

Evaluación de tamices moleculares con micro y mesoporosidad en reacciones de catálisis ácida

Evaluation of micro and mesoporous molecular sieves in acid-catalyzed reactions

MARIBEL RODRÍGUEZ, VIRGINIA SAZO, PEDRO PÉREZ, CARMEN M. LÓPEZ*

*Facultad de Ciencias, Centro de Catálisis, Escuela de Química; Universidad Central de Venezuela.
Apartado 47102, Caracas 1020-A, Venezuela.
E-mail: carmen.lopez@ciens.ucv.ve*

RESUMEN

En el presente trabajo se sintetizaron la zeolita ZSM-5, el tamiz molecular mesoporoso AIMCM-41 y un material combinado ZSM-5-AIMCM-41, los cuales fueron caracterizados por diferentes técnicas y evaluados catalíticamente en la transformación de n-hexano, 3-metil pentano y 1-buteno. El comportamiento del sólido combinado fue comparado con las fases micro y mesoporosa y con una mezcla mecánica con una proporción 1:1 en peso de estas fases. Las reacciones fueron realizadas entre 470 y 500 °C, en un sistema continuo con un reactor de lecho fijo. La caracterización de los sólidos mostró que se obtuvieron las fases ZSM-5 y AIMCM-41 con las propiedades esperadas. El material combinado presentó características particulares que indican su naturaleza micro-mesoporosa, tales como la isoterma de adsorción característica. Los resultados de la conversión de alcanos arrojaron valores del índice de restricción mayores a 1 para la zeolita y la mezcla mecánica y menores de 1 para los sólidos combinado y AIMCM-41, indicando diferentes características estructurales de los sólidos. Todos los sólidos fueron activos en la reacción de 1-buteno, con mayor selectividad a los productos de craqueo en los sólidos con mayor conversión. Los sólidos AIMCM-41 y combinado fueron activos después de la regeneración, con mayor estabilidad para Al-MCM-41 debido probablemente a la menor conversión lograda.

Palabras clave: Tamices Moleculares, sólidos mesoporosos, catálisis ácida, AIMCM-41, ZSM-5

ABSTRACT

In the present work a ZSM-5 zeolite, the mesoporous molecular sieve AIMCM-41 and a combined material ZSM-5-AIMCM-41, were synthesized and characterized by different techniques and evaluated in the catalytic transformation of n-hexane, 3-methyl pentane and 1-butene. The behavior of combined material was compared with that showed by micro and mesoporous phases and a mechanical mixture with a proportion 1:1 (% w/w) of these phases. Reactions were performed between 470 and 500 °C in a continuous system with a fixed bed reactor. The phases ZSM-5 and AIMCM-41 showed the expected properties, according to the characterization realized. The combined material showed specific characteristics that indicate its micro-mesoporous nature, such as a typical adsorption isotherm. The results of the conversion of alkanes originated constraint index values greater than 1 for zeolite and the mechanical mixture and less than 1 for the combined solid and AIMCM-41, indicating different structural properties of solids. All solids were active in the reaction of 1-butene, with greater selectivity to cracking products at higher conversion level. The combined and AIMCM-41 solids showed activity after regeneration, AIMCM-41 showed a higher stability probably due to a lower conversion level.

Keywords: Molecular sieves, mesoporous solids, acid catalysis, AIMCM-41, ZSM-5

INTRODUCCIÓN

Las zeolitas son los catalizadores utilizados más frecuentemente en refinerías y procesos petroquímicos [1-3], sin embargo aún existe gran interés en mejorar sus propiedades catalíticas, debido especialmente a que los poros de las zeolitas restringen el acceso de moléculas grandes y muchos procesos pueden estar controlados por fenómenos de transporte y desorción de productos voluminosos [4-5]. A raíz de esto, existe gran interés en cuanto a las posibilidades de sintetizar nuevos tipos de catalizadores sólidos que combinen las propiedades ácidas de las zeolitas con una mayor accesibilidad de los sitios activos para moléculas orgánicas grandes.

Los tamices moleculares mesoporosos sintetizados a principios de la década de 1990 han atraído una atención considerable debido a su uso potencial para la conversión de grandes moléculas [5-7], aunque la aplicación de estos sólidos como catalizadores ha estado limitada debido a su baja acidez y estabilidad hidrotérmica, originada por la naturaleza amorfa de sus paredes [8]. Para solventar las desventajas impuestas por la estructura zeolítica y aprovechar el beneficio del mayor tamaño de los mesoporos, se ha propuesto la síntesis de materiales compuestos constituidos por zeolita y estructuras mesoporoosas. Este tema ha sido de gran interés en los últimos años, y ha generado una cantidad significativa de estrategias de preparación que involucran síntesis directa, diferentes tratamientos post-síntesis de zeolitas y métodos que usan plantillas orgánicas que luego son removidos por calcinación, entre otros [9-10].

La actividad catalítica de gran parte de los materiales combinados ácidos descrita en la bibliografía es mayor que las de los aluminosilicatos mesoporosos preparados a través de procedimientos convencionales, pero menores que las de las zeolitas correspondientes. Esto es particularmente cierto en reacciones donde la acidez controla la velocidad de reacción, en otros casos donde el incremento de la velocidad de difusión influye notablemente sobre la velocidad de reacción, los sólidos combinados pueden ser más activos que la zeolita o el mesoporoso usados como referencia

En el presente trabajo se sintetizaron y caracterizaron una zeolita ZSM-5, un sólido mesoporoso AIMCM-41, para usarlos como referencia de fases micro y mesoporosas a fin de comparar sus propiedades con las de un sólido combinado donde están presentes las dos fases obtenido mediante síntesis directa y por mezcla mecánica de las dos fases de referencia. Se realizó la comparación de las propiedades catalíticas de los sólidos preparados, todos con relación Si/Al alrededor de 35, en las reacciones de transformación de n-hexano, 3-metilpentano y 1-buteno, las cuales están influenciadas por las características estructurales de los sólidos y por la acidez en cuanto a fuerza y concentración de sitios ácidos [11].

PARTE EXPERIMENTAL

Preparación y caracterización de los sólidos. Para la síntesis de los sólidos se usaron los siguientes materiales de partida: aluminato de sodio (49 % en peso de Al_2O_3), tetraetilortosilicato (TEOS de Aldrich), hidróxido de sodio (97% en peso de Aldrich) y

agua destilada. La zeolita ZSM-5 fue sintetizada sin el uso de la plantilla orgánica generalmente usada, bromuro de tetrapropilamonio, siguiendo el procedimiento descrito en [12]. En esta preparación las cantidades correspondientes de reactivo fueron calculadas en base a la siguiente composición de la mezcla de síntesis: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 75$; $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.18$ y $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 45$. Se parte de una solución alcalina de aluminato de sodio, la cual es agregada de manera controlada a la fuente de silicio (TEOS), a temperatura ambiente bajo agitación por 1 h para logra una mezcla homogénea. La mezcla final es colocada en un reactor Parr para realizar la cristalización de la zeolita a 190 °C por 24 h bajo presión autógena. Transcurrido este tiempo el reactor es enfriado y el sólido recuperado por filtración, lavado hasta pH neutro con agua destilada, secado a 70 °C y finalmente calcinado en corriente de aire a 500 °C.

El sólido mesoporoso AIMCM-41 fue preparado usando bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) como agente surfactante, a partir de una mezcla de síntesis con la siguiente composición: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 75$; $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.27$; $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 132$; $\text{CTAB}/\text{SiO}_2 = 0.12$, ajustando el pH a 11 con ácido sulfúrico 2M. Para la preparación se mezclan una solución de hidróxido de sodio con una de CTAB, a temperatura ambiente agitando por 2 h. Transcurrido este tiempo se agrega la solución de TEOS dejando 1 h más en agitación para añadir finalmente solución de aluminato de sodio. La mezcla final es llevada a un Reactor Parr y sometida a calentamiento a 150 °C por 24 h a presión autógena. Al final de este tiempo el sólido es separado por filtración de manera similar a la realizada con la zeolita.

La preparación del sólido combinado ZSM-5-AIMCM-41, se realizó a partir de una mezcla de síntesis de igual composición que la empleada para AIMCM-41. Para la preparación se preparó en primer lugar la mezcla de soluciones de aluminato de sodio con TEOS de manera similar a la empleada para la síntesis de la zeolita, agregando al final una solución de CTAB. La mezcla es calentada en el reactor Parr a 190 °C por 24 h bajo presión autógena. El sólido es recuperado de igual forma que los anteriores.

Todos los sólidos fueron intercambiados con solución de acetato de amonio 3M a 60 °C por 4 h bajo agitación, empleando 20 ml de solución por gramo de sólido. Luego del tratamiento los sólidos son filtrados, lavados, secados a 70 °C y calcinados a 500 °C por 8 h bajo corriente de aire. Por otra parte, se preparó una mezcla mecánica de AIMCM-41 y ZSM-5, ambos en su forma ácida, en una proporción 1:1 en peso. Esta mezcla fue denominada ZSM-5//AIMCM-41.

Los patrones de difracción de Rayos X (DRX) fueron obtenidos en un equipo Bruker AXS D-8, usando radiación $\text{Cu } \alpha$ ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$). Los patrones fueron medidos en un intervalo de bajo ángulo entre 1 y 10 °2 θ (DRXB) a 0.1 °2 θ /min, y en un intervalo de ángulos altos entre 4 y 40 °2 θ (DRXA) a °2 θ /min.

Los experimentos de adsorción de nitrógeno fueron realizados a la temperatura del nitrógeno líquido (-196 °C), en un equipo Micromeritics Tristar 3000. Todas las muestras fueron degasificadas a 250 °C previo a cada medida. El área específica total (S_{BET}) y el área específica externa (S_{ext}), fueron determinadas usando los métodos BET y t-plot,

respectivamente. Aunque la validez del modelo BET para materiales microporosos es cuestionable, los valores de área específica derivados de este modelo en el intervalo de presión relativa entre 0.01 a 0.1, pueden ser usados para propósitos comparativos [13]. La distribución de diámetro de mesoporos y el volumen de mesoporos (V_{meso}), fueron determinados a partir de la rama de adsorción usando el método BJH. El volumen total de poro, V_p , fue estimado para $P/P_0 = 0.98$, asumiendo un llenado completo de poros. El volumen de microporos, V_{micro} , fue calculado como la diferencia entre el volumen total de poro y el volumen de mesoporos, $V_{micro} = V_p - V_{meso}$.

Pruebas catalíticas. Las reacciones de n-hexano (Hx) y 3-metipentano (3Mep) fueron realizadas a 500 °C en un sistema continuo con reactor de lecho fijo a presión atmosférica. Se utilizó nitrógeno seco como gas de arrastre (15 ml/min) con una relación molar N_2/Hx de 3.42 y $N_2/3Mep$ de 2.76. Para alcanzar esta relación molar, se hizo pasar el gas de arrastre a través de un recipiente de vidrio que contiene el reactivo sumergido en un baño de agua a temperatura ambiente. La masa de catalizador fue de 0.15 g. Antes de la reacción, el catalizador fue activado con un flujo de nitrógeno seco (30 ml/min) a 500 °C por 1 h.

La reacción de 1-buteno se realizó en el mismo sistema anterior a 470 °C empleando 0.3 g de catalizador y alimentando una mezcla con relación molar $N_2/1$ -buteno de 5.

Para las dos reacciones, el análisis de la corriente de producto se realizó después de 30 min de uso del catalizador con intervalos de 30 min durante 4 h, en un cromatógrafo de gases conectado en línea con el reactor. Para la separación de productos se utilizó una columna capilar de sílice fundida Al_2O_3/KCl . La conversión total (X) de n-hexano fue calculada de acuerdo a la Ec. (1) y la de 1-buteno mediante la Ec. (2). En el caso de 1-buteno, se incluyeron los productos cis-2-buteno y trans-2-buteno como reactivos, ya que la reacción de isomerización de doble enlace es muy rápida [14] y se asume que se forma rápidamente una mezcla en equilibrio de estos isómeros con 1-buteno. De esta forma la conversión calculada por la Ec (2) incluye los posibles productos de craqueo y el isómero ramificado iso-buteno producto de la isomerización esquelética de 1-buteno.

$$X(\%) = \frac{\sum A_i - A_{n-Hx}}{\sum A_i} \quad (1)$$

$$\% X = \frac{A_{total} - (A_{1-buteno} + A_{trans-buteno} + A_{cis-buteno})}{A_{total}} \times 100 \quad (2)$$

donde A es el área cromatográfica corregida para un compuesto en particular, usada para expresar la conversión como porcentaje molar.

El índice de restricción (IR) fue determinado a partir de los valores de conversión de n-hexano y 3Mep, usando la ecuación propuesta por Frillete y col [11]:

$$IR = \frac{\text{Log}(\text{fracción convertida de Hx})}{\text{Log}(\text{fracción convertida de 3Mep})} \quad (3)$$

RESULTADOS Y DISCUSION

1. Preparación y caracterización de los sólidos.

La zeolita ZSM-5 y el sólido mesoporoso AIMCM-41 presentaron el patrón de DRX típico de la estructura correspondiente, tal como se puede ver en las Figuras 1a y 1b. Para el sólido combinado ZSM-5-AIMCM-41, los patrones de DRX a ángulos bajos y altos mostrados en la Figura 1c y 1d, muestran características propias de las fases zeolítica y mesoporosa. En la zona de ángulos altos, se observaron pequeños picos correspondientes a ZSM-5 con un ensanchamiento notable de la línea base indicativa de la presencia de sólido amorfo; esto sugiere que el material posee regiones en donde puede existir una fase zeolítica incipiente, o bien puede tratarse de cristales muy pequeños de ZSM-5 incluidos dentro de la pared de la fase amorfa, posiblemente AIMCM-41. La mezcla mecánica como era de esperar, presentó un patrón de DRX típico de una mezcla de fases (no mostrado), con los picos de difracción esperados para las fases constituyentes, en este caso en la zona de ángulos altos se obtuvo un patrón de DRX con picos de difracción bien definidos e intensos.

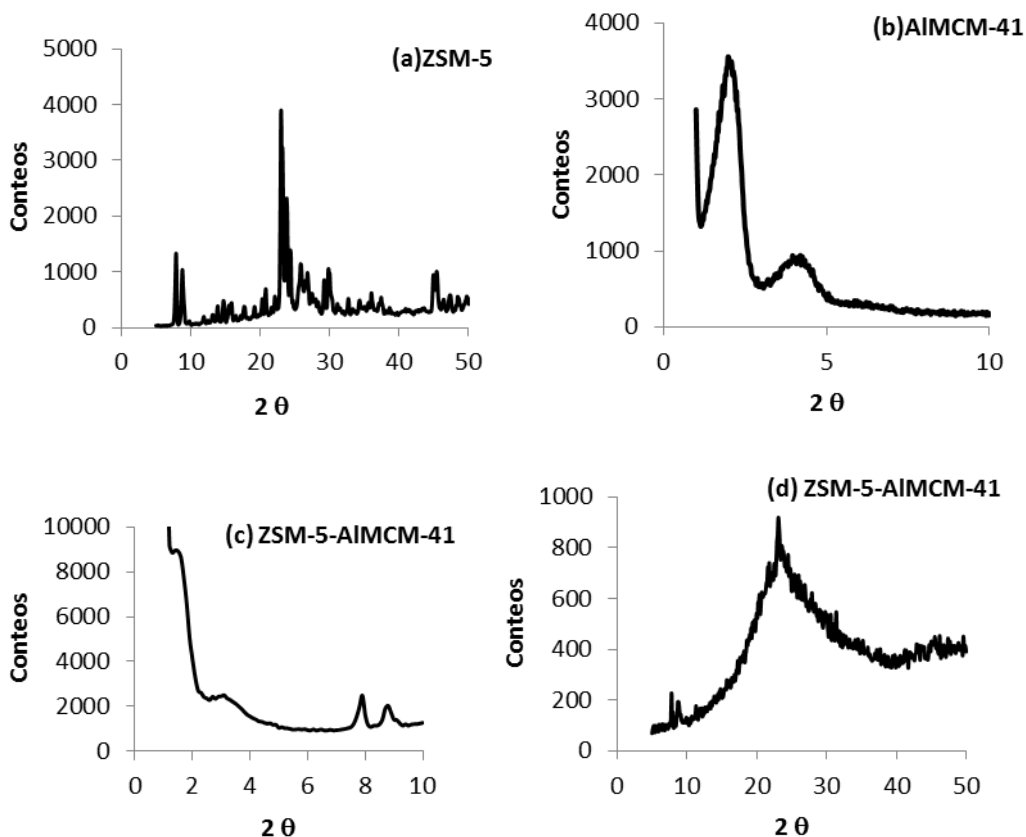


Figura 1: Patrones de DRX, (a) ZSM-5; (b) AIMCM-41; (c) ángulos bajos ZSM5-AIMCM41; (d) ángulos altos ZSM5-AIMCM41.

Las isothermas de adsorción de N₂ obtenidas para la zeolita y AIMCM-41y mostradas en la Figura 2a y 2b, fueron de tipo I y IV características de sólidos microporosos y mesoporosos respectivamente. El sólido combinado presentó una isoterma que puede considerarse como una mezcla tipo I y IV (Figura 3a), con un incremento de volumen de N₂ adsorbido a presiones relativas entre 0.4 y 0.6, mayores que las observadas con AIMCM-41(entre 0.3 y 0.4), con una amplia distribución de tamaños de poro mostrada en la Figura 3b, en comparación a la obtenida para AIMCM-41 (Figura 2c). En la Tabla 1, se resumen las propiedades texturales de los sólidos preparados. Los valores de área de la zeolita y de AIMCM-41, son comparables a los reportados en la bibliografía para sólidos similares [8,12]. Para la mezcla mecánica el valor de área específica es del mismo orden que el valor promedio calculado a partir de las proporciones de las fases componentes, al igual que los valores de volumen de micro y mesoporos. Para el material combinado, las propiedades texturales difieren a las obtenidas para la mezcla mecánica. Como se puede ver en la Tabla 1, el área específica es casi el doble del valor calculado para la zeolita y 35% del área del mesoporoso; el volumen total de poros tiene un aumento notable con respecto al encontrado para la zeolita, que ocurre principalmente por un aumento del volumen de mesoporos ya que el volumen de microporos se mantiene similar al de la zeolita. El diámetro promedio de poros obtenido a partir del máximo de la distribución de tamaños de poros, es mayor para el combinado en comparación al obtenido para la mezcla mecánica, el cual tiene un valor similar al encontrado para AIMCM-41.

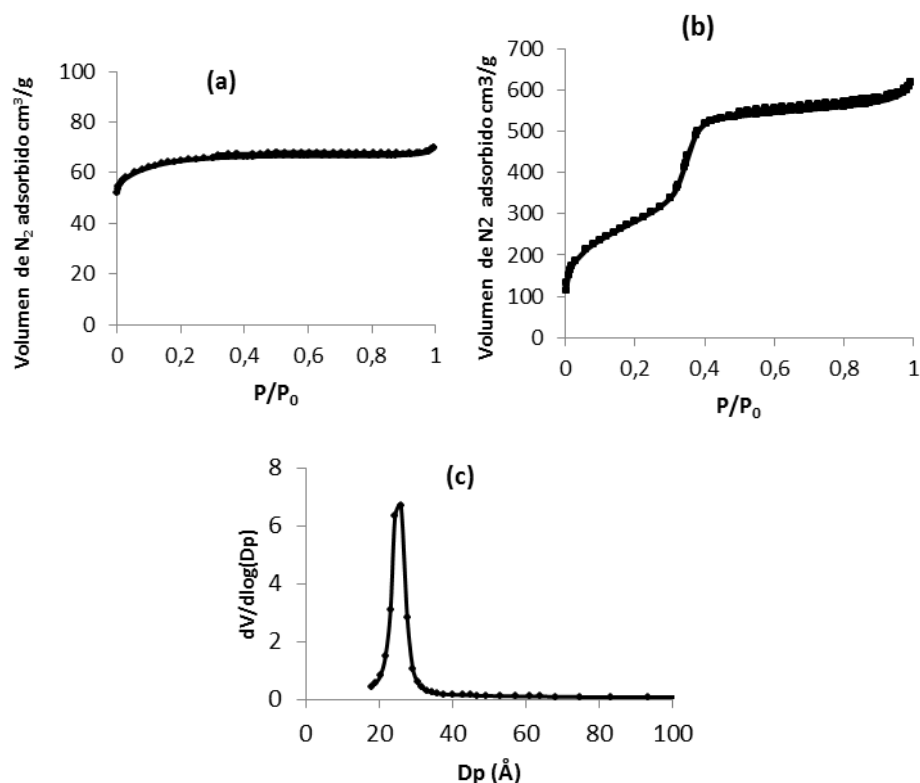
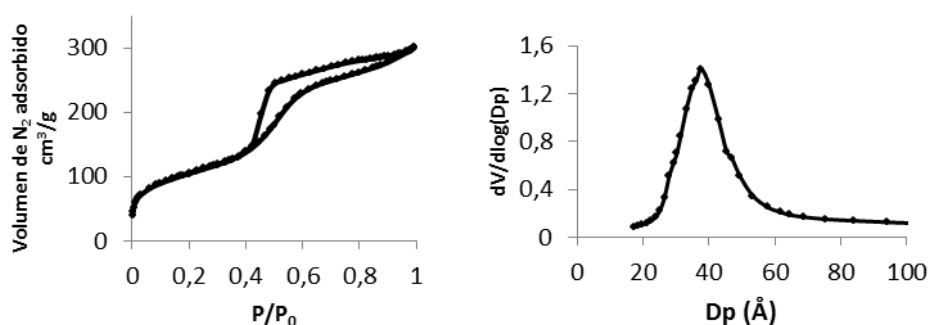


Figura 2: Isothermas de adsorción de N₂ de (a) ZSM-5; (b) AIMCM-41 y (c) Distribución de poros en AIMCM-41.

Tabla 1: Propiedades Texturales de los sólidos

Sólido	ZSM-5	Al-MCM-41	ZSM-5//Al-MCM-41	ZSM-5-Al-MCM-41
Área específica BET (m ² /g)	198	1059	557	367
Área externa (m ² /g)	2	84	30	61
Volumen total de poros (cm ³ /g)	0,11	0,96	0,37	0,47
Volumen de mesoporos, BJH (cm ³ /g)	0,03	0,79	0,27	0,41
Volumen de microporo, (cm ³ /g)	0,08	0,17	0,10	0,06
Diámetro de poro BJH (Å)	---	28,80	28,88	43,36

**Figura 3:** (a) Isotherma de adsorción de N₂ y (b) distribución de tamaños de poro del sólido combinado.

2. Pruebas catalíticas con *n*-Hexano y 3- metilpentano

En la Tabla 2 se presentan los valores de conversión promedio sobre 4 h de uso del catalizador, logrados para la conversión de *n*-hexano (Hx) y de 3Mep a 500 °C y el valor de IR calculado a partir de estos valores. Los valores de la Tabla 2 indican que la zeolita y la mezcla mecánica poseen una mayor reactividad para *n*-hexano en comparación a 3-metilpentano. Este comportamiento se observa comúnmente en zeolitas ZSM-5 y se explica en base a una mayor limitación difusional para la parafina ramificada con respecto a la parafina lineal, ya que en lo que a acidez respecta, el alcano más ramificado debería ser más fácil de craquear que el lineal; esta diferencia de reactividad determina el alto valor de IR calculado. Para la mezcla mecánica, la conversión de *n*-hexano disminuye con respecto a la de la zeolita, mientras que la conversión de 3-metilpentano no se modifica notablemente. En este caso es posible que exista un efecto de dilución causado por el Al-MCM-41 presente en la mezcla, este efecto influiría más sobre el *n*-hexano debido a los requerimientos de mayor fuerza ácida para craqueo de este reactivo.

El sólido Al-MCM-41 presentó una reactividad muy similar para los dos hidrocarburos con una disminución significativa de la conversión de *n*-hexano en relación a la obtenida con la zeolita, indicando diferencias importantes en la acidez de estos sólidos. Ya que no se esperan limitaciones difusionales de los reactivos en este sólido, debido a su tamaño de poro, se puede inferir que la acidez existente (en cuanto a concentración y

fuerza) es adecuada para el craqueo de 3-metilpentano. Para este sólido el valor de IR es muy cercano a 1.

El comportamiento del material combinado es muy particular, ya que presentó mayor reactividad hacia 3-metilpentano. Ya que este material tiene un diámetro de poro promedio de 43 Å, no debe presentar limitaciones difusionales para los reactivos al igual que Al-MCM-41. De este modo, la diferencia de reactividad parece deberse a diferencias de acidez en lo que se refiere a concentración y fuerza, entre los sólidos. Dado que los valores de conversión de n-hexano son similares en el material combinado y en el mesoporoso Al-MCM-41, se puede pensar que la concentración y fuerza de sitios responsables de esta transformación, son similares en ambos sólidos. En el caso del 3-metilpentano, los dos sólidos poseen sitios ácidos adecuados para el craqueo de estos reactivos, sin embargo tomando en cuenta que con el material combinado se logró una mayor conversión, es posible que este último sólido posea sitios ácidos algo más fuertes o una mayor concentración de sitios ácidos con fuerza similar a los presentes en el Al-MCM-41. La mayor reactividad a 3Mep origina un bajo valor de IR.

Tabla 2: Valores de conversión promedio para n-Hx y 3Mep y del índice de restricción (IR)

Sólido	X nHx	X 3Mep	IR
ZSM-5	40	7	7.48
AlMCM-41	7	6	0.98
Combinado	5	19	0.25
Mezcla Mecánica	30	10	3.80

3. Transformación de 1-buteno

La transformación de 1-buteno fue realizada para todos los sólidos en pruebas de 6 h de tiempo de uso del catalizador. Adicionalmente, con los sólidos AlMCM-41 y combinado se realizaron pruebas de 48 h de uso del catalizador para estudiar la estabilidad catalítica. Después de las 48 h de uso, el catalizador fue regenerado en corriente de aire y sometido nuevamente a reacción bajo iguales condiciones de reacción y por igual tiempo de uso del catalizador. Los resultados de estas pruebas se resumen como valores promedios en la Tabla 3, en esta tabla se presentan los valores de conversión total y los rendimientos hacia isobuteno (R_{ib}), productos de craqueo menores de C_4 (R_c) y productos mayores de C_4 ($R > C_4$). Todos los sólidos fueron bastante estables durante el tiempo de la corrida, la desactivación o pérdida de conversión con el tiempo de uso del catalizador fue poco notable.

Con ZSM-5 se obtuvo la mayor conversión de 1-buteno dirigida mayoritariamente hacia productos de craqueo, con bajo rendimiento en isobuteno, comportamiento explicado en base a la acidez fuerte esperada para este sólido. Por el contrario, el sólido mesoporoso resultó con la menor conversión total de 1-buteno, pero con mayor selectividad hacia isobuteno atribuido a una menor acidez en cuanto a fuerza y concentración de sitios ácidos. La mezcla mecánica y el sólido combinado presentaron valores similares de conversión total, con poca diferencia en la distribución de productos salvo en la producción de mayores de C_4 que fue mayor en la mezcla mecánica. Es posible que los requerimientos de fuerza ácida para esta reacción no se vean influenciados por las diferencias de acidez posibles

entre la mezcla mecánica y el sólido combinado, las cuales fueron indicadas por la reacción de n-hexano y 3Mep, con mayor exigencia en cuanto a requerimientos de acidez. Los catalizadores AlMCM-41 y Combinado después de regeneración (R) son activos para la transformación de 1-buteno, observándose mayores diferencias con el sólido combinado, el cual presentó una menor actividad en comparación al sólido fresco (F).

Tabla 3: Valores promedios de conversión total y rendimiento hacia productos en la transformación de 1-buteno a 470 °C.

Sólido	X (%)	Rib (%)	Rc (%)	R>C ₄ (%)
ZSM-5 (6h)	91	6	80	5
AlMCM-41 (6h)	11	8	3	0
Mezcla (6h)	71	19	38	14
Combinado (6h)	70	15	50	5
AlMCM-41F* 48h	11	8	3	0
AlMCM-41R* 48h	10	5	5	0
Combinado F* 48 h	61	20	40	1
Combinado R* 48h	45	17	25	3

*F = catalizador fresco; *R = catalizador regenerado

CONCLUSIONES

(i) Se logró la síntesis de un sólido combinado, comprobándose la existencia de mesoporosidad con alta área específica y patrón de DRX con señales características de las fases Al-MCM-41 y ZSM-5.

(ii) En la transformación de n-hexano y 3-metilpentano, los sólidos presentaron diferentes reactividades y valores de IR atribuibles a diferencias estructurales y de acidez en los materiales.

(iii) Todos los sólidos fueron activos para la transformación de 1-buteno, con la mayor conversión para ZSM-5 y la menor para Al-MCM-41, mientras que la mezcla mecánica y el material combinado mostraron una actividad similar con una conversión intermedia. Para los sólidos más activos se obtuvo un mayor rendimiento a productos de craqueo, indicando una acidez más fuerte estando la isomerización esquelética favorecida con Al-MCM-41. AlMCM-41 y el sólido combinado fueron activos después de regeneración.

AGRADECIMIENTOS

Al CDCH de la UCV por el financiamiento del Proyecto de Grupo 03-7312-2008/2

REFERENCIAS

1. M. Stöcker. Microp. Mesop. Mat. 82 (2005) 257.
2. A. Corma. J. Catal. 216 (2003) 298.
3. Q. Zhou, Y. Wang, Ch. Tang, Y. Zhang. Polym. Degrad. Stab, 80 (2003) 23.
4. A. Beyne, G. Froment. Chem. Eng. J. 82 (2001) 281.

5. L. Song, Z. Sun, L. Duan, J. Gui, G. McDougall. *Microp. Mesop. Mat.* 104 (2007) 115
6. V. Meynen, P. Cool, E. Vansant. *Microp. Mesop. Mat.* 125 (2009) 170.
7. A. Tuel. *Microp. Mesop. Mat.* 27 (1999) 151.
8. A. Taguchi, F. Schüth. *Microp. Mesop. Mat.* 77 (2005) 1.
9. C. López, V. Sazo, C. Urbina, M. García. *Avances en Química* 4 (2009) 113.
10. R. Chal, C. Gérardin, M. Bulut, S. van Donk. *ChemCatChem* 3 (2011) 67.
11. V. Frillette, W. Haag, R. Lago. *J. Catal.* 67 (1981) 218.
12. F. Machado, C. López, M. Centeno, C. Urbina. *Appl. Catal. A: Gen.* 181 (1999) 29.
13. G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli. *Catal. Today* 41 (1998) 207.
14. F. Sandelin, T. Salmi, D. Yu Murzin. *Chem. Eng. J.* 61 (2006) 1157.