

Evaluación del nuevo alúminosilicato Al-SMIVIC en la transformación de 1-buteno

Evaluation of the new aluminosilicate Al-SMIVIC in the 1-butene transformation

VIRGINIA SAZO^{1,*}, GEMA GONZÁLEZ², CARMEN M. LÓPEZ¹, MARIA E. GÓMES²,
ARANTZA ARREGUI¹

¹ Centro de Catálisis, Petróleo y Petroquímica, Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias,
Escuela de Química. Caracas, República Bolivariana de Venezuela.

² Laboratorio de Ciencia e Ing. Materiales, Departamento de Ingeniería, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas,
Estado Miranda, República Bolivariana de Venezuela.

*Autor a quien dirigir la correspondencia: E-mail: virginia.sazo@ciens.ucv.ve

RESUMEN

Se presenta la síntesis de un nuevo material mesoporoso silíceo SMIVIC y su análogo sustituido con aluminio Al-SMIVIC. Los sólidos fueron sintetizados en un rango de pH de 0-4,5 utilizando nonilfenol polietoxilado como agente estructurante. La caracterización mediante adsorción de N₂ y análisis químico elemental por ICP-AES y EDX muestra que los sólidos obtenidos a partir de un gel de síntesis a pH 0 son microporosos y no se logra incorporar Al en la estructura de sílice. Las muestras con aluminio obtenidas a pH 1,5, 3 y 4,5 son materiales micro-mesoporosos. El diámetro de los mesoporos se encuentra alrededor de los 60-80 Å. En ellas el aluminio se incorpora al sólido de forma efectiva, y el contenido de Al se incrementa con el pH de síntesis. La distribución de productos obtenida durante la evaluación catalítica de los Al-SMIVIC en la reacción de transformación de 1-buteno, muestra que los materiales tienen distinta distribución y fuerza de sitios ácidos Brønsted. Estudiando las curvas de distribución de productos de isomerización esquelética y colaterales (craqueo + oligomerización), se pudo establecer el siguiente orden de acidez Brønsted: Acidez media-baja densidad sitios (Rendimiento hacia iso-buteno):

Al-SMIVIC_{4,5}(23) > Al-SMIVIC₃(17) > Al-SMIVIC_{1,5}(13)

Acidez fuerte-alta densidad sitios (Rendimiento hacia reacciones co-laterales):

Al-SMIVIC₃(38) > Al-SMIVIC_{4,5}(15) > Al-SMIVIC_{1,5}(4).

Palabras clave: sílices; mesoporosos; 1-buteno

ABSTRACT

The synthesis of the new SMIVIC silica material and its analogous Al-SMIVIC is described. The solids were synthesized at a range of pH 0-4,5 by using polyethoxylated nonylphenol as structuring agent. The characterization by N₂ adsorption and chemical elemental analysis using ICP-AES and EDX indicate that the samples obtained at pH 0 are microporous, and Al species are not incorporated into the silica structure. The Al-silicates samples obtained at pH 1,5, 3 and 4,5 are micro-mesoporous materials. The diameter of the mesopores is around 60-80 Å. In these solids the aluminum was successfully incorporated, and the Al load increases with the pH of synthesis. The distribution of products obtained during the 1-butene transformation on Al-SMIVIC materials, reveals a different distribution and strength of acidic Brønsted sites. Examining the plots of the skeletal isomerization distribution of products and byproducts (cracking + oligomerization), the acidic Brønsted order was established as:

Moderate acidity-low density (Yield to iso-butene):

Al-SMIVIC_{4,5}(23) > Al-SMIVIC₃(17) > Al-SMIVIC_{1,5}(13)

Strong acidity-high density (Yield to byproducts):

Al-SMIVIC₃(38) > Al-SMIVIC_{4,5}(15) > Al-SMIVIC_{1,5}(4)

Keywords: silica; mesoporous; 1-butene

INTRODUCCIÓN

La síntesis de silicatos mesoestructurados se lleva a cabo a partir de una mezcla de reacción que generalmente contiene un precursor inorgánico, surfactante (mesoestructurante) y agentes activadores de la hidrólisis del precursor de silicio, que pueden ser ácidos o bases, dependiendo de las características del material a formar. Modificaciones en las condiciones de síntesis tales como: temperatura, régimen de agitación, fuente de sílice, tratamiento hidrotermal, y pH influyen en el resultado final, ya que pueden modificar el tamaño y forma de los poros así como la interconectividad de los canales [1]. Las síntesis de sílices mesoestructuradas que se llevan a cabo a pH muy ácido como la SBA-15[2], presentan dificultad para la funcionalización mediante incorporación de iones como el Al^{3+} precursores de funciones ácidas que pueden ser usadas con fines catalíticos. Recientemente [3,4] hemos reportado, que trabajando a pH de síntesis por debajo y por encima del punto iso eléctrico de la sílice ~ 2 , es posible generar sólidos mesoporosos tipo SBA-15 sustituidos con iones como Al^{3+} o Ti^{4+} con buena actividad catalítica.

La incorporación de elementos en materiales mesoestructurados se ha realizado tanto en sólidos ordenados como desordenados. Materiales desordenados como el MSU, por ejemplo, se sintetizan a partir de un surfactante no iónico que actúa como agente director, lo que permite la remoción del surfactante mediante el uso de solventes orgánicos. En Venezuela, se desarrolló un sólido mesoporoso con ordenamiento de corto alcance denominado MM1[5]. Esta sílice, al igual que otras de estructura desordenada, posee múltiples interconexiones en sus canales, característica que le aporta grandes ventajas en su uso como catalizador. Por otro lado, en el Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC) se viene desarrollando una serie de nuevos materiales basados en sílice con aplicaciones potenciales en catálisis. El sólido SMIVIC fue sintetizado en el IVIC en su forma silícica y sustituido con aluminio, a partir de geles ácidos empleando nonilfenol polietoxilado como agente director de estructura.

La transformación de 1-buteno ha sido utilizada exitosamente para evaluar las características acídicas de zeolitas y aluminosilicatos mesoporosos [3,6,7]. Dependiendo de la acidez del catalizador, el 1-buteno se transforma en productos de isomerización, craqueo, oligomerización y productos saturados. La isomerización esqueletal y de doble enlace requieren de diferentes tipos de sitios ácidos. La isomerización de 1-buteno a 2-butenos (isomerización de doble enlace) es más rápida y menos exigente en fuerza ácida que la transformación hacia iso-buteno (isomerización esqueletal), y ambas ocurren por un mecanismo monomolecular.

En este trabajo se presentan algunos de los resultados de síntesis de SMIVIC y Al-SMIVIC obtenidos a pH entre 0 y 4,5, así como la evaluación de estos materiales en la reacción de transformación de 1-buteno.

EXPERIMENTAL

Síntesis. La síntesis de los sólidos se realizó de acuerdo al siguiente procedimiento:
Síntesis de SMIVIC: Se preparó una solución de Detex (nonilfenol polietoxilado) de la casa Arch Química en agua destilada y se ajustó el pH a cero (pH 0) con una solución con H_2SO_4 (Merck). Luego se agregó TEOS (Tetraetil-ortosilicato) gota a gota como fuente de

silicio y se mantuvo en agitación durante una hora. La composición del gel fue la siguiente: 1 SiO₂ : 47 H₂O : 0,08 Detex : 1,93 H₂SO₄. En los casos donde el pH fue diferente de cero, el mismo se modificó luego de 1h de iniciada la hidrólisis del TEOS. La mezcla se colocó en tratamiento hidrotermal estático por cuatro horas a 90°C en un reactor autoclave. El sólido obtenido se recuperó por centrifugación y lavados sucesivos con agua destilada. Posteriormente se procedió al secado durante 12h a 60°C y se realizó la calcinación del material en aire a 520°C durante 2h.

Síntesis de Al-SMIVIC: La incorporación de aluminio al silicato SMIVIC se realizó incorporando una sal del metal en el gel de síntesis después de la hidrólisis de la fuente de silicio. Se utilizó Al(NO₃)₃ · 9H₂O de Fischer como fuente de aluminio disuelta en agua para obtener una relación molar Si/Al 30 en el gel. Al igual que para los sólidos en base a silicato puro las condiciones de síntesis se mantuvieron a 90°C durante 4h. El protocolo de recuperación y calcinación de los sólidos Al-SMIVIC fue el mismo utilizado para los sólidos silícicos.

Caracterización. Los sólidos calcinados fueron caracterizados utilizando las siguientes técnicas: Fisisorción de N₂ para determinación de propiedades texturales, en un equipo Micromeritics ASAP 2010. Las muestras fueron pre-tratadas por calentamiento progresivo desde temperatura ambiente hasta 320 grados °C durante cuatro horas (1 °C / min) en vacío y analizadas a 77K. El análisis químico elemental de las muestras se realizó por la técnica de espectroscopía de emisión inductivamente acoplada a plasma (ICP) mediante un espectrómetro de emisión atómica de plasma (ICP - AES) marca Jovin Yvon 24 con monocromador secuencial. Además, se realizó el análisis elemental mediante EDX en un Microscopio modelo Philips XL 30 operando a 20 KeV y EPMA LX utilizando un voltaje acelerador de 20 kV.

Evaluación catalítica. La evaluación catalítica se llevó a cabo mediante la reacción de transformación de 1-buteno, reacción que transcurre vía catálisis ácida. Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor de lecho fijo y flujo continuo, en las siguientes condiciones: Se hizo pasar a través del reactor tubular de vidrio que contenía aproximadamente 0,5g del catalizador, una mezcla de N₂ (15ml/min.) y n-buteno (Matheson) a 3 ml/min a la temperatura de reacción (470°C), previo a lo cual se pre-trató el catalizador en flujo de N₂ (60ml/min) durante 2 h a 500°C. Los productos y reactivos no convertidos son inyectados en línea a un cromatógrafo de gases Hewlett Packard modelo 5890 series II Plus utilizando una columna de Al₂O₃/KCl para propósitos de separación y se analizaron por un software Cromat 1.1 de Xgasoft.

La conversión total (X) de 1-buteno fue calculada según la Ec. (1)

$$X_i = \{(\sum A_i) - A_{1\text{-buteno}} / \sum A_i\} \times 100 \quad (1)$$

donde A_i es el área cromatográfica corregida por el factor de respuesta particular para cada componente. Para los productos de reacción, o grupos de productos, la selectividad se define como:

$$S_i = \{A_i / (\sum A_i) - A_{1\text{-buteno}}\} \times 100 \quad (2)$$

Se determinaron las siguientes selectividades: Selectividad hacia iso-buteno (isomerización esquelética), selectividad hacia 2-butenos (isomerización de doble enlace), selectividad hacia productos <C₄ (formación de productos de craqueo), selectividad hacia >C₄

(formación de productos de oligomerización) y selectividad hacia C4 (formación de butano e iso-butano).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las isothermas de adsorción y las distribuciones de diámetros de poro de los sólidos sintetizados a pH 0 SMIVIC y Al-SMIVIC se muestran en la Figura 1. Estas isothermas se caracterizan por presentar un aumento en el volumen de gas adsorbido a bajas presiones relativas, seguido por un incremento moderado de la adsorción del gas hasta valores de P/P_0 próximos a 0,25 donde se encuentra el comienzo de la saturación. La forma de las isothermas y la ausencia de histéresis son características de sólidos microporosos, sin embargo, la distribución de tamaños de poro determinada por el método BJH muestra una pequeña contribución de poros en el límite inferior del rango de mesoporos ($\sim 20\text{\AA}$), que pueden clasificarse como supermicroporos. A pH 0 la incorporación de Al en el silicato no parece afectar la porosidad del sólido.

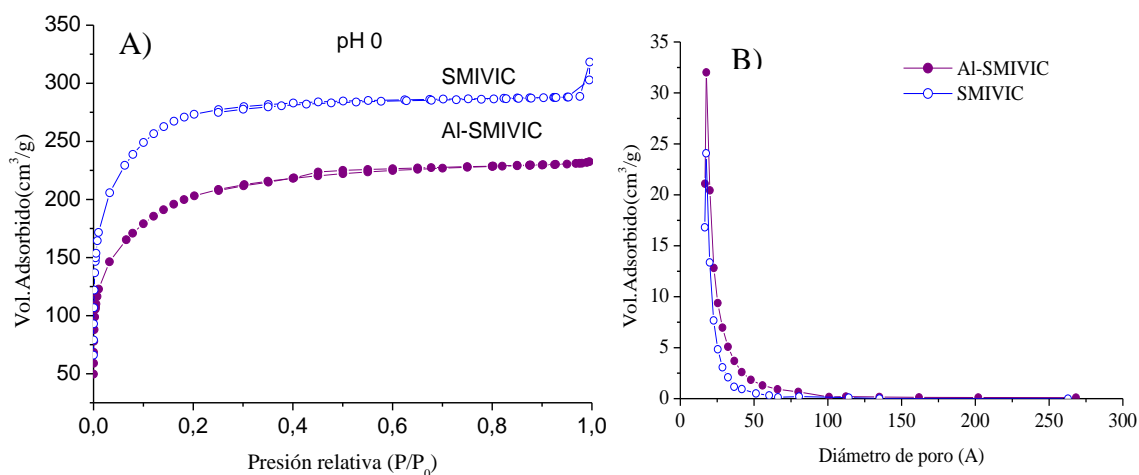


Figura 1: Isothermas de adsorción-desorción de N_2 (A) y distribución de tamaños de poro (B) para los sólidos sintetizados a pH 0.

Un resultado diferente en la forma de las isothermas de adsorción se puede apreciar cuando el aluminio se incorpora en síntesis a pH superiores a 0 como se muestra en la Figura 2. En general, se obtienen isothermas combinadas tipo I + IV según la clasificación IUPAC, características de materiales que contienen micro y mesoporosidad. En ellas se evidencia la presencia de histéresis debido a la formación de mesoporos en las muestras. Las distribuciones de tamaños de poro que se obtienen por el método BJH a partir de la rama de adsorción, muestran que los Al-SMIVIC sintetizados entre pH 1,5 y 4,5 tienen diámetros de mesoporo en dos rangos: una pequeña distribución alrededor de los 20\AA (mesoporos pequeños o supermicroporos) y otra más importante entre los $60\text{-}80\text{\AA}$. Esta segunda distribución de mesoporos se hace más amplia a medida que se incrementa el pH. La microporosidad fue determinada por el método DFT, en todos los casos se pudo estimar que el tamaño de los microporos en los sólidos tipo Al-SMIVIC se encuentra entre $7\text{-}12\text{\AA}$.

Una diferencia importante entre la forma de la isoterma de la muestra sintetizada a pH 4,5 comparada con las otras muestras es que, en ésta, la adsorción de gas ocurre de

forma continua y creciente hasta presiones relativas P/P_0 cercanas a 1, lo que no se observa en las otras isotermas. Este comportamiento puede ser atribuido a adsorción interpartícula, que tiene lugar generalmente cuando el sólido está constituido por partículas muy pequeñas.

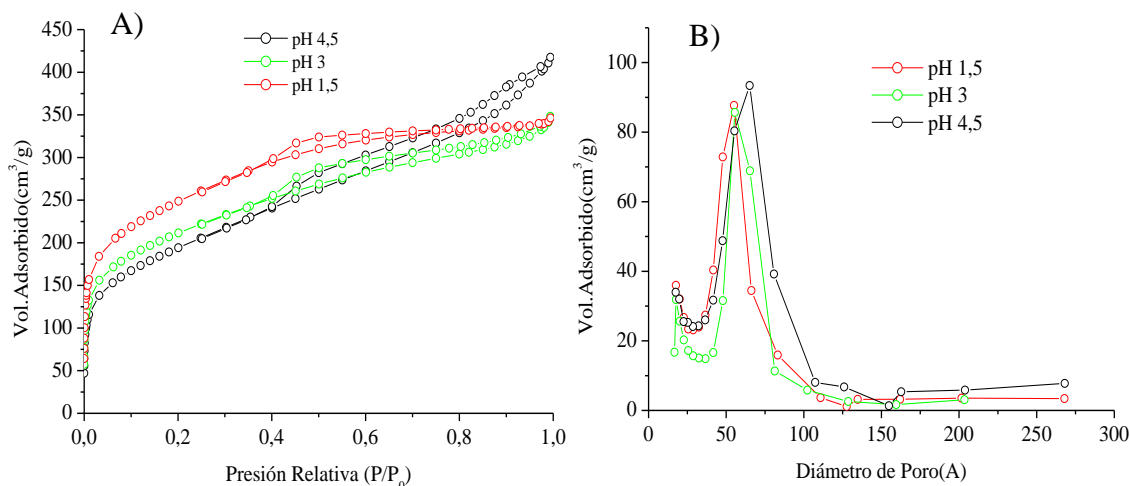


Figura 2: Isotermas de adsorción-desorción de N_2 (A) y distribución de tamaños de poro (B) para los sólidos Al-SMIVIC sintetizados a diferentes valores de pH.

Las propiedades texturales y análisis químico elemental de los sólidos calcinados se encuentran resumidos en la Tabla 1. El área específica de las muestras fue determinada por el método BET y la determinación del porcentaje de microporos ($\% \mu p$) se calculó sustrayendo el volumen de mesoporos del volumen total de poros (V_p).

La incorporación de aluminio determinada por ICP-AES en la muestra sintetizada a pH 0 fue muy baja ($Si/Al=171$) y no pudo determinarse mediante la técnica de EDX. A este valor de pH de síntesis no se aprecian modificaciones importantes en la textura del alúminosilicato respecto al silicato SMIVIC, como puede notarse en la Figura 1. Las áreas específicas de los sólidos obtenidos a pH 0 son del orden de las reportadas para materiales ordenados como el SBA-15 [2]. No obstante, el volumen de poros se encuentra cercano a $0,4 \text{ cm}^3/\text{g}$ y el porcentaje de microporosidad (considerando los supermicroporos como mesoporos pequeños) está alrededor del 83% como era de esperar para un material microporoso.

Tabla 1: Propiedades fisicoquímicas de los sólidos tipo SMIVIC

Muestra	Area _(BET) m ² /g	V _p (cm ³ /g)	V _{μp} (cm ³ /g)	% μp	D _{p(BET)} (Å)	Si/Al (ICP-AES)	Si/Al (EDX)
SMIVIC	982	0,468	0,401	86	19,1	∞	∞
Al-SMIVIC ₀	778	0,395	0,329	83	20,3	171	--
Al-SMIVIC _{1,5}	854	0,524	0,285	54	24,6	258	156
Al-SMIVIC ₃	727	0,514	0,217	42	28,3	187	125
Al-SMIVIC _{4,5}	714	0,761	0,167	22	42,6	82	23

Como puede apreciarse en la Tabla 1, el aumento del pH condujo a una incorporación más efectiva del aluminio en la sílice. En medio ácido las especies de Al pueden interactuar débilmente con el nonilfenol (agente director), la población de especies tetraédricas de Al en solución cambia con el pH y también cambia su velocidad de

hidrólisis, por lo que el pH no solo influye sobre la interacción del metal con la sílice (Al-sílice) sino también en la interacción Al-nonilfenol. A pH 4,5 se obtuvo la relación Si/Al más cercana a la nominal (30). Aunque no se aprecia una reducción notable del área específica al incrementar el pH, se puede observar un cambio importante en la porosidad de los sólidos. El diámetro de poros se incrementa hasta duplicarse desde pH 1,5 hasta pH 4,5, mientras que la microporosidad disminuye desde un 83% hasta 22%.

Una vez caracterizados, los sólidos fueron evaluados en la reacción de transformación de 1-buteno. Se ha propuesto de la fuerza ácida requerida para las reacciones posibles del 1-buteno decrece en el siguiente orden: Craqueo~oligomerización > isomerización esqueletal > isomerización de doble enlace [8]. La formación de iso-buteno (iso-C4) ocurre sobre sitios ácidos Brønsted de acidez media, mientras que la formación de 2-butenos puede ocurrir sobre sitios de acidez baja [9]. Reacciones bimoleculares sobre catalizadores con alta densidad de centros ácidos pueden conducir a la formación de productos de oligomerización. Como en las zeolitas, la acidez Brønsted en alúminosilicatos mesoporosos está asociada con los grupos OH en la vecindad de átomos de aluminio en coordinación tetraédrica, por lo que la reacción de transformación de 1-buteno puede considerarse como un test indirecto de acidez. Los productos de esta reacción están altamente relacionados con la distribución y fuerza de los sitios ácidos presentes en los catalizadores.

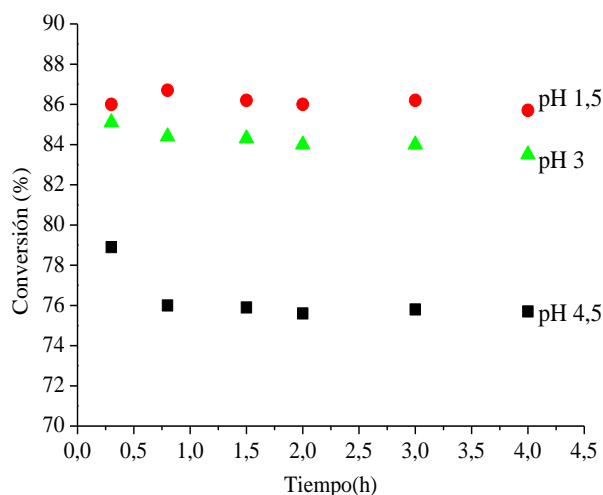


Figura 3: Conversión de 1-buteno con el tiempo de uso del catalizador sobre los sólidos Al-SMIVIC.

La Figura 3, ilustra la tendencia del porcentaje de conversión de 1-buteno sobre los distintos catalizadores. Un experimento con el reactor a la temperatura de trabajo sin catalizador (blanco), arrojó una conversión total del 3,5%, que corresponde a la contribución por parte de la fase homogénea. Este porcentaje es despreciable comparado con la contribución de la fase heterogénea. Dada la baja incorporación de aluminio en el sólido obtenido a pH 0, los niveles de conversión alcanzado con ese catalizador se encuentran cercanos al valor del blanco (razón por la cual no se incluye en la Figura 3), comprobándose así la necesidad de la presencia de sitios ácidos para llevar a cabo la reacción.

Las conversiones totales obtenidas sobre los catalizadores sintetizados a pH 1,5 y 3 se encuentran entre el 84-86% y no se aprecia desactivación durante el tiempo de uso de

los catalizadores. El catalizador sintetizado a pH 4,5 tiene una conversión inicial alrededor de 80% que disminuye a 76% durante la primera hora de reacción y permanece constante luego de 4h. Si consideramos que el aluminio es el promotor de centros de acidez Brönsted, se esperaría que el material con mayor cantidad de aluminio (pH 4,5) tuviese la mayor actividad catalítica, sin embargo, nuestros resultados muestran que la transformación de 1-buteno se ve favorecida a pH 1,5 y 3. Parte del aluminio en el catalizador obtenido a pH 4,5 pudiera encontrarse en coordinación distinta a la tetraédrica o en sitios poco accesibles al reactivo. Solo el aluminio tetraédricamente coordinado a la red de sílice permite la formación de sitios ácidos de tipo Brönsted.

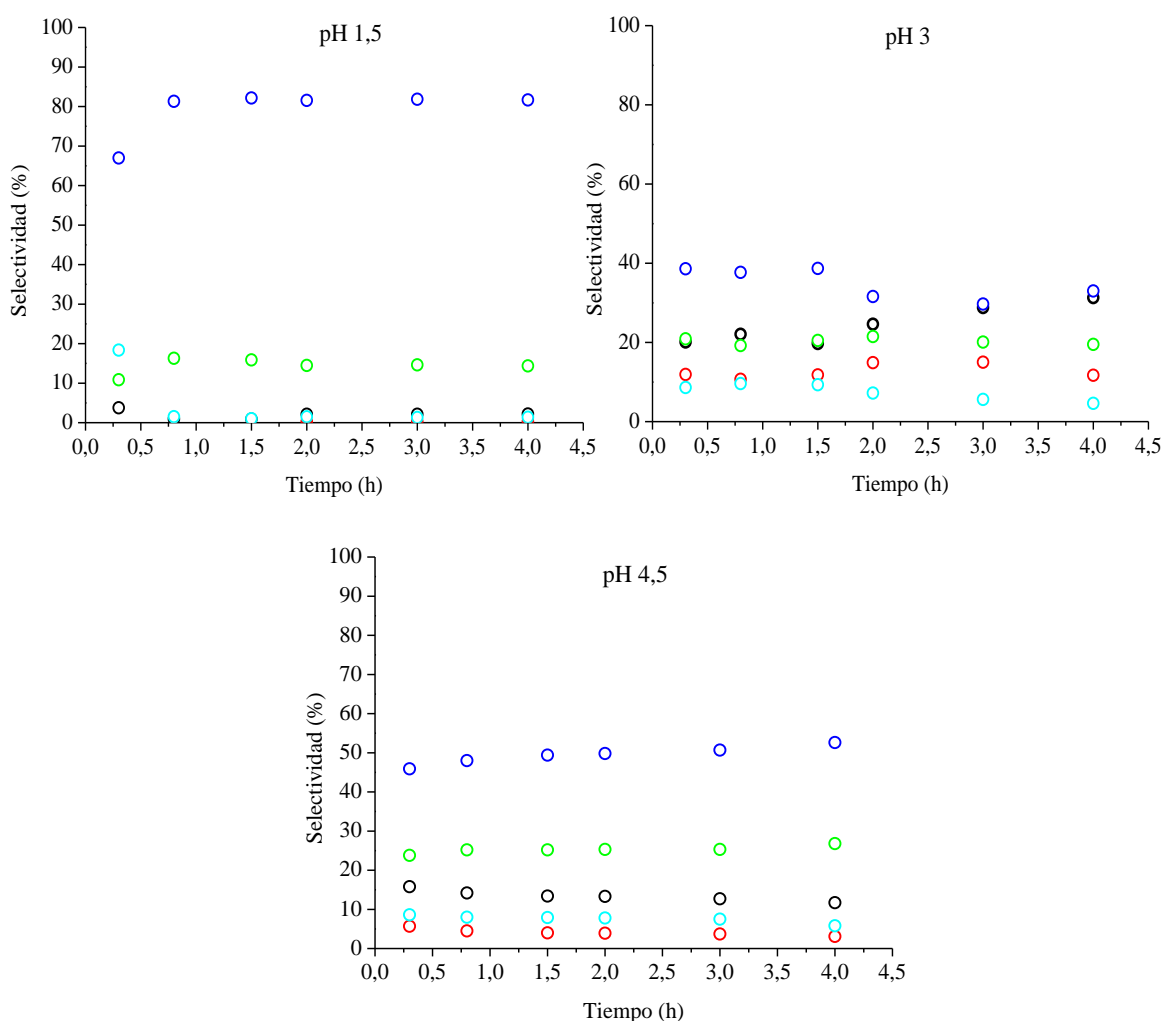


Figura 4: Distribución de productos a diferentes pH de síntesis. ● Cis + Trans 2-butenos; ● Iso-C4; ● <C4; ● >C4; ● C4.

En la Figura 4 se presentan las curvas de selectividad hacia los productos para los distintos catalizadores. Las diferencias en las distribuciones de productos obtenidas evidencian una distinta distribución y fuerza de sitios ácidos en los sólidos evaluados. El catalizador Al-SMIVIC_{1,5} muestra una distribución de productos donde la selectividad está mayoritariamente dirigida a formación de isómeros de doble enlace (cis y trans 2-butenos). Los productos de craqueo y oligomerización no superan el 5%, mientras que la formación de iso-buteno se encuentra cercana al 15% durante todo el tiempo de uso de catalizador. Esta distribución de productos es típica de sólidos con baja acidez Brönsted.

Por otro lado, cuando el pH se incrementa a 3 la distribución de productos se hace más heterogénea, apreciándose la aparición de productos de isomerización de doble enlace, craqueo y oligomerización. Los productos de craqueo se incrementan con el tiempo de uso del catalizador a la vez que disminuyen los productos de oligomerización, lo que sugiere un mecanismo de rompimiento de las cadenas oligoméricas con el tiempo. Esta clase de procesos requieren de sitios de Brönsted fuertes, de manera que aunque no hay una diferencia importante en el contenido de aluminio del catalizador sintetizado a pH 3 respecto al de pH 1,5, la distribución de los iones metálicos en la sílice para ambos valores de pH se ve fuertemente modificada. A pH 3 el aluminio forma un mayor número de sitios ácidos Brönsted de fuerza media que a pH 1,5 (mayor selectividad a reacciones de isomerización esquelética) y también sitios ácidos Brönsted fuertes y poco dispersos (selectividad hacia craqueo y oligomerización).

La selectividad para el catalizador Al-SMIVIC_{4,5} está orientada principalmente hacia la formación de isómeros de doble enlace. La formación de iso-buteno alcanza el 30%, la mayor de todos los sólidos a las 4h de reacción. Además se observa la presencia de productos colaterales que disminuyen ligeramente con el tiempo de uso de catalizador. Esta distribución de productos se corresponde con catalizadores donde co-existen sitios ácidos Brönsted fuertes y medios.

A pesar que a pH 3 y 4,5 se observó la presencia de productos de craqueo y oligomerización, la conversión total no decae de forma importante con el tiempo de uso del catalizador. La formación de productos carbonáceos (coque) se ve disminuida en estos catalizadores, favoreciendo la estabilidad catalítica de los mismos.

Tomando en cuenta el bajo grado de desactivación de los catalizadores, se estableció el rendimiento hacia los diferentes productos de reacción luego de 4 horas de tiempo de uso del catalizador, como sigue:

Rendimiento (R) = Conversión total (%) x Selectividad al producto o grupo de productos.

Así se estableció el siguiente orden de acidez Brönsted, donde el rendimiento se muestra entre paréntesis:

Acidez media ($R_{\text{iso-buteno}}$): Al-SMIVIC_{4,5}(23) > Al-SMIVIC₃(17) > Al-SMIVIC_{1,5}(13)

Acidez fuerte-alta densidad sitios ($R_{\text{co-laterales}}$): Al-SMIVIC₃(38) > Al-SMIVIC_{4,5}(15) > Al-SMIVIC_{1,5}(4).

CONCLUSIONES

(i) Los sólidos tipo SMIVIC pueden ser obtenidos a pH de síntesis entre 0-4,5. A pH 0 los materiales silíceo y el alúminosilicato pueden ser clasificados como microporosos de alta área específica (> 700m²/g) pero sin actividad catalítica para las reacciones de transformación de 1-buteno.

(ii) Al incrementar el pH de síntesis de 1,5 a 4,5 los sólidos Al-SMIVIC adquieren una distribución de tamaños de poro adicional a la microporosa, en el rango de los mesoporos con diámetros alrededor de los 60-80 Å.

(iii) La actividad catalítica de los Al-SMIVIC se ve afectada por el pH de síntesis. La mayor selectividad hacia isomerización esquelética de 1-buteno se obtuvo sobre el catalizador sintetizado a pH 4,5 a pesar que la conversión total sobre el mismo fue la menor de todas (76%).

(iv) Las reacciones secundarias de transformación de 1-buteno se vieron favorecidas sobre Al-SMIVIC₃ por poseer sitios ácidos Brønsted de mayor fuerza que los otros catalizadores. A pH 1,5 los sitios ácidos que se forman en el sólido no tienen la fuerza suficiente para la isomerización esquelética de 1-buteno y la selectividad se dirige mayoritariamente hacia la formación de isómeros de doble enlace.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean expresar su agradecimiento por el soporte financiero para la realización de este trabajo a través de los Proyectos: AIA-03-7588-2009 (CDCH-UCV) y Agenda Petróleo N°: 20013795 (FONACIT).

REFERENCIAS

1. A. Léonard, J.L. Blin, P.A. Jacobs, P. Grange, B.L.Su. *Microp. Mesop. Mat.* 63 (2003) 59.
2. D. Zhao, J. Feng, Q. Huo. *Science* 279 (1998) 548.
3. V. Sazo, C.M. López, G. González, A. Arregui, M.E. Gomes, C. Urbina. *Appl. Catal. A: Gen.* 380 (2010) 118.
4. V. Sazo, C.M. López, M. De Quesada, J.M. Vieira. *Catal. Today* 172 (2011) 8.
5. J. Carraza, J. Cordova, J. Cruz, J. Lujano. Patente U.S.A. N° 5.840.270 (1998) asignada a INTEVEP.
6. G. Seo, N.-H. Kim, Y.-H. Lee, J.-H. Kim. *Catal. Lett.* 59 (1999) 209.
7. V. Ponec, J. Houžvička. *Catal. Rev.* 39 (1997) 319.
8. M. Hochtł, A. Jentus, H. Vinek. *Appl. Catal. A: Gen.* 207 (2001) 397.
9. F. Sandelin, T. Salmi, D. Yu Murzin. *Chem. Eng. J.* 61 (2006) 1157.