

ESTUDIO DEL CATALIZADOR K/Al₂O₃ OPERANDO EN FORMA DE SUSPENSIÓN Y AGITADOR MONOLITICO EN LA TRANSESTERIFICACIÓN DE TRIGLICÉRIDOS

STUDY OF K/Al₂O₃ CATALYST OPERATING AS SUSPENSION AND MONOLITHIC STIRRER IN TRIGLYCERIDES TRANSESTERIFICATION

Deborath M. Reinoso, Daniel D. Damiani y Gabriela M. Tonetto*

Planta Piloto de Ingeniería Química PLAPIQUI (UNS-CONICET), Camino La Carrindanga Km 7, CC 717, CP 8000, Bahía Blanca - Argentina

*autor de contacto (e-mail: gtonetto@plapiqui.edu.ar)

Recibido: 26/11/2010 - Evaluado: 17/12/2010 - Aceptado: 04/01/2011

RESUMEN

En este trabajo se preparó y caracterizó el catalizador K/Al₂O₃ y el correspondiente catalizador monolito. Las muestras fueron estudiadas en la transesterificación de aceite de soja con metanol a 60 °C, con una relación molar alcohol:aceite = 30, y una carga de catalizador de 1% para estudios de catalizadores en polvo y de 0,5% en el caso del monolito. El catalizador en polvo reportó un rendimiento de FAME (ésteres metílicos de ácidos grasos) de 73,0 y 64,0% para el primer y segundo uso respectivamente, luego de 5 hs de reacción. Comparando la muestra monolítica con el catalizador en polvo (en iguales condiciones de reacción), el rendimiento de FAME fue del 58,0% y 60,5% respectivamente. Los ensayos de lixiviación indicaron que el K se pierde en los dos primeros ensayos, permaneciendo estable durante tres ensayos más. Se deduce que las especies homogéneas generadas durante la reacción tuvieron un rol importante en la actividad.

ABSTRACT

In this work, the K/Al₂O₃ catalyst and the corresponding monolithic catalyst were prepared and characterized. The samples were studied in the transesterification of soybean oil with methanol at 60 °C, with an alcohol:oil molar ratio = 30, and a 1% catalyst load for the powder catalyst tests and 0,5% for the monolith test. The powder catalyst presented a FAME yield of 73,0 and 64,0% for its first and second use respectively, after 5 hs of reaction. Comparing the monolithic sample to the powder catalyst (under the same reaction conditions), the FAME yield was of 58,0% and 60,5% respectively. The leaching tests indicated that K is lost in the first two tests; remain stable in the next three tests. It is inferred that the homogeneous species generated in the reaction played an important role in the activity.

Palabras clave: transesterificación; monolito; catalizador heterogéneo; potasio
Keywords: transesterification; monolith; heterogeneous catalyst; potassium

INTRODUCCIÓN

La transesterificación es un término general que se utiliza para designar a las reacciones orgánicas en las cuales se produce un intercambio o sustitución del grupo acilo o alquilo de un éster. Desde una perspectiva más contextualizada, podríamos definir la transesterificación como la reacción mediante la cual, los triglicéridos (TG) presentes en los aceites vegetales y grasas animales se combinan con un alcohol de bajo peso molecular usualmente metanol o etanol en presencia de un catalizador adecuado, para formar glicerina y ésteres metílicos o etílicos. Los alquil ésteres grasos obtenidos a partir de la reacción anterior, poseen propiedades y tamaño similares a los constituyentes del combustible diesel, y es lo que se conoce como biodiesel (Fennema, 2000).

Los catalizadores que se suelen utilizar a escala comercial son los catalizadores homogéneos básicos. Se ha reportado que la síntesis de biodiesel catalizada por bases es 4000 veces más rápida que al usar ácidos (Fukuda et al., 2001), pero tiene la desventaja que necesita materias primas refinadas con un contenido de agua menor al 0,5 % p/p y de ácidos grasos menor al 1,0% p/p. Entre las ventajas de utilizar un catalizador heterogéneo frente al homogéneo y enzimas, se puede mencionar: reutilización del catalizador, facilidad de procesos continuos, uso de materias primas de diversa fuentes, no se forman jabones, purificación más sencilla, no se necesita neutralizar, tiempo de reacción menores. Entre los posibles inconvenientes, podrían presentarse: resistencia a la transferencia de masa, mayor temperatura de reacción y lixiviación de las especies activas (Marchetti et al., 2008; Marchetti y Errazu 2008).

En la síntesis de biodiesel, el uso de catalizadores estructurados permitirá eliminar algunos pasos del proceso, como neutralización y lavado en el caso de los catalizadores homogéneos, filtrados para los heterogéneos. Este ahorro de etapas podría compensar el mayor costo del catalizador si se superan los problemas operativos que imponen entre otros aspectos la posibilidad de regeneración y reuso del catalizador.

El depósito de catalizador en polvo sobre el monolito debe cumplir tres requisitos fundamentales: asegurar una cantidad suficiente de catalizador, formar una capa homogénea y tener una adherencia suficiente para su manipulación y uso (Avila et al., 2005).

En el presente trabajo se estudia la posibilidad de usar catalizadores monolíticos en la reacción de transesterificación; para ello se recubrieron monolitos cerámicos de cordierita con una suspensión del catalizador K/Al_2O_3 . Se eligió este catalizador por su fácil preparación y bajo costo. Esta muestra fue utilizada en la reacción de interés en un reactor con agitador monolítico, y sus resultados comparados con los obtenidos usando el mismo catalizador en polvo en un reactor con agitador convencional de paletas inclinadas.

EXPERIMENTAL

Preparación de los catalizadores

El catalizador en polvo fue preparado por impregnación a humedad incipiente del soporte $\gamma-Al_2O_3$ con la solución de K_2CO_3 , utilizado como precursor, cuya concentración fue definida de forma que la carga de K del catalizador resultante fuera 8 % p/p. El soporte fue previamente tratado en flujo de nitrógeno a 150 °C durante 2 hs. Luego de la impregnación, la muestra fue secada a 120 °C por 2 hs y calcinada en aire cromatográfico a 600 °C durante 17 hs.

Para los catalizadores monolíticos, se usó cordierita ($3SiO_2:2Al_2O_3:2MgO$) como sustrato cerámico, con una estructura tipo panal de abeja (400 cps). Los soportes cerámicos, con forma cilíndrica (14 mm de diámetro y 15 mm de altura) fueron lavados con acetona y secados en estufa (80 °C).

Para la preparación de la bohemia, se mezclaron 80g de ácido nítrico con 400 g de agua, y se agregaron 20 g de $Al(OH)_3$. Se agitó a 450 rpm durante 8 hs. El pH de la suspensión fue 0,17.

Los monolitos fueron recubiertos con el material catalítico por inmersión: se preparó una suspensión utilizando

bohemita como agente aglutinante (Nijhuis et al., 2001) con la siguiente composición en peso: 34,0% catalizador, 23,0% de suspensión de bohemita (con 40% $\text{Al}(\text{OH})_3$) y 43% agua deionizada, cuyo pH se ajustó en 4 (utilizando HNO_3 , 0,5M).

Las muestras fueron sumergidas en la suspensión catalítica a 6 cm/min y mantenidas inmersas por 15 s. Fueron retiradas a la misma velocidad y el exceso de material fue eliminado por centrifugación (2000 rpm por 3 min). Luego fueron secadas a 80 °C por 2 hs. Este procedimiento fue repetido hasta alcanzar una carga aproximada de catalizador de 100 mg. Finalmente, los monolitos fueron calcinados a 500 °C por 2 hs.

Caracterización de los catalizadores

$\text{K}/\text{Al}_2\text{O}_3$ fue caracterizado por difracción de rayos X (PHILIPS PW1710, usando radiación Cu K α , barrido en el rango 2θ de 5-70° con intervalo de 0.0358°). El contenido metálico del catalizador fue determinado por espectroscopía de absorción atómica (Instrumentation Laboratory 551).

El área superficial específica del sólido se obtuvo a partir de la isoterma de adsorción de nitrógeno a 77 K realizadas en un sistema Nova 1200e Quantachrome, aplicando el método de BET. La morfología y el espesor de la capa de catalizador depositada sobre los sustratos monolíticos fueron analizadas a través de microscopía electrónica de barrido (SEM) con un equipo JEOL 35 CF.

Se evaluó la basicidad de la alúmina y sus cambios debidos a modificaciones por agregado de K mediante la adsorción de CO_2 y su estudio por IR (Nicolet 6700FT-IR spectrometer).

La distribución de tamaños de partículas del catalizador en polvo fue estimada por SEM.

La adherencia de la capa de catalizador al sustrato monolítico fue estimada por el método de ultrasonidos (Yasaki et al., 1993). Éste se basa en la resistencia de un recubrimiento a los efectos de una perturbación vibratoria. El método comprende la inmersión de la muestra recubierta en el interior de un recipiente de vidrio cerrado con éter de petróleo, y luego sometido a vibración ultrasónica en un baño a un valor determinado de frecuencia de vibración y tiempo de exposición, en este caso se ha utilizado un valor de 30 min. La pérdida de peso se determina gravimétricamente después del secado y la calcinación con respecto al peso inicial.

Ensayos catalíticos

Los ensayos catalíticos se llevaron a cabo en un reactor Parr de 600 mL operado en forma batch, el cual podía ser equipado con diferentes agitadores (monolítico o 6 paletas inclinadas), como se muestra en la Fig. 1.

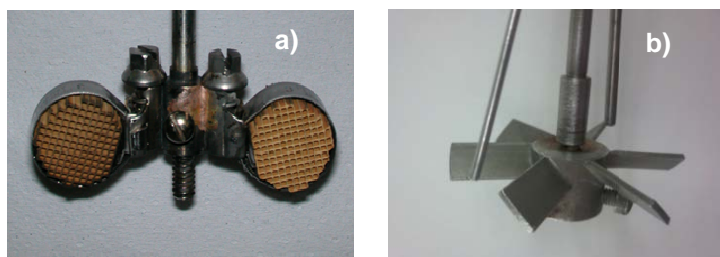


Fig. 1: a) monolito , b) agitador de 6 paletas inclinadas

Las reacciones fueron estudiadas a 60 °C, con una velocidad de agitación de 500 rpm, y un tiempo de reacción total de 5 hs. Los reactivos y el catalizador fueron alimentados al reactor, y se llevó el sistema a la temperatura de reacción. Entonces, se tomó la muestra considerada a tiempo cero, a fin de cuantificar la conversión que se alcanza durante la etapa de calentamiento.

Se utilizó aceite de soja (marca Alsamar) sin tratamiento especial, en una relación molar alcohol:aceite = 30 y una carga de catalizador de 1,0% (con relación al aceite) para los estudios de los catalizadores en polvo, y de 0,5% en el caso del monolito. El catalizador en polvo fue previamente tratado a 400 °C por 45 min en corriente de N₂, cuando la reacción se llevó a cabo utilizando catalizador monolítico, no se realizó pretratamiento térmico de la muestra.

Las muestras de reacción se centrifugaron para tener una separación de metanol y la fase oleosa. De esta última fase, se tomaron muestras de ~50 mg que fueron preparadas para análisis cromatográfico. El análisis de reactivos y productos se realizó por cromatografía gaseosa utilizando una columna capilar ZB-5HT Inferno Zebtron (ID: 0,32 mm, espesor de film: 0,1 µm, longitud 15m) y un detector FID (según norma UNE-EN 14105).

Se realizaron ensayos a fin de determinar la lixiviación del K en el metanol, para tal fin se contactó el catalizador con el reactivo por el tiempo y a la temperatura a la que se lleva a cabo la transesterificación (60 °C). Posteriormente, el catalizador fue filtrado, secado, y parte retirado para análisis por espectroscopía de absorción atómica.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de los catalizadores

El contenido metálico del catalizador, luego del tratamiento de calcinación, fue de 5,8% p/p, con un área BET de 107,1 m²/g. El área del soporte fue 148 m²/g. La disminución en área del catalizador (28%) fue también reportada por Noiroj et al. (2009), para un catalizador de similar contenido de K sobre K/Al₂O₃ utilizando como precursor KOH.

La Fig. 2 presenta los difractogramas del catalizador preparado y del soporte. Las señales en θ 19,7, 37,2, 39,4, 45,9, 60,9 y 66,9 son características de Al₂O₃. En el caso de K/Al₂O₃, no se observó ningún pico característico del óxido o la sal precursora.

La adsorción de CO₂ y su estudio por IR es una técnica útil para evaluar la basicidad de la alúmina y sus cambios debidos a modificaciones por agregado de metales alcalinos o alcalinos térreos (Morterra y Magnacca, 1996; Cabrejas et al., 1994). La adsorción de CO₂ sobre γ -alúmina conduce a la formación de varios bicarbonatos (De Beer et al., 1976; Fierro et al., 1985). La familia bicarbonato B1 se caracteriza por bandas importantes en 1650 y 1440 cm⁻¹ debido a los modos de vibración ν CO y ν OCO, y una banda a 1230 cm⁻¹ relacionada a δ OH. La familia bicarbonato denominada B2 se distingue por menores diferencias en frecuencia en los modos ν CO y δ OH con respecto a la familia B1, pero presenta una posición diferente para la vibración ν OCO, ubicada ahora en 1480 cm⁻¹.

La Fig. 3 muestra los espectros IR de CO₂ adsorbido sobre la alúmina usada como soporte y el catalizador K/Al₂O₃. Todas las bandas asignadas a ambas familias de bicarbonatos aumentan en intensidad con la presencia del metal alcalino. Para la muestra K/Al₂O₃, la Fig. 3 muestra dos bandas a 1580 y 1370 cm⁻¹, indicando la formación de especies carbonatos por interacción de la molécula de CO₂ con los sitios básicos O²⁻. Esas bandas pueden ser asignadas respectivamente a vibraciones asimétricas y simétricas ν OCO del carbonato bidentado (o puente) (Morterra et al., 1993; Lavalley, 1996).

Con respecto al catalizador monolítico, luego de realizar 3 veces el procedimiento de recubrimiento, se logró una carga de catalizador de 224,8 ± 24,8 mg (valor luego de la calcinación).

La Figura 4 es una imagen SEM de un corte vertical de la pared del catalizador monolítico. El espesor de la capa de catalizador depositado es aproximadamente 15 µm. La Figura 5 presenta una vista frontal del interior de los canales, y en el centro de la figura se observa el corte de la pared de un canal. Se indican los espesores de la capa, siendo 45 y 18 µm a cada lado de la pared.

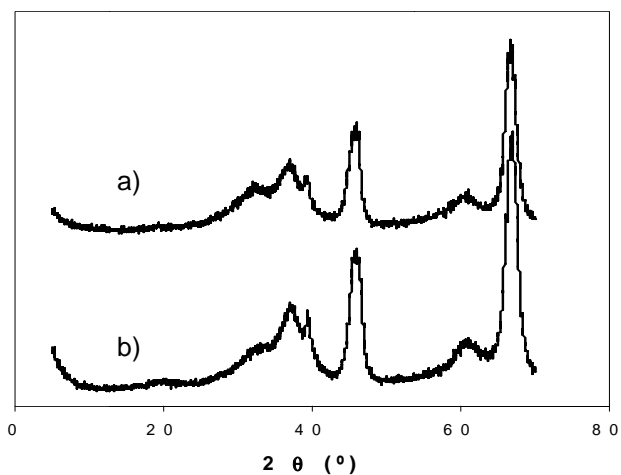


Fig. 2: Difractogramas de: a) K/Al_2O_3 b) soporte

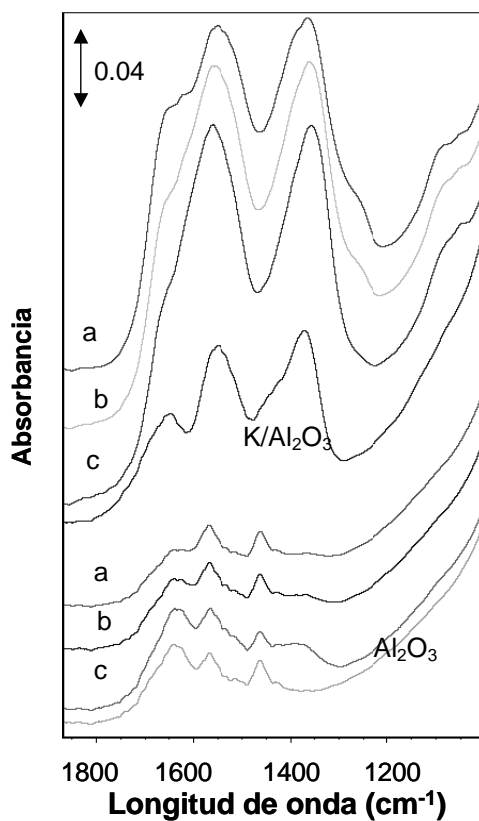


Fig. 3: Espectros FTIR de Al_2O_3 y K/Al_2O_3 . Adsorción de CO_2 a 30°C, seguida por purga a: (a) 30°C, (b) 60°C y (c) 80°C.

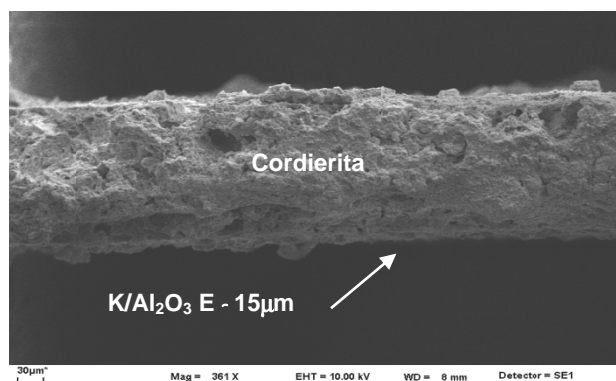


Fig. 4: Imagen SEM de un corte vertical de la pared del catalizador monolítico K/Al_2O_3 , ((Mag: 361X).

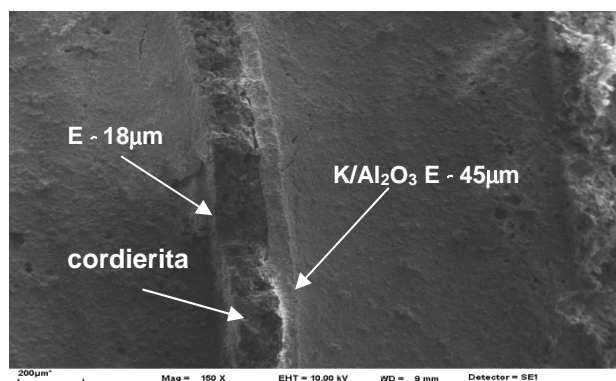


Fig. 5: Imagen SEM de una vista frontal del interior de los canales del catalizador monolítico K/Al_2O_3 , en el centro de la fig. se observa el corte de la pared de un canal (Mag: 150X).

Estos dos últimos valores corresponden a material depositado cerca de la pared, donde generalmente se acumula mayor cantidad de material. La vista frontal permite apreciar una capa pareja de material catalítico.

Luego de realizarse el test de adherencia (según se detalla en la sección Experimental) el 96,8% del material catalítico quedó adherido al sustrato monolítico. Este resultado es bueno comparando con monolitos utilizados exitosamente en reacciones en fase líquida con adherencia del 97,0% (Sánchez et al., 2009).

Ensayos catalíticos

La Fig. 6 presenta la formación de ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) y monoglicéridos para el catalizador K/Al_2O_3 luego de 5 hs de reacción (no se encontraron di ni triglicéridos en la mezcla de reacción). Se obtuvo un rendimiento de FAME de 73,0 y 64,0% para el primer y segundo uso respectivamente.

Cuando se analizó el contenido del K en el catalizador usado en reacción, se encontró que era de 1,6%, es decir, se perdió un 73,0%. El catalizador fue calcinado a 600 °C por 17 hs después de la impregnación del metal, a fin de aumentar la estabilidad y prevenir la lixiviación, pero los resultados muestran que el objetivo no fue alcanzado.

Los resultados obtenidos en los ensayos realizados para conocer la lixiviación en metanol se reportan en la Tabla 1. Se indica la pérdida de K calculada teniendo en cuenta la concentración del metal en el sólido. En cada uno de los dos primeros ensayos se pierde un 50,0% del K presente en el sólido que se pone en contacto con la mezcla de reacción. Pero a partir del tercer ensayo, el contenido de K se estabiliza en el catalizador, en un valor de 0,9% p/p. Lo que es lo mismo que decir que un 16,0% del K original, permanece en la superficie del catalizador.

Puede notarse que durante el primer ensayo en reacción se perdió una mayor cantidad de K que en el primer estudio de lixiviación. Se supone que es consecuencia de la presencia de glicerol, producto de la reacción, el cual se ha encontrado (Martín et al., 2007) que tiene una gran eficacia para extraer metales alcalinos como el Ca. De todo lo anterior, se deduce que las especies homogéneas generadas durante reacción tuvieron un rol importante en la actividad.

Tabla 1: Ensayo de lixiviación de K en metanol. Concentración de K en catalizador usado.

Uso del catalizador	Sólido (%wt)	% Pérdida
1	2.83	51.21
2	1.29	54.42
3	0.95	26.36
4	0.95	-
5	0.93	2.11

Una gran variedad de catalizadores del tipo óxidos de metales alcalinos o alcalino térreos soportados sobre Al_2O_3 se han estudiados en la metanólisis de aceites vegetales (Morterra et al., 1993; Sanchez et al., 2009; Liu et al., 2008; Lukic et al., 2009; Boz et al., 2009), pero la estabilidad sigue siendo una cuestión de análisis. Estamos interesados en este tipo de catalizador debido a la posibilidad que presenta la alúmina de poder ser utilizada en el recubrimiento de monolitos de cerámica (Fierro et al., 1985).

Haciendo una breve revisión de lo publicado sobre K/Al_2O_3 , se puede mencionar el trabajo de Noiroj et al. (2009), quienes reportaron que durante reacción, el 51,0% del K fue lixiviado de la superficie de un catalizador de KOH/Al_2O_3 (25% p/p). Liu et al. (2008), encontraron que la actividad del catalizador $K_2CO_3/\gamma-Al_2O_3$ disminuyó rápidamente en ensayos consecutivos, el rendimientos de biodiesel se redujo de 81,1% a 30,6% luego del cuarto uso. Lukic et al. (2009), estudiaron una muestra consistente en K_2CO_3 soportado sobre alúmina y sílice,

la cual resultó activa para la reacción (97,9% rendimiento de FAME), pero presentó una notable reducción en la actividad después del segundo ensayo (con un rendimiento de FAME 25,4%). Resultados similares fueron presentados por Boz et al. (2009) y Benjapornkulaphong et al. (2009). Martín et al. (2007), estudiaron la lixiviación de K durante la transesterificación de triglicéridos usando catalizadores de $K/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. El precursor (carbonato de potasio) se activó térmicamente antes de la reacción a 550 °C durante 2 hs. Durante la primera corrida, el rendimiento a FAME fue del 99,0%, pero se atribuyó principalmente a las especies homogéneas consecuencia de la lixiviación, durante reacción, de las especies superficiales. El rendimiento de FAME para la cuarta corrida fue del 3,8%.

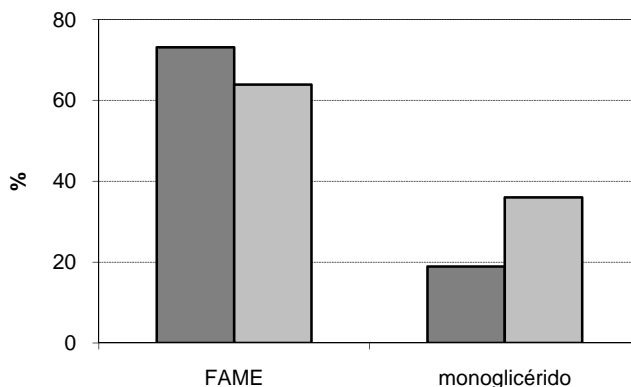


Fig. 6: Rendimiento de FAME y monoglicérido para el catalizador $K/\text{Al}_2\text{O}_3$ en polvo (catalizador/aceite: 1% p/p). Referencia: ■ primer uso, ■ segundo uso.

La Fig. 7 muestra el rendimiento de FAME para el catalizador monolítico. En el primer uso de la muestra, la formación de FAME fue de 57,5% y en el segundo, de 54,3%. Con fines comparativos, se realizó un ensayo en suspensión usando exactamente la misma masa de catalizador que estaba presente los monolitos (equivalente a una relación catalizador/aceite igual a 0,5%wt), en ese caso se obtuvo un 59,5% de FAME.

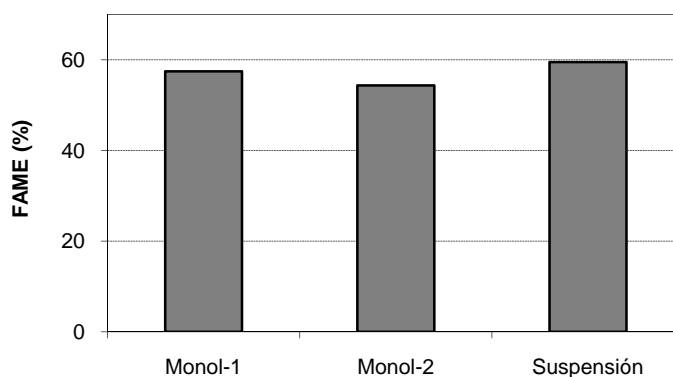


Fig. 7: Rendimiento de FAME para $K/\text{Al}_2\text{O}_3$ como catalizador monolítico (1 y 2 hace referencia al número de uso de la muestra) y en suspensión (catalizador/aceite: 0,5%wt).

En ninguno de los dos usos, utilizando el monolito, se observó a simple vista pérdida de material.

CONCLUSIONES

Se preparó y caracterizó el catalizador K/Al_2O_3 y el correspondiente catalizador monolito, por washcoating de un sustrato cerámico. Las muestras fueron estudiadas en la transesterificación de aceite de soja con metanol a 60 °C, con una relación molar alcohol:aceite = 30, una carga de catalizador del 1,0% para los estudios de los catalizadores en polvo y del 0,5% en el caso del monolito.

El catalizador en polvo reportó un rendimiento de FAME de 73,0 y 64,0% para el primer y segundo uso respectivamente, luego de 5 hs de reacción.

Cuando se comparó la muestra monolítica con el catalizador en polvo (en iguales condiciones de reacción), el rendimiento de FAME en el primer caso fue de 58,0% y 60,5% en el segundo. Luego de dos ensayos en reacciones consecutivas, el catalizador monolítico presentó una desactivación parcial de 5,4%.

Los ensayos de lixiviación indicaron que un 78% del K se pierde en los dos primeros ensayos, pero el contenido de K en el catalizador permaneció estable durante tres ensayos más. Se deduce que las especies homogéneas generadas durante reacción tuvieron un rol importante en la actividad.

El presente trabajo muestra que la utilización de catalizadores monolíticos en la transesterificación de aceites vegetales, es una alternativa viable al sistema utilizado actualmente.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad Nacional del Sur (UNS) y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por el soporte financiero.

REFERENCIAS

- Avila, P.; Montes, M.; Miró, E. (2005); *Monolithic reactors for environmental applications: A review on preparation technologies*, Chem. Eng. J.: 109(1), 11-36.
- Benjapornkulaphong, S.; Ngamcharussrivichai, C.; Bunyakiat, K. (2009); *Al₂O₃-supported alkali and alkali earth metal oxides for transesterification of palm kernel oil and coconut oil*, Chem. Eng. J.: 145(3), 468-474.
- Boz, N.; Degirmenbasi, N.; Kalyon, D. (2009); *Conversion of Biomass to fuel: Transesterification of vegetable oil to biodiesel using KF loaded nano- γ -Al₂O₃ as catalyst*, Appl. Catal. B: Environmental: 89(3-4), 590-596.
- Cabrejas Manchado, M.; Guil, J.; Perez Masia, M.; Ruiz Paniego, A.; Trejo Menayo, J. (1994); *Adsorption of H₂, O₂, CO, and CO₂ on a γ -Alumina: Volumetric and Calorimetric Studies*, Langmuir: 10(3), 685-691.
- De Beer, V.; Van der Aalst, A.; Machiels, C.; Schuit, G. (1976); *The CoO-MoO₃- γ -Al₂O₃ catalyst: VII. Influence of the support*, J. Catal.: 43(1-3), 78-89.
- Fennema, O.R. (2000); *Química de los alimentos*, 2da edición, Editorial Acribia, España.
- Fierro, J.; Lopez-Agudo, A.; Tejuca, L.; Rochester, C. (1985); *Infrared spectroscopic study of the adsorption of CO, CO₂ and NO on fluorinated alumina and supported Molybdenum-Nickel catalysts*, J. of the Chem. Soc. Faraday Trans. 1: 81(1), 1203-1213.
- Fukuda, H.; Kondo, A.; Noda, H.; Biosci, J. (2001); *Biodiesel fuel production by transesterification of oils*, Journal of Bioscience and Bioengineering: 92(5), 405-416.

- Lavalley, J. (1996); *Infrared spectrometric studies of the surface basicity of metal oxides and zeolites using adsorbed probe molecules*, Catal. Today: 27(3-4), 377-401.
- Liu He, H.X.; Wang, Y.; Zhu, S.; Piao, X. (2008); *Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst*, Fuel: 87(2), 216-221.
- Lukic, I.; Krstic, J.; Jovanovic, D.; Skala, D. (2009); *Alumina/silica supported K_2CO_3 as a catalyst for biodiesel synthesis from sunflower oil*, Bioresource Technology: 100(20), 4690-4696.
- Marchetti, J.M.; Miguel, V.U.; Errazu, A.F. (2008); *Techno-economic study of different alternatives for biodiesel production*, Fuel Process. Technol.: 89(8), 740-748.
- Marchetti, J.M.; Errazu A.F. (2008); *Technoeconomic study of supercritical biodiesel production plant*, Energ. Convers Manage.: 49(8), 2160-2164.
- Martín Alonso, D; Mariscal, R.; Moreno-Tost, R.; Zafra Poves, M.D.; López Granados, M. (2007); *Potassium leaching during triglyceride transesterification using $K/\gamma-Al_2O_3$ catalysts*, Catal. Commun.: 8(12), 2074-2080.
- Morterra, C.; Magnacca G. (1996); *A case study: surface chemistry and surface structure of catalytic aluminas, as studied by vibrational spectroscopy of adsorbed species*, Catal. Today: 27(3-4), 497-532.
- Morterra, C.; Magnacca, G.; Cerrato, G.; Del Favero, N.; Filippi, F.; Folonari, C. (1993); *X-ray diffraction, high-resolution transmission electron microscopy and Fourier-transform infrared study of Ca-doped Al_2O_3* , J. of the Chem. Soc Faraday Trans: 89, 135-150.
- Nijhuis, A.; Beers, A.; Vergunst, T.; Hoek, I.; Kapteijn, F.; Moulijn, J. (2001); *Preparation of monolithic catalysts*, Catal. Rev. Sci. Eng.: 43, 345-380.
- Noiroj, K.; Intarapong, P.; Luengnaruemitchai, A.; Jai-In S. (2009); *A comparative study of KOH/ Al_2O_3 and KOH/NaY catalysts for biodiesel production via transesterification from palm oil*, Renewable Energy: 34(4), 1145-1150.
- Sánchez, J.M.; Tonetto, G.; González, O.; Montes, M.; Damiani, D. (2009); *Hydrogenation of sunflower oil over different palladium supported catalysts: Activity and selectivity*, Chemical Engineering Journal: 155(3), 941-945.
- Yasaki, S.; Yoshino, Y.; Ihara, K.; Ohkubo, K. (1993); *Methods of manufacturing an exhaust gas purifying catalyst*, US Patent: 5, 208, 206.

