

Estudio del efecto del soporte en sistemas catalíticos Ir/TiO₂/SiO₂ (LTR), Ir/SiO₂ e Ir/TiO₂ (HTR y LTR) en la hidrogenación de 3,7-dimetil-2,6-octadienal (citral)

Study of the Support Effect of the Catalytic Systems Ir/TiO₂/SiO₂ (LTR),
Ir/SiO₂ and Ir/TiO₂ (HTR y LTR) in the Hydrogenation of 3,7-dimetil-
2,6-octadienal (Citral)

Hugo Alfonso Rojas-Sarmiento*, María del Pilar Triviño-Restrepo**,
José Jobanny Martínez-Zambrano***, María Helena Brijaldo-Ramírez****,
Mónica Sirley Hernández-Laverde*****.

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

Resumen

Se estudió la hidrogenación selectiva del grupo C=O del citral hacia alcoholes instaurados (geraniol y nerol), compuestos de mayor valor agregado aplicados como aditivos en alimentos. Para estudiar el efecto de la naturaleza del soporte se prepararon por impregnación catalizadores de iridio soportados en SiO₂ y TiO₂ reducidos a alta temperatura (HTR: 773 K) y baja temperatura (LTR: 473 K) y un tercer catalizador con soporte mixto TiO₂/ SiO₂ enriquecidos con titanía mediante el método de anclaje, y reducido a baja temperatura. La evaluación catalítica se realizó a 363 K y 0,620 MPa en un reactor

* Director grupo de investigación.

** Docente investigadora UPTC.

*** Joven investigador.

**** Estudiantes pregrado, semillero de investigación.



tipo batch, con seguimiento por cromatografía de gases. Para la explicación de los resultados de evaluación catalítica se efectuó la caracterización de los materiales por Difracción de Rayos X (XRD), Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), fisorción de nitrógeno y quimisorción de hidrógeno.

El catalizador Ir/TiO₂, tanto a HTR como LTR, mostró el mayor nivel de conversión. En cuanto a selectividad hacia geraniol y nerol se obtuvo un porcentaje elevado para HTR, atribuido a la presencia del efecto SMSI (Strong Metal Support Interaction); sin embargo, Ir/TiO₂/SiO₂ LTR presentó el mayor nivel de selectividad debido al elevado grado de dispersión de la titania sobre la sílice y a la formación de especies iónicas de Tiⁱⁱⁱ.

Palabras clave

Hidrogenación, Citral, Aldehídos α,β insaturados, Selectividad, Actividad Catalítica, Soporte Parcialmente Reducible, Soporte Mixto.

Abstract

It shows the results of the selective hydrogenation of the C=O citral group, to obtain geraniol and nerol, value added compounds used as food additives. The support effect nature was studied. The Ir supported on the SiO₂ and the TiO₂ for impregnation with the H₂IrCl₆ and the Ir/TiO₂/SiO₂ grafting method was prepared. The catalysts were reduced at high temperature (773 K) and low temperature (473 K). The hydrogenation reaction was carried out to 363 K and 0.620 MPa in a batch reactor. The resulted products were analyzed by gas chromatography. The catalysts were characterized for the X Ray Diffraction (XRD), the Transmission Electronic Microscopy (TEM), the hydrogen chemisorption and the nitrogen physisorption.

The Ir/TiO₂ catalysts (LTR and HTR) displayed a higher level of conversion with a selectivity toward geraniol and nerol. They were higher for HTR, due to the presence the SMSI effect (Strong Metal Support Interaction), however the Ir/TiO₂/SiO₂ LTR system displayed the highest selectivity level, due to the higher dispersion grade of the titania over the silica and the formation of Tiⁱⁱⁱ ionic species

Key words

Hydrogenation, Citral, Aldehydes α,β unsaturated, Selectivity, Catalytic activity, Partially reducible support, Mixed support.

1. Introducción

Actualmente, procesos catalíticos como la hidrogenación de aldehídos α,β insaturados son de gran importancia debido a su aplicación industrial, en la elaboración de perfumes, fragancias, fármacos y alimentos en forma de aditivos y aromas (Claus, 1988; Ash y Ash, 1997). Un ejemplo de este tipo de moléculas es el citral (3,7-dimetil-2,6-octadienal), que posee tres enlaces insaturados: un enlace $C=C$ aislado y enlaces conjugados $C=C$ y $C=O$, que permite diferentes posibilidades de hidrogenación, como se observa en la figura 1.

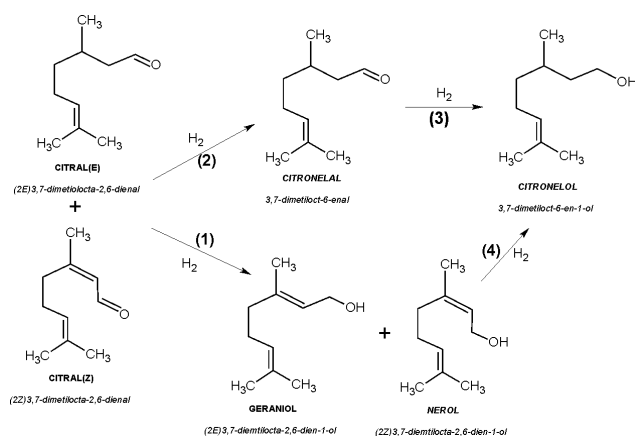


Fig. 1. Posibles rutas de hidrogenación del citral

En reacciones de hidrogenación, catalizadores convencionales a partir de Fe, Ni, Pd ocasionan la formación de productos saturados, debido a que las moléculas orgánicas interaccionan fácilmente con la superficie de los metales (Fuente y Díaz, 1997). Esto podría ser explicado desde el punto de vista de la termodinámica, ya que es más favorable la hidrogenación del doble enlace $C=C$ (141 Kcal/mol) que el enlace $C=O$ (174 Kcal/mol) (Claus, 1988; Giroir *et al.*, 1988). Sin embargo, en la hidrogenación selectiva hacia el grupo carbonilo los catalizadores convencionales no son los más adecuados. Gallezot y Richard (1998) afirman que los metales del grupo VIII con mayor ancho de banda d serán más selectivos hacia el enlace $C=O$, siendo el orden de selectividad $S_{C=O}$ $Os > Ir > Pt > Ru > Rh$ (Tronconi *et al.*, 1990).

Por lo general, los metales son depositados sobre óxidos metálicos que sirven como soporte para la fase activa y permiten optimizar sus propiedades catalíticas. La estructura porosa del soporte influye notablemente en la distribución de la fase activa, ya que la reacción puede ser muy dependiente de la velocidad de difusión de reactivos y productos. Los soportes pueden ser amorfos, como la sílice, o cristalinos, como la titanía (Ponec y Bond, 1995; Montes *et al.*, 1997; Hoffman *et al.*, 2002).



Es importante el comportamiento catalítico observado con metales soportados en óxidos parcialmente reducibles (TiO₂, Nb₂O₅, CeO₂, entre otros), responsables del efecto conocido como Interacción Fuerte Metal Soporte (SMSI) [del inglés Strong Metal Support Interaction] (Tauster, 1978). Este fenómeno, que ocurre a alta temperatura de reducción (773 K), describe la disminución en la cantidad de hidrógeno quimisorbido cuando especies del óxido parcialmente reducido se localizan sobre la superficie del metal. En la hidrogenación de aldehídos α,β insaturados el efecto SMSI produce un aumento en la selectividad hacia el alcohol insaturado, debido a una disminución en la capacidad hidrogenante del metal y a la polarización del grupo carbonilo del aldehído (Reyes *et al.*, 2002; Claus, 1988; Uptal *et al.*, 2001; Gallezot y Richard, 1998). Sen y Vannice (1989) demostraron que el efecto SMSI favorece la hidrogenación selectiva del enlace C=O en el crotonaldehído hacia la obtención de alcohol crofílico, utilizando catalizadores de Pt/TiO₂-HTR; resultados similares han sido obtenidos en la hidrogenación de acroleína con catalizadores de platino e iridio soportados en niobia (Vannice, 1997).

Óxidos mixtos de titania soportada en sílice han sido usados como catalizadores o como soportes catalíticos (Etguezabal, 1996; Tuel *et al.*, 2003; Yan, 2004; Wittman *et al.*, 2005); estos se ven favorecidos tanto por las características de la titania (soporte catalítico activo) como de la sílice (alta área superficial y elevada estabilidad térmica) y por la generación de nuevos sitios activos por la interacción entre el óxido de titanio y el de silicio. Estudios realizados con soportes de TiO₂-SiO₂ han reportado elevada actividad catalítica en reacciones de aminación de fenoles (Itoh *et al.*, 1974), epoxidación de olefinas (Hutter *et al.*, 1995a), hidratación de eteno (Itoh *et al.*, 1974), isomerización de butano (Itoh *et al.*, 1974; Ko *et al.*, 1987; Nakabayashi, 1992). Esta actividad se debe a la interacción fuerte metal-soporte que experimentan estos materiales, a la elevada reducción del metal activo, al bajo tamaño de partícula. Sin embargo, en reacciones de hidrogenación son escasos los estudios con soportes mixtos, y en estos casos el método de preparación más usado es el de sol-gel (Yin-Zuchen *et al.*, 1999; Anpo y Chiba, 1992; Hutter *et al.*, 1995b; Keshavaraja *et al.*, 1995), un método menos investigado es el de impregnación o deposición de óxido de titanio en SiO₂ (TiO₂/SiO₂) (Srinivasan *et al.*, 1991; Deo *et al.*, 1993).

En este trabajo se compara la influencia de los diferentes efectos que presentan los soportes SiO₂, TiO₂ y TiO₂/SiO₂ en la reacción de hidrogenación del citral en fase líquida con catalizadores de iridio, preparados por impregnación. Las características superficiales fueron analizadas por fisisorción de nitrógeno, DRX, TEM y quimisorción de hidrógeno para explicar el comportamiento catalítico en la reacción mencionada.

2. Parte experimental

Síntesis de catalizadores

Catalizadores de Ir soportado en SiO₂ y TiO₂. Los catalizadores de Ir/SiO₂ e Ir/TiO₂ fueron preparados por el método de impregnación de sílice (Syloid 266 Grace Davison) y Titania (BASF D-11-11), a 313 K, con una cantidad adecuada de solución acuosa de H₂IrCl₆ (Aldrich, 95% de pureza), para obtener un catalizador al 1% en peso del metal; posteriormente este se secó al vacío, a 373 K, durante 6 horas; luego se calcinó a 673 K durante 4 horas y se redujo en atmósfera de hidrógeno a temperatura de 473 K, para los catalizadores a LTR (baja temperatura), y 773 K, para los catalizadores HTR (alta temperatura), durante dos horas.

Catalizador de Ir en soporte mixto (TiO₂/SiO₂). El catalizador de Ir/TiO₂/SiO₂ (Ir/G1) se preparó por el método de anclaje; en el cual la sílice se activó a 773 K durante 6 horas, se le adicionó isopropóxido de titanio al 99% de pureza en proporción de 1 mmol/g de sílice disuelto en tolueno. La mezcla se mantuvo en agitación durante 16 horas, bajo atmósfera de nitrógeno; posteriormente se filtró y lavó con tolueno, éter etílico y agua destilada, para eliminar los residuos de isopropóxido de titanio; luego se secó en vacío a 423 K durante 5 horas, se impregnó con solución de ácido hexaclorohirídico (H₂IrCl₆) al 1% en peso del metal; el sólido resultante se secó a 343 K durante una hora, se calcinó a 673 K durante 4 horas y finalmente se redujo en atmósfera de hidrógeno a 473 K (LTR).

Caracterización

Los catalizadores obtenidos fueron caracterizados mediante fisisorción de nitrógeno a 77 K, siguiendo el modelo de BET para la determinación de área específica, y quimisorción de hidrógeno a 298 K, en un equipo Micromeritics ASAP 2010, para determinar la presencia del efecto SMSI mediante la superficie metálica de los catalizadores o la relación H/Ir.

Las micrografías de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) en campo claro y oscuro fueron obtenidas en un equipo JEOL modelo JEM-1200EXII, para determinar tamaño de partícula mediante la expresión $\bar{d} = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2}$, y los análisis de Difracción de Rayos X (DRX) se efectuaron con el fin de obtener información de fases presentes en el catalizador; estos se realizaron en un equipo Phillips PW 1140 con filtro de níquel y tiempo de exposición de 6 horas y radiación de K α Cu.



Evaluación catalítica

Las reacciones catalíticas se realizaron en un reactor tipo Batch a 0,62 MPa de hidrógeno, 363 K y 1000 rpm, utilizando 40 mL de solución 0,1 M de citral en heptano y 0,22 gramos de catalizador. Para todas las reacciones los productos fueron analizados en un cromatógrafo de gases Varian 3400 equipado con una columna HP-Wax de 30 m x 0,53 mm x 10 μm y un detector de ionización de llama (FID) con el uso de helio como gas de arrastre.

3. Resultados y discusión

Caracterización

En la figura 2 se presentan los difractogramas de rayos X (DRX); en ellos se observan las líneas correspondientes al sistema Ir/TiO₂, que comparadas con las tablas ASTM (American Society for Testing of Materials) indican la presencia de las fases cristalinas tetraédricas correspondientes a anatasa y rutilo en $2\theta=25.24^\circ$ y 27.42° , respectivamente (Montes *et al.*, 1997). Los sistemas Ir/SiO₂ e Ir/TiO₂/SiO₂ (Ir/G1) presentan difractogramas en los que no se observan líneas de difracción correspondientes al soporte, lo cual indica que se trata de especies amorfas. La señal en $2\theta=25.24^\circ$ del soporte de óxido mixto corresponde a una orientación preferencial de anatasa y se explica debido a un leve recubrimiento de la titanía sobre la superficie de la sílice (Castillo *et al.*, 1995).

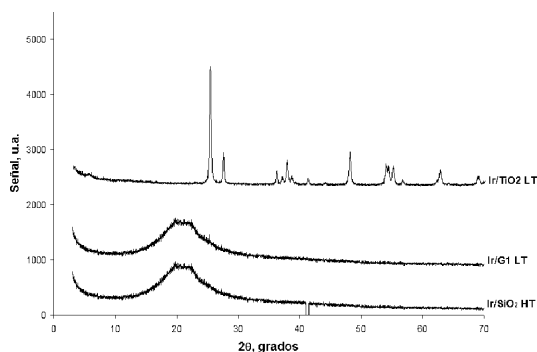


Fig 2 DRX difractogramas de los sistemas catalíticos Ir/TiO₂LTR, Ir/SiO₂LTR e Ir/G1 LTR

Los resultados de caracterización de área superficial (S_{BET}), tamaño de partícula y la relación H/Ir se muestran en la tabla 1. Se observa que el soporte con mayor área superficial corresponde a Ir/SiO₂, seguido de Ir/TiO₂/SiO₂; esto concuerda con los resultados de difracción de rayos X, ya que los materiales amorfos son los que presentan mayores áreas específicas. La leve disminución del área superficial del catalizador Ir/TiO₂/SiO₂ puede encontrar también explicación en el recubrimiento parcial de la titanía sobre la superficie de la sílice.

Tabla 1. Caracterización de catalizadores por fisisorción de nitrógeno, microscopía electrónica de transmisión y quimisorción de hidrógeno.

Catalizador	S_{BET} , m^2g^{-1}	Tamaño de partícula (nm)	H/Ir
Ir/TiO ₂ /SiO ₂ LTR	283	1,3	0,39
Ir/TiO ₂ HTR	39	4,0	0,03
Ir/TiO ₂ LTR	39	4,0	0,09
Ir/SiO ₂ HTR	290	3,2	0,19
Ir/SiO ₂ LTR	290	3,1	0,20

Por otro lado se observa una mejor distribución de la fase activa en el sistema Ir/TiO₂/SiO₂ LTR, como lo indica la figura 3c, con un tamaño de partícula de diámetro igual a 1,3 nm, comportamiento que se debe, presumiblemente, a la creación de enlaces de Ti-O-Si en la síntesis del soporte, resultados similares a los reportados por Castillo *et al.* (1996), Miller *et al.* (1994) y Ríos *et al.* (2005). En el catalizador Ir/TiO₂ (HTR y LTR) el elevado tamaño de partícula y la baja área superficial son resultados esperados, si se tiene en cuenta que a menor tamaño de partícula existe la posibilidad de formar cluster o aglomerados (Reyes *et al.*, 2003); al contrario, los resultados de Ir/SiO₂ (HTR y LTR) muestran elevada área superficial y gran tamaño de partícula, debido a que en la literatura la sílice es un material más microporoso que la titania.

La figura 3a muestra la micrografía del catalizador Ir/SiO₂ HTR, tomada en campo claro; en ella se observan partículas de iridio con diámetro de 3,2 nm, que se encuentran altamente dispersadas sobre la sílice, mientras que en la figura 3b se observan partículas de iridio en contraste oscuro sobre la superficie de la titania, esto se debe a que las partículas del metal no fueron homogéneamente depositadas sobre el soporte.

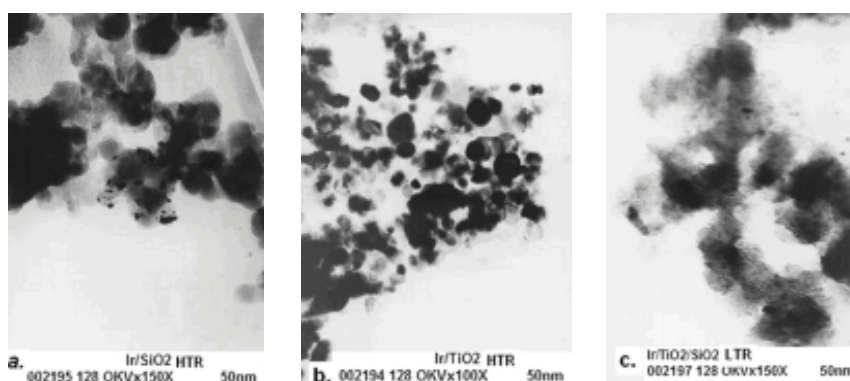


Fig.3 (a) Imágenes de campo claro de TEM para los catalizadores Ir/SiO₂ HTR. (b) TEM, Ir/TiO₂ HTR. (c) TEM, sistema Ir/TiO₂/SiO₂ LTR.



La quimisorción selectiva de hidrógeno indica la cantidad de sitios activos que van a participar en la hidrogenación del citral. Para el catalizador Ir/TiO₂/SiO₂ LTR, la relación superficial H/Ir es el resultado de una adecuada distribución de átomos de Ir que hidrogenan el grupo carbonilo sobre la superficie del soporte; de esta forma se espera que este sistema presente un elevado nivel de conversión. Por otro lado, el catalizador Ir/TiO₂ HTR exhibió una caída en la relación H/Ir comparado con LTR, el decrecimiento observado en la capacidad de quimisorción fue atribuido a una cobertura parcial de la superficie metálica por especies de TiO_{2-x} generadas en el tratamiento de reducción a alta temperatura (773 K), indicando la presencia del efecto interacción fuerte metal soporte (SMSI).

Actividad catalítica

La figura 4 muestra la evolución del nivel de conversión con el tiempo durante la hidrogenación del citral a 363 K y 0,62 MPa, para los catalizadores monometálicos con los diferentes soportes. Todos los sistemas exhiben la misma tendencia. En los catalizadores soportados sobre TiO₂ y en TiO₂/SiO₂ se observó el mismo nivel de conversión a las 5 horas de reacción, sin embargo, a las 9 horas el catalizador Ir/G1 presentó menor nivel de conversión, comparado con los soportados en titania, mientras que en los sistemas de sílice su conversión fue menor al 15%, siendo siempre mayor para HTR que para LTR.

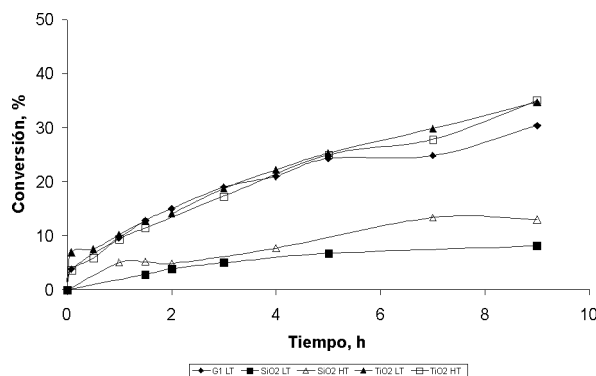


Fig. 4. Nivel de conversión vs. tiempo en la hidrogenación de citral a 363 K y 0,062 MPa con catalizadores de iridio soportados.

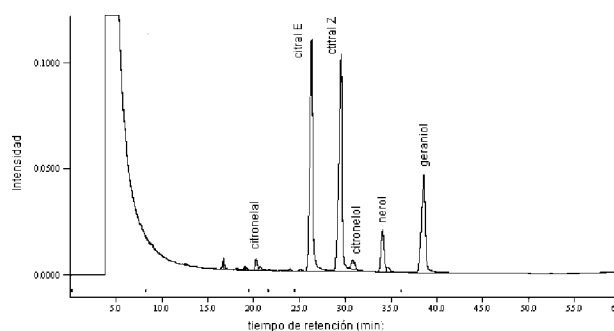
La tabla 2 resume el nivel de conversión y selectividad a nueve horas de reacción, así como la actividad inicial en la hidrogenación del citral expresada en $\mu\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ y el turnover frequency (TOF) o actividad por sitio al 5% de conversión. Los productos de reacción fueron principalmente geraniol y nerol, además de algunos productos indeseados, como citronelol y citronelal (fig 5); el catalizador Ir/TiO₂ HTR presenta igual conversión que el sistema Ir/TiO₂ LTR y actividad inicial similar, sin embargo, cuando se calculó TOF se presentó un incremento de varios órdenes de magnitud para el sistema Ir/TiO₂

HTR, es decir, se trata de sitios mucho más activos en la interfase metal-soporte (Ir-TiO_x), generados en la reducción a 773 K (SMSI). Esto es explicado con base en los resultados de quimisorción, donde el menor número de átomos superficiales de Ir expuestos lo presentó el catalizador de titania HTR. Por el contrario, cuando sitios en la interfase Ir-SiO_x son requeridos no son desarrollados como en el sistemas de titania, debido a que el soporte no interactúa con el metal; las actividades y las frecuencias de turnover son extremadamente bajas.

Tabla 2. Nivel de conversión y selectividad a 9 horas de reacción en la hidrogenación de citral, actividad inicial y TOF al 5% de conversión.

Catalizador	Conversión %	Actividad inicial (μmol/s.g cat)	TOF (s ⁻¹)	Selectividad %			
				Nerol	Geraniol	Citronelal	Citronelol
Ir/TiO ₂ -SiO ₂ LTR	30,36	1,754	0,086	28	71	0	1
Ir/TiO ₂ LTR	35	0,716	0,153	24	68	4	4
Ir/TiO ₂ HTR	35	0,543	0,348	22	71	7	0
Ir/SiO ₂ LTR	8	0,065	0,006	32	12	22	36
Ir/SiO ₂ HTR	13	0,117	0,012	25	34	18	23

Fig. 5 Cromatogram a 9 horas de reacción en la hidrogenación del citral con el sistema Ir/TiO₂LTR.



La adición de un segundo compuesto (titania) en el soporte a catalizadores inactivos de Ir/SiO₂ reducidos a 473 K (LTR) produce un incremento significativo en la actividad inicial (1,754 μmol/s.g cat) del catalizador. Este aspecto es atribuido a una modificación de las propiedades texturales del sistema, reflejado en el elevado valor de la superficie metálica como producto de la adecuada distribución del metal en la superficie del soporte.



La selectividad para el catalizador Ir/G1 presenta un máximo que se mantiene constante a través de la conversión (figura 6); comportamiento similar fue observado para los sistemas soportados en titanía; en cambio, en las muestras de Ir/SiO₂ HTR y LTR se observó que el porcentaje de selectividad decrece con el incremento de la conversión, descenso debido a la transformación de citral en otros productos.

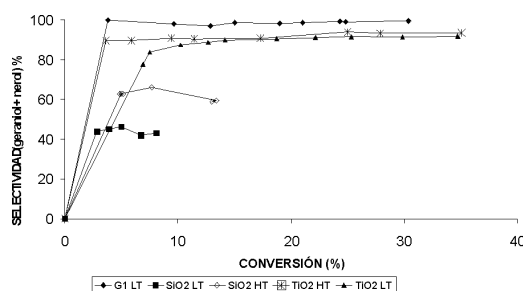


Fig. 6 Selectividad v.s. conversión en los catalizadores de iridio soportados a 9 horas de conversión.

El mayor nivel en producción de geraniol+nerol fue presentado por el catalizador Ir/TiO₂/SiO₂ LTR, siendo del 99%; no obstante, los análisis de quimisorción selectiva de hidrógeno indican ausencia del estado SMSI, entonces la elevada selectividad es debida al efecto promotor por especies iónicas de Tiⁿ⁺ (Capel *et al.*, 2003), que se localizan tanto sobre el metal como en la superficie externa de la sílice, ocasionando una interacción óxido-óxido entre Ti y Si con formación de enlaces Ti-O-Si (figura 7). Estas especies, presumiblemente, se encuentran en coordinación tetraédrica (Castillo, 1996) de titanía en fase anatasa, confirmado por los resultados obtenidos en DRX. Dicho fenómeno favorece la polarización del grupo carbonilo del citral. De esta forma se comprueba que este catalizador tiene una selectividad independiente del tamaño de partícula.

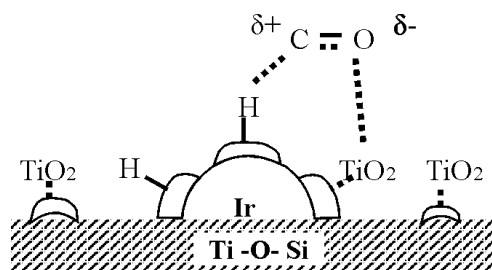


Fig. 7 Posible modelo de los sitios activos para el catalizador Ir/TiO₂/SiO₂ LTR.

El sistema Ir/TiO₂ HTR presentó mayor nivel de selectividad que Ir/TiO₂ LTR debido al estado SMSI generado por la elevada temperatura de reducción (773 K). Esto se explica por dos aspectos: primero, el efecto morfológico (figura 8), donde especies

parcialmente reducidas de titanía migran sobre las partículas del Ir, generando una cobertura parcial del metal por especies de TiO_{2-x} que van a polarizar el enlace $\text{C}=\text{O}$ del citral, favoreciendo la hidrogenación selectiva. El segundo es el efecto electrónico, donde la elevada selectividad es atribuida a los sitios vacantes de oxígeno sobre la titanía en la interfase metal-soporte, los cuales interactúan con un par de electrones del oxígeno del grupo carbonilo (Vannice, 1992), produciendo geraniol y nerol.

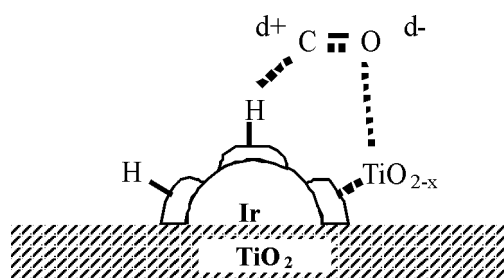


Fig 8. Sitios activos para el catalizador Ir/ TiO_2 HTR. (Efecto morfológico).

Los catalizadores Ir/ SiO_2 HTR y LTR no presentaron elevada selectividad hacia los productos de interés, sino que siguen dos rutas: una favorece la hidrogenación del enlace $\text{C}=\text{C}$, alcanzando elevadas concentraciones de citronelal, y en la otra se hidrogena el enlace $\text{C}=\text{O}$ del citral, transformándolo en geraniol y nerol con hidrogenación continua del grupo $\text{C}=\text{C}$ hasta obtener grandes cantidades de citronelol.

4. Conclusiones

- El anclaje es un método de preparación adecuado, que permite una buena dispersión del metal activo sobre el soporte, generando una elevada selectividad hacia los alcoholes insaturados debido a la formación de nuevos sitios activos, por la adición de especies iónicas que influyen la composición superficial tanto del metal como del soporte.
- El uso de soportes parcialmente reducibles, como la titanía a elevadas temperaturas de reducción, desarrolla el efecto SMSI, originando una decoración de los cristales de iridio por especies de TiO_{2-x} ; este efecto y la adición de especies cargadas positivamente favorecen la polarización del enlace carbonilo del citral, permitiendo una hidrogenación selectiva hacia geraniol y nerol.

Agradecimientos

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



Bibliografía

- ANPO, M. y Chiba, K. (1992): *J. Mol. Catal.* 74: 207.
- ASH, M. y Ash, I. (1997): *Specialty Chemicals Source Books Edition*, Synapenformation Resource inc New York.
- CAPEL-Sánchez; Campos, Martín; Fierro, J.L.G. (2003): *J. Catal.* 217: 195.
- _____ (2005): *J. Catal.* 234: 488.
- CASTILLO, R.; Koch, B.; Ruiz, P. and Delmon, B. (1994): *J. Mat. Chem.* 4: 903.
- _____ (1996): *J. Catal.* 161: 524.
- CLAUS, P. (1998): *Topics in catal.* 5: 51.
- COUPE, J. N.; Jordão, E.; Fraga, M. A.; Mendes, M. J. (2000): *App Catal.* 199: 45.
- DEO, G.; Turek, A. M.; Wachs, I. E.; Huybrechts, D.R.C.; Jacobs, P. A. (1993): *Zeolites* 13: 365.
- ELGUEZABAL, A. A. y Corberal, V. C. (1996): *Catal. Today* 32: 265.
- FUENTES, S. y Díaz, G. (1997): "Catalizadores ¿La piedra filosofal del siglo XXI? Segunda edición. Instituto de Física. México: Fondo de Cultura Económica.
- GALLEZOT, P. and Richard, R. (1998): *Catal. Rev. Sci. Eng.* 40: 81.
- GAO, Xingtao y Wachs, Israel (1999): *J. Catal.* 51: 233.
- GIROIR-FENDLER A.; Richard, D.; Gallezot, P. (1990): *Catal. Letter* 5: 175.
- HERNÁNDEZ, J. L.; Meléndez, J.; Sandoval, R. G.; Castillo, A.; García, R. y DOMÍNGUEZ, J. M. (1997): *Proceedings of the 15th Meeting of North America*, p. 207, Chicago, E.U.A.
- HOFFMAN, Helena; Stavut, Paula; Costa, Tania; Moro, Celso and Benvenuti Edilson (2002): *Rev. SLA* 33: 631.
- HUTTER, R.; Mallat, T.; Baiker, A. (1995a): *J. Catal.* 153: 177.
- _____ (1995b): *J. Catal.* 153: 665.
- ITOH, M.; Hattori, H. K.; Tanabe, K. (1974): *J. Catal.* 35: 225.
- JENNISON, D. R.; Duivb, G.; Nebenstreit, W.; Diebald, U. (2001): *Rev. Surface Science.*
- KESHAVARAJA, A.; Ramaswamy, V.; Soni, H. S.; Ramaswamy, A. V.; Ratnasamy P. (1995): *J. Catal.* 157: 501.
- KO, E. I.; Chen, J. P.; Weissman, J. G. (1987): *J. Catal.* 105: 511.
- LINARES, I.; Vilella, M.; Sergio, R.; Salinas, C.; Linares Solano, A.; Sceiza, O. (2005): *Appl. Catal.* 284: 97.
- MILLER, J. B.; Johnston, S. T.; Ko, E. I. (1994): *J. Catal.* 150: 311.
- MONTE, F.; Getton, P.; Vong, M. S. W. and Sermon, P. A. (1997). *J. of sol-gel Science and Techonology* 8: 131.
- NAKABAYASHI, H. (1992): *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 65(3): 914.
- PONEC, V. (1997): *Appl Catal.* 149: 35.
- REYES, P.; Rojas, H.; Pecchi, G.; Fierro, J. (2002): *J. Catal.* 179: 293.
- RÍOS, L.; Restrepo, G.; Marín, J.; Franco, A.; Holderich, W. F. (2005): *Revista Colombiana de Física* 1: 37.
- SEN, B.; Vannice, M. A. (1989): *J. Catal.* 115: 65.
- SRINIVASAN, S.; Datye, A. K.; Hampden-Smith, M.; Wachs, G.; Deo, V.; Jehng, J. M.; Turek, A. M.; Peden, C. H. F. (1991): *J. Catal.* 131: 260.
- TAUSTER, J.; Fung, S.C.; Garter, R. L. (1978): *J. Am. Chem. Soc.* 100: 170.
- TRONCONI, F.; Crisafulli, C.; Galvano, S.; Donato, A.; Neria, G. (1990): *Ind. Eng. Chem. Res.* 29: 1766.
- TUEL, A.; Hubert, P.; Falzgraf G. (2003) : *J. Catal.* 217: 343.
- UPTAL, K.; Singh, M. y Vannice, A. (2001): *J. Catal.* 199: 73.
- VANNICE, M.A. (1997): *Top Catal.* 4: 429.
- _____ (1992): *Catal. Today* 12: 255.
- WITTMAN, Demecstere, Dambi, Dewulf, Van, Langenhove (2005): *Appl Catal.* 61: 51.
- YAN, W.; Chen, B.; Muhurin, S.M.; Hagaman, E. W.; Dais; Overbury, S.H. (2004): *Phys J Chem B.* 108: 2793.
- YIN-Zuchen; Biing-Jye, Liaw; Shu-Jen, Chain (1999): *Catal Today* 48: 57.