

---

## De furánicos derivados de biomasa a compuestos aromáticos mediante el diseño de catalizadores mesoporosos SBA-15 modificados, estudio de la influencia de las propiedades ácidas.

Elías, Verónica R.<sup>1\*</sup>, Ferrero, Gabriel O.<sup>1</sup>, Idriceanu, Madalina G.<sup>2</sup>, Eimer, Griselda A.<sup>1</sup>, Domine, Marcelo E.<sup>2</sup>.

*Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ) UTN-CONICET, Maestro López esq. Cruz Roja s/n, Ciudad Universitaria, 5003, Córdoba Capital, Argentina. velias@frc.utn.edu.ar*

*Instituto de Tecnología Química (ITQ, UPV-CSIC), Universitat Politècnica de València-Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Avda de los Naranjos s/n, 46022, Valencia España.*

**Palabras Claves: SBA-15, Furanos, Aromatización, Xileno, Acidez.**

---

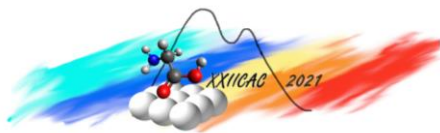
### Resumen

Silicatos mesoporosos SBA-15 modificados con diferentes metales (Nb, W, Ga, Zr, Al) fueron exitosamente sintetizados por incorporación de los precursores metálicos en el gel de síntesis. Los sólidos fueron caracterizados por DRX, ICP y sus propiedades ácidas fueron determinadas por adsorción-desorción de piridina seguida IR-TF. Los catalizadores fueron evaluados en la reacción de aromatización del 2,5-DMF con etileno, estudiando las relaciones existentes entre el comportamiento catalítico y la acidez de los mismos. Los resultados indicaron que la presencia combinada de sitios ácidos de Br y Le es necesaria para desarrollar sólidos eficientes en la producción de p-xileno. Se encontró que los materiales modificados por co-incorporación de Al y Nb presentaron un rendimiento al producto de interés más elevado que el observado con la zeolita H-ZSM-5 (catalizador de referencia). El estudio de la variación de la relación molar de Al y Nb demostró que existe dependencia entre la relación Br/Le y el rendimiento a p-xileno, indicando que es necesaria una mínima cantidad de Al para lograr buenos rendimientos al compuesto aromático. Además, se encontró que no solo la cantidad y tipo de sitios ácidos, sino también la naturaleza del metal influyen en la selectividad a la reacción de interés.

---

### Abstract

Mesoporous SBA-15 silicates modified with different metals (Nb, W, Ga, Zr, Al) were successfully synthesized by direct incorporation of the metal precursor in the synthesis gel. The solids were characterized by XRD, ICP and the acid properties were determined by pyridine adsorption-desorption followed by FT-IR. The materials were tested as catalysts in the aromatization of 2,5-DMF with ethylene, and the relationship between the acid properties and their catalytic behavior was studied. The results indicate the necessity of presence of both type of acid sites, Br and Le, to develop catalysts efficient in the p-xilene production. Solids modified by co-incorporation of Al and Nb showed a p-xilene yield even higher than the one presented by the zeolite H-ZSM-5 (reference catalyst). The study of Al and Nb molar ratio variation allows inferring dependence between Br/Le ratios and the catalytic performance, evidencing that a minimum amount of Al is necessary to obtain good p-xilene yield. In addition, it was found that not only the amount and type of acid sites, but also the nature of the metal influences the selectivity for the reaction of interest.



## Introducción

Para aportar a la sostenibilidad de los procesos químicos, la comunidad científica viene trabajando en el desarrollo de nuevos materiales que catalicen eficientemente procesos de revalorización de sustancias derivadas de biomasa [1,2]. Los compuestos furánicos surgen como productos intermediarios en procesos de pirolisis de biomasa lignocelulósica o en la deshidratación de azúcares, siendo una alternativa muy interesante su conversión a compuestos de mayor valor agregado, como por ejemplo los compuestos aromáticos. Estos tienen gran importancia a nivel industrial por sus múltiples aplicaciones y puede mencionarse particularmente al p-xileno (p-Xil.) que presenta numerosos usos como disolvente o en formulaciones de combustibles. Ciertas líneas de investigación se han enfocado en la síntesis de este tipo de sustancias a partir de reacciones de aromatización de furanos derivados de la biomasa (dimetil furano, 2,5-DMF) con olefinas de cadena corta (etileno). Este proceso se basa en una primera etapa que sigue el mecanismo de ciclo-adición de Diels-Alder, donde se forma un ciclo-aducto (oxanoborneno) que constituye un producto intermediario y cuya formación se ve beneficiada por la presencia de catalizadores con sitios ácidos de Lewis (Le); y una segunda etapa que consiste en una reacción de deshidratación del ciclo-aducto que se ve beneficiada por la presencia de sitios ácidos de Brønsted (Br) [3].

Industrialmente se utilizan las zeolitas para catalizar las reacciones de aromatización. Sin embargo, éstas presentan algunas limitaciones como su pequeño diámetro de poro y gran pérdida de carbono por formación de coque [2,4]. Para superar estas limitaciones surge la alternativa de sintetizar catalizadores a partir de una familia de silicatos mesoporosos, SBA-15, la cual tiene la ventaja de presentar mayor diámetro, volumen de poro y área superficial, junto con una gran accesibilidad a los sitios activos, pero sobre todo una gran versatilidad para su funcionalización según la aplicación deseada. La incorporación de heteroátomos tales como Al, Ga, Zr, W, Nb en las estructuras de los silicatos puede generar acidez tanto de Le como de Br [2,4-6]. Por esta razón resulta una alternativa muy interesante y no muy explorada todavía, desarrollar una ruta de síntesis de compuestos aromáticos renovables mediante la conversión catalítica de furanos derivados de biomasa y aplicando materiales mesoporosos modificados como catalizadores.

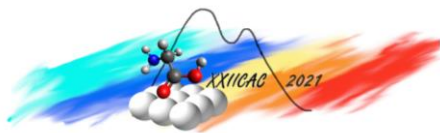
Por lo expuesto, en este trabajo se reporta la síntesis y caracterización de silicatos SBA-15 modificados por incorporación directa de diferentes especies metálicas (Al, Ga, Zr, W, Nb) en el gel de síntesis, y su evaluación en la reacción de aromatización de 2,5-DMF en presencia de etileno para producir p-Xil. Se presenta, además, el estudio del rol de los sitios ácidos (Br/Le) en los silicatos mesoporosos y su impacto en la actividad catalítica observada.

## Experimental

### *Síntesis de los materiales catalíticos*

El silicato SBA-15 se sintetizó con Pluronic 123 (P123) como agente director de estructura y tetraetoxisilano (TEOS) como fuente de silicio [7]. El P123 se disolvió en solución 2 M de HCl, luego se incorporó TEOS y se agitó a 40°C por 20 h para luego someter el gel a tratamiento hidrotérmico 24 h a 80°C. Los silicatos SBA-15 se modificaron incorporando al gel de síntesis distintos precursores, según el metal que se desea evaluar: Nb (oxalato de niobio (V)), W (metatungstato de amonio), Zr (oxicloruro de zirconio), Ga (nitrato de galio), Al (nitrato de aluminio). Se sintetizaron catalizadores: -Monometálicos: se incorporó la fuente de Nb, W, Zr o Ga disuelta en agua a la solución de P123 en HCl 2 M, se dejó agitar por 15 min y luego se incorporó TEOS, se agitó 20 h a 40°C y se sometió a tratamiento hidrotérmico por 24 h a 100°C. Los sólidos se sintetizaron a partir de una relación nominal Si/M de 20.

-Monometálico de Al y bimetálicos de Al-M (donde M es Nb, W, Zr o Ga que se co-incorpora junto al Al): las fuentes de Al y M disueltas en agua se agregaron a la solución de P123 en HCl 2 M y se agitaron por 15 min. Luego se incorporó TEOS, se agitó 1 h a 40°C y se ajustó el pH del gel a 5 con



solución concentrada de  $\text{NH}_4(\text{OH})$ . El gel se agitó 20 h a  $40^\circ\text{C}$  y se sometió a tratamiento hidrotérmico a  $100^\circ\text{C}$  por 24 h. Los sólidos se sintetizaron a partir de relación nominal Si/M de 20.

#### *Caracterización de los materiales catalíticos*

Los catalizadores se caracterizaron por Difracción de Rayos X (DRX) ( $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ ) en el rango de  $1-3^\circ$  y de  $5-90^\circ$  para confirmar el desarrollo de la estructura mesoporosa y la presencia de fases de óxido segregadas en la estructura. Las propiedades ácidas de los sólidos se analizaron por adsorción-desorción de piridina (Py) seguido por IR-TF [8]. El contenido metálicos y composición del sólido (relación Si/M) se determinó por espectrometría de emisión atómica de plasma por acoplamiento inductivo (ICP).

#### *Evaluación Catalítica*

Los sólidos se evaluaron en la reacción de aromatización de 2,5-DMF con etileno. Se usó un reactor autoclave de 12 mL con interior recubierto de PEEK reforzado con grafito, con control de temperatura y presión. Se mantuvieron las siguientes condiciones: 1000 rpm,  $250^\circ\text{C}$ , presión de carga de etileno 20 bar, 150 mg de catalizador por cada 0,3 g de 2,5-DMF, 1,4-dioxano como solvente y un tiempo de reacción de 6 h. Para evaluar los productos en fase gaseosa, los gases ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ , CO, etc) se midieron por cromatografía de gases (CG) con detector de conductividad térmica (TCD) y los hidrocarburos más pesados (propano, butanos, pentanos, hexanos) con detector de ionización de llama (FID). La fracción líquida se analizó por CG-FID usando el método de patrón interno con solución de n-dodecano (patrón interno) en isopropanol. El carbono depositado en los sólidos luego de la reacción se midió por análisis elemental.

### **Resultados y discusión**

Por DRX (difractogramas no mostrados) a bajo ángulo se confirmó en todos los sólidos la presencia del ordenamiento hexagonal de los poros típico de la estructura SBA-15. Aunque algún desorden se observó para el catalizador Al(17)-Ga(26)-S, en los materiales co-incorporados también se evidenció el desarrollo de la estructura mesoporosa. Por DRX a alto ángulo no se observaron picos correspondientes a ninguna fase metálica, indicando que si alguna está presente, tiene un tamaño de partícula menor de 9 nm [7].

Como se mencionó, las reacciones de aromatización de furanos constan de 2 etapas, la primera donde se forma un ciclo-aducto en presencia de sitios Le, y la segunda donde se produce la deshidratación del ciclo-aducto para formar el aromático en presencia de sitios de Br. Existen reacciones secundarias como la hidrólisis del anillo furánico que resulta en la generación de cetonas y aldehídos, que debe ser controlada para optimizar el rendimiento al producto de interés. Debido a que industrialmente los materiales usados en estas reacciones son las zeolitas, se usó la H-ZSM-5 (relación molar Si/Al = 15) como referencia.

La quimisorción de Py seguida por IR-TF es una técnica útil para determinar la presencia y naturaleza de sitios ácidos en materiales sólidos, ya que la Py es una molécula básica que interactúa con éstos dando lugar a bandas características [7]. La fuerza de los sitios ácidos se determina asociando la presencia de las bandas luego de desorber la Py a menores o mayores temperaturas. En la Tabla 1 se presenta la cuantificación de los sitios ácidos determinados para 2 temperaturas de desorción. Se consideran sitios de fuerza débil aquellos presentes luego de aplicar una temperatura de  $50^\circ\text{C}$  y de fuerza moderada aquellos presentes luego de desorber a  $200^\circ\text{C}$ . También se muestran los resultados de ICP reportando el %p/p de cada metal incorporado. En la Figura 1 se muestran los resultados de la actividad catalítica de los sólidos (rendimiento y selectividad a p-Xil. y conversión de 2,5-DMF) y su relación con los valores Br/Le débiles y moderados de cada catalizador. Donde  $\text{Rend}_{\text{p-Xi}} = (\text{moles}_{\text{p-Xi}}/\text{moles}_{2,5\text{DMF}}) \times 100\%$ .

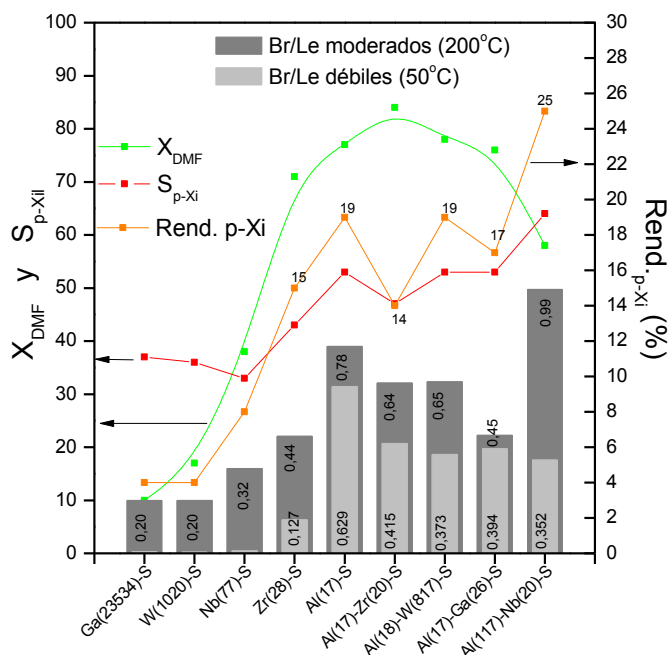
De las medidas de acidez (Tabla 1) se observa que en los sólidos mono-metálicos, la presencia de Nb, W o Ga da lugar a sitios ácidos de Le débiles y en muy baja cantidad sitios de fuerza moderada.

Al incorporar Al o Zr los materiales presentaron además sitios ácidos de Br. Justamente de los sólidos mono-metálicos, solo estos últimos resultaron activos en la reacción, alcanzando rendimientos a p-Xil del orden del presentado por el catalizador de referencia (20% para la H-ZSM-5). Se confirmó que la presencia de únicamente acidez de Le resulta en sólidos que logran muy bajas conversiones de los reactivos y muy bajos rendimientos al p-Xil. En algunos casos, como el del material modificado solo con Nb, incluso se observó un incremento del rendimiento al subproducto no deseado, hexanodiona, del 11%, con respecto al observado para los otros catalizadores mono-metálicos (alrededor del 4%). De esta manera puede concluirse que de los materiales mono-metálicos, aquellos que presentan mayor cantidad de sitios ácidos y a la vez mayor relación de sitios Br/Le (sobre todo los moderados) fueron más eficientes en la obtención del producto deseado.

**Tabla 1:** Contenido de los metales incorporados en los sólidos y cantidad en mmol de Py adsorbida por g de catalizador (luego de ser sometidos a 2 temperaturas de desorción) determinadas por medidas de IR-TF.

| Catalizador <sup>a</sup> | Contenido (%p/p) |                | Cantidad de sitios (mmol Py/g catalizador) |        |       |        | Br/Le |        |
|--------------------------|------------------|----------------|--|--------|-------|--------|-------|--------|
|                          | Al               | M <sup>b</sup> | Br   |        | Le    |        | 50 °C | 200 °C |
|                          |                  |                | 50 °C                                      | 200 °C | 50 °C | 200 °C |       |        |
| Ga( $\infty$ )-S         | -                | 0,004          | 0,00                                       | 0,00   | 0,34  | 0,01   | 0,006 | 0,20   |
| Nb(77)-S                 | -                | 1,56           | 0,01                                       | 0,00   | 0,56  | 0,02   | 0,010 | 0,32   |
| W(1020)-S                | -                | 0,26           | 0,00                                       | 0,00   | 0,44  | 0,01   | 0,005 | 0,20   |
| Al(17)-S                 | 2,08             | -              | 0,32                                       | 0,08   | 0,50  | 0,10   | 0,629 | 0,78   |
| Zr(28)-S                 | -                | 4,17           | 0,04                                       | 0,03   | 0,33  | 0,07   | 0,127 | 0,44   |
| Al(17)-Ga(26)-S          | 2,02             | 3,54           | 0,10                                       | 0,07   | 0,27  | 0,15   | 0,394 | 0,45   |
| Al(117)-Nb(20)-S         | 0,35             | 7,13           | 0,10                                       | 0,05   | 0,30  | 0,05   | 0,352 | 0,99   |
| Al(18)-W(817)-S          | 1,97             | 0,30           | 0,13                                       | 0,06   | 0,34  | 0,09   | 0,373 | 0,65   |
| Al(17)-Zr(20)-S          | 1,98             | 5,56           | 0,14                                       | 0,07   | 0,33  | 0,11   | 0,415 | 0,64   |

<sup>a</sup> Entre paréntesis al lado del símbolo químico figura la relación Si/M real determinada por ICP. <sup>b</sup> %p/p del metal incorporado (Ga, Nb, W o Zr).



**Figura 1.** Rendimiento (curva naranja) y selectividad (curva roja) al producto deseado (Rend.  $p$ -Xil,  $S_{p-Xi}$ ). Conversión de 2,5 DMF (curva verde) ( $X_{DMF}$ ) y relación de sitios Br/Le de fuerza moderada (200°C) y débil (50°C) para cada sólido (indicada por las barras).

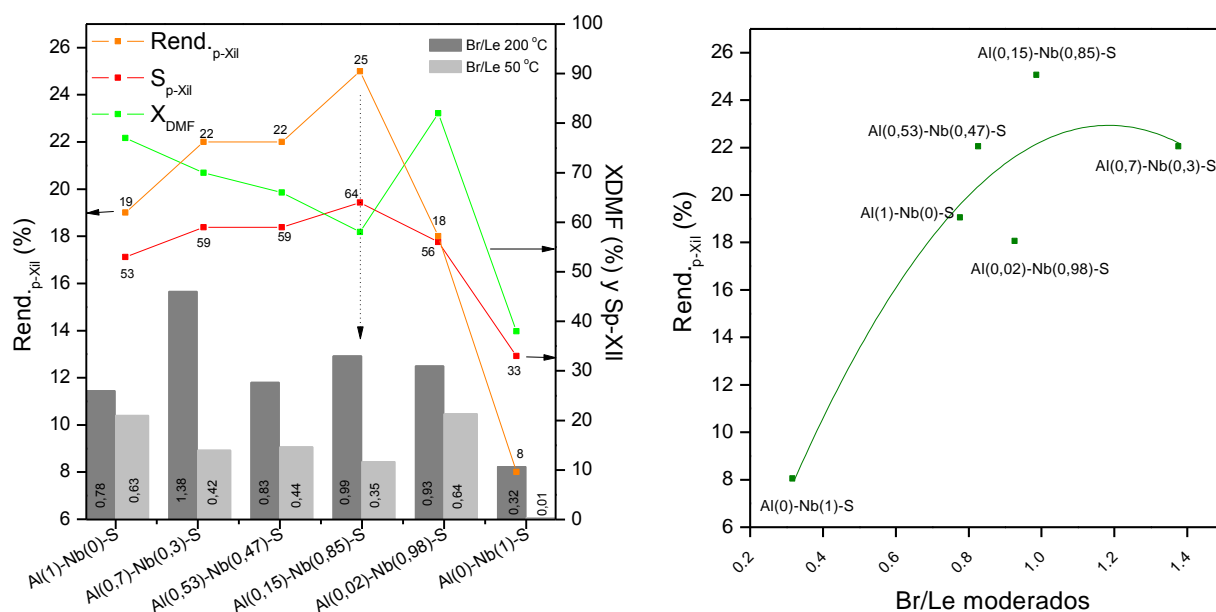
Cuando los silicatos se modificaron por co-incorporación de Al (que asegura presencia de sitios Br) con algunos de los otros metales (Nb, W, Ga, Zr) la relación Br/Le aumentó (sobre todo con respecto a los mono-metálicos de Nb, W y Ga). Si bien la cantidad de sitios Le es ligeramente superior (Br/Le < a 1 en la mayoría de los sólidos, Tabla 1), esta acidez es más bien débil, en tanto que los sitios de Br son de fuerza moderada porque la relación Br/Le aumentó siempre para temperaturas de desorción de 200°C (Tabla 1). De la evaluación catalítica (Figura 1), se encontró que la eficiencia de los materiales está vinculada con la relación Br/Le a 200°C. Mayores selectividades y rendimiento a p-Xil resultaron con los sólidos que presentan mayores valores de Br/Le a 200°C. Los datos indicaron que el catalizador sintetizado conteniendo Al-Nb resulta prometedor, alcanzando un 25% de rendimiento a p-Xil., superando

el 20% observado para H-ZSM-5. Con el fin de aumentar la actividad catalítica se sintetizaron sólidos variando la relación molar Si/Al y Si/Nb, para analizar el impacto sobre la acidez y la eficiencia catalítica que tendrá una mayor o menor incorporación de los metales. En la Tabla 2 se muestran los resultados de ICP y se indica entre paréntesis en la nomenclatura de los materiales la fracción molar de cada metal respecto a ambos metales incorporados ( $X_{Al}=n_{Al}/(n_{Al}+n_{Nb})$  o ( $X_{Nb}=n_{Nb}/(n_{Al}+n_{Nb})$ ). Además se reportan los datos de la cuantificación de sitios ácidos. Por su parte, en la Figura 2 se presentan los resultados de la evaluación catalítica. Los datos de la Tabla 2 y la Figura 2A muestran un comportamiento muy interesante entre la actividad de los sólidos y la relación molar creciente de Nb.

**Tabla 2:** Contenido de los metales incorporados en los sólidos sintetizados variando la relación molar del Al y el Nb y cantidad en mmol de Py adsorbida por g de catalizador luego de ser sometidos a las 2 temperaturas de desorción evaluadas.

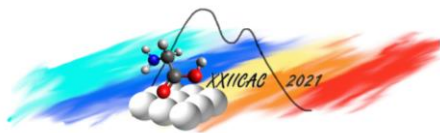
| Catalizador <sup>a</sup> | Contenido (%p/p) |      | Cantidad de sitios (mmol Py/g catalizador) |        |       |        | Sitios totales (mmol Py/g catalizador) |        | Br/Le |        |
|--------------------------|------------------|------|--|--------|-------|--------|--|--------|-------|--------|
|                          | Al               | Nb   | Br   |        | Le    |        | 50 °C                                  | 200 °C | 50 °C | 200 °C |
|                          |                  |      | 50 °C                                      | 200 °C | 50 °C | 200 °C |  |        |       |        |
| Al(1)-Nb(0)-S            | 2,08             | -    | 0,317                                      | 0,076  | 0,503 | 0,097  | 0,820                                  | 0,173  | 0,629 | 0,780  |
| Al(0,70)-Nb(0,3)-S       | 1,38             | 2,06 | 0,126                                      | 0,063  | 0,301 | 0,045  | 0,427                                  | 0,108  | 0,419 | 1,383  |
| Al(0,53)-Nb(0,47)-S      | 1,22             | 3,74 | 0,138                                      | 0,067  | 0,315 | 0,081  | 0,453                                  | 0,148  | 0,437 | 0,826  |
| Al(0,15)-Nb(0,85)-S      | 0,35             | 7,13 | 0,104                                      | 0,049  | 0,297 | 0,049  | 0,401                                  | 0,097  | 0,352 | 0,994  |
| Al(0,02)-Nb(0,98)-S      | 0,04             | 6,01 | 0,156                                      | 0,096  | 0,244 | 0,103  | 0,400                                  | 0,199  | 0,640 | 0,932  |
| Al(0)-Nb(1)-S            | 0                | 1,57 | 0,005                                      | 0,005  | 0,564 | 0,015  | 0,569                                  | 0,020  | 0,010 | 0,320  |

<sup>a</sup> Entre paréntesis figura la fracción molar de los metales según:  $X_{Al}=n_{Al}/(n_{Al}+n_{Nb})$  o  $X_{Nb}=n_{Nb}/(n_{Al}+n_{Nb})$



**Figura 2. A)** Rendimiento (curva naranja) ( $Rend_{p-Xil}$ ) y selectividad (curva roja) al producto deseado ( $Rend_{p-Xi}$ ,  $S_{p-Xi}$ ), Conversión 2,5-DMF (curva verde) ( $X_{DMF}$ ) y relación Br/Le (barras). **B)**  $Rend_{p-Xil}$  en función de la relación creciente de sitios Br/Le moderados.

Primero se verifica que el silicato modificado solo con Al ya presenta buenos resultados dando cuenta que este metal es activo en la reacción testada. A medida que aumenta la incorporación de Nb en la estructura, aun cuando esto sucede a expensas de la presencia del Al, se logra una mejor actividad en términos de selectividad y rendimiento a p-Xil. Existe también correlación entre la actividad y la cantidad de sitios ácidos de Br de fuerza moderada y con la relación Br/Le (Figura 2B). Así, el rendimiento a p-Xil es máximo para el Al(0,15)-Nb(0,85)-S que tiene relación Br/Le a 200 °C



de  $\approx 1$ . En cambio el sólido Al(0,7)-Nb(0,3)-S que tiene mayor cantidad de sitios de Br y una relación Br/Le notablemente incrementada, resulta en mayor conversión del 2,5DMF, pero menor selectividad y rendimiento a p-Xil. Esto indica que para maximizar la formación de p-Xil no es beneficioso que los sitios Br estén en mayor proporción que los Le, lo cual tiene sentido si se considera que la formación de los compuestos aromáticos se da en 2 etapas, la primera catalizada por sitios Le y la segunda por sitios Br. Por otra parte, cuando Br/Le es cercana a 1, pero los sitios provienen mayormente del Nb (Al(0,02)-Nb(0,98)-S), aunque la cantidad de sitios totales sea mayor y la proporción de Br y Le similar, la eficiencia al producto de interés disminuye, indicando que la naturaleza del metal incorporado influye también en la selectividad al p-Xil y corroborando que debe existir un contenido mínimo de Al para lograr buenos rendimientos al producto deseado. Cabe aclarar que el comportamiento observado para el catalizador Al(0,02)-Nb(0,98)-S puede deberse a que, a diferencia de los otros sólidos, se sintetizó partiendo de una relación molar teórica Si/Al de 60, lo que conlleva a un diferente comportamiento en la incorporación del metal y finalmente a una muy baja incorporación del mismo. Para el sólido sin Al, Al(0)-Nb(1)-S, que presenta mayormente acidez de Le, se observa un aumento de la selectividad hacia la hexanodiona y el menor rendimiento a p-Xil.

Finalmente, el catalizador más eficiente, Al(0,15)-Nb(0,85)-S, luego de ser usado en la reacción, filtrado y sometido a secado a temperatura ambiente, contenía  $\sim 3\%$  p/p en C depositado en el sólido, valor que está en el orden del observado para la H-ZSM-5. Queda pendiente estudiar la posibilidad de reúso de este sólido y la modificación de las condiciones de reacción para optimizar y mejorar el rendimiento al producto de interés.

## Conclusiones

Silicatos SBA-15 modificados con Nb, W, Ga, Zr, Al se evaluaron en la reacción de aromatización del 2,5-DMF con etileno. Se encontró que es necesario que los sólidos presenten tanto acidez de Br como de Le. Los materiales co-incorporados con Al y Nb presentaron el mejor rendimiento a p-Xil. El estudio de la variación del contenido de Al y de Nb mostró que existe dependencia entre la relación Br/Le y el rendimiento al aromático, indicando que la mejor eficiencia catalítica se logra con una cantidad mínima adecuada de Al y con una proporción similar de sitios Br y Le. Se corroboró que no solo la cantidad y tipo de sitios ácidos, sino también la naturaleza del metal influyen en el rendimiento al p-Xil.

## Agradecimientos

Los autores agradecen el soporte financiero a CONICET y a CSIC, España a través del proyecto COOPB 20415, así como también al MICINN de España (PGC2018-097277-B-I00).

## Referencias

- [1] J. McGlone, P. Prievcel, L. Da Vià, L. Majdal, J. Lopez-Sánchez; *Catalysts* 8 (2018) 1-4.
- [2] A. Settle, L. Bertis, N. Rorrer, Y. Roman-Leshkov, G. Beckham, R. Richards, D. Vardon; *Green Chem*, 19 (2017) 3468-3492.
- [3] E. Mahmoud, J. Yu, R. Gorte, R. Lobo; *Catalysis* 5 (2015) 6946-6955.
- [4] X. Feng, C. Shen, K. Ji, J. Yin T. Tan; *Catal. Sci. Technol.* 7 (2017) 5540-5549.
- [5] J. Yin, C. Shen, X. Feng, K. Ji, L. Du; *Sustainable Chem. Eng.* 6 (2018) 1891-1899.
- [6] R. Zhao, L. Xu, S. Huang, W. Zhang; *Catal. Sci. Technol.* 9 (2019) 5676-5685.
- [7] V. Elías, P. Ochoa Rodríguez, E. Vaschetto, G. Pecchi, C. Huck-Iriart, S. Casuscelli, G. Eimer; *Molecular Catal.* 481 (2020) 110217.
- [8] E. Vaschetto, S. Casuscelli, G. Eimer; *Micropor. Mesopor. Mater.* 268 (2018) 170-177.