

Isomerización esquelética de 1-penteno sobre tamices moleculares SBA-15 modificados con aluminio

Carmen M. López^{1*}, Vanessa Aguilar¹, Virginia Sazo¹, Vanessa Escobar¹
y Caribay Urbina²

¹Centro de Catálisis Petróleo y Petroquímica, ²Centro de Microscopía Electrónica,
Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela. Caracas 1020-A, Venezuela

Recibido: 12-06-08 Aceptado 11-12-09

Resumen

Se estudió la isomerización esquelética de 1-penteno sobre tamices moleculares tipo SBA-15 con aluminio incorporado mediante síntesis directa (AlSBA-15) y por impregnación (Al/SBA-15). Los sólidos fueron preparados con una relación Si/Al nominal de 50 y caracterizados mediante varias técnicas. La reacción fue estudiada entre 250 y 450°C, a presión atmosférica usando N₂ como gas de arrastre y una relación N₂/1-penteno molar de 6,8. Los catalizadores resultaron activos y selectivos para la isomerización esquelética. Se estudió la estabilidad catalítica de AlSBA-15, observando una desactivación lineal y relativamente rápida causada por la deposición de coque. La regeneración del catalizador eliminó el coque depositado sobre el sólido, pero no logró restaurar la actividad catalítica. Los valores de energía de activación aparente de la reacción fueron de 27,3 Kcal/mol para AlSBA-15 y de 16,6 kcal/mol para Al/SBA-15.

Palabras clave: AlSBA-15; 1-penteno; tamices moleculares; isomerización esquelética; sólidos mesoporosos.

1-Pentene isomerization over SBA-15 molecular sieves modified with aluminium

Abstract

Skeletal isomerization of 1-pentene was carried out over SBA-15 molecular sieves with aluminium incorporated by direct synthesis (AlSBA-15) and impregnation (Al/SBA-15). The solids were prepared with a molar ratio Si/Al 50 and characterized by several techniques. The reaction was studied between 250 and 450°C, under atmospheric pressure using N₂ as a carrier gas and a molar ratio N₂/1-pentene of 6.8. The catalysts showed a good activity and selectivity to the skeletal isomerization. The catalytic stability was studied for AlSBA-15, a rapid and lineal deactivation was observed caused by coke deposition. The regeneration of the catalyst removed the coke but the catalytic activity was not restored. The apparent activation energy values were 27.3 Kcal/mol for AlSBA-15 and 16.6 kcal/mol for Al/SBA-15.

Key words: AlSBA-15; 1-pentene; molecular sieves; skeletal isomerization; mesoporous solids.

* Autor para la correspondencia: carmen.lopez@ciens.ucv.ve

Introducción

En los últimos años, las regulaciones ambientales han restringido el contenido de olefinas en la gasolina a 18% en volumen y se espera una mayor restricción en el futuro, ya que las olefinas promueven la formación de gomas en los motores que obstruyen los inyectores, y originan emisiones de hidrocarburos que forman ozono. En muchas naftas provenientes de craqueo catalítico, el contenido de olefinas es de un 40%, particularmente C₅⁼ y C₆⁼, con un contenido de olefinas lineales de 30%. Ya que estas olefinas deben ser removidas de la gasolina, esto crea un excedente de estas corrientes surgiendo entonces la necesidad de utilizarlas para la obtención de productos de mayor valor (1, 2). Entre las posibles alternativas para la valorización de las corrientes de C₅ olefinicas, está la isomerización esqueletal de n-pentenos en iso-pentenos. Las iso-olefinas son materiales de partida para la formación de los alquilatos empleados en las gasolinas reformuladas. Al ser devueltas las corrientes C₅ a las gasolinas como alquilatos, se estaría compensando la pérdida en volumen que implica su remoción de las mismas.

Existen seis isómeros de pentenos. La conversión entre el cis y el trans 2-penteno se conoce como isomerización geométrica, mientras que aquella entre 1-penteno y el 2-penteno es llamada isomerización de posición o migración de doble enlace. Estos tres isómeros no son ramificados y son conocidos como n-pentenos. La conversión de los n-pentenos a los iso-pentenos: 2-metil-1-buteno (2M1B), 2-metil-2-buteno (2M2B) o 3-metil-1-buteno (3M1B), que son isómeros ramificados, es conocida como isomerización esqueletal. Maürer (3), reportó que la formación de los isómeros 2M1B y 2M2B está favorecida termodinámicamente sobre un amplio intervalo de temperatura y sus fracciones molares de equilibrio se incrementan al disminuir la temperatura.

Para los n-pentenos y los alquenos superiores se ha establecido que la isomeriza-

ción esqueletal sobre zeolitas ocurre por una ruta unimolecular, con un intermedio alcoxy y un anillo ciclopropano (4). Además de la isomerización, pueden ocurrir reacciones colaterales de oligomerización, craqueo, transferencia de hidruro y formación de coque. Se ha reportado que los sitios ácidos fuertes catalizan la oligomerización seguida de craqueo, mientras que los sitios moderados promueven la isomerización esqueletal (5). Un segundo requisito para una alta selectividad a la isomerización parece ser el tamaño de los poros del catalizador, resultando más adecuados los tamices moleculares con diámetros de poro entre 4 y 5,5 Å, los cuales fueron clasificados como poros medio (6). Sin embargo, se ha encontrado que catalizadores mesoporosos tipo MCM-41 han sido activos y selectivos para la formación de iso-buteno (7).

En nuestro laboratorio hemos realizado trabajos sobre la isomerización esqueletal de 1-penteno usando SAPO-11, zeolita Beta y AlMCM-41 como catalizadores, encontrando buena actividad y selectividad en las condiciones de reacción usadas (8, 9). En el presente trabajo, se extiende el estudio de esta reacción a sólidos mesoporosos tipo SBA-15 con aluminio, incorporado mediante síntesis directa y por impregnación del material silícico SBA-15, para una relación Si/Al nominal de 50.

Parte experimental

El soporte silícico SBA-15 fue sintetizado usando el co-polímero de tres bloques denominado Pluronic 20 (Aldrich) como surfactante y tetraetilortosilicato, TEOS, (Aldrich) como fuente de silicio. La síntesis fue realizada de manera similar a la reportada por Y. Wang y colaboradores (10), con algunas modificaciones, partiendo de una mezcla de síntesis con la siguiente composición: SiO₂:6HCl:144H₂O:0,0117Pluronic. En una experiencia típica, 6 g de Pluronic fueron disueltos en 80 mL de agua destilada y dejados bajo agitación a 40°C por 24 h. El pH de la solución fue ajustado a cero em-

pleando HCl concentrado, para luego añadir gota a gota 13 g de TEOS y ajustar el pH a 1,5 empleando una solución de NH_4OH de 2M. La mezcla fue mantenida bajo agitación a 90°C por 48 h. Al finalizar este tiempo, el sólido fue separado por filtración, lavado con agua destilada hasta pH neutro, secado a 70°C por 24 h y finalmente usando una velocidad de calentamiento $1^\circ\text{C}/\text{min}$, calcinado a 540°C bajo flujo de aire por 8 h, a fin de eliminar el Pluronic usado en la síntesis.

Para la preparación por síntesis directa del sólido AlSBA-15 (50) con una relación Si/Al nominal de 50, se usó una metodología similar a la descrita arriba para SBA-15, incorporando la fuente de aluminio después de la fase final de preparación de SBA-15. Se utilizó una solución de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ añadida gota a gota en cantidad suficiente para alcanzar la relación Si/Al de 50. Luego de añadir la solución con Al, se ajustó el valor del pH a 1,5 y se mantuvo la mezcla bajo agitación a 90°C por 48 h más. Al finalizar este tiempo, el sólido fue recuperado siguiendo el mismo procedimiento usado para SBA-15. La impregnación o incorporación del aluminio en el soporte silíceo SBA-15, se realizó según el método de impregnación húmeda con exceso de solución. Se utilizó una solución de nitrato de aluminio como fuente de Al. El sólido silíceo SBA-15 calcinado fue tratado con suficiente cantidad de solución para lograr la relación Si/Al de 50, denominado Al/SBA-15(50).

Los sólidos calcinados fueron caracterizados por adsorción de nitrógeno y microscopía electrónica de transmisión (MET). Las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno fueron medidas a 77 K en un equipo Micromeritics ASAP 2010, desgasificando las muestras a 300°C y a una presión menor a 101,3 Pa por 16 h. El área específica (AE) fue determinada por el método BET y la distribución de tamaños de poro y el diámetro promedio de poro fueron determinados a partir del análisis de la rama de desorción por el método BJH, ambos métodos disponi-

bles en el software del aparato. La determinación de la acidez de los sólidos con Al, fue realizada mediante termodesorción programada de amoníaco (TPDA) en un equipo Micromeritics TPD/TPR 2900.

La transformación del 1-penteno fue realizada en un sistema de flujo continuo con reactor de lecho fijo a presión atmosférica, usando N_2 como gas de arrastre y una relación $\text{N}_2/1\text{-penteno}$ molar de 6,8, comenzando a 250°C y luego con incrementos de temperatura de 50°C hasta llegar a 450°C , empleando una velocidad espacial horaria en peso (VEHP) de $5,1 \text{ h}^{-1}$ (0,1 g de catalizador). Para la determinación de la energía de activación se realizaron experiencias entre 250 y 300°C , variando la VEHP con el fin de mantener la conversión a un valor igual o menor a 10%. En el estudio de la estabilidad catalítica se seleccionó el catalizador AlSBA-15(50) para realizar la reacción a 350°C , VEHP de $5,1 \text{ h}^{-1}$ y $\text{N}_2/1\text{-penteno}$ molar de 6,8. En esta prueba, el tiempo de uso del catalizador fue prolongado hasta observar una disminución importante en la conversión de 1-penteno. Al ocurrir esto, el catalizador fue regenerado bajo adición controlada de un flujo de aire a fin de eliminar el coque formado, para realizar de nuevo la reacción bajo iguales condiciones. La determinación de la conversión de 1-penteno fue realizada incluyendo los productos cis y trans junto con el reactivo 1-penteno, debido a que se ha reportado que la isomerización de doble enlace es una reacción fácil y rápida (11, 12). Los resultados de las pruebas catalíticas son expresados en base a la conversión (X) y el rendimiento a iso-pentenos (R_{isoC_5}), tomados como la suma de los isómeros ramificados 2M1B, 2M2B y 3M1B. El resto de los productos estuvo constituido por: productos menores de C_5 ($<\text{C}_5$), mayores de C_5 ($>\text{C}_5$) y saturados como pentano e iso-pentano ($\text{C}_{5\text{sat}}$). En todos los casos, la proporción de estos últimos productos fue menor de 1%.

Resultados y discusión

Las isotermas de adsorción-desorción de N_2 y las micrografías de los sólidos tomadas mediante MET mostradas en las figuras 1 y 2, indican que se obtuvo el tamiz molecular mesoporoso tipo SBA-15. En la tabla 1, se presentan las características texturales de los sólidos preparados, y en la tabla 2, los valores de acidez determinados mediante TPDA. Los valores de área específica (AE) de SBA-15 y AISBA-15(50), concuerdan con lo reportado en la bibliografía (10). La impregnación con Al produjo una disminución importante en el AE de SBA-15, sugiriendo la incorporación de Al posiblemente como óxido fuera de la estructura porosa del sólido y posible pérdida de la estructura. Esto último puede originar el mayor tamaño de poro obtenido con el sólido impregnado. La relación Si/Al determinada mediante análisis químico concuerda con la relación nominal de 50 establecida para las preparaciones.

La cantidad y la fuerza de los sitios ácidos fueron determinadas mediante TPDA; la temperatura de los picos de desorción, indicada entre paréntesis en la tabla 2, fue usada para caracterizar la fuerza de los sitios ácidos. La deconvolución de los perfiles de TPDA permitió distinguir diferentes tipos de sitios ácidos, de acuerdo a la clasificación

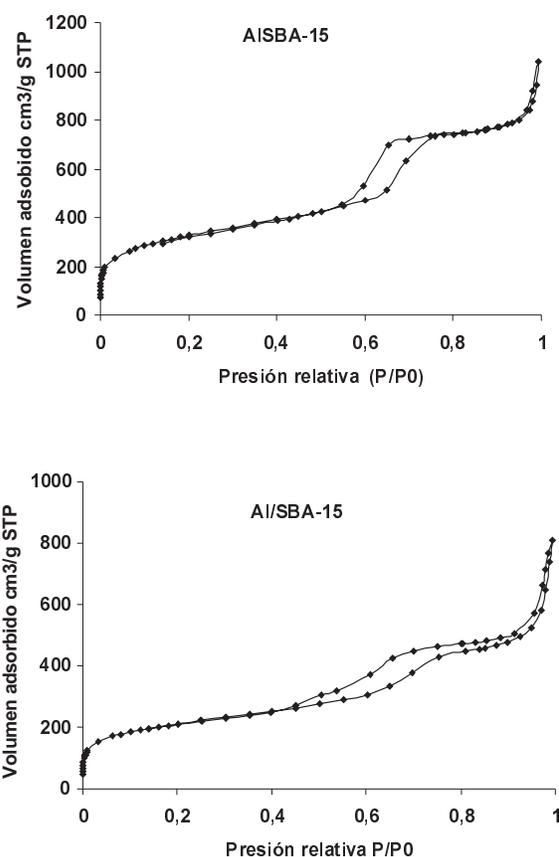


Figura 2. Isotermas de adsorción y desorción de N_2 de los sólidos AISBA-15 y Al/SBA-15.

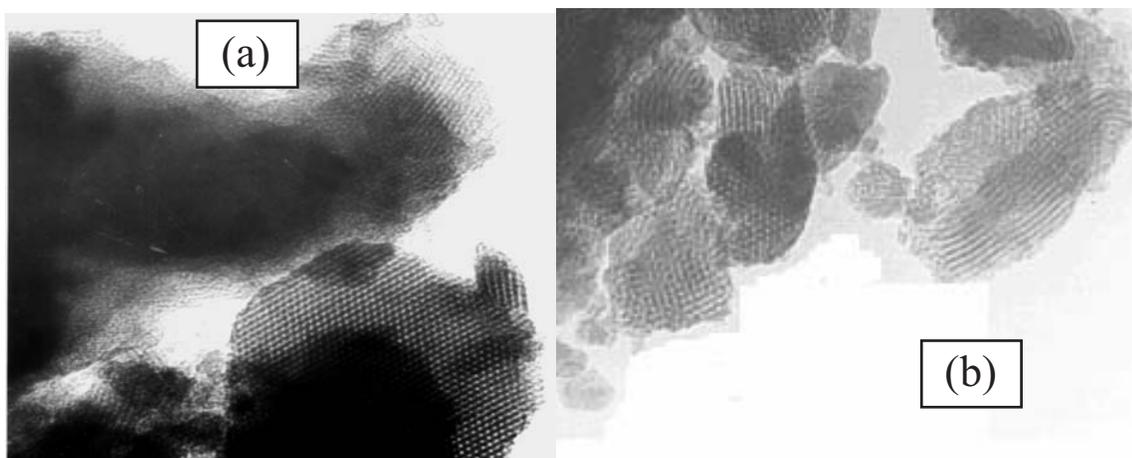


Figura 1. Imágenes de MET de (a) SBA-15 y (b) AISBA-15.

Tabla 1
Principales características de los sólidos tipo SBA-15 preparados

Sólido	Si/Al	Características texturales		
		(AE) _{BET} (m ² /g)	Volumen de poros (cm ³ /g)	Diámetro promedio de poros (Å)
SBA-15	-	834	0.80	46
AlSBA-15(50)	52	759	1.58	63
Al/SBA-15(50)	48	432	1.23	75

Tabla 2
Análisis de acidez por TPDA de los sólidos SBA-15 con aluminio

Sólido	Acidez (mmolNH ₃ /g)*				
	Acidez total	Máximo 1	Máximo 2	Máximo 3	Máximo 4
AlSBA-15(50)	0.19	0.01(166°C)	-	0.11(351°C)	0.08(580°C)
Al/SBA-15(50)	0.40	0.08(165°C)	0.14(232°C)	0.13(357°C)	0.06(575°C)

*Las temperaturas indicadas entre paréntesis corresponden a los máximos de desorción.

propuesta por Sakthivel y colaboradores (13). Esta clasificación define un primer tipo de sitios denominado como (i), entre 147 y 167°C, atribuido a grupos hidroxilos superficiales (sitios ácidos débiles), los sitios tipo (ii) y (iii) para los intervalos entre 177-207°C y 267-327°C, respectivamente, fueron atribuidos a sitios ácidos Brønsted moderados y fuertes. Un cuarto máximo entre 377 y 427°C (sitio iv) fue atribuido a sitios ácidos Lewis débiles (pico (iv), y un último máximo a temperaturas mayores de 477°C, designado como tipo (v), atribuido a sitios ácidos Lewis fuertes. De acuerdo a esta clasificación, según los datos de la tabla 2, la incorporación de aluminio en SBA-15 origina sitios ácidos Brønsted moderados y fuertes, tanto por síntesis directa como por impregnación. La concentración de sitios ácidos generados por este último método es mayor. Tomando en cuenta que el contenido de Al en ambos sólidos es similar, se puede decir que la incorporación de Al es más efectiva en el sólido impregnado, desde el punto de vista de generación de acidez. En ambos sólidos hay una proporción similar de sitios tipo (i) y (v).

En la figura 3 se muestran los resultados de las pruebas catalíticas entre 250 y

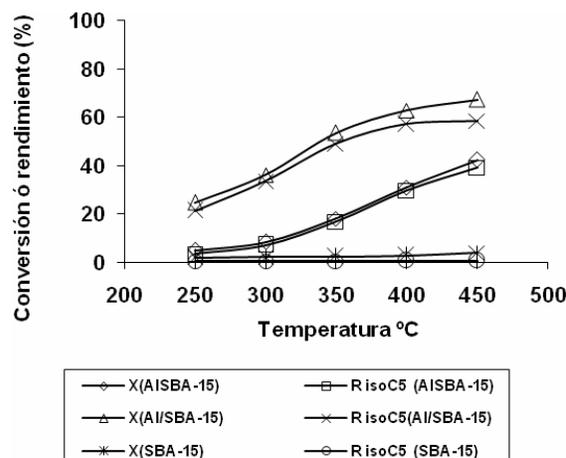


Figura 3. Conversión (X) y rendimiento a isopentenos (R_{isoC5}) en los sólidos preparados.

450°C, para los sólidos con Al y el soporte silícico. En primer lugar puede observarse que la conversión obtenida con el sólido SBA-15 fue muy baja en todo el intervalo de temperatura estudiado. Al incorporar aluminio, se obtuvieron sólidos más activos y selectivos para la isomerización esquelética de 1-penteno, con aumento de la conversión al aumentar la temperatura de reacción,

manteniendo una alta selectividad a la isomerización esqueletal, ya que los productos mayoritarios fueron los isómeros esqueletales. El sólido impregnado resultó más activo debido a su mayor concentración de sitios ácidos Brønsted, tal como se muestra en la tabla 2. A pesar del tamaño de poro grande de los sólidos, las reacciones de oligomerización de olefinas seguidas de craqueo, para dar productos menores de C_5 , están minimizadas probablemente por un efectos de la acidez de los sólidos, en cuanto a la fuerza o la concentración de los sitios ácidos.

El aumento de la conversión con la temperatura fue más significativo a las menores temperaturas. A temperaturas entre 400 y 450°C, hay mayor probabilidad de control termodinámico y en estas condiciones la variación de la conversión con la temperatura es menor. La distribución normalizada de pentenos a 300 y 450°C para los sólidos con Al, comparada con la distribución normalizada en el equilibrio reportada por Maurer (3), mostrada en la figura 4, está de acuerdo con la idea anterior, ya que como se puede observar en la figura, la distribución de pentenos a 300°C es diferente a la del equilibrio, mientras que a 450°C, las distribuciones para ambos catalizadores con alu-

minio, se hacen más similares con la reportada para el equilibrio termodinámico.

Para la determinación de la Energía de Activación, se realizaron experiencias a VEHP variable (cambiando la masa de catalizador), a fin de tratar de mantener la conversión constante y menor de 10%. En la tabla 3, se indican la temperatura y VEHP utilizadas, así como la conversión y el Rendimiento a iso-pentenos promedio logrados. Estas experiencias se realizaron a temperatura constante con 2 horas de reacción. Para el catalizador AISBA-15(50) fue posible mantener la conversión en el valor deseado, sin embargo, para el catalizador Al/SBA-15(50) a 300°C, la conversión estuvo por encima del 10% deseado, debido probablemente a la mayor acidez del sólido.

En la figura 5 se muestra el gráfico tipo Arrhenius usado para la determinación de la energía de activación aparente de la isomerización esqueletal de 1-penteno, a partir del cálculo de la velocidad de transformación de 1-penteno a los iso-pentenos. A partir de las pendientes de las rectas obtenidas, el valor de la energía de activación aparente con el catalizador AISBA-15(50) fue de 27,3 kcal/mol y de 16,6 kcal/mol con el catalizador Al/SBA-15. Estos valores de energía de

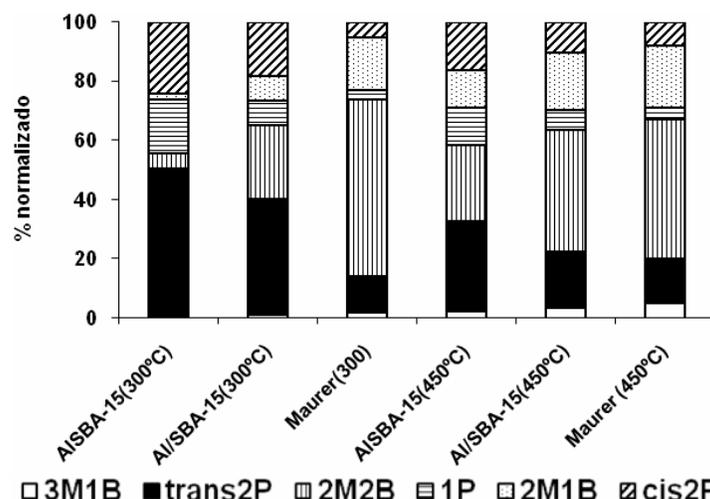


Figura 4. Distribución normalizada de pentenos a 300 y 400°C para los sólidos AISBA-15 y Al/SBA-15, comparada con la correspondiente al equilibrio termodinámico.

Tabla 3
Pruebas catalíticas para la determinación de la energía de activación

Catalizador	T de reacción °C	VEHP h ⁻¹	X(%)	R _{isoC5}
AlSBA-15	250	3,4	7	80
	280	14	9	98
	300	25	7	98
Al/SBA-15	250	12,6	9	90
	280	15,0	10	92
	300	18,0	15	95

activación resultaron mayores en comparación a los reportados por Y. Guo (14, 15), para la isomerización de 1-penteno a cis-2-penteno, determinada mediante métodos teóricos basados en la teoría funcional de la densidad, quienes obtienen una energía de activación aparente de 11,7 kcal/mol. Este resultado está de acuerdo con la mayor exigencia de la isomerización esquelética en relación a la isomerización de doble enlace. Por otra parte, los valores de energía de activación resultaron similares a los reportados por Slomkiewicz (16) para la isomerización de 1-penteno a trans-2-penteno sobre amberlita 15 (21,3 kcal/mol). Este resultado sugiere que los sólidos SBA-15 con aluminio, son catalizadores más efectivos para la isomerización de olefinas.

En muchas reacciones de hidrocarburos sobre catalizadores ácidos puede ocurrir una desactivación significativa del catalizador. Particularmente, la isomerización esquelética de olefinas es un ejemplo de este tipo de reacciones (12). En la literatura se han reportado una variedad de aproximaciones empíricas para describir la desactivación de los catalizadores (17, 18). El punto principal es establecer la dependencia de la actividad del catalizador con el tiempo de reacción del mismo, lo cual puede hacerse siguiendo la evolución de la conversión con el tiempo bajo determinadas condiciones de reacción. La desactivación de los catalizadores puede ocurrir por diferentes causas, la más común en las reacciones de hidrocar-

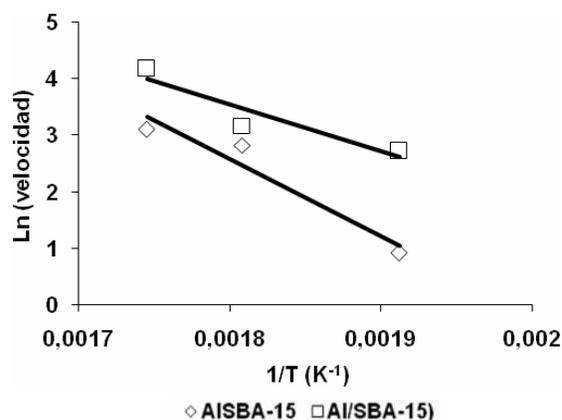


Figura 5. Gráfico tipo Arrhenius para la determinación de la energía de activación.

buros es la formación de material carbonáceo denominado coque, depositado sobre la superficie del sólido. La regeneración del catalizador en corriente de aire a altas temperaturas (500°C) elimina el coque mediante la combustión del material. Si este proceso de regeneración no altera las propiedades iniciales del sólido, este puede recuperar totalmente sus propiedades catalíticas.

Para el estudio de estabilidad catalítica del catalizador AlSBA-15(50) se realizó una experiencia a temperatura fija de 350°C, velocidad espacial de 5,1 h⁻¹, prolongando el tiempo de uso del catalizador hasta observar una desactivación apreciable, que en este caso consistió de una disminución de la conversión de 45 a 10%. En la figura 6 se muestra la variación de la conversión y del

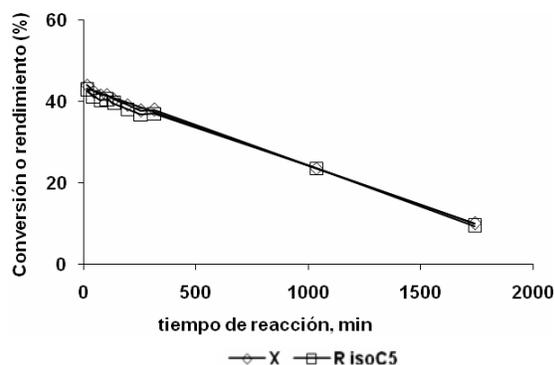


Figura 6. Conversión y rendimiento a iso-pentenos de la prueba de estabilidad con AISBA-15.

rendimiento a iso-pentenos con el tiempo de corrida bajo las condiciones de reacción usadas. En esta figura se puede observar un comportamiento bastante lineal de ambas variables con el tiempo de corrida. Además puede verse que la desactivación no afecta la selectividad hacia los isómeros esquelatales. A partir de las conversiones a un tiempo t y al tiempo inicial se puede definir la actividad normalizada del catalizador como:

$$a(t) = \frac{X(t)}{X(t_0)} \quad [1]$$

La dependencia de $a(t)$ con el tiempo de corrida fue bien descrita por la ecuación de una recta, dada por la ecuación [2]

$$a(t) = 0,985 - 0,0004t \quad [2]$$

Se pudo comprobar la desactivación por deposición de coque a través del oscurecimiento del catalizador, ya que después de 30 horas de uso, el catalizador inicialmente blanco, estaba completamente negro. Al llegar a este tiempo, se realizó la regeneración a 500°C, inicialmente con flujo de N_2 y luego se fue sustituyendo gradualmente por aire, hasta llegar a tener solo aire permaneciendo a 500°C por 6 horas. El objetivo del procedimiento anterior fue tener una regeneración en condiciones controladas. Al finalizar la

regeneración, se pudo constatar que el catalizador recuperó su color blanco original. Además se determinó que no hubo una variación apreciable del AE del sólido, la cual se mantuvo en 690 m^2/g . Sin embargo, al realizar la reacción con el sólido regenerado, bajo iguales condiciones a las usadas con el catalizador fresco, se obtuvo solo 2% de conversión. Este resultado indica que el sólido sufre una desactivación irreversible, posiblemente debido a la pérdida de sitios ácidos por modificación del aluminio estructural durante el proceso de regeneración.

Conclusiones

Los métodos empleados para la preparación de los sólidos SBA-15 con aluminio, tanto por síntesis directa como por impregnación, permiten la incorporación de aluminio en forma efectiva para la generación de acidez Brønsted, resultando sólidos activos y selectivos para la isomerización esquelatale de 1-penteno. A temperaturas mayores de 400°C, hay tendencia hacia el control termodinámico de la reacción. Los valores determinados de la energía de activación aparente fueron iguales a 27,3 y 16,6 kcal/mol para los sólidos AISBA-15 y Al/SBA-15 respectivamente.

En la prueba de estabilidad catalítica con el sólido AISBA-15 mostró una desactivación progresiva y un comportamiento lineal con el tiempo de uso del catalizador, con alta selectividad a los isómeros esquelatales. La desactivación ocurrió principalmente por formación de coque. La regeneración produjo una modificación importante en el sólido, ya que no recuperó sus propiedades catalíticas después de este proceso.

Agradecimientos

Este trabajo fue financiado por el CDCH de la UCV bajo los proyectos de grupo 03-12-5419/2006 y 03-00-5738/2007.

Referencias bibliográficas

1. COLETO I., ROLDÁN R., JIMENEZ C., GOMEZ J., ROMERO F. **Fuel** 86(7-8): 1000-1007. 2007.
2. VISWANADHAM N., NEGI B., SUNDARAM M., SAIRAM B., AGARWAL A. **Fuel** 86(9): 1290-1297. 2007.
3. MAURER T., KRAUSHAAR-CZARNETZKI B. **J Catal** 187(1): 202-208. 1999.
4. DEMUTH T., ROZANSKA X., BENCO L., HAFNER J., VAN SANTEN R., TOULHOAT H. **J Catal** 214(1): 68-77. 2003.
5. HOCHTL M., JENTYS A., VINEK H. **Appl Catal A Gen** 207(1-2): 397-405. 2001.
6. FOTTINGER K., KINGER G., VINEK H. **Appl Catal A Gen** 249(2): 205-212. 2003.
7. SEO G., KIM NA-H., LEE Y-H, KIM J-H. **Catal Lett** 57(4): 209-215, 1999.
8. GONZALEZ E., GUILLEN Y., LOPEZ C.M, **Ciencia** 14(3): 347-356, 2006.
9. LÓPEZ C., RAMIREZ L., SAZO V., ESCOBAR V., **Appl Catal A Gen** 340(1): 1-6. 2008.
10. WANG Y., NOGUCHI M., TAKAHASHI Y., OHTSUKA Y., **Catal Today** 68(1-3): 3-10. 2001.
11. NIEMINEN V., KUMAR N., HEIKKILA T., LAINE E., VILLEGAS J., SALMI T., YU MURZIN D. **Appl Catal A Gen** 259(13): 227-234. 2004.
12. SANDELIN F., SALMI T, YU MURZIN D, **Chem Eng Sci** 61(4): 1157-1166. 2006.
13. SAKTHIVEL A., DAPURKAR S., GUPTA N., KULSHRESHTHA S., SELVAM P. **Micropor Mesopor Mater** 65(2-3):177-187. 2003.
14. GUO Y., PU M., LIU L., LI H., CHEN B. **Comput Mater Sci** 42(2): 179-185. 2008.
15. GUO Y., PU M., LI H., LIU L., CHEN B. **Mater Chem Phys** 106(2-3): 394-398. 2007.
16. SLOMKIEWICZ P., P. M. Slomkiewicz; **Appl Catal A Gen** 301(2): 232-240. 2006.
17. FROMENT G. **Appl Catal A Gen** 212(1-2): 117-128.2001.
18. GUISET M., COSTA L., RIBEIRO F., **J Mol Catal A Chem** 305 (1-2):69-83. 2009.