

Efecto del método de preparación de catalizadores de Ir/SiO₂ dopados con TiO₂ reducidos a alta temperatura (HT), para la hidrogenación de citral

The Effect of the Preparation Method of the Ir/SiO₂ Catalysts Doped with the TiO₂ Reduced to High Temperature (HT), to Achieve the Citral Hydrogenation

Claudia Maritza Ortiz-Hernández*, Iris Naira Ramírez-Cardozo*,
Hugo Alfonso Rojas-Sarmiento**, Lily Monroy-Fonseca***

Grupo de Catálisis (GC-UPTC),
Escuela de Química, Facultad de Ciencias Básicas,
Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia

Resumen

Se estudiaron catalizadores de Ir/SiO₂ dopados con TiO₂ por unión física en diferentes proporciones (0,25%, 0,125%, 0,0125%) con respecto al iridio y se compararon con catalizadores de Ir/SiO₂ dopados con TiO₂ preparados por anclaje (unión química). Los catalizadores preparados se usaron en la reacción de hidrogenación selectiva de citral hacia alcoholes insaturados (nerol y geraniol). En la evaluación catalítica se evidenció mayor actividad en el catalizador preparado por anclaje que por el de mezcla física. Los catalizadores obtenidos se caracterizaron por difracción de rayos X, fisisorción de nitrógeno y quimisorción de hidrógeno, demostrando que el método de preparación influye en la distribución de titania sobre la sílice.

* Estudiantes de Pregrado. Correo e.: clama_ort@yahoo.es

** Director grupo de investigación. Correo e.: hurojas@udec.cl. hrojas@tunja.uptc.edu.co

*** Coinvestigadora grupo Catálisis Uptc.



Palabras clave

Efecto SMSI, Catalizador, Nerol, Geraniol, Sílice, Titania, Anclaje.

Abstract

A study of the Ir/SiO₂ catalysts doped with titania (TiO₂) by grafting and physical method. Different amounts of titania doped by mechanical mixture were used. The selective hydrogenation of citral was studied to obtain some unsaturated alcohols (nerol and geraniol). The catalyst prepared by anchored showed a higher activity respect the counterpart physical mixture. The obtained catalysts were characterized by the X-rays diffraction (XRD), the nitrogen physisorption and the hydrogen chemisorption, by which is demonstrated that the preparation method influences the distribution of titania on silica.

Key words

SMSI effect, Catalyst, Nerol, Geraniol, Silica, Titania, Anchoring, Grafting

1. Introducción

Un importante compuesto en las industrias de alimentos, fármacos, polímeros y esencias son los alcoholes insaturados. Su producción por hidrogenación catalítica directa de aldehídos α , β -insaturados, ácidos grasos insaturados y sus ésteres es todavía un desafío, porque la reducción del enlace C=C es termodinámicamente favorecida, en comparación con la del enlace C=O (Silva *et al.*, 2003), lo que ocasionaría obtener productos no deseados.

Entre las reacciones de hidrogenación selectiva de aldehídos α , β -insaturados se puede mencionar la hidrogenación de citral (Fuentes y Díaz, 2002). En reacciones de hidrogenación se utiliza un catalizador heterogéneo; este es una sustancia que se encuentra en diferente fase física a la de los reactivos, se mantiene en contacto físico con ellos, actúa en el proceso acelerándolo y finalmente se regenera sin sufrir cambios (Cruces y Canalda, 2001), todo lo anterior sin alterar la constante de equilibrio de la reacción. El catalizador puede tener uno o más efectos sobre el sistema, uno de estos es la orientación de la molécula de reactivo, incidiendo en la selectividad del proceso (Fuentes y Díaz).

Los metales no suelen ser utilizados como catalizadores en estado másico, sino muy distribuidos en la superficie del soporte (Haller y Resasco, 1989), para minimizar el alto costo de los metales nobles. Los catalizadores usados para la hidrogenación selectiva de aldehídos α , β -insaturados son principalmente metales de transición como Pt, Rh, Ru, Pd (Kluson y Cerveny, 1995), depositados en un soporte inerte como la sílice; sin embargo, en este tipo de soportes el catalizador manifiesta muy poca selectividad hacia los alcoholes insaturados (Reyes *et al.*, 2003). Un importante aumento en la selectividad de estos catalizadores en dicha reacción puede obtenerse mediante la adición de promotores, el uso de soportes reducibles, el sometimiento a alta temperatura de reducción, temperatura de reacción y tamaño de partícula (Claus, 1998; Yoshitake y Iwasawa, 1990; Reyes *et al.*, 2002).

Estudios de hidrogenación del citral han sido reportados para catalizadores de Ir y Os soportados en titanía (Kaspar *et al.*, 1992; Raab y Lercher, 1993; Claus y Selekt, 1995). Resultados de Reyes *et al.* (2002) demostraron que catalizadores Ir/TiO₂ son muy activos y selectivos en la hidrogenación del citral. Un importante comportamiento fue exhibido por el metal soportado en este tipo de óxidos reducibles, este último responsable del efecto SMSI (Strong Metal Support Interaction) (Hoffman *et al.*, 2002). En este efecto la influencia de los óxidos como TiO₂, Nb₂O₅ y otros parcialmente reducibles afectan las propiedades de quimisorción de hidrógeno de los metales nobles del grupo VIII B (Fuentes y Díaz). Tal efecto se debe a la migración de especies reducidas de titanía (TiO_{2-x}) sobre la superficie del metal con formación simultánea de sitios especiales en la interfase metal-soporte, los cuales interactúan con el átomo de oxígeno del grupo carbonilo activando el enlace C=O (Claus y Selekt, 1995). Este efecto ocurre a altas temperaturas de reducción



del catalizador (773 K). Este interesante comportamiento también se observa cuando metales soportados en óxidos inertes (SiO₂) son dopados con un óxido que presenta el efecto SMSI (Bafrali *et al.*, 1985). Ejemplo de esto es el catalizador de Rh/SiO₂ dopado con V₂O₅, en donde debido al tratamiento de calcinación en aire a una temperatura de 973 K – 1173 K tiene lugar una interacción mutua entre el metal y el óxido (Kunimori *et al.*, 1990a, 1991, 1998) para la formación de la mezcla de óxido RhVO₄. En el proceso de reducción con H₂ a 773 K, el RhVO₄ se descompone como metal (Rh) y óxido, como especie parcialmente reducida (VO_x), manifestando el efecto SMSI entre el metal y el óxido localizado sobre la sílice (Kunimori *et al.*, 1994, 1997).

La mezcla de dos o más compuestos en un solo catalizador implica asociar las propiedades de cada uno de ellos; así, la titania (TiO₂) es un semiconductor y puede ejercer un efecto sinérgico respecto a la actividad catalítica; la sílice (SiO₂) posee alta estabilidad térmica, excelente fuerza mecánica y gran superficie. Hasta el momento no hay estudios que reporten el uso de la titania como dopante para la reacción de hidrogenación de aldehídos α,β -insaturados sobre catalizadores de Ir/SiO₂. El conocimiento de los resultados de este tipo de reacciones podrá ser utilizado en la síntesis de otros compuestos, como aminas, amidas, éteres, esterres, alcoholes; dependiendo de la molécula de partida con beneficios ambientales, económicos y de producción en diferentes industrias, por lo tanto el alcance de esta aplicación es muy extenso si se contemplan diferentes rutas de reacción, ya que muchos grupos funcionales deben ser hidrogenados con alta selectividad y conversión.

En este trabajo se prepararon catalizadores de Ir/SiO₂ dopados con titania mediante dos técnicas: mezcla física (Liu *et al.*, 1994; Miki *et al.*, 1996) y anclaje (Hoffman *et al.*, 2002), con el fin de establecer qué método de dopaje funciona mejor. Los catalizadores obtenidos se sometieron a alta temperatura de reducción (HTR) y se determinó su actividad catalítica mediante reacciones de hidrogenación de citral para obtener los alcoholes insaturados geraniol y nerol. Los catalizadores se caracterizaron por técnicas de difracción de rayos X, fisisorción de nitrógeno y quimisorción de hidrógeno, las cuales proporcionaron información que permitió explicar el comportamiento catalítico observado durante el proceso de hidrogenación.

2. Parte experimental

Preparación de catalizadores

Preparación de catalizador de Ir/SiO₂ dopado con TiO₂ mediante mezcla física. El catalizador de Ir/SiO₂ se preparó usando un método de impregnación de SiO₂ con una solución acuosa de H₂IrCl₆ con un contenido fijo del precursor metálico del 1% en peso. Los sólidos impregnados se secaron a 343 K durante 6 h en un rotaevaporador, seguido por calcinación a 573 K durante 4 h.

El dopaje del catalizador de Ir/SiO₂ se efectuó de acuerdo con el método publicado por Berry y Barbaro (1994). La metodología consiste en que una vez calcinado el catalizador se adiciona TiO₂ en alguna relación atómica con respecto al iridio (1%), mediante una impregnación sobre el catalizador de Ir/SiO₂ en rotaevaporador por un lapso de 2 horas, para evitar posibles alteraciones mecánico-químicas. De acuerdo con esto se prepararon tres catalizadores con relación atómica Ir:TiO₂ de 1:0,25, 1:0,125, 1:0,0125, denominados Ir/MF3, Ir/MF2 e Ir/MF1, respectivamente. Los sólidos obtenidos se maceraron en un crisol de cuarzo (mortero de ágata) durante 15 minutos y se sometieron al calor en un horno (lindberg/blue) con la siguiente programación: se calienta el horno desde 298 K a 873 K durante 10 horas, se mantiene esta temperatura durante 12 horas, luego se lleva de 873 K a 1023 K durante 6 horas, se mantiene esta temperatura 9 horas y, finalmente, se deja enfriar el horno a temperatura ambiente.

Posteriormente, los catalizadores se redujeron en atmósfera de hidrógeno en un sistema de flujo a 773 K, para obtener los catalizadores reducidos a alta temperatura (HT).

Preparación del catalizador Ir/SiO₂ dopado con TiO₂ por la técnica de anclaje. La sílice (SiO₂) se impregnó con isopropóxido de titanio disuelto en tolueno en una atmósfera de gas inerte (helio), a 493 K, durante 1 hora en rotaevaporador con vacío. Luego se sometió a reflujo durante 16 horas; posteriormente se filtró con lavados sucesivos de tolueno, éter etílico y agua destilada, para eliminar residuos de isopropóxido de titanio; a continuación se secó bajo vacío durante 5 h a 423K. El sólido resultante se impregnó nuevamente con una solución de H₂IrCl₆ al 1% en peso, se secó a 343 K por 1 h en un rotaevaporador con vacío, seguido por calcinación a 673 K durante 4 h y, finalmente, se sometió a reducción en atmósfera de hidrógeno en un sistema de flujo a 773 K para obtener el catalizador reducido a alta temperatura denominado Ir/G1.

Determinación de la actividad catalítica

Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor tipo Batch de lecho fijo durante 9 horas de reacción. Las condiciones fueron: 40 mL de solución 0,1M de citral en heptano, 0,62 MPa de presión parcial de hidrógeno, 363 K y 0,3 g de cada uno de los catalizadores preparados.

Inicialmente, a la mezcla de reacción se le pasó un flujo de helio constante de 20 ml/min a presión atmosférica y temperatura cercana a 363 K, con el fin de eliminar el oxígeno que pueda estar presente antes de la reacción. El seguimiento del comportamiento catalítico se llevó a cabo en un cromatógrafo de gases Varían 3400, haciendo uso de una columna HP-Wax (30 m, 0,53 mm, 1,0 mm de película), helio, como gas de arrastre, y un detector de ionización de llama (FID). Las condiciones de temperatura del inyector, horno de la columna y detector fueron determinadas experimentalmente.



Se tuvo en cuenta la conversión del citral y la selectividad hacia geraniol y nerol como variables de respuesta. La conversión se define como el número de moles de producto formado respecto del número de moles de reactivo alimentado por 100. La selectividad se define como la cantidad molar de producto de interés formado respecto de la cantidad total de moles de productos por 100. Igualmente, se determinó la actividad por sitio, haciendo uso de los datos de caracterización, particularmente fisisorción de nitrógeno y quimisorción de hidrógeno, calculando el número de átomos superficiales con respecto al número de átomos totales.

Caracterización de los catalizadores

Se caracterizaron los catalizadores de Ir/SiO₂ dopados con TiO₂ que presentaron mejor respuesta en la hidrogenación de citral. Las pruebas de caracterización comprendieron: adsorción física de nitrógeno, quimisorción selectiva de hidrógeno y difracción de rayos X. La información que proporcionan las técnicas son: por adsorción física de nitrógeno se determinó área superficial y porosidad, empleando un equipo comercial de adsorción. La distribución de poros se evaluó a partir de la isoterma de adsorción-desorción de N₂ a 77 K. Mediante quimisorción selectiva de hidrógeno a 298 K se evaluó la superficie metálica (de Ir), dispersión y una estimación del tamaño de cristal. Estos experimentos se efectuaron en el equipo Micromeritics ASAP 2010 por el método dinámico. Por difracción de rayos X se obtuvo información acerca de posibles fases presentes y cristalinidad de las muestras.

3. Resultados y discusión

Caracterización de los catalizadores

Difracción de rayos X. Los difractogramas obtenidos para los catalizadores preparados por mezcla física (Ir/MF), anclaje (Ir/G1), además de Ir/SiO₂, se muestran en la figura 1.

En la figura 1 (a), para el difractograma correspondiente a Ir/G1 se puede observar una distribución de la fase titania sobre la sílice y se presume un tamaño de partícula de titania muy pequeño; se puede afirmar esto porque la técnica no percibe picos correspondientes a titania, es decir, esta fase se encuentra muy distribuida sobre la sílice en pequeños cristales. El iridio tampoco se percibe porque su porcentaje es apenas del 1% y está en el límite de sensibilidad de la técnica, lo que supone también que se encuentra bien distribuido sobre los soportes. El Ir/SiO₂ presenta un comportamiento similar, pero en este caso se alcanza a percibir un pico correspondiente a iridio ($2\theta = 40,8$) que puede significar un tamaño de partícula del metal ligeramente mayor.

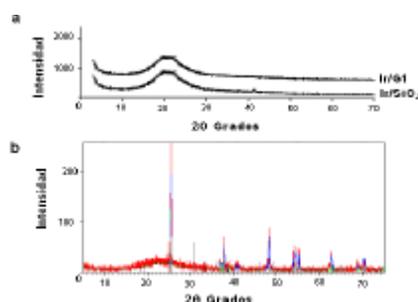


Figura 1. (a) Difractogramas de catalizadores de Ir/SiO₂ e Ir/G1 preparados por el método de anclaje. (b) Difractograma de catalizador de Ir/SiO₂ dopado con TiO₂ preparado por mezcla física (Ir/MF).

Se observa en el difractograma correspondiente a la preparación por mezcla física (figura 1 b) la presencia de la fase TiO₂ cristalina, formada por anatasa y rutilo en proporción aproximada de 85:15. La sílice no presenta picos de difracción por ser amorfa. El iridio presenta algunos picos en $2\theta = 40,8, 47,5$ y $68,9$. Lo anterior indica que el cristal de iridio en esta preparación formó aglomerados, permitiendo que la técnica lo percibiera, contrario a lo observado en el catalizador correspondiente a la preparación por anclaje (a).

Fisisorción de N₂ y quimisorción de H₂ Los resultados de fisisorción de nitrógeno son importantes, pues al depositar los componentes activos en compuestos de diferente distribución de poros es posible inducir la selectividad hacia el producto deseado, según sea el tamaño de la molécula reaccionante y el tamaño de poro donde se sitúa la fase activa. La información obtenida en la quimisorción de hidrógeno es fundamental, pues permite la evaluación de la cantidad de sitios activos y al relacionarla con los datos de actividad catalítica se obtienen las actividades por sitio, del inglés *turnover frequency* (TOF).

Al comparar los resultados entre catalizadores preparados por mezcla física Ir/MF1, Ir/MF2 y Ir/MF3, presentes en la tabla 1, el catalizador Ir/MF3 presenta mayor actividad por sitio (TOF), debido a que la proporción de titanía con respecto a Ir/MF1 y Ir/MF2 es mayor, lo que ocasiona el efecto SMSI, logrando un leve aumento en la actividad catalítica.

Tabla 1. Resultados de área superficial, actividad por sitio (TOF) y tamaño de partícula al 2% de conversión para los diferentes catalizadores.

Catalizador	Relación Ir/TiO ₂	Área superficial (m ² /g)	Relación H/Ir	TOF (Seg. ⁻¹)	Tamaño de partícula (nm)
Ir/MF1	1 : 0,012	116	0,012	0,075	11,3
Ir/MF2	1 : 0,125	125	0,013	0,084	11,3
Ir/MF3	1 : 0,250	164	0,017	0,087	11,3
Ir/G1	1 : 7,300	280	0,026	0,344	11,3



Cuando un catalizador presenta una gran área superficial, las partículas del metal activo se pueden dispersar mejor, originando una mayor cantidad de sitios activos; esto se corrobora con los datos del catalizador Ir/G1, que tiene el área superficial más grande con respecto a los demás catalizadores y, por consiguiente, la mayor actividad por sitio, debido a la mayor dispersión de iridio. Estos resultados se confirman con los obtenidos en difracción de rayos X, en donde el difractograma muestra una clara distribución de las fases TiO₂-SiO₂ y no se percibe el iridio debido a su alta dispersión.

Para todos los catalizadores analizados el tamaño de partícula es similar, de lo cual se deduce que la reacción se considera insensible a la estructura, debido a que el tamaño de partícula no influye en la actividad (conversión y selectividad); por lo tanto, la actividad catalítica solo depende del número de átomos de Ir superficiales.

Actividad catalítica. Los resultados de actividad catalítica en catalizadores preparados por la técnica de mezcla física se pueden apreciar en la figura 2(a); es claro que en las primeras horas de reacción se observa una elevada actividad para todos los catalizadores. Puede apreciarse que el catalizador con mayor conversión corresponde al dopado con 0,25% de titanía; esta conversión decae a medida que disminuye el contenido de TiO₂. Lo anterior podría explicarse debido a algún efecto SMSI producido por las especies parcialmente reducidas de TiO_{2-x}, las cuales inducen una mayor actividad; por lo tanto, a mayor contenido de TiO₂ mayor es el efecto SMSI.

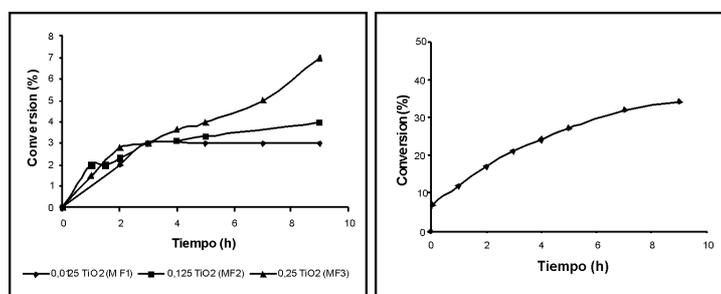


Figura 2. Conversión a productos durante 9 horas de reacción. (a) Catalizadores de Ir/SiO₂ dopados con titanía a diferentes porcentajes y preparados por el método de mezcla física. (b) Catalizador de Ir/SiO₂ dopado con titanía y preparado por el método de anclaje.

La figura 2b muestra la conversión del catalizador preparado con la técnica de anclaje (Ir/G1), en la que el porcentaje de conversión aumenta de manera significativa hasta alcanzar un máximo de conversión del 40% a las 9 horas de reacción. Al comparar las figuras 2a y 2b se concluye que el método de anclaje es catalíticamente superior, porque su conversión es mayor. Esto se debe a la mayor distribución de partículas de TiO₂ sobre la sílice y una mayor dispersión de Ir sobre el soporte, lo cual se corrobora con los resultados de quimisorción de H₂, fisisorción de N₂ y difracción de rayos X.

En la hidrogenación de citral, los productos de reacción fueron citronelal, citronelol, nerol y geraniol, para ambos métodos de preparación de catalizadores; sin embargo, el comportamiento de la selectividad fue diferente para cada uno de ellos, como se observa en la tabla 2.

Tabla 2. Resultados de conversión y selectividad para los diferentes catalizadores a un tiempo de reacción de 3 horas.

Catalizador	Relación Ir: TiO ₂	Conversión (%)	Selectividad (%)			
			Citronelal	Citronelol	Nerol	Geraniol
Ir/MF1	1:0,0125	3	42	9	12	37
Ir/MF2	1:0,125	3	10	8	46	36
Ir/MF3	1:0,25	3	3	43	8	46
Ir/G1	1:7,3	21	5	5	27	63

En un tiempo de tres horas de reacción, los catalizadores preparados por el método de mezcla física (Ir/MF1 Ir/MF2 y Ir/MF3) tienen el mismo porcentaje de conversión (3%), pero la selectividad fue diferente para los tres catalizadores. En el catalizador Ir/MF1 e Ir/MF3 la selectividad fue mayor hacia geraniol y muy poca para nerol; mientras que para Ir/MF2 se observó una alta selectividad para nerol y para geraniol. Sin embargo, no fue posible controlar la producción de citronelal y citronelol en estos catalizadores, puesto que los resultados obtenidos demostraron una alta selectividad para estos compuestos en Ir/MF1 e Ir/MF3.

Al comparar el catalizador Ir/G1 con los catalizadores Ir/MF a las tres horas de reacción, la conversión fue mayor para el Ir/G1; además se observó una particularidad en cuanto a la selectividad, ya que fue más selectivo hacia los productos de interés, minimizando la ruta de reacción de los productos secundarios (citronelol y citronelal).

Los catalizadores estudiados son más selectivos hacia geraniol, pero cabe destacar que la más alta selectividad se logra con el catalizador preparado por el método de anclaje de TiO₂ sobre sílice. Lo anterior puede explicarse debido a la formación de aglomerados de TiO₂, que impidió su completa distribución en el catalizador preparado por mezcla física; esto se corrobora con la formación de fases separadas en el difractograma resultado de las pruebas de DRX.

Por tanto, es claro que la mezcla física tiene un comportamiento diferente a la mezcla química (anclaje), que se ve reflejado en la actividad catalítica (selectividad y conversión) debido a la forma como se encuentra distribuida la titania.



4. Conclusiones

Los resultados de difracción de rayos X demuestran que el tamaño de cristal de iridio es mayor en el catalizador preparado por el método de mezcla física que en el catalizador preparado por anclaje. Además, ese tamaño de partícula es fundamental para lograr mayor conversión y selectividad.

El método de preparación del catalizador tiene gran influencia en la distribución de la titania sobre los catalizadores de iridio soportados en sílice.

Los resultados obtenidos en los difractogramas para cada catalizador muestran las diferencias de sus fases; esto se corrobora con la presencia de picos de titania en la mezcla física, lo cual indica la formación de aglomerados; mientras que en el anclaje no son notables estos picos, demostrando una unión más íntima entre las fases.

El catalizador preparado por anclaje demostró ser más selectivo hacia los productos de interés (geraniol, nerol), aunque la selectividad hacia geraniol fue más evidente que para nerol.

La reacción se considera insensible a la estructura, debido a la no influencia del tamaño de partícula en la actividad catalítica que se observó según los datos de quimisorción de hidrógeno y fisisorción de nitrógeno.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero al proyecto Colciencias-DIN-UPTC, código 11090517865.

Bibliografía

- CLAUS, P. y Selekt, D. (1995): *Chem. Ing. Tech.* 65: 586.
- CLAUS, P. (1998): *Top. Catal.* 5: 51.
- CRUCES COLADO, J. y Canalda, J. C. (2001): Online: <http://www.ciencia-ficcion.com/glosario/c/cataliza.htm>.
- FUENTES, S. y Díaz, G. (2002): *Catalizadores, ¿La piedra filosofal del siglo XXI?* Online, citado 20 de enero de 2006. Disponible en: <http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/>
- HALLER, G. L. y D. E. Resasco (1989): *Adv. Catal.* 36: 173.
- HOFFMANN, H. S.; Staudt, P. B.; Costa, T. M.; Moro, C. C.; Benvenuti, E. V. (2002): *Surf. Interface Anal.* 33: 631.
- HU, Z.; Nakaruma, H.; Kunimori, K.; Asano, H.; Uchijama, T. (1998): *J. Catal.* 112: 478.

- HU, Z.; Wakasugi, T.; Maeda, A.; Kunimori, K.; Uchijama, T. (1991): *J. Catal* 127: 276.
- KASPAR, G.; Graziani, M.; Escobar, G. P.; Trovarelli, A. (1992): *J. Mol. Catal.* 72: 243.
- KLUSON, P.; Cervený, L. (1995): *Appl. Catal. A* 128: 13.
- KO, E. I.; Bafrali, R.; Nuhfer, N. T.; Wagner, N. J. (1985): *J. Catal.* 95: 260.
- KUNIMORI, K.; Hu, Z.; Uchijima, T.; Asakura, K.; Iwasawa, Y.; Soma, M. (1990a): *J. Catal. Today* 8: 85.
- _____; Wakasugi, T.; Hu, Z.; Oyanagi, H.; Imai, M.; Asano, H.; Uchijima T. (1990b): *J. Catal. Lett.* 7: 337.
- _____; Semo, M.; Nishio, D.; Ito, S. (1994): *Stud. Surf. Sci. Catal* 127: 1625.
- _____; Yuzaki, K.; Semo, M.; Ito, S. (1997): *Stud. Surf. Sci. Catal.* 105: 2083.
- LIU, Y.; Liu, P.; Gao, R.; Yin, Y. (1994): *Appl. Catal. A: Gen.* 170.
- Miki, J.; Osada, Y.; Konoshi, T.; Tachibana, Y.; Shikada, T. (1996): *Appl. Catal. A: Gen.* 137: 93.
- RAAB, G. G.; Lercher, J. A. (1993): *Catal. Lett.* 18: 99.
- REYES, P.; Rojas, H.; Fierro, J. L. G. (2003): *J. Mol. Catal.* 203: 203.
- _____; Rojas, H.; Pecchi, G.; Fierro, J. L. G. (2002): *J. Mol. Catal.* 179 (1–2): 293.
- SILVA, A. M.; Santos, O. A.; Mendes, M. J.; Jordão, E.; Fraga, M. A. (2003): *Appl. Catal.* 241: 155.
- YOSHITAKE, H.; Iwasawa, Y. (1990): *J. Catal.* 125: 227.