ionic liquids-new "Solutions" for transition metal catalysis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 3773-3789 (2000).
  27. T. Welton, Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis, *Chem. Rev.*, **99**, 2071-2084 (1999).
  28. J. B. Jeong and K. S. Yoo, Development of hexafluoropropylene hydrogenation with Pd/C particles prepared with 1-hexyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, *Appl. Chem. Eng.*, **24**, 412-415 (2013).