

## EFEITO DO TEOR METÁLICO EM CATALISADORES Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> APLICADOS À REAÇÃO DE REFORMA A VAPOR DE ETANOL

Rudye K. S. Santos, Marcelo S. Batista e Elisabete M. Assaf\*

Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, CP 780, 13560-970 São Carlos - SP

José M. Assaf

Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, Rodovia Washington Luiz, km 235, 13565-905 São Carlos - SP

Recebido em 19/3/04; aceito em 24/11/04; publicado na web em 13/4/05

EFFECT OF METAL LOAD IN Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CATALYSTS FOR ETHANOL STEAM REFORMING. The development of cobalt catalysts to produce hydrogen from ethanol is the goal of this investigation. Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts were prepared by impregnation and characterized by atomic absorption, nitrogen adsorption, X-ray diffraction, Raman spectroscopy, temperature programmed reduction and carbon analysis. The catalysts contained Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> oxide and Co<sup>3+</sup> and Co<sup>2+</sup> species interacting with alumina. The cobalt load affects the crystal size and the crystalline structure and higher Co loads influence the reaction mechanism, changing the selectivity of the catalysts, decreasing the amount of CO produced and avoiding the formation of products catalyzed by the support. The ethanol conversion was 50-70% with 10-<1% of CO in the hydrogen.

Keywords: ethanol steam reforming; hydrogen production; cobalt oxide.

### INTRODUÇÃO

O uso de hidrogênio em células a combustível é, sem dúvida, um dos métodos mais convenientes, do ponto de vista ambiental, para geração de energia elétrica. Entretanto, ainda devem ser definidas as fontes de hidrogênio pois, apesar da sua abundância, este praticamente não existe disponível na forma molecular livre, mas deve ser obtido da água ou de fontes orgânicas, entre as quais encontram-se o gás natural, a gasolina e o metanol. Porém, estas não são perfeitamente adequadas ao Brasil, tanto pela origem fóssil, quanto pela disponibilidade no país. Neste contexto, a geração de hidrogênio a partir do etanol obtido da fermentação da biomassa tem sido considerada, pois este processo é capaz de resolver duas importantes questões: redução da dependência do país de combustíveis fósseis (petróleo e gás natural) e a não-contribuição para o aumento de emissões de dióxido de carbono na atmosfera, devido ao fato de o CO<sub>2</sub> gerado na reforma ser consumido durante o crescimento da cana-de-açúcar. Além do baixo impacto ambiental, o etanol também apresenta vantagens do ponto de vista de manipulação, estocagem e, particularmente no Brasil, apresenta facilidade de distribuição ao consumidor final, tendo em vista a ampla rede já instalada de pontos de distribuição de combustível. Como vantagem suplementar, pode-se citar que o processo de reforma a vapor opera com álcool hidratado, eliminando o custoso processo de separação etanol-água, que é empregado na produção do álcool anidro, atualmente utilizado em mistura com a gasolina.

Embora a reforma a vapor do metanol tenha sido amplamente estudada<sup>1-3</sup>, poucos trabalhos foram dedicados à reforma do etanol<sup>4</sup>, por ser esta matéria-prima de interesse mais restrito ao Brasil. Estudos da termodinâmica do processo têm mostrado que ele é possível em temperaturas superiores a 230 °C, tendo como principais produtos hidrogênio, óxidos de carbono e metano<sup>5</sup>. Outros produtos, tais como eteno, acetona, éter etílico, acetato de etila e acetaldeído, resultantes de reações paralelas, podem ser adicionalmente gerados no processo.

A reforma a vapor de etanol pode ser representada pelas reações (1) e (2):



Dentre os catalisadores que apresentam atividade para a reação de reforma do etanol, aqueles à base de cobalto destacam-se pela alta produção de hidrogênio. Haga e colaboradores<sup>4</sup> estudaram catalisadores de cobalto suportados em alumina, sílica, magnésia e carbono, verificando que o Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentava os melhores resultados e uma seletividade para hidrogênio em torno de 67%. Estudos realizados por Cavallaro e Freni<sup>6</sup>, utilizando catalisadores de óxidos suportados, mostraram que o catalisador CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> exibiu boa atividade, sendo H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e CO os principais produtos para temperaturas de reação superiores a 360 °C. Mariño e colaboradores<sup>7</sup> estudaram o efeito do teor de Cu em catalisadores Cu/Ni/K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e relataram boa seletividade deste catalisador para geração de hidrogênio, em temperatura de 300 °C. Cavallaro<sup>8</sup> estudou a reforma do etanol sobre catalisadores Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em temperaturas variando entre 100 e 650 °C e observou a formação de acetaldeído como subproduto, em consequência de desidrogenação do etanol. Verificou também que a formação de coque foi evitada quando o sistema foi operado em altas temperaturas e água foi adicionada em excesso na alimentação do reator. Neste contexto, visando contribuir para o desenvolvimento de catalisadores para a reação de reforma a vapor do etanol, o objetivo deste trabalho foi estudar a influência do teor de cobalto sobre o suporte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na atividade e seletividade para produção de hidrogênio, bem como avaliar a deposição de coque nestes catalisadores.

### PARTE EXPERIMENTAL

#### Preparação dos catalisadores

O suporte  $\gamma$ -alumina foi tratado termicamente a 550 °C, por

\*e-mail: eassaf@iqsc.usp.br

3 h, sob fluxo de ar sintético, para remoção de possíveis contaminantes adsorvidos. Os catalisadores Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram preparados por impregnação do suporte, com excesso de solvente, a partir de uma solução aquosa de nitrato de cobalto, em rotaevaporador a 65 °C e sob agitação. Posteriormente, os sólidos foram secos em estufa a 60 °C por 24 h e calcinados, sob atmosfera oxidante (80 cm<sup>3</sup>/min de ar), durante 5 h a 650 °C. Prepararam-se amostras com teores variando entre 4,0 e 20,0% em massa de cobalto. Os catalisadores foram identificados como Co (4)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co (10)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Co (20)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### Caracterização dos catalisadores

Os sólidos preparados foram caracterizados através das seguintes técnicas:

*Espectrofotometria de Absorção Atômica (EAA)* em espectrofotômetro de absorção atômica por chama Hitachi Z-8100, para as análises químicas dos sólidos.

*Adsorção Física de Nitrogênio* em analisador Quantachrome Nova 2.0, através do método volumétrico estático e da equação de BET para determinação da área superficial específica. Por esta técnica também foram determinados o volume e o raio médio dos poros.

*Difração de Raios-X (DRX) pelo método do pó*, para identificação das fases cristalinas presentes na estrutura dos catalisadores, utilizando Difratômetro de Raios-X modelo URD-6-Carl Zeiss-JENA, radiação Cu-K $\alpha$  com  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ , filtro de Ni, velocidade de varredura de 2° min<sup>-1</sup> entre 3° e 80° e potência de 40 kV. A identificação dos compostos foi feita por comparação com os dados da literatura<sup>5</sup>.

*Espectroscopia Raman* para análise das espécies de cobalto presentes na superfície do catalisador, realizada em espectrofotômetro Renishaw, operando em 0,070 mW. Os espectros foram coletados entre 150 e 850 cm<sup>-1</sup>, usando um laser de hélio-neon em temperatura ambiente.

*Redução à Temperatura Programada (RTP)*, em equipamento Micromeritics Chemisorb 2705, com fluxo de 30 mL min<sup>-1</sup> de uma mistura contendo 5% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, numa taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, de 25 até 1000 °C. Nas análises foram usadas 50 mg de catalisador.

*Análise Elementar*, para quantificação do carbono depositado na superfície do catalisador após 8 h de reação. Realizada em analisador elementar CE Instruments EA1110 CHNS-0, usando 3 mg de catalisador, submetido a 1200 °C de aquecimento em uma cápsula de estanho.

### Ensaios catalíticos

Os testes catalíticos foram realizados em reator tubular de quartzo, com razão molar etanol/água de 1:3 e com fluxo total de 2,5 mL h<sup>-1</sup>, obtido com auxílio de uma bomba dosadora. A reação foi realizada a 400 °C utilizando-se massa de catalisador de 150 mg

(W/F=0,16 g.s/cm<sup>3</sup>), ativado com 40 mL/min de H<sub>2</sub> a 650 °C por 1 h. Os efluentes gasosos da reação foram analisados em linha, em cromatógrafo para gases Varian CG-3800 com dois detectores de condutividade térmica, sendo um com hélio como gás de arraste, para análise de CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, e o outro com nitrogênio, para análise de hidrogênio, operando simultaneamente ao sistema de reação. As colunas empacotadas utilizadas na separação dos efluentes gasosos do reator foram Porapak-N e Peneira Molecular 13X. O equipamento apresentava limite de quantificação para o monóxido de carbono da ordem de 200 ppm (menor que 1%). O efluente líquido, contendo o reagente não convertido e os produtos condensáveis foi coletado e posteriormente analisado em cromatógrafo para gases Hewlett Packard 5890, com detector de ionização em chama (FID) e coluna capilar FFAP (25m; di = 0,2 mm).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Caracterização dos catalisadores

Os resultados da análise química e textural estão mostrados na Tabela 1. Pode-se observar que não houve diferença significativa entre o teor nominal e o real, obtido experimentalmente. Nesta tabela, verifica-se que o aumento do teor de cobalto provocou uma diminuição na área específica e no volume dos poros e não influenciou significativamente no valor do raio médio dos poros dos catalisadores, que ficou em torno de 50 Å, podendo-se caracterizá-los como sólidos mesoporosos.

Os resultados dos ensaios de difração de raios-X dos catalisadores estão apresentados na Figura 1. De acordo com a literatura<sup>9</sup>, os picos de difração em 31,42°, 36,97°, 45,00°, 59,34° e 65,27° podem ser atribuídos tanto ao Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> de estrutura espinélica, quanto ao CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, pois os padrões de difração de ambos óxidos são muito próximos. Os picos em 46,24° e 66,98° são atribuídos à estrutura da alumina. Como esperado, um aumento no teor de cobalto provocou um aumento na intensidade do pico principal de difração ( $2\theta = 36,97^\circ$ ) sugerindo uma melhor formação dos cristais. Observa-se também que os picos da alumina, que já eram pouco intensos devido a sua baixa cristalinidade, tornam-se ainda mais fracos com o aumento do teor de cobalto, não sendo mais visíveis para o catalisador de maior teor metálico. Para os maiores teores de cobalto evidenciaram-se os sinais em  $2\theta = 45,00^\circ$  e  $65,27^\circ$ , também referentes ao óxido de cobalto, tornando mais completa a identificação de sua estrutura. Na Tabela 1, também estão apresentados os tamanhos médios dos cristalitos, determinados experimentalmente utilizando a equação de Scherrer. Pode-se observar que o aumento do teor de metais nos catalisadores conduz a um aumento nos cristalitos, evidenciando novamente a melhor formação do cristal para os catalisadores Co (10)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Co (20)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Para confirmar as fases de cobalto presentes nas amostras, estas foram submetidas à espectroscopia Raman, cujos resultados estão mostrados na Figura 2. A alumina não apresentou sinais na região espectral observada (150-800 cm<sup>-1</sup>). As bandas nas regiões

**Tabela 1.** Resultados de análise química e de área superficial específica das amostras

Catalisador (%Co)	Teor de Co (%)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Volume Poros (cm <sup>3</sup> /g)	Raio Médio (Å)	* Tamanho de cristal (Å)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	232	0,54	45,0	-
Co(4)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,7	147	0,39	51,8	114
Co(10)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,0	128	0,34	51,4	157
Co(20)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,6	112	0,28	51,1	152

\* Determinado por DRX e equação de Scherrer

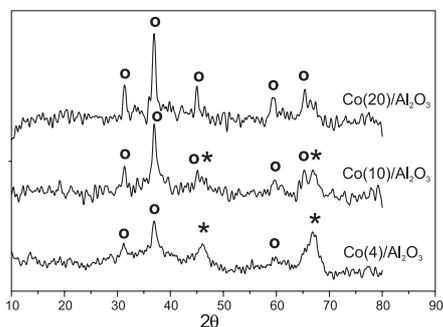


Figura 1. Difratomogramas dos catalisadores de cobalto suportados em alumina; o-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, \*γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

de 690, 620, 524, 484 e 197 cm<sup>-1</sup> são atribuídas à fase Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, presente na superfície dos catalisadores. Os espectros obtidos para estes catalisadores estão de acordo com os do composto Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, usado como referência, bem como com o espectro apresentado por Jongsomjit e Goodwin<sup>10</sup>. A ausência de bandas de absorção na região de 410 e 750 cm<sup>-1</sup>, que identificam o aluminato de cobalto (CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), denota que este composto não está presente na superfície do catalisador, confirmando que a temperatura de calcinação utilizada (650 °C) não favoreceu a formação de aluminato estequiométrico. Portanto, as técnicas de DRX e Raman evidenciam que a fase contendo Co, presente na superfície dos catalisadores, apresenta características do composto Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

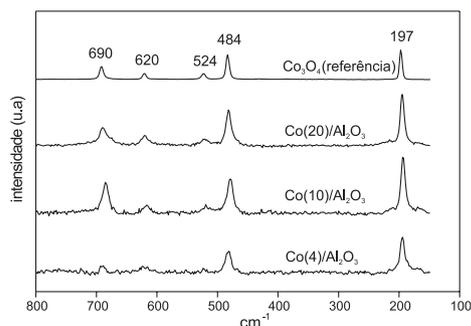


Figura 2. Espectros de Raman para alumina, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e catalisadores Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinados a 650 °C por 5 h

Os perfis de redução à temperatura programada dos catalisadores são apresentados na Figura 3 e mostram bandas de consumo de hidrogênio, resultantes da superposição de picos de redução que, ao serem decompostos, fornecem informações sobre o número de fases redutíveis presentes, bem como sobre a estabilidade térmica destas. Estes resultados mostram, inicialmente, que o tratamento térmico usado foi capaz de decompor todo o nitrato proveniente do sal precursor, pois não se observa a existência de picos em temperaturas menores que 300 °C<sup>11</sup>. Nesta figura, os catalisadores Co(10)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Co(20)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, apresentam picos que correspondem a três fases redutíveis: o primeiro, com início em 350 °C, refere-se à redução dos cristaltos Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; o segundo em 500 °C e é referente à redução de espécies Co<sup>+3</sup>, enquanto o terceiro, a 650 °C, está relacionado com a redução de espécies Co<sup>+2</sup>. Ambas as espécies Co<sup>+3</sup> e Co<sup>+2</sup> estão estabilizadas por interação com a alumina. Segundo Arnoldy e Moulijn<sup>11</sup> estas espécies podem ser Co<sub>3</sub>AlO<sub>6</sub> (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AlO<sub>2</sub>) e CoO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, respectivamente. A alumina não apresentou picos de redução.

Para o catalisador Co(4)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pode-se observar a presença de apenas duas fases redutíveis, com redução iniciando-se em 400 °C,

referente à redução de espécies Co<sup>+3</sup> e outra à 600 °C, relacionada com a redução de espécies Co<sup>+2</sup>, ambas interagidas com a alumina, indicando que o baixo teor de cobalto não levou à formação de cristaltos Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dispersos sobre o suporte. O aumento no teor de cobalto, por sua vez, levou a um maior consumo de hidrogênio no processo de redução, resultando em razões molares H<sub>2</sub>/Co entre 1,25 e 1,44 para os catalisadores Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Estes resultados confirmam, juntamente com os de DRX e Raman, a presença da fase Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> que, teoricamente, apresenta relação H<sub>2</sub>/Co entre 1,0 e 1,5.

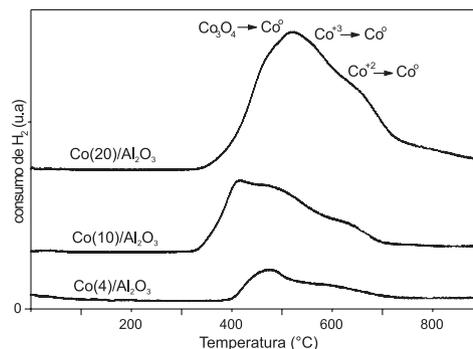


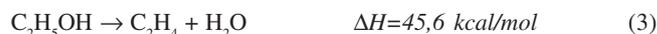
Figura 3. Perfis de RTP dos catalisadores Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinados a 650 °C por 5 h

### Ensaios catalíticos

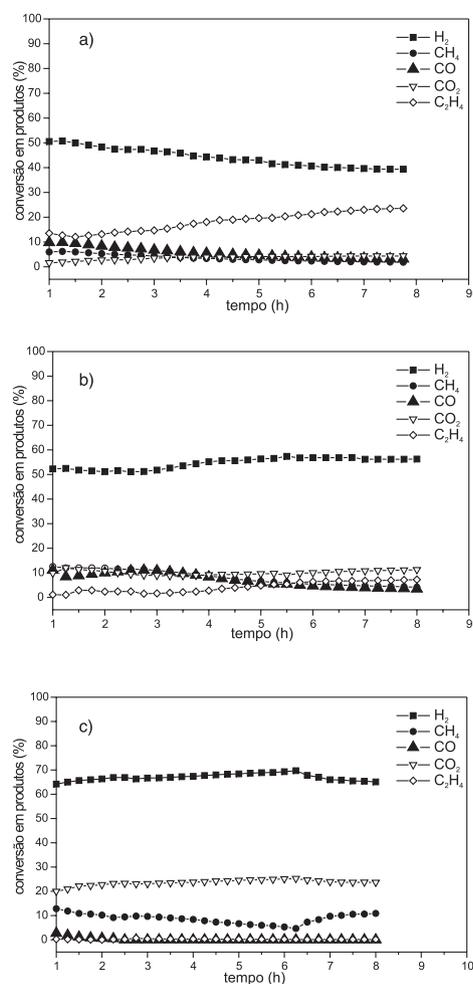
Na Figura 4 estão apresentadas as conversões em produtos gasosos em função do tempo de reação, para os ensaios catalíticos de reforma a vapor do etanol sobre os catalisadores de cobalto. Os testes foram realizados a 400 °C, com razão de alimentação molar água/etanol estequiométrica (considerando reforma + deslocamento gás-água) de 3:1. A conversão média de etanol em produtos, após 8 h de reação, foi de 47,5, 74,3 e 99,2%, para os catalisadores com 4, 10 e 20% de cobalto, respectivamente.

Os resultados da Figura 4 mostram que o catalisador Co(4)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura 4a), que é o de menor recobrimento metálico sobre a superfície do suporte, apresenta inicialmente produção de 50% H<sub>2</sub> e 14% C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, evidenciando que está ocorrendo reação de reforma nos sítios metálicos do catalisador (reação 1) e reação de desidratação nos sítios ácidos da alumina (reação 3). No decorrer do tempo, devido à obstrução dos sítios metálicos pela deposição de coque, observa-se queda no rendimento da reação de reforma com o conseqüente favorecimento da reação de desidratação do etanol sobre o suporte.

Os resultados do teste catalítico para a amostra Co(10)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> estão apresentados na Figura 4b. Inicialmente, se observa a existência uma pequena fração de eteno nos produtos (2%), resultante da desidratação de etanol, evidenciando cobertura incompleta da alumina pelo cobalto. A reforma (reação 1) ocorre com produção de aproximadamente 52% de hidrogênio, 11% de CO e 10% de CO<sub>2</sub>. Após 3 h de reação, observa-se um aumento na produção de hidrogênio, o que pode sugerir a ocorrência da reação de deslocamento gás-água (reação 2), pois neste mesmo período houve uma queda na produção de CO de 11 para 4%. Um pequeno aumento na produção de eteno é observada no decorrer da reação, que pode ser devido à deposição de coque sobre os sítios metálicos, favorecendo a reação sobre os sítios ácidos, ainda remanescentes, da alumina (reação 3).



Os resultados referentes ao catalisador Co(20)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Figura 4-c, mostram que o alto teor metálico acarretou em recobrimento



**Figura 4.** Conversão em produtos gasosos dos ensaios reacionais com os catalisadores: (a) Co(4)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (b) Co(10)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e (c) Co(20)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; W/F = 0,16 g.s/cm<sup>3</sup>

praticamente total da superfície da alumina, não mais ocorrendo a reação de desidratação do etanol em seus sítios ácidos, pois apenas traços de eteno ainda estão presentes nos resultados das análises cromatográficas. Observa-se, também, que este catalisador promove a reação de reforma a vapor combinada com a reação de deslocamento gás-água. Este comportamento é indicado pelo baixo teor de CO presente nos efluentes do reator e, conseqüentemente, pela maior produção de H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>. Após 6 h de reação, devido à deposição de coque ocorre, juntamente com a reforma, a reação de metanação (reação 4). O resultado desta combinação é observado na Figura 4c na qual se percebe queda na produção de H<sub>2</sub> e aumento na produção de metano.



As análises dos efluentes líquidos mostraram, além de água não consumida na reação de reforma, a presença de pequenas quantidades de éter e acetaldeído, para os catalisadores com menores teores metálicos, confirmando serem ambos sub-produtos deste processo, quando a atividade catalítica do suporte ainda é relevante.

Na Tabela 2 estão apresentados os resultados das análises da deposição de coque, investigadas após 8 h de reação de reforma a

vapor do etanol a 400 °C, sobre os catalisadores de cobalto. Observa-se que o aumento da massa de cobalto no catalisador acarretou em maior deposição de coque em sua superfície. A presença deste agente de desativação indica que, embora o catalisador de cobalto suportado em alumina se mostre ativo e apresente, principalmente com o catalisador com maior carga de metal, baixo teor de CO na corrente de produtos, fator este determinante para sua aplicação na geração de hidrogênio para células a combustível, ainda é necessária a busca de aditivos e dopantes para incrementar sua estabilidade, na temperatura de reação utilizada neste trabalho. Estes resultados apontam, portanto, a direção para novos trabalhos de investigação, visando o desenvolvimento de catalisadores ativos, seletivos e estáveis para a reforma a vapor do etanol.

**Tabela 2.** Deposição de coque sobre os catalisadores de cobalto após 8 h de reação de reforma a vapor de etanol a 400 °C com W/F = 0,16 g.s/cm<sup>3</sup>

Catalisador	Deposição de coque (%/m h <sup>3</sup> )
Co(4)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,1
Co(10)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,6
Co(20)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,0

## CONCLUSÕES

O método de preparação utilizado resultou na síntese da fase Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e de espécies Co<sup>+3</sup> e Co<sup>+2</sup> estabilizadas pelo suporte, pela formação de Co<sub>3</sub>AlO<sub>6</sub> (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-AlO<sub>2</sub>) e CoO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Os resultados de DRX mostraram que o teor de cobalto interferiu no tamanho de cristal e na organização da estrutura cristalina. Além disso, maiores coberturas provocaram mudanças de seletividade do catalisador, com decréscimo de reações catalisadas pelo suporte. A produção de hidrogênio ficou entre 50 e 70% e a de CO entre 10 e valores menores que 1%. O maior recobrimento metálico da superfície da alumina conduziu a uma menor produção de eteno e CO, influenciando significativamente no mecanismo de reação e na composição molar dos produtos gasosos.

## AGRADECIMENTOS

R. K.S. Santos agradece ao CNPq pela bolsa de mestrado e M. S. Batista agradece à FAPESP pela bolsa de pós-doutorado. Os autores são gratos ao Grupo de Física Aplicada da UNICAMP pelas análises de espectroscopia Raman.

## REFERÊNCIAS

- Peña, M. A.; Fierro, J. P.; *Appl. Catal.* **1996**, *144*, 7.
- Breen, J. P.; Ross, J. H. R.; *Catal Today* **1999**, *51*, 521.
- Takesawa, N.; Iwasa, N.; *Catal. Today* **1997**, *36*, 45.
- Haga, F.; Nakajima, T.; Yamashita, T.; Mishima, S.; *Catal. Lett.* **1997**, *48*, 223.
- Vasudeva, K.; Mitra, N.; Umasankar, P.; Dhingra, S. C.; *Int. J. Hydrogen Energy* **1991**, *2*, 13.
- Cavallaro, S.; Freni, S.; *Int. J. Hydrogen Energy* **1996**, *21*, 465.
- Mariño, F.; Boveri, M.; Baronetti, G.; Laborde, M.; *Int. J. Hydrogen Energy* **2001**, *26*, 665.
- Cavallaro, S.; *Energy Fuels* **2000**, *14*, 1195.
- Power Diffraction File*, JCPDS, 1994.
- Jongsomjit, B.; Goodwin, J. G.; *Catal. Today* **2002**, *77*, 191.
- Arnoldy, P.; Mouljin, J. A.; *J. Catal.* **1984**, *93*, 38.