

SÍNTESIS SELECTIVA DE BENZALDEHÍDO USANDO ZEOLITAS MODIFICADAS CON METALES DE TRANSICIÓN

BENZALDEHYDE SELECTIVE SYNTHESIS OVER TRANSITION METAL MODIFIED ZEOLITES

Clara Saux^{1,2}, Candelaria Leal^{1,2}, Liliana B. Pierella*^{1,2}

(1) Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, Centro de Investigación y Tecnología Química Grupo Zeolitas, Maestro Lopez esq. Cruz Roja Argentina, Ciudad Universitaria, (5016) Córdoba - Argentina

(2) Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) - Argentina

*autor de contacto (e-mail: lpierella@scdt.frc.utn.edu.ar)

Recibido: 30/06/2011 - Evaluado: 28/04/2011 - Aceptado: 04/07/2011

RESUMEN

Se estudió la oxidación selectiva de estireno para la obtención de benzaldehído sobre zeolitas ZSM-5 modificadas con diferentes metales de transición (cromo, cobalto, hierro, zinc, manganeso y cobre) y utilizando peróxido de hidrógeno como oxidante. Dado que los mejores resultados se obtuvieron utilizando Cr-ZSM-5, estos materiales se estudiaron evaluando el efecto del tiempo de reacción, la masa de catalizador, la relación molar estireno/hidroperóxido, la naturaleza del solvente y la temperatura de reacción. Los mejores resultados de las condiciones evaluadas se obtuvieron trabajando con una relación molar sustrato/oxidante de 0,45 y utilizando acetonitrilo como solvente, dado su carácter aprótico y de mayor polaridad de los solventes evaluados (acetonitrilo, acetona, 2-butanol y 2-propanol). El aumento en la temperatura de reacción mostró un incremento en la conversión de estireno, el cual se desaceleró al superar los 60 °C por descomposición térmica del peróxido de hidrógeno.

ABSTRACT

The selective styrene oxidation to benzaldehyde was studied over ZSM-5 zeolites modified with various transition metal cations (chromium, cobalt, iron, zinc, manganese and copper) and using hydrogen peroxide as oxidant agent. As best results were obtained using Cr-ZSM-5, they were studied evaluating reaction time, catalyst mass, styrene/hydrogen peroxide molar ratio, solvent nature and reaction temperature effect. Best results under evaluated conditions were obtained using a 0.45 substrate/oxidant molar ratio and acetonitrile as solvent, because of its aprotic and highest polar character of all the evaluated solvents (acetonitrile, acetone, 2-butanol and 2-propanol). The reaction temperature enhancement produced an increase on styrene conversion, which was decelerated over 60 °C by hydrogen peroxide thermal decomposition.

Palabras clave: oxidación selectiva; benzaldehído; Cr-ZSM-5; parámetros de reacción

Keywords: selective oxidation; benzaldehyde; Cr-ZSM-5; reaction parameters

INTRODUCCIÓN

Las oxidaciones catalíticas constituyen el núcleo de una variedad de procesos químicos por lo que se presentan como un área de investigación de notable importancia. Por tal motivo, el diseño de catalizadores heterogéneos que sean activos, selectivos y reciclables es un desafío dentro de las reacciones de oxidación catalizadas (Hu *et al.*, 2009). En particular, la oxidación de estireno en su cadena lateral hacia benzaldehído es de considerable interés tanto en el ámbito científico como industrial (Liu *et al.*, 2009a).

El benzaldehído es el aldehído aromático más importante a nivel industrial, es un intermediario orgánico de gran relevancia en la industria farmacéutica, de la perfumería, de las tinturas y de los agroquímicos (Lingaih *et al.*, 2006; Marotta *et al.*, 2011). Tradicionalmente se obtiene como sub-producto de la oxidación de tolueno hacia ácido benzoico o por hidrólisis del cloruro de bencilideno (Choudhary & Dumbre, 2010). Sin embargo, el benzaldehído que se obtiene por este último proceso contiene trazas de impurezas de cloro y conlleva la generación de gran cantidad de residuos. La creciente demanda de procesos químicos con conciencia medioambiental y la necesidad de benzaldehído libre de cloro que requieren las industrias farmacéutica y de perfumería ha llevado a muchos investigadores a buscar tecnologías verdes para su producción (Jia *et al.*, 2009). En este contexto, la oxidación de estireno se presenta como una alternativa eco-compatible para la obtención de benzaldehído libre de impurezas.

Es conocido que las reacciones catalíticas heterogéneas son más aceptables que sus pares homogéneas debido a la facilidad en la separación, recuperación y reciclado del catalizador. Por lo cual se observa un creciente interés en el desarrollo de catalizadores heterogéneos para esta reacción en fase líquida con oxidantes eco-compatibles, tales como el oxígeno molecular, peróxido de hidrógeno acuoso o peróxidos orgánicos (Liu *et al.*, 2009a). El peróxido de hidrógeno acuoso se presenta como un oxidante muy atractivo ya que es económico y benigno a nivel medioambiental con un alto contenido de oxígeno activo, siendo agua su único producto secundario (Jia *et al.*, 2009).

Con estos fines, las zeolitas, aluminosilicatos cristalinos con poros, canales y cavidades de tamaño y forma bien definidos, se presentan como catalizadores muy interesantes gracias a sus propiedades de selectividad de forma, catalíticas y elevada resistencia a la desactivación. Las zeolitas han sido y siguen siendo utilizadas en numerosos procesos tecnológicos como catalizadores o soportes de catalizadores. Por su parte, las zeolitas intercambiadas con metales de transición, tales como cromo, cobalto, manganeso, hierro, etc., presentan una actividad catalítica importante en una amplia variedad de reacciones (Koekkoek *et al.*, 2011; Xu *et al.*, 2007; Beznis *et al.*, 2011).

En este trabajo se sintetizaron zeolitas ZSM-5 y se modificaron con una serie de metales de transición. Estos materiales se probaron como catalizadores en la oxidación de estireno para obtener benzaldehído utilizando peróxido de hidrógeno como agente oxidante en condiciones suaves de reacción. Se evaluó la influencia de los parámetros de reacción claves, tales como la relación molar sustrato/oxidante, tipo de solvente, cantidad de catalizador, temperaturas de reacción, etc.; tanto en la actividad como en la selectividad de la reacción estudiada.

EXPERIMENTAL

Preparación de los catalizadores

Las zeolitas ZSM-5 se obtuvieron por síntesis hidrotérmica utilizando anhídrido silícico como fuente de silicio, aluminato de sodio como fuente de aluminio, hidróxido de tetrapropilamonio como agente plantilla. El producto final se filtró, lavó con agua destilada y se secó a 110 °C. El agente plantilla se desorbió bajo flujo de N₂ a 500 °C y posteriormente se calcinó en aire a la misma temperatura durante 12 h para obtener la zeolita Na-ZSM-5. La forma amónica del catalizador (NH₄-zeolita) se preparó por intercambio iónico a partir de la forma sódica, con una solución de cloruro de amonio 1M a 80 °C durante 40 h. Se prepararon zeolitas ZSM-5 con dos relaciones Si/Al: 17 (Z17) y 50 (Z50).

Los metales de transición se incorporaron en la matriz zeolítica por impregnación por vía húmeda de las NH_4 -zeolitas con una solución acuosa de la sal del catión metálico a modo de lograr la incorporación deseada. Se incorporó un 3% p/p del catión metálico en todos los casos. Posteriormente, las muestras se trataron térmicamente en atmósfera de N_2 (10 ml/min) desde temperatura ambiente hasta 500 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, para calcinarse finalmente a 500 °C durante 12 h.

Caracterización de catalizadores

Los materiales zeolíticos fueron caracterizados a través de diversas técnicas:

Difracción de rayos X (XRD) de polvo en un difractor Philips PW 3020 empleando radiación $\text{CuK}\alpha$ de longitud de onda 0,15418 nm. Los datos de difracción se recogieron entre $2\theta = 5$ -60°, a intervalos de 0,1° y velocidad de 2° /min.

Infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) en un espectrómetro JASCO 5300. Para la región de absorción de la red (400-1400 cm^{-1}) se empleó la técnica de pastillas al 0.05 % de material zeolítico en KBr. Para la determinación de centros ácidos de los materiales se utilizó la técnica de absorción de piridina, para lo cual se empleó la técnica de pastillas autosoportadas (8-10 mg/cm^2) del material a analizar y una celda con ventanas de CaF_2 conectada a una línea de vacío. La muestra fue tratada durante 6 h, a 400 °C y 10^{-4} Torr y posteriormente se adsorbió piridina (3 Torr) a temperatura ambiente durante toda la noche y se desorbió durante 1 h a 250, 350 y 400 °C, respectivamente y 10^{-4} Torr. Finalmente se obtuvieron los espectros IR del sólido y se procedió a la cuantificación de piridina retenida.

Absorción Atómica (AA) para la determinación del porcentaje de catión metálico efectivamente incorporado en cada una de las muestras. Este estudio se realizó en un espectrómetro Perkin Elmer Analyst 800 por atomización de llama, mediante el método de la curva de calibrado con estándares acuosos certificados. Las muestras fueron previamente digeridas por microondas en un digestor Milestone ETHOS 900.

Actividad Catalítica

La oxidación catalítica de estireno (99,5% Fluka) se llevó a cabo en un microreactor de vidrio pirex (capacidad 25 cm^3), sumergido en un baño termostático, equipado con un condensador a reflujo, un termómetro y con agitación magnética vigorosa. Se probaron diferentes disolventes, tales como acetonitrilo (99,5% Cicarelli), acetona (grado analítico, Cicarelli), 2-butanol (99,5% Merk) y 2-propanol (99,5 %, Aldrich); a temperaturas de 40, 50, 60, 70 y 80 °C; variando la relación molar estireno/ H_2O_2 (R) entre 0.45 y 3.2. Se emplearon H_2O_2 (30% p/p, Cicarelli) y ter-butil hidroperóxido (70% p/p, Aldrich) como agentes oxidantes. Los productos fueron extraídos del reactor a diferentes tiempos de reacción con una jeringa a través de un septum y antes de ser analizados fueron filtrados para separar el catalizador. Los productos orgánicos se analizaron y cuantificaron por cromatografía en fase gaseosa empleando un cromatógrafo Hewlett Packard HP-5890, equipado con una columna capilar de metil silicona (30 m x 0.5 mm di) y un detector FID y por espectrometría de masas empleando un equipo GC-Masas (Shimadzu QP 5050 GC-17 A), con una columna capilar HP-5 (25 m x 0.2 mm di).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De acuerdo a los resultados obtenidos aplicando las distintas técnicas de caracterización se confirmó que las zeolitas modificadas con los diversos cationes metálicos por la técnica de impregnación húmeda y de los tratamientos térmicos subsiguientes no presentaron alteraciones en su estructura, ni en su cristalinidad. Los materiales así preparados fueron evaluados, en cuanto a su actividad catalítica en la reacción de oxidación selectiva de estireno utilizando como agente oxidante al peróxido de hidrógeno como vía de obtención de benzaldehído.

Efecto del catión metálico

En el sistema de reacción descrito anteriormente se evaluó el comportamiento de las zeolitas ZSM-5 con relación Si/Al= 17 modificadas por impregnación húmeda con ~ 3% p/p de catión metálico. Las condiciones de reacción adoptadas, en base a estudios previos (Pierella *et al.*, 2008) fueron las siguientes: temperatura de 60 °C, con una relación molar estireno/H₂O₂ de 1,7, acetonitrilo como solvente y utilizando 0,2 g del catalizador en cuestión. En la Figura 1 se presentan los resultados de conversión y selectividad hacia benzaldehído luego de 7 h de reacción. El producto principal de la oxidación de estireno fue el benzaldehído, obteniéndose en menores proporciones óxido de estireno, fenil acetaldehído, 1-fenil-1, 2-etanodiol y ácido benzoico.

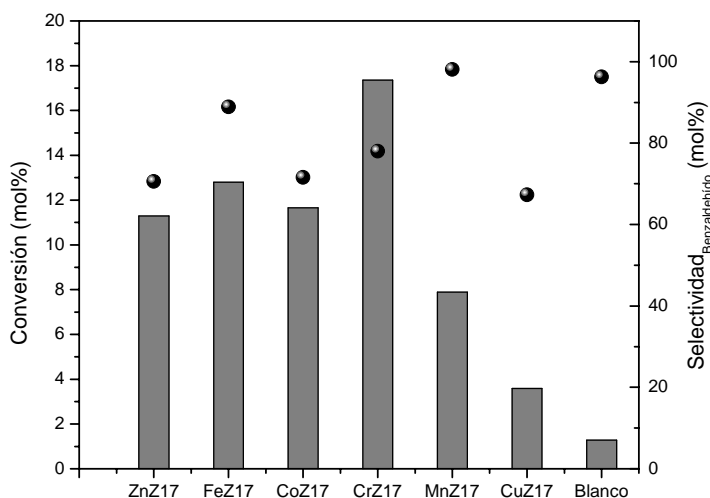


Fig. 1: Evaluación de la conversión de estireno (barras) y de la selectividad a benzaldehído (puntos) de las M-ZSM-5 (M=Zn, Fe, Co, Cr, Mn, Cu). Temperatura: 60°C; Tiempo de reacción: 7 h; Masa de catalizador: 0.2 g; R=1,7; Solvente: Acetonitrilo.

Como puede observarse, los resultados indican que la reacción no catalizada (blanco) presenta baja conversión de estireno, a pesar de que su producto principal es el benzaldehído.

De los valores detallados en la Figura 1 se observa que la zeolita modificada con cromo (CrZ17) es la que se presenta como más activa en cuanto a conversión de estireno, con un rendimiento a benzaldehído de 14 mol%, la optimización de los parámetros de reacción se realizó utilizando esta muestra como catalizador.

Efecto de la masa de catalizador

De acuerdo a los resultados presentados en la Figura 2 para la conversión de estireno utilizando CrZ17 como catalizador y acetonitrilo como solvente, a 60 °C y con una R de 0,9, el incremento en la cantidad de catalizador en el sistema de reacción de 0,05 g a 0,1 g provoca un aumento de la conversión del 33 %. Un posterior incremento a 0,2 g de CrZ17 presenta una reducción en los valores de conversión.

La variación observada en la conversión de estireno con la cantidad de catalizador es inusual. El aumento en la conversión obtenido para los menores valores de masa de catalizador, se debe a la mayor velocidad de oxidación de estireno. Sin embargo, en los valores más altos de cantidad de catalizador, la velocidad de

descomposición del peróxido de hidrógeno ($H_2O_2 \rightarrow H_2O + 0,5O_2$) es mayor que la que se presenta para menores cargas de catalizador y, por lo tanto, no hay suficiente peróxido disponible para la oxidación lo cual provoca una menor conversión de estireno. Dada la simultaneidad de las reacciones de descomposición del peróxido de hidrógeno y oxidación del estireno, la carga de catalizador presenta un valor óptimo para obtener la mayor conversión de estireno (Choudhary *et al.*, 2005; Qi *et al.*, 2010).

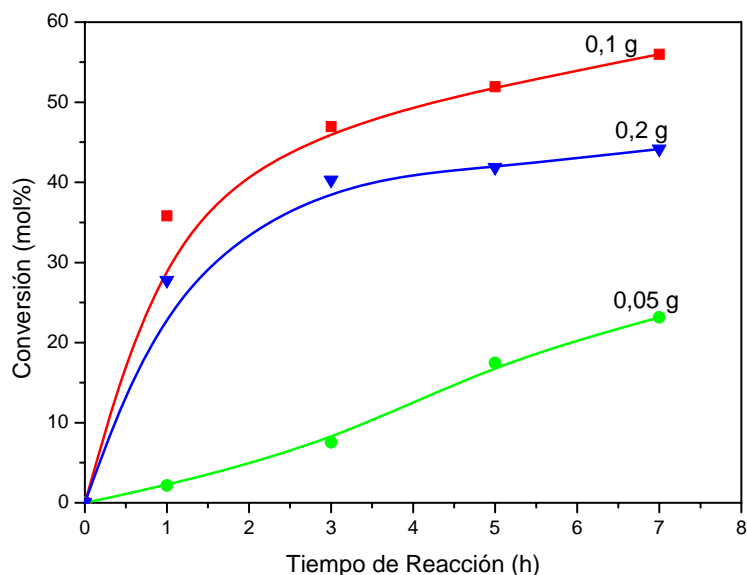


Fig. 2: Efecto de la masa de catalizador empleada en la conversión de estireno sobre CrZ17. Temperatura: 60°C; R= 0,9; Solvente: Acetonitrilo.

Por otra parte, se realizaron ensayos de lixiviado de cromo en el sistema catalítico utilizando 0,2 g de catalizador. Transcurridas 2 h de reacción se separó el catalizador de la fase líquida y se comprobó sólo la presencia de trazas de cromo en el medio de reacción. Posteriormente, cuando se analizó la evolución de la reacción (libre de catalizador) en las mismas condiciones operativas por el término de 1 h adicional se observó un leve incremento en los valores de conversión (~ 1 mol %). Por lo tanto, puede considerarse despreciable la pérdida de actividad por lixiviado del catalizador.

Efecto de la relación molar estireno/peróxido de hidrógeno

El efecto de la relación molar estireno/ H_2O_2 para la oxidación de estireno utilizando acetonitrilo como solvente, 0,2 g de CrZ17 y 60 °C, se muestra en la Tabla 1. Se observa que al disminuir la relación (R) aumenta la conversión de sustrato. Este comportamiento estaría asociado con el aumento de la concentración de agente oxidante en el medio de reacción.

En esta misma tabla es posible observar un incremento en los valores de selectividad hacia benzaldehído con la disminución en los valores de R. De acuerdo a lo propuesto por Maurya *et al.* (2007), las elevadas selectividades a benzaldehído encontradas se deberían a la oxidación del óxido de estireno que se estaría formando en un primer paso por un ataque nucleofílico del peróxido de hidrógeno, seguido por una escisión del intermediario hidroperoxiestireno. Otro de los mecanismos posibles de producir benzaldehído, de acuerdo a lo propuesto por Hulea y Dumitriu (2004), consiste en la escisión oxidativa del doble enlace lateral del estireno por vía radicalaria.

Tabla 1: Efecto de la relación molar estireno/peróxido de hidrógeno sobre la selectividad hacia benzaldehído.

R (Estireno/H ₂ O ₂)	Conversión*	S _{Benzaldehído} *
3,2	12,41	61,90
1,7	23,17	71,93
0,9	33,49	73,01
0,45	52,54	76,23

*(mol %). Condiciones de Reacción: Temperatura: 60°C; Tiempo de reacción: 7 h;
 Masa de catalizador: 0,2 g; Solvente: Acetonitrilo.

Efecto de la temperatura de reacción

La Figura 3 muestra el efecto de la temperatura de reacción en el comportamiento catalítico de CrZ17 a las 7 h de reacción, empleando acetonitrilo como solvente, 0,2 g de catalizador y R= 0,9. Se observa que la conversión de estireno aumenta con la temperatura de reacción. Resultados similares fueron presentados por Hulea y Dumitriu (2004), para el caso de tamices moleculares modificados con titanio.

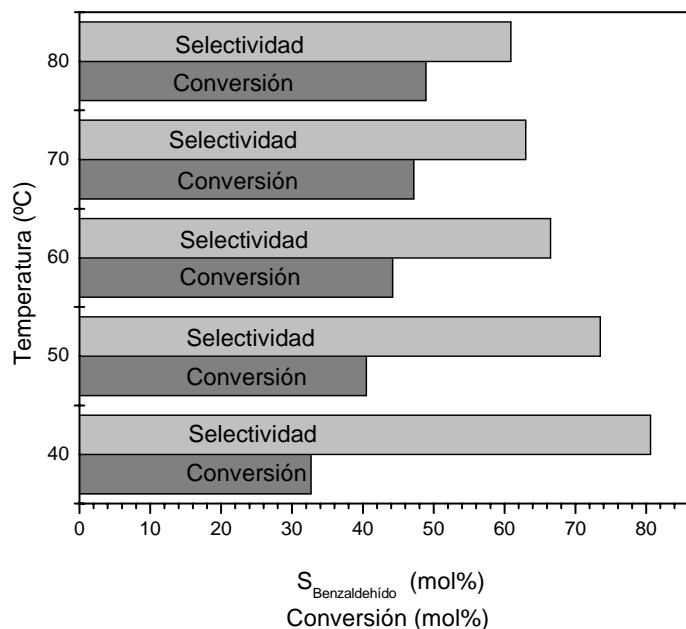


Fig. 3: Efecto de la temperatura de reacción en la selectividad a benzaldehído y conversión sobre CrZ17. Tiempo de reacción: 7 h; Masa de catalizador: 0.2 g; R=0,9; Solvente: Acetonitrilo.

A bajas temperaturas (inferiores a 60 °C), la conversión muestra un marcado incremento con el aumento de la temperatura. Si bien a temperaturas superiores a los 60 °C los valores de conversión son más elevados, este incremento se ve desacelerado ya que la descomposición del peróxido de hidrógeno también se ve favorecida por efecto térmico.

En cuanto al efecto de la temperatura de reacción sobre la selectividad a benzaldehído, es posible observar que disminuye con el aumento de la temperatura y aumenta la selectividad hacia los productos de epoxidación (óxido de estireno, fenilacetaldéhído, 1-fenil-1, 2-etanodiol). Este resultado confirma que la ruptura del enlace C=C es mayor a menores temperaturas y la epoxidación compite en forma más favorable con respecto a la ruptura del enlace C=C a mayores temperaturas (Liu *et al.*, 2009b).

Efecto del solvente

La Figura 4 presenta el efecto del solvente en la conversión del reactivo, a las 7 h de reacción utilizando 0,2 g de CrZ17, a 60 °C y R=0,9. En la misma se puede observar la importancia de la correcta selección del solvente. A medida que aumenta la polaridad de los solventes (Tabla 2) se observa un incremento considerable en la actividad. Así, el mejor comportamiento se observó para el acetonitrilo (solvente aprótico con elevada polaridad, cuya constante dieléctrica es la mayor de todos los solventes ensayados). Este efecto estaría relacionado con una mayor concentración de sustrato sobre la superficie del catalizador a medida que la polaridad del solvente aumenta, dado el carácter hidrofílico de la zeolita. Por lo tanto, de acuerdo a los resultados obtenidos experimentalmente, a mayor polaridad del solvente, mayor será la concentración de sustrato en las inmediaciones de los centros activos y mayor la conversión de estireno.

Tabla 2: Constantes dieléctricas de los solventes evaluados y su efecto sobre la conversión de estireno

Solventes	Constante Dieléctrica	Conversión*
Acetonitrilo ^a	37,5	33,5
Acetona ^a	20,7	32,2
2-propanol ^p	19,9	22,2
2-butanol ^p	16,5	19,36

*(mol %). Condiciones de Reacción: Temperatura: 60°C; Tiempo de reacción: 7 h; R = 0,9; Masa de catalizador: 0,2 g. ^a Solventes apróticos; ^p Solventes próticos

Efecto del agente oxidante

El empleo de ter-butil hidroperóxido (TBHP) como agente oxidante resultó en una reacción descontrolada ya que la selectividad hacia el benzaldehído disminuyó considerablemente, apareciendo numerosos productos de reacción (tales como productos poliméricos). Estos resultados indicarían que en presencia del TBHP se producirían reacciones de radicales libres no controladas, como informara Tang y otros, trabajando con zeolitas X y MCM-41 con incorporación de cobalto (Tang *et al.*, 2005).

El peróxido de hidrógeno resultó ser un mejor oxidante para esta reacción, siendo su único sub-producto agua, proporcionando elevados valores de selectividad hacia benzaldehído y una distribución más acotada de otros productos.

Efecto de la relación silicio/aluminio de la matriz zeolítica

El estudio precedente ha sido realizado sobre un soporte matricial cuya relación Si/Al es igual a 17 (Z17). A los efectos de evaluar el efecto de la relación Si/Al sobre la reacción estudiada, se sintetizó la matriz ZSM-5 siguiendo la misma técnica descrita en la parte experimental, con una relación molar Si/Al=50 (Z50). Sobre dicha matriz se incorporó cromo al 3% p/p (CrZ50) por la técnica de impregnación por vía húmeda.

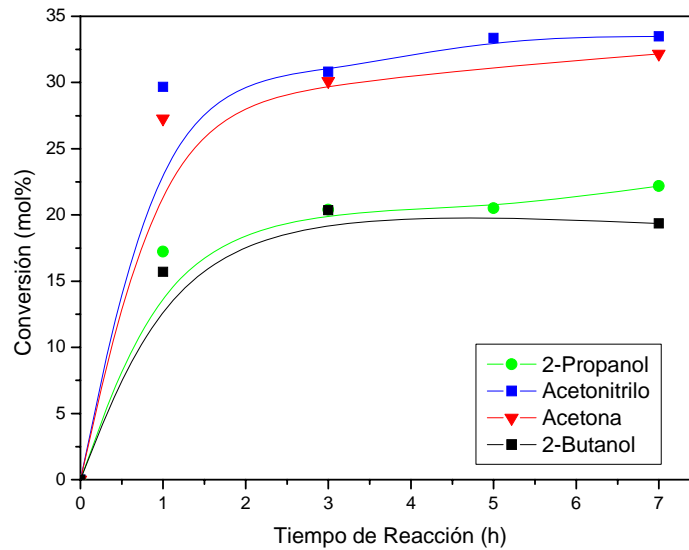


Fig. 4: Efecto de la naturaleza del solvente en la conversión de estireno sobre CrZ17. Temperatura: 60°C; Masa de catalizador: 0.2 g; R=0,9.

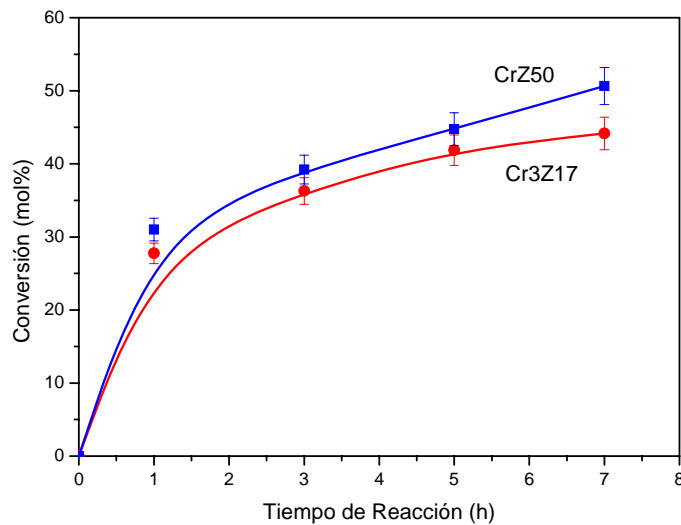


Fig. 5: Efecto de la relación molar Si/Al de la matriz zeolítica sobre la conversión de estireno. Catalizador: CrZ50(■); CrZ17(●). Temperatura: 60°C; Masa de catalizador: 0.2 g; R=0,9; Solvente: Acetonitrilo.

En la Figura 5 se puede observar la evolución de la conversión en función del tiempo de reacción a 60 °C, R 0,9, 0,2 g de catalizador y acetonitrilo como solvente. De la misma se distingue una similitud en el comportamiento catalítico de ambos materiales con una ligera superioridad en los valores de conversión de CrZ50 respecto de CrZ17, lo cual se condice con la cercanía en los valores de relación de sitios ácidos Brönsted/sitios ácidos Lewis (Tabla 3).

Tabla 3: Efecto de la relación molar Si/Al de la zeolita ZSM-5 en la conversión de estireno y obtención de benzaldehído

Catalizador	Si/Al	B/L	Conv ^b	S _{Benz} ^b
CrZ17	17	2,49	44,16	66,54
CrZ50	50	2,86	50,65	63,56

^aB/L: Relación sitios ácidos Brönsted/Lewis obtenidos por la técnica de FTIR luego de la adsorción de piridina y desorción a 250°C y 10⁻⁴ Torr. ^b(mol%). Condiciones de reacción: Temperatura: 60 °C; Tiempo de reacción: 7 h; R=0,9; Masa de catalizador: 0,2 g; Solvente: Acetonitrilo

CONCLUSIONES

Del estudio sobre cromo, cobalto, hierro, zinc, manganeso y cobre-zeolitas para la oxidación parcial de estireno a benzaldehído empleando peróxido de hidrógeno como oxidante, la muestra Cr-zeolita se presentó como la más activa. También se obtuvieron otros productos en menor medida, tales como: óxido de estireno, fenil-acetaldehído, 1-fenil-1,2-etanodiol y ácido benzoico. Se observó un aumento en la conversión con el tiempo de reacción. Del análisis del efecto de la masa de catalizador sobre la conversión, se concluye que un aumento hasta 0,1 g de CrZ17 es beneficioso y que a mayores valores también se favorece la descomposición del peróxido de hidrógeno, tal como informaran Choudhary *et al.* (2005), en detrimento de la conversión de estireno. La mejor relación molar sustrato/oxidante fue de 0,45, lo cual se asocia a la mayor concentración de agente oxidante en el medio de reacción. De todos los solventes evaluados, los solventes más polares resultaron ser los mejores, obteniendo los mayores valores de conversión con acetonitrilo. El incremento en la temperatura provocó un aumento en la conversión, mostrando una desaceleración en el crecimiento por encima de los 60 °C. Esta observación estaría asociada con una descomposición térmica del H₂O₂.

AGRADECIMIENTOS

A CONICET-PIP-6313/05, FONCYT PICT 2007-00303, UTN-PID-25E129. A CONICET: L. Pierella y C. Saux (investigadoras) y C. Leal Marchena (becaria doctoral); a UTN: L.Pierella y C. Saux.

REFERENCIAS

1. Beznis, N., van Laak, A., Weckhuysen, B. & Bitter, J. (2011). Oxidation of methane to methanol and formaldehyde over Co-ZSM-5 molecular sieves: Tuning the reactivity and selectivity by alkaline and acid treatments of the zeolite ZSM-5 agglomerates. *Microporous and Mesoporous Materials: 138*, 176-183.
2. Choudhary, V.R. & Dumbre, D.K. (2010). Solvent-free selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde by tert-butyl hydroperoxide over U3O8-supported nano-gold catalysts. *Applied Catalysis A: 375*, 252-257.
3. Choudhary, V., Patil, N., Chaudhari, N. & Bhargava, S. (2005). Epoxidation of styrene by anhydrous hydrogen peroxide over boehmite and alumina catalysts with continuous removal of the reaction water. *Journal of Molecular Catalysis A: 227*, 217-222.
4. Hu, J., Li, K., Li, W., Ma, F. & Guo, Y. (2009). Selective oxidation of styrene to benzaldehyde catalyzed by Schiff base-modified ordered mesoporous silica materials impregnated with the transition metal-monosubstituted Keggin-type polyoxometalates. *Applied Catalysis A: 364*, 211-220.

5. Hulea, V. & Dumitriu, E. (2004). Styrene oxidation with H₂O₂ over Ti-containing molecular sieves with MFI, BEA and MCM-41 topologies. *Appl. Catal. A: Gen.*: 277(1-2), 99-106.
6. Jia, A., Lou, L., Zhang, C., Zhang, Y. & Liu, S. (2009). Selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde with hydrogen peroxide over alkali-treated ZSM-5 zeolite catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A*: 306, 123-129.
7. Koekkoek, A., Xin, H., Yang, Q., Li, C. & Hensen, E. (2011). Hierarchically structured Fe/ZSM-5 as catalysts for the oxidation of benzene to phenol. *Microporous and Mesoporous Materials*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.05.013>
8. Lingaiah, N., Reddy, K.M., Babu, N.S., Rao, K.N., Suryanarayana, I. & Prasad, P.S.S. (2006). Aerobic selective oxidation of benzyl alcohol over vanadium substituted ammonium salt of 12-molybdophosphoric acid. *Catalysis Communications*: 7, 245-250.
9. Liu, J., Wang, F., Gu, Z. & Xu, X. (2009a). Vanadium phosphorus oxide catalyst modified by silver doping for mild oxidation of styrene to benzaldehyde. *Chemical Engineering Journal*: 151, 319-323.
10. Liu, H., Wang, Z., Hu, H., Liang, Y. & Wang, M. (2009b). Synthesis and characterization of Cr-MSU-1 and its catalytic application for oxidation of styrene. *Journal of Solid State Chemistry*: 182, 1726-1732.
11. Marotta, R., Di Somma, I., Spasiano, D., Andreozzi, R. & Caprio, V. (2011). Selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde in water by TiO₂/Cu(II)/UV solar system. *Chemical Engineering Journal*. <http://www.sciencedirect.com/dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.097>.
12. Maurya, M., Chandrakar, A. & Chand; S. (2007). Zeolite-Y encapsulated metal complexes of oxovanadium(VI), copper(II) and nickel(II) as catalyst for the oxidation of styrene, cyclohexane and methyl phenyl sulfide. *Journal of Molecular Catalysis A*: 274, 192-201.
13. Pierella, L.B., Saux, C., Caglieri, S.C., Bertorello, H.R. & Bercoff, P.G. (2008). Catalytic activity and magnetic properties of Co-ZSM-5 zeolites prepared by different methods. *Applied Catalysis A*: 347, 55-61.
14. Qi, B., Lu, X., Zhou, D., Xia, Q., Tang, Z., Fang, S., et al. (2010). Catalytic epoxidation of alkenes with 30% H₂O₂ over Mn²⁺-exchanged zeolites. *Journal of Molecular Catalysis A*: 322, 73-79.
15. Tang, Q., Zhang, Q., Wu, H. & Wang, Y. (2005). Epoxidation of styrene with molecular oxygen catalyzed by cobalt(II)-containing molecular sieves. *Journal of Catalysis*: 230, 384-397.
16. Xu, G., Xia, Q., Lu, X., Zhang, Q. & Zhan, H. (2007). Selectively catalytic epoxidation of styrene with dry air over the composite catalysts of Co-ZSM-5 coordinated with ligands. *Journal of Molecular Catalysis A*: 266, 180-187.