



## SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN CATALÍTICA EN HDS, DE NITRUROS DE NÍQUEL Y VANADIO SOPORTADOS EN ALUMINA POR IMPREGNACION Y MEZCLA MECANICA, A PARTIR DEL METODO DE REACCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA

Carolina Pfaff<sup>1</sup>, Douglas González<sup>1,2\*</sup>, Joaquín Brito<sup>2</sup>, Snaider Anillo<sup>2</sup>, Yraida Díaz<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Dpto. de Química Aplicada, Facultad de Ingeniería, Universidad Central de Venezuela, 1020-A, Caracas, Venezuela.

<sup>2</sup> Lab. de Fisicoquímica de Superficies, Centro de Química, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, 1050-A, Altos de Pipe, Venezuela. E-mail: [douglasg5986@hotmail.com](mailto:douglasg5986@hotmail.com)

**Palabras Claves/Key words:** Carbonato de Guanidina (Guanidine's Carbonate), Nitruro (Nitride), RTP, HDS

### Resumen

Se sintetizaron nitruros mono y bimetalico de níquel y vanadio soportados sobre alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) por medio de la impregnación o mezcla mecánica de las sales precursoras metálicas (Sulfato de vanadilo,  $\text{VOSO}_4$ ; y sulfato de níquel,  $\text{NiSO}_4$ ) y el soporte mencionado. Los nitruros se sintetizaron mediante la técnica de Reacción a Temperatura Programada (RTP) descrita por Volpe (y colaboradores) en los años 80; empleando como gas de síntesis 100 mL/min de amoniaco ( $\text{NH}_3$ ), calentando a razón de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta temperaturas de 700 y  $900^\circ\text{C}$  por 120 min. Los sólidos fueron pasivados con 50mL/min de una mezcla de oxígeno en argón al 1%mol por 30min a temperatura ambiente; y fueron caracterizados con: Difracción de Rayos X (DRX), Análisis Elemental, Área Superficial (BET) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB); mientras que a los precursores se les realizó Espectroscopía Infrarroja (FT-IR), DRX y Termogavimetría (TGA). Las micrografías de barrido nos revelan la formación de los nitruros metálicos conjuntamente con la presencia de óxidos, lo cual se corrobora por medio de los patrones de difracción, presentando picos anchos que infieren la formación de partículas finas. Los sólidos se evaluaron en hidrodesulfuración de tiofeno por 2h a  $350^\circ\text{C}$  (150mg de catalizador) evaluando el efecto de aplicar o nó, una etapa de sulfuración "In situ" con disulfuro de carbono ( $\text{CS}_2$ ) por 2h, mostrándose que al aplicar el tratamiento se logran conversiones superiores y generalmente estables; con un conversión máxima de 88% para el catalizador NiV/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Durante la conversión del tiofeno se produjeron: butano, cis, trans, y dibuteno.

### Abstract

Nitrides mono and bimetallic of nickel and vanadium supported on alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) were synthesized by the impregnation or mechanical mixture of the precursor (vanadyl sulfate,  $\text{VOSO}_4$ ; and nickel's sulfate,  $\text{NiSO}_4$ ) and the support. The nitrides were synthesized by the technique of Temperature Programmed to Reaction (TPR) described by Volpe (and collaborators) in the 80s; using as gas of synthesis 100 mL/min of ammonia ( $\text{NH}_3$ ), warming to  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  up to temperatures of 700 and  $900^\circ\text{C}$  for 120 min. The solid were doping with 50mL/min of a mixture of oxygen in argon to 1% mol for 30min to environmental's temperature and were characterized with: X-rays Diffraction (XRD), Elementary Analysis, Surface Area (BET) and Scanning Electronic Microscopy (SEM); whereas to the precursors were realized Spectroscopy Infrarroja (FT-IR), XRD and Thermogravimetric (TGA). The micrographies of scanning us reveal the formation of the metallic nitrides together with the oxides, corroborated by the X-ray diffractions, that present broad beaks that infer the formation of thin particles. The solid were evaluated in the tiofene's hydrodesulfuration for 2h to  $350^\circ\text{C}$  (150mg of catalyst) evaluating the effect of applying or nó, a stage of sulfuration "In situ" with carbon's disulfide ( $\text{CS}_2$ ) for 2h, appearing that applying the treatment there are achieved top and generally stable conversions; with one maximum conversion of 88% for the catalyst NiV/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . During the conversion of the tiofene they took place: butane, cis, trans, and dibutene.

## **INTRODUCCIÓN**

Muchos de los procesos químicos industriales involucran reacciones químicas con materiales altamente contaminantes, en particular los provenientes del petróleo. Las unidades de hidrotratamiento son consideradas algunas de las más importantes dentro de la refinería, ya que determinan la calidad del producto final, regulando el contenido de los heteroátomos contaminantes, como el oxígeno, el nitrógeno y el azufre; este último regulado en 10 ppm y en descenso con el pasar de los años, haciendo que la inversión en estos procesos sea cada vez mayor.

Los catalizadores empleados en estos procesos se basan en NiMoS y CoMoS soportados en alúmina, sobre los cuales se crean vacancias por el desprendimiento de átomos de azufre, en los cuales se fijan las moléculas a desulfurar. Sin embargo está en estudio la posibilidad de sustituir, parcial o totalmente, el átomo de azufre por otros, como el nitrógeno o el carbono, ya que la interacción entre estos y las moléculas a desulfurar podría ser más eficiente.

De igual forma se estudian nuevas vías de síntesis para los mismos. Uno de los métodos más empleado para realizar este tipo de sólidos es la Reacción a Temperatura Programada, descrita por Volpe en los 80, en el cual se pone en contacto un compuesto sólido que contenga el o los metales con una corriente gaseosa rica en nitrógeno (generalmente amoníaco), en donde las condiciones de reacción vienen dadas por la naturaleza del metal.

Se ha determinado que mientras más inestables sean el metal y el nitrógeno en sus respectivos compuestos, más fácil será formar al nitruro; por ende el objetivo del presente proyecto es llevar cabo la síntesis de nitruros de cobalto o níquel con vanadio a partir de complejos metal-orgánicos a fin de mejorar las condiciones de síntesis existentes.

La adición del nitrógeno a metales como el níquel y el vanadio da como resultado los nitruros de dichos metales, obtenidos de forma general por la nitración de los óxidos (Ziolek, 2003 y Aleksanyan, 2001) aunque pueden formarse de la interacción directa del gas nitrógeno y el metal vaporizado a altas temperaturas (Ziolek, 2003 y Yang, 2000). No obstante no son los únicos métodos, ya que también pueden ser preparados a partir de sales específicas que contengan el metal como lo es el caso de Rodríguez (2004) formó carburos y nitruros de vanadio a partir del metavanadato de amonio; o bien sea variando el gas de síntesis como el caso de P.G.Li (2007) que partió del  $C_3N_4$ , obtenido por la reacción dada entre el  $C_3N_3Cl_3$  y el  $Li_3N$ .

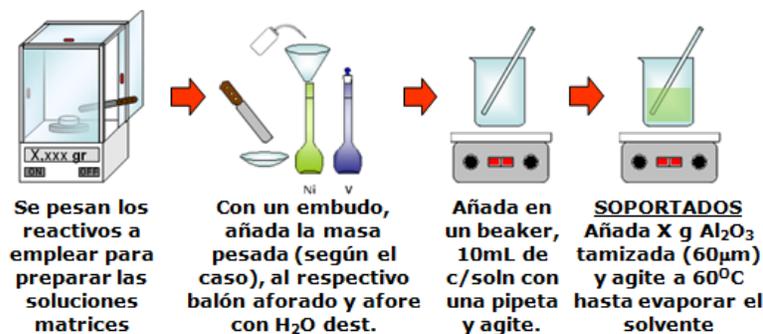
## **EXPERIMENTAL**

### *Materiales y Reactivos empleados.*

Para la realización de esta investigación se emplearon los siguientes reactivos: hidrógeno ( $H_2$ ) y nitrógeno ( $N_2$ ) al 99,99% (AGA); mezcla de oxígeno en argón ( $O_2/Ar$ , 1%mol) y amoníaco ( $NH_3$ ) al 99,95% (BOC), tiofeno ( $C_4H_4S$ ) 99,9% (Aldrich), disulfuro de carbono ( $CS_2$ ) 98% (Riedel de Haën), sulfato de vanadilo ( $VO_2SO_4 \cdot 5H_2O$ ) 99% (Aldrich), sulfato de níquel II ( $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ ) 98% (Merck).

### *Síntesis de los Precursores.*

Los sólidos precursores fueron sintetizados por el método de impregnación sucesiva y simultanea, de las sales metálicas en solución acuosa sobre el soporte (alúmina) pulverizada y tamizada a tamaño de partículas entre 60 y 120  $\mu m$ . La mezcla alúmina, sales y agua, se dejaba secar a 60°C en una plancha de calentamiento con agitación.

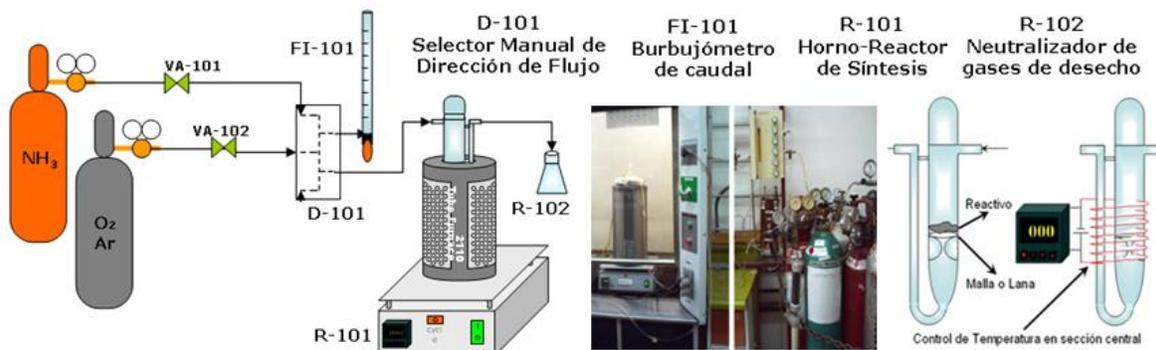


**Figura 1:** Esquema de síntesis por co-precipitación de los precursores másicos. Síntesis de los Nitruros.

La síntesis de los nitruros, se realizó por el método de Reacción a Temperatura Programada, utilizando como gas de reacción NH<sub>3</sub> tal como se muestra en el bosquejo de la figura 2. Se variaron las condiciones de reacción con el objetivo de determinar todas las técnicas de formación y comportamiento catalítico en estudio de los sólidos mono y bimetalicos. En la tabla I, se muestran las condiciones de síntesis para los nitruros y sus respectivos precursores.

**Tabla I:** Condiciones de síntesis de los nitruros.

CODIGO NITRURO	ESTRUCTURA PRECURSOR	CONDICIONES	
		SINTESIS DE LOS PRECURSORES	REACCION A TEMPERATURA PROGRAMADA
N-01	Ni	NiSO <sub>4</sub> x 7H <sub>2</sub> O	100 mL/min de NH <sub>3</sub> a 20 °C/min hasta 700°C por 120 min
N-02	V	VOSO <sub>4</sub> x 5H <sub>2</sub> O	
N-03	Ni-V	Mezcla Mecanica de N-01 y N-02	
N-04	NiV	Co-precipitacion de N-01 con N-02	
N-05	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Impregnacion de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> con N-01	<b>PASIVACION</b>
N-06	V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Impregnacion de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> con N-02	
N-07	Ni-V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mezcla Mecanica de N-05 y N-06	50 mL/min de O <sub>2</sub> /Ar (1%) a 22°C por 30 min
N-08	Ni-V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Imp. Consecutiva con N-01 y N-02	
N-09	NiV/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Imp. Simultanea con N-01 y N-02	



**Figura 2:** Bosquejo y fotografía del equipo empleado en la síntesis de los nitruros

### Caracterización de los Precursores y Nitruros.

La composición química elemental de los sólidos se realizó en un equipo DUPONT 945 para determinar la composición de carbono, nitrógeno, hidrógeno y azufre presentes en las muestras y así poder compararlas con las composiciones esperadas e iniciales. De igual forma se les realizó análisis termogravimétrico (TGA) en atmósfera de nitrógeno inerte a 100mL/min y con rampa de calentamiento de 10°C/min para conocer su perfil térmico de descomposición y poder determinar las temperaturas de síntesis para los diversos nitruros.

Los nitruros se caracterizaron, a través de la técnica de Difracción de Rayos X de polvo (DRX) utilizando un equipo SIEMENS D5005 con una fuente de  $\text{CuK}\alpha$  a 2°/min; Análisis Químico Elemental y Área Superficial (BET).

### Evaluación Catalítica en HDS

Una vez sintetizados y caracterizados los sólidos, se evaluaron algunos de ellos en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de tiofeno, a presión atmosférica en un reactor de lecho fijo a flujo continuo donde 150 mg de las muestras fueron sometidas a un proceso de presulfuración por 4h a 300°C, con un flujo de 100mL/min de  $\text{CS}_2/\text{H}_2$ . Una vez finalizada la presulfuración, se procedió a medir la actividad de los sólidos haciendo pasar 100 mL/min de una mezcla de  $\text{H}_2$ /tiofeno (2,27% v/v) a 300°C. La reacción fue estudiada determinando la conversión de tiofeno en el tiempo, mediante un cromatógrafo de gases VARIAN 3700 con un detector FID a 160°C y nitrógeno como gas de arrastre.

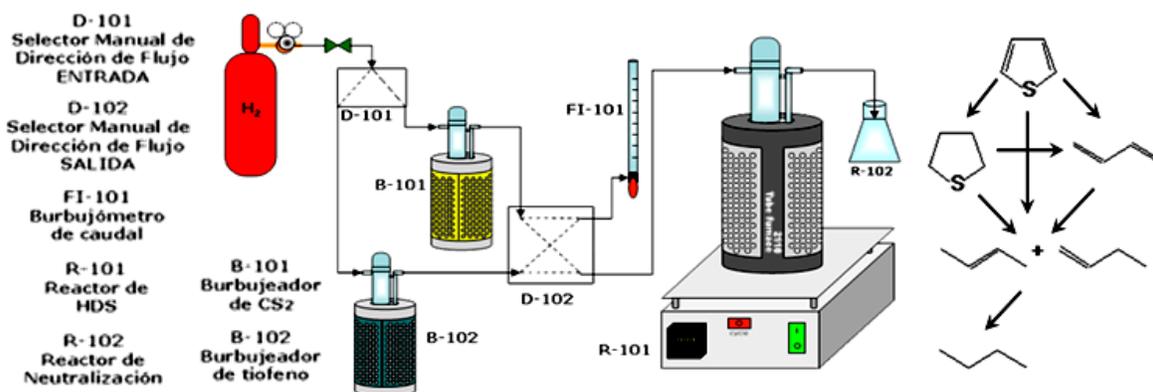


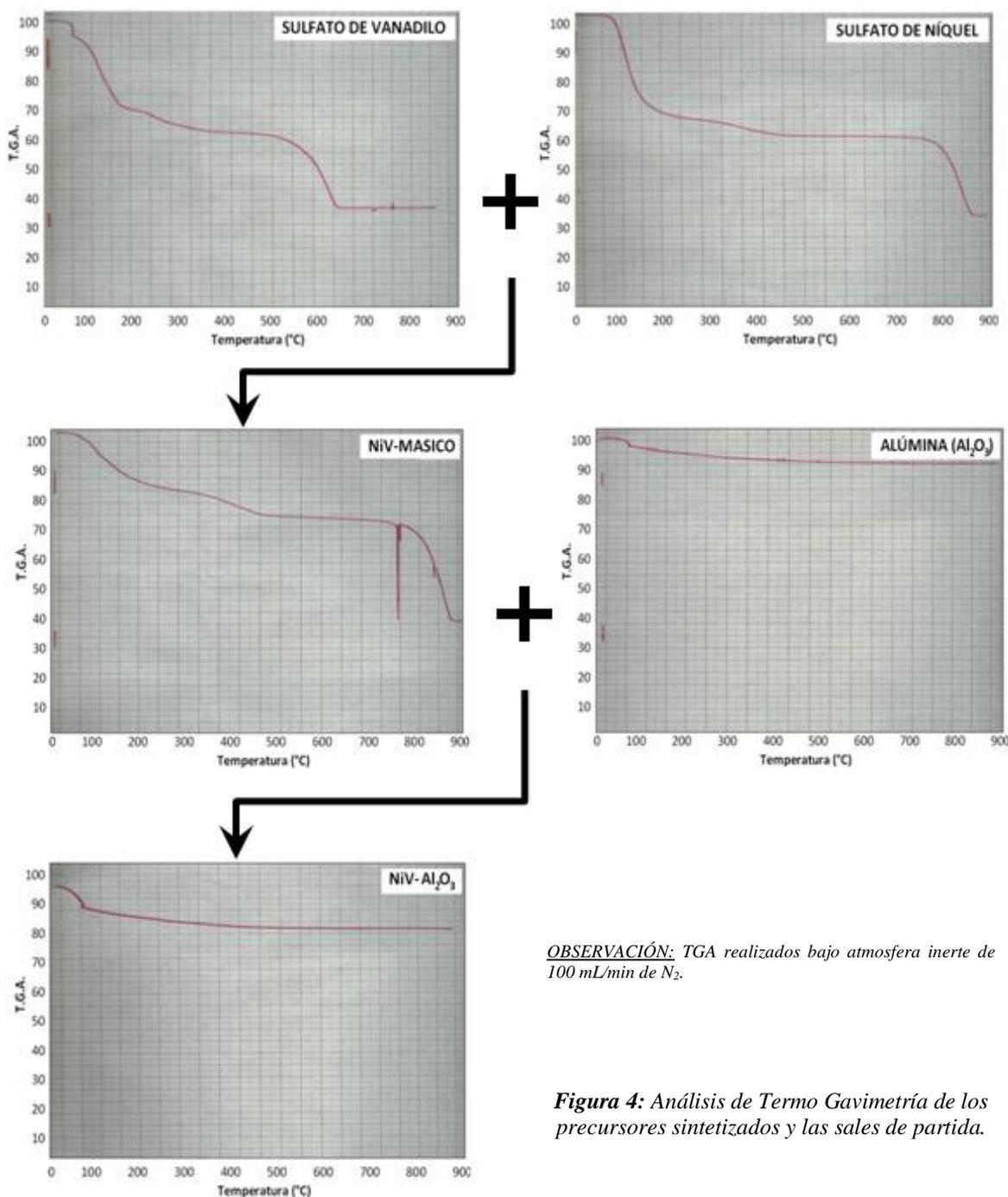
Figura 3: Bosquejo del equipo empleado en la evaluación catalítica en HDS de los sólidos.

## RESULTADOS Y DISCUSION

### Síntesis de los Precursores.

Los sólidos bimetálicos (Ni-V) formados presentan una coloración verdosa debido al estado de oxidación del níquel en los compuestos ( $\text{Ni}^{+2}$ ); evidenciándose de igual forma la liberación de  $\text{CO}_x$  al momento de incorporar en la solución metálica, el compuesto orgánico (carbonato de guanidina).

Como técnica de impacto relevante en el presente estudio se tuvo la descomposición térmica (10 °C/min) de los precursores en atmosfera inerte (100mL/min de  $\text{N}_2$ ) a fin de poder determinar la temperatura optima para sintetizar los nitruros. En la figura 4 se puede observar que la última pérdida de masa para los compuestos oscila entre los 650 y 850 °C para el vanadio y el níquel respectivamente, por lo que se tomo como temperatura para sintetizar los nitruros metálicos 700 y 900 °C.



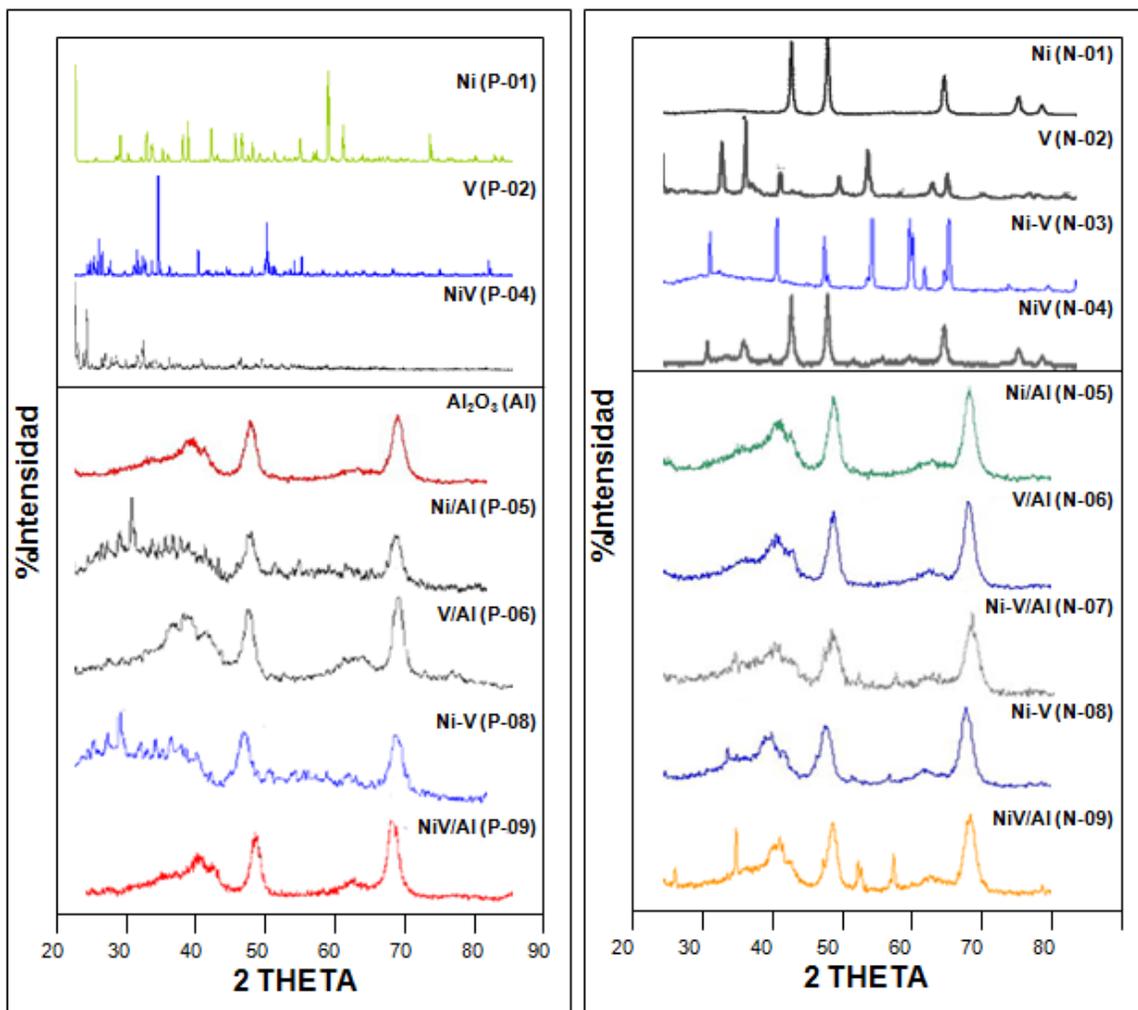
*OBSERVACIÓN:* TGA realizados bajo atmosfera inerte de 100 mL/min de N<sub>2</sub>.

**Figura 4:** Análisis de Termo Gavimetría de los precursores sintetizados y las sales de partida.

Al impregnar la solución bimetalica sobre la alúmina, se tiene un perfil de descomposición similar a la del soporte, lo que haría inferir que la descomposición térmica de los iones que acompañan a los metales se realiza de forma simultánea con el re arreglo estructural que padece la alúmina entre sus diversas fases; con una estabilidad final a 800 °C

*Síntesis de los Nitruros.*

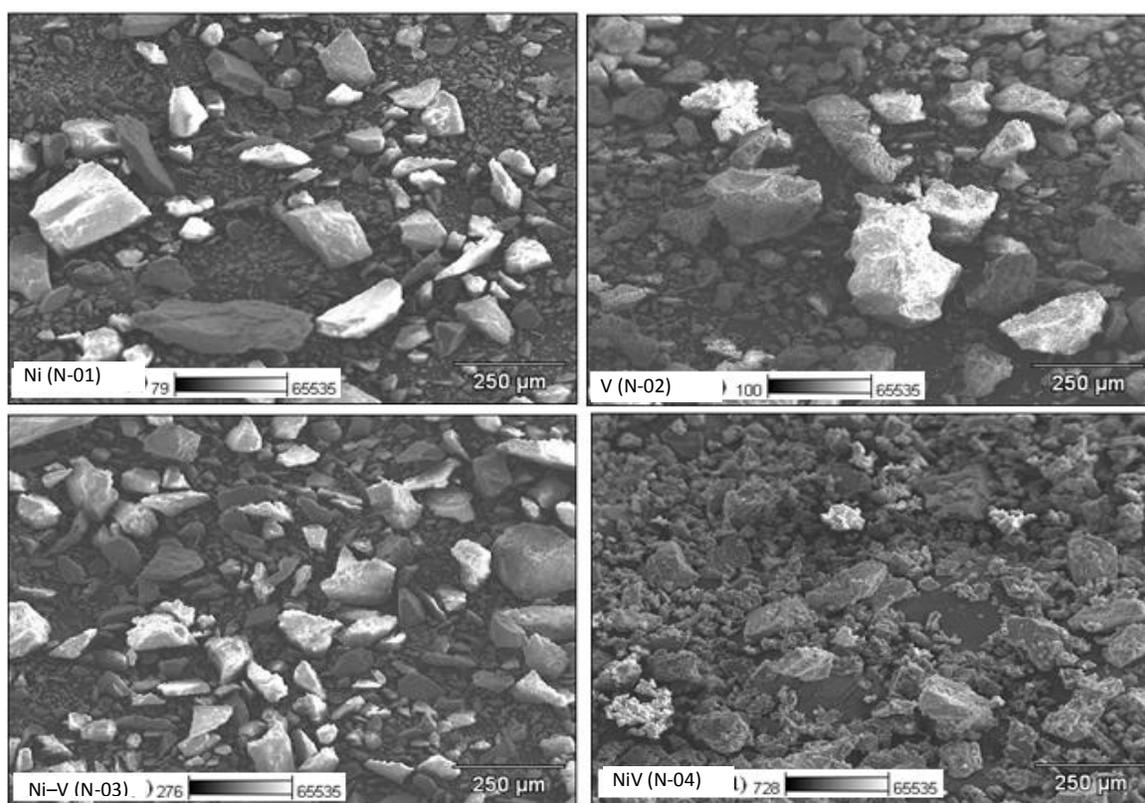
Una vez determinada la temperatura de nitruración, por medio del TGA de los precursores, se sintetizaron los diversos nitruros bajo las condiciones de síntesis detalladas en la sesión experimental, observándose el cambio de coloración de los sólidos, pasando de colores verdosos (debido al níquel) a colores negruzcos (negro, gris o marrón opaco) característicos de este tipo de compuestos (carburos, nitruros, sulfuros, etc), siendo corroborado la formación de los nitruros mediante la técnica de Difracción de Rayos X.



**Figura 5:** Patrones de DRX de los diversos sólidos nitrados (b) y sus respectivos precursores (a).

En la figura 5 se presentan los difractogramas de Rx de los diversos sólidos nitrurados, así como la de sus precursores; en ellos se puede apreciar la formación de diversas fases, entre las cuales podemos señalar: nitruros, óxidos e incluso sulfuros y carburos. En todos los patrones se observa el predominio del soporte empleado (alúmina), conformado por los tres picos característicos a valores de 2 Theta de 40, 48 y 68 respectivamente.

De igual forma se aprecian las diferencias presentadas en los sólidos, en función de las variables controladas, como la naturaleza mono y bimetalica; y el método empleado para formar el precursor.



**Figura 6:** Micrografías obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido

Al comparar las micrografías obtenidas para los diversos compuestos másicos nitrados, se tiene el predominio de óxidos metálicos (coloración negra), con pequeñas trazas del nitruro (coloración clara), presentando una estructura mucho mas cristalinas los nitruros de níquel (N-01), mientras que la morfología de los cristales del nitruro de vanadio es mas amorfa (N-02).

Al estudiar el comportamiento bimetalico, se observa que el producto de la mezcla mecánica de las sales presenta mayor contenido de nitruros formados, siendo observable cristales de diversas morfologías y tamaños, lo que evidencia la formación de los nitruros monometálicos por separado; mientras que el n-04 se observa poca aparición de cristales de nitruros con tendencias amorfas similares a la de los nitruros monometálicos de vanadio.

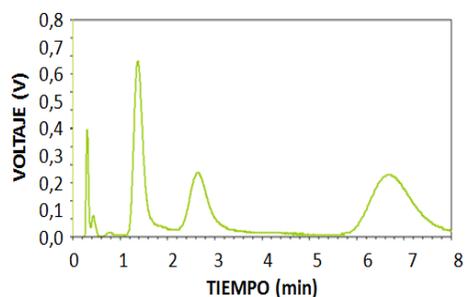
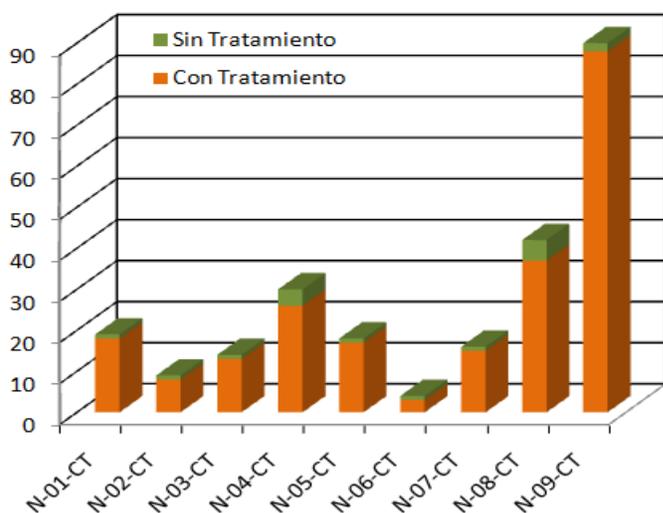
CODIGO NITRURO	ESTRUCTURA PRECURSOR	ANALISIS ELEMENTAL		
		%N	%C	%S
N-01	Ni	10,54	0,00	3,09
N-02	V	8,23	0,00	2,94
N-03	Ni-V	9,24	0,00	2,18
N-04	NiV	10,29	0,0	3,82
N-05	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,65	0,00	0,04
N-06	V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,53	0,00	0,00
N-07	Ni-V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,29	0,00	0,29
N-08	Ni-V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,42	0,00	0,18
N-09	NiV/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,58	0,00	0,91

**Tabla II:** Análisis Químico Elemental de los sólidos nitrurados.

En la tabla II se presenta el análisis elemental de los diversos sólidos nitrurados, presentándose una mayor formación de nitruros para los sólidos monometálicos en comparación con los bimetalicos, tanto para los diversos sólidos másicos como para los soportados sobre alúmina. En el análisis, parece extraño la eliminación total del azufre en el sólido N-06, ya que el mismo proviene del sulfato de vanadilo, por lo que el ion sulfato no interactua con el átomo metálico para formar el sulfuro.

*Evaluación Catalítica en HDS*

Se evalúa de forma catalítica, la reacción de hidrodesulfuración (HDS) del tiofeno, como molécula modelo; bajo condiciones de 1 atm de presión de hidrógeno (H<sub>2</sub>) y 350 °C de temperatura, mediante el esquema mostrado en la figura 3, en el cual se realiza una activación *in situ* del catalizador, sulfurándolo con una corriente de disulfuro de carbono previamente al flujo del tiofeno; mostrándose el mecanismo de síntesis del proceso en la figura 3.



**Figura 7:** Cromatograma clásico y Conversión de los nitruros durante la evaluación de HDS de tiofeno estudiando el efecto de la etapa de sulfuración “In situ”.

En la figura 7 se presentan el cromatograma típico de la conversión del tiofeno; el trans-buteno aparece en un tiempo de 1.2 min; seguidamente emerge el pico del cis-buteno a un tiempo de 1.8 min. Un pico (el de mayor intensidad) aparece a los 2.2 minutos correspondiente al butano; el butadieno aparece a 4.6 minutos, a los 5.8 min se visualiza al tiofeno; y en algunas ocasiones a tiempos cercanos a 7.9 aparece la señal del tetrahidrotiofeno, solapándose con el tiofeno. Sin embargo, a tiempos menores de 1 min surgen los picos referentes a aquellos compuestos menores a 4 carbonos (C2, C2 y C1) que se producen por el craqueo térmico y/o catalítico de los diversos butenos formados.

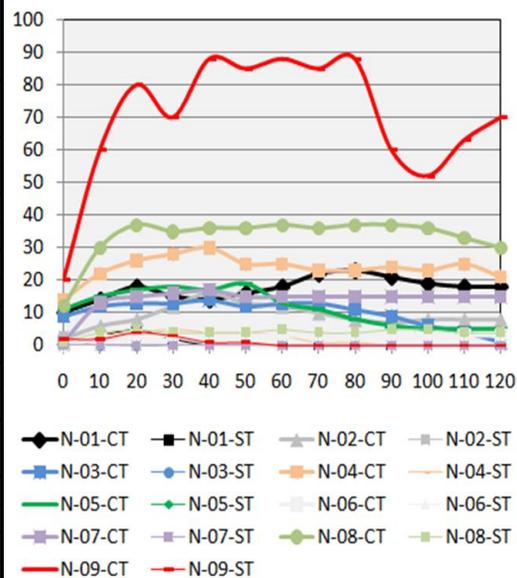
Para todos los sólidos estudiados se tiene que la etapa de sulfatación previa juega un papel muy importante en el grado de conversión de la reacción catalítica de HDS de tiofeno, ya que incrementa significativamente dicho valor de transformación, lo que corrobora el papel fundamental que juega el azufre dentro de la estructura del catalizador, en especial en la formación de la vacancia que dara lugar al sitio activo del catalizador.

Al comparar el grado de conversión y selectividad de los diversos compuestos, mostrados en la tabla III y en la figura 7, se tiene que el sólido más activo fue el bimetalico soportado elaborado por Impregnación Consecutiva con un 88%, en el cual se presume la formación de la fase mixta de ambos metales. En los citados anexos, se tiene que al compara el carácter reactivo del níquel y el vanadio, se tiene que el níquel resulto ser mucho mas activo con un 17% mientras que el vanadio obtuvo tan solo un 3%; esto puede deberse a la característica de altamente hidrogenante del níquel, lo que se evidencia de igual forma en el factor de selectividad completamente hacia la formación de butano.

En el caso del vanadio se aprecia un efecto desfavorable al momento de soportar la fase, debido a que la reactividad decreció notablemente.

**Tabla III:** Conversión y Selectividad en la reacción de Hidrodesulfuración de tiofeno a 350 °C y 1 atm.

CODIGO	AREA m <sup>2</sup> /g	CS <sub>2</sub>	CONV (%)	SELECTIVIDAD (%)				
				< C <sub>4</sub>	C <sub>4</sub> <sup>=</sup>	C <sub>4</sub>	C <sub>4</sub> <sup>=</sup>	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> S
N-01 Ni	27	Si	18	6	9	85	0	0
		No	0	0	0	0	0	0
N-02 V	15	Si	8	0	0	50	0	50
		No	0	0	0	0	0	0
N-03 Ni-V	24	Si	13	3	54	38	0	5
		No	0	0	0	0	0	0
N-04 NiV	32	Si	26	29	19	8	44	0
		No	4	0	0	0	97	3
N-05 Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	166	Si	17	0	0	100	0	0
		No	0	0	0	0	0	0
N-06 V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	189	Si	3	0	0	50	0	50
		No	0	0	0	0	0	0
N-07 Ni-V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	174	Si	15	0	18	73	0	9
		No	0	0	0	0	0	0
N-08 Ni-V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	140	Si	37	0	85	15	0	0
		No	5	0	100	0	0	0
N-09 NiV/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	125	Si	88	34	4	38	24	0
		No	2	99	0	0	1	0



**Figura 8:** Conversión en HDS de tiofeno (350°C y 1 atm) de los diversos sólidos en el tiempo.

En materia de durabilidad de la conversión de los sólidos formados, se aprecia que el que resulto ser mas activo (NiV/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) presenta una disminución en su actividad a los 80 minutos desde 88% hasta 50%, volviendo esta a incrementarse hasta un valor de 80%, manteniéndose en dicho valor por un periodo de tiempo superior a los 240 minutos. El resto de los sólidos presenta una actividad aproximadamente constante en el tiempo durante las 2 h de evaluación catalítica.

## CONCLUSIONES

En la formación de los diversos compuestos, se tiene que al emplear amoniaco como gas de síntesis, la formación de los nitruros respectivos (mono y bimetalicos), se evidencian mediante el Análisis Elemental y la Difracción de Rayos X; todos estos a 700 °C habiendo mayor cantidad en unos mas que en otros. De igual forma se tiene que los compuestos de vanadio suelen presentar morfologías más amorfas, mientras que los de níquel presentan estructuras más cristalinas (esto según DRX y MEB).

En materia de actividad catalítica en la HDS de tiofeno, se tiene que la actividad mayor se obtiene para el compuesto de NiV/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formado a partir del método de impregnación simultanea, pese a ser uno de los que arrojo menor Área Superficial (BET) en su estilo. De igual forma se observa el poder altamente hidrogenante del níquel frente al vanadio, ya que el producto formado fue butano, a diferencia del vanadio, que resulto poco activo; aunque al estudiarse el comportamiento bimetalico Ni-V, se observo que el mismo (el vanadio) no influye drásticamente en el envenenamiento de los puntos de níquel, tal y como se presenta en el proceso industrial ya que su conversión decrece de 17 a 15%.

## REFERENCIAS

- [1] R. Missen, "Chemical reaction engineering and Kinetics", John Wiley & Sons, Inc., EEUU, p.254.
- [2] J.S. Lee, M.H. Yeom, K.Y. Park, I.S. Nam, J.S. Chung, Y.G. Kim, S.H. Moon, J. Catal. 128 (1990) 126.
- [3] S.T. Oyama, Catal. Today 15 (1992) 179.
- [4] P. DaCosta, J.L. Lemberton, C. Potvin, J.M. Manoli, G. Perot, M. Breyse, G. Djega-Mariadassou, Catal. Today 65 (2001) 195.

**XVIII CONGRESO VENEZOLANO DE CATALISIS;** Noviembre 28-30, 2011 Punto Fijo, Estado Falcón.

- [5] S.J. Liaw, A. Raje, K.V.R. Chary, B.H. Davis, *Appl. Catal. A: General* 123 (1995) 251.
- [6] A. Raje, S.J. Liaw, K.V.R. Chary, B.H. Davis, *Appl. Catal. A: General* 123 (1995) 229.
- [7] S. Ramanathan, S.T. Oyama, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 16365.
- [8] D.J. Sajkowski, S.T. Oyama, *Appl. Catal. A: General* 134 (1996) 339.
- [9] J.A. Melo-Banda, J.M. Dominguez, G. Sandoval-Robles, *Catal. Today* 65 (2001) 279.
- [10] K.S. Weil, P.N. Kumta, J. Grins, *J. Solid State Chem.* 146 (1999) 22.
- [11] K.S. Weil, P.N. Kumta, *Mater. Sci. Eng. B* 38 (1996) 109.
- [12] C. Thomas, "Catalytic processes and proven catalysts", Academia Press, New York, 1970, p.89.
- [15] G. Aguilar, "Fundamentos de Catálisis", Alfaomega, Barcelona, 2001.
- [16] V.A. Matyitskaya, et al. *Applied Surface Science*, 252, 1, 2005, 205
- [17] M. Nagai *Applied Catalysis A: General*, 322, 2007, 178
- [18] M. Ziolk *Catalysis Today*, 78, 1-4, February 2003, 47
- [19] V. Teixeira, et al. *Journal Solid State, Chem.* 124 (1996) 123.
- [20] S. Armenise, et al. *Actas del XXI Simposio Iberoamericano de Catálisis*, 2008, I-85. (JCPDS) 74-1218.
- [21] F. Stocker. *Inorg. Chem.* 1991, 30, p. 1472-1475
- [22] S. Robinson et al. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 1983, 22, p. 461-466.
- [23] P. Dagur, et al. *Journal of Crystal Growth*, 2005, 275, p.2043-2047
- [24] R. Singh et al. *Spectrochimical Acta*, 1980, 37A-6, p.407-414.
- [25] M.P. Marzocchi et al, *Spectrochimical Acta*, 1964, vol 21, p.155-167.
- [26] P. Afanasiev et al. *Journal of Solid Chemistry*, 2006, 179, p. 3314-3323