

Synthesis and Characterization of Low Loading MoO₃/Ts-1 Catalyst

Suci Indrayani dan Didik Prasetyoko¹

Abstract—Molybdenum oxide (MoO₃) have been introduced to titanium silicalite (TS-1) by impregnation method and have been characterized with X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy, nitrogen and pyridine adsorption. The results show that TS-1 and XMoO₃/TS-1 have orthorhombic structure and MFI framework structure type. 0,5% MoO₃/TS-1, dan 1% MoO₃/TS-1 catalyst have not been yet Bronsted acid site, while Bronsted acidity increased from 2% MoO₃/TS-1 to 4% MoO₃/TS-1 respectively.

Keywords— Catalyst, TS-1, MoO₃/TS-1, Bronsted acid site

I. PENDAHULUAN

Titanium silikalit ditemukan pertama kali oleh Eni-chem dan terbukti aktif dalam reaksi hidroksilasi fenol dengan H₂O₂ [1]. Titanium silikalit mikro pori (TS-1) telah terbukti dapat mengoksidasi fenol dengan sangat bagus dan telah secara komersial digunakan oleh Eni-chem untuk mengkatalisis reaksi hidroksilasi fenol menghasilkan campuran hidroquinon dan katekol dengan hasil dan selektifitas tinggi [2]. Berbagai penelitian telah dilakukan untuk menyelidiki struktur dan sifat katalitik material yang mengandung titanium, seperti TS-1 [1], [3], TS-2, Ti-MCM-41 [4], Ti-Sn-S-1 [5]. Aktivitas katalitik dan selektifitas produk menggunakan katalis oksida logam seperti TS-1 bergantung pada ukuran pori, dimana produknya (hidroquinon dan katekol) dapat terbentuk baik di dalam maupun di luar pori, serta sifat-sifat seperti keasaman dan hidrofilitas. Reaksi katalitik reaksi hidroksilasi fenol pada katalis TS-1 dengan H₂O₂ diawali oleh adsorpsi H₂O₂ pada permukaan katalis membentuk spesies intermediat (kompleks Ti-Perokso), kemudian diikuti adsorpsi substrat pada katalis dengan kompleks Ti-Perokso tersebut dan menghasilkan produk difenol [2], [6], [7], [8].

Properti unik dari TS-1 adalah karena adanya spesies aktif titanium yang terisolasi dalam framework, namun bersifat hidrofobik, sehingga hidrofilitas perlu ditingkatkan. Pada penelitian reaksi epoksidasi 1-oktana dengan menggunakan H₂O₂, pertambahan kecepatan reaksi disebabkan adanya pertambahan sifat hidrofilik katalis, yang dapat meningkatkan kecepatan adsorpsi H₂O₂ ke dalam katalis [9], [10]. Hidrofilitas katalis dapat ditingkatkan melalui inkorporasi oksida logam transisi ke dalam suatu katalis, akibat peningkatan sifat keasaman. Sisi

keasaman dapat ditemukan pada beberapa logam transisi, namun sisi asam Bronsted hanya ditemukan pada oksida logam V₂O₅, Nb₂O₅, MoO₃, WO₃, Re₂O₇, dan Cr₂O₃/Al₂O₃ [11]. Shali dkk, (2007) melaporkan bahwa penambahan persentase *loading* molibdenum ke dalam TiO₂ dapat meningkatkan sifat keasaman. Sedangkan referensi [12] membuktikan bahwa dispersi MoO₃ pada komposit Ti-Si dapat meningkatkan aktivitas katalitik reaksi transesterifikasi dimetil oksalat, dengan adanya penambahan sisi asam Bronsted pada permukaan Ti-Si. Katalis bimetalik titanium silikalit-1 (Ti-Sn-S-1) menunjukkan aktivitas katalitik yang lebih tinggi pada reaksi hidroksilasi fenol dibandingkan dengan TS-1 [5]. Hal ini disebabkan kandungan Sn yang optimal dapat meningkatkan adsorpsi reaktan, H₂O₂, adanya penambahan sisi asam Lewis oleh Sn. Paper ini, melaporkan penambahan molibdenum oksida (MoO₃) pada titanium silikalit-1 (TS-1) yang dapat meningkatkan keasaman TS-1.

II. METODE PENELITIAN

A. Sintesis material

Katalis TS-1 disintesis dengan metode referensi [1], sedangkan katalis MoO₃/TS-1 dengan persen berat MoO₃ 0,5; 1; 2; dan 4 disiapkan dengan metode impregnasi, yaitu titanium silikalit dimasukkan dalam larutan amonium molibdat yang diperoleh dengan melarutkan amonium molibdat ((NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O) dalam akuades untuk mendapatkan sampel dengan kandungan MoO₃ sebesar 0.5-4% berat. Campuran titanium silikalit dalam larutan amonium molibdat tersebut diaduk dengan pengaduk magnet dan ditutup selama 3 jam, campuran dipanaskan pada temperatur 80-90°C untuk menguapkan air. Padatan yang diperoleh, kemudian dikeringkan pada temperatur 110°C selama 24 jam dan dikalsinasi pada temperatur 500°C selama 5 jam dengan laju kenaikan suhu 1°C per menit.

B. Karakterisasi

Seluruh sampel dikarakterisasi dengan menggunakan teknik difraksi sinar-X (XRD) untuk identifikasi fase kristal dan kekristalan katalis dengan radiasi Cu K_α (λ = 1.5405 Å) pada 30 kV dan 30 mA, 2θ = 5–50°, step 0.020°, dan waktu step 1 detik. Spektrum inframerah direkam spektrofotometer *Fourier Transform Infrared* (FTIR), dengan pemisahan spektrum 2 cm⁻¹, pada suhu 20 °C dengan metoda pelet KBr dan direkam pada daerah bilangan gelombang 1400–400 cm⁻¹.

Adsorpsi nitrogen dilakukan dengan mengalirkan gas nitrogen pada sampel sebanyak 0,4 gram dengan laju ali-

Naskah diterima pada tanggal 25 September 2008, selesai revisi pada 10 Nopember, 2008

¹ Didik P. adalah dosen jurusan Kimia, FMIPA, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya, INDONESIA.
Email: chichi_14@chem.its.ac.id, didikp@chem.its.ac.id

ran 30 cm³/menit pada suhu 250 °C selama 2,5 jam dan didinginkan untuk adsorpsi dan desorpsi nitrogen pada suhu 77 °K. Untuk analisis keasaman permukaan, sebanyak 15 mg sampel yang telah ditekan dengan tekanan sekitar 2,5 ton diletakkan pada pemegang sampel, dan dimasukkan ke dalam sel kaca yang terbuat dari pirex yang mempunyai jendela terbuat dari kalsium florida. Sel kaca selanjutnya dipanaskan pada suhu 400 °C selama 4 jam. Jenis situs asam Brønsted dan Lewis ditentukan menggunakan molekul piridin sebagai basa. Piridin diadsorb pada suhu ruang selama satu jam, dilanjutkan dengan desorpsi pada 150 °C selama tiga jam. Spektra inframerah direkam pada suhu kamar pada bilangan gelombang 1700–1400 cm⁻¹.

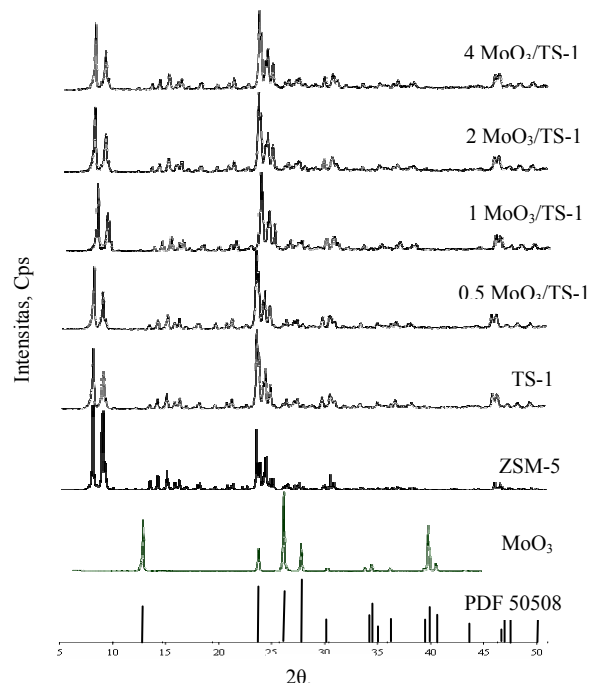
II. HASIL DAN PEMBAHASAN

Struktur dan sifat sampel MoO₃/TS-1 telah dikarakterisasi dengan beberapa teknik karakterisasi. Pola XRD sampel MoO₃/TS-1 dengan berbagai kandungan molibdenum oksida ditunjukkan pada Gambar 1. Puncak utama kristal MoO₃ muncul pada 2θ = 12.72; 23.28; 25.66; 27.28; 33.68; 38.94; 46.24, sedangkan pada pembahasan sebelumnya didapatkan puncak utama kristal TS-1 muncul pada 2θ = 7.92; 7.94; 23.08; 23.62; 23.88; 23.92°. Gambar 1 menunjukkan bahwa puncak oksida molibdat pada semua sampel MoO₃/TS-1 tidak terlihat meskipun sudah terdapat oksida molibdat pada permukaan titanium silikalit-1. Fenomena tersebut dapat disebabkan oleh rendahnya kandungan MoO₃ pada TS-1 sehingga dispersi oksida molibdenum pada permukaan TS-1 sangat merata.

Pada prinsipnya, puncak-puncak utama muncul pada 2θ yang sama baik pada pola difraktogram sampel TS-1 maupun pola difraktogram dari MoO₃/TS-1. Kesesuaian pola difraktogram tersebut mengindikasikan bahwa penambahan MoO₃ pada TS-1 tidak merubah struktur kristal TS-1 dengan tipe zeolit MFI. Perubahan terjadi hanya pada intensitas puncak. Apabila dibandingkan dengan TS-1, intensitas puncak pada 2θ = 23.06° dari sampel MoO₃/TS-1 semakin menurun dengan bertambahnya jumlah MoO₃ sebagaimana ditunjukkan oleh Tabel 1. Adanya penurunan intensitas puncak pada sampel MoO₃/TS-1 ini membuktikan bahwa oksida molibdenum telah berada pada permukaan titanium silikalit-1.

TABEL 1
INTENSITAS PUNCAK SELURUH SAMPEL PADA 2θ = 23.06°

Kode Sampel	Intensitas pada 2θ = 23.06, Cps
TS 1	1832
0,5 MoO ₃ / TS 1	1772
1 MoO ₃ / TS 1	1600
2 MoO ₃ / TS 1	1552
4 MoO ₃ / TS 1	1505

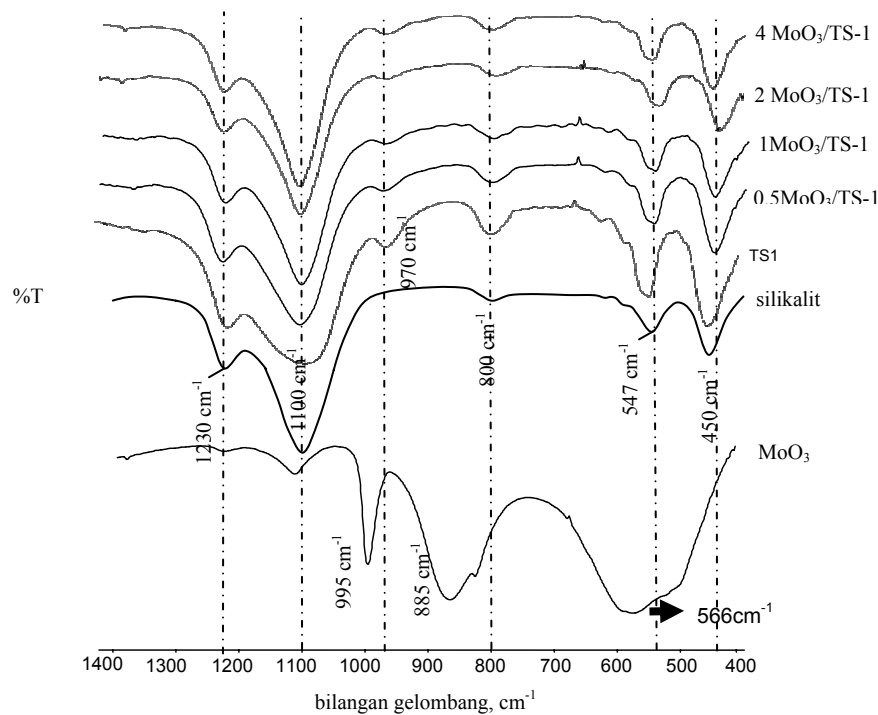


Gambar 1. Pola difraksi sinar-X dari sampel MoO₃, TS-1, λ MoO₃/TS-1

Spektra inframerah sampel direkam dengan FTIR pada bilangan gelombang 1400 dan 400 cm⁻¹ ditunjukkan pada Gambar 2. Semua sampel menunjukkan vibrasi kisi pada daerah bilangan gelombang tersebut. Sampel silikalit, TS-1, dan MoO₃/TS-1 memiliki pita serapan pada bilangan gelombang 1100, 800, dan 450 cm⁻¹. Menurut referensi [13], ketiga mode vibrasi kisi ini merupakan mode vibrasi kisi yang berasosiasi dengan ikatan internal dalam SiO₄ atau AlO₄ tetrahedral. Ketiga puncak tersebut tidak sensitif terhadap perubahan struktur. Pita serapan pada bilangan gelombang sekitar 1100 cm⁻¹ adalah menunjukkan adanya vibrasi asimetris Si-O-Si, sedangkan vibrasi simetrisnya muncul di daerah bilangan gelombang sekitar 800 cm⁻¹. Pita serapan dari ketiga sampel juga muncul pada bilangan gelombang 1230 dan 547 cm⁻¹. Kedua pita serapan pada daerah bilangan gelombang tersebut merupakan ciri khas dari struktur tetrahedral dalam kerangka zeolit dengan tipe MFI dan sensitif terhadap perubahan struktur [14]. Pita serapan pada bilangan gelombang sekitar 970 cm⁻¹ merupakan serapan khas dari titanium silikalit-1 terlihat pada TS-1. Pita serapan di bilangan gelombang sekitar 970 cm⁻¹ tersebut merupakan mode vibrasi regangan ikatan Si-O dari unit [SiO₄] yang terikat secara tetrahedral pada atom Ti^{IV} yang terdapat dalam kerangka TS-1. Atom Ti^{IV} yang terisolasi secara tetrahedral dalam matrik silika -Si-O-Ti-O-Si ini merupakan pusat aktif katalitik dari katalis TS-1, dimana tidak mengandung ikatan Ti-O-Ti [15]. Munculnya puncak pada daerah bilangan gelombang sekitar 970 cm⁻¹ tersebut merupakan bukti bahwa atom titanium bergabung dalam kerangka struktur. Hasil ini sesuai penelitian sebelumnya yang dilakukan oleh Zecchina [16] dan Smirnov dan van de Graaf [17], bahwa serapan titanium silikalit-1 akan muncul pada bilangan gelombang sekitar 960 cm⁻¹. Pada spektrum inframerah dari MoO₃, pita serapan muncul pada bilangan gelombang sekitar 995, 885, dan 566 cm⁻¹. Pita serapan di bilangan gelombang sekitar 995 dan 885 cm⁻¹ menunjukkan adanya mo-

de *stretching* dari ujung Mo=O. Munculnya puncak kecil di daerah bilangan gelombang antara 840-664 cm^{-1} menunjukkan adanya *stretching* (OMo_3). Mode *stretching*

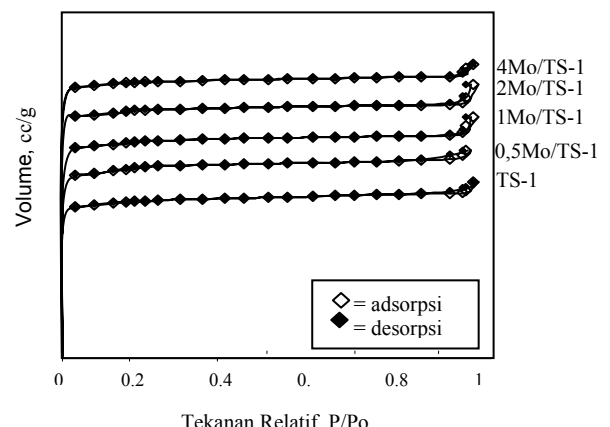
Mo-O-Mo dimungkinkan juga muncul di daerah bilangan gelombang sekitar 566 cm^{-1} [18].



Gambar 2. Spektra FTIR dari sampel MoO_3 , silikalit, TS-1 dan $\text{XMoO}_3/\text{TS-1}$

Gambar isoterm adsorpsi-desorpsi nitrogen dari semua sampel TS-1 dengan kandungan MoO_3 yang berbeda-beda ditunjukkan pada Gambar 3. Pada Gambar 3 tersebut, dapat dilihat bahwa isoterm adsorpsi nitrogen sampel TS-1 dan $\text{MoO}_3/\text{TS-1}$ mempunyai pola yang serupa yaitu menunjukkan peningkatan yang sangat banyak dari jumlah molekul nitrogen pada permukaan padatan pada tekanan relatif P/P_0 yang rendah sampai pada tekanan relatif P/P_0 sekitar 0.2 - 0.9. Pada tahap ini, telah terbentuk *sub-monolayer*. Kemudian, terdapat sedikit pertambahan volume molekul nitrogen yang teradsorpsi pada tekanan relatif P/P_0 yang lebih tinggi. Fenomena ini menunjukkan permukaan padatan telah terisi penuh dan tertutup oleh molekul nitrogen sehingga membentuk lapisan tunggal (*monolayer*) [19]. Peningkatan volume terjadi secara cepat ketika tekanan relatif P/P_0 mendekati 1. Pada tahap ini mulai terbentuk beberapa lapis nitrogen. Isoterm ini adalah bentuk isoterm tipe I, dimana sampel mengandung pori mikro. Setelah proses desorpsi, pada tekanan relatif P/P_0 sekitar 1, kurva menunjukkan histerisis yang dikarenakan jumlah molekul nitrogen yang terdesorpsi lebih banyak daripada jumlah molekul nitrogen yang teradsorpsi, namun tidak terlalu signifikan. Fenomena ini mengindikasikan bahwa terdapat pengotor yang berada pada permukaan sampel yang ikut terdesorpsi [20]. Meskipun demikian, fenomena ini masih menunjukkan bentuk isoterm tipe I yang karakteristik untuk padatan mikropori karena histerisis terjadi pada tekanan relatif P/P_0 0.9-1, sedangkan untuk tipe IV (mesopori), histerisis terjadi pada daerah tekanan relatif P/P_0 0.4-0.8. Kesamaan tipe pori $\text{MoO}_3/\text{TS-1}$ dengan pori TS-1 mengindikasikan bahwa struktur pori TS-1 tidak berubah dengan adanya penambahan MoO_3 . Hanya ukuran jari-jari dan volume porinya saja yang mengalami perubahan, tetapi

masih dalam daerah mikropori. Dengan kata lain struktur kerangka TS-1 tetap stabil selama proses impregnasi. Data ini mendukung data yang dihasilkan dari karakterisasi *XRD* dan *FTIR*.



Gambar 3. Grafik Isoterm adsorpsi-desorpsi N_2 dari TS-1 dan $\text{XMoO}_3/\text{TS-1}$

Hubungan antara luas permukaan katalis dengan kandungan MoO_3 yang berbeda-beda ditunjukkan dalam Tabel 2. Pada Tabel 2 dapat dilihat bahwa luas permukaan sampel berkurang dengan bertambahnya kandungan MoO_3 . Penemuan ini menunjukkan bahwa adanya spesies MoO_3 pada TS-1 mengakibatkan tertutupnya sebagian pori TS-1 oleh spesies MoO_3 , sehingga luas permukaan sampel yang ditentukan dengan nitrogen menjadi berkurang. Selain itu, pengurangan luas permukaan tersebut secara tidak langsung juga menunjukkan bahwa MoO_3 mempunyai luas permukaan yang jauh lebih kecil dibandingkan dengan TS-1.

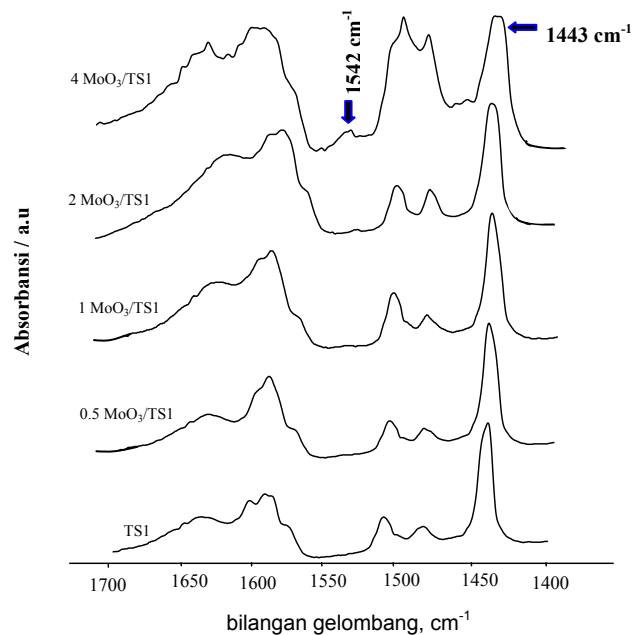
TABEL 2
KANDUNGAN MoO_3 DAN LUAS PERMUKAAN KATALIS

Sampel	Kandungan MoO_3 (% berat)	A_{BET} (m^2/g)
TS-1	-	431
0,5 MoO_3 /TS-1	0.5	421
1 MoO_3 /TS-1	1	377
2 MoO_3 /TS-1	2	386
4 MoO_3 /TS-1	4	358

Jenis dan jumlah situs asam dalam sampel diamati dan ditentukan dengan menggunakan adsorpsi piridin. Pada Gambar 4, spektra inframerah untuk semua sampel menunjukkan daerah vibrasi piridin pada bilangan gelombang 1443 cm^{-1} . Hal ini menunjukkan bahwa semua sampel mempunyai situs asam Lewis. Namun tidak semua sampel menunjukkan puncak pada daerah vibrasi piridin sekitar 1540 cm^{-1} . Puncak di daerah yang merupakan karakteristik dari puncak asam Brønsted ini baru muncul pada sampel dengan penambahan MoO_3 sebanyak 2% berat. Intensitas puncak asam Brønsted tersebut meningkat dengan bertambahnya kandungan MoO_3 . Penemuan ini mengindikasikan bahwa oksida logam, dalam hal ini molibdenum oksida berperan penting dalam pembentukan situs asam Brønsted. Referensi [11] telah melaporkan bahwa molibdenum oksida menyediakan situs asam Brønsted dan Lewis. Lebih lanjut, impregnasi MoO_3 pada titanium silikalit mengakibatkan adanya interaksi antara MoO_3 dengan gugus hidroksil pada permukaan padatan, sehingga dapat meningkatkan keasaman [12]. Jumlah asam pada permukaan masing-masing katalis dapat dilihat pada Tabel 3. Situs asam Brønsted tidak terlihat pada sampel TS-1, dikarenakan permukaan TS-1 tidak menyediakan proton untuk berikatan dengan molekul piridin sebagaimana dilaporkan oleh Drago [14]. Pada sampel 0.5 MoO_3 /TS-1, dan 1 MoO_3 /TS-1 masih belum terlihat adanya situs asam Brønsted. Situs asam Brønsted mulai terbentuk pada sampel 2 MoO_3 /TS-1 dan 4 MoO_3 /TS-1. Jumlah asam Brønsted meningkat dengan bertambahnya kandungan MoO_3 pada permukaan TS-1, sedangkan jumlah asam Lewis mengalami pertambahan dengan meningkatnya kandungan MoO_3 untuk sampel 0.5 MoO_3 /TS-1, dan 1 MoO_3 /TS-1, tetapi mengalami penurunan untuk sampel 2 MoO_3 /TS-1 dan 4 MoO_3 /TS-1. Penambahan MoO_3 yang lebih banyak menyebabkan terbentuknya spesies polimolibdat, sehingga menghasilkan sisi asam Brønsted. Hasil ini serupa dengan penelitian [21].

TABEL 3
JUMLAH SITUS ASAM BRØNSTED DAN LEWIS PADA MASI-MASI SAMPEL

Sampel	Brønsted, mmol/g	Lewis, mmol/g
TS	-	0.365
0,5 Mo /TS	-	0.315
1 Mo /TS	-	0.649
2 Mo /TS	0.154	0.474
4 Mo /TS-1	0.266	0.344



Gambar 4. Spektra FTIR daerah piridin dari sampel TS-1 dan $X\text{MoO}_3$ /TS-1 setelah evakuasi pada suhu 400°C diikuti adsorpsi piridin pada suhu ruang dan desorpsi pada suhu 150°C selama 3 jam

IV. KESIMPULAN

Impregnasi molibdenum oksida (MoO_3) pada titanium silikalit (TS-1) telah berhasil dilakukan dan dipelajari sifat dan strukturnya. Katalis 0,5% MoO_3 /TS-1, 1% MoO_3 /TS-1, 2% MoO_3 /TS-1, dan 4% MoO_3 /TS-1 masih memiliki struktur ortorombik dengan tipe MFI yang sama dengan katalis TS-1. Katalis TS-1, 0,5% MoO_3 /TS-1, dan 1% MoO_3 /TS-1 belum memiliki situs asam Brønsted, sedangkan keasaman Brønsted meningkat berturut-turut dari 2% MoO_3 /TS-1, dan 4% MoO_3 /TS-1.

V. UCAPAN TERIMA KASIH

Terima kasih kepada Hibah Pascasarjana Th. Anggaran 2008 No. 0324.46/I2.7/PM/2008 sebagai sponsor utama dalam penelitian ini

VI. DAFTAR PUSTAKA

- [1] Taramasso, M., Perego, G., Notari, B., *Preparation of Porous Crystalline Synthetic Material Comprised of Silicon and Titanium Oxides*. (U. S. Patents No. 4,410,501). 1983.
- [2] Liu, Y., Ma, X., Wang, S., Gong, J., "The Nature of Surface Acidity and Reactivity of $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ and $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ for Transesterification of Dimethyl Oxalate with Phenol: A Comparative Investigation," *Appl. Catal. B: Environmental*, Vol. 77, hal. 125-134. 2007
- [3] Clerici, M.G., "Oxidation of Saturated Hydrocarbons with Hydrogen Peroxide, Catalysed by Titanium Silicalite," *Appl. Catal.*, Vol. 68, hal. 249-261. 1991
- [4] Araújo, R.S., Azevedo, D.C.S., Rodrigues-Castellon, E., Jiménez-López, A., Calvacante Jr. "Al and Ti-containing Mesoporous Molecular Sieves: Synthesis, Characterization and Redox Activity in The Anthracene Oxidation," *J. of Mol. Catal.*, Vol. xxx, hal. xxx-xxx. 2007
- [5] Klaewkla R., Kulprathipanja, S., Rangsunvigit P., Rirksomboon, T., Rathbun, W., Nemeth, L. "Kinetic Modelling of Phenol Hydroxylation Using Titanium and Tin Silicalite-1s: Effect of Tin Incorporation," *Chem. Eng. J.*, Vol. 129, hal. 21-30. 2007
- [6] Bonino, F., Damin, A., Ricchiardi, G., Ricci, M., Spano, G., D'Aloisio, R., Zecchina, A., Lamberti, C., Prestipino, C., Bordiga, S. "Ti-Peroxo Species in The TS-1/ H_2O_2 / H_2O System," *J. Phys. Chem. B*, Vol. 108, hal. 3573-3583. 2004

- [7] Wilkenhöner, U., Langhendries, G., van Laar, F., Baron, G.V., Gammon D.W., Jacobs, P.A., van Steen, E. "Influence of Pore and Crystal Size of Crystalline Titanosilicates on Phenol Hydroxylation in Different Solvents". *J.I of Catal.*, Vol. 203, hal. 201-212. 2001
- [8] Vayssilov, G.N., and van Santen, R.A., "Catalytic Activity of Titanium Silicalites - a DFT Study," *J. of Catal.*, Vol. 175, hal. 170-174. 1998
- [9] Nur, H., Prasetyoko, D., Ramli, Z., Endud, S. "Sulfation: A simple Method to Enhance the Catalytic Activity of TS-1 in Epoxidation of 1-Octene with Aqueous Hydrogen Peroxide," *Catal. Comm.*, Vol.5, hal. 725-728. 2004
- [10] Prasetyoko, D., Ramli, Z., Endud, S., Nur, H. "Enhancement of Catalytic Activity of Titanosilicalite-1-Sulfated Zirconia Combination Towards Epoxidation of 1-Octene with Aqueous Hydrogen Peroxide," *React. Kinet. Catal. Lett.*, Vol. 86, No. 1, hal. 83-89. 2005
- [11] Kung, H.H., *Transition Metal Oxides: Surface Chemistry and Catalysis, Study Surface Science and Catalyst*, Vol. 45, Elsevier, New York. 1989
- [12] Liu, Y., Ma, X., Wang, S., Gong, J. "The Nature of Surface Acidity and Reactivity of MoO₃/SiO₂ and MoO₃/TiO₂-SiO₂ for Transesterification of Dimethyl Oxalate with Phenol: A Comparative Investigation," *Appl. Catal. B: Environmental*, Vol. 77, hal. 125-134. 2007
- [13] Flanigen. E. M., "Structural Analysis By Infrared Spectroscopy." *In: Rabo, J. A.ed. Zeolite chemistry and catalysis, ACS Monograph* 171: 80-117. 1976
- [14] Drago, R.S., Dias, S.C., McGilvray, J. M., Mateus, A.L.M.L. "Acidity and Hydrophobicity of TS-1," *J. Phys. Chem. B*, Vol. 102, hal. 1508-1514. 1998
- [15] Ovejero, G., van Grieken, R., Uguina, M.A., Serrano, Melero, J.A. "Study on Ti and Al incorporation into The MFI Zeolite Structure," *J.of Mat.Chem.*, Vol.8, hal. 2269-2276. 1998
- [16] Zecchina, A., Bordiga, S., Lamberti, C., Ricchiardi, G., Scarano, D., Petrini, G., Leofanti, G., Mantegazza, M. "Structural Characterization of Ti Centres in Ti-silicalite and Reaction Mechanism in Cyclohexanone Ammoximation," *Catal. Today*, Vol. 32, hal. 97-106. 1996
- [17] Smirnov, K. S. and van de Graaf, B. "On The Origin of The Band at 960 cm⁻¹ in The Vibrational Spectra of Ti-substituted Zeolites," *Micro. Mater.* Vol. 7, hal. 133-138. 1996
- [18] Nazrl G.-A. "Julien C., Far-infrared and Raman Studies of Orthorhombic MoO₃ Single Crystal," *Solid State Ionics* Vol. 53-56, hal. 376-382. 1992
- [19] Chorkendorff, I., Niemantsverdriet, J.W., *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. 2003
- [20] Gregg, S. J. and Sing, K. S. W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2nd Edition, London: Academic Press. 1982
- [21] Rajagopal, S., Marzari, J.A., Miranda, R., "Silica-Alumina-Supported Mo Oxide Catalysts: Genesis and Demise of Brønsted-Lewis Acidity," *J. Catal.*, Vol. 151, Hal. 192-203. 1995