

Producción catalítica de Etileno: síntesis del catalizador y propuesta experimental

Walter A. Frank², Graciela V. Morales¹, Nora B. Okulik², Edgardo L. Sham¹

(1) *Instituto de Investigaciones para la Industria Química – CONICET. Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Salta. gmorales@unsa.edu.ar, sham@unsa.edu.ar*

(2) *Carrera de Ingeniería Química, Departamento de Ciencias Básicas y Aplicadas, Universidad Nacional del Chaco Austral. walterfrank@uncaus.edu.ar, nora@uncaus.edu.ar*

RESUMEN: El etileno es una de las materias primas esenciales para la industria petroquímica. Con el fin de producir etileno a partir de etanol, a escala laboratorio, se sintetizaron catalizadores formados por mezclas de óxidos de metales de transición. Se caracterizaron las propiedades físico-químicas de estos catalizadores por difracción de rayos X (DRX), espectroscopia de FT-IR de absorción de piridina, fisisorción de nitrógeno, desorción a temperatura programada de amoníaco (TPD de NH₃), microscopia electrónica de barrido (MEB), y termogravimetría (TG-DTA). Se puso a punto el equipo experimental (reactor) y se desarrolló una metodología de trabajo para sistematizar la programación experimental. Esta metodología comprende dos etapas: una programación experimental previa y un diseño experimental posterior. Se seleccionaron como factores o variables independientes del sistema a los siguientes: la concentración de etanol, la temperatura de reacción y el caudal de alimentación de etanol.

1 INTRODUCCION

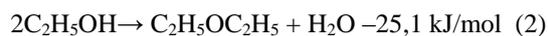
El etileno es una materia prima importante en la industria química que se utiliza para la obtención de polietileno, óxido de etileno, dicloruro de etileno, etc. Los métodos tradicionales para la obtención de etileno se basan en el craqueo térmico del gas licuado de petróleo (LPG) o de nafta. La reacción química es endotérmica por lo que se requieren altas temperaturas (600-1000°C). Un proceso alternativo para la obtención de etileno es deshidratación catalítica de etanol, que presenta la ventaja de que requiere temperaturas de reacción menores y ofrece un alto rendimiento de etileno (Zaki, 2005).

Actualmente, debido a la disminución de los recursos naturales y al aumento del precio del crudo de petróleo, la obtención de etileno a partir de la deshidratación catalítica de etanol (en especial si se utiliza como materia prima el bioetanol) se ha convertido en una alternativa interesante y prometedora debido a que puede producirse a partir de fuentes renovables.

Para las reacciones catalíticas, el desarrollo de un catalizador efectivo es una etapa fundamental y crítica. Se han desarrollado y estudiado muchos catalizadores para la producción de etileno a través del proceso de deshidratación del etanol. Estos catalizadores son generalmente de fosfito de zirconio (Wan y col., 1991), óxidos de magnesio (Di Cosimo y col., 1998), alúmina pura o dopada

(Golay y col., 1999), óxidos de cobalto (El-Shobaky y col., 2002), ácido tungsto fosfórico (Haber y col., 2002), óxidos de manganeso (Zaki, 2005), zeolita, titania-sílice (Chen y col., 2007), etc. Los dopantes para los catalizadores a base de alúmina que se han estudiado son en su mayoría metales de transición. Las zeolitas (principalmente HZSM-5) se han reportado, también, como buenos catalizadores (Phillips y Datta, 1997) ya que permiten trabajar a temperaturas más bajas (300 °C) y con buen rendimiento de etileno (95%). Presentan la desventaja de que la fuerte acidez de la zeolita produce desactivación por formación de coque.

La deshidratación de etanol puede tener lugar por dos caminos cinéticos competitivos (Chen y col., 2007) que se detallan a continuación: la deshidratación intramolecular de etanol para dar etileno que es endotérmica (1) y la deshidratación intermolecular de etanol para dar dietiléter (DEE) que es exotérmica (2):



Además del DEE, en la reacción se generan otros subproductos como acetaldehído (ACA) y butilenos de acuerdo al esquema de reacciones siguiente:





A temperaturas bajas se producen importantes cantidades de DEE mientras que a temperaturas altas el producto predominante es etileno. A temperaturas altas la deshidrogenación también puede conducir a la producción de ACA (Bertheau y col., 1987). Además los catalizadores ácidos son selectivos hacia productos como etileno y DEE mientras que los catalizadores básicos son selectivos hacia reacciones de deshidrogenación, que dan ACA como productos (Shinohara y col., 1998). Para los catalizadores ácidos, las temperaturas bajas favorecen la formación de DEE mientras que las temperaturas altas tienden a la deshidratación de etanol para producir etileno.

De lo anteriormente expuesto se deduce la necesidad de sintetizar un catalizador con alta actividad catalítica a etileno que permita trabajar a temperaturas relativamente bajas. En consecuencia el objetivo del presente trabajo fue sintetizar y caracterizar catalizadores óptimos, a base de alúmina dopada con titanía a diferentes concentraciones w/w, para la obtención de etileno a partir de etanol y realizar una propuesta del desarrollo experimental para un posterior estudio cinético de la reacción.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Síntesis del catalizador

Se sintetizaron distintos catalizadores formados por mezclas de óxidos de metales de transición. Los catalizadores se prepararon por el método Sol-Gel, utilizando como precursor del óxido de titanio TiO_2 (titanía) el alcóxido isopropóxido de titanio, y como soporte un óxido de aluminio, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (alúmina) comercial. Se eligió un medio ácido para las síntesis teniendo en cuenta los estudios de Wu y col. (2002) quienes observaron que el crecimiento de las partículas de anatasa y rutilo puede facilitarse en estas condiciones.

Se utilizaron dos métodos de preparación, en cada método, se sintetizaron tres catalizadores según el porcentaje de titanía utilizado: 5%, 10% y 15% w/w; en alúmina. En la preparación se utilizó tres veces la humedad incipiente del catalizador a partir de etanol. Se agregó ácido nítrico al 65%, quedando una solución de aspecto lechoso que se agitó durante 24 horas.

Método A: Sistemas alúmina-titanía preparados mediante el método sol-gel in situ.

Se agregó, in situ, a la solución mencionada anteriormente, etanol, ácido nítrico 1 molar, agua destilada e isopropiltitanio gota a gota hasta formar el gel.

Método B: Sistemas alúmina-titanía preparados mediante el método sol-gel ex situ.

En éste método se preparó, por separado, un gel formado por una mezcla de etanol, ácido nítrico 1 molar, agua destilada y el agregado gota a gota de isopropiltitanio hasta formar el sol, y se lo agregó a la solución mencionada anteriormente.

En ambos métodos, se dejó agitando por 24 horas, se centrifugó, y secó en estufa hasta sequedad.

2.2 Caracterizaciones

2.2.1 Superficie específica (S_g)

Las mediciones de superficie específica, S_g , se realizaron mediante el método de punto simple BET de N_2 , en un equipo marca Micromeritics Flow Sorb II.

Tabla 1. Superficie específica, S_g (m^2/gr)

Catalizadores	Temperaturas de Tratamiento		
	500 °C	300 °C	100 °C
I Alúmina	125,68	124,11	124,69
II. 5 % TiO_2 (Método A)	123,95	139,08	154,62
III. 10 % TiO_2 (Método A)	130,10	154,23	177,83
IV. 15 % TiO_2 (Método A)	127,31	163,94	196,40
V. 5 % TiO_2 (Método B)	122,62	140,69	145,44
VI. 10 % TiO_2 (Método B)	123,92	158,86	168,45
VII. 15 % TiO_2 (Método B)	129,95	168,49	187,60

Las mediciones efectuadas para cada síntesis se realizaron por duplicado. De la determinaciones realizadas, para ambos métodos de síntesis, se pudo observar lo siguiente: a mayor proporción w/w de titanía en la alúmina, mayor superficie específica a diferentes temperaturas de tratamiento, mientras como era esperable, los tratamientos térmicos no afectan la superficie específica de la alúmina.

Por otra parte, en todos los catalizadores dopados con titanía la superficie específica disminuye con el aumento de la temperatura de calcinación, según se puede observar en la Tabla 1.

2.2.2 Análisis Termogravimétrico y Termo diferencial (TG y DTA).

Esta técnica, permite conocer las temperaturas a las cuales se llevan a cabo los fenómenos de deshidroxilación, eliminación de disolvente por evaporación y combustión, y cambios estructurales en los sólidos sintetizados.

Los termogramas correspondientes a análisis termogravimétricos (TG) y a análisis térmicos diferenciales (DTA) se determinaron en un equipo marca Rigaku TAS 1100. Se trabajó bajo

atmósfera estática de aire, cubriendo el intervalo desde temperatura ambiente hasta 1200 °C, con una velocidad de calentamiento de 20 °C/min. Las muestras analizadas fueron las tratadas a 500 °C y se utilizó aproximadamente 20 mg de muestra.

El efecto de la temperatura sobre el comportamiento térmico de los óxidos mixtos se aprecia en la Fig. 1.

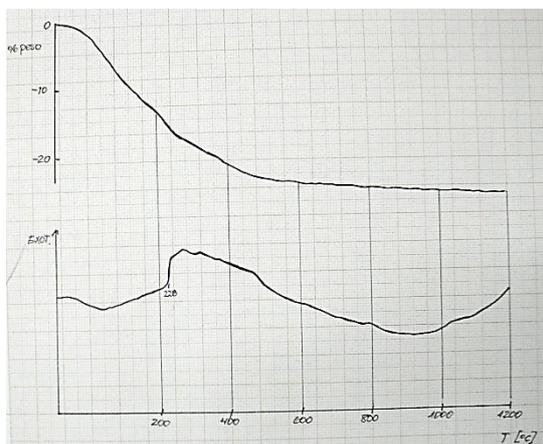


Figura 1. Análisis Termogravimétrico y Termidiferencial de una muestra del catalizador VI. m=18,2 mg, ATD= 200 μ V, TG= 50%

Las pérdidas de masa a temperaturas menores a \sim 150 °C pueden ser atribuidas a la remoción de especies fisisorbidas (agua y disolvente) (Montoya y col., 1994). Se observaron pérdidas de peso adicionales a \sim 217, 187, 272 y \sim 192 °C para los catalizadores III, IV, VI y VII, respectivamente, atribuibles a la combustión a baja temperatura de materia orgánica residual proveniente del alcóxido de titanio (Montoya y col., 1992). Los catalizadores I, II y V no mostraron pérdidas de masa importantes a tales temperaturas.

Al aumentar la temperatura se registró la transformación del hidróxido mixto a óxido mixto, con la correspondiente eliminación de hidroxilos superficiales y estructurales. Los sólidos se estabilizaron a temperaturas superiores a \sim 500 °C. Los catalizadores sintetizados presentaron pérdidas totales mayores que las propias de la alúmina pura (22-28% y 18%, respectivamente). Un valor más alto se presentó en los catalizadores con mayor porcentaje w/w de titania.

En la Fig. 1 se observan, también, los procesos endotérmicos que incluyen la evaporación de agua y disolvente. La exotermicidad a la temperatura de baja (\sim 200 °C) confirma la combustión de remanentes orgánicos, siendo esta señal más intensa para los catalizadores con mayor

porcentaje de titania. La eliminación de hidroxilos superficiales y estructurales se centró a \sim 300 °C. Para todos registraron exotermicidades a alta temperatura (\sim 970 °C), correspondientes a la cristalización de α -Al₂O₃ (Montoya y col., 1994).

2.2.3 Análisis textural y analítico por microscopía electrónica de barrido, (MEB-AEM).

Los análisis morfológicos de las partículas correspondientes a los sólidos sintetizados bajo diferentes condiciones y calcinados a 500 °C se efectuaron a través de un microscopio electrónico de barrido (MEB-AEM) marca Yoel Modelo YSM 6480 LV. También se procedió a realizar microanálisis a través microscopía electrónica analítica - EDS.

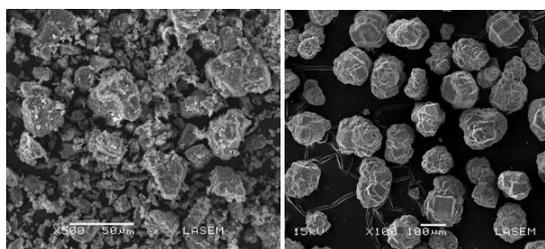


Figura 2. Micrografías MEB, catalizador VII

Las muestras calcinadas a 500 °C se grafitaron en los porta muestras para poder observar las distintas morfologías existentes. Se pudo observar un cambio ligero en la estructura de la alúmina comercial atribuido al dopaje de TiO₂, el cual se ve ilustrado en la Fig. 2 a la izquierda, mientras que a la derecha se observa la estructura de la Alúmina pura.

Se puede confirmar que el porcentaje teórico w/w de TiO₂/Al₂O₃ previsto por el método sol-gel, el cual fue comprobado por los estudios de EDS realizado a cada uno de los catalizadores sintetizados. Se muestra a modo de ejemplo en la Tabla 2, los valores obtenidos en el catalizador VII, Método B con 15% de titania.

Tabla 2. Estudio de EDS del catalizador VII

Elemento	Peso %	Peso % Error	Formula	% del componente
O K	45.9	---		---
Al K	44.6	+/- 0.27	Al ₂ O ₃	84.43
Ti K	9.34	+/- 0.19	TiO ₂	15.57
Ti L	---	---		---
Total	100			100.00

2.2.4 Difracción de rayos X (DRX)

Los análisis de difracción de rayos X se realizaron en un equipo DRX SHIMADZU XD-D1 operando a 30 kV y 40 mA, con fuente de Cu K α y los espectros se registraron con una velocidad de barrido de 2°/min, en un rango 2 θ de 20 a 60°. Por difracción de rayos X (DRX), se determinó amorficidad estructural en los sólidos en tratamiento térmico y la presencia de titanio anatasa luego de calcinarlos a 773 K.

En la Fig. 3 se muestran los patrones de difracción de rayos X de diferentes muestras TiO₂/Al₂O₃ y Al₂O₃ calcinadas 1 hora a 500°C.

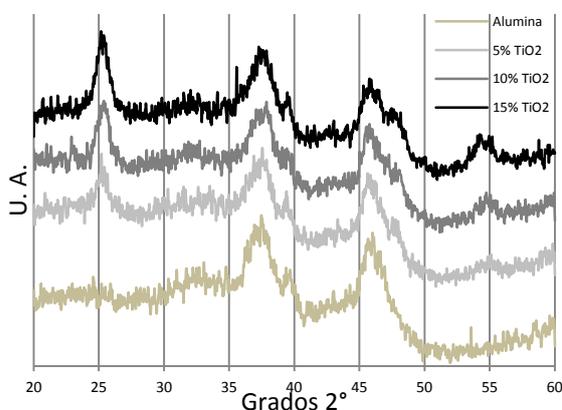


Figura 3. Difracción de Rayos X (DRX) de los catalizadores I, II, III y IV tratados a 500°C.

La difracción de picos característicos de TiO₂ fase cristalina anatasa, los cuales se hacen más resueltos con el aumento del contenido de TiO₂, difiere con lo reportado en el trabajo de Chen y col. (2007) quienes no observaban picos cuando la concentración de TiO₂ dopante era menos del 10% en peso.

Los picos de TiO₂ en forma de anatasa se observaron a los 25,738° y 56°, mientras que a los 38° y 46° se observaron picos que corresponden a la estructura de la γ - Alúmina. Iguales observaciones se realizaron con los catalizadores obtenidos por el Método B.

2.2.5 Acidez superficial de los catalizadores.

Se analizó la acidez superficial de todos los catalizadores mediante el estudio de los espectros de infrarrojo de la absorción de piridina en un equipo de infrarrojo marca SHIMADZU IR Prestige-21.

Los espectros de infrarrojo de piridina estática adsorbida sobre TiO₂/Al₂O₃ a temperatura ambiente y desorbido a diferentes temperaturas se muestran en la Fig. 4. Los resultados de FT-IR revelan que los tipos de sitios ácidos en Al₂O₃ dopada con titanio corresponde a centros ácidos de Lewis independientemente del contenido de titanio. Después de la evacuación a 150, 300 y 450 °C, la persistencia de las bandas a 1455 y 1625 cm⁻¹ indica que los sitios ácidos presentes en TiO₂ dopado sobre Al₂O₃ siguen siendo ácidos de Lewis, mostrando que son sitios ácidos fuertes.

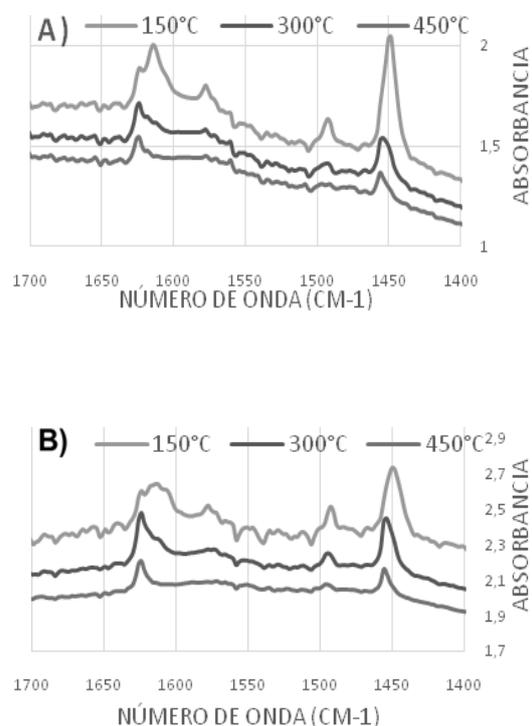


Figura 4. Espectroscopia infrarrojo de piridina adsorbida sobre TiO₂/Al₂O₃ a diferentes temperaturas, (wt%): (A) 10.0%, (B) 15.0%.

De lo observado en la Fig. 4 se puede inferir que, la acidez de 10% en peso TiO₂/Al₂O₃ es fuerte, y mantiene centros ácidos de Lewis más grandes después de la desorción a una temperatura de evacuación de 450°C, a diferencia del catalizador con 15% w/w, lo que indica que el contenido de TiO₂ afecta a la acidez de los catalizadores.

La fuerza de los sitios ácidos presentes en los sólidos puede evaluarse a partir de los estudios de TPD de NH₃. Los espectros de desorción se presentan en la Fig. 5.

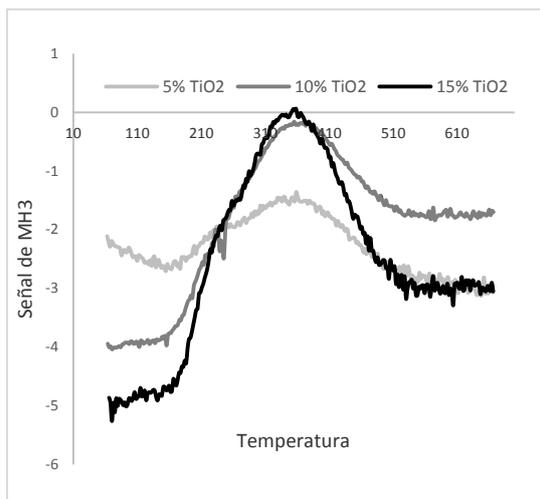


Figura 5. Desorción a temperatura programada (TPD) de NH_3 de los catalizadores II, III y IV.

En todos los catalizadores ensayados se observó el pico máximo de desorción a una temperatura cercana a los 360 °C (ver Fig. 5). Teniendo en cuenta el punto de vista cualitativo de Bertheau y Delmon (1989), quienes consideran catalizadores con sitios ácidos débiles a los absorbidos entre 20-200 °C, catalizadores con sitios ácidos moderados entre 200-400 °C y catalizadores con sitios ácidos fuertes a temperaturas mayores a 400 °C, estamos en presencia de catalizadores con centros de sitios ácidos moderados, lo cual favorece la deshidratación catalítica de alcoholes. En la misma figura podemos observar que la concentración de sitios ácidos aumenta con el contenido de TiO_2 . Estas determinaciones nos permitieron calificar los sólidos sintetizados como potenciales catalizadores para la producción de etileno a partir de etanol.

2.3 Equipo Experimental

En la Fig. 6 se presenta el esquema detallado del aparato experimental utilizado para la obtención de etileno a partir de etanol. El equipo consta de un reactor tubular de cuarzo (8 mm de diámetro interno y 30 cm de largo) que puede soportar altas temperaturas. La inyección de etanol se realiza mediante una bomba de jeringa marca Harvard Pump 11 Plus, mientras que el flujo de nitrógeno se controla con un controlador de flujo másico marca M+W Instruments GmbH modelo MASS-STREAM™ D-6300, que arrastra el etanol evaporado mediante un precalentamiento antes de entrar al reactor, donde se coloca el lecho de catalizador (0,2-0,4 gr) tamizado entre las mallas de 45-80.

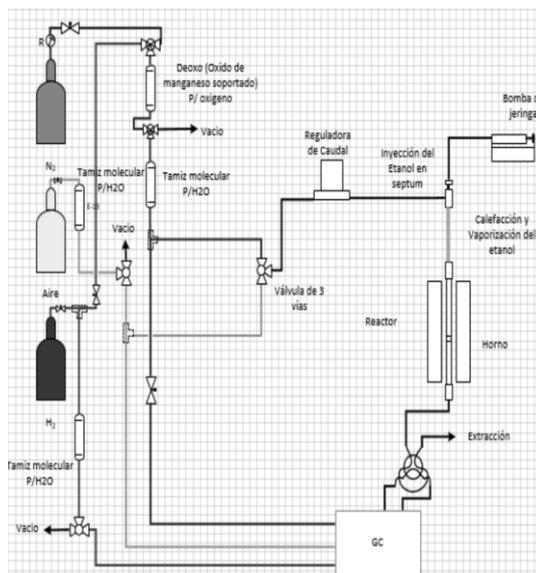


Figura 6. Esquema del equipo experimental

El reactor es calefaccionado a través de un horno, el cual mediante el termopar de tipo K colocado a la altura en que se coloca la masa catalítica se controla su temperatura con una precisión de $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Antes de la reacción, se hace pasar aire al catalizador a temperatura. Los productos que salen del reactor se enfrían con un condensador en baño de agua fría, antes de expulsarlo. Se trabaja con una velocidad másica espacial de 24 h^{-1} , con un arrastre de nitrógeno de 50 ml/min, una inyección de etanol de 100 $\mu\text{l/hr}$, y un rango de temperatura de 200-500 °C, a modo de prueba.

2.4 Experimentación Previa

La metodología de trabajo desarrollada consiste en una etapa de Programación Experimental Previa, fundamental para alcanzar un dominio pleno de todo el sistema experimental, y una etapa posterior Diseño Experimental.

Se desarrollaron los experimentos previos siguientes: a) Reacción química con alúmina a una temperatura de 500°C, para poder identificar tiempos de retención de los picos de los productos, dado a que es una reacción ya estudiada, b) Reacciones químicas con alúmina dopada con titanio haciendo variar el caudal de etanol entre 50 $\mu\text{l/hr}$ a 500 $\mu\text{l/hr}$, c) Reacciones químicas con alúmina dopada con titanio variando la temperatura de reacción entre 200 y 500°C y d) Reacción química con alúmina dopada con titanio variando la concentración de etanol.

Los Experimentos Previos permitieron determinar que variables tienen un efecto sensible en la reacción química. En consecuencia, se identificaron como factores ó variables

independientes del sistema a las siguientes: concentración de etanol (f_1), temperatura de reacción (f_2) y caudal volumétrico de etanol (f_3). Se identificó, además, como variable dependiente única del sistema a la conversión de etanol (Y) y se desarrolló un Diseño Experimental Factorial (Box, 1978).

Los tres factores: f_1 , f_2 y f_3 fueron programados a dos niveles cada uno $n_1 = n_2 = n_3 = 2$: al nivel superior, que se indica como (+); y al nivel inferior, que se indica como (-).

El número de experimentos previstos es igual al producto entre los niveles es $N = n_1 \times n_2 \times n_3 = 8$, cuyo diseño experimental se obtiene por combinación de los distintos niveles, tal como se muestra en la Tabla 3.

Tabla 3: Niveles de factores correspondientes a un diseño factorial de f_1 , f_2 y f_3 a 2 niveles

Exp. N°	Respuesta Y	Nivel de f_1	Nivel de f_2	Nivel de f_3
1	Y_1	$f_1(+)$	$f_2(+)$	$f_3(+)$
2	Y_2	$f_1(+)$	$f_2(-)$	$f_3(+)$
3	Y_3	$f_1(-)$	$f_2(+)$	$f_3(+)$
4	Y_4	$f_1(-)$	$f_2(-)$	$f_3(+)$
5	Y_5	$f_1(+)$	$f_2(+)$	$f_3(-)$
6	Y_6	$f_1(+)$	$f_2(-)$	$f_3(-)$
7	Y_7	$f_1(-)$	$f_2(+)$	$f_3(-)$
8	Y_8	$f_1(-)$	$f_2(-)$	$f_3(-)$

Por otra parte, en la Tabla 4 se presentan los niveles de los factores ó variables independientes seleccionados para el proceso de deshidratación catalítica de etanol.

Tabla 4: Niveles de los factores

	Concentración de etanol (%)	Temperatura reacción (°C)	Caudal etanol ($\mu\text{l/hr}$)
$f(+)$	99,5	400	200
$f(-)$	50	300	100

4. CONCLUSIONES

La producción de etileno a partir de la deshidratación catalítica de etanol es un proceso alternativo y viable que presenta las ventajas siguientes: requiere temperaturas de reacción menores, ofrece un alto rendimiento a etileno y se obtiene de fuentes renovables.

En este trabajo se han sintetizado catalizadores, formados por mezclas de óxidos de titanio y alúmina, con alta actividad catalítica a etileno que permiten trabajar a temperaturas relativamente bajas. Se caracterizaron las propiedades físico-químicas de estos catalizadores por análisis Termogravimétrico y Termo diferencial (TG y DTA, análisis textural y analítico por microscopía electrónica de barrido (MEB-AEM), difracción de

rayos X (DRX), espectroscopia de FT-IR de absorción de piridina y fisisorción de nitrógeno. Se puso a punto el equipo experimental y se desarrolló una metodología de trabajo para sistematizar la programación experimental. Esta metodología comprende dos etapas: una programación experimental previa y un diseño experimental posterior. Se seleccionaron como factores o variables independientes del sistema a los siguientes: la concentración de etanol, la temperatura de reacción y el caudal de alimentación de etanol.

5. REFERENCIAS

- Berteau P. & Delmon B., Modified Aluminas: Relationship between activity in 1-butanol dehydration and acidity measured by NH_3 TPD, *Catalysis Today*, 5, 121–137, 1989.
- Box, G.E.P., Hunter W.C. & Hunter J.S., Statistics for Experimenters: An Introduction to Design. Data Analysis and model Building, Wiley, New York, 1978.
- Chen G., Li S., Jiao F. & Yuan Q., Catalytic dehydration of bioethanol to ethylene over $\text{TiO}_2/\text{g-Al}_2\text{O}_3$ catalysts in micro channel reactors, *Catalysis Today* 125, 111–119, 2007.
- Di Cosimo, J.I., V.K. Díez, M. Xu, E. Iglesia & C.R. Apesteguía, Structure and Surface and Catalytic Properties of Mg-Al Basic Oxides, *Journal of Catalysis*, 178 (2), 499–510, 1998.
- El-Shobaky, G.A., M.M. Doheim, A.M. Ghazza & H.A. El-Boohy. Catalytic conversion of ethanol over $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{MgO}$ system treated with γ -irradiation, *Materials Letters*, 57 (3), 525–531, 2002.
- Golay, S., R. Doepper & A. Renken, Reactor performance enhancement under periodic operation for the ethanol dehydration over γ -alumina, a reaction with a stop-effect, *Chemical Engineering Science* 54, 4469–4474, 1999.
- Haber, J., Pamin K., Matachowski L., Napruszewska B. & Poltowicz J., Potassium and Silver Salts of Tungstophosphoric Acid as Catalysts in Dehydration of Ethanol and Hydration of Ethylene, *Journal of Catalysis*, 207 (2), 296–306, 2002.
- Hoek, I., T.A. Nijhuis, A.I. Stankiewicz & J.A. Moulijn, Kinetics of solid acid catalyzed etherification of symmetrical primary alcohols: zeolite beta catalyzed etherification of 1-octanol, *Applied Catalysis A: General*, 266, 109–116, 2004.
- Montoya, J.A., T. Viveros, J.M. Domínguez, L.A. Canales & I. Schifter, On the effects of the sol-gel synthesis parameters on textural and structural characteristics of TiO_2 , *Catalysis Letters*, 15, (1-2), 207–217, 1992.

- Montoya, J.A., Viveros T., Chadwick D., Domínguez J.M., Navarrete J. & Schifter I., Alumina-titania oxides: Synthesis and characterization, *Journal Sol-Gel Science and Technology*, 2 (1-3), 431-435, 1994.
- Phillips, C. B. & Datta R., Production of ethylene from hydrous ethanol on HZSM-5 under mild conditions, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36 (11), 4466-4475, 1997.
- Reddy, B. M. & Khan A., Recent advances on TiO₂-ZrO₂ mixed oxides as catalysts and catalyst supports, *Catalysis Reviews Science & Engineering*, 47, 257-296, 2005.
- Shinohara, Y., Satozono H., Nakajima T., Suzuki S., & Mishima S., Study of the Interaction of Ethanol with the Broensted and Lewis Acid Sites on Metal Oxide Surfaces Using the DV-Xa Method, *Journal of Chemical Software*, 4 (2), 41-50, 1998.
- Wan, B., Cheng S., Anthony R.G. & Clearfield A., Nature of zirconium phosphite as an acidic catalyst, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 87 (9), 1419-1423, 1991.
- Wu, M., Lin G., Chen D., Wang G., He D., Feng S. & Xu R., Sol hydrothermal synthesis and hydrothermally structural evolution of nanocrystal titanium dioxide, *Chem. Mater*, 14, 1974-1980, 2002.
- Zaki, T., Catalytic dehydration of ethanol using transition metal oxide catalysts: A review, *Journal of Colloid and Interface Science* 284, 606-613, 2005.