(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0043594
(43) 공개일자 2010년04월29일

(51) Int. Cl.
B01J 21/04 (2006.01) *B01J 23/34* (2006.01)
C07C 29/153 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-0102685
(22) 출원일자 2008년10월20일
심사청구일자 2008년10월20일

(71) 출원인
이화여자대학교 산학협력단
서울 서대문구 대현동 11-1 이화여자대학교내
(72) 발명자
황성주
경기도 부천시 원미구 상2동 행복한마을 2417동 903호
유하나
경기도 용인시 수지구 풍덕천2동 1075-6
(74) 대리인
권용준

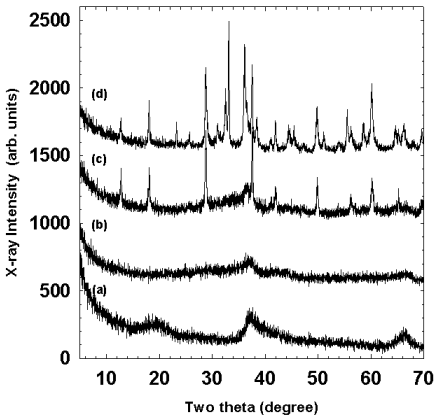
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 다공성 망간-알루미늄 복합산화물 촉매, 그 제조방법 및 상기 촉매를 이용한 2-사이클로헥센-1-올 제조방법

(57) 요 약

본 발명은 다공성 망간-알루미늄 복합산화물 촉매, 그 제조방법 및 상기 촉매를 이용한 2-사이클로헥센-1-올 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 케긴(keggin) 구조의 알루미늄 수산화 양이온 $(AlO_4Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}^{7+}$과 망간전구체를 수열합성반응 후 소결하는 단계를 포함한 방법으로 제조되며, 평균입경이 5 내지 50 nm이고 Mn/Al 몰비가 10내지 50범위인 것을 특징으로 하는 다공성 망간-알루미늄 복합산화물 촉매, 그 제조방법 및 상기 촉매를 이용한 2-사이클로헥센-1-올 제조방법에 관한 것으로, 본 발명에 따라 제조한 다공성 망간 산화물-알루미늄 산화물 복합체는 종래의 망간산화물과는 달리 고온으로 소결처리한 후에도 10-20 nm의 나노크기를 유지하며, 결정성이 향상되는 장점을 가지고 있다. 또한, 반응성 및 선택성이 우수한 알루미늄 산화물과의 망간-알루미늄 복합산화물로, 싸이클로헥센 분자의 산화에 대한 높은 촉매활성을 나타내는 장점을 나타내기도 한다.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

케긴(keggin) 구조의 알루미늄 수산화 양이온 $(AlO_4Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}^{7+}$과 망간전구체를 수열합성반응 후 소결하는 단계를 포함한 방법으로 제조되며,

평균입경이 5 내지 50 nm이고 Mn/Al 몰비가 10 내지 50범위인 것을 특징으로 하는 다공성 망간-알루미늄 복합산화물 촉매.

청구항 2

ⅰ)케긴 구조의 알루미늄 전구체와 망간전구체를 수열합성하는 단계,;

ii)400℃ 내지 800℃범위의 온도에서 소결하는 단계를 포함하는 다공성 망간-알루미늄 복합산화물 촉매 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 케긴 구조의 알루미늄 전구체와 망간전구체는 Mn/Al 몰비가 10 내지 50범위인 것을 특징으로 하는 다공성 망간-알루미늄 복합산화물 촉매 제조방법.

청구항 4

제2항 또는 제3항에 있어서,

상기 케긴 구조의 알루미늄 전구체는 케긴(keggin) 구조의 알루미늄 수산화 양이온 $(AlO_4Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}^{7+}$이고,

망간전구체는 과망간산염인 것을 특징으로 하는 다공성 망간-알루미늄 복합산화물 촉매 제조방법.

청구항 5

사이클로헥산의 산화반응에 의해 2-사이클로헥센-1-올을 제조하는 방법에 있어서,

상기 산화반응은 제1항의 촉매 존재하에 수행되는 것을 특징으로 하는 2-사이클로헥센-1-올 제조방법.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 다공성 망간-알루미늄 복합산화물 촉매, 그 제조방법 및 상기 촉매를 이용한 2-사이클로헥센-1-올 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 케긴(keggin) 구조의 알루미늄 수산화 양이온 $(AlO_4Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}^{7+}$과 망간전구체를 수열합성반응 후 소결하는 단계를 포함한 방법으로 제조되며, 평균입경이 5 내지 50 nm이고 Mn/Al 몰비가 10내지 50범위인 것을 특징으로 하는 다공성 망간-알루미늄 복합산화물 촉매, 그 제조방법 및 상기 촉매를 이용한 2-사이클로헥센-1-올 제조방법에 관한 것이다.

[0002] 망간 산화물은 전기화학 에너지 저장 장치에 대한 전극, 이상촉매, 흡착제, 바이오센서 등의 다양한 응용성을 가지고 있으며, 저렴한 가격, 풍부한 부존량, 저독성 등의 산업적 응용성에 대한 장점을 가지고 있기 때문에 많은 연구들이 이루어져왔다. 또한 마이크로 결정 크기를 갖는 벌크 상태에 비교하여, 입자의 크기를 나노미터 수준으로 줄인 경우 비표면적 증가를 통해, 망간산화물의 기능성을 보다 향상시킬 수 있기 때문에 여러 가지 나노구조 망간산화물을 개발하려는 많은 시도들이 이루어지고 있다.

[0003] 이러한 다양한 금속산화물 나노구조체를 개발하기 위해 기상-액상-고상법, 역 미셀 법, 수열합성법 등 여러 가지 방법들이 존재하는데, 그 중 저온에서 손쉽고 간단하게 반응할 수 있는 수열합성법이 주로 이용되고 있다.

그러나 수열합성법에 의한 반응은 대부분 저온에서 이루어지기 때문에, 무정형 또는 낮은 결정성을 나타내는 경우가 많다. 기능성 최적화를 위하여 금속산화물의 결정성을 향상시킬 필요성이 있기 때문에, 이를 위하여 고온 소결 과정을 통하여 금속산화물의 결정성을 향상시킨다. 그러나, 이러한 고온의 소결과정은 금속산화물의 결정성의 향상뿐만 아니라 입자크기의 증가라는 결과를 가져온다. 따라서 이 경우 나노결정크기에 기인한 장점을 잃어버리는 결과를 가져온다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0004] 따라서, 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 망간-알루미늄 산화물의 망간-알루미늄 복합산화물를 제조함에 있어, 그 제조 과정이 쉽고 간단하며, 나노미터수준의 입자크기를 유지하면서 높은 결정성을 갖는 다공성 망간-알루미늄 복합산화물 촉매 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

[0005] 또한, 본 발명의 또 다른 목적은 상기 촉매의 존재 하에 싸이클로헥센 산화 반응에 의한 2-사이클로헥센-1-올 제조방법을 제공하는 것이다.

과제 해결수단

[0006] 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명은 케긴(keggin) 구조의 알루미늄 수산화 양이온 $(AlO_4Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}^{7+}$과 망간전구체를 수열합성반응 후 소결하는 단계를 포함한 방법으로 제조되며, 평균입경이 5 내지 50 nm이고 Mn/Al 몰비가 10내지 50범위인 것을 특징으로 하는 다공성 망간-알루미늄 복합산화물 촉매를 제공한다.

[0007] 또한, 본 발명은 i)케긴 구조의 알루미늄 전구체와 망간전구체를 수열합성하는 단계 및,; ii)400 내지 800℃ 범위의 온도에서 소결하는 단계를 포함하는 다공성 망간-알루미늄 복합산화물 촉매 제조방법을 제공한다.

[0008] 또한, 본 발명은 상기 알루미늄 전구체와 망간전구체를 수열합성하는 것을 특징으로 하는 다공성 망간-알루미늄 복합산화물 촉매 제조방법을 제공한다.

[0009] 또한, 본 발명은 상기 망간전구체가 과망간산염인 것을 특징으로 하는 다공성 망간-알루미늄 복합산화물 촉매 제조방법을 제공한다.

[0010] 본 발명의 또 다른 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 사이클로헥산의 산화반응에 의해 2-사이클로헥센-1-올을 제조하는 방법에 있어서, 상기 산화반응이 상기 촉매 존재하에 수행되는 것을 특징으로 하는 2-사이클로헥센-1-올 제조방법을 제공한다.

효 과

[0011] 본 발명에 따라 제조한 다공성 망간-알루미늄 복합산화물 촉매는 복잡하지 않은 제조과정을 거치면서도 종래의 망간산화물과는 달리 고온으로 소결처리한 후에도 5-50 nm의 나노크기를 유지하며, 결정성이 향상되는 장점을 가지고 있다. 또한, 본 발명의 다공성 망간-알루미늄 복합산화물 촉매는 반응성 및 선택성이 우수한 알루미늄 산화물과의 망간-알루미늄 복합산화물로, 싸이클로헥센 분자의 산화에 대한 높은 촉매활성을 나타내는 장점을 나타내기도 한다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0012] 이하에서 본 명세서에 첨부된 도면을 참조하여 본 발명에 대해 상세히 설명한다.

[0013] 본 발명의 다공성 망간-알루미늄 복합산화물 촉매는 케긴(keggin) 구조의 알루미늄 수산화 양이온 $(AlO_4Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}^{7+}$과 망간전구체를 수열합성반응 후 소결하는 단계를 포함한 방법으로 제조되며, 평균입경이 5 내지 50 nm이고 Mn/Al 몰비가 10내지 50범위인 것을 특징으로 한다.

[0014] 본 발명의 다공성 망간-알루미늄 복합산화물 촉매는 i)케긴 구조의 알루미늄 전구체와 망간전구체를 수열합성하는 단계 및,; ii)400 내지 1,200℃ 범위의 온도에서 소결하는 단계를 포함하는 방법으로 제조된다. 본 발명의 다공성 망간-알루미늄 복합산화물 촉매 제조방법에서 수열합성은 통상 50 내지 150℃ 범위에서 수행되는 것이 바람직하다. 상기 수열합성(hydrothermal reaction)은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진

자라면 모두 잘 알고 있는 것이므로 본 명세서에서 더 이상의 설명은 하지 않기로 한다.

[0015] 전술한 바와 같이, 일반적인 무기촉매의 경우 소결을 하게 되면 입자의 성장으로 거대입자가 되어 촉매활성이 떨어지게 된다. 그러나, 본 발명의 망간-알루미늄 복합산화물 촉매는 고온의 소결처리를 통해 결정성이 향상되면서도 입자의 크기가 5 내지 50 nm 범위로 유지할 수 있어 촉매특성이 매우 우수하다.

[0016] 본 발명의 망간-알루미늄 복합산화물 촉매의 제조시 소결단계는 400 내지 1,200℃ 범위의 온도, 바람직하게는 400 내지 800℃ 범위의 온도에서 수행되는 것이 바람직하다. 상기 소결이 400℃ 미만에서 수행되는 경우에는 결정성의 향상이 미미하고, 반면 1,200℃를 초과하면 소결 후 촉매 입자가 너무 커지기 때문이다.

[0017] 이하에서 본 발명의 바람직한 태양인 실시예를 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.

[0018] (제조)실시예 및 비교예

[0019] 0.2 M 질산알루미늄(aluminium nitrate) 수용액 200 ml에 2.79 M 수산화나트륨(sodium hydroxide) 용액 26 ml을 적하시킴으로써 Al_{13}^{7+} 케긴 클러스터(keggin cluster) 이온 수용액을 준비하였다. 이때 OH/Al 몰비는 1.8로 하였다. 이와 별도로 망간전구체로서 0.12 M 과망간산 수용액 50 ml을 준비하였다. 과망간산 수용액과 0.0136 M Al_{13}^{7+} 케긴(keggin) 수용액 24 ml을 Mn/Al의 몰비가 18이 되도록 수열반응기에 혼합하여 넣고 70 ℃의 온도를 유지하며 3시간동안 수열합성하여 망간-알루미늄 복합산화물을 제조하였다. 반응 후 얻은 어두운색의 젖은 분말은 원심분리기를 통해 분리하고 에탄올을 이용하여 세척 후 60 ℃ 오븐에서 건조시켜 망간-알루미늄 복합산화물을 수득하였다. 상기 망간-알루미늄 복합산화물의 결정성을 향상시키기 위해 각각 400, 600 및 800 ℃에서 3시간동안 대기중에서 열처리하였다.

[0020] 도 1은 다공성 망간-알루미늄 복합산화물 분말의 X-선 회절 패턴이다. 도 1에서 각각 a)는 수열합성에 의해 얻어진 망간-알루미늄 복합산화물, b) 400 ℃ 열처리한 망간-알루미늄 복합산화물, c) 600 ℃ 열처리된 망간-알루미늄 복합산화물 및 d) 800 ℃ 열처리한 망간-알루미늄 복합산화물이다. 70 ℃에서 수열합성을 통해 합성된 망간-알루미늄 복합산화물와 400 ℃ 열처리한 망간-알루미늄 복합산화물은 어떠한 브래그(Bragg) 피크도 보이지 않은 비정질 구조를 가지고 있으며, 작은 미립자 형태를 갖는 것을 알 수 있었다. 600 ℃ 열처리한 망간-알루미늄 복합산화물 분말은 2 X 2 기공을 갖는 α-MnO_2의 결정구조와 위와 같은 미립자 형태를 갖는 것을 발견하였고, 800 ℃ 열처리한 망간-알루미늄 복합산화물 분말은 Mn_3O_4/Mn_2O_3의 결정구조와 미립자 형태를 갖는 것으로 확인하였다. 열처리 후에도 알루미늄 산화물에 기인한 XRD 피크가 관찰되지 않는 것으로 보아 알루미늄 산화물은 비정질에 가까운 상태로 존재하는 것으로 해석된다.

[0021] 또한, 열처리에 따른 망간-알루미늄 복합산화물의 국부 구조상태 변화를 확인하기 위해 라만 분광 측정을 하였다. 도 2는 본 발명에 의하여 합성된 다공성 망간-알루미늄 복합산화물의 라만 분광 분석 결과이다. 도2에서 각각 a)는 수열합성에 의해 얻어진 망간-알루미늄 복합산화물, b) 400 ℃ 열처리한 망간-알루미늄 복합산화물, c) 600 ℃ 열처리된 망간-알루미늄 복합산화물 및 d) 800 ℃ 열처리한 망간-알루미늄 복합산화물의 스펙트럼이다. XRD 결과와 일치하게 600 ℃ 열처리한 망간-알루미늄 복합산화물 분말은 α-MnO_2 상에 해당하는 라만 스펙트럼을 보였으며 800 ℃ 열처리 후에는 Mn_3O_4/Mn_2O_3에 해당하는 스펙트럼을 보였다. 라만 스펙트럼이 국부 구조를 잘 반영함에도 불구하고 알루미늄 산화물에 해당하는 라만 피크는 관찰되지 않았다. 여러 가지 알루미늄 산화물 상 중에 α-Al_2O_3이나 β-Al_2O_3은 특징적인 라만피크를 보이나 γ-Al_2O_3는 거의 라만 피크를 나타내지 않는 것으로 알려져 있다. 따라서 합성된 나노복합체 중에 알루미늄 산화물은 γ-Al_2O_3의 구조로 안정화되어 있다고 해석할 수 있다.

[0022] 이와 같이 얻어진 결정구조의 형태를 확인하기 위해 주사전자현미경(SEM)으로 확인하였다. 도3에서 각각 a)는 수열합성에 의해 얻어진 망간-알루미늄 복합산화물, b) 400 ℃ 열처리한 망간-알루미늄 복합산화물, c) 600 ℃ 열처리된 망간-알루미늄 복합산화물 및 d) 800 ℃ 열처리한 망간-알루미늄 복합산화물의 주사전자현미경 사진이다. 도 3에 보여 지는 것과 같이 70 ℃에서 수열합성을 통해 합성된 망간-알루미늄 복합산화물과 400 ℃, 600 ℃, 800 ℃의 열처리를 한 망간-알루미늄 복합산화물 모두 미립자 형태를 가지고 있다는 것을 확인하였다. 또한, 각각의 결정 크기와 결정 형태, 그리고 원소성분을 교차확인하기 위해서 투과전자현미경(TEM)을 활용하여

측정하였다. 도 4에서 보는 바와 같이 a)는 수열합성에 의해 얻어진 망간-알루미늄 복합산화물, b) 600 ℃ 열처리된 망간-알루미늄 복합산화물이다. 도 3에 나타난 바와 같이, a), c) 두 망간-알루미늄 복합산화물 모두 미립자 형태인 것을 확인할 수 있다. a), b)의 영상 아래의 작은 사진에는 선택적 지역 전자 회절(Selected Area Electron Diffraction)에 대한 점(spot)들이 나타나 있다. a) 경우 비정질, b)의 경우 사방정계 구조를 갖고 있다는 것을 확인할 수 있었다. 도 5의 a), b)는 각각 a)수열합성에 의해 얻어진 망간-알루미늄 복합산화물, b) 600 ℃ 열처리된 망간-알루미늄 복합산화물의 EDS Mapping을 이용한 정량적 분석 결과이다. 이를 통해 알루미늄과 망간이온이 고르게 분포되어 있음을 알 수 있어 망간-알루미늄 복합산화물의 합성을 확인해 준다. 합성한 망간-알루미늄 복합산화물 선구물질의 열중량 분석(TGA) 결과를 도 6에 나타내었다. 도 6 으로부터, 합성한 망간 산화물-알루미늄 산화물 망간-알루미늄 복합산화물은 220 ℃ 부근에서 22%의 급격한 질량감소를 보이는데 이는 흡착된 물분자와 수산화기의 제거에 기인한 것이다. 또한 620 ℃ 부근에서 약간의 질량감소를 나타냄을 확인 할 수 있었는데 이는 망간 +4가 이온이 +3가 이온으로 환원되는 데에 기인하는 산소 함량의 감소 때문이다. 도 7은 다공성 망간-알루미늄 복합산화물 분말의 비표면적 측정을 위한 BET 분석을 통한 등온 흡착 및 탈착곡선을 나타내는 그래프로서, 관찰된 이력현상은 이들이 다공성 구조를 가짐을 확인해 준다. 또한, 각각의 분말의 비표면적을 보면, a) 수열합성에 의해 얻어진 망간-알루미늄 복합산화물 (416 m^2/g), b) 400 ℃ 열처리한 망간-알루미늄 복합산화물 (333 m^2/g), c) 600 ℃ 열처리된 망간-알루미늄 복합산화물 (145 m^2/g), (d) 800 ℃ 열처리한 망간-알루미늄 복합산화물(68 m^2/g)로서 고온으로 갈수록 비표면적은 감소하는 경향을 확인 할 수 있으며, 이는 열처리과정에서 입자간의 소결이 진행하여 입자의 크기가 증가함을 나타낸다.

[0023] (사용)실시예 및 비교예

[0024] 도 8 내지 도 12는 싸이클로헥산 산화반응에 대한 촉매활성 성능 평가 결과이다. 도 8은 수열합성에 의해 얻어진 다공성 망간-알루미늄 복합산화물, 도 9는 400 ℃ 열처리한 망간-알루미늄 복합산화물, 도 10은 600 ℃ 열처리된 망간-알루미늄 복합산화물, 도 11은 800 ℃ 열처리한 망간-알루미늄 복합산화물에 대한 그래프이며, 도 12는 2시간 이내에 온도별 반응성과 2-사이클로헥센-1-올(2-cyclo-hexene-1-ol)에 대한 선택성을 나타낸 그래프이다. 600 ℃ 열처리 후의 망간-알루미늄 복합산화물은 15분이 경과한 후 90% 이상의 전환빈도수와 60%의 2-cyclo-hexene-1-ol에 대한 선택성을 갖는 매우 높은 활성의 산화촉매임을 확인할 수 있다. 이 결과는 다공성 망간-알루미늄 복합산화물 촉매가 올레핀 분자의 산화 촉매로서의 높은 활성을 갖고 있음을 보여준다.

[0025] 앞에서 설명된 본 발명의 일실시예는 본 발명의 기술적 사상을 한정하는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 보호범위는 청구범위에 기재된 사항에 의하여만 제한되고, 본 발명의 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상을 다양한 형태로 개량 변경하는 것이 가능하다. 따라서 이러한 개량 및 변경은 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 것인 한 본 발명의 보호범위에 속하게 될 것이다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 본 발명의 (제조)실시예 및 비교예에서 제조된 다공성 망간-알루미늄 복합산화물의 결정구조를 나타낸 분말 X-선 회절(powder X-ray diffraction) 그래프

[0027] 도 2는 본 발명의 (제조)실시예 및 비교예에서 제조된 다공성 망간-알루미늄 복합산화물의 라만 스펙트럼

[0028] 도 3은 본 발명의 (제조)실시예 및 비교예에서 제조된 다공성 망간-알루미늄 복합산화물의 결정형태를 주사전자현미경(SEM) 사진

[0029] 도 4는 본 발명의 (제조)실시예 및 비교예에서 제조된 다공성 망간-알루미늄 복합산화물의 결정형태와 결정구조를 투과전자현미경(TEM) 사진 및 선택적 지역 전자 회절(Selected Area Electron Diffraction)그래프

[0030] 도 5는 본 발명의 (제조)실시예 및 비교예에서 제조된 다공성 망간-알루미늄 복합산화물의 EDS 맵핑(mapping) 결과

[0031] 도 6은 본 발명의 (제조)실시예 및 비교예에서 제조된 다공성 망간-알루미늄 복합산화물의 열중량 분석기를 이용한 무게 손실에 관한 그래프

[0032] 도 7은 본 발명의 (제조)실시예 및 비교예에서 제조된 다공성 망간-알루미늄 복합산화물의 BET분석을 통한 등온 흡착 및 탈착곡선을 나타내는 그래프

[0033] 도 8은 수열합성에 의해 얻어진 다공성 망간-알루미늄 복합산화물의 촉매활성을 나타낸 그래프

[0034] 도 9는 400 ℃ 열처리한 망간-알루미늄 복합산화물의 촉매활성을 나타낸 그래프

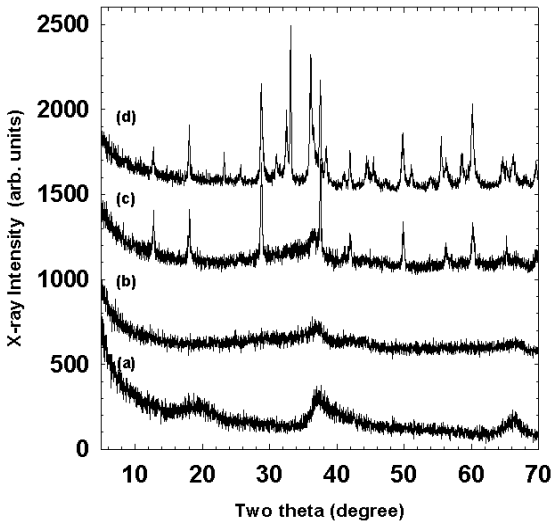
[0035] 도 10은 600 ℃ 열처리된 망간-알루미늄 복합산화물의 촉매활성을 나타낸 그래프

[0036] 도 11은 800 ℃ 열처리한 망간-알루미늄 복합산화물의 촉매활성을 나타낸 그래프

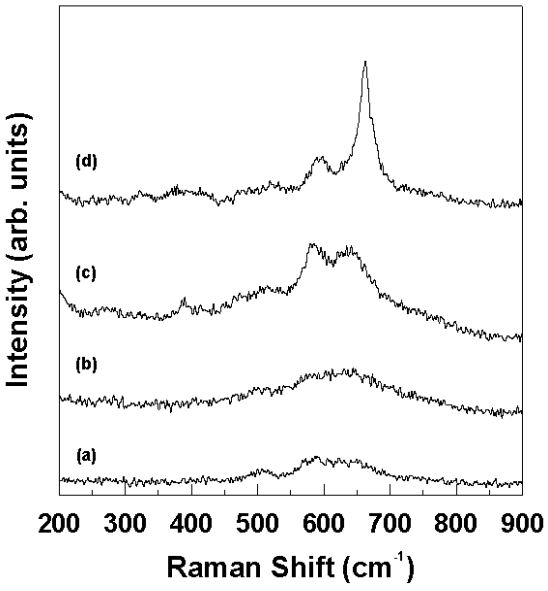
[0037] 도 12는 2시간 이내에 온도별 반응성과 2-사이클로헥센-1-올(2-cyclo-hexene-1-ol)에 대한 선택성을 나타낸 그래프(도면 중 (a), (b), (c) 및 (d)는 각각 열처리를 하지 않은 망간-알루미늄 복합산화물, 400 ℃, 600 ℃ 및 800 ℃에서 열처리한 망간-알루미늄 복합산화물의 결과)

도면

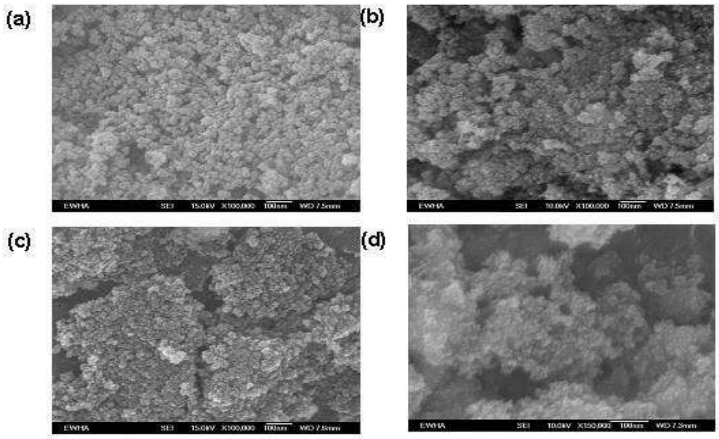
도면1



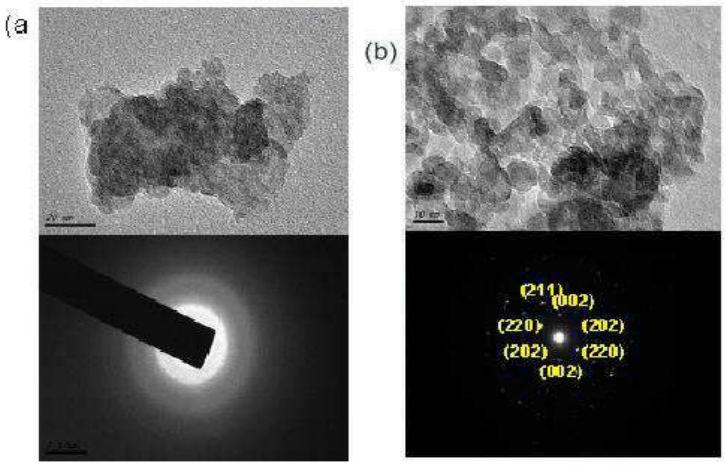
도면2



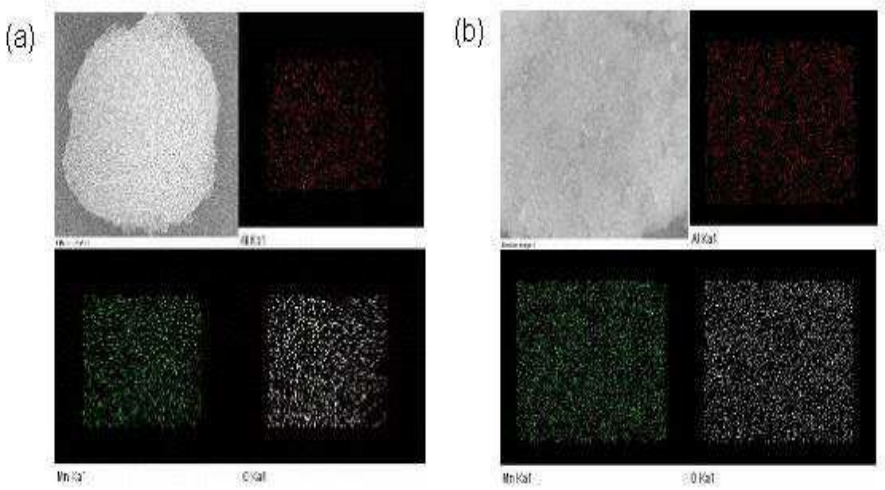
도면3



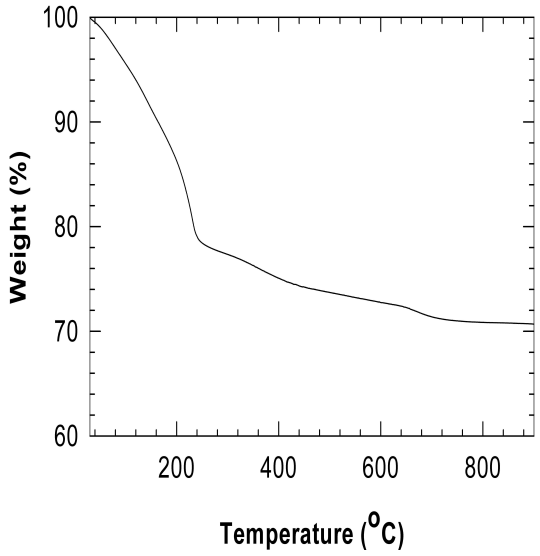
도면4



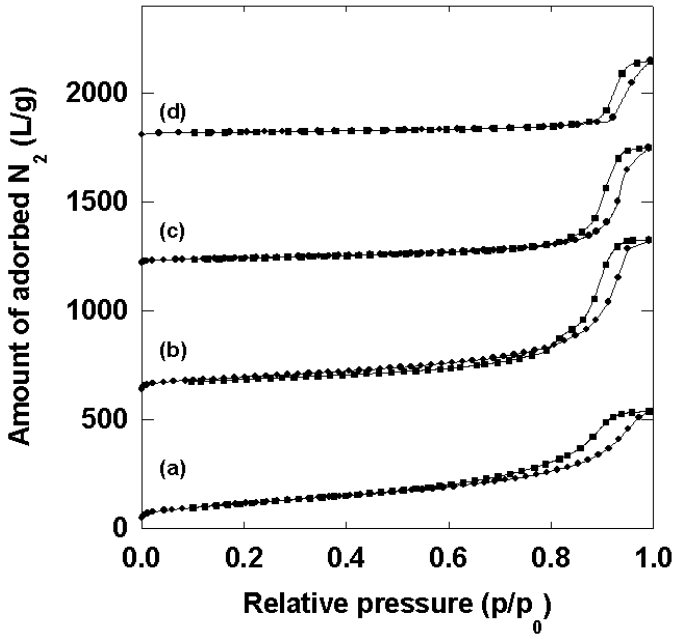
도면5



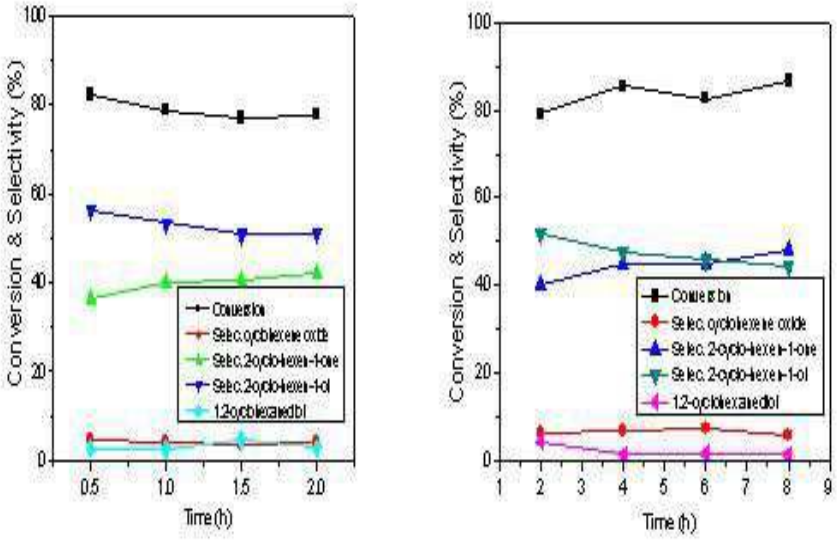
도면6



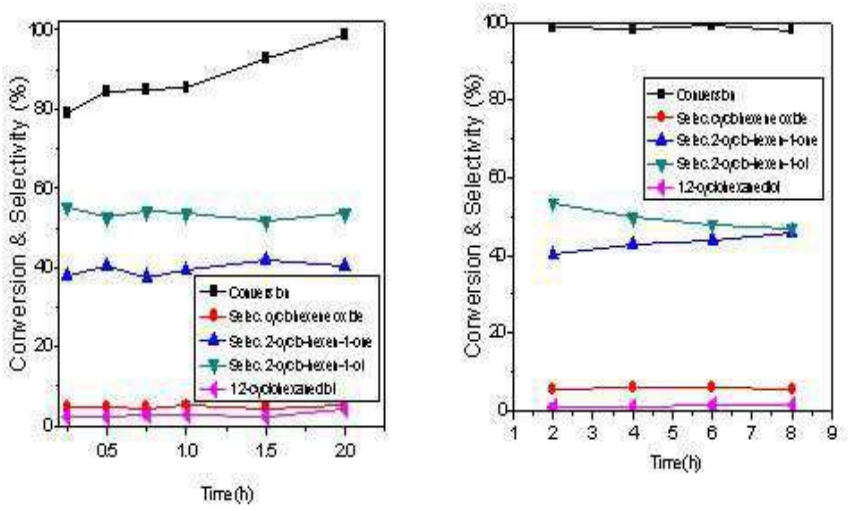
도면7


Amount of adorbed N2 (L/g)
2000
1500
1000
500
0
(d)
(c)
(b)
(a)
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
Relative pressure (p/p0)

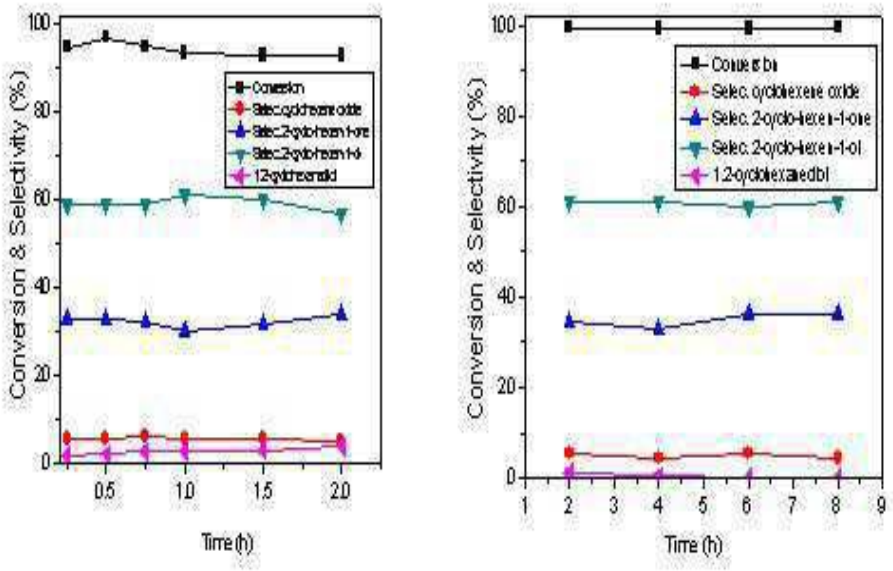
도면8


Conversion & Selectivity (%)
Time (h)
Conversion
Selec.cyclohexene oxide
Selec.2cyclo-hexen-1-one
Selec.2cyclo-hexen-1-ol
1,2-cyclohexanediol

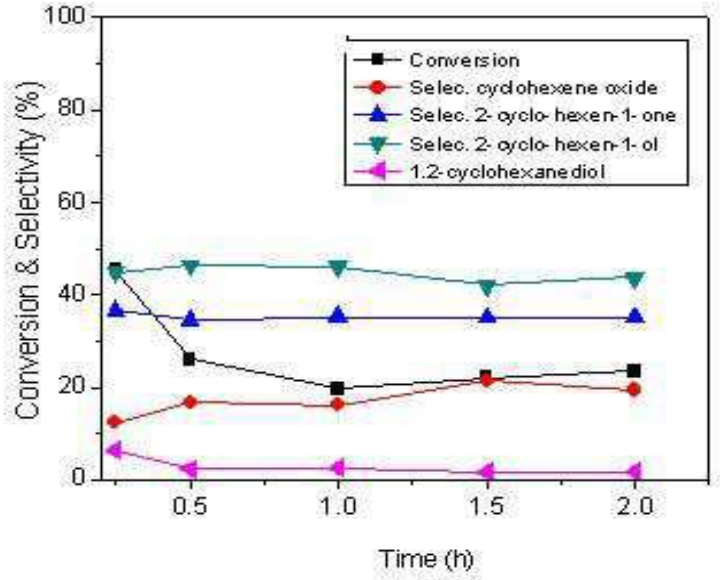
도면9


Conversion & Selectivity (%)
Time (h)
Conversion
Selec.cyclohexene oxide
Selec.2-cyclo-hexen-1-one
Selec.2-cyclo-hexen-1-ol
1,2-cyclohexanediol

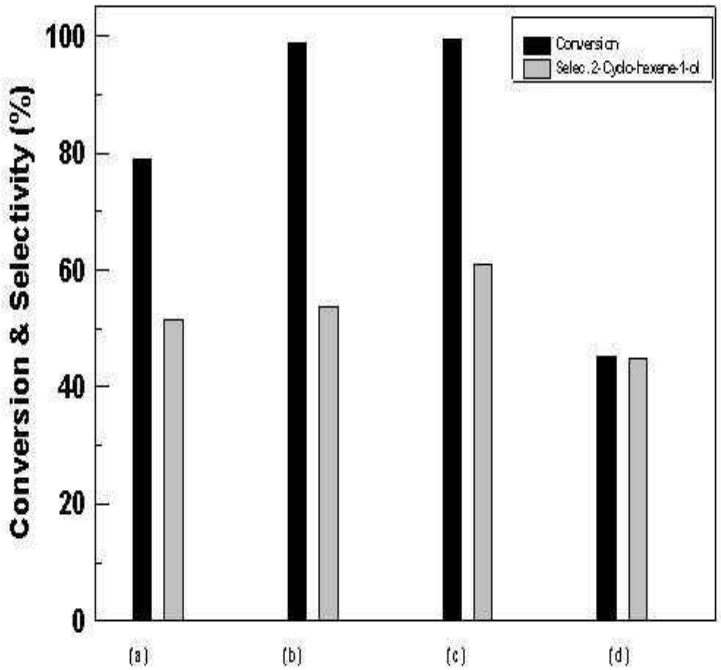
도면10


Conversion & Selectivity (%)
Time (h)
Conversion
Selec.cyclohexene oxide
Selec.2-cyclo-hexen-1-one
Selec.2-cyclo-hexen-1-ol
1,2-cyclohexanediol

도면11


Conversion
Selec. cyclohexene oxide
Selec. 2-cyclo-hexen-1-one
Selec. 2-cyclo-hexen-1-ol
1,2-cyclohexanediol
Conversion & Selectivity (%)
Time (h)
0
20
40
60
80
100
0.5
1.0
1.5
2.0

도면12


Conversion
Selec. 2-Cyclo-hexene-1-ol
Conversion & Selectivity (%)
0
20
40
60
80
100
(a)
(b)
(c)
(d)