

기상 포름알데히드 반응을 위한 활성탄에 담지한 P-V-Mo 촉매의 조성에 따른 영향

이소은* · 김성수* · 정도영** · 강 용† · 이승재*,†

충남대학교 응용화학공학과
34134 대전광역시 유성구 대학로 99
*한국에너지기술연구원 기후변화연구본부
34129 대전광역시 유성구 가정로 152
**한국원자력연구원 양자광학연구부
34057 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111
(2019년 8월 1일 접수, 2019년 8월 21일 채택)

Effects of Composition in P-V-Mo Catalysts Supported on Activated Carbon for Vapor Formaldehyde Reaction

So-eun Lee*, Seong-Soo Kim*, Do-Young Jeong**, Yong Kang† and Seung-Jae Lee*,†

Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, 99, Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34134, Korea
*Climate Change Research Division, Korea Institute of Energy Research (KIER), 152, Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34129, Korea
**Quantum Optics Division, Korea Atomic Energy Research Institute (KAERI), 111, 989Beon-Gil, Daedeok-daero,
Yuseong-gu, Daejeon 34057, Korea
(Received 1 August 2019; accepted 21 August 2019)

요 약

본 연구에서는 Phosphoric acid (H_3PO_4)와 Vanadium (V) pentoxide (V_2O_5), Molybdenum (VI) trioxide (MoO_3)으로 부터 조성을 달리하여, heteropoly acid의 PVMo 촉매를 활성탄 지지체에 담지하였다. 촉매의 반응성 조사를 위해, 기상 포름알데히드를 140 °C의 온도에서 1시간 동안 반응시켰다. 반응전후의 촉매는 XRD와 BET 분석을 수행하였으며, 촉매의 산도 측정을 위해 NH_3 -TPD를 수행하였다. 포름알데히드의 전환율은 MoO_3 와 H_3PO_4 성분이 감소하고 V_2O_5 성분이 증가함에 따라 증가하였다. 대부분의 촉매에서 비교적 낮은 촉매 결정성이 관찰되었으며, 비표면적은 반응후 다소 감소하는 것으로 나타났다. NH_3 -TPD 분석 결과, 400 °C~500 °C에 해당하는 강한 산점의 비율이 MoO_3 와 H_3PO_4 성분의 함량이 감소하고 V_2O_5 성분의 함량이 증가함에 따라 증가하였다. 이러한 강한 산점의 비율이 포름알데히드의 전환율에 영향을 미치는 것으로 나타났다.

Abstract – In this study, heteropoly acid PVMo catalysts were supported on activated carbon with various composition of phosphoric acid (H_3PO_4), vanadium (V) pentoxide (V_2O_5) and molybdenum (VI) trioxide (MoO_3). Catalytic performance was examined at 140 °C for 1hour in vapor formaldehyde. XRD and BET analyses were carried with the catalysts before and after the reaction. Formaldehyde conversion was increased with decreasing Mo and H_3PO_4 content and increasing V_2O_5 content. Acidity of the catalysts was investigated with NH_3 -TPD. Crystallinity of the catalysts was relatively low, and surface area was decreased after the reaction. In NH_3 -TPD result, the ratio of strong acid site corresponding to NH_3 desorption between 400 °C and 500 °C was increased by decreasing MoO_3 and H_3PO_4 content and increasing V_2O_5 content. Therefore, it was found that the strong acid site could affect the catalytic reactivity in vapor formaldehyde conversion.

Key words: Vapor formaldehyde, Phosphoric acid, Vanadium pentoxide, Molybdenum trioxide, Activated carbon

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: kangyong@cnu.ac.kr, seungjae@kier.re.kr

‡이 논문은 서울과학기술대학교 김래현 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

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

포름알데히드는 전 세계적으로 매년 생산 능력이 $2 \times 10^7 \sim 3 \times 10^7$ 톤에 달하는 매우 중요한 산업용 화학물질이다. 또한 화학적으로도 반응성이 매우 센 환원제로서 페놀, 멜라민, 우레아와 같은 수지로 부터 성형재료나 방부제, 접착제, 발포제 등을 생산하는 공정에 원료로 사용되며 액상 포름알데히드의 액상 삼량체화는 polyoxymethylenes의 제조에서 중간체인 트리옥산의 생산에 사용되는 중요한 산업 공정이다[1-2]. 하지만 이 경우 수분이 포함되어 있어 포름알데히드가 중합하려는 경향이 증가해 polyoxymethylene 침착에 의한 촉매의 피독을 유도하고, 제조 과정에서 심각한 문제를 일으킨다[2,3]. 또한 수분 제거를 위한 비용이 많이 들고, 경제적 이익을 제한하는 문제점이 있다[2-3]. 따라서 기상의 포름알데히드로부터 직접 고분자량체를 만드는 방법이 오랫동안 연구되어 왔다[3].

포름알데히드 기체의 기상 삼량체화는 매우 경제적인 이익이 있으며 특히 12-heteropoly 화합물 중 1-vanado-11-molybdophosphoric acid (PVMo)는 높은 선택성과 활성을 보이는 조합이라 알려져 있으며[1-2], 많은 무기산 또는 기존의 산성 고체보다 강한 브룬스테드 산점을 보유하는 것으로 알려져 있다[4].

또한 공업적 조건이 안정적이고 장기적이며, 기상에서 포름알데히드를 삼량화하여 사용할 수 있는 촉매를 제조하는 방법이 연구되어 왔다[2-3].

PVMo 촉매의 산성, 산화 환원 및 열 안정성 특성은 V의 치환 정도에 의해 영향을 받지만[4-5], 반응 혼합물과의 분리 문제와 작은

표면적 때문에 불균질 촉매로의 사용이 제한되고 있다[4,6]. 이로 인해 heteropoly acid를 실리카, ZrO_2 , 활성탄, 제올라이트 등의 지지체 상에 담지시켜 표면적을 증가 시키는 것이 중요하다[6-10].

따라서 본 연구에서는 비표면적이 큰 활성탄 지지체 상에 PVMo를 담지시켜 촉매를 제조하여, 촉매 조성에 따른 반응성과 촉매 특성의 영향을 조사하였다.

2. 실험

2-1. 촉매제조 방법

Phosphoric acid (85%, H_3PO_4 , Wako)와 Vanadium (V) pentoxide (V_2O_5 , Aldrich), Molybdenum (VI) trioxide (MoO_3 , Sigma-Aldrich)을 Table 1에 나타난 조성비로 증류수 225 mL에 용해시켰다. 이 혼합

Table 1. The mole ratio of the manufactured catalyst components

Catalysts	H_3PO_4 [mol]	V_2O_5 [mol]	MoO_3 [mol]
$P_1V_{0.5}Mo_1/AC$	0.01	0.005	0.01
$P_1V_{0.5}Mo_5/AC$	0.01	0.005	0.05
$P_1V_{0.5}Mo_{10}/AC$	0.01	0.005	0.1
$P_1V_{0.5}Mo_{10}/AC$	0.01	0.005	0.1
$P_1V_1Mo_{10}/AC$	0.01	0.01	0.1
$P_1V_2Mo_{10}/AC$	0.01	0.02	0.1
$P_{0.5}V_{0.5}Mo_{10}/AC$	0.005	0.005	0.1
$P_1V_{0.5}Mo_{10}/AC$	0.01	0.005	0.1
$P_2V_{0.5}Mo_{10}/AC$	0.02	0.005	0.1

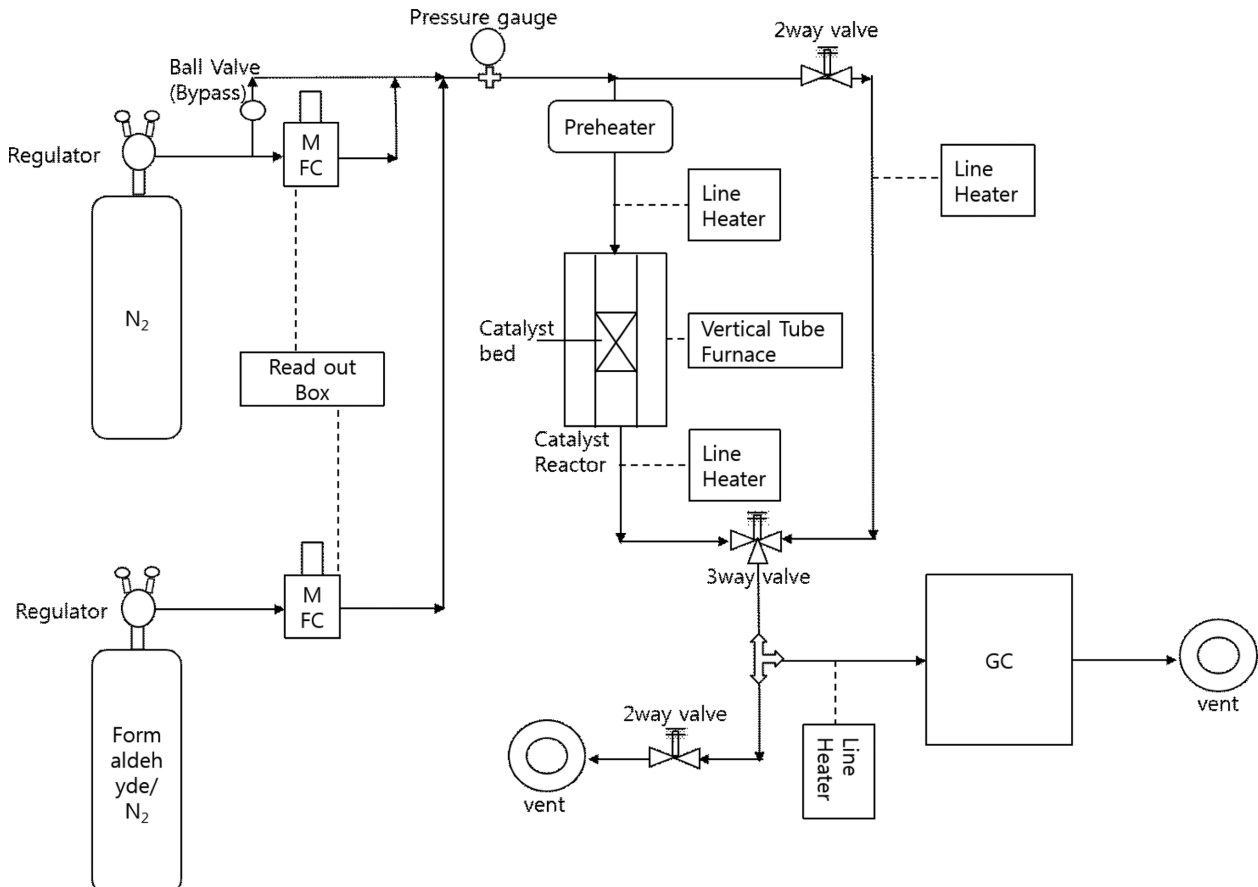


Fig. 1. Schematic diagram of reaction experiment equipment.

물을 80 °C에서 3시간동안 교반한 다음, 상온에서 냉각시켰다. 냉각된 혼합 슬러리는 80 °C로 10시간 동안 건조하여 오렌지색 결정체인 1-vanado-11-molybdophosphoric acid (PVMo)촉매를 회수하였다. 제조된 촉매는 0.1 wt%의 함량이 되도록 활성탄(AC, Daejung, 781530 m²·kg⁻¹) 지지체에 함침법으로 담지하였다. 슬러리 상태의 혼합물은 150 °C에서 4시간 동안 건조하였다.

2-2. 포름알데히드 반응실험

P_xV_xMo_x/AC촉매의 포름알데히드(FA)에 대한 반응실험은 Fig. 1의 촉매반응장치에서 수행되었다. 0.013 m SUS 반응관에 유리섬유를 사용하여 1000 mg의 촉매를 고정하였다. 반응전 가스는 라인 히터를 이용하여, 120 °C로 예열하였다. 반응후 가스는 라인 히터를 120 °C로 가열하였다. 촉매 반응기는 먼저 N₂ 가스를 흘려주면서 전기가열로를 이용하여 140 °C의 반응온도로 가열한 다음 1시간동안 안정화 시켰다. 반응가스는 100 mg·L⁻¹의 FA/N₂ 혼합가스를 사용하였으며, 가스유량은 0.0017 L·s⁻¹로 조절하였다. 반응 전후의 포름알데히드 농도는 TCD 검출기가 장착된 기체 크로마토그래피(GC, Agilent, 7890A GC ChemStation)를 이용하여 측정하였다. 포름알데히드 분리를 위해 Porapak T (80/100)를 충전한 2 M 0.0032 m의 GC 컬럼을 사용하였다.

PVMo/AC 촉매의 포름알데히드 전환율(X_{FA})은 다음의 식 (1)을 이용하여 계산하였다.

$$X_{FA} = (C_{FA0} - C_{FA1}) / C_{FA0} \times 100(\%) \quad (1)$$

여기서, C_{FA0} 는 반응전 가스의 포름알데히드 농도(mg·L⁻¹), C_{FA1} 는 반응후 가스의 포름알데히드 농도(mg·L⁻¹)이다.

2-3. 촉매 특성 분석

촉매의 결정상은 X선-회절분석기(X-Ray diffraction, XRD, RINT2000 vertical goniometer, Rigaku)를 이용하여 40 kV, 200 mA에서 분석하였다. 촉매의 비표면적은 액체질소의 온도에서 BELSORP-max (BEL Japan Inc)를 사용하여 질소의 물리흡착으로 측정하였다. 측정 전에 촉매 약 1mg을 모세관에 넣은 후 150 °C에서 3시간 동안 진공상태로 전처리하였다. 촉매의 승온탈착분석(temperature programmed desorption of ammonia, TPD, AutoChem II 2920 V4.03, Micromeritics)을 위해 준비된 약 1 mg의 촉매에 He을 흘리면서 150 °C에서 1시간 동안 전처리한 후 0.067 °C·s⁻¹의 속도로 상온에서 800 °C까지 승온하였다. 또한 활성탄에 담지된 촉매의 산량과 산점의 세기를 파악하기 위해 암모니아-승온탈착분석(temperature programmed desorption of ammonia, NH₃-TPD, AutoChem II 2920 V4.03, Micromeritics)을 수행하였다. 촉매 약 1 mg을 충전 후 He을 흘리면서 150 °C에서 1시간 동안 전처리한 후, 15% NH₃/He 가스를 1시간 동안 흘려주어 암모니아를 흡착시키고 He을 흘려주면서 0.067 °C·s⁻¹의 속도로 상온에서 800 °C까지 승온시켰다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 촉매 반응성

반응온도 140 °C에서 MoO₃의 함량별로 반응시간에 따른 포름알데히드 전환율(X_{FA})의 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 반응시간이 지남에 따라 포름알데히드 전환율이 감소하였으며, MoO₃의 함량

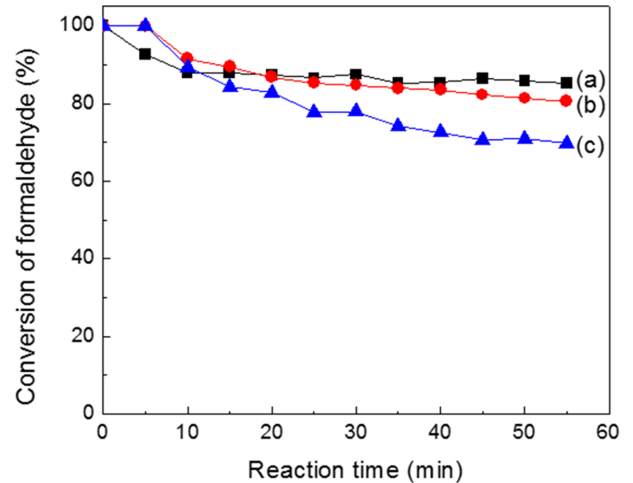


Fig. 2. Formaldehyde conversion of P₁V_{0.5}Mo₁₀/AC catalysts at the 140 °C (a) x=1.0, (b) x=5.0, (c) x=10.

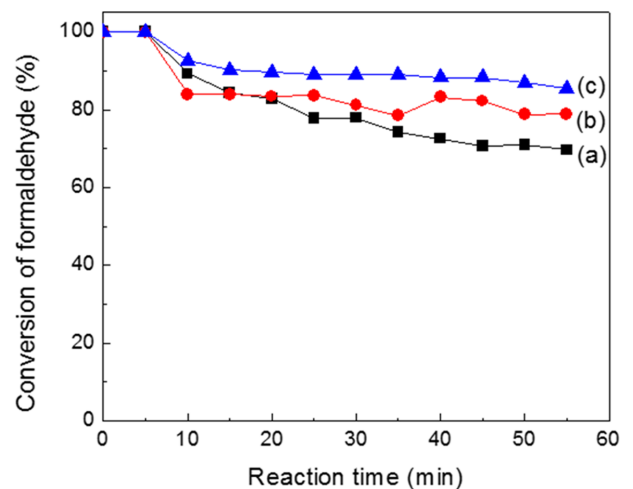


Fig. 3. Formaldehyde conversion of P₁V_xMo₁₀/AC catalysts at the 140 °C (a) x=0.5, (b) x=1.0, (c) x=2.0.

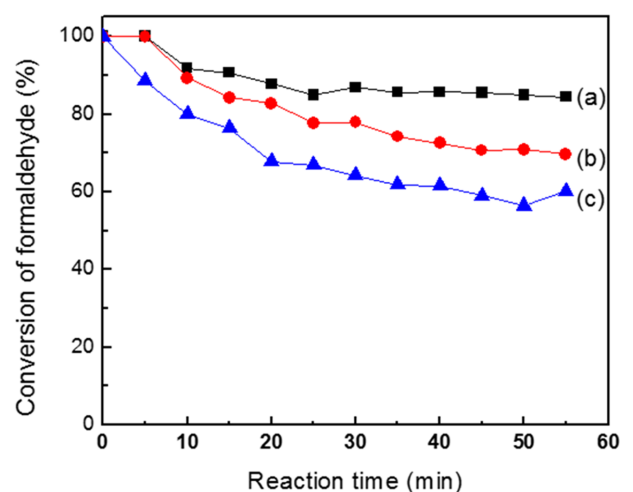


Fig. 4. Formaldehyde conversion of P_xV_{0.5}Mo₁₀/AC catalysts at the 140 °C (a) x=0.5, (b) x=1.0, (c) x=2.0.

이 증가할수록 포름알데히드의 전환율이 반응시간에 따라 빠르게 감소하는 경향을 보였다. 한편, 동일한 반응온도에서 V₂O₅의 함량

이 증가함에 따라 포름알데히드의 전환율이 증가하였다(Fig. 3). H_3PO_4 의 함량이 증가하는 경우, 포름알데히드의 전환율은 감소하는 경향을 보였다(Fig. 4).

3-2. XRD

활성탄에 담지된 PVMo 촉매의 반응전 결정상을 Fig. 5에서 Fig. 7까지 나타내었다. 23.36° , 26.5° , 67.88° 의 2θ 에서 나타난 피크는 PVMo의 heteropoly acid 상에 의한 것으로 사료되었다. 20.7° , 31.72° , 33.6° , 35.34° 에서 나타난 피크는 V_2O_5 에 의한 것으로 나타

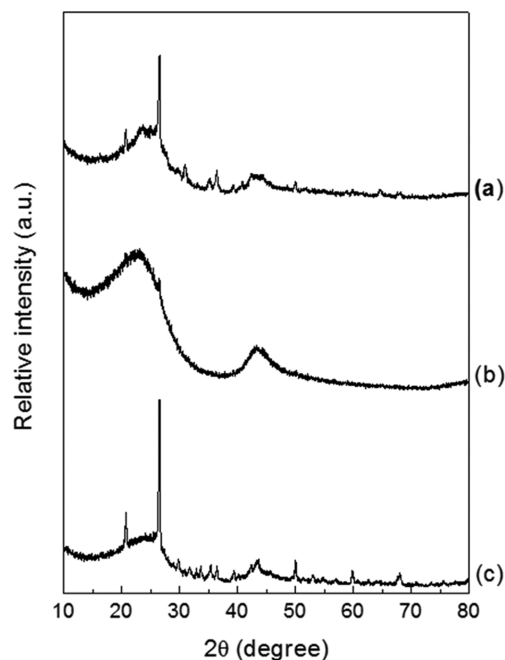


Fig. 5. XRD patterns of $P_1V_{0.5}Mo_x/AC$ catalysts (a) $x=1.0$, (b) $x=5.0$, (c) $x=10$.

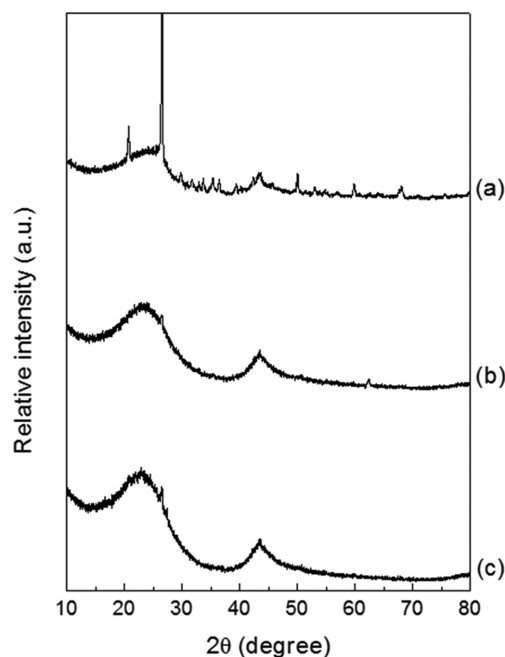


Fig. 6. XRD patterns of $P_1V_xMo_{10}/AC$ catalysts (a) $x=0.5$, (b) $x=1.0$, (c) $x=2.0$.

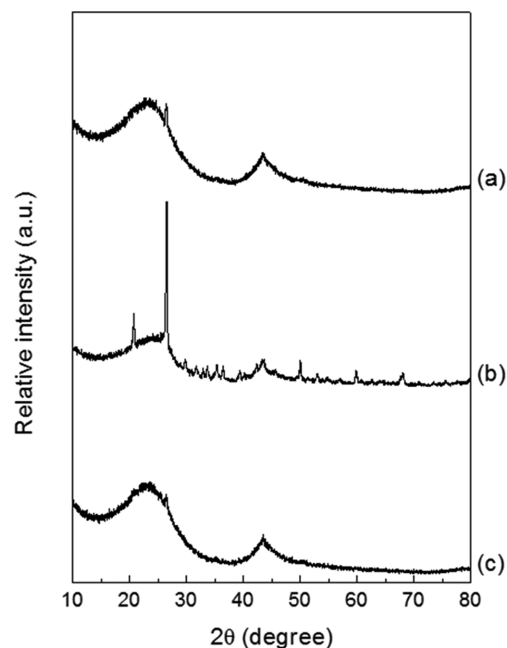


Fig. 7. XRD patterns of $P_xV_{0.5}Mo_{10}/AC$ catalysts (a) $x=0.5$, (b) $x=1.0$, (c) $x=2.0$.

났다. 또한 29.74° 와 62.24° 에서 나타난 피크는 각각 P_2O_5 와 PMo로 나타났다. 일반적으로 PVMo의 heteropoly acid는 27.8° , 27.16° , 28.2° , 28.88° , 29.44° 에서 나타나며, MoO_3 는 12.8° , 13.9° , 23.7° , 25.7° , 28.5° , 39.0° , 그리고 V_2O_5 는 20.0° , 21.0° , 30.0° , V_2MoO_8 는 18.17° , 22.0° , 24.85° , 25.2° , 27.28° , 31.0° , 44.5° 에서 해당 성분의 피크가 관찰되는 것으로 보고되었다[4,11-15]. 43.38° 에서의 폭넓은 피크는 활성탄에 의한 것으로 모든 촉매에서 관찰되었다.

그러나 이러한 피크의 세기는 비교적 작게 나타났으며, 이는 촉매의 열처리 온도가 $150^\circ C$ 이하로 낮기 때문으로 사료되었다. Suppiah 등의 문헌에 따르면 $300^\circ C$ 에서 $MoVO_x$ 가 활성화하면 결정성이 높은 육각형 상을 형성하고, $450^\circ C$ 에서 열역학적으로 안정한 사방 정계상으로 변환된다고 하였다[16]. Chary 등은 낮은 온도에서 촉매를 열처리하는 경우, 촉매가 무정형으로 존재하는 것으로 보고하였다[17]. 이러한 촉매의 결정상은 반응후에 크게 차이가 나지 않는 것으로 확인되었다. 따라서 반응조건에서의 촉매 결정에 대한 영향은 크지 않은 것으로 판단되었다.

3-3. 비표면적

반응실험 전후의 촉매 비표면적을 Table 2에 나타내었다. 반응 전 촉매의 비표면적은 $567000 \sim 1033000 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ 으로 나타났다. 일반적으로 Mo 함량이 증가함에 따라 비표면적이 감소하는 경향이 나타났으나, V 함량이 증가하는 경우에는 비표면적이 증가하는 결과를 나타내었다. Zhao 등은 Vanadium Phosphorus Oxide (VPO)의 함량이 30 wt%에서 5 wt%로 감소할수록 기공 직경이 감소하고, 비표면적과 전체 기공의 부피가 증가하는 경향을 관찰하였으며, 이는 VPO의 담지로 인한 기공 내 구성요소의 침적으로 기공 크기가 감소하였기 때문으로 보고하였다[18]. 그러나 본 연구에서는 다량의 Mo 성분에 V 성분을 첨가함으로써, V의 존재가 Mo 입자 크기의 증가를 억제하여 지지체 기공의 막힘을 감소시켜 비표면적이 증가한 것으로 사료되었다. 이러한 경향은 Fig. 6에서 V 성분이 증가함

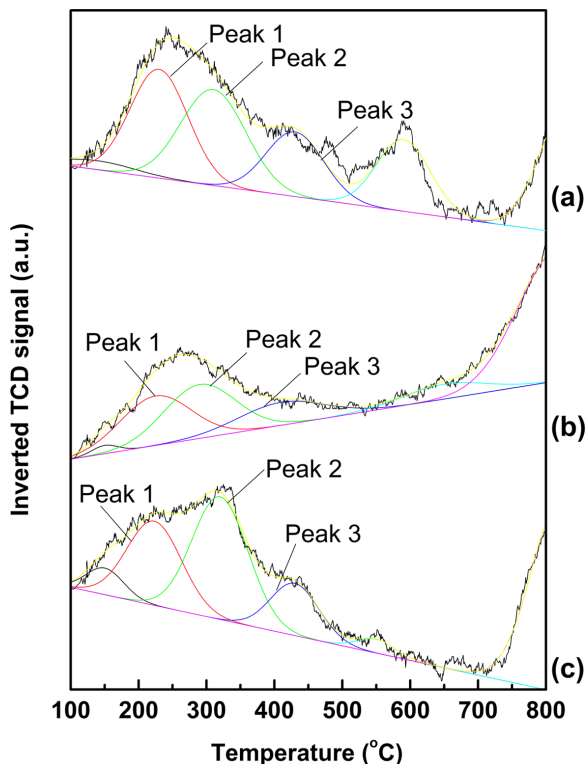
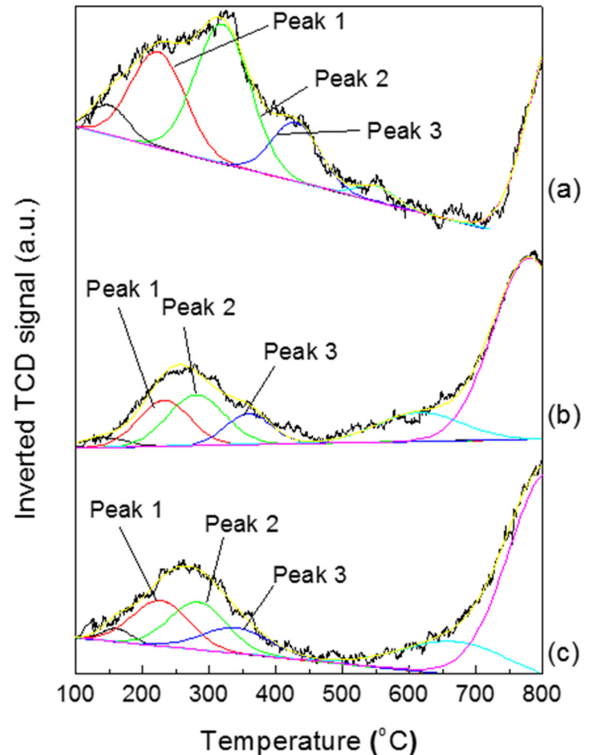
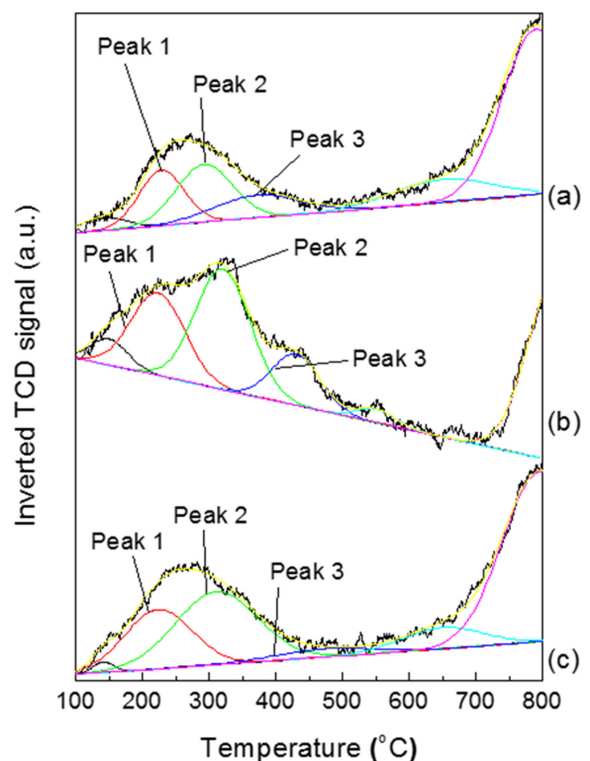
Table 2. Specific surface area of PVMo/AC catalysts

Catalysts	BET Surface area	
	Before reaction ($\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$)	After reaction ($\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$)
$\text{P}_1\text{V}_{0.5}\text{Mo}_1/\text{AC}$	1033300	861170
$\text{P}_1\text{V}_{0.5}\text{Mo}_5/\text{AC}$	571400	562140
$\text{P}_1\text{V}_{0.5}\text{Mo}_{10}/\text{AC}$	688080	640350
$\text{P}_1\text{V}_{0.5}\text{Mo}_{10}/\text{AC}$	688080	640350
$\text{P}_1\text{V}_1\text{Mo}_{10}/\text{AC}$	705770	664590
$\text{P}_1\text{V}_2\text{Mo}_{10}/\text{AC}$	710970	703330
$\text{P}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Mo}_{10}/\text{AC}$	567090	487470
$\text{P}_1\text{V}_{0.5}\text{Mo}_{10}/\text{AC}$	688080	640350
$\text{P}_2\text{V}_{0.5}\text{Mo}_{10}/\text{AC}$	734010	707390

에 따라 PVMo의 heteropoly acid 상에 해당하는 피크가 감소한 결과와 일치하는 것으로 나타났다. 한편, 반응후 촉매의 비표면적이 반응전의 값에 비해 감소하는 것으로 나타났다. 이는 반응이 진행되는 동안, 일부 생성물이 촉매 표면의 세공을 막았기 때문으로 사료되었다.

3-4. NH_3 -TPD

촉매의 산점 양과 세기를 조사하기 위하여 수행한 NH_3 -TPD 분석 결과를 Fig. 8에서 Fig. 10에 나타내었다. 500 °C 이하의 온도 범위에서 탈착 피크가 관찰되었으며, 이들 탈착 피크는 세 개의 피크로 구분되었다. 먼저 100 °C~300 °C 사이의 Peak 1, 그리고 200 °C~400 °C 사이의 Peak 2와 400 °C~500 °C 사이의 Peak 3이다. 일반적으로 100 °C~300 °C 사이 온도 영역에서의 탈착 피크는 약한 산성 부위에 기인하고, 200 °C~400 °C 사이의 탈착 피크는 중간 강도의


Fig. 8. NH_3 -TPD profiles of $\text{P}_1\text{V}_{0.5}\text{Mo}_x/\text{AC}$ catalysts (a) $x=1.0$, (b) $x=5.0$, (c) $x=10$.

Fig. 9. NH_3 -TPD profiles of $\text{P}_1\text{V}_x\text{Mo}_{10}/\text{AC}$ catalysts (a) $x=0.5$, (b) $x=1.0$, (c) $x=2.0$.

Fig. 10. NH_3 -TPD profiles of $\text{P}_x\text{V}_{0.5}\text{Mo}_{10}/\text{AC}$ catalysts (a) $x=0.5$, (b) $x=1.0$, (c) $x=2.0$.

산성 부위에 기인하며, 400 °C~600 °C 사이는 강한 산성 부위에 기인하는 것으로 알려져 있다[17].

이러한 각 피크의 면적 비를 Table 3에 정리하였다. MoO_3 함량

Table 3. Peak area ratios to the sum of peak 1, 2 and 3 in NH_3 -TPD profiles

Catalysts	Peak 1	Peak 2	Peak 3
$\text{P}_1\text{V}_{0.5}\text{Mo}_1/\text{AC}$	0.387	0.384	0.230
$\text{P}_1\text{V}_{0.5}\text{Mo}_3/\text{AC}$	0.375	0.411	0.214
$\text{P}_1\text{V}_{0.5}\text{Mo}_{10}/\text{AC}$	0.329	0.490	0.181
$\text{P}_1\text{V}_{0.5}\text{Mo}_{10}/\text{AC}$	0.329	0.490	0.181
$\text{P}_1\text{V}_1\text{Mo}_{10}/\text{AC}$	0.354	0.435	0.212
$\text{P}_1\text{V}_2\text{Mo}_{10}/\text{AC}$	0.367	0.385	0.248
$\text{P}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Mo}_{10}/\text{AC}$	0.326	0.424	0.250
$\text{P}_1\text{V}_{0.5}\text{Mo}_{10}/\text{AC}$	0.329	0.490	0.181
$\text{P}_2\text{V}_{0.5}\text{Mo}_{10}/\text{AC}$	0.370	0.559	0.070

이 증가할수록 약산성(peak 1)과 강산성(peak 3)에서 산점의 양은 감소하는 경향을 보였지만, 중간 강도의 산점(peak 2)의 양이 증가하는 경향을 나타내었다. Chary 등은 200 °C~350 °C와 450 °C~500 °C의 온도 범위에서 두 가지 종류의 탈착 피크를 관찰하였으며, Mo의 함량이 증가함에 따라 200 °C~350 °C의 중간 강도의 산점의 양이 증가한다고 보고하였다[17].

한편, V_2O_5 의 함량이 증가할수록 약산성(peak 1)과 강산성(peak 3)의 산점의 양이 증가하는 경향을 보였지만, 중간강도(peak 2)의 산점의 양은 감소하는 경향을 나타내었다. 일반적으로 NH_3 분자가 V_2O_5 표면의 브뢴스테드 산 부위에 접근하면 NH_3 가 이들 부위에

강하게 흡착된다고 알려져 있으며[19], 중간 및 약한 세기의 브뢴스테드 산점은 V_2O_5 에 의해 증가하는 것으로 알려져 있다[20]. 본 연구에서는 V_2O_5 와 MoO_3 가 함께 존재함에 따라 경향성에 다소 차이가 나는 것으로 사료되었다. Mitran 등의 연구에 따르면, 담지된 Mo/V의 몰비에 따라 산점의 수, 강도 및 유형 등이 달라 질수 있다[21].

H_3PO_4 함량이 증가할수록 약산성(peak 1)과 중간강도(peak 2)의 산점의 양은 증가하는 경향을 보였지만, 강산성의 산점(peak 3)의 양은 감소하는 경향을 나타내었다. Xue 등은 인산의 함량이 증가하면 강산성의 산점 양이 감소하고, 약산성의 산점은 증가하는 것으로 보고하였다[22].

각 촉매에서의 peak 2와 peak 3 비율에 대한 포름알데히드 전환율과의 관련성을 Fig. 11에 나타내었다. Peak 2의 비율이 증가할수록 포름알데히드의 전환율이 감소한 반면, peak 3의 비율이 증가할수록 포름알데히드의 전환율도 증가하는 것으로 나타났다. 따라서 촉매의 강한 산점 비율이 클수록 포름알데히드의 전환에 유리하며, 이러한 활성점의 생성을 위해서는 H_3PO_4 와 V_2O_5 의 첨가는 Mo/V와 Mo/P의 몰비가 각각 5와 20으로 유지하는 것이 적절한 것으로 나타났다.

6. 결 론

Heteropoly acid의 PVMo 촉매를 활성탄 지지체에 담지하여 기상 포름알데히드 반응에 대해 조사하였다. MoO_3 와 H_3PO_4 성분의 함량이 증가할수록 포름알데히드의 전환율이 낮았으며, V_2O_5 성분의 함량이 증가할수록 반응성이 향상되었다. XRD 분석 결과, 일부가 결정상으로 존재하는 것으로 나타났으며, 비표면적은 반응후 다소 감소하는 것으로 나타났다. NH_3 -TPD로부터 500 °C 이하에서 탈착곡선이 관찰되었으며, 이는 세 가지 종류의 산점이 존재하는 것으로 해석되었다. MoO_3 와 H_3PO_4 성분의 함량이 증가할수록 400 °C~500 °C 사이의 강한 산점 비율이 크게 감소하며, 200 °C~400 °C 사이의 중간 강도의 산점 비율이 증가하였다. V_2O_5 성분의 증가에서는 이와 반대되는 경향이 관찰되었다. 포름알데히드의 전환율과 이들 산점 비율과의 관계를 조사한 결과, 강한 산점의 비율이 클수록 전환율이 높은 것으로 나타났다. 따라서, 강한 산점의 비율을 최적화하기 위해 heteropoly acid PVMo 촉매 성분의 비율을 적절히 조절할 필요가 있다.

감 사

본 연구는 국가과학기술연구회(NST)의 창의형 융합연구사업(CAP-16-11-KAERI)을 통해 수행되었습니다.

References

- Emig, G., Kern, F., Ruf, St. and Warnecke, H.-J., "Vapour-phase Trimerisation of Formaldehyde to Trioxane Catalyzed by 1-vanado-11-molybdophosphoric acid: A Reaction Rate with An Unusual Pressure Dependency," *Appl. Catal. A: Gen.*, **118**, L17-L20(1994).
- Kern, F., Ruf, St. and Emig, G., "Vapour-phase Trimerization of Formaldehyde to Trioxane Catalysed by 1-vanado-11-molybdophosphoric Acid," *Appl. Catal. A: Gen.*, **150**, 143-151(1997).
- Nakao, H., Yutaka, K. and Arata, C., "Solid Phosphoric Acid Catalyst and Method for Producing Trioxane," J. P. Patent No. 6,

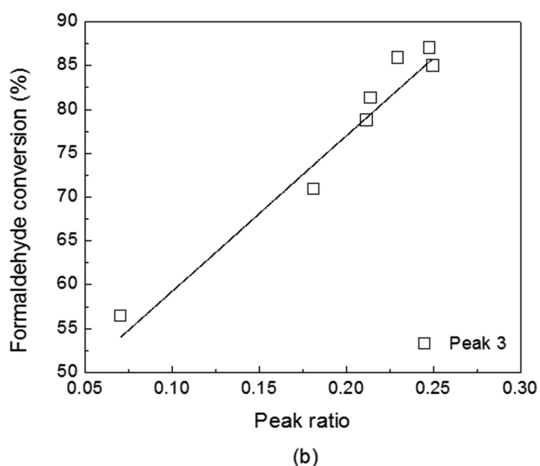
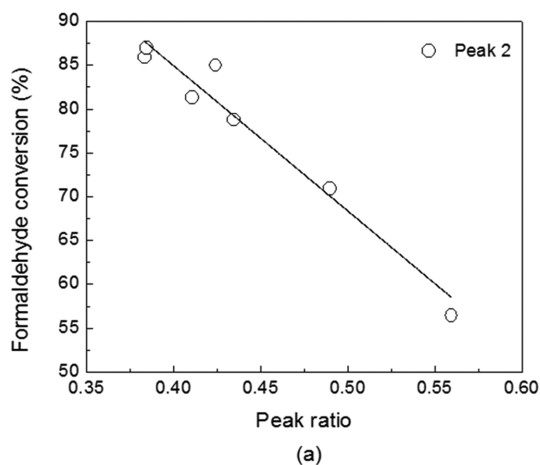


Fig. 11. Correlation between peak area ratio and formaldehyde conversion; (a) peak 2, (b) peak 3.

- 332, 913 B2(2018).
4. Boudjema, S., Vispe, E., Choukchou-Braham, A., Mayoral, J. A., Bachira, R. and Fraileb, J. M., "Preparation and Characterization of Activated Montmorillonite Clay Supported 11-molybdo-vanadophosphoric Acid for Cyclohexene Oxidation," *RSC Adv.*, **5**, 6853-6863(2015).
5. Sopa, M., Wacław-Held, A., Grossy, M., Pijanka, J. and Nowinska, K., "Ethane to Acetic Acid Oxidation over Supported Heteropoly Acids," *Appl. Catal. A: Gen.*, **285**, 119-125(2005).
6. Sawant, D. P., Vinu, A., Justus, J., Srinivasu, P. and Halligudi, S. B., "Catalytic Performances of Silicotungstic Acid/zirconia Supported SBA-15 in An Esterification of Benzyl Alcohol with Acetic Acid," *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **276**, 150-157(2007).
7. Chimienti, M. E., Pizzio, L. R., Caceres, C. V. and Blanco, M. N., "Tungstophosphoric and Tungstosilicic Acids on Carbon as Acidic Catalysts," *Appl. Catal. A: Gen.*, **208**, 7-19(2001).
8. Sharma, P. and Patel, A., "Zirconia Supported 12-molybdophosphoric Acid: Physico-chemical Characterization and Non-solvent Liquid Phase Oxidation of Styrene," *Appl. Surf. Sci.*, **255**, 7635-7641(2009).
9. Ressler, T., Dorn, U., Walter, A., Schwarz, S. and Hahn, A. H. P., "Structure and Properties of $\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ Heteropolyoxomolybdate Supported on Silica SBA-15 as Selective Oxidation Catalyst," *J. Catal.*, **275**, 1-10(2010).
10. Rafiee, E., Shahbazi, F., Joshaghani, M. and Tork, F., "The Silica Supported $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (a heteropoly acid) as An Efficient and Reusable Catalyst for a One-pot Synthesis of β -acetamido Ketones by Dakin-West Reaction," *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **242**, 129-134 (2005).
11. Kokorin, A. I., Kulak, A. I., Tomskii, I. S. and Rufov, Yu., "Spectroscopy of Mixed Molybdenum-vanadium Oxides and Catalytic Oxidation of Toluene," *Russ. J. Phys. Chem.*, **7**, 255-261(2013).
12. Kalantar-Zadeh, K., Wlodarski, W., Tang, J., Wang, M., Wang, K. L., Shailos, A., Galatsis, K., Kaner, R. B., Kojima, R., Strong, V. and Lech, A., "Synthesis of Nanometre-thick MoO_3 Sheets," *RSC.*, **2**, 429-433(2010).
13. Salavati, H. and Rasouli, N., "Synthesis and Characterization of Supported Heteropolymolybdate Nanoparticles Between Silicate Layers of Bentonite with Enhanced Catalytic Activity for Epoxidation of Alkenes," *Mater. Res. Bull.*, **46**, 1853-1859(2011).
14. Wu, X. L., Xiao, M., Meng, Y. Z. and Lu, Y. X., "Direct Synthesis of Dimethyl Carbonate on H_3PO_4 Modified V_2O_5 ," *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **238**, 158-162(2005).
15. Bezerra, F. A., Altino, H. O. N. and Soares, R. R., "Oxidative Dehydration of Glycerol over Molybdenum- and Vanadium-Based Catalysts," *J. Braz. Chem. Soc.*, **30**, 1025-1033(2019).
16. Suppiah, D., Komar, A. and Hamid, S., "Structural Dynamics of Molybdenum Vanadium Oxide (MoVOx)," *J. Therm. Anal. Calorim.*, **129**, 1367-1376(2017).
17. Chary, K. V. R., Bhaskar, T., Kishan, G. and Reddy, K. R., "Characterization and Reactivity of Molybdenum Oxide Catalysts Supported on Niobia," *J. Phys. Chem. B.*, **105**, 4392-4399(2001).
18. Zhao, H., Zuo, C., Yang, D., Li, C. and Zhang, S., "Effects of Support for Vanadium Phosphorus Oxide Catalysts on Vapor-phase Aldol Condensation of Methyl Acetate with Formaldehyde," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **55**, 12693-12702(2016).
19. Yin, X., Han, H., Gunji, I., Endou, A., Ammal, S. S. C., Kubo, M. and Miyamoto, A., " NH_3 Adsorption on the Brönsted and Lewis Acid Sites of $\text{V}_2\text{O}_5(010)$: A Periodic Density Functional Study," *J. Phys. Chem. B.*, **103**, 4701-4706(1999).
20. Kim, S. Y., Jermy, B. R., Bineesh, K. V., Lim, D. O., Kim, K. H. and Park, D. W., "Catalytic Performance of V-KIT-6 for the Oxidation of Styrene," *Korean Chem. Eng. Res.*, **47**, 275-280(2009).
21. Mitran, G., Neațu, F., Pavel, O. D., Trandafir, M. M. and Florea, M., "Behavior of Molybdenum-Vanadium Mixed Oxides in Selective Oxidation and Disproportionation of Toluene," *Materials*, **12**, 748(2019).
22. Yu, X., Bao, Q., Wang, Z., Zhang, Y., Liu, B., Ma, H. and Wang, Y., "Effect of Phosphoric Acid on HZSM-5 Catalysts for Prins Condensation to Isoprene from Isobutylene and Formaldehyde," *Chem. Res. Chin. Univ.*, **34**, 485-489(2018).