



Ricerca di Sistema elettrico

## Analisi sperimentale dei catalizzatori a base di Nichel supportato su zeolite per la gassificazione delle biomasse con acqua in condizioni supercritiche

*M. Migliori, E. Catizzone, A. Aloise, G. Giordano*

ANALISI SPERIMENTALE DEI CATALIZZATORI A BASE DI NICHEL SUPPORTATO SU ZEOLITE PER LA GASSIFICAZIONE DELLE BIOMASSE CON ACQUA IN CONDIZIONI SUPERCRITICHE

*Massimo Migliori, Enrico Catizzone, Alfredo Aloise, Girolamo Giordano (Università della Calabria)*

Settembre 2015

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2014

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Sviluppo di sistemi per la produzione di energia elettrica da biomasse e l'upgrading dei biocombustibili

Obiettivo: Sviluppo dei sistemi di produzione di biocombustibili

Responsabile del Progetto: Vito Pignatelli, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Analisi sperimentale dei catalizzatori a base di Nichel supportato su zeolite per la SCWG dell'accordo"

Responsabile scientifico ENEA: Antonio Molino

Responsabile scientifico Università della Calabria: Anastasia Macario

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 SINTESI CATALIZZATORI.....	6
2.2 PREPARAZIONE DEL GELO DI SINTESI.....	6
3 CARATTERIZZAZIONE CHIMICO-FISICA DEI CAMPIONI TAL QUALI.....	7
3.1 ANALISI XRD.....	7
3.2 ANALISI TGA/DTA.....	7
3.3 ANALISI POROSIMETRICA.....	10
3.4 ANALISI NH <sub>3</sub> -TPD.....	10
4 EFFETTO DELLA RIGENERAZIONE SULLE PROPRIETÀ STRUTTURALI DEI CATALIZZATORI.....	12
4.1 TECNICA DI RIGENERAZIONE.....	12
4.2 ANALISI POROSIMETRICA.....	12
4.3 ANALISI DELL'ACIDITÀ SUPERFICIALE.....	14
5 CONCLUSIONI.....	16
6 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	17

## 1

## Sommario

La presente relazione riporta i risultati della caratterizzazione meccanica e chimico fisica di catalizzatori zeolitici sui quali è stato depositato in Nichel, da utilizzare nel processo di gassificazione con acqua in condizioni supercritiche. Le prove sono state condotte considerando due strutture zeolitiche differenti BEA e MFI, con l'obiettivo di misurare la resistenza dei catalizzatori prima del loro impiego e poi, successivamente al loro utilizzo nel processo. Nel complesso delle prove effettuate è emerso come il sistema necessiti di ulteriori sviluppi al fine di ottimizzare la resistenza meccanica e la stabilità catalitica a seguito dei trattamenti di rigenerazione.

## 2 Introduzione

È noto come i processi di reforming, in condizioni supercritiche, siano stati studiati utilizzando differenti catalizzatori supportati a base di Ni [1-4] o di metalli nobili [5-6]. Grazie al suo basso costo e diffusione, il Ni è spesso proposto come il metallo più adatto da essere disperso sul supporto, ma il complesso di reazioni che intervengono nella gassificazione in acqua supercritica, specie condotta in continuo, sono accompagnate da un effetto negativo legato alla formazione di depositi di carbonio che porta ad una rapida disattivazione dei catalizzatori. Per contrastare tale effetto, diversi studi dimostrano che l'aggiunta di metalli nobili, ossia Pt, Rh, e Ru, può provocare la formazione di un sistema bimetallico che garantirebbe sia elevata attività del catalizzatore sia la riduzione della formazione di depositi di carbonio [7].

Oltre alle caratteristiche del metallo, anche il supporto del catalizzatore è un parametro importante per valutare la performance complessiva del catalizzatore, infatti, parametri quali la superficie, tipologia e forza dei siti acidi e l'interazione supporto metallico influenzano l'attività catalitica. In tal senso, materiali tradizionalmente utilizzati come supporti sono  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , perovskite,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$  [8-10-11]. Oltre a questi, diverse zeoliti sono state studiate come supporto per tali processi proprio in virtù delle caratteristiche peculiari connesse con la struttura microporosa che presenta elevata area superficiale.

Nell'ambito dell'accordo di programma sono stati sintetizzati e caratterizzati due differenti tipi di catalizzatori BEA e MFI a diverso tenore di alluminio. Le stesse caratterizzazioni effettuate sul campione fresco, sono state ripetute a valle dell'utilizzo dei catalizzatori nel processo di SCWG.

I principali risultati sull'utilizzabilità dei suddetti catalizzatori hanno consentito di evidenziare che non esistono effetti apprezzabili sulla fase cristallina considerata ed inoltre l'indice della stabilità meccanica non viene intaccata dalle drastiche condizioni operative. Nonostante ciò, si assiste ad una significativa perdita delle proprietà acide del supporto per via probabilmente della de-alluminazione subita in condizioni di alta temperatura ed in presenza di acqua.

In definitiva l'analisi ha consentito di evidenziare che è possibile utilizzare questi supporti per via della loro resistenza meccanica anche se è necessario investigare ulteriormente gli aspetti relativi al mantenimento del tenore di alluminio ad es. utilizzando trattamenti post sintesi di passivazione delle superfici.

### 3 Descrizione delle attività svolte e risultati

Sono stati sintetizzati e testati due differenti tipi di catalizzatori per il processo di hydrotreating. In particolare, considerando le due strutture considerate (BEA e MFI), sono stati sintetizzati e caratterizzati sistemi relativi a catalizzatori acidi H-Ni-MFI e H-Ni-BEA a diverso tenore di alluminio.

Nel seguito della trattazione, verranno indicati con la sigla Ni-MFI(x) e Ni-BEA(x) i campioni di MFI e BEA in forma acida e impregnati con Nichel aventi rapporto Si/Al=x. Le stesse caratterizzazioni effettuate sul campione fresco, sono state ripetute a valle dell'utilizzo dei catalizzatori le processo di SCWG nell'impianto attivo presso la sede di ENEA Trisaia. Questo ha consentito di valutare in maniera preliminare l'effettiva applicabilità di tali catalizzatori, la loro attività, selettività e durabilità.

#### 3.1 Sintesi catalizzatori

Sono stati sintetizzati catalizzatori zeolitici a diverso tenore di alluminio (Si/Al=25 e 50) aventi struttura MFI e BEA [11], in forma acida e impregnati con NiCl<sub>2</sub> con lo scopo di rendere il catalizzatori bifunzionale (redox/acido). La sintesi ha riguardato principalmente tre step:

- Sintesi della fase cristallina desiderata;
- Attivazione della fase zeolitica in forma acida;
- Impregnazione con sale di Ni, in particolare NiCl<sub>2</sub>.

La composizione molare del gelo di sintesi viene riportata in Tabella 1.

**Tabella 1. Composizione molare geli di sintesi**

Campione	Na <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	SDA <sup>a</sup> /SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>
MFI(25)	0,10	0,02	0,08	20
MFI(50)	0,10	0,01	0,08	20
BEA(25)	0,10	0,02	0,20	10
BEA(50)	0,10	0,01	0,20	10

<sup>a</sup> SDA: agente direzionale di struttura (TPABr per MFI e TEOH per BEA)

#### 3.2 Preparazione del gelo di sintesi

Le sintesi vengono condotte in autoclavi in teflon in condizioni statiche idrotermali. Le condizioni di sintesi sono: per la zeolite MFI, temperatura di 175°C e un tempo di 4 giorni; per la zeolite BEA, temperatura di 150°C e un tempo di 5 giorni. Il solido viene recuperato mediante filtrazione, lavato con acqua demineralizzata al fine di riportare il pH ad un valore 7 e posto in stufa a 100°C per 8 ore. Verificata la cristallinità della fase ottenuta mediante XRD, viene avviata la procedura di attivazione, identica per tutti i campioni. Il processo di attivazione richiede una calcinazione in flusso di aria (20 cm<sup>3</sup>/min) a 550°C (10°C/min) per 8 ore con lo scopo di eliminare l'organico (SDA) ed ottenere il materiale poroso. Il campione in forma sodica ottenuto, viene sottoposto a scambio ionico con una soluzione NH<sub>4</sub>Cl 1M (100 mL/gsolido, pH=5,5) a 80°C in agitazione. Lo scambio ionico, della durata di due ore, viene effettuato in due cicli intervallati da lavaggi con acqua distillata fino a ripristinare la neutralità della soluzione (pH≈7) filtrata. Mediante tale processo di scambio, il solido si presenta in forma ammoniacale. L'introduzione di una funzione acida viene effettuata mediante calcinazione a 550°C (10°C/min) in flusso di aria (20 cm<sup>3</sup>/min) che provoca la decomposizione dello ione NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, introdotto nella procedura di scambio, in ammoniaca e H<sup>+</sup> che va a bilanciare la carica negativa dell'alluminio presente in struttura (sito acido di Brønsted). Il campione presente in forma acida viene impregnato meccanicamente con una soluzione acquosa di NiCl<sub>2</sub>\*6H<sub>2</sub>O in modo tale da ottenere un solido contenente 100 mg di Ni per grammo di catalizzatore. Il campione impregnato appare di colore verde uniforme.

## 4 Caratterizzazione chimico-fisica dei campioni tal quali

I catalizzatori sintetizzati sono stati sottoposti ad analisi sia strutturali (XRD, porosimetria) che relative all'acidità superficiale (NH<sub>3</sub>-TPD).

### 4.1 Analisi XRD

Tutti i campioni sono stati caratterizzati mediante diffrazione a raggi X (APD 2000) con lo scopo di verificare la cristallinità della fase cristallina presente nel catalizzatore. I diffrattogrammi riportati in Figura 1 mostrano che i campioni risultano avere la fase cristallina desiderata con un'elevata cristallinità (basso background dello spettro e picchi ben definiti).

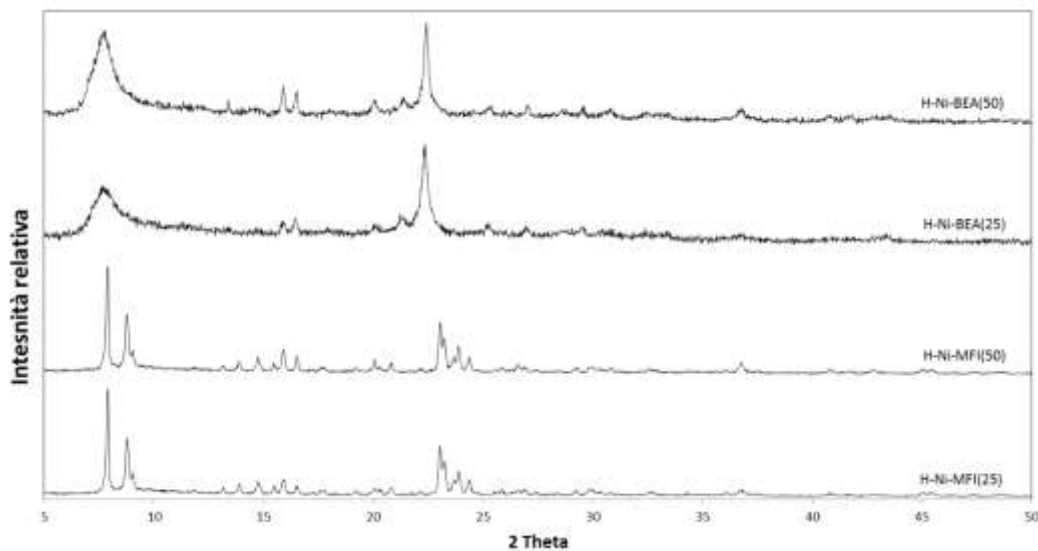


Figura 1. XRD dei campioni impregnati

### 4.2 Analisi TGA/DTA

Le analisi termiche TGA/DTA effettuate sui campioni sono riportati in Fig. 3-4.

Tutti i campioni mostrano perdita di acqua nell'intervallo di temperatura compreso tra 25 e 200°C mostrando la presenza di due picchi di desorbimento. Il primo picco (T≈70°C per MFI e T≈100°C per BEA) può essere attribuito alla sola acqua adsorbita sulla struttura zeolitica. Il secondo picco di desorbimento (T≈190°C per MFI e T≈170°C per BEA) invece è dovuto alla presenza del nichel che forma dei legami con la molecola di acqua. Si registra un'ulteriore perdita di peso al di sopra di 250°C dovuta alla decomposizione del sale di nichel.

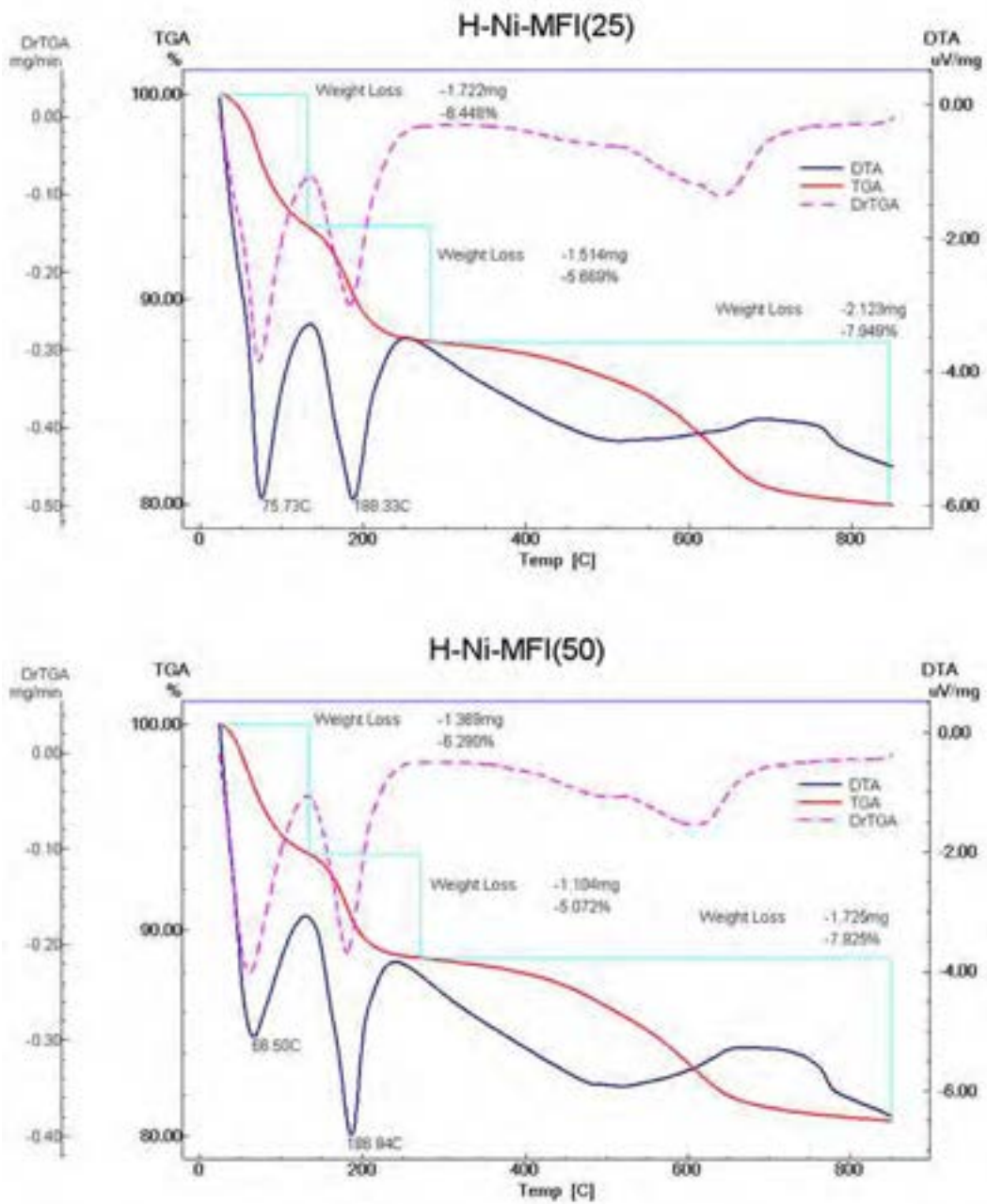


Figura 2. TGA/DTA dei campioni H-Ni-MFI ai diversi tenori di alluminio

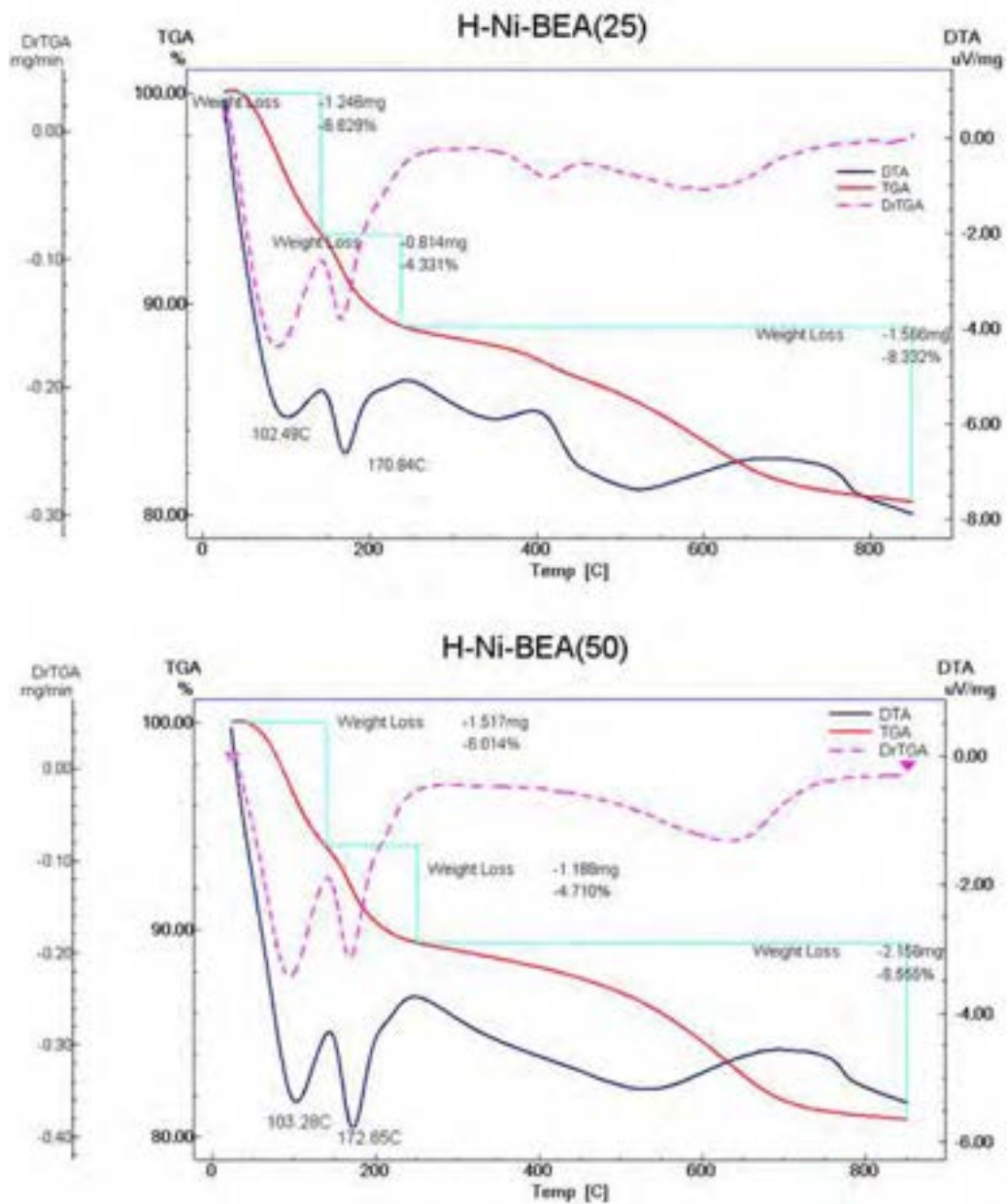


Figura 3. TGA/DTA dei campioni H-Ni-BEA ai diversi tenori di alluminio

### 4.3 Analisi porosimetrica

In Figura 4 mostra sono riportate le isoterme di adsorbimento di azoto a 77 K dei campioni in forma acida impregnati. Tutti i campioni presentano le classiche isoterme di adsorbimento dei materiali microporosi [1]. I campioni MFI hanno delle isoterme di adsorbimento indipendenti dal tenore di alluminio mentre nei campioni a struttura BEA si registra un abbassamento dell'isoterma nel campione a maggiore contenuto di alluminio.

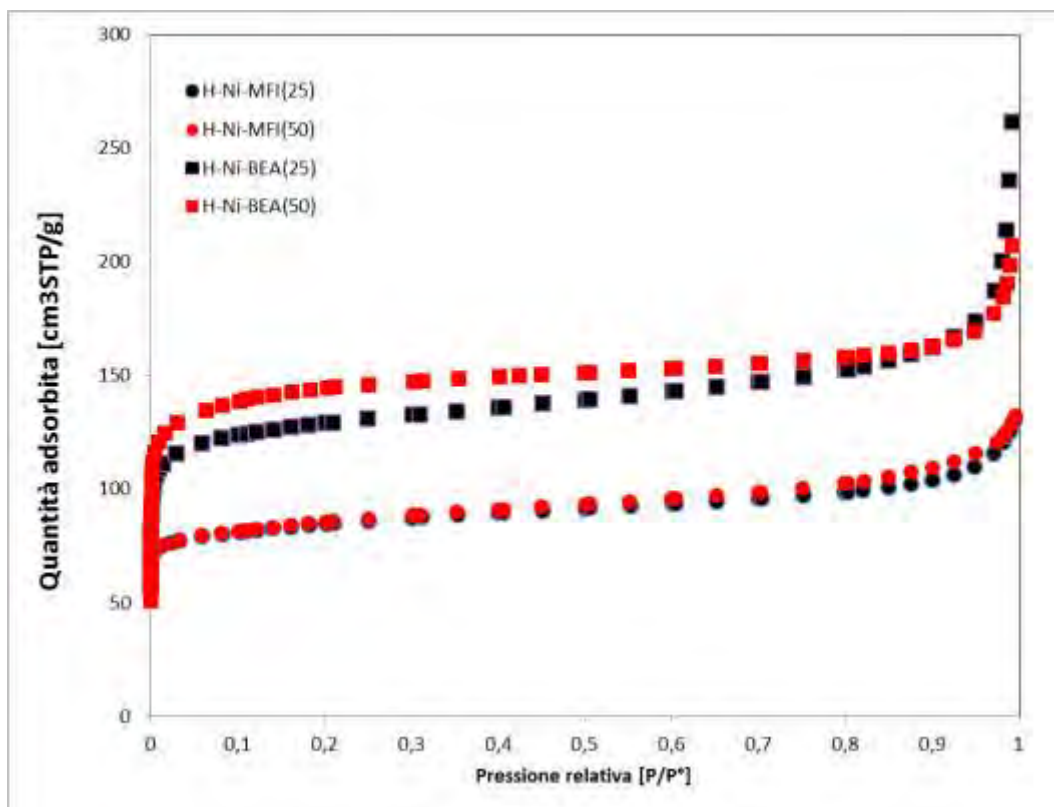


Figura 4. Isotherme di adsorbimento di N<sub>2</sub> a 77 K

In Tabella 2 sono riportate le principali caratteristiche porosimetriche delle strutture analizzate.

Tabella 2. Proprietà superficiali

Campione	H-Ni-MFI(25)	H-Ni-MFI(50)	H-Ni-BEA(25)	H-Ni-BEA(50)
Area Specifica Superficiale B,E,T [m <sup>2</sup> /g]	287	290	437	487
Volume dei micropori [cm <sup>3</sup> /g]	0,096	0,095	0,15	0,17

Si può notare una certa influenza della presenza del nichel sia sull'area specifica superficiale che sul volume dei micro pori. I risultati sperimentali dimostrano che i campioni presentano una diminuzione della superficie BET tipica della MFI e della BEA. In entrambi i casi la Superficie BET diminuisce di circa il 20% ciò è indice della presenza del nichel sul catalizzatore [2].

### 4.4 Analisi NH<sub>3</sub>-TPD

L'acidità superficiale dei campioni è stata misurata mediante NH<sub>3</sub>-TPD (TPDRO1100, ThermoFisher). 100 mg di campione in polvere sono stati caricati in un reattore tubolare in quarzo e pretrattati a 300 °C in flusso di elio (20 NmL/min) per un'ora per rimuovere l'acqua adsorbita. Il campione secco, dopo raffreddamento a 150°C, è stato saturato con una corrente di NH<sub>3</sub>/He al 10%v/v con una portata di 20 NmL/min per due ore. L'ammoniaca adsorbita fisicamente è stata eliminata flussando il campione con elio a 150°C fino a completa

stabilizzazione della baseline del detector posto all'uscita del reattore (TCD). Il desorbimento dell'ammoniaca adsorbita chimicamente è stato condotto nel range di temperatura 100-850°C (10°C/min) con un flusso di elio pari a 20 NmL/min. L'analisi dei picchi ottenuti e le relative deconvoluzioni ( $R^2 > 0,99$ ) sono state effettuate mediante un software commerciale (PeakFit 4.12, Seasolve-USA). I risultati relativi alla distribuzione dei siti acidi presenti sui campioni analizzati sono riportati in Figura 5 e in Tabella 3.

I risultati mostrano la presenza di due picchi principali di desorbimento (i cui massimi corrispondono a temperature di circa 300°C e 500°C) dovuti probabilmente alla presenza di siti acidi deboli e forti [3]. I campioni con struttura BEA possiedono una maggiore acidità rispetto ai campioni con struttura MFI, indipendentemente dal contenuto di alluminio. Le due strutture esibiscono, però, alcune caratteristiche comuni. Risulta evidente che all'aumentare del contenuto di alluminio aumenta la quantità dei siti acidi totali. Questo aumento è dovuto principalmente, però, all'aumento dei siti acidi forti, mentre il contenuto dei siti acidi deboli risulta praticamente costante al variare del rapporto Si/Al. È possibile fare ulteriori considerazioni circa la forza dei siti acidi. Al diminuire del contenuto di alluminio le temperature di massimo desorbimento aumentano, con maggiore evidenza per i siti acidi forti. In base a questo risultato si può concludere che al diminuire del contenuto di alluminio diminuisce la quantità dei siti acidi forti ma ne aumenta la forza.

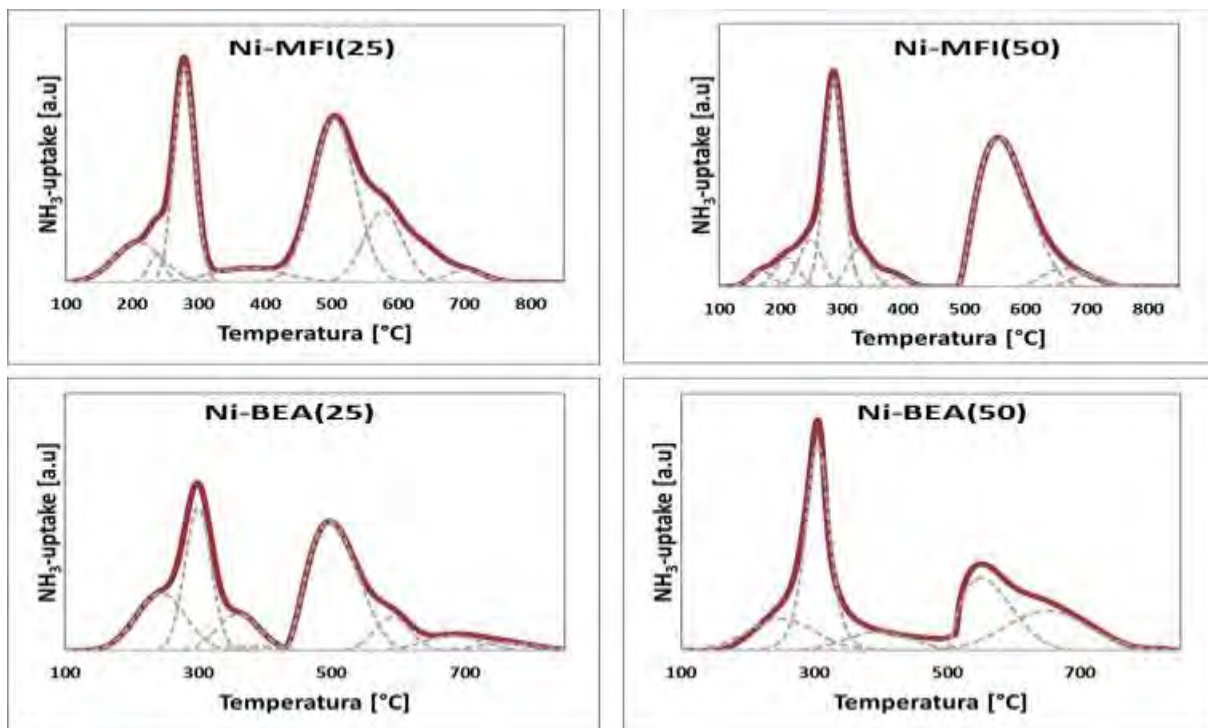


Figura 5. Analisi TPD con relative deconvoluzioni

Tabella 3. Risultati delle analisi NH<sub>3</sub>-TPD

SAMPLE	NH <sub>3</sub> -uptake [μmol/g <sub>cat</sub> ]	T <sub>d1</sub> <sup>[a]</sup> [°C]	x <sub>1</sub> <sup>[b]</sup>	T <sub>d2</sub> <sup>[c]</sup> [°C]	x <sub>2</sub> <sup>[d]</sup>	Weak sites [μmol/g <sub>cat</sub> ]	Strong sites [μmol/g <sub>cat</sub> ]
Ni-MFI(25)	854	278	0,38	500	0,62	323	531
Ni-MFI(50)	695	282	0,46	546	0,54	322	373
Ni-BEA(25)	1382	292	0,48	490	0,52	668	714
Ni-BEA(50)	1247	301	0,54	537	0,44	669	548

[a] Temperatura di massimo desorbimento di NH<sub>3</sub> tra 100 e 400 °C

[b] Frazione siti acidi tra 100 e 400°C (weak sites)

[c] Temperatura di massimo desorbimento di NH<sub>3</sub> tra 400 e 850 °C

[d] Fractional population of sites between 300 and 500°C (strong sites)

## 5 Effetto della rigenerazione sulle proprietà strutturali dei catalizzatori

I campioni sono stati sottoposti a trattamento simulante le condizioni operative del processo di gassificazione in condizioni supercritiche (P superiore a 220 atm e T superiore a 375°C) ed i risultati si riferiscono alla sola zeolite Ni-MFI(x).

### 5.1 Tecnica di rigenerazione

Il processo di rigenerazione prevede la combustione del residuo carbonioso depositato sul catalizzatore mediante un riscaldamento di 10°C/min sino a 550°C in flusso d'aria (20 cm<sup>3</sup>/min) e mantenimento alla temperatura massima per otto ore. L'effetto sulle proprietà strutturali dei catalizzatori è minimo dopo le procedure di rigenerazione. L'area specifica superficiale rimane pressoché invariata.

### 5.2 Analisi porosimetrica

I risultati relativi all'analisi porosimetrica sono riportati nelle Figure 6 e 7, rispettivamente. Su entrambi i campioni non si assiste ad un abbassamento della dell'area specifica superficiale dopo la rigenerazione. Questo è dovuto principalmente al fatto che la struttura riesce a sopportare benissimo lo stress termico e meccanico generato sia dalla fase di utilizzo in SCWG sia alla rimozione (per combustione o cracking) della sostanza organica adsorbita nel materiale nella fase di rigenerazione. L'area specifica superficiale per entrambi i campioni rigenerati non varia rispetto ai campioni tal quali. Le isoterme di adsorbimento e di desorbimento mostrano chiaramente che le proprietà strutturali restano invariate rispetto ai campioni tal quali. L'area specifica superficiale dei campioni rigenerati è leggermente più bassa rispetto a quella del campione con rapporto Si/Al = 25, ma questa differenza può considerarsi in generale nulla. Il campione con rapporto Si/Al = 50 presenta valori di BET praticamente uguali tra il tal quale e il rigenerato. Il confronto dei valori di BET è riportato nella tabella 4.

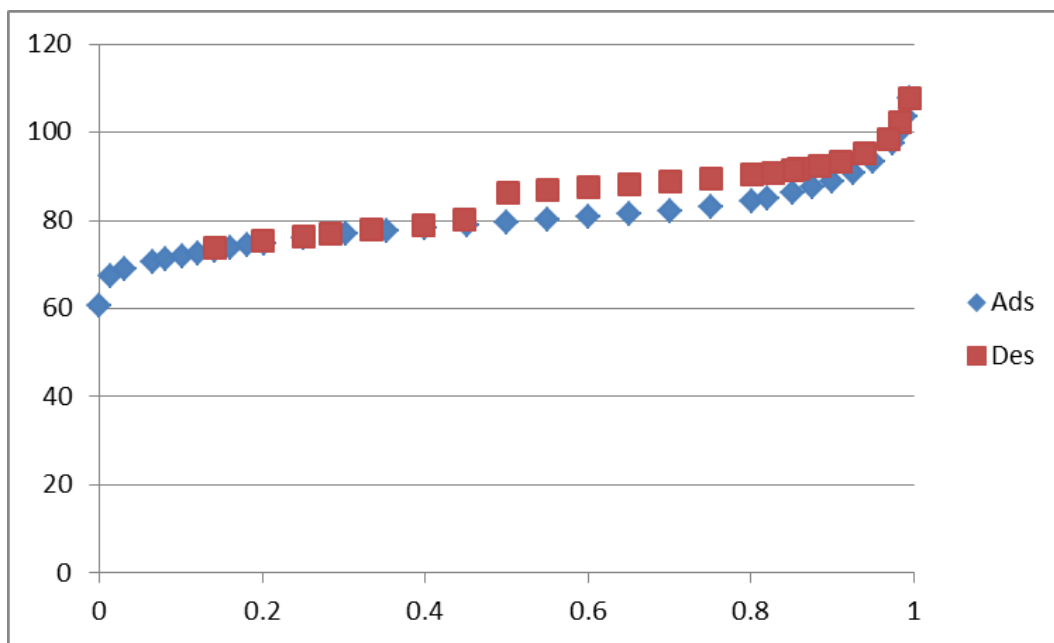


Figura 6. Isoterme di adsorbimento – desorbimento campione Si/Al =25 rigenerato

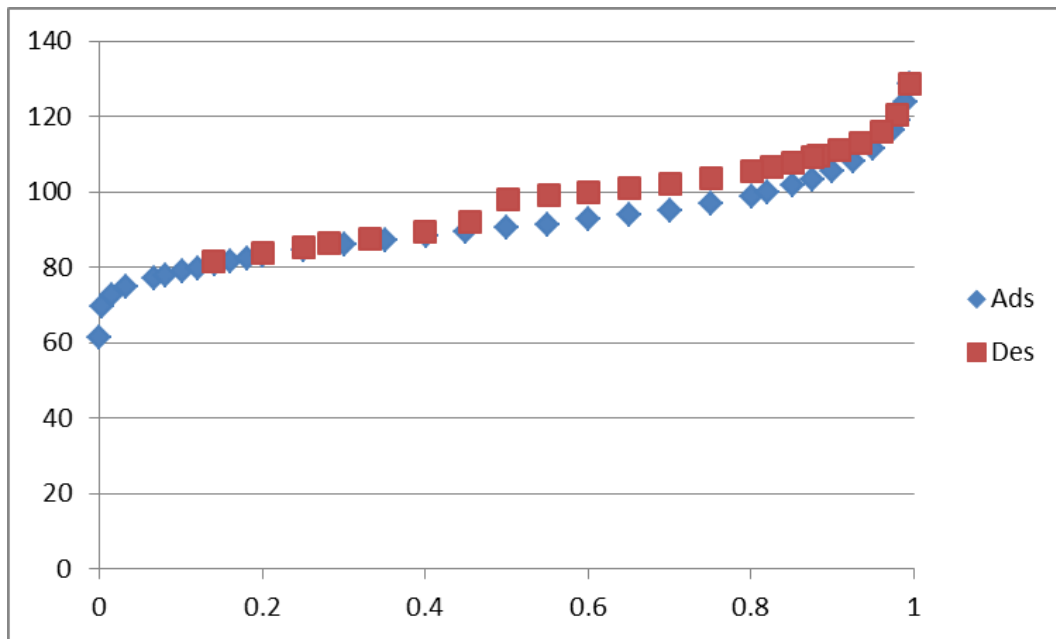


Figura 7. Isotherme di adsorbimento-desorbimento campione Si/Al = 50 rigenerato

Le figure 8 e 9 mostrano, invece, il confronto delle isoterme di adsorbimento per i campioni tal quali e rigenerati e si nota che nel campione con rapporto Si /Al = 50 le isoterme prima e dopo la rigenerazione quasi si sovrappongono. Questo è indice che la rigenerazione non influisce tanto sulla area specifica superficiale. Nel campione con rapporto Si/Al = 25 invece le isoterme presentano una leggera differenza, con un discostamento in negativo nel sistema rigenerato. La maggiore acidità potrebbe determinare una deposizione più significativa all'interno dei micro pori e l'effetto osservato sarebbe attribuibile ai residui carboniosi incombusti che occludono parte dei micro pori all'adsorbimento dell'azoto.

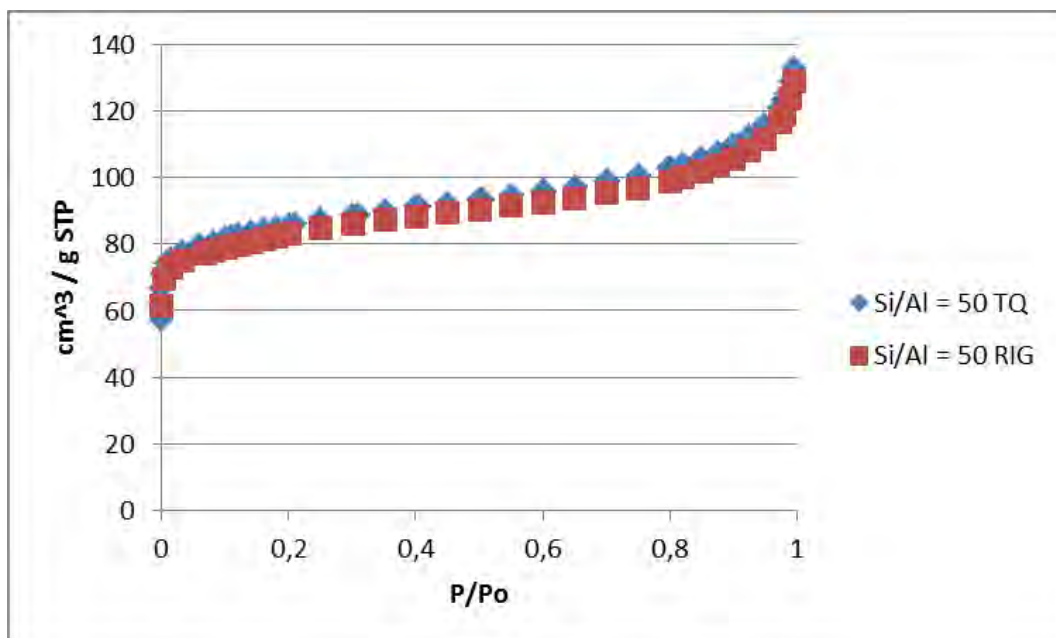


Figura 8. Confronto Isotherme di adsorbimento – desorbimento campione Si/Al =50

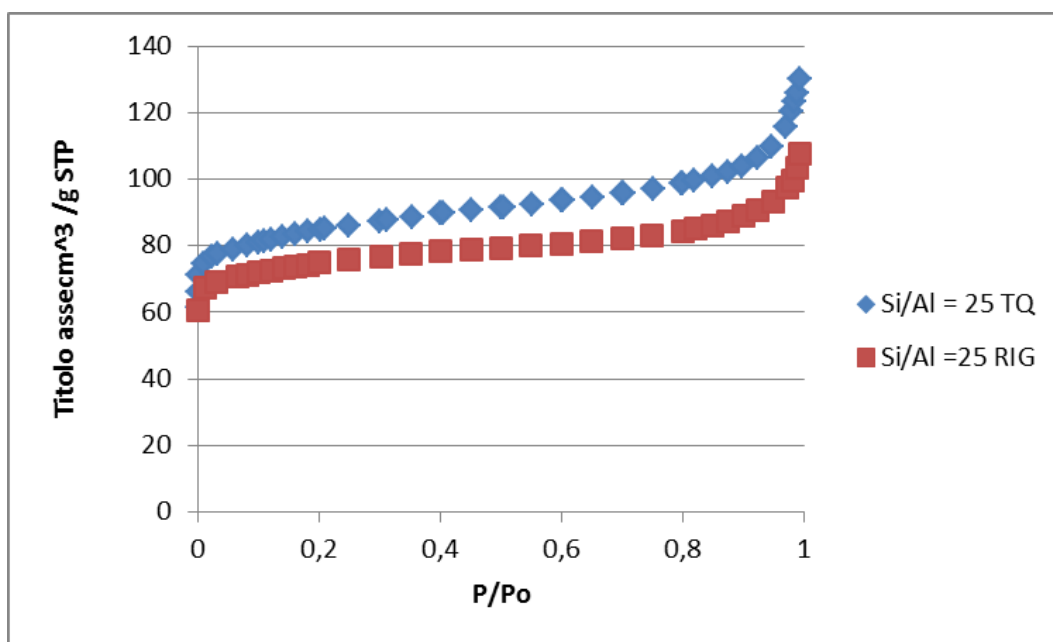


Figura 8. Confronto Isotherme di adsorbimento – desorbimento campione Si/Al =25

Tabella 4. Confronto superficie BET tra campioni tal quei e rigenerati

Campione	BET <sub>tq</sub> [m <sup>2</sup> /g]	BET <sub>rig</sub> [m <sup>2</sup> /g]
Ni-MFI(25)	288	290
Ni-MFI(50)	252	289

### 5.3 Analisi dell'acidità superficiale

I risultati relativi all'effetto della rigenerazione sulla distribuzione dei siti acidi presenti sui campioni Ni-MFI (25) e Ni-MFI(50) sono riportati nelle Figure 7 e 8, rispettivamente. Su entrambi i campioni si assiste ad un abbassamento della quantità dei siti acidi dovuto probabilmente a processi di dealluminazione causati dalla rigenerazione. Per avere una misura quantitativa circa la riduzione dell'acidità dei campioni, i risultati ottenuti dalle deconvoluzioni delle curve precedentemente descritte sono riportate in Tabella 1. Si può notare come i catalizzatori analizzati risultano essere poco stabili in fase di rigenerazione in quanto si ha una riduzione di circa il 60% della quantità dei siti acidi. Una più limitata dealluminazione può essere controllata agendo sia sulle condizioni operative in fase di reazione (con l'obiettivo di ridurre la quantità di residuo carbonioso depositato) che in fase di rigenerazione (calcinando il catalizzatore esausto prima in corrente inerte per favorire il cracking e il desorbimento delle molecole sulla superficie esterna e poi bruciando queste ultime in corrente d'aria).

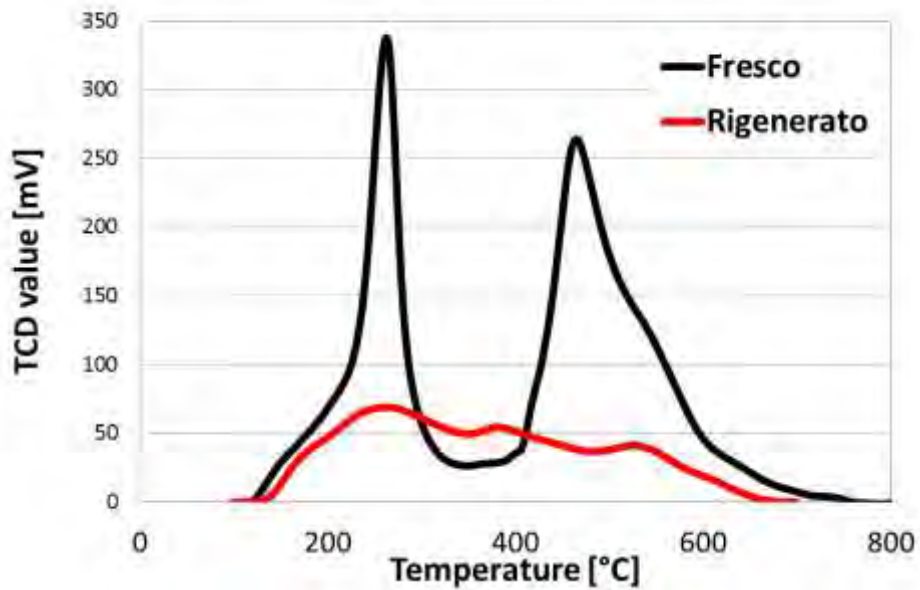


Figura 7. NH<sub>3</sub>-TPD del campione Ni-MFI(25) fresco e dopo la rigenerazione

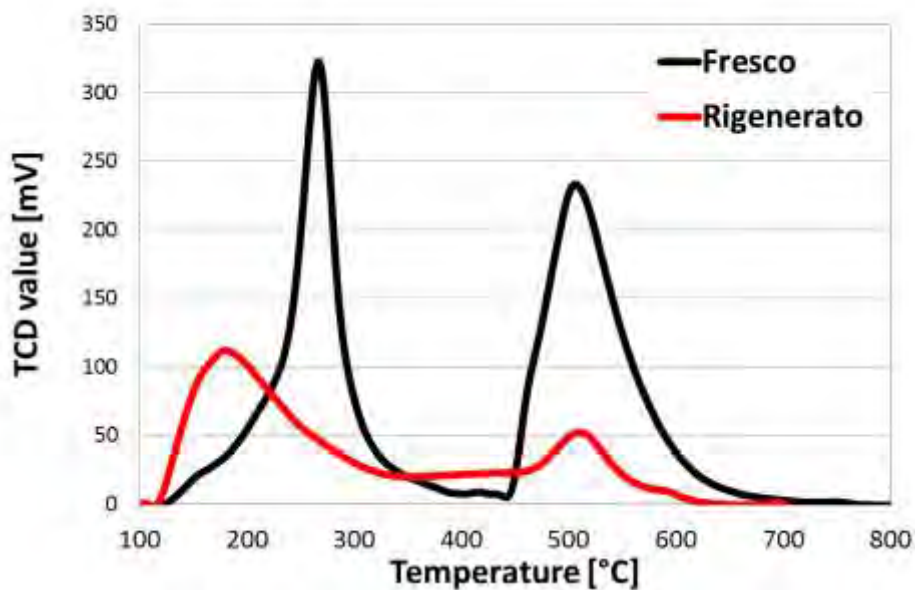


Figura 8. NH<sub>3</sub>-TPD del campione Ni-MFI(50) fresco e dopo la rigenerazione

Tabella 5. Effetto della rigenerazione sulla quantità totale dei siti acidi  
NH<sub>3</sub>-uptake [ $\mu\text{mol/g}$ ]

Campione	Fresco	Rigenerato
<i>Ni-MFI (25)</i>	288	290
<i>Ni-MFI (50)</i>	252	289

## 6 Conclusioni

Il lavoro svolto si è focalizzato sulla valutazione delle proprietà meccaniche, strutturali e catalitiche di catalizzatori metallici da impiegare nel processo di gassificazione di acqua in condizioni supercritiche.

La scelta è ricaduta sui catalizzatori a base di Ni in quanto attivi nel complesso di reazioni idrotermiche (es quelle di reforming) sia pur in condizioni sub critiche. In aggiunta dal momento che evidenze sperimentali si letteratura hanno suggerito una certa influenza dell'attività del supporto sulle proprietà e sulle prestazioni del catalizzatore, si è pensato di utilizzare come supporto due differenti strutture zeolitiche (diverse per dimensioni dei canali) entrambe ad acidità diversa e modulata attraverso la variazione del rapporto Si/Al. Il paragone delle prove di caratterizzazione meccanica e chimico fisica prime e dopo il trattamento in SCW e successiva rigenerazione hanno consentito di evidenziare che:

- Non esistono effetti apprezzabili sulla fase cristallina considerata;
- Anche la distribuzione dei pori, indice della stabilità meccanica dei catalizzatori non viene intaccata dalle drastiche condizioni operative
- Si assiste ad una significativa perdita delle proprietà acide del supporto per via probabilmente della dealluminazione subita in condizioni di alta temperatura ed in presenza di acqua.

È possibile, quindi, utilizzare questi supporti per via della loro resistenza meccanica anche se è necessario investigare ulteriormente gli aspetti relativi al mantenimento del tenore di alluminio ad es. utilizzando trattamenti post sintesi di passivazione delle superfici.

## 7 Riferimenti bibliografici

1. Liu BS, Au CT (2003) *Appl Catal A Gen* 244:181
2. Zhang ZL, Verykios XE (1994) *Catal Today* 21:589
3. Swaan HM, Kroll VCH, Martin GA, Miradatos C (1994) *Catal Today* 21:571
4. Liu BS, Au CT (2003) *Catal Lett* 85:165
5. Luo JZ, Yu ZL, Ng CF, Au CT (2000) *J Catal* 194:198
6. Perera JSHQ, Couves JW, Sankar G, Thomas JM (1991) *Catal. Lett* 11:219
7. Vernon PDF, Green MLH, Cheetham AK, Ashcroft AT (1992) *Catal Today* 13:417
8. Ashcroft AT, Cheetham AK, Green MLH, Vernon PDF (1991) *Science* 352:225
9. Jozwiak WK, Nowosielska M, Rynkowski J (2005) *Appl Catal A Gen* 280:233
10. Inui T (2001) *Appl Organometal Chem* 15:87
11. Choudhary TV, Sivadinarayana C, Chusuei CC, Klinghoffer A, Goodman DW (2001) *J Catal* 199:9
12. M. Migliori, A. Aloise, E. Catizzone, G. Giordano, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 14885-14891.
13. G. Kinger, A. Lugstein, R. Swagera, M. Ebel, A. Jentys, H. Vinek, *Microp. Mesop. Mat.* 39 (2000) 307-317.
14. R. Ramos Pinto, P. Borges, M. Lemos, F. Lemos, J.C. Védrine, E.G. Derouane, F. Ramoa Ribeiro, *Appl. Catal. A: General* 284 (2005) 39-46.