

UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA

**SILICATOS DE CIRCONIO CON ESTRUCTURA SBA-15
COMO CATALIZADORES EN PROCESOS DE
ALQUILACIÓN Y ACILACIÓN FRIEDEL-CRAFTS**

TESIS DOCTORAL

MARÍA DOLORES GRACIA SERRANO

CÓRDOBA 2011

TITULO: *Silicatos de circonio con estructura SBA-15 como catalizadores en procesos de alquilación y acilación Friedel-Crafts*

AUTOR: *María Dolores Gracia Serrano*

© Edita: Servicio de Publicaciones de la Universidad de Córdoba. 2011
Campus de Rabanales
Ctra. Nacional IV, Km. 396 A
14071 Córdoba

www.uco.es/publicaciones
publicaciones@uco.es

ISBN-13: 978-84-694-8026-7



TÍTULO DE LA TESIS: SILICATOS DE CIRCONIO CON ESTRUCTURA SBA-15 COMO CATALIZADORES EN PROCESOS DE ALQUILACIÓN Y ACILACIÓN FRIEDEL-CRAFTS

DOCTORANDO/A: María Dolores Gracia Serrano

INFORME RAZONADO DEL/DE LOS DIRECTOR/ES DE LA TESIS

(se hará mención a la evolución y desarrollo de la tesis, así como a trabajos y publicaciones derivados de la misma).

En esta Tesis Doctoral se ha llevado a cabo la puesta a punto del procedimiento de síntesis para la obtención de materiales con estructura SBA-15 conteniendo Zr (con diversas relaciones Si/Zr= 40, 20, 10, 5) así como ZrO₂ mesoporoso. Asimismo, se ha estudiado su aplicación en las reacciones de Friedel-Crafts. Por último, las reacciones llevadas a cabo en esta Tesis se han efectuado con calefacción convencional y asistida por microondas, comparando ambos procedimientos en términos de rendimiento, pureza del producto y demandas de energía.

El desarrollo de la Tesis Doctoral se comenzó con la *síntesis de los materiales mesoporosos* (SBA-15, fundamentalmente, y materiales SBA-1), continuándose con la *caracterización estructural* de los mismos mediante las técnicas de Análisis Termogravimétrico (ATG), Análisis Térmico Diferencial (ATD), Difracción de Rayos-X (XRD), Microanálisis de Energía Dispersiva de Rayos-X (EDX), Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos-X (XPS) y Espectroscopía Infrarroja de Reflexión Difusa (DRIFT). El estudio de estos materiales se ha completado con la *medida del área superficial y estudio del sistema poroso* (volumen total, forma, tamaño y distribución de poros) de los diferentes sistemas, empleando las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno, a la temperatura del nitrógeno líquido. Por otra parte, se ha llevado a cabo la determinación de las propiedades ácidas superficiales por adsorción de bases (piridina y 2,6-dimetilpiridina) mediante la aplicación de diferentes técnicas: cromatografía de pulsos y espectroscopía infrarroja de reflexión difusa. Por último, se ha llevado a cabo la *síntesis de diferentes "Fine Chemicals" por reacciones de alquilación y acilación de Friedel-Crafts*, utilizando diversos compuestos aromáticos (anisol, tolueno y *p*-xileno para la alquilación y anisol y veratrol para la acilación) usando diferentes agentes alquilantes (alcohol bencílico y cloruro de bencilo) y acilantes (anhídrido acético y cloruro de benzoilo).

Se han optimizado las condiciones de reacción con el fin de alcanzar la mayor actividad y selectividad al producto deseado, controlando el tiempo y la temperatura de reacción, tipo de catalizador y modo de activación (irradiación por microondas o mediante calefacción térmica convencional). Asimismo, se ha estudiado reutilización/regeneración de los catalizadores, y el origen de la desactivación de éstos mediante la técnica DRIFT.

Como fruto de estas investigaciones D^a María Dolores Gracia Serrano ha participado como coautora en 4 publicaciones en revistas incluidas en el "Journal Citation Reports":

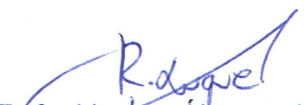
1. Autores: M^a DOLORES GRACIA SERRANO; ALINA MARIANA BALÚ; JUAN MANUEL CAMPELO PEREZ; RAFAEL LUQUE ALVAREZ DE SOTOMAYOR; JOSE MARIA MARINAS RUBIO; ANTONIO ANGEL ROMERO REYES.
Título: EVIDENCIAS OF THE IN SITU GENERATION OF HIGHLY ACTIVE LEWIS ACID SPECIES ON Zr-SBA-15
Revista: . APPLIED CATALYSIS A: GENERAL, ISSN: 0926-860X
Indicios de calidad: Año: 2009 . Categoría : Chemistry, Physical . Factor de Impacto: 3,564. Ranking dentro de la Categoría: 29 / 122; Año: 2009 . Categoría: Environmental, Sciences . Factor de Impacto: 3,564. Ranking dentro de la Categoría : 17 / 182.
Volumen: 371; Páginas: 85-91; Fecha: 2009
2. Autores: M^a DOLORES GRACIA SERRANO; MARÍA JOSÉ JURADO PESQUEZO; RAFAEL LUQUE ALVAREZ DE SOTOMAYOR; JUAN MANUEL CAMPELO PEREZ; DIEGO LUNA MARTINEZ; JOSE MARIA MARINAS RUBIO; ANTONIO ANGEL ROMERO REYES.
Título: MODIFIED SBA-1 MATERIALS FOR THE KNOEVENAGEL CONDENSATION UNDER MICROWAVE IRRADIATION
Revista: MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS, ISSN: 1387-1811
Indicios de calidad: Año: 2009 . Categoría : Chemistry, Applied . Factor de Impacto: 2,652 . Ranking dentro de la Categoría: 8 / 64; Año: 2009 . Categoría: Chemistry, Physical . Factor de Impacto: 2,652. Ranking dentro de la Categoría: 40 / 122; Año: 2009 . Categoría: Materials Science, Multidisciplinary . Factor de Impacto: 2,652. Ranking dentro de la Categoría : 35 / 218; Año: 2009 . Categoría : Nanoscience & Nanotechnology . Factor de Impacto : 2,652. Ranking dentro de la Categoría : 22 / 60.
Volumen: 118; Páginas: 87-92; Fecha: 2009
3. Autores: MARÍA JOSÉ JURADO PESQUEZO; M^a DOLORES GRACIA SERRANO; JUAN MANUEL CAMPELO PEREZ; RAFAEL LUQUE ALVAREZ DE SOTOMAYOR; JOSE MARIA MARINAS RUBIO; ANTONIO ANGEL ROMERO REYES.
Título: SELECTIVE EPOXIDATION OF ALKENES USING HIGHLY ACTIVE V-SBA-15 MATERIALS: MICROWAVE VS. CONVENTIONAL HEATING
Revista: JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY, ISSN: 0959-9428
Indicios de calidad: Año: 2009 . Categoría : Chemistry, Physical . Factor de Impacto : 4,795 . Ranking dentro de la Categoría : 18 / 122; Año: 2009 . Categoría : Materials Science, Multidisciplinary . Factor de Impacto : 4,795. Ranking dentro de la Categoría : 18 / 218.
Volumen: 19; Páginas: 8603-8609; Fecha: 2009
4. Autores: MARÍA JOSÉ GRACIA TRUJILLO; MARÍA JOSÉ JURADO PESQUEZO; M^a DOLORES GRACIA SERRANO; JUAN MANUEL CAMPELO PEREZ; RAFAEL LUQUE ALVAREZ DE SOTOMAYOR; JOSE MARIA MARINAS RUBIO; ANTONIO ANGEL ROMERO REYES.
Título: AL-, GA- AND ALGA-MATERIALS AS CATALYSTS FOR THE N-METHYLATION OF ANILINE.
Revista: STUDIES IN SURFACE SCIENCE AND CATALYSIS, ISSN: 0167-2991
Volumen: 174; Páginas: 1331-1334; Fecha: 2008

Por todo ello, se autoriza la presentación de la tesis doctoral.

Córdoba, 11 de Julio de 2011

Firma del/de los director/es


Fdo.: Antonio Ángel Romero Reyes


Fdo.: Rafael Luque Álvarez de Sotomayor

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

Llegado el tan ansiado momento de escribir los agradecimientos de mi Tesis Doctoral y al ser la última parte que se escribe, a pesar de ser de las primeras páginas, este momento tiene un gran significado para mí, desde lo intelectual y personal. Atrás queda un camino lleno de buenos recuerdos, de alegrías, de sueños hechos realidad, y porque no, también de alguna que otra decepción, pero sin lugar a duda con un balance más que positivo. Este trabajo no hubiera sido posible sin la colaboración de muchas personas, a las que me gustaría agradecerles con estas palabras.

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. Especialmente a Antonio Ángel, por ser el auténtico responsable de que me iniciara en el camino de la investigación. Nunca olvidaré el día que llamé a su puerta y me permitió escribir este pequeño capítulo de mi vida, sin sus conocimientos y dedicación esta tesis nunca hubiera dado su fruto.

De igual manera, quisiera agradecer a D. José María Marinas Rubio por haberme dado la oportunidad de formar parte de su grupo de investigación, así como a D. Juan Manuel Campelo Pérez y D. Francisco José Urbano Navarro, como Directores del Departamento de Química Orgánica, en cuyos laboratorios ha podido llevarse a cabo la presente Tesis Doctoral. Asimismo, hago extensivo este agradecimiento 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 Elia, Mari y M^a José por toda la ayuda que me han prestado, por sus consejos, su compañerismo, por todos los momentos de risas que hemos pasado juntas, más que compañeras se han convertido en grandes amigas. Asimismo quisiera agradecer el apoyo de mis compañeros de sala (Dolores y Yimo), que han hecho que estos últimos meses sentada delante del ordenador hayan sido más amenos. También me gustaría recordar en estas líneas a compañeros como Cristóbal, Lucrecia, Elena, Kakisco, ...por acompañarme a lo largo de este camino y por hacer que los días en el laboratorio hayan sido más llevaderos. A los

compañeros que acaban de llegar (Mamen y Susana) desearles mucha suerte, ya saben que cuentan conmigo para lo que necesiten.

Quiero agradecer profundamente el apoyo recibido de mis amigos (Ali, Araceli, Azahara, Gema, M^a Asun, Maite, M^a Carmen, Rosario y “respectivos”), a pesar de que por mucho que les explicara, nunca llegaban a entender de que iba mi tesis, espero que ahora entiendan algo más.

Por último, y no por ello menos importante, agradezco el apoyo incondicional recibido a lo largo de todo este tiempo por mi familia, sobre todo en aquellos momentos en los que las fuerzas flaquearon y no sabía como afrontar este gran reto que fue para mí la tesis. En especial a mis hermanos, por apoyarme durante todo el desarrollo de ésta; a mi sobrino, por sacarme más de una sonrisa; a mi cuñada, por ser como una hermana para mí. Y para finalizar, agradecer a mis padres todo su apoyo, confianza y cariño, estoy donde estoy gracias a ellos.

Gracias a TODOS, de corazón

A mis padres y hermanos

ÍNDICE

PLAN DE TRABAJO	1
I. INTRODUCCIÓN	7
I.1. INTRODUCCIÓN	9
I.2. SÍNTESIS DE TAMICES MOLECULARES MESOPOROSOS	17
I.2.1. SÍLICES MESOPOROSAS OBTENIDAS MEDIANTE SÍNTESIS SOL-GEL	18
I.2.1.1. Síntesis en condiciones alcalinas	18
I.2.1.2. Síntesis en condiciones ácidas	21
I.2.1.3. Síntesis utilizando aminas primarias neutras	23
I.2.2. SILICATOS METÁLICOS MESOPOROSOS	24
I.2.2.1. Estructuras mesoporosas conteniendo circonio	25
I.2.2.2. Estructuras mesoporosas conteniendo aluminio	27
I.2.2.3. Estructuras mesoporosas conteniendo galio	29
I.2.3. ÓXIDOS METÁLICOS CON ESTRUCTURA MESOPOROSA	30
I.2.4. NUEVAS TENDENCIAS EN LA SÍNTESIS DE MATERIALES MESOPOROSOS	31
I.2.4.1. Materiales mixtos micro-mesoporosos	32
I.3. MECANISMOS DE FORMACIÓN DE MESOESTRUCTURAS	37
I.3.1. SILICATOS MESOPOROSOS	38
I.3.1.1. Modelo del “cristal líquido”	38
I.3.1.2. Modelo generalizado del “cristal líquido”	40
I.3.1.3. Formación de fases mesoporosas de estructura distinta a la MCM-41 (<i>Síntesis en medio básico: ruta S⁺T</i>)	43
I.3.1.4. Síntesis en medio ácido	44
I.3.1.5. Interacciones por puentes de hidrógeno	47
I.3.1.6. Silicatos metálicos	48
I.4. ESTRUCTURA	51
I.4.1. MATERIALES CON ESTRUCTURA HEXAGONAL	51
I.4.1.1. MCM-41	51
I.4.1.2. SBA-15	53
I.4.2. MATERIALES CON ESTRUCTURA CÚBICA	55
I.4.2.1. MCM-48	55

I.4.2.2. SBA-1	55
I.4.3. MATERIALES CON ESTRUCTURA LAMINAR	57
I.4.3.1. MCM-50	57
I.5. APLICACIONES CATALÍTICAS DE LOS TAMICES MOLECULARES MESOPOROSOS	58
I.5.1. MATERIALES MESOPOROSOS SBA-15 EN PROCESOS CATALIZADOS POR CENTROS ÁCIDOS	59
I.5.1.1. Materiales mesoporosos Zr-SBA-15	59
I.5.1.2. Materiales mesoporosos Al-SBA-15	61
I.5.1.3. Materiales mesoporosos Al-SBA-15	63
II. SÍNTESIS Y NOMENCLATURA DE CATALIZADORES	67
II.1. INTRODUCCIÓN	69
II.2. SÍNTESIS DE MATERIALES Zr-SBA-15	70
II.3. SÍNTESIS DEL ZrO ₂	73
III. ANÁLISIS ESTRUCTURAL	75
III.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO Y TÉRMICO DIFERENCIAL	77
III.1.1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	77
III.1.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN	78
III.1.2.1. Circonosilicatos con estructura Zr-SBA-15	78
IV.1.2.2. ZrO ₂ Mesoporoso	82
III.2. DIAGRAMAS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS-X	85
III.2.1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	85
III.2.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN	86
III.2.2.1. Circonosilicatos con estructura SBA-15	86
III.2.2.2. ZrO ₂ Mesoporoso	88
III.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)	90
III.3.1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	90
III.3.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN	91
III.4. ANÁLISIS ELEMENTAL	92
III.4.1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	92
III.4.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN	93
III.5. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE REFLECTANCIA DIFUSA	94

III.5.1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	94
III.5.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN	95
III.5.2.1. Circonosilicatos con estructura SBA-15	95
IV. PROPIEDADES TEXTURALES	97
IV.1. INTRODUCCIÓN	99
IV.1.1. CLASIFICACIÓN DE LOS TIPOS DE ISOTERMAS	100
IV.1.2. CLASIFICACIÓN DE LOS CICLOS DE HISTÉRESIS	102
IV.1.3. DETERMINACIÓN DE LA SUPERFICIE ESPECÍFICA	103
IV.1.4. VOLUMEN DE POROS	106
IV.1.5. FORMA, TAMAÑO Y DISTRIBUCIÓN DE POROS	107
IV.2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	109
IV.3. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN	110
IV.3.1. CIRCONOSILICATOS CON ESTRUCTURA SBA-15	110
IV.3.2. ZrO ₂ MESOPOROSO	114
V. PROPIEDADES ÁCIDAS SUPERFICIALES	117
V.1. INTRODUCCIÓN	119
IV.2. PROCEDIMIENTOS DE VALORACIÓN UTILIZADOS	121
V.2.1. TÉCNICA CROMATOGRÁFICA DE PULSOS	121
V.2.2. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA	122
V.3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	124
V.3.1. TÉCNICA CROMATOGRÁFICA DE PULSOS	124
V.3.2. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE REFLEXIÓN DIFUSA	126
V.4. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN	128
V.4.1. DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES ÁCIDAS POR LA TÉCNICA CROMATOGRÁFICA DE PULSOS	128
V.4.1.1. Circonosilicatos con estructura SBA-15	129
V.4.2. DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES ÁCIDAS MEDIANTE ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE REFLEXIÓN DIFUSA	130
V.4.2.1. Adsorción de piridina	130
V.4.2.2. Adsorción de 2,6-dimetilpiridina	132
VI. ACTIVIDAD CATALÍTICA	135
VI.1. REACCIONES DE TIPO FRIEDEL-CRAFTS	137

VI.1.1. INTRODUCCIÓN	137
VI.1.2. DESARROLLO HISTÓRICO	139
VI.1.3. CATALIZADORES HETEROGÉNEOS PARA LAS REACCIONES FRIEDEL-CRAFTS	141
VI.1.4. REACCIONES FRIEDEL-CRAFTS SOBRE MATERIALES MESOPOROSOS	141
VI.2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	144
VI.2.1. REACCIÓN EN FASE LÍQUIDA UTILIZANDO CALEFACCIÓN CONVENCIONAL	144
VI.2.2. REACCIÓN EN FASE LÍQUIDA ASISTIDA POR MICROONDAS	150
VI.3. REACCIONES DE FRIEDEL-CRAFTS	159
VI.3.1. ALQUILACIÓN DE FRIEDEL-CRAFTS	160
VI.3.1.1. Actividad catalítica en el proceso de alquilación de anisol, tolueno y <i>p</i> -xileno con alcohol bencílico	160
VI.3.1.1.1. <i>Reacciones en fase líquida utilizando calefacción convencional</i>	160
VI.3.1.1.2. <i>Reacciones en fase líquida asistida por microondas</i>	170
VI.3.1.2. Actividad catalítica en el proceso de alquilación de tolueno, anisol y <i>p</i> -xileno con cloruro de bencilo	174
VI.3.1.2.1. <i>Reacciones en fase líquida utilizando calefacción convencional</i>	174
VI.3.1.2.2. <i>Reacciones en fase líquida asistida por microondas</i>	190
VI.3.2. ACILACIÓN DE FRIEDEL-CRAFTS	193
VI.3.2.1. Actividad catalítica en el proceso de acilación del anisol y del veratrol con anhídrido acético	193
VI.3.2.1.1. <i>Reacciones en fase líquida utilizando calefacción convencional</i>	193
VI.3.2.1.2. <i>Reacciones en fase líquida asistida por microondas</i>	199
VI.3.2.2. Actividad catalítica en el proceso de acilación del anisol con cloruro de benzoilo	203
VI.3.2.2.1. <i>Reacción en fase líquida utilizando calefacción convencional</i>	203
VII. CONCLUSIONES	207
VIII. BIBLIOGRAFÍA	213

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 metalosilicatos con estructura SBA-15.

En el Plan de Investigación que, a continuación, se detalla, se estudia la síntesis de diferentes circonosilicatos con estructura SBA-15, la síntesis de ZrO_2 mesoporoso y el estudio de su comportamiento como catalizadores en las reacciones de alquilación y acilación de Friedel-Crafts. En los experimentos propuestos en la presente Memoria se realizarán las reacciones en forma convencional y asistida por microondas, comparando ambos procedimientos en términos de rendimiento, pureza del producto y demanda de energía.

El Plan de Trabajo puede esquematizarse en los siguientes puntos:

1. Síntesis de los materiales mesoporosos:
 - a) Síntesis de los materiales con estructura SBA-15 conteniendo Zr con diversas relaciones $\text{Si/Zr} = 40, 20, 10, 5$.
 - b) Síntesis del ZrO_2 mesoporoso.
2. Análisis elemental de los materiales sintetizados mediante las técnicas de microanálisis de energía dispersiva de rayos-X.
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), Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X (XPS) y Espectroscopia Infrarroja de Reflectancia Difusa (DRIFT).
4. Medida del área superficial y estudio del sistema poroso (volumen total, forma, tamaño y distribución de poros) de los diferentes materiales, empleando las isothermas 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 con 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) para conseguir la mayor actividad y selectividad al producto deseado.

8. Estudio de la reutilización/ desactivación de los catalizadores.

I. INTRODUCCIÓN

I.1. INTRODUCCIÓN

La preocupación que existe por el medioambiente ha motivado que en los últimos años surja todo un enfoque dentro de la química, el cual tiene como objetivo prevenir o minimizar la contaminación desde su origen. Es lo que se denomina Química Verde. El aumento de las regulaciones medioambientales ha llevado a la necesidad de nuevos planteamientos alternativos en las distintas tecnologías industriales, como es el desarrollo de catalizadores más eficientes y selectivos. Mediante la sustitución de catalizadores ácidos líquidos por catalizadores sólidos, la catálisis heterogénea está jugando un papel importante en el desarrollo de procesos medioambientalmente benignos en la química del petróleo y en la producción de sustancias químicas de alto valor añadido “Fine Chemicals” [1, 2].

La catálisis heterogénea, aplicada a las reacciones orgánicas, es de gran utilidad tanto para la química a escala de laboratorio como para la industria química moderna. De esta forma, es esencial en la producción de combustibles, en la preparación y en el

procesado de plásticos, y de compuestos químicos necesarios para el desarrollo de nuevos productos.

Las oportunidades que ofrecen los catalizadores heterogéneos como sustitutos de ácidos o bases tipo Brönsted o Lewis (H_2SO_4 , AlCl_3 , NaOH , etc.) son únicas, puesto que, además de la posibilidad de diseñar un catalizador ajustado a las demandas de una reacción concreta, presentan numerosas ventajas para la industria química entre las que cabe destacar [1-5]:

- Fácil separación del catalizador de los reactivos y / o productos.
- Fácil reciclado del propio catalizador.
- Menor producción de productos no deseados.
- Menor contaminación del producto por el catalizador.
- Fácil adaptabilidad a un proceso continuo.

Por todo ello, existe un gran interés en la industria química para sustituir los catalizadores homogéneos por catalizadores heterogéneos.

El diseño de un catalizador heterogéneo supone el control de la química superficial y de la geometría superficial del sólido a escala micro- y mesoporosa. Esto es debido a una serie de requerimientos que son necesarios para que cualquier catalizador sea altamente activo: elevadas áreas superficiales y/o altas dispersiones de las fases activas sobre la superficie del material, así como una rápida transferencia de materia de los reactantes y productos desde/hacia los centros catalíticamente activos. La estructura porosa de estos materiales se genera, normalmente, en las etapas de cristalización y/o tratamiento posterior, y consiste en poros aislados o interconectados que pueden tener formas y tamaños similares o diferentes.

Los materiales porosos se han estudiado ampliamente de acuerdo a sus aplicaciones como catalizadores y/o soportes. Estos sólidos porosos se clasifican según la IUPAC, en función del tamaño de poro, de la siguiente manera: materiales microporosos (tamaño de poro < 2 nm), mesoporosos (2-50 nm) y macroporosos (> 50 nm) [6]. 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, generalmente, a poros de tamaño en el intervalo de los nanoporos.

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 relacionados. En concreto, los aluminosilicatos cristalinos hidratados denominados zeolitas, 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 [7].

El principal inconveniente de los materiales zeolíticos es su limitado tamaño de poro, no pudiendo procesar moléculas de gran tamaño, como las involucradas en diversos procesos de Química Fina (cosmética, farmacia) o en procesos de eliminación de contaminantes. Por tanto, es de gran interés disponer de materiales porosos con diámetros de poro mayores.

A pesar de los considerables esfuerzos realizados, el tamaño de poro más grande obtenido en zeolitas y otros tamices moleculares hasta 1988, era aún el de las zeolitas X e Y, preparadas en 1959 [8]. Un avance importante en el estudio de materiales zeolíticos tiene lugar en 1988, cuando Davis y col. [9] preparan el primer aluminofosfato microporoso (denominado VPI-5) con un anillo de 18 miembros, canales hexagonales unidimensionales y un tamaño de poro uniforme (aproximadamente 1,2 nm).

Asimismo, se han sintetizado con éxito zeolitas con diámetro de poro en el intervalo de 0,81-1,2 nm que poseen estabilidad térmica e hidrotérmica, solucionando los problemas difusionales en el procesado de moléculas de tamaño elevado. Así, Freyhardt y col. [10] llevaron a cabo la síntesis de la zeolita UTD-1 que presentaba canales de 14 miembros unidireccionales con un diámetro de poro de 0,81 nm. Posteriormente, Wagner y col. [11] sintetizaron la zeolita CIT-5 que presenta canales de 14 miembros unidireccionales, con un tamaño de poro de 1 nm y una elevada

estabilidad térmica. Más recientemente, Corma y col. [12, 13] han sintetizado la zeolita ITQ-15, formada por canales de 14 miembros y 12 miembros interconectados, y la zeolita ITQ-33 (silicoaluminogermanatos) constituida por canales de 18 miembros y 10 miembros interconectados, llegándose a tamaños de poro de 1,2 nm.

El descubrimiento de nuevos materiales basados en silicatos mesoporosos ordenados, con un tamaño de poro grande y bien definido y elevadas áreas superficiales, ha abierto nuevas posibilidades en los campos de la catálisis heterogénea, la adsorción y la separación.

La primera síntesis de un material mesoporoso se describió, bajo patente, en 1969. Sin embargo, debido a su pobre caracterización, las propiedades más destacadas de estos materiales no fueron reconocidas [14, 15]. En 1992, los investigadores de la corporación “Mobil Oil R & D” publicaron la síntesis de un grupo de materiales mesoporosos similares, designados como M41S, sintetizados con surfactantes del tipo alquilmetilamonio, abriendo un nuevo campo de investigación en el área de los materiales porosos [16, 17]. 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 mesoporos 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 han aportado una nueva aproximación en la síntesis de materiales. Así, se han utilizado ordenamientos de agregados moleculares o supramoleculares como agentes directores de la estructura, en lugar del uso de 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 [1, 18-25].

Otro tipo de materiales son las Sílices Mesoporosas Hexagonales (HMS) [26] y los materiales MSU [23], cuya síntesis fue descrita por el grupo de Pinnavaia [26-29]. Para su síntesis se han empleado 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 interactúan 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 [24, 25]. En comparación con los materiales M41S, dichos sólidos presentan, en general, superficies y volúmenes de poro análogos así como una distribución de poro uniforme. Sin embargo, 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. [31-33] introdujeron una nueva ruta sintética con copolímeros anfífilicos de dos y/o tres bloques como agentes orgánicos directores de la

estructura, especialmente los co-polímeros 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 denominada 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 paredes gruesas 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 materiales 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 del uso de 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 potenciación de la acidez en sólidos mesoporosos, lo constituye la incorporación de fragmentos de zeolita (precursores, siembras, nanoagregados, etc.) en las paredes de estos materiales mesoporosos [34]. Asimismo, se ha preparado una gran variedad de materiales utilizando todas las posibilidades químicas para introducir especies catalíticamente activas en los silicatos mesoporosos [35]. 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 [36-38].

Entre éstos, han sido preparados óxidos metálicos tales como Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , aluminofosfatos, oxifosfatos de circonio y muchos otros. Estos materiales pueden tener interés como catalizadores o como soportes catalíticos. Los carbonos mesoestructurados pueden obtenerse por calcinación de un material orgánico en el mesoporo de un silicato mesoporoso disolviendo, posteriormente, el molde inorgánico del silicato con NaOH caliente o HF [39-45]. Algunos de estos carbonos mesoporosos son estables a temperaturas tan elevadas como 1873 K. Asimismo, en algunos casos poseen paredes microporosas que los hacen materiales interesantes como soportes de metales (por ejemplo para el Pd). Finalmente, se han propuesto materiales mesoporosos híbridos orgánicos-inorgánicos [46-55]. 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 R' insertado en sus paredes. Estos materiales pueden encontrar aplicaciones como materiales catalíticos pero con temperaturas de reacción no demasiado altas.

Cabe destacar, de manera general, que los materiales mesoporosos obtenidos utilizando surfactantes como agentes directores de la estructura, 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-básicos.

I.2. 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 materiales 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. [17] han utilizado, por primera vez, el método “sol-gel” para sintetizar materiales mesoporosos en condiciones alcalinas. Por otra parte, Huo y col. [56, 57] han descrito, también por primera vez, la síntesis de silicatos mesoporosos en condiciones ácidas. Asimismo, Yanagisawa y col. [58] 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 describe la síntesis de sílices, silicatos metálicos, óxidos

metálicos mesoporosos, metales soportados y las tendencias actuales en la síntesis de materiales mesoporosos, como por ejemplo, los denominados “*composites*” (materiales mixtos micro y mesoporosos) y los carbones mesoporosos.

I.2.1. SÍLICES MESOPOROSAS OBTENIDAS MEDIANTE SÍNTESIS SOL-GEL

Los investigadores de “Mobil Oil R & D” [16,17] 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. [56, 57] han publicado, en 1994, la primera síntesis en medio ácido de sílices mesoporosas. Posteriormente, Tanev y Pinnavaia [26] han desarrollado un método de síntesis, en medio neutro, basado en interacciones por puentes de hidrógeno entre aminas primarias y especies inorgánicas neutras.

I.2.1.1. 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. [16]. 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 2θ 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 4,0 nm.

Diferentes autores han descrito la influencia de la relación molar surfactante/sílice [59] y diversos sistemas de fases ternarios [60, 61], 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.1).

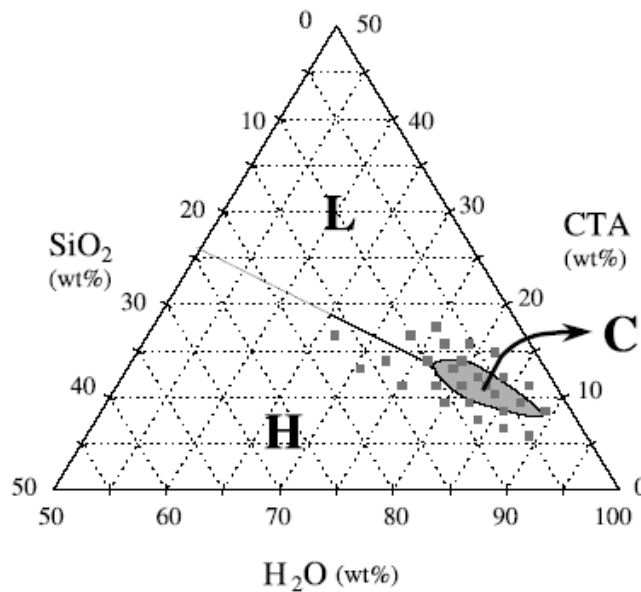


Figura I.1. Diagrama de fases para la síntesis de silicatos con estructura mesoporosa [sistema ternario $\text{SiO}_2/\text{CTAOH}/\text{H}_2\text{O}$ (relación $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O} = 32$)] [61].

El *tamaño de poro* (diámetro) puede controlarse mediante la elección del surfactante, de los productos químicos adicionales y/o de las condiciones de reacción [17], estando principalmente controlado por la longitud de la cadena alquílica del surfactante. El tamaño medio de poro de un silicato con estructura MCM-41 (Si-MCM-41) se incrementa de 18 a 22 o a 37 Å cuando la longitud de la cadena de surfactante se incrementa de 8 a 12 o a 16 átomos de carbono, respectivamente. Otros métodos utilizados para el control del tamaño de poro son la adición de compuestos orgánicos para incrementar el volumen de la micela de surfactante (como por ejemplo los trimetilbencenos) conduciendo a materiales con un gran diámetro de poro, pero con un ordenamiento de corto alcance [17]. Alternativamente, se ha empleado el método de “envejecer” los materiales sin calcinar en su disolución original (fase líquida resultante

tras la precipitación del material mesoporoso) durante un periodo de 1 a 10 días a 423 K (se ha observado un incremento en el espaciado “d” de 3-4 Å por día) [62].

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.2 [1].

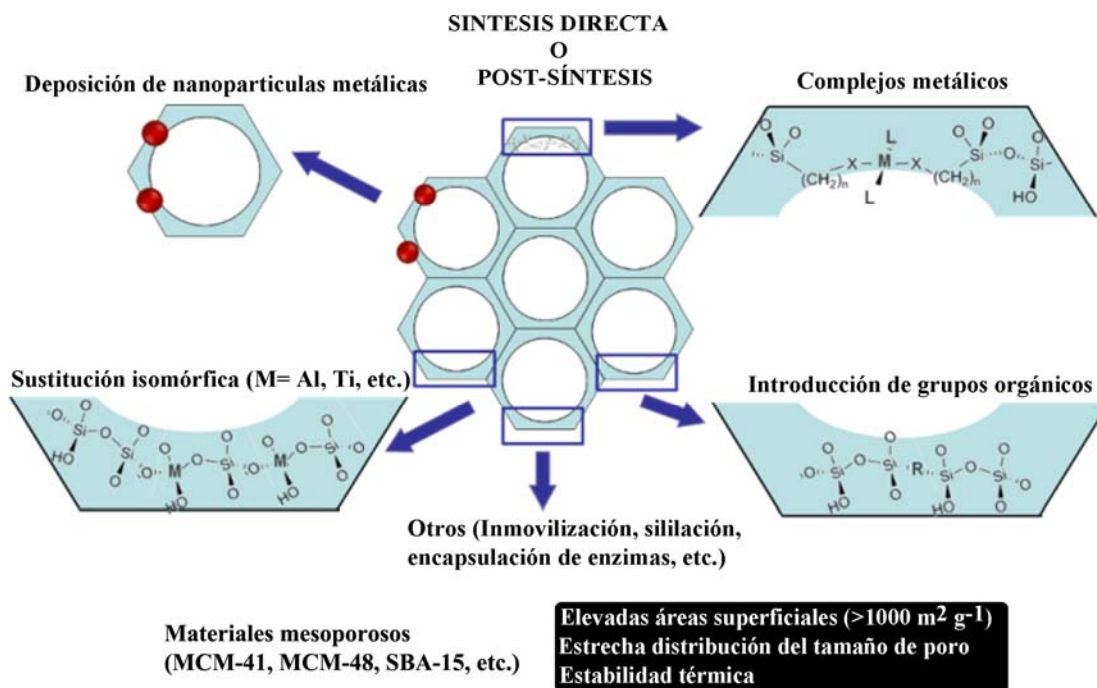


Figura I.2. Esquema de las diferentes estrategias de modificación de los materiales mesoporosos.

Entre estos procedimientos se puede 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. [35]. 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.

El último paso en cualquier síntesis de un material mesoporoso es la *eliminación del surfactante* utilizado. A fin de reducir el deterioro de la estructura provocado por las elevadas temperaturas locales y la formación de grandes cantidades de vapor durante la calcinación en aire, se empezaron a utilizar condiciones de calcinación más suaves en los aluminosilicatos. Así, Corma y col. [63] optimizaron la calcinación, efectuándola primero en corriente de N₂ a 813 K durante 1 h y, posteriormente, en aire durante 6 h. La degradación de la estructura se reduce, con el consiguiente incremento tanto en el volumen de poro como en el número de ambos tipos de centros ácidos (Brønsted y Lewis).

I.2.1.2. Síntesis en condiciones ácidas.

La primera síntesis de silicatos mesoporosos en condiciones ácidas (pH < 2, 1-7 M HCl o HBr) ha sido efectuada por Huo y col. [56, 57], 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 que conforman 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 (Cl⁻ o 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 [64, 65].

En la síntesis de la familia de materiales mesoporosos SBA se utilizan copolímeros como surfactante bajo condiciones fuertemente ácidas. Así, se han descrito silicatos mesoporosos con estructura cúbica SBA-11 (Pm3m) obtenidos utilizando como surfactante el copolímero C₁₆H₃₃ (OCH₂CH₂)₁₀OH, mientras que el silicato mesoporoso

SBA-12, con una estructura hexagonal tridimensional ($P6_3/mmc$), se obtiene a partir del copolímero $C_{18}H_{37}(OCH_2CH_2)_{10}OH$ [32]. Además, el silicato SBA-15 ($p6mm$) 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 [16, 17, 31, 32, 66-68].

Por otra parte, el material SBA-1 ($Pm3n$) con estructura cúbica, se sintetiza a baja temperatura y en condiciones fuertemente ácidas, utilizando surfactantes con grupos de cabeza “head groups” voluminosos tales como los bromuros de alquiltrimetilamonio $C_{11}H_{2n+1}N(C_2H_5)_3Br$ ($n = 12-18$) [69, 70]. Las condiciones de reacción a temperatura baja dan lugar a un grado de condensación en la estructura del silicato muy bajo, obteniéndose materiales SBA-1 con una pobre estabilidad frente al lavado con agua [70, 71]. Cuando la síntesis se lleva a cabo a temperaturas por encima de los 218 K, tiene lugar la transformación de la fase cúbica SBA-1 a la fase hexagonal SBA-3 ($p6mn$) [70, 71].

El principal obstáculo que presentan los materiales del tipo SBA está relacionado con las condiciones fuertemente ácidas que requiere su síntesis y que dificulta la incorporación de heteroátomos en la estructura mesoporosa del silicato. Esto es debido, a que en tales condiciones fuertemente ácidas, los metales están presentes sólo en forma catiónica en lugar de la correspondiente especie oxigenada y, por tanto, el heteroátomo no puede introducirse en cantidades suficientes en las paredes mesoporosas a través de un proceso de condensación con especies de silicio. Es bien conocido que los centros activos en tamices moleculares están formados siempre por heteroátomos; por ejemplo, la introducción de Al^{3+} y Ti^{4+} genera centros ácidos y redox en el silicato, respectivamente [37, 72-75].

Por tanto, es de gran importancia la introducción de heteroátomos en las paredes de estos silicatos mesoporosos preparados en condiciones fuertemente ácidas.

Se han sintetizado materiales SBA-15 conteniendo diversos heteroátomos (M-SBA-15, M = Al, Fe, V, Ti, 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 [76-80]. El procedimiento de síntesis directa es relativamente simple [76, 79, 81, 82]. 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 [78, 83, 84]. 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 [81], y en algunos casos requieren la ausencia de agua y de oxígeno durante el procedimiento de inserción post-sintética [78, 84, 85]. Otra desventaja del método post-sintético es que la mesoestructura a veces se destruye severamente [83]. Además, 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. Asimismo, la mayoría de los heteroátomos introducidos por post-síntesis pueden 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 [78, 83-88]. 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 [81, 89-95].

I.2.1.3. Síntesis utilizando aminas primarias neutras.

Tanev y Pinnavaia [26] 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 ($\text{SiO}_2:0,27 \text{ DDA}:9,09$

C₂H₅OH:29,6 H₂O) 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) 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 [96-106], tales como los líquidos iónicos [101], así como otros entre los que se incluyen los éteres corona [102] o los copolímeros di- y tribloque [103-106].
- Ajustes de pH y/o la adición de diferentes sales, fundamentalmente fluoruros [81, 89-95, 107-117].
- 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 [118-120].
- Introducción del aluminio por diferentes técnicas postsintéticas [121-128]
- Utilización de diferentes alcanos o aminas como agentes expansores de poro [129-133]
- Mejora de las estabilidades térmica e hidrotérmica de los materiales [134-136].

I.2.2. SILICATOS METÁLICOS MESOPOROSOS

Con el fin de imponer una actividad específica a la estructura del silicato inerte, se ha incorporado una amplia variedad de elementos metálicos en las paredes de las estructuras mesoporosas.

La incorporación de heteroátomos tales como Al [81,89, 137], Ti, [82, 138] y Zr [138-143] en la estructura del silicato es la forma más simple de aumentar la acidez superficial 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 cristalinos.

I.2.2.1. 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. [144] y Salas y col. [145] 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 [144, 145]. Además, la incorporación del Zr en la estructura del silicato Si-MCM-41 incrementa el grosor de pared y la acidez superficial de Brönsted.

Por otra parte, el óxido de circonio sulfatado da lugar a catalizadores fuertemente ácidos o superácidos. Por tanto, son numerosos los trabajos de investigación que han combinado esta fortaleza ácida con las propiedades texturales y estructurales del silicato mesoporoso MCM-41. Así, la síntesis de materiales $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2/\text{MCM-41}$ se ha llevado a cabo mediante diferentes métodos:

- (i) Modificación por impregnación del silicato MCM-41 con $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ [146, 147].
- (ii) Incorporando en primer lugar el circonio y tratando, posteriormente, con una solución acuosa de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ [148].

(iii) Formando inicialmente el $\text{Zr}(\text{OH})_4$ sobre la superficie del Si-MCM-41 y, a continuación, tratando con H_2SO_4 acuoso [149, 150], etc.

Análogamente, Tuel y col. [151] 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 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, volúmenes de poro entre 0,60 y 0,72 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ 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 [138-143, 152-156], siendo apropiados como soportes y como catalizadores ácidos y superácidos (aquellos modificados con SO_4^{2-}).

Así, se han descrito diferentes procedimientos de síntesis utilizando tanto métodos de deposición/inserción (“grafting”) [138, 152, 153] como de síntesis directa [140, 144, 154] 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 ($\text{Zr}(n\text{-PrO})_4$) como fuente de Zr. En general una disolución de ($\text{Zr}(n\text{-PrO})_4$) 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 $\text{ZrO}_2/\text{SBA-15}$.

En los métodos de síntesis directa, los distintos procedimientos de síntesis incorporan diferencias significativas. Así, Cheng y col. [140] han desarrollado una ruta de síntesis para la incorporación de Zr en materiales mesoporosos SBA-15, usando $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 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.

El procedimiento de síntesis asistida por microondas utilizado por Newalkar y col. [141] y más recientemente por Szczodrowski y col. [154], resulta especialmente interesante ya que cambian las características fundamentales de una síntesis hidrotérmica convencional. La principal ventaja de la síntesis hidrotérmica inducida por microondas es que se reduce el tiempo de síntesis de las 24-48 h en un procedimiento hidrotérmico convencional a 2 h, aproximadamente, sin pérdida alguna de las propiedades texturales o estructurales del producto final.

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 SO_4^{2-} por tratamiento del soporte Zr-SBA-15 con una disolución de H_2SO_4 [139], por inserción del Zr en el material Si-SBA-15 y posterior modificación con H_2SO_4 diluido [155] o por síntesis directa añadiendo $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ en el gel de síntesis del material Zr-SBA-15 [156].

I.2.2.2. Estructuras 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 [63, 157-162].

Por ejemplo, Eimer y col. [161, 162] han sintetizado materiales Al-MCM-41 y Al-MCM-48 utilizando tetraetilortosilicato (TEOS) y aluminato sódico (NaAlO_2) como fuentes de silicio y aluminio, respectivamente. Asimismo, han estudiado el comportamiento de los materiales Al-MCM-41, en función de la relación de surfactante/Si y el tiempo de síntesis.

Por otra parte, Kang y col. [160] han sintetizado Al-MCM-41 utilizando una solución de silicato sódico y metacaolín como fuentes de silicio y aluminio, respectivamente y bromuro de cetiltrimetilamonio como agente director de la estructura. La estructura sintetizada tiene un diámetro de mesoporo uniforme de 27 Å, área superficial de 877 m²g⁻¹, volumen de poro de 0,78 cm³g⁻¹ y un grosor de pared de 17 Å.

Análogamente, son numerosos los estudios llevados a cabo sobre materiales Al-HMS. Así, recientemente Chiranjeevi y col. [163] 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. [26] y Mokaya y Jones [164] usando hexadecilamina como agente director de la estructura. Los materiales Al-HMS sintetizados, mostraron valores de superficies en el intervalo entre 700-1110 m²g⁻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. Sin embargo, la pobre estabilidad hidrotérmica de los materiales M41S ha restringido su campo de aplicación desde el punto de vista comercial. Los materiales SBA-15 son la alternativa a los materiales M41S, ya que el mayor grosor de pared de su estructura, en forma de poros hexagonales monodimensionales, favorece una alta estabilidad térmica e hidrotérmica. 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 [165-168].

Yue y col. [165] han sido los primeros en incorporar aluminio en materiales SBA-15 a través de síntesis directa, obteniendo Al-SBA-15 con relaciones Si/Al=10 y 20, a través de un proceso hidrotérmico a pH 1,5 y usando tri-*terc*butóxido de aluminio,

como fuente de aluminio. Los materiales sintetizados presentaban valores de área superficial en el intervalo de 690-1020 m²g⁻¹, volúmenes de poro en el intervalo de 0,63-1,53 cm³g⁻¹ y diámetros de poro comprendidos en el intervalo de 36-74 Å. Análogamente, Kumaran y col. [166] han sintetizado materiales Al-SBA-15 con relaciones Si/Al entorno a 10-40, usando como fuente de aluminio isopropóxido de aluminio.

Por otra parte, Wang y Liu [167] han desarrollado un nuevo procedimiento para la obtención de aluminosilicatos SBA-15 que no requiere de un medio ácido fuerte, es decir, en ausencia de HCl. En este procedimiento se utiliza una disolución de Pluronic P123 en etanol absoluto, tetraetilortosilicato (TEOS), AlCl₃.6H₂O y una pequeña cantidad de agua desionizada. Posteriormente, la mezcla de estos reactivos se agita vigorosamente durante 24 horas a temperatura ambiente. El gel resultante se transfiere a una placa de Petri y se deja secar durante 48 h. Finalmente, el sólido resultante se calcina a 500 °C en atmósfera de aire, obteniéndose materiales Al-SBA-15.

Un último ejemplo para la obtención de materiales SBA-15 conteniendo Al, es la incorporación de éste a un silicato SBA-15 sintetizado previamente (“aluminación post-sintética”). Utilizando este método, Kao y col. [168] han incorporado el aluminio hasta relaciones Si/Al=5, manteniéndose las propiedades texturales y estructurales en los materiales resultantes.

I.2.2.3. Estructuras mesoporosas conteniendo galio.

La incorporación del Ga se ha realizado tanto en materiales microporosos zeolíticos [169] como en silicatos mesoporosos del tipo MCM-41 [170-178], MCM-48 [178], HMS [179, 180] y, más recientemente, SBA-15 [80, 94, 95, 181, 182]. Los procedimientos utilizados para la síntesis de estos materiales conteniendo Ga son similares a los descritos previamente para la incorporación de Zr y del Al (apartados I.2.2.1 y I.2.2.2). 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 [94, 95, 182] y por síntesis directa con ajuste del pH en el gel de síntesis final (pH=7,5) [181], o por métodos de deposición/inserción, como por ejemplo, la incorporación del Ga por intercambio iónico [80].

I.2.3. ÓXIDOS METÁLICOS CON ESTRUCTURA MESOPOROSA

Varios investigadores descubrieron que la sustitución de la sílice por otro óxido metálico podía dar lugar a la preparación de nuevos óxidos de metales de transición con estructuras mesoporosas mediante la utilización de surfactantes como agentes directores de la estructura de forma análoga a la propuesta por los investigadores de la Mobil [16]. Estos óxidos metálicos porosos serían de especial interés como materiales electromagnéticos, fotoelectrónicos o catalíticos, ya que su estructura podría contener átomos de metales de transición en varios estados de oxidación. El problema principal al que se han enfrentado ha sido la eliminación del agente orgánico conformante de la estructura sin colapsar la estructura mesoporosa.

En este sentido, se han preparado alúminas mesoporosas, con estructura hexagonal, utilizando como surfactante el sulfato de dodecilo [183] u óxidos de polietileno [86]. El sulfato de dodecilo permite, asimismo, la preparación de boratos de aluminio con estructura hexagonal, cúbica o laminar [184].

En cuanto a la síntesis de óxidos de circonio mesoporosos, las metodologías utilizadas han sido muy variadas. Así, Knowles y Hudson [185] han obtenido ZrO_2 mesoporoso a partir de un óxido de circonio hidratado e intercambiado (363 K-90 h) con surfactantes del tipo alquiltrimetilamonio. Por su parte, Ulagappan y col. [186], han utilizado aminas primarias en medio ácido como agentes directores de la estructura. En este caso, la modificación de la longitud de la cadena de la amina permite obtener la forma hexagonal o laminar. Por otra parte, la utilización conjunta del sulfato de circonio y de surfactantes de alquiltrimetilamonio (C_{16} - C_{20}) permite la preparación de óxidos de circonio mesoporosos con una estructura de poro muy regular [187]. La utilización de

fosfatos o sulfatos de alquilo como surfactantes permite la obtención de óxidos de circonio con áreas superficiales elevadas ($100-400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), volúmenes de poro en el intervalo $0,54-0,58 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ y tamaños de poro entorno a los $10-100 \text{ \AA}$ [188]. Finalmente, cuando se utiliza un surfactante bifuncional, como la cocamidopropil-betaina, el óxido de circonio pierde la estructura mesoporosa después de la calcinación [189].

Otros materiales sintetizados han sido: óxidos de titanio [190, 191], óxidos de vanadio [192], óxidos de vanadio-fósforo [193, 194], óxidos de manganeso [195], óxido de estaño [190], sulfuro de estaño [196] y óxidos de wolframio, plomo y hierro [197], aunque, en estos tres casos, la estructura colapsa tras la eliminación del surfactante.

Recientemente, se ha publicado una revisión que describe la utilización de un nuevo procedimiento para la síntesis de óxidos metálicos cristalinos mesoporosos [198] que resuelve el problema de las altas temperaturas, necesarias para la cristalización de óxidos metálicos, que pueden descomponer el surfactante antes de la cristalización del óxido metálico. En este procedimiento, los silicatos mesoporosos se utilizan como agentes directores de la estructura “rígidos”; los cristales de un gran número de metales de transición pueden crecer en el interior de los poros del “molde rígido” y la estructura porosa queda replicada negativamente. Este método de moldeado rígido se introdujo por primera vez por Ryoo y col. [199]. Actualmente, se han descrito cristales mesoporosos de Cr_2O_3 , Co_3O_4 , In_2O_3 , NiO , CeO_2 , WO_3 , Fe_2O_3 , MnO_2 , CuO y TiO_2 [198].

I.2.4. 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.2.4.1. Materiales mixtos micro-mesoporosos.

De los estudios realizados hasta ahora, se puede concluir que la estabilidad térmica depende del espesor de pared y del grado de condensación de la sílice dentro de ella. Esta es una de las razones por las que el material mesoporoso conocido como SBA-15 está desplazando al ampliamente estudiado MCM-41 en numerosas aplicaciones catalíticas [31, 200].

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 [201, 202] o, por el contrario, formar la fase mesoporosa a partir de una siembra previa de cristales zeolíticos [107, 203-206].

Así, Pinnavaia y col. [207] 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 ha utilizado esta aproximación “siembra de zeolita + surfactante”, Kaliaguine y col. [201, 208] 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 [209, 210]. 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. [211] 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 [212], Ti-HMS/TS-1 [213], Zeolita Y/MCM-48 [214], el material TUD-C conteniendo nanocristales de ZSM-5 [215], 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 [216-220]. 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. [221, 222] sintetizaron carbones microporosos altamente

ordenados. Los primeros carbones mesoestructurados (CMK-X) fueron descritos por primera vez por Ryoo y col. [40, 43, 223-225], 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. [41, 42, 226] describieron una aproximación similar para la síntesis de carbones mesoestructurados bien ordenados denominados SNU-X.

En la Figura I.3A 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.3Aa). 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 a la 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.3Ab). Recientemente, Vinu y col. [227, 228] han conseguido el control del tamaño de poro en la estructura SBA-15 mediante el control de la temperatura de síntesis [227]. Utilizando estos materiales SBA-15 con un tamaño de poro controlado como directores de la estructura han obtenido materiales mesoporosos de carbono con un diámetro en el intervalo de 3 a 6,5 nm [228].

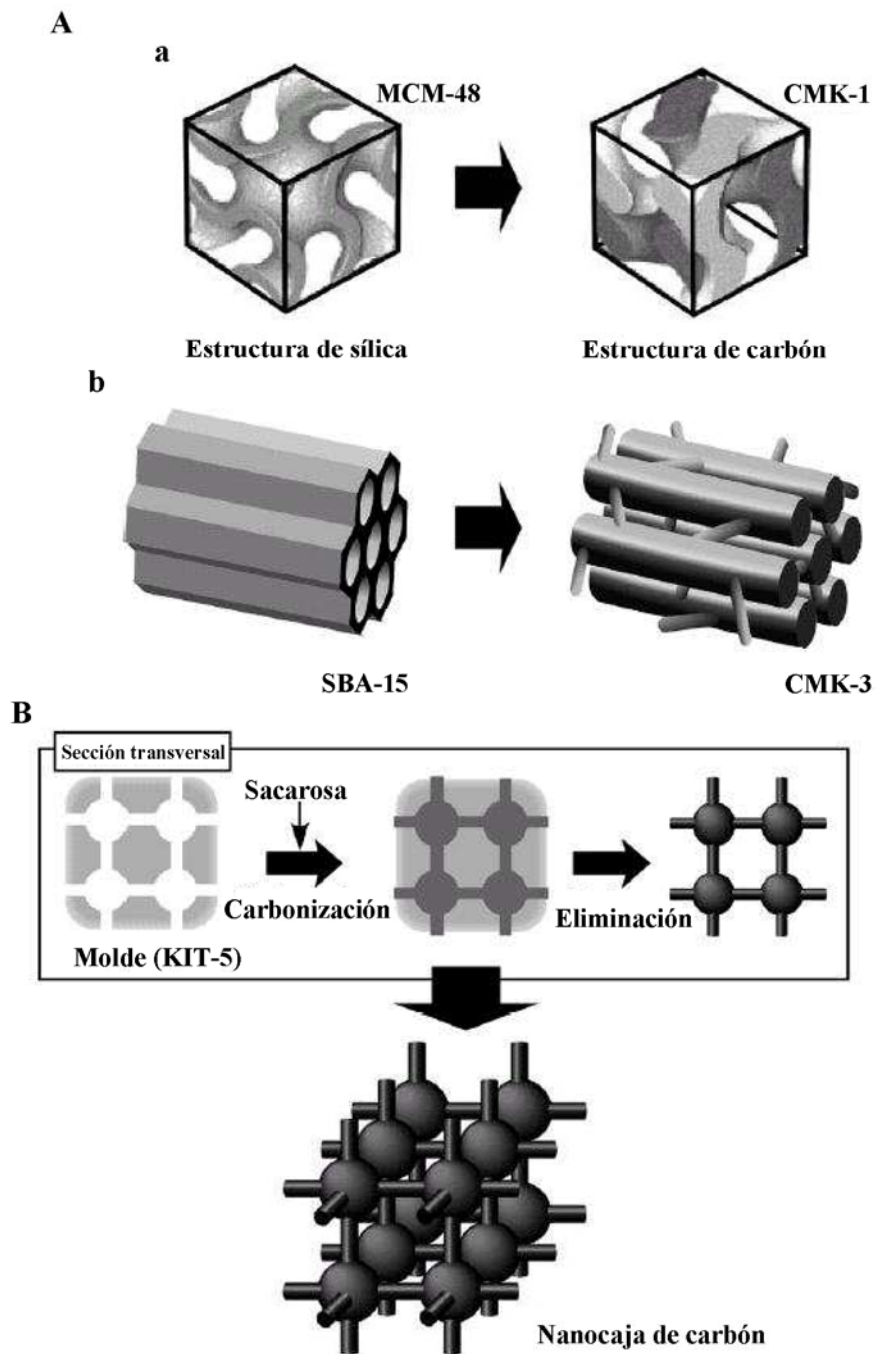


Figura I.3. (A) Síntesis de materiales mesoporosos de carbono: (a) CMK-1 a partir de MCM-48; (b) CMK-3 a partir de SBA-15. (B) Síntesis de nanocajas de carbono.

Una selección adecuada del silicato mesoporoso nos permite obtener materiales regulares de carbono con características texturales superiores. Así, Vinu y col. han

publicado la síntesis de nuevos nanocarbonos denominados “nanocajas de carbono” [229-231], mediante síntesis de replicación utilizando materiales mesoporosos silíceos KIT-5 [232] como moldes inorgánicos. La imagen de la síntesis de nanocajas de carbono se muestra en la Figura I.3B que, sin embargo, es sólo una idea aproximada de los materiales obtenidos.

La síntesis de replicación o nanomoldeado (“Nanocasting” o “Hard Templating”) no está limitada a carbones con estructura mesoporosa. Puede utilizarse para la preparación de nuevos materiales mesoporosos con elementos diferentes al carbono, utilizando precursores de otros elementos y/o mezclas de éstos que podrían dar lugar a estructuras mesoporosas con diferentes materiales como componentes de la estructura. Un ejemplo del éxito de esta estrategia es la síntesis de nitruros de carbono descrita, recientemente, por Vinu y col. [233].

I.3. MECANISMOS DE FORMACIÓN DE MESOESTRUCTURAS

Se han propuesto una serie de modelos para explicar el mecanismo de formación de los materiales mesoporosos y dar una base racional para las diferentes rutas de síntesis. En términos generales, estos modelos establecen la presencia de surfactantes en disolución para dirigir la formación de la estructura mesoporosa inorgánica, a partir del precursor inorgánico solubilizado (Figura I.4).

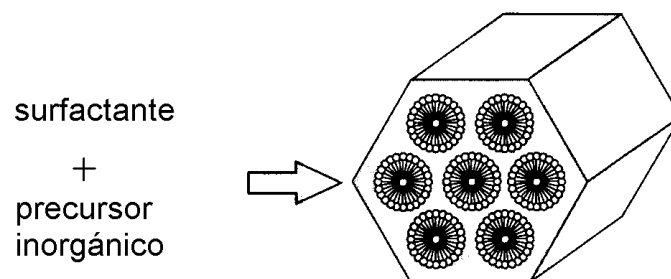


Figura I.4. Representación esquemática de la formación general de materiales MCM-41 a partir de precursores inorgánicos y surfactantes orgánicos.

Los surfactantes son moléculas bifuncionales que poseen una parte hidrófila (polar) y una cadena alquílica larga hidrófoba (apolar). En disolución acuosa, estas especies agrupan la cadena alquílica, larga e hidrófoba, hacia el interior de la micela exponiendo la parte polar hacia la fase acuosa. Esta disposición minimiza las interacciones desfavorables de la cadena alquílica del surfactante con el agua, pero introduce una interacción desfavorable competitiva, la repulsión de los grupos polares hidrófilos. El balance entre estos factores competitivos determina la estabilidad relativa de las micelas.

Los diferentes modelos difieren en la forma de interacción del precursor inorgánico con el surfactante. Así, el tipo de interacción surfactante-precursor inorgánico determina la ruta de síntesis, el mecanismo de formación y la clase de material mesoporoso resultante.

I.3.1. SILICATOS MESOPOROSOS

I.3.1.1. Modelo del “cristal líquido”.

La familia de tamices moleculares mesoporosos M41S original se ha sintetizado, en términos generales, a partir de la combinación de las cantidades apropiadas de una fuente de silicio [tetraetilortosilicato (TEOS), sílice fumante o silicato sódico], un haluro de alquiltrimetilamonio como surfactante, una base [hidróxido sódico o hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH)] y agua. Los aluminosilicatos se han sintetizado mediante la adición de una fuente de aluminio a la mezcla de síntesis. Esta mezcla de síntesis se envejece a temperaturas elevadas (≥ 373 K) durante periodos de tiempo de 24 a 144 horas (proceso hidrotérmico), dando lugar a la formación de un precipitado sólido con estructura mesoporosa y constituido por una mezcla orgánica-inorgánica. Una vez filtrado, lavado y secado en aire, el sólido obtenido se calcina, en corriente de un gas (N_2 , O_2 , aire, etc.), a 773 K, aproximadamente, para eliminar el surfactante.

El mecanismo propuesto por los investigadores de la Mobil supone la formación de un “Cristal Líquido”, que actúa como agente conformante de la estructura, y está basado en la similitud entre los ordenamientos de surfactantes en líquidos cristalinos (es decir, fases liotrópicas) y los materiales M41S [16, 17]. Los rasgos comunes son la dependencia de la estructura mesoporosa respecto a la longitud de la cadena hidrocarbonada [233], el efecto de la variación de la concentración del surfactante, y la influencia de compuestos orgánicos utilizados para aumentar el volumen de las micelas. Para la estructura MCM-41 (con mesoporos hexagonales), los investigadores de la Mobil postularon dos mecanismos (Figura I.5).

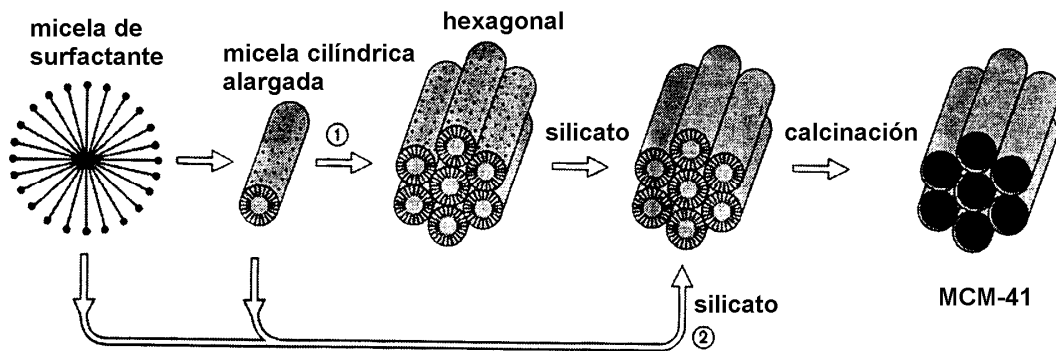


Figura I.5. Dos rutas posibles en el modelo del “cristal líquido” [12].

1. Los precursores del aluminosilicato ocupan el espacio entre las fases líquido-cristalinas de estructura hexagonal existentes, y se depositan sobre las micelas cilíndricas alargadas de ésta. Por tanto, los ordenamientos supramoleculares micelares del surfactante se comportan como una plantilla en la formación de la red inorgánica.
2. La presencia de los precursores inorgánicos condiciona, de alguna forma, el ordenamiento del surfactante en una disposición hexagonal.

En cualquier caso, los componentes inorgánicos (que a los valores de pH utilizados están cargados negativamente) interaccionan preferentemente con los grupos amonio (cargados positivamente) del surfactante y condensan formando un sólido de estructura continua. De forma alternativa, la estructura mesoporosa resultante puede ser

considerada como ordenamientos hexagonales de micelas (cilíndricas alargadas) de surfactante recubiertas por una matriz de sílice. La eliminación del surfactante genera la estructura mesoporosa MCM-41. Se sabe que la ruta 1 no tiene lugar ya que las concentraciones utilizadas están muy por debajo de la concentración micelar crítica, necesaria para la formación del “cristal líquido” de estructura hexagonal [246].

La segunda ruta mecanística de formación de un “cristal líquido” moldeante ha sido postulada, vagamente, como un auto-ordenamiento cooperativo del surfactante (amonio cuaternario) y de las especies silicato precursoras (SiO_2^-) por debajo de la concentración micelar crítica. Se sabe que no es necesaria una fase preformada de cristal líquido para la formación de materiales MCM-41, sin embargo, hasta la fecha, los detalles sobre la formación de estructuras MCM-41 no han sido aún dilucidados en su totalidad. Así, se han propuesto diversos modelos mecanísticos compartiendo la misma idea básica: las especies silicato promueven la formación de la fase cristal líquido por debajo de la concentración micelar crítica [60, 235-237].

I.3.1.2. Modelo generalizado del “cristal líquido”.

Huo y col. [56, 57] han propuesto un mecanismo general de formación basado en el tipo específico de interacción electrostática entre un precursor inorgánico dado (**I**) y el grupo polar de un surfactante (**S**) (Figura I.6).

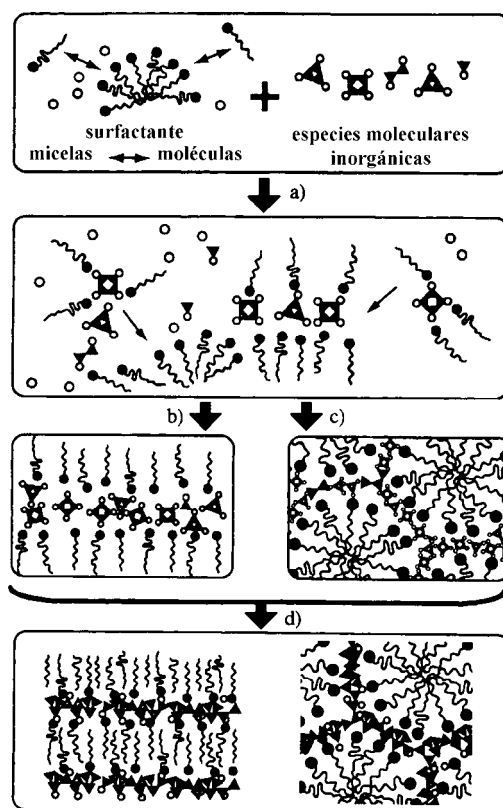


Figura I.6. Modelo generalizado del "cristal líquido" [57] a) Nucleación cooperativa; b), c) formación del cristal líquido con compuesto inorgánico molecular; d) polimerización y condensación inorgánica.

Basándose en esta nomenclatura, la ruta 2 del modelo del "cristal líquido" original (Figura I.7), que implica especies silicato aniónicas y surfactantes de amonio cuaternario catiónicos, podrían catalogarse como la ruta S^+T^- . Ampliando este concepto, otras rutas de interacción de cargas son S^-I^+ , $S^+X^-I^+$ (donde X^- es un contraión) y $S^-M^+I^-$ (M^+ es un catión). Este sistema de clasificación es útil, especialmente cuando se consideran otros tipos de interacciones inorgánicas-orgánicas (Figura I.7).

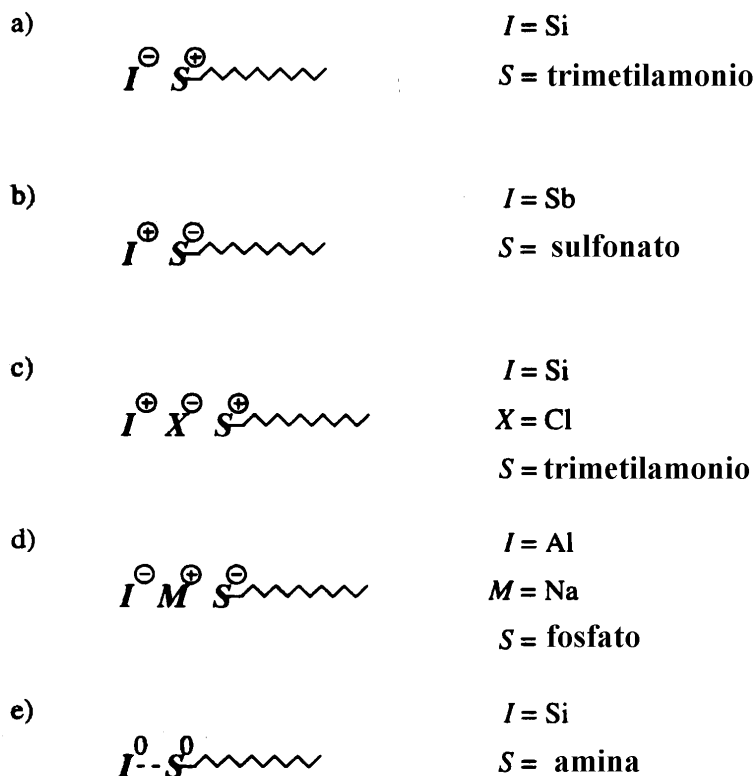


Figura I.7. Representación esquemática de varios tipos de interacciones precursor inorgánico-surfactante orgánico. Electrostático: a) S^+I^- , b) S^-I^+ , c) $\text{S}^+\text{X}^-\text{I}^+$ y d) $\text{S}^-\text{M}^+\text{I}^-$. Puentes de hidrógeno: e) S^0I^0 .

El éxito del modelo de auto-ordenamiento cooperativo, referido aquí como *Modelo Generalizado del "Cristal Líquido"* (Figura I.6), se ha puesto de manifiesto cuando se preparan estructuras mesoporosas orgánicas-inorgánicas de diferente composición. Huo y col. [56, 57] han encontrado, posteriormente, una posible ruta $\text{S}^+\text{X}^-\text{I}^+$, trabajando por debajo del punto isoeléctrico de la sílice ($\text{pH} \approx 2$), en la que las especies silicato son catiónicas (I^+). El propio surfactante amónico, S^+ , puede utilizarse como agente conformante de la estructura, pero el contraión (haluro, X^-) llega a estar implicado en esta ruta, para contrarrestar la repulsión entre I^+ y S^+ , mediante fuerzas del tipo puentes de hidrógeno débiles. Los materiales resultantes son conocidos como estructuras mesoporosas preparadas en medio ácido o materiales APM.

I.3.1.3. Formación de fases mesoporosas distintas a la MCM-41 (*Síntesis en medio básico: Ruta S⁺I*).

La familia M41S está constituida por tres estructuras mesoporosas bien definidas: MCM-41, MCM-48 y MCM-50 [59] (Figura I.8, Tabla I.1).

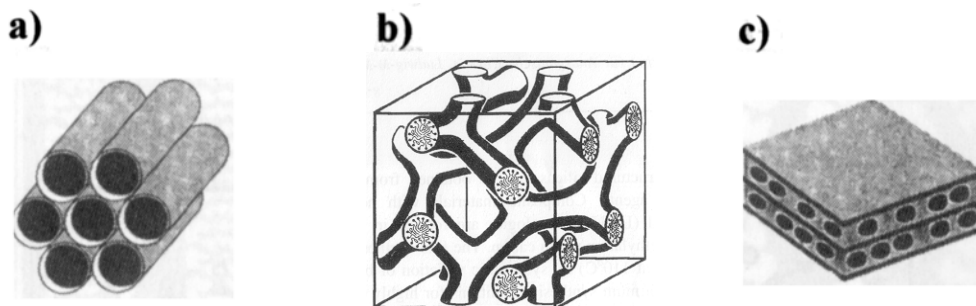


Figura I.8. Materiales mesoporosos M41S: a) MCM-41, b) MCM-48 y c) MCM-50 [238].

El material M41S cúbico, denominado MCM-48 [239, 240], tiene una simetría $Ia3d$ (determinada por difracción de rayos-X y TEM) [241]. La morfología interna precisa de la estructura MCM-48 cúbica $Ia3d$ ha permanecido sin confirmar durante algún tiempo. En publicaciones recientes, las imágenes TEM y los difractogramas de rayos-X se comparan con aquellos generados mediante simulación por ordenador del giroide de superficie mínima [242]. El modelo se corresponde de forma excelente con la caracterización experimental concluyéndose, así, que la superficie de un giroide es una buena descripción de la estructura mesoporosa MCM-48.

El material MCM-50 presenta una estructura laminar en su forma sin calcinar, perdiéndose esta estructura en el proceso de calcinación.

En este sentido, Vartuli y col. [59] ponen de manifiesto que la relación molar surfactante/silicio es determinante en la síntesis de una mesofase determinada (Tabla I.1).

Tabla I.1. Fases mesoporosas y parámetros que controlan la síntesis de los silicatos mesoporosos.

Nombre	Fase Mesoporosa	Grupo Espacial	Parámetros
MCM-41 [16, 17]	hexagonal ^[a]	$p6m$	surfactante/Si < 1
MCM-48 [16, 17]	cúbica	$Ia3d$	surfactante/Si = 1-1,5
MCM-50 [16, 17, 238]	laminar	$p2$	surfactante/Si = 1,2-2
SBA-1 [56, 57, 69]	cúbica	$Pm3n$	$g = 1/3$ ^[b]
SBA-2 [243]	hexagonal ^[c]	$P6_3/mmc$	$g < 1/3$ ^[b]
SBA-3 [69]	hexagonal ^[a]	$p6m$	$g = 1/2$ ^[b]

[a] Estructura bidimensional. [b] $g = V/a_0l$. [c] Estructura tridimensional.

I.3.1.4. Síntesis en medio ácido.

A través de la ruta ácida, se han sintetizado los materiales mesoporosos denominados SBA [244]: SBA-1, cúbico (grupo espacial $Pm3n$) [56, 57, 69]; SBA-3 (grupo espacial $p6m$), es la estructura mesoporosa análoga a la MCM-41; SBA-15 (grupo espacial $p6mm$), de estructura hexagonal plana.

La estructura SBA-15 es equivalente en simetría a la de la MCM-41, pero difiere de ésta por presentar un mayor espesor de pared, lo cual se traduce en una mayor estabilidad térmica e hidrotérmica. Además la SBA-15 presenta microporos que conectan los canales mesoporosos entre sí de forma aleatoria. La presencia de dichos microporos es debida a la hidrofilia de las cadenas de grupos EO que quedan atrapadas en las paredes silíceas durante el proceso de condensación de las especies de silicio, y que tras su eliminación en el proceso de calcinación generan una microporosidad adicional Figura I.9.

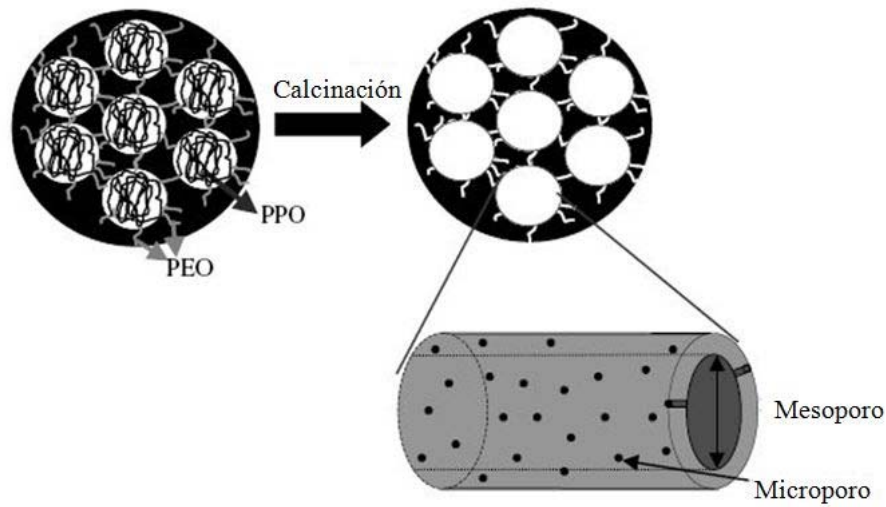


Figura I.9. Representación esquemática del material SBA-15 antes y después de calcinar [245].

Su existencia se ha demostrado en varios trabajos, bien a partir de evidencias indirectas o directas [246, 247], e incluso se ha conseguido controlar la formación consecutiva primero de los mesoporos y posteriormente de los microporos con el posible objetivo de funcionalizarlos independientemente [248]. Como resultado de esta doble porosidad, los canales no presentan una superficie uniforme, sino más bien una superficie de textura irregular, tal y como se muestra en la Figura I.10.

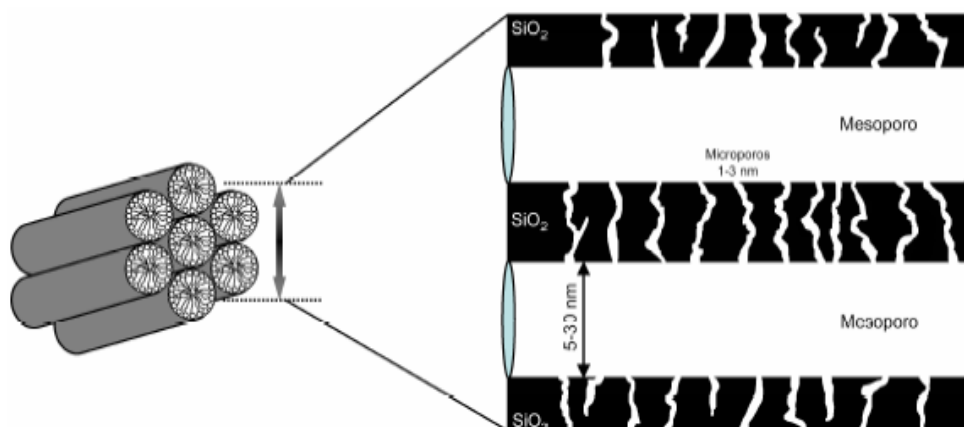


Figura I.10. Canales meso y microporosos que conforman el material SBA-15.

Debido a la ausencia de interacciones electrostáticas entre las especies de copolímero bloque y la estructura silícea formada, es relativamente sencillo extraer dicho surfactante con un simple proceso de lavado con etanol a reflujo. Además, es posible y relativamente fácil recuperar dicho surfactante de la mezcla con etanol, con lo que puede ser reutilizado en nuevas síntesis; o bien puede ser eliminado por diferentes procedimientos de calcinación controlada o de extracción con disolventes e incluso con fluidos supercríticos [247].

A diferencia del material MCM-41, la estructura SBA-15 se sintetiza en medio ácido en presencia de surfactantes no iónicos tipo Pluronic 123 (mecanismo de síntesis $N^0H^+X^-$). En la Figura I.11, se esquematizan las etapas en la síntesis del material SBA-15. En primer lugar, se produce la organización de las moléculas de surfactante para formar micelas. Posteriormente, las micelas se agrupan formando cilindros o rodillos. A continuación, tiene lugar la formación de las diferentes capas de silicatos alrededor de la interfase de la micela. Seguidamente se producen una serie de reacciones de condensación y polimerización de las especies de silicio sobre la interfase de los rodillos, dando lugar a la formación de una estructura de iones silicato-surfactante hexagonal.

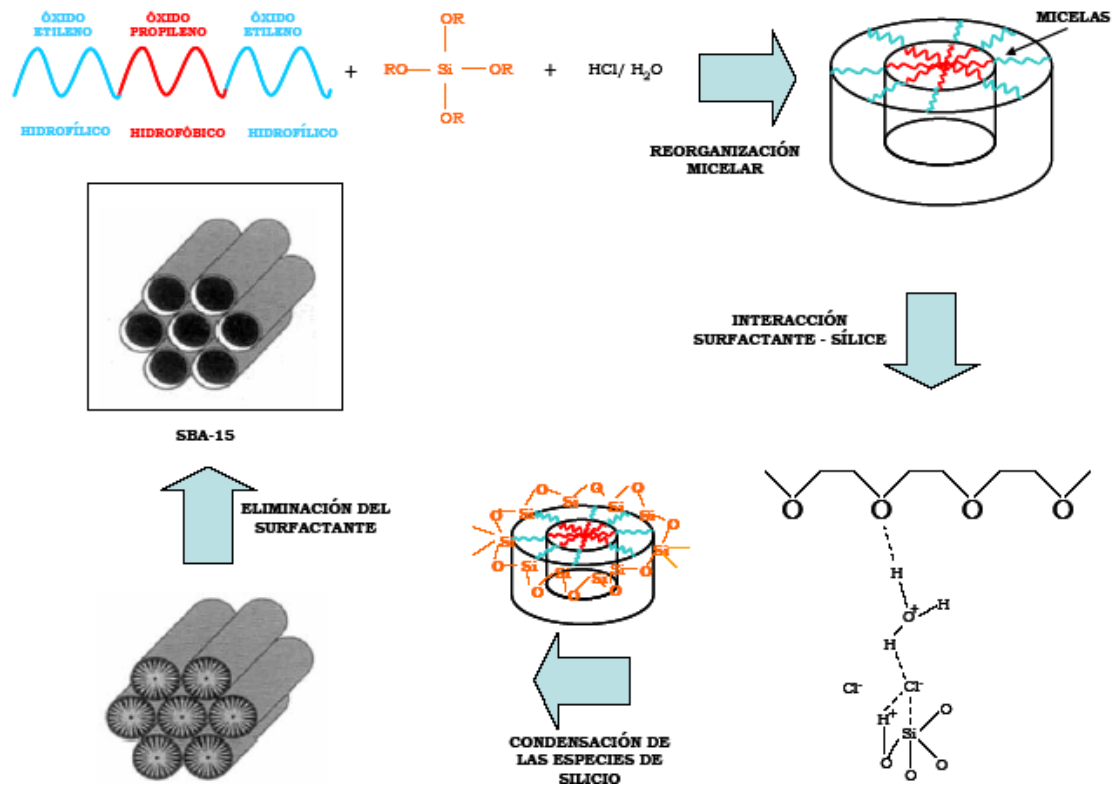


Figura I.11. Mecanismo de síntesis del silicato mesoporoso SBA-15 [249].

I.3.1.5. Interacciones por puentes de hidrógeno.

Tanev y Pinnavaia [26] han puesto de manifiesto que los silicatos mesoporosos pueden prepararse mediante interacciones débiles (puentes de hidrógeno) entre una alquilamina (S^0) y el tetraetilortosilicato (TEOS, I^0 ; Figura I.7e). Para estos autores, la hidrólisis del TEOS en una disolución acuosa de dodecilamina da lugar a un precursor inorgánico neutro $[Si(OC_2H_5)_{4-x}(OH)_x]$ que, posteriormente, se une a través de puentes de hidrógeno al grupo amino del surfactante. Esto provoca la formación de micelas cilíndricas alargadas. La hidrólisis y condensación de los grupos silanoles producen un empaquetamiento hexagonal de corta distancia (Figura I.12).

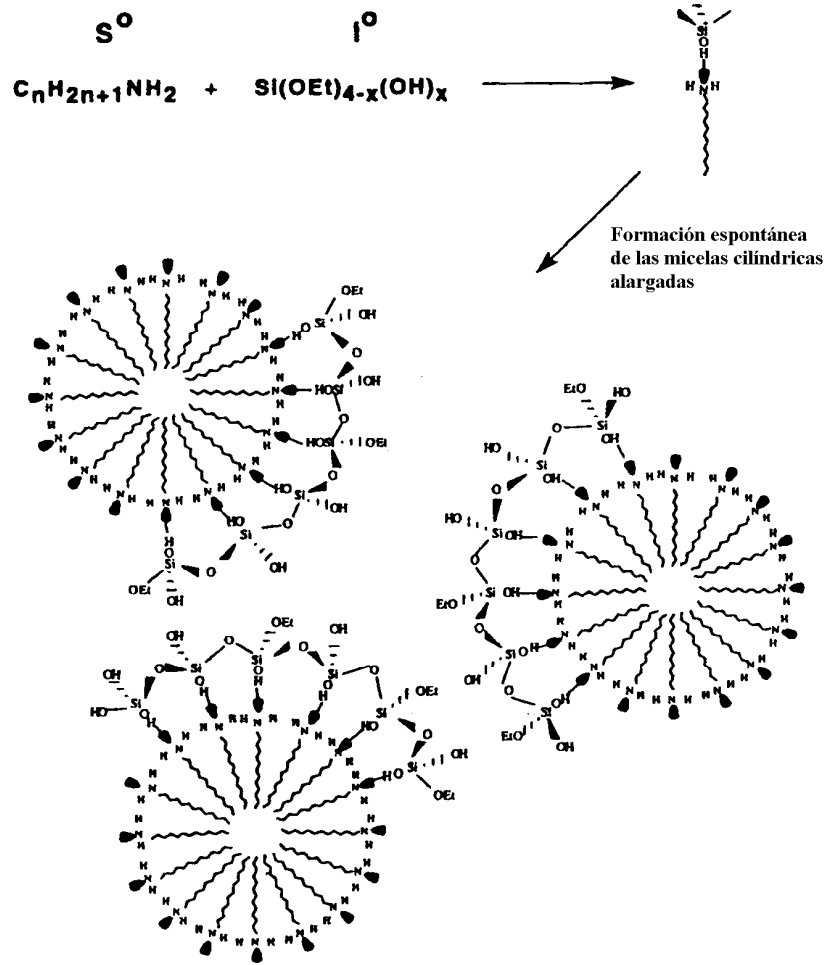


Figura I.12. Mecanismo de síntesis vía interacciones por puentes de hidrógeno propuesto por Tanev y Pinnavaia [244].

Los materiales obtenidos, denominados HMS, carecen de un ordenamiento mesoporoso a largo alcance y presentan, además, mesoporosidad interparticular.

Como ya se ha mencionado a lo largo de esta Introducción, hay una amplia variedad de revisiones en la bibliografía, acerca de los mecanismos de formación de este tipo de estructuras mesoporosas [1, 7, 20-25, 38, 198].

I.3.1.6. Silicatos metálicos.

La incorporación de un elemento metálico es un procedimiento aparentemente sencillo para dilucidar diversas rutas mecanísticas, pero no pueden predecirse la

cantidad de agente incorporado, la reproducción de la fase mesoporosa que se obtiene en el sistema de sílice pura y la estabilidad del material mesoporoso resultante.

Hay numerosas publicaciones en relación a la incorporación de una amplia variedad de iones metálicos a las estructuras MCM-41 y SBA-15 (por ejemplo: Tabla I.2). Los materiales obtenidos han sido utilizados principalmente para aplicaciones catalíticas (ver apartado I.4). La estructura de los silicatos amorfos MCM-41 y SBA-15, puede aceptar a una amplia variedad de metales, pero más allá de ciertos límites, la estabilidad de los materiales puede llegar a afectarse.

Tabla I.2. Incorporación de iones metálicos a la estructura del silicato en materiales del tipo SBA-15.

Autores	Metal (M)	Relación Si/M
Zhang y col. [250]	Cr	14 - 197
Ying y col. [251]	V	56
Gao y col. [252]	V	10
Shah y col. [253, 254]	Sn	100, 80, 60, 40, 10 ^a
Mandache y col. [255]	Ti	50
Gracia y col. [76]	Ga	40/20 ^a
	AlGa	20 ^a
	Al	20 ^a
	Co	3 ^a
Lou y col. [256]	Co	3 ^a
Li y col. [257]	Fe	1, 2, 3, 5, 10, 15 ^a
Selvaraj y Kawi [258]	Cr	10 ^a
Iglesias y col. [259]	Ti	4,0 – 6,0 ^a
Fuxiang y col. [139]	Zr	0,38 - 2,32 ^a
Jung y col. [260]	Ti	10-50 ^a
Timofeeva y col. [261]	Ce	2 % en peso
Kilos y col. [262]	Nb	73
	V	2500
	Mo	72
	Al	12-86
Van Grieken y col. [263]	Fe	30
	B	51-106
	Cr	240
	Mn	140, 95, 42

^a Valores de relación molar en el gel de síntesis.

I.4. ESTRUCTURA

I.4.1. MATERIALES CON ESTRUCTURA HEXAGONAL

I.4.1.1. MCM-41.

Los difractogramas de rayos-X de las estructuras MCM-41 presentan un diagrama típico con cuatro picos: un pico muy intenso a un valor de 2θ bajo (línea de difracción d_{100}) y tres picos, más débiles, a ángulos mayores (líneas de difracción d_{110} , d_{200} y d_{210} , Figura I.13). Estas cuatro líneas de difracción pueden indexarse sobre una celda unidad hexagonal ($a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3}$).

La imagen de microscopia electrónica de alta resolución que se muestra en la Figura I.14 muestra el ordenamiento y la distribución de poro en este tipo de materiales mesoporosos [265]. Así, se aprecia una estructura hexagonal típica de estos materiales

para el caso de los circonosilicatos con estructura MCM-41 y tamaños de poro en el intervalo de 2,5-3 nm.

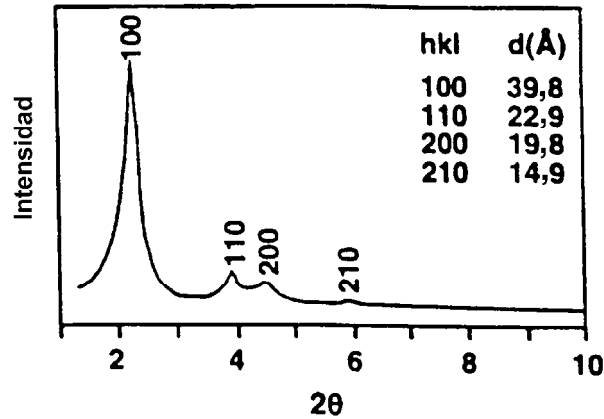


Figura I.13. Diagramas de difracción de rayos-X de los materiales MCM-41 calcinados.

En el caso de los materiales HMS, preparados mediante una ruta neutra utilizando aminas, los diagramas de difracción de Rayos-X no están tan bien resueltos (picos anchos, poco definidos) en comparación con los materiales M41S. Sin embargo, sus diagramas de difracción nos indican que estos materiales deben tener una simetría hexagonal. Tanev y Pinnavaia [26] sugieren que el pico ancho a $2\theta \sim 5^\circ$ puede surgir de un ensanchamiento de las difracciones *hkl* debidos a efectos de cristalitos pequeños.

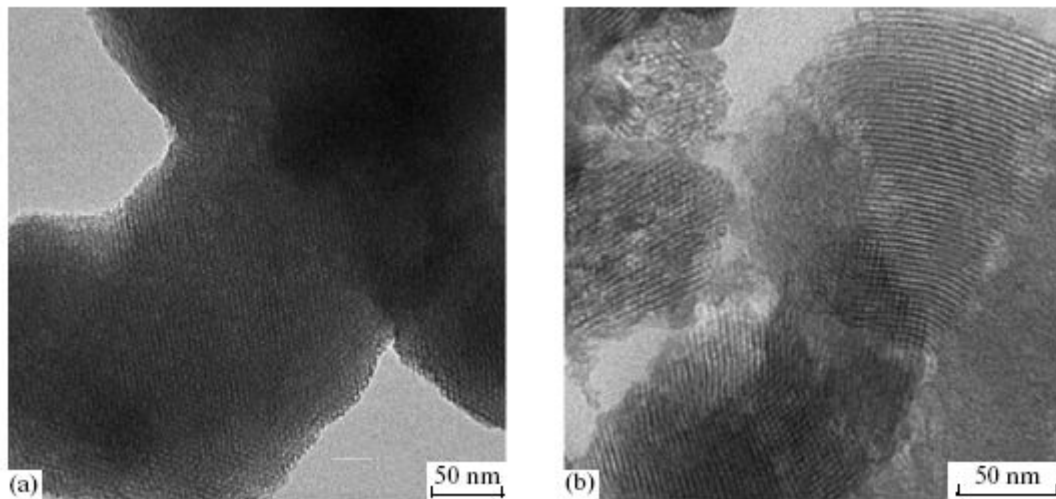


Figura I.14. Microfotografías de Transmisión Electrónica de alta resolución de circonosilicatos con estructura MCM-41, sintetizados mediante dos métodos diferentes donde (a) Zr-MCM-41 sintetizado mediante método hidrotermal (b) Zr-MCM-41 sintetizado mediante método de irradiación por microondas.

I.4.1.2. SBA-15.

Análogamente, los difractogramas de difracción de rayos-X de las estructuras SBA-15 presentan un diagrama típico con tres picos asociados a las líneas de difracción (100), (110) y (200) de un grupo espacial $P6mm$ hexagonal ordenado, concordantes con las estructuras hexagonales bidimensionales (Figura I.15).

La imagen TEM (Figura I.16) muestra el ordenamiento y la distribución de poro de este tipo de materiales mesoporosos. Se aprecia claramente la estructura hexagonal plana que adopta el material típica de materiales mesoestructurados tipo SBA-15 [249].

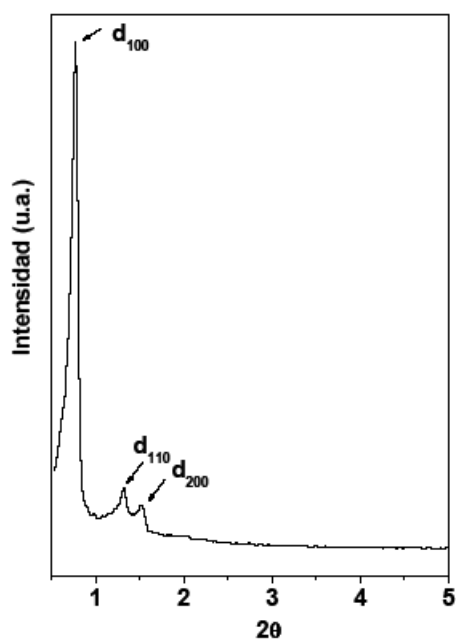


Figura I.15. Diagramas de difracción de rayos-X de los materiales SBA-15 calcinados.

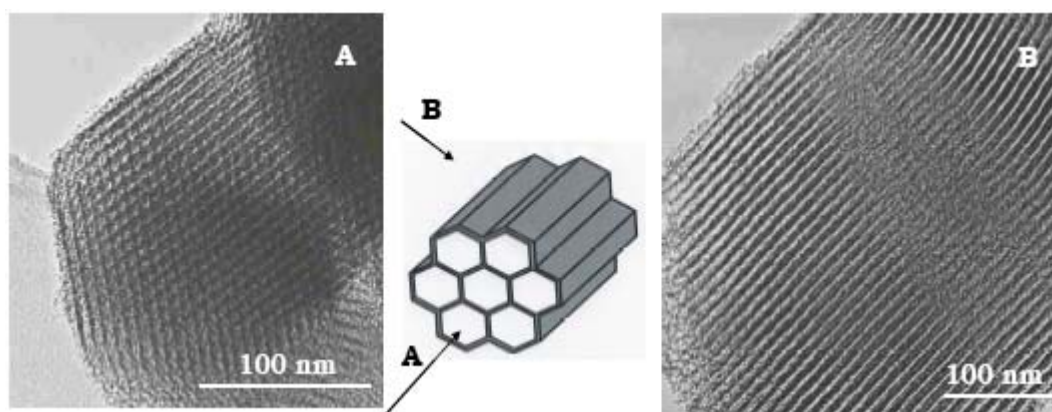


Figura I.16. Microfotografías de Transmisión Electrónica de materiales con estructura SBA-15. Imagen (A) poro, imagen (B) canales hexagonales [249].

I.4.2. MATERIALES CON ESTRUCTURA CÚBICA

I.4.2.1. MCM-48.

En la Figura I.17 se muestra un difractograma característico de los materiales MCM-48, la fase cúbica de la familia de materiales M41S. El grupo espacial del MCM-48 es $Ia3d$ [266,267]. Anderson [268] ha descrito la estructura de los materiales MCM-48 como una estructura que consiste, esencialmente, en una lámina sencilla que gira a través del espacio con una superficie curvada. La superficie curvada divide el espacio en dos compartimentos iguales pero sin intersección, lo que significa que dos moléculas, cada una en un lado de una superficie, no se encontrarán. El sistema poroso de la MCM-48 puede representarse, por tanto, por canales entrecruzados en tres dimensiones que no se interceptan (Figura I.8b). El sistema tridimensional de los canales de los materiales MCM-48 permite la difusión fácil de las especies huésped. El material MCM-48 forma partículas altamente regulares con un tamaño de micras y, en este sentido, está mucho mejor organizado que el MCM-41.

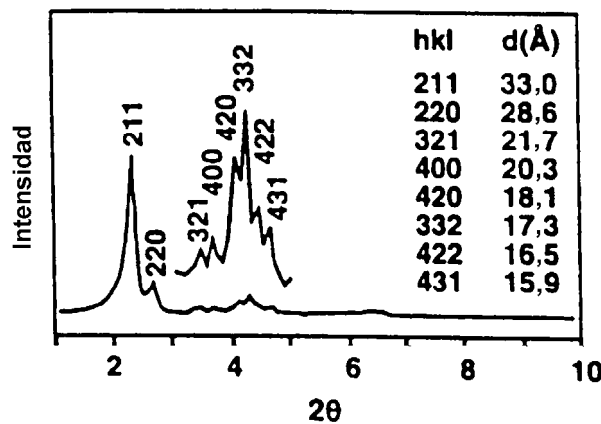


Figura I.17. Diagramas de difracción de rayos-X de los materiales MCM-48 calcinados.

I.4.2.2. SBA-1.

El silicato mesoporoso SBA-1, que fue descrito por primera vez por Huo y col. [57, 69, 243]. Su fase cúbica posee una estructura del tipo caja tridimensional (grupo espacial $Pm3n$). Los difractogramas de difracción de rayos-X de las estructuras SBA-1

presentan un diagrama típico, con tres picos asociados a las líneas de difracción (200), (210) y (210) (Figura I.18).

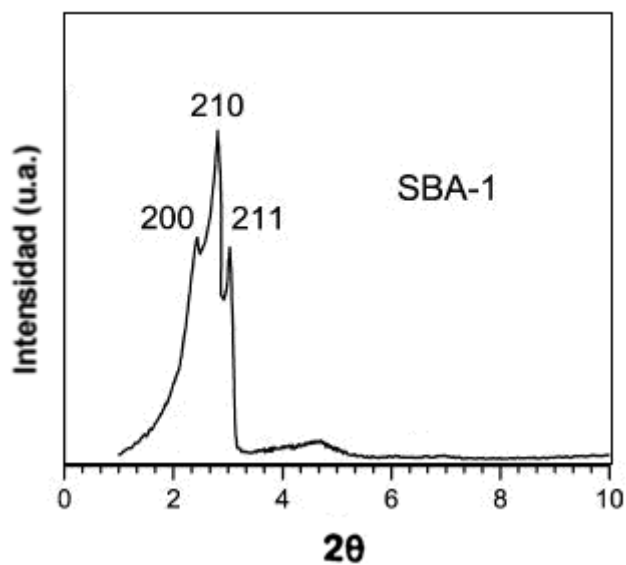


Figura I.18. Diagramas de difracción de rayos-X de los materiales SBA-1 calcinados.

I.4.3. MATERIALES CON ESTRUCTURA LAMINAR

I.4.3.1. MCM-50

La estructura MCM-50 imita a la estructura de la fase cristal-líquido laminar (Figura I.8c). La falta de cualquier pico observable a ángulos de difracción más altos en el difractograma de rayos-X de la MCM-50 (Figura I.19) sugiere que las láminas del silicato, en esta estructura mesoporosa, no están tan ordenadas como en los silicatos laminares del tipo canemita. Esta observación es consistente con la falta de uniformidad en el tamaño de poro observada por fisisorción de argón. La estructura laminar MCM-50 carece de estabilidad térmica y colapsa al eliminar el surfactante.

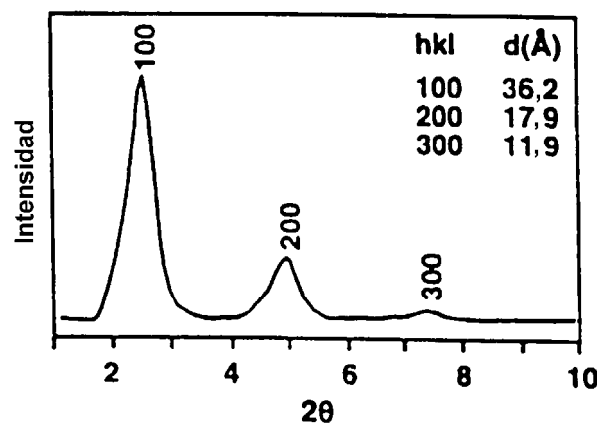


Figura I.19. Diagramas de difracción de rayos-X de los materiales MCM-50 calcinados.

I.5. 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 [1, 269-274].

El material SBA-15 muestra una estabilidad más alta, debido a su mayor grosor de pared, respecto al material MCM-41 [31], 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 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 [275, 276].

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.5.1. MATERIALES MESOPOROSOS SBA-15 EN PROCESOS CATALIZADOS POR CENTROS ÁCIDOS.

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

I.5.1.1. Materiales mesoporosos Zr-SBA-15.

La SBA-15 modificada con Zr se ha estudiado en una gran variedad de reacciones químicas catalizadas [139, 152, 277-280].

Zhu y col. [152] 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.20). 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.

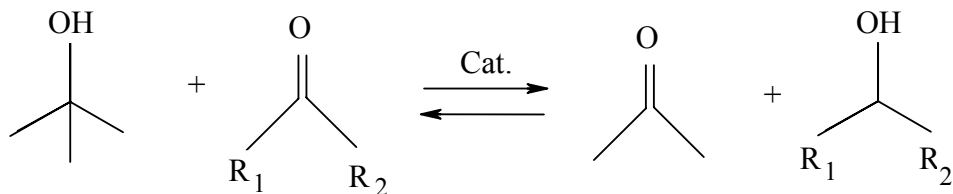


Figura I.20. Esquema de reacción Meerwein-Ponndorf-Verley.

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.21 y 22) [277].

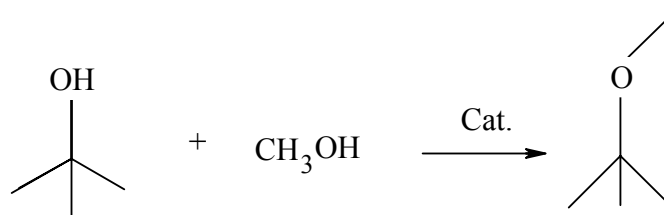


Figura I.21. Esquema de reacción para la condensación del metanol con el *terc*-butanol.

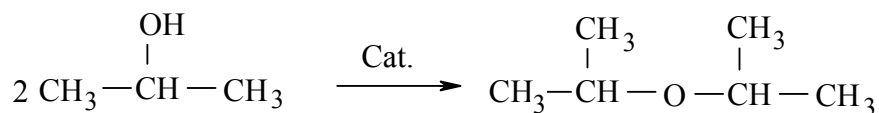


Figura I.22. Esquema de reacción para la deshidratación del isopropanol.

Otra reacción de interés es la isomerización del *n*-pentano sobre materiales WO_3/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 [278, 279]. Asimismo, se ha llevado a cabo la isomerización del *n*-pentano (Figura I.23) sobre materiales Zr-SBA-15 tratados con aniones sulfato [139] 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%.

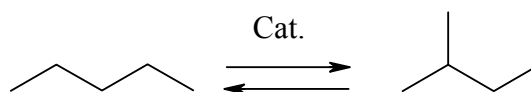


Figura I.23. Esquema de reacción para la isomerización del *n*-pentano.

I.5.1.2. Materiales mesoporosos Al-SBA-15.

Son numerosas las publicaciones que existen sobre la síntesis y caracterización de materiales mesoporosos que incorporan Al a la estructura del silicato SBA-15. La incorporación de diferentes cantidades de Al y la utilización de diferentes fuentes de éste incrementan la acidez, la capacidad de intercambio iónico y la actividad catalítica de estos materiales [281-285].

Vinu y col. [281] han sintetizado materiales mesoporosos del tipo SBA-15, conteniendo Al, con diferentes relaciones Si/Al, utilizando el isopropóxido de aluminio como fuente de Al. La actividad catalítica de estos materiales Al-SBA-15 se ha puesto de manifiesto en la bencilación del benceno y derivados de éste utilizando cloruro de bencilo como agente alquilante. De todos los catalizadores estudiados, el material Al-SBA-15 con relación Si/Al=45 mostró una mayor actividad y selectividad al difenilmetano. Sobre estos catalizadores la actividad catalítica observada para la alquilación del benceno y sus derivados fue: benceno > tolueno > *p*-xileno > mesitileno > anisol, que es totalmente opuesta a la determinada, normalmente, en reacciones Friedel-Crafts de bencilación (Figura I.24).

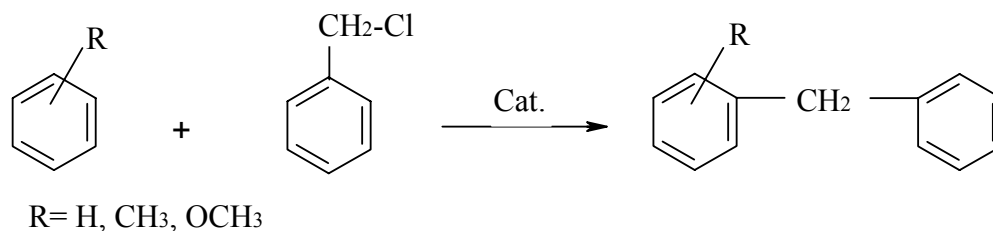


Figura I.24. Esquema de reacción para la alquilación del benceno u otros compuestos aromáticos con cloruro de bencilo.

Por otra parte, Van Grieken y col. [283] han llevado a cabo un estudio comparativo del proceso de oligomerización en fase líquida del 1-hexeno (Figura I.25) sobre materiales mesoporosos (Al-HMS, Al-MCM-41 y Al-SBA-15) y microporosos (zeolita HZSM-5). En términos de rendimientos, todos los catalizadores dieron conversiones por encima del 75% con una selectividad total a la formación de oligómeros (dímeros + trímeros + hidrocarburos pesados) por encima de 95%. Todos los materiales mesoporosos dieron lugar a rendimientos destacados al proceso de oligomerización, justificados en base a las grandes superficies BET de estos materiales (>1000 m²/g) accesibles a través de sus mesoporos. No obstante, la principal diferencia entre los materiales mesoporosos es la selectividad del proceso de oligomerización. Así, en el caso del aluminosilicato Al-SBA-15 la selectividad observada fue: $S_{\text{dímeros}} > S_{\text{trímeros}} > S_{\text{hidrocarburos pesados}}$, mientras que para el material Al-HMS, se determinó el orden inverso ($S_{\text{hidrocarburos pesados}} > S_{\text{trímeros}} > S_{\text{dímeros}}$).

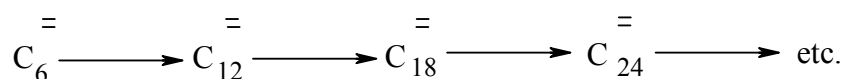


Figura I.25. Esquema de reacción de oligomerización del 1-hexeno.

Análogamente, han sido preparados tamices moleculares mesoporosos SBA-15 conteniendo Al y Zn mediante el método de impregnación. La actividad catalítica de estos materiales se ha comparado con la del catalizador microporoso HZSM-5 en la deshidrogenación y craqueo del dipenteno [284]. La zeolita microporosa HZSM-5, con un gran número de centros ácidos de tipo Brønsted, mostró una alta actividad en el craqueo del dipenteno, que decrece rápidamente debido a su fuerte acidez y a su

pequeño tamaño de poro. Sobre el catalizador Al-SBA-15, con centros ácidos tanto de Brönsted como Lewis, se produce *p*-cimeno como producto de deshidrogenación y tolueno como producto de craqueo. Sin embargo, los centros de Brönsted se desactivan rápidamente en el proceso de reacción por lo que los productos de craqueo decrecen a medida que transcurre la reacción. En cambio, el catalizador Zn-SBA-15 con centros ácidos de Lewis muestra una mayor selectividad para el *p*-cimeno y una actividad más estable.

Un último ejemplo es la reacción de *terc*-butilación del fenol (Figura I.26), un importante proceso para la industria, cuyos productos de reacción, como el 4-*terc*-butilfenol (4-TBP) y el 2,4-*diterc*-butilfenol (2,4-DTBP), son usados como intermedios en la fabricación de varios antioxidantes, barnices y lacas, y agentes protectores de plásticos. Shujie y col. [285] han preparado el aluminosilicato Al-SBA-15 mediante el procedimiento de inserción/deposición (“grafting”) estudiándose, posteriormente, su actividad catalítica en la alquilación del fenol con *terc*-butanol. Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que el Al-SBA-15 presenta una alta actividad y selectividad. En las mismas condiciones de reacción, el Al-SBA-15 presenta una conversión de fenol y una selectividad a 2,4-DTBP más elevada que el material Al-MCM-41.

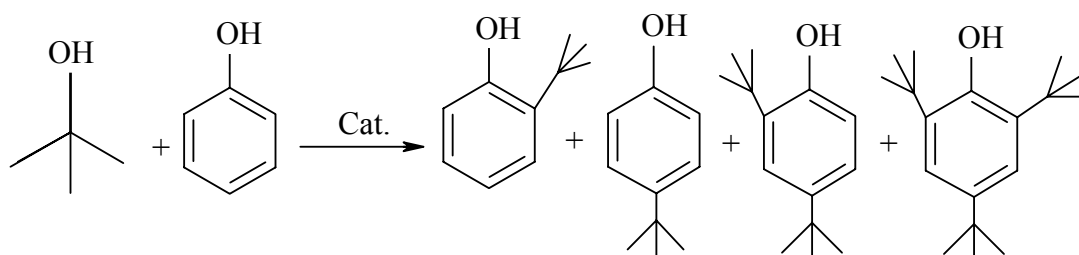


Figura I.26. Esquema de reacción para la *terc*-butilación del fenol.

I.5.1.3. Materiales mesoporosos Ga-SBA-15.

Los estudios llevados a cabo sobre la actividad catalítica de materiales Ga-SBA-15 se han centrado, fundamentalmente, en procesos de alquilación [76, 94] y

acilación [80, 182] Friedel-Crafts. Así, nuestro grupo de investigación ha desarrollado materiales Ga-SBA-15 y AlGa-SBA-15 activos en la alquilación del tolueno con cloruro de bencilo (catalizado por centros ácidos de tipo Lewis) y alcohol bencílico (catalizado por centros ácidos de tipo Brønsted) [76]. La conversión fue cuantitativa para la alquilación del tolueno con cloruro de bencilo. Sin embargo, estos materiales dieron actividades bajas en la alquilación del tolueno con alcohol bencílico. La actividad en la alquilación de tolueno con cloruro de bencilo del Ga- y AlGa-SBA-15 se correlaciona con la mayor proporción de centros ácidos de Lewis respecto a los de Brønsted de estos materiales. Además, estos sólidos ácidos son altamente reutilizables conservando su actividad catalítica inicial después de cinco reusos.

Selvaraj y Kawi [94] han llevado a cabo la *terc*-butilación del 1,2-dihidroxibenceno (Figura I.27) en fase vapor sobre materiales Ga-SBA-15, para la síntesis selectiva de 4-*terc*-butilcatecol. Los resultados obtenidos por estos autores son excelentes, alcanzando conversiones del 93,2% con una selectividad al 4-*terc*-butilcatecol del 95,7% sobre el material Ga-SBA-15 con una relación Si/Ga=10.

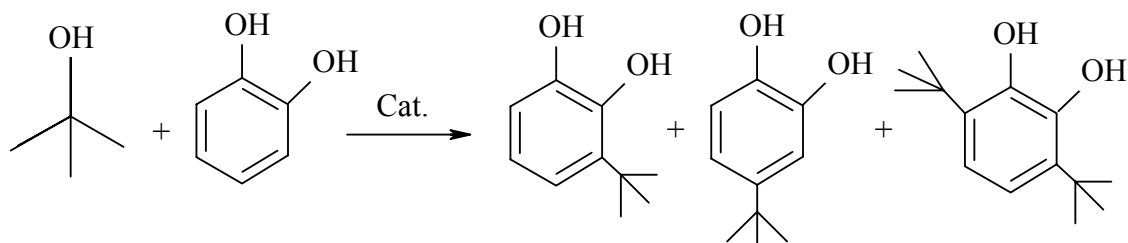


Figura I.27. Esquema de reacción para la *terc*-butilación del 1,2-dihidroxibenceno.

Los catalizadores Ga-SBA-15 obtenidos por procedimientos post-sintéticos han mostrado actividades catalíticas en la acilación del anisol con cloruro de benzoilo más bajas que sus homólogos obtenidos por síntesis directa [182]. No obstante, los resultados catalíticos ponen de manifiesto que los materiales Ga-SBA-15 pueden utilizarse como catalizadores ácidos estables y versátiles para las reacciones Friedel-Crafts con un comportamiento catalítico influenciado por el método de preparación utilizado en su síntesis.

Por último, cabe destacar la utilización de catalizadores mesoporosos Ga-SBA-15 en la reacción de isomerización de α -pineno. Así, Launay y col. [181] han demostrado que dichos materiales permiten obtener mejores rendimientos a canfeno + limoneno y limitan la producción de subproductos pesados no deseados, con respecto a materiales Al-SBA-15 (Figura I.28).

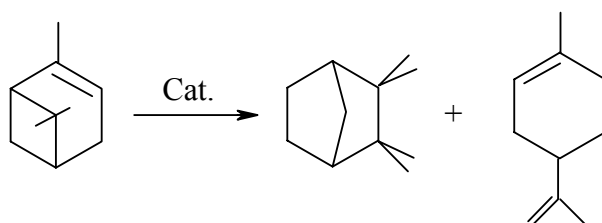


Figura I.28. Esquema de reacción para la isomerización de α -pineno.

En la Tabla I.4 se muestra un resumen de procesos catalizados por materiales SBA-15 ácidos.

Tabla I.4. Procesos catalizados por materiales M-SBA-15 ácidos (M = metal).

Material	Proceso catalizado	Referencia
	Isomerización de parafinas	[139, 278,279]
Zr-SBA-15	Reducción de Meerwein-Ponndorf-Verley	[152]
	Esterificación y transesterificación	[286]
	Reacción de acilación Friedel-Crafts	[280]
	Craqueo del cumeno	[165]
Al-SBA-15	Reacción de alquilación Friedel-Crafts	[281,285]
	Oligomerización del 1-hexeno	[283]
	Conversión del dipentano	[284]
	Reacción de acilación Friedel-Crafts	[80, 182]
Ga-SBA-15	Reacción de alquilación Friedel-Crafts	[76, 94]
	Reacción de isomerización	[181]
Zn-SBA-15	Conversión del dipenteno	[284]
Fe-SBA-15	Reacción de alquilación Friedel-Crafts	[287]

II. SÍNTESIS Y NOMENCLATURA DE CATALIZADORES

II. 1. INTRODUCCIÓN

En la presente Memoria se han sintetizado materiales con estructura SBA-15 conteniendo circonio y ZrO_2 mesoporoso.

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

La nomenclatura asignada a los diferentes materiales 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. SÍNTESIS DE MATERIALES Zr-SBA-15

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

El procedimiento de síntesis utilizado para la obtención de los materiales SBA-15 es análogo al descrito por nuestro grupo de investigación [76] para los aluminio- y galosilicatos del tipo SBA-15 y supone la obtención de materiales Zr-SBA-15 de una forma más sencilla y económica.

De forma general, la síntesis de estos materiales se puede resumir como se describe a continuación:

Se prepara una disolución conteniendo 8,07 g de copolímero tribloque no iónico EO₂₀PO₇₀EO₂₀ (Pluronic P123), en 300 mL de ácido clorhídrico (pH = 1,5). Se añaden 18 mL de TEOS y la cantidad correspondiente del precursor de Zr (ZrO(NO₃)₂.xH₂O) dependiendo de la relación Si/Zr (Tabla II.1). La disolución resultante se agita durante 24 h a temperatura ambiente. A continuación, se mantiene en estufa a 373 K durante 24 h. El gel así obtenido se filtra, se seca y, posteriormente, se calcina en atmósfera de N₂ a 873 K durante 4 h y, a continuación, en atmósfera de aire durante otras 4 h (Figura II.1).

La nomenclatura asignada a los diferentes materiales es función de los distintos parámetros de síntesis (metal incorporado y relación Si/Me). En ésta se indica, en primer lugar, con el término Zr, que es un circonosilicato con estructura SBA-15. A continuación, separado por un guión se incluye un valor numérico X, que hace referencia a la relación molar Si/Zr en el gel de síntesis (X = 40, 20, 10, 5), (Tabla II.1).

Tabla II.1. Nomenclatura asignada a los materiales Zr-SBA-15.

Material	Relación Si/Zr	Fuente de Zr	Cantidad adicionada
Zr-40	40	ZrO(NO ₃) ₂ .xH ₂ O	0,47 g
Zr-20	20		0,93 g
Zr-10	10		1,87 g
Zr-5	5		3,73 g

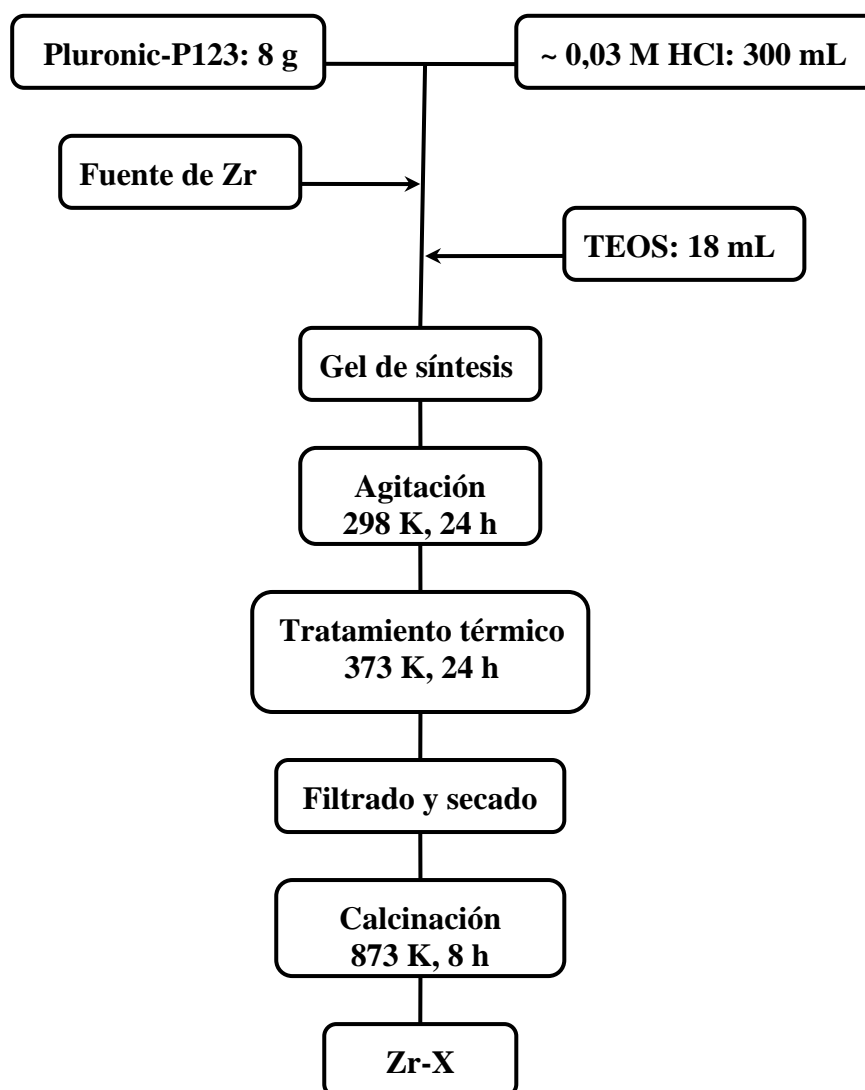


Figura II.1. Esquema general de síntesis de los circonosilicatos Zr-X obtenidos por un procedimiento de síntesis sol-gel hidrotérmico.

II.3. SÍNTESIS DEL ZrO_2

Se ha sintetizado ZrO_2 mesoporoso utilizando el procedimiento de síntesis análogo al descrito anteriormente para los materiales Zr-SBA-15. Se prepara una disolución conteniendo 8,07 g de copolímero tribloque no iónico $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$ (Pluronic P123), en 300 mL de ácido clorhídrico ($pH = 1,5$). En este caso, la cantidad de precursor de Zr que se añade es igual a la de la suma de los moles de SiO_2 y ZrO_2 presentes en el gel de síntesis del material Zr-SBA-15 con relación Si/Zr=10 (20,53 g $ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$). La disolución resultante se agita durante 24 h a temperatura ambiente. A continuación, se mantiene en estufa a 373 K durante 24 h. El gel así obtenido se filtra, se seca y, posteriormente, se calcina en atmósfera de N_2 a 723 K durante 4 h y, a continuación, en atmósfera de aire durante otras 4 h (Figura II.2).

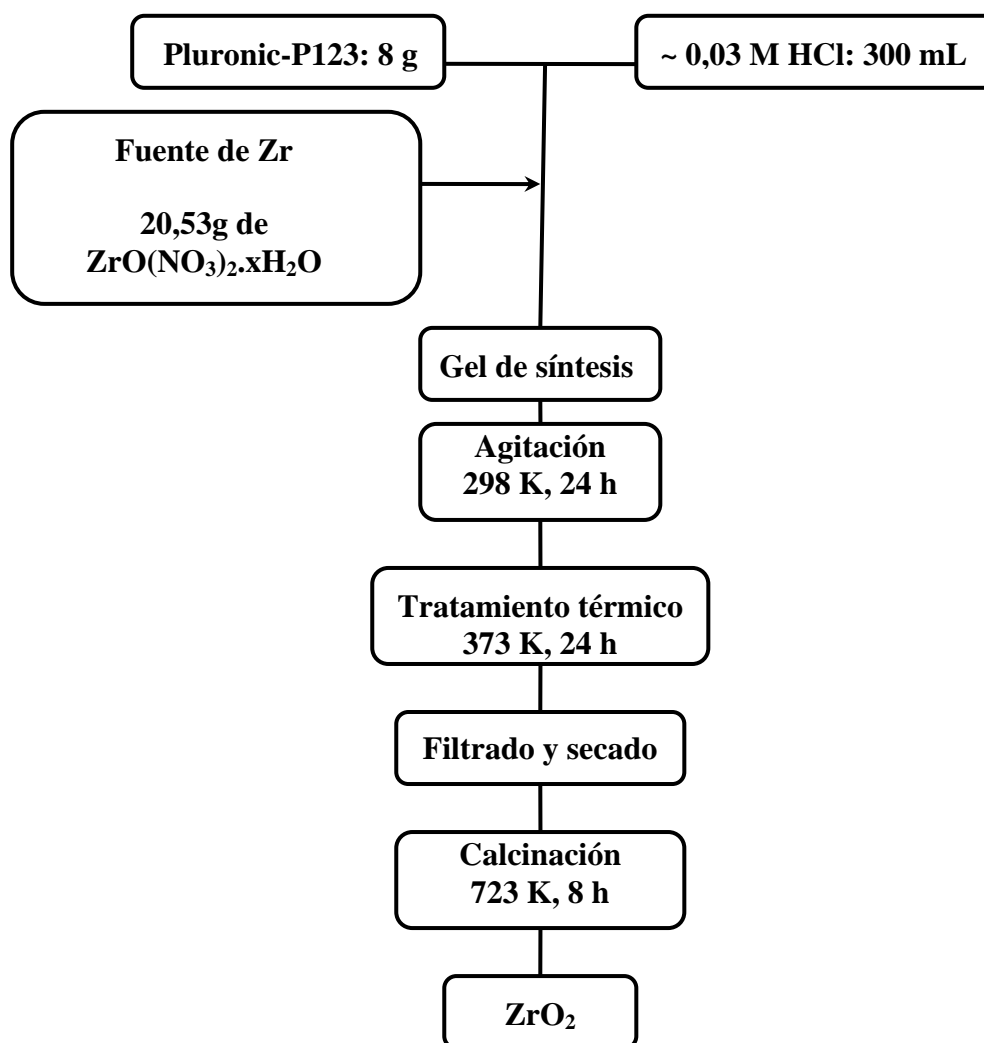


Figura II.2. Esquema general de síntesis del material ZrO_2 obtenido por un procedimiento de síntesis sol-gel hidrotérmico.

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 sólidos 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. Circonosilicatos con estructura SBA-15.

En las Figuras III.1 y III.2 se muestran las curvas ATG, DTG y ATD obtenidas para los circonosilicatos con estructura SBA-15, en atmosfera de aire y argón, respectivamente. 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.1), se observa una primera pérdida de masa 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. La mayor pérdida de peso (~ 35%) corresponde a la segunda etapa, en el intervalo de temperaturas de 400-630 K. Esta pérdida de peso está acompañada por una banda ancha en la curva DTG centrada a 548 K, aproximadamente, y se atribuye a la eliminación del agente director de la estructura Pluronic P123 mediante su descomposición y, fundamentalmente, en oxidación dada su naturaleza orgánica. Asimismo, se observa una tercera pérdida de masa de ~ 10% en el intervalo de temperaturas de 630-843 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. Ambas pérdidas de peso (35 y 10 %), están acompañadas por una banda ancha exotérmica en la curva ATD centrada a ~ 600 K, confirmando la naturaleza exotérmica de la descomposición / oxidación del Pluronic P123. Finalmente, la pérdida de masa de ~ 1% que aparece por encima de los 843 K, está relacionada con la eliminación del agua generada en la formación de enlaces siloxano por la condensación de los grupos silanoles adyacentes.

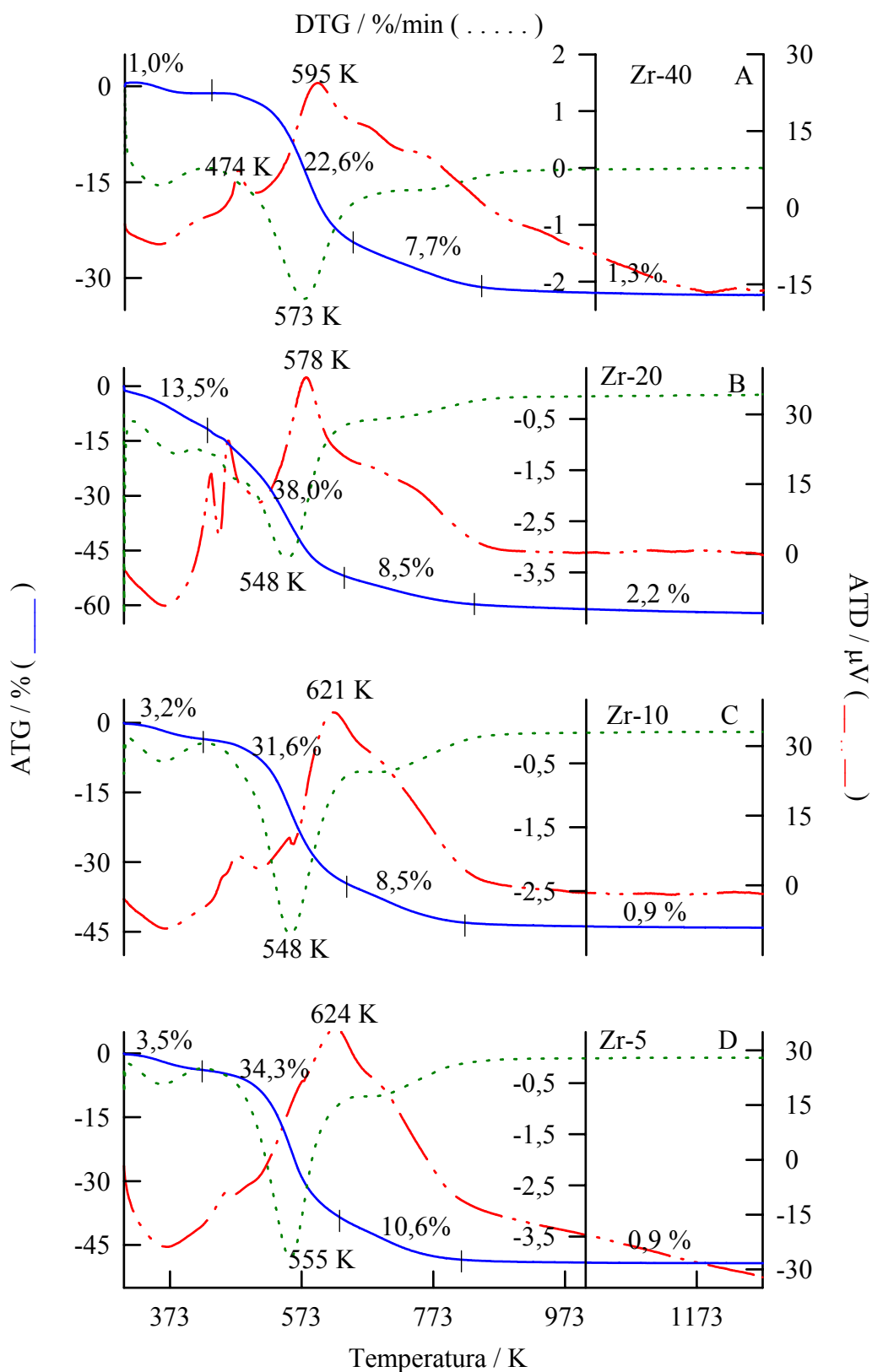


Figura III.1. Curvas ATG, DTG y ATD de los materiales: A) Zr-40, B) Zr-20, C) Zr-10 y D) Zr-5 en atmósfera oxidante (aire).

Como hemos mencionado anteriormente, las curvas ATG, DTG y ATD obtenidas para los materiales Zr-SBA-15 en atmósfera inerte (Figura III.2), muestran perfiles similares a los obtenidos en atmósfera oxidante. No obstante, se observa un desplazamiento de las diferentes pérdidas de peso a valores de temperatura más elevados, debido a la ausencia de procesos de oxidación.

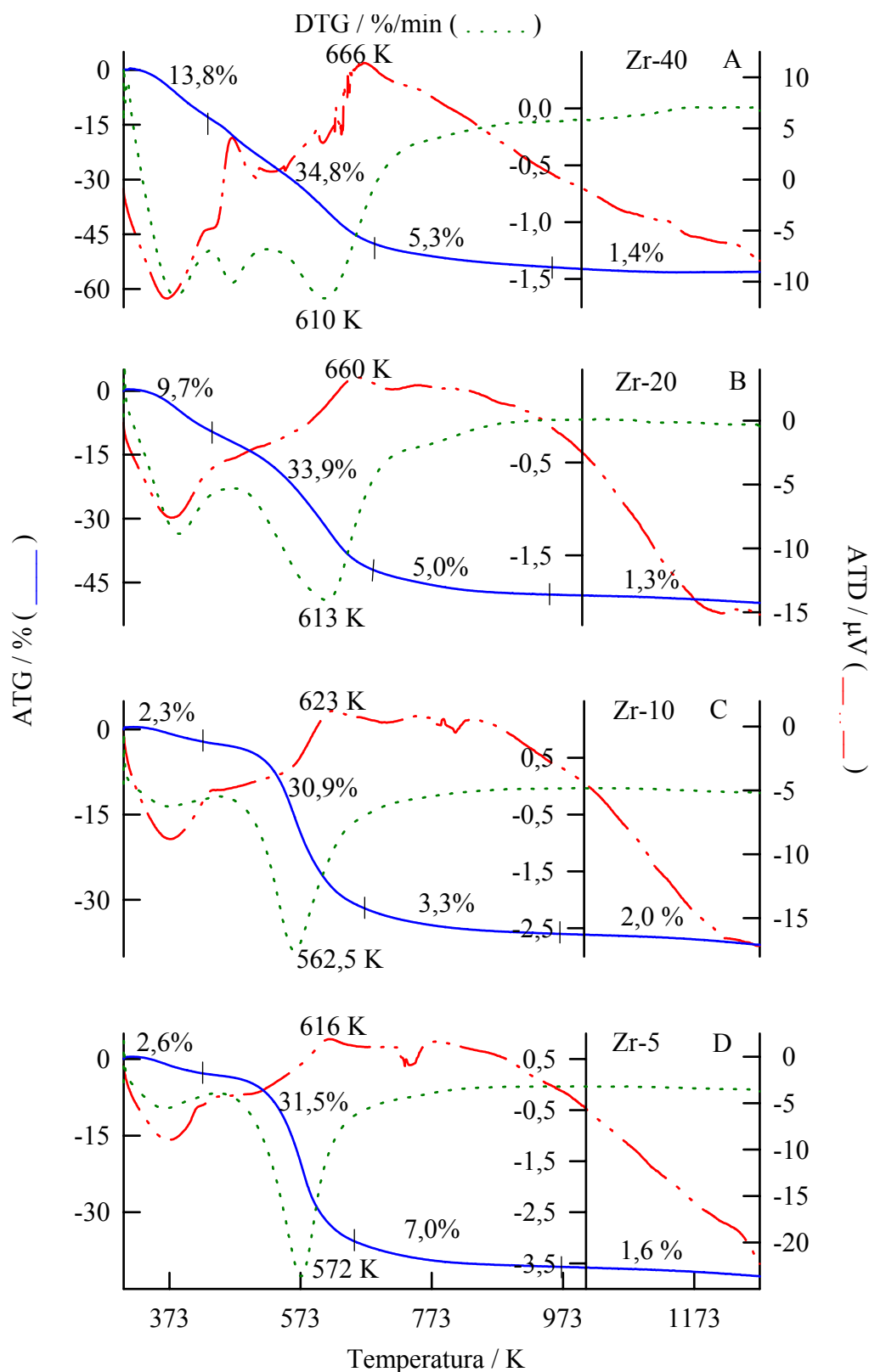


Figura III.2. Curvas ATG, DTG y ATD de los materiales: A) Zr-40, B) Zr-20, C) Zr-10 y D) Zr-5 en atmósfera inerte (argón).

III.1.2.2. ZrO₂ Mesoporoso.

Las curvas ATG, DTG y ATD obtenidas para el material ZrO₂, tanto en atmósfera oxidante (aire) como en atmósfera inerte (argón), se muestran en la Figura III.3. Como cabría esperar, en ambos casos se obtienen pérdidas de masa y perfiles en las curvas ATG, DTG y ATG similares.

Así, centrándonos en el comportamiento del ZrO₂ en atmósfera oxidante (Figura III.3A), los resultados experimentales ponen de manifiesto dos pérdidas de peso fundamentales. La primera pérdida de peso, a temperaturas por debajo de 400 K, se atribuye a la desorción y eliminación del agua fisisorbida u ocluida en los macroporos o mesoporos del sólido. La segunda pérdida de peso, en el intervalo de 400-873 K, se atribuye a la eliminación del Pluronic P123 mediante procesos de descomposición / oxidación. No obstante, esta pérdida de peso (~ 45%) está acompañada por dos mínimos en la curva DTG a ~ 469 y 587 K, respectivamente, y por tres picos exotérmicos en la curva ATD a 469, 587 y 741 K, respectivamente. Por tanto, podemos considerar que esta segunda pérdida de peso estaría constituida por tres etapas que, de menor a mayor temperatura, nos indicarían la dificultad de descomposición / oxidación del compuesto orgánico. Así, en la primera etapa, en el intervalo de 400-500 K, se descompondría / oxidaría el Pluronic P123 de la superficie externa del ZrO₂ así como aquel contenido en los macroporos (~ 20%). En la siguiente etapa, en el intervalo de 500-750 K, correspondería a la eliminación de Pluronic P123 contenido en los mesoporos, menos accesible al proceso de oxidación (~ 20%). Finalmente, la última pérdida de peso (< 1%) en el intervalo de 750-873 K, se atribuye a la oxidación de especies orgánicas fuertemente adsorbidas o coque formado *in situ* sobre la superficie del catalizador. Sin embargo, los resultados de DRX llevados a cabo sobre materiales ZrO₂ tratados térmicamente a 723 K y 873 K (Figura III.4) ponen de manifiesto que el pico exotérmico en la curva ATD a 741 K está asociado a un cambio estructural del ZrO₂. Por este motivo, hemos seleccionada la temperatura de 723 K para calcinar el material ZrO₂. Esta temperatura es lo suficientemente alta para eliminar el agente director de la estructura y obtener, así, un ZrO₂ con un menor grado de cristalinidad. Análogamente, en atmósfera inerte (Figura III.3B), cabe destacar el

desplazamiento de las diferentes etapas a valores de temperatura más elevados, debido a la ausencia de procesos de oxidación.

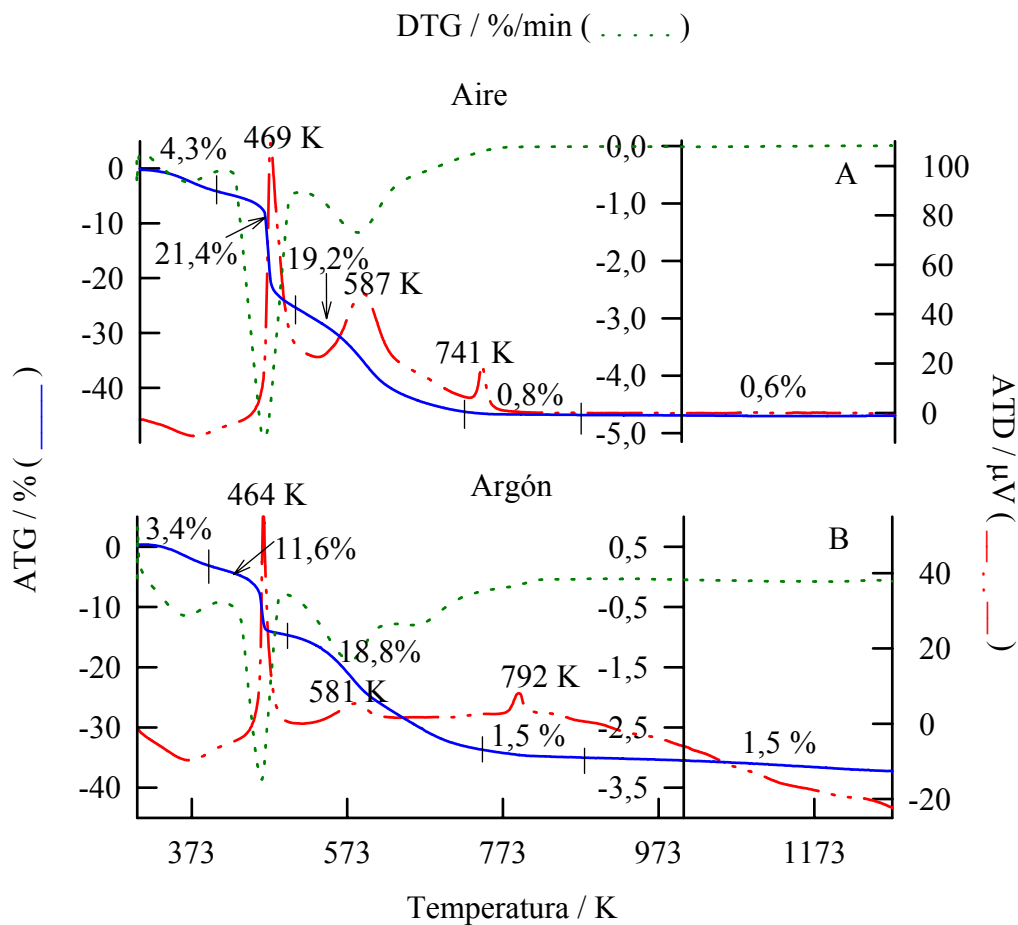


Figura III.3. Curvas ATG, DTG y ATD del material ZrO_2 A) en atmósfera oxidante y B) en atmósfera inerte.

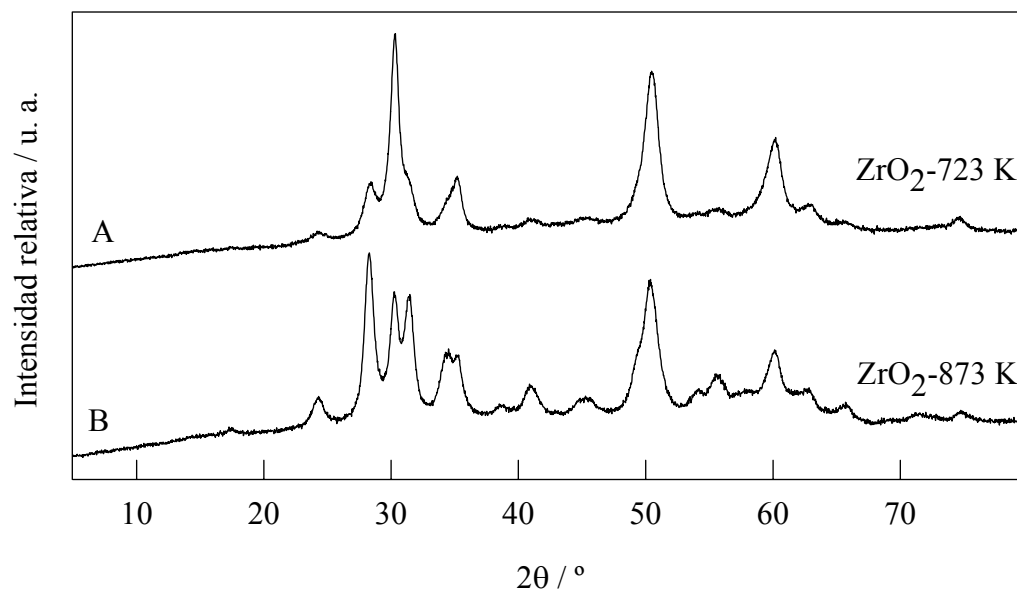


Figura III.4. Diagrama de difracción de rayos-X del ZrO₂: A) tratado térmicamente a 723 K y B) tratado térmicamente a 873 K.

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 estructural de los materiales sintetizados del tipo Zr-SBA-15 así como para el ZrO₂.

Los difractogramas se han efectuado en un difractómetro convencional PANalytical X'Pert Pro MPD PW3060 con detector multicanal PIXcel, en el Laboratorio de Estudios Cristalográficos (CSIC) de Granada. Se ha utilizado un filtro de níquel y la radiación K α del cobre ($\lambda=1,5415\text{\AA}$). Se han llevado a cabo dos intervalos de barrido: (i) entre $0,5^\circ < 2\theta < 6^\circ$ para determinar la estructura hexagonal en dos dimensiones, típica de los materiales SBA-15 y (ii) entre $5^\circ < 2\theta < 80^\circ$ para determinar la presencia de fases cristalinas del ZrO₂. La velocidad del goniómetro ha sido de 0,008 %/seg, con un tamaño de paso de 0,013° y un tiempo de conteo de 60 segundos.

III.2.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

III.2.2.1. Circonosilicatos con estructura SBA-15.

Todos los materiales sintetizados muestran patrones de difracción de rayos-X característicos de materiales mesoporosos del tipo SBA-15 [288, 289]. Así, en el material Si-SBA-15 (Figura III.5A) se observan 3 picos bien resueltos, que pueden atribuirse a las reflexiones (100), (110), y (200) de un grupo espacial P6mm hexagonal ordenado.

La influencia del contenido en circonio, es similar para todos los circonosilicatos sintetizados. Así, un incremento en el contenido de circonio supone una disminución, en general, de la intensidad y un ensanchamiento del pico correspondiente a la línea de difracción d_{100} (Figura III.5B-D). Este hecho supone, en la práctica, un deterioro de la estructura mesoporosa de los canales hexagonales produciéndose un decrecimiento de la uniformidad en la distribución de dichos canales hexagonales. No obstante, 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.

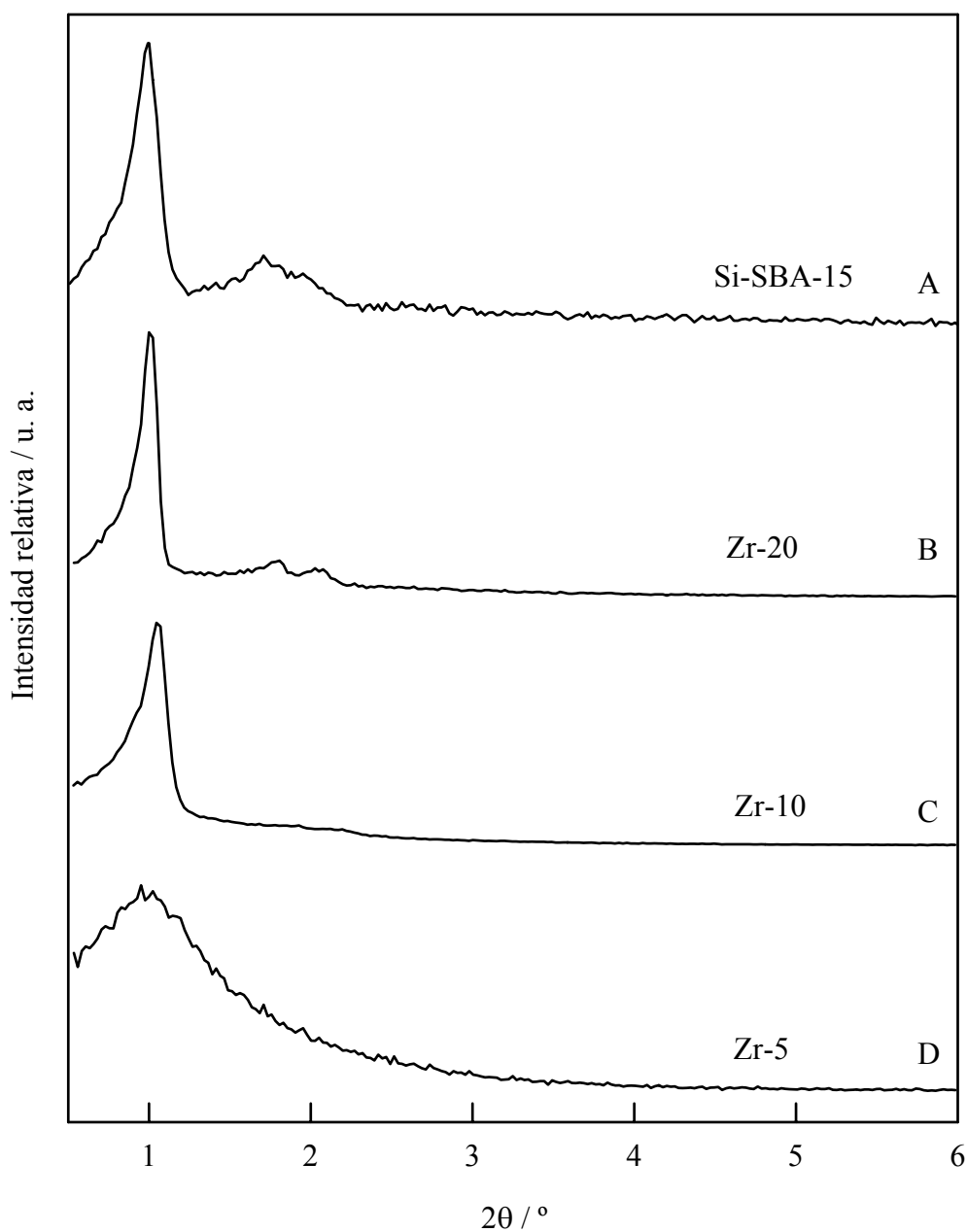


Figura III.5. Diagramas de difracción de rayos-X de los materiales: A) Si-SBA-15; B) Zr-20; C) Zr-10; D) Zr-5.

En los materiales Zr-SBA-15 con un mayor contenido en Zr hemos comprobado la ausencia de ZrO_2 en fase cristalina. Así, por ejemplo, en la Figura III.6 se muestra el diagrama de difracción del material Zr-SBA-15 con relación Si/Zr=5. La ausencia de líneas de difracción pone de manifiesto el carácter amorfo del sólido Zr-5.

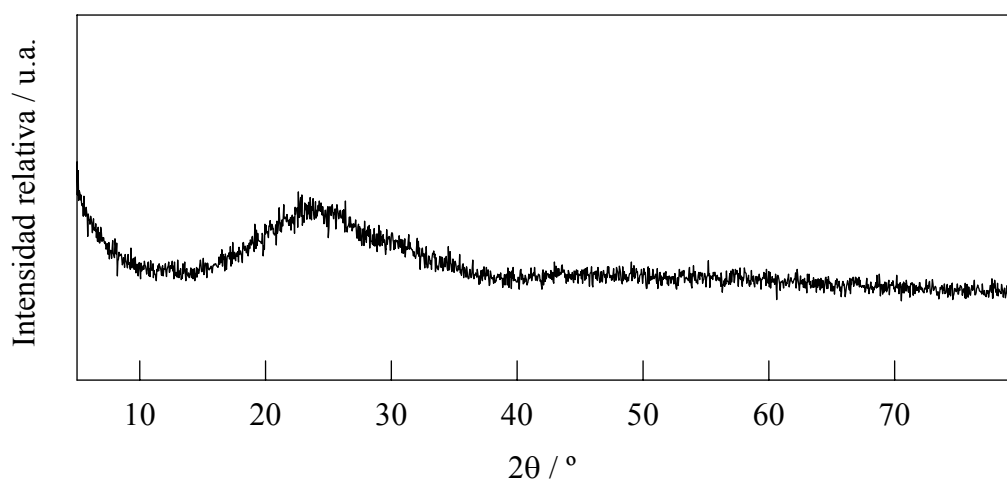


Figura III.6. Diagrama de difracción de rayos-X del material Zr-5.

III.2.2.1. ZrO₂ Mesoporoso.

El diagrama de difracción de rayos-X del material ZrO₂ muestra una serie de picos de difracción anchos, indicándonos que el ZrO₂ sintetizado es un material policristalino, en el que podría estar presentes la fase cúbica, monoclinica, ortorrómbica y/o tetragonal (Figura III.7).

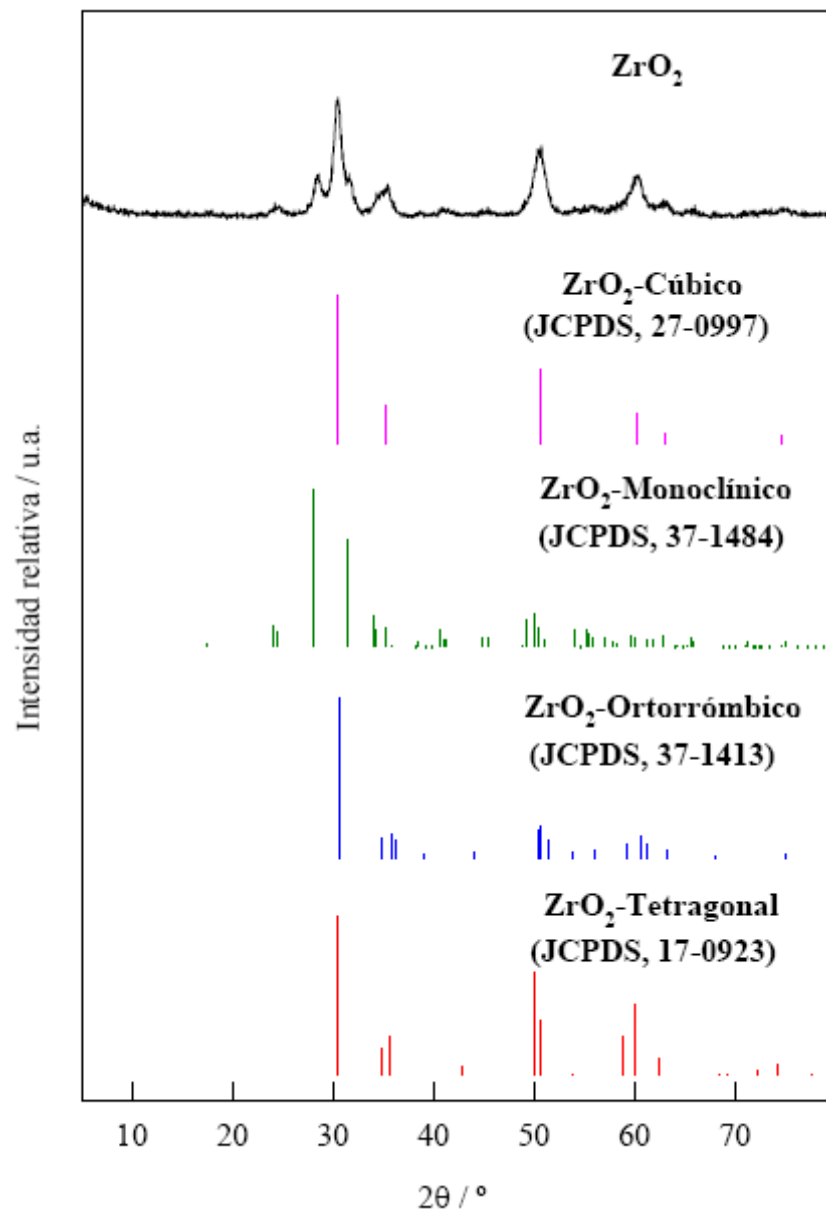


Figura III.7. Diagrama de difracción de rayos-X del ZrO_2 y líneas de difracción características de las fases cúbica, monoclinica, ortorrómbica y tetragonal del ZrO_2 .

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 G² equipado con una cámara CCD por simplicidad y rapidez de uso, y conectado a un ordenador para el tratamiento de datos. La resolución es de aproximadamente 0,4 nm. Las muestras se suspendieron previamente en etanol y se depositaron 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 en los materiales Zr-SBA-15 (Figura III.8). Además, las microfotografías nos muestran los canales mesoporosos hexagonales con poros en el intervalo de 50-70 Å, aproximadamente. Este último dato se confirmará en el estudio de las propiedades texturales de estos materiales (Apartado IV).

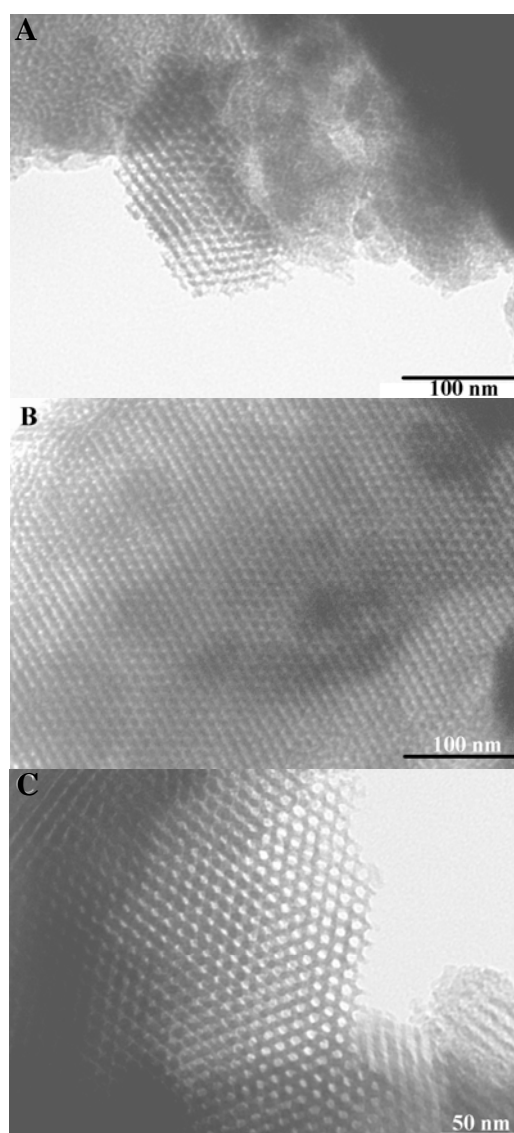


Figura III.8. Microfotografías TEM: A) Zr-20 (100 nm), B) Zr-10 (100 nm), C) Zr-5 (50 nm).

III.4. ANÁLISIS ELEMENTAL

III.4.1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El análisis elemental de las muestras conteniendo circonio, con estructura 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.

III.4.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que las relaciones Si/Zr en las muestras calcinadas muestran valores superiores con respecto a las relaciones Si/Zr en el gel de síntesis (Tabla III. 1). Por tanto, al igual que ocurre con otros heteroátomos, el Zr no se incorpora en su totalidad a la masa del silicato mesoporoso debido, probablemente, al medio fuertemente ácido en la síntesis [37, 72-75].

Tabla III.1. Composición elemental de los circonosilicatos mesoporosos con estructura SBA-15 obtenida por Microanálisis de Energía Dispersiva de Rayos-X.

Circonosilicato	Relación Si/Zr en el gel de síntesis	Relación Si/Zr en las muestras calcinadas
Zr-40	40	59
Zr-20	20	33
Zr-10	10	16
Zr-5	5	8

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 cm^{-1} , en un intervalo de número de onda de $4000\text{-}450\text{ cm}^{-1}$. 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, las posibles moléculas fisisorbidas, principalmente, agua.

III.5.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

III.5.2.1. Circonosilicatos con estructura SBA-15.

Los espectros infrarrojos de reflectancia difusa (DRIFT) muestran, en todos los casos, las bandas características de los silicatos amorfos, como corresponde a los materiales del tipo SBA-15. Así, el espectro DRIFT de los circonosilicatos SBA-15 sintetizados, en la región de vibración de tensión OH, muestra una banda intensa a 3737 cm^{-1} debida a los grupos Si-OH superficiales aislados (Figura III.8). En la región de las vibraciones de esqueleto (por debajo de 2500 cm^{-1}), los espectros de reflectancia difusa de los materiales SBA-15 presentan diferentes bandas. Así, pueden observarse tres bandas a 1160 , 1030 y 804 cm^{-1} , aproximadamente, que son características del óxido de silicio. Estas bandas corresponden a las vibraciones de tensión asimétrica y simétrica de los enlaces Si-O. Por otra parte, la presencia de grupos siloxi (Si-O), en estos materiales, se pone de manifiesto por la presencia de la banda a 960 cm^{-1} asignada, en la bibliografía, a las vibraciones de tensión y flexión de los grupos Si-O⁻ superficiales [290, 291]. La banda, alrededor de 985 cm^{-1} , se ha asignado en la bibliografía al enlace Si-O-Zr, confirmando la presencia de circonio en la estructura de los circonosilicatos materiales mesoporosos de tipo MSU [292], Zr-MCM-48 [293] y Zr-MCM-41 [145, 293]. Análogamente, la presencia de la banda entorno a 985 cm^{-1} en los espectros DRIFT, demuestra la presencia de circonio estructural en nuestros materiales Zr-SBA-15.

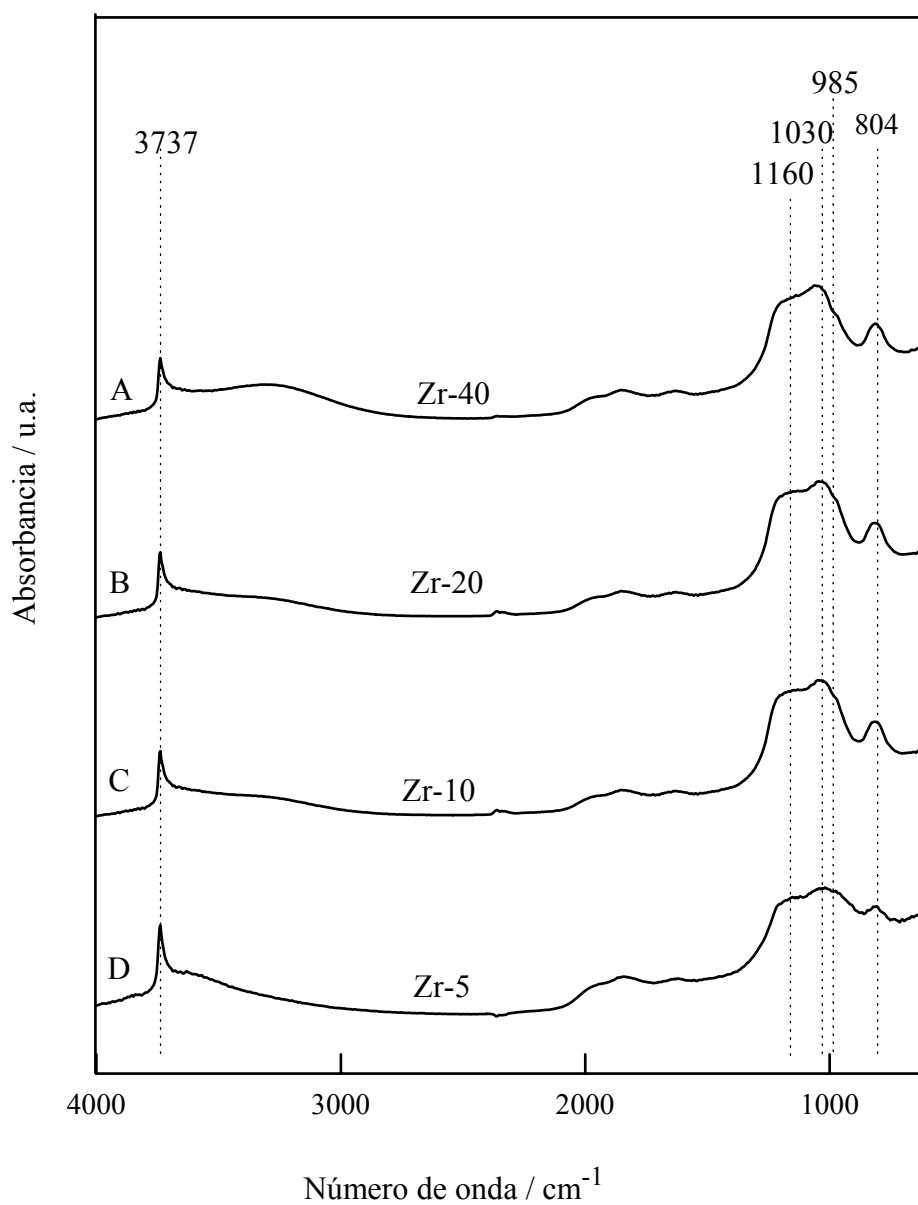


Figura III.8. Espectros DRIFT (4000 – 700 cm^{-1}) de los circonosilicatos con estructura SBA-15 obtenidos a 573K: A) Zr-40, B) Zr-20, C) Zr-10 y D) Zr-5.

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 SBA-15 son sólidos mesoporosos cuya aplicabilidad como catalizadores a nivel industrial y/o de investigación, se basa en los fenómenos de adsorción [294] 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 [6].

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) [295].

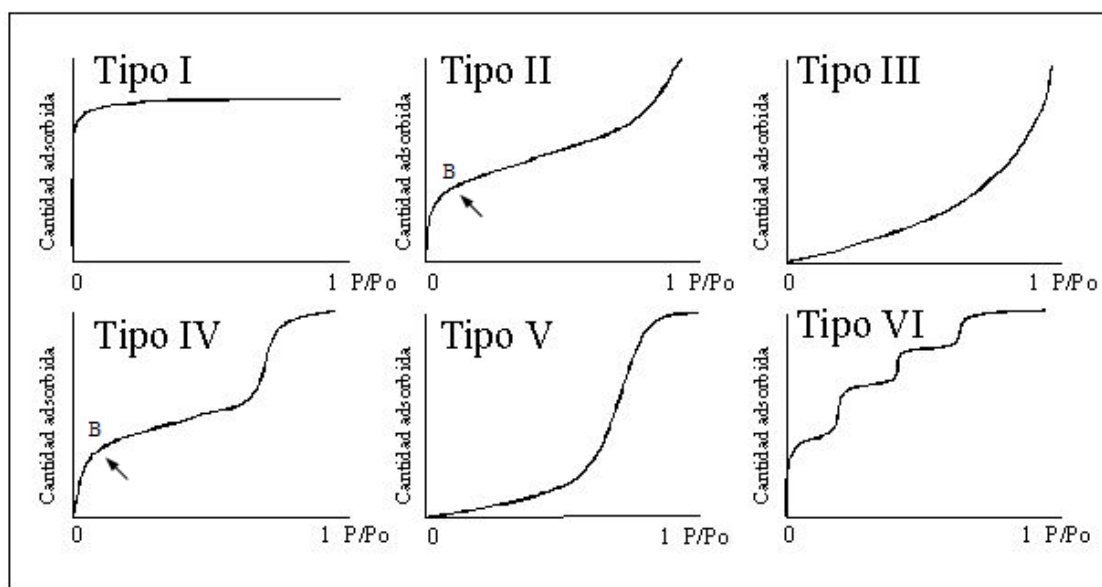


Figura IV.1. Clasificación de los tipos de isotermas [6].

A continuación se resumen las características 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 está asociada con la condensación capilar del adsorbible en los poros del sólido. Según de Boer [296], 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 $p/p_0 \approx 0,42$).

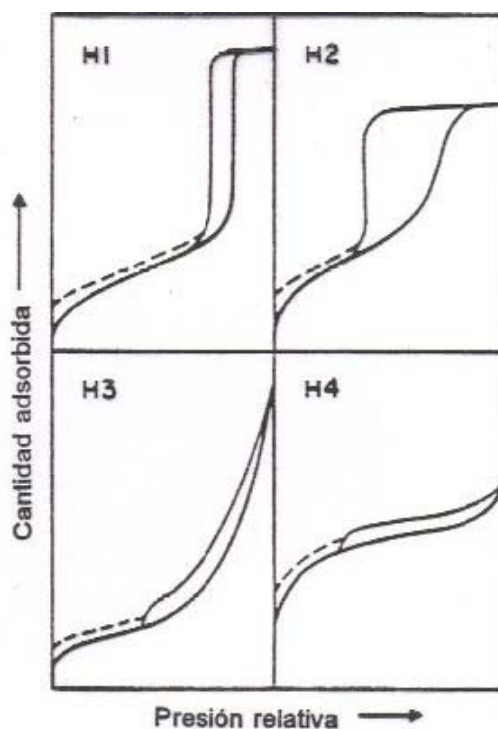


Figura IV.2. Clasificación de los ciclos de histéresis según de Boer.

Aunque todavía no está del todo clara la influencia que ejercen determinados factores que intervienen en la adsorción, la forma de los mismos sí ha podido ser asociada con determinados tipos de estructuras a la hora de determinar uno u otro tipo de histéresis. 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:

$$p / [V (p_0 - p)] = 1 / (V_m C) + (C-1) p / (V_m C p_0)$$

- 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_0 , 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 [6] 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 (≈ 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 $p / [V (p_0 - p)]$ y p/p_0 . Este intervalo de linealidad está limitado a una parte de la isoterma, normalmente, en el intervalo de presiones relativas $p/p_0 = 0,05-0,30$.

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 aceptables. 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_{ext} , y microporosa, $S_{\mu s}$, 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 [297] y los basados en medidas de adsorción [298-300].

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, $V_{\mu p}$, el cual se puede evaluar mediante diferentes métodos, como son el t , el α_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 [301, 302].

IV.1.5. FORMA, TAMAÑO Y DISTRIBUCIÓN DE POROS

Estas características son fundamentales, 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 ha 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:

- σ , la tensión superficial del adsorbato líquido;
- V_m , el volumen molar del adsorbato líquido;
- θ , 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 se determinan 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 han 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 [303], 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 N_2 , aplicando el método de Barrett, Joyner y Halenda (BJH), suponiendo un modelo de poro cilíndrico [304].

IV.3. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

IV.3.1. CIRCONOSILICATOS CON ESTRUCTURA SBA-15

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

Todos los circonosilicatos SBA-15, presentan isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno muy similares. Las isothermas son del Tipo IV, características de sólidos mesoporosos [295]. Conforme se incrementa la presión relativa, las isothermas muestran

una inflexión aguda en el intervalo de p/p_0 de 0,5 a 0,8, característica de la condensación capilar dentro de los mesoporos uniformes (Figura IV.3). Los resultados de la representación del tamaño de mesoporo (curvas PSD, rama de adsorción) ponen de manifiesto anchos de banda en la semialtura de la curva de PSD de 7 Å para el silicato SBA-15, mientras que los circonosilicatos muestran anchos de banda en la semialtura de la curva PSD en el intervalo de 9 y 45 Å, incrementándose el valor con el contenido en metal (Figura IV.4). Este hecho sugiere una menor uniformidad en la distribución del tamaño de los mesoporos en los circonosilicatos SBA-15 sintetizados, con respecto a los silicatos. Además, el incremento del ancho de la banda en la semialtura de la curva PSD con el contenido en Zr pone de manifiesto que la uniformidad en la distribución del tamaño de los mesoporos decrece con el contenido en Zr, extremo que es coherente con el deterioro estructural observado por difracción de rayos-X (Apartado III.2).

En la Tabla IV.1 se muestran 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 catalizadores sintetizados. Todos los materiales presentan valores de diámetro de mesoporo entorno a 44-80 Å, y volúmenes acumulados de mesoporo de 0,4-0,7 mL/g. Asimismo, se observa un decrecimiento de la S_{BET} con el incremento del contenido en Zr, aunque, en general, todos los materiales sintetizados presentan valores de S_{BET} en el intervalo de 600-900 m²/g. En todos los casos, el valor de la constante C_{BET} es superior a 20 e inferior a 150, aunque próximos a 100, lo cual nos indica la corrección en la aplicación del método BET [6].

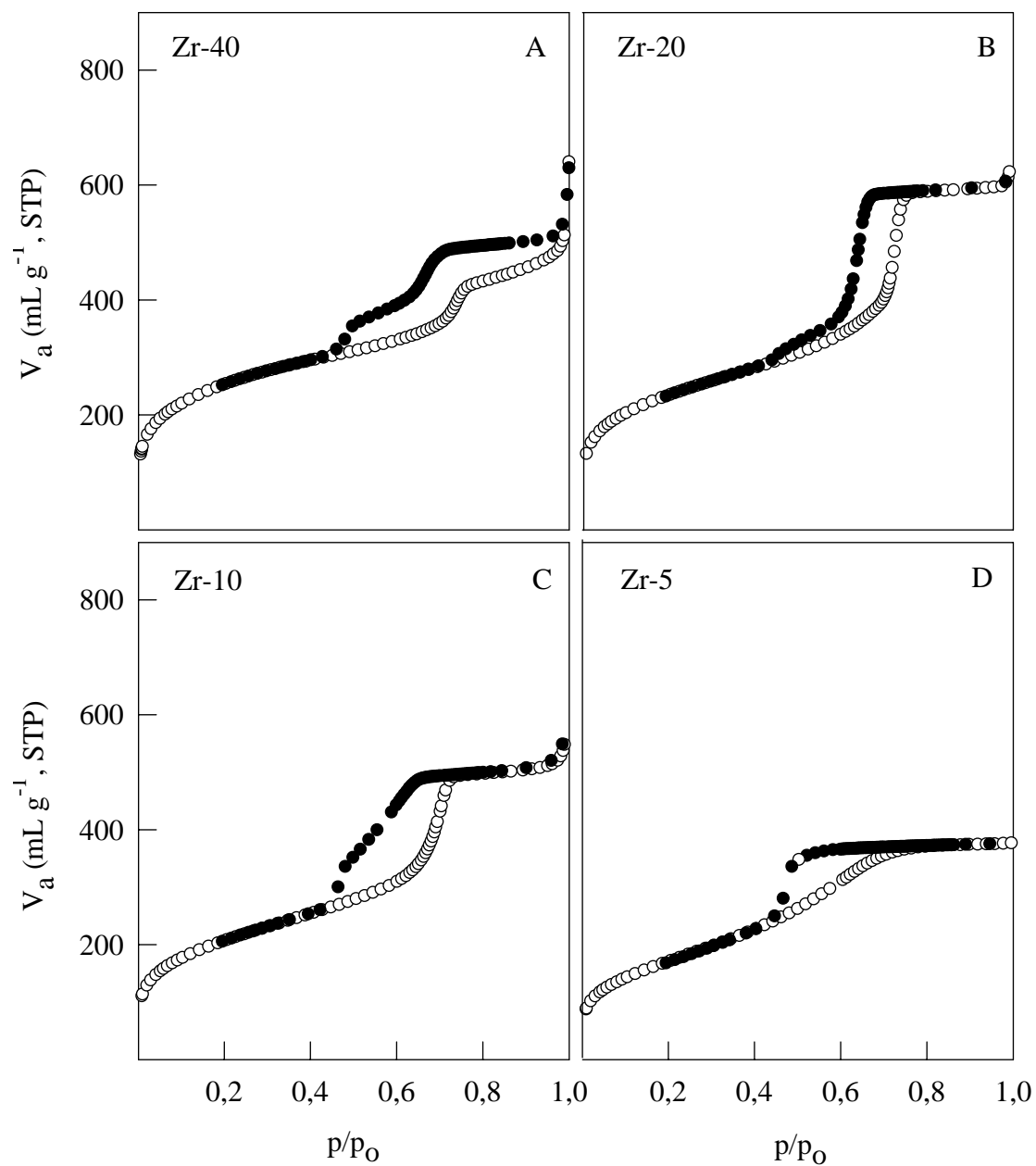


Figura IV.3. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno correspondientes a los materiales Zr-SBA-15: A) Zr-40, B) Zr-20, C) Zr-10 y D) Zr-5.

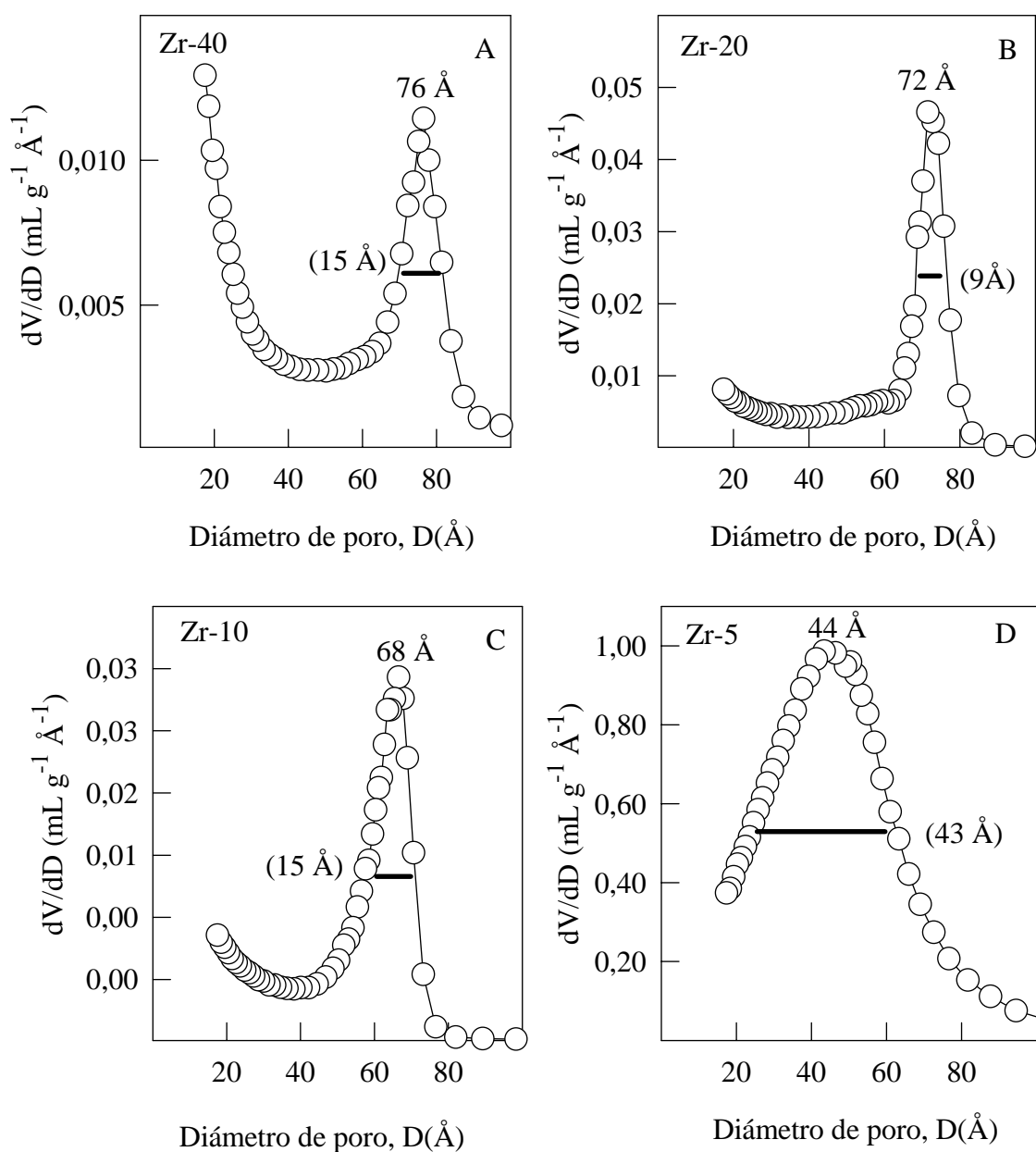


Figura IV.4. Curvas PSD de los circonosilicatos con estructura SBA-15, A) Zr-40, B) Zr-20, C) Zr-10, D) Zr-5.

Tabla IV.1. Propiedades texturales de los materiales SBA-15 sintetizados.

Materiales	S_{BET} (m^2/g)	C_{BET}	V_{BJH} (mL/g)	D_{BJH} (\AA)
Si-SBA-15	1120	130	1,30	78 (7)
Zr-40	912	144	0,42	76 (15)
Zr-20	843	142	0,68	72 (9)
Zr-10	751	105	0,59	68 (15)
Zr-5	626	75	0,42	44 (43)
ZrO ₂	91	77	0,16	68 (70)

IV.3.2. ZrO₂ MESOPOROSO.

Análogamente, el material ZrO₂ muestra una isoterma de adsorción-desorción de tipo IV según la clasificación de Brunauer, Deming, Deming y Teller (BDDT) (Figura IV.5A) característica de sólidos mesoporosos. La isoterma presenta una inflexión aguda en el intervalo p/p_0 de 0,5 a 0,9 característica de la condensación capilar de los mesoporos del sólido. En la representación del tamaño de mesoporo (curva PSD), se han utilizado los datos de la rama de adsorción (Figura IV.5B). Así, el ZrO₂ muestra anchos de banda en la semialtura de la curva PSD de 70 \AA .

Los valores de superficie específica (S_{BET}), constante BET (C_{BET}), volumen acumulado de poro (V_{BJH}) y diámetro medio de mesoporo (D_{BJH}) se muestran en la Tabla IV.1. La estructura sintetizada presenta un diámetro de mesoporo de 68 \AA , un área superficial de 91 m^2/g y un volumen de poro de 0,16 mL/g .

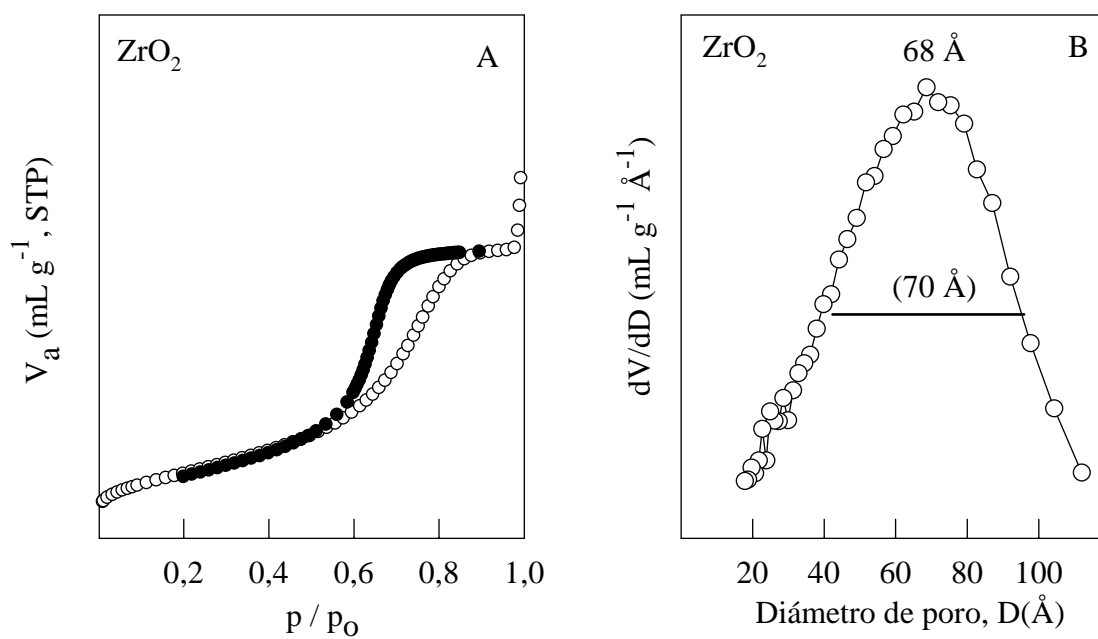


Figura IV.5. A) Isotherma de adsorción-desorción de nitrógeno del ZrO_2 , B) Curva PSD del ZrO_2 .

V. PROPIEDADES ÁCIDAS SUPERFICIALES

I.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 Brønsted, 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 no homogeneidad 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 Brønsted 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: entre los que se incluyen el 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 circonosilicatos SBA-15, se ha recurrido a la técnica cromatográfica de pulsos y a la espectroscopia infrarroja.

V.2.1. TÉCNICA CROMATOGRÁFICA DE PULSOS

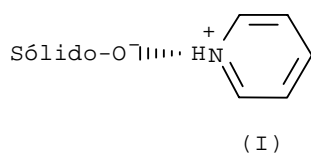
Con esta técnica es posible determinar tanto la acidez como la basicidad superficial, mediante la aplicación de un método dinámico, en fase gaseosa, basado en la adsorción de diferentes bases o ácidos, respectivamente [305, 306]. Los métodos dinámicos, basados en la adsorción en fase gaseosa, permiten determinar la acidez y la basicidad superficial bajo las mismas condiciones en las que transcurren las reacciones catalizadas [307].

Para la determinación de la acidez superficial de circonosilicatos SBA-15, se ha 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. [308] han descrito recientemente la adsorción de DMPY sobre centros Lewis en superficies de materiales sílice-alúmina amorfos. En particular 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.

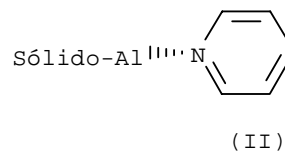
V.2.2. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

a) Determinación separada de la acidez total de Brönsted y de Lewis

En la bibliografía aparecen numerosos estudios por IR [307, 309-312], 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.



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



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

La determinación de los centros de Lewis y de Brönsted requiere la aplicación de un método cuantitativo de espectroscopia IR. Así, la aplicación de la forma integrada de la ley de Beer:

$$A = c \cdot l \cdot \epsilon_{\gamma}^a d\gamma$$

a las bandas correspondientes a la piridina enlazada a centros Brönsted y a centros Lewis, conduce a una relación entre la concentración de centros Lewis, [L], y de Brönsted, [B], dada por:

$$[L] / [B] = (A_L / A_B) [(\gamma \epsilon_{\gamma}^a)_L / (\gamma \epsilon_{\gamma}^a)_B]$$

siendo:

A_L , área del pico (absorbancia integrada) correspondiente al centro de Lewis;

A_B , área del pico (absorbancia integrada) correspondiente al centro de Brönsted;

$(\gamma \epsilon_{\gamma}^a)_L$, coeficiente de extinción integrado aparente (g cm^{-1}) para la banda correspondiente al centro Lewis;

$(\gamma \epsilon_{\gamma}^a)_B$, coeficiente de extinción integrado aparente (g cm^{-1}) para la banda correspondiente al centro Brönsted.

b) Interacción de grupos hidroxilos superficiales mediante enlaces de hidrógeno con moléculas aceptoras

El valor absoluto de la frecuencia de vibración de los grupos hidroxilo superficiales (centros ácidos de Brönsted) y sus sobretonos, es una prueba bastante insensible para la determinación de la fuerza ácida aunque, recientemente, se ha encontrado que, en zeolitas, la frecuencia fundamental depende tanto de la composición química de la zeolita como de la geometría del poro en que se encuentran los grupos OH [313].

Sin embargo, la determinación de las frecuencias del tono fundamental y de los sobretonos de los enlaces OH no proporciona información acerca de los centros de Brönsted. En cambio, los desplazamientos de las frecuencias de estas vibraciones, producidos por la interacción mediante enlace de hidrógeno con una molécula aceptoras, son más informativos, a este respecto, incluso a nivel cuantitativo. Así, se puede estimar la fuerza de las interacciones por enlaces de hidrógeno, y en consecuencia, la fuerza de Brönsted [314, 315]. Además, existe una correlación significativa entre el desplazamiento de frecuencia por el enlace H-donador y su poder donador de protones [316] de los OH superficiales y el desplazamiento de la frecuencia de la tensión OH por el enlace de hidrógeno con el donador.

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 se han efectuado por medio de un microinyector en el lecho catalítico 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 mL min^{-1}) deshidratado y desoxigenado (99,999% de pureza) a 573 K durante una hora. El catalizador utilizado ($\sim 0,030 \text{ g}$) 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 una 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 0,997).

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 (μmol);

C, es la cantidad de base no adsorbida en cada pulso (μmol);

m, es la masa de catalizador (g).

V.3.2. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE REFLEXIÓN 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 reflexión 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 reflexión difusa, con una resolución de 8 cm^{-1} y 256 barridos por término medio. La muestra es purgada con un flujo de nitrógeno (50 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 mL min^{-1}) saturado de ésta. La saturación de la corriente de nitrógeno con vapores de molécula prueba, 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. A esta temperatura asumimos que la quimisorción de la PY y DMPY tiene lugar sobre centros ácidos fuertes. Además, se asume que 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 μmoles de PY y DMPY adsorbida se ha tomado como una medida de la acidez de Lewis.

V.4.1.1. Circonosilicatos con estructura SBA-15.

Los valores de acidez total (PY: B+L), acidez Brönsted (DMPY: B) y acidez Lewis (PY-DMPY: L), medidos a 573 K, de los materiales Zr-SBA-15 se muestran en la Tabla V.1.

Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que todos los materiales SBA-15 caracterizados contienen centros ácidos de tipo Brönsted y Lewis. En general, podemos observar que en los materiales Zr-SBA-15 la acidez Lewis y de Brönsted se incrementa con el contenido en Zr (excepto para el material Zr-5), alcanzándose un máximo para el sólido Zr-10 (Tabla V.1). Sin embargo, el hallazgo más significativo lo encontramos en la relación de acidez centros ácidos Brönsted/centros ácidos de Lewis (B/L), que pone de manifiesto un cambio drástico en la naturaleza de los centros ácidos superficiales en función del contenido en Zr. Así, para relaciones Si/Zr=40 predomina la acidez de tipo Lewis en la superficie del catalizador; para relaciones Si/Zr=20 y Si/Zr=10 la proporción de centros de Brönsted y Lewis es, aproximadamente, del 50%; mientras que para la relación Si/Zr=5 la acidez de tipo Brönsted predomina claramente sobre la acidez de Lewis. 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). Por último, cabe destacar con una baja acidez de Lewis junto con la ausencia de acidez de tipo Brönsted en el ZrO₂.

Tabla V1. Acidez superficial de los circonosilicatos del tipo SBA-15.

Materiales	PY (mmol/g)	DMPY (mmol/g)	Acidez Lewis (mmol/g)	B/L
Zr-40	82	26	56	0,46
Zr-20	128	65	63	1,03
Zr-10	146	76	70	1,09
Zr-5	66	62	4	15,5
ZrO ₂	20	-	20	-

V.4.2. DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES ÁCIDAS MEDIANTE ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE REFLEXIÓN 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 cm^{-1} .

V.4.2.1. Adsorción de piridina.

Los espectros característicos de la adsorción de piridina, a 423 K, en la región de 1700-1400 cm^{-1} sobre los circonosilicatos SBA-15, seguido 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.

Así, el ión piridinio, producido por la interacción con los centros ácidos de Brönsted, se pone de manifiesto por la aparición de las bandas centradas a 1545 cm^{-1} y a $\sim 1639 \text{ cm}^{-1}$ [317, 318].

Por otra parte, la formación de especies coordinadas a centros de ácidos de Lewis, se pone de manifiesto por la presencia de bandas a 1442, 1488, 1610 cm^{-1} [317, 318]. La banda a 1442 cm^{-1} es la más importante en la dilucidación de los centros ácidos de tipo Lewis [319], mientras que la banda a 1545 cm^{-1} lo es para la dilucidación de los centros ácidos de tipo Brönsted. La banda a 1488 cm^{-1} puede atribuirse a piridina quimisorbida sobre ambos tipos de ácidos, Bronsted y Lewis [320].

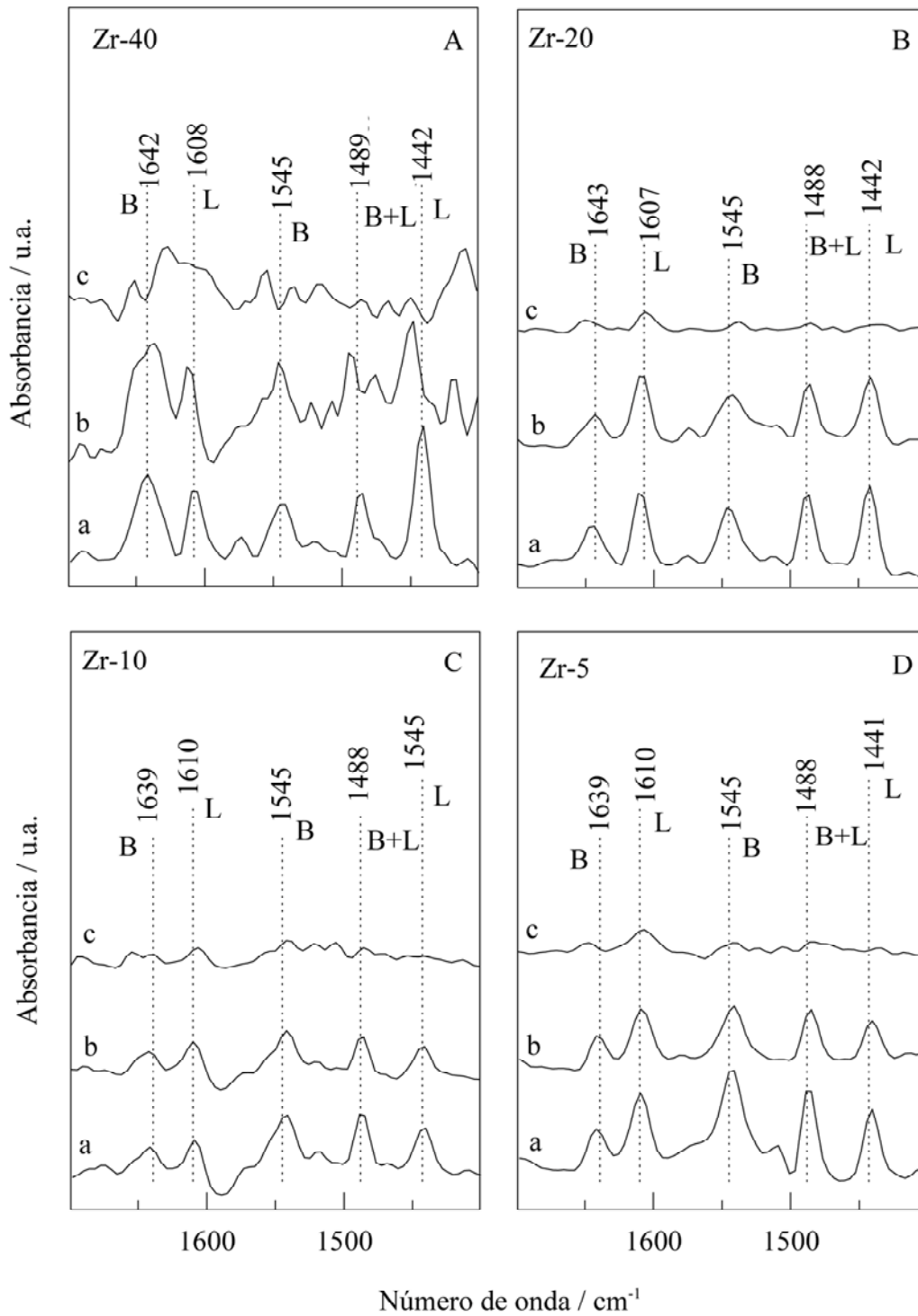


Figura V.1. Espectros IR de reflexión difusa de la piridina adsorbida sobre los circonosilicatos SBA-15: A) Zr-40, B) Zr-20 C) Zr-10, D) Zr-5. Temperatura de adsorción 423 K, a) 1 h a 423 K, b) 1 h a 473 K, c) 1 h a 573 K.

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

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 circonosilicatos SBA-15, seguido de la desorción a diferentes temperaturas, se muestran en la Figura V.2.

La DMPY puede interaccionar con diferentes tipos de centros ácidos, incluyendo centros ácidos de Lewis. No obstante, la DMPY es particularmente adecuada para discriminar los centros ácidos de Brönsted (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 cm^{-1} y 1462 cm^{-1}). Los resultados obtenidos para los circonosilicatos SBA-15 son particularmente útiles, ya que la ausencia de las bandas en el intervalo $1620\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$, 1582 cm^{-1} y 1462 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 K mediante la técnica cromatográfica de pulsos corresponden exclusivamente a su interacción con centros ácidos de Brönsted.

En general, se observa un incremento de la intensidad de la banda de adsorción de la DMPY sobre centros ácidos de Brönsted (1639 cm^{-1}) al aumentar el contenido en Zr. No obstante, se produce un decrecimiento de la intensidad de la banda de adsorción de la DMPY sobre los centros ácidos de Brönsted con el incremento de la temperatura, indicándonos la desorción de ésta.

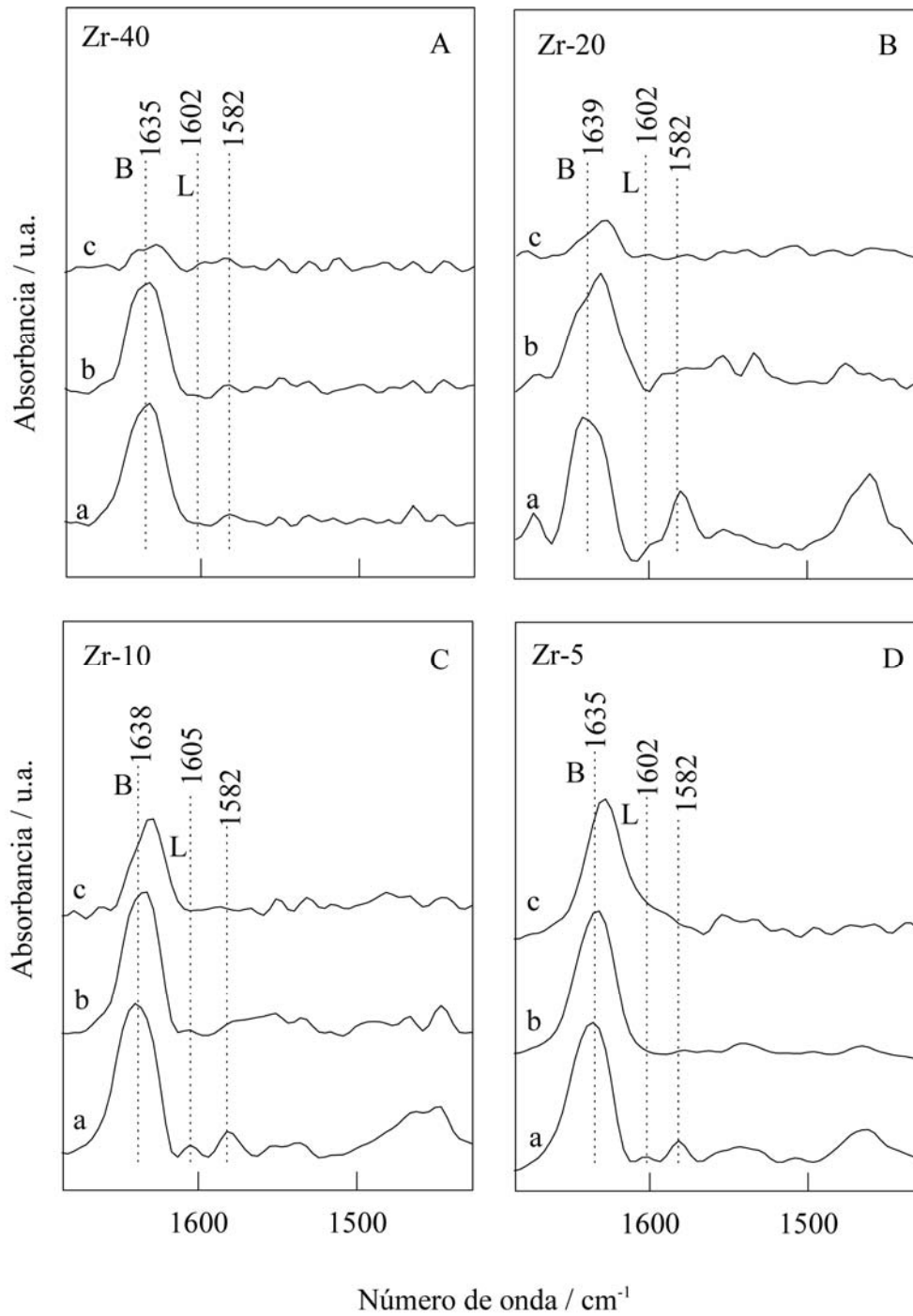


Figura V.2. Espectros IR de reflexión difusa de la 2,6-dimetilpiridina adsorbida sobre los circonosilicatos SBA-15: A) Zr-40, B) Zr-20 C) Zr-10, D) Zr-5. Temperatura de adsorción 423 K. a) 1 h a 423 K, b) 1 h a 473 K, c) 1 h a 573 K.

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.

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 compuestos en Química Fina [321-324]. 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 compuestos en Química Fina (tintes, agroquímica, fragancias).

Tradicionalmente, estas reacciones se han llevado a cabo utilizando catalizadores homogéneos ácidos como AlCl_3 , FeCl_3 , BF_3 , ZnCl_2 y H_2SO_4 [323-326]. Sin embargo, estos catalizadores plantean diversos problemas, como una elevada toxicidad, su manejo, la dificultad de separación, la recuperación del catalizador, el aislamiento de los productos, así como la corrosión. 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 del cloruro de benzoilo con el 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 la 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 en la 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 [327].

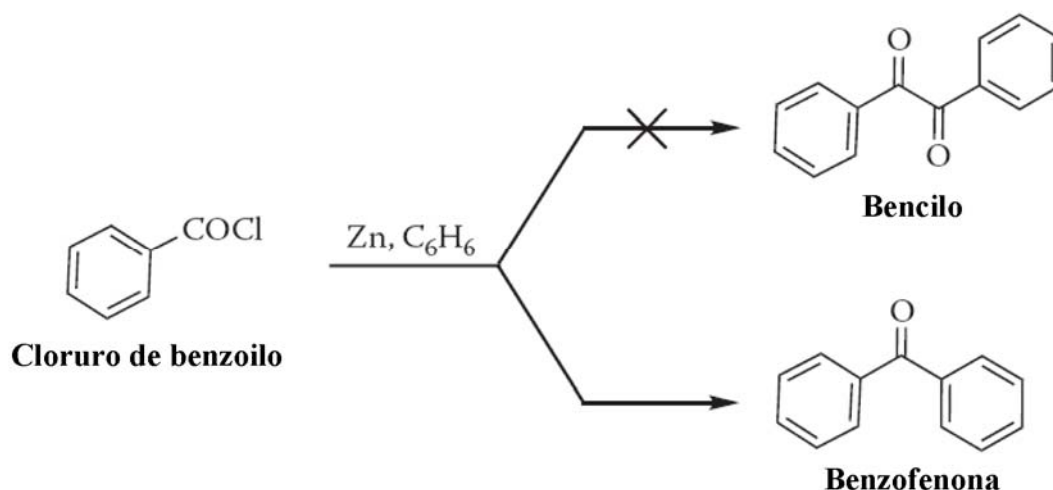


Figura VI.1. Esquema de reacción para la acilación del benceno con cloruro de benzoilo.

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 se encuentran dentro de las reacciones de formación de enlaces C-C más importantes. Desde la primera publicación exhaustiva sobre la química Friedel-Crafts realizada por Olah [324, 328], son numerosas las revisiones bibliográficas y libros que resumen los avances alcanzados en este campo [325, 329-333].

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. [334]. 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” [335]. Desgraciadamente, la mayoría de los catalizadores Friedel-Crafts tradicionales (por ejemplo AlCl_3 , BF_3 , 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 los catalizadores sólidos ácidos en las reacciones Friedel-Crafts [336-338]. Los sólidos ácidos más comunes son zeolitas [339, 340], arcillas [341-344], resinas sulfónicas catiónicas ácidas (por ejemplo, Amberlyst, Nafion-H) [345-347], óxidos metálicos [348-350], heteropoliácidos [351-353] y reactivos soportados [354-356]. 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 [357].

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, con poros en el intervalo de los mesoporos, tales como los materiales MCM-41 y SBA-15 [17, 31]. 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 de 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. [358] activaron el silicato MCM-41 con diferentes cloruros metálicos (AlCl_3 , ZnCl_2 , FeCl_3 , NiCl_3 y 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 AlCl_3 y ZnCl_2 podrían ser candidatos prometedores para sustituir al 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 elevados [359-361]. Otros autores [362] 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 se incrementó al dispersarse los triflatos en particular, del $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ y del $\text{Hf}(\text{OTf})_4$, sobre el silicato MCM-41, dando rendimientos muy altos al producto bencilado.

Por otra parte, Vinu y col. [281] han sintetizado materiales mesoporosos del tipo SBA-15, conteniendo Al, con diferentes relaciones Si/Al utilizando isopropóxido de aluminio como fuente de Al. La actividad catalítica de los catalizadores Al-SBA-15 se puso de manifiesto en la bencilación de benceno y derivados de éste utilizando cloruro de bencilo como agente alquilante. Además, los resultados obtenidos se compararon con los de catalizadores del tipo Al-MCM-41. De todos los catalizadores estudiados, el aluminosilicato Al-SBA-15 con relación Si/Al=45 mostró mayor actividad y selectividad a difenilmetano. La tendencia en la actividad catalítica de este catalizador en la bencilación del benceno y sus derivados es: benceno > tolueno > *p*-xileno > mesitileno > anisol, que es totalmente opuesta a la de las clásicas reacciones de Friedel-Crafts de bencilación.

Asimismo, se ha estudiado la incorporación de diferentes metales y haluros metálicos en materiales SBA-15 [182, 287, 363]. 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 [76]. 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 centros 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 centros ácidos de Brønsted, muestran una mayor actividad en la alquilación de tolueno con alcohol bencílico.

El Berrichi y col. [80] 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 y selectividades superiores al 98 % tras 24 h de reacción hacia la *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. [364] 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 UTILIZANDO 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 μ m) con un flujo total de 40 mL/min de N₂ 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). En la Tabla VI.5 se especifica la marca comercial y pureza química de los diferentes reactivos utilizados.

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 ₀ (K)/t ₀ (min)	Velocidad de	T _f (K)/t _f (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 ₀ (K)/t ₀ (min)	Velocidad de calefacción (K/min)	T _f (K)/t _f (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.

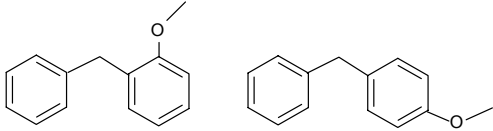
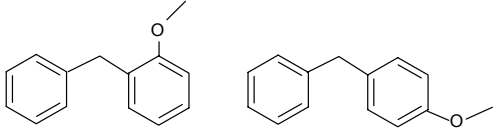
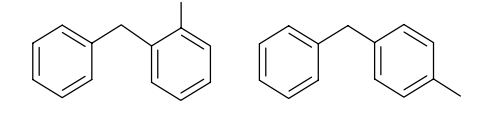
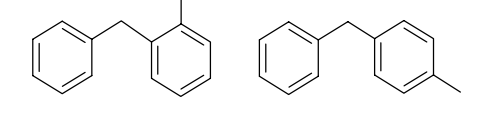
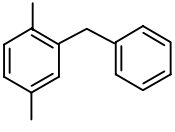
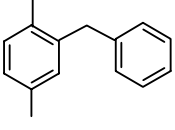
Reacción	t_R (min)		Fórmula molecular
	<i>orto</i>	<i>para</i>	
Alquilación del anisol con alcohol bencílico	14,6	18,6	 1-bencil-2-metoxibenceno 1-bencil-4-metoxibenceno
Alquilación del anisol con cloruro de bencilo	11,9	12,1	 1-bencil-2-metoxibenceno 1-bencil-4-metoxibenceno
Alquilación del tolueno 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.

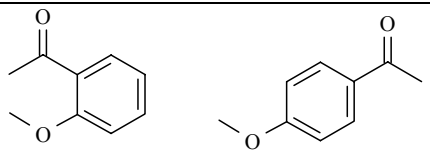
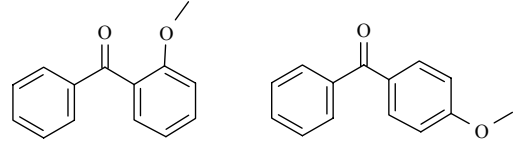
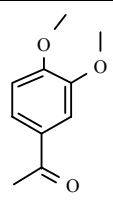
Reacción	t_R (min)		Fórmula molecular
	<i>orto</i>	<i>para</i>	
Acilación del anisol con anhídrido acético	3,4	5,1	 1-(2-metoxifenil)etanona 1-(4-metoxifenil)etanona
Acilación del anisol con cloruro de benzoilo	14,7	18,3	 (fenil)(2-metoxifenil)metanona (fenil)(4-metoxifenil)metanona
Acilación del veratrol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

Tabla VI.5. Marca comercial y pureza de los diferentes reactivos químicos utilizados.

Compuesto	Marca comercial	Pureza	Impurezas
Tolueno	Sigma-Aldrich (Ref: 34866)	99%	materia no volatil $\leq 0,0005\%$ tiofeno $\leq 0,0005\%$ ácido libre (HCl) $\leq 0,001\%$ agua $\leq 0,02\%$
Anisol	Sigma-Aldrich (Ref: 123226)	99%	
<i>p</i> -xileno	Fluka (Ref: 95682)	99%	<i>o</i> -/ <i>m</i> -xileno $\leq 0,5\%$ tolueno $\leq 0,5\%$
Alcohol bencílico	Aldrich (Ref: 108006)	99%	
Cloruro de bencilo	Aldrich (Ref: 185558)	99%	óxido de propileno $\leq 1\%$
Veratrol	Aldrich (Ref: 140155)	99%	
Anhídrido acético	Panreac (Ref: 131147.1611)	99%	materia no volatil $\leq 0,0003\%$ cloruro 0,0005 % fosfato 0,001 % sulfato 0,0005 % metales pesados (Pb) 0,0002%
Cloruro de benzoilo	Sigma-Aldrich (Ref: B12695)	99%	

VI.2.2. REACCIÓN EN FASE LÍQUIDA ASISTIDA 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 [365-371]. 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 [372].

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 la mezcla de reacción. 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 (Figura VI.2).

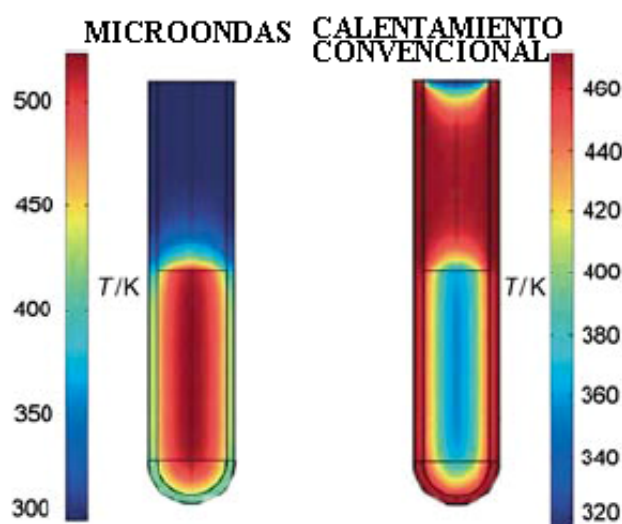


Figura VI.2. Gradiente de temperatura invertida de microondas respecto a calefacción convencional.

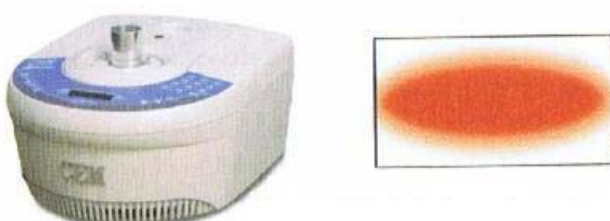
Las primeras publicaciones del uso de las microondas en síntesis Química Orgánica aparecieron en 1986 [373]. Fueron dos los grupos de investigación que publicaron los resultados obtenidos en sus laboratorios utilizando sencillos microondas domésticos. Encontraron que las reacciones estudiadas se completaban 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 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, los equipos microondas científicos están disponibles comercialmente y 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 microondas (Figura VI.3). 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.

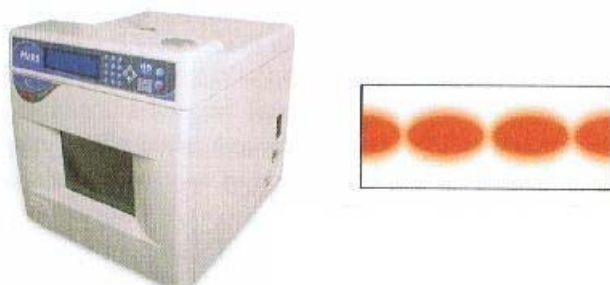
Cuando las microondas entran en la cavidad rebotan en las paredes. Cuando hacen esto generan zonas de alta energía y baja energía, ya que las ondas en movimiento

se refuerzan o cancelan unas a otras. Este equipo de microondas se denomina microondas no focalizado (“multimode microwave”, Figura VI.4). 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.3. Equipo de microondas focalizado.



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

Figura VI.4. 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, ya que la energía está interaccionando con las moléculas a una velocidad

muy rápida, las moléculas no tienen tiempo de relajarse 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 [373].

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 [374]. 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 [368]. En catálisis heterogénea en 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 en fase 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 [375-377]. 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 [378, 379] y el calentamiento localizado de muestras sólidas generando gradientes de temperatura [380] 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 isotermas 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 sustancialmente los

rendimientos y las selectividades de las reacciones catalíticas [381].

Como ya hemos mencionado, es obvio que las condiciones no isotermas 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 [381]. 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 [382].

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, por lo general no hay tiempo suficiente 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 [373].

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” bajo presión, 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 este último modo. 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, la acilación Friedel-Crafts se ha realizado con diferentes sustratos aromáticos (anisol, tolueno y veratrol) y se ha utilizado diferentes agentes acilantes (cloruro de benzoilo y anhídrido acético).

VI.3.1. ALQUILACIÓN DE FRIEDEL-CRAFTS

VI.3.1.1. Actividad catalítica en el proceso de alquilación de 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.5. El análisis de los resultados mostrados en la Tabla VI.6 y Figura VI.6, pone de manifiesto que todos los materiales Zr-SBA-15 sintetizados son activos en el proceso de alquilación de los diferentes compuestos aromáticos con alcohol bencílico frente al ZrO₂ que no muestra actividad catalítica en las condiciones de reacción utilizadas. Asimismo, cabe destacar que el catalizador Zr-10 es el más activo, alcanzando una conversión cuantitativa (> 99 %) en un tiempo de reacción de 6 h y 24 h, en los procesos de alquilación del anisol y del *p*-xileno con alcohol bencílico, respectivamente.

Para la alquilación del tolueno con alcohol bencílico se obtienen actividades catalíticas mucho más bajas. No obstante, cabe destacar que, excepto el material Zr-40, todos los materiales muestran una actividad catalítica similar, entorno al 10 % molar.

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 % (entorno al 40-45 %). 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.

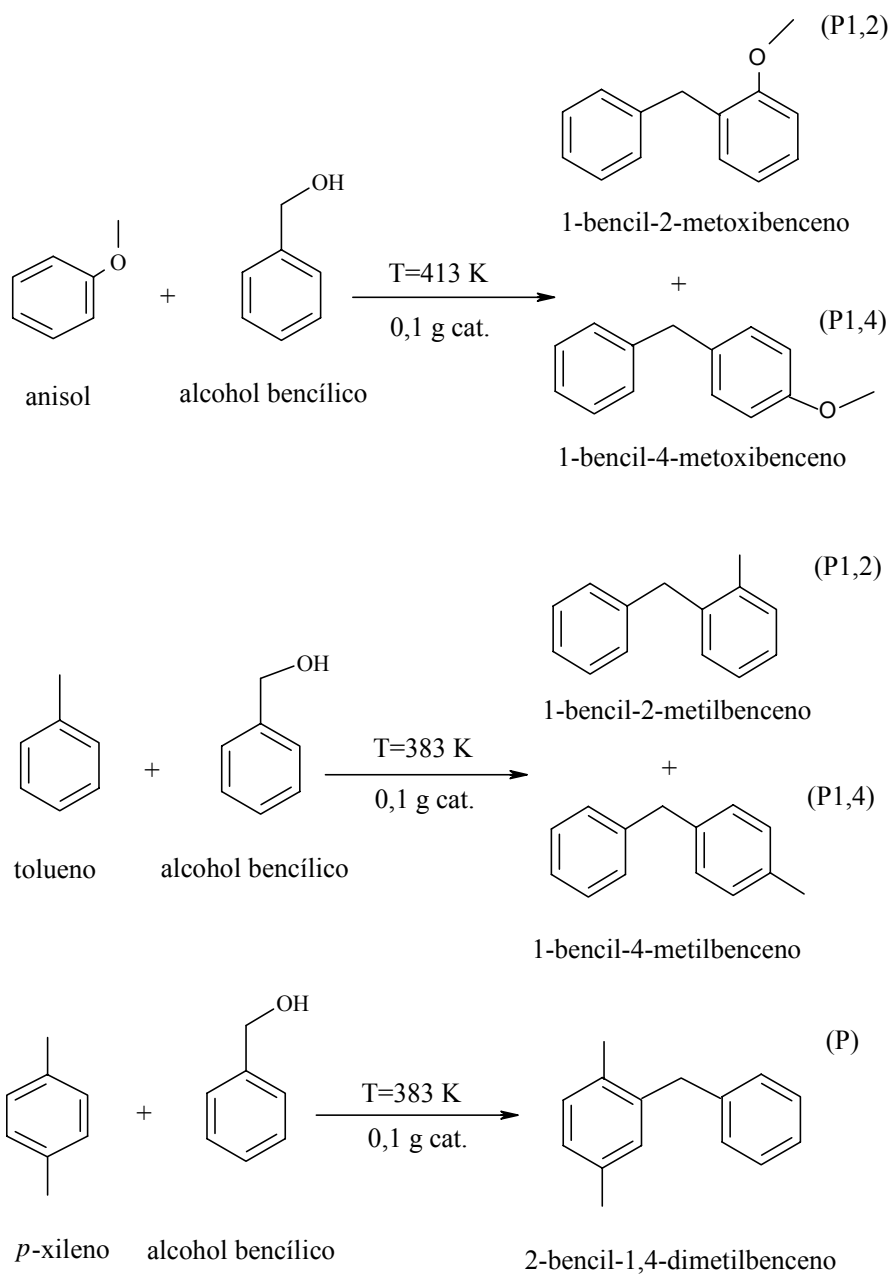


Figura VI.5. Esquemas de reacción para la alquilación del anisol, tolueno y *p*-xileno con alcohol bencílico.

Tabla VI.6. 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 catalizadores Zr-SBA-15.

Alquilación del anisol con alcohol bencílico ^a			
Catalizador	Tiempo (h)	X_T (% molar)	$S_{P1,2}$ (% molar)
Zr-40	6	50,9	49,5
Zr-20	6	78,5	49,2
Zr-10	6	> 99	54,6
Zr-5	6	76,9	49,8
Alquilación del tolueno con alcohol bencílico ^b			
Catalizador	Tiempo (h)	X_T (% molar)	$S_{P1,2}$ (% molar)
Zr-40	24	2,9	41,9
Zr-20	24	8,0	42,5
Zr-10	24	7,5	40,9
Zr-5	24	11,3	48,5
Alquilación del <i>p</i> -xileno con alcohol bencílico ^c			
Catalizador	Tiempo (h)	X_T (% molar)	S_P (% molar)
Zr-40	24	16,0	> 99
Zr-20	24	54,6	> 99
Zr-10	24	98,5	> 99
Zr-5	24	60,2	> 99

^a Condiciones de reacción: 0,1 g de catalizador; 92 mmoles de anisol; 9,6 mmoles de alcohol bencílico; temperatura de reacción, 413 K.

^b Condiciones de reacción: 0,1 g de catalizador; 65,6 mmoles de tolueno; 29,9 mmoles de alcohol bencílico; temperatura de reacción, 383 K.

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

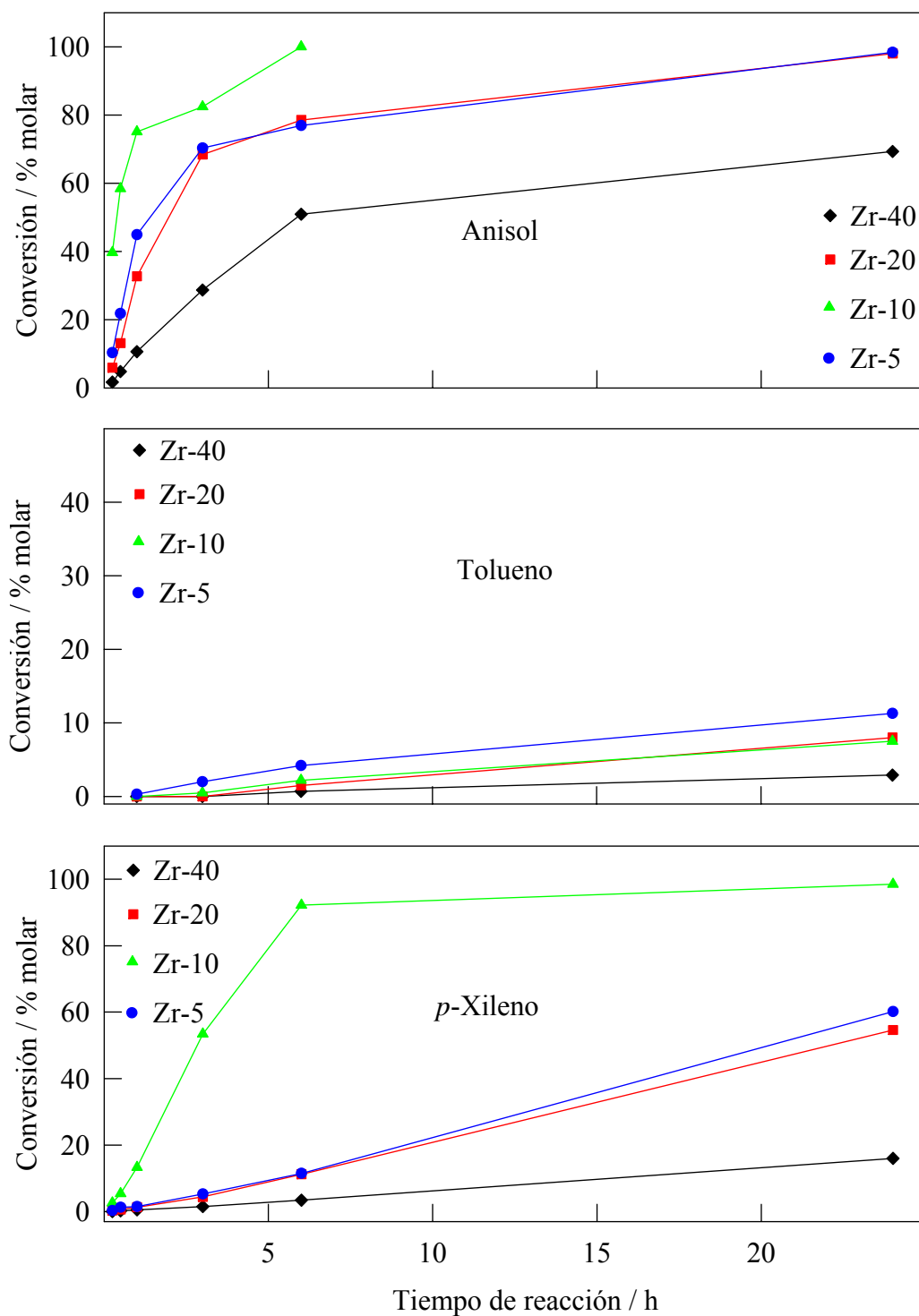


Figura VI.6. Actividad catalítica en el procedimiento de alquilación del anisol, del tolueno y del *p*-xileno con alcohol bencílico sobre los catalizadores Zr-SBA-15 frente al tiempo de reacción, en condiciones de calefacción convencional.

Por otra parte, se ha comprobado que la reacción de alquilación de hidrocarburos aromáticos con alcohol bencílico sobre los materiales Zr-SBA-15 es una reacción catalítica verdaderamente heterogénea. Con este fin, se ha llevado a cabo dicha reacción sobre el catalizador Zr-10, durante 4 h. A continuación, se separa el catalizador sólido de la mezcla de reacción líquida mediante filtrado y, posteriormente, se realiza el análisis de la composición de la mezcla de reacción (análisis inicial). 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. Así, en los procesos de alquilación del anisol, tolueno y *p*-xileno con alcohol bencílico siguiendo este procedimiento hemos encontrado, en todos los casos, que no hay variación en su composición respecto al análisis inicial. Los resultados para la alquilación del anisol con alcohol bencílico se muestran en la Tabla VI.7. Por tanto, podemos afirmar que no ha tenido lugar lixiviación del circonio desde el catalizador, es decir, no hay Zr activo catalíticamente en fase homogénea.

Tabla VI.7. Tiempo de reacción, actividad catalítica (X_T , % molar) y selectividad ($S_{P1,2}$, % molar) en la alquilación del anisol con alcohol bencílico, mediante calefacción convencional, en el estudio del lixiviado del catalizador Zr-10.

Catalizador	Tiempo (h)	X_T (% molar)	$S_{P1,2}$ (% molar)
Zr-10	0 ^a	43,3	54,6
	1 ^b	44,2	54,4
	6 ^b	44,0	54,6
	24 ^b	44,8	54,5

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

^b Mezcla de reacción “a” sin catalizador; temperatura de reacción, 413 K.

La capacidad de reutilización/regeneración de los materiales Zr-SBA-15 se ha investigado sobre el catalizador Zr-10 (Tabla VI.8). El procedimiento de reutilización llevado a cabo consiste en poner de forma paralela en reacción tres ensayos 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, sometiéndose, de nuevo, a 24 h de reacción a la temperatura de reacción. Por otra parte, el procedimiento de regeneración es simplemente el tratamiento térmico del catalizador a 873 K, en aire, durante 1 h.

Los resultados mostrados en la Tabla VI.8 demuestran que el catalizador Zr-10 pierde gran parte de su actividad al reutilizarse, con conversiones próximas al 50 % molar tras tres usos. Sin embargo, es regenerable mediante tratamiento térmico, reestableciendo su actividad inicial.

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 Zr-10.

Alquilación del anisol con alcohol bencílico ^a			
Nº de uso	Tiempo (h)	X_T (% molar)	$S_{P1,2}$ (% molar)
1	6	> 99	54,6
2	6	66,9	51,4
	24	89	51,2
3	6	16,5	51,2
	24	47,4	49,9
Regenerado (873 K, 1h)			
1	6	> 99	54,4
Alquilación del <i>p</i> -xileno con alcohol bencílico ^b			
Nº de uso	Tiempo (h)	X_T (% molar)	S_P (% molar)
1	24	99,3	> 99
2	24	71,0	> 99
3	24	49,0	> 99
Regenerado (873 K, 1h)			
1	24	94,4	> 99

^a Condiciones de reacción: 0,1 de catalizador; 92 mmoles de anisol; 9,6 mmoles de alcohol bencílico; temperatura de reacción, 413 K.

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

Con el fin de analizar e identificar el origen del decrecimiento en la actividad catalítica en los sucesivos usos, se han llevado a cabo el análisis ATG-ATD y se han adquirido los espectros DRIFT (a diferentes temperaturas del catalizador tras el tercer uso).

Las curvas ATG-ATD se han realizado en atmósfera oxidante (aire) y en atmósfera inerte (argón). Los resultados obtenidos en ambas experiencias muestran una marcada diferencia (Figura VI.7). Así, en atmósfera oxidante (Figura VI.7 A y C), se observan dos pérdidas de masa principales: (i) la primera en el intervalo de temperaturas de 423-573 K, con una pérdida de peso de $\sim 32\%$, está acompañado por un pico endotérmico en la curva ATD, y puede atribuirse a la desorción de especies orgánicas adsorbidas sobre el catalizador (anisol/*p*-xileno y/o alcohol bencílico, fundamentalmente); (ii) la segunda pérdida de masa tendría lugar en el intervalo de temperaturas de 573-873 K, con una pérdida de peso de $\sim 12\%$, está acompañada por un pico exotérmico en la curva ATD, y podría atribuirse a la oxidación/descomposición de especies fuertemente adsorbidas en la superficie del catalizador. Sin embargo, en atmósfera inerte únicamente podemos observar una pérdida de peso ($\sim 40\%$), en el intervalo de temperaturas de 423-600 K, valor próximo a la suma de las dos pérdidas de peso que tienen lugar en atmósfera oxidante. Este hecho, nos permite sugerir que las especies orgánicas que se oxidan/descomponen en atmósfera oxidante en el intervalo de 573-873 K proceden de la oxidación parcial de las especies orgánicas adsorbidas inicialmente sobre el catalizador (anisol/*p*-xileno y/o alcohol bencílico, fundamentalmente). Asimismo, cabe destacar que conjuntamente a los fenómenos descritos anteriormente, tendría lugar la deshidroxilación del catalizador reutilizado (ver resultados DRIFT) en todo el intervalo de temperaturas.

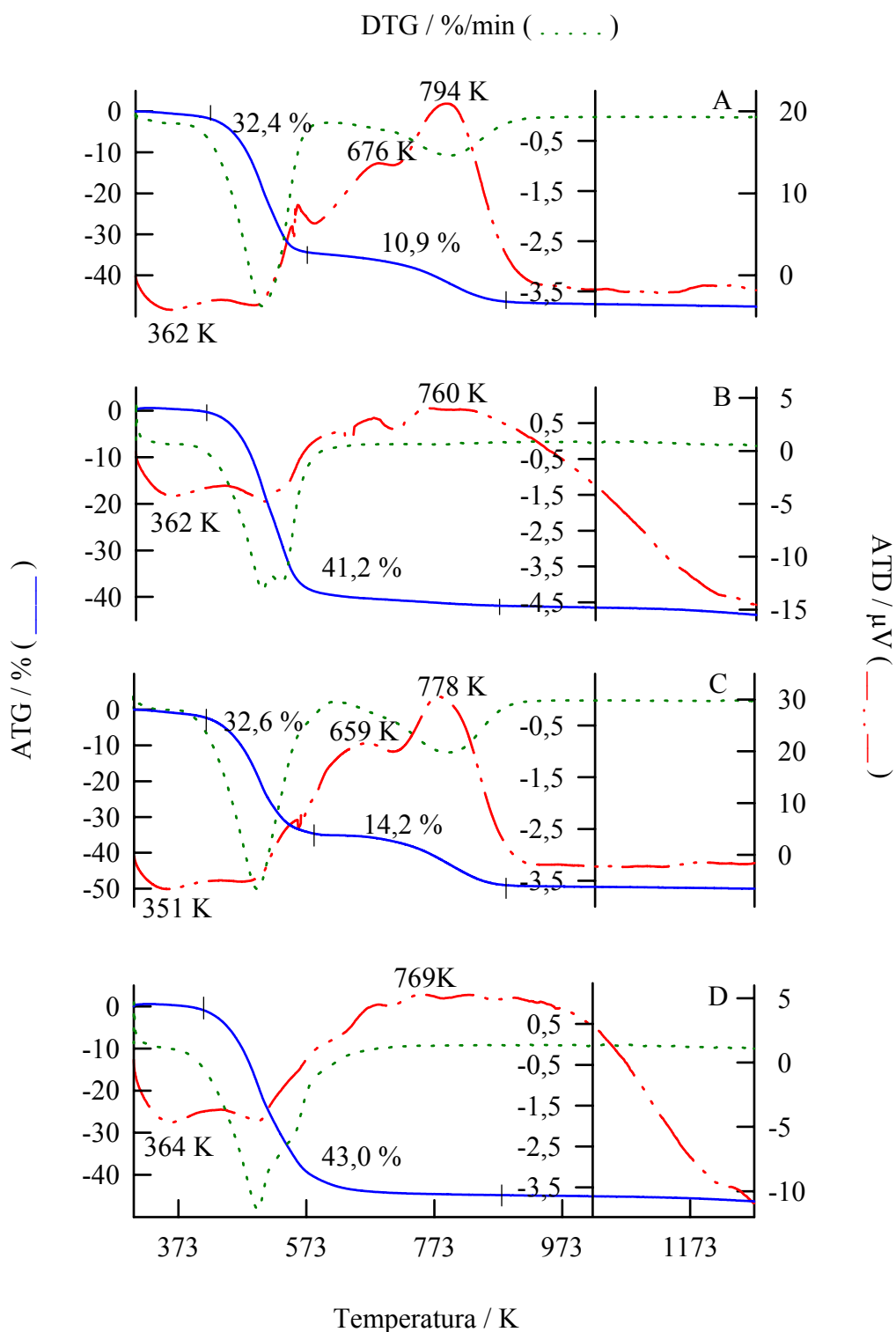


Figura VI.7. Curvas ATG, DTG y ATD del material Zr-10 desactivado en la alquilación del anisol con alcohol bencílico A) en atmósfera oxidante, B) en atmósfera inerte y en la alquilación del *p*-xileno con alcohol bencílico C) en atmósfera oxidante, D) en atmósfera inerte.

Por otra parte, se ha llevado a cabo la caracterización del catalizador Zr-10 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 una parte aromática (señales en la región de $3100\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$) y una parte alifática (señales en la región de $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$), confirmándonos las asignaciones realizadas en el análisis ATG-ATD precedente.

Existe un segundo resultado destacable en este grupo de espectros. Así, cuando comparamos el espectro del catalizador Zr-10 fresco con el catalizador Zr-10 desactivado (Figura VI.8 A vs Figura VI.8 B-D) se observa una banda ancha, centrada a 3500 cm^{-1} , atribuida a la formación de puentes de hidrógeno en la región de vibración de tensión OH, que pondría de manifiesto la hidratación del catalizador en el proceso de reacción. Esta hidratación del catalizador podría también contribuir a la pérdida de actividad catalítica en los 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 y la deshidroxilación del catalizador Zr-10 desactivado.

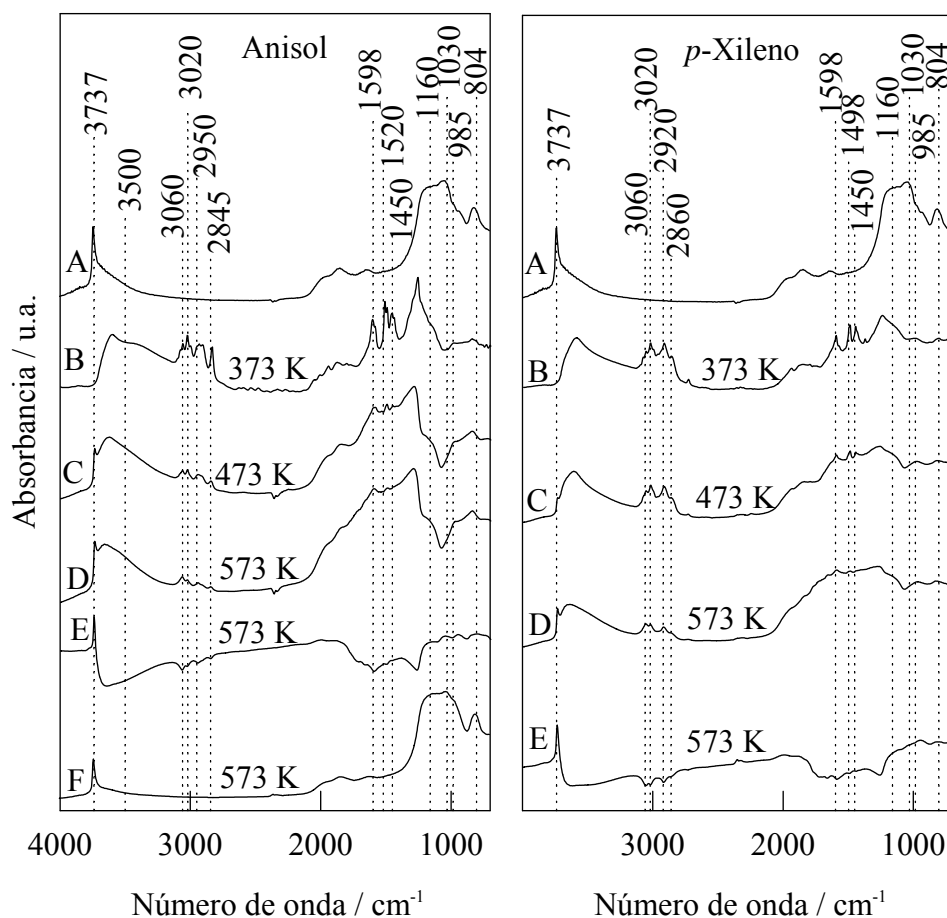


Figura VI.8. Espectros DRIFT del catalizador desactivado Zr-10 en la alquilación del anisol y del *p*-xileno con alcohol bencílico. El sólido diluido al 15 % en KBr se mantiene durante 1 h a cada temperatura antes de realizar la adquisición del espectro. Referencia KBr. A) catalizador fresco, a 573 K; B) Zr-10 desactivado, a 373 K; C) Zr-10 desactivado, a 473 K; D) Zr-10 desactivado, a 573 K; E) Zr-10 regenerado (873 K, 1 h en aire), a 573 K (Referencia D); F) Zr-10 regenerado (873 K, 1 h en aire), a 573 K (Referencia KBr).

VI.3.1.1.2. Reacciones en fase líquida asistida por microondas.

Análogamente, hemos investigado el proceso de alquilación del anisol, del tolueno y del *p*-xileno con alcohol bencílico inducido mediante irradiación con microondas. No obstante, 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). Por este motivo, hemos descartado el análisis de la alquilación de tolueno con alcohol bencílico mediante calefacción con irradiación microondas y nos centraremos en el proceso de alquilación del anisol con alcohol bencílico.

En un intento de buscar las condiciones óptimas de reacción, se ha llevado a cabo el estudio del efecto de la potencia de las microondas, del tiempo de reacción y de la temperatura máxima alcanzada (Tabla VI.9). El incremento de la potencia de irradiación con microondas está asociado con un incremento más rápido en la temperatura de la mezcla de reacción y, por tanto, tiene un efecto notable sobre las velocidades de reacción, para un tiempo de reacción fijo. Se puede observar que un incremento de 100 W (de 200 a 300 W) lleva consigo un gran incremento de la conversión pasando 9,6% (para un tiempo de reacción de 15 min), a valores de conversión > 99% (para un tiempo de reacción de 10 min), respectivamente, en el proceso de alquilación del anisol con alcohol bencílico.

En la alquilación del *p*-xileno con alcohol bencílico los resultados son similares, alcanzándose conversiones totales para tiempos de reacción de 5 min con una potencia aplicada de 300 W.

El análisis de estos resultados nos ha permitido seleccionar como condiciones óptimas de trabajo una potencia de irradiación de 300 W y tiempos de reacción de 15 y 5 minutos, para el proceso de alquilación del anisol y *p*-xileno con alcohol bencílico, respectivamente.

Tabla VI.9. Influencia de la potencia de las microondas, la temperatura de reacción máxima alcanzada y del tiempo de reacción en la actividad catalítica (X_T , % molar) y selectividad ($S_{P1,2}/S_P$, % molar) en la alquilación del anisol con alcohol bencílico, sobre el catalizador Zr-10.

Alquilación del anisol con alcohol bencílico ^a						
Potencia (W)	200			300		
Tiempo (min)	15	30		5	8	10
T _{máx} (K)	385	412		413	426	429
X _T (% molar)	9,6	84,4		72,5	85,5	> 99
S _{P1,2} (% molar)	51,9	53,6		54,6	54,6	56,2
Alquilación del <i>p</i> -xileno con alcohol bencílico ^b						
Potencia (W)	200			300		
Tiempo (min)	5	10	15	3	5	15
T _{máx} (K)	427	439	446	437	459	463
X _T (% molar)	50	98,9	> 99	47,1	99,2	> 99
S _P (% molar)	> 99	> 99	> 99	> 99	> 99	> 99

^a Condiciones de reacción: 0,025 g de catalizador; 23 mmoles de anisol; 2,4 mmoles de alcohol bencílico.

^b Condiciones de reacción: 0,025 g de catalizador; 20,4 mmoles de *p*-xileno; 2,4 mmoles de alcohol bencílico.

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). El material ZrO₂ no muestra actividad catalítica alguna en la reacción de alquilación del anisol con alcohol bencílico en fase líquida mediante irradiación por microondas.

Por otra parte, ya sea bajo condiciones de calefacción convencional o mediante irradiación por microondas, el catalizador Zr-10 muestra la máxima actividad catalítica. Este sólido, además, posee una mayor acidez total, de Brønsted y de Lewis (Apartado V.4.1.1), por lo que la acidez y actividad catalítica del catalizador Zr-10 son totalmente coherentes. No obstante, tal como destacamos en el capítulo de acidez superficial, la amplia variedad en la proporción de centros ácidos de Brønsted y de Lewis de los catalizadores Zr-SBA-15, nos va a permitir deducir que tipo de centro ácido está implicado más directamente en la alquilación del anisol/*p*-xileno con alcohol bencílico.

Un nuevo análisis de los resultados obtenidos pone de manifiesto que el catalizador menos activo es el Zr-40, con un número de centros ácidos Brønsted y una relación B/L más bajos. Por otro lado, los materiales Zr-20, Zr-10 y Zr-5, que tienen una acidez de Brønsted en el intervalo de 60-80 $\mu\text{mol/g}$, muestran actividades catalíticas cuantitativas a las 24 h de reacción mediante calefacción convencional y superiores al 60 % en 15 min y 5 min de reacción (anisol y *p*-xileno, respectivamente) mediante irradiación con microondas. Podemos deducir, a la vista de estos resultados, que la actividad catalítica en la alquilación del anisol/*p*-xileno con alcohol bencílico está íntimamente relacionada con el número de centros ácidos de Brønsted en nuestro catalizador. Esta conclusión es similar a la encontrada por nuestro grupo de investigación en la alquilación del tolueno con alcohol bencílico sobre materiales Ga-SBA-15 [76].

Tabla VI.10. Actividad catalítica (X_T , % molar) y selectividad ($S_{P1,2}/S_P$, % molar) en la alquilación del anisol/*p*-xileno con alcohol bencílico, sobre los catalizadores Zr-SBA-15.

Alquilación del anisol con alcohol bencílico (15 min) ^a			
Catalizador	$T_{\text{máx}}$ (K)	X_T (% molar)	$S_{P1,2}$ (% molar)
Zr-40	428	28,7	52,1
Zr-20	433	62,5	52,5
Zr-10	422	> 99	55,0
Zr-5	433	61,9	51,9
Alquilación del <i>p</i> -xileno con alcohol bencílico (5 min) ^b			
Catalizador	$T_{\text{máx}}$ (K)	X_T (% molar)	S_P (% molar)
Zr-40	454	16,2	> 99
Zr-20	457	36,9	> 99
Zr-10	459	99,2	> 99
Zr-5	460	45,0	> 99

^a Condiciones de reacción: 0,025 g de catalizador; 23 mmoles de anisol; 2,4 mmoles de alcohol bencílico; potencia, 300 W; tiempo de reacción, 15 min.

^b Condiciones de reacción: 0,025 g de catalizador; 20,4 mmoles de *p*-xileno; 2,4 mmoles de alcohol bencílico; potencia, 300 W; tiempo de reacción, 5 min.

VI.3.1.2. Actividad catalítica en el proceso de alquilación de tolueno, anisol 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 tolueno, anisol y *p*-xileno con cloruro de bencilo, así como las condiciones de reacción.

Entre las diferentes experiencias llevadas a cabo para la optimización de las condiciones de reacción en la alquilación del tolueno, anisol y *p*-xileno con cloruro de bencilo cabe destacar la influencia de la relación molar sustrato/cloruro de bencilo. Así, por ejemplo, en la alquilación del tolueno con cloruro de bencilo, se han estudiado las relaciones molares tolueno/cloruro de bencilo 10, 2 y 1 respectivamente (Figura VI.10). Concretamente, para una relación molar tolueno/cloruro de bencilo = 10 (Figura VI.10A), todos los catalizadores Zr-SBA-15 alcanzan conversiones completas para tiempos de reacción inferiores a 1 h. Consecuentemente, la relación molar 10, no nos permite discriminar diferencias significativas en las actividades catalíticas de los catalizadores Zr-SBA-15. Este problema persiste para la relación molar tolueno/cloruro de bencilo = 2 (Figura VI.10B). El óptimo lo encontramos en la relación molar tolueno/cloruro de bencilo = 1, es decir, los resultados obtenidos para esta relación molar ponen de manifiesto que el catalizador Zr-10 es el más activo en el proceso de alquilación del tolueno con cloruro de bencilo (Figura VI.10C).

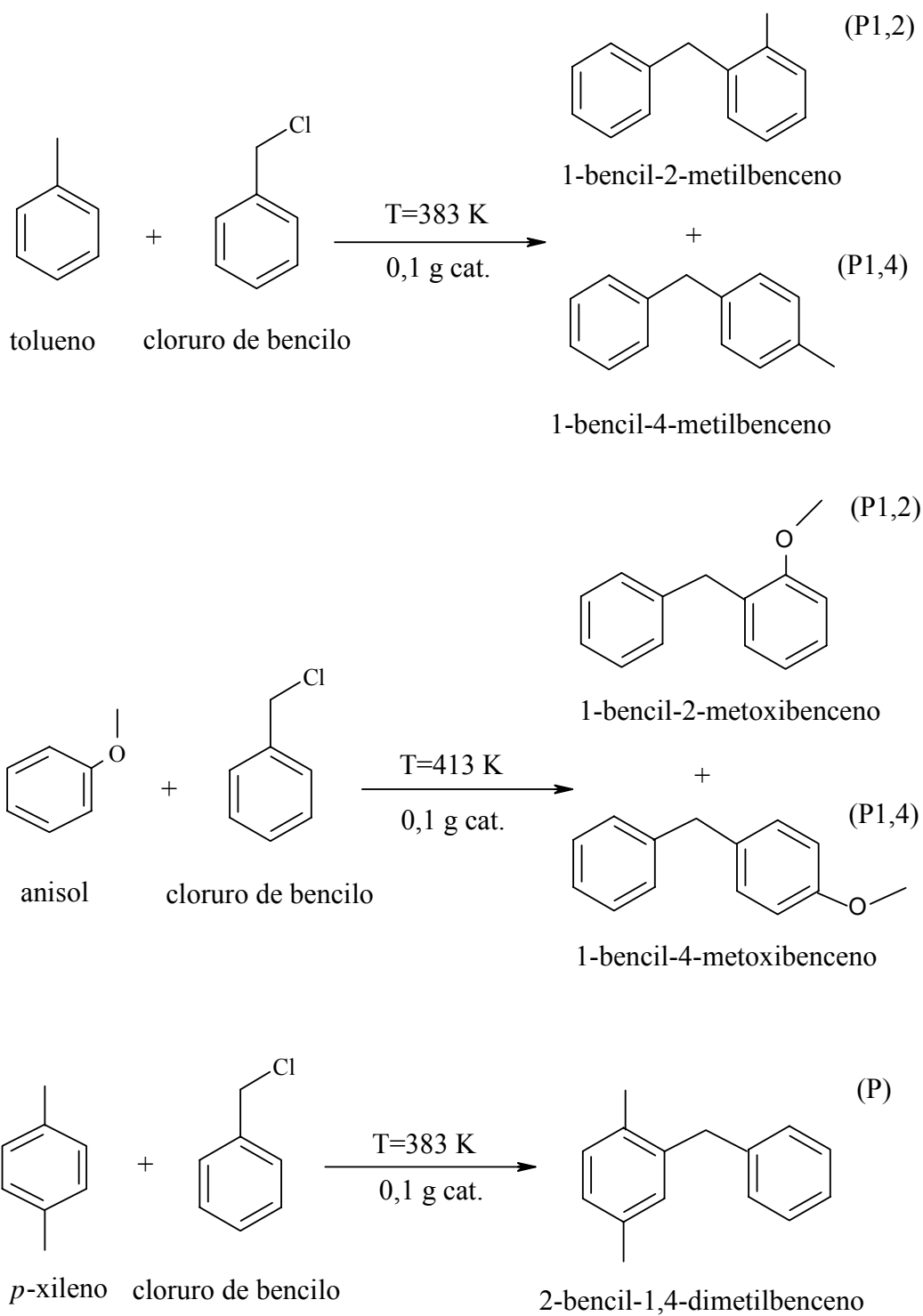


Figura VI.9. Esquemas de reacción para la alquilación del tolueno, anisol y *p*-xileno con cloruro de bencilo.

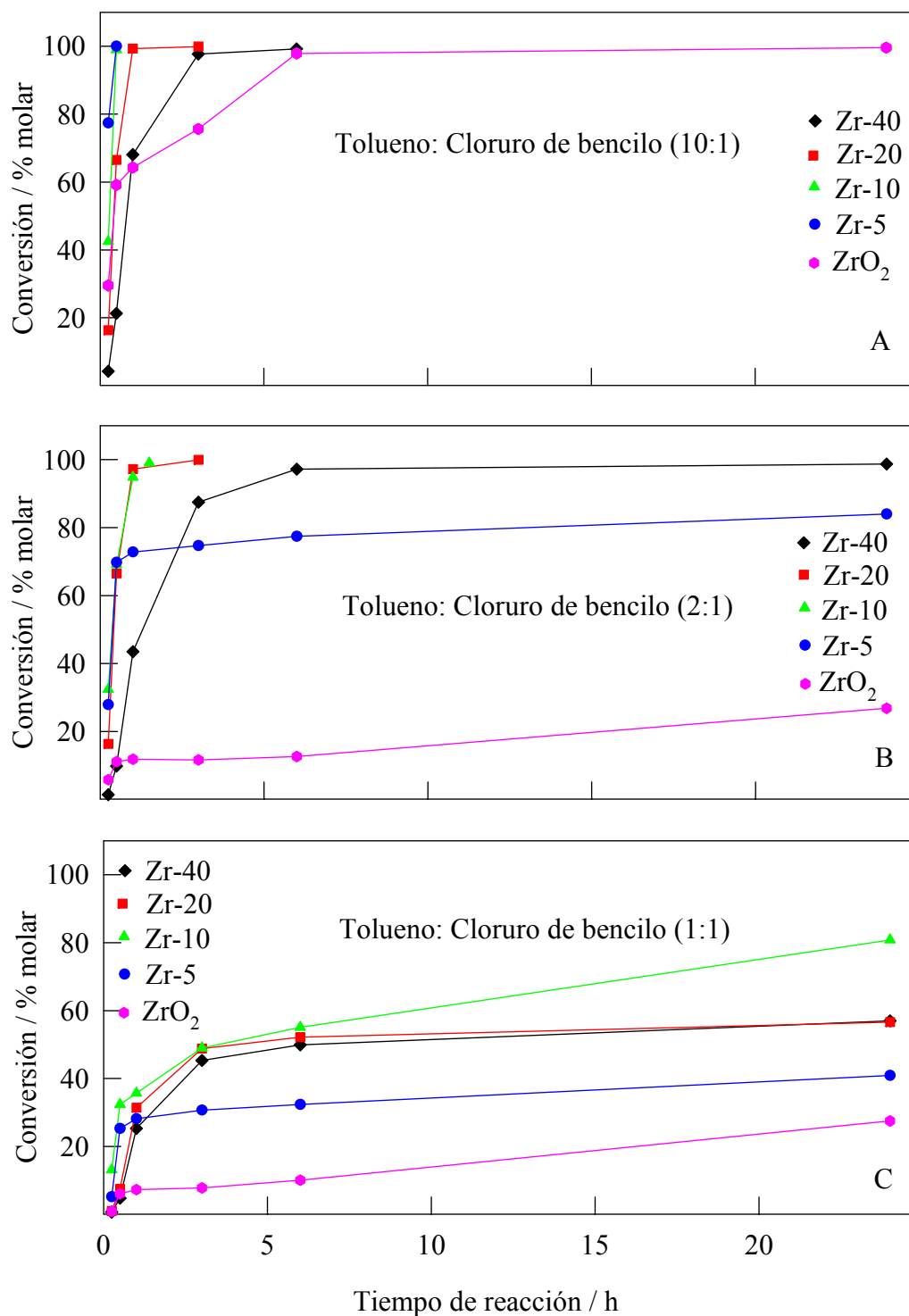


Figura VI.10. Influencia de la relación molar tolueno/cloruro de bencilo en la actividad catalítica de los catalizadores Zr-SBA-15 y del ZrO₂. Relación molar tolueno/cloruro de bencilo: A) 10; B) 2; C) 1.

Análogamente, los resultados obtenidos para la actividad catalítica en la alquilación del anisol y del *p*-xileno con cloruro de bencilo (Tabla VI.11 y Figura VI.11) confirman que el catalizador Zr-10 es el que presenta mejor comportamiento catalítico. Por otra parte, las selectividades para las reacciones de alquilación del tolueno y del anisol son, aproximadamente, del 50% y, como cabría esperar, superiores al 99% en la alquilación del *p*-xileno.

Tabla V.11. Tiempo de reacción, actividad catalítica (X_T , % molar) y selectividad ($S_{P1,2}/S_P$, % molar) en la alquilación del tolueno, anisol y *p*-xileno con cloruro de bencilo sobre los catalizadores Zr-SBA-15.

Alquilación del tolueno con cloruro de bencilo ^a			
Catalizador	Tiempo (h)	X_T (% molar)	$S_{P1,2}$ (% molar)
Zr-40	0,5	21,3	49,4
Zr-20	0,5	66,5	49,1
Zr-10	0,5	> 99	48,9
Zr-5	0,5	> 99	48,8
ZrO ₂	0,5	59,1	49,7
Alquilación del anisol con cloruro de bencilo ^b			
Catalizador	Tiempo (h)	X_T (% molar)	$S_{P1,2}$ (% molar)
Zr-40	6	14,1	46,8
Zr-20	6	15,6	48,3
Zr-10	6	86,1	44,8
Zr-5	6	60,5	42,2
ZrO ₂	6	2,9	33,2
Alquilación del <i>p</i> -xileno con cloruro de bencilo ^c			
Catalizador	Tiempo (h)	X_T (% molar)	S_P (% molar)
Zr-40	0,5	33,9	> 99
Zr-20	0,5	76,7	> 99
Zr-10	0,5	> 99	> 99
Zr-5	0,5	96,2	> 99
ZrO ₂	0,5	58,5	> 99

^a Condiciones de reacción: 0,1 g de catalizador; 93 mmoles de tolueno; 9 mmoles de cloruro de bencilo; temperatura de reacción, 383 K.

^b Condiciones de reacción: 0,1 g de catalizador; 92 mmoles de anisol; 9 mmoles de cloruro de bencilo; temperatura de reacción, 413 K.

^c Condiciones de reacción: 0,1 g de catalizador; 82 mmoles de *p*-xileno; 9 mmoles de cloruro de bencilo; temperatura de reacción, 383 K.

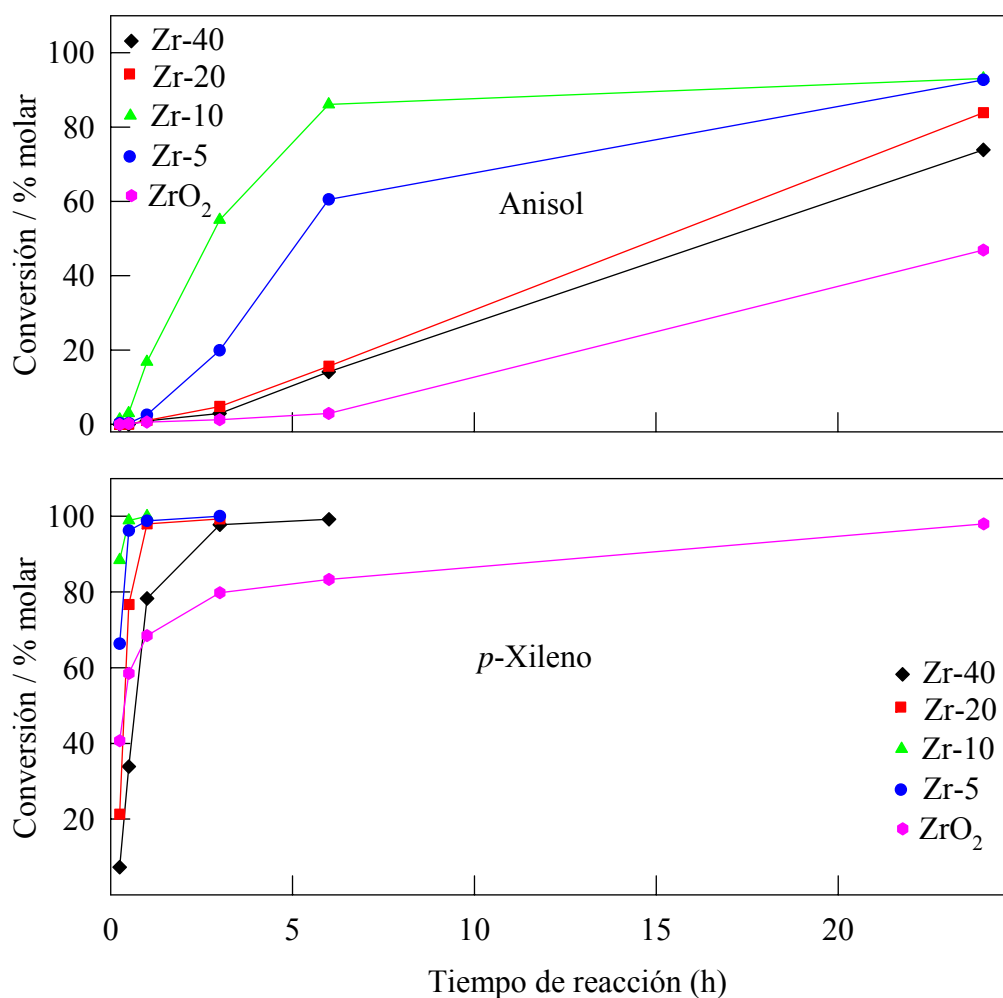


Figura VI.11. Actividad catalítica en el proceso de alquilación del anisol y del *p*-xileno con cloruro de bencilo sobre los catalizadores Zr-SBA-15 y ZrO₂, en condiciones de calefacción convencional.

No obstante, el resultado más relevante de esta investigación ha tenido lugar cuando hemos llevado a cabo el estudio de la capacidad de reutilización/regeneración de los materiales Zr-SBA-15. Si el catalizador Zr-SBA-15 se reutiliza tras 24 h de reacción (únicamente se lava con etanol y se activa a 353 K durante la noche, antes de su reutilización), se obtienen actividades muy bajas, incluso tras 24 h de reacción. Por ejemplo, conversiones inferiores al 10% y 20% sobre el catalizador Zr-10, después de 6 y 24 h, respectivamente (Figura VI.12, 2 uso). La ausencia de Zr lixiviado en la mezcla de reacción se ha confirmado con el análisis elemental de ésta (medido mediante ICP) y

con los resultados mostrados en la Tabla VI.12, que corresponde a la evolución de la mezcla de reacción, una vez eliminado por filtración el catalizador (Zr-10, 24 h en reacción). Como se puede ver en la Tabla el filtrado posee una conversión idéntica a la de partida incluso después de 24 h de reacción en las mismas condiciones a las de alquilación (Tabla VI.12)

Sin embargo, la regeneración del catalizador Zr-SBA-15 a 873 K durante 1 h, da lugar a un sólido ácido extremadamente activo en la alquilación, que alcanza conversiones cuantitativas en un tiempo de reacción de 1 h (Figura VI.12, 1 uso, 1 reg.). Este resultado nos llevó a comprobar si los materiales regenerados después de completarse la reacción mantendrían esta extraordinaria actividad. No obstante, sin regeneración (únicamente lavando y activando las muestras a 393 K), de nuevo parece perderse parte de la actividad alcanzando conversiones de sólo el 35 % tras 6 h de reacción (Figura VI.12, 2 uso, 1 reg.) con respecto a conversiones superiores al 98 % después de 1 h de reacción para los materiales regenerados. Sucesivas regeneraciones a 873 K del catalizador Zr-10 poco activo da lugar a un catalizador con actividades más altas en la reacción, alcanzando conversiones totales en menos de 30 min. de reacción (Figura VI.12, 1 uso, 2 reg.).

Juzgando de donde pueden proceder las actividades del catalizador Zr-SBA-15, pensamos que las nuevas especies altamente activas implican al Cl (del cloruro de bencilo) y tal vez al Zr y/o O, que pueden formarse tras la activación a 873 K, de forma similar a la descrita hace una década por Juszcyk y Marczewski [383]. Para demostrar ésto, hemos llevado a cabo una serie de experimentos con el fin de desvelar las especies altamente activas responsables de tal actividad inusual.

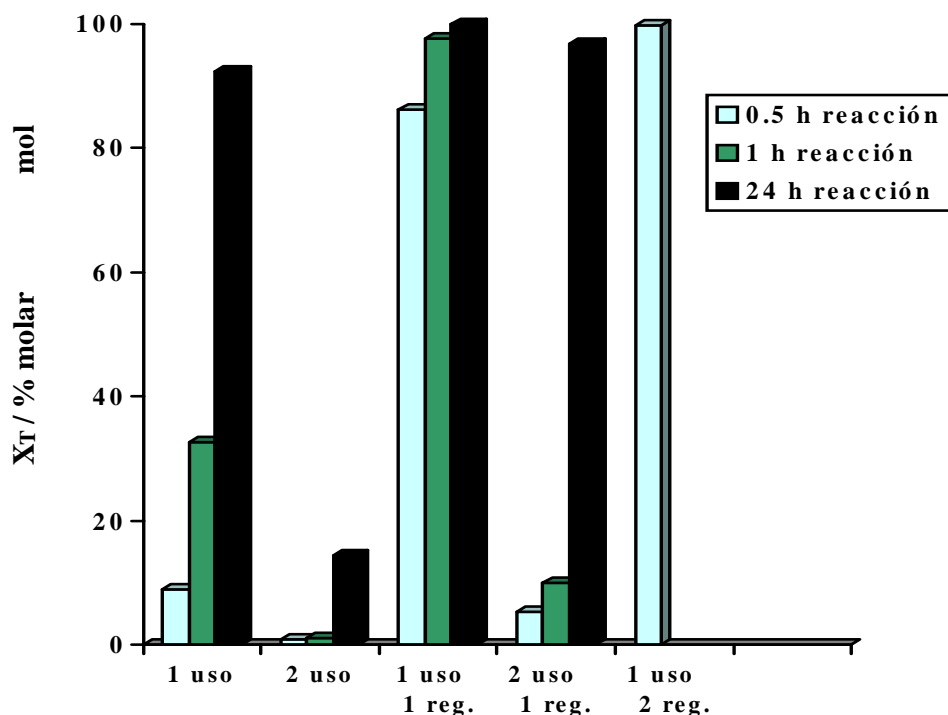


Figura VI.12. Actividad catalítica del material Zr-10 en la alquilación del tolueno con cloruro de bencilo y cambio de ésta en los sucesivos usos y regeneraciones (873 K, 1 h en aire). Condiciones de reacción: temperatura de reacción, 383 K; 0,1 g de catalizador; 46 mmoles de tolueno; 46 mmoles de cloruro de bencilo.

Tabla V.12. Tiempo de reacción, actividad catalítica (X_T , % molar) y selectividad ($S_{P1,2}$, % molar) para el filtrado de la mezcla de reacción en el proceso de alquilación del tolueno con cloruro de bencilo sobre el catalizador Zr-10.^a

Catalizador	Tiempo (h)	X_T (% molar)	$S_{P1,2}$ (% molar)
Zr-10	0,25	15,7	60,3
	0,5	15,8	60,4
	1	15,7	60,5
	3	15,4	60,7
	6	16,7	60,7
	24	16,7	62,3

^a Condiciones de reacción: 0,1 g de catalizador; 46 mmoles de tolueno; 46 mmoles de cloruro de bencilo; temperatura de reacción, 383 K.

En primer lugar, los materiales Zr-SBA-15 han sido impregnados con una disolución de cloruro de hidroxilamonio $[(\text{NH}_3\text{OH})\text{Cl}]$ y luego se han calcinado a 873 K durante 1 h (de forma similar al procedimiento de regeneración) con el fin de valorar la implicación potencial del Cl y/o Zr en la mejora de la actividad catalítica. Asimismo, los materiales Si-SBA-15 y ZrO_2 han sido impregnados para fines comparativos.

El esquema representativo del procedimiento de impregnación se muestra en la Figura VI.13. Así, los materiales Zr-SBA-15 (1 g) se suspenden en una disolución de $(\text{NH}_3\text{OH})\text{Cl}$ (0,05 g.) en tolueno (50 mL) y se somete a reflujo durante 24 h. A continuación se elimina el disolvente en un evaporador rotatorio y se calcina a 873 K durante 1 h en aire. A los materiales impregnados se les ha asignado la nomenclatura Y-impCl, donde Y hace referencia al material impregnado (Zr-SBA-15, Si-SBA-15 o ZrO_2).

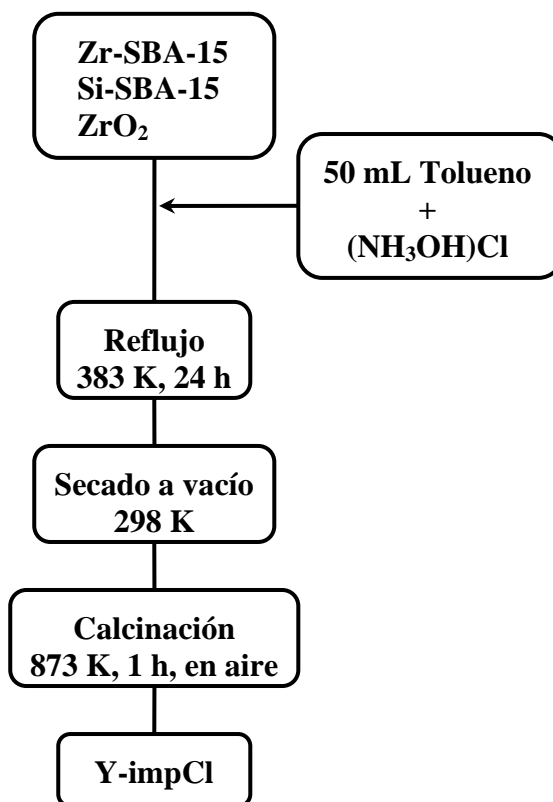


Figura VI.13. Esquema general del procedimiento de impregnación con $(\text{NH}_3\text{OH})\text{Cl}$.

Además, se ha llevado a cabo la caracterización de las propiedades texturales, estructurales y ácidas de los materiales resultantes. Algunos de estos resultados se muestran en la Figura VI.14 y en las Tablas VI.13 y VI.14. En general, la impregnación con (NH₃OH) Cl y posterior calcinación a 873 K mejora sus propiedades texturales (Figura VI.14 y en las Tablas VI.13 y VI.14). También cabe destacar los cambios sufridos en las propiedades ácidas de los materiales Zr-SBA-15 impregnados, mostrando un decrecimiento del número de centros ácidos de Brønsted junto a un incremento de los centros de Lewis (Tabla VI.14).

Tabla VI.13. Propiedades texturales de los materiales SBA-15 e impregnados con (NH₃OH) Cl.

Materiales	S _{BET} (m ² /g)	V _{BJH} (mL/g)	D _{BJH} (Å)
Zr-20	912	0,42	76 (15)
Zr-20-impCl	862	0,59	72 (20)
Zr-10	751	0,59	68 (15)
Zr-10-impCl	760	0,81	57 (12)

Tabla VI.14. Acidez superficial de los catalizadores Zr-SBA-15 y de los materiales impregnados con (NH₃OH) Cl.

Materiales	PY (mmol/g)	DMPY (mmol/g)	Acidez Lewis (mmol/g)
Zr-20	128	65	63
Zr-20-impCl	86	19	73
Zr-10	146	76	70
Zr-10-impCl	131	44	87

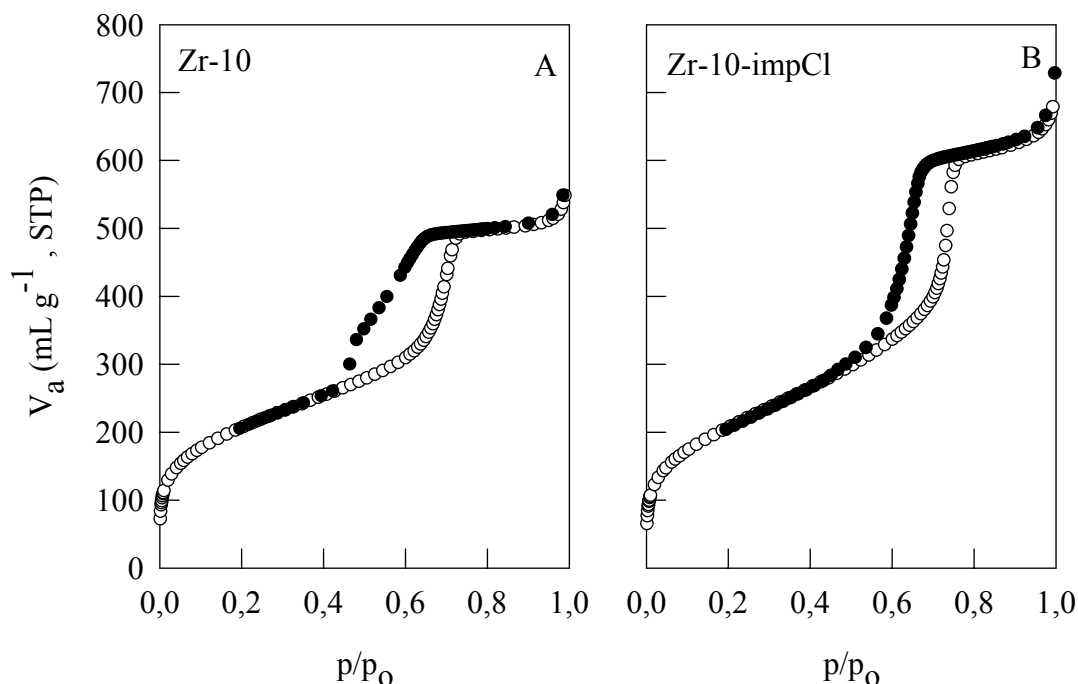


Figura I.14. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno correspondientes a los materiales Zr-SBA-15: A) Zr-10 y B) Zr-10-impCl.

En cuanto al comportamiento catalítico de los materiales Y-impCl, un primer análisis de los resultados incluidos en la Tabla VI.15 nos sugiere que especies con cloro podrían estar implicadas en el incremento de la actividad catalítica de estos materiales. Esto lo demuestra el incremento en la conversiones observado para los materiales impregnados con $(\text{NH}_3\text{OH})\text{Cl}$ con respecto a los materiales de partida Zr-SBA-15. Además, cabe destacar un cambio importante en la selectividad de los materiales regenerados/impregnados altamente activos, favoreciendo la formación del 1-bencil-2-metilbenceno (alquilación en la posición 2) a expensas del isómero *para*. No obstante, la impregnación de los materiales Si-SBA-15 y ZrO_2 no parece tener ningún efecto sobre la actividad catalítica en la reacción de alquilación (Tabla VI.15). Estas observaciones demuestran la implicación directa de los átomos de Zr en el incremento de la actividad.

Tabla VI.15. Tiempo de reacción, actividad catalítica (X_T , % molar) y selectividad ($S_{P1,2}$, % molar) en la alquilación del tolueno con cloruro de bencilo sobre los catalizadores Zr-SBA-15 y Y-impCl.^a

Catalizador	Tiempo (h)	X_T (% molar)	$S_{P1,2}$ (% molar)
Zr-20	0,5	7,5	51,1
	3	48,8	61,2
	6	52,2	64,9
Zr-20-impCl	0,5	38,5	74
	3	91,8	74
	6	96,4	75
Zr-10	0,5	< 10	52
	1	48,8	66
	3	55,1	68
Zr-10-impCl	0,25	85,4	75
	0,5	> 98	80
	1	> 99	74
Si-SBA-15-impCl	1	< 5	48
	6	< 5	48
	24	< 10	49
ZrO ₂ -impCl	1	< 5	45
	6	< 5	43
	24	< 5	40

^a Condiciones de reacción: masa de catalizador, 0,1 g; mmoles tolueno, 46; mmoles cloruro de bencilo, 46; temperatura de reacción, 383 K.

Por otra parte, el incremento en la acidez de Lewis de los materiales impregnados se correlaciona con el incremento en la actividad de éstos. Consecuentemente, a pesar de los cambios demostrados que sufre el catalizador de Zr-SBA-15 en el progreso de la reacción de alquilación con cloruro de bencilo, es

bastante evidente que la alquilación del tolueno, anisol y *p*-xileno con cloruro de bencilo está íntimamente relacionada con el número de centros ácidos de tipo Lewis.

Con todas estas evidencias obtenidas, podemos concluir que el incremento en la actividad catalítica puede relacionarse con la generación de especies $ZrCl_x$ sobre la superficie del catalizador. Sin embargo, no hemos podido determinar una posible implicación del O y/o Si.

En este sentido, también hemos llevado a cabo experimentos XPS para la confirmación adicional de la presencia de las especies sugeridas, así como, la valoración de la implicación de cualquier especie de oxígeno. En las Figuras VI. 15-18 se muestran los espectros XPS del material Zr-10 comparado con el material Zr-10 impregnado con $(NH_3OH)Cl$ y regenerado (1 y 2 regeneración). En los espectros XPS de los diferentes materiales pueden observarse marcadas diferencias. Los espectros XPS O1s mostrados en la Figura VI.15 demuestran claramente la presencia de nuevos entornos O que se correlacionan bien con las bandas asignadas en la bibliografía a enlaces Zr-O en ZrO_2 puro (pico a $\sim 528-529$ eV, no está presente en la muestra Zr-10) [384, 385] y a enlaces Zr-O-Si (picos a $\sim 530-531$) [384]. Este pico también aparece a energías de ligadura más baja que los enlaces Zr-O-Si en el material Zr-10. Este hecho, junto con el incremento de la acidez de Lewis y el excelente comportamiento catalítico, confirma la presencia de especies Zr-Cl con cierto carácter iónico en las proximidades que explicarían el decrecimiento de la energía de ligadura de los picos O1s. Estas hipótesis son coherentes con el pico de energía de ligadura baja encontrando en los espectros XPS Zr3d para los materiales regenerados (Figura VI.16B) con respecto al material Zr-10 (Figura VI.16A) y con las teorías previas sobre la interpretación de los espectros XPS O1s [386]. Los espectros XPS Si2p también muestran entornos de Si nuevos, diferentes de aquellos característicos del enlace Si-O en el SiO_2 (bandas XPS: O1s, 533 eV; Si2p, 103 eV; Figuras VI.17 y 18).

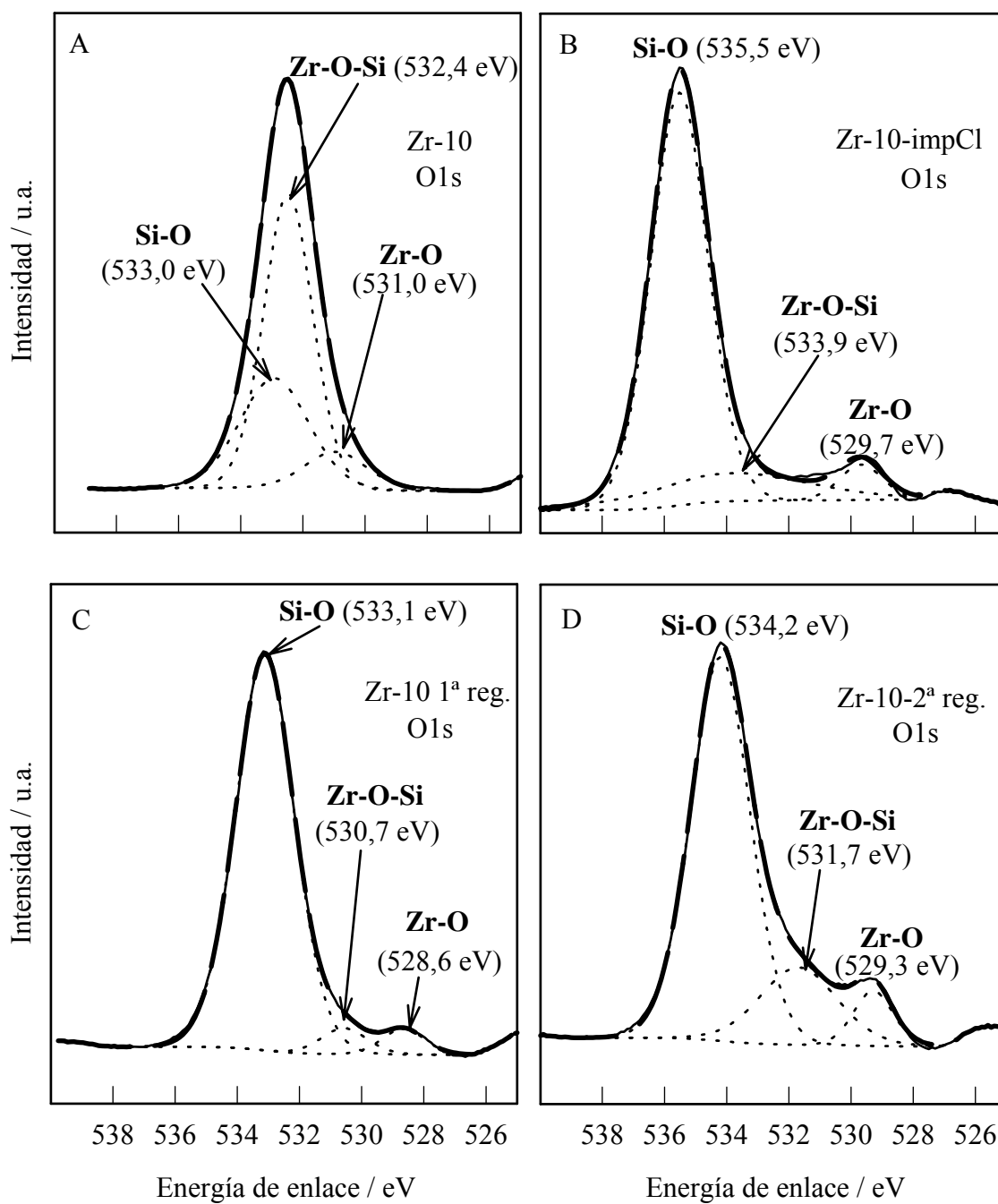


Figura VI.15. Espectro XPS O1s de los materiales A) Zr-10, B) Zr-10-impCl, C) Zr-10 1ª regeneración, D) Zr-10 2ª regeneración.

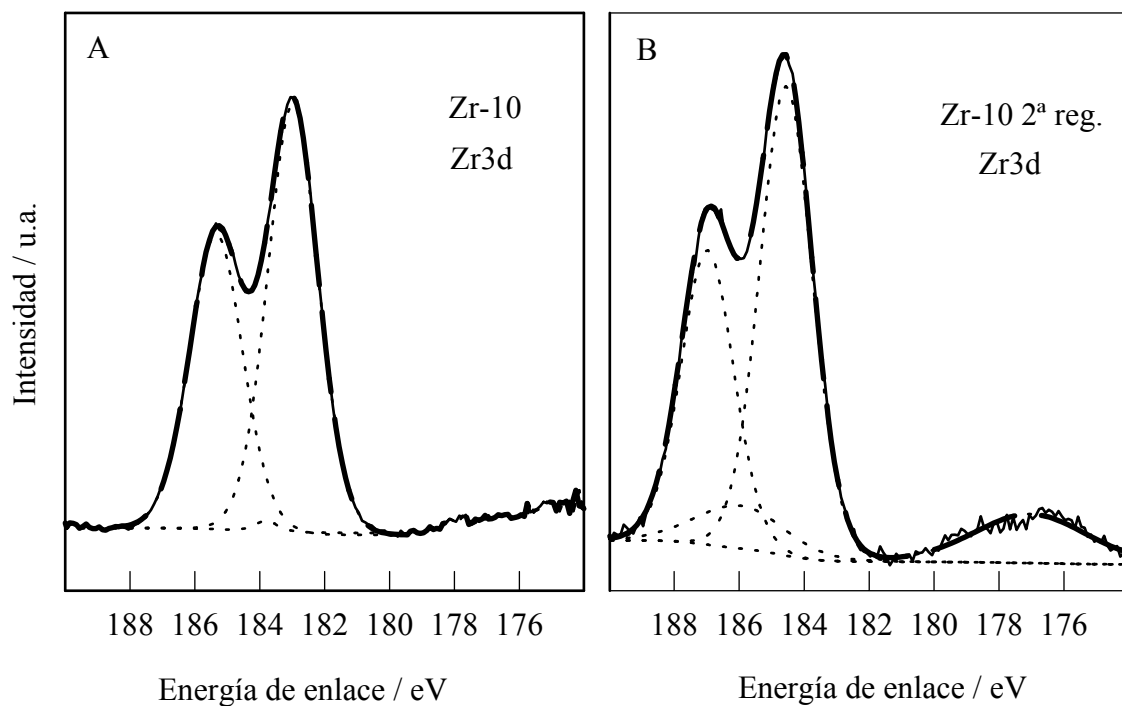


Figura VI.16. Espectros XPS Zr3d de los materiales A) Zr-10 y b) Zr-10 2ª regeneración.

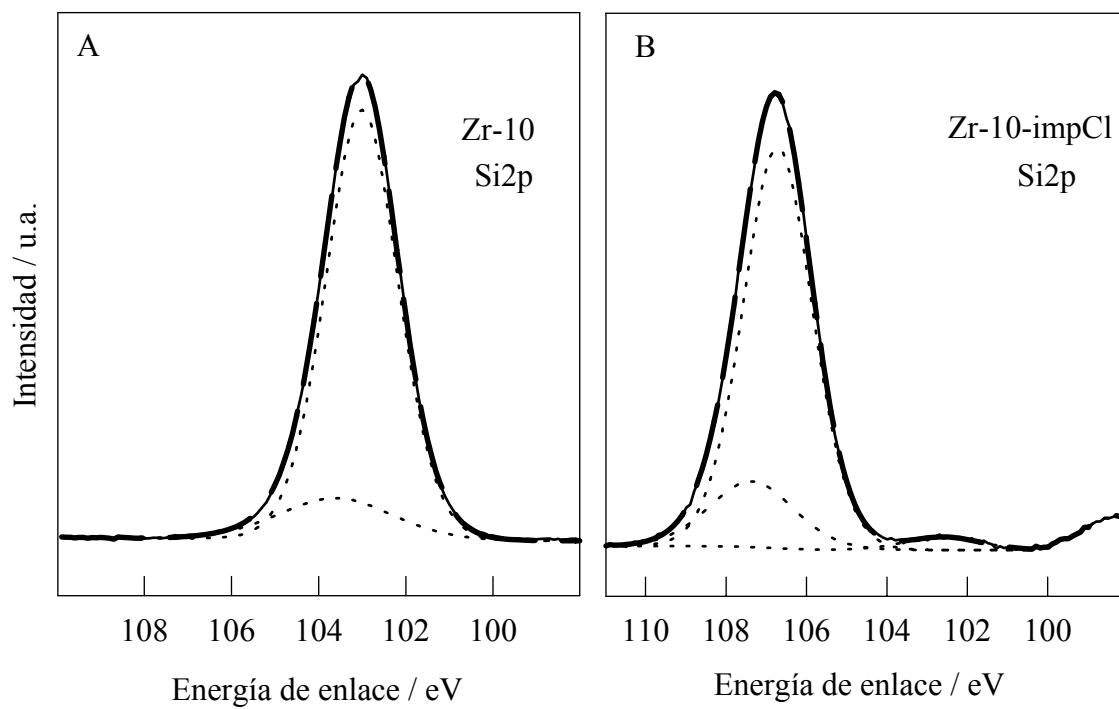


Figura VI.17. Espectros XPS Si2p de los materiales A) Zr-10 y B) Zr-10-impCl.

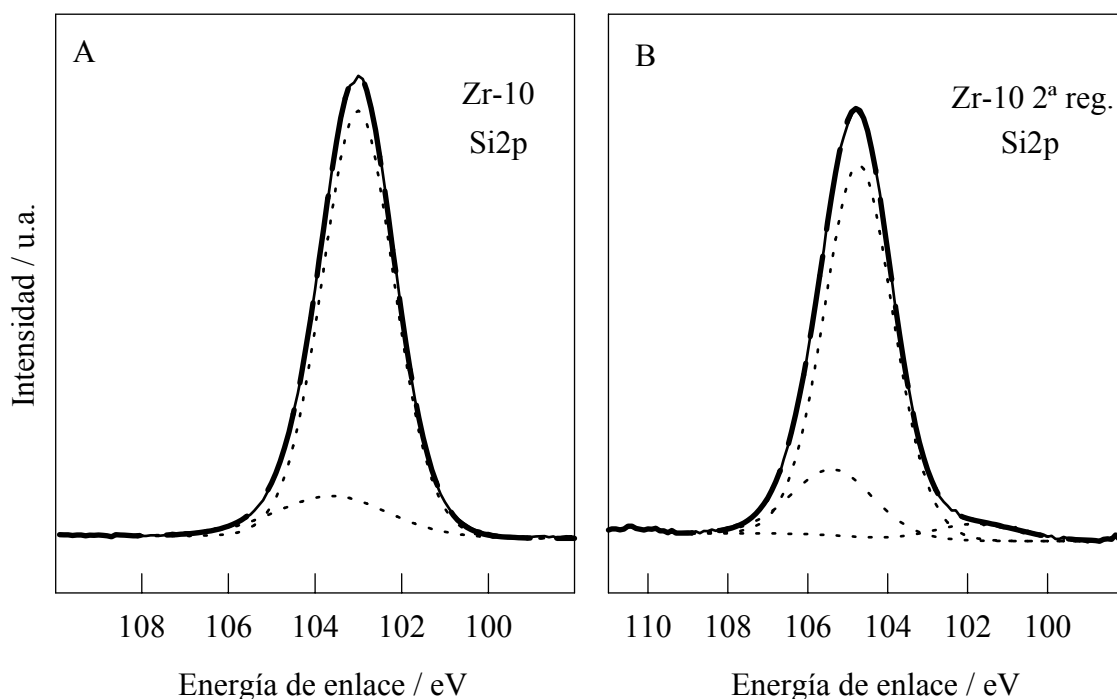


Figura VI.18. Espectros XPS Si2p A) Zr-10 y B) Zr-10 2ª regeneración.

A la vista de estos resultados, proponemos un posible mecanismo de formación de las especies altamente activas en la reacción. Tanto en la reacción de alquilación (como subproducto) como en la impregnación con $(\text{NH}_3\text{OH})\text{Cl}$ en reflujo se libera HCl que parece extraer el Zr estructural. Esta hipótesis es consistente con la mejora observada en las propiedades texturales (Figura VI.14 y Tabla VI.13) que puede relacionarse con la reestructuración del silicio (tras la extracción del Zr), aunque no podemos demostrar que el cambio de las propiedades texturales y/o estructurales sea una consecuencia del tratamiento con $(\text{NH}_3\text{OH})\text{Cl}$ [113, 387]. Después de la calcinación, las especies de Zr no estructurales generan ZrO_2 sobre la superficie del Zr-SBA-15 (como confirman los datos XPS) y $\text{Zr}(\text{O})\text{Cl}_x$ (hemos detectado Cl en la superficie). Las especies $\text{Zr}(\text{O})\text{Cl}$ formadas, a partir de las cuales no podemos demostrar la regeneración de ZrCl_4 , pueden atacar los grupos superficiales $\text{Zr}/\text{Si}-\text{OH}$ dando lugar a especies $\text{Cl}_x\text{Zr}-\text{O}-\text{Si}$ similares a las descritas por Juszczyk y Marczewski como sólidos superácidos [383]. Los materiales impregnados/regenerados han sido,

comparativamente, más activos que los materiales Zr-SBA-15 sin tratar, lo que nos demuestra de nuevo la formación *in situ* de especies ácidas de Lewis altamente activas sobre la superficie de los materiales mesoporosos. Todos estos resultados han sido publicados recientemente por nuestro grupo de investigación [388].

Por último, los estudios de reutilización de los catalizadores Zr-SBA-15 en los procesos de alquilación del anisol y *p*-xileno con cloruro de bencilo han puesto de manifiesto un comportamiento similar de los catalizadores Zr-SBA-15 regenerados, es decir, incrementan su actividad catalítica tras regenerarlos a 873 K, 1 h en aire.

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

Con fines comparativos, hemos estudiado la alquilación del anisol con cloruro de bencilo inducido mediante irradiación con microondas. De esta forma, hemos determinado la influencia de la potencia de las microondas, del tiempo de reacción, de la temperatura máxima alcanzada y de la masa de catalizador (Tabla VI.16 y 17).

Tabla VI.16. Influencia de la potencia de las microondas, la temperatura de reacción máxima alcanzada y del tiempo de reacción en la actividad catalítica (X_T , % molar) y selectividad ($S_{P1,2}$, % molar) en la alquilación del anisol con cloruro de bencilo, mediante irradiación con microondas, sobre el catalizador Zr-10.^a

Potencia (W)	100		200		300	
Tiempo (min)	30	15	30	15	30	60
T _{máx} (K)	362	387	385	388	381	388
X_T (% molar)	14,9	58,6	60,3	58,0	94,3	94,8
$S_{P1,2}$ (% molar)	48,3	48,4	47,4	47,9	48,1	48,1

^a Condiciones de reacción: 0,025 g de catalizador; 23 mmoles de anisol; 2,25 mmoles de cloruro de bencilo; temperatura de reacción, 413 K.

Tabla VI.17. Influencia de la masa de catalizador en la actividad catalítica (X_T % molar) y selectividad ($S_{P1,2}$ % molar) en la alquilación del anisol con cloruro de bencilo, mediante irradiación por microondas sobre el catalizador Zr-10.^a

Catalizador	Masa (g)	T _{máx} (K)	X_T (% molar)	$S_{P1,2}$ (%molar)
Zr-10	0,010	386	93,2	48,6
	0,025	381	94,3	48,1
	0,050	390	97,5	48,1

^a Condiciones de reacción: 0,025 g de catalizador; 23 mmoles de anisol; 2,25 mmoles de cloruro de bencilo; 300 W de potencia aplicada; 30 min de tiempo de irradiación.

Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que la actividad catalítica se incrementa tanto con el incremento de la potencia de irradiación microondas como con

la masa de catalizador, no cambiando de forma significativa la temperatura máxima alcanzada debido a que en estos experimentos el microondas ha trabajado en el modo “Open Vessel”, a presión atmosférica, para impedir los efectos del HCl desprendido en el progreso de la reacción (corrosión del instrumental y un rápido incremento de la presión).

Como condiciones de operación hemos seleccionado 300 W de potencia de irradiación aplicada, 0,025 g de catalizador y un tiempo de reacción de 30 min. Los resultados obtenidos para los catalizadores Zr-SBA-15 y ZrO₂ se muestran en la Tabla VI.17 y ponen de manifiesto importantes diferencias en la actividad catalítica mediante el uso de las microondas (Tabla VI.18 vs Tabla VI.11), obteniéndose conversiones superiores al 80 % en 30 min de irradiación con microondas.

Tabla VI.18. Temperatura máxima alcanzada, actividad catalítica (X_T , % molar) y selectividad ($S_{P1,2}$, % molar) en la alquilación del anisol con cloruro de bencilo mediante irradiación por microondas de los catalizadores Zr-SBA-15.^a

Catalizador	$T_{m\acute{a}x}$ (K)	X_T (% molar)	$S_{P1,2}$ (%molar)
Zr-40	399	46,3	45,7
Zr-20	400	83,0	45,6
Zr-10	381	94,3	48,1
Zr-5	401	92,3	46,3
ZrO ₂	400	84,4	45,0

^a Condiciones de reacción: 0,025 g de catalizador; 23 mmoles de anisol; 2,25 mmoles de cloruro de bencilo; 300 W de potencia aplicada; 30 min de tiempo de irradiación.

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.19), 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.

Todos los catalizadores Zr-SBA-15 muestran actividad catalítica, con conversiones en el intervalo del 27-45% molar ($S_{P1,4} > 95\%$) y del 56-70 % molar ($S_P > 99\%$), en los procesos de acilación del anisol y del veratrol con anhídrido acético, respectivamente. Sin embargo, el ZrO_2 no muestra actividad catalítica en los procesos de acilación con anhídrido acético (Tabla VI.19 y Figura VI.20).

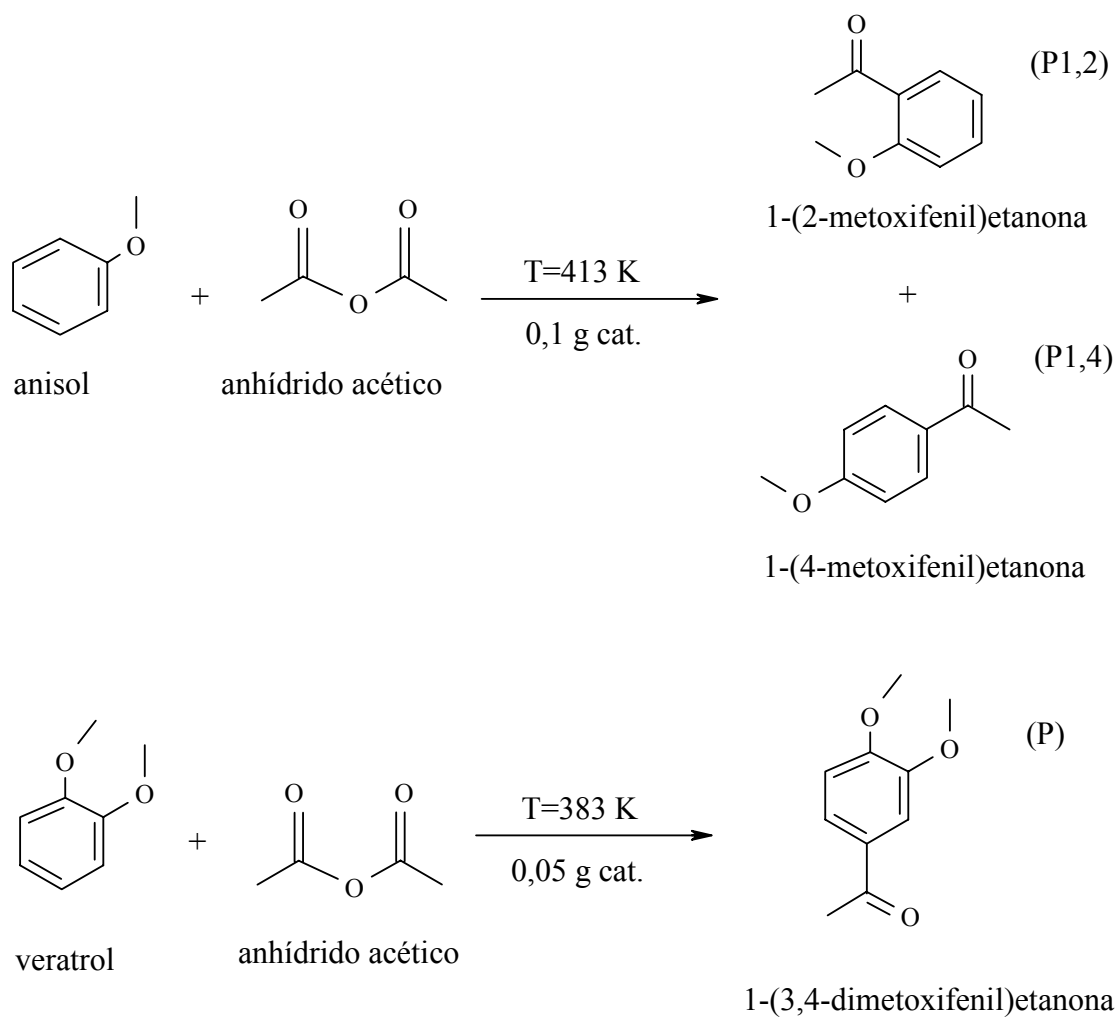


Figura VI.19. Esquemas de reacción para la acilación del anisol y del veratrol con anhídrido acético.

Tabla VI.19. Tiempo de reacción, actividad catalítica (X_T , % molar) y selectividad ($S_{P1,4}/S_P$, % molar) en la acilación del anisol y veratrol con anhídrido acético sobre los catalizadores Zr-SBA-15.

Acilación del anisol con anhídrido acético ^a			
Catalizador	Tiempo (h)	X_T (% molar)	$S_{P1,4}$ (% molar)
Zr-40	24	27,1	96,5
Zr-20	24	34,1	96,4
Zr-10	24	42,3	95,9
Zr-5	24	44,8	96,3
Acilación del veratrol con anhídrido acético ^b			
Catalizador	Tiempo (h)	X_T (% molar)	S_P (% molar)
Zr-40	24	56,7	> 99
Zr-20	24	62,5	> 99
Zr-10	24	67,9	> 99
Zr-5	24	68,8	> 99

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

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

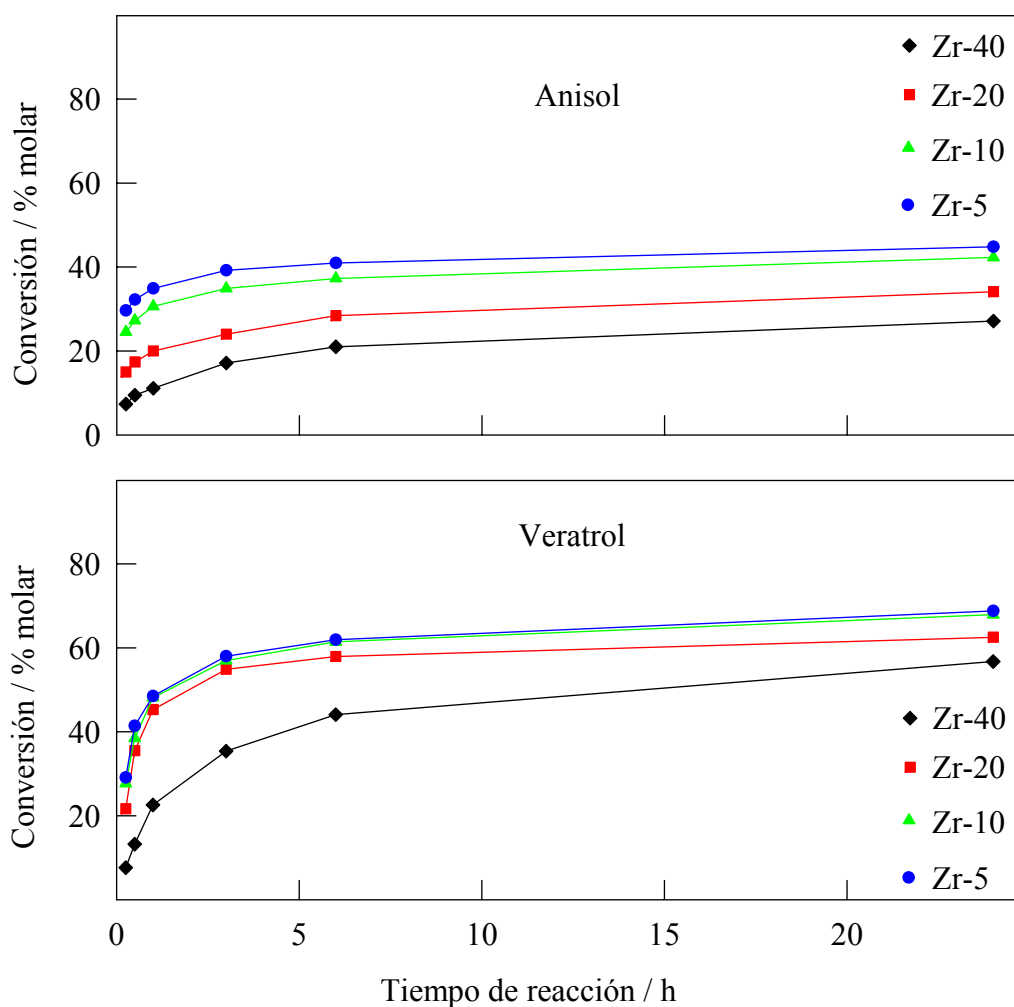


Figura VI.20. Actividad catalítica de los catalizadores Zr-SBA-15 en el proceso de acilación del anisol y del veratrol con anhídrido acético, en condiciones de calentamiento convencional.

Siguiendo un procedimiento similar al descrito en los apartados de reactividad previos, se ha comprobado que no ha tenido lugar lixiviación del circonio desde el catalizador y, por tanto, no hay Zr activo catalíticamente en fase homogénea.

Por otra parte, el estudio de la reutilización/regeneración de los materiales Zr-SBA-15 se ha llevado a cabo sobre el catalizador Zr-10 (Tabla VI.20). En ambos procesos de acilación, se produce una fuerte pérdida de actividad en el 2º uso con

conversiones por debajo del 6 %. No obstante, el catalizador recupera el 100 % de su actividad cuando es regenerado mediante tratamiento térmico a 873 K, en aire, durante 1 h.

Tabla VI.20. 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 del catalizador Zr-10.

Acilación del anisol con anhídrido acético ^a			
Nº de uso	Tiempo (h)	X_T (% molar)	$S_{P1,4}$ (% molar)
1	1	30,0	96,6
	24	41,7	96,4
2	24	5,9	96,4
Regenerado (873 K, 1h)			
1	1	33,3	96,6
	24	43,4	96,4
Acilación del veratrol con anhídrido acético ^b			
Nº de uso	Tiempo (h)	X_T (% molar)	S_P (% molar)
1	1	47,2	> 99
	24	67,4	> 99
2	24	4,6	> 99
Regenerado (873 K, 1h)			
1	1	47,0	> 99
	24	71,6	> 99
2	24	3,5	> 99

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

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

El origen de esta desactivación para la acilación del anisol ha sido atribuido a una fuerte adsorción del principal producto de reacción (1-(4-metoxifenil)etanona) sobre los centros ácidos del catalizador [389, 390]. Sin embargo, el análisis de los

espectros DRIFT del catalizador Zr-10 pone de manifiesto la ausencia de bandas IR por encima de los 3000 cm^{-1} típicas de hidrocarburos aromáticos (Figura VI.21). Por tanto, bajo nuestras condiciones de reacción podemos descartar la adsorción de la 1-(4-metoxifenil)etanona. No obstante, se aprecian bandas de IR poco intensas por debajo de los 3000 cm^{-1} , típicas de hidrocarburos saturados que en principio podrían asignarse al anhídrido acético y/o ácido acético adsorbido sobre centros básicos. Por otra parte, cabe destacar la presencia de una banda ancha centrada a $\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ que correspondería a la formación de puentes de hidrógeno en la región de vibración de tensión OH y pone de manifiesto la hidratación del catalizador en el proceso de reacción. En el proceso de regeneración térmica tiene lugar la eliminación de las especies orgánicas adsorbidas (anhídrido acético y/o ácido acético) y la deshidroxilación del catalizador desactivado. A la vista de estos resultados, podemos concluir que las causas principales de la desactivación del catalizador son la adsorción de especies orgánicas y la hidratación del mismo.

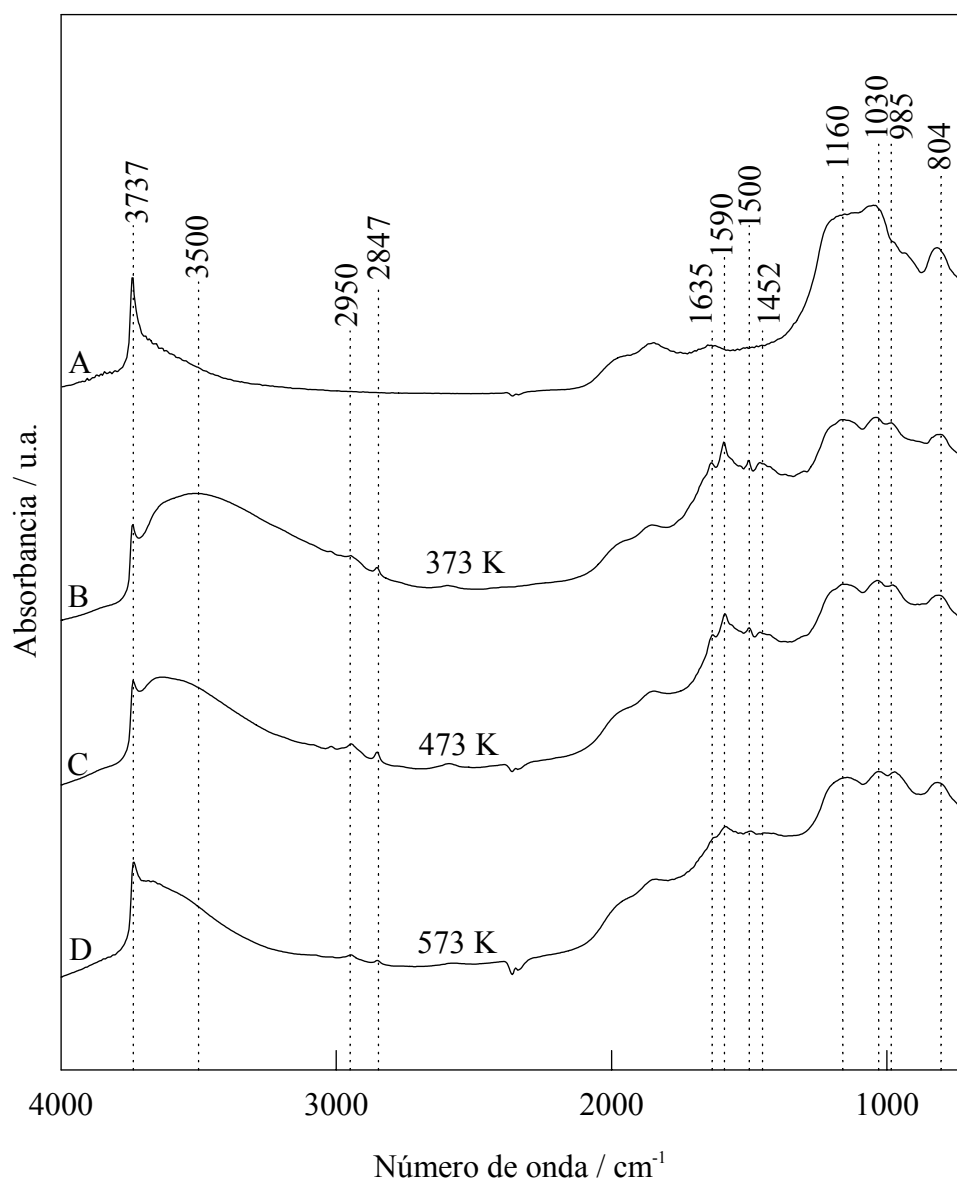


Figura VI.21. Espectros DRIFT del catalizador desactivado Zr-10 en la acilación del anisol con anhídrido acético. El sólido diluido al 15 % en KBr se mantiene durante 1 h a cada temperatura antes de realizar la adquisición del espectro. Referencia KBr A) catalizador fresco, a 573 K, B) Zr-10 desactivado, a 373 K, C) Zr-10 desactivado, a 473 K, D) Zr-10 desactivado, a 573 K.

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 Zr-10, por ser el catalizador con el que mejores resultados se han obtenido en la mayoría de las reacciones incluidas en la presente Memoria. Para el estudio de la actividad catalítica de los materiales Zr-SBA-15 en el proceso de acetilación del anisol y el veratrol, hemos reducido en 1/4 la masa de catalizador y mmoles de reactivos, y fijado la potencia de irradiación en 300 W (máxima potencia permitida por el equipo CEM-Discover) optimizando el tiempo de reacción como variable principal en el progreso de la reacción (Tabla VI.21).

Los resultados obtenidos muestran diferencias en la acilación del anisol del ~ 32 % al 36 % molar de conversión para tiempos de reacción de 30 y 60 min, respectivamente. Por este motivo hemos considerado conveniente establecer como tiempo de reacción óptimo 30 min y extender esta consideración a la acilación del veratrol, a pesar de que en este último caso si hay una diferencia significativa entre los tiempos de reacción de 30 y 60 min (~ 47 % vs ~ 61 %).

Tabla VI.21. 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 Zr-10 en la acilación del anisol y veratrol con anhídrido acético asistida por microondas.

Acilación del anisol con anhídrido acético ^a				
Potencia (W)	300			
Tiempo (min)	15	30	60	
$T_{m\acute{a}x}$ (K)	407	414	419	
X_T (% molar)	26,5	32,8	36,2	
$S_{P1,4}$ (% molar)	96,1	95,9	95,9	
Acilación del veratrol con anhídrido acético ^b				
Potencia (W)	300			
Tiempo (min)	10	15	30	60
T_{max} (K)	417	415	420	415
X_T (% molar)	20,8	29,3	46,9	60,9
S_P (% molar)	> 99	> 99	> 99	> 99

^a Condiciones de reacción: 0,025 g de catalizador; 18,4 mmoles de anisol; 7,9 mmoles de anhídrido acético.

^b Condiciones de reacción: 0,0125 g de catalizador; 11,8 mmoles de veratrol; 2,6 mmoles de anhídrido acético.

Bajo estas condiciones de reacción, se obtienen valores de conversión similares a los alcanzados por calefacción convencional a tiempos de reacción relativamente cortos (1-3 h Figura VI. 20). 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.

Por último, en condiciones de calefacción convencional o mediante irradiación por microondas, se observa que los catalizadores con una mayor acidez de tipo Brønsted son los más activos, concretamente los catalizadores Zr-20, Zr-10, Zr-5. Por el contrario, los catalizadores Zr-40 y ZrO₂, con una baja acidez de Brønsted o nula, respectivamente, dan lugar a una actividad catalítica en el proceso de acilación baja o no son activos. 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 Brønsted de los catalizadores Zr-SBA-15 en la acilación con anhídrido acético.

Tabla VI.22. 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 Zr-SBA-15.

Acilación del anisol con anhídrido acético ^a			
Catalizador	$T_{m\acute{a}x}$ (K)	X_T (% molar)	$S_{P1,4}$ (%molar)
Zr-40	409	9,0	96,4
Zr-20	412	21,4	96,2
Zr-10	409	32,3	95,9
Zr-5	407	33,8	95,9
Acilación del veratrol con anhídrido acético ^b			
Catalizador	$T_{m\acute{a}x}$ (K)	X_T (% molar)	S_P (% molar)
Zr-40	423	34,5	> 99
Zr-20	423	57,5	> 99
Zr-10	422	60,9	> 99
Zr-5	421	51,5	> 99

^a Condiciones de reacción: 0,025 g de catalizador; 18,4 mmoles de anisol; 7,9 mmoles de anhídrido acético; potencia, 300 W; tiempo de reacción, 15 min.

^b Condiciones de reacción: 0,125 g de catalizador; 11,8 mmoles de veratrol; 2,6 mmoles de anhídrido acético; potencia, 300 W; tiempo de reacción, 1 h.

VI.3.2.2. Actividad catalítica en el proceso de acilación del anisol con cloruro de benzoilo.

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

En la reacción de acilación del anisol con cloruro de benzoilo se produce una molécula de (fenil)(2-metoxifenil)metanona o (fenil)(4-metoxifenil)metanona y una molécula de HCl corrosivo (Figura VI.22). De los resultados mostrados en la Tabla VI.23 y en la Figura VI.23, podemos deducir que todos los materiales Zr-SBA-15 son activos en la acilación del anisol con cloruro de benzoilo, con conversiones en el intervalo del 45% al 81% molar (24 h) y selectividades superiores al 90% molar a la (fenil)(4-metoxifenil)metanona. Para esta misma reacción, el ZrO_2 muestra una actividad catalítica muy baja (< 5%, 24 h). De nuevo son los catalizadores Zr-20, Zr-10 y Zr-5 (con mayor número de centros ácidos de Brönsted) los que se muestran más activos frente al catalizador Zr-40 (con un menor número de centros ácidos de Brönsted) y el ZrO_2 (con acidez de Lewis exclusivamente). Por tanto, la actividad catalítica de los materiales Zr-SBA-15 en la acilación del anisol con cloruro de benzoilo estaría íntimamente relacionada con la acidez de Brönsted.

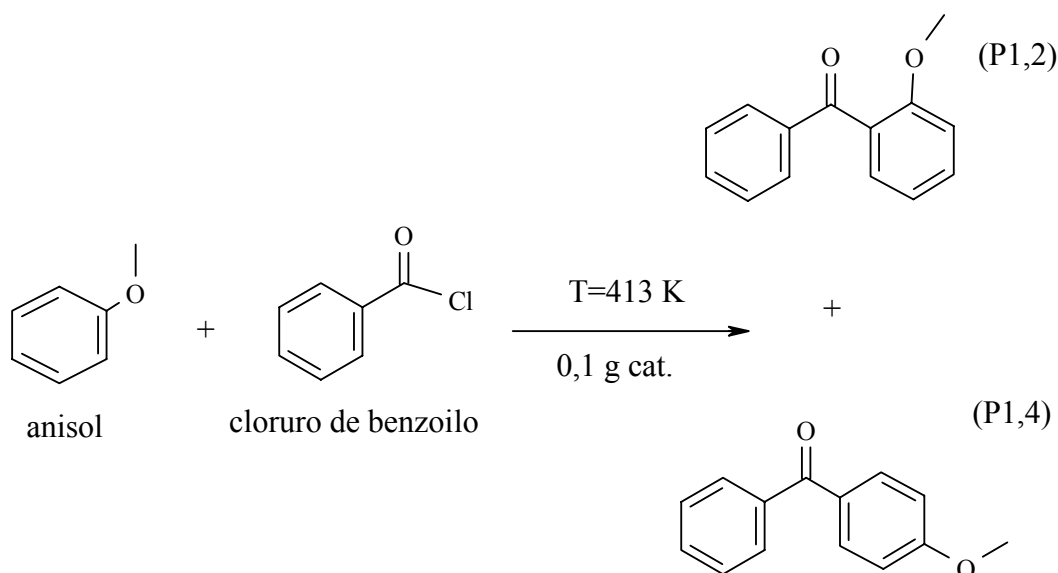


Figura VI.22. Esquema de reacción para la acilación del anisol con cloruro de benzoilo.

Tabla VI.23. 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 sobre los catalizadores Zr-SBA-15 y ZrO_2 .^a

Catalizador	Tiempo (h)	X_T (% molar)	$S_{P1,4}$ (% molar)
Zr-40	24	45,3	93,7
Zr-20	24	60,7	92,9
Zr-10	24	76,2	94,1
Zr-5	24	80,5	93,0
ZrO_2	24	3,4	96,0

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

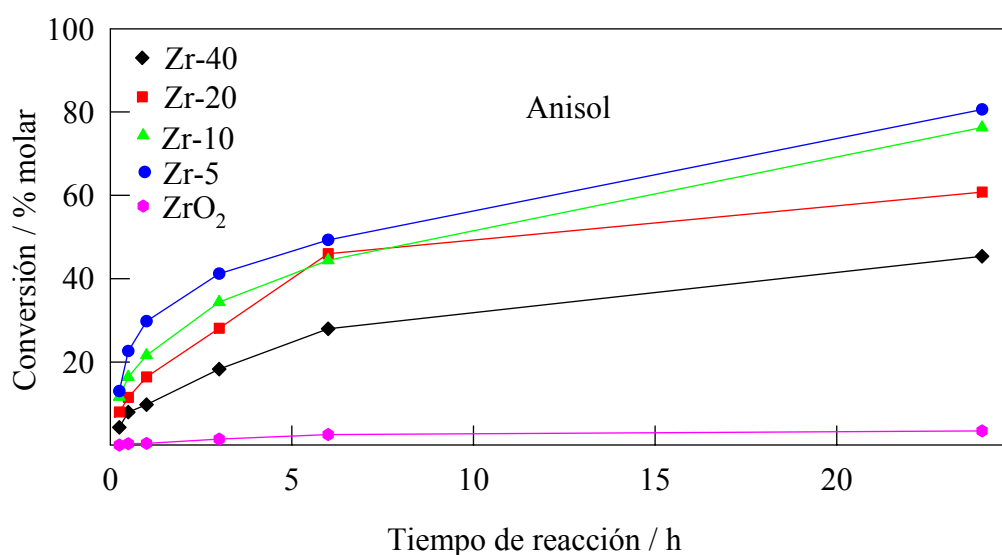


Figura VI.23. Actividad catalítica en el proceso de acilación del anisol con cloruro de benzoilo sobre los catalizadores Zr-SBA-15 y ZrO_2 , en condiciones de calefacción convencional.

La valoración del lixiviado de los materiales Zr-SBA-15 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.24. Existe una marcada diferencia respecto a los procesos catalíticos estudiados en la presente

Memoria. De esta forma, en la acilación del anisol con cloruro de benzoilo si tiene lugar la lixiviación del Zr, existiendo Zr activo catalíticamente en fase homogénea, ya que el filtrado de la mezcla de reacción pasa de una conversión inicial de ~ 20% molar a un 47% molar de conversión tras 24 h en reacción. Este hecho se confirma en los resultados obtenidos en el análisis de la reutilización/regeneración de los catalizadores Zr-SBA-15. Concretamente, el catalizador Zr-10 tras ser regenerado a 873 K en aire durante 1 h, no reestablece su actividad catalítica inicial, con una pérdida de ~ 15% respecto al catalizador fresco, sugiriéndonos una disminución en el número de centros activos sobre la superficie del catalizador regenerado.

Tabla VI.24. 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 el estudio del lixiviado del catalizador Zr-10.

Catalizador	Tiempo (h)	X_T (% molar)	$S_{P1,4}$ (% molar)
Zr-10	0 ^a	20,1	93,0
	1 ^b	20,9	93,5
	6 ^b	28,7	92,2
	24 ^b	47,1	87,4

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

^b Mezcla de reacción “a” sin catalizador, temperatura de reacción, 413 K.

Una respuesta razonable a la pregunta de ¿por qué en la reacción de acilación del anisol con cloruro de benzoilo hay lixiviado de las especies activas?, nos obliga a considerar la presencia de HCl en el medio de reacción. Si además tenemos en cuenta que en las reacciones de alquilación utilizando cloruro de bencilo como agente alquilante, la presencia del HCl no originó el lixiviado en el catalizador, la conclusión a la que debemos llegar debe contemplar el hecho de que en la acilación con cloruro de benzoilo tiene lugar sobre centros ácidos de Brønsted, mientras que la alquilación con cloruro de bencilo lo hace sobre centros ácidos de Lewis, fundamentalmente. Por tanto, podemos sugerir que el lixiviado está originando la formación del HCl sobre los centros ácidos de Brønsted, provocando la eliminación de especies activas que pasan a la

mezcla de reacción. Finalmente, debemos indicar que la lixiviación de los materiales Zr-SBA-15 en la reacción de acilación utilizando cloruro de benzoilo como agente acilante, nos obliga a destacar su estudio en mayor profundidad.

Tabla VI.25. 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 Zr-10.^a

Nº de uso	Tiempo (h)	X_T (% molar)	S_{F4} (% molar)
1	24	76,7	93,9
2	24	38,1	92,3
Regenerado (873 K, 1h)			
1	24	65,5	93,4
2	24	33,9	92,3

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

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 SBA-15 conteniendo Zr (Si/Zr= 40, 20, 10, 5) y ZrO_2 mesoporoso, mediante el procedimiento de síntesis directa, empleando $(\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O})$ como precursor de Zr.
2. El análisis termogravimétrico y térmico diferencial llevado a cabo tanto en atmósfera oxidante como inerte, de todos los circonosilicatos con estructura SBA-15, muestran 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. Por otra parte, el análisis ATG-ATD y DRX del ZrO_2 (tratado a 723 y 873 K) nos ha permitido seleccionar la temperatura de 723 K como la óptima para calcinar el material ZrO_2 . Esta temperatura es lo suficientemente alta para eliminar

- el agente director de la estructura, obteniéndose un ZrO_2 con un menor grado de cristalinidad.
3. Los resultados obtenidos por difracción de rayos-X confirman la estructura hexagonal SBA-15 en los materiales sintetizados. Además, se observa un deterioro de la estructura con el incremento con el contenido de Zr para los materiales Zr-SBA-15 sintetizados. Asimismo, el diagrama de difracción de rayos-X del material ZrO_2 muestra una serie de picos de difracción anchos, indicándonos que el ZrO_2 sintetizado es un material policristalino, en el que podría estar presentes la fase cúbica, monoclinica, ortorrómbica y/o tetragonal.
 4. 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-SBA-15, mostrando canales mesoporosos hexagonales con poros en el intervalo de 50-70 Å, aproximadamente.
 5. El análisis elemental realizado para los circonosilicatos mediante microanálisis de energía dispersiva de rayos-X pone de manifiesto que en los materiales con estructura SBA-15, el Zr no se incorpora en su totalidad a la masa del silicato mesoporoso debido, probablemente, al medio fuertemente ácido en la síntesis.
 6. La caracterización textural de los circonosilicatos con estructura SBA-15 pone de manifiesto un decrecimiento de la superficie específica y un incremento del ancho de la banda en la semialtura de la curva PSD con el contenido en Zr, decreciendo, por tanto, la uniformidad en la distribución del tamaño de los mesoporos, extremo que es coherente con el deterioro estructural observado por difracción de rayos-X.
 7. Se han utilizado la técnica de cromatografía de pulsos y espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa para la determinación de las propiedades ácidas de los catalizadores SBA-15 conteniendo Zr. Los circonosilicatos presentan tanto centros ácidos de Brønsted (B) como de Lewis (L), observándose un incremento de la relación B/L con el contenido en Zr.

8. Todos los catalizadores Zr-SBA-15 son activos en los procesos de alquilación y acilación Friedel-Crafts de los diferentes compuestos aromáticos estudiados en la presente Memoria, ya sea utilizando un procedimiento de calentamiento convencional o uno asistido por microondas.
9. El proceso de alquilación de compuestos aromáticos sobre los catalizadores Zr-SBA-15, utilizando alcohol bencílico como agente alquilante, está íntimamente relacionado con el número de centros ácidos de Brønsted del catalizador. Los catalizadores Zr-SBA-15 además de reutilizables, son regenerables mediante tratamiento térmico a 873 K (1 h, en aire). Asimismo, la pérdida de actividad catalítica podría atribuirse a la adsorción de especies orgánicas y/o la hidratación del catalizador. Cabe destacar que la utilización de la irradiación microondas como método de calentamiento, supone alcanzar conversiones totales en tiempos de reacción cortos (inferiores a 15 min).
10. En la alquilación del tolueno, del anisol y del *p*-xileno con cloruro de bencilo el resultado más importante lo hemos obtenido en el estudio de la reutilización/regeneración de los catalizadores Zr-SBA-15. Estos resultados ponen de manifiesto una limitada capacidad de reutilización y la ausencia de lixiviación de los catalizadores durante el proceso de reacción. Sin embargo, la regeneración del catalizador Zr-SBA-15 a 873 K durante 1 h, da lugar a un sólido ácido extremadamente activo en la alquilación, alcanzando conversiones cuantitativas en tiempos de reacción de 1 h. Así, los materiales Y-impCl obtenidos por impregnación con (NH₃OH)Cl nos han permitido determinar las propiedades texturales, estructurales y ácidas de los materiales resultantes, permitiéndonos sugerir que especies con cloro podrían estar implicadas en el incremento de la actividad catalítica de estos materiales. Los resultados de la actividad catalítica de estos materiales junto a su análisis XPS nos permite proponer la extracción del Zr por el HCl y posterior reestructuración del material Zr-SBA-15, postulándose la presencia de especies Cl_x-Zr-O-Si. Por último, cabe destacar que la alquilación de compuestos aromáticos con cloruro de bencilo se correlacionan con la acidez de tipo Lewis, en particular, los materiales impregnados con (NH₃OH)Cl incrementan

su acidez de Lewis (decreciendo la de Brönsted), sugiriéndonos la formación *in situ* de especies ácidas de Lewis altamente activas sobre la superficie de los materiales mesoporosos. De nuevo, la utilización del calentamiento inducido por microondas da lugar a elevadas conversiones (~ 80%) para tiempos de reacción cortos (~ 30 min), por ejemplo, en la alquilación de anisol con cloruro de bencilo.

11. Los catalizadores Zr-SBA-15 son activos en la acetilación del anisol y del veratrol. Sin embargo, para este proceso de reacción estos materiales muestran una baja capacidad de reutilización aunque son totalmente regenerables mediante tratamiento térmico. La baja capacidad de reutilización se atribuye a la adsorción de especies orgánicas y 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. Por último, debemos indicar que 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.
12. Finalmente, en la reacción de acilación del anisol con cloruro de benzoilo, se ha determinado que el Zr lixivía de los materiales Zr-SBA-15, no siendo por tanto el proceso catalítico verdaderamente heterogéneo. Los resultados obtenidos nos han permitido postular que el lixiviado podría originarse por la interacción de HCl y los centros ácidos de Brönsted.

VIII. BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. Taguchi, F. Schüth, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 77, 1 (2005).
- [2] H. U. Blaser, *Catal. Today*, 60, 161 (2000).
- [3] A. Corma, H. Garcia, *Chem. Rev.*, 102, 3837 (2002).
- [4] A. Corma, H. Garcia, *Chem. Rev.*, 103, 4307 (2003).
- [5] J. M. Campelo, D. Luna, R. Luque, J. M. Marinas, A. A. Romero, *ChemSusChem*, 2, 18 (2009).
- [6] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.*, 57, 603 (1985).
- [7] “*Zeolite Characterization and Catalysis*”, Ed. A. W. Chester, E. G. Derouane, Springer, Heidelberg, 2009.
- [8] M. E. Davis, *Acc. Chem. Res.*, 26, 111 (1993).
- [9] M. E. Davis, C. Saldarriaga, C. Montes, J. Garcés, C. Crowder. *Nature* 331, 698 (1988).
- [10] C. C. Freyhardt, M. Tsapatsis, R. F. Lobo, K. J. Balkus, M. E. Davis, *Nature*, 381, 295 (1996).

- [11] P. Wagner, M. Yoshikawa, M. Lovallo, K. Tsuji, M. Tsapatsis, M. E. Davis, *Chem. Commun.*, 22, 2179 (1997).
- [12] A. Corma, M. J. Díaz-Cabañas, F. Rey, S. Nicolopoulos, K. Boulaya, *Chem. Commun.*, 12, 1356 (2004).
- [13] A. Corma, M. J. Díaz-Cabañas, J. L. Jorda, C. Martínez, M. Moliner, *Nature*, 443, 842 (2006).
- [14] V. Chiola, J. E. Ritsko, C. D. Vanderpool, US Patent No. 3556725, 1971.
- [15] F. Di Renzo, H. Cambon, R. Dutartre, *Micropor. Mater.*, 10, 283 (1997).
- [16] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature*, 359, 710 (1992).
- [17] 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).
- [18] G. Øye, J. Sjöblom, M. Stöcker, *Adv. Coll. Inter. Sci.*, 89-90, 439 (2001).
- [19] U. Ciesla, F. Schüth, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 27, 131 (1999).
- [20] Y. Ma, W. Tong, H. Zhou, S. L. Suib, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 37, 243 (2000).
- [21] M. Antonietti, *Curr. Opin. Coll. Inter. Sci.*, 6, 244 (2001).
- [22] K. J. Balkus, *Progr. Inorg. Chem.*, 50, 217 (2001).
- [23] C. Yu, B. Tian, D. Zhao, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 7, 191 (2003).
- [24] J. C. Groen, L. A. A. Peffer, J. Pérez-Ramírez, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 60, 1 (2003).
- [25] P. Ratnasamy, D. Srinivas, H. Knözinger, *Adv. Catal.*, 48, 1 (2004).
- [26] P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Science*, 267, 865 (1995).
- [27] P. T. Tanev, M. Chibwe, T. J. Pinnavaia, *Nature*, 368, 321 (1994).
- [28] S. A. Bagshaw, E. Prouzet, T. J. Pinnavaia, *Science*, 269, 1242 (1995).
- [29] T. R. Pauly, Y. Liu, T. J. Pinnavaia, S. J. L. Billinge, T. P. Rieker, *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 8835 (1999).
- [30] E. Prouzet, T. J. Pinnavaia, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 36, 516 (1997).
- [31] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science*, 279, 548 (1998).

- [32] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 6024 (1998).
- [33] G. D. Stucky, D. Zhao, P. Yang, W. Lukens, N. Melosh, B. F. Chmelka, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 117, 1 (1998).
- [34] Y. Xia, R. Mokaya, *J. Mater. Chem.*, 14, 3427 (2004).
- [35] K. Moller, T. Bein, *Chem. Mater.*, 10, 2950 (1998).
- [36] D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 1, 523 (1996).
- [37] A. Corma, *Chem. Rev.*, 97, 2373 (1997).
- [38] A. Vinu, T. Mori, K. Ariga, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 7, 753 (2007).
- [39] S. H. Joo, S. Jun, R. Ryoo, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 44-45, 153 (2001).
- [40] R. Ryoo, S. H. Joo, S. Jun, *J. Phys. Chem. B*, 103, 7743 (1999).
- [41] J. Lee, S. Yoon, T. Hyeon, S. M. Oh, K. B. Kim, *Chem. Commun.*, 2177 (1999).
- [42] J. Lee, S. Yoon, S. M. Oh, C. H. Shin, T. Hyeon, *Adv. Mater.*, 12, 359 (2000).
- [43] S. Jun, S. H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 10712 (2000).
- [44] M. Kruk, M. Jaroniec, R. Ryoo, S. H. Joo, *Chem. Mater.*, 12, 1414 (2000).
- [45] H. J. Shin, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, *Chem. Commun.*, 349 (2001).
- [46] S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 9611 (1999).
- [47] B. J. Melde, B. T. Holland, C. F. Blanford, A. Stein, *Chem. Mater.*, 11, 3302 (1999).
- [48] T. Asefa, M. J. MacLachlan, N. Coombs, G. A. Ozin, *Nature*, 402, 867 (1999).
- [49] C. Yoshina-Ishii, T. Asefa, N. Coombs, M. J. MacLachlan, G. A. Ozin, *Chem. Commun.*, 2539 (1999).
- [50] T. Asefa, M. J. MacLachlan, H. Grondy, N. Coombs, G. A. Ozin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 39, 1808 (2000).
- [51] S. Guan, S. Inagaki, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 5660 (2000).
- [52] Y. Lu, H. Fan, N. Doke, D. A. Loy, R. A. Assink, D. A. LaVan, C. J. Brinker, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 5258 (2000).

- [53] A. Sayari, S. Hamoudi, Y. Yang, I. L. Moudrakovski, J. A. Ripmeester, *Chem. Mater.*, 12, 3857 (2000).
- [54] H. Fan, S. Reed, T. Baer, R. Shunk, G. P. Lopez, C. J. Brinker, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 44-45, 625 (2001).
- [55] S. Guan, S. Inagaki, T. Ohsuna, O. Terasaki, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 44-45, 165 (2001).
- [56] 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).
- [57] 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).
- [58] T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 63, 988 (1990).
- [59] 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).
- [60] 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).
- [61] M. L. Peña, Q. Kan, A. Corma, F. Rey, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 44-45, 9 (2001).
- [62] D. Khushalani, A. Kupermann, G. A. Ozin, K. Tanaka, J. Garces, M. M. Olken, N. Coombs, *Adv. Mater.*, 7, 842 (1995).
- [63] A. Corma, V. Fornés, M.T. Navarro, J. Pérez-Pariente, *J. Catal.*, 148, 569 (1994).
- [64] R. K. Iler, *“The Chemistry of Silica”*, John Wiley & Sons, New York, 1979.
- [65] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *“Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing”*, Academic Press, Boston, 1990.
- [66] R. Ryoo, J. M. Kim, C. H. Ko, C. H. Shin, *J. Phys. Chem.*, 100, 17718 (1996).
- [67] P. Yang, D. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, 11, 2813 (1999).

- [68] P. Yang, D. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Nature*, 396, 152, (1998).
- [69] Q. Huo, D. I. Margolese, G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, 8, 1147 (1996).
- [70] M. J. Kim, R. Ryoo, *Chem. Mater.*, 11, 487 (1999).
- [71] A. Vinu, V. Murugesan, M. Hartmann, *Chem. Mater.*, 15, 1385 (2003).
- [72] M. Selvaraj, A. Pandurangan, K. S. Seshadri, P. K. Sihna, V. Krishnasamy, K. B. Lal, *J. Mol. Catal. A*, 186, 173 (2002).
- [73] M. Selvaraj, A. Pandurangan, K. S. Seshadri, P. K. Sinha, K. B. Lal, *Appl. Catal. A*, 242, 347 (2003).
- [74] M. Selvaraj, P. K. Sinha, K. S. Seshadri, A. Pandurangan, *Appl. Catal. A*, 265, 75 (2004).
- [75] J. Y. Ying, C. P. Mehnert, M. S. Wong, *Angew. Chem. Int. Ed.* 38, 56 (1999).
- [76] M. J. Gracia, E. Losada, R. Luque, J. M. Campelo, D. Luna, J. M. Marinas, A. A. Romero, *Appl. Catal. A*, 349, 148 (2008).
- [77] C. Nozaki, C. G. Lugmair, A. T. Bell, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 13194 (2002).
- [78] Z. Luan, J. Y. Bae, L. Kevan, *Chem. Mater.*, 12, 3202 (2000).
- [79] W. H. Zhang, J. Lu, B. Han, M. Li, J. Xiu, P. Ying, C. Li, *Chem. Mater.*, 14, 3413 (2002).
- [80] Z. El Berrichi, L. Cherif, O. Orsen, J. Fraissard, J. P. Tessonnier, E. Vanhaecke, B. Louis, M. J. Ledoux, C. Pham-Huu, *Appl. Catal. A*, 298, 194 (2006).
- [81] S. Wu, Y. Han, Y. Zou, J. Song, L. Zhao, Y. Di, S. Liu, F. Xiao, *Chem. Mater.*, 16, 486 (2004).
- [82] B. L. Newalkar, J. Olanrewaju, S. Komarneni, *Chem. Mater.*, 13, 552 (2001).
- [83] Z. Luan, M. Hartmann, D. Zhao, W. Zhou, L. Kevan, *Chem. Mater.*, 11, 1621 (1999).
- [84] Z. Luan, E. M. Maes, P. A. W. van der Heide, D. Zhao, R. S. Czernuszewicz, L. Kevan, *Chem. Mater.*, 11, 3680 (1999).
- [85] R. Mokaya, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 38, 2930 (1999).
- [86] M. S. Morey, S. O'Brien, S. Schwarz, G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, 12, 898 (2000).

- [87] R. Ryoo, M. J. Kim, J. M. Kim, S. Jun, *Chem. Commun.*, 2225 (1997).
- [88] S. Sumiya, Y. Oumi, T. Uozumi, T. Sano, *J. Mater. Chem.*, 11, 1111 (2001).
- [89] Y. Li, W. Zhang, L. Zhang, Q. Yang, Z. Wei, Z. Feng, C. Li, *J. Phys. Chem. B*, 108, 9739 (2004).
- [90] M. Selvaraj, S. Kawi, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 165, 219 (2007).
- [91] M. Selvaraj, S. Kawi, *Chem. Mater.*, 19, 509 (2007).
- [92] M. Selvaraj, S. Kawi, *J. Mater. Chem.*, 17, 3610 (2007).
- [93] M. Selvaraj, T. G. Lee, *J. Phys. Chem. B*, 110, 21793 (2006).
- [94] M. Selvaraj, S. Kawi, *Catal. Today*, 131, 82 (2008).
- [95] M. Selvaraj, S. Kawi, D. Park, C. Ha, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 117, 586 (2008).
- [96] M. Benjelloun, P. Van der Voort, P. Cool, O. Collart, E. F. Vansant, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3, 127 (2001).
- [97] J. L. Blin, A. Becue, B. Pauwels, G. Van Tendeloo, B. L. Su, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 44-45, 41 (2001).
- [98] L. R. Dai, T. W. Wang, L. T. Bu, G. Chen, *Coll. Surf. A*, 181, 151 (2001).
- [99] J. Yu, J. L. Shi, L. Z. Wang, M. L. Ruan, D. S. Yan, *Mater. Lett.*, 48, 112 (2001).
- [100] M. G. Song, J. Y. Kim, S. H. Cho, J. D. Kim, *Langmuir*, 18, 6110 (2002).
- [101] C. J. Adams, A. E. Bradley, K. R. Seddon, *Austr. J. Chem.*, 54, 679 (2001).
- [102] C. Danumah, S. M. J. Zaidi, G. Xu, N. Voyer, S. Giasson, S. Kaliaguine, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 37, 21 (2000).
- [103] Y. Yu, C. Yu, Z. Yu, D. Zhao, *Chem. Lett.*, 504 (2000).
- [104] J. M. Kim, G. D. Stucky, *Chem. Commun.*, 1159 (2000).
- [105] Y. Chan, H. Lin, C. Mou, S. Liu, *Chem. Commun.*, 2878 (2002).
- [106] Y. Han, S. Wu, Y. Sun, D. Li, F. Xiao, J. Liu, X. Zhang, *Chem. Mater.*, 14, 1144 (2002).
- [107] A. J. Wang, T. Kabe, *Chem. Commun.*, 2067 (1999).
- [108] J. M. Kim, S. Jun, R. Ryoo, *J. Phys. Chem. B*, 103, 6200 (1999).
- [109] W. J. Kim, J. C. Yoo, D. T. Hayhurst, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 39, 177 (2000).

- [110] S. Jun, J. M. Kim, R. Ryoo, Y. S. Ahn, M. H. Han, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 41, 119 (2000).
- [111] H. Lin, C. Kao, C. Mou, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 48, 135 (2001).
- [112] J. Yu, J. Shi, H. Chen, J. Yan, D. Yan, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 46, 153 (2001).
- [113] W. J. Kim, J. C. Yoo, D. T. Hayhurst, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 49, 125 (2001).
- [114] Q. Xia, K. Hidajat, S. Kawi, *Chem. Lett.*, 654 (2001).
- [115] H. Lin, C. Mou, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 55, 69 (2002).
- [116] M. Xu, W. Wang, M. Seiler, A. Buchholz, M. Hunger, *J. Phys. Chem. B*, 106, 3202 (2002).
- [117] 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).
- [118] X. Tang, S. Liu, Y. Wang, W. Huang, E. Sominski, O. Palchik, Y. Kolytyn, *A. Gedanken, Chem. Commun.*, 2119 (2000).
- [119] B. Tian, X. Liu, C. Yu, F. Gao, Q. Luo, S. Xie, B. Tu, D. Zhao, *Chem. Commun.*, 1186 (2002).
- [120] Y. Zhang, D. Wu, Y. Sun, S. Peng, *Mater. Lett.*, 55, 17 (2002).
- [121] R. Mokaya, *Chem. Commun.*, 1541 (2000).
- [122] S. K. Badamali, A. Sakthivel, P. Selvam, *Catal. Today*, 63, 291 (2000).
- [123] R. Mokaya, *Adv. Mater.*, 12, 1681 (2000).
- [124] Y. Cesteros, G. L. Haller, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 43, 171 (2001).
- [125] V. R. Choudhary, K. Mantri, *J. Catal.*, 205, 221 (2002).
- [126] S. C. Shen, S. Kawi, *Langmuir*, 18, 4720 (2002).
- [127] R. Mokaya, *Chem. Phys. Chem.*, 3, 360 (2002).
- [128] M. Xu, A. Arnold, A. Buchholz, W. Wang, M. Hunger, *J. Phys. Chem. B*, 106, 12140 (2002).
- [129] A. Sayari, Y. Yang, M. Kruk, M. Jaroniec, *J. Phys. Chem. B*, 103, 3651 (1999).
- [130] M. Kruk, M. Jaroniec, A. Sayari, *J. Phys. Chem. B*, 103, 4590 (1999).
- [131] M. Kruk, M. Jaroniec, A. Sayari, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 35-36, 545 (2000).

- [132] J. L. Blin, C. Otyjacques, G. Herrier, B. L. Su, *Langmuir*, **16**, 4229 (2000).
- [133] J. L. Blin, B. L. Su, *Langmuir*, **18**, 5303 (2002).
- [134] W. Zhao, Q. Li, *Chem. Mater.*, **15**, 4160 (2003).
- [135] Y. Xia, R. Mokaya, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **68**, 1 (2004).
- [136] X. S. Zhao, G. Q. Lu, X. Hu, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **41**, 37 (2000).
- [137] W. Li, S. Huang, S. Liu, M. O. Coppens, *Langmuir*, **21**, 2078 (2005).
- [138] M. V. Landau, L. Vradman, X. Wang, L. Titelman, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **78**, 117 (2005).
- [139] L. Fuxiang, Y. Feng, L. Yongli, L. Ruifeng, X. Kechang, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **101**, 250 (2007).
- [140] S. Chen, L. Jang, S. Cheng, *Chem. Mater.*, **16**, 4174 (2004).
- [141] B. L. Newalkar, J. Olanrewaju, S. Komarneni, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 8356 (2001).
- [142] L. F. Chen, L. E. Norena, J. Navarrete, J. A. Wang, *Mater. Chem. Phys.*, **97**, 236 (2006).
- [143] 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).
- [144] Q. Zhao, X. Zhou, Y. Li, M. Li, T. Jiang, H. Yin, C. Li, *Appl. Surf. Sci.*, **255**, 6397 (2009).
- [145] P. Salas, J. A. Wang, H. Armendariz, C. Angeles-Chavez, L. F. Chen, *Mater. Chem. Phys.*, **114**, 139 (2009).
- [146] C. Chen, T. Li, S. Cheng, H. Lin, C. J. Bhongale, C. Mou, *Micropor. Mesopor. Mat.*, **50**, 201 (2001).
- [147] C. Chen, S. Cheng, H. Lin, S. Wong, C. Mou, *Appl. Catal. A*, **215**, 21 (2001).
- [148] Y. Wang, K. Lee, S. Choi, J. Liu, L. Wang, C.H.F. Peden, *Green Chem.*, **9**, 540 (2007).
- [149] Q. Xia, K. Hidajat, S. Kawi, *J. Catal.*, **205**, 318 (2002).
- [150] Q. Xia, K. Hidajat, S. Kawi, *Chem. Commun.*, 2229 (2000).
- [151] A. Tuel, S. Gontier, R. Teissier, *Chem. Commun.*, 651 (1996).
- [152] Y. Z. Zhu, S. Jaenicke, G. K. Chuah, *J. Catal.*, **218**, 396 (2003).

- [153] O. Y. Gutiérrez, G. A. Fuentes, C. Salcedo, T. Klimova, *Catal. Today*, 116, 485 (2006).
- [154] K. Szczodrowski, B. Prélot, S. Lantenois, J. Zajac, M. Lindheimer, D. Jones, A. Julbe, A. van der Lee, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 110, 111 (2008).
- [155] W. Hua, Y. Yue, Z. Gao, *J. Mol. Catal. A*, 170, 195 (2001).
- [156] X. Chen, Y. Ju, C. Mou, *J. Phys. Chem. C*, 111, 18731 (2007).
- [157] Z. Luan, C. Cheng, W. Zhou, J. Klinowski, *J. Phys. Chem.*, 99, 1018 (1995).
- [158] J. Kim, M. Tanabe, M. Niwa, *Micropor. Mat.*, 10, 85 (1997).
- [159] K. Fang, J. Ren, Y. Sun, *Mater. Chem. Phys.*, 90, 16 (2005).
- [160] F. Kang, Q. Wang, S. Xiang, *Mater. Lett.*, 59, 1426 (2005).
- [161] G. A. Eimer, L. B. Pierella, G. A. Monti, O. A. Anunziata, *Catal. Commun.*, 4, 118 (2003).
- [162] G. A. Eimer, L. B. Pierella, G. A. Monti, O. A. Anunziata, *Catal. Lett.*, 78, 65 (2002).
- [163] T. Chiranjeevi, G. M. Kumaran, J. K. Gupta, G. M. Dhar, *Termochimica Acta* 443, 87 (2006).
- [164] R. Mokaya, W. Jones *J. Catal.*, 172, 211 (1997).
- [165] Y. Yue, A. Gedeon, J. L. Bonardet, J. Fraissard, J. B. d'Espinose, N. Melosh, *Chem. Commun.*, 1967 (1999).
- [166] 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).
- [167] J. Wang, Q. Liu, *Solid State Solid Commun.*, 148, 529 (2008).
- [168] H. Kao, C. Ting, S. Chao, *J. Mol. Catal. A*, 235, 200 (2005).
- [169] R. Fricke, H. Kosslick, G. Lischke, M. Richter, *Chem. Rev.*, 100, 2303 (2000).
- [170] A. Sakthivel, P. Selvam, *Catal. Lett.*, 84, 37 (2002).
- [171] V. R. Choudhary, S. K. Jana, *J. Mol. Catal. A*, 180, 267 (2002).
- [172] D. Trong On, S. V. Nguyen, V. Hulea, E. Dumitriu, S. Kaliaguine, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 57, 169 (2003).
- [173] G. Turnes Palomino, J. J. Cuart Pascual, M. Rodríguez Delgado, J. Bernardo Parra, C. Otero Areán, *Mater. Chem. Phys.*, 85, 145 (2004).

- [174] A. Satsuma, Y. Segawa, H. Yoshida, T. Hattori, *Appl. Catal. A*, 264, 229 (2004).
- [175] W. Zhang, C. I. Ratcliffe, I. L. Moudrakovski, J. S. Tse, C. Mou, J. A. Ripmeester, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 79, 195 (2005).
- [176] R. Luque, J. M. Campelo, T. D. Conesa, D. Luna, J. M. Marinas, A. A. Romero, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 103, 333 (2007).
- [177] 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).
- [178] P. Selvam, S. E. Dapurkar, *Catal. Today*, 96, 135 (2004).
- [179] A. Tuel, S. Gontier, *Chem. Mater.*, 8, 114 (1996).
- [180] H. Lin, Y. Pan, Y. Chen, *J. Porous Mater.*, 12, 151 (2005).
- [181] F. Launay, B. Jarry, J. L. Bonardet, *Appl. Catal. A*, 368, 132 (2009).
- [182] Z. El Berrichi, B. Louis, J. P. Tessonier, O. Ersen, L. Cherif, M. J. Ledoux, C. Pham-Huu. *Appl. Catal. A*, 316, 219 (2007).
- [183] M. Yada, M. Machida, T. Kijima, *Chem. Commun.*, 769 (1996).
- [184] S. Ayyappan, C. N. R. Rao, *Chem. Commun.*, 575 (1997).
- [185] J. A. Knowles, M. J. Hudson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2083 (1995).
- [186] N. Ulagappan, Neeraj, B. V. N. Raju, C. N. R. Rao, *Chem. Commun.*, 2243 (1996).
- [187] U. Ciesla, S. Schacht, G. D. Stucky, K. K. Unger, F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 35, 541 (1996).
- [188] G. Pacheco, E. Zhao, A. Garcia, A. Sklyarov, J. J. Fripiat, *Chem. Commun.*, 491 (1997).
- [189] A. Kim, P. Bruinsma, Y. Chen, L. Wang, J. Liu, *Chem. Commun.*, 161 (1997).
- [190] N. Ulagappan, C. N. R. Rao, *Chem. Commun.*, 1685 (1996).
- [191] D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 34, 2014 (1995).
- [192] V. Luca, D. J. MacLachlan, J. M. Hook, R. Withers, *Chem. Mater.*, 7, 2220 (1995).
- [193] T. Abe, A. Taguchi, M. Iwamoto, *Chem. Mater.*, 7, 1429 (1995).
- [194] T. Doi, T. Miyake, *Chem. Commun.*, 1635 (1996).
- [195] Z. Tian, W. Tong, J. Wang, N. Duan, V. V. Krishnan, S. L. Suib, *Science*, 276, 926 (1997).

- [196] J. Li, L. Delmotte, H. Kessler, *Chem. Commun.*, 1023 (1996).
- [197] U. Ciesla, D. Demuth, R. Leon, P. Petroff, G. D. Stucky, K. K. Unger, F. Schüth, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1387 (1994).
- [198] W. Yue, W. Zhou, *Prog. Nat. Sci.*, 18, 1329 (2008).
- [199] C. H. Ko, R. Ryoo, *Chem. Commun.*, 2467 (1996).
- [200] T. Kimura, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 77, 97 (2005).
- [201] D. Trong On, S. Kaliaguine, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41, 1036 (2002).
- [202] L. Huang, W. Guo, P. Deng, Z. Xue, Q. Li, *J. Phys. Chem. B*, 104, 2817 (2000).
- [203] Y. Sun, Y. Han, L. Yuan, S. Ma, D. H. Jiang, F. S. Xiao, *J. Phys. Chem. B*, 107, 1853 (2003).
- [204] Y. Liu, T. J. Pinnavaia, *J. Mater. Chem.*, 12, 3179 (2002).
- [205] Y. Li, J. Shi, H. Chen, Z. Hua, L. Zhang, M. Ruan, J. Yan, D. Yan, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 60, 51 (2003).
- [206] 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).
- [207] Y. Liu, W. Z. Zhang, T. J. Pinnavaia, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 8791 (2000).
- [208] D. Trong On, D. Lusic, S. Kaliaguine, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 44, 435 (2001).
- [209] J. Agundez, I. Díaz, C. Márquez-Álvarez, E. Sastre, J. Pérez-Pariente, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 142, 1267 (2002).
- [210] J. Agundez, I. Díaz, C. Márquez-Álvarez, J. Pérez-Pariente, E. Sastre, *Chem. Commun.*, 150 (2003).
- [211] 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).
- [212] M. Mazaj, N. Z. Logar, G. Mali, N. N. Tusar, I. Arcon, A. Ristic, A. Recnik, V. Kaucic, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 99, 3 (2007).
- [213] C. Jin, G. Li, X. Wang, Y. Wang, L. Zhao, D. Sun, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 111, 236 (2008).
- [214] Y. Zhang, Y. Liu, Y. Li, *Appl. Catal. A*, 345, 73 (2008).

- [215] J. Wang, W. Yue, W. Zhou, M. O. Coppens, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 120, 19 (2009).
- [216] N. Y. C. Yang, K. Jian, I. Kulaots, G. P. Crawford, R. H. Hurt, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 3, 386 (2003).
- [217] M. Inagaki, K. Kaneko, T. Nishizawa, *Carbon*, 42, 1401 (2004).
- [218] A. Vinu, K. Ariga, *Chem. Lett.*, 34, 674 (2005).
- [219] H. Yang, D. Zhao, *J. Mater. Chem.*, 15, 1217 (2005).
- [220] A. Vinu, M. Hartmann, *Catal. Today*, 103, 189 (2005).
- [221] T. Kyotani, T. Nagai, S. Inoue, A. Tomita, *Chem. Mater.*, 9, 609 (1997).
- [222] T. Kyotani, *Carbon*, 38, 269 (2000).
- [223] R. Ryoo, S. H. Joo, M. Kruk, M. Jaroniec, *Adv. Mater.*, 13, 677 (2001).
- [224] S. H. Joo, S. J. Choi, I. Oh, J. Kwak, Z. Liu, O. Terasaki, R. Ryoo, *Nature*, 412, 169 (2001).
- [225] L. A. Solovyov, V. I. Zaikovskii, A. N. Shmakov, O. V. Belousov, R. Ryoo, *J. Phys. Chem. B*, 106, 12198 (2002).
- [226] S. Han, S. Kim, H. Lim, W. Choi, H. Park, J. Yoon, T. Hyeon, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 58, 131 (2003).
- [227] M. Hartmann, A. Vinu, *Langmuir*, 18, 8010 (2002).
- [228] A. Vinu, C. Streb, V. Murugesan, M. Hartmann, *J. Phys. Chem. B*, 107, 8297 (2003).
- [229] A. Vinu, M. Miyahara, K. Ariga, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 156, 971 (2005).
- [230] A. Vinu, M. Miyahara, V. Sivamurugan, T. Mori, K. Ariga, *J. Mater. Chem.*, 15, 5122 (2005).
- [231] A. Vinu, M. Miyahara, T. Mori, K. Ariga, *J. Porous Mater.*, 13, 379 (2006).
- [232] F. Kleitz, D. Liu, G. M. Anilkumar, I. S. Park, L. A. Solovyov, A. N. Shmakov, R. Ryoo, *J. Phys. Chem. B*, 107, 14296 (2003).
- [233] A. Vinu, K. Ariga, T. Mori, T. Nakanishi, S. Hishita, D. Golberg, Y. Bando, *Adv. Mater.*, 17, 1648 (2005).
- [234] J. C. Vartuli, C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, A. S. Chu, S. B. McCullen, I. D. Johnson, E. W. Sheppard, *Chem. Mater.*, 6, 2070 (1994).
- [235] C. Y. Chen, S. L. Burkett, H. X. Li, M. E. Davis, *Micropor. Mater.*, 2, 27 (1993).

- [236] A. Steel, S. W. Carr, M. W. Anderson, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1571 (1994).
- [237] A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Kumar, D. I. Margolese, R. S. Maxwell, G. D. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Jaenicke, B. F. Chmelka, Science, 261, 1299 (1993).
- [238] J. C. Vartuli, C. T. Kresge, W. J. Roth, S. B. McCullen, J. S. Beck, K. D. Schmitt, M. E. Leonowicz, J. D. Lutner, E. W. Sheppard, "Advanced Catalysts and Nanostructured Materials: Modern Synthesis Methods", Ed. W.R. Moser, Academic Press, New York, 1996, pp.1.
- [239] V. Alfredsson, M. W. Anderson, T. Ohsuna, O. Terasaki, M. Jacob, M. Bojrup, Chem. Mater., 9, 2066 (1997).
- [240] J. M. Kim, S. K. Kim, R. Ryoo, Chem. Commun., 259 (1998).
- [241] R. Schmidt, M. Stocker, D. Akporiaye, E. H. Torstad, A. Olsen, Microporous Mater., 5, 1 (1995).
- [242] V. Alfredsson, M. W. Anderson, Chem. Mater., 8, 1141 (1996).
- [243] Q. Huo, R. Leon, P. M. Petroff, G. D. Stucky, Science, 268, 1324 (1995).
- [244] P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, "Access in Nanoporous Materials", Eds. T. J. Pinnavaia, M. F. Thorpe, Plenum Press, New York, 1995.
- [245] V. Meynen, P. Cool, E. F. Vansant Micropor. Mesopor. Mater., 104, 26 (2007).
- [246] M. Kruk, M. Jaroniec, Chem. Mater., 12, 1961 (2000).
- [247] R. van Grieken, G. Calleja, G. D. Stucky, J. A. Melero, R. A. García, J. Iglesias, Langmuir, 19, 3966 (2003).
- [248] C. M. Yang, B. Zibrowius, W. Schmidt, F. Schüth, Chem. Mater., 15, 3739 (2003).
- [249] <http://hdl.handle.net/10115/1061>.
- [250] L. Zhang, Y. Zhao, H. Dai, H. He, C. T. Au, Catal. Today, 131, 42 (2008).
- [251] F. Ying, J. Li, C. Huang, W. Weng, H. Wan, Catal. Lett., 115, 137 (2007).
- [252] F. Gao, Y. Zhang, H. Wan, Y. Kong, X. Wu, L. Dong, B. Li, Y. Chen, Micropor. Mesopor. Mater., 110, 508 (2008).
- [253] P. Shah, A. V. Ramaswamy, K. Lazar, V. Ramaswamy, Micropor. Mesopor. Mater., 100, 210 (2007).

- [254] P. Shah, V. Ramaswamy, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 114, 270 (2008).
- [255] I. Mandache, V. I. Parvulescu, A. Popescu, L. Parvulescu, M. D. Banciu, P. Amoros, D. Beltran, D. Trong On, S. Kaliaguine, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 81, 115 (2005).
- [256] Z. Lou, R. Wang, H. Sun, Y. Chen, Y. Yang, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 110, 347 (2008).
- [257] Y. Li, Z. Feng, Y. Lian, K. Sun, L. Zhang, G. Jia, Q. Yang, C. Li, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 84, 41 (2005).
- [258] M. Selvaraj, S. Kawi, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 101, 240 (2007).
- [259] J. Iglesias, J. A. Melero, J. Sainz-Pardo, *J. Mol. Catal. A*, 291, 75 (2008).
- [260] W. Y. Jung, S. H. Baek, J. S. Yang, K. T. Lim, M. S. Lee, G. D. Lee, S. S. Park, S. S. Hong, *Catal. Today*, 131, 437 (2008).
- [261] M. N. Timofeeva, O. A. Kholdeeva, S. H. Jung, J. S. Chang, *Appl. Catal. A*, 345, 195 (2008).
- [262] B. Kilos, I. Nowak, M. Ziolk, A. Tuel, J. C. Volta, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 158, 1461 (2005).
- [263] R. van Grieken, J. M. Escola, J. Moreno, R. Rodríguez *Chem. Eng. J.*, 155, 442 (2009).
- [264] G. S. Kumar, M. Palanichamy, M. Hartmann, V. Murugesan, *Catal. Commun.*, 8, 493 (2007).
- [265] T. S. Jiang, X. P. Zhou, Y. H. Li, Q. Zhao, H. B. Yin, *Inorg. Mater.*, 47, 296 (2011).
- [266] K. M. Reddy, I. Moudrakovski, A. Sayari, *J. Chem. Soc., Chem Commun.*, 1059 (1994).
- [267] P. C. Schulz, M. A. Morini, M. Palomeque, J. E. Puig, *Colloid Polym. Sci.*, 280, 322 (2002).
- [268] M. W. Anderson, *Zeolites*, 19, 220 (1997).
- [269] A. Corma, D. Kumar, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 117, 201 (1998).
- [270] B. Louis, Ch. Subrahmanyam, L. Kiwi-Minsker, B. Viswanathan, P. A. Buffat, A. Renken, *Catal. Commun.*, 3, 159 (2002).
- [271] Y. Ooi, R. Zakaria, A. R. Mohamed, S. Bhatia, *Catal. Commun.*, 5, 441 (2004).

- [272] E. Rivera-Muñoz, D. Lardizabal, G. Alonso, A. Aguilar, M. H. Siadati, R. R. Chianelli, *Catal. Lett.*, **85**, 147 (2003).
- [273] L. Vradman, M. V. Landau, M. Herskowitz, V. Ezersky, M. Talianker, S. Nikitenko, Y. Koltypin, *A. Gedanken, J. Catal.*, **213**, 163 (2003).
- [274] A. Vinu, B. M. Devassy, S. B. Halligudi, W. Böhlmann, M. Hartmann, *Appl. Catal. A*, **281**, 207 (2005).
- [275] M. Hartmann, C. Bischof, Z. Luan, L. Kevan, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **44-45**, 385 (2001).
- [276] R. Mokaya, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 10204 (1999).
- [277] M. V. Landau, L. Titelman, L. Vradman, P. Wilson, *Chem. Commun.*, 594 (2003).
- [278] T. Li, S. T. Wong, M. C. Chao, H. P. Lin, C. Y. Mou, S. Cheng, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **146**, 569 (2003).
- [279] T. Li, S. T. Wong, M. C. Chao, H. P. Lin, C. Y. Mou, S. Cheng, *Appl. Catal. A*, **261**, 211 (2004).
- [280] Y. Q. Zhang, S. J. Wang, J. W. Wang, L. L. Lou, C. Zhang, S. Liu, *Solid State Sci.*, **11**, 1412 (2009).
- [281] A. Vinu, D. P. Sawant, K. Ariga, M. Hartmann, S. B. Halligudi, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **80**, 195 (2005).
- [282] M. Cheng, Z. Wang, K. Sakurai, F. Kumata, T. Saito, T. Komatsu, T. Yashima, *Chem. Lett.*, 131 (1999).
- [283] R. Van Grieken, J. M. Escola, J. Moreno, R. Rodriguez, *Appl. Catal. A*, **305**, 176 (2006).
- [284] J. Du, H. Xu, J. Shen, J. Huang, W. Shen, D. Zhao, *Appl. Catal. A*, **296**, 186 (2005).
- [285] S. Wu, J. Huang, T. Wu, K. Song, H. Wang, L. Xing, H. Xu, L. Xu, J. Guan, Q. Kan, *Chin. J. Catal.*, **27**, 9 (2006).
- [286] Y. Du, S. Liu, Y. Zhang, F. Nawaz, Y. Ji, F. S. Xiao, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **121**, 185 (2009).
- [287] Y. Sun, S. Walspurger, J. P. Tessonier, B. Louis, J. Sommer, *Appl. Catal. A*, **1**, 300 (2006).

- [288] B. Jarry, F. Launay, J.P. Nogier, V. Montouillout, L. Gengembre, J.L. Bonardet, *Appl. Catal. A*, 309, 177 (2006).
- [289] Y. Yue, A. Gedeon, J.L. Bonardet, N. Melosh, J.B. d'Espinoza, J. Fraissard, *Chem. Commun.*, 1967 (1999).
- [290] M. Decottignies, J. Phalippou, J. Zarzycki, *J. Mater. Sci.*, 13, 2605 (1978).
- [291] A. Duran, C. Serna, V. Fornes, J. M. Fernández-Navarro, *J. Non-Cryst. Solids*, 82, 69, (1986).
- [292] 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).
- [293] 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).
- [294] S. J. Gregg, K. S. W. Sing, “*Adsorption, Surface Area and Porosity*”, 2 ed, Academic Press, Nueva York, 1982.
- [295] S. Brunauer, L. S. Deming, W. S. Deming, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 1723 (1940).
- [296] J. H. de Boer, “*Structure and Properties of Porous Materials*”, Eds. D.H. Everett, S. Stone, Butterworths, Londres, 1958.
- [297] B. C. Lippens, B. G. Linsen, J. H. de Boer, *J. Catal.*, 11, 46 (1964).
- [298] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, 37, 1137 (1915).
- [299] S. Brunauer, P. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 309 (1930).
- [300] B. C. Lippens, B. G. Linsen, J. H. de Boer, *J. Catal.*, 3, 32 (1964).
- [301] S. J. Gregg, K. S. W. Sing, “*Adsorption, Surface Area and Porosity*”, Academic Press, Nueva York, 1967.
- [302] M. M. Dubinin, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2, 217 (1968).
- [303] W. D. Harkins, G. Jura, *J. Chem. Phys.*, 11, 431 (1943).
- [304] E. P. Barrett, L. S. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 373 (1951).
- [305] A. K. Ghosh y G. Curthoys, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 79, 2569 (1983).
- [306] M. A. Aramendía, V. Borau, C. Jiménez, J. M. Marinas y F. Roderó, *Colloids Surf.*, 12, 227 (1989).
- [307] T. Paryjczak, “*Gas-Chromatography in Adsorption and Catalysis*”, Wiley, Nueva York, 1986.

- [308] I. S. Pieta, M. Ishaq, R. P. K. Wells, J. A. Anderson, *Appl. Catal. A*, **390**, 127 (2010).
- [309] R. P. Eischens y W. A. Pliskin, *Adv. Catal.*, **24**, 343 (1975).
- [310] L. H. Little, “*Infrared Spectroscopy of Adsorbed Species*”, Academic Press, Nueva York, 1966.
- [311] M. L. Hair, “*Infrared spectroscopy in Surface Chemistry*”, Marcel Dekker, Nueva York, 1967.
- [312] J. W. Ward, “*Zeolite Chemistry and Catalysis*”, Ed. J. A. Rabo, Washington, 118, (1976).
- [313] P. A. Jacobs, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **24**, 415 (1982).
- [314] P. A. Jacobs, J. A. Martens, J. Weitkamp y H. K. Beyer, *Discuss. Faraday Soc.*, 353 (1981).
- [315] J. Datka, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **77**, 511 (1981).
- [316] P. G. Rouxhet y R. E. Semples, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **70**, 2021 (1974).
- [317] E. P. Parry, *J. Catal.*, **2**, 371 (1963).
- [318] M. R. Basila, T. B. Kantner y K. H. Rhee, *J. Phys. Chem.*, **68**, 3197 (1964).
- [319] P. Berteau, M. Kellens y B. Delmon, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **87**, 1425 (1991).
- [320] J. B. Uytterhoeven, R. Schonheydt, B. V. Liengme y W. K. Hall, *J. Catal.*, **13**, 425 (1969).
- [321] T. W. Bastock, J. H. Clark, “*Speciality Chemicals*”, Elsevier, London, 1991.
- [322] B. M. KHadilkar, S.D. Borkar, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **71**, 209 (1998).
- [323] R. Commandeur, N. Berger, P. Jay, J. Kervennal, *Europ. Pat. Appl. EP 0442986*, 1991.
- [324] G. A. Olah, “*Friedel-Crafts Chemistry*”, Wiley, New York, 1973.
- [325] R. M. Roberts, A. A. Khalaf, “*Friedel–Crafts Alkylation Chemistry: A Century of Discovery*”, M. Dekker, New York, 1984.
- [326] I. Iovel, K. Mertins, J. Kischel, A. Zapf, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 3913 (2005).
- [327] G. Sartori, R. Maggi “*Advances in Friedel-Crafts Acylation Reactions Catalytic and Green Processes*”, CRC Press, New York, 2010.

- [328] G. A. Olah, “*Friedel-Crafts and Related Reactions*” Wiley, New York, 1964.
- [329] G.A. Olah, D. Meidar, “*Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*”, 3rd Ed. Eds. M. Grayson, D. Eckroth, Wiley- Interscience, New York, 1980.
- [330] 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.
- [331] G. Sartori, R. Maggi, Chem. Rev., 106, 1077 (2006).
- [332] R. V. Jasra, Prog. Catal. Res., 115 (2005).
- [333] G. A. Olah, V. P. Reddy, G. K. S. Prakash, “*Friedel-Crafts Reactions, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*”, 5th Ed.; Wiley, New York, 2005.
- [334] G. A. Olah, A. Molnár, “*Hydrocarbon Chemistry*”, 2nd Ed.; Wiley, New York, 2003.
- [335] P. T. Anastas, J. C. Warner, “*Green Chemistry: Theory and Practice*”, Oxford University Press, New York, 1998.
- [336] G. A. Olah, G. K. S. Prakash, J. Sommer, “*Superacids*”, Wiley-Interscience, New York, 1985.
- [337] J. H. Clark, Acc. Chem. Res., 35, 791 (2002).
- [338] B. C. Gates, “*Catalysis by Solid Acids, Encyclopedia of Catalysis*”, Ed. I. T. Horvath, Wiley, New York, 2003.
- [339] B. Janssens, P. Catry, R. Claessens, G. Baron, P. A. Jacobs, Stud. Surf. Sci. Catal., 105, 1211 (1997).
- [340] S. M. Csicsery, I. Kiricsi, “*Shape-Selective Catalysis, Encyclopedia of Catalysis*”, Ed. I. T. Horvath, Wiley, New York, 2003.
- [341] M. Balogh, P. Laszlo, “*Organic Chemistry Using Clays*”, Springer-Verlag, Berlin, 1993.
- [342] A. Vaccari, Appl. Clay Sci., 14, 161 (1999).
- [343] R. S. Varma, Tetrahedron, 58, 1235 (2002).
- [344] S. Dasgupta, B. Török, Org. Prep. Proced. Int., 40, 1 (2008).
- [345] G. A. Olah, P. S. Iyer, G. K. S. Prakash, Synthesis, 513 (1986).
- [346] G. K. S. Prakash, G. A. Olah, “*Acid-Base Catalysis*”, Eds. K. Tanabe, H. Hattori, T. Yamaguchi, T. Tanaka, Kodansha, Tokyo, 1989.

- [347] A. Molnár, *Curr. Org. Chem.*, 12, 159 (2008).
- [348] I. E. Wachs, L. E. Briand, J. M. Jehng, *Catal. Today*, 57, 323 (2000).
- [349] T. Ushikubo, *Catal. Today*, 57, 331 (2000).
- [350] 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).
- [351] I. V. Kozhevnikov, “*Catalysis by Polyoxometalates*”, Wiley, Chichester, 2002.
- [352] I. V. Kozhevnikov, *Appl. Catal. A*, 256, 3 (2003).
- [353] M. Misono, “*Heteropoly Acids, Encyclopedia of Catalysis*”, Ed. I. T. Horvath, Wiley, New York, 2003.
- [354] “*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.
- [355] “*Fine Chemicals through Heterogeneous Catalysis*”, Eds. R. A. Sheldon, H. van Bekkum, Wiley–VCH, Weinheim, 2001.
- [356] S. S. Mahajan, S. S. Ghatpande, *Res. J. Chem. Environ.*, 9, 100 (2005).
- [357] S. Dasgupta, B. Török, *Curr. Org. Synthesis*, 5, 321 (2008).
- [358] X. Hu, G.K. Chuah, S. Jaenicke, *Appl. Catal. A*, 217, 1 (2001).
- [359] K. Okumura, K. Nishigaki, M. Niwa *Micropor. Mesopor. Mater.*, 44-45, 509 (2001).
- [360] A. Szegedi, Z. Kónya, D. Méhnb, E. Solymár, G. Pál-Borbély, Z. E. Horváth, L. P. Biró, I. Kiricsi, *Appl. Catal. A*, 272, 257 (2004).
- [361] M. E. L. Preethia, T. Sivakumara, M. Palanichami, *Catal. Commun.*, 11, 876 (2010).
- [362] K. Mantri, K. Komura, Y. Kubota, Y. Sugi, *J. Mol. Catal. A*, 236, 168 (2005).
- [363] K. Bachari, O. Cherifi, *Appl. Catal. A*, 260, 19 (2006).
- [364] 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).
- [365] D. M. P. Mingos, D. R. Baghurst, *Chem. Soc. Rev.*, 20, 1 (1991).
- [366] S. A. Galema, *Chem. Soc. Rev.*, 26, 233 (1997).

- [367] C. Gabriel, S. Gabriel, E. H. Grant, B. S. J. Halstead, D. M. P. Mingos, *Chem. Soc. Rev.*, 27, 213 (1998).
- [368] R. S. Varma, *Green Chem.*, 1, 43 (1999).
- [369] M. Larhed, C. Moberg, A. Hallberg, *Acc. Chem. Res.*, 35, 717 (2002).
- [370] R. Trotzki, M. Nüchter, B. Ondruschka, *Green Chem.*, 5, 285 (2003).
- [371] M. Nüchter, B. Ondruschka, W. Bonrath, A. Gum, *Green Chem.*, 6, 128 (2004).
- [372] M. Hajek, "*Microwave in Organic Synthesis*", Ed. A. Loupy, Wiley-VCH, Weinheim 2006.
- [373] C. McGrowan, N. E., Leadbeater, "*Experiments in Green and Sustainable Chemistry*", Eds. H.W. Roesky, D. K. Keunepohl, Wiley-VCH, Weinheim, pag. 2009.
- [374] V. Sridar, *Curr. Sci.*, 74, 446 (1998).
- [375] C. O. Kappe, *Angew. Chem. Int.*, Ed. 43, 6240 (2004).
- [376] J. D. Moseley, C. O. Kappe, *Green Chem.*, 13, 794 (2011).
- [377] B. Gutmann, D. Obermayer, B. Reichart, B. Prekodravac, M. Irfan, J. M. Kremsner, C. O. Kappe, *Chem. Eur. J.*, 16, 12182 (2010).
- [378] D. R. Baghurst, D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 674 (1992).
- [379] D. M. P. Mingos, *Res. Chem. Intermed.*, 20, 85 (1994).
- [380] D. Stuerga, P. Gaillard, *Tetrahedron*, 52, 5505 (1996).
- [381] J. Kuefűrstova, M. Hajek, *Res. Chem. Intermed.*, 30, 673 (2004).
- [382] C. O. Kappe, A. Stadler, "*Microwaves in Organic and Medicinal Chemistry*", Wiley-VCH, Ed. R. Mannhold, H. Kubinyi, G. Folkers, pag. 54, 2005.
- [383] W. Juszczyk, M. Marczewski, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 88, 3591 (1992).
- [384] S. Damyanova, P. Grange, B. Delmont, *J. Catal.* 168, 421 (1997).
- [385] S. R. Zhai, S. S. Park, M. Park, M. H. Ullah, C. S. Ha, *Eur. J. Inorg. Chem.* 5480 (2007).
- [386] D.A. Pawlak, M. Ito, M. Oku, K. Shimamura, T. Fukuda, *J. Phys. Chem.*, 106, 504 (2002).
- [387] R. Luque, J. M. Campelo, D. Luna, J. M. Marinas, A. A. Romero, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 84, 11 (2005).

- [388] M. D. Gracia, A. M. Balu, J. M. Campelo, R. Luque, J. M. Marinas, A. A. Romero, *Appl. Catal. A*, 371, 85 (2009).
- [389] D. Rohan, C. Canaff, E. Fromentin, M. Guisnet, *J. Catal.* 177, 296 (1998).
- [390] S. Shylesh, S. Sharma, S.P. Mirajkar, A.P. Singh, *J. Mol. Catal.* 212, 219 (2004).