

**UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA**

**Facultad de Ciencias**

**Departamento de Química Orgánica**

**ACTIVIDAD CATALÍTICA COMPARADA DE MATERIALES ZEOLÍTICOS Y  
MESOESTRUCTURADOS DEL TIPO MCM-41 Y SBA-15 EN REACCIONES DE  
ACILACIÓN Y ALQUILACIÓN FRIEDEL-CRAFTS**

TESIS DOCTORAL  
**ELIA LOSADA GAGO**  
CÓRDOBA 2016

TITULO: *Actividad catalítica comparada de materiales zeolíticos y mesoestructurados del tipo MCM-41 y SBA-15 en reacciones de acilación y alquilación Friedel-Crafts*

AUTOR: *Elia Losada Gago*

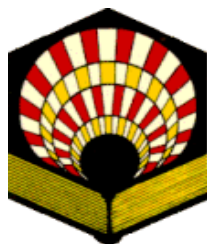
---

© Edita: Servicio de Publicaciones de la Universidad de Córdoba. 2016  
Campus de Rabanales  
Ctra. Nacional IV, Km. 396 A  
14071 Córdoba

[www.uco.es/publicaciones](http://www.uco.es/publicaciones)  
[publicaciones@uco.es](mailto:publicaciones@uco.es)

---





**UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA**

**ACTIVIDAD CATALÍTICA COMPARADA DE MATERIALES ZEOLÍTICOS Y  
MESOESTRUCTURADOS DEL TIPO MCM-41 Y SBA-15 EN REACCIONES DE  
ACILACIÓN Y ALQUILACIÓN FRIEDEL-CRAFTS**

TESIS DOCTORAL  
**ELIA LOSADA GAGO**  
CÓRDOBA 2016





TÍTULO DE LA TESIS:

**Actividad catalítica comparada de materiales zeolíticos y mesoestructurados del tipo MCM-41 y SBA-15 en reacciones de acilación y alquilación Friedel-Crafts**

DOCTORANDA: Elia Losada Gago

### **INFORME RAZONADO DE LOS DIRECTORES DE LA TESIS**

En esta Tesis Doctoral, se ha llevado a cabo la síntesis de materiales con estructura MCM-41 conteniendo diferentes metales (Al y Zr) y estructuras SBA-15 conteniendo también dos metales diferentes (Zr y Co) mediante un procedimiento de tipo sol-gel, que, conjuntamente con materiales zeolíticos comerciales, han sido estudiados en reacciones de alquilación y acilación de tipo Friedel-Crafts. Los materiales sintetizados han sido caracterizados mediante diferentes técnicas analíticas, mostrando propiedades estructurales, texturales y ácidas idóneas para su utilización en procesos de catálisis heterogénea ácida.

Como directores de esta Tesis Doctoral, consideramos que la doctoranda ha progresado de manera significativa durante el desarrollo de la misma en una serie de habilidades y competencias propias de trabajo en el laboratorio, obtención y discusión de resultados y similares que la hacen merecedora de la obtención del Título de Doctor. El trabajo constituye una aportación relevante y significativa en el campo del diseño de materiales catalíticos para procesos de catálisis heterogénea ácida, como se refleja en los resultados de la presente memoria. Estas afirmaciones se apoyan en los siguientes puntos:

1. La doctoranda ha superado con buen aprovechamiento los créditos correspondientes a la formación teórico-práctica de la parte formativa del Programa de Doctorado de Química Fina (Master en Química Fina Avanzada).

2. La doctoranda ha participado activamente en los proyectos de investigación del grupo FQM-162 relacionados con síntesis y desarrollo de catalizadores heterogéneos para procesos de catálisis ácida.
3. La doctoranda ha adquirido una sólida formación en las diversas técnicas instrumentales y metodologías que han sido utilizadas durante el desarrollo de la labor experimental asociada a la realización de la presente Tesis Doctoral.
4. Como resultado de la labor experimental desarrollada directamente durante la presente Tesis Doctoral, se han publicado cuatro (4) artículos en revistas científicas internacionales mediante el modo de revisión por pares de elevado índice de impacto como co-autora y doce (12) comunicaciones a congresos internacionales.
5. Finalmente, y en lo que respecta a los resultados obtenidos en las investigaciones realizadas, hay que indicar que suponen un avance significativo sobre estudios previos de actividad de las zeolitas y materiales mesoporosos en procesos de alquilación y acilación Friedel-Crafts, habiéndose obtenido resultados prometedores sobre selectividad de forma en zeolitas y correlaciones acidez-actividad catalítica para el caso de los materiales mesoporosos sintetizados en la presente memoria. Se prevé que todos estos estudios permitan un punto de partida para futuros desarrollos e investigaciones del grupo relacionadas con materiales mesoporosos y microporosos en procesos relacionados de catálisis ácida.

Por todo ello, se autoriza la presentación de la Tesis Doctoral

Firma de los directores

  
Fdo.: Antonio Ángel Romero Reyes


  
Fdo.: Rafael Luque Álvarez de Sotomayor

D. Antonio Ángel Romero Reyes, Director del Departamento de Química Orgánica de la Universidad de Córdoba.

CERTIFICA:

Que el presente Trabajo de Investigación titulado “**Actividad catalítica comparada de materiales zeolíticos y mesoestructurados del tipo MCM-41 y SBA-15 en reacciones de acilación y alquilación Friedel-Crafts**” que constituye la Memoria presentada por D. Elia Losada Gago para optar al Grado de Doctor por el Programa de Doctorado de Química Fina, ha sido realizado en los laboratorios del Departamento de Química Orgánica, bajo la dirección del Profesor D. Rafael Luque Álvarez de Sotomayor

Y para que conste, firmo el presente certificado en Córdoba a 7 de Enero de 2016.



Fdo D. Antonio Ángel Romero Reyes





En la presente memoria, las investigaciones realizadas han sido subvencionadas por la Dirección General de Investigación (Proyecto CTQ2008-01330 y CTQ2010-18126) Ministerio de Ciencia e Innovación, Fondos FEDER y Junta de Andalucía (FQM-191 y P09-FQM-4781).



## ***AGRADECIMIENTOS***

Quisiera comenzar mostrando mi agradecimiento a mis directores de Tesis Doctoral, D. Antonio Ángel Romero Reyes y D. Rafael Luque Álvarez de Sotomayor, por su constante dedicación e interés en la realización tanto de la parte experimental de la misma, como de la presente Memoria. Así como a D. Juan Manuel Campelo Pérez por su apoyo inestimable e imprescindible para que esta Tesis Doctoral fuera llevada a cabo.

De igual manera, quisiera agradecer a D. José María Marinas Rubio por haberme dado la oportunidad de formar parte de su grupo de investigación. Y al resto de profesores, personal técnico y administrativo por su apoyo durante todo este tiempo.

A su vez quiero agradecer a todos mis compañeros del Departamento, por los buenos ratos que he pasado con ellos. En especial, agradecer a Mari, M<sup>a</sup> Dolores, Dolo por toda la ayuda que me han prestado, por sus consejos, su compañerismo, por todos los momentos de risas que hemos pasado juntas.

Por último, y no por ello menos importante, agradezco el apoyo incondicional recibido a lo largo de todo este tiempo por mi familia y especialmente por mi pareja, Miguel.

Gracias a TODOS



*A mis padres*

# ÍNDICE





<b>PLAN DE TRABAJO</b>	1
<b>I. INTRODUCCIÓN</b>	7
I.1. INTRODUCCIÓN	9
I.2. MATERIALES ZEOLÍTICOS	17
I.2.1. SÍNTESIS DE ZEOLITAS	17
I.2.1.1. Síntesis hidrotérmica de zeolitas	17
I.2.1.1.1. Preparación	17
I.2.1.1.2. Etapas de cristalización	18
I.2.1.1.3. Factores que influyen en la síntesis de zeolitas	21
I.2.1.1.3.1. Naturaleza de los reactivos y la composición del gel	22
I.2.1.1.3.2. Introducción de heteroátomo en la red y su efecto director	22
I.2.1.1.3.3. Influencia del agente mineralizante, pH de la síntesis	25
I.2.1.1.3.4. Naturaleza del ADE	26
I.2.1.1.3.5. Temperatura de cristalización	27
I.2.1.1.3.6. Sembrado	28
I.2.1.1.3.7. Tiempo de cristalización	28
I.2.1.2. Síntesis de zeolitas mediante técnicas de alta capacidad “High-Throughput”	28
I.2.1.2.1. Química combinatoria	28
I.2.1.2.2. Metodología	29
I.2.1.2.3. Síntesis de zeolitas utilizando sistema de alta capacidad	30
I.2.1.2.4. Caracterización	34
I.2.1.2.5. Conclusiones	35
I.2.2. ESTRUCTURA	36
I.2.2.1. Zeolitas: antecedentes y características	36
I.2.2.2. Clasificación de las zeolitas	39
I.2.3. PROPIEDADES Y APLICACIONES DE LAS ZEOLITAS	44
I.2.3.1. Propiedades	44
I.2.3.1.1. Características ácido-base	44
I.2.3.1.2. Capacidad de intercambio catiónico	45
I.2.3.1.3. Capacidad de adsorción y elevada área específica	45
I.2.3.2. Aplicaciones	45

I.2.3.2.1. Catalizadores	45
I.2.3.2.2. Adsorbentes	47
I.2.3.2.3. Intercambiadores catiónicos	47
I.2.3.2.4. Otras aplicaciones	47
<b>I.3. MATERIALES MESOPOROSOS</b>	<b>48</b>
<b>I.3.1. SÍNTESIS DE TAMICES MOLECULARES MESOPOROSOS</b>	<b>48</b>
I.3.1.1. Sílices mesoporosas obtenidas por método sol-gel	49
I.3.1.1.1. Síntesis en condiciones alcalinas	49
I.3.1.1.2. Síntesis en condiciones ácidas	51
I.3.1.1.3. Síntesis utilizando aminas primarias neutras	53
I.3.1.2. Silicatos metálicos mesoporosos	54
I.3.1.2.1. Estructura mesoporosa conteniendo circonio	54
I.3.1.2.2. Estructura mesoporosa conteniendo aluminio	56
I.3.1.2.3. Estructura mesoporosa conteniendo galio	57
I.3.1.3. Nuevas tendencias en la síntesis de materiales mesoporosos	57
I.3.1.3.1. Materiales mixtos micro-mesoporosos	57
<b>I.3.2. APLICACIONES CATALÍTICAS DE LOS TAMICES MOLECULARES MESOPOROSOS</b>	<b>62</b>
I.3.2.1. Materiales mesoporosos MCM-41 en procesos catalizados por centros ácidos	62
I.3.2.2. Materiales mesoporosos SBA-15 en procesos catalizados por centros ácidos	64
I.3.2.2.1. Materiales mesoporosos Zr-SBA-15	64
I.3.2.2.2. Materiales mesoporosos Co-SBA-15	65
<b>II. SÍNTESIS Y NOMENCLATURA DE CATALIZADORES</b>	<b>67</b>
II.1. INTRODUCCIÓN	69
II.2. ZEOLÍAS	71
II.3. SÍNTESIS DE MATERIALES Al-MCM-41 y Zr-MCM-41	73
II.4. SÍNTESIS DE LOS MATERIALES CON ESTRUCTURA SBA-15	76
II.4.1. SÍNTESIS DEL MATERIAL Zr-SBA-15	76
II.4.2. SÍNTESIS DEL MATERIAL Co-SBA-15	77

<b>III. ANÁLISIS ESTRUCTURAL</b>	81
III.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO Y TÉRMICO DIFERENCIAL	83
III.1.1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	83
III.1.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN	84
III.1.2.1. Aluminosilicatos con estructura MCM-41	84
III.1.2.2. Materiales con estructura SAB-15	85
III.2. DIAGRAMAS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS-X	88
III.2.1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	88
III.2.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN	89
III.2.2.1. Materiales zeolíticos	89
III.2.2.2. Materiales con estructura MCM-41	91
III.2.2.3. Materiales con estructura SBA-15	92
III.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)	94
III.3.1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	94
III.3.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN	95
III.4. ANÁLISIS ELEMENTAL	96
III.4.1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	96
III.4.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN	97
III.4.2.1. Materiales zeolíticos	97
III.4.2.2. Materiales con estructura MCM-41	97
III.4.2.3. Materiales con estructura SBA-15	98
III.5. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE REFLECTANCIA DIFUSA	99
III.5.1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	99
III.5.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN	100
III.5.2.1. Materiales zeolíticos	100
III.5.2.2. Materiales con estructura MCM-41 y SBA-15	102
<b>IV. PROPIEDADES TEXTURALES</b>	105
IV.1. INTRODUCCIÓN	107
IV.1.1. CLASIFICACIÓN DE LOS TIPOS DE ISOTERMAS	108
IV.1.2. CLASIFICACIÓN DE LOS CICLOS DE HISTÉRESIS	110
IV.1.3. DETERMINACIÓN DE LA SUPERFICIE ESPECÍFICA	111
IV.1.4. VOLUMEN DE POROS	113

IV.1.5. FORMA, TAMAÑO Y DISTRIBUCIÓN DE POROS	114
IV.2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	116
IV.3. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN	117
IV.3.1. MATERIALES ZEOLÍTICOS	117
IV.3.2. MATERIALES CON ESTRUCTURA MCM-41	118
IV.3.3. MATERIALES CON ESTRUCTURA SBA-15	122
<b>V. PROPIEDADES ÁCIDAS SUPERFICIALES</b>	125
V.1. INTRODUCCIÓN	127
V.2. PROCEDIMIENTOS DE VALORACIÓN UTILIZADOS	129
V.2.1. TÉCNICA CROMATOGRÁFICA DE PULSOS	129
V.2.2. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA	130
V.3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	131
V.3.1. TÉCNICA CROMATOGRÁFICA DE PULSOS	131
V.3.2. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE REFLEXIÓN DIFUSA	133
V.4. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN	135
V.4.1. DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES ÁCIDAS POR LA TÉCNICA CROMATOGRÁFICA DE PULSOS	135
V.4.1.1. Materiales zeolíticos	136
V.4.1.2. Materiales con estructura MCM-41	137
V.4.1.3. Materiales con estructura SBA-15	137
V.4.2. DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES ÁCIDAS MEDIANTE ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE REFLEXIÓN DIFUSA	138
V.4.2.1. Adsorción de piridina	138
V.4.2.1.1. Materiales zeolíticos	138
V.4.2.1.2. Materiales con estructura MCM-41	140
V.4.2.1.3. Materiales con estructura SBA-15	141
V.4.2.2. Adsorción de 2,6-dimetilpiridina	142
V.4.2.2.1. Materiales con estructura SBA-15	142
<b>VI. ACTIVIDAD CATALÍTICA</b>	145
VI.1. REACCIONES DE TIPO FRIEDEL-CRAFTS	147
VI.1.1. INTRODUCCIÓN	147

VI.1.2. DESARROLLO HISTÓRICO	149
VI.1.3. CATALIZADORES HETEROGÉNEOS PARA LAS REACCIONES FRIEDEL-CRAFTS	151
VI.1.4. REACCIONES FRIEDEL-CRAFTS SOBRE MATERIALES MESOPOROSOS	151
VI.2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	154
VI.2.1. REACCIÓN EN FASE LÍQUIDA INDUCIDA CALEFACCIÓN CONVENCIONAL	154
VI.2.2. REACCIÓN EN FASE LÍQUIDA ASISTIDA POR MICROONDAS	159
VI.2.2.1. Introducción	159
VI.2.2.2. Dispositivo experimental	167
VI.3. REACCIONES DE FRIEDEL-CRAFTS	168
VI.3.1. ALQUILACIÓN DE FRIEDEL-CRAFTS	169
VI.3.1.1. Actividad catalítica de materiales micro- y mesoporosos en el proceso de alquilación del anisol, tolueno y <i>p</i> -xileno con alcohol bencílico	169
VI.3.1.1.1. Reacciones en fase líquida utilizando calefacción convencional	169
VI.3.1.1.2. Reacciones en fase líquida asistidas por microondas	182
VI.3.1.2. Actividad catalítica de materiales micro- y mesoporosos en el proceso de alquilación del anisol, tolueno y <i>p</i> -xileno con alcohol cloruro de bencilo	186
VI.3.1.2.1. Reacciones en fase líquida utilizando calefacción convencional	186
VI.3.1.2.2. Reacciones en fase líquida asistidas por microondas	197
VI.3.2. ACILACIÓN DE FRIEDEL-CRAFTS	200
VI.3.2.1. Actividad catalítica en el proceso de acilación del anisol y del veratrol con anhídrido acético.	200
VI.3.2.1.1. Reacciones en fase líquida utilizando calefacción convencional	200
VI.3.2.1.2. Reacciones en fase líquida asistidas por microondas	209
VI.3.2.2. Actividad catalítica en el proceso de acilación del anisol y del veratrol con cloruro de benzoilo	212
VI.3.2.2.1. Reacciones en fase líquida utilizando calefacción convencional	212

VI.3.2.2.2. Reacciones en fase líquida asistidas por microondas	221
VI.4. BIS(INDOLIL)METANOS MEDIANTE REACCIONES DE CATÁLISIS ÁCIDAS	224
VI.4.1. INTRODUCCIÓN	224
VI.4.2. REACCIÓN TIPO FRIEDEL-CRAFTS DE SUSTITUCIÓN ELECTRÓFILA DE ALDEHIDO CON INDOL PARA LA SÍNTESIS DE BIS(INDOLIL)METANOS	226
<b>VII. CONCLUSIONES</b>	231
<b>VIII. BIBLIOGRAFÍA</b>	239

# **PLAN DE TRABAJO**





La presente Memoria se enmarca dentro de un amplio Plan de Investigación desarrollado en el Departamento de Química Orgánica de la Universidad de Córdoba, relativo a la síntesis, caracterización químico-superficial y actividad catalítica de materiales zeolíticos y metalosilicatos con estructura MCM-41 y SBA-15 en las reacciones de alquilación y acilación de Friedel-Crafts.

En el Plan de Investigación que, a continuación, se detalla, se han propuesto una serie de experimentos para comparar la actividad catalítica de dichos materiales utilizando dos diferentes formas de calentamiento, el calentamiento convencional y asistido por microondas, con el objetivo de establecer una correlación entre rendimientos, purezas del producto y demanda de energía para los dos tipos de reacciones.

El Plan de Trabajo puede esquematizarse en los siguientes puntos:

1. Síntesis de los materiales mesoporosos:
  - a) Síntesis de los materiales con estructura MCM-41 conteniendo Zr y Al con relación  $\text{Si/Zr} = 20$  y  $\text{Si/Al} = 20$ .
  - b) Síntesis de los materiales con estructura SBA-15 conteniendo Zr y Co con relaciones  $\text{Si/Zr} = 20$  y  $\text{Si/Co} = 20$ .
2. Selección de diferentes zeolitas comerciales:

Zeolitas-Y (con relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5.2, 30$  y  $60$ ), H-ZSM-5 (relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$  y  $50$ ), H-BEA-25, H-BEA-75 y H-MOR-5.
3. Caracterización estructural mediante las técnicas de Análisis Termogravimétrico (ATG), Análisis Térmico Diferencial (ATD), Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), Microanálisis de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX), fluorescencia de Rayos X (FRX) y Espectroscopia Infrarroja de Reflectancia Difusa (DRIFT) y Análisis elemental de los materiales sintetizados mediante las técnicas de microanálisis de energía dispersiva de Rayos X.
4. Medida del área superficial y estudio del sistema poroso (volumen total, forma, tamaño y distribución de poros) de los diferentes materiales, empleando las isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno, a la temperatura del nitrógeno líquido.
5. Determinación de las propiedades ácidas superficiales mediante la adsorción de bases (piridina y 2,6-dimetilpiridina) utilizando la técnica cromatográfica de pulsos y la espectroscopía infrarroja de reflexión difusa (DRIFT).
6. Estudio de la actividad/selectividad catalítica de los diferentes materiales mesoporosos en reacciones de alquilación y acilación de Friedel-Crafts para diversos compuestos aromáticos (anisol, tolueno y *p*-xileno para la alquilación y

anisol y veratrol para la acilación) y utilizando diferentes agentes alquilantes (alcohol bencílico y cloruro de bencilo) y acilantes (anhídrido acético y cloruro de benzoilo).

7. Optimización de las condiciones de reacción (tiempo, temperatura, cantidad de reactivos, tipo de catalizador y modo de activación) con el objetivo de alcanzar la mayor actividad y selectividad posible al producto deseado.
8. Estudio de la reutilización/ desactivación de los catalizadores.

# I.INTRODUCCIÓN



## **I.1. INTRODUCCIÓN**

En las últimas décadas, las condiciones medioambientales y económicas han incrementado el interés para modificar algunos procesos industriales importantes, en los que los residuos tóxicos y peligrosos deben evitarse. En este sentido, la catálisis heterogénea juega un papel clave para reemplazar líquidos ácidos y superácidos [1, 2] por materiales sólidos ácidos como zeolitas microporosas o materiales mesoporosos del tipo M41S, SBA, HMS, etc. [3-5].

Las principales ventajas que ofrece la utilización de catalizadores heterogéneos son: (i) fácil separación del catalizador de los reactivos y productos, (ii) fácil reuso del propio catalizador, (iii) menor producción de productos no deseados, (iv) menor contaminación del producto por el catalizador, y (v) fácil adaptabilidad a un proceso continuo [6-10]

Por tanto, la catálisis heterogénea aplicada a las reacciones orgánicas, llevada a cabo sobre sólidos inorgánicos porosos, es de gran utilidad tanto para la química a escala de laboratorio como para la industria química moderna.

Durante la última década, hemos sido testigos de la gran expansión que ha experimentado el estudio de los materiales mesoporosos. Actualmente, dentro de la comunidad científica, se están dedicando importantes esfuerzos de investigación en este sentido, debido al elevado interés tecnológico que despiertan sus potenciales aplicaciones como adsorbentes, catalizadores o simplemente como soporte de fases activas. La forma, la conectividad y la distribución de tamaño de poro que presentan estos materiales son las principales características para una posible aplicación en los campos mencionados. Precisamente, es el tamaño de poro lo que nos permite definir un material mesoporoso. Así, según la clasificación de materiales porosos de la I.U.P.A.C. [11], se denominan microporosos a aquellos materiales con poros de diámetro inferior a 20 Å, mesoporosos a aquellos con diámetro comprendidos entre 20 y 500 Å, y macroporosos a los que poseen un diámetro de poro superior a 500 Å. Además, el uso del término “nanoporosos” se está utilizando ampliamente en la actualidad. Sin embargo, este término no está definido con claridad y hace referencia, normalmente, a poros de tamaño en el intervalo de los mesoporos.

Los materiales microporosos abarcan desde la sílice amorfa y los geles inorgánicos hasta materiales cristalinos como las zeolitas (aluminosilicatos, principalmente), aluminofosfatos, galofosfatos y otros materiales que forman parte de esta familia. En concreto, las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos hidratados, que poseen un enorme interés debido a su amplia variedad de aplicaciones, como absorbentes e intercambiadores iónicos, así como por sus aplicaciones catalíticas en el refinado del petróleo, la industria petroquímica, la síntesis de productos químicos de interés en Química Fina y en Catálisis Ambiental [12].

La importancia de las zeolitas y materiales relacionados, en diferentes procesos catalíticos, se atribuye a sus propiedades singulares en comparación con otros tipos de materiales. Estas propiedades son:

- Elevada superficie específica y capacidad de adsorción.

- Posibilidad de controlar las propiedades de adsorción ajustando el carácter hidrófobo o hidrófilo de los materiales.
- Posibilidad de incorporar en la estructura zeolítica diferentes especies metálicas.
- La especificidad de la estructura porosa hace que estos materiales puedan reconocer moléculas. Por consiguiente, se puede obtener una selectividad de forma para reactivos, estados de transición y productos. Esta característica se puede utilizar para modificar la selectividad de las reacciones químicas.

Las zeolitas se pueden clasificar en función del tamaño de poro. Éste viene determinado por el número de átomos T (heteroátomo) que constituye el anillo que define la apertura del poro. Las zeolitas en función de su diámetro de poro se clasifican en:

- Zeolitas de poro pequeño: son aquellas constituidas entre 6-8 tetraedros en su anillo y su tamaño de poro estará comprendido entre 3,5 y 4,5 Å. Una zeolita de este tipo es la zeolita A.
- Zeolitas de poro medio: son aquellas constituidas por 10 tetraedros en su anillo y su tamaño de poro estará comprendido entre 4,5 y 6 Å. Una zeolita de este tipo es la mordenita.
- Zeolitas de poro grande: son aquellas que su anillo está constituido por 12 tetraedros y su tamaño de poro estará comprendido entre 6 y 8 Å. Una zeolita de este tipo es la zeolita  $\beta$ .

El principal inconveniente de los materiales zeolíticos es su pequeño tamaño de poro, que dificulta el procesamiento eficaz de moléculas voluminosas, como las involucradas en numerosos procesos de Química Fina (como por ejemplo, en cosmética, farmacia, alimentación o en procesos de eliminación de contaminantes).

Hasta 1992, la mayoría de los materiales mesoporosos inorgánicos de que se disponía eran sólidos amorfos con una distribución de diámetro de poro relativamente



ancha, y por tanto de dudosa aplicabilidad en procesos en los que se requieren elevada selectividad de forma. Por consiguiente, se ha dedicado un gran esfuerzo investigador a la síntesis de materiales con mayor tamaño de poro, manteniendo al mismo tiempo una estructura similar a la de las zeolitas.

Así, a principios de los 80 los investigadores de la corporación “Union Carbide” descubrieron que esta aproximación era aplicable a sistemas que contienen aluminio y fósforo en la estructura, lo que dio lugar a las estructuras AIPO. Estos materiales tienen tamaños de poro en el intervalo de 13-15 Å. Poco después, también fueron sintetizados otros materiales relacionados, como los silicoaluminofosfatos (SAPOs) y los aluminofosfatos metálicos (MeAPOs). La familia de tamices microporosos cristalinos AIPO-n y SAPO-n es bien conocida por su gran aplicabilidad [13]. Sin embargo, la preparación de aluminofosfatos mesoporosos no tuvo mucho éxito en las primeras etapas del descubrimiento de los materiales mesoestructurados. La mayoría de estos materiales eran térmicamente inestables debido a la existencia de fases laminares en sus estructuras. No obstante, recientemente, se han descrito nuevas rutas de síntesis para obtener AIPOs y SAPOs mesoporosos [14].

A pesar de los considerables esfuerzos realizados, hasta 1988 el tamaño de poro más grande obtenido en zeolitas y otros tamices moleculares, era aún el de las zeolitas X e Y, preparadas en 1959 [15]. Un avance importante en el estudio de materiales zeolíticos tiene lugar en 1988, cuando Davis y col. [16] preparan el primer aluminofosfato microporoso (denominado VPI-5) con un anillo de 18 miembros, canales hexagonales unidimensionales y un tamaño de poro uniforme (aproximadamente 12-13 Å).

Asímismo, se han sintetizado con éxito zeolitas con diámetro de poro en el intervalo de 8,1-12 Å y estabilidad térmica e hidrotérmica, solucionando los problemas difusionales en el procesado de moléculas de tamaño elevado. Así, Freyhardt y col. [17] llevaron a cabo la síntesis de la zeolita UTD-1 que presentaba canales de 14 miembros unidireccionales con un diámetro de poro de 8,1 Å. Posteriormente, Wagner y col. [18] sintetizaron la zeolita CIT-5 que presenta canales de 14 miembros unidireccionales, con un tamaño de poro de 10 Å y una elevada estabilidad térmica. Más recientemente, Corma y col. [19, 20] han sintetizado la zeolita ITQ-15, formada por canales de 14 y 12

miembros interconectados, y la zeolita ITQ-33 (silicoaluminogermanatos) constituida por canales de 18 y 10 interconectados, llegándose a tamaños de poro de 12 Å .

En 1990, Yanagisawa y col. [21] describieron la síntesis de materiales mesoporosos con distribuciones de tamaño de poro estrechas y con grandes superficies específicas, denominados FSM-16. Estos materiales fueron preparados a partir del polisilicato laminado denominado kanemita y empleando un surfactante de tipo alquiltrimetilamonio como agente director de la estructura. Al igual que determinadas moléculas orgánicas actúan como “plantillas” en la síntesis de zeolitas, son agregados de moléculas anfifílicas (surfactantes) los que ejercen este papel en el caso de los materiales mesoporosos.

La primera síntesis de un material mesoporoso se describió, bajo patente, en 1969. Sin embargo, debido a la escasa caracterización, las propiedades más destacadas de estos productos no fueron reconocidas [22, 23]. En 1992, los investigadores de la corporación “Mobil Oil R & D” publicaron la síntesis de un grupo de materiales mesoporosos similares, sintetizados con surfactantes del tipo alquiltrimetilamonio designados como M41S, abriendo un nuevo campo de investigación [24, 25]. Dentro de la familia de los materiales M41S, la forma hexagonal (MCM-41) es la fase más estable y común a bajas concentraciones de surfactante. Consiste en un empaquetamiento de canales monodireccionales en geometría hexagonal. La fase cúbica (MCM-48) es metaestable y por tanto más difícil de obtener. Su estructura es algo más compleja, pues consta de dos sistemas de canales tridireccionales independientes que se acomodan uno con otro conformando una simetría cúbica. Por último, la formación de la fase laminar (MCM-50) se ve altamente favorecida a elevadas concentraciones de surfactante y responde a un apilamiento laminar de mesoporos que colapsan tras eliminar el surfactante por calcinación.

Las principales características de estos materiales son: un estrecho intervalo de distribución del tamaño de poro [que puede diseñarse en el intervalo de 15-100 Å (con una adecuada elección del surfactante, aditivos químicos y/o parámetros de síntesis)], una elevada estabilidad térmica y grandes áreas superficiales ( $> 800 \text{ m}^2/\text{g}$ ) y volúmenes de poro. Estas características hacen de los materiales M41S candidatos prometedores

como soportes de catalizadores en aplicaciones que requieren de estas propiedades especiales.

Además, estos silicatos mesoporosos aportan una nueva aproximación en la síntesis de materiales. Así, se utilizan ordenamientos de agregados moleculares o supramoleculares como agentes directores de la estructura, en lugar de utilizar moléculas sencillas como en el caso de las zeolitas. A partir de estas investigaciones, se han desarrollado numerosos trabajos que han dado origen a la aparición de nuevas variantes que profundizan en la modificación de las condiciones de síntesis y/o de los reactivos de partida. Consecuentemente, también han sido numerosas las revisiones bibliográficas cuyo argumento principal son los diferentes procedimientos de síntesis, los mecanismos de formación de las estructuras mesoporosas, la caracterización y las aplicaciones potenciales de los tamices moleculares mesoporosos [26-34].

Otro tipo de materiales son las Sílices Mesoporosas Hexagonales (HMS) [21] y los materiales MSU [37], cuya síntesis fue descrita por el grupo de Pinnavaia [35-38]. Para su síntesis se emplean mecanismos neutros basados en el autoensamblaje de aminas primarias no iónicas, tales como la hexadecilamina, o el óxido de poli (etileno) y precursores oligoméricos neutros de sílice, en un mecanismo de tipo  $S^0I^0$  en el que los componentes interaccionan por puentes de hidrógeno.

Estos materiales son menos ordenados que los M41S producidos con surfactantes iónicos. Presentan una estructura de tipo “gusano” en lugar de los canales hexagonales altamente ordenados típicos de la estructura MCM-41 [38, 39]. En comparación con los materiales M41S, dichos sólidos presentan, en general, superficies, volúmenes de poro análogos y una distribución de poro uniforme, aunque su mayor grado de condensación da lugar a paredes de mesoporo más gruesas y, por consiguiente, a una mayor estabilidad térmica. Además, los mesoporos de las HMS son más cortos, permitiendo una difusión más rápida de los reactantes.

Por otro lado, Stucky y col. [40-42] introdujeron una nueva ruta sintética con copolímeros anfifílicos de dos y/o tres bloques como agentes orgánicos directores de la estructura, especialmente los copolímeros tribloque consistentes en óxido de

polietileno-óxido de polipropileno-óxido de polietileno,  $(\text{PEO})_x(\text{PPO})_y(\text{PEO})_x$ , de nombre comercial Pluronic, que poseen la habilidad de formar cristales líquidos. Estos materiales, representados por la estructura hexagonal en dos dimensiones, denominados SBA-15, poseen un elevado ordenamiento de grandes canales mesoporosos uniformes (de hasta 500 Å) y paredes mesoporosas más gruesas (típicamente entre 30 y 90 Å) que los hace térmica e hidrotérmicamente más estables que los materiales mencionados con anterioridad. Una de las ventajas de estas gruesas paredes mesoporosas estriba en la posibilidad de formación de núcleos estables de cristales del óxido constituyente en las mismas, transformables en microporos tras la calcinación del sólido. Estas son las razones por las que el material mesoporoso SBA-15 está desplazando actualmente a los MCM-41 en numerosas aplicaciones catalíticas.

Debido a que los copolímeros de bloque utilizados interaccionan de forma débil con la superficie inorgánica del sólido, la separación de dicho surfactante del material mixto, ya sea por calcinación o por extracción con disolventes, es más fácil que en el caso de usar surfactantes iónicos. Así, es posible desorber grandes copolímeros de la estructura SBA-15 a una temperatura del orden de los 413 K, mientras que la desorción de surfactantes catiónicos suele tener lugar alrededor de los 633 K. De esta forma, la temperatura de calcinación de la SBA-15 puede ser mucho menor que la de la MCM-41.

En los últimos años, otro avance interesante hacia una mayor estabilidad hidrotérmica y acidez de los sólidos mesoporosos, lo constituye la incorporación de fragmentos de zeolita (precursores, siembras, nanoclusters, etc.) en las paredes de estos materiales mesoporosos [43]. Asimismo, se ha preparado una gran variedad de materiales utilizando todas las posibilidades químicas para introducir especies catalíticamente activas en los silicatos mesoporosos [44]. Esto incluye la co-condensación de especies activas durante la síntesis del material mesoporoso o métodos post-síntesis tales como: intercambio iónico, impregnación, adsorción, inserción (“grafting”) de complejos metálicos de reactivos (óxidos alquílicos, carbonilos, cloruros, metalocenos, etc.), deposición de agregados o láminas de óxidos metálicos, etc. Obviamente, en todas estas síntesis, la estructura de poro mesoporoso supone una clara ventaja ya que poseen el espacio suficiente para la distribución de complejos activos voluminosos.

Los silicatos mesoestructurados han sido los más estudiados debido a su fácil síntesis y a que presentan estructuras más estables. Sin embargo, en la bibliografía podemos encontrar numerosos ejemplos de materiales mesoestructurados no silíceos [45-47].

Entre éstos, han sido preparados óxidos tales como alúmina,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , aluminofosfatos, oxifosfatos de circonio y muchos otros. Estos materiales pueden tener interés como catalizadores o como soportes catalíticos. Los carbones mesoestructurados pueden obtenerse por calcinación de un material orgánico en el mesoporo de un silicato mesoporoso disolviendo, posteriormente el molde inorgánico del silicato con  $\text{NaOH}$  caliente o  $\text{HF}$  [49-55]. Algunos de estos carbones mesoporosos son estables a temperaturas tan elevadas como 1873 K. Otros poseen paredes microporosas que los hacen materiales interesantes como soportes de metales como, por ejemplo, el Pd. Finalmente, se han propuesto materiales mesoporosos híbridos orgánicos-inorgánicos [56-65]. Estos son preparados a partir de especies silsesquioxano puente  $(\text{RO})_3\text{Si-R}'\text{-Si}(\text{OR})_3$  y tienen, por tanto, un grupo  $\text{R}'$  insertado en sus paredes. Estos materiales pueden encontrar aplicaciones como materiales catalíticos pero a temperaturas de reacción no demasiado altas.

Cabe destacar, de manera general, que los materiales mesoporosos obtenidos utilizando surfactantes como agentes directores estructurales, se han denominado ocasionalmente “zeolitas” y se han descrito como “materiales cristalinos”, en referencia al ordenamiento uniforme de su sistema poroso. Tales referencias no son correctas, ya que las paredes de los poros de estos materiales son amorfas y carecen de un ordenamiento de largo alcance.

En esta pequeña introducción se ha hecho referencia a los principales grupos de catalizadores heterogéneos mesoestructurados estudiados hasta el momento. En los apartados siguientes se discutirá sobre la preparación, mecanismos de formación y estructura de los tamices moleculares mesoporosos de interés como catalizadores y/o soportes, asimismo, se describirán brevemente sus aplicaciones catalíticas en procesos ácido-base.

## **I.2. MATERIALES ZEOLÍTICOS**

### **I.2.1. SÍNTESIS DE ZEOLITAS**

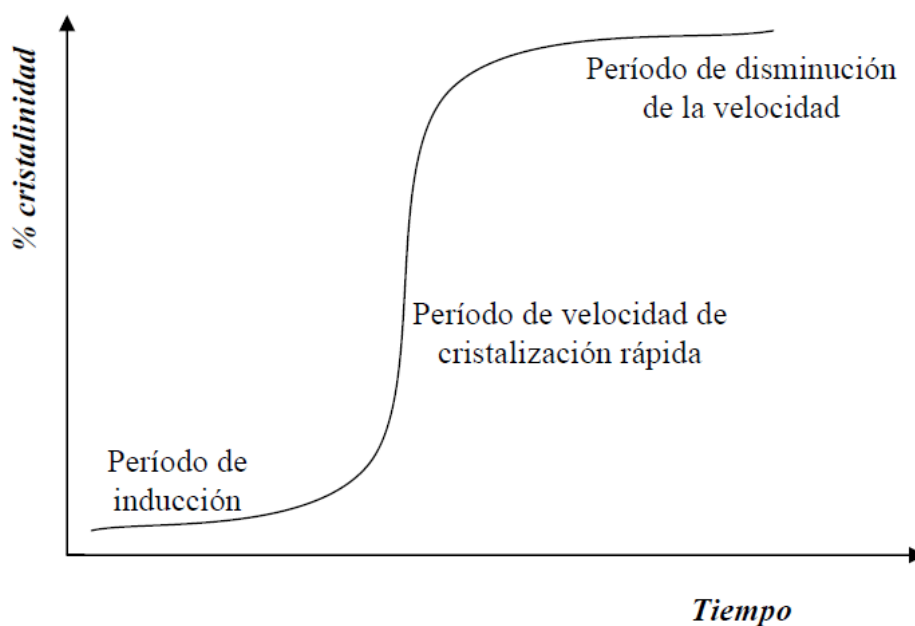
#### **I.2.1.1. Síntesis hidrotermal de zeolitas**

##### **I.2.1.1.1. Preparación.**

El método general de preparación de zeolitas es la síntesis hidrotermal [65]. Este procedimiento se caracteriza por trabajar en presencia de agua, a pH básico, temperaturas comprendidas entre 60 y 200°C y a la presión autógena del sistema. Dicho método ha sido ampliamente utilizado para generar nuevos materiales de estructura zeolítica. Los primeros materiales zeolíticos que se obtuvieron presentaban una relación Si/Al baja, debido a la utilización de cationes inorgánicos (alcalinos y alcalinotérreos) [66]. Ejemplos conocidos son las zeolitas A, X, Y, L, erionita y ofretita. Posteriormente, se introdujeron cationes orgánicos en el medio de síntesis, obteniendo zeolitas de relación Si/Al alta. Así, utilizando sales cuaternarias de compuestos del tipo alquilamonio se sintetizaron las zeolitas Beta y ZSM-5.

### I.2.1.1.2. Etapas de cristalización.

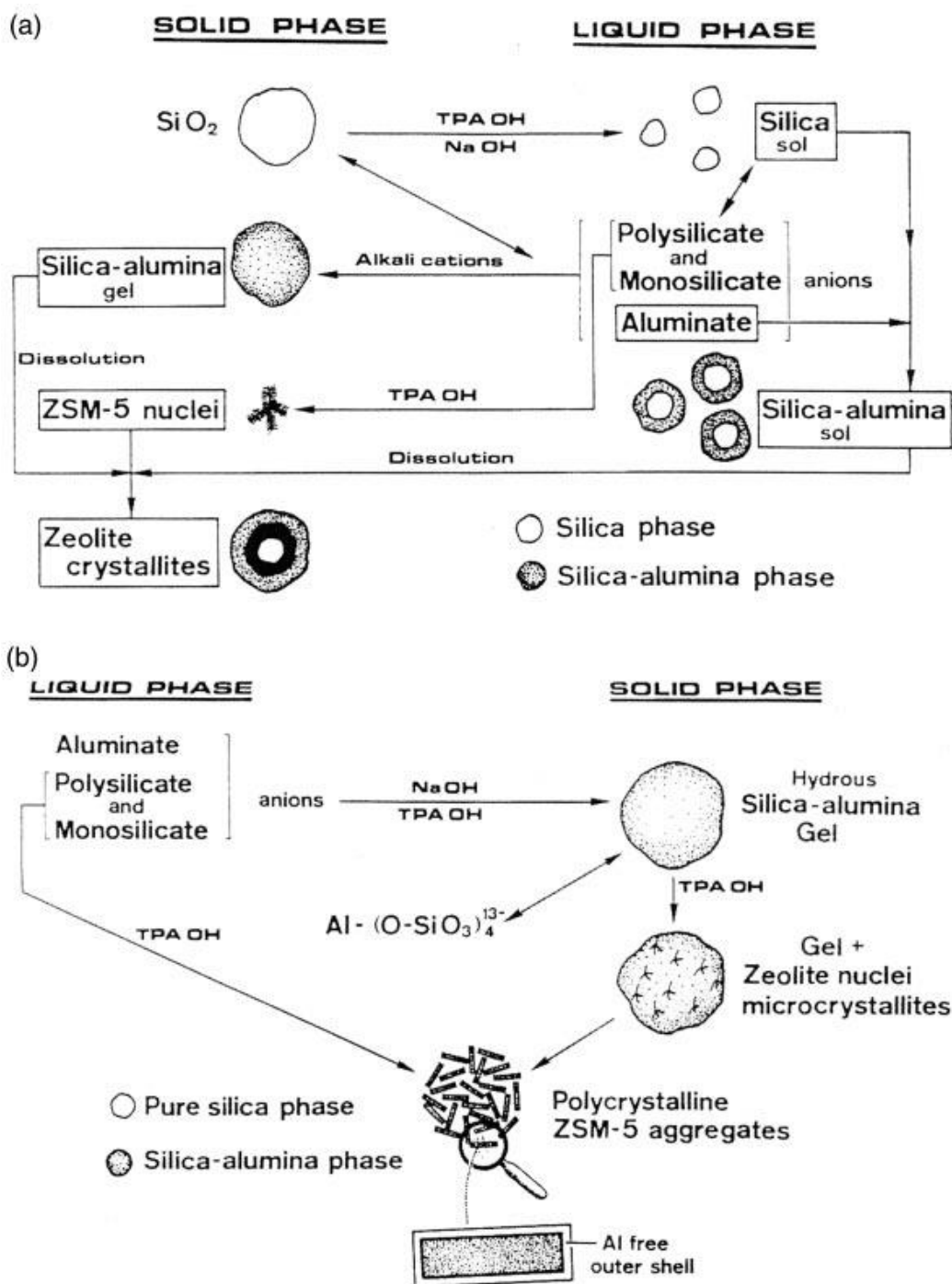
La cristalización de zeolitas consta de una serie de procesos que no están claramente diferenciados, de los cuales los más importantes son la nucleación y el crecimiento cristalino. La curva de cristalización, representando rendimiento de zeolita (gramos/100 gramos de gel) frente al tiempo, tiene forma sigmoideal, y se pueden distinguir tres zonas: un período de inducción, otro de velocidad de cristalización rápida y un último período de disminución de la velocidad.



**Figura I.1.** Curva de crecimiento cristalino de una zeolita [67].

Se han propuesto dos mecanismos de formación de los núcleos de zeolita (Figura I.2):

- a) Sistemas donde las especies silicato y aluminato están en disolución. En este caso, se produce una difusión de las especies desde la fase líquida hasta el centro de nucleación [68], Figura I.2.a.
- b) Existen mezclas heterogéneas de partículas coloidales de distinta forma, tamaño y densidad que forman un gel. Estas partículas se reordenan para formar la estructura zeolítica en la interfase líquido-gel [68], Figura I.2.b



**Figura I.2.** Mecanismos de formación de las zeolitas. a) Formación a partir de especies disueltas obtenidas por la disolución del gel. b) Reordenamiento del gel sin la participación de especies disueltas [68].

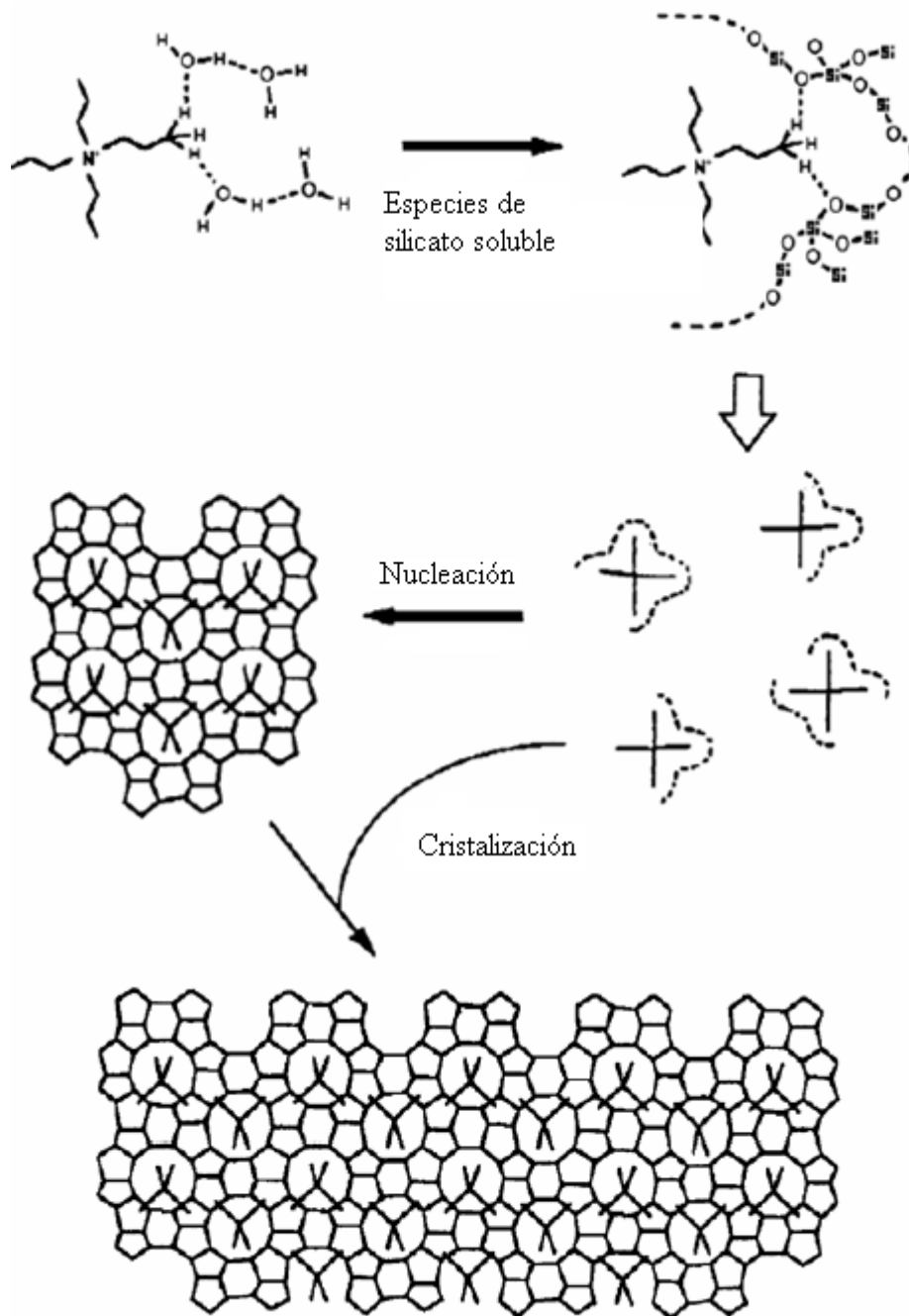
En el primer caso, el mecanismo de nucleación ocurre directamente en disolución, donde el crecimiento se efectúa por la incorporación de especies solubles presentes en disolución. Según este mecanismo, la fase sólida desempeña el papel de



reserva de fuentes precursoras, siendo el agente mineralizante ( $\text{OH}^-$  ó  $\text{F}^-$ ), el que permite la transferencia de las especies silíceas o aluminicas del gel a la disolución.

El segundo mecanismo presenta la formación de zeolitas como una reorganización del gel. Según este mecanismo, la nucleación ocurre en el interior del gel, y los cristales se forman mediante una transformación sólido-sólido. La nucleación tendrá lugar preferentemente en la interfase gel-disolución [69].

Otra aportación acerca del mecanismo de formación de las zeolitas, fue propuesto por Burkett y Davis [70] para el caso de la síntesis de la zeolita ZSM-5 (MFI) en presencia de cationes tetrapropilamonio ( $\text{TPA}^+$ ) como agente director de estructura. Este mecanismo, está basado en el “atrapamiento” de las moléculas orgánicas por moléculas de agua, estando el catión  $\text{TPA}^+$  rodeado por una esfera de agua de coordinación que lo estabiliza. El intercambio de las especies silicato genera una preestructura de gran parecido con las cavidades de la ZSM-5, señalando el efecto director de estructura de estos cationes orgánicos. El “intercambio” agua-silicato está favorecido termodinámicamente, estando dirigido por las fuerzas de Van der Waals originadas entre las moléculas orgánicas y las especies silicato. El ensamblaje de estas entidades generará el entramado final de la zeolita ZSM-5. El esquema propuesto está representado en la Figura I.3.



**Figura I.3.** Representación esquemática del mecanismo propuesto por Burkett y Davis para la síntesis de la zeolita ZSM-5 (MFI) [70].

#### I.2.1.1.3. Factores que influyen en la síntesis de las zeolitas.

La síntesis de las zeolitas está influenciada por un gran número de factores, siendo los más importantes:

1. La naturaleza de los reactivos y la composición del gel de síntesis.
2. La introducción de heteroátomos en la estructura y su efecto director.

3. La influencia del agente mineralizante, pH del gel de síntesis.
4. La naturaleza del agente director de la estructura.
5. La temperatura de cristalización.
6. El sembrado.
7. El tiempo de cristalización.

*1.2.1.1.3.1. Naturaleza de los reactivos y la composición del gel de síntesis.*

Para formar el gel de síntesis es necesaria una fuente de sílice, cuya reactividad dependerá del estado químico y del grado de polimerización [71]. Se suele emplear sílice coloidal (LUDOX), sílice amorfa (Aerosil), sílice mineral (formas alotrópicas de la sílice), haluros de silicio ( $\text{SiCl}_4$ ) o alcóxidos de silicio ( $\text{SiOR}_4$ , donde R = metilo, etilo, etc.).

También debe introducirse una fuente reactiva de aquellos heteroátomos que se pretende incorporar a la estructura de la zeolita, destacando el Al, aunque también el Zn, Ga, Ge, Be, Ti, Sn, B, P, etc., que generalmente, se encuentran en cantidades menores al silicio. Además, es necesaria la presencia de un disolvente adecuado, en el que se solubilizan los diferentes precursores, por lo que se utilizarán disolventes de polaridad variable ( $\text{H}_2\text{O}$ , metanol, etanol, etc.). También se emplean agentes directores de estructura (ADE), que pueden ser cationes inorgánicos u orgánicos, o moléculas neutras como aminas. Finalmente, es necesaria la presencia de un agente mineralizante o movilizador, el cual no sólo inicia la disolución de las especies reactantes a través de reacciones de solvólisis, sino que promueve y cataliza la ruptura y formación de enlaces Si-O-Si. Normalmente se utilizan el  $\text{OH}^-$  y el F<sup>-</sup>, que son especies nucleófilas.

*1.2.1.1.3.2. Introducción de heteroátomos en la estructura y su efecto director.*

Se habla de sustitución isomórfica cuando se produce la inserción en la red de elementos diferentes del silicio sin modificar la estructura de la zeolita. La inserción de estos elementos puede ser por síntesis directa (añadiendo una fuente reactiva soluble de ese elemento en el medio de reacción) o por tratamiento post-síntesis. Se ha descrito la incorporación de diversos elementos en las estructuras zeolíticas [72], por ejemplo, de elementos tetravalentes como Ti, Ge, Sn, Zr, trivalentes como Al, B, Ga, Fe, Cr, e incluso divalentes como Zn, Be, Mg, Ba. Se han utilizado diversas técnicas para caracterizar la presencia de estos átomos en la red, como la difracción de rayos X, la

resonancia magnética nuclear, la espectroscopia infrarroja y la espectroscopia Raman. Otras técnicas utilizadas son la espectroscopia de absorción de rayos X [73], la resonancia de spin electrónico y la espectroscopia de reflectancia difusa de UV-visible, que ofrecen información sobre el índice de coordinación y distancia de enlace. En general, la técnica de caracterización elegida dependerá de la naturaleza del heteroátomo.

Aunque la diferencia de las energías de enlace son muy pequeñas para ángulos Si-O-Si en el intervalo de 140°-180°, hay un aumento considerable para ángulos menores de 140° [74], aumentando así la entalpía de formación de las estructuras zeolíticas puramente silíceas con átomos en posiciones cristalográficas en que los ángulos son muy pequeños [75]. Por ejemplo, Piccione y col. [76-78] y Villaescusa y col. [79] han descrito que las estructuras zeolíticas puramente silíceas que contienen dobles anillos de cuatro miembros donde existen ángulos T-O-T bajos son menos estables. Para superar esta limitación, se utiliza la estrategia de incorporar otros heteroátomos en la red, que se ubican en estas posiciones cristalográficas y se minimiza la energía del sistema.

En la Tabla I.1 se muestran los ángulos T-O-Si para algunos heteroátomos.

**Tabla I.1.** Ángulos T-O-Si para distintos heteroátomos.

T	Ángulo Si-O-T
Al-O-Si	138°
B-O-Si	138°
Zn-O-Si	130°
Be-O-Si	127°
Si-O-Si	140°-180°

La formación de nuevas zeolitas con canales extra-grandes, generalmente de baja densidad de red, requieren de unidades de construcción, ya sean en forma de poliedro o caja, que contienen anillos de menor tamaño [80]. Con el fin de obtener materiales de baja densidad de red, habrá que utilizar heteroátomos que estabilicen estas unidades estructurales con anillos pequeños. Para ello, se deberá introducir átomos T

que se ubiquen preferentemente en dobles anillos de cuatro (DA4) o anillos de tres miembros. Los casos más relevantes de estos heteroátomos son  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$ , para anillos de 3 y 4 miembros, y Ge para DA4.

**Aluminio y Boro:** Estos átomos trivalentes generan especies  $[\text{TO}_{4/2}]^-$  que aportan carga negativa a la red que se forma, por lo que la estabilización que aportan al sistema se basa, fundamentalmente, en las interacciones coulombicas que se establecen con los cationes de compensación, usualmente agentes directores de la estructura (ADEs). Por esta razón, estos cationes  $\text{T}^{\text{III}}$  suelen ubicarse en las paredes de las cavidades, cerca de la posición donde se localiza la carga positiva de la molécula de ADE. Adicionalmente, se ha descrito que la inserción de elementos  $\text{T}^{\text{III}}$  en los geles facilita la formación de unidades de construcción secundarias (SBUs) pequeñas como los anillos de 4 en la zeolita Beta [81]. La diferencia fundamental entre el B y el Al se encuentra en los ángulos de enlace que forman (ver Tabla I.1.), de manera que el enlace Si-O-Al es muy parecido al Si-O-Si, mientras que el enlace Si-O-B es bastante menor. Esto permitirá al B situarse en posiciones cristalográficas donde la presencia del Al no esté favorecida [82].

**Germanio:** La incorporación de Ge no aporta carga a la red, siendo un átomo más voluminoso. Esto en principio, permitiría estabilizar zeolitas con anillos de cuatro miembros, lo que dará lugar a zeolitas de baja densidad de carga [83].

Las unidades DA4 son muy comunes en los germanatos, en donde el germanio está tetraédricamente coordinado [84, 85]. Sin embargo, en las zeolitas de sílice pura, la presencia de estas unidades secundarias de construcción no es común. Recientemente, la introducción de Ge en la síntesis de zeolitas, ha permitido el descubrimiento de nuevas estructuras, todas ellas con DA4 [86-89]. Teniendo en cuenta que el DA4 es una entidad  $\text{T}_8\text{O}_{20}$ , el ángulo T-O-T entre los átomos en posiciones tetraédricas ha de ser aproximadamente  $145^\circ$  para preservar la geometría cúbica. El hecho que la distancia de enlace Ge-O sea mayor que la distancia de enlace Si-O, y que los ángulos Ge-O-Si sean menores que los Si-O-Si, hace que el germanio se acomode más fácilmente en los DA4. De hecho, cálculos teóricos han demostrado que la estabilidad de las unidades de DA4 en redes zeolíticas aumenta cuando el  $\text{Si}^{4+}$  es sustituido por  $\text{Ge}^{4+}$  [90].

**Titanio:** El Titanio es un elemento que puede sustituir isomórficamente al silicio. El motivo es su relación química con el silicio, junto a la actividad y selectividad de los catalizadores que contienen Ti en las reacciones de oxidación, epoxidación y también en procesos fotoquímicos. Existen varias zeolitas que contienen Ti, las hay isoestructurales a los aluminosilicatos correspondientes como por ejemplo TS-1 (MFI) [91], TS-2 (MEL) [92], Ti-β[93] o bien nuevas estructuras como la ETS-4 [94], ETS-10 [95], etc.

A pesar de ello, el número de zeolitas capaces de incorporar átomos de Ti sustituyendo isomórficamente al Si no es muy elevado. Probablemente, la razón más importante sea la diferencia entre el radio iónico del Ti y del Si, a la vez que la mayor distancia de enlace Ti-O (~1,80 Å, a diferencia de 1,61-1,63 Å para la distancia de enlace Si-O), diferencias en los ángulos de enlace T-O-T, diferencias en la posible coordinación, electronegatividad, etc. Debido a estas consideraciones estéricas, la presencia de Ti en el medio de síntesis, suele enlentecer la cristalización de una determinada estructura cristalina [92]. Además de las consideraciones estéricas, pueden existir problemas para conseguir una distribución uniforme del Ti en el medio de reacción, debido a las distintas velocidades de hidrólisis de los precursores y a la recristalización de óxidos de silicio y titanio. Así, Blasco y col. [96] han descrito que la presencia de metales alcalinos en el medio de síntesis provoca la precipitación de titanatos que no se incorporarán a la estructura zeolítica [96]. Finalmente, un mayor incremento en el contenido de Ti en la mezcla de reacción puede crear condiciones para la cristalización de una nueva estructura zeolítica, cuya formación sería imposible a menores concentraciones de Ti.

#### *1.2.1.1.3.3. Influencia del agente mineralizante, pH de la síntesis.*

El agente mineralizante es una especie química que permite la formación de una fase cristalina a partir del gel mediante un proceso de disolución-precipitación (cristalización). Una de las funciones del agente mineralizante es aumentar la concentración de especies solubles, como las especies silicato. Normalmente, en la síntesis de zeolitas, los agentes mineralizantes utilizados son los aniones OH<sup>-</sup> o F<sup>-</sup>. Hasta 1978, el único agente utilizado era el anión OH<sup>-</sup>, debido a que la síntesis de las zeolitas se llevaba a cabo en medio básico, con valores de pH por encima de 10. A estos elevados valores de pH, se encuentran zonas de elevada solubilidad de óxidos ácidos,

con la formación de especies silicato, aluminato, etc. En 1978, Flanigen y Patton utilizaron aniones  $F^-$  para sintetizar la zeolita ZSM-5 [97]. De una manera general, la solubilización de la fase sólida del gel pasa por la formación de complejos fluorados y oxofluorados de los elementos T (T = Si, Al, B ó Ge) que, posteriormente, iniciarán las reacciones de condensación. El pH en el medio de síntesis estará cercano al neutro, en un intervalo entre 5,5-9. Los cristales obtenidos trabajando con el anión fluoruro son generalmente más grandes y presentan menos defectos. Además, ha permitido la formación de nuevas estructuras zeolíticas en su forma puramente silícea. Otra ventaja de realizar la síntesis en medio fluoruro es la posibilidad de incorporar ADEs orgánicos catiónicos no estables en medio básico [98].

#### *1.2.1.1.3.4. Naturaleza del ADE.*

Los primeros agentes directores de estructuras utilizados fueron los cationes alcalinos o alcalinotérreos, obteniéndose zeolitas con relaciones molares Si/Al entre 1-5. En 1967, Barrer [99] utilizó ADEs orgánicos en la síntesis de zeolitas, observando que la cantidad de ADE incorporada determinaba la relación Si/Al. El motivo es que las cargas positivas que incorpora el ADE, deben ser compensadas por las cargas negativas aportadas por las especies  $AlO_2^-$ . Esto supuso un gran avance en la síntesis de zeolitas, ya que la posibilidad de seleccionar entre múltiples moléculas orgánicas podría estabilizar estructura nuevas y diferentes. Así, se obtuvieron nuevas zeolitas como la ZSM-5 [100-102] y ZSM-11 [103] utilizando los cationes tetrapropilamonio y tetrabutilamonio, respectivamente.

Generalmente, la molécula orgánica no sólo actúa como molde de los poros de la zeolita, sino que será clave a la hora de determinar qué cantidad de elementos trivalentes se incorporan en la red, qué dimensiones tendrán los poros, o el volumen y forma de las cavidades internas de la zeolita generada. Todo ello dependerá del tamaño de la molécula, su morfología, su carga, su grado de hidrofobicidad, etc., [104, 105]. El ADE, además, incrementa la estabilidad termodinámica del sistema orgánico-inorgánico debido a las interacciones con la red zeolítica, que suelen ser sobre todo coulombicas y de Van der Waals. Aquí es donde reside el principal efecto director del ADE. El caso extremo de correlación estructural entre la forma y tamaño del ADE y la cavidad de la estructura, se conoce como efecto plantilla. El ejemplo clásico es la zeolita ZSM-18 [106], cuya plantilla es el catión tris-pirrolidinio. El efecto plantilla y, por tanto, la

especificidad de un ADE para dirigir hacia una estructura concreta, aumenta al pasar de moléculas orgánicas pequeñas y flexibles a otras más grandes y rígidas.

El ADE no ha de interaccionar fuertemente con el disolvente, pues afectaría al grado de incorporación del agente director de estructura a la zeolita que se está formando. Uno de los parámetros más importantes de los ADEs será una adecuada relación carbono/nitrógeno (C/N), que estará relacionada con su hidrofobia/hidrofilia relativa. La forma y volumen del ADE son también parámetros importantes. La tendencia general en la síntesis de zeolitas promovía que ADEs pequeños y rígidos condujeran a estructuras con poro pequeño, ADEs lineales a zeolitas con canales monodireccionales, y ADEs ramificados a sistemas de canales tridireccionales [107,108].

Sin embargo, a pesar de que durante mucho tiempo se ha creído que la rigidez conformacional era el parámetro más importante a la hora de determinar las características de los poros de la zeolita que cristaliza, en los últimos años se han venido utilizando especies orgánicas con elevada flexibilidad y densidad de carga. El uso de agentes directores de estructura orgánicos con estas características, han llevado al descubrimiento de nuevas estructuras zeolíticas con interesantes características estructurales, como en el caso de la ZSM-57 [109], ITQ-22 [87] e ITQ-24 [86]. Esta hipótesis supone que un ADE flexible se acomodará para estabilizar al máximo la red que está creciendo o, en algunos casos, se dispondrá según distintas conformaciones para estabilizar más de una estructura [110, 111].

#### *1.2.1.1.3.5. Temperatura de cristalización.*

La temperatura tiene una gran influencia en la síntesis de zeolitas, pudiendo controlar la velocidad de cristalización [112], así como el tipo de zeolita formada. Generalmente, las temperaturas de síntesis elevadas conducen hacia fases más densas. Existen zeolitas que necesitan de una elevada temperatura que les permita superar la barrera energética de formación de su núcleo. Evidentemente, no sólo la temperatura le permitirá superar la barrera energética, también influirá la utilización de especies precursoras más reactivas, así como el uso de cationes orgánicos específicos para la fase deseada. La velocidad a la que la mezcla de síntesis llega a la temperatura de reacción será también un factor importante. Actualmente, se están desarrollando sistemas de



calentamiento por microondas para la síntesis de zeolitas, ya que es la manera más rápida de alcanzar la temperatura deseada [113-116].

#### *1.2.1.1.3.6. Sembrado.*

El aumento de la velocidad de cristalización mediante la introducción de siembra fue estudiado por Kerr [117]. Se observó que el periodo de inducción puede reducirse para el caso de la zeolita A (LTA) al introducir una siembra de cristales de esta misma zeolita. Los cristales de siembra se comportan como centros de nucleación preferenciales [118-120]. La introducción de siembra puede, a su vez, dirigir el tipo de zeolita obtenida, de manera que en ausencia de siembra se puede obtener una fase completamente distinta.

#### *1.2.1.1.3.7. Tiempo de cristalización.*

La duración de la síntesis de zeolitas puede influir en la morfología y tamaño de los cristales, así como en la pureza de la zeolita obtenida. En efecto, las zeolitas son fases metaestables, de manera que un tiempo de síntesis corto puede conducir a una transformación parcial del gel en un tipo de zeolita, mientras que un tiempo demasiado largo puede producir la aparición de fases termodinámicamente más estables y no deseadas (como otras zeolitas o cuarzo) [67].

### **1.2.1.2. Síntesis de zeolitas mediante técnicas de alta capacidad “High-Throughput”**

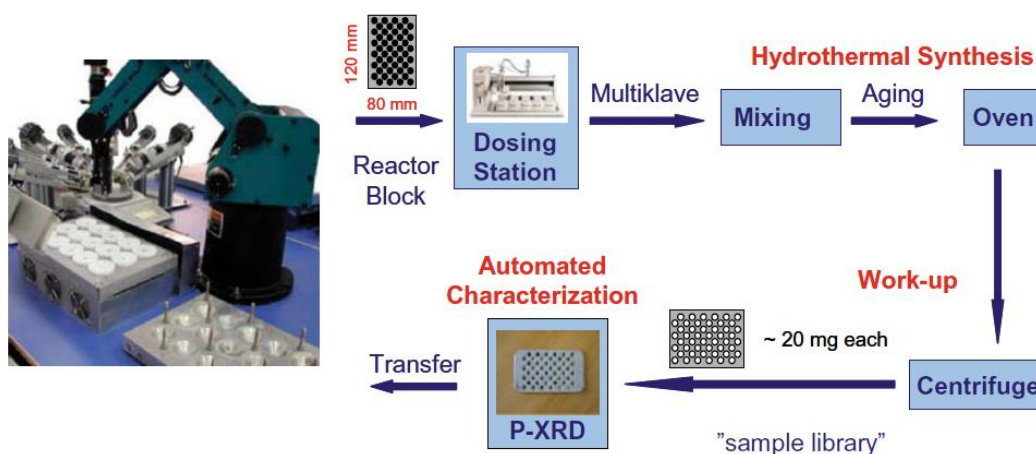
#### **1.2.1.2.1. Química combinatoria.**

La química combinatoria surge a mediados de los 80 como respuesta a la gran demanda de nuevos compuestos planteada por la industria farmacéutica, generada por el descubrimiento de un número elevado de nuevas dianas terapéuticas, gracias a los avances en el campo de la biología molecular y a la automatización de los ensayos para la detección de compuestos con propiedades terapéuticas (también llamado High Throughput Screening o HTS) [121, 122]. La química combinatoria puede definirse, por tanto, como todo un conjunto de metodologías dirigidas a la obtención del mayor número posible de compuestos a partir de un número mínimo de reacciones, de forma sencilla, económica y eficaz [122]. Los orígenes de la química combinatoria los encontramos en el desarrollo de sistemas para la síntesis múltiple y en paralelo de péptidos, posteriormente extendidos a la síntesis de todo tipo de moléculas [123]. A

partir de aquí, diversas metodologías se han desarrollado para la síntesis de nuevos materiales [124].

#### I.2.1.2.2. Metodología.

La metodología de alta capacidad en un proceso de síntesis de zeolitas consta de distintas etapas: 1) El diseño de experimentos, (2) la preparación automatizada de mezclas de reacción, (3) síntesis, (4) aislamiento, (5) caracterización y (6) la evaluación de datos, seguido por el diseño del nuevo experimento (Figura I.4). Mientras que los pasos (1) y (6) requieren el uso de software, los pasos (2), (3), y (4) están dentro del alcance de los trabajos químicos.



**Figura I.4.** Sistema robótico para la preparación del gel en paralelo (izquierda) [125], la síntesis de HT y el flujo de trabajo en la caracterización de las reacciones en condiciones hidrotermales que comprende la preparación automatizada de la mezcla de reacción, síntesis, aislamiento, caracterización y almacenamiento de los compuestos [126].

### **I.2.1.2.3. Síntesis de zeolitas utilizando sistemas de alta capacidad.**

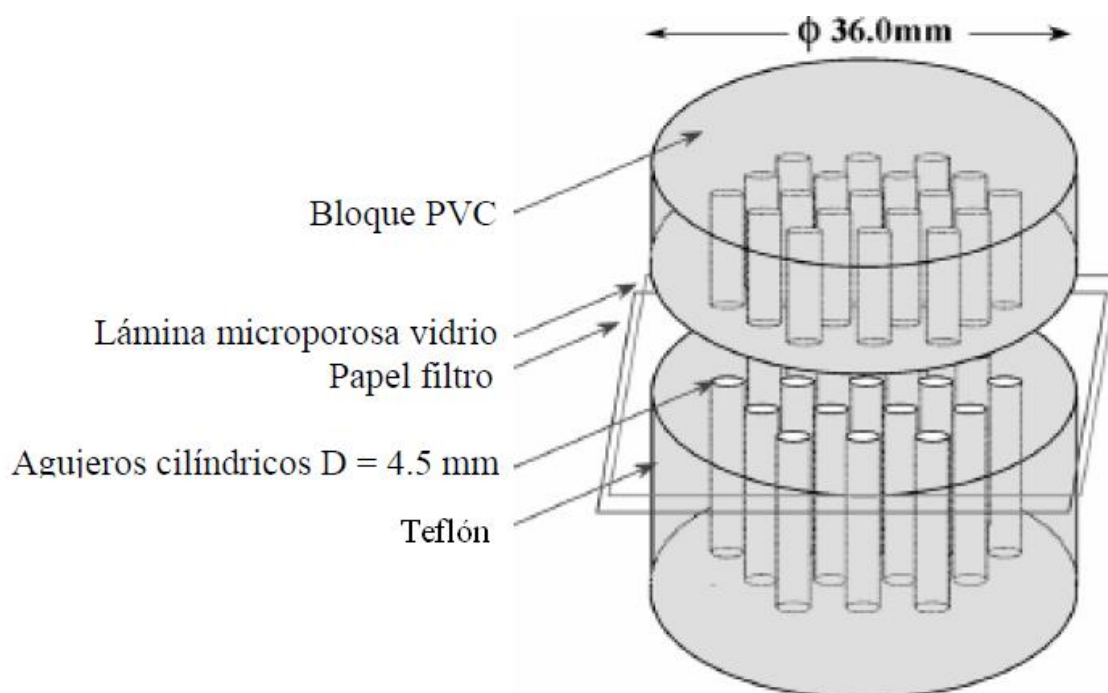
En la síntesis de alta capacidad, el objetivo es incrementar el número de síntesis que se puedan realizar simultáneamente o en paralelo, de manera que se mantenga el control sobre los parámetros físicos de la síntesis, así como en etapas posteriores: lavado, caracterización y manejo de todos los datos procedentes de la síntesis y el posterior rediseño del experimento.

Akporiaye y col. [127], han descrito un cristalizador hidrotermal en paralelo con una matriz de 10 x 10 canales cilíndricos con un volumen típico de 1 mL en un bloque de teflón (ver Figura I.5). Se introducen alícuotas de seis precursores distintos en los canales cilíndricos mediante un robot de dispensación líquida Tecan [128], y las mezclas resultantes se agitan mediante un agitador mecánico externo. El sellado de las multi-autoclaves se realiza con una lámina de Teflón, cerrándose tanto por arriba como por abajo, con dos láminas de acero. Este método de sellado, permite realizar síntesis hasta temperaturas de 200°C. Con un volumen de reacción próximo a 0,5 mL, los rendimientos de productos esperados estarán en el intervalo de 10-50 mg, los cuales son suficientes para los 1-10 mg necesarios en las medidas analíticas de DRX.



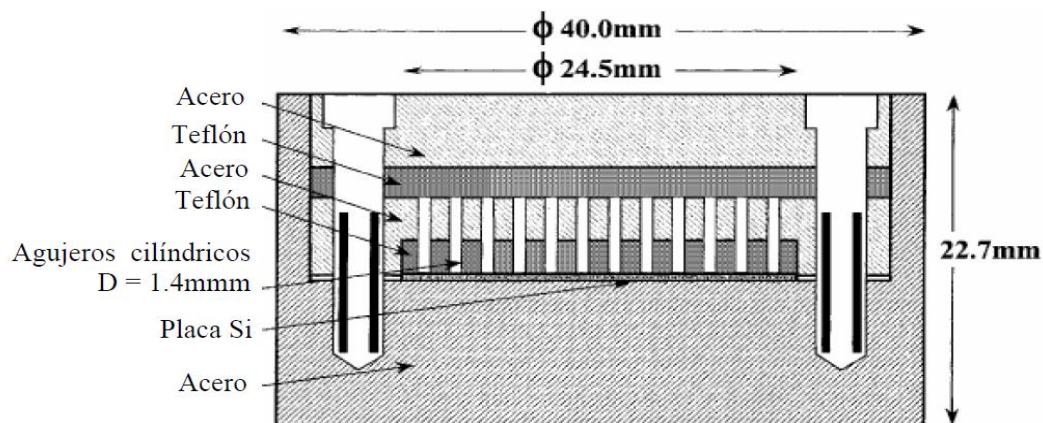
**Figura I.5.** Vista del multi-autoclave propuesto por Akporiaye y col. [127], para la síntesis de zeolitas.

Choi y col. [129], utilizan volúmenes menores de reactor, entre 400 y 700  $\mu\text{L}$ , en canales cilíndricos realizados en bloques de teflón (Figura I.6), acomodando cerca de 150-300  $\mu\text{L}$  de reactivos líquidos y generando aproximadamente 35 mg de producto. El sellado superior se realiza con hojas de Teflón, y es efectivo hasta 160°C. La dosificación de los precursores líquidos se efectúa con un robot dispensador de líquidos desarrollado en su laboratorio. La mezcla de los reactivos se realiza mediante una agitación vigorosa.

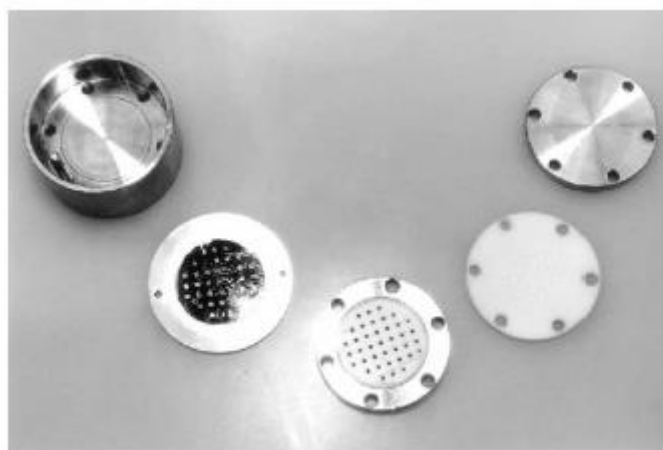


**Figura I.6.** Diagrama de la configuración del autoclave para cristalizaciones hidrotermales descrito por Choi y col. [129].

Klein y col. [130] trabajan con volúmenes un orden de magnitud inferiores. El bloque multi-autoclave también es de teflón, con canales cilíndricos de 6  $\mu\text{L}$  de volumen. El volumen de reactivo líquido utilizado es de 2  $\mu\text{L}$ , con unos rendimientos teóricos de 150  $\mu\text{g}$ . Las disoluciones se añaden mediante un dispensador de líquidos comercial. El sellado se realiza con un bloque de teflón, resistiendo temperaturas cercanas a 200°C.



**Figura I.7.** Diagrama de la configuración del autoclave para cristalizaciones hidrotermales descrito por Klein y col. [130].



**Figura I.8.** Fotografía de los componentes del multiautoclave con capacidad para 39 síntesis en paralelo diseñado por Klein y col. [130].

Ha de tenerse en cuenta que trabajar con volúmenes de síntesis en el rango de los  $\mu\text{L}$ , puede suponer importantes complicaciones, como las que se encuentran detalladas en la Tabla I.2.

---

**Tabla I.2.** Consideraciones asociadas a trabajar con volúmenes de síntesis hidrotermal < 10  $\mu\text{L}$  [131].

---

Inhomogeneidades en las mezclas precursoras

Dispensado de volúmenes de fluidos con distintas viscosidades y presiones de vapor en cantidades de  $\mu\text{L}$ .

Mezclado de las disoluciones iniciales o de los geles

Mezclado de los contenidos del multiautoclave bajo las condiciones de reacción

Pérdidas por evaporación

Degradación oxidativa (por ejemplo en los aditivos orgánicos)

Contaminación por restos o ataque químico a los componentes del multi-autoclave

---

En todos los equipos multi-autoclave descritos hasta el momento, la dosificación de reactivos se realiza mediante adiciones volumétricas utilizando instrumentos automatizados dispensadores de líquidos. Además, el volumen de los reactores se ha reducido al máximo, mostrando los problemas descritos en la Tabla I.2.

En los últimos años, han aparecido dos nuevos diseños de multi-autoclaves, los cuales no presentan volúmenes de reactores tan reducidos, disminuyendo así los problemas asociados al trabajar con cantidades de  $\mu\text{L}$ . Así, el diseño descrito por Caremans y col. [132], consta de un sistema multi-autoclave que permite la realización de 15 síntesis individuales (Figura I.9), con un volumen máximo de 8 mL y viales de Teflón cónicos en un bloque de aleación de cobre, permitiendo una mejor difusividad térmica. Los geles de síntesis se preparan con un robot comercial. Por otro lado, el realizado por el Instituto de Tecnología Química (ITQ) [125], permite la preparación de 15 síntesis en paralelo, con un volumen de reacción máximo de 3 mL. Además, en este diseño se pueden realizar adiciones de precursores sólidos en el gel de síntesis, necesarios en muchos procesos de preparación de zeolitas.



**Figura I.9.** Fotografía que muestra el multiautoclave diseñado por Caremans y col. [132] con capacidad para quince síntesis en paralelo.

#### **I.2.1.2.4. Caracterización.**

Los detalles ingenieriles del equipamiento de la síntesis vienen determinados por los requisitos del método o métodos de caracterización. Cuando el objetivo, como es el caso de la síntesis de zeolitas, es la identificación de las fases cristalinas presentes en el estudio realizado, la caracterización primaria adecuada es la técnica de difracción de rayos X. Realizar las medidas de difracción de rayos X en un equipo convencional de difracción en polvo, puede ser un formidable cuello de botella. La alternativa más atractiva es realizar la caracterización en un soporte que pueda introducirse en una plataforma que pueda desplazarse en los tres ejes del espacio (X-Y-Z) en el difractómetro. Para un primer estudio, son adecuados tiempos de acumulación pequeños, permitiendo comprobar rápidamente si existe una o más fases cristalinas en la muestra estudiada. Sin embargo, se necesitan tiempos de acumulación mayores para un detallado análisis de fases.





**Figura I.10.** Fotografía que muestra la caracterización de muestras por DRX en una plataforma X-Y-Z utilizada por Caremans y col. [132].

#### **I.2.1.2.5. Conclusiones.**

El campo de la síntesis de materiales microporosos presenta un gran interés en ciertos sectores industriales, sobre todo químicos. A pesar del gran número de zeolitas sintetizadas en el laboratorio (más de 170 estructuras están reconocidas por la International Zeolite Assosiation conocida como IZA), la búsqueda de nuevos materiales que presenten unas características estructurales adecuadas para determinados procesos, o la mejora de las propiedades de materiales ya conocidos, sigue siendo un gran desafío desde el punto de vista de la investigación.

Como ya se ha comentado, existen muchos trabajos donde se ha intentado racionalizar la síntesis de zeolitas. Sin embargo, muchas veces el descubrimiento de nuevas estructuras zeolíticas puede ocurrir en una región muy limitada. Por ello, la aplicación de nuevas técnicas de alta capacidad en sustitución de las técnicas tradicionales de síntesis será, seguro, de gran importancia en la síntesis de zeolitas, ya que la aplicación de estudios sistemáticos basados en conocimiento previo servirá para explorar más exhaustivamente los sistemas estudiados.



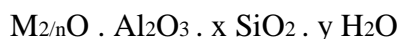
En la actualidad, grandes empresas, sobre todo petroquímicas, están invirtiendo cantidades ingentes de dinero para desarrollar grandes líneas de investigación de alta capacidad en la síntesis de materiales en sus centros de I+D [133].

## **I.2.2. ESTRUCTURA**

### **I.2.2.1. Zeolitas: antecedentes y características**

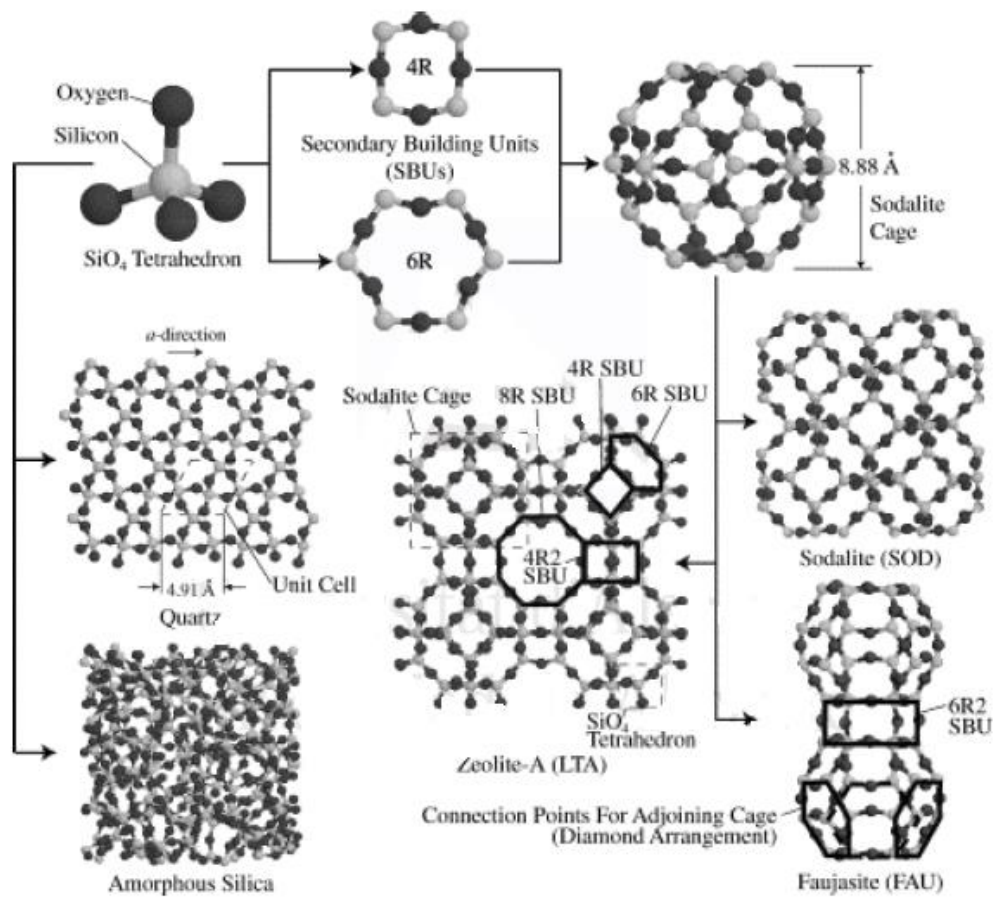
Las zeolitas se definen como aluminosilicatos cristalinos microporosos, pertenecientes a la familia de los tectosilicatos [134] con un diámetro de poro inferior a 20 Å. La estructura resultante proviene del acoplamiento de tetraedros TO<sub>4</sub> (T = Si ó Al), estando cada átomo de oxígeno compartido por dos tetraedros. La microporosidad que presentan este tipo de materiales es ordenada y regular, formando un sistema de canales y cavidades periódicas en el espacio. Las dimensiones de los mismos son del tamaño de las moléculas, por ello se conocen como “tamices moleculares”.

Existe un gran número de zeolitas naturales, cuya composición química responde a la fórmula general:



donde M<sup>n+</sup> es generalmente un catión alcalino, como Na<sup>+</sup> o K<sup>+</sup>, o alcalinotérreo, como Ca<sup>2+</sup> o Ba<sup>2+</sup>, que compensa la carga negativa generada por la inclusión de Al en la estructura. X representa la relación SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que generalmente se encuentra entre 2 y 10. No se han observado enlaces Al-O-Al en zeolitas. Esto se conoce como regla de Loewenstein [135], que definió que los “clusters” de carga negativa son menos estables que cargas negativas aisladas.

Son muchas las estructuras zeolíticas conocidas actualmente (alrededor de 170), por lo que se recurre a agrupaciones de un pequeño número de tetraedros para describirlas (Figura I.11). Estas agrupaciones se conocen como unidades de construcción secundarias (SBU, “secondary building units”) [136], y todas estas estructuras se pueden describir por combinación de ella.



**Figura I.11.** Estructuras de las zeolitas.

La nomenclatura de las zeolitas es algo confusa puesto que cada fabricante ha utilizado sus propios nombres y abreviaturas. Para superar este problema se creó un sistema de código formado por tres letras, según las normas de la “International Zeolite Association (IZA)” [137]. Este código se ha asignado a cada tipo de estructura independientemente de su composición química real.

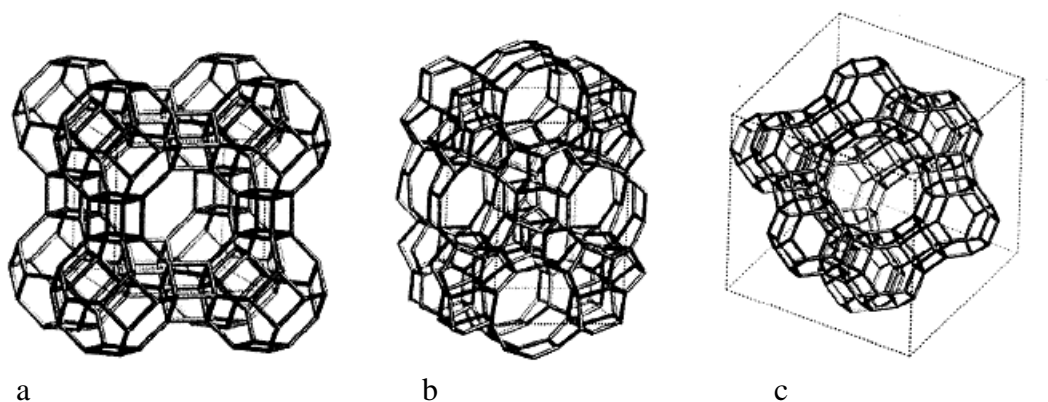
En la mayor parte de los nombres de las zeolitas, estuvieron implicadas las empresas que tuvieron que ver con la síntesis: ZSM para Zeolita Socony Mobil, LZ para Zeolita de Linde, ECR para Investigación Exxon Corporativa, y SSZ para Zeolita Estándar Selectiva (procedente de Chevron). Esta práctica ha seguido en el presente con designaciones basadas en universidades (por ejemplo, ITQ para Instituto de Tecnología Química en Valencia). La IZA también ha desarrollado el "Código de Estructura", que es aplicado a tipos de estructura particulares, pero no indica la composición química.

Estas son, por ejemplo, zeolita A, X y Y, y ZSM-5 son conocidas como LTA, FAU, y MFI (Linde Tipo A, Faujasita, y Mobil Five) respectivamente (Tabla I.3) [138].

Estos tres últimos tipos de zeolitas son probablemente las más importantes en términos de zeolitas comerciales. Su estructura se ilustra en la Figura I.12. Los vértices en la estructura representan el átomo T (Si o Al) y las líneas entre los vértices representan al oxígeno (el átomo de unión). Este es un modo convencional de representar estructuras de zeolita.

**Tabla I.3.** Ejemplos de algunos códigos asignados por la IZA.

Código estructural	Abreviatura	Nombre completo	Tipo
EUO	EU-1	Edinburg University-ONE	Sintética
FAU	FAU	FAUjasita	Natural
IFR	ITQ-4	Instituto de Tecnología Química Four	Sintética
LTA	Linde Type A	Zeolite A (Linde Divission, Union Carbide)	Sintética
MFI	ZSM-5	Zeolite Socony Mobil-Five	Sintética



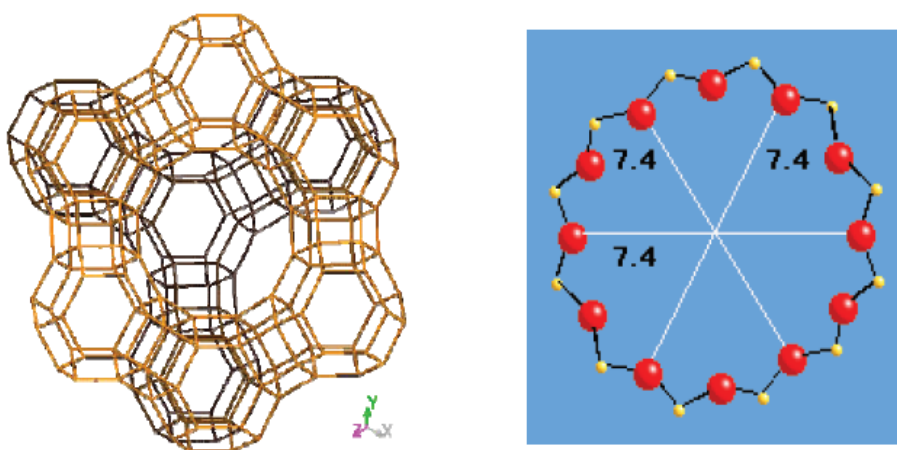
**Figura I.12.** Estructuras de las zeolitas A (LTA) (a), ZSM-5 (MFI) (b) y faujasita (FAU) (c).

### I.2.2.2. Clasificación de las zeolitas

Una de las características más importantes de las zeolitas es que presentan un sistema de canales microporosos, que puede ser monodireccional como en la zeolita ZSM-12 [139], bidireccional como en la zeolita ZSM-5 [138], o tridireccional como en la zeolita Beta [140]. La dimensionalidad del sistema de canales de una zeolita indica el número de direcciones a través de las cuales puede difundir una molécula dentro del sistema microporoso. Ésta es una propiedad muy importante, ya que dependiendo del tamaño de poro de la zeolita y del tipo de molécula, será mejor o peor la difusión de las moléculas en su interior. El número de átomos T que conforman la entrada del poro sirve para clasificar el tipo de canal, y está relacionado con el tamaño del mismo.

La zeolita A presenta una estructura con anillos de ocho tetraedros (8 Ring = 8R). Poseen un diámetro de alrededor de 4 Å [141]. La zeolita A por lo general presenta una relación de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  igual a 2, indicando un número equivalente de átomos Si y Al, aunque también se han usado proporciones más elevadas.

La zeolita faujasita (zeolita X o Y) presenta una estructura con anillos de poros ortogonales grandes de diámetro 7,4 Å [142] (Figura I.13). La zeolita Y con una relación de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 4-6 es usada a gran escala en aplicaciones catalíticas de craqueo.



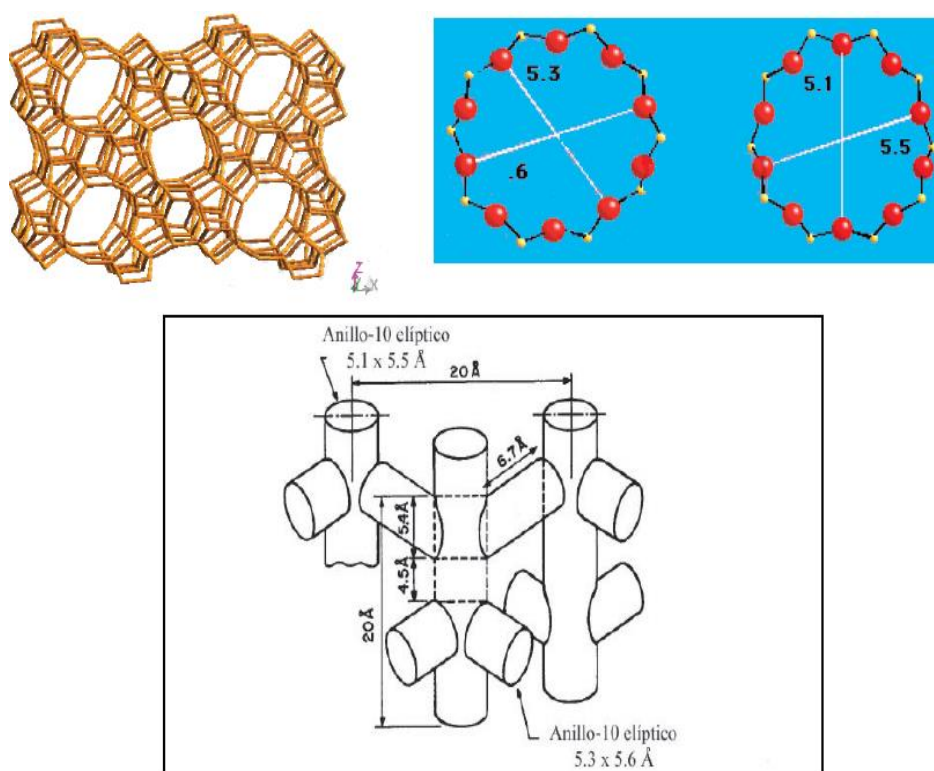
**Figura I.13.** Estructura y dimensiones de los poros de la zeolita FAU [143].

La zeolita ZSM-5 es uno de los catalizadores más versátiles. Pertenece al grupo MFI (Tabla I.3) y fue sintetizada por primera vez por la empresa Socony Mobil. El

número 5 que aparece en la denominación del material representa el tamaño de los poros de la zeolita, en Å.

La zeolita ZSM-5 es un material altamente poroso y presenta dos tipos de poros, ambos formados por anillos de oxígeno de 10 miembros [144]. El primer tipo es recto y con la sección transversal elíptica, en el segundo tipo los poros rectos se intersectan perpendicularmente, dando lugar un patrón en zigzag. Las dimensiones de las aberturas de los poros para esta zeolita son  $5,3 \times 5,6$  Å en el plano [010] y  $5,1 \times 5,5$  Å en el plano [100] (Figura I.14).

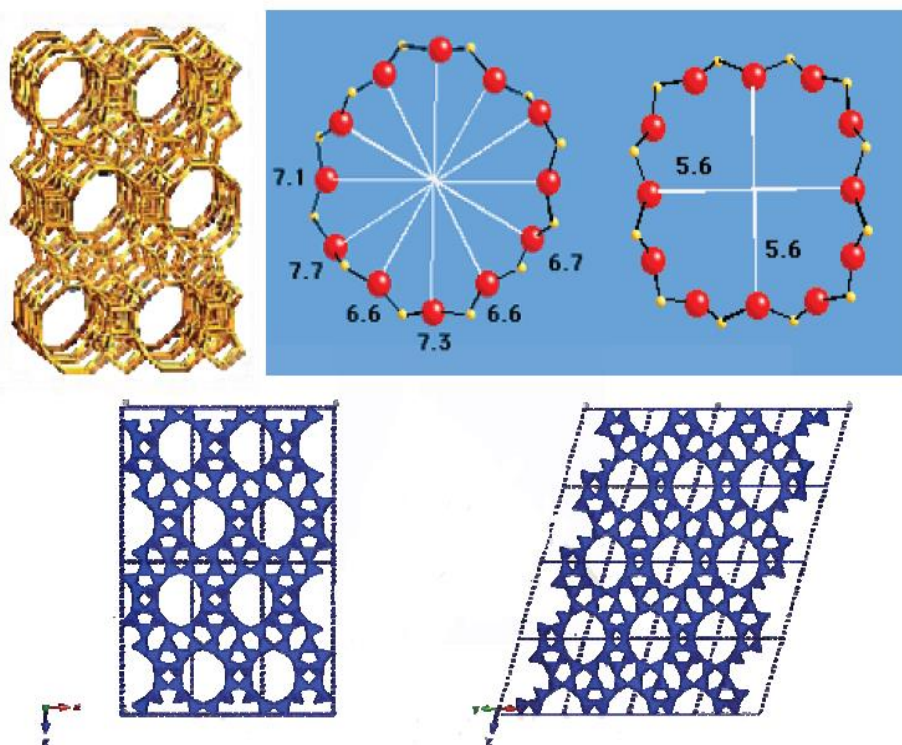
La zeolita ZSM-5 se puede sintetizar con relaciones Si/Al bastante elevadas (10 a infinito). Se ha utilizado ampliamente en diferentes procesos dada su alta acidez y selectividad conformacional. Debido a su reducido tamaño de poro, las moléculas orgánicas pequeñas e intermedias pueden difundirse en la estructura, pero no las moléculas grandes, siendo dos de sus aplicaciones más importantes la obtención de gasolinas sintéticas a partir de metanol, y procesos de craqueo [138].



**Figura I.14.** Estructura y dimensiones de los poros de la zeolita ZSM-5 (IZA).

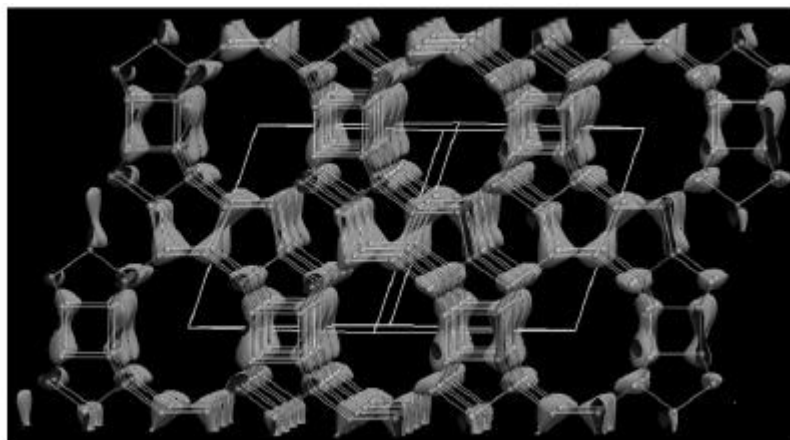
La zeolita Beta es la primera zeolita sintética de poro grande con un sistema de canales tridimensionales con anillos de 12 tetraedros (12 R) y una alta proporción Si/Al [145]. Fue sintetizada por primera vez por Wadling y colaboradores en 1967. Sin embargo, el interés sobre esta zeolita vino tras la determinación de su estructura por Newsam y col. [146] y Higgins y col. [140].

La estructura de la zeolita Beta fue descrita por primera vez en 1988 como un híbrido entre dos estructuras distintas pero similares, que presentan simetría tetragonal y monoclinica. Ambos sistemas están constituidos por anillos de 12 tetraedros, y presentan tres direcciones cristalográficas; dos morfológicamente idénticas de canales lineales perpendiculares al plano [001] con dos direcciones diferentes, a y b, y una tercera dirección circular ( $5,6 \text{ \AA} \times 5,6 \text{ \AA}$ ). Los canales rectos tienen aberturas elípticas. La única diferencia entre los dos polimorfos está en la dimensiones de poro de los canales rectos. En el sistema tetragonal, los canales tienen tamaños de  $6,0 \times 7,3 \text{ \AA}$  (polimorfo A), mientras que en el sistema monoclinico tienen tamaños de  $6,8 \times 7,3 \text{ \AA}$  (polimorfo B) [147]. En la Figura I.15 se puede ver la estructura en el plano [001] y la disposición de los dos polimorfos A y B.

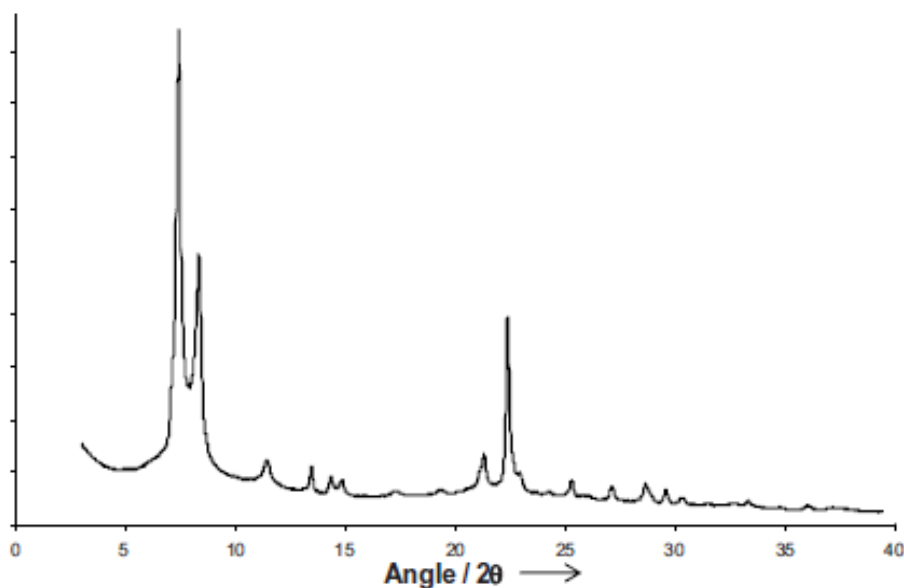


**Figura I.15.** Estructura y polimorfos de la zeolita Beta (IZA).

A continuación mostraremos la estructura en 3D de la zeolita beta enriquecida en el polimorfo B [148] (Figura I.16) y su diagrama de difracción de rayos X (Figura I.17)



**Figura I.16.** Imagen en 3D de la zeolita Beta enriquecida en el polimorfo B [146].

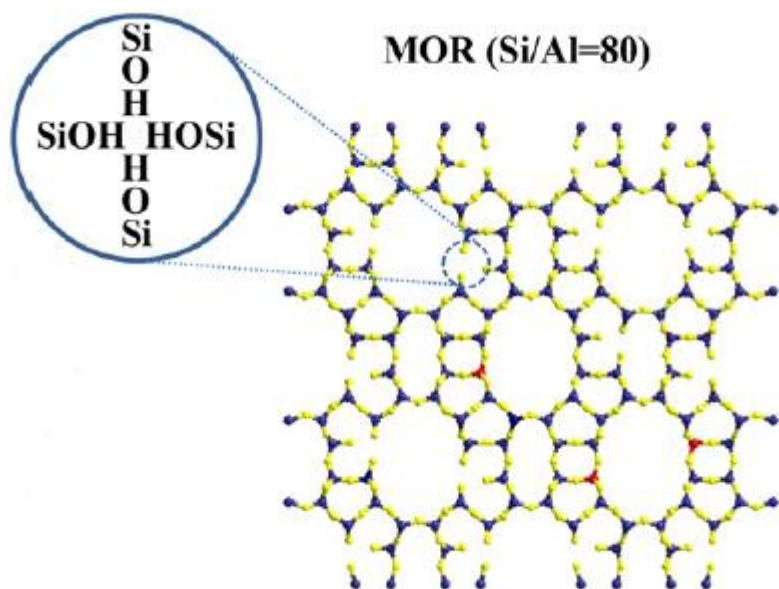


**Figura I.17.** Diagrama de difracción de rayos X de la zeolita Beta enriquecida en el polimorfo B.

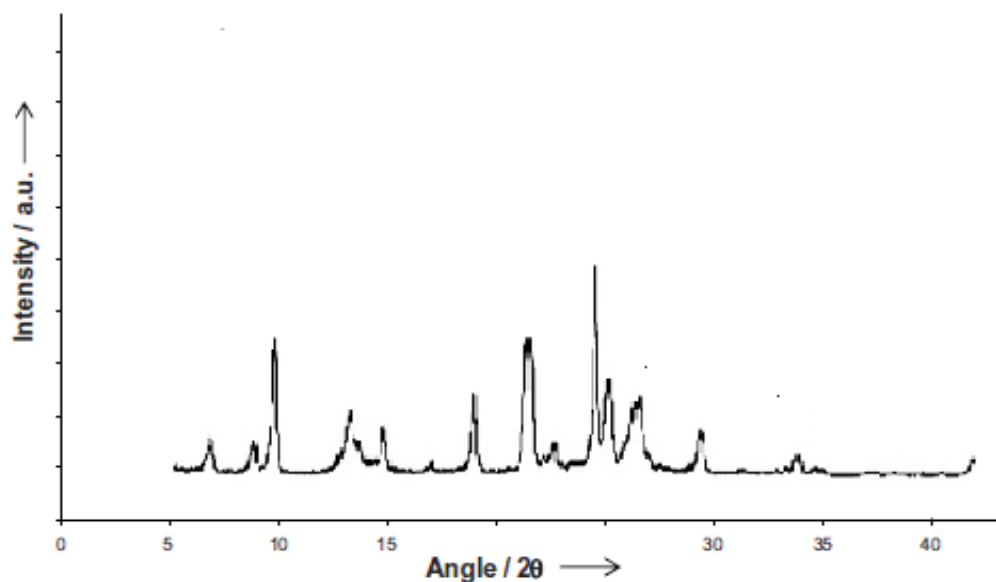
La zeolita **MOR** es considerada como una zeolita monodimensional. Su estructura esta basada en dos sistemas de poros monodimensionales, conectados entre sí (Figura I.18). Unos de los sistemas está formado por anillos de 12 tetraedros con un diámetro estructural de 6,5 x 7,0 Å y el otro sistema por anillos de 8 tetraedros con un



diámetro estructural de  $2,6 \times 5,7 \text{ \AA}$  [148]. En la Figura I.19 se muestra su diagrama de difracción de rayos X.



**Figura I.18.** Estructura de la zeolita MOR (Si/Al=80) [149].



**Figura I.19.** Diagrama de difracción de rayos X de la zeolita MOR.

Cuando la abertura es menor de 8R se crean cavidades aisladas, en las que la ventana de acceso es de un diámetro inferior a  $4 \text{ \AA}$ . Se dice que hay una



dimensionalidad cero, al no poder penetrar los adsorbatos en el interior de las cajas, y no existir canales. Este tipo de materiales son llamados clatrasiles, de los cuáles un ejemplo puede ser el nonasil (NON) [150].

### **I.2.3. PROPIEDADES Y APLICACIONES DE LAS ZEOLITAS**

#### **I.2.3.1. Propiedades**

La estructura microporosa de las zeolitas, unida a su composición, le confiere una serie de propiedades interesantes:

##### **I.2.3.1.1. Características ácido-base.**

La presencia de elementos con valencia +3 ( $T^{III}$ ) en la red zeolítica sustituyendo isomórficamente el silicio, genera una carga negativa que se compensa por cationes orgánicos o inorgánicos. Estos cationes de compensación de carga, se pueden intercambiar por protones mediante procesos de intercambio con  $NH_4^+$  y calcinación final, creando centros ácidos Brönsted con una acidez equivalente a una solución de  $H_2SO_4$  concentrado [151]. La fortaleza y el número de centros dependen de la relación  $Si/T^{III}$  del material y de las características del catión  $T^{III}$ . Para valores bajos de  $Si/T^{III}$  existe un mayor número de centros ácidos, mientras que al aumentar la relación  $Si/T^{III}$  disminuye la acidez total, pero aumenta la fuerza ácida de cada centro, debido a que la densidad de carga negativa está más localizada en torno al centro ácido [152]. La fuerza ácida también depende de parámetros estructurales, tanto de la posición que ocupa el heteroátomo  $T^{III}$  en la red, como del ángulo T-O-T.

Las zeolitas también poseen centros ácidos Lewis [153] que son fundamentalmente especies oxihidróxido de aluminio extrarred presentes en la superficie de la zeolita. El número de centros ácidos Lewis se suele incrementar después de calcinar el material, debido a la extracción de átomos de aluminio tetraédrico estructural hacia la superficie, generando especies de aluminio extrarred.

Si el catión de compensación es inorgánico, éste origina centros básicos que se sitúan en los oxígenos de la red. Su abundancia y fortaleza también depende de la relación  $Si/T^{III}$ . De hecho, cuanto mayor es la cantidad de cationes y menor su relación carga/radio del catión, mayor es la fortaleza de los centros básicos [154].

### **I.2.3.1.2. Capacidad de intercambio catiónico.**

El intercambio catiónico en las zeolitas se debe a la presencia en el interior de los poros de cationes de compensación de carga, que poseen elevada movilidad y pueden ser intercambiados por otros. Las zeolitas con mayor capacidad de intercambio son aquellas que contienen mayor cantidad de  $T^{III}$ , debido a que presentan mayor cantidad de cationes. También depende de la relación carga/radio de estos cationes y de los que se pretende intercambiar.

### **I.2.3.1.3. Capacidad de adsorción y elevada área específica.**

La existencia de canales y cavidades en el interior de las zeolitas origina una elevada área específica. El hecho de que el tamaño de poro sea uniforme, debido a la naturaleza cristalina del material, unido a que este tamaño sea de orden molecular, permite adsorber selectivamente moléculas de distintos tamaños en función de las dimensiones de los canales. Se puede discriminar entre moléculas con diferencias menores de 1 Å.

La composición química del material también influye en su capacidad de adsorción. Así, con cationes en el interior de las zeolitas se puede modificar el tamaño del poro. Por ejemplo, la relación Si/Al modifica el grado de hidrofobia/hidrofilia del material, provocando la adsorción selectiva de moléculas en función de su polaridad. Cuanto menor es el contenido en aluminio, más hidrófoba es la zeolita [19]. No obstante, si existe un gran número de defectos Si-OH, disminuye el carácter hidrófobo, incluso en materiales puramente silíceos.

### **I.2.3.2. Aplicaciones**

Las propiedades descritas para las zeolitas, junto a la elevada estabilidad térmica que presentan, permiten la aplicación de estos materiales en un gran número de procesos industriales.

#### **I.2.3.2.1. Catalizadores.**

Las zeolitas son materiales de gran interés en catálisis. Permiten una alta conversión de reactivos, y suelen ofrecer una elevada selectividad hacia el producto deseado. Además de la actividad catalítica, una de las grandes ventajas de las zeolitas como catalizadores es su selectividad de tamaño y forma [19, 155], manifestándose en forma de restricciones en la difusión de los reactivos y productos.

Las zeolitas se han empleado como catalizadores ácidos, fundamentalmente en procesos de refino y transformación de las diferentes fracciones del petróleo [156, 157]. También se utilizan en procesos de Química Fina [6, 158], principalmente en reacciones de interés para productos farmacéuticos y en la obtención de aromas para la industria alimentaria y de perfumería [159]. A continuación se muestran (Tabla I.4) los principales procesos catalíticos y el tipo de zeolita utilizada como catalizador.

**Tabla I.4.** Principales procesos catalíticos industriales catalizados por zeolitas [134].

Proceso	Catalizador zeolítico
Craqueo catalítico	REY, REX, REMY, MeMgY, HY alta sílice, zeolitas de poro medio.
Hidrocraqueo	Faujasita X y Y, mordenita, (Co, Mo, W, Ni)/erionita, HY, USY, CaMgY y HZSM-5
Craqueo selectivo	Ni-erionita, Ni-erionita/clinoptiolita
Desparafinado (dewaxing)	Pt/mordenita, ZSM-5, silicalita, zeolitas de poro medio (ferrierita)
Hidroisomerización	Pt/mordenita
Alquilación de benceno y tolueno	ZSM-5, mordenita
Aromatización	(Pt)Ga, Zn/ZSM-5, Pt, K/L, Ba/L
Isomerización de xileno	ZSM-5
Dismutación de tolueno	ZSM-5, mordenita
Conversión de metanol a gasolina	ZSM-5, erionita
Proceso Fischer-Tropsch	Metal-ZSM-5 (Co, Fe)
Descomposición de NOx	Cu/ZSM-5 (H-mordenita)

Cabe la posibilidad de incorporar en la red sustituir metales de transición con propiedades redox, como Ti, Sn y V. Estos catalizadores redox permiten la oxidación selectiva de compuestos orgánicos. En el caso de la introducción de Sn, se generan centros activos para la adición de Bayer-Villiger [160], mientras que la incorporación de Ti genera centros activos para la epoxidación de alquenos [161].

Una alternativa a la sustitución isomórfica sería el anclaje de metales como Pt o Pd y Ni en la superficie y/o en los poros del material. La preparación de zeolitas con centros ácido-base, a los que se les ha incorporado o adicionado metales con características redox, ha generado nuevos catalizadores bifuncionales. Un ejemplo serían zeolitas ácidas con Pt [162] ó Pd y Ni [163] soportados, consiguiendo catalizadores activos en reacciones de deshidrogenación, aromatización y oxidación.

**I.2.3.2.2. Adsorbentes.**

Las zeolitas se emplean en procesos de separación y purificación de gases y líquidos, debido a su capacidad para adsorber de forma selectiva moléculas de distinto tamaño o polaridad. Se utilizan en la separación del oxígeno del aire, para eliminar agua y CO<sub>2</sub> de determinadas corrientes gaseosas, en la separación de hidrocarburos lineales de ramificados, y en la eliminación de compuestos orgánicos volátiles en emisiones de gases industriales y de automoción [164].

**I.2.3.2.3. Intercambiadores catiónicos.**

La aplicación más importante de las zeolitas como intercambiadores iónicos es la extracción de cationes Ca<sup>2+</sup> y Mg<sup>2+</sup> de aguas domésticas e industriales [165]. De hecho, se utiliza la zeolita A sódica en la formulación de detergentes, sustituyendo a los polifosfatos, que son muy contaminantes. También se emplean en la extracción de nitratos de aguas naturales.

**I.2.3.2.4. Otras aplicaciones.**

Las zeolitas pueden tener otras aplicaciones muy variadas e interesantes. Así, por ejemplo, se utilizan sus cavidades para realizar reacciones fotoquímicas en espacios confinados [166] o para la formación de nanocristales en el interior de canales y cajas, generando materiales híbridos con propiedades ópticas, magnéticas o electrónicas [167]. Otras aplicaciones de las zeolitas son como sensores químicos [168] y como aislantes en dispositivos (por ejemplo en microchips) gracias a su baja constante dieléctrica [169].

## **I.3. MATERIALES MESOPOROSOS**

### **I.3.1 SÍNTESIS DE TAMICES MOLECULARES MESOPOROSOS**

Las estrategias de síntesis propuestas y utilizadas con éxito en la preparación de sólidos con estructura mesoporosa y con una distribución de tamaño de poro estrecha son muy numerosas. Los cuatro componentes principales en la síntesis de tamices moleculares mesoporosos tipo M41S son: el surfactante (que actúa como agente director de la estructura), una fuente de silicio, un disolvente y un catalizador (un ácido o una base). Así, Kresge y col. [25] han utilizado, por primera vez, el método “sol-gel” para sintetizar materiales mesoporosos en condiciones alcalinas. Por otra parte, Huo y col. [170, 171] han descrito, también por primera vez, la síntesis de silicatos mesoporosos en condiciones ácidas. Asimismo, Yanagisawa y col. [172] han obtenido sílices mesoporosas con una distribución uniforme de poros a partir de sílices laminares pilareadas con surfactantes catiónicos.

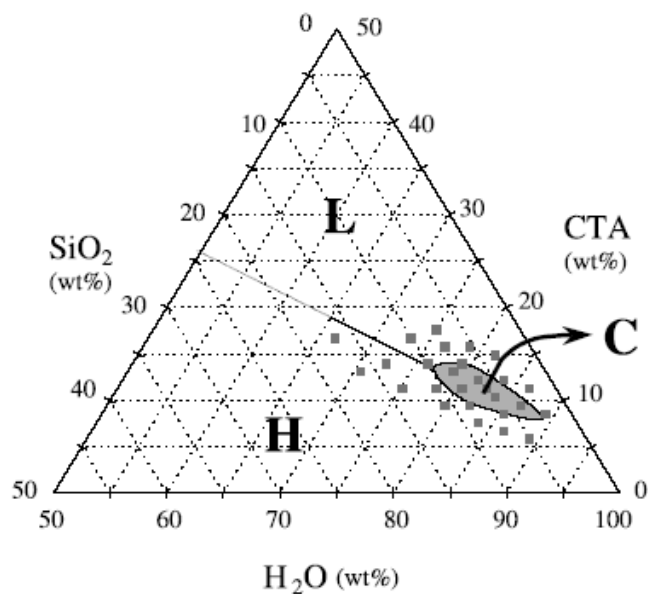
Debido al carácter inerte de los silicatos mesoporos, un gran número de investigadores han incorporado una gran variedad de elementos metálicos en las paredes de la estructura mesoporosa del silicato con el fin de obtener materiales con actividad catalítica. En este apartado, se han descrito la síntesis de sílices, silicatos metálicos, óxidos metálicos mesoporosos, metales soportados y una serie de tendencias actuales en la síntesis de materiales mesoporosos, como por ejemplo, los denominados “*composites*” (materiales mixtos micro y mesoporosos) y los carbones mesoporosos.

### **I.3.1.1. Sílices mesoporosas obtenidas por métodos sol-gel**

Los investigadores de “Mobil Oil R & D” [24, 25] describen en 1992, la síntesis de silicatos mesoporosos con una distribución de tamaño de poro uniforme, en condiciones alcalinas. La novedad de su trabajo ha sido la utilización de ordenamientos de moléculas de surfactante como agentes directores de la estructura, en lugar de utilizar compuestos orgánicos sencillos, especies catiónicas, etc., análogas a las utilizadas en la síntesis de zeolitas. Los surfactantes son moléculas orgánicas grandes [en este caso, cationes alquiltrimetilamonio con fórmula,  $C_nH_{2n+1}(CH_3)_3N^+$ ] con un extremo hidrófilo y una cadena hidrófoba larga de longitud variable. En disolución acuosa, estas especies se agrupan y pueden formar, micelas cilíndricas o esféricas, u otras fases altamente ordenadas dependiendo de las condiciones de la disolución. En este sentido, Huo y col. [164, 171] han publicado, en 1994, la primera síntesis en medio ácido de sílices mesoporosas. Posteriormente, Tanev y Pinnavaia [35] han desarrollado un método de síntesis, en medio neutro, basado en interacciones por puentes de hidrógeno entre aminas primarias y especies inorgánicas neutras.

#### **I.3.1.1.1. Síntesis en condiciones alcalinas.**

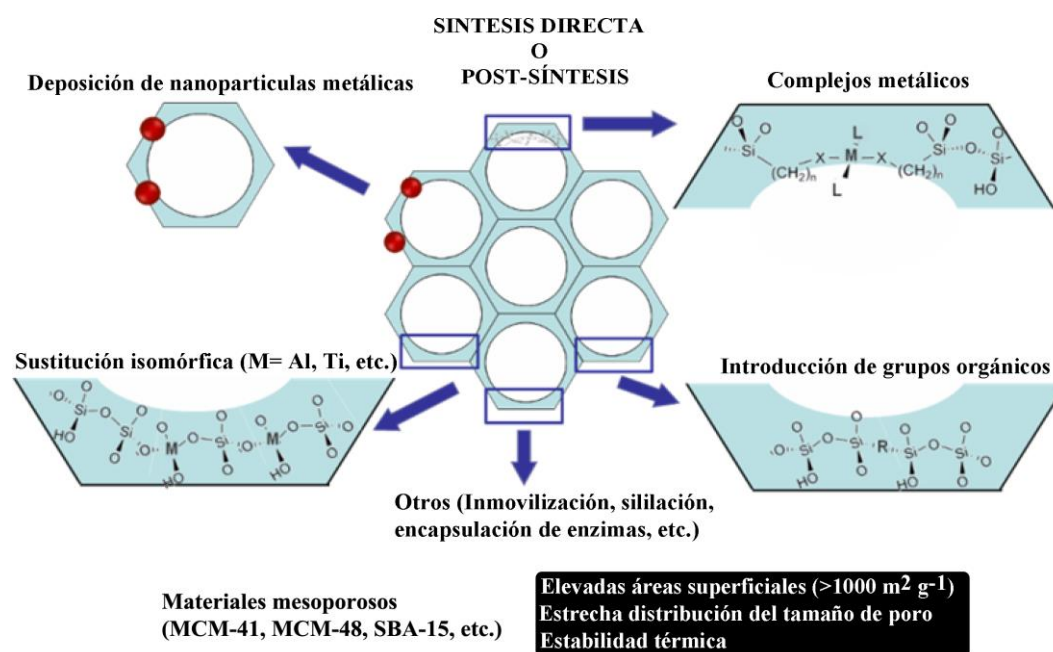
En la bibliografía se han propuesto diferentes procedimientos de síntesis para obtener silicatos con estructura mesoporosa en condiciones alcalinas utilizando el método sol-gel descrito por Kresge y col. [24]. El material resultante posee una estructura regular de canales hexagonales con un tamaño uniforme. El diagrama de difracción de rayos X presenta cuatro picos, a ángulos  $2\theta$  bajos, que se indexan sobre una celda unidad hexagonal. El área superficial es superior a los  $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  y el diámetro medio de poro tiene un valor próximo a los  $40 \text{ \AA}$ .



Diferentes autores han descrito la influencia de la relación molar surfactante/sílice [173] y diversos sistemas de fases ternarios [174, 175], en los cuales se localizan los distintos dominios de las fases laminar (L), hexagonal (H) y cúbica (C), respectivamente, en función de la composición del gel (Figura I.20).

**Figura I.20.** Diagrama de fases para la síntesis de silicatos con estructura mesoporosa [sistema ternario  $\text{SiO}_2/\text{CTAOH}/\text{H}_2\text{O}$  (relación  $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O} = 32$ )] [175].

La *modificación de las paredes en los materiales mesoporosos* se puede llevar a cabo mediante diferentes estrategias que se pueden resumir en la Figura I.21 [6].



**Figura I.21.** Esquema de las diferentes estrategias de modificación de los materiales mesoporosos.

Entre estos procedimientos, se pueden destacar la condensación conjunta de especies activas durante la síntesis de tamices moleculares mesoporosos, o procedimientos post-sintéticos tales como el intercambio iónico, la impregnación, la adsorción, el anclaje o la inserción de compuestos metálicos (alcóxidos, carbonilos, cloruros, metalocenos, etc.), la deposición de agregados o láminas de óxidos metálicos, de agregados metálicos, el anclaje de silanos, etc. [44]. Todas estas modificaciones de los materiales mesoporosos, conllevan, por lo general, una disminución en el orden estructural, así como una contracción significativa del diámetro de poro tras la calcinación de los materiales.

### I.3.1.1.2. Síntesis en condiciones ácidas.

La primera síntesis de silicatos mesoporosos en condiciones ácidas ( $\text{pH} < 2$ , 1-7 M HCl o HBr) ha sido efectuada por Huo y col. [170, 171], utilizando temperaturas y concentraciones de surfactante bajas, así como tiempos de reacción cortos. Los



surfactantes más utilizados han sido los de alquiltrimetilamonio, aunque las alquildimetilaminas, los iones dipolares o los iones de amonio cuaternario dímeros también son eficaces como agentes directores de la estructura. Las interacciones entre las especies catiónicas de silicio [ $\equiv\text{Si}(\text{OH})^+_2$ ] y los surfactantes catiónicos están mediadas por el exceso de iones haluro ( $\text{Cl}^-$  o  $\text{Br}^-$ ) presentes en la disolución. De hecho, en este intervalo de pH, la polimerización de la sílice tiene lugar a través de la condensación de las especies catiónicas. Esto conduce a morfologías en el gel y en el sólido final notablemente diferentes en relación a las obtenidas en medio alcalino [176, 177].

En la síntesis de la familia de materiales mesoporosos SBA se utilizan como surfactante copolímeros bajo condiciones fuertemente ácidas. Así, se han descrito silicatos mesoporosos con estructura cúbica SBA-11 ( $\text{Pm}3\text{m}$ ) obtenidos utilizando como surfactante el copolímero  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{10}\text{OH}$ , mientras que el silicato mesoporoso SBA-12, con una estructura hexagonal tridimensional ( $\text{P}6_3/\text{mmc}$ ), se obtiene a partir del copolímero  $\text{C}_{18}\text{H}_{37}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{10}\text{OH}$  [41]. Además, el silicato SBA-15 ( $\text{p}6\text{mm}$ ) tiene una estructura similar a la MCM-41, conteniendo poros hexagonales ordenados. Los materiales SBA-15 se sintetizan utilizando un polímero tribloque como agente director de la estructura en un medio de síntesis fuertemente ácido, obteniéndose materiales con tamaños de poro mayores respecto a los M41S, y con estabilidades hidrotérmica y térmica más elevadas respecto a la MCM-41, debido al mayor grosor de pared del poro [24, 25, 40, 41, 178, 179].

Se han sintetizado materiales SBA-15 conteniendo diversos heteroátomos (M-SBA-15,  $\text{M} = \text{Al}, \text{Fe}, \text{V}, \text{Ti}, \text{Ga}$ ) por síntesis directa o por métodos de inserción post-sintética para crear los centros activos sobre la superficie del silicato, obteniéndose materiales catalíticamente activos para ciertas reacciones [180-184]. El procedimiento de síntesis directa es relativamente simple [180, 183, 185, 186]. Sin embargo, la eficiencia del método directo es siempre baja, ya que sólo una pequeña porción del heteroátomo en el gel de síntesis inicial se introduce en la estructura de los materiales mesoporosos en solución acuosa. Además, los procedimientos de inserción post-sintética también pueden utilizarse sobre materiales preparados bajo condiciones ácidas [182, 187, 188]. Aunque el método post-síntesis puede ser capaz de introducir más

heteroátomos en el silicato mesoporoso respecto a la síntesis directa, las rutas post-síntesis son relativamente más complicadas [185], y en algunos casos requieren la ausencia de agua y de oxígeno durante el procedimiento de inserción post-sintética [182, 188, 189]. Otra desventaja del método post-sintético es que la mesoestructura a veces se daña severamente [187]. Asimismo, es difícil incorporar cuantitativamente los heteroátomos en el material ya que los procedimientos de inserción proceden, mayoritariamente, sumergiendo el silicato sólido mesoporoso en una solución acuosa o no acuosa, seguido de la filtración y calcinación, y los heteroátomos pueden lixiviar durante la filtración. La mayoría de los heteroátomos introducidos por post-síntesis pueden por otra parte no estar localizados en las paredes mesoporosas en un entorno de coordinación tetraédrica y hay siempre especies del heteroátomo en coordinación octaédrica en los materiales resultantes [182, 187-192]. Para evitar estas desventajas, se han desarrollado, recientemente, procedimientos de síntesis que utilizan un método de ajuste de pH, que ha permitido la obtención de materiales SBA-15 con una elevada incorporación de heteroátomos en su estructura [185, 193-199].

#### **I.3.1.1.3. Síntesis utilizando aminas primarias neutras.**

Tanev y Pinnavaia [35] han demostrado que las aminas primarias neutras también pueden utilizarse como agentes directores de la estructura para la formación de silicatos mesoporosos. En una síntesis típica, el gel de síntesis ( $\text{SiO}_2:0,27$  DDA: $9,09$   $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:29,6$   $\text{H}_2\text{O}$ ) se prepara añadiendo el tetraetilortosilicato a una disolución de dodecilamina (DDA) en etanol y agua desionizada. El gel se deja a temperatura ambiente durante 18 h. Este proceso de síntesis en condiciones neutras, conduce a estructuras mesoporosas (denominadas HMS, “hexagonal mesoporous silica”) con paredes porosas más gruesas en relación a las estructuras MCM-41 análogas y, además, carecen de ordenamiento mesoporoso de largo alcance. No obstante, dicho proceso permite una recuperación fácil y eficiente del agente director de la estructura mediante una simple extracción con disolventes. El tamaño de poro de los materiales HMS, preparados con dodecilamina, es ligeramente superior al de los materiales MCM-41, lo que sugiere que el surfactante adopta una conformación diferente durante la síntesis.

Resumiendo, entre las tendencias en la síntesis de silicatos mesoporosos se pueden enumerar las siguientes:

- Utilización de nuevos tipos de surfactantes tanto iónicos [200-210], tales como los líquidos iónicos [205], así como otros entre los que se incluyen los éteres corona [206] o los copolímeros di- y tribloque [207-210].
- Ajustes de pH y/o la adición de diferentes sales, fundamentalmente fluoruros [185, 193-199, 211-221].
- Utilización de técnicas no convencionales (altas presiones, ultrasonidos y/o microondas) tanto en el proceso de síntesis como en la eliminación del agente director de la estructura [222-224].
- Introducción del aluminio por diferentes técnicas post-sintéticas [225-232].
- Utilización de diferentes alcanos o aminas como agentes expansores de poro [233-237].
- Mejora de las estabilidades térmica e hidrotérmica de los materiales [238-240].

### **I.3.1.2. Silicatos metálicos mesoporosos**

Con el fin de imponer una actividad específica a la estructura de los silicatos (generalmente inertes por su naturaleza silíceo), se ha incorporado una amplia variedad de elementos metálicos en las paredes de las estructuras mesoporosas.

La incorporación de heteroátomos tales como Al [185, 193, 241], Ti [186, 242] y Zr [242-246] en la estructura del silicato es la forma más simple introducir acidez y propiedades redox superficiales de los materiales mesoporosos, incrementándose la actividad catalítica. La elección del tipo y la cantidad de heteroátomo es crucial para la preparación del catalizador que pueda ser empleado en diversos procesos catalíticos.

#### **I.3.1.2.1. Estructuras mesoporosas conteniendo circonio.**

Las propiedades ácidas y las elevadas áreas superficiales de los materiales mesoporosos que contienen circonio han sido objeto de recientes estudios debido a los diversos usos que presentan en catálisis heterogénea.

Existe un gran número de publicaciones que versan sobre la incorporación del Zr a la estructura MCM-41. Recientemente, Zhao y col. [247] y Salas y col. [248] han estudiado la influencia del tratamiento térmico e hidrotérmico, y de la relación molar Si/Zr en la calidad textural y estructural del Zr-MCM-41 resultante. Estos estudios han puesto de manifiesto que la regularidad estructural de los materiales Zr-MCM-41 está

fuertemente influenciada por la relación molar Si/Zr, la duración del tratamiento hidrotérmico y la temperatura de calcinación [247, 248]. Además, la incorporación del Zr en la estructura del silicato Si-MCM-41 incrementa el grosor de pared y la acidez superficial de Brönsted.

Análogamente, Tuel y col. [249] han sintetizado una serie de circonosilicatos mesoporosos (Zr-HMS), con relaciones Si/Zr en el intervalo de 15-1000, por hidrólisis de una disolución de tetraetilortosilicato e isopropóxido de circonio usando hexadecilamina como agente director de la estructura. El sólido se recupera por filtración y la amina se elimina mediante extracción con etanol. Finalmente, el sólido se calcina a 773 K durante 6 h. Las estructuras Zr-HMS así obtenidas tienen áreas superficiales en el intervalo de 865 a 1049 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, volúmenes de poro entre 0,60 y 0,72 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> y diámetros medios de poro en el intervalo de 33-38 Å. El contenido en circonio no afecta, prácticamente, a las propiedades del sólido final.

De todas las estructuras mesoporosas conteniendo Zr, los materiales del tipo Zr-SBA-15 están recibiendo una considerable atención, debido a sus excelentes propiedades catalíticas [242-246, 250-253], siendo apropiados como soportes y como catalizadores ácidos y superácidos (aquellos modificados con SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>).

Así, se han descrito diferentes procedimientos de síntesis utilizando tanto métodos de deposición/inserción (“grafting”) [242, 250, 251] como de síntesis directa [244, 247] para la obtención de materiales SBA-15 conteniendo Zr. En los métodos de inserción química del Zr, se utiliza frecuentemente el *n*-propóxido de circonio (Zr (*n*-PrO)<sub>4</sub>) como fuente de Zr. En general una disolución de (Zr (*n*-PrO)<sub>4</sub>) se pone en contacto con Si-SBA-15 durante un determinado período de tiempo, y, posteriormente, el material resultante es filtrado, lavado y calcinado, obteniéndose, así el material ZrO<sub>2</sub>/SBA-15.

En los métodos de síntesis directa, los distintos procedimientos de síntesis poseen diferencias significativas. Así, Cheng y col. [244] han desarrollado una ruta de síntesis para la incorporación de Zr en materiales mesoporosos SBA-15, usando ZrOCl<sub>2</sub>.8H<sub>2</sub>O como fuente de circonio en ausencia de ácidos minerales (HCl). La

estrategia principal de este método es la obtención de un medio ácido autogenerado en la solución acuosa del precursor de circonio.

Otros procedimientos de síntesis han centrado sus objetivos en la potenciación de las propiedades ácidas del sólido final. En la mayoría de los casos, se lleva a cabo la modificación con iones  $\text{SO}_4^{2-}$  por tratamiento del soporte Zr-SBA-15 con una disolución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [243], por inserción del Zr en el material Si-SBA-15 y posterior modificación con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  diluido [252] o por síntesis directa añadiendo  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  en el gel de síntesis del material Zr-SBA-15 [253].

#### **I.3.1.2.2. Estructura mesoporosas conteniendo aluminio.**

La incorporación de aluminio en materiales mesoporos presenta un gran interés ya que dan lugar a materiales con una mayor acidez. Son numerosos los trabajos publicados sobre síntesis y caracterización de Al-M41S con diversas relaciones Si/Al y con diferentes fuentes de aluminio [254-257].

Análogamente, son numerosos los estudios llevados a cabo sobre materiales Al-HMS. Así, recientemente Chiranjeevi y col. [258] han sintetizado materiales Al-HMS con relaciones Si/Al en el intervalo de 5-45, siguiendo procesos similares a los descritos por Pinnavaia y col. [35] y Mokaya y Jones [259] usando hexadecilamina como agente director de la estructura. Los materiales Al-HMS sintetizados, mostraron valores de superficies en el intervalo entre 700-1110  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ , observándose un decrecimiento en el área superficial al incrementar el contenido de aluminio. En este estudio, la estructura hexagonal mesoporosa se confirmó mediante difracción de rayos X (DRX), para todas las relaciones Si/Al sintetizadas.

La mesoestructura SBA-15 requiere condiciones de reacción fuertemente ácidas para su formación, lo cual dificulta la incorporación directa del aluminio. Ésto es debido, fundamentalmente, a que la fuente de aluminio sólo existe en la forma catiónica bajo tales condiciones ácidas y, por tanto, no puede incorporarse fácilmente en la estructura de las paredes mesoporosas por condensación con especies de silicio. Consecuentemente, hay un gran número de publicaciones que versan sobre la

optimización de los parámetros en la síntesis de estos materiales SBA-15 en los que el aluminio se incorpora a la estructura del silicato [260-263].

#### **I.3.1.2.3. Estructuras mesoporosas conteniendo galio.**

La incorporación del Ga se ha realizado tanto en materiales microporosos zeolíticos [264] como en silicatos mesoporosos del tipo MCM-41 [265-273], MCM-48 [273], HMS [274, 275] y, más recientemente, SBA-15 [184, 198, 199, 276, 277]. Los procedimientos utilizados para la síntesis de estos materiales conteniendo Ga son similares a los descritos para la incorporación de Zr y del Al. Podemos agruparlas, en términos generales, en dos tipos de procedimientos de síntesis fundamentalmente: (i) métodos de síntesis directa y (ii) métodos de deposición/inserción (“grafting”).

Concretamente, los materiales Ga-SBA-15 se han sintetizado utilizando procedimientos de síntesis directa [198, 199, 277] y por síntesis directa con ajuste del pH en el gel de síntesis final (pH=7,5) [169], o por métodos de deposición/inserción, como por ejemplo, la incorporación del Ga por intercambio iónico [184].

#### **I.3.1.3. Nuevas tendencias en la síntesis de materiales mesoporosos**

En el presente apartado se pretende destacar los avances más recientes y en el área de los materiales mesoporosos ordenados. Es materialmente imposible abarcar todos los aspectos en unas pocas páginas, así que nos centraremos principalmente en aspectos relacionados con los métodos de síntesis de materiales mixtos micro-mesoporosos (“composites”) y los carbones mesoporosos.

##### **I.3.1.3.1. Materiales mixtos micro-mesoporosos.**

En los últimos años, el avance más interesante hacia una mayor estabilidad hidrotérmica y acidez, lo constituye la incorporación de fragmentos de zeolita (precursores, siembras, nanoclusters, etc) en las paredes de los materiales mesoporosos. Este proceso se ha llevado a cabo por métodos sintéticos multietapa, es decir, preparando en primer lugar la fase mesoporosa para posteriormente revertir las paredes de los poros en los sólidos con lo que se denominan unidades zeolíticas de construcción secundaria mediante un post-tratamiento [278, 279] o, por el contrario, formar la fase mesoporosa a partir de una siembra previa de cristales zeolíticos [211, 280-283]

Así, Pinnavaia y col. [284] han comenzado con la aproximación “siembra de zeolita + disolución de surfactante” y empleado por primera vez precursores de zeolita

Y (sin agente director de la estructura) con una disolución de bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAMBr) obteniendo materiales muy activos catalíticamente y estables hidrotérmicamente. Sin embargo, no hay evidencias de orden alguno en las paredes. También dentro de los primeros trabajos que han utilizado esta aproximación “siembra de zeolita + surfactante”, Kaliaguine y col. [278, 285] han preparado una zeolita, mesoestructurada y ultra-estable conteniendo titanio empleando surfactantes no iónicos tipo Pluronic (P123).

Pérez-Pariente y col. han contribuido en este campo preparando catalizadores mixtos a partir de precursores de Faujasita, ZSM-5 y CTAMBr [286, 287]. Estos materiales han resultado poseer unas propiedades ácidas de gran interés por su selectividad de forma y fortaleza ácida intermedias entre las correspondientes a las zeolitas y a los materiales mesoporosos convencionales.

Asimismo, Sakthivel y col. [288] han descrito una nueva ruta para sintetizar tamices moleculares mesoporosos (MMS-H) de estructura análoga a la MCM-48, pero conteniendo unidades zeolíticas en su estructura, como la primera síntesis de materiales mixtos micro-mesoporosos, con el uso del hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH) en lugar del NaOH como medio básico, permitiendo la formación de una red cristalina zeolítica, así como la formación directa de centros ácidos superficiales tras la eliminación del agente director de la estructura por calcinación. En comparación con los materiales Al-MCM-48, los materiales MMS-H poseen un mayor número de centros ácidos totales para sólidos con idéntica relación Si/Al, así como una mayor y más ancha distribución de centros ácidos fuertes tipo Brønsted. La estabilidad térmica e hidrotérmica de estos materiales también son superiores en comparación a los Al-MCM-48 y ZSM-5 conteniendo la misma relación Si/Al. Por tanto, el material MMS-H sintetizado usando TPAOH como base, permite la formación de cristales zeolíticos, favoreciendo así, la formación de la estructura mixta estable en presencia de vapor de agua y con estabilidades hidrotérmica y mecánica superiores. Con este mismo objetivo, se han sintetizado una gran variedad de materiales mixtos microporosos/mesoporosos como por ejemplo (Ti, Al)-Beta/MCM-48 [289], Ti-HMS/TS-1 [290], Zeolita Y/MCM-48 [291], el material TUD-C conteniendo nanocristales de ZSM-5 [292], etc.

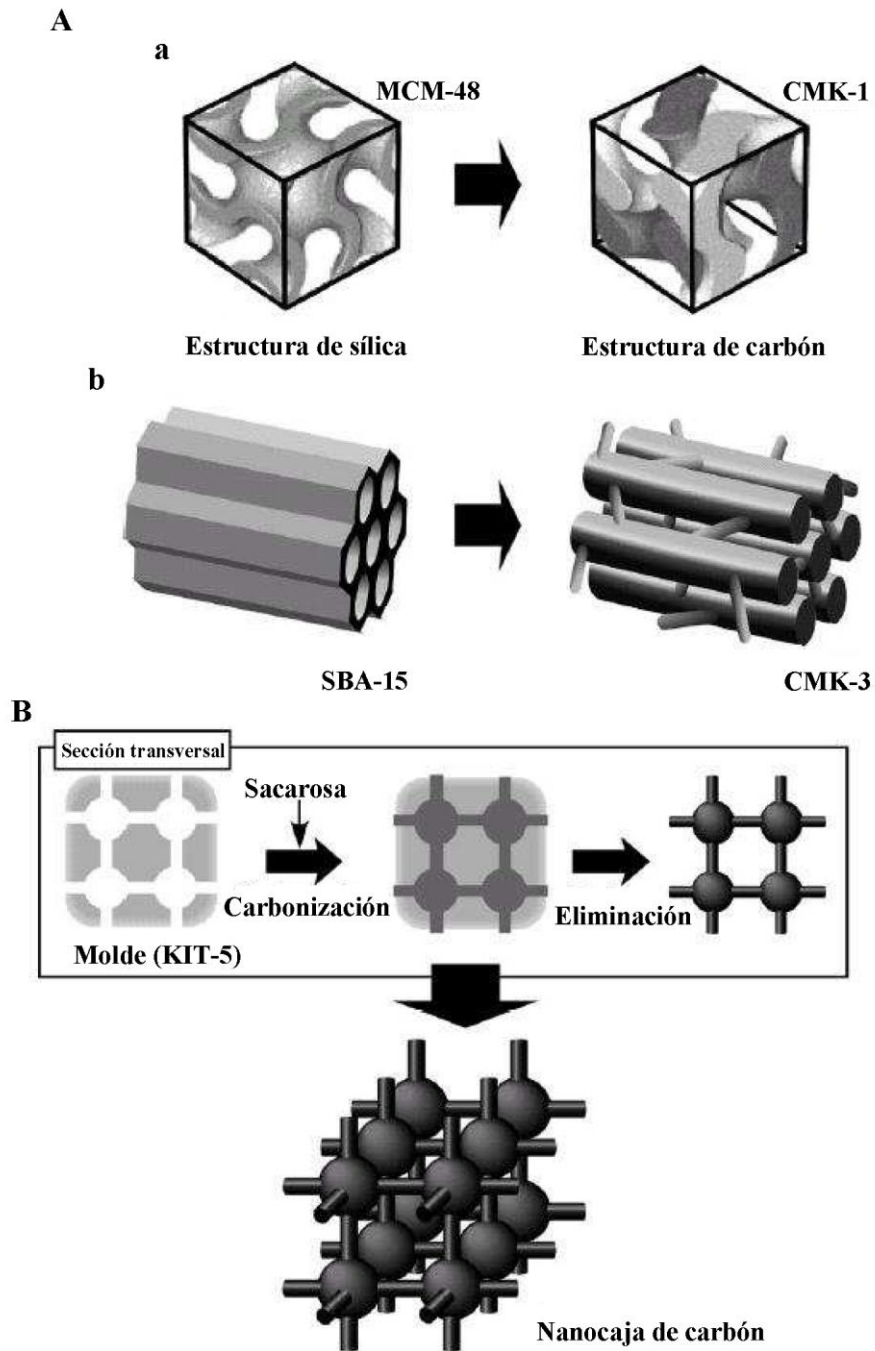
Al final de la década de los noventa, se han sintetizado materiales de carbono con una estructura regular utilizando agentes directores de la estructura sólidos con una estructura ordenada tales como zeolitas y silicatos mesoporosos [293-297]. Tales materiales de carbono con poros en el intervalo de los nanoporos preparados a partir de sílices inorgánicas periódicas, utilizadas como moldes, han sido objeto de gran interés debido a su versatilidad y selectividad de forma. De estos materiales cabe esperar una gran utilidad para sistemas de separación cromatográfica, catalizadores, nanoreactores, electrodos de batería e instrumentos de almacenamiento de energía y biomédicinas. Los materiales porosos de carbono con estructura regular se obtienen normalmente por la denominada síntesis de replicación (o nanomoldeado), que es un método de preparación por duplicado inverso de nanoestructuras a otros materiales. Así, por ejemplo, Kyotani y col. [298, 299] sintetizaron carbones microporosos altamente ordenados. Los primeros carbones mesoestructurados (CMK-X) fueron descritos por primera vez por Ryoo y col. [49, 52, 300-302], utilizando sacarosa como fuente de carbono y agentes directores de la estructura tales como silicatos mesoporosos MCM-48, SBA-1 y SBA-15. Independiente y algo más tarde, Hyeon y col. [50, 51, 303] describieron una aproximación similar para la síntesis de carbones mesoestructurados bien ordenados denominados SNU-X.

En la Figura I.22A se ilustra esquemáticamente el proceso de síntesis de materiales mesoporosos de carbono. En este método, las fuentes apropiadas de carbón, (como la sacarosa) son introducidas en primer lugar en el interior de la estructura del silicato mediante impregnación, seguido de la solificación/carbonización y eliminación del silicato (utilizando HF), dando lugar a carbones porosos nanoestructurados. La estructura del silicato utilizado como agente director de la estructura (ADS) tiene un papel fundamental en el éxito de la preparación de los carbones mesoestructurados, ya que la réplica de carbón debe tener una fase continua para mantener sus estructuras.

Por ejemplo, el silicato mesoporoso MCM-48 con una fase cúbica es el ADS más apropiado, debido a su geometría de poro bicontinua, dando lugar al carbón mesoporoso CMK-1 (Fig. I.22Aa). Por el contrario, el silicato mesoporoso MCM-41 no es apropiado para la síntesis de réplicas carbonosas, debido a la naturaleza de sus canales mesoporosos alineados hexagonalmente. A pesar de que el silicato SBA-15 tiene un ordenamiento hexagonal de poros cilíndricos similar al MCM-41, su



interconectividad mediante canales de sílice con microporos da lugar a la conservación de estructuras de carbón regular (CMK-3) una vez se elimina la sílice (Fig. I.22Ab). Recientemente, Vinu y col. [304, 305] han conseguido controlar del tamaño de poro en la estructura SBA-15 mediante el control de la temperatura de síntesis [304]. Utilizando estos materiales SBA-15 con un tamaño de poro controlado como directores de la estructura, se han obtenido materiales mesoporosos de carbono con un diámetro en el intervalo de 30 a 65 Å [305].



**Figura I.22.** (A) Síntesis de materiales mesoporosos de carbono: (a) CMK-1 a partir de MCM-48; (b) CMK-3 a partir de SBA-15. (B) Síntesis de nanocajas de carbono.

### **I.3.2. APLICACIONES CATALÍTICAS DE LOS TAMICES MOLECULARES MESOPOROSOS**

Los tamices moleculares mesoporosos del tipo MCM-41 y SBA-15, han recibido un interés científico creciente debido a su distribución del tamaño de poro estrecha, su área superficial alta y su elevado volumen de poro, que los hace candidatos prometedores para su utilización en el campo de la catálisis heterogénea [6, 306-310].

El material SBA-15 muestra una estabilidad más alta, debido a su mayor grosor de pared, respecto al material MCM-41 [40], siendo más adecuado para ser utilizado como soporte en procesos catalíticos, donde frecuentemente encontramos tratamientos térmicos y procesos de regeneración repetitivos. Además, en el material MCM-41, el grosor de pared está constituido únicamente por unas pocas unidades  $\text{SiO}_4$ , por lo que es extremadamente sensible a problemas de hidrólisis en presencia de vapor de agua o en disoluciones acuosas, que dan lugar al colapso de la pared del poro y la consecuente destrucción de la estructura hexagonal [311, 312].

Los silicatos mesoporosos son materiales inertes ya que no poseen propiedades ácido-base y/o redox. La incorporación de heteroátomos (por ejemplo: Al, Co, Ti, V, Cr, B, etc) a la estructura mesoporosa produce una modificación de la composición química del material, obteniéndose materiales con propiedades ácidas, básicas y/o redox fundamentales para su aplicación en procesos catalíticos. Aunque se han llevado a cabo grandes esfuerzos para explorar las aplicaciones catalíticas de materiales MCM-41 y SBA-15 modificados, su uso industrial ha estado limitado hasta ahora. Sólo en un tiempo relativamente largo se podrá revelar si las aplicaciones comerciales de estos sistemas son factibles.

#### **I.3.2.1. Materiales mesoporosos MCM-41 en procesos catalizados por centros ácidos**

Los primeros estudios catalíticos con tamices moleculares mesoporosos se centran en materiales MCM-41 en los que el Si es sustituido por diferentes elementos metálicos, por tanto, estos metales (especies activas) se incorporan dentro de la matriz del silicato.

En la Tabla I.5. se recogen algunos de los procesos a los que los metalosilicatos MCM-41 (especialmente Al-, Fe- y Ga-) han sido aplicados como catalizadores.

**Tabla I.5.** Metalosilicatos MCM-41 como catalizadores de procesos que transcurren a través de centros ácidos.

Metalosilicato	Proceso catalizado	Referencia
Si-MCM-41	Acetalización de la ciclohexanona	313
Al-MCM-41	Conversión del ciclohexeno	314
	Alquilación de hidrocarburos aromáticos con alcoholes y ésteres	314-318
	Alquilación de fenoles con alcoholes	319-322
	Alquilación del fenol con carbonato de dietilo	323
	Acilación de hidrocarburos aromáticos con alcoholes y fenoles. Transposición de Beckmann de la ciclohexanonoxima	324-328
	Craqueo de hidrocarburos saturados	329
	Reacciones de esterificación	330
	Craqueo de hidrocarburos aromáticos	331-335
	Isomerización de alquilaromáticos	336, 337
	Ciclocondensación Diels-Alder	338
	Alquilación de olefinas	339
	Síntesis de carbamatos	340
	Hidrodeshalogenación de haluros aromáticos	341
	Isomerización de olefinas	342, 343
	Alquilación de nitrilos activados	344
	Conversión de acetona	345
	Craqueo catalítico del aceite de palma	346
	Craqueo catalítico del asfalteno	347
	Esterificación del ácido acético	348, 349
Ga-MCM-41	Conversión del <i>n</i> -hexano	350
	Alquilación Friedel-Crafts de benceno	351
	Alquilación de fenol con <i>terc</i> -butanol	352
	Aromatización del <i>n</i> -hexano	353

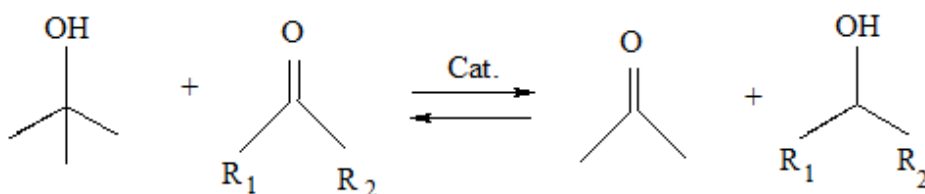
### I.3.2.2. Materiales mesoporos SBA-15 en procesos catalizados por centros ácidos

Considerando que uno de los objetivos de la presente Memoria es el desarrollo de catalizadores con estructura SBA-15 conteniendo heteroátomos y su aplicación a procesos catalizados por centros ácidos, en este apartado nos centraremos en la exposición de las aplicaciones que se han desarrollado sobre materiales ácidos con estructura SBA-15. Los materiales SBA-15 en catálisis heterogénea con características ácidas incorporan, fundamentalmente, los heteroátomos Zr y Co

#### I.3.2.2.1. Materiales mesoporos Zr-SBA-15.

La SBA-15 modificada con Zr se ha estudiado en una gran variedad de reacciones químicas catalizadas [243, 250, 354-357].

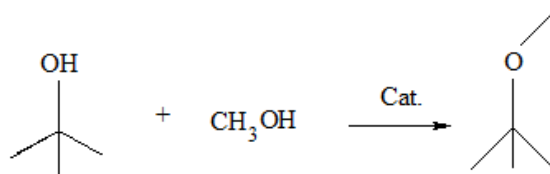
Zhu y col. [250] han sintetizado Zr-SBA-15 por deposición/inserción del 1-propóxido de circonio. El material resultante ha demostrado ser altamente activo y selectivo en la reducción de Meerwein-Ponndorf-Verley de aldehídos y cetonas a los correspondientes alcoholes, bajo condiciones de reacción suaves (Figura I.23). Este material no pierde su actividad en presencia de humedad o por exposición a la atmósfera, haciéndolo fácil de manipular y reutilizar. Además, no se detectó lixiviación del 1-propóxido de circonio en la mezcla de reacción. Asimismo, se observó un incremento de la actividad catalítica con el contenido del 1-propóxido de circonio, hasta alcanzar el límite de recubrimiento en monocapa. Por encima de esta cantidad, no se detectaron incrementos significativos de la actividad.



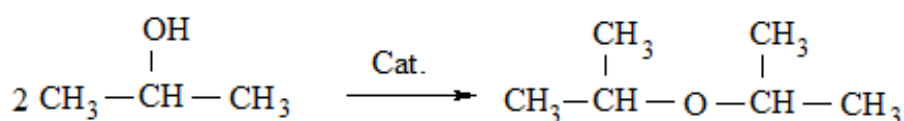
**Figura I.23.** Esquema de reacción Meerwein-Ponndorf-Verley.

Por otra parte, el óxido de circonio modificado con aniones sulfato da lugar a catalizadores muy ácidos con un rendimiento excelente en procesos catalizados por centros ácidos. En los materiales Zr-SBA-15 modificados con aniones sulfato, se ha

conseguido incrementar su actividad catalítica (1,5-2,2 veces por gramo de catalizador) con respecto al óxido de circonio sulfatado, en los procesos de condensación del metanol con *terc*-butanol y la deshidratación del isopropanol (Figura I.24 y 25) [354].

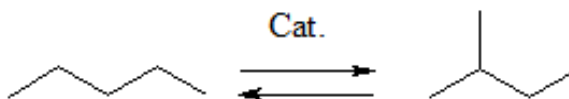


**Figura I.24.** Esquema de reacción para la condensación del metanol con el *terc*-butanol.



**Figura I.25.** Esquema de reacción para la deshidratación del isopropanol.

Otra reacción de interés es la isomerización del *n*-pentano sobre materiales  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  soportados sobre SBA-15 y dopados con Pt. En este caso se demostró una alta eficiencia en la isomerización del *n*-pentano con una selectividad muy alta a la formación de isopentano [355, 356]. Asimismo, se ha llevado a cabo la isomerización del *n*-pentano (Figura I.26) sobre materiales Zr-SBA-15 tratados con aniones sulfato [244] obteniéndose conversiones superiores al 90% en 180 minutos y un temperatura de 308 K. Sin embargo, las selectividades a la formación de isopentano caen por debajo del 15%.



**Figura I.26.** Esquema de reacción para la isomerización del *n*-pentano.

### I.3.2.2.2. Materiales mesoporosos Co-SBA-15.

Materiales SBA-15 modificados con Co se han estudiado asimismo en reacciones de catálisis ácida [20-22], así como en procesos de tipo oxidativo (ej. oxidación del fenol, benceno y etilbenceno [358-361]) o en la síntesis de hidrocarburos lineales mediante reacciones de Fischer-Tropsch [362]. Las diferentes aplicaciones catalíticas de diversos materiales de tipo M-SBA-15 se han resumido en la Tabla I.6.

**Tabla I.6.** Procesos catalizados por materiales M-SBA-15 ácidos (M = metal).

<b>Material</b>	<b>Proceso catalizado</b>	<b>Referencia</b>
Zr-SBA-15	Isomerización de parafinas	[243, 355, 356]
	Reducción de Meerwein-Ponndorf-Verley	[250]
	Esterificación y transesterificación	[363]
	Reacción de acilación Friedel-Crafts	[357]
Co-SBA-15	Oxidación del fenol	[358]
	Combustión catalítica del benceno	[359]
	Oxidación aeróbica del etilbenceno	[360]
	Síntesis Fischer-Tropsch	[361]
Ga-SBA-15	Reacción de acilación Friedel-Crafts	[184, 295]
	Reacción de alquilación Friedel-Crafts	[180, 198]
	Reacción de isomerización	[276]
Zn-SBA-15	Conversión del dipenteno	[362]

## **II. SÍNTESIS Y NOMENCLATURA DE CATALIZADORES**





## II.1. INTRODUCCIÓN

Tal y como hemos indicado en el plan de trabajo de la presente Memoria, la presente tesis doctoral propone un estudio comparativo de materiales zeolíticos microporosos frente a materiales mesoporosos del tipo SBA-15 y MCM-41.

Los materiales zeolíticos comerciales han sido facilitados por la empresa Zeolyst International, mientras que los materiales mesoporosos, aluminosilicatos, galosilicatos y circonosilicatos con estructura SBA-15, así como materiales MCM-41 conteniendo aluminio y zirconio, se han sintetizado como parte de la presente memoria en nuestros laboratorios.

Así, se han preparado una variedad de sólidos en cuanto a propiedades texturales y estructurales, número y fortaleza de centros ácidos, que nos permitirá elegir el/los sistemas más idóneos, desde el punto de vista de la Catálisis Heterogénea aplicada a procesos orgánicos, tanto de interés industrial como de laboratorio.

La nomenclatura asignada a los diferentes materiales mesoporosos del tipo SBA-15 y MCM-41 es función de los distintos parámetros de síntesis (metal incorporado, relaciones molares Si/Metal, etc.), por lo que ésta se especificará en cada uno de los siguientes apartados.

## II.2. ZEOLITAS

Se han estudiado una serie de zeolitas comerciales facilitadas por la empresa Zeolyst Internacional (H-ZSM-5, H-BEA, H-MOR y H-Y) con diferentes relaciones  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  como se puede observar en la Tabla II.1.

La nomenclatura de zeolitas es algo confusa puesto que cada fabricante ha utilizado sus propios nombres y abreviaturas. Para superar este problema, se ha creado un sistema de código formado por tres letras, según las normas de la International Zeolite Association (IZA), como se ha descrito en el capítulo de Introducción.

**Tabla. II.1.** Nomenclatura comercial, material, relación SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y código IZA.

Nomenclatura comercial	Materiales	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Código IZA
CBV 3024E	H-ZSM-5 (30)	30	MFI
CBV 5524G	H-ZSM-5 (50)	50	MFI
CP 814E	H-BEA (25)	25	BEA
CP 811E-75	H-BEA (75)	75	BEA
CBV 21A	H-MOR (20)	20	MOR
CBV 760	Y (60)	60	FAU
CBV 720	Y (30)	30	FAU
CBV 600	Y (5,2)	5,2	FAU

### **II.3. SÍNTESIS DE MATERIALES Al-MCM-41 Y Zr-MCM-41**

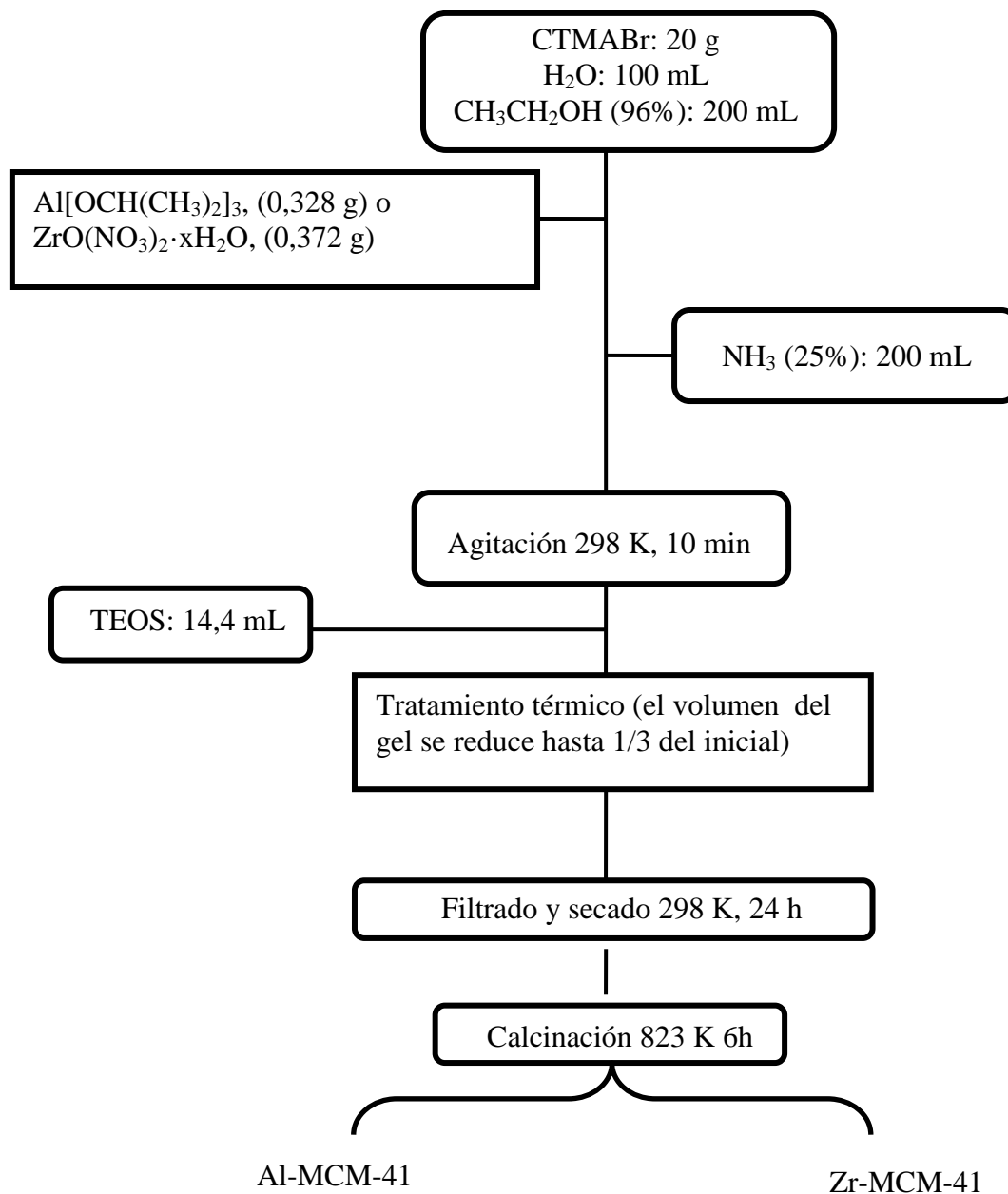
La síntesis de los aluminosilicatos y circonosilicatos MCM-41 se ha realizado utilizando el tetraetilortosilicato (TEOS), el isopropóxido de aluminio  $[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_3\text{Al}$  y  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  como fuentes de silicio, aluminio y zirconio, respectivamente. El surfactante utilizado como agente director de la estructura es el bromuro de cetiltrimetilamonio (CTMABr).

El procedimiento de síntesis utilizado para aluminio- y circonosilicatos del tipo MCM-41 es análogo al descrito por Grün y col. [364] y supone la obtención de materiales con estructura MCM-41 de una forma sencilla y económica. La síntesis se ha desarrollado siguiendo el esquema que se muestra en la Figura II.1.

En primer lugar, se prepara una disolución conteniendo 20 g de CTMABr, en 100 mL de agua destilada y 200 mL de etanol del 96%. Sobre la disolución de CTMABr, se añade la cantidad adecuada de los precursores de aluminio

(Al[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>, 0,328 g) o de zirconio (ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O, 0,372 g) y, posteriormente, se agita la mezcla durante 10 minutos (relación de Si/M = 20). Una vez homogeneizada la mezcla de estos reactivos, se añaden 200 mL de amoníaco acuoso (25% en volumen), manteniendo la agitación durante 10 minutos y, a continuación, se adicionan, lentamente, 14,4 mL de TEOS. Finalmente, se reduce el volumen del gel de síntesis a 1/3 del inicial, mediante tratamiento térmico en el intervalo de temperaturas 358-368 K. El gel así obtenido se filtra, se seca y, posteriormente, se calcina en atmósfera de aire a 823 K durante 6 horas.

En la nomenclatura utilizada se indica, en primer lugar, con las letras Al o Zr, que es un aluminosilicato o un circonosilicato, respectivamente, y separado por guiones para indicar que tienen estructura MCM-41. Así, el material denominado Al-MCM-41 es un aluminosilicato con estructura MCM-41 que posee una relación Si/Al de 20 y el material denominado Zr-MCM-41 es un circonosilicato con estructura MCM-41 que posee una relación molar Si/Zr de 20.



**Figura II.1.** Esquema de síntesis para el aluminosilicato Al-MCM-41 (relación molar Si/Al = 20) y el circonosilicato Zr-MCM-41 (relación molar Si/Zr = 20) obtenidos por un procedimiento de síntesis sol-gel.



## **II.4. SÍNTESIS DE LOS MATERIALES CON ESTRUCTURA SBA-15**

### **II.4.1. SÍNTESIS DEL MATERIAL Zr- SBA-15**

La síntesis del material SBA-15 con Zr se ha realizado utilizando el tetraetilortosilicato (TEOS) como fuente de silicio, la sal correspondiente del metal que se desea incorporar a la estructura (Zr) y el copolímero tribloque no iónico  $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$  (Pluronic P123) como agente director de la estructura [180]

De forma general, la síntesis de este material se puede resumir como se describe a continuación:

En primer lugar, se prepara una disolución conteniendo 8 g de Pluronic P123, en 300 mL de ácido clorhídrico a  $\text{pH} = 1,5$  (disolución A). La disolución A se agita a temperatura ambiente durante 2 h, aproximadamente. Paralelamente, 18 mL de TEOS y la cantidad correspondiente de nitrato de circonio [ $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , 0,93g] se añaden a

20-50 mL (en el volumen mínimo para su disolución) de la disolución de ácido clorhídrico (disolución B), seguida de agitación durante de 10 min. La disolución B se añade lentamente sobre la disolución A, y se agita durante 24 h a temperatura ambiente. A continuación, se mantiene en estufa (273 K) durante 24 h. El gel así obtenido se filtra, se seca y, posteriormente, se calcina en atmósfera de N<sub>2</sub> a 873 K durante 4 h y, a continuación, en atmósfera de aire durante otras 4 h (Figura II.2). Obteniéndose materiales con relación molar Si/M = 20.

#### II.4.2. SÍNTESIS DEL MATERIAL Co- SBA-15

Por su parte, la síntesis del material SBA-15 con Cobalto es algo diferente, por lo que se describe a continuación [365].

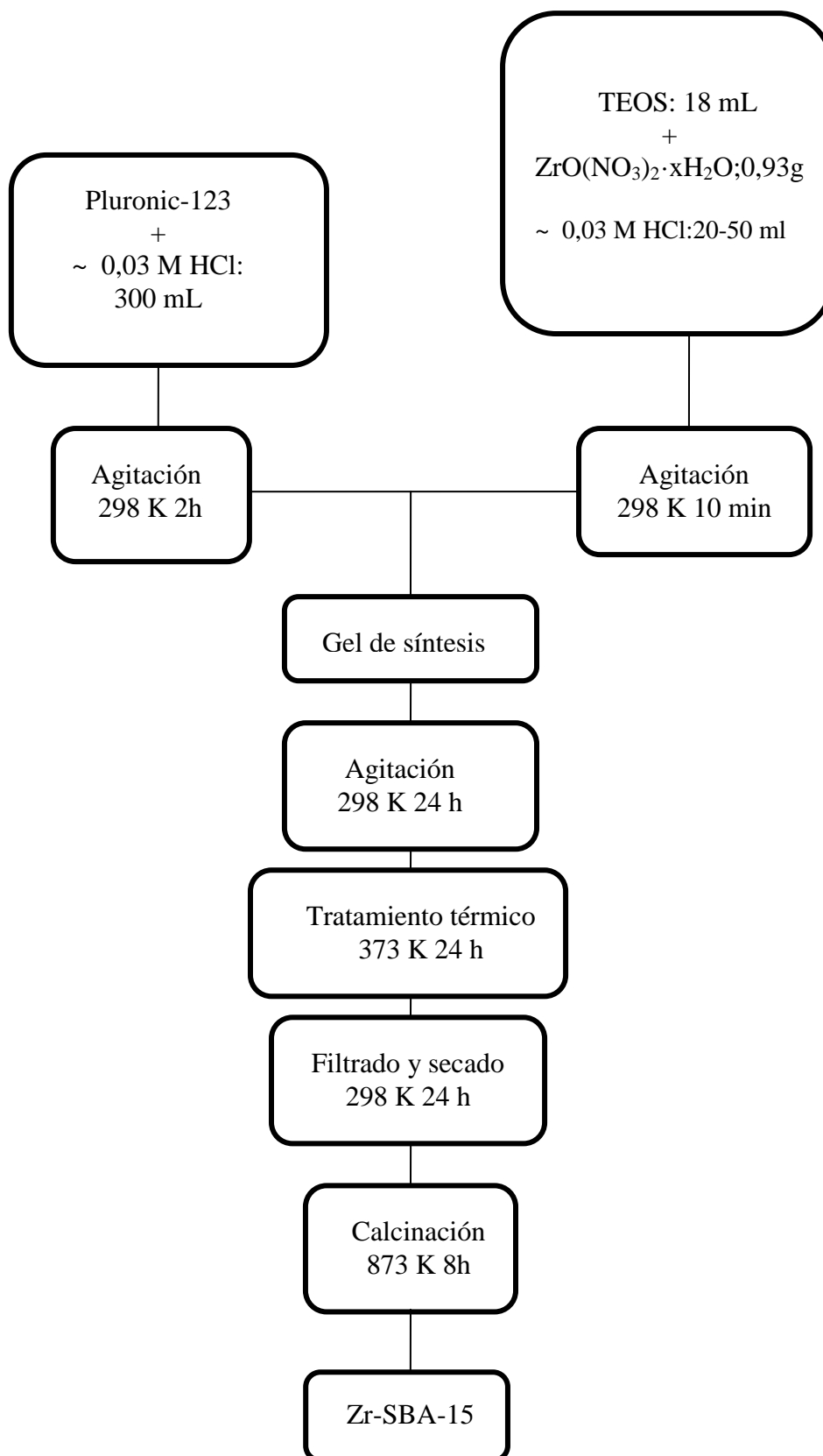
En primer lugar se añadió salicilaldehído (2 mmol, 0,244 g) a un exceso de metanol, para posteriormente adicionar a la mezcla el 3-aminopropil(trimetoxi)silano (2 mmol, 0.352g) a temperatura ambiente. El color de la solución cambia instantáneamente a amarillo, lo que indica la formación de la correspondiente imina. Después de 3 horas, se añade a la mezcla acetato de cobalto (II) Co(OAc)<sub>2</sub> 2H<sub>2</sub>O (1 mmol, 0,248 g) y la mezcla se agitó durante 3 horas más a temperatura ambiente para permitir la formación de las especies de Co a immobilizar. Se observa entonces un cambio de color de rosa a verde oliva.

Por otro lado, se sintetizó el material Si-SBA-15 (diámetro medio de poro 60 Å, 3g) utilizando un procedimiento análogo al descrito para el material Zr-SBA-15 [180], que fue activada mediante calentamiento a reflujo en ácido clorhídrico concentrado (6 M) y seguidamente lavada con agua desionizada y secada antes de someterse a la modificación química de la superficie. Este tratamiento de activación hidroliza fácilmente los grupos siloxano (Si-O-Si) a especies silanol (Si-OH), que son clave para anclar las especies de cobalto.

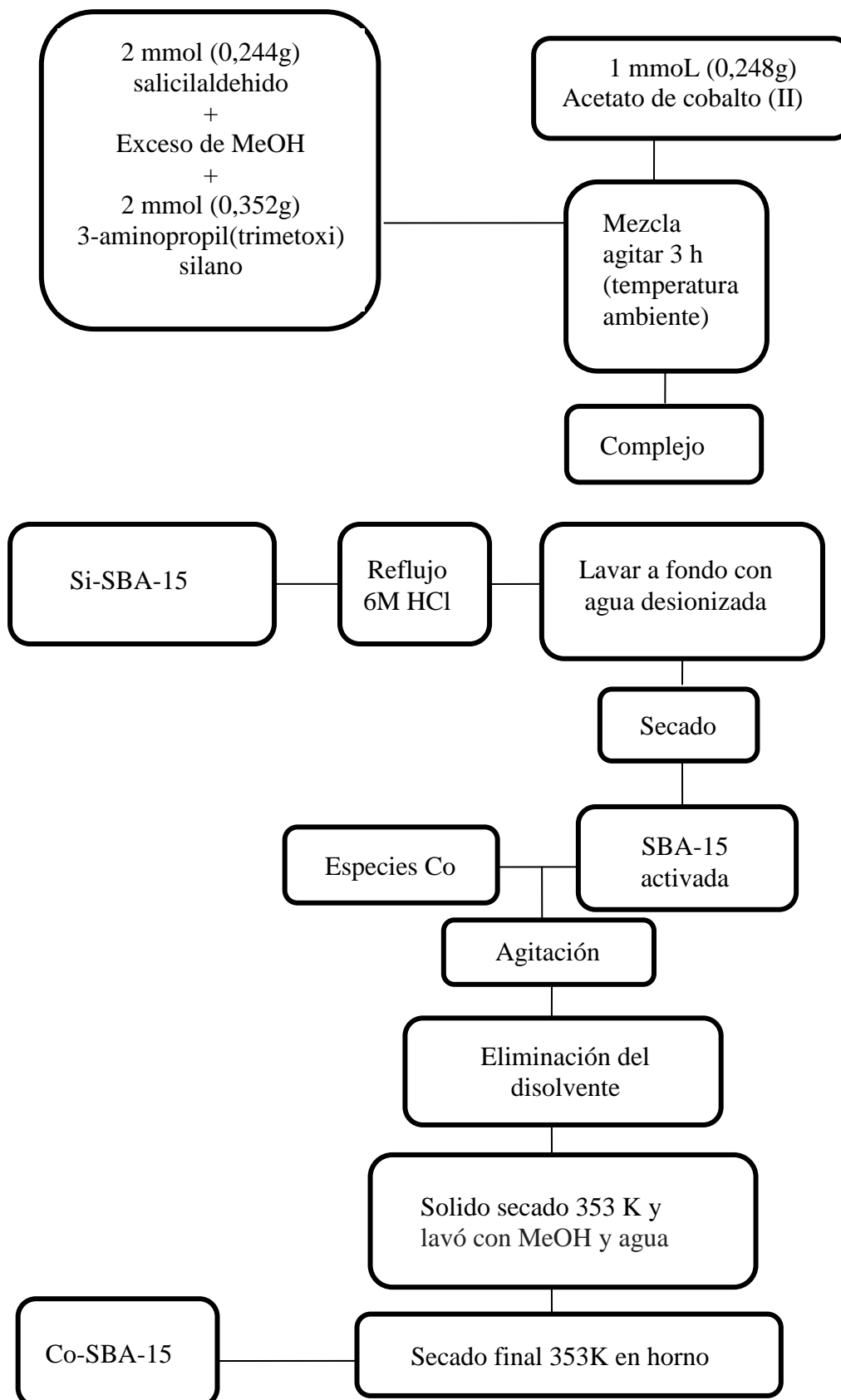
Finalmente, se mezclan las especies de cobalto y la SBA-15 activada, dejando la disolución en agitación durante la noche (12 h). El disolvente se elimina en un rotavapor y el sólido resultante de color oliva verde se seca a 353 K durante la noche. El producto final se lava con metanol y agua (para eliminar todas las especies de metal fisisorbidas en el material) hasta que los lavados fueron incoloros. El secado adicional del producto

sólido se llevó a cabo en un horno a 353 K durante 8 h (Figura II.3), para obtener de esta forma un material con una relación molar Si/Co= 20.

La nomenclatura asignada a los diferentes materiales es función de los distintos parámetros de síntesis (metal incorporado). En esta se indica, en primer lugar, con el símbolo del metal correspondiente (Zr, Co) que es un circonosilicato o cobaltosilicato, respectivamente, y separado por guiones el término SBA-15 para indicar que tienen dicha estructura.



**Figura.II.2.** Esquema de síntesis para los materiales SBA-15 (relación molar Si/M = 20; M = Zr) obtenidos por un procedimiento de síntesis sol-gel hidrotérmico



**Figura.II.3.** Esquema de síntesis para el material Co-SBA-15 (relación molar Si/M = 20; M = Co).

### **III. ANÁLISIS ESTRUCTURAL**



## **III.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO Y TÉRMICO DIFERENCIAL**

### **III.1.1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

El análisis termogravimétrico (ATG) y térmico diferencial (ATD) de los materiales sintetizados se ha llevado a cabo en presencia de aire o argón como gas portador (40 mL/min), utilizando un sistema Setaram Setsys 12, con  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  como material de referencia, y un termopar de Pt/Pt-Rh (10%). La velocidad de calentamiento ha sido de 10 K/min, y el intervalo de temperaturas de 303-1273 K.



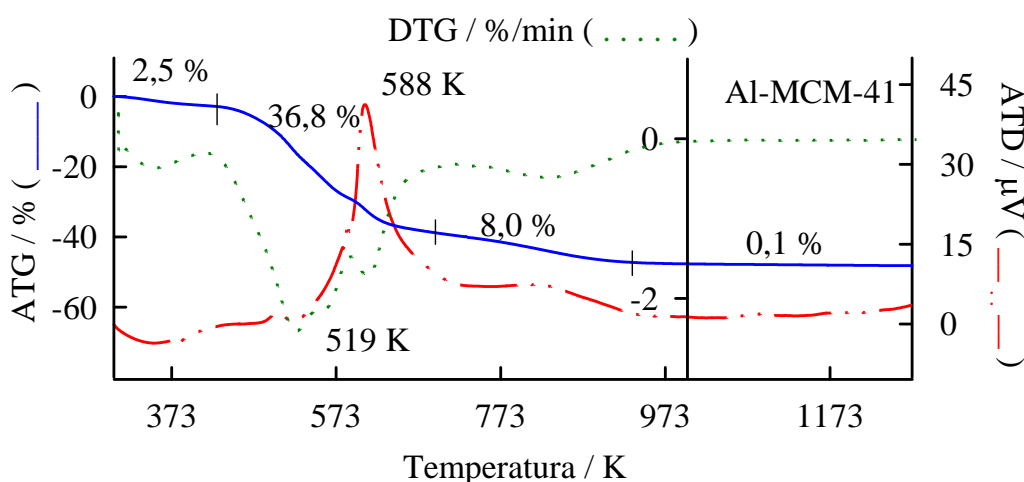
### III.1.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

#### III.1.2.1. Materiales con estructura MCM-41.

Las curvas ATG, DTG y ATD obtenidas para el material Al-MCM-41, en atmósfera oxidante (aire) se muestran en la Figura III.1. El perfil de las diferentes curvas ATG, DTG y ATD es similar para la muestra de Zr-MCM-41.

Los resultados experimentales ponen de manifiesto cuatro pérdidas de peso fundamentales. Así, se observa una primera pérdida de peso (~ 3%), a temperaturas por debajo de 453 K, que puede atribuirse a la desorción y la eliminación del agua fisisorbida sobre la superficie u ocluida en los mesoporos y macroporos del sólido. La siguiente pérdida de peso (~ 37%), que tiene lugar en el intervalo de temperaturas de 453-693 K, está acompañada por una banda exotérmica en la curva ATD y puede atribuirse a la desorción y oxidación/descomposición del agente director de la estructura (bromuro de cetiltrimetilamonio). Entre 693-953 K, aproximadamente, tiene lugar una tercera pérdida de peso, que puede atribuirse, en parte, a la descomposición y oxidación del agente director de la estructura y, en parte, a la oxidación de especies carbonáceas (coque) formado “in situ” sobre la superficie del catalizador y que necesitan temperaturas más elevadas para su oxidación y eliminación. Por último, la pérdida de peso que aparece por encima de los 973 K (0,1%), está relacionada con la eliminación del agua generada en la formación de los enlaces siloxano por la condensación de los grupos silanoles adyacentes.

Las curvas ATG, DTG y ATD obtenidas en atmósfera inerte (los resultados no se muestran), dan lugar a perfiles similares a los obtenidos en atmósfera oxidante, observándose un desplazamiento de las diferentes pérdidas de peso a valores de temperatura más elevadas, debido a la ausencia de procesos de oxidación.



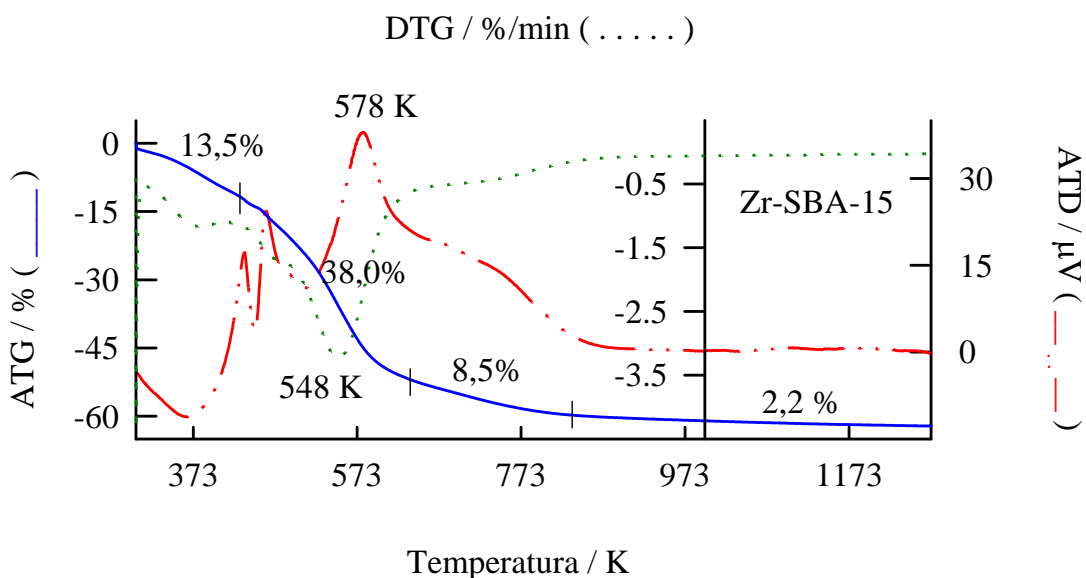
**Figura III.1.** Curvas ATG, DTG y ATD del material Al-MCM-41 en atmósfera aire (oxidante).

### III.1.2.2. Materiales con estructura SBA-15.

En las Figuras III.2, III.3 y III.4 se muestran las curvas ATG, DTG y ATD obtenidas para algunos de los materiales con estructura SBA-15, en atmósfera de aire y argón. Las curvas ATG, así como sus diferenciales DTG, de estos materiales muestran un perfil similar tanto en atmósfera oxidante (aire) como en atmósfera inerte (argón).

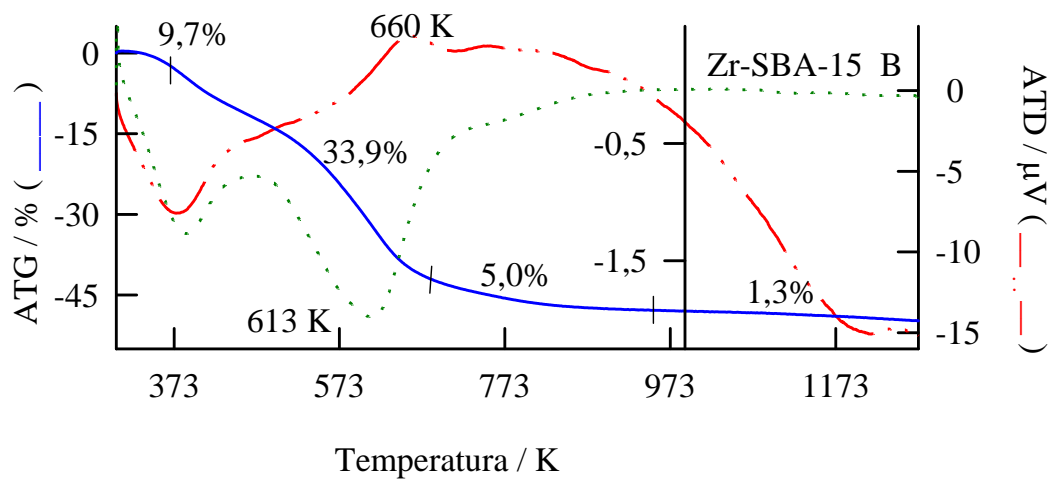
En atmósfera oxidante (Figura III.2), se observa una primera pérdida de peso a temperaturas por debajo de los 400 K. Ésta corresponde a la desorción y eliminación del agua fisisorbida sobre la superficie u ocluida en los macroporos y mesoporos del sólido. Una segunda pérdida del ~ 38% en peso, en el intervalo de temperaturas de (400-680 K), está acompañada por una banda ancha en la curva DTG centrada ~ 548 K para el material Zr-SBA-15, aproximadamente, y se atribuye a la eliminación del Pluronic P123 mediante su descomposición y, fundamentalmente, oxidación dada la naturaleza orgánica de este agente director de la estructura. Asimismo, se observa una tercera pérdida de peso de ~ 10% en el intervalo de temperaturas de 680-870 K, que puede atribuirse a la oxidación de especies orgánicas fuertemente adsorbidas o coque formado “in situ” sobre la superficie del catalizador y que necesitan temperaturas más elevadas para su oxidación y eliminación. Las pérdidas de peso (~ 38 y ~ 8,5 %) están acompañadas por una banda ancha exotérmica en la curva ATD centrada a ~ 578 y 773 K, respectivamente, confirmándonos la naturaleza exotérmica de la descomposición / oxidación del agente director de la estructura (Pluronic

P123). Finalmente, la pérdida de masa de ~ 1% que aparece por encima de los 860 K, está relacionada con la eliminación del agua generada en la formación de enlaces siloxano por la condensación de los grupos silanoles adyacentes.



**Figura III.2.** Curvas ATG, DTG y ATD de los materiales: Zr-SBA-15 en atmósfera oxidante (aire).

Como hemos mencionado anteriormente, las curvas ATG, DTG y ATD obtenidas para el material Zr-SBA-15 en atmósfera inerte (Figura III.3) así como las del material Co-SBA-15 (no se muestran), muestran perfiles similares a los obtenidos en atmósfera oxidante. No obstante, se observa un desplazamiento a valores de temperatura más elevados para las diferentes pérdidas de peso, debido a la ausencia de procesos de oxidación.



**Figura III.3.** Curvas ATG, DTG y ATD del material Zr-SBA-15 en atmósfera inerte (argón).

## **III.2. DIAGRAMAS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS-X**

### **III.2.1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

La técnica de difracción de rayos X se ha utilizado para el estudio de los materiales zeolíticos así como para los materiales sintetizados del tipo MCM-41 y SBA-15.

Los difractogramas de rayos X, para los materiales zeolíticos, se han llevado a cabo en un difractómetro de rayos X convencional (Siemens, D-500, 40 KV, 30 mA). Se ha utilizado un filtro de Ni, monocromador de grafito y la radiación  $K_{\alpha}$  del Cu ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ). En todos los casos, se ha hecho un barrido  $5^{\circ} < 2\theta < 50^{\circ}$ , con una velocidad de goniómetro de  $2^{\circ}/\text{min}$ .

Para los materiales mesoporosos SBA-15 y MCM-41, se ha utilizado un difractómetro de rayos X modelo Philips, X'PERT MPD PW3040, y las muestras se han analizado en el Laboratorio de Mineralogía Aplicada de la Universidad de Castilla la Mancha (UCLM). Para estos análisis, se ha usado un filtro de níquel y la radiación  $K_{\alpha}$  del cobre ( $\lambda = 1,5418$

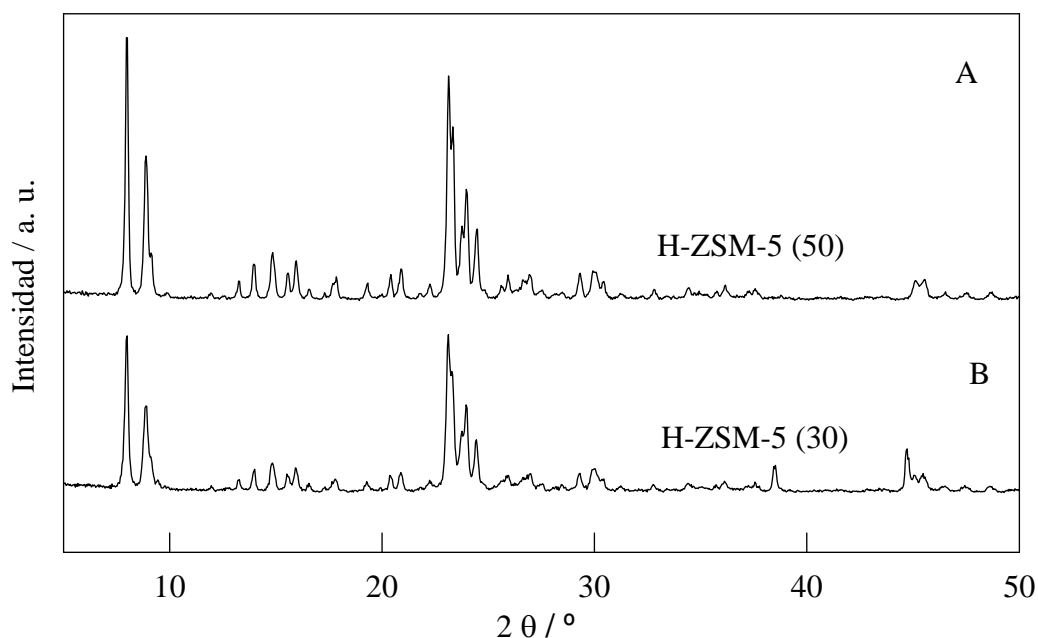
Å). Asimismo, se ha hecho un barrido entre  $0,5^\circ < 2\theta < 6^\circ$ , con una velocidad de goniómetro de 1°/min.

### III.2.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

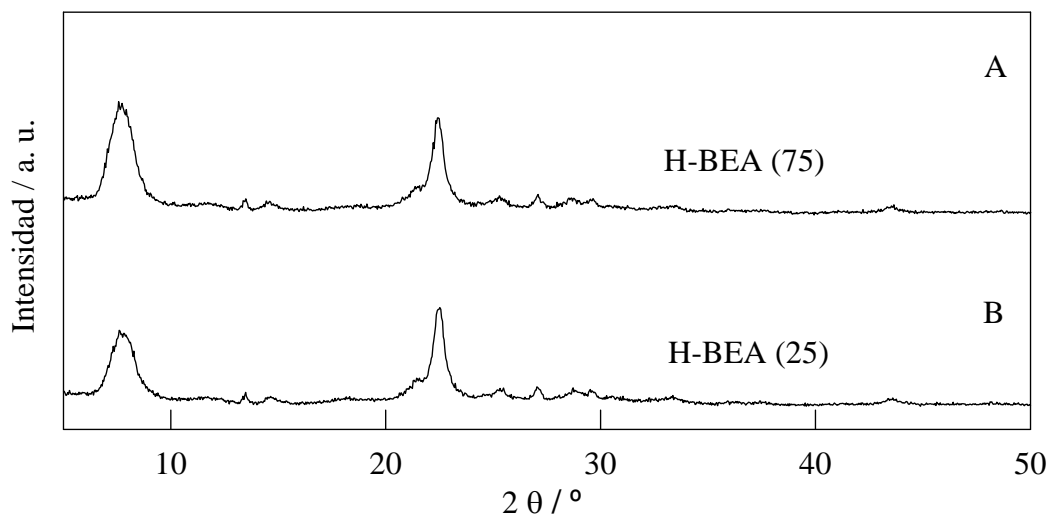
#### III.2.2.1. Materiales zeolíticos.

La estructura de todas las zeolitas comerciales se ha confirmado mediante difracción de rayos X (Figura III. 4-7), comparando los resultados con los facilitados por la Asociación Internacional de Zeolitas (“International Zeolite Association”, IZA) [137] y con publicaciones relacionadas [366]. No obstante, para facilitar la identificación de las diferentes zeolitas hemos incluido en el pie de las Figuras III. 4-7 el enlace IZA que permite obtener el difractograma patrón correspondiente.

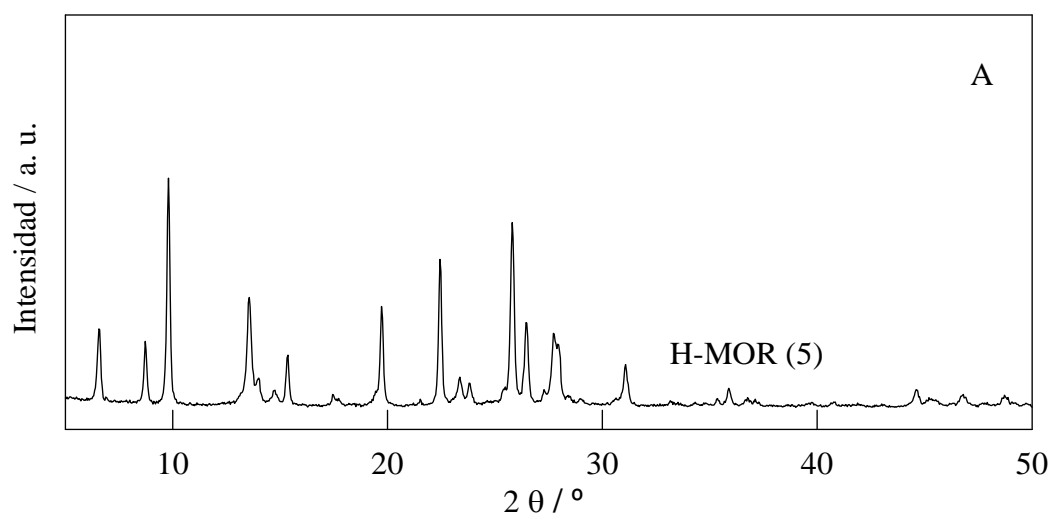
En este sentido, se puede destacar que, para todos los casos, las zeolitas comerciales poseen un patrón de difracción muy similar al esperado, con una elevada cristalinidad en los materiales como se refleja mediante la presencia de numerosas líneas de difracción a valores de ángulo elevado (entre 10 y 60°).



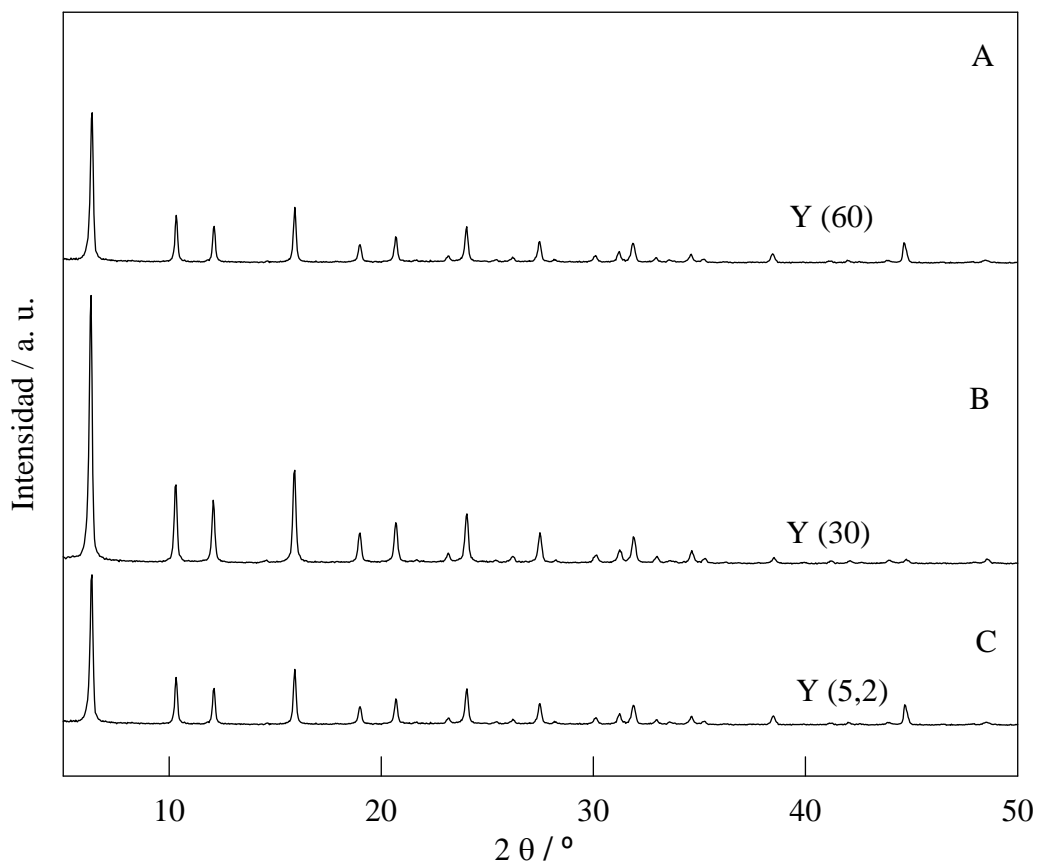
**Figura III.4.** Diagramas de difracción de rayos X de los materiales: A) H-ZSM-5 (50) y B) H-ZSM-5 (30). [http://izasc-mirror.la.asu.edu/fmi/xsl/IZA-SC/mat\\_xrd.xsl?-db=crystal\\_data&-lay=web&-recid=99&-find](http://izasc-mirror.la.asu.edu/fmi/xsl/IZA-SC/mat_xrd.xsl?-db=crystal_data&-lay=web&-recid=99&-find).



**Figura III.5.** Diagramas de difracción de rayos X de los materiales: A) H-BEA(75) y B) H-BEA (25). [http://izasc-mirror.la.asu.edu/fmi/xsl/IZA-SC/mat\\_xrd.xsl?db=crystal\\_data&lay=web&-max=25&STC=BEA&-find.](http://izasc-mirror.la.asu.edu/fmi/xsl/IZA-SC/mat_xrd.xsl?db=crystal_data&lay=web&-max=25&STC=BEA&-find.) .



**Figura III.6.** Diagramas de difracción de rayos X de los materiales: A) H-MOR(5). [http://izasc-mirror.la.asu.edu/fmi/xsl/IZA-SC/mat\\_xrd.xsl?db=crystal\\_data&-lay=web&-recid=102&-find=.](http://izasc-mirror.la.asu.edu/fmi/xsl/IZA-SC/mat_xrd.xsl?db=crystal_data&-lay=web&-recid=102&-find=)

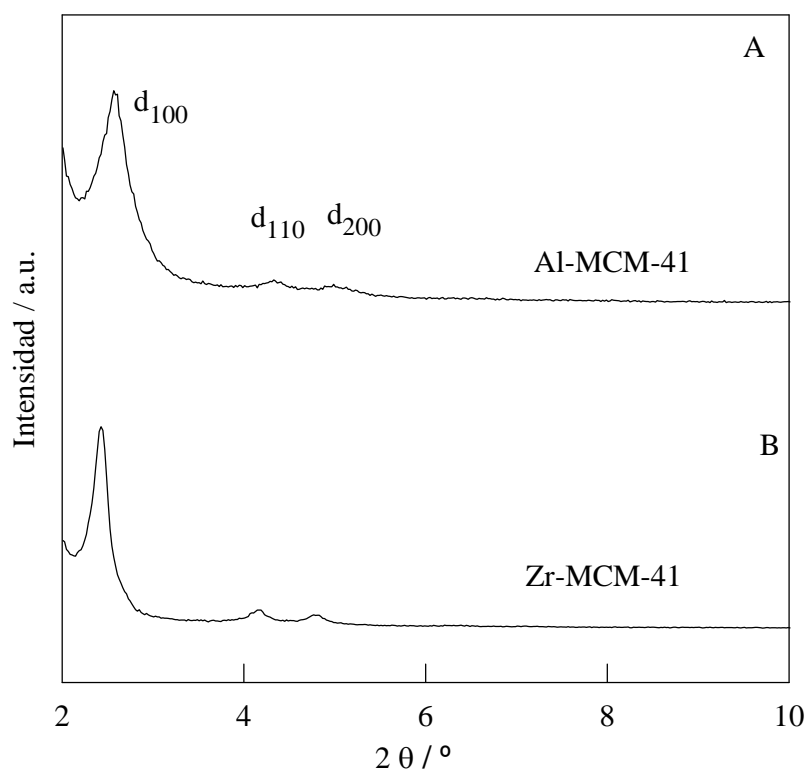


**Figura III.7.** Diagramas de difracción de rayos X de los materiales: A) Y (60) y B) Y (30) C) Y (5,2). [http://izasc-mirror.la.asu.edu/fmi/xsl/IZA-SC/mat\\_xrd.xsl?-db=crystal\\_data&-lay=web&-recid=58&-find=](http://izasc-mirror.la.asu.edu/fmi/xsl/IZA-SC/mat_xrd.xsl?-db=crystal_data&-lay=web&-recid=58&-find=)

### III.2.2.2. Materiales con estructura MCM-41.

Tanto el material Al-MCM-41 ( $\text{Si}/\text{Al} = 20$ ) como el material Zr-MCM-41 ( $\text{Si}/\text{Zr} = 20$ ), muestran diagramas de difracción de rayos X característicos de materiales mesoporosos del tipo MCM-41 [24, 25]. Así, los materiales obtenidos presentan, a ángulos bajos (línea  $d_{100}$ ), una banda de difracción ancha e intensa y, a ángulos más altos, aparecen dos bandas anchas y poco intensas que corresponden al solapamiento de las líneas de difracción  $d_{110}$  y  $d_{200}$  (Figura III.8).



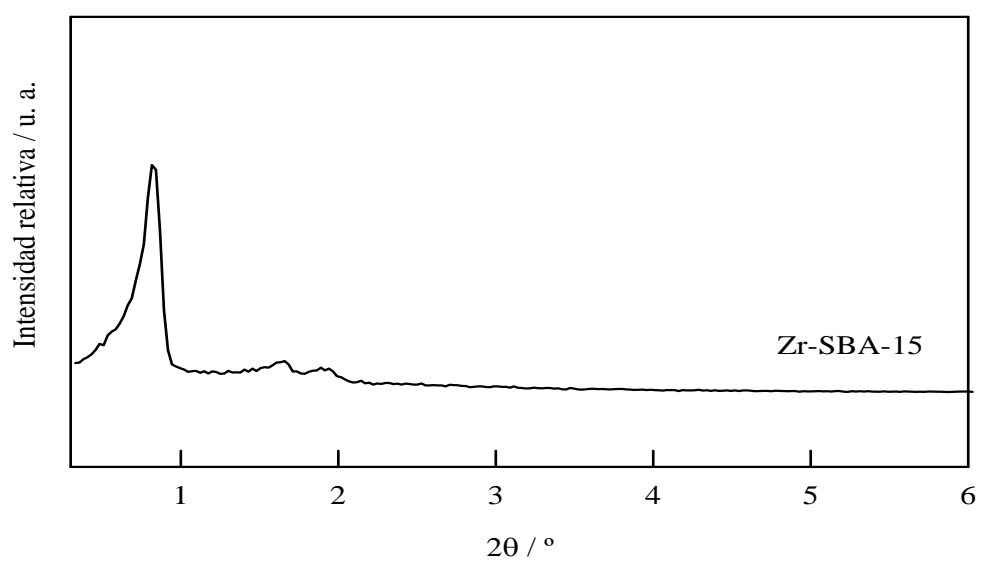


**Figura III.8.** Diagramas de difracción de rayos X de los materiales: a) Al-MCM-41 b) Zr-MCM-41.

### III.2.2.3. Materiales con estructura SBA-15.

Todos los materiales SBA-15 sintetizados muestran diagramas de difracción de rayos-X característicos de materiales mesoporosos del tipo SBA-15 [40, 41, 367]. Así, en todos los materiales SBA-15 (Figura III.9) se observan 3 picos bien resueltos, que pueden atribuirse a las reflexiones (100), (110), y (200) de un grupo espacial P6mm hexagonal ordenado.

Además, la mesoporosidad hexagonal ha sido comprobada mediante microscopía electrónica de transmisión (imágenes TEM), cuyos resultados se mostrarán en el Apartado III.3 de este capítulo.



**Figura III.9.** Diagramas de difracción de rayos X del material Zr-SBA-15.

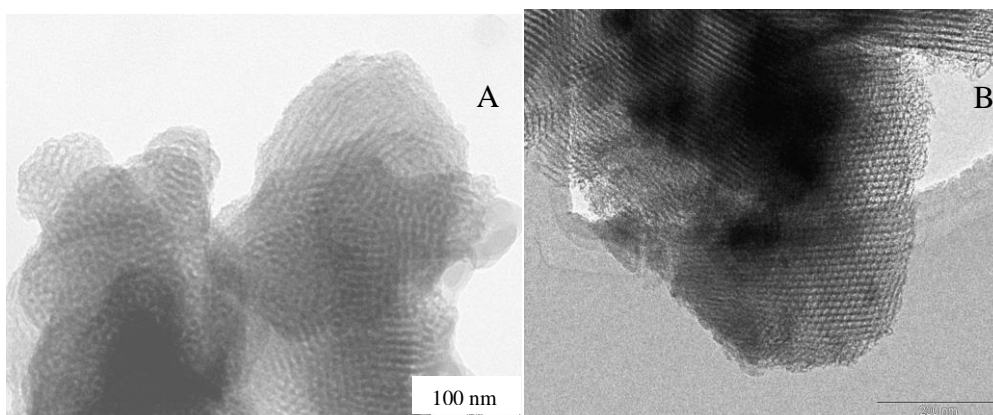
### **III.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)**

#### **III.3.1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

Los materiales mesoporosos del tipo SBA-15 se han analizado en un microscopio electrónico de transmisión FEI Tecnai G<sup>2</sup> equipado con una cámara CCD por simplicidad y rapidez de uso, y conectado a un ordenador para el tratamiento de datos. La resolución del instrumento es de aproximadamente 4 Å. Las muestras se disolvieron previamente en etanol y se depositaron directamente en una rejilla de cobre para su análisis.

### III.3.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

Las microfotografías TEM obtenidas para los materiales con estructura SBA-15 muestran, de forma clara, el ordenamiento hexagonal de los mesoporos (Figura III.10). Además, las microfotografías nos muestran los canales mesoporosos hexagonales con poros en el intervalo de 50-70 Å para el material Zr-SBA-15 (Figura III.10.A) y 50-60 Å para Co-SBA-15 (Figura III.10. B). Este último dato se confirmará en el estudio de las propiedades texturales de estos materiales (Apartado IV).



**Figura III.10.** Microfotografías TEM de varios materiales SBA-15: A) Zr-SBA-15, B) Co-SBA-15.

## **III.4. ANÁLISIS ELEMENTAL**

### **III.4.1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

El análisis elemental de las muestras que contienen aluminio y circonio con estructura MCM-41, así como las muestras de Zr-SBA-15, se ha realizado en el Servicio Central de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Córdoba, mediante Microanálisis de Energía Dispersiva de Rayos-X, utilizando un Microscopio Electrónico de Barrido JEOL JSM 6300, a una tensión de 20 kV, y un analizador de energías dispersivas Link Isis, equipado con un ordenador para el tratamiento de datos.

El análisis elemental de los aluminosilicatos y galosilicatos con estructura SBA-15 se ha llevado a cabo en el Laboratorio de Mineralogía Aplicada (IRICA) de la Universidad de Castilla La Mancha (UCLM) mediante la técnica de fluorescencia de rayos X (FRX). El espectrómetro de FRX utilizado es un equipo de Philips modelo Magix PRO secuencial equipado con un goniómetro simple basado en medidas de canal, cubriendo el intervalo total

de medida, con la radiación  $K_{\alpha}$  del Rh. Las muestras han sido analizadas en polvo prensado en pastilla de 40 mm de diámetro y medidas con el programa semi IQ+ que cuenta con 15 estándares secundarios de muestras simétricas de sustancias puras y 56 elementos medidos, entre todas ellas.

### III.4.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

#### III.4.2.1. Materiales zeolíticos.

La relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  para las zeolitas comerciales, han sido facilitadas por la empresa Zeolyst International, como se puede observar en la Tabla III.1.

**Tabla III.1.** Composición elemental de los materiales zeolíticos.

<b>Materiales</b>	<b><math>\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3</math></b>
H-ZSM-5 (30)	30
H-ZSM-5 (50)	50
H-BEA (25)	25
H-BEA (75)	75
H-MOR (20)	20
Y (60)	60
Y (30)	30
Y (5,2)	5,2

#### III.4.2.2. Materiales con estructura MCM-41.

Los resultados obtenidos para el aluminosilicato y el circonosilicato con estructura MCM-41 se muestran en la Tabla III.2 y ponen de manifiesto que:

- La relación Si/Al del soporte Al-MCM-41 presenta valores ligeramente superiores a la relación teórica Si/Al en el gel de síntesis. Por tanto, el Al no se ha incorporado en su totalidad a la masa del silicato mesoporoso.

- b) Para el material Zr-MCM-41, la relación Si/Zr del soporte es menor que en el gel de síntesis. Por lo tanto, el Zr se ha incorporado en su totalidad a la masa del silicato mesoporoso.

**Tabla III.2.** Composición elemental, obtenida por Microanálisis de Energía Dispersiva de Rayos-X de los materiales MCM-41 sintetizados.

<b>Catalizador</b>	<b>Relación Si/M en el gel de síntesis</b>	<b>Relación Si/M en las muestras calcinadas</b>
Al-MCM-41	20	23,4
Zr-MCM-41	20	13,4

#### **III.4.2.3. Materiales con estructura SBA-15.**

Para los materiales mesoporosos con estructura SBA-15, los resultados del análisis elemental se incluyen en la Tabla III.3.

La relación Si/M del material calcinado es superior, a la relación Si/M en el gel de síntesis, poniendo de manifiesto una baja incorporación de los metales investigados en la estructura SBA-15. Este resultado debe atribuirse al medio fuertemente ácido en la síntesis, dando lugar a la solubilidad del metal, lo que impide la sustitución del Si por el M [47].

**Tabla III.3.** Composición elemental obtenida mediante por Microanálisis de Energía Dispersiva de Rayos X para los materiales Zr-SBA-15.

<b>Catalizador</b>	<b>Relación Si/M en el gel de síntesis</b>	<b>Relación Si/M en las muestras calcinadas</b>
Zr-SBA-15	20	32,5

### **III.5. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE REFLECTANCIA DIFUSA**

#### **III.5.1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

Los espectros infrarrojos de reflexión difusa (DRIFT) se han llevado a cabo en un espectrómetro infrarrojo Bomem MB-100, equipado con una “cámara ambiental” (Spectra Tech, P/N 0030-100), que incluye un dispositivo de reflexión difusa (Spectra Tech, Collector). La resolución utilizada ha sido de  $8\text{ cm}^{-1}$ , en un intervalo de número de onda de  $4000\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ . En todos los casos, se han efectuado 256 barridos, que se adicionan por transformadas de Fourier.

La cámara de control ambiental permite obtener los espectros hasta temperaturas de 573 K. Un termopar insertado en la muestra controla la temperatura superficial de ésta. Las muestras se prepararon por disolución en bromuro potásico, al 15% en peso.



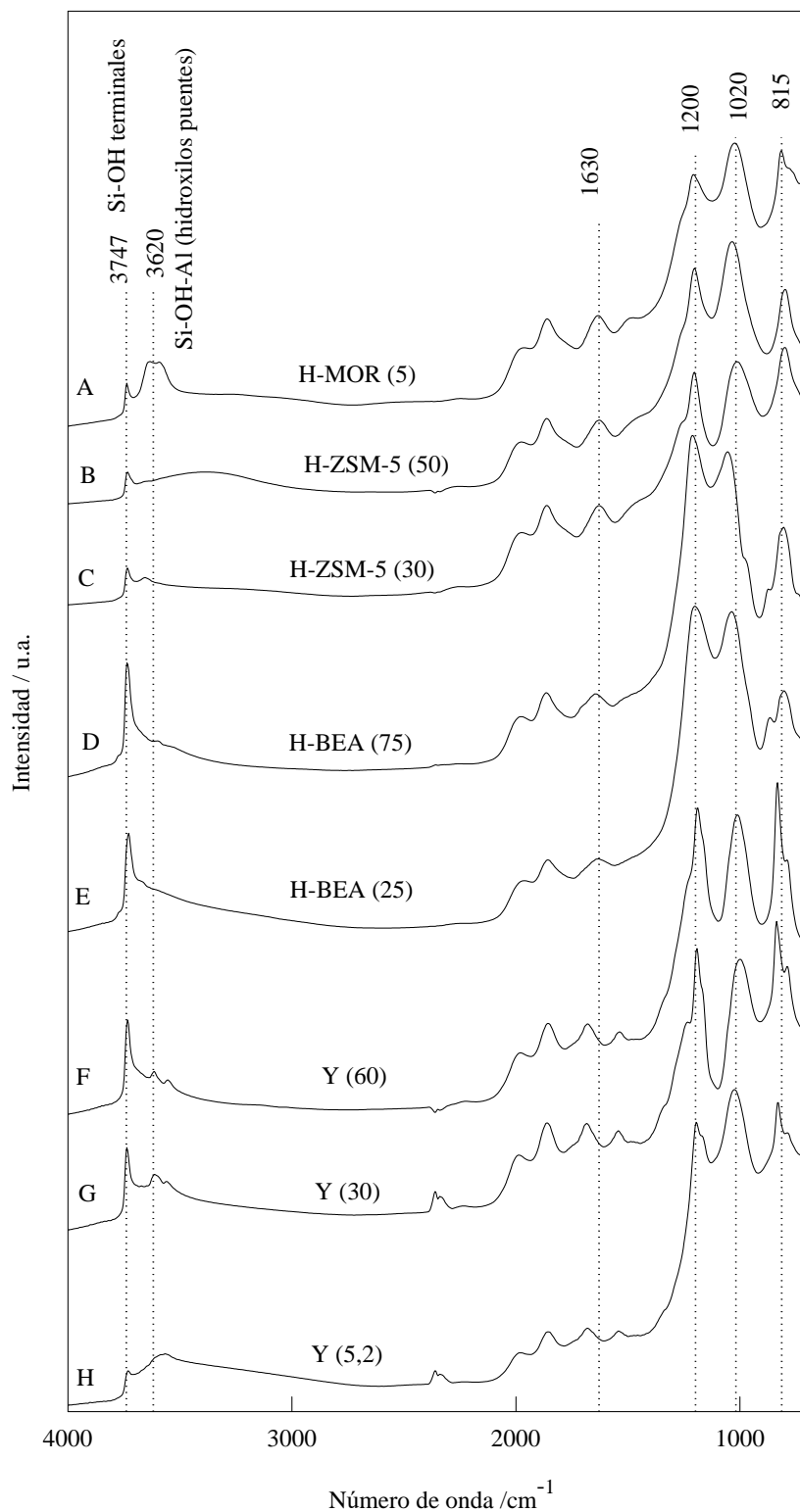
El grado de hidratación del material es un factor crítico al examinar la región de vibración de tensión OH del espectro, por lo que la utilización de tratamientos térmicos de la muestra facilita la observación en esta zona del espectro. Con este fin, todas las muestras se han tratado térmicamente durante 1 hora a 573 K antes de adquirir el espectro eliminándose, así, los gases fisisorbidos, principalmente, agua y dióxido de carbono.

### **III.5.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN**

#### **III.5.2.1. Materiales zeolíticos.**

Los espectros de infrarrojos de los sólidos microporosos investigados en esta Tesis se representan en la Figura III.11.

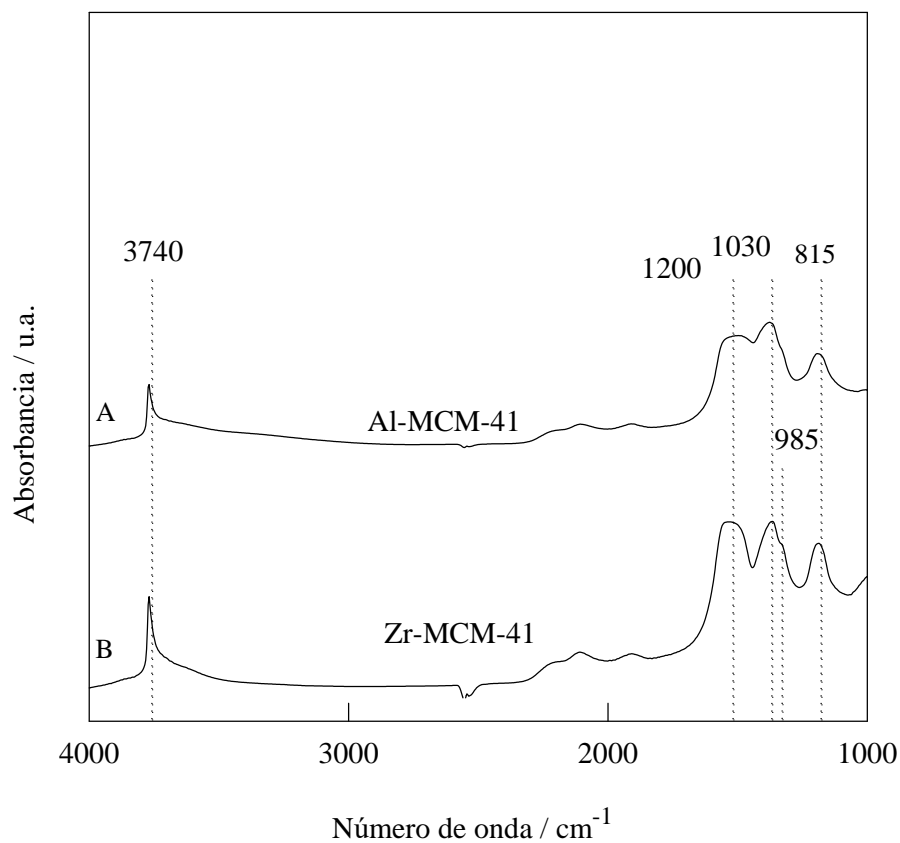
Los espectros de DRIFT de todos los materiales zeolíticos muestran dos bandas en la región de vibración de tensión del enlace O-H de los grupos hidroxilos ( $4000-2500\text{ cm}^{-1}$ ). Estas bandas a  $3740$  y  $3620\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, se atribuyen a grupos silanoles terminales (banda a  $3740\text{ cm}^{-1}$ ) y a grupos hidroxilos asociados con átomos de Al estructurales (banda a  $3620\text{ cm}^{-1}$ ). Estos últimos han sido descritos como centros ácidos de fortaleza media a fuerte [368-370]. Todos los materiales zeolíticos muestran las bandas de absorción típicas de los óxidos de silicio en la región de las vibraciones de esqueleto (por debajo de los  $2500\text{ cm}^{-1}$ ). Así, pueden observarse tres bandas a  $1200$ ,  $1015$  y  $815\text{ cm}^{-1}$ . Estas bandas corresponden a las vibraciones de tensión asimétrica y simétrica de los enlaces Si-O [371, 372]. Por último, una banda ancha alrededor de  $1630\text{ cm}^{-1}$ , presente en todos los sólidos, corresponde a la vibración de deformación del agua fisisorbida en éstos.



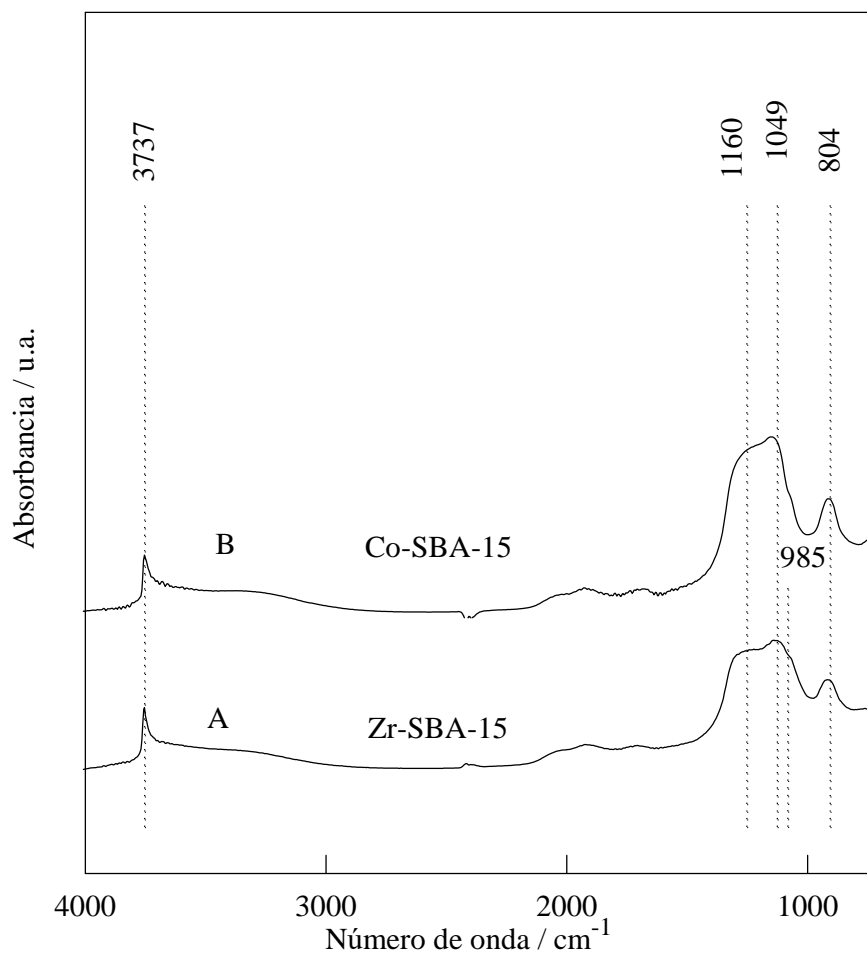
**Figura III.11.** Espectros DRIFT (2500-700 cm<sup>-1</sup>) de los diferentes materiales zeolíticos obtenidos a 573K: A) H-MOR (5), B) H-ZSM-5 (50), C) H-ZSM-5 (30), D) H-BEA (75), E) H-BEA (25), F) Y (60), G) Y (30), H) Y (5,2).

### III.5.2.2. Materiales con estructura MCM-41 y SBA-15.

Los espectros DRIFT muestran, en todos los casos, las bandas características de los silicatos amorfos, como corresponde a los materiales del tipo M41S y SBA-15. Así los espectros DRIFT de estos materiales, en la región de vibración de tensión del OH, muestran una banda intensa a  $3740\text{ cm}^{-1}$  para los materiales M41S (Figura III.12) y a  $3737\text{ cm}^{-1}$  para los materiales SBA-15 (Figura III.13), debida a los grupos Si-OH superficiales aislados. En la región de las vibraciones de esqueleto (por debajo de  $2500\text{ cm}^{-1}$ ), los espectros de los materiales presentan diferentes bandas. Así, pueden observarse tres bandas, características del óxido de silicio; a  $1200$ ,  $1030$  y  $815\text{ cm}^{-1}$ , aproximadamente, para los materiales M41S (Figura III.12) y a  $1160$ ,  $1049$  y  $804\text{ cm}^{-1}$  aproximadamente, para los materiales SBA-15 (Figura III.13). Estas bandas corresponden a las vibraciones de tensión asimétrica y simétrica de los enlaces Si-O. El hombro que se observa sobre la banda a  $1030\text{ cm}^{-1}$ , alrededor de  $985\text{ cm}^{-1}$ , se ha asignado en la bibliografía al enlace Si-O-Zr, confirmando la presencia de circonio en la estructura de los circonosilicatos mesoporosos de materiales del tipo MSU [373], Zr-MCM-48 [374] y Zr-MCM-41 [374, 375], y a su vez demuestra la presencia de circonio estructural en nuestros materiales Zr-MCM-41 y Zr-SBA-15.



**Figura III.12.** Espectros DRIFT ( $4000 - 700 \text{ cm}^{-1}$ ) de los aluminosilicatos y de los circonosilicatos con estructura MCM-41 adquiridos a 573K: A) Al-MCM-41, B) Zr-MCM-41.



**Figura III.13.** Espectros DRIFT (4000 – 700 cm<sup>-1</sup>) de los circonio y cobaltosilicatos con estructura SBA-15 adquiridos a 573K: A) Zr-SBA-15, B) Co-SBA-15.

## **IV. PROPIEDADES TEXTURALES**



## **IV.1. INTRODUCCIÓN**

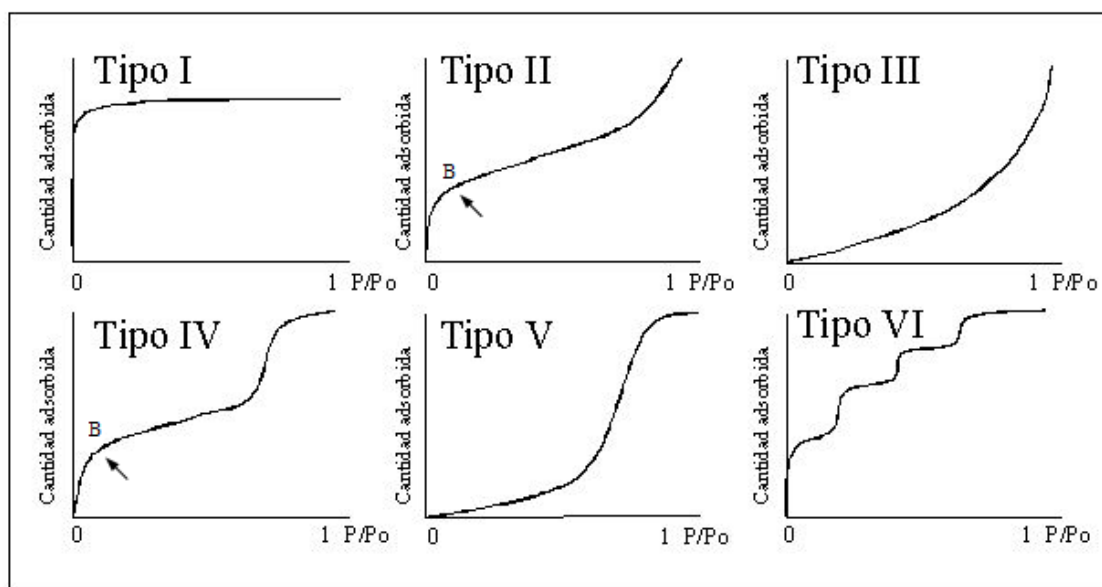
Las medidas de adsorción de gases son ampliamente utilizadas en la determinación del área superficial y de la distribución del tamaño de poro de una gran variedad de sólidos, tales como adsorbentes industriales, catalizadores, pigmentos, materiales cerámicos y materiales de construcción.

Los materiales MCM-41 y SBA-15 son sólidos mesoporosos cuya aplicabilidad como catalizadores a nivel industrial y/o de investigación, se basa en los fenómenos de adsorción [376] relacionados con su sistema poroso. En esta Memoria, se adoptarán las recomendaciones de la IUPAC de 1984 para la evaluación, presentación e interpretación de los datos de fisisorción obtenidos a partir de sistemas gas/sólido [11].



### IV.1.1. CLASIFICACIÓN DE LOS TIPOS DE ISOTERMAS

El primer paso en la interpretación de una isoterma de adsorción es la identificación del tipo de isoterma y, así, de la naturaleza del proceso de adsorción: adsorción en monocapa-multicapa, condensación capilar o adsorción en microporos. La mayoría de las isotermas de adsorción se agrupan en los seis tipos que se muestran en la Figura IV.1. Los *tipos I a V* se corresponden con la clasificación original de Brunauer, Deming, Deming y Teller (BDDT) [377].



**Figura IV.1.** Clasificación de los tipos de isotermas [11].

A continuación se resumen las características principales de cada una de las isotermas:

Isoterma del *tipo I*: esta isoterma se denomina, frecuentemente, isoterma de Langmuir. Este tipo de isoterma es característica de sólidos microporosos con una superficie externa muy pequeña. El volumen del gas adsorbido está limitado por la accesibilidad de los microporos.

Isoterma del *tipo II*: es la forma característica de las isotermas obtenidas para sólidos adsorbentes no porosos o macroporosos, y representa una adsorción en

monocapa-multicapa sin restricción. En este tipo de isoterma es posible, en principio, obtener la capacidad de adsorción en monocapa del sólido, dato que puede utilizarse en el cálculo de la superficie específica de éste. El punto B, en el inicio de una porción casi lineal de la isoterma, se asigna a la etapa en la cual la adsorción en monocapa se completa y comienza la adsorción en multicapa.

Isoterma del *tipo III*: tiene una forma convexa en todo el intervalo de  $p/p_0$  y no presenta punto B. Este tipo de isoterma es poco frecuente y es característica de sistemas en los que las interacciones adsorbato-adsorbente son muy débiles y, por tanto, las interacciones adsorbato-adsorbato han de tenerse en cuenta. Ejemplos de este tipo son la adsorción del nitrógeno sobre polietileno y del vapor de agua sobre grafito.

Isoterma del *tipo IV*: la principal característica de este tipo de isoterma es que se observa un ciclo de histéresis, que está asociado a la condensación capilar en los mesoporos del sólido. La parte inicial de la isoterma del *tipo IV* se atribuye a la adsorción en monocapa-multicapa ya que, a bajos valores de  $p/p_0$ , la forma de la isoterma es similar al *tipo II*. Estas isotermas son típicas de adsorbentes y catalizadores industriales.

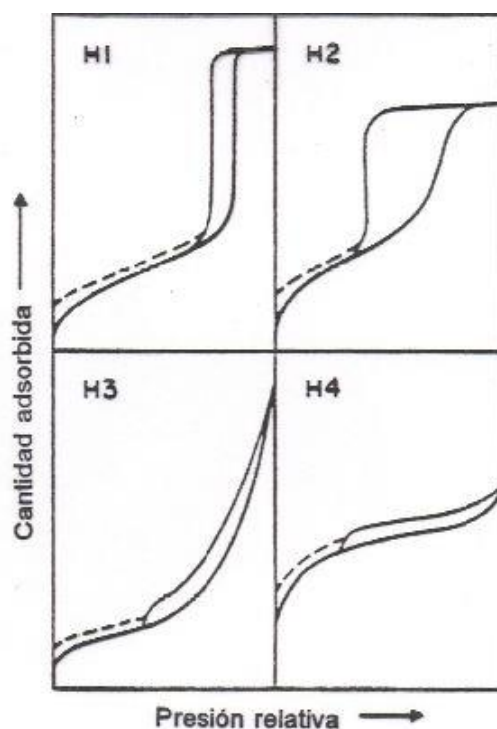
Isoterma del *tipo V*: son poco frecuentes y están íntimamente relacionadas con las isotermas del *tipo III*, diferenciándose en que existe una interacción adsorbato-adsorbente débil. Este tipo de isoterma se obtiene con determinados adsorbentes porosos.

Isoterma del *tipo VI*: la forma escalonada característica depende del sistema y de la temperatura, representando la adsorción en multicapa sobre una superficie uniforme no porosa. La altura de cada etapa representa la capacidad de monocapa para cada capa adsorbida y, en el caso más sencillo, permanece constante para dos o tres capas adsorbidas. Las isotermas del *tipo VI* se obtienen con argón o criptón sobre grafito a la temperatura del nitrógeno líquido.

### IV.1.2. CLASIFICACIÓN DE LOS CICLOS DE HISTÉRESIS

La histéresis en la isoterma aparece en el intervalo de adsorción en multicapa y esta asociada con la condensación capilar de la molécula adsorbible en los poros del sólido. Según de Boer [378], existen diferentes tipos de histéresis, que pueden representarse según aparecen recogidas en la Figura IV.2.

De los cuatro tipos de ciclos de histéresis hay dos extremos, *H1* y *H4*. En el ciclo de histéresis del tipo *H1*, la rama de desorción aparece paralela a la de adsorción en un amplio intervalo de volúmenes adsorbidos, mientras que, en el tipo *H4*, ambas ramas de la isoterma aparecen casi horizontales y paralelas en un amplio intervalo de presiones relativas. En ciertos aspectos los tipos *H2* y *H3* pueden ser considerados como intermedios entre los dos anteriores. Una característica común de muchos ciclos de histéresis se produce en el punto de cierre inferior de la rama de desorción con la de adsorción, y es que éste se produce para un valor determinado de  $p/p_0$ , no dependiendo este hecho de la naturaleza del adsorbente sino principalmente de la naturaleza del adsorbato (para  $N_2$  a  $p/p_0 \approx 0,42$ ).



**Figura IV.2.** Clasificación de los ciclos de histéresis según de Boer.

Aunque todavía no está del todo clara la influencia que ejercen determinados factores que intervienen en la adsorción, a la hora de determinar uno u otro tipo de histéresis, la forma de los mismos sí ha podido ser asociada con determinados tipos de estructuras. Así, el tipo *H1* se asocia, a menudo, con materiales porosos formados por aglomerados de partículas más o menos esféricas que guardan cierto orden y que, por tanto, presentan una distribución de tamaños de poro bastante estrecha. Por otro lado, muchos adsorbentes porosos en los que la distribución y el tamaño de poro no son homogéneos, tienden a dar el tipo *H2*. Particularmente, este tipo de histéresis es bastante difícil de interpretar. Se suele encontrar en adsorbentes que contienen poros de acceso estrecho y cuerpos de poro anchos, denominados  *cuello de botella*. En este caso, el análisis de la distribución del tamaño de poro a partir de la rama de adsorción dará información del tamaño del cuerpo de los poros, mientras que analizando la curva de desorción se obtendrá información del tamaño de los cuellos de los poros. El tipo *H3* lo presentan agregados de partículas con forma de platos generando poros “de tipo rendija”. Asimismo, el tipo *H4* se asocia con poros estrechos “de tipo rendija”.

En muchos sistemas, generalmente aquéllos microporosos, se observan ciclos de histéresis, incluso a bajas presiones relativas (indicado en la Figura IV.2 por líneas discontinuas). La eliminación del adsorbato residual sólo puede ser llevada a cabo por desgasificación a alta temperatura. Este fenómeno se asocia a la existencia de estructuras porosas no rígidas con la consiguiente interacción química del adsorbato con el adsorbente.

### **IV.1.3. DETERMINACIÓN DE LA SUPERFICIE ESPECÍFICA**

La superficie específica se define como el número de  $m^2$  que ocuparía la proyección del recubrimiento de poros de un gramo de catalizador.

A pesar de la sobresimplificación del modelo en el cual se basa la teoría, el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) es el más utilizado como procedimiento estándar para la determinación del área superficial de materiales porosos. La ecuación de BET, en su forma lineal, se expresa como:

$$p / [ V (p_o - p) ] = 1 / (V_m C) + (C-1) p / (V_m C p_o)$$

- siendo:  $V$ , el volumen de  $N_2$  adsorbido, en condiciones normales, a la presión  $p$ ;  
 $V_m$ , el volumen requerido para cubrir la superficie del adsorbente con una capa monomolecular de adsorbato;  
 $p$ , la presión de equilibrio;  
 $p_o$ , la presión de saturación del adsorbato líquido utilizado;  
 $C$ , una constante.

De acuerdo con la teoría de BET, la constante  $C$  está relacionada con el calor de adsorción en la primera capa adsorbida. Por tanto, el valor de  $C$  puede utilizarse para caracterizar la isoterma, en el intervalo de aplicabilidad de la ecuación BET, mostrándonos la magnitud de la interacción adsorbato-adsorbente. No obstante, la IUPAC [11] recomienda la presentación de los valores de  $C$  junto con los datos BET, pero no su transformación a entalpías de adsorción.

Así, valores altos de  $C$  ( $\approx 100$ ) son indicativos de un punto B bien definido, mientras que valores de  $C$  inferiores a 20 implican la imposibilidad de identificar el punto B. Además, un valor de  $C$  superior a 200 está asociado con la adsorción en microporos.

Por otra parte, la ecuación BET necesita una relación lineal entre  $p / [V (p_o - p)]$  y  $p/p_o$ . Este intervalo de linealidad está limitado a una parte de la isoterma, normalmente, en el intervalo de presiones relativas  $p/p_o = 0,05-0,30$ .

Sin embargo, la aplicabilidad de la ecuación BET se ve restringida al caso de materiales porosos y finamente divididos. En el caso de sólidos no porosos o microporosos, los valores de área superficial, obtenidos por el método de BET, no pueden aceptarse como valores verdaderos. En estos sistemas, el problema de la determinación del área superficial se resuelve haciendo uso de las isotermas de adsorción "estándar", obtenidas con sólidos de referencia no porosos. Este procedimiento nos permite calcular, en los casos favorables, el área superficial total,  $S_t$  (para los sólidos mesoporosos,

macroporosos y no porosos) y la superficie externa,  $S_{\text{ext}}$ , y microporosa,  $S_{\mu\text{s}}$ , para el caso de sólidos microporosos.

#### IV.1.4. VOLUMEN DE POROS

La extensión de la adsorción no viene determinada sólo por la superficie específica, ya que la estructura porosa es igualmente importante y, en especial, para catalizadores no metálicos. Dicha estructura porosa aunque contribuye al área superficial total, puede ser considerada como un factor relativamente independiente.

Así, el volumen de poros es de suma importancia y su determinación puede llevarse a cabo mediante diversos procedimientos, entre los que destacan las permeametrías de mercurio y helio [379] y los basados en medidas de adsorción [380-382].

En el caso de los procedimientos basados en las medidas de adsorción, empleados en esta Memoria, el volumen total de poros se calcula a partir del análisis de las isotermas de adsorción-desorción, determinando el volumen de un gas adsorbido a su presión de saturación, es decir, a presiones lo suficientemente altas para que todos los poros se encuentren llenos de gas condensado. Dicho gas es, generalmente, nitrógeno, por ser el que conduce a resultados más satisfactorios. En catalizadores con una alta superficie específica, la cantidad de gas adsorbido en el exterior de las partículas es insignificante, comparado con el volumen condensado en el interior de los poros y, por tanto, existe una equivalencia entre el volumen total de adsorbato adsorbido y el volumen de poros.

Por otra parte, si existen microporos, es importante conocer el volumen de éstos,  $V_{\mu\text{p}}$ , el cual se puede evaluar mediante diferentes métodos, como son el t, el  $\alpha_s$  y el de preadsorción. Sin embargo, un procedimiento bastante utilizado es el desarrollado por Dubinin y col. (ecuaciones de Dubinin-Radushkevich y Dubinin-Astakhov), método desarrollado para la adsorción de gases sobre materiales microporosos y cuyas ecuaciones explican, de manera bastante precisa, el curso de la isoterma de adsorción en un intervalo de presiones relativas de  $10^{-5}$ -0,2 [383, 384].

#### IV.1.5. FORMA, TAMAÑO Y DISTRIBUCIÓN DE POROS

Estas características son fundamentales en sólidos porosos, ya que de ellas dependen los fenómenos de difusión que hacen que las moléculas de los reaccionantes accedan a los denominados "centros activos" del sólido poroso, cuando éste actúa como catalizador de un determinado proceso. Asimismo, estas características son las responsables de la difusión de los productos.

Para determinar estos parámetros, se pueden aplicar dos métodos: la fisisorción de un gas, aplicable a poros con un diámetro menor de 600 Å, y la porosimetría de mercurio, siempre y cuando los poros sean mayores de 35 Å. La verdadera estructura de los poros, presenta una gran complejidad y, así, se han realizado un gran número de interpretaciones en términos de forma de poros y ciclo de histéresis.

Según las recomendaciones de la IUPAC, los poros se clasifican en macroporos (> 500 Å), mesoporos (20-500 Å) y microporos (< 20 Å). A menudo, el límite entre microporos y mesoporos es arbitrario.

Análogamente al volumen de poros, estos parámetros se pueden determinar a partir de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno. El cálculo del tamaño de poros y de la distribución de los mismos se basa en la ecuación de Kelvin:

$$\ln p/p_0 = (-2\sigma V_m \cos \theta) / (r_K R T)$$

siendo:

- $\sigma$ , la tensión superficial del adsorbato líquido;
- $V_m$ , el volumen molar del adsorbato líquido;
- $\theta$ , el ángulo de contacto entre el líquido y la superficie;
- $r_K$ , el radio de curvatura o radio de Kelvin (positivo para una superficie cóncava).

Cuando la distribución del tamaño de poro que posee un sólido no es muy amplia, presenta gran utilidad el concepto de radio medio de poro,  $r_p$ , que se define como:

$r_p = 2 V_g / S_g$  siendo  $V_g$  el volumen de poro y,  $S_g$ , la superficie específica (ambos por gramo de sólido).

En cuanto a la forma de los poros, el problema se complica por el hecho de que la mayoría de los sólidos no presentan estructuras porosas simples y homogéneas. La elección de un modelo de poro correcto depende de cómo se pueden ajustar los datos experimentales de adsorción a una estructura porosa de una configuración geométrica general, de tal forma que la superficie y el volumen de poro se describan adecuadamente.



## IV.2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Las propiedades texturales de los materiales micro y mesoporosos utilizados en la presente Memoria se han determinado a partir de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno, a la temperatura de nitrógeno líquido (77 K), utilizando un sistema automático Micromeritics ASAP 2000. Previamente a las medidas, todas las muestras han sido desgasificadas a 0,1 Pa. La superficie BET se ha calculado en el intervalo de  $p/p_0 = 0,05-0,30$ , suponiendo que la molécula de nitrógeno ocupa un área de  $0,162 \text{ nm}^2$ . La posible microporosidad se ha determinado a través de la construcción de los *gráficos-t*, utilizando la correlación de Harkins-Jura [385], para  $t$  en función de  $p/p_0$ . La distribución del tamaño de poro se ha calculado utilizando la rama de adsorción de la isoterma de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$ , aplicando el método de Barrett, Joyner y Halenda (BJH), suponiendo un modelo de poro cilíndrico [386].

### **IV.3. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN**

#### **IV.3.1. MATERIALES ZEOLÍTICOS**

En la Tabla IV.1 se muestra los valores de superficie específica ( $S_{\text{BET}}$ ), y tamaño de la celda unida en Å, de las zeolitas comerciales. Los materiales zeolíticos investigados presentan valores de  $S_{\text{BET}}$  en el intervalo de los 400 a los 720 m<sup>2</sup>/g.

**Tabla IV.1.** Propiedades texturales de los materiales zeolíticos.

Materiales	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Tamaño de celda unidad ( $\text{\AA}$ )
H-ZSM-5 (30)	400	-
H-ZSM-5 (50)	425	-
H-BEA (25)	680	-
H-BEA (75)	650	-
H-MOR (20)	500	-
H-Y (60)	720	24
H-Y (30)	780	24
H-Y (5,2)	660	24

### IV.3.2. MATERIALES CON ESTRUCTURA MCM-41

A partir de los datos experimentales de adsorción-desorción, para un sólido utilizado como catalizador, se calcula el volumen de gas adsorbido, por gramo de sólido, correspondiente a cada presión relativa  $p/p_0$ .

El trazado de las isotermas de adsorción-desorción de los catalizadores se ha efectuado representando los valores del volumen adsorbido por gramo de sólido,  $V_{\text{ads}}$  (a presión y temperatura estándar), frente a la presión relativa,  $p/p_0$ .

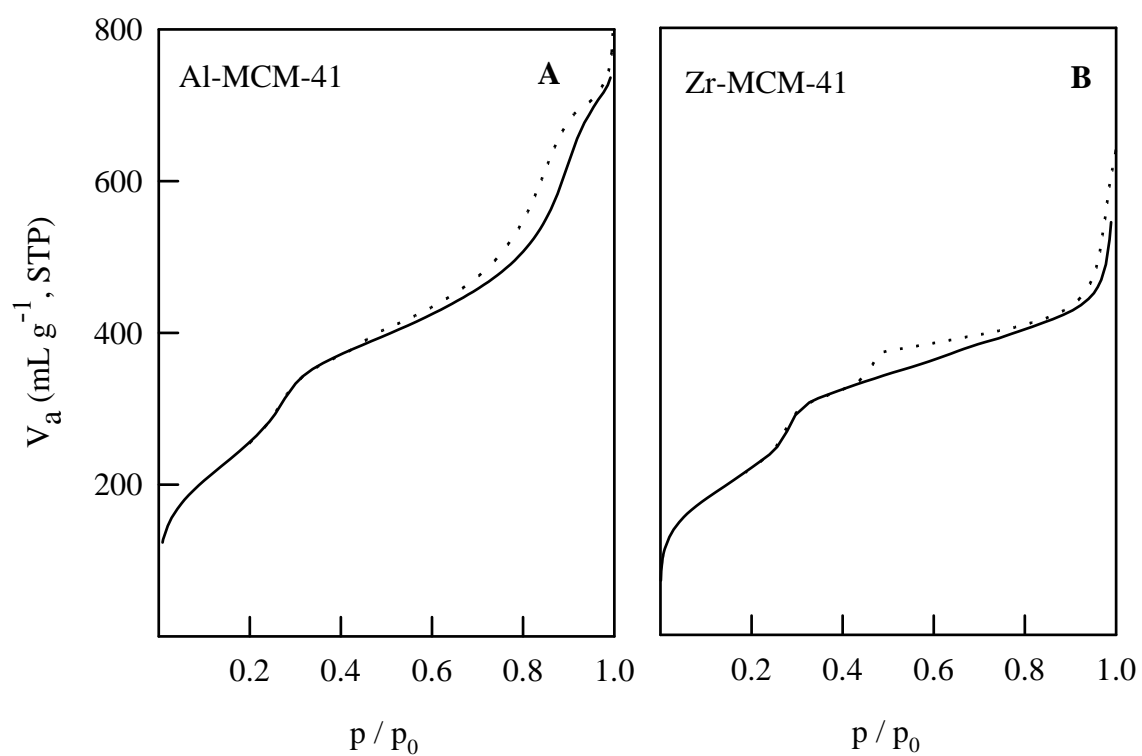
Los aluminosilicatos y circonosilicatos, presentan isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno muy similares. Las isotermas son del Tipo IV, características de sólidos mesoporosos [377]. Conforme se incrementa la presión relativa (a  $p/p_0$ ), las isotermas muestran una inflexión aguda característica de la condensación capilar dentro de los mesoporos. La pendiente de esta etapa sugiere un sistema de tamaño de poro uniforme (Figura IV.3).

Asimismo, es bien conocido que los cambios en el ciclo de histéresis, en el intervalo de presiones parciales ( $p/p_0$ ) de 0,35 a 0,60, están asociados con una mesoporosidad estructural, mientras que un ciclo de histéresis a altas presiones

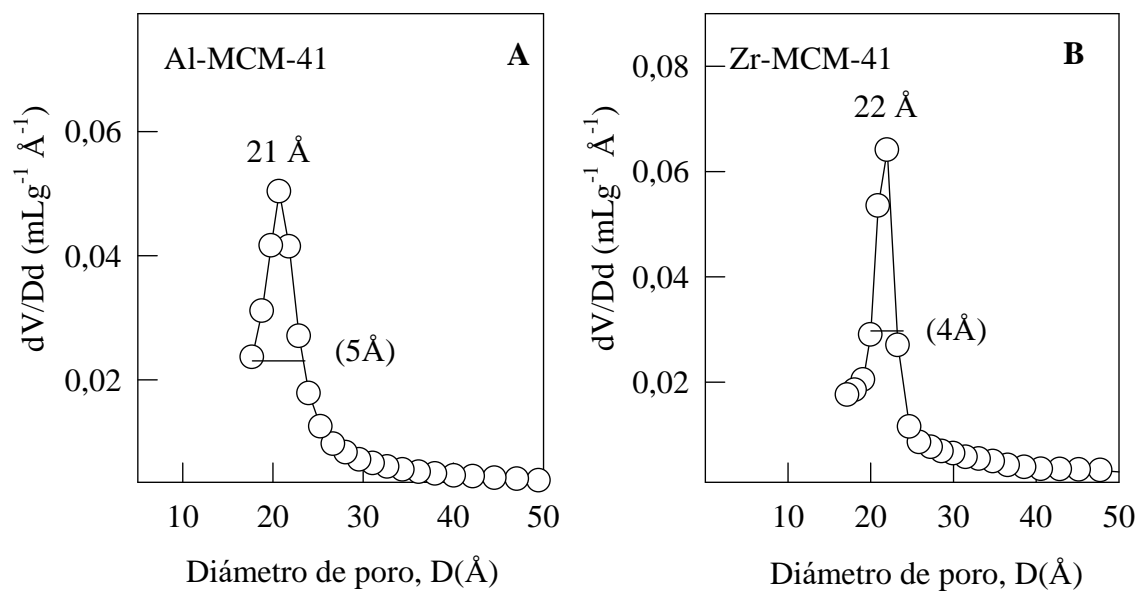
parciales ( $p/p_0 > 0,80$ ) está relacionado con mesoporosidad textural y/o macroporosidad [36, 387]. Por tanto, el incremento agudo en la adsorción del nitrógeno a altas presiones ( $p/p_0 > 0,9$ ), para los materiales MCM 41 sintetizados, nos indica una cantidad significativa de mesoporosidad interparticular (Figuras IV.3).

En la representación del tamaño de mesoporo (curvas PSD), se han utilizado los datos de la rama de adsorción (Figura IV.4). Así, estos materiales muestran anchos de banda en la semialtura de la curva PSD entre 4 y 5 Å. Este hecho sugiere una gran uniformidad en la estructura mesoporosa en los materiales estudiados.

En la Tabla IV.2 se muestra los valores de superficie específica ( $S_{BET}$ ), constante BET ( $C_{BET}$ ), diámetro medio de mesoporo ( $D_{BJH}$ ) y volumen acumulado de poro ( $V_{BJH}$ ) de los materiales sintetizados. Los materiales MCM-41 presentan valores de diámetro de mesoporo entorno a 21 y 22 Å, con volúmenes acumulados de mesoporo de 0,4-0,8 mL/g. A su vez los materiales presentan valores de  $S_{BET}$  superiores a los 800 m<sup>2</sup>/g.



**Figura IV.3.** Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno: A) Al-MCM-41, B) Zr-MCM-41



**Figura IV.4.** Distribuciones del tamaño de poro: A) Al-MCM-41, B) Zr-MCM-41.

**Tabla IV. 2.** Propiedades texturales de los materiales MCM-41 sintetizados.

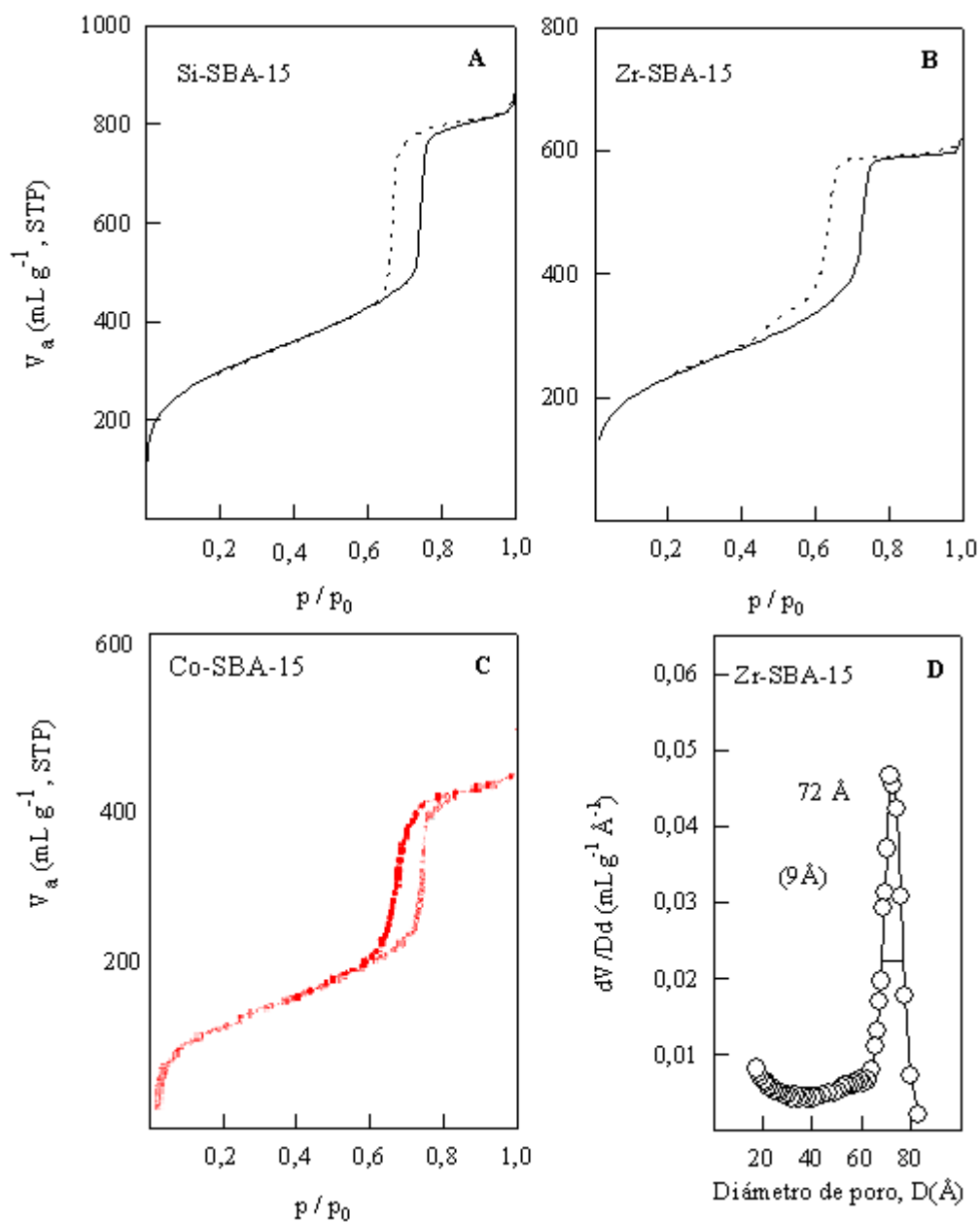
Materiales	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$C_{BET}$	$V_{BJH}$ (mL/g)	$D_{BJH}$ (Å)
Al-MCM-41	943	55	0,80	21(5)
Zr-MCM-41	808	62	0,47	22(4)

### IV.3.3. MATERIALES CON ESTRUCTURA SBA-15.

Al igual que en los materiales con estructura MCM-41, las isotermas de adsorción-desorción obtenidas para los materiales SBA-15 (Figura IV.5 A-C) presentan isotermas del tipo IV de la clasificación de la IUPAC [11, 377], características de sólidos mesoporosos. La inflexión aguda en el intervalo de presiones relativas de 0,5-0,9 corresponde a la condensación capilar dentro de los mesoporos uniformes. Los resultados de la representación del tamaño de mesoporo (curva PSD Figura IV.5 D, rama de adsorción) ponen de manifiesto anchos de banda en la semialtura de la curva PSD de 6 Å para el silicato SBA-15 mientras que los metalosilicatos; Zr-SBA-15, y Co-SBA-15 muestran anchos de banda en la semialtura de la curva PSD en el intervalo de 9 y 8 Å, respectivamente (Tabla IV.3). Este hecho sugiere una uniformidad similar en la distribución del tamaño de los mesoporos en los materiales.

Los valores de superficie específica ( $S_{\text{BET}}$ ), constante BET ( $C_{\text{BET}}$ ), volumen acumulado de poro ( $V_{\text{BJH}}$ ) y diámetro medio de mesoporo ( $D_{\text{BJH}}$ ) de los materiales del tipo SBA-15 conteniendo Zr y Co se muestran en la Tabla IV.3. El material sintetizado de Zr-SBA-15 presenta un valor de diámetro de mesoporo de 72 Å y una  $S_{\text{BET}}$  en torno a 845 m<sup>2</sup>/g. El valor de la constante  $C_{\text{BET}}$  es superior a 20 e inferior a 200, y próximo a 100, lo que nos indica la corrección en la aplicación del método BET [381].

Por su parte, el material de Co-SBA-15 presenta un tamaño de poro de aproximadamente 66 Å, con una superficie específica de 450 m<sup>2</sup>/g. Este valor de superficie específica es inferior al del material Si-SBA-15 de partida (Tabla IV.3), lo que indica un deterioro estructural tras la incorporación del Co en la SBA-15. El valor de  $C_{\text{BET}}$  (120) también indica la correcta aplicación del método BET para el análisis de las propiedades texturales del material Co-SBA-15.



**Figura IV.5.** Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno correspondientes a los materiales SBA-15: A) Si-SBA-15, B) Zr-SBA-15 y C) Co-SBA-15. D) curva PSD del material Zr-SBA-15.



**Tabla IV.3.** Propiedades texturales de los materiales SBA-15 sintetizados.

Materiales	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$C_{\text{BET}}$	$V_{\text{BJH}}$ ( $\text{mL/g}$ )	$D_{\text{BJH}}$ ( $\text{\AA}$ )
Si-SBA-15	1070	127	1,27	79(7)
Zr-SBA-15	843	142	0,68	72 (9)
Co-SBA-15	450	120	0,77	66 (8)

## **V. PROPIEDADES ÁCIDAS SUPERFICIALES**



## V.1. INTRODUCCIÓN

Las propiedades ácido-básicas superficiales constituyen un aspecto importante en la caracterización de catalizadores, debido al hecho de que las actividades catalíticas de muchos materiales pueden correlacionarse, directamente, con dichas propiedades.

La importancia de los sólidos ácido-básicos como catalizadores heterogéneos ha estimulado, en las últimas décadas, el desarrollo del estudio cuantitativo de las propiedades ácido-básicas superficiales, la estructura de los centros ácido-básicos y su acción catalítica, con el fin de hacer posible el diseño y desarrollo de catalizadores sólidos altamente activos y selectivos para una reacción en particular.

El concepto de acidez superficial de sólidos altamente divididos surgió, originalmente, para explicar la acción de la superficie ácida sobre la reacción catalizada. Así, una superficie ácida se reconocía por su capacidad para generar carbocationes superficiales, bien, mediante la adición de un protón a una molécula de hidrocarburo

insaturado o bien a través de la abstracción de un hidruro a partir de un átomo de carbono saturado. El primer mecanismo de generación de un carbocatión requiere la existencia de centros superficiales protonados, relacionados con los centros ácidos de tipo Brönsted, mientras que, el segundo, sólo es posible sobre centros ácidos de tipo Lewis.

Un sólido ácido (o básico) determinado no tiene una única clase de centros ácidos (o básicos), sino que, normalmente, muestra una amplia distribución de fuerzas de centros ácidos (o básicos), resultado de la inhomogeneidad en la composición del sólido, la existencia de interacciones de corto alcance y/o de estructuras superficiales diferenciadas. No obstante, en la mayoría de los casos, coexisten en la superficie de un sólido tanto centros de tipo Brönsted como de Lewis (ácidos y/o básicos).

En conjunto, los catalizadores ácidos son importantes en diversas reacciones orgánicas catalizadas, tanto a nivel industrial como de laboratorio: reformado catalítico de fracciones petrolíferas, craqueo, hidrocraqueo, isomerización, alquilación y desalquilación, deshidratación, transposición, etc. Los centros básicos superficiales son, igualmente, los responsables de la actividad catalítica en reacciones tales como polimerización, isomerización, alquilación, condensación, deshidrohalogenación, adición, etc.

Por tanto, se vislumbra como importante en el diseño y estudio de un nuevo catalizador la medida de sus características ácido-básicas superficiales, como una información necesaria para la caracterización del mismo y, por tanto, para la predicción de su comportamiento catalítico.

## **V.2. PROCEDIMIENTOS DE VALORACIÓN UTILIZADOS**

En la presente Memoria, para determinar las propiedades ácidas de los circono y cobaltosilicatos SBA-15, se ha recurrido a la técnica cromatográfica de pulsos y a la espectroscopia infrarroja.

### **V.2.1. TÉCNICA CROMATOGRÁFICA DE PULSOS**

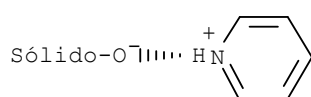
Con esta técnica es posible determinar tanto la acidez como la basicidad superficial, mediante la aplicación de un método dinámico, en fase gaseosa, basado en la adsorción de diferentes bases o ácidos, respectivamente [388, 389]. Los métodos dinámicos, basados en la adsorción en fase gaseosa, permiten determinar la acidez y la basicidad superficial bajo las mismas condiciones en las que transcurren las reacciones catalizadas [390].

Para la determinación de la acidez superficial de los diferentes materiales investigados, se han elegido como bases valorantes a la piridina (PY) y a la

2,6-dimetilpiridina (DMPY), ya que se adsorben, esencialmente, sobre ambos tipos de centros ácidos (de Brönsted y de Lewis), y sobre centros ácidos de Brönsted, respectivamente. En efecto, es de sobra conocido que la PY, debido a su bajo impedimento estérico, se adsorbe inespecíficamente sobre ambos tipos de centros, mientras que, la DMPY, se adsorbe de forma específica sobre centros ácidos de tipo Brönsted, debido al elevado impedimento estérico originado por los grupos metilo. Sin embargo, Pieta y col. [391] han descrito recientemente la adsorción de DMPY sobre centros Lewis en superficies de materiales sílice-alúmina amorfos, en particular, sobre los centros ácidos de Lewis en geometrías imperfectas (en esquinas y defectos del material) originados a bajas temperaturas de calcinación (573 K). Por tanto, parece razonable que, a elevadas temperaturas de calcinación (> 673 K), la presencia de estos defectos (y centros Lewis) sea mínima en nuestros sistemas, para la aproximación propuesta.

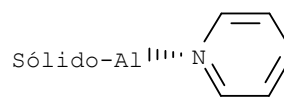
## V.2.2. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

En la bibliografía aparecen numerosos estudios por IR [390, 392-395], acerca de la interacción molécula básica-superficie. La piridina es la base más útil para el estudio por separado de la acidez de Brönsted y Lewis de un sólido, ya que los centros de Brönsted (B, I) y los de Lewis (L, II), en su interacción con la piridina, pueden distinguirse, fácilmente, por su espectro infrarrojo.



(I)

$$\nu = 1540 \text{ cm}^{-1}$$



(II)

$$\nu = 1450 \text{ cm}^{-1}$$

### **V.3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

#### **V.3.1. TÉCNICA CROMATOGRÁFICA DE PULSOS**

La determinación de las propiedades ácidas superficiales se ha realizado a 573 K. Los pulsos, en el lecho catalítico, se han efectuado por medio de un microinyector, a partir de una disolución ciclohexánica del agente valorante (0,989 M en PY y 0,686 M en DMPY, respectivamente). El catalizador se estandariza antes de cada valoración, en un flujo de nitrógeno ( $50 \text{ mL min}^{-1}$ ) deshidratado y desoxigenado (99,999% de pureza) a 573 K durante una hora. El catalizador utilizado (~0,030 g) se fija, mediante topes de lana de vidrio Pyrex, en el interior de un microreactor tubular de acero inoxidable de 4 mm de diámetro interno. La base inyectada se analiza por cromatografía de gases, con un detector de ionización de llama y utilizando una columna analítica de 0,5 m de longitud, conteniendo un 5%, en peso, de polifeniléter en Chromosorb AW-DMCS 80/100.



La integración de la señal se lleva a cabo por conexión del cromatógrafo de gases a un integrador digital. El tamaño del pulso está en el intervalo correspondiente a 0,1-0,5 monocapas. Así, no sólo evitamos dificultades en la velocidad de adsorción del soluto sino que, además, la detección de los picos efluyentes es más precisa. Asimismo, se ha comprobado que la contribución de la lana de vidrio es insignificante.

El procedimiento seguido en la técnica de valoración cromatográfica, puede desglosarse en dos etapas, bien definidas, que se describen a continuación:

- a) **Saturación de la muestra.** Para dicha saturación, se efectúan pulsos, de idéntico volumen, de la disolución ciclohexánica de la base valorante sobre la muestra, hasta la obtención de un valor constante en la respuesta del detector, es decir, hasta alcanzar un valor constante en el área integrada del pico de soluto. Generalmente, la integración del pico de la base valorante en el primer pulso es cero, ya que ésta es adsorbida en su totalidad por la superficie del catalizador.
- b) **Calibrado de la respuesta del detector.** Una vez alcanzada la saturación, se inyectan diferentes volúmenes de la base, obteniéndose una respuesta lineal del detector respecto a la base valorante, en el intervalo de pulso elegido (con coeficientes de correlación superiores a 0,998).

La cantidad de base, *adsorbida irreversiblemente por la muestra*, se determina por diferencia entre la cantidad total de base inyectada y la cantidad de base detectada (no adsorbida) hasta la saturación de la muestra. La cantidad de base adsorbida hasta que se alcanza la saturación, se calcula a partir de las áreas integradas de estos picos y el calibrado de la respuesta del detector. Los cálculos se realizan a partir de la siguiente ecuación:

$$C_a = \frac{\sum_{i=0}^n (C_0 - C)}{m}$$

donde:  $C_a$ , es la cantidad de base adsorbida, irreversiblemente, por gramo de catalizador ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ );

$n$ , es el número de pulsos hasta la saturación de la muestra;

$C_0$ , es la cantidad de base inyectada en cada pulso ( $\mu\text{mol}$ );

C, es la cantidad de base no adsorbida en cada pulso ( $\mu\text{mol}$ );  
m, es la masa de catalizador (g).

### V.3.2. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE REFLECTANCIA DIFUSA

Las medidas cualitativas de la piridina y 2,6-dimetilpiridina adsorbida sobre los sistemas objeto de estudio, se han realizado mediante los correspondientes espectros infrarrojos de reflectancia difusa. Estos se han llevado a cabo con un espectrofotómetro infrarrojo (ABB Bomen MB Series) equipado con una "cámara ambiental" (Spectra Tech, P/N 0030-100) incluyendo un dispositivo de reflectancia difusa, con una resolución de  $8\text{ cm}^{-1}$  y 256 barridos por término medio. La muestra es purgada con un flujo de nitrógeno ( $50\text{ mL min}^{-1}$ , deshidratado y deoxigenado) durante las medidas. Los espectros se han efectuado en un intervalo de número de onda de  $4000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ .

La cámara de control ambiental permite realizar los espectros, hasta temperaturas de 573 K. Asimismo, permite tanto el paso de los gases de reacción a través de la muestra como la evacuación de la misma. El control de temperatura ha sido realizado insertando, directamente, un termopar en el interior de la muestra.

Los sistemas se tratan, térmicamente, a 573 K durante 30 min antes de llevar a cabo los espectros de referencia. A continuación, se adquiere el espectro de referencia a 573 K y se baja la temperatura a 473 K. El catalizador se mantiene a esta temperatura durante 30 min y se efectúa, posteriormente, el espectro de referencia a dicha temperatura. A 423 K, se repite este procedimiento.

Seguidamente, la adsorción de la molécula prueba (piridina o 2,6-dimetilpiridina) se realiza a 423 K pasando, durante 1 h, un flujo de nitrógeno ( $50\text{ mL min}^{-1}$ ) saturado de ésta. La saturación de la corriente de nitrógeno con vapores de la molécula sonda, se realiza haciendo borbotear la corriente de nitrógeno a través de la sustancia pura a una temperatura de 298 K. Este procedimiento permite la saturación de la superficie del catalizador. La etapa de adsorción es seguida de un desplazamiento de la molécula prueba, físicamente adsorbida, mediante el paso de un flujo de nitrógeno durante 1 h

Finalmente, se obtienen los espectros característicos de las diferentes formas de la base retenida sobre el catalizador. Análogamente, se obtienen los espectros característicos a 473 y 573 K, tomando como espectros de referencia los realizados a estas temperaturas.

## **V.4. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN**

### **V.4.1. DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES ÁCIDAS POR LA TÉCNICA CROMATOGRÁFICA DE PULSOS**

La valoración se ha realizado con piridina (PY) y 2,6-dimetilpiridina (DMPY), en fase gaseosa, a 573 K utilizando la técnica cromatográfica de pulsos. A 573 K asumimos que la quimisorción de la PY y DMPY tiene lugar sobre centros ácidos fuertes. Además, la DMPY se adsorbe selectivamente, sobre centros Brönsted (B), y no sobre centros Lewis (L), debido al impedimento estérico de los grupos metilo; mientras que, en la PY, no existe impedimento estérico, adsorbiéndose ésta tanto sobre centros ácidos de Lewis como de Brönsted. Por tanto, la diferencia en los  $\mu\text{moles}$  de PY y DMPY adsorbida es una medida de la acidez de Lewis.

**V.4.1.1. Materiales zeolíticos.**

Los valores de acidez total (PY: B+L), de acidez Brönsted (DMPY: B) y de acidez Lewis (PY-DMPY: L), medidos a 573 K, de los materiales zeolíticos se muestran en la Tabla V.1.

Los resultados obtenidos muestran que todos los materiales zeolíticos caracterizados contienen centros ácidos de tipo Brönsted y Lewis. En general, podemos observar que para cada clase de zeolita, la acidez total, de Lewis y Brönsted se incrementa con el contenido en Al. No obstante, existen diferencias destacables con respecto a la relación de la acidez de Brönsted frente a la de Lewis (B/L). Así, las zeolitas H-ZSM-5 (30) y H-ZSM-5 (50) muestran una mayor proporción de centros ácidos de Lewis (relación B/L baja), mientras que las zeolitas H-BEA (25), H-BEA (75) y H-MOR muestran una proporción de centros ácidos de Brönsted y Lewis equilibrada, con valores de relación B/L entorno a la unidad. Finalmente, para las zeolitas H-Y (5,2), H-Y (30), se observa un predominio de centros ácidos de Brönsted (relaciones B/L altas).

**Tabla V.1.** Acidez superficial de los materiales zeolíticos.

Materiales	PY ( $\mu\text{mol/g}$ )	DMPY ( $\mu\text{mol/g}$ )	Acidez Lewis ( $\mu\text{mol/g}$ )	Relación B/L
H-ZSM-5 (30)	237	45	192	0,23
H-ZSM-5 (50)	203	41	162	0,25
H-BEA (25)	432	196	236	0,83
H-BEA (75)	158	84	74	1,13
H-MOR-5	61	35	26	1,34
H-Y (5,2)	141	102	39	2,83
H-Y (30)	112	91	21	4,33
H-Y (60)	49	27	12	2,25

#### V.4.1.2. Materiales con estructura MCM-41.

Los diferentes valores de acidez medidos a 573 K de los materiales Al y Zr-MCM-41 se muestran en la Tabla V.2. Los resultados obtenidos muestran que el material Al-MCM-41 posee centros ácidos de Brönsted y de Lewis. Sin embargo, el material Zr-MCM-41 muestra una acidez muy baja, siendo ésta de tipo Lewis.

**Tabla V.2.** Acidez superficial de los materiales MCM-41.

Materiales	PY ( $\mu\text{mol/g}$ )	DMPY ( $\mu\text{mol/g}$ )	Acidez Lewis ( $\mu\text{mol/g}$ )	B/L
Al-MCM-41	124	46	78	0,58
Zr-MCM-41	5	-	5	-

#### V.4.1.3. Materiales con estructura SBA-15

Los resultados obtenidos (Tabla V.3) ponen de manifiesto que todos los materiales SBA-15 caracterizados contienen centros ácidos de tipo Brönsted y Lewis. Si nos centramos en la relación de acidez centros ácidos de Brönsted/ centros ácidos de Lewis (B/L) observamos un cambio drástico en la naturaleza de los centros ácidos superficiales en función del metal (Zr, Co). Así, para el material que contiene Co, predomina ligeramente la acidez de tipo Brönsted, en comparación con una proporción de centros de Brönsted y Lewis 1:1 en el material Zr-SBA-15. Este resultado nos permitirá relacionar de forma muy clara el tipo de centro ácido que participa en los procesos catalíticos investigados en la presente Memoria (ver Apartado VI).

**Tabla V.3.** Acidez superficial de los circonosilicatos del tipo SBA-15.

Materiales	PY ( $\mu\text{mol /g}$ )	DMPY ( $\mu\text{mol /g}$ )	Acidez Lewis ( $\mu\text{mol /g}$ )	B/L
Zr-SBA-15	128	65	63	1,03
Co-SBA-15	132	74	58	1,28

## **V.4.2. DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES ÁCIDAS MEDIANTE ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE REFLECTANCIA DIFUSA**

La interacción de la piridina o de la 2,6-dimetilpiridina con los diferentes centros ácidos superficiales (Brönsted y Lewis) se ha estudiado, asimismo, por espectroscopia infrarroja de reflexión difusa (DRIFT). Los espectros cualitativos se han obtenido en un intervalo de número de onda comprendido entre los 1700 y los 1400  $\text{cm}^{-1}$ .

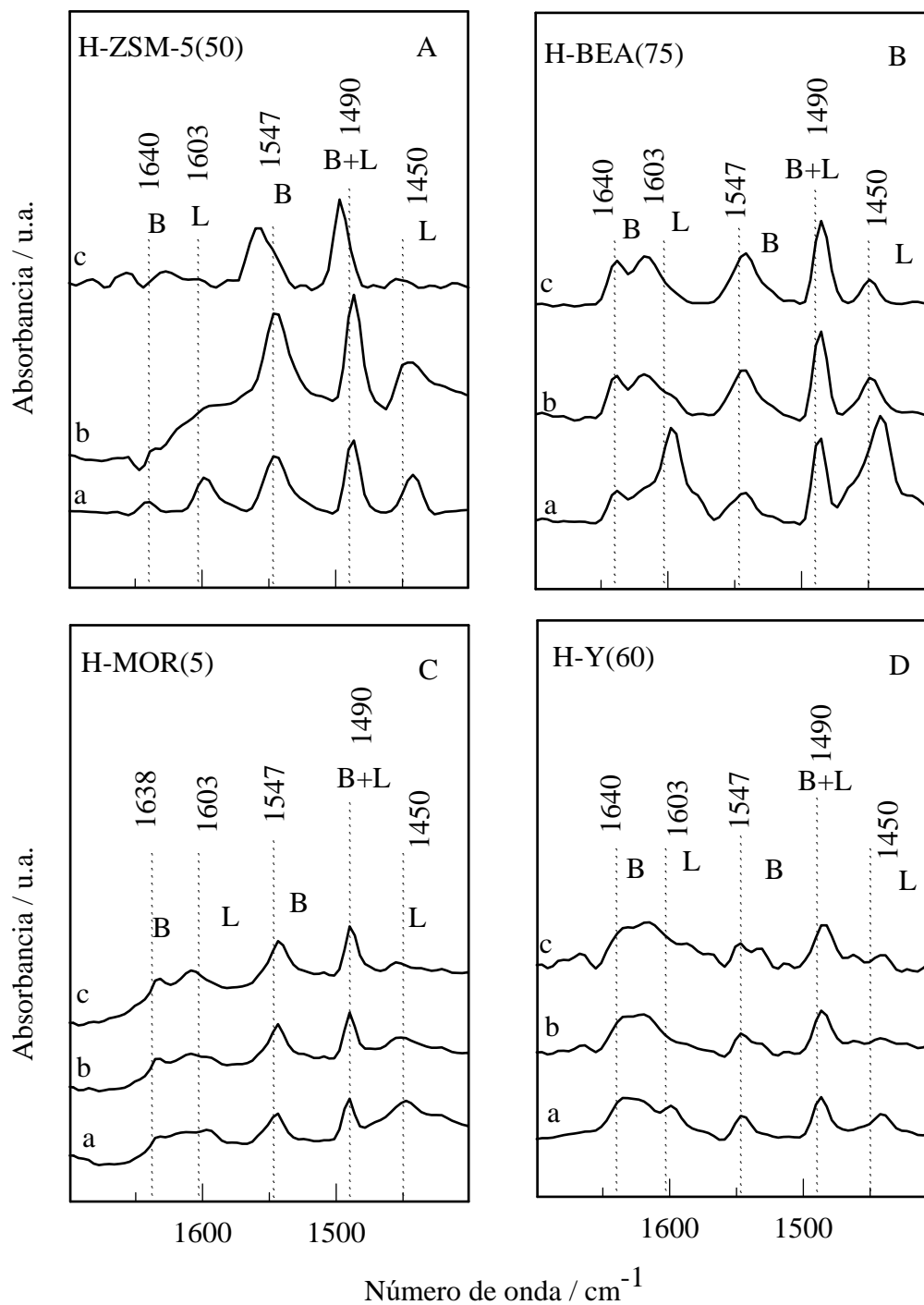
### **V.4.2.1. Adsorción de piridina**

#### **V.4.2.1.1. Materiales zeolíticos**

Los espectros característicos de la adsorción de piridina, a 373 K, en la región de 1700-1400  $\text{cm}^{-1}$  sobre los materiales zeolíticos, seguidos de la desorción a diferentes temperaturas, se muestran en la Figura V.1. Los espectros ponen de manifiesto la existencia de piridina interaccionando tanto con centros ácidos de Brönsted como de Lewis.

La piridina es una molécula básica que reacciona con los centros ácidos Brönsted protonándose (ión piridinio) presentando unas bandas características a  $\sim 1547$  y  $1640 \text{ cm}^{-1}$  [396, 397] y puede coordinarse con centros ácidos Lewis originando bandas a  $\sim 1450$  y  $1603 \text{ cm}^{-1}$  [396, 398]. La banda a  $1450$  puede considerarse como la más significativa en la dilucidación de los centros ácidos de Lewis [399, 400], y la banda a  $1545 \text{ cm}^{-1}$  lo es para la dilucidación de los centros de Brönsted [399, 400]. Asimismo, que la banda a  $1490 \text{ cm}^{-1}$  puede atribuirse a piridina quimisorbida sobre ambos tipos de centros, Brönsted y Lewis [401, 402].

El carácter semicuantitativo con el que hemos adquirido los espectros DRIFT no nos permite comparar de forma cuantitativa estos resultados con los obtenidos mediante la técnica cromatográfica de pulsos. No obstante, nos confirma la presencia de centros ácidos de Lewis y de Brönsted sobre todos los materiales zeolíticos.



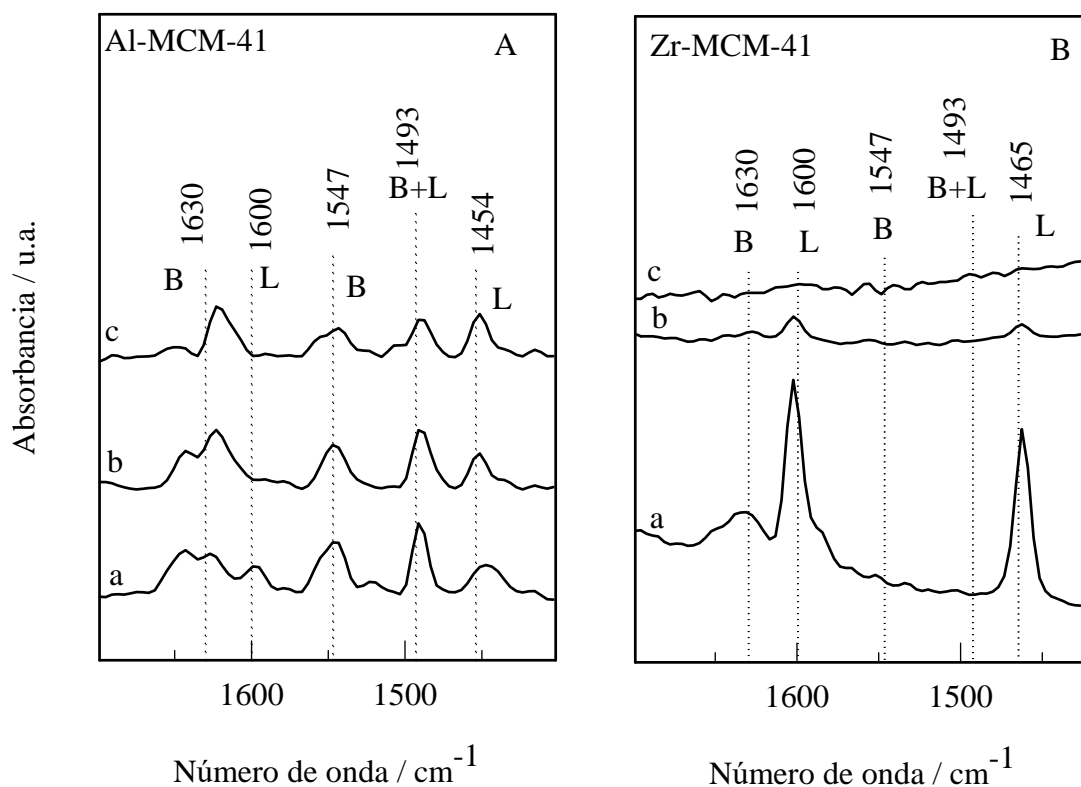
**Figura V.1.** Espectro IR de reflectancia difusa de la piridina adsorbida sobre los materiales zeolíticos: A) H-ZSM-5(50), B) H-BEA(75), C) H-MOR-5 y D) H-Z-Y(60). a) 1h a 373 K, b) 1h a 423 K y c) 1h a 473 K.



#### V.4.2.1.2. Materiales mesoporosos con estructura MCM-41

Los espectros DRIFT nos confirman, de nuevo la existencia de piridina interaccionando tanto con centros ácidos de Brønsted como de Lewis sobre el material Al-MCM-41 (Figura V.2A).

Además, estos resultados demuestran la fortaleza baja y el reducido número de centros ácidos de Lewis en los materiales Zr-MCM-41 (Figura V.2B), especialmente a temperaturas superiores a los 373 K.

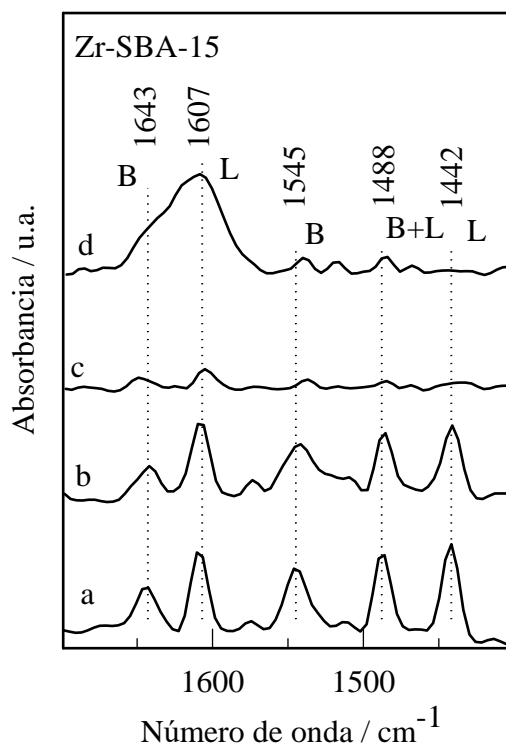


**Figura V.2.** Espectro IR de reflectancia difusa de la piridina adsorbida sobre los materiales mesoporosos tipo MCM-41: A) Al-MCM-41 y B) Zr-MCM-41. Temperatura de adsorción a) 1h a 373 K, b) 1h a 423 K y c) 1h a 473 K.

### V.4.2.1.3. Materiales mesoporosos con estructura SBA-15

Al igual que en los materiales descritos anteriormente, los espectros ponen de manifiesto la existencia de piridina interaccionando tanto con centros ácidos de Brönsted como de Lewis, como se observa en la Figura V.3.

Estos resultados nos confirman los datos experimentales mostrados en la Tabla V.3. En el material Zr-SBA-15, observamos como la intensidad de la banda a  $1545\text{ cm}^{-1}$ , característica de los centros ácidos de Brönsted, desaparece tras el tratamiento térmico a  $573\text{ K}$ , decreciendo también la banda a  $1442\text{ cm}^{-1}$  características de los centros ácidos de Lewis. Por su parte, el material Co-SBA-15 presenta unas bandas de adsorción muy débiles, por lo que no se han incluido los espectros DRIFT en la presente memoria.



**Figura V.3.** Espectro IR de reflectancia difusa de la piridina adsorbida sobre el material mesoporoso Zr-SBA-15. Temperatura de adsorción a) 1h a  $373\text{ K}$ , b) 1h a  $423\text{ K}$ , c) 1h a  $473\text{ K}$  y d) base desorbida 1 h a  $573\text{ K}$ , espectros adquiridos a  $423\text{ K}$ .

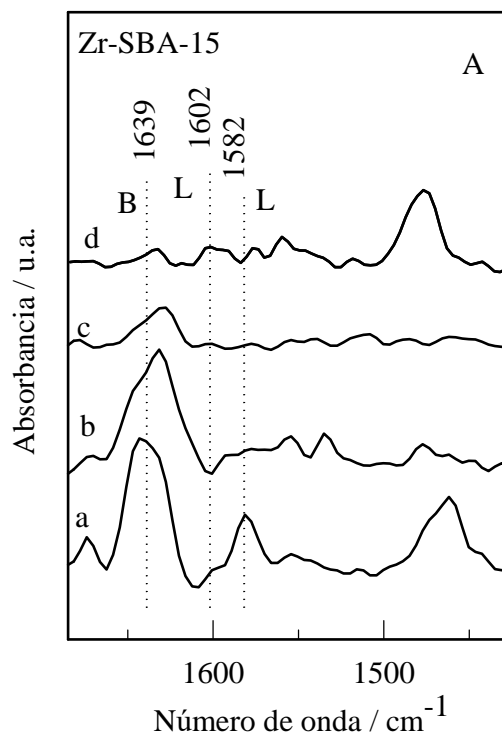
#### **V.4.2.2. Adsorción de 2,6-dimetilpiridina**

##### **V.4.2.2.1. Materiales con estructura SBA-15**

Los espectros característicos de la adsorción de la 2,6-dimetilpiridina, a 373 K, en la región de  $1700\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$  sobre los materiales con estructura SBA-15, seguida de la desorción a diferentes temperaturas, se muestran en la Figura V.4.

La DMPY puede en principio interactuar con diferentes tipos de centros ácidos, incluyendo centros ácidos de Lewis. No obstante, la DMPY es particularmente adecuada para discriminar los centros ácidos de Brønsted (bandas en el intervalo de  $1670\text{-}1620\text{ cm}^{-1}$ ) de los centros ácidos de Lewis (bandas en el intervalo  $1620\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ ,  $1582\text{ cm}^{-1}$  y  $1462\text{ cm}^{-1}$ ). Los resultados obtenidos para el circonosilicato SBA-15 son particularmente útiles, ya que la ausencia de las bandas en el intervalo  $1620\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ ,  $1582\text{ cm}^{-1}$  y  $1462\text{ cm}^{-1}$ , características de la adsorción sobre centros ácidos de Lewis en el intervalo de temperatura de  $423\text{-}573\text{ K}$ , nos garantiza que los datos de adsorción de DMPY a  $573\text{ K}$  mediante la técnica cromatográfica de pulsos corresponden exclusivamente a su interacción con centros ácidos de Brønsted.

No obstante, se produce un decrecimiento de la intensidad de la banda DRIFTS de adsorción de la DMPY sobre los centros ácidos de Brønsted a  $\sim 1638\text{ cm}^{-1}$  con el incremento de la temperatura, comportamiento esperado para materiales con una acidez moderada como los materiales Zr o Co-SBA-15.



**Figura V.4.** Espectros IR de reflectancia difusa de la 2,6-dimetilpiridina adsorbida sobre el material mesoporoso Zr-SBA-15. Temperatura de adsorción 423 K. a) 1 h a 423 K, b) 1 h a 473 K, c) 1 h a 573 K, y d) base desorbida 1 h a 573 K, espectros adquiridos a 423 K.



## **VI. ACTIVIDAD CATALÍTICA**



## **VI.1. REACCIONES DE TIPO FRIEDEL-CRAFTS**

### **VI.1.1. INTRODUCCIÓN**

Las reacciones de alquilación y acilación Friedel-Crafts son de gran interés en Química Orgánica, y sus productos de reacción son importantes en la preparación de compuestos utilizados en la producción de productos químicos, intermedios farmacéuticos y química fina [403, 404].

Mediante reacciones de alquilación de Friedel-Crafts, podemos obtener numerosos compuestos aromáticos. Así, por ejemplo, la bencilación en fase líquida de benceno y otros compuestos aromáticos con el cloruro bencilo o el alcohol bencílico es importante para la producción de difenilmetano y difenilmetanos sustituidos, compuestos de gran interés que son usados en la producción de intermedios farmacéuticos y “Fine Chemicals” [405-407]. Análogamente, la acilación Friedel-Crafts

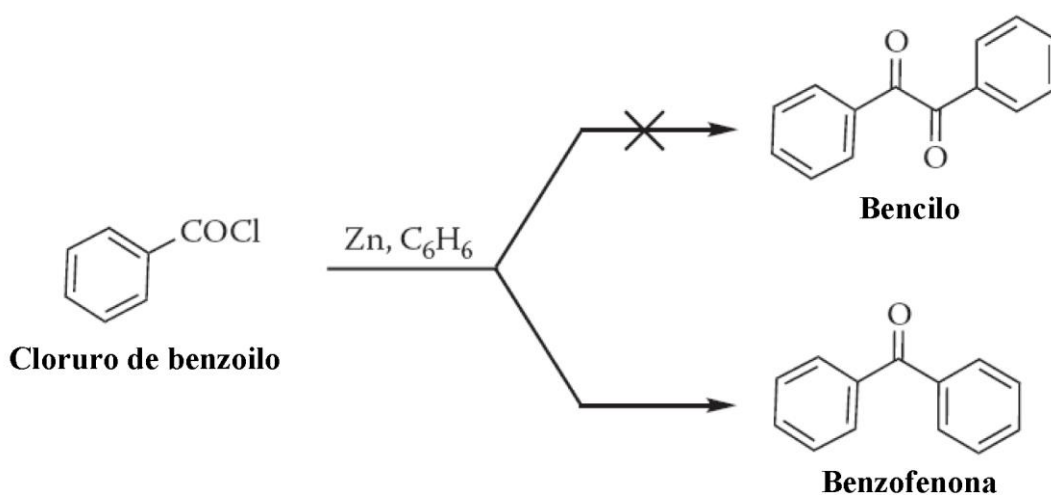


de compuestos aromáticos presenta gran interés debido a su importancia y versatilidad en la producción de cetonas aromáticas utilizadas ampliamente como intermedios en la síntesis de productos farmacéuticos y “Fine Chemicals” (tintes, agroquímica, fragancias).

Tradicionalmente, estas reacciones se han llevado a cabo usando catalizadores homogéneos ácidos como  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [407-410]. Sin embargo, estos catalizadores plantean diversos problemas, como su elevada toxicidad, su complicado manejo, la dificultad de su separación del medio de reacción y la recuperación del catalizador, así como el aislamiento de los productos, y su naturaleza corrosiva. Por lo tanto, existe un gran interés en sustituir estos catalizadores homogéneos por catalizadores heterogéneos sólidos ácidos, que pueden ser fácilmente separables de la mezcla de reacción, reutilizables y que también tienen una alta actividad en las reacciones de tipo Friedel-Crafts.

### VI.1.2. DESARROLLO HISTÓRICO

La primera mención sobre acilación de compuestos aromáticos promovida por metales la llevaron a cabo Grucarevic y Merz en 1873. A continuación, fue Zincke quien describió la reacción de cloruro de benzoilo con benceno usando metales tales como Cu, Ag y Zn, utilizando benceno como disolvente, con el fin de obtener bencilo (Figura VI.1). El metal fue utilizado para reaccionar con el ácido clorhídrico, originando el cloruro metálico correspondiente. Sin embargo, el principal producto de reacción fue benzofenona en lugar de bencilo. Grucareviz y Merz describieron la preparación de cetonas a partir de hidrocarburos aromáticos y cloruros de acilo en presencia de Zn metálico y de óxido de zinc en ese mismo año y, posteriormente, en 1876, Doebner y Stackman. Todos estos autores habían reconocido la presencia del haluro de metal en la mezcla de reacción final, sin embargo, no hacían mención al papel que éste tenía como catalizador en la reacción. En 1877, Charles Friedel y James Mason Crafts demostraron el papel del haluro metálico como catalizador, tanto en la acilación como alquilación de compuestos aromáticos. Sucesivamente, Friedel y Crafts estudiaron la generación y limitaciones del nuevo método sintético. Encontraron que la reacción podía aplicarse con éxito a un gran número de compuestos aromáticos, así como cloruros de alquilo y acilo o anhídridos en presencia de cloruros de ciertos metales como Al, Zn y Fe [411].



**Figura VI.1.** Esquema de reacción para la acilación del benceno con cloruro de benzoilo.

Su descubrimiento pionero inicia, posteriormente, un inimaginable flujo de nuevos procesos sintéticos. En el siglo pasado, un número arrollador de compuestos han sido sintetizados mediante la modificación del procedimiento original, un campo referido actualmente como “Química Friedel-Crafts”. De hecho, las reacciones Friedel-Crafts son de las reacciones de formación de enlaces C-C más importantes. Desde la primera publicación exhaustiva sobre la química Friedel-Crafts realizada por Olah [403, 404], son numerosas las revisiones bibliográficas y libros que resumen los avances alcanzados en este campo [409, 412-416].

A pesar de los más de 120 años de historia, las reacciones de alquilación y acilación Friedel-Crafts están aún en la vanguardia de las investigaciones en Química Orgánica. Así, el número de nuevos catalizadores que han sido desarrollados es enorme, incluyendo haluros metálicos, triflatos, etc. [417]. A medio plazo, tal como hemos mencionado anteriormente, nuestro conocimiento de la necesidad de producir productos químicos de forma benigna para el medioambiente, ha fomentado grandes esfuerzos en la Química Verde “Green Chemistry” [418]. Desgraciadamente, la mayoría de los catalizadores Friedel-Crafts tradicionales (por ejemplo  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$  y otros muchos) no cumplen los requerimientos actuales de protección medioambiental y los estándares de seguridad. Como una posible solución, se han llevado a cabo considerables esfuerzos para la aplicación de catalizadores sólidos ácidos en las reacciones Friedel-Crafts [403, 419, 420]. Los sólidos ácidos más comunes son zeolitas [421, 422], arcillas [423-426], resinas sulfónicas catiónicas ácidas (por ejemplo, Amberlita, Nafion-H) [341, 427, 428], óxidos metálicos [429-431], heteropoliácidos [432-434] y reactivos soportados [435-437]. Por tanto, el concepto fundamental es identificar catalizadores nuevos, estables y reciclables para reemplazar los catalizadores líquidos ácidos convencionales y optimizar el desarrollo de procesos industriales medioambientalmente seguros [438].

### **VI.1.3. CATALIZADORES HETEROGÉNEOS PARA LAS REACCIONES FRIEDEL-CRAFTS.**

La mayoría de los catalizadores heterogéneos tienen grandes áreas superficiales ( $100-1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ), y centros activos, que pueden estar o no interconectados, dispersados sobre la superficie y, principalmente, en la estructura porosa. Como la catálisis tiene lugar sobre la superficie, la difusión de los reactivos a la superficie y de los productos (normalmente de mayor tamaño) desde la superficie, a través del sistema poroso, es una consideración clave, y el tamaño de poro debe ser lo suficientemente grande para permitir que esto tenga lugar libremente, sin que la reacción sea más lenta o se cause el bloqueo de los poros. Silicatos y alúminas son ejemplos de soportes de catalizadores con una distribución irregular de mesoporos (poros entre  $20-500 \text{ \AA}$ ) que pueden contener, además, microporos irregulares. Por otra parte, hay silicatos y alúminas mesoporosas altamente ordenados disponibles con poros en el intervalo de los mesoporos, tales como los materiales MCM-41 y SBA-15 [25, 40]. Estos materiales tienen un sistema poroso muy regular, con una distribución del tamaño de poro muy estrecha, que puede obtenerse de forma fiable en el intervalo de  $20-100 \text{ \AA}$  modificando el procedimiento de síntesis. Su tamaño de poro más grande permite su utilización en la conversión de moléculas más grandes que las que serían posibles con zeolitas.

### **VI.1.4. REACCIONES FRIEDEL-CRAFTS SOBRE MATERIALES MESOPOROSOS.**

Son muy variados los catalizadores mesoporosos ácidos que han sido propuestos para procesos de alquilación y acilación Friedel-Crafts. A continuación, describimos algunos ejemplos.

Hu y col. [439] activaron el silicato MCM-41 con diferentes cloruros metálicos ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{NiCl}_3$  y  $\text{CuCl}_2$ ), investigando su actividad en la bencilación Friedel-Crafts del benceno en fase líquida a temperatura ambiente. Sus resultados han puesto de manifiesto que el catalizador  $\text{AlCl}_3/\text{MCM-41}$  muestra mayor actividad que el

catalizador  $\text{ZnCl}_2/\text{MCM-41}$ , mientras que los materiales  $\text{FeCl}_3/\text{MCM-41}$ ,  $\text{CuCl}_2/\text{MCM-41}$  y  $\text{NiCl}_2/\text{MCM-41}$  eran inactivos en dichas condiciones de reacción. De esta forma, concluyeron que los materiales MCM-41 activados con  $\text{AlCl}_3$  y  $\text{ZnCl}_2$  podrían ser candidatos prometedores para sustituir al  $\text{AlCl}_3$  en la producción industrial de difenilmetanos.

Asimismo, son numerosos los ejemplos de procesos de alquilación Friedel-Crafts de compuestos aromáticos llevados a cabo sobre catalizadores mesoporosos MCM-41, modificados con diferentes metales (Ga, Al, Fe, Co, Cu, etc.) que muestran una actividad catalítica y selectividad elevadas [396, 401, 440]. Otros autores [441] han soportado triflatos metálicos ( $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ ,  $\text{Hf}(\text{OTf})_4$ ,  $\text{La}(\text{OTf})_3$  y  $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ ) sobre MCM-41, estudiando su actividad catalítica en la alquilación de compuestos aromáticos con alcohol bencílico y derivados de éste. La actividad catalítica de los triflatos, en particular del  $\text{Sc}(\text{OTf})_3$  y del  $\text{Hf}(\text{OTf})_4$ , se incrementó al dispersarse sobre el silicato MCM-41, dando rendimientos muy altos al producto bencilado.

La incorporación de diferentes metales y haluros metálicos se ha estudiado también en materiales SBA-15 [309, 442, 443]. En todos los casos, los catalizadores sintetizados fueron activos en el proceso de alquilación Friedel-Crafts del benceno con cloruro de bencilo.

En nuestro grupo de investigación, se ha llevado a cabo la síntesis directa de Al-, Ga- y AlGa-SBA-15 [180]. La actividad catalítica de estos materiales ha sido evaluada en las reacciones de alquilación de tolueno con cloruro de bencilo (promovida por la acidez de Lewis) y alcohol bencílico (promovida por la acidez de Brønsted). Los materiales mesoporosos Ga-SBA-15, con una mayor contribución de sitios ácidos de Lewis, son más activos y selectivos a los productos monoalquilados en la alquilación de tolueno con cloruro de bencilo, mientras que los materiales Al-SBA-15, con una mayor contribución en sitios ácidos de Brønsted muestran una mayor actividad en la alquilación de tolueno con alcohol bencílico.

El Berrichi y col. [184] han llevado a cabo el estudio de la reacción de acilación de Friedel-Crafts en fase líquida del anisol con cloruro de benzoilo utilizando materiales mesoporosos del tipo SBA-15 conteniendo Ga y la zeolita H-BEA. Así, los

catalizadores Ga-SBA-15 mostraron conversiones  $> 98 \%$  tras 24 h de reacción y selectividades  $> 98 \%$  hacia *p*-metoxibenzofenona. La zeolita H-BEA mostró también una actividad alta, pero con una disminución drástica en su actividad en los sucesivos usos del catalizador. Por el contrario, los materiales Ga-SBA-15 mostraron una estabilidad más alta durante sucesivos usos, siendo, por tanto, catalizadores versátiles y estables para este tipo de reacciones.

Por otra parte, Vinu y col. [444] han llevado a cabo el estudio de la acetilación de compuestos aromáticos como el veratrol, el anisol, y el 2-metoxinaftaleno con anhídrido acético sobre aluminosilicatos mesoporosos Al-SBA-15 con diferentes relaciones Si/Al. La relación Si/Al=45 mostró los valores de conversión óptimos en la acetilación de veratrol con anhídrido acético y selectividades del 100 % a 3,4-dimetoxiacetofenona. Además los materiales Al-SBA-15 mostraron actividades catalíticas superiores a las zeolitas BEA, FAU, MOR, MFI, y el aluminosilicato mesoporoso Al-MCM-41.

## **VI.2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

### **VI.2.1. REACCIÓN EN FASE LÍQUIDA INDUCIDA POR CALEFACCIÓN CONVENCIONAL**

Para las reacciones de Friedel-Crafts en fase líquida que se han desarrollado en este trabajo de investigación, se ha empleado un sistema de síntesis paralela múltiple, modelo Carrusel Reaction Station TM (Radleys Discovery Technologies) para llevar a cabo las reacciones mediante calefacción convencional. El tubo de reacción, con un volumen de aproximadamente 45 mL, está equipado de agitación magnética. Para la toma de muestra del medio, sucesivamente, se ha usado una jeringa tomando una pequeña cantidad de muestra a través de un filtro acoplado para no extraer así nada de sólido.

Un vez tomada la muestra, con el objetivo de separar y analizar los productos de reacción, ésta se ha inyectado en un cromatógrafo de gases “Agilent Technologies 7890A GC System” utilizando un detector de ionización de llama (FID) y una columna capilar HP-5 (30 m x 0,32 mm x 0,25  $\mu$ m) con un flujo total de 40 mL/min de N<sub>2</sub> y una presión en cabeza de columna de 20 psi.

El análisis se ha llevado a cabo utilizando diferentes programas de temperatura, de acuerdo a los parámetros mostrados en las Tablas VI.1 y VI.2, para cada una de las reacciones investigadas. El orden de elución de los diferentes productos de reacción se muestra en las Tablas VI.3 y VI.4.

La alquilación Friedel-Crafts, se ha llevado a cabo con diferentes sustratos aromáticos (anisol, tolueno y xileno), en fase líquida, utilizando diferentes agentes alquilantes (cloruro de bencilo y alcohol bencílico). Análogamente, la acilación Friedel-Crafts se han realizado con diferentes sustratos aromáticos (anisol, tolueno y veratrol) y se han utilizado diferentes agentes acilantes (cloruro de benzoilo y anhídrido acético).

Por último, la caracterización de los productos se ha realizado mediante patrones cromatográficos y espectrometría de masas.



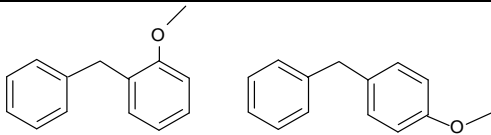
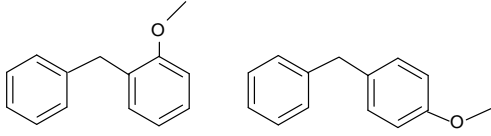
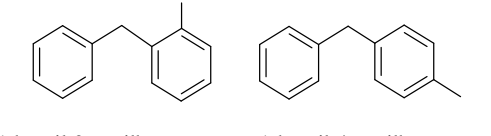
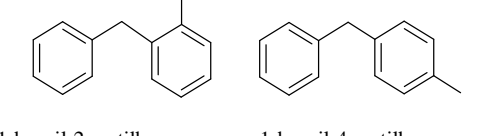
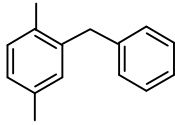
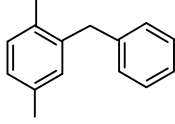
**Tabla VI.1.** Parámetros cromatográficos para la separación de la mezcla de reacción en los diferentes procesos de alquilación Friedel-Crafts estudiados.

Reacción	Condiciones cromatográficas		
	T <sub>0</sub> (K)/t <sub>0</sub> (min)	Velocidad de	T <sub>f</sub> (K)/t <sub>f</sub> (min)
		calefacción (K/min)	
Alquilación del anisol con alcohol bencílico	373/3	5	403/20
Alquilación del anisol con cloruro de bencilo	383/3	5	403/20
Alquilación del tolueno con alcohol bencílico	393/30	-	-
Alquilación del tolueno con cloruro de bencilo	393/30	-	-
Alquilación del <i>p</i> -xileno con alcohol bencílico	373/5	10	443/20
Alquilación del <i>p</i> -xileno con cloruro de bencilo	373/5	10	443/20

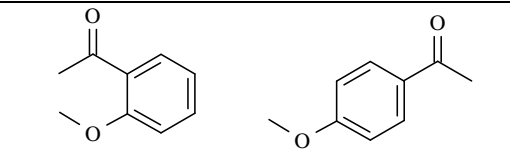
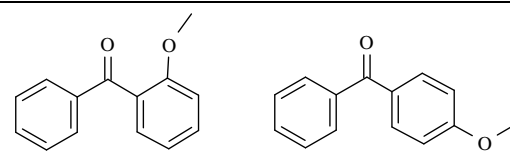
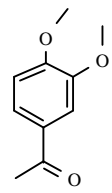
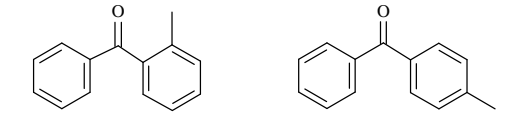
**Tabla VI.2.** Parámetros cromatográficos para la separación de la mezcla de reacción en los diferentes procesos de acilación Friedel-Crafts estudiados.

Reacción	Condiciones cromatográficas		
	T <sub>0</sub> (K)/t <sub>0</sub> (min)	Velocidad de calefacción (K/min)	T <sub>f</sub> (K)/t <sub>f</sub> (min)
Acilación del anisol con anhídrido acético	393/10	-	-
Acilación del anisol con cloruro de benzoilo	373/5	10	443/20
Acilación del tolueno con cloruro de benzoilo	373/5	3	433/20
Acilación del veratrol con anhídrido acético	393/20	-	-

**Tabla VI.3.** Tiempos de retención ( $t_R$ ) y compuestos obtenidos en los diferentes procesos de alquilación Friedel-Crafts estudiados.

Reacción	$t_R$ (min)		Fórmula molecular
	<i>orto</i>	<i>para</i>	
Alquilación del anisol con alcohol bencílico	14,6	18,6	 1-bencil-2-metoxibenceno    1-bencil-4-metoxibenceno
Alquilación del anisol con cloruro de bencilo	11,9	12,1	 1-bencil-2-metoxibenceno    1-bencil-4-metoxibenceno
Alquilación del tolueno con alcohol bencílico	10,0	10,6	 1-bencil-2-metilbenceno    1-bencil-4-metilbenceno
Alquilación del tolueno con cloruro de bencilo	25,7	26,4	 1-bencil-2-metilbenceno    1-bencil-4-metilbenceno
Alquilación del <i>p</i> -xileno con alcohol bencílico	11,9		 2-bencil-1,4-dimetilbenceno
Alquilación del <i>p</i> -xileno con cloruro de bencilo	11,6		 2-bencil-1,4-dimetilbenceno

**Tabla VI.4.** Tiempos de retención ( $t_R$ ) y compuestos obtenidos en los diferentes procesos de acilación Friedel-Crafts estudiados.

Reacción	$t_R$ (min)		Fórmula molecular
	<i>orto</i>	<i>para</i>	
Acilación del anisol con anhídrido acético	3,4	5,1	 1-(2-metoxifenil)etanona      1-(4-metoxifenil)etanona
Acilación del anisol con cloruro de benzoilo	14,7	18,3	 1-(2-metoxifenil)etanona      1-(4-metoxifenil)etanona
Acilación del veratrol con anhídrido acético	13,7		 1-(3,4-dimetoxifenil)etanona
Acilación del tolueno con cloruro de benzoilo	11,7	12,3	 1-(2-metildifenil)etanona      1-(4-metildifenil)etanona

## VI.2.2. REACCIONES EN FASE LÍQUIDA ASISTIDAS POR MICROONDAS

### VI.2.2.1. Introducción.

En los últimos años, la técnica de microondas ha sido objeto de un extenso estudio y, gracias a ello, han surgido un gran número de publicaciones sobre las numerosas aplicaciones descubiertas en síntesis orgánica asistida por microondas [445-451]. Esta novedosa técnica utiliza la radiación microondas para reducir los tiempos de reacción y el consumo de energía e incrementar los rendimientos y las selectividades de las reacciones estudiadas [452].

Tradicionalmente, en síntesis Química Orgánica, la mezcla de reacción se ha calentado utilizando una placa calefactora o un baño de aceite o agua caliente. Esta es una forma relativamente lenta e ineficaz de transferir calor a la muestra ya que depende de las corrientes de convección y de la conductividad térmica de la mezcla de reacción. También, las paredes del reactor pueden estar más calientes que dicha mezcla. Estos gradientes térmicos conllevan que reactivos o productos puedan descomponer a lo largo del tiempo. Además, las reacciones se desarrollan, frecuentemente, en un periodo de tiempo largo. Si utilizamos una calefacción inducida por microondas, obtenemos no sólo reacciones más rápidas, sino, más eficientes, benignas con el medio ambiente y seguras.

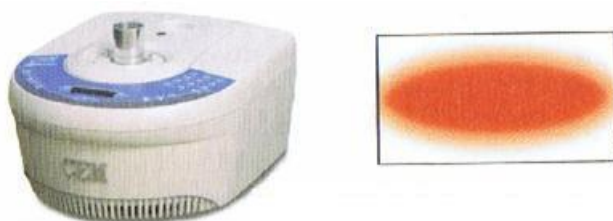
Desde un punto de vista químico, las microondas no tienen la suficiente energía para romper enlaces químicos, sólo pueden hacer rotar a las moléculas.

Las primeras publicaciones del uso de las microondas en síntesis Química Orgánica aparecieron en 1986 [453]. Fueron dos los grupos de investigación que publicaron los resultados obtenidos en sus laboratorios utilizando sencillos microondas domésticos. Encontraron que las reacciones estudiadas se completaban mucho más rápidamente cuando utilizaban el horno microondas que cuando utilizaban la calefacción convencional. Sin embargo, hay algunos problemas serios asociados a la utilización de hornos microondas domésticos para la química. El primero y más importante, no están diseñados para contener disolventes y reactivos orgánicos, y son,

por tanto, inseguros para esta aplicación. Además, cuando utilizamos horno microondas domésticos sin modificar no es posible medir adecuadamente la temperatura de reacción, y la potencia de las microondas se controla, generalmente, por ciclos de encendido-apagado del magnetrón (pulsos de irradiación).

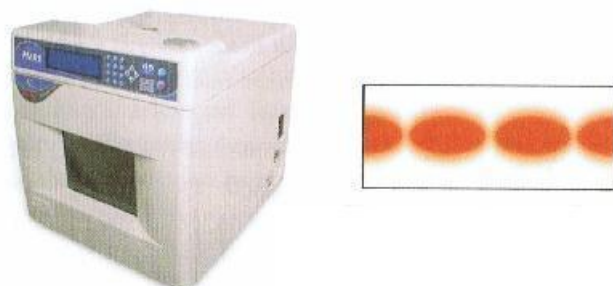
En la actualidad, existen una serie de instrumentos de microondas disponibles comercialmente que están generando una creciente popularidad de la calefacción microondas como una herramienta para la síntesis química en laboratorio. Asimismo, se han introducido reactores capaces de evitar explosiones en el interior de la cavidad del microondas, con control de temperatura y presión, así como, agitación magnética de la mezcla de reacción.

Los equipos de microondas pequeños están diseñados de forma que en la cavidad, en la cual se coloca la muestra, posea la longitud de una sola onda y son denominados equipos de microondas focalizados. Colocando la muestra en medio de la cavidad, ésta puede irradiarse constantemente con la energía de las microondas (Figura VI.2). En un microondas focalizado, es posible calentar de forma muy eficaz muestras tan pequeñas como 0,2 mL. El límite superior en un equipo microondas focalizado lo determina el tamaño de la cavidad microondas y es entorno a unos 100 mL. Para volúmenes de reacción superior o para llevar a cabo reacciones múltiples simultáneamente, se necesita una cavidad microondas mayor. Cuando las microondas entran en la cavidad rebotan en las paredes. Cuando hacen esto generan zonas de alta energía y baja energía, ya que las ondas en movimiento se refuerzan o cancelan unas a otras. Este equipo de microondas se denomina microondas no focalizado (“multimode microwave”, Figura VI.3). El campo de microondas no es uniforme en la cavidad microondas. Habrá zonas calientes y zonas frías, correspondiéndose con zonas de alta o baja energía, respectivamente. No obstante, cuando se lleva a cabo una reacción múltiple, el calentamiento es bastante uniforme siempre que las mezclas de reacción sean bastante similares, ya que las muestras en movimiento son lo suficientemente grandes para absorber completamente la energía microondas.



La cavidad del equipo de microondas focalizado está diseñada para un único modo microondas.

**Figura VI.2.** Equipo de microondas focalizado.



La cavidad del equipo de microondas no focalizado está diseñada para varios modos microondas.

**Figura VI.3.** Equipo de microondas no focalizado.

Cuando hacemos la comparación con una mezcla de reacción calentada utilizando una placa calefactora, la radiación microondas es mucho más eficiente y reduce enormemente el tiempo de reacción. El hecho de que el calentamiento tiene lugar a nivel molecular cuando se utiliza la radiación microondas explica porqué las reacciones inducidas por microondas son mucho más rápidas. Con la irradiación microondas, las moléculas no tienen tiempo de relajarse (ya que la energía está interaccionando con las moléculas a una velocidad muy rápida), y el calor generado puede ser, durante tiempos cortos, mucho más grande que la temperatura registrada de la mezcla de reacción en su conjunto, es decir, puede haber un sobrecalentamiento localizado instantáneo [453].

Para llevar a cabo experimentos en catálisis heterogénea es necesario entender los efectos de las microondas sobre las reacciones catalizadas heterogéneamente. La catálisis inducida por microondas es un proceso catalítico desarrollado en presencia de un campo de microondas (electromagnético) en el cual el catalizador actúa como un

“conversor” de energía. Es necesario destacar que cualquier radiación electromagnética corta o microondas no es un catalizador en sí mismo, como se ha publicado erróneamente [454]. Es decir, no es correcto afirmar que la irradiación microondas cataliza las reacciones químicas.

A continuación describiremos los efectos de las microondas en catálisis heterogénea. A pesar de que las reacciones catalíticas activadas mediante irradiación microondas han sido objeto de numerosos estudios, el mecanismo de estas reacciones no se ha interpretado aún completamente [448]. En catálisis heterogénea aplicada a sistemas líquido-sólido y gas-sólido, numerosos resultados han puesto de manifiesto diferencias significativas entre las velocidades de reacción del proceso calentado convencionalmente y mediante irradiación microondas. A la misma temperatura, las reacciones inducidas por microondas fueron, normalmente, más rápidas que las calentadas convencionalmente y la mejoría en la velocidad de reacción fue superior en un orden de magnitud. Tales diferencias en la velocidad de reacción no se han publicado para otras reacciones catalíticas, por tanto, ¿cómo debemos interpretarlas?

Se han propuesto diferentes explicaciones para los efectos de las microondas sobre los sistemas de reacción químico y catalítico. Los resultados obtenidos por diferentes autores muestran que bajo unas condiciones específicas la radiación microondas afecta favorablemente las velocidades de reacción tanto en procesos en fase líquida como gaseosa. Este fenómeno se ha explicado en términos de “efectos microondas”.

Los efectos microondas son normalmente efectos que no pueden obtenerse mediante calefacción convencional. Estos efectos microondas pueden considerarse térmicos o no térmicos. Los efectos térmicos surgen de la calefacción microondas que puede resultar en un régimen de temperaturas diferente, mientras los efectos no térmicos son efectos específicos originados por la interacción no térmica entre el sustrato y las microondas.

La propuesta de algunos autores sobre el papel de los efectos no térmicos es aún

tema de controversia [446-457]. En la bibliografía, los efectos microondas son objeto de algunas interpretaciones erróneas. La mayoría de estos errores se han cometido cuando los autores consideraron que “efecto microondas” significa “efecto específico”, es decir, un efecto no térmico. En las reacciones catalíticas heterogéneas, las diferencias entre las velocidades de reacción o selectividades bajo condiciones de calefacción microondas y convencional han sido explicadas por efectos térmicos.

Los efectos térmicos de la irradiación microondas pueden resumirse como sigue:

- *Calentamiento rápido,*
- *Calentamiento volumétrico,*
- *Sobrecalentamiento,*
- *Calentamiento selectivo,*
- *Enfriamiento simultáneo.*

El *calentamiento rápido* es un calentamiento de un sustrato o catalizador conseguida mediante la alta absorción de las microondas por el volumen total con independencia de la baja conductividad térmica. Esto acelera la velocidad de la reacción, ya que la velocidad de calefacción convencional está limitada por una transferencia de calor más baja.

El *calentamiento volumétrico* implica el calentamiento del volumen total de la muestra desde el centro, es decir, en la dirección opuesta al calentamiento convencional. Esto da lugar a un perfil de temperatura opuesto y contribuye al calentamiento rápido de la muestra. Para una mezcla de reacción o material sólido altamente absorbentes, debemos considerar la profundidad de penetración de las microondas que es muy limitada, especialmente para materiales altamente absorbentes.

El *sobrecalentamiento* causa un calentamiento a una temperatura más alta que la esperada por calentamiento convencional. Puede ocurrir un sobrecalentamiento de la mezcla de reacción líquida o un sobrecalentamiento localizado del sólido, por ejemplo, un catalizador. El sobrecalentamiento de una mezcla de reacción líquida por encima del punto de ebullición [458, 459] y el calentamiento localizado de muestras sólidas



generando gradientes de temperatura [460] es responsable, muy frecuentemente, del incremento en las velocidades de reacción de reacciones homogéneas y, especialmente, heterogéneas. La irradiación de un sistema heterogéneo (por ejemplo, una suspensión) mediante un campo electromagnético da lugar a una distribución de la temperatura no uniforme. Si la reacción se lleva a cabo en reflujo, la temperatura de reacción puede ser significativamente más alta bajo la acción de las microondas que en condiciones convencionales, debido al efecto del sobrecalentamiento de las microondas sobre la mezcla de reacción polar sin agitación. El sobrecalentamiento tiene lugar porque la muestra se calienta tan rápidamente que la convección a la superficie del líquido y la vaporización no pueden disipar adecuadamente el exceso de energía. En estas condiciones, las reacciones tienen lugar a temperaturas más altas que el punto de ebullición que la mezcla líquida, sin necesidad de trabajar bajo presión. El sobrecalentamiento de los líquidos puede reducirse o suprimirse añadiendo plato poroso o con una agitación eficiente.

Un sobrecalentamiento localizado puede crear puntos calientes (“hot spots”), que son, también, una causa del incremento en la velocidad de reacciones catalíticas heterogéneas.

Los *puntos calientes* se crean por una dependencia no lineal sobre la temperatura de las propiedades térmicas y electromagnéticas del material que está siendo calentado. Si la velocidad a la cual se absorbe la energía microondas por el material se incrementa más rápidamente que linealmente con la temperatura, el calentamiento no tiene lugar uniformemente y las regiones a muy altas temperaturas pueden crear puntos calientes. Las inhomogeneidades del campo electromagnético contribuyen sustancialmente a la creación de zonas calientes. Los puntos calientes pueden crearse por sobrecalentamientos localizados, calentamiento selectivo, y como resultado de inhomogeneidades del campo electromagnético.

Si el calentamiento por microondas da lugar a la mejoría de las velocidades de reacción, es posible asumir que los centros activos sobre la superficie del catalizador (puntos calientes microscópicos) están expuestos a un calentamiento selectivo que causa

que un mecanismo de reacción predomine. Con catalizadores metálicos soportados, el metal puede calentarse sin calentar el soporte, debido a las diferentes propiedades dieléctricas de ambos componentes del catalizador. La naturaleza no isoterma del catalizador calentado por microondas y la temperatura de reacción más baja afecta favorablemente no sólo a la velocidad de reacción sino también a la selectividad de tales reacciones.

Es obvio que las condiciones no isothermas inducidas por la irradiación microondas dan lugar a resultados muy diferentes a aquellos obtenidos bajo calentamiento convencional. En resumen, los efectos microondas tales como sobrecalentamiento, calentamiento selectivo y puntos calientes, pueden caracterizarse todos por gradientes de temperatura desde el intervalo macroscópico a dimensiones a escala molecular.

El *calentamiento selectivo* significa normalmente que una muestra conteniendo más de un componente, sólo aquel componente que se acopla con las microondas se calienta selectivamente. Esto es un efecto muy importante en reacciones catalíticas en las cuales el catalizador puede calentarse selectivamente. Los componentes no absorbentes no son, por tanto, calentados directamente y sólo lo hacen por transferencia de calor desde los componentes calentados.

El *enfriamiento simultáneo* durante el calentamiento por microondas es un nuevo método en síntesis Química Orgánica. Es el efecto microondas descubierto más recientemente en catálisis heterogénea y puede favorecer substancialmente los rendimientos y las selectividades de las reacciones catalíticas [461].

Como ya hemos mencionado, es obvio que las condiciones no isothermas inducidas en los catalizadores por el calentamiento microondas pueden dar lugar a resultados muy diferentes respecto a los obtenidos en condiciones de calentamiento convencional. Cuando se utiliza un enfriamiento intensivo, por ejemplo con nitrógeno líquido, estas diferencias son aún más profundas [461]. Debido a que la temperatura de la mezcla de reacción es más baja que la temperatura del catalizador, reacciones

inversas, paralelas o consecutivas pueden sucederse en menor extensión, es decir, la selectividad de la reacción puede mejorarse significativamente.

Simultáneamente, el enfriamiento externo nos permite aplicar una mayor potencia de irradiación microondas para distribuirse directamente a la mezcla de reacción. Las aplicaciones publicadas de la técnica de enfriamiento simultáneo son muy pocas hasta el momento debido, probablemente, a la falta de disponibilidad del instrumento adecuado. Este problema se ha resuelto recientemente por la comercialización de instrumento de microondas focalizado CEM Discover CoolMate para experimentos a pequeña escala, que puede mantener temperaturas bajas en el intervalo de 193 a 308 K [462].

La utilización del calentamiento por microondas es consistente con los principios de la “Química Verde”. Es más eficiente que el calentamiento convencional. Además, es posible obtener frecuentemente rendimientos más altos de la molécula deseada utilizando la aproximación microondas, generando menos residuos y utilizando menos reactivos. También, ya que el calentamiento microondas es más rápido, no hay frecuentemente suficiente tiempo para la descomposición de los productos, por lo que la purificación de los productos se hace más limpia y fácil. Asimismo, los químicos han utilizado las ventajas inherentes del calentamiento por microondas para desarrollar alternativas más limpias a reacciones conocidas. Por ejemplo, la utilización de agua como disolvente en lugar de disolventes orgánicos como el diclorometano y el benceno, Los trabajos realizados han mostrado que el agua es un disolvente excelente en Química Orgánica, especialmente combinado con el calentamiento microondas. Así, es posible calentar el agua por encima de su punto de ebullición en un reactor sellado, de forma muy segura y eficiente, utilizando la radiación microondas. A estas temperaturas más elevadas, el agua se comporta más como un disolvente orgánico. Mientras la mayoría de los compuestos orgánicos no son solubles en agua a temperatura ambiente, pueden ser solubles en agua a esta temperatura más alta o al menos parcialmente solubles. Esto significa que la reacción puede tener lugar y, cuando la mezcla de reacción se enfría al final, el producto cristaliza y se recupera fácilmente. Al tiempo que nos permite utilizar un disolvente más benigno con el medio ambiente, hace que la purificación sea más

fácil. También es posible realizar química utilizando agua como disolvente en un reactor abierto empleando, simplemente, un reflujo. De nuevo, el calentamiento por microondas puede utilizarse para hacer esto de forma segura y eficiente.

Otra ventaja del calentamiento utilizando la irradiación microondas es la posibilidad, bastante frecuente, de reducir la cantidad de catalizador necesaria para una reacción química. Los catalizadores de metales de transición trabajan muy bien bajo condiciones de irradiación microondas. Además, los ciclos catalíticos pueden llevarse a cabo en sorprendente número de veces [454].

#### **VI.2.2.2. Dispositivo experimental.**

Los ensayos realizados en fase líquida asistidos por la técnica de microondas han sido llevados a cabo en un microondas focalizado modelo CEM-Discover, controlado y monitorizado por un ordenador. En el dispositivo experimental se han llevado a cabo dos grupos de ensayos: (i) utilizando el método estándar “Discover”, que nos permite el control de la potencia de irradiación, temperatura y presión, (ii) utilizando el modo “Open Vessel”, que nos permite el control de la potencia de irradiación y la temperatura, trabajando a presión atmosférica. Concretamente, en las reacciones en las que se utiliza cloruro de bencilo o cloruro de benzoilo, se utiliza el modo Open Vessel debido a la generación de HCl como subproducto de reacción. El proceso de reacción y el método cromatográfico empleados ha seguido un procedimiento similar al utilizado en los ensayos realizados en fase líquida convencional.

### **VI.3. REACCIONES DE FRIEDEL-CRAFTS**

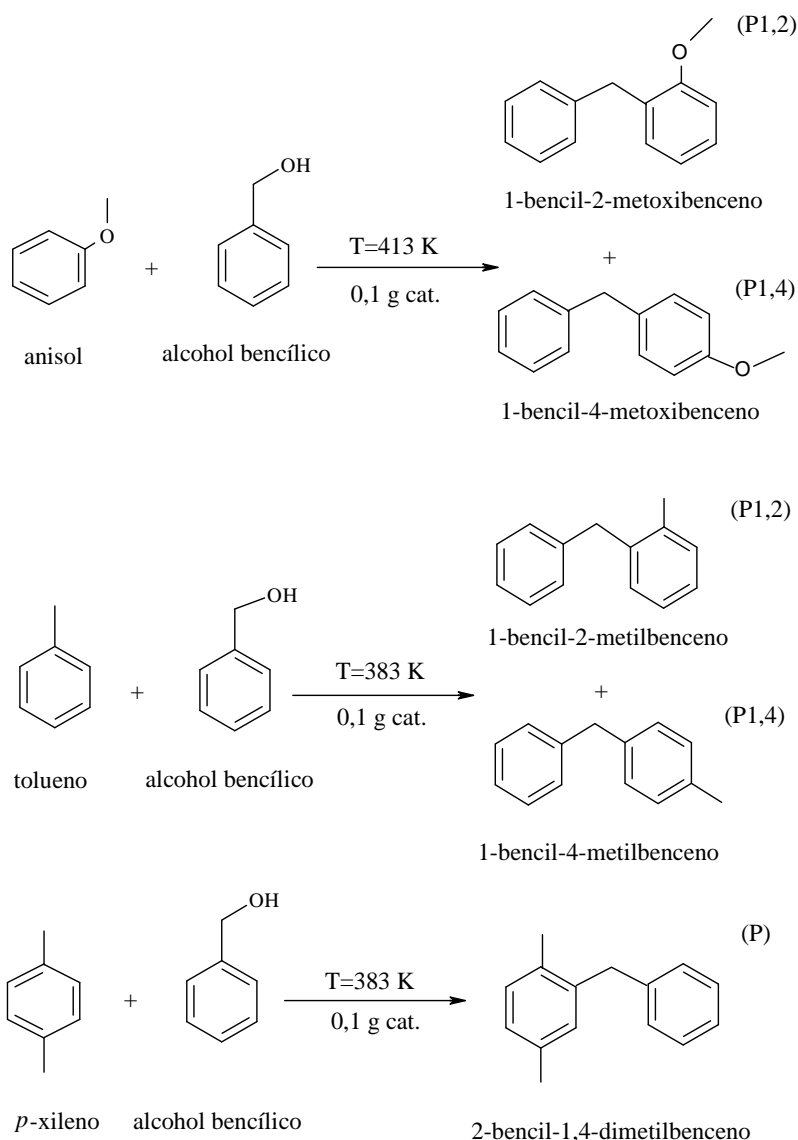
En este trabajo de investigación, las reacciones de alquilación Friedel-Crafts se han llevado a cabo utilizando diferentes hidrocarburos aromáticos (anisol, tolueno y xileno) y agentes alquilantes (cloruro de bencilo y alcohol bencílico). Análogamente, las acilaciones de tipo Friedel-Crafts se han realizado con diferentes sustratos aromáticos (anisol, tolueno y veratrol) y se han utilizado diferentes agentes acilantes (cloruro de benzoilo y anhídrido acético).

### **VI.3.1. ALQUILACIÓN DE FRIEDEL-CRAFTS**

#### **VI.3.1.1. Actividad catalítica de materiales micro- y mesoporosos en el proceso de alquilación del anisol, tolueno y *p*-xileno con alcohol bencílico**

##### **VI.3.1.1.1. Reacciones en fase líquida utilizando calefacción convencional.**

Los esquemas y las condiciones de reacción en la alquilación del anisol, del tolueno y del *p*-xileno con alcohol bencílico se muestran en la Figura VI.4. El análisis de los resultados mostrados en la Tabla VI.5, Figura VI.5 y Figura VI.6, pone de manifiesto que todos los materiales MCM-41 y SBA-15 sintetizados, así como las diferentes zeolitas comerciales utilizadas, son materiales activos en el proceso de alquilación de los diferentes compuestos aromáticos con alcohol bencílico, a excepción de la reacción del tolueno con alcohol bencílico, en la cual los materiales zeolíticos no han mostrado ningún tipo de actividad.



**Figura VI.4.** Esquemas de reacción para la alquilación del anisol, tolueno y *p*-xileno con alcohol bencílico.

En primer lugar, los resultados obtenidos para las zeolitas microporosas (Tabla VI.5) muestran actividades de moderadas a bajas (20-50%) para la mayoría de los materiales en las reacciones de alquilación del anisol y del *p*-xileno con alcohol bencílico, con algunas excepciones [las zeolitas H-Y, en particular el material H-Y (30)] que presentan conversiones casi cuantitativas (>92 %) en un tiempo de reacción de 6 h para la alquilación del anisol, así como conversiones máximas de un 78% en la alquilación del *p*-xileno con alcohol bencílico tras 24 h de reacción. Las selectividades obtenidas son similares para la mayoría de las zeolitas, con una selectividad mayoritaria

a los productos *o*- y *p*-sustituídos (favorecidos por la presencia del sustituyente activante metoxilo en el anillo aromático) en la reacción de alquilación del anisol con alcohol bencílico, así como la esperada selectividad cuantitativa al producto 2-bencil 1,4-dimetilbenceno (Figura VI.4) en la alquilación del *p*-xileno con alcohol bencílico. Cabe destacar únicamente la elevada selectividad al producto *orto* (1,2) para la zeolita H-BEA (75) a una conversión moderada en la alquilación del anisol con alcohol bencílico (Tabla VI.5, 85% selectividad tras 6 horas de reacción), la cuál puede ser debida a la topología diferencial de la zeolita (poros mas grandes) así como a su acidez moderada en comparación con el material H-BEA (25).

De esta forma, se puede correlacionar el tamaño de los poros de las zeolitas con respecto a las dimensiones del sustrato y del producto con la actividad catalítica observada en las diferentes reacciones de alquilación estudiadas (Tabla VI.6) [463]. Las bajas conversiones observadas para zeolitas de poro pequeño (ej. Zeolitas H-ZSM-5) pueden ser interpretadas teniendo en cuenta que el tamaño de los poros de la zeolita ZSM-5 (5,4 x 5,6) es similar al diámetro molecular de los compuestos aromáticos anisol y *p*-xileno (y por tanto los productos de reacción pueden ser parcialmente convertidos pero quedan atrapados en los poros de la zeolita debido a su mayor tamaño molecular). Por el contrario, las zeolitas H-Y y H-BEA poseen estructuras tridimensionales más grandes formadas por anillos de 12 miembros que son capaces de acomodar mejor a reactivos y productos, permitiendo una mejor difusión de los productos desde los poros (y proporcionando una mayor conversión en las reacciones investigadas). Este fenómeno se ha descrito como “tráfico molecular” [464], referido a la selectividad de las diferentes moléculas que difunden a través de diferentes canales en materiales (micro)porosos.



**Tabla VI.5.** Tiempo de reacción, actividad catalítica ( $X_T$ , % molar) y selectividad ( $S_{P1,2}/S_P$  % molar) en la alquilación del anisol, tolueno y *p*-xileno con alcohol bencílico, mediante calefacción convencional, sobre los diferentes catalizadores.

Catalizador	Anisol con alcohol bencílico <sup>a</sup> 6 h de reacción		Tolueno con alcohol bencílico <sup>b</sup> 24 h de reacción		<i>p</i> -xileno con alcohol bencílico <sup>c</sup> 24 h de reacción	
	$X_T$	$S_{P1,2}$	$X_T$	$S_{P1,2}$	$X_T$	$S_P$
H-ZSM-5 (50)	20,0	51,8	-	-	3,2	> 99
H-ZSM-5 (30)	52,6	51,7	-	-	5,9	> 99
H-BEA (75)	52,4	85	-	-	39,9	> 99
H-BEA (25)	86,1	50,4	-	-	44,4	> 99
H-MOR (5)	97,9	53,8	-	-	45,7	> 99
Y (60)	96,1	54,9	-	-	55,7	> 99
Y (30)	> 99	50,8	-	-	78,0	> 99
Y (5,2)	92,6	49,5	-	-	28,4	> 99
Al-MCM-41	> 99	53,3	35,6	76,6	96,7	> 99
Zr-MCM-41	57,3	54,4	4,2	40,2	10,3	> 99
Zr-SBA-15	78,5	49,2	8,0	48,9	72,1	> 99
Co-SBA-15	67,0	51,5	25,0	45,8	80,8	> 99

<sup>a</sup> Condiciones de reacción: masa de catalizador, 0,1 g; 92 mmoles anisol; 9,6 mmoles alcohol bencílico; temperatura de reacción, 413 K.

<sup>b</sup> Condiciones de reacción: masa de catalizador, 0,1 g; mmoles tolueno, 65,6; mmoles alcohol bencílico, 29,9; temperatura de reacción, 383 K.

<sup>c</sup> Condiciones de reacción: masa de catalizador, 0,1 g; 81,4 mmoles *p*-xileno; 9,6 mmoles alcohol bencílico; temperatura de reacción, 383 K.

En comparación, la mordenita, con una estructura unidimensional cuya abertura de poro corresponde a la de una zeolita de poro grande (7,4 Å), como las zeolitas Y (7,4 Å) y H-BEA (7,5 x 5,7 Å; 6,5 x 5,6 Å) presenta una baja conversión en la alquilación del *p*-xileno (<50% a 24 h de reacción) que se puede explicar en base a la estructura del canal unidimensional, el cual dificulta la difusión de los reactivos (haciendo que la

zeolita se comporte como una zeolita de poro medio, es decir, como la H-ZSM-5, Tabla VI. 6). Es bien sabido que la difusión es un problema importante en las reacciones en fase líquida de las zeolitas unidimensionales debido a la obstrucción de las bocas de los poros, que en algunos casos puede causar la desactivación completa de los catalizadores [465].

**Tabla VI.6.** Tamaño de poro y volumen de las zeolitas H-ZSM-5, H-BEA y H-Y

Zeolita	Tamaño de poro	Volumen ( $\text{\AA}^3$ )
H-ZSM-5	[010] 5,3 x 5,6 [100] 5,1 x 5,5	150
H-BEA	[001] 7,6 x 6,4 [100] 5,5 x 5,5	310
H-Y	[111]	1700

El beneficio catalítico de zeolitas que contienen más de un tipo de poros en la estructura se ha demostrado en reacciones tales como la isomerización del 1-buteno a isobuteno con la ferrierita [466, 467], donde los poros grandes así como la ubicación preferencial de los sitios ácidos en dichos poros se ha demostrado como crucial, la desalquilación-transalquilación de nafta pesada con Nu-87, SSZ-33 y CIT-23 [468-470], la carbonilación de dimetil-éter y el metanol con monóxido de carbono en Mordenita [471-473], y el craqueo catalítico de un gasoil de vacío (VGO) con ITQ-33-basado en la maximización de los rendimientos derivados de diesel y propileno [20, 474].

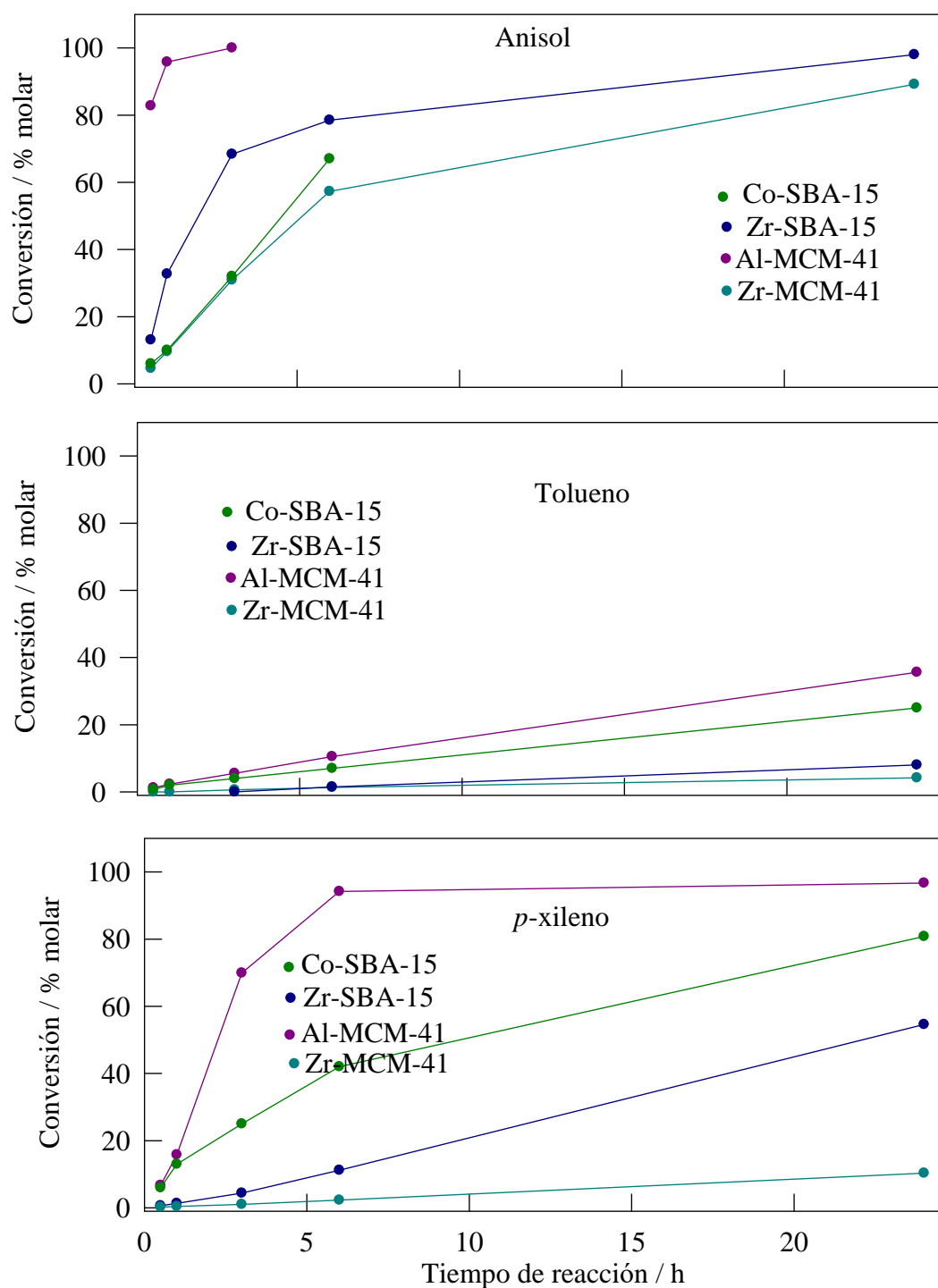
Los resultados anteriores muestran que las actividades catalíticas de las zeolitas estudiadas en la reacción de alquilación del *p*-xileno están directamente relacionadas con la arquitectura de los canales de las zeolitas, quedando los aspectos de acidez en un segundo plano para este tipo de materiales.

Por su parte, los resultados obtenidos para los materiales mesoporosos muestran una mayor actividad para el material Al-MCM-41, que alcanzan conversiones cuantitativas (> 99 %) a tiempos de reacción de 6 h y 24 h, para los procesos de

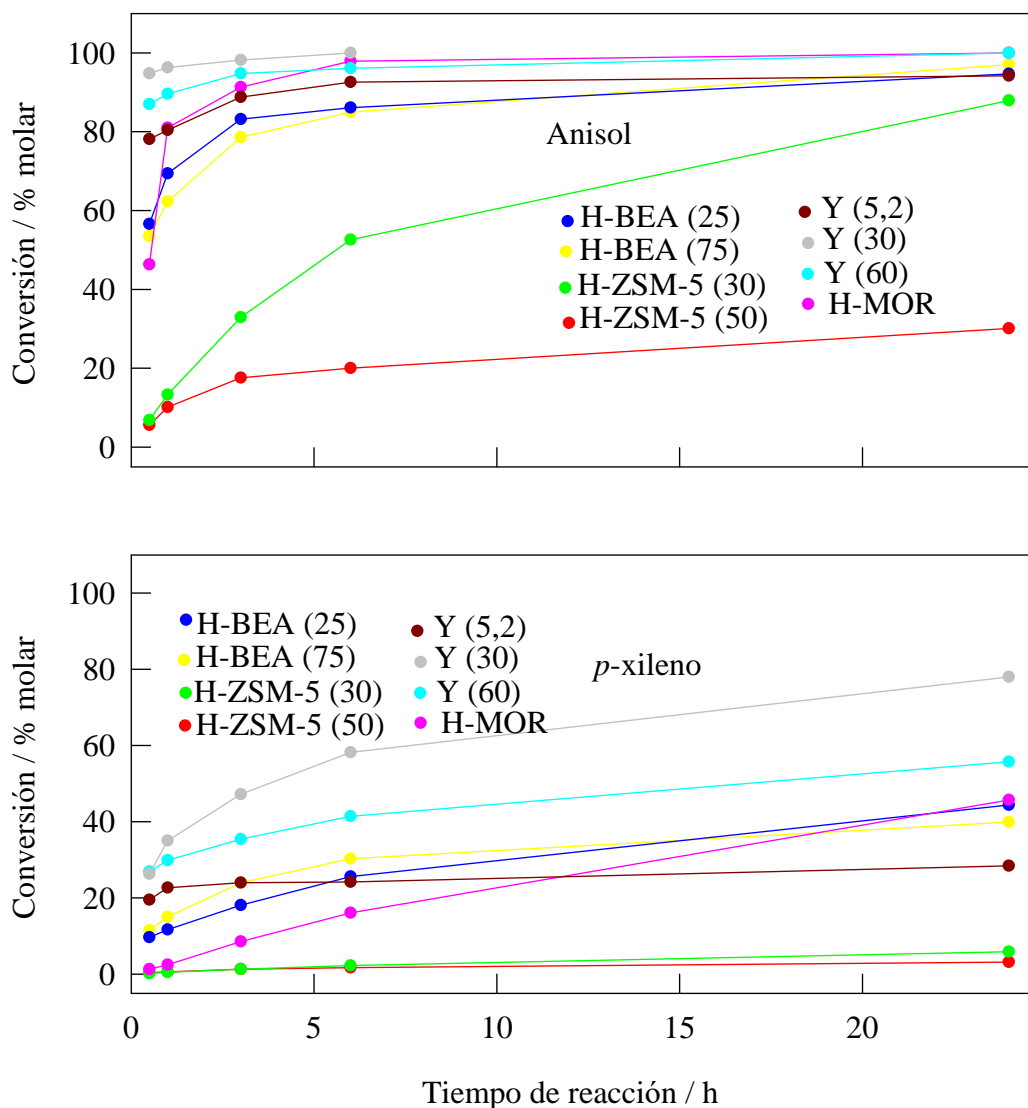
alquilación del anisol y el *p*-xileno con alcohol bencílico, respectivamente (Tabla VI.5). Comparativamente, los materiales mesoporosos Zr-MCM-41, Zr-SBA-15 y Co-SBA-15 mostraron actividades catalíticas moderadas o bajas (dependiendo del proceso de alquilación). En el caso del proceso de alquilación del tolueno con alcohol bencílico, se han obtenido actividades catalíticas mucho más bajas después de 24 horas de reacción. El dibencileter se observó como producto en la reacción en todos los casos, con una conversión máximas del 30 % molar. Sin embargo, este compuesto es también un buen agente alquilante y su concentración es variable siendo consumido junto con el alcohol bencílico en la reacción de alquilación.

En lo que respecta a las selectividades a los diferentes productos de reacción, éstas son de ~ 50 % a los productos de alquilación en posición 1,2 y 1,4 para la alquilación del anisol, mientras que en la alquilación del tolueno la selectividad al producto de alquilación en la posición 1,2 es ligeramente inferior al 50 % para los materiales Zr-MCM-41, Zr-SBA-15 y Co-SBA-15. Como cabría esperar, en la alquilación del *p*-xileno, con un único producto de alquilación, la selectividad a dicho producto es del 100 %, en todos los casos.

La diferencia de actividad de los materiales mesoporosos en la alquilación del del anisol, tolueno y *p*-xileno, parece estar asociada a la acidez de Brønsted, ya que los procesos de alquilación que emplean el alcohol bencílico como agente alquilante se han descrito como promovidas por centros ácidos de tipo Brønsted [475]. De esta forma, los resultados de actividad catalítica poseen una buena correlación con las propiedades ácidas superficiales para este tipo de materiales descritas en el capítulo IV. Estos resultados son asimismo claramente diferentes en comparación con los obtenidos para los materiales zeolíticos, donde la influencia del tamaño de poros y canales en los materiales microporosos parecía ser predominante con respecto a la acidez.



**Figura VI.5.** Actividad catalítica en el procedimiento de alquilación del anisol, del tolueno y del *p*-xileno con alcohol bencílico sobre los diferentes catalizadores del tipo MCM-41 y SBA-15 frente al tiempo de reacción, en condiciones de calefacción convencional.



**Figura VI.6.** Actividad catalítica en el procedimiento de alquilación del anisole, y del *p*-xileno con alcohol bencílico sobre los catalizadores zeolíticos frente al tiempo de reacción, en condiciones de calefacción convencional.

Por otra parte, se ha comprobado que las reacciones de alquilación de los diferentes hidrocarburos aromáticos con alcohol bencílico sobre los materiales zeolíticos y mesoporos investigados en este trabajo son verdaderamente heterogéneas. Con este fin, se ha llevado a cabo dicha reacción sobre los catalizadores Y (5,2), Y (30) y Al-MCM-41, durante 24 h. A continuación, se ha separado el catalizador sólido de la mezcla de reacción líquida mediante filtrado y, posteriormente, se ha realizado el análisis de la composición de la mezcla de reacción (análisis inicial, tiempo 0h).

Seguidamente, la mezcla de reacción se mantiene a la temperatura de reacción, un tiempo adicional de 24 h. Transcurrido este tiempo, se ha realizado el análisis de la mezcla de reacción a diferentes tiempos de reacción para comprobar una posible evolución de la conversión en los sistemas debida a la presencia de especies activas en fase homogénea. De esta forma, en los procesos de alquilación del anisol y *p*-xileno con alcohol bencílico, se ha observado siguiendo este procedimiento, en todos los casos, que no existe variación en la conversión de los sistemas con respecto al análisis inicial. Los resultados para la alquilación del anisol con alcohol bencílico se muestran como ejemplo en la Tabla VI.7. Por tanto, podemos afirmar que no ha tenido lugar lixiviación del metal desde el catalizador, es decir, no hay Al activo catalíticamente en fase homogénea.

La capacidad de reutilización/regeneración de los materiales zeolíticos y MCM-41 se ha investigado sobre los catalizadores Y (5,2), Y (30) y Al-MCM-41 (Tabla VI.8). El procedimiento de reutilización llevado a cabo consiste en un ensayo en paralelo por triplicado del mismo catalizador (para compensar las pérdidas de catalizador en cada uso) a la temperatura de reacción durante 24 h. Transcurrido este tiempo, se toma una muestra del medio de reacción y se analiza. A continuación, se filtra la mezcla de reacción para recuperar el catalizador, se lava con 20 mL de soluto (anisol y/o *p*-xileno) y se seca en estufa durante 2 h a 373 K. Una vez seco, se utiliza de nuevo en reacción, a 413 K durante 24 h. Transcurrido este tiempo, se toma una muestra del medio de reacción y se analiza, mientras que el resto se filtra, lava y seca, sometándose, de nuevo, a 24 h de reacción a la temperatura de reacción. Por otra parte, el procedimiento de regeneración consiste en un simple tratamiento térmico del catalizador a 873 K, en aire, durante 1 h.

Los resultados mostrados en la Tabla VI.8 indican que los catalizadores Y (5,2), Y (30) no son reutilizables en las condiciones de reacción investigadas, con conversiones molares muy inferiores a las del primer uso tras un segundo uso. Por otro lado, podemos observar que el catalizador Al-MCM-41 es reutilizable, con conversiones prácticamente idénticas a las del primer uso. Comparativamente, todos los catalizadores

son regenerables mediante tratamiento térmico durante 1 h a 873 K, reestableciendo por completo su actividad inicial.

**Tabla VI.7.** Tiempo de reacción, actividad catalítica ( $X_T$ , % molar) y selectividad ( $S_{P1,2}/S_P$ , % molar) en la alquilación del anisol y *p*-xileno con alcohol bencílico, mediante calefacción convencional, en el estudio del lixiviado de los catalizadores Y (5,2), Y (30) y Al-MCM-41.

Alquilación del anisol con alcohol bencílico			
Catalizador	Tiempo (h)	$X_T$ (% molar)	$S_{P1,2}$ (% molar)
Y (5,2)	0 <sup>a</sup>	58,3	49,2
	1 <sup>b</sup>	52,8	50,6
	6 <sup>b</sup>	52,0	50,4
	24 <sup>b</sup>	51,9	52,2
Alquilación del <i>p</i> -xileno con alcohol bencílico			
Catalizador	Tiempo (h)	$X_T$ (% molar)	$S_P$ (% molar)
Y (30)	0 <sup>a'</sup>	36,5	> 99
	1 <sup>b</sup>	38,2	> 99
	3 <sup>b</sup>	38,1	> 99
	24 <sup>b</sup>	39,6	> 99
Al-MCM-41	0 <sup>a'</sup>	44,7	> 99
	1 <sup>b</sup>	43,1	> 99
	3 <sup>b</sup>	37,4	> 99
	24 <sup>b</sup>	46,5	> 99

<sup>a</sup> Condiciones de reacción: masa de catalizador, 0,1 g; 92 mmoles anisol; 9,6 mmoles alcohol bencílico; temperatura de reacción, 413 K, tiempo de reacción, 24 h.

<sup>a'</sup> Condiciones de reacción: masa de catalizador, 0,1 g; 81,4 mmoles *p*-xileno; 9,6 mmoles alcohol bencílico; temperatura de reacción, 383 K, tiempo de reacción, 24 h

<sup>b</sup> Mezcla de reacción “a” y “a'” sin catalizador; temperatura de reacción, 413 K y 383 K, respectivamente.

Con el fin de analizar e identificar el origen del decrecimiento en la actividad catalítica tras sucesivos usos, se ha llevado a cabo el análisis ATG-ATD y se han

adquirido los espectros DRIFT (a diferentes temperaturas del catalizador tras el segundo uso) de los materiales reutilizados.

**Tabla VI.8.** Tiempo de reacción, actividad catalítica ( $X_T$  % molar) y selectividad ( $S_{P1,2}/S_P$ , % molar) en la alquilación del anisol y del *p*-xileno con alcohol bencílico, mediante calefacción convencional, en la reutilización/regeneración del catalizador Y (5,2), Al-MCM-41 y Y (30).

Alquilación del anisol con alcohol bencílico <sup>a</sup>					
Catalizador	Nº de uso	Tiempo (h)	$X_T$ (% molar)	$S_{P1,2}$ (% molar)	
Y (5,2)	1	6	92,6	40,5	
	2	6	11,9	54,3	
		24	26,2	54,7	
	Regenerado (873 K, 1h)				
	1	6	91	52,4	
Alquilación del <i>p</i> -xileno con alcohol bencílico <sup>b</sup>					
Catalizador	Nº de uso	Tiempo (h)	$X_T$ (% molar)	$S_P$ (% molar)	
Al-MCM-41	1	24	96,7	> 99	
	2	24	96,7	> 99	
	Regenerado (873 K, 1h)				
	1	24	98,3	> 99	
	Y (30)	1	24	78,0	> 99
2		24	7,0	> 99	
Regenerado (873 K, 1h)					
1		24	81,3	> 99	

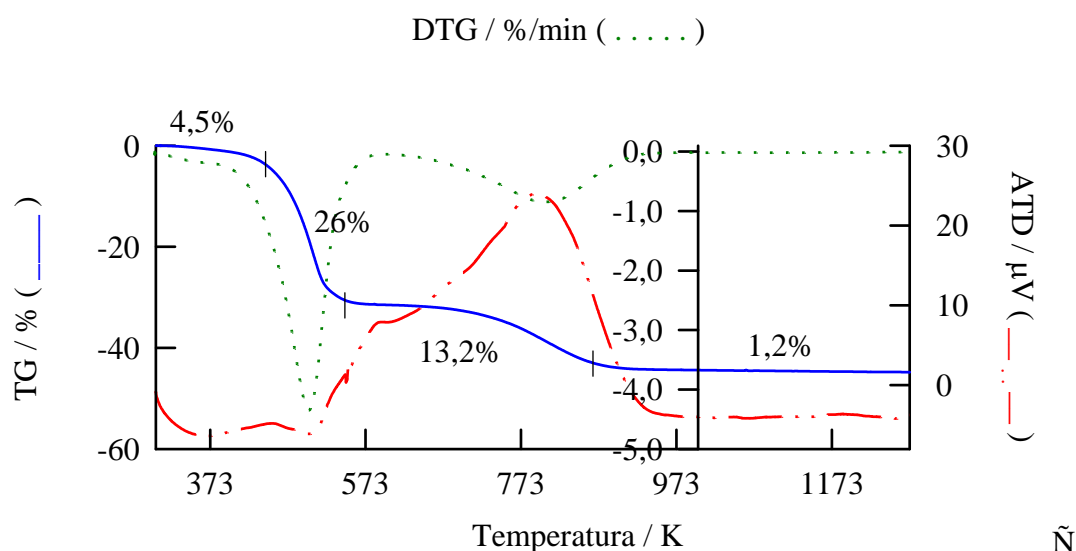
<sup>a</sup> Condiciones de reacción: masa de catalizador, 0,1 g; 92 mmoles anisol ; 9,6 mmoles alcohol bencílico; temperatura de reacción, 413 K.

<sup>b</sup> Condiciones de reacción: masa de catalizador, 0,1 g; 81,4 mmoles *p*-xileno; 9,6 mmoles alcohol bencílico; temperatura de reacción, 383 K.

Las curvas ATG-ATD se han realizado en atmósfera oxidante (aire). Los resultados obtenidos se muestran en la Figura VI.7. Así, en atmósfera oxidante, se observan dos pérdidas de peso principales: (i) la primera en el intervalo de temperaturas de 423-573 K, con una pérdida de peso de ~ 26%, está acompañado por un pico endotérmico en la curva ATD, y puede atribuirse a la desorción de especies orgánicas

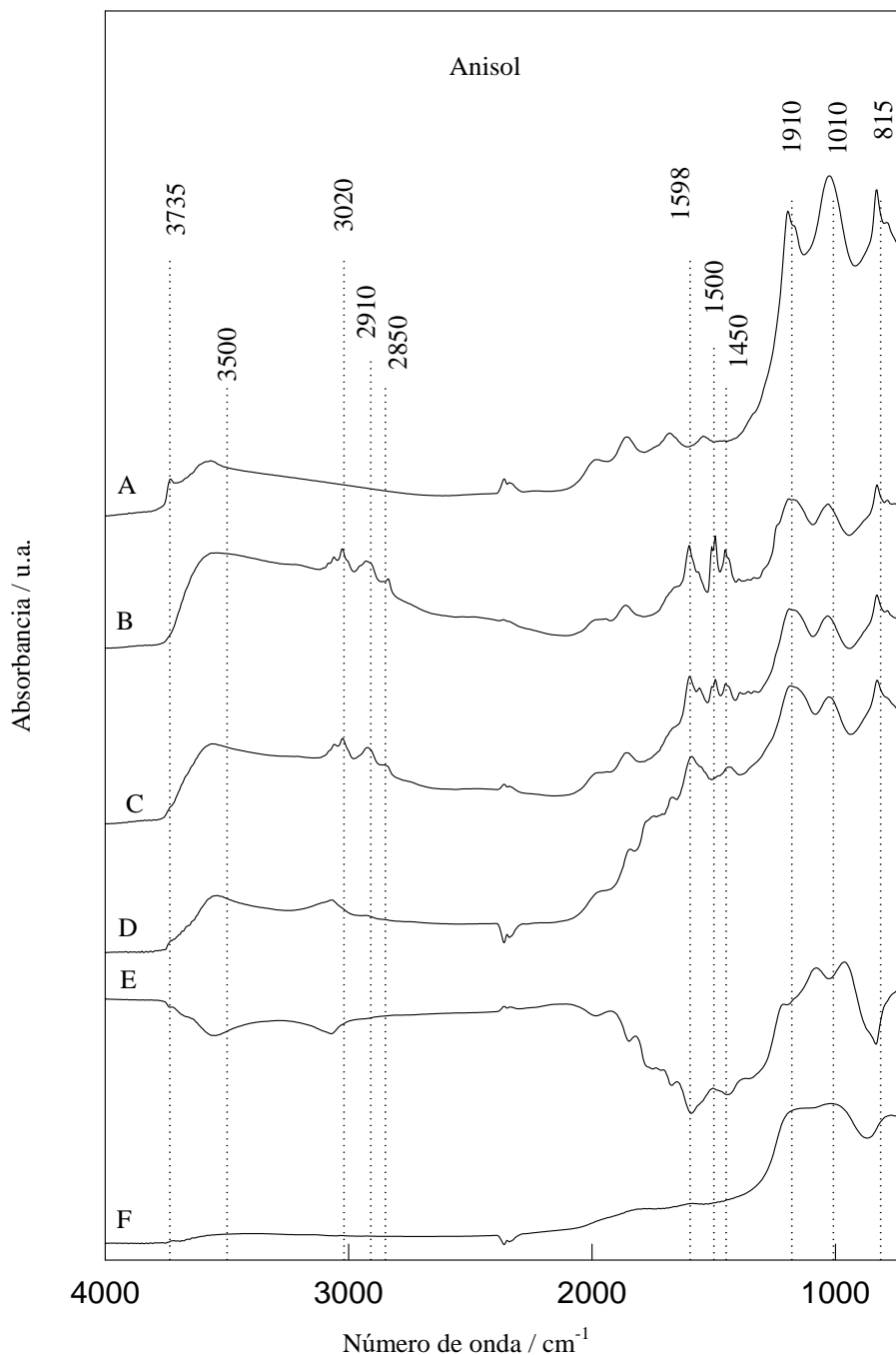


adsorbidas sobre el catalizador (anisol y/o alcohol bencílico, fundamentalmente) mientras que (ii) la segunda pérdida de masa tendría lugar en el intervalo de temperaturas de 573-873 K, con una pérdida de peso de  $\sim 13,2\%$ , acompañada igualmente por un pico exotérmico en la curva ATD, que podría atribuirse a la oxidación/descomposición de especies fuertemente adsorbidas en la superficie del catalizador. Asimismo, cabe destacar que conjuntamente a los fenómenos descritos anteriormente, tendría lugar la deshidroxilación del catalizador reutilizado (ver resultados DRIFT, Figura VI.8) en todo el intervalo de temperaturas.



**Figura VI.7.** Curvas ATG, DTG y ATD del material Y (5,2) desactivado en la alquilación del anisol con alcohol bencílico en atmósfera oxidante (aire).

Por otra parte, se ha llevado a cabo la caracterización del catalizador Y (5,2) desactivado mediante DRIFT (Figura VI.8). Como cabría esperar, los resultados DRIFT demuestran la presencia de especies orgánicas adsorbidas sobre la superficie del catalizador, bandas en la región de  $3100\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$  y  $1800\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$ , incluso a temperaturas tan elevadas como 573 K (Figura VI.8 B-D). Además, estas bandas demuestran que estas especies orgánicas poseen parte aromática (señales en la región de  $3100\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ ) y parte alifática (señales en la región de  $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ ), confirmándonos las asignaciones realizadas en el análisis ATG-ATD precedente.



**Figura VI.8.** Espectros DRIFT del catalizador desactivado Y (5,2) en la alquilación del anisol con alcohol bencílico. El sólido diluido al 15 % en KBr se mantiene durante 1 h a cada temperatura antes de realizar la adquisición del espectro. Referencia KBr. A) catalizador fresco, a 573 K; B) Y (5,2) desactivado, a 373 K; C) Y (5,2) desactivado, a 473 K; D) Y (5,2) desactivado, a 573 K; E) Y (5,2) regenerado (873 K, 1 h en aire), a Y (5,2) (Referencia D); F) Y (5,2) regenerado (873 K, 1 h en aire), a 573 K (Referencia KBr).

Existe un segundo resultado destacable en este grupo de espectros. Así, cuando comparamos el espectro del catalizador Y (5,2) fresco con el catalizador Y (5,2) desactivado (Figura VI.8 A vs Figura VI.8 B-D) se observa una banda ancha centrada a  $3500\text{ cm}^{-1}$  atribuida a la formación de puentes de hidrógeno en la región de vibración de tensión OH, que pondría de manifiesto una posible hidratación del catalizador en el proceso de reacción, pudiendo de esta forma contribuir a la pérdida de actividad catalítica en sucesivos usos. Los espectros mostrados en la Figura VI.8 E y F, demuestran que en el proceso de regeneración térmica tiene lugar la eliminación de las especies orgánicas adsorbidas así como de la banda correspondiente a los grupos OH del catalizador Y (5,2) desactivado, que dan lugar a una recuperación de la actividad catalítica del material.

#### **VI.3.1.1.2. Reacciones en fase líquida asistidas por microondas.**

Análogamente, se ha investigado el proceso de alquilación del anisol, del tolueno y del *p*-xileno con alcohol bencílico inducido mediante irradiación con microondas. Los resultados preliminares obtenidos en la alquilación del tolueno con alcohol bencílico han puesto de manifiesto una actividad catalítica mínima para los tiempos de reacción habituales en procesos inducidos mediante irradiación con microondas (< 1 h), resultados esperados para los materiales zeolíticos (que no presentaban actividad catalítica en las reacciones asistidas mediante calentamiento convencional) pero algo sorprendentes para el caso de los materiales mesoporosos. Por este motivo, se ha descartado el análisis de la alquilación de tolueno con alcohol bencílico mediante calefacción asistida por irradiación de microondas. En un intento de buscar las condiciones óptimas de reacción, se ha llevado a cabo el estudio del efecto de la masa del catalizador, del tiempo de reacción y de la temperatura máxima alcanzada (Tabla VI.9). El incremento de la masa de catalizador está asociado con un efecto notable sobre las conversiones obtenidas para los diferentes catalizadores, para un tiempo de reacción fijo. En el proceso de alquilación del anisol con alcohol bencílico se puede observar que a tiempos de reacción de 5 minutos, empleando 0,015 g de catalizador y usando una potencia de 300 W, se pueden obtener conversiones superiores al 99 % para materiales zeolíticos como la mordenita y la zeolita Y.

**Tabla VI.9.** Influencia de la masa del catalizador y la temperatura máxima de reacción sobre la actividad catalítica ( $X_T$ , % molar) y selectividad ( $S_{P1,2}/S_P$ , % molar) en la alquilación del anisol y el *p*-xileno con alcohol bencílico, sobre los catalizadores H-MOR (5) e Y (30).

Alquilación del anisol con alcohol bencílico <sup>a</sup>				
Catalizador	Masa (g)	T <sub>máx</sub> (K)	X <sub>T</sub> (% molar)	S <sub>P1,2</sub> (% molar)
H-MOR (5)	0,015	463	> 99	54,5
	0,03	463	> 99	54,6
Alquilación del <i>p</i> -xileno con alcohol bencílico <sup>b</sup>				
Catalizador	Masa (g)	T <sub>máx</sub> (K)	X <sub>T</sub> (% molar)	S <sub>P</sub> (% molar)
Y (30)	0,015	463	77,9	> 99
	0,03	463	90,1	> 99
	0,05	463	> 99	> 99

<sup>a</sup> Condiciones de reacción: 300 W de potencia; 18,4 mmoles de anisol; 1,4 mmoles de alcohol bencílico.

<sup>b</sup> Condiciones de reacción: 300 W de potencia; 16,2 mmoles de *p*-xileno; 1,4 mmoles de alcohol bencílico.

En la alquilación del *p*-xileno con alcohol bencílico se puede asimismo observar que un incremento en la cantidad del catalizador (pasando de 0,015 g a 0,05 g) conlleva un incremento en la conversión de 77,9%, a valores de conversión cuantitativos > 99%, para tiempos de reacción de 15 min, respectivamente.

El análisis de estos resultados nos ha permitido seleccionar como condiciones óptimas de trabajo una masa de catalizador de 0,015g y 0,05g (potencia de irradiación de 300 W) y tiempos de reacción de 5 y 15 minutos, para los procesos de alquilación del anisol y del *p*-xileno con alcohol bencílico, respectivamente.

Bajo estas condiciones de reacción, se obtienen valores de conversión similares a los obtenidos por calefacción convencional para tiempos más largos y, por tanto, con un menor consumo de energía (Tabla VI.10).

Por otra parte, mediante irradiación por microondas, los catalizadores zeolíticos alcanzan conversiones > 81%, excepto para los materiales H-ZSM-5-(50-30) en la

reacción de anisol con alcohol bencílico. Los resultados obtenidos parecen indicar que los problemas difusionales siguen siendo importantes en las reacciones asistidas por microondas, si bien la menor acidez de Brönsted de estos materiales puede contribuir parcialmente a las bajas actividades catalíticas observadas en las condiciones de reacción investigadas.

**Tabla VI.10.** Actividad catalítica ( $X_T$ , % molar) y selectividad ( $S_{P1,2}$  % molar) en la alquilación del anisol/*p*-xileno con alcohol bencílico, sobre los diferentes catalizadores zeolíticos y mesoporosos.

Catalizador	anisol con alcohol bencílico <sup>a</sup>			<i>p</i> -xileno con alcohol bencílico <sup>b</sup>		
	$T_{m\acute{a}x}$	$X_T$	$S_{P1,2}$	$T_{m\acute{a}x}$	$X_T$	$S_P$
H-ZSM-5 (50)	453	20,8	47,1	463	87,4	> 99
H-ZSM-5 (30)	447	43,8	45,7	453	> 99	> 99
H-BEA (75)	463	94,7	48,2	448	87,3	> 99
H-BEA (25)	468	> 99	49,9	463	> 99	> 99
H-MOR (5)	463	> 99	54,5	461	91,0	> 99
Y (60)	463	97,4	46,3	463	> 99	> 99
Y (30)	463	99,0	47,7	453	> 99	> 99
Y (5,2)	463	81,0	49,6	447	> 99	> 99
Al-MCM-41	453	> 99	45,5	462	> 99	> 99
Zr-MCM-41	448	51,0	44,5	463	54,2	> 99
Zr-SBA-15	453	96,5	44,2	463	> 99	> 99

<sup>a</sup> Condiciones de reacción: 0,015g de catalizador; 18,4 mmoles anisol; 1,4 mmoles alcohol bencílico; temperatura de reacción, 463 K; potencia, 300 W; tiempo de reacción, 5 min.

<sup>b</sup> Condiciones de reacción: masa de catalizador, 0,05 g; 16,2 mmoles *p*-xileno; 1,4 mmoles alcohol bencílico; temperatura de reacción, 463 K; potencia, 300 W; tiempo de reacción, 15 min.

Por su parte, los materiales mesoporosos, mediante irradiación por microondas, muestran conversiones > 95%, excepto para el material Zr-MCM-41, debido a la baja acidez de Brönsted (Apartado V.4.1.1) que presenta el catalizador Zr-MCM-41.

No obstante, tal como destacamos en el capítulo de acidez superficial, la amplia variedad en la proporción de centros ácidos de Brönsted y de Lewis de los catalizadores, nos va a permitir deducir que tipo de centro ácido está implicado más directamente en la alquilación del anisol/*p*-xileno con alcohol bencílico.

Por tanto, un análisis pormenorizado de los resultados obtenidos pone de manifiesto que el Zr-MCM-41, con un número de centros ácidos Brönsted y una relación B/L más bajos, posee actividades catalíticas moderada en las diversas reacciones de alquilación asistidas por microondas, en comparación con los materiales Zr-SBA-15 (con acidez de Brönsted en el intervalo de 60-98  $\mu\text{mol/g}$ ) que muestran actividades catalíticas cuantitativas tras 5 min y 15 min de reacción (anisol y *p*-xileno, respectivamente) mediante calefacción asistida por microondas. Podemos deducir, a la vista de estos resultados, que la actividad catalítica en los procesos de alquilación del anisol/*p*-xileno con alcohol bencílico está íntimamente relacionado con el número de centros ácidos de Brönsted para los materiales mesoporosos, en concordancia con resultados previos de nuestro grupo de investigación en la alquilación del tolueno con alcohol bencílico sobre materiales Ga-SBA-15 [119].

### **VI.3.1.2. Actividad catalítica de materiales micro- y mesoporosos en el proceso de alquilación de anisol, tolueno y *p*-xileno con cloruro de bencilo.**

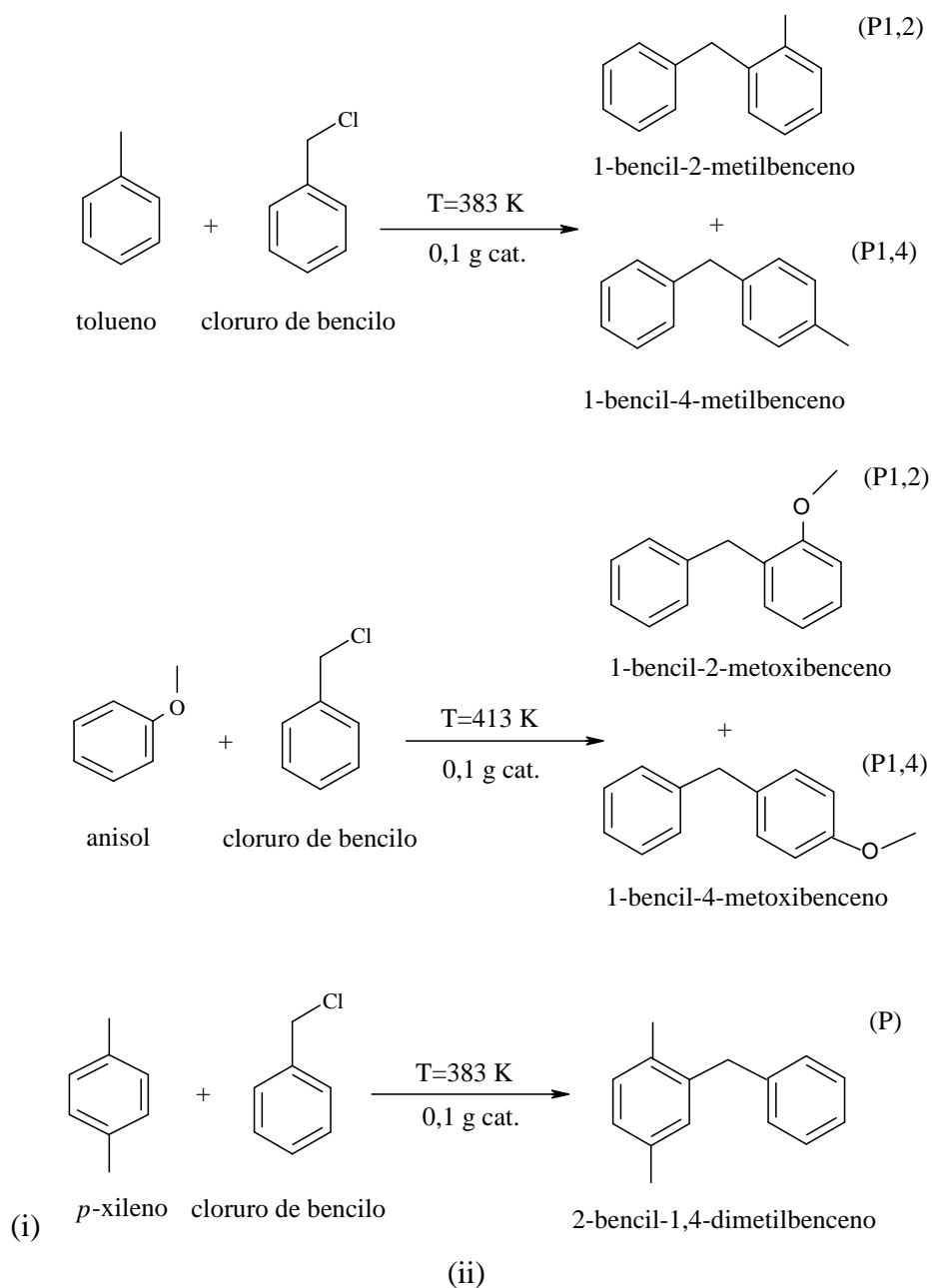
#### **VI.3.1.2.1. *Reacciones en fase líquida utilizando calefacción convencional.***

En la Figura VI.9 se muestran los esquemas de reacción generales de los procesos de alquilación del anisol, tolueno y *p*-xileno con cloruro de bencilo, así como las condiciones de reacción. Esta reacción ha sido descrita en bibliografía como catalizada por centro ácidos de tipo Lewis [475], y genera HCl como subproducto de la reacción de alquilación [180, 475].

El análisis de los resultados mostrados en la Tabla VI.11, Figuras VI.10 y VI.11, pone de manifiesto que todos los materiales MCM-41 y SBA-15 sintetizados así como las diferentes zeolitas comerciales utilizadas son activos en el proceso de alquilación de los diferentes compuestos aromáticos con cloruro de bencilo.

Los catalizadores zeolíticos más activos en la reacción de alquilación del anisol, tolueno y *p*-xileno son los del tipo H-BEA y H-Y (Tabla VI.11), presumiblemente relacionados con un mayor tamaño de poro para acomodar los reactivos/productos y permitir una mejor difusión de los productos tras la reacción, como ocurría en el caso de los procesos de alquilación de diferentes aromáticos con alcohol bencílico. La acidez de Lewis (bastante elevada para la mayoría de las zeolitas) parece tener un papel secundario en este tipo de reacciones de alquilación. La menor actividad exhibida por la H-ZSM-5 (30) en la reacción de alquilación del tolueno y del *p*-xileno (con conversiones del 48,7% tras 6h de reacción y 67,3% tras 3h de reacción, respectivamente) a pesar de su elevada acidez de Lewis, corrobora estas hipótesis.

La diferencia de actividad de los materiales mesoporosos en los procesos de alquilación del anisol, tolueno y *p*-xileno, puede estar asociada a la acidez de Lewis como ha sido anteriormente descrita en bibliografía [180, 475].



**Figura VI.9.** Esquemas de reacción en la alquilación del tolueno, anisol y *p*-xileno con cloruro de bencilo.

En lo que respecta a las selectividades a los diferentes productos de reacción, éstas son del 100% a productos monobencilados para todos los materiales micro- y mesoporosos estudiados en los procesos de alquilación, con un ~ 50 % a los productos de alquilación en posición 1,2 (para la alquilación del anisol), mientras que la selectividad al producto de alquilación en la posición 1,2 es ligeramente superior al 60 % en la alquilación del tolueno (Tabla VI.11). Como cabría esperar, en la alquilación



del *p*-xileno, con un único producto de alquilación, la selectividad a dicho producto es del 100 %, en todos los casos.

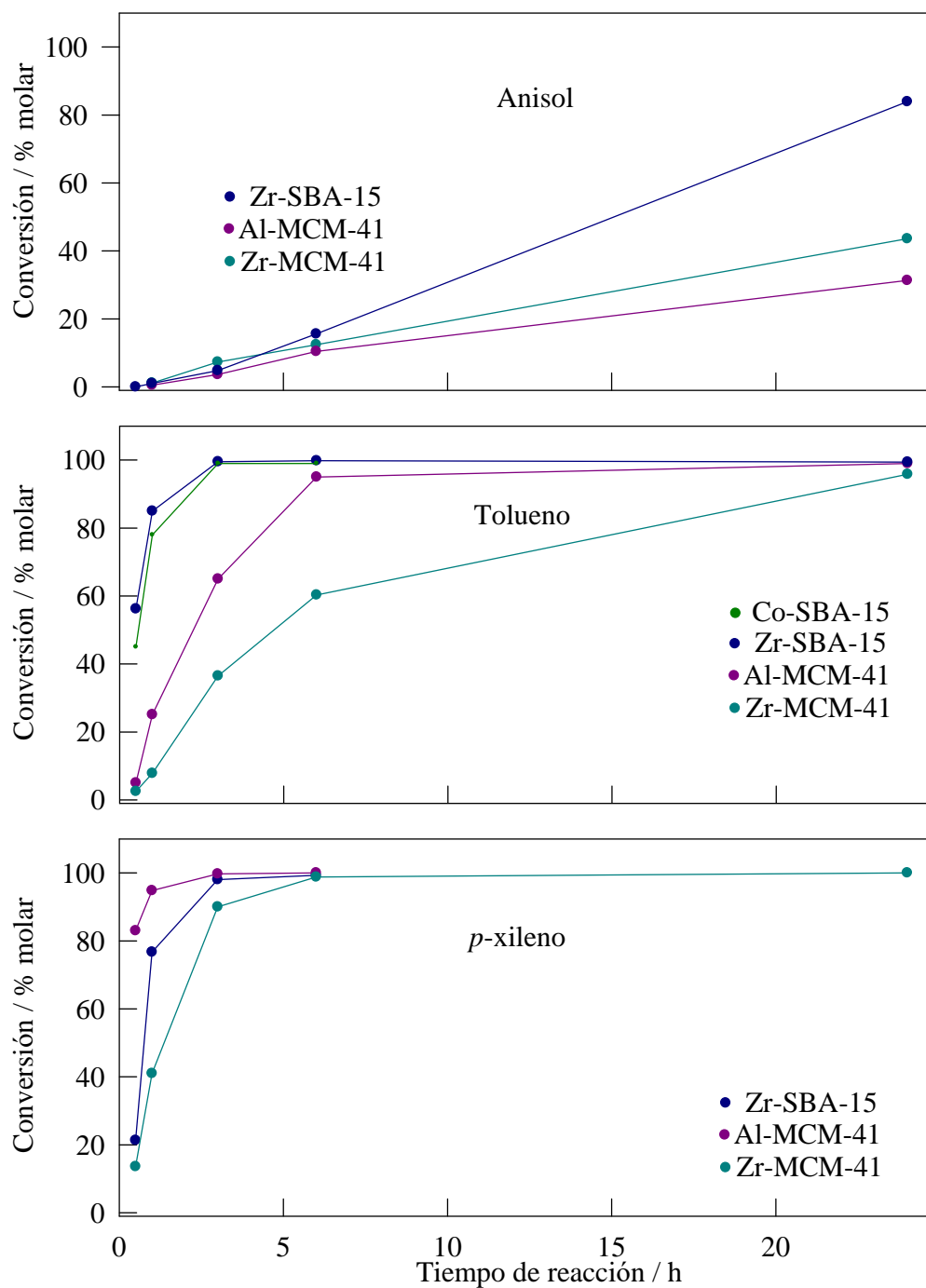
**Tabla VI.11.** Tiempo de reacción, actividad catalítica ( $X_T$ , % molar) y selectividad ( $S_{P1,2}/S_P$ , % molar) en la alquilación del anisol, tolueno y *p*-xileno con cloruro de bencilo, mediante calefacción convencional, sobre los diferentes catalizadores.

Catalizador	Anisol con cloruro de bencilo <sup>a</sup> 24 h de reacción		Tolueno con cloruro de bencilo <sup>b</sup> 6 h de reacción		<i>p</i> -xileno con cloruro de bencilo <sup>c</sup> 3 h de reacción	
	$X_T$	$S_{P1,2}$	$X_T$	$S_{P1,2}$	$X_T$	$S_P$
H-ZSM-5 (50)	91,6	45,8	80,1	65,4	80,9	> 99
H-ZSM-5 (30)	92,1	45,2	48,6	62,6	67,3	> 99
H-BEA (75)	> 99	46,1	> 99	70,7	> 99	> 99
H-BEA (25)	97,6	45,4	> 99	69,8	> 99	> 99
H-MOR (5)	98,3	45,0	64,1	96,5	93,6	> 99
Y (60)	92,0	45,2	98,0	68,6	> 99	> 99
Y (30)	92,3	45,4	94,6	68,5	97,8	> 99
Y (5,2)	96,3	43,3	64,3	94,6	> 99	> 99
Al-MCM-41	31,3	44,7	95,0	59,3	85,6	> 99
Zr-MCM-41	43,6	45,9	60,3	60,0	90,0	> 99
Zr-SBA-15	78	-	> 99	65,0	> 99	> 99
Co-SBA-15	-	-	> 99	53,0	-	-

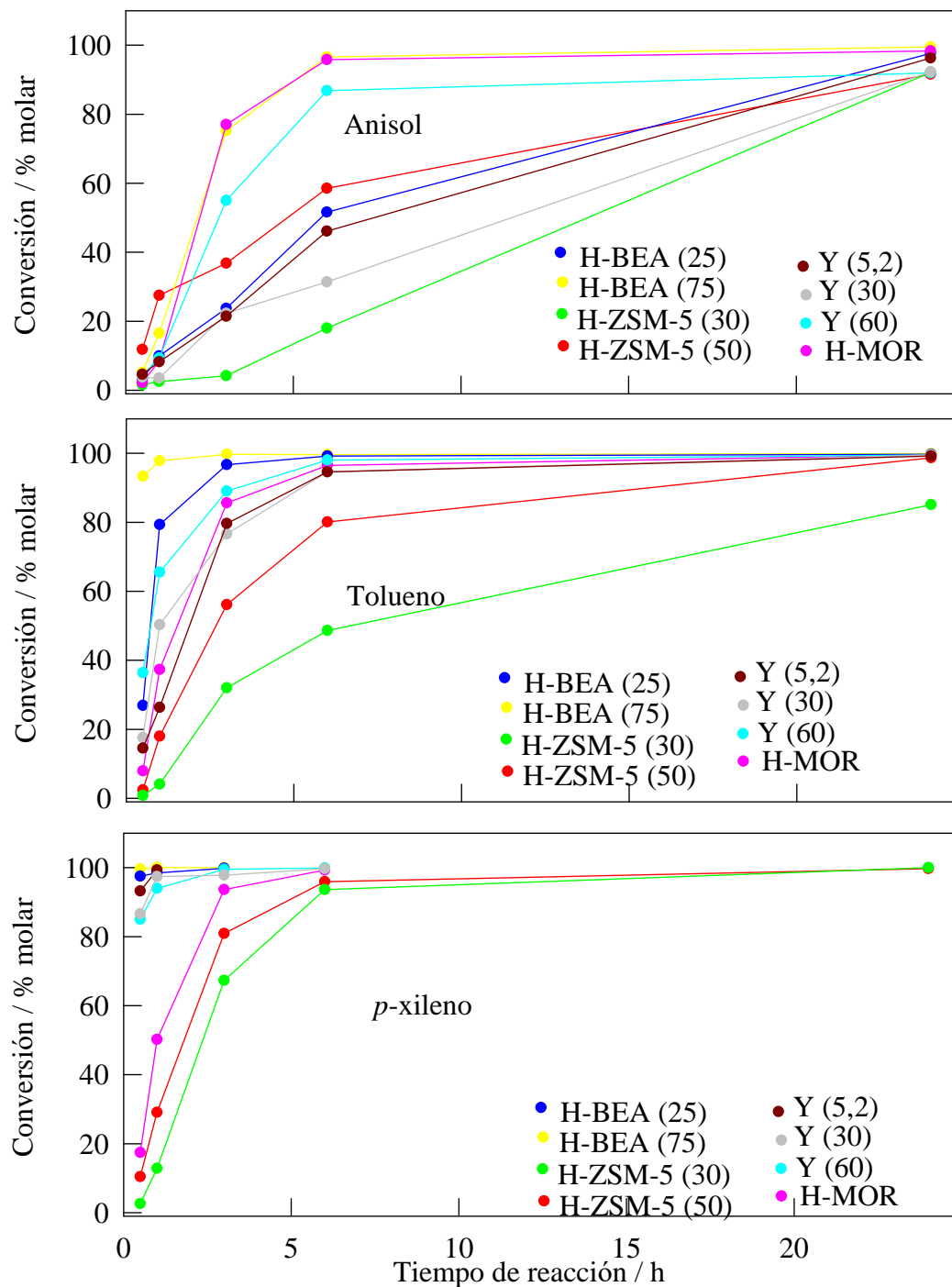
<sup>a</sup> Condiciones de reacción: 0,1g de catalizador; 65,6 mmoles tolueno; 29,4 mmoles cloruro de bencilo; temperatura de reacción, 383 K.

<sup>b</sup> Condiciones de reacción: 0,1g de catalizador; 92 mmoles anisol; 8,6 mmoles cloruro de bencilo; temperatura de reacción, 413 K.

<sup>c</sup> Condiciones de reacción: 0,1g de catalizador; 81,4 mmoles *p*-xileno; 7,8 mmoles cloruro de bencilo; temperatura de reacción, 383 K.



**Figura VI.10.** Actividad catalítica en el proceso de alquilación del anisole y del *p*-xileno con cloruro de bencilo sobre catalizadores mesoporos, en condiciones de calefacción convencional.



**Figura VI.11.** Actividad catalítica en el proceso de alquilación del anisol y del *p*-xileno con cloruro de bencilo sobre catalizadores zeolíticos, en condiciones de calefacción convencional.

Las excelentes selectividades de los materiales a productos monobencilados pueden ser interpretadas de acuerdo a los siguientes puntos [476]:

- (iii) por un lado, se encuentra la selectividad de forma que se da en la reacción bimolecular entre el cloruro de bencilo y los compuestos aromáticos, así la naturaleza voluminosa de los benciltoluenos (especialmente multisustituidos).
- (iv) por otro lado una difusión más rápida de los reactivos y productos fuera de la estructura de las zeolitas, que incrementa la selectividad a benciltoluenos.

Siguiendo un proceso similar al descrito en los apartados de reactividad previos, se ha comprobado que no ha tenido lugar lixiviación del metal (Al, Zr) desde el catalizador para los materiales H-BEA (75) y Al-MCM-41. Por tanto, no existe en principio metal activo catalítico en fase homogénea (Tabla VI.12).

Sin embargo, no podemos decir lo mismo para el material Zr-MCM-41, para el que se observa una evolución de la conversión en los experimentos de lixiviado (Tabla VI.12).

**Tabla VI.12.** Tiempo de reacción, actividad catalítica ( $X_T$ , % molar) y selectividad ( $S_{P1,2}/S_P$ , % molar) en la alquilación del anisol, tolueno y *p*-xileno con cloruro de bencilo, mediante calefacción convencional, en el estudio del lixiviado de los catalizadores H-BEA (75), Al-MCM-41 y Zr-MCM-41.

Alquilación del anisol con cloruro de bencilo			
Catalizador	Tiempo (h)	$X_T$ (% molar)	$S_{P1,2}$ (% molar)
H-BEA (75)	0 <sup>a</sup>	47,2	46,1
	1 <sup>b</sup>	47,5	45,8
	6 <sup>b</sup>	44,1	45,5
	24 <sup>b</sup>	48,5	45,3
Alquilación del tolueno con cloruro de bencilo			
Catalizador	Tiempo (h)	$X_T$ (% molar)	$S_{P1,2}$ (% molar)
H-BEA(75)	0 <sup>a</sup>	42,4	44,6
	1 <sup>b</sup>	43,6	42,2
	3 <sup>b</sup>	44,4	42,2
	24 <sup>b</sup>	37,7	42,2
Al-MCM-41	0 <sup>a</sup>	44,8	58,7
	1 <sup>b</sup>	45,5	60,6
	3 <sup>b</sup>	46,4	58,9
	24 <sup>b</sup>	45,9	63,0
Alquilación del <i>p</i> -xileno con cloruro de bencilo			
Catalizador	Tiempo (h)	$X_T$ (% molar)	$S_P$ (% molar)
Zr-MCM-41	0 <sup>a</sup>	50,3	> 99
	1 <sup>b</sup>	50,8	> 99
	3 <sup>b</sup>	51,6	> 99
	24 <sup>b</sup>	77,5	> 99

<sup>a</sup> Condiciones de reacción: 0,1g de catalizador; 92 mmoles anisol; 8,6 mmoles cloruro de bencilo; temperatura de reacción, 413 K, tiempo de reacción, 24 h.

<sup>a'</sup> Condiciones de reacción: 0,1g de catalizador; 65,6 mmoles tolueno; 29,4 mmoles cloruro de bencilo; temperatura de reacción, 383 K, tiempo de reacción, 24 h

<sup>a''</sup> Condiciones de reacción: 0,1g de catalizador; 81,4 mmoles *p*-xileno; 7,8 mmoles cloruro de bencilo; temperatura de reacción, 383 K, tiempo de reacción, 24 h

<sup>b</sup> Mezcla de reacción “a” y “a'” “a''” sin catalizador; temperatura de reacción, 413 K, 383 K, 383 K respectivamente.

Por último, los estudios de reutilización de los catalizadores en los procesos de alquilación del anisol, tolueno y *p*-xileno con cloruro de bencilo demuestran que no son reutilizables, con conversiones muy inferiores, para el mismo tiempo de reacción, a las

del primer uso (Tabla VI.13). Los catalizadores H-BEA (75), H-BEA (25), Zr-MCM-41 son regenerables mediante tratamiento térmico, reestableciendo su actividad inicial tras regeneración a 873 K durante 1 h en atmósfera oxidante (Tabla VI.13).

El origen de la desactivación de los catalizadores H-BEA (75) se atribuye a la presencia de compuestos orgánicos fuertemente adsorbidos que son eliminados tras regeneración. Los experimentos DRIFT de los catalizadores desactivados demuestran la presencia de especies orgánicas adsorbidas sobre la superficie del catalizador con bandas en la región de  $3100\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$  y  $1800\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$ , incluso a temperaturas tan elevadas como 573 K (Figura VI.14 B-D). Además, estas bandas demuestran que estas especies orgánicas poseen parte aromáticas (señales en la región de  $3100\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ ) y parte alifática (señales en la región de  $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ ).

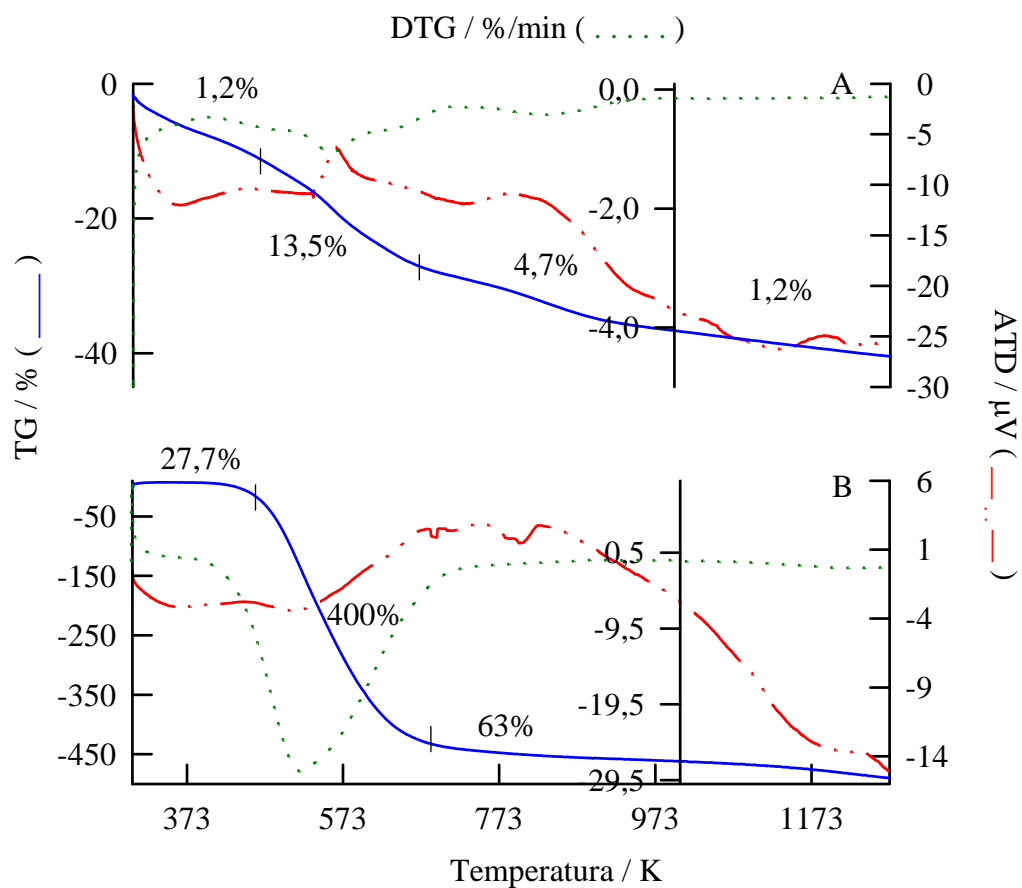
Existe un segundo resultado destacable en este grupo de espectros. Así, cuando comparamos el espectro del catalizador fresco con el catalizador desactivado (Figura VI.14 A vs Figura VI.14 B-D) se observa una banda ancha centrada a  $3500\text{ cm}^{-1}$  atribuida a la formación de puentes de hidrógeno en la región de vibración de tensión OH, que pondría de manifiesto una hidratación del catalizador en el proceso de reacción. Esta hidratación/hidroxilación del catalizador podría contribuir a la desactivación del catalizador en sucesivos usos. Los espectros mostrados en la Figura VI.14 E y F, demuestran que en el proceso de regeneración térmica tiene lugar la eliminación de las especies orgánicas adsorbidas, en buena correlación con los resultados de ATG/ATD de los materiales en atmósfera oxidante (Figura VI.13A).

**Tabla VI.13.** Tiempo de reacción, actividad catalítica ( $X_T$  % molar) y selectividad ( $S_{P1,2}/ S_{P1}$  % molar) en la alquilación del anisol, tolueno y *p*-xileno con alcohol bencílico, mediante calefacción convencional, en la reutilización/regeneración del catalizador H-BEA (75), H-BEA (25), Zr-MCM-41.

Alquilación del anisol con cloruro de bencilo <sup>a</sup>					
Catalizador	Nº de uso	Tiempo (h)	$X_T$ (% molar)	$S_{P1,2}$ (% molar)	
H-BEA (75)	1	6	91,6	45,8	
	2	6	48,2	52,7	
		24	75,8	46,5	
	Regenerado (873 K, 1h)				
	1	24	89,7	44,6	
Alquilación <i>p</i> -xileno con cloruro de bencilo <sup>b</sup>					
Catalizador	Nº de uso	Tiempo (h)	$X_T$ (% molar)	$S_P$ (% molar)	
H-BEA (25)	1	3	> 99	> 99	
	2	1	54,2	> 99	
		6	> 99	> 99	
	Regenerado (873 K, 1h)				
	1	1	> 99	> 99	
Zr-MCM-41	1	3	90,0	> 99	
	2	24	84,0	> 99	
	Regenerado (873 K, 1h)				
	1	6	> 99	> 99	

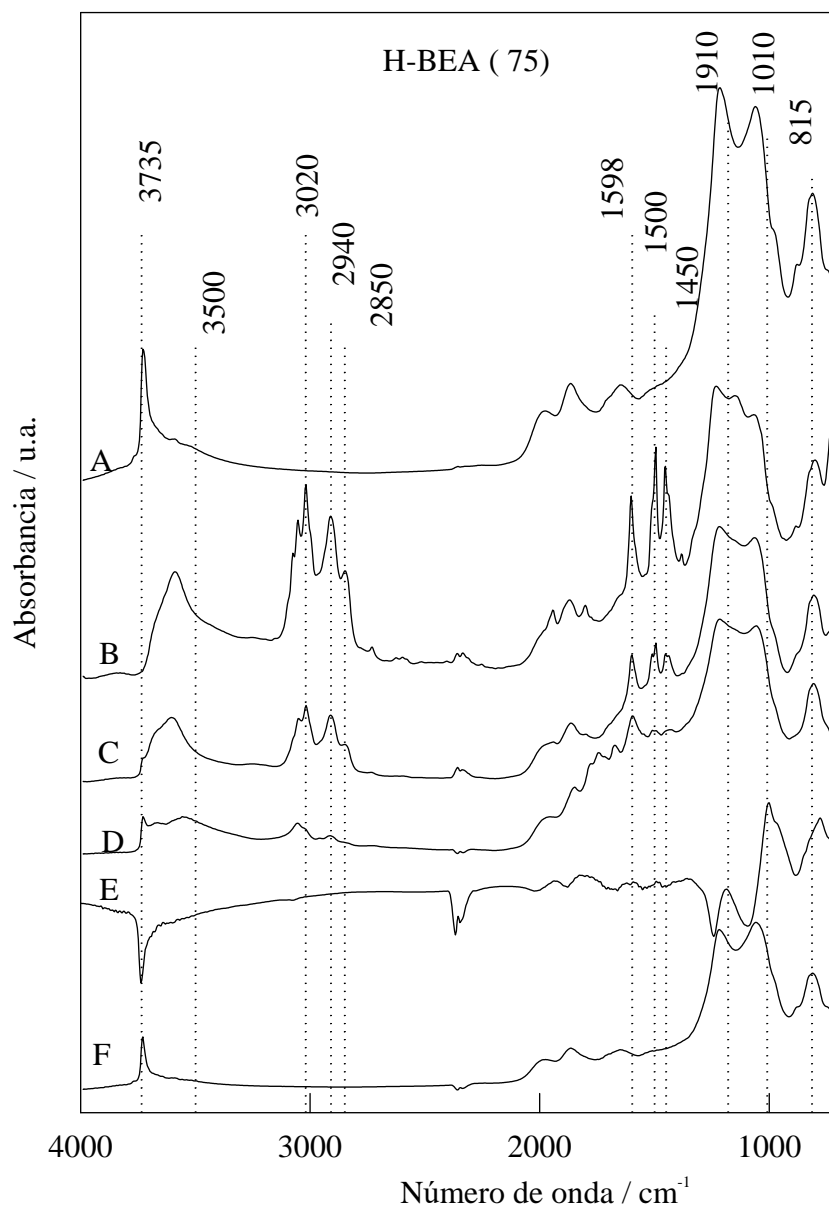
<sup>a</sup> Condiciones de reacción: 0,1g de catalizador; 65,6 mmoles tolueno; 29,4 mmoles cloruro de bencilo; temperatura de reacción, 383 K.

<sup>b</sup> Condiciones de reacción: 0,1g de catalizador; 81,4 mmoles *p*-xileno; 7,8 mmoles cloruro de bencilo; temperatura de reacción, 383 K.



**Figura VI.13.** Curvas ATG, DTG y ATD del material H-BEA (75) desactivado en la alquilación del tolueno con cloruro de bencilo A) en atmósfera oxidante (aire), B) en atmósfera inerte.





**Figura VI.14.** Espectros DRIFT del catalizador desactivado H-BEA (75) en la alquilación del tolueno con cloruro de bencilo. El sólido diluido al 15 % en KBr se mantiene durante 1 h a cada temperatura antes de realizar la adquisición del espectro. Referencia KBr. A) catalizador fresco, a 573 K; B) H-BEA (75) desactivado, a 373 K; C) H-BEA(75) desactivado, a 473 K; D) H-BEA (75) desactivado, a 573 K; E) H-BEA (75) regenerado (873 K, 1 h en aire), a 573 K (Referencia D); F) H-BEA(75) regenerado (873 K, 1 h en aire), a 573 K (Referencia KBr).

### V.3.1.2.2. Reacciones en fase líquida asistida por microondas.

Con fines comparativos, hemos estudiado la alquilación del anisol, tolueno y *p*-xileno con cloruro de bencilo inducido mediante irradiación con microondas. De esta forma, hemos determinado la influencia del tiempo de reacción, de la masa de catalizador y de la temperatura máxima alcanzada (Tabla VI.14 y 15).

**Tabla VI.14.** Influencia de la masa del catalizador, tiempo de reacción en la actividad catalítica y la temperatura de reacción máxima alcanzada ( $X_T$ , % molar) y selectividad ( $S_{P1,2}/S_P$  % molar) en la alquilación del anisol, tolueno y *p*-xileno con cloruro de bencilo, mediante irradiación con microondas.

Alquilación del anisol con cloruro de bencilo <sup>a</sup>				
Catalizador	Masa (g)	T <sub>máx</sub> (K)	X <sub>T</sub> (% molar)	S <sub>P1,2</sub> (% molar)
H-BEA (75)	0,015	385	92,8	52,0
	0,03	384	96,1	52,0
	0,05	384	> 99	52,0
Alquilación del tolueno con cloruro de bencilo <sup>b</sup>				
Catalizador	Tiempo (min)	T <sub>máx</sub> (K)	X <sub>T</sub> (% molar)	S <sub>P1,2</sub> (% molar)
H-BEA (75)	15	392	72,4	80
	30	383	84,9	80,1
Alquilación del <i>p</i> -xileno con cloruro de bencilo <sup>c</sup>				
Catalizador	Tiempo (min)	T <sub>máx</sub> (K)	X <sub>T</sub> (% molar)	S <sub>P</sub> (% molar)
H-BEA (75)	5	401	> 99	> 99
	15	404	> 99	> 99

<sup>a</sup> Condiciones de reacción: 300 W de potencia; 18,4 mmoles de anisol; 1,3 mmoles de cloruro de bencilo;.

<sup>b</sup> Condiciones de reacción: 300 W de potencia; 16,8 mmoles de tolueno; 7,3 mmoles de cloruro de bencilo.

<sup>c</sup> Condiciones de reacción: 300 W de potencia; 16,2 mmoles de *p*-xileno; 1,3 mmoles de cloruro de bencilo.

Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que la actividad catalítica se incrementa tanto con el incremento del tiempo de irradiación microondas como con la masa de catalizador, sin variar de forma significativa para cambios en la temperatura máxima alcanzada.

**Tabla VI.15.** Actividad catalítica ( $X_T$ , % molar) y selectividad ( $S_{P1,2}/S_P$ , % molar) en la alquilación del anisol, tolueno y *p*-xileno, sobre los diferentes catalizadores zeolíticos y mesoporosos utilizando la irradiación por microondas.

Catalizador	Anisol con cloruro de bencilo <sup>a</sup>		Tolueno con cloruro de bencilo <sup>b</sup>		<i>p</i> -xileno con cloruro de bencilo <sup>c</sup>	
	$X_T$	$S_{P1,2}$	$X_T$	$S_{P1,2}$	$X_T$	$S_P$
H-ZSM-5 (50)	77,2	51,6	4,6	43,1	13,6	> 99
H-ZSM-5 (30)	34,3	51	17,8	65,1	6,6	> 99
H-BEA (75)	> 99	52	72,4	80	> 99	> 99
H-BEA (25)	88,3	53,3	87,6	78,5	> 99	> 99
H-MOR (5)	> 99	52	24,7	74,6	56,7	> 99
Y (60)	93,4	52	32,3	79,5	93,9	> 99
Y (30)	81,2	52,3	41	79,7	> 99	> 99
Y (5,2)	81,7	55,3	17	66,7	> 99	> 99
Al-MCM-41	5,7	54,2	14,5	51,4	66,1	> 99
Zr-MCM-41	5,4	47,8	3,9	36,6	20,2	> 99
Zr-SBA-15	93,8	52	42,3	65,2	94	> 99

<sup>a</sup> Condiciones de reacción: 0,05 g de catalizador; 18,4 mmoles de anisol; 1,3 mmoles de cloruro de bencilo; 300 W de potencia aplicada; tiempo de irradiación, 30 min.

<sup>b</sup> Condiciones de reacción: 0,03 g de catalizador; 16,8 mmoles de tolueno; 7,3 mmoles de cloruro de bencilo; 300 W de potencia aplicada; tiempo de irradiación, 15 min.

<sup>c</sup> Condiciones de reacción: 0,03 g de catalizador; 16,2 mmoles de *p*-xileno; 1,3 mmoles de cloruro de bencilo; 300 W de potencia aplicada; tiempo de irradiación, 5 min.

Para la reacción de anisol con cloruro de bencilo, las condiciones de operación seleccionada son de 300 W de potencia de irradiación aplicada, 0,05 g de catalizador y un tiempo de reacción de 30 min, consiguiéndose conversiones cuantitativas para los materiales zeolíticos y para el catalizador Zr-SBA-15.

De igual modo, las condiciones de reacción son de 300 W de potencia de irradiación, 0,03 g de catalizador y un tiempo de reacción de 15 min, para la reacción de

tolueno con cloruro de bencilo. Es de destacar que solo con las zeolitas H-BEA (75), H-BEA (25) alcanzan conversiones cuantitativas mediante irradiación por microondas.

Por último para la reacción de *p*-xileno con cloruro de bencilo las condiciones seleccionadas fueron de 300 W, 0,03 g de catalizador y 5 min de reacción. Marcando de nuevo la mejora de la conversión de los materiales H-BEA, Y y Zr-SBA-15.

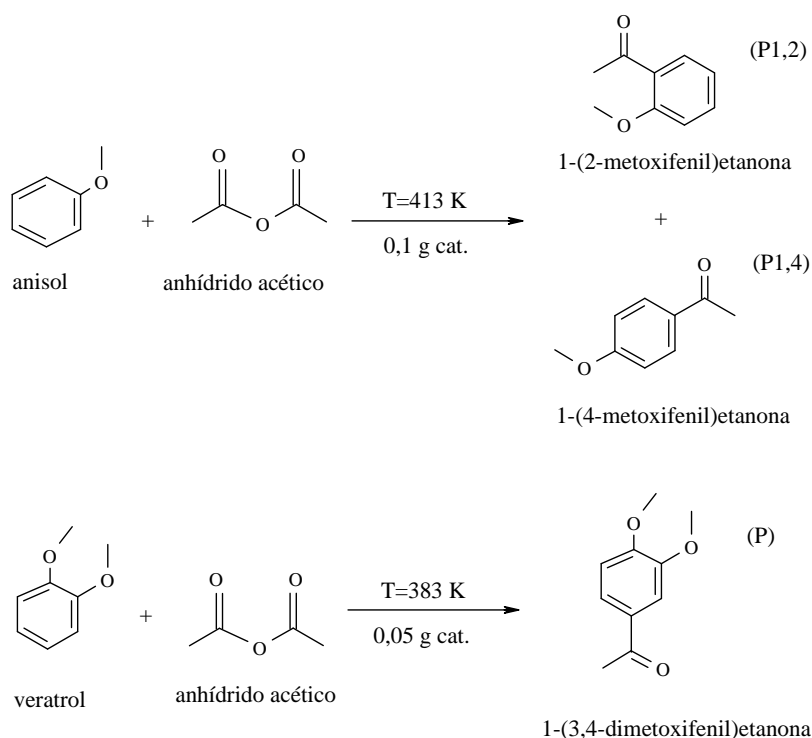
Por otra parte, no hemos estimado necesario el estudio de las reacciones de alquilación del tolueno y del *p*-xileno con cloruro de bencilo bajo irradiación microondas, ya que bajo condiciones de calefacción convencional alcanzan valores de conversión cuantitativa para tiempos de reacción de 1 h e inferiores (Tabla VI.11, Figuras VI.10 y 11).

### VI.3.2. ACILACIÓN DE FRIEDEL-CRAFTS

#### VI.3.2.1. Actividad catalítica en el proceso de acilación del anisol y del veratrol con anhídrido acético.

##### VI.3.2.1.1. Reacciones en fase líquida utilizando calefacción convencional.

En la reacción de acetilación del anisol y del veratrol se ha optado por la utilización del anhídrido acético como agente acilante en lugar del cloruro de acetilo para evitar la formación del HCl corrosivo. En esta reacción de acetilación del anisol y del veratrol (Figura VI.15), una molécula de sustrato es acetilada por una molécula de anhídrido acético con la producción de una molécula de 1-(2-metoxifenil)etanona/1-(4-metoxifenil)etanona ó 1-(3,4-dimetoxifenil)etanona, respectivamente, y una molécula de ácido acético. Existe la posibilidad de que parte del anhídrido acético también se hidrolice a ácido acético. No obstante, la hidrólisis del anhídrido acético es prácticamente nula en todos los casos, no influyendo sobre los cálculos de conversiones molares realizados.



**Figura VI.15.** Esquemas de reacción para la acilación del anisol y del veratrol con anhídrido acético.

Como se refleja en la Tabla VI.16, todos los catalizadores muestran actividad catalítica, con conversiones en el intervalo del 14-99 % molar ( $SP_{1,4} > 95\%$ ) y del 17-99% molar ( $SP > 99\%$ ), en los procesos de acilación del anisol y del veratrol con anhídrido acético, respectivamente. (Tabla VI.16, Figuras VI.15 y VI.16).

**Tabla VI.16.** Tiempo de reacción, actividad catalítica ( $X_T$ , % molar) y selectividad ( $SP_{1,4}/SP$ , % molar) en la acilación del anisol y veratrol con anhídrido acético sobre los diferentes catalizadores zeolíticos y mesoporosos.

Catalizador	Anisol con anhídrido acético <sup>a</sup> 24 h de reacción		Veratrol con anhídrido acético <sup>b</sup> 6 h de reacción	
	$X_T$	$SP_{1,4}$	$X_T$	$SP$
H-ZSM-5 (50)	20,4	98,2	2,9	> 99
H-ZSM-5 (30)	14,4	98,0	2,5	> 99
H-BEA (75)	97,7	> 99	92,4	> 99
H-BEA (25)	> 99	> 99	95,6	> 99
H-MOR (5)	40,2	98,6	17,7	> 99
Y (60)	73,0	96,6	> 99	> 99
Y (30)	65,5	96,7	> 99	> 99
Y (5,2)	55,5	96,9	78,7	> 99
Al-MCM-41	48,8	96,3	65,4	> 99
Zr-MCM-41	15,4	97,0	37,2	> 99
Zr-SBA-15	35,2	96,6	53,2	> 99

<sup>a</sup> Condiciones de reacción: 0,1 g de catalizador; 73,6 mmoles de anisol; 31,7 mmoles de anhídrido acético; temperatura de reacción, 413 K.

<sup>b</sup> Condiciones de reacción: 0,05 g de catalizador; 47,1 mmoles de veratrol; 10,5 mmoles de anhídrido acético; temperatura de reacción, 383 K.

Uno de los resultados destacables de los procesos de acilación (anisol y veratrol con anhídrido acético) está relacionado con las elevadas conversiones obtenidas para las

zeolitas BEA ( $X > 97,7\%$ ) e Y ( $X > 99\%$ ; Y(60) Y(30)) en comparación a los materiales mesoporosos. No se observan diferencias significativas en cuanto a conversión entre las diferentes zeolitas, por lo que dicha conversión parece ser poco dependiente de la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  y por tanto de la acidez en los materiales, en concordancia con los resultados previos en las reacciones de alquilación. Estos resultados están asimismo en buena sintonía con resultados descritos por Harvey y col. [478], que encontraron una conversión independiente de la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  en zeolitas de tipo H-BEA para la reacción de acilación del anisol con anhídrido acético. Asimismo, la actividad de zeolitas H-ZSM-5 en esta reacción también ha sido descrita como independiente de la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  [479]. Por el contrario, Gaare y Akporiaye [480] han descrito un incremento casi lineal en el rendimiento de p-metoxiacetofenona con la disminución en la fracción de aluminio.

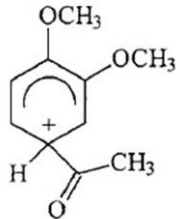
Una comparación de la actividad catalítica de las zeolitas: H-BEA, Y, H-MOR y H-ZSM-5 se presenta en la Figura VI.15. Los poros constituidos por anillos de 10 tetraedros como es el caso de la zeolita H-ZSM-5 (14,4-20,4 % a las 24 h de reacción) son probablemente demasiado pequeños para acomodar los compuestos aromáticos. Otra posible explicación es que la intersecciones de los canales limita la formación del estado de transición (el tamaño de las sustancias intermedias está alrededor de  $300\text{-}450 \text{ \AA}^3$ , Figura VI.16 [481]), que es más grande que las intersecciones de los canales de las zeolita tipo H-ZSM-5 ( $150 \text{ \AA}^3$  [481, 482]). Por lo tanto, esto nos hace pensar que la reacción de acilación ocurre en los centros ácidos sobre la superficie del catalizador. Con esto en mente, es interesante observar que el rendimiento obtenido para las reacciones de acilación del anisol y veratrol catalizadas por la zeolita H-ZSM-5 es similar. Las mismas observaciones puede hacerse para las reacciones que tienen lugar sobre la zeolita H-MOR.

Los poros constituidos por anillos de 12 tetraedros como es el caso de las zeolitas H-BEA, Y y H-MOR deberían de tener actividades similares. Sin embargo el material H-BEA (25) se mostró como más activo, con conversiones  $> 99\%$  a las 24 h de reacción y una selectividad superior al 99% a la p-metoxiacetofenona en la reacción de acilación del anisol con anhídrido acético. Estos resultados confirman la selectividad de

forma de la zeolita H-BEA también observada en los procesos de alquilación. Solo pequeñas cantidades del isómero *orto* pudieron ser detectadas (el isómero *orto* proporciona mayor impedimento estérico, de ahí su menor selectividad), sin ningún tipo de subproductos (ej. fenol) observados.

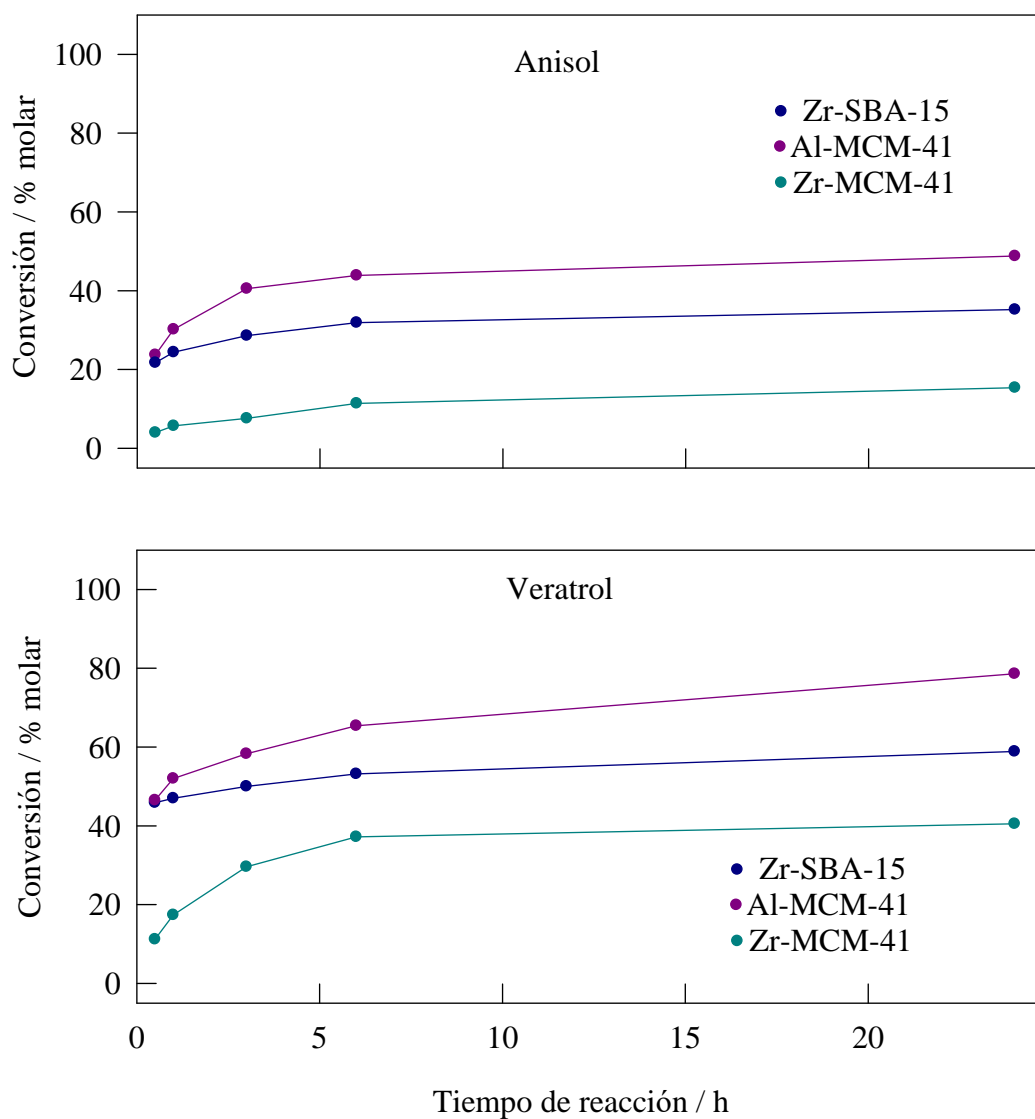
Comparativamente, podemos observar que las zeolitas Y (60) y Y (30) han mostrado las mayores conversiones (> 99% a la hora de reacción), presentando una selectividad al producto deseado superior al 99%, en la acilación del veratrol con anhídrido acético.

**Figura VI.16.** Volumen y tamaño del intermedio 3,4-dimetoxiacetofenona

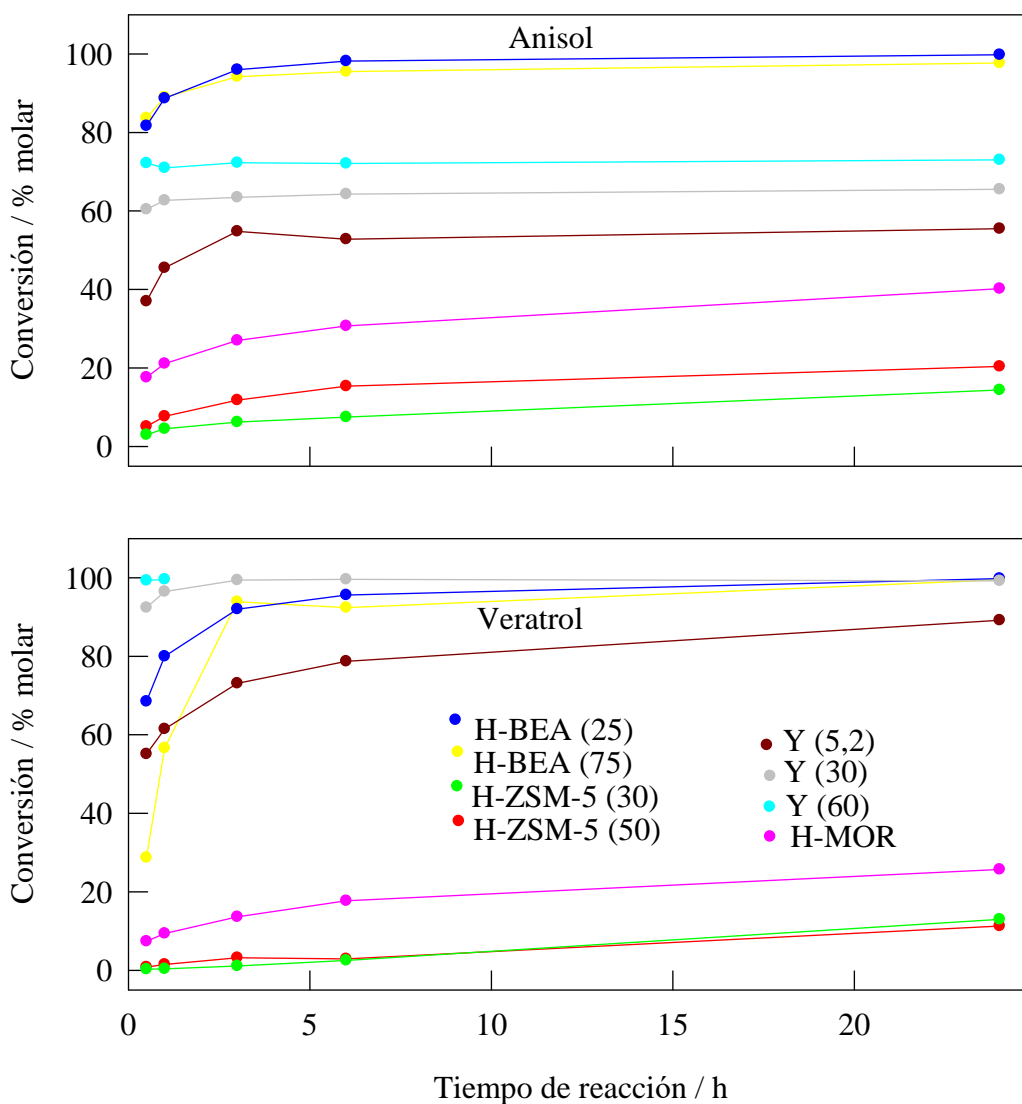
Intermedio de Weyland	Tamaño ( Å x Å x Å)	Volumen (Å <sup>3</sup> )
	10,4 x 8,0 x 5,3	440

Por su parte, solo se observó una actividad destacable para el material mesoporoso Al-MCM-41, que alcanzaron una conversión del 48%, en la acilación del anisol y superior al 78%, en la acilación del veratrol. Dicha diferencia de actividad entre los materiales mesoporosos, puede estar asociada a la acidez de Brønsted. (Tabla VI.16 y Figuras VI.17 y VI.18).





**Figura VI.17.** Actividad catalítica de los catalizadores MCM-41 y SBA-15 en el proceso de acilación del anisol y del veratrol con anhídrido acético, en condiciones de calentamiento convencional.



**Figura VI.18.** Actividad catalítica de los catalizadores MCM-41 y SBA-15 en el proceso de acilación del anisol y del veratrol con anhídrido acético, en condiciones de calentamiento convencional.

El estudio estudio de la reutilización/regeneración de los materiales zeolíticos y mesoporosos se ha llevado a cabo para los materiales H-BEA (75), Y (60) y Al-MCM-41 (Tabla VI.17). En ambos procesos de acilación, se observa una fuerte pérdida de actividad en el 2º uso, con conversiones que disminuyen al 25-35% para la mayoría de los catalizadores, con la excepción de la zeolita Y (60) en la reacción de acilación del veratrol con anhídrido acético (Tabla VI.17). No obstante, los catalizadores recuperan el 100% de su actividad cuando se regeneran mediante

tratamiento térmico 873 K, en aire, durante 1 h.

**Tabla VI.17.** Tiempo de reacción, actividad catalítica ( $X_T$ , % molar) y selectividad ( $S_{P1,4}/S_P$ , % molar) en la acilación del anisol y del veratrol con anhídrido acético, mediante calentamiento convencional, en la reutilización/regeneración de los catalizadores: H-BEA (75), Y (60) y Al-MCM-41.

Acilación del anisol con anhídrido acético <sup>a</sup>				
Catalizador	Nº de uso	Tiempo (h)	$X_T$ (% molar)	$S_{P1,4}$ (% molar)
H-BEA (75)	1	24	97,7	> 99
	2	24	35,6	> 99
Acilación del veratrol con anhídrido acético <sup>b</sup>				
Catalizador	Nº de uso	Tiempo (h)	$X_T$ (% molar)	$S_P$ (% molar)
Y (60)	1	6	> 99	> 99
	2	6	85	> 99
		24	95,6	> 99
Al-MCM-41	1	6	65,4	> 99
	2	24	26,1	> 99

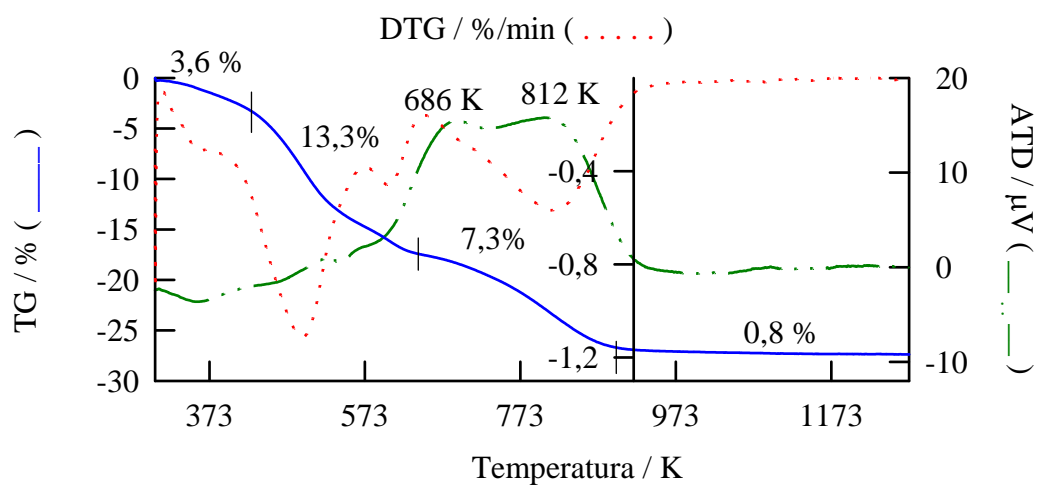
<sup>a</sup> Condiciones de reacción: 0,1 g de catalizador; 73,6 mmoles de anisol; 31,7 mmoles de anhídrido acético; temperatura de reacción, 413 K.

<sup>b</sup> Condiciones de reacción: 0,05 g de catalizador; 47,1 mmoles de veratrol; 10,5 mmoles de anhídrido acético; temperatura de reacción, 383 K.

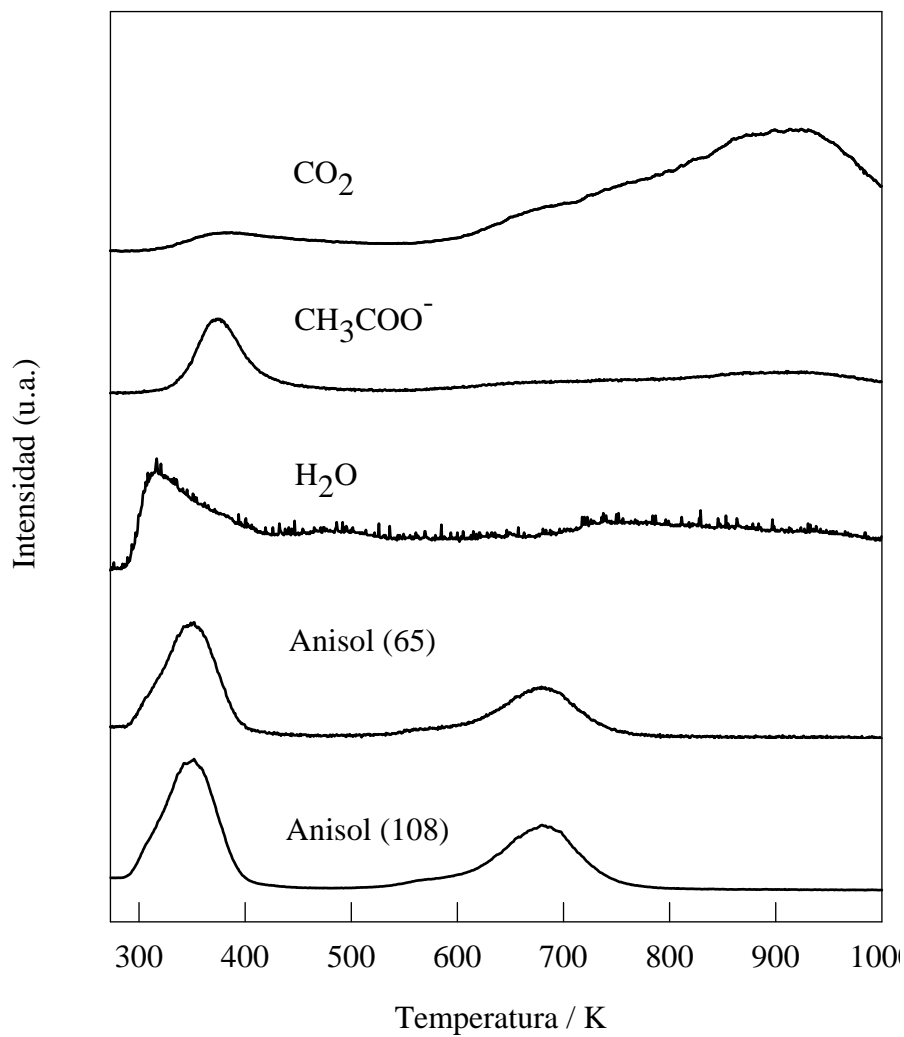
Por otra parte, el análisis Termogravimétrico (ATG) del catalizador Zr-SBA-15 desactivado en aire muestra dos pérdidas de peso, acompañadas por dos picos exotérmicos en la curva ATD centrados a 413 y 539°C aproximadamente (Figura VI.19), atribuidas a la desorción, descomposición y oxidación de compuestos orgánicos, y la oxidación de coque, respectivamente, y confirmadas por los resultados obtenidos en TP-MS, donde se muestran picos a 413 y 539°C en los perfiles debidos a la combustión de los compuestos orgánicos adsorbidos y al desprendimiento de CO<sub>2</sub>., respectivamente. (Figura VI.20).

Los experimentos de espectrometría de masa (MS), a temperatura programada se han llevado a cabo en un reactor de flujo continuo en línea con un espectrómetro de

masa cuadrupolar (VG GAS Prolab) en modo MIM. Las condiciones experimentales son análogas a las utilizadas en análisis térmico: 10 °C/min, y el intervalo de temperaturas de 30-1000 °C.



**Figura VI.19.** Curvas TG, DTG y ATD de la muestra desactivada Zr-SBA-15 en aire.



**Figura VI.20.** Espectro de masas a temperatura programada del Zr-SBA-15 desactivado en aire.

### VI. 3.2.1.2. Reacciones en fase líquida asistida por microondas.

Por otra parte, se ha llevado a cabo el estudio de la actividad catalítica de los catalizadores en la reacción de acilación del anisol y del veratrol con anhídrido acético mediante irradiación por microondas. Para ello, se ha elegido el material H-BEA (25) para la acilación del anisol y la zeolita Y (60) para la reacción de acilación del veratrol, por ser los catalizadores óptimos para ambas reacciones. Para el estudio de la actividad catalítica de en el proceso de acetilación del anisol y el veratrol, hemos reducido la masa de catalizador y moles de reactivos, y fijado la potencia de irradiación en 300 W (máxima potencia permitida por el equipo CEM-Discover), optimizando el tiempo de reacción para la acilación del anisol y la masa del catalizador para la acilación del veratrol, como variable principal en el progreso de la reacción (Tabla VI.18).

Los resultados obtenidos muestran conversiones superiores al ~ 97 % molar a tiempos de reacción cortos (30 y 60 min, respectivamente). Por este motivo hemos considerado conveniente establecer como tiempo de reacción óptimo 30 min. Para la reacción de acilación del veratrol se estableció una potencia de 300 W y un tiempo de irradiación de 5 min y se estudio la influencia de la masa, los resultados no muestran una diferencia significativa entre las masas del catalizador de 0,01 y 0,025 g (~ 99 %)

**Tabla VI.18.** Influencia de la temperatura de reacción máxima alcanzada y del tiempo de reacción en la actividad catalítica ( $X_T$ , % molar) y selectividad ( $S_{P1,4}/S_P$ , % molar) de los catalizadores H-BEA (25) y Y (60) en la acilación del anisol y veratrol con anhídrido acético asistida por microondas.

Acilación del anisol con anhídrido acético <sup>a</sup>			
Catalizador	Tiempo (min)	$X_T$ (% molar)	$S_{P1,4}$ (% molar)
H-BEA (25)	15	95,6	> 99
	30	97	> 99
	60	97,5	> 99
Acilación del veratrol con anhídrido acético <sup>b</sup>			
Catalizador	Masa (g)	$X_T$ (% molar)	$S_P$ (% molar)
Y (60)	0,01	> 99	> 99
	0,025	> 99	> 99

<sup>a</sup> Condiciones de reacción: 300 W de potencia; 18,4 mmoles de anisol; 6,7 mmoles de anhídrido acético.

<sup>b</sup> Condiciones de reacción: 300 W de potencia; 23,5 mmoles de veratrol; 0,5 mmoles de anhídrido acético.

Bajo estas condiciones de reacción, se obtienen valores de conversión similares e inferiores a los alcanzados por calefacción convencional a tiempos de reacción relativamente cortos (1-3 h Figura VI. 18). Por tanto, el uso de las microondas no es tan favorable con respecto a la calefacción convencional para los procesos de acilación del anisol y del veratrol con anhídrido acético.

**Tabla VI.19** Actividad catalítica ( $X_T$ , % molar) y selectividad ( $S_{P1,4}/S_P$ , % molar) en la acilación del anisol y del veratrol con anhídrido acético asistida por microondas, sobre los catalizadores zeolíticos y mesoporosos.

Catalizador	Anisol con anhídrido acético <sup>a</sup>		Veratrol con anhídrido acético <sup>b</sup>	
	$X_T$	$S_{P1,4}$	$X_T$	$S_P$
H-ZSM-5 (50)	7	> 99	-	-
H-ZSM-5 (30)	4,9	98,6	-	-
H-BEA (75)	96,3	> 99	84,1	> 99
H-BEA (25)	97	> 99	71,8	> 99
H-MOR (5)	35,3	> 99	-	-
Y (60)	78	96	> 99	> 99
Y (30)	69,7	96	97,3	> 99
Y (5,2)	64,1	95,7	45,3	> 99
Al-MCM-41	47	95,8	24,4	-
Zr-MCM-41	4,1	97	-	-
Zr-SBA-15	24,5	96,6	24,3	> 99

<sup>a</sup> Condiciones de reacción: 0,025 g de catalizador; 18,4 mmoles de anisol; 6,7 mmoles de anhídrido acético; potencia, 300 W; tiempo de reacción, 30 min.

<sup>b</sup> Condiciones de reacción: 0,01 g de catalizador; 23,5 mmoles de veratrol; 0,5 mmoles de anhídrido acético; potencia, 300 W; tiempo de reacción, 5 min.

Por último, y si nos centramos en los materiales mesoporosos, en condiciones de calefacción convencional o mediante irradiación por microondas, se observa que los

catalizadores con una mayor acidez de tipo Brönsted son los más activos, concretamente el catalizador Al-MCM-41. Por el contrario, los catalizadores Zr-SBA-15 y Zr-MCM-41, con una baja acidez de Brönsted o nula, respectivamente, dan lugar a una actividad catalítica en el proceso de acilación baja. Podemos deducir, a la vista de estos resultados, que al igual que en la alquilación con alcohol bencílico (Apartado VI.3.1.1), existe una relación directa entre actividad catalítica y acidez del tipo Brönsted de los catalizadores MCM-41 y SBA-15 en la acilación con anhídrido acético.



### **VI.3.2.2. Actividad catalítica en el proceso de acilación del anisol y tolueno con cloruro de benzoilo.**

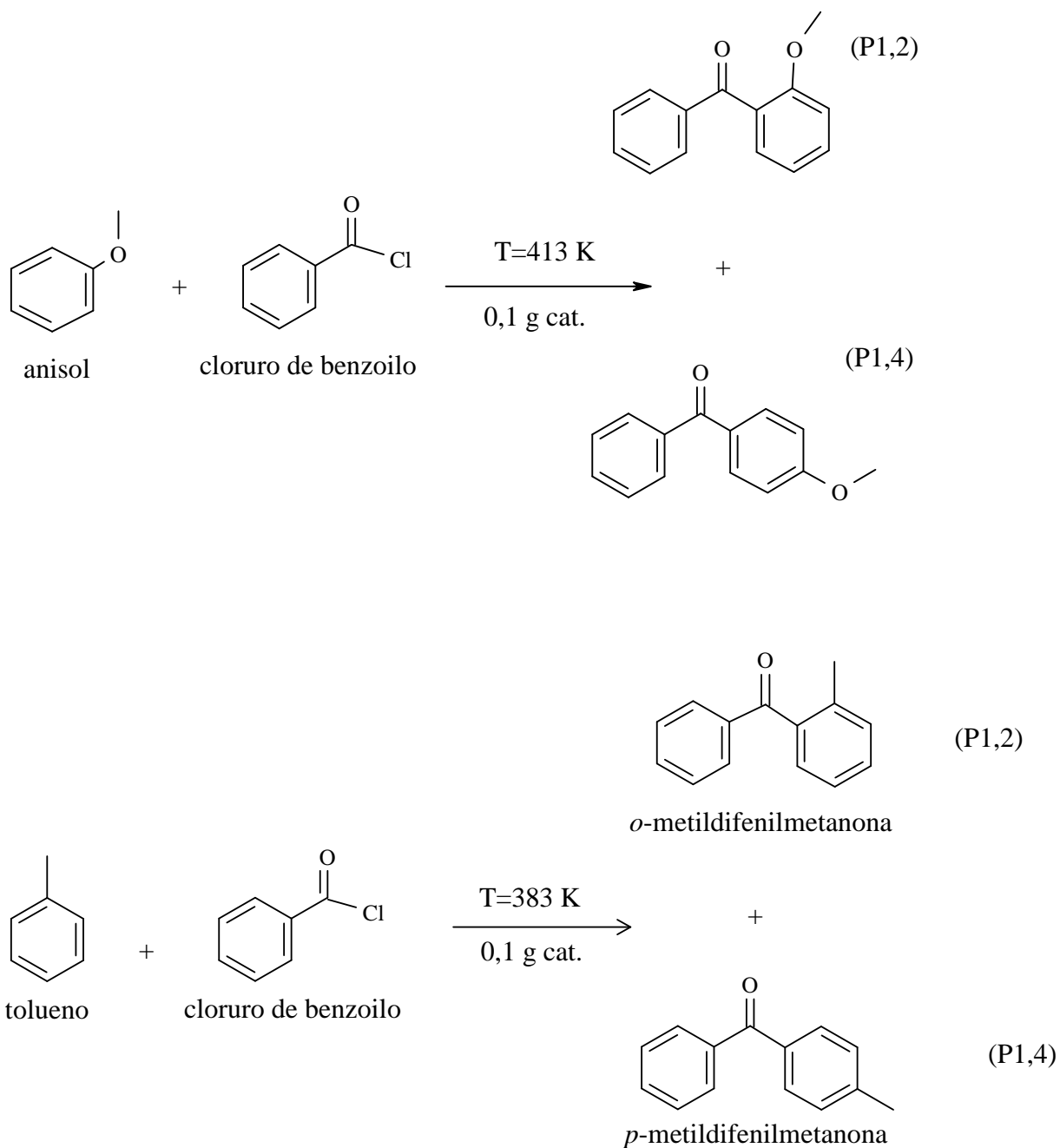
#### ***VI.3.2.2.1. Reacción en fase líquida utilizando calefacción convencional.***

Los esquemas y las condiciones de reacción en la acilación del anisol y tolueno con cloruro de benzoilo se muestran en la Figura VI.21, generándose HCl en los sistemas. De los resultados mostrados en la Tabla VI.20 y en la Figura VI.21 y Figura VI.22, podemos deducir que todos los materiales son activos en la acilación del anisol con cloruro de benzoilo, con conversiones en el intervalo del 17% al < 99% molar (24 h) y selectividades superiores al 90% molar a la (fenil)(4-metoxifenil)metanona. Sin embargo, los materiales MCM-41 y SBA-15 no dan conversiones cuantitativas en la reacción del tolueno con cloruro de benzoilo. Por su parte, se han obtenido conversiones entre 32,2% al 73,4% para los materiales zeolíticos H-BEA e Y, con selectividades superiores al 80%.

Los catalizadores Al-MCM-41, Zr-MCM-41 dan poca conversión (con un menor número de centros ácidos de Brönsted). Por tanto, la actividad catalítica de los materiales SBA-15 y MCM-41 en la acilación del anisol y tolueno con cloruro de benzoilo estaría íntimamente relacionada con la acidez de Brönsted.

En la benzoilación del anisol y tolueno, la mayor actividad de la zeolita H-BEA (75) puede ser atribuida a que presenta sitios ácidos más fuertes en comparación con otras zeolitas [483-486], y su mayor selectividad (> 99%) puede ser atribuida a su tamaño de poro, más pequeño que el de la zeolita Y. El menor tamaño de poro de las zeolitas H-BEA (7,5 x 5,5 Å) comparado con las zeolitas Y (7,4 Å) evita la formación de reacciones secundarias (como la hidrólisis del cloruro de benzoilo para dar ácido benzoico) en los canales de la zeolitas, de ahí su mayor selectividad.

La menor actividad de la zeolita H-ZSM-5 (50) comparada con la zeolita H-BEA (75), con conversiones de 30,7% vs >99% y de 0,8% vs 73,4% en 24h de reacción, para la benzoilación del anisol y tolueno, respectivamente, puede ser atribuida a los poros pequeños en este material (5,4 x 5,6 y 5,1 x 5,5 Å).



**Figura VI.21.** Esquema de reacción para la acilación del anisol y tolueno con cloruro de benzoilo.

Por tanto podemos concluir que la razón principal de la mayor actividad de la zeolita H-BEA (75) está relacionada con la selectividad de forma y el tamaño de poro (como ocurría en las reacciones de alquilación y de acilación con anhídrido acético),

aunque la fortaleza de los sitios ácidos se ha descrito anteriormente como significativa para estas zeolitas en reacciones similares [487]. Por ello, no se observa una relación lineal entre la acidez total y la actividad de la zeolita en la benzoilación del tolueno [483].

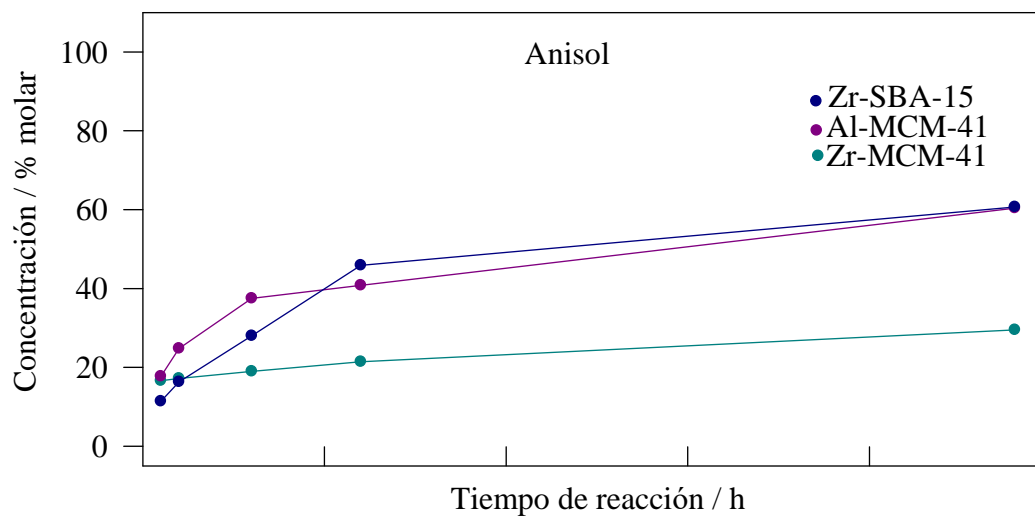
Si comparamos los resultados de la benzoilación del anisol y del tolueno para el material H-BEA (75), podemos observar que la conversión para el anisol (99,6%) es superior en comparación con la del tolueno (73,4%) a las 24 horas de reacción. Por tanto, podemos concluir que la conversión depende en gran medida del grupo sustituyente presente en el sustrato aromático, relacionada con la capacidad del grupo sustituyente de donar electrones, pues como ya mencionamos antes se trata de una sustitución electrofílica aromática, de modo que se ve favorecida cuanto mayor densidad electrónica posea el anillo aromático.

**Tabla VI.20.** Tiempo de reacción, actividad catalítica ( $X_T$ , % molar) y selectividad ( $S_{P1,4}$ , % molar) en la acilación de anisol y tolueno con cloruro de benzoilo mediante calefacción convencional sobre los catalizadores zeolíticos y mesoporosos.

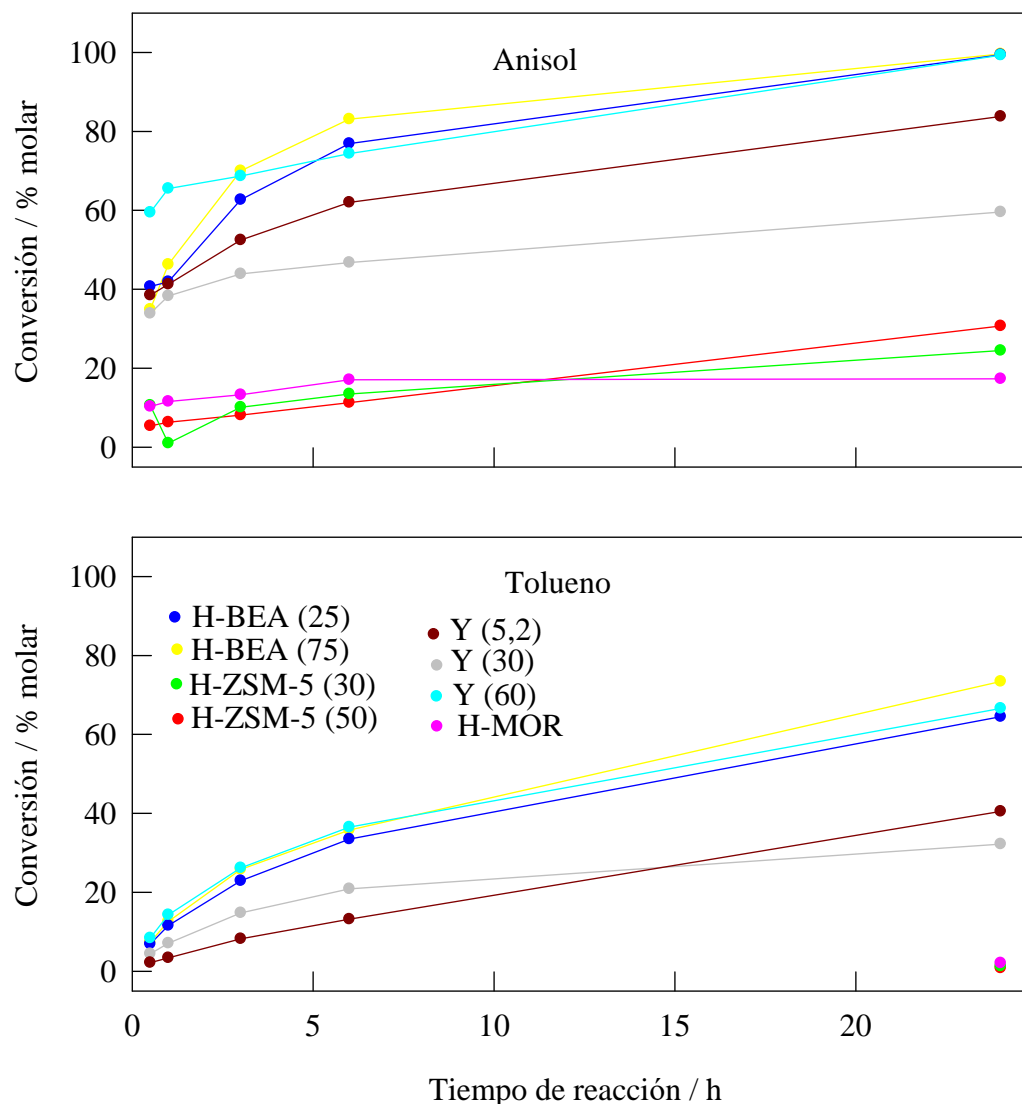
Catalizador	Anisol con cloruro de benzoilo <sup>a</sup> 24 h de reacción		Tolueno con cloruro de benzoilo <sup>b</sup> 24 h de reacción	
	$X_T$	$S_{P1,4}$	$X_T$	$S_{P1,4}$
H-ZSM-5 (50)	30,7	95,0	0,8	69,4
H-ZSM-5 (30)	24,5	94,9	1,3	85,7
H-BEA (75)	> 99	> 99	73,4	> 99
H-BEA (25)	> 99	98,7	64,5	98,8
H-MOR (5)	17,3	96,4	2,1	83,3
Y (60)	> 99	96,9	66,6	88,1
Y (30)	59,6	96,1	32,2	87,1
Y (5,2)	83,8	95,2	40,5	84,6
Al-MCM-41	60,4	94,6	1,3	81,5
Zr-MCM-41	29,5	94,3	0,3	80,0
Zr-SBA-15	60,7	92,9	-	-

<sup>a</sup> Condiciones de reacción: 0,1 g de catalizador; 92 mmoles de anisol; 8,6 mmoles de cloruro de benzoilo; temperatura de reacción, 413 K.

<sup>b</sup> Condiciones de reacción: 0,1 g de catalizador; 93,7 mmoles de tolueno; 8,6 mmoles de cloruro de benzoilo; temperatura de reacción, 383 K.



**Figura VI.22.** Actividad catalítica en el proceso de acilación del anisol con cloruro de benzoilo sobre los catalizadores MCM-41 y SBA-15, en condiciones de calefacción convencional.



**Figura VI.23.** Actividad catalítica en el proceso de acilación del anisol con cloruro de benzoilo sobre los catalizadores zeolíticos, en condiciones de calefacción convencional.

La valoración del lixiviado del material Y (60) para este proceso de reacción se ha llevado a cabo de forma análoga a la descrita en los apartados de reactividad previos. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla VI.21.

Existe una marcada diferencia respecto a los procesos catalíticos estudiados en la presente Memoria. De esta forma, en la acilación del anisol y tolueno con cloruro de benzoilo, se ha observado la lixiviación del metal, ya que el filtrado de la mezcla de reacción pasa de una conversión inicial de ~ 49,2% molar a un ~ 62,6% molar de conversión para el catalizador Y (60). Este hecho se confirma en los resultados obtenidos en el análisis de la reutilización/regeneración del catalizador zeolítico.

Concretamente, el catalizador Y (60) no se regenera completamente en la benzoilación del anisol, tras regeneración a 873 K en aire durante 1 h, con una pérdida de ~ 22,8% y de ~ 50%, respectivamente, respecto al catalizador fresco, sugiriéndonos una disminución en el número de centros activos sobre la superficie del catalizador regenerado.

**Tabla VI.21.** Tiempo de reacción, actividad catalítica ( $X_T$ , % molar) y selectividad ( $S_{P1,4}$ , % molar) en la acilación de anisol y tolueno con cloruro de benzoilo mediante calefacción convencional en el estudio del lixiviado del catalizador Y (60).

Acilación del anisol con cloruro de benzoilo			
Catalizador	Tiempo (h)	$X_T$ (% molar)	$S_{P1,4}$ (% molar)
Y (60)	0 <sup>a</sup>	49,2	> 99
	1 <sup>b</sup>	48,4	97,2
	6 <sup>b</sup>	49,9	97,1
	24 <sup>b</sup>	62,6	97,6

<sup>a</sup> Condiciones de reacción: 0,1 g de catalizador; 92 mmoles de anisol; 8,6 mmoles de cloruro de benzoilo; temperatura de reacción, 413 K.

<sup>b</sup> Mezcla de reacción sin catalizador, temperatura de reacción, 413 K.

La disminución de la actividad observada para la zeolita Y después de la regeneración puede ser atribuida a una más que probable desaluminación. El HCl liberado durante la reacción promueve la extracción del aluminio de la estructura de la zeolita. Este tipo de extracción y una deterioro de la estructura asociado con pérdida de acidez deben de ser los responsable de la disminución de la actividad después del uso, como se puede observar en la Tabla VI.22. Los resultados obtenidos están de acuerdo con los resultados previamente descritos en la acilación de compuestos aromáticos usando zeolitas [485].

**Tabla VI.22.** Tiempo de reacción, actividad catalítica ( $X_T$ , % molar) y selectividad ( $S_{P1,4}$ , % molar) en la acilación de anisol con cloruro de benzoilo mediante calefacción convencional en la reutilización/regeneración del catalizador Y (60).

Acilación del anisol con cloruro de benzoilo <sup>a</sup>				
Catalizador	Nº de uso	Tiempo (h)	$X_T$ (% molar)	$S_{P1,4}$ (% molar)
Y (60)	1	24	99,3	96,9
	2	24	22,5	96,2
	Regenerado (873 K, 1h)			
	1	24	76,5	96,4
Acilación del tolueno con cloruro de benzoilo <sup>b</sup>				
Catalizador	Nº de uso	Tiempo (h)	$X_T$ (% molar)	$S_{P1,4}$ (% molar)
Y (60)	1	24	66,6	88,1
	2	24	28,8	87,6
	Regenerado (873 K, 1h)			
	1	24	38,4	87,4

<sup>a</sup> Condiciones de reacción: 0,1 g de catalizador; 92 mmoles de anisol; 8,6 mmoles de cloruro de benzoilo; temperatura de reacción, 413 K.

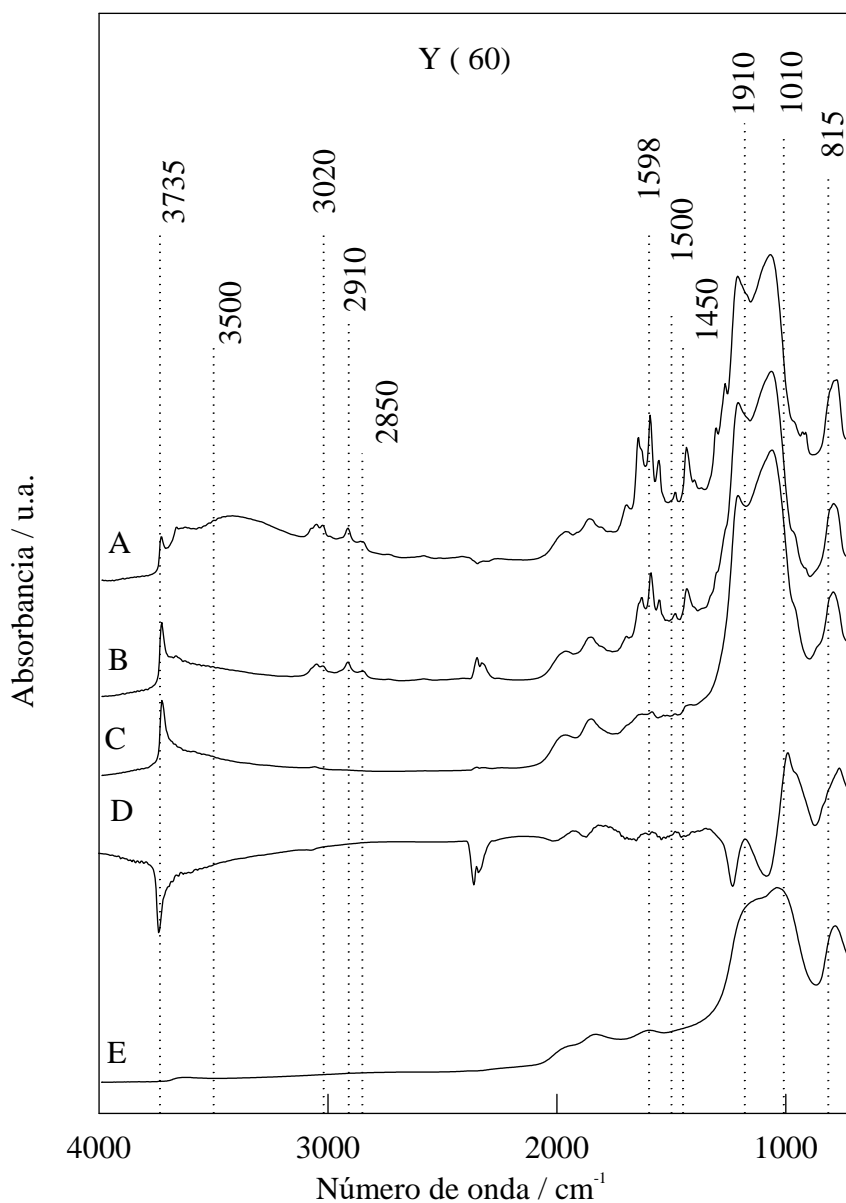
<sup>b</sup> Condiciones de reacción: 0,1 g de catalizador; 93,7 mmoles de tolueno; 8,6 mmoles de cloruro de benzoilo; temperatura de reacción, 383 K.

Como cabría esperar, los resultados DRIFT demuestran la presencia de especies orgánicas adsorbida sobre la superficie del catalizador, bandas en la región de 3100-2800  $\text{cm}^{-1}$  y 1800-1350  $\text{cm}^{-1}$ , incluso a temperaturas tan elevadas como 573 K (Figura VI.24 B-D). Además, estas bandas demuestran que estas especies orgánicas poseen parte aromáticas (señales en la región de 3100-3000  $\text{cm}^{-1}$ ) y parte alifática (señales en la región de 3000-2800  $\text{cm}^{-1}$ ).

Existe un segundo resultado destacable en este grupo de espectros. Así, cuando comparamos el espectro del catalizador fresco con el catalizador desactivado (Figura VI.24 A vs Figura VI.24 B-D) se observa una banda ancha centrada a 3500  $\text{cm}^{-1}$  atribuida a la formación de puentes de hidrógeno en la región de vibración de tensión OH, que pondría de manifiesto la hidratación/hidroxilación del catalizador en el proceso de reacción. Esta hidratación/hidroxilación del catalizador sería la causa principal de la pérdida de actividad catalítica en los sucesivos usos. El espectro mostrado en la



Figura VI.24 E, demuestran que en el proceso de regeneración térmica tiene lugar la eliminación de las especies orgánicas adsorbidas y la pérdida de la banda correspondiente a los grupos OH en el catalizador desactivado.



**Figura VI.24.** Espectros DRIFT del catalizador desactivado Y (60) en la acilación del tolueno con cloruro de benzoilo, respectivamente. El sólido diluido al 15 % en KBr se mantiene durante 1 h a cada temperatura antes de realizar la adquisición del espectro. Referencia KBr. A) Y (60) desactivado, a 373 K; B) Y (60) desactivado, a 473 K; C) Y (60) desactivado, a 573 K; E) Y (60) regenerado (873 K, 1 h en aire), a 573 K (Referencia D); F) Y (60) regenerado (873 K, 1 h en aire), a 573 K (Referencia KBr).

### VI. 3.2.2.2. Reacciones en fase líquida asistida por microondas.

Por otra parte, se ha llevado a cabo el estudio de la actividad catalítica de los catalizadores en la reacción de acilación del anisol y del tolueno con cloruro de benzoilo mediante irradiación por microondas. Para ello, se ha elegido el material H-BEA (75) para la acilación del anisol y tolueno, por ser uno de los catalizadores con el que mejores resultados se han obtenido en las reacciones de acilación.

Para el estudio de la actividad catalítica de en el proceso de acilación del anisol y tolueno, hemos reducido la masa de catalizador a 0,05 g y a 0,1 g, respectivamente y los moles de reactivos, y fijado la potencia de irradiación en 300 W (máxima potencia permitida por el equipo CEM-Discover) optimizando el tiempo de reacción para la acilación del anisol y tolueno, como variable principal en el progreso de la reacción (Tabla VI.23).

**Tabla VI.23.** Influencia de la temperatura de reacción máxima alcanzada y del tiempo de reacción en la actividad catalítica ( $X_T$ , % molar) y selectividad ( $S_{P1,4}/S_P$ , % molar) del catalizador H-BEA (75) en la acilación del anisol y veratrol con anhídrido acético asistida por microondas.

Acilación del anisol con cloruro de benzoilo <sup>a</sup>			
Catalizador	Tiempo (min)	$X_T$ (% molar)	$S_{P1,4}$ (% molar)
H-BEA (75)	5	69,3	> 99
	10	95	> 99
	15	> 99	> 99
Acilación del tolueno con cloruro de benzoilo <sup>b</sup>			
Catalizador	Tiempo (min)	$X_T$ (% molar)	$S_{P1,4}$ (% molar)
H-BEA (75)	15	42,1	82,4
	30	56,3	89,4
	60	72,7	91,1

<sup>a</sup> Condiciones de reacción: 0,05g de catalizador, 200 W de potencia; 13,8 mmoles de anisol; 2,1 mmoles de cloruro de benzoilo.

<sup>b</sup> Condiciones de reacción: 0,1g de catalizador, 300 W de potencia; 21 mmoles de tolueno; 2,1 mmoles de cloruro de benzoilo.

Los resultados obtenidos para el material H-BEA (75) muestran diferencias en la acilación del anisol del ~ 95 % al < 99 % molar de conversión para tiempos de reacción

de 10 y 15 min, respectivamente (Tabla VI.24). Por este motivo hemos considerado conveniente establecer como tiempo de reacción óptimo 15 min. Para la reacción de acilación del tolueno se estudió, al igual que antes, la influencia del tiempo, los resultados muestran una diferencia significativa entre los tiempos de reacción de 30 y 60 min, siendo esta de ~ 56,3% al ~ 72,7% molar, respectivamente.

Bajo estas condiciones de reacción, se obtienen valores de conversión similares y superiores a los alcanzados por calefacción convencional a tiempos de reacción largos (24 h, Figura VI.23). Por tanto, el uso de las microondas es muy favorable con respecto a la calefacción convencional para los procesos de acilación del anisol y del tolueno con cloruro de benzoilo.

Por último, y si nos centramos en los materiales mesoporosos, en condiciones de calefacción convencional o mediante irradiación por microondas, se observa que los catalizadores Zr/Co-SBA-15 y Al/Zr-MCM-41, con una baja acidez de Brønsted, dan lugar a una actividad catalítica en el proceso de acilación baja o nula. Podemos deducir, a la vista de estos resultados, existe una relación directa entre actividad catalítica y acidez del tipo Brønsted de los catalizadores MCM-41 y SBA-15 en la acilación con cloruro de benzoilo.

**Tabla VI.24.** Actividad catalítica ( $X_T$ , % molar) y selectividad ( $S_{P1,4}/S_P$ , % molar) en la acilación del anisol y del tolueno con cloruro de benzoilo asistida por microondas, sobre los catalizadores zeolíticos y mesoporosos.

Catalizador	Anisol con cloruro de benzoilo <sup>a</sup>		Tolueno con cloruro de benzoilo <sup>b</sup>	
	$X_T$	$S_{P1,4}$	$X_T$	$S_{P1,4}$
H-ZSM-5 (50)	19,4	97,7	11,3	93,6
H-ZSM-5 (30)	12,6	95,9	9,7	94,7
H-BEA (75)	> 99	> 99	72,7	91,1
H-BEA (25)	> 99	> 99	61,8	80,6
H-MOR (5)	26,6	96,1	19,9	82,8
Y (60)	> 99	96,5	81	10,2
Y (30)	> 99	96,3	38,8	85,9
Y (5,2)	93,8	95,1	41,7	35,4
Al-MCM-41	-	-	12,7	79,9
Zr-MCM-41	-	-	-	-
Zr-SBA-15	-	-	-	-
Co-SBA-15	-	-	-	-

<sup>a</sup> Condiciones de reacción: 0,05g de catalizador; 13,8 mmoles de anisol; 2,1 mmoles de cloruro de benzoilo; potencia; 200 W; tiempo de reacción, 15 min.

<sup>b</sup> Condiciones de reacción: 0,1g de catalizador; 21 mmoles de tolueno; 2,1 mmoles de cloruro de benzoilo; potencia; 300 W; tiempo de reacción, 60 min.

## **VI.4. SÍNTESIS DE BIS(INDOLIL)METANOS MEDIANTE REACCIONES DE CATÁLISIS ÁCIDA**

### **VI.4.I. INTRODUCCIÓN**

Los estudios realizados en esta parte de la presente memoria dan a conocer un procedimiento simple y eficiente usando catalizadores benignos para el medio ambiente como es el material Co-SBA-15 para la síntesis de bis(indolil)metanos en un proceso catalítico en ausencia de disolvente. El material sintetizado Co-SBA-15 exhibe una excelente actividad y estabilidad en dicha reacción y podría ser reutilizado por lo menos diez veces sin ninguna pérdida de actividad, proporcionando un sistema catalítico eficiente y estable para la síntesis de una serie de importantes bis(indolil)metanos.

La reacción de catálisis ácida de condensación de índoles con grupos carbonilo es uno de los métodos más sencillos y directos para sintetizar bis(indolil)alcanos. La

importancia de los derivados del indol se debe a su presencia en productos naturales biológicamente activos [488, 489] y agentes medicinales [490, 491]. De entre los fragmentos del indol, los bis(indolil)metanos son materiales útiles en la química medicinal debido a sus prometedoras actividades biológicas [492].

Por ejemplo, el bis(3'-indolil)metano (DIM) ha demostrado su potencial contra el crecimiento tumoral (pudiendo dar la inhibición), con una apoptosis significativa y actividad anti-angiogénica de células tumorales [493]. Considerando estas excelentes propiedades, la síntesis de bis(indolil)metanos es bastante interesante desde el punto de vista del desarrollo de nuevos fármacos para los que se necesitan sistemas catalíticos más eficientes.

Se han descrito varios procedimientos para la preparación de bis(indolil)metanos en presencia de diferentes catalizadores en condiciones homogéneas y heterogéneas [494]. Ji et al. desarrollaron un procedimiento para la síntesis de bis(indolil)metanos mediante reacciones de tipo Friedel-Crafts de sustitución electrofílica de aldehídos en el indol [495]. Una alternativa a estos procesos incluye el uso de síntesis asistidas por ultrasonidos en presencia de sales de sodio del ácido 1-hexenosulfónico [496]. Posteriormente, se han desarrollado sistemas más benignos con el medio ambiente con el fin de resolver los problemas inherentes del uso de catalizadores homogéneos en términos de separación, purificación, materiales tóxicos y reutilización del catalizador.

En este sentido, diversos catalizadores sólidos ácidos se han utilizado para la síntesis de bis(indolil)metanos incluyendo el ácido sulfónico y materiales de sílice funcionalizados con grupos sulfónicos [497, 498], así como ácido fosfónico soportado sobre óxidos de zirconio [499]. Sin embargo, la mayoría de los sistemas requieren altas temperaturas de reacción y grandes cantidades de catalizadores, presentando una baja reciclabilidad de los sistemas catalíticos.

En la presente memoria, se ha llevado a cabo la síntesis de una gama de bis(indolil)metanos bajo condiciones de reacción muy suaves sin disolvente mediante procesos de catálisis ácida, utilizando el material Co-SBA-15.

#### **VI.4.II. REACCIÓN TIPO FRIEDEL-CRAFTS DE SUSTITUCIÓN ELECTRÓFILA DE ALDEHIDOS CON INDOL PARA LA SÍNTESIS DE BIS(INDOLIL)METANOS**

En una reacción típica, se añadió indol (2,0 mmol, 0.23g) a una mezcla de un aldehído (1 mmol) y del catalizador Co-SBA-15 (0,001 mmol, 0.003g). Se agita la mezcla de reacción a 323 K muestreada a diferentes tiempos de reacción. Tras la finalización de la reacción (seguida mediante cromatografía de capa fina), la mezcla final se resuspende en acetato de etilo (25 mL), se filtra y el material Co-SBA-15 se lavó dos veces con acetato de etilo (10 mL) tras lo cuál se procedió a su reutilización en sucesivos experimentos. La mezcla final se seca sobre sulfato de sodio anhidro y el disolvente se evaporó a presión reducida y finalmente los productos de reacción se purificaron por cromatografía sobre gel de sílice utilizando una mezcla de acetato de etilo / éter de petróleo (1/3) como eluyente.

En comparación con los materiales zeolíticos y la Zr-SBA-15, el material Co-SBA-15 fue altamente activo en el proceso de sustitución electrófila de aldehídos con indoles para la preparación de bis(indolil) metanos. Inicialmente, se llevó a cabo la reacción del benzaldehído con indol en ausencia de disolvente como reacción modelo, para la cuál se investigaron diferentes parámetros de reacción tales como la cantidad de catalizador, temperatura y tiempo de reacción.

Los resultados incluidos en la Tabla VI.25 indican que las condiciones óptimas de reacción incluyen una cantidad de 0,1% molar de catalizador, 323 K y 1 h de reacción, para las cuáles se obtuvo un excelente rendimiento al correspondiente producto de reacción. Una vez optimizadas las condiciones de reacción, se llevaron a cabo una serie de experimentos adicionales para la síntesis de diferentes bis(indolil)metanos utilizando varios aldehídos aromáticos con diversos grupos donadores y aceptores de electrones (Tabla VI.26). En la mayoría de los casos, se han obtenido rendimientos excelentes hacia los diferentes bis(indolil)metanos en las reacciones catalizadas por Co-SBA-15.

**Tabla VI.25.** Efecto de diferentes parámetros en la reacción del indol con benzaldehído para la síntesis de bis(indolil)metano.

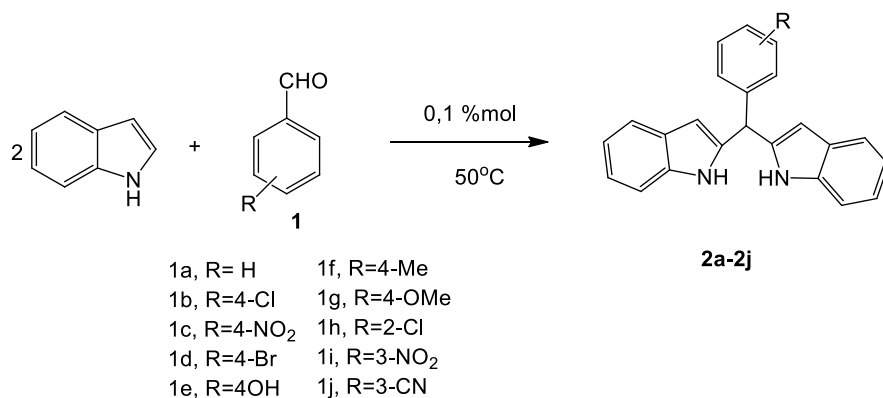
Entrada	Catalizador (mol%)	T (°C)	Tiempo (h)	Rendimiento (%) <sup>a</sup>
1	-	80	10	10
2	1	80	2	98
3	0.5	80	2	98
4	0.25	80	2	98
5	0.1	80	2	98
6	0.05	80	2	67
7	0.1	50	2	98
8	0.1	RT	2	71
<b>9</b>	<b>0.1</b>	<b>50</b>	<b>1</b>	<b>98</b>
10	0.1	50	0.5	88
11	0.1	40	1	86

<sup>a</sup> Rendimiento del producto aislado después de la purificación

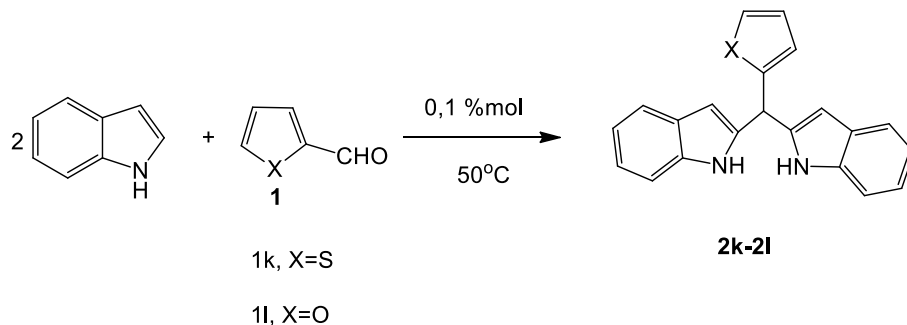
Las reacciones con sustituyentes aceptores de electrones en aldehídos proporcionan los productos deseados en menor tiempo de reacción y excelentes rendimientos debido a la mayor reactividad del grupo carbonilo (Figura VI.25, entradas 1-8, 9, 11). Sólo se obtuvieron menores rendimientos para el 2-clorobenzaldehído



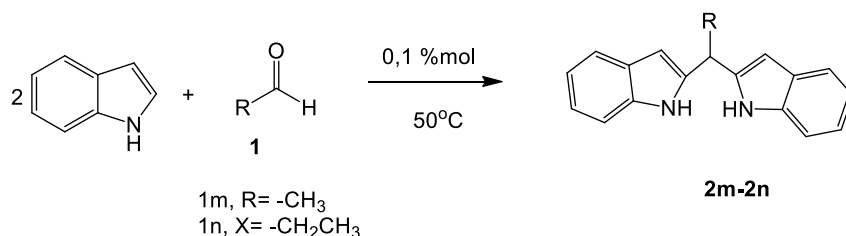
debido al impedimento estérico (Figura VI.25, entrada 8). El método también se ha aplicado con éxito a aldehídos heterocíclicos para sintetizar los productos correspondientes (Figura VI.26, entradas 11, 12). Por otra parte, los aldehídos alifáticos proporcionan los productos deseados en menores tiempos de reacción (Figura VI.27, entradas 13, 14).



**Figura VI.25.** Reacción de aldehídos aromáticos con indol catalizada por Co-SBA-15.



**Figura VI.26.** Reacción de aldehídos heteroaromáticos con indol catalizada por Co-SBA-15.



**Figura VI.27.** Reacción de aldehídos alifáticos con indol catalizada por Co-SBA-15.

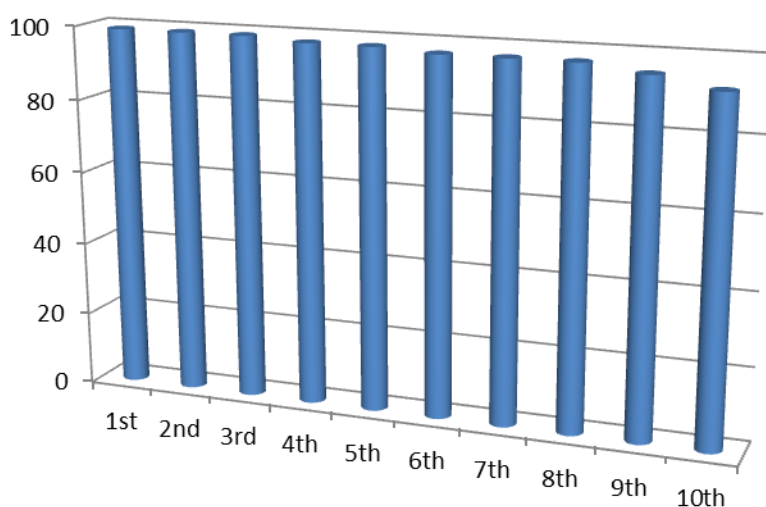
**Tabla VI.26.** Reacción de varios aldehídos con indol para la síntesis de bis(indolil)metanos catalizada por Co-SBA-15.

Entrada	Substrato	Tiempo (h)	Conversión (%) <sup>a</sup>	P.F. (K)
1	1 <sup>a</sup>	1	98	413-415
2	1b	0.75	98	359-361
3	1c	0.75	99	492-494
4	1d	0.75	95	408-411
5	1e	1	91	393-395
6	1f	1	92	366-368
7	1g	1	90	462-464
8	1h	1	89	345-347
9	1i	0.75	93	494-496
10	1j	1	92	372-375
11	1k	1	90	148-150
12	1l	1	92	421-424
13	1m	0.75	98	362-364
14	1n	0.75	96	333-335

<sup>a</sup> Conversión del producto aislado

Finalmente, para investigar la heterogeneidad del proceso catalítico, se realizó una prueba de filtración en caliente para la reacción modelo entre el indol y el benzaldehído. Después de la eliminación del catalizador a mitad de la reacción, el filtrado de la mezcla de reacción no evolucionó significativamente. Por otro lado, el catalizador reutilizado se agregó a otra serie de reacción con sustratos frescos en los que

la formación del bis(indolil)metano correspondiente se generó de forma similar a la del catalizador fresco, indicando una buena reutilización del sistema catalítico. De esta manera, se encontró que el catalizador Co-SBA-15 es reutilizable hasta 10 veces sin pérdida significativa de la actividad inicial (Figura VI.28). No se ha detectado ningún contenido de Co en el filtrado (menor de 0,5 ppm) según lo medido mediante técnicas de absorción atómica (AAS) e ICP/MS. Estos resultados confirman las propiedades de estabilidad y capacidad de reciclaje del material Co-SBA-15 en las condiciones investigadas de reacción.



**Figure VI.28.** Reutilización del catalizador Co-SBA-15 en la condensación del indol y benzaldehído bajo las condiciones optimizadas de reacción.

## **VII. CONCLUSIONES**



Como resultado de las investigaciones realizadas para la elaboración de la presente Memoria de Tesis Doctoral, pueden extraerse las siguientes conclusiones:

1. Se han sintetizado con éxito materiales con estructura MCM-41 conteniendo Al, Zr ( $\text{Si}/(\text{Al}, \text{Ga}) = 20$ ) y estructuras SBA-15 conteniendo Zr, Co ( $\text{Si}/(\text{Zr}, \text{Co}) = 20$ ), mediante el procedimiento de síntesis sol-gel, empleando como fuente de aluminio el isopropóxido de aluminio, de circonio el nitrato de circonio y el acetato de cobalto (II) como fuente de cobalto.
2. Se han seleccionado una serie de materiales zeolíticos comerciales, entre los que se incluyen las H-ZSM-5, Y, H-MOR, H-BEA, etc. con diferentes relaciones molares  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , con el objetivo de investigar su actividad catalítica tras caracterización de sus propiedades texturales y ácido-superficiales
3. El análisis termogravimétrico y térmico diferencial llevado a cabo en atmósfera oxidante, de los sólidos con estructura MCM-41 y además en atmósfera inerte de

los sólidos SBA-15, mostrando en este caso un perfil similar. Así, las curvas ATG, como sus diferenciales DTG llevadas a cabo en atmósfera oxidante (aire) o inerte (argón) presentan pérdidas de masa similares si bien, en atmósfera inerte se desplazan a valores de temperatura más elevados, debido fundamentalmente, a la ausencia de procesos de oxidación.

4. Los resultados obtenidos por difracción de rayos-X confirman el alto ordenamiento de la estructura y la cristalinidad de las diferentes zeolitas comerciales y también confirman la estructura hexagonal MCM-41 y SBA-15 en los materiales sintetizados.
5. Las microfotografías TEM obtenidas para los materiales con estructura SBA-15 muestran, de forma clara, el ordenamiento hexagonal de los mesoporos en los materiales Zr y Co-SBA-15, mostrando canales mesoporosos hexagonales con poros en el intervalo de 50-70 Å, aproximadamente.
6. El análisis elemental realizado para los sólidos MCM-41 y para Zr-SBA-15 mediante microanálisis de energía dispersiva de rayos-X pone de manifiesto que en los materiales con estructura MCM-41, el Zr no se incorpora en su totalidad a la masa del silicato mesoporoso debido, probablemente, al medio fuertemente ácido en la síntesis.
7. La caracterización textural de las zeolitas microporosas muestran resultados típicos de materiales microporosos, con superficies específicas superiores a los 400 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Por su parte, la caracterización de los sólidos con estructura MCM-41 pone de manifiesto una gran uniformidad en la distribución del tamaño de los mesoporos en la estructura mesoporosa, y en comparación una menor uniformidad en la distribución del tamaño de los mesoporos para los sólidos SBA-15.
8. Se han utilizado la técnica de cromatografía de pulsos y espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa para la determinación de las propiedades ácidas de los diferentes catalizadores. Las zeolitas presentan tanto centros ácidos de Brønsted

(B) como de Lewis (L), observándose, para cada tipo de zeolita, un incremento de la acidez total y de Lewis con el contenido en Al. El catalizador Al-MCM-41 presentan tanto centros ácidos de Brönsted (B) como de Lewis (L), sin embargo el material Zr-MCM-41 contiene solo centros ácidos de Lewis. Los materiales SBA-15 presentan tanto centros ácidos de Brönsted (B) como de Lewis (L), observándose que para el Co-SBA-15 predomina la acidez tipo Brönsted, mientras que la proporción de centros Brönsted (B) y Lewis es aproximadamente del 50% en el caso del Zr-SBA-15.

9. Todos los materiales MCM-41 y SBA-15 sintetizados, así como las diferentes zeolitas comerciales utilizadas, son materiales activos en el proceso de alquilación de los diferentes compuestos aromáticos con alcohol bencílico, a excepción de la reacción del tolueno con alcohol bencílico, en la cual los materiales zeolíticos no han mostrado ningún tipo de actividad.
10. La diferencia de actividad de los materiales zeolíticos en la alquilación del anisol, tolueno y *p*-xileno tanto con alcohol bencílico como con cloruro de bencilo, parece estar asociada al tamaño de poros y canales quedando los aspectos de acidez (Brönsted o Lewis) en un segundo plano. Los estudios llevados a cabo con los catalizadores Y (5,2), y Y (30) muestran que no son reutilizables en las condiciones de reacción investigadas, con conversiones molares muy inferiores a las del primer uso tras un segundo uso. Estos resultados ponen de manifiesto una limitada capacidad de reutilización. Por otro lado, podemos observar que el catalizador es regenerable mediante tratamiento térmico a 873 K (1 h, en aire), lo que parece indicar una ausencia de lixiviación de la fase activa de los materiales durante el proceso de reacción. La pérdida de actividad catalítica podría atribuirse a la adsorción de especies orgánicas y/o la hidratación del catalizador.
11. En comparación, la diferencia de actividad de los materiales mesoporosos en la alquilación del anisol, tolueno y *p*-xileno con alcohol bencílico, parece estar asociada a la acidez de Brönsted, ya que los procesos de alquilación que emplean el alcohol bencílico como agente alquilante se han descrito como promovidas por centros ácidos de tipo Brönsted. Por otro lado, podemos observar que el catalizador



Al-MCM-41 es reutilizable y regenerable mediante tratamiento térmico a 873 K (1 h, en aire). Estos resultados ponen de manifiesto la ausencia de lixiviación de los catalizadores durante el proceso de reacción. Asimismo, la pérdida de actividad catalítica podría atribuirse a la adsorción de especies orgánicas y/o la hidratación del catalizador.

12. Por su parte, la alquilación del anisol, tolueno y *p*-xileno con cloruro de bencilo sobre los materiales mesoporosos MCM-41 y SBA-15 parece estar asociada a la acidez de Lewis (como se ha descrito en bibliografía), con resultados similares en términos de reutilización y regeneración a los obtenidos en las reacciones de alquilación con alcohol bencílico, si bien la generación de HCl como subproducto de reacción puede facilitar el lixiviado de especies activas, especialmente en los materiales mesoporosos conteniendo Zr a ciertas condiciones de reacción (por ejemplo condiciones equimoleculares de reactivo/cloruro de bencilo).
13. Cabe destacar que la utilización de la irradiación microondas como método de calentamiento alternativo al calentamiento convencional para las reacciones de alquilación del anisol, tolueno y *p*-xileno (tanto con alcohol bencílico como con cloruro de bencilo), supone alcanzar conversiones totales en tiempos de reacción cortos (inferiores a 15 min) para la mayoría de los materiales zeolíticos y mesoestructurados investigados en la presente memoria.
14. Los materiales zeolíticos así como los mesoporosos MCM-41 y SBA-15 son asimismo activos en la acetilación del anisol y del veratrol. Sin embargo, para este proceso de reacción, la mayoría de estos materiales muestran una baja capacidad de reutilización [con la excepción de la zeolita Y(60)] aunque son totalmente regenerables mediante tratamiento térmico. La baja capacidad de reutilización se atribuye a la adsorción de especies orgánicas y/o a la hidratación de la muestra. Cabe destacar que el proceso de acetilación del anisol y del veratrol se correlaciona con la acidez de tipo Brönsted para los materiales MCM-41 y SBA-15, aunque para el caso de las zeolitas los efectos de selectividad de forma debido al tamaño de los poros siguen siendo preferentes como se ha observado en las reacciones de alquilación.

15. En materiales zeolíticos así como los mesoporosos MCM-41 y SBA-15 son asimismo activos en la acetilación del anisol y del veratrol. Sin embargo, para este proceso de reacción, la mayoría de estos materiales muestran una baja capacidad de reutilización [con la excepción de la zeolita Y(60)] aunque son totalmente regenerables mediante tratamiento térmico. La baja capacidad de reutilización se atribuye a la adsorción de especies orgánicas y/o a la hidratación de la muestra. Cabe destacar que el proceso de acetilación del anisol y del veratrol se correlaciona con la acidez de tipo Brönsted para los materiales MCM-41 y SBA-15, aunque para el caso de las zeolitas los efectos de selectividad de forma debido al tamaño de los poros siguen siendo preferentes como se ha observado en las reacciones.
  
16. Para los procesos de acetilación investigados no se han observado diferencias significativas entre los procedimientos de calentamiento convencional o inducido por microondas, en lo que respecta a actividad catalítica y tiempo de reacción, de hecho proporcionando resultados inferiores en términos de conversión y actividad catalítica para todos los materiales mesoporosos del tipo MCM-41 y SBA-15 en las reacciones asistidas por microondas en comparación con calentamiento convencional.
  
17. Por último, se ha llevado a cabo la síntesis de bis(indolil)metanos mediante reacciones de tipo Friedel-Crafts de sustitución electrofílica de aldehídos con indol utilizando Co-SBA-15 como catalizador. El catalizador Co-SBA-15 fue recuperado de la mezcla de reacción y se reutilizó varias veces con una excelente actividad y estabilidad, después de diez usos sucesivos.



# **BIBLIOGRAFÍA**



- [1] J. M. Thomas, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 146, 3 (2011).
- [2] J. Weitkamp, M. Hunger, U. Ryma, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 48, 255 (2001).
- [3] A. M. Johan, J. Jasper, B. Sneha, A. Alexander, L. Yannick, E.A.K. Christine, *Micropor. Mesopor. Mater.*,140, 2 (2011).
- [4] A. H. Alwash, A. Z. Abdullah, N. Ismail, *J. Hazard. Mater.*, 233, 184 (2012).
- [5] V. A. Tuan, T. M. Cuong, D. T. Phuong, T. T. Kim Hoa, B. T. Hai Linh, N. D. Tuyen, N. Q. Tuan, *Int. J. Nanotec.*, 8, 225 (2011).
- [6] A. Taguchi, F. Shüth, *Micropor. Mesopor. Mater.*,77, 1 (2005).
- [7] K. Na, M. Choi, R. Ryoo, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 166, 3 (2013).
- [8] A. Corma, H. Garcia, *Chem. Rev.*, 102, 3837 (2002). hjkj
- [9] A. Corma, H. Garcia, *Chem. Rev.*, 103, 4307 (2003).
- [10] J. M. Campelo, D. Luna, R. Luque, J. M. Marinas, A. A. Romero, *ChemSusChem*, 2, 18 (2009).

- [11] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.*, 57, 603 (1985).
- [12] “*Zeolite Characterization and Catalysis*”, Eds. A. W. Chester, E. G. Derouane, Springer, Heidelberg (2009).
- [13] H. O. Pastore, S. Coluccia y L. Marchese, *Annu. Rev. Mater. Res.*, 351 (2005).
- [14] K. O'Malley, A. Gil, T. Curtin, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 191, 48 (2014)
- [15] M. E. Davis, *Acc. Chem. Res.*, 26, 111 (1993).
- [16] M. E. Davis, C. Saldarriaga, C. Montes, J. Garcés, C. Crowder. *Nature.*, 331, 698 (1988).
- [17] C. C. Freyhardt, M. Tsapatsis, R. F. Lobo, K. J. Balkus Jr, M. E. Davis, *Nature.*, 381, 295 (1996).
- [18] P. Wagner, M. Yoshikawa, M. Lovallo, K. Tsuji, M. Taspatsis, M. E. Davis, *Chem. Commun.*, 2179 (1997).
- [19] A. Corma, M. J. Díaz-Cabañas, F. Rey, S. Nicolopoulos, K. Boulahya, *Chem. Commun.*, 1356 (2004).
- [20] A. Corma, M. J. Díaz-Cabañas, J. L. Jorda, C. Martínez, M. Moliner, *Nature*, 443, 842 (2006).
- [21] T. S. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 63, 988 (1990).
- [22] V. Chiola, J. E. Ritsko, C. D. Vanderpool, US Patent No. 3556725, 1971.
- [23] F. Di Renzo, H. Cambon, R. Dutartre, *Micropor. Mater.*, 10, 283 (1997).
- [24] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature*, 359, 710 (1992).
- [25] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Shlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 10834 (1992).
- [26] D. Trong On, D. Desplandier-Giscard, C. Danumah, S. Kaliaguine, *Appl. Catal. A*, 222, 299 (2001).
- [27] U. Ciesla, F. Schuth, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 27, 131 (1999).
- [28] Y. Ma, W. Tong, H. Zhou, S. L. Suib, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 37, 243 (2000).
- [29] G. Oye, J. Sjöblom, M. Stocker, *Adv. Coll. Inter. Sci.*, 89-90, 439 (2001).

- [30] M. Antonietti, *Curr. Opin. Coll. Inter. Sci.*, 6, 244 (2001).
- [31] K. J. Balkus, *Progr. Inorg. Chem.*, 50, 217 (2001).
- [32] C. Yu, B. Tian, D. Zhao, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 7, 191 (2003).
- [33] J. C. Groen, L. A. A. Peffer, J. Pérez-Ramírez, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 60, 1 (2003).
- [34] P. Ratnasamy, D. Srinivas, H. Knözinger, *Adv. Catal.*, 48, 1 (2004).
- [35] P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Science*, 267, 865 (1995).
- [36] P. T. Tanev, M. Chibwe, T. J. Pinnavaia, *Nature*, 368, 321 (1994).
- [37] S. A. Bagshaw, E. Prouzet, T. J. Pinnavaia, *Science*, 269, 1242 (1995).
- [38] T. R. Pauly, Y. Liu, T. J. Pinnavaia, S. J. L. Billige, T. P. Rieker, *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 8835 (1999).
- [39] E. Prouzet, T. J. Pinnavaia, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 36, 516 (1997).
- [40] D. Y. Zhao, J. L. Feng, Q. S. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science*, 279, 548 (1998).
- [41] D. Y. Zhao, Q. S. Huo, J. L. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 6024 (1998).
- [42] G. D. Stucky, D. Zhao, P. Yang, W. Lukens, N. Melosh, B. F. Chmelka, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 117, 1 (1998).
- [43] Y. D. Xia, R. Mokaya, *J. Mater. Chem.*, 14, 3427 (2004).
- [44] K. Moller, T. Bein, *Chem. Mater.*, 10, 2950 (1998).
- [45] D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 1, 523 (1996).
- [46] A. Corma, *Chem. Rev.*, 97, 2373 (1997).
- [47] A. Vinu, T. Mori, K. Ariga, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 7, 753 (2006).
- [48] S. H. Joo, S. Jun, R. Ryoo, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 44-45, 153 (2001).
- [49] R. Ryoo, S. H. Joo, S. Jun, *J. Phys. Chem. B*, 103, 7743 (1999).
- [50] J. Lee, S. Yoon, T. Hyeon, S. M. Oh, K. B. Kim, *Chem. Commun.*, 2177 (1999).
- [51] J. Lee, S. Yoon, S. M. Oh, C.-H. Shin, T. Hyeon, *Adv. Mater.*, 12, 359 (2000).
- [52] S. Jun, S. H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Ohsuma, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 10712 (2000).
- [53] M. Kruk, M. Jaroniec, R. Ryoo, S. H. Joo, *Chem. Mater.*, 12, 1414 (2000).
- [54] H. J. Shin, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, *Chem. Commun.*, 349 (2001).



- [55] S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 9611 (1999).
- [56] B. J. Melde, B. T. Holland, C. F. Blanford, A. Stein, *Chem. Mater.*, **11**, 3302 (1999).
- [57] T. Asefa, M. J. MacLachlan, N. Coombs, G. A. Ozin, *Nature*, **402**, 867 (1999).
- [58] C. Yoshina-Ishii, T. Asefa, N. Coombs, M. J. MacLachlan, G. A. Ozin, *Chem. Commun.*, 2539 (1999).
- [59] T. Asefa, M. J. MacLachlan, H. Grondey, N. Coombs, G. A. Ozin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 1808 (2000).
- [60] S. Guan, S. Inagaki, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 5660 (2000).
- [61] Y. Lu, H. Fan, N. Doke, D. A. Loy, R. A. Assink, D. A. La Van, C. J. Brinker, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 5258 (2000).
- [62] A. Sayari, S. Hamoudi, Y. Yang, I. Moudrakovski, J. R. Ripmeester, *Chem. Mater.*, **12**, 3857 (2000).
- [63] H. Fan, S. Reed, T. Baer, R. Shunk, G. P. Lopez, C. J. Brinker, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **44-45**, 625 (2001).
- [64] S. Guan, S. Inagaki, T. Ohsuna, O. Terasaki, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **44-45**, 165 (2001).
- [65] R. Roy, O. Tuttle, *Phys. Chem. E.*, **1**, 138 (1956).
- [66] M. E. Davis, R. F. Lobo, *Chem. Mater.*, **4**, 756 (1992).
- [67] D. P. Serrano, R. Van Grieken, P. Sánchez, R. Sanz, L. Rodríguez, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **46**, 35 (2001).
- [68] E. G. Derouane, S. Detremmerie, Z. Gabelica, N. Blom, *Appl. Catal.*, **1**, 201 (1981).
- [69] D. P. Serrano, R. van Grieken, *J. Mater. Chem.*, **11**, 2391 (2001).
- [70] S. L. Burkett, M. E. Davis, *J. Phys. Chem.*, **98**, 4647 (1994).
- [71] C. S. Cundy, P. A. Cox, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **82**, 1 (2005).
- [72] A. Corma, M. E. Davis, *Chem. Phys. Chem.*, **5**, 304 (2004).
- [73] G. Sankar, J. M. Thomas, *Top. Catal.*, **8**, 1 (1999).
- [74] K. L. Geisinger, G. V. Gibbs, A. Navrotsky, *Phys. Chem. Miner.*, **11**, 266 (1985).

- [75] I. Petrovic, A. Navrotsky, M. E. Davis, S. I. Zones, *Chem. Mater.*, **5**, 1805 (1993).
- [76] P. M. Piccione, C. Laberty, S. Yang, M. A. Camblor, A. Navrotsky, M. E. Davis, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 10001 (2000).
- [77] P. M. Piccione, B. F. Woodfield, J. A. Boerio-Goates, A. Navrotsky, M. E. Davis, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 6025 (2001).
- [78] P. M. Piccione, S. Yang, A. Navrotsky, M. E. Davis, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 3629 (2002).
- [79] L. A. Villaescusa, P. A. Barret, M. A. Camblor, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38**, 1997 (1999).
- [80] G. O. Brunner, W. M. Meier, *Nature*, **337**, 146 (1989).
- [81] S. I. Zones, Y. Nakagawa, G. S. Lee, C. Y. Chen, L. T. Yuen, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **21**, 199 (1998).
- [82] A. Cantín, A. Corma, M. J. Díaz-Cabañas, J. L. Jordá, M. Moliner, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 4216 (2006).
- [83] L. V. C. Ress, *Zeolites*, **3**, 86 (1983).
- [84] M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Chem. Eur. J.*, **5**, 2796 (1999).
- [85] L. A. Villaescusa, P. Lightfoot, R. E. Morris, *Chem. Commun.*, 2220 (2002).
- [86] R. Castañeda, A. Corma, V. Fornés, F. Rey, J. Rius, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 7820 (2003).
- [87] A. Corma, F. Rey, S. Valencia, J. L. Jordá, J. Rius, *Nat. Mater.*, **2**, 493 (2003).
- [88] A. Corma, M. J. Díaz-Cabañas, J. Martínez-Triguero, F. Rey, J. Rius, *Nature*, **418**, 514 (2002).
- [89] J. L. Paillaud, B. Harbuzaru, J. Patarin, N. Bats, *Science*, **304**, 990 (2004).
- [90] G. Sastre, J. A. Vidal-Moya, T. Blasco, J. Rius, J. L. Jordá, M. T. Navarro, F. Rey, A. Corma, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 4722 (2002).
- [91] A. Thangaraj, R. Kumar, S. Sivasanker, *Zeolites*, **12**, 135 (1992).
- [92] J. S. Reddy, R. Kumar, *Zeolites*, **12**, 95 (1992).
- [93] M. A. Camblor, A. Corma, A. Martínez, J. Pérez-Pariente, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 589 (1992).
- [94] G. Cruciani, P. De Luca, A. Nastro, P. Pattison, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **21**, 143 (1998).

- [95] M. W. Anderson, J. Rocha, Z. Lin, A. Philippou, I. Orian, A. Ferreira, *Micropor. Mater.*, 6, 195 (1996).
- [96] T. Blasco, M. A. Cambor, A. Corma, J. Pérez-Pariente, *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 11806 (1993).
- [97] E. M. Flanigen, R. L. Patton, U.S. Patent 4073865 (1978).
- [98] M. A. Cambor, L. A. Villaescusa, M. J. Díaz-Cabañas, *Top. Catal.*, 9, 59 (1999).
- [99] R. Barrer, *Zeolites*, 1, 130 (1981).
- [100] V. P. Shiralkar, A. Clearfield, *Zeolites*, 9, 363 (1989).
- [101] A. Araya, B. M. Lowe, *Zeolites*, 6, 111 (1986).
- [102] J. B. Nagy, Z. Gabelica, E. G. Derouane, *Zeolites*, 3, 43 (1983).
- [103] P. M. Piccione, M. E. Davis, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 49, 163 (2001).
- [104] L. W. Beck, P. Lu, W. P. Weber, M. E. Davis, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 12, 361 (1997).
- [105] Y. Kubota, M. M. Helmkamp, S. I. Zones, M. E. Davis, *Micropor. Mater.*, 6, 213 (1996).
- [106] K. Schmitt, G. J. Kennedy, *Zeolites*, 14, 635 (1994).
- [107] H. Gies, B. Marler, *Zeolites*, 12, 42 (1992).
- [108] G. S. Lee, Y. Nakagawa, S. J. Hwang, M. E. Davis, P. Wagner, L. Beck, S. I. Zones, *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 7024 (2002).
- [109] J. L. Schlenker, J. B. Higgins, E. W. Valyocsik, *Zeolites*, 10, 293 (1990).
- [110] T. Takewaki, L. W. Beck, M. E. Davis, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 33, 197 (1999).
- [111] S. H. Lee, C. H. Shin, D. K. Yang, S. D. Ahn, I. S. Nam, S. B. Hong, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 68, 97 (2004).
- [112] F. Fajula, M. Vera-Pacheco, F. Figueras, *Zeolites*, 7, 203 (1987).
- [113] Y. Li, W. Yang, *J. Membrane Sci.*, 316, 3 (2008).
- [114] R. Zhou, S. Zhong, X. Lin, N. Xu, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 124, 117 (2009).
- [115] V. Sebastian, R. Mallada, J. Coronas, A. Julbe, *J. Membrane Sci.*, 355, 28 (2010).
- [116] [http://www.iza-online.org/synthesis/VS\\_2ndEd/MicrowaveTech.htm](http://www.iza-online.org/synthesis/VS_2ndEd/MicrowaveTech.htm)

- [117] G. Kerr, *J. Phys. Chem.*, 70, 1047 (1966).
- [118] L. Y. Hou, R. W. Thompson, *Zeolites*, 9, 526 (1989).
- [119] R. D. Edelman, D. V. Kudalkar, T. Ong, J. Warzywoda, R. W. Thompson, *Zeolites*, 9, 496 (1989).
- [120] L. Gora, R. W. Thompson, *Zeolites*, 15, 526 (1995).
- [121] E. M. Gordon, R. W. Barrett, W. J. Dower, S. P. A. Fodor, M. A. Gallop, *J. Med. Chem.*, 37, 1385 (1994).
- [122] N. K. Terrett, *“Combinatorial Chemistry”*, Oxford University Press, New York, 1998.
- [123] H. Gausepohl, C. Boulin, M. Kraft, R. W. Frank, *R. W. Peptide Res.*, 5, 315 (1992).
- [124] J. Holmgren, D. Bem, M. Bricker, R. Gillespie, G. Lewis, D. Akporiaye, I. Dahl, A. Karlsson, M. Plassen, R. Wendelbo, *Stud. Surf. Sci. Cat.*, 135, 113 (2001).
- [125] M. Moliner, J. M. Serra, A. Corma, E. Argente, S. Valero, V. Botti, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 78, 73 (2005).
- [126] N. Stock, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 129, 287 (2010).
- [127] D.E. Akporiaye, I.V. Dahl, A. Karlsson, R. Wendelbo, *Angew. Chem. Int. Ed.* 37, 609 (1998).
- [128] [http://www.tecan.ch/tec\\_main\\_miniprep.htm](http://www.tecan.ch/tec_main_miniprep.htm)
- [129] K. Choi, D. Gardner, N. Hilbrandt, T. Bein, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 38, 2891 (1999).
- [130] J. Klein, C. W. Lehman, H. W. Schmidt, W. F. Maier, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 37, 3369 (1999).
- [131] J. M. Newsam, T. Bein, J. Klein, W. F. Maier, W. Stichert, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 48, 355 (2001).
- [132] T. P. Caremans, C. E. A. Kirschhock, P. Verlooy, J. S. Paul, P. A. Jacobs, J. A. Martens, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 90, 62 (2006).
- [133] M. C. Kerby, T. M. Degnan, D. O. Marler, J. S. Beck, *Cat. Today*, 104, 55 (2005).
- [134] J. García, J. Pérez, *“Materiales Zeolíticos: Síntesis, Propiedades y Aplicaciones”*, Publicaciones Universidad de Alicante, Alicante, (2002).

- [135] W. Loewenstein, *Am. Mineral.*, **39**, 92 (1954).
- [136] C. Baerlocher, W. M. Meier, D. H. Olson, “*Atlas of Zeolite Framework Types*” 5th revised edition, Elsevier, Amsterdam, (2001).
- [137] <http://www.iza-structure.org/databases/>.
- [138] “*Zeolite Characterization and Catalysis*”, Eds. A. W. Chester, E. G. Derouane, Springer, Heidelberg (2009).
- [139] R. B. LaPierre, A. C. Rohrman, J. L. Schlenker, J. D. Wood, M. K. Rubin, W. J. Rohrbaugh, *Zeolites*, **5**, 346 (1985).
- [140] J. B. Higgins, R. B. LaPierre, J. L. Schlenker, A. C. Rohrman Jr, J. D. Wood, G. T. Kerr, W. J. Rohrbaugh, *Zeolites*, **8**, 446 (1988).
- [141] D. W. Breck, W. G. Eversole, R. M. Milton, T. B. Reed, T. L. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5963 (1956).
- [142] B. A. Holmberg, H. Wang, J. M. Norbeck, Y. Yan, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **59**, 13 (2003).
- [143] P. Feng, X. Bu, G. D. Stucky, *Nature*, **388**, 735 (1997).
- [144] H. Van Koningsveld, H. Van Bekkum, J. G. Jansen, *Acta Crystallogr. B*, **43**, 127 (1987).
- [145] M. J. Díaz-Cabañas, A. Corma, M. Moliner, A. Cantín, J. L. Jordá, D. Zhang, J. Sun, K. Jansson, S. Hovmöller, X. Zou, *Stud. Surf. Sci. and Catal.*, **174**, 233 (2008).
- [146] J. Newsam, M. Treacy, W. Koestsier, C. B. Gruyter, *Proc. R. Soc. London*, **420**, 375 (1998).
- [147] A. Cantín, A. Corma, M. J. Díaz-Cabañas, J. L. Jordá, M. Moliner, F. Rey, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 8013 (2006).
- [148] Y. Zeng, S. Ju, W. Xing, C. Chen, *Sep. Purif. Technol.*, **55**, 82 (2007).
- [149] H. Xu, Y. Zhang, H. Wu, Y. Liu, X. Li, J. Jiang, M. He, P. Wu, *J. Catal.*, **281**, 263 (2011).
- [150] B. Marler, N. Dehnhostel, H. H. Eulert, H. Gies, F. Liebau, *J. Phenom.*, **4**, 339 (1986).
- [151] B. Umansky, J. Engelhardt, W. K. Hall, *J. Catal.*, **127**, 128 (1991).
- [152] R. Beaumont, D. Barthomeuf, *J. Catal.*, **26**, 218 (1972).
- [153] A. Corma, *Chem. Rev.*, **95**, 559 (1995).

- [154] A. Corma, V. Fornés, R. Martín-Aranda, H. García, J. Primo, *Appl. Catal.*, **59**, 237 (1990).
- [155] S. Csicsery, *Zeolites* **4**, 202 (1984).
- [156] B. Adair, C. Y. Chen, K. T. Wan, M. E. Davis, *Micropor. Mater.*, **7**, 261 (1996).
- [157] T.F. Degnan Jr. *Topics Catal.*, **13**, 349 (2000).
- [158] J. Weitkamp, M. Hunger, U. Ryma, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **48**, 255 (2001).
- [159] M. Climent, A. Corma, A. Vely, M. Susarte, *J. Catal.*, **196**, 345 (2000).
- [160] A. Corma, L. T. Nemeth, M. Renz, S. Valencia, *Nature*, **412**, 423 (2001).
- [161] A. Corma, U. Díaz, V. Fornés, J. L. Jordá, M. Domine, F. Rey, *Chem. Commun.*, 779 (1999).
- [162] A. Luengnaruemitchai, M. Nimsuk, P. Naknam, S. Woungkasemjit, S. Osuwan, *Inter. J. Hydrog. Energy*, **33**, 206 (2008).
- [163] C. González-Arellano, A. Corma, M. Iglesias, F. Sánchez, *Adv. Synth. Catal.*, **346**, 1316 (2004).
- [164] L. Damjanovic, V. Rakic, V. Rac, D. Stosic, A. Auroux, *J. Hazard. Mater.* **184**, 477 (2010).
- [165] M. Sprynskyy, *J. Hazard. Mater.*, **161**, 1377 (2009).
- [166] S. Hashimoto, *J. Photochem. Photobiol. C-Photochem. Rev.*, **4**, 19 (2003).
- [167] G. A. Ozin, A. Kuperman, A. Stein, *Angew. Chem.*, **101**, 373 (1989).
- [168] M. E. Tess, J. A. Cox, *J. Pharmaceut. Biomed.*, **19**, 55 (1999).
- [169] R. D. Miller, *Science*, **286**, 421 (1999).
- [170] Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schüth, G. D. Stucky, *Nature*, **368**, 317 (1994).
- [171] Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, F. Schüth, G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, **6**, 1176 (1994).
- [172] T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 988 (1990).

- [173] J. C. Vartuli, K. D. Schmitt, C. T. Kresge, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, S. B. McCullen, S. D. Hellring, J. S. Beck, J. L. Schlenker, D. H. Olsen, E. W. Sheppard, *Chem. Mater.*, 6, 2317 (1994).
- [174] G. D. Stucky, A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. I. Margolese, D. Kumar, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Jaenicke, B. F. Chmelka, *Mol. Crystals Liq. Crystals Sci. Technol. A*, 240, 187 (1994).
- [175] M. L. Peña, Q. Kan, A. Corma, F. Rey, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 44-45, 9 (2001).
- [176] R. K. Iler, "The Chemistry of Silica", John Wiley & Sons, New York, 1979.
- [177] C. J. Brinker, G. W. Scherer, "Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing", Academic Press, Boston, 1990.
- [178] P. Yang, D. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, 11, 2813 (1999).
- [179] P. Yang, D. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Nature*, 396, 152, (1998).
- [180] M. J. Gracia, E. Losada, R. Luque, J. M. Campelo, D. Luna, J. M. Marinas, A. A. Romero, *Appl. Catal. A*, 349, 148 (2008).
- [181] C. Nozaki, C. G. Lugmair, A. T. Bell, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 13194 (2002).
- [182] Z. Luan, J. Y. Bae, L. Kevan, *Chem. Mater.*, 12, 3202 (2000).
- [183] W. H. Zhang, J. Lu, B. Han, M. Li, J. Xiu, P. Ying, C. Li, *Chem. Mater.*, 14, 3413 (2002).
- [184] Z. El Berrichi, L. Cherif, O. Orsen, J. Fraissard, J. P. Tessonier, E. Vanhaecke, B. Louis, M. J. Ledoux, C. Pham-Huu, *Appl. Catal. A*, 298, 194 (2006).
- [185] S. Wu, Y. Han, Y. Zou, J. Song, L. Zhao, Y. Di, S. Liu, F. Xiao, *Chem. Mater.*, 16, 486 (2004).
- [186] B. L. Newalkar, J. Olanrewaju, S. Komarneni, *Chem. Mater.*, 13, 552 (2001).
- [187] Z. Luan, M. Hartmann, D. Zhao, W. Zhou, L. Kevan, *Chem. Mater.*, 11, 1621 (1999).
- [188] Z. Luan, E. M. Maes, P. A. W. van der Heide, D. Zhao, R. S. Czernuszewicz, L. Kevan, *Chem. Mater.*, 11, 3680 (1999).

- [189] R. Mokaya, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38**, 2930 (1999).
- [190] M. S. Morey, S. O'Brien, S. Schwarz, G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, **12**, 898 (2000).
- [191] R. Ryoo, M. J. Kim, J. M. Kim, S. Jun, *Chem. Commun.*, 2225 (1997).
- [192] S. Sumiya, Y. Oumi, T. Uozumi, T. Sano, *J. Mater. Chem.*, **11**, 1111 (2001).
- [193] Y. Li, W. Zhang, L. Zhang, Q. Yang, Z. Wei, Z. Feng, C. Li, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 9739 (2004).
- [194] M. Selvaraj, S. Kawi, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **165**, 219 (2007).
- [195] M. Selvaraj, S. Kawi, *Chem. Mater.*, **19**, 509 (2007).
- [196] M. Selvaraj, S. Kawi, *J. Mater. Chem.*, **17**, 3610 (2007).
- [197] M. Selvaraj, T. G. Lee, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 21793 (2006).
- [198] M. Selvaraj, S. Kawi, *Catal. Today*, **131**, 82 (2008).
- [199] M. Selvaraj, S. Kawi, D. Park, C. Ha, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **117**, 586 (2008).
- [200] M. Benjelloun, P. Van der Voort, P. Cool, O. Collart, E. F. Vansant, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 127 (2001).
- [201] J. L. Blin, A. Becue, B. Pauwels, G. Van Tendeloo, B. L. Su, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **44-45**, 41 (2001).
- [202] L. R. Dai, T. W. Wang, L. T. Bu, G. Chen, *Coll. Surf. A*, **181**, 151 (2001).
- [203] J. Yu, J. L. Shi, L. Z. Wang, M. L. Ruan, D. S. Yan, *Mater. Lett.*, **48**, 112 (2001).
- [204] M. G. Song, J. Y. Kim, S. H. Cho, J. D. Kim, *Langmuir*, **18**, 6110 (2002).
- [205] C. J. Adams, A. E. Bradley, K. R. Seddon, *Austr. J. Chem.*, **54**, 679 (2001).
- [206] C. Danumah, S. M. J. Zaidi, G. Xu, N. Voyer, S. Giasson, S. Kaliaguine, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **37**, 21 (2000).
- [207] Y. Yu, C. Yu, Z. Yu, D. Zhao, *Chem. Lett.*, 504 (2000).
- [208] J. M. Kim, G. D. Stucky, *Chem. Commun.*, 1159 (2000).
- [209] Y. Chan, H. Lin, C. Mou, S. Liu, *Chem. Commun.*, 2878 (2002).
- [210] Y. Han, S. Wu, Y. Sun, D. Li, F. Xiao, J. Liu, X. Zhang, *Chem. Mater.*, **14**, 1144 (2002).
- [211] A. J. Wang, T. Kabe, *Chem. Commun.*, 2067 (1999).
- [212] J. M. Kim, S. Jun, R. Ryoo, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 6200 (1999).



- [213] W. J. Kim, J. C. Yoo, D. T. Hayhurst, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 39, 177 (2000).
- [214] S. Jun, J. M. Kim, R. Ryoo, Y. S. Ahn, M. H. Han, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 41, 119 (2000).
- [215] H. Lin, C. Kao, C. Mou, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 48, 135 (2001).
- [216] J. Yu, J. Shi, H. Chen, J. Yan, D. Yan, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 46, 153 (2001).
- [217] W. J. Kim, J. C. Yoo, D. T. Hayhurst, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 49, 125 (2001).
- [218] Q. Xia, K. Hidajat, S. Kawi, *Chem. Lett.*, 654 (2001).
- [219] H. Lin, C. Mou, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 55, 69 (2002).
- [220] M. Xu, W. Wang, M. Seiler, A. Buchholz, M. Hunger, *J. Phys. Chem. B*, 106, 3202 (2002).
- [221] J. M. Campelo, D. Luna, R. Luque, J. M. Marinas, A. A. Romero, J. J. Calvino, M. P. Rodriguez-Luque, *J. Catal.*, 230, 327 (2005).
- [222] X. Tang, S. Liu, Y. Wang, W. Huang, E. Sominski, O. Palchik, Y. Koltypin, A. Gedanken, *Chem. Commun.*, 2119 (2000).
- [223] B. Tian, X. Liu, C. Yu, F. Gao, Q. Luo, S. Xie, B. Tu, D. Zhao, *Chem. Commun.*, 1186 (2002).
- [224] Y. Zhang, D. Wu, Y. Sun, S. Peng, *Mater. Lett.*, 55, 17 (2002).
- [225] R. Mokaya, *Chem. Commun.*, 1541 (2000).
- [226] S. K. Badamali, A. Sakthivel, P. Selvam, *Catal. Today*, 63, 291 (2000).
- [227] R. Mokaya, *Adv. Mater.*, 12, 1681 (2000).
- [228] Y. Cesteros, G. L. Haller, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 43, 171 (2001).
- [229] V. R. Choudhary, K. Mantri, *J. Catal.*, 205, 221 (2002).
- [230] S. C. Shen, S. Kawi, *Langmuir*, 18, 4720 (2002).
- [231] R. Mokaya, *Chem. Phys. Chem.*, 3, 360 (2002).
- [232] M. Xu, A. Arnold, A. Buchholz, W. Wang, M. Hunger, *J. Phys. Chem. B*, 106, 12140 (2002).
- [233] A. Sayari, Y. Yang, M. Kruk, M. Jaroniec, *J. Phys. Chem. B*, 103, 3651 (1999).
- [234] M. Kruk, M. Jaroniec, A. Sayari, *J. Phys. Chem. B*, 103, 4590 (1999).

- [235] M. Kruk, M. Jaroniec, A. Sayari, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 35-36, 545 (2000).
- [236] J. L. Blin, C. Otjacques, G. Herrier, B. L. Su, *Langmuir*, 16, 4229 (2000).
- [237] J. L. Blin, B. L. Su, *Langmuir*, 18, 5303 (2002).
- [238] W. Zhao, Q. Li, *Chem. Mater.*, 15, 4160 (2003).
- [239] Y. Xia, R. Mokaya, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 68, 1 (2004).
- [240] X. S. Zhao, G. Q. Lu, X. Hu, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 41, 37 (2000).
- [241] W. Li, S. Huang, S. Liu, M. O. Coppens, *Langmuir*, 21, 2078 (2005).
- [242] M. V. Landau, L. Vradman, X. Wang, L. Titelman, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 78, 117 (2005).
- [243] L. Fuxiang, Y. Feng, L. Yongli, L. Ruifeng, X. Kechang, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 101, 250 (2007).
- [244] S. Chen, L. Jang, S. Cheng, *Chem. Mater.*, 16, 4174 (2004).
- [245] L. F. Chen, L. E. Norena, J. Navarrete, J. A. Wang, *Mater. Chem. Phys.*, 97, 236 (2006).
- [246] D. Fuentes-Perujo, J. Santamaría-Gonzalez, J. Mérida-Robles, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, P. Maireles-Torres, R. Moreno-Tost, R. Mariscal, *J. Solid State Chem.*, 179, 2182 (2006).
- [247] Q. Zhao, X. Zhou, Y. Li, M. Li, T. Jiang, H. Yin, C. Li, *Appl. Surf. Sci.*, 255, 6397 (2009).
- [248] P. Salas, J. A. Wang, H. Armendariz, C. Angeles-Chavez, L. F. Chen, *Mater. Chem. Phys.*, 114, 139 (2009).
- [249] A. Tuel, S. Gontier, R. Teissier, *Chem. Commun.*, 651 (1996).
- [250] Y. Z. Zhu, S. Jaenicke, G. K. Chuah, *J. Catal.*, 218, 396 (2003).
- [251] O. Y. Gutiérrez, G. A. Fuentes, C. Salcedo, T. Klimova, *Catal. Today*, 116, 485 (2006).
- [252] W. Hua, Y. Yue, Z. Gao, *J. Mol. Catal. A*, 170, 195 (2001).
- [253] X. Chen, Y. Ju, C. Mou, *J. Phys. Chem. C*, 111, 18731 (2007).
- [254] Z. Luan, C. Cheng, W. Zhou, J. Klinowski, *J. Phys. Chem.*, 99, 1018 (1995).
- [255] J. Kim, M. Tanabe, M. Niwa, *Micropor. Mat.*, 10, 85 (1997).
- [256] K. Fang, J. Ren, Y. Sun, *Mater. Chem. Phys.*, 90, 16 (2005).
- [257] F. Kang, Q. Wang, S. Xiang, *Mater. Lett.*, 59, 1426 (2005).

- [258] T. Chiranjeevi, G. M. Kumaran, J. K. Gupta, G. M. Dhar, *Termochimica Acta* 443, 87 (2006).
- [259] R. Mokaya, W. Jones *J. Catal.*, 172, 211 (1997).
- [260] Y. Yue, A. Gedeon, J. L. Bonardet, J. Fraissard, J. B. d'Espinose, N. Melosh, *Chem. Commun.*, 1967 (1999).
- [261] G. M. Kumaran, S. Garg, K. Soni, M. Kumar, J. K. Gupta, L. D. Sharma, K. S. R. Rao, G. M. Dhar, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 114, 103 (2008).
- [262] J. Wang, Q. Liu, *Solid State Solid Commun.*, 148, 529 (2008).
- [263] H. Kao, C. Ting, S. Chao, *J. Mol. Catal. A*, 235, 200 (2005).
- [264] R. Fricke, H. Kosslick, G. Lischke, M. Richter, *Chem. Rev.*, 100, 2303 (2000).
- [265] A. Sakthivel, P. Selvam, *Catal. Lett.*, 84, 37 (2002).
- [266] V. R. Choudhary, S. K. Jana, *J. Mol. Catal. A*, 180, 267 (2002).
- [267] D. Trong On, S. V. Nguyen, V. Hulea, E. Dumitriu, S. Kaliaguine, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 57, 169 (2003).
- [268] G. Turnes Palomino, J. J. Cuart Pascual, M. Rodríguez Delgado, J. Bernardo Parra, C. Otero Areán, *Mater. Chem. Phys.*, 85, 145 (2004).
- [269] A. Satsuma, Y. Segawa, H. Yoshida, T. Hattori, *Appl. Catal. A*, 264, 229 (2004).
- [270] W. Zhang, C. I. Ratcliffe, I. L. Moudrakovski, J. S. Tse, C. Mou, J. A. Ripmeester, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 79, 195 (2005).
- [271] R. Luque, J. M. Campelo, T. D. Conesa, D. Luna, J. M. Marinas, A. A. Romero, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 103, 333 (2007).
- [272] N. S. Nesterenko, O. A. Ponomoreva, V. V. Yuschenko, I. I. Ivanova, F. Tesla, F. Di Renzo, F. Fajula, *Appl. Catal. A*, 254, 261 (2003).
- [273] P. Selvam, S. E. Dapurkar, *Catal. Today*, 96, 135 (2004).
- [274] A. Tuel, S. Gontier, *Chem. Mater.*, 8, 114 (1996).
- [275] H. Lin, Y. Pan, Y. Chen, *J. Porous Mater.*, 12, 151 (2005).
- [276] F. Launay, B. Jarry, J. L. Bonardet, *Appl. Catal. A*, 368, 132 (2009).
- [277] Z. El Berrichi, B. Louis, J. P. Tessonnier, O. Ersen, L. Cherif, M. J. Ledoux, C. Pham-Huu, *Appl. Catal. A*, 316, 219 (2007).
- [278] D. Trong On, S. Kaliaguine, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41, 1036 (2002).

- [279] L. Huang, W. Guo, P. Deng, Z. Xue, Q. Li, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 2817 (2000).
- [280] Y. Sun, Y. Han, L. Yuan, S. Ma, D. H. Jiang, F. S. Xiao, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 1853 (2003).
- [281] Y. Liu, T. J. Pinnavaia, *J. Mater. Chem.*, **12**, 3179 (2002).
- [282] Y. Li, J. Shi, H. Chen, Z. Hua, L. Zhang, M. Ruan, J. Yan, D. Yan, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **60**, 51 (2003).
- [283] C. E. A. Kirschhock, V. Buschmann, S. Kremer, R. Ravishankar, C. J. Y. Houssin, B. L. Mojet, R. A. Van Santen, P. J. Grobet, P. A. Jacobs, J. A. Martens, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 2637 (2001).
- [284] Y. Liu, W. Z. Zhang, T. J. Pinnavaia, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 8791 (2000).
- [285] D. Trong On, D. Lusic, S. Kaliaguine, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **44**, 435 (2001).
- [286] J. Agundez, I. Díaz, C. Márquez-Álvarez, E. Sastre, J. Pérez-Pariente, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **142**, 1267 (2002).
- [287] J. Agundez, I. Díaz, C. Márquez-Álvarez, J. Pérez-Pariente, E. Sastre, *Chem. Commun.*, 150 (2003).
- [288] A. Sakthivel, S. J. Huang, W. H. Chen, Z. H. Lan, K. H. Chen, H. P. Lin, C. Y. Mou, S. B. Liu, *Adv. Funct. Mater.*, **15**, 253 (2005).
- [289] M. Mazaj, N. Z. Logar, G. Mali, N. N. Tusar, I. Arcon, A. Ristic, A. Recnik, V. Kaucic, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **99**, 3 (2007).
- [290] C. Jin, G. Li, X. Wang, Y. Wang, L. Zhao, D. Sun, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **111**, 236 (2008).
- [291] Y. Zhang, Y. Liu, Y. Li, *Appl. Catal. A*, **345**, 73 (2008).
- [292] J. Wang, W. Yue, W. Zhou, M. O. Coppens, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **120**, 19 (2009).
- [293] N. Y. C. Yang, K. Jian, I. Kulaots, G. P. Crawford, R. H. Hurt, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **3**, 386 (2003).
- [294] M. Inagaki, K. Kaneko, T. Nishizawa, *Carbon*, **42**, 1401 (2004).
- [295] A. Vinu, K. Ariga, *Chem. Lett.*, **34**, 674 (2005).
- [296] H. Yang, D. Zhao, *J. Mater. Chem.*, **15**, 1217 (2005).
- [297] A. Vinu, M. Hartmann, *Catal. Today*, **103**, 189 (2005).

- [298] T. Kyotani, T. Nagai, S. Inoue, A. Tomita, *Chem. Mater.*, **9**, 609 (1997).
- [299] T. Kyotani, *Carbon*, **38**, 269 (2000).
- [300] R. Ryoo, S. H. Joo, M. Kruk, M. Jaroniec, *Adv. Mater.*, **13**, 677 (2001).
- [301] S. H. Joo, S. J. Choi, I. Oh, J. Kwak, Z. Liu, O. Terasaki, R. Ryoo, *Nature*, **412**, 169 (2001).
- [302] L. A. Solovyov, V. I. Zaikovskii, A. N. Shmakov, O. V. Belousov, R. Ryoo, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 12198 (2002).
- [303] S. Han, S. Kim, H. Lim, W. Choi, H. Park, J. Yoon, T. Hyeon, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **58**, 131 (2003).
- [304] M. Hartmann, A. Vinu, *Langmuir*, **18**, 8010 (2002).
- [305] A. Vinu, C. Streb, V. Murugesan, M. Hartmann, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 8297 (2003).
- [306] A. Corma, D. Kumar, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **117**, 201 (1998).
- [307] B. Louis, Ch. Subrahmanyam, L. Kiwi-Minsker, B. Viswanathan, P. A. Buffat, A. Renken, *Catal. Commun.*, **3**, 159 (2002).
- [308] Y. Ooi, R. Zakaria, A. R. Mohamed, S. Bhatia, *Catal. Commun.*, **5**, 441 (2004).
- [309] E. Rivera-Muñoz, D. Lardizabal, G. Alonso, A. Aguilar, M. H. Siadati, R. R. Chianelli, *Catal. Lett.*, **85**, 147 (2003).
- [310] A. Vinu, B. M. Devassy, S. B. Halligudi, W. Böhlmann, M. Hartmann, *Appl. Catal. A*, **281**, 207 (2005).
- [311] M. Hartmann, C. Bischof, Z. Luan, L. Kevan, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **44-45**, 385 (2001).
- [312] R. Mokaya, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 10204 (1999).
- [313] M. Iwamoto, Y. Tanaka, N. Sawamura y S. Namba, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 13032 (2003).
- [314] M. Rozwadowski, J. Datka, M. Lezanska, J. Wloch, K. Erdmann y J. Kornatowski, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 5082 (2001).
- [315] J. M. Campelo, R. M. León, D. Luna, J. M. Marinas y A. A. Romero, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **142**, 1299 (2002).
- [316] R. Savidha y A. Pandurangan, *Appl. Catal. A*, **276**, 39 (2004).
- [317] X. S. Zhao, M.G.Q. Lu y C. Song, *J. Mol. Catal. A*, **191**, 67 (2003).

- [318] V. Umamaheswari, M. Palanichamy, B. Arabindoo y V. Murugesan, Proc. Indian Acad. Sci., 114, 203 (2002).
- [319] T. Y. Stoylkova, C. D. Chanev, H. T. Lechert y C. P. Bezouhanova, Catal. Lett., 69, 109 (2000).
- [320] V. Umamaheswari, M. Palanichamy, B. Arabindoo y V. Murugesan, Indian J. Chem. A, 39, 1241 (2000).
- [321] A. Sakthivel, S. K. Badamali y P. Selvam, Micropor. Mesopor. Mater., 39, 457 (2000).
- [322] V. Umamaheswari, M. Palanichamy y V. Murugesan, J. Catal., 210, 367 (2002).
- [323] S. Udayakumar, A. Pandurangan y P. K. Sinha, Appl. Catal. A, 272, 267 (2004).
- [324] B. Lindlar, A. Kogelbauer y R. Prins, Micropor. Mesopor. Mater., 38, 167 (2000).
- [325] K. G. Bhattacharyya, A. K. Talukdar, P. Das y S. Sivasanker, J. Mol. Catal. A, 197, 255 (2003).
- [326] V. Umamaheswari, M. Palanichamy, B. Arabindoo y V. Murugesan, Indian J. Chem. A, 40, 704 (2001).
- [327] A. N. Ko, C. C. Hung, C. W. Chen y K. H. Ouyang, Catal. Lett., 71, 219 (2001).
- [328] K. Chaudhari, R. Bal, A. J. Chandwadkar y S. Sivasanker, J. Mol. Catal. A, 177, 247 (2002).
- [329] D. Y. Zhao, C. Nie, Y. M. Zhou, S. J. Xia, L. M. Huang y Q. Z. Li, Catal. Today, 68, 11 (2001).
- [330] R. Koster, B. van der Linden, E. Poels y A. Bliet, J. Catal., 204, 333 (2001).
- [331] R. Mokaya, W. Jones, Z. Luan, M.D. Alba y J. Klinowski, Catal. Lett., 37, 113 (1996).
- [332] R. Mokaya y W. Jones, Chem. Commun., 983 (1996).
- [333] R. Mokaya, J. Catal., 193, 103 (2000).
- [334] Y. Oumi, H. Takagi, S. Sumiya, R. Mizuno, T. Uozumi y T. Sano, Micropor. Mesopor. Mater., 44, 267 (2001).

- [335] L. Zhu, F. S. Xiao, Z. T. Zhang, Y. Y. Sun, Y. Han y S. L. Qiu, *Catal. Today*, 68, 209 (2001).
- [336] M. Guisnet, N. S. Gnep y S. Morin, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 35, 47 (2000).
- [337] A. Ghanbari-Siahkali, A. Philippou, A. Garforth, C. S. Cundy, M. W. Anderson, J. Dwyer, *J. Mater. Chem.*, 11, 569 (2001).
- [338] T. Kugita, M. Ezawa, T. Owada, Y. Tomita, S. Namba, N. Hashimoto y M. Onaka, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 44-45, 531 (2001).
- [339] Z. T. Zhang, Y. Han, L. Zhu, R.W. Wang, Y. Yu, S. L. Qiu, D.Y. Zhao y F. S. Xiao, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 40, 1258 (2001).
- [340] N. Katada, H. Fujinaga, Y. Nakamura, K. Okumura, K. Nishigaki y M. Niwa, *Catal. Lett.*, 80, 47 (2002).
- [341] Y. Cesteros, P. Salagre, F. Medina y J. E. Sueiras, *Catal. Lett.*, 79, 83 (2002).
- [342] B. Bonelli, M.F. Ribeiro, A. P. Antunes, S. Valange, Z. Gabelica y E. Garrone, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 54, 305 (2002).
- [343] L. Nowak, M. Lezanska, M. Rozwadowski, F. Rozploch y W. Marciniak, *Appl. Surf. Sci.*, 201, 182 (2002).
- [344] C. Venkatesan y A. P. Singh, *Catal. Lett.*, 80, 7 (2002).
- [345] H. Kosslick, G. Lischke, B. Parlitz, W. Storek y R. Fricke, *Appl. Catal. A*, 184, 49 (1999).
- [346] F. A. Twaiq, M. Zabidi, A. R. Mohamed y S. Bhatia, *Fuel Process. Tech.*, 84, 105 (2003).
- [347] E. Byambajav, Y. Ohtsuka, *Fuel*, 82, 1571 (2003).
- [348] A. Palani y A. Pandurangan, *J. Mol. Catal. A*, 226, 129 (2005).
- [349] B. R. Jermy y A. Pandurangan, *Appl. Catal. A*, 288, 25 (2005).
- [350] T. Takeguchi, J.B. Kim, M. Kang, T. Inui, W.T. Cheuh y G.L. Haller, *J. Catal.*, 175, 1 (1998).
- [351] K. Okumura, K. Nishigaki y M. Niwa, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 44, 509 (2001).
- [352] A. Sakthivel y P. Selvam, *Catal. Lett.*, 84, 37 (2002).
- [353] M. Chatterjee, T. Iwasaki, Y. Onodera, T. Nagase, H. Hayashi y T. Ebina, *Chem. Mater.*, 12, 1654 (2000).

- [354] M. V. Landau, L. Titelman, L. Vradman, P. Wilson, Chem. Commun., 594 (2003).
- [355] T. Li, S. T. Wong, M. C. Chao, H. P. Lin, C. Y. Mou, S. Cheng, Stud. Surf. Sci. Catal., 146, 569 (2003).
- [356] T. Li, S. T. Wong, M. C. Chao, H. P. Lin, C. Y. Mou, S. Cheng, Appl. Catal. A, 261, 211 (2004).
- [357] Y. Q. Zhang, S. J. Wang, J. W. Wang, L. L. Lou, C. Zhang, S. Liu, Solid State Sci., 11, 1412 (2009).
- [358] P. Shukla, H. Sun, S. Wang, H. Ming Ang, M.O. Tade, Catal. Today 175, 380 (2011).
- [359] Z. Mu, J.J. Li, M.H. Duan, Z.P. Hao, S.Z. Qiao, Catal. Commun., 9, 1874 (2008).
- [360] H. Ma, J. Xu, C. Chen, Q. Zhang, J. Ning, H. Miao, L. Zhou, X. Li, Catal. Lett. 113, 104 (2007)
- [361] G. Prieto, A. Martinez, R. Murciano, M.A. Arribas, Appl. Catal. A, 367, 146 (2009).
- [362] M. Cheng, Z. Wang, K. Sakurai, F. Kumata, T. Saito, T. Komatsu, T. Yashima, Chem. Lett., 131 (1999).
- [363] Y. Du, S. Liu, Y. Zhang, F. Nawaz, Y. Ji, F. S. Xiao, Micropor. Mesopor. Mater., 121, 185 (2009).
- [364] M. Grün, K. K. Unger, A. Matsumoto, K. Tsutsumi, Micropor. Mesopor Mater., 27, 207 (1999).
- [365] E. Losada, F. Rajabi, A. Feiz, R. Luque, Curr. Org. Synth. 2016, aceptado para publicación.
- [366] M. M. J. Treacy, J. B. Higgins, "*Collection of Siemlated XRD Powder Patterns for Zeolites*", Elsevier Saluce B. V., Amsterdan (2005).
- [367] B. Jarry, F. Launay, J. P. Nogier, V. Montouillout, L. Gengembre, J. L. Bonardet, Appl. Catal. A, 309, 177 (2006).
- [368] D. Jaumain, B. Su, Cat. Today., 73, 187 (2002).
- [369] H. G. Karge, capitulo : characterization by IR spectroscopy. Verified Syntheses of Zeolitic Materials"
- [370] B-L. Su, V. Norberg, Zeolites, 19, 65 (1997).



- [371] E. M. Flanigen, R. W. Grose, *Adv. Chem. Ser.*, 101, 76 (1971).
- [372] E. M. Flanigen, *ACS Monograph*, 171, 80 (1976).
- [373] A. Infantes-Molina, J. Mérida-Robles, P. Maireles-Torres, E. Finocchio, G. Busca, E. Rodríguez-Castellón, J.L.G. Fierro, A. Jiménez-López, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 75, 23 (2004).
- [374] L. F. Chen, X. L. Zhou, L. E. Noreña, J. A. Wang, J. Navarrete, P. Salas, A. Montoya, P. Del Angel, M. E. Llanos, *Appl. Surf. Sci.*, 253, 2443 (2006).
- [375] P. Salas, J. A. Wang, H. Armendariz, C. Angeles-Chavez, L. F. Chen, *Mater. Chem. Phys.*, 114, 139 (2009).
- [376] S. J. Gregg, K. S. W. Sing, "Adsorption, Surface Area and Porosity", 2 ed., Academic Press, Nueva York, 1982.
- [377] S. Brunauer, L. S. Deming, W. S. Deming, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 1723 (1940).
- [378] J. H. de Boer, "Structure and Properties of Porous Materials", Eds. D.H. Everett, S. Stone, Butterworths, Londres, 1958.
- [379] B. C. Lippens, B. G. Linsen, J. H. de Boer, *J. Catal.*, 11, 46 (1964).
- [380] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, 37, 1137 (1915).
- [381] S. Brunauer, P. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 309 (1930).
- [382] B. C. Lippens, B. G. Linsen, J. H. de Boer, *J. Catal.*, 3, 32 (1964).
- [383] S. J. Gregg, K. S. W. Sing, "Adsorption, Surface Area and Porosity", Academic Press, Nueva York, 1967.
- [384] M. M. Dubinin, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2, 217 (1968).
- [385] W. D. Harkins, G. Jura, *J. Chem. Phys.*, 11, 431 (1943).
- [386] E. P. Barrett, L. S. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 373 (1951).
- [387] J. Rathousky, A. Zukal, O. Franke y G. Shulzekloff, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 90, 2821 (1994).
- [388] A. K. Ghosh y G. Curthoys, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 79, 2569 (1983).
- [389] M. A. Aramendía, V. Borau, C. Jiménez, J. M. Marinas y F. Roderó, *Colloids Surf.*, 12, 227 (1989).
- [390] T. Paryjczak, "Gas-Chromatography in Adsorption and Catalysis", Wiley, Nueva York, 1986.

- [391] I. S. Pieta, M. Ishaq, R. P. K. Wells, J. A. Anderson, *Appl. Catal. A*, **390**, 127 (2010).
- [392] R. P. Eischens y W. A. Pliskin, *Adv. Catal.*, **24**, 343 (1975).
- [393] L. H. Little, "Infrared Spectroscopy of Adsorbed Species", Academic Press, Nueva York, 1966.
- [394] M. L. Hair, "Infrared spectroscopy in Surface Chemistry", Marcel Dekker, Nueva York, 1967.
- [395] J. W. Ward, "Zeolite Chemistry and Catalysis", Ed. J. A. Rabo, Washington, 118, (1976).
- [396] O. M. Busch, W. Brijoux, S. Thomson, F. Schüth, *J. Catal.*, **222**, 174 (2004).
- [397] M. R. Basila, T. R. Kantner, K. H. Rhee, *J. Phys. Chem.*, **68**, 3197 (1964).
- [398] J. P. Marques, I. Gener, P. Ayrault, J. C. Bordado, J. M. Lopes, F. R. Ribeiro, M. Guisnet, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **60**, 251 (2003).
- [399] F. Jin, Y. Li, *Catal. Today*, **145**, 101 (2009).
- [400] R. Ueda, T. Kusakari, K. Tomishige, K. Fujimoto, *J. Catal.*, **194**, 14 (2000).
- [401] J. C. Védrine, A. Auroux, V. Bolis, P. Dejaifve, C. Naccache, P. Wierzchowski, E. G. Derouane, J. B. Nagy, J. P. Gilson, J. H. C. van Hooff, J. P. van den Berg, J. Wolthuizen, *J. Catal.*, **59**, 248 (1979).
- [402] A. Maijanen, E.G. Derouane, J.B. Nagy, *Appl. Surf. Sci.*, **75**, 204 (1994).
- [403] G. A. Olah, "*Friedel-Crafts and Related Reactions*", Interscience Publishers, New York (1964).
- [404] G. A. Olah, G. K. S. Prakash, J. Sommer, "*Superacids*", Wiley & Sons, New York (1985).
- [405] T. W. Bastock, J. H. Clark, "Speciality Chemicals", Elsevier, London, 1991.
- [406] B. M. Khadilkar, S.D. Borkar, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **71**, 2009 (1998).
- [407] R. Commandeur, N. Berger, P. Jay, J. Kervennal, *Europ. Pat. Appl. EP 0442986*, 1991.
- [408] G. A. Olah, "*Friedel-Crafts Chemistry*", Wiley, New York, 1973.
- [409] R. M. Roberts, A. A. Khalaf, "*Friedel-Crafts Alkylation Chemistry: A Century of Discovery*" M. Dekker, New YORK, 1984.

- [410] I. Lovel, K. Mertins, J. Kischel, A. Zapf, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 3913 (2005).
- [411] G. Sartori, R. Maggi “*Advances in Friedel-Crafts Acylation Reactions Catalytic and Green Processes*”, CRC Press, New York, 2010.
- [412] G. A. Olah, D. Meidar, “*Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*” 3<sup>rd</sup> Ed. Eds. M. Grayson, D. Eckroth, Wiley-Interscience, New York, 1980.
- [413] G. A. Olah, R. Krishnamurti, G. K. S. Prakash, “*Comprehensive Organic Synthesis*”, Eds. B. M. Trost, I. Fleming, Vol. 3, G. Pattenden, Ed, Pergamon Press, Oxford, 1991.
- [414] G. Sartori, R. Maggi, *Chem. Ver.*, **106**, 1077 (2006).
- [415] R. V. Jasra, *Prog. Catal. Res.*, **115** (2005).
- [416] G. A. Olah, V. P. Reddy, G. K. S. Prakash, “*Friedel-Crafts Reactions, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*”, 5<sup>th</sup> Ed.; Wiley, New York, 2005.
- [417] G. A. Olah, A. Molnár, “*Hydrocarbon Chemistry*” 2<sup>nd</sup> Ed.; Wiley, New York, 2003.
- [418] P. T. Anastas, J. C. Warner, “*Green Chemistry: Theory and Practice*” , Oxford University Press, New York, 1998.
- [419] J. H. Clark, *Acc. Chem. Res.*, **35**, 791 (2002).
- [420] B. C. Gates, “*Catalysis by Solid Acids, Encyclopedia of Catalysis*”, Ed. I. T. Horvath, Wiley, New York, 2003.
- [421] B. Janssens, P. Catry, R. Claessens, G. Baron, P. A. Jacobs, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **105**, 1211 (1997).
- [422] S. M. Csicsery, I. Kiricsi, “*Shape-Selective Catalysis, Encyclopedia of Catalysis*”, Ed. I. T. Horvath, Wiley, New York, 2003.
- [423] M. Balogh, P. Laszlo, “*Organic Chemistry Using Clays*”, Springer-Verlag, Berlin, 1993.
- [424] A. Vaccari, *Appl. Clay Sci.*, **14**, 161 (1999).
- [425] R. S. Varma, *Tetrahedron*, **58**, 1235 (2002).
- [426] S. Dasgupta, B. Török, *Org. Proced. Int.*, **40**, 1 (2008).
- [427] G. K. S. Prakash, G. A. Olah, “*Acid-Base Catalysis*”, Eds. K. Tanabe, H. Hattori, T. Yamaguchi, T. Tanaka, Kodansha, Tokyo, 1989.

- [428] A. Molnár, *Curr. Org. Chem.*, 12, 159 (2008).
- [429] I. E. Wachs, L. E. Briand, J. M. Jehng, *Catal. Today*, 57, 323 (2000).
- [430] T. Ushikubo, *Catal. Today*, 57, 331 (2000).
- [431] G. J. Hutchings, J. K. Bartley, C. Rhodes, S. H. Taylor, R. P. K. Wells, D. J. Willock, “*Metal Oxides, Encyclopedia of Catalysis*”, Ed. I. T. Horvath, Wiley, New York, 4, 602 (2003).
- [432] I. V. Kozhevnikov, “*Catalysis by Polyoxometalates*”, Wiley, Chichester, 2002.
- [433] I. V. Kozhevnikov, *Appl. Catal. A*, 256, 3 (2003).
- [434] M. Misono, “*Heteropoly Acids, Encyclopedia of Catalysis*”, Ed. I. T. Horvath, Wiley, New York, 2003.
- [435] “*Supported Reagents and Catalysts in Chemistry*”, Eds. B. K. Hodnett, A. P. Kybett, J. H. Clark, K. Smith, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1998.
- [436] “*Fine Chemicals through Heterogeneous Catalysis*”, Eds. R. A. Sheldon, H. van Bekkum, Wiley–VCH, Weinheim, 2001.
- [437] S. S. Mahajan, S. S. Ghatpande, *Res. J. Chem. Environ.*, 9, 100 (2005).
- [438] S. Dasgupta, B. Török, *Curr. Org. Synthesis*, 5, 321 (2008).
- [439] X. Hu, G.K. Chuah, S. Jaenicke, *Appl. Catal. A*, 217, 1 (2001).
- [440] M. E. L. Preethia, T. Sivakumara, M. Palanichami, *Catal. Commun.*, 11, 876 (2010).
- [441] K. Mantri, K. Komura, Y. Kubota, Y. Sugi, *J. Mol. Catal. A*, 236, 168 (2005).
- [442] R. Huirache-Acuña, R. Nava, C. L. Peza-Ledesma, J. Lara-Romero, G. Alonso-Núñez, B. Pawelec, E. M. Rivera-Muñoz, *Materials*, 6, 4139 (2013).
- [443] N. Linares, E. Serrano, M. Rico, A. M. Balu, E. Losada, R. Luque, J. Garcia-Martinez, *chem. Commun.*, 47, 9024 (2011).
- [444] A. Vinu, J. Justus, C. Anand, D. P. Sawant, K. Ariga, T. Mori, P. Srinivasu, V. V. Balasubramanian, S. Velmathi, S. Alam, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 116, 108 (2008).
- [445] D. M. P. Mingos, D. R. Baghurst, *Chem. Soc. Rev.*, 20, 1 (1991).
- [446] S. A. Galema, *Chem. Soc. Rev.*, 26, 233 (1997).
- [447] C. Gabriel, S. Gabriel, E. H. Grant, B. S. J. Halstead, D. M. P. Mingos, *Chem. Soc. Rev.*, 27, 213 (1998).

- [448] R. S. Varma, *Green Chem.*, **1**, 43 (1999).
- [449] M. Larhed, C. Moberg, A. Hallberg, *Acc. Chem. Res.*, **35**, 717 (2002).
- [450] R. Trozki, M. Nüchter, B. Ondruschka, *Green Chem.*, **5**, 285 (2003).
- [451] M. Nüchter, B. Ondruschka, W. Bonrath, A. Gum, *Green Chem.*, **6**, 128 (2004).
- [452] M. Hajek, *“Microwave in Organic Synthesis”*, Ed. A. Loupy, Wiley-VCH, Weinheim 2006.
- [453] C. McGowan, N. E., Leadbeater, *“Experiments in Green and Sustainable Chemistry”*, Eds. H.W. Roesky, D. K. Keunepohl, Wiley-VCH, Weinheim, pag. 2009.
- [454] V. Sridar, *Curr. Sci.*, **74**, 446 (1998).
- [455] C. O. Kappe, *Angew. Chem. Int.*, Ed. **43**, 6240 (2004).
- [456] J. D. Moseley, C. O. Kappe, *Green Chem.*, **13**, 794 (2011).
- [457] B. Gutmann, D. Obermayer, B. Reichart, B. Prekodravac, M. Irfan, J. M. Kremsner, C. O. Kappe, *Chem. Eur. J.*, **16**, 12182 (2010).
- [458] D. R. Baghurst, D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 674 (1992).
- [459] D. M. P. Mingos, *Res. Chem. Intermed.*, **20**, 85 (1994).
- [460] D. Stuerger, P. Gaillard, *Tetrahedron*, **52**, 5505 (1996).
- [461] J. Kuefűrstová, M. Hajek, *Res. Chem. Intermed.*, **30**, 673 (2004).
- [462] C. O. Kappe, A. Stadler, *“Microwaves in Organic and Medicinal Chemistry”*, Wiley-VCH, Ed. R. Mannhold, H. Kubinyi, G. Folkers, pag. 54, 2005.
- [463] M. Álvaro, D. Das, M. Cano, H. Garcia, *J. Catal.*, **219**, 464-468 (2003).
- [464] E. G. Derouane, Z. Gabelica, *J. Catal.*, **65**, 486 (1980).
- [465] J. Kärger, D. M. Ruthven, *Diffusion in Zeolites and Other Microporous Solids*, Wiley, New York, 1992.
- [466] K. P. De Jong, H. H. Mooiweer, J. G. Buglass, P. K. Maarsen, in: C. H. Bartholomew, G. A. Fuentes (Ed.), *Studies in Surface Science and Catalysis, Catalyst Deactivation, Proceedings of the 7th International Symposium.*, **111**, 127 (1997).
- [467] L. Domokos, L. Lefferts, K. Seshan, J. A. Lercher, *J. Mol. Catal. A*, **162**, 147 (2000).

- [468] G. J. Nacamuli, R. F. Vogel, S. I. Zones, US Patent 5 952 536 A (1999) to Chevron Chem. Co.
- [469] J. M. Serrano, E. Guillon, A. Corma, *J. Catal.*, 227, 459 (2004).
- [470] J. M. Serra, E. Guillon, A. Corma, *J. Catal.*, 232, 342 (2005).
- [471] A. Bhan, A. D. Allian, G. J. Sunley, D. J. Law, E. Iglesia, *J. Am. Chem. Soc.* 129, 4919 (2007).
- [472] P. Cheung, A. Bhan, G. J. Sunley, D. J. Law, E. Iglesia, *J. Catal.*, 245, 110 (2006).
- [473] M. Boronat, C. Martinez-Sanchez, D. Law, A. Corma, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 16316 (2008):
- [474] M. Moliner, M. J. Diaz-Cabanas, V. Fornes, C. Martinez, A. Corma, *J. Catal.*, 254, 101 (2008).
- [475] P. Kalita, N.M. Gupta, R. Kumar, *J. Catal.* 245, 338 (2007).
- [476] B. Coq, V. Gourves, F. Figuéras, *Appl. Catal. A.*, 100, 69-75 (1993).
- [477] T. Takeguchi, K. Kagawa, J.B. Kim, T. Inri, D. Wei, G.L. Haller, *Catal. Lett.*, 46, 5 (1997).
- [478] G. Harvey, A. Vogt, H. W. Kouwenhoven, R. Prins, in: R. von Ballmoos, J. B. Higgins, M. M. J. Treacy (eds.), *Proceedings of the Ninth International Zeological Conference, Montreal 1992, vol 2, Butterworth-Heinemann, Boston, 1993, p. 363.*
- [479] A. Vogt, H. W. Kouwenhoven, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 57, 853 (1992).
- [480] K. Gaare, D. Akporiaye, *J. Mol. Catal. A*, 109, 177 (1996).
- [481] M. Spagnol, L. Gilbert, D. Alby, in: *Routs of Organic Development (Ind. Chen. Libr. 8)*, 1996, p. 29.
- [482] M. Spagnol, L. Gilbert, D. Alby, *Ind. Chem. Library*, 8, 29-38 (1996).
- [483] A. Corma, M. J. Climent, H. Garcia, J. Primo, *Appl. Catal.*, 49, 109 (1989).
- [484] A. P. Singh, D. Bhattacharya, *Catal. Lett.*, 32, 327 (1995).
- [485] A. P. Singh, D. Bhattacharya, S. Sharma, *J. Mol. Catal.*, 102, 139 (1995).
- [486] D. Bhattacharya, S. Sharma, A. P. Singh, *Appl. Catal. A: General*, 150, 53 (1997).
- [487] K. Arata, M. Hino, *Appl. Catal.*, 59, 197 (1990).

- [488] A. K. Chakraborti, S. Raha Roy, D. Kumar, P. Chopra, *Green Chem.*, 10, 1111 (2008).
- [489] A. Casapullo, G. Bifulco, I. Bruno, R. Riccio, *Nat. Prod.*, 63, 447 (2000).
- [490] S. Ahadi, R. Ghahremanzadeh, P. Mirzaei, A. Bazgir, *Tetrahedron* 65, 9316 (2009).
- [491] R. J. Sundberg, *The Chemistry of Indoles*. Academic: New York, NY, 1996.
- [492] M. A. Zolfigol, A. Khazaei, A. R. Moosavi-Zare, A. Zare, *Org. Prep. Proced. Int.*, 42, 95 (2010).
- [493] S. Safe, S. Papineni, S. Chintharlapalli, *Cancer Lett.*, 269, 326 (2008).
- [494] P. P. Kaishap, C. Dohutia, *Int. J. Pharm. Sci. Res.*, 4, 1312 (2013).
- [495] S. J. Ji, S.Y. Wang, Y. Zhang, T.P. Loh, *Tetrahedron* 60, 2051 (2004).
- [496] R. S. Joshi, P. G. Mandhane, S. D. Diwakar, C. H. Gill, *Ultrason. Sonochem.*, 17, 298 (2010).
- [497] H. Veisi, A. Sedrpoushan, M. A. Zolfigol, F. Mohanazadeh, *J. Heterocyclic Chem.*, 48, 1448 (2011).
- [498] M. A. Naik, D. Sachdev, A. Dubey, *Catal. Commun.*, 11, 1148 (2010).
- [499] J. R. Satam, K. D. Parghi, R. V. Jayaram, *Catal. Commun.*, 9, 1071 (2008).