

Estudo da pirólise de óleo de soja sobre peneiras moleculares micro e mesoporosas

C. D. Santos¹; L. M. Bofim²; J. A. S. Motta²; G. Rodrigues²; A. R. Nascimento²,
A. S. Araujo³, A. M. G. Pedrosa¹; M. J. B. Souza²

¹Departamento de Química, ²Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Sergipe, 49100-000, São Cristóvão-SE, Brasil. ³Departamento de Química, UFRN, Natal-RN, Brasil.

lelinho_cds@hotmail.com

(Recebido em 30 de outubro de 2009; aceito em 30 de novembro de 2009)

O estudo de fontes de energia que possam substituir parcialmente e gradativamente o petróleo tem se intensificado muito nos últimos anos e, nestes estudos os biocombustíveis têm alcançado um notável destaque. No presente trabalho, catalisadores heterogêneos micro e mesoporosos foram estudados na reação de pirólise térmica e catalítica de óleo de soja refinado, visando a obtenção de bio-óleo. Foi testado a eficiência de duas zeólitas (Y e ZSM-5) e do material mesoporoso MCM-41 com e sem sulfato na pirólise catalítica do óleo de soja refinado. As reações de pirólise térmica e catalítica de óleo de soja refinado foram conduzidas utilizando uma termobalança da Metler sob atmosfera de N₂ e na faixa de temperatura de 30-900 °C. Os resultados obtidos através das curvas TG/DTG e das curvas de conversão indicaram que os catalisadores estudados demonstraram um bom desempenho catalítico para o processo de pirólise quando comparado com a pirólise térmica do óleo de soja refinado. A diminuição na temperatura e no tempo da reação de pirólise catalítica foi influenciada pelo tipo de sistema de poros dos catalisadores estudados.

Palavras-chave: pirólise, materiais micro e mesoporosos, análise térmica.

The study of energy sources that can substitute partially the petroleum has intensified a lot in the last years and, in these studies the biocombustible have been reaching a notable highlights. In the present work, heterogeneous catalysts micro and mesoporous were studied in the thermal and catalytic pyrolysis reaction of refined soy oil, seeking the bio-oil obtaining. The efficiency of two zeolites was tested (Y and ZSM-5) and of the MCM-41 mesoporous material with and without sulfate in the catalytic pyrolysis of the refined soy oil. The reactions of thermal and catalytic pyrolysis of refined soy oil were driven using a termobalança of Metler under N₂ atmosphere and in the temperature range of 30-900 °C. The results obtained through of TG/DTG curves and of the conversion curves indicated that the studied catalysts demonstrated a good catalytic acting for the pyrolysis process when compared with the thermal pyrolysis of the refined soy oil. The decrease in the temperature and in the time of the reaction of catalytic pyrolysis it was influenced by the system pores type of the studied catalysts.

Keywords: pyrolysis; micro and mesoporous materials, thermal analysis.

1. INTRODUÇÃO

Na atualidade, o mundo procura novas fontes de suprimento energético com o objetivo de diminuir a dependência em relação ao petróleo e de reduzir a crescente contaminação ambiental. As mudanças climáticas, caracterizadas pelo aquecimento da atmosfera, são outros argumentos que evidenciam a necessidade de se mudarem os hábitos de consumo das populações altamente dependentes do petróleo e/ou de se buscarem combustíveis substitutos do petróleo que derivem, em grande parte, de fontes renováveis [1-3]. Os biocombustíveis, tais como: etanol, lenha, carvão vegetal, biodiesel, bio-óleo, bio-gasolina, bio-gás, etc., estão sendo cada vez mais aperfeiçoados para que possam substituir parcial ou totalmente o petróleo e seus derivados [2].

Dentre os biocombustíveis citados, merece destaque o biodiesel, o qual pode ser obtido através de matérias primas tais como: óleos vegetais, gordura animal, óleos e gorduras residuais. Óleos vegetais e gorduras são basicamente compostos de triglicerídeos, ésteres de glicerol e ácidos graxos. Algumas fontes para extração de óleo vegetal, com potencial para ser utilizado na produção de biodiesel, são: mamona, dendê, amêndoa do coco de dendê, amêndoa do coco de

babaçu, semente de girassol, semente de soja, amêndoa do coco da praia, caroço de algodão, grão de amendoim, semente de canola, semente de maracujá, polpa de abacate, caroço de oiticica, semente de linhaça, semente de tomate e de nabo forrageiro [2,5].

A reação de pirólise, consiste no processo de quebra das cadeias carbônicas do óleo de origem animal ou vegetal pelo aumento da temperatura do sistema, resultando em uma mistura de compostos constituída, em sua maioria, por hidrocarbonetos lineares [1,3,5].

Diversos estudos têm sido realizados atualmente com a finalidade de verificar a influência de sólidos no processo de pirólise de óleos vegetais com o intuito de se obter uma mistura com características cada vez mais próximas do óleo diesel de petróleo. Alguns trabalhos têm mostrado que o uso de materiais microporosos a base de Si/Al, como as zeólitas e as argilas pilarizadas, no craqueamento de óleos vegetais favorecem a formação de compostos aromáticos e hidrocarbonetos de cadeias mais curtas (C5-C8), originando uma mistura com características mais próximas às da gasolina e com baixa acidez. A utilização de alguns óxidos metálicos no craqueamento de triacilglicerídeos resultou em uma estabilização dos ácidos carboxílicos formados durante o processo, ou seja, contribuiu para o aumento da acidez final dos produtos quando comparada a testes não catalíticos [1, 7-8]. Nos testes utilizando catalisadores a base de alumina verificou-se um maior rendimento em hidrocarbonetos de cadeia maior (> C7), aliado a uma redução sensível da acidez final dos produtos [9-10].

Neste trabalho, o processo utilizado para obtenção do biodiesel foi a pirólise térmica e catalítica de óleos vegetais. Esta reação possibilita a conversão do óleo em compostos com propriedades físico-químicas semelhantes às do óleo diesel. Nesse processo, o aquecimento das moléculas de óleo ou gordura provoca a quebra das cadeias carbônicas resultando numa mistura de hidrocarbonetos e alguns compostos oxigenados, como ácidos carboxílicos, aldeídos, cetonas e acroleína [1, 4,7].

No processo para obtenção de biocombustíveis podem ser utilizados de forma econômica catalisadores homogêneos e heterogêneos. No presente trabalho será descrito a produção de bio-óleo pela rota de pirólise, utilizando catalisadores heterogêneos a base de peneiras moleculares micro e mesoporosas [11].

2. MATERIAIS E MÉTODOS

A síntese do SiMCM-41 foi realizada partindo do método hidrotérmico [12]. Foi utilizado a sílica gel e o silicato de sódio como fontes de sílica. Como direcionador estrutural foi usado o brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr) e como solvente água destilada. As sínteses foram conduzidas à 100 °C em um autoclave de teflon de 45 mL encamisado em aço inox por um período de três dias com correção diária de pH (faixa de 9-10) utilizando ácido acético 30%. O material obtido foi filtrado, lavado, seco em estufa a 100 °C por 3 horas e em seguida calcinado a 450 °C durante 2 horas.

Para aumentar a acidez do catalisador SiMCM-41 foi realizada uma etapa de sulfatação. Inicialmente uma amostra de catalisador sólido foi submetida a secagem em estufa, à uma temperatura de 110 °C durante 1,5 h. Em seguida foi adicionado lentamente 2 mL de uma solução de ácido sulfúrico (0,2 M) a amostra de catalisador seca sob leve agitação. A amostra sulfatada foi submetida à secagem em estufa a 110 °C durante 1,5 h resultando no material SiMCM-41 (S).

Neste trabalho também foram utilizados duas zeólitas comerciais: as zeólitas Y e ZSM-5, as quais foram adquiridas da Zeolyst International, cujos códigos são respectivamente, CBV 300 e CBV 2314.

Os ensaios de degradação térmica e catalítica do óleo de soja refinado (OSR) sobre os catalisadores ZSM-5, Y, SiMCM-41 e SiMCM-41(S), foram realizados em uma termobalança TA/SDTA 951 da Mettler. As curvas termogravimétricas foram obtidas aquecendo a amostras de óleo de soja refinado e óleo de soja refinado + catalisador (razão 1:1 em massa) da temperatura ambiente até 900 °C em atmosfera dinâmica de nitrogênio em diferentes taxas de aquecimento de 5, 10 e 20 °C min⁻¹. Para cada ensaio foram utilizados cadinhos de alumina e massa total em torno de 10 mg.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados apresentados sob forma de curvas termogravimétricas (TG), registraram a variação de massa em função da temperatura em diferentes taxas de aquecimento para as amostras estudadas. Verificou-se experimentalmente que menores taxas de aquecimento provocaram um descolamento das curvas TG para menores temperaturas. Este fato foi observado tanto para a degradação de óleo de soja refinado puro, quanto para a degradação de óleo de soja refinado na presença dos catalisadores. Isto pode ter ocorrido provavelmente devido ao fato de que na taxa de aquecimento mais baixa a distribuição de calor do forno da balança para a amostra é mais efetiva, conseqüentemente o processo de pirólise ocorre a menores temperaturas.

As curvas termogravimétricas (TG) e de termogravimetria derivada (DTG) do óleo de soja refinado (Figuras 1 e 2) foram obtidas com o objetivo de estudar a pirólise térmica deste óleo. As curvas DTG mostram com mais clareza os pontos final e inicial do processo. De acordo com as Figuras 1 e 2 o óleo de soja refinado é pirolisado e decomposto totalmente na faixa de temperatura de 300 a 500 °C. A taxa de aquecimento não influencia no perfil de decomposição, mas afeta as temperaturas de início e término do evento. Um aumento na taxa de aquecimento provoca um deslocamento do evento de termodecomposição para maiores temperaturas.

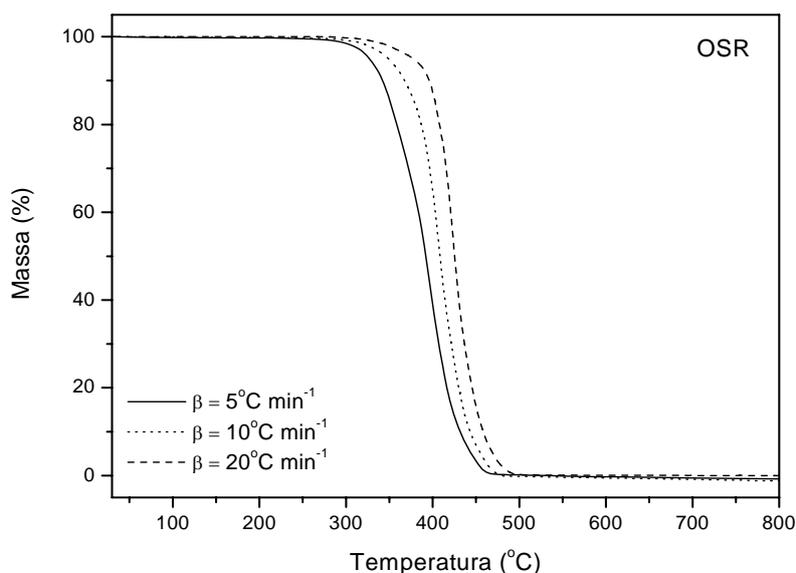


Figura 1. Curvas TG para o óleo de soja refinado (OSR) em diferentes taxas de aquecimento: 5, 10 e, 20 °C min⁻¹.

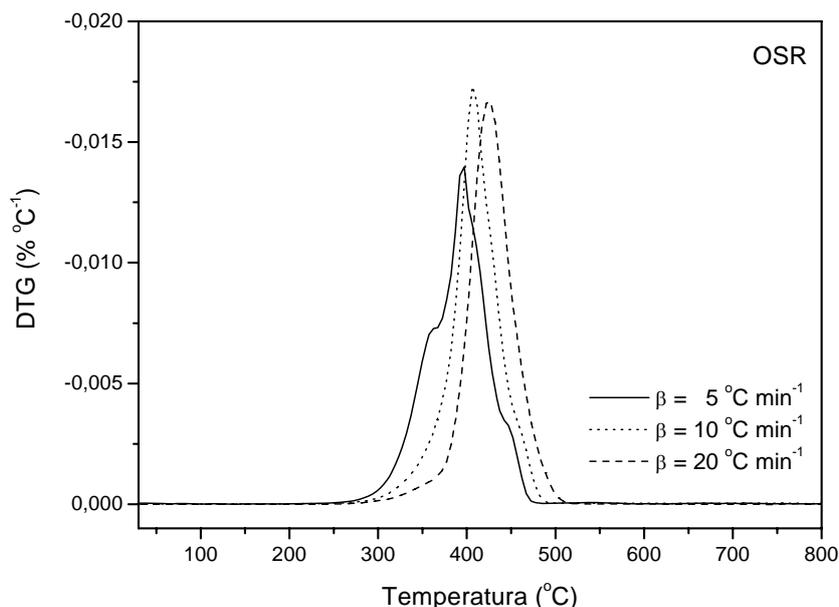


Figura 2. Curvas DTG para óleo de soja refinado (OSR) em diferentes taxas de aquecimento: 5, 10, e 20 °C min⁻¹.

As Figuras 3 a 6 mostram as curvas TG e DTG do óleo de soja refinado e óleo de soja refinado com os catalisadores ZSM-5 e Y, respectivamente. As zeólitas usadas neste trabalho apresentaram perfis de perda de massa muito similares apenas com diferenças na faixa de temperatura da perda de massa. As curvas TG mostradas nas Figuras 3 e 5 também mostraram apenas uma etapa de perda de massa, correspondente a pirólise + decomposição do óleo de soja, a qual ocorre na faixa de temperatura de 100-500 °C. Comparando as curvas TG do óleo de soja refinado puro e óleo de soja refinado + zeólitas estudadas é possível observar que quando as zeólitas foram utilizadas, as temperaturas de início de perda de massa foram menores em comparação com o óleo de soja refinado sem a presença dos catalisadores; o mesmo ocorre para a temperatura final de perda de massa, porém de maneira menos acentuada. Isto mostra que as zeólitas estudadas apresentam atividade catalítica para estas reações de pirólise.

Analisando as curvas DTG do óleo de soja refinado e óleo de soja refinado na presença das zeólitas estudadas é possível observar que para o óleo de soja refinado sem catalisador a curva DTG mostra alguns ombros sobre o pico central para a taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹. Isto ocorre porque a reação de pirólise do óleo de soja refinado é uma reação complexa a qual envolve várias reações ao mesmo tempo (reações em série e em paralelo).

Quanto mais uniforme for a distribuição de calor do forno da balança para a amostra de óleo (é o que ocorre com taxas de aquecimentos baixas, como por exemplo, na taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹) mais fácil será a visualização destas reações através dos ombros formados. Para taxas maiores essa visualização não foi possível, devido a uma distribuição de calor do forno da balança para a amostra menos uniforme.

No caso das análises contendo catalisador este ombro não foi observado, mas em alguns casos a curva DTG mostra dois picos não muito bem definidos. Em relação à analogia do transporte de massa, pode-se ressaltar que a presença dos poros das zeólitas, atua como uma resistência também. Neste caso, retardando a eliminação das espécies reagidas, gerando assim uma visualização de até dois picos bem definidos nas curvas DTG e alguns ombros. No caso da zeólita Y estes dois picos não foram observados devido a esta zeólita ser uma zeólita de poros grandes em comparação a zeólita ZSM-5 que é um zeólita de poros medianos.

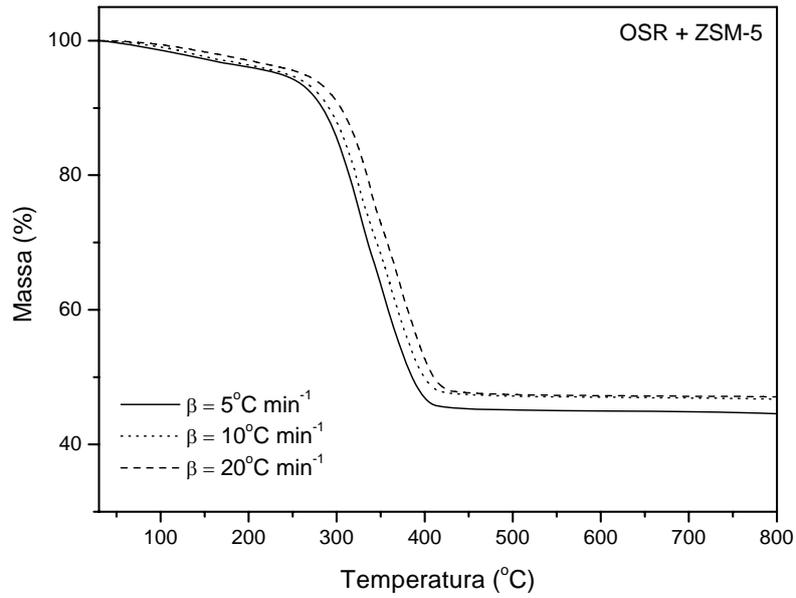


Figura 3. Curvas TG para o óleo de soja refinado (OSR) mais a zeólita ZSM-5 em diferentes taxas de aquecimento: 5, 10 e $20^\circ\text{C min}^{-1}$.

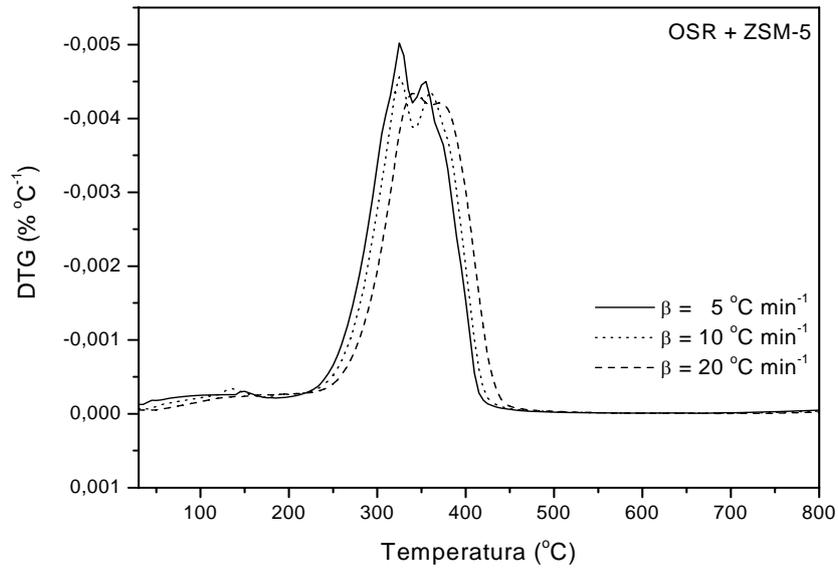


Figura 4. Curvas DTG para o óleo de soja (OSR) refinado mais a zeólita ZSM-5 em diferentes taxas de aquecimento: 5, 10 e $20^\circ\text{C min}^{-1}$.

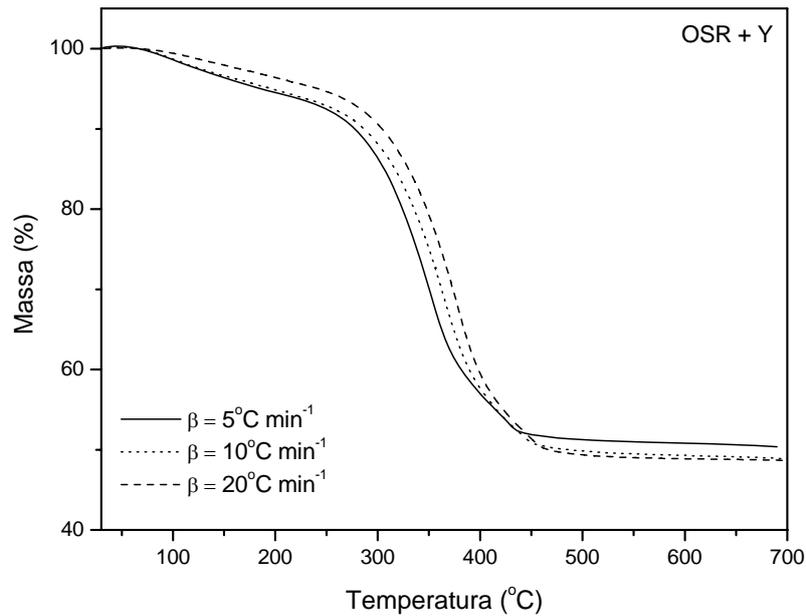


Figura 5. Curvas TG para o óleo de soja refinado (OSR) mais a zeólita Y em diferentes taxas de aquecimento: 5, 10 e 20 °C min⁻¹.

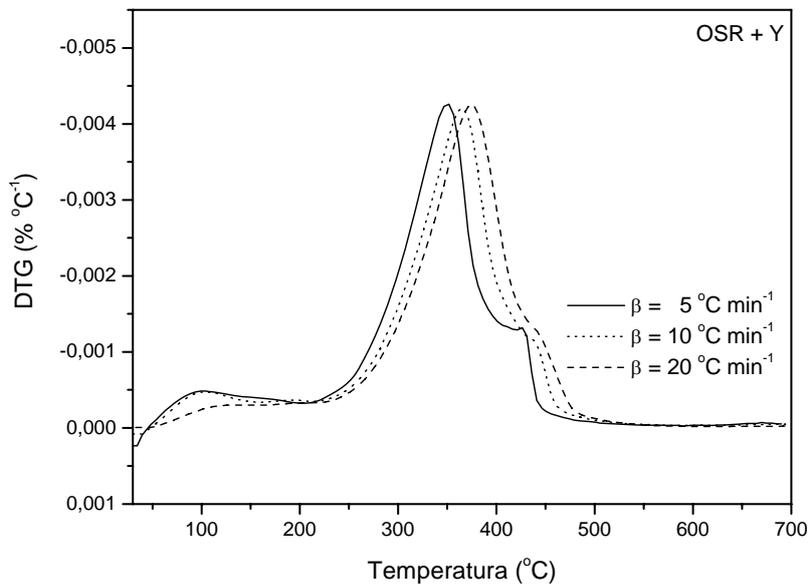


Figura 6. Curvas DTG para o óleo de soja refinado (OSR) mais a zeólita Y em diferentes taxas de aquecimento: 5, 10 e 20 °C min⁻¹.

As Figuras 7 a 10 mostram as curvas TG e DTG do óleo de soja refinado mais os catalisadores SiMCM-41 e SiMCM-41(S).

Através das curvas termogravimétricas apresentadas é possível observar que o catalisador SiMCM-41(S) foi o que apresentou melhor desempenho, visto que o processo de pirólise do óleo de soja se iniciou a temperaturas muito mais baixas do que quando comparada ao óleo de soja refinado puro ou ao óleo de soja refinado em presença de MCM-41 não sulfatado.

Comparando-se as curvas DTG do óleo de soja refinado puro com as DTG do óleo de soja refinado mais SiMCM-41 e óleo de soja refinado mais SiMCM-41(S), observa-se uma ligeira perda de massa em temperaturas relativamente baixas (em torno de 50 e 150 °C). Também se observa que com a presença do MCM-41, houve um alargamento dos picos da DTG em relação aos picos observados no óleo de soja puro.

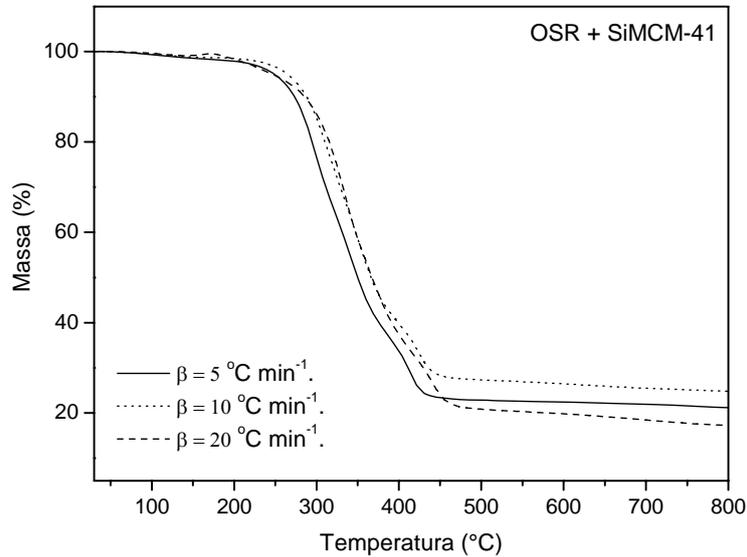


Figura 7. Curva TG para o óleo de soja refinado (OSR) mais SiMCM-41 em diferentes taxas de aquecimento: 5, 10 e 20 °C min⁻¹.

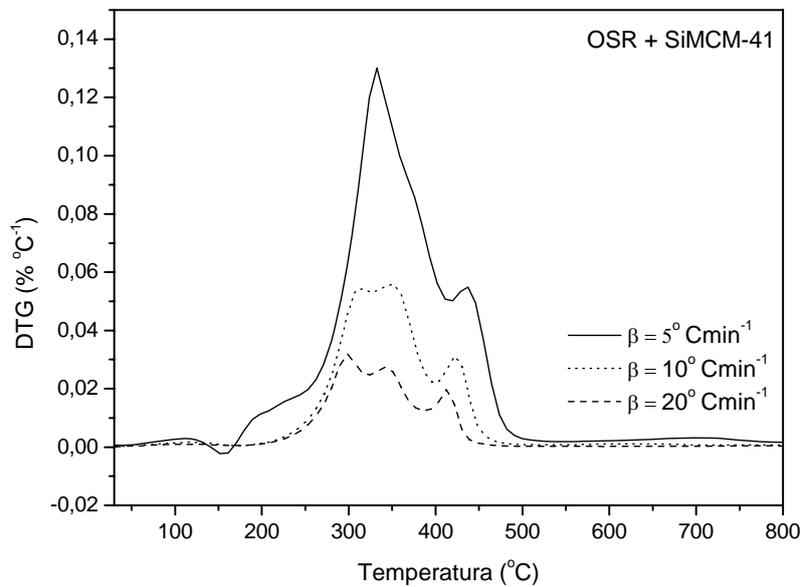


Figura 8. Curva DTG do óleo de soja refinado (OSR) mais SiMCM-41 em diferentes taxas de aquecimento: 5, 10 e 20 °C min⁻¹.

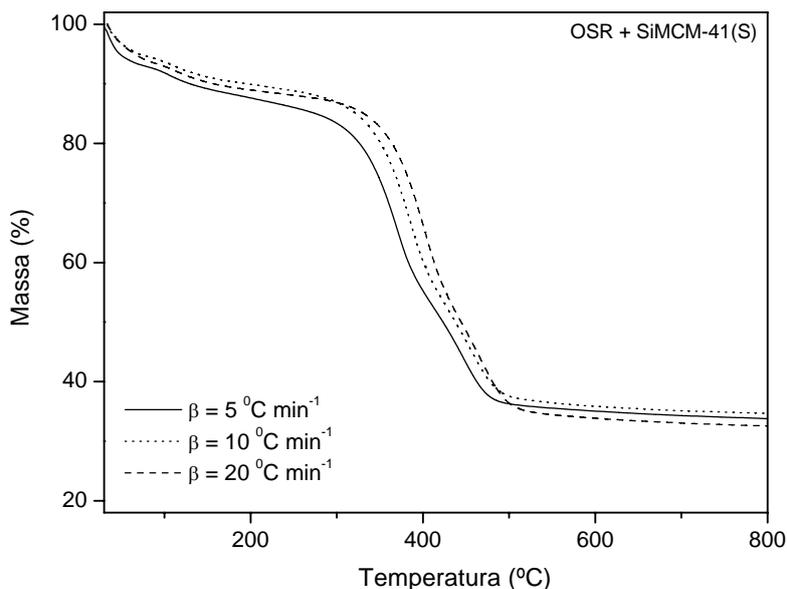


Figura 9. Curva TG para o óleo de soja refinado (OSR) mais SiMCM-41(S) em diferentes taxas de aquecimento: 5, 10 e $20^\circ\text{C min}^{-1}$.

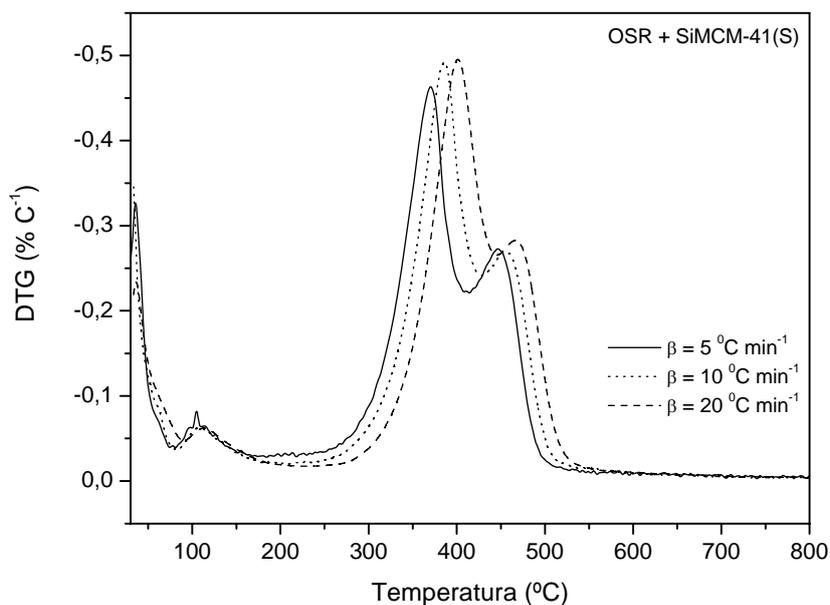


Figura 10. Curva DTG do óleo de soja refinado (OSR) mais SiMCM-41(S) em diferentes taxas de aquecimento: 5, 10 e $20^\circ\text{C min}^{-1}$.

As Figuras 11 a 15 mostram as curvas de conversão do óleo de soja refinado e óleo de soja refinado mais os catalisadores ZSM-5, Y, SiMCM-41 e SiMCM-41(S), respectivamente. As curvas de conversão representam maneira mais simples de visualizar os resultados das curvas TG através da conversão total em função da temperatura, a qual foi calculada através da seguinte relação:

$$\alpha = \frac{m_i - m_f}{m_i}$$

Onde: α = conversão; m_i = massa inicial; m_f = massa final.

De acordo com os resultados é possível observar que a taxa de aquecimento exerce uma influência nas temperaturas iniciais e finais dos eventos de pirólise do óleo de soja refinado. Isto foi constatado ao observar um deslocamento para maiores temperaturas à medida que a taxa de aquecimento foi aumentada. Os perfis das curvas de conversão de óleo de soja refinado (de uma forma geral) são similares para todos os catalisadores estudados. Através das curvas de conversão, nota-se que a presença do catalisador diminui significativamente a temperatura inicial de conversão do óleo de soja refinado, visto que a conversão para o óleo de soja refinado puro começa numa temperatura maior do que a conversão do óleo de soja refinado na presença dos catalisadores. Como pode ser observado nessas Figuras (11 a 15), a utilização dos catalisadores levou ao mesmo grau de conversão total do óleo de soja refinado puro, porém com um acentuado deslocamento nas temperaturas de decomposição. Por exemplo, comparando a decomposição do óleo de soja refinado sem catalisador com o óleo de soja refinado + a zeólita Y, observa-se que houve uma diminuição de aproximadamente 50 °C; Já para a zeólita ZSM-5 este deslocamento foi de 60 °C.

A sulfatação do catalisador SiMCM-41 mostrou ser um processo vantajoso, pois aumentou a acidez superficial do catalisador e conseqüentemente aumentou a sua atividade para a reação de pirólise, e como conseqüência disto foi observado uma diminuição na temperatura de início da pirólise. Por exemplo, comparando a decomposição do óleo de soja refinado com o SiMCM-41 puro e com o óleo de soja refinado + SiMCM-41 sulfatado, observa-se que houve uma diminuição de aproximadamente 150 °C.

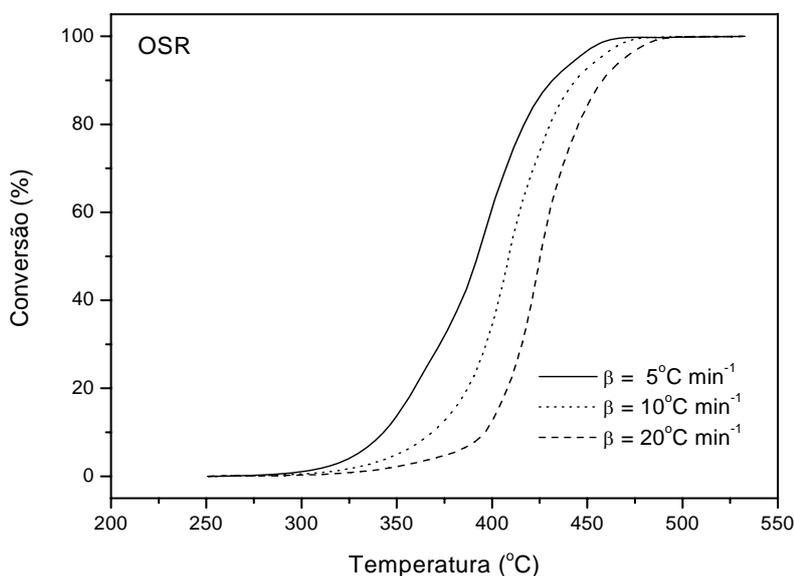


Figura 11. Curvas de conversão para o óleo de soja refinado(OSR) em diferentes taxas de aquecimento: 5, 10 e 20°C min⁻¹.

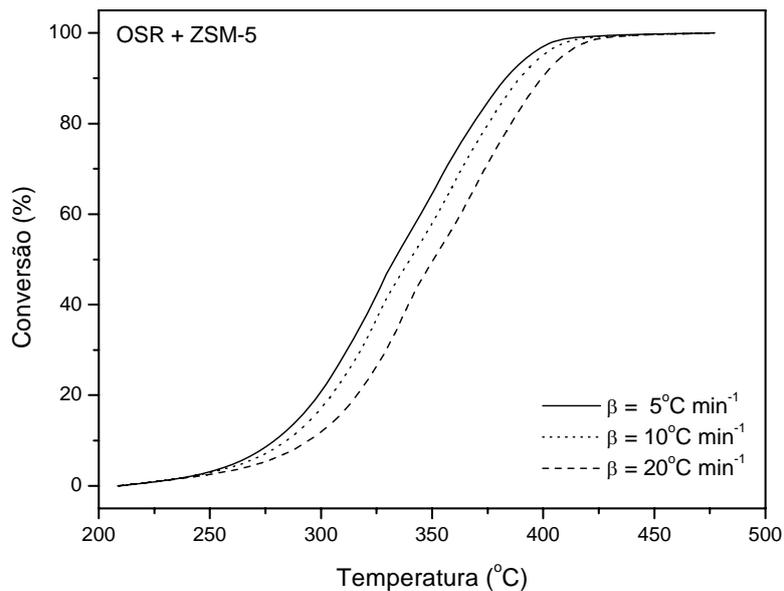


Figura 12. Curvas de conversão para o óleo de soja refinado (OSR) mais a zeólita ZSM-5 em diferentes taxas de aquecimento: 5, 10 e 20 °C min⁻¹.

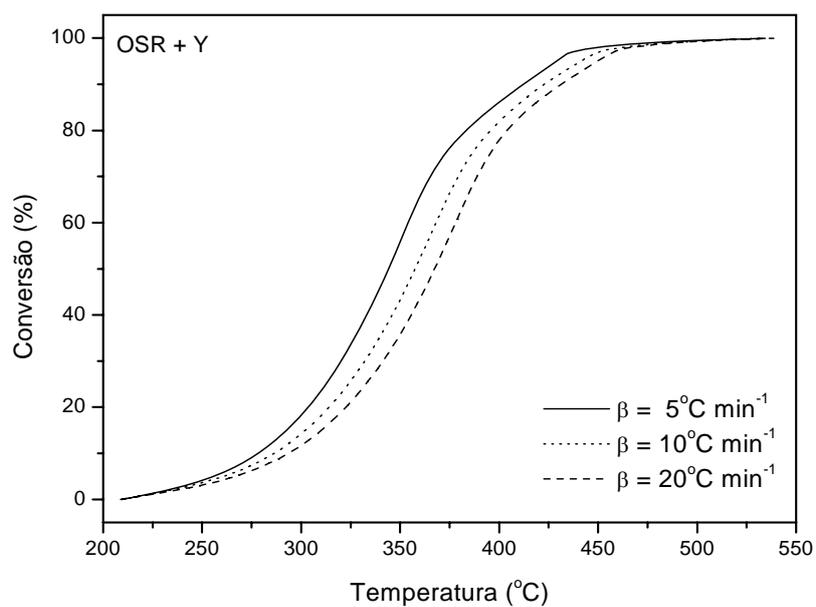


Figura 13. Curvas de conversão para o óleo de soja refinado (OSR) mais a zeólita Y em diferentes taxas de aquecimento: 5, 10 e 20 °C min⁻¹.

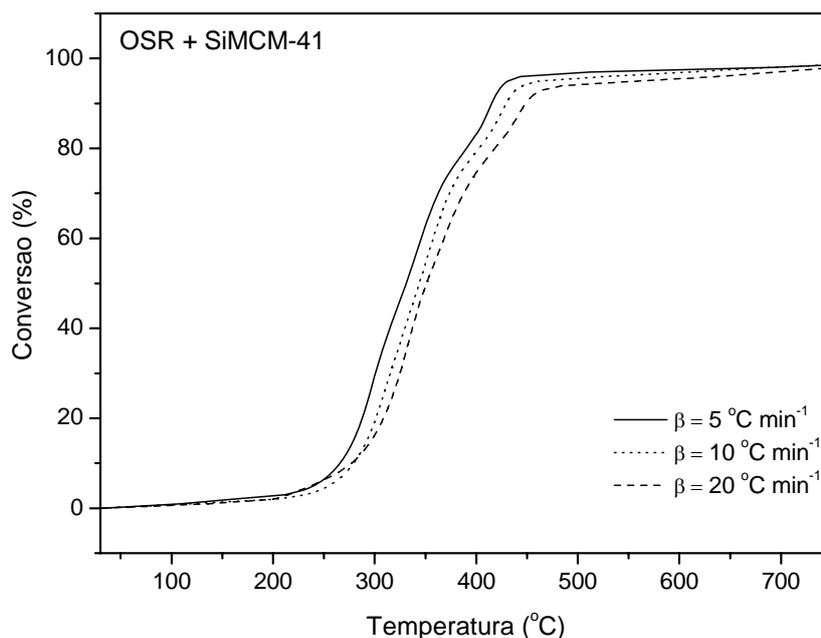


Figura 14. Curvas de conversão de óleo de soja refinado (OSR) mais SiMCM-41 em diferentes taxas de aquecimento: 5, 10 e 20°C min⁻¹.

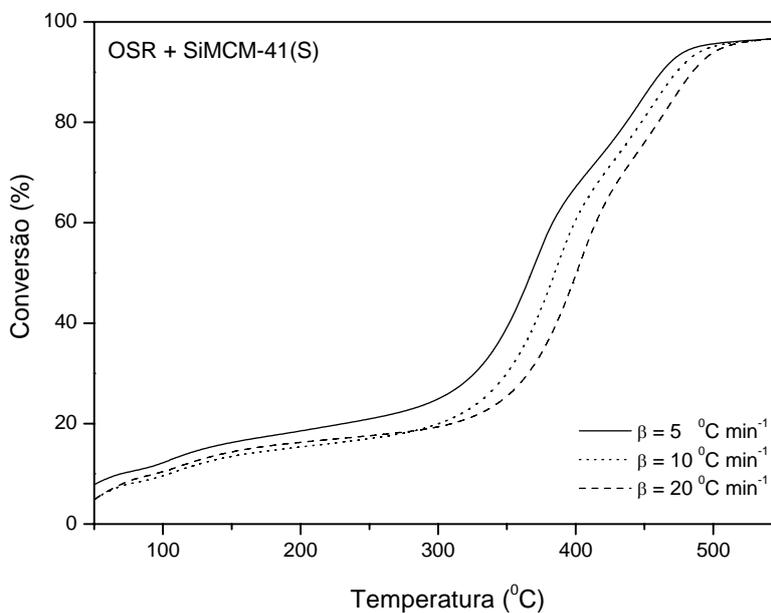


Figura 15. Curvas de conversão de óleo de soja refinado (OSR) mais SiMCM-41(S) em diferentes taxas de aquecimento: 5, 10 e 20°C min⁻¹.

A Figura 16 mostram as curvas de conversão de óleo de soja refinado puro e mais os catalisadores estudados a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. A partir da Figura 16 é possível sugerir com maior clareza que a utilização de catalisadores no processo provoca uma diminuição na temperatura de início de pirólise de aproximadamente 100 °C. No caso da pirólise térmica a temperatura requerida para converter 50% do óleo de soja refinado foi de 410

°C; já quando é utilizado um catalisador zeolítico a temperatura para conversão de 50% do óleo de soja refinado foi de 332 e, 344 °C, quando os catalisadores ZSM-5 e Y foram utilizados, respectivamente. Quando são utilizados catalisadores mesoporosos do tipo SiMCM-41 e SiMCM-41(S), a temperatura requerida para conversão de 50% do óleo de soja refinado foi de 330 e 367 °C, respectivamente. Isto mostra a eficiência dos catalisadores estudados para o processo.

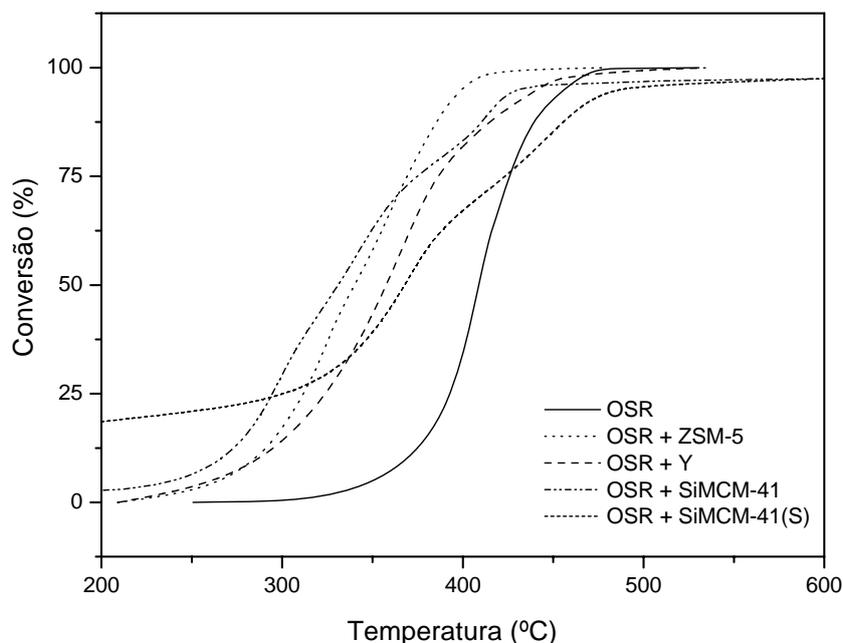


Figura 16. Curvas de conversão para o óleo de soja refinado (OSR) puro e com os catalisadores estudados a taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

A Figura 17 mostra um gráfico comparativo da temperatura requerida para converter 50% do óleo de soja refinado usando os dados da taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. No caso da pirólise térmica a temperatura requerida para tal conversão foi de 410 °C; já quando é utilizado um catalisador a temperatura para conversão de 50% do óleo de soja refinado foi de 332, 344, 338 e 367 °C, quando os catalisadores ZSM-5, Y, SiMCM-41 e SiMCM-41(S) foram utilizados, respectivamente. Embora todos os catalisadores tenham provocado diminuição na temperatura de início e término da reação de pirólise, os catalisadores mostraram diferentes atividades para redução na temperatura de conversão de 50% do óleo. O catalisador mesoporoso sulfatado foi o que provocou uma maior diminuição na temperatura inicial de conversão do óleo, por outro lado foi o que apresentou maior temperatura para conversão de 50% do óleo. Isto demonstra que a conversão total do óleo ocorre mais efetivamente sobre este catalisador, provavelmente devido ao sistema de poros que permite boa acessibilidade as moléculas do óleo de soja, bem como ao aumento da acidez provocado pelo processo de sulfatação.

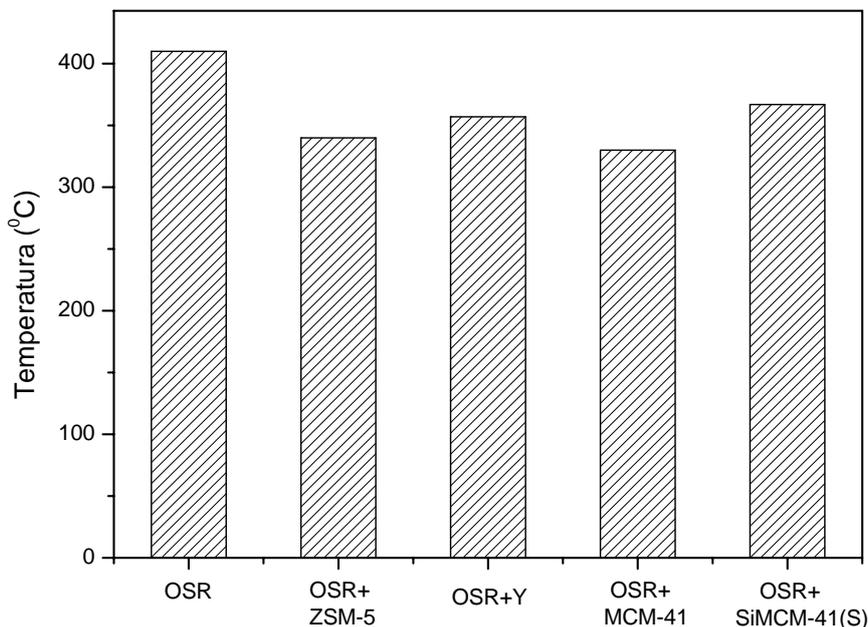


Figura 17. Gráfico comparativo de 50 % de conversão do óleo de soja refinado puro (OSR) e óleo de soja refinado mais os catalisadores ZSM-5, Y, SiMCM-41 e SiMCM-41(S), a taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

4. CONCLUSÃO

De acordo com os resultados obtidos, pode-se verificar que o processo de pirólise do óleo de soja refinado é um processo complexo, pois envolve várias reações simultâneas como mostrado pelas curvas TG e DTG, sendo que essas reações são mais visíveis à baixas taxas de aquecimento.

A partir das curvas TG/DTG para o óleo de soja refinado com os catalisadores estudados (ZSM-5, Y, SiMCM-41 e SiMCM-41(S)), foi possível identificar que as temperaturas de início e final da reação de pirólise foram menores em comparação com o óleo de soja refinado sem a presença dos catalisadores.

Analisando-se os dados de conversão, verificou-se que a utilização dos catalisadores micro e mesoporosos levaram ao mesmo grau de conversão total em relação ao óleo de soja refinado puro, porém com uma diminuição da temperatura de início da reação de pirólise; O catalisador SiMCM-41(S) foi o que apresentou melhor desempenho para a reação de pirólise, visto que o processo de pirólise do óleo de soja refinado utilizando este catalisador se iniciou a temperaturas muito mais baixas em relação aos outros catalisadores.

Através dos estudos de análise térmica foi possível verificar que a termogravimetria é um método rápido e é eficiente para estimar tempo e temperatura para a decomposição do óleo de soja refinado.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e a Fundação de Apoio a Pesquisa e a Inovação Tecnológica do Estado de Sergipe (FAPITEC) pelo auxílio e bolsas concedidas.

-
1. SCHWAB, A.W.; DYKSTRA, G.J.; SELKE, E.; SORENSON, S.C.; PRYDE, E.H. Diesel fuel from thermal decomposition of soybean oil. *JAACS*, 65: 1781 (1988).
 2. RAMOS, L.P., KUCEK, K., DOMINGOS, A.K., WILHEM, H.M. Biodiesel: um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil. *Biotecnologia, Ciência e Desenvolvimento*, 31: 28 (2003).
 3. ARANDA, D. A. G.; ROSA, L. P.; OLIVEIRA, L. B.; COSTA, A. O.; PIMENTEIRA, C. A. P.; MATTOS, L. B. R.; HENRIQUES, R. M.; MOREIRA, J. R. Geração de Energia a partir de Resíduos do Lixo e Óleos Vegetais: Fontes Renováveis de Energia no Brasil. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2003.
 4. BILLAUD, F.; DOMINGUEZ, V.; BROUTIN, P.; BUSSON, C. Production of hydrocarbons by pyrolyses of methyl esters from rapeseed oil. *J. Oil. Chem. Soc.* (1995).
 5. MA, F.; HANNA, M.A. Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*. 70: 1 (1999).
 6. GONZALEZ, W. A.; NUNES, P. P.; FERREIRA, M. S.; MARTINS, E. P.; REGUERA, F. M.; Pastura, N. M. R. 3º Enc. Energ. Meio Rural, Campinas-SP, Brazil, 2000.
 7. QUIRINO, R. L.; TAVARES, A. P.; PERES, A. C.; RUBIM, J. C.; SUAREZ, P. A. Z. *Anal. Appl. Pyrolysis*, (2008).
 8. GUSMÃO, J.; BRODZKI, D.; DJÉGA-MARIADASSOU, G.; FRETTEY, R. *Catalysis Today*, 5: 533 (1989).
 9. VONGHIA, E.; BOOCOOCK, D. G. B.; KONAR, S. K.; LEUNG, A. *Energy and Fuels*. 9: 1090 (1995).
 10. IDEM, R. O.; KATIKANENI, S. P. R.; BAKHSHI, N. N. *Energy & Fuels*. 10: 1150 (1996).
 11. CORMA, A. Zeolite microporous solids: synthesis, structure and reactivity, ed. E. Derouane, F. Lemos, C. Naccache and F. Ribeiro, Kluwer, 352: 373 (1992).
 12. BECK, J. S.; VARLUTI, J. C.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; KRESGE, C. T.; SCHIMMITT, K. D.; CHU, C. T. W.; OLSON, D. H.; SHEPPARD, E. W.; McCULLEN, S. B.; HIGGINS, J. B.; SCHLENKER, J. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *Journal American Chemical Society*, 114: 10834-10843 (1992).