



Revista Mexicana de Ingeniería Química

ISSN: 1665-2738

amidiq@xanum.uam.mx

Universidad Autónoma Metropolitana Unidad
Iztapalapa
México

Medina Valtierra, J.; Ramírez Ortiz, J.; Bosch, P.; Reyes, J. A. de los
Oxidación de ciclohexano sobre películas de CuO depositado químicamente en fibra de vidrio
Revista Mexicana de Ingeniería Química, vol. 2, núm. 1, 2003, pp. 21-28
Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa
Distrito Federal, México

Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=62020104>

- Cómo citar el artículo
- Número completo
- Más información del artículo
- Página de la revista en redalyc.org

redalyc.org

Sistema de Información Científica
Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal
Proyecto académico sin fines de lucro, desarrollado bajo la iniciativa de acceso abierto

OXIDACION DE CICLOHEXANO SOBRE PELICULAS DE CuO DEPOSITADO QUIMICAMENTE EN FIBRA DE VIDRIO

CYCLOHEXANE OXIDATION OVER CuO THIN FILMS CHEMICALLY DEPOSITED ON FIBERGLASS

J. Medina-Valtierra ^{1,2*}, J. Ramírez-Ortiz ³, P. Bosch ⁴ y J. A. de los Reyes ⁴

¹ Centro de Investigaciones en Optica A.C., Unidad Aguascalientes. Constitución No. 607, Reserva Loma Bonita, Aguascalientes, 20200, Ags.

² Depto. de Ingeniería Química, I. Tecnológico de Aguascalientes, 20256 Ags.

³ Unidad Académica de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Zacatecas, Guadalupe 98600, Zac.

⁴ Depto. de Ingeniería Química, Universidad Autónoma Metropolitana-I, México 09340, D.F.

Resumen

Se preparó una película de CuO sobre fibra de vidrio por deposición química en fase líquida y probada catalíticamente en la oxidación del ciclohexano. La fibra catalítica obtenida dio una alta actividad en esta reacción aún a bajas temperaturas. Como comparación, se probó un catalizador CuO/silica con el mismo contenido de cobre y a las mismas condiciones de reacción. Los catalizadores dieron diferentes actividades y selectividades ya que mientras la fibra catalítica es más activa y selectiva a la producción de ciclohexanol, el sistema CuO/SiO₂ es muy selectivo al ácido adipico. A la temperatura de referencia de 300°C, ambos catalizadores son muy estables y el sistema CuO/fibra de vidrio se desactivó levemente en las primeras 4 horas de reacción.

Palabras clave: deposición, fibra de vidrio, película de CuO, caracterización, oxidación de ciclohexano.

Abstract

CuO thin films over fiberglass were prepared by chemical deposition and tested for cyclohexane oxidation. The catalytic fiber exhibited high activity for this process at low temperatures. The CuO/SiO₂ catalyst with the same CuO content was less active than the CuO/fiberglass system under the same conditions examined. However these catalysts gave a different product distribution at all temperatures. The effects of time-on-stream as well as reaction temperature upon the catalytic activity and selectivity of cyclohexane oxidation were investigated. Among the selected temperatures, the best one corresponds to 300°C. At this temperature, the steady-state catalytic performance of the CuO/fiberglass system was recorded with only a slightly deactivation after 4 h time-on stream in the present study.

Key Words: chemical deposition, fiberglass, CuO films, characterization study, cyclohexane oxidation.

1. Introducción

Los soportes catalíticos son ampliamente usados en la preparación de catalizadores con el fin de mejorar las propiedades de éstos (Larsen y Chorkendorff, 1999). Los soportes son muy variados ya que pueden ser de diferente forma como; polvo, gránulos, pastillas e inclusive fibras (Klvana y col., 1999) y placas (Pranevicius y col., 2000). La fibra de vidrio presenta ventajas por barata, flexible y estable químicamente, además de funcionar como un filtro físico.

La oxidación de ciclohexano sobre varios catalizadores ha sido sujeto de estudio y revisiones durante muchos años. Algunas de las primeras investigaciones condujeron principalmente a obtener el mecanismo de la oxidación de ciclohexano a ácido adipico dentro de un proceso homogéneo. La mayoría de los procesos industriales para la producción de ciclohexanona, ciclohexanol o ácido adipico usan ácidos orgánicos o inorgánicos y otros reactivos caros y tóxicos (Muller y col., 2000). La oxidación de

*Autor para correspondencia: E-mail: mvaltierra@yahoo.com
Tel.(449) 9760944 Fax: (449) 9760946

ciclohexano a ácido adípico involucra un mecanismo de reacción en dos etapas.

En la primera, el ciclohexano es convertido a ciclohexanona y ciclohexanol usando un catalizador soluble a bajas temperaturas (Pires y col., 2000). En este caso, una baja conversión de ciclohexano es requerida para obtener un alto rendimiento de ambos productos (Schindler y col., 1998). En la segunda etapa, la mezcla de ciclohexanona y ciclohexanol es oxidada a ácido adípico bajo un proceso en fase líquida a bajas temperaturas.

No obstante, los procesos para la producción de ácido adípico han recibido especial atención para hacerlos benignos al medio ambiente (Sato y col., 1998). Estos procesos de oxidación de múltiples etapas a través de solventes orgánicos y ácidos libres tienden a reemplazar los procesos viejos que utilizan oxidación vía ácido nítrico, con ventajas en términos de un menor daño al medio ambiente (Reed y Hutchison, 2000).

Una importante ventaja de este proceso es por un lado, desarrollar un proceso de oxidación en fase gaseosa para reducir problemas de corrosión y facilitar la recuperación del catalizador lo que minimiza el costo del catalizador. Por otro lado, una ventaja especial de la oxidación heterogénea es la pureza de los reactivos y productos en la salida del reactor de lecho fijo.

Se ha comprobado que los óxidos de cobre son especies catalíticas efectivas para una gama de procesos de oxidación, e. g. CuO/ZrO_2 para la oxidación de CO (Zhou y col., 1999), $\text{Cu-Cu}_2\text{O/ZnO}$ para la oxidación de metanol (Ling y Wang, 1996), CuO/ZSM-48 para la oxidación acuosa de 2-clorofenol (Harikumar y Rao, 1997), $\text{Cu(II)/heteropoli-aniones}$ en la oxidación de ciclohexeno (Kim y col., 1997), y la oxidación de ciclohexano sobre $\text{Cu(I)-Cu(II)-Fe(III)/SiO}_2$ (Schuchardt y col., 1995).

Las técnicas de deposición química gaseosa o líquida están ampliamente reconocidas en el desarrollo de

semiconductores y otros campos de investigación porque producen películas delgadas con una alta uniformidad en la composición química (Derre y col., 1994). Otra relevante ventaja de estas técnicas se basa en la posibilidad de cubrir cualquier geometría con un depósito de nanopartículas cristalinas (Kim y col., 1997). Además, las nanopartículas de óxidos metálicos producidas por estos procesos, parecen tener una gran relevancia como catalizadores en la oxidación de compuestos orgánicos (Chu y col., 1998; Okumura y col., 1998).

En este trabajo, preparamos un material catalítico nuevo y barato para la oxidación parcial de ciclohexano. Este se compone de una película de Cu_2O químicamente depositada sobre fibra de vidrio. De varios métodos existentes, se hizo una deposición química en fase líquida de la especie Cu_2O para después pasar a CuO por calcinación (Nair y col., 1999). El proceso de oxidación de ciclohexano, donde este catalizador fue probado, ha sido estudiado por varios grupos de investigación y han establecido que usando oxígeno molecular, una mezcla de ciclohexanona, ciclohexanol y ácido adípico se puede producir directamente (Kulkarni y col., 1996; Concepción y col., 1996). Aquí, la oxidación parcial de ciclohexano sobre un sistema catalítico a temperaturas por debajo de 400°C fue examinada. Los efectos del tiempo y la temperatura de reacción sobre la actividad y selectividad catalítica fueron estudiados. En este estudio también llevamos a cabo la oxidación de ciclohexano usando un catalizador de CuO/SiO_2 sintetizado y se encontró que a bajas temperaturas da una alta producción al ácido adípico.

2. Metodología experimental

El método de deposición química (conocido como Electroless) usado en este trabajo consiste básicamente en formar una película de iones OH sobre la fibra de vidrio

al sumergir ésta en una solución caliente de NaOH en un cierto tiempo. Como segundo paso, se sumerge por un corto tiempo, la fibra en una solución de iones Cu^{2+} en equilibrio con iones negativos de una sal inorgánica. La solución transparente consiste en una mezcla de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 1M y $\text{CuSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$. El grosor de la película de Cu_2O depende tanto del tiempo de la inmersión como del número de inmersiones. Después de la deposición y de un secado adecuado, la fibra con el depósito se oxidó durante 3 horas a 375°C para obtener únicamente un depósito homogéneo de CuO .

Otro catalizador fue preparado por el método de mojado incipiente. 1.0 g. de sílica gel (Baker, malla 100-200, $390\text{ m}^2/\text{g.}$) se mojaron con 0.5 ml de una solución de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ a temperatura ambiente. El sólido obtenido es secado a 120°C durante 24 horas y calcinado a 450°C en mufla por 6 horas. El catalizador obtenido cambió de azul claro a café oscuro después de la calcinación. El contenido de cobre en este catalizador fue calculado de las cantidades usadas y resultó ser 0.5% en peso.

Las películas de óxidos en la fibra de vidrio fueron examinadas mediante técnicas espectroscópicas: La difracción de rayos X (XRD) se realizó con un equipo Rigaku 2000 usando la radiación $\text{K}\alpha$ del cobre. El tamaño de cristalito en la dirección $[h\ k\ l]$ se obtuvo del ancho del pico correspondiente a la principal reflexión con la ecuación de Debye-Scherrer. Las reflexiones fueron determinadas comparando las intensidades relativas resultantes con las reportadas en la biblioteca de datos JCPDS del "International Centre for Diffraction Data". Un microscopio de barrido (SEM) modelo JEOL 1100 fue usado para observar la morfología superficial de las películas. Se usó un microscopio de fuerza atómica (AFM) modelo Nanoscope III para observar las partículas nanométricas que conforman la película de cada fase cristalina. Se usó un espectrofotómetro Macbeth-7000 para obtener los espectros de reflectancia

principalmente en rango del visible con el fin de definir la coloración de cada película, parámetros de color y grosor de la película. El sistema Film Tek 3000 SCI fue acoplado al espectrofotómetro para medir el espesor de película. El contenido de cobre en las fibras se determinó con un espectrómetro de Absorción Atómica y el área superficial se calculó de los datos de adsorción del N_2 mediante un equipo Accusorb 2100-E.

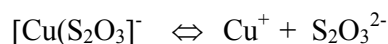
La evaluación catalítica de las fibras con CuO (0.25 g) se realizó en un reactor de lecho fijo. Después de un pretratamiento, se hace pasar la mezcla oxígeno-ciclohexano, que es arrastrado desde un saturador con N_2 . A la salida del reactor se condensan los productos y reactivo en un condensador a 0°C , donde se toman pequeñas muestras y se inyectan a un cromatógrafo SRI modelo 910 con detector FID y columna de SE-30 al 20% sobre Carbowax. Además del estudio de la estabilidad catalítica respecto al tiempo de reacción, se realizó un barrido de temperatura para probar la actividad de la fibra con CuO y comparar los resultados con los obtenidos con el catalizador CuO/SiO_2 . Los principales productos detectados fueron ciclohexanona, ciclohexanol y ácido adipico además de ciclohexenonas, ciclohexenoles y hexenos.

Cuando una porción de los productos líquidos se llevó a sequedad, se formó una capa de residuos cristalinos que se disolvieron con etanol. Esta muestra se analizó con un espectrómetro Raman usando un láser de He-Ne con una excitación de 632.8 nm. La muestra dió un espectro compuesto del cual una vez que se restó el que correspondió al etanol, quedó aquel que define al ácido adipico, confirmando su presencia en los productos.

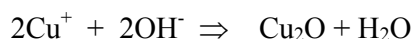
3. Resultados y discusión

3.1 Deposición de la película de Cu_2O

En la solución transparente, los iones Cu(I) son formados por una disociación en equilibrio:



Esos iones reaccionan con los iones OH^- presentes en la superficie del vidrio y se adhieren al sustrato para formar Cu_2O según la siguiente reacción:



Lo anterior es un proceso completo de adsorción-reacción que forma capas de Cu_2O . El ciclo puede consistir en una sola inmersión o puede repetirse varias veces para incrementar el grosor de la película. Con una sola inmersión se obtuvo una película muy delgada de 80 nm. Con dos inmersiones la película resultó ser de 97 nm, grosor insuficiente para detectar la presencia de cristalitas por DRX.

Para obtener una fibra catalítica con una película de Cu_2O con un grosor adecuado, la fibra se sumergió tres veces en la solución de iones Cu^{2+} por 20 segundos cada vez, dando una fibra de un color amarillo tornasol con un grosor de 110 nm, que es el catalizador A.

3.2 Caracterización de los catalizadores

El difractograma de la película de Cu_2O sobre la fibra de vidrio (Fig. 1), muestra dos picos 2θ bien definidos en 36.4° y 42.3° que corresponden a la muestra cristalina en las direcciones $[111]$ y $[200]$. Tales datos muestran que la película depositada a esas condiciones está compuesta de cuprita, Cu_2O , con una estructura cúbica predominante de acuerdo a la tarjeta JCPDS-5-0667.

La Fig. 2 muestra los espectros de reflectancia y transmitancia de la película de Cu_2O depositada sobre la fibra de vidrio. La forma de las curvas indica que la película depositada es suave y homogénea. La banda de reflectancia alrededor de 500 nm y la de transmitancia más allá de 600 nm son características de la fase Cu_2O (Nair y col., 1999).

La suma de la reflectancia y transmitancia es menor al 100% a todas las longitudes de onda debido posiblemente a la pérdida de radiación por esparramiento en la superficie.

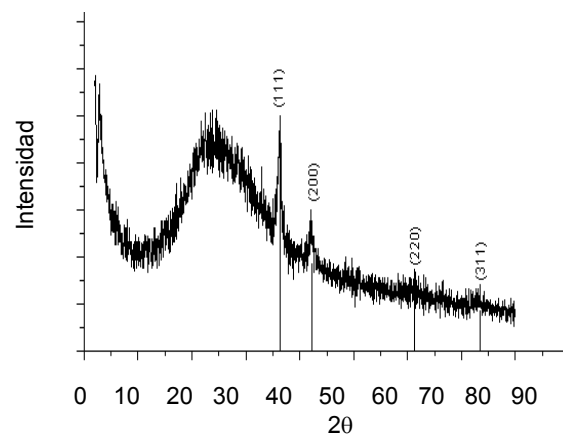


Fig. 1. Patrones de XRD de la película de Cu_2O depositada sobre la fibra de vidrio

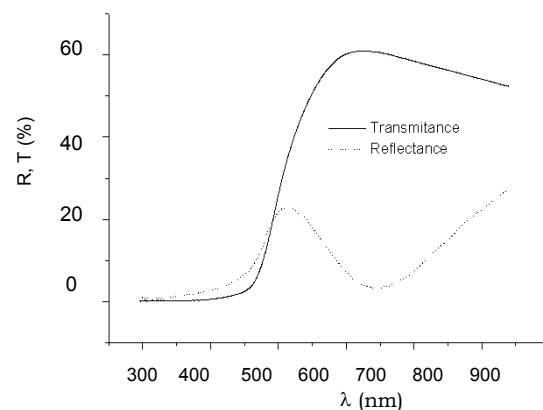


Fig. 2. Transmitancia óptica ($T\%$) y reflectancia difusa ($R\%$) de la película de Cu_2O depositada opaca debido al revestimiento del óxido de cobre que ahora presenta.

La Fig. 3 muestra los patrones DRX de la película de Cu_2O calcinada a 375°C en flujo de O_2 y de la fibra original. Para la muestra calcinada, el difractograma muestra dos picos anchos que corresponden a las reflexiones $[\bar{1}11]$ y $[111]$ ($2\theta = 35.6^\circ$ and $2\theta = 38.7^\circ$) de la estructura monoclinica llamada tenorita y que es la fase CuO (Tarjeta JCPDS

5-0661). Una presencia débil de Cu_2O fue detectada en este mismo difractograma ya que la reflexión 200 reflection se mantiene a pesar de que la fibra fue calcinada a 375°C .

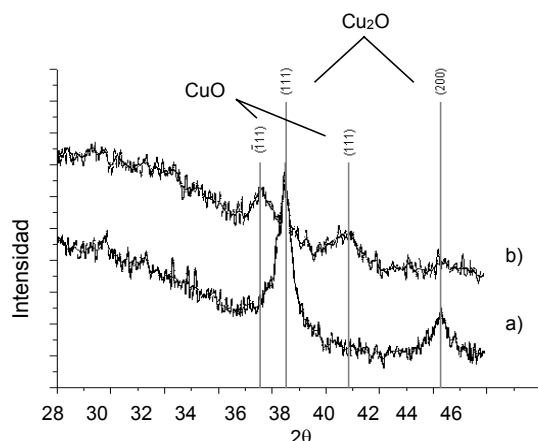


Fig. 3. Patrones XRD de la muestra con Cu_2O depositado (a), y de la muestra calcinada a CuO (b).

El área superficial calculada para la fibra original fue de $0.2 \text{ m}^2/\text{gr}$ y para la fibra con depósito (catalizador A) estuvo muy cercana a $1 \text{ m}^2/\text{gr}$. Sin embargo, estos valores son aproximados al área superficial de fibras de aluminosilicatos con diámetros menores (Concepción y col., 1996).

La Figura siguiente es una micrografía SEM de una parte de la fibra impregnada con el depósito de Cu_2O , donde se nota que la película formada es homogénea.

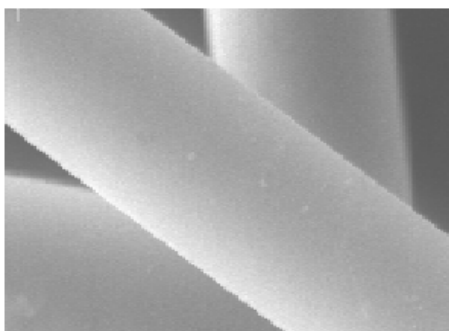


Fig. 4. Una micrografía SEM de la fibra de vidrio con una película de CuO .

Añadiendo, la fibra más cercana no deja ver las fibras que están colocadas atrás de aquella, por ser opaca debido al revestimiento del óxido de cobre que ahora presenta.

Un típico ejemplo de la topografía de la película de Cu_2O sobre la fibra es ilustrado en la Fig. 5. De esta micrografía se puede notar que la superficie de la fase Cu_2O crecida en la fibra de vidrio, es poco rugosa pero irregular. El tamaño de las partículas cristalinas en la superficie estuvo entre 0.2 y $0.3 \text{ }\mu\text{m}$. La forma de los aglomerados es semejante a bloques piramidales o bien como cubos inclinados, presentando una orientación $[111]$.

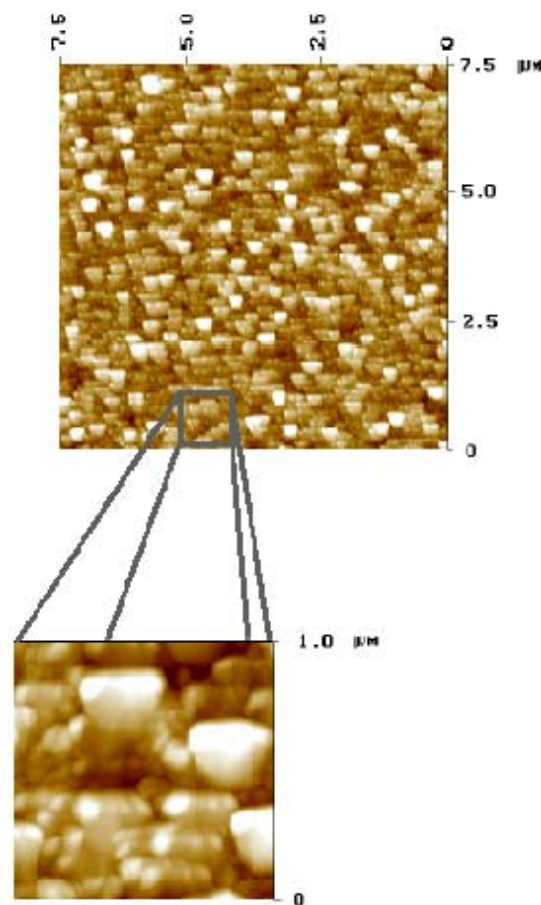


Fig. 5. Imagen AFM de la película de Cu_2O químicamente depositado en la fibra de vidrio.

Después de disolver la película de Cu_2O depositada en la fibra de vidrio, el contenido de cobre en el catalizador A fue determinado por Absorción Atómica y resultó ser de 0.5% en peso. Este valor se tomó como base en la preparación del catalizador B que es el sistema CuO/SiO_2 . Este catalizador dió un área superficial muy similar a la que presentó la sílica de partida, $385 \text{ m}^2/\text{g}$.

3.3 Actividad catalítica

La Tabla 1 proporciona los datos de conversión del ciclohexano así como de la selectividad obtenida con la fibra catalítica a diferentes temperaturas. Todos los valores fueron obtenidos entre 240 y 360 min. Las condiciones usadas son: Velocidad espacial (g. ciclohexano /h. – g. cat); 2.9 hr^{-1} , flujo de N_2 ; 8 ml/min, cantidad de catalizador; 0.25 gr, flujo total; 38 ml/min. Los resultados llevan a la conclusión preliminar que la reactividad de este catalizador en la oxidación del ciclohexano cambia drásticamente con la temperatura. Los resultados a 300°C indican claramente que el reactivo fue oxidado preferentemente a ciclohexanol mientras que los hexenos y hexadienos permanecen a un nivel bajo. El ácido adípico, materia prima para la producción de nylon-66, presentó un buen rendimiento.

A mayores temperaturas, la distribución de productos cambia notablemente. La formación de anillos insaturados como ciclohexenonas y otros llegan a ser muy importante mientras que el rendimiento a ciclohexanol bajó acusadamente.

En otra serie de experimentos y con efectos de comparación, la oxidación del ciclohexano se realizó en presencia de O_2 sobre el catalizador B (CuO/SiO_2). Todos los valores fueron obtenidos entre 300 y 390 min. Cuando la reacción se lleva a cabo a las mismas condiciones, lo más sobresaliente fue

una alta selectividad al ácido adípico a bajas temperaturas.

Tabla 2. Actividad del sistema CuO/SiO_2 en la oxidación del ciclohexano.

	Temperatura			
	250°C	300°C	350°C	375°C
<i>Conversión del CH, %;</i>				
	16.24	20.23	33.82	36.75
<i>Selectividad, % mol;</i>				
CHE	6.88	7.71	12.55	23.75
HEX	9.48	5.31	19.50	22.47
HXD	15.21	14.62	10.08	14.28
CHEN	12.31	10.63	6.15	5.13
CHEL	1.49	0.79	1.71	1.44
CHAN	20.69	7.71	14.14	3.53
CHAL	19.29	5.58	6.50	6.74
AcAd	14.63	47.60	29.30	22.60

Condiciones de reacción: Velocidad espacial (ciclohexano alimentado $\text{g h}^{-1} / \text{g}_{\text{cat}}$) = 2.9 h^{-1} ; Flujo de N_2 = 8 ml/min; cantidad de catalizador = 0.25 g; alimentación total = 38 ml min^{-1} ; t_r = 240 - 360 min.

La conversión del ciclohexano sobre el sistema CuO/SiO_2 , también se incrementa con la temperatura, pero a altas temperaturas el ciclohexano se rompe dando un alto rendimiento a hexenos y hexadienos. Lo anterior puede ser atribuido a la presencia de sitios ácidos en la sílica. El ciclohexanol y la ciclohexanona fueron obtenidos en bajos rendimiento pero en contraste, el ácido adípico, que es una consecuencia del rompimiento del anillo ya oxigenado, se mantuvo en niveles aceptables.

Conclusiones

El CuO depositado como película sobre fibra de vidrio fue un catalizador activo para la oxidación parcial del ciclohexano esto a temperaturas que son bajas. La actividad y consecuentemente la selectividad resultaron ser dependientes de la temperatura de reacción. A bajas temperaturas y por lo tanto a un bajo nivel de conversión, el ciclohexano da buenos rendimientos de ciclohexanol y

una producción aceptable de ácido adípico. A mayores temperaturas, dio ciclohexanona, ciclohexenonas y ciclohexenoles estos como principales productos y ciclohexanol como un producto menor. El CuO impregnado en SiO₂ fue un catalizador sorprendentemente selectivo al ácido adípico aunque la actividad fue un poco menor respecto al catalizador A. Sin embargo a altas temperaturas el rompimiento del anillo del ciclohexano fue muy importante dando como resultado una alta producción a hexenos y hexadienos como consecuencia de los sitios ácidos presentes en la sílice.

Agradecimientos

Los autores agradecen el trabajo técnico realizado por Maribel Montoya y Leo Alvarado.

Referencias

- Chu, H. P., Lei, L., Hu, X. y Yue, P. L. (1998). Metallo-organic chemical vapor deposition (MOCVD) for the development of heterogeneous catalysts. *Energy & Fuels* 12, 1108-1114.
- Concepción, P., Corma, A., López, J.M. y Pérez, J. (1996). Selective oxidation of hydrocarbons on V- and/or Co-containing aluminophosphate (MeAPO-5) using molecular oxygen. *Applied Catalysis A: General* 143, 17-28.
- Derre, A., Filipozzi, L., Bouyer, F. y Marchand, A. (1994). Parametric study of the chemical vapour deposition of carbon-boron-nitrogen compounds. *Journal of Materials Science* 29, 1589-1593.
- Harikumar, K. R. y Rao, C.N.R. (1997). Oxidation of methanol on the surfaces of model Cu/ZnO catalysts containing Cu¹⁺ and Cu⁰ species. *Catalysis Letters* 47, 265-271.
- Kim, D., Kim, T. Y., Chung, I., Chung, C. W. y Lee, J.S. (1997). Effects of substrate modification on the growth and characteristics of MOCVD PZT. *Integral Ferroelectrics* 17, 67-73.
- Kim, Y., Kim, H., Lee, J., Sim, K., Han, Y. y Paik, H. (1997). A modified Wacker catalysis using heteropolyacid: Interaction of heteropolyanion with Cu(II) in cyclohexene oxidation. *Applied Catalysis A: General*, 155, 15-26.
- Klvana, D., Kirchnerová, J., Chaouki, J. Delval, J. y Yaici, W. (1999). Fiber-supported perovskites for catalytic combustion of natural gas. *Catalysis Today* 47, 115-121.
- Kulkarni, S., Alurkar, M. y Kumar, A. (1996). Polymer support with Schiff base functional group with cobaltous palmitate as oxidation catalyst for cyclohexane. *Applied Catalysis A: General* 142, 243-254.
- Larsen, J.H. y Corkendorff, I. (1999). From fundamentals studies of reactivity on single crystals to the design of catalysts. *Surface Science Reports* 35 (5-8), 163-222.
- Lin, K. S. y Wang, H. P. (1999). Shape selectivity of trace by-products for supercritical water oxidation of 2-chlorophenol effected by CuO/ZSM-48. *Applied Catalysis B: Environmental* 22, 261-267.
- Muller, C. A., Schneider, M., Mallat, T. y Baiker, A. (2000). Amine-modified titania-silica hybrid gels as epoxidation catalysts. *Applied Catalysis. A: General* 201, 253-261.
- Nair, M.T.S., Guerrero, L., Arenas, O.L. y Nair, P.K. (1999). Chemically deposited copper oxide thin films: Structural, optical and electrical characteristics. *Applied Surface Science* 150, 143-151.

- Okumura, M., Nakamura, S., Tsubota, S., Nakamura, T., Azuma, M. y Haruta, M. (1998). Chemical vapor deposition of gold on Al_2O_3 , SiO_2 , and TiO_2 : The oxidation of CO and of H_2 . *Catalysis Letters* 51, 53-57.
- Pires, E. L., Magalhaes, J. C. y Schuchardt, U. (2000). Effects of oxidation and solvent on the liquid-phase cyclohexane oxidation catalyzed by Ce-exchanged zeolite Y. *Applied Catalysis A: General* 203, 231-237.
- Pranevicius, L., Pranevicius, L.L., Valatkevicius, P. y Valincius, V. (2000). Plasma spray deposition of Al- Al_2O_3 coatings doped with metal oxides: Catalytic applications. *Surface Science and Coating Technology* 123, 122-128.
- Reed, S. M. y Hutchison, J. E. (2000). Green chemistry in the organic teaching laboratory: An environmentally benign synthesis of adipic acid. *Journal of Chemical Education* 77, 1627-1629.
- Sato, K., Aoki, M. y Noyori, R. (1998). A "green" route to adipic acid: direct oxidation of cyclohexenes with 30 percent hydrogen peroxide. *Science* 281, 1646-1647.
- Schindler, G. P., Bartl, P. y Hoelderich, W. F. (1998). Oxidative cleavage of cyclohexane derivatives over titanium-containing Y zeolites. *Applied Catalysis A: General* 166, 267-279.
- Schuchardt, U., Pereira, R., Krahembuhl, C., Rufo, M. y Buffon, R. (1995). Synergistic effect of iron and copper oxides supported on silica in the room temperature oxidation of cyclohexane. *Applied Catalysis A: General* 131, 135-141.
- Zhou, R., Yu, T., Jiang, X., Chen, F. y Zheng, X. (1999). Temperature-programmed reduction and temperature-programmed desorption studies of CuO/ZrO_2 catalysts. *Applied Surface Science* 148, 263-268.