

Síntesis y Estudio de Silicatos Mesoporosos Modificados con Boro

Resumen: Se prepararon materiales mesoporosos del tipo B-MCM-41. Se investigó la influencia de la variación del tiempo de tratamiento hidrotérmico, la fuente de hidróxido, el contenido de B, el grado de incorporación del B en la estructura y el carácter ácido del material obtenido.

Se confirmó que la acidez de las muestras se debe a los silanoles nido presentes en los defectos estructurales del material sintetizado. Estas especies se generan principalmente por la introducción de B dentro de la estructura y sus propiedades ácidas pueden ser causadas por la presencia del heteroátomo. De esta manera se logró obtener una acidez moderada en los materiales mesoporosos obtenidos, característica muy importante para determinados procesos catalíticos.

Palabras Claves: Materiales mesoporosos; B-MCM-41.

Abstract: Mesoporous materials of the B-MCM-41 type were prepared. The influence of several hydrothermal treatment periods, the hydroxide source, the B content, the degree of B incorporation in the structure and the acidity material were investigated.

It was confirmed that the acidity of the samples is due to the silanol nest structural defects present in the synthesized material. These species are mainly due to the introduction of B within the structure and the acidic properties may be caused by the presence of the heteroatom. In this way it was possible to obtain mesoporous materials with a moderate acidity, which is a very important feature for certain catalytic processes.

Keywords: Mesoporous materials; B-MCM-41.

Eliana G. Vaschetto⁽¹⁾, Paola M. Carraro^(1,2), Eduardo R. Herrero⁽¹⁾, Sandra G. Casuscelli⁽¹⁾, Griselda A. Eimer⁽¹⁾

⁽¹⁾Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ), UTN – CONICET, Maestro Marcelo López y Cruz Roja Argentina (5016), Córdoba, Argentina.

⁽²⁾IFEG UNC-CONICET Medina Allende S/N (5000). Córdoba, Argentina.

Mail: elivaschetto@hotmail.com

INTRODUCCIÓN

Desde la síntesis de los materiales mesoporosos M41S por los investigadores de Mobil, Kresge et al. (1992), Beck et al. (1992), varios estudios posteriores se han centrado sobre el material MCM-41. Sus extraordinarias características abrieron potenciales aplicaciones [Vallet-Regi et al. (2001), Corma et al. (1997)] donde, la presencia de sus poros combinados con heteroátomos y propiedades ácidas proyectaron nuevas posibilidades para el tratamiento y/o la producción de distintas moléculas [Reddy et al. (1996), Blasco et al. (1995)].

Utilizando diversos elementos como Ga, Ti, V, Al o B [Reddy et al. (1996), Blasco et al. (1995), Chenite et al. (1995), Oberhagemann et al. (1995)] se observó que las propiedades catalíticas de estos materiales mejoraban. Así, hoy en día, la nanotecnología permite la posibilidad de controlar la formación de un sitio activo y su entorno químico, es decir manipular la estructura del catalizador y por lo tanto sus propiedades [Chanquía et al. (2011)].

En este trabajo se presentan los resultados de los materiales mesoporosos sintetizados con Boro. Yuan y colaboradores (2001), expusieron que la sustitución isomorfa del Si por el elemento trivalente Boro está acompañada por la formación de sitios ácidos de Brønsted, característica de importancia para su aplicación en catálisis. Si bien, los materiales mesoporosos modificados con B han sido estudiados por diversos investigadores [Oberhagemann et al. (1997), Conesa et al. (2006), Dekamin et al. (2011), Dyer et al. (2009), Zhang et al. (2011)] todavía es un desafío la optimización de este material modificando su morfología mediante distintos parámetros de síntesis.

Así, se prepararon materiales B-MCM-41 y se estudiaron las siguientes variables de síntesis: tiempo de tratamiento hidrotérmico, fuente de hidróxido, relación entre los distintos contenido de B en el gel de síntesis y en el sólido final, grado de incorporación del B en la estructura y carácter ácido del material.

METODOLOGÍA

Síntesis de los Materiales

Los materiales B-MCM-41 se sintetizaron inicialmente usando tetraetoxisilano (TEOS) y ácido bórico (H_3BO_3) como fuentes de Si y B respectivamente, bromuro de cetil trimetil amonio (CTA) como surfactante e hidróxido de sodio (NaOH) para la hidrólisis y ajuste del pH. El gel de síntesis, con relaciones molares iniciales fue de Si/B= 20 y 60, se agitó a temperatura ambiente por 7h y luego se lo trató hidrotérmicamente por 0 a 8 días a 100 °C en autoclave (Tratamiento hidrotérmico variable 1). Los materiales fueron identificados como B-M(x)-y-z donde “x” es la relación Si/B, “y” es el tiempo de tratamiento hidrotérmico y “z” es el tiempo de agitación del gel inicial. Posteriormente, para modificar la fuente de hidróxido (variable 2) se agitó el gel inicial por 7 h y se seleccionó 6 días de tratamiento hidrotérmico, en este caso se utilizó hidróxido de amonio (NH_4OH) en lugar de hidróxido de sodio. Aquí también se estudió la variación de la relación molar inicial Si/B= 10 – 80 (variable 3). Finalmente los materiales son lavados, filtrados y secados en estufa por toda la noche a 60°C. Con posterioridad, para eliminar restos orgánicos, las muestras fueron desorbidas y calcinadas, bajo flujo primero de N_2 y luego de aire (5 mL/min), manteniendo la temperatura final a 500°C durante 6h. Estos catalizadores fueron identificados como B-M(x) NH_4 donde “x” es la relación Si/B y NH_4 hace referencia a la fuente de hidróxido.

Caracterización de los Materiales

Los materiales se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX: difractómetro Philips PW 3830 en el

intervalo de 2θ de $1,5^\circ$ a 7°), área específica (Chemisorb pulso por punto único en $P/P_0 = 0,3$ mediante método BET), Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM: Microscopio JEOL JEM-1200 EX-II) y de Barrido Electrónico (SEM: JEOL JSM-6380LV), Espectroscopia de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES-VARIAN), Infrarrojo (FT-IR: JASCO 5300) y acidez por adsorción-desorción de piridina (FT-IR de piridina).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Materiales Sintetizados con NaOH

Se analizaron inicialmente los materiales sintetizados con hidróxido de sodio, con una relación molar en el gel $Si/B = 20$ y 60 y con tratamiento hidrotérmico variable. La Figura 1 muestra los patrones de DRX de estos catalizadores. Todos los espectros presentaron un pico principal a $2\theta = 2,3^\circ$ atribuido al plano (100) y picos más débiles atribuidos a los planos (110) y (200), típicos de la estructura MCM-41, lo cual indicó un ordenamiento hexagonal de largo alcance, que es consistente además con los elevados valores de las

áreas específicas medidas (Tabla 1).

Sin bien es evidente que se obtuvo la estructura mesoporosa deseada, cuando se trataron los materiales hidrotérmicamente por 8 días, se observó un leve deterioro en la estructura que puede ser también correlacionado con la disminución en el área específica observada (Tabla 1). No obstante, las muestras tratadas hidrotérmicamente por 6 días presentaron la estructura mesoporosa mejor definida y con los valores más elevados de áreas específicas, para ambas relaciones molares Si/B.

Para realizar un análisis comparativo con la matriz pura, se seleccionó 6 días de tratamiento hidrotérmico y se sintetizó dicho material silíceo puro.

| | Si/B ^(a) | Tratamiento hidrot. (días) | Área (m ² /g) | Contenido B (% p/p) |
|------------|---------------------|----------------------------|--------------------------|----------------------|
| B-M(20)0-7 | 20 | 0 | 1023 | N. D. ^(b) |
| B-M(20)1-7 | 20 | 1 | 1105 | N. D. |
| B-M(20)6-7 | 20 | 6 | 1215 | N. D. |
| B-M(20)8-7 | 20 | 8 | 891 | N. D. |
| B-M(60)0-7 | 60 | 0 | 992 | N. D. |
| B-M(60)1-7 | 60 | 1 | 1048 | N. D. |
| B-M(60)6-7 | 60 | 6 | 1220 | N. D. |
| B-M(60)8-7 | 60 | 8 | 889 | N. D. |
| Si-M-6-7 | - | 6 | 1182 | - |

^(a)RELACIÓN MOLAR EN EL GEL DE SÍNTESIS.

^(b)N.D.= NO DETECTA.

Tabla 1: Propiedades físico-químicas y actividad catalítica de las muestras sintetizadas con NaOH.

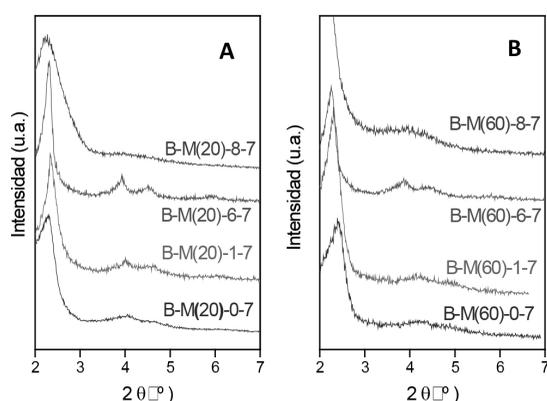


Figura 1: Espectros de DRX de las muestras sintetizadas con NaOH y relación molar inicial A) Si/B= 20 y B) Si/B= 60.

Por otro lado, mediante análisis de ICP no se detectó la presencia de B en los sólidos (Tabla 1). Asimismo, en la Figura 2 se muestran los espectros de IR-TF en el rango $1400-400\text{ cm}^{-1}$ de las muestras B-M(20)6-7 y B-M(60)6-7, en comparación con el material silíceo puro. Como se puede observar, dichas muestras presentaron los picos característicos de este tipo de materiales ($1243, 1081, 800$ y 458 cm^{-1}) [Eimer et al. (2002), Eimer et al. (2003), Eimer et al. (2006), Palani et al. (2006)].

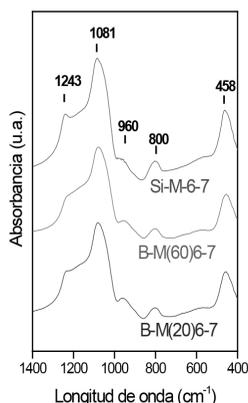


Figura 2: Espectros de IR-FT en el rango 1400-400 cm⁻¹ las muestras B-M(20)6-7, B-M(60)6-7 y Si-M-6-7.

Sin embargo, la señal a 960 cm⁻¹ para estos materiales, atribuida a la incorporación del heteroátomo en la estructura [Palani et al. (2006), Corma et al. (1997), Selvaraj et al. (2002)] no manifestó diferencia significativa con la matriz silíceo pura, sugiriendo la ausencia de boro incorporado en la red.

Para estudiar la presencia de silanoles, la Figura 3 A muestra los resultados de IR-FT de pastillas autosoportadas luego de evacuación a 400 °C, en el rango de 3800-3000 cm⁻¹.

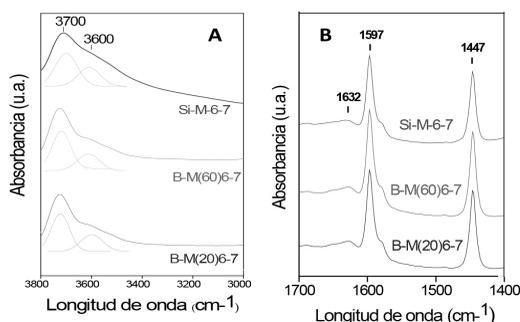


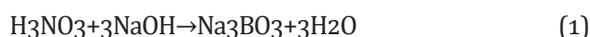
Figura 3: A) Espectros de IR-FT en la región del hidroxilo y B) luego de adsorción de Py a temperatura ambiente para: B-M(20)6-7, B-M(60)6-7 y Si-M-6-7.

Teniendo en cuenta que la proporción de silanoles nidos (banda a 3600 cm⁻¹) en los 3 catalizadores es

semejante, se sugirió que bajo el método de síntesis no se generan más silanoles nido con respecto a la matriz silíceo pura (Fig. 3 A).

Analizando la acidez de estos materiales, la Figura 3 B muestra los espectros de IR-FT de piridina adsorbida a temperatura ambiente, los cuales evidencian los picos a 1597 y 1447 cm⁻¹, característicos de la superposición de Py enlazada a hidrógeno y a sitios de Lewis en materiales MCM-41 [Eimer et al. (2008), Srinivas et al. (2004), Sakthivel et al. (2003)]. Prestando atención a la señal de 1632 cm⁻¹, como indicativa de piridina interactuando con grupos hidroxilos suficientemente ácidos como para protonarla [Zholobenko et al. (2001), Otero et al. (2004), Escalona et al. (1996)] los tres materiales expuestos no presentaron diferencia significativa, por lo que todo permite inferir que se trata de muestras con características semejantes a la matriz silíceo pura.

La posible causa de la formación de estos materiales netamente silíceos (sin incorporación del heteroátomo), es probablemente debida a la utilización de una base fuerte “hidróxido de sodio” en conjunción con un ácido fuerte como fuente de B “ácido bórico”, lo que genera una neutralización al inicio de la síntesis del material con la formación de borato de sodio (Na₃BO₃). Este compuesto presenta una altísima solubilidad en agua y por ello en la etapa de lavado y filtrado pasaría completamente a la solución de filtrado, no lográndose la incorporación del heteroátomo en la estructura. Este procedimiento químico se muestra en la ecuación 1:



En vistas de estos resultados, se reemplazó en la síntesis la fuente de hidróxido de sodio por “hidróxido de amonio” (base débil), bajo agitación

del gel inicial por 7h y 6 días de tratamiento hidrotérmico, variando además los contenidos de boro en el gel inicial. Como antes se mencionó, las muestras fueron llamadas como B-M(x)NH₄, donde “x” fue la relación molar del gel inicial.

Materiales Sintetizados con NH₄OH

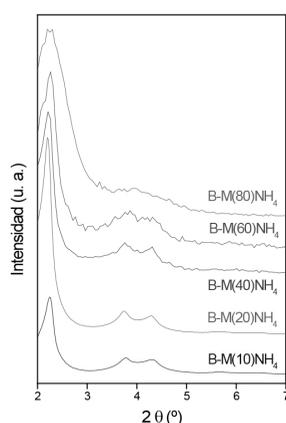


Figura 4: Espectros de DRX de muestras sintetizadas con NH₄OH, 6 días de tratamiento hidrotérmico y relación molar inicial Si/B= 10-80.

Nuevamente, según los patrones de DRX se obtuvieron estructuras mesoporosas con picos característicos correspondientes a los planos (100), (110) y (200), típicos de estos sólidos mesoporosos (Fig. 4). Asimismo el incremento en el contenido de boro en el gel de síntesis favoreció la regularidad estructural lo cual fue consistente con el incremento en los valores de áreas específicas (Tabla 2).

Los análisis de adsorción-desorción de N₂ también arrojaron isothermas tipo IV (según clasificación de IUPAC, isothermas no mostradas) típicas de las estructuras mesoporosas. El diámetro medio de los poros (Dp), calculado por el método BJH, fue de alrededor de 4,14 nm para todas las muestras. Además, los materiales evidenciaron una alta superficie específica (~ 800

m²/g) y volumen de poros (Vp ~ 0,75 cm³/g), característicos de materiales mesoporosos y consistentes con el buen orden estructural observado por DRX.

| Muestra | Si/B ^(a) | a ₀ (nm) ^(b) | Área (m ² /g) | Contenido B (% p/p) ^(c) | A ₉₃₄ |
|------------------------|---------------------|------------------------------------|--------------------------|------------------------------------|------------------|
| B-M(10)NH ₄ | 10 | 4,53 | 825 | 1,54 | 0,56 |
| B-M(20)NH ₄ | 20 | 4,55 | 819 | 1,49 | 0,57 |
| B-M(40)NH ₄ | 40 | 4,55 | 815 | 0,86 | 0,49 |
| B-M(60)NH ₄ | 60 | 4,46 | 805 | 0,67 | 0,39 |
| B-M(80)NH ₄ | 80 | 4,44 | 791 | 0,29 | 0,21 |

(a)Relación molar en el gel de síntesis, (b)a₀=(2/√3)d100., (c)Por ICP

Tabla 2: Propiedades físico-químicas de las muestras sintetizadas con NH₄OH y 6 días de tratamiento hidrotérmico.

La regularidad estructural de los materiales fue corroborada por microscopia de transmisión electrónica (Figura 5).

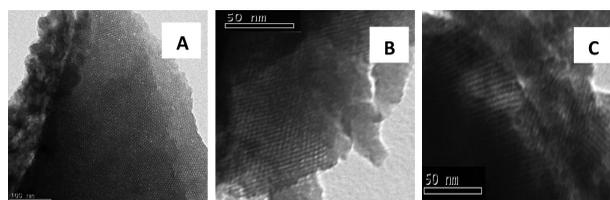


Figura 5: Microscopía de Transmisión Electrónica: A) B-M(20)NH₄, B) B-M(10)NH₄ y C) B-M(60)NH₄.

Todas las muestras sintetizadas presentaron en general una estructura mesoporosa definida, exhibiendo canales rectos y paralelos en un arreglo hexagonal de poros típico de los tamices MCM-41. Así, mientras en la Fig. 5 A y B se observan vistas en dirección paralela al eje de los poros, que muestran claramente el arreglo hexagonal. En la Figura 5 C se evidencian dominios en la dirección perpendicular al eje de los poros [Elías et al. (2012)].

La morfología de los tamices sintetizados se investigó por SEM (Fig. 6.) Estas imágenes, indican que las partículas no poseen una morfología bien definida. Partículas de tamaño muy pequeño parecen estar agregadas constituyendo aglomerados que existen en un amplio rango de tamaños [Elías et al. (2012)].

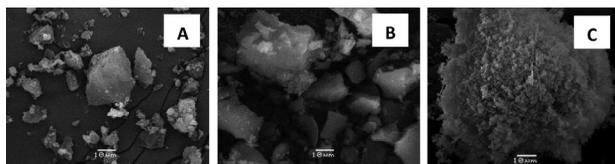


Figura 6: Imágenes de Microscopia de Barrido Electrónico de: A) B-M(20)NH₄, B) B-M(60)NH₄, C) B-M(10)NH₄.

Luego, como se observa en la Tabla 2, por espectroscopia de ICP pudo ser detectada la presencia de B en estos sólidos. En la Figura 7 se muestran los espectros de IR en el rango 1600-400 cm⁻¹ de estos materiales, donde se observaron las principales bandas descritas en la literatura para MCM-41 (1081, 1243, 800 y 458 cm⁻¹) [Eimer et al. (2002), Eimer et al. (2003), Eimer et al. (2006), Palani et al. (2006), Palani et al. (2006)]. Además, los espectros de IR exhibieron una banda a 934 cm⁻¹, frecuentemente atribuida a B tetracoordinado [Sundaramurthy et al. (2003), Adjdir et al. (2009)]. Sin embargo esta banda debería ser interpretada en términos del solapamiento de las vibraciones del estiramiento Si-O tanto en los grupos Si-O-H como en las unidades Si-O-B. No obstante, al contrastar estas muestras con la matriz pura se encontró que la banda claramente incrementa con el aumento del contenido de B, lo

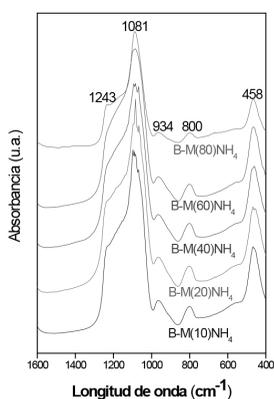


Figura 7: IR-TF en el rango 1600-400 cm⁻¹ de muestras sintetizadas con NH₄OH, 6 días de tratamiento hidrotérmico y relación molar inicial Si/B= 10-80.

cual evidencia la presencia de B tetracoordinado en la red mesoporosa. Además, las absorbancias integradas de dicha banda (A₉₃₄) mostradas en la Tabla 2, también corroboran lo antes dicho y dan prueba de la incorporación del heteroátomo en la red mesoporosa.

Posteriormente se analizaron los espectros IR en la región 3800-3000 cm⁻¹ para evaluar la formación de silanoles nido en estos materiales. Así, la Figura 8 muestra la deconvolución de la ancha señal por encima de 3500 cm⁻¹ de algunas muestras representativas, donde la banda a 3590 cm⁻¹ fue asignada a los silanoles nido [Ichihashi et al. (2002), Holderich et al. (1997)].

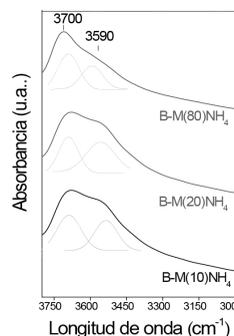


Figura 8: Espectros de IR-TF en la región del hidroxilo de materiales representativos sintetizados con NH₄OH.

Como se puede observar, la absorbancia integrada de esta señal (A₃₅₉₀) es mayor para las muestras con mayor contenido de B (Figura 8), las que al mismo tiempo exhibieron la mayor incorporación del heteroátomo en la estructura (Figura 7). Este hecho permite inferir que la incorporación del B en la estructura estaría dando lugar a un aumento de defectos estructurales los cuales conducen a una mayor proporción de silanoles nido. Por otro lado, el corrimiento de la banda asignada a silanoles nido a menores longitudes de onda, con respecto al material silíceo puro, está indicando una mayor fuerza ácida de los materiales modificados con B; de este modo, una mayor incor-

poración del heteroátomo en la estructura no sólo aumenta la proporción de silanoles nido, sino también la fuerza ácida de los mismos.

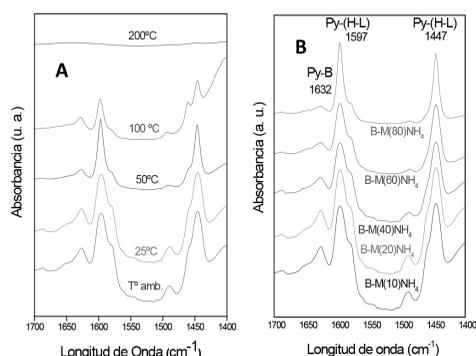


Figura 9: Espectros de IR-FT en el rango 1400 a 1700 cm^{-1} registrados después de adsorción de piridina a temperatura ambiente (A) después de evacuación a: 25, 50, 100 y 200 $^{\circ}\text{C}$ en el material B-M(20) NH_4 y (B) para muestras con relación molar inicial Si/B=10-80.

La espectroscopía IR de Py adsorbida a 25 $^{\circ}\text{C}$ sobre los sólidos, muestra las 2 bandas características a 1597 y 1447 cm^{-1} asignadas a la superposición de Py enlazada a hidrógeno y a sitios de Lewis en materiales MCM-41 (Figura 9 A y B) [Eimer et al. (2008), Srinivas et al. (2004), Sakthivel et al. (2003)].

Luego la presencia de la banda a 1632 cm^{-1} , que es más intensa para las muestras con mayor contenido del heteroátomo, Fig. 9 (B), fue también atribuida a Py interactuando con grupos hidroxilos suficientemente ácidos como para protonarla. La Figura 9 (A) muestra los espectros obtenidos luego de la evacuación de Py a distintas temperaturas para la muestra B-M(20) NH_4 , tomada como representativa considerando el comportamiento similar con la temperatura para todas las muestras. Aquí, esta banda a 1632 cm^{-1} tiende a desaparecer luego de evacuación a 100 $^{\circ}\text{C}$, indicando un mayor carácter ácido de estos materiales modificados con B que el de aquéllos modificados con Al (donde

la banda a 1632 cm^{-1} desaparece luego de evacuación a 50 $^{\circ}\text{C}$) [Vaschetto et al. (2013)]. Por ello, esta acidez “moderada” de los materiales B-MCM-41 (sintetizados con NH_4OH) permite que la Py permanezca enlazada hasta 100 $^{\circ}\text{C}$. Por otro lado, la absorbancia integrada de esta banda (A_{1632}) incrementa con la introducción de B en la estructura mesoporosa indicando una mayor proporción de hidroxilos ácidos.

Así, para relacionar los resultados obtenidos, se analizó la relación existente entre las absorbancias integradas de las bandas a 934 cm^{-1} (en Fig. 7), 3590 cm^{-1} (en Fig.8) y 1632 cm^{-1} (en Fig.9 B): A_{934} , A_{3590} y A_{1632} . La Figura 10, muestra en la “curva a” un aumento lineal en la absorbancia integrada de la banda a 1632 cm^{-1} (A_{1632}), referida a los hidroxilos ácidos, cuando aumenta la proporción de silanoles nido (A_{3590}). Por otra parte en la “curva b”, inicialmente la proporción de sitios ácidos (A_{1632}) se incrementó levemente con el aumento de B en la estructura (A_{934}), y más marcadamente para las muestras con una mayor incorporación de B dentro de la red. Por lo tanto, se verifica que la acidez de las muestras se debe a los silanoles nido, estos se generan principalmente por la introducción

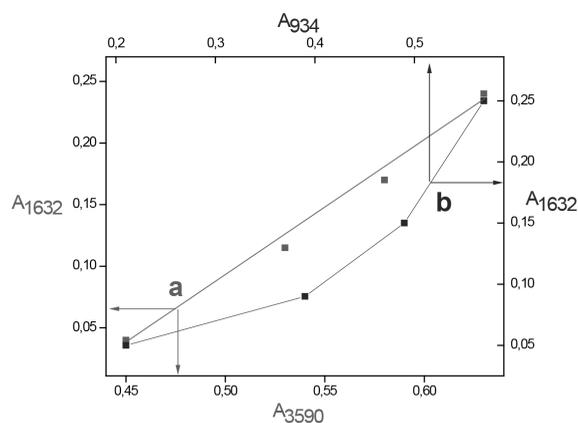


Figura 10: A_{1632} en función de: (a) A_{3590} y (b) A_{934} .

de B dentro de la estructura; su proporción es más notablemente incrementada a partir de una concentración crítica de B y sus propiedades ácidas pueden ser causadas por un efecto inductivo originado por la presencia del heteroátomo.

CONCLUSIONES

Se sintetizaron exitosamente materiales del tipo B-MCM-41. Se investigó la influencia de la variación del tiempo de tratamiento hidrotérmico, de la fuente de hidróxido y el contenido de B, exhibiendo todas las muestras buenos valores de área específica y alta regularidad estructural.

Se demostró que utilizando NH_4OH como fuente de OH, aumentando la cantidad de B en el gel de síntesis, fue mayor la cantidad de B incorporado en la red y la proporción de sitios ácidos (acidez de Brønsted moderada) asociada a los hidroxilos ácidos de los silanoles nido presentes en la estructura.

Así, estas observaciones confirmaron que la acidez de las muestras se debe a los silanoles nido. Estas especies se generan principalmente por la introducción de B dentro de la estructura y sus propiedades ácidas pueden ser causadas por la presencia del heteroátomo. De esta manera se logró obtener una acidez moderada en materiales mesoporosos, característica muy importante y atractiva para determinados procesos catalíticos.

REFERENCIAS

- Kresge C., Leonowicz M., Roth W., Vartuli J., Beck J. (1992) *Nature* 359, 710.
- Beck J., Vartulij., Roth W., Leonowicz M., Kresge C., Schmitt K., Chu C., Olsen D., Sheppard E., McCullen S. (1992) *J. Am. Chem. Soc.* 114, 10834.
- Vallet-Regi M., Rámila A., Real R.P., Pérez-Pariente J. (2001) *Chem. Mater.* 13, 308.
- Corma A., Kan Q., Navarro M., Pérez-Pariente J., Rey F. (1997) *Chem. Mater.* 9, 2123.
- Reddy K., Song C. (1996) *Catal. Lett.* 36, 103.
- Blasco T., Corma A., Navarro M., Perez Pariente J. (1995) *J. Catal.* 156, 65.
- Chenite A., Le Page Y., Sayari A. (1995) *Chem. Mater.* 7, 1015.
- Oberhagemann U., Topalovic I., Marler B., Gies H. (1995) *Stud. Surf. Sci. Catal.* 98, 17.
- Chanquía C., Cánepa A., Sapag K., Reyes P., Herrero E., Casuscelli S., Eimer G. (2011) *Top Catal.* 54, 160.
- Yuan Z., Luo Q., Liu J., Chen T., Wang J., Li H. (2001) *Microporous and Mesoporous Materials* 42, 289.
- Oberhagemann U., Kinski I., Dierdorf I. (1997) *Journal of Non-Crystalline Solids* 199, 85.
- Conesa T., Hidalgo J., Luque R., Campelo J., Romero A. (2006) *Appl. Catal.* 299, 224.
- Dekamin M., Mokhtari Z., Karimi Z. (2011) *Scientia Iranica* 18, 1356.
- Dyer A., Newton J., Pillinger M. (2009) *Microporous and Mesoporous Materials* 126, 192.
- Zhang J., Liu M., Song C., Guo X. (2011) *Microporous and Mesoporous Materials* 139, 31.
- Eimer G., Pierella L., Monti G., Anunziata O. (2002) *Catal. Lett.* 78, 65.
- Eimer G., Pierella L., Monti G., Anunziata O. (2003) *Catal. Commun.* 4, 118.
- Eimer G., Casuscelli S., Ghione G., Crivello M., Herrero E. (2006) *Appl. Catal.* 298, 232.
- Palani A., Gokulakrishnan N., Palanichamy M., Pandurangan A. (2006) *Appl. Catal.* 304, 152.
- Corma A. (1997) *Chem. Rev.* 97, 2373.
- Selvaraj M., Pandurangan A., Seshadri K., Sinha P., Lal K. (2003) *Appl. Catal.* 242, 264.
- Eimer G., Casuscelli S., Chanquia C., Elias V., Crivello M., Herrero E. (2008) *Catal. Today* 133, 639.
- Srinivas D., Srivastava R., Ratnasamy P. (2004) *Catal. Today* 96, 127.
- Sakthivel A., Dapurkar S., Gupta N., Kulshreshtha S., Selvam P. (2003) *Microporous Mesoporous Mater.* 65, 177.
- Zholobenko V., Plant D., Evans A., Holmes S. (2001) *Micropor. Mesopor. Mater.* 44, 793.
- Otero Arean C., Rodriguez Delgado M., Montouillout V., Lavalley J., Fernandez C., Cuart Pascual J., Parra J. (2004) *Microporous Mesoporous Mater.* 67, 259.
- Escalona Platero E., Peñarroya Mentrut M., Otero Arean C., Zecchina A. (1996) *J. Catal.* 162, 268.
- Elías V., Sabre E., Winkler E., Satuf M., Rodriguez Castellón E., Casuscelli S., Eimer G. (2012) *Microporous Mesoporous Mater.* 163, 85.
- Palani A., Gokulakrishnan N., Palanichamy M., Pandurangan A. (2006) *Appl. Catal.* 304, 152.
- Sundaramurthy V., Lingappan N. (2003) *Microporous and Mesoporous Materials* 65, 243.
- Adjdir M., Ali-Dahmane T., Weidler P. (2009) *C. R. Chimie* 12, 793.
- Ichihashi H. (2002), *Sc. Techn. Catal Series Studies in Surface Science and Catalysis*, 73.
- Holderich W., Roseler J., Heitmann G., Liebens A. (1997) *Catal. Today* 37, 353.
- Vaschetto E., Monti G., Herrero E., Casuscelli S., Eimer G. (2013) *Appl. Catal.* 453, 39.