

Preparación, caracterización y evaluación de catalizadores Ni(%peso)/ZSM-22Mes-Al₂O₃ para la hidrodeseoxigenación de ácido oleico

Contreras Bárbara J. R., Chavarria Hernandez J. C. *

Unidad de Energía Renovable del Centro de Investigación Científica de Yucatán
Carretera Sierra Papacal – Chuburná Puerto, km 5. Sierra Papacal,
Mérida, Yucatán, México. C.P: 97302

Cuevas García R., Ramírez Solís J., Gutiérrez Alejandro A., Castro Gómez M.

Unidad de Investigación en Catálisis, Depto. de Ingeniería Química, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México
Ciudad Universitaria, Coyoacán, México D.F., México, 04510

Salcedo Luna C., Puente Lee I.

Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México,
Ciudad Universitaria, Coyoacán, México D.F., México, 04510
(Recibido: 23 de febrero de 2015; Aceptado: 27 de junio de 2015)

Se prepararon catalizadores Ni(X)/ZSM-22Mes- γ -Al₂O₃ utilizando zeolita ZSM-22 tratada con soluciones de NaOH y HCl para generar mesoporos. La zeolita modificada (ZSM-22Mes) se incorporó en una matriz de γ -Al₂O₃ y posteriormente se le impregnó níquel con diferentes cargas (X=1, 2.5, 5 y 7.5 % en peso). Los catalizadores sintetizados Ni(X%)/ZSM-22Mes- γ -Al₂O₃ se evaluaron en la hidrodeseoxigenación de ácido oleico. El soporte y los catalizadores fueron caracterizados mediante fisiorción de nitrógeno, DRX, MEB, MET y FTIR. Los resultados indican que el tratamiento químico a la zeolita ZSM-22 y su incorporación en la matriz de γ -Al₂O₃ no afectaron considerablemente las propiedades de la zeolita. Por otra parte, la actividad catalítica de hidrodeseoxigenación de ácido oleico muestra que la conversión se mantuvo a lo largo de 6 h de reacción, observándose un máximo en la conversión de ácido oleico con el catalizador de 5 % de níquel. Asimismo, se encontró que la selectividad hacia heptadecano aumenta con el contenido metálico aunque también aumenta la selectividad hacia ácido esteárico.

Palabras Clave: ZSM-22 mesoporosa; Níquel; Hidrodeseoxigenación; Acido oleico

Catalysts of Ni(X)/ZSM-22Mes- γ -Al₂O₃ were synthesized using zeolite ZSM-22 treated with HCl and NaOH solutions to generate mesopores. The modified zeolite (ZSM-22Mes) was incorporated into a γ -Al₂O₃ matrix, and subsequently it was impregnated with nickel using several loads of the metal (X = 1, 2.5, 5 and 7.5% by weight). The synthesized Ni catalysts (X%)/ZSM-22Mes- γ -Al₂O₃ were then tested in the hydrodeoxygenation of oleic acid. The support and the catalysts were characterized by nitrogen physisorption, XRD, SEM, TEM and FTIR. The results indicate that the chemical treatment to zeolite ZSM-22 and its incorporation in the γ -Al₂O₃ matrix did not significantly affect the zeolite properties. Moreover, the catalytic activity of oleic acid hydrodeoxygenation showed that conversion was almost constant along 6 hours of reaction, showing a maximum in the conversion of oleic acid with the catalyst having 5% nickel. It was also found that selectivity towards heptadecane increases with increasing the metal content but also increases selectivity to stearic acid.

Keywords: Mesoporous ZSM-22; Nickel; Hydrodeoxygenation; Oleic acid

1. Introducción

Actualmente se buscan nuevas fuentes de energía para evitar la dependencia que se tiene del petróleo, considerando que en un futuro no tan lejano se agotaran sus reservas. Los biocombustibles son una fuente de energía renovable producidos de biomasa que pueden sustituir al petróleo. Una de estas fuentes de biomasa son los aceites y grasas, los cuales no pueden emplearse de forma directa, ya que los grupos oxigenados son inestables y presentan poca fluidez a baja temperatura. Por lo tanto, se requiere la remoción del oxígeno de sus moléculas, lo cual puede lograrse mediante el proceso denominado hidrodeseoxigenación (HDO). La

remoción de oxígeno genera un hidrocarburo y agua como subproducto, o CO₂ cuando procede por la vía de la descarboxilación [1, 2]. La ruta de reacción es influenciada por el catalizador usado y las condiciones de reacción. Para la HDO de triglicéridos se han evaluado los catalizadores tradicionalmente empleados en el hidrotreamiento del petróleo, tales como NiMo, CoMo y NiW sulfurados; pero esto trae consigo la contaminación con azufre del combustible obtenido. Por otro lado, metales nobles como el paladio y el platino han mostrado buena selectividad para la formación de hidrocarburos y óxidos de carbono; sin embargo, los metales nobles tienen precios elevados.

Tabla 1. Propiedades texturales de la zeolita ZSM-22 original, ZSM-22Mes y ZSM-22Mes- γ -Al₂O₃ y los catalizadores de níquel.

Muestra	Área BET (m ² /g)	Volumen microporoso t-plot (cm ³ /g)	Tamaño de poro promedio por BJH (Å)
ZSM-22	213	0.068	-
ZSM-22Mes	279	0.091	50 a 500
ZSM-22Mes- γ -Al ₂ O ₃	227	0.016	65
Ni (1%)/ZSM-22Mes- γ -Al ₂ O ₃	239	0.017	65
Ni(2.5%)/ZSM-22Mes- γ -Al ₂ O ₃	255	0.016	65
Ni(5%)/ZSM-22Mes- γ -Al ₂ O ₃	218	0.015	65
Ni(7.5%)/ZSM-22Mes- γ -Al ₂ O ₃	223	0.015	65

Como alternativa, en este trabajo se propone el uso de catalizadores de níquel soportado en una zeolita HZSM-22 con mesoporos generados postsíntesis para maximizar la dispersión de la fase metálica y además disminuir efectos difusionales inherentes a esta zeolita [3]. A continuación la zeolita modificada es incorporada en una matriz de alúmina a fin de hacer más fácil su manipulación, reduciendo la exposición a su posible toxicidad [4] y disminuyendo las pérdidas de material. Finalmente, los catalizadores obtenidos son evaluados en la reacción de HDO del ácido oleico.

2. Experimental

2.1. Modificación de la zeolita ZSM-22 y preparación de los catalizadores de níquel

La zeolita ZSM-22 se obtuvo de ACS materials. Como la zeolita todavía tenía agente estructurante se calcinó en dos etapas; la primera calcinación se realizó sin flujo gaseoso en una mufla vulcan a 520 °C por 6 h, y la segunda calcinación se realizó en un reactor continuo en forma de U a 550 °C por 6 h en flujo de oxígeno de 90 mL/min. A continuación la zeolita ZSM-22 se trató con una solución de NaOH 0.2 M por 30 min a 65 °C y posteriormente con una solución HCl 0.1 M a 65 °C por 6 h [5], se secó a 60 °C por 6 h y se intercambió con una solución de NH₄NO₃ 0.1 M a 25 °C por 12 h. finalmente se calcinó a 550 °C por 5 h. Esta zeolita se etiquetó como ZSM-22Mes. Dada la dificultad de manipulación del polvo de zeolita y a fin de disminuir la exposición a su toxicidad [4], se procedió a incorporar la zeolita en una matriz de alúmina. El porcentaje de zeolita ZSM-22Mes que se incorporó en la alúmina fue del 25 % y el precursor de γ -Al₂O₃ fue la bohemita Catapal B. El soporte se etiquetó como ZSM-22Mes- γ -Al₂O₃. Los catalizadores se prepararon por impregnación incipiente con las cargas nominales de Ni metálico: 1%, 2.5%, 5% y 7.5% a partir de una solución de Ni(NO₃)₂·6H₂O, y fueron etiquetados como Ni(X)/ZSM 22Mes- γ -Al₂O₃ donde X=% en peso de Ni.-

2.2. Caracterización de los catalizadores

2.2.1. Difracción de rayos X (DRX)

El patrón de difracción de rayos X de polvos de la zeolita sin modificar, modificada y de los catalizadores, fue registrado usando un equipo SIEMENS-D5000 con radiación Cu K α ($\lambda = 1.54$ Å). El patrón de difracción fue escaneado en el intervalo de 5 a 80° de 2 θ con un tamaño de paso de 0.020° por minuto.

2.2.2. Propiedades texturales

El área específica, el volumen de poro y distribución del tamaño de poro de los soportes y de los catalizadores fueron obtenidos de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno. Para el área específica con el método BET [6], la distribución de poros con el método BJH [7] y volumen microporoso obtenido por el método t-plot. Todas las muestras se trabajaron a 77 K con un equipo Micromeritics ASAP 2000. Previo a las mediciones de fisisorción, todas las muestras fueron pretratadas por al menos 24 horas a 370°C en vacío mecánico.

2.2.3. Microscopia electrónica de barrido-EDX

Para esta determinación se utilizó un microscopio de barrido Jeol JSM-5900 LV equipado con un aditamento EDX operando a 20 kV. Para cada muestra se realizó el análisis de diferentes zonas del catalizador. Los elementos presentes se identificaron de acuerdo a su línea K α y algunos su línea L α . Los estándares utilizados fueron: Carbono (CaCO₃), oxígeno (cuarzo), aluminio (Al₂O₃), silicio (sílice), fósforo (GaP), azufre (FeS₂), Níquel (Ni metálico) y Molibdeno (Mo metálico).

2.2.4. Microscopia electrónica de transmisión

Para esta técnica, los catalizadores en forma de óxido de níquel se redujeron *ex situ* en flujo de H₂ de 60 mL/min a 450 °C, y las muestras se dispersaron en heptano durante 20 min. La determinación de los cúmulos de níquel en los catalizadores Ni(1%)/ZSM-22Mes- γ -Al₂O₃, Ni(2.5%)/ZSM-22Mes- γ -Al₂O₃, Ni(5%)/ZSM-22Mes- γ -

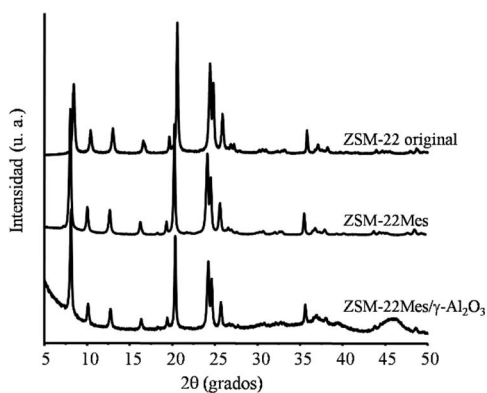


Figura 1. Difractogramas de rayos X de la zeolita comercial ZSM-22, ZSM-22Mes y ZSM-22Mes- γ -Al₂O₃.

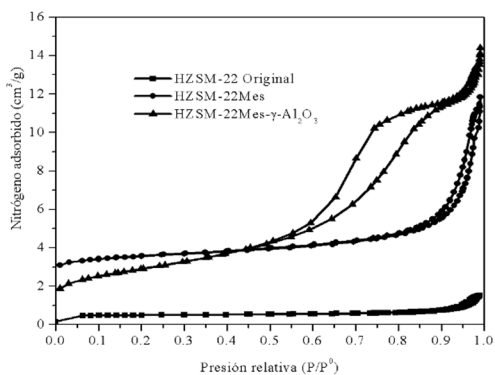


Figura 2. Isothermas de adsorción-desorción de las muestras: ZSM-22 original, ZSM-22Mes y ZSM-22- γ -Al₂O₃.

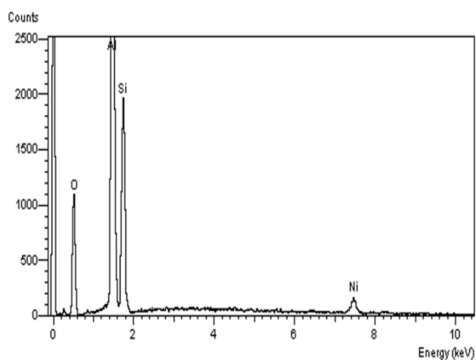
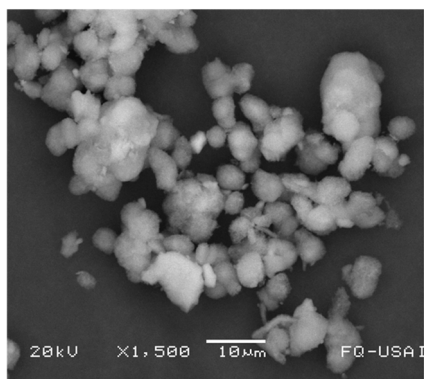


Figura 3. Micrografía de la microscopia electrónica de barrido del catalizador Ni(5%)/ ZSM-22Mes- γ -Al₂O₃, y un espectro de microanálisis por dispersión de energías de rayos X.

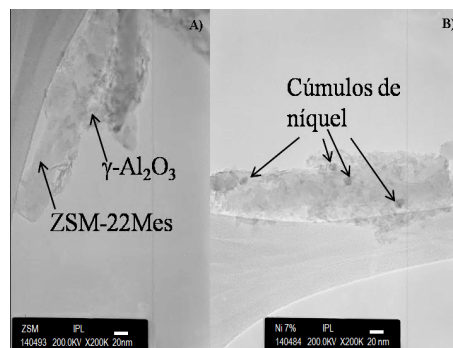


Figura 4. Micrografías de microscopia electrónica de transmisión de la muestras (A) ZSM-22Mes- γ -Al₂O₃, (B) Ni(7.5%)/ZSM-22Mes- γ -Al₂O₃.

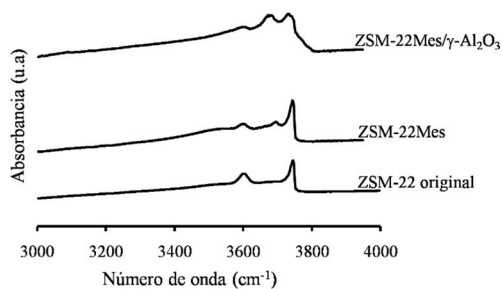


Figura 5. Espectros de infrarrojo de las muestras: ZSM-22 original, ZSM-22Mes y ZSM-22- γ -Al₂O₃.

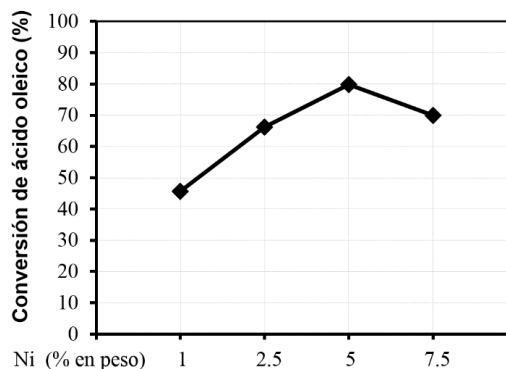


Figura 6. Conversión de ácido oleico en función de la carga de níquel soportado en el material ZSM-22- γ -Al₂O₃.

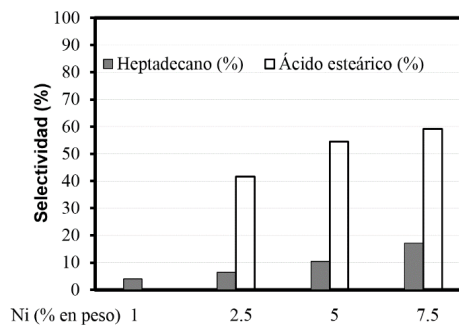


Figura 7. Selectividad hacia heptadecano y ácido esteárico en función de la carga de níquel soportado en el material ZSM-22Mes- γ -Al₂O₃.

Tabla 2. Porcentaje de níquel impregnado en los catalizadores.

Catalizador	Níquel determinado por SEM-EDX (% en peso)
Ni (1%)/ZSM-22Mes- γ -Al ₂ O ₃	0.83
Ni(2.5%)/ZSM-22Mes- γ -Al ₂ O ₃	2.7
Ni(5%)/ZSM-22Mes- γ -Al ₂ O ₃	5.07
Ni(7.5%)/ZSM-22Mes- γ -Al ₂ O ₃	6.36

Al₂O₃ y Ni(7.5%)/ZSM-22Mes- γ -Al₂O₃, se realizó en un equipo Jeol modelo 2010 con un voltaje de aceleración de 200 kVolts, con una resolución de 1.9 Å punto a punto.

2.2.5. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier

Para corroborar la presencia acidez de Brønsted en la zeolita ZSM-22 original, ZSM-22Mes y en el soporte ZSM-22Mes- γ -Al₂O₃, se realizó el estudio de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR), se examinó la región de vibración de los grupos OHs en la zeolita ZSM-22 original, ZSM-22Mes y en el soporte ZSM-22Mes- γ -Al₂O₃. Típicamente se pesaron 0.02 g de muestra para realizar una pastilla y se presionó a 4 Ton. Los espectros de infrarrojo se colectaron en un equipo Nicolet FT-IR Magna 760 usando una resolución de 2cm⁻¹ y 100 barridos por espectro.

2.3. Actividad catalítica. Hidrodesoxigenación de ácido oleico

Las reacciones de hidrodesoxigenación se realizaron en un microreactor continuo de lecho fijo (Microactivity Reference). Previo a las reacciones los catalizadores se redujeron con las siguientes condiciones: T = 450 °C, en flujo de 50 mL/min de hidrógeno y mantenido así por 4 h. Las condiciones de reacción fueron las siguientes: la mezcla de alimentación fue una solución de 10 % ácido oleico en dodecano a un flujo de 0.25 mL/min, el peso del catalizador fue 0.1 g, el flujo de hidrógeno de 60 mL/min a una presión de 15 bar y 350 °C. Las muestras de los productos de reacción se tomaron cada 1 h y se analizaron en un cromatógrafo de gases equipado con una columna capilar HP-5.

3. Resultados y discusión

3.1 Difracción de rayos X (DRX)

Los patrones de difracción de rayos X muestran modificaciones en la estructura cristalina original de la ZSM-22 al ser tratada con NaOH y HCl, Los resultados se muestran en la figura 1. Los patrones de difracción de rayos X de la zeolita ZSM-22Mes indican que al tratarse la zeolita original con NaOH y posteriormente con HCl conserva su estructura cristalina aunque con la aparición de pequeños

picos en 18°, 21.8° atribuidos a óxido de silicio (cristobalita) [8]. El ligero corrimiento hacia ángulos menores de algunos picos de DRX que se observa en la muestra ZSM-22Mes con respecto a la ZSM-22 hace suponer que algunas distancias interplanares aumentan y el volumen de celda se expande [9] repercutiendo en un ensanchamiento de las cavidades en la zeolita mesoporosa, situación que prevalece una vez incorporada la zeolita en la alúmina. Además, al depositarse la zeolita ZSM-22Mes en la matriz de alúmina, surgen los picos muy anchos en 37 y 45.8 ° correspondientes a la estructura de γ -Al₂O₃ [10].

Los difractogramas de los catalizadores de níquel con diferentes cargas metálicas depositados en el soporte ZSM-22Mes- γ -Al₂O₃ (no mostrados aquí) no presentan los picos de difracción atribuibles al níquel metálico, solamente se observan los picos de la zeolita ZSM-22 y de la γ -Al₂O₃, siendo similares a los observados en la figura 1.

3.2 Propiedades texturales

Las isoterms de adsorción-desorción de las muestras ZSM-22 original, ZSM-22Mes tratada con NaOH y HCl, y la muestra ZSM-22Mes- γ -Al₂O₃, incorporada en la matriz de alúmina, se comparan en la figura 2. Se observa claramente el aumento del volumen de adsorción de nitrógeno al tratar a la muestra original, este aumento en la capacidad de adsorción es indicativo de la aparición de mesoporos tal como se ha reportado en la bibliografía [3, 5].

Las propiedades texturales se resumen en la tabla 1, en donde se presentan las áreas específicas obtenidas por el método BET, volumen microporoso obtenido por el método t-plot [11] y el diámetro de poro promedio obtenido por el método BJH de la zeolita ZSM-22 original, la zeolita ZSM-22 mesoporosa (tratada con NaOH y HCl), la zeolita ZSM-22 incorporada en la matriz de alúmina (ZSM-22- γ -Al₂O₃) y los catalizadores: Ni(1%)/ ZSM-22- γ -Al₂O₃, Ni(2.5%)/ ZSM-22- γ -Al₂O₃, Ni(5%)/ ZSM-22- γ -Al₂O₃, Ni(7.5%)/ ZSM-22- γ -Al₂O₃.

El área superficial específica obtenida por el método de BET indica que la zeolita original HZSM-22 posee menor área, posiblemente atribuible a los depósitos de coque remanentes del proceso de calcinación. Se ha reportado que la zeolita ZSM-22 es una zeolita de baja área [12], fenómeno atribuido a que en la calcinación no se logra la eliminación completa del agente estructurante (1,6-diaminohexano o 1,8-diaminooctano), lo cual genera coque. Después, al tratarse con NaOH-HCl el área aumenta de 213 a 279 m²/g. Finalmente, al incorporar la zeolita en la matriz de alúmina el área disminuye. A este respecto debe considerarse que el contenido de zeolita H-ZSM-22 sobre γ -Al₂O₃ es del 25 % en peso.

El tratamiento químico de la zeolita ZSM-22 con NaOH-HCl permitió en ésta la formación de mesoporos, a la vez que se observó un aumento del volumen microporoso. Por otra parte, la incorporación posterior en la matriz de alúmina causó una disminución del volumen microporoso que se mantuvo al impregnar con níquel.

Con respecto a la distribución de diámetro de poro, se corroboró la ausencia de mesoporos en la zeolita original, mientras que en la zeolita tratada se generaron mesoporos con un promedio de 35 Å. Al ser depositada la zeolita en la matriz de alúmina, el promedio de diámetro de poros cambia a 65 Å, el cambio puede atribuirse a una combinación de la mesoporosidad de la alúmina y la misma zeolita (tabla 1). Los cambios que se observan al depositar el níquel pueden ser resultado de un cubrimiento de los poros de la zeolita al aglomerarse el metal.

3.3. Microscopia electrónica de barrido-EDX

La microscopia electrónica de barrido informa sobre la morfología de los catalizadores y además permite realizar un análisis de los elementos constituyentes del catalizador. En la figura 3 Se muestra un ejemplo de una micrografía obtenida de la microscopia electrónica de barrido para el catalizador Ni(5%)/ZSM-22Mes- γ -Al₂O₃. Como se observa en esta figura, las partículas aglomeradas tienen dimensiones de 3 a 10 micrómetros. Dichas partículas están formadas por partículas zeolíticas y la γ -Al₂O₃. A la derecha de la misma la figura 3 se presenta un espectro de microanálisis por dispersión de energías de rayos X, en el cual se observan los picos correspondientes al aluminio, oxígeno, silicio y Ni. A partir de la integración de las áreas de un espectro de este tipo se cuantificó la cantidad de níquel impregnado en el soporte ZSM-22Mes- γ -Al₂O₃. Los valores obtenidos se muestran en la tabla 2.

3.4. Microscopia electrónica de transmisión

La micrografía presentada en la figura 4A muestra la incorporación de la zeolita ZSM-22Mes embebida en la matriz de alúmina, se observa la zeolita en forma de barra alargada y en la figura 4B se muestran algunas partículas de níquel de 5 a 10 nm de diámetro que solo se observan en la muestra que tiene 7.5 % en peso.

3.5. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier

Los espectros de infrarrojo de las muestras ZSM-22 original, ZSM-22Mes y ZSM-22Mes- γ -Al₂O₃ de la figura 5 presentan una banda en 3600 cm⁻¹ que se ha asignado a grupos OHs puenteados Si-OH-Al de acidez tipo Brønsted, mientras que la banda en 3745 cm⁻¹ son grupos silanoles localizados en la superficie externa del cristal de zeolita [13]. La zeolita al tratarse en medio básico y luego en medio ácido genera otra banda en 3680 cm⁻¹ asignada a especies aluminio extrared. Para el soporte ZSM-22- γ -Al₂O₃, además de las bandas atribuidas a la zeolita se observan las bandas características de las alúminas de transición, γ -Al₂O₃. Por ejemplo, la banda en 3730 cm⁻¹ se atribuye a los grupos hidroxil puenteados entre aluminios en coordinación tetraédrica y octaédrica, mientras la banda de 3680 cm⁻¹ corresponde a grupos hidroxilo tripuenteados con tres átomos de aluminio en coordinación octaédrica [14, 15].

3.5. Actividad catalítica. Hidrodesoxigenación de ácido oleico

La reacción de hidrodesoxigenación de ácido oleico con catalizadores de níquel a diferentes contenidos 1, 2.5, 5 y 7.5 % se realizó a 350 °C en presencia hidrógeno a 15 bar de presión. La conversión de ácido oleico se presenta en la figura 6, en la cual se puede observar que la conversión aumenta al aumentar el porcentaje de níquel, pasando por un máximo y luego disminuye con el catalizador de 7.5 %. El hecho de que la conversión de ácido oleico tenga un máximo y luego disminuya puede atribuirse a que para la mayor carga metálica (7.5% Ni) la dispersión de la fase activa disminuye al aglomerarse en cúmulos grandes de níquel, que posiblemente se encuentran en la superficie externa de la zeolita ZSM-22Mes, tal como se pudo observar en la microscopia electrónica de transmisión.

Por otra parte, la selectividad de los catalizadores de níquel soportados en ZSM-22- γ -Al₂O₃ se presenta en la figura 7. Los principales productos de interés detectados en la reacción del ácido oleico fueron el heptadecano y el ácido esteárico. Adicionalmente se detectaron productos de hidrocrackeo cuya formación disminuyó al aumentar la cantidad de níquel en los catalizadores. Es de esperarse que existan productos de hidrocrackeo, debido que la zeolita ZSM-22Mes presenta acidez tipo Brønsted, tal como se mostró en los espectros de infrarrojo. La formación de heptadecano es favorecida con el catalizador de 1 % Ni. A medida que aumenta el contenido metálico, la conversión global del ácido oleico aumenta, resultado de la presencia de las reacciones de HDO y de la reacción de hidrogenación del doble enlace del ácido oleico para dar ácido esteárico. Esto es causado simplemente porque más fase metálica está presente. Por otro lado, Roh [16], Kandel [17] y Snare [18] proponen que la etapa de hidrogenación es un paso necesario para el proceso de descarboxilación y la obtención de heptadecano. Para las condiciones de reacción utilizadas en este trabajo, la formación de ácido esteárico se ve favorecida por la presión de hidrógeno (15 bar), y el níquel que es un metal con alta capacidad de hidrogenación para olefinas [19].

Para el proceso de hidrodescarboxilación de los ácidos carboxílicos libres existen algunas propuestas del mecanismo de reacción [20, 21], las principales etapas involucradas son, la disociación del protón en el ácido carboxílico y la adsorción sobre el metal; adsorción de los carbonos α y β e interacción del oxígeno excedente de electrones con el metal; ruptura de los carbonos α y β metal; desorción del CO₂ e hidrogenación del carbono β y desorción del hidrocarburo.

4. Conclusiones

El tratamiento sucesivo con NaOH-HCl generó mesoporos en la estructura de la zeolita ZSM-22 con mínima pérdida de la cristalinidad como lo muestran los difractogramas de rayos X y las micrografías de microscopia electrónica de transmisión. Al incorporarse en la matriz de alúmina la

zeolita no perdió sus propiedades de acuerdo a la espectroscopía de infrarrojo. La impregnación de las diferentes cargas de níquel no genera cambios considerables en la estructura del soporte. La presencia de níquel solamente se detectó a carga de 7.5 % en peso en la microscopía electrónica de transmisión, pero no en la difracción rayos X, indicando una buena dispersión de los cúmulos de níquel y mayormente distribuido en la estructura de la zeolita y no en la alúmina. Con respecto a la actividad catalítica en la hidroxigenación del ácido oleico, altas cargas de Ni promueven la hidrogenación del doble enlace del ácido oleico produciendo ácido esteárico, y solamente a bajas cargas, 2.5 % en peso de Ni, se mueve la selectividad hacia la reacción de hidroxigenación para dar heptadecano como principal producto de reacción.

Agradecimientos

Al CONACyT por el financiamiento al Proyecto de Ciencia Básica No. 166640. Contreras Bárbara agradece a CONACyT la beca de estancia posdoctoral de la convocatoria 290754 y clave de beca: 1132964A.

Referencias

[1].M. Mohammad, T. K. Hari, Z. Yaakob, Y. C. Sharma and K. Sopian, *Renew. and Sust. Energy Rev.* **22**, 121 (2013).
 [2].J. K. Satyarthi, T. Chiranjeevi, D. T. Gokak, P. S. Viswanathan, *Catal. Sci. Technol.*, **3**, 70 (2013).
 [3].S. van Donk, A. H. Janssen, J. H. Bitter, K. P. de Jong, *Catal. Rev.* **45**, 297 (2003).
 [4].L. R. Martens, J.P. Verduijn and G. M. Mathys, *Catal. Today.* **36**, 451 (1997).

[5].D. Verboekend, A. M. Chabaneix, K. Thomas, J. P. Gilson and J. Pérez-Ramírez, *Cryst. Eng. Comm.* **13**, 3408 (2011).
 [6].S. Brunauer, P. H. Emmet and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 1533(1938).
 [7].E. P. Barret, L. G Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 373 (1951).
 [8].E. W. Valyocsik, US Patent 4902406, (1990)
 [9].A. Gutierrez-Alejandre, M Trombetta, G Busca, J Ramírez. *Microporous Materials*, **12**, 79 (1997).
 [10]. Lippens B C and Boer, *Acta Cryst.* **17**, 1312 (1964).
 [11]. P. Voogd, J. J. F. Scholten, H. van Bekkum, *Colloids and Surfaces.* **55**, 163 (1991).
 [12]. M. Tiitta, E. Harlin, J. Makkonen, A. Root, F. Sandelin, H. Osterholm. *Studies in Surface Science and Catalysis*, **154**, 2323 (2004).
 R. B. Borade, A. Adnot, S. Kaliaguine, *Zeolites* **11**, 710 (1991).
 [13]. C. Morterra and G. Magnacca, *Cat. Today.* **27**, 497 (1996).
 [14]. D. T. Lundie, A. R. McInroy, R. Marshall, J. M. Winfield, P. Jones, C. C. Dudman, S. F. Parker, C. Mitchell, D. Lennon, *J. Phys. Chem. B.* **109**, 11592 (2005).
 [15]. H. S. Roh, I. H. Eum, D. W. Jeong, B. E. Yi, J. G. Na, C. H. Ko, *Cat. Today.* **164**, 497 (2011).
 [16]. K. Kandel, J. W. Anderegg, N. C. Nelson, U. Chaudhary, I. I. Slowing, *J. of Catalysis.* **314**, 142 (2014).
 [17]. M. Snåre, I. Kubickova, P. Maki-Arvela, K. Eranen, D. Y. Murzin, *Ind. Eng. Chem. Res.* **45**, 5708 (2006).
 [18]. B. Imelik, G. A. Martin, A. J. Renouprez. *Fundamental and industrial aspects of catalysis by metals*. 1erd ed. (CNRS Paris 1984).
 [19].]H. M. Hu, L. M. Cheng, R. Zhang, J. C. Bi, *J. of Fuel Chem. and Techn.* **41**, 850 (2013).
 [20]. W. F. Maier, W. Roth, I. Thies, P. v. Ragué Schleyer, *Chem. Ber.* **115**, 808 (1982).