

EFFECT OF THE REDUCTION TEMPERATURE INTO CATALYTIC ACTIVITY OF Ni SUPPORTED BY TiO_2 , Al_2O_3 AND TiO_2/Al_2O_3 FOR CONVERSION CO_2 INTO METHANE

Pengaruh Temperatur Reduksi Terhadap Aktivitas Katalis Ni Dengan Pendukung TiO_2 , Al_2O_3 dan Campuran TiO_2 , Al_2O_3 Pada Reaksi Metanasi CO_2

Hery Haerudin and Wihatmoko Waskitoaji

Pusat Penelitian Kimia - LIPI, Kawasan Puspiptek, Serpong, Tangerang

Usman

Jurusan Kimia, FMIPA, Universitas Haluoleo, Kendari

ABSTRACT

Nickel catalysts, containing 6% (w/w) of nickel, have been prepared using TiO_2 , Al_2O_3 and mixture of $TiO_2-Al_2O_3$ (1:9). The catalysts were used for CO_2 conversion into methane. The characteristics of catalysts were studied by determination of its specific surface area, temperature programmed reaction technique and X-ray diffraction. The specific surface area were varied slightly by different temperature of reduction, namely after reduction at $300^\circ C$ it was 39, 120 and $113\text{ m}^2/g$ and after reduction at $400^\circ C$ it was 42, 135 and $120\text{ m}^2/g$ for 6% nickel catalysts supported on TiO_2 , Al_2O_3 and mixture of $TiO_2-Al_2O_3$ (1:9) respectively. Temperature program reaction studies (TPO and TPR) showed that $NiTiO_x$ species were possibly formed during the pretreatments which has shown by the shift of its peak to the lower temperature on Ni catalyst, that supported on mixture of $TiO_2-Al_2O_3$ compared with catalysts supported on individual TiO_2 or Al_2O_3 . The nickel species on reduced Ni catalysts supported on TiO_2 and on mixture of $TiO_2-Al_2O_3$ could be detected by X-ray diffraction. The catalyst's activities toward CH_4 formation were affected by the reduction temperature. Activity for CH_4 formation was decreased in the following order: $Ni/TiO_2 > Ni/TiO_2:Al_2O_3 > Ni/Al_2O_3$ and $Ni/TiO_2:Al_2O_3 > Ni/TiO_2 > Ni/Al_2O_3$, when catalysts were reduced at $300^\circ C$ or $400^\circ C$ respectively. The CO_2 conversion was decreased in the following order: $Ni/Al_2O_3 > Ni/TiO_2:Al_2O_3 > Ni/TiO_2$ when catalysts were reduced at $300^\circ C$ or $400^\circ C$ respectively.

Keywords: nickel catalyst, carbondioxide, methane

PENDAHULUAN

Logam Nikel yang disangga dengan Al_2O_3 dan TiO_2 diketahui mempunyai aktivitas yang tinggi terhadap reaksi metanasi CO dan CO_2 [1-8]. Bartholomew dan Vance [5] menyatakan bahwa pendukung dapat mempengaruhi adsorpsi dan aktivitas/selektivitas hidrogenasi CO dari nikel. Mereka melaporkan bahwa 3% Ni/TiO_2 mempunyai aktivitas yang tinggi terhadap reaksi metanasi (disosiasi CO dan hidrogenasi karbon) dibandingkan dengan 3% Ni/Al_2O_3 dan 3% Ni/SiO_2 [5]. Sementara itu, Marcellin dan Lester [9] juga melaporkan bahwa pendukung dapat mempengaruhi sifat kemisorpsi katalis, dimana katalis 7% Ni/TiO_2 memperlihatkan fenomena SMSI (*strong metal support interaction*) pada temperatur reduksi $500^\circ C$, sedangkan pada 7% Ni/Al_2O_3 dan 7% Ni/SiO_2 dengan temperatur reduksi yang sama tidak memperlihatkan gejala tersebut [7].

Terjadinya perbedaan pengaruh pendukung terhadap aktivitas katalis karena perbedaan sifat pendukung, terutama reduksibilitas pendukung tersebut dan luas area spesifik. TiO_2 (anatase) mempunyai luas area spesifik lebih kecil yaitu $55\text{ m}^2/g$ dibandingkan dengan $\gamma-Al_2O_3$ yaitu $150\text{ m}^2/g$, namun TiO_2 merupakan oksida yang lebih mudah direduksi menjadi suboksida TiO_x , dibandingkan dengan Al_2O_3 dan SiO_2 [5, 10]. Di samping itu, TiO_2 pada kondisi reduksi bersifat mobil atau bergerak sehingga menutupi sebagian dari permukaan logam Ni [11]. Kondisi ini menurunkan kemisorpsi hidrogen karena hidrogen menurut teradsorpsi pada permukaan nikel [9, 11].

Temperatur kalsinasi dan reduksi sangat berpengaruh terhadap bentuk morfologi dan selanjutnya berpengaruh terhadap aktivitas/selektivitas katalis. Kalsinasi Ni/TiO_2 pada temperatur di bawah $600^\circ C$ di mana NiO sebagai spesies yang dominan dapat 100% tereduksi pada

temperatur 400 °C, sedangkan pada kalsinasi di atas 600 °C, di mana NiTiO₃ sebagai spesies yang dominan, baru tereduksi 100% pada temperatur 600 °C. Laju TOF(H₂) lebih rendah pada katalis dengan fasa nikel yang tidak tereduksi [13]. Di samping itu, jumlah kandungan nikel dapat berpengaruh terhadap reduksibilitas NiO. 7% Ni pada TiO₂ dan Al₂O₃ yang dikalsinasi 450 °C dapat tereduksi sempurna pada temperatur reduksi 300 °C, sedangkan pada 20% Ni dapat tereduksi dengan sempurna pada temperatur 500 °C [9].

Laporan ini bermaksud memperlihatkan pengaruh temperatur reduksi terhadap aktivitas katalis nikel dengan pendukung TiO₂ dan Al₂O₃, serta campuran kedua pendukung tersebut. Dengan menggabungkan sifat reduksibilitas TiO₂ dan permukaan yang luas pada Al₂O₃ diharapkan dapat mempunyai aktivitas metanasi yang lebih besar dibandingkan dengan kedua pendukung asalnya.

METODE PENELITIAN

Preparasi Katalis

Prekursor Ni yang digunakan adalah Ni(NO₃)₂·6H₂O (Merck, p.a.), sedangkan pendukung yang digunakan adalah γ -Al₂O₃ (Merck, p.a.), TiO₂ (Degussa P-25), dan campuran γ -Al₂O₃-TiO₂ (9:1). Katalis dibuat dengan metode impregnasi basah dengan kandungan nikel 6%. Proses impregnasi dilakukan pada temperatur 70 °C. Setelah semua pelarut habis, bubuk impregnasi dikeringkan dalam oven pada temperatur 120 °C selama 16 jam. Pada tahap ini katalis disebut dengan katalis segar. Katalis kemudian dikalsinasi pada temperatur 450 °C selama 4 jam di bawah aliran gas O₂ dengan kecepatan alir 0.5 ml/detik, dan kemudian dilakukan reduksi pada temperatur 400 °C di bawah aliran gas H₂ dengan kecepatan alir 0.5 ml/detik

Karakterisasi

Pada semua tahap perlakuan (pengeringan, kalsinasi, dan reduksi) dianalisis luas permukaan spesifiknya dengan menggunakan metoda BET (*multipoint*) pada Quantasorb (Quantachrome, USA). Sebelum pengukuran katalis diberi perlakuan pengaliran gas He pada temperatur 200 °C selama 20 menit, lalu didinginkan ke temperatur ruang. Untuk mengetahui spesies katalis yang terbentuk selama *pretreatment*, dilakukan penelitian pola difraksi sinar-x pada katalis untuk setiap perlakuan. Bubuk katalis dipadatkan dalam plat sampel XRD X'Pert Phillips, lalu dianalisis. Sudut 2 θ yang diukur adalah 10-80°.

Hidrogenasi CO₂

Uji reaksi metanasi atau hidrogenasi CO₂ dilakukan dengan menggunakan sekitar 50 mg katalis segar dalam reaktor alir RDP 830 (Vinci Technologies, Prancis). Kalsinasi dilakukan *in situ* di bawah aliran gas oksigen dengan kecepatan alir 0.5 mL/detik pada temperatur 450 °C selama 4 jam, dilanjutkan dengan reduksi *in situ* dengan aliran gas hidrogen dengan kecepatan alir 0.5 mL/detik pada temperatur 300 °C atau 400 °C selama 4 jam. Reaksi dilakukan pada temperatur 300 °C selama 1 jam.

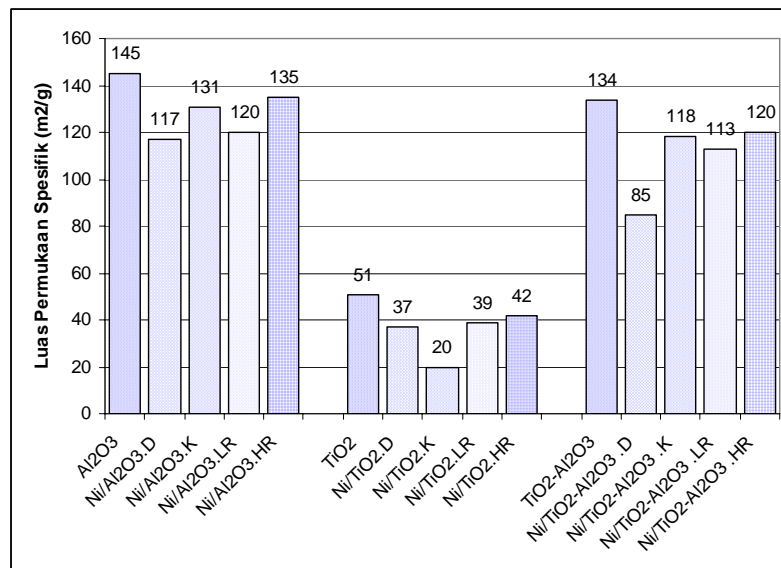
Kondisi reaksi adalah sebagai berikut: perbandingan laju alir gas umpan H₂-CO₂ (4:1), tekanan total 1 atm, laju alir total 1 mL/detik. Kondisi GC adalah sebagai berikut: kolom PPU, panjang 10 m, temperatur kolom 100 °C, tekanan kolom 25 psi, waktu sampling 10 detik dan waktu injeksi 10 μ detik. Gas yang keluar dari reaktor dianalisis dengan kromatografi gas (MicroGC, Hewlett Packard) yang terpasang secara *online* pada reaktor untuk setiap 200 detik selama 1 jam. Waktu retensi untuk masing-masing gas yang keluar adalah 28.90; 30.59; 34.07; 37.50; dan 111.85 untuk gas H₂; CH₄; CO₂; C₂H₆; dan H₂O secara berturut-turut.

Persen konversi CO₂ diperoleh dari perbandingan antara selisih luas area puncak CO₂ dengan luas area puncak CO₂ awal (t = 0 detik), sedangkan laju metana yang terbentuk diperoleh dari kalibrasi kecepatan gas metana (ml/detik) dengan luas area puncak metan. Kemudian dibuat plot konversi CO₂ dan laju metan yang terbentuk terhadap waktu.

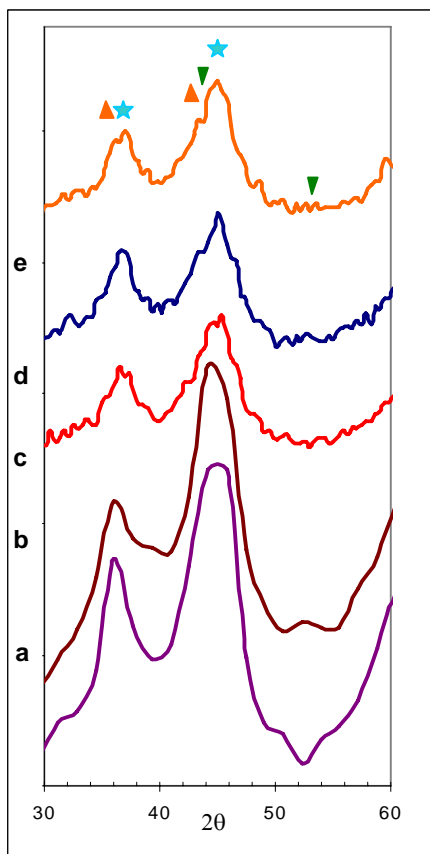
HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakterisasi Katalis

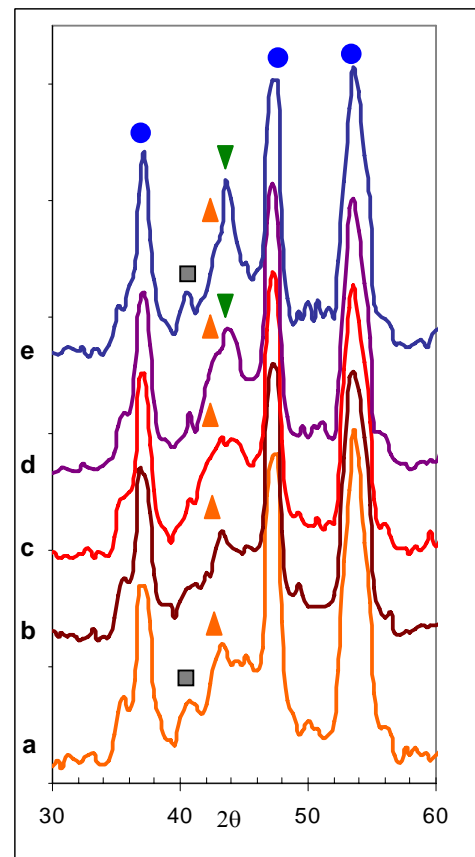
Dari data luas permukaan spesifik katalis (Gambar 1) diketahui bahwa kalsinasi dapat menyebabkan naiknya luas permukaan spesifik katalis segar Ni/Al₂O₃ dan Ni/TiO₂-Al₂O₃, sedangkan pada katalis Ni/TiO₂ kalsinasi menyebabkan turunnya luas permukaan katalis. Setelah reduksi, ketiga jenis katalis mengalami kenaikan luas permukaan spesifiknya, dimana katalis Ni/TiO₂ mengalami kenaikan tertinggi dari semua jenis katalis. Luas permukaan katalis setelah reduksi masih di bawah luas permukaan pendukung murninya. Hal ini menunjukkan adanya penutupan permukaan pendukung oleh partikel nikel. Impregnasi 6% Ni menyebabkan turunnya luas permukaan katalis sebesar 10-13 m²/g dibandingkan dengan pendukung murninya.



Gambar 1 Luas permukaan spesifik katalis Ni (6%) dengan pendukung Al₂O₃, TiO₂ dan campuran Al₂O₃-TiO₂ (9:1)



Gambar 2 Difraksi sinar-X katalis Ni/Al₂O₃. (a) Al₂O₃, (b) Dikeringkan pada 120°C, (c) Dikalsinasi pada 450°C, (d) Direduksi pada 300°C, (e) Direduksi pada 400°C

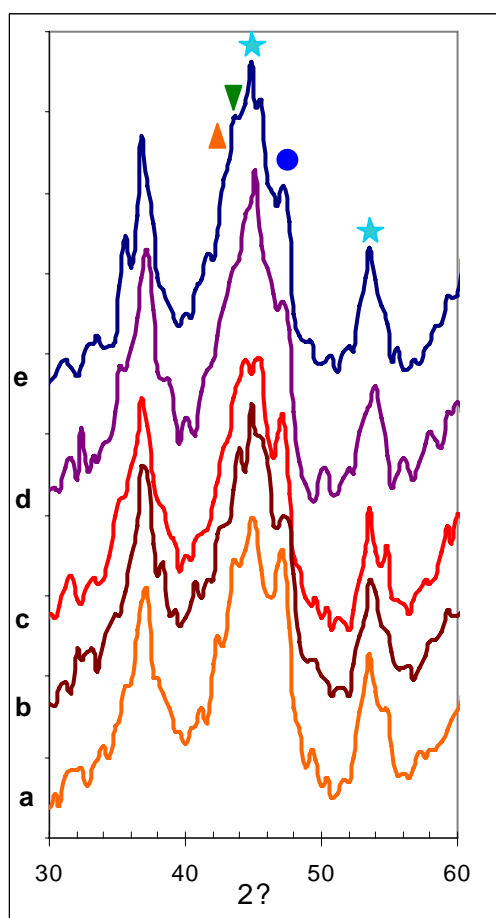


Gambar 3 Difraksi sinar-X katalis Ni/TiO₂. (a) TiO₂, (b) Dikeringkan pada 120°C, (c) Dikalsinasi pada 450°C, (d) Direduksi pada 300°C, (e) Direduksi pada 400°C

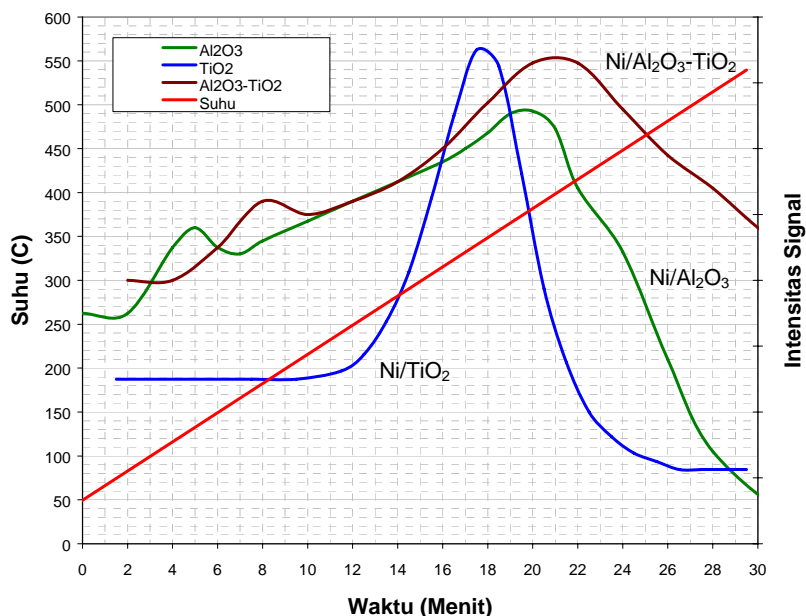
Difraktogram Al_2O_3 (Gambar 2) menunjukkan bahwa jenis kristalnya adalah γ -alumina, sesuai dengan No ASTM 29-0063, karena ditemukannya puncak karakteristik pada daerah $2\theta = 37.6^\circ$, 45.8° , dan 66.8° . Tidak ada puncak baru yang menunjukkan adanya puncak karakteristik NiO dan Ni baik setelah impregnasi Ni, kalsinasi, maupun reduksi (Gambar 2b-d). Tidak munculnya puncak NiO dan Ni setelah kalsinasi dan reduksi, mungkin disebabkan oleh dispersi Ni yang merata pada alumina dan atau ukuran partikel NiO yang relatif kecil [17] serta letak puncak karakteritik yang berhimpitan dengan puncak karakteristik bahan pendukung. Difraktogram TiO_2 (Gambar 3a), memperlihatkan bahwa jenis kristalnya didominasi oleh TiO_2 -anatas (No ASTM 04-0477), di mana puncak karakteristik pada $2\theta = 25.3$, 48.0 , dan 53.9 , dengan sedikit TiO_2 -rutil pada $2\theta = 27.4^\circ$ dan 39.2° (ASTM 34-0180). Identifikasi puncak NiO pada katalis Ni/ TiO_2 setelah kalsinasi (Gambar 3c) agak sulit dilakukan, karena daerah puncak karakteristiknya, yaitu $2\theta = 43.2^\circ$ dan 62.9° ,

berhimpitan dengan puncak TiO_2 . Namun setelah reduksi (Gambar 3d) dijumpai puncak karakteristik untuk Ni pada $2\theta = 51.8^\circ$ untuk Ni [200] (ASTM 04-0850). Hal ini menunjukkan terbentuknya spesies Ni pada permukaan pendukung katalis dengan jumlah yang relatif besar. Difraktogram pendukung TiO_2 - Al_2O_3 (Gambar 4a) menunjukkan gabungan puncak kedua pendukung asalnya (TiO_2 dan Al_2O_3), namun terjadi penumpukan pada daerah-daerah 2θ yang sama. Setelah reduksi ditemukan puncak Ni dengan intensitas yang lebih kecil dibandingkan intensitas puncak Ni pada Ni/ TiO_2 (Gambar 4d).

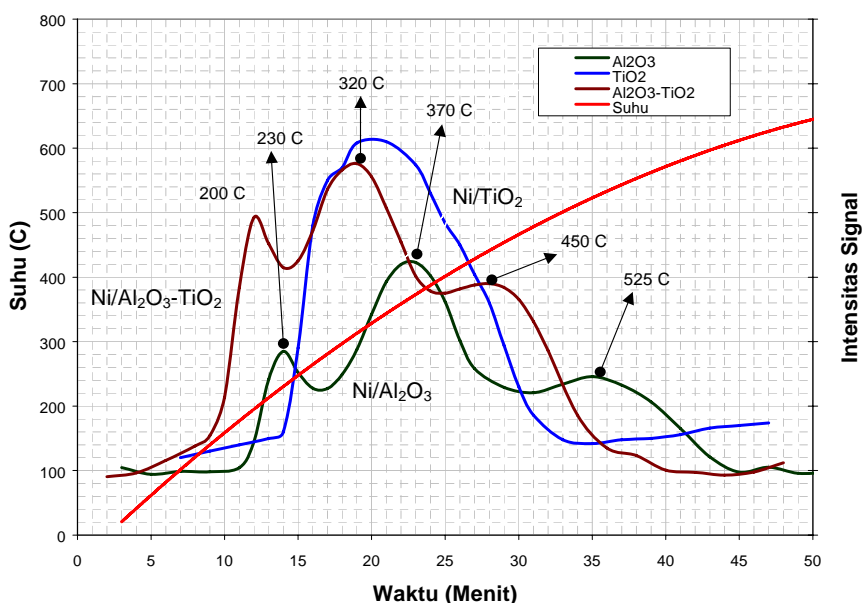
Pengukuran reaksi dengan temperatur terprogram (*temperature programmed oxidation, TPO dan temperature programmed reduction, TPR*) memperlihatkan adanya kesamaan pola kurva TPO pada ketiga jenis katalis yang diperiksa, di mana puncak TPO dari Ni/ TiO_2 berada pada temperatur yang lebih rendah dibanding kedua lainnya (Gambar 5).



Gambar 4 Difraksi sinar-X katalis Ni/ Al_2O_3 - TiO_2 . (a) Al_2O_3 - TiO_2 (9:1), (b) Dikeringkan pada 120°C , (c) Dikalsinasi pada 450°C , (d) Direduksi pada 300°C , (e) Direduksi pada 400°C



Gambar 5 Kurva oksidasi dengan temperatur terprogram (TPO) untuk katalis Ni (6%) pada TiO₂, Al₂O₃ dan campuran TiO₂-Al₂O₃.



Gambar 6 Kurva reduksi dengan temperatur terprogram (TPR) untuk katalis Ni (6%) pada TiO₂, Al₂O₃ dan campuran TiO₂-Al₂O₃.

TPR antara katalis Ni/Al₂O₃-TiO₂ dengan katalis Ni/Al₂O₃ dengan disertai pergeseran puncak-puncak ke temperatur yang lebih rendah pada katalis Ni/Al₂O₃-TiO₂ (Gambar 6). Katalis Ni/TiO₂ sendiri memiliki puncak reduksi pada temperatur sekitar 350°C. Hal ini memperlihatkan bahwa keberadaan TiO₂ pada katalis Ni/Al₂O₃-TiO₂ mengakibatkan terbentuknya spesies Ni yang lebih mudah direduksi dibanding spesies yang terbentuk pada Ni/Al₂O₃. Oleh karena pergeseran ini secara

spesifik diakibatkan oleh adanya TiO₂ maka pada saat kalsinasi diperkirakan terbentuk spesies NiTiO_x yang lebih mudah direduksi dibandingkan spesies yang mungkin terbentuk antara Ni dan Al₂O₃ saja. Spesies NiTiO_x memiliki puncak reduksi pada temperatur sekitar 450-465°C [13, 14].

Pengaruh Temperatur Reduksi pada Metanasi CO₂

Konversi CO₂ menggunakan katalis yang direduksi pada temperatur 300°C (*low temperature*

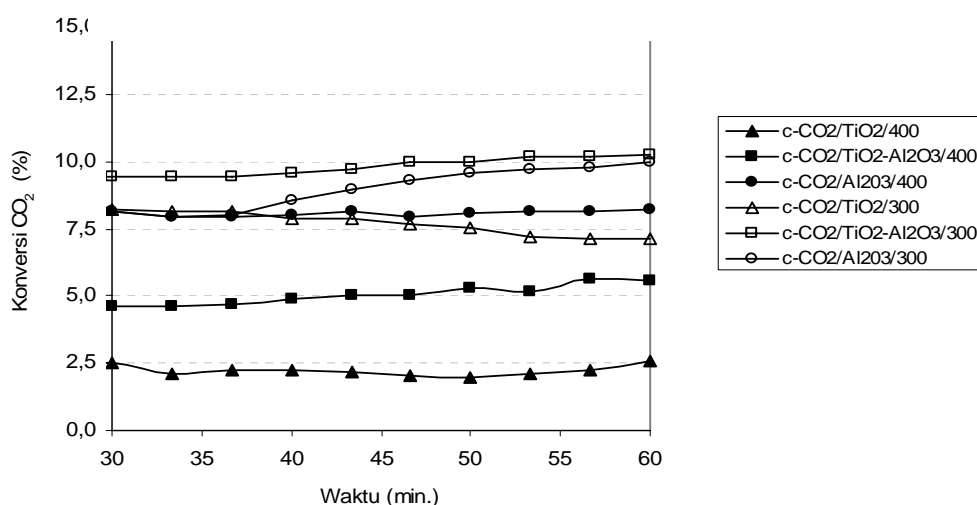
reduction, LTR) lebih tinggi dibanding dengan menggunakan katalis yang direduksi pada temperatur 400°C (*high temperature reduction, HTR*) (Gambar 7). Penurunan aktivitas akibat peningkatan temperatur reduksi ini dengan urutan sebagai berikut yang Ni/TiO₂ (70%) > Ni/TiO₂-Al₂O₃ (44%) > Ni/Al₂O₃ (11%). Peningkatan temperatur reduksi berakibat pada peningkatan pembentukan CH₄ dengan urutan sebagai berikut: Ni/TiO₂-Al₂O₃ (420%) > Ni/Al₂O₃ (250%) > Ni/TiO₂ (38%). Hal ini memperlihatkan bahwa keberadaan campuran TiO₂-Al₂O₃ sebagai penunjang katalis memberikat suatu kondisi yang sama sekali berbeda dari masing-masing pendukung asalnya (TiO₂ dan Al₂O₃).

Reduksi katalis pada 300°C relatif kurang sempurna dibandingkan dengan reduksi pada 400°C [13]. Redispersi logam Ni berlangsung baik pada 400°C, sedangkan partikel NiO tidak seluruhnya tereduksi pada 300°C dan sebagian hanya pecah menjadi cluster yang lebih kecil [15]. Keberadaan NiO ini juga meingkatkan kemampuan adsorpsi CO akan tetapi pelepasannya menjadi semakin sulit [16]. Oleh karena mekanisme pembentukan CH₄ melalui pembentukan CO yang teradsorpsi [2], maka pembentukan CH₄ dari CO akan semakin sulit apabila energi aktifasi untuk desorpsi CO semakin besar. Oleh karena itu meskipun konversi CO₂ pada katalis LTR lebih besar dari katalis HTR, pembentukan CH₄ pada katalis LTR lebih kecil dari pada katalis HTR. Hal ini juga didukung dengan keberadaan spesies logam Ni yang

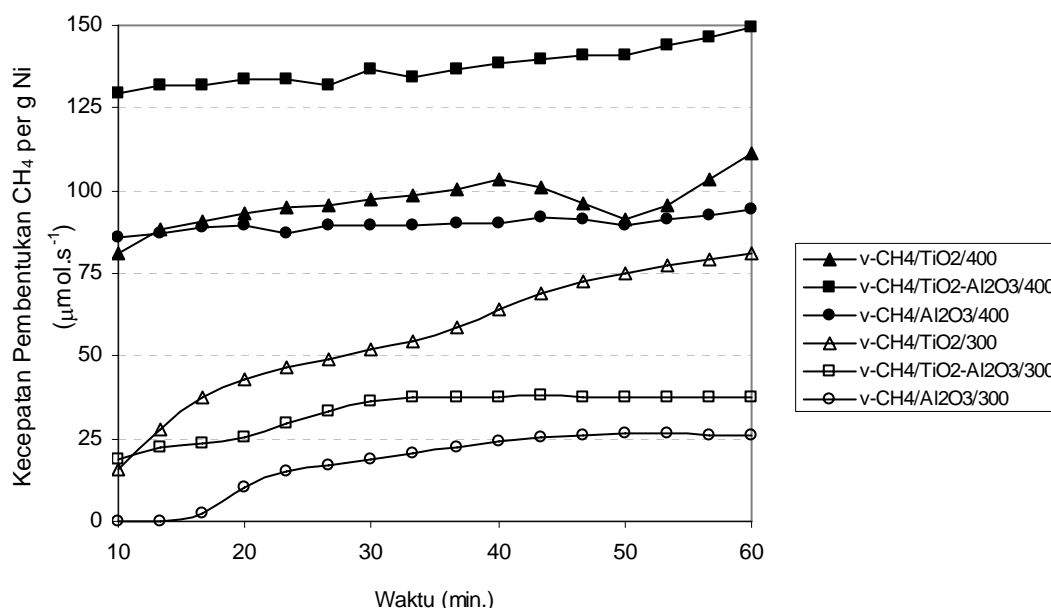
lebih banyak pada katalis HTR, sehingga lebih banyak hidrogen terdisosiasi terbentuk pada katalis ini dan pada akhirnya menguntungkan proses hidrogenasi.

Laju pembentukan metana (Gambar 8) yang tinggi pada Ni/TiO₂(LTR) dibandingkan pada Ni/Al₂O₃(LTR) sama seperti yang dilaporkan oleh Solymosi *et al.* [16] dengan logam Rh (1-5%); Pajonk dan Teichner [11] dengan logam Ni (2.8-3 %); Marcelin and Lester [9] dengan logam Ni (7 dan 20%); dan Bartholomew and Vance [5] dengan logam Ni (3%). Solymosi *et al.* [16] selanjutnya menjelaskan bahwa antara pendukung dan logam terjadi interaksi elektronik, sehingga mempengaruhi ikatan dan reaktivitas spesies kemisorpsi. TiO₂ merupakan semikonduktor tipe N, sehingga interaksi elektronik diharapkan lebih sering terjadi dibandingkan dengan Al₂O₃.

Besarnya jumlah karbon permukaan pada Ni/Al₂O₃ dapat menyebabkan rendahnya laju produksi metana. Bartholomew and Vance [5] menjelaskan bahwa selama hidrogenasi CO terdapat dua jenis carbon yang ada pada permukaan katalis nikel, yaitu karbon-α dan karbon-β. Karbon-α adalah karbon karbidik atau atomik yang mempunyai aktivitas yang sangat tinggi. Karbon ini terbentuk dari disosiasi CO dan merupakan intermediate metanasi CO pada nikel. Karbon-β merupakan karbon grafitik, polimerik, atau polimerisasi karbon-α. Karbon ini kurang reaktif, atau pada kondisi tertentu dapat mendeaktivasi permukaan nikel (*poisoning*).



Gambar 7 Konversi CO₂ pada katalis Ni (6%) pada TiO₂, Al₂O₃ dan campuran TiO₂- Al₂O₃. Temperatur reaksi 300°C dan tekanan 1 atm.



Gambar 8 Laju pembentukan metana pada katalis Ni (6%) pada TiO₂, Al₂O₃ dan campuran TiO₂- Al₂O₃. Temperatur reaksi 300°C dan tekanan 1 atm.

HTR pada katalis dengan pendukung TiO₂ mengakibatkan menurunnya adsorpsi CO [12], sehingga prekursor bagi pembentukan karbon-β menurun pula. Pada katalis Ni/TiO₂-Al₂O₃ mungkin terjadi pembentukan karbon yang lebih sedikit dibandingkan dengan Ni/Al₂O₃, sehingga bisa mencegah deposit karbon yang berlebihan bagi terbentuknya karbon-β, serta mendapatkan kondisi yang optimum untuk metanasi. Demikian pula, munculnya puncak Ni (200) menandakan jumlah Ni pada permukaan katalis Ni/TiO₂-Al₂O₃ lebih besar dibandingkan dengan jumlah Ni pada katalis Ni/Al₂O₃. Ni pada permukaan ini dipercaya merupakan pusat aktif dari reaksi metanasi, baik untuk kemisorpsi hidrogen maupun untuk kemisorpsi CO [12]. Menurut Satterfield [18] pola adsorpsi pada permukaan katalis sangat ditentukan oleh sisi aktif permukaan. Jumlah sisi aktif permukaan dapat bervariasi tergantung spesies serta distribusi logam pada katalis. Masing-masing sisi aktif tersebut mempunyai aktivitas adsorpsi dan desorpsi yang berbeda dan tidak saling mempengaruhi. Sisi yang aktif untuk adsorpsi belum tentu mempunyai aktivitas yang sama dengan desorpsi untuk reaksi tertentu. Karena reaksi dapat terjadi bila spesies karbon yang diadsorpsi dapat terjadi desorpsi disosiatif, dimana desorpsi ini tergantung pada kuat tidaknya ikatan kemisorpsi spesies karbon dengan permukaan katalisnya.

KESIMPULAN

Pendukung dapat mempengaruhi aktivitas katalis logam nikel (6%) terhadap reaksi metanasi CO₂. Reduksi pada temperatur yang berbeda menyebabkan pula perubahan aktivitas dan selektifitas katalis. Perubahan ini kemungkinan sebagai akibat adanya mekanisme lain atau pembentukan gugus lain yang terbentuk sesuai dengan temperatur reduksinya. Dalam hal ini TiO₂ memiliki sifat yang mudah direduksi, sehingga membuka kemungkinan adanya mekanisme yang berbeda dibandingkan pada katalis tanpa TiO₂, baik dalam adsorpsi CO dan prekursor dari CH₄ maupun dalam pembentukan racun katalis. Dengan demikian telah diperlihatkan pengaruh temperatur reduksi terhadap aktifitas dan selektifitas katalis yang menggunakan pendukung yang dapat direduksi, seperti TiO₂.

DAFTAR PUSTAKA

1. McCarty J.G., and Wise, H. 1979, *J. Catal.*, 57, 406-416
2. Maatman R. and Hiemstra, S., 1980, *J. Catal.*, 62, 349-356
3. Vance C.K., and Bartholomew, C.H., 1983, *Appl. Catal.*, 7, 169-177
4. Yip-Wah, C., Xiong, G., and Chiah-Chieh, K., 1984, *J. Catal.*, 85, 237-243

5. Bartholomew C.H., and Vance, C.K., 1985, *J. Catal.*, 91, 78-84.
6. Hayes R.E., Thomas, W.J. and Hayes, K.E. 1985, *J. Catal.*, 92, 312-326
7. Kroll V.C.H., Swaan, H.M., and Mirodatos, C., 1996, *J. Catal.*, 161, 409-422
8. Chang-Wei, H., Yao, J., Hua-Qing, Y., Yu C., and An-Min, T., 1997, *J. Catal.*, 166, 1-7
9. Marcelin G, and Lester, J.E., 1985, *J. Catal.*, 93, 270-278.
10. Haerudin H., Bertel, S., and Kramer, R., 1998, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 94(10), 1481-1487
11. Pajonk G.M., and Teichner S.J., 1986, *Sci. Catal.*, 27, 119-296
12. Hayek K., Kramer, R., and Pall, Z., 1997, *App. Catal. A: General* 162, 1-15
13. Ho S.W., Chi-Yang, C., and Shih-Guan C., 1998, *J. Catal.*, 178, 34-48
14. Damyanova S., Spojakina A., and Jiratova K., 1995, *Appl. Catal. A: General* 125, 257-269
15. Tetsunori, N., Arai, M., and Nishiyama, Y., 1983, *J. Catal.*, 79, 497-500
16. Solymosi F., Erdohelyi, A., and Bansagi, T., 1981, *J. Catal.*, 68, 371-382
17. Marinas, J.M., Campelo, J.M., and Luna, D. 1986, *New Supported Metallic Nickel System, Studies in Surface Science and Catalysis Vol. 27. Catalytic Hydrogenation*, L. Cerveny (ed.), Amsterdam, 411-450
18. Satterfield C.N., 1991, *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*, McGraw-Hill, Inc. New York