

12wt% Co 담지 촉매에서 합성오일 제조시 조촉매 효과 및 반응조건 영향 분석

박연희 · 이지윤 · 정종태 · 이종열 · 조원준 · 백영순[†]
한국가스공사 연구개발원

The Effect of Promotor and Reaction Condition for FT Oil Synthesis over 12wt% Co-based Catalyst

YONHEE PARK, JIYOON LEE, JONGTAE JUNG, JONGYEOL LEE, WONJUN CHO, 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 based catalyst was prepared Co/alumina, silica and titania by the incipient wet impregnation of the nitrates of cobalt and promoter with supports. Cobalt catalysts was calcined at 350°C before being loaded into the FT reactors. After the reduction of catalyst has been carried out under 450°C for 24hrs, FT reaction of the catalyst has been carried out at GHSV of 4,000/hr under 200°C and 20atm. From these test results, we have obtained the results as following ; in case of 12wt% Co-supported Al₂O₃, SiO₂ and TiO₂ catalysts, maximum activities of the catalysts were appeared at the promoters of Mn, Mo and Ce respectively. The activity of 12wt% Co/Al₂O₃ added a Mn promoter was about 3 times as high as that of 12wt% Co/Al₂O₃ catalyst without promoters. When it has been the experiment at the range of reaction temperature of 200~220°C and GHSV of 1,546~5,000/hr, the results have shown generally increasing the activities with the increase of reaction temperature and GHSV.

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

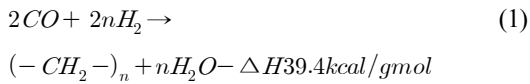
세일가스의 풍부한 매장량과 생산 전망으로 천연 가스 가격이 낮아지고, 원유 가격상승로 인하여 합성 오일(Fischer-Tropsch oil, 이하 FT) 기술개발이 더욱 탄력을 받고 있다. 이러한 합성오일(Gas to Liquid) 기술은 천연가스, 석탄가스, 바이오가스 등으로부터 합성가스(H₂+CO)를 제조하고 이로부터 FT 반응에 의해 생성되는 다양한 액체 탄화수소(왁스 등)를 얻

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

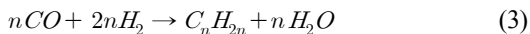
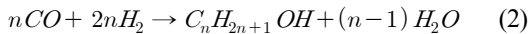
[접수일 : 2014.4.2 수정일 : 2014.6.30 게재확정일 : 2014.6.30]

Copyright © 2014 KHNES

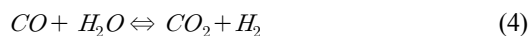
는 핵심기술과 이를 수소화 분해(Hydrocracking)에 의해 납사, 디젤, 왁스, 윤활유 등을 얻는 부대기술을 말한다. 액체 탄화수소를 얻는데 핵심기술의 하나인 촉매는 현재까지 코발트 또는 철 계열의 촉매가 사용되며, 기술린이나 경질의 올레핀유를 제조하는 HTFT (High Temperature Fischer -Tropsch) 방식과 디젤유나 왁스를 제조하는 LTFT (Low Temperature Fischer -Tropsch) 방식이 있다. FT 합성에서 발생하는 기본적인 화학반응식은 식(1)과 같다.



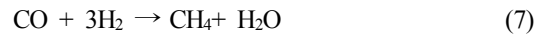
상기 반응에 있어 화학양론적인 수소와 일산화탄소의 소모비(H₂/CO)는 2.0 정도이나, 소모비는 사용된 촉매나 운전조건 및 부반응이 일어나는 정도에 따라 변화한다. 특히, 코발트 촉매를 사용하는 경우는 부반응으로 생성되는 메탄의 양에 따라 소모비가 2.06~2.16 사이의 값을 보인다. 주된 반응 생성물은 선형 파라핀 계열이지만 식(2)와 (3) 같이 부반응으로 상당량의 알코올이나 α-올레핀 등이 생성되기도 한다.



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 합성오일을 제조하는 12wt% Co/Al₂O₃의 기본촉매로 하여 촉매의 비활성화를 방지와 활성향상을 위해 조촉매를 선정하고 첨가한 촉매의 활성 실험, 조촉매량의 효과, 두 개의 조촉매를 첨가시 활성에 미치는 영향, 반응 실험조건(반응온도와 공간속도) 변경에 따른 실험을 통하여 최적의 촉매를 얻고자 하였다.

2. 실 험

2.1 시료

FT 촉매 제조에 사용된 지지체는 알루미늄(Al_2O_3), 실리카(SiO_2), 티타니아(TiO_2)를 사용 하였으며 각각의 특성에 맞게 전처리를 하여 사용하였다. 알루미늄은 STREAM사의 γ -alumina ($\gamma-Al_2O_3$, 1/4"x1/4" white pellets, 15mg/m³, 99+%), 실리카는 Evonik사의 Aerolyst 3041 (SiO_2 , excluded type, 0.40~0.46kg/L, 99+%), 티타니아는 Evonik사의 Aerolyst 7708 (TiO_2 , anatase : rutile \approx 7:3)를 사용하였으며 3가지 지지체 모두 약 ~100 μ m로 분쇄하여 사용하였다. FT 촉매 코발트(Cobalt)는 Sigma-Aldrich사의 Cobalt Nitrate Hexahydrate ($Co(II) (NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, ACS reagent, $\geq 98\%$) 시약을 사용하였다. 각 지지체는 Table 1과 같으며 열적 안정성, 불순물 제거, 구조의 변화를 도모하고자 각각의 알맞은 온도로 소성 후 사용하였다.

Table 1 Calcination condition of supports

$\gamma-Al_2O_3$	SiO_2	TiO_2
1000°C, 5h	450°C, 10h	560°C, 5~8hr

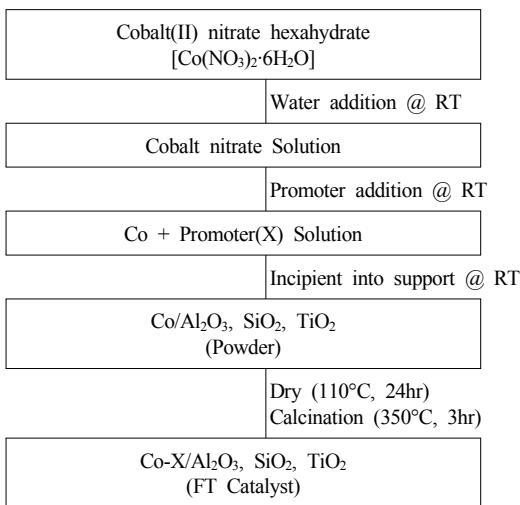


Fig. 1 Catalyst preparation method(X=promoter)

2.2 촉매 제조방법

본 연구에서는 IWI (Incipient Wetness Impregnation) 방법을 주로 이용하여 촉매를 제조 하였다. Cobalt Nitrate Hexahydrate ($Co(II) (NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)의 12wt% 농도를 계산하여 물에 녹인 후 조촉매를 넣어 놓인후 지지체에 IWI 방법으로 함침시켜 촉매의 전구체를 얻는다. 제조시 필요한 물 양은 지지체의 pore volume (BET 측정)만큼만 사용하였다. 이 전구체를 110°C의 tube furnace에서 24시간 동안 건조한 후 tube furnace에서 130, 150, 350°C에서 각각 3시간 동안 argon을 흘려주며 소성하면 Co+조촉매으로 구성된 촉매를 얻었다. 이렇게 얻어진 촉매를 활성반응장치에서 450°C, 16h 동안 H_2 100%로 환원시켜 준다.

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 (AutoChem 2920/Micrometrics사)을 측정하였다. 시료는 약 0.25g 을 사용하여 전처리는 10% H₂/Ar 분위기 673K에서 120분간 환원과정을 거쳐 Ar (99%)으로 물리흡착된 H₂ 제거 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 상온에서 10% H₂/Ar (99%) 가스를 사용하여 TCD를 이용하여 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 반응시에

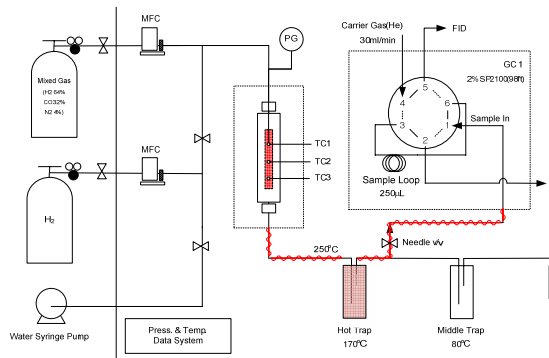


Fig. 2 Schematic diagram for GC analysis of products and activity test of catalysts

는 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/g Co-hr)는

Table 2 List of studied promoters with Co -based catalysts

item	Co/Al ₂ O ₃	Co/SiO ₂	Co/TiO ₂
B	o	o	o
Mg	o	o	o
Al	o	o	x
K	o	o	o
V	o	x	o
Cr	o	o	o
Mn	o	o	o
Cu	o	o	o
Zn	o	x	o
Zr	o	o	x
Mo	o	o	o
Pd	o	x	x
Ag	o	x	o
Cd	o	o	x
Sn	o	x	o
Ba	o	x	o
W	o	o	x
Re	o	x	x
Pb	o	x	x
Bi	o	x	x
Ce	o	x	o

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

3. 결과 및 고찰

3.1 조촉매의 선정 및 영향분석

알루미나, 실리카, 티타니아 지지체에 12wt% 코발트를 담지한 촉매를 기본촉매로 하여 보다 우수한

Table 3 The activity comparison of the best promoters with Co-based catalysts

catalyst	promotor	XCO [%]	CH ₄ selectivity [%]	Activity [mol/gCo·hr]
12wt% Co/Al ₂ O ₃	—	16.4	4.0	0.084
12wt% Co/Al ₂ O ₃	1/8Mn	22.0	5.7	0.113
12wt% Co/SiO ₂	-	10.1	7.6	0.046
12wt% Co/SiO ₂	1/8Mo	32.6	6.7	0.079
12wt% Co/TiO ₂	—	5.7	7.6	0.027
12wt% Co/TiO ₂	1/8Ce	31.3	5.3	0.037

활성과 내구성에 우수한 촉매를 얻기 위해 Table 2와 같은 조촉매를 사용하여 실험을 수행하였다. 코발트 성분만 사용하는 경우에는 활성점의 분산 및 환원도 감소에 의해 촉매의 활성이 감소하거나 비활성화가 빠르게 진행되는 것을 방지하기 위해 상기의 지지체를 전처리하고 각 지지체 표면에 활성 원소를 첨가하여 FT 반응 활성을 증가하고 안정성을 향상시키기 위한 것이다.

12wt% Co/Al₂O₃ 촉매, 12wt% Co/SiO₂ 촉매, 12wt% Co/TiO₂ 촉매에서 다양한 조촉매를 넣어 활성을 측정 한 결과를 Table 3에 나타냈다. 12wt% Co/Al₂O₃ 촉매에서는 망간(Mn), 12wt%Co/SiO₂ 촉매는 몰리브덴(Mo), 12wt%Co/TiO₂ 촉매에서는 세슘(Ce)의 조촉매 첨가시 반응 활성이 증가되었다. 특히 조촉매인 망간을 12wt% Co/Al₂O₃ 촉매에서는 첨가하였을 때 반응 활성을 크게 증가 시켰으며, 12wt%Co/SiO₂ 촉매에서는 활성이 약 1/3로 증가되었고, 12wt%Co/TiO₂ 촉매에서도 약 1/3로 증가되는 것을 알 수 있었다. 따라서 같은 조촉매라도 지지체에 따라 활성이 변화하는 것을 알 수 있었다. Table 3에서 보듯이 촉매 중에서 가장 활성이 좋은 촉매로 12wt% Co/Al₂O₃ 촉매에 조촉매 망간(Mn)을 담지 한 촉매라는 것을 확인 할 수 있었다.

3.2 조촉매 함량에 따른 특성실험

조촉매 함유량을 변화하여 코발트계 촉매의 활성을 알아보았으며, 최적의 조촉매 함량을 찾고자 하였

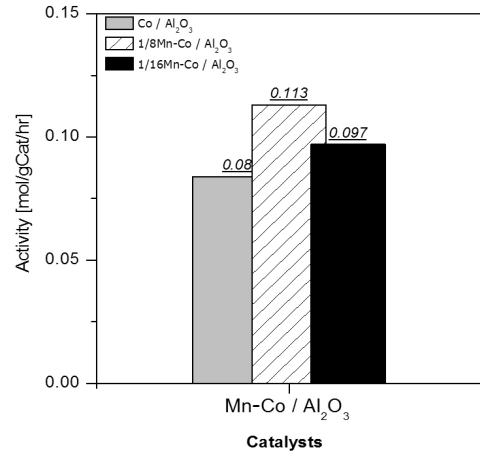


Fig. 3 The activity comparison of Co-based catalysts with the amount of promotor

Table 4 Co and Mn metals content of Co-based catalyst by ICP-OES analyzer

sample	Co(%)	Mn(%)
12wt%Co/Al ₂ O ₃	11.96	0
12wt%Co/Al ₂ O ₃ + 1/8 Mn	12.52	1.548

Table 5 The H₂-Chemisorption comparison of Co/Al₂O₃ with the amount of promotor

promotor(Mn) amount(mole)	1/16	1/8
Dispersion (%)	0.1328	0.0537
Metallic Surface area (m ² /g)	0.3634	0.8984

다. 앞 실험결과로부터 12wt% Co/Al₂O₃에는 Mn 조촉매를 첨가했을 때 활성효과가 가장 좋게 나타났으며, 이를 바탕으로 최적의 Mn 함량을 얻기 위해 Co 촉매양을 몰비로 1/16과 1/8을 첨가하여 이에 따른 활성 효과를 Fig. 3에 나타냈다. Fig. 3에서 보듯이 Mn의 함량이 증가할수록 활성도는 증가하는 경향을 보이고 있는데, 표에서 보는 바와 같이 금속의 분산도 효과에 비하여 활성성분인 Mn 함량의 증가로 인한 활성효과가 큰 것으로 판단된다.

시료 12wt%Co/Al₂O₃ + 1/8 Mn을 첨가한 촉매를 ICP-OES(유도결합플라즈마 분광분석기)기기로 분석한 Co와 Mn 함량을 Table 4에 나타냈다. 원하는 촉매량이 함유되어 있음을 확인하였다.

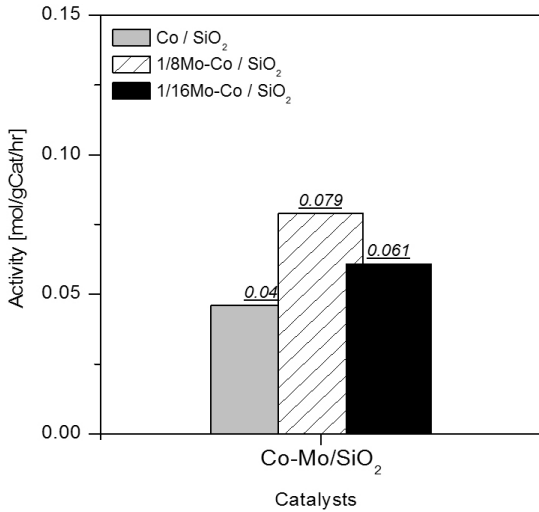


Fig. 4 The activity comparison of Co-based catalyst with the amount of promoter

Table 6 The activity comparison of Co/Al₂O₃ catalyst with various bimetal promoters

promotor	XCO [%]	methane selectivity [%]	activity [mol/g-Co-hr]
-	16.4	4.0	0.084
1/16Mn	22.0	5.7	0.113
1/16Mn-1/16Mo	22.6	4.5	0.108
1/16Mn-1/16Zr	19.3	5.5	0.092
1/16Mn-1/16Mg	-	-	0.061
1/16Mn-1/16Cr	21.5	6.8	0.051
1/16Mn-1/16Ba	16.4	7.2	0.039
1/16Mn-1/16K	4.2	9.1	0.020

앞서 다양한 조촉매의 실험결과로부터 Fig. 4에서 보는 바와 같이 12wt% Co/SiO₂의 경우 1/8 mole Mo 조촉매 첨가하는 것이 가장 활성효과가 우수한 것으로 나타났다.

3.3 Bimetal 조촉매의 영향분석

앞서 실험한 결과로부터 얻은 최적의 촉매인 12wt% Co-Mn/Al₂O₃의 기본 촉매에 Table 6과 같은 다양한 2차 조촉매 금속을 첨가하여 활성 시험한 결과이다. Table 6에서 보는 바와 같이 본 실험에 사용한 제 2

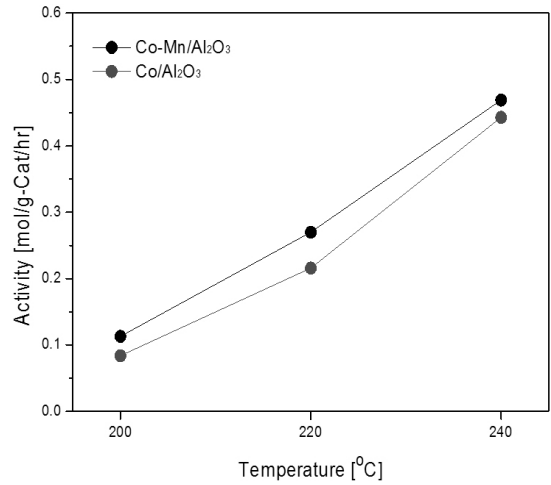


Fig. 5 The activity comparison of Co-based Al₂O₃ catalysts with reaction temperature

금속들은 12wt% Co-Mn/Al₂O₃ 촉매에 첨가에 의한 활성 효과가 없는 것으로 나타났다.

3.4 반응 조건 변화에 따른 특성분석

반응온도 변화에 따라 FT 반응 특성을 알기 위해서 기본촉매 Co/Al₂O₃, Mn-Co/Al₂O₃ 촉매로 반응 온도를 200~240°C로 변화시키면서 활성도를 측정된 결과를 Fig. 5에 나타냈다. 그림에서 보듯이 두 촉매 모두 반응온도의 증가에 따라 선형적으로 활성이 증가하였으며, 앞서 언급하였듯이 Mn-Co/Al₂O₃ 촉매의 활성이 온도변화에 따라서도 더 크게 나타났다. Co/Al₂O₃ 기본촉매의 경우 200°C에서 220°C로 반응 온도를 증가 시킬 때 활성이 0.216 mol/g-cat/hr로 약 2.5배가 증가되며, 240°C로 반응 온도를 증가 시키면 활성이 0.443 mol/g-cat/hr로 약 2배 정도 증가하는 결과를 얻었다. 또한, Mn-Co/Al₂O₃ 촉매 경우에도 200°C에서 220°C로 증가할 때 약 2배로 증가하였고, 240°C 증가할 때 약 2배 증가하는 경향을 보였다.

촉매의 활성이 좋다하더라도 합성가스로부터 메탄화 반응으로 8% 이상 메탄선택도를 나타내면 효율 저하로 인한 활성에 크게 영향을 받게 되어 메탄

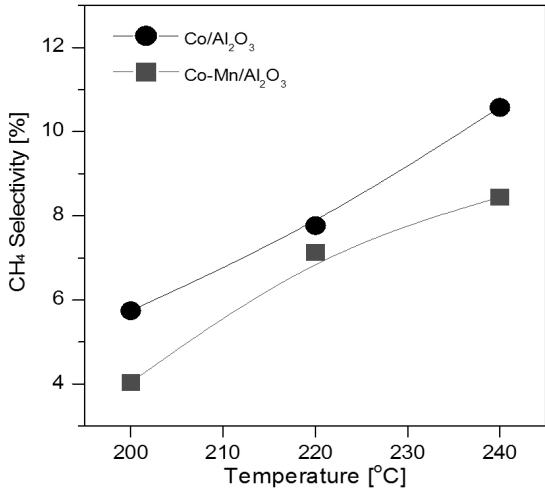


Fig. 6 CH₄ selectivity comparison of Co- based Al₂O₃ catalysts with reaction temperature

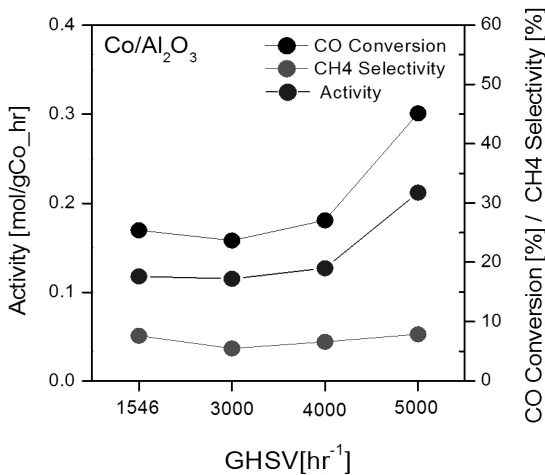


Fig. 7 The activity comparison of Co-based Al₂O₃ catalysts with space velocities

선택도가 8% 이하로 생성되는 것을 제시하고 있다. Fig. 6은 온도를 증가시켰을 때 메탄선택도 변화를 보여주는 결과이다. 온도가 증가할수록 메탄의 생성이 증가하는 일반적인 경향을 볼 수 있었다. Mn-Co/Al₂O₃ 촉매가 Co/Al₂O₃ 촉매에 비해 메탄선택도가 낮은 결과를 얻었으며, 220°C 이하에서는 메탄의 선택도가 8% 이하의 결과를 얻을 수 있었다.

공간속도(Gas Hourly space velocity, 이하 GHSV)

는 촉매 단위 부피당 통과하는 반응물의 유량으로 GHSV 1,546에서 5,000h⁻¹까지 변화에 따른 활성 및 일산화탄소 전환율, 메탄 선택도를 측정하는 실험하였다. Fig. 7의 결과에서 보듯이 GHSV가 4,000 이하에서 일정한 값을 보이다가 5,000으로 증가되면서 전체적으로 증가하는 것을 알 수 있었고, 메탄 선택도는 거의 변화가 없었다.

4. 결론

최근 셰일가스 생산으로 풍부해진 천연가스로부터 원유를 대체하고자 하는 합성 오일 제조기술이 더욱 활발히 이루어지고 있다. 천연가스를 원료하여 FT 오일을 제조하는 경우 지지체에 코발트를 담지하여 촉매로 사용할 때 Co 촉매의 주요 문제점으로 운전조건에 따라 촉매 비활성화와 활성화 속도가 좌우되는 경향이 많다. 즉 반응시 부산물인 물에 의해 Co 결정의 산화로 촉매 비활성화가 일어난다. 또한 Co 촉매의 비활성화는 촉매의 기공 막힘과 카본 생성의 누적으로 발생한다. 따라서 본 연구에서 촉매의 비활성화를 막기 위해서 조촉매를 선정하고 첨가하여 실험한 결과, 조촉매량의 효과, 두 개의 조촉매 영향, 실험조건에 따른 영향 등을 분석한 연구결과를 요약하면 다음과 같다.

- 1) 12wt% Co/Al₂O₃, 12wt% Co/SiO₂, 12wt% Co/TiO₂를 기본촉매를 바탕으로 다양한 조촉매들의 활성 시험한 결과는 12wt% Co/Al₂O₃ 촉매에서는 망간(Mn), 12wt%Co/SiO₂ 촉매는 몰리브덴(Mo), 12wt% Co/TiO₂ 촉매에서는 세슘(Ce)의 조촉매가 가장 적합한 조촉매로 나타났으며, 12wt% Co/Al₂O₃ 촉매에 조촉매 망간(Mn)를 첨가시 반응 활성이 약 35% 증가하였다.
- 2) 상기 실험결과로부터 12wt% Co/Al₂O₃과 12wt% Co/SiO₂ 촉매에 코발트 함량의 1/8 mole 조촉매

를 넣었을 때 활성이 좋게 나타났다. 이는 조촉매 첨가로 인하여 활성점 증가에 의해 높아졌을 것으로 사료된다. 2차 조촉매의 첨가넣었을 때 활성 효과는 거의 없는 결과를 얻었다.

- 3) 12wt% Co/Al₂O₃와 12wt% Co/Al₂O₃ 촉매에 대하여 200~240°C 온도변화와 1,546~5,000/hr 공간속도(GHSV)로 변화할 때 온도와 공간속도가 증가하면서 촉매활성이 향상되는 경향이 나타났으며, 메탄 선택도는 8% 이하로 생성되는 결과를 얻었다.

References

1. Dry, M. E., "ractical 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., "otential 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., "ischer-Tropsch synthesis: Overview of Reactor Development and Future Potentialities," *Topics in Catalysis*, 2005, Vol. 32, pp. 143-168.
4. Davis, B. H., "ischer-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., "udies 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, pp. 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, pp. 43.
9. D. Banerjee, D.K. Chakrabarthy, *Ind. J. Technol.*, 1992, Vol. 30, pp. 81.
10. H. Arai, K. Mitsuishi, T. Seiyama, *Chem. Lett.* 1984, pp. 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. Snejana Bakardjieva, Jan Šubr, Václav Štengl, Maria Jesus Diane, Maria Jesus Sayagues, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2005, Vol. 58, Issues 3-4, pp. 193-202.