

1-phenylpropanol 수소화 분해 반응을 위한 질소가 도핑된 Pd/C 촉매의 제조

천동환*** · 김예은* · 제정호** · 이만식*†

*한국생산기술연구원 울산기술실용화본부
44413 울산광역시 중구 중가로 55
**부산대학교 응용화학공학부
46241 부산광역시 금정구 부산대학로 63번길 2
(2024년 11월 22일 접수, 2025년 2월 17일 수정본 접수, 2025년 2월 17일 채택)

Preparation of Nitrogen Doped Pd/C Catalysts for the 1-phenylpropanol Hydrogenolysis Reaction

Donghwan Cheon***, Ye Eun Kim*, Jungho Jae** and Man Sig Lee*†

*Ulsan Technology Application Division, Korea Institute of Industrial Technology (KITECH),
55, Jongga-ro, Jung-gu, Ulsan, 44413, Korea

**School of Chemical Engineering, Pusan National University
2, Busandaehak-ro 63beon-gil, Geumjeong-gu, Busan, 46241, Korea

(Received 22 November 2024; Received in revised from 17 February 2025; Accepted 17 February 2025)

요 약

1-페닐프로판올의 수소화 분해 반응을 통해 제조된 프로필벤젠은 더 큰 시장 규모를 형성하여 상업적 활용 가능성이 높다. 이러한 가운데 질소가 도핑된 탄소(NC)는 물리적 및 화학적 특성이 크게 변경될 수 있어 수소화 분해 반응의 촉매 지지체로 많이 사용된다. 본 연구에서는 멜라민과 탄소의 질량 비가 질소 도핑과 촉매 활성에 미치는 영향을 확인하였다. 멜라민과 탄소의 혼합물 내 멜라민 함량을 각각 다르게 혼합 및 열처리를 하여 탄소 지지체에 질소를 도핑하였으며, 강한 정전기 흡착법으로 5 wt% Pd/NC 촉매를 제조하였다. 제조된 촉매 중, Pd/NC67 촉매는 96.1%의 1-페닐프로판올 전환율, 98.8%의 프로필벤젠 수율로 가장 활성이 높음을 확인하였다. 이는 탄소 지지체에 도핑된 질소의 양이 일정 범위까지 증가함에 따라 Pd의 분산도 및 입자 크기를 개선하고 염기점의 양이 반응 활성에 영향을 미쳐 나타난 결과임을 보여준다.

Abstract – The propylbenzene (PB) produced through the hydrogenolysis of 1-phenylpropanol (PP) has the potential for significant market growth and commercial application. In this context, nitrogen-doped carbon (NC) has the capacity to alter the physical and chemical properties of a given substance, thereby rendering it a highly versatile catalyst support for hydrogenolysis reactions. In this study, we investigated the effect of the mass ratio of melamine on nitrogen doping and catalytic activity. The NC was obtained by modulating the mass ratio of melamine and calcination. Subsequently, the 5 wt% Pd/NC catalysts were fabricated using a strong electrostatic adsorption method. Among the catalysts, Pd/NC67 exhibited the highest activity with a PP conversion rate of 96.1% and a PB yield of 98.8%. These results indicate that the incorporation of nitrogen into the carbon support, within a specific range, decreases, which subsequently influences the reaction activity. These results indicate that the incorporation of nitrogen into the carbon support within a certain range enhances the dispersion of Pd and reduces the particle size, and the amount of base point affects the reaction activity.

Key words: Hydrogenolysis, Melamine, Nitrogen doping, 1-phenylpropanol, Propylbenzene

1. 서 론

1-페닐프로판올(1-phenylpropanol)은 향수, 화장품, 열전달 매체 등 다양한 산업 분야에서 활용되는 화학물질이다[1,2]. 1-페닐프로판올의 세계 시장 규모는 2022년 약 2,600억 원에서 2033년에는 4,200억 원 규모로 성장할 것으로 예측된다[2]. 프로필벤젠(Propylbenzene)은

† To whom correspondence should be addressed.

E-mail: lms5440@kitech.re.kr

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-페닐프로판올의 수소화 분해 반응(hydrogenolysis)을 통해 얻을 수 있으며, 페놀(phenol), 아세톤(acetone), 프로피오펜(Propiophenone) 등 다른 기초 화학물질과 결합 및 가공을 통해 염료, 세제, 농약 등 다양한 산업 분야의 핵심원료로 활용된다[3-6]. 특히 2022년 프로필벤젠의 세계 시장 규모는 약 28조 원으로, 2030년까지 40조 원에 이를 것으로 예상되어 그 경제적 중요성이 크다[7]. 이러한 프로필벤젠은 1-페닐프로판올의 C-OH 작용기를 제거하는 수소화 분해 방법에 의해 생산되며, 해당 반응에 사용되어지는 촉매는 일반적으로 팔라듐(Pd), 백금(Pt), 루테튬(Ru), 로듐(Rh)과 같은 백금족 금속 기반 촉매에 의해 낮은 온도 조건 하에서도 우수한 활성을 나타낸다고 알려져 있다[8-11]. 특히 팔라듐은 우수한 수소 해리 능력이라는 장점을 가져 수소화 분해 반응에 광범위하게 연구되고 있다[12-15]. 그러나 백금족 금속은 값비싼 가격으로 인해 적은 양으로 촉매 반응에 최대값으로 적용하고자 지지체에 금속입자를 고르게 분산하는 과정이 필요하며, 이를 위해 탄소, 티타니아, 실리카 알루미늄 등 다양한 종류의 지지체가 사용되어진다[16-19]. 그 중 탄소는 500-2,000 m²/g의 넓은 비표면적과 다공성 구조로 인해 촉매의 제조 조건에 따라 물성 제어가 용이하고 비용이 저렴하다는 장점을 가지고 있다.

고분산된 귀금속 촉매 제조에 있어 전구체 종류, 담지 방법, 지지체의 전처리는 주요 변수로 알려져 있다. 선행 연구에 따르면, 산처리, 염기처리, 이중 원소 도핑 등의 전처리 방법은 금속입자의 성장 제어 및 안정화를 통해 지지체와 금속 입자 간 결합력을 향상시킬 수 있다[16,20]. 특히, 붕소(B), 질소(N), 산소(O), 인(P), 황(S)과 같은 이중 원소의 도핑은 금속 간 상호작용에 상당한 영향을 미치며, 금속의 분산도, 전자밀도, 화학적 특성, 활성 부위 등 촉매 특성에 중요한 영향을 미친다[21-27]. 탄소 지지체의 질소 도핑은 지지체의 친수성과 산-염기 특성을 조절하여 활성 금속의 분산을 증가시키고, 극성 용매에서 촉매 표면과 반응물 간 상호작용을 향상시킬 수 있는 장점이 있다[14]. 이러한 질소 도핑을 위해서는 탄소와 멜라민(melamine), 디시아나미드(dicyanodiamide), 요소(urea) 등의 이중 원소 전구체를 혼합하여 열처리하는 방법을 사용할 수 있으며, 특히 멜라민은 질소 함량이 풍부하고 육각형 구조로 인해 지지체 도핑에 용이한 것으로 알려져 있다[28].

이에 본 연구에서는 탄소 지지체에 도핑된 질소의 함량이 Pd/nitrogen doped carbon (Pd/NC) 촉매의 특성 및 1-phenylpropanol의 활성에 미치는 영향을 확인하고자 다양한 멜라민과 탄소의 질량비에 따른 열처리를 진행하였다. 촉매 지지체는 질소가 도핑된 지지체와 도핑되지 않은 지지체를 사용하여 강한 정전기 흡착법을 통해 5 wt%인 Pd/NC 촉매를 제조하였다. 제조된 촉매는 1-phenylpropanol 수소화 분해 반응 성능을 평가하기 위해 반응 온도, 촉매 양, 반응 시간, 반응 압력 등 다양한 반응 조건을 달리하여 수소화 분해 반응을 진행하여 최적의 반응 조건을 도출하고자 한다.

2. 실험

2-1. 시약

본 연구에서는 촉매 지지체로 카본 블랙(Carbon black, Black pearl 2000, Cabot)을 구입하였다. 불순물 제거를 위해 3차 증류수를 이용하여 세척한 후 110 °C, 공기 분위기에서 24시간 동안 건조하여 사용하였으며 이를 CB라 명명하였다. 지지체의 질소 도핑을 위

한 전구체는 멜라민(melamine, 99%, Sigma-Aldrich)을 사용하였다. Pd 담지를 위한 전구체와 환원제는 암모늄 테트라클로로팔라데이트(Ammonium tetrachloropalladate, 99.995%, Sigma-Aldrich)와 포르말린 용액(Formalin solution, 10%, Sigma-Aldrich)을 구입하여 사용하였다. 촉매 제조를 위한 용매는 3차 초순수 증류수를 사용하여 제조하였다. 촉매 활성평가를 위한 용매 및 반응물과 생성물은 에탄올(Ethyl alcohol, 99.5%, Sigma-Aldrich), 1-페닐프로판올(1-phenylpropanol, 98+%, Alfa Aesar) 및 프로필벤젠(Propylbenzene, 98%, Thermo Scientific)을 정제 없이 각각 사용하였다.

2-2. 탄소 지지체의 질소 도핑

탄소 지지체의 질소 도핑을 위해 먼저 6 g을 기준으로 멜라민과 CB의 질량 비를 조절하여 마노 유발에서 혼합물을 물리적으로 혼합 및 분쇄를 진행하였다. 멜라민의 유출을 방지하고 질소 분위기를 유지하기 위해 분쇄된 혼합물을 알루미늄 재질의 컵형 도가니에 넣고 뚜껑을 덮은 후, 700 °C에서 5 °C/min의 승온 속도로 2시간 동안 열처리를 진행하였다[29, 30]. 이렇게 열처리된 혼합물은 5 wt% Pd/NC 촉매의 지지체로 사용하였다. 본 연구에서는 멜라민과 CB의 혼합물 중에서 멜라민의 질량 비를 0 wt%, 33 wt%, 50 wt%, 67 wt%, 100 wt%로 구분하였으며 각각 CB, NC33, NC50, NC67, NC100으로 명명하였다.

2-3. 질소가 도핑된 Pd/C 촉매의 제조

본 연구에서는 5 wt% Pd/NC 촉매의 제조를 위해 강한 정전기 흡착법(Strong electrostatic adsorption method)을 사용하였으며, Pd 담지를 위한 전구체는 증류수에 암모늄 테트라클로로팔라데이트를 용해시켜 0.1 M 암모늄 테트라클로로팔라데이트 수용액을 제조하였다. 먼저 지지체 0.95 g을 3차 초순수 증류수 20 mL에 30분 동안 교반하여 현탁 시켰다. 제조된 현탁액은 0.1 M HCl 수용액을 첨가하여 pH 2까지 적정 시킨 후, 2시간 동안 교반을 진행하였으며 0.1 M 암모늄 테트라클로로팔라데이트 수용액을 4.7 mL 첨가하고 2시간동안 충분히 교반시켰다. 이어서 지지체 표면에 흡착된 Pd 이온을 환원시키기 위해 포르말린 용액을 첨가하고 80 °C로 가열 후 2시간동안 교반을 진행하였다. 제조된 5 wt% Pd/NC 촉매는 진공 여과 장치를 사용하여 감압여과 되었으며, 여과액이 pH 7이 되도록 3차 초순수 증류수로 여러 번 세척을 거쳐 110 °C 오븐에서 12시간 동안 건조하였다.

2-4. 지지체 및 촉매의 특성분석

지지체 및 촉매의 결정구조는 X-선 회절 분석(X-ray diffraction, XRD, Rigaku)을 통해 확인하였다. 시험 조건은 Cu-K α 40 kV의 광원($\lambda=1.5406$ Å)을 이용하여 5° min⁻¹의 스캔 속도 및 0.02°의 분해능으로 $2\theta=10\sim 80^\circ$ 회절 범위에서 측정하였으며 촉매의 Pd 평균 입자 크기는 Scherrer's Eq. (1)을 사용하여 계산하였다[35].

$$d(\text{nm}) = \frac{k\lambda}{\beta\cos\theta} \quad (1)$$

여기서 d 는 Pd 입자의 평균 결정 크기, k 는 형상계수, λ 는 X-ray 파장(Cu-K $\alpha = 1.5406$ Å), β 는 반치폭(Full Width at Half Maximum, FWHM), θ 는 Pd 입자의 피크 위치를 나타낸다. 지지체의 관능기는 푸리에 변환 적외선 분광기(Fourier transform infrared, FT-IR, Perkin

Elmer)를 사용하여 확인하였으며, 시험 조건은 KBr에 시료를 희석하여 전처리를 한 다음 $4,000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 범위에서 분석을 진행하였다. 지지체 및 촉매의 비표면적과 기공크기 분포도는 질소 흡·탈착 등온선 분석(Surface area analyzer, ASAP 2020, Micromeritics Instruments Corp.)을 통해 확인하였다. 분석을 위해, 모든 지지체 및 촉매는 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 12시간 동안의 전처리 과정을 거쳤으며 77 K 에서 분석을 진행하였다. 지지체의 표면 화학적 결합상태는 X-선 광전자 분광기(X-ray photoelectron spectrometer, XPS, K-Alpha⁺, Thermo Fisher Scientific) 측정을 통해 확인하였다. XPS 분석은 Al-K α 광원을 이용하여 분석을 진행하였으며, C 1s의 284 eV 를 기준으로 보정하였다. 촉매의 열기 특성 변화는 이산화탄소 승온 탈착 분석(CO_2 temperature programmed desorption, ASAP 2920, Micromeritics Instruments Corp.)을 통해 확인하였다. 각 50 mg 의 촉매를 U자형 석영 튜브에 넣고 He 흐름(50 mL/min)에서 $150\text{ }^\circ\text{C}$ ($10\text{ }^\circ\text{C/min}$)에서 1시간동안 가열한 다음 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 로 냉각하고 10% CO_2/He 분위기에서 $20\text{ }^\circ\text{C/min}$ 의 승온 속도로 $1,000\text{ }^\circ\text{C}$ 까지 승온시켰다. 촉매의 환원 특성은 수소 승온 환원분석(H_2 temperature programmed reduction, ASAP 2920, Micromeritics Instruments Corp.)을 통해 확인하였다. 각 촉매는 50 mg 을 U자형 석영 튜브에 넣고 He 흐름(50 mL/min)하에 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 1시간 동안 전처리를 진행하였으며, 10% H_2/Ar (50 mL/min) 분위기에서 $10\text{ }^\circ\text{C/min}$ 의 속도로 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 까지 승온시켰다. 촉매의 Pd 입자의 분산도는 일산화탄소 화학흡착분석기(CO chemisorption, AutoChem 2920, Micromeritics Instruments Corp.)를 통해 확인하였다. 각 촉매의 전처리는 $10\text{ }^\circ\text{C/min}$ 의 승온속도로 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 까지 승온시켜 30분간 유지시킨 뒤, $120\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 까지 승온시키고 10% H_2/Ar 분위기 하에서 30분간 유지하면서 환원시켰다. 그 후 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 까지 냉각시켜 전처리를 완료하였다. 전처리 후 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 10% CO/Ar 가스를 pulse방법으로 주입하여 Pd에 흡착되는 CO의 양을 측정하여 Pd입자의 분산도를 계산하였다. 지지체의 결합크기는 라만 분광기(Micro raman spectrometer, NRS-510, JASCO)를 이용하여 532 nm 의 Ar⁺ 레이저 조건 하에 분석을 진행하였다.

2-5. 1-페닐프로판올 수소화 분해 반응

1-페닐프로판올의 수소화 분해 반응은 100 mL stainless-steel 고온·고압 반응기에서 진행하였으며, 이를 통하여 멜라민의 질량 비에 따른 반응성을 비교하였다. 반응기에 용매가 에탄올인 0.01 mol 1-페닐프로판올 20 mL 와 $0.02\sim 0.2\text{ g}$ 의 촉매를 첨가한 후, 반응기를

조립하였다. 반응기 조립 후, 질소가스로 2회 주입하여 반응기 내부의 잔존 산소를 제거하였으며 남은 잔존 질소도 동일한 방법으로 수소 가스를 2회 주입하여 제거하였다. 본 반응을 진행하기 위해서, 반응기 온도는 $30\sim 110\text{ }^\circ\text{C}$ 범위에서 온도를 설정하고, 설정 온도에 도달하면 300 rpm 으로 $10\sim 120\text{ 분}$ 범위에서 교반을 진행하였다. 반응이 끝난 후, 상온으로 냉각 후 반응기 내부의 압력이 0이 될 때까지 수소 가스를 모두 배출하였다. 질소 가스를 주입하여 잔존 수소 가스를 제거한 다음, 반응기를 해체하여 반응물을 회수하였다. 회수된 반응물에서 촉매를 분리한 후, 불꽃 이온화 검출기(Flame ionization detector, FID)가 장착된 가스 크로마토그래피(Gas chromatography, GC, 7890A, Agilent)를 이용하여 반응물 및 생성물의 성분을 분석하였으며, 컬럼은 HP-INNOWax Capillary Column ($30\text{ m} \times 0.32\text{ mm} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$)을 사용하였다. 1-페닐프로판올 전환율, 프로필벤젠의 선택도 및 수율은 식 (2)-(4)을 통하여 계산하였으며, 반응물인 1-페닐프로판올과 생성물인 프로필벤젠은 각각 PP와 PB로 명명하였다.

$$\text{Conversion (\%)} = \frac{\text{Initial mole of PP} - \text{Final mole of PP}}{\text{Initial mole of PP}} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{Selectivity (\%)} = \frac{\text{Mole of product}}{\text{Initial mole of PP} - \text{Final mole of PP}} \times 100 \quad (3)$$

$$\text{Yield (\%)} = \frac{\text{Mole of product}}{\text{Initial mole of PP}} \times 100 \quad (4)$$

3. 결과 및 고찰

3-1. 지지체의 특성분석

각각 다른 멜라민 질량 비에서 혼합 및 열처리된 탄소 지지체의 비표면적, 기공크기 및 기공 부피의 특성은 질소 흡·탈착 분석을 통해 확인하였다. 탄소의 질소 흡·탈착 등온선과 기공 크기 분포도는 Fig. 1에 나타내었으며, 각 지지체의 비표면적, 기공크기 및 기공 부피는 Table 1에 나타내었다. Fig. 1의 (a)와 (b)를 통해 모든 지지체가 상대압력 (P/P_0) $0.8\sim 1.0$ 사이에서 슬릿 형태의 메조 다공성인 기공에서 모세관 응축이 발생하는 기공을 가진 H3 히스테리시스 루프의 Type IV 등온선을 나타낸다. 지지체는 멜라민의 질량 비가 0 wt\% (CB)에서 33 wt\% (NC33)으로 증가하면서 비표면적, 기공크기 및 기공부피가 증가하였다. 열처리 과정을 통해, 멜라민과 탄소의 혼합물 내에 존재하는 멜라민은 축합 반응(condensation)을 통

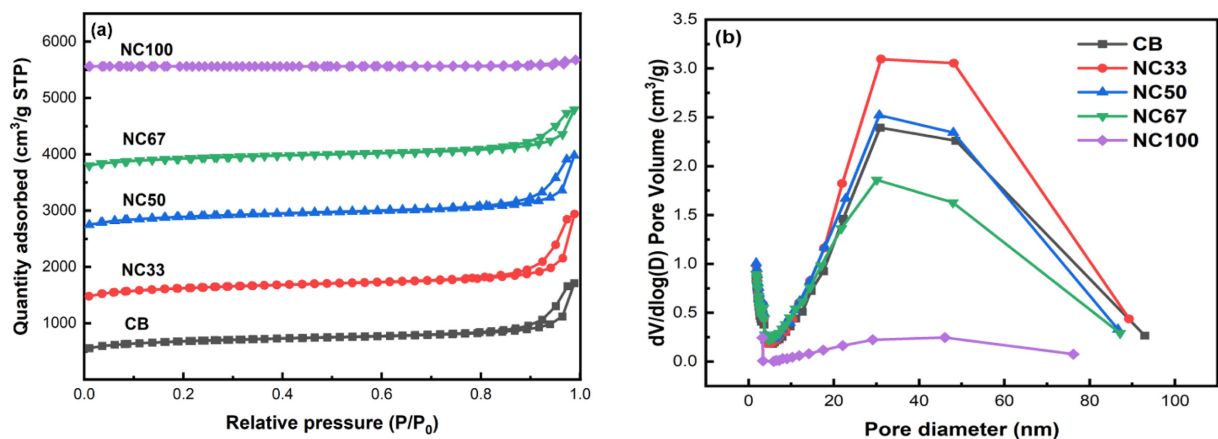


Fig. 1. (a) N_2 adsorption-desorption isotherms and (b) pore diameter distributions of the supports with various ratio of melamine.

Table 1. Textural properties of supports with various ratio of melamine

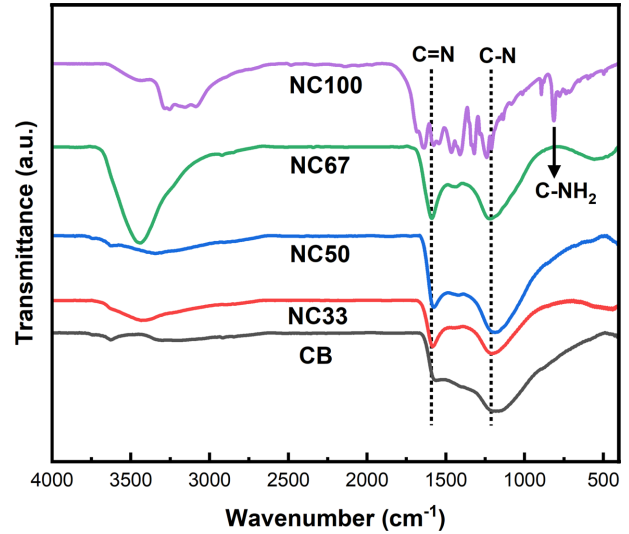
Samples	Surface area (m ² /g)	V _{micro} ^a (cm ³ /g)	V _{meso} ^b (cm ³ /g)	Pore diameter (nm)
CB	1295.77	0.25	1.83	12.57
NC33	1515.46	0.29	2.32	13.37
NC50	1501.48	0.28	1.97	11.39
NC67	1331.20	0.25	1.60	10.38
NC100	24.65	0.02	0.19	21.66

^aThe micropore volume calculated by using the t-plot Frenkel Halsey Hill isotherm (FHH) method

^bCalculated by the Barrett Joyner Halenda (BJH) method from the desorption isotherm

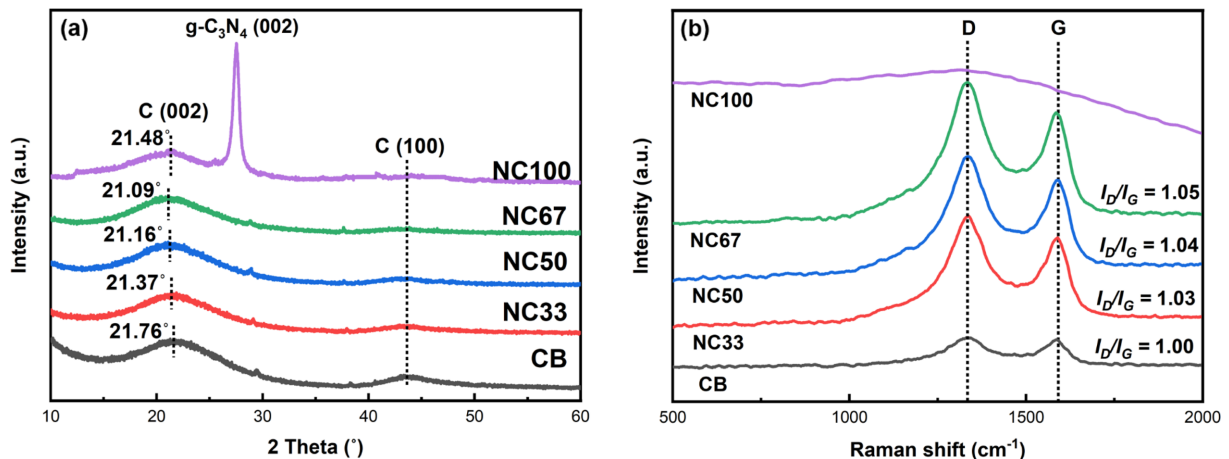
해 멜렘(melem) 구조를 거쳐 g-C₃N₄가 형성된다고 알려져 있으며, 이 과정에서 암모니아(NH₃) 가스가 발생된다[29,31]. 축합 반응을 통해 형성된 암모니아(NH₃) 가스는 지지체의 탄소와 반응을 통해 시안화수소(HCN)와 수소(H₂), 그리고 시아노젠(C₂N₂)을 형성한다고 보고된 바 있다[32-34]. 이 과정에서 일부 탄소가 소모되어 지지체의 비표면적, 기공크기 및 기공부피가 증가한 것으로 사료된다. 그러나, 멜라민 질량 비가 33 wt%(NC33)에서 50 wt%(NC50)로 증가하면서 비표면적, 기공크기 및 기공 부피가 감소된 것을 확인하였다. 이러한 결과는 도핑된 질소가 과량으로 존재할 경우, 기공을 부분적으로 막아 표면적이 감소하게 된다고 제안되었다[35]. 따라서, 혼합물 내의 멜라민의 질량 비가 높을수록 열처리 과정 동안 분해되어 도핑된 질소의 양이 증가하였고, 도핑된 질소가 기공을 막아 기공 부피 및 크기가 감소한 것으로 사료된다.

다음은, 각각 다른 멜라민 질량 비에서 혼합 및 열처리된 탄소 지지체에 부여된 관능기를 확인하고자 적외선 분광법을 이용하였으며, 그 결과는 Fig. 2에 나타내었다. 모든 지지체는 1,182 cm⁻¹와 1,564 cm⁻¹에서 두 개의 피크가 확인되었으며, 이는 C-O와 C=C의 신축진동에 해당한다[36]. 3,000-3,650 cm⁻¹에 해당하는 넓은 피크는 N-H 신축진동과 지지체에 남아있던 물 분자에 기인한 것으로 사료된다[37]. 멜라민의 열처리 과정을 거친 지지체는 멜라민의 함량이 증가하면서 1580 cm⁻¹과 1205 cm⁻¹에 해당하는 피크의 세기가 강해지는 것을 확인하였다. 이러한 피크들은 C=N과 C-N의 신축 진동 피크를 나타내며, 멜라민의 열처리를 통해 질소가 지지체에 도핑 되었음을 알 수 있다[38,39]. 또한 멜라민의 질량 비가 증가

**Fig. 2. FT-IR spectra for functional groups on supports with various ratio of melamine.**

함에 따라 이들의 세기 또한 비례하게 증가한 것을 확인하였는데, 이는 도입되는 멜라민의 양이 증가할수록 도핑된 질소의 양도 같이 증가한 결과로 사료된다. 반면, 멜라민의 질량 비가 100 wt%로 열처리된 지지체인 NC100은 스펙트럼에서 810 cm⁻¹의 강한 세기의 피크는 C-NH₂ 작용기를 나타내며 tri-s-triazine 구조인 것으로 보인다[40]. 이러한 결과를 통해 NC100 지지체는 전형적인 g-C₃N₄와 유사한 것으로 판단된다[41].

각각 다른 멜라민 질량 비에서 혼합 및 열처리를 통해 질소가 도핑된 지지체의 결정상을 확인하고자 X-선 회절 분석을 수행하였으며, 그 결과는 Fig. 3(a)에 나타내었다. 모든 지지체에서 검출된 회절각 약 21°, 43°에 중심을 둔 두 개의 넓은 피크는 탄소의 (002)면, (100)면의 피크를 의미하며, 이러한 결과는 지지체가 대부분 비정질 탄소로 알려져 있다[42]. 또한 멜라민의 질량 비가 증가하면서 모든 샘플의 회절각 21°에 해당하는 넓은 피크는 21.70°에서 21.09°으로 약간 낮은 각도로 이동하는 것을 확인하였다. 이는 탄소 구조 내 층간 거리(d-spacing)가 증가한다고 알려져 있으며, 질소의 도핑에 의해 탄소의 층간 거리가 증가한다고 보고된 바 있다[42]. 따라서 멜라민의 질량 비가 증가함에 따라 피크의 회절각이 비례하

**Fig. 3. (a) XRD spectra and (b) Raman spectra of the supports with various ratio of melamine.**

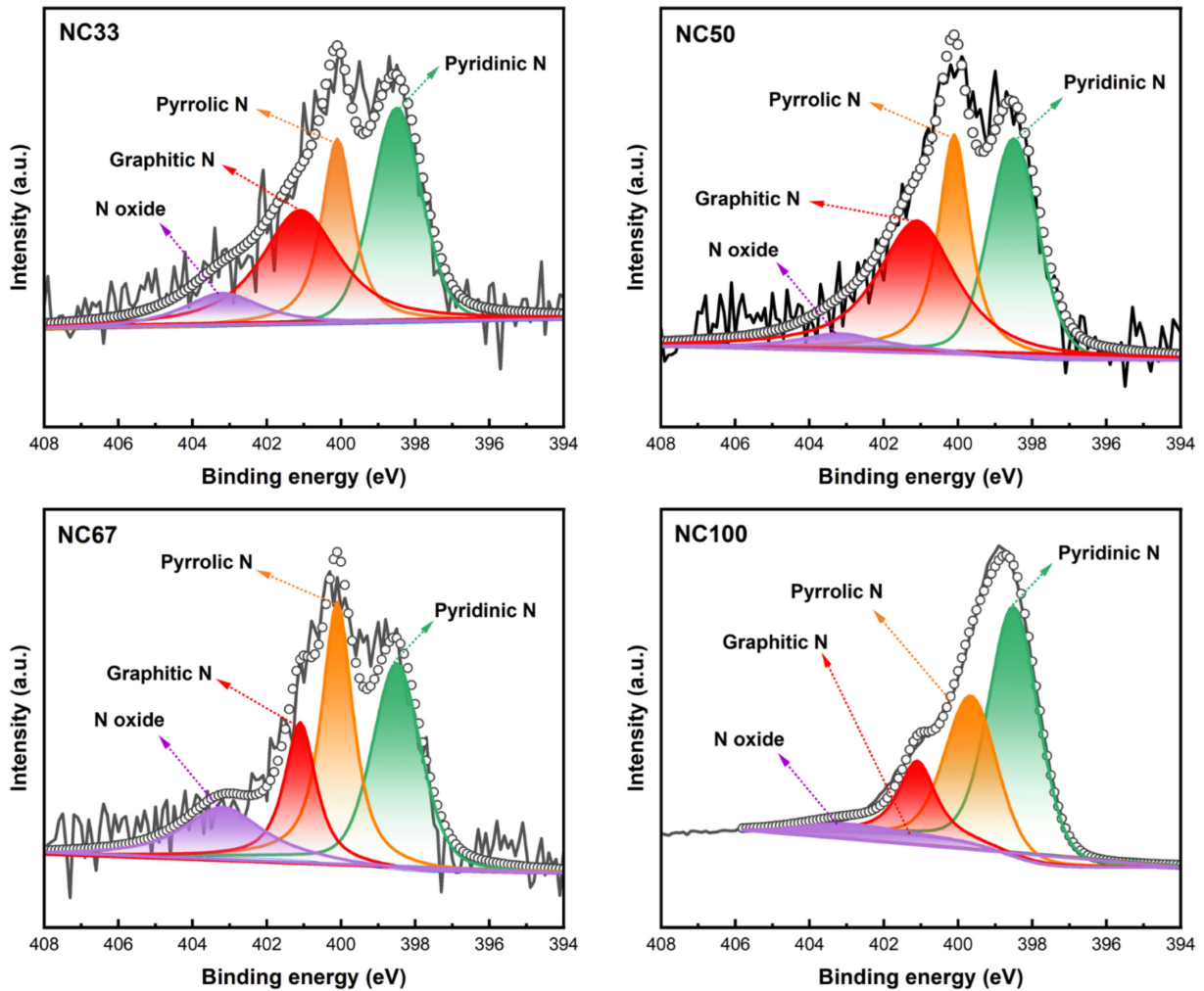


Fig. 4. N 1s XPS spectra of supports with various ratio of melamine.

게 감소한 것을 통해 탄소 구조에 질소가 도핑된 것으로 사료된다. 반면, 멜라민 질량 비가 100 wt%인 NC100은 탄소의 (002), (100) 면의 피크 외에 약한 12.7°의 피크와 강하고 날카로운 27.8°의 피크가 검출됐으며, 이는 전형적인 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (JCPDS card no. 87-1526)의 (100) 및 (002) 평면에 해당한다[43].

각각 다른 멜라민 질량 비에서 혼합 및 열처리된 탄소 지지체의 결합은 라만 스펙트럼 분석을 통해 확인하였으며, 그 결과는 Fig. 3(b)에 나타내었다. 1350 cm^{-1} 에서 나타나는 D-band는 탄소의 격자 내에 결합이 발생하여 불규칙적인 구조로 구성된 탄소의 정도를 나타내며, 1580 cm^{-1} 에서 나타나는 G-band는 탄소 단일결합으로 구성된 결정성이 높은 흑연구조의 정도를 나타낸다[44]. 또한 탄소 구조 결합 정도를 나타내는 D-band 피크의 강도(intensity)와 G-band 피크의 강도(intensity) 간의 비율을 (I_D/I_G)을 통하여 결정화도를 알 수 있었다[35]. 라만 분광 분석 결과, 멜라민의 질량 비가 증가하면서 D-band와 G-band 피크의 세기는 CB의 세기보다 증가하는 것을 확인하였다. 이는 열처리 과정에서 멜라민이 분해되면서 탄소 구조에 새로운 결합이나 불순물(질소도핑)이 발생하여 D-band가 증가한 것으로 사료된다. 또한, 멜라민의 질량 비가 증가함에 따라 결합 크기는 $\text{CB} (1.02) < \text{NC33} (1.03) < \text{NC50} (1.04) < \text{NC67} (1.05)$ 순으로 증가한 것을 확인하였다. 이는 멜라민의 열처리를 통해 지

지체에 질소가 도핑 되었으며, 멜라민의 질량 비가 증가하면서 일부 탄소가 소실돼 흑연구조가 파괴되고 무질서한 탄소가 형성된다는 지지체의 X-선 회절 분석 결과를 뒷받침 할 수 있다. 반면, 멜라민의 질량 비가 100 wt%로 열처리된 지지체인 NC100은 D-band와 G-band가 검출되지 않았는데, 이는 무질서한 탄소와 결정성이 있는 탄소가 혼성으로 존재하는 탄소 구조를 갖고 있지 않기 때문으로 사료된다[45].

탄소 지지체 표면에 도핑된 질소의 결합상태는 3개 탄소 원소와 결합된 형태인 흑연성 질소 (graphitic N), 2개의 탄소 원소와 결합되어 6원소 고리에 존재하는 피리딘성 질소 (pyridinic N), 2개의 탄소 원소와 결합되어 5원소 고리에 존재하는 피롤성 질소 (pyrrolic N), 그리고 2개의 탄소 원소와 1개의 산소 원소가 결합되어 존재하는 질소 산화물 (oxidized N)로 분류 되어진다[46,47]. 각각의 질소 결합 상태는 다른 전자 밀도를 가지기에 각기 다른 화학적 특성과 촉매 활성을 나타낼 수 있다. Ombaka et al.은 피롤성 질소의 양이 증가하면, 질소가 주를 이루는 리간드가 Pd 이온과 결합하여 Pd-N 배위 화합물을 형성하게 된다고 보고하였다. 이러한 배위 화합물은 Pd와 지지체 간 상호작용을 촉진함으로써, Pd 입자의 분산을 향상시키고 안정화된 입자를 형성하는 데 기여한다. 이에 따라, Pd 입자의 수소 흡착 용량이 증가하여 촉매 활성이 개선된다

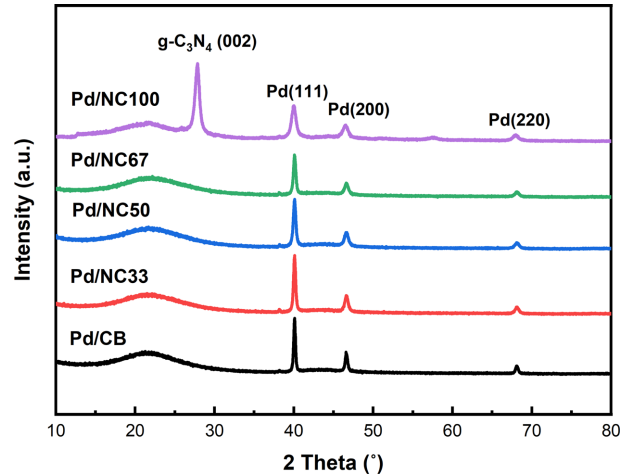
Table 2. Elemental composition of supports with various ratio of melamine

Samples	Pyridinic N (%)	Pyrrolic N (%)	Graphitic N (%)	Oxidized N (%)	N Contents (at%)
NC33	33.5	22.3	34.3	9.8	1.3
NC50	32.0	25.7	32.6	9.7	1.6
NC67	32.1	28.2	30.1	9.6	1.9
NC100	51.6	31.4	14.3	2.7	52.8

고 보고하였다[21]. 따라서 지지체 표면의 질소 결합상태 및 질소 함량을 분석하기 위해 X-선 광전자 분광기 분석을 실시하였으며, 결합 상태 별 질소의 양과 백분율은 Fig. 4와 Table 2에 나타내었다. 분석 결과, 도핑된 질소의 양은 NC33(1.3 at%) < NC50 (1.6 at%) < NC67 (1.9 at%) < NC100 (52.8 at%) 순으로 멜라민의 질량 비가 증가함에 따라 비례하게 증가한 것을 확인하였다. 지지체에 도핑된 질소 결합상태 및 함량 분석결과는 비대칭 N 1s을 디콘볼루션 (deconvolution)하여 Fig. 4와 Table 2에 나타내었다. 피롤성 질소의 비율은 멜라민의 질량 비가 증가함에 따라 22.3% (NC33) < 25.7% (NC50) < 28.2% (NC67) < 45.4% (NC100) 순으로 비례하게 증가한 것을 확인하였다. Wu et al.은 혼합된 멜라민이 탄화되었을 때, 피롤성 질소의 결합 유형이 주로 생성된다고 보고하였다[48]. 따라서 질소가 도핑된 지지체는 탄소 지지체 표면에 부착된 멜라민이 열처리를 통해 탄화된 결과물로 사료된다.

3-2. Pd/C 촉매의 특성분석

멜라민 질량 비에 따라 열처리하여 질소가 도핑된 지지체에 Pd를 담지시킨 촉매를 분석하기 위하여 X-선 회절 분석을 진행하였으며, 그 결과는 Fig. 5에 나타내었다. 모든 촉매는 약 21°와 43°의 회절 각에 증상을 둔 두 개의 넓은 피크가 관찰되었으며, 이는 비정질 탄소(002)와 C(100)면에 해당하는 탄소의 결정을 의미한다. 또한, Pd⁰ 상 (JCPDS card no. 01-089-4897)에 해당하는 피크가 40°, 46°, 68°에서 나타나는 것을 확인하였다. 이들의 피크는 Pd(111), Pd(200), Pd(220) 면에 해당하는 면심 입방 구조(*fcc*, face centered cubic)를 나타내며, 지지체 표면에 Pd 결정상이 형성된 것을 알 수 있다[49]. 또한, 멜라민의 질량 비가 증가할수록 Pd(111)면의

**Fig. 5. XRD patterns of catalysts with various ratio of melamine.**

intensity가 감소하였으며 입자 크기 및 평균 입자크기가 감소하는 경향을 확인하였다. 이는 도핑된 질소의 양이 증가함에 따라, 기존 지지체보다 더 강하게 금속 입자의 증착 및 고정하는 역할을 하여 Pd 입자의 응집을 방지하는 역할을 한다고 보고된 바와 동일한 결과를 나타낸다[50].

다양한 멜라민 질량 비에 따라 제조된 촉매에 Pd가 담지된 촉매(Pd/NC)의 비표면적, 기공 크기 및 기공부피는 확인하고자 질소 흡-탈착 등온선 분석을 통해 확인하였으며 그 결과는 Fig. 6과 Table 4에 나타내었다. 모든 촉매들은 H3 히스테리시스 루프를 가진 Type IV 등온선을 갖는 메조다공성인 것을 확인할 수 있다. 촉매의 비표면적은 지지체의 비표면적과 동일하게 멜라민의 질량 비가 증가함에 따라 1190.86 m²/g에서 1229.61 m²/g으로 증가하였다. 그러나 촉매로 제조 후 비표면적이 다소 감소하였는데, 이는 Pd이 담지되어 지지체 기공의 일부를 막는 현상으로 보여진다[51]. Sun et al.의 질소가 도핑되는 함량이 증가함에 따라 Pd 입자의 분산과 고정을 용이하게 하며 촉매의 비표면적이 비례하게 증가한다고 보고한 것과 동일한 경향성을 나타내었다[52]. 반면, Pd/NC100의 지지체는 앞서 언급한 FT-IR과 XRD 분석을 통해 g-C₃N₄ 구조를 가져 다른 지지체에 비해 가장 낮은 비표면적인 41.69 m²/g을 보였다.

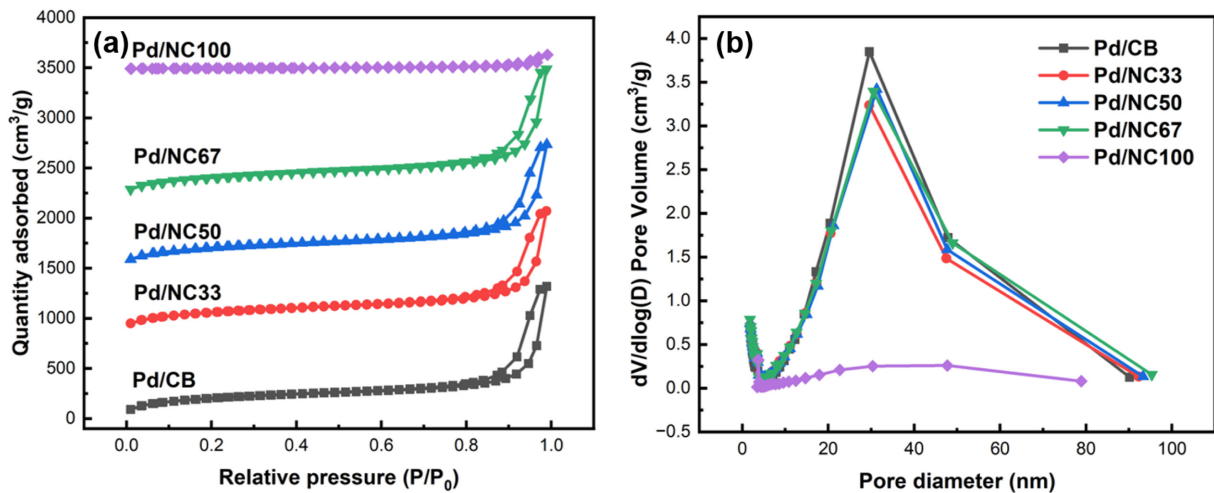
**Fig. 6. (a) N₂ adsorption-desorption isotherms and (b) pore diameter distributions of the catalysts with various ratio of melamine.**

Table 3. Physicochemical properties for catalysts with various ratio of melamine

Samples	BET surface area (m ² /g)	V _{micro} ^a (cm ³ /g)	V _{meso} ^b (cm ³ /g)	Pore diameter (nm)	D _{Pd} ^c (%)	Crystallite size ^d (nm)	Basicity (mmol/g)
Pd/CB	1190.86	0.26	1.94	15.20	5.0	26.36	1.51
Pd/NC33	1152.98	0.22	1.79	13.12	3.3	23.61	1.61
Pd/NC50	1181.74	0.23	1.82	13.25	3.5	21.67	1.80
Pd/NC67	1229.61	0.24	1.91	13.56	4.3	20.65	1.88
Pd/NC100	41.69	0.01	0.22	19.45	2.4	12.72	24.74

^aThe micropore volume calculated by using the t-plot Frenkel Halsey Hill isotherm (FHH) method

^bCalculated by the Barret Joyner Halenda (BJH) method from the desorption isotherm

^cPd dispersion calculated by pulse CO chemisorption based on the CO uptake

^dCalculated by the Scherrer's equation of the Pd(111) peak

촉매의 Pd 분산도는 일산화탄소 화학흡착 분석을 통해 확인하였으며, 그 결과는 Table 4에 나타내었다. 분석 결과, 멜라민의 질량비가 증가함에 따라 Pd/NC100(2.4%) < Pd/NC33(3.3%) < Pd/NC50(3.5%) < Pd/NC67(4.3%) 순으로 분산도가 증가하는 것을 확인하였다. 또한 탄소 표면에 담지된 Pd의 비표면적(Metallic surface area)은 Pd/NC100 (10.68 m²/g) < Pd/NC33 (14.89 m²/g) < Pd/NC50 (15.50 m²/g) < Pd/NC67 (19.18 m²/g) 순으로 증가한 것을 통해, Pd의 분산도가 증가할수록 탄소 표면의 Pd 비표면적이 높아지는 것을 확인하였다. 따라서, 질소가 도핑된 양에 따라 Pd 입자의 크기와 분산도에 영향을 미치며, 반응의 활성점으로 작용하여 더 높은 반응 활성을 보여줄 것으로 사료된다.

제조된 촉매 표면의 염기성 특성은 일산화탄소 승온 탈착 분석을 수행하였으며, 그 결과는 Fig. 7에 나타내었다. 염기성 강도는 CO₂ 가스의 탈착 온도에 따라 weak base ($T < 250$ °C), medium base (250 °C < $T < 500$ °C), strong base ($T > 500$ °C)로 구분되며, 이에 대한 결과는 Table 4에 나타내었다[53]. 질소가 도핑되지 않은 촉매인 Pd/CB는 50-500 °C 범위의 다른 온도에서 weak base와 medium base에 해당하는 두 개의 탈착 피크를 보여주었다. 반면, 질소를 도핑한 지지체에 Pd가 담지된 촉매의 경우 weak base, medium base 그리고 strong base 3개의 피크가 확인되었다. 염기점의 양은 멜라민 함량이 증가하는 Pd/CB(1.51 mmol/g) < Pd/NC33(1.61 mmol/g) < Pd/NC50(1.80 mmol/g) < Pd/NC67(1.88 mmol/g) < Pd/NC100(24.74

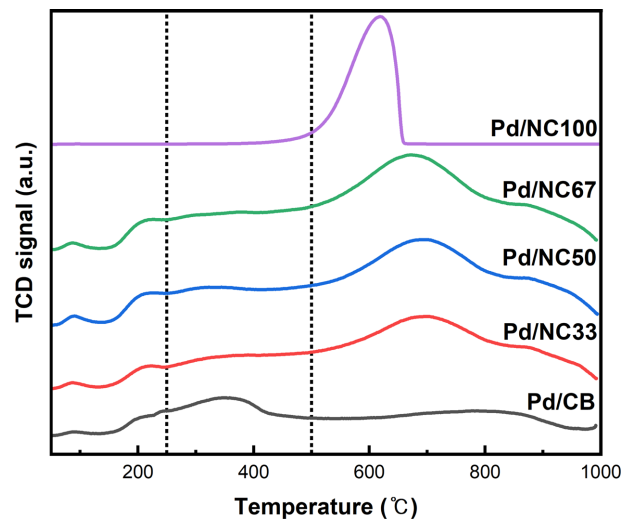


Fig. 7. CO₂-TPD results for functional groups on supports with various ratio of melamine.

mmol/g) 순으로 증가하였다. 이러한 결과는 도핑된 질소의 양이 증가함에 따라, 도핑된 질소가 탄소 지지체 표면에 비교적 높은 전자 밀도 상태를 유지하여 CO₂ 분자의 흡착을 촉진시키면서 염기점의 양이 증가한다고 보고된 것과 동일한 경향성을 보여주었다[54-56]. 또한, Fig. 5의 XRD 분석결과와 Table 2의 XPS 분석 결과를 통해,

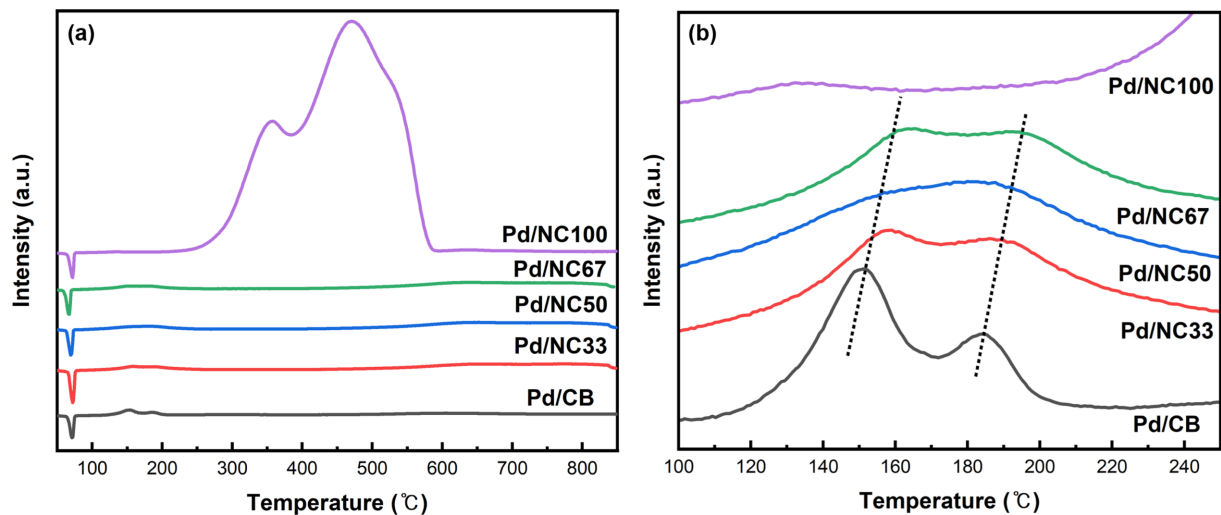


Fig. 8. (a) H₂-TPR profiles and (b) enlarged figure of the H₂-TPR profiles for catalysts with various ratio of melamine.

Pd/NC100 촉매가 지지체의 열처리 과정을 거쳐 $g-C_3N_4$ 가 형성되었으며, 다른 지지체 대비 과량의 질소를 함유하고 있는 것을 확인하였다. 따라서, 다른 촉매 대비 Pd/NC100의 염기점의 양이 과량으로 나타났으며 도핑된 질소의 양이 염기점의 양과 관련이 있는 것으로 사료된다. 또한, Zhou et al.은 탄소 기반 지지체에 질소를 도핑 시킬 경우, 촉매 표면의 루이스 염기점의 양이 증가하여 반응물에서 양성자의 생성 및 전자 전달을 촉진할 뿐만 아니라, 반응물 흡착을 촉진시키고 반응물에서 양성자의 생성 및 전달을 향상시킨다고 보고하였다[57]. 그리고 Deng et al.은 질소 도핑은 지지체의 표면 결합을 증가시켜 금속의 분산과 더 작은 활성 상 입자를 생성한다고 보고하였다[58]. 따라서 지지체의 염기점이 Pd의 분산 및 활성에 중요한 요인 중 하나로 작용할 것으로 사료된다.

제조된 촉매 Pd중의 특성은 수소 승온 환원 분석을 통해 수행하였으며, 그 결과는 Fig. 8에 나타내었다. Kim et al.은 β -PdH이 분해에 의해 64~70 °C에서 확인된 음성피크가 검출되며, 이들의 피크에 해당하는 온도가 낮아짐에 따라 Pd 입자가 더 쉽게 환원되고 분산 패턴이 비슷하다고 보고하였다[17]. 70 °C 부근에서 Kim의 결과와 유사하게, Pd/NC67(67 °C) < Pd/NC50(69 °C) < Pd/CB(76 °C) < Pd/NC33(71 °C) < Pd/NC100(72 °C)의 순서로 환원 온도가 달라졌으며, 이들은 음성 피크를 나타내는 것을 확인하였다. 이는 수소가 Pd에 흡착되면서 β -PdH분해된 것을 나타낸다[59]. 따라서 담지된 Pd입자의 크기와 분산에 따라 피크의 강도와 위치는 달라진다고 사료된다. 또한 120-200 °C 사이의 피크는 PdOx의 환원을 의미하고 멜라민의 질량 비가 증가함에 따라 환원 온도가 증가한 것을 확인하였다. 이는 Pd 이온이 더 강하게 안정화되면서 나오는 결과로 사료된다[60]. 따라서 멜라민의 질량 비가 증가함에 따라 도핑된 질소가 Pd 이온과 더 강하게 상호작용하여 Pd 입자의 고정능력을 향상시킬 수 있다고 판단된다[61]. 질소가 도핑된 촉매에서 확인된 600 °C 이상에서의 환원피크는 멜라민과 탄소를 혼합 및 열처리하여 제조된 지지체에 형성된 $g-C_3N_4$ 가 분해되면서 나타난 결과로 보고되었다[62,63].

3.3. 1-페닐프로판올 수소화 분해 반응

다양한 멜라민 질량 비에서 열처리된 지지체를 사용해 제조된 촉매를 이용하여 50 °C, 1 bar의 조건에서 60분 동안 수소화 분해 반

응을 진행하여 질소 도핑의 영향을 확인하였으며 그 결과는 Fig. 9에 나타냈다. 수소화 분해 반응 후 1-페닐프로판올(PP)의 전환율은 Pd/NC100(13.5%) < Pd/NC33(66.9%) < Pd/CB(67.4%) < Pd/NC50(76.3%) < Pd/NC67(83.6%)순으로 증가하였으며 프로필벤젠(PB)에 대한 수율은 Pd/NC100(4.6%) < Pd/NC33(61.2%) < Pd/CB(62.3%) < Pd/NC50(67.1%) < Pd/NC67(76.0%) 순으로 증가함을 확인했다. 질소가 도핑된 촉매는 피리딘성 및 피롤성 질소에 의해 루이스 염기성의 성질을 띠며 촉매 표면에서 반응물의 더 강한 흡착을 유도하기에 촉매의 수소화 분해 반응에 긍정적으로 영향을 미칠 수 있다고 보고되었다[23,64]. 질소가 도핑된 촉매는 앞서 X-선 회절 분석 및 일산화탄소 화학흡착분석 결과, 금속-지지체 간의 상호작용을 개선하여 더 작은 입자의 금속 입자를 얻을 수 있다고 보고된 바 있다[29]. 반면, Pd/NC100은 도핑된 질소의 양이 61.9%로 다른 촉매 대비 매우 높으나 전환율 및 수율은 각각 13.5%, 4.6%로 확인하였다. Golub et al.은 $g-C_3N_4$ 지지체가 질소로 도핑된 카본 지지체 대비 가장 낮은 비표면적을 나타낸다고 보고되었으며 염기점의 양이 많음에도 촉매의 비표면적이 41.69 m^2/g 으로 매우 낮아 활성이 매우 낮은 것으로 사료된다[29]. 따라서 도핑된 질소의 양이 증가함에 따라 늘어난 염기점의 양이 PP에서 PB로의 수소화 분해에 있어 반응물의 흡착에 중요한 요소로 작용하였으며 Pd/NC67이 1-페닐프로판올의 수소화 분해 반응에 적합한 촉매로 판단된다.

앞서 우수한 활성을 나타낸 Pd/NC67 촉매를 사용하여 반응온도가 PP 수소화 분해 촉매 활성에 미치는 영향을 확인하였다. 해당 반응은 1 bar의 수소 압력과 50~100 °C 반응 온도 범위에서 1시간 동안 반응을 진행하였으며 그 결과는 Fig. 10에 나타내었다. 반응온도에 대한 촉매 활성평가 결과, 반응온도가 증가함에 따라 PP 전환율이 급격하게 증가한 것을 확인하였다. 이는 반응 속도가 상승하면서 C-O의 수소화 분해가 촉진된 것으로 사료된다[65]. 또한 PB 선택도는 단일 반응으로 진행되면서 이전 결과와 동일하게 모두 100%임을 나타내었다. 반면 반응온도가 90 °C로 증가하였을 때 PP 전환율 및 PB 선택도가 100%에 도달하는 것을 보여주었지만 반응온도가 70 °C 일 때의 PP 전환율, PB 선택도 및 PB 수율과 차이가 미미한 것으로 확인되었다. 따라서 70 °C에서 가장 높은 96.1%의 PP전환율과 PB 선택도(100%) 및 수율(98.8%)을 얻을 수 있었다.

촉매의 양이 미치는 영향을 확인하기 위해 PP의 수소화 분해 반

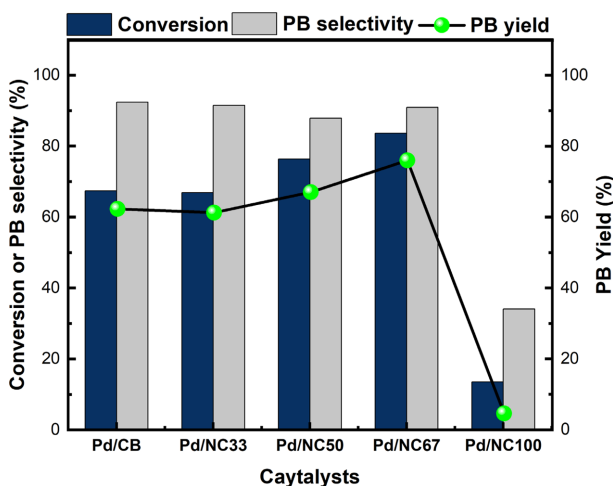


Fig. 9. Effect of melamine ratio on hydrogenolysis of 1-phenylpropanol.

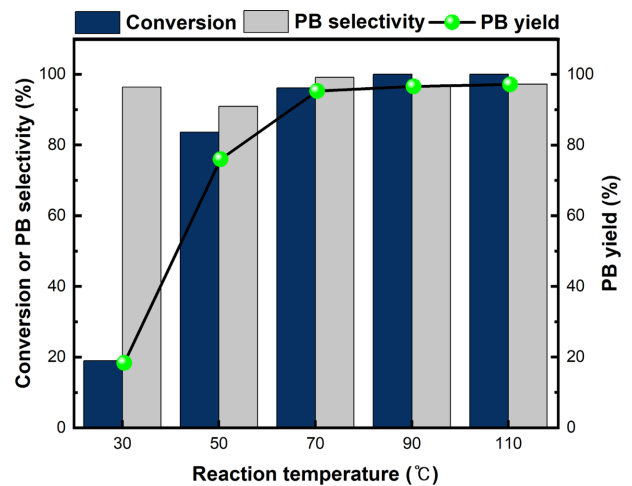


Fig. 10. Effect of reaction temperature on hydrogenolysis of 1-phenylpropanol.

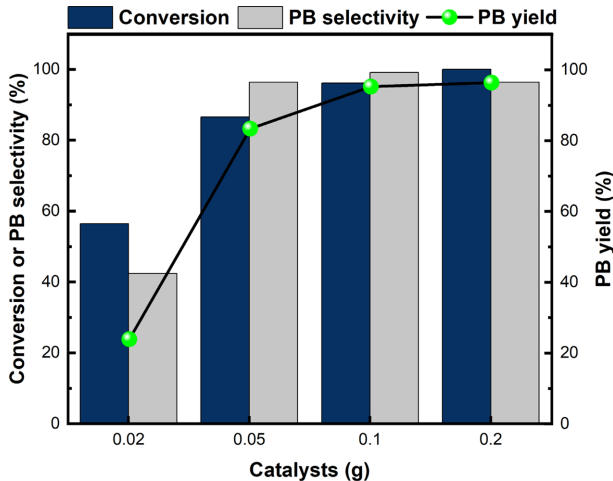


Fig. 11. Effect of amount of catalyst on hydrogenolysis of 1-phenylpropanol.

응을 진행하였으며 그 결과는 Fig. 11에 나타내었다. 반응 온도는 70 °C로 설정하고 수소 가스를 1 bar로 가압하여 60분 동안 반응을 수행하였다. Pd/NC67 촉매를 사용한 수소화 분해 반응에서 PP 전환율, PB 선택도 및 수율은 촉매 양이 증가함에 따라 향상되는 것을 보여주었다. 초기 0.02 g의 촉매 양을 사용하였을 때, PP 전환율 33.8%, PB 선택도 및 수율은 100%와 37.8%를 보여주었다. 적은 양의 촉매 양으로 PB 선택도가 100%인 이유로 PP에서 PB로의 수소화 분해 반응이 단일 경로로 반응이 진행되어 나오는 결과로 보여진다. 또한 촉매의 양이 증가함에 따라 반응 활성 부위의 수가 증가하여 PP 전환율이 증가한 것으로 사료된다. 그러나 최적 촉매 양을 넘어선 범위에서는 PP 전환율, PB 선택도 및 수율이 증가하는 정도는 차이가 미미한 것으로 보여져 0.1 g의 Pd/NC67 촉매를 사용하여 반응을 진행하는 것이 96.1%의 PP 전환율, 100%의 PB 선택도 및 98.8%의 PB 수율의 결과로 가장 적합한 조건으로 사료된다.

수소화 분해 반응에서 반응 시간이 촉매 활성화에 미치는 영향에 대해 확인하였다. 반응 온도는 70 °C로 설정하고 1 bar로 가압하여 10-120분 동안 반응을 수행하였으며 그 결과는 Fig. 12를 통해 확인할 수 있다. 반응 시간이 증가함에 따라 PP 전환율이 점차 향상

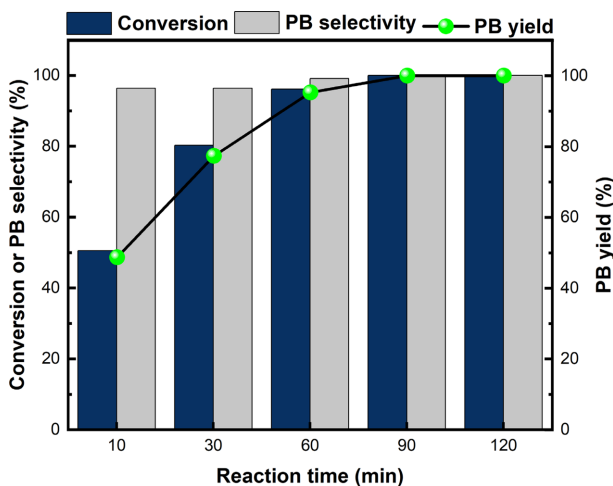


Fig. 12. Effect of reaction time on hydrogenolysis of 1-phenylpropanol.

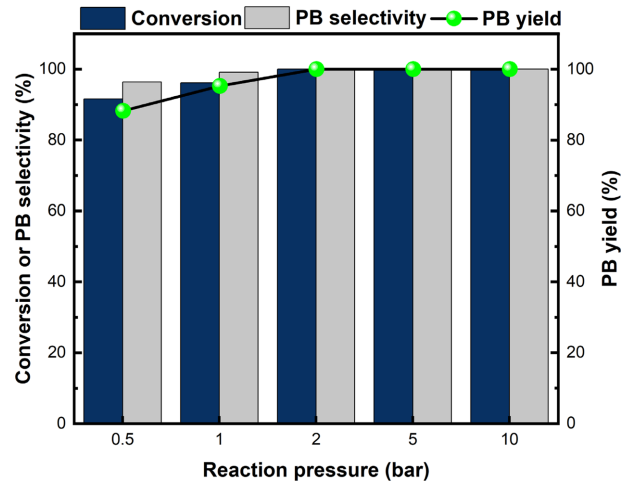


Fig. 13. Effect of reaction pressure on hydrogenolysis of 1-phenylpropanol.

되는 것을 확인할 수 있으며 60분 동안 반응을 진행하였을 때 96%에 도달하였다. PB 선택도는 10분 동안 반응을 진행 할 때부터 100%의 PB 선택도를 나타냄을 확인하였으며 90 분 동안 진행하였을 경우 100%의 PB 수율이 100%에 도달한 다는 것을 확인하였다. 그러나 60분과 90분의 반응 시간 대비 PB 수율의 차이가 1.2%로 크지 않아 60분 동안 반응을 진행하는 것이 96% PP 전환율, 100% PB 선택도, 98.8% PB 수율의 결과를 나타내는 60분 반응이 가장 적합한 반응 시간 조건임을 알 수 있다.

마지막으로 반응 압력이 촉매 활성화에 미치는 영향에 대해 확인하였다. 반응 온도는 70 °C로 설정하고 수소가스를 사용하여 0.5 bar-10 bar의 범위로 반응 압력을 가압하여 60분 동안 반응을 수행하였으며 그 결과는 Fig. 13에 나타내었다. 반응 압력이 증가함에 따라 PP 전환율이 비례하게 증가함을 확인할 수 있으며, 2시간 동안 반응을 진행하였을 때 PP 전환율이 100%에 도달하였다. PB에 대한 수율의 경우 10 bar의 수소 가스를 가압하여 반응을 진행하면 약간의 감소가 나타났다. 0.5 bar에서 반응을 진행할 경우 우수한 PB 선택도를 나타내지만 PP 전환율이 낮으며 10 bar에서 반응을 진행한 경우 PB 수율이 일부 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이를 통해 1 bar에서 진행하는 것이 96.1%의 PP 전환율, 100%의 PB 선택도 및 98.8%의 PB 수율로 가장 적합한 조건임을 알 수 있다. 결과적으로 Pd/NC67을 촉매로 적용하여 70 °C의 반응온도, 1 bar의 수소 압력 조건 하에서 1시간 동안 반응을 진행하여 우수한 촉매 활성화에 도달할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 탄소의 질소 도핑을 위해 다양한 멜라민 질량 비에서 열처리를 하여 Pd/C 촉매에 미치는 특성 및 1-페닐프로판올의 활성화에 미치는 영향을 검토하였다. 멜라민의 질량 비가 증가함에 따라 지지체에 도핑된 질소의 양은 증가한 것을 먼저 확인하였다. 이에 따라 도핑된 질소는 지지체의 결합크기, 비표면적을 조절하여 Pd 입자의 분산도 및 활성화에도 영향을 미치는 것을 확인하였다. 또한 도핑된 질소 중 피리딘성 및 피롤성 질소의 양이 증가함에 따라 촉매 내 염기점의 양이 증가하여 반응물인 1-페닐프로판올의 더 강

한 흡착에 기여함을 확인할 수 있었다. 제조된 촉매는 1-페닐프로판올에서 프로필벤젠으로 고부가화를 위해서 수소화 분해 반응에 적용하여 촉매 활성을 평가 하였다. 반응 후 1-페닐프로판올의 전환율은 Pd/NC100(13.5%) < Pd/NC33(66.9%) < Pd/CB(67.4%) < Pd/NC50(76.3%) < Pd/NC67(83.6%) 순으로 증가하였으며, 프로필벤젠에 대한 수율은 Pd/NC100(4.6%) < Pd/NC33(61.2%) < Pd/CB(62.3%) < Pd/NC50(67.1%) < Pd/NC67(76.0%) 순으로 증가함을 확인했다. 또한 1-페닐프로판올의 수소화 분해 반응은 단일 반응경로로 인해 프로필벤젠으로의 선택도가 100%인 것을 확인할 수 있었다. 따라서 펠라민의 열처리를 통한 탄소 지지체의 질소 도핑은 Pd 입자 크기의 감소 및 표면 열기점 증가로 반응물의 흡착에 영향을 미쳤으며 이는 1-페닐프로판올 수소화 분해반응에 긍정적으로 영향을 미친 것을 확인하였다.

감 사

본 연구는 한국생산기술연구원 연구개발적립금사업 “탄소중립 선도 수소산업 전주기 핵심 기술 개발 및 기업 맞춤형 기술개발 (KITECH UR-24-0080)”과 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 과학기술사업화진흥원(RS-2023-00304763)의 지원을 받아 수행된 연구결과입니다.

References

- Jha, S. N., “Phenyl Propanol Market Growth Outlook (2023 to 2033),” *Fact. MR* (2023).
- Heghe, J. V., “Global Phenylpropanol Market Insights, Forecast to 2030,” *QYResearch* (2024).
- Chen, Q., Chen, D. and He, L., “Production of Ethylbenzene and Propylbenzene from Benzene Alkylation using Carbon Dioxide,” *Chem. Catalysis*, **2**(5), 930-932(2022).
- Meng, Q., Yan, J., Wu, R., Liu, H., Sun, Y., Wu, N., Xiang, J., Zheng, L., Zhang, J. and Han, B., “Sustainable Production of Benzene from Lignin,” *Nat. Commun.*, **12**(1), 4534(2021).
- Yoshizaki, K., Urakawa, O. and Adachi, K., “Dielectric Study of Concentration Fluctuation in Solutions of Polystyrene,” *Macromolecules*, **36**(7), 2349-2354(2003).
- Romanenko, G. V., Maryunina, K. Y., Bogomyakov, A. S., Sagdeev, R. Z. and Ovcharenko, V. I., “Relationship between the Thermally Induced Reorientations of Aromatic Solvate Molecules in *cu* (hfac) 2-Nitroxide Breathing Crystals and the Character of the Magnetic Anomaly,” *Inorg. Chem.*, **50**(14), 6597-6609(2011).
- <https://virtuemarketresearch.com/report/propyl-benzene-market>
- Zhu, J., Wu, F., Li, M., Zhu, J., van Ommen, J. G. and Lefferts, L., “Influence of Internal Diffusion on Selective Hydrogenation of 4-Carboxybenzaldehyde Over Palladium Catalysts Supported on Carbon Nanofiber Coated Monolith,” *Appl. Catal. A-Gen.*, **498**, 222-229(2015).
- Feng, J., Xiong, W., Ding, H. and He, B., “Hydrogenolysis of Glycerol Over Pt/C Catalyst in Combination with Alkali Metal Hydroxides,” *Open Chem.*, **14**(1), 279-286(2016).
- Rorrer, J. E., Troyano-Valls, C., Beckham, G. T. and Román-Leshkov, Y., “Hydrogenolysis of Polypropylene and Mixed Polyolefin Plastic Waste Over Ru/C to Produce Liquid Alkanes,” *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **9**(35), 11661-11666(2021).
- Chia, M., Pagán-Torres, Y. J., Hibbitts, D., Tan, Q., Pham, H. N., Datye, A. K., Neurock, M., Davis, R. J. and Dumesic, J. A., “Selective Hydrogenolysis of Polyols and Cyclic Ethers Over Bifunctional Surface Sites on Rhodium-rhenium Catalysts,” *J. Am. Chem. Soc.*, **133**(32), 12675-12689(2011).
- Diehl, F. and Khodakov, A. Y., “Promotion of Cobalt Fischer-Tropsch Catalysts with Noble Metals: A Review,” *Oil Gas Sci. Technol.*, **64**(1), 11-24(2009).
- Menezes, W., Altmann, L., Zielasek, V., Thiel, K. and Bäumer, M., “Bimetallic Co-Pd Catalysts: Study of Preparation Methods and Their Influence on the Selective Hydrogenation of Acetylene,” *J. Catal.*, **300**, 125-135(2013).
- Feng, J., Zhong, Y. and Dai, S., “Hydrogenolysis of α -methylbenzyl Alcohol to Ethylbenzene Over Pd/C Catalyst,” *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, **292**(1), 012117(2018).
- Mitra, J., Zhou, X. and Rauchfuss, T., “Pd/C-catalyzed Reactions of Hmf: Decarbonylation, Hydrogenation, and Hydrogenolysis,” *Green Chem.*, **17**(1), 307-313(2015).
- Park, H. Y., Kim, Y. E., Jae, J. H. and Lee, M. S., “Effect of Acid Treatment on Pd/C Catalysts for Improving Selective Hydrogenation,” *Clean Technol.*, **30**(2), 145-156(2024).
- Kim, Y. E., Lee, K.-Y. and Lee, M. S., “Morphology-dependent Wrinkled Silica-supported Pd Catalysts for Hydrogenation of Furfural Under Mild Conditions,” *Catal. Today*, **426**, 114392(2024).
- Song, H. J., Kim, Y. E., Jae, J. and Lee, M. S., “Effect of HCl Treatment on Acidity of Pd/TiO₂ for Furfural Hydrogenation,” *Catalysts*, **13**(12), 1481(2023).
- Byun, M. Y., Kim, J. S., Baek, J. H., Park, D.-W. and Lee, M. S., “Liquid-phase Hydrogenation of Maleic Acid Over Pd/Al₂O₃ Catalysts Prepared via Deposition-precipitation Method,” *Energies*, **12**(2), 284(2019).
- Li, M., Xu, F., Li, H. and Wang, Y., “Nitrogen-doped Porous Carbon Materials: Promising Catalysts or Catalyst Supports for Heterogeneous Hydrogenation and Oxidation,” *Catal. Sci. Technol.*, **6**(11), 3670-3693(2016).
- Ombaka, L. M., Ndungu, P. G. and Nyamori, V. O., “Pyrrolic Nitrogen-doped Carbon Nanotubes: Physicochemical Properties, Interactions with Pd and Their Role in the Selective Hydrogenation of Nitrobenzophenone,” *RSC Adv.*, **5**(1), 109-122(2015).
- Rangraz, Y., Heravi, M. M. and Elhampour, A., “Recent Advances on Heteroatom-doped Porous Carbon/metal Materials: Fascinating Heterogeneous Catalysts for Organic Transformations,” *Chem. Rec.*, **21**(8), 1985-2073(2021).
- Shang, Y., Liu, C., Zhang, Z., Wang, S., Zhao, C., Yin, X., Zhang, P., Liu, D. and Gui, J., “Insights Into the Synergistic Effect in Pd Immobilized to Mof-derived Co-CoO_x@N-doped Carbon for Efficient Selective Hydrogenolysis of 5-hydroxymethylfurfural,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **59**(14), 6532-6542(2020).
- Li, R., Zhao, J., Han, D. and Li, X., “One-step synthesis of B-doped Mesoporous Carbon as Supports of Pd Nanoparticles for Liquid Phase Catalytic Hydrodechlorination,” *Catal. Commun.*, **97**, 116-119(2017).
- Gao, R., Guo, H., Wang, B., Qiu, P., Sun, M. and Chen, L., “Co Based N, S Co-doped Carbon Hybrids for Catalytic Hydrogenation: Role of Cobalt Salt and Doped S,” *Appl. Catal. A-Gen.*, **579**, 99-105(2019).

26. Rao, R. G., Blume, R., Greiner, M. T., Liu, P., Hansen, T. W., Dreyer, K. S., Hibbitts, D. D. and Tessonnier, J.-P., "Oxygen-doped Carbon Supports Modulate the Hydrogenation Activity of Palladium Nanoparticles Through Electronic Metal-support Interactions," *ACS Catal.*, **12**(12), 7344-7356(2022).
27. Xiong, R., Zhao, W., Wang, Z. and Zhang, M., "A Sulfur-tolerant Phosphorus Doped Pd/C Catalyst for Hydrogenation of 4-nitrothioanisole," *Mol. Catal.*, **500**, 111332(2021).
28. Mu, J., France, L. J., Liu, B., Shi, J., Long, J., Lv, L. and Li, X., "Nitrogen-doped Carbon Nanotubes as Efficient Catalysts for Isobutane Dehydrogenation," *Catal. Sci. Technol.*, **6**(24), 8562-8570(2016).
29. Golub, F. S., Gerasimov, E. Y., Prosvirin, I. P., Plusnin, P. E., Bolotov, V. A., Parmon, V. N. and Bulushev, D. A., "Engineering of the n-doped Carbon Support for Improved Performance of Supported Pd Catalysts in Hydrogen Production from Gas-phase Formic Acid," *Int. J. Hydrogen Energy*, **48**(59), 22439-22452(2023).
30. Öztürk, A. and Yurtcan, A. B., "Preparation and Characterization of melamine-led nitrogen-doped carbon blacks at different pyrolysis temperatures," *J. Solid State Chem.*, **296**, 121972(2021).
31. Papailias, I., Giannakopoulou, T., Todorova, N., Demotikali, D., Vaimakis, T. and Trapalis, C., "Effect of Processing Temperature on Structure and Photocatalytic Properties of g-C₃N₄," *Appl. Surf. Sci.*, **358**, 278-286(2015).
32. Zahoor, A., Christy, M., Hwang, Y. J., Lim, Y. R., Kim, P. and Nahm, K. S., "Improved Electrocatalytic Activity of Carbon Materials by Nitrogen Doping," *Appl. Catal. B-Environ.*, **147**, 633-641(2014).
33. Liu, G., Li, X., Ganesan, P. and Popov, B. N., "Development of Non-precious Metal Oxygen-reduction Catalysts for Pem Fuel Cells Based on N-doped Ordered Porous Carbon," *Appl. Catal. B-Environ.*, **93**(1-2), 156-165(2009).
34. Kichambare, P., Kumar, J., Rodrigues, S. and Kumar, B., "Electrochemical Performance of Highly Mesoporous Nitrogen Doped Carbon Cathode in Lithium-oxygen Batteries," *J. Power Sources*, **196**(6), 3310-3316(2011).
35. Brahma, S., Ramanujam, K. and Gardas, R. L., "Nitrogen-doped High Surface Area Porous Carbon Material Derived from Biomass and Ionic Liquid for High-performance Supercapacitors," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **61**(33), 12073-12082(2022).
36. Fedoseeva, Y. V., Lobiak, E. V., Shlyakhova, E. V., Kovalenko, K. A., Kuznetsova, V. R., Vorfolomeeva, A. A., Grebenkina, M. A., Nishchakova, A. D., Makarova, A. A. and Bulusheva, L. G., "Hydrothermal Activation of Porous Nitrogen-doped Carbon Materials for Electrochemical Capacitors and Sodium-ion Batteries," *Nanomaterials*, **10**(11), 2163(2020).
37. Kim, D. W., Kim, E.-J., Lee, C.-L. and Moon, K.-S., "Spontaneous Adsorption Effect of Graphitic Carbon Nitride Nanosheets to Improve Sintering Behavior of Yttria-stabilized Zirconia Microbeads," *Appl. Surf. Sci.*, **654**, 159447(2024).
38. Qin, J., Shen, J., Xu, X., Yuan, Y., He, G. and Chen, H., "A Glassy Carbon Electrode Modified with Nitrogen-doped Reduced Graphene Oxide and Melamine for Ultra-sensitive Voltammetric Determination of Bisphenol a," *Microchim. Acta*, **185**, 1-8(2018).
39. Wang, B., Qin, Y., Tan, W., Tao, Y. and Kong, Y., "Smartly Designed 3D N-doped Mesoporous Graphene for High-performance Supercapacitor Electrodes," *Electrochim. Acta*, **241**, 1-9(2017).
40. Narkbuakaew, T. and Sujaridworakun, P., "Synthesis of Tri-S-Triazine based g-C₃N₄ Photocatalyst for Cationic Rhodamine B Degradation Under Visible Light," *Top. Catal.*, **63**, 1086-1096(2020).
41. Zheng, Y., Zhang, Z. and Li, C., "A comparison of Graphitic Carbon Nitrides Synthesized from Different Precursors Through Pyrolysis," *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.: Chemistry*, **332**, 32-44(2017).
42. Zhang, H., Zheng, Y. and Cui, Y., "Melamine Assisted Preparation of Nitrogen Doped Activated Carbon from Sustainable Biomass for H₂ and CO₂ Storage," *Int. J. Hydrogen Energy*, **48**(47), 17914-17922(2023).
43. Paul, D. R., Sharma, R., Nehra, S. and Sharma, A., "Effect of Calcination Temperature, pH and Catalyst Loading on Photodegradation Efficiency of urea Derived Graphitic Carbon Nitride Towards Methylene Blue Dye Solution," *RSC Adv.*, **9**(27), 15381-15391(2019).
44. Kaufman, J., Metin, S. and Saperstein, D., "Symmetry Breaking in Nitrogen-doped Amorphous Carbon: Infrared Observation of the Raman-active g and d Bands," *Phys. Rev. B*, **39**(18), 13053(1989).
45. Tjandra, R., Liu, W., Lim, L. and Yu, A., "Melamine Based, n-doped Carbon/reduced Graphene Oxide Composite Foam for Li-ion Hybrid Supercapacitors," *Carbon*, **129**, 152-158(2018).
46. Lin, Y.-P., "Functionalization of Two-dimensional Nanomaterials Based on Graphene," Ph.D. Dissertation, Aix Marseille Université (2014).
47. Faisal, S. N., Haque, E., Noorbehesht, N., Zhang, W., Harris, A. T., Church, T. L. and Minett, A. I., "Pyridinic and Graphitic Nitrogen-rich Graphene for High-performance Supercapacitors and Metal-free Bifunctional Electrocatalysts for ORR and OER," *RSC Adv.*, **7**(29), 17950-17958(2017).
48. Wu, Y., Wang, J., Muhammad, Y., Subhan, S., Zhang, Y., Ling, Y., Li, J., Zhao, Z. and Zhao, Z., "Pyrrolic n-enriched Carbon Fabricated from Dopamine-melamine via Fast Mechanochemical Copolymerization for Highly Selective Separation of CO₂ from CO₂/N₂," *Chem. Eng. J.*, **349**, 92-100(2018).
49. Xu, L., Wu, X.-C. and Zhu, J.-J., "Green Preparation and Catalytic Application of Pd Nanoparticles," *Nanotechnology*, **19**(30), 305603(2008).
50. Nie, R., Miao, M., Du, W., Shi, J., Liu, Y. and Hou, Z., "Selective Hydrogenation of C=C Bond Over N-doped Reduced Graphene Oxides Supported Pd Catalyst," *Appl. Catal. B-Environ.*, **180**, 607-613(2016).
51. Cai, J., Bennici, S., Shen, J. and Auroux, A., "The Influence of Metal-and n-species Addition in Mesoporous Carbons on the Hydrogen Adsorption Capacity," *Mater. Chem. Phys.*, **161**, 142-152(2015).
52. Sun, S., Zhang, Y. and Li, H., "N-doped Hollow Carbon Nanospheres Anchored Pd NPs for Mild Selective Hydrodeoxygenation of Bio-models," *Fuel*, **352**, 128929(2023).
53. Priya, B., Kumar, A., Garg, P., Deshpande, U. and Singh, S. K., "Pd/HAP Catalyzed Synthesis of Adipic Acid from 1, 6-hexanediol Under Aerial Base-free Conditions," *ChemCatChem*, **15**(19), e202300863(2023).
54. Yang, Y., Li, H., Pei, S., Liu, F., Feng, W. and Zhang, Y., "Highly Efficient Co Centers Functionalized by Nitrogen-doped Carbon for the Chemical Fixation of CO₂," *RSC Adv.*, **10**(69), 42408-42412(2020).
55. Geng, W., Han, H., Liu, F., Liu, X., Xiao, L. and Wu, W., "N, P

- S-codoped C@nano-Mo₂C as an Efficient Catalyst for High Selective Synthesis of Methanol from CO₂ Hydrogenation," *J. CO₂ Util.*, **21**, 64-71(2017).
56. Jiang, J., Li, X., Du, S., Shi, L., Jiang, P., Zhang, P., Dong, Y. and Leng, Y., "Facile Synthesis of a Highly Efficient Co/Cu@NC Catalyst for Base-free Oxidation of Alcohols to Esters," *New J. Chem.*, **44**(19), 7780-7785(2020).
57. Zhou, S., Chen, G., Feng, X., Wang, M., Song, T., Liu, D., Lu, F. and Qi, H., "In Situ MnO_x/N-doped Carbon Aerogels from Cellulose as Monolithic and Highly Efficient Catalysts for the Upgrading of Bioderived Aldehydes," *Green Chem.*, **20**(15), 3593-3603(2018).
58. Deng, C., Xu, L., Hu, K., Chen, X., Gao, R., Zhang, L., Wang, L. and Zhang, C., "Research Advances on Nitrogen-doped Carbon Materials in CO_x Hydrogenation," *Atmosphere*, **14**(10), 1510(2023).
59. Park, K., Lee, K. R., Ahn, S., Park, H., Moon, S., Yoon, S. and Jung, K.-D., "Investigating the Catalytic Deactivation of a Pd Catalyst During the Continuous Hydrogenation of CO₂ Into Formate Using a Trickle-bed Reactor," *Catalysts*, **14**(3), 187(2024).
60. Zhou, C., Xu, W., Liu, C., Chen, X., Zhou, Z., Ma, H. and Qi, F., "N-doped Carbon-silica Composite Confined Pd Nanoparticles for Abatement of Methane Emission from Automobiles," *Top. Catal.*, **62**, 356-367(2019).
61. Ye, D., Leung, K. C., Niu, W., Duan, M., Li, J., Ho, P.-L., Szalay, D., Wu, T.-S., Soo, Y.-L. and Wu, S., "Active Nitrogen Sites on Nitrogen Doped Carbon for Highly Efficient Associative Ammonia Decomposition," *iScience*, **27**(8), (2024).
62. Chen, Z., Zhang, J., Zheng, S., Ding, J., Sun, J., Dong, M., Abbas, M., Chen, Y., Jiang, Z. and Chen, J., "The Texture Evolution of g-c₃n₄ Nanosheets Supported Fe Catalyst During Fischer-tropsch Synthesis," *Mol. Catal.*, **444**, 90-99(2018).
63. Pham, L. K. H., Kongparakul, S., Reubroycharoen, P., Ding, M., Guan, G., Vo, D.-V. N., Chanlek, N., Van, C. N. and Samart, C., "High Catalytic Activity of a Nickel Phosphide Nanocatalyst Supported on Melamine-doped Activated Carbon for Deoxygenation," *Top. Catal.*, **66**(1), 22-33(2023).
64. Gong, W., Chen, C., Zhang, H., Zhang, Y., Zhang, Y., Wang, G. and Zhao, H., "Highly Selective Liquid-phase Hydrogenation of Furfural Over n-doped Carbon Supported Metallic Nickel Catalyst Under Mild Conditions," *Mol. Catal.*, **429**, 51-59(2017).
65. Carrier, A., Dean, D., Little, V. R., Vandersleen, J., Davis, B. and Jessop, P. G., "Towards an Organic Thermally Regenerative Fuel Cell for Truck Engines," *Emergy Environ. Sci.*, **5**(5), 7111-7123(2012).

Authors

Donghwan Cheon: M.S. Student, Ulsan Technology Application Division, Korea Institute of Industrial Technology, Ulsan, 44413, Korea; cjseh-dghks5295@kitech.re.kr

School of Chemical Engineering, Pusan National University, Busan, 46241, Korea; cjsehdghks5295@kitech.re.kr

Ye Eun Kim: Post Doc., Ulsan Technology Application Division, Korea Institute of Industrial Technology, Ulsan, 44413, Korea; yenny2@kitech.re.kr

Jungho Jae: Professor, School of Chemical Engineering, Pusan National University, Busan, 03722, Korea; jh.jae@pusan.ac.kr

Man Sig Lee: Ph.D., Ulsan Technology Application Division, Korea Institute of Industrial Technology, Ulsan, 44413, Korea; lms5440@kitech.re.kr