Journal of the Korean Chemical Society
2006, *Vol. 50, No. 1*
Printed in the Republic of Korea

마이크로파 가열에 의한 FAPO-5 분자체의 합성 및 특성 분석

이진호 · 정성화 · 황진수 · 김영호† · 장종산*
한국화학연구원 그린화학촉매연구센터
†충남대학교 정밀공업화학과
(2005. 9. 26 접수)

Syntheses of FAPO-5 Molecular Sieves with Microwave Irradiation and Their Characterization

Jin-Ho Lee, Sung Hwa Jhung, Jin-Soo Hwang, Young Ho Kim†, and Jong-San Chang*
Green Chemistry & Catalysis Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, P.O. Box, 107, Yusung, Daejeon 305-600, Korea
†Department of Fine Chemicals Engineering & Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea
(Received September 26, 2005)

요 약. FAPO-5 분자체를 마이크로 파와 일반적인 수열 합성방법을 이용하여 같은 반응물로부터 제조하였으며 합성, 특성 분석 및 산화 반응 촉매로의 가능성을 비교하였다. FAPO-5는 마이크로 파에 의해 비교적 짧은 시간에 합성이 이루어 졌으며 일반 수열 합성에 비해 약 1/20 정도의 시간으로 합성이 가능하였다. 즉, 170 °C에서 마이크로파의 경우 15분, 일반적인 수열 합성의 경우 약 6시간 이내에 합성이 완결되었다. 표면적 및 철의 배위 상태 등은 두 시료에서 큰 차이가 없었다. 마이크로파에 의해 얻어진 FAPO-5는 일반 수열 합성에 의해 얻어진 FAPO-5에 비해 에폭시화 반응에서 에폭시드의 수율이 높았으며 이는 상대적으로 큰 소수성 때문인 것으로 생각되었다.

주제어: FAPO-5, 마이크로파, 합성, 에폭시화반응

ABSTRACT. FAPO-5 molecular sieves were synthesized starting from the same reactant gel at 170 °C using microwave irradiation technique and conventional hydrothermal reaction. The FAPO-5 molecular sieves were characterized by several techniques such as SEM, FTIR, UV/Vis, and ESR. Moreover, the oxidation of styrene over FAPO-5s was carried out, and compared to check the oxidation and epoxidation ability of the two FAPO-5s. FAPO-5 can be obtained easily by microwave irradiation within 15 min at 170 °C, whereas FAPO-5 synthesis is completed in 6 h by conventional electric heating, confirming the acceleration about 20 times by microwave technique. There are no appreciable differences between two FAPO-5s in surface area and coordination state of iron. The FAPO-5 synthesized by microwave irradiation shows higher epoxide selectivity in the styrene epoxidation, which may be explained by the higher hydrophobicity of the catalyst.

Keywords: FAPO-5, Microwaves, Synthesis, Epoxidation

서 론

1980년대 초반에 알루미노포스페이트 분자체($AlPO_4$-*n*)이 합성[1]된 이후 다양한 전이금속이 치환된 금속함유 알루미노포스페이트 분자체(MeAPO-*n*)의 합성 및 특성 연구가 매우 활발하게 연구되었다.[2,3] 이러한 전이금속을 함유한 분자체는 잘 정의 및 분산된 전이금속, 일정한 세공 크기 등으로 산화환원 촉매를 포

함한 다양한 용도가 개발되고 있다.[4] 특히 철이 골격에 치환된 분자체는 벤젠으로부터 페놀을 제조하거나[8,9] $DeNO_x$[10] 및 산화 반응 촉매[11]로 이용되는 등 다양한 응용성을 가지고 있다. 다양한 알루미노포스페이트 분자체 중 제올라이트 코드 AFI[12]로 알려진 12개의 T원자로 이루어진 세공을 갖는 AlPO-5, MeAPO-5는 매우 많은 연구가 알려져 있으며 철이 들어간 FAPO-5[13,14]의 경우에도 다양한 연구가 보고된 바 있다.

한편, 지금까지 다공성 분자체는 대부분 '수열(hydrothermal) 반응' 이라고 불리는 방법으로, 즉, 압력반응기에 반응물을 넣은 후 전기를 이용한 가열로 얻어졌으며 최근에는 마이크로파(microwave)를 새로운 열원으로 이용하고자 한 시도가 보고 되고 있다.[15,16] 이러한 마이크로파를 이용한 합성은 빠른 결정화,[17,18] 결정 모양의 균일성[19,20] 등의 다양한 특징과 장점을 가지고 있다. 최근에는 이러한 기술은 결정 모양의 조절[21,22]이 매우 용이하고 열역학적으로 불안정한 상을 선택적으로 얻을 수 있음[23-25]이 보고된 바 있다. 또한 빠른 반응 특성을 이용하여 매우 효과적으로 반응 인자의 효과를 손쉽게 분석할 수도 있었다.[26-28]

그러나 FAPO-5의 마이크로파 합성은 비교적 잘 알려져 있지 않고[13] 특히 합성된 FAPO-5의 자세한 특성 연구는 거의 알려진 바가 없다. 본 연구에서는 FAPO-5를 수열 반응과 마이크로파 합성으로 제조하였고 얻어진 분자체의 특성을 비교 분석하였다. 나아가 이러한 촉매를 산화 반응에 응용할 수 있을지를 검토하였다.

실 험

합성

FAPO-5분자체는 인산, 슈도보에마이트, tri-ethylamine (TEA), $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 및 탈이온수로부터 만들어진 Al_2O_3: $1.05P_2O_5$:0.04FeO:1.2TEA:50H_2O 조성의 겔을 170 °C에서 일정한 시간 가열하여 얻어졌다. 가열 방법은 일반적인 수열 방법(Conventional electric heating: CE) 및 마이크로파 가열(Microwave heating: MW)으로 수행되었고 각각 3-24시간 및 8-60분간 반응시켰다. 마이크로웨이브 오븐(Mars-5, CEM)을 이용한 합성은 다른 문헌에 자세히 기술되어 있다.[26,28] 반응 후 원심분리를 이용하여 고액 분리를 하였고 다량의 물로 세척한 후 100 °C에서 건조하였다. 생성물의 수율은 얻어진 물질의 무게와 예상된 무게를 비교하여 구하되 XRD 강도는 물론이고 흡착된 물과 주형물질의 기여를 TGA를 이용하여 보정해 주었다. 특성 연구는 합성된 상태로 수행하였고 반응실험 및 흡착실험을 위해서는 550 °C에서 10시간 소성하여 주형물질(TEA)을 제거하였다.

특성 연구

얻어진 FAPO-5의 결정 구조는 XRD(Rigaku, D/MAX IIIB, CuK_α radiation)로 확인하였다. Al:P:Fe 등의 화학적 성분은 ICP(Jovin Yvon Ultima-C)로 분석하였고 세공 특성을 분석하기 위해Micromeritics의ASAP2400 BET 장치를 활용하여 -196 °C에서의 질소의 흡탈착 등온선을 얻었다. 구조 및 광 특성을 분석하기 위해 FTIR(Nicolet, MAGNA IR 560) 및 UV/Vis spectrophotometer(Shimadzu, UV-2501PC)를 이용하였다. FTIR은 KBr을 섞은 후 펠렛으로 만들어 측정하였고 UV/Vis-DRS는 평판 석영 셀을 이용하여 얻었다. 철의 스핀 상태를 조사하기 위해서는 ESR(Bruker ESP 300) 장치를 활용하여 실온에서 측정하였다. 특별한 언급이 없는 한 분석과 반응에 적용한 시료는 시료 번호 B와 F였으며 각각 시료는 FAPO-5-MW 및 FAPO-5-CE로 표기하였다.

반응 실험

스티렌 에폭시화 반응실험은 3구 원형 바닥 플라스크를 활용하여 대기압 상태에서 수행하였다. 반응기에는 냉각기, 온도계 및 자석교반기를 설치하였고 전기 자동 온도 조절기를 이용하여 반응 온도를 조절하였다. 반응물인 스티렌 5 ml, 용매인 아세토니트릴 18 ml 및 촉매 350 mg을 동시에 반응기에 가한 후 승온하여 반응온도 60 °C에 도달하면 과산화수소수(30%)를 일시에 가하여 반응을 시작하였다. 과산화수소/스티렌의 몰비는 3/1이었으며 반응 후 생성물을 냉각 후 시린지 필터로 고체 성분을 걸러낸 후 FID 검출기가 장착된 GC(Acme 500)를 이용하여 생성물 및 스티렌 등을 분석하였다. 사용한 컬럼은 DB-wax 였으며 분석 조건은 검출기 온도 230 °C, 주입구 온도 200 °C, 컬럼 온도 프로그램은 125 °C에서 175 °C까지 분당 10 °C 씩 승온하여 분석하였고 o-dichlorobenzene을 내부 표준 물질로 사용하였다.

결과 및 토의

FAPO-5 의 합성

분자체의 합성은 고온, 고압에서 이루어지며 따라서 자세한 합성 연구가 많지는 않다. FAPO-5의 경우도 상세한 합성 연구는 거의 알려져 있지 않다. *Fig.* 1에서 보는 바와 같이 FAPO-5는 수열합성은 물론이고 MW합성에 의해서도 특징적인 AFI 구조[12]를 갖는 물질이 얻어짐을 알 수 있다. 합성 시간에 따라 XRD 강도가 증가하나 마이크로파 및 수열 합성의 경우 각각 15분 및 3시간 이후의 반응에서는 거의 일정함을 알 수 있다. 수율도 비슷한 경향을 보였으며 마이크로파 및 수열 합성의 경우 각각 15분 및 6시간 이후의 반응에서는 거의 일정함을 알 수 있다 (*Table* 1).

시간에 따른 수율 변화를(*Fig.* 2) 보면 마이크로파와 수열 합성의 경우 급격한 수율 증가 후 일정한 수율을 보이며 마이크로파의 경우 일반적인 수열 합성에 비해 약간이나마 수율이 높음을 알 수 있으나 큰 차이는 아니며 합성 방법에 따른 수율 차이는 합성하고자 하는 구조에 따름을 알 수 있었다.[29]

FAPO-5 의 특성 연구

Table 1에서 보면 FAPO-5는 표면적이 대략 300-330 m^2/g으로 전형적인 AFI 구조의 AlPO-5, SAPO-5 등

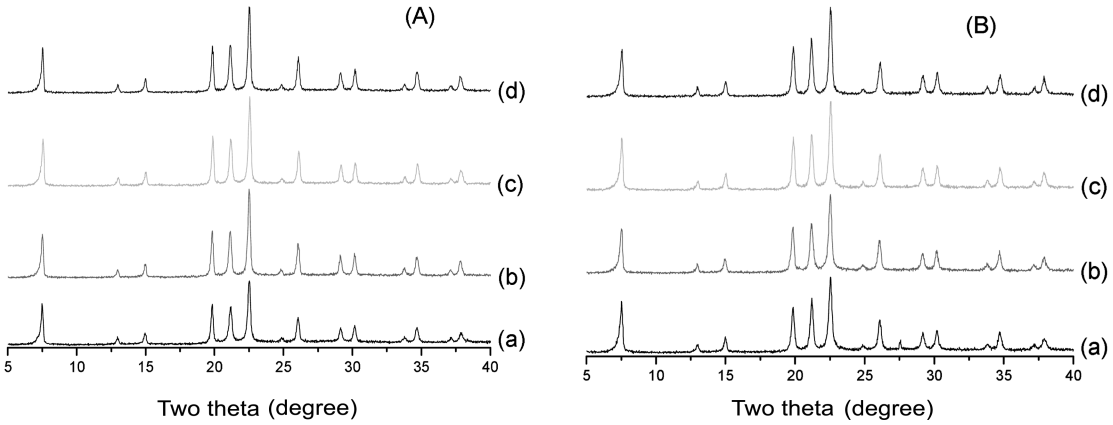


Fig. 1. XRD patterns of FAPO-5 molecular sieves synthesized at 170 °C from same reactant gel (Al_2O_3:1.05P_2O_5:0.04FeO:1.2TEA:50H_2O, pH=3.6) in various conditions: (A) microwave crystallization for (a) 8 min, (b) 15 min (c) 30 min, and (d) 60 min; (B) conventional electrical crystallization for (a) 3h, (b) 6h (c) 12h, and (d) 24h.

Table 1. Reaction condition[a] and results for the synthesis of FAPO-5 molecular sieves.

Reaction condition				Reaction result		
Sample name	Heating Method [b]	Time (min)	pH of product gel	Yield (%)[c]	Composition (Al: P : Fe, atom%)	S_{BET} (m^2/g)
A	MW	8	6.3	56	ND[d]	310
B	MW	15	7.6	76	48.1 : 50.7 : 1.2	330
C	MW	30	7.6	71	ND	320
D	MW	60	7.6	72	47.1 : 51.6 : 1.3	330
E	CE	180	6.6	42	ND	290
F	CE	360	6.8	61	47.0 : 51.8 : 1.2	330
G	CE	720	6.8	60	ND	320
H	CE	1440	7.5	60	49.1 : 49.8 : 1.1	330

[a]Crystallization temperature was 170 °C; composition of reactant was Al_2O_3:1.05P_2O_5:0.04FeO:1.2TEA:50H_2O (initial pH = 3.5)
[b]CE: conventional electric heating MW: microwave heating
[c]Yield (%): product weight / expected weight × 100
[d]ND: not determined

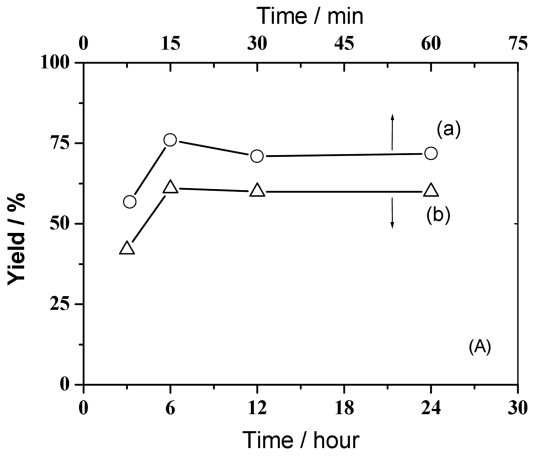


Fig. 2. Change of crystallization yield of FAPO-5 molecular sieves with synthesis time and method: (a) with microwave irradiation; (b) with conventional electric heating.

과 유사한 결과를 보였다. 또한, 질소 흡탈착 곡선은 전형적인 I 형 흡착 등온선을 보여 미세 세공 물질임을 알 수 있었다. 화학 분석 결과 Fe은 합성된 FAPO-5 내에 존재함을 알 수 있고 반응물의 조성(1%)과 얻어진 물질의 철의 함량(1.2%)는 큰 차이를 보이지 않았다. 비록 화학 분석 결과 Fe+Al 과 P의 농도가 각각 50%에 접근하나 철이 알루미늄을 치환한다고 보기에는 보다 많은 데이터가 필요할 것이다.

Fig. 3은 FAPO-5의 FTIR에서 보면 합성 방법에 따른 전체적인 결합의 차이는 없는 것을 알 수 있다. FTIR 스펙트럼은 전형적인 알루미노포스페이트 분자체의 스펙트럼과 일치하였다.[30,31] 골격에 치환된 철과

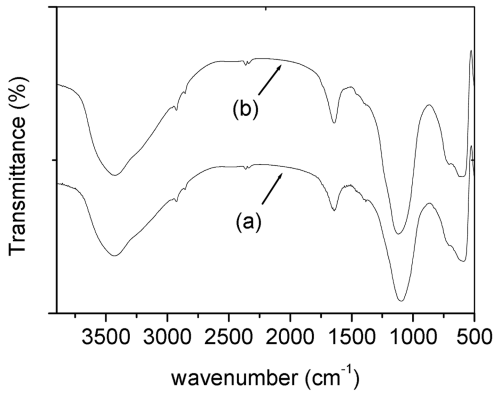


Fig. 3. FT-IR spectra of as-synthesized FAPO-5 molar sieves: (a) FAPO-5-MW; (b) FAPO-5-CE.

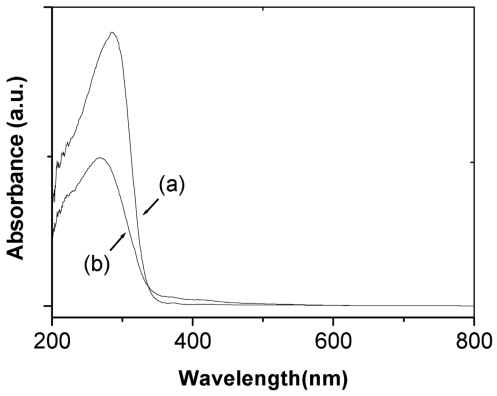


Fig. 4. UV-VIS DRS spectra of as-synthesized FAPO-5 molar sieves: (a) FAPO-5-MW; (b) FAPO-5-CE.

골격 밖에 무정형으로 존재하는 철은 다양한 분석법으로 연구되었는데 *Fig.* 4는 UV/Vis 분석 결과를 보여 주고 있다. 철은 배위수가 4에서 6으로 증가하면 UV 흡수가 장파장으로 이동하며 이러한 특성을 이용하여 골격에 치환된 철이 이탈 되는 현상[10,11]이나 골격에 치환된 것을 증명[26,27]하는 연구가 계속 되어 왔다. *Fig.* 4에서 보면 합성 방법에 따라 흡수 밴드의 위치는 큰 차이가 없고 대부분의 흡수는 300 nm 이하에서 일어 남을 알 수 있다. 이러한 결과는 대부분의 철이 육면체의 배위를 갖기 보다는 사면체 배위를 가진다는 것을 보여 주고 있다. 따라서, FAPO-5의 철은 FAPO-5 골격에 대부분 치환되어 있다는 것을 보여 주고 있다. 상대적인 흡수 강도의 차이는 시료의 크기와 표면 상태가 다르기 때문으로 생각된다.

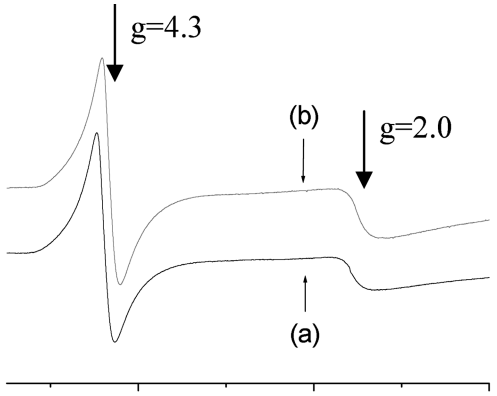


Fig. 5. Electron spin resonance spectra of as-synthesized FAPO-5 molar sieves: (a) FAPO-5-MW; (b) FAPO-5-CE.

Fig. 5는 FAPO-5의 ESR 스펙트럼을 보여 주고 있으며 합성 방법에 따라 거의 차이를 보이지 않음을 알 수 있다. ESR을 이용하여 철의 특성을 규명하고자 한 연구는 매우 다양하나 g=4.3 및 g=2.0의 피크에 대한 해석은 아직도 매우 다양하다.[11,13,14] Park과 Chon은 전자 및 후자의 피크는 모두 골격 내에 존재하는 pseudo-octahedral Fe(III) 및 tetrahedral Fe(III)로 해석하였고[14] Brückner 등은 Fe(III)은 모두 육면체 배위를 가지나 전자는 결함 구조에 존재하는 철이고 후자는 완벽한 골격에 치환된 철이라고 한 바 있다.[13] Wang 등은 g=4.3의 피크는 사면체의 Fe(III), g=2.0의 피크는 육면체 배위의 Fe(III) 에 해당한다고 보고하였다.[11] 본 연구에서 얻어진 결과는 합성 방법에 따라 g=4.3과 g=2.0의 ESR peak는 강도 및 위치에서 어떠한 차이도 보이지 않았으며 따라서 합성 방법(MW, CE)은 FAPO-5의 철의 배위 및 환경에 어떠한 영향도 없음을 알 수 있었다. 또한, 합성에 사용한 철은 Fe(II) 이나 합성 후의 철은 일부가 Fe(III)로 산화됨을 ESR을 통해 알 수 있으며 이는 합성 시 공기에 의한 자동 산화 때문임이 잘 알려져 있고[11,13,14,26,27] 본 실험에서도 자동 산화가 일어남을 알 수 있다.

산화반응

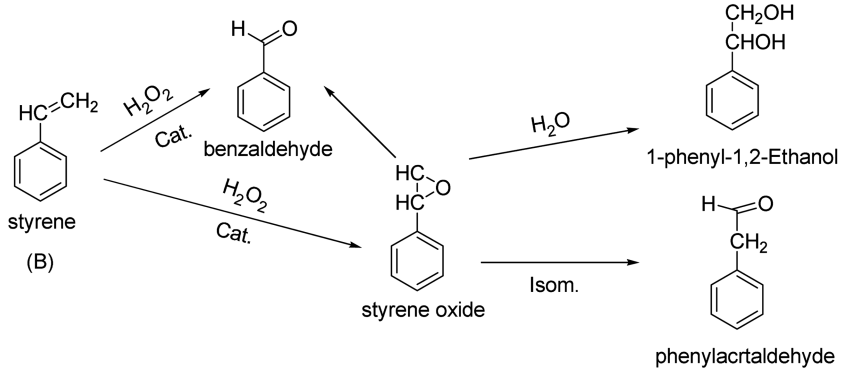
철이 골격에 치환된 분자체는 벤젠으로부터 페놀을 제조하거나[8,9] $DeNO_x$[10] 반응의 촉매로 사용됨이 잘 알려져 있으며 최근에는 Fe-MCM-41을 이용한 산화 반응이 보고된 바 있다.[11] 본 연구에서는 유사하게 FAPO-5의 산화 반응에의 적용 가능성을 분석하였으며 그 결과는 *Table* 2에 기재되어 있다. Wang 등의 결과[11]와 유사하게 대부분의 생성물은 벤즈알데히드이며 일부의 스티렌에폭시드와 페닐아세트알데히드를 함유함을 알 수 있다. 스티렌의 산화 반응은 *Scheme* 1[32]에서 보는 바와 같이 스티렌에폭시드는 1차적인 생성물이고 나머지는 2차적인 생성물임을 알 수 있다. 벤즈알데히는 무촉매 반응 혹은 알릴릭(allylic) 반응으로도 얻어진다. FAPO-5-MW는 FAPO-5-CE에 비해 약간 높거나 비슷한 전환율을 보였고 특히 스티렌에폭시드의 수율이 높았다. 반면 FAPO-5-CE 촉매는 이성화에 의해 생기는 페닐아세트알데히드의 함량이 높았다.

촉매의 친수성이 높아지면 에폭시화의 활성이 낮아지고 산점에 의한 이성화가 촉진됨은 잘 알려져 있다.[21,33-35] 또한, 이러한 친수성을 줄이고 소수성을 높이고자 한 시도도 많이 알려져 있다. 본 실험 결과 FAPO-5-MW는 FAPO-5-CE에 대비하여 스티렌에폭시드의 농도가 높

Table 2. Oxidation of styrene over FAPO-5.[a]

Catalyst	Conversion (%)	Selectivity (%)			
		Benzaldehyde	Styrene oxide	Phenylacetaldehyde	1-Phenyl-1,2-Ethanediol
FAPO-5-MW	12.0	70.1	20.5	7.6	1.0
FAPO-5-CE	11.5	76.3	1.6	17.3	4.8

[a]Reaction conditions are time: 8h; temperature: 60 °C; styrene: 5 ml; acetonitrile: 18 ml; catalyst weight: 350 mg; hydrogen peroxide/substrate molar ratio: 3/1 (mol/mol)



Scheme 1. Reaction pathway of styrene epoxidation and oxidation.

고 전환율도 낮지 않기에 상대적으로 소수성이 높으리라고 생각된다. 마이크로파에 의한 합성에서는 hydroxyl기의 농도가 축합에 의해서 낮아지고 따라서 에포시화에 있어 우수한 결과를 보임을 본 연구실에서 최근에 보고한 바 있다.[21] 소수성과 친수성의 비교를 포함한 보다 자세한 연구는 추가로 수행할 예정이다.

요약 및 결론

FAPO-5 분자체를 마이크로 파와 일반적인 수열 합성으로 제조하였으며 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다. FAPO-5는 마이크로 파에 의해 비교적 짧은 시간에 합성이 완결될 수 있으며 일반 수열 합성에 비해 약 1/20 정도의 짧은 시간에 합성이 가능하였다. 즉, 170 °C에서 마이크로파의 경우 15분, 일반적인 수열 합성의 경우 약 6시간 이내에 합성이 완결되었다. 표면적 및 철의 배위 상태 등은 두 시료에서 큰 차이가 없었다. 마이크로파에 의해 얻어진 FAPO-5는 일반 수열 합성에 의해 얻어진 FAPO-5에 비해 에폭시화 반응에서 에폭시드의 수율이 높았으며 이는 상대적으로 큰 소수성 때문인 것으로 생각되었다.

본 연구는 한국화학연구원 기본연구사업과제에 의해 지원되었으며 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. Wilson, S. T.; Lok, B. M.; Messina, C. A.; Cannan, T. R.; Flanigen, E. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1146.
2. Hartmann, M.; Kevan, L., *Chem. Review* **1999**, *99*, 635, and references therein.
3. Weckhuysen, B. M.; Rao, R. R.; Martens, J. A.; Schoonheydt, R. A., *Eur. J. Inorg. Chem*. **1999**, 565, and references therein.
4. Davis, M. E., *Nature* **2002**, *417*, 813, and references therein.
5. Thomas, J. M.; Raja, R.; Sankar, G.; Bell, R. G., *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 191, and references therein.
6. De Vos, D. E.; Sels, B. F.; Jacobs, P. A., *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 457, and references therein.
7. Matsuoka, M.; Anpo, M., *J. Photochem. Photobio. C* **2003**, *3*, 225, and references therein.
8. Panov, G. I., *Cattech.* **2000**, *4*, 18, and references therein.
9. Riera, A.; Arends, I. W. C. E.; de Vries, S.; Pérez-Ramírez, J.; Sheldon, R. A., *J. Catal.* **2000**, *195*, 287.
10. Pérez-Ramírez, J.; Kumar, M. S.; Brückner, A., *J. Catal.* **2004**, *223*, 13.
11. Wang, Y.; Zhang, Q.; Shishido, T.; Takehira, K., *J. Catal.* **2002**, *209*, 186.
12. (a) Treacy, M. M. J.; Higgins, J. B.; Ballmoos, R. von *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*, Elsevier, New York, **1996**, p. 352.; (b) Meier, W. M.; Olson, D. H. *Atlas of Zeolite Structure Types*, Butterworths, London, **1987**, p. 18.
13. Brückner, A.; Lohse, U.; Mehner, H., *Micropor. Mesopor. Mater.* **1998**, *20*, 207.
14. Park, J. W.; Chon, H., *J. Catal.* **1992**, *133*, 159.
15. Park, S.-E.; Chang, J.-S.; Hwang, Y. K.; Kim, D. S.; Jhung, S. H.; Hwang, J.-S. *Catal. Survey Asia* **2004**, *8*, 91, and references therein.
16. Cundy, C. S. *Collect. Czech. Chem. Commum*. **1998**, *63*, 1699.
17. Park, M.; Komarneni, S. *Micropor. Mesopor. Mater.* **1998**, *20*, 39.
18. Arafat, A.; Jansen, J. C.; Ebaid, A. R.; Bekkum, H. van *Zeolites* **1990**, *13*, 162.
19. Xu, X.; Yang, W.; Liu, J.; Lin, L. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 195.
20. Kang, K.-K.; Park, C.-H.; Ahn, W.-S. *Catal. Lett.* **1999**, *59*, 45.
21. Hwang, Y. K.; Chang, J.-S.; Park, S.- E.; Kim, D. S.; Kwon, Y.-U.; Jhung, S. H.; Hwang, J.-S.; Park, M.-S. Angew. *Chem. Intl. Ed*. **2005**, *44*, 557.
22. Jhung, S. H.; Chang, J.-S.; Hwang, Y. K.; Park, S.-E. *J. Mater. Chem*. **2004**, *14*, 280.
23. Jhung, S. H.; Chang, J.-S.; Hwang, J.S.; Park, S.-E. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2003**, *64*, 33.
24. Jhung, S. H.; Lee, J.-H.; Yoon, J. W.; Hwang, J.-S.; Park, S.-E.; Chang, J.-S. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2005**, *85*, 147.
25. Yoon, J. W.; Jhung, S. H.; Kim, Y. H.; Park, S.-E.; Chang, J.-S. *Bull. Kor. Chem. Soc.* **2005**, *26*, 558.
26. Jhung, S. H.; Chang, J-S.; Hwang, Y. K.; Grenéche, J.-M.; Férey, G.; Cheetham, A. K. *J. Phys. Chem. B*. **2005**, *109*, 845.
27. Jhung, S. H.; Chang, J.-S.; Yoon, J. W.; Grenéche, J.-M.; Férey, G.; Cheetham, A. K. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 5552.
28. Jhung, S. H.; Yoon, J. W.; Hwang, J.-S.; Cheetham, A. K.; Chang, J.-S., G.; *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 4455.
29. Jhung, S. H.; Chang, J.-S., unpublished result.
30. Kuriakose, G.; Nagy, J. B.; Nagaraju, N., *Catal. Commun.* **2005**, *6*, 29.
31. Rajic, N.; Logar, N. Z.; Golobic A.; Kaucic V., *J. Phys. Chem. Solids* **2003**, *64*, 1097.
32. Uguina, M. A.; Serrano, D. P.; Sanz, R.; Fierro, J. L. G.;

López-Granados, M.; Mariscal, R., *Catal. Today* **2000**, *61*, 263.
33. Fraile, J. M.; García, J. I.; Mayoral, J. A.; Vispe E., *Appl. Catal. A* **2003**, *245*, 363.
34. Corma, A.; Domine, M.; Gaona, J. A.; Jordá, J. L.; Navarro, M. T.; Rey, F.; Pérez-Pariente, J.; Tsuji, J.; McCulloch, B.; Nemeth, L. T., *Chem. Commun.* **1998**, 2211.
35. Corma, A.; Esteve, P.; Martínez, A., *J. Catal.* **1996**, *161*, 11.