

제 8 회 : 최근에 발표된 새로운 티타늄 함유 제올라이트 촉매들 (Ti-MWW, Ti-ITQ 2, Ti-ITQ 6, Ti-ITQ 7)

최근 정밀화학 분야에서 과산화수소 또는 tert-butyl hydroperoxide(TBHP)를 산화제로 한 액상 산화반응에 활성이 우수한 몇 가지 새로운 티타늄 함유 제올라이트 촉매들이 발표되었다. 이들은 제올라이트 MCM-22의 lamella 구조 전구체를 합성 모체로 이용하여, 직접 또는 post-synthetic 방법으로 티타늄을 이들 구조에 도입시켰으며, 액상 반응 특성이, 반응기 질에 따라 기존의 TS-1이나 Ti-beta 보다 우수하다고 주장하였으나, 합성을 발표한 연구실 외에서는 객관적인 검증이나 촉매 물질 개선에 대한 후속 연구는 아직 이루어지지 않고 있다. MCM-22와 이를 점토 (clay)에서와 같이 swelling 시킨 MCM-36의 구조와 합성에 대해서 먼저 살펴보고, 이들로부터 파생되는 Ti-MWW 및 Ti-ITQ 2에 대해서 정리한 다음, 다른 구조의 티타늄 함유 분자체인 Ti-ITQ 6 와 Ti-ITQ 7에 대해서 간단히 언급하고자 한다. 참고로 MWW는 제올라이트 MCM-22 결정구조를 다른 구조의 제올라이트와 분류하는 명칭이며, ITQ는 발명자인 Corma 가 속해있는 스페인 대학 명칭 (Instituto de Tecnologia Quimica)의 약자이다.

제올라이트 MCM-22와 MCM-36 구조 및 합성 방법 [1,2,3]

아래의 구조 Figure 1.에 자세히 표시된 바와 같이, Aluminum과 silicon으로 이루어진 골격을 이루고 있는 MCM-22 제올라이트 분자체는 12membered ring (MR)과 10 membered ring (MR)의 독특한 3차원 세공 구조를 갖는 물질이다. 이 물질은 hexamethyleneimine을 주형 물질 (template)로 사용하여 autoclave의 고압반응기에서 장시간 수열 합성한다. 합성에 사용되는 반응 기질로는 구조배양제인 hexamethyleneimine과 silica source로 fumed silica, silicic acid, silica gel 등이 쓰이고, aluminum source로는 sodium aluminate가 주로 사용된다. MCM-22는 alkali 분위기에서 합성되므로 mineralizer로 sodium hydroxide를 넣어준다. 순수 실리카만의 물질은 합성이 되지 않으며, 반드시 Al, Fe, 또는 B 이 합성에 필요하다. Rotation 과 static 조건에서 합성이 모두 가능하지만, 교반을 하는 경우가 훨씬 유리하고, static 방법의 경우에는 aging 처리가 합성에 반드시 필요하다. Rotation 합성의 경우가 static 합성에서보다 합성시간이 단축되면서도 높은 결정도의 MCM-22를 합성할 수 있다. Static 합성의 경우에는 대체적으로 낮은 결정도와 더불어 모더나이트 등 불순물이 나타났다. Static 합성은 298K 또는 318K에서 교반하며 aging 하는 것이 바람직하다. 298K에서 rotating aging의 경우 rotating 합성보다 약간 긴 합성시간을 요구하였지만 거의 유사한 결정도를 가지는 MCM-22 제올라이트를 얻을 수 있었다. 합성에 쓰이는 silica source에 의해서도 합성시간에 영향을 주었는데, 비표면적이 큰 silica source일수록 합성 시간이 단축됨을 확인하였다. 이 외에도 SiO₂/Al₂O₃, Na/SiO₂, OH/SiO₂와 같은 합성혼합물의 몰 비에 의해서도 합성 시간이 많은 영향을 받았다. 그림 2에 다양한 합성 방법 및 조성에 따른 MCM-22의 결정화 곡선을 비교하였다.

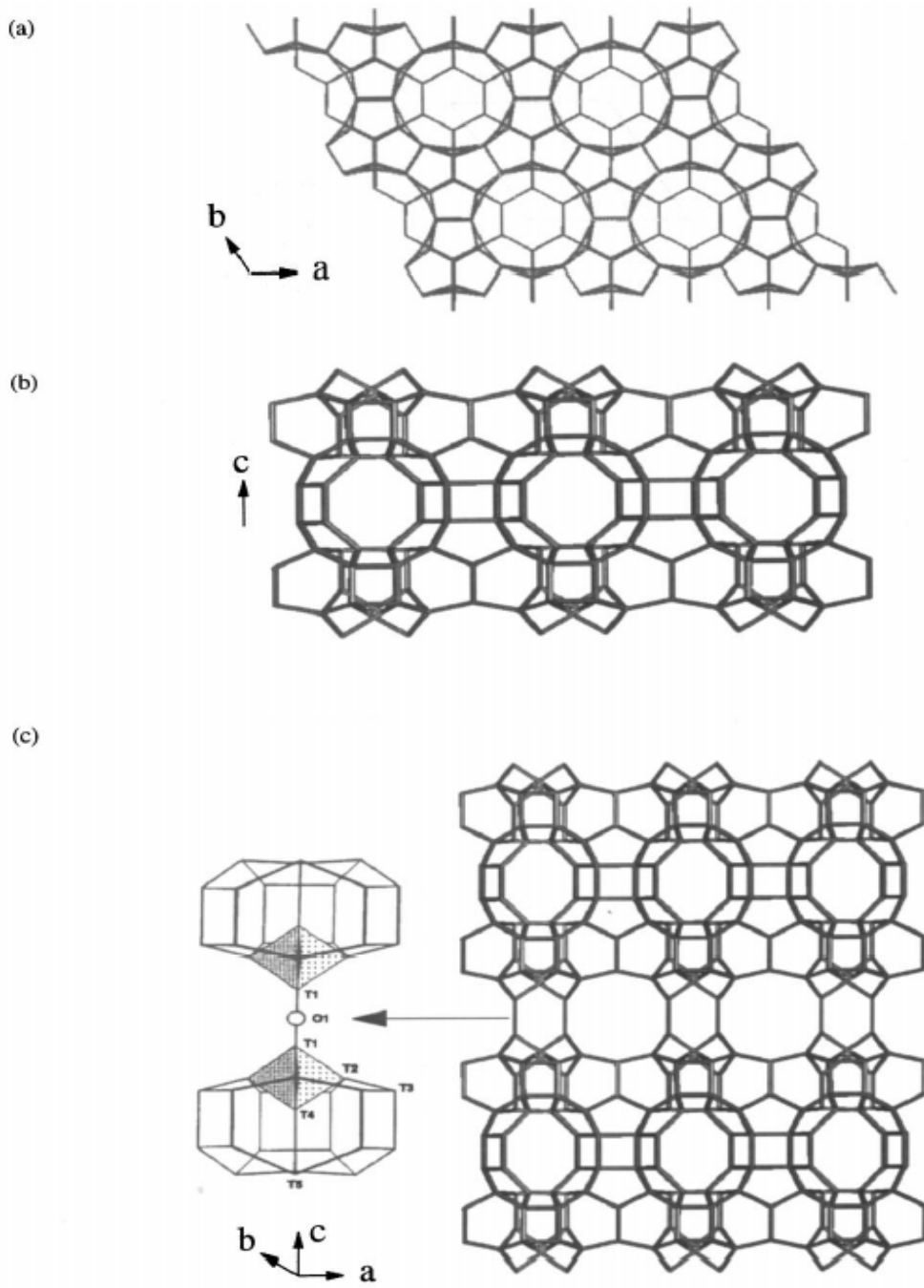


Figure 1. MCM-22 제올라이트의 구조

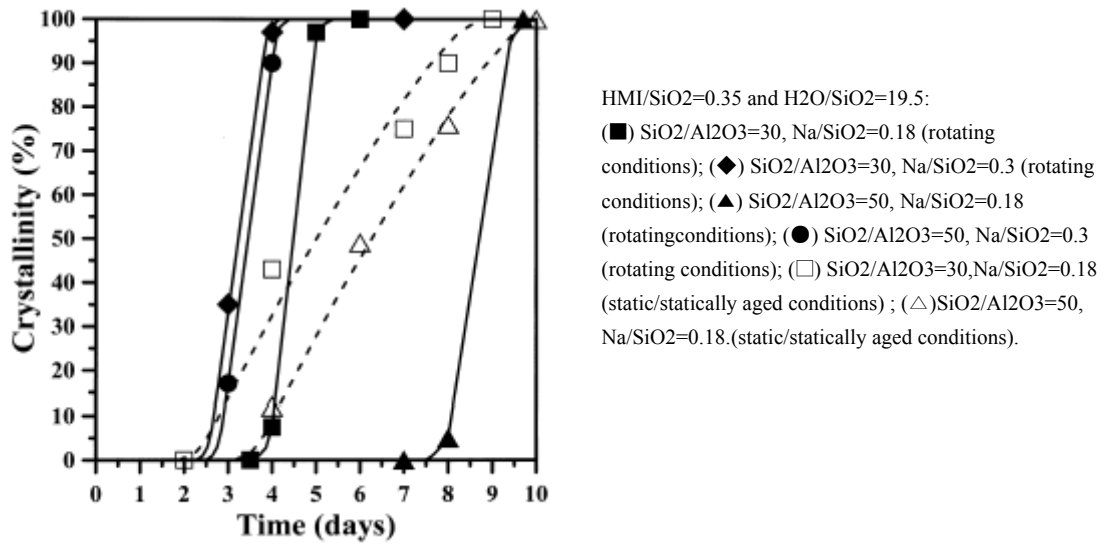


Figure 2. MCM-22 합성 방법에 따른 결정화 곡선

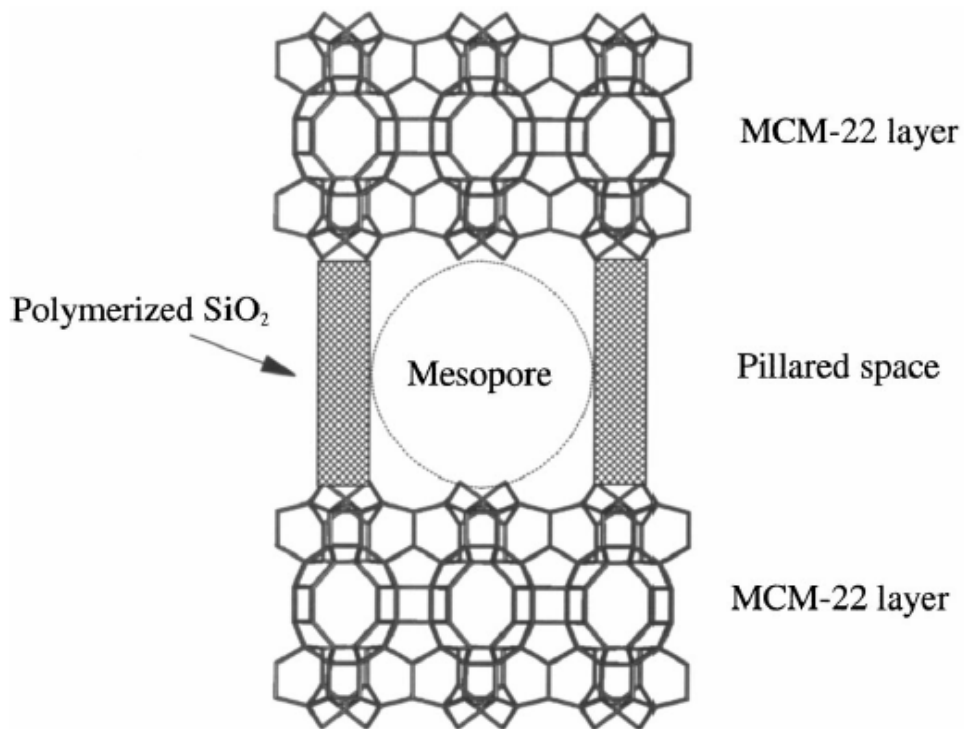


Figure 3. MCM-36 제올라이트의 구조

MCM-36은 그림 3에서와 같이 MCM-22 전구체를 가지고 만들어진 micropore와 mesopore를 동시에 갖는 복합 세공 물질이다[3]. MCM-36은 lamellar구조인 MCM-22 전구체를 이용하여 swelling 공정과 pillaring 공정을 통하여 합성된다. 이 물질은 MCM-22의 sheet 사이를 계면활성제로 채워서 확장된 MCM-22를 만들고, 다시 polymeric silicon을 계면 활성제

가 위치한 곳에 넣어주고, 소성에 의하여 sheet와 polymeic silica 사이에 dehydroxylation이 일어나 sheet에 mesopore를 형성하게 된다. 이렇게 합성된 물질은 전구체인 MCM-22의 12membered ring이 없어지고 그 사이에 mesopore 세공을 갖는 물질이 만들어진다. 이물질의 합성 공정은 아래의 표와 같다.

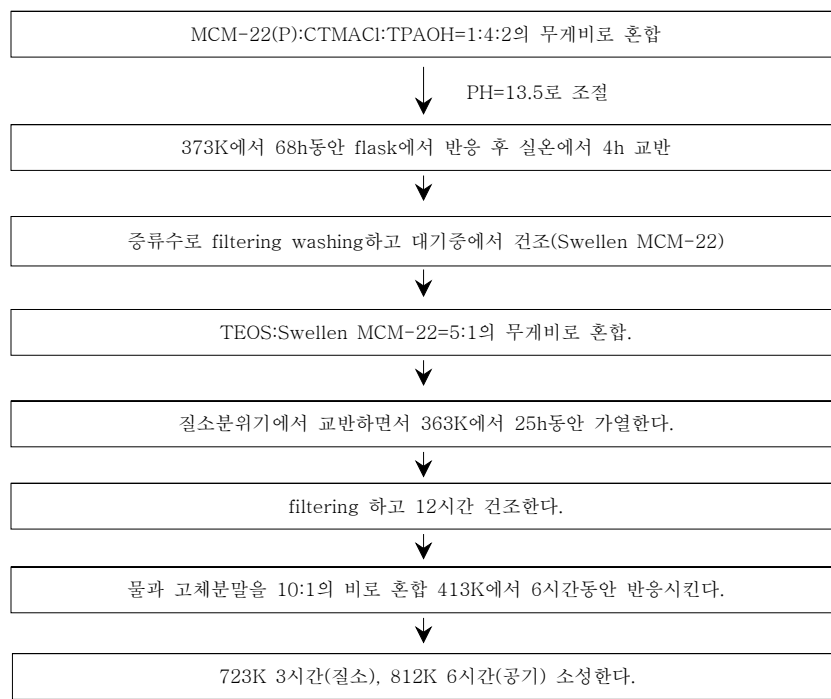


Table 1. MCM-36의 합성 절차

위의 합성공정에서 볼 수 있듯이 swelling 공정에서는 계면활성제로 CTMACI을 사용하여 sheet 사이를 벌리고, TPAOH는 알카리 분위기를 만들기 위하여 사용하였다. 이렇게 하여 만들어진 swollen MCM-22는 pillaring 공정에서 TEOS와 함께 교반하여 주고, 이 고체 분말을 물과 혼합하여 hydrolysis와 condensation에 의해 sheet사이의 간격을 유지하는 기둥인 polymeic silica를 만들게 된다. 기존의 MCM-22물질에 비하여, 이렇게 만들어진 MCM-36 물질은 새로운 mesopore가 생겨남으로 인해 비표면적과 pore 부피가 증가하였고, 반응 특성에 있어서도 MCM-22 보다 부피가 큰 물질에 촉매의 활성 및 선택성을 가지고 있음을 확인하였다.

Ti-MWW 분자체의 합성 (4,5,6)

Ti 포함된 MWW (MCM-22 구조)는 합성에 fumed silica, tetrabutyl orthotitanate(TBOT), boric acid, deionized water 그리고 구조배양제로 hexametyleneimine(HMI) 또는 piperidine(PI)을 사용하였다. 단순히 Al 대신 TBOT를 사용하여 Ti-MCM-22 직접 합성을 시도한 결과 모두 무정형 물질이 얻어졌으며, 단지 Si와 Ti가 포함된 gel을 가지고서는 MWW 구조의 titanosilicate를 제조할 수 없었다. 또한 대개의 티타늄 함유 분자체가 알카리 이온의 존재 하에서는 촉매 활성이 크게 감소하고, 활성종인 사면체 티타늄 대신 anatase 상

이 형성된다고 알려져 있으므로, 알카리 이온 없이 MCM-22 구조를 합성해야 하는 점도 고려해야 한다. 이러한 두 가지 이유로 인하여 구조지지 보조제로 boric acid를 사용한 합성 방법을 이용하였다. B를 합성에 이용하면 알카리 이온 없이 MCM-22 Zeolite 구조를 형성하였고, boron은 매우 약한 bronsted 산점을 형성하지만 이것은 Al 또는 Ga보다도 Ti의 활성화에 적은 영향을 준다. 합성 과정을 정리하면 다음과 같다. 먼저 PI(HMI)를 증류수에 녹이고, 이 수용액을 같은 양으로 둘로 나눈다. 그중 하나에는 TBOT를 넣어주고 수화를 위해 30분정도 교반해주고, 다른 것에는 구조지지제인 H_3BO_3 활발히 교반하면서 넣어주었다. 또한 silica 양을 2등분하여 각 용액에 천천히 넣어주고 homogeneous한 gel을 얻을 때까지 1시간 정도 더 교반해주었다. Gel을 혼합하여 주고 1.5시간 더 교반해주었다. 그 결과 얻어진 혼합 gel을 autoclave로 옮겨주고, 403K과 423K에서 각각 1일간 100rpm으로 교반하면서 가열하고, 443K에서 5일간 더 가열해주었다. 냉각 후에, 증류수로 pH가 9미만이 될 때까지 filtering 및 washing 해준다. 이 물질을 323K에서 1일간 건조하고, 구조배향제를 제거하기 위하여 803K에서 10시간 소성하였다. 소성 전과 소성 후 물질에 대해서 boron과 extraframework의 Ti를 제거하기 위하여 질산과 황산 용액을 가지고 산 처리하였다.

Ti-MWW는 Si/B=0.75 Si/Ti=100-10의 비에서 PI와 HMI의 두 가지 구조배양제모두에 대해서 합성되었으며, MWW 구조의 lamellar 전구체는 MCM-22와 같은 XRD pattern을 보였다. $2\theta=3-7^\circ$ 에서 [001], [002] peak는 layered 물질의 c-축 특성을 보여주고, 기타 나머지 peak들은 ab면 평행한 sheet의 결정 정보를 나타낸다. Ti가 증가할수록 결정도는 감소하였지만, Si/Ti=10의 비에서도 순수한 MWW 상은 남아있었다. 유기 template를 제거하기 위해 803K에서 소성한 결과 [001], [002] peak가 사라졌고, c축의 lamellar 구조를 잃고 sheet 사이에 정렬된 결합이 생겨 삼차원의 MWW구조를 만들었음을 알 수 있었다. PI와 HMI에 의해 합성된 결정은 모두 hexagonal 모양의 얇은 platelet 형상이었다. PI를 이용하여 합성한 경우, 0.2-0.5 μm 의 길이와 0.05-0.1 μm 의 두께를 갖는 결정이 얻어졌다. 반면에 HMI를 이용하여 합성한 경우, 일반적으로 10-15 μm 크기의 큰 집합체를 얻었다. 액상의 산화 반응 촉매로 사용하는 경우에 크기 차이에 따른 확산 속도의 변화로 큰 결정은 단점이 예상된다. UV-visible spectra는 소성 전·후의 Ti-MWW sample에 대해서 측정하였다. 소성 전 sample에서 PI를 이용하여 합성한 경우, 260nm가 주 band와 220nm는 shoulder를 얻었다. HMI를 이용하여 합성한 경우, Si/Ti \geq 30에서는 220nm의 주 band와 260의 shoulder를 얻었고, Si/Ti=10에서는 260nm의 주 band와 220nm의 shoulder를 얻었다. 여기서 220nm의 band는 4면체의 Ti를 나타내고, 260nm의 band는 8면체의 Ti를 나타낸다. PI나 HMI으로 합성된 MWW의 경우 얇은 plate 결정 형태를 나타내고 lamellar 구조로 인해 표면적이 커서 Ti가 많이 혼합되고 표면에 260nm의 8면체 Ti가 생성되게 된다. 소성한 sample에서는 330nm의 새로운 band가 생겨났는데 이것은 소성하면서 표면에 위치한 Ti가 부분 축합에 의해서 TiO_2 를 형성하여 anatase상이 생기기 때문이다. Anatase상의 Ti는 촉매 활성이 없고, 비생산적인 산화제 분해가 나타나므로 Ti-MWW를 산화 촉매로 사용하기 위해서는 제거해 주어야 한다. Anatase가 없는 MWW 유형의 zeolite를 얻기 위하여 6M HNO_3 나 2M H_2SO_4 를 가지고 소성한 sample에 먼저 산 처리를 시도하였다. 대부분의 B가 추출되었고, Ti는 약간만이 제거되었다. 그러나 anatase 상은 제거되지 않았다. 반면 소성 전 sample에 동일한 산 처리를 수행 한 결과 extraframework의 Ti가 제거되었다. 또한 XRD pattern은 lamellar 구조에 기인한 [001], [002]의 회절이 거의 완전히 사라지고 소성처리 후의 3차원 MWW 구조와 유사하게 되었다. 이것은 아마도 산 처리로 sheet 사이의 Ti와 구조배향제가 제거되기 때문이다. 일반적으로 산 처리는 B와 8면체의 Ti

를 추출하였다. 강한 산용액일수록 추출되는 물질의 양이 증가하였다. 또한 반복적인 산 처리와 소성으로 거의 B가 없는 sample을 만들면서도 사면체 배위의 Ti의 양에는 거의 변화가 없었다.

이렇게 수열합성과 산 처리의 조합에 의해 합성한 Ti-MWW는 cyclohexene과 1-hexene의 epoxidation 반응에서 과산화수소나 TBHP 산화제 모두에 관계없이 우수한 촉매 성능을 나타내었다. 구조 중에 잔존해 있는 boron 이 산화반응에서 epoxide 선택성에 미치는 영향은 미미하다고 하였으나 이 점은 재검토가 필요하다. 12 MR에 위치한 티타늄은 비교적 큰 유기 반응 기질에, 10 MR에 위치한 티타늄은 이곳의 세공 크기에 수용할 수 있는 유기 반응 기질에 대해서 높은 활성을 나타내었다. 티타늄 함량의 증가 (< 2 몰 % 범위)에 따라 cyclohexene의 경우에는 TOF가 연속적으로 감소하는 반면 1-hexene 반응의 TOF는 증가한 점은 티타늄의 활성도가 제올라이트의 구조에 따라 영향을 받는다는 간접 증거가 되지만 역시 추가 연구가 필요한 부분이라고 생각된다.

Ti-MWW는 post-synthesis 방법에 의해서도 제조가 가능하다. 이 새로운 방법은 직접 수열합성이 어려운 MWW구조에 전이금속이 치환된 metallosilicate의 합성에도 응용이 가능하다. 먼저 구조배양제로 PI 또는 HMI를 사용하여 이전의 절차에 따라 borosilicate를 수열 합성한 다음 borosilicate에서 boron을 제거하기 위하여 6M HNO₃로 산 처리하고 803K에서 소성해주었다. 이 처리를 반복하여 거의 모든 B를 제거시킨 높은 실리카 함량의 시료를 준비하였다. 이 silicate에 PI 또는 HMI와 같은 cyclic amine 수용액에서 수화시킨 TBOT를 첨가하였다. 이 혼합물을 autoclave에 넣고 448K에서 7일 동안 가열하여 Ti-MWW를 제조한다. 소성 처리 전의 합성한 borosilicate는 XRD 분석에서 [001], [002]의 peak를 보여주는 전형적인 lamellar 구조를 나타낸다. 산 처리와 소성 단계는 boron을 제거했을 뿐만 아니라 [001], [002] peak의 사라지는 것을 증거로 하여 lamellar 전구체가 삼차원의 MWW silicate 구조로 전환된다는 것을 확인하였다. 이 시료에 PI 또는 HMI 용액에서 수화된 TBOT를 첨가하면 Ti의 구조 내 도입이 진행되며 흥미롭게도 lamellar 구조가 상당히 복원되었다. 이러한 구조적 유연성으로 인하여 Si/Ti= 20-100의 범위에서 효과적인 티타늄의 구조적 도입이 발생하였다. 산 처리로 시료의 extra-framework의 Ti를 추출하고 소성하면은 다시 lamella 층의 dehydroxylation에 의하여 B가 제거된 3차원 구조의 Ti-MWW가 만들어진다. 직접 합성 경우와 마찬가지로 extra-framework의 티타늄을 제거하기 위해서는 마지막 소성 단계 전에 산 처리 단계를 거치는 것이 중요하다. Ti-MWW는 우수한 epoxidation 촉매 활성을 나타내며, 여러 차례의 반복적인 반응-재생공정에서도 티타늄 용출이 발생하지 않았다고 하였다.

Ti-ITQ 2 분자체의 합성 (7,8)

ITQ-2는 MWW 구조의 zeolite MCM-22의 소성 전 lamellar 전구체를 합성하고 계면활성제로 lamella sheet 사이를 swelling(팽창)시킨 다음 초음파로 lamella 층을 박리(exfoliation 또는 delamination)시켜서 얻어진다. 합성 과정의 한 사례를 살펴보면, 0.23g의 NaAlO₂(56% Al₂O₃, 37% Na₂O)와 0.81g의 NaOH를 103g의 증류수에 용해시킨 후에 6.35g의 HMI와 7.86g의 silica(Aerosil 200)을 연속적으로 추가한 다음, 이 혼합물을 실온에서 30분간 교반하고 408K의 autoclave에서 11일간 합성하였다. 결정 생성물은 증류수를 이용하여 여과하고, pH<9가 되도록 세척하여 주었다 (MCM-22 전구체를 얻는 단계). 다음 단계에서 27g의 slurry, 29wt%의 hexadecyltrimethylammonium bromide 수용액 105g과 40wt%의 tetrapropylammonium

hydroxide 수용액 30g을 혼합하여 353K에 16시간 동안 reflux한 다음, layer를 분리하기 위하여 ultrasound bath에서 1시간 동안 slurry를 처리하였으며, 염산을 넣어 pH가 2아래로 내려가도록 한 다음 고체를 원심분리 하였다. 이러한 swelling 단계의 진행은 XRD 분석으로 추적할 수 있으며, swelling 처리 결과 layer 사이의 거리가 2.7nm에서 4.5nm로 증가되었다. 마지막으로 계면활성제 등 유기 물질은 813K에서 소성하여 제거하면 ITQ-2 제조가 완료된다. ITQ-2는 $2\theta=3-7^\circ$ 에서 나타나는 [001][002] peak는 보이지 않았다. Si/Al비가 비슷한 MWW 구조의 zeolite와 ITQ-2의 XRD를 비교하면, ITQ-2에서 높은 각의 peak가 훨씬 완만해졌다. ITQ-2와 MWW 유형의 zeolite는 모두 $4000-300\text{cm}^{-1}$ 의 범의에서 특성 IR band를 보였다. Silanol group과 연관된 950cm^{-1} 의 band는 ITQ-2에서 더 높게 나타났는데 이것은 이물질이 zeolite 보다 더 많은 silanol group을 가지고 있음을 시사한다. 이런 결론은 3745cm^{-1} 의 silanol 확인하는 OH 신축 IR로 확증된다. ITQ-2와 MWW 유형의 zeolite의 Si-MAS-NMR에서도 MWW zeolite의 layer 사이의 Si-O-Si 결합과 관련된 119ppm에서 peak를 제외하고는 모두 비슷하였다. ITQ-2에서는 이 peak 대신 $[\text{Si-O}]_3\text{-Si-OH}$ 와 관련된 102ppm의 peak가 나타났다. 이것은 ITQ-2의 경우 terminal silanol group이 생기고, MWW zeolite의 경우 layer 사이에 silanol group이 Si-O-Si로 축합된다는 것을 의미한다. Delamination 효과는 질소 흡착으로도 확인하였다. MWW zeolite 와 ITQ-2의 흡착등온선을 비교해본 결과, ITQ-2는 MWW zeolite보다 약 2배가량 상당히 큰 mesopore 부피와 외부표면적이 보였다. TEM을 통해서 ITQ-2는 $0.7\times 0.7\text{nm}$ 의 cup 과 그들 사이에 10MR이 존재함을 알 수 있었다. 10MR이 delamination 동안에 보존된다는 것은 TPD 분석을 통하여 확인되었는데, MWW zeolite의 경우 578K, 708K에서 두개의 탈착 peak를 관찰할 수 있었으나 ITQ-2의 경우 10MR에 기인된 708K에서 하나의 탈착 peak 만을 얻었다. H-ITQ의 산 촉매능은 고정층 cracking 반응을 통하여 평가하였다. n-decane의 cracking의 속도상수의 경우 MWW zeolite와 ITQ-2의 비슷한 속도상수로 유사한 활성을 나타냈다. 이것은 delamination 공정이 ITQ-2의 촉매점을 파괴되지 않는다는 것을 의미한다. Gas oil의 분해반응에서 ITQ-2는 MWW zeolite보다 높은 분율의 액상과 낮은 분율의 기상 생성물을 얻었다. 이렇게 감소된 gas 형성은 ITQ-2에서의 초기의 생산물이 MWW zeolite보다 빠르게 확산됨을 보여준다.

ITQ-2는 이상에서와 같이 $700\text{ m}^2/\text{g}$ 이상의 외피 면적을 갖는 박리된 2.5 nm 두께의 실리카 층들로 구성되어 있으며, 외피에 규칙적인 높은 농도의 실라놀(SiOH) 그룹을 형성하고 있다. 따라서 티타늄 전구체로 titanocene을 표면의 OH 그룹에 grafting키고 triethylamine으로 활성화 한 다음 소성 처리하여 Ti-ITQ-2를 제조할 수 있었다. Ti- ITQ-2 표면에 잔존하는 실라놀 그룹을 silylation 처리하여 비활성화 시키고 cyclohexene의 epoxidation 반응을 cumene hydroperoxide를 산화제로 수행한 결과, Ti-MCM 41 보다 우수한 결과를 얻었으며, 티타늄도 반응용액 내 용출되지 않았다고 하였다. 직접적인 수열합성 방법으로 티타늄을 ITQ-2 구조내 도입하는 방법은 발표된 바 없으며, 이는 일단 티타늄 함유 MCM-22 lamella 전구체를 직접 수열 합성하여 제조하기가 어렵기 때문이다. Ti-ITQ-2는 박리된 형태로 인하여 반응 활성점이 반응 기질에 많이 노출되는 점은 장점이지만, 높은 농도의 실라놀 그룹 농도는 액산 산화반응에는 바람직하지 않다. 과산화수소를 산화제로 한 액상 반응에서는 촉매 활성이 높지 않다고 알려져 있다.

Ti-ITQ 7(9,10,11) 과 Ti-ITQ 6(12)

MCM-22 구조의 제올라이트 외에 최근 3차원 구조의 실리카 large pore로 구성된 ITQ-7이 스페인 Corma 그룹에서 발표되었다. 그러나 티타늄이나 알루미늄을 ITQ-7 구조에 직접 도입하려는 노력은 합성에 실패하였으며, Ti-MWW 와 마찬가지로 boron을 실리콘과 함께 넣어 B-ITQ-7을 제조한 다음 이온 교환법으로 알루미늄을 넣는 방법을 시도하여 성공하였다. 또한 새로운 합성 개념으로 ITQ-7 합성 시 Ge을 구조 안정제로 도입시키고 이와 함께 합성 기질에 알루미늄을 첨가하여 Ge-Al-ITQ-7을 합성하였다. 제올라이트 구조 내 GeO₄ 단위는 ITQ-7 구조의 유연성을 높여서, 알루미늄 도입에 다른 구조적 변형을 수용 할 수 있으리라는 것이 합성 방법의 새로운 시각이었다. Ge를 첨가하여 제조한 물질은 100 nm 이하의 작은 결정을 이루어 액상 반응에서 확산거리 단축에 다른 효과가 기대된다고 하였다.

Ti-ITQ-7은 ITQ-7 합성 기질에 티타늄 원을 넣고 수열 합성 전에 순수 실리카 ITQ-7 seed를 첨가하는 방법으로 섭씨 150도에서 12일 정도 반응하여 합성이 가능하였다. 1.1 % 가 최대 티타늄 도입량 이었으며, 1-hexene epoxidation반응의 활성은 Ti-beta와 유사하였다. 한편 이러한 합성 상의 어려움을 위에 언급한 Ge 첨가 방법으로 시도한 결과 Ti-Ge-ITQ-7을 12시간 안에 합성하고 티타늄의 도입량도 크게 증가 시킬 수 있었다. 얻어진 작은 결정의 제올라이트 morphology는 분자량이 큰 유기 분자의 액상 산화 반응에서 큰 장점으로 입증되었다.

Ti-ITQ-6는 티타늄 함유 제올라이트 ferrierite (FER)의 lamella 전구체를 합성하고 계면활성제와 염기 분위기에서 박리시킨 물질이다. 즉 ITQ-2 와 유사한 과정을 거쳐서 제조하지만 티타늄을 함유한 lamella 전구체를 직접 수열 합성 하는 것이 가능하였다. Ti-FER 물질은 1차원 구조의 10 MR 세공으로 인하여 1-hexene epoxidation 반응이 조금밖에 진행하지 않는 반면, 이를 박리시킨 형태의 Ti-ITQ-6는 물질 이동에 대한 저항이 없어서 6배 이상의 전환율을 나타내었으며, Ti-beta에 가까운 촉매 활성을 나타내었다.

참고문헌

1. A.Corma, C.Corell, J.Perez-Pariente, *Zeolites*, 15 (1995) 2.
2. I. Guray, J.Warzywoda, N.Bac, A. Sacco Jr., *Micropor. Mesopor. Mater.*, 31 (1999) 241.
3. Y.J.He, G.S.Nivarthi, F.Eder, K.Seshan, J.A.Lercher, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 25 (1998) 207.
4. P.Wu, T.Tatsumi, T.Komatsu, T.Yashima, *J. Phys. Chem. B*, 105 (2001) 2897-
5. P.Wu, T.Tatsumi, T.Komatsu, T.Yashima, *J. Catal.*, 202 (2001) 245.
6. P.Wu, T.Tatsumi, *CHEM. COMMUN.*, (2002) 1026.
7. A.Corma, V.Fornes, S.B.Pergher, Th.L.M.Maesen, J.G.Buglass, *Nature*, 396 (1998) 353.
8. A.Corma, U.Diaz,V.Fornes, J.L.Jorda, M.Domine, F.Rey, *Chem. Commun.*, (1999) 779.
9. A.Corma, M.J.Diaz-Cabanas, V.Fornes, *Angew.Chem.Int.Ed.*, 39 (2000) 2346.
10. M.J.Diaz-Cabanas, L.A.Villaescusa, M.A.Cambor, *Chem.Commun.*, (2000) 761.
11. A.Corma, M.J.Diaz-Cabanas,M.E.Domine, F.Rey, *Chem.Commun.*, (2000) 1725.
12. A.Corma, U.Diaz, M.E.Domine, V.Fornes, *Chem. Commun.*, (2000) 137.