

복합산화물 촉매 상에서 메탄의 부분산화에 의한 메탄올 및 포름알데히드의 합성

신기석 · 안성환 · 김송형 · 홍석영 · 박홍수 · 함현식[†]

명지대학교 공과대학 화학공학과
(2006년 3월 10일 접수 ; 2006년 8월 24일 채택)

Synthesis of Methanol and Formaldehyde by Partial Oxidation of Methane over Mixed Oxide Catalysts

Ki-Seok Shin · Sung-Hwan Ahn · Song-Hyoung Kim
Seok-Young Hong · Hong-Soo Park · Hyun-Sik Hahm

*Department of Chemical Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea
(Received Mar. 10, 2006 ; Accepted Aug. 24, 2006)*

Abstract : Methanol and formaldehyde were produced directly by the partial oxidation of methane over mixed oxide catalysts. The catalysts were composed of Mo and Bi with late-transition metals, such as Mn, Fe, and Co. The reaction was carried out at 450°C, 50 bar in a fixed-bed differential reactor. The prepared catalysts were characterized by O₂-TPD and BET apparatus. Among the catalysts used, the catalyst composed of 1:1:2.5 molar ratio of Mo:Bi:Mn showed the best methane conversion and methanol selectivity. The change in ratio of methane to oxygen affected at the conversion and selectivity, and the most proper ratio was 10:1.5. Methane conversion, methanol and formaldehyde selectivities increased with the surface areas of the catalysts. From the O₂-TPD result, it was found that the oxygen species responsible for this reaction might be the lattice oxygen species desorbed at high temperature around 800°C.

Keywords : partial oxidation of methane, lattice oxygen, mixed oxide catalyst, synthesis of methanol and formaldehyde.

1. 서 론

지구의 매장 석유자원은 한정되어 있어서 이를 대체할 에너지원의 개발이 시급하다. 태양 에너지를 이용하는 등의 차세대 대체에너지원들은 아직 실용화하기에는 기술적 경제적으로 해

결해야할 문제점들이 많다[1,2]. 따라서 에너지 분야의 신기술 개발에 앞서 중·단기적으로 이용이 가능한 현실적인 에너지 자원이나 석유의 대체자원의 개발이 필요하다[3].

천연가스의 활용기술은 메탄으로부터 직접 액상의 C₁ 화합물들을 합성하기 때문에 운송과 저장에 용이하다는 점과 부가가치를 높일 수 있다는 점에서 경제적으로 큰 장점이 있다. 현실적으로 의미가 있는 메탄의 전환기술은 대표적인

[†] 주저자 (e-mail : hahm@mju.ac.kr)

화학원료 물질인 메탄올과 포름알데히드로의 직접 전환이라고 할 수 있겠다[2].

메탄에서 직접 메탄올이나 포름알데히드를 제조하는 데에 이용되는 촉매에 관한 연구로는 molybdenum oxide를 기본으로 한 촉매들에 대한 연구가 제일 많이 발표되었다. Molybdenum oxide가 가장 많이 이용된 이유는 본 촉매의 산화환원력이 메탄의 활성화와 메탄올 및 포름알데히드 선택도를 높이는데 적합한 것으로 보고되고 있기 때문이다[4-11]. 따라서 이들의 분산도나 열적 안정성을 높이려는 목적에서 촉매의 제조방법과 담체의 선정 그리고 반응 조건에 관한 연구가 주로 이루어져 왔다. Aoki[4]는 $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 의 촉매를 함침법과 sol-gel법으로 제조하여 600°C 반응온도에서 최고 메탄 전환율 40%, 포름알데히드 선택도 32%의 결과를 얻었으며, 촉매의 제조방법에 따라 차이가 많이 난다고 보고하였다. 또한 $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{MoO}_3)$ 촉매 상에서 산화제로 산소를 사용한 경우, 반응결과는 우수하지만 경제성이 떨어지고 폭발 위험성 제거하지 못하여 상업화를 추진하지 못하였는데, Lunsford[5]등이 폭발의 위험성이 없는 산화제로 N_2O 를 사용하여 상압, 560°C 의 조건에서 메탄의 전환율 8.1%, C_1 화합물의 선택도 84.6%의 결과를 얻었다. 그러나 N_2O 가 고가이어서 상업화는 불가능하였다. 지금까지의 결과에 따르면 SiO_2 가 가장 우수한 담체인 것으로 보고되어 있으며, molybdenum oxide와 SiO_2 의 상호작용에 대한 연구가 근래에 활발히 이루어지고 있다[6-11].

따라서 본 연구는 현재까지 많이 진행되었던 단순 산화물 촉매의 연구와는 달리 다성분 복합 산화물 촉매를 이용하여 메탄의 부분산화를 통한 메탄올 및 포름알데히드로의 직접 전환반응을 시도하고자 한다. 아울러 촉매의 특성을 파악을 위하여 O_2 -TPD 실험을 통하여 본 반응의 활성화에 크게 영향을 끼치는 것으로 알려진 격자 산소에 관하여 조사하여 보았으며, BET 장치를 이용하여 촉매의 비표면적과 촉매 반응성 간의 관계를 조사하여 보았다.

2. 실험

2.1. 촉매의 제조

촉매는 본 반응에 활성이 좋은 것으로 알려진 Mo과 Bi를 기본으로 하여 산화물 형성 시 생성 열이 비교적 작은 Co, Mn, Fe을 첨가하여 제조하였다. 사용한 금속들은 물에 대한 용해성이 뛰어나고, 소성 시 불순물의 제거가 용이한 금속질산염들을 사용하였다. 본 실험에서 사용한 촉매들의 제조 시약에 대한 자료를 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Materials for Catalyst Preparation

Precursor Chemicals	Assay(%)
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	61~72
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	98
$\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	97
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	97
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	99
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	99
$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	98
Na_2CO_3	99

모든 촉매는 공침법으로 제조하였다. 필요한 시약의 양은 시약 중 금속성분의 양을 순도를 고려하여 계산하였다. 계량한 시약들을 100 ml의 증류수에 녹여 혼합 질산염 수용액을 만들었다. 균일한 혼합을 위해 온도를 약 40°C 로 유지하면서 1 시간 동안 교반시켰으며, 침전제로 0.1M Na_2CO_3 수용액을 사용하여 오차 범위 ± 0.2 에서 pH가 7이 될 때까지 천천히 침전시켰다. 제조된 슬러리는 완전 반응과 침전의 효과를 충분히 보기 위하여 24시간 방치시켜 겔화 하였다[12]. 슬러리는 침전제로 쓰인 Na_2CO_3 의 Na^+ 이온을 제거하기 위하여 약 70°C 의 증류수로 충분히 세척하였고, 세척된 전구체를 100°C 에서 진공 분위기로 12 시간 동안 건조시켰다. 건조된 전구체는 적당한 크기로 분쇄한 후 $500\sim 800^\circ\text{C}$ 에서 공기 분위기로 5 시간 동안 소성하였다. 제조한 촉매는 실리카겔이 들어 있는 데시케이터에 보관하였다. Table 2에 제조한 촉매를 정리하였다.

Table 2. Molar Ratio and Designation of Prepared Catalysts

Molar ratio	Designation	Calcination Temperature(°C)
Mo0.1-Bi0.1-Co0.1		500
Mo0.1-Bi0.1-Co0.1		600
Mo0.1-Bi0.1-Co0.1		700
Mo0.1-Bi0.1-Mn0.1	B-Mn0.1-5	500
Mo0.1-Bi0.1-Mn0.1	B-Mn0.1-6	600
Mo0.1-Bi0.1-Mn0.1	B-Mn0.1-7	700
Mo0.1-Bi0.1-Fe0.1		500
Mo0.1-Bi0.1-Fe0.1		600
Mo0.1-Bi0.1-Fe0.1		700
Mo0.1-Bi0.1-Mn0.15	B-Mn0.15-6	600
Mo0.1-Bi0.1-Mn0.2	B-Mn0.2-6	600
Mo0.1-Bi0.1-Mn0.25	B-Mn0.25-6	600
Mo0.1-Bi0.1-Mn0.3	B-Mn0.3-6	600

2.2. 실험 방법

제조한 촉매의 활성을 알아보기 위하여 반응 실험을 수행하였다. 반응기는 길이 13 in, 직경 3/8 in인 stainless steel 316을 이용하여 제작하였다. 반응압력은 반응기 출구에 설치된 back pressure regulator를 이용하여 조절하였다. 실험은 제일 먼저 촉매 0.2 g을 반응기에 채운 후 He를 15 mL/min으로 흘려주면서 반응 온도인 450°C까지 승온시킨다. 그 후 질량유속 조절기를 이용하여 메탄과 산소의 비를 10:1로 하여 주입하였고, 전체의 유속은 79 mL/min으로 고정하였다. 반응 후 생성물의 분석은 GC를 이용하였으며, GC의 검출기는 TCD와 FID를 이용하였다.

2.3. 기기분석

기기분석을 통하여 제조된 촉매의 특성을 조사하여 보았다. O₂-TPD (Pluse Chemisorb 2700, Micromeritics) 실험을 통하여 촉매의 산소 흡탈착 특성을 조사하였다. 촉매의 전처리를 위해서 120°C에서 수분을 완전히 제거하였고, 그 후 50°C에서 1 시간 동안 산소를 흡착시켜 900°C까지 승온하면서 탈착하는 산소의 양을 온도의 함수로 조사하였다. 촉매의 비표면적을 알아보기 위하여 automated adsorption system (Quantachrome, Autosorb)을 사용하였고, 77 K에서의 P/P₀를 0.075, 0.1, 0.125로 N₂를 흡착시켜 BET식으로 나오는 자료로부터 비표면적을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 촉매의 조성과 소성온도의 영향

기존에 연구된 Mo-Bi 계열의 촉매들은 두 금속 간 전자의 이동이나 산소에 대한 활성이 서로 유기적인 것으로 알려져 있으며 결정구조나 두 금속의 비에 따른 선택성이 다르게 나타나는 것으로 알려져 있다.

Mn의 조성에 따른 영향을 알아보기 위하여 Mn의 몰 비를 1~3까지 0.05씩 변화시킨 촉매를 제조한 후 모두 600°C에서 소성한 후 반응 활성 실험을 수행하였다. 그 결과로 Fig. 1에는 반응시간에 따른 메탄 전환율을 나타내었고, Fig. 2에는 반응이 평형에 도달하였을 때 Mn의 첨가 몰수에 따른 메탄올 선택도를 나타내었다.

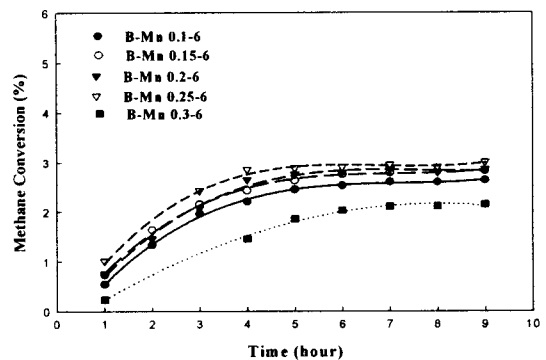


Fig. 1. Methane conversion with different Mn contents (T=450 °C, P=50 bar, CH₄/O₂=10, calcined at 600°C).

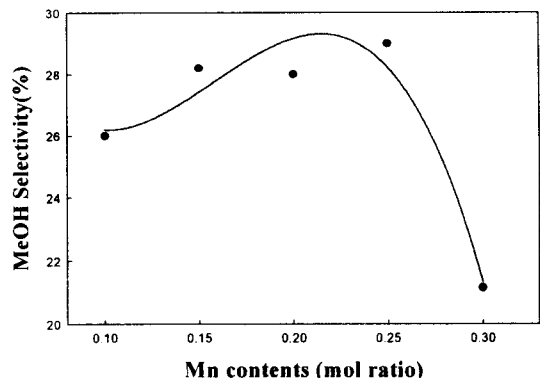


Fig. 2. Methanol selectivity with different Mn Contents (T=450 °C, P=50bar, CH₄/O₂=10, calcined at 600°C).

Fig. 1에서 메탄 전환율은 Mn의 몰비가 2.5 이고 600°C에서 소성한(B-Mn 0.25-6) 촉매에서 가장 좋았으며, B-Mn 0.3-6 촉매를 제외하고는 모든 촉매들이 비슷한 메탄 전환율을 보였다. 촉매에 따른 전환율은, B-Mn 0.25-6 > B-Mn 0.2-6 > B-Mn 0.15-6 > B-Mn 0.1-6 > B-Mn 0.3-6의 순으로 나타났다. Fig. 2에 나타낸 메탄을 선택도는 메탄 전환율 결과와 같은 순서와 같았다. Mn의 첨가량이 증가할수록 반응 활성도는 증가하는 추세를 보이다가 Mn의 몰수가 0.3 mol이 되면서 급격하게 떨어지는 경향을 보였는데, 이는 Mn 첨가량이 증가 할수록 촉매활성이 좋은 것은 아니며, 메탄의 활성과 메탄을 선택도에 좋은 영향을 주는 적정의 Mn의 양이 존재한다는 것을 뜻하는 것이다. 그 이유를 알아보기 위하여 가장 우수한 결과를 보인 B-Mn 0.25-6 촉매와 가장 나쁜 결과를 보인 B-Mn 0.3-6 촉매 그리고 촉매선별과정에서 B-Mn-0.1-5 촉매의 pore volume을 살펴보았으며 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

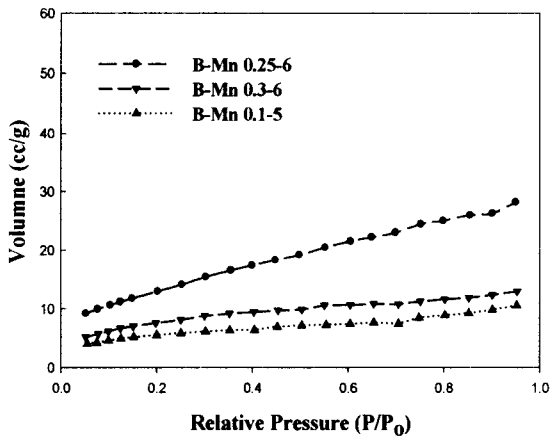


Fig. 3. Nitrogen adsorption isotherms of selected catalysts at 77 K

Fig. 3을 보면, B-Mn 0.3-6 촉매보다 B-Mn 0.25-6 촉매가 pore volume이 더 큰 값을 나타냈으며, B-Mn 0.1-5 촉매는 가장 작은 pore volume을 나타내었다. 촉매 중 Mn의 몰비가 2.5로 첨가된 촉매가 다른 촉매들 보다 micro, meso, macropore가 고루 잘 발달되어 있는 것을 알 수 있었다.

Fig. 4에 DA method로 pore size에 따른 pore volume을 나타내었다. 20 Å이하의 micropore가 모두 잘 발달되어 있음을 알 수 있었고, 가장 좋은 반응 활성을 보인 B-Mn 0.25-6 촉매가 가장 높은 pore volume을 보였다.

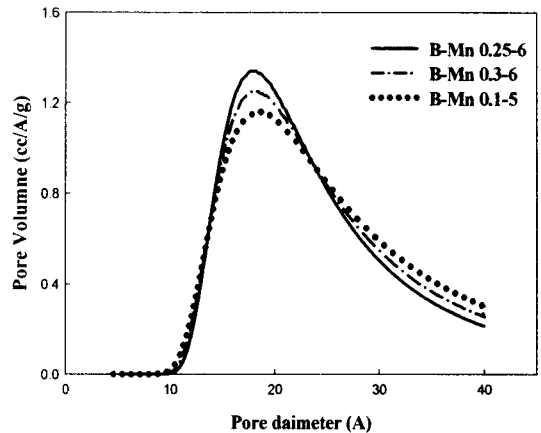


Fig. 4. Pore size distributions of selected catalysts

Table 3. BET Data for the Catalysts with Different Mn Contents Calcined at Different Temperatures

Catalysts	B-Mn0.25-6	B-Mn0.3-6	B-Mn0.1-5
Area ^a (m ² /g)	47	30	21.6
Pore volume ^b (cc/g)	0.015	0.0082	0.0057
Pore width ^c (Å)	13	11	11

(a. Multipoint BET; b. Total micropore Volume; c. Average pore diameter).

Table 3에 Mn의 조성과 소성온도에 따른 촉매의 automated adsorption data를 나타내었다. Mn의 조성에 따라 비표면적이 달라지는 것을 확인할 수 있었고, 촉매 활성실험에서 가장 좋은 결과를 보인 B-Mn 0.25-6 촉매가 가장 높은 비표면적을 보였다. 이를 종합하여 볼 때 메탄의 부분산화에 의한 메탄을 합성의 촉매활성은 비표면적이 영향을 미치는 것으로 판단되었다. 또한, 본 연구에서는 500°C에서 소성한 촉매가 600°C에서 소성한 촉매보다 비표면적이

작게 나왔다. 그러므로 Mn을 첨가하여 최대 비 표면적을 얻을 수 있는 소성온도가 600°C임을 알 수 있었다.

Fig. 5에 B-Mn 0.25-6와 B-Mn 0.3-6 촉매의 O₂-TPD를 나타내었다. 그 결과 B-Mn 0.25-6 촉매는 흡착산소는 나오지 않았으며 부분 산화에 유리하다고 알려진 격자산소만이 750°C 부근에서부터 나타났다. 그러나 B-Mn 0.3-6의 경우에는 450°C 근처에서 탈착된 흡착 산소와 격자산소가 모두 탈착되는 현상을 보였다. 이를 종합해 볼 때 Mn의 첨가량은 촉매의 구조나 결정성에 영향을 끼치면서 반응성에 영향을 준다는 것을 확인할 수 있었고, 산소의 흡탈착능에도 영향을 끼친다는 것을 알 수 있었다.

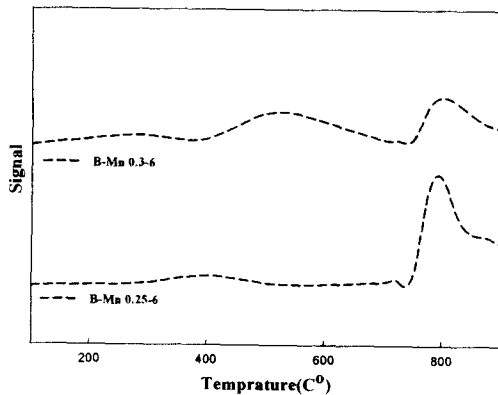


Fig. 5. O₂-TPD curves for B-type catalysts

Mn은 전이금속 중에서 산소와의 활성이 가장 작은 것으로 알려져 본 반응에 관한 연구에서는 생성물의 산화를 억제하는 성분으로 알려져 있다[13]. Otsuka[14]는 Mn을 담지한 촉매나 다성분 복합산화물 촉매에서는 좋은 활성을 보이는 촉매의 예로 Mn₂O₃와 MnO₂를 들면서 높은 메탄과 산소의 비인 경우 본 반응에서 좋은 활성을 보인다고 보고하였다. 본 연구에서 사용된 촉매들도 다성분 복합산화물의 형태로 제조되었고, 메탄의 부분산화에 의한 메탄올이나 포름알데히드의 합성에 활성이 좋게 나타난 것으로 보아 앞에서 언급한 연구자들이 보고한 이유에서 Mn의 영향에 따라 좋은 촉매 활성을 나타내는 것으로 판단된다.

3.2. 메탄과 산소의 비에 따른 영향

금속 표면에 있는 산소는 O₂⁻, O⁻, O²⁻ 등 여러 상태로 존재할 수 있다. 산소가 촉매의 표면에 흡착된 상태로 있을 수 있겠지만, 보통 금속과 결합하여 산화물의 격자가 되므로 O²⁻ 산소 이온으로 존재하게 되고 이를 격자 산소라고 부른다[14]. 본 반응에서는 금속 산화물의 물리 화학적 성질에 따라 산소의 활성종이 달라지는데, 좋은 활성을 보이는 산소종은 격자 산소로 알려져 있다[15]. 이런 이유에서 반응물 중 메탄과 산소의 비는 촉매와 산소 간의 교환을 원활하게 하여 완전 산화를 억제하고 격자산소에 의한 부분산화를 통한 생성물의 선택성을 높일 수 있는 하나의 변수가 될 수 있다.

A-Mn 0.2-6 촉매와 B-Mn 0.25-6 촉매를 사용하여 메탄과 산소의 비를 각각 10:1, 10:1.5, 10:2로 하여 반응 실험을 하였다. Fould는 반응물의 유속에 따른 메탄의 전환율은 영향을 받지 않는다고 보고하였는데, 본 실험에서는 반응물의 유속은 79 ml/min으로 일정하게 유지하여 실험하였으며, 그 결과를 Figs. 6, 7에 나타내었다.

먼저 Fig. 6의 메탄 전환율을 나타내었다. 메탄과 산소의 비에 따른 메탄 전환율은 10:2 > 10:1.5 > 10:1의 순으로 나타났다. 비가 10:2일 때 가장 높은 이유는 산소의 양이 증가하여 이에 따른 메탄과의 반응이 많기 때문인 것으로 판단된다.

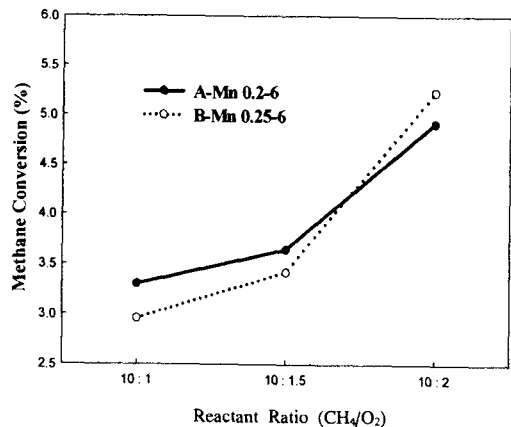


Fig. 6. Methane conversion at different reactants ratios.

Fig. 7에는 각 촉매의 메탄올 및 포름알데히드 선택도를 나타내었다. 메탄올과 포름알데히드의 선택도는 메탄과 산소의 비가 10:1.5인 경우 가장 좋게 나타났다. 메탄올의 선택도가 포름알데히드의 선택도 보다 약간 더 높게 나타났다. B-Mn 0.25-6 촉매의 메탄올 선택도는 메탄과 산소의 비가 10:1.5와 10:1인 경우의 차이가 거의 없게 나타났다. 그러나 수율의 측면에서 본다면 전환율이 높은 10:1.5인 경우가 더 높은 촉매의 활성을 보이는 것으로 최적의 메탄과 산소의 비는 10:1.5인 것으로 판단된다.

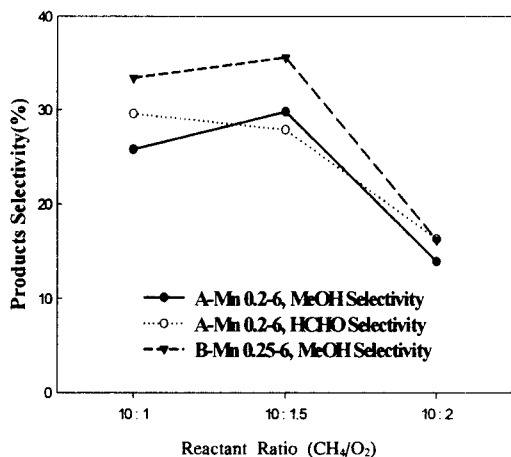


Fig. 7. Product selectivities at different reactants ratios.

위의 두 실험 결과로부터, 메탄의 전환율은 산소의 농도가 증가할수록 증가함을 알았고, 선택도는 메탄과 산소의 비가 10:1.5인 경우 최고로 좋음을 알았다. 이 두 결과를 종합할 때 메탄의 부분산화반응에 의하여 직접 메탄올이나 포름알데히드를 합성하는 반응에서는 메탄 전환율과 메탄올이나 포름알데히드의 선택도를 높일 수 있는 반응물 비의 최적 조건은 10:1.5임을 알 수 있었다.

4. 결론

메탄에서 직접 메탄올이나 포름알데히드를 합성하는 실험을 late transition metal과 Mo, Bi를 이용하여 제조한 촉매를 이용하여 부분 산화

반응 실험을 수행하여 아래와 같은 결론을 얻었다.

1. 기존의 부분산화에 많이 사용되어 왔던 촉매들 중에서 Mo과 Bi를 기본으로 하여 다성분 복합산화물 형태로 제조한 촉매의 경우, 메탄 전환율과 메탄올 선택도가 가장 우수한 촉매는 Mo:Bi:Mn의 비가 1:1:2.5로 나타났다.
2. 본 반응에서 반응물의 비에 따른 메탄 전환율과 메탄올 선택도를 조사하여 본 결과 메탄과 산소의 비가 10:1.5인 경우 가장 좋았다.
3. 촉매의 비표면적은 메탄의 전환율과 생성물의 선택도에 영향을 미치는 것으로 판단되며, 비표면적 값이 클수록 메탄의 전환율과 메탄올이나 포름알데히드의 선택도가 증가하였다.
4. 촉매의 O₂-TPD 실험을 통하여 다른 산소종의 존재를 확인할 수 있었고, 메탄올과 포름알데히드의 선택도를 증가시키는 산소 종은 800°C 부근에서 탈착되는 산소종임을 확인할 수 있었다. 또한 이러한 산소종은 조성온도와 Mn의 조성과의 관계가 있음을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 지정 경기도 후원 명지대학교 천연 신기능성 소재 연구센터(RRC)의 지원에 의한 것으로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. J. G. Michael and N. W. Green, Economic of Natural Gas Conversion Processes, *Fuel Processing Technology*, **42**, 65(1995).
2. R. Pitchai and K. Klier, Partial Oxidation of Methane, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **28**, 13(1986).
3. S. H. Taylor, J. S. Hargreaves, G. J. Hutchings, and R. W. Toyner, Methane and Alkane Conversion Chemistry,

- Plenum*, 339(1995).
4. E. W. James, D. Mahajan, and G. Michael, Catalytic Route to Transport Fuels Utilizing Natural Gas Hydrates, *Catalysis Today*, **50**, 97(1999).
 5. K. Aoki, M. Ohmae, T. Nanba, K. Takeishi, N. Azuma, A. Ueno, H. Ohfuné, H. Hayashi, and Y. Udagawa, Direct Conversion of Methane into Methanol over $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ Catalyst in an Excess Amount of Water Vapor, *Catalysis Today*, **45**, 29(1998).
 6. H. F. Liu, R. S. Liu, K. Y. Liew, R. E. Johnson, and J. H. Lunsford, Partial Oxidation of Methane by Nitrous Oxide over Molybdenum on Silica, *Journal of the American Chemical Society*, **106**, 15(1984).
 7. A. Erdohelyi, K. Fodor, R. Nemeth, A. Hancz, and A. Oszko, Partial Oxidation of Methane on Silica-Supported Different Alkali metal Molybdates, *Journal of Catalysis*, **199**, 328(2001).
 8. A. Francesco, G. Nicola, and P. Adolfo, Working Mechanism of Oxide Catalysts in the Partial Oxidation of Methane to Formaldehyde, *Journal of Catalysis*, **167**, 66(1997).
 9. M. Xu, M. P. Rosynek, and J. H. Lunsford, Reactions of Methyl Radicals with Metal Oxides, *Preprints-American Chemical Society*, **39**(2), 283(1994).
 10. D. J. Thomas, R. Willi, and A. Baiker, Partial Oxidation of Methane: the Role of Surface Reactions, *Ind. Eng. Chemical. Reserch.* **31**, 2272(1992).
 11. K. Suzuki, T. Hayakawa, M. Shimizu, and K. Takehira, Partial Oxidation of Methane over Silica Supported Molybdenum oxide Catalysts, *Catalyst Letters*, **30**, 15(1995).
 12. A. Erdohelyi, K. Fodor, and F. Solymosi, Partial Oxidation of Methane on Supported Potassium Molybdate, *Journal of Catalysis*, **166**, 244(1997).
 13. A. G. Gayubo and J. M. Ortega, MTG Fluidized Bed Reactor-Regenerator Unit with Catalyst Circulation: Process Simulation and Operation of an Experimental Setup, *Chemical Engineering Science*, **55** 3232(2000).
 14. K. Yoshizawa, Y. Shiota, and T. Yamabe, Methane to Methanol Conversion by MnO^+ , FeO^+ , CoO^+ : A Theoretical Study of Catalytic Selectivity, *Journal of American Chemical Society*, **120**, 564(1998).
 15. K. Otsuka and K. Takayuki, Active Catalysts in Oxidative Coupling of Methane, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 388(1987).
 16. Y. H. Han, W. Ueda, and M. O. Yoshihiko, Lattice Oxide Ion-Transfer Effect Demonstrated in the Selective Oxidation of Propane over Silica-Supported Bismuth Molybdate Catalysts, *Applied Catalysis A: General*, **176**, 11(1999).