

ΣΥΝΔΥΑΣΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΡΟΦΗΣΗΣ CO₂ ΣΕ ΚΑΤΑΛΥΤΗ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΜΕΘΑΝΟΛΗΣ ΜΕ TPD ΚΑΙ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ FTIR

Μ. Σμυρνιώτη^{1,2}, Θ. Ραμαντάνη³, Δ. Κονταρίδης³, Θ. Ιωαννίδης^{1,*}

¹Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας, Ινστιτούτο Επιστημών Χημικής Μηχανικής (ΙΤΕ/ΙΕΧΜΗ), Πάτρα, Ελλάδα

²Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα, Ελλάδα

³Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα, Ελλάδα

(*theo@iceht.forth.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η αλληλεπίδραση του CO₂ με έναν εμπορικό καταλύτη CuO/ZnO/Al₂O₃ (CZA) μελετήθηκε χρησιμοποιώντας την τεχνική CO₂-TPD και τη φασματοσκοπία FTIR. Η ρόφηση CO₂ στον CZA χαρακτηρίζεται από εκτεταμένη επιφανειακή ετερογένεια, όπως υποδεικνύεται από τη μορφή των προφίλ TPD ενώ η ρόφηση σε υψηλές θερμοκρασίες (200, 300 °C) οδηγεί στην ενεργοποίηση νέων καταστάσεων ρόφησης. Σύμφωνα με τα φάσματα in-situ FTIR, η ρόφηση CO₂ στον οξειδωμένο ή ανηγμένο καταλύτη σε θερμοκρασία περιβάλλοντος οδηγεί στο σχηματισμό πληθώρας ανθρακικών ειδών: διδοντικά όξινα ανθρακικά, διδοντικά και γεφυρωτικά ανθρακικά και πολυδοντικά ανθρακικά είδη, το σύνολο των οποίων εκροφάται πλήρως μέχρι τους 250 °C. Κατά τη ρόφηση σε υψηλές θερμοκρασίες (200, 300 °C) παρατηρείται ανάπτυξη των πολυδοντικών ανθρακικών ειδών ενώ η εκρόφηση τους δεν ολοκληρώνεται πριν από τους 300 °C για τον οξειδωμένο καταλύτη ενώ για τον ανηγμένο παραμένουν ροφημένα είδη μέχρι τους 400 °C.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Σε μια καταλυτική διεργασία, η ρόφηση αποτελεί σημαντικό βήμα, καθώς είναι απαραίτητη για την ενεργοποίηση των αντιδρώντων χημικών ειδών. Η τεχνική θερμοπρογραμματισμένης εκρόφησης (TPD) είναι μια ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνική μελέτης της αλληλεπίδρασης αερίων μορίων με την επιφάνεια στερεών καταλυτών. Ωστόσο, ο αριθμός των δημοσιεύσεων στις οποίες μελετάται η ρόφηση CO₂ σε καταλύτες σύνθεσης μεθανόλης είναι αρκετά περιορισμένος, ενώ το μεγαλύτερο μέρος των πειραμάτων CO₂-TPD αποσκοπεί στον προσδιορισμό των βασικών ιδιοτήτων των καταλυτικών επιφανειών. Οι *Keskitalo et al.* μελέτησαν την αλληλεπίδραση του CO₂ με καταλύτες Cu/ZrO₂ μέσω παλμικών πειραμάτων ρόφησης και TPD και ανέπτυξαν ένα κινητικό μοντέλο με τρεις τύπους θέσεων ρόφησης CO₂ με κινητική πρώτης τάξης για τη ρόφηση^[1]. Επίσης, το μοντέλο αποκάλυψε λογαριθμική εξάρτηση (τύπου Freundlich) της ενθαλπίας ρόφησης από το ποσοστό κάλυψης για το δεύτερο τύπο θέσεων ρόφησης, σε αντίθεση με τους άλλους δύο τύπους ρόφησης όπου δεν υπήρχε εξάρτηση από την κάλυψη. Οι *Witoon et al.* μελέτησαν την σχέση δομής-δραστικότητας σε καταλύτες Cu/ZrO₂ (άμορφης, τετραγωνικής και μονοκλινούς φάσης ZrO₂)^[2]. Σύμφωνα με τα προφίλ CO₂-TPD, όλοι οι καταλύτες παρουσίασαν μια ευρεία κορυφή, ξεκινώντας από τους 40°C και φθάνοντας έως τους 350°C, η οποία αποσυνελίχθηκε σε τρεις κορυφές τύπου Gauss, οι οποίες αντιστοιχούσαν σε τρία είδη θέσεων ρόφησης CO₂-ασθενείς, μέτριες και ισχυρές. Οι *Natesakhawat et al.* μελέτησαν τα χαρακτηριστικά ρόφησης και απενεργοποίησης καταλυτών Cu/ZnO σε διάφορα υποστρώματα (ZrO₂, Ga₂O₃, Y₂O₃) και κατέληξαν στην ύπαρξη πολλών τύπων θέσεων ρόφησης με διαφορετικές ενέργειες δέσμευσης. Επιπλέον, διεξήγαγαν συνδυαστικά πειράματα DRIFTS-TPD και απέδωσαν τις παρατηρούμενες ζώνες IR στο σχηματισμό μονοδοντικών και διδοντικών ανθρακικών ειδών τα οποία διασπώνταν πλήρως στους 200°C^[3].

Ο σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη της ρόφησης του CO₂ σε εμπορικό καταλύτη CuO/ZnO/Al₂O₃ (CZA) συνδυάζοντας την τεχνική CO₂-TPD και την φασματοσκοπία in situ-FTIR. Τα πειράματα CO₂-TPD διενεργήθηκαν ύστερα από έκθεση του καταλύτη, οξειδωμένου ή ανηγμένου, σε συνεχή ροή αερίου CO₂ μεταβάλλοντας τη μερική πίεση του αερίου και τη θερμοκρασία ρόφησης (25, 200 και 300 °C). Ο σχηματισμός ανθρακικών ειδών ύστερα από ρόφηση σε

θερμοκρασία περιβάλλοντος και σε υψηλές θερμοκρασίες (200, 300 °C) μελετήθηκε και με τη χρήση in-situ FTIR σε κελί DRIFTS.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Δυναμικά πειράματα CO₂-TPD

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε εμπορικός καταλύτης CuO/ZnO/Al₂O₃ (Alfa Aesar, 45776). Τα πειράματα TPD έλαβαν χώρα υπό ατμοσφαιρική πίεση σε σύστημα με αντιδραστήρα σταθερής κλίνης, αποτελούμενο από δύο ανεξάρτητες γραμμές αερίων, ενώ το ρεύμα εξόδου του αντιδραστήρα αναλυόταν από φασματογράφο μάζας (Omnistar/Pfeiffer Vacuum, Asslar, Germany). Πριν από κάθε ρόφηση CO₂, το δείγμα CZA (60 mg, 90 μm < d < 180 μm) κατεργαζόταν θερμικά (1% O₂/He, 30 cm³ min⁻¹, 25 (RT)-400 °C, ρυθμός=20 °C min⁻¹) ενώ στην περίπτωση των ανηγμένων δειγμάτων ακολουθούσε επιπλέον in situ-TPR (3% H₂/He, 30 cm³ min⁻¹, RT-250°C, ρυθμός=2°C min⁻¹ και παραμονή στους 250°C για 30 min). Ακολουθούσε ρόφηση CO₂ ρυθμίζοντας τις επιθυμητές συνθήκες κάθε φορά (0 < P_{CO2} ≤ 101,3 kPa, 30 cm³ min⁻¹, T_{ροφ.} = RT, 200, 300°C) μέχρι σταθεροποίησης των σημάτων στο φασματογράφο, ενώ στη συνέχεια ο αντιδραστήρας τροφοδοτείτο με He (30 cm³ min⁻¹) για την απομάκρυνση του φυσικώς ροφημένου CO₂ σε RT. Ακολούθως, λάμβανε χώρα TPD υπό ροή He (30 cm³ min⁻¹, RT-400 °C, ρυθμός= 5, 10, 20 ή 30 °C min⁻¹). Μετά τη ρόφηση CO₂ στους 200 και 300 °C, ακολούθησε ψύξη σε RT παρουσία CO₂.

Φασματοσκοπία in situ-FTIR

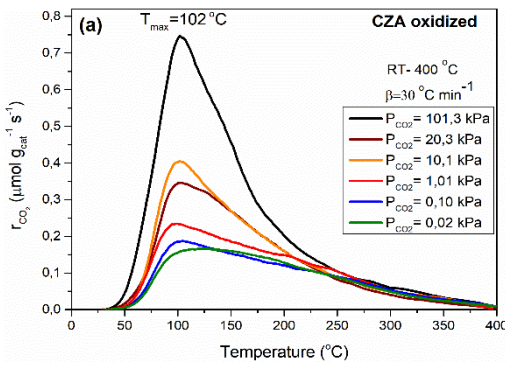
Τα πειράματα FTIR έλαβαν χώρα σε φασματόμετρο Nicolet 6700 εξοπλισμένο με κελί διάχυτης ανάκλασης (DRIFT cell, Spectra Tech), ανιχνευτή MCT και διαχωριστή δέσμης KBr. Η είσοδος του κελιού ήταν απευθείας συνδεδεμένη με ένα σύστημα ροής. Σε ένα τυπικό πείραμα, ο καταλύτης (d < 90 μm) θερμαινόταν μέχρι τους 400°C υπό ροή He (30 cm³ min⁻¹) για 1 h και ακολουθούσε ψύξη μέχρι την επιθυμητή θερμοκρασία (υπό ροή He). Για τον ανηγμένο καταλύτη, το δείγμα θερμαινόταν μέχρι τους 400°C υπό ροή He (30 cm³ min⁻¹) για 10 min, ακολουθούσε ψύξη στους 250°C υπό He και στη συνέχεια αναγωγή υπό ροή H₂ (13,7% H₂/He, 30 cm³ min⁻¹) στους 250°C για 60 min. Στη συνέχεια, το κελί τροφοδοτείτο με He για 10 min στους 400°C για απομάκρυνση του H₂ και ακολουθούσε ψύξη στην επιθυμητή θερμοκρασία υπό He. Κατά τη διάρκεια της ψύξης, συλλέγονταν τα φάσματα υποβάθρου στις θερμοκρασίες ενδιαφέροντος. Ακολούθως, εισαγόταν ροή CO₂ (16,7% CO₂/He, 30 cm³ min⁻¹) και συλλέγονταν φάσματα ύστερα από 2, 5, 10, 20 και 30 min υπό την ίδια ροή. Για τη μελέτη ρόφησης σε υψηλές θερμοκρασίες (200 και 300 °C), ακολουθούσε ψύξη από τη θερμοκρασία ρόφησης μέχρι τη θερμοκρασία περιβάλλοντος υπό συνεχή ροή CO₂ και τα φάσματα συλλέγονταν ύστερα από εξισορρόπηση για 10 min υπό τη ροή τροφοδοσίας. Μετά την καταγραφή των φασμάτων ρόφησης, στο κελί εισαγόταν He για την απομάκρυνση του φυσικώς ροφημένου CO₂ και συλλέγονταν φάσματα ύστερα από 2, 5, 10, 20 και 30 min υπό ροή He. Τέλος, λαμβάνονταν τα φάσματα εκρόφησης CO₂ (CO₂-TPD) υπό He σε εύρος θερμοκρασιών RT-400°C.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

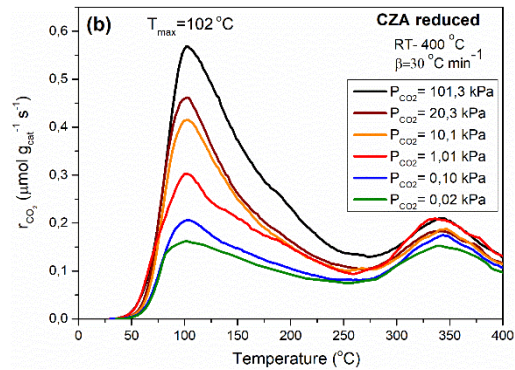
Πειράματα CO₂-TPD

Επίδραση μερικής πίεσης CO₂

Τα προφίλ CO₂-TPD για τον οξειδωμένο και τον ανηγμένο καταλύτη ύστερα από έκθεσή τους σε διάφορες μερικές πιέσεις CO₂ (0 < P_{CO2} < 101,3 kPa) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος παρουσιάζονται στα Σχήματα 1 και 2. Τα προφίλ CO₂-TPD για το οξειδωμένο δείγμα χαρακτηρίζονται από μία κύρια κορυφή με μέγιστο στους ~100°C ακολουθούμενη από μία ουρά έως τους 400°C (Σχήμα 1). Τα προφίλ για τον ανηγμένο CZA περιλαμβάνουν δύο κορυφές, μία στους 100°C και μία μικρότερη στους 350°C (Σχήμα 2). Ωστόσο, η δεύτερη κορυφή προκύπτει από εκρόφηση CO₂ που προϋπάρχει στην επιφάνεια του καταλύτη (διαπιστώθηκε κατά τη θερμική κατεργασία του ανηγμένου δείγματος υπό He) και όχι λόγω έκθεσης του δείγματος σε ατμόσφαιρα CO₂.



Σχήμα 1. Προφίλ TPD-CO₂ μετά από ρόφηση σε διάφορες μερικές πιέσεις CO₂ (P_{CO2}) για τον οξειδωμένο καταλύτη CZA.

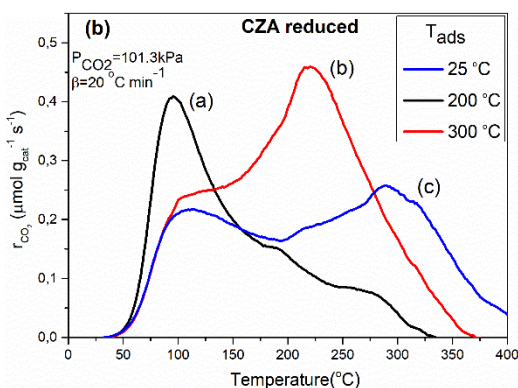


Σχήμα 2. Προφίλ TPD-CO₂ μετά από ρόφηση σε διάφορες μερικές πιέσεις CO₂ (P_{CO2}) για τον ανηγμένο καταλύτη CZA.

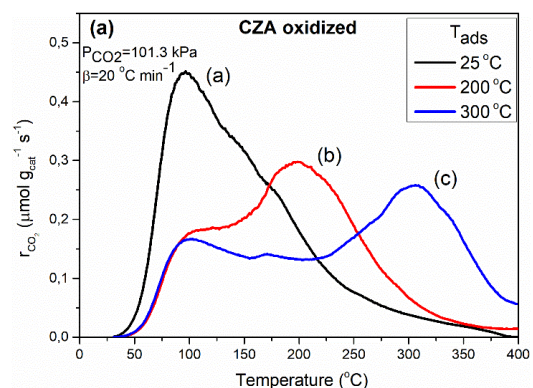
Συνεπώς, η ύπαρξη μίας ευρείας κορυφής από RT έως τους 400 °C στα προφίλ TPD, τόσο στον οξειδωμένο όσο και στον ανηγμένο καταλύτη υποδεικνύει την ύπαρξη εκτεταμένης επιφανειακής ετερογένειας για τη ρόφηση του CO₂. Η αύξηση της μερικής πίεσης CO₂ οδηγεί σε αύξηση της ασθενώς ροφημένης ποσότητας CO₂ (εκρόφηση σε T < 250 °C) ενώ ο σχηματισμός ισχυρά ροφημένου CO₂ (εκρόφηση σε T > 250 °C) δεν εξαρτάται από τη μερική πίεση του CO₂, όπως υποδεικνύεται από την ταύτιση των καμπυλών TPD σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 250 °C. Επίσης, συγκρίνοντας τις ροφημένες ποσότητες (σε RT), για τον οξειδωμένο και τον ανηγμένο CZA, εξάγεται το συμπέρασμα ότι η ικανότητα ρόφησης CO₂ δεν εξαρτάται σημαντικά από την οξειδωτική κατάσταση του δείγματος καθώς οι υπολογιζόμενες ποσότητες σε κάθε περίπτωση είναι παρόμοιες.

Επίδραση θερμοκρασίας ρόφησης

Η έκθεση του καταλύτη σε CO₂ σε υψηλές θερμοκρασίες (200 και 300 °C) αποκάλυψε την ενεργοποίηση νέων καταστάσεων ρόφησης, όπως υποδηλώνεται από την εμφάνιση νέων κορυφών εκρόφησης στα προφίλ TPD (Σχήματα 3 και 4). Πιο συγκεκριμένα, τα προφίλ TPD που έχουν προκύψει μετά τη ρόφηση σε υψηλές θερμοκρασίες (200 και 300 °C) εμφανίζουν δύο κορυφές εκρόφησης, μία στους ~100 °C και μία στους ~200 °C ή ~300 °C για θερμοκρασία ρόφησης 200 °C ή 300 °C, αντίστοιχα. Όταν η ρόφηση διεξάγεται σε υψηλές θερμοκρασίες παρατηρείται η δημιουργία ισχυρά δεσμευμένου CO₂ και η ταυτόχρονη ελάττωση του ασθενέστερα ροφημένου. Αξίζει να αναφερθεί, ότι η ροφητική ικανότητα του ανηγμένου δείγματος ύστερα από έκθεση σε CO₂ στους 200 °C είναι αυξημένη σε σύγκριση με τα υπόλοιπα δείγματα.



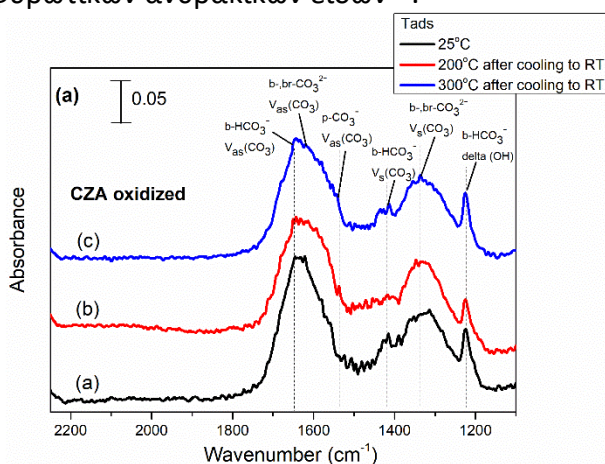
Σχήμα 3. Προφίλ CO₂-TPD ύστερα από ρόφηση στους (a) 25, (b) 200, (c) 300 °C για τον οξειδωμένο CZA.



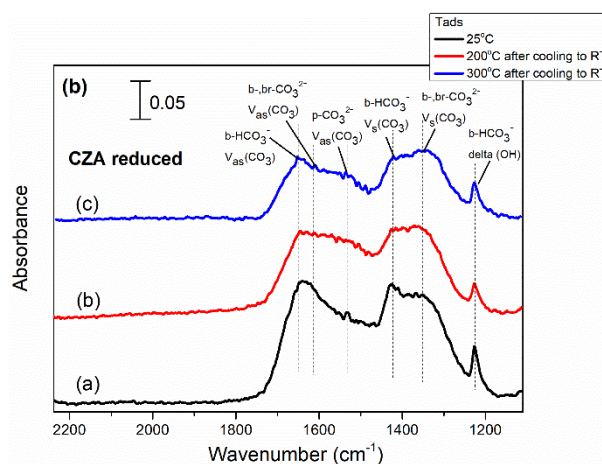
Σχήμα 4. Προφίλ CO₂-TPD ύστερα από ρόφηση στους (a) 25, (b) 200, (c) 300 °C για τον ανηγμένο CZA.

Ανίχνευση σχηματισμού ανθρακικών ειδών με *in situ*-FTIR

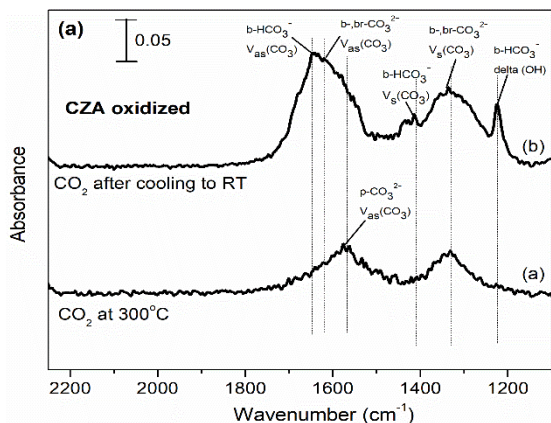
Τα φάσματα DRIFT που ελήφθησαν κατά τη ρόφηση CO₂ (P_{CO2}=16,7 kPa, 30 min) στους 25°C και ύστερα από ρόφηση στους 200°C και 300°C και εν συνεχεία ψύξη υπό ροή CO₂ μέχρι τη θερμοκρασία περιβάλλοντος για τον οξειδωμένο και ανηγμένο CZA παρουσιάζονται στα Σχήματα 5 και 6, αντίστοιχα. Συνοπτικά, στον οξειδωμένο CZA οι ζώνες απορρόφησης στα 1646, 1618, 1416, 1336 και 1224 cm⁻¹ μπορούν να αποδοθούν στις ν_{as}, ν_s και δ(OH) δονήσεις τάσης των διδοντικών όξινων ανθρακικών (1646, 1416 και 1224 cm⁻¹) και στις ν_{as}, ν_s δονήσεις τάσεις των διδοντικών και γεφυρωτικών ανθρακικών ειδών (1618 και 1336 cm⁻¹). Ομοίως, για το ανηγμένο δείγμα, ανιχνεύονται διδοντικά όξινα ανθρακικά, διδοντικά και γεφυρωτικά ανθρακικά, αλλά και πολυδοντικά ανθρακικά είδη (1531 cm⁻¹). Ύστερα από ρόφηση σε υψηλές θερμοκρασίες (200, 300°C) με επακόλουθη ψύξη υπό ροή CO₂ μέχρι τη θερμοκρασία περιβάλλοντος το σήμα στα 1531 cm⁻¹ ενισχύθηκε, ιδιαίτερα για το ανηγμένο δείγμα. Τα φάσματα FTIR που ελήφθησαν κατά τη ρόφηση σε υψηλές θερμοκρασίες (ενδεικτικά παρουσιάζεται η ρόφηση στους 300°C) και τα αντίστοιχα ύστερα από την ακόλουθη ψύξη εμφανίζονται στα Σχήματα 7 και 8. Κατά τη ρόφηση σε υψηλές θερμοκρασίες σχηματίζονται κυρίως πολυδοντικά, διδοντικά και γεφυρωτικά ανθρακικά είδη, ενώ δεν ευνοείται ο σχηματισμός των όξινων ανθρακικών τα οποία σχηματίζονται κυρίως κατά την ψύξη του καταλύτη (οξειδωμένου και ανηγμένου) σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Σύμφωνα με τους Du et al. η ρόφηση του CO₂ σε ενώσεις τύπου-υδροταλκίτη (HTlc) εμπεριέχει μια μη αντιστρεπτή διεργασία που σχετίζεται με τον αργό σχηματισμό πολυδοντικών ανθρακικών ειδών και πολλών αντιστρεπτών που σχετίζονται με τη δημιουργία μονοδοντικών, διδοντικών και γεφυρωτικών ανθρακικών ειδών^[4].



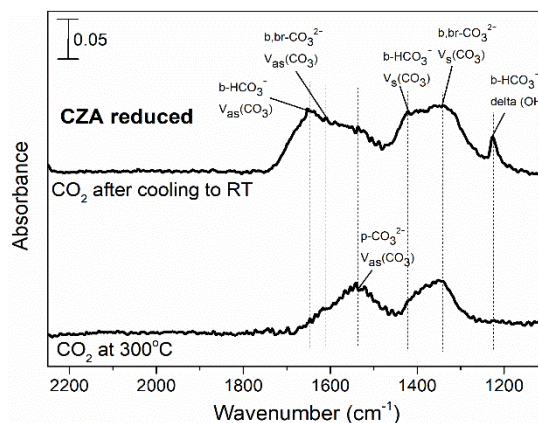
Σχήμα 5. Φάσματα FTIR ύστερα από ρόφηση στους (a) 25, (b) 200, (c) 300 °C και επακόλουθη ψύξη σε RT υπό CO₂ για τον **οξειδωμένο** CZA.



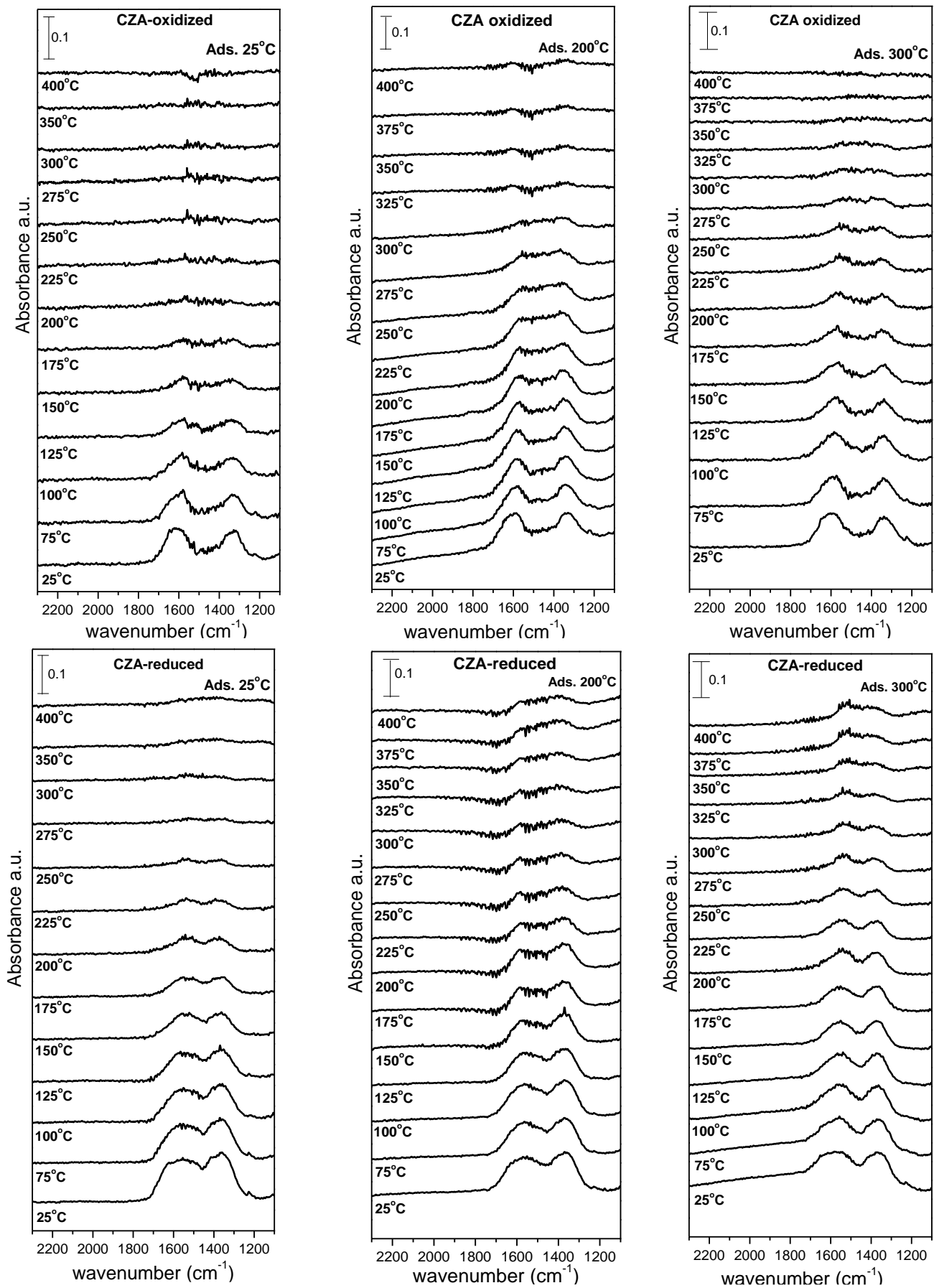
Σχήμα 6. Φάσματα FTIR ύστερα από ρόφηση στους (a) 25, (b) 200, (c) 300 °C και επακόλουθη ψύξη σε RT υπό CO₂ για τον **ανηγμένο** CZA.



Σχήμα 7. Φάσματα FTIR ύστερα από ρόφηση στους (a) 300°C και (b) επακόλουθη ψύξη σε RT υπό CO₂ για τον **οξειδωμένο** CZA.



Σχήμα 8. Φάσματα FTIR ύστερα από ρόφηση στους (a) 300°C και (b) επακόλουθη ψύξη σε RT υπό CO₂ για τον **ανηγμένο** CZA.



Σχήμα 9. Φάσματα DRIFT κατά τη θερμοπρογραμματισμένη εκρόφηση CO₂ ύστερα από ρόφηση στους 25, 200 και 300°C για τον οξειδωμένο (πάνω) και τον ανηγμένο (κάτω) καταλύτη.

Τέλος, τα φάσματα FTIR που συλλέχθηκαν κατά τη θερμοπρογραμματισμένη εκρόφηση CO₂ υποδεικνύουν ότι τα ανθρακικά είδη που σχηματίστηκαν ύστερα από ρόφηση στους 25°C, εκροφώνται πλήρως μέχρι τους 200-225 °C, ενώ ύστερα από ρόφηση σε υψηλές θερμοκρασίες τα ανθρακικά είδη παραμένουν στον καταλύτη μέχρι και τους 325°C για το οξειδωμένο δείγμα, ενώ για το ανηγμένο δείγμα παραμένουν ακόμα και στους 400°C. Συμπερασματικά, η έκθεση του CZA σε ροή CO₂ σε υψηλές θερμοκρασίες οδηγεί στο σχηματισμό νέων ενεργοποιημένων καταστάσεων ρόφησης όπου το CO₂ είναι αναντίστρεπτα ροφημένο στην επιφάνεια του καταλύτη κυρίως ως πολυδοντικά ανθρακικά είδη τα οποία εκροφώνται σε αρκετά υψηλές θερμοκρασίες. Η ρόφηση στους 25°C, από την άλλη πλευρά, οδηγεί στο σχηματισμό των ευκολότερα εκροφούμενων όξινων ανθρακικών και διδοντικών καθώς και γεφυρωτικών ανθρακικών ειδών.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η αλληλεπίδραση του CO₂ με έναν εμπορικό καταλύτη CuO/ZnO/Al₂O₃ μελετήθηκε μέσω δυναμικών πειραμάτων CO₂-TPD και in situ-FTIR. Η ρόφηση του CO₂ στον CZA χαρακτηρίζεται από επιφανειακή ετερογένεια, όπως υποδεικνύεται από τη μορφή των προφίλ TPD, καθώς εμφανίζουν μία κύρια κορυφή στους ~100°C ακολουθούμενη από μία ουρά μέχρι τους 400°C. Κατά τη ρόφηση σε υψηλές θερμοκρασίες (200, 300°C) παρατηρείται ανάπτυξη των πολυδοντικών ανθρακικών ειδών, ενώ τα γεφυρωτικά και διδοντικά ανθρακικά είδη είναι παρόντα σε αντίθεση με τα όξινα ανθρακικά, των οποίων ο σχηματισμός δεν ευνοείται παρά μόνο ύστερα από ψύξη του καταλύτη παρουσία CO₂. Η εκρόφηση τους δεν ολοκληρώνεται πριν από τους 300 °C για τον οξειδωμένο καταλύτη, ενώ για τον ανηγμένο παραμένουν ροφημένα είδη μέχρι τους 400 °C. Συνδυάζοντας τα αποτελέσματα CO₂-TPD και in-situ FTIR, συμπεραίνεται ότι η ρόφηση CO₂ σε υψηλές θερμοκρασίες -ανεξάρτητα από την οξειδωτική κατάσταση του καταλύτη- συντελεί στο σχηματισμό νέων, ισχυρών καταστάσεων ρόφησης που αντιστοιχούν σε πολυδοντικά και διδοντικά ανθρακικά είδη τα οποία εμφανίζονται ως επιπρόσθετες κορυφές εκρόφησης στα προφίλ TPD. Συνολικά, τα αποτελέσματα που ελήφθησαν από τα πειράματα CO₂-TPD και in-situ FTIR βρίσκονται σε συμφωνία και συνδυαστικά μπορούν να προσφέρουν μια ευρύτερη εικόνα της εν λόγω διεργασίας ρόφησης.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η εργασία αυτή υλοποιήθηκε στο πλαίσιο της Πράξης MIS 5002772, που εντάσσεται στη Δράση «Ενίσχυση των Υποδομών Έρευνας και Καινοτομίας» και χρηματοδοτείται από το Επιχειρησιακό Πρόγραμμα «Ανταγωνιστικότητα, Επιχειρηματικότητα και Καινοτομία» (ΕΣΠΑ 2014-2020), με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης (Ευρωπαϊκό Ταμείο Περιφερειακής Ανάπτυξης).



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] T.J. Keskitalo, M.K. Veringa Niemela, A.O.I. Krause, Langmuir 23 (2007) 7612- 7619.
- [2] T. Witoon, J. Chalornngtham, P. Dumrongbunditkul, M. Chareonpanich, J. Limtrakul, Chem. Eng. J. 293 (2016) 327–336.
- [3] S. Natesakhawat, P.R.Jr Ohodnicki, B.H. Howard, J.W. Lekse, J.P. Baltrus, C. Matranga, Top. Catal. 56 (2013) 1752–1763.
- [4] H. Du, C.T. Williams, A.D. Ebner, J.A. Ritter, Chem Mater. 22 (2010) 3519-3526.