

## ISOMERIZACIÓN DE *n*-PENTANO MEDIANTE ÓXIDOS DE CIRCONIO DOPADOS CON IÓN BORATO

### ISOMERIZATION OF *n*-PENTANE WITH ZIRCONIUM OXIDES DOPPED WITH BORATE ION

L. A. Cortez-Lajas<sup>1</sup>, J. M. Hernández-Enríquez<sup>1</sup>, A. Castillo-Mares<sup>1</sup>, J. L. Rivera-Armenta<sup>1</sup>, G. Sandoval-Robles<sup>1</sup>, L. A. García-Serrano<sup>2</sup> y R. García-Alamilla\*<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto Tecnológico de Cd. Madero, División de Estudios de Posgrado e Investigación; Juventino Rosas y Jesús Urueta S/N; Col. Los Mangos, C.P. 89440, Cd. Madero, Tamps.

<sup>2</sup> Universidad Autónoma Metropolitana, Campus Azcapotzalco, México D. F.

Recibido 9 de Febrero 2006; Aceptado 12 de Mayo 2006

#### Resumen

Se sintetizaron hidróxido de circonio puro y modificado con un 15% de iones borato. Ambos se calcinaron en atmósfera dinámica de aire durante 3 h a 400, 500 y 600°C. Los soportes se caracterizaron mediante fisiorción de nitrógeno, espectroscopía infrarroja, titulación potenciométrica con *n*-butilamina y deshidratación del 2-propanol. Después de la calcinación los soportes se impregnaron con 0.5% peso de platino y se probaron en isomerización de *n*-pentano a presión atmosférica. La acidez de la ZrO<sub>2</sub> se vio favorecida con la incorporación del ión borato a la estructura de la misma. Este dopante, además de modificar la acidez, retardó la sinterización del material obteniéndose áreas específicas de hasta 117 m<sup>2</sup>/g superando cuatro veces el área obtenida por una ZrO<sub>2</sub> pura calcinada a 600°C. Todos los catalizadores mostraron actividad en la isomerización de *n*-pentano. La máxima conversión de *n*-pentano (22%) y selectividad hacia el isopentano (90%) se alcanzó con un catalizador calcinado a 600°C, el cual, además de estar boratado, desarrolló la estructura tetragonal de la circonia.

*Palabras clave:* ZrO<sub>2</sub>, ión borato, sol-gel, sinterización, propiedades ácidas, isomerización.

#### Abstract

Pure zirconium hydroxide and a modified one with 15 % borate ions were synthesized. Both samples were calcined in a dynamic air atmosphere for 3 hours at 400, 500 and 600°C. The supports were characterized by nitrogen physisorption, infrared spectroscopy, potentiometric titration with *n*-butylamine and 2-propanol dehydration. After calcination, the supports were impregnated with 0.5 wt % of platinum and tested in the isomerization of *n*-pentane at atmospheric pressure. The acidity of ZrO<sub>2</sub> was favored by incorporation of the borate ion in the structure. This doping agent, besides modifying the materials acidity, delayed the sintering of the material allowing surface areas up to 117 m<sup>2</sup>/g, four times above the surface area achieved with pure ZrO<sub>2</sub> calcined at 600°C. All the catalysts showed activity in *n*-pentane isomerization, however, the highest conversion (22 %) and selectivity toward isopentane (90 %) was achieved by a catalyst calcined at 600°C, which besides being borated, developed the tetragonal structure of zirconia.

*Keywords:* ZrO<sub>2</sub>, borate ion, sol-gel, sinterization, acid properties, isomerization.

#### 1. Introducción

El carácter ácido-básico es la propiedad química más importante de los óxidos metálicos (Berteau y col., 1991; Di Cosimo y col., 1998; Gorte, 1999). La mayoría de ellos presentan una naturaleza eminentemente ácida o básica. Los óxidos de circonio tienen carácter anfótero,

presentando propiedades ácidas y básicas (Tanabe y col., 1989). La aplicación de reacciones modelo para caracterizar el comportamiento ácido-básico de los óxidos de circonio se encuentra muy extendida (Hernández y col., 2004; Silva y col., 2005). En particular, la deshidratación del 2-propanol se ha considerado durante mucho tiempo como una reacción modelo para

\* Autor para la correspondencia: E-mail: rgalamilla@aol.com  
Tel: 833 215-8544, Fax: 833 215-8544

investigar las propiedades ácido-base de óxidos metálicos. Algunos autores hacen correlación entre las constantes de deshidratación y deshidrogenación, con el número de centros ácidos y/o básicos, respectivamente (Rekoske y col., 1997).

Por otro lado, las propiedades fisicoquímicas de un catalizador son afectadas por el método de preparación, condiciones de síntesis y temperatura de calcinación. Una ruta tradicional para la obtención de la  $ZrO_2$  es vía precipitación, aunque el método sol-gel ofrece sólidos con alta pureza y gran homogeneidad, así como propiedades finales controladas (Wenzel, 1985; Mackenzie, 1988; Livage y Sánchez, 1992). La síntesis de cualquier  $ZrO_2$  precisa la obtención previa de un hidroxigel, cuya posterior calcinación conducirá al óxido, mismo que puede cristalizar en el sistema tetragonal o monoclinico dependiendo del tiempo, atmósfera, y sobre todo, de la temperatura a la cual se lleve a cabo la calcinación. En algunas publicaciones se considera a la fase tetragonal de la  $ZrO_2$  como sinónimo de actividad catalítica (Aramendía y col., 1996).

Debido a las propiedades ácidas que presenta el óxido de circonio, este material ha atraído la atención de un gran número de investigadores para usarlo como soporte en sistemas catalíticos heterogéneos, presentando aplicaciones múltiples en reacciones orgánicas como esterificación, hidrogenación de olefinas y ácidos carboxílicos aromáticos e isomerización de parafinas ligeras, etc., (Kimura, T., 2003; Santiesteban y col., 1999; Yadav y Nair, 1999). La isomerización de parafinas ligeras, reacción utilizada en este trabajo, es una de las reacciones más deseadas en la reformación catalítica de nafta para producir gasolina de alto número de octano. Los isómeros ramificados tienen la propiedad de mejorar el número de octano de las gasolinas. Al mezclar estos isómeros con productos de alquiladoras se obtienen gasolinas balanceadas, mejorando las características antidetonantes y de rendimiento del combustible (Duchet y col.,

2001). Cabe hacer mención que la isomerización de parafinas ligeras es una reacción demandante de acidez (Morterra y col., 1994), por ello, cobra suma importancia el estudio de las propiedades ácidas de los catalizadores enfocados a esta reacción. Los sólidos ácidos enfocados a este tipo de reacciones, por lo general, son impregnados con un metal de carácter hidrogenante-deshidrogenante, ya que algunos autores consideran que la adición de un metal como el Pt, Pd, Rh, etc., provee estabilidad catalítica, mientras que para otros, la presencia del metal mejora tanto la estabilidad como la actividad (Kimura, 2003; Falco y col., 2001). Uno de los sólidos ácidos empleados en la isomerización de parafinas ligeras es el óxido de circonio, el cual dopado con oxoaniones como sulfatos y tungstatos mejoran notablemente sus propiedades ácidas. Mucho de lo que se ha investigado acerca de circonias acidificadas se ha enfocado particularmente a dilucidar como actúan las circonias sulfatadas y tungstadas en reacciones de isomerización de parafinas ligeras (Kimura, 2003; Duchet, 2001; Santiesteban y col., 1999; Vartuli y col., 1999). Aunque existen algunos trabajos reportados en la literatura de la modificación de la circonia con ácido bórico (Yadav y Nair, 1999), éstos se enfocan más a la caracterización fisicoquímica del material, dejando abierta la posibilidad para estudiar este tipo de materiales en reacciones de isomerización de parafinas ligeras. Por lo anterior, en este trabajo se propone la síntesis de óxido de circonio por el método sol-gel modificando la acidez del mismo con la incorporación del ión borato ( $BO_3^{3-}$ ), estudiando el efecto de la temperatura de calcinación en las propiedades del material y evaluando su comportamiento catalítico en la isomerización de *n*-pentano.

## 2. Metodología experimental

### 2.1. Preparación de los soportes

Se sintetizaron soportes de  $ZrO_2$  y  $ZrO_2-BO_3^{3-}$  por el método sol-gel. El hidróxido de zirconio sintetizado  $[Zr(OH)_4]$  se secó a  $120^\circ C$  en una estufa de vacío y posteriormente se impregnó con ácido bórico con el objetivo de depositar un 15 % en peso de iones  $BO_3^{3-}$  en el material, finalmente el hidróxido se calcinó en atmósfera dinámica de aire a diferentes temperaturas 400, 500 y  $600^\circ C$ . Los soportes sintetizados se nombraron de acuerdo al agente dopante utilizado y a la temperatura de calcinación; en la Tabla 1 se resumen estos datos. Los soportes se impregnaron con 0.5% peso de platino y se calcinaron a  $500^\circ C$  con el objetivo de analizar su actividad catalítica en la isomerización de *n*-pentano.

### 2.2. Caracterización de los soportes catalíticos

Los análisis de fisisorción de nitrógeno para determinar el área específica de los materiales se efectuaron a la temperatura del nitrógeno líquido ( $-196^\circ C$ ) en un equipo Quantachrome modelo Autosorb-1. Las muestras previo al análisis se desgasificaron durante 2 h a  $350^\circ C$ . La espectroscopía infrarroja se realizó a temperatura ambiente en un equipo marca Perkin Elmer modelo Spectrum-One en la región comprendida entre  $450-4000\text{ cm}^{-1}$ , utilizando un número de barridos de 16 y una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$  para el análisis de las muestras las cuales fueron diluidas en KBr. Las propiedades ácidas de los materiales se evaluaron mediante titulación potenciométrica con *n*-butilamina y deshidratación del 2-propanol, esta última realizada en un reactor tubular de vidrio a una temperatura de  $90^\circ C$  y presión atmosférica.

### 2.3. Actividad catalítica

La actividad catalítica en la isomerización de *n*-pentano se evaluó en un reactor tubular de lecho fijo a una temperatura de  $250^\circ C$ , presión atmosférica y  $WHSV = 3\text{ h}^{-1}$ . Las muestras previas a la reacción se redujeron en atmósfera de hidrógeno durante 1 h a  $350^\circ C$ . Los productos de reacción, tanto para la deshidratación como en la isomerización de *n*-pentano se analizaron por cromatografía de gases en un equipo Varian 3400-FID equipado con una columna empacada con 23% SP-1700 sobre Chromosorb de 6 metros de longitud y 1/8 de D. I.

## 3. Resultados y discusión

### 3.1. Fisisorción de nitrógeno (BET)

Una de las principales desventajas de la  $ZrO_2$  como soporte en la catálisis heterogénea es su baja área específica, siendo ésta una limitante para reacciones del tipo sólido-gas. La Tabla 1 muestra como la incorporación del ión  $BO_3^{3-}$  produce un efecto benéfico sobre el área específica, observándose que éstas superan de cuatro a diez veces el área obtenida por una circonia pura, suponiendo con ello que el ión  $BO_3^{3-}$  causa un efecto estabilizador en la estructura del material evitando la fuerte sinterización que se produce en el mismo.

Tabla 1. Nomenclatura y áreas específicas de los materiales sintetizados.

Material	Temperatura de calcinación ( $^\circ C$ )	Área específica ( $m^2/g$ )
Z600	600	29.10
ZB400	400	298.60
ZB500	500	270.00
ZB600	600	117.30

### 3.2. Difracción de rayos X (DRX)

El patrón de difracción de rayos X de un óxido de circonio puro y calcinado a

600°C (Z600) se muestra en la Fig. 1 como un material altamente cristalino y con estructura monoclinica, según lo reportado en la literatura (Yadav y Nair, 1999). En la Fig. 2 se muestran los patrones de difracción de rayos X de los soportes boratados, observándose que el ión borato logró estabilizar la fase tetragonal de la circonia, identificada por sus líneas de difracción localizadas en 30, 35, 50 y 60° en la escala  $2\theta$  (Yadav y Nair, 1999), esto para un material con temperatura de calcinación de 600°C (ZB600), sin embargo, en el caso de los soportes calcinados a 400 y 500°C (ZB400 y ZB500), los materiales se muestran como sólidos microcristalinos no alcanzándose a desarrollar la fase tetragonal del óxido de circonio.

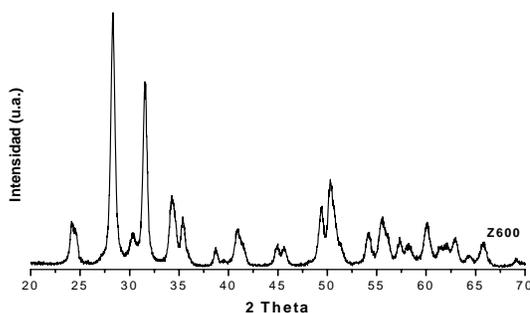


Fig. 1. Difractograma de una  $ZrO_2$  (Z600) pura calcinada a 600°C.

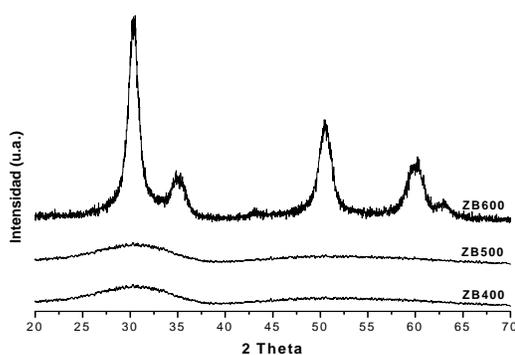


Fig. 2. Difractogramas de las zirconias boratadas calcinadas a 400, 500 y 600°C.

### 3.3. Espectroscopía infrarroja (FT-IR)

En la Fig. 3 se reportan los espectros de infrarrojo de la  $ZrO_2$  pura (Z600) y las

circonias modificadas con boro ( $ZrO_2-BO_3^{3-}$ ) calcinadas a diferentes temperaturas. Comparando los espectros de las circonias modificadas (ZB400, ZB500 y ZB600) con el espectro de la Z600, pueden observarse bandas en la región comprendida entre 1500 y 820  $cm^{-1}$  pertenecientes a las circonias acidificadas, a diferencia del espectro de la circonia pura, el cual muestra bandas en la región de 800 a 520  $cm^{-1}$ . Los mínimos acentuados alrededor de 1350 y 950  $cm^{-1}$  corresponden a los iones  $BO_3^{3-}$  y las bandas localizadas en 763, 576 y 520  $cm^{-1}$  son características del óxido de circonio. Las intensidades relativas de los modos vibracionales en 1350 y 950  $cm^{-1}$  evolucionan por efecto de la temperatura de calcinación y se redefinen a 600°C en 1415, 1190 y 1100  $cm^{-1}$ . Las bandas correspondientes al óxido de circonio se ven claramente afectadas con la incorporación del agente ácido disminuyendo su intensidad. Los análisis de infrarrojo también muestran bandas pertenecientes a iones  $-OH$  situadas en 3390 y 1630  $cm^{-1}$  atribuidas al agua fisisorbida en el material, esto debido a que los análisis se efectuaron a temperatura ambiente.

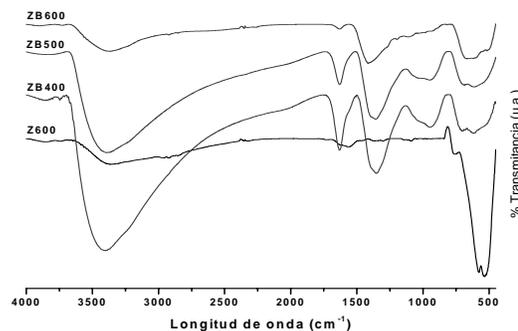


Fig. 3. Espectros de infrarrojo de los materiales  $ZrO_2$  y  $ZrO_2-BO_3^{3-}$ .

### 3.4. Titulación potenciométrica con *n*-butilamina

Mediante la técnica de titulación potenciométrica con *n*-butilamina (NBTA) se pudo observar la máxima fuerza ácida de los soportes (M.F.A), la cual se determina

en el primer punto de lectura de la titulación, expresada como una medida del potencial de acidez (pH) o en milivolts (mV) (Cid y Pecchi, 1985). La Tabla 2 muestra que el ión  $\text{BO}_3^{3-}$  incrementó el grado de acidez de la  $\text{ZrO}_2$ , ya que existe una diferencia entre la circonia pura y el material que fue modificado, el cual presenta una máxima fuerza ácida superior a los 100 mV, mientras que la circonia pura solo alcanza lecturas por debajo de cero como máxima fuerza ácida. Además, la cantidad total de miliequivalentes de *n*-butilamina gastados por gramo de soporte (meq NBTA/g) ayuda a confirmar que la concentración de los sitios ácidos es mayor en las muestras boratadas en comparación con la circonia que no fue acidificada. Al parecer, el aumento en la acidez de los materiales por efecto de la temperatura de calcinación está relacionado con la estructura cristalina, ya que el material dopado y calcinado a 600°C (ZB600) desarrolló la estructura tetragonal del óxido de circonio y fue el material que presentó el mayor grado de acidez.

Tabla 2. Propiedades ácidas de la  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{ZrO}_2\text{-BO}_3^{3-}$  evaluadas por titulación potenciométrica con *n*-butilamina.

Material	Máxima fuerza ácida(mV)	Acidez total (meq NBTA/g)
Z600	-48	1.8
ZB400	26	1.95
ZB500	32	2.35
ZB600	163	3.05

### 3.5. Deshidratación del 2-propanol

Analizando los resultados de la reacción de deshidratación del 2-propanol se observó únicamente la existencia de sitios ácidos para todos los materiales, al verse favorecida la selectividad de la reacción hacia la formación de propileno (Tabla 3). Aunque se ha reportado que la  $\text{ZrO}_2$  presenta propiedades anfóteras (Tanabe y col., 1989), en este trabajo no se presentó la formación de acetona, lo cual indica que no

existen sitios básicos en los materiales o que de llegar a existir éstos, no tienen la suficiente fuerza para dirigir la reacción hacia la deshidrogenación del alcohol. Comparando las velocidades de reacción entre los soportes sintetizados, se encontró, que a las mismas condiciones de reacción, los materiales dopados con el ión  $\text{BO}_3^{3-}$  (ZB400, ZB500, ZB600) son más activos que la  $\text{ZrO}_2$  pura (Z600). Las tasas de reacción indican que el material más activo de la serie de los soportes acidificados es el ZB600, corroborando con ello los resultados obtenidos por titulación potenciométrica con *n*-butilamina. La circonia pura (Z600) no mostró actividad en la deshidratación del 2-propanol a la misma temperatura a las condiciones evaluadas.

### 3.6. Isomerización de *n*-pentano

En la Fig. 4 se muestra la actividad catalítica de los materiales acidificados e impregnados con platino (catalizadores), en la isomerización de *n*-pentano. En todos los casos se presentó la formación del producto de interés (*i*-C<sub>5</sub>). La actividad catalítica de los materiales está en función de su grado de acidez y probablemente también a su estructura cristalina. El catalizador con mayor conversión fue el Pt/ZB600, el cual presentó la estructura tetragonal del óxido de circonio. La formación de productos con más de cinco átomos de carbono resultó más elevada en el caso del material Pt/ZB400, probablemente este hecho tenga relación con su baja acidez, lo que no le permite fraccionar las moléculas con altos rendimientos y sin embargo, si le permite oligomerizarlas. El catalizador Pt/ZB500 presentó el mayor rendimiento hacia productos de desintegración catalítica, sin embargo, según los resultados obtenidos por titulación potenciométrica con *n*-butilamina este material no es el de mayor grado de acidez, su selectividad hacia la formación de productos de menos de cinco átomos de carbono probablemente pueda estar relacionada con una deficiente dispersión del platino sobre la superficie del sólido. La

Tabla 3. Deshidratación del 2-propanol catalizada por  $ZrO_2$  y  $ZrO_2-BO_3^{3-}$  evaluada a  $T = 90^\circ C$ , 120 min,  $P = 1$  atm y  $WHSV = 10 h^{-1}$ .

Material	$r_A$ (mol/g <sub>cat</sub> S)	% Conversión	% Selectividad (propileno)
Z600	0	0	0
ZB400	$1.852 \times 10^{-5}$	0.4	100
ZB500	$2.315 \times 10^{-5}$	0.5	100
ZB600	$5.093 \times 10^{-4}$	11.0	100

zirconia pura (Pt/Z600) no presentó actividad catalítica en las condiciones citadas, lo cual permite confirmar que este tipo de reacción es demandante de acidez.

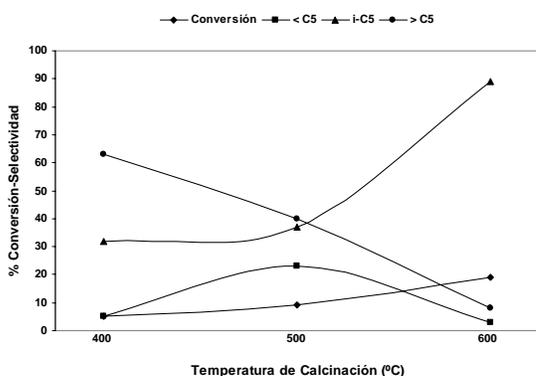


Fig. 4. Isomerización de *n*-pentano con catalizadores a base de Pt/ $ZrO_2-BO_3^{3-}$  evaluada a  $T = 250^\circ C$ , 180 min,  $P = 1$  atm y  $WHSV = 3 h^{-1}$ .

## Conclusiones

La impregnación del hidróxido de zirconio [ $Zr(OH)_4$ ] con ácido bórico y su posterior calcinación genera materiales constituidos predominantemente por sitios ácidos, según los resultados obtenidos en la deshidratación del 2-propanol, en la cual se obtiene únicamente propileno como producto de reacción.

La adición del ión borato ( $BO_3^{3-}$ ) ejerce un efecto estabilizador sobre la estructura de la zirconia, reduciendo el efecto de la sinterización causada por la temperatura de calcinación, obteniéndose materiales con sus áreas específicas entre cuatro y diez veces mayores que la zirconia pura. Además, la incorporación de este dopante logró estabilizar la fase tetragonal

del óxido de circonio en el material calcinado a  $600^\circ C$ .

El incremento en la temperatura de calcinación en las muestras boratadas aumenta la actividad catalítica en la deshidratación del 2-propanol e isomerización de *n*-pentano debido al incremento en el grado de acidez.

## Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada 181670 y al COSNET por el financiamiento a través del proyecto 479-04P.

## Referencias

- Aramendía, M. A., Borau, V., Jiménez, C., Marinas, J. M., Porras, A. y Urbano, F. J. (1996). Síntesis, caracterización y actividad ácido-básica de óxidos de circonio. XV *Simposio Iberoamericano de Catálisis 1*, 569-574.
- Barteau, P., Kellens, M. A. y Delmon, B. (1991). Acid-base properties of modified aluminas. *Journal Chemical Society Faraday* 87 (9), 1425-1431.
- Cid, R. y Pecchi, G. (1985). Potentiometric method for determining the number and relative strength of acid sites in colored catalysts. *Applied Catalysis* 14, 15-21.
- Di Cosimo, J. I., Díez, V. K., Xu, M., Iglesia, E. y Apesteguía, C. R. (1998). Structure and surface and catalytic properties of Mg-Al basic oxides. *Journal of Catalysis* 178, 499-510.

- Duchet, J. C. (2001). Hydrogen effects in *n*-hexane isomerization on Pt/sulfated zirconia. *Journal of Catalysis* 198, 529-530.
- Duchet, J. C., Guillaume, D., Monnier, A., Dujardin, C. y Gilson, J. P. (2001). Isomerization of *n*-hexane over sulfated zirconia: influence of hydrogen and platinum. *Journal of Catalysis* 198, 328-337.
- Falco, M. G., Canavese, S. A. y Fígoli, N. S. (2001). The calcination temperature after platinum addition and its effect on Pt/WO<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> properties. *Catalysis Communications* 2, 207-211.
- Gorte, R. J. (1999). What do we know about the acidity of solid acids? *Catalysis Letters* 62, 1-13.
- Hernández, J. M., Cortez, L. A., García, R., Melo, J. A., Castillo, A., Sandoval, G. y García, L. A. (2004). Efecto de la temperatura de calcinación sobre las propiedades estructurales y ácidas de la ZrO<sub>2</sub>. *XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis*, 4235-4237.
- Kimura, T. (2003). Development of Pt/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> catalyst for isomerization of light naphtha. *Catalysis Today* 81, 57-63.
- Livage, J. y Sánchez, C. (1992). Sol-gel chemistry. *Journal of Non-Crystalline Solids* 145, 11-19.
- Mackenzie, J. D. (1988). Application of the sol-gel processes. *Journal of Non-Crystalline Solids* 100, 162-168.
- Morterra, C., Cerrato, G., Pinna, F., Signoretto, M. y Strukul, G. (1994). On the acid-catalyzed isomerization of light paraffins over a ZrO<sub>2</sub>/SO<sub>4</sub> system: the effect of hydration. *Journal of Catalysis* 149, 181-188.
- Rekoske, J. E. y Barteau, M. A. (1997). Kinetic and selectivity of 2-propanol conversion on oxidized anatase TiO<sub>2</sub>. *Journal of Catalysis* 165, 57-72.
- Tanabe, K., Misono, M., Ono, Y. y Hattori, H. (1989). *New Solid Acids and Bases*. Elsevier, 135-200.
- Santiesteban, J. G., Calabro, D. C., Borghard, W. S., Chang, C. D., Vartuli, J. C., Tsao, Y. P., Natal-Santiago, M. A. y Bastian, R. D. (1999). H-Spillover and SMSI effects in paraffin hydroisomerization over Pt/WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> bifunctional catalysts. *Journal of Catalysis* 183, 314-322.
- Silva, R., Hernández, J. M., Castillo, A., Melo, J. A., García, R., Picquart, M. y López, T. (2005). Effect of CeO<sub>2</sub> on the textural and acid properties of ZrO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. *Catalysis Today* 107-108, 838-843.
- Vartuli, J. C., Santiesteban, J. G., Traverso, P., Cardona-Martínez, N., Chang, C. D. y Stevenson, S. A. (1999). Characterization of the acid properties of tungsten/zirconia catalysts using adsorption microcalorimetry and *n*-pentane isomerization activity. *Journal of Catalysis* 187, 131-138.
- Wenzel, J. (1985). Trends in sol-gel processing toward 2004. *Journal of Non-Crystalline Solids* 73, 693-699.
- Yadav, G. D. y Nair, J. J. (1999). Sulfated zirconia and its modified versions as promising catalysts for industrial processes. *Microporous and Mesoporous Materials* 33, 1-48.