



Vol. 26, No 3, 4
Julio - Diciembre 2018

CIENTIFICA



An International Refereed Scientific Journal
of the Facultad Experimental de Ciencias
at the Universidad del Zulia

Esta publicación científica en
formato digital es continuidad
de la revista impresa

Depósito Legal: pp 199302ZU47

ISSN: 1315-2076

CIENCIA 26 (3,4), 95 - 100, 2018
Maracaibo, Venezuela

DOI: <https://www.doi.org/10.5281/zenodo.5590951>

Deshidroisomerización de n-butano en catalizadores de Pt/Ga₂O₃/Al₂O₃

Francisco Domínguez^{*(a,b)}, Victor Ferrer^(a) y Jorge Sánchez^(a)

^aInstituto de Superficies y Catálisis (INSUC), Universidad del Zulia, Facultad de Ingeniería, Maracaibo 4003A, Venezuela,

^bUniversidad Politécnica Estatal del Carchi, Facultad de Ciencias Agropecuarias y Ciencias ambientales, Tulcán 040102, Ecuador.

(*) francisco.dominguez@upec.edu.ec

Recibido: 16-11-2018 Aceptado: 14-12-2018

Resumen

Se estudió la deshidroisomerización de n-butano utilizando catalizadores de Pt/Ga₂O₃/Al₂O₃ bajo condiciones de flujo a presión atmosférica y 550°C. Los sólidos se prepararon por impregnación a humedad incipiente de γ -Al₂O₃ con soluciones acuosas de (H₂PtCl₆·6H₂O) y Ga(NO₃)₃, fijando el contenido de Pt en 0.5 %p/p y las relaciones molares Ga/Pt entre 1 y 16. La caracterización incluyó ICP, DRX, adsorción de nitrógeno, quimisorción de H₂, TPR, FTIR de CO adsorbido e isomerización de 1-buteno. Los patrones de XRD indicaron que la galia estaba bien dispersa sobre la alúmina, mientras que los TPR mostraron que existe una débil interacción entre el Pt y el Ga. La adición de galia disminuyó la relación H/Pt y la intensidad de las bandas de infrarrojo de CO, indicando que hubo un bloqueo de los átomos de Pt superficiales por parte de la galia e interacciones electrónicas Pt-Ga. La selectividad a productos de deshidroisomerización y la distribución de productos butenos resultaron con pocos cambios, indicando la necesidad de la presencia de sitios ácidos de Brønsted que favorezcan las reacciones de isomerización. Los sitios ácidos de Lewis presentes en la alúmina no aportan la fortaleza necesaria para efectuar estas reacciones.

Palabras Claves: Deshidroisomerización, TPR, catalizadores Pt/Ga₂O₃/Al₂O₃

Dehydroisomerization of n-butane on Pt/Ga₂O₃/Al₂O₃ catalysts

Abstract

The catalytic activity of Pt/Ga₂O₃/Al₂O₃ catalysts by using n-butane dehydroisomerization under flow conditions at atmospheric pressure and 550°C was studied. These catalysts were prepared by incipient wetness impregnation of γ -Al₂O₃ with aqueous solutions of H₂PtCl₆·6H₂O and Ga(NO₃)₃ to obtain a Pt content of 0.5 wt % and atomic Ga/Pt between 1 and 16. The catalysts were characterized by ICP, X-Ray diffraction, N₂ adsorption, H₂ chemisorption, temperature programmed reduction (TPR), FTIR of adsorbed CO and 1-butene isomerization. XRD patterns indicated that gallia was highly disperse on alumina, meanwhile TPR results showed a weak interaction between Pt and Ga. Gallia addition decreased H/Pt ratio and the intensity of CO infrared bands, indicating a blocking of surface Pt atoms by gallia and electronics interactions Pt-Ga. The selectivity toward dehydroisomerization and the butenes product distribution did not change significantly. These facts suggest that the Brønsted acid site are necessary in the support to promote isomerization reactions, which are not produced on Lewis's acids sites from alumina.

Keywords: Dehydroisomerization, TPR, Pt/Ga₂O₃/Al₂O₃ catalysts

Introducción

El isobutileno es una materia prima de gran importancia en la industria petroquímica porque a partir de él se pueden obtener diversos productos químicos, tales como alcohol tert-butílico, óxido de isobutileno, isobutilén glicol, di-isobutileno, éter metil terbutílico y éter etil terbutílico entre otros [1,2,3]. Para producirlo, se utiliza n-butano proveniente del gas natural y del gas licuado de petróleo, por ser una materia prima abundante, que puede ser isomerizado y deshidrogenado. Industrialmente, estos procesos se efectúan en dos reactores: uno con un catalizador de isomerización (cloruros orgánicos, platino o alúmina), seguido de otro con un catalizador de deshidrogenación (cromia/alúmina o catalizadores a base de platino), o viceversa, primero deshidrogenación y luego isomerización [4].

Muchos materiales se han explorado como catalizadores para la deshidrogenación de parafinas, pero solo cromo/alúmina y platino/alúmina se han desarrollado industrialmente [5]. Recientemente, se ha reportado la conversión directa de n-butano a isobutileno en una sola etapa empleados catalizadores bifuncionales de Pt soportado en alguna zeolita. El platino actúa como agente deshidrogenante, mientras que los sitios ácidos de Brønsted responsables de la isomerización son provistos por la zeolita [6].

La dispersión del platino afecta la selectividad a los distintos productos de la reacción, ya que agregados grandes generan mayor cantidad de productos de hidrogenólisis y una menor formación de n-butenos e isobutileno. La adición de un segundo metal (por ejemplo Sn, Cu o In) diluye los agregados de platino y al mismo tiempo disminuye la acidez, con lo cual se reduce la formación de coque responsable de la desactivación del catalizador [7]. En este trabajo se estudió la deshidroisomerización de n-butano en catalizadores de platino soportado en g-alúmina modificada con óxido de galio.

Materiales y métodos

Preparación de los catalizadores.

Se utilizó como soporte una γ -Al₂O₃ (Alfa Aesar) tamizada a un tamaño de 60-80 mallas (0.250-0.180 mm) y calcinada a 700°C por 4 h. Los catalizadores fueron preparados mediante el método de impregnación a humedad incipiente, a partir de la adición de los volúmenes adecuados de la solución acuosa de Ga(NO₃)₃ (Alfa Aesar, 0.05 g/cm³) al soporte. Los sólidos con la solución de impregnación se colocaron en un rotavapor a 80°C para eliminar la humedad hasta sequedad, luego fueron calentados en la estufa a 75 °C durante toda

la noche y posteriormente fueron calcinados por 2 h. Los sólidos obtenidos fueron impregnados agregando el volumen adecuado de la solución de H₂PtCl₆·6H₂O (Aldrich 0.02 g/cm³), y luego se siguieron las mismas etapas que con la impregnación del Ga. El contenido de Pt se mantuvo constante en 0.5%p/p y el contenido de Ga se varió para obtener relaciones molares Ga/Pt de 1, 2, 4, 8 y 16. Como muestra de referencia se preparó un catalizador de 0.5 %Pt/Al₂O₃ (PtA). La nomenclatura de los catalizadores puede observarse en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición química, área BET y relación H/Pt de los catalizadores

| Catalizador | %Pt | %Ga ₂ O ₃ | S _{BET} (m ² /g) | H/Pt |
|-------------|------|---------------------------------|---|------|
| PtA | 0.40 | 0 | 220 | 0.70 |
| Pt0.25GaA | 0.37 | 0.20 | 211 | 0.71 |
| Pt0.5GaA | 0.40 | 0.37 | 208 | 0.69 |
| Pt1GaA | 0.38 | 0.63 | 203 | 0.56 |
| Pt2GaA | 0.36 | 1.32 | 188 | 0.41 |
| Pt4GaA | 0.39 | 3.65 | 179 | 0.31 |

Análisis Químico

El contenido de Pt y Ga de los catalizadores fue obtenido mediante la espectroscopia de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente (ICP), utilizando un espectrómetro de emisión Thermo Electron Corporation iCAP 6000 series.

Difracción de Rayos X.

Los patrones de difracción de rayos X de las muestras fueron registrados en un difractómetro Bruker D8 Focus, operando a 40 kV y 40 mA, a una velocidad de barrido de 0.2° 2θ min⁻¹, con un tamaño del paso de 0.02° y un tiempo por paso de 0.1 s, empleando una radiación Cu Kα.

Área superficial

Se determinó en un equipo Micromeritics ASAP 2010, siguiendo el método BET y empleando 100 mg de muestra previamente secados con aire sintético a 150 °C por 2 h a presión atmosférica.

Reducción a temperatura programada

Los perfiles de TPR se registraron en una línea de reacción de acero inoxidable acoplada a un TCD. En un reactor de cuarzo se colocaron 100 mg de la muestra sosteniéndola con lana de cuarzo. El secado se realizó en flujo de Ar (30 cm³/min) calentando la muestra desde temperatura ambiente hasta 120 °C con una tasa de calentamiento de 10 °C/min por 1 h, luego se enfrió a temperatura ambiente y simultáneamente se hizo pasar la mezcla de 5% H₂/Ar por la línea en derivación para estabilizar el

TCD, seguidamente se procedió al calentamiento en flujo de H_2/Ar ($30\text{ cm}^3/\text{min}$) desde temperatura ambiente hasta $850\text{ }^\circ\text{C}$ ($10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) registrando los cambios de conductividad térmica en un multímetro para obtener los perfiles de reducción.

Quimisorción de Hidrógeno

La quimisorción de H_2 se realizó en la misma línea utilizada para llevar a cabo los experimentos de TPR. 100 mg de muestra fueron colocados en el reactor y se secaron en un flujo de Ar de $30\text{ cm}^3/\text{min}$ desde temperatura ambiente hasta $120\text{ }^\circ\text{C}$ con una tasa de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, durante 1 h. Seguidamente, se calentó la muestra hasta $550\text{ }^\circ\text{C}$ en el mismo flujo de Ar y luego se conmutó a H_2 con un flujo de $30\text{ cm}^3/\text{min}$ manteniéndose a $550\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h; a continuación se enfrió hasta temperatura ambiente en flujo de Ar y se confinó la muestra durante 14 h. Seguidamente, se realizaron dos tratamientos consecutivos de limpieza de la superficie, que consistieron en calentar la muestra en flujo de Ar hasta $550\text{ }^\circ\text{C}$, mantener estable la temperatura durante 30 min y enfriar a temperatura ambiente. Posteriormente, con la muestra a temperatura ambiente se procedió a inyectar pulsos de H_2 de $65\text{ }\mu\text{L}$ cada 4 min hasta asegurar que las áreas de los picos detectados fuesen constantes, para obtener las cantidades de H_2 quimisorbido y la relación molar H/Pt.

Espectroscopia infrarroja de CO adsorbido

Las mediciones de infrarrojo se realizaron en un equipo espectrómetro infrarrojo Shimadzu, IR Prestige 21 utilizando pastillas autosoportadas de aproximadamente $20\text{ mg}/\text{cm}^2$, las cuales se secaron en un flujo de $30\text{ cm}^3/\text{min}$ de Ar por 1 h a $120\text{ }^\circ\text{C}$ y posteriormente se redujeron en flujo de H_2 de $30\text{ cm}^3/\text{min}$ por 1 h a $400\text{ }^\circ\text{C}$ y se enfriaron hasta temperatura ambiente en flujo de Ar. Finalizado este tratamiento, primero se midió el espectro "background" con la pastilla y posteriormente se inyectaron 4 pulsos de CO, registrándose los espectros luego de transcurrir 5 min después de la inyección, manteniendo la muestra en flujo de Ar. El último espectro fue tomado después de saturar la muestra en flujo de CO durante 5 min y purgando 15 min en flujo de Ar. Los espectros fueron tomados entre 1700 y 2200 cm^{-1} , rango donde se observan las formas principales de adsorción del CO sobre el Pt. La resolución usada fue 2 cm^{-1} .

Deshidroisomerización de n-butano

La deshidroisomerización de n-butano se efectuó a $550\text{ }^\circ\text{C}$ y 1 atm, con una alimentación de $40\text{ ml}/\text{min}$ de $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ en H_2 (relación $H_2/n\text{-C}_4\text{H}_{10}=4$), analizándose el efluente del reactor al primer minuto y luego cada 15 min por 3 h en un cromatógrafo Perkin-Elmer Clarus 500 provisto con un detector de ionización de llama (FID) y una columna capilar de

$50\text{ m} \times 0.25\text{ mm} \times 4\text{ m}$ de Al_2O_3/KCl . La selectividad a productos de deshidroisomerización (S_{DHI}) fue calculada como los moles de trans-2-buteno, cis-2-buteno e isobutileno formados entre los moles que reaccionaron, mientras que el rendimiento a isobutileno fueron los moles del mismo entre los moles que reaccionaron de la alimentación.

Resultados y discusión

La tabla 1 muestra los contenidos de Pt y Ga_2O_3 de los catalizadores estudiados, determinados mediante ICP. Los valores obtenidos resultaron en general ligeramente menores a los valores nominales. Los resultados obtenidos por el método BET muestran que la adición de Ga_2O_3 produjo en la alúmina ($230\text{ m}^2/\text{g}$) una disminución progresiva del área S_{BET} , en concordancia con lo observado en los patrones de XRD (no mostrados), este hecho indica que la galia se encuentra taponando los poros de la alúmina y el efecto se incrementa cuando el contenido de galia aumenta [8]. Adicionalmente, la ausencia de señales de difracción que pudieran ser atribuidas a la Ga_2O_3 , indica que la misma se encuentra bien dispersa sobre el soporte.

Los perfiles de TPR de los catalizadores de Pt soportados en alúmina se muestran en la Figura 1. Para el caso del catalizador PtA (Figura 1a) se observan dos señales de reducción, la primera que es la más intensa con un máximo a $232\text{ }^\circ\text{C}$ y la segunda es una amplia señal con un máximo a $356\text{ }^\circ\text{C}$. De acuerdo con Choren y col. [9] el Pt^{4+} se reduce directamente a Pt^0 , por lo tanto, ambos picos de reducción pueden ser asociados a interacciones débil y fuerte del complejo $(PtCl_6)^{2-}$ con la alúmina. Por otra parte, Arteaga y col. [10] propusieron una explicación diferente, el primer pico se debe a la reducción de una fracción del complejo directamente a Pt^0 y la otra a Pt^{2+} , siendo estas especies estabilizadas por la alúmina ($Pt^{2+}\text{-}Al_2O_3$), y el segundo pico corresponde a la reducción de tales especies de Pt^{2+} a Pt^0 . La adición de galia desplazó ligeramente el primer pico a temperaturas menores, aunque la intensidad se mantuvo esencialmente constante, (con excepción de la muestra Pt2GaA) mientras que en el caso del segundo pico se observó un desplazamiento a temperaturas mayores (cercano a $415\text{ }^\circ\text{C}$) con un incremento en el área del pico a bajos contenidos, que a su vez fue disminuyendo a medida que aumentó la cantidad de galia. Considerando que los catalizadores no fueron previamente calcinados, puede inferirse que, en el caso del primer pico de reducción, la galia tuvo un efecto poco significativo sobre la reducción de las especies de Pt porque su intensidad se mantuvo y el desplazamiento de los máximos fue muy pequeño (alrededor de $10\text{ }^\circ\text{C}$). Por el contrario, en el segundo pico de reducción, el Pt cataliza la reducción de la galia en mayor grado

cuando ésta se encuentra en bajos contenidos y este efecto promotor va disminuyendo con el contenido de Ga₂O₃. Para los catalizadores que sólo contenían galia prácticamente no se observó ninguna señal de reducción aún a elevadas temperaturas, por lo tanto, el incremento en el área del segundo pico de reducción se debe a que el Pt cataliza la reducción de las especies de Ga presentes.

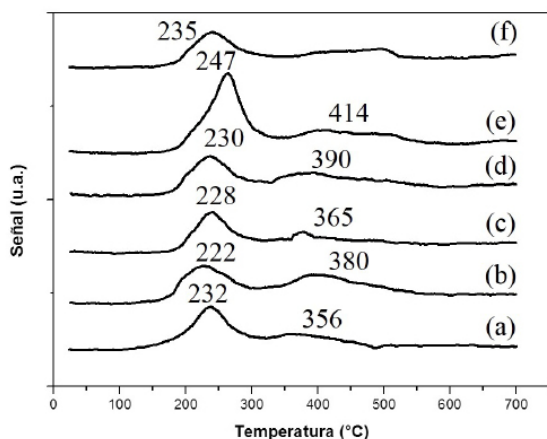


Figura 1. Perfiles de reducción de las muestras: a) PtA, b) Pt0.25GaA, c) Pt0.5GaA, d) Pt1GaA, e) Pt2GaA f) Pt4GaA.

La γ -Al₂O₃ no mostró consumo de hidrógeno, aún después de la adición de galia. En el caso del catalizador PtA, (Tabla 1) se obtuvo una relación H/Pt de 0.70, que indica una buena dispersión del Pt sobre la alúmina. La adición de galia ocasionó una leve disminución de la relación H/Pt para bajos contenidos y disminuciones cada vez mayores con el incremento del contenido de galia. Esto pudiera estar indicando que la galia bloquea los átomos de Pt superficiales, disminuyendo la capacidad de adsorción de hidrógeno en los catalizadores, tal como fue observado por Jablonski y col. en catalizadores Pt-Ga [11].

Los espectros de FTIR de CO adsorbido en condiciones de saturación (Figura no incluida) para el catalizador PtA mostraron 2 bandas, la primera intensa a 2083 cm⁻¹ relacionada con la adsorción de CO de manera lineal sobre Pt⁰ y la segunda muy débil a 1840 cm⁻¹ atribuida a CO adsorbido tipo puente [12,13]. En el resto de los catalizadores se observa que la intensidad de la banda correspondiente a la adsorción de CO de manera lineal va disminuyendo conforme aumenta el contenido de galia, mientras que la banda correspondiente a CO puente desaparece con la primera adición de galia. Este resultado está en concordancia con el obtenido para la quimisorción de hidrógeno, en donde se observó la misma tendencia.

La figura 2 muestra las selectividades finales de los catalizadores de Pt/Ga₂O₃/Al₂O₃ en la deshidroisomerización de n-butano. El catalizador PtA mostró una alta selectividad a productos de deshidrogenación (85%) con selectividad a productos C₁-C₃ (craqueo y/o hidrogenólisis) de 15%. La adición de galia favoreció las reacciones de deshidrogenación, disminuyendo la selectividad a productos C₁-C₃, las cuales cayeron desde 15 hasta 4%. La proporción de productos de deshidroisomerización se incrementó con el contenido de galia desde 54 hasta 61% y no sufrió cambios con el tiempo de reacción.

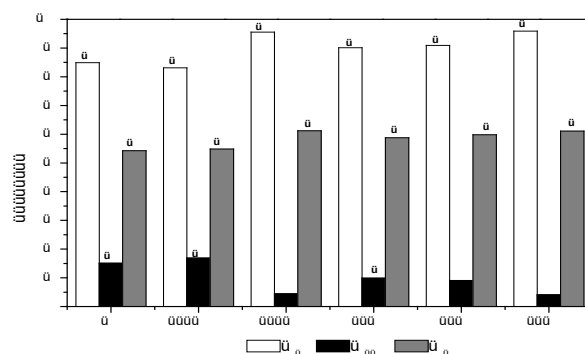


Figura 2. Selectividades finales de las muestras Pt/Ga₂O₃/Al₂O₃.

La distribución final de los productos butenos en los catalizadores de Pt/Ga₂O₃/Al₂O₃ para la deshidroisomerización de n-butano se presenta en la Figura 3. El producto principal fue el 1-buteno, seguido del trans-2-buteno, cis-2-buteno e isobutileno, que es el producto deseado. Este producto se encontró que en la etapa final de la reacción varió con el contenido de Galia desde 6 a 3%. Así, se encuentra un efecto promotor de la Galia relacionado con la modificación de las especies de Pt superficiales [14]

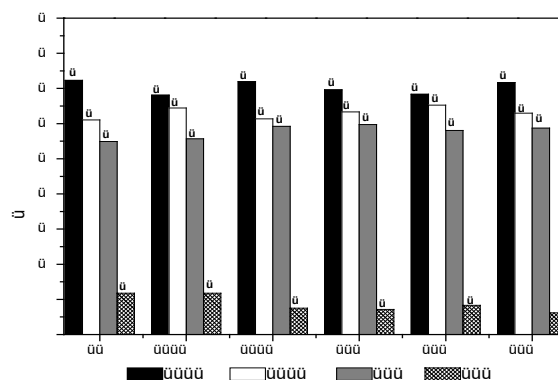


Figura 3. Distribución de productos butenos en catalizadores Pt/Ga₂O₃/Al₂O₃.

A pesar de que los resultados de la relación H/Pt y de los espectros de FTIR de CO adsorbido indicaron una disminución de la dispersión con el contenido de galia, los resultados de TPR indicaron que la naturaleza de los átomos superficiales de platino no fue modificada por la adición de galia. Esto se vio reflejado tanto en la selectividad a productos de deshidroisomerización, como en la distribución de los butenos formados, donde prácticamente no se encontraron diferencias entre los distintos catalizadores. En este sistema el rol de la galia fue disminuir el número de átomos superficiales de platino que influye más en la conversión que en la distribución de productos, posiblemente debido a que la reacción de deshidroisomerización requiere principalmente de sitios ácidos de Brönsted, siendo los más importantes en el sistema $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ los de Lewis, los cuales parecen no contribuir notablemente en la reacción de deshidroisomerización. Resultados similares fueron reportados por Gao y col. [15] quienes encontraron que la adición de galio a catalizadores a base de cobalto, modulan la distribución de los átomos superficiales de Co, lo cual trae consigo un aumento en la selectividad del producto, a pesar de no favorecer a su conversión.

Los rendimientos inicial y final a isobutileno en los catalizadores $\text{Pt}/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ se encuentran listados en la Figura 4. El rendimiento está expresado en moles de isobuteno producidos por cada 100 moles de n-butano que reaccionan. Los rendimientos máximos se obtienen con el catalizador de más bajo contenido de galia (Pt0.25GaA) y se encuentran en el orden del 5%. Estos valores se encuentran por debajo de los conseguidos en otros sistemas, lo cual nos indica que la alúmina no resultó ser un soporte efectivo para estas reacciones, debido a la existencia de los sitios ácidos de Lewis predominantes en este soporte [16]. Estudios adicionales similares a los de este trabajo se realizarán utilizando como soporte un sólido ácido como la Zeolita Y, la cual puede proveer de sitios ácidos de Brönsted necesarios para obtener mayores rendimientos a los productos de isomerización.

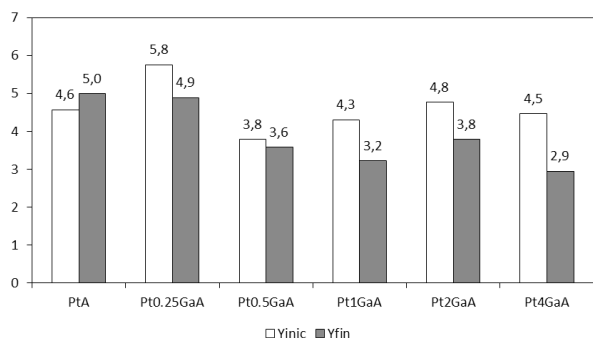


Figura 4. Rendimientos a isobutileno en los sistemas $\text{Pt}/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Conclusiones

La galia estaba bien dispersa sobre la alúmina ya que no se observó la formación de fases atribuibles a la galia por XRD mientras que el Pt no modificó la estructura cristalográfica de los sólidos debido al bajo contenido usado. El área superficial específica disminuyó al adicionar galia lo cual se debe al taponamiento de los poros por parte de la galia. El efecto del Pt sobre el área superficial de los sólidos es poco significativo. En los catalizadores de $\text{Pt}/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ se observó separación entre las especies de Pt y Ga y poca asistencia del Pt en la reducción de la galia de acuerdo a los perfiles de TPR. La relación H/Pt disminuyó con el aumento del contenido de galia, posiblemente debido a efectos de dilución o bloqueo de los átomos de Pt superficial por parte de la galia. En el catalizador monometálico de Pt se observó predominantemente la adsorción de CO en forma lineal y la adición de galia suprimió los sitios de adsorción de forma puente; además se evidencia una modificación electrónica del Pt producto de la interacción con la Ga_2O_3 . En el sistema $\text{Pt}/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ la selectividad a productos de deshidroisomerización y la distribución de productos butenos resultaron con pocos cambios. Se confirma la necesidad de la presencia de sitios ácidos de Brönsted para favorecer las reacciones de isomerización, ya que los sitios ácidos de Lewis presentes en la alúmina no aportan la fortaleza necesaria para efectuar estas reacciones, siendo el isobutileno formado atribuido a la función metálica provista por el platino.

Agradecimientos

Al CONDES-LUZ por el financiamiento parcial de este trabajo.

Referencias bibliográficas.

1. **Hydrocarbon Processing Petrochemical Processes.** Gulf Publishing Company, p. 249. 2005.
2. ZHAO, B., MEN, Y., ZHANG, A., WANG, J., HEA, R., AN, W., LI, S. *Appl. Catal. A: Gen.* 558, 150. 2018.
3. RODEMERCK, U., SOKOLOV, S., STOYANOVA, M., BENTRUP, U., LINKE, D., KONDRATENKO, E. *J. Catal.* 338, 174. 2016.
4. PIRNGRUBER G., SESHAN K., LERCHER J. *J. Catal.* 186, 188. 2000.
5. AZIMI, S., KALBASI, M. *Energy* 149, 250. 2018.

6. SCIRÈ S., BURGIO G., CRISAFULLI C., MINICÒ S. *Appl. Catal. A: Gen.* 274, 151. 2004.
7. SCIRÈ S., BURGIO G., CRISAFULLI C., MINICÒ S. *J. of Molec. Catal. A: Chem.* 260, 109. 2006.
8. ALTAMIRANO, E., DE LOS REYES, J.A., MURRIETA, F., VRINAT, M, *Catal. Today* 133-135,292. 2008.
9. CHOREN E., HOMEZ I., ZÁRRAGA J., BURIEL M., *Rev Téc Ing Univ Zulia*, 22, 18. 1999.
10. ARTEAGA G., MEDINA A., COLINA O., RODRÍGUEZ D., DOMÍNGUEZ F., SÁNCHEZ J., CIENCIA 16(3), 354. 2008.
11. JABLONSKI E., CASTRO A., SCELZA O., de MIGUELS., *Appl. Catal. A: Gen.* 183, 189. 1999.
12. BENVENUTTI E., FRANKEN L., MORO C. *Langmuir*, 15 , 8140. 1999.
13. ZHI, L., XIAO, L., ZHI, C., PINLIANG,Y., ZHAO F., CAN. L. *J Fuel Chem. Technol.*, 372, 205. 2009.
14. SOLA, A., GÖSSER, M, RAMÍREZ, P. HOMS, N. *Catal. Today* 287, 85. 2017.
15. GAO S., LI X., LI Y., YU H., ZHANG F., SUN Y., FANG H., ZHANG X., LIANG X., YUAN Y. *Fuel* 230,194. 2018.
16. KHAN T., GUPTA S., BANDODKAR P., ALAM M., HAIDER M. *Appl. Catal A: Gen.* 560, 66. 2018.



UNIVERSIDAD
DEL ZULIA

CIENCIA

Vol.26 N°3, 4

*Esta revista fue editada en formato digital y publicada en diciembre de 2018, por el **Fondo Editorial Serbiluz**, Universidad del Zulia. Maracaibo-Venezuela*

www.luz.edu.ve
www.serbi.luz.edu.ve
produccioncientifica.luz.edu.ve