

EFEITO DO CROMO NAS PROPRIEDADES CATALÍTICAS DA MCM-41

Alcineia Conceição Oliveira e Maria do Carmo Rangel*

Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Campus Universitário de Ondina, 40170-290 Salvador - Bahia, Brasil

José Luís Garcia Fierro

Instituto de Catalisis y Petroleoquímica, Campus UAM, Cantoblanco. 28049 CSIC, Madrid, Espanha

Patrício Reyes e Marcelo Oportus

Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción, Casilla 3-C, Concepción, Chile

Recebido em 5/1/04; aceito em 11/8/04; publicado na web em 12/11/04

THE EFFECT OF CHROMIUM ON THE CATALYTIC PROPERTIES OF MCM-41. The effect of chromium on the catalytic properties of MCM-41 was evaluated in order to develop new catalysts for the trimethylbenzene transalkylation with benzene to produce ethylbenzene, a high-value aromatic in the industry. It was found that chromium decreases the specific surface area but increases the acidity, turning MCM-41 into an active and selective catalyst for ethylbenzene and toluene production. The coke produced on the catalyst is hydrogenated and mainly located outside the pores and thus can be easily removed. The catalyst is more active and selective than mordenite, a commercial catalyst, and thus more promising for commercial applications.

Keywords: mesoporous materials; ethylbenzene; transalkylation.

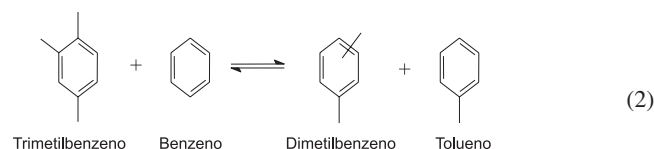
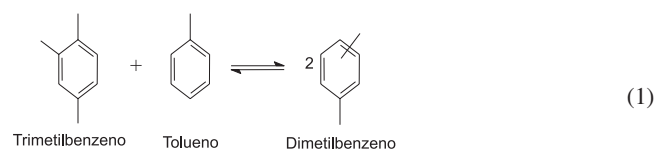
INTRODUÇÃO

O etilbenzeno é um intermediário químico de alto valor comercial, utilizado extensivamente nas indústrias química, petroquímica e farmacêutica, em diferentes aplicações, tais como solvente na fabricação de tintas e vernizes e como precursor de diversos outros produtos^{1,2}. O seu maior emprego, entretanto, é na manufatura do monômero estireno, um outro importante intermediário químico usado na produção de polímeros, resinas e borrachas sintéticas². A produção mundial de etilbenzeno é estimada como 23 milhões de t/ano, com cerca de 90% sendo empregada diretamente na síntese do estireno¹.

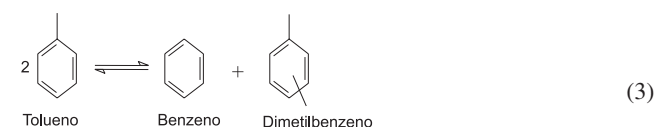
As rotas sintéticas mais comuns na produção de etilbenzeno são a alquilação do benzeno com polipropileno ou etileno, a alquilação do tolueno com metanol, a transalquilação de dietilbenzeno com benzeno, o desproporcionamento e transalquilação do tolueno, e a transalquilação de trietilbenzeno com benzeno². Entre esses, os processos de alquilação são os mais utilizados industrialmente. Cerca de 40% das plantas industriais de etilbenzeno, em nível mundial, emprega o processo de alquilação de Friedel-Crafts, baseado em catalisadores à base de cloreto de alumínio, implementado comercialmente na década de 50¹. Entretanto, nos últimos vinte anos, os custos operacionais associados à corrosividade do cloreto de alumínio e os problemas de manuseio e descarte desse catalisador motivaram os fabricantes a buscarem processos alternativos, empregando catalisadores ácidos sólidos^{1,3-5}. As vantagens desses materiais, em relação aos ácidos líquidos, são a diminuição do risco de corrosão e a eliminação de problemas ambientais⁶. Entre os diversos catalisadores estudados, as zeólitas mostraram-se como os mais promissores, sendo empregadas em vários processos industriais, tais como aqueles implantados pelas empresas Mobil-Badger e Lummus-UOP, denominados de EbMax ("Ethylbenzene Production and Maximization") e Lummus-UOP ("Lummus UOP and Mobil Process Xylene and Ethylbenzene Production from Toluene-PXPLUS"), respectivamente.

te². Estes sistemas apresentam as vantagens de serem facilmente manuseados e poderem ser empregados em processos simples e versáteis, permitindo uma fácil regeneração do catalisador e a eliminação de problemas como a corrosão e os riscos ambientais^{2,5}. Dessa forma, vários novos catalisadores, assim como diversos processos alternativos, foram propostos para plantas industriais baseadas em reações de transalquilação^{1,3,7,8}.

A transalquilação é um processo de conversão de compostos aromáticos, por reações de transferência de grupos alquílicos, através do mecanismo de formação de íons carbônio, como mostram as Equações 1 e 2^{1,5,7,8}.



As reações de transalquilação ocorrem, normalmente, em paralelo com a de desproporcionamento, representada pela Equação 3¹.



Essas reações ocorrem em presença de hidrogênio e são catalisadas por diversos materiais, tais como óxidos inorgânicos e zeólitas^{1,5,7,8}. Estes últimos são os mais empregados devido às suas características texturais, que facilitam o acesso dos reagentes aos poros, além da

*e-mail: mcarmov@ufba.br

seletividade de forma, que aumenta o rendimento do processo. Apesar dessas vantagens, esses catalisadores desativam rapidamente por depósito de coque, que obstrui os canais do sólido, impedindo o acesso dos reagentes aos sítios ativos^{5,9}. Dessa forma, existe a demanda pela pesquisa de materiais com características texturais que os tornem mais resistentes à desativação por depósito de coque.

Considerando estes aspectos, neste trabalho foi avaliado o efeito do cromo nas propriedades catalíticas de materiais mesoporosos do tipo MCM-41, visando o desenvolvimento de catalisadores com elevada área superficial específica e que apresentem maior resistência à desativação por depósito de coque, na transalquilação do benzeno com trimetilbenzeno.

Os materiais mesoporosos do tipo MCM-41 são conhecidos pela sua peculiar estrutura porosa altamente ordenada, que lhes confere elevada área superficial específica^{10,11}. Essa propriedade, aliada à alta estabilidade hidrotérmica, torna esses sólidos suportes e catalisadores potenciais para várias aplicações¹²⁻¹⁴. A incorporação de heteroátomos nas paredes da MCM-41 permite o controle de suas características, viabilizando a obtenção de materiais com propriedades pré-estabelecidas. Por exemplo, a incorporação de íons metálicos multivalentes na estrutura leva à formação de catalisadores mesoporosos com propriedades redox ou ácido-base, em função da natureza do metal¹⁵⁻¹⁷. A geração da acidez nesses sistemas é especialmente importante, no que se refere às aplicações catalíticas. Dessa forma, diversos metais, tais como alumínio, gálio, ferro, cromo e outros, foram incorporados nas paredes da MCM-41 de modo a gerar acidez no sólido^{12,18-22}. No presente trabalho, o cromo foi incorporado à MCM-41, tornando-a potencialmente ativo nas reações de transalquilação.

PARTE EXPERIMENTAL

A amostra de MCM-41 foi obtida pelo método descrito por Corma *et al.*, com algumas modificações²³. Numa primeira etapa, 12 mL de uma solução 25% de hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH) foram adicionados a uma suspensão contendo uma mistura equimolar de sílica Aerosil 200 (3,3 g) e metassilicato de sódio (4,6 g). Em seguida, adicionou-se 8,5 g de brometo de hexadecil trimetilamônio (CTMABr) disperso em 32 mL de água. O pH final foi 8-9. O gel produzido foi envelhecido por 2 h, sob agitação, e mantido em uma autoclave sob pressão hidrostática em mufla a 140 °C, por 20 h. Em seguida, a amostra foi lavada com água até pH=7, centrifugada e seca a 90 °C, por 12 h. O material foi calcinado a 550 °C sob fluxo de nitrogênio por 1 h, e sob fluxo de ar, por 7 h. A amostra contendo cromo (CrMCM-41) foi preparada pelo mesmo método, adicionando-se uma solução de 3,35 g de nitrato de cromo em 12 mL de água, após a adição da solução de CTMABr.

Os sólidos obtidos foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR), análise química (ICP/OES), análise térmica (DTA, TG), isotermas de adsorção de nitrogênio, difração de raios X (DRX), dessorção termoprogramada de amônia (TPD) e espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS). Os catalisadores foram avaliados na transalquilação do trimetilbenzeno com benzeno, empregando-se um teste microcatalítico operando a 470 °C e 1 atm. Após o teste catalítico, as amostras foram caracterizadas por análise química e XPS. O coque formado sobre os catalisadores, durante a reação, foi analisado determinando-se o teor de carbono nas amostras e acompanhando-se a sua queima, por DTA, sob fluxo de ar.

A concentração de cromo nos sólidos foi determinada usando-se um espectrômetro de emissão em plasma indutivamente acoplado (ICP/OES) Arl modelo 3410 mini-tocha. Na preparação das amostras, 0,1 g do sólido foi dissolvido em 10 mL de ácido fluorídrico concentrado e aquecido em banho de areia, a 200 °C. A solução foi

evaporada até à secura e, em seguida, adicionou-se 3,4 mL de ácido clorídrico e 10 mL de água a esse sistema. O teor de carbono nas amostras foi determinado utilizando-se um analisador elementar Carlo Erba modelo EA112 e cerca de 0,15 g da amostra previamente seca, por 12 h. O sólido foi colocado numa cápsula de estanho, que foi introduzida num tubo de quartzo a 900 °C, ocorrendo a combustão, sob atmosfera de oxigênio. O composto volátil formado passou por uma coluna cromatográfica Porapak (2x5 mm), sendo detectado por um condutor de condutividade térmica a 65 °C.

Os experimentos de difração de raios X foram conduzidos em um aparelho Shimadzu, modelo XRD-6000, usando-se radiação CuK α , gerada a 30 kV e 30 mA, com filtro de níquel. Os espectros de FTIR foram obtidos na faixa de onda de 4000 a 400 cm⁻¹, em um aparelho Jasco modelo Valor-III, usando pastilhas de brometo de potássio.

Os termogramas de análise térmica diferencial (DTA) e termogravimetria (TG) foram obtidos com os precursores dos catalisadores, em um aparelho Mettler Toledo TG/DTA 50. A amostra (5 mg) foi aquecida a uma velocidade de 10 °C/min, sob fluxo de nitrogênio, desde a temperatura ambiente até 1000 °C. A natureza do coque formado, sobre os catalisadores, foi estudada conduzindo-se a análise térmica (DTA) dos catalisadores usados no teste catalítico, nas mesmas condições descritas, porém substituindo-se o nitrogênio pelo ar.

As características texturais dos catalisadores (porosidade, volume e distribuição de poros, área superficial específica) foram determinadas através de isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio, utilizando-se um equipamento Autosorb-1C da Quantachrome.

A acidez dos sólidos foi medida através de dessorção termoprogramada de amônia, usando um aparelho Micromeritics modelo TPD/TPR 2900. Durante os experimentos, 0,7 g da amostra foi aquecida a 10 °C/min, sob fluxo de argônio (45 mL/min) por 30 min, para remover a umidade do sólido. Em seguida, foram injetados pulsos de amônia, até se atingir a saturação. A amostra foi, então, resfriada até à temperatura ambiente e novamente aquecida a 10 °C/min, para promover a dessorção da amônia.

Os experimentos de XPS foram conduzidos em um espectrômetro VG ESCALAB 200R com uma fonte de radiação de raios X MgK α (hv = 1253,6 eV) e um analisador de elétrons hemisférico. As amostras, em forma de pó, foram prensadas em pequenos cilindros de aço inoxidável e montadas num manipulador que permitia a transferência da câmara de preparação para o espectrômetro. Antes das análises, os sólidos foram desgaseificados (0-9 mbar) a 500 °C, por 1 h. O pico Al2p (Energia de ligação= 74,5 eV) foi usado como referência interna. Em todos os casos, essa referência esteve em boa concordância com a energia de ligação do pico do C1s, oriundo de contaminação, a 284,9 eV. Isto forneceu uma precisão de + 0,1 eV.

Na avaliação dos catalisadores, a amostra (0,5 g) foi acondicionada em um reator tubular de aço inox, que foi aquecido a 350 °C, sob fluxo de nitrogênio (40 ml/min) durante 2 h, para eliminação da umidade e outras impurezas. Em seguida, o sistema foi aquecido a 470 °C e alimentado, simultaneamente, com uma corrente de hidrogênio e uma outra contendo 98% de benzeno e 2% de trimetilbenzeno. Empregou-se uma razão molar hidrogênio/hidrocarboneto de 4, e uma velocidade espacial horária mássica (WHSV) de 1 h⁻¹. Os produtos da reação foram analisados por um cromatógrafo Trace GC da Thermofinnigan, munido de uma coluna capilar de metilsilicone e um detector de ionização e condutividade térmica. Uma amostra do catalisador comercial, à base da zeólita mordenita, foi testada nas mesmas condições reacionais, para fins de comparação.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os espectros de FTIR das amostras, antes da calcinação, mostraram uma banda de absorção larga em 3400 cm⁻¹, correspondente ao

estiramento da ligação OH da água²⁴. Na região de 2921 e 2851 cm^{-1} , o espectro apresentou bandas relativas ao estiramento C-H de grupos CH_2 e CH_3 do agente direcionador de estrutura²⁵. Em 1653 cm^{-1} e 1400 cm^{-1} , observaram-se bandas de deformação da ligação OH da água e da ligação C-H de grupos CH_2 do direcionador de estrutura, respectivamente^{24,25}. Na região de 1400 a 700 cm^{-1} , notou-se uma banda devido a vibrações fundamentais da rede, em concordância com dados da literatura²⁵. Após a calcinação a 550 $^{\circ}\text{C}$, as bandas relativas ao agente direcionador desapareceram, indicando que o processo de calcinação foi eficiente na remoção desse composto. A Figura 1 mostra os espectros de FTIR da amostra contendo cromo, antes e após a calcinação.

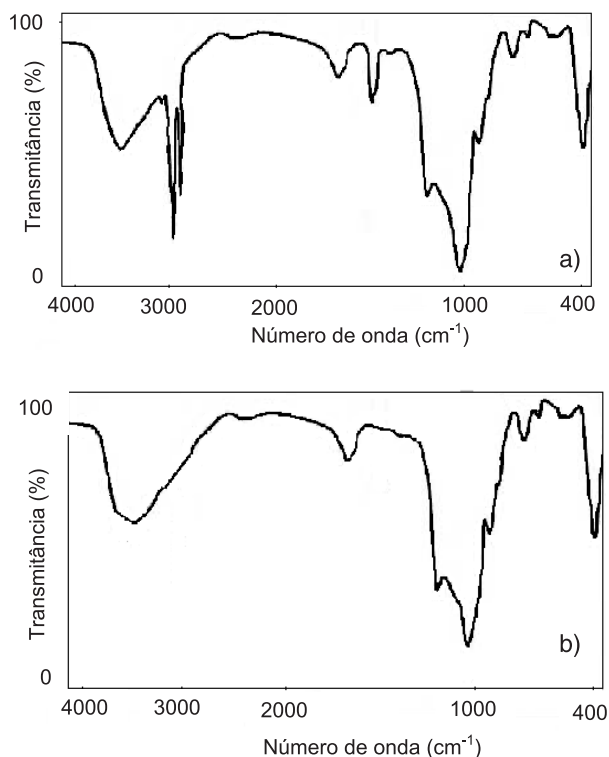


Figura 1. Espectros de FTIR da Amostra CrMCM-41 (a) antes e (b) após a calcinação

A remoção do agente direcionador foi, também, acompanhada pelos termogramas de análise térmica, como ilustra a Figura 2. As curvas de DTA mostraram um pico endotérmico em 200 $^{\circ}\text{C}$, relacionado à saída de materiais voláteis adsorvidos no sólido, que foi confirmada pelos experimentos de TG que apresentaram uma perda de massa nesta faixa de temperatura. As curvas de DTA também mostraram um pico exotérmico em torno de 300 $^{\circ}\text{C}$, devido à saída do direcionador de estrutura. Não foi observado nenhum evento térmico em temperaturas superiores a 500 $^{\circ}\text{C}$, indicando que as amostras são estáveis nesta faixa de temperatura. Estes resultados mostraram que a calcinação foi eficiente na remoção do direcionador de estrutura nos canais hexagonais da MCM-41.

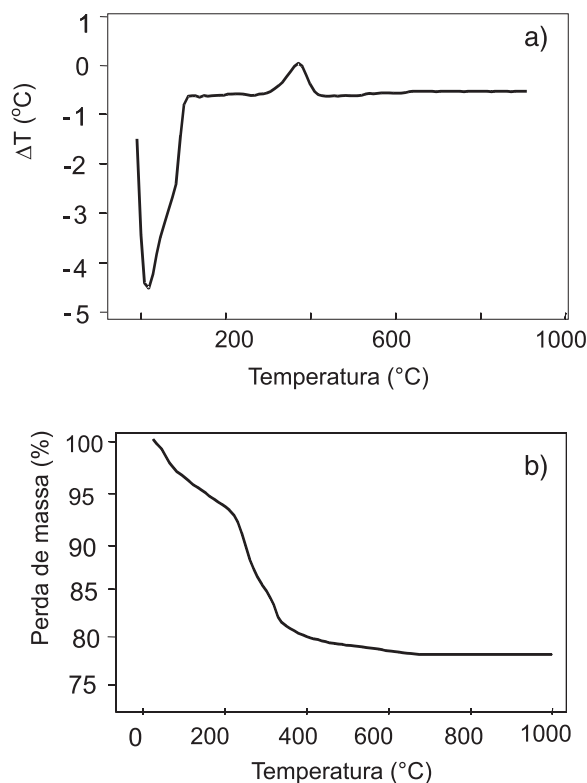


Figura 2. Termogramas de (a) análise térmica diferencial, DTA e (b) análise termogravimétrica, TG, da Amostra CrMCM-41

Os resultados de análise química (ICP-OES), mostrados na Tabela 1, indicaram que o método de preparação empregado permitiu incorporar a quantidade desejada de cromo ao sólido, uma vez que houve uma incorporação de 100% do cromo adicionado. Os difratogramas de raios X (Figura 3) mostraram que a presença do cromo não causou o colapso da estrutura; antes e após a adição do cromo, foram observados picos a $2\theta = 2,1, 3,6$ e $4,3$, que são típicos dos arranjos hexagonais da MCM-41²⁶.

Após o teste catalítico, o material apresentou um teor mais baixo de cromo, indicando que houve uma perda desse metal durante a reação; é provável que esta parte removida corresponda ao cromo situado fora da parede, de fácil remoção²⁷. Por outro lado, os resultados de XPS mostraram que a razão atômica Cr/Si na superfície é mais alta nos catalisadores usados, indicando que houve migração do cromo para a superfície durante a reação. Esses resultados são mostrados na Tabela 1.

Todos os sólidos mostraram uma isoterma do tipo IV, típica de materiais mesoporosos, como ilustrada na Figura 4. A curva apresentou uma inflexão acentuada e um "loop" largo de histerese, indicando uma distribuição não-uniforme de poros. Observou-se, também, um Joelho em $0,6287 < P/P_0 < 1,000$ devido à condensação capilar no preenchimento dos mesoporos²⁸.

As características texturais dos catalisadores novos são mostradas na Tabela 1. Nota-se que a incorporação do cromo levou a uma

Tabela 1. Teor de cromo e composição superficial dos catalisadores antes e após o teste catalítico, área superficial específica (Sg) e volume dos mesoporos dos catalisadores antes do teste catalítico

Amostra	% Cr ($\pm 0,05$)		Cr/Si na superfície		Sg ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Volume de mesoporos ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
	Antes	Após	Antes	Após		
MCM-41	—	—	—	—	1653	0,37
CrMCM-41	1,60	0,52	0,070	0,112	1192	0,29

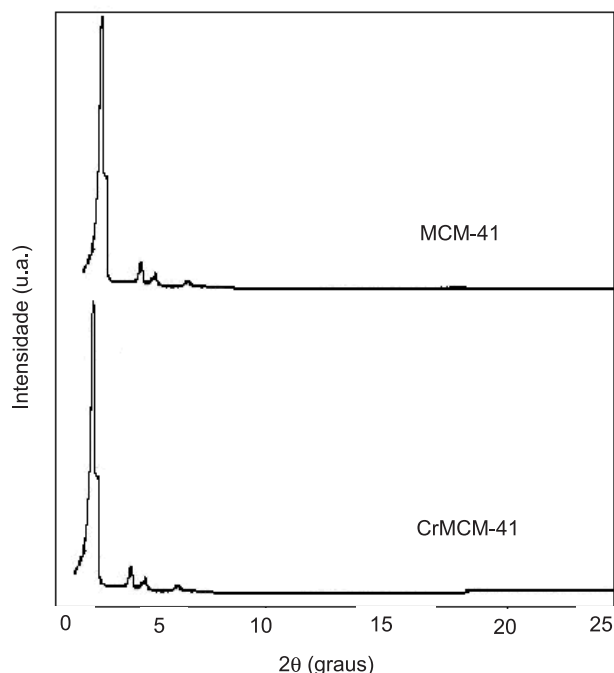


Figura 3. Difratomogramas de raios X das amostras obtidas

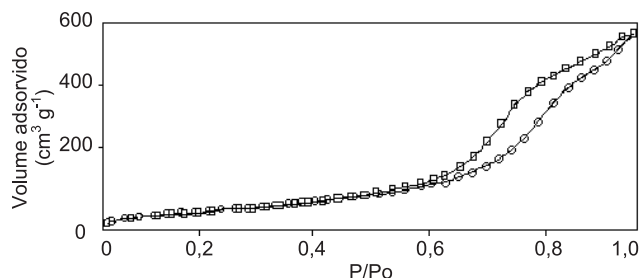


Figura 4. Isotherma de adsorção/dessorção de nitrogênio da Amostra CrMCM-41

diminuição da área superficial específica da MCM-41 e do volume de mesoporos.

A Tabela 2 mostra os resultados de atividade e seletividade dos catalisadores na transalquilação do trimetilbenzeno com benzeno, assim como os valores de acidez dos sólidos. Nota-se que a Amostra MCM-41 não foi ativa, provavelmente devido à sua baixa acidez; estudos anteriores mostraram que a reação se processa sobre os sítios ácidos moderados⁵. Por outro lado, o catalisador contendo cromo conduziu a uma conversão elevada, superior àquela apresentada por uma amostra de mordenita comercial, indicando que esse sólido é promissor para uma aplicação comercial. A Figura 5 mostra a curva de conversão em função do tempo, obtida com os catalisadores na transalquilação do trimetilbenzeno com benzeno. Observou-se uma queda na conversão, durante os primeiros 14000 s de reação, após os quais o sistema alcançou valores estacionários. Esta diminuição inicial pode ser atribuída à desativação do catalisador, devido à formação de coque, quantificado através do teor de carbono (1,77%). A natureza do coque formado foi estudada a partir do termograma de DTA do catalisador usado (Figura 6), que mostrou duas zonas de queima. A primeira, a cerca de 340 °C, é atribuída à queima do coque leve (formado por compostos hidrogenados) e situado fora dos poros e a outra, na faixa de 500 a 800 °C, está relacionada à queima do coque situado dentro dos poros e difícil de queimar²⁹. Nota-se que a

primeira zona corresponde a um pico intenso e largo, enquanto a segunda corresponde a um ombro, mostrando que a maior parte do coque é leve e fácil de queimar.

Tabela 2: Conversão (Conv.), seletividade a etilbenzeno (Se), seletividade a tolueno (St) dos catalisadores na transalquilação do trimetilbenzeno com benzeno e valores de acidez e de coque nos catalisadores

Amostra	Conv. (%)	Se (%)	St (%)	Acidez (mol NH ₃ ads. g ⁻¹)	C (%)
MCM-41	0,0	0,0	0,0	0,01	0,00
CrMCM-41	12,0	30,3	30,3	6,32	1,77
Mordenita	10,0	8,0	15,0	—	—

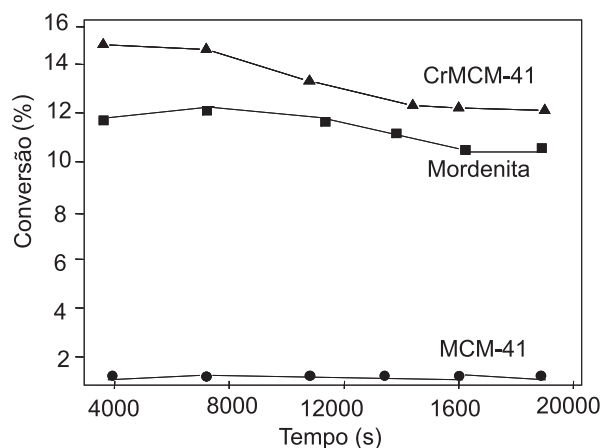


Figura 5. Conversão em função do tempo, obtida com os catalisadores na transalquilação do trimetilbenzeno com benzeno

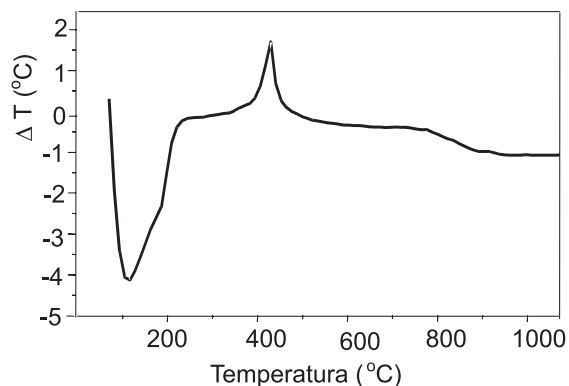


Figura 6. Termograma de DTA dos catalisadores após a reação, obtidos sob fluxo de ar

A Amostra CrMCM-41 mostrou os mesmos valores de seletividade, em relação ao etilbenzeno e ao tolueno, que foram superiores àqueles mostrados pela mordenita (Tabela 2). A Figura 7 mostra que esses valores permanecem estáveis, ao longo da reação.

Esses resultados mostraram que o catalisador do tipo CrMCM-41 é promissor para a reação de transalquilação do trimetilbenzeno com benzeno, para produzir etilbenzeno e tolueno, com a vantagem de possuir área superficial específica elevada e produzir baixa quantidade de coque, situado principalmente fora dos poros e fácil de queimar.

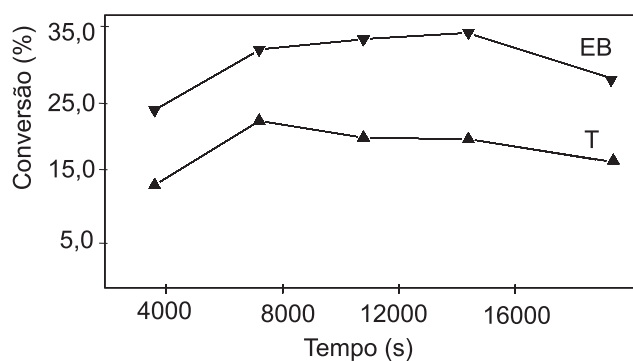


Figura 7. Seletividade a etilbenzeno e a tolueno em função do tempo, obtida com os catalisadores na transalquilação do trimetilbenzeno com benzeno

CONCLUSÕES

A adição de cromo a materiais mesoporosos do tipo MCM-41 altera as suas propriedades texturais e catalíticas. O catalisador do tipo CrMCM-41 apresenta área superficial específica e volume de mesoporos mais baixos e acidez mais elevada, quando comparado à MCM-41. A acidez gerada pelo cromo confere atividade catalítica ao material mesoporoso, na transalquilação de trimetilbenzeno com benzeno e torna-o seletivo ao etilbenzeno e tolueno. Esse catalisador sofre uma leve desativação, no início da reação, devido ao depósito de coque, que todavia é de natureza hidrogenada e fácil de ser removido. A amostra obtida é mais ativa e seletiva que um catalisador comercial, à base de mordenita, indicando que o sólido é promissor para uma aplicação comercial.

AGRADECIMENTOS

A. C. Oliveira agradece ao CNPq pela bolsa de doutorado concedida. Este trabalho foi financiado pelo PADCT III/FINEP.

REFERÊNCIAS

- Degnan-Jr, T.F.; Smith, C. M.; Venkat, C. R.; *Appl.Catal.* **2001**, *221*, 283.
- Kirk, R. E.; Othmer, R. F.; *Encyclopedia of Chemical Technology*, ed. Wiley Interscience: New York, 1984, vol. 15.
- Al-Zahani, S. M.; Al-Kinany, M. C.; Al-Humaizi, K. I.; Al-Khowaiter, S. H.; *Chem. Eng. Process.* **2002**, *41*, 321.
- Dai, P. S. E.; *Catal. Today* **1995**, *26*, 3.
- Sulikowski, B.; Rachwalik, R.; *Appl. Catal.* **2003**, *256*, 173.
- Tsai, T. C.; Liu, B. S.; Wang, I.; *Appl.Catal.* **1999**, *181*, 355.
- Bandyopadhyay, R.; Singh, P. S.; Shaikh, R. A.; *Appl.Catal.* **1996**, *135*, 249.
- Dumitriu, E.; Hulea, V.; Kaliaguine, S.; Huang, M.; *Appl.Catal.* **1996**, *135*, 57.
- Guisnet, M.; Magnoux, P.; *Catal. Today* **1997**, *36*, 477.
- Corma, A.; Fornéz, V.; Navarro, M. T.; Pérez-Pariente, J.; *J. Catal.* **1994**, *148*, 569.
- Salmas, C. E.; Stathopoulos, V. N.; Pomonis, P. J.; Raijala, H.; Rosenholm, J. B.; Androutsopoulos, G. P.; *Appl. Catal., A* **2001**, *216*, 23.
- Das, T. K.; Chaudhari, K.; Nandan, E.; Chandwadkar, A. J.; Sudalai, A.; Ravidranathan, T.; Sivasanker, S.; *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 3631.
- Wu, C. N.; Tsai, T. S.; Liao, C. N.; Chao, K. J.; *Microporous Materials* **1996**, *7*, 173.
- Chen, L. Y.; Ping, Z.; Chuah, G. K.; Jaenicke, S.; Simon, G.; *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, *27*, 231.
- Romero, A. A.; Alba, M. D.; Klinowski, J.; *J. Phys. Chem.* **1998**, *102*, 123.
- Bagshaw, S. A.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1999**, 271.
- Luca, V.; MacLachlan, D. J.; Morgen, K.; *Chem. Mater.* **1997**, *23*, 2720.
- Okumura, K.; Nishigaki, K.; Niwa, M.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, *44*, 509.
- Takeguchi, T.; Kim, J. B.; Inui, T.; Cheuh, W. T.; Haller, G. L.; *J. Catal.* **1998**, *175*, 1.
- Sayari, A.; *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1840.
- Corma, A.; *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2373.
- Biz, S.; Ocelli, M. I.; *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1998**, *40*, 329.
- Corma, A.; Navarro, M. T.; Perez-Pariente, J.; Sanchez, F.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1984**, *84*, 69.
- Silverstein, R.; Basslerand, G. C.; Morrill, T. C.; *Spectrometry Identification of Organic Compounds*, Wiley: New York, 1979.
- Alba, M. D.; Luan, Z.; Klinowski, I. J.; *J. Phys. Chem.* **1994**, *100*, 2178.
- Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T. W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; McCullen, S. B.; Higgins, J. B.; Schlenker, J. L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834.
- Sakthivel, A.; Selvam, P.; *J. Catal.* **2002**, *211*, 134.
- Zhao, D.; Sun, J.; Li, J. Q.; Stucky, J. D.; *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 275.
- Domingues, S. M.; Britto, J. M.; Oliveira, A. S.; Valentini, A.; Reyes, P.; David, J. M.; Rangel, M. C.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2001**, *139*, 45.