

USO DAS TÉCNICAS 'MEV' E 'XPS' NA ANÁLISE DO COMPORTAMENTO CATALÍTICO DE ZEÓLITAS ZSM-5

E. A. Urquieta-González¹, S. G. de Castro², D. Cardoso¹

¹ Departamento de Engenharia Química
Universidade Federal de São Carlos
Caixa Postal 676
13565-905 - SÃO CARLOS - SP - BRASIL

² Instituto de Física "Gleb Wataghin"
Universidade Estadual de Campinas
Caixa Postal 6165
13081-970 - CAMPINAS - SP - BRASIL

RESUMO

A aplicação de zeólitas como catalisadores em diversos processos industriais requer que estas, após a sua síntese, sejam submetidas a modificações as quais tem a finalidade de melhorar as suas propriedades catalíticas e a sua estabilidade térmica e hidrotérmica. Neste trabalho foram preparadas zeólitas ZSM-5 na forma protônica (HZ1 a HZ5) com relações Si/Al = 14 a 61. A atividade catalítica, seletividade e estabilidade desses catalisadores foi verificada através da reação de desproporcionamento de etilbenzeno (EB), visando a produção seletiva do isômero para-dietilbenzeno (p-DEB). Foi estudado, também, o efeito nas propriedades catalíticas da desaluminização ácida e hidrotérmica na zeólita HZ1 (Si/Al=14), a qual apresentou entre as amostras não modificadas a menor seletividade ao p-DEB. As zeólitas foram caracterizadas utilizando as técnicas DRX, EAA, MEV e XPS. Os resultados indicaram que nas zeólitas não modificadas os fatores determinantes no nível de seletividade ao p-DEB foram: a concentração de alumínio estrutural e a superfície externa dos cristalitos, esta última função do tamanho dos mesmos. Nas zeólitas desaluminadas com HCl houve um ligeiro aumento da seletividade inicial ao p-DEB, sem prejuízo da atividade catalítica do catalisador, devido que a desaluminização preferencial da superfície externa provocou uma diminuição da isomerização do p-DEB nessa superfície. Nas zeólitas desaluminadas hidrotérmicamente, ao contrário, houve um aumento desta reação, devido, como verificado por XPS, à presença de alumínio extraestrutural (AFR), o qual diminuiu a atividade do catalisador e favoreceu a sua desativação devido à formação de coque.

1. INTRODUÇÃO

Processos catalíticos com seletividade de forma utilizando zeólitas, tem adquirido uma importância considerável em diversas aplicações industriais [1]. Entre as zeólitas que apresentam seletividade de forma [2], a ZSM-5, pelas características do seu sistema microporoso, tem mostrado considerável potencial para a obtenção seletiva de compostos aromáticos mono e dialquilados, utilizados na maioria dos

casos como matéria prima na obtenção de polímeros sintéticos. O sistema poroso da ZSM-5 está constituído por uma rede tridimensional de canais com diâmetros próximos a 5,5 Å, semelhantes ao diâmetro cinético de compostos aromáticos para-substituídos.

A zeólita ZSM-5 tem sido utilizada em processos de alquilação, isomerização ou desproporcionamento de alquil-aromáticos, onde o objetivo é a obtenção preferencial do isômero para-alkilado [3]. As reações citadas desenvolvem-se nos sítios ácidos da zeólita, os quais podem estar localizados no interior do sistema poroso ou na superfície externa dos cristalitos [4]. A presença destes sítios em zeólitas ácidas é consequência da composição da estrutura cristalina, a qual está formada por tetraedros SiO₄, AlO₄⁻ e prótons extraestruturais (sítios ácidos de Brønsted). Assim a atividade catalítica, função da força e densidade desses sítios, dependerá fortemente do teor de alumínio estrutural na zeólita.

Ao utilizar-se a zeólita HZSM-5 não modificada nas reações acima, envolvendo tolueno ou xilenos, se obtém nos produtos, misturas de isômeros, próximas à composição de equilíbrio. Nestes casos um aumento da p-seletividade, tem sido conseguido a) impregnando a zeólita com compostos de magnésio, silício, fósforo [5] ou outros compostos; b) aumentando-se o tamanho dos cristalitos da ZSM-5 [6]. No primeiro caso, segundo os autores, ocorreria uma redução do tamanho dos poros, desfavorecendo a difusão dos isômeros orto e meta, aumentando a produção do p-isômero. No segundo caso, o aumento da p-seletividade seria devido ao aumento do passo difusivo [6] ou de acordo com outros autores à diminuição do número de sítios ativos na superfície externa dos cristalitos. Nas zeólitas com maior número de sítios ácidos externos ocorre o favorecimento da isomerização do composto p-alkilado obtido preferencialmente no interior dos seus poros.

O presente trabalho teve como objetivo obter o composto p-dietilbenzeno (p-DEB), através da reação de desproporcionamento de etilbenzeno (EB) sobre zeólitas HZSM-5 com diferentes teores de alumínio e possuindo diferentes tamanhos de cristalito.

O efeito da concentração de sítios ativos externos na obtenção deste composto será avaliado modificando a ZSM-5 através de desaluminização através de tratamento ácido ou hidrotérmico. A atividade catalítica dos catalisadores preparados e a seletividade ao composto p-DEB (p-seletividade), serão analisados em função das características físicas e químicas das zeólitas. Estas serão obtidas através da análise das amostras por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS), Difração de Raios-X (DRX) e análise química por Espectrofotometria de Absorção Atômica (EAA).

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A síntese da forma sódica da ZSM-5 foi realizada seguindo procedimento utilizado por S.L. Jahn e D. Cardoso[7], baseado no método de Rubin et al. [8]. Os procedimentos para a obtenção da forma protônica e a desaluminização da zeólita HZ1, com relação Si/Al = 14, com ácido clorídrico e/ou vapor de água a 500 e 750°C encontram-se descritos em [9].

A caracterização das amostras foi realizada utilizando DRX: verificação de fases presentes e a cristalinidade das amostras após os diferentes tratamentos; MEV: morfologia e tamanho de cristalitos e aglomerados; XPS: determinação da relação Si/Al global na superfície dos cristalitos e EAA: determinação da relação Si/Al global nos cristalitos.

A avaliação da atividade catalítica e a seletividade ao p-DEB foi realizada através da reação de desproporcionamento de EB a 325°C. Utilizou-se um micro-reator tubular de leito fixo, operando em fluxo contínuo (WHSV= 5,4 h⁻¹) e hidrogênio como gás de arraste (relação molar H₂/EB = 1). Os produtos da reação foram analisados por cromatografia gasosa em linha.

Antes do início da reação as amostras eram ativadas sob fluxo de nitrogênio a 500°C.

Nas Tabelas 1 e 2 se apresentam as características das amostras preparadas e nas Figuras 1 e 2 se apresentam micrografias mostrando a morfologia típica de zeólitas ZSM-5 de baixa e alta relação Si/Al respectivamente.

Tabela 1 - Características de zeólitas H-ZSM-5 não modificadas

Amostra	Si/Al ¹ Cristal	S(m ² /g)	Comprimento(µm) ² Forma do cristal	Acidez	CRX ⁴
HZ1	14	511	< 0,2 / A	1,38	90
HZ2	25	526	< 3 / A	1,08	95
HZ3	37	511	14 / P	0,77	100
HZ4	48	495	12 / P	0,59	90
HZ5	61	512	13 / P	0,46	100

1- Relação global 2- Maior aresta; A: aglomerados; P: Cristalitos com forma de prisma de base hexagonal. 3- Acidez em mili-moles de n-butilamina por grama de zeólita 4- Cristalinidade via raios-X, em relação a amostra HZ5.

Tabela 2 - Características de zeólitas HZSM-5 desaluminizadas.

Amostra	Tratamento / T (°C)	Extração (AFR) ¹	CRX ²	Si/Al ³ Cristal
HZ1 ⁴	-- / --	---	100	14
DZ1	HCl 1N / 90	---	105	15
DZ2	HCl 6N / 90	---	100	16
DZ3	vapor / 500	HCl 0,5N	115	26
DZ4	vapor / 750	HCl 1N	110	38

1- Alumínio fora da rede cristalina. 2- Cristalinidade obtida via dados de raios-X, em relação à zeólita HZ1. 3- Relação global obtida por EAA. 4- Zeólita precursora na obtenção das outras amostras desaluminizadas.

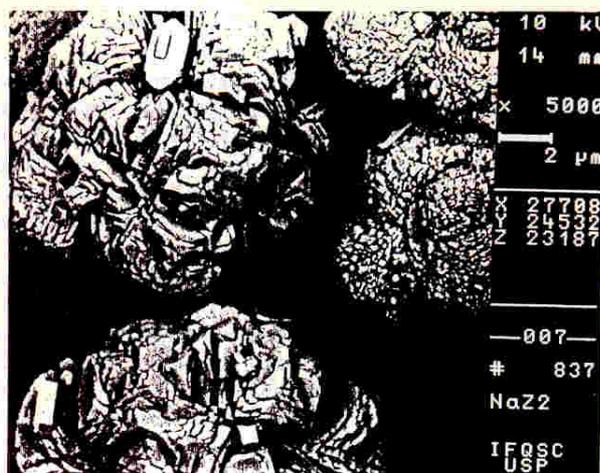


Figura 1. Micrografia da zeólita HZ2 (Si/Al=25).

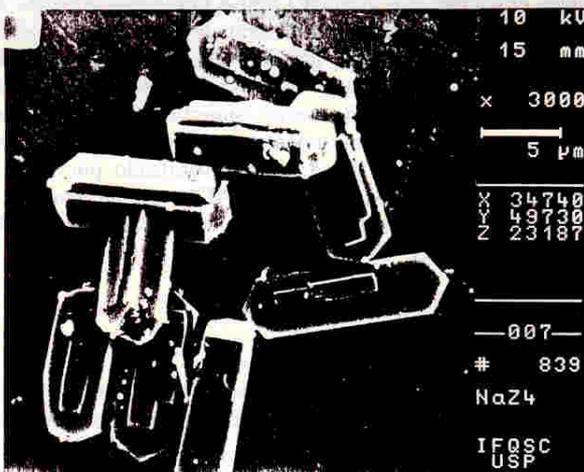


Figura 2 - Micrografia da zeólita HZ4 (Si/Al = 48).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 - Zeólitas HZSM-5 não Modificadas

3.1.1 - Atividade Catalítica e Desativação por Formação de Coque

Na Figura 3 apresenta-se a conversão de EB em função do tempo de reação para as zeólitas HZSM-5 especificadas na Tabela 1. Verifica-se um aumento da atividade inicial com o aumento do teor global de alumínio, indicando que estas zeólitas contêm um teor crescente de alumínio estrutural e por conseguinte uma maior quantidade de sítios ácidos, responsáveis pela transformação do EB em diferentes produtos (vide Tabela 3). Estes resultados concordam com a acidez apresentada por estas zeólitas. Como pode observar-se da Tabela 1, a acidez total em mili-moles de n-butilamina / g zeólita, medida via análise termogravimétrica (ATG) da dessorção desse composto entre 250 e 550°C; apresenta um aumento considerável com o aumento do teor global de alumínio (diminuição da relação Si/Al).

Tabela 3 - Resultados do desproporcionamento de EB sobre a zeólita HZ1 (T: 325°C; WHSV: 5,4 h⁻¹)

Tempo (h)	0,5	1,6	2,4	4,5	5,3	7,0
Conversão EB	32,6	28,7	23,8	19,0	12,3	4,9

Produtos	% molar					
Leves (eteno)	5,9	3,9	3,0	2,5	1,7	0,2
Benzeno	20,8	17,5	16,8	13,7	8,9	3,5
Tolueno	2,3	1,2	0,9	0,7	0,4	0,1
EB	63,4	68,5	73,9	78,8	86,2	94,9
Étiltolueno	1,3	0,4	0,3	0,2	---	0,1
DEB	6,4	5,5	5,1	4,1	2,8	1,2

Seletividade	% molar ¹					
p-DEB	31,8	36,1	40,3	44,1	49,8	60,2
m-DEB	64,7	62,8	59,7	55,9	50,2	39,8
o-DEB	3,5	1,1	---	---	---	---

1 - Percentagem entre os isômeros do DEB.

As amostras mais ativas cataliticamente apresentaram, no entanto, uma maior desativação devido a formação de coque durante o curso da reação. Assim, a zeólita HZ1, a qual possui a maior densidade de sítios ácidos, apresentou a maior taxa de desativação. Tendo em vista que a formação de coque envolve um mecanismo composto de várias etapas sucessivas, esta estará favorecida naquelas zeólitas que apresentarem o maior número de sítios ácidos adjacentes [10]. Segundo Ducarme e Védrine [11], devido ao tamanho dos precursores da molécula de coque e ao tamanho dos poros da ZSM-5, a formação de coque deve ocorrer preferencialmente, na superfície ex-

terna dos cristalitos, por tanto favorecida para cristais pequenos. Desta forma, a desativação mais acentuada na zeólita HZ1, atingindo conversões inferiores das demais, após 6h de reação, pode ser explicada em função do seu maior teor de alumínio e menor tamanho de cristalito, o qual conduz à presença de uma maior quantidade de sítios ativos por unidade de massa de catalisador, na superfície externa dos mesmos.

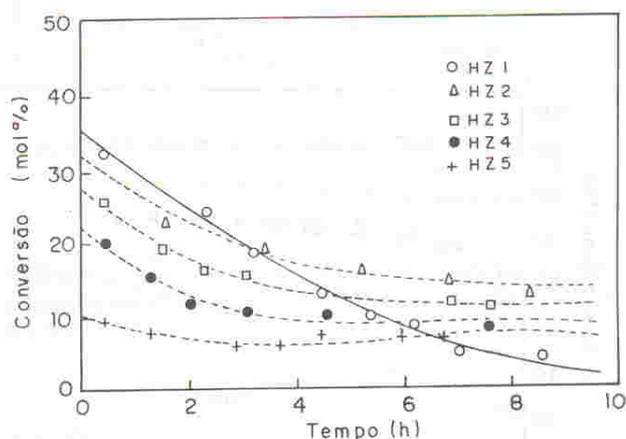


Figura 3 - Conversão de EB em função do tempo de reação para zeólitas HZSM-5 não modificadas (325°C/WHSV:5,4h⁻¹).

3.1.2 - Seletividade ao p-DEB

Sem levar-se em consideração o tamanho dos cristais (Tabela 1), a seletividade inicial de formação do p-DEB, aumenta com a diminuição do teor de alumínio (Figura 4). Este aumento na p-seletividade em zeólitas com menor conteúdo de alumínio, pode ser explicado pela existência de um menor número de sítios protônicos externos, diminuindo, assim, a reação de isomerização do p-DEB proveniente do interior dos canais da zeólita.

Na Figura 4 observa-se, também, que a seletividade ao p-DEB aumenta com o tempo de uso do catalisador, devido à formação de coque na superfície externa, o qual provoca o envenenamento dos sítios ativos externos responsáveis pela reação de isomerização.

Da Figura 5 nota-se que, com as zeólitas descritas na Tabela 1, só é possível se obter alta p-seletividade a baixas conversões do EB. A medida que a conversão aumenta, o teor de p-DEB entre o total de isômeros do DEB, tende ao valor de equilíbrio (29,5% a 325°C). A conversão constante, a para-

seletividade aumenta com a diminuição do teor de alumínio, como já verificado na Figura 4. Entretanto, para uma mesma conversão, nota-se na Figura 5, a influência do tamanho dos cristaltos da HZSM-5: a zeólita HZ3 é mais p-seletiva que a HZ4.

Embora a primeira tenha um teor de alumínio aproximadamente 25% maior, o seu número de sítios ativos externos por massa de catalisador, aparentemente é menor, tendo em vista sua menor superfície externa, decorrente do fato dos seus cristaltos serem maiores. A zeólita HZ3 proporciona uma área externa, estimada por MEV, em torno de 50% menor daquela apresentada pela zeólita HZ4.

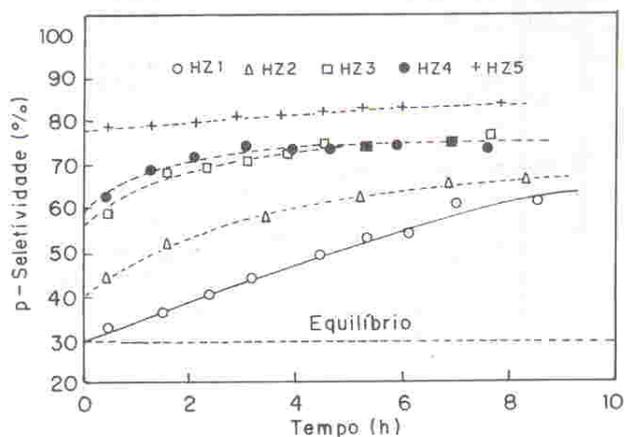


Figura 4 - Seletividade ao p-DEB em função do tempo de reação e do teor de alumínio para zeólitas HZSM-5 não modificadas.

3.2 - Zeólitas HZSM-5 Desaluminizadas

3.2.1 - Efeito da Desaluminização

Pelos resultados apresentados na Tabela 2, pode verificar-se que a desaluminização de zeólitas ZSM-5 com vapor de água foi mais eficiente na retirada de alumínio estrutural. O efeito foi maior com o aumento da temperatura de tratamento. A zeólita ZSM-5 mostrou-se altamente estável à desaluminização em meio ácido, sendo que este tratamento ocasionou, como verificado pro XPS (Tabela 4), uma retirada preferencial do alumínio localizado na superfície externa dos cristais [12]. Excetuou-se deste comportamento a zeólita DZ4 devido a que foi obtida por tratamento hidrotérmico a temperatura muito elevada (750°C), dando origem a alumina de alta condensação e portanto, de difícil solubilização. A análise por XPS das zeólitas desaluminizadas com vapor de água mostrou um aumento da relação O/Si superficial, indicando que mesmo após o tratamento com HCl, estas amostras apresentaram a sua superfície enriquecida em espécies de alumínio extraestrutural (AFR) [13].

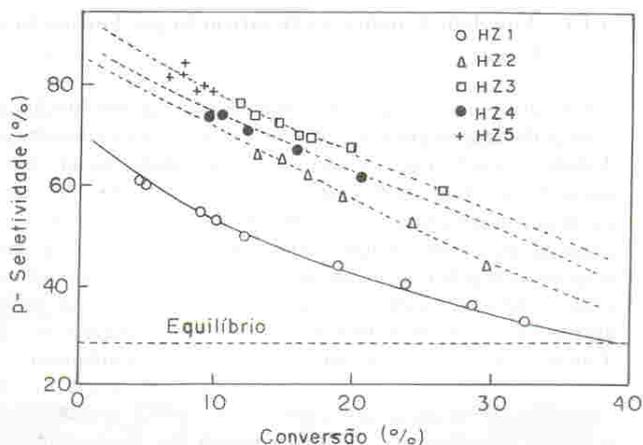


Figura 5 - Seletividade ao p-DEB em zeólitas HZSM-5 não modificadas em função da conversão e do teor de alumínio.

Tabela 4 - Relações Si/Al e O/Si em zeólitas ZSM-5 determinadas por XPS.

Amostra	Si/Al (AAS) ¹	Si/Al (XPS) ²	O/Si (XPS) ²
HZ1	14	14	1,8
DZ2	19	19	1,8
DZ3	26	32	2,5
DZ4	38	20	3,8

¹ - Relação global nos cristaltos ² - Relação na superfície externa dos cristaltos.

3.2.2 - Atividade Catalítica e Desativação

A Figura 6 mostra a conversão do EB com o tempo de reação para as zeólitas desaluminizadas (Tabela 2). Nota-se da Figura que a desaluminização da zeólita HZ1 com HCl (Si/Al = 14), não provocou alteração significativa na atividade inicial (t=0) das zeólitas resultantes (DZ1 e DZ2), o que pode ser explicado tendo em vista que a redução do teor global de alumínio foi muito pequena. Entretanto, a desaluminização com HCl diminuiu apreciavelmente a desativação destes catalisadores devido à diminuição da densidade de sítios ativos externos provocada pelo tratamento ácido.

A desaluminização da zeólita HZ1 com vapor de água a 500°C e 750°C, diminuiu substancialmente a atividade das zeólitas resultantes (DZ3 e DZ4) devido à redução do conteúdo de alumínio estrutural. A sua baixa estabilidade, apesar do baixo teor de alumínio estrutural, pode ser

explicada pela presença de espécies AFR, as quais favorecem a formação de coque, aumentando a desativação dos catalisadores.

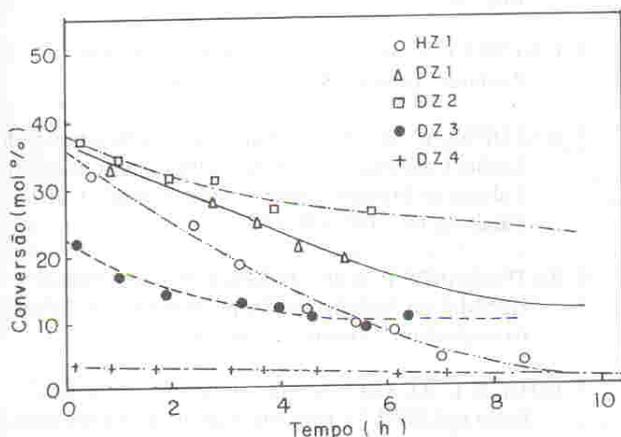


Figura 6 - Conversão de EB em função do tempo de reação de zeólitas HZSM-5 desaluminizadas (T:325°C. WHSV:5,4h⁻¹).

3.2.3 - Seletividade ao p-DEB

Na Figura 7 se apresenta a seletividade ao p-DEB, em função da conversão, para as zeólitas da Tabela 2. Pode observar-se que a desaluminização preferencial da superfície externa, das amostras tratadas com HCl, explicaria o ligeiro aumento da seletividade inicial ao p-DEB obtida a altas conversões. É interessante observar que em comparação com a zeólita precursora (HZ1), nas zeólitas tratadas somente com ácido (DZ1 e DZ2), o aumento da estabilidade (Figura 6), e a conseqüente diminuição na formação de coque durante a reação, diminui a taxa de aumento da p-seletividade com a diminuição da conversão. Este efeito pode ser observado mais acentuadamente na zeólita DZ2, a qual apresenta a menor taxa de aumento da p-seletividade com a desativação.

Pelo gráfico da Figura 7, observa-se que as zeólitas menos p-seletivas foram aquelas tratadas com vapor de água (amostras DZ3 e DZ4), tendo em vista que, embora tenham sido tratadas com HCl após o tratamento hidrotérmico, nem todo o AFR foi retirado. Assim a baixa seletividade ao p-DEB destas zeólitas a altas conversões pode ser explicada pelo aumento do número de sítios ácidos externos devido à presença de espécies AFR (sítios ácidos de Lewis), os quais favorecem a reação de isomerização do p-DEB proveniente do interior do sistema poroso.

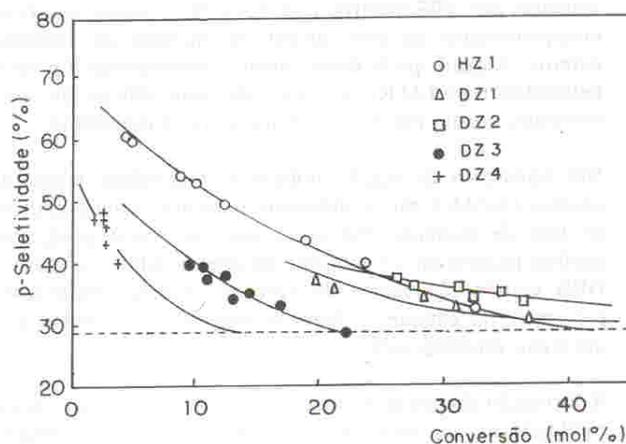


Figura 7 - Seletividade ao p-DEB em zeólitas HZSM-5 desaluminizadas em função da conversão de EB (T:325°C; WHSV:5,4h⁻¹).

4. CONCLUSÕES

A análise por EAA e MEV permitiu verificar que a través do método de síntese utilizado é possível se obter zeólitas ZSM-5 com diferentes relações Si/Al, existindo uma tendência ao aumento do tamanho dos cristallitos com a diminuição do teor de alumínio. A morfologia observada, mostrou que as zeólitas ZSM-5 com menor relação Si/Al (<25), se apresentaram na forma de aglomerados de pequenos cristais; ao contrário, as zeólitas ZSM-5 com relações Si/Al maiores, apresentaram-se na forma de cristais isolados com forma de prismas de base hexagonal. Estas características conduzem a catalisadores os quais apresentam na sua superfície externa uma quantidade diferente de sítios ácidos, os quais permitem o desenvolvimento de reações, nessa superfície, sem restrições estéricas (ausência do fenômeno de seletividade de forma). As reações de isomerização que ocorrem na superfície externa diminuem o rendimento daquelas que se desenvolvem no interior do sistema poroso e onde, a seletividade de forma tem um papel relevante.

Torna-se, portanto, de elevada importância, o controle das reações que ocorrem na superfície externa dos cristais. Neste trabalho o controle foi realizado modificando-se a quantidade dos sítios ativos, através da retirada de alumínio da estrutura da zeólita. A desaluminização da zeólita HZ14, a qual apresentou a maior densidade de sítios ácidos externos, indicou que as zeólitas ZSM-5 são altamente estáveis à desaluminização em meio ácido; sendo que este tratamento como verificado por XPS, ocasionou uma retirada preferencial do alumínio localizado na superfície externa dos cristallitos. Comparado com o tratamento ácido, a desaluminização de

zeólitas ZSM-5 com vapor de água a alta temperatura, mostrou-se mais eficiente na retirada de alumínio estrutural. O efeito da desaluminização com vapor foi mais acentuado com o aumento da temperatura do tratamento. A análise destas amostras por XPS mostrou que, por este processo, ocorre um enriquecimento no teor global de alumínio na superfície externa. A maior parte deste alumínio corresponde a espécies extraestruturais (AFR), as quais são mais difíceis de serem extraídas, quanto maior for a temperatura de tratamento.

Nas condições de reação utilizadas, a atividade inicial das zeólitas HZSM-5 não modificadas aumentou com o aumento do teor de alumínio. Por outro lado, de forma geral, estas zeólitas mostraram um aumento da seletividade ao isômero p-DEB com a diminuição do teor de alumínio. Para teores próximos, no entanto, o tamanho dos cristalitos, passa a ter um efeito predominante.

A formação de coque e por conseguinte a desativação destes catalisadores, foi mais acentuada naqueles que apresentaram uma maior densidade de sítios ácidos. O aumento da p-seletividade com o tempo de reação indicou que, a formação de coque em zeólitas ZSM-5, ocorre preferencialmente na superfície externa bloqueando os sítios ativos responsáveis pela isomerização do p-DEB, o qual segundo estes resultados é produzido preferencialmente no interior do sistema poroso.

Nas zeólitas desaluminizadas com ácido houve um ligeiro aumento da seletividade inicial ao p-DEB, sem provocar uma mudança na atividade do catalisador. Este comportamento pode ser explicado em função da diminuição da reação de isomerização na superfície externa, devido à desaluminização preferencial dessa superfície, pelo tratamento ácido. Nas zeólitas desaluminizadas com vapor de água, ao contrário houve uma queda substancial na atividade do catalisador, explicada pela maior retirada de alumínio da estrutura da zeólita e uma diminuição da p-seletividade em função da presença de alumínio extraestrutural, o qual favoreceu a ocorrência da reação de isomerização e a formação de coque, acelerando por tanto a desativação do catalisador.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP- Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, pelo auxílio financeiro concedido para a realização deste trabalho e ao Instituto de Física da USP - São Carlos pela análise das amostras por Microscopia Eletrônica de Varredura.

6. BIBLIOGRAFIA

1. DEROUANE, E.G.; "Molecular Shape-Selective Catalysis in Zeolites - Selected Topics". In: Catalysis on the Energie Scene; Kaliaguine, S. e Mahay, A. (Eds.) Elsevier, Amsterdam, 1984.

2. MAXWELL, I. E.; "Shape-Selective Catalysis and Process Technology via Molecular Inclusion in Zeolites"; J. of Inclusion Phenomena, 4, 1-29, 1986.
3. KAEDING, W. W.; BARILE, G. C. e WU, M. M.; "Mobil Zeolite Catalysts for Monomers"; Catal. Rev. Sci. Eng., 26 (3 e 4), 597-612, 1984.
4. CSICSERY, S. M.; "Shape Selective Catalysis in Zeolites"; Zeolites, 4, 202-213, 1984.
5. KAEDING, W. W. et al.; "Shape Selective Reaction with Zeolite Catalysts. II - Selective Disproportionation of Toluene to Produce Benzene and p-Xilene"; J. of Catalysis, 69, 392-398, 1981.
6. RATNASAMY, P. et al.; "Influence of Cristal Size of HZSM-5 on Activity and Shape Selectivity in Xylene Isomerization"; Zeolites, 6, 98-100, 1986.
7. JAHN, S. L. e CARDOSO, D.; "Influence of the Si/Al Ratio and ZSM-5 Crystallite Size on the Methylation of Toluene"; Catalysis Today, 5, 515-521, 1989.
8. RUBIN et al.; "Synthezing Low Sodium Crystalline Alumino-Silicate Zeolites with Primary Amines"; U.S. Pat., 4. 151. 189., 1979.
9. URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A.; "Efeito da Composição e Estrutura de Zeolitas no Desproporcionamento de Etilbenzeno"; Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, CCT/DEMA, Sã Carlos/SP, Brasil, 1992.
10. GUISET, M. e MAGNOUX, P.; "Deactivation of Zeolites by Coking. Prevention of Deactivation and Regeneration"; In: Zeolites Microporous Solid: Synthesis, Structure and Reactivity; E. G. Derouane et al. (Eds.), NATO ASI Series, Kluwer Academic Publishers, Holanda, 1992.
11. DUCARME, V. e VÉDRINE, J.; "ZSM-5 e ZSM-11 Zeolites: Influence of Morfological and Chemical Parameters on Catalytic Selectivity and Deactivation"; Applied Catalysis, 17, 175-184, 1985.
12. KARGE, H. G. et al.; "Conversion of Alkylbenzenes over Zeolite Catalysts. I - Dealkylation and Disproportionation of Ethylbenzene over Mordenites"; Zeolites, 2, 94-102, 1982.
13. SEDDON, D.; "The Conversion of Aromatics over Dealuminated Mordenite"; Applied Catalysis, 7, 327-336, 1986.