

고압 WGS 반응을 위한 Cu-ZnO/Al₂O₃ 촉매상에서 기-액 계면 촉매 반응 특성 연구

김세훈*, 박노국*, 이태진*[†]

*영남대학교 화학공학부

Catalytic Activity Tests in Gas-Liquid Interface over Cu-ZnO/Al₂O₃ Catalyst for High Pressure Water-Gas-Shift Reaction

SEHUN KIM*, NOKUK PARK*, TAEJIN LEE*[†]

*School of Chemical Engineering, Yeungnam University, Gyeongsan-si,
Gyeongsangbuk-do 712-749, Republic of Korea

ABSTRACT

In this study, the novel concept catalytic reactor was designed for water-gas shift reaction (WGS) under high pressure. The novel concept catalytic reactor was composed of an autoclave, the catalyst, and liquid water. Cu-ZnO/Al₂O₃ as the low temperature shift catalyst was used for WGS reaction. WGS in the novel concept catalytic reactor was carried out at the ranges of 150~250°C and 30~50 atm. The liquid water was filled at the bottom of the autoclave catalytic reactor and the catalyst of pellet type was located at the gas-liquid water interface. It was concluded that WGS reaction occurred over the surface of catalysts partially wetted with liquid water. The conversion of CO for WGS was also controlled with changing content of Cu and ZnO used as the catalytic active components. Meanwhile, the catalyst of honey comb type coated with Cu-ZnO/Al₂O₃ was used in order to increase the contact area between wet-surface of catalyst and the reactants of gas phase. It was confirmed from these experiments that H₂/CO ratio of the simulated coal gas increased from 0.5 to 0.8 by WGS at gas-liquid water interface over the wet surface of honey comb type catalyst at 250°C and 50 atm.

KEY WORDS : WGS(수성가스전환), DME(다이메틸 에테르), Cu-ZnO/Al₂O₃(구리/아연/알루미나), Gas - liquid interfacial catalysis(기-액 계면 촉매작용), high-pressure(고압)

Subscripts

[†]Corresponding author : tjlee@ynu.ac.kr

[접수일 : 2011.11.30 수정일 : 2011.12.19 게재확정일 : 2011.12.27]

WGS : water gas shift

DME : dimethyl ether

1. 서 론

최근 석유 매장량 감소와 환경문제에 대한 국제 사회의 관심이 커지면서 선진국들의 신재생에너지 개발이 활발히 진행되고 있다. 한국에서는 태양열, 태양광, 바이오매스, 풍력, 수력, 지열, 해양, 폐기물, 연료전지 등 재생 에너지 8개 분야와 석탄 액화, 가스화, 수소 에너지 등 신에너지 3개 분야 등 11개 분야를 신재생에너지로 지정하고 있다. 대체 에너지는 막대한 초기 투자 소요와 낮은 가격 경쟁력 등의 경제성 문제에도 불구하고, 화석 에너지의 고갈 문제와 환경문제에 대한 핵심 해결 방안이라는 점에서, 그 중요성과 개발 필요성은 날로 증가하고 있다.

이 중 석탄으로부터 얻어진 합성가스를 이용하여 청정연료인 DME(dimethyl ether)를 합성하는 연구도 활발하게 진행되고 있다¹⁾. DME는 디젤기관의 연료로서 친환경적이라는 장점을 가지고 있으며, 대량생산기반이 마련될 경우 가격도 저렴해 질 수 있기 때문에 화석연료의 대체 에너지로 이용될 것으로 기대되고 있다^{2,3,4)}. 또한, DME는 가정과 산업용 연료로 활용 가능한데, LPG를 80%, DME를 20%로 혼합하면 LPG의 인프라 전환 없이 그대로 사용할 수 있다.

한편, DME생산공정은 메탄올 합성과 메탄올 탈수공정으로 이루어진 2단계 공정과 두 과정에 동시에 일어나도록 혼성촉매를 사용하는 단일단계의 직접합성공정으로 구분된다. 직접합성의 경우 열역학적 평형전환율이 높기 때문에 생산량을 높일 수 있다는 장점을 가졌다. DME 직접합성의 최적 [H₂]/[CO] 비는 1이다. 그러므로 석탄의 가스화로부터 얻어진 합성가스([H₂]/[CO]= 0.3-0.7)를 이용하기 위해서는 필연적으로 WGS(water gas shift reaction)반응으로 H₂의 함량을 증가시키고 CO함량을 줄여야 한다⁵⁾.

WGS 반응은 촉매표면에서 CO와 수증기의 반응으로 H₂와 CO₂가 생성되는데, 증기상태의 수분이 CO와 기상에서 반응하기 때문에 상압에서 반응을 일으키는 것이 유리하다.

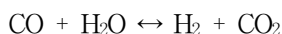


Fig. 1 Pellet type Cu-ZnO/Al₂O₃ catalyst for WGS at high pressure condition

그러나 DME 직접합성반응은 50atm이상의 고압에서 이루어지므로 WGS공정과 DME 직접합성공정을 모두 고압으로 운전하는 것이 공정비용을 줄일 수 있다. 그럼에도 불구하고 앞서 기술한 바와 같이 WGS공정에서 주 반응물인 수분을 증기상태로 유지하기 위해서는 압력을 낮추는 것이 유리하며, 부득이 압력을 높이기 위해서는 반응기의 온도를 높게 유지해야 한다. WGS를 위한 촉매는 고온전환(HTS)촉매와 저온전환(LTS)촉매가 모두 개발되어 있다. 그러나 석탄가스의 정제과정에서 Rectisol 공정과 같은 저온 가스정제가 이루어지므로 WGS를 위한 고온전환공정을 이용할 경우, 또 다른 에너지 비용을 추가하는 결과를 초래하게 된다. 또한, 석탄가스에 함유된 수분이 고압공정상의 저온부분에서 응축되는 문제가 늘 존재한다. 따라서 저온전환 촉매(Cu-ZnO/Al₂O₃)^{6,7,8)}를 사용하여 반응온도를 190~300℃ 정도로 유지하고 압력은 50atm수준에서 촉매활성을 유지할 수 있는 기-액 계면 촉매 반응시스템을 개발하고자 하였다.

2. 실 험

2.1 WGS용 촉매제조

본 연구에서는 pellet형 촉매와 허니콤(honey comb

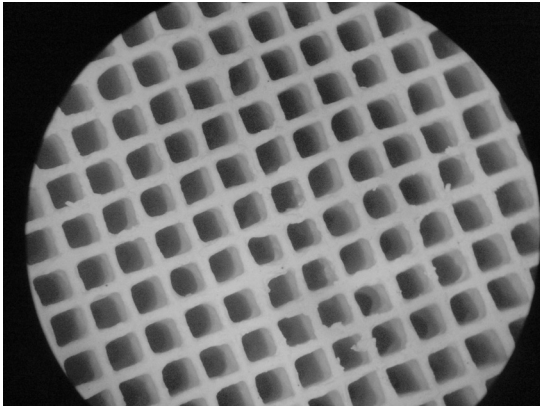


Fig. 2 Microscopic image of surface of honey comb type low shift catalyst

type)형 촉매를 제조하였으며, pellet형 촉매는 함침 방법으로, 허니컴형 촉매는 wash coat 방법으로 Cu-ZnO를 담지하였다. Pellet형 알루미나 지지체에 촉매 활성 성분인 Cu-ZnO 혼합물의 담지량을 1~30wt%로 조절하였다. 전구물질은 copper acetate와 zinc acetate를 사용하였고 이들의 함량비는 Cu:Zn=2:1이 되도록 고정하였다. 함침법은 진공회전증발기(rotary vacuum evaporator)를 이용하여 지지체 표면에 활성물질을 담지한 후, 150℃에서 12h동안 건조하고 400℃에서 4h동안 소성하였다. 본 연구에서 제조된 pellet형 촉매의 직경과 높이는 각각 5mm정도이며, pellet형 Cu-ZnO/Al₂O₃ 촉매의 사진을 Fig. 1에 나타내었다.

허니컴형 촉매의 지지체로 직경 및 높이가 각각 35mm, 50mm인 벌집모양의 코디에라이트가 사용되었다. 촉매는 허니컴 표면에 공침법으로 제조된 몰비가 2:1로 혼합된 CuO-ZnO 촉매 10wt%와 5 wt% CaO 그리고 ball mill로 분쇄된 85wt%의 γ -Al₂O₃를 분산제와 소포제가 첨가된 증류수와 혼합하여 50℃, 10h 동안 교반된 슬러리를 코팅하여 제조되었다. 활성물질이 코팅된 허니컴형 촉매는 150℃에서 12h동안 건조한 후, 400℃에서 4h동안 소성하였다. 실제 현미경으로 관찰된 코팅된 촉매의 표면 사진을 Fig. 2에 나타내었다.

허니컴형 촉매는 1-8회 정도로 코팅횟수를 증가

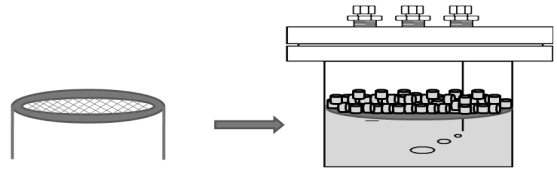


Fig. 3 Catalytic system positioned at gas-liquid interface for WGS reaction at high pressure condition

시켜 활성물질의 담지량을 높였으며, 매 코팅 후 110℃에서 12h 건조, 400℃에서 4h동안 소성 과정을 반복하였다.

2.2 WGS 합성 반응기

석탄가스 중의 H₂/CO 몰비를 조절하기 위한 WGS용 반응기로 고압반응기(autoclave)를 사용하였다. Fig. 3에 나타낸 것과 같이, 반응기에 증류수를 채운 후, 촉매의 위치를 고정하기 위한 망을 이용하여 반응기 내 기상과 액상의 경계에 촉매를 위치시켰다. 또한, 액상부분과 기상부분에 촉매를 위치시켜 상호 비교하였다. 허니컴형 촉매는 아랫부분의 20mm정도가 수분에 잠기도록 하여 수분이 기상부분의 촉매에 흡수되도록 하였다.

이상의 촉매반응시스템에서 WGS반응이 일어나도록 반응온도와 압력 그리고 반응물의 조성을 조절하였으며, 실험조건을 Table 1에 나타내었다. 반응기 내의 온도는 수분의 증발손실을 막기 위하여 기상의 반응물을 유입하여 압력을 조절한 후 상승시켰다.

Table 1 Experimental conditions for WGS over two types catalysts

Experimental conditions	Set point	
	Pellet	Honey comb
Temperature, °C	250	150-250
Pressure, atm	50	30-50
Flow rate, ml/min	50	50
Gas composition Vol. %	CO 100	CO 100 or CO 66.7 H ₂ 33.3
H ₂ /CO	-	0.5

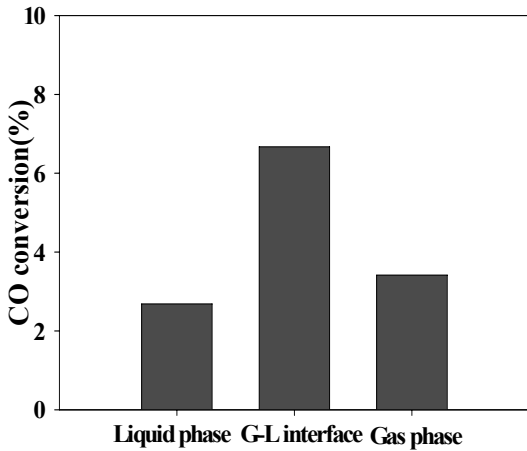


Fig. 4 Conversion of CO over Cu-Zn/Al₂O₃ packed in liquid and gas phases and at the gas-liquid interface at 250°C and 50 atm

3. 결과 및 고찰

3.1 촉매위치에 대한 영향

WGS 반응을 위한 고압반응기 내에 설치된 촉매를 액상, 기상, 그리고 기-액 계면에 위치시켜 촉매 활성을 조사하였다. 촉매의 충전위치를 변화시켜 수행된 WGS 반응으로부터 얻어진 CO 전환율을 Fig. 4

에 나타내었다. 고압 반응기내의 증류수가 채워진 액상부분에 Cu-ZnO가 10wt% 정도 담지된 촉매를 채우고 액상의 하부에서 일산화탄소를 통과시키면서 반응온도를 250°C, 압력은 50atm으로 유지하였다. 이 과정에서 일산화탄소의 전환율은 약 2.5% 정도로 유지되었다. 또한 기상 영역에 촉매를 충전하였을 경우에는 CO 전환율이 약 3% 정도로 유지되었다. 액상영역에서 촉매의 표면은 액체수분에 둘러싸인 형태이므로 일산화탄소의 기포가 촉매표면에 접촉하여 반응이 일어난다. 한편, 기상영역에서 250°C의 수증기압에 해당되는 정도의 수증기가 존재할 수 있으나, 반응기 내에 CO에 의해서 미리 50 atm으로 가압된 상태이므로 기상에서의 수분함량은 매우 낮은 상태이다. 그러므로 CO 전환율이 낮게 유지될 수 있다. 그러나 촉매를 액체에 접촉한 상태에서 기상에 노출시킨 상태인 기-액 계면에 충전한 경우에는 약 6.5% 정도의 CO 전환율이 얻어졌다.

3.2 Pellet형 촉매 Cu-ZnO 담지량 변화

고압조건에서 기-액 계면에 촉매를 충전한 경우에 상대적으로 높은 전환율이 얻어졌다. 이 반응에서 촉매에 담지된 Cu-ZnO의 담지량에 따른 촉매 활성을 비교하였으며, 실험결과를 Fig. 5에 나타내었다. 촉매 활성물질의 담지량을 1wt%에서 30wt%까지 증가할수록 CO 전환율이 증가되었다. 또한, 활성물질인 Cu-ZnO의 함량이 증가될수록 생성물인 수소의 수율도 함께 증가되는 것으로 확인되었다.

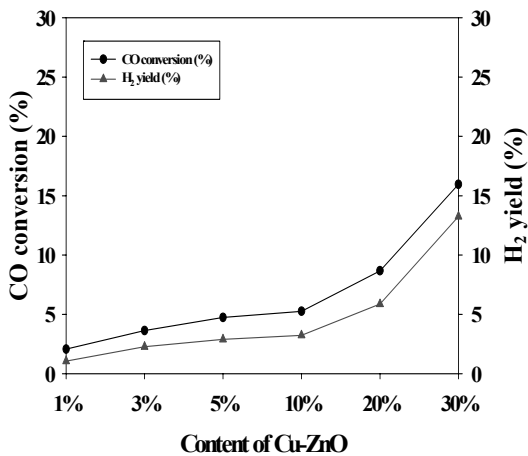


Fig. 5 Conversion of CO and yield of H₂ obtained with changing contents of active materials by WGS over Cu-ZnO/Al₂O₃ catalysts at 250°C and 50 atm

Fig. 5에 나타낸 것과 같이, H₂ 수율이 CO 전환율에 비하여 낮은 것은 Boudouard reaction에 의한 카본의 생성으로 판단된다⁹⁾. 반응 후 반응기 벽면이 검게 그을린 것을 확인할 수 있었다. 활성물질의 담지량에 따른 CO 전환율과 H₂ 수율은 10wt% Cu-ZnO이하의 조건에서는 매우 낮은 값을 나타내었으나, 20wt%이상의 조건에서는 급격히 증가되는 경향을 나타내었고 30wt% Cu-ZnO/Al₂O₃ 상에서 약 13% 정도의 H₂ 수율을 얻었다. 이때 사용된 촉매의 질량은 6g이다. Cu-ZnO의 함량이 30wt%이므로 각 성분의 함량은 1.2g과 0.6g에 해당된다.

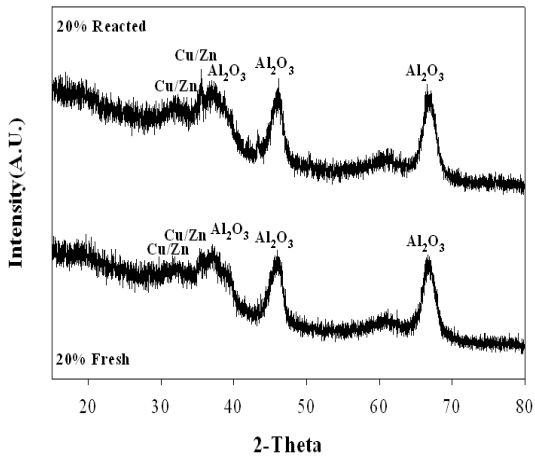


Fig. 6 XRD patterns of fresh and reacted 20wt% Cu-ZnO/Al₂O₃ catalysts at at250°C and 50 atm

3.3 XRD/EDS 분석

본 연구에서 수행된 WGS반응은 촉매를 액체 증류수에 접촉시킨 상태에서 촉매반응이 진행되기 때문에 고온 및 고압조건에서 수분의 접촉에 의한 촉매의 물성변화가 초래될 수 있다. 그러므로 XRD 및 EDS 분석으로 촉매의 구조변화와 함침된 활성물질의 리칭에 의한 손실을 확인하고자 하였다. XRD의 경우 X'Pert PRO MPD를 사용하여 전압 40kV, 전류 30mA 하에서 스캔속도를 10°/min으로 하여 15~80°의 2θ 범위에서 측정하였다. 반응 전과 후의 Cu-ZnO/Al₂O₃ 촉매의 XRD pattern을 Fig. 6에 나타내었다.

Cu-ZnO 담지량이 20wt%인 촉매에 대하여 XRD pattern 변화를 관찰한 결과, 반응 전과 후에 특별한 변화를 관찰할 수 없었다. 또한 Cu와 ZnO에 대한 XRD pattern이 명확하게 구분되어 관찰되지 않았는데, 이는 두 활성물질이 solid-solution을 이루고 있기 때문에 결정성이 낮은 영향이라 할 수 있다.

Table 2에 나타낸 것과 같이, EDS 분석으로부터 Cu와 Zn의 손실이 관찰되었는데, 각각 1.62wt%와 1.04wt%정도의 손실이 있는 것으로 확인되었다. 촉매활성물질의 결정성이 낮은 상태에서 수분에 장

Table 2 EDS analysis of fresh and reacted 30wt% Cu-ZnO/Al₂O₃ catalysts at 250°C and 50atm

Element	Fresh	Reacted
O wt%	44.15	48.27
Al wt%	29.44	27.98
Cu wt%	17.21	15.59
Zn wt%	9.2	8.16
Total	100	100

시간 고온 및 고압의 조건으로 노출된 결과, 리칭에 의한 금속 및 산화물의 손실이 있는 것으로 판단된다.

3.4 허니컴 촉매의 활성

앞서 진행된 pellet형 촉매의 사용으로부터 기-액 계면에서 촉매반응이 고압조건에서 잘 일어나는 것이 확인되었다. 그러므로 표면적을 더욱 넓게 유지하기 위하여 허니컴형 촉매를 적용하였으며, 촉매의 아랫부분은 액상에 잠기도록 하여 기상에 위치한 촉매부분까지 수분이 흡수되도록 하였다. 결과적으로 기상부분의 촉매표면은 수분에 의해서 젖은 상태가 된다. 또한 촉매의 제조과정에서 코디어 라이트 표면에 Cu-ZnO가 함유된 슬러리를 사용하여 활성물질을 dip-coating하였으며, 코팅은 횟수를 늘려가며 함침량을 조절하였다. 코팅횟수가 증가될수록 표면의 코팅층 두께는 증가되었다. 1회

Table 3 Conversion of CO and yield of H₂ obtained with changing pressure and increasing repeat coating number of Cu-ZnO over honey comb catalyst at 250°C and 30-50 atm

Repeat coating numbers	Conversion and yield (%)					
	30 atm		40 atm		50 atm	
	CO	H ₂	CO	H ₂	CO	H ₂
2	14.4	9.0	13.3	8.0	7.4	2.0
3	14.8	9.7	14.0	9.0	9.6	4.0
4	15.5	10.0	14.8	9.4	11.1	5.0
5	20.0	14.0	15.6	9.8	12.6	5.6
6	21.5	16.8	15.9	10.1	13.7	7.2
7	23.9	17.6	19.6	11.7	16.7	8.0
8	22.7	17.0	18.5	11.2	15.9	7.9

Table 4 Conversion of CO and yield of H₂ obtained with changing temperature and increasing repeat coating number of Cu-ZnO over honey comb catalyst at 150-250°C and 50 atm

Repeat coating numbers	Conversion and yield (%)					
	150°C		200°C		250°C	
	CO	H ₂	CO	H ₂	CO	H ₂
2	6.7	0.0	7.3	1.0	7.4	3.0
3	6.7	0.0	7.4	1.0	9.6	4.0
4	6.7	0.0	7.8	2.0	11.1	5.0
5	6.7	0.0	7.8	2.0	12.6	5.6
6	7.4	0.0	7.8	3.0	13.7	7.2
7	7.4	0.0	7.9	3.2	16.7	8.2
8	7.4	0.0	7.8	3.0	15.9	7.7

코팅과정에서 활성물질인 Cu-ZnO는 약 0.17g정도 담지되었다. 코팅횟수를 달리하여 제조된 허니컴형 촉매에 대하여 WGS반응의 압력과 온도를 변화시켜 촉매활성을 비교하였다. 실험은 촉매 충전 후, CO를 유입하여 반응기 내부압력을 50atm으로 승압한 후 온도를 조절하였다. 온도와 압력이 설정값에 도달되고 안정적으로 유지된 CO 전환율과 H₂ 수율을 Table 3과 Table 4에 나타내었다.

Table 3에 나타낸 것과 같이, 압력을 변화시켜 수행한 실험은 30-50atm의 압력범위, 250°C에서 수행되었다. 압력이 감소될수록, 그리고 코팅 반복횟수가 증가될수록 높은 CO 전환율과 H₂ 수율을 나타내었다. 압력이 증가될 경우 기상부분의 수증기 함량이 감소되고, 촉매표면의 젖은 상태로 존재하는 수분의 함량이 증가되어 젖은 액상층이 더욱 두꺼워 질 수 있다. 그러므로 기상의 CO가 젖은 벽수분층 내부로 확산되어 촉매층 표면에 도달하여 촉매작용이 일어나기에 더욱 어려워지는 환경이 만들어 질 것으로 판단된다. 그럼에도 불구하고 허니컴 표면의 활성물질의 코팅횟수를 증가시켜 담지량을 증가시켰을 경우, 50atm의 조건에서 15.9%정도의 CO 전환율과 7.9%정도의 H₂ 수율을 얻을 수 있었다. 한편, 압력을 50atm으로 유지한 상태에서 반응 온도를 150, 200°C로 낮춘 경우, 촉매활성이 저하되는 결과가 얻어졌다. Table 4에 나타낸 것과 같이,

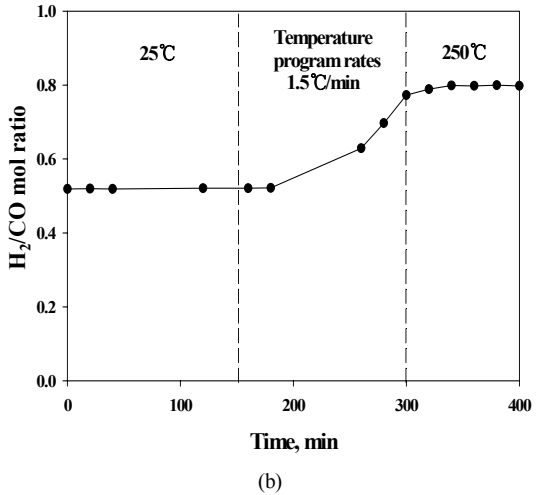
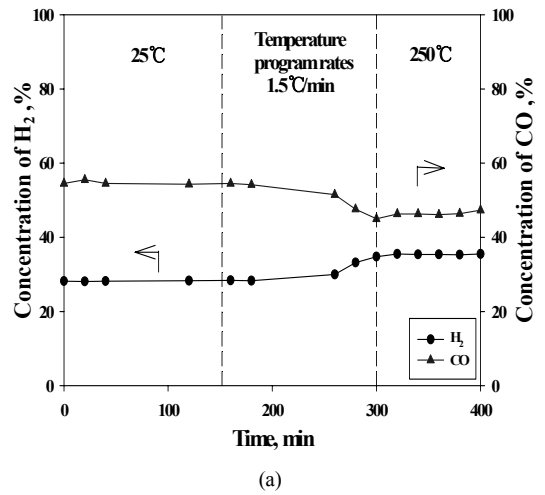


Fig. 7 (a) Concentration of CO and H₂, (b) Change of H₂/CO mol ratio by WGS reaction over Cu-ZnO/Al₂O₃ of honey comb type at 250°C, 50 atm

Cu-ZnO의 담지량이 증가될수록 CO 전환율과 H₂ 수율은 증가되는 결과가 얻어졌으나, 낮은 온도에서는 H₂수율이 매우 낮아졌다. 200°C이하의 조건에서는 WGS반응이 전혀 일어나지 않고, 카본형성에 의한 CO의 감소가 진행되기 때문이다.

낮은 온도와 높은 압력조건은 WGS반응에 불리한 조건이지만, 촉매의 담지량에 따라 반응성이 변화되는 것은 기-액 계면 상에서 촉매작용이 있음을 명확히 알 수 있는 결과라 할 수 있다. 그러므로

WGS반응이 일어나는 온도영역에서 촉매의 담지량을 증가시키고 기-액 계면의 접촉면적을 넓게 유지한다면 CO 전화율과 H₂ 수율을 높일 수 있다.

3.5 석탄가스 분위기에서 H₂/CO 조절

촉매의 형태와 담지량 변화, 그리고 온도와 압력에 따른 실험 결과를 기초하여 석탄모사가스의 H₂/CO의 비를 증가시키기 위한 실험을 수행하였다. 이 실험에서는 허니컴형 촉매(직경 × 높이, 35mm × 50mm)를 사용하였으며, 촉매활성물질인 CuO와 ZnO의 담지량은 각각 0.8g, 0.4g였다. 이는 촉매무게에 대하여 각각 20.7, 12.4mg/g정도 담지된 것에 해당된다. 허니컴형 촉매를 충전한 고압 WGS반응기 출구에서 측정된 가스 조성으로부터 H₂/CO 몰비 변화를 조사하여 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7(a)에 나타난 것과 같이, 반응온도가 증가됨에 따라 CO의 농도는 감소되고 H₂의 농도가 증가되는 것을 확인할 수 있었다. 또한, Fig. 7(b)에서 나타난 것과 같이, 반응초기에 유입된 H₂/CO 비는 0.5정도로 유지되었으나, 150min경과 후부터 반응온도를 250℃로 상승한 결과, H₂/CO몰비가 0.85 정도까지 증가되었다. 이와 같은 조건은 고압조건에서 석탄가스로부터 DME를 직접합성하기에 적절한 H₂/CO=1의 조건에 근접하는 결과이다.

4. 결 론

본 연구는 석탄가스화로부터 얻어진 석탄가스를 이용하여 청정연료 DME 직접합성에 유리한 고압 WGS용 기-액 촉매반응 시스템을 제안하고 그 성과를 제시하였다. 고정층 촉매반응시스템을 이용하는 수성가스전환반응은 고압조건에서 수증기압을 고려하여 고온 전환 촉매를 이용해야 한다. 그러나 고온으로 운전될 경우, 에너지 손실이 커지므로 저온 전환 촉매상에서 원하는 WGS반응이 일어나도록 기-액 계면의 촉매상에서 WGS반응이 일어나도록 반응시스템을 제안하였으며, 실험결과로부터 가능성을 확인하였다. 촉매 표면의 젖은 수층과 기상

의 일산화탄소가 촉매작용에 의해서 수소를 합성할 수 있으며, 이는 250℃이상의 반응온도 조건에서 촉매활성물질의 담지량이 증가됨에 따라 활성이 높아지는 결과를 얻었다. 또한 50atm 수준의 고압조건에서도 H₂/CO비를 0.5에서 0.8까지 증가시킬 수 있는 결과를 얻었다. 차후, 촉매에 담지된 활성물질의 함량을 증가시키고 내부 구조를 개선할 경우 DME 합성에 유리한 고압 기-액 계면 촉매반응기가 개발될 수 있을 것이라 기대된다.

참 고 문 헌

- 1) 이중원, 김미영, 지준화, 김시문, 박세의 “석탄가스화 공정 모델링에 관한 연구” 한국수소 및 신에너지학회논문집, Vol. 21, No. 5-10, 2010, pp. 425-434.
- 2) 정동원, 아마라, 임오택 “농도성층화와 Cooled EGR이 DME HCCI 엔진의 운전영역에 미치는 영향에 관한 수치해석”, 한국수소 및 신에너지학회논문집, Vol. 21, No. 2, 2010, pp. 129-135.
- 3) 백영순, 조원준, 이현찬, “DME 연료로서의 개발 및 활용전망”, 한국공업화학학회지 13권 2호, 2010, pp. 1-11.
- 4) DME Handbook, Proceeding of Japan DME Forum, 2006.
- 5) Ligang, Deren, Xingyun Huang, Shigang Zhang, Yue Qi, Zhongmin Liul. “Influence of Reaction Conditions on Methanol Synthesis and WGS Reaction in the Syngas-to-DME Process”, Journal of Natural Gas Chemistry, Vol. 15, No. 1, 2006, pp. 38-44.
- 6) Y. Choi, K. Futagami, T. Fujitani, J. Nakamura “The role of ZnO in Cu/ZnO methanol synthesis catalysts – morphology effect or active site model?”, Vol. 208, No. 1-2, 2001, pp. 163-167.
- 7) T. Fujitani, T. Matsuda, Y. Kushida, S. Ogihara, T. Uchijima and J.Nakamura “Creation of the active site for methanol synthesis on a Cu/SiO₂

- catalyst”, *Catalysis Letters*, Vol. 49, No. 3-4, 1997, pp. 175-179.
- 8) Teresa L. Tarbuck and Geraldine L. Richmond “SO₂:H₂O Surface Complex Found at the Vapor/Water Interface”, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 127, No. 48, 2005, pp. 16806-16807.
- 9) K.-H. Song, J. Ryu and J.-S. Chung “Recent research trends of catalytic conversion of CO₂ to high-value chemicals”, *Korean Chem. Eng. Res.*, Vol. 47, No. 5, 2009, pp. 519-530.