

CATALIZADORES DE Fe SOPORTADOS SOBRE SBA-15 MODIFICADA CON DIFERENTES METALES ALCALINOS. SINTESIS DE FISCHER-TROPSCH

L.A. Cano, J.F. Bengoa, M.V. Cagnoli* y S.G. Marchetti

CINDECA, CONICET, CICIPBA, UNLP, Fac. Ciencias Exactas, Fac. Ingeniería.
Calle 47, N° 257, 1900- La Plata, Argentina. *mavic@quimica.unlp.edu.ar

INTRODUCCION

La síntesis de Fischer-Tropsch (SFT) permite producir hidrocarburos a partir de mezclas de CO e H₂ (gas de síntesis) [1,2]:



Aunque varios metales son activos para la SFT, únicamente el Co y el Fe son adecuados para ser utilizados en un proceso comercial [3]. Cuando el catalizador empleado es Fe, además de la SFT también puede ocurrir la reacción de gas de agua ("water-gas shift reaction", WGS) que consume H₂O y CO y genera H₂. Por este motivo, los catalizadores de Fe son los más adecuados cuando se utiliza gas de síntesis pobre en H₂ como alimentación. Este es el caso cuando el gas de síntesis es generado a partir de gasificación de C o de biomasa. Además, los catalizadores de Fe poseen mayor versatilidad en su selectividad, pudiéndose dirigir la producción hacia alquenos, oxigenados o ramificados según los promotores y condiciones del proceso que se utilicen. Por esta razón los catalizadores de Fe precipitados y fundidos han sido ampliamente estudiados. El desarrollo de catalizadores de Fe soportado de alta actividad resulta atractivo pues permitiría su utilización en los reactores más económicos, del tipo "slurry", evitándose la alta velocidad de atrición que experimentan los catalizadores másicos de Fe. Además, una estrategia para aumentar la selectividad consistiría en obtener un catalizador que posea cristales de fase activa con una distribución muy estrecha de tamaños y cuyo tamaño medio se encuentre en un determinado rango. Si se lograra introducir mayoritariamente las especies de Fe en el interior de los canales de un soporte unimodal, tal como la SBA-15, (un sólido mesoporoso con una distribución estrecha de tamaños de poro, cuyo diámetro puede ser variado entre 5 y 30 nm, espesores de pared entre 3 y 6 nm y superficies específicas entre 700 y 1000 m²/g [4]) se reunirían las características antes mencionadas.

Por otro lado, los metales alcalinos han sido ampliamente estudiados como promotores para aumentar la actividad y selectividad hacia olefinas en la SFT cuando se usan catalizadores másicos de hierro. En todos los casos, el contacto promotor-hierro se logra por una impregnación del óxido másico de Fe previamente obtenido. Los metales alcalinos más usados como promotores para la síntesis de Fischer-Tropsch son los pertenecientes al grupo 1 de la tabla periódica. El K se ha utilizado extensamente como el promotor que ofrece la mejor relación costo/beneficio en comparación con los otros metales alcalinos del grupo. Al parecer el potasio aumenta la adsorción de CO y como consecuencia disminuye la cantidad relativa de hidrógeno adsorbido, desde este punto de vista, el potasio disminuye la hidrogenación de alquenos secundarios. Una posible explicación es que el potasio dona electrones al hierro y facilita la disociación de CO, que tiende a aceptar electrones de éste [5,6]. El rol del potasio en el incremento de la formación de productos pesados fue recientemente investigado por Ribeiro y col. [7] usando experimentos de TPR- EXAFS/TPR-XANES. Allí, se demuestra un posible efecto electrónico por un sistemático incremento en las velocidades de carburización con catalizadores de Fe:Si:Alcali como función del aumento de basicidad del promotor. En concordancia con este trabajo, Li y col. [8] concluyeron que el potasio promueve la formación de nuevos sitios activos durante la reducción y posterior carburización de óxidos de hierro al facilitar la rápida formación de sitios de nucleación que generan pequeños cristalitos de carburos de hierro.

En el presente trabajo se estudia el efecto del agregado de Li, K y Cs en un sistema de Fe soportado sobre SBA-15, con el propósito de analizar su acción promotora cuando se ha controlado el tamaño medio y el ancho de la distribución de la fase activa de Fe, evitándose su influencia sobre la actividad y selectividad en la SFT.

EXPERIMENTAL

Preparación de los catalizadores

El soporte SBA-15 con estructura de sílica mesoporosa hexagonal altamente ordenada, fue sintetizado de acuerdo a la metodología propuesta por Zhao y col. [4] utilizando Pluronic P123 (EO20-PO70-EO20) como agente director de la estructura. Así, 12 g de Pluronic P123 se disolvieron en 360 cm³ de agua y 60 cm³ de solución de HCl (37% p/p), con agitación a 313 K durante 3 h. Luego, se agregaron 27 cm³ de TEOS, como fuente de silicio, a la solución, y se agitó a 313 K por 24 h en un rotavapor. La mezcla fue envejecida a 363 K durante una noche, sin agitación. El sólido se recuperó por filtración, se lavó y se secó en aire a temperatura ambiente (TA). La calcinación en aire fue llevada desde TA hasta 773K a 1 K/min y se mantuvo a 773 K por 6 h. Para obtener los soportes dopados, Li-SBA-15, K-SBA-15 y Cs-SBA-15, se realizó una pequeña modificación a esta síntesis. Junto con el P123 se agrega el nitrato del metal alcalino correspondiente y al final del proceso de obtención el sólido no es filtrado, en su lugar, el agua remanente en el gel de síntesis fue evaporada a 333 K en vacío. Los metales alcalinos fueron agregados en una cantidad tal que se mantenga una relación atómica Fe/metal alcalino constante e igual a la de los catalizadores comerciales [9].

Todos los soportes fueron impregnados con solución de Fe(NO₃)₃·9H₂O en etanol absoluto para producir una concentración nominal de Fe del 15 % en una única etapa de impregnación, por el método de mojado incipiente. Los sólidos fueron secados utilizando un rota-vapor a una temperatura de 313 K durante 24 h. Posteriormente, las calcinaciones se llevaron a cabo bajo un flujo de NO (1% v/v)/ He desde TA hasta 723 K a 1 K/min, manteniendo esta temperatura durante 4 h. Los precursores obtenidos fueron llamados Fe-SBA-15, Fe-Li-SBA-15, Fe-K-SBA-15 y Fe- Cs-SBA-15.

Caracterización de los catalizadores

Las muestras fueron caracterizadas por espectroscopía de absorción-emisión atómica (EAA - EEA), espectroscopía UV-Vis (UV-Vis), difracción de rayos X a bajos ángulos (DRX), adsorción de N₂ (BET), espectroscopía Mössbauer (EM) y desorción de CO₂ a temperatura programada (TPD-CO₂).

El contenido de metal alcalino de los sólidos fue determinado en un equipo de absorción atómica AA/AE Spectrophotometer 457 de Instrumentation Laboratory Inc., mientras el contenido de Fe fue determinado en un espectrofotómetro UV-Vis Perkin Elmer Lambda 35. Los difractogramas de rayos X se registraron en un equipo PHILIPS PW 1710 usando radiación K α de un anticátodo de Cu en el rango de $2\theta = 0.5 - 4^\circ$. Para llevar a cabo las medidas de superficie específica (Sg), volumen de poros (Vp) y distribución de tamaño de poros (Dp) se utilizó un equipo ASAP 2020 V1.02 E de Micromeritics. Combinando ambas técnicas se obtiene el espesor de pared (e).

Los espectros Mössbauer fueron obtenidos en geometría de transmisión con un espectrómetro de aceleración constante de 512 canales. Se utilizó una fuente de ⁵⁷Co en matriz de Rh de 50 mCi nominales. La calibración de la velocidad fue realizada usando una lámina de α -Fe de 12 μ m de espesor. Todos los corrimientos isoméricos (δ) mencionados en este trabajo están referidos a este standard. Un sistema criogénico de ciclo cerrado (DISPLEX DE-202) fue utilizado para variar la temperatura entre 30 y 298 K. Los espectros Mössbauer fueron evaluados usando un programa de ajuste comercial llamado Recoil [10], utilizando líneas lorentzianas y fueron doblados para minimizar efectos geométricos.

Medidas de actividad y selectividad

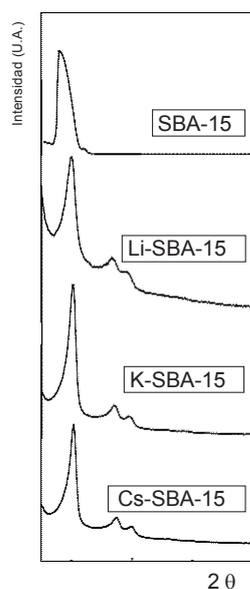
Las medidas de actividad y selectividad se realizaron en un reactor de lecho fijo de acero inoxidable, a una presión total de 1 atm, una relación H₂:CO = 2:1, una velocidad espacial de 1176 h⁻¹ (\approx 450 mg de catalizador y un caudal total de 20 cm³/min) y temperatura de reacción de 703 K. Los productos fueron analizados "on line" por cromatografía gaseosa usando FID y TCD como detectores y columnas capilar GS-Gas Pro y rellena HAYESEP DB 100/120, respectivamente.

Para el análisis de TPD de CO₂ la muestra fue activada en corriente de Ar (20 cm³/min) a 973K durante 2 h. Luego se pasó una corriente de CO₂/Ar (8:100) durante 5 minutos y se barrió con Ar puro para eliminar el CO₂. A continuación se inició el calentamiento en flujo de Ar con una rampa de 10K/min hasta 973K. Para detectar el CO₂ desorbido se utilizó un FID como detector y un metanizador de Ni/SiO₂ mantenido a 673K el cual con una corriente de 20 cm³/min de H₂ convierte el CO₂ en CH₄.

RESULTADOS Y DISCUSION

En primer término se verificó que los soportes obtenidos poseen la estructura del sólido mesoporoso SBA-15 para lo cual se obtuvieron los difractogramas a bajos ángulos (Figura 1) y se midieron sus propiedades texturales (Tabla I). Adicionalmente, en la Tabla I se muestran los contenidos de metal alcalino en cada soporte medidos por EEA y EAA.

Se evidencia un descenso en los valores de S_g y V_p al incorporar los cationes alcalinos, siendo mayor para el sólido Cs-SBA-15, probablemente debido a que este soporte es el que mayor contenido de metal alcalino tiene y porque el Cs es el catión más grande de los tres usados. Si observamos los diámetros de poro obtenidos vemos que no se ha producido una disminución como la observada en la superficie específica y volumen de poro, esto indicaría que cuando se agregan los metales alcalinos se produce un llenado parcial de poros. En cuanto a los espesores de pared estimados vemos que estos son considerablemente menores que los que se calcularon para la SBA-15 sin dopar. Es posible especular que la incorporación del metal alcalino densifica la pared y la contrae. Un resultado similar fue mencionado por Zhang y col. [11].



	S_g (m^2/g)	D_p (nm)	V_B (cm^3/g)	e (nm)	M (% p/p)
SBA-15	893	8.1	1.09	7.0	--
Li-SBA-15	653	8.0	1.09	2.3	0.11
K-SBA-15	529	8.2	0.75	2.1	0.40
Cs-SBA-15	435	7.0	0.69	2.8	2.17

Tabla I: Propiedades texturales y contenido de metal alcalino de los soportes sintetizados.

	S_g (m^2/g)	D_p (nm)	V_p (cm^3/g)	e (nm)	Fe (% p/p)
Fe-SBA-15	519	7.0	0.57	6.2	15.6
Fe-Li-SBA-15	287	8.2	0.62	4.2	9.7
Fe-K-SBA-15	309	7.0	0.43	5.6	12.5
Fe-Cs-SBA-15	371	7.2	0.52	6.0	12.2

Tabla II: Propiedades texturales y contenido de Fe de los precursores sintetizados

Figura 1: DRX de los soportes.

Los tratamientos de impregnación con la sal de Fe y la calcinación que conducen a la obtención de los precursores: Fe-SBA-15, Fe-Li-SBA-15, Fe-K-SBA-15 y Fe-Cs-SBA-15 no alteraron las propiedades estructurales del soporte mesoporoso, como fue comprobado por DRX. Con respecto a las propiedades texturales puede observarse una disminución de S_g y V_p , sin cambios sustanciales en el D_p nuevamente. Esto implicaría un llenado parcial de los poros del soporte con las especies óxidos de Fe (Tabla II). El contenido de Fe obtenido por espectroscopía UV-Vis se muestra en la Tabla II.

En la Figura 2 se exhiben los diagramas de TPD de CO_2 para cada precursor con sus respectivos ajustes. Se observa que todos los precursores presentan tres picos correspondientes a la desorción de CO_2 en rangos bien diferenciados de temperatura. Estos picos corresponden a CO_2 adsorbido sobre sitios básicos con diferente fuerza de adsorción, sitios débiles, intermedios y fuertes. Los picos a temperaturas bajas y medias pueden ser atribuidos a la presencia de metales alcalinos del grupo 1 de la tabla periódica localizados en la superficie del soporte, en coincidencia con algunos reportes previos [12], mientras los picos de alta temperatura se deben a los óxidos de Fe generados luego de la impregnación y posterior calcinación [13]. Estos sitios básicos fuertes no van a tener ningún tipo de influencia durante la reacción catalítica ya que el procedimiento de activación utilizando una reducción con H_2 eliminará a los O^{2-} aislados superficiales responsables de su aparición. Por lo tanto, si se prescinde de los sitios básicos fuertes por las razones recién explicitadas, luego de la impregnación con Fe y posterior calcinación los precursores dopados poseen sitios básicos débiles e intermedios cuyo orden por número de sitios totales obtenidos es: $Li \gg K \gg Cs$. El orden por fuerza de ambos tipos de sitios es: $Li > K \approx Cs$.

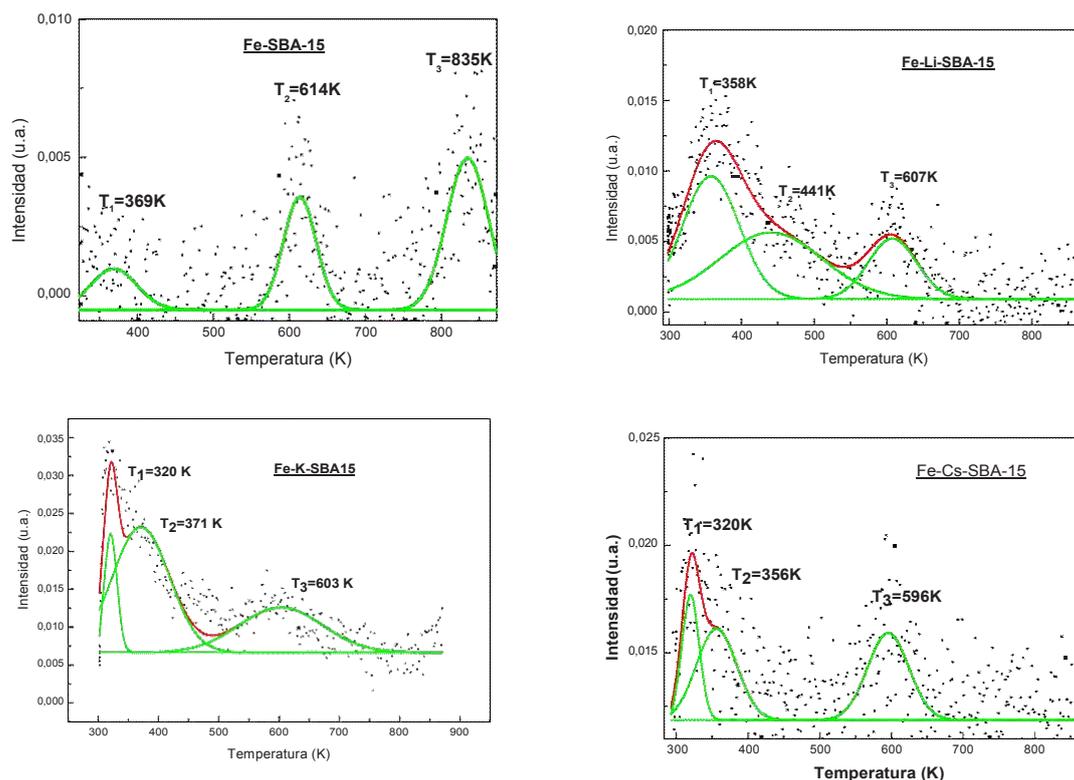


Figura 2: Diagramas de TPD de CO₂ de los diferentes precursores.
 En negro: puntos experimentales. En verde: deconvolución de cada pico.
 En rojo: envoltorio de los picos.

En la Figura 3 pueden apreciarse los espectros Mössbauer de Fe-SBA-15 y Fe-K-SBA-15 (se muestra este precursor como representativo de los dopados) a 298 y 30 K. En todos los precursores el espectro a 298 K muestra un doblete asignable a Fe₂O₃ superparamagnético (sp) y/o Fe³⁺ paramagnético (en rojo) [14]. Adicionalmente en el espectro de Fe-K-SBA-15 se distingue la presencia de un sextuplete cuyos parámetros hiperfinos se corresponden con α-Fe₂O₃ bloqueada magnéticamente (en magenta) [15] aunque esta fracción representa solo un 10 % del total. Cuando los espectros se miden a 30 K se observan seis picos anchos que fueron ajustados con dos sextupletes con una distribución de campos hiperfinos y un muy pequeño doblete central. Los sextupletes poseen parámetros hiperfinos que podrían asignarse a α-Fe₂O₃ que no ha experimentado transición de Morin (en azul y en verde) [15]. El doblete central observado a 30 K correspondería a Fe³⁺ paramagnético que ha difundido dentro de la red de la SiO₂ (en rojo). Si se utiliza la temperatura de bloqueo y se supone que la totalidad del Fe se encuentra como α-Fe₂O₃, pueden estimarse los tamaños de partícula de estos óxidos en cada precursor. Así, en todos los precursores este tamaño es inferior a los 10 nm y en conjunto con los resultados BET asegura que la totalidad de la carga de Fe se encuentra dentro de los canales del soporte. En el caso del precursor dopado con K existe una pequeña fracción (el 10% bloqueado a 298 K) de partículas con tamaños mayores, 17.5 nm, las cuales se ubicarían fuera de los canales (en magenta). Otra diferencia importante entre los distintos precursores es el porcentaje de iones Fe⁺³ difundido dentro de las paredes del soporte: 4 ± 1 % para Fe-SBA-15 y para Fe-K-SBA-15, 14 ± 2 % para Fe-Li-SBA-15 y 7 ± 3 % para Fe-Cs-SBA-15. Los espectros Mössbauer de los catalizadores Fe-SBA-15 y Fe-K-SBA-15 activados y frescos (al tiempo cero de reacción) a 298 y 30 K se observan en la Figura 4. Nuevamente se muestra el catalizador Fe-K-SBA-15 como representativo de los dopados. Los espectros a 30K resultan extremadamente complejos por la cantidad de picos presentes y porque además existe relajación superparamagnética ya que el fondo aún se muestra curvado a esta temperatura. Con el propósito de intentar el ajuste, en todos los casos, se propusieron cinco sextupletes correspondientes a los cinco sitios de Fe₃O₄ bloqueada magnéticamente (en rojo) [16], un sextuplete de α-Fe (en azul) y dos dobletes de iones Fe⁺² ubicados en sitios tetraédricos y

octaédricos de la SiO_2 (en verde). Sin embargo, resultó evidente de estos ajustes que en los precursores dopados había varios picos del espectro experimental que no habían sido contemplados en las interacciones propuestas.

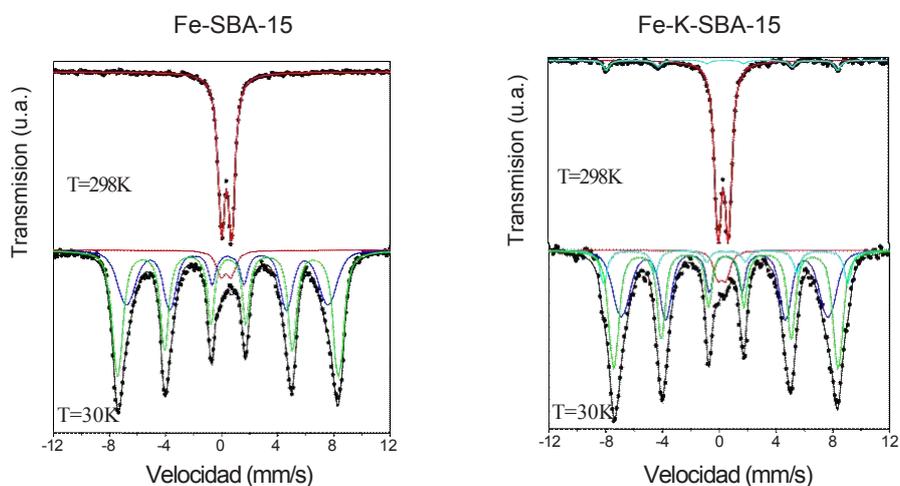


Figura 3: Espectros Mössbauer de los precursores a 298 y 30 K.

Por este motivo fue necesario reformular el mismo teniendo en cuenta que una nueva especie se ha formado con respecto al sistema sin dopante. Considerando los constituyentes del catalizador y la historia del mismo se propuso que esta nueva especie es un silicato del tipo de la fayalita (Fe_2SiO_4) (en verde). Los porcentajes de estas especies en cada catalizador pueden verse en la Tabla III.

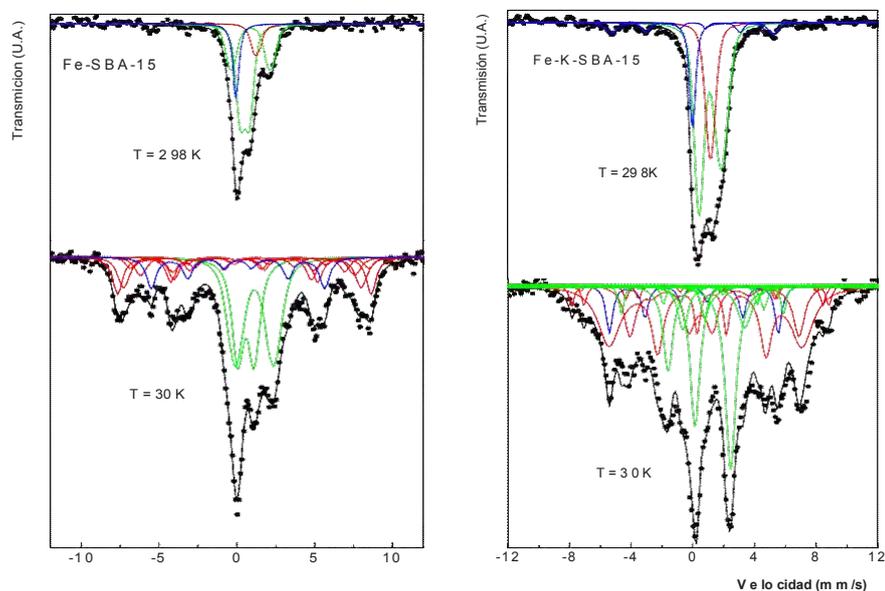


Figura 4: Espectros Mössbauer de los catalizadores activados y frescos.

En la Tabla IV se muestran algunos resultados de los tests catalíticos con los cuatro catalizadores. Allí pueden compararse los resultados de actividad y selectividad a iso-conversión. Vemos que la producción de hidrocarburos por gramo de Fe sigue el siguiente orden: Fe-Li-SBA-15 > Fe-K-SBA-

15>Fe-SBA-15>Fe-Cs-SBA-15. Recordando que el número total de sitios básicos superficiales creados por dopado con especies de metales alcalinos sigue el orden: Li >> K >> Cs y que el orden por fuerza resultó: Li > K ~ Cs, es posible inferir que existiría algún tipo de correlación entre estos resultados y las correspondientes actividades catalíticas.

Especies (%)	Fe-SBA-15	Fe-Li-SBA-15	Fe-K-SBA-15	Fe-Cs-SBA-15
α -Fe	11 ± 2	7 ± 1	8 ± 1	3 ± 1
Fe ₃ O ₄	42 ± 13	65 ± 6	51 ± 2	74 ± 4
Fe ⁺²	47 ± 4	---	---	---
Fe ₂ SiO ₄	---	22 ± 4	41 ± 4	23 ± 5

Tabla III: Porcentajes de las especies presentes en los catalizadores activados.

Si aceptamos el mecanismo para la SFT propuesto por Boudart y col. [17] donde el primer paso consiste en la disociación de la molécula de CO en la superficie del catalizador, estos resultados se explican con un efecto electrostático generado por los metales alcalinos en contacto con el Fe que aumentan la capacidad de donar electrones de este último [18, 19]. Estos electrones serán donados a los orbitales antienlazantes de la especie quimisorbida, CO en este caso, aumentando la disociación de este.

	Fe-SBA-15	Fe-Li-SBA-15	Fe-K-SBA-15	Fe-Cs-SBA-15
ProdHC(molec/g Fe.s)x10 ⁻¹⁷	11.9	22.2	15.4	10.9
R ^(a)	1.6	2.2	3.3	2.7
X _{CO} (%)	9	10	10	8

Tabla IV: Resultados de actividad y selectividad. ^(a) (C₂+C₃)/(C₂+C₃)

Se puede concluir que cuanto mayor sea la cantidad y la fuerza de los sitios básicos detectados mayor será la velocidad de disociación de las moléculas de CO y por ende la actividad de los catalizadores. Cuando analizamos el caso del catalizador dopado con Cs vemos que su actividad cae por debajo del catalizador sin dopar. Si analizamos las especies presentes en cada catalizador activado y fresco (Tabla III) vemos que Fe-Cs-SBA-15 es el que presenta menor porcentaje de α -Fe demostrando que el Cs es quien más disminuye la reducibilidad de las especies de Fe. Además, en el catalizador "trabajando" el Fe se encuentra mayoritariamente como iones Fe⁺² difundidos dentro de las paredes de la SBA-15 (resultados Mössbauer con catalizadores usados, no mostrados aquí). Por lo tanto, si bien el Cs aporta un efecto promotor debido a la presencia de los iones alcalinos en contacto con la superficie de las especies de Fe, éste es superado por la disminución del grado de reducibilidad y el aumento del porcentaje de especies catalíticamente inactivas (iones Fe⁺² difundidas en la pared de la SiO₂).

Puede observarse que la producción de olefinas livianas es considerablemente favorecida por la presencia de los iones de metales alcalinos, llegándose en algunos casos a duplicar la relación olefinas/parafinas con respecto al catalizador sin promover. Esta tendencia ha sido observada en otros sistemas de características muy disímiles con las de los presentes catalizadores [20-21]. El orden obtenido es: Fe-K-SBA-15>Fe-Cs-SBA-15>Fe-Li-SBA-15>Fe-SBA-15. Estos resultados no muestran un correlato directo con el número y fuerza de sitios básicos detectados. La situación es muy difícil de interpretar y se torna aún más compleja al aumentar el peso molecular de la olefina considerada ya que los fenómenos de re-adsorción son facilitados con la correspondiente posibilidad de hidrogenación de la misma. No obstante esta complejidad, es posible concluir que la presencia de dopantes alcalinos del Grupo 1 genera un efecto beneficioso sobre la producción de olefinas. En principio, este resultado puede ser atribuido a las densidades de carga negativa generadas sobre los sitios básicos (O²⁻) producidos por la presencia de los dopantes alcalinos. Estos sitios repelerían con más fuerza, nuevamente por efecto electrostático, a las olefinas debido a la mayor densidad electrónica de los dobles enlaces. Por este motivo, se desorberían más rápidamente disminuyendo la probabilidad de que resulten hidrogenadas para producir parafinas.

CONCLUSIONES

En el presente trabajo se han preparado una serie de catalizadores de Fe soportado sobre un sólido mesoporoso SBA-15, dopado con cationes alcalinos y sin dopar. En los tres catalizadores promovidos frescos se detectan α -Fe, Fe_3O_4 y la difusión de Fe^{+2} dentro de las paredes de la SBA-15 que se acopla magnéticamente para formar Fe_2SiO_4 . A diferencia del catalizador sin promover se observa una disminución en la reducibilidad del Fe con un aumento del porcentaje de Fe_3O_4 (intermediario de la reducción). La presencia de los dopantes alcalinos generó sitios básicos de diferente cantidad y fuerza, siendo el Li el promotor que generó más sitios y de mayor fuerza. Todos los catalizadores resultaron activos en la síntesis de Fischer-Tropsch a 703 K y 1 atm de presión total, siendo el orden de actividades obtenido: Fe-Li-SBA-15 > Fe-K-SBA-15 > Fe-SBA-15 > Fe-Cs-SBA-15. El mismo puede ser justificado utilizando el número total y la fuerza de sitios básicos generados por los promotores y un modelo basado exclusivamente en interacciones de tipo electrostático. En el caso del Cs el pronunciado impedimento ejercido sobre la reducibilidad del Fe y el favorecimiento de la difusión de iones Fe^{+2} en las paredes del soporte predominan sobre el efecto promotor.

REFERENCIAS

- [1] "Fischer-Tropsch Technology", Studies in Surface Science and Catalysis (A. Steynberg and M. Dry, Eds., Elsevier) (2004).
- [2] "Fischer-Tropsch Synthesis, Catalysts and Catalysis", Studies in Surface Science and Catalysis (B.H. Davis and M.L. Occelli, Eds., Elsevier) (2007).
- [3] M. Luo, H. Hamdeh and B.H. Davis, Catal. Today (2009) Vol. 140: 127-134.
- [4] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B. F. Chmelka and G.D. Stucky, Science (1998) Vol. 279: 548-552.
- [5] M. Luo, R.J. O'Brien, S. Bao, B.H. Davis, Appl. Catal. A: General (2003) Vol. 239: 111-120.
- [6] G. Zhao, C. Zhang, S. Qin, H. Xiang, Y. Li, J. Mol. Catal. A: Chem. (2008) Vol 286: 137-142.
- [7] M.C. Ribeiro, G. Jacobs, B.H. Davis, D.C. Cronauer, A.J. Kropf, C.L. Marshall, AIChE Annual Meeting, Nov. 8-13, Nashville, TN, USA (2009).
- [8] S. Li, W. Ding, G.D. Meitzner, E. Iglesia, J. Phys. Chem. B (2002) Vol. 106: 85-91.
- [9] M.E. Dry, Stud. In Surf. Sci. and Catal. (2004) Vol. 152: 533-600.
- [10] K. Lagarec and D.G. Rancourt, "Mössbauer spectral analysis software". Dep. of Phys. University of Ottawa, 1998, Version 1.0.
- [11] T. Zhang, R. Wang, W. Geng, X. Li, Q. Qi, Y. He, S. Wang, Sensors and Actuators B (2008) Vol 128: 482-487.
- [12] V.K. Díez, C.R. Apesteguía, J.I. Di Cosimo, Catalysis Today (2000) Vol 63: 53-62.
- [13] Longya Xu, Qingxia Wang, Dongbai Liang, Xing Wang, Liwu Lin, Wei Cui, Yide Xu, Applied Catalysis A: General (1998) Vol 173: 19-25.
- [14] E. Murad and J.H. Johnston, "Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry", Ed. G.J. Long, Plenum Publishing Corporation, 1987, Vol 2.
- [15] R.E. Vandenberghe, E. De Grave, C. Landuydt and L.H. Bowen, Hyp. Int., (1990) Vol 53: 175-195.
- [16] Berry F.J., Skinner S. and Thomas M.F. J. Phys.:Condens. Matter. (1998) Vol. 10: 215-220.
- [17] M. Boudart and M.A. Mc Donald, J. Phys. Chem. (1984) Vol. 88: 2185-2195.
- [18] V. Bonacic-Koutecky', J. Koutecky', P. Fantucci, V. Ponec, J. Catal. (1988) Vol. 111: 409- 417.
- [19] J.W. Niemantsverdriet, Spectroscopy in Catalysis. VCH, Weinheim (1993).
- [20] R.A. Dictor, A.T. Bell, J. Catal. 97 (1986) 121-130.
- [21] M.E. Dry, Catal.: Sci. Technol. 1 (1981) 159-255.