Appl. Chem. Eng., Vol. 25, No. 3, June 2014, 281-285
http://dx.doi.org/10.14478/ace.2014.1028

Original article

호기성 벤질 알코올 산화반응을 위한 팔라듐 이산화티타늄 촉매 개발

조태준 · 유계상†

서울과학기술대학교 화공생명공학과
(2014년 3월 21일 접수, 2014년 4월 1일 심사, 2014년 4월 1일 채택)

Synthesis of Pd/TiO_2 Catalyst for Aerobic Benzyl Alcohol Oxidation

Tae Jun Cho and Kye Sang Yoo†

Department of Chemical & Biomolecular Engineering, Seoul National University of Science & Technology, Seoul, 139-743, Korea
(Received March 21, 2014; Revised April 1, 2014; Accepted April 1, 2014)

호기성 벤질 알코올 산화반응용 촉매로 팔라듐이 담지된 이산화티타늄 입자를 제조하였다. 우선 합성한 이산화티타늄 입자에 10 wt% 팔라듐을 함침한 후, 다양한 온도에서 소성하여 촉매를 제조하였다. 촉매의 비표면적은 소성온도에 따라 변하였는데, 300 ℃에서 소성한 촉매의 비표면적이 가장 높게 측정되었다. 제조된 촉매의 반응 결과 300 ℃에서 소성한 입자가 가장 우수한 반응성능을 보였다. 또한 팔라듐의 농도를 5 wt%에서 15 wt%까지 조절하여 함침한 후 300 ℃에서 소성하여 촉매를 합성하였다. 팔라듐의 농도가 10 wt%인 Pd/TiO_2 입자가 벤질알코올 산화반응에 최적의 촉매로 규명되었다. 이는 상대적으로 높은 촉매의 비표면적 및 팔라듐 분산도에 기인한다.

Pd/TiO_2 particles were prepared by wet impregnation for aerobic benzyl alcohol oxidation. Catalysts were prepared by the impregnation of 10 wt% palladium on TiO_2 after calcination at various temperatures. The surface areas of the catalysts were changed with calcination temperature. The catalyst calcined at 300 ℃ possessed the highest surface areas. Catalytic activity of the prepared samples was examined for aerobic benzyl alcohol oxidation. Among the samples, Pd/TiO_2 calcined at 300 ℃ showed the highest catalytic activity. Moreover, the catalysts with various Pd concentrations from 5 wt% to 15 wt% were prepared to investigate an optimum catalyst. 10 wt% Pd/TiO_2 was the most active in this reaction due to its higher surface areas and metal dispersion.

Keywords: *Pd/TiO_2, aerobic reaction, benzyl alcohol oxidation*

1. 서　　론

전통적으로 알코올을 기반으로 하는 산화반응공정은 저가의 화학물질을 고부가가치 물질로 전화시키는 중요한 유기합성 방법 중 하나로 알려져 있다. 알코올 화합물이 산화반응을 거쳐 aldehydes와 ketones으로 변하는데, 이를 의약품, 농약 및 향수 등 다양한 제품을 생산하는데 사용한다[1-3]. 알코올의 산화반응 중 하나인 benzyl alcohol oxidation은 방향족 알코올의 산화반응 공정 개발을 위한 실험실 규모의 model 반응으로 주로 사용된다. 그리고, 반응 중에는 hypochlorite[4], chromium(VI) oxide[5], dichromate[6], manganese(IV) oxide[7] 및 permanganate[8] 등이 산화제로 사용되고 있다. 하지만, 이와 같은 산화제들을 사용할 경우 환경에 바람직하지 못한 영향을 미치는 문제점이 지적되고 있다. 따라서 기존의 산화제 대신 산소를 이용한 호기성 산화반응에 관심이 모아지고 있다. 최근 호기성 벤질 알코올 산화반응을 촉진하기 위하여 전이금속을 이용한 촉매반응 연구가 진행되고 있다[9-11]. 여러 가지 전이금속 중, 금 또는 팔라듐계 촉매를 이용할 경우 다른 금속촉매에 비하여 높은 반응활성을 보이는 것으로 알려져 있다[12-18].

지금까지 이산화티타늄(TiO_2)은 광촉매나 촉매 지지체 등 다양한 촉매분야에서 널리 사용되고 있다[19]. 특히 작은 입자 크기와 높은 비표면적 및 균일한 세공률(porosity)과 세공크기 분포도(pore size distribution)를 갖는 TiO_2 입자는 높은 촉매활성 및 효율을 보이고 있다. 또한 TiO_2 입자의 결정상 및 결정화 정도는 촉매성능을 결정하는 중요한 요인으로 작용되고 있다. 팔라듐은 여러 가지 화학공정에서 사용되는 촉매 물질로서 수소화/탈수소화 반응, 저온 자동차 배기오염물질 제거 및 석유 크래킹 반응에 사용되고 있다[20-22]. 특히, 주목할 점은 팔라듐 입자의 모양이나 크기가 촉매활성에 영향을 준다는 것이다[23-26]. 따라서 팔라듐을 기반으로 촉매를 사용할 경우, 입자의 크기나 모양이 반응활성을 결정하는데 중요한 요인으로 작용할 수 있다. 이에 본 연구에서는 다양한 조건에서 Pd/TiO_2 입자를 제조하고, 이를

† 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

pISSN: 1225-0112 eISSN: 1228-4505 @ 2014 The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry. All rights reserved.

Table 1. Structural Properties of Pd/TiO_2 Particles with 10 wt% of Pd Concentration Prepared without Ionic Liquids After Calcination at Various Temperatures

Calcination temperature (℃)	Surface area (m^2/g)	Pore volume (cc/g)	Pore diameter (nm)
100	56.4	0.027	1.97
200	43.6	0.022	1.98
300	79.7	0.039	1.96
400	50.5	0.025	1.99
500	46.8	0.020	1.99
600	29.5	0.015	2.01

호기성 benzyl alcohol oxidation 촉매로 사용하였다. 이를 통해 benzyl alcohol의 산화반응에서 최대의 전환율을 얻을 수 있는 최적의 촉매 조건을 찾을 수 있었다.

2. 실 험

2.1. 촉매 제조

이산화티타늄 촉매의 제조를 위해 우선 titanium isopropoxide (97%, Sigma Co.) 25.5 mL에 anhydrous toluene 6 mL를 첨가한 후, 30 min 교반하였다. 교반이 끝난 후, 상기 혼합용액에 methanol (99.5% Daejung Co.) 90 mL를 첨가하여 1 min 교반한 후, 흰색의 침전을 얻었다. 이 혼합용액을 1000 rpm에서 10 min 원심분리를 하여 고체와 액체 층으로 분리하였다. 이후, 상층 용액은 제거하고 분리된 생성물을 거름종이에 담아 다량의 증류수로 세척하며 여과한 후, 건조를 통해 백색입자를 얻었다.

팔라듐 담지 이산화티타늄 촉매를 제조하기 위하여 50 mL 비커에 증류수 10.5 mL와 정해진 양의 Na_2PdCl_4 (99.8%, Sigma-aldrich)을 혼합하여 수용액을 제조하였다. 또한 다른 50 mL비커에는 증류수 4.5 mL에 sodium borohydride (99%, Sigma-aldrich) 0.020 g을 혼합하여 수용액을 제조하였다. 제조된 이산화티타늄 입자 1.5 g을 취하여 교반 중인 혼합용액에 첨가하였다. 교반속도를 동일하게 유지하면서 혼합용액에 Na_2PdCl_4와 몰비로 1 : 1인 환원제($NaBH_4$)를 녹인 수용액을 1 mL씩 취하여 한 방울씩 첨가하였다. 이후 침전된 촉매 분말은 증류수를 이용하여 세척한 후, 100 ℃에서 건조하였다. 이후 필요한 온도에서 2시간 동안 소성하여 촉매를 제조하였다.

2.2. 촉매 특성분석

제조된 분말의 결정구조와 결정화도를 알아보기 위하여 X선 회절 분석을 수행하였으며, 측정장비로는 CuKa 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 ℃에서 2 h 동안 헬륨가스로 전처리 시킨 후 분석을 수행하였다. 제조된 입자의 형상을 확인하기 위하여 전계방사형 주사전자현미경(JSM-6700F, JEOL Ltd.)을 사용하여 분석하였다. 또한 이산화티타늄에 담지된 팔라듐입자의 특성분석을 위하여 CO 화학흡착법을 이용하였다. 분석은 상온에서 펄스흐름법으로 촉매분석기(BELCAT-B, BEL Co.)를 이용하여 수행하였다.

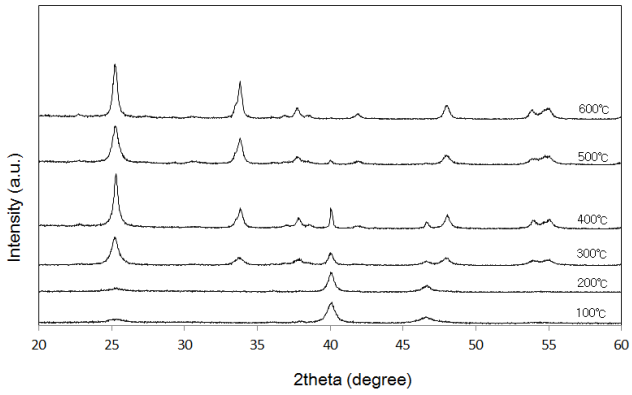

Figure 1. XRD patterns of Pd/TiO_2 particles with 10 wt% of Pd concentration after calcination at various temperatures.

2.3. benzyl alcohol 산화반응

제조된 Pd/TiO_2의 반응성을 알아보기 위하여 condenser, water bath, thermocouple, magnetic stirrer가 연결된 반응기(둥근플라스크)에서 실험을 진행하였다. Na_2CO_3 수용액 25 mL와 제조된 촉매입자 0.02 g을 혼합한 후, benzyl alcohol 0.48 mL를 첨가하였다. 이후 반응기의 온도를 80 ℃로 유지하며 800 rpm으로 4 h 동안 교반시켰다. 이후 산화반응을 수행하기 위하여 20 mL의 산소를 연결해 주고 4 h 동안 반응시켰다. 생성된 혼합물은 원심 분리하여 촉매를 제거한 후, 가스크로마토그래프(YL6500GC, HP-5 column)를 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Pd/TiO_2 입자의 소성온도가 반응활성에 미치는 영향을 관찰하기 위해서 팔라듐의 농도를 10 wt%로 유지하여 제조한 후, 다양한 온도에서 소성을 하여 촉매를 제조하였다. XRD 분석을 통해 제조된 촉매의 결정도를 측정하여 Figure 1에 제시하였다. 100 ℃에서 소성한 촉매의 경우 Miller 지수로 (101)에 해당하는 TiO_2 아나타제 결정상이 미세하게 형성된 것이 관찰되었다. 반면 팔라듐 결정에 해당하는 (111)(200)면은 명확히 관찰되었다. 하지만 TiO_2와 팔라듐 이외의 다른 불순물은 포함되지 않은 것으로 판단된다. 소성온도가 증가할수록 TiO_2 아나타제 결정상이 형성되며 결정도가 증가하였다. 소성온도가 600 ℃인 촉매의 경우에도 루타일 상으로의 전이가 관찰되지 않았다.

다양한 온도에서 소성한 Pd/TiO_2 입자의 물리적 특성을 분석하여 Table 1에 나타내었다. 소성온도에 따라 입자의 비표면적 및 기공부피가 변하는 것이 관찰되었다. 하지만 기공크기는 큰 변화가 없는 것으로 분석되었다. 비표면적과 기공부피의 변화는 TiO_2 결정구조의 변화에 기인한 것으로 사료된다. XRD분석에 따르면 소성온도가 낮을 때는 상대적으로 비결정구조를 형성하지만 소성온도 300 ℃ 이후 결정상이 형성되기 시작하였다. 이와 같이 TiO_2지지체의 결정구조가 변화됨에 따라 300 ℃ 소성온도에서 처리한 촉매의 비표면적이나 기공부피가 증가하는 경향을 나타내었다. 하지만 이후에는 소성온도가 증가함에 따라 결정이 보다 견고히 형성되므로 비표면적 및 기공부피가 감소하였다. 제조된 입자의 형상을 관찰하기 위하여 전계방사형 주사전자현미경을 이용하여 분석하였고, 이를 Figure 2에 도시하였다. 100 ℃에서 소성한 입자의 경우 상대적으로 작은 구형입자를 형성하였다.

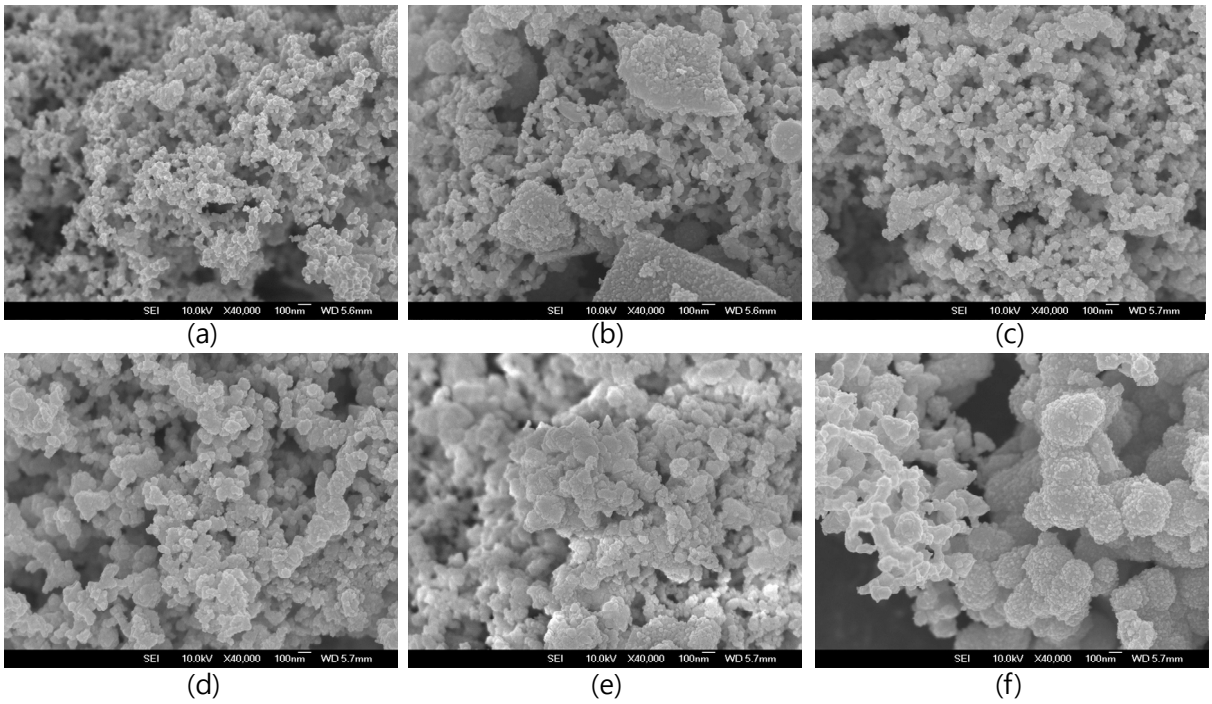

Figure 2. SEM image of Pd/TiO_2 particles with 10 wt% of Pd concentration after calcination at various temperatures : (a) 100 ℃, (b) 200 ℃, (c) 300 ℃, (d) 400 ℃, (e) 500 ℃, and (f) 600 ℃.

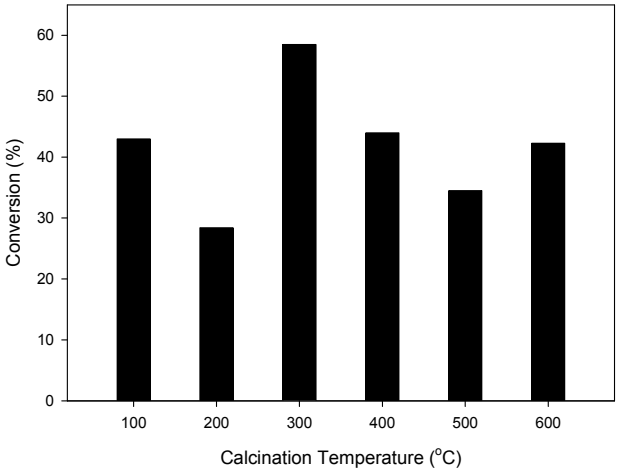

Figure 3. Catalytic activity of Pd/TiO_2 particles with 10 wt% of Pd concentration after calcination at various temperatures.

이후 200 ℃에서 소성한 경우에 입자의 크기가 다소 증가하는 것이 관찰되었다. 하지만 300 ℃에서 처리한 경우 입자의 크기가 다시 감소하였다. 이후에는 소성온도가 증가할수록 입자의 크기가 증가하였다. 이는 상기에 질소흡착법으로 분석한 물리적 특성과 유사한 결과임을 알 수 있다.

최적의 반응활성을 보이는 Pd/TiO_2 촉매를 규명하기 위하여 다양한 소성온도에서 합성한 입자를 가지고 호기성 산화반응을 수행하였다. Figure 3에 도시한 바와 같이 소성온도에 따라서 반응활성이 변하는 것을 관찰할 수 있었다. 소성온도가 100 ℃에서 500 ℃인 촉매의 경우

Table 2. Structural Properties of Pd/TiO_2 Particles Prepared with Various Pd Concentrations After Calcination at 300 ℃

Pd concentration (wt%)	Surface area (m^2/g)	Pore volume (cc/g)	Pore diameter (nm)
5.0	56.4	0.023	1.65
7.5	78.8	0.034	1.65
10.0	79.7	0.039	1.96
12.5	59.3	0.025	1.68
15.0	48.6	0.020	1.68

반응활성이 Table 1에 제시한 비표면적 및 기공부피와 비례하는 것을 알 수 있다. 이는 높은 비표면적에 의해서 반응물들이 접근할 수 있는 반응점이 증가하는데 기인된다고 판단된다. 하지만 비표면적이 낮은 600 ℃에서 소성한 촉매의 경우 상대적으로 높은 반응활성을 보였다. 이는 촉매의 결정도가 높은데 그 이유가 있다고 사료된다. 실제로 유사한 비표면적을 가지는 촉매를 비교해 보면 명확하게 알 수 있다. 소성온도가 100 ℃와 400 ℃인 촉매와 200 ℃와 500 ℃인 촉매의 반응성을 비교해 보면 같은 비표면적이지만 소성온도가 높은 촉매들의 반응활성이 높은 것으로 나타났다.

팔라듐의 농도가 호기성 산화반응에 미치는 영향을 알아보기 위하여 다양한 농도의 팔라듐을 가지는 Pd/TiO_2 입자를 제조한 후 동일한 온도에서 소성하였다. 상기 실험에서 가장 반응활성이 우수한 조건인 300 ℃에서 소성하였다. 제조된 촉매의 물리적 특성 분석 결과를 Table 2에 제시하였다. 팔라듐의 농도가 증가할수록 비표면적이 증가하다가 농도가 10 wt% 이상에서는 감소하는 것이 관찰되었다. 기공부피의 경우 비표면적과 유사한 경향을 보였고 기공크기는 10 wt%

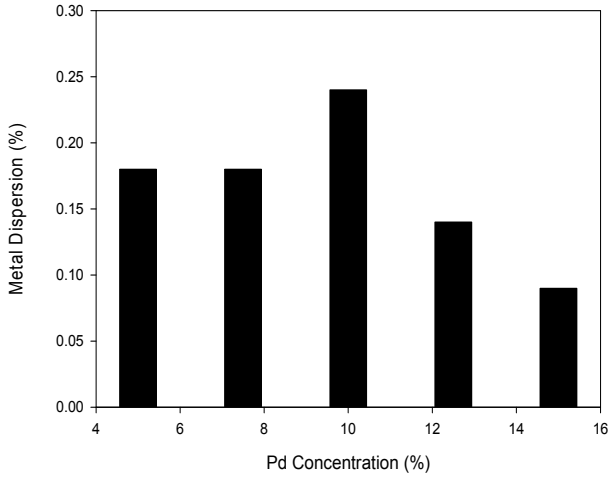

Figure 4. Metal dispersion of Pd/TiO_2 particles prepared with various Pd concentrations after calcination at 300 ℃.

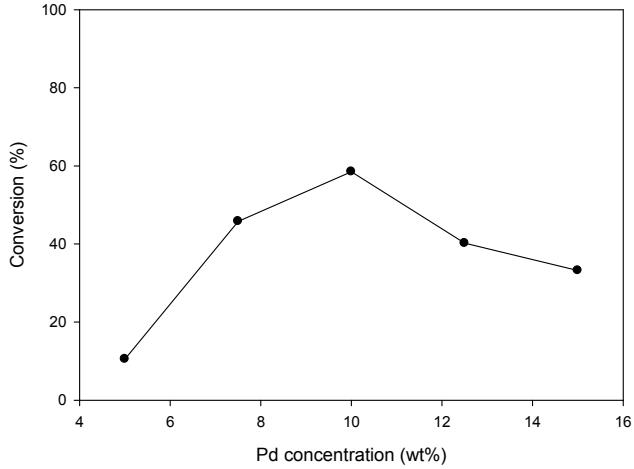

Figure 5. Catalytic activity of Pd/TiO_2 particles prepared with various Pd concentration after calcination at 300 ℃.

촉매를 제외하고는 커다란 변화가 없는 것으로 관찰되었다. 이와 같은 결과는 TiO_2 지지체 위의 팔라듐 분산도 차이에 기인하다. Figure 4에 도시한 바와 같이 팔라듐의 농도가 10 wt%인 경우 가장 높은 분산도를 보였다. 이와 같이 상대적으로 작은 팔라듐 입자가 TiO_2 지지체에 골고루 퍼져 존재하기에 비표면적의 감소가 상대적으로 적게 되는 결과를 보였다. 상기 촉매들에 대한 반응활성의 결과는 Figure 5에 도시하였다. 팔라듐의 농도가 낮은 경우에는 반응활성이 낮은 것이 관찰되었고, 이후 팔라듐의 농도가 증가할수록 반응활성이 증가하였다. 10 wt%의 팔라듐 농도를 가지는 촉매의 반응활성이 가장 우수하였고 이후에는 팔라듐의 농도가 증가할수록 반응활성이 감소하였다. 이와 같은 경향은 촉매의 비표면적과 팔라듐의 분산도에 영향을 받는 것으로 사료된다. Table 2의 결과에서 나타난 것과 같이 비표면적이 높은 촉매가 상대적으로 높은 반응활성을 보였다. 하지만 7.5 wt%와 10 wt% 촉매의 경우 비표면적이 유사함에도 불구하고 다른 반응활성을 보였다. 이는 상기에 설명한 바와 같이 팔라듐 분산도 차이에 의해 나타나는 결과로 사료된다.

4. 결 론

친환경 공정인 aerobic benzyl alcohol oxidation용 촉매를 개발하기 위하여 다양한 조건에서 Pd/TiO_2 입자를 합성하였다. 최적의 촉매를 규명하기 위해서 다양한 온도에서 촉매를 소성하여 반응을 수행한 결과 300 ℃에서 소성한 Pd/TiO_2입자가 가장 우수한 반응 특성을 보였다. 더불어 다양한 팔라듐 농도를 가지는 촉매를 제조하여 호기성 산화반응을 수행한 결과 10 wt%의 Pd/TiO_2 촉매가 가장 우수한 반응활성을 보였다. 결론적으로 팔라듐 입자의 분산도와 비표면적이 높은 촉매가 본 산화반응에 적합한 촉매의 특성임을 알 수 있었다.

감 사

이 연구는 서울과학기술대학교 교내 연구비 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 scattering: 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. A. Fujishima, K. Hashimoto, and T. Watanabe, TiO_2 Photocatalysis, fundamentals and applications, Bkc Inc., Tokyo (1999).
20. M. Fern´andez-Garc´ıa, A. Mart´ınez-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_2 reaction, *J. Catal.,* **187**, 474-485 (1999).
21. 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).
22. 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).
23. R. Narayanan and M. A. El-Sayed, Shape-dependent catalytic activity of platinum nanoparticles in colloidal solution, *Nano Lett.,* **4**, 1343-1348 (2004).
24. 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).
25. 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).
26. 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).