

Co 촉매에서 합성가스(H₂+CO)로부터 합성오일 제조

박연희 · 주우성 · 정종태 · 이승호 · 백영순[†]
한국가스공사 연구개발원

The Synthesis of FT Oil from Syngas (H₂+CO) over Co-based Catalyst

YONHEE PARK, WOOSUNG JOO, JONGTAE JUNG, SEUNGHO LEE, YOUNGSOON BAEK[†]
Korea Gas Corporation R&D Division, Incheon, Korea

Abstract >> The synthesis of Fischer-Tropsch oil is the catalytic hydrogenation of CO to give a range of products, which can be used for the production of high-quality diesel fuel, gasoline and linear chemicals. Our cobalt catalyst was prepared Co/alumina, Co/silica and Co/titania by the incipient wetness impregnation of the nitrates of cobalt with supports. Co-based catalysts was calcined at 400°C before being loaded into the FT reactors. After the reduction of catalyst has carried out under 450°C, FT reaction of the catalyst has carried out at GHSV of 4,000 under 200°C and 20atm. From test results, the order of increasing activity for the catalyst was Co/alumina > Co/silica > Co/titania. When the content of Co metal such as 5, 12, 20 and 30wt% was changed, an CO conversion increased as the content of Co metal increased. The activity of catalyst has obtained the best value at 12wt% Co content.

Key words : Gas to Liquids(가스액화), FT oil(합성오일), Cobalt(코발트), Natural gas conversion(천연가스전환), Syngas(합성가스)

Nomenclature

FT : Fischer Tropsch
GTL : Gas to Liquids
GHSV : Gas Hourly Space Velocity
PM : Particulate Matters
wt : weight

1. 서 론

세일가스의 풍부한 매장량과 생산 전망으로 천연 가스 가격이 낮아지고, 원유 가격상승로 인하여 합성 오일 개발이 더욱 탄력이 붙고 있다. 이러한 합성오일(Gas to Liquid) 기술은 합성가스(H₂+CO)로부터 FT(Fischer-Tropsch) 반응에 의해 생성되는 다양한 액체 탄화수소(가솔린, 디젤 등)를 얻는 핵심기술과 이를 수소화 분해(Hydrocracking)에 의해 납사, 디젤, 왁스, 윤활유 등을 얻는 부대기술을 말한다. 액체 탄화수소를 얻는데 핵심기술의 하나인 촉매는 현재까지 코발트 또는 철 계열의 촉매가 사용되며, 가솔린이나

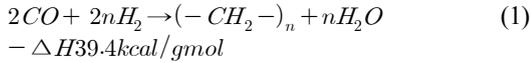
[†]Corresponding author : ysbaek@kogas.or.kr

[접수일 : 2014.3.24 수정일 : 2014.4.11 게재확정일 : 2014.4.30]

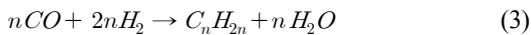
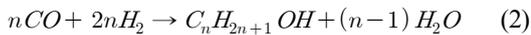
Copyright © 2014 KHNES

경질의 올레핀유를 제조하는 HTFT (High Temperature Fischer -Tropsch) 방식과 디젤유나 왁스를 제조하는 LTFT (Low Temperature Fischer-Tropsch) 방식이 있다.

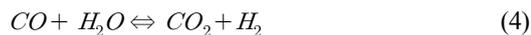
FT 합성에서 발생하는 기본적인 화학반응식은 식(1)과 같다.



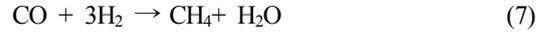
상기 반응에 있어 화학양론적인 수소와 일산화탄소의 소모비(H₂/CO)는 2.0 정도이나, 소모비는 사용된 촉매나 운전조건 및 부반응이 일어나는 정도에 따라 변화한다. 특히, 코발트 촉매를 사용하는 경우는 부반응으로 생성되는 메탄의 양에 따라 소모비가 2.06~2.16 사이의 값을 보인다. 주된 반응 생성물은 선형 파라핀 계열이지만 식(2)와 (3) 같이 부반응으로 상당량의 알코올이나 α-올레핀 등이 생성되기도 한다.



FT 합성공정의 다른 주요 반응은 수성화 반응 (Water Gas Shift Reaction)으로 촉매와 운전조건에 의해 크게 영향을 받는다. 고품질의 코발트 촉매 사용시 수성화 반응은 거의 일어나지 않고 소량의 이산화탄소만이 생성되며, 고온에서 철 촉매를 사용할 경우에는 식(4)와 같이 평형상태에 이를 때까지 진행된다.



또한, FT 합성반응에서 부가적으로 일어날 수 있는 반응들은 식(5)의 Boudouard Reaction, 식(6)의 Carbide Formation, 그리고 식(7)의 Methane Formation 등이 있다.



FT 연료는 세탄가가 높아 경유의 대체 연료로서 가능성이 높으며 PM 등의 배출가스가 적은 청정연료이다. GTL은 액체연료이기 때문에 용기 부피가 작고 가벼운 장점이 있다.

따라서 상업적으로 주로 활용되는 F-T 합성 촉매는 코발트 및 철 계열의 촉매이다. 코발트 계열 촉매의 경우 높은 활성 및 긴 수명을 갖으며 이산화탄소의 생성이 낮고 액체 파라핀계 탄화수소의 생성 수율이 높다. 반면 철 계열 촉매의 경우 가격이 저렴하며 고온에서도 메탄의 생성이 낮고, 합성가스 중에 불순물로 포함될 수 있는 황 화합물에 덜 민감하며, 수성가스 전환반응에 의해서 낮은 H₂/CO의 비에도 적용할 수 있다는 장점이 있다. 현재까지의 연구 결과에 의하면 철 및 코발트 계열의 촉매를 이용한 F-T 합성반응에 대한 많은 연구들이 있었으며 상업화가 이루어진 것도 있다. 그러나 F-T 공정은 고압 및 고온의 반응이므로 이러한 조건에서도 안정적인 촉매 개발이 중요하다¹⁻⁵⁾.

본 연구에서는 천연가스에서 얻어진 합성가스로부터 합성오일을 제조하는 코발트계열 촉매를 바탕으로 지지체 특성 및 선정실험, 코발트 함량의 최적화 연구를 통하여 고효율 촉매개발을 위한 기초연구를 하였다.

2. 실험

2.1 시료

FT 촉매 제조에 사용된 지지체는 알루미늄(Al₂O₃), 실리카(SiO₂), 티타니아(TiO₂)를 사용 하였으며 각각

의 특성에 맞게 전처리를 하여 사용하였다. 알루미늄은 STREAM사의 γ -alumina (γ -Al₂O₃, 1/4"x1/4" white pellets, 15mg/m³, 99+%), 실리카는 Evonik사의 Aerolyst 3041 (SiO₂, excluded type, 0,40~0.46kg/L, 99+%), 티타니아는 Evonik사의 Aerolyst 7708 (TiO₂, anatase : rutile ≈ 7:3)를 사용하였으며 3가지 지지체 모두 약 ~100 μ m로 분쇄하여 사용하였다. FT 촉매 코발트 (Cobalt)는 Sigma-Aldrich사의 Cobalt Nitrate Hexahydrate (Co(II)(NO₃)₂·6H₂O, ACS reagent, ≥98%) 시약을 사용하였다. 각 지지체는 Table 1과 같으며 열적 안정성, 불순물 제거, 구조의 변화를 도모하고자 각각의 알맞은 온도로 소성 후 사용하였다.

2.2 촉매 제조방법

본 연구에서는 IWI (Incipient Wetness Impregnation) 방법을 주로 이용하여 촉매를 제조 하였다. Cobalt Nitrate Hexahydrate (Co(II) (NO₃)₂ ·6H₂O)의 원하는 농도를 계산하여 물에 녹인 후 지지체에 IWI 방법으로 함침시켜 촉매의 전구체를 얻는다. 제조시 필요한 물 양은 지지체의 pore volume (BET 측정)만큼만 사용하

Table 1 Calcination condition of supports

γ -Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂
1000°C, 5h	450°C, 10h	560°C, 5~8h

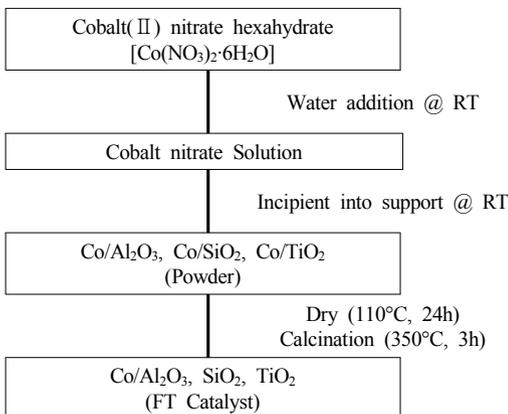


Fig. 1 Catalyst preparation method(X=promoter)

였다. 이 전구체를 110°C의 tube furnace에서 24시간 동안 건조한 후 tube furnace에서 130, 150, 350°C에서 각각 3시간 동안 argon을 흘려주며 소성하면 Co 기본촉매를 얻었다. 이렇게 얻어진 촉매를 활성반응 장치에서 450°C, 16h 동안 H₂ 100%로 환원시켜 준다(Fig. 1. FT 코발트계 촉매 제조방법 참조).

2.3 촉매 특성분석

본 연구에서는 촉매의 지지체 및 FT 촉매의 물리 화학적 특성 변화에 따른 FT 합성반응 활성과의 연관성을 분석하고자 아래와 같은 분석 장비를 사용하였다.

2.3.1 X선 회절분석 (X-Ray Diffraction)

제조한 시료분말은 XRD 회절장치를 사용하여 측정했다. 선원은 Cu-K α 선을 이용하고 주사속도는 0.5°C/min.의 조건으로 측정하였으며, 출력은 40kV, 100mA로 했다.

2.3.2 촉매의 표면적 측정(BET)

질소의 물리흡착에 의한 표면적 및 세공 구조 분석은 BET (Autosorb-1 /Quantachrome, Brunauer-Emmett-Teller 분석법)을 사용하였다.

2.3.3 분산도 측정

FT 촉매의 활성점인 코발트의 크기, 분산 및 금속 표면적을 분석하고자 H₂-Chemisorption (ASAP 2020/ Micrometrics사)을 측정하였다. 시료는 약 0.25g을 사용하여 전처리는 300°C에서 120분간 진공상태를 유지하고 환원된 코발트 촉매를 얻기 위해 수소분위기 400°C에서 360분 처리 후 분석을 시작하였다. 코발트 표면에 수소가 금속 내부에도 흡장될 수 있어 수소 흡착량만으로 코발트의 분산도를 결정할 수 있다. 이러한 이유로 수소의 흡장을 억제하고 표면에만

흡착되도록 H₂-Chemisorption은 373.1°C 온도에서 고순도(99.999%) 수소가스를 사용하여 100~760mmHg 범위에서 측정하였다.

2.4 촉매의 반응시험 및 분석

FT 촉매의 반응시험은 고정층 반응기를 이용하여 수행하였으며, 반응 프로세스는 PC와 연결된 자동화하여 제어하였다. FT 반응에 사용한 합성가스의 수소와 일산화탄소의 혼합비율이 2:1로 하였고, 내부표준가스로 질소로 포함하여 혼합비율이 H₂: CO: N₂= 64:32:4인 합성가스를 2.0MPa 압력하에서 반응시험을 실시하였다. 촉매는 상압, 450°C의 H₂ 분위기에서 16시간동안 환원 전처리 후, 150°C로 온도를 내린 후 약 0.3°C/min으로 200°C까지 승온하여 FT 합성 반응시험을 수행하였다.

FT 촉매 반응시험할 때 GHSV (gas hourly space velocity) 3,000으로 H₂ 환원하였고, FT 합성 반응시에는 GHSV를 4,000으로 시험하였다. 반응가스는 반응기 후단에 on-line으로 연결된 GC (gas chromatograph, Younglin 6100)의 FID와 TCD로 분석하였다. 사용한 GC column은 Porapak-Q와 Molecular sieve 5A를 동시에 사용하였으며 생성한 탄화수소, CO와 메탄은 SP2100 column를 이용한 FID를 통해 분석하였고, 질소는 TCD에 의해 분석하였다. 촉매의 활성도

(mol/gCo·h)는

$$\text{활성도} = \frac{CO(\text{입구농도}) \times GHSV \times X_w (\text{전환율})}{22,400cc/mol \times 100 \times Co(\text{촉매함량})}$$

3. 결과 및 고찰

3.1 지지체의 특성분석

FT 촉매에서 지지체는 넓은 표면적을 이용하여 고가의 활성 금속인 코발트를 넓게 분산시키고, 코발트만으로는 얻기 어려운 열적, 기계적 안정성 등 물리적 성질을 향상시키기 위해 사용된다. FT 반응에서는 흔히 알루미나(Al₂O₃), 실리카(SiO₂) 및 티타니아(TiO₂)를 지지체로 사용하는데⁶⁻¹⁰, 열적안정성을 높이고자 고온에서 열처리하여 사용된다. 상기의 지지체에 코발트(Co) 촉매 성분만 사용하는 경우에는 활성점의 분산 및 환원도를 감소시켜 촉매의 활성이 낮아지거나 비활성화가 빠르게 진행되는 단점이 있다. 따라서 이러한 문제를 극복하기 위하여 상기의 지지체를 전처리하고 각 지지체 표면에 활성원소를 첨가하여 FT 반응 활성 증가 및 안정성을 향상시키기 위하여 각각의 다양한 온도에서 소성하였다. Fig.

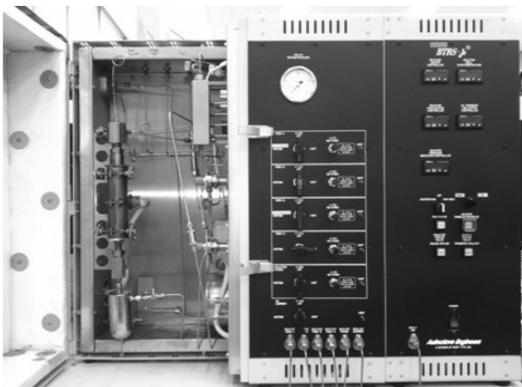


Fig. 2 Activity test equipment of catalyst

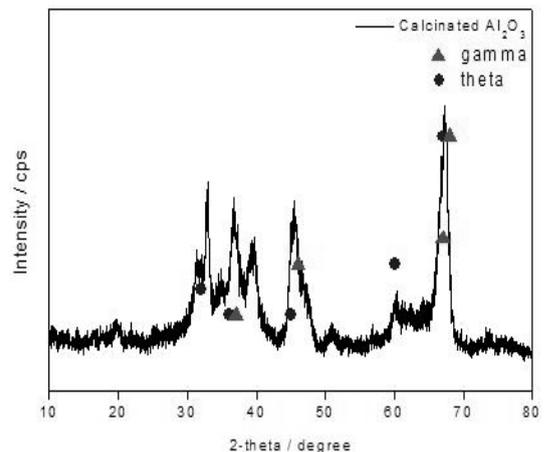


Fig. 3 XRD pattern of calcined Alumina at 1,000°C

3은 1,000°C로 소성한 알루미늄(Al_2O_3)의 X-선 회절 패턴을 나타내고 있다.

열적 안정성을 증가시키기 위하여 1,000°C에서 5 시간 동안 고온 처리되어 α 와 θ 구조의 알루미늄이 혼재되어 있는 것을 알 수 있었다. 알루미늄 지지체에 대한 소성전후 비표면적은 Table 2와 같이 나타났다. 비표면적은 약 145에서 $93m^2/g$ 으로 감소하였다.

Fig. 4는 실리카는 450°C에서 5시간 소성후의 X-선 회절패턴을 나타냈다. $2\theta = 23^\circ$ 에서 피크를 나타내어 비결정질 실리카로 존재 하는 것을 알 수 있었다¹¹⁾.

FT 촉매의 지지체로 티타니아를 사용한 코발트계 촉매에서는 부반응인 메탄의 선택도를 저하시키며, 빠른 반응속도의 활성을 나타내며, 또한 과량의 물이 존재하여도 반응에 미치는 영향을 미비하며 Dr. Kim에 밝혀졌으며¹¹⁻¹²⁾, 루타일(Rutile)의 비율이 높을 때 더욱 활성이 좋다고 발표하였다. 본 연구에서도 Degussa 티타니아(제품명:P25)를 소성 시간을 변화하여 티타니아의 구조를 변경하여 사용하였다. Fig. 5에서 보

Table 2 Physical properties of Alumina after calcination

Item	Before	After	Remark
Surface area (m^2/g)	145	93	Calcination condition : 1,000°C, 5h
Pore volume (cc/g)	0.38	0.34	
Pore size (nm)	140	140	

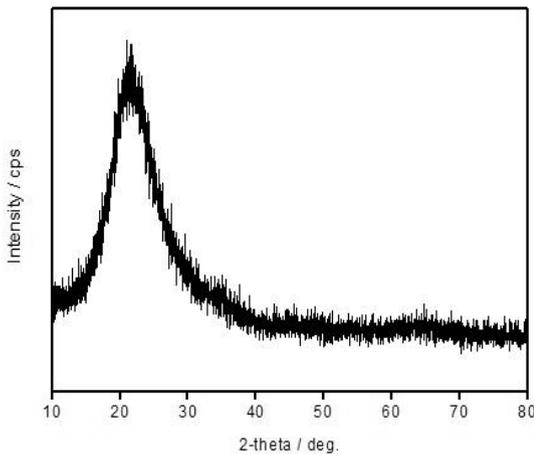


Fig. 4 XRD pattern of calcined Silica

듯이 소성시간에 따라 티타니아는 아나타제($2\theta=25.3^\circ$)와 루타일($2\theta=27.5^\circ$) 구조의 비율이 변화됨을 알 수 있으며, 특히 소성온도 (560°C)가 증가함에 따라 아나타제 구조에서 루타일 구조로 변화를 관찰할 수 있다. 소성 전에는 아나타제와 루타일이 약 85:15 비율이었으나 소성시 시간 경과에 따라 루타일상의 비

Table 3 Physical properties of Silica (SiO_2) after calcination

Item	Before	After	Remark
Surface area (m^2/g)	151	148	Calcination condition : 600°C, 16h
Pore volume (cc/g)	0.87	0.87	
Pore size (nm)	230	213	

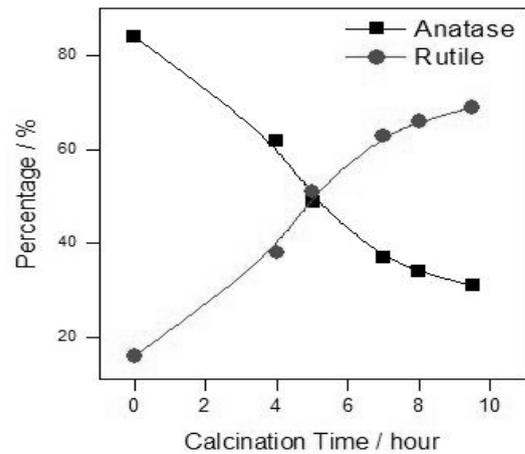


Fig. 5 Structure change of Titania with calcination time

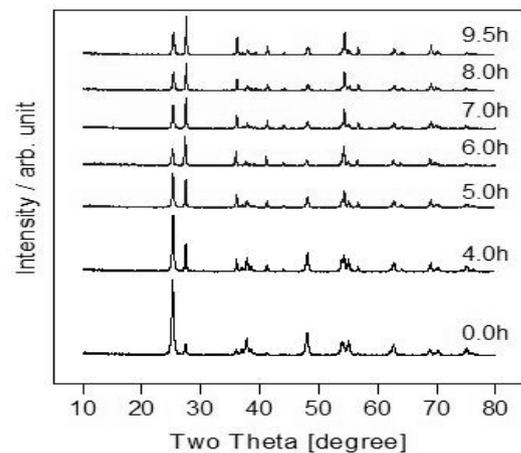


Fig. 6 XRD pattern of Titania with calcination time

Table 4 Physical properties of Titania (TiO₂) after calcination

Items	Before	After	Remarks
Surface area (m ² /g)	50.1	4.7	Calcination condition : 500°C, 8h
Pore volume (cc/g)	0.34	0.16	
Pore size (nm)	-	-	

율이 증가하여 약 5시간 후 루타일상의 비율이 아나타제 비율을 초과하는 것을 알 수 있었다. 본 연구에서는 5시간 이상 소성하여 티타니아를 지지체로 사용하였다. 루타일 구조의 비율은 아래와 같은 식으로 계산하여 얻을 수 있다¹³⁾.

$$Rutile \% = \frac{1}{\left(\frac{Anatase}{Rutile} \times 0.884 + 1\right)} \times 100$$

IWI 방법을 이용하여 코발트를 담지하기 위해서는 지지체의 물리적 특성중 공극부피가 매우 중요하여 소성온도 및 시간 변화에 따라서 BET 장비를 사용하여 비표면적, 공극부피, 공극사이즈 변화를 아래와 같이 분석하였다.

실리카의 경우에는 거의 변화가 없으나 알루미늄은 비표면적이 약 30% 가량 감소하며, 티타니아는 약 90%가 감소하는 것을 알 수 있었다. 또한 코발트가 담지 되는 공극부피가 50% 가량 감소하여 코발트를 담지 하는데 악영향을 미칠 것으로 예상되었다.

3.2 지지체의 영향분석

금속 촉매 대부분은 지지체에 금속을 담지하여 만든다. 금속과 지지체의 종류에 따라 상호작용이 달라지고, 이로 인해 담지 된 금속의 분산도, 결정상태, 열적 안정성이 달라진다. 알루미늄, 실리카, 티타니아 지지체에 코발트 금속을 담지하여 코발Co/Al₂O₃ 촉매, Co/SiO₂ 촉매, Co/TiO₂ 촉매를 제조하여 각각의 촉매의 특성 및 활성분석을 수행하였다.

Table 5에 지지체별 코발트 담지촉매의 비표면적

Table 5 Surface area of Co-based catalysts

Co (wt%)	Co/Al ₂ O ₃	Co/SiO ₂	Co/TiO ₂
Surface area of metal (m ² /g)	9.7	11.9	5.4

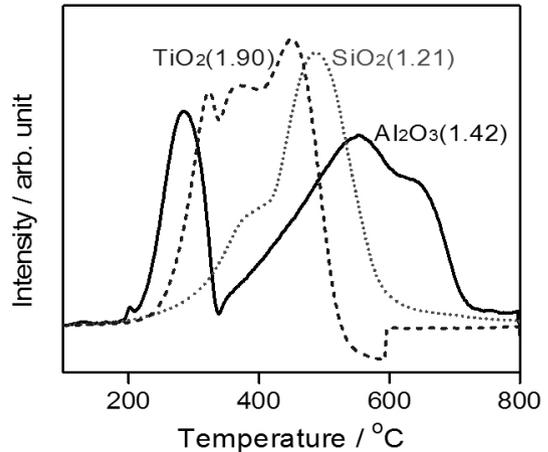


Fig. 7 TPR profile of Co-based catalyst

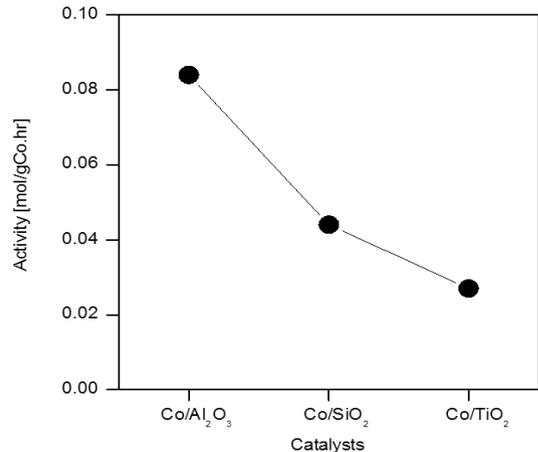


Fig. 8 Activity data of Co-based catalysts

분석 결과를 나타냈다.

Fig. 7은 TPR (Temperature Programmed Reduction) 데이터로 수소 소모 및 환원 정도를 나타내고 있다. 그림에서 알 수 있듯이 티타니아는 코발트 금속입자의 크기가 매우 작고 분산도도 매우 높아 수소 소모량이 1.9mmol/g으로 가장 높게 나왔으며 실리카와 알루미늄의 경우 분산도가 높은 알루미늄이 1.42mmol/g

으로 실리카 1.21mmol/g 보다 높게 나온 것을 확인할 수 있었다.

지지체에 따른 코발트 활성이 변화하므로 지지체에 따라 활성을 각각 시험해 보았다. 같은 함량의 코발트를 담지하고 같은 조건에서 실험한 결과를 코발트 촉매의 활성[mol/g·Co·h]과 CO 전환율을 Fig. 8에 나타내었다. 그림에서 보듯이 알루미늄에 담지된 코발트 촉매가 가장 좋은 활성을 나타내었다.

3.3 코발트 함량의 영향분석

앞에서 실험한 결과를 바탕으로 Co/Al₂O₃ 촉매의 Co 함량에 따른 활성 영향실험 및 최적 함량을 얻기 위하여 실험을 수행하였다. 측정하기 위하여 촉매 함량을 5~30wt%로 변화하며 담지 실험을 실시하였다. Fig. 9에서 보듯이 CO 전환율은 촉매 함량이 증가하면서 CO 전환율이 선형적으로 증가하는 경향을 보이고 있으며, 5wt%의 경우 다른 담지량에 비해 비교적 낮으며, 부반응으로 생성되는 메탄의 선택도는 12wt% 일 때 가장 낮게 나타났다.

Fig. 10에서 보듯이 코발트 함량이 12wt%를 담지하였을 때 가장 높은 활성을 나타내고 있다. 코발트 함량이 12wt%에서 최대의 활성을 보이다가 감소하

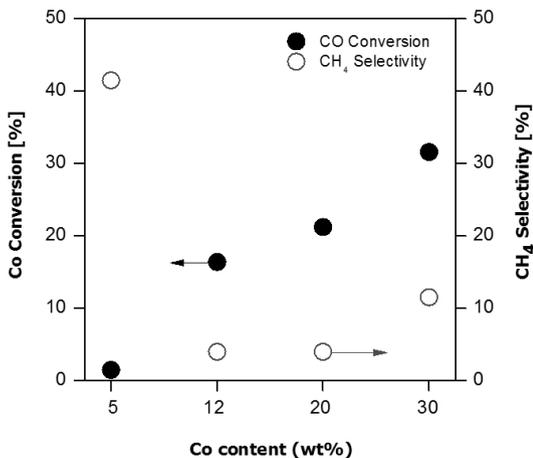


Fig. 9 CO conversion and CH₄ selectivity of Co-based catalyst with contents of Co metal

는 결과를 얻었다.

5~30wt% Co/Al₂O₃ 촉매의 비표면적을 분석하여 Table 6에 나타냈으며, 표에서 보듯이 5wt% Co/Al₂O₃ 촉매의 비표면적은 약 200m²/g에서 12wt% Co/Al₂O₃ 촉매에서는 약 80~90m²/g으로 약 반으로 감소하는 결과하였으나 20, 30wt%에서는 큰 차이를 보이지 않았다.

이는 Table 6의 pore volume과 비표면적 데이터에서 보듯이 촉매가 pore volume으로 채워지다가 촉매 입자크기로 성장하는 경향을 보이고 있어서 코발트 촉매의 담지량에 따른 비표면적 감소하는 것으로 사료된다.

코발트 촉매 담지량이 증가하면서 분산도는 비례적으로 낮아지고 Co 입자크기는 비례적으로 증가하므로 활성이 낮아지는 일반적인 결과를 얻었다. 따라서 활성 및 촉매특성 분석한 결과로부터 12wt% Co/Al₂O₃ 촉매가 가장 좋은 특성을 보이는 것으로

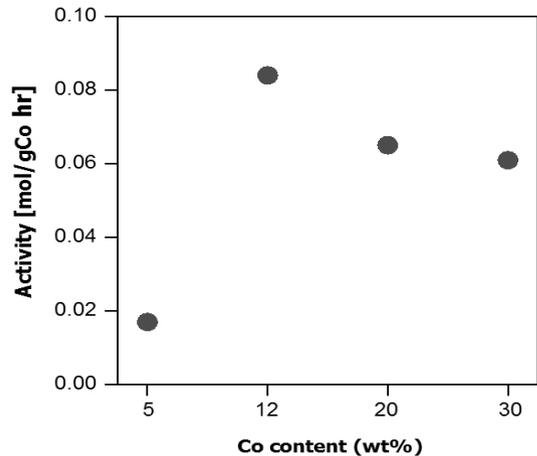


Fig. 10 Activity of Co-based catalyst with contents of Co metal

Table 6 Surface area of Co-based catalysts

Co (wt%)	Surface area (m ² /g)	Pore volume (cc/g)
5	196	0.68
12	98.8	0.3
20	83.8	0.25
30	80	0.22

나타났다. 그리고 Fig. 9와 10에서 보듯이 활성도 및 전환율이 낮은 것은 5wt% 함량이 활성의 임계점이며, Co 함량이 12wt% 부근에서 최적점으로 사료된다.

4. 결 론

최근 셰일가스 생산으로 풍부해진 천연가스로부터 원유를 대체하고자 하는 합성 오일 제조기술이 더욱 활발히 이루어지고 있다. FT 오일을 만들 때 핵심기술의 하나는 촉매기술이며, 특히 천연가스를 원료로 하는 경우 지지체에 코발트를 담지하여 촉매로 사용되어지기 때문에 본 연구에서는 지지체 특성연구, 지지체별 코발트 담지 촉매의 특성 및 반응성, 그리고 코발트 함량의 최적화에 관한 연구결과를 요약하면 다음과 같다.

- 1) 지지체별 코발트 촉매의 분산도와 환원도는 Co/TiO₂>Co/Al₂O₃>Co/SiO₂의 순으로 크게 나타났으나, 반응성은 Co/Al₂O₃>Co/SiO₂>Co/TiO₂의 순으로 크게 나타나 지지체로서 알루미늄이 좋은 것으로 나타났다.
- 2) 앞서 반응성이 가장 좋은 Co/Al₂O₃ 촉매에 코발트 함량을 5, 12, 20, 30wt% 변화하여 반응성 실험한 결과로 CO 전환율 및 메탄 선택도는 코발트 함량이 증가에 따라 증가하는 일반적인 경향을 보이고 있으나, 12wt%Co/Al₂O₃ 촉매가 활성이 가장 좋게 나타났으며 메탄선택도도 5% 이하로 매우 우수하다. 이는 12wt% 코발트 촉매의 분산도가 높으며, 입자크기도 약 10nm로 적합하게 제조한 것에 기인된다.

References

1. Dry, M. E., "Practical and Theoretical Aspects of the Catalytic Fischer-Tropsch Process," Appl. Catal.

- A-Gen., 1996, Vol. 138, pp. 319-344.
2. Patzek, T. W. and Croft, G. D., "Potential for Coal-to-liquids Conversion in the United States: Fischer-Tropsch Synthesis," Nat. Resour. Res., 2009, Vol. 18, pp. 181-191.
3. Davis, B. H., "Fischer-Tropsch synthesis: Overview of Reactor Development and Future Potentialities," Topics in Catalysis, 2005, Vol. 32, pp. 143-168.
4. Davis, B. H., "Fischer-Tropsch synthesis: Reaction Mechanisms for Iron Catalysts," Catal. Today, 2009, Vol. 141, pp. 25-33.
5. Bian, G., Oonuki, A., Koizumi, N., Nomoto, H. and Yamada, M., "Studies with a Precipitated Iron Fischer-Tropsch Catalyst Reduced by H₂ or CO," J. Mol. Catal. A-Chem., 2002, Vol. 186, pp. 203-213.
6. T.V. Reshetenko, L.B. Avdeeva, A.A. Khassin, G.N. Kustova, V.A. Ushakov, E.M. Moroz, A.N. Shmakov, V.V. Kriventsov, D.I. Kochubey, Yu.T. Pavlyukhin, A.L. Chuvilin, Z.R. Ismagilov, Appl. Catal. A: Gen., 2004, Vol. 268, p. 127.
7. V.A. de la Peña O'Shea, N.N. Menéndez, J.D. Tornero, J.L.G. Fierro Catal. Lett., 88 (2003), p. 123.
8. D.J. Duvenhage, N.J. Coville, Appl. Catal. A: Gen., 1997, Vol. 153, p. 43.
9. D. Banerjee, D.K. Chakrabarthy, Ind. J. Technol., 1992, Vol. 30, p. 81.
10. H. Arai, K. Mitsuishi, T. Seiyama, Chem. Lett. 1984, p. 1291.
11. I. Puskas, T.H. Fleisch, J.A. Kaduk, C.L. Marshall, B.L. Meyers, M.J. Castagnola, J.E. Indacochea, Applied Catalysis A: General, 2007, Vol. 316, Issue 2, pp. 197-206.
12. C.J. Kim, US Patent 0,355,216 (1993).
13. Snezana Bakardjieva, Jan Šubrt, Václav Štengl, Maria Jesus Dianez, Maria Jesus Sayagues, Applied Catalysis B: Environmental, 2005, Vol. 58, Issues 3-4, pp. 193-202.