

INFLUÊNCIA DO SUPORTE SOBRE O DESEMPENHO DOS CATALISADORES BIFUNCIONAIS NA ISOMERIZAÇÃO DO N-HEXANO PARA A MELHORIA DA QUALIDADE DA GASOLINA

Bianca Viana de Sousa¹, Carlos Minoru Nascimento Yoshioka², Dilson Cardoso², Meiry Gláucia Freire Rodrigues¹.

¹Universidade Federal de Campina Grande, Departamento de Engenharia Química, Rua Deputado Álvaro Gaudêncio, 319, Centro, CEP 58.100-700, Campina Grande – PB.

biancaviana@ig.com.br, meiry@deq.ufcg.edu.br

²Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia Química, Laboratório de Catálise (LabCat) dilson@power.ufscar.br, minoru@iris.ufscar.br

Resumo – Neste trabalho foram preparados catalisadores bifuncionais monometálicos contendo 1% em massa de metal (Pt) suportados nas zeólitas NH_4^+MOR e HUSY os quais foram empregados na reação de isomerização do n-hexano a 250°C e 1 atm. Os catalisadores foram obtidos por troca iônica competitiva utilizando soluções do complexo de platina $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$. Os resultados de RTP mostraram picos de redução de Pt^{2+} em diferentes posições nas zeólita em estudo. Foi verificado que a zeólita NH_4^+MOR apresentou atividade inicial maior que a zeólita HUSY, porém esta amostra também mostrou maior velocidade de desativação, devido ao bloqueio do sistema de poros unidimensional por deposição de coque. O catalisador Pt/HMOR foi mais seletivo a formação dos isômeros mono e bi-ramificados com alto índice de octanagem (2-mC₅ e o 2,3-dmC₄) que são os produtos de maior interesse na indústria de petróleo. Enquanto que o catalisador Pt/HUSY foi mais seletivo apenas aos isômeros 2-mC₅ (mono-ramificados), com alto índice de octanagem, e aos isômeros 2,2-dmC₄ (bi-ramificados) com baixo índice de octanagem.

Palavras-Chave: Zeólita Mordenita, Isomerização, Catálise, Gasolina.

Abstract – In this work, monometallic bifunctional catalysts supported on NH_4^+MOR e HUSY zeolite were prepared. Four samples containing 1% (wt.%) metal (Pt), were tested in the n-hexane isomerization reaction at 250°C and 1 atm. The TPR results showed reduction peaks of Pt^{2+} , which were attributed to the cation location in the different positions inside the study zeolite. It was verified that NH_4^+MOR presented larger initial activity than HUSY zeolite, however, these samples showed too a higher deactivation velocity due to a blockage of the unidimensional porous system of the zeolite by coke deposits. The catalysts were more selective in the formation of isomers mono and bi-branched with high octane number (2-mC₅ and 2,3-dmC₄) that are the products of greater interest to the petroleum industry. While the catalyst Pt/HUSY was more selective just to the isomeric 2-mC₅ (mono-branched), with high octane number, and to the isomeric 2,2-dmC₄ (bi-branched) with low octane number.

Keywords: Mordenite Zeolite, Isomerization, Catalysis, Gasoline.

1. Introdução

O interesse em melhorar a qualidade da gasolina com o propósito de seguir as leis de proteção ambiental e melhorar a eficiência dos motores automotivos, tem promovido o desenvolvimento de novos catalisadores.

A qualidade da gasolina é avaliada através de seu poder antidetonante que está associada ao número de octanas. O número de octanagem é, essencialmente, uma medida quantitativa, mas imprecisa, da razão de compressão máxima em que um combustível pode ser utilizado, em motores de combustão interna, sem que haja ignição prematura da mistura ar/combustível (Satterfield, 1980). Além disso, a qualidade anti-detonante de gasolinas está relacionada à estrutura química de seus hidrocarbonetos constituintes; assim, quanto mais ramificado for o hidrocarboneto, mais ele resistirá à compressão sem sofrer queima espontânea nos motores de combustão interna (Nunes, 1999). Enfim, quanto maior o número de octanas maior será a qualidade da gasolina.

Dessa forma, a isomerização de parafinas de cadeias lineares para parafinas de cadeias ramificadas, sem craqueamento, mostrou ser uma das reações chaves para produção de gasolina de alta octanagem (Yashima et al, 1996; Föttinger et al, 2004) e tem sido alvo de muitas investigações em virtude da alta octanagem de seus isômeros.

As reações químicas que ocorrem no processo de isomerização de alcanos lineares nas indústrias de refino de petróleo são uma consequência da presença de dois tipos de sítios ativos presentes nos catalisadores, ácidos e metálicos, e por isso os mecanismos das reações de isomerização de n-parafinas são denominados bifuncionais.

A isomerização de parafinas é reversível e o equilíbrio favorece a formação de moléculas mais ramificadas ou mais compactas (Perrone, 1965). O mecanismo bifuncional da reação de isomerização do n-hexano ocorre conforme as etapas mostradas no esquema da Figura 1:

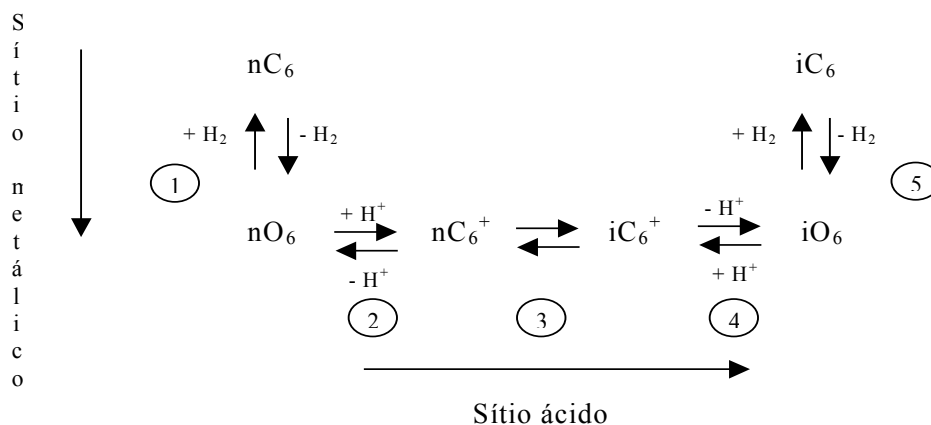


Figura 1. Esquema do mecanismo bifuncional.

Segundo Patrigeon et al (2001), os catalisadores bifuncionais metal/ácido são usados na hidroisomerização industrial de parafinas $C_5 - C_6$, onde a atividade e seletividade dependem das características dos sítios ácidos e dos metálicos. Entretanto, quando se usa um catalisador bem balanceado, isto é, com uma função hidrogenante forte, a função ácida é a única limitante e a distribuição dos produtos depende essencialmente da acidez e da estrutura porosa do sólido ácido.

A literatura reporta inúmeros trabalhos que empregam catalisadores bifuncionais à base de zeólitas (Allain et al, 1997; Calero et al, 2004; Holló et al, 2002), pois estes não apresentam problemas de corrosão e são menos sensíveis à água e a contaminantes na alimentação como o enxofre (Jiménez, 2003; Yuvaraj et al, 2004). As zeólitas preferidas são a mordenita e a Y, mas há estudos feitos com a mazzita, ZSM - 5, β e com peneiras moleculares como SAPO - 11, SAPO - 31 e MCM - 41 (Chaudhari, 1999; Jiménez, 2003).

A zeólita mordenita é uma das zeólitas naturais mais ricas em silício. Sua estrutura é formada pela combinação de anéis de cinco tetraedros, com 12 átomos de oxigênio medindo $0,65 \times 0,7\text{nm}$ unidos entre si por anéis de quatro tetraedros, com 8 átomos de oxigênio com diâmetro de $(0,48\text{nm})$ formando cadeias que origina lâminas características da mordenita, conforme Figura 2 (Yuvaraj et al, 2004). O sistema poroso que a mordenita possui permite a passagem de pequenas moléculas como N_2 e O_2 em todos os seus poros e restringe a difusão de forma unidimensional de moléculas maiores como as orgânicas. Na catálise, esta difusão unidimensional é desfavorável, uma vez que há formação de coque que, mesmo presente em pequenas quantidades, bloqueia a difusão nos poros e diminui a atividade catalítica (Giannetto, 1990). A mordenita utilizada como suporte de um metal nobre como a platina vem sendo considerada como uma nova geração de catalisadores comerciais na isomerização de parafinas de 5 a 6 átomos de carbono (Lee, 1997). A mordenita é usada comercialmente na isomerização de n-alcanos $C_5 - C_6$ embora apresente seletividade e estabilidade mais baixa do que a zeólita β e mazzita (Allain et al, 1997; Yashima et al, 1996).

A zeólita Y (Figura 3), que pertence à família Faujasita, possui um sistema tridimensional cúbico. A rede cristalina consiste em um arranjo espacial formado pela união de dois tipos de poliedros: prismas hexagonais formados pela união de anéis duplos de seis tetraedros (D_6R ou C_6-C_6) e um octaedro truncado formado pela combinação de 24 tetraedros, conhecido como cavidade β ou sodalita. A união dos prismas hexagonais C_6-C_6 com quatro das faces hexagonais da cavidade sodalita forma um poliedro dentro do qual se encerra uma grande cavidade, a supercavidade α .

Esta grande cavidade possui diâmetro interno de 12,5 Å e está conectada ao sistema interno de canais da estrutura da zeólita Y por aberturas constituídas de anéis de 12 átomos de oxigênio, de diâmetro de 7,8 Å. Além deste sistema de canais, formado pela união das supercavidades α , existe um segundo sistema de canais formado pela conexão alternada de cavidades sodalitas e supercavidades α , ao qual se penetra por aberturas constituídas de anéis de 6 átomos de oxigênio e diâmetro igual a 2,2 Å. Se o segundo sistema de canais, devido a seu pequeno tamanho de poros, é inacessível à maioria das moléculas orgânicas e inorgânicas, o primeiro é suficientemente grande para permitir o acesso à maioria das moléculas orgânicas comumente utilizadas como reagentes. Esta última característica da zeólita Y justifica o seu grande uso industrial como catalisador em processos de refino (Giannetto, 1990).

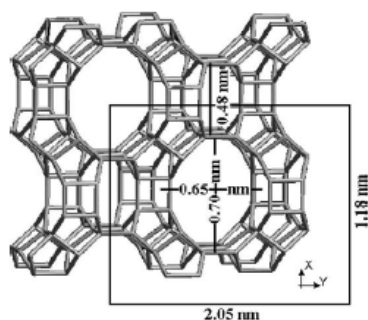


Figura 1. Estrutura de canais da zeólita mordenita.

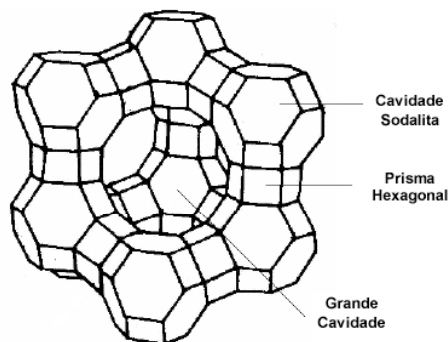


Figura 2. Estrutura de canais da zeólita Y.

Este trabalho teve como objetivo a preparação de catalisadores bifuncionais via troca iônica competitiva, com diferentes teores de platina (metal suportado na zeólita) para avaliar a influência do suporte sobre o desempenho dos catalisadores bifuncionais na isomerização do n-hexano para a melhoria da qualidade da gasolina.

2. Etapa Experimental

2.1. Preparação dos Catalisadores, Caracterização e Avaliação Catalítica

- Os catalisadores foram preparados a partir de uma zeólita na forma amoniacal NH_4^+MOR fornecida pela ZEOLYST com razão (Si/Al) de 10 e uma zeólita comercial Y ultraestabilizada (HUSY) fornecida pela Engelhard, com razão (Si/Al) 11. O processo de dispersão do metal na zeólita foi a troca iônica competitiva envolvendo cátions do complexo de platina $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ e íons NH_4^+ . Para tal finalidade foi preparada uma solução com concentração $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ do complexo $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ de forma que a razão de competição ($\text{NH}_4^+/\text{Pt}^{2+}$) empregada fosse de 10. A solução foi adicionada lentamente sob agitação e à temperatura ambiente, a uma suspensão da zeólita NH_4^+MOR . Após um período de 70 horas sob agitação, os sólidos foram filtrados e secos a 110°C por 2 horas.
- O material sólido foi submetido ao processo de calcinação que consiste em aquecer a amostra, sob fluxo de nitrogênio com vazão de 100 mL/gcat.min , da temperatura ambiente até 200°C com uma rampa de aquecimento de 10°C/min permanecendo nesta temperatura pelo período de 1 hora. Após este período o fluxo de nitrogênio foi trocado por ar sintético, sendo a amostra aquecida lentamente com uma rampa de 2°C/min de 200 até 500°C permanecendo nesta temperatura por 2 horas.
- As amostras calcinadas foram caracterizadas por Redução à Temperatura Programada (RTP) em um equipamento Micromeritics (ChemiSorb 2705), sob fluxo de uma mistura gasosa $\text{H}_2\text{-He}$ (contendo 5% H_2) a 30 mL.min^{-1} . As amostras foram aquecidas de 20°C a 1000°C a uma taxa de $10^\circ\text{C.min}^{-1}$. Antes de se iniciar a aquisição dos dados, as amostras foram submetidas a um pré-tratamento, desde a temperatura ambiente até 200°C , permanecendo a esta temperatura por 1 hora sob vazão de 30 mL.min^{-1} de N_2 .
- A atividade e estabilidade dos catalisadores foram avaliadas por 3 horas de reação, na isomerização do n-hexano à temperatura de 250°C e pressão de 1 atm. Hidrogênio e n-hexano foram alimentados ao reator a 55 mL.h^{-1} (gás) e 2 mL.h^{-1} (líquido), respectivamente, dando uma razão molar de alimentação de 9:1 hidrogênio: n-hexano. Os produtos contidos no efluente gasoso do reator foram analisados por cromatografia gasosa em um cromatógrafo Varian modelo STAR 3400. Previamente aos ensaios catalíticos e com a finalidade de obter a função metálica, os catalisadores foram secos sob fluxo de 32 mL.min^{-1} de nitrogênio a 200°C por 1 hora e submetidos à redução in situ sob fluxo de hidrogênio de 55 mL.min^{-1} . Para a redução, os catalisadores foram aquecidos à velocidade de 2°C/min , da temperatura ambiente, até cerca de 500°C , permanecendo aquecidos nessa temperatura durante 6 horas.

3. Resultados e Discussão

A Figura 3 e 4 apresentam os perfis de RTP dos catalisadores Pt/HMOR e Pt/HUSY, respectivamente, com teor molar de metal no sólido de 1%. Os picos de redução da Pt^{2+} foram atribuídos à localização dos cátions nas diferentes posições nas zeólitas HUSY e HMOR. Observa-se, nestes perfis, a presença de três picos de redução em diferentes temperaturas. O primeiro, quase um ombro, que ocorre na faixa de 85 a 115°C pode ser atribuído à redução do PtO em diferentes locais, na superfície externa e nos canais da zeólita (Ling-Wen et al, 1998 Long et al, 2002). O segundo pico formado em 186°C, no caso do catalisador Pt/HMOR, foi designado a redução do PtO_2 nos canais da zeólita e em 254°C, para Pt/HUSY, o pico de redução indicado refere-se aos íons de Pt^{2+} localizados nas grandes cavidades. O terceiro pico formado em 410°C (Pt/HUSY) e 420°C (Pt/HMOR) foram atribuídos à redução dos íons de platina que estão ocultos em alguns sítios e que são coordenados ao grupo silanol para formar espécies $Pt-(O-Si)_y^{2-y+}$ (Jiménez et al, 2003; Yuvaraj et al, 2004; Ling-Wen et al, 1998; Long et al, 2002), no caso do catalisador Pt/HUSY esse pico também pode ser atribuído à redução dos íons localizados na cavidade sodalita, em concordância com outros trabalhos. É possível observar que a temperatura de redução correspondente aos cátions Pt^{2+} no catalisador Pt/HMOR é menor que no catalisador Pt/HUSY, indicando que os mesmos podem estar ocupando posições em sítios que possuam menor interação com a estrutura da zeólita, ocasionando, assim uma diminuição nas temperaturas de redução deste cátion.

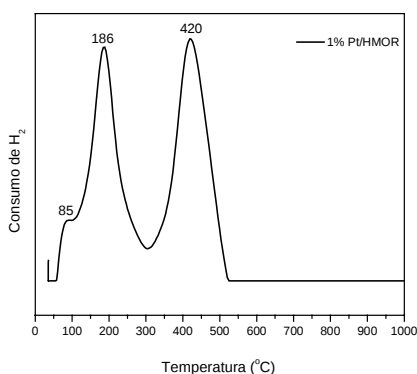


Figura 3. Perfil de RTP para o catalisador 1% Pt/HMOR.

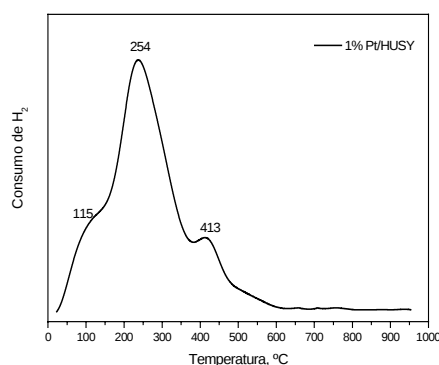


Figura 4. Perfil de RTP para o catalisador 1% Pt/HUSY.

A Figura 5 mostra o comportamento da atividade dos catalisadores 1% Pt/HMOR e 1% Pt/HUSY na isomerização do n-hexano. Verifica-se que o catalisador Pt/HMOR apresentou atividade inicial ($63 \text{ mmol}^{-1} \text{g}^{-1}_{\text{cat}}$) (medida por extrapolação da curva de atividade global a tempo zero do catalisador) um pouco maior que o catalisador Pt/HUSY ($59 \text{ mmol}^{-1} \text{g}^{-1}_{\text{cat}}$). Porém, o mesmo apresentou uma apreciável diminuição da atividade na primeira hora de reação permanecendo constante nas duas horas restantes de reação quando comparada ao catalisador Pt/HUSY. Percebe-se que ao final das três horas de reação o catalisador (Pt/HMOR) apresentou apenas 50% da sua atividade inicial, enquanto que o catalisador Pt/HUSY apresentou 92%.

Segundo Guisnet et al (1994) essa variação da atividade para zeólitas com a mesma porcentagem de metal a atividade diminuiu com a diminuição dos números de sítios ácidos. Este comportamento pode ser explicado em relação ao balanço entre as funções ácida e metálica. Poucos sítios ácidos não são suficientes para isomerizar os alquenos intermediários formados pela desidrogenação nos sítios metálicos, tendo como consequência a hidrogenação dessas olefinas formando novamente o hexano. Vale salientar, que além da estrutura porosa da zeólita USY (tridimensional) favorecer, a zeólita Mordenita por ser mais ativa apresenta maior velocidade de desativação devido à formação de coque, composto orgânico de alto peso molecular que se deposita sobre sítios ativos.

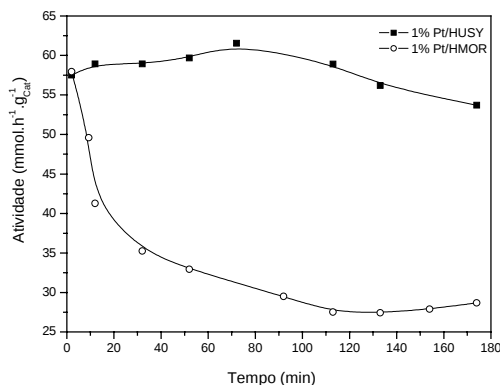


Figura 5. Atividade dos catalisadores, Pt/HMOR e Pt/HUSY, em função do tempo de reação na isomerização do n-hexano.

A Figura 6 indica que a seletividade dos catalisadores (Pt/HMOR e Pt/HUSY), contendo 1% de platina na zeólita, a produtos de isomerização do n-hexano esteve sempre acima 94%. Sendo, o craqueamento do n-hexano a reação paralela responsável pela formação dos demais produtos. No entanto, percebe-se que o catalisador Pt/HMOR apresentou seletividade a isomerização quase que constante à medida que a conversão diminuía. Enquanto que para o catalisador Pt/HUSY a seletividade a isomerização é alta, sendo próxima a 100% para valores altos de conversão.

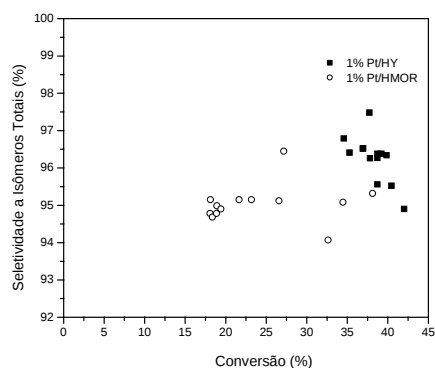


Figura 6. Seletividade à formação de isômeros do n-hexano dos catalisadores, Pt/HMOR e Pt/HUSY, em função da conversão (%).

Observando a Figura 7, verifica-se que os catalisadores apresentaram um alto valor da razão entre os isômeros mono-ramificados ($2\text{-mC}_5/3\text{-mC}_5$), estando acima do equilíbrio. Para o catalisador Pt/HMOR esta razão esteve maior para baixos valores da taxa de conversão, mas tendendo ao equilíbrio com o aumento da conversão. Enquanto que, para o catalisador Pt/HUSY essa razão manteve-se alta para maiores valores da taxa de conversão. Estes resultados indicam que há uma maior seletividade à formação do 2-mC_5 do que a formação 3-mC_5 , o que torna estes catalisadores para isomerização mais promissores, já que o 2-mC_5 possui um maior número de octanagem (RON = 75) do que 3-mC_5 (RON = 73). Segundo Allain et al (1997) o equilíbrio termodinâmico entre o 2-mC_5 e 3-mC_5 é rapidamente estabilizado, devido a uma interisomerização rápida que ocorre através de uma substituição de um grupo metil (Figura 9). Além disso, o $2,3\text{-dmC}_4$ é formado mais rapidamente do que o $2,2\text{-dmC}_4$, como fora obtido e apresentado na Figura 8 para o catalisador Pt/HMOR.

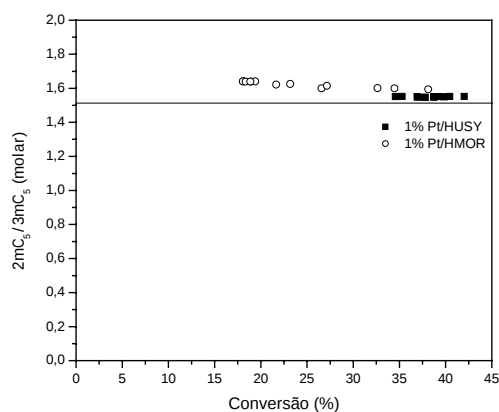


Figura 7. Razão entre os isômeros mono-ramificados em função da conversão.

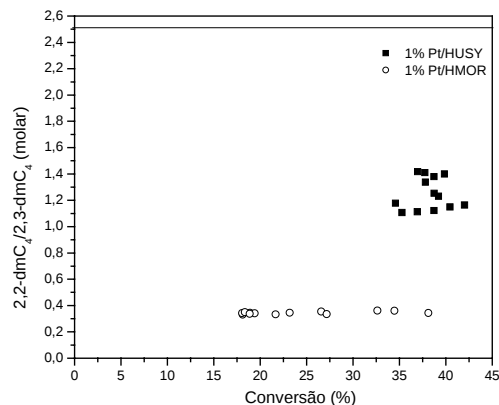


Figura 8. Razão entre os isômeros bi-ramificados em função da conversão.

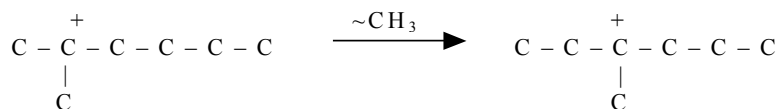


Figura 9. Reação de interisomerização que ocorre através de uma substituição de um grupo metil.

Entre os isômeros bi-ramificados do hexano, Figura 8, observou-se que a razão molar ($2,2\text{-dmC}_4/2,3\text{-dmC}_4$), para os catalisadores Pt/HMOR e Pt/HUSY, ficou bem abaixo do valor de equilíbrio. É possível observar que esta razão, para o catalisador Pt/HMOR, manteve-se quase que constante, até mesmo para as menores taxas de conversões. O que indica

que esse catalisador foi mais seletivo à formação do 2,3-dmC₄, que é o produto de maior interesse na indústria de petróleo, visto que, este possui maior número de octanagem (RON = 102) dentre todos os isômeros do n-hexano. Este fato justifica-se através da formação do 2,3-dmC₄ requer duas ramificações sucessivas através da protonação do ciclopropano nos sítios ácidos. Esta ramificação corresponde à etapa limitante do mecanismo bifuncional do 2,3-dmC₄ que sucederá no metil-pentano, com a formação simultânea do 2,2-dmC₄ (Jiménez et al, 2003). Para o catalisador Pt/HUSY a formação do 2,2-dmC₄ foi favorecida para altos valores de conversão, embora mantenha-se ainda muito abaixo do equilíbrio.

4. Conclusões

Os resultados de RTP mostraram picos de redução de Pt²⁺ em diferentes posições das zeólitas Mordenita e USY demonstrando que a temperatura de redução do metal depende da interação do metal com a estrutura zeolítica e a localização do mesmo na estrutura. O catalisador Pt/HUSY apresentou um melhor desempenho catalítico em relação ao catalisador Pt/HMOR, sendo favorecido pela sua estrutura porosa. O catalisador Pt/HMOR foi menos seletivo a produtos de isomerização do n-hexano, porém manteve-se acima de 94%, pois a zeólita Mordenita por ser mais ativa apresenta maior velocidade de desativação devido à formação de coque, além de que o sistema de poros tridimensionais da zeólita USY favorece a reação. O catalisador Pt/HMOR foi mais seletivo a formação dos isômeros mono e bi-ramificados com alto índice de octanagem (2-mC₅ e o 2,3-dmC₄) que são os produtos de maior interesse na indústria de petróleo, podendo ser explicada pela maior estabilidade do carbocátion terciário. O catalisador Pt/HUSY foi mais seletivo aos isômeros 2-mC₅ (mono-ramificados) de alto índice de octanagem, e aos isômeros 2,2-dmC₄ (bi-ramificados) com baixo índice de octanagem.

5. Agradecimentos

Agradecemos ao Laboratório de Catálise da Universidade Federal de São Carlos pelos testes catalíticos realizados e a ANP/PRH-25 pelo apoio financeiro para realização deste trabalho.

6. Referências Bibliográficas

- ALLAIN, J.F., MAGNOUX, R., SCHULZ, Ph., GUINET, M. Hydroisomerization of n-hexane over platinum mazzite and platinum mordenite catalysts Kinetics and mechanism. *Applied Catalysis*. 152, 221-235, 1997.
- CALERO, S.; SCHENK, M.; DUBBELDAM, D.; MAESEN, T. L. M.; SMIT, B. The Selectivity of n -Hexane Hydroconversion on Mor-, Maz-, and Fau-Type Zeolites. *Journal of Catalysis* 228, 121–129, 2004.
- CHAUDHARI, K.; DAS, T. K.; CHANDWADKAR, A. J.; SIVASANKER, S., Mesoporous Aluminosilicate of the MCM-41 Type: Its Catalytic Activity in n-Hexane Isomerization. *Journal of Catalysis* 186, 81–90, 1999.
- FÖTTINGER, K.; KING, G.; VINEK, H., In Situ IR Investigation of n-Hexane Isomerization over Pt Containing Sulfated Zirconia. *Applied Catalysis A: General* 266, 195–202, 2004.
- GIANNETTO P. G., Zeolitas: Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales. Editorial Innovación Tecnológica, Caracas, 1990.
- GUINET, M.; MAGNOUX, P.; *Studies in Surface Science and Catalysis*; Delmon, B.; Froment, G., eds; Elsevier: Amsterdam, 1994.
- HOLLÓ, A., HANCSÓK, J., KALLÓ, D. Kinetics of hydroisomerization of C5–C7 alkanes and their mixtures over platinum containing mordenite. *Applied Catalysis*. 229, 93–102, 2002.
- JIMÉNEZ, C.; ROMERO, F. J.; ROLDÁN, R.; MARINAS, J. M.; GÓMEZ, J. P., Hydroisomerization of a Hydrocarbon Feed Containing n-Hexane, n-Heptane and Cyclohexane on Zeolite-Supported Platinum Catalysts. *Applied Catalysis A: General* 249, 175–185, 2003.
- LING-WEN. HO, CHIN-PEI HWANG, JYH-FU LEE, I. WANG, CHUIN-TIH YEH. Reduction of platinum dispersed on dealuminated beta zeolite. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 293-299, (1998), 136.
- LONG, R. Q. AND YANG, R. T. Selective Catalytic Reduction of NO with Ammonia over Fe3+ Exchanged Mordenite (Fe–MOR): Catalytic Performance, Characterization, and Mechanistic Study. *Journal of Catalysis*, 207, 274–285, 2002.
- NUNES, Genebaldo S., Avaliação de Catalisadores Bimetálicos do tipo Pt-Ir/Al₂O₃ e Pt-Re/Al₂O₃ na Reforma do n-octano. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia/UFBA, Salvador - BA, 1999.
- PATRIGEON, A.; BENAZZI, E.; TRAVERS, Ch; BERNHARD, J. Y., Influence of the Zeolite Structure and Acidity on the Hydroisomerization of n-Hexane. *Catalysis Today* 65, 149–155, 2001.
- PERRONE, Roque Consani., Introdução à Refinação de Petróleo. Centro de Aperfeiçoamento e Pesquisas de petróleo (SENAP) – PETROBRAS. Rio de Janeiro, 1965.
- SATTERFIELD, C.N. *Heterogeneous Catalysis in Practice*. United States of America: McGraw-Hill, 1980.
- YASHIMA, T.; WANG, Z.B.; KAMO, A.; YONEDA, T.; KOMATSU, T., Isomerization of n-Hexane over Platinum Loaded Zeolite Catalysts. *Catalysis Today* 29, 279-283, 1996.
- YUVARAJ, S., CHANG, TSONG-HUEI, AND YEH, CHUIN-TIH. Segregation of platinum from mordenite channels on calcination and reduction pretreatments. *Journal of Catalysis*, 221, 466–473, 2004.