

## 페놀의 선택적 수소화 반응성 향상을 위한 Pd/C 촉매의 산 처리 효과

박하윤<sup>1,2</sup>, 김예은<sup>1,3</sup>, 제정호<sup>2</sup>, 이만식<sup>1\*</sup><sup>1</sup>한국생산기술연구원 울산기술실용화본부

44413 울산광역시 중구 중가로 55

<sup>2</sup>부산대학교 응용화학공학부

46241 부산광역시 금정구 부산대학로 63번길 2

<sup>3</sup>고려대학교 화공생명공학과

02841 서울특별시 성북구 안암로 145

(2024년 5월 8일 투고; 2024년 6월 15일 수정본 접수; 2024년 6월 15일 채택)

## Effect of Acid Treatment on Pd/C Catalysts for Improving Selective Hydrogenation of Phenol

Hayoon Park<sup>1,2</sup>, Ye Eun Kim<sup>1,3</sup>, Jung-ho Jae<sup>2</sup>, and Man Sig Lee<sup>1\*</sup><sup>1</sup>Ulsan Division, Korea Institute of Industrial Technology (KITECH)

55 Jongga-ro, Jung-gu, Ulsan 44413, South Korea

<sup>2</sup>School of Chemical Engineering, Pusan National University

2 Busandaehak-ro 63beon-gil, Geumjeong-gu, Busan 46241, South Korea

<sup>3</sup>Department of Chemical and Biological Engineering, Korea University

145 Anam-ro, Seongbuk-gu, Seoul 02841, South Korea

(Received for review May 8, 2024; Revision received June 15, 2024; Accepted June 15, 2024)

## 요약

탄소는 비표면적이 매우 크고 우수한 화학적 안정성을 지녀 촉매 지지체로 사용한 연구들이 활발히 진행되고 있다. 탄소를 지지체로 사용하는데 있어 전처리 과정은 필수적이다. 전처리를 통해 금속 입자의 성장을 제어해 안정화하고 지지체와 금속 입자 간 결합력을 향상시킬 수 있다. 본 연구에서는 표면 개질을 위해 탄소의 전처리를 실시하였으며 이를 촉매 지지체로 사용해 5 wt% Pd/C 촉매를 합성하였다. 제조된 촉매의 활성은 페놀 수소화 반응을 통해 평가되었다. 탄소 전처리 시 일반적으로 사용되는 질산과 비교하고자 유기산을 사용해 탄소 전처리를 진행하였고 이를 지지체로 사용해 촉매를 제조하였다. 글루콘산으로 처리된 촉매는 94.93%의 전환율과 92.76%의 사이클로헥산 선택도를 나타내 질산으로 처리된 촉매보다 우수한 활성을 나타냈다. 따라서 유기산을 이용한 탄소의 전처리가 무기산 처리의 단점을 개선하는 것뿐만 아니라 촉매 성능 개선에 도움을 줄 수 있을 것으로 기대된다.

주제어 : 탄소 전처리, 산 처리, 귀금속 촉매, Pd/C 촉매, 페놀 수소화 반응

**Abstract :** Carbon has a large specific area and excellent chemical stability, so research on its use as a catalyst support is actively conducted. When using carbon as a support, the pretreatment process is essential. Through pretreatment of carbon, the growth of metal nanoparticles can be controlled and the bonding strength between the support and metal particles can be improved. In this study, carbon was pretreated for surface modification and 5 wt% Pd/C catalysts were synthesized using it as a support. Catalytic activity was evaluated through phenol hydrogenation. To compare with nitric acid, which is commonly used in carbon pretreatment, carbon pretreatment was performed using organic acid. Pd/C treated with gluconic acid showed the highest activity, with 94.93% phenol conversion and 92.76% cyclohexanone selectivity. Therefore, it is expected that pretreatment of the carbon support using organic acid will not only overcome the disadvantages of inorganic acid treatment but also improve catalyst performance.

**Keywords :** Acid treatment, Carbon pretreatment, Noble metal catalyst, Pd/C catalyst, Phenol hydrogenation

\*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: lms5440@kitech.re.kr, Tel: +82-52-980-6630, Fax: +82-52-980-6639

doi: 10.7464/ksct.2024.30.2.145 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

### 1. 서 론

사이클로헥사논(cyclohexanone)은 화학적 용매로 사용되는 것 외에도 나일론-6와 나일론-66 제조에 사용되는 카프로락탐(caprolactam)과 아디프산(adipic acid)의 원료 물질로 사용되어 석유화학 산업에서 중요한 물질로 여겨지고 있다[1-8]. 사이클로헥사논의 생산에 있어 페놀(phenol)의 수소화 반응과 사이클로헥세인(cyclohexane)의 산화 반응이 주로 사용되는데 페놀 수소화 반응의 경우 산화 반응과 비교하여 비교적 반응 경로가 간단하며 온화한 반응 조건 하에서도 우수한 활성을 나타낸다[9-11]. 이러한 이점으로 인해 페놀의 수소화 반응을 통한 사이클로헥사논으로의 전환에 대한 연구가 많은 관심을 받고 있다. 페놀 수소화 반응은 일반적으로 Figure 1과 같은 반응 경로를 통해 진행된다. 페놀의 벤젠 고리는 수소화 과정을 통해 사이클로헥산올(cyclohexanol)로 전환되고 이는 다시 사이클로헥사논으로 빠르게 이성질화된다. 생성된 사이클로헥사논은 높은 반응성으로 인해 사이클로헥산올로의 추가적인 수소화가 이루어지거나 기타 부산물을 생성할 수 있다[2]. 따라서 페놀을 사이클로헥사논으로 선택적 수소화하기 위한 많은 연구들이 진행되고 있다.

백금족 금속은 우수한 수소 흡착 능력, 화학적 안정성, 내산화성 등의 특성으로 인해 페놀 수소화 반응에 있어 높은 반응성을 보인다고 알려져 있다. 따라서 페놀 수소화 반응에 대해 백금(Pt), 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd)과 같은 금속이 많이 적용되고 있다[1,3-10,12-15]. 그중 Pd은 높은 방향족 선택성과 우수한 수소 흡착 능력을 가져 페놀 수소화 반응에 있어 가장 많이 사용되고 있다. 귀금속 촉매를 반응에 적용 시 금속을 단독으로 사용하지 않고 실리카(silica), 알루미나(alumina), 티타니아(titania), 탄소(carbon)와 같은 지지체 위에 담지시켜 사용한다[16-19]. 탄소 중에서도 카본 블랙은 다공성 구조로

이루어져 있어 비표면적이 매우 높으며 전기전도도 및 화학적 안정성이 우수하여 지지체로 많이 사용되고 있다. 카본 블랙은 석탄, 목재, 석유 등 다양한 원료로부터 제조되며 생산 과정에서 발생하는 표면 불순물로 인해 완전히 순수한 탄소를 제조하는 것은 불가능하다. 따라서 표면 불순물 및 오염 물질 제거를 위한 탄소의 전처리 과정은 필수적이다.

탄소는 일반적으로 산/염기 용액을 사용하여 전처리를 진행한다. Wang and Lu는 염산(hydrochloric acid), 질산(nitric acid), 불산(hydrofluoric acid)을 사용해 탄소 전처리를 진행하였고 전처리된 탄소를 지지체로 사용하여 5 wt% Ni/C 촉매를 제조하였다[20]. 탄소의 산 처리 시 불순물인 회분의 함량이 7.44%에서 1.77%까지 감소하였으며 이로 인해 비표면적과 기공 부피가 향상되었다. 또한 산 처리를 통한 표면 산도의 증가는 Ni<sup>2+</sup> 이온의 흡착 능력을 향상시키고 결과적으로 촉매 활성에 영향을 미친다고 보고하였다. Gu et al.은 질산을 사용해 활성탄을 산 처리하였고 그에 따라 표면 산도가 2배 이상 증가하였다. 탄소 표면 산도의 증가는 Pd 금속의 분산도를 13.07%에서 최대 23.60%까지 향상시켰으며 이를 통해 지지체의 산도는 금속의 분산 및 촉매 활성에 영향을 미치는 중요한 요소라고 보고하였다[21]. Song et al.은 수산화칼륨(potassium hydroxide)과 질산을 사용해 활성탄을 각각 산/염기 처리하였다. 수산화칼륨을 통해 염기 처리된 탄소는 Lewis acid로 작용하는 sp<sup>3</sup> 혼성 탄소를 형성하였으며 질산을 통해 산 처리된 탄소는 Brønsted acid로 작용하는 카복실산(carboxylic acid)의 형성을 유도하였다. 탄소 표면 산점은 반응 시 활성점의 양에 영향을 미치므로 촉매 활성에 있어 중요한 요소라 보고하였다[22]. 이와 같이 강산 혹은 강염기 용액을 이용한 탄소 전처리에 대한 많은 연구가 보고된 바 있다. Rashid and Bezbaruah는 불소(F<sup>-</sup>) 제거를 위한 흡착제로 활성탄을 사용하였고 그 과정에서 활성탄의 표면 개질을 실시하였다. 해당 연구에서는 취급

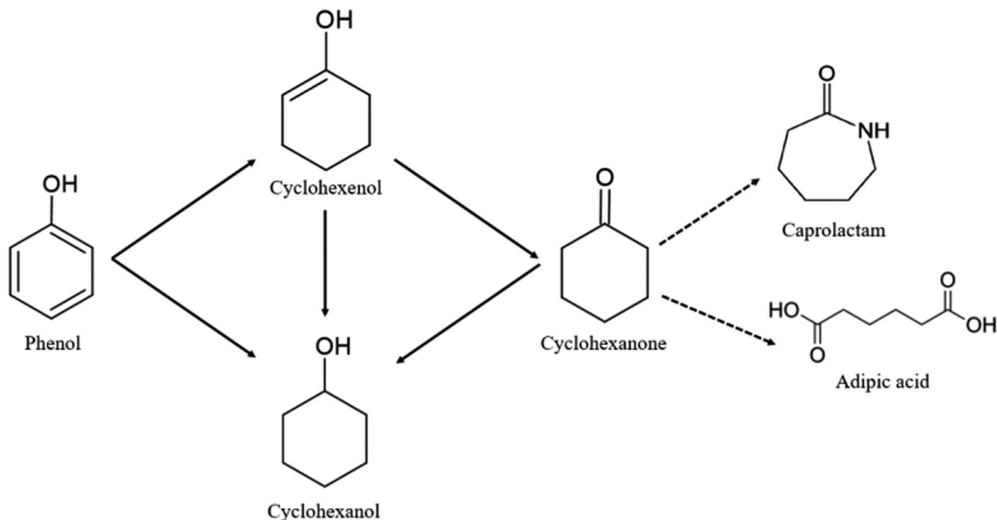


Figure 1. Hydrogenation mechanism of phenol over Pd/C catalysts.

이 어려운 황산 및 질산을 대체하기 위해 식품 산업에 사용되기도 하는 유기산인 구연산(citric acid)을 사용하였으며 이를 통해 탄소 표면에 산소 함유 작용기를 도입하여 불소 흡착 능력을 증가시켰다고 보고하였다[23]. 탄소 전처리에 있어 주로 사용되는 질산 및 황산과 같은 무기산은 높은 산도, 부식성, 산화성 등의 특성으로 인해 사용 시 주의를 요한다. 따라서 유기산을 사용한 탄소 전처리에 대한 연구가 점차 확장되고 있다.

본 연구에서는 탄소 지지체의 전처리 과정이 촉매의 특성 및 활성에 미치는 영향에 대해 확인하기 위해 다양한 종류의 용액을 사용하여 탄소의 전처리를 진행하였다. 먼저 탄소 지지체의 산 처리 시 가장 많이 사용되는 질산을 사용해 전처리를 진행하였다. 이어서 무기산인 질산 처리의 단점을 개선하기 위해 유기산인 타타르산(tartaric acid), 아세트산(acetic acid), 글루콘산(gluconic acid), 프로피온산(propionic acid), 부티르산(butyric acid)을 사용해 탄소 전처리를 진행하였다. 전처리된 탄소를 촉매 지지체로 사용하여 화학적 환원법을 통해 5 wt% Pd/C 촉매를 제조하였다. 제조된 촉매는 활성 평가를 위해 페놀 수소화 반응에 적용하였으며 반응 조건의 영향에 대해 확인하기 위해 반응 온도, 수소 압력, 반응 시간을 달리하여 수소화 반응을 진행하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시약

본 연구에서는 carbon black (Black Pearls 2000, Cabot Co.)을 탄소 지지체로 사용하였다. 탄소 지지체 전처리의 용도로 질산(70%, Sigma Aldrich), 타타르산( $\geq 99.5\%$ , Sigma Aldrich), 아세트산(99.7%, Samchun), 프로피온산( $\geq 99.5\%$ , Sigma Aldrich), 글루콘산(50% solution in water, Sigma Aldrich), 부티르산( $\geq 99\%$ , Sigma Aldrich)을 구매하였다. Pd/C 촉매 제조의 용도로 염화팔라듐(palladium chloride, 99%, Sigma Aldrich), 염산(38%, Sigma Aldrich), 타타르산나트륨(sodium tartrate dibasic dihydrate,  $\geq 99\%$ , Sigma Aldrich), 수소화 붕소 나트륨(sodium borohydride,  $\geq 98\%$ , Sigma Aldrich), 수산화 나트륨(sodium hydroxide beads,  $\geq 97\%$ , Daejung)을 사용하였다. 촉매 활성평가를 위한 페놀의 수소화 반응을 위해 페놀( $\geq 99\%$ , Sigma Aldrich)을 반응물로 사용하였고 생성물 분석을 위해 사이클로헥산올( $\geq 99\%$ , Sigma Aldrich)과 사이클로헥사논( $\geq 99\%$ , Sigma Aldrich)을 구매하였다.

### 2.2 탄소 지지체의 전처리

탄소 지지체의 산 처리를 위해 탄소 10 g을 2 M의 질산 용액 100 mL에 첨가하였고 자력 교반(magnetic stirring)을 통해 상온에서 12시간 교반하였다. 제조된 현탁액은 진공 여과 장치를 사용해 여과하였으며 증류수로 pH 7까지 여러 번 세척한 뒤 110 °C에서 밤새 건조하였다. 질산으로 처리된 탄소

는 CB\_HNO<sub>3</sub>로 명명하였다. 유기산을 사용한 탄소 지지체의 전처리는 2 M의 타타르산, 아세트산, 프로피온산, 글루콘산, 부티르산을 통해 앞서 언급한 바와 동일하게 진행하였다. 유기산으로 처리된 탄소는 각 물질의 앞 글자를 따서 CB\_TA, CB\_AA, CB\_PA, CB\_GA, CB\_BA로 명명하였다.

### 2.3 Pd/C 촉매의 제조

5 wt% Pd/C 촉매는 염화팔라듐을 염산에 용해시켜 제조한 0.1 M H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> 용액을 전구체로 사용하였다. 촉매 제조에 있어 Pd 입자의 성장을 억제하고 응집 현상을 방지하기 위해 안정제로 타타르산나트륨을 사용하였다. 200 mL의 0.526 mM 타타르산나트륨 수용액에 9.4 mL의 H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> 용액을 첨가하고 5 °C에서 충분히 교반하였다. 충분한 교반이 이루어지면 0.02 M 수산화 나트륨 수용액을 사용해 pH 7까지 조절하고 전처리된 탄소를 첨가해 2시간 동안 교반하였다. 그 후, 100 mL의 0.3 M 수소화 붕소 나트륨 수용액을 환원제로 첨가하여 2시간 동안 교반하였다. 제조된 Pd/C 촉매는 진공 여과 장치를 사용해 여과하였고 증류수로 pH 7까지 여러 번 세척한 후 80 °C에서 밤새 건조하였다[24].

### 2.4 지지체 및 촉매의 특성 분석

Pd/C 촉매의 결정 구조를 확인하기 위해 X-선 회절 분석기(X-ray diffraction, XRD, D/MAX 2500-V/PC, Rigaku, Japan)를 사용해 Cu-K $\alpha$  40 kV, 스캔 속도는 5 °C min<sup>-1</sup>, 분해능은 0.02°, 2 $\theta$  = 10 ~ 90°의 조건으로 분석을 수행하였다. 전처리된 탄소 및 촉매의 비표면적, 기공 크기 및 부피를 확인하기 위해 질소 흡·탈착 등온선 분석(surface area analyzer, ASAP 2020, Micromeritics Co., USA)을 수행하였다. 분석 전 시료의 전처리를 위해 150 °C에서 12시간 동안 유지하였으며 -196 °C에서 분석을 진행하였다. 탄소의 비표면적은 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 방정식을 통해 계산하였고 마이크로포어의 부피는 t-plot, 메조포어의 부피 및 크기는 BJH (Barrett-Joyner-Halenda) 법을 통해 계산하였다. 투과전자현미경(transmission electron microscope, TEM, JEM-2100, JEOL, Japan)을 통해 촉매의 Pd 입자 분산도 및 크기를 확인하였다. Pd의 분산도는 Equation (1)에 따라 표면 Pd 원자와 촉매 전체 Pd 원자의 비율로 정의하였다.  $V_m$ 은 금속에서 단일 원자가 차지하는 부피,  $a_m$ 은 결정 표면에서 단일 Pd 원자가 차지하는 면적이며  $d_p$ 는 Pd의 평균 입자 크기이다[25]. 푸리에변환적외선분광기(Fourier transform infrared, FT-IR, Perkin Elmer, Spectrum 3)를 사용해 지지체의 표면 관능기를 확인하였고 분석은 KBr 법을 통해 진행하였다. 탄소 지지체의 무게 감량 변화는 열중량 분석(thermogravimetric analysis, TGA, TGA/SDTA 851e, Mettler Toledo, Swiss)을 통해 확인하였다. 분석은 질소 분위기에서 900 °C까지 측정하였다. 지지체의 산 특성 변화는 암모니아 승온 흡·탈착 분석(NH<sub>3</sub>-temperature-programmed desorption,

NH<sub>3</sub>-TPD, AutoChem 2920, Micromeritics Co., USA)을 통해 확인하였다. 0.05 g의 촉매를 U자형 석영 튜브에 첨가하고 150 °C에서 1시간 동안 전처리 과정을 거친 후 10% NH<sub>3</sub>/He 분위기에서 20 °C min<sup>-1</sup>의 승온 속도로 1,000 °C까지 승온시켰다.

$$Dispersion (\%) = 6 \frac{(v_m/a_m)}{d_p} \quad (1)$$

### 2.5 페놀 수소화 반응

페놀 수소화 반응은 100 mL의 stainless-steel 고온 · 고압반응기에서 진행하였고 반응물인 페놀 0.75 g, 촉매 30 mg과 용매인 증류수 30 mL를 첨가하였다. 반응기 조립 후 내부 산소 제거를 위해 질소를 3회가량 주입하였고 내부 질소는 수소를 사용해 동일하게 제거하였다. 반응기 내부가 수소 분위기가 되면 10 bar로 가압하고 100 °C의 온도 조건으로 설정하였다. 설정 온도에 도달하면 700 rpm의 교반 속도로 1시간 동안 교반을 진행하였다. 반응 종료 후 상온까지 냉각시키고 반응기 내 수소를 모두 배출시켰다. 잔존 수소는 질소를 사용해 모두 제거하고 반응기를 해체하였다. 회수된 생성물은 불꽃 이온화 검출기(flame ionization detector, FID)가 부착된 가스 크로마토그래피(gas chromatography, GC, GC 7890 A, Agilent, USA)를 통해 분석되었다. 분석을 위해 HP-INNOWax Capillary Column (30 m × 320 mm × 25 μm)을 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 지지체의 특성 분석

탄소 전처리 과정에 있어 일반적으로 사용되는 질산과 유기산으로 처리된 탄소 지지체의 물리적 특성을 확인하기 위해 질소 흡 · 탈착 등온선 분석을 수행하였다. 탄소의 기공 크기는 IUPAC에서 제공하는 정보에 따라 마이크로포어(micropore : < 2 nm), 메조포어(mesopore : 2 ~ 50 nm), 매크로포어(macropore : > 50 nm)로 분류하였다[26,27]. 탄소의 질소 흡착 등온선과 기공 크기 분포도는 Figure 2에 나타내었으며 Figure 2(a)를 통해 모든 탄소 지지체는 type IV 유형의 등온선을 갖는 메조 다공성 물질임을 확인할 수 있다[28]. 또한 CB과 산 처리를 수행한 CB의 경우 H2(b) type의 히스테리시스 곡선을 갖는 것을 확인할 수 있다[29]. Figure 2(b)를 통해 탄소 지지체의 기공 크기 분포를 확인할 수 있는데 산 처리된 탄소의 경우 CB과 비교하여 매크로포어의 비율이 감소하고 메조포어의 비율이 증가한 것을 확인할 수 있다. 이는 화학적 etching에 의해 매크로포어 일부가 제거됨에 따른 결과로 보여지며 이로 인해 탄소 지지체의 전처리 후 비표면적이 감소한 것으로 판단된다. Table 1을 통해 산의 종류에 따라 비표면적, 기공 부피, 기공 크기가 변화하는 것을 확인할 수 있으며 이는 산의 종류가 탄소의 물리적 특성에 영향을 미친다는 것을 의미한다. 전처

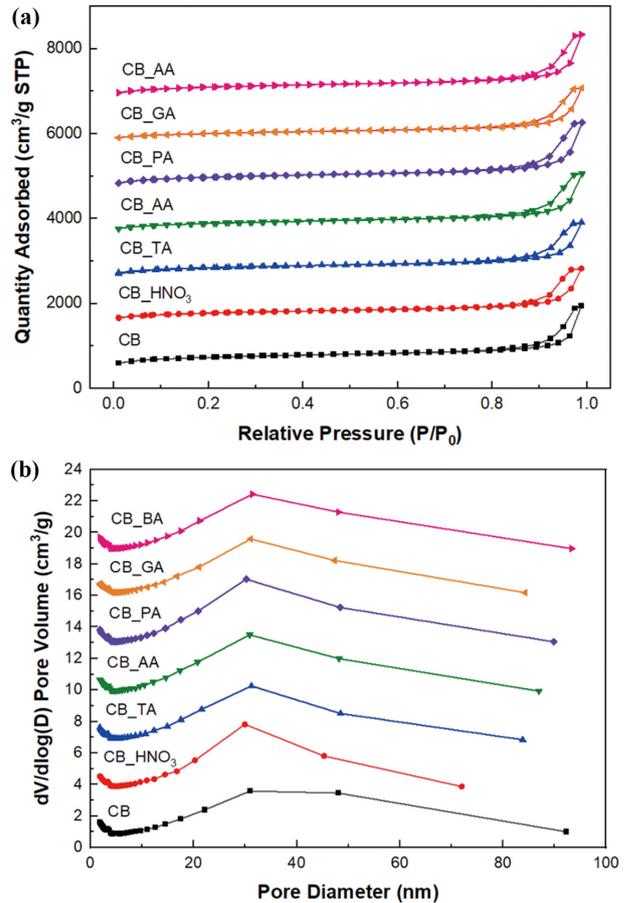


Figure 2. (a) N<sub>2</sub> physisorption isotherms and (b) pore diameter distributions of CB supports treated with acid solutions.

Table 1. Results of BET analysis for CB supports treated with acid solutions

Samples	BET surface area (m <sup>2</sup> /g)	Pore volume (cm <sup>3</sup> /g)		Pore diameter (nm)
		Micro	Total	
CB	1409.79	0.28	2.13	13.70
CB_HNO <sub>3</sub>	1186.01	0.24	1.84	13.65
CB_TA	1260.81	0.26	1.90	12.99
CB_AA	1311.79	0.26	2.05	13.94
CB_PA	1391.63	0.28	2.26	14.42
CB_GA	900.37	0.11	1.87	14.51
CB_BA	1348.57	0.26	2.17	14.13

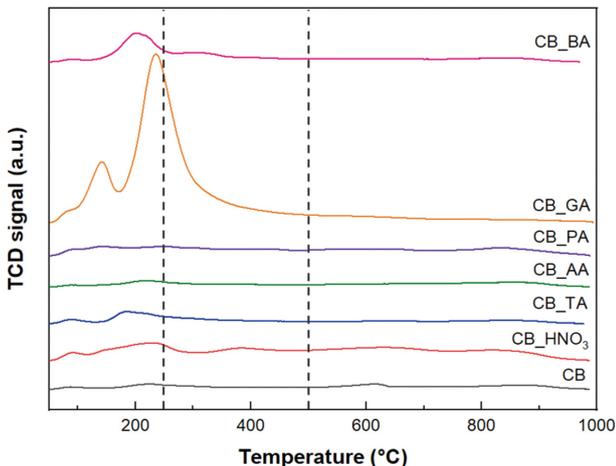
리를 진행하지 않은 탄소와 비교하여 탄소의 산 처리 후 전체적으로 비표면적이 감소하였으며 글루콘산으로 처리된 탄소의 경우 상당한 비표면적 감소가 관찰되었는데 이는 마이크로포어의 영향으로 보여진다. Kim et al.은 질산과 황산을 1:1 비율로 첨가해 탄소의 전처리를 진행하였고 산에 의한 부식으로 인해 마이크로포어 비율이 감소하고 메조포어 비율이 증가하였으며 이에 따라 비표면적 역시 감소하였다고 보고한바 있다 [24]. Aburub and Wurster는 황산과 질산을 동일한 비율로 혼

합한 용액에 탄소를 첨가해 30 °C에서 2 ~ 24시간 동안 교반하여 탄소의 산 처리를 진행하였고 교반 시간 증가에 따라 탄소의 비표면적 감소가 관찰되었다. 교반 시간의 증가는 마이크로포어의 벽 두께 감소를 유발하고 얇아진 벽으로 인해 마이크로포어가 쉽게 파괴된다고 보고하였다[30]. 지지체가 다량의 마이크로포어로 구성되어 있을 경우 물질 전달 저항이 높아져 금속의 분산도가 감소할 수 있다고 알려지기도 하였다[31]. 전처리를 진행하지 않은 탄소의 마이크로포어 부피는 0.28 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>으로 산 처리 후 마이크로포어 부피가 감소된 경향을 보이는 것을 알 수 있으며 글루콘산으로 처리된 탄소 역시 0.11 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>으로 마이크로포어 부피가 절반 이상 감소하였다. 따라서 산 처리 후 감소된 비표면적은 마이크로포어 부피의 감소로 인한 것으로 판단된다.

산 처리 후 탄소 표면 산성 특성에 대해 확인하기 위해 NH<sub>3</sub>-TPD 분석을 수행하였으며 그 결과를 Table 2와 Figure 3에 나타내었다. 산의 강도는 NH<sub>3</sub> 가스의 탈착 온도에 따라 weak acid (50 ~ 250 °C), medium acid (250 ~ 500 °C), strong acid (500 ~ 1,000 °C)로 구분한다[32]. 상대적으로 저온인 50 ~ 250 °C의 온도 구간에 발생하는 탈착 피크는 NH<sub>3</sub> 분자와 지지체와의 상호작용이 약한 약산점에 해당하며

**Table 2.** Acid site densities of CB supports treated with acid solutions

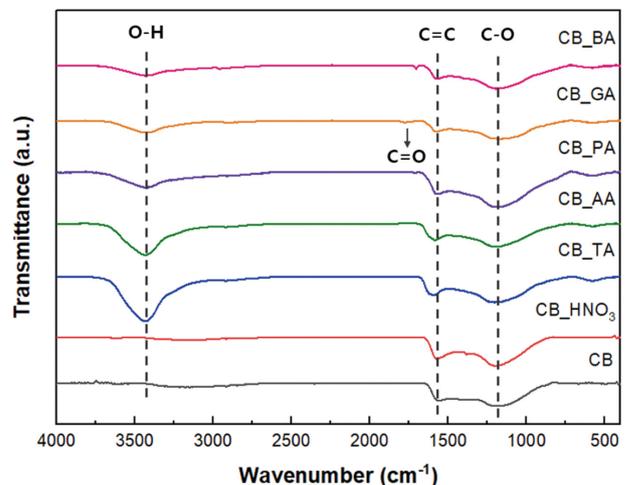
Samples	Acid site density (mmol/g)		
	Weak	Medium and strong	Total
CB	0.11	0.51	0.62
CB_HNO <sub>3</sub>	0.40	1.41	1.81
CB_TA	0.26	0.47	0.73
CB_AA	0.18	0.71	0.89
CB_PA	0.25	0.85	1.10
CB_GA	2.15	1.93	4.08
CB_BA	0.40	0.53	0.93



**Figure 3.** NH<sub>3</sub>-TPD profiles of CB supports treated with acid solutions.

500 ~ 1,000 °C 사이의 고온에서 발생하는 탈착 피크는 NH<sub>3</sub> 분자와 지지체와의 상호작용이 강한 강산점에 해당한다. 산점의 양은 곡선을 적분하여 계산하는 것으로 피크가 나타나는 위치는 산점의 세기를 피크의 면적은 산점의 양을 의미한다. NH<sub>3</sub>-TPD 분석 결과를 통해 탄소의 산 처리 후 CB과 비교하여 전체적으로 산점의 양이 증가한 것을 확인할 수 있다. 탄소 지지체를 질산으로 처리하였을 때 0.62 mmol g<sup>-1</sup>에서 1.81 mmol g<sup>-1</sup>으로 산점의 양이 3배 가량 증가하였으며 유기산으로 처리된 탄소의 표면 산점의 양은 CB\_GA (4.08 mmol g<sup>-1</sup>) > CB\_PA (1.10 mmol g<sup>-1</sup>) > CB\_BA (0.93 mmol g<sup>-1</sup>) > CB\_AA (0.89 mmol g<sup>-1</sup>) > CB\_TA (0.73 mmol g<sup>-1</sup>)와 같다. Yin et al.은 Al 도핑을 통해 산점의 양을 조절하였으며 루이스 산은 반응물인 페놀이 Pd 활성점에 도달하기 전에 방향족 고리를 활성화하고 활성 수소와 결합하여 생성된 사이클로헥사논의 추가적 수소화를 억제하여 사이클로헥사논으로의 선택적 수소화에 유리하다고 보고하였다[1]. 따라서 지지체의 산점은 페놀 수소화 반응을 통한 사이클로헥사논으로의 선택적 전환에 있어 중요한 요인으로 작용할 것으로 판단된다.

산 처리된 탄소의 FT-IR 분석 결과는 Figure 4에 나타내었다. 모든 탄소는 1,190 cm<sup>-1</sup>과 1,570 cm<sup>-1</sup>의 파수에서 뚜렷한 피크를 나타내는데 이는 각각 C-O와 C=C에 해당한다[33]. C-O stretching 피크는 일반적으로 hydroxyl, phenol, ether 등의 화합물로부터 관찰되는 약산성 관능기로 C-O 기의 존재는 탄소 표면의 산성 특성에 영향을 미칠 것이다[34]. 대표적인 산성 관능기로 알려진 카복실산의 C=O 기에 해당하는 피크는 1,706 cm<sup>-1</sup>에서 관찰되었다. CB\_AA, CB\_GA 및 CB\_BA에서 C=O 기에 해당하는 피크가 나타났으며 해당 피크의 존재는 탄소 표면의 산성 특성이 증가하였음을 의미한다[16]. CB\_GA의 경우 C=O 기에 해당하는 피크가 높은 파수의 방향으로 이동되었는데 C=O 결합의 경우 환경적 변화에 따라 피크 위치가 이동할 수 있다고 알려져 있으며 이는 산-염기 상호작용에



**Figure 4.** FT-IR spectra of CB supports treated with acid solutions.

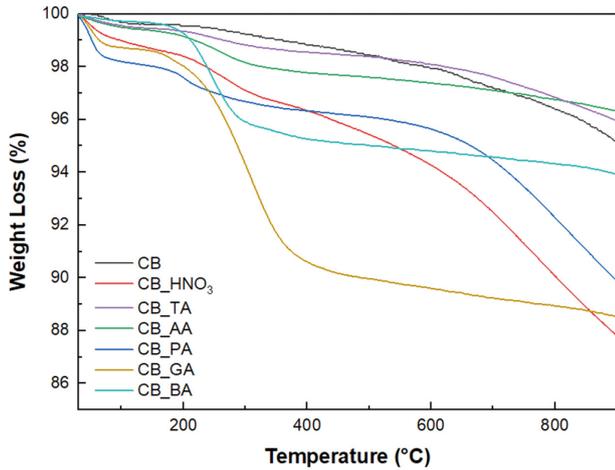


Figure 5. TGA curves of CB supports treated with acid solutions.

의한 결과로 보여진다. 따라서 글루콘산으로 처리된 탄소가 많은 양의 산점을 가지고 있는 것은 약산성 관능기인 C-O 기와 카복실산의 C=O 기가 존재함에 따른 결과로 판단된다.

산 처리된 탄소 지지체의 무게 감량 변화를 확인하기 위해 질소 분위기에서 TGA 분석을 수행하였으며 그 결과를 Figure 5에 나타내었다. 일반적으로 200 °C 이하의 온도에서는 잔류하는 수분의 증발에 의해 무게 감량이 발생한다. 200 °C 이상에서의 무게 감량은 유기물 혹은 하이드록실기, 카르복실산과 같은 작용기의 분해에 의해 발생한다[18,35]. CB\_GA와 CB\_BA의 경우 200 ~ 400 °C의 온도 구간에서 무게 감량이 큰 것을 확인할 수 있으며 이는 잔류하는 유기물 혹은 탄소 표면 관능기의 영향으로 보여진다. Loredana et al.은 유기산인 글리콜산(glycolic acid)의 TGA 분석을 통해 200 ~ 400 °C의 온도 구간에서 급격한 무게 감량이 발생한다는 연구 결과를 보고한 바 있다[36]. 따라서 유기산 처리에 따라 탄소 표면에 잔류하는 유기물의 양이 폐쇄 수소화 반응에 있어 영향을 미칠 수 있을 것으로 보여진다.

### 3.2 Pd/C 촉매의 특성 분석

산 처리된 Pd/C 촉매의 Pd 및 C 결정 구조를 판단하기 위해 XRD 분석을 수행하였고 그 결과를 Figure 6에 나타내었다. 촉매 모두  $2\theta = 21.62, 42.85^\circ$ 에서 비정질 탄소(amorphous carbon)와 C (100) 면에 해당하는 피크가 확인되었다[37].  $2\theta = 39.95, 67.89, 80.38^\circ$ 에서는 각각 Pd (111), (220), (311) 면에 해당하는 피크가 나타났으며 이는 금속에서 흔히 관찰되는 면심입방 구조(*fcc*, face centered cubic)로 원자가 각 입방체 면의 중심과 모서리에 위치하는 특성을 가지고 있다[18]. 또한 모든 촉매에서 Pd에 해당하는 피크가 관찰되는 것을 통해 Pd 결정상이 형성되었음을 알 수 있다. 유기산으로 처리한 촉매의 경우 Pd/CB\_HNO<sub>3</sub>와 비교하여 Pd (111) 피크의 intensity가 낮으며 Pd (220), (311) 피크의 경우 매우 희미하게 관찰된다. 이를 통해 유기산으로 처리한 촉매는 질산으로 처리한 촉매와 비교

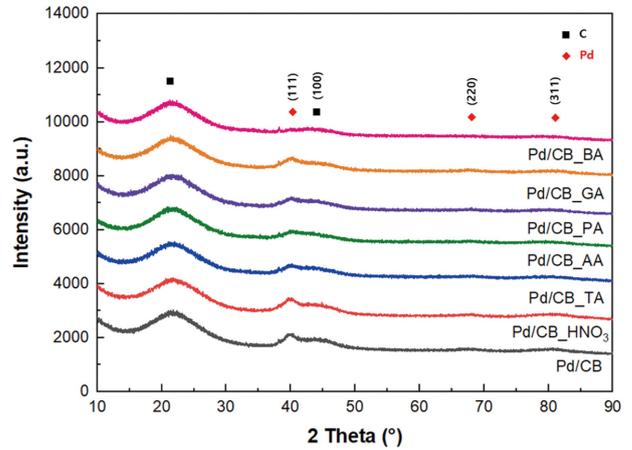


Figure 6. XRD patterns of Pd/CB catalysts treated with acid solutions.

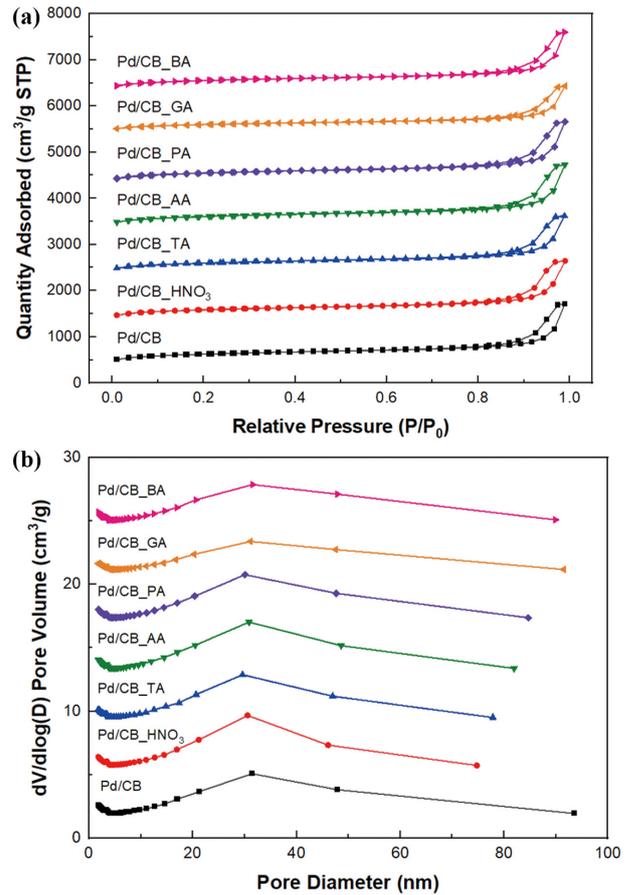


Figure 7. (a) N<sub>2</sub> physisorption isotherms and (b) pore diameter distributions of Pd/CB catalysts treated with acid solutions.

하여 Pd 입자 크기가 작으며 지지체 위에 고분산되어 있다고 판단되며 유기산으로 처리된 촉매가 폐쇄 수소화 반응에 있어 우수한 활성을 나타낼 것으로 예상된다[38].

산 처리된 Pd/C 촉매의 물리적 특성을 확인하기 위해 질소 흡·탈착 등온선 분석을 진행하였다. 촉매의 질소 흡착 등온선과 기공 크기 분포도는 Figure 7에서 확인할 수 있다. Figure

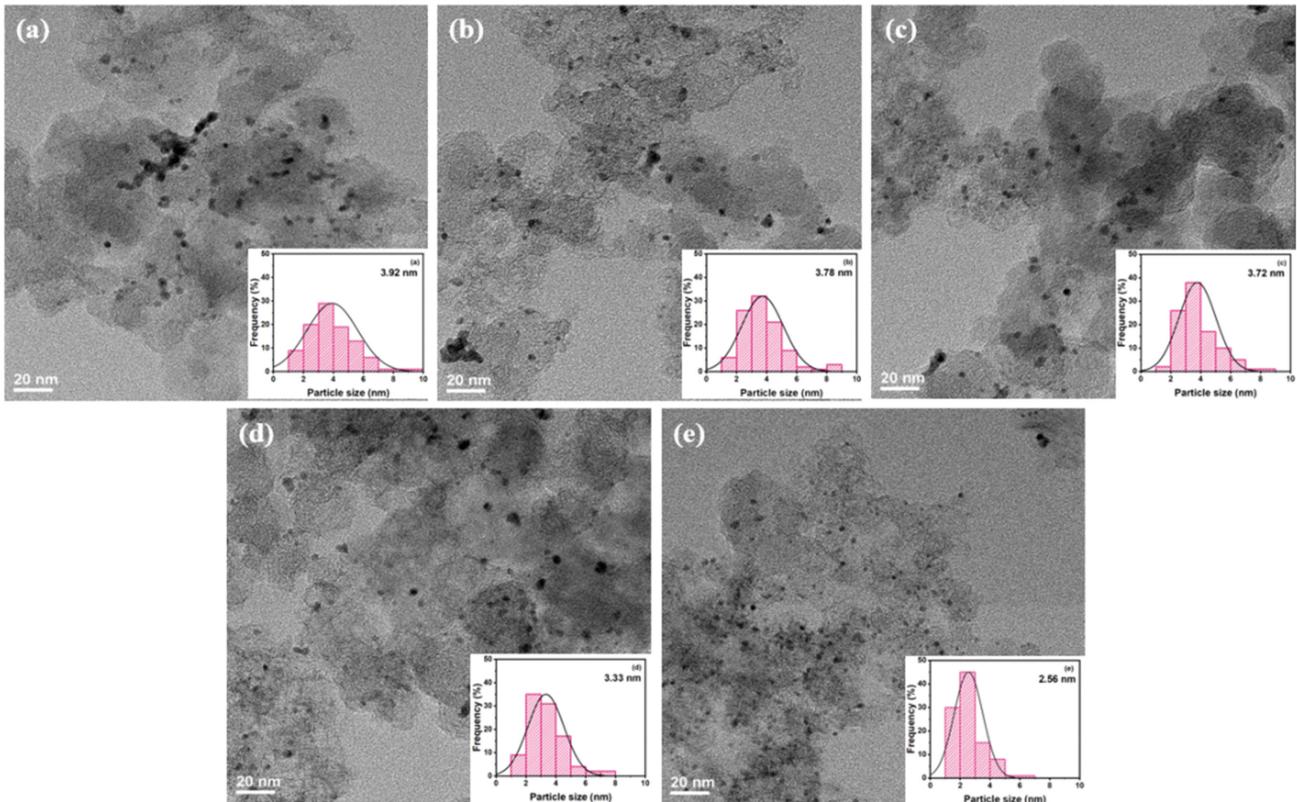
**Table 3.** Results of BET analysis for Pd/CB supports treated with organic acid solutions

Samples	BET surface area (m <sup>2</sup> /g)	Pore volume (cm <sup>3</sup> /g)	Pore diameter (nm)
Pd/CB	1230.69	1.91	13.93
Pd/CB_HNO <sub>3</sub>	1239.79	2.06	13.47
Pd/CB_TA	1190.38	1.81	13.50
Pd/CB_AA	1283.87	1.97	13.76
Pd/CB_PA	1230.89	1.95	14.04
Pd/CB_GA	922.35	1.46	13.89
Pd/CB_BA	1197.51	1.83	14.06

7(a)를 통해 모든 촉매는 지지체와 마찬가지로 type IV의 등온선을 갖는 메조 다공성 물질임을 알 수 있으며 H2(b) type의 히스테리시스 곡선을 나타내는데 이는 유기산을 이용한 탄소 전처리 및 Pd 담지 과정에서 발생하는 pore blocking 현상에 의한 것으로 보여진다[28,29]. Figure 7(b)를 통해 촉매는 대부분 메조 및 매크로포어로 이루어져 있음을 알 수 있다. Table 3을 통해 산 처리된 촉매의 비표면적, 기공 부피 및 크기를 확인할 수 있으며 유기산으로 처리한 지지체와 비교하여 촉매의 경우 비표면적이 유사하거나 약간의 감소를 보였고 기공 부피는 전체적으로 감소하였다. 촉매 제조 후 비표면적 및 기공 부피의 감소는 일반적으로 촉매 제조 과정에 있어 지지체 표면 혹은

기공 안으로 Pd이 담지됨에 따라 발생하는 현상으로 보여진다 [39]. Pd/CB\_HNO<sub>3</sub>와 Pd/CB\_GA의 경우 촉매 제조 후 비표면적이 증가하였는데 이는 촉매 제조 과정에서 사용되는 수산화나트륨의 영향인 것으로 판단된다. Yang et al.은 수산화나트륨 용액의 etching 효과에 의해 활성탄의 다공성 특성을 증가시킬 수 있다고 보고한바 있다[40]. 따라서 촉매 제조 과정에서 사용되는 수산화나트륨이 탄소 기공으로 유입되어 기공 크기를 증가시키고 그에 따라 비표면적이 증가한 것으로 판단된다.

유기산으로 처리한 촉매의 Pd 입자 크기 및 분산도를 확인하기 위해 TEM 분석을 진행하였으며 그 결과를 Figure 8에 나타내었다. 촉매의 Pd 평균 입자 크기는 Pd/CB\_BA (2.56 nm) < Pd/CB\_GA (3.33 nm) < Pd/CB\_PA (3.72 nm) < Pd/CB\_AA (3.78 nm) < Pd/CB\_TA (3.92 nm) 순으로 증가하였으며 입자 크기는 전체적으로 2 ~ 4 nm 사이로 작은 것을 확인할 수 있다. Pd의 평균 입자 크기는 100개의 Pd 입자 크기를 측정하여 계산하였다. Pd/CB\_TA 및 Pd/CB\_AA의 경우 Pd 나노 입자가 탄소 지지체 표면에 고르게 분산되지 않고 응집된 형태를 보이는 반면 Pd/CB\_BA의 경우 매우 작은 크기의 Pd 입자가 탄소 지지체 위에 고르게 분산되어 있다. Pd의 평균 입자 크기를 통해 분산도를 계산한 결과 Pd/CB\_BA (43.45%) > Pd/CB\_GA (33.40%) > Pd/CB\_PA (29.90%) > Pd/CB\_AA (29.42%) > Pd/CB\_TA (28.37%)로 입자 크기가 작으며 고분산된 촉매가 페놀 수소화 반응에 있어 우수한 촉매 활성을 나타낼 것으로



**Figure 8.** TEM images and particle size frequency of (a) Pd/CB\_TA, (b) Pd/CB\_AA, (c) Pd/CB\_PA, (d) Pd/CB\_GA, and (e) Pd/CB\_BA.

예상된다[25].

### 3.3 페놀 수소화 반응

#### 3.3.1 Pd/C 촉매의 활성 평가

산 용액을 이용한 탄소 전처리 효과를 확인하기 위해 질산, 타타르산, 아세트산, 프로피온산, 글루콘산, 부티르산을 이용하여 탄소 전처리를 실시하였고 이를 지지체로 사용해 제조한 Pd/C 촉매를 페놀 수소화 반응에 적용하였다. 반응은 물을 용매로 사용하여 100 °C의 반응 온도, 10 bar의 수소 압력 조건 하에서 1시간 동안 수행하였으며 결과는 Figure 9에서 확인할 수 있다. 전처리를 진행하지 않은 Pd/CB은 45.61%의 전환율과 91.93%의 사이클로헥사논 선택도를 나타냈으며 무기산으로 처리한 Pd/CB\_HNO<sub>3</sub>는 68.89%의 전환율과 93.45%의 사이클로헥사논 선택도를 나타냈다. 유기산으로 처리한 촉매의 페놀 전환율은 Pd/CB\_BA (100%) > Pd/CB\_GA (89.67%) > Pd/CB\_PA (76.78%) > Pd/CB\_AA (71.19%) > Pd/CB\_TA (58.03%) 순으로 감소하였고 사이클로헥사논에 대한 수율은 Pd/CB\_GA (82.93%) > Pd/CB\_PA (71.08%) > Pd/CB\_AA (60.43%) > Pd/CB\_TA (52.59%) > Pd/CB\_BA (71.08%)의 순으로 감소하였다. 따라서 Pd 입자 크기 및 지지체 표면 산점이 촉매 활성에 영향을 미치는 것으로 사료된다.

일반적으로 Pd은 수소화 반응에 있어 활성점으로 작용하기 때문에 금속의 입자 크기가 작고 지지체 위에 고르게 분산되어 있을 때 반응에 있어 효과적이라고 알려져 있다[41-45]. 작은 크기의 Pd 입자는 페놀의 전환율 증가에 있어서는 효과적이나 사이클로헥사논에서 사이클로헥산올로의 추가적인 수소화 반응을 촉진시킨다고 보고된 바 있다[1]. 앞서 TEM 분석을 통해 산 처리가 Pd 입자 크기 및 분산도에 영향을 미치는 것을 확인하였다. 유기산 처리에 따라 Pd 입자 크기는 Pd/CB\_BA (2.56 nm) < Pd/CB\_GA (3.33 nm) < Pd/CB\_PA (3.72 nm) < Pd/CB\_AA (3.78 nm) < Pd/CB\_TA (3.92 nm) 순으로 증가하였으며 이에 따라 Pd 금속의 입자 크기가 페놀 수소화 반응의

전환율에 있어 중요한 요인으로 작용한다는 것을 알 수 있다. Pd/CB\_BA의 경우 Pd 입자 크기가 매우 작아 우수한 전환율을 나타내지만 사이클로헥산올의 선택도가 높은 것을 확인할 수 있다. Yin et al.은 페놀의 전환율에 있어서 Pd 나노 입자의 크기가 중요한 영향을 미치며 응집 현상 없이 지지체에 고르게 분산된 금속 입자는 촉매의 활성과 안정성을 향상시킨다고 보고하였다. 반면 작은 크기의 Pd 입자가 페놀 전환율의 증가에 있어서는 효과적이나 사이클로헥사논에서 사이클로헥산올로의 추가적 수소화를 촉진시킨다고 설명하였다[1]. 따라서 적절한 크기의 Pd 입자로 탄소 지지체 위에 고분산된 형태의 촉매가 페놀 수소화 반응을 통한 사이클로헥사논으로의 전환에 있어 중요하다는 것을 알 수 있다.

탄소 표면의 산점 특성 또한 본 반응에서 중요한 역할을 하는 것으로 보여진다. 유기산 처리에 따라 산점의 양은 CB\_GA (4.08 mmol g<sup>-1</sup>) > CB\_PA (1.10 mmol g<sup>-1</sup>) > CB\_BA (0.93 mmol g<sup>-1</sup>) > CB\_AA (0.89 mmol g<sup>-1</sup>) > CB\_TA (0.73 mmol g<sup>-1</sup>)의 순으로 감소하였고 이는 사이클로헥사논의 수율과 유사한 경향을 보인다. Chen and Sun은 사이클로헥사논의 카르보닐기에 있는 전자와 결합된 브뤼스테드 산은 radical H가 카르보닐기와 접촉하는 것을 방지하여 사이클로헥산올로의 추가적인 수소화를 억제한다고 보고하였다[2]. 따라서 탄소의 산 처리에 따라 증가된 표면 산점의 양은 사이클로헥사논으로의 선택적 전환에 있어 중요한 요인으로 작용하는 것으로 확인된다.

#### 3.3.2 반응 온도의 영향

페놀 수소화 반응에 있어 가장 우수한 촉매 활성을 나타내는 Pd/CB\_GA를 사용하여 반응 조건 최적화를 실시하고자 반응 온도가 활성에 미치는 영향에 대해 확인하였다. 반응은 10 bar의 수소 압력과 50 ~ 150 °C 온도 조건 하에서 1시간 동안 진행하였으며 그 결과를 Figure 10에 나타내었다. 페놀 전환율

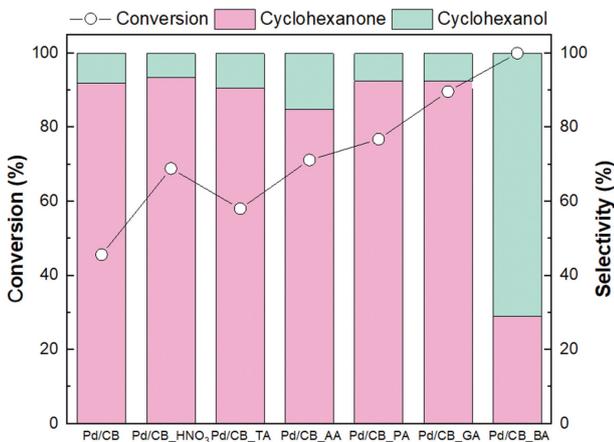


Figure 9. Hydrogenation of phenol over Pd/CB catalysts treated with acid solutions.

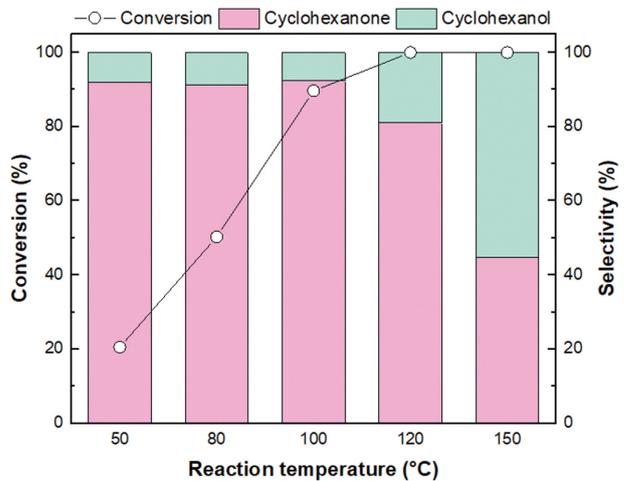


Figure 10. Effect of reaction temperature on the conversion of phenol and selectivity of cyclohexanone over Pd/CB\_GA catalyst.

은 반응 온도 증가에 따라 급격하게 증가하다가 100%로 유지되는 것을 확인할 수 있으며 사이클로헥사논에 대한 선택도는 약 92%로 유지되다가 급격하게 감소하였다. 반응 온도를 높이면 에너지 충돌 횟수가 증가하여 반응 속도가 빨라지고 반응물인 페놀과 촉매 표면 사이의 강한 상호작용이 촉진되어 전환율이 향상된다[46,47]. 하지만 그에 따라 추가적인 수소화가 촉진되어 사이클로헥사논에 대한 선택도가 감소할 수 있다. 120 °C에서 반응을 진행하면 100%의 전환율을 얻을 수 있지만 사이클로헥사논에 대한 선택도는 81.13%로 감소하였다. 100 °C에서 반응을 진행하면 92.48%의 전환율과 89.67%의 사이클로헥사논에 대한 선택도를 얻을 수 있어 100 °C에서 반응을 진행하는 것이 가장 적합하다는 것을 알 수 있다.

3.3.3 수소 압력의 영향

다음으로 반응 조건 최적화를 위해 페놀 수소화 반응에 대한 수소 압력의 영향을 확인하였다. 반응 온도는 100 °C로 설정하고 1 ~ 20 bar로 가압하여 1시간 동안 반응을 진행하였으며 그 결과는 Figure 11에서 확인할 수 있다. 페놀 전환율은 수소 압력 증가에 따라 증가하는 경향을 보이며 사이클로헥사논에 대한 선택도는 100%에서 점차 감소하였다. 수소 압력이 높아지면 수소 용해도가 증가하고 그에 따라 반응에 사용할 수 있는 가용 수소가 많아져 수소화 속도가 증가한다[47]. 따라서 수소 압력의 증가는 페놀 전환율을 향상시키지만 과량의 수소가 존재하면 사이클로헥사논이 추가적으로 수소화되어 사이클로헥산올로 전환되므로 적절한 수소 압력으로 설정하는 것이 중요하다[46]. 1 bar에서 반응을 진행하면 오로지 사이클로헥사논으로만 전환되지만 47.93%로 전환율이 낮으며 20 bar에서 반응을 진행할 경우 96.97%로 전환율이 높지만 사이클로헥사논에 대한 선택도가 85.38%로 급격히 감소한다. 15 bar의 조건으로 반응을 진행했을 때 94.93%의 전환율과 92.76%의 사이클로헥사논에 대한 선택도로 가장 우수한 활성을 나타

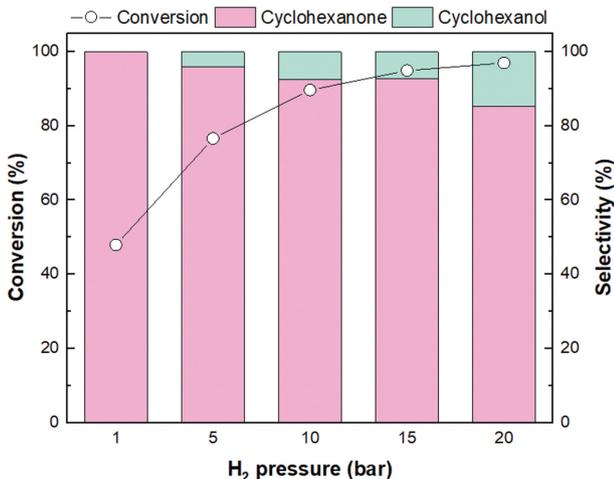


Figure 11. Effect of H<sub>2</sub> pressure on the conversion of phenol and selectivity of cyclohexanone over Pd/CB\_GA catalyst.

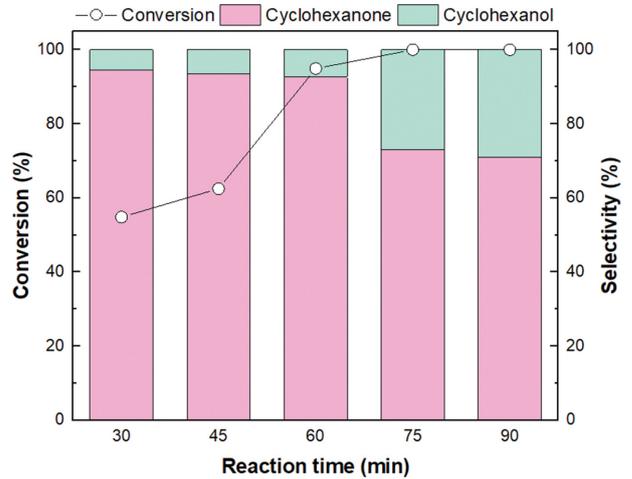


Figure 12. Effect of reaction time on the conversion of phenol and selectivity of cyclohexanone over Pd/CB\_GA catalyst.

내어 15 bar에서 반응을 진행하는 것이 가장 적합하다는 것을 알 수 있다.

3.3.4 반응 시간의 영향

마지막으로 반응 조건 최적화를 위해 반응 시간이 페놀 수소화 반응에 미치는 영향에 대해 확인하였으며 결과는 Figure 12에 나타내었다. 반응 온도는 100 °C로 설정하고 15 bar로 가압하였으며 30 ~ 90분 동안 반응을 진행하였다. 반응 시간 증가에 따라 페놀 전환율은 점차 증가하다 75분 후에 100%에 도달하였다. 사이클로헥사논에 대한 선택도는 60분까지 약간 감소하다가 75분부터 급격하게 감소하는 경향을 보였다. 30분간 반응을 진행하면 사이클로헥사논에 대한 선택도는 94.60%로 가장 높지만 54.84%로 전환율이 낮으며 75분 동안 반응을 진행할 경우 페놀이 100% 전환되지만 사이클로헥사논에 대한 선택도가 73.09%로 낮아진다. 60분 동안 반응을 진행하였을 때 94.93%의 전환율과 92.76%의 사이클로헥사논에 대한 선택도를 나타내었다. 따라서 Pd/CB\_GA를 사용하여 100 °C의 반응 온도, 15 bar의 수소 압력으로 1시간 동안 반응을 진행하였을 때 가장 우수한 촉매 활성을 나타낸다는 것을 확인할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 탄소의 표면 개질을 위해 지지체 전처리를 수행하고 전처리된 지지체를 사용하여 Pd/C 촉매를 제조하였으며 제조된 Pd/C은 페놀 수소화 반응을 통해 평가하였다. 먼저 탄소의 산 처리 시 주로 사용되는 질산 처리 효과에 대해 검토하였고 Pd/CB\_HNO<sub>3</sub> 촉매는 68.89%의 페놀 전환율과 93.45%의 사이클로헥사논 선택도를 나타내었다. 다음으로 유독한 질산을 대체하기 위해 유기산인 타타르산, 아세트산, 프로피온산, 글루콘산, 뷰티르산을 사용하여 촉매 전처리를 수행하였으며 페놀 수소화 반응을 통해 촉매 활성을 평가하였다. 그 결

과, 페놀 전환율은 Pd/CB\_BA (100%) > Pd/CB\_GA (89.67%) > Pd/CB\_PA (76.78%) > Pd/CB\_AA (71.19%) > Pd/CB\_TA (58.03%)으로 나타났으며 사이클로헥사논의 수율은 Pd/CB\_GA > Pd/CB\_PA > Pd/CB\_AA > Pd/CB\_TA > Pd/CB\_BA의 순으로 감소하였다. 수소화 반응에 있어 활성점으로 작용하는 Pd 금속 입자는 작은 크기로 고르게 분산되는 것이 중요한데, 본 연구에서 Pd 입자 크기와 사이클로헥사논 수율 간의 일관된 경향성을 확인하였다. 또한 Pd/CB\_BA를 제외하고 탄소 산점의 양이 증가할수록 사이클로헥사논 수율이 증가하는 경향을 나타내었다. Pd/CB\_GA는 3.33 nm로 작은 Pd 입자와 4.08 mmol g<sup>-1</sup>로 많은 양의 산점을 가지고 있어 높은 페놀 전환율과 사이클로헥사논으로의 선택성을 보였다. Pd/CB\_BA의 경우, 매우 작은 크기의 Pd 입자가 반응성을 증가시켜 사이클로헥사논 수율의 추가적인 수소화를 촉진시킨 것으로 판단된다. 따라서 탄소의 전처리인 Pd 입자 크기 감소와 표면 산점 증가에 큰 영향을 미쳤으며 이는 페놀 수소화 반응에서 긍정적인 요인으로 작용하는 것을 확인하였다.

## 감 사

본 연구는 한국생산기술연구원 기관주요사업(EH-24-0008)의 지원을 받아 수행된 연구결과입니다.

## References

1. Yin, D., Xin, Q., Yu, S., Jiang, L., Li, L., Xie, C., Wu, Q., Yu, H., Liu, Y., Liu, Y., and Liu, S., "Selective Hydrogenation of Phenol to Cyclohexanone over a Highly Stable Core-Shell Catalyst with Pd-Lewis Acid Sites," *The Journal of Physical Chemistry C*, **125**(49), 27241-27251 (2021).
2. Chen, H. and Sun, J., "Selective Hydrogenation of Phenol for Cyclohexanone: A Review," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **94**, 78-91 (2021).
3. Zhang, H., Han, A., Okumura, K., Zhong, L., Li, S., Jaenicke, S., and Chuah, G.-K., "Selective Hydrogenation of Phenol to Cyclohexanone by SiO<sub>2</sub>-Supported Rhodium Nanoparticles under Mild Conditions," *Journal of Catalysis*, **364**, 354-365 (2018).
4. Abutaleb, A., Lolla, D., Aljuhani, A., Shin, H. U., Ali, M. A., Yousef Hassan, A. A., Maafa, I. M. H., and Chase, G. G., "Liquid Phase Selective Hydrogenation of Phenol to Cyclohexanone over Electrospun Pd/PVDF-HFP Catalyst," *Fibers*, **7**(4), 28 (2019).
5. Zhou, H., Han, B., Liu, T., Zhong, X., Zhuang, G., and Wang, J., "Selective Phenol Hydrogenation to Cyclohexanone over Alkali-Metal-Promoted Pd/TiO<sub>2</sub> in Aqueous Media," *Green Chemistry*, **19**(15), 3585-3594 (2017).
6. Liu, S., Han, J., Wu, Q., Bian, B., Li, L., Yu, S., Song, J., Zhang, C., and Ragauskas, A. J., "Hydrogenation of Phenol to Cyclohexanone over Bifunctional Pd/C-Heteropoly Acid Catalyst in the Liquid Phase," *Catalysis Letters*, **149**, 2383-2389 (2019).
7. Zhu, J.-F., Tao, G.-H., Liu, H.-Y., He, L., Sun, Q.-H., and Liu, H.-C., "Aqueous-Phase Selective Hydrogenation of Phenol to Cyclohexanone over Soluble Pd Nanoparticles," *Green Chemistry*, **16**(5), 2664-2669 (2014).
8. Xu, G., Guo, J., Zhang, Y., Fu, Y., Chen, J., Ma, L., and Guo, Q., "Selective Hydrogenation of Phenol to Cyclohexanone over Pd-HAP Catalyst in Aqueous Media," *ChemCatChem*, **7**(16), 2485-2492 (2015).
9. Sheng, X., Wang, C., and Wang, W., "Highly Selective Hydrogenation of Phenols to Cyclohexanone Derivatives Using a Palladium@ N-Doped Carbon/SiO<sub>2</sub> Catalyst," *Organic Process Research & Development*, **25**(11), 2425-2431 (2021).
10. Vono, L. L., Broicher, C., Philippot, K., and Rossi, L. M., "Tuning the Selectivity of Phenol Hydrogenation Using Pd, Rh and Ru Nanoparticles Supported on Ceria-and Titania-Modified Silicas," *Catalysis Today*, **381**, 126-132 (2021).
11. Liu, Y., Qi, Z., Zhao, M., Jiang, H., Liu, Y., and Chen, R., "Kinetics of Liquid-Phase Phenol Hydrogenation Enhanced by Membrane Dispersion," *Chemical Engineering Science*, **249**, 117346 (2022).
12. Wang, Z., Ye, B., Zhou, R., Zhong, Z., Chen, P., and Hou, Z., "Selective Hydrogenation of Phenol to Cyclohexanone over Small amount of Ru-Promoted Pd/ZrHP Catalysts," *Applied Catalysis A: General*, **657**, 119144 (2023).
13. Wang, S., Wang, J., Li, X., Yang, M., and Wu, Y., "Superhydrophobic Ru Catalyst for Highly Efficient Hydrogenation of Phenol under Mild Aqueous Conditions," *Catalysts*, **12**(9), 995 (2022).
14. Shin, K.-S., Cha, M.-S., Kang, K.-K., and Lee, C.-S., "Inhibition of Side Reactions Forming Dimers of Diols in the Selective Hydrogenation of Methacryl Aldehyde," *Clean Technol.*, **29**(2), 79-86 (2023).
15. Oh, S. K., Oh, S., Han, G. B., Jeong, B., and Jeon, J.-K., "Hydrogenation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Over Pt/Kieselguhr Catalysts in a Trickle Bed Reactor," *Clean Technol.*, **28**(4), 331-338 (2022).
16. Kim, Y. E., Lee, K.-Y., and Lee, M. S., "Morphology-Dependent Wrinkled Silica-Supported Pd Catalysts for Hydrogenation of Furfural under Mild Conditions," *Catalysis Today*, **426**, 114392 (2024).
17. Kim, Y. E., Byun, M. Y., Lee, K.-Y., and Lee, M. S., "Effects of Chlorinated Pd Precursors and Preparation Methods on Properties and Activity of Pd/TiO<sub>2</sub> Catalysts," *RSC Advances*, **10**(68), 41462-41470 (2020).
18. Kim, G., Kim, Y. E., Jae, J., and Lee, M. S., "Effect of Physicochemical Properties of Carbons on the Performance of Bead-type Pd/C Catalysts for Furfural Hydrogenation," *Molecular Catalysis*, **558**, 114025 (2024).

19. Byun, M. Y., Kim, J. S., Baek, J. H., Park, D.-W., and Lee, M. S., "Liquid-Phase Hydrogenation of Maleic Acid over Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts Prepared via Deposition-Precipitation Method," *Energies*, **12**(2), 284 (2019).
20. Wang, S. and Lu, G. M., "Effects of Acidic Treatments on the Pore and Surface Properties of Ni Catalyst Supported on Activated Carbon," *Carbon*, **36**(3), 283-292 (1998).
21. Gu, Y., Li, Y., Zhang, J., Zhang, H., Wu, C., Lin, J., Zhou, J., Fan, Y., Murugadoss, V., and Guo, Z., "Effects of Pretreated Carbon Supports in Pd/C Catalysts on Rosin Disproportionation Catalytic Performance," *Chemical Engineering Science*, **216**, 115588 (2020).
22. Song, K. H., Jeong, S. K., Jeong, B. H., Lee, K.-Y., and Kim, H. J., "Acid/Base-Treated Activated Carbon Catalysts for the Low-Temperature Endothermic Cracking of n-Dodecane with Applications in Hypersonic Vehicle Heat Management Systems," *Catalysts*, **10**(10), 1149 (2020).
23. Rashid, U. S. and Bezbaruah, A. N., "Citric Acid Modified Granular Activated Carbon for Enhanced Defluoridation," *Chemosphere*, **252**, 126639 (2020).
24. Kim, J. S., Hong, S.-S., Kim, J.-H., and Lee, M. S., "Effect of Preparation Method for Pd/C Catalysts on Pd Characterization and their Catalytic Activity," *Appl. Chem. Eng.*, **26**(5), 575-580 (2015).
25. Manrique, R., Jiménez, R., Rodríguez-Pereira, J., Baldovino-Medrano, V. G., and Karelovic, A., "Insights into the Role of Zn and Ga in the Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to Methanol over Pd," *International Journal of Hydrogen Energy*, **44**(31), 16526-16536 (2019).
26. Doan, H. V., Amer Hamzah, H., Karikkethu Prabhakaran, P., Petrillo, C., and Ting, V. P., "Hierarchical Metal-Organic Frameworks with Macroporosity: Synthesis, Achievements, and Challenges," *Nano-Micro Letters*, **11**, 1-33 (2019).
27. Lowell, S., Shields, J. E., Thomas, M. A., and Thommes, M., *Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density*, Springer Science & Business Media, 2012.
28. Obuya, E. A., Harrigan, W., Andala, D. M., Lippens, J., Keane, T. C., and Jones Jr, W. E., "Photodeposited Pd Nanoparticle Catalysts Supported on Photoactivated TiO<sub>2</sub> Nanofibers," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **340**(1-2), 89-98 (2011).
29. Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., and Sing, K. S., "Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report)," *Pure and Applied Chemistry*, **87**(9-10), 1051-1069 (2015).
30. Aburub, A. and Wurster, D. E., "Phenobarbital Interactions with Derivatized Activated Carbon Surfaces," *Journal of Colloid and Interface Science*, **296**(1), 79-85 (2006).
31. Kim, J. S., Baek, J. H., Kim, M. H., Hong, S. S., and Lee, M. S., "Effect of Carbon Pre-Treatment on Pd Dispersion in Synthesis of Pd/C Catalyst," in *Materials Science Forum*, Ed., pp. 149-152, Trans Tech Publ (2015).
32. Cao, X., Zhao, J., Long, F., Zhang, X., Xu, J., and Jiang, J., "Al-modified Pd@mSiO<sub>2</sub> Core-Shell Catalysts for the Selective Hydrodeoxygenation of Fatty Acid Esters: Influence of Catalyst Structure and Al Atoms Incorporation," *Applied Catalysis B: Environmental*, **305**, 121068 (2022).
33. Abdulhameed, A., Mohtar, M. N., Hamidon, M. N., Mansor, I., and Halin, I. A., "Characterization and Selective Deposition of Carbon Nanotubes from Carbon Nanoparticles Mixture Using Mild Acid Treatment and Electrokinetic Manipulation," *Materials Research Express*, **8**(5), 055603 (2021).
34. Qiu, C., Jiang, L., Gao, Y., and Sheng, L., "Effects of Oxygen-Containing Functional Groups on Carbon Materials in Supercapacitors: A Review," *Materials & Design*, 111952 (2023).
35. Saad, M., Szymaszek, A., Bialas, A., Samojedon, B., and Motak, M., "The Enhanced Performance of n-Modified Activated Carbon Promoted with Ce in Selective Catalytic Reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>," *Catalysts*, **10**(12), 1423 (2020).
36. Tamaro, L., Vittoria, V., and Bugatti, V., "Dispersion of Modified Layered Double Hydroxides in Poly (Ethylene Terephthalate) by High Energy Ball Milling for Food Packaging Applications," *European Polymer Journal*, **52**, 172-180 (2014).
37. Lanfredi, S., Nobre, M. A., Poon, P. S., and Matos, J., "Hybrid Material Based on an Amorphous-Carbon Matrix and ZnO/Zn for the Solar Photocatalytic Degradation of Basic Blue 41," *Molecules*, **25**(1), 96 (2019).
38. Byun, M. Y., Park, D.-W., and Lee, M. S., "Effect of Oxide Supports on the Activity of Pd Based Catalysts for Furfural Hydrogenation," *Catalysts*, **10**(8), 837 (2020).
39. Song, H. J., Kim, Y. E., Jae, J., and Lee, M. S., "Effect of HCl Treatment on Acidity of Pd/TiO<sub>2</sub> for Furfural Hydrogenation," *Catalysts*, **13**(12), 1481 (2023).
40. Yang, H., Liu, J., Pang, B., and Chi, J., "Effect of Different Pretreatment Methods on Pore Structure of Activated Carbon," in *Journal of Physics: Conference Series*, Ed., pp. 012067, IOP Publishing (2021).
41. Cao, P., Yan, B., Chu, Y., Wang, S., Yu, H., Li, T., Xiong, C., and Yin, H., "Synthesis of Highly Dispersed Palladium Nanoparticles Supported on Silica for Catalytic Combustion of Methane," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **60**(20), 7545-7557 (2021).
42. Shi, M., Zhang, C., Ma, M., Zhang, C., and Huang, L., "Highly Dispersed Pd Nanoparticles on a SiO<sub>2</sub> Support for Dehydrogenation of Dodecahydro-N-ethylcarbazole," *New Journal of Chemistry*, **48**, 4391-4399 (2024).
43. Wang, C., Li, Y., Zhang, C., Chen, X., Liu, C., Weng, W., Shan,

- W., and He, H., "A Simple Strategy to Improve Pd Dispersion and Enhance Pd/TiO<sub>2</sub> Catalytic Activity for Formaldehyde Oxidation: The Roles of Surface Defects," *Applied Catalysis B: Environmental*, **282**, 119540 (2021).
44. Howeizi, J., Taghvaei-Ganjali, S., Malekzadeh, M., Motiee, F., and Sahebdehfar, S., "Effect of the Distribution and Dispersion of Palladium Nanoparticles on the Reducibility and Performance of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst in Liquid-Phase Hydrogenation of Olefins," *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, **130**, 777-795 (2020).
45. Velin, P., Florén, C.-R., Skoglundh, M., Raj, A., Thompsett, D., Smedler, G., and Carlsson, P.-A., "Palladium Dispersion Effects on Wet Methane Oxidation Kinetics," *Catalysis Science & Technology*, **10**(16), 5460-5469 (2020).
46. Raut, A., Nandanwar, S., Suryawanshi, Y., Chakraborty, M., Jauhari, S., Mukhopadhyay, S., Shenoy, K., and Bajaj, H., "Liquid Phase Selective Hydrogenation of Phenol to Cyclohexanone over Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocatalyst under Mild Conditions," *Kinetics and Catalysis*, **57**, 39-46 (2016).
47. Kasabe, M. M., Kotkar, V. R., Dongare, M. K., and Umbarkar, S. B., "Phenol Hydrogenation to Cyclohexanol Catalysed by Palladium Supported on CuO/CeO<sub>2</sub>," *Chemistry-An Asian Journal*, **18**(11), e202300119 (2023).