



저온에서의 벤젠 산화를 위한 세리아 기반의 촉매 개발

이진희¹⁾ · 장혜연¹⁾ · 박지훈¹⁾ · 서정권²⁾ · 장태선¹⁾ · 허일정^{*1)}

한국화학연구원 환경자원연구센터^{a)} · 한국화학연구원 CO₂ 에너지벡터연구센터^{b)}

Ceria Based Catalysts for Low Temperature Benzene Oxidation

Jin Hee Lee¹⁾ · Hyeeyeon Jang¹⁾ · Ji Hoon Park¹⁾ · Jeong Kwon Suh²⁾ · Tae Sun Chang¹⁾ · Iljeong Heo^{*1)}

¹⁾Center for Environment & Sustainable Resources, Korea Research Institute of Chemical Technology, 141 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34114, Korea

²⁾CO₂ Energy Vector Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, 141 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34114, Korea

(Received 31 December 2018 / Revised 31 January 2019 / Accepted 11 March 2019)

Abstract : Volatile organic compounds(VOCs) have been known to be among the major contributors to air pollution. Catalytic oxidation is a promising way to remove VOCs, but it is highly desirable to proceed at a low temperature due to the energy savings, operating cost, and environmental issue concerns. Platinum group metals(PGMs) are widely employed as active components for the catalytic oxidation of VOCs, but their high cost hampers their industrial applications. As transition metal oxides have also been known to be good oxidation catalysts, they can perhaps replace the PGM-based catalysts for use in VOC removal. In this work, various cerium-zirconium-mixed oxides(CZ) containing other transition metals were synthesized and evaluated for their catalytic activity on benzene oxidation. Copper and silver synergistically enhanced the benzene oxidation performance through a bifunctional mechanism. CZ containing copper and silver catalysts is a potential candidate for replacing the PGM catalyst for use in low-temperature VOC oxidation.

Key words : Ce-Zr mixed oxides(세륨-지르코늄 산화물), Benzene oxidation(벤젠 산화), Volatile organic compound(휘발성 유기화합물), Non platinum group catalyst(비백금계 촉매)

1. 서론

휘발성 유기화합물(VOCs)은 대기 중에서 NO_x와 광화학반응을 통해 2차 미세먼지를 유발하며 그 자체의 독성으로도 호흡기 및 생식기 등 인체에 치명적이다. 이에 따라 VOCs 배출 규제가 점차 엄격해지고 있으며 예테보리 프로토콜(EURO 6)에서는 2020년까지 EU 회원국의 VOCs 배출 수준을 2000년 대비 절반 가까이 낮추도록 하고 있다.^{1,2)} 따라서 고농도 뿐만 아니라 저농도의 VOCs도 효과적으로 제거할 수 있는 기술 개발이 필수적이다.

VOCs 저감 기술에는 열산화법, 흡착법, 분리 및 생여과법, 촉매산화법 등이 있으며 에너지 및 운전 비용이 저렴하고 유해한 부산물이 생성되지 않는 촉매산화법이 가장 효율적이다.^{1,3,4)} 벤젠, 톨루엔 등 VOCs의 대표물질인 방향족 화합물은 인쇄 및 도료, 유기용제, 도장시설 등에서 배출되며 저온에서도 배출되기 때문에 운전 온도 범

위가 넓은 촉매산화법으로 효과적으로 제거할 수 있다.

촉매산화법에 사용되는 촉매 물질은 크게 두 종류로 나눌 수 있다. 첫째로 백금족 원소를 활용한 촉매는 우수한 저온활성을 보이나 제작단가가 높다. 두번째로 전이금속 및 희토류 금속 촉매를 활용한 촉매는 경제적이거나 저온 활성이 낮은 단점이 있어 두 가지 이상의 금속을 혼합하여 성능을 개선시키는 연구가 활발히 진행되고 있다.^{4,5)}

세리아(CeO₂)는 대표적인 산소저장물질로 산화환원 반응에 주요하게 사용된다.⁶⁾ 구리(Cu) 또한 촉매로 널리 쓰이는 금속으로 산화세륨과 혼합하여 저온성을 증진시키는 데 사용된다. CeCu 촉매는 벤젠 및 톨루엔의 저온 산화에 효과적이며, Cu/CeO₂-ZrO₂(CuCZ)가 톨루엔의 산화에 우수한 성능을 보여주었다.⁵⁻⁹⁾ 위 촉매와 합성방법을 달리한 CZCu는 n-dodecane를 효과적으로 저감하며 백금족 촉매보다 월등한 성능을 보여주었다.⁷⁾ 또한, 은

*Corresponding author, E-mail: zaiseok@kRICT.re.kr

^{a)} 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.

(Ag)의 첨가는 Cu의 화학적 상태를 변화시켜 산화 성능을 증진시킨다고 보고되어 있다.¹⁰⁾

따라서 본 연구에서는 CZCu 촉매의 벤젠 산화활성을 확인하고 Ag 첨가를 통해 성능을 개선하고자 하였다. 또한 다양한 분석을 통한 Cu와 Ag과의 상호작용과 벤젠 산화 활성점을 밝히기 위한 연구를 진행하였다.

2. 실험 방법

2.1 촉매 제조

실험에 사용한 백금계 촉매는 공침법으로 제조하였다. Ce nitrate, Zr nitrate, Cu nitrate, Ag nitrate를 충분한 시간동안 증류수에 녹여 전구체 용액을 만들었으며 1M NaOH 용액을 침전제로 활용하였다. 전구체 용액을 교반하며 일정 속도로 침전제를 떨어뜨리고 pH 10 이상이 될 때까지 침전시켰다. 그 후, 상온에서 18시간 동안 교반하고, 80 °C에서 2시간 동안 Aging 과정을 거쳤다. 이렇게 얻은 혼합물을 90 °C 증류수를 6 L 이상 사용하여 여과한 후 110 °C에서 건조하였다. 여과한 Powder는 400 °C에서 5시간동안 소성하고 600~850 μm 크기로 성형하였다. Ce 과 Zr의 비는 1:1로 고정하였고, CZCuAg 촉매의 경우 Cu와 Ag의 비 역시 1:1로 고정하였다. CZ와 Cu 또는 Ag의 비를 변경하며 촉매를 합성하였고 각각을 1-CZCu, 1-CZAg, 2-CZCu, 2-CZAg, 1,1-CZCuAg, 0.7,0.7-CZCuAg, 1.3,1.3-CZCuAg, 1.8,1.8-CZCuAg로 표시하였다. CZCuAg의 CuAg: CZ의 mol 비율은 (Cu mol수 + Ag mol수)/(Ce mol수 + Zr mol수)로 계산하였으며, 0.7,0.7-CZCuAg, 1,1-CZCuAg, 1.3,1.3-CZCuAg, 1.8,1.8-CZCuAg의 CuAg:CZ mol 비율은 각각 0.33, 0.5, 0.67, 0.91에 해당한다.

성능 비교를 위해 백금계 촉매를 함침법으로 제조하였다. Pt nitrate, Pd nitrate를 충분한 시간동안 증류수에 녹여 전구체 용액을 만든 후, 용액을 γ-alumina에 한 방울씩 떨어뜨리며 합성하였다. 그 후의 건조, 소성 및 성형 과정은 CZ 기반의 촉매와 동일하다.

2.2 반응 장치

촉매반응장치는 가스주입부, 반응부, 분석부로 나누어진다. 가스주입부에서는 벤젠(C₆H₆)과 공기(21 % O₂/N₂)를 혼합하여 150 ppm C₆H₆이 반응부로 흐르게 하였다. 반응부에서는 온도제어를 통해 120~300 °C에서 온도에 따른 벤젠 산화반응을 진행하고, 생성물은 Nicolet iS10 FT-IR gas analyzer를 이용해 확인하였다. 반응 전, 고순도의 공기를 흘리며 400 °C에서 30분동안 전처리를 거치며 벤젠의 전환율은 반응 전후의 벤젠 농도를 통해 계산하였다.

2.3 촉매 분석

촉매가 어떤 결정상으로 존재하는지 X-ray diffraction (XRD)를 이용해 분석하였다. XRD 패턴은 Rigaku사의 분석기기를 통해 40 kV, 40 mA에서 가속시킨 Cu Kα 복사선을 촉매에 충돌시켜 5-90°의 범위에서 얻었다. 촉매의 환원 특성은 H₂-TPR 분석으로 확인하였다. Micromeritics사의 ASAP2050 장비를 활용하였으며 U자의 퀴츠관에 80 mg의 촉매를 충전하고, 10 % H₂/Ar 가스를 사용하였다. 측정 전 5 % O₂/Ar 가스로 500 °C에서 1시간동안 전처리를 진행하였다. 전처리 후에 상온에서 온도 및 TCD 신호를 안정시킨 후, 5 °C/min으로 승온하며 변화되는 TCD 신호를 통해 촉매의 환원 온도를 측정하였다.

3. 결과 및 토론

3.1 CZ 기반 촉매를 이용한 벤젠 산화반응

Cu와 Ag를 포함하는 CZ 기반 촉매를 대상으로 반응온도에 따른 벤젠 산화 반응성 실험 결과를 Table 1에 나타내었다. 적분반응기에서는 확산과 표면반응을 모두 고려하기 때문에 전환율이 50 %가 되는 온도(T₅₀)와 경사가 가장 급한 175 °C에서의 반응성을 비교하였다.

Table 1의 결과를 통해 Cu와 Ag가 함께 있는 촉매가 CZCu나 CZAg보다 상대적으로 높은 성능을 지님을 확인할 수 있었다. 175 °C에서의 전환율은 1,1-CZCuAg > 1-CZAg > 1-CZCu로 각각 47 %, 27 %, 5 %이다. CeO₂-ZrO₂ 자체로는 탄화수소에 대한 반응성이 낮기 때문에, 본 반응에서 나타나는 전환율은 Cu와 Ag가 활성점으로 작용한 것이다. 금속의 경우 Ag가 Cu에 비해 촉매의 성능을 월등히 높여준다는 것을 확인할 수 있다(Entry 4, 6). 이러한 경향은 T₅₀ 값에서도 동일한 경향을 보여주었다. 2-CZCu와 1-CZCu의 경우 전환율이 50 %에 도달하지 못하여 T₅₀ 값을 얻지 못하였다(Entry 5, 6). 1,1-CZCuAg는 1-CZCu, 1-CZAg의 물리적 혼합보다 더 높은 성능이 나왔으며, 이는 Cu와 Ag 간의 상호작용에 따른 것으로 보인다.

Table 1 The catalytic benzene oxidation activity

Entry	Catalysts	T ₅₀ (°C)	Benzene conversion at 175 °C (%)
1	Pt ₇ Pd ₁ /γ-Al ₂ O ₃	169	60
2	1,1-CZCuAg	175	47
3	2-CZAg	175	45
4	1-CZAg	183	27
5	2-CZCu	-	7
6	1-CZCu	-	5

촉매량이 아닌 활성금속(Cu와 Ag)의 양을 동일하게 하여 촉매활성을 비교해 보았다. 즉, 2-CZCu와 2-CZAg, 1,1-CZCuAg 촉매의 성능을 살펴보면 1,1-CZCuAg \geq 2-CZAg > 2-CZCu로 나타났다(Entry 2, 3, 5). 이는 1,1-CZCuAg의 성능이 단순히 활성점의 증가 때문이 아니라 Cu와 Ag의 시너지에 의한 것임을 의미한다. 2-CZAg와 1,1-CZCuAg의 성능은 비슷하나 백금계 촉매를 대체하기 위한 경제성을 따져보았을 때, Ag의 절반을 낮은 단가의 Cu로 대체한 1,1-CZCuAg가 더욱 높은 경쟁력을 가진다.

Ag가 암모니아의 저온 산화 활성을 증진시킨다고 알려져 있으나¹¹⁾ 방향족 탄화수소의 산화에 대한 연구는 많지 않다. 본 실험에서는 CZAg가 CZCu보다 낮은 반응 온도에서 50 %에 가까운 전환율을 보여, 벤젠의 산화반응에서도 Ag이 좋은 저온 활성을 가짐을 확인하였다.

3.2 촉매 분석

앞서의 벤젠산화 실험에서 Cu와 Ag의 상호작용에 의한 활성증가 원인을 알아보기 위해 다양한 촉매 분석을 진행하였다. CZ기반의 촉매에 Cu와 Ag를 첨가한 경우가 가장 우수한 반응 활성을 나타냄을 확인하였는데, CuAg을 활용한 기존 연구에서는 Cu와 Ag가 독립적으로 존재하는 경우 다른 역할을 수행하거나 상호보완적인 관계를 보인다고 알려져 있다. 또한 Cu와 Ag가 스핀넬 구조로 혼합되어 있을 경우 Ag에 의해 Cu의 산화수가 변화되면서 촉매활성을 증진시킨다고 보고된 바 있다.¹²⁾ 이러한 연구를 바탕으로 다결정 물질인 CZ 기반의 촉매의 상태와 결정 구조를 분석하여 촉매 성분 간의 상호 특성을 조사하기 위해 XRD 분석을 수행하였다.

Fig. 1에는 합성한 촉매의 XRD 패턴을 나타내었다. Ce와 Zr은 28.8°, 33.4°, 48.0°, 57.0°, 77.7°에서 피크를 갖는 복합산화물로 존재하며 1,1-CZCuAg 촉매에서 피크가 저

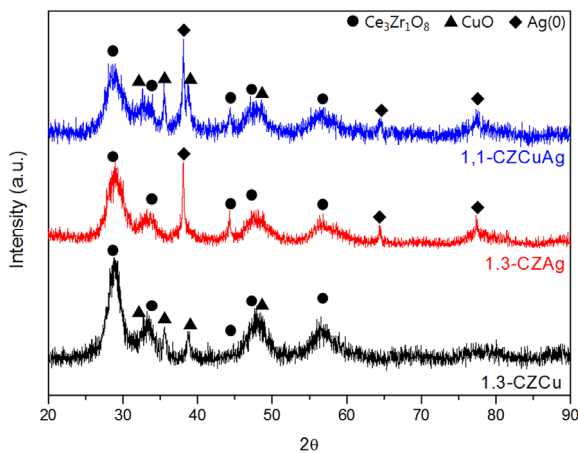


Fig. 1 XRDs of CZ based catalysts

각으로 이동했음을 알 수 있는데, 이는 Ce와 Zr의 비율이 다를 수 시사하나 그 차이가 미미하였다. Cu는 1.3-CZCu, 1,1-CZCuAg의 촉매가 동일하게 32.5°, 35.5°, 38.7°, 48.6°에서 피크가 나타나며 CuO인 것으로 확인되었다. Ag은 Ag(0)의 형태로 존재하며 38.1°, 44.3°, 64.4°, 77.4°에서 피크가 나타났다. 1.3-CZAg, 1,1-CZCuAg 촉매 모두 산화에 대한 피크는 관찰되지 않는데, 이는 Ag 산화물에 비해 금속성 Ag가 더 높은 안정성을 가지기 때문이다. 따라서 Cu와 Ag가 Alloy, Spinel 등의 구조로 혼합되어 있지 않고 독립적으로 존재함을 확인할 수 있었으며, 벤젠 산화 반응에서 Cu와 Ag가 다른 기능을 수행하며 상호보완적 관계를 갖는 것으로 사료된다.

CZCuAg 촉매에서 독립적으로 존재하는 Cu와 Ag가 어떠한 상호작용을 나타내는지 알아보기 위해 H₂-TPR 분석을 수행하였다.

Fig. 2는 CZCu, CZAg, CZCuAg 촉매의 H₂-TPR 실험을 수행한 결과이다. 2-CZCu, 1,1-CZCuAg 촉매의 환원 스펙트럼은 160~170 °C에서 주 피크가 나타나는데 이는 bulk CuO의 환원 피크이다.¹³⁾ Zr⁴⁺는 1000 °C 이상에서 환원되며 Ce⁴⁺는 500 °C, 780 °C에서 환원되는 것으로 알려져 있어¹⁴⁾ 250 °C 이하의 피크는 Cu와 Ag에 대한 환원 피크이다. 순수한 CuO의 경우 230~280 °C에서 환원되는데¹⁵⁾ 이보다 훨씬 저온에서 환원된 것으로 보아, Ce와 Cu와의 상호작용이 존재하며 Cu의 환원성을 높인 것으로 판단된다. 이는 Ce에 의해 증가한 산소 Mobility의 영향으로 추측할 수 있다. 산화 촉매에서 Ce가 산소를 제공하는 주요 성분으로 활용되는 Oxygen storage capacity(OSC)가 높은 물질인 점을 고려할 때 산소의 Mobility가 증대되면서 Bulk CeO₂의 산소의 표면으로의 제공이 용이해지면, 흡착 또는 표면 산화 반응성이 향상될 수 있다. 1,1-CZCuAg 촉매에서 Bulk CuO의 환원 피크가 2-CZCu 촉매에서보다 저온으로 다소 이동한 것은 함께 존재하는 Ag가 H₂의

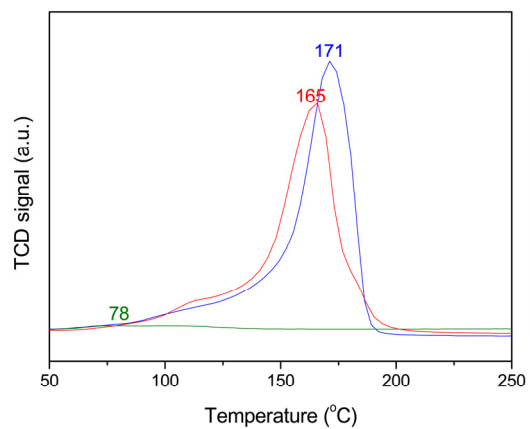


Fig. 2 TPR plots of CZ based catalysts

분해반응을 촉진하기 때문이다. 수소화 촉매로도 이용되는 Ag가 H₂ 분자를 활성화하여 CuO의 환원을 촉진한 것이다.

CZCuAg와 CZCu는 50~60 °C 이후에서부터 환원 피크가 서서히 증가하며 110 °C 근처에서 넓은 폭의 피크가 관찰된다. 이는 Ce 표면에 분산된 CuO의 환원 피크이며, 160~170 °C에서 보이는 Bulk CuO의 환원 피크와 달리 1,1-CZCuAg에서 더 높은 세기로 관찰된다. 실제 반응은 표면에서 일어나므로 Ce 표면에 분산되어 있는 즉, Ce와 상호작용을 하는 Cu 종이 많을수록 반응성이 좋아진다는 것을 알 수 있다.

2-CZA_g 촉매의 환원 피크는 78 °C에서 미량으로 나타나는 피크의 세기가 CuO에 비해 1/20배 정도 낮아 Ag₂O 또는 Ag₂O의 양이 굉장히 적다는 것을 보여준다. 이는 XRD 패턴에서 금속 은이 주된 상으로 뚜렷하게 나타난 것과 일치하는 결과로 CZA_g 또는 CZCuAg 촉매에서 촉매작용을 하는 활성점은 금속 상태의 Ag라는 것을 재확인할 수 있다.

3.3 CuAg:CZ 비율에 따른 반응성 변화

CZCuAg에서 세륨과 지르코늄은 OSC 물질로써, Cu와 Ag는 활성물질로 작용한다. CZ와 CuAg가 각각 다른 역할을 하며 벤젠 산화 반응이 진행되므로, CuAg:CZ 비율에 따른 성능 차이를 보일 수 있다. 따라서, 최소한의 활성물질로 높은 성능을 얻기 위하여 CuAg:CZ의 비율 최적화를 진행하였다. CuAg의 함량에 따라 T20, T50, T90을 Fig. 3에 나타내었다. 촉매 활성은 CuAg 비율이 0.5일 때 가장 높은 Volcano 형태의 커브가 나타났다. 특히, T50가 175 °C으로 백금계 촉매인 Pt/Pd/γ-Al₂O₃의 T50인 169 °C에 약 6 °C 차이로 근접하였다. 활성물질의 함량의 증가가 성능과 비례하지 않는다는 것을 알 수 있으며, 이

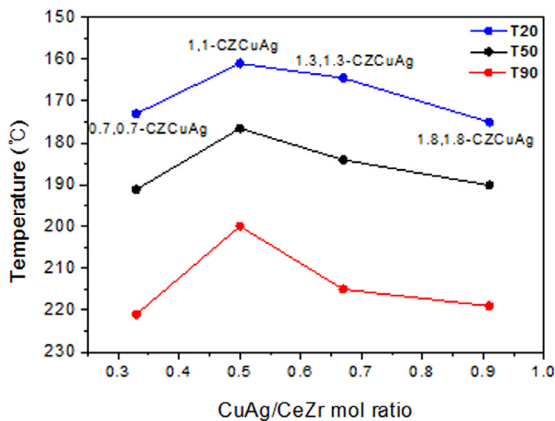


Fig. 3 Benzene oxidation activity of CZ based catalysts with different CuAg:CZ ratios

는 CZ와 CuAg간의 상호작용이 존재함을 의미한다. 촉매에서 CZ는 산소의 활성화, CuAg는 벤젠의 흡착/산화에 관여하는 Bifunctional mechanism으로 반응이 진행되는 것으로 보이며, 반응성을 극대화하기 위해서는 CuAg가 적절한 비율로 존재해야 함을 알 수 있다.

4. 결론

2차 미세먼지 발생의 주원인인 VOCs 저감의 필요성은 지속적으로 강조되어 왔으며 EURO-6 등에서도 규제가 강화되고 있다. 따라서 성능 및 경제성이 개선된 CeZr 기반의 저가의 벤젠산화 촉매를 개발하였다.

CZCuAg 촉매의 경우, Cu와 Ag의 시너지를 통해 백금계 촉매에 준하는 성능을 보였다. XRD와 TPR 분석을 통해 두 활성물질은 CuO, 금속성 Ag으로 각각 존재하며 CuO 상에서 벤젠 산화 반응을 진행함을 알 수 있었다. 또한, 산소의 활성화에 작용하는 CZ와 벤젠 산화를 진행하는 CuAg가 적절한 비율로 존재할 때 촉매 활성이 극대화됨을 보여주었다. 이를 통해, 추후에 산화 성능을 높일 수 있는 전략을 구상할 수 있을 것이며 백금계 촉매의 성능을 상회하는 촉매 개발이 가능할 것이다. 또한, 물, 황 등에 대한 내구성 및 장기활성에 대한 추가적인 연구가 필요하다.

후 기

본 연구는 한국화학연구원에서 지원하는 SI1913-20 (질소산화물 저감을 위한 요소수 무활용 신개념 촉매 원천기술 개발)사업으로 수행되었습니다.

References

- 1) J. Chen, X. Chen, X. Chen, W. Xu, Z. Xu, H. Jia and J. Chen, "Homogeneous Introduction of CeO_y into MnO_x-based Catalyst for Oxidation of Aromatic VOCs," *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol.224, pp.825-835, 2018.
- 2) L. F. Liotta, "Catalytic Oxidation of Volatile Organic Compounds on Supported Noble Metals," *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol.100, Issues 3-4, pp.403-412, 2010.
- 3) H. Kwon and K. Min, "Modified One-Step Reaction Equation for Modeling the Oxidation of Unburned Hydrocarbons in Engine Conditions," *Int. J. of Automotive Technology*, Vol.11, No.5, pp.637-650, 2010.
- 4) R. Peng, X. Sun, S. Li, L. Chen, M. Fu, J. Wu and D. Ye, "Shape effect of Pt/CeO₂ Catalysts on the

- Catalytic Oxidation of Toluene,” Chemical Engineering Journal, Vol.306, pp.1234-1246, 2016.
- 5) G. Zhou, H. Lan, T. Gao and H. Xie, “Influence of Ce/Cu Ratio on the Performance of Ordered Mesoporous CeCu Composite Oxide Catalysts,” Chemical Engineering Journal, Vol.246, pp.53-63, 2014.
 - 6) T. Montini, M. Melchionna, M. Monai and P. Fornasiero, “Fundamentals and Catalytic Applications of CeO₂-Based Material,” Chemical Reviews, Vol.116, No.10, pp.5987-6041, 2016.
 - 7) I. Heo, M. H. Wiebenga, J. R. Gaudet, I. S. Nam, W. Li and C. H. Kim, “Ultra Low Temperature CO and HC Oxidation Over Cu-based Mixed Oxides for Future Automotive Applications,” Applied Catalysis B: Environmental, Vols.160-161, pp.365-373, 2014.
 - 8) F. Yin, S. Ji, N. Chen, M. Zhang, L. Zhao, C. Li and H. Lui, “Ce_{1-x}Cu_xO_{2-x}/Al₂O₃/FeCrAl Catalysts for Catalytic Combustion of Methane,” Catalysis Today, Vol.105, Issues 3-4, pp.372-377, 2005.
 - 9) G. Zhou, H. Lan, R. Song, H. Xie and Q. Du, “Effects of Preparation Method on CeCu Oxide Catalyst Performance,” RSC Advances, Vol.4, pp.50840-50850, 2014.
 - 10) T. L. Silbaugh, P. Devlaminck, J. A. Sofranko and M. A. Barteau, “Selective Oxidation of Ethanol over Ag, Cu and Au Nanoparticles Supported on Li₂O/ γ -Al₂O₃,” Journal of Catalysis, Vol.364, pp.40-47, 2018.
 - 11) L. Gang, B. G. Anderson, J. van Grondelle and R. A. van Saten, “Low Temperature Selective Oxidation of Ammonia to Nitrogen on Silver-based Catalysts,” Applied Catalysis B: Environmental, Vol.40, Issue 2, pp.101-110, 2003.
 - 12) S. S. Acharyya, S. Ghosh and R. Bal, “Catalytic Oxidation of Aniline to Azoxybenzene Over CuCr₂O₄ Spinel Nanoparticle Catalyst,” ACS Sustainable Chemistry Engineering, Vol.2, No.4, pp.584-589, 2014.
 - 13) Z. Qu, Z. Wang, X. Zhang and H. Wang, “Role of Different Coordinated Cu and Reactive Oxygen Species on the Highly Active Cu-Ce-Zr Mixed Oxides in NH₃-SCO: a Combined in Situ EPR and O₂-TPD Approach,” Catalysis Science & Technology, Vol.6, pp.4491-4502, 2016.
 - 14) M. Kovacevic, B. L. Mojet, J. G. van Ommem and L. Lefferts, “Effects of Morphology of Cerium Oxide Catalysts for Reverse Water Gas Shift Reaction,” Catalysis Letters, Vol.146, Issue 4, pp.770-777, 2016.
 - 15) K. Tian, W. -J. Liu, S. Zhang and H. Jiang, “One-pot Synthesis of a Carbon Supported Bimetallic Cu-Ag NPs Catalyst for Robust Catalytic Hydroxylation of Benzene to Phenol by Fast Pyrolysis of Biomass Waste,” Green Chemistry, Vol.18, pp.5643-5650, 2016.