

Hidroxilación de fenol con catalizadores ZSM-5 modificado con cobre

César Augusto Caro*, Aída Luz Villa**, Consuelo Montes de Correa***
(Recibido el 30 de marzo de 2004. Aceptado el 11 de marzo de 2005)

Resumen

Se sintetizaron varios catalizadores Cu-ZSM-5 con diferentes relaciones Si/Al y Si/Cu. Usando metilamina o hidróxido de sodio como agente mineralizante. Los catalizadores se caracterizaron por DRX, IR, análisis BET, UV-VIS y análisis elemental. El desempeño catalítico de los catalizadores sintetizados se evaluó en la hidroxilación de fenol con H_2O_2 . Se encontró que la relación catecol (CAT)/(hidroquinona (HQ) + p-benzoquinona (PBQ)) aumentó con el contenido de agua, presentó un máximo cuando la relación en peso de agua/fenol fue de 53/1 y se favoreció a altas temperaturas, con el aumento del contenido de aluminio o con la disminución en el contenido de catalizador. El contenido de cobre no fue un factor determinante para la conversión ni para la selectividad en la hidroxilación de fenol. La producción de la p-benzoquinona (PBQ), producto de oxidación de la hidroquinona, fue mínimo cuando se usaron las siguientes condiciones: 80 °C, fenol: 1 mmol, relación molar fenol/ H_2O_2 de 3/1, catalizador: 20 mg, agua: 5 g, tiempo de reacción: 4 h.

----- *Palabras clave:* hidroxilación, fenol, catecol, hidroquinona, Cu-ZSM-5.

Phenol hydroxylation over copper modified ZSM-5 catalysts

Abstract

Several CuZSM-5 catalysts were prepared by hydrothermal synthesis from gels containing different Si/Al and Si/Cu ratios; methylamine or sodium hydroxide were used as mineralizing agents. Catalysts were characterized by DRX, IR, BET, UV-VIS and chemical analysis. Catalysts activity were evaluated in the hydroxylation of phenol with H_2O_2 . The catechol (CAT)/(hydroquinone (HQ) + p-benzoquinone (PBQ)) ratio increased either by increasing H_2O content and reaction temperature, lowering catalyst amount, or decreasing catalyst Si/Al ratio. The production of p-benzoquinone (PBQ), resulting from hydroquinone oxidation, was minimized when reaction conditions were: 80 °C, phenol: 1 mmol, phenol/ H_2O_2 molar ratio: 3/1, catalyst: 20 mg, and water: 5 g, reaction time: 4 h.

----- *Key words:* hydroxylation, phenol, catechol, hydroquinone, Cu-ZSM-5.

* Grupo Catálisis Ambiental. Universidad de Antioquia. Medellín, Colombia. A. A. 1226. ccaro@udea.edu.co.

** Grupo Catálisis Ambiental. Universidad de Antioquia. Medellín, Colombia. A. A. 1226. alvilla@udea.edu.co.

*** Grupo Catálisis Ambiental. Universidad de Antioquia. Medellín, Colombia. A. A. 1226. cmontes@udea.edu.co.

Introducción

Últimamente existe mucho interés en la implementación de tecnologías de producción más limpia, y que además de ser económicamente rentables, hagan uso eficiente y racional de las materias primas y la energía. Por lo tanto, se ha incentivado la búsqueda de alternativas catalíticas que permitan mejor aprovechamiento de los reactivos y la reducción de desechos.

Se ha encontrado que los procesos catalíticos son una excelente opción para la manufactura de productos químicos por métodos limpios. Los catalizadores heterogéneos presentan grandes ventajas con respecto a los catalizadores homogéneos, tales como facilidad de recuperación, menor corrosión, posibilidad de reciclado y operación continua en lecho fijo [1].

Entre las reacciones de oxidación, la hidroxilación de fenol es una de las de mayor interés porque los principales productos, catecol e hidroquinona, se usan ampliamente en la industria química y farmacéutica. El catecol es materia prima en la preparación de productos saborizantes de alimentos y en la producción de la droga anti-Parkinson L-DOPA. La hidroquinona es una materia prima orgánica importante, utilizada especialmente en fotografía, plásticos, agroquímica [2]. Desde el punto de vista ambiental, también es importante desarrollar catalizadores para la oxidación total de fenol. El fenol está presente comúnmente en las corrientes de desecho industriales, especialmente de las industrias química y metalúrgica. Además, es un producto de desecho en la industria del café [3].

La hidroxilación de fenol se ha estudiado ampliamente usando catalizadores homogéneos, tales como: ácidos minerales, iones metálicos simples y complejos. Se han utilizado también catalizadores heterogéneos: óxidos metálicos MoO_3 , CuO/SiO_2 , FeO_3 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , Co_3O_4 , V_2O_5 y TiO_2 . Sin embargo, con estos materiales se obtuvo baja actividad y se formaron productos indeseables [4]. La titanio silicalita (TS-1) sobresale entre los catalizadores para oxidación, dada su alta actividad y estabilidad. Uno de los

primeros procesos comerciales en los que se utiliza TS-1 como catalizador es la hidroxilación de fenol implementado por Enichem [5]. Como consecuencia, se han investigado materiales microporosos y mesoporosos que contienen especies de Ti en su estructura: TS-2, Ti-Beta, Ti-MCM-41, Ti-ZSM-5, Ti-ZSM-48, entre otros. En la síntesis de la TS-1 se debe evitar la formación de TiO_2 , ya que a menudo el catalizador se envenena en las reacciones de oxidación con peróxido de hidrógeno [6]. Se ha encontrado que el cobre es un metal activo en la hidroxilación de fenol, por su capacidad de activar el H_2O_2 y formar radicales libres [4, 6, 7]. En esta contribución se muestran los resultados obtenidos en la hidroxilación de fenol con catalizadores Cu-ZSM-5. Se estudió el efecto de varios parámetros de reacción: naturaleza y cantidad de solvente, temperatura, cantidad de catalizador y relación fenol/ H_2O_2 .

Experimentación

Preparación del catalizador

Se prepararon varios catalizadores CuZSM-5 siguiendo el procedimiento reportado por S. Valange et al. [7]. Se utilizó bromuro de tetrapropilamonio (TPABr, Aldrich 99%) como agente estructurante y metilamina (CH_3NH_2 , Aldrich 40% acuoso) o hidróxido de sodio (NaOH, Carlo Erba 98%) como agentes mineralizantes. Una solución de nitrato de cobre, ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Carlo Erba 99,5%) y nitrato de aluminio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Merck 95%) se adicionó gota a gota a una solución que contenía TPABr, previamente disuelto en H_2O y en el agente mineralizante (CH_3NH_2 o NaOH). Después de agitar la solución por una hora, se adicionó la fuente de silicio muy lentamente ($\text{SiO}_2 \cdot 0,031\text{H}_2\text{O}$) con agitación continua durante una hora. La composición final del gel fue la siguiente: $\text{H}_2\text{O/Si} = 45$; $\text{TPABr/Si} = 0,26$; $\text{NaOH/Si} = 0,27$; $\text{CH}_3\text{NH}_2/\text{Si} = 2,14$; $\text{Si/Al} = 32 - \infty$; $\text{Si/Cu} = 46 - \infty$. La tabla 1 presenta las relaciones Si/Al y Si/Cu utilizadas en el gel de síntesis de los catalizadores preparados.

El gel resultante se calentó a 185°C durante 11 días. El sólido obtenido se recuperó por fil-

Tabla 1 Agente mineralizante y relación Si/Al y Si/Cu utilizados en el gel para la síntesis de los catalizadores

<i>Catalizador</i>	<i>Agente mineralizante</i>	<i>Si/Al</i>	<i>Si/Cu</i>
Cu-Z(A)	CH ₃ NH ₂	120	100
Cu-Z(B)	CH ₃ NH ₂	120	50
Cu-Z(C)	CH ₃ NH ₂	80	150
Cu-Z(D)	CH ₃ NH ₂	36	150
Cu-Z(E)	CH ₃ NH ₂	∞	50
Cu-Z(F)	NaOH	∞	47

tración y se calcinó a 600 °C a una velocidad de 2 °C/min durante cuatro horas [7].

Para confirmar la estructura y la cristalinidad, las muestras de Cu-ZSM-5 se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX) en un equipo Bruker AXS usando radiación Cu-K α a 40 kV y 30 mA, 2 θ entre 0-40°. Para los análisis de espectroscopia infrarroja se utilizó un equipo Mattson FTIR 5000. El área superficial de los materiales se determinó en un equipo ASAP 2010 por el método BET. El contenido de cobre, aluminio y silicio se determinó por absorción atómica. El análisis UV-VIS se realizó en un espectrómetro Perkin Elmer lambda 9 UV/VIS/NIR.

Ensayos catalíticos

Los ensayos catalíticos se realizaron en un balón de fondo redondo de 10 ml con reflujo. El sistema se agitó con una barra magnética recubierta con teflón. La mezcla de reacción se preparó adicionando sucesivamente el solvente, el fenol, el peróxido de hidrógeno y el catalizador. Después de cuatro horas de reacción, los productos se analizaron en un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas, GC/MS, Varian SATURN 2000, equipado con automuestreador e inyector. Se utilizó una columna capilar SPB-50 (0,25 mm ID, 30 m, 0,25 μ m), con un flujo de He de 1 ml/min. El programa de temperatura de la columna fue: 80 °C, 0,7 min; 10 °C/min; 180 °C, 1,3 min; 20 °C/min; 220 °C, 1 min. Las temperaturas del inyector, línea de transferencia, manifold y trampa iónica fueron 260, 250, 40 y 200 °C,

respectivamente. Se utilizó una partición de 20 y el modo de ionización fue de impacto electrónico con un rango de masas entre 40 y 650.

También se usó un cromatógrafo de gases Varian 3400 equipado con un automuestreador, inyector y detector FID. La columna capilar fue la misma utilizada en el GC/MS, SPB-50 (0,25 mm ID, 30 m, 0,25 μ m), con un flujo de He de 1 ml/min, el programa de temperatura de la columna fue: 80 °C, 10 °C/min, 180 °C, 9,67 min. La temperatura del inyector fue 200 °C.

La conversión, ecuación (1), y la selectividad, ecuación (2), se calcularon con base en las concentraciones de las especies detectadas en el GC/MS: fenol, catecol, hidroquinona y p-benzoquinona.

$$\text{Conversión} = \frac{\text{moles productos (CAT+HQ+PBQ)}}{\text{moles finales (CAT+HQ+PBQ+fenol)}} \quad (1)$$

$$\text{Selectividad} = \frac{\text{moles producto de interés (CAT o HQ o PBQ)}}{\text{moles productos (CAT+HQ+PBQ)}} \quad (2)$$

Resultados y discusión

Caracterización de los catalizadores

En la tabla 2 presenta el análisis químico y el análisis BET de los materiales sintetizados. De los análisis químicos se observa que los materiales sintetizados usando metilamina como agente mineralizante presentan un contenido de cobre en los cristales marcadamente más bajo que la

cantidad teórica (tabla 1). Según S. Valange et al. [7], esto se debe a la alta solubilidad y relativa estabilidad que presentan los complejos de cobre-metilamina. Al comparar las tablas 1 y 2, se observa que la cantidad de cobre en el catalizador sintetizado con NaOH como agente mineralizante (Cu-Z(F)) fue mucho más próximo al valor teórico, probablemente debido a la formación de especies $\text{Cu}(\text{OH})_2$ que son poco solubles en el gel de síntesis. No hay una relación marcada entre la cantidad de cobre y aluminio presente en el catalizador y el área superficial, la cual varió entre 296 y 364 m^2/g .

Los análisis DRX (figura 1) de los materiales zeolíticos ZSM-5 sustituidos con cobre, mostraron los picos característicos de la ZSM-5, lo que indica que la zeolita no sufrió ningún cambio estructural con la incorporación de cobre. La alta intensidad de los picos y la ausencia de ruido indican la alta cristalinidad de la zeolita [8]. No se detectó la fase CuO (la tenorita), la cual presenta una intensa línea de difracción entre $2\theta = 35,6$ y 40° .

Los análisis IR (figura 2) exhiben las vibraciones características de la estructura MFI, la banda alrededor de 550 cm^{-1} que se han asignado a la vibración del doble anillo de la estructura MFI y la banda a 800 cm^{-1} [8, 9] corresponde a vibraciones simétricas internas y externas de la estructura (Si-O-Si). La banda alrededor de $1.100\text{-}1.000 \text{ cm}^{-1}$

se atribuye a modos asimétricos internos del enlace Si-O y la banda alrededor de 970 cm^{-1} se ha asignado a vibraciones del estiramiento interno asimétrico de la zeolita, la cual es perturbada por los iones Cu^+ . Dichas especies aparecen posiblemente debido al fuerte poder reductor de la metilamina [10]. La banda alrededor de 920 cm^{-1} se ha atribuido a un efecto similar de iones Cu^{2+} en la vibración de la estructura. Esta última banda no se observa en ninguno de los espectros de los catalizadores sintetizados (figura 2) la falta de resolución puede deberse a que esta banda es muy sensible a las condiciones experimentales tales como el grosor de la pastilla o la abertura del espectrómetro, lo que ocasiona una ampliación del pico dejando esta banda sin resolver. Las bandas a 970 y 925 cm^{-1} están indirectamente relacionada con la presencia de heteroátomos [9, 11].

El análisis UV-Vis (figura 3) mostró bandas típicas en el rango entre $550\text{-}1.100 \text{ nm}$ debido a las transiciones d-d de los complejos Cu (II) [12], esta banda es mucho más pronunciada para el catalizador sintetizado usando NaOH como agente mineralizante (Cu-Z(F)), probablemente debido a la formación de especies CuO en la superficie externa de los cristales de la zeolita. Las bandas entre 200 y 238 nm se han atribuido a complejos formados entre el Cu(I) y el agua, $\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ [13]. Las bandas para el catalizador Cu-Z(F) son las

Tabla 2 Área superficial, relación Si/Al y Si/Cu y contenido de Cu de los catalizadores

Catalizador	Si/Al	Si/Cu	Cu (%)	Área superficial (m^2/g)
Cu-Z(A)	88	84	1,15	364
Cu-Z(B)	88	148	0,59	353
Cu-Z(C)	88	2058	0,05	362
Cu-Z(D)	32	148	0,67	296
Cu-Z(E)	∞	148	0,74	352
Cu-Z(F)	∞	46	1,59	N. d.

N. d.: no determinada.

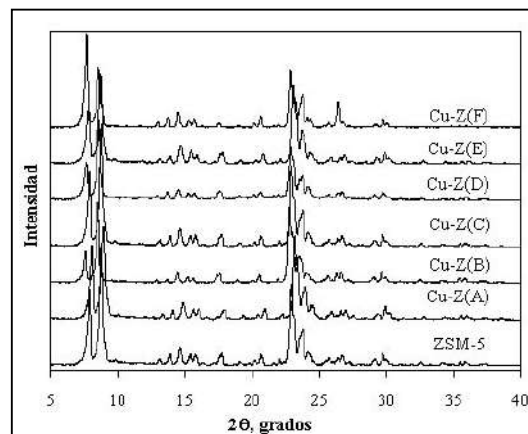


Figura 1 DRX para los catalizadores Cu-ZSM-5 sintetizados

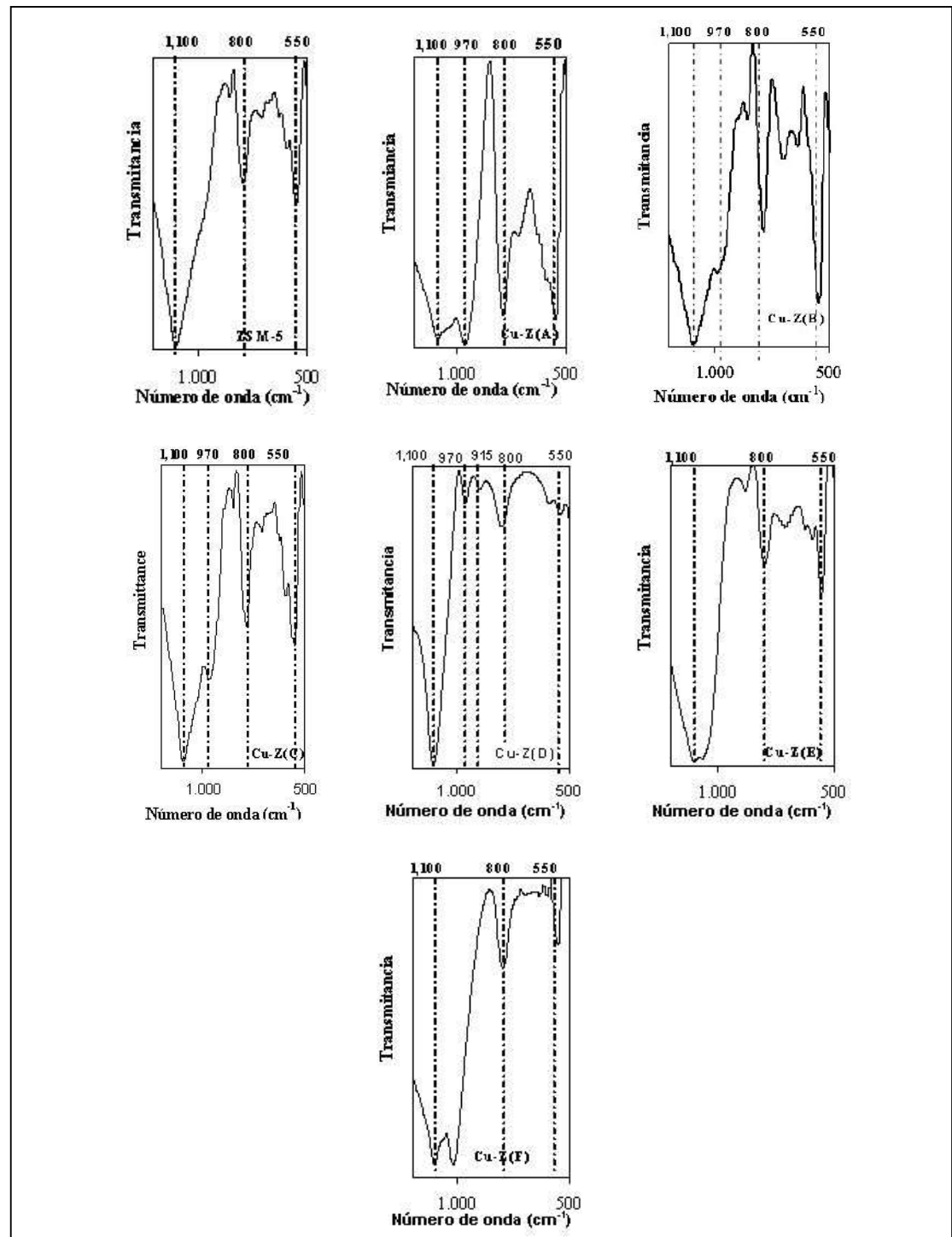


Figura 2 Análisis de IR para los catalizadores Cu-ZSM-5 sintetizados: ZSM-5, Cu-Z(A), Cu-Z(B), Cu-Z(C), Cu-Z(D), Cu-Z(E), Cu-Z(F)

más intensas, puede deberse a que este material contiene la mayor cantidad de cobre.

Hidroxilación de fenol

Efecto del tipo y cantidad de solvente

Para analizar la influencia del solvente en la hidroxilación de fenol se realizaron pruebas con todos los catalizadores sintetizados en diferentes solventes: acetona, acetonitrilo y agua. Se ha reportado que en la hidroxilación de fenol, la naturaleza del solvente afecta la distribución de productos y la conversión. Por ejemplo, con TS-1 los mejores solventes son metanol y acetona, con metanol el principal producto es la hidroquinona, mientras que con acetona predomina la formación de catecol [14].

Cuando se usaron los solventes orgánicos, los catalizadores no fueron activos en la hidroxilación de fenol. El mejor solvente fue el agua, obteniéndose una conversión de fenol de 23,5% con el catalizador Cu-Z(D) cuando se usaron las siguientes condiciones de reacción: fenol: 1 mmol, relación molar fenol/H₂O₂: 3/1, catalizador: 20 mg, agua: 5 g, temperatura: 80 °C y tiempo de reacción:

4 h. La actividad de los sistemas catalíticos en la hidroxilación de fenol con agua como solvente, se ha explicado porque tanto el fenol como el H₂O₂ se disuelven y se aproximan simultáneamente a los centros activos, generando radicales hidroxilos, que son las especies involucradas en la reacción de hidroxilación [15].

Otro factor que afecta la hidroxilación de fenol es la cantidad de solvente [6, 16], en la figura 4 se puede observar la variación de la conversión y de la relación CAT/(HQ + PBQ) con el volumen de agua. La cantidad óptima de solvente fue de 5 ml de agua con la cual se obtuvo la mayor conversión de fenol (23,5%) y una relación de CAT/(HQ + PBQ) igual a 2. Cantidades superiores e inferiores a este valor afectan la conversión significativamente. Un exceso de solvente podría disminuir la concentración de los reactivos en la mezcla de reacción mientras que una cantidad menor no sería suficiente para disolver la mezcla.

Efecto de la temperatura de reacción

La influencia de la temperatura se estudió en el rango 40-80 °C (figura 5). La eficiencia en la conversión del fenol se incrementó al aumentar la temperatura en el rango de trabajo, la temperatura óptima fue 80 °C. Aunque en la figura 5 no se reportan los datos de selectividad hacia la parabenzoquinona (PBQ), ésta decreció con la temperatura. Por ejemplo, para el catalizador Cu-Z(D) a 40 °C la selectividad a PBQ fue de 55%, a 60 °C fue de 5% y a 80 °C fue de 2%.

El contenido de cobre no afectó significativamente la conversión a las diferentes temperaturas de reacción, mientras que al aumentar el contenido de aluminio en el catalizador la conversión se incrementó significativamente al igual que la selectividad para una temperatura de 80 °C. En la figura 5B se observa que la selectividad a catecol se incrementa con la temperatura para cada uno de los catalizadores ensayados. A 40 °C la relación CAT/(HQ + PBQ) se incrementó al aumentar el contenido de cobre, produciéndose solamente catecol y p-benzoquinona.

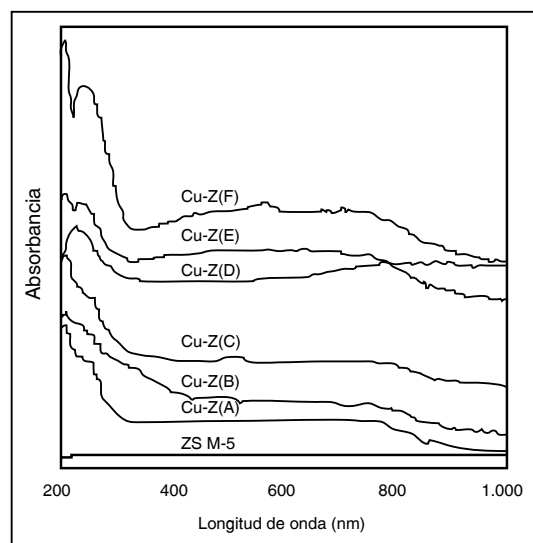


Figura 3 UV-Vis de los materiales Cu-ZSM-5 sintetizados

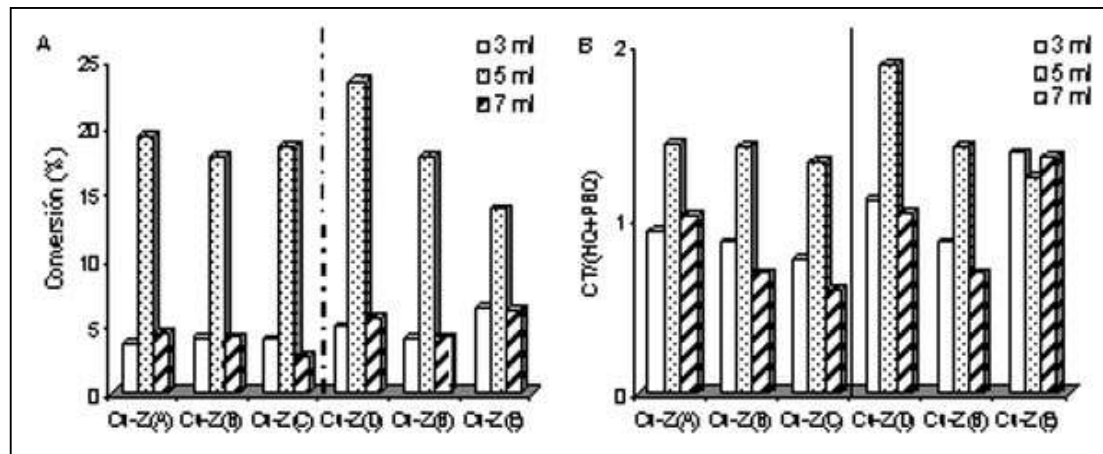


Figura 4 Efecto de la cantidad de solvente en la reacción de hidroxilación de fenol con H_2O_2 . Condiciones de reacción: catalizador: 20 mg, fenol: 1 mmol, solvente: H_2O , fenol/ H_2O_2 : 3:1, 80 °C, 4 h

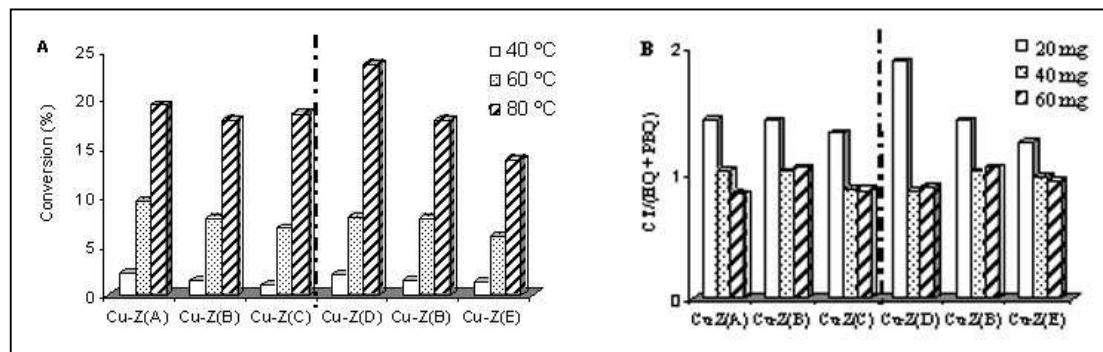


Figura 5 Efecto de la temperatura en la hidroxilación de fenol. Condiciones de reacción: fenol: 1 mmol, catalizador: 20 mg, solvente (H_2O): 5 ml, fenol/ H_2O_2 : 3:1, 4 h

Influencia de la cantidad de catalizador

La hidroxilación de fenol no ocurre en ausencia de catalizador, ni usando ZSM-5, confirmando que la reacción es de naturaleza catalítica y que la actividad se debe al cobre. Para todos los catalizadores (figura 6) se observó que la relación $CAT/(HQ + PBQ)$ disminuyó con la cantidad de catalizador cuando ésta varió de 20 a 40 mg. Adicionalmente, se encontró que la conversión cae drásticamente (75% aproximadamente.) con el aumento en el contenido de catalizador, debido posiblemente a que la velocidad de descomposición del peróxido de hidrógeno aumenta.

Efecto de la relación molar fenol/ H_2O_2

La influencia de la relación fenol/ H_2O_2 en la hidroxilación de fenol con Cu-ZSM-5 se presenta en la figura 7. Con todos los catalizadores se encontró que al aumentar el contenido de agente oxidante, la conversión aumenta pero la eficiencia de la reacción disminuye. La selectividad hacia el catecol no se ve muy afectada con el incremento de la relación fenol/ H_2O_2 . Sólo aumenta la oxidación de la hidroquinona a p-benzoquinona, lo que hace que la relación entre los compuestos orto y para del fenol se mantenga casi constante.

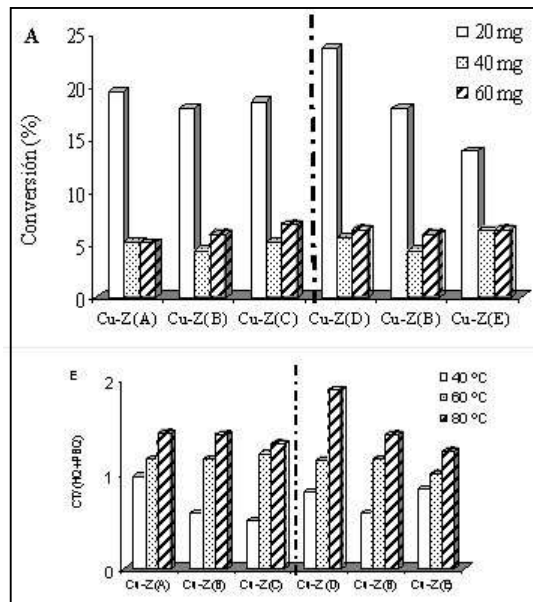


Figura 6 Efecto de la cantidad de catalizador en la hidroxilación de fenol. Condiciones de reacción: fenol: 1 mmol, solvente (H₂O): 5 ml, fenol/H₂O₂: 3:1, 80 °C, 4 h

En la figura 8 se muestra el efecto de la cantidad de agente oxidante entre Cu-Z(D) y Cu-Z(F), catalizadores sintetizados utilizando diferente agente mineralizante, metilamina y Na(OH), respectivamente. Se observa que la conversión obtenida con el material Cu-Z(F) siempre está por encima del material Cu-Z(D), mientras que para las condiciones trabajadas por S. Valange et

al., los catalizadores sintetizados con metilamina mostraron mejor actividad y estabilidad [7].

En la figura 9 se muestra el efecto de la temperatura para Cu-Z(D) y Cu-Z(F). El comportamiento observado para ambos catalizadores es el mismo, la mejor temperatura es 80 °C, pero la mayor conversión la alcanza el catalizador Cu-Z(F). A 90 °C la conversión cae debido posiblemente a la rápida descomposición del peróxido de hidrógeno.

Conclusiones

Los catalizadores Cu-ZSM-5 sintetizados son activos en la hidroxilación de fenol usando agua como solvente. Los principales productos de reacción fueron catecol e hidroquinona. En algunos casos se observó p-benzoquinona.

La producción de compuestos ortosustituídos del fenol se favorece con: el contenido de agua, hasta una relación en peso agua/fenol de 53/1; la disminución de la cantidad de catalizador, aumento en el contenido de aluminio y a altas temperaturas.

El contenido de cobre no mostró ser un factor determinante ni para la conversión ni para la selectividad en la hidroxilación de fenol.

Con los catalizadores Cu-ZSM-5 estudiados se encontró que las mejores condiciones para la hidroxilación de fenol son: fenol 1 mmol, solvente

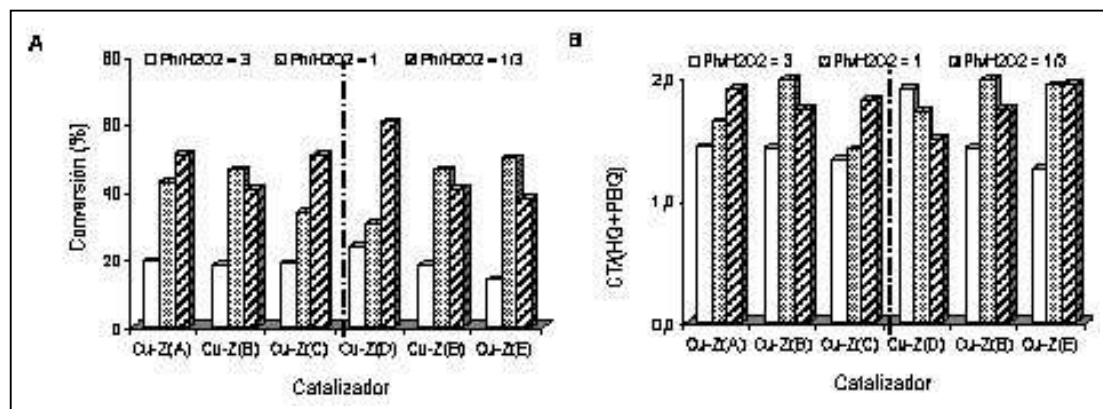


Figura 7 Efecto de la cantidad de agente oxidante, H₂O₂ en la hidroxilación de fenol. Condiciones de reacción: fenol: 1 mmol, solvente (H₂O): 5 ml, catalizador: 20 mg, 80 °C, 4 h

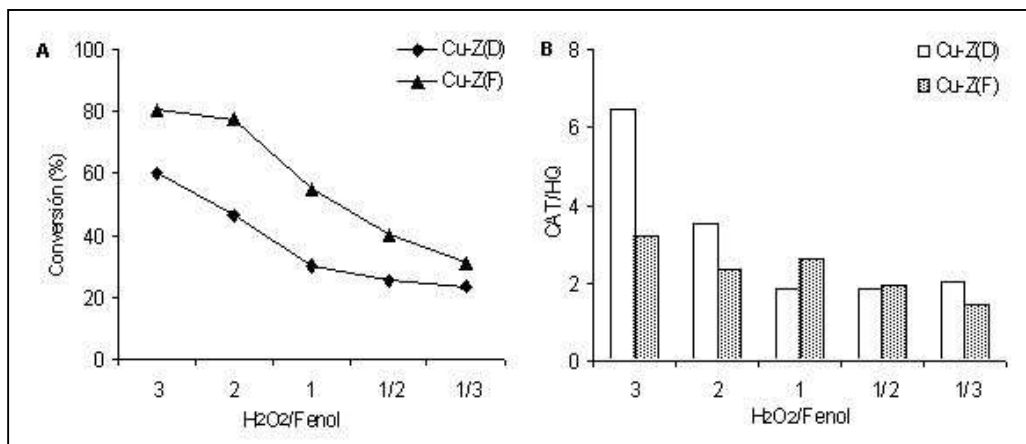


Figura 8 Efecto de la cantidad de agente oxidante para los catalizadores Cu-Z(D) y Cu-Z(F). Condiciones de reacción: fenol: 1 mmol, solvente (H₂O): 5 g, catalizador: 20 mg, 80 °C, 4 h

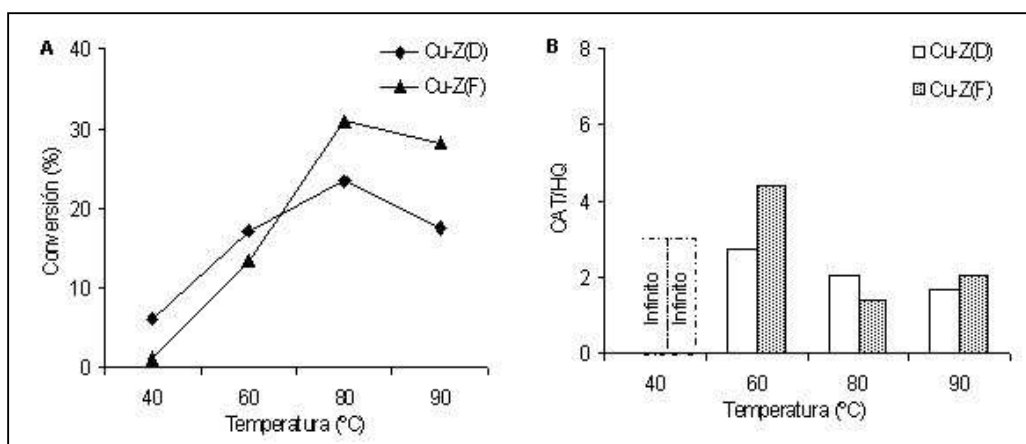


Figura 9 Efecto de la temperatura para los catalizadores Cu-Z(D) y Cu-Z(F). Condiciones de reacción: fenol: 1 mmol, H₂O₂/fenol: 1/3, solvente (H₂O): 5 ml, catalizador: 20 mg, 4 h

(H₂O): 5 ml, fenol/H₂O₂: 3:1, 80 °C, 4 h. Con estas condiciones se minimizó la producción de p-benzoquinona y se favoreció la producción de catecol y la conversión del fenol estuvo más cerca de la teórica.

Agradecimientos

Los autores agradecen a Colciencias-BID y la Universidad de Antioquia por el soporte financiero a este trabajo, mediante el proyecto 1115-05-11097.

Referencias

- Sheldon, R. et al. "Heterogeneous catalytic oxidations in the manufacture of fine chemicals". *Catalysis Today*. Vol. 19. 1999. pp. 215-246.
- Tendulkar, S. B. et al. "Hydroxylation of phenol to dihydroxybenzenes: development of artificial neural-network-based process identification and model predictive control strategies for a pilot plant scale reactor". *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 37. 1999. p. 2081.
- Araña, J. et al. "Highly concentrated phenolic wastewater by the photo-fenton reaction, mechanism study by FTIR-ATR". *Chemosphere*. Vol. 44. 2001. pp. 1017-1023.

4. Sun, Jianmin et al. "A novel catalyst of Cu-Bi-V-O complex in phenol hydroxylation with hydrogen peroxide". *Journal of Catalysis*. Vol. 193. 2000. pp. 199-206.
5. Notari, B. "Synthesis and catalytic properties of titanium containing zeolites". *Innovation in Zeolite Materials Science: Proceedings of an international symposium*. Elsevier science publisher B.V. 1987. pp. 413-425.
6. Xiao, Feng-Shou et al. "Synthesis and structure of copper hydroxyphosphate and its high catalytic activity in hydroxylation of phenol by H₂O₂". *Journal of Catalysis*. Vol. 199. 2001. pp. 273-281.
7. Valange, S. et al. "Synthesis of copper bearing MFI zeolites and their activity in wet peroxide oxidation of phenol". *Microporous and Mesoporous Materials*. Vol. 30. 1999. pp. 177-185.
8. Huu, N. et al. "Characterization and activity of Fe-ZSM-5 catalysts for the total oxidation of phenol in aqueous solutions". *Applied Catalysis B: Environmental*. Vol. 34. 2001. pp. 267-275.
9. Lei, G. D. et al. "Identification of Copper (II) and Copper (I) and their interconversion in Cu/ZSM-5 De-NOx catalysts". *Applied Catalysis B: Environmental*. Vol. 5. 1995. pp. 245-256.
10. Gabelica, Z. and S. Valange. "Synthesis of MFI metallosilicate zeolites using metallic amino complexes as mineralizing agents: an overview". *Microporous and Mesoporous Materials*. Vol. 30. 1999. pp. 57-66.
11. Fu, Zaihui et al. "Highly effective Cu-HMS catalyst for hydroxylation of phenol". *Catalysis Letters*. Vol. 66. 2000. pp. 105-108.
12. Valange, S. et al. "Direct synthesis of Cu(II) methylamino complexes as mineralizing and reducing agents". *Studies in surface and catalysis. 135. Zeolites and mesoporous materials at the dawn of 21st century*. 2001.
13. Spoto, G et al. "Cu (I) -ZSM-5 zeolites prepared by reaction of H-ZSM-5 with gaseous CuCl: Spectroscopic characterization and reactivity towards carbon monoxide and nitric oxide". *Applied Catalysis B*. Vol. 3. 1994. pp. 151-172.
14. Wilkenhöner, Uwe et al. "Influence of pore and crystal size of crystalline titanosilicates on phenol hydroxylation in different solvents". *Journal of Catalysis*. Vol. 203. 2001. pp. 201-212.
15. Dubey, A. et al. "Catalytic hydroxylation of phenol over ternary hydrotalcites containing Cu, Ni and Al". *Journal of Catalysis A: Chemical*. Vol. 181. 2002. pp. 151-160.
16. Maurya, M. et al. "Oxovanadium (IV) schiff base complexes encapsulated in zeolite-Y as catalyst for the liquid-phase hydroxylation of phenol". *Catalysis Letters*. Vol. 86. 2002. pp. 97-105.