

# Studiu comparativ privind hidrodaromatizarea unei benzine de extracție pe catalizatori de tip Ni/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub>

DORIN BOMBOȘ<sup>1\*</sup>, TRAIAN JUGĂNARU<sup>1</sup>, CONSTANTIN IONESCU<sup>1</sup>, MIHAELA BOMBOȘ<sup>2</sup>, VASILE MATEI<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universitatea Petrol-Gaze Ploiești, Calea București, Nr. 39, 100520, Ploiești, România

<sup>2</sup>Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Chimie și Petrochimie ICECHIM-București, Splaiul Independenței, Nr. 202, 060021, București, România

*The removal of benzene, toluene and unsaturated hydrocarbon from the extraction gasoline was achieved by catalytic hydrogenation. The catalyst used was Ni/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub>. The experiments were performed in a continuous fixed bed reactor at 10 bar, 60-150 °C, hydrogen /aromatic hydrocarbon molar ratio of 10 h<sup>-1</sup> and gasoline WHSV of 1- 6 h<sup>-1</sup>. The catalyst behaviour was evaluated through a comparative experiment of a extraction gasoline used at vegetable oil processing and a synthetic mixtures of benzene-hexane, toluene-hexane and benzene-toluene-hexane. The experimental data distinguished an unfavourable influence of toluene on benzene hydrogenation.*

*Keywords : benzen hydrogenation, gasoline, Ni/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> catalysts*

Metodele fizice de îndepărtare a hidrocarburilor aromatice nu asigură respectarea limitelor impuse de normativele în vigoare astfel că metoda chimică, respectiv hidrogenarea, rămâne metoda cea mai eficientă. Sistemele catalitice utilizate la hidrogenarea nucleului aromatic sunt diverse. Astfel, literatura de specialitate evidențiază utilizarea a diverse metale la prepararea catalizatorilor de hidrogenare a nucleului aromatic, cum ar fi paladiul, platina sau nichelul.

Promotarea prin adăugarea unui metal secundar influențează performanțele catalizatorilor pe bază de paladiu prin efectele electronice, geometrice și dispersarea fazei active. Metoda de preparare a catalizatorilor bimetalici de asemenea, influențează activitatea catalizatorului. De exemplu, utilizarea complexilor heterobinucleari ca precursori ai catalizatorilor bimetalici pe bază de paladiu îmbunătățește activitatea acestora în procesul de hidrogenare a hidrocarburilor aromatice [1].

În mod deosebit a fost investigată hidrogenarea benzenului și toluenului la presiune ridicată. De regulă studiile au fost realizate pe benzen și toluen în absența solventului, cu toate că instalațiile industriale utilizează amestecuri complexe de arome și nearome. Într-o lucrare recentă se realizează o abordare mult mai corectă a hidrogenării aromelor, folosindu-se un amestec care conține aproximativ 10-40 % compuși aromatici și restul alcani, cicloalcani și alchene. Procesul de hidrogenare s-a realizat într-un reactor cu catalizatorul în strat fix [2] pe un catalizator de tip Pt/TiO<sub>2</sub>.

La presiuni mici (10 bari) se obțin conversii mici (2 %) ale benzenului și toluenului. Creșterea presiunii la 50 bari duce la creșterea performanțelor procesului.

Promotarea catalizatorului de paladiu, deșu pe zeolit de tip HY și liat cu alumină, cu anumite metale tranzitionale îmbunătățește rezistența la otrăvirea cu sulf în timpul procesului de hidrogenare a hidrocarburilor aromatice. Astfel, la hidrogenarea toluenului pe catalizatorul de paladiu și pe catalizatorul bimetalic Pd-M (unde M poate fi: crom, wolfram, lantan, mangan, molibden, argint) utilizând drept suport o matrice de HY-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> s-a remarcat că adăugarea celui de-al doilea metal modifică activitatea catalitică. Astfel, cromul și wolframul îmbunătățesc în mod

important activitatea de hidrogenare a toluenului de către catalizatorul de paladiu și micșorează ponderea reacțiilor de hidrocracare. Lantanul, manganul, molibdenul și argintul descresc rezistența catalizatorului de paladiu la acțiunea sulfului. De exemplu, adaosul de argint de 1,6% la catalizatorul pe bază de Pd determină o scădere a conversiei toluenului cu 39,4% [3].

Natura acidității suportului catalitic influențează selectivitatea proceselor catalitice de hidrogenare a nucleului aromatic. De exemplu la hidrogenarea benzenului și toluenului pe un catalizator pe bază de platină au fost utilizați suporturi catalitici de tip  $\gamma$ -alumină și MCM-41. Aciditatea suporturilor catalitice a fost evaluată prin realizarea de spectre IR ale piridinei absorbite pe suportii catalitici. Prezența centrilor acizi de tip Bronsted favorizează hidroizomerizarea la derivații pentaciclici în timp ce prezența centrilor Lewis împiedică reacțiile de hidroizomerizare. Probabil deficitul de electroni devalorizează reacțiile de hidroizomerizare [4].

Un catalizator pe bază de Pd inclus într-un anumit polimer (aceto-acetoxi-etil metacrilat) a fost testat cu bune performanțe în reacții de hidrogenare a compușilor aromatici. Este reciclabil și conține o cantitate mică de metal activ în comparație cu catalizatorii clasici [5]. Polivinil-pirolidona se dovedește a fi un bun stabilizator pentru platină obținându-se un catalizator coloidal (PVP-Pt). Metalul se introduce în sistemul catalitic sub formă de complex organo-metalic și are un puternic efect asupra activității și selectivității catalitice [6]. Același suport se poate utiliza și pentru depunerea rhodiului cu performanțe deosebite în hidrogenarea benzenului, atât în cataliza omogenă, cât și în cataliza eterogenă [7].

Rășinile funcționale sintetice asigură o dispersie la nivel nano a componentei active în interiorul sistemului catalitic, iar ca efect se obține o creștere semnificativă a activității și selectivității în reacția de hidrogenare [8,9,10]. De asemenea, avantajele acestor tipuri de catalizatori constă și în faptul că se poate controla dimensiunea cristalelor metalice pe scheletul polimeric cu o înaltă accesibilitate și o deosebită activitate catalitică atât în fază lichidă, cât și în sistem lichid-vapori [11,12].

Hidrogenarea în fază gazoasă a toluenului, diluat cu *n*-hexan pentru minimalizarea efectului termic, a fost

\*email: dorin\_bombos@yahoo.com

investigată pe un reactor în strat fix catalitic la 110 °C pe catalizatori bifuncționali de tip Pt-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și Pt-Pd/zeolit acid (HFAU). Practic, nu s-a observat nici o dezactivare când metalele au fost depuse pe Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sau Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-zeolit, dar se observă o rapidă dezactivare când metalul este depus pe zeolit (în special Pt). Platina este mai activă decât paladiul, amândouă metalele sunt mai active atunci când sunt depuse pe zeolit decât pe alumină. Această comportare poate fi explicată prin aceea că hidrogenarea moleculelor de arome decurge atunci când acestea sunt adsorbite pe centrii acizi, iar hidrogenul este adsorbit pe centrii metalici. Dezactivarea catalizatorului Pt-Pd/zeolit se datorează formării rapide a cocsului în interiorul microporilor zeolitului, cocs format prin alchilarea toluenului cu diverși intermediari de hidrogenare (olefine și diene) [13].

Într-o altă lucrare este prezentată hidrogenarea toluenului pe catalizatori monometalici bifuncționali Pt/H[Al]ZSM-5, Sn/H[Al]ZSM-5, și pe un catalizator bimetalic Pt-Sn/H[Al]ZSM-5. Caracterizarea acestor catalizatori s-a făcut prin XPS, EPR și TEM, comportarea diferită în hidrogenarea toluenului explicându-se prin efectul electronic al interacțiilor dintre speciile adsorbite pe suprafața catalitică și clusterii metalici [14].

### Partea experimentală

Experiențele au fost realizate într-un reactor tubular în strat fix de catalizator, prevăzut cu încălzire electrică și reglare automată a temperaturii. Diametrul interior al reactorului este de 22 mm. Zona de reacție este dispusă în partea centrală a reactorului, iar volumul acesteia este de 50 cm<sup>3</sup>. Procesul a fost condus în regim izoterm, temperatura fiind măsurată cu ajutorul unui termocuplu mobil a cărui teacă este plasată axial în zona centrală a stratului catalitic. Pentru realizarea studiului s-a utilizat un catalizator care conține nichel depus pe aluminosilice. Caracteristicile catalizatorului sunt prezentate în tabelul 1.

Activarea catalizatorului s-a realizat în reactor în curent de hidrogen timp de 5 ore la temperatura de 400 °C.

Materiile prime utilizate la realizarea experimentărilor au fost: fracția de benzină de extracție brută cu interval de distilare 65-80 °C, fabricată la rafinăria Rompetrol Vega S.A. Ploiești, hidrogenul de puritate electrolitică de la firma Linde, benzenul, toluenul și *n*-hexanul de puritate analitică (MERCK). Caracteristicile benzinei de extracție cu interval de distilare 65-80 °C sunt prezentate în tabelul 2.

Programul experimental a urmărit evaluarea comportării catalizatorului de Ni/aluminosilice în procesul de hidrogenare a hidrocarburilor aromatice prezente în benzina de extracție (benzenul și toluenul) și din amestecuri sintetice care conțin aceste hidrocarburi solubilizate în *n*-hexan la concentrații apropiate cu cele din benzina de extracție.

Studiul comparativ a fost realizat la presiunea de 10 bari, temperatura de 60-150 °C, viteza volumară a benzinei de extracție de 1-6 h<sup>-1</sup>, iar raportul molar hidrogen / hidrocarburi arome de 10.

Caracterizarea produșilor de reacție s-a făcut prin determinarea conținutului de hidrocarburi nesaturate, și determinarea conținutului de benzen și toluen. Conținutul de hidrocarburi nesaturate s-a determinat din indicele de brom, iar compoziția amestecului de reacție a fost determinată gaz-cromatografic cu un cromatograf tip Varian CP-3800 echipat cu o coloană capilară CP-Sil 5 CB de 50 m lungime și 0,32 mm diametru.

### Rezultate și discuții

A. Studiul procesului de hidrogenare a benzinei de extracție.

Influența vitezei volumare asupra conținutului de arome în produsul hidrogenat este prezentată în tabelele 3.a și 3.b și figurile 1-4.

Din tabelele 3.a și 3.b se observă că pe întreg domeniul de lucru studiat conținutul de hidrocarburi olefinice în

Tabelul 1  
.. CARACTERISTICILE CATALIZATORULUI DE TIP Ni / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub>

Caracteristica	Valoare
Densitate, g/cm <sup>3</sup>	1,1
Rezistența mecanică, kgf/cm <sup>2</sup>	150,6
Suprafața specifică, m <sup>2</sup> /g	157,13
Volum de pori, cm <sup>3</sup> /g	0,207
NiO, %	59,02
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,12
SiO <sub>2</sub> , %	16,05
Na <sub>2</sub> O, %	0,1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	0,9
Aciditate totală, mechiv. NH <sub>3</sub> / g cat.	0,2
Număr total de centri acizi	1,20 x 10 <sup>20</sup>
Distribuția centrilor acizi: - centri acizi slabi, %	12
- centri acizi medii, %	75
- centri acizi tari, %	13

Tabelul 2  
CARACTERISTICILE BENZINEI DE EXTRACȚIE 65-80

Caracteristica	Valoare
Aspect	Incolor
Densitate, g/cm <sup>3</sup>	0,678
Interval de distilare, °C	66-79
Indice de brom, mg brom/100 g	4242
Conținut de sulf, ppm	39
Hidrocarburi aromatice, %	3,3921
Conținut de benzen, %	3,3602
Conținut de toluen, %	0,0319

**Tabelul 3.a**  
CARACTERISTICILE BENZINEI HIDROGENATE LA 60 °C ȘI 80 °C

	Temperatura = 60 °C Presiunea = 10 bari Raport molar H <sub>2</sub> /aromate = 10				Temperatura = 80 °C Presiunea = 10 bari Raport molar H <sub>2</sub> /aromate = 10			
	Viteza volumară, w, h <sup>-1</sup>				Viteza volumară, w, h <sup>-1</sup>			
	1	2	4	6	1	2	4	6
Aromate totale, %	0,3452	0,6754	1,4575	2,1243	-	-	0,0424	0,1018
Benzen, %	0,3412	0,6656	1,4451	2,0987	-	-	0,0424	0,1004
Toluen, %	0,0040	0,0098	0,0124	0,0256	-	-	-	0,0014
Indice de brom, mg brom / 100 g	< 10	<10	< 10	<10	< 10	<10	< 10	<10
Densitate, g/cm <sup>3</sup>	0,674	0,674	0,674	0,674	0,673	0,673	0,673	0,673

**Tabelul 3.b**  
CARACTERISTICILE BENZINEI HIDROGENATE LA 110 °C ȘI 150 °C

	Temperatura: 110 °C Presiunea: 10 bari Raport molar H <sub>2</sub> /aromate: 10				Temperatura: 150 °C Presiunea: 10 bari Raport molar H <sub>2</sub> /aromate: 10			
	Viteza volumară, h <sup>-1</sup>				Viteza volumară, h <sup>-1</sup>			
	1	2	4	6	1	2	4	6
Aromate totale, %	-	-	0,0007	0,0029	-	-	-	-
Benzen, %	-	-	0,0007	0,0025	-	-	-	-
Toluen, %	-	-	-	0,0004	-	-	-	-
Indice de brom, mg brom / 100 g	< 10	<10	< 10	<10	< 10	<10	< 10	<10
Densitate, g/cm <sup>3</sup>	0,673	0,673	0,673	0,673	0,673	0,673	0,673	0,673

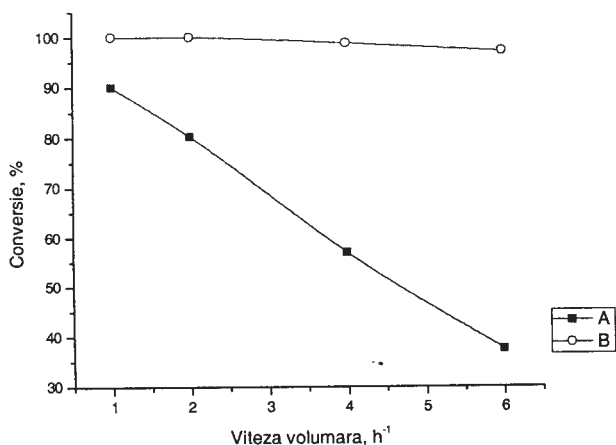


Fig. 1. Influența vitezei volumare a benzinei 65/80 asupra conversiei benzenului la temperaturile de 60 °C (A) și 80 °C (B)

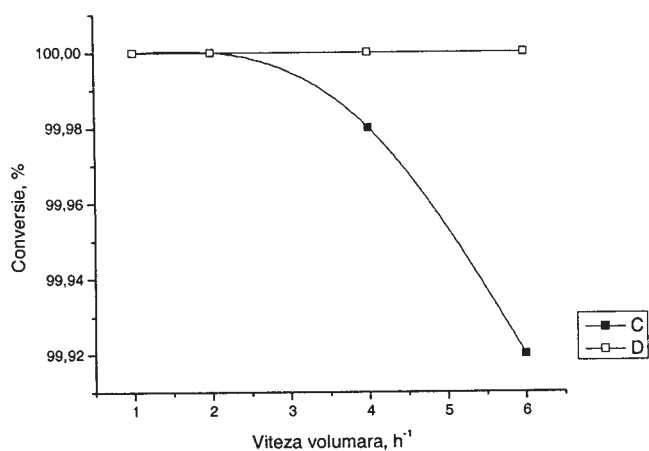


Fig. 2. Influența vitezei volumare a benzinei 65/80 asupra conversiei benzenului la temperaturile de 110 °C (C) și 150 °C (D)

produsul hidrogenat este mai mic de 10 mg brom/100 gr., încadrându-se în condițiile de puritate impuse de standardele în vigoare.

Creșterea vitezei volumare a benzinei de extracție 65-80 °C duce la creșterea conținutului de aromate, respectiv

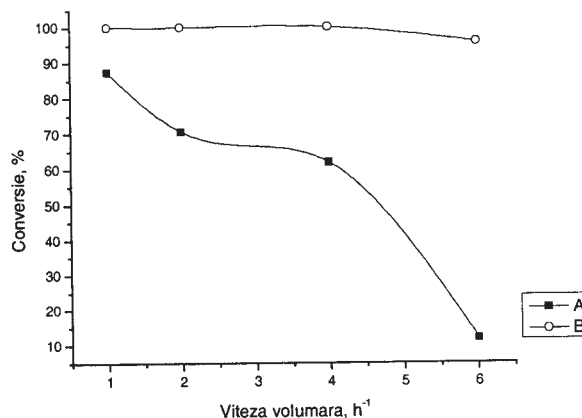


Fig. 3. Influența vitezei volumare a benzinei 65/80 asupra conversiei toluenului la temperaturile de 60 °C (A) și 80 °C (B)

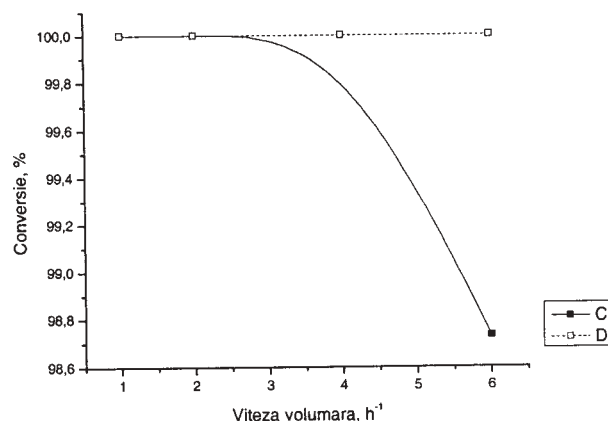


Fig. 4. Influența vitezei volumare a benzinei 65/80 asupra conversiei toluenului la temperaturile de 110 °C (C) și 150 °C (D)

la scăderea conversiei benzenului și toluenului pentru domeniul de temperaturi studiat. Deși conținutul de toluen prezent în materia primă este de aproximativ 100 de ori mai mic decât cel de benzen (tabelul 4), la temperatura de 60 °C conversia toluenului este mai mică, în special la viteze volumare mari (6 h<sup>-1</sup>), unde conversia benzenului

este de 37,44 %, iar a toluenului de 11,76 %. La temperatura de 80 °C, viteze volumare mici ale materiei prime (1-2 h<sup>-1</sup>) asigură îndepărtarea completă a benzenului și toluenului, iar de la 150 °C pentru toate vitezele volumare studiate (1-6 h<sup>-1</sup>) se obțin conversii de 100 % ale aromatei.

Influența temperaturii de lucru asupra performanțelor procesului este prezentată atât în tabelele 3.a și 3.b cât și în figurile 5- 10.

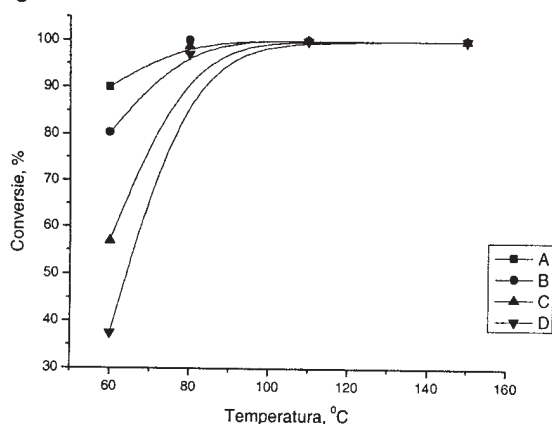


Fig. 5. Influența temperaturii de reacție asupra conversiei benzenului la o viteză volumară a benzinei 65/80 de 1 h<sup>-1</sup> (A), 2 h<sup>-1</sup> (B), 4 h<sup>-1</sup> (C) și 6 h<sup>-1</sup> (D)

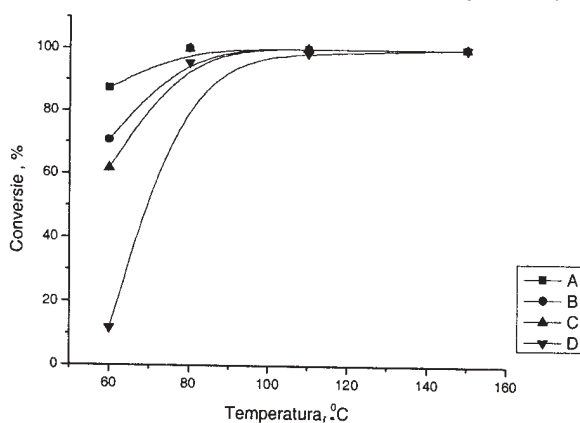


Fig. 6. Influența temperaturii de reacție asupra conversiei toluenului la o viteză volumară a benzinei 65/80 de 1 h<sup>-1</sup> (A), 2 h<sup>-1</sup> (B), 4 h<sup>-1</sup> (C) și 6 h<sup>-1</sup> (D)

Creșterea temperaturii de reacție duce la creșterea conversiei benzenului și toluenului. De la temperatura de 110 °C conversia aromatei depășește 99 %, iar de la 150 °C atât benzenul cât și toluenul sunt îndepărtate complet din materia primă pentru tot domeniul de viteze volumare studiat (1-6 h<sup>-1</sup>).

Din figurile 7, 8, 9 și 10 se observă în mod evident că toluenul se hidrogenează cu viteză mai mică decât benzenul, deși conținutul de toluen din materia primă este mult mai mică decât cel de benzen (de 100 de ori mai mică).

### B. Studiul procesului de hidrogenare a hidrocarburilor aromatice din amestecuri sintetice

Pentru a evalua comportarea celor două hidrocarburi (benzenul și respectiv toluenul) în procesul de hidrogenare pe catalizatorul selectat, au fost preparate trei amestecuri sintetice:

a) amestecul I ce conține 10 % vol. benzen și 90 % vol. n-hexan;

b) amestecul II ce conține 10 % vol. toluen și 90 % vol. n-hexan;

c) amestecul III ce conține 5 % vol. benzen, 5 % vol. toluen și 90 % vol. n-hexan.

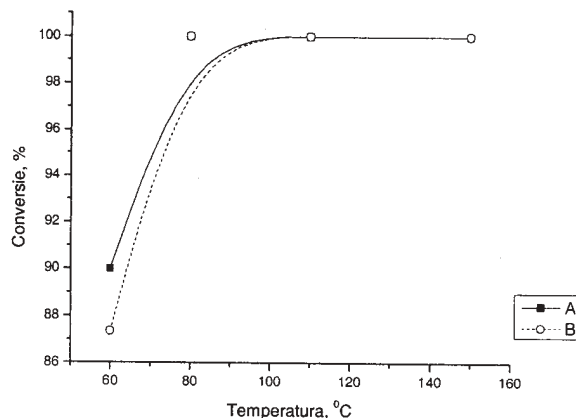


Fig. 7. Influența temperaturii de reacție asupra conversiei benzenului (A) și toluenului (B), la o viteză volumară a benzinei 65/80 de 1 h<sup>-1</sup>

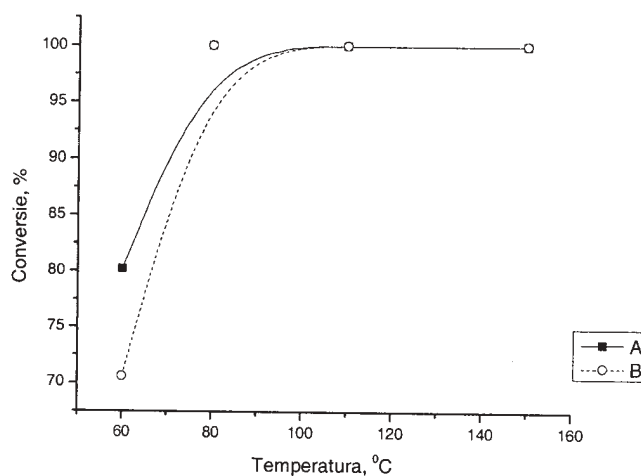


Fig. 8. Influența temperaturii de reacție asupra conversiei benzenului (A) și toluenului (B) la o viteză volumară a benzinei 65/80 de 2 h<sup>-1</sup>

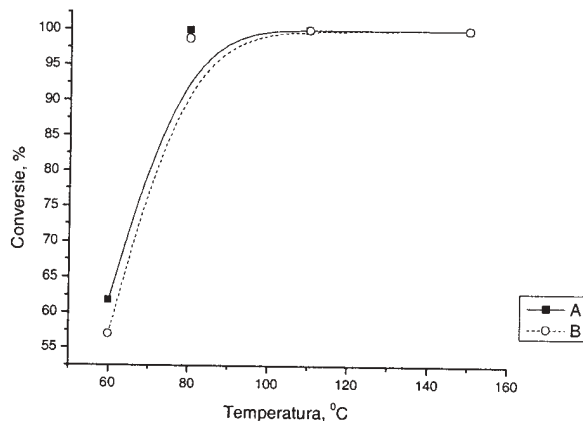


Fig. 9. Influența temperaturii de reacție asupra conversiei benzenului (A) și toluenului (B) la o viteză volumară a benzinei 65/80 de 4 h<sup>-1</sup>

Toate testele au fost efectuate la presiunea de 10 bari și la un raport molar hidrogen/hidrocarburi aromatice egal cu 10.

Amestecul I a fost hidrogenat în intervalul de temperatură 60-120 °C și la viteze volumare ale benzenului de 0,1-0,8 h<sup>-1</sup>. La 60 °C și o viteză volumară a benzenului de 0,2 h<sup>-1</sup> (echivalentă cu o viteză volumară a benzinei de extracție de 6 h<sup>-1</sup>), conversia benzenului este 72,75 % pentru amestecul I față de 37,44 % în cazul benzinei (fig. 1 și 11). O dată cu creșterea temperaturii, pentru aceeași viteză volumară, această diferență dintre conversii scade,

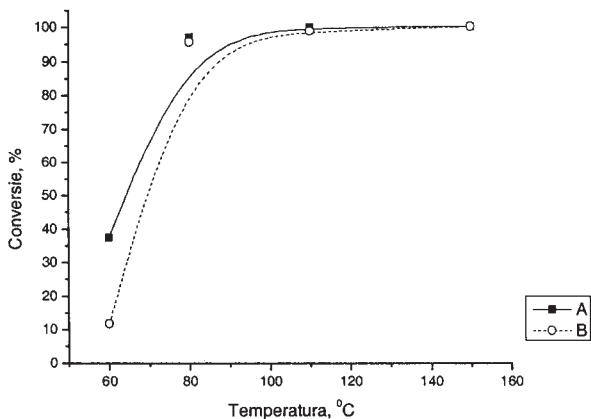


Fig. 10. Influența temperaturii de reacție asupra conversiei benzenului (A) și toluenului (B) la o viteză volumară a benzinei 65/80 de 6 h<sup>-1</sup>

ajungând ca la 120 °C conversiile să fie asemănătoare (100 %).

Amestecul II a fost hidrogenat în intervalul de temperatură 60-150 °C la o viteză volumară a toluenului de 0,2 h<sup>-1</sup>. La temperatura de 60°C conversia toluenului este aproximativ egală cu conversia benzenului în condiții similare de reacție (fig. 11 și 13). O dată cu creșterea temperaturii viteza de hidrogenare a celor două hidrocarburi se diferențiază. Astfel, dacă la 120°C benzenul din amestecul I se hidrogenează în totalitate, toluenul din amestecul II atinge o conversie de 98,58% abia la temperatura de 150°C (fig.12 și 13).

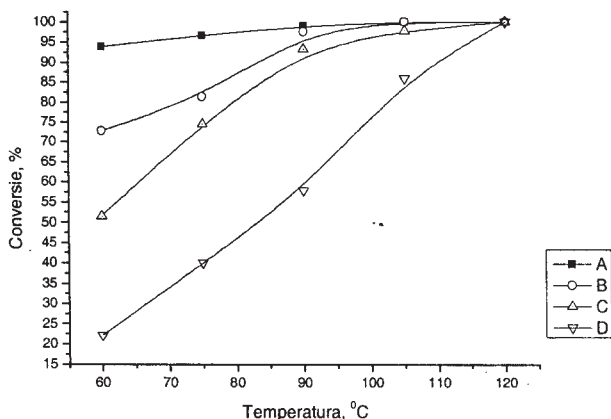


Fig. 11. Influența temperaturii asupra conversiei benzenului din amestecul I la viteze volumare ale benzenului de 0,1 h<sup>-1</sup>(A), 0,2 h<sup>-1</sup>(B), 0,4 h<sup>-1</sup>(C) și 0,8 h<sup>-1</sup>(D)

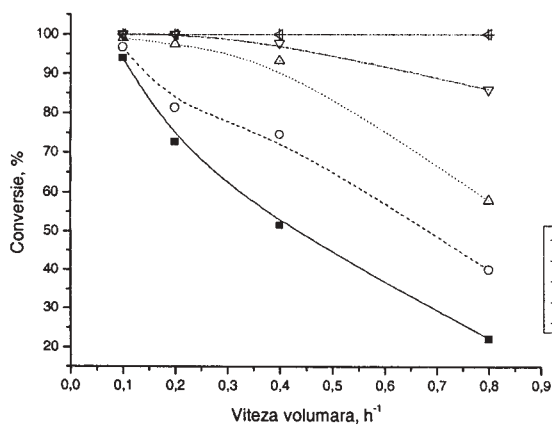


Fig. 12. Variația conversiei benzenului din amestecul I cu viteza volumară la temperatura de 60 °C (A), 75 °C (B), 90 °C (C), 105 °C (D) și 120 °C(E)

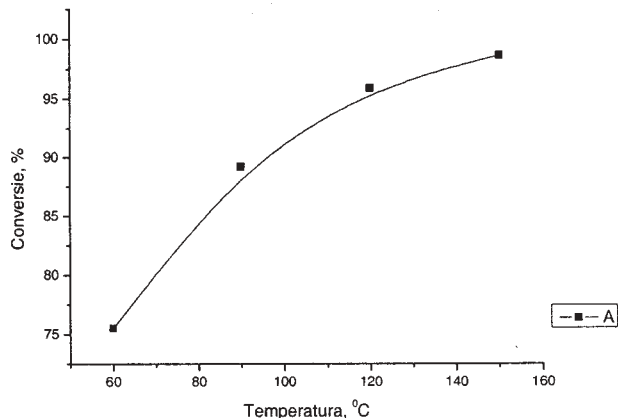


Fig. 13. Variația conversiei toluenului din amestecul II cu temperatura la viteza volumară a toluenului de 0,2 h<sup>-1</sup>

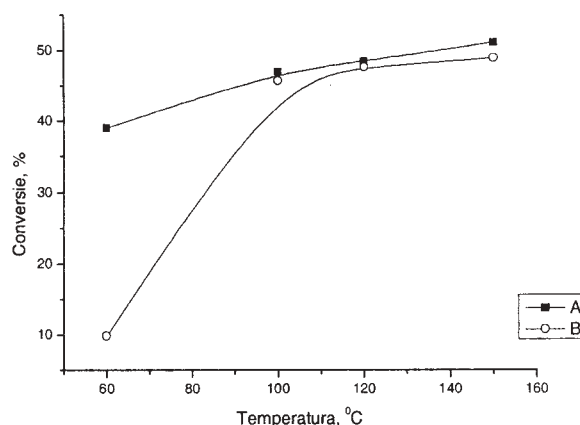


Fig. 14. Influența temperaturii asupra conversiei benzenului (A) și toluenului (B) din amestecul III la viteza volumară de 0,2 h<sup>-1</sup> (toluen + benzen)

Comportarea amestecului III în procesul de hidrogenare, în condiții similare cu amestecurile I și II, este diferită. Astfel conversiile obținute diferă față de cele pentru amestecurile I și II, în special la temperaturi de reacție joase (60 °C), unde conversia benzenului este 39,05 %, iar a toluenului de 9,85 %. O dată cu creșterea temperaturii de reacție, conversia benzenului și toluenului cresc și tind către aceleași valori, dar mult mai mici decât în cazurile amestecurilor I și II. Astfel, la temperatura de 150 °C benzenul și toluenul din amestecul III se hidrogenează până la o valoare de aproximativ 50 % (fig. 14).

## Concluzii

Lucrarea abordează procesul de hidrogenare a benzenului și toluenului dintr-o fracție de benzină de extracție, utilizată în industria uleiurilor comestibile, prin comparație cu amestecuri sintetice care prezintă un conținut de hidrocarburi aromatice apropiat de cel al fracției de benzină. Hidrogenarea s-a realizat pe un catalizator de tip Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. Experimentele s-au efectuat la presiunea de 10 bari și la un raport molar hidrogen/hidrocarburi aromatice egal cu 10. Parametrii variați au fost viteza volumară a materiei prime supuse hidrogenării și temperatura de lucru.

Îndepărtarea completă a benzenului și toluenului se poate realiza, pentru viteze volumare mici ale benzinei alimentate (1-2 h<sup>-1</sup>), chiar și la temperatura de 80°C, iar pentru valori mai ridicate ale vitezei volumare a benzinei (de exemplu 6 h<sup>-1</sup>) este necesară realizarea procesului la temperaturi mai mari (de exemplu 150°C).

Prezența toluenului în compoziția materiei prime determină scăderea performanțelor procesului, în ceea ce privește conversia benzenului, aspect evidențiat prin testarea amestecurilor sintetice. Acest comportament se datorează, probabil, adsorbției competitive a celor două hidrocarburi aromatice pe aceiași centrul catalitic. Probabil că datorită efectului inductiv al grupării metil, care crește densitatea electronică la nucleul aromatic, toluenul se adsorbte mai puternic decât benzenul pe centrul catalitic, astfel că prezența toluenului în materia primă influențează în mod negativ performanțele procesului.

### Bibliografie

1. FIGUEROS, B., Journal of Molecular Catalysis, **173**, 2001, p. 117;
2. GANDANI, K., PAPADOPOULOU, C., Reaction Kinetics and Catalysis Letters, **82**, 2004, p.149
3. LIUJIE, H., GUOFU, X., Journal of Molecular Catalysis, **171**, 2001, p.169

4. YUNG, W., HAIYING, C., Reaction Kinetics and Catalysis Letters, **69**, 2000, p.277
5. DELL'ANNA, M., GAGLIARDI, M., Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, **158**, 2000, p. 515
6. WEIXIA, T., HANFAN, L., Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, **159**, 2000, p. 115
7. PELLEGGATTA, J., BLANDY, C., Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, **178**, 2002, p. 55
8. CORAIN, B., KRALIK, M., Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, **159**, 2000, p. 153
9. CORAIN, B., KRALIK, M., Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, **173**, 2001, p. 99
10. CORAIN, M., JEROBEK, K., Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, **177**, 2001, p. 1
11. KRALIK, M., BIFFIS, A., Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, **177**, 2001, p. 113
12. KRALIK, M., KRATKY, V., Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, **195**, 2003, p. 219
13. CHUPIN, J., GUEP, S., Applied Catalysis A: General, **206**, 2001, p. 43
14. MORALES, R., MELO, L., Catalysis Letters, **89**, 2003, p. 99

---

Intrat în redacție: 20.06.2006