

PRODUCCIÓN DE BIODIESEL Y GLICERINA LIMPIA EMPLEANDO CATÁLISIS BÁSICA HETEROGÉNEA

M. BECERRA, J. E. LÓPEZ, A. CENTENO, S. A. GIRALDO

Centro de Investigaciones en Catálisis (CICAT), Escuela de Ingeniería Química
Universidad Industrial de Santander (UIS).

sgiraldo@uis.edu.co

Fecha Recepción: 24 de Abril de 2008

Fecha Aceptación: 19 de Mayo de 2008

RESUMEN

La catálisis heterogénea ha sido reconocida como una de las alternativas más promisorias para la solución integral a muchos de los problemas operacionales y ambientales que presenta la producción de biodiesel convencional. El propósito de esta investigación fue estudiar la actividad catalítica de diferentes catalizadores sólidos de naturaleza básica a partir de MgO, modificándolo mediante tratamientos hidrotérmicos e impregnación húmeda o seca de metales alcalinos, en la transesterificación de triacetina (molécula modelo) con etanol. Se analizó la influencia del: tratamiento hidrotérmico, tipo y cantidad de metal alcalino impregnado (Li, Cs, Rb) y la activación, sobre la basicidad y el comportamiento catalítico de los catalizadores. Las reacciones se realizaron en un sistema *batch*, con una relación molar etanol:triacetina de 10:1 y 3% en peso de catalizador. La reacción fue seguida por cromatografía de gases. La activación del MgO modificado con Li, Rb o Cs provocó un aumento tanto en el número de sitios básicos como en su fuerza, incrementando la actividad catalítica. Estos tres catalizadores presentan la misma selectividad al etil ester (80%), al diglicérido (12%) y al monoglicérido (8%).

Palabras claves: *Transesterificación, triacetina, catalizadores sólidos básicos, biodiesel.*

ABSTRACT

Heterogeneous catalysis has been recognized as one of the most promising alternatives for the solution to many of the environmental and operational problems presented by the conventional production of biodiesel. The purpose of this research was to study the catalytic activity of various catalysts solid basic nature from MgO, modified by hydrothermal treatments and wet or dry impregnation of alkali metals in the transesterification of triacetin (molecule model) with ethanol. We analyzed the influence of: hydrothermal treatment, type and amount of alkali metal impregnated (Li, Cs, Rb) and the activation on the basicity and catalytic behavior of the catalysts. The reactions were conducted in a batch system with a molar ethanol: 10:1 triacetin and 3% by weight of catalyst. The reaction was followed by gas chromatography. The activation of MgO modified with Li, Rb Cs or caused an increase in the number of sites on its core strength, increasing the catalytic activity. These three catalysts have the same selectivity to ethyl ester (80%), the diglycerides (12%) and monoglyceride (8%).

Keywords: *Transesterification, triacetin, solid base catalysts, biodiesel.*

INTRODUCCIÓN

Los procesos industriales actuales para la producción de biodiesel utilizan sistemas de reacción en fase homogénea, ya sea por esterificación de ácidos grasos utilizando catalizadores de naturaleza ácida o por transesterificación directa de los

aceites utilizando catalizadores de naturaleza básica. Estos dos procesos son rentables y de fácil aplicación, pero en la actualidad a nivel industrial es preferida la catálisis básica por ser menos corrosiva y por su mayor actividad catalítica en la transesterificación.

Aunque estos procesos son relativamente rápidos y presentan altas conversiones, no son muy competitivos con el diesel, debido a que el catalizador no puede ser recuperado y debe ser neutralizado al final de la reacción y que el proceso es muy sensible a la presencia de agua y ácidos grasos libres, y en consecuencia, necesitan materias primas de alta calidad para evitar reacciones secundarias indeseables (hidrólisis y saponificación) o etapas de reacción adicionales para convertir/eliminar primero los ácidos grasos libres [7]. Además, estos procesos tienen asociados problemas de contaminación del agua empleada en la purificación de los productos en un orden de 20 litros por cada 100 litros de aceite tratado.

Una alternativa novedosa para la síntesis de biodiesel es el reemplazo del sistema de reacción homogéneo por uno heterogéneo que utilice catalizadores sólidos de naturaleza básica, con el cual se reduce el fuerte impacto ambiental y a su vez se disminuyen los costos de producción debido a la posibilidad de reutilizar el catalizador y a la eliminación de las etapas de neutralización del catalizador y purificación de los productos. Otro aspecto muy importante es que la glicerina producida, que constituye un 10% del aceite alimentado, es de alta pureza, lo que garantiza su valor comercial y aumenta la rentabilidad del proceso al eliminar las costosas etapas adicionales de purificación requeridas en el sistema homogéneo.

En este trabajo se sintetizaron dos series de catalizadores sólidos básicos a partir del óxido de magnesio, modificando este óxido mediante tratamientos hidrotérmicos e impregnación húmeda o seca de metales alcalinos. Se llevaron a cabo ensayos para evaluar el comportamiento catalítico de los materiales preparados y determinar la influencia de la textura y de su basicidad sobre la actividad y selectividad en la transesterificación de la triacetina. La triacetina fue seleccionada como molécula modelo porque solo difiere de los triglicéridos comunes en el tamaño, y su simplicidad química y estructural simplifica la identificación y cuantificación de los productos de reacción, manteniendo la misma funcionalidad compartida por todos los triglicéridos. El alcohol empleado para la reacción de transesterificación fue el etanol porque es un compuesto que puede ser producido de recursos agrícolas renovables y es biológicamente menos censurable para el medio

ambiente que el metanol generalmente utilizado.

PARTE EXPERIMENTAL

MATERIALES Y PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Todos los catalizadores se prepararon utilizando reactivos analíticos. La triacetina (99%), el dodecano (> 99%), el Cs_2CO_3 (99%) y el Rb_2CO_3 (99%) fueron adquiridos de Sigma-Aldrich. El etanol (> 99.5%), el MgO , el NaOH , el KOH , el Na_2CO_3 y el Li_2CO_3 (99%) fueron obtenidos de Merck. El $\text{Mg}(\text{OH})_2$ fue adquirido de Carlo Erba.

Se prepararon dos series de catalizadores con base en MgO ; en la primera se prepararon tres catalizadores variando el método de preparación con el propósito de modificar sus propiedades texturales y superficiales, y en la segunda, se modificó el MgO con óxidos de metales alcalinos, variando el tipo y cantidad de metal.

Primera serie. Se realizó un tratamiento hidrotérmico al MgO comercial [2], en adelante denominado MgO-Cial . Se rehidrató el MgO , se evaporó el exceso de agua por rotoevaporación (100 rpm) a una temperatura entre 80 y 100 °C durante 6 h aproximadamente. Se sometió el sólido a calcinación en flujo de aire (30 ml/min) en dos etapas: a 350 °C durante 2 h y a 500 °C durante 8 h. La temperatura se aumentó a razón de 2 °C/min. Este catalizador se denominó MgO-H .

Se preparó otro MgO a partir de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [3]. Se calcinó el $\text{Mg}(\text{OH})_2$ en mufla a 600 °C por 3 h y posteriormente se sometió al mismo tratamiento hidrotérmico descrito anteriormente. El catalizador obtenido se denomina MgO-P .

Se sintetizó un tercer MgO a partir de MgC_2O_4 [9]. Se agregó una solución $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2 M) a una solución de $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2,5 M) a 40 °C. El precipitado se lavó y secó durante aproximadamente 12 h a una temperatura entre 80 y 97 °C. El sólido obtenido se calcinó en flujo de aire (30 ml/min) a 700 °C por 3 h. Este catalizador se denominó MgO-N .

• **Segunda serie.** Muestras de MgO-P se modificaron con Li , Rb o Cs . En primer lugar, se prepararon dos catalizadores con 1 % de Cs o

de Rb mediante impregnación húmeda incipiente con soluciones acuosas de Cs_2CO_3 , Rb_2CO_3 . Para el caso del catalizador con Cs, denominado MgO-P-Cs(1), después de dejar en contacto el MgO-P con la solución de la sal durante 12 h, se secó en estufa a 85 °C por 12 h y se calcinó en mufla a 650 °C durante 3 h. Para el caso del catalizador con Rb, denominado MgO-P-Rb(1), se procedió de igual forma que para el anterior, excepto por el tiempo de contacto de la solución con el sólido, que fue de 4 h.

Se prepararon catalizadores a partir del MgO-P con 0,5 % y 1 % de Li mediante impregnación húmeda con una solución acuosa de Li_2CO_3 . El MgO-P se dejó en contacto con la solución de la sal bajo agitación durante 12 h. Se evaporó el agua en rotoevaporador (100 rpm) a 82 °C durante 2 h y se calcinó en mufla a 800 °C durante 3 h [1]. Los catalizadores resultantes se denotaron: MgO-P-Li(0,5) y MgO-P-Li(1).

- **Activación de los catalizadores.** Con el objetivo de modificar las características básicas, los catalizadores preparados se sometieron a 700°C durante 12 h en un reactor de cuarzo, en flujo de N_2 (30 ml/min) (Ito et al., 1983. Radivojevic et al., 2006). Los catalizadores sometidos a este tratamiento se identifican con la letra A al final de su sigla.

Caracterización de los catalizadores

Se realizó análisis termogravimétrico (TGA) a las sales precursoras (carbonatos), al MgO-P y al MgO-Cial en un equipo TA Instrument TGA 2050. La muestra se introdujo en una cápsula de platino y se sometió a un calentamiento desde 30 hasta 1000°C a 10°C/min en atmósfera de O_2 con un flujo de 50 ml/min. Las propiedades texturales (área específica BET (A_{BET}), volumen total de poros (V_p) y tamaño de poros (D_p)) se midieron con base en las isothermas de adsorción-desorción obtenidas en un equipo NOVA 1200 (Quantachrome). Se utilizó como adsorbato N_2 . Las muestras fueron previamente desgasificadas en vacío a 100°C durante 12 h. Las características básicas, número y fuerza de los centros básicos (H_-), se determinaron por el método Hammett-Bertolacini [12,8].

Ensayos catalíticos

El comportamiento de los catalizadores se analizó evaluándolos en la reacción de transesterificación

de triacetina.

Sistema de reacción. Las reacciones de transesterificación se realizaron en un sistema de reacción tipo *batch* con un balón de tres bocas como reactor, al que se le adaptaron sistemas de condensación, muestreo y control de temperatura. La temperatura de reacción se mantuvo constante utilizando un baño de aceite mineral.

Condiciones y protocolo de reacción. La carga inicial del reactor estaba compuesta de etanol anhidro, triacetina, dodecano utilizado como estándar interno para el análisis cromatográfico, y el catalizador. Las condiciones de reacción se determinaron con el MgO-Cial mediante ensayos preliminares teniendo en cuenta evitar limitaciones difusionales y obtener una conversión de triacetina tal, que se pudieran detectar los cambios de comportamiento de los catalizadores. Las condiciones de reacción fueron las siguientes: volumen de reacción= 60 ml, temperatura de reacción= 60°C, relación molar etanol:triacetina= 10:1, 3% en peso de catalizador, tiempo de reacción= 175 minutos.

El tiempo cero de la reacción se consideró el instante en que el sistema reaccionante alcanzó la temperatura de reacción. A partir del tiempo cero se inició el muestreo a los tiempos dados por la siguiente serie: 5, 10, 15, 25, 35, 45, 60, 75, 95, 115, 145 y 175 minutos. El curso de la reacción fue seguido por cromatografía de gases en un cromatógrafo HP 6890, equipado con detector FID, inyector split/splitless y una columna HP-INNOWax 30 m x 0,32 mm x 0,25 μm .

Expresión del comportamiento de los catalizadores. La actividad de los catalizadores se expresa mediante la conversión de triacetina y las selectividades a diacetina, monoacetina o glicerina (S_i), que fueron calculadas a isoconversión utilizando la Ecuación 1:

$$S_i = \frac{C_i}{\sum_{i=1}^3 C_i} \times 100 \quad (1)$$

Donde C_i es la concentración molar de cada componente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

Mediante análisis TGA se determinó que los carbonatos no presentan descomposición completa entre 600 y 800 °C, que son las temperaturas a las

que se calcinaron los catalizadores impregnados con sus soluciones. Solo el Li_2CO_3 experimentó una pequeña pérdida de peso entre 700 y 900 °C. Por lo tanto es posible que en la estructura del catalizador haya presencia de carbonatos. El MgO-Cial sufrió una pérdida de peso baja entre 200 y 300 °C, y el MgO-P perdió aproximadamente el 20 % de su peso entre 300 y 500 °C.

Tabla 1. Propiedades texturales de los catalizadores basados en MgO

Catalizador*	A_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	D_p (Å)
Mg(OH) ₂	2,5	0,014	114,03
MgO-Cial	21,5	0,074	68,72
MgO-H	121,0	0,39	62,70
MgO-N	48,0	0,34	140,36
MgO-P	106,2	0,20	106,70
MgO-P-Cs(1)	95,0	0,412	81,46
MgO-P-Rb(1)	62,0	0,22	67,84
MgO-P-Li(0,5)	5,0	0,02	65,16
MgO-P-Li(1)	3,2	0,01	83,59

*H, N y P: indican diferente método de preparación del MgO. El número entre paréntesis indica % nominal en peso del metal correspondiente.

En la Tabla 1 se muestran las características texturales de los catalizadores. El MgO-H y el MgO-P presentaron un área superficial mayor al MgO-Cial y el tamaño de los poros varió proporcionalmente de acuerdo con el área. Los catalizadores MgO-P-Li(1) y MgO-P-Li(0,5), calcinados a 800°C, presentaron la mayor disminución en el área superficial y en el tamaño de los poros, comparados con el A_{BET} de su precursor (MgO-P). Este resultado está de acuerdo con lo reportado en la literatura, donde comprueban que al someter estos catalizadores a temperaturas superiores a 600°C, el A_{BET} disminuye considerablemente [11]. Esto puede ser debido a las migraciones superficiales de los iones O^{2-} y al probable aumento del tamaño de los cristales. Otro factor que pudo contribuir en este fenómeno es el método de incorporación del metal al MgO. Con el Li se empleó impregnación húmeda, el volumen de agua agregado hidrata la estructura del óxido y la velocidad de secado del sólido puede causar fisuras o rompimiento de los poros.

En la Figura 1 se presentan las características básicas de los óxidos de magnesio obtenidos por diferentes métodos de preparación. El MgO-N es el que tiene mayor cantidad de sitios básicos en los tres intervalos de fuerza básica medidos. Este catalizador, preparado a partir de precursores orgánicos, probablemente presenta en su estructura mayor cantidad de iones $\text{Mg}^{2+}\text{O}^{2-}$ ubicados en la superficie. Su calcinación a 700°C pudo aumentar el número de sitios, debido a la vibración y estiramiento de los enlaces Mg-O, generando que las cargas del oxígeno se concentren a su alrededor adquiriendo mayor electronegatividad y poder de electrodonación, lo cual se traduce en el aumento de la basicidad y fuerza básica del sólido.

En la Figura 2 se muestra el efecto de la modificación del MgO con metales alcalinos y variando la cantidad de metal. Tanto el Rb como el Cs impregnados sobre el MgO aumentan el número de sitios básicos con fortaleza $H_{<7,2}$ y $7,2 < H_{<9,3}$.

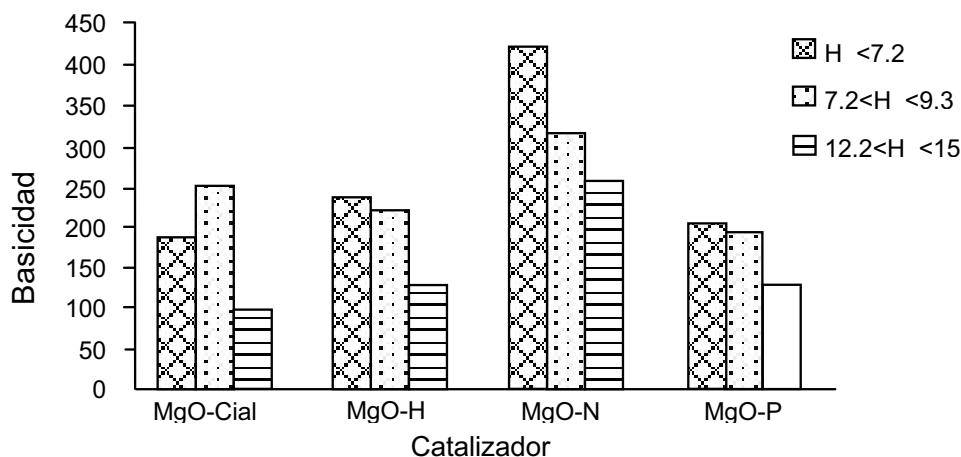


Figura 1. Características básicas del MgO preparado por diferentes métodos.

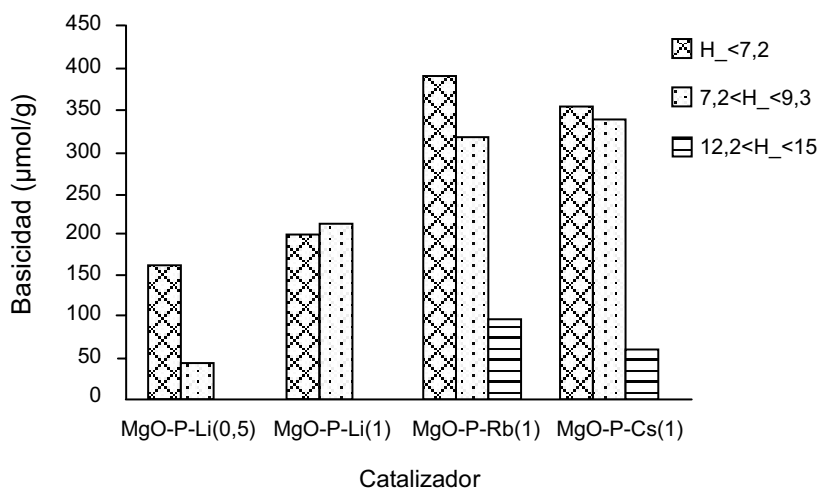


Figura 2. Influencia del tipo de metal alcalino y cantidad del metal en la basicidad de los catalizadores.

Este aumento en el número de sitios básicos y la fortaleza de los catalizadores con Cs y Rb se puede atribuir a la reorganización de la estructura generada por el tamaño atómico de los metales, que tienen un radio mayor al del Mg^{2+} . La reorganización causa descompensación de cargas parciales del O^{2-} , quien adquiere mayor posibilidad de electrodonación, característica de los sitios básicos de la estructura de los óxidos después de la modificación con este tipo de metales [4]. En la Figura 2 también se observa que la cantidad de Li varía las características básicas del catalizador, pues al aumentar el contenido de metal desde 0,5 a 1%, la cantidad de sitios con fuerza básica entre 7,2 y 9,3 presenta un aumento considerable.

Por otro lado, al activar el MgO-Cial aparecen sitios con mayor fuerza $H_{<26,4}$ y aumentan los de

menor fuerza $H_{<7,2}$, $7,2 < H_{<9,3}$ y $12,2 < H_{<15}$, probablemente por la remoción superficial del CO_2 y los demás contaminantes que desactivan el MgO. El MgO-P-Rb(1)-A presentó sitios $12,2 < H_{<15}$, $H_{<26,4}$ en mayor cantidad, mientras que los catalizadores MgO-P-Li(0,5)-A, MgO-P-Li(1)-A aumentaron casi en el doble la carga básica de los sitios $7,2 < H_{<9,3}$. El MgO-P-Cs(1)-A disminuyó la carga de sitios $7,2 < H_{<9,3}$ mientras que aumentó los de $12,2 < H_{<15}$.

Evaluación catalítica

La Figura 3 muestra los resultados de actividad catalítica para la primera serie de MgO. Se observa que con el MgO-Cial-A se alcanza la mayor conversión después de 3 h de reacción, mientras que el MgO-H presenta la actividad más baja. El MgO-N presenta un buen comportamiento

catalítico, que se puede explicar por la elevada cantidad de sitios básicos (Figura 1) y un radio de poros grande, permitiendo con esto la entrada y el desplazamiento de las moléculas por el interior de las partículas de catalizador. Con el MgO-H se esperaba una mayor actividad puesto que el área superficial disponible para la reacción aumentó, sin embargo su baja actividad catalítica puede

ser debido a la disminución en el diámetro de los poros y a que la distribución de los sitios básicos disminuyó. A pesar de que el MgO-P presentó elevada área superficial, la conversión alcanzada no superó a la lograda con el MgO-Cial; se puede decir, que en este caso, hay otras características diferentes a las texturales que determinan el comportamiento catalítico.

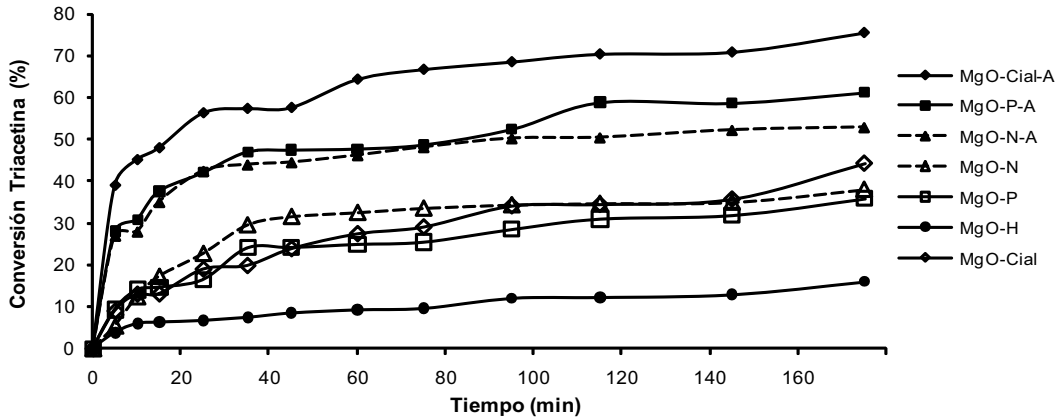


Figura 3. Influencia del método de preparación del MgO y de su activación en la actividad durante la transesterificación de triacetina.

Al activar los catalizadores la conversión de triacetina aumentó al comienzo de la reacción. Se presenta aproximadamente el doble de actividad comparada con la de estos mismos catalizadores sin activar. El comportamiento mostrado por las diferentes muestras de MgO después de la activación se puede atribuir a que en la estructura del MgO aumenta la presencia de los sitios activos $Mg^{2+}O^{2-}$, ubicado en los defectos de coordinación tres (con tres electrones ubicados en el plano) y de coordinación cuatro (con dos electrones ubicados en el plano). A una misma temperatura de activación se detectan sobre la superficie sitios básicos con estado similar de coordinación, puesto que se debe conservar la neutralidad de la superficie, la deshidroxilación de la superficie y la tendencia de la estructura a organizarse. Con este comportamiento se confirma que el efecto de la activación en los catalizadores es aumentar tanto el número como la fuerza básica de los sitios activos y por consiguiente su actividad.

En la Figura 4 se presentan los resultados de actividad catalítica de los catalizadores que contienen Li, Cs y Rb. Se observa algunos fenómenos interesantes: En los catalizadores que contienen Li, la cantidad de metal impregnado no genera cambios significativos en la conversión y por tanto en la velocidad de reacción; la acelerada actividad exhibida durante la primera hora de reacción; después de 2 h de reacción la conversión se mantiene constante debido a la posible desactivación de los catalizadores. Los catalizadores que contenían Li en su estructura presentaron área superficial baja y tamaño de poros pequeño que dificultaba la entrada a la molécula, como se muestra en la Tabla 1. Al parecer la activación contrapone el efecto de aglomeración generado por la calcinación a altas temperaturas, por tanto se puede estar presentando una regeneración y ordenación de la superficie que permita el contacto de las moléculas con los sitios básicos.

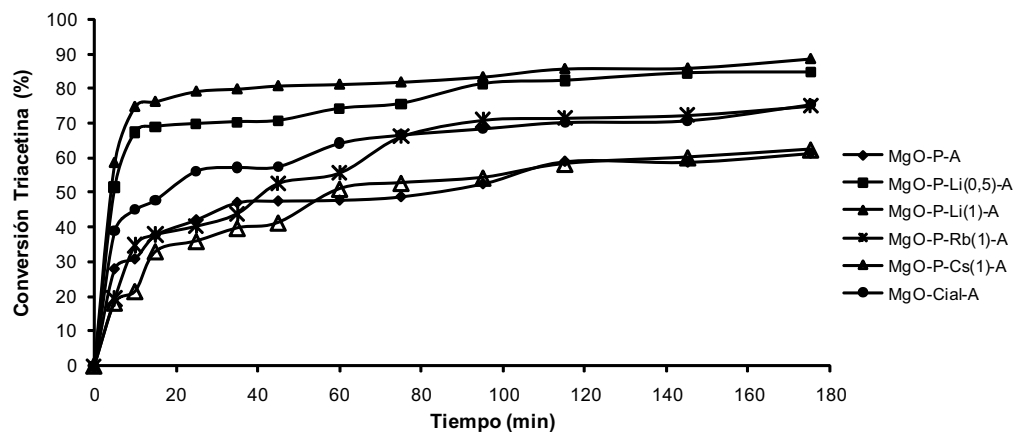


Figura 4. Influencia de la modificación con metales alcalinos y la activación del MgO-P en la actividad catalítica durante la reacción.

Por otro lado, según lo estudiado por Liu et al., (2007), la desactivación de los catalizadores puede ocurrir por la presencia de grupos OH en los compuestos intermedios y subproducto (glicerina). Estos grupos son atraídos por fuerzas electrostáticas de los sitios básicos generados por la activación. La molécula se ubica en el sitio y reduce el espacio para la posible entrada del etanol, desactivándolo totalmente. Los sitios generados por la activación, según la literatura [5], son altamente activos para la descomposición de CO_2 y la adsorción de H_2 , moléculas presentes en el aire, que contribuyen por tanto en la desactivación del catalizador.

Selectividad hacia los productos de reacción.

Se analizó la selectividad hacia los productos de reacción (acetato de etilo, diglicérido y monoglicérido) a isoconversión (60%), con los catalizadores de la serie 2 después de ser activados. No se observan diferencias apreciables con el tipo de metal alcalino (Li, Rb, Cs) pues prácticamente presentan la misma selectividad al producto principal, 80%, y alrededor de 12% al diglicérido y 8% al monoglicérido. Para el caso los catalizadores modificados con Cs y Rb, los sitios básicos de mayor fuerza ($12,2 < H_- < 15,0$ y $H_- < 26,4$), que aumentaron en número después de la activación, son los que posiblemente actúan dirigiendo la reacción hacia la formación de productos intermedios. Después del ataque nucleofílico, donde se forma el diglicérido, el sitio atrae hacia la superficie ésta molécula dando mayor posibilidad a un ataque por parte del ión etóxido en otro de sus grupos funcionales $\text{C}=\text{O}$, para dar paso al monoglicérido.

CONCLUSIONES

De este estudio pueden extraerse las siguientes conclusiones: (1) El óxido de magnesio funciona como catalizador en la reacción de transesterificación de triacetina con etanol, (2) los tratamientos hidrotérmicos aplicados al MgO-Cial aumentan el área superficial pero disminuyen la fortaleza básica y la actividad catalítica en la transesterificación de triacetina, (3) la modificación del MgO-P con Cs y Rb por impregnación húmeda incipiente, aumenta la basicidad, sin embargo no se incrementa la actividad catalítica en la reacción de transesterificación, y finalmente (4) la activación incrementa las propiedades básicas tanto en el número de sitios como su fuerza básica, aumentando la actividad catalítica, específicamente por la presencia de una gran cantidad de sitios básicos de fuerza baja $7,2 < H_- < 9,3$ que favorecen la reacción de transesterificación de triacetina con etanol.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se realizó gracias al soporte financiero de la Dirección de Investigación y Extensión de la UIS, a través del proyecto "Producción de biodiesel a partir de aceites de palma africana por medio de catálisis heterogénea básica", código 5423.

BIBLIOGRAFIA

- [1] ARAMENDÍA, M., BORAU, V., JIMÉNEZ, C., MARINAS, J., RUIZ, J., URBANO, F. Influence of the preparation method on the structural and surface properties of various magnesium

- oxides and their catalytic activity in the Meerwein-Ponndorf-Verley reaction. *Appl. Catal. A* 244(2): 207-215.
- [2] BANCQUART, S., VANHOVE, C., POUILLOUX, Y., BARRAULT, J. (2001). Glycerol transesterification with methyl stearate over solid basic catalysts. I. Relationship between activity and basicity. *Appl. Catal. A* 218(1-2): 1-11.
- [3] DI COSIMO, J.I., DÍEZ, V.K., APESTEGUÍA, C.R. (1996). Base catalysis for the synthesis of α,β -unsaturated ketones from the vapor-phase aldol condensation of acetone. *Appl. Catal. A* 137(1): 149-166.
- [4] DI COSIMO, J.I., DÍEZ, XU, M., IGLESIA, E., V.K., APESTEGUÍA, C.R. (1998). Structure and surface and catalytic properties of mg-al basic oxides. *J. Catal.* 178: 499-510.
- [5] ITO, T., KURAMOTO, M., YOSHIOKA, M., TOKUDA, T. (1983). Active sites for hydrogen adsorption on magnesium oxide. *J. Phys. Chem.* 87(22): 4411-4416.
- [6] LIU, Y., LOTERO, E., GOODWIN, J., LU, C. (2007). Transesterification of triacetin using solid Brønsted bases. *J. Catal.* 246(2): 428-433.
- [7] LÓPEZ, D. E., GOODWIN, J., BRUCE, D., LOTERO, E. (2005). Transesterification of triacetin with metanol on solid acid and base catalysts. *Appl. Catal. A* 295(2): 97-105.
- [8] PRIHOD'KO, R., SYCHEV, M., KOLOMITSYN, I., STOBELAAR, P. J., HENSEN, E. J. M., VAN SANTEN, R. A. Layered double hydroxides as catalysts for aromatic nitrile hydrolysis. (2002). *Microporous and Mesoporous Mater.* 56(3): 241-255.
- [9] PUTANOV, P., KIS, E., BOSKOVIC, G., LÁZÁR, K. (1991). Effects of the method of preparation of MgC_2O_4 as a support precursor on the properties of iron/magnesium oxide catalysts. *Appl. Catal. A* 73(1): 17-26.
- [10] RADIVOJEVIC, D., SESHAN, K., LEFFERTS, L. (2006). Preparation of well-dispersed Pt/SiO₂ catalysts using low-temperature treatments. *Appl. Catal. A* 301(1): 51-58.
- [11] TANABE, K., YAMAGUCHI, T., TAKESHITA, T. (1968). Solid Bases and their catalytic activity. *J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ.*, 16(1): 425-447.
- [12] VAN LAAR, F. M., DE VOS, D. E., PIERARD, F., KIRSCH-DE MESMAEKER, A., FIERMANS, L., JACOBS, P. A. (2001). Generation of singlet molecular oxygen from H₂O₂ with molybdate-exchanged layered double hydroxides: effects of catalyst composition and reaction conditions. *J. Catal.* 197(1):139-150.