

12wt% Co 담지 FT 촉매 제조시 유기용매가 촉매활성에 미치는 영향연구

이지윤¹ · 한자령² · 정종태² · 백영순^{3†}

¹테라믹스 연구개발부, ²한국가스공사 연구개발원, ³수원대학교 환경에너지공학과

The Effect of Organic Solvents on the Activity for the Synthesis of 12wt% Co-based FT Catalyst

JIYUN LEE¹, JA-RYOUNG HAN², JONGTAE CHUNG², YOUNGSOON BAEK^{3†}

¹Terramics R&D Division

²Korea Gas Corporation R&D Division

³Suwon University, Korea

Abstract >> The synthesis of Fischer-Tropsch (FT) 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. This studied catalyst was prepared Cobalt-supported alumina and silica by the incipient wet impregnation of the nitrates of cobalt, promoter and organic solvent with supports. Cobalt catalysts were calcined at 350°C before being loaded into the FT reactors. After the reduction of catalyst has been carried out under 450°C for 24h, FT reaction of the catalyst has been carried out at GHSV of 4,000/hr under 200°C and 20atm. From these experimental results, we have obtained the results as following; In case of SiO₂ catalysts, the activity of 12wt% Cobalt-SiO₂ synthesized by organic solvent was about 2 or 3 times higher than the activity of 12wt% Cobalt-SiO₂ catalyst synthesized without organic solvent. In particular, the activity of the Cobalt-SiO₂ catalyst prepared in the presence of an organic solvent P was two to three times higher than that of the Cobalt-SiO₂ catalyst prepared without the organic solvent. Effect of Cr and Cu metal as a promoter was found little. 200 h long-term activity test was performed with a Co/SiO₂ catalyst prepared in the presence of an organic solvent of Glyoxal solution.

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

[†] Corresponding author : ysbaek@suwon.ac.kr

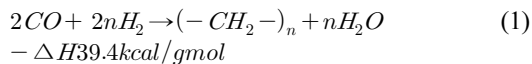
Received: 2015.07.31 in revised form: 2015.08.21 Accepted: 2015.8.30

Copyright © 2015 KHNES

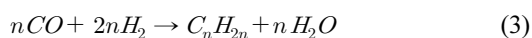
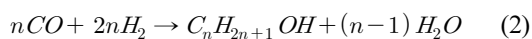
1. 서 론

세일가스의 풍부한 매장량과 생산 전망으로 천연 가스 가격이 낮아지고, 원유 가격 상승로 인하여 합성오일 개발이 더욱 탄력이 붙고 있다. 이러한 합성 오일(Gas to Liquid) 기술은 합성가스(H_2+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 경질의 올레핀유를 제조하는 HTFT (High Temperature Fischer -Tropsch) 방식과 디젤유나 왁스를 제조하는 LTFT (Low Temperature Fischer-Tropsch) 방식이 있다.

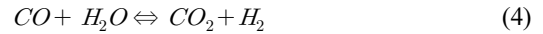
FT 합성에서 발생하는 기본적인 화학반응식은 식(1)과 같다.



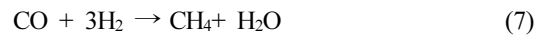
상기 반응에 있어 화학양론적인 수소와 일산화탄소의 소모비(H_2/CO)는 2.0 정도이나, 소모비는 사용된 촉매나 운전조건 및 부반응이 일어나는 정도에 따라 변화한다. 특히, 코발트 촉매를 사용하는 경우는 부반응으로 생성되는 메탄의 양에 따라 소모비가 2.06~2.16 사이의 값을 보인다. 주된 반응 생성물은 선형 파라핀 계열이지만 식(2)와 (3) 같이 부반응으로 상당량의 알코올이나 α -올레핀 등이 생성되기도 한다.



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 H_2/CO 의 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 유기용매에 의해 코발트의 분산도를 향상시켜 활성향상을 기하고, 조촉매로 비활성화를 방지와 활성향상을 위해 유기용매와 조촉매를 선정하고 첨가한 촉매의 활성 실험, 유기용매의 효과, 조촉매량의 효과에 미치는 영향, 이에 따른 촉매 특성을 통하여 고효성 촉매를 얻고자 하였다.

2. 실험

2.1 시료

FT 촉매 제조에 사용된 지지체는 알루미늄(Al₂O₃), 실리카(SiO₂), 티타니아(TiO₂)를 사용 하였으며 각각의 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 지지체 모두 약 ~100 μ m로 분쇄하여 사용하였다.

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.

분산도를 향상시키기 위해서 사용한 유기용매로는 ㉑12-Crown-4, ㉒Glyoxal, ㉓Poly (ethylene glycol) dimethyl ether, ㉔Glyoxylic acid, ㉕Tetraethylene glycol, ㉖18-Crown-6,

㉗L-Alanine, ㉘Tetraethylene glycol dimethyl ether, ㉙Diethylene glycol, ㉚1,3,5-Trioxane, ㉛Pyrrole, ㉜Acetamide, ㉝Acetaldehyde, ㉞1,4-Butanediol, ㉟Diethylene glycol dimethyl ether, ㊱Furfural, ㊲N,N-Dimethylformamide, ㊳D-Sorbitol, Formaldehyde, ㊴Ethanolamine, ㊵Propionaldehyde, ㊶Diethanolamine, ㊷Glutaraldehyde를 사용하였다.

2.2 촉매 제조방법

본 연구에서는 Co 촉매를 기본 촉매로 하였고, 촉매의 활성을 증대시키기 위해 다양한 유기화합물 및 조촉매를 사용하여 촉매를 제조하였다. Fig. 1에 Co 촉매 제조방법을 나타내었다. 12wt%의 Cobalt Nitrate Hexahydrate (Co(II) (NO₃)₂ · 6H₂O)를 용매에 용해시킨 후 유기화합물과 조촉매를 넣어 혼합용액을 합성한 후 지지체에 IWI (Incipient Wetness Impregnation) 방법으로 균일하게 함침시켜 촉매의 전구체를 얻는다. 제조 시 필요한 물 양은 지지체의 pore volume (BET 측정)만큼만 사용하였다. 이 전구체를 110°C에서 24시간 동안 건조한 후 tube furnace에서 130, 150, 350°C에서 각각 3시간 동안 argon을 흘려주며 소성하여 Co 기본촉매를 얻었다. 이렇게 얻어진 촉

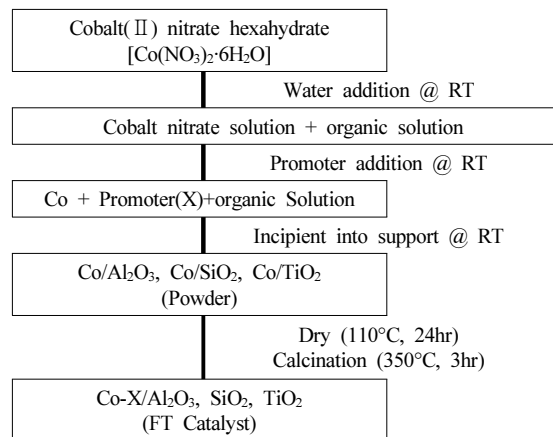


Fig. 1 Catalyst preparation method(X=promoter)

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

매를 활성반응장치에서 450°C, 16h 동안 H₂ 100%로 환원시켜 준다.

2.3 촉매 특성분석

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

2.3.1 촉매의 표면적 측정(BET)

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

2.3.2 분산도 측정

FT 촉매의 활성점인 코발트의 크기, 분산 및 금속 표면적을 분석하고자 H₂-Chemisorption (AutoChem 2920/Micrometrics사)을 측정하였다. 시료는 약 0.25 g을 사용하여 전처리하는 10% H₂/Ar 분위기 673K에서 120분간 환원과정을 거쳐 Ar (99%)으로 물리흡착

된 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, Fig. 2에 나타내었다. 반응 프로세스는 PC와 연결하여 자동 제어하였다. FT 반응에 사용한 합성가스의 혼합비율은 H₂: CO: N₂= 64:32:4로 수소와 일산화탄소의 조성비는 2:1로 유지하였다. 반응기의 압력은 2.0 MPa 조건 하에서 GHSV 4000hr⁻¹으로 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 합성반응시험을 수행하였다.

반응가스는 반응기 후단에 on-line으로 연결된 GC

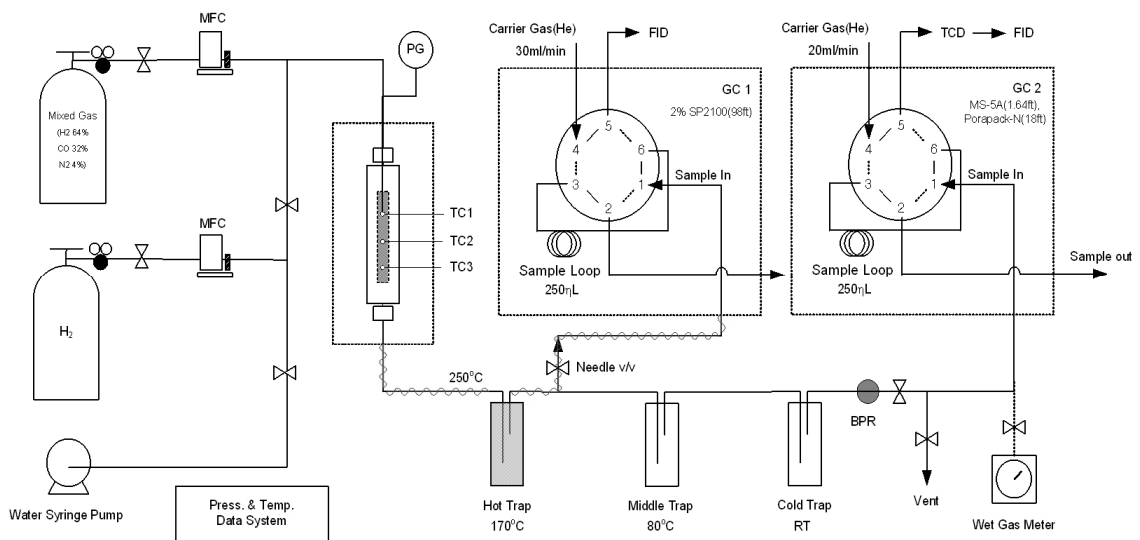


Fig. 2 Schematic diagram for GC analysis of products and activity test of catalysts

(gas chromatograph, Younglin 6100)의 FID (Flame Ionization Detector)와 TCD (Thermal Conductivity Detector)로 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·hr)는 식 (8)을 통하여 계산하였다.

$$\text{활성도} = \frac{CO(\text{입구농도}) \times GHSV \times XCO(\text{전환율})}{22,400\text{cc/mol} \times 100 \times Co(\text{촉매함량})} \quad (8)$$

3. 결과 및 고찰

3.1 코발트 함량에 따른 활성 영향 실험

FT 촉매의 최적의 코발트 함량을 찾고자 5~30wt% 까지 Al₂O₃ 지지체에 코발트 함량을 변화하여 동일한 조건에서 실험을 수행하였다. 지지체에 코발트 담지하여 사용하는 경우에는 Co 활성점의 분산 저하로 인해 촉매의 활성이 감소하거나 비활성화가 빠르게 진행된다. 특히 Co 촉매의 활성은 환원에 의해 형성된 결정금속표면의 활성점 수에 좌우되며, 활성점 수는 Co 입자크기 분산, 함량과 환원도에 의해 결정된다. 따라서 코발트 함량에 따른 기본 촉매 활성 실험 결과를 Table 3에 나타냈다. Co 함량이 12wt%로 담지된 촉매의 활성이 20wt%, 30wt% 보다 높게 나타났다.

Table 2 Activity and BET data with the contents of Co metal among Co/Al₂O₃ catalyst

Co (wt%)	SBET (m ² /g)	Vp [%]	Dp [%]	Activity [mol/gCo·hr]
5	196	0.68	13.90	0.017
12	98.8	0.30	12.36	0.084
20	83.8	0.25	11.80	0.065
30	80	0.22	11.10	0.061

Table 2에서 보듯이 Co 함량이 증가할 수 록 비표면적 및 기공부피, 크기가 감소하는 것으로 확인되었다. 이는 Co함량이 증가하면서 Co 입자크기가 커져 물성 및 금속의 비표면적을 감소시켜 활성이 저하되는 것으로 나타났다. 따라서 본 연구에서는 활성이 가장 좋은 조건인 코발트 12wt%로 실험을 수행하였다.

3.2 지지체별 유기용매의 활성영향 실험

알루미나, 실리카와 티타늄의 지지체에 12wt% 코발트를 담지한 촉매를 기본촉매로 하여 보다 우수한 활성과 내구성에 우수한 촉매를 얻기 위해 다양한 유기용매를 사용하여 촉매 제조 실험을 수행하였다.

지지체에 Co 금속 촉매를 담지할 때 유기용매를 넣으므로 분산도 및 금속 촉매의 입자크기 등에 미치는 영향을 보기 위해 Co/Al₂O₃, Co/SiO₂와 Co/TiO₂ 기본촉매를 대상으로 각각의 활성을 실험 하여 Fig. 3에 나타냈으며, Co/SiO₂ 촉매의 활성은 유기용매를 넣지 않은 촉매에 비해 약 2~3배의 활성이 증가하는 것을 알 수 있었다. 이는 Si 지지체 표면에 OH기의 성질, 농도, 분포도가 Si 상에 담지되는 금속의 분산도에 중요한 영향을 준다. Ming과 Baker에 의하면 Co-Si gel 촉매의 성능은 함침 용액의 pH 값이 Co와 Si의 상호작용을 일으키기 때문에 pH와 같은 합성조

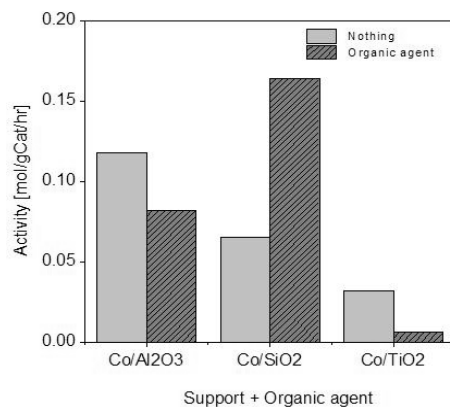


Fig. 3 The effect of organic solvents on the activity with supports

건에 강하게 영향을 받는다고 했다. 또한 지지체의 화학-물리적 성질이 촉매활성과 생성물 선택도에 영향을 주며, 고분산 Co 촉매합성은 지지체나 Co 전구체와의 강한 상호작용이 필요하지만 반면 강한 상호작용으로 Co 전구체의 환원성이 떨어질 수 있기 때문에 담지된 Co의 분산도와 환원도가 다르게 나타난다. Si 지지체는 유기용매로 전처리하면 지지체의 기공구조 변경 없이 Si 지지체의 표면 특성을 변화시켜 Si 지지체에 Co의 분산도와 환원도가 높아서 활성이 높게 나온다.

3.3 유기용매의 선정실험

12wt% Co/Al₂O₃와 12wt% Co/SiO₂ 촉매를 바탕으로 다양한 유기화합물을 넣어 활성을 측정한 결과를

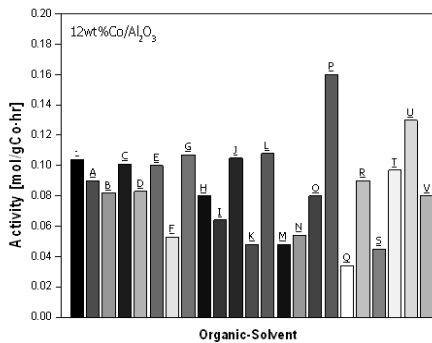


Fig. 4 The effect of various organic solvents on the activity of 12wt% Co/Al₂O₃ catalyst

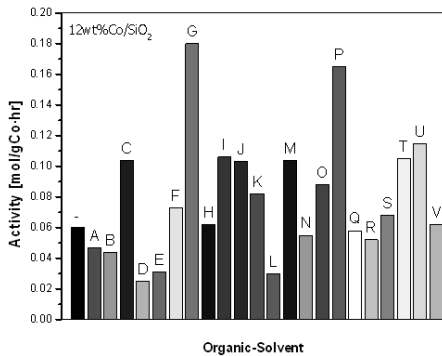


Fig. 5 The effect of various organic solvents on the activity of 12wt% Co/SiO₂ catalyst

Fig. 4, 5에 나타냈다. 12wt% Co/Al₂O₃ 촉매에서는 유기용매 (P), 12wt% Co/SiO₂ 촉매는 유기용매 (G)를 첨가하였을 때 촉매의 활성이 다른 유기용매에 비해 약 2배 이상 증가하는 것을 알 수 있었다.

특히 12wt% Co/Al₂O₃ 촉매 및 12wt% Co/SiO₂ 촉매에서 유기용매 G를 첨가 하였을 때 12wt% Co/SiO₂ 촉매 활성이 12wt% Co/Al₂O₃ 촉매에 비해 약 1.5배 이상 활성이 증가함을 확인 할 수 있었다. 따라서 같은 유기용매라도 지지체에 따라 활성이 다르게 나타나는 것을 Table 3에서 알 수 있었다. 가장 활성이 좋은 촉매로 유기용매(G) 첨가하여 제조한 12wt% Co/SiO₂ 촉매이다.

3.4 조촉매(Cr/Zn) 첨가에 대한 영향분석

위의 결과를 토대로 12wt% Co/SiO₂ 기본촉매 하에서 촉매의 분산도와 활성도를 증가시키기 위하여

Table 3 The activity comparison of Co-based catalysts synthesized with optimal organic solvents

Catalyst	Organic	XCO [%]	Activity [mol/gCo-hr]
12wt% Co/Al ₂ O ₃	—	16.4	0.084
	G	23.2	0.107
	P	27.3	0.130
12wt% Co/SiO ₂	-	10.1	0.046
	G	39.0	0.180
	P	24.1	0.115

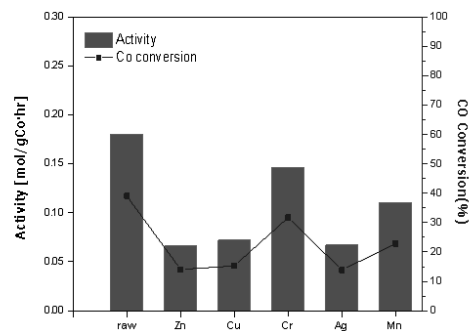


Fig. 6 The effect of various organic solvent(G) and promoters on the activity over 12wt% Co/SiO₂ catalyst

Table 4 The H₂-Chemisorption of 12wt% Co/SiO₂ catalysts synthesized with glyoxal solvent

Items	-	Glyoxal	+ Cr	+ Zn
Dispersion (%)	0.021	2.41	0.752	0.348
Crystallite size of Co (nm)	3995	34.45	110.45	238.37
Metallic Surface area (m ² /g)	0.017	1.96	0.61	0.28

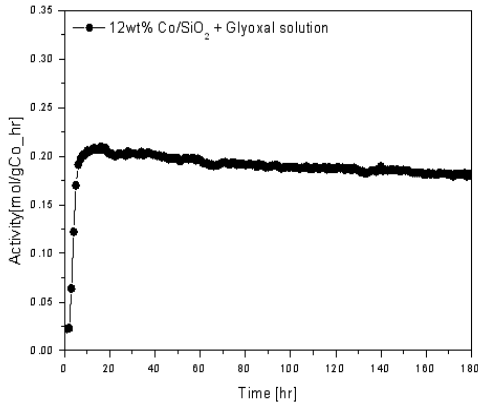


Fig. 7 The effect of various organic solvent(G) and promoters on the activity over 12wt% Co/SiO₂ catalyst

다양한 조촉매를 첨가하여 실험을 실시하였다. 다양한 조촉매 중에서 가장 활성이 우수한 Cr과 Zn 성분을 대상으로 조촉매의 양은 몰비로 Co 촉매 양의 1/16을 첨가하여 이에 따른 활성 효과를 실험하여 Fig. 6에 나타냈으며, 이들에 대한 촉매의 특성을 분석하여 Table 4에 비교하였다.

Table 4에서 보는 바와 같이 12wt% Co-Cr/SiO₂ 촉매는 기본 촉매에 비해 촉매활성이 낮게 나왔다. 이는 촉매의 분산도 저하 및 금속 표면적 감소로 인한 것으로 판단된다.

3.5 장기활성시험

앞서 실험한 결과에서 보듯이 활성이 가장 좋은 12wt% Co/SiO₂ +유기용매(Glyoxal solution) 촉매로 200°C에서 장시간 활성을 측정한 결과를 Fig. 7에 나타냈다. 그림에서 보듯이 200°C에서의 활성도는 약 2.0 mol/gCo-hr로 높게 나타났으며, 반면 반응시간이

지나면서 촉매의 활성이 약간 떨어지는 것을 확인할 수 있다. 이는 앞서 언급한 것처럼 반응시 발생하는 물과 왁스에 의한 영향으로 촉매를 보다 안정적인 활성을 유지하기 위해서 이에 대한 보완적인 연구가 더 이루어져야 할 것이다.

4. 결 론

천연가스를 원료로 하여 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 유기용매 및 조촉매를 선정하고 첨가하여 유기용매의 효과, 유기용매 및 조촉매 영향, 실험조건에 따른 영향 등을 분석한 연구결과들은 다음과 같다.

- 1) 12wt% Co/Al₂O₃, 12wt% Co/SiO₂를 기본촉매 제조시 다양한 유기용매를 첨가하여 합성하여 반응 활성을 실험한 결과, 12wt% Co/Al₂O₃ 촉매에서는 유기용매(P), 12wt% Co/SiO₂ 촉매는 유기용매(G, Glyoxal solution)가 가장 적합한 조촉매로 나타났다으며, 12wt% Co/SiO₂ 촉매에 유기용매 (G, Glyoxal solution)를 첨가하였을 때 반응 활성이 약 1.5배 증가하였다.
- 2) 12wt% Co/Al₂O₃과 12wt% Co/SiO₂ 촉매에 코발트 함량의 1/16 mole로 다양한 조촉매를 각각 넣어 반응활성 실험한 결과로 조촉매 크롬(Cr)을 넣었을 때 활성이 우수하게 나타났지만 기본촉매보다는 분산도 저하 및 금속 표면적 감소에 의해 효과가 거의 없는 결과를 얻었다.
- 3) 12wt% Co/SiO₂ +유기용매(Glyoxal solution) 촉매

로 200°C, 200시간 실험에서 활성도는 약 2.0 mol/gCo-h로 높게 나타났으며, 반면 반응시간이 지나면서 촉매의 활성이 약간 떨어지는데 보다 내구성을 지닌 촉매 연구를 수행되어야 할 것이다.

References

1. M. E. Dry, "Ractical and Theoretical Aspects of the Catalytic Fischer-Tropsch Process," *Appl. Catal. A-Gen.*, 1996, Vol. 138, pp. 319-344.
2. T. W. Patzek, and G. D. Croft, "Otential for Coal-to-liquids Conversion in the United States: Fischer-Tropsch Synthesis," *Nat. Resour. Res.*, 2009, Vol 18, pp. 181-191.
3. B. H. Davis, "Fischer-Tropsch synthesis: Overview of Reactor Development and Future Potentialities," *Topics in Catalysis*, 2005, Vol. 32, pp. 143-168.
4. B. H. Davis, "Fischer-Tropsch synthesis: Reaction Mechanisms for Iron Catalysts," *Catal. Today*, 2009, Vol. 141, pp. 25-33.
5. G. Bian, A. Oonuki, N. Koizumi, H. Nomoto, and M. Yamada, "Tudies 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. Snejana Bakardjieva, Jan Šubrt, Václav Štengl, Maria Jesus Dianez, Maria Jesus Sayagues, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2005, Vol. 58, Issues 3-4, pp. 193-202.