

페놀의 수산화 반응에 사용한 TS-1 촉매의 효과적인 재생 방법(소성 온도 의존성)

권송이^{*,***} · 윤성훈^{*} · 엄경섭^{**} · 이재욱^{***} · 이철위^{*,†}

*한국화학연구원 그린화학연구단
305-600 대전광역시 유성구 장동 100

**선경위텍(주)
689-896 울산광역시 울주군 온산읍 화산리 322
***서강대학교 화공생명공학과
121-742 서울시 마포구 신수동 1
(2010년 5월 6일 접수, 2010년 6월 8일 채택)

Regeneration of TS-1 Catalyst During Phenol Hydroxylation (Calcination temperature dependence)

Song Yi Kwon^{*,***}, Songhun Yoon^{*}, Kyung Sub Um^{**}, Jae Wook Lee^{***} and Chul Wee Lee^{*,†}

^{*}Green Chemistry Division, KRICT, P.O. Box 107, Yusung-gu, Daejeon 305-600, Korea

^{**}Sunkyung Watech, 322, Hwasan-ri, Onsan-eup, Ulju-gun, Ulsan 689-896, Korea

^{***}Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Sogang University, 1 Sinsu-dong, Mapo-gu, Seoul 121-742, Korea

(Received 6 May 2010; accepted 8 June 2010)

요 약

본 연구에서는 과산화수소에 의한 페놀의 수산화 반응에서 사용한 TS-1 촉매를 효과적으로 재사용할 때, 소성 온도가 촉매의 특성에 미치는 영향에 대해서 연구하였다. TS-1 촉매를 5회 재생시켜 반복 사용하였는데, 매회마다 550 °C 및 700 °C에서 각각 소성하였다. Fresh한 촉매의 페놀 전환율은 22.9%이었는데, 550 °C에서 소성한 촉매에서는 5회 재생하였을 때 15.1%로 감소하였고, 700 °C에서 소성한 촉매는 5회 재생하였을 때 18.8%로 감소하였다. 그리고 카테콜/하이드로퀴논의 생성비가 550 °C에서 5회 재생 후에는 1.45, 700 °C에서 5회 재생 후에는 1.2가 되었다. 소성 온도에 따른 재생 전후 촉매에 대한 XRD, UV-vis spectra, N₂ 흡착/탈착 시험, TGA 등과 같은 특성 분석 및 촉매 성능(페놀 전환율 및 생성물의 선택도)을 비교함으로써 촉매의 비활성화 원인을 예측하였다.

Abstract – In this study, calcination temperature dependence of TS-1 catalyst was investigated in the hydroxylation of phenol with hydrogen peroxide during the regeneration of catalyst. Catalyst was regenerated 5 times by calcining at 550 °C and 700 °C, respectively. When the catalyst was regenerated at 550 °C after 5th regeneration phenol conversion was decreased from 22.9% to 15.1% and at 700 °C after 5th regeneration phenol conversion was decreased from 22.9% to 18.8%. For formation ratio of catechol/hydroquinone was increased from 1.28 to 1.45 after 5th regeneration at 550 °C, and from 1.28 to 1.20 after 5th regeneration at 700 °C. The main reasons for deactivation of the catalyst were suggested by analyzing chemical/physical properties with XRD, UV-vis spectra, N₂ adsorption/desorption and TGA, and evaluating the catalytic activity such as phenol conversion and product selectivity.

Key words: Phenol, Hydrogen Peroxide, TS-1, Regeneration, Calcination

1. 서 론

ZSM-5와 같은 MFI 구조를 가진 TS-1 촉매는 실리카 골격에 알루미늄 대신 티타늄이 결합된 다공성 분자체로서, 1983년 Enichem 사[1]에 의해 처음으로 만들어져 그 이후 페놀 수산화 반응에서 상업적으로 사용되었다. 이외에도 과산화수소를 산화제로 사용하여 alcohol oxidation, olefin epoxidation, aromatic hydroxylation, amine

oxidation, cyclohexanone ammoximation과 같은 선택적인 산화 반응에도 사용되고 있다[2]. 페놀 수산화 반응을 통하여 카테콜과 하이드로퀴논과 같은 이수산화벤젠을 제조하는데 이것은 정밀 화학 산업의 중간체로서 필름의 감광제, 고분자 중합체, 의약품, 화장품 등에 사용된다[3].

고정층 반응기에서 TS-1/diatomite 촉매의 비활성화와 재생에 관해 기술한 논문[4]에서는 550 °C에서 5 시간 동안 촉매를 소성할 경우 페놀 수산화 반응에서 Fresh한 촉매의 전환율보다 0.7% 감소하였음을 보고하였다. 그리고 cyclohexanone ammoximation에서의

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

TS-1 촉매의 비활성화 원인과 코크의 형성 및 특성에 대해 조사한 논문[5]에서는 700 °C에서 촉매를 소성할 경우에 코크를 완전히 제거할 수 있다고 기술하고 있다.

따라서 본 연구진은 문헌의 합성 절차에 따라 TS-1 촉매를 합성하였고[6] 반응에 사용한 촉매를 550 °C와 700 °C에서 소성하는 두 가지의 촉매 재사용 방법을 제시하였다. 즉, 페놀 수산화 반응에 사용한 촉매를 1회 재생하여 반응하고 또 2회 재생하는 반복적인 재생 방법으로 5회까지 촉매를 재생하였을 때 촉매 특성을 분석하였고, 또한 재생 전·후 촉매의 성능(페놀 전환율 및 생성물의 선택도)을 비교함으로써 촉매가 비활성화된 원인을 설명하였고 효과적인 촉매 재사용 방법을 선택하였다. 촉매 특성 분석으로는 XRD, UV-vis spectra, N₂ adsorption/desorption, TGA를 수행하였다.

2. 실험

2-1. 촉매 제조 및 재생 방법

Thangaraj[6]의 합성 절차에 따라 TS-1(Si/Ti=39, atom) 촉매를 제조하였다. Template로써 tetrapropylammonium hydroxide solution (TPAOH, 20% in H₂O, Alfa), 실리콘 원료로써 tetraethylorthosilicate (TEOS, Aldrich), 티타늄 원료로써 tetrabutylorthotitanate(TBOT, Alfa)를 사용하였다. 촉매를 5회 재사용 하기위해 먼저 촉매 30 g을 반응하여 비활성화된 촉매를 확보하였다. 그리고 비활성화된 촉매를 약 10 g씩 나누어 550 °C와 700 °C에서 각각 4시간 동안 소성하여 페놀 수산화 반응을 5회까지 진행하였다. 1회 재생한 촉매는 9 g, 2회 재생한 촉매는 7 g, 3회 재생한 촉매는 5 g, 4회 재생한 촉매는 2 g, 5회 재생한 촉매는 1 g을 사용하여 각각 반응에 사용하였다. 반응 조건은 용매/페놀(g/g)=3, 페놀/촉매(g/g)=10, 페놀/과산화수소(mol/mol)=3으로 동일하게 하였다. 페놀 수산화 반응 후에는 촉매를 아세톤으로 3회 세척하고 원심분리기로 분리하였다. 이 촉매를 110 °C에서 건조시켜서 550 °C와 700 °C에서 각각 4시간 동안 소성하여 재생하였고 이 과정을 5회 반복하였다.

2-2. 촉매 특성 분석

이 촉매의 결정 크기는 XL-30S FEG Scanning Electron Microscope에 의해 측정되었다. X-ray diffraction(XRD) 분석은 Cu tube 및 Graphite-Monochromator가 부착된 Rigaku D/MAX-2200V Diffractometer로 측정하였다. UV-vis spectra는 UV-2501PC shimadzu 분광 광도계에 의해 200~500 nm에서 측정하였다. 촉매의 비표면적과 기공 크기 분포는 N₂ 흡착/탈착 시험을 통해 Micromeritics ASAP2000을 사용하여 측정하였다. 열특성 분석은 공기 분위기에서 10 °C/min의 속도로 승온하여 TA Instruments Q500에 의해 측정되었다.

2-3. 페놀 수산화 반응

과산화수소수(Samchun Pure Chemical Co., LTD, 34.5 wt%)를 사용한 페놀 수산화 반응을 통해 촉매의 성능을 평가하였다. 회분식 반응으로 하여 100 ml 둥근 바닥 플라스크를 반응기로 사용하였다. 아세톤 용매 30 g에 페놀(Samchun Pure Chemical Co., Ltd, 99.0 wt%) 10 g을 녹인 후, 촉매 1 g을 넣어 주었다. 그리고 교반 상태에서 온도를 60 °C까지 올려준 뒤에, 시료주입기를 사용하여 과산화수소수 3.48 ml를 한 번에 주입하였다. 반응이 시작된 후에 시간마다 시료를 채취하여 HPLC로 분석하였다. HPLC 펌프(SP925S,

Young-Lin, Korea), UV 검출기(UV725S, Young-Lin, Korea) 및 Spherisorb® 5um ODS₂(4.60X250 mm, Waters, U.S.A.) 컬럼과 4-fluorophenol(99.0 wt%, Sigma, U.S.A.)을 표준 시료 물질로 사용하였다. 그리고 페놀 전환율과 생성물에 대한 선택도(카테콜, 하이드로퀴논, p-벤조퀴논, 유기산) 각각 (1), (2), (3), (4) 및 (5) 식으로 계산하였다.

$$X_{PhOH}(\%) = ([PhOH]_i - [PhOH]_f) / [PhOH]_i \times 100 \quad (1)$$

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

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

$$S_{HQ}(\%) = \{[HQ]_f / ([PhOH]_i - [PhOH]_f)\} \times 100 \quad (3)$$

$$S(\%)_{p-BQ} = \{[p-BQ]_f / ([PhOH]_i - [PhOH]_f)\} \times 100 \quad (4)$$

$$S_{By-products}(\%) = \{[By-products]_f / ([PhOH]_i - [PhOH]_f)\} \times 100 \quad (5)$$

$S(\%)$ 는 생성물에 대한 선택도(카테콜, 하이드로퀴논, p-벤조퀴논, 유기산)이다. $[CAT]_f$, $[HQ]_f$, $[p-BQ]_f$, $[By-products]_f$ 는 각각 반응 후 생성된 카테콜, 하이드로퀴논, p-벤조퀴논, 유기산의 몰 농도이다.

3. 결과 및 고찰

불균일 촉매에서 촉매의 비활성화 원인을 규명하는 것은 불균일 촉매를 재생하여 재사용할 수 있다는 관점에서 중요한 의미를 갖는다. 보통 실험실적으로는 불균일 촉매의 비활성화 원인을 규명하기 위하여 촉매 반응을 장시간 수행하여 인위적으로 촉매를 비활성화시킨 후, 원인을 규명하고 합리적인 재생 방법을 찾아낸다[4]. 그러나 본 연구에서는 촉매 반응과 재생을 반복하여(즉, 반응 후 생성물을 분석하고, 촉매를 고온에서 소성하여 재생한 다음 이 재생 촉매를 다시 반응에 사용하는 과정을 반복함) 재생 전·후 촉매 및 반응 생성물을 비교 분석함으로써, 촉매 재생을 위한 소성 온도가 촉매의 비활성화 원인과 촉매 재생에 미치는 영향에 대하여 조사하였다. 과산화수소수에 의한 페놀의 수산화 반응에 사용한 TS-1 촉매의 비활성화 원인은 타르 및 코크의 피독이라고 알려져 있어서[4,7,8], 본 연구에서는 침적된 타르 및 코크는 단순한 소성에 의해서도 쉽게 제거할 수 있다고 판단하였기 때문에 소성 온도가 촉매 재생에 어떠한 영향을 미치는지 조사하였다.

3-1. 재생 전·후 촉매 성능 변화

Fig. 1(a)에서는 과산화수소수를 이용한 페놀 수산화 반응에서 Fresh한 TS-1 촉매를 550 °C에서 5회까지 재생하여 재생 횟수에 따른 페놀 전환율과 생성물의 선택도를 나타내었다. Fresh한 촉매의 페놀 전환율은 22.9%, 2회 재생했을 때에는 18.6%, 3회 재생했을 때에는 18.4%, 5회 재생했을 때 15.1%를 나타내었다. 촉매를 5회 재생 하였을 때 Fresh한 촉매의 페놀 전환율은 65.9%로 감소하였다. 생성물의 선택도 변화를 살펴보면 p-벤조퀴논은 Fresh한 촉매에서 5.4%, 2회 재생했을 때 19.1%, 3회 재생했을 때 10.8%로 2회 재생 후에 급격하게 증가하였으나 이후에 점점 감소하여 5회 재생 후에는 4.9%가 형성되었다. 하이드로퀴논은 Fresh한 촉매에서 41.4%, 5회 재생하였을 때 38.4%로 3% 감소하였고, 카테콜은 52.8%에서 55.8%로 3% 증가하였으며 유기산도 0.4%에서 0.9%로 증가하였다. Fresh한 촉매에서 카테콜/하이드로퀴논의 생성비는 1.28

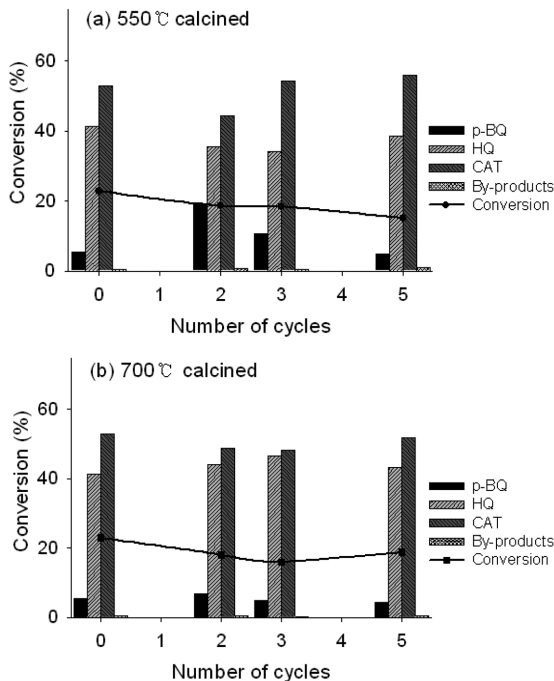


Fig. 1. Catalytic activity of TS-1 catalyst before and after regeneration calcined at (a) 550 °C and (b) 700 °C, respectively, during phenol hydroxylation. Reaction conditions: reaction temperature=60 °C, Phenol/H₂O₂ (molar ratio)=3, Phenol/Catalyst (weight ratio)=10, reaction time=6h.

이고 5회 재생 후에는 1.45로 증가하여 반응과 재생을 반복함에 따라 카테콜 생성량이 상대적으로 증가하였다.

Fig. 1(b)에서는 과산화수소수를 이용한 페놀 수산화 반응에서 Fresh한 TS-1 촉매를 700 °C에서 5회까지 재생하여 재생 횟수에 따른 페놀 전환율과 생성물의 선택도를 나타내었다. Fresh한 촉매의 페놀 전환율은 22.9%, 2회 재생했을 때에는 18%, 3회 재생했을 때에는 16%, 5회 재생했을 때 18.8%를 나타내었다. 촉매를 5회 재생하였을 때의 페놀 전환율은 Fresh한 촉매의 82%로 감소하였다. 생성물의 선택도 변화를 살펴보면 p-벤조퀴논은 Fresh할 때 5.4%, 2회 재생했을 때 6.8%, 3회 재생했을 때 5%, 5회 재생 후에는 4.5%로 2회 재생 후에 조금 증가하다가 감소하는 경향을 보여 5회 재생 후에는 Fresh한 촉매보다 0.9% 감소하였다. 5회 재생한 촉매에서 하이드로퀴논은 43.2%를, 카테콜은 51.9%를 나타내었고 유기산은 약 0.4%로 일정하게 유지되었다. 카테콜/하이드로퀴논의 생성비는 촉매 반응과 재생을 반복함에 따라 그 생성비가 거의 비슷한 경향을 보인다.

결과적으로, 550 °C에서 5회 재생했을 때의 페놀 전환율은 Fresh한 촉매의 65.9%를 나타내었고, 700 °C에서는 82%를 나타내었으므로 700°C에서 소성한 촉매가 550°C에서 소성한 촉매보다 전환율 회복의 정도가 약 16% 더 높다고 할 수 있다. 그리고 카테콜/하이드로퀴논의 생성비가 Fresh한 촉매에서는 1.28을 나타내었고, 550°C에서 5회 재생 후에는 1.45, 700°C에서 5회 재생 후에는 1.2가 되었다. Fresh한 촉매와 비교하여, 550 °C로 소성한 촉매에서는 카테콜 생성율이 증가하였고 700 °C에서 소성한 촉매에서는 카테콜 생성율이 오히려 감소하였다. 이것은 700 °C보다 550 °C에서 기공 내부의 피복이 더 우세하여 나타난 결과라고 할 수 있다. 이는 이미 보고된 문헌[7,8]을 근거로 쉽게 설명할 수 있다.

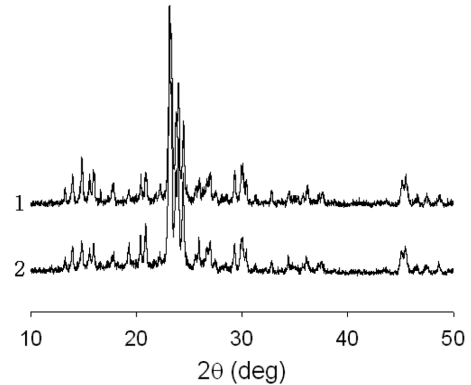


Fig. 2. XRD patterns of the TS-1 catalyst calcined at 550 °C and 700 °C for 4h: (1) fresh catalyst; (2) 5th regenerated catalyst.

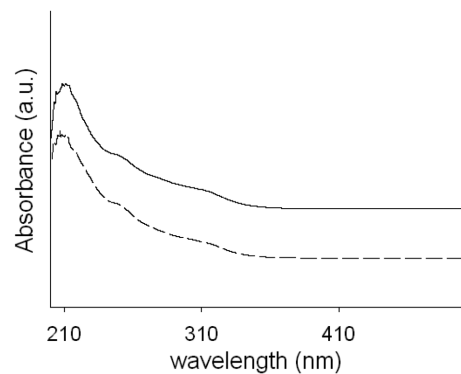


Fig. 3. UV-vis spectra of the TS-1 catalyst calcined at 700 °C for 4h: (straight line) fresh catalyst; (dashed line) 5th regenerated catalyst.

3-2. 재생 전후 촉매 특성 분석

반응 후 촉매가 비활성화된 이유를 설명하기 위해 Fresh한 촉매와 5회 재생한 촉매의 특성 분석을 수행하였다. SEM에 의해서 이 촉매의 결정 크기는 약 0.2 μm로 측정되었고 Fresh한 촉매와 5회 재생한 촉매를 비교했을 때 어떤 다른 점도 발견할 수 없었다. Fig. 2에서는 Fresh한 촉매와 5회 재생한 촉매의 XRD pattern을 나타내었다. 두 촉매는 MFI 구조[9,10]를 가지며 550 °C와 700 °C에서 5회 소성한 후에도 두 촉매의 결정성은 변화되지 않았다. 이것은 촉매를 재생한 이후에도 TS-1 구조가 붕괴되지 않고 유지됨을 나타낸다[4].

Fig. 3에서는 두 촉매의 UV-vis spectra를 나타내었는데 210 nm에서 최대 흡수 파장 띠를 보였다. 이것은 Ti 원자가 사면체로 배위되는 소수성 촉매에서 나타나는 고유 특성 파장이다. 여기에서 Ti 원자와 O 원자 사이의 charge transfer가 일어나며 O 원자를 중심으로 Ti 원자가 사면체로 배위되는 구조를 가진다[11,12]. Fresh한 촉매와 비교했을 때 5회 재생한 촉매의 피크의 위치와 강도는 거의 변하지 않았다. 이것은 비활성화된 TS-1 촉매를 단순히 소성하여도 활성점이 재생됨을 뜻한다.

Fig. 4에서 TS-1 촉매의 BET 흡착 등온선을 나타내었는데 Fig. 4(a)는 550 °C에서 소성한 촉매이고, Fig. 4(b)는 700 °C에서 소성한 촉매이다. 두 촉매 모두 전형적인 Langmuir IV 흡착 등온선을 보여 주며 두 그래프 모두 흡착 및 탈착을 나타내는 등온선이 일치하고 Fig. 4(a)와 4(b)의 경우를 비교해 볼 때 550 °C에서 소성한 촉매와 700 °C에서 소성한 촉매 모두 일정한 압력에서 흡착되는 부피가 거

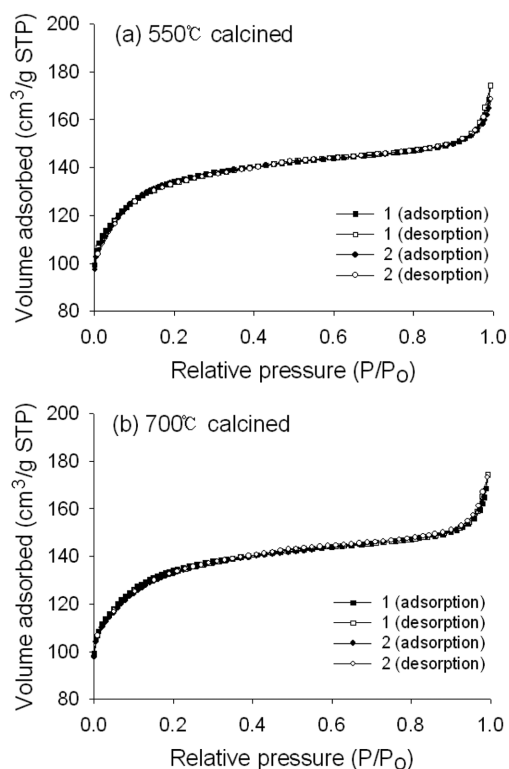


Fig. 4. N_2 adsorption isotherms of the TS-1 catalyst calcined at (a) 550 °C and (b) 700 °C for 4h, respectively.

의 비슷한 것을 볼 수 있다. Table 1에서 Fresh한 촉매와 550 °C에서 소성한 촉매 및 700 °C에서 소성한 촉매의 비표면적과 미세 기공의 비표면적, 기공의 부피 및 미세 기공의 부피를 비교하였다. Fresh한 촉매의 비표면적은 $497.1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 을 나타내었고 550 °C에서 소성한 경우에는 $473.3 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, 700 °C에서 소성한 경우에는 $493.1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 을 나타내었다. 미세 기공의 비표면적은 각각 $431.6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, $428.6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, $422.1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 을 보여주었고, 기공의 부피는 각각 $0.2696 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, $0.2479 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, $0.2679 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ 을 보여주었다. 또한 미세 기공의 부피는 각각 $0.1768 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, $0.1740 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, $0.1724 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ 을 나타내었다. 촉매 반응과 재생을 연속적으로 진행하면서 550 °C 및 700 °C에서 재생한 두 가지 경우의 BET 분석 결과를 비교한 결과, 큰 차이점을 발견할 수 없었다. 5회 재생한 촉매의 BET 분석 결과는 비표면적, 기공 부피 등이 Fresh한 촉매와 매우 유사하여 외형적으로는 충분히 재생된 것으로 판단된다. 페놀 수산화 반응에 사용한 TS-1 촉매의 비활성화 원인은 반응 부산물인 코크 혹은 타르의 피독으로 알려져 있다[4,7,8].

Fresh한 촉매와 550 °C에서 5회 재생한 촉매 및 2회 재생한 촉매

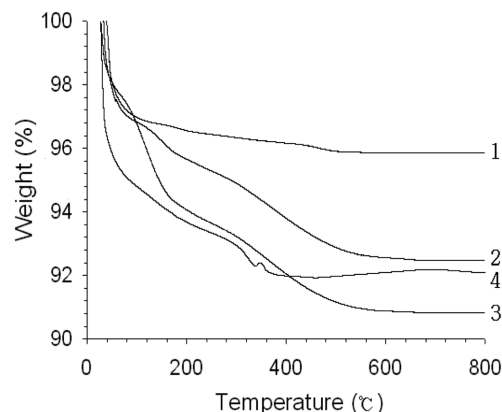


Fig. 5. TGA curves of the TS-1 catalyst calcined at 550 °C for 4h: (1) fresh catalyst; (2) 2nd used catalyst; (3) 5th used catalyst; (4) 5th regenerated catalyst.

와 5회 재생한 촉매로 페놀 수산화 반응을 수행했을 때 촉매 표면에 축적되어 있는 타르의 양을 확인하기 위해 TG 분석을 수행하였고, 이를 Fig. 5에 나타내었다. Fresh한 촉매의 질량 감소율은 약 100 °C 근처에서 3 wt%를 나타냈는데 이것의 성분은 물과 유기물이라고 할 수 있다. 그리고 2회 재생한 촉매로 반응 실험한 촉매는 7 wt%의 감소율을 보였으며, 5회 재생한 촉매로 반응 실험한 촉매는 9 wt%의 감소율을 보였다. 마지막으로 5회 재생한 촉매는 8 wt%의 감소율을 보였다. 이와 같이 Fresh한 촉매와 비교하여 촉매를 2회 재생하고 5회 재생하여 반응한 촉매의 질량은 4~6 wt% 감소하였고 5회 재생한 촉매의 질량은 5 wt% 감소하였다. 즉, 촉매 반응과 재생을 연속적으로 수행하면 적어도 4 wt%의 피독 물질이 TS-1 촉매에 침적되어 있으며, 550~700 °C에서 소성하여도 이 피독 물질이 완벽하게 제거되지 않음을 뜻한다. 촉매 반응과 재생을 연속적으로 진행하면서 재생 전후 촉매의 BET, UV-vis spectra 등의 분석 결과에서는 팔목할만한 차이를 발견하지 못하였다. 그러나 TGA 결과에서 그 차이를 발견할 수 있었는데, 적어도 4 wt%의 피독 물질이 TS-1 촉매에 침적되어 페놀 전환율, 생성물 분포 등에 영향을 준다는 것을 확인하였으며 소성 온도가 550 °C의 경우보다 700 °C인 경우에 재생성이 우수하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 과산화수소에 의한 페놀의 산화 반응에서 TS-1 촉매를 반응에 사용하였고 이를 재생하기 위해서 소성 온도를 550 °C와 700 °C로 하여 촉매를 반복적으로 5회까지 재생하였다. 촉매의 재생 횟수가 증가하면서 촉매가 비활성화되는 현상을 보였다. 따라서

Table 1. BET surface area and pore volume of the TS-1 catalyst before and after regeneration calcined at 550 °C and 700 °C for 4 h

Catalyst	Calcined condition	S_{BET}^a ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	$S_{Micropore}^b$ ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_{total}^c ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	$V_{Micropore}^d$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
Fresh TS-1	—	497.1	431.6	0.2696	0.1768
5 th regenerated TS-1	550 °C, 4h	473.3	428.6	0.2479	0.1740
5 th regenerated TS-1	700 °C, 4h	493.1	422.1	0.2679	0.1724

^aBET surface area

^bBET micropore surface area

^cTotal volume

^dMicropore volume

550 °C에서 5회 재생했을 때의 페놀 전환율은 Fresh한 촉매의 65.9%를 나타내었고, 700 °C에서는 82%를 나타내었으므로 550 °C에서 소성한 촉매보다 700 °C에서 소성한 촉매가 재생성이 우수하였다. 그리고 700 °C에서 소성한 촉매보다 550 °C에서 소성한 촉매에서 카테콜 생성율이 더 높음을 알 수 있었다. 이것은 700 °C보다 550 °C에서 기공 내부의 피독이 더 우세하기 때문이라고 설명하였다. 따라서 촉매의 비활성화 원인은 촉매의 구조 변화 및 활성점의 감소가 아닌 반응 부산물인 코크 혹은 타르의 피독 때문인 것으로 판단된다.

감 사

이 연구는 지식경제부 산업원천기술개발사업 “신규혁신 화학공정 및 신 촉매 개발” 사업의 지원으로 수행되었으며(과제번호 10032124), 연구비 지원에 감사드린다.

참고문헌

1. Taramasso, M., Perego, G. and Notari, B., “Preparation of Porous Crystalline Synthetic Material Comprised of Silicon and Titanium Oxides,” U.S. Patent No. 4,410,501(1983).
2. Clerici, M. G., Bellussi, G. and Romano, U., “Synthesis of Propylene Oxide from Propylene and Hydrogen Peroxide Catalyzed by Titanium Silicalite,” *J. Catal.*, **129**(1), 159-167(1991).
3. Kannan, S., Dubey, A. and Knozinger, H., “Synthesis and Characterization of CuMgAl Ternary Hydrotalcites as Catalysts for the Hydroxylation of Phenol,” *J. Catal.*, **231**(2), 381-392(2005).
4. Liu, H., Lu, G. Z., Guo, Y. L., Guo, Y. and Wang, J. S., “Deactivation and Regeneration of TS-1/Diatomite Catalyst for Hydroxy-

- lation of Phenol in Fixed-bed Reactor,” *Chem. Eng. J.*, **108**(3), 187-192(2005).
5. Zhang, X. J., Wang, Y. and Xin, F., “Coke Deposition and Characterization on Titanium Silicalite-1 Catalyst in Cyclohexanone Ammoxidation,” *Appl. Catal., A*, **307**(2), 222-230(2006).
6. Thangaraj, A., Kumar, R., Mirajkar, S. P. and Ratnasamy, P., “Catalytic Properties of Crystalline Titanium Silicalites; I. Synthesis and Characterization of Titanium-rich Zeolites with MFI Structure,” *J. Catal.*, **130**(1), 1-8(1991).
7. Tuel, A., Moussa-Khouzami, S., Taarit, Y. B. and Naccache, C., “Hydroxylation of Phenol over TS-1: Surface and Solvent Effects,” *J. Mol. Catal.*, **68**(1), 45-52(1991).
8. Wilkenhöner, U., Langhendries, G., van Laar, F., Baron, G. V., Gammon, D. W., Jacobs, P. A. and van Steen, E., “Influence of Pore and Crystal Size of Crystalline Titanosilicates on Phenol Hydroxylation in Different Solvent,” *J. Catal.*, **203**(1), 201-212(2001).
9. Wang, X. S., Guo, X. W. and Li, G., “Synthesis of Titanium Silicalite (TS-1) from the TPABr System and Its Catalytic Properties for Epoxidation of Propylene,” *Catal. Today*, **74**(1-2), 65-75(2002).
10. Serrano, D. P., Sanz, R., Pizarro, P., Moreno, I., de Frutos, P. and Blazquez, S., “Preparation of Extruded Catalysts Based on TS-1 Zeolite for Their Application in Propylene Epoxidation,” *Catal Today*, **143**(1-2), 151-157(2009).
11. Cheneviere, Y., Chieux, F., Caps, V. and Tuel, A., “Synthesis and Catalytic Properties of TS-1 with Mesoporous/microporous Hierarchical Structures Obtained in the Presence of Amphiphilic Organosilanes,” *J. Catal.*, **269**(1), 161-168(2010).
12. Vayssilov, G. N., “Structural and Physicochemical Features of Titanium Silicalites,” *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **39**(3), 209-251(1997).