

# Hidrotalcitas CoAl sintetizadas por radiación microondas como soporte del catalizador CoMo para el Hidrotratamiento de LCO

## Hidrotalcites CoAl synthesized by microwave radiation as support of CoMo catalysts in LCO hydrotreatment reactions

Viky-C Mujica F<sup>1,\*</sup>, Carlos F, Linares A<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Ingeniería Química. Laboratorio de Catálisis y Metales de Transición Universidad de Carabobo, Facultad de Ingeniería, Valencia, Venezuela. E-mail: vcmujica@gmail.com

<sup>2</sup> Departamento de Química. Laboratorio de Catálisis y Metales de Transición. Universidad de Carabobo, Facultad de Ciencia y Tecnología (FACyT). Valencia, Venezuela.

Recibido 15/10/2019

Aceptado para publicación 20/10/2019

### Resumen

Se sintetizó una hidrotalcita (HDL) CoAl utilizando radiación microondas. La hidrotalcita se calcinó obteniendo su óxido mixto (OM) y se impregnó con Co y Mo para formar el precursor catalítico (PC) activo a la reacción de hidrotratamiento de LCO. La HDL, OM y PC fueron caracterizados usando: infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR), difracción de rayos X (DRX), espectroscopia UV de reflectancia (DR-UV), área específica BET ( $S_{BET}$ ), volumen de poro ( $V_p$ ) y diámetro de poros ( $D_{BJH}$ ). Los difractogramas de DRX sugieren la presencia:  $Co_3O_4$ ,  $CoAl_2O_4$ ,  $CoMoO_4$ ,  $Co_2Mo_3O_8$  y  $MoO_3$ ; los espectros de FT-IR y DR-UV de la función Kubelka-Munch mostraron bandas características de la HDL,  $Co_3O_4$  y  $CoAl_2O_4$ . Sin embargo, las bandas asociadas a polimolibdatos no pudieron ser verificadas mediante sus espectros de DR-UV. La remoción de azufre en el LCO, utilizando el PC fue de un 54,97 % superior al obtenido con el catalizador referencia  $CoMo/\gamma-Al_2O_3$ . El soporte exhibe características estructurales que benefician la reacción de hidrotratamiento, posee un balance adecuado entre área específica, diámetro de poro y configuración de especies  $Co^{+2}(OH)$  que favorecen la eliminación de compuestos azufrados.

**Palabras Claves:** HDL CoAl, hidrotratamiento (HDT), LCO, catalizadores CoMo.

### Abstract

CoAl hydrotalcite (HDL) was synthesized using microwave radiation. The hydrotalcite was calcined, obtaining its mixed oxide (OM) and it was impregnated with Co and Mo in order to obtain the catalytic precursor (PC) actives to the LCO hydrotreatment reaction. The HDL, OM and PC were characterized by means of: Fourier transformed infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), UV reflectance spectroscopy (UV-RD), BET specific area ( $S_{BET}$ ), porous volume ( $V_p$ ) and pore diameter ( $D_{BJH}$ ).  $Co_3O_4$ ,  $CoAl_2O_4$ ,  $CoMoO_4$ ,  $Co_2Mo_3O_8$  and  $MoO_3$  phases were determined by XRD; FT-IR spectra and UV-RD of Kubelka-Munch function showed characteristic bands of HDL,  $Co_3O_4$  and  $CoAl_2O_4$  species. However, poly-molybdates bands could not be verified using UV-DR spectra. The removal of sulphur compounds from LCO by using the PC was 54.97 % superior to that obtained by reference  $CoMo/\gamma-Al_2O_3$  catalysts. The support showed structural characteristics which could increase the hydrotreatment reaction due to the adequate balance of specific area, porous diameter and configuration of  $Co^{+2}(OH)$  species which could increase the removal of sulfured compounds.

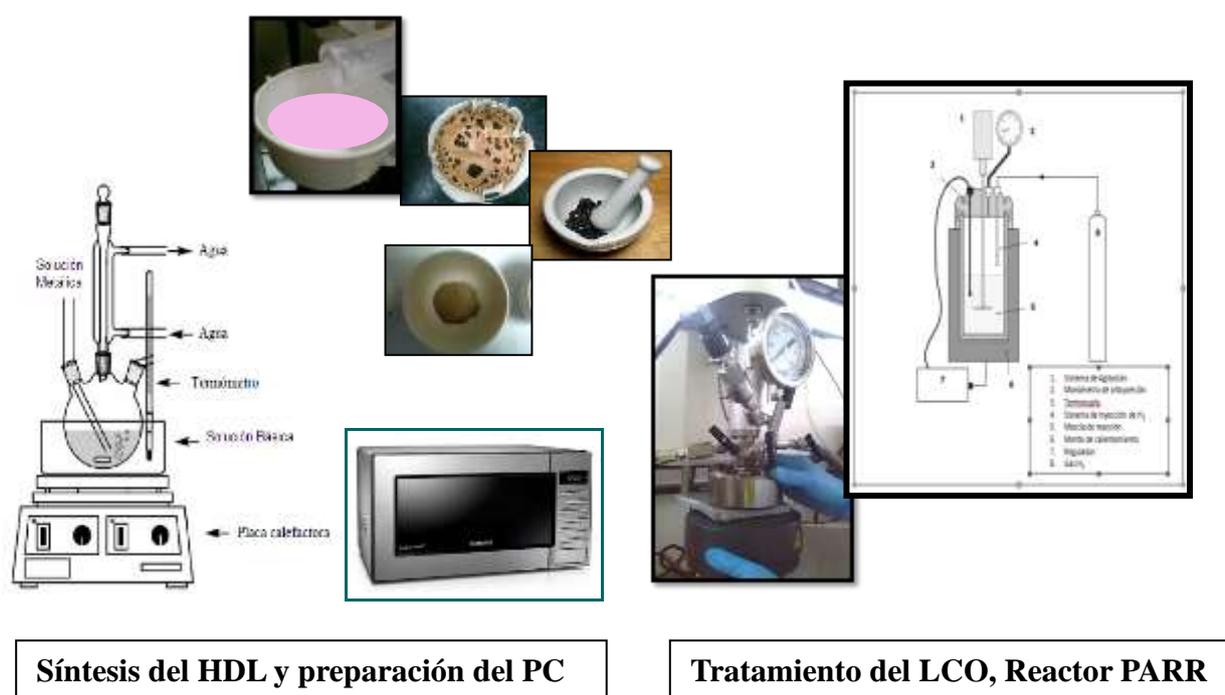
**Keywords:** HDL CoAl, hydrotreatment (HTD), LCO, catalysts CoMo.

## Highlights

1. El método de radiación en horno microondas permitió obtener un HDL de satisfactoria cristalinidad.
2. El soporte presentó características que benefician la reacción de hidrotratamiento del LCO.
3. La presencia de  $\text{Co}^{+2}(\text{Oh})$  favorecen la eliminación de compuestos azufrados presentes en el LCO.
4. La remoción de azufre al emplear PC fue de 54,97 %, superior al catalizador  $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Con 45,68 %.

© Sociedad Venezolana de Catálisis.

## Resumen Gráfico / Graphical Abstract



## 1. Introducción

Las hidrotalcitas son hidróxidos dobles laminares (HDL) que pertenecen al grupo de las arcillas aniónicas tipo brucita  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , con sustitución parcial de algunos cationes con carga  $\text{M}^{3+}$  que generan un exceso de carga positiva que debe ser balanceada por la presencia de aniones y moléculas de agua. Estos aniones, y las moléculas de agua se encuentran en el espacio inter-laminar bajo la siguiente fórmula química:  $[\text{M}^{2+}_{1-x}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2]^{x+}[\text{A}^{m-}]_{x/m} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , donde: A es un anión de carga negativa  $m^-$ ,  $\text{M}^{2+}$  es el metal de carga divalente;  $\text{M}^{3+}$  es el metal trivalente, x es relación metálica:  $\text{M}^{3+}/(\text{M}^{2+}+\text{M}^{3+})$  y n representa la máxima cantidad de agua [1].

Las investigaciones sobre hidrotratamiento están orientadas a modificar el soporte  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  en los catalizadores tradicionales  $\text{CoMo}$  y  $\text{NiMo}$  destinados a remover heteroátomos, especialmente azufre en cortes de petróleo como el LCO (light cycle oil) y alcanzar los estándares internacionales [2]. El LCO es un combustible diésel con una mezcla muy pobre en cetanos, alto

contenido de azufre y aromáticos, con el consecuente bajo rendimiento de encendido de motor y riesgos ambientales que pueden traducirse en la generación de “lluvia ácida” con efectos perjudiciales sobre los ecosistemas y seres vivos. Esta investigación presenta la síntesis y caracterización de HDL CoAl por radiación microondas como soporte de la fase activa CoMo y su posterior uso en la reacción de hidrotreamiento de LCO. Además, se discute las características estructurales de los sólidos preparados y su influencia en la actividad catalítica.

## 2. Materiales y Métodos

### 2.1. Síntesis de HDL CoAl, OM y PC

La HDL CoAl se preparó utilizando 50 mL de una solución acuosa de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Co}(\text{Cl})_2$ , y 50 mL de una solución acuosa de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{NaOH}$ , manteniendo una relación  $[\text{CO}_3^{2-}]/[\text{M}^{3+}] = 2$ , relación molar Co/Al = 3, agitación vigorosa, temperatura de 60 °C y pH=11 [2]. El gel se colocó en un envase plástico de 25 mL y un tiempo de radiación en microondas de 2,5 min. Se usó un horno microondas doméstico, modelo The Genius Sensor 1250 W Panasonic con un rango de potencia de 10 niveles, graduándose en el primer nivel [3]. El gel de reacción se filtró, se lavó con agua destilada hasta pH=7 y se secó a 60 °C por 24 h. La calcinación de HDL CoAl se llevó a cabo bajo las siguientes condiciones: 200 °C por 30 min, 400 °C por 30 min y 500 °C por 300 min con un  $\Delta T = 5$  °C/min. La porción calcinada fue impregnada por el método de humedad incipiente con Mo como fase activa ( $\text{MoO}_3$  al 15% p/p usando  $\text{Mo}_7\text{O}_{27}(\text{NH}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) y Co ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) como promotor, y una relación atómica Co:Mo de 1:3. El sólido fue secado a temperatura ambiente y calcinado a 450 °C con un  $\Delta T = 3$  °C/min.

### 2.2. Caracterización

Los sólidos fueron caracterizados por: espectroscopia de infrarrojo (FT-IR), utilizando un equipo Shimadzu 8400s en el intervalo entre 4000 y 400  $\text{cm}^{-1}$ , difracción de rayos X (DRX) en un equipo Siemens (D500S), operando con tubo de descarga y ánodo de cobre con radiación  $\text{CuK}\alpha$  (1,54060 Å) a 40 kV y 40 mA. Las fases se identificaron por comparación con las fichas PDF. Los parámetros de celda *a* y *c* fueron estimados por DRX [4], el tamaño del cristal fue estimado con la ecuación de Scherrer utilizando la corrección de Warren. Se aplicó la técnica de espectroscopia UV de reflectancia difusa (DR-UV) con un espectrofotómetro MiniScan XE Plus modelo N° D/8-S. La señal se registró en forma de porcentaje de reflectancia en el intervalo entre 400 y 700 nm. Las mediciones fueron parametrizadas por la segunda derivada (SD) de la ecuación de remisión Kubelka-Munk [5]. Finalmente, se realizaron análisis de área superficial en un equipo Quantachrom Jr, modelo QuantaSorb® Jr. Sorption system QSJR-2. Las muestras fueron pre-tratadas a 350 °C por 3 h a un flujo de  $\text{N}_2$  de 80 mL/min.

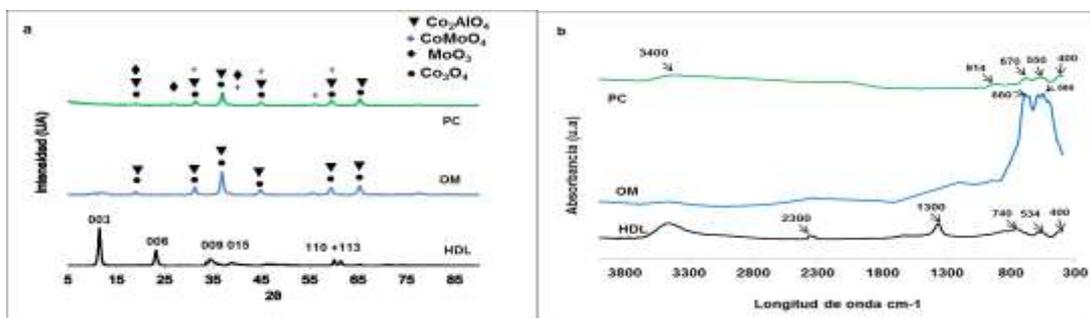
### 2.3. Test catalítico y análisis elemental CHNS de las muestras de LCO

Se empleó una muestra de LCO, subproducto de la unidad de FCC de la refinería del Palito. Las pruebas de hidrotreamiento se llevaron a cabo en un reactor PARR 4848 de 25 mL por carga, acoplado a una línea de  $\text{H}_2$ . El reactor se cargó con 600 mg del PC y 12 mL de LCO al 50 % v/v en decalina. El reactor cerrado se purgó con  $\text{H}_2$  durante 5 min, y se suministró  $\text{H}_2$  hasta alcanzar 300 psig. Se activó la agitación en 300 rpm a una temperatura en 300 °C. Tras alcanzar las condiciones de reacción, se inició el tiempo de operación en 2 h. Al culminar el tiempo de reacción se detuvo la agitación y el calentamiento, dejando enfriar hasta temperatura ambiente. Se despresurizó y se descargó la mezcla para su análisis.

La composición másica elemental de carbono (C), hidrógeno (H), nitrógeno (N) y azufre (S) antes y después de la reacción de hidrotreamiento, se determinó por análisis elemental CHNS en equipo Vario MacroCUBE.

### 3. Resultados y Discusión

La Figura 1 (a) muestra los patrones DRX para la HDL CoAl, el óxido mixto (OM) y precursor catalítico (PC). La hidrotalcita (HDL) exhibió picos finos y simétricos para los planos (003) y (006), y picos anchos y asimétricos para los planos (009), (015), (110) y (113) característicos de estructuras laminares tipo brucita (PDF 22-700) con el anión carbonato paralelo a las láminas de brucita. No se evidenció fases cristalinas distintas. El óxido mixto (OM) mostró la coexistencia de dos fases: una espinela de óxido de cobalto aluminio  $\text{Al}_2\text{CoO}_4$  (PDF 82-2252) con intensidades en los planos (111), (220), (311), (400), (511) y (440), y  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (PDF 78-1970) con reflexiones en los planos (111), (220), (311), (400), (511) y (440) [6]



**Figura 1.** (a) DRX, (b) FT-IR para la hidrotalcita (HDL), óxido mixto (OM) y precursor catalítico (PC).

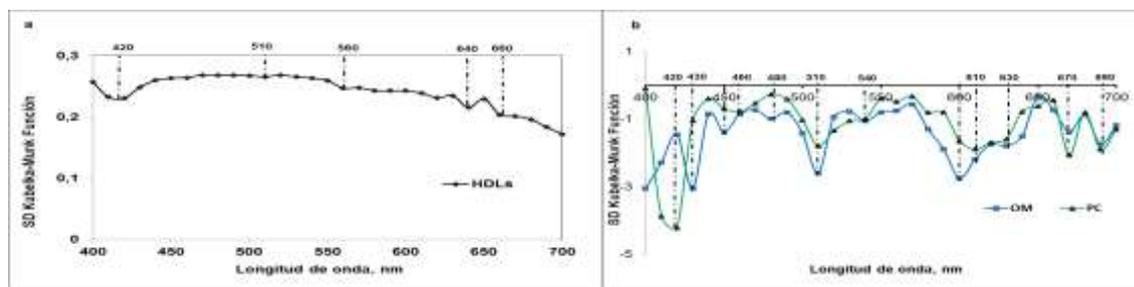
En el difractograma de DRX del precursor catalítico (PC), se identificaron las fases:  $\text{Al}_2\text{CoO}_4$  y  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , así como  $\text{CoMoO}_4$  (PDF 73-1331) con intensidades en los planos (110), (201), (112), (202), (023), (254) y (424) [7] y  $\text{MoO}_3$  (ficha PDF 75-0912) para los planos: (020), (110), (040) y (131) [8].

La Figura 1 (b) muestra los espectros FT-IR de la hidrotalcita (HDL), óxido mixto (OM) y precursor catalítico (PC). Para la muestra de hidrotalcita (HDL) se observó una banda asociada al agua inter-laminar alrededor de  $3400\text{ cm}^{-1}$ . El anión carbonato fue observado con bandas de vibración a  $1300$  y  $740\text{ cm}^{-1}$ . Las vibraciones de estiramiento y flexión de los enlaces  $\text{Co}^{2+}\text{-O-Al}^{3+}$  y estiramientos  $\text{Co}^{2+}\text{-O}$  o  $\text{Al}^{3+}\text{-O}$  característica de los octaedros se evidenciaron alrededor de  $740$  y  $400\text{ cm}^{-1}$  [6]. Una banda alrededor de  $2300\text{ cm}^{-1}$  es atribuida al  $\text{CO}_2$  absorbido del aire [9]. En el FT-IR del óxido mixto (OM), las bandas de agua y carbonato no fueron observadas por efecto de la calcinación, y en su lugar aparecen una banda centrada en  $660\text{ cm}^{-1}$  propia del estiramiento simétrico del enlace  $\text{Co-O}$ , y una banda en  $560\text{ cm}^{-1}$  atribuida al estiramiento  $\text{Al-O}$  [10]. Además, se presentaron bandas relacionadas con la presencia de  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  en  $660$  y  $560\text{ cm}^{-1}$ , y bandas a  $672$  y  $590\text{ cm}^{-1}$  propias del  $\text{Co}^{3+}$  ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) en coordinación octaédrica [11]. El precursor catalítico (PC) mostró la banda en  $3400\text{ cm}^{-1}$  antes especificada. Las bandas inferiores a  $1000\text{ cm}^{-1}$  corresponden al solapamiento de bandas de los óxidos de cobalto y molibdeno característicos del precursor catalítico (PC).

La Figura 2 presenta el comportamiento de la segunda derivada (SD) de la función de remisión Kubelka-Munk. Las

bandas inferiores a 510 nm fueron asignadas a  $\text{Co}^{3+}$  octaédrico (Oh) con transición  ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{T}_{2g}$  [12] por oxidación de  $\text{Co}^{2+}$  a  $\text{Co}^{3+}$  responsable del color crema de la HDL [13]. Las bandas registradas en 560 nm y 640-660 nm por transiciones  ${}^4\text{T}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$  y  ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$  son características de la HDL [12]. En el óxido mixto (OM) se observaron las transiciones  ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{T}_{2g}$  y  ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{T}_{1g}$  en 420 y 440 nm debido al  $\text{Co}^{3+}(\text{Oh})$  del  $\text{CoO}_3$  [14]. Las tres bandas en 540 nm, 580 nm y 630 nm corresponden al  $\text{Co}^{2+}$  tetraédrico (Td) con transición  ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$  provenientes del  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  [15]. En el precursor catalítico (PC), prevalecen las bandas citadas para  $\text{CoO}_3$  y  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  pero con menor intensidad por dispersión de los polimolibdatos. Las bandas entre 260 y 280 nm, y 300 y 320 nm, asignadas a molibdatos y polimolibdatos tetraédricos ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) y octaédricas ( $\text{Mo}^{6+}$ ) [16], no fueron apreciadas por limitaciones en el rango de medición. Sin embargo, para la fase  $\text{CoMoO}_4$  se observaron bandas alrededor de 440, 480 y 530 nm [17] comparables con las bandas observadas en el anión complejo  $[\text{MoO}_4]^{2-}$  ligeramente distorsionada por efecto de Jahn-Teller que conduce a la transición  $\text{A}_1\text{-T}_1(2)$  [18].

La Tabla 1 presenta los parámetros de red  $a$  y  $c$ , característicos de la hidrotalcita (HDL)  $\text{CoAl}$  con el anión carbonato situado paralelo a las láminas de brucita [13].



**Figura 2.** SD función Kubelka-Munk (a) Hidrotalcita (HDL), (b) óxido mixto (OM) y precursor catalítico (PC).

En el óxido mixto (OM), los parámetros de red son ligeramente superiores a los reportados para las especies puras [2,11]. Este hecho puede ser explicado por relación molar  $\text{Co}/\text{Al}$  no estequiométrica, utilizada en la síntesis de la hidrotalcita (HDL) de partida y/o por la disolución de los iones  $\text{Al}^{3+}$  en la fase espinela [11]. La parcial oxidación de  $\text{Co}^{2+}$  a  $\text{Co}^{3+}$  durante la calcinación, contribuye a la incorporación de  $\text{Co}^{3+}$  en la fase espinela [11]. Se observó que el método de radiación por microondas en la síntesis de la hidrotalcita (HDL), origina sólidos con tamaños de cristal ligeramente menores cuando se comparan con los obtenidos a partir de la ruta de síntesis por co-precipitación [7], asociado a la naturaleza del calentamiento y formación de los cristales de partida [13]. Un comportamiento similar ocurre para el óxido mixto (OM).

**Tabla 1.** Variación de los parámetros de red y tamaño del cristal para la muestra HDL  $\text{CoAl}$  sintetizada y calcinada

Muestra	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$\epsilon$ (nm)	Fase
HDL	3,07821	22,0242	26,29	HDL- $\text{CoAl}$
OM	8,1214	-	16,60*	▼ $\text{Al}_2\text{CoO}_4$ , ● $\text{Co}_3\text{O}_4$

$\text{CoAl}_2\text{O}_4$  ( $a=8,106$  Å);  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ( $a=8,084$  Å); \*Plano d(311)

La Tabla 2 resume los parámetros texturales: área específica ( $S_{\text{BET}}$ ), volumen de poro (VP) y diámetro promedio de poro ( $D_{\text{BJH}}$ ), para la hidrotalcita (HDL), óxido mixto (OM), precursor catalítico (PC) y precursor catalítico de referencia (PC-

REF CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Se observó en el óxido mixto (OM) un incremento en el área específica cuando se compara con la muestra de hidrotalcita (HDL), asociada al colapso de la estructura por la pérdida de agua, transformaciones térmicas, descomposición de los iones carbonato y nitratos durante la calcinación que genera la porosidad característica estos óxidos [19]. En el precursor catalítico (PC), se evidenció una disminución del área específica cuando se compara con el óxido mixto (OM) empleado como soporte. Este cambio está asociado a la distribución del Mo disperso en la superficie del precursor catalítico (PC).

**Tabla 2.** Propiedades texturales hidrotalcita (HDL), óxido mixto (OM) y precursor catalítico (PC).

Parámetros	Hidrotalcita (HDL)	Óxido mixto (OM)	Precursor catalítico (PC)	Precursor catalítico de referencia PC-REF CoMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	38	72	51	144
VP (cm <sup>3</sup> /g)	0,320	0,445	0,319	0,435
D <sub>BJH</sub> (Å)	260,2	176,4	188,6	71,6

El área específica y volumen de poro del precursor catalítico (PC), fueron inferiores a los valores del PC-REF CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, excepto D<sub>BJH</sub>. El incremento en el volumen de poro se atribuye a un mayor empaquetamiento, mientras que la mayor área específica es producto de la existencia de cavidades entre partículas donde se promueven la formación poros por discontinuidad de la estructura [16]. Para la hidrotalcita (HDL), se obtuvo valores de VP y D<sub>BJH</sub> de 0,32 cm<sup>3</sup>/g y 260,2 Å respectivamente; para el óxido mixto (OM) fue de 0,445 cm<sup>3</sup>/g y 176,4 Å. La porosidad en los sólidos analizados se encuentra en el intervalo de sólidos mesoporos con D<sub>BJH</sub> entre 176,4 y 260,2 Å. La Tabla 3 presenta los resultados del análisis elemental del LCO hidrotratado. Se obtuvo una conversión de HDT de un 54,97 % para el precursor catalítico (PC) diseñado superior a la conversión obtenida por el precursor catalítico de referencia (PC-REF CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) de 45,68 %. Aún cuando el área del precursor catalítico de referencia (PC-REF CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), resultó mayor no influyó significativamente en la remoción de azufre, posiblemente debido al balance adecuado entre el área específica y configuración de especies Co<sup>+2</sup>(Oh) perteneciente a la fase CoMoO<sub>4</sub> que favorecen la reacción HDS [20]. Otro aspecto, pudiera ser el carácter ligeramente básico en el precursor catalítico (PC), registrado en los resultados de FT-IR, que contribuye en una selectividad mayor hacia la remoción de azufre en el LCO [21].

**Tabla 3.** Hidrotratamiento (HDT) de las muestras de LCO usando el precursor catalítico (PC) proveniente de HDL CoAl y el precursor catalítico de referencia

Muestra	Análisis elemental, % p/p				%HDT ±0,03%
	N ±0,03%	C ±0,03%	H ±0,03%	S ±0,03%	
LCO	0,132	78,666	20,277	0,925	-
LCO (50% v/v)	0,157	82,167	16,648	1,028	-
LCO-PC	0,032	78,880	20,579	0,508	54,97
LCO-PC-REF CoMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,076	79,896	19,605	0,423	45,68

#### 4. Conclusiones

Se logró la síntesis de la HDL CoAl por radiación en horno microondas, los patrones de DRX confirmaron alta cristalinidad. Los espectros FT-IR y SD de la Función Kubelka-Munk mostraron bandas características de la hidrotalcita (HDL) con oxidación de  $\text{Co}^{2+}$  a  $\text{Co}^{3+}$ . Las propiedades texturales  $a$ ,  $c$  y tamaño de cristal correspondieron con lo reportado. La calcinación de HDL conllevó a la formación de las fases  $\text{Al}_2\text{CoO}_4$  y  $\text{Co}_3\text{O}_4$  confirmadas por DRX, FT-IR y SD. Los patrones DRX evidenciaron en el precursor catalítico (PC) las fases:  $\text{Al}_2\text{CoO}_4$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{MoO}_3$  y  $\text{CoMoO}_4$ . Las asociadas a polimolibdatos no pudieron ser verificadas por sus espectros SD. El precursor catalítico (PC) diseñado resultó ser activo a la reacción de hidrotreatmento de LOC con remoción de azufre del 54,97 %, con respecto al precursor catalítico referencial (PC-REF  $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 45,68 %). Los resultados sugieren un efecto positivo del soporte utilizado que provee características especiales.

#### Agradecimientos

Agradecemos la subvención del Proyecto Estratégico Valorización de Corrientes LCO, aprobado por el Ministerio del Poder Popular para Ciencia Tecnología e Innovación (MPPCTI) bajo el proyecto “Valorización de corrientes de LCO (201100379)”. Adicionalmente, agradecemos a la Unidad de Biología Celular y Biotecnología del Departamento de Biología-FACYT de la Universidad de Carabobo, donde se realizaron las síntesis por el método de radiación microondas.

#### Referencias bibliográficas

1. L. Liao, N. Zhao, Z. Xia, Mater. Res. Bull 47 (2012) 3897-3901.
2. M. Gabrovska, Edreva-Kardjieva R., Tenchev K., Tzvetkov P.; Appl. Catal A: General 399 (2011) 242-251.
3. V-C. Mujica, C. Linares, Catálisis 5 (2016) 58-66.
4. A. Bookin, A. Drits, Clays Clay Miner 41 (1993) 551-557.
5. J. Torrent, V. Barrón, Petrol. 57 (4) (1987) 682-686.
6. M. Kayano, M. Ogawa, Clays Clay Miner 54 (3) (2006) 382-389.
7. P. Benito, I. Guínea, M. Herrero, M.F. Labajos, V Rives, Z. Amorg. Allg. Chem (2007) 1815-1819.
8. B. Zapata, P. Bosch, G. Fetter, M.A.Valenzuela, J. Navarrete, V.H. Lara, Int. J. Inorg. Mater 3 (1) (2001) 23-29.
9. S. Zhou, Z. Qian, T. Sun, X. Xu, C. Xia, Appl. Clay Science 53 (2011) 627-633.
10. T.J. Klopogge, R.L. Frost, Appl. Catal A: General 184 (1999) 61-71.
11. S. Kannan, C.S. Swamy, Catal. Today 53 (1999) 725-737.
12. M. Zayat, D. Levy, Chem. Mater 12 (9) (2000) 2763-2769.
13. V. Mujica, C. Linares, I. Velásquez, Rev. LatinAm. Metal. Mat 35 (2) (2015). 344-356.
14. L. van de Water, G. Leendert, J. Bergwerff, M. Versluijs-Helder, B. Weckhuysen, K. de Jon, J. Catal. 242 (2006) 287-298.
15. D. Rangappa, T. Naka, A. Kondo, M. Ishii, T. Kobayashi, T. Adschiri, J. Am. Chem. Soc. 129 (36) (2007) 11061-11066.
16. M. Furnier, C Louis, M. Che, P. Chiquin, D. Masure, J. Catal. 119 (1989) 400-414.
17. A. de Moura, L de Oliveira, P. Pereira, R. Leda, M. Li, E. Longo, J.A. Varela, Adv. Chem. Eng. and Sci. 2 (2012) 465-473.
18. A. Marques, F.V. Motta, E.R. Leite, P.S. Pizani, J.A. Varela, E. Longo, D.M.A. de Melo, J. Appl. Phys. 104 (4) (2008) 043505-1- 043505-6.
19. U. Costantino, M. Curini, F. Montanari, M. Nocchetti, O. Rosati, J. Mol. Catal A: Chem 195 (2003) 245-252.
20. J.C. Duchet, E.M. van Oers, V.H.J. de Beer, R. Prins, J. Catal. 80 (2) (1983) 386-402.
21. D. Mey, S. Brunet, C. Canaf, F. Maugé, C. Bouchy, F. Diehl, J. Catal 227 (2004) 436-447.