

바이오가스에서 CO₂ /CH₄ 활용에 관한 반응최적화 연구

고동현 · 조옥상 · 백영순[†]
수원대학교 환경에너지공학과

A Study on the Reaction Optimization for the Utilization of CO₂ and CH₄ from Bio-gas

DONGHYUN KHO, WOOKSANG CHO, YOUNGSOON BAEK[†]

Department of Environmental and Energy Engineering, the University of Suwon, Geonggi-do, 18323, Korea

Abstract >> Depending on the Bio-gas sources, main component gases of CH₄ and CO₂ are shown to be variously present in amounts. For the anaerobic digester, The concentration of CH₄ and CO₂ in the gases are 60~70 and 30~35 vol%. For the landfill gas, CH₄ and CO₂ are 40~60 and 40~60 vol%. For the food wastes, CH₄ and CO₂ are 60~80 and 20~40 vol%, respectively. In this study, maximum conversion rates of CO₂ were obtained from the variety of concentrations of CH₄ and CO₂ by the catalysts of reforming reactions. Moreover, in order to get maximum producing amount of synthetic gas, experimental studies were performed to optimize the reaction variables. On the basis of CH₄, 243 ml, R [CH₄/(O₂+CO₂)] value were varied from 0.8 to 1.35, in the study of CH₄ and CO₂ reforming reactions. It was shown that the optimal results were obtained for 1.35 of R value. And also, at 850°C and 1 atm, the production rate of synthetic gas was 90% and the conversion rates of CH₄ and CO₂ were higher than 99% and 90%, respectively.

Key words : Bio-gas(바이오가스), Methane Reforming(메탄 개질반응), CO₂ Dry Reforming, Synthesis Gas(합성 가스), NiO/Al₂O₃ catalyst, LFG(매립지 가스)

1. 서 론

인구증가와 화석연료의 사용으로 인해 다량의 온실가스 배출에 따른 기후변화협약의 제재 발의로 신재생에너지에 대한 관심이 증가되고 있다. 특히 교토 의정서 발효 이후 온실가스 감축의무가 본격화되어 세계는 자국의 환경규제 대응과 동시에 에너지 자립도를 높이기 위하여 청정대체에너지의 개발에 다각

적인 노력을 기울이고 있다. 그 일환으로 EU, 미국, 영국, 일본 등은 바이오매스 자원의 하나인 유기성폐기물의 혐기성소화를 통한 바이오가스 생산 및 활용 기술개발과 시설 보급화를 위한 다양한 신재생에너지의 정책을 제시하고 있다. 유기성폐기물은 혐기성 미생물에 의해 생물학적으로 분해되고, 부산물인 소화 슬러지는 퇴비로 재이용되어 토양으로 환원되고, 에너지 생산과정에서 발생하는 이산화탄소는 생물의 성장과정에서 흡수한 것으로 대기 중에 이산화탄소 양을 증가시키지 않는 탄소 중립(carbon neutral)의 특징을 지닌다. 인간이 사용하는 자원 중에서 가장

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

Received : 2016.9.26 in revised form : 2016.10.19 Accepted : 2016.10.30

Copyright © 2016 KHNES

많은 양을 차지하는 것이 유기물이며, 화석연료를 제외한 생물유래의 유기물은 바이오매스 자원이다. 바이오매스는 태양에너지를 이용하여 물과 이산화탄소로부터 생물의 광합성 작용을 통해 얻어지며, 태양에너지와 생명체가 존재하는 한 지속적으로 재생산 가능한 자원이다. 따라서 신재생에너지 중 바이오가스는 온실가스 감축이라는 대명제 하에서 수단으로 작용하고 유기성 폐기물의 처리에 대한 환경문제도 해결이 가능하여 많은 나라에서는 관련 법령의 개정 등 노력을 기울이고 있다. 이러한 이유로 바이오가스를 발전설비 에너지원으로 활용하는 시설이 점차 증가하는 추세이다.

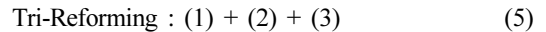
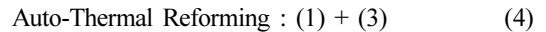
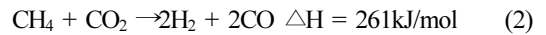
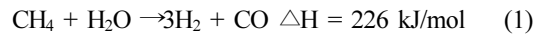
바이오가스는 음식물, 축산분뇨 등 유기물의 미생물 작용을 통해 발생하는 메탄과 이산화탄소가 주성분이며, 슬러지 등의 혐기성 처리에 의해 60~70%의 메탄, 20~40vol%의 이산화탄소, 음식물폐기물은 60~80vol%의 메탄과 20~40vol%의 이산화탄소, 그리고 매립지가스는 40~60vol%의 메탄과 40~60vol%의 이산화탄소가 발생되고 있다.

본 연구에서는 다양한 바이오가스의 주성분인 이산화탄소와 메탄으로부터 합성가스를 제조하고자 실험을 하였다. 화학적으로 매우 안정된 두 물질(CO₂와 CH₄)을 통하여 CO₂ Dry Reforming과 산소와 수증기를 첨가하여 혼합 개질반응(Mixed Reforming 반응)으로부터 H₂/CO의 생성 비율에 미치는 반응원료, 반응온도, 수증기의 양 등의 영향을 실험하였고, 이들로부터 이산화탄소와 메탄의 전환율을 최대화하면서 합성가스의 생성량을 최대로 얻을 수 있는 최적의 조건을 얻고자 하였으며, 이를 바탕으로 약 200시간의 단속적 연속개질반응 실험을 실시하였다.

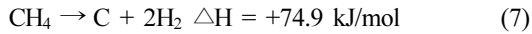
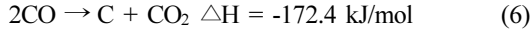
2. 이론적 고찰

합성가스(H₂/CO)를 공업적으로 얻을 수 있는 방법으로 천연가스의 개질반응으로 크게 식 (1)~(5)과

같은 수증기 개질공정(Steam Reforming)¹⁻³⁾, 이산화탄소 개질공정(CO₂ Reforming)⁴⁻⁶⁾, 촉매 부분 산화공정(Catalytic Partial Oxidation)⁷⁻¹⁰⁾, 자열개질공정(Auto-Thermal Reforming), 삼중개질공정(Tri-reforming)¹¹⁻¹²⁾ 등으로 분류할 수 있다. 반응의 종류에 따라서 합성가스의 조성이 다르므로 적용범위가 조금씩 다르게 되는데 Fischer-Tropsch (F-T) 반응에 의한 탄화수소 및 알콜류 합성, 암모니아 합성, 메탄올 합성, 옥소(oxo)반응에 의한 알콜류의 제조, DME 제조, 그리고 이산화탄소의 정제를 통한 수소에너지 생산이 제시되었다¹³⁻¹⁶⁾.



개질공정의 촉매 시스템은 니켈 금속이 효과적인 촉매로 알려져 있으며 백금 등의 8족 전이금속 담지 촉매들도 반응이 우수한 것으로 알려져 있다. 이산화탄소 개질반응은 H₂/CO=1인 반응으로 메탄올이나 DME 등 함산소물(Oxygenates)을 제조하는데 적합한 공정으로 알려져 있다. CO₂/CH₄ 개질반응의 상용화를 위해서는 개질반응시 생성되는 코크(coke)의 형성으로 인한 촉매 비활성화(Deactivation)를 최소화하는 것이 매우 중요하다. 메탄 개질반응이 일어날 때 촉매에 침적되는 탄소는 열역학적으로 예측할 수 있는 메탄의 분해 또는 일산화탄소의 불균형(Boudouard reaction)에 의한 것으로 식 (6)과 식 (7)과 같이 알려졌다.



특히 Ni based 촉매는 귀금속을 담지한 촉매보다 coking이 보다 쉽게 발생하는 것으로 알려져 있으며, 문헌에서 의하면 이 반응에 대한 귀금속 촉매(Ru, Rh, Ir 등)는 대규모 상업화 응용단계에서는 가격과 사용가능성에 대해서 한계가 있다. 그러므로 우선적으로 코크에 의한 촉매의 비활성화를 방지하기 위한 방법을 찾아내는 것이 이산화탄소 개질반응에서 촉매 개발의 핵심기술이라고 하겠다. 최근에는 탄소 침적을 방지하기 위한 연구로 황 성분을 촉매 표면에 사전 doping하여 탄소침적을 예방하거나, ZrO₂ 담체에 이원촉매(Pt-Ni)를 이용하여 탄소침적을 최소한으로 줄이는 노력이 계속되고 있다.

또한 촉매의 비활성화를 감소시키기 위하여 공정을 개선하는 연구가 계속되는데, 합성가스 비를 만족시키면서 촉매의 비활성화를 방지하기 위하여 수증기개질 또는 이산화탄소 개질공정에 부분산화 반응공정을 혼합한 자열개질반응(autothermal reforming) 또는 혼합개질반응(mixed reforming 또는 combination reforming)이 제시되고 있으며, 특히 이산화탄소 개질반응과 수증기 개질반응을 연결시켜 메탄 개질반응의 산화제로 이산화탄소와 수증기를 같이 사용한 혼합개질반응 공정이 유력한 대안 기술로 제안되고 있다.

3. 촉매 및 반응 실험

합성가스를 제조하기 위한 실험으로는 이산화탄소 개질반응(Carbon dioxide reforming; CDR)과 수증기를 첨가한 수증기-이산화탄소 개질반응(Steam-Carbon dioxide reforming ; SCDR)을 수행하여 촉매반응 활성을 반응촉매 NiO-MgO-CeO₂/Al₂O₃ 촉매(KOGAS

Table 1 Experimental condition for the preparation of syngas (1 atm, 850°C)

Item	R[=CH ₄ /(O ₂ +CO ₂)] value			
	1.35	1.25	1	0.8
CO ₂ amount (ml/min)	100	50	100	70
	120	100	150	155
	130	115	165	205
	150	145	195	230
O ₂ amount (ml/min)	80	145	145	230
	60	95	95	145
	50	80	80	95
	30	50	50	70
other gas (ml/min)	CH ₄ (243), N ₂ (48), H ₂ O(125)			

제공)를 사용하였으며, CO₂의 촉매 개질반응(CDR)은 고압 INCONEL 반응기에서 Table 1과 같은 가스 조건에서 CH₄/CO₂ 개질반응을 수행하였다. 즉 메탄 243 ml/min를 일정하게 공급하고 이산화탄소와 산소의 양을 변하여 실시하여 합성가스 생성에 미치는 영향을 분석을 하고자 실험을 실시하였다. 또한 메탄과 이산화탄소의 개질반응에 영향을 줄 수 있는 산화제인 산소와 이산화탄소를 하나의 반응인자로 묶어서 R[=CH₄/(CO₂+O₂)] 값을 변수로 하여 실험을 실시하였다. 이 실험연구에 사용된 메탄은 한국산업가스에서 제공하는 99.95% CH₄를 사용하였으며, 고순도 이산화탄소와 산소를 사용하였다. 수증기는 혼합기 전단에서 항온조에 의해서 물의 포화온도에 따라서 습도 조절하는 방법으로 사용하였다.

반응기는 내경 125.4 mm, 길이 150 mm의 고정층 반응기를 사용하였으며, 촉매는 8g을 장착하여 실험을 수행하였다. Fig. 1은 촉매 개질반응을 위한 실험 개략도를 나타내었다.

반응기 상·중·하 부위에 온도센서와 압력센서를 각각 설치하고 촉매 개질반응에 의해서 생성되는 물을 분리하기 위해서 separator를 설치하였으며 생성 가스는 in-situ GC(영린기기, M600D)로 분석하였다. carboxen 1000과 Molecular Sieve 컬럼을 동시에 사

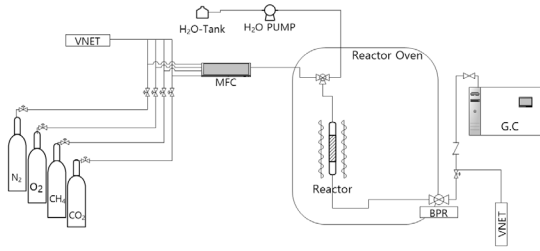


Fig. 1 Experimental apparatus for testing reforming reaction of NiO-MgO-CeO₂/Al₂O₃ Catalyst

용하여 FID와 TCD 검출기를 사용하여 합성가스 (CO, H₂), 이산화탄소, 질소, 메탄을 분석하였다. 이산화탄소는 internal/external standard를 동시에 사용하여 분석하여 분석의 정확성을 높였으며, GC는 반응기의 출구와 온라인으로 연결하여 사용하였으며, 샘플링 밸브로 주입되기 전에 응축을 방지하기 위하여 수분 제거장치를 통과하도록 하였다.

XRD (X-Ray Diffraction) 회절장치를 사용하여 개질촉매의 XRD patterns를 Fig. 2에 나타냈다. Fig. 2에서 보듯이 주 활성점인 NiO 피크가 2θ=37.2°, 43.1°에서 잘 나타났으며, ZrO₂, MgO, CeO₂ 성분들을 확인하였다. 이때 사용한 선원은 Cu-Kα 선을 이용하고 주사속도는 0.5°C/min.의 조건으로 측정하였으며, 출력은 40 kV, 100 mA로 했다. Table 2에 촉매의 표면적과 밀도를 측정하여 나타냈다. 질소의 물리흡착에 의한 표면적 및 세공 구조 분석은 BET (Autosorb-1 / Quantachrome, Brunauer-Emmett-Teller) 분석법을 사용하였다.

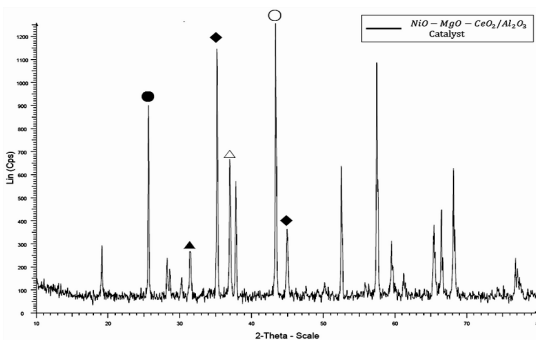


Fig. 2 XRD Pattern of NiO-MgO-CeO₂/Al₂O₃ Catalyst

Table 2 Surface area and Metal content of Catalyst

B.E.T (m ² /g)		Bulk density (g/L)			
3.8		1.9			
Metal Content(wt%)	Ce	MgO	NiO	Zr	
	1.3	3.1	3.5	2.6	

사용한 촉매를 10,000 배율로 하여 SEM 사진을 촬영하여 Fig. 3에 나타냈으며, 비교적 균일한 촉매 입자를 얻었다.

4. 결과 및 토론

4.1 R값이 반응생성물에 미치는 영향

다양한 발생원에 따라 바이오가스의 주성분인 메탄과 이산화탄소는 각각 40~80vol%와 20~60vol%의 농도로 발생되고 있다. 다양한 농도의 메탄과 이산화탄소로부터 개질반응 촉매를 이용하여 최대의 이산화탄소의 전환율을 얻고, 더불어 최대의 합성가스의 생성량을 얻을 수 있도록 반응 변수들을 최적화하는 실험을 실시하였다. 먼저 메탄과 이산화탄소의 농도에 따른 합성가스 생성에 미치는 영향을 보기 위해 메탄 243 ml 기준으로 R 값을 0.8(메탄농도 40vol%)에서 1.35(메탄농도 52vol%)까지 변화하여 메탄과 이산화탄소 개질반응 실험을 하여 합성가스 생성량

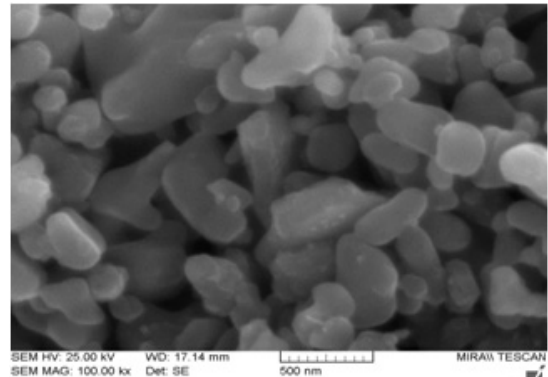


Fig. 3 SEM (x10,000) Photograph of NiO-MgO-CeO₂/Al₂O₃ Catalyst

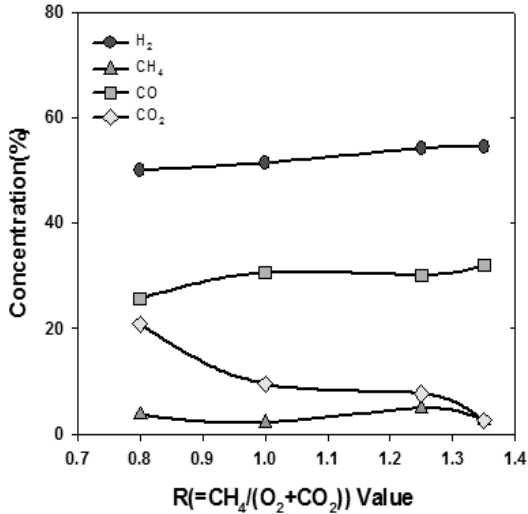


Fig. 4 The effects of R value on CH₄/CO₂ reforming reaction over NiO-MgO-CeO₂/Al₂O₃

과 메탄과 이산화탄소의 전환율 변화를 Fig. 4에 나타냈다. 그림에서 보는 것과 같이 R값이 증가하면서 합성가스 생성량이 증가하고, 이산화탄소과 메탄 전환율은 증가하는 경향이 나타났다. 특히 R값이 1.35에서 이산화탄소 전환율은 90% 이상, 메탄 전환율은 98% 이상으로 나타나는 결과를 얻을 수 있었다.

4.2 O₂/CO₂ 비율이 합성가스 생성에 미치는 영향

메탄 243 ml을 기준으로 O₂/CO₂ 비율을 0.3~3.3까지 변화하여 합성가스의 생성량을 얻은 실험결과를 Fig. 5~6에 나타냈다. O₂/CO₂ 비율이 증가할수록 수소량은 거의 일정하나 일산화탄소량은 감소하는 것으로 나타났다. 수소 생성량의 결과로부터 반응가스인 산소와 이산화탄소가 메탄 분해반응에 거의 영향을 주지 않는 것을 알 수 있으며, 다만 R값이 증가하므로 수소 생성량이 증가하는 것은 반응가스 중 메탄량이 상대적으로 증가하였기 때문인 것으로 사료된다. 한편 일산화탄소량의 감소는 반응가스 중 이산화탄소량이 감소함으로 인한 당연한 결과로 사료된다. 따라서 합성가스의 생성량을 증가시키기 위해서

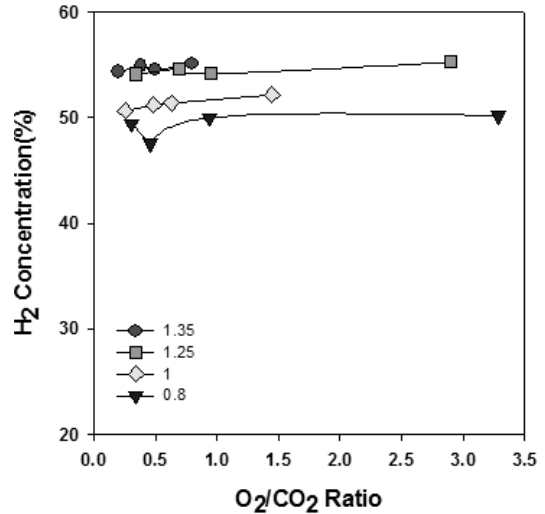


Fig. 5 The effects of O₂/CO₂ ratio on H₂ synthesis for methane reforming reaction over NiO-MgO-CeO₂/Al₂O₃

는 R 값을 증가하거나 O₂/CO₂ 비율을 낮추는 것이 필요한 결과를 얻었을 수 있었다.

4.3 O₂/CO₂ 비율이 이산화탄소 생성에 미치는 영향

메탄 243 ml을 기준으로 O₂/CO₂ 비율을 0.3~3.3까지 변화하여 환경적인 측면에서 이산화탄소의 전환

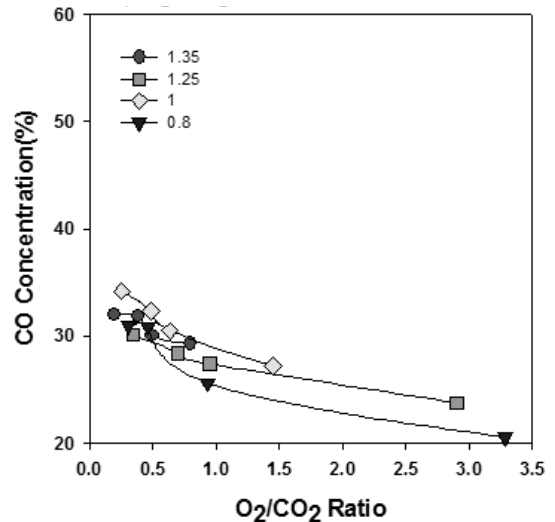


Fig. 6 The effects of O₂/CO₂ ratio on CO synthesis for methane reforming reaction over NiO-MgO-CeO₂/Al₂O₃

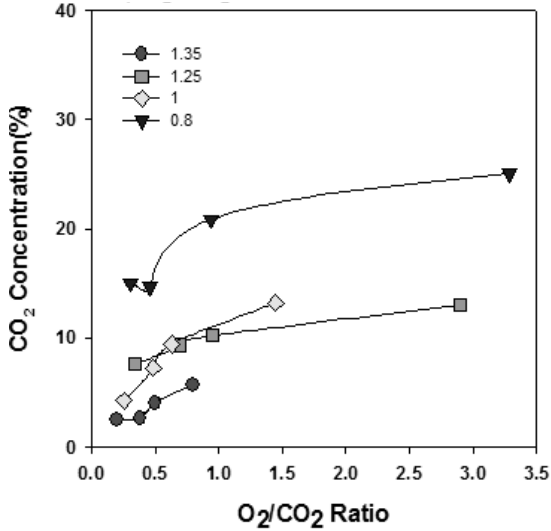


Fig. 7 The effects of O₂/CO₂ ratio on CO₂ conversion for methane reforming reaction over NiO-MgO-CeO₂/Al₂O₃

을 구한 실험결과를 Fig. 7에 나타냈다. 그림에서 보듯이 O₂/CO₂ 비율이 증가할수록 이산화탄소 전환율은 낮아지는 것을 알 수 있는데, 상대적으로 반응가스인 이산화탄소량이 적는데도 불구하고 낮아지는 이유로는 반응가스인 산소가 반응가스인 메탄으로부터 생성된 일산화탄소와의 반응으로 쉽게 이산화탄소로 반응되기 때문에 증가하는 것으로 사료된다. Fig. 6에서도 일산화탄소 생성량이 감소하는 경향과도 비슷한 결과를 보이고 있다. 따라서 이산화탄소 전환율을 높이기 위해서는 R 값을 증가하거나 O₂/CO₂ 비율이 상대적으로 낮은 비율에서 반응실험하는 것이 필요하다.

4.4 최적조건(R=1.35)에서 물량의 영향

앞에서 결과를 통하여 합성가스 생성량과 이산화탄소 전환율의 측면에서 최적의 반응조건은 R 값이 1.35에서 산소량이 30 ml 인 경우로 나타났다. 이를 바탕으로 합성가스 생성량의 증가를 위해 수증기의 양을 액상으로 0.1, 0.15, 0.2 ml로 변화시키면서 개질반응 실험한 결과를 Fig. 8에 나타냈다. 그림에서

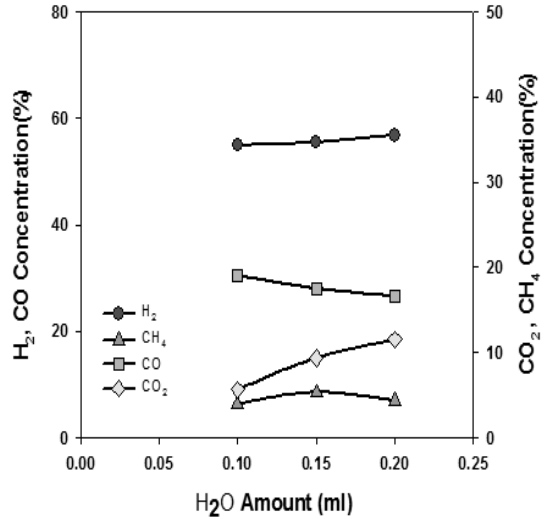


Fig. 8 The effects of syngas synthesis on water amount for methane reforming reaction over NiO-MgO-CeO₂/Al₂O₃

보듯이 물의 양이 증가하면서 수소 생성량은 증가하나 일산화탄소 생성량의 감소와 이산화탄소 전환율도 감소하는 경향이 나타났으며, 이는 수증기 개질반응에 의해 수소 생성량이 증가하는 만큼 생성된 산소에 의해 일산화탄소가 이산화탄소로 전환되어 나타나기 때문인 것으로 보인다.

4.5 최적조건(R=1.35)에서 반응온도의 영향

반응온도를 800, 850, 900°C로 변화하면서 개질반응 실험한 결과를 Fig. 9에 나타냈다. 그림에서 보듯이 온도가 증가하면서 합성가스 수율은 거의 일정하게 나타났으며, 이산화탄소 전환율은 감소하다 증가하며 메탄 전환율은 감소하는 경향을 보이고 있다.

4.6 200시간의 단속 연속운전시험

촉매의 장기 내구성과 활성 개질반응을 측정하기 위해 최적조건인 R 값이 1.35에서 O₂, 30ml와 물 0.1 ml 존재 하에서 반응온도 850°C, 1기압으로 약 200 시간 이상을 반응 실험한 결과를 Fig. 10에 나타냈다.

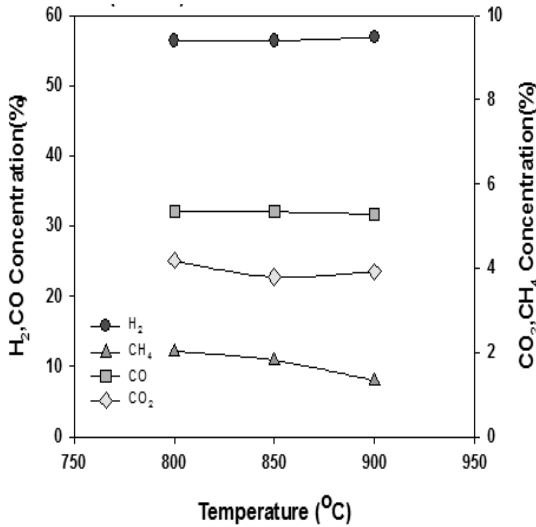


Fig. 9 The effects of syngas synthesis on reaction temperature for reforming reaction over NiO-MgO-CeO₂/Al₂O₃

그림에서 보듯이 합성가스 수율은 약 90%, 메탄 전환율은 약 98%, 이산화탄소 전환율은 약 90% 이상의 결과를 얻었다.

5. 결 론

본 연구에서는 바이오가스의 다양한 농도의 조건에서 촉매 개질반응으로부터 합성가스의 최대 생성량과 이산화탄소와 메탄의 최고 전환율을 얻을 수 있는 최적화 연구를 수행하였다. 바이오가스에서 메탄성분이 40~80%, 이산화탄소는 20~60% 농도를 지니고 있기 때문에 메탄과 이산화탄소의 혼합가스 조성 비율을 변화하면서 이에 따른 합성가스 수율, 메탄과 이산화탄소의 전환율에 미치는 연구를 수행하였으며, 또한 최적의 조건에서 약 200시간 이상의 연속적인 반응으로 얻은 메탄과 이산화탄소 전환율과 합성가스 생성량에 대한 결과는 다음과 같다.

- 1) R값이 증가하면서 합성가스 생성량이 증가하고, 이산화탄소과 메탄 전환율도 증가하는 경향이 나타났다. 특히 R값이 1.35에서 이산화탄소 전환율

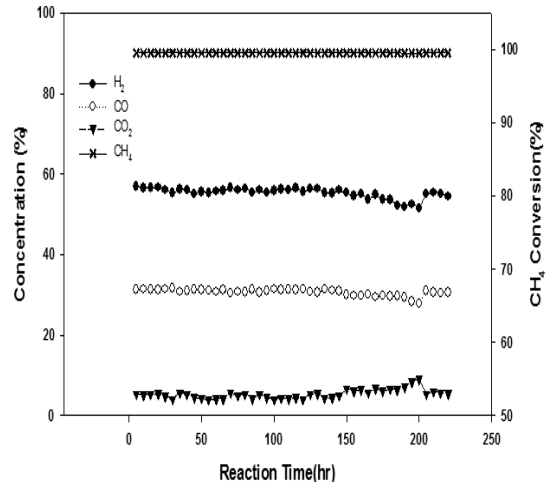


Fig. 10 The long-term test result of methane reforming reaction for 200h over NiO-MgO-CeO₂/Al₂O₃

은 90% 이상, 메탄 전환율은 98% 이상으로 나타나는 결과를 얻었다.

- 2) O₂/CO₂ 비율이 증가할수록 수소량은 거의 일정하게 나타났으나 일산화탄소량은 감소하는 것으로 나타났으며, 수소 생성량의 결과로부터 반응가스인 산소와 이산화탄소가 메탄 분해반응에 거의 영향을 주지 않는 것을 알 수 있다.
- 3) 물의 양이 증가하면서 수소 생성량은 증가하나 일산화탄소 생성량과 이산화탄소 전환율이 감소하는 경향으로 나타났으며, 이는 수증기 개질반응에 의해 발생한 수소와 산소 중에서 산소로부터 일산화탄소의 일부를 이산화탄소로 전환되기 때문인 것으로 사료된다.
- 4) 반응온도를 850°C, 1기압 하에서 약 200시간 이상을 개질반응에서 합성가스 수율은 약 90%, 메탄 전환율은 약 98%, 이산화탄소 전환율은 90% 이상의 결과를 얻었다.

후 기

본 연구는 한국가스공사 연구개발원에서 제공한 합성가스 촉매를 사용하여 연구를 수행하였으며, 중

소기업청 산학연협력 기술개발사업의 “음식물폐기물의 고형연료화를 위한 열수가압탄화 기술 개발”의 과제로 지원된 연구비로 수행되었기에 이에 진심으로 감사를 드립니다.

References

1. J. H. Kim, D. J. Suh, T. J. Park, and K. L. Kim, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 197, 2000, pp. 191-200.
2. J. S. Chang, S. E. Park, and Hakze Chon, *Applied Catalysis A, General*, Vol. 145, 1996, pp. 111-124.
3. V. R. Choudhary, B. S. Uphade, and A. S. Mammam, *Applied Catalysis A : General*, Vol. 168, 1998, pp. 33-46.
4. Hyun-Seong, K. W. Jun, and Y. S. Baek, Highly stable Ni catalyst supported on Ce-ZrO₂ for oxy-steam reforming of methane *Catalysis Letters*, Vol. 74, No. 1-2, 2001. pp. 31-36.
5. MOCIE, “R&D Planning for manufacture of Liquid Fuel from natural gas, 97-E-ID02-P-14, 1998.
6. J. H. Bitter, W. Hally, K. Seeshan, J. G. van Ommen, and J. A. Lercher, *Catalysis Today*, Vol. 29, 1996, pp. 349-353.
7. P. Ferreira-Aparicio, I. Rodriguez-Ramos, J. A. Anderson, and A. Guerrero-Ruiz, *Applied Catalysis A : General*, Vol. 202, 2000, pp. 183-196.
8. Y. Amenomiya, Y. Morikawa, G. Pleizier, and J. Catal. Vol. 46, 1977, p. 431.
9. S. H. Lee, and Y. S. Baek, Tri-reforming of CH₄ using CO₂ for production of synthesis gas to dimethyl ether, *Catalysis Today*. Vol. 87, 2003, pp 133-137.
10. W. I. Cho, Y.S. Baek, Methane reforming reation by CO₂ and steam for the synthesis of syngas, *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society* (2004.12), Vol. 15(4), pp 301-308.
11. The Development for manufacture of synthesis gas catalyst and its molding, KOGAS final report (2012.5).
12. The Development for manufacture of synthesis gas catalyst and its molding, KOGAS final report (2012.5).
13. J. T. Kim, J. s. Lee, J. S. Hong, J. K. Suh, C. H. Lee, and J. M. Lee : “Adsorption Characteristics of CO₂ on Zeolite X/activated Carbon Composite”, *J. of Kor. Ind & Eng. Chem*, Vol. 13, No. 4, 2002, pp. 345-350.
14. M. H. Gerard : “The Microbiology of Anaerobic Digesters”, Wiley Interscience 2003.
15. Akira. T., Tomohiko, T. and Shigeo, G. : *J. Chem Eng. of Japan* 1994.
16. V. R. Choudhary, A. M. Rajput, *Ind. Eng. Chem. Res.* 1996, 35, 3934-3939.