

PREPARATION AND CATALYTIC ACTIVITY FOR ISOPROPYL BENZENE CRACKING OF Co, Mo AND Co/Mo- Al_2O_3 -PILLARED MONTMORILLONITE CATALYSTS

Preparasi dan Aktivitas Katalitik Perengkahan Isopropil Benzen Katalis Co, Mo dan Co/Mo-Monmorilonit Terpillar Al_2O_3

Hasanudin^{1*}, Karna Wijaya², and Budi Santoso³

¹ Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Sriwijaya University, Inderalaya, Palembang 30662, Indonesia

² Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Gadjah Mada University, Sekip Utara, Yogyakarta 55281, Indonesia

³ Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Sriwijaya University, Inderalaya, Palembang 30662, Indonesia

Received January 25, 2009; Accepted March 12, 2009

ABSTRACT

It has been prepared Co, Mo and Co/Mo- Al_2O_3 -pillared montmorillonite catalysts using montmorillonite clay as raw material. The structure and porosity of the catalysts were determined using N_2 adsorption-desorption and FT-IR spectroscopy analysis methods. Isopropyl benzene cracking using these catalysts were used to test the catalytic activity and performance of Co, Mo and Co/Mo- Al_2O_3 -pillared montmorillonites. Characterization results showed that pillarization resulted in the increase of the total pore volume and specific surface area of the clay. Meanwhile, transition metals (Co, Mo and Co/Mo) loaded on Al_2O_3 -pillared monmorillonites could increase the catalytic activity of the catalysts for isopropyl benzene cracking significantly.

Keywords: pillared monmorillonite, isopropyl benzene and cracking catalyst

PENDAHULUAN

Monmorilonit merupakan golongan lempung smektit yang strukturnya terbentuk dari satu lapisan oktahedral alumina yang diapit oleh dua lapisan tetrahedral silika. Struktur yang demikian membentuk ruang antar lapis yang dapat mengembang dan berisi kation-kation yang dapat dipertukarkan, diantaranya adalah kation Na, K, Ca, Mg dan lain-lain. Keberadaan kation atau oksida logam pada ruang antar lapis ini sangat menentukan sifat-sifat dari monmorilonit.

Modifikasi monmorilonit dengan teknik pilarisasi menggunakan molekul anorganik telah dilaporkan pertama kali sekitar akhir tahun 1970-an [1]. Pemiliran dilakukan dengan metode pertukaran ion, dimana kation yang terdapat pada ruang antar lapis monmorilonit di tukarkan dengan kation yang ukurannya lebih besar. Kation tersebut berupa kation logam hidroksi oligomer yang dibuat dengan cara hidrolisis garam-garam logamnya. Pemanasan pada temperatur di atas 300 °C, kation dalam bentuk logam hidroksi oligomer ini mengalami dehidrasi dan dehidroksilasi menjadi oksida logam. Oksida logam yang terbentuk ini berperan sebagai pilar untuk menyangga lapisan-lapisan lempung [2]. Sistem yang terbentuk dari lempung berpilar ini adalah terdapatnya struktur mikropori dan mesopori pada ruang antar

lapis dari lempung tersebut [3]. Struktur monmorilonit yang demikian, menyebabkan monmorilonit memiliki sifat keasaman. Kekuatan sifat keasaman dari monmorilonit dengan kation yang terdapat di ruang antar lapis dipengaruhi oleh kandungan air yang terdapat pada lapisan tersebut. Jika monmorilonit dipanaskan hingga temperatur 100 °C, maka akan terjadi proses dehidrasi hingga tertinggal hanya satu lapisan molekul air di ruang antar lapis monmorilonit. Proses dehidrasi ini menyebabkan meningkatnya sifat asam bronsted pada monmorilonit [4]. Pemanasan pada temperatur lebih tinggi (200-300 °C), maka struktur lapisan lempung akan runtuh karena semua air akan keluar dari lapisan monmorilonit, akibatnya terjadi penurunan sifat asam bronsted sementara sifat asam lewisnya meningkat. Pemanasan lebih lanjut (di atas 300 °C) akan terjadi proses dehidroksilasi dari aluminosilika, menghasilkan padatan amorf yang memiliki sifat asam lewis [5].

Monmorilonit terpillar memiliki sifat-sifat yang menarik seperti; luas permukaan, porositas, keasaman dan stabilitas termal, yang dapat digunakan untuk berbagai jenis katalis reaksi kimia, terutama untuk reaksi terkatalis asam [6-9]. Selain itu, monmorilonit terpillar menunjukkan sifat yang sama dengan zeolit, yaitu dapat digunakan sebagai

* Corresponding author. Tel/Fax : +62-711580269
Email address : ghasanudin@yahoo.co.id

padatan pendukung logam untuk katalis hidrotreatmen. Monmorilonit terpillar sebagai pengemban logam katalis untuk berbagai reaksi telah dikembangkan diantaranya untuk hidrotreatmen, hidroisomerisasi dan hidrocracking menggunakan logam-logam transisi [9-12]. Monmorilonit terpillar dapat menggantikan zeolit sebagai pengemban katalis memiliki keunggulan karena monmorilonit terpillar memiliki distribusi ukuran pori yang lebih luas daripada zeolit. Sifat ini dapat mengurangi keterbatasan difusi molekul dan deaktivasi yang umumnya ditemui pada mikropori zeolit [10].

Studi ini dilakukan untuk membahas tentang karakterisasi monmorilonit terpillar Al_2O_3 sebagai bahan pengemban logam katalis Co, Mo dan Co/Mo. Pembahasan ditekankan pada pengaruh pilarisasi dan impregnasi logam katalis terhadap struktur porositas dan aktivitas katalitiknya untuk perengkahan isopropil benzen.

METODE PENELITIAN

Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah lempung monmorilonit, air demin, bahan-bahan kimia dari E-merk berupa NaCl, $AlCl_3$, NH_4OH , NaOH, $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$, $Co(NO_3)_2$, isopropilbenzena dan gas O_2 dan H_2 dari PT. Ligasin.

Alat

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah: peralatan gelas, neraca analitis, oven, ayakan 200 mesh, desikator, termometer, tanur silinder, reaktor stainless steel, pengontrol temperatur, flow meter, sistem pendingin air, EDX JSC 35-C, FTIR Varian 2000, gas sorption analyzer NOVA 1000, dan kromatografi gas.

Prosedur Kerja

Pillarisasi

Lempung alam jenis monmorilonit diayak menggunakan ayakan 250 mesh. Kemudian lempung ini dicuci dengan aquades, diendapkan, dan dikeringkan dalam oven. Setelah kering, lempung ini kemudian dijenuhkan dengan NaCl sambil diaduk selama 24 jam, kemudian dicuci dengan air bebas mineral. Pencucian ini bertujuan untuk membersihkan ion klorida yang terdapat dalam lempung dan dilakukan sampai filtrat yang diperoleh menjadi jernih dan menunjukkan uji negatif terhadap larutan $AgNO_3$, hasil ini disebut Na-monmorilonit. Selanjutnya Na-monmorilonit ini dipillarisasi dengan larutan aluminium hidroksi oligomer

sesuai dengan metode yang telah dilaporkan [13], hasil ini kemudian disebut Monmorilonit terpillar Al_2O_3 (Al-mont).

Monmorilonit terpillar Al_2O_3 masing-masing direndam dalam 100 mL larutan $Co(NO_3)_2$ 0,04 M (katalis Co-Al-mont), 100 mL larutan $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ 0,04 M (katalis Mo-Al-mont) dan 100 mL larutan campuran $Co(NO_3)_2$ dan 100 mL larutan $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ masing-masing dengan konsentrasi 0,04 M (katalis Co/Mo-Al-mont) selama 24 jam lalu lalu dikeringkan. Setelah itu Al-mont yang mengandung Co, Mo dan gabungan kedua logam tersebut dikeringkan pada temperatur 130 °C selama 3 jam dan kemudian dioksidasi pada temperatur 350 °C dengan mengalirkan gas O_2 dengan laju alir 1 mL/detik selama 3 jam. Untuk mendapatkan katalis yang diinginkan, maka hasil oksidasi kemudian direduksi pada temperatur yang sama dengan mengalirkan gas H_2 dengan laju alir 1 mL/detik selama 3 jam. Hasil reduksi ini merupakan katalis Co-Al-mont, Mo-Al-mont dan Co/Mo-Al-mont, yang siap dikarakterisasi yang meliputi kandungan logam (EDX), FT-IR, sifat adsorpsi-desorpsi gas N_2 , Luas permukaan, volume pori dan rerata diameter pori serta uji aktifitas katalitik untuk perengkahan isopropil benzen.

Perengkahan Isopropil Benzen

Perengkahan isopropil benzen dilakukan pada fasa uap dengan katalis mont, Al-mont, Co-Al-mont, Co/Mo-Al-mont dan Mo-Almont pada reaktor perengkahan seperti pada Gambar 1. Sampel katalis yang akan diuji aktivitas katalitiknya diaktivasi pada temperatur 400 °C selama 30 menit dengan gas H_2 . Isopropil benzen diuapkan dalam labu pembangkit gas dengan sistem kontinyu yang dihubungkan pada reaktor yang telah berisi katalis sebanyak 1,00 g pada temperatur 400 °C. Produk perengkahan ditrapping dengan sistem pendingin air dan dikumpulkan untuk dianalisa dengan kromatografi gas. Perhitungan dilakukan dengan rumus:

$$\text{Konversi} = \frac{\sum A_{ar}}{\sum (A_{ipb} + A_{ar})} \times 100\%$$

dimana :

A_{ar} : luas area aromatik

A_{ipb} : luas area isopropil benzen tak terkonversi

HASIL DAN PEMBAHASAN

Analisis Kandungan Logam

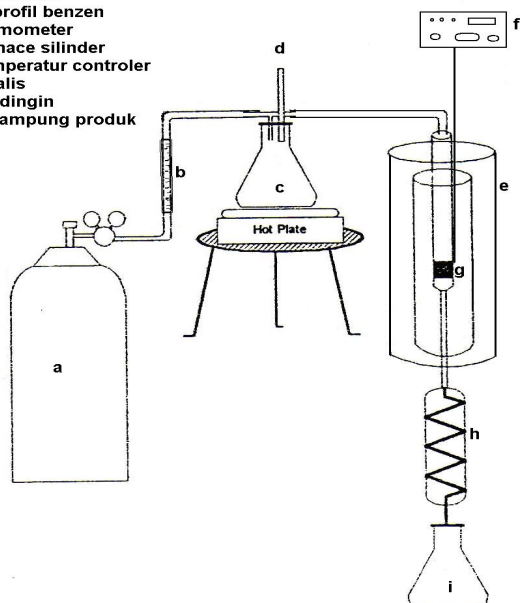
Analisis kandungan logam dalam sampel katalis dilakukan dengan metode Energy dispersive X-ray (EDX), dan hasilnya disajikan pada Tabel 1. Monmorilonit alam yang dipakai dalam penelitian ini

Tabel 1. Komposisi logam dalam katalis

Katalis	Logam (%)							
	Na	K	Ca	Mg	Si	Al	Co	Mo
Mont	4.65	2.63	1.45	1.56	30.80	7.79	-	-
Al-Mont	0.53	0.32	0.21	0.18	33.00	14.76	-	-
Co-Al-Mont	0.52	0.32	0.22	0.17	32.87	14.75	2.28	-
Co/Mo-Al-Mont	0.51	0.33	0.21	0.18	32.89	14.72	1.13	1.87
Mo-Al-Mont	0.56	0.34	0.20	0.19	32.90	14.74	-	3.78

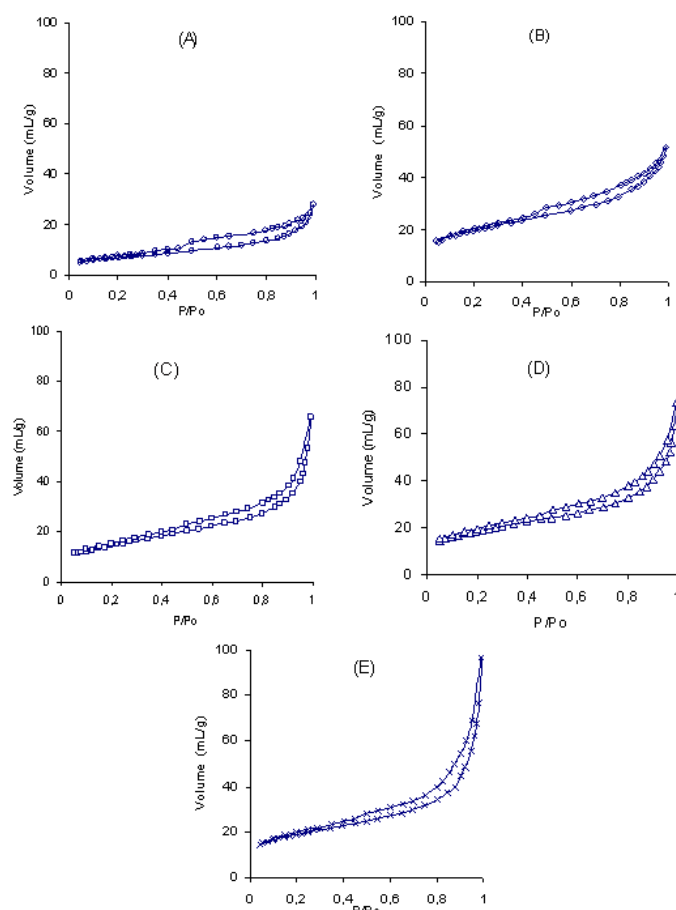
Keterangan:

- a. Gas hidrogen
- b. Flow meter
- c. Isoprofil benzen
- d. Termometer
- e. Furnace silinder
- f. Temperatur controler
- g. Katalis
- h. Pendingin
- i. Penampung produk

**Gambar 1.** Rangkaian alat perengkahan isopropil benzen

mengandung kation-kation logam dengan urutan kandungan dari yang paling dominan Na, Mg, K and Ca, serta logam-logam transisi lainnya dalam jumlah yang kecil. Penurunan yang sangat drastis terhadap kandungan logam tersebut ketika dilakukan pilarisasi. Kenaikan kandungan Aluminium diikuti oleh penurunan kandungan kation yang dapat dipertukarkan di atas, menunjukkan bahwa proses pilarisasi berlangsung melalui mekanisme pertukaran kation. Kation aluminium yang kemudian melalui proses kalsinasi membentuk alumina oksida (Al_2O_3) yang menjadi pilar stabil monmorilonit telah menggantikan kation-kation yang dapat dipertukarkan dalam ruang antar lapis monmorilonit. Peningkatan kandungan Al dalam sistem monmorilonit terpilar ini cukup tinggi yaitu mencapai 90%.

Logam Co dan Mo yang diembankan ke dalam Al-mont dilakukan dengan metode impregnasi, sehingga diharapkan semua logam yang akan diembankan masuk ke dalam pori-pori montmorilonit terpilar. Pengembangan logam Co, Mo dan Co/Mo pada Al-mont, tidak menye-

**Gambar 2.** Isoterm adsorpsi-desorpsi gas N_2 pada; Mont (A), Al-mont (B), Co-Al-mont (C), Co/Mo-Al-mont (D) dan Mo-Al-mont (E)

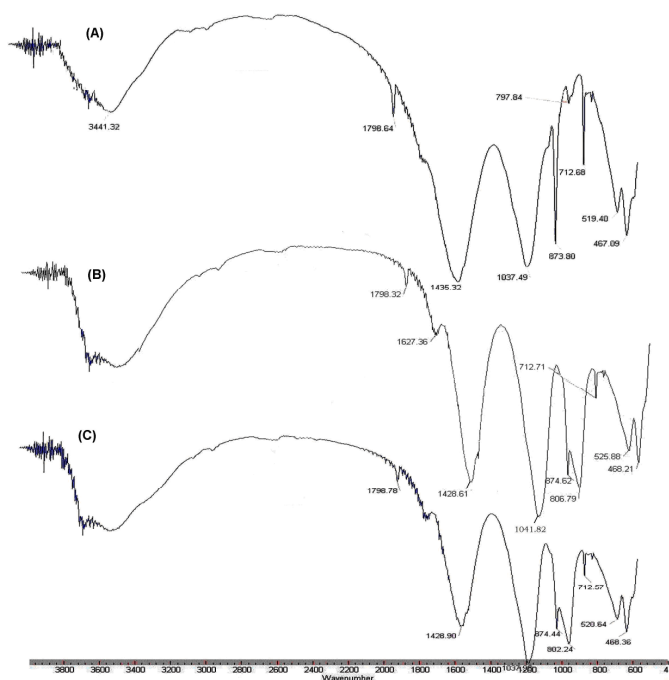
babkan terjadinya penurunan secara signifikan kandungan logam lainnya, karena mekanisme yang dilalui pada proses impregnasi bukan pertukaran kation. Metode ini sangat efektif untuk mengatur jumlah logam yang masuk ke dalam padatan pendukung katalis.

Isoterm Adsorpsi-Desorpsi N_2

Kurva isoterm adsorpsi-desorpsi gas N_2 dari sampel monmorilonit (mont), Al-mont, Co-Al-Mont, Mo-Al-mont dan Co/Mo-Al-mont ditampilkan pada

Tabel 2. Parameter porositas katalis

Katalis	S_{BET} (m^2/g)	V_p (mL/g)	$V_{\mu p}$ (mL/g)	V_{mp} (mL/g)	D_p (\AA)
Mont	24,68	$3,57 \cdot 10^{-2}$	$3,86 \cdot 10^{-3}$	$3,18 \cdot 10^{-2}$	69,92
Al-Mont	63,76	$5,48 \cdot 10^{-2}$	$8,00 \cdot 10^{-3}$	$4,68 \cdot 10^{-2}$	47,10
Co-Al-Mont	52,07	$8,35 \cdot 10^{-2}$	$5,84 \cdot 10^{-3}$	$7,77 \cdot 10^{-2}$	78,18
Co/Mo-Al-Mont	63,76	$9,04 \cdot 10^{-2}$	$5,81 \cdot 10^{-3}$	$9,08 \cdot 10^{-2}$	71,16
Mo-Al-Mont	65,74	$1,27 \cdot 10^{-1}$	$5,43 \cdot 10^{-3}$	$1,23 \cdot 10^{-2}$	90,94



Gambar 3. Spektra FT-IR dari Mont (A), Al-mont (B), Co/Mo-Al-mont (C)

Gambar 2. Semua kurva isoterm adsorpsi-desorpsi gas N_2 tersebut memiliki tipe yang sama yaitu dikelompokkan sebagai isoterm adsorpsi tipe II menurut klasifikasi Brunauer, Deming, Deming and Teller (BDDT) [14]. Isoterm adsorpsi tipe II merupakan tipe adsorpsi untuk bahan yang didominasi oleh mesopori sebagai penyumbang terbesar total porositasnya. Sementara itu, loop histerisis dari isoterm adsorpsi-desorpsi gas N_2 dari katalis-katalis tersebut menunjukkan loop histerisis tipe B [15], histerisis tipe ini sesuai untuk bahan yang memiliki bentuk celah atau adanya ruang yang terdapat antara dua plat paralel. Bahan tersebut sesuai dengan ciri-ciri dari monmorilonit dan monmorilonit terpillar.

Hasil analisis parameter-parameter struktur pori yang meliputi; luas permukaan spesifik (S_{BET}), total volume pori (V_p), volume pori untuk kategori mikropori ($V_{\mu p}$), volume pori untuk kategori mesopori (V_{mp}) dan rata-rata diameter pori (D_p) di rangkum dalam Tabel 2. Al-Mont menunjukkan pengembangan luas

permukaan spesifik dan porositas dibanding dengan monmorilonit tidak terpillar. Nilai terbesar untuk luas permukaan ($63,76 m^2/g$) didapat pada Al-mont. Adanya logam Co dan Mo yang teremban pada Al-mont ternyata menurunkan luas permukaan katalis. Penurunan ini terjadi karena sebagian logam Co dan Mo yang teremban tersebut menutupi permukaan dan pori Al-mont sebagai pengemban, sehingga mengurangi nilai S_{BET} bahan.

Struktur pori dari mont, Al-mont, Co-Al-mont, Mo-Al-Mont dan Co/Mo-Al-mont adalah berbentuk seperti struktur "rumah kartu". Struktur ini terbentuk karena partikel-partikel monmorilonit dan sebagian dari logam dan ion terhidratnya berada di luar ruang antar lapis saling tumpang tindih secara acak sehingga terbentuk pori sekunder. Akibat adanya tumpang tindih dan agregat logam ini maka terbentuk struktur yang berukuran mesopori. Sementara itu, struktur mikropori dari bahan ini terbentuk karena efek pemilar Al yang membuka pori-pori baru dari monmorilonit yang berukuran mikropori.

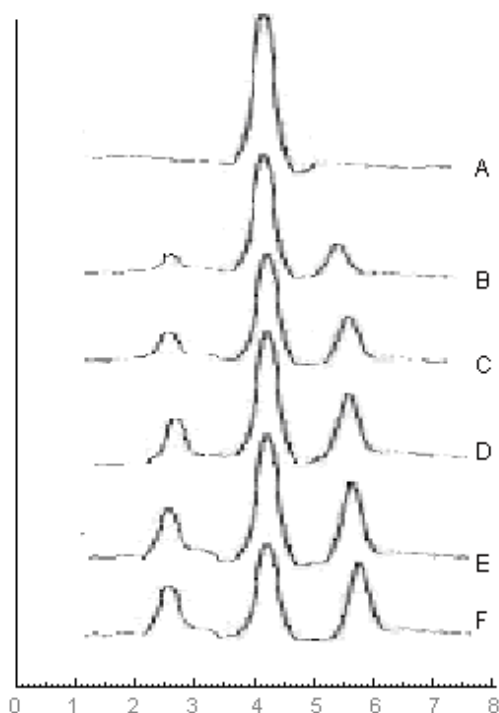
Analisis Spektra FT-IR

Spektra FT-IR dari mont, Al-mont dan Co/Mo-Al-mont disajikan dalam Gambar 3. Spektra tersebut menunjukkan adanya dua pita serapan dengan intensitas yang berbeda. Pita serapan disekitar $3618 cm^{-1}$ menunjukkan adanya gugus Al_2OH dari lapisan oktahedral [13]. Pita serapan di daerah ini untuk Al-mont dan Co/Mo-Al-mont sama dengan pita serapan pada monmorilonit awal, tetapi terjadi kenaikan intensitas serapan. Ini membuktikan bahwa proses pilarisasi monmorilonit dengan Al_2O_3 mampu membuka struktur antar lapis monmorilonit, sehingga gugus $-OH$ dari struktur oktahedral alumina monmorilonit terekspose sehingga menimbulkan pita serapan dengan intensitas yang meningkat pada daerah $3618 cm^{-1}$.

Spektra FT-IR daerah sidik jari dicirikan dengan adanya pita serapan sekitar bilangan gelombang $1200-100 cm^{-1}$, yang menunjukkan adanya stretching asimetris Si-O dari struktur SiO_2 tetrahedral. Pita yang sedikit melebar ini terjadi karena terjadi kombinasi antara *stretching* dan vibrasi *bending* ikatan Si-O dengan atom oksigennya berhubungan langsung

Tabel 3. Konversi dan selektifitas produk perengkahan isopropil benzen

Katalis	Konversi (%)	Selektifitas Benzen (%)	Selektifitas α -metil stirena (%)
Mont	10,26	28,69	72,31
Al-Mont	24,78	41,67	58,33
Co-Al-mont	26,83	31,82	68,18
Co/Mo-Al-Mont	34,53	33,59	66,41
Mo-Al-Mont	46,75	38,94	61,06



Gambar 4. Kromatogram isopropil benzen (A) dan produk perengkahan dengan katalis mont (B), Al-mont (C), Co-Al-mont (D), Co/Mo-Al-mont (E) dan Mo-Al-mont (F)

dengan ruang antar lapis monmorilonit. Pita serapan sekitar 900 cm^{-1} memberikan informasi tentang komposisi pada struktur oktahedral. Pada monmorilonit, substitusi logam Al oleh Mg pada struktur oktahedral akan memberikan pita serapan pada daerah ini. Tidak adanya pita serapan tambahan antara mont dengan Al-mont dan Co/Mo-Al-mont menunjukkan bahwa proses pilarisasi dan impregnasi logam tidak merubah gugus fungsi monmorilonit yang digunakan.

Perengkahan Isopropil Benzena

Isopropil benzen merupakan senyawa model yang umum digunakan untuk uji aktifitas katalitik suatu katalis asam. Dua jenis reaksi utama yang terlibat pada proses perengkahan isopropil benzen ini,

yaitu; pertama, reaksi dealkilasi atau perengkahan menghasilkan benzena dan propena. Kedua, reaksi dehidrogenasi menghasilkan α -metil stirena. Beberapa produk lainnya dalam jumlah yang sedikit terbentuk sebagai produk dari reaksi samping berupa etil benzen dan toluen. Perengkahan isopropil benzen umumnya terjadi karena adanya situs asam bronsted melalui mekanisme ion karbonium dan adanya situs asam lewis akan menghasilkan α -metil stirena [16].

Perengkahan isopropil benzen dengan katalis-katalis yang diuji menghasilkan produk-produk dominan benzene dan α -metil stirena, sementara produk aromatis lainnya tidak signifikan. Produk perengkahan isopropil benzen dianalisa dengan menggunakan kromatografi gas, hasil kromatogramnya ditampilkan pada Gambar 4. Isopropil benzen pada kromatogram tersebut muncul pada waktu retensi sekitar 4,438 menit, sementara benzen dan α -metil stirena muncul pada waktu retensi masing-masing sekitar 2,517 menit dan 5,816 menit. Benzen hasil perengkahan isopropil benzen ini terjadi karena situs asam dari struktur tetrahedral alumina pada monmorilonit [16].

Hasil uji aktivitas katalis untuk perengkahan isopropil benzen ditampilkan pada Tabel 3. Konversi perengkahan isopropil benzen pada katalis mont (monmorilonit tidak terpilar) sekitar 10,26%, lebih kecil dibanding dengan katalis Al-mont, Co-Al-mont, Co/Mo-Al-mont dan Mo-Al-mont (Tabel 3). Demikian juga untuk selektivitas benzen dengan katalis monmorilonit hanya sekitar 28,69%, sementara katalis lainnya memiliki selektivitas benzennya lebih dari 30%. Data ini menunjukkan bahwa Al-mont, Co-Al-mont, Co/Mo-Al-mont dan Mo-Al-mont, memiliki permukaan dengan sifat asam total lebih besar dibanding monmorilonit tidak terpilar.

Secara umum, katalis Co-Al-mont, Co/Mo-Al-mont dan Mo-Al-mont, memiliki aktivitas lebih tinggi dibanding Al-mont. Meskipun demikian, penambahan logam-logam ini pada Al-mont tidak diikuti oleh peningkatan selektivitas produk benzen katalis tersebut. Hal ini terjadi karena logam-logam ini bersifat asam lewis, sehingga reaksi yang dapat diakomodasi adalah reaksi

dehidrogenasi dari isopropil benzen menghasilkan α -metil stirena. Mo-Al-mont memiliki selektivitas α -metil stirena yang tinggi, ini terjadi karena logam Mo memiliki orbital d yang belum penuh lebih banyak dibanding dengan Co, sehingga memiliki sifat asam lewis lebih besar dibanding dengan katalis yang mengandung logam Co.

KESIMPULAN

Monmorilonit terpillar Al_2O_3 memiliki luas permukaan $63,76 \text{ m}^2/\text{g}$ dan total volume pori $5,48 \cdot 10^{-2} \text{ mL/g}$, nilai ini lebih besar dibanding monmorilonit tak terpillar. Pengembangan logam Co, Mo dan Co/Mo pada monmorilonit terpillar Al_2O_3 dapat meningkatkan aktifitas katalitik perengkahan isopropil benzen berturut-turut sebesar 26,83%, 46,75% dan 34,53%.

UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terima kasih penulis sampaikan kepada Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi Departemen Pendidikan Nasional, yang telah mendanai penelitian ini melalui proyek penelitian Hibah Bersaing XVI nomor kontrak 008/P2H/PP/DP2M/III/2008. Ucapan terima kasih juga penulis sampaikan kepada Puja Intan Lestari dan Anwar Kesuma, mahasiswa yang telah membantu pelaksanaan penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

1. Brindley, G.W., and Sempels, R.E., 1977, *Clays Clay Miner.*, 12, 229.
2. Yang R.T, 1999, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 82, 3081.
3. Yuan, P., Hongping, H., Bergaya, F., Wu, D., Zhou, Q., and Zhu, J., 2005, 88, *Microporous Mesoporous Mater.*, 88, 8.
4. Yahiaoui, A., Belbachir, M., and Hachemaoui, A., 2003, *Int. J. Mol. Sci.*, 2003, 4, 548.
5. Fripiat, J.J., Gastuche, M.C., and Richard, R.B., 1962, *J. Phys. Chem.*, 66, 806.
6. Burch, R., 1987. *Introduction. Catal. Today*, 2, 185.
7. Figueras, F., 1988, *Cat. Rev. - Sci. Eng.*, 30, 457.
8. Lambert, J.F. and Poncelet, G., 1997, *Top. Catal.*, 4, 43.
9. Salerno, P., Mendioroz, S., and Agudo, A.L., 2003, *Appl. Clay Sci.*, 23, 287.
10. Salerno, P., Mendioroz, S., and Agudo, A.L., 2004, *Appl. Catal., A.*, 259, 17.
11. Wang, S., Zhu, H.Y., and Lu, G.M.Q., 1998, *J. Colloid Interface Sci.*, 204, 128.
12. Hasanudin, Wijaya, K., Rachmat, A., and Trisunaryanti, W., 2008, *J. Penelitian Sains*, 11, 2, 481.
13. Poppl, L., Toth, E., Toth, M., Pasli, I., Izvekov, V., and Gabor, M., 1998, *J. Therm. Anal.*, 53, 585.
14. Brunauer, S., Demming, L.S., Demming, W.S., and Teller, E.J., 1940, *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 1723.
15. Lowell, S. and Shields, J.E., 1984, *Powder Surface Area and Porosity*, Chapman and Hall, New York, 59.
16. Swarnakar, R., Brandt, K.B., and Kydd, R.A., 1996, *Appl. Catal., A.*, 142, 61.