

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS

Departamento de Química Física Aplicada

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica



TESIS DOCTORAL

Marcelo Martín Boveri

**CATALIZADORES SÓLIDOS ÁCIDOS PARA LA
SÍNTESIS DE SURFACTANTES**

DIRECTOR

Dr. Enrique Sastre de Andrés

Madrid, 2012

2012

MARCELO M. BOVERI

TESIS DOCTORAL



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS
Departamento de Química Física Aplicada



CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS
Instituto de Catálisis y Petroleoquímica

CATALIZADORES SÓLIDOS ÁCIDOS PARA LA SÍNTESIS DE
SURFACTANTES
Marcelo Martín Boveri

MEMORIA
para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas

DIRECTOR
Dr. Enrique Sastre de Andrés

Madrid, 2012

AGRADECIMIENTOS

Entendiendo al tiempo como una especie de necesidad que secuencia y articula todo aquello que acabamos montando como nuestra existencia, los agradecimientos serán dados, con una notable excepción, en orden estrictamente cronológico, de forma que devengan en algo así como el esqueleto temporal de la etapa que se cierra con estas páginas.

En primer lugar, al Dr. Miguel Laborde, sin cuya generosidad y desinterés este proyecto no habría visto la luz y, por ende, estas palabras no habrían sido escritas.

A mi madre, por haber soportado estoicamente la partida, y a Pablo y Julieta, por haberla hecho más llevadera.

A los organismos que hicieron posible el desarrollo del proyecto en sus diferentes etapas: la fundación Peruilh (Argentina) por la concesión de la beca doctoral en la Universidad de Buenos Aires, sin la cual este trabajo no habría podido comenzar, al MEC español, por la concesión de la beca FPU predoctoral y a la CICYT por la financiación de los proyectos CTQ2006-06282 y MAT2009-13569, con los que se ha financiado parcialmente este trabajo.

A Isabel Díaz, por haberme abierto las puertas al trabajo, por haberme desvelado sus trucos y por haber engalanado tan magníficos presentes con la ofrenda de su sincera amistad, de la cual no creo haber sido del todo digno.

A Javier Agúndez, por su atenta ayuda en mis primeros, y torpes, pasos como miembro del grupo, por la hermosa literatura inédita que compartió conmigo y, especialmente, por ser una persona de corazón sincero y generoso, eterno confidente de penas ajenas que nunca demanda a su interlocutor reciprocidad alguna o, en otras palabras, por cultivar la rara virtud de escuchar sin demandar ser escuchado.

A Enrique Sastre por su guía experta y paciente a lo largo de todo el proceso, por haber sabido cuándo era mejor no resistir ni insistir, sino persistir. Me tomó mucho tiempo adquirir la perspectiva para verlo y más aun para agradecerlo.

A Carlos Márquez, por ayudarme a mantener el listón tan alto como fuera posible cuando me ha costado sostenerlo por mí mismo, y por haberme enseñado que el camino de la excelencia profesional se construye en cada acto con entrega consecuente y desinteresada.

A Marisol Grande, por enseñarme con generosidad y paciencia los secretos del HPLC y por tener siempre la frase adecuada para salvar el ánimo en esas mañanas en las que todo parecía estar perdido.

Al profesor Joaquín Pérez Pariente, un ser de luz capaz de cambiarte la forma de ver la vida con una frase de máximo 15 palabras musitada al descuido con un café en la mano, por haber señalado horizontes impensados y por el ejercicio diario de su *ars magna*, esa alquimia consistente en amalgamar mente y espíritu, tantas veces erróneamente vistos como un par inmiscible en nuestro medio.

A Mayte Sánchez, porque su media sonrisa y su serena paciencia fueron, tal vez, mi mejor compañía durante las largas sesiones experimentales, por soportar estoicamente mis variopintos gustos musicales, y por apoyarme y echarme una mano cuando más lo necesité.

A Luis Gómez-Hortigüela, por epitomizar todo aquello que quise –y casi nunca pude- lograr en mi vida: llegar lejos, dando cada paso con serenidad, aplomo, disfrute y gratitud.

A Julia Aguilar, por su ayuda en los experimentos de eliminación de surfactante, y por esa narrativa cándida y sinuosa, que tornaba cualquier historia trivial en un acontecimiento imperdible.

A la gente de la Unidad de Apoyo: María Jesús, Rosa, Conchi, y especialmente a Mari Sol Faraldos, por tener siempre a mano un bálsamo de serenidad para mis prisas, y por haber materializado verdaderamente ese Apoyo cada día de mi estancia en Catálisis.

A la gente del taller, José, Andrés y Ricardo, por haber sido capaces de encontrar siempre una contrapartida material a mis ideas, no siempre tan inspiradas.

A Paco Izquierdo, alias el Conde de Montecristo, porque nunca una idea le resultara descabellada y, menos aun, impracticable, y por las interesantes charlas compartidas durante la materialización de dichas ideas.

A Pilar Terreros, por haberme introducido al fructífero universo de los fenómenos endocrónicos.

A Ana Belén Pinar, por su colaboración en la ampliación de la síntesis a distintos surfactantes y por irradiar esa buena energía que, por sí misma, lograba que cada día fuera un poco más bonito.

A Raquel García Salas, por ser el antídoto a mis ya mencionados gustos musicales, y por las profundas y sinceras charlas compartidas en esos días de Apaga todo y vámonos.

A Elías Serra y Álvaro Ramos, los dos grandes amigos que me llevo de regalo de esta etapa, por su apoyo incondicional y constante.

Finalmente, la honrosa excepción, a Ana, por ser, por estar, por dejarme ver, por enseñarme a mirar, y porque nuestro amor es la ligazón que da sentido a mis aventuras o, en otras palabras, el Tiempo que sostiene al tiempo.

Al Dr. Miguel Ángel Laborde y al Profesor Juan Manuel Gavio, por enseñar con el ejemplo que un buen científico y un regio docente deben ser, ante todo, grandes seres humanos.

RESUMEN

Pocas familias de sustancias pueden resumir más claramente la tensión existente en la sociedad tecnológica actual que el grupo de los surfactantes sintéticos: por un lado, la creciente demanda por parte de la sociedad de materiales y productos de especificaciones cada vez más exigentes; por otro lado, la obtención de dichos productos por medio de procesos que satisfagan los requisitos de la sostenibilidad, en términos de empleo de materias primas naturales, minimización de efluentes contaminantes y reducción del coste energético. En este marco, la catálisis se encuentra al frente de los dos requerimientos, siendo la catálisis heterogénea un campo de profusa investigación en cuanto a la sustitución de procesos con elevado impacto ambiental y el desarrollo de nuevos procesos inviables para las tecnologías catalíticas en fase homogénea. Los productos de interés a los fines del presente trabajo son los monoésteres de glicerol y los fenilalcanos lineales, pertenecientes a dos familias claramente diferenciadas dentro del grupo de los surfactantes, tanto en sus aplicaciones como en el grado de desarrollo de sus respectivas tecnologías de producción.

Los catalizadores estudiados para la obtención de los productos mencionados fueron los materiales mesoporosos hexagonales ordenados tipo MCM-41 conteniendo acidez sulfónica y las estructuras zeolíticas de poro grande, en particular FAU, MOR, ZSM12, MCM-58, MCM-68 y LTL. En el primer caso se realizó un estudio sistemático de las variables de síntesis y modificación de los materiales mesoporosos y su influencia en sus propiedades texturales, químicas y catalíticas; mientras que en el segundo grupo se llevó a cabo un estudio de la síntesis y modificación de las estructuras zeolíticas y su influencia en su comportamiento catalítico para el proceso de alquilación del benceno con α -*n*-olefinas.

ABSTRACT

There may be no better class of chemicals than surfactants to summarise the quandary the current technological society is facing: on the one hand, the ever growing demand for materials and products complying with specifications becoming more demanding by the day; on the other hand, the manufacture of such products by means of processes that meet the requirements for sustainability, in terms of use of natural or minimally modified raw materials, minimisation of contaminant effluent streams and energy expense reduction. In such context, catalysis spearheads both requirements, with heterogeneous catalysis being a field of profuse research regarding the replacement of high environmental impact manufacture technologies, as well as the development of novel technologies, unfeasible to the traditional, homogeneous-based technologies. The chemicals chosen for the present work were glycerol monoesters and linear phenyl alkanes, which belong to two clearly different classes within the group of surfactants, with regard to both applications and development of their respective manufacture technologies.

The catalysts of choice for the preparation of the aforementioned products were sulphonic acidity-bearing MCM-41-type hexagonal ordered mesoporous materials and big pore zeolytic structures, namely FAU, MOR, ZSM12, MCM-58, MCM-68 and LTL. As for the first group, a systematic study of the synthesis and modification variables was carried out in order to assess their influence in the textural, chemical and catalytic properties of the materials; whereas for the second group, a study of synthesis and modification of the zeolytic structures was carried out so as to assess their influence in the catalytic performance of the resulting materials for the alkylation of benzene with α -*n*-olefins process.

LISTA DE ABREVIATURAS

Acrónimo	Significado
ADE	Agente director de estructura
AE	Análisis químico elemental
AFI	Zeotipo $\text{AlPO}_4\text{-5}$
APE	Alquilfenoles etoxilados
BEA	Zeolita β
BET	Método de Brunauer, Emmet y Teller: evaluación del área superficial
BJH	Método de Barret, Joyner y Talenda: evaluación del diámetro de poro
BTX	Fracción aromática de benceno, tolueno y xilenos
CHA	Zeolita chabazita
CMC	Concentración micelar crítica
C_nTABr	Bromuro de alquiltrimetil amonio (n átomos de carbono)
DMF	N-N-dimetil formamida
DRX	Difracción de rayos X
EtO	Grupo etóxido ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O-}$)
FAU	Zeolita faujasita
FCC	Craqueo catalítico de hidrocarburos en lecho fluidizado
FER	Zeolita ferrierita
FID	Detector de ionización de llama
FTIR	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier
FTMS	Feniltrimetoxi silano
GC	Cromatografía en fase gaseosa
GC-MS	Cromatografía en fase gaseosa acoplada a espectroscopía de masas
GIS	Zeolita P
HMS	Sílice mesoporosa hexagonal
HPLC	Cromatografía en fase líquida de alto rendimiento
HY	Zeolita faujasita tipo Y
ICP-AES	Espectroscopía de emisión atómica de plasma inductivamente acoplada
IFR	Zeolita MCM-58
IT	Intermediario tetraédrico de reacción

Acrónimo	Significado
LAB	Fenilalcanos lineales
LAS	Fenilalcanos lineales sulfonados
LTA	Zeolita A
LTL	Zeolita L
MFI	Zeolita ZSM-5
MOR	Zeolita mordenita
MPTS	Mercaptopropiltrimetoxisilano
NL-DFT	Teoría del funcional de la densidad no local (<i>Non-Local Density Functional Theory</i>)
O/W	Emulsión de aceite en agua
PID	Controlador de temperatura Proporcional-Integral-Diferencial
PP	Polipropileno
PTFE	Politetrafluoro etileno
RHO	Zeolita ρ .
SEM	Microscopía electrónica de barrido
TEA ⁺	Catión tetraetil amonio (CH ₃ CH ₂) ₄ N ⁺
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
TG	Análisis termogravimétrico
TG-MS	Análisis termogravimétrico acoplado a espectroscopía de masas
TMA ⁺	Catión tetrametil amonio (CH ₃) ₄ N ⁺
TOF	Frecuencia de recambio: actividad catalítica por centro activo y por unidad de tiempo
TON	Número de recambio: actividad catalítica por centro activo.
TPA ⁺	Catión tetrapropil amonio (CH ₃ CH ₂ CH ₂) ₄ N ⁺
USY	Zeolita faujasita tipo Y ultraestable
W/O	Emulsión de agua en aceite

AGRADECIMIENTOS	i
RESUMEN	vii
ABSTRACT	viii
LISTA DE ABREVIATURAS	ix
INTRODUCCIÓN	1
1. Procesos catalíticos	3
2. Surfactantes	5
2.1. Propiedades de los surfactantes	5
2.2. Agregación de surfactantes	8
2.3. Familias de surfactantes, propiedades y aplicaciones	12
Surfactantes aniónicos	13
Surfactantes catiónicos	15
Surfactantes anfóteros, o zwitteriónicos	16
Surfactantes no iónicos	17
2.4. Importancia comercial de los Surfactantes	22
3. Surfactantes de interés para el presente trabajo	24
3.1. Monoésteres de glicerol	24
Transesterificación de triglicéridos	25
Esterificación directa del glicerol	25
Catalizadores sólidos ácidos para esterificación directa	29
3.2. Alquibencenos lineales	32
Historia, economía y procesos	32
Química de la producción de fenilalcanos	33
Procesos basados en catalizadores líquidos	35
Procesos basados en catalizadores sólidos	38
Catalizadores sólidos en fase de investigación	39
4. Catalizadores sólidos ácidos	48
4.1. Zeolitas	49
Características y obtención	49
Estructuras dirigidas por cationes inorgánicos	50
Estructuras dirigidas por cationes orgánicos	50
Las zeolitas en catálisis	52
Faujasita (FAU)	57

ZSM-12 (MTW)	59
MCM-58 (IFR)	60
MCM-68 (MSE)	61
Zeolita L (LTL)	62
4.2. Sílices mesoporosas de la familia MCM-41	63
Antecedentes y generalidades	63
Síntesis de MCM-41 con diámetro de poro controlado	66
Materiales mesoporosos con funcionalidad ácida	68
Funcionalización por co-condensación	69
Anclaje post-síntesis	70
Activación de la función ácida	71
OBJETIVOS	73
EXPERIMENTAL	77
1. Nomenclatura de las muestras	79
1.1. Materiales mesoporosos:	79
1.2. Materiales zeolíticos	79
2. Relación de reactivos empleados	80
3. Obtención de Sílices tipo MCM-41 con diámetro de poro controlado	81
3.1. Síntesis hidrotermal sol-gel	81
3.2. Eliminación del surfactante	82
4. Funcionalización de los soportes	84
5. Activación de los materiales funcionalizados	85
5.1. Oxidación del grupo tiol	85
5.2. Sulfonación del grupo fenilo	86
6. Obtención de catalizadores zeolíticos	87
6.1. Materiales comerciales	87
6.2. Síntesis	88
6.3. Materiales cedidos por otros grupos	88
6.4. Obtención de formas amónicas	89
6.5. Obtención de formas ácidas	89
6.6. Desaluminización por tratamiento ácido	91
6.7. Desaluminización por tratamiento con vapor	92
7. Caracterización de los materiales	92
7.1. Estructura y propiedades texturales	92
Difracción de rayos X	92
Isotermas de adsorción-desorción de N ₂	93

Microscopía electrónica de barrido: Materiales mesoporosos.....	94
Microscopía electrónica de transmisión: Materiales mesoporosos.....	94
7.2. Composición y acidez.....	94
Análisis termogravimétrico: Materiales mesoporosos.....	94
Análisis elemental orgánico.....	94
Análisis elemental inorgánico.....	95
Espectroscopía infrarroja.....	95
Volumetría ácido-base: Materiales mesoporosos.....	97
8. Reacción de obtención de monoésteres.....	98
8.1. Reactor y mezcla reaccionante.....	98
8.2. Separación y caracterización de productos de reacción.....	98
Cálculo de las variables de comportamiento catalítico.....	99
9. Reacción de síntesis de fenilalcanos.....	100
9.1. Reactor y mezcla reaccionante.....	100
9.2. Identificación y separación de los productos de reacción.....	103
Cálculos de las variables de comportamiento catalítico.....	104
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	107
1. Obtención de materiales mesoporosos ordenados con diámetro de poro controlado ..	109
1.1. Síntesis hidrotermal sol-gel.....	109
1.2. Eliminación del surfactante.....	119
Calcinación.....	120
Extracción con disolución ácida.....	122
1.3. Estructura y propiedades texturales.....	127
2. Obtención de materiales funcionalizados por anclaje <i>post</i> -síntesis.....	131
2.1. Influencia de la concentración de agente sililante.....	131
2.2. Influencia del disolvente.....	132
Anclaje de MPTS.....	132
Anclaje de FTMS.....	134
2.3. Influencia del método de eliminación del surfactante.....	137
3. Activación de los materiales funcionalizados.....	138
3.1. Oxidación de los grupos -SH.....	138
3.2. Sulfonación de los grupos fenilo-.....	142
4. Obtención de catalizadores zeolíticos.....	143
4.1. Mordenita.....	143
Análisis elemental.....	144
Cristalinidad.....	145

Acidez de los materiales	146
Isotermas de adsorción-desorción de N ₂	151
4.2. Zeolita Y (FAU)	154
Intercambio parcial de Na ⁺	155
Desaluminización	155
4.3. Zeolita L (LTL)	156
Síntesis	156
Intercambio.....	156
Calcinación.....	156
5. Actividad catalítica.....	157
5.1. Obtención de monoésteres del glicerol.....	157
5.2. Alquilación de benceno con <i>n</i> - α -olefinas.....	159
MOR.....	159
FAU.....	174
ZSM-12	184
LTL	186
MCM-58 y MCM-68.....	187
Materiales mesoporosos ordenados MCM-41	190
CONCLUSIONES	195
BIBLIOGRAFÍA.....	201

INTRODUCCIÓN

1. PROCESOS CATALÍTICOS

Tanto la química como la tecnología química forman parte del corazón de la revolución tecnológica del siglo XX. La industria química muestra una larga historia de combinar teoría –ciencia- con práctica –ingeniería- para crear productos novedosos y útiles. Mundialmente, la industria de procesos –que incluye productos químicos, petroquímicos, refino del petróleo y farmacoquímicos- conforma un enorme negocio global, complejo e interconectado, con una producción anual valorada en más de $3 \cdot 10^{12}$ euros. [1]

Los procesos de síntesis química con base catalítica representan en la actualidad un 60% de la producción total de productos químicos, con intervención en alrededor del 90% de los procesos químicos [1,2], por ello, la comprensión y el desarrollo de la catálisis resultan esenciales para la mayor parte de los avances en la síntesis de productos químicos.

El comportamiento de la mayoría de los reactores químicos –y por tanto de los procesos- se encuentra significativamente influenciado por el de los catalizadores. La investigación en catálisis ha estado dedicada a incrementar la actividad y la selectividad catalíticas, con la finalidad de mejorar la economía de los procesos y reducir su impacto ambiental por medio de una utilización más eficiente de las materias primas y de la reducción de las operaciones asociadas a la separación y eliminación de los subproductos de proceso.

Debido a la complejidad de la ciencia de los procesos, la catálisis conforma un amplio campo, entre cuyas ramas pueden mencionarse la catálisis homogénea, la catálisis heterogénea, la catálisis enzimática, la catálisis fotoquímica y la catálisis electroquímica, sin llegar a abarcarlo en su totalidad.

En la actualidad, la industria de procesos se ha enfocado en la catálisis heterogénea como alternativa para reemplazar los procesos actuales con catalizadores en fase homogénea o en fase fluida. El desarrollo de los catalizadores industriales es inseparable de la comprensión de la catálisis a nivel microscópico

–reacciones elementales- y a nivel macroscópico –fenómenos de transporte-. La inestimable importancia tecnológico-económica de la catálisis heterogénea, unida a la complejidad inherente a los fenómenos catalíticos, han estimulado la aparición de estudios teóricos y experimentales por parte de científicos de un amplio espectro de disciplinas, entre los que se incluyen químicos, físicos, ingenieros químicos e ingenieros de materiales, orientados a abarcar un vasto campo de aplicaciones industriales entre las que destacan la petroquímica y la industria química.

El actual desafío de la consecución de una industria de procesos más sostenible, en términos de la implantación de procesos con menor impacto ambiental –en sus tres dimensiones: empleo de materias primas naturales o poco contaminantes, baja carga energética y mínima emisión de efluentes-, operado mediante una tendencia creciente hacia las restricciones legislativas sobre los procesos, ha hecho que las tecnologías que emplean catalizadores heterogéneos se estén abriendo paso como reemplazo de sus homólogas tradicionales basadas en catalizadores homogéneos, predominantes en la actualidad en los procesos de producción de productos de alto valor añadido, en especial en química fina, farmacoquímica, industria de los alimentos, nanotecnología y biotecnología. Adicionalmente, la creciente sofisticación de los procesos por la continua aparición de nuevos productos, plantea un desafío continuo de cara al futuro que impulsa y dirige los esfuerzos de los investigadores.

Dentro de la gran diversidad de las familias de productos de la industria química, una de las clases más versátiles la constituye el grupo de los surfactantes o agentes tensioactivos. Estas sustancias forman parte de productos tan dispares como aceites para motores, agentes de flotación para el enriquecimiento de menas, barros de perforación para la prospección de petróleo, productos farmacéuticos y productos de higiene –para aplicaciones que van desde el ámbito personal hasta el industrial, pasando por todas las aplicaciones domésticas-, entre muchas otras aplicaciones, con una fuerte presencia en la manufactura de productos de alto valor añadido. Las últimas décadas han visto el campo de aplicación de los surfactantes

extenderse a las áreas de alta tecnología tales como impresión electrónica, grabación magnética, biotecnología, microelectrónica e investigación vírica.

2. SURFACTANTES

La tensión superficial de un líquido puede definirse como el trabajo necesario por unidad de superficie para retirar moléculas del líquido de dicha superficie.

Los agentes surfactantes tienen la capacidad de modificar la tensión superficial de los líquidos a los que se añaden y, a partir de una cierta concentración, de formar agregados moleculares llamados micelas. La modificación de la tensión superficial les confiere propiedades espumantes y humectantes, y mejora la adherencia o mojado de un líquido sobre una interfase sólida. La formación de agregados moleculares por micelación, que ocurre a partir de la concentración micelar crítica (CMC), permite emplearlos para solubilizar componentes insolubles en la fase continua –normalmente agua- por introducción de dichos componentes en el interior de las micelas.

2.1. Propiedades de los surfactantes

Formación de espumas: La disminución de la tensión superficial entre una fase líquida y una gaseosa hace que la superficie líquida pueda deformarse con mucha facilidad, lo que provoca la inclusión de burbujas de aire.

Formación de emulsiones: cuando dos fases líquidas inmiscibles se ponen en contacto en presencia de surfactantes, una de ellas –por efecto de la disminución de la tensión interfacial- puede ser dividida por acción mecánica en partículas de pequeño tamaño –del orden de las micras-, dando lugar a la aparición de un sistema heterogéneo denominado emulsión. Este sistema está constituido por dos fases: una de ellas, en forma de pequeñas gotitas, la fase dispersa, que se halla inmersa en la otra, la fase continua. Las emulsiones, reconocibles por su aspecto lechoso o cremoso, son termodinámicamente inestables, separándose con el tiempo en dos

fases continuas. Esta separación se denomina coalescencia. Se suelen clasificar en función de la polaridad de sus fases: cuando la fase continua es polar y la dispersa apolar se dice que es una emulsión de aceite en agua (O/W), mientras que en el caso contrario se denomina emulsión de agua en aceite (W/O).

Formación de microemulsiones: cuando la disminución de la tensión interfacial es grande, puede lograrse que el tamaño de partícula de la fase dispersa sea inferior a una micra. En este caso, el sistema se vuelve estable termodinámicamente y se denomina microemulsión. Su aspecto es translúcido, y suele presentar una elevada viscosidad. Tanto las emulsiones como las microemulsiones encuentran gran aplicación en cosmética, farmacia y tecnología de los alimentos.

Formación de liposomas: Un liposoma es una vesícula esférica con una membrana bicapa compuesta de un fosfolípido y un colesterol. Los liposomas pueden estar compuestos de fosfolípidos derivados de los presentes en la naturaleza con cadenas de lípidos mezclados –como la fosfatidiletanolamina presente en el huevo-, o de surfactantes sintéticos –como el DOPE, dioleoil fosfatidil etanolamina. Por definición, los liposomas contienen un núcleo de disolución acuosa (los lípidos esféricos que contienen material no acuoso se denominan micelas). Los liposomas se caracterizan por su capacidad de penetrar intactos las membranas biológicas, por lo que se utilizan como transportadores de diversas sustancias entre el exterior y el interior de la célula. Una vez dentro de la célula, puede producirse la liberación de un principio activo. Algunas de estas sustancias son medicamentos o cosméticos, e incluso se utilizan en biotecnología, para introducir genes de un organismo en otro diferente.

Solubilización: si la cantidad de surfactante es suficientemente elevada, se puede conseguir la solubilización completa de sustancias normalmente inmiscibles entre sí. En perfumería, esta propiedad es fundamental para conseguir que los aceites aromáticos se estabilicen en las formulaciones de productos comerciales como perfumes, cosméticos, detergentes e incluso plásticos que requieran un aroma.

Detergencia: Se define como detergente a una sustancia que tiene la propiedad química de disolver la suciedad o las impurezas de un objeto sin corroerlo. Los surfactantes pueden evitar que las partículas de suciedad se adhieran a las superficies gracias a su acción sobre el equilibrio de tensiones interfaciales del sistema formado por el sustrato –el material sucio-, la suciedad y el baño de lavado en el que está disuelto el detergente. Por esta razón, los componentes principales – principios activos- de los detergentes son moléculas con acción tensioactiva.

Transferencia interfacial de gases: Los surfactantes tienen la propiedad de ser capaces de modificar la transferencia de gases a través de membranas. El caso más remarcable es el del surfactante pulmonar, que, además posee la función de disminuir la tensión superficial de los alvéolos durante la espiración, evitando el colapso alveolar, que produciría dificultades respiratorias.

Cuando se estudia la influencia de la concentración de surfactante en ciertas propiedades del sistema –como la tensión superficial, la tensión interfacial, la conductividad equivalente o la detergencia-, se obtienen curvas que presentan un estrecho rango de concentraciones en el cual se producen variaciones notables, como máximos, mínimos o saltos bruscos. Dentro de este intervalo se encuentra la concentración micelar crítica (CMC), la cual se asocia a la aparición de agregados moleculares micelares. La determinación de la CMC y de la estructura de las micelas es de vital importancia en el estudio de los surfactantes.

Concentración micelar crítica

Cuando a una disolución acuosa se le añaden cantidades crecientes de surfactante, éste comienza por adsorberse a las interfases disponibles, luego su concentración en forma molecular aumenta hasta que se forman las primeras micelas. La micela es un polímero de asociación en el cual el surfactante alcanza una posición energéticamente más favorable. En disolución acuosa, la fuerza motriz principal que favorece la formación de micelas es el efecto hidrófobo, es decir, la sustracción de la parte apolar del surfactante del contacto con las moléculas del

agua y la formación de un contacto más favorable desde el punto de vista energético con las partes apolares de otras moléculas de surfactante.

El fenómeno de la formación de micelas se produce como un compromiso entre dos tipos de efectos: por un lado los efectos que tienden a favorecer la formación de una micela, particularmente el efecto hidrófobo, que aumenta con el tamaño de la cadena hidrocarbonada del surfactante; por otro lado, los efectos que tienden a oponerse a la formación de una micela, tal como la repulsión entre los grupos hidrofílicos, particularmente importante en el caso de surfactantes iónicos. La presencia de un alcohol –que se intercala entre las moléculas de surfactante en la interfase- o de electrolitos –que producen un efecto de pantalla que reduce el campo eléctrico intermolecular-, reducen las fuerzas repulsivas, favoreciendo así la formación de micelas.

Los efectos que favorecen la formación de micelas producen un descenso de la CMC, y viceversa. Si bien sólo se ha considerado la formación de micelas en medio acuoso, se puede considerar que los mismos fenómenos se producen en medios apolares, si bien con ciertas características distintivas.

Las micelas son las responsables de la ya enunciada propiedad fundamental de las soluciones de surfactantes: su poder solubilizante de sustancias inmiscibles.

La CMC se detecta por los cambios ya mencionados en las propiedades físicas de las disoluciones de surfactantes, normalmente de la tensión superficial.

La temperatura mínima a la que tiene lugar la formación de las micelas se conoce como temperatura de Krafft. Por debajo de ella, no hay valores para la CMC, permaneciendo el surfactante en una fase cristalina segregada.

2.2. Agregación de surfactantes

A bajas concentraciones de surfactantes, el sistema forma una disolución molecular. Conforme la concentración aumenta hasta alcanzar el valor de la CMC, comienza la aparición de los fenómenos de autoagregación, siendo el primero la formación de micelas, o micelación.

El tipo de micelas formadas depende de la naturaleza del surfactante, de su estructura molecular y de su concentración. El tamaño de las micelas es variable según el caso y, en general, aumenta con la concentración de surfactante en el medio acuoso. Las micelas pueden tener distintas formas, entre las que destacan las esféricas, con forma de bastón, con forma de filamento, tipo gusano, o con forma de disco o plato.

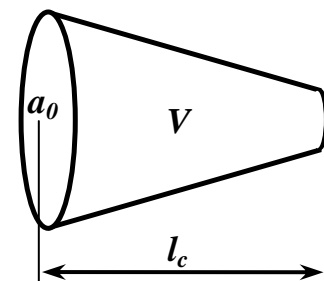
Un incremento subsiguiente de la concentración puede producir la agregación ordenada de las micelas en mesofases con estructura de cristal líquido. Si la concentración es lo suficientemente elevada, pueden aparecer estructuras inversas, en las que la parte hidrófoba se sitúa hacia el exterior.

El tipo de agregado formado determina las propiedades macroscópicas del sistema.

Parámetro de empaquetamiento

La teoría del parámetro de empaquetamiento g , desarrollada por Israelachvili y Ninham en 1976 [3], define a este parámetro como la relación entre el volumen V de la cadena hidrófoba del surfactante y el producto entre el área ocupada por la cabeza polar a_0 y la longitud l_c de la cadena hidrófoba. Esta teoría es útil para racionalizar la forma en la que se autoagregan los surfactantes.

El valor de g es un indicador del tipo de estructura que las moléculas de surfactante tenderán a formar durante los procesos de agregación. Si la forma de la molécula del surfactante tiende a ser cónica –lo que se corresponde con $g < 0,33$ – la agregación procederá en forma de micelas esféricas. Cuando la forma de la molécula se aproxima a un cono truncado –para valores de g



$$g = \frac{V}{a_0 \cdot l_c}$$

Figura 1: Dimensiones características y cálculo del parámetro de empaquetamiento g .

comprendidos entre 0,33 y 0,5- la forma de las micelas será cilíndrica.

Cuando la molécula es aproximadamente cilíndrica –lo que ocurre para $g \approx 1$ - la agregación tiene lugar según una estructura bicapa. Para valores de g en el intervalo entre 0,5 y 1, predomina la agregación en forma de vesícula o discos. Por último, si la molécula tiene forma de cono truncado invertido –con la parte hidrófoba más voluminosa que la hidrófila- se favorece la formación de micelas y estructuras inversas.

La relación entre g y la forma de las micelas se detalla en la figura 2.

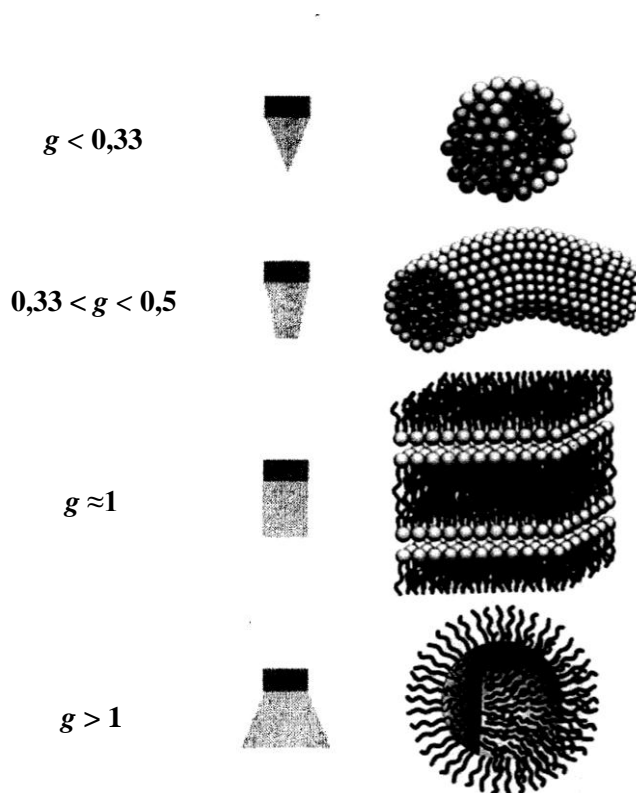


Figura 2: Relación entre el parámetro de empaquetamiento y la micela formada.

Debe tenerse en cuenta que la aplicación de este modelo es limitada, ya que, en primer lugar, la determinación de g está acompañada de una apreciable incerteza

y, en segundo lugar, otras variables ajenas a la forma molecular del surfactante tienen influencia sobre el tipo de agregados formados.

Cristales líquidos

El cristal líquido es un tipo especial de estado de la materia en el que concurren características de una fase líquida, como la fluidez, y de un cristal sólido, como la anisotropía. Las estructuras líquido-cristalinas presentan orden en una o en dos dimensiones, no en tres como los cristales sólidos, estando el orden de largo alcance en relación con el tamaño de la molécula del surfactante. La dimensión no ordenada es aquella en la que la movilidad se asemeja a la de un líquido. Dependiendo del tipo de cristal líquido, es posible, por ejemplo, que las moléculas tengan libertad de movimiento en un plano, pero no entre planos, o que tengan libertad de rotación, pero no de traslación. Puede decirse que los cristales líquidos tienen un orden en la orientación, pero no en la posición, y las fases que poseen esta característica son denominadas mesofases. La ordenación de estas mesofases no es nunca perfecta, y sólo tiene lugar a temperaturas moderadas, en las que la agitación térmica no tiene una intensidad suficiente como para destruir la estructura. Las distintas mesofases se presentan entre el punto de fusión y el punto de clarificación, en el cual reaparece la isotropía óptica. A las moléculas o grupos funcionales que favorecen la formación de las mesofases se los conoce como grupos mesogénicos.

Los cristales líquidos pueden ser termótropos o liótropos. Las mesofases del primer tipo se forman en sistema monocomponente, y su aparición está determinada por la estructura molecular de las especies que forman el sistema, sin necesidad de que haya mezcla. En los cristales líquidos liótropos o liotrópicos, la aparición de las mesofases tiene lugar en sistemas multicomponente, y es una consecuencia de las interacciones entre los componentes de la mezcla. No obstante, las mesofases cristalinas liotrópicas pueden presentar un cierto grado de termotropismo, es decir, que los cambios de temperatura pueden ocasionar modificaciones en la composición de las fases y, eventualmente, generar la aparición de alguna fase. En este caso se dice que la mesofase es anfótropa.

En la figura 3 se muestra un diagrama de fases que describe el comportamiento del sistema típico agua-surfactante cuando se emplea bromuro de cetiltrimetilamonio ($C_{16}TABr$). Puede verse el comportamiento anfótropo del sistema, en el que variaciones tanto de la composición como de la temperatura dan lugar a cambios en las mesofases.

Finalmente, el tipo de mesofase predominante al formarse el cristal líquido depende de la naturaleza del surfactante, y puede correlacionarse con el valor del parámetro de empaquetamiento de la molécula, como puede verse en la figura 4.

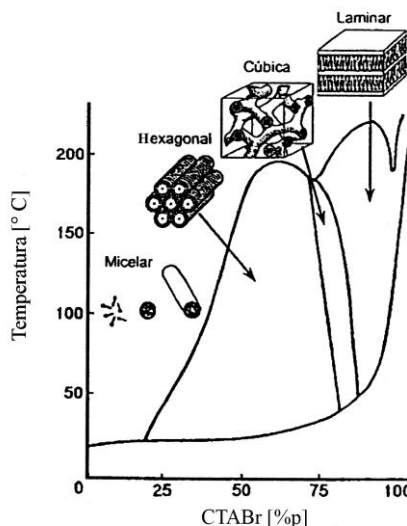


Figura 3: Diagrama de fases $H_2O/CTABr$.

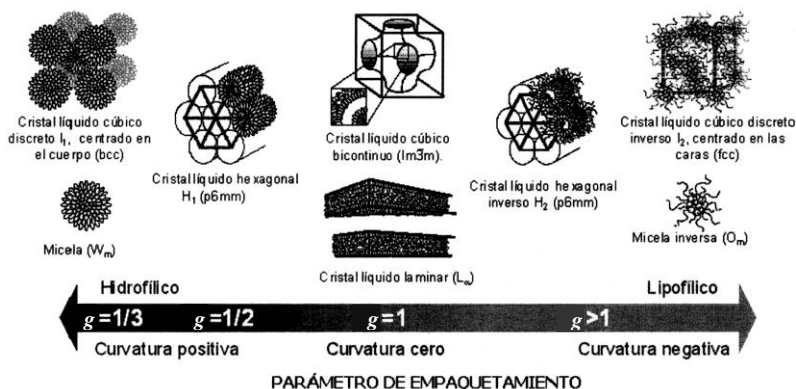


Figura 4: Relación entre el parámetro de empaquetamiento y la mesofase formada.

2.3. Familias de surfactantes, propiedades y aplicaciones

La forma más habitual de clasificación de los surfactantes es según la naturaleza del grupo hidrófilo. De acuerdo con este criterio, se distinguen cuatro clases principales: aniónicos, catiónicos, anfóteros y no iónicos. Una quinta clase,

conocida como la de surfactantes poliméricos, aparece en las aplicaciones relacionadas con la preparación de emulsiones.

Surfactantes aniónicos

Es la clase más ampliamente usada en aplicaciones industriales, debido principalmente a sus bajos costes de producción, y se encuentran presentes en prácticamente todos los tipos de detergentes. Para conseguir una detergencia óptima, la cadena hidrófoba debe ser un grupo alquilo con una longitud de cadena en el intervalo comprendido entre 12 y 16 átomos de carbono. Las cadenas lineales son preferidas frente a las ramificadas, tanto por su mayor efectividad como por su mejor biodegradabilidad.

Los grupos hidrófilos más comúnmente empleados en esta familia son carboxilatos, sulfatos, sulfonatos, y fosfatos. Las fórmulas generales se expresan de la siguiente manera:

- Carboxilatos: $C_nH_{2n+1}-COO^- X^+$
- Sulfatos: $C_nH_{2n+1}-OSO_3^- X^+$
- Sulfonatos: $C_nH_{2n+1}-SO_3^- X^+$
- Fosfatos: $C_nH_{2n+1}-OPO(OH)O^- X^+$

Donde el contraión suele ser Na^+ o K^+ .

Existen en el mercado otras clases de surfactantes aniónicos, como los sulfosuccinatos y los tauratos, que se emplean en aplicaciones especiales.

Carboxilatos

Son la clase más antigua conocida, ya que conforman el grupo de los jabones, cuyas variantes originales estaban formadas por estearatos ($C_{17}H_{35}COO^-$) o miristatos ($C_{14}H_{29}COO^-$) sódicos o potásicos. La cadena alquílica puede contener insaturaciones, como en los jabones que contienen oleatos. La mayoría de los jabones comerciales son mezclas de ácidos grasos saponificados provenientes de sebo, aceite de coco, aceite de palma u otros.

Sus ventajas principales son su bajo coste, su óptima biodegradabilidad y su baja toxicidad. Su desventaja más seria es su fácil precipitación en las aguas duras – ricas en Ca^{2+} o Mg^{2+} - o que contengan cationes divalentes en general. Esta tendencia a precipitar puede reducirse mediante la modificación por introducción de cadenas hidrófilas, como en el caso de los epoxi-carboxilatos.

Fosfatos

Esta clase está formada por los alquil fosfatos y los alquil éter fosfatos, ambos obtenidos por tratamiento del alcohol –o del alcohol etoxilado- con un agente fosforilante, normalmente P_4O_{10} . La reacción da lugar a la formación de una mezcla de mono- y diésteres del ácido fosfórico, y las propiedades fisicoquímicas del producto dependen de la relación entre los ésteres.

Los surfactantes tipo fosfatos se emplean en la industria metalúrgica, debido a sus propiedades anticorrosivas.

Sulfatos

Conforman la clase de mayor producción de entre los surfactantes sintéticos. Se producen por reacción de un alcohol con ácido sulfúrico, es decir son ésteres sulfúricos, aunque en la práctica el agente sulfatante es comúnmente el ácido clorosulfónico.

Su principal desventaja es su inestabilidad química, ya que tienden a hidrolizar para formar el alcohol original, especialmente en medio ácido. Por esta razón, en la actualidad están siendo desplazados de sus aplicaciones por los sulfonatos, químicamente estables.

Sulfonatos

En los sulfonatos, el átomo de azufre se encuentra directamente unido al átomo de carbono de la cadena, dándole así estabilidad a la molécula frente a la hidrólisis, contrariamente a los sulfatos, que presentan una unión entre S y C mediada por un átomo de oxígeno. La clase más común en esta familia la componen

los aril alquil sulfonatos, producidos por sulfonación de hidrocarburos fenilalcanos. En esta clase destacan los sulfonatos de los alquilbencenos lineales.

Los alquilbencenos lineales se producen por alquilación de benceno, y presentan una cadena alquílica cuya longitud puede variar entre 8 y 15 átomos de carbono. Las formulaciones comerciales están formadas por mezclas de diferentes longitudes de cadena, y sus propiedades dependen del peso molecular promedio, de la distribución de las longitudes de cadena y de la posición en la que se enlaza el anillo bencénico. Entre sus ventajas destacan su tolerancia a la dureza de las aguas, su baja toxicidad y su rápida biodegradabilidad cuando la cadena alifática es lineal. Su desventaja principal es que no son inocuos para la piel, por lo que no pueden emplearse en aplicaciones de higiene personal.

Otras clases especiales de surfactantes de la familia de los sulfonatos son los sulfonatos del naftaleno o de los alquil naftalenos, que encuentran aplicaciones como dispersantes; los sulfonatos de parafinas y de α -olefinas; y los sulfosuccinatos.

Surfactantes catiónicos

Los más comunes entre los surfactantes de esta clase son los compuestos de amonio cuaternario, de fórmula general $R_{\alpha}R_{\beta}R_{\gamma}R_{\delta}N^{+} X^{-}$, y en los que el contraión suele ser Cl^{-} u otro anión halogenuro.

Los surfactantes catiónicos toleran bien las aguas duras, así como la mayoría de los iones inorgánicos, pero son incompatibles con los metasilicatos y los fosfatos condensados. Son incompatibles con los surfactantes aniónicos, pero compatibles con los no iónicos. Presentan una buena estabilidad química.

Debido a su tendencia a adsorberse sobre superficies cargadas negativamente, encuentran aplicación como agentes anticorrosivos para aceros, para recolección por flotación de menas, agentes dispersantes de pigmentos inorgánicos, agentes antiestáticos de plásticos, acondicionadores capilares, agentes antiendurecimiento de fertilizantes, entre otras.

La clase más notoria de este grupo es la formada por los cloruros de alquil bencil-dimetil-amonio, también conocidos como cloruros de benzalconio, de amplia aplicación como bactericidas. Menos empleados resultan los haluros de dialquil dimetil-amonio, menos solubles que sus homólogos monoalquilados, y que se emplean como ablandadores textiles.

Otra clase destacable la constituyen los haluros de alquil-trimetil-amonio, en los que la cadena alquílica tiene una longitud de entre 6 y 18 átomos de carbono. Éstos están encontrando aplicación como agentes directores de estructura en la síntesis de materiales porosos ordenados con espacios confinados en el rango del mesoporo, para lo cual son empleados formando mesofases con estructuras de cristales líquidos.

Surfactantes anfóteros, o zwitteriónicos

Los surfactantes de esta familia contienen grupos aniónicos y catiónicos en sus moléculas. La característica principal de los surfactantes anfóteros es su comportamiento dual frente al pH del medio en el que se encuentran disueltos: en medios ácidos, la molécula adquiere carga positiva, comportándose como un surfactante catiónico; mientras que en medios básicos adquiere cargas negativas, adoptando el comportamiento de los surfactantes aniónicos. A un cierto valor de pH, conocido como el punto isoeléctrico de la molécula, su carga global se anula. En este punto, la solubilidad alcanza un mínimo y su actividad superficial adquiere un valor máximo.

Estos surfactantes muestran una óptima compatibilidad con los de otras clases, dando lugar a la formación de micelas mixtas. Además, son químicamente estables tanto en disolución ácida como en disolución básica. Su actividad superficial depende de la distancia entre los grupos portadores de carga.

Los surfactantes zwitteriónicos poseen excelentes propiedades dermatológicas, así como una baja tendencia a producir irritaciones oftálmicas, por lo que son usados con frecuencia en las formulaciones de champús y otros productos de higiene personal.

Surfactantes no iónicos

Durante los últimos 30 años, los surfactantes no iónicos han aumentado año a año su importancia relativa, hasta representar en la actualidad más del 25% de la producción total de surfactantes.

Estos surfactantes no producen iones en disolución acuosa, por lo que son compatibles con surfactantes de cualquier otro tipo; por esto son excelentes candidatos para formulaciones complejas. Por otra parte, son menos sensibles a los electrolitos, especialmente a los cationes divalentes, que los aniónicos, y pueden por lo tanto ser utilizados en presencia de una salinidad alta y en aguas duras.

Los surfactantes no iónicos son buenos detergentes, humectantes y emulsionantes. Algunos de ellos poseen excelentes propiedades espumantes. También pueden presentar un muy bajo nivel de toxicidad, lo que los hace aptos para su utilización en la fabricación de fármacos, cosméticos y alimentos. Actualmente se emplean surfactantes no iónicos en una gran cantidad de productos de uso doméstico e industrial, en formulaciones en polvo en estado líquido.

Entre los numerosos tipos pertenecientes a esta familia, el mercado de los surfactantes no iónicos es dominado por los productos etoxilados, es decir, aquellos donde el grupo hidrófilo está formado por una cadena polimérica de óxido de etileno fijada por la función hidroxilo o amina. En la tabla 1 se muestra la presencia en el mercado de las principales familias de surfactantes no iónicos.

Tabla 1: Principales Surfactantes no iónicos [4]

Tipo de Surfactante	% Total
Alcoholes Lineales Etoxilados	40
Alquil-fenoles Etoxilados	20
Esteres de Acidos Grasos	20
Derivados de Aminas y de Amidas	10
Copolímeros (Etoxilo –EtO-, Propoxilo –PO-)	
Polialcoholes	10
Tioles y derivados	

Alcoholes y alquifenoles etoxilados

En cuanto a las propiedades de este subgrupo, se observa que la cadena polióxido de etileno es globalmente hidrófila, mostrando en cada eslabón un átomo de oxígeno –núcleo polar hidrófilo- proveniente de una función éter, flanqueado por dos pares de grupos metileno, $-\text{CH}_2-$, que conforman la zona apolar o lipofílica. Teniendo en cuenta, además, que la cadena polióxido de propileno es globalmente lipofílica, se deduce entonces que la hidrofiliidad producida por un átomo de oxígeno de tipo éter es compensada por la lipofiliidad producida por entre 2 y 3 grupos metileno.

Debido a la diferente naturaleza de las interacciones con la fase acuosa, el grupo hidrofílico formado por una cadena polióxido de etileno no se comporta como los grupos hidrofílicos iónicos, en particular en cuanto a su solubilidad en solventes orgánicos, la influencia de la temperatura en sus propiedades tensioactivas y su menor capacidad de solubilización, entre otras.

Los alcoholes empleados para la obtención de surfactantes tipo alcoholes etoxilados provienen de diferentes fuentes, pero en todos los casos se persigue utilizar sustancias con cadenas predominantemente lineales. Se suelen utilizar alcoholes en el intervalo C_{12} - C_{16} adicionadas de, en promedio, 6-10 grupos etoxilo para los detergentes, y más de 10 para los dispersantes de jabones de calcio, los humectantes y los emulsionantes.

La reacción de policondensación de óxido de etileno sobre un alcohol anhidro se realiza en presencia de un catalizador alcalino – NaOH , KOH , Na metálico-, en ausencia de aire y con muchas precauciones. La probabilidad de condensación es la misma sobre las moléculas de alcohol que sobre aquellas que están ya etoxiladas, sea cual sea el grado de etoxilación, por lo que se obtiene un producto con una amplia distribución de pesos moleculares.

El fenol, empleado para la fabricación de alquifenoles etoxilados, es un subproducto de la fabricación de la acetona por oxidación del cumeno. Los alquifenoles se producen por reacción de alquilación del fenol, según dos procesos,

en función de la materia prima disponible. El primer método emplea como agente alquilante una cloroparafina, preferentemente lineal, según una reacción de Friedel-Crafts de tipo clásico; el segundo método usa una olefina de tipo trímero o tetramero de propileno o dímero del isobutileno, obteniéndose productos de cadena alifática ramificada, y por tanto, menos biodegradables. Los productos comerciales corrientes son los octil, nonil y dodecil-fenoles etoxilados con 4 a 40 grupos óxido de etileno. En los detergentes, se prefieren los octil y nonil-fenoles con 8-12 grupos óxido de etileno. Si se colocan menos de 5 grupos óxidos de etileno, se obtienen agentes antiespumantes y detergentes o dispersantes liposolubles. Si se colocan entre 12 y 20 grupos óxido de etileno se obtienen agentes humectantes y emulsionantes. Con más de 20 grupos se obtienen detergentes para aplicaciones a elevadas temperaturas y alta salinidad.

Inicialmente, la mayor proporción de los alquil-fenoles etoxilados producidos se destinó a formulaciones de detergentes líquidos de uso doméstico e industrial, especialmente indicados en las formulaciones para uso en medios fuertemente electrolíticos. En la actualidad, luego de haberse comprobado que sus productos intermedios de biodegradación ejercen efectos estrogénicos en las aguas residuales, sólo son destinados a formulaciones industriales, encontrando aplicación para limpieza de metales en medios ácidos, detergentes para la industria láctea, emulsiones agrícolas, polimerización de estireno, entre otras. En cuanto a las formulaciones domésticas, la tendencia actual es sustituir estos productos por alcoholes etoxilados.

Ésteres de ácidos grasos

La esterificación de un ácido graso con una molécula hidrofílica que contiene hidroxilos en su estructura, como los polímeros del etilenglicol o los polialcoholes naturales –entre los que destaca el glicerol-, da lugar a una clase muy importante de surfactantes no iónicos, no solamente por su cuantía –20% del total de los surfactantes no iónicos- sino también por el hecho de que estos surfactantes

carecen de toxicidad, pudiendo ser utilizados por las industrias farmacéutica, cosmética y alimentaria.

Ácidos grasos etoxilados, o polietoxi-ésteres

La condensación de óxido de etileno sobre un ácido carboxílico se produce de la misma manera que sobre el hidrógeno ácido presente en los alquil-fenoles. Se obtienen así polietoxi-ésteres, idénticos a aquellos que se producirían por esterificación del ácido con polietilen-glicoles de diferentes longitudes de cadena.

Los polietoxiésteres de ácidos grasos y de otros ácidos carboxílicos naturales son los surfactantes no iónicos de menor coste, si bien no poseen buenas propiedades detergentes y no logran una buena producción de espuma.

Se los utiliza en mezclas para lavado en máquina (ropa y vajilla) y, en virtud de su bajo precio, en muchas otras formulaciones a pH no alcalino, en cuyo medio se produce la hidrólisis de los grupos éster.

Ésteres de hexitales cíclicos y sus anhídridos

Los hexitales son los hexahidroxi-hexanos obtenidos por la reducción de hexosas o de monosacáridos. El más corriente es el sorbitol, producto de la reducción de la *D*-glucosa.

Se sabe que los monosacáridos son susceptibles de ciclarse para dar un hemiacetal; lo mismo sucede cuando los hexitales se calientan a pH ácido: dos grupos hidroxilo se unen para formar un puente éter formándose un ciclo de 5 a 6 átomos llamado sorbitano.

En ciertos casos se puede asimismo obtener un producto bicíclico bianhidrohexitol llamado isosórbido. Los anillos sorbitano poseen 4 grupos hidroxilo libres, mientras que el isosórbido posee sólo 2. Estos grupos hidroxilo son susceptibles de recibir:

- Ácidos grasos, los cuales confieren a la molécula uno o varios grupos lipofílicos.

- Un producto de policondensación del óxido de etileno, lo cual aumenta la hidrofiliidad.

Gracias a estas dos posibilidades, y en función de las variantes que presenta cada una de ellas, se pueden fabricar surfactantes de diseño. Esta fabricación no está exenta de su complejidad, pero tiene lugar a partir de materias primas naturales: azúcar y aceites, lo que los hace no tóxicos y permite su empleo en productos alimenticios o de uso interno.

Es fácil ajustar el balance hidrofóbico-hidrofílico de estos surfactantes, ya sea tanto en la molécula misma –modulando la relación EtO / ácido graso-, como formando mezclas de ellos. Se observa que las mezclas producen excelentes agentes emulsionantes, por lo que son muy utilizadas en la industria alimenticia –como aditivos en la fabricación de cremas, mantequilla, margarina, helados, mayonesa, etc.-, así como en los procesos de las industrias farmacéutica y cosmética.

Ésteres de glicerol

Los triglicéridos, componentes mayoritarios de todas las moléculas grasas biológicas, son triésteres del glicerol. Por poseer tres grupos hidrófobos en su molécula, carecen de la suficiente hidrofiliidad para poseer propiedades tensioactivas. Por el contrario, los mono y diésteres de glicerol –llamados también mono y diglicéridos- pueden actuar como agentes surfactantes, en los que sus colas hidrófobas están constituidas por las cadenas hidrocarbonadas de los ácidos, que típicamente contienen de 10 a 20 átomos de carbono.

Se pueden obtener por reacción de esterificación directa del glicerol –en exceso estequiométrico- con ácidos grasos, así como por transesterificación o alcoholisis de grasas, que consiste en hacer reaccionar un triglicérido con glicerol en medio alcalino.

Como se ha mencionado, las propiedades emulsionantes de los ésteres dependen de su balance hidrofílico-lipofílico, lo que permite elegir surfactantes específicos para aplicaciones determinadas. En el caso de los ésteres del glicerol, dado el fuerte carácter hidrófobo del grupo acilo proveniente del ácido, sólo los

monoésteres son buenos agentes emulsionantes. Se puede aumentar la dimensión de la parte hidrofílica reemplazando el glicerol por un poliglicerol formado por condensación del glicerol.

Los ésteres de glicerol y sus derivados se utilizan a gran escala en el acondicionamiento de productos alimenticios: el pan, las emulsiones y las espumas de productos lácteos –helados, bebidas-, las margarinas y las mantequillas. Además, se los utiliza en los productos farmacéuticos y cosméticos como emulsionantes, dispersantes y agentes solubilizantes.

2.4. Importancia comercial de los Surfactantes

Como ya se ha comentado, el estado de la tecnología actual da lugar a una demanda sostenida de productos de alta especificación destinados a satisfacer necesidades de elevada exigencia; además, el carácter incremental de los avances tecnológicos genera a la vez nuevas demandas, nuevos productos y nuevas aplicaciones. Dentro de este escenario, los surfactantes representan una familia de capital importancia, con penetración en la práctica totalidad de los productos y aplicaciones actuales. De esta forma, la industria de los surfactantes atiende las demandas de mercados en diferentes etapas de su madurez: ciertas aplicaciones se encuentran consolidadas, conformando mercados maduros, cuyo crecimiento sigue al crecimiento vegetativo de la población; otras se encuentran en fase de crecimiento, muchas veces impulsado por la sustitución de materiales o tecnologías en retroceso; y otras se encuentran en fase incipiente, con mercados en fase de crecimiento exponencial. En este contexto, la producción mundial de surfactantes alcanzó durante el año 1998 los 18 millones de toneladas métricas, repartidas como se muestra en el esquema de la figura 5.

Entre estos grupos destaca cuantitativamente la clase de los jabones, que representan un mercado maduro, y cuyo crecimiento ya no resulta de la creación de nuevas aplicaciones, ni de la sustitución de materiales, sino simplemente del crecimiento vegetativo de la población en los países centrales o del incremento del nivel socio-económico de la población de los países de la periferia.

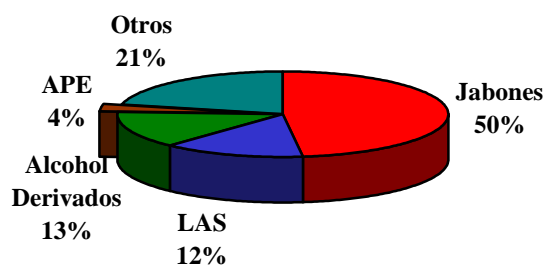


Figura 5: Mercado mundial de surfactantes [5].

Si se analiza localmente el consumo de surfactantes sintéticos, es decir, de aquellos surfactantes diferentes de los jabones, se tiene una distribución como la de la figura 6, en la que se muestran dos mercados globalmente maduros: América del norte y Europa; y otros dos mercados con gran potencial de crecimiento: América Latina y Asia, tanto por sustitución de tecnologías obsoletas como por su potencial

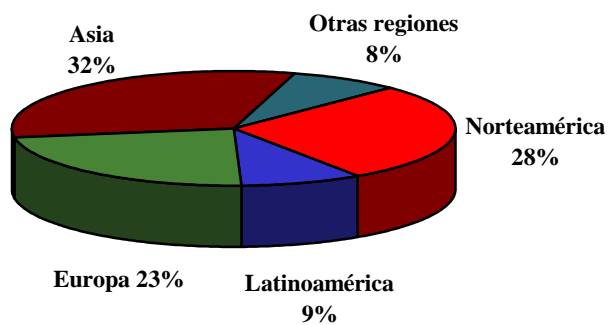


Figura 6: Mercado mundial de surfactantes sintéticos [5].

demográfico, especialmente en el caso de Asia.

Globalmente, este último mercado representó en 1998 unos 9 millones de toneladas, y las expectativas son de crecimiento sostenido para los próximos decenios, de acuerdo con los crecimientos individuales de los respectivos mercados de cada familia.

3. SURFACTANTES DE INTERÉS PARA EL PRESENTE TRABAJO

En este contexto, y a los fines del presente trabajo, se escogieron como grupos de interés las familias de los monoésteres del glicerol y de los alquilbencenos lineales. Ambos representan polos opuestos del estado tecnológico: los monoésteres de glicerol son un grupo de surfactantes de alto valor añadido, cuya producción está lejos de estar optimizada, siendo su coste de producción una seria limitación al espectro de sus aplicaciones en la actualidad; mientras que los alquilbencenos lineales son un *commodity* cuya producción lleva ya varias décadas, con mercados y tecnologías maduros, con un óptimo potencial por la sustitución de los procesos tradicionales actualmente operativos, por tecnologías de procesos más seguros y con menor impacto ambiental.

3.1. Monoésteres de glicerol

En la producción de ésteres de polioles con ácidos grasos puede hallarse un ejemplo notorio de la prevalencia de tecnologías antiguas basadas en catalizadores homogéneos. Estos ésteres, particularmente los del glicerol, son ampliamente usados como emulsionantes en una variedad de aplicaciones, particularmente en la industria alimentaria y, si bien su producción no es parte mayoritaria del volumen total –se encuentra en torno al 20% del total de los surfactantes no iónicos-, al emplearse principalmente para aplicaciones de consumo directo humano conforman una familia de productos de alto valor añadido.

Como se ha mencionado previamente, la síntesis comercial de los ésteres de polioles se lleva a cabo de acuerdo a dos procesos diferentes: la esterificación directa del poliol y la transesterificación de triglicéridos con polioles.

Transesterificación de triglicéridos

En este proceso, los catalizadores son bases inorgánicas –típicamente KOH o $\text{Ca}(\text{OH})_2$, y su uso plantea serios problemas respecto al catalizador: su neutralización genera una corriente salina y una carga energética debida a la etapa de separación, mientras que el manejo de las corrientes cáusticas repercute en los costes materiales y la seguridad de los procesos. Este proceso presenta además una elevada carga energética intrínseca, porque para aumentar la solubilidad del glicerol en la fase grasa deben mantenerse elevadas temperaturas. Finalmente, la selectividad de estos catalizadores es baja, obteniéndose bajos rendimientos a monoéster y un producto final muy por debajo de la especificación demandada para sus aplicaciones.

Esterificación directa del glicerol

Este proceso representa la tecnología dominante, ya que alrededor del 80% de la producción mundial de monésteres de glicerol se realiza mediante esta vía, catalizada con ácidos líquidos [6], que no obstante esto, no está exenta de dificultades. Los problemas principales de esta tecnología son varios: en primer lugar, al igual que en el proceso de transesterificación, el catalizador gastado debe neutralizarse y separarse de la mezcla reaccionante, lo que genera una corriente efluente salina y una carga energética asociada a la operación de separación; en segundo lugar, el manejo de las corrientes corrosivas ácidas de proceso plantea problemas de seguridad y eleva los costes en los materiales que constituyen los equipos de planta; finalmente, el catalizador es poco selectivo, por lo que el rendimiento a monoéster suele ser bajo (40-60% en masa), obteniéndose un producto que incumple las especificaciones requeridas para su aplicación.

El mecanismo aceptado para esta reacción de sustitución nucleofílica de un agente acilante débil –un ácido carboxílico- con un nucleófilo débil –un alcohol-

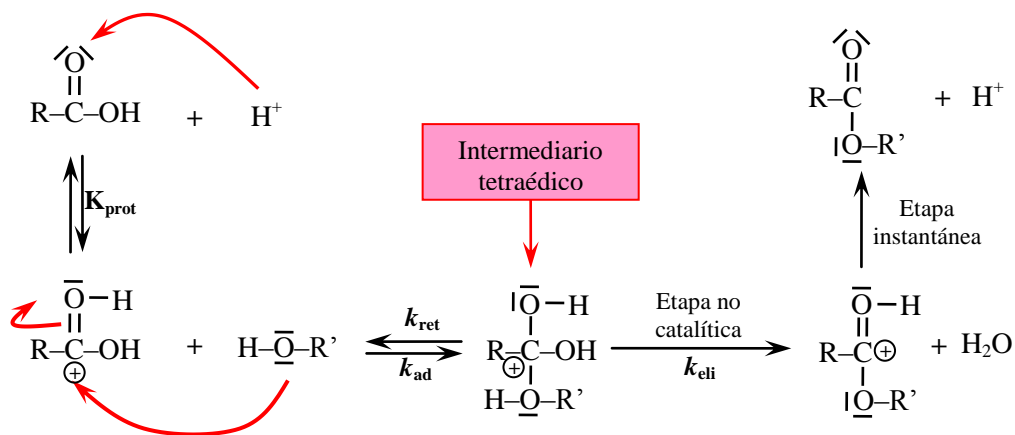


Figura 7: Mecanismo de esterificación directa catalizada por ácidos [7]

catalizada por ácidos [7], postula que el agente acilante débil es protonado en una reacción rápida –la cual, por su elevada velocidad puede considerarse que alcanza la composición de equilibrio–, convirtiéndose en un agente acilante mucho más fuerte, concretamente en un catión carboxonio. Incluso cantidades mínimas –catalíticas– de ácido son capaces de aumentar la velocidad de reacción, ya que aun una pequeña concentración en equilibrio del altamente reactivo catión carboxonio es fácilmente atacada por el nucleófilo. Dado que la protonación del ácido provee una concentración invariante (en equilibrio) del ion carboxonio –aproximación del estado pseudoestacionario– gradualmente reacciona la totalidad del ácido pasando por este intermediario. La figura 7 esquematiza las etapas del mecanismo.

La deducción de la ecuación cinética del proceso global a partir del mecanismo propuesto se deriva a continuación, bajo la suposición de que la formación del intermediario tetraédrico es la etapa limitante de la cinética del proceso global, por lo que se le puede aplicar aproximación del estado pseudoestacionario:

$$\frac{d[\text{producto}]}{dt} = k_{eli} [I.T.]$$

$$\frac{d[I.T.]}{dt} = k_{ad} [\text{Carbox}^+] \cdot [R'OH] - k_{ret} [I.T.] - k_{eli} [I.T.] = 0$$

Una suposición adicional implícita en estas ecuaciones es que la última etapa del mecanismo es mucho más rápida que la precedente, por lo que se considera que la formación del producto ocurre de forma instantánea una vez formado el último intermedio de reacción. La hipótesis de la aproximación pseudoestacionaria consiste en la suposición de que la concentración del intermediario tetraédrico [I.T.] permanece constante, por lo que su variación temporal es nula, de donde se deduce:

$$[I.T.] = \frac{k_{ad}}{k_{ret} + k_{eli}} [\text{Carbox}^+] \cdot [R'OH]$$

La concentración de ion carboxonio $[\text{Carbox}^+]$ se obtiene a partir del equilibrio de protonación inicial:

$$[\text{Carbox}^+] = K_{prot} \cdot [\text{RCOOH}] \cdot [H^+]$$

Por lo que se puede sustituir $[\text{Carbox}^+]$ en la ecuación de [I.T.], y a su vez sustituir la expresión resultante en la expresión de la velocidad de formación de producto, para obtener:

$$\frac{d[\text{producto}]}{dt} = \frac{k_{ad} \cdot K_{prot} \cdot k_{eli}}{k_{ret} + k_{eli}} [\text{RCOOH}] \cdot [R'OH] \cdot [H^+]$$

$$= k_{ad} \frac{1}{1 + \frac{k_{ret}}{k_{eli}}} K_{prot} [\text{RCOOH}] \cdot [R'OH] \cdot [H^+]$$

Así, se sigue que la cinética de este proceso tiene lugar según una ley trimolecular, de orden 1 para cada una de las especies involucradas. Como la etapa limitante de la velocidad es la reacción del intermediario tetraédrico, se deduce que cuanto mayor sea el valor de k_{ad} , de formación del intermediario tetraédrico, mayor será la velocidad reacción del agente acilante con el nucleófilo. Así, los agentes acilantes más reactivos serán aquellos que presenten la menor diferencia energética entre el agente acilante protonado y el intermediario tetraédrico, es decir, menor energía de activación.

Para que esto suceda, el agente acilante debe presentar nivel energético tan elevado como sea posible, mientras que el intermediario tetraédrico debe presentar un nivel energético tan bajo como sea posible.

El nivel energético del agente acilante depende de la posibilidad de una estabilización por resonancia del doble enlace C=O por parte del sustituyente (en este caso, el grupo -OH): a menor posibilidad de estabilización por resonancia, mayor nivel energético. La estabilización por resonancia del grupo carboxilo presenta un valor de aproximadamente $60 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, lo que convierte a los ácidos orgánicos en agentes acilantes débiles: sólo las amidas y los iones carboxilatos tienen una menor reactividad. Los cloruros de acilo presentan una nula estabilización por resonancia, por lo que su reactividad es mucho mayor que la de los ácidos carboxílicos, y se encuentran entre los agentes acilantes más poderosos.

La protonación del oxígeno carbonílico produce una elevación del nivel energético del precursor, independientemente de que su energía de estabilización por resonancia sea siempre mayor que la de la forma no protonada, por lo que sólo una fracción pequeña del agente acilante original se encuentra en forma protonada. No obstante, la presencia de ácido en el medio de reacción produce una estabilización del intermediario tetraédrico por formación de una especie tipo alcohol (mientras que en ausencia de un exceso de H^+ el I.T. formado es una especie tipo alcóxido, en el que se debe estabilizar la carga en exceso presente en el átomo de O del grupo alcóxido). Por otro lado, la estabilización del I.T. aumenta con la electronegatividad del grupo saliente.

Combinando los dos fenómenos puede decirse que la reactividad de un agente acilante depende de las propiedades de su grupo saliente. Dado que en los procesos actuales se intenta usar como materias primas aquellas formas menos reactivas que presenten menores desafíos ambientales, de seguridad de proceso y de costes de materiales y operación, la sustitución de los ácidos carboxílicos por los cloruros de acilo homólogos no constituye una alternativa, por lo que la cinética del proceso se basa en el uso de un catalizador con una elevada acidez, capaz de generar una concentración en equilibrio tan elevada como sea posible del ion carboxonio, al tiempo que disminuye el nivel energético del intermediario de transición. Por esto, el proceso suele estar catalizado con ácidos fuertes, normalmente ácido sulfúrico o *p*-toluensulfónico.

Catalizadores sólidos ácidos para esterificación directa

Dado que ninguna de las tecnologías disponibles es capaz de obtener un producto final siquiera cercano a la especificación demandada por sus aplicaciones, debe añadirse al proceso una etapa de separación de subproductos mediante una operación de destilación molecular a vacío, hasta alcanzar una pureza de al menos un 90%.

Las ya mencionadas desventajas de proceso de las tecnologías tradicionales, sumadas a la pobre especificación del producto obtenido por ellas, impulsaron la exploración de alternativas de proceso, basadas mayoritariamente en un cambio en la naturaleza de los catalizadores y los reactivos. Una de estas rutas de investigación se centró en la esterificación directa catalizada por sólidos ácidos.

Zeolitas

Entre los sólidos ácidos, las zeolitas parecían cumplir, en principio, con los requisitos para reemplazar exitosamente a los ácidos líquidos, en particular por su elevada fuerza ácida. De hecho, ya habían sido probadas con éxito para la esterificación de alcoholes monofuncionales con ácidos carboxílicos de bajo peso molecular. Aplicadas a moléculas de mayor tamaño –glicerol y ácidos grasos- se

pensó que tendrían la capacidad de impedir o dificultar la formación de los voluminosos di- y triésteres.

Se probaron estructuras tridimensionales de poro grande –FAU y BEA-, así como unidireccionales –MOR- y con poros formados por anillos de 10 miembros –MFI- [8-10]. En todas las estructuras se observó una limitación severa de la velocidad de la reacción por el diámetro de poro, manifestada como una fuerte sensibilidad –tanto de la actividad como de la selectividad a monoglicérido- a la longitud de la cadena del ácido graso. En todos los casos, la reacción térmica en fase fluida, no selectiva, compite apreciablemente con la reacción catalítica en fase heterogénea, por lo que el comportamiento catalítico de estos materiales resulta pobre.

Resinas de intercambio iónico

Los primeros materiales probados con el fin de superar las restricciones de tamaño de poro de las zeolitas para esta reacción fueron los materiales porosos orgánicos poliméricos, en particular resinas de intercambio iónico conteniendo grupos ácidos sulfónicos [6]. Estos materiales mostraron que la capacidad de hinchamiento de las resinas tipo gel mejoraba notablemente tanto la actividad como la selectividad, y que esta última era mayor que la obtenida con las zeolitas, lo que indicaba una reducción del peso relativo de la reacción en fase fluida.

Materiales mesoporosos ordenados

Los resultados obtenidos con las resinas poliméricas orgánicas conteniendo acidez sulfónica indican que una mejora en la accesibilidad de los reactivos a los sitios activos podría resultar en una mejora del comportamiento de los catalizadores. Así, las familias de materiales mesoporosos ordenados aparecen como una potencial alternativa en el desarrollo de catalizadores sólidos para estas reacciones.

En cuanto a los aluminosilicatos Si-Al-MCM-41, su fuerza ácida es débil, demostrando ser insuficiente para catalizar la reacción de esterificación directa, dando lugar a bajas actividades y selectividades a monoglicérido [9].

Dado que los grupos ácidos $-\text{SO}_3\text{H}$ presentes en las resinas de intercambio iónico se habían mostrado activos en la catálisis de la esterificación directa, los materiales funcionalizados conteniendo acidez sulfónica HSO_3R -MCM-41 aparecieron como una opción atractiva para la obtención de catalizadores con buena actividad y selectividad. Esta línea de trabajo fue explorada intensivamente por Díaz y colaboradores, quienes estudiaron el comportamiento catalítico de HSO_3R -MCM-41 preparados por el método de co-condensación en la reacción de esterificación de glicerol con ácidos esteárico y oleico. Entre las variables estudiadas destacan la influencia de la naturaleza del grupo orgánico portador de la acidez sulfónica [11] –propilo, fenilo, etilo- y el balance hidrofóbico-hidrofílico de la superficie de los canales [12]. Este último parámetro fue estudiado por recubrimiento de la superficie de los canales con una mezcla de grupos funcionales portadores de funcionalidad ácida y grupos funcionales sin acidez (metilo). Se encontró que al aumentar la hidrofobicidad se mejora la adsorción de los ácidos grasos en la vecindad de los sitios activos, obteniéndose una notable mejora en el rendimiento a monoéster.

Si bien los materiales funcionalizados organo-inorgánicos R-MCM-41 preparados por el método de co-condensación dan lugar a catalizadores con buenas concentraciones de sitios activos, a la vez que permiten variar tanto la naturaleza del grupo portador de la funcionalidad ácida como el carácter hidrófobo/hidrófilo de los espacios confinados, no ha sido posible prepararlos con diámetro de poro controlado. Por el contrario, al preparar estos materiales mediante anclaje sobre Si-MCM-41, se obtienen materiales con diámetro de poro fácilmente controlable, pero con concentraciones de sitios activos considerablemente más bajas. Una mejora en los procedimientos de anclaje post-síntesis permitiría extender el estudio de estos materiales a la influencia del diámetro de poro sobre el comportamiento catalítico.

3.2. Alquilbencenos lineales

Historia, economía y procesos

Los hidrocarburos pertenecientes a la familia de los fenilalcanos con cadena alquílica larga -entre 10 y 14 átomos de carbono- han sido de importancia pionera en el desarrollo de los surfactantes sintéticos. Estos compuestos son intermediarios de síntesis, y por medio de su sulfonación se obtiene una familia de agentes surfactantes aniónicos, conocidos como alquilbencen-sulfonatos, cuyas propiedades son muy superiores a las de los surfactantes naturales. Dos clases de alquilbencenos han ganado importancia industrial como productos intermedios en la producción de surfactantes aniónicos, distinguibles por la naturaleza de su cadena alifática: los de cadena alifática lineal y los de cadena alifática ramificada.

Los primeros en aparecer cronológicamente fueron los que poseen una cadena alifática ramificada -conocidos como fenilalcanos "duros", mayoritariamente provenientes de la oligomerización del propileno-, y cuya producción experimentó un crecimiento explosivo durante el decenio comprendido entre 1955 y 1965, con sus usos centrados en aplicaciones domésticas. No obstante, su empleo como precursor de surfactantes domésticos debió ser suspendido debido a serios problemas de formación de espumas persistentes en cursos de agua y plantas de tratamiento de efluentes cloacales, ocasionados por su baja velocidad de biodegradación. En la actualidad, estos fenilalcanos se siguen empleando en países desarrollados para ciertas aplicaciones especiales, tales como emulsionantes de empleo en agricultura, pero en cantidades sumamente restringidas.

Posteriormente, y en reemplazo de los alquilbencenos duros, surgieron los de cadena alifática lineal, conocidos como fenilalcanos "blandos", con una mayor velocidad de biodegradación. Allí donde la magnitud del consumo o las restricciones legislativas impusieron mayores velocidades de biodegradación, estos compuestos fueron reemplazando a los alquilbencenos ramificados. En la actualidad, este reemplazo ha sido llevado a cabo en la mayoría de los países productores, de forma que el uso doméstico de los alquilatos basados en

tetrapropileno sólo ha persistido en aquellos países con bajos consumos, o donde la acumulación en el medio ambiente no se encuentre legislada

La producción de alquilbencenos lineales sulfonados asciende al 12% del total del mercado mundial de surfactantes, esto es, algo más de dos millones de toneladas anuales. Las perspectivas respecto a la demanda son de un crecimiento sostenido, en torno al 3% anual durante los próximos años [13], impulsado por el aumento del consumo y el reemplazo de tecnología en los países en desarrollo.

En la actualidad se encuentran disponibles cuatro procesos de obtención de alquilbencenos lineales, que pueden desglosarse en tres clases, de acuerdo con el catalizador empleado: AlCl_3 , HF y catalizador sólido en lecho fijo.

En la tabla 2 se muestra la evolución de la producción mundial de alquilbencenos lineales (LAB) para cada ruta tecnológica en las últimas décadas. En ella puede verse que la tecnología basada en AlCl_3 está declinando; la tecnología de HF, en su etapa de madurez, impulsa la oferta mundial y la incipiente tecnología en fase sólida se halla en su etapa de crecimiento. Queda abierto entonces un prometedor campo en cuanto a la sustitución del proceso basado en HF, que seguirá siendo el impulsor de la oferta por los próximos años.

Tabla 2: Producción de LAB por tecnología [14]

[KTM anuales]	Año			
	1970	1980	1990	2000
Cloroparafinas + AlCl_3	400	400	240	180
Olefinas + AlCl_3	0	100	280	120
Olefinas + HF	260	600	1280	1850
Olefinas + catalizador sólido	0	0	0	260
Total	660	1100	1800	2410

Química de la producción de fenilalcanos

Para comprender mejor las características de los diferentes procesos, debe tenerse en cuenta que la transformación que tiene lugar durante la alquilación de

Procesos basados en catalizadores líquidos

Como se ha comentado anteriormente con carácter general, el empleo de tecnologías basadas en catalizadores líquidos presenta una serie de desventajas, unas intrínsecas y otras características de cada proceso en particular. Para analizarlas brevemente es conveniente clasificarlas en tres categorías: ambientales, de proceso y de producto.

Desventajas ambientales

La principal desventaja en este aspecto se relaciona con el hecho de que, en las tecnologías catalizadas por ácidos líquidos, la cantidad de ácido necesario para llevar a cabo la reacción es estequiométrica o sobre-estequiométrica respecto al reactivo limitante, según el proceso.

En el proceso que emplea HF como catalizador, si bien éste se recicla, la etapa de regeneración del catalizador produce una corriente de desecho –conocida como “breas ácidas”- que debe tratarse antes de su disposición final.

La tecnología que emplea AlCl_3 , presenta un problema aun más serio, ya que el catalizador no puede reutilizarse, por lo que se genera una elevada corriente de efluente ácido que debe ser neutralizada, generando como subproducto una elevada cantidad de efluente salino por unidad de producto.

Desventajas de proceso

El proceso de producción de alquilbencenos catalizado con HF presenta una serie de desventajas, las cuales se deben principalmente a tres factores:

- La elevada toxicidad del HF, que obliga a tomar medidas especiales de manipulación y de seguridad, aumentando los costes de operación.
- Su corrosividad, que obliga al uso de aleaciones especiales que soporten las corrientes ácidas de proceso, lo que da lugar a un incremento en la inversión.
- La insolubilidad del catalizador en la fase orgánica, esto es, el proceso no es homogéneo, formándose dos fases líquidas: una orgánica rica en benceno,

olefinas y con muy bajo contenido de catalizador; y una inorgánica rica en HF, saturada en α -olefinas y muy pobre en benceno.

La fase inorgánica es aquella donde ocurre la mayor parte de la transformación catalítica. Como la mayor parte del benceno se encuentra segregado en la fase orgánica, donde la concentración de catalizador es baja, el mezclado de los reactivos se vuelve fundamental para maximizar el contacto entre las fases y permitir el acceso del benceno a los carbocationes formados en la fase inorgánica. Por esta razón, el producto final obtenido presenta una distribución rica en los isómeros centrales (5- y 6-fenildodecano), con menores contenidos del isómero deseado, 2-fenildodecano, con una composición próxima a la composición de equilibrio de la reacción de migración del doble enlace de la olefina, lo que indica que el reordenamiento del carbocatión predomina sobre el ataque al anillo bencénico.

En los procesos que emplean $AlCl_3$ como catalizador, la reacción de alquilación procede en la fase orgánica, en la cual el catalizador es soluble. En este caso, la reacción de alquilación compite ventajosamente con la migración del doble enlace, dando lugar a una distribución de productos rica en los isómeros que poseen el sustituyente arílico hacia los extremos de la cadena. Sin embargo, en este proceso es necesario un estricto control de las temperaturas, de lo contrario se produce una reacción posterior de isomerización de los fenilalcanos por migración del anillo bencénico a través de la cadena alifática, lo que da un producto con una composición cercana al producto de equilibrio de la reacción de isomerización de los fenilalcanos. Una desventaja adicional de proceso que presenta esta tecnología es la extrema sensibilidad del catalizador a la presencia de agua, lo que obliga a la cuidadosa deshidratación de las corrientes de proceso.

Desventajas de producto final

Las características del producto final, esto es, una vez sulfonado, dependen principalmente de la distribución de fenilalcanos isómeros y de la presencia de productos de reacciones laterales.

Con la tecnología basada en HF se obtiene un producto difícil de formular por dos razones:

- (i) Distribución de productos pobre en isómeros externos, es decir, 2- y 3-fenilalcanos, lo que resulta en una baja solubilidad,
- (ii) Bajo contenido en productos de ciclación de la cadena alifática – esto es, dialquiltetralinas y dialquilindanos-, lo que da lugar a un aumento de la viscosidad [16].

Los productos obtenidos a través de este proceso se aplican preferentemente a formulaciones sólidas [15].

En el extremo opuesto se encuentra el producto del proceso que emplea cloroalcanos catalizado con AlCl_3 , cuya distribución de isómeros está sesgada hacia los extremos de la cadena y que habitualmente posee altos contenidos de dialquilindanos y dialquiltetralinas –esto último se debe a que suele emplearse como agente alquilante una corriente de cloroparafinas con alto contenido en dicloroparafinas, que dan lugar a la formación de productos de ciclación de la cadena alifática. Por esto, se obtiene un producto más fácil de formular, de empleo preferente en formulaciones líquidas.

Un producto de características y propiedades intermedias se obtiene cuando se emplea AlCl_3 y *n*-olefinas. En la tabla 3 se muestran las composiciones típicas de los alquilbencenos de tres productos comerciales.

Tabla 3: Composición típica [%p] de alquilbencenos comerciales [15]

	Catalizador		
	HF	AlCl_3	AlCl_3
	Agente alquilante		
	<i>n</i> -olefinas	Cloroalcanos	<i>n</i> -olefinas
Alquilbencenos lineales	93	88	98
2-fenilalcanos	18	29	29
Dialquiltetralinas	0,5	9	0,5

Procesos basados en catalizadores sólidos

Como el proceso de síntesis de alquilbencenos lineales se encuentra en su fase de madurez, la investigación en la sustitución de las tecnologías líquidas lleva varias décadas de desarrollo. Así, se encuentra disponible en la actualidad una solución tecnológica que elimina los catalizadores líquidos. El nuevo proceso de alquilación con catalizador sólido Detal®, desarrollado por UOP y Petresa, está siendo implantado como una alternativa a los catalizadores en fase líquida para la alquilación selectiva de benceno con *n*-olefinas. La etapa catalítica consiste en un reactor en lecho fijo, donde la reacción tiene lugar en fase líquida.

Esta etapa se inserta a la salida del proceso ya existente de producción de olefinas por deshidrogenación de *n*-parafinas Pacol®, también licenciado por UOP, y sus principales ventajas residen en que permiten la eliminación de:

- Las corrientes ácidas, permitiendo el uso de materiales estándar,
- La etapa de regeneración del catalizador,
- La corriente efluente de breas ácidas.

De esta forma, los productos de salida del reactor van a una etapa de rectificación, donde son separados del benceno y las olefinas sin reaccionar, así como de los fenilalcanos pesados.

De acuerdo con la información publicada [17], el catalizador consiste en un aluminosilicato tratado con HF y las condiciones operativas de temperatura y presión se encuentran en el intervalo 80-140 °C y 1,5-7 MPa. En cuanto a su estabilidad, el catalizador ha sido probado en planta piloto durante 10.000 horas, manteniendo la temperatura de reacción -a isoconversión- en el intervalo de 5 °C a partir de la temperatura inicial [18], y se espera que su vida útil en planta supere las 17.000 horas.

Pese a lo ventajoso que resulta este nuevo proceso desde los puntos de vista ambiental y de proceso, en cuanto al producto final, la distribución de isómeros no mejora mucho a la obtenida con HF -como se ve en la tabla 4-, quedando por debajo de la especificación del producto obtenido con AlCl₃. Además, la menor actividad

catalítica del sólido empleado frente a los ácidos líquidos obliga a emplear mayores temperaturas, y por lo tanto mayores presiones para mantener a los reactivos en fase líquida. Por un lado, esto repercute negativamente en el ahorro en materiales, ya que si bien los equipos pueden construirse con materiales estándar, deben ser resistentes a altas presiones, y por otro lado representa un gasto energético adicional para mantener la carga térmica de las corrientes de proceso.

En resumen: el estado actual del proceso de síntesis de fenilalcanos lineales presenta dos tecnologías dominantes en estado de madurez que poseen múltiples desventajas y una tecnología sustituta en fase incipiente que permite resolver algunas de estas limitaciones, pero que está lejos de estar en su punto óptimo de desarrollo.

Catalizadores sólidos en fase de investigación

Debido al gran interés industrial generado por el proceso, numerosos grupos de investigación se han dedicado a estudiar la actividad catalítica y la selectividad de todo tipo de ácidos sólidos o soportables sobre sólidos, con la finalidad de fijar el catalizador en una fase sólida y eventualmente, utilizando sistemas de espacios confinados regulares, favorecer la formación de los isómeros exteriores menos voluminosos, aprovechando la posible selectividad de forma estos sistemas.

Los trabajos pueden clasificarse de acuerdo a las familias de materiales empleados como catalizadores, en las siguientes categorías.

Zeolitas

La fuerte acidez y la variedad de estructuras porosas que ofrecen estos aluminosilicatos cristalinos, han convertido a esta clase de materiales en tempranos candidatos para el potencial reemplazo de los procesos catalizados por líquidos. Ya

Tabla 4: Características del producto Detal® [15]

Linealidad ^a	94
2-fenilalcanos ^a	25
Dialquitetralinas ^a	<0,5

^a[% p]

en la década de 1960, Venuto y colaboradores estudiaron la reacción de alquilación de benceno con 1-deceno, empleando como catalizadores las faujasitas X e Y intercambiadas con cationes de tierras raras [19]. A partir de la década de los 1990, multitud de estudios fueron llevados a cabo empleando las estructuras FAU [15,20-29], MFI [21,22,29], BEA [20,25,26,30,31], MOR [22,25,26,28,29,31] y EMT [20,26].

El grupo del *Institut de Recherches sur la Catalyse* (Villeurbanne, Francia) llevó a cabo un extenso y sistemático estudio de la alquilación de benceno con 1-dodeceno, catalizada por diversas estructuras con grados crecientes de desaluminización [20-22], de cuyos resultados destacan dos fenómenos. Por un lado, al medir la energía de activación aparente, se vio que ésta dependía de la estructura (tabla 5), creciendo con el tamaño de poro del material. Por otro lado, estructuras con distribuciones de mayor fuerza ácida que las faujasitas empleadas –medidas por desorción de NH_3 – eran menos activas o directamente inactivas, tal el caso de las estructuras BEA y MFI [20,22]. Finalmente, para una estructura dada (FAU), el grado de desaluminización por sustitución isomórfica de Al con Si (empleando SiCl_4 como reactivo) no afectaba la efectividad de los sitios activos [21,22] –esto es, la actividad intrínseca (TOF) permanecía constante. La concurrencia de todos estos fenómenos es un fuerte indicador de que el proceso se encuentra bajo un fuerte control difusional, y que la difusión de los reactivos y de los productos es más relevante que la cantidad y fuerza de los sitios activos.

El grupo de la Universidad Tshinghua (Beijing, China), utilizó un catalizador comercial (16% HY sobre Al_2O_3 y arcilla), con el cual estudió principalmente la desactivación y la regeneración por extracción de los alquilatos pesados ocluidos empleando benceno [24]. Con este último principio, desarrollaron un reactor de lecho fluidizado en fase líquida con regeneración continua del

Tabla 5: Energía de activación aparente por estructura

Estructura	E_A [KJ·mol ⁻¹]
FAU	12±3
EMT	10±3
BEA	9±3

catalizador [23,32], con el cual afirman obtener, en condiciones experimentales de operación continua y a conversión total de la olefina, una distribución de isómeros sensiblemente mejor a la obtenida con el proceso HF (tabla 6).

Tabla 6: Distribución comparativa de isómeros [23]

Proceso	Distribución de fenildodecanos [% p]				
	2- ϕ	3- ϕ	4- ϕ	5- ϕ	6- ϕ
HF	20	17	16	23	24
HY+Al ₂ O ₃	38	25	13	13	11

Sivasanker y Thangaraj, del *National Chemical Laboratory* (Pune, India) [25], llevaron a cabo un extensivo estudio comparativo de distintos catalizadores sólidos –zeolitas, aluminosilicatos amorfos, resinas de intercambio iónico y arcillas- del que destaca el perfil comparativo de isómeros de las distintas zeolitas cuando el agente alquilante es una mezcla de proceso de olefinas y parafinas C₁₀-C₁₃ –símil a la corriente de salida del proceso PACOL®-, mostrado en la tabla 7. En la última columna, a modo de referencia, los autores agregan una composición comercial de un producto obtenido mediante el proceso de HF.

Resulta destacable que la zeolita Y, cuya estructura FAU posee canales tridireccionales de 0,73 nm de apertura que comunican con un sistema de "supercavidades" de un diámetro equivalente de 1,3

nm es insensible al tamaño de la olefina en cuanto a la distribución de productos.

Tabla 7: Distribución de isómeros (%p) [25]

	n- ϕ	Catalizador			
		MOR ¹	BEA	FAU	HF
C ₁₀	2	16	8	5	5
	3	5	4	3	4
	4	5	3	3	3
	5	10	3	3	3
C ₁₁	2	28	16	11	6
	3	6	10	7	6
	4	Tr.	8	6	6
	5	-	2	6	8
	6	-	3	3	4
C ₁₂	2	3	11	11	6
	3	Tr.	7	7	6
	4	-	5	6	6
	5	-	3	6	8
	6	-	1	6	9
C ₁₃	2	-	7	4	3
	3	-	4	3	3
	4	-	2	2	3
	5	-	2	3	4
	6	-	1	3	5
	7	-	1	1	2
	Total	2- ϕ	69	41	31

¹ $x_{olefina} = 71\%$

Todos los isómeros se hallan en cantidades apreciables y comparables, independientemente de la longitud de la cadena olefínica.

Cuando el catalizador es una zeolita β , cuya estructura BEA posee un sistema complejo tridireccional de poros de 0,73 nm y 0,55 nm, la longitud de cadena de la olefina ejerce una marcada influencia en el perfil de isómeros, notable especialmente en la disminución de las cantidades relativas de los isómeros centrales.

Finalmente, cuando el catalizador es una mordenita, cuya estructura MOR posee un sistema unidireccional de canales elípticos de 0,67 x 0,70 nm, los autores reportan una efectiva selectividad de forma. Sólo se encuentran cantidades de todos los isómeros para los n -decenos. Para los n -undecenos sólo se detectan los isómeros 2- y 3-fenilundecano. Para la fracción C_{12} sólo se detecta el 2-fenildodeceno, mientras que para la fracción C_{13} el material es incapaz de alquilarla en proporción detectable. Como resultado de estas inhibiciones, la conversión obtenida por la mordenita es incompleta. Debe resaltarse que las mezclas de olefinas y parafinas comerciales de proceso están compuestas de la totalidad de los isómeros posibles de cada n -olefina.

Zinner y colaboradores [27], estudiaron el efecto de intercambiar zeolitas Y en su forma sódica con cationes Ce^{2+} y de otros elementos de la serie de los lantánidos, de acuerdo con el principio de que la fuerza ácida de los hidroxilos puente se incrementa por polarización en la vecindad de un catión $RE \cdot OH^{2+}$, donde RE representa La, Ce, Nd, Gd. Si bien encontraron que la fuerza ácida, así como la actividad, decrecían en la serie $La > Ce > Nd > Gd$, los valores de actividad y selectividad obtenidos no fueron nada remarcables.

Si bien el papel de la selectividad de forma había quedado claro en los trabajos precedentes, y resultaba claro qué estructuras eran las óptimas a fin de forzar las distribuciones de isómeros hacia los extremos de la cadena, todos los intentos de aplicar esta ventaja a un catalizador útil en procesos industriales se estrellaban contra una dificultad insalvable: la corta vida útil del material (de unas decenas de horas en condiciones de proceso). En un meticuloso trabajo de análisis

de productos ocluidos sobre el catalizador desactivado -en este caso una zeolita con la estructura *BEA-, Han y colaboradores encontraron que aun cuando la alimentación es 1-dodeceno y todas sus impurezas han sido removidas, la menor velocidad de salida por difusión de los isómeros 5- y 6-fenildodecano da lugar a una gradual acumulación de estos compuestos dentro del sistema de canales, lo que resulta en una monótona e inevitable desactivación del catalizador [30]. De acuerdo con esto, la desactivación del catalizador sería inherente al proceso para este tipo de materiales con aperturas porosas cercanas al diámetro cinético de uno o varios de los fenilalcanos isómeros posibles, el cual parece ser el caso de las zeolitas de poro grande. Al igual que en sus estudios previos con la zeolita HY [23,24,32], vuelven a plantear la regeneración del catalizador con una corriente de benceno. El problema tecnológico surge porque la vida media del catalizador no supera las 20 h, por lo que para que la regeneración del catalizador se lleve a cabo en ese tiempo, la temperatura debe ascender a 280 °C, lo cual obligaría a tener dos reactores en paralelo resistentes a presiones de en torno a 60 MPa por la elevada presión de vapor del benceno a esta temperatura.

Para paliar este problema se intentó introducir mesoporosidad en las estructuras zeolíticas, lo que tradicionalmente se lleva a cabo por desaluminización con vapor de agua. Wang y colaboradores [33] compararon una zeolita HY (Si/Al = 4,8) con una US-HY (Si/Al = 80) comerciales y encontraron un sensible incremento en la actividad específica, obteniendo una distribución de isómeros similar a la producida por el proceso HF.

Knifton y colaboradores [31,34] combinaron la desaluminización de una zeolita con un esquema de regeneración continua. Empleando mordenita comercial tratada con HF en un sistema de destilación catalítica, reportan selectividades a 2-fenildodecano superiores al 80% durante tiempos de operación de en torno a las 250 h. No obstante, la concentración de fenilalcanos en la corriente de salida -esto es, la actividad catalítica- declina sin pausa hasta alrededor del 60% del valor inicial al estado estacionario, lo que sugiere que el diseño está lejos de estar optimizado de cara a una operación continua.

Dentro de la familia de las zeolitas se puede incorporar la extensión a los zeotipos, esto es, materiales análogos a los zeolíticos cuya composición química no esté formada exclusivamente por los elementos Si, Al y O. Lian y colaboradores han probado la estructura AFI, que posee un sistema unidireccional de canales de 0,8 nm de diámetro, como un material BSiZrAPO-5 (un AIPO-5 sustituido) [35]. En un reactor en lecho fijo a 245 °C y con una velocidad espacial horaria en peso de 1 h⁻¹ con una mezcla comercial de parafinas y olefinas, reportan una conversión de olefinas de 99%, con selectividades a alquilbencenos lineales mayores al 98% y una selectividad a 2- y 3-fenilalcanos en torno al 95% durante un tiempo de operación mayor a 480 horas.

Otros aluminosilicatos

Las arcillas, otra familia de aluminosilicatos detalladamente estudiada, también han sido probadas como alternativa catalítica para el proceso. La estructura seleccionada ha sido la montmorillonita, ya sea en su forma ácida por intercambio iónico [25], tratadas con HF [31] o pilareadas [36].

Ha sido probado, además, un aluminosilicato amorfo preparado por coprecipitación de sulfato de aluminio y silicato sódico en presencia de ácido sulfúrico [25], el cual, pese a una supuesta menor acidez que la de sus homólogos cristalinos se ha desempeñado razonablemente bien, tanto en cuanto a conversión como en cuanto a distribución de isómeros, como se muestra en la tabla 8, comparado con una zeolita HY en las mismas condiciones de reacción.

Tabla 8: Alquilación de 1-C₁₂H₂₄ con C₆H₆ [25]

Catalizador	Distribución de fenildodecanos [% p]				
	2-φ	3-φ	4-φ	5-φ	6-φ
SiO ₂ +Al ₂ O ₃	33	22	15	16	14
H-Y	26	20	17	17	16

Condiciones: 135 °C; 0,7 MPa; C₆H₆ /C₁₂H₂₄ = 10 (mol); x_{olefina} = 100%; WHSV = 0,8 h⁻¹; 10 h en línea.

Finalmente hay que destacar que, de acuerdo a lo publicado por los propietarios de la licencia [17], el catalizador del proceso comercial Detal® pertenecería a esta familia de materiales, tratado con HF para mejorar su acidez.

Ácidos soportados

La motivación de esta línea de investigación es el empleo de ácidos de actividad catalítica ya probada en fase líquida, soportados sobre sólidos porosos de elevada área superficial, de forma de combinar las ventajas intrínsecas del catalizador con las del proceso heterogéneo resultante. Para la reacción de alquilación de benceno con olefinas, los ácidos estudiados han sido heteropoliácidos, líquidos iónicos con acidez de Lewis o AlCl_3 , mientras que el soporte ha pertenecido, principalmente, a las familias de las sílices, alúminas o sílicoalúminas, pudiendo extenderse a otros óxidos como la titania o la zircona.

El uso de heteropoliácidos soportados se remonta a 1971, cuando Sebulsky y colaboradores, alentados por la elevada actividad del ácido silicotúngstico en la oligomerización de olefinas, llevaron a cabo un estudio a escala piloto de alquilación de benceno con 1-dodeceno catalizada por ácido 12-tungstosilícico soportado por impregnación sobre alúminas, sílicoaluminas y gel de sílice [37] en un reactor de lecho fijo con los reactantes en fase líquida. En un meticuloso trabajo, evaluaron la calidad de los soportes y la influencia de las variables principales del sistema (presión, temperatura, relación benceno:olefina, porcentaje en peso de catalizador sobre el soporte y velocidad espacial) en la actividad y distribución de productos. Posteriormente sulfonaron los productos obtenidos y compararon sus propiedades tensioactivas y de biodegradación con los productos comerciales disponibles. Finalmente, plantearon un mecanismo pseudohomogéneo para el sistema de reacción, ajustado por el método integral, del cual calcularon las constantes cinéticas, así como las energías de activación de las reacciones principales. Los resultados muestran unos valores de selectividad a fenildodecanos y perfil de isómeros similares a los obtenidos empleando AlCl_3 con una conversión casi total de la olefina.

Tres décadas más tarde, Zhang y colaboradores [38] vuelven a emplear el mismo catalizador soportado sobre una familia de sílices comerciales, obteniendo análogas distribuciones de productos y un estudio cinético.

La actividad de los líquidos iónicos con acidez de Lewis en la alquilación de benceno (así como de otros hidrocarburos aromáticos) con 1-dodeceno fue estudiada por investigadores de la Universidad de Aachen, quienes inmovilizaron mezclas de cloruro de 1-butil-3-metil-imidazolium y AlCl_3 sobre sílices, alúminas, titanias y zirconas comerciales, y las emplearon en las siguientes configuraciones: reactor discontinuo agitado, reactor en lecho fijo con los reactantes en fase líquida y reactor en lecho fijo con los reactantes en fase gas [39]. Con el reactor discontinuo obtuvieron distribuciones de productos similares a las del proceso catalizado con AlCl_3 líquido, mientras que al pasar al proceso continuo -en fase líquida- no pudieron evitar la desactivación gradual del catalizador. Un problema no menor que complica el manejo de estos materiales es su elevada sensibilidad al agua. Deben ser manipulados en atmósferas inertes y las corrientes de proceso deben ser cuidadosamente deshidratadas.

La otra línea de investigación consiste en la inmovilización de AlCl_3 sobre óxidos porosos. El grupo de la Universidad de York empleó AlCl_3 soportado sobre sílices mesoporosas hexagonales (HMS) de diferentes diámetros de poro y empleó estos materiales en la alquilación de benceno con α -*n*-olefinas con cadenas de 6, 8, 12, 14 y 16 átomos de carbono de longitud [40,41]. Los materiales obtenidos tenían una actividad y una distribución de productos comparables con el AlCl_3 líquido. En un intento por confinar las reacciones químicas dentro de la estructura porosa del soporte, pasivaron la superficie externa de dos formas distintas: por un lado, por neutralización de los sitios ácidos exteriores con una base voluminosa que hipotéticamente no pudiera difundir dentro de los canales -trifenilamina-, por otro lado por sililación de los grupos silanol de la superficie externa -previa al anclaje del AlCl_3 - con un reactivo voluminoso incapaz de difundir en los canales, en particular, trifenilclorosilano.

En la misma línea, Hu y colaboradores, inmovilizaron AlCl_3 sobre sílices MCM-41 de diferentes diámetros de poro, y emplearon los materiales resultantes en la reacción de alquilación de benceno con α -*n*-olefinas con cadenas de 6, 8, 10, 12, 14 y 16 átomos de carbono de longitud [42]. Los resultados obtenidos son asimismo similares a los del proceso que emplea AlCl_3 líquido.

Otros materiales

Las zirconias sulfatadas también fueron probadas para las reacciones de alquilación, debido fundamentalmente a su éxito en la isomerización de olefinas. Clark y colaboradores emplearon zirconias sulfatadas comerciales para la alquilación de benceno con 1-hexeno, 1-octeno, 1-dodeceno y 1-hexadeceno [43]. Reportan conversión total e inmediata de las olefinas a baja temperatura (35 °C), con buenas selectividades a monoalquilbencenos lineales, pero no reportan datos sobre distribuciones de productos.

Una última clase de materiales empleado como catalizador es la de las resinas de intercambio iónico arilalquilsulfónicas Amberlyst®. Sivasanker y colaboradores emplearon Amberlyst-15 entre los catalizadores ácidos que estudiaron [25], obteniendo una muy buena distribución de productos, la cual se compara con una composición comercial en la tabla 9. El buen comportamiento de este tipo de materiales resulta de interés a los fines del presente trabajo, ya que la naturaleza química de los sitios activos es similar a la de los materiales mesoporosos funcionalizados que en él se pretenden sintetizar.

Tabla 9: Alquilación de 1- $\text{C}_{12}\text{H}_{24}$ con C_6H_6 [25]

Catalizador	Distribución de fenildodecanos [% p]				
	2- ϕ	3- ϕ	4- ϕ	5- ϕ	6- ϕ
Amberlyst-15	35	20	14	16	15
HF	17	16	18	24	25

4. CATALIZADORES SÓLIDOS ÁCIDOS

Como se ha comentado en secciones anteriores, el valor anual global actual de los productos químicos y petroquímicos manufacturados mediante procesos catalíticos es del orden de magnitud de 10^{12} €. La contribución directa e indirecta de los procesos catalíticos industriales al producto interior bruto de los países desarrollados se estima en un 25%, a través de productos y procesos [44]. El mercado global de catalizadores fue valuado en aproximadamente 10^{10} € en 2004. En este contexto, una fuerza impulsora de la creación de nuevos procesos catalíticos y del reemplazo de antiguos procesos, tanto catalíticos como no catalíticos, se funda en la obtención de:

- Procesos de menor impacto ambiental por la generación de menores cantidades de desechos y subproductos indeseados.
- Empleo de materias primas más benignas.
- Empleo de materias primas de menor coste.
- Procesos menos intensivos en capital.
- Procesos con menores demandas energéticas.
- Desarrollo de procesos no factibles al presente.
- Mejoras en eficiencia de reactor y valores de productividad.

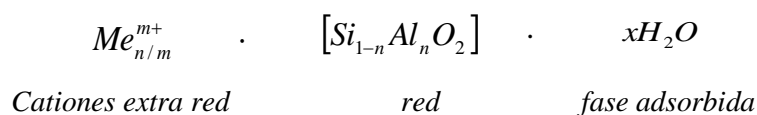
Teniendo en cuenta este marco de referencia, en el presente trabajo se escogen como materiales de interés dos familias de catalizadores sólidos porosos ácidos: las zeolitas y los materiales mesoporosos funcionalizados de la familia denominada MCM-41. Las zeolitas se encuentran en una fase de madurez en cuanto a la investigación básica, con aplicaciones industriales consolidadas, siendo los catalizadores sólidos microporosos ácidos de referencia. Por el contrario, los materiales tipo MCM-41 se encuentran en la fase temprana de su desarrollo, y sus aplicaciones industriales están en fase incipiente. En la actualidad, la única aplicación patentada basada en materiales tipo MCM-41 emplea materiales sustituidos tipo Ti-MCM-41 como catalizadores para las reacciones de epoxidación

de dobles enlaces etilénicos [45, 46] para un proceso de epoxidación de propeno licenciado a Sumitomo Chemical Company LTD [47].

4.1. Zeolitas

Características y obtención

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos porosos, formados por yuxtaposición de tetraedros $\text{SiO}_4 / \text{AlO}_4$, interconectados a través de los átomos de oxígeno. Si la totalidad de los tetraedros está formada por SiO_4 , el material resulta una sílice porosa, que es un material carente de cargas eléctricas en su estructura. La incorporación de de Al en la estructura ocasiona la aparición de cargas negativas en la red, lo que requiere la presencia de cationes extra red dentro de los espacios confinados para la compensación de las cargas. De esta forma, la composición de una zeolita típica puede ser descrita por la siguiente fórmula:



Los espacios confinados de la estructura –canales y celdas- poseen tamaño suficiente para alojar los cationes compensadores de carga y para permitir la adsorción reversible de moléculas. Como resultado de estas características estructurales, las zeolitas encuentran amplios campos de aplicación como adsorbentes, intercambiadores iónicos y catalizadores.

De acuerdo con la clasificación de la IUPAC de los materiales porosos, aquellos que presenten diámetros de poro menores que los 2 nm se denominan microporosos, los que posean diámetros de poro entre 2 y 50 nm se llaman mesoporosos, y los que presenten diámetros de poro superiores a los 50 nm se clasifican como macroporosos. Según este criterio, todas las zeolitas son materiales microporosos, siendo el tamaño de las moléculas capaces de ser adsorbidas en los espacios confinados de sus estructuras porosas en general menor a 1 nm.

Si bien la existencia de las zeolitas es un hecho conocido desde mediados del siglo XVIII, el campo de la ciencia y tecnología de las zeolitas sólo floreció en la década de los '50 del siglo pasado, tras el descubrimiento de métodos de síntesis industrial a gran escala de zeolitas por la Union Carbide, inspirado por las investigaciones pioneras del Profesor Barrer en síntesis y adsorción con zeolitas entre los años '30 y '40 del Siglo XX.

Estructuras dirigidas por cationes inorgánicos

Los primeros esfuerzos de síntesis de zeolitas se enfocaron en reproducir las condiciones de formación de las zeolitas naturales, por lo que las primeras estructuras fueron sintetizadas empleando cationes inorgánicos como agentes directores de estructura. Entre las estructuras obtenidas –todas antes de la década de los '80 del siglo pasado- destacan MOR (mordenita), FAU (zeolitas X e Y), LTL (zeolita L), LTA (zeolita A), GIS (zeolita P), CHA (chabazita), RHO (zeolita ρ), todas las cuales han encontrado aplicaciones industriales.

Las zeolitas preparadas con cationes inorgánicos tienden a presentar elevadas relaciones Si/Al, ya que sus espacios confinados contienen elevadas concentraciones de cationes positivos.

Estructuras dirigidas por cationes orgánicos

Otra estrategia de síntesis de estos materiales se basó en el empleo de cationes orgánicos solubles, más voluminosos que los cationes metálicos, y conocidos como plantillas. Por su mayor volumen, su concentración en los espacios confinados resulta inferior a la de los cationes metálicos, por lo que las estructuras sintetizadas mediante esta estrategia presentan relaciones Si/Al superiores a las sintetizadas con cationes inorgánicos.

En los primeros años, también previos a la década de los '80 del siglo pasado, los estudios se enfocaron en los cationes alquilamonio comercialmente disponibles, como tetrametil- (TMA^+), tetraetil- (TEA^+) y tetrapropilamonio

(TPA⁺). Entre las estructuras descubiertas empleando estos iones destacan *BEA (zeolita β) y MTW (ZSM-12) con TEA⁺ y MFI (ZSM-5) con TPA⁺.

El descubrimiento de que los cationes alquiltrimetil amonio –incluidas las especies dicuaternarias- son excelentes agentes directores de estructuras zeolíticas con elevadas relaciones Si/Al disparó la actividad en la investigación sobre la preparación de cationes orgánicos de diseño y su posterior ensayo como plantillas moleculares. Entre las estructuras descubiertas en esta etapa destacan aquellas que poseen sistemas multidireccionales de canales, con canales de distintas dimensiones que intersecan, como la MSE (MCM-68). Estas estructuras habían sido durante largo tiempo el blanco de los esfuerzos de los investigadores debido a la posibilidad de control de transporte molecular [48], según el cual reactivos y productos podrían encontrar caminos difusionales separados en una reacción catalítica, lo que *a priori* podría representar un salto cualitativo en la selectividad catalítica. El empleo de agentes directores de estructura de diseño permitió la síntesis de zeolitas de poro extra grande, con anillos formados por 14 tetraedros (DON, SFH, SFN), siendo éste el límite superior para las estructuras formadas por SiO₄ / AlO₄⁻.

Gracias al esfuerzo dedicado de una gran cantidad de investigadores, se conocen en la actualidad más de 200 estructuras diferentes [49], no obstante, sólo una fracción de estas estructuras han resultado de interés comercial, como se muestra en la tabla 10.

Las razones principales del interés comercial de las estructuras sintéticas mostradas en dicha tabla se centran en su síntesis sencilla y de bajo coste. Como se ha mencionado, las estructuras LTA, FAU, GIS, MOR, LTL, FER y CHA (sintética) se obtienen todas de geles de síntesis libres de cationes orgánicos, a presiones y temperaturas de tratamiento hidrotérmal moderadas y, muy importante, tiempos cortos de cristalización. Las estructuras *BEA y MFI se sintetizan empleando cationes orgánicos, pero pueden obtenerse empleando especies de bajo coste y bajo un amplio rango de condiciones de síntesis. Esto permite a los fabricantes la ventaja de la posibilidad de obtención de un producto puro de especificación constante en condiciones variables de coste y escala de producción.

Tabla 10: Zeolitas comerciales, estructuras y aplicaciones [50].

Zeolita	Código IZA	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	D _p [Å]	Uso
A	LTA	2	3-5	Adsorción/Intercambio
X	FAU	2/2,5	8	Adsorción/Intercambio
Y	FAU	3/1000	8	Adsorción/Catálisis
P	GIS	2	3	Adsorción/Intercambio
Mordenita	MOR	12-200	6-7	Adsorción/Catálisis/Intercambio
ZSM-5	MFI	25-1000	5-5,5	Adsorción/Catálisis
β	*BEA	25-200	5,5-6,5	Adsorción/Catálisis
L	LTL	6	7	Adsorción/Catálisis
Ferrierita	FER	18	4-5	Adsorción
MCM-22	MWW	15-50	4x5 (2D)	Catálisis
Clinoptilolita ^a	HEU	5,5-11	Variable	Adsorción/Intercambio
Chabazita ^b	CHA	2,8-4	3,5-4	Adsorción/Intercambio

^aNatural; ^bNatural y sintética.

Las zeolitas en catálisis

El consumo global anual de zeolitas se ha estimado en 1,7-2 10⁶ toneladas métricas con un valor de en torno a 2·10⁹ USD en 2004 [51]. Los catalizadores representan en torno a un 14% de este volumen global, pero su valor asciende al 27% del monto global, lo que indica que los catalizadores zeolíticos son más sofisticados y con un mayor valor añadido que las zeolitas empleadas en otras aplicaciones, como detergentes, desecadores, adsorbentes e intercambiadores iónicos.

Las zeolitas encuentran un enorme campo de aplicación como catalizadores sólidos *per se* o como componentes de catalizadores sólidos en las industrias del refino del petróleo y petroquímica debido a sus propiedades únicas y a la posibilidad de modificar los materiales, respecto a la concentración y naturaleza de sus sitios activos y su entorno inmediato. Las razones de su éxito en las aplicaciones catalíticas relacionadas con las características intrínsecas de estos materiales, pueden resumirse de la siguiente manera:

- (i) Poseen una elevada área superficial y capacidad de adsorción.
- (ii) Sus propiedades como adsorbentes pueden modificarse, siendo posible obtener materiales con características desde hidrófilas hasta hidrófobas.
- (iii) Los sitios activos pueden modificarse tanto en fuerza como en concentración, permitiendo obtener catalizadores con diseño específico.
- (iv) Las dimensiones de sus canales están en el rango de tamaño de muchas moléculas de interés industrial (0,5–1,2 nm).
- (v) Los intensos campos eléctricos existentes en dichos canales, sumados al confinamiento electrónico de las moléculas adsorbidas pueden producir una preactivación de los reactantes.
- (vi) La diversidad de estructuras presentes en la familia permite explotarlas para obtener distintos tipos de selectividad de forma: de reactivos, productos, y estado de transición, lo que permite optimizar su selectividad catalítica.
- (vii) Por su naturaleza cristalina presentan una elevada estabilidad térmica e hidrotermal.

La concurrencia de estos fenómenos supone que la catálisis en las zeolitas sea un proceso sutilmente controlado por diversidad de factores: la especificidad de los sitios activos y la intensidad de sus interacciones con las moléculas reactantes, el acceso de los reactivos al sitio activo y la posibilidad de desorción de los productos formados y, finalmente, las restricciones estéricas y entrópicas sobre las especies adsorbidas y los estados de transición.

Estas ventajas catalíticas vienen acompañadas de una desventaja inherente. La química catalítica dentro de un espacio confinado zeolítico puede verse como una reacción en un sistema de micro reactores tubulares en los que los sitios activos se distribuyen todo a lo largo del reactor; resulta evidente que en un entorno tal se vuelve difícil evitar las reacciones secuenciales.

Dentro del mercado de catalizadores zeolíticos, la aplicación claramente dominante es el catalizador para la reacción de craqueo catalítico en lecho fluidizado (FCC), que representa en valor más del 90% de la producción de zeolitas sintéticas para catálisis. Típicamente, el catalizador de FCC incluye una zeolita Y ultraestable intercambiada iónicamente para contener iones de lantánidos, en forma de cristales dispersos junto con partículas de arcillas en una matriz activa de alúmina o silicoalúmina. Además, suelen incluir ZSM-5 como aditivo de elevación de octanaje (por craqueo selectivo de olefinas y parafinas lineales para obtener olefinas livianas).

Otro importante sector industrial global en el que los catalizadores zeolíticos son frecuentemente empleados es la industria petroquímica. A diferencia de la industria del refino, en el que las zeolitas son empleadas en unas pocas unidades de conversión (fundamentalmente FCC), la industria petroquímica aprovecha mejor las ventajas de las propiedades peculiares de los catalizadores zeolíticos ya que, al contrario que la industria del refino, los procesos petroquímicos se basan esencialmente en la transformación de una alimentación de composición bien definida en un producto final de especificación definida y constante. En estos casos, la selectividad deviene un parámetro de primera importancia. Entre los insumos petroquímicos destacan los hidrocarburos aromáticos benceno, tolueno y xileno (BTX), cuya disponibilidad está aumentando por las restricciones legislativas sobre el contenido de aromáticos en los combustibles, las cuales impulsan el cambio de su aplicación de una fracción combustible a un insumo petroquímico. Los catalizadores zeolíticos se emplean no sólo para la desalquilación de tolueno para obtener benceno y su transalquilación y desproporción a xilenos y benceno, sino también en varios procesos de producción de importantes intermediarios de síntesis, la mayor parte de los cuales se obtienen por alquilación de benceno o tolueno con olefinas, como es el caso de la alquilación de benceno con propeno para obtener cumeno.

La tabla 11 resume las aplicaciones más destacadas de los catalizadores zeolíticos en refino y en petroquímica.

Tabla 11: Zeolitas empleadas en procesos catalíticos [52]

Zeolita	Proceso	Descripción	Propietario
H-MOR	Isomerización	Isomerización de la fracción lineal C ₄ -C ₆	Axens, LyondellBasell
H-MOR (DeAl)	Cumeno	Síntesis de cumeno	Dow-Kellogg
Pt-H-MOR	Tolueno a BX	Benceno + xilenos por desproporción de tolueno	ExxonMobil
RE-USY	FCC	Craqueo catalítico fluidizado	UOP, Lummus, Sinopec
USY	Hydrocracking	Craqueo en presencia de hidrógeno	UOP, Chevron, Sinopec, Haldor Topsøe
Pt-USY	AlkyClean	Alquilación de butano con isobuteno	Akzo/ABB
USY	Eurofuel	Alquilación de butano con isobuteno	Lurgi
Ω	HYSOPAR	Isomerización de la fracción lineal C ₄ -C ₆	Süd Chemie
Ω	CKS ISOM	Isomerización de la fracción lineal C ₄ -C ₆	Kellogg, Brown & Root
H-MCM-22	EBMax	Síntesis de etilbenceno en fase líquida	Mobil
H-MCM-22	Raynteon	Síntesis de cumeno en fase líquida	Mobil
H-ZSM-5	ACO/FCC	Aditivo para producción de olefinas livianas	KBR-SK
H-ZSM-5	STDP	Desproporción selectiva (<i>p</i> -X) de tolueno	ExxonMobil
H-ZSM-5		Alquilación de benceno con etileno en fase gas	Mobil-Badger
H-ZSM-5	COD	Olefinas a Diesel (oligomerización lineal)	Lurgi- Süd Chemie
H-ZSM-5	MTG	Metanol a Gasolina	Mobil
H-ZSM-5	MOGD	Olefinas a gasolina/destilados	Mobil
H-ZSM-5	MSDW	“ <i>Dewaxing</i> ” selectivo de lubricantes por craqueo de parafinas lineales	Mobil
H-ZSM-5		Hidratación de ciclohexeno a cicloheanol	Asahi-Kasei
Pt-LTL	Aromax	<i>n</i> -heptano a tolueno (aromatización)	Chevron
H-β	Polimeri	Síntesis de cumeno en fase líquida	Europa-ENI
H-β	Q-Max	Síntesis de cumeno en fase líquida	UOP
H-β	EB-One	Síntesis de etilbenceno en fase líquida	Lummus-UOP

Por todas las razones mencionadas, las zeolitas continúan siendo los catalizadores sólidos ácidos de referencia en cuanto a sus propiedades. Por ello, la puesta a punto del equipo experimental de alquilación del presente trabajo se llevó a

cabo mediante la realización de un estudio sobre el comportamiento de diferentes estructuras zeolíticas en la alquilación de benceno con diferentes α -olefinas.

Dentro de la diversidad de estructuras posibles, se han escogido como objeto de estudio del presente trabajo las que se detallan a continuación.

Mordenita (MOR)

Esta zeolita de poro grande posee un sistema de canales elípticos formados por anillos de 12 miembros, con dimensiones aproximadas de 0,67 x 0,70 nm, paralelos al eje c , que permiten la difusión de moléculas con diámetros cinéticos menores a 0,65 nm, comunicados por bolsillos laterales formados por anillos de 8 miembros, demasiado pequeños para permitir la difusión molecular a su través, con diámetro difusional menor a 0,3 nm. De esto resulta que, para los fines de su comportamiento catalítico, la estructura de este material se considere unidireccional.

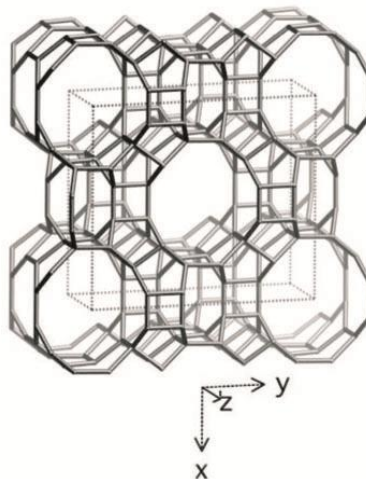


Figura 9: Estructura MOR [49].

La mordenita difiere de otras zeolitas en que puede eliminarse una gran cantidad de aluminio de su estructura sin una pérdida sustancial de la cristalinidad [53]. Se ha reportado que una desaluminización suave en medio ácido de la H-MOR da lugar a catalizadores más activos [21,54], debido a la eliminación de material amorfo de los canales de la estructura, así como de la generación de sitios con mayor fortaleza ácida durante el proceso. En determinadas condiciones de desaluminización, se obtienen mejoras tanto de la actividad como de la selectividad catalíticas en ciertas reacciones, lo que se atribuye a la presencia de una menor concentración de sitios ácidos Brønsted de mayor fortaleza. Contrariamente, cuando la desaluminización se lleva a cabo mediante un tratamiento con vapor de agua – *steaming*– el material resultante presenta una menor actividad, lo que se atribuye a

la eliminación indiscriminada de los sitios activos y al aumento de la resistencia difusional ocasionado por la deposición de material extraño dentro de los poros [54].

El análisis por FTIR de las bandas de tensión O-H de una muestra típica de H-MOR con relación Si/Al de 10 muestra una banda asimétrica centrada a ca. 3605 cm^{-1} atribuida a los grupos $-\text{OH}$ puente ácidos. Estudios de adsorción de nitrilos con distintos grados de impedimento estérico permitieron la distinción de tres tipos de $-\text{OH}$ puente en esta estructura, encontrándose una banda a 3588 cm^{-1} capaz de interactuar sólo con nitrilos lineales, posiblemente correspondiente a grupos $-\text{OH}$ localizados en los bolsillos laterales de la estructura; una segunda banda a 3609 cm^{-1} capaz de interactuar además con 2-metilpropionitrilo, posiblemente correspondiente a grupos $-\text{OH}$ localizados en la intersección entre los bolsillos laterales y los canales principales; así como una tercera contribución a 3605 cm^{-1} que es la única capaz de interactuar además con 2,2-dimetilpropionitrilo (pivalonitrilo), y que se atribuye a los grupos $-\text{OH}$ presentes en los canales principales [52].

Un estudio de adsorción de nitrilos con H-MOR desaluminizada mostró que la desaluminización mejora la accesibilidad de las moléculas sonda a los grupos $-\text{OH}$ puente, ya sea porque tuviera lugar principalmente en los bolsillos laterales de la estructura, o porque hiciera a éstos accesibles a moléculas sonda voluminosas [52].

Faujasita (FAU)

La estructura tipo faujasita, que se observa en la figura 10 está formada por supercavidades de 1,3 nm de diámetro,

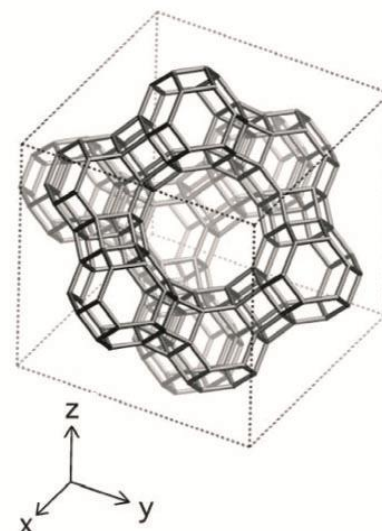


Figura 10: Estructura FAU [49]

accesibles a través de anillos de 12 miembros, cavidades sodalita accesibles a través de anillos de 6 miembros y prismas hexagonales que conectan las cavidades sodalita. Esta estructura forma un sistema de canales tridireccional que permite la difusión de moléculas con diámetros cinéticos menores que 0,74 nm en los tres ejes cristalográficos.

El contenido de Al en los materiales de esta estructura suele ser elevado, llegando a una relación Si/Al tan baja como la unidad. Las zeolitas con estructura FAU con una relación Si/Al cercana a la unidad son conocidas como zeolitas X, mientras que aquellas que presentan una relación Si/Al mayor a 2 son denominadas zeolitas Y. Estas últimas son más estables en su forma protónica, y suelen denotarse por H-Y.

Toda la química catalítica de las zeolitas con esta estructura se supone que tiene lugar en las supercavidades. No obstante, la espectroscopía IR de estos materiales ha detectado multiplicidad de grupos –OH ácidos. Una banda a alta frecuencia (*ca.* 3626 cm^{-1}) ha sido asignada a los grupos –OH puente situados en la supercavidad y accesibles para la mayor parte de las moléculas, mientras que una banda a baja frecuencia (*ca.* 3562 cm^{-1}) ha sido asignada a grupos –OH ácidos localizados cerca del centro de los anillos de 6 miembros que unen las cavidades sodalita, y que podrían ser capaces de formar enlaces por puente H con moléculas alojadas en las supercavidades, pero incapaces de protonarlas por impedimento estérico. Finalmente, una tercera banda a menor frecuencia (*ca.* 3501 cm^{-1}), incapaz de interactuar con las moléculas sonda, y que ha sido asignada a los prismas hexagonales [52].

De cara a su aplicación práctica a elevada temperatura, ya sea en reacción o regeneración, las zeolitas H-Y deben ser estabilizadas por desaluminización con vapor, generalmente llevado a cabo a temperaturas de hasta 750 °C sobre el precursor amónico $\text{NH}_4\text{-Y}$. Los materiales resultantes, hidrotermalmente más estables, son denominados zeolitas Y ultraestables, USY. Las propiedades estructurales y ácidas de los materiales resultan fuertemente influenciadas por el proceso de desaluminización, el cual genera material extra red que posee acidez de

Lewis e induce a su vez un aumento de la fortaleza de los sitios Brønsted estructurales, probablemente por establecimiento de enlaces de coordinación con los átomos de oxígeno vecinos a los átomos de Al estructurales [52].

La aplicación catalítica principal de las zeolitas FAU es como fase activa del catalizador de FCC, en forma de zeolitas Y ultraestables intercambiadas con cationes de tierras raras (RE-USY), el cual es un proceso autotérmico de dos etapas acopladas: la reacción de craqueo fuertemente endotérmica y la combustión del coque en la etapa de regeneración.

Otra importante aplicación de las zeolitas USY es como proveedor de acidez en los catalizadores de hidrocrqueo, proceso en el que una corriente de hidrocarburos pesados, de muy bajo valor, es transformada en fracciones más livianas; la amplitud de los canales y celdas de la estructura permiten a las moléculas voluminosas difundir a su través y reaccionar en los sitios activos.

Las zeolitas USY conteniendo metales nobles forman parte de los catalizadores de los procesos de alquilación de isobutano con buteno para la formación de fracciones de elevado octanaje.

ZSM-12 (MTW)

La estructura MTW está formada por un sistema unidireccional de canales sin cavidades, formados por anillos de 12 miembros, que permite la difusión de moléculas con diámetro cinético máximo de 0,57 nm.

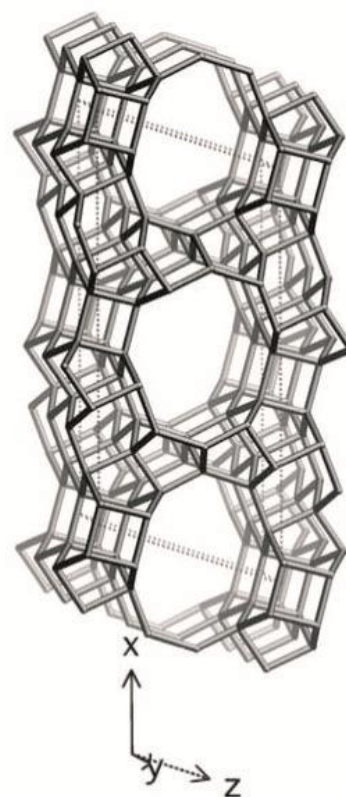


Figura 11: Estructura MTW [49].

El estudio por FTIR de las bandas de tensión de los grupos –OH revela la presencia de varias bandas diferentes [55], dos de las cuales son asignadas a los grupos –OH puente ácidos: 3617 cm^{-1} y 3575 cm^{-1} .

MCM-58 (IFR)

La estructura IFR conforma un sistema unidireccional de canales sinusoidales formados por anillos de 12 miembros, capaces de permitir la difusión de moléculas con un diámetro cinético máximo de 0,64 nm, siendo una característica destacable su elevado volumen de poro, de en torno a $0,21\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$.

El estudio de las bandas de tensión de –OH por FTIR revela la presencia de 2 bandas asociadas a los grupos hidroxilo puente: una banda de alta frecuencia, a 3628 cm^{-1} , atribuida a grupos –OH puente sin perturbar; y una banda ancha de baja frecuencia, formada por una contribución principal a 3485 cm^{-1} y un hombro a 3556 cm^{-1} , atribuida a los grupos –OH puente enlazados por puente H a átomos de O vecinos [55]. El estudio de adsorción de piridina de este trabajo mostró que la cantidad de sitios ácidos Brønsted es del orden del contenido de Al de la estructura, y que la desorción de la base tiene lugar de forma simultánea en los grupos –OH libres y en los grupos enlazados por puente H, por lo que la distribución de fuerza ácida del material puede considerarse homogénea. El estudio de adsorción de pivalonitrilo (2,2-dimetilpropanonitrilo), cuyo diámetro cinético (0,60 nm) no debería impedir su acceso a los sitios ácidos, muestra sin embargo que una parte de los grupos –OH, supuestamente localizados dentro de anillos de 4 miembros, sólo pueden reaccionar con moléculas fuertemente básicas, capaces de desplazar los protones de sus ubicaciones en la red.

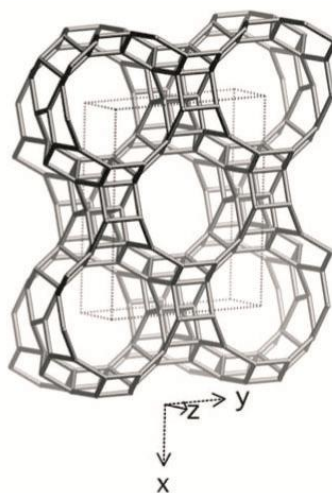


Figura 12: Estructura IFR [49].

MCM-68 (MSE)

Como se ha comentado en secciones anteriores, la estructura MSE conforma un sistema tridireccional de canales de distintas dimensiones interconectados entre sí. El sistema principal, ubicado en la dirección del eje cristalográfico c , está compuesto de canales rectos formados por anillos de 12 miembros, capaces de permitir la difusión de moléculas con un diámetro cinético máximo de 0,66 nm. Este sistema se encuentra conectado con los dos sistemas menores, en las direcciones de los ejes a y b , respectivamente, formados por canales tortuosos de anillos de 10 miembros, capaces de permitir la difusión de moléculas con diámetros cinéticos menores que 0,5 nm. De esta forma, la difusión de benceno (con un diámetro cinético de 0,59 nm) y de los productos de alquilación estaría restringida al sistema principal, mientras que la difusión de olefinas podría tener lugar indistintamente a lo largo de los tres sistemas de canales. La estructura posee además cavidades formadas por anillos de 18 miembros, sólo accesibles a través de los canales de 10 miembros.

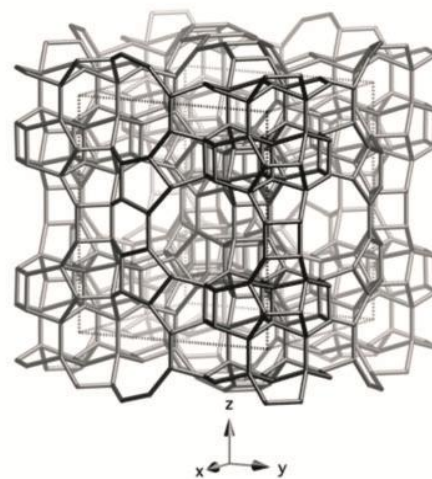


Figura 13: Estructura MSE [49].

El estudio por FTIR de las bandas de tensión de los grupos $-OH$ revela la presencia de varias bandas diferentes [55], dos de las cuales son asignadas a los grupos $-OH$ puente ácidos: 3617 cm^{-1} y 3575 cm^{-1} . El estudio de adsorción de piridina realizado en este trabajo mostró, en primer lugar, que el número de sitios ácidos Brønsted es sensiblemente inferior al contenido de Al del material, y en segundo lugar, que la base se desorbe antes de los grupos $-OH$ de la banda de 3575 cm^{-1} , por lo que éstos serían levemente menos ácidos que los primeros. La adsorción de pivalonitrilo, cuyo diámetro cinético (0,60 nm) supera holgadamente el diámetro de los sistemas menores de canales, muestra que todos los grupos $-OH$

ácidos son accesibles a esta molécula, de forma que la conectividad de la estructura permitiría el acceso a los sitios a través de los canales del sistema principal.

Zeolita L (LTL)

La estructura LTL conforma un sistema unidireccional de canales que están formados por celdas limitadas por anillos de 4 y 6 miembros (similares a las presentes en las estructuras CAN, ERI y OFF), yuxtapuestas en forma de columnas, las que a su vez delimitan los anillos de 12 miembros característicos del sistema de canales de esta estructura. De esta forma, los canales resultantes no son cilíndricos, permitiendo la difusión de moléculas cuyos diámetros cinéticos no superen los 0,75 nm, y conteniendo a su vez cavidades en cuyo seno pueden alojarse moléculas de hasta 1,00 nm de diámetro cinético.

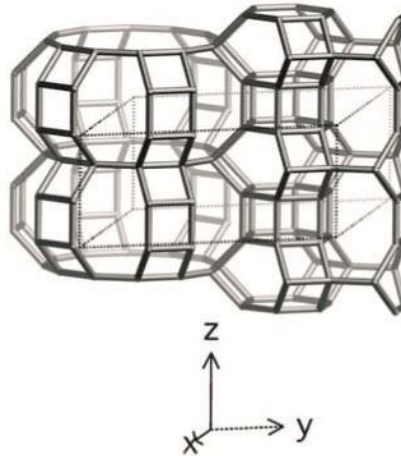


Figura 14: Estructura LTL [49].

Por sus condiciones de síntesis, la estructura presenta un elevado contenido de cationes alcalinos (K^+), por lo que presenta una baja relación Si/Al de síntesis, de en torno a 3. Al contrario que los materiales con estructura FAU, no resulta posible desaluminizar estos materiales sin colapso de su estructura [56], por lo que los catalizadores con esta estructura presentan una elevada concentración de sitios ácidos con una fuerza ácida relativamente baja.

Su aplicación catalítica principal no se encuentra en su forma H^+ , sino intercambiada con Pt como catalizador de la reacción de aromatización de hexano en el proceso Aromax licenciado por Chevron [56].

4.2. Sílices mesoporosas de la familia MCM-41

Antecedentes y generalidades

La síntesis de los materiales mesoporosos ordenados surgió como un intento por ampliar el rango de tamaño de los espacios confinados –canales, poros y cavidades- de las zeolitas que, como se ha comentado, poseen ordenamiento cristalino, con un orden a distancias atómicas consistente en la repetición periódica de una unidad espacial elemental denominada celda unidad, formando así sistemas de espacios confinados altamente ordenados, pero limitados al rango del microporo.

Sin embargo, pese a sus óptimas propiedades como adsorbentes, intercambiadores iónicos y catalizadores, el rango de tamaños de poro de las zeolitas no resulta adecuado para moléculas de gran tamaño, las cuales forman parte de algunos procesos industriales importantes, de interés fundamental tanto para los procesos de química fina como para la síntesis de moléculas con propiedades biológicas, con aplicaciones alimentarias, medicinales y cosméticas. Así, la química de estos tipos de moléculas suele estar relacionada a los procesos de obtención de un amplio número de sustancias de alto valor añadido. Este hecho impulsó la investigación en la síntesis de zeolitas con grandes diámetros de poro, la cual se ha venido intentando desde hace varias décadas.

En la síntesis de algunas estructuras zeolíticas se emplean moléculas o iones orgánicos solubles, alrededor de los cuales se produce la polimerización de las especies aluminosilicato, y que se conocen como agentes directores de estructura o plantillas. De esta forma, dichas especies actúan efectivamente como plantillas moleculares, dando lugar a la aparición de estructuras periódicas, que se transforman en sistemas regulares de espacios confinados una vez que las plantillas han sido eliminadas de la estructura formada a su alrededor. Por esta razón, se supuso que empleando moléculas de mayor tamaño como agentes directores de estructura se podrían obtener estructuras con cavidades de mayor tamaño. Sin embargo, y como ya se ha mencionado en secciones anteriores, este enfoque fue

poco exitoso, y sólo pudieron obtenerse unas pocas estructuras de poro grande, en el extremo superior del rango de los microporos.

Un nuevo campo en cuanto a la síntesis de estos materiales apareció tras el descubrimiento de que resultaba posible sintetizar silicatos y aluminosilicatos mesoporosos ordenados empleando como agentes directores de estructura surfactantes agregados en ordenamientos supramoleculares de tipo micelar conformado mesofases con estructura de cristal líquido, en vez de especies solubles.

Las primeras sílices mesoporosas ordenadas sintetizadas de esta forma fueron descritas en la literatura en 1990, obtenidas a partir de kanemita (un silicato laminar) en presencia de un surfactante catiónico del tipo alquiltrimetilamonio como agente director de estructura [57,58]. Posteriormente, los investigadores de la compañía Mobil Oil reportaron la síntesis de toda una familia de silicatos y aluminosilicatos con mesoporos en forma de canales unidireccionales ordenados según una simetría hexagonal, a la que denominaron MCM-41 [59,60], también empleando un surfactante de la familia de las sales de alquiltrimetilamonio como agente director de estructura. Estos materiales forman parte de una familia más extensa de materiales mesoporosos, denominada M41S, que incluyen estructuras con simetrías cúbica (MCM-48) y laminar (MCM-50).

Investigaciones posteriores sobre el mecanismo de la síntesis de MCM-41 demostraron que el sistema formado por el medio de síntesis es notablemente más complejo que los sistemas binarios formados por surfactante y agua, donde la formación de la fase cristalina tiene lugar para minimizar las repulsiones electrostáticas entre las micelas. En las mezclas de síntesis de los materiales mesoporosos ordenados, las repulsiones electrostáticas son enmascaradas mediante el intercambio de los aniones por especies silicato oligomerizadas, de forma que las interacciones dominantes pasan a ser de tipo atractivo [61]. A este mecanismo se lo denominó ensamblaje cooperativo, y tiene como resultado una separación del sistema en dos fases: una disolución acuosa de electrolitos –contraiones del surfactante, cationes de la base y aniones silicato oligomerizados- y un cristal líquido liotrópico.

Entre estas fases tipo cristal líquido, la de simetría hexagonal es la más estable, y su ocurrencia es característica a bajas concentraciones de surfactante. La fase conformada por los materiales MCM-41 consiste de un empaquetamiento de canales unidireccionales según una geometría hexagonal, de acuerdo a la simetría del grupo plano $p6mm$. Este arreglo se caracteriza por poseer patrones de difracción de rayos X con una serie de reflexiones muy identificables a ángulo bajo, mostrados en la figura 15.

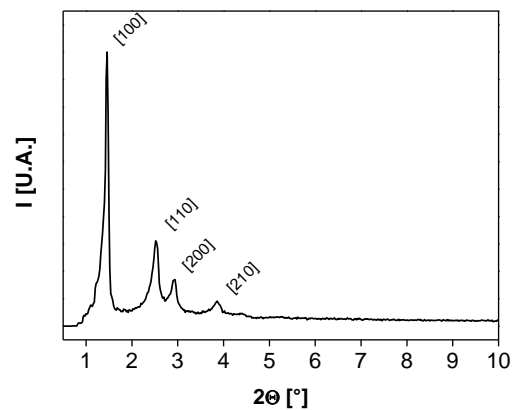


Figura 15: Reflexiones típicas de una muestra de MCM-41 (grupo $p6mm$)

La ausencia de reflexiones a mayores ángulos de difracción indica que las paredes están formadas por un material carente de orden periódico cristalino a distancias atómicas.

La figura 16 muestra que, en función de la simetría del grupo, el parámetro de celda unidad (a_0) se calcula muy fácilmente a partir de la distancia interplanar. Puede verse además, que dicho parámetro de red es igual a

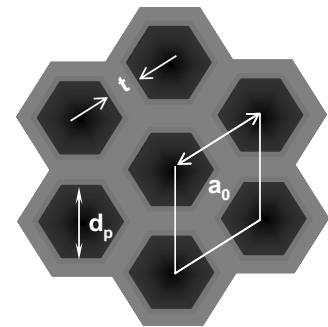


Figura 16: Grupo $p6mm$, orientación [001]: Parámetros principales.

$$a_0 = 2/\sqrt{3} \cdot d_{100} = d_p + t.$$

la suma del diámetro del poro libre y el espesor de la pared (t).

Estos materiales se caracterizan por poseer áreas superficiales del orden de $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, volúmenes de poro superiores a $0,8 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ y una distribución de diámetros de poro muy estrecha en el rango de los mesoporos.

Como ya se ha mencionado, la diferencia más importante entre los materiales MCM-41 y las zeolitas es la ausencia de cristalinidad en las paredes de su estructura. Estas paredes presentan abundantes defectos estructurales, debidos a una condensación silanol-siloxano incompleta tras la hidrólisis, lo que provoca la presencia de grupos silanol (Si-OH) terminales. Por tal razón, cuando el surfactante es eliminado por tratamiento térmico (calcinación), suele producirse una condensación posterior, que ocasiona una reducción del tamaño de la celda unidad. La presencia de estos grupos silanol terminales puede resultar un parámetro de importancia en cuanto a las propiedades estructurales y químicas de estos materiales.

La acidez de los aluminosilicatos MCM-41 es considerablemente más débil que la de las zeolitas, siendo su fuerza ácida comparable a la de los aluminosilicatos amorfos. Cuando los materiales tienen una estructura puramente silícea, carecen por completo de propiedades ácidas, por lo que deben introducirse funciones ácidas en su estructura, ya sea durante el proceso de síntesis (co-condensación) o posteriormente (anclaje).

Síntesis de MCM-41 con diámetro de poro controlado

Los intentos de sintetizar materiales mesoporosos con esta estructura hexagonal con diferentes diámetros de poro se han enfocado en tres estrategias: variación de la longitud de cadena del surfactante, introducción de agentes expansores de micela –también denominados cosolventes- y variación del tiempo de tratamiento hidrotermal.

En cuanto a la variación de la longitud de la cadena, se ha visto que los iones alquil-trimetil-amonio de cadena corta ($\text{C}_6\text{-C}_8$) no son capaces de dirigir la formación de este tipo de estructuras, ya que debido a su alta solubilidad no es

necesaria la formación de agregados micelares para minimizar las interacciones hidrófobas [62]. Este resultado apoya la hipótesis del mecanismo de ensamblaje cooperativo, en el que la formación de las micelas constituye el paso inicial, tras el cual los agregados catiónicos de surfactante se combinan con las especies silicato aniónicas para formar agregados supramoleculares o mesofases. En la literatura se reporta la síntesis de MCM-41 sintetizados con surfactantes conteniendo cadenas alquílicas lineales desde decilo- (C_{10}) hasta eicosilo- (C_{20}) [63]. El intervalo de diámetros de poro de los materiales sintetizados se extiende entre 1,8 y 5 nm, sin embargo, este intervalo no se recorre en forma continua, ya que el agregado de un grupo metileno a la cadena alquílica del surfactante produce un aumento discreto del parámetro de celda unidad.

La adición de moléculas orgánicas está motivada por la interacción entre éstas y las moléculas del surfactante, de forma de modificar el valor del parámetro de empaquetamiento (g) del surfactante. Este parámetro, como se ha mencionado, es directamente proporcional al volumen total de la cadena hidrófoba e inversamente proporcional a su longitud y al área efectiva de la cabeza hidrófila. Cuando en el medio de síntesis se agregan moléculas no polares –como benceno, trimetilbenceno [64] o alcanos [65]- éstas se colocan en la zona hidrófoba al extremo opuesto a la cabeza iónica en las cadenas, de forma de aumentar la longitud aparente de la cadena, lo que conlleva una disminución de g . Esto puede tener como efecto el aumento del parámetro de red de la fase formada, así como una transición a una fase con otra simetría si el valor de g disminuye excesivamente. El problema presentado por esta estrategia es que para conseguir el hinchamiento de la estructura deben introducirse grandes cantidades de material orgánico, por lo que son necesarios mayores volúmenes de reacción y, eventualmente, etapas adicionales de separación de los productos orgánicos.

Resulta atractiva la posibilidad de aumentar el tamaño de poro de la estructura de forma continua y sin la necesidad de agregar reactivos extra. Esto fue conseguido mediante el tratamiento hidrotermal a altas temperaturas de un gel de síntesis durante tiempos variables [66,67]. Mediante este procedimiento se reportan

incrementos de hasta un 50% en el parámetro de red en muestras sintetizadas empleando cetiltrimetilamonio como agente director de estructura. Además, el aumento del diámetro de poro sucede de forma continua, por lo que cualquier tamaño dentro de los extremos del rango es alcanzable en principio.

Materiales mesoporosos con funcionalidad ácida

Como se ha comentado, los materiales sintetizados empleando únicamente sílice como matriz inorgánica carecen de cualquier propiedad ácida, por lo que el primer intento de introducir funcionalidad ácida en ellos se llevó a cabo introduciendo heteroátomos en la estructura, concretamente átomos de aluminio. Los aluminosilicatos así sintetizados, carentes de ordenamiento cristalino, poseen una acidez sumamente débil en comparación con la fuerza ácida mostrada por las zeolitas. Su comportamiento como catalizadores ácidos resultó ser comparable al de los aluminosilicatos amorfos, aunque algo mejor. Por esta razón, los materiales tipo Al-MCM-41 han despertado interés como posibles catalizadores con selectividad de forma en reacciones que involucran moléculas reactivas de gran tamaño, con particular énfasis en reacciones de alquilación y acilación de hidrocarburos aromáticos [68,69]. En la actualidad se prosigue investigando en la forma de optimizar las propiedades ácidas de estos materiales por introducción de ordenamiento cristalino en sus paredes, con el fin de mejorar así su comportamiento catalítico en este tipo de reacciones [70].

Otra estrategia para la obtención de funcionalidad ácida en los materiales MCM-41 consiste en la introducción de grupos funcionales orgánicos ácidos. Los grupos introducidos dan lugar a la formación de materiales funcionalizados organo-inorgánicos, y pueden –además de ser portadores de la mencionada funcionalidad ácida- emplearse para modular la hidrofobicidad-hidrofilicidad de la superficie de los canales de la estructura. En general, el grupo portador de acidez es un radical ácido alquil- o arilsulfónico. Para llevar a cabo esta técnica hay dos rutas, diferentes entre sí por la forma de incorporar la función ácida o su precursora: la co-condensación y el anclaje post-síntesis.

Funcionalización por co-condensación

En este procedimiento, se reemplaza en el medio de síntesis una parte de la fuente de silicio –un tetraalcoxisilano- por uno o más organo-alcoxisilanos. Éstos contienen al menos un enlace Si-C, y permiten la obtención de estructuras organo-inorgánicas en una síntesis sol-gel de un solo paso. Por esta ruta pueden sintetizarse materiales con elevado contenido orgánico [71] -de en torno a 2 mmol de grupo funcional orgánico por gramo de material-, pero su diámetro de poro es difícilmente controlable y su orden estructural suele ser pobre, comparado con el presentado por los materiales puramente inorgánicos.

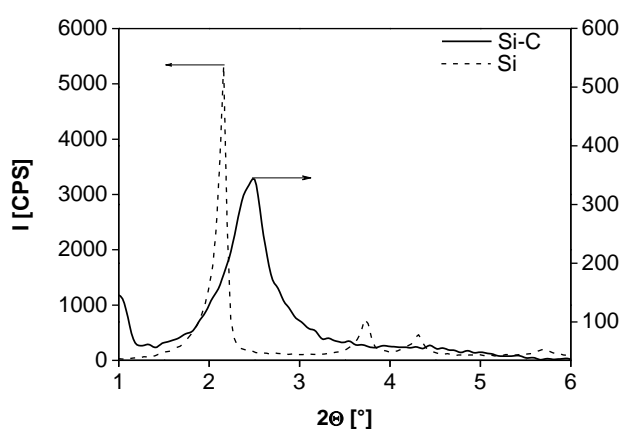


Figura 17: DRX comparado (Materiales propios)

En la figura 17, se compara el espectro de DRX de una muestra puramente silíceica con el de una muestra organo-inorgánica típica, ambos sintetizados a lo largo del presente trabajo, en donde pueden verse dos fenómenos: en primer lugar, la intensidad de la reflexión principal de la muestra obtenida por co-condensación es del orden de magnitud de las reflexiones secundarias de la muestra puramente silíceica; en segundo lugar, el ancho del pico principal es sensiblemente mayor para la muestra co-condensada. Ambos fenómenos indican que la muestra organo-

inorgánica sintetizada por co-condensación presenta una regularidad estructural mucho más pobre que la puramente silícea.

Anclaje post-síntesis

Esta aproximación permite obtener materiales con el máximo orden estructural, así como acoplar las estrategias de control de diámetro de poro. Sin embargo, la cantidad total de material orgánico reportada en estos materiales suele ser bastante inferior a la obtenida mediante el método de co-condensación, encontrándose en torno a 0,5 mmol de grupo funcional orgánico por gramo de material [72].

No obstante, existe evidencia experimental indirecta de que esta limitación puede, en principio, superarse: el potencial de sililación de la superficie de una sílice tipo MCM-41 ha sido calculado [73], en función de la relación Q3/Q4 que se determina a partir de los espectros RMN de ^{29}Si , obteniéndose un valor de aproximadamente 4 grupos $\text{Si-OH}\cdot\text{nm}^{-2}$. Un cálculo sencillo muestra que para un material con 1000 m^2 de área superficial BET, el orden de magnitud de la concentración de grupos Si-OH es de unos $5\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$.

La química superficial de la sílice juega un papel de primer orden durante el proceso de anclaje: teniendo en cuenta que en la superficie existen diferentes tipos de grupos Si-OH –aislados, geminales y unidos por puente de hidrógeno-, ha sido propuesto que los grupos que se encuentran formando enlaces de hidrógeno están estabilizados por esta interacción y no son fácilmente accesibles para las reacciones de sililación [74]. De acuerdo con esta afirmación, un solvente capaz de interaccionar –de acuerdo con su polaridad- con estos grupos podría mejorar su disponibilidad para la sililación.

Por otro lado, el proceso de eliminación del surfactante de la estructura una vez sintetizada podría tener una influencia importante en la cantidad total de grupos silanol terminales. Cuando la extracción se lleva a cabo mediante un proceso térmico –como es el caso de una calcinación- junto con la eliminación del surfactante tiene lugar una deshidroxilación de la estructura, lo que implica una

pasivación parcial de la superficie por recubrir. Si, por el contrario, la eliminación del surfactante tiene lugar mediante una extracción con disolventes a temperaturas moderadas, en estas condiciones no se produce la deshidroxilación, quedando así disponible la superficie de los canales para el anclaje de los precursores orgánicos.

Activación de la función ácida

Normalmente, cuando se obtienen los materiales funcionalizados, la función orgánica no posee acidez, sino que se trata de un grupo precursor de la función ácida catalíticamente activa.

Cuando el grupo orgánico del organo-alcoxisilano es una cadena alifática o aromática, la introducción de una función ácida de tipo sulfónico tiene lugar mediante una reacción de sulfonación. Esta reacción suele llevarse a cabo empleando ácido clorosulfónico como agente sulfonante.

Si, en cambio, se emplea un organo-alcoxisilano conteniendo un grupo alquiltiol (R-SH), entonces la activación de la función ácida tiene lugar por medio de una oxidación del grupo tiol a ácido sulfónico. Esta reacción se lleva a cabo empleando peróxido de hidrógeno en disolución acuosa como agente oxidante.

Ambos procesos de activación tienen como desventaja que al llevarlos a cabo se elimina una cantidad significativa del material orgánico original contenido en la estructura y, en el caso del proceso de oxidación, se puede producir además una oxidación incompleta del precursor tiol, por lo que sus rendimientos son habitualmente bajos.

OBJETIVOS

El *Objetivo General* del presente trabajo se enfoca en la preparación de catalizadores sólidos ácidos para las reacciones de obtención de alquilbencenos lineales y monoésteres del glicerol, mediante la síntesis de materiales funcionalizados organo-inorgánicos HO₃S-MCM-41 con diámetro de poro controlado, y la síntesis y modificación de estructuras zeolíticas.

Para la consecución de dicho objetivo, el trabajo se estructura según la siguiente secuencia.

1) Obtención de sílices tipo MCM-41 de diámetro de poro controlado

- i) Estudio de la influencia de la temperatura y el tiempo de tratamiento hidrotermal en el tamaño de celda unidad, la morfología y el tamaño de las partículas y la estabilidad térmica los materiales.
- ii) Estudio de la influencia del método de eliminación del surfactante en las propiedades estructurales, texturales y superficiales de los materiales.

2) Funcionalización de los soportes

- i) Estudio de la influencia de las variables temperatura y concentración de agente sililante en el rendimiento del proceso.
- ii) Estudio de la influencia de las interacciones superficie-disolvente-reactivo en el rendimiento del proceso.
- iii) Estudio de la influencia de las propiedades superficiales de los materiales en su capacidad de sililación.

3) Activación de los soportes funcionalizados: oxidación del grupo –SH.

- i) Influencia de la concentración de oxidante en fase acuosa sobre el rendimiento.
- ii) Influencia del medio acuoso sobre la estabilidad de las especies ancladas.
- iii) Eliminación del medio acuoso: oxidación en fase gaseosa. Rendimiento.

4) Activación de las muestras funcionalizadas: sulfonación con ClSO_3H .

- i) Influencia de la temperatura y concentración de reactivo sobre el rendimiento.

5) Síntesis de ésteres monoglicéridos del ácido esteárico.

Comportamiento catalítico de los catalizadores mesoporosos.

- i) Influencia del diámetro de poro en la velocidad de conversión y selectividad.

6) Síntesis de fenilalcanos.

- i) Puesta a punto del sistema. Reactor, control de temperatura, suministro de los reactivos y toma de muestras.
- ii) Análisis de los productos y reactivos. Separación por GC, identificación por GC-MS.
- iii) Estudio del comportamiento de catalizadores zeolíticos para analizar las variables más relevantes del sistema: temperatura, fuerza y concentración de sitios ácidos, tamaño de los espacios confinados y conectividad de las estructuras.
- iv) Comportamiento de $\text{HO}_3\text{S-MCM-41}$ en la catálisis del proceso.

EXPERIMENTAL

1. NOMENCLATURA DE LAS MUESTRAS

1.1. Materiales mesoporosos: MH##x-yz

##: Tamaño de celda unidad (a_0) [Å] de síntesis.

x: Eliminación del ADE: C = Calcinación; E = Extracción

y: Funcionalidad orgánica: P = Propiltiol; /F = Fenilo

z: Activación: A = Oxidación con H_2O_2 ; O = Oxidación con O_3 ;
S = Sulfonación

Ejemplo: MH52C-PA: material mesoporoso ácido, obtenido a partir de una sílice con estructura tipo MCM-41 con parámetro de celda de 52 Å, calcinada, por funcionalización con grupos propiltiol y posterior oxidación con H_2O_2 .

1.2. Materiales zeolíticos

Estructura MOR: ZMxaⁿb^m

x: Tratamiento: 0 = Original; A = desaluminización con HCl;
V = desaluminización con vapor de H_2O (*steaming*)

aⁿ: concentración disolución HCl [$mol \cdot L^{-1}$] del *n*-ésimo tratamiento ácido

b^m: concentración disolución HCl [$mol \cdot L^{-1}$] del *m*-ésimo tratamiento ácido

Estructura FAU: F#x

#: Material original: 1 = Na-USY (Si/Al = 2,6); 4 = Na-H-USY (Si/Al = 2,6); 6 = H-USY (Si/Al = 2,6); 7 = H-USY (Si/Al = 15,0); 8 = H-USY (Si/Al = 30,0);

x: Tratamiento: H = intercambio parcial Na^+/NH_4^+ y calcinación.

2. RELACIÓN DE REACTIVOS EMPLEADOS

Acetona (grado síntesis), Panreac
Ácido clorhídrico (37 %), Panreac
Ácido clorosulfónico (99%), Aldrich
Ácido esteárico (95%), Aldrich
Agua desionizada Milli ρ
Agua doble desionizada MilliQ
Alúmina (60,51%), Pural SB-1
Benceno seco, Panreac
Benzonitrilo, Lancaster
Bromuro de cetiltrimetilamonio, Aldrich
Bromuro de dodeciltrimetilamonio, Aldrich
Bromuro de octadeciltrimetilamonio, Aldrich
Cloruro amónico (PRS) Probus
n-decano (99%), Alfa-Aesar
1-deceno (94%), Aldrich
Diclorometano (PRS) Panreac
Diestearato de glicerol (grado análisis), Aldrich
n-dodecano (99+%), Avocado
1-dodeceno (grado tecnológico), Aldrich
N-N-dimetilformamida, Lancaster.
Etanol absoluto, Panreac
1-fenildodecano (97%), Avocado
Feniltrimetoxisilano (97%), Aldrich
Glicerol (99%), Fluka
n-heptano, Panreac
2-heptanona, Lancaster
Hexadecano (99+%), Aldrich

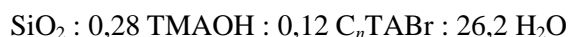
1-hexeno (97%), Aldrich
Hidróxido de tetrametilamonio acuoso (25% p.), Aldrich
Hidróxido potásico (86%), Panreac
Isooctano (grado análisis), Fluka
Ludox SM-30 (30 % p en H₂O), Aldrich
2,6-lutidina, Fluka
3-mercaptopropiltrimetoxisilano (95%), Aldrich
Monoestearato de glicerol, (grado análisis), Aldrich
Nitrato magnésico hexahidrato ($\geq 99\%$), Fluka
1-octeno (98%), Aldrich
Peróxido de hidrógeno (35%), Merck
Piridina (grado análisis), Fluka
Pseudocumeno, Fluka
Sílice micronizada Aerosil 200, Degussa
n-tetradecano (99%), Sigma
Tolueno anhidro, Panreac
Triclorometano grado PRS (estabilizado con etanol), Panreac
Triestearato de glicerol, (grado análisis), Aldrich

3. OBTENCIÓN DE SÍLICES TIPO MCM-41 CON DIÁMETRO DE PORO CONTROLADO

3.1. Síntesis hidrotermal sol-gel

Los materiales con diámetro de poro controlado mediante la duración del tratamiento hidrotermal fueron preparados mediante por síntesis sol-gel, partiendo de un gel de síntesis compuesto de la fuente de sílice, la base, el agente director de estructura –Aerosil 200, hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH) y bromuro de alquiltrimetilamonio (C_nTABr, donde n indica el número de átomos de carbono de

la cadena alquílica), respectivamente- y agua desionizada Milli-Q. En todos los casos la mezcla de síntesis tenía la siguiente fórmula molar:



La mezcla de síntesis se introdujo en un autoclave estático de acero recubierto en PTFE y se sometió a tratamiento hidrotermal bajo presión autógena durante un tiempo determinado y a temperatura escogida.

En primer lugar, empleando C_{16}TABr como agente director de estructura, se estudiaron las variables tiempo de tratamiento, temperatura y tamaño del autoclave; siendo el objeto del estudio la influencia de estas variables en el diámetro de poro, orden estructural, propiedades texturales –área superficial y volumen de poro-, morfología de las partículas y estabilidad a los distintos tratamientos post-síntesis a los que debían ser sometidas.

Posteriormente, se estudió la influencia del tiempo de tratamiento hidrotermal en geles de síntesis conteniendo agentes directores de estructura con cadenas alquílicas de longitudes diferentes al C_{16}TABr . Para ello, manteniendo constante la fórmula molar de la mezcla de síntesis, se emplearon como agentes directores de estructura C_{12}TABr y C_{18}TABr . En estos geles, se estudió la influencia del tiempo síntesis a $150\text{ }^\circ\text{C}$ en el diámetro de poro y las propiedades texturales.

Una vez transcurrido el tiempo de tratamiento hidrotermal, el sólido obtenido fue separado del líquido mediante filtración a vacío, y lavado con cantidad suficiente de agua desionizada Milli ρ , hasta desaparición de rastros de espuma. El sólido resultante se dejó secar durante la noche a $60\text{-}70\text{ }^\circ\text{C}$.

3.2. Eliminación del surfactante

Tratamiento térmico

Para la eliminación por calcinación del agente director de estructura de los sólidos obtenidos según el procedimiento anterior, la muestra fue introducida dentro de un reactor tubular vertical con camisa calefactora, mostrado en la figura 18, soportada sobre una placa porosa. Dentro de la muestra se introdujo un termopar,

conectado al controlador de temperatura del horno que recubría al reactor. Se dejó pasar un flujo de 100 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ de N_2 a través de la muestra, sometida a una rampa de temperatura de 3 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ desde temperatura ambiente hasta 540 $^\circ\text{C}$. Una vez alcanzada esta temperatura, se mantuvo al sistema isoterma bajo flujo de N_2 durante una hora. Tras este lapso, se cambió el flujo de N_2 por un caudal de 100 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ de aire, y se dejó al sistema isoterma durante 6 horas. Finalmente, se dejó que el sistema enfriara libremente hasta temperatura ambiente.

Extracción con disolvente en medio ácido

Para llevar a cabo la eliminación del agente director de estructura a temperaturas moderadas, los sólidos fueron suspendidos en una disolución ácida formada por HCl en un disolvente orgánico.

La disolución ácida consistía de una mezcla 1:100 v:v de HCl (*aq*) al 37% *p* y un disolvente orgánico. Como disolvente orgánico se empleó etanol absoluto, acetona o *n*-heptano.

En todos los casos el sólido se suspendió en 150 ml de disolución ácida por gramo de sólido, bajo vigorosa agitación magnética, y se llevó la suspensión a la temperatura de consigna, dejándose reaccionar a reflujo durante un tiempo determinado. Posteriormente, la suspensión fue separada por filtración, y el sólido resultante se lavó con agua desionizada y se enjuagó con una parte de acetona. El sólido final se secó durante la noche a 60 $^\circ\text{C}$.

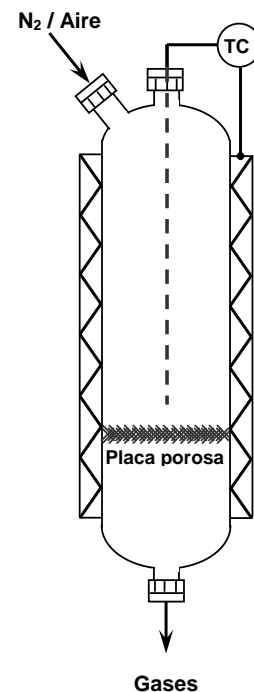


Figura 18: Reactor de calcinación

4. FUNCIONALIZACIÓN DE LOS SOPORTES

La introducción de la funcionalidad orgánica en los soportes síliceos se llevó a cabo por reacción en suspensión entre el soporte y el agente sililante, tras la eliminación del surfactante de la estructura porosa, en un medio de disolvente orgánico. El dispositivo de reacción consistió de un matraz de tres bocas con agitación magnética a temperatura controlada por un baño de silicona, como se muestra en la figura 19. Por una de las bocas se introdujo una línea de N₂ seco con caudal de 10 ml·min⁻¹ y por otra se acopló la salida de gases, a una trampa de agua rellena de Zeolita A.

En este dispositivo se introdujo en primer lugar el sólido, se llevó el sistema a una temperatura de 116 °C y se dejó bajo caudal de N₂ seco durante 3 horas, para eliminación de agua adsorbida. Transcurrido este tiempo, y sin variar la temperatura, se acopló un refrigerante a la línea de salida de gases, aguas arriba de la trampa de agua, luego se introdujeron 10 ml de disolvente por gramo de sólido y se agitó durante una hora a la mezcla. Posteriormente, se adicionó un exceso -5 mmol o más por gramo de sólido- de agente sililante, y se dejó reaccionar isotérmicamente a reflujo durante la noche.

Tras el tratamiento, el sólido se separó por filtración a vacío, y se lavó con alícuotas de tolueno, etanol y diclorometano. El material final se dejó secar durante la noche a 60-70 °C.

El doble objeto de estudio fue la influencia en el grado de funcionalización –esto es, en la cantidad de materia orgánica anclada al soporte- de, en primer lugar, la concentración de agente sililante empleando tolueno como disolvente, y en segundo lugar, la naturaleza del disolvente.

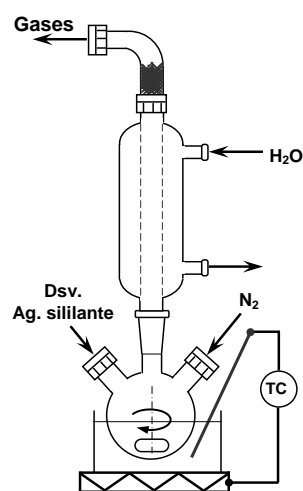


Figura 19: Reactor de sililación

Como agentes sililantes se emplearon 3-mercaptopropiltrimetoxisilano (MPTS) y feniltrimetoxi silano (FTMS).

Como disolventes se emplearon tolueno, pseudocumeno, 2,6-lutidina, 2-heptanona, benzonitrilo y N-N-dimetilformamida (DMF). Los disolventes fueron deshidratados con zeolita A cuando fue necesario.

5. ACTIVACIÓN DE LOS MATERIALES FUNCIONALIZADOS

5.1. Oxidación del grupo tiol

En fase líquida

Inicialmente, los materiales funcionalizados HS-(CH₂)₃-MCM-41 fueron oxidados a la forma catalíticamente activa HO₃S-(CH₂)₃-MCM-41 empleando una disolución acuosa de H₂O₂ 33% *p* como agente oxidante. Para ello, se formó una suspensión del material en 16 ml de la disolución oxidante por gramo de sólido en un recipiente cerrado de PP y se lo dejó reaccionar a temperatura ambiente bajo agitación vigorosa durante 24 horas.

El sólido resultante fue separado de la disolución por filtración a vacío y enjuagado con agua desionizada suficiente. Finalmente, se sometió al sólido enjuagado a un tratamiento final con 10 ml de disolución H₂SO₄ 0,1 M.

En fase gaseosa

Como alternativa a la oxidación en medio acuoso, se llevó a cabo una oxidación en fase gaseosa, empleando como agente oxidante una corriente formada por una mezcla de O₂ y O₃. Para ello se empleó un generador de ozono modelo ECO5 fabricado por Salveco Proyectos, operando a mínima potencia. Se fijó un caudal de mezcla gaseosa de 67 ml·min⁻¹ con una concentración de O₃ de 2% en volumen.

Para llevar a cabo el proceso, el sólido fue colocado dentro de un reactor tubular vertical, soportado sobre una placa porosa, esquematizado en la figura 20, y

se lo sometió al caudal de la mezcla oxidante. La salida de gases del reactor se conectó a un eliminador de O_3 . Dentro de la muestra se introdujo un termopar, conectado a un termómetro para monitorear los picos de temperatura debidos a la exotermia de la reacción.

La reacción se llevó a cabo en régimen autotérmico, siempre a temperatura cercana a temperatura ambiente, durante tres horas, y los sólidos resultantes no fueron sometidos a tratamiento posterior alguno.

5.2. Sulfonación del grupo fenilo

Los materiales funcionalizados C_6H_5 -MCM-41 fueron sulfonados empleando ácido clorosulfónico como agente sulfonante, ya sea disuelto en $CHCl_3$ o sin disolvente. Para ello, se introdujo una muestra del sólido en un matraz de cuatro bocas. A una de las entradas del matraz se conectó una línea de suministro de N_2 seco, con un caudal de $10 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, y a la salida se acopló una trampa acodada rellena de zeolita A. La muestra se dejó secar durante toda la noche a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ por inmersión del recipiente en baño de silicona.

Posteriormente, se enfrió el sistema poniéndolo en contacto con una mezcla de hielo- $NaCl$. Una vez a temperatura, se añadió por goteo y bajo agitación magnética un exceso de $3,3 \text{ ml}$ (50 mmol) de $ClSO_3H$ por gramo de sólido. Tras ello, se llevó al sistema a la temperatura deseada de reacción $-25, 50$ ó 110°C - y se dejó a la mezcla reaccionar durante $2,5$ horas. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se dejó al sistema enfriar a temperatura ambiente y se agregaron 15 ml de agua desionizada Milli-p, gota a gota y con vigorosa agitación.

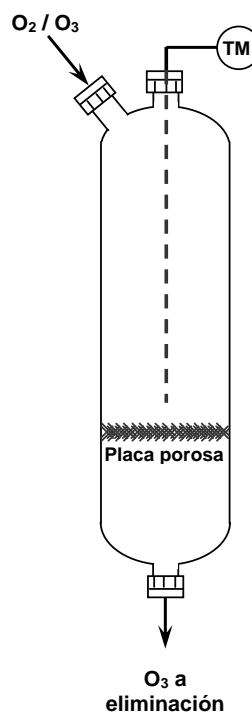


Figura 20: Reactor de ozonización

La suspensión resultante fue filtrada y enjuagada con agua desionizada, etanol y acetona. El sólido remanente fue secado a 60 °C durante la noche.

6. OBTENCIÓN DE CATALIZADORES ZEOLÍTICOS.

6.1. Materiales comerciales

MOR

Con el fin de estudiar el efecto de distintos tratamientos de desaluminización de la estructura en el comportamiento catalítico de los materiales resultantes para la alquilación de benceno con α -*n*-olefinas, se tomó como material partida una muestra comercial amónica NH₄-MOR (CBV-021), adquirida a la casa Zeolyst.

FAU

A fin de evaluar sistemáticamente la influencia de determinadas propiedades en el comportamiento catalítico de materiales con la estructura FAU, se realizaron tratamientos de intercambio catiónico y desaluminización sobre diferentes muestras comerciales, todas adquiridas a la firma Zeolyst y caracterizadas por AE y DRX. La acidez de todos los materiales se calculó como la

Tabla 12: FAU comerciales: propiedades.

Muestra	Nombre comercial	Catión	Si/Al _{total} [mol]	a ₀ [nm]	Si/Al _{red} [*] [mol]	Na/Al _{red} [mol]	Acidez [mmol·g ⁻¹]
F1	CBV100	Na ⁺	2,6	2,465	3,1	~ 1	~ 0
F4	CBV400	H ⁺	2,6	2,450	5,4	0,40	1,35
F6	CBV600	H ⁺	2,6	2,435	13,6	0,07	0,86
F7	CBV720	H ⁺	15,0	2,428	35,3	~ 0	0,45
F8	CBV760	H ⁺	30,0	2,424	242,8	~ 0	0,07

*La cantidad de aluminio en red se ha calculado a partir del valor de a₀ usando la ecuación de Fichtner y Schmittler: $N_{Al(red)} = (a_0 - 2,4233) / 0,000889$ [75].

cantidad de Al en red no neutralizada por cationes Na^+ , obtenida en el análisis IPC-AES. En la tabla 12 se resumen sus propiedades y se indica la denominación que se les ha dado para el presente trabajo.

6.2. Síntesis

LTL

La síntesis de la estructura LTL se llevó a cabo según el procedimiento descrito por Verduijn [76].

Para ello se formó un gel de síntesis con las siguientes mezclas:

- 1) 25,00g H_2O ; 15,20g KOH (86%); 7,91g Al_2O_3 (60,61%)
- 2) 75,12g Ludox 40; 49,50g H_2O ; 7,25g disolución $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$

Se mezclaron los dos sistemas y se los dejó cristalizar en estático, a presión autógena a 175 °C, durante 48 horas.

La disolución de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ se preparó mezclando 0,2563g $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 99,75g de H_2O Milli- ρ .

El material así obtenido en su forma potásica, denominado K-LTL, fue caracterizado por DRX e ICP-AES.

6.3. Materiales cedidos por otros grupos

Materiales con las siguientes estructuras fueron cedidos por G. Košová para su estudio como catalizadores en las reacciones de alquilación de benceno con α -*n*-olefinas.

HZSM-12

Fueron cedidas dos muestras con esta estructura, ambas en su forma NH_4^+ , con relaciones Si/Al de 35 y 52, respectivamente.

MCM-58

Se recibieron dos muestras con esta estructura, ambas en su forma NH_4^+ , con relaciones Si/Al de 15 y 18, respectivamente.

MCM-68

Se recibió una muestra con esta estructura, en su forma NH_4^+ , con una relación Si/Al de 19.

6.4. Obtención de formas amónicas

Para obtener las formas amónicas (precursoras de las formas ácidas) de las zeolitas que se encontraran en su forma alcalina $-\text{Na}^+$ o K^+ , se realizaron intercambios catiónicos –totales o parciales, según el caso- de la forma alcalina de origen con disolución de NH_4Cl .

FAU

Para estudiar la influencia del contenido de Na^+ en la fuerza ácida de los sitios activos, se llevó a cabo un intercambio iónico parcial en condiciones suaves sobre la muestra F1 por suspensión del material en 10 ml de disolución 0,3 M NH_4Cl por gramo de sólido a 80 °C durante 30 minutos. Tras el tratamiento, las muestras fueron enjuagadas con agua desionizada Milli-p y separadas por centrifugación.

LTL

Tras la síntesis de la muestra K-LTL, se realizó un intercambio iónico total. Para ello, se sometió a la muestra a dos tratamientos con 100 ml de disolución 1M NH_4Cl por gramo de sólido, a 80 °C durante 4 horas. Tras cada tratamiento, las muestras fueron enjuagadas con agua desionizada Milli-p y separadas por centrifugación. Tras el segundo intercambio, se comprobó la ausencia de señal de K por ICP-AES, obteniéndose finalmente el material $\text{NH}_4\text{-LTL}$. Asimismo, se comprobó la subsistencia de la estructura por DRX.

6.5. Obtención de formas ácidas

La obtención de la forma ácida de los catalizadores se llevó a cabo mediante la calcinación del precursor amónico de los materiales, en una mufla al

aire ambiente, bajo un programa de temperatura consistente de tres rampas de temperatura de $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, separadas entre sí por sendas etapas isoterma a $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ (2 horas), $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (2 horas) y $540\text{ }^{\circ}\text{C}$ (4 horas).

MOR

Por calcinación de la muestra amónica comercial CBV-021 ($\text{NH}_4\text{-MOR}$) se obtuvo la forma ácida, a la que se le dio la denominación de ZM0.

FAU

El material resultante del intercambio iónico parcial realizado sobre la muestra F1 fue llevado a su forma ácida por calcinación en mufla al aire, sometido a una rampa de $3\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ con tres etapas isoterma a $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ –2 horas-, $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ –2 horas- y $540\text{ }^{\circ}\text{C}$ –4 horas. El sólido obtenido fue analizado por DRX e ICP-AES, adquiriendo la denominación F1H.

LTL

Por calcinación de la forma amónica de la muestra ($\text{NH}_4\text{-LTL}$) se obtuvo el material en su forma ácida, que recibió la denominación H-LTL. Se analizó la muestra por ICP-AES para calcular su acidez según la relación Si/Al. Asimismo, se comprobó la subsistencia de la estructura por DRX.

HZSM-12

Por calcinación de la forma NH_4^+ de las muestras, se obtuvieron los respectivos materiales en su forma H^+ . Debido a la escasez de material, no fueron analizadas sus relaciones Si/Al, tomándose los valores reportados por la autora.

MCM-58

Por calcinación de la forma NH_4^+ de las muestras, se obtuvieron los respectivos materiales en su forma H^+ . Debido a la escasez de material, no fueron analizadas sus relaciones Si/Al, tomándose los valores reportados por la autora.

MCM-68

Por calcinación de la forma NH_4^+ de la muestra, se obtuvo el material en su forma H^+ . Debido a la escasez de material, no se analizó su relación Si/Al, tomándose el valor reportado por la autora.

6.6. Desaluminización por tratamiento ácido

MOR

El tratamiento con ácido de las zeolitas de estructura MOR fue llevado a cabo mediante la suspensión agitada de la muestra en una cantidad de 20 ml disolución de HCl por gramo de sólido, a reflujo y a una temperatura de 90 °C durante 16 horas. La concentración de la disolución fue 6 M durante los primeros 3 tratamientos, y 8 M en el tratamiento final. Tras cada tratamiento, las muestras tratadas fueron enjuagadas con agua desionizada Milli-p y centrifugadas, repetidas veces, hasta que se determinó la ausencia de Cl^- en las aguas de lavado por no aparición de turbidez (AgCl) tras el añadido de AgNO_3 .

Los materiales desaluminizados obtenidos por tratamientos sucesivos de la muestra ZM0 con disolución de HCl recibieron la denominación $\text{ZMA}a^nb^m$, donde la sigla "A" refiere al tratamiento ácido, los índices restantes corresponden a la concentración de la disolución ácida y los superíndices indican el número de tratamientos con ácido al que se sometió al material. Así, el material $\text{ZMA}6^38^1$ ha recibido tres tratamientos sucesivos con disolución 6M de HCl y uno posterior con disolución 8M.

FAU

Se llevó a cabo un tratamiento de desaluminización con disolución ácida sobre el material F7, por suspensión de la muestra en 20 ml de disolución de HCl 6M por gramo de material a 90 °C durante 4 horas. La muestra resultante se denominó F7A y se le realizaron análisis por DRX e ICP-AES.

6.7. Desaluminización por tratamiento con vapor

MOR

El tratamiento con vapor (*steaming*) de las muestras con estructura MOR se realizó en mufla a 600 °C, bajo caudal de vapor agua de 10 ml·min⁻¹.

Los materiales desaluminizados mediante tratamiento de *steaming* del material ZM0 recibieron la denominación ZMV. Eventualmente, estos materiales fueron sometidos a un tratamiento posterior con disolución de HCl 3M ó 6M para eliminar el aluminio extra red, lo que dio lugar a los materiales denominados ZMV3 y ZMV6, respectivamente.

7. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

7.1. Estructura y propiedades texturales

Difracción de rayos X

Materiales Mesoporosos

Tanto la simetría como el tamaño de la celda unidad de la estructura de los materiales fueron evaluadas a partir de sus patrones de difracción de rayos X a ángulo bajo. Para ello se usó un difractómetro Seifert XRD 3000P que empleaba radiación K_α de Cu, operando en el intervalo 0 – 10° con un paso de escaneo de 0,02° y un tiempo de acumulación de 3 segundos. Cuando las ordenadas se expresan en unidades arbitrarias [UA], se encuentran normalizadas a la reflexión más intensa [1 0 0].

Zeolitas

Con el fin de corroborar la obtención de una estructura tras la síntesis, así como la integridad estructural luego de los diferentes tratamientos, los materiales fueron evaluados por DRX, realizada en un difractómetro Seifert XRD 3000 con radiación K_α de Cu, dentro del intervalo 4 – 40°.

Para la evaluación del cambio relativo en la cristalinidad de la estructura MOR se sumaron las áreas de las reflexiones [1 5 0], [2 0 2] y [3 5 0] y se comparó este valor con el obtenido para el material de partida.

Isotermas de adsorción-desorción de N₂

Materiales mesoporosos

Para evaluar el área superficial y el volumen de poro de los materiales se realizaron isotermas de adsorción y desorción de N₂ en un equipo volumétrico Micromeritics ASAP 2000 a -196 °C, con un tiempo de equilibrio de entre 20 – 30 segundos y una dosificación de 1,00 cm³ STP. Previamente, los materiales fueron desgasificados durante 24 horas, a 350 °C las muestras puramente silíceas, a 70 °C las muestras conteniendo materia orgánica. El área superficial se evaluó mediante el método de BET y la distribución de diámetros de poro se evaluó, de forma comparativa, mediante dos métodos diferentes: el de Barret-Joyner-Halenda (BJH) y el NLDFT, con el modelo desarrollado por Jaroniec y col. específicamente para MCM-41 [77], en ambos casos aplicados a la rama de adsorción de las isotermas.

Zeolitas

Las propiedades texturales de estos materiales se evaluaron mediante isotermas de adsorción y desorción de N₂ empleando un equipo volumétrico Micromeritics ASAP 2000, a -196 °C, con un tiempo de equilibrio de entre 20 – 30 segundos y una dosificación de 1,00 cm³ STP. Previamente, las muestras fueron desgasificadas a 350 °C durante 24 horas.

El área específica y el volumen de poro de las muestras se calcularon mediante el método comparativo de α_s -plot. Para ello, se tomó como patrón la isoterma de adsorción de una sílice no porosa K&J-CrossSphere 1000 publicada en la bibliografía [78]. Los resultados fueron contrastados contra una sílice no porosa preparada en el la Unidad de Apoyo a la Investigación del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica por M. Faraldos.

Microscopía electrónica de barrido: Materiales mesoporosos

La morfología y tamaño de las partículas fue evaluada por SEM empleando un microscopio JEOL JM-6400 operando a 40 kV. Las muestras fueron depositadas sin molienda sobre un portamuestras de Cu y transformadas en conductoras mediante deposición de Au a vacío.

Microscopía electrónica de transmisión: Materiales mesoporosos

Los análisis de Microscopía Electrónica de Transmisión se llevaron a cabo en un equipo JEOL JEM 2000FX, operando a 200 kV y equipado con un detector de rayos X (EDX). Las muestras para el análisis se prepararon mediante molienda en mortero de ágata siendo posteriormente dispersadas con acetona y soportadas sobre una micro rejilla de carbón.

7.2. Composición y acidez

Análisis termogravimétrico: Materiales mesoporosos

La cantidad total de materia orgánica de las muestras fue evaluada mediante TG empleando una termobalanza TGA 7 de Perkin Elmer, con un programa de temperatura entre 30 – 900 °C a 20 °C·min⁻¹, bajo un caudal de aire de 60 ml min⁻¹.

Análisis elemental orgánico

Materiales mesoporosos

La integridad del agente director de estructura en el interior de los poros de la red y la composición orgánica de los materiales funcionalizados fueron evaluadas mediante análisis químico elemental llevado a cabo por microcombustión en un analizador CHNS 2400 equipado con una autobalanza AD-4 de Perkin Elmer, consistente de las etapas de desgasificación de los materiales, combustión en O₂ a 900° C, determinación cuantitativa de los productos de combustión por arrastre con He y medición en sensor individual IR (CO₂, H₂O, SO₂) o con detector por conductividad térmica (N₂).

Análisis elemental inorgánico

Zeolitas

Los análisis elementales de Si y Al se realizaron por medio de espectroscopía de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES), en un espectrómetro Winlab Optima 3300 DV de Perkin Elmer. Las muestras fueron secadas previamente a 110 °C, y su disgregación fue llevada a cabo por fusión alcalina en un dispositivo de fusión automático Fluxy-30, de Claisse, empleando una mezcla de fusión 50/50% *p* en LiBO₂ y LiB₄O₇. El desmoldado de las muestras fundidas fue realizado empleando KI y las muestras fueron recogidas en una disolución 10% en peso de HNO₃.

Espectroscopía infrarroja

Materiales mesoporosos

La determinación del contenido de grupos fenilo en las sílices MCM-41 funcionalizadas se realizó mediante espectroscopía infrarroja. Los espectros se registraron en el modo de transmisión, en la región de número de ondas entre 1000 y 4000 cm⁻¹, con una resolución de 4 cm⁻¹, utilizando un espectrómetro infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR) Nicolet 5ZDX, provisto de un detector MCT. Las muestras en polvo se compactaron en pastillas autosoportadas de un espesor entre 2,5 y 4 mg·cm⁻², se introdujeron en una celda de vidrio provista de ventanas de CaF₂, y se sometieron a deshidratación a vacío a 150° C durante 2 horas antes de registrar los espectros.

Los espectros FTIR mostraron, además de las bandas características del grupo fenilo [79] -bandas de tensión C-H en la región 3000-3100 cm⁻¹, que se muestran en la figura 21 como juego de bandas A, y bandas de tensión del anillo aromático a 1595, 1490 y 1430 cm⁻¹, mostradas como juego de bandas B-, bandas atribuibles a grupos metoxilo [79], presentes como grupos residuales no hidrolizados en el proceso de anclaje del organosilano en la superficie de la sílice, o bien como grupos generados por reacción de metanolisis sobre los grupos silanol

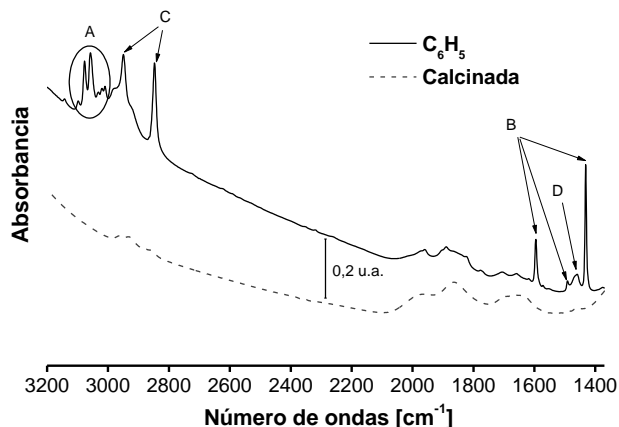


Figura 21: Asignación de bandas FTIR a grupos C_6H_5- (A, B) y CH_3O- (C,D). Material MH51-C, anclado con feniltrimetoxisilano en 2,6 lutidina.

superficiales (con el metanol liberado en la reacción de anclaje del trimetoxisilano) -bandas a 2950 y 2850 cm^{-1} , asignadas a tensión antisimétrica y simétrica del grupo CH_3 , respectivamente, y mostradas como juego de bandas C, y a 1460 y 1465 cm^{-1} , asignadas a modos de deformación antisimétrica del grupo CH_3 , mostradas como juego de bandas D-. Asimismo, en la figura 21 se muestra la ausencia de dichos grupos de bandas en el soporte calcinado.

Para llevar a cabo la determinación cuantitativa de los grupos C_6H_5- y CH_3O- en cada muestra se midió la absorbancia integrada de las bandas a 1595 cm^{-1} (C_6H_5-) y 2850 cm^{-1} (grupo CH_3O-). La relación molar fenilo/metoxilo se determinó a partir de la relación entre los valores de absorbancia integrada, utilizando los coeficientes de extinción molar relativos de las respectivas bandas de absorción. Los coeficientes de extinción se determinaron registrando los espectros FTIR de disoluciones patrón de feniltrimetoxisilano en 2-propanol (concentraciones de 0,04 a 0,4 M) en una celda de transmisión para líquidos, con un paso óptico de aproximadamente 80 micras. Finalmente, la concentración absoluta de grupos

C₆H₅- y CH₃O- se determinó a partir de su relación molar y del contenido total de carbono determinado por análisis elemental.

Zeolitas

El análisis de los espectros infrarrojos de las muestras zeolíticas se llevó a cabo en un espectrómetro con transformada de Fourier (FTIR) 5ZDX de Nicolet provisto de un detector MCT. Los espectros fueron adquiridos en el intervalo de 4000 – 1000 cm⁻¹, con una resolución de 4 cm⁻¹, promediando 250 escaneos y empleando la función de apodización de Happ-Genzel. Para ello, la muestra fue prensada en una pastilla autosoportada (espesor ca. 8 mg·cm⁻², referido a muestra seca) y activada en vacío (10⁻³ Pa) a 350 °C durante 9 horas en una celda IR de vidrio con ventanas de CaF₂. Posteriormente, se introdujo piridina (grado análisis) a 8 torr (1066 Pa) y temperatura ambiente, tras lo cual se realizaron sucesivos tratamientos de evacuación a 150, 250 y 350 °C durante 1 hora en vacío y en condiciones dinámicas. Los espectros fueron registrados tras la activación, y luego de cada evacuación.

Volumetría ácido-base: Materiales mesoporosos

La concentración ácida de los catalizadores mesoporosos funcionalizados fue evaluada mediante volumetría empleando NaOH 0,02 M y fenolftaleína como indicador.

Para comprobar la exactitud de la técnica y descartar enmascaramiento de los resultados por la cinética de la difusión del indicador en las estructuras porosas, se contrastaron muestras seleccionadas contra valoración potenciométrica realizadas en un valorador automático Radiometer Analytical, modelo VIT-90.

8. REACCIÓN DE OBTENCIÓN DE MONOÉSTERES

8.1. Reactor y mezcla reaccionante

La reacción se llevó a cabo en un matraz de tres bocas con agitación magnética, esquematizado en la figura 22. La mezcla se mantuvo a temperatura de reacción por inmersión en un baño de silicona. Con el fin de eliminar el agua de condensación, se conectó el reactor a una línea de N₂ seco y se hizo pasar un caudal de 10 ml min⁻¹. La salida de los gases se conectó a una trampa de agua rellena con zeolita A.

La mezcla de reactivos estaba formada por cantidades equimolares de glicerol y ácido esteárico, a la que se le agregó un 5% en peso de catalizador. Como patrón interno se usó un 10% en peso de hexadecano.

La toma de muestra se realizó por extracción mediante pipeta de Pasteur e inmediata disolución en CH₂Cl₂.

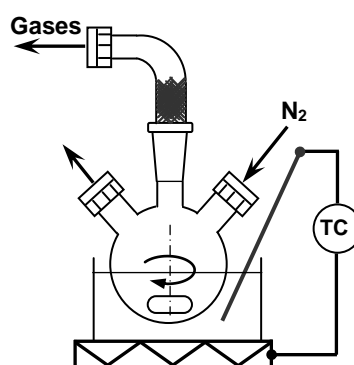


Figura 22: Reactor de esterificación

8.2. Separación y caracterización de productos de reacción

La composición de la mezcla reaccionante fue evaluada mediante cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC). Para ello, se empleó un cromatógrafo Waters 1515 con bomba isocrática, al cual se conectó una columna Symmetry® C₁₈ 5µm, 4,6 x 150 mm y un detector de índice de refracción Waters 2414.

La fase móvil, compuesta por una mezcla 4:4:2 en volumen de acetonitrilo:acetona:diclorometano, se hizo circular con un caudal de 1 ml min⁻¹.

Las temperaturas de la columna y el detector se mantuvieron constantes a 35 °C. Las rectas de calibración fueron realizadas empleando ácido esteárico, monoglicérido, diglicérido y triglicérido grado análisis.

Cálculo de las variables de comportamiento catalítico

Para calcular los valores de conversión se preparó una serie de mezclas de ácido esteárico con el patrón interno, de relación másica creciente, y cuya recta de calibración se muestra en la figura 23.

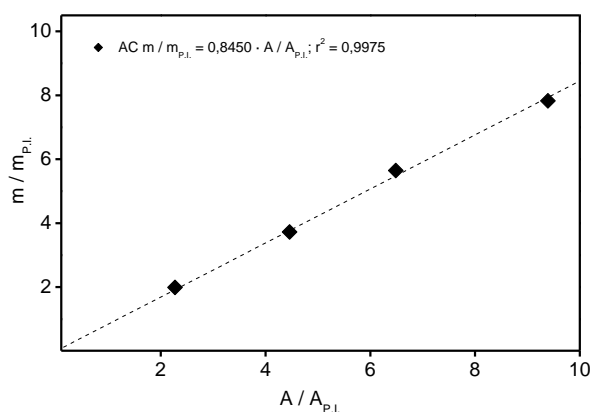


Figura 23: Recta de calibración del ácido esteárico. Patrón interno: hexadecano.

La conversión fraccionaria de ácido esteárico se calculó entonces como la disminución relativa del área medida, según la siguiente fórmula:

$$x_{Ac}^{(t)} = \frac{m_{Ac}^0 - m_{Ac}^{(t)}}{m_{Ac}^0} \times 100 = \frac{Ar_{Ac}^0 - Ar_{Ac}^{(t)}}{Ar_{Ac}^0} \times 100$$

Para la cuantificación de los diferentes ésteres –monoéster, diéster y triéster- se prepararon tres series de mezclas de cada una de ellas con cantidades crecientes de patrón interno. Las rectas de calibración obtenidas se muestran en la figura 24.

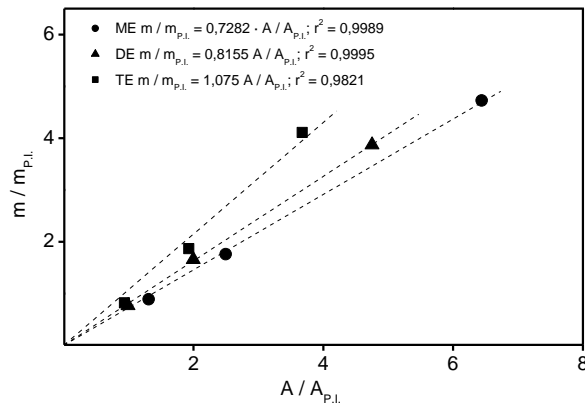


Figura 24: Rectas de calibración de: monoéster (●); diéster (▲); triéster (■). Patrón interno: hexadecano.

La selectividad a monoéster [% mol] se calculó como la relación porcentual de moles de monoéster producido a moles de ácido consumido, según la fórmula:

$$\sigma_{ME}^{(t)} = \frac{n_{ME}^{(t)}}{n_{Ac}^0 - n_{Ac}^{(t)}} \times 100 = \frac{Ar_{ME}^{(t)}}{Ar_{Ac}^0 - Ar_{Ac}^{(t)}} \cdot \frac{0,7282}{0,8450} \cdot \frac{284,5}{358,6} \times 100$$

Siendo 0,7282 y 0,8450 los coeficientes de calibración del monoéster y el ácido, respectivamente, mientras que sus pesos moleculares son 358,6 y 284,5 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectivamente.

9. REACCIÓN DE SÍNTESIS DE FENILALCANOS

9.1. Reactor y mezcla reaccionante

La reacción se llevó a cabo en un reactor discontinuo con agitación Parr® de acero inoxidable, de 100 ml de volumen, con tres bocas de entrada-salida.

Por una de ellas se conectó al reactor el sistema de inyección de reactivos, el cual estaba conectado a una línea de N₂ que suministraba una presión de 0,5 MPa en condiciones de estanqueidad, con el fin de mantener a los reactivos en fase líquida. Este sistema estaba formado por dos líneas en paralelo: la línea de inyección propiamente dicha, formada por una válvula (V1), un séptum (S), un reservorio (R) y una válvula de tres vías (V6) que se empleaba como alivio para dejar la línea a presión atmosférica tras la inyección de la olefina en el reactor; y la línea de presurización, formada por una válvula (V2) y una válvula anti retorno (V7) para evitar el reflujo de la olefina durante la inyección. Las dos líneas convergían en la válvula (V3), que se empleaba para cerrar el sistema de inyección durante la realización de la toma de muestras. Aguas abajo de esta boca se dispuso otra válvula (V4) para cerrar la salida de muestras durante la inyección de la mezcla de olefinas y patrón interno. Así, la misma boca de entrada-salida cumplía los fines de alimentación de reactivos y toma de muestras. Entre tomas de muestra, el conducto se purgó mediante la aplicación de pulsos de N₂ provenientes de la línea de presurización.

En otra de las bocas se colocó una vaina con un termopar conectado a un controlador de temperatura PID, el cual se conectó a un horno eléctrico que rodeaba el volumen de reacción.

Finalmente, el tercer orificio se dejó como purga de gases y alivio de presión, mediante la conexión a una válvula de purga (V5).

La configuración detallada del equipo de reacción se esquematiza en la figura 25.

La mezcla reaccionante estaba compuesta por una mezcla 10:1 molar de benceno:olefina, 10% p de patrón interno y 2,5% p de catalizador. Como patrón interno se escogió una parafina con 2 átomos de carbono más que la olefina reaccionante en cada caso.

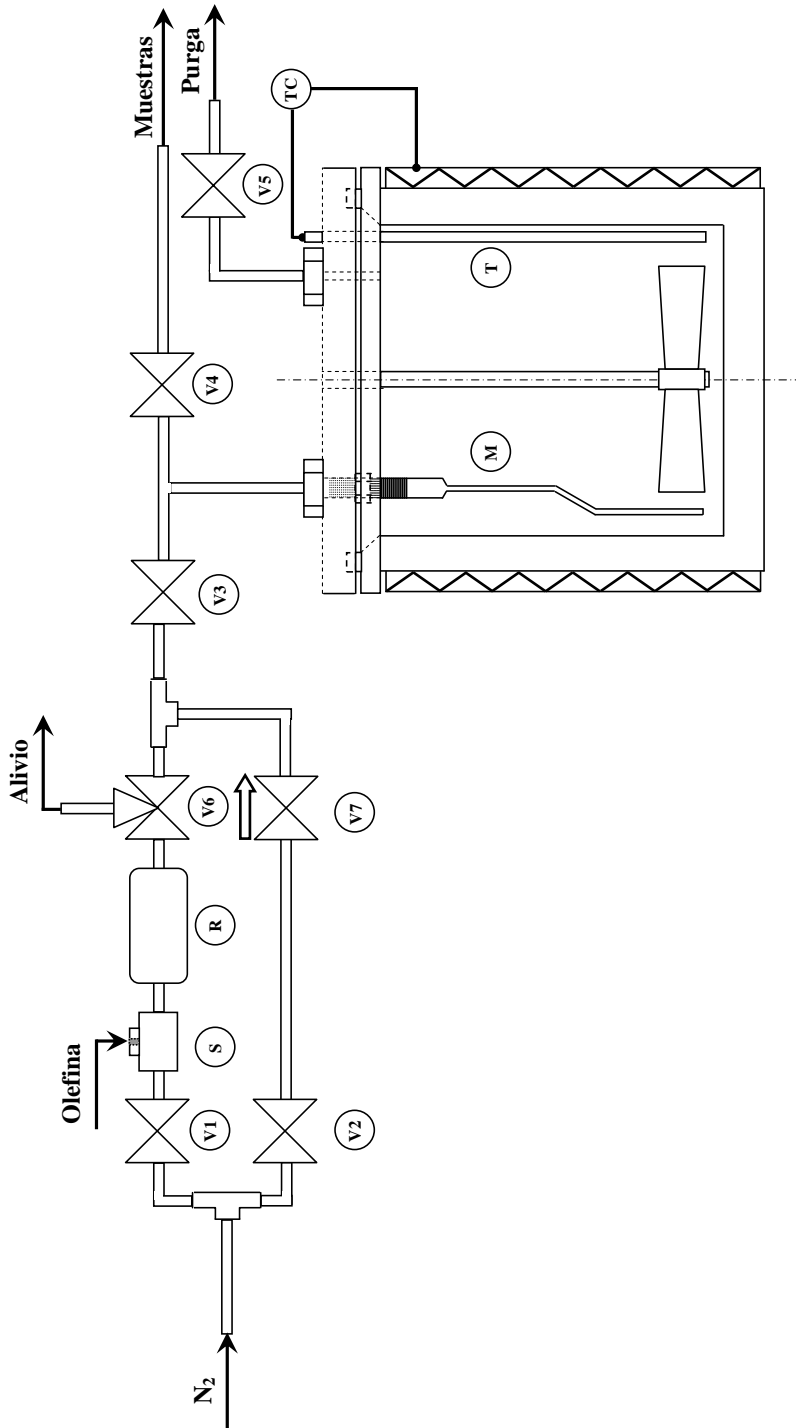


Figura 25: Esquema del reactor de alquilación.

Para que la reacción tuviera lugar a temperatura controlada y constante, los reactivos se introdujeron separadamente: en primer lugar se cargó el reactor con el benceno, el catalizador y el patrón interno, se purgó el aire con N_2 y se dejó que la temperatura alcanzara y se estabilizara en el valor de consigna. En ese momento, se inyectó la olefina y se tomó la muestra de tiempo cero. Por la elevada inercia térmica del sistema, el sobrecalentamiento inicial debido a la exotermia de la reacción nunca superó los 2 °C. Posteriormente se tomaron muestras periódicas de la mezcla para monitorear su evolución temporal.

9.2. Identificación y separación de los productos de reacción

Las especies intervinientes en la reacción fueron separadas por cromatografía de gases (GC) en un cromatógrafo Fisons Serie 8000, al cual se conectó una columna capilar Tracer® de 60 m x 0,25 mm x 0,25 μ m, cuya fase fija estaba compuesta por Tracsil-TR-WAX. La fase móvil estaba constituida por una corriente de He, y la salida de la columna se acopló a un detector por ionización de llama (FID).

La identificación de los distintos productos se llevó a cabo empleando un espectrómetro de masas Fisons MD-800, de tipo cuadrupolar, como detector acoplado al cromatógrafo de gases. La ionización de las muestras se realizó mediante impacto electrónico -70eV - y se programó un análisis de masas cada 2 s. El modo de adquisición es el denominado *Full Scan* (4-350 u.m.a.) y la identificación de los compuestos, a partir de su espectro de masas, se realizó por comparación con los espectros de los patrones obtenidos de la librería NIST, empleando el programa MASSLAB.

Los reportes bibliográficos indican que en el análisis cromatográfico de hidrocarburos sin heteroátomos empleando un detector tipo FID, la relación masa/área tiene valor unitario prácticamente independiente del compuesto [80].

Para comprobar la suposición de respuesta invariante y unitaria del FID, se llevó a cabo la calibración para la serie 1-dodeceno, tetradecano y fenildodecano: se prepararon dos series de mezclas: una primera serie de α -olefina y patrón interno, y una segunda serie de 1-fenilalcano y patrón interno, y se obtuvieron las rectas de

calibración de ambos compuestos contra el patrón interno, expresadas como relación másica vs. relación de áreas. En la figura 26 se muestra el resultado para 1-dodeceno y fenildodecano.

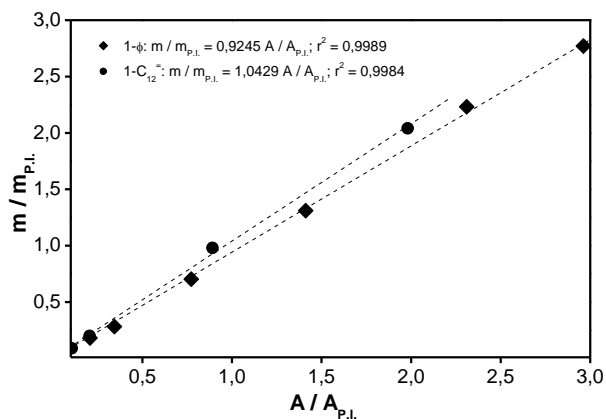


Figura 26: Rectas de calibración de: (●) 1-dodeceno; (◆) 1-fenildodecano. Patrón interno: tetradecano.

De la figura 26 se observa que los valores experimentales coinciden dentro del 90% de precisión con la estimación, por lo que se decidió adoptar la suposición de respuesta invariante unitaria para todos los compuestos del sistema.

Cálculos de las variables de comportamiento catalítico

Conversión de α -olefina

La conversión fraccionaria de α -olefina se calculó como la disminución relativa del área medida, según la siguiente fórmula:

$$x_{Olef}^{(t)} = \frac{m_{Olef}^0 - m_{Olef}^{(t)}}{m_{Olef}^0} \times 100 = \frac{Ar_{Olef}^0 - Ar_{Olef}^{(t)}}{Ar_{Olef}^0} \times 100$$

Selectividad a 2-fenilalcano

Se define a esta cantidad como el porcentaje másico de 2-fenilalcano presente en la fracción de fenilalcanos isómeros. Se calcula como la relación del área de 2-fenilalcano a la suma de las áreas de los fenilalcanos isómeros:

$$\sigma_{2-\varphi}^{(t)} = \frac{Ar_{2-\varphi}}{\sum_{k=1}^{5-6} Ar_{k-\varphi}} \times 100$$

Linealidad

Para el cálculo de la linealidad, definida como el porcentaje molar de α -olefina convertido en fenilalcanos lineales, se integró el área total de los fenilalcanos isómeros, proporcional a la masa total de fenilalcanos relativa al patrón interno. Esta cantidad se divide por la masa total de α -olefina consumida – expresada como la disminución del área relativa- y se multiplica por la relación entre las masas molares de α -olefina a fenilalcano, según la fórmula:

$$Lin^{(t)} = \frac{PM_{Olef}}{PM_{n-\varphi}} \frac{\sum_{k=1}^{5-6} Ar_{k-\varphi}}{Ar_{Olef}^0 - Ar_{Olef}^{(t)}} \times 100$$

Rendimiento a 2-fenilalcano

Definido como el porcentaje molar de α -olefina convertido en 2-fenilalcano. Se calcula como la relación de la masa de 2-fenilalcano obtenida a la masa de α -olefina consumida, afectada de la relación entre las masas molares de los compuestos, según la fórmula:

$$\eta_{2-\varphi}^{(t)} = \frac{PM_{Olef}}{PM_{2-\varphi}} \frac{Ar_{2-\varphi}}{Ar_{Olef}^0 - Ar_{Olef}^{(t)}} \times 100$$

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1. OBTENCIÓN DE MATERIALES MESOPOROSOS ORDENADOS CON DIÁMETRO DE PORO CONTROLADO

1.1. Síntesis hidrotermal sol-gel

La síntesis de los materiales se llevó a cabo mediante un proceso sol-gel hidrotermal a alta temperatura, para el cual se estudió la influencia del tiempo de tratamiento, la temperatura del tratamiento hidrotermal, la longitud de cadena del agente director de estructura y el volumen del sistema en el tamaño de la celda unidad de los sólidos resultantes. Para ello, se preparó un gel de síntesis con la fórmula molar $SiO_2 : 0,28 TMAOH : 0,12 C_nTABr : 26,2 H_2O$, y se lo sometió al tratamiento descrito detalladamente en la parte experimental.

Los difractogramas de RX muestran que el material con la simetría $p6mm$ característica de los materiales mesoporosos ordenados MCM-41, se forma a las pocas horas (en torno a 6) de tratamiento y subsiste durante varios días. En la figura 27 se muestra un difractograma típico, de la muestra MH73C, sometida a 192 horas de tratamiento hidrotermal a 150 °C y extracción del agente director de estructura

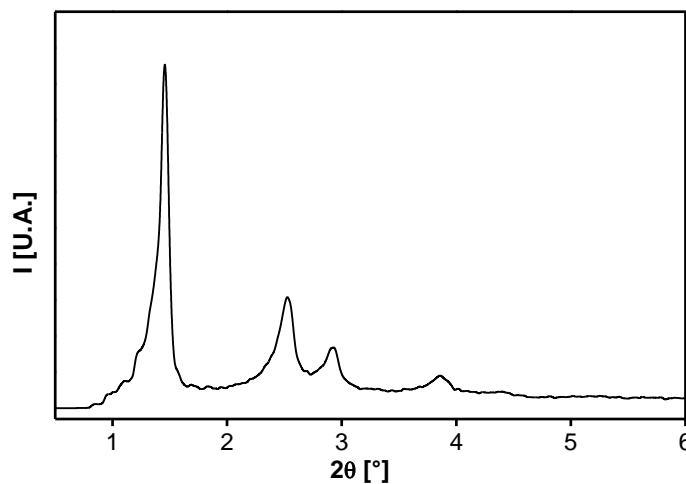


Figura 27: DRX de la muestra MH73C

por calcinación.

El análisis de los materiales así obtenidos por TEM, revela la presencia de la estructura hexagonal, como se observa en las figuras 28 y 29.

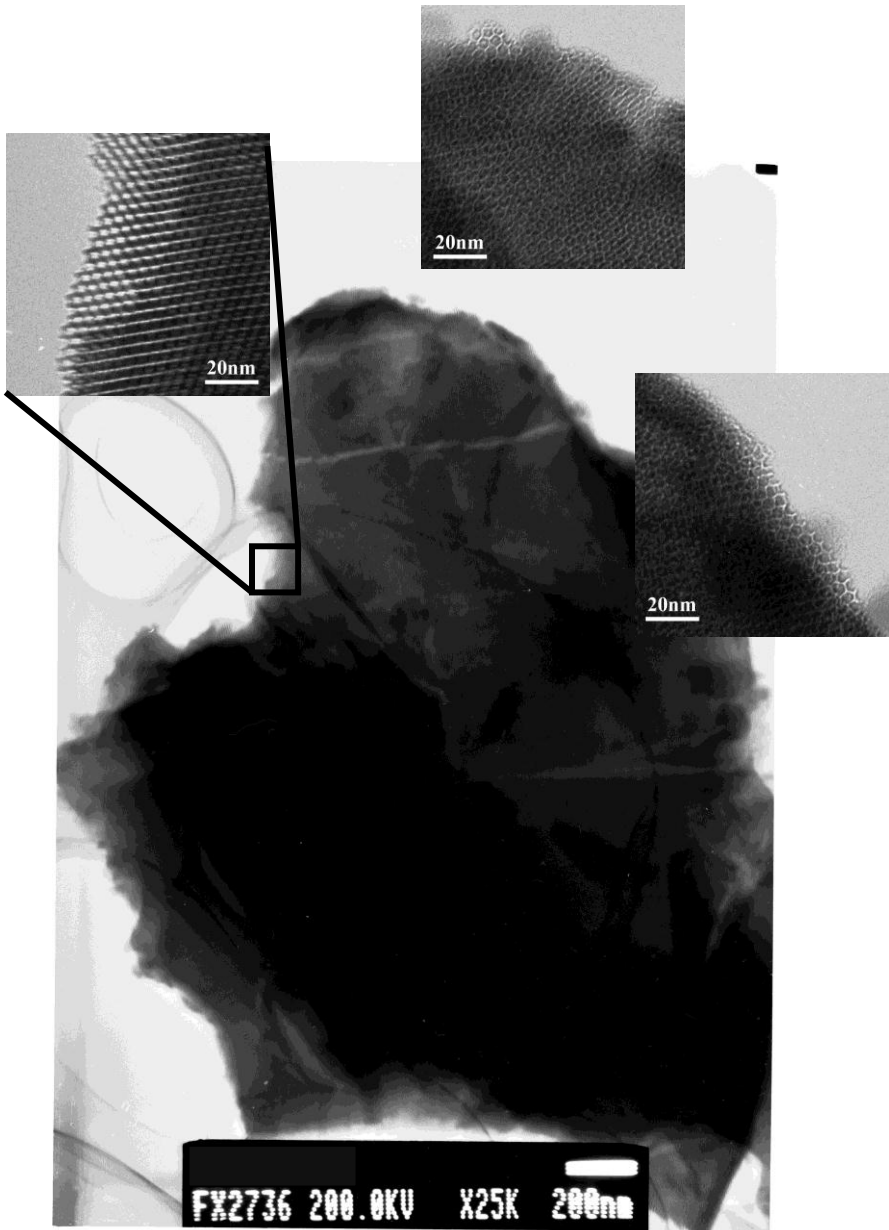


Figura 28: Imagen TEM MH73C.

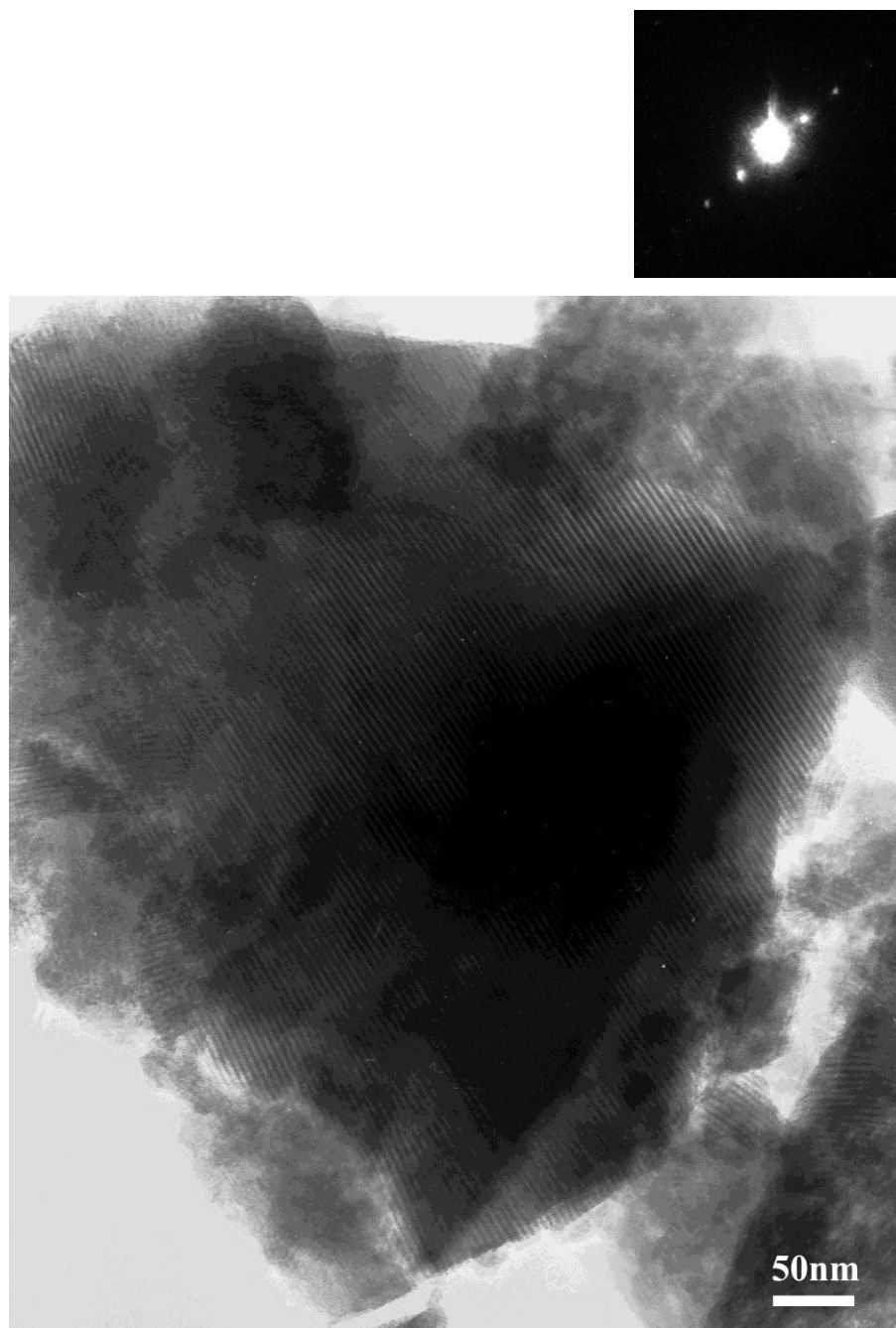


Figura 29: Imagen TEM MH73C.

El efecto del tiempo de tratamiento hidrotérmal en los patrones de DRX de los materiales se muestra en la figura 30 para una serie de muestras sintetizadas a 150 °C con C₁₆TABr. Puede notarse que en toda la serie se observa la misma simetría estructural: el intenso y agudo pico a bajo ángulo, correspondiente a la reflexión [1 0 0], es acompañado por tres reflexiones más débiles, correspondientes a las direcciones [1 1 0], [2 0 0] y [2 1 0], respectivamente. La intensidad y estrechez de los picos indican un arreglo de los poros altamente ordenado. Al progresar el tiempo de síntesis de las muestras, se observa un desplazamiento de los picos hacia valores menores de 2θ hasta estabilizarse en un valor mínimo, alcanzado a las 192 horas de tratamiento. Esto indica un aumento de la distancia interplanar de las reflexiones, es decir, un incremento en el tamaño de la estructura periódica, el cual, en el caso de la estructura hexagonal bidimensional de la MCM-41 es directamente proporcional al aumento del tamaño de la celda unidad:

$$a_0 = \frac{2}{\sqrt{3}} \cdot d_{100}$$

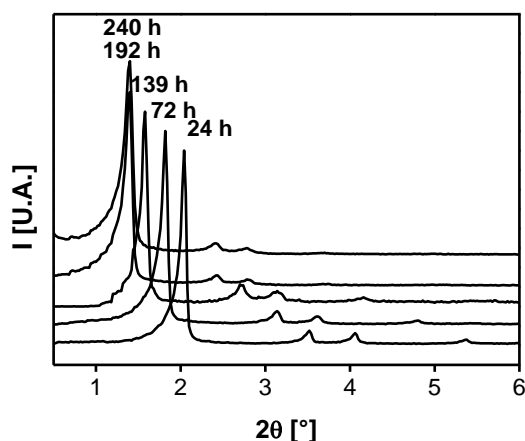


Figura 30: DRX de muestras tratadas a 150 °C.

La figura 31 muestra la variación de la distancia interplanar con el tiempo de hidrotatamiento a diferentes temperaturas, para series de materiales sintetizados

empleando $C_{16}TABr$ como agente director de estructura en autoclaves de 60 ml. Puede verse que, dentro de un intervalo de temperaturas, el aumento de tamaño de la celda unidad es aproximadamente lineal respecto al tiempo de tratamiento, y que el valor final alcanzado es el mismo para todas las temperaturas de tratamiento para una composición de gel de síntesis determinada.

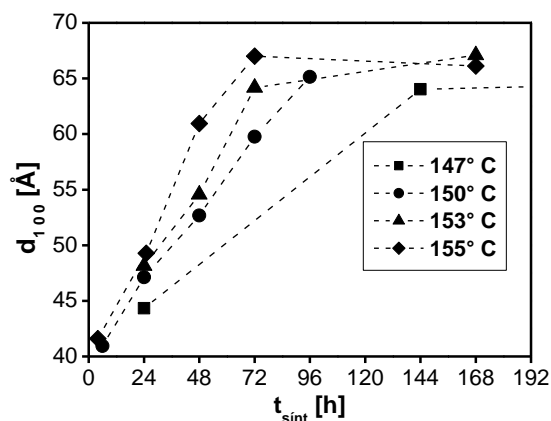


Figura 31: Aumento de la distancia interplanar con el tiempo de tratamiento. Muestras sintetizadas con $C_{16}TABr$.

Reconociendo la importancia de los factores de escalado en los procesos heterogéneos, se estudió la influencia en la velocidad de crecimiento de la celda unidad del tamaño del autoclave en el que se realizó el tratamiento hidrotérmal. En la figura 32 se comparan las gráficas de distancia interplanar vs. tiempo de tratamiento para dos muestras preparadas con geles de idéntica composición, empleando $C_{16}TABr$ como agente director de estructura, tratadas a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ dentro de autoclaves de 60 ml y 250 ml, conteniendo 40 g y 175 g de gel, respectivamente.

Allí se observa que en ambas muestras la velocidad de crecimiento de la estructura se mantiene constante durante todo proceso, pero que el valor de dicha velocidad disminuye al aumentar el tamaño del recipiente. El cálculo de la

velocidad media de crecimiento de la estructura de cada una de las muestras arroja unos valores de $7,47 \cdot 10^{-15} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y $3,01 \cdot 10^{-15} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ para los autoclaves de 40 g y 175 g, respectivamente. Asimismo puede verse que el límite superior de tamaño de la estructura no depende del tamaño del autoclave.

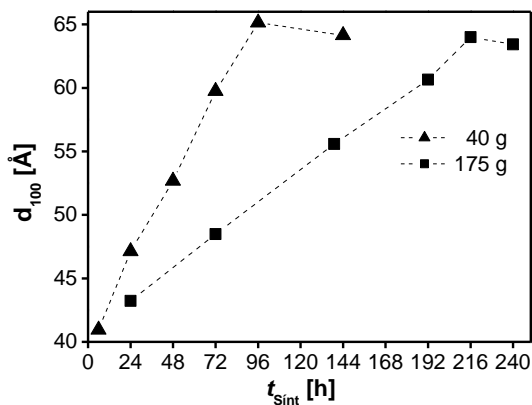


Figura 32: Efecto del tamaño de autoclave en el crecimiento de la estructura.
Muestras sintetizadas con C₁₆TABr a 150 °C.

En síntesis, la información exhibida en las gráficas anteriores permite concluir que para un agente director de estructura determinado, concretamente C₁₆TABr, el valor máximo de la celda unidad es independiente de la temperatura de síntesis y del volumen del sistema, mientras que la velocidad de crecimiento de la estructura depende de ambos parámetros.

Finalmente, se extendió el estudio del efecto del tiempo de tratamiento hidrotermal a las síntesis con C₁₂TABr y C₁₈TABr como agentes directores de estructura, sustituyendo el C₁₆TABr en el gel de síntesis, sin variar su composición. Se observó que las reflexiones características de la simetría *p6mm* aparecen en las muestras sintetizadas con ambos surfactantes, lo cual se manifiesta en la figura 33.

Adicionalmente, se observó que el fenómeno de crecimiento de la estructura por tratamiento hidrotermal tiene asimismo lugar con los restantes surfactantes, como puede verse en la figura 34.

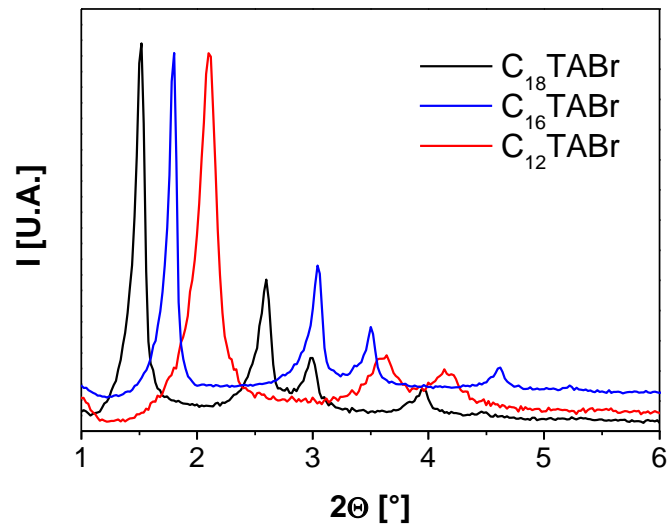


Figura 33: DRX de materiales sintetizados con otros surfactantes, 48 horas de tratamiento hidrotérmal a 150 °C, autoclaves de 60 ml (40 g de gel).

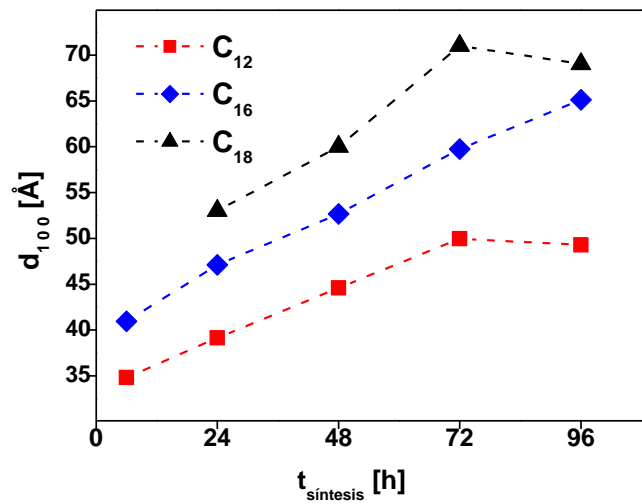


Figura 34: Distancia interplanar, materiales sintetizados con otros surfactantes a 150 °C, autoclaves de 60 ml (40 g de gel)

Analizados en conjunto, estos resultados indican que la velocidad de crecimiento de la estructura depende de la temperatura de tratamiento hidrotérmal y del tamaño del sistema, mientras que la región de diámetros de poro obtenibles está determinada por la longitud de la cadena alifática del agente director de estructura.

Además de la influencia sobre la estructura interna, también se estudió la influencia del tiempo de tratamiento hidrotérmal sobre la morfología de las partículas formadas, por análisis mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).

En las figuras 35 y 36 se observa que el tiempo de tratamiento tiene una marcada influencia en el desarrollo de las partículas: para las muestras sintetizadas a tiempos cortos, si bien su estructura mesoporosa aparece en los difractogramas de RX como correctamente ordenada, las partículas formadas son predominantemente irregulares, y sin dimensiones características; contrariamente, las muestras sometidas a largos procesos de tratamiento hidrotérmal están formadas por partículas con morfología prismática hexagonal, en la que se ve un claro predominio del área hexagonal sobre el área lateral. Esto sugiere que durante el proceso de síntesis a elevada temperatura la morfología externa de los materiales tiende a replicar su morfología estructural.

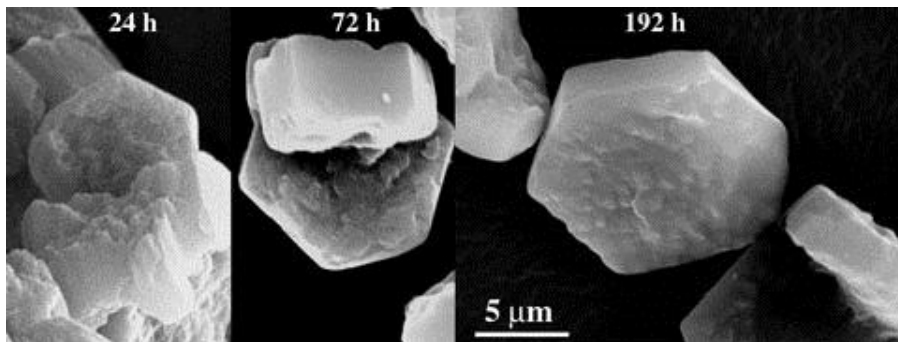


Figura 35: Imágenes SEM de Si-MCM-41 sintetizado a 150 °C (*detalle*).

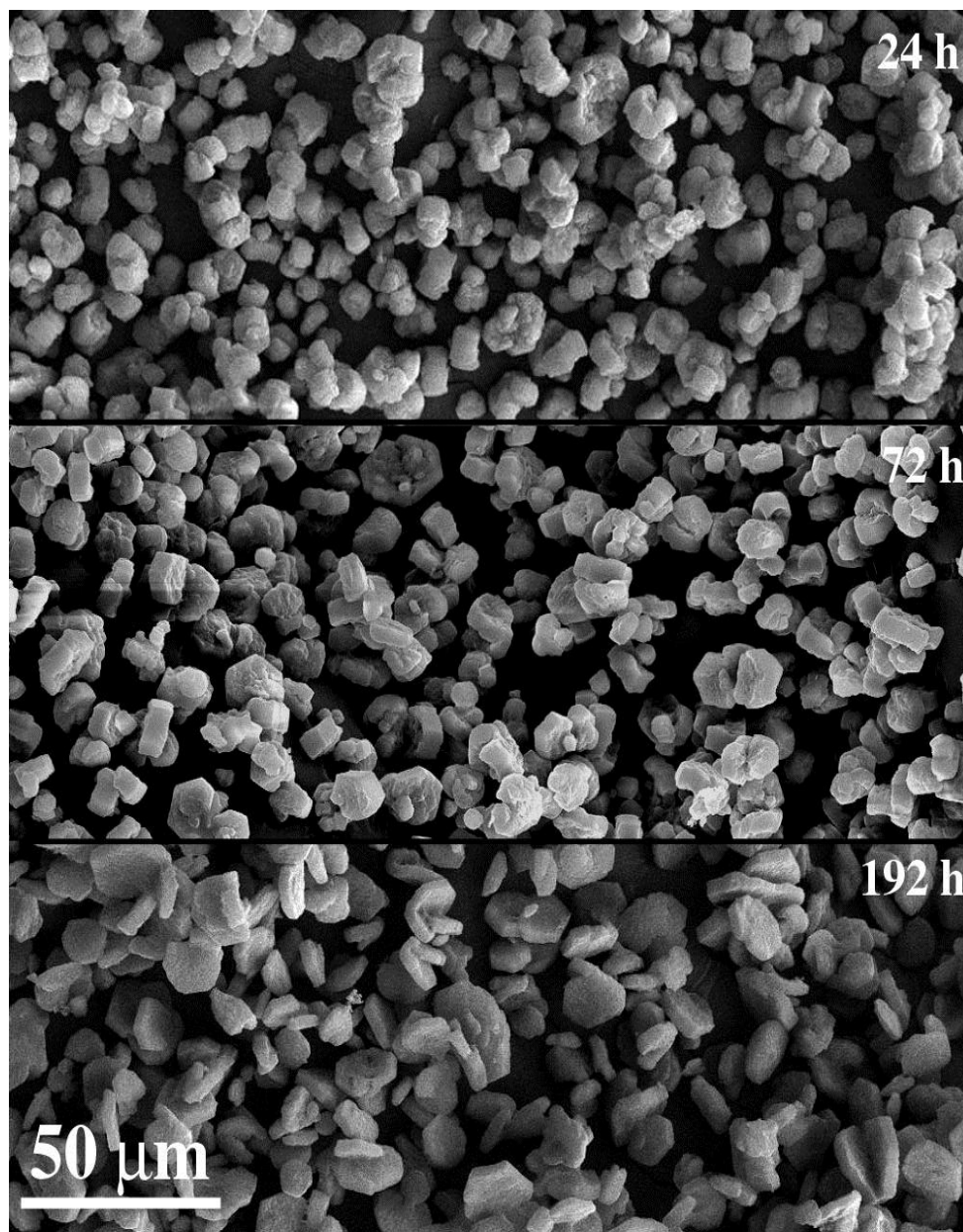


Figura 36: Imagen SEM de Si-MCM-41 sintetizado a 150 °C, C₁₆TABr.

El análisis termogravimétrico de las muestras aporta indicios sobre la cantidad de agente director presente en la estructura tras el tratamiento hidrotermal. Adicionalmente, un análisis de su primera derivada aporta indicios sobre cómo se encuentra dicho agente director unido a la estructura. Cuando se encuentra presente algo de agente director de estructura dentro de los materiales, el análisis TG muestra la ocurrencia de pérdidas de masa características en torno a los 250 °C, asociadas con una reacción de eliminación de Hoffman en la cabeza cuaternaria del surfactante. Posteriormente se produce la combustión de los residuos remanentes en la estructura. Un pico de pérdida de masa a temperaturas inferiores a 150 °C indica la presencia de moléculas volátiles fisisorbidas dentro de la estructura, normalmente agua. Finalmente, un pico ancho y poco prominente en el intervalo de temperaturas 500-800 °C es atribuido a la reacción de condensación silanol-siloxano de los distintos tipos de grupos Si-OH presentes en el material [82].

En la figura 37 se muestra el análisis TG comparado de dos materiales sintetizados con $C_{16}TABr$ a 150 °C durante 24 y 192 horas, respectivamente. Puede verse que, pese a que el valor de la pérdida de masa es muy similar en ambos casos, se observa una ligera diferencia en la eliminación de la materia orgánica. En el

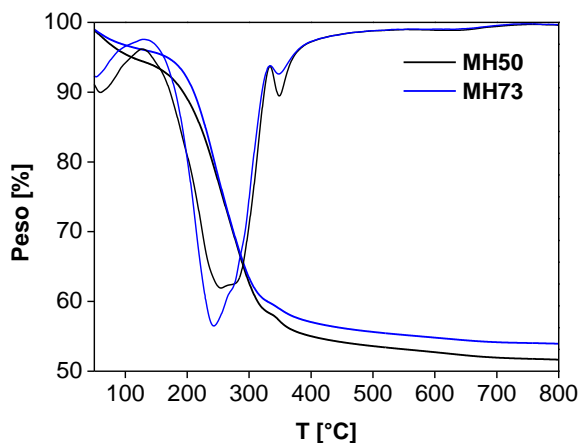


Figura 37: Análisis termogravimétrico comparado de los materiales MH50 (24h) y MH73 (192h).

material con un tratamiento hidrotérmal más corto, el pico principal de 250 °C aparece como una suma de dos contribuciones de magnitud comparable, mientras que en el material sometido a largos tiempos de tratamiento, el pico de mayor temperatura sólo aparece como un hombro. Además, el pequeño pico situado a 400 °C, que se ve claramente en la muestra con 24 horas de tratamiento, prácticamente ha desaparecido en la muestra de 192 horas. Por razones de claridad gráfica se han omitido los análisis TG de las muestras de tiempos intermedios, pero la transición entre estos extremos es gradual, y no continúa más allá de la muestra tratada durante 192 horas.

En la tabla 13 se muestra la semejanza de los valores resultantes del análisis TG conforme progresa la síntesis hidrotérmal. Puede verse que tanto la pérdida de masa total como la cantidad de material orgánico –eliminado entre 150 y 450 °C- son muy similares para todos los materiales de la serie.

Tabla 13: Análisis TG de la serie. Materia orgánica.

T_{Sint} [h]	a_0 [Å]	Pérd. masa [%]	M. Org. [g·g ⁻¹] ^a
24	50	46,8	0,727
72	56	46,3	0,724
139	65	46,0	0,725
192	73	44,7	0,693

^aPor g de SiO₂ residual.

1.2. Eliminación del surfactante

Para que las estructuras porosas de los materiales sintetizados resulten accesibles es necesario eliminar el surfactante de la estructura, lo que puede llevarse a cabo mediante una calcinación o mediante una extracción en disolución ácida. En cualquier caso, al analizar las propiedades texturales de los materiales despojados del agente director de estructura se ve, en primer lugar, que todas las muestras presentan isotermas de tipo IV IUPAC, características de los materiales mesoporosos, con una primera región (I) –prácticamente ausente- de condensación

en microporos a bajas presiones relativas, seguida de una región de adsorción multicapa sobre la superficie mesoporosa (II), de una región de condensación capilar que tiene lugar en un estrecho intervalo de presiones (III), finalizando con la adsorción sobre la superficie externa (IV). La condensación capilar presenta una histéresis en las ramas de adsorción y desorción, y la presión a la que tiene lugar depende del diámetro de poro libre.

En la figura 38 se muestra una isoterma típica, perteneciente a la muestra MH65C sintetizada en el presente trabajo (tratamiento térmico durante 139 horas a 150 °C, C₁₆TABr, calcinada).

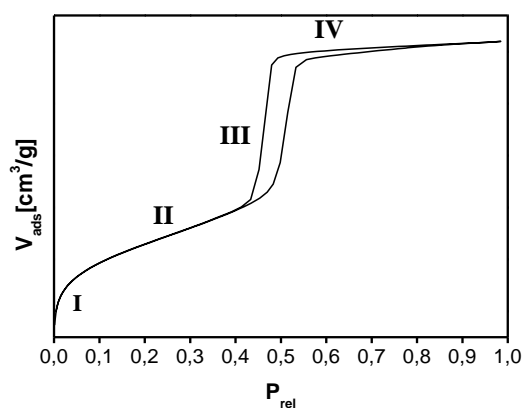


Figura 38: Isoterma de N₂ MH65C.

Calcinación

En primer lugar, se vio que todas las muestras sintetizadas bajo condiciones de tratamiento hidrotérmico a alta temperatura son estables a la calcinación, es decir, que los espectros de DRX muestran la permanencia de la estructura *p6mm* para todos los materiales, independientemente de la duración del tratamiento hidrotérmico, como puede verse en la figura 39, para una serie sintetizada con C₁₆TABr a 150 °C.

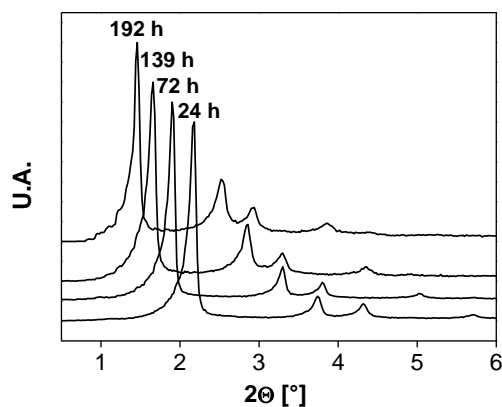


Figura 39: DRX muestras sintetizadas a 150 °C, calcinadas

Cuando se comparan los espectros de DRX de cada muestra, antes y después de la calcinación, se observa que tras el proceso se produce un desplazamiento de las reflexiones hacia ángulos mayores, lo que implica una reducción en el tamaño de la celda unidad.

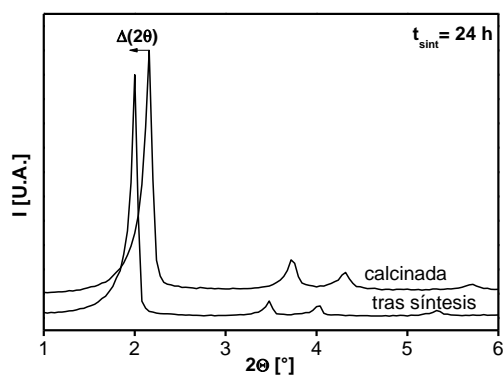


Figura 40: Calcinación muestra MH50.

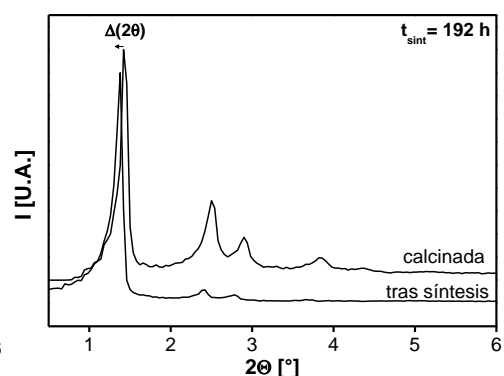


Figura 41: Calcinación muestra MH73

En las figuras 40 y 41 se muestra este efecto para dos muestras cuyos tamaños de celda unidad se hallan en los dos extremos del intervalo posible al

emplear C₁₆TABr como agente director de estructura. Puede verse que en los dos casos se produce la reducción de la celda unidad, pero que ésta es notablemente mayor para la muestra MH50, sintetizada a cortos tiempos (24 horas) que para el material MH73, sometido a un extenso tratamiento hidrotermal (192 horas).

En todos los materiales estudiados durante el presente trabajo, la contracción del parámetro de red fue igual o superior a 1,5 Å, con valores máximos de hasta 3,9 Å. En la tabla 14 se observa la contracción del parámetro de red experimentada tras la calcinación para toda la serie de materiales con diferentes valores de a_0 . Se observa que la contracción es menor para las muestras con mayor tamaño de red, esto es, con tiempos más largos de tratamiento hidrotermal. Esto indica que las estructuras con mayores tiempos de tratamiento sufren menos cambios durante el proceso de calcinación, lo que apunta a un mayor grado de condensación silanol-siloxano de las paredes de la estructura, es decir, a una reducción de la concentración de defectos en estructurales.

Tabla 14: Contracción de a_0 .

$a_0^{\text{Sin}} [\text{Å}]$	$\Delta a_0^{\text{Cal}} [\text{Å}]$
47	3,9
61	3,3
74	1,7
76	2,5

Extracción con disolución ácida

A modo de serie de experimentos preliminares, se llevó a cabo la extracción ácida del surfactante sobre la muestra HM50 en las condiciones de extracción propuestas previamente en la literatura, que había sido sintetizada con C₁₆TABr durante 24 horas a 150 °C: así, se llevó a cabo la extracción del surfactante con una disolución de etanol y HCl con relación 10:1 v:v a diferentes temperaturas y durante diversos tiempos de tratamiento. Se pudo observar que, con esa mezcla, independientemente de la temperatura –entre 25 y 80 °C- y del tiempo de tratamiento -entre 1 y 18 horas-, el sólido perdía todo su orden estructural tras la extracción. Se procedió entonces a realizar la extracción en condiciones más suaves, por lo que se decidió trabajar con disoluciones ácidas más diluidas, de

concentración 100:1 v:v a una temperatura de 70 °C durante un tiempo de 16 horas de tratamiento.

Tras el tratamiento de extracción ácida, las muestras fueron analizadas por difracción de rayos X con el fin de comprobar que la estructura mesoporosa ordenada sobreviviera al tratamiento. En las Figuras 42 y 43 se muestran, a modo de ejemplo, la comparación de los difractogramas de los materiales MH47 y MH73, respectivamente, sintetizados a 150 °C, tras el tratamiento y luego de la extracción

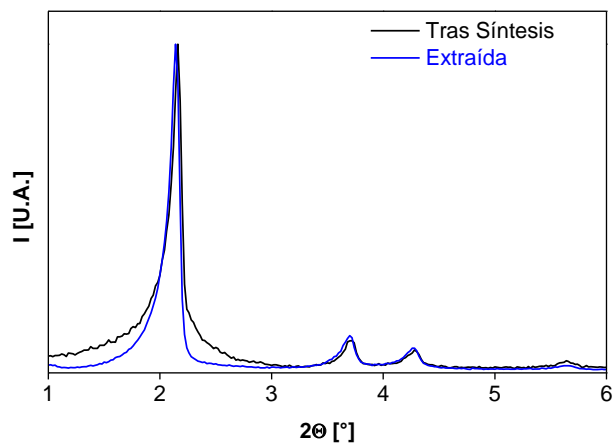


Figura 42: DRX de la muestra MH47.

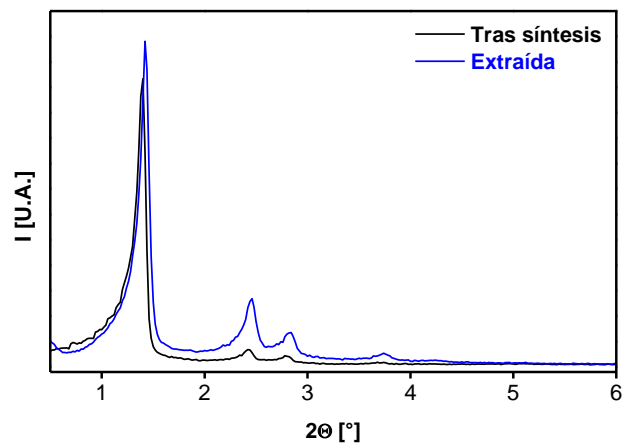


Figura 43: DRX del material MH73.

ácida del agente director de estructura.

Los materiales elegidos para las figuras 42 y 43 representan los dos extremos del tamaño asequible por tratamiento hidrotérmal empleando $C_{16}TABr$, y en ambos extremos puede verse que la contracción de la celda unidad permanece dentro del error experimental –incluso puede verse que para el material tratado durante 192 horas el tamaño de la celda unidad tras la extracción es levemente superior al del material tras la síntesis. Esto sugiere que la extracción ácida del surfactante no tiene mayores efectos de reordenamiento estructural, lo que sugeriría una modificación de menor orden en el grado de condensación de las paredes del material.

Si bien el análisis de DRX de los materiales verifica la preservación de la estructura tras el tratamiento de extracción, no aporta indicios sobre su efectividad. Una forma rápida de evaluar este parámetro la constituye el análisis termogravimétrico (TG) de los materiales. En la figura 44 se comparan los TG realizados sobre la muestra MH73 –tratada durante 192 horas a $150^{\circ}C$ - en tres estados: post síntesis, luego de una calcinación, y tras un tratamiento de extracción ácida de 16 horas a $70^{\circ}C$. Puede verse que el valor de la pérdida de masa en la muestra extraída es mucho más cercano al de la muestra calcinada que al de la muestra tras la síntesis. Se observa además que la muestra extraída presenta una

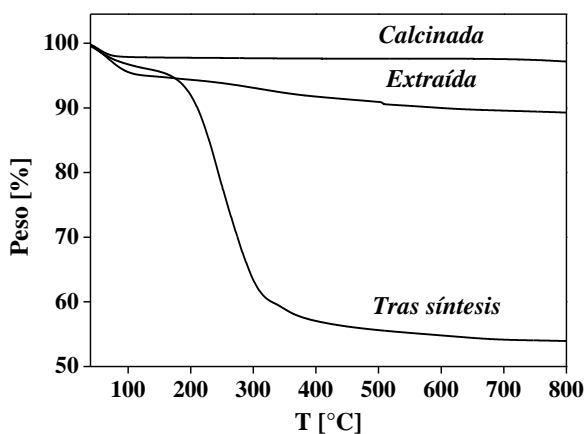


Figura 44: Análisis termogravimétrico de MH73

región levemente cóncava en el intervalo de temperaturas 400-700 °C, que podría ser atribuida a la pérdida de agua por deshidroxilación de grupos silanol localizados en los defectos presentes en la estructura, que se eliminarían, en cambio, por condensación en el tratamiento de calcinación. Asimismo, en la muestra extraída puede observarse una mayor pérdida de masa a baja temperatura (< 200 °C), correspondiente a agua fisisorbida: esto indica que la muestra extraída es marcadamente más hidrófila que la muestra calcinada, lo que sugiere una mayor concentración superficial de grupos silanol, cuya eliminación daría lugar a la aparición de la región cóncava observada en el intervalo de 400-700 °C. Esta mayor cantidad de grupos Si-OH podría significar una mayor concentración de puntos de anclaje durante los tratamientos de sililación de las muestras, razón por la cual, los materiales extraídos podrían resultar mejores soportes que sus homólogos calcinados en cuanto a su capacidad de sililación.

Si bien el análisis termogravimétrico da una indicación indirecta de la extensión de la eliminación del surfactante, para obtener una medición directa de comprobación de la efectividad de la eliminación del agente director de estructura es necesario llevar a cabo el análisis elemental orgánico de las muestras, concretamente, el análisis elemental de nitrógeno remanente en los materiales.

En la tabla 15 se comparan los miliequivalentes de nitrógeno por gramo de sílice residual para la muestra MH73. Se ve que la extracción puede considerarse cuantitativa en los dos casos. La pequeña diferencia en la pérdida de materia entre la muestra calcinada y la extraída se debe principalmente a un residuo de carbono, que podría haberse generado por una reacción de etoxilación secundaria de la superficie de los canales.

Tabla 15: Eliminación de N en MH73.

Estado	N [meq·g ⁻¹] ^a	N _{Elim} [%]
Síntesis	3,050	—
Calcinada	0,025	99
Extraída	0,121	96

^aPor g de SiO₂ residual.

Así, el tratamiento de las muestras con una disolución ácida a 70 °C durante 16 horas produjo en todos los materiales una extracción superior al 90% del surfactante, como se muestra en la tabla 16.

Tabla 16: Extracción en medio H⁺ del ADE.

Material	N _{Sint} [meq·g ⁻¹] ^a	Extracción [%]
MH47	2,750	98
MH61	2,860	97
MH74	2,973	94
MH76	3,093	90

^aPor g de SiO₂ residual.

Adicionalmente, la tabla 16 muestra dos tendencias: un aumento de la cantidad de nitrógeno y una disminución del rendimiento de la extracción con el tiempo de síntesis. Esto indica nuevamente que durante el proceso de tratamiento hidrotérmal del gel de síntesis ocurren cambios en la relación entre el agente director de estructura y el sólido, lo que ya había sido sugerido por los perfiles termogravimétricos *post*-síntesis de los materiales.

Para verificar la intensidad de las interacciones entre el surfactante y el sólido, y dada la baja solubilidad de C₁₆TABr en el agua fría de lavado de los geles tras la síntesis, luego del lavado con agua se enjuagó el sólido con una pequeña alícuota (25 ml) de etanol absoluto, capaz de disolver y arrastrar al surfactante débilmente adsorbido sobre el sólido. Los materiales lavados de esta forma fueron sometidos a análisis termogravimétrico y análisis elemental.

En la tabla 17 se muestran los resultados de los análisis comparativos: para la muestra MH47 –sometida a síntesis hidrotérmal con C₁₆TABr durante sólo 6 horas- el enjuague con etanol no tiene ningún efecto, pero conforme aumenta el tiempo de tratamiento, una simple alícuota de etanol frío sobre el sólido es capaz de eliminar cantidades crecientes del material orgánico contenido en las muestras. La cantidad de materia orgánica remanente disminuye con el tiempo de síntesis, lo que podría sugerir que conforme aumenta el tiempo de hidrotatamiento aumenta la condensación de la estructura, por lo que la interacción entre las cabezas polares del

agente director de estructura y las paredes progresivamente menos cargadas se vuelve menos intensa al avanzar la restructuración térmica.

Tabla 17: Evolución del ADE en muestras enjuagadas con etanol.

Material	M. Orgánica TG [%] ^a		N (AE) [mmol·g ⁻¹] ^b		C/N (AE) [mol]	
	H ₂ O	H ₂ O+EtOH	H ₂ O	H ₂ O+EtOH	H ₂ O	H ₂ O+EtOH
MH47	37,2	36,5	2,750	2,642	17,5	17,4
MH61	38,1	31,2	2,860	2,093	16,9	16,1
MH74	37,5	27,4	2,973	1,895	16,2	14,3
MH76	33,2	22,5	3,093	1,785	15,3	12,0

^aPérdida de masa en 200-500° C; ^bPor g de SiO₂ residual.

Puede verse además una marcada disminución en la relación molar C/N. Este último fenómeno podría ser indicativo de que durante el tratamiento hidrotérmal pudiera tener lugar una reacción de eliminación de Hoffman, de forma que se produjera un cambio en las especies químicas presentes en el gel de síntesis.

1.3. Estructura y propiedades texturales

La evaluación de las propiedades texturales de los materiales se llevó a cabo mediante isotermas de adsorción y desorción de N₂. Como ya se ha mencionado, todos los materiales presentaron isotermas del tipo IV, según la clasificación de la IUPAC, típicas de materiales mesoporosos carentes de microporosidad.

En la figura 45 se muestran las isotermas de una serie de materiales sintetizados con C₁₆TABr a 150 °C, y posteriormente calcinados. Al aumentar el tiempo de tratamiento se observa un desplazamiento de la región de condensación hacia mayores presiones relativas, lo que indica que el aumento en el parámetro de celda es acompañado por un aumento del diámetro de poro. El estrecho intervalo de presiones relativas en el que tiene lugar la condensación capilar indica que la distribución de diámetros de poro es estrecha, lo que apoya la evidencia de los patrones de DRX de un buen orden estructural de los materiales.

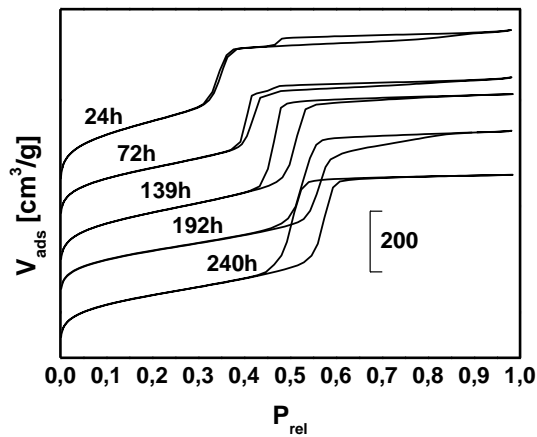


Figura 45: Isothermas de N₂. Serie calcinada

(Las isothermas han sido desplazadas verticalmente para facilitar su visualización)

En la figura 46 se muestra las distribuciones de diámetro de poro de los materiales de la serie sintetizada a 150 °C con C₁₆TABr, calculadas por los métodos de BJH y DFT aplicados a las ramas de adsorción, respectivamente. En ambos casos queda cuantificada la relación entre el aumento del diámetro de poro y el tiempo de tratamiento hidrotérmico de las muestras.

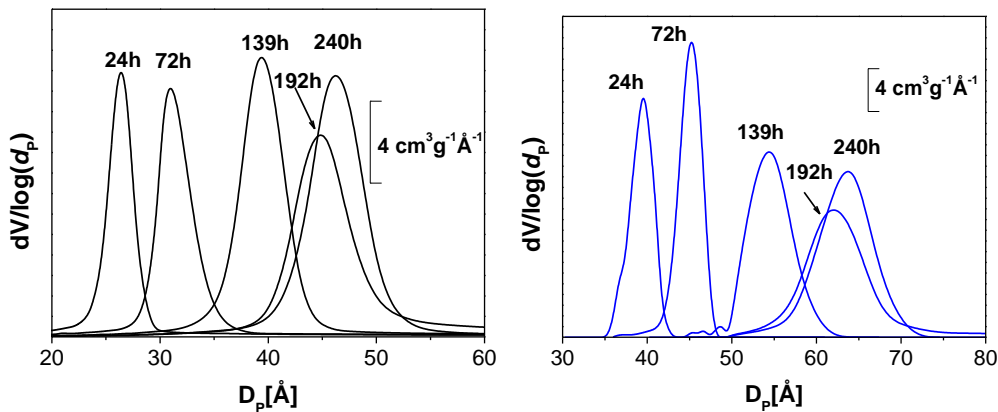


Figura 46: Distribución de d_p calculado por el método BJH (izquierda) y NLDFT (derecha).

Serie de muestras calcinadas

En la figura 47 se combina la información estructural obtenida mediante DRX con los diámetros de poro obtenidos mediante la adsorción-desorción de N_2 para la serie de materiales de las figuras 45 y 46. Allí puede verse que el aumento del parámetro de celda unidad se corresponde con el aumento del diámetro de poro: así, el crecimiento de la estructura tiene lugar sin engrosamiento de las paredes del material. El espesor de pared t , calculado como la diferencia entre a_0 y d_p permanece constante para los dos métodos de cálculo: en torno a los 23,1 Å ($\sigma = 2,0$ Å) empleando BJH y en torno a 7,4 Å ($\sigma = 0,7$ Å) empleando NLDFT.

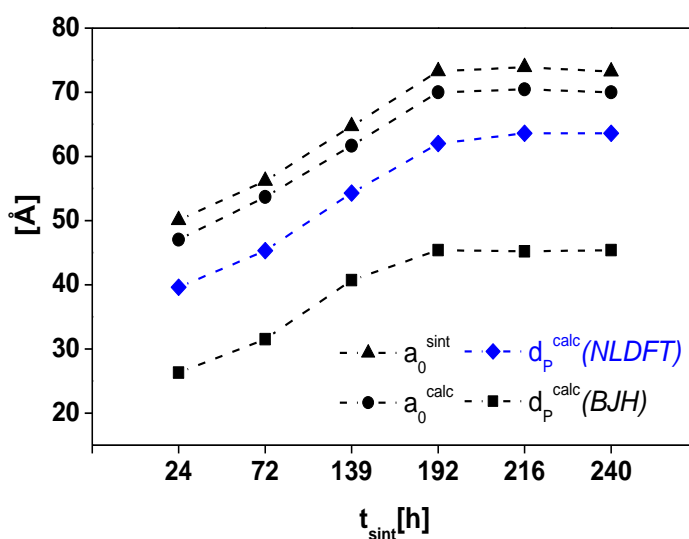


Figura 47: Evolución de a_0 y d_p con el tiempo de síntesis a 150 °C en muestras calcinadas. d_p calculado por el método BJH y NLDFT

Cuando se llevó a cabo la extracción del agente director de estructura con disolución ácida, se observó que el material final mostraba una distribución de diámetros de poro similar a su homólogo calcinado, excepto porque el máximo de la distribución ocurría a diámetros de poro levemente mayores. Este fenómeno se muestra en la figura 48 para dos muestras sintetizadas con $C_{16}TABr$ a 150 °C, y se explica por la ausencia de contracción del parámetro de celda durante la extracción ácida en condiciones suaves.

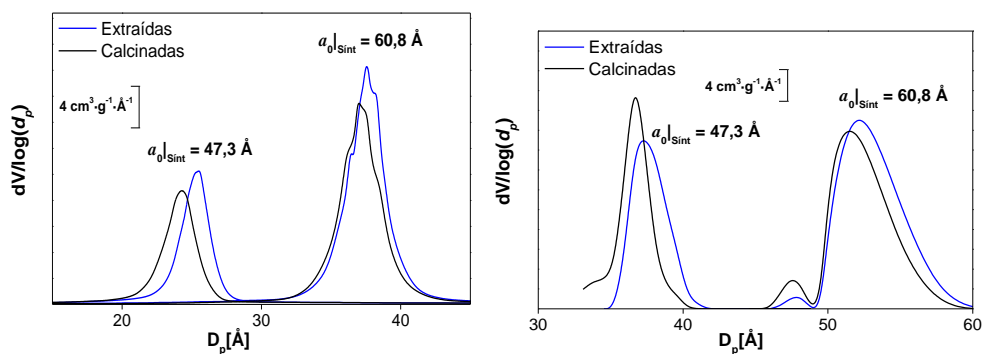


Figura 48: Distribuciones de d_p calculadas por el método BJH (izquierda) y DFT (derecha). Muestras MH47 y MH61 calcinadas y extraídas.

Dos variables texturales fundamentales en el comportamiento de los materiales porosos –como catalizadores y como adsorbentes- son el área superficial y el volumen de poro. En la tabla 18 se muestra la comparación del área específica calculada por BET y el volumen de poro para una serie de materiales, según hayan sido sometidos a calcinación o extracción ácida del agente director de estructura. Puede verse que los materiales obtenidos por ambos métodos de eliminación del surfactante tienen, en todos los casos, propiedades texturales comparables.

Tabla 18: Comparación de la influencia de los métodos de eliminación del ADE en los valores de S_{BET} y V_P .

Material	Calcinado		Extraído	
	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	V_P ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	V_P ($cm^3 \cdot g^{-1}$)
MH47	1117	0,872	963	0,817
MH61	950	1,020	992	1,116
MH74	596	0,821	685	0,936
MH76	463	0,585	527	0,661

En síntesis, el método de preparación de materiales mesoporosos ordenados por tratamiento hidrotérmal a elevada temperatura de los geles de síntesis acoplado con la eliminación del surfactante, ya sea por calcinación térmica o por extracción con disolución ácida, permite la obtención de materiales puramente silíceos con un

óptimo orden estructural, con una simetría hexagonal $p6mm$, y con un diámetro de poro controladamente variable dentro del intervalo de 35-50 Å, calculados por NLDFT. No obstante el proceso de eliminación del surfactante modifica las propiedades superficiales de los materiales, obteniéndose materiales más hidrófilos, cuya mayor concentración de grupos Si-OH podría permitir, en principio, un mayor grado de sililación en los procesos de anclaje post síntesis.

2. OBTENCIÓN DE MATERIALES FUNCIONALIZADOS ORGANO-INORGÁNICOS POR ANCLAJE *post-SÍNTESIS*

En los siguientes apartados se detallan los resultados de los experimentos de incorporación de materia orgánica sobre los materiales preparados según el método previamente descrito, mediante el anclaje post-síntesis de alcoxi-organosilanos, de acuerdo con las variables seleccionadas en los objetivos del trabajo.

2.1. Influencia de la concentración de agente sililante

Los primeros ensayos de organosililación llevados a cabo en los materiales Si-MCM-41 obtenidos en el presente trabajo fueron realizados empleando 3-mercaptopropil-trimetoxi-silano (MPTS) como agente sililante y tolueno como disolvente. En un estudio preliminar, se midió la influencia de la concentración de MPTS sobre el grado de sililación alcanzado, medido por la carga de azufre en las muestras analizadas por análisis elemental. Los resultados de la tabla 19 muestran una baja influencia en la concentración de MPTS sobre la cantidad final de S en las muestras. En cualquier caso, cuando se empleó tolueno como disolvente del MPTS, la baja cantidad de azufre en las muestras indicaba un bajo grado de

Tabla 19: Anclaje de muestra MH50C* con MPTS.

Influencia de la concentración de MPTS.			
Muestra	Disolvente	MPTS [mol·l ⁻¹]	S ^a [mmol·g ⁻¹]
1	Tolueno	0,1	0,51
2	Tolueno	0,5	0,54

*S_{BET} = 994 m²·g⁻¹, calcinada. ^aDeterminado por A.E

funcionalización de la superficie.

A modo de ensayo preliminar sobre la influencia del disolvente en la funcionalización, se realizaron series de tratamientos de sililación sucesivos sin disolvente sobre una muestra, en las que se vio un incremento monótono de la cantidad de materia orgánica hasta el cuarto tratamiento sucesivo, de forma que era posible aumentar notablemente la cantidad de materia orgánica anclada al soporte, tal como se muestra en la tabla 20.

Tabla 20: Anclaje Post-síntesis de MH50C* con MPTS sin disolvente. [%p] de materia orgánica^a y mmol S^b.

Serie	1 tratamiento	2 tratamientos	3 tratamientos	4 tratamientos	S ^b [mmol·g ⁻¹]
	%M.Org.	%M.Org.	%M.Org.	%M.Org.	
1	12,9	18,6	20,9	21,9	2,5
2	—	—	—	18,1	2,1
3	—	—	—	15,4	1,8

* $a_0 = 5.0 \text{ nm}$, $S_{BET} = 994 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, calcinada. ^aPérdida de masa en 200-700 °C (TGA), por g de SiO₂. ^bEstimados de TG-AE, por g de SiO₂.

Sin embargo, la reproducibilidad de los resultados es pobre, además de que el proceso sea muy poco eficiente, ya que si bien permite obtener una elevada carga de materia orgánica al final de proceso, demanda el empleo de un gran exceso de MPTS para su obtención.

2.2. Influencia del disolvente

Anclaje de MPTS

Con el fin de ensayar la influencia de las interacciones de los grupos silanol superficiales con el disolvente, se llevó a cabo la funcionalización del soporte MH50C

con MPTS 0,5 M disuelto en la serie de disolventes mostrados en la tabla 21, todos

Tabla 21: Disolventes. Propiedades.

Disolvente	T _{eb} [° C]	μ [D]
2-heptanona	151	2,6
Benzonitrilo	190	4,5
Pseudocumeno ^a	168	1,2
N,N dimetil-formamida	153	3,8

^a1,2,4-trimetilbenceno

ellos escogidos con similar punto de ebullición, pero presentando diferentes momentos dipolares.

La influencia del tipo de solvente en la cantidad de materia orgánica resultó ser de mayor importancia. En la tabla 22 se resumen los resultados obtenidos en la funcionalización del soporte MH50C en función del disolvente empleado.

Tabla 22: Anclaje Post-síntesis de MH50C* con MPTS. Influencia del disolvente.

Disolvente	Mat. Org. ^a [% p]	S ^b [mmol·g ⁻¹]	C ^b [mmol·g ⁻¹]	-SH Cobertura ^c	C / S [R. Atómica]
Tolueno	7,37	0,54	1,52	0,32	2,81
2-Heptanona	10,77	0,83	4,09	0,52	4,93
Benzonitrilo	14,17	1,19	5,64	0,75	4,74
Pseudocumeno	15,81	1,21	5,03	0,76	4,16
DMF	20,46	1,94	7,57	1,23	3,90

* $a_0 = 5.0 \text{ nm}$, $S_{BET} = 994 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, calcinada ^aPérdida de masa en 200-700 °C (TGA), por g de SiO₂. ^bCalculado a partir de AE. ^cÁtomos de S por nm².

El grado de funcionalización con un único tratamiento con N,N-dimetil formamida (DMF) como disolvente es del orden del conseguido tras 4 tratamientos sucesivos sin disolvente (tabla 20). Cuando se calcula el recubrimiento por unidad de área, se observa que las muestras ancladas en DMF presentan valores superiores a un grupo -SH por nm². El valor teórico máximo asumiendo una concentración superficial de 4 grupos Si-OH por nm², y suponiendo que el anclaje se realiza a través de los 3 grupos metoxilo del MPTS, sería del de 1,5 grupos -SH por nm², lo que muestra que el grado de recubrimiento superficial alcanzado se hallaría razonablemente cerca del valor óptimo.

Adicionalmente, se comprobó la ausencia de condensación de los grupos tiol para dar especies disulfuro, mediante TG acoplado a MS, durante los cuales se monitoreó la señal M/Q = 94, la cual se mantuvo bajo el umbral de ruido para todos los materiales.

Anclaje de FTMS

Con el fin de extender el estudio de la importancia de las interacciones moleculares entre el disolvente y el agente sililante, se llevó a cabo la funcionalización por anclaje del soporte MH51C empleando como mezcla sililante disoluciones de feniltrimetoxisilano (FTMS) de concentración 0,5 M en la misma serie de disolventes empleados con MPTS, a los cuales se añadió la 2,6-lutidina (2,6-dimetil-piridina) por ser un disolvente aromático con capacidad de donar un par de electrones no compartido en un enlace de hidrógeno.

En las figuras 49 y 50 se muestran los análisis TG-MS de dos muestras del material MH51C anclado con grupos fenilo en medios lutidina y 2-heptanona, respectivamente. En ellas puede verse el solapamiento de las señales carga/masa típicas del grupo fenilo $-Q/Z = 78-$ y del grupo etoxilo $-Q/Z = 31-$. Por esta razón, se comprueba que, en este caso, el análisis termogravimétrico no permite diferenciar las cargas orgánicas de naturaleza diversa.

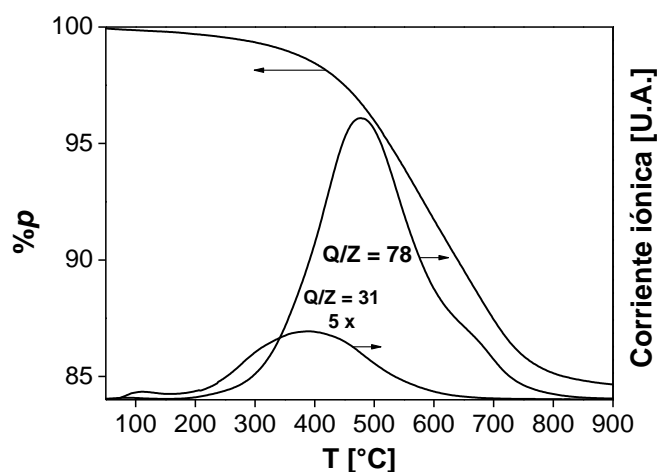


Figura 49: TG-MS de MH51C anclada con FTMS en 2,6-lutidina.

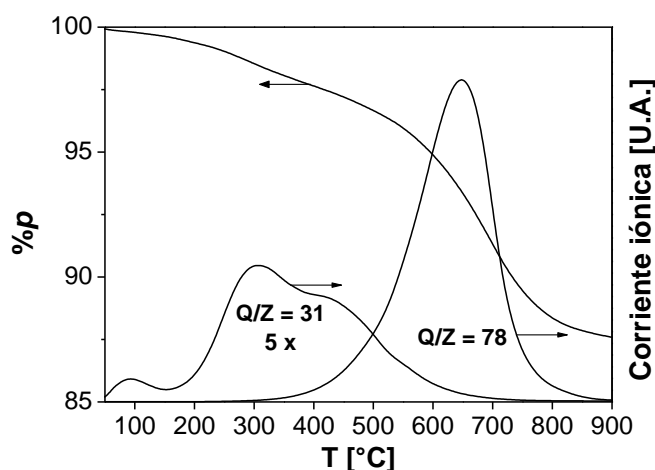


Figura 50: TG-MS de MH51C anclada con FTMS en 2-heptanona.

Un análisis comparativo de estos perfiles muestra, sin embargo, la influencia del tipo de solvente en el proceso de anclaje. El pico asociado al grupo fenilo parece estar formado principalmente por dos contribuciones: una centrada aproximadamente 500 °C, y la otra centrada en torno a 650 °C, cuya intensidad relativa varía con el disolvente utilizado. Parece lógico asumir que cada contribución corresponde a grupos con diferente grado de anclaje a la superficie del material. Análogamente, la señal asociada al grupo metoxilo está formada por varias contribuciones: una a baja temperatura, que parece indicar la existencia de metanol fisisorbido sobre el material, y otras dos centradas a aproximadamente 300 y 400 °C, respectivamente. Estas contribuciones podrían corresponder, una a especies CH_3O^- pertenecientes a grupos no anclados del agente sililante, y la otra a grupos CH_3O^- liberados durante la sililación, y anclados a la superficie mediante una condensación sucesiva.

En el caso de los materiales funcionalizados con grupos fenilo, su caracterización no puede realizarse unívocamente mediante el acoplamiento de las

técnicas de AE orgánico y TG, ya que tanto los grupos metoxilo como los grupos fenilo carecen de un heteroátomo característico.

Para subsanar esta limitación, se combinaron los resultados del contenido de carbono del AE con las intensidades relativas de bandas seleccionadas del análisis por FTIR atribuidas a las especies C_6H_5- y CH_3O- , según el procedimiento detallado en la sección experimental. De esta forma fue posible calcular las concentraciones superficiales de ambos grupos en los materiales.

En la tabla 23 puede verse la influencia del tipo de disolvente en la funcionalización con FTMS del material MH51C: nuevamente aparecen grandes diferencias, tanto en la cantidad total de material orgánico anclado, así como en las cantidades relativas ancladas de cada grupo.

Tabla 23: Anclaje Post-síntesis de M51C con FTMS. Influencia del disolvente.

Disolvente	Mat, Org, ^a [% p]	C ^b [mmol·g ⁻¹]	C ₆ H ₅ - ^c [mmol·g ⁻¹]	CH ₃ O- ^b [mmol·g ⁻¹]	C ₆ H ₅ - Cobertura ^d
Tolueno	5,33	–	–	–	–
Benzonitrilo	12,09	–	–	–	–
Pseudocumeno	10,32	–	–	–	–
2-heptanona	19,29	12,6	1,6	2,7	1,0
DMF	17,54	13,2	1,8	2,1	1,1
2,6-lutidina	22,89	16,4	2,2	3,5	1,3

^aPérdida de masa en 200-700 °C (TGA), por g de SiO₂. ^bCalculado a partir de AE.

^cA partir del análisis FTIR. ^dGrupos fenilo por nm².

Con tres disolventes diferentes se obtuvieron materiales funcionalizados con concentraciones superficiales de C_6H_5- iguales o superiores a 1 grupo por nanómetro cuadrado. El doble carácter de la 2,6-lutidina –poseedora de un anillo aromático, a la vez que capaz de interactuar con enlaces de hidrógeno- puede haber contribuido a la sensible mejora en la cantidad de grupos fenilo- anclados, mediante la simultánea optimización de las interacciones intermoleculares disolvente-agente sililante y la estabilización de los grupos silanol enlazados por puente hidrógeno.

2.3. Influencia del método de eliminación del surfactante

Como se ha visto en apartados anteriores, la naturaleza del tratamiento de eliminación del agente director de estructura posee una notable influencia en las propiedades químicas de la superficie de los canales del material. Por esta razón, una vez optimizada la reacción de sililación de los soportes puramente silíceos en términos de las interacciones entre la superficie externa y el agente sililante, se estudió la influencia del tratamiento empleado para eliminar el agente director de estructura en la cantidad de materia orgánica fijada tras un tratamiento de anclaje. Si, como sugieren los análisis, la extracción ácida del surfactante da lugar a la obtención de materiales con mayores concentraciones superficiales de grupos silanol, los materiales así obtenidos deberían aceptar mayores cargas orgánicas por sililación post-síntesis.

Para estudiar este fenómeno se procedió a la sililación de tres materiales – en sus formas calcinada y extraída, respectivamente-, con MPTS en medio 0,5 M N,N-dimetilformamida, cuyos resultados se muestran en la tabla 24.

Tabla 24: Anclaje Post-síntesis de muestras con MPTS.

Influencia de la extracción del ADE.

Material	Calcinados			Extraídos		
	S_{BET} [m ² ·g ⁻¹]	S^a [mmol·g ⁻¹]	-SH Cobertura ^b	S_{BET} [m ² ·g ⁻¹]	S^a [mmol·g ⁻¹]	-SH Cobertura ^b
MH47	1117	1,85	1,00	963	2,18	1,37
MH61	950	1,69	1,07	992	2,29	1,39
MH74	685	1,65	1,45	693	2,10	1,82

^aCalculado a partir de AE. ^bÁtomos de S por nm².

Puede verse que todas las muestras extraídas han sido capaces de aceptar cargas orgánicas entre un 25% y un 35% mayores que sus homólogas calcinadas, lo que indica que la mayor concentración superficial de grupos silanol presente en los soportes extraídos les otorga una notablemente mayor capacidad de sililación que la que poseen los materiales calcinados.

Debe remarcarse que, además de la ventaja mencionada, al carecer de reacciones de descomposición u oxidación, el proceso de extracción ácida del surfactante permite la posibilidad de recuperación de las especies orgánicas del medio de síntesis. Esto representa, por un lado, una ventaja importante en el análisis del ciclo de vida del proceso –en términos de sostenibilidad-, a la vez que una potencial fuente de reducción de costes de operación, si se tiene en cuenta que estas especies son las más costosas entre los componentes del medio de síntesis.

En resumen, se han encontrado dos pasos críticos en la calidad de los materiales mesoporosos funcionalizados: la eliminación del agente director de estructura y el proceso de anclaje post síntesis de los materiales puramente silíceos resultantes. De estos dos parámetros, la selección de un disolvente adecuado, capaz de optimizar las complejas interacciones entre el agente sililante y los grupos silanol superficiales del material, demostró ser la variable de mayor influencia en la cobertura de los materiales funcionalizados resultantes. No obstante, el método de eliminación del agente director de estructura demostró tener una influencia notable –si bien de menor orden de magnitud-, de forma que los materiales sometidos a una extracción suave del agente director de estructura con disolución ácida han sido capaces de admitir una mayor cantidad de materia orgánica que sus homólogos calcinados. A esta ventaja del material se suma la ventaja del proceso de preparación mencionada en el párrafo anterior, consistente en la posibilidad de recuperación del costoso agente director de estructura cuando se elimina por tratamiento ácido en condiciones suaves.

3. ACTIVACIÓN DE LOS MATERIALES FUNCIONALIZADOS

3.1. Oxidación de los grupos –SH

La oxidación de los grupos –SH a –SO₃H según el método propuesto en la bibliografía –en disolución acuosa de H₂O₂-, plantea dos problemas: en primer lugar, con este tratamiento la oxidación no es cuantitativa, es decir, una fracción no

despreciable de los grupos $-SH$ no es oxidada, y en segundo lugar, junto a la oxidación tiene lugar una importante pérdida de materia orgánica, lo que perjudica aun más su rendimiento final [82].

Se realizaron estudios preliminares para intentar mejorar el grado de avance de la oxidación mediante la realización sucesiva de tratamientos oxidativos, cuyos resultados se resumen en la tabla 25. Allí puede verse que, tras la aplicación de tratamientos sucesivos, la pérdida de material orgánico supera con creces el aumento de la proporción de especies oxidadas, por lo que el resultado global es una muestra con menor concentración de grupos ácidos tras cada tratamiento. Como experimento de control, y para verificar si la pérdida de material orgánico se debía al medio acuoso donde tenía lugar la reacción, se dejó la muestra en suspensión en agua desionizada durante un tiempo similar al de la reacción. El experimento de control muestra que el material funcionalizado tolera bien la hidrólisis en medio acuoso.

Tabla 25: Oxidación $-SH$ a $-SO_3H$ con H_2O_2 . Tratamientos sucesivos.

Tratamiento	S ^a [mmol·g ⁻¹]	C/S ^b	H ^{+c} [mmol·g ⁻¹]	H ⁺ /S [% atómico]
Original	1,05	3,70	–	–
Control	0,97	3,76	0,02	2
1 x H ₂ O ₂	0,55	5,25	0,27	49
2 x H ₂ O ₂	0,33	4,57	0,19	57
3 x H ₂ O ₂	0,20	5,99	0,11	56

MH50C. ^aCalculado a partir de AE. ^bRelación atómica. ^cCalculado por valoración

Cuando se llevó a cabo la oxidación en fase gaseosa con una mezcla de O_3 en O_2 , ambos problemas fueron resueltos simultáneamente: la oxidación se completó de forma cuantitativa, mientras que la pérdida de grupos oxidables se volvió despreciable.

En la figura 51 se muestra una comparación de los perfiles TG de un material funcionalizado, tras ser sometido alternativamente a un tratamiento oxidativo con H_2O_2 33% o con O_3/O_2 . La oxidación del grupo $-SH$ a $-SO_3H$ lo vuelve más estable térmicamente, lo que produce un desplazamiento del pico

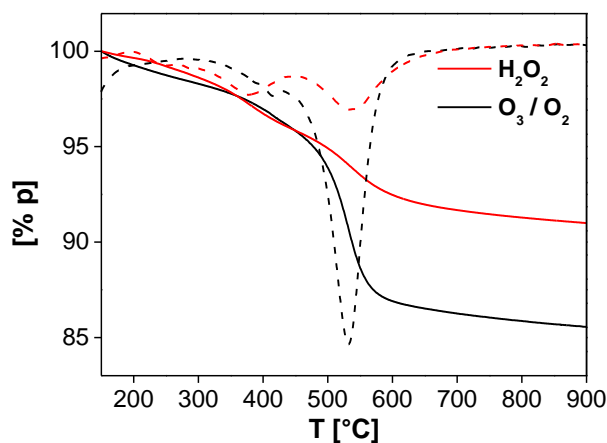


Figura 51: Comparación (TG) del agente oxidante.

asociado a la materia orgánica de 350 a 550 °C. Puede verse que en el material tratado con H_2O_2 el pico asociado a las formas reducidas persiste tras el tratamiento, lo que indica efectivamente que la oxidación no se ha completado cuantitativamente. Además, el área del pico asociado a la especie oxidada sufre una drástica disminución, lo que señala la apreciable pérdida del material orgánico oxidable, comprobada mediante el AE. Por el contrario, en la muestra tratada con O_3/O_2 se observa la desaparición del pico asociado a las especies no oxidadas, mientras que el área del pico asociado a las especies oxidadas tiene un valor mucho mayor que tras un tratamiento con H_2O_2 .

En la tabla 26 se muestran los resultados de la oxidación de una serie de materiales funcionalizados con cargas originales de $-\text{SH}$ diferentes entre sí, donde

Tabla 26: Oxidación $-\text{SH}$ a $-\text{SO}_3\text{H}$ con O_2/O_3 .

Material	Reducido (-P)		Oxidado (-PO)		
	S^a [mmol·g ⁻¹]	C/S^b	S^a [mmol·g ⁻¹]	C/S^b	H^+/S^c [% atómico ¹]
MH47E	2,18	4,40	1,81	3,56	104
MH47C	1,85	4,18	1,58	3,62	93
MH50C	1,05	3,70	0,91	3,53	103
MH61E	2,29	4,12	1,84	3,47	94
MH74E	2,01	4,16	1,69	3,65	96

^aCalculado a partir de AE. ^bRelación atómica. ^cCalculado por valoración

puede verse que en todos los casos sobreviven el tratamiento oxidativo entre 80% y 85% de los heteroátomos originales. El valor prácticamente estequiométrico de la relación H^+/S obtenido mediante valoraciones de acidez indica, a su vez, que la totalidad de las especies oxidadas poseen funcionalidad ácida, lo que apoya la hipótesis de una oxidación cuantitativa a la forma ácida $-SO_3H$.

Un análisis de los perfiles TG-MS de los materiales funcionalizados, antes y después de la oxidación en fase gaseosa, revela información adicional sobre la transformación de las especies orgánicas.

En la figura 52 se muestra el análisis TG-MS del material MH47C-P, sin oxidar. En él se reconocen claramente las señales $Q/Z = 34$ –asociada a S reducido– y $Q/Z = 31$ –asociada al grupo CH_3O- , así como la ausencia de la señal $Q/Z = 94$ –asociada a especies disulfuro.

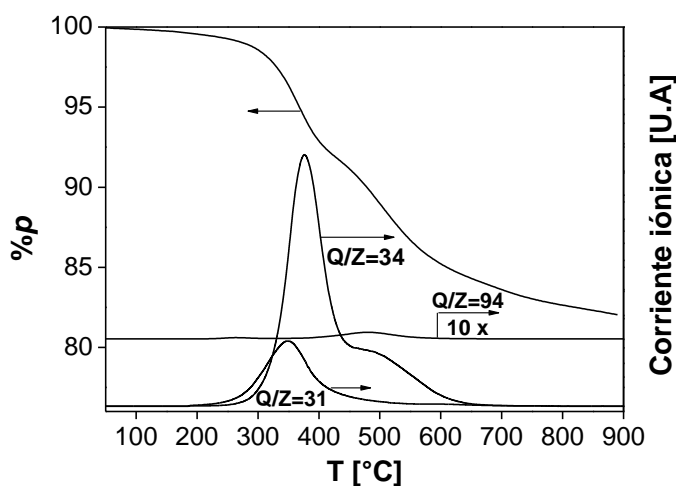


Figura 52: TG-MS de $HS-(CH_2)_3-MCM-41$ MH47C-P.

Tras la transformación en el material MH47C-PO por oxidación, la figura 53 muestra que la señal asociada al grupo CH_3O- experimenta a la vez una disminución en su intensidad y un cambio en su posición: su aparición a tan baja temperatura indica su presencia como una especie fisiorbida sobre la superficie del

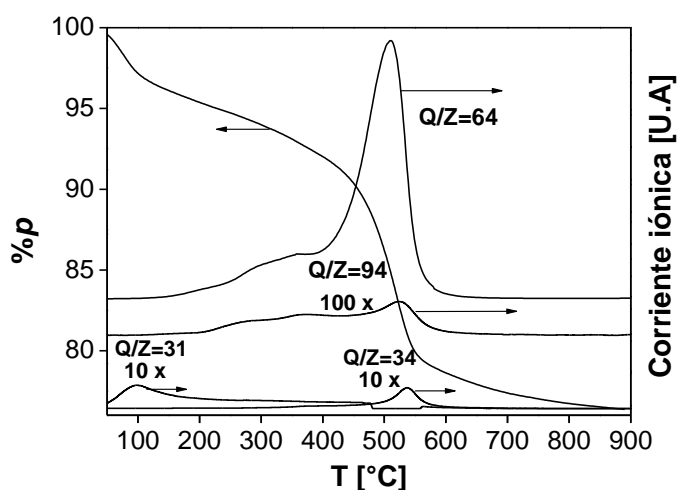


Figura 53: TG-MS de HO₃S-(CH₂)₃-MCM-41 MH47C-PO

material, la cual ha adquirido un carácter marcadamente hidrófilo por la transformación de -SH en -SO₃H. La formación de los grupos -SO₃H se sigue de la aparición de la señal Q/Z = 64, resultante de la eliminación térmica de parte de los grupos -SO₃H como SO₂. La drástica reducción de la señal Q/Z = 34 indica que la oxidación de los grupos tiol puede considerarse cuantitativa, mientras que la ausencia de la señal Q/Z = 94 indica que el proceso transcurre sin la formación de especies disulfuro.

3.2. Sulfonación de los grupos fenilo-

Para concluir el estudio de las variables relevantes en la activación de los materiales mesoporosos con funcionalidad orgánica, se estudió la influencia de la temperatura y del empleo de disolventes en la sulfonación del material MH51C-F, funcionalizado con FTMS y con un contenido en grupos C₆H₅- de 1,6 mmol·g⁻¹. Los resultados se resumen en la tabla 27, y muestran que la variación de temperatura en el intervalo estudiado no tiene mayor influencia en la cantidad de material orgánico perdido, ni en el contenido final de S en las muestras activadas:

en todos los casos, la pérdida de material orgánico ronda el 40% del contenido original. Por otro lado, la adición de CH₃Cl como disolvente del agente sulfonante tuvo un efecto negativo sobre la cantidad final de S en el material, sin producir mejora alguna sobre la cantidad de carbono remanente en el material activado.

Tabla 27: Sulfonación de MH51C-F^a. Influencia de la temperatura y el disolvente.

T [° C]	Disolvente	S ^b [mmol·g ⁻¹]	C/S ^c
25	–	0,94	6,89
60	–	1,01	6,43
110	–	1,00	5,86
60	CH ₃ Cl	0,84	6,20

^a1,6 mmol·g⁻¹ C₆H₅. ^bCalculado a partir de AE. ^cRelación atómica.

En síntesis, la transformación de los materiales funcionalizados portadores de grupos –SH en sus formas ácidas –SO₃H, puede llevarse a cabo en forma cuantitativa y con bajas pérdidas de material orgánico mediante la oxidación en fase gaseosa con una mezcla de O₃ en O₂. La introducción de grupos –SO₃H en las muestras portadoras de grupos C₆H₅– con ácido clorosulfónico alcanzaría a completarse cuantitativamente, pero con una sensible pérdida de grupos orgánicos. La dilución del ClSO₃H en CH₃Cl no aporta mejoría a este problema.

4. OBTENCIÓN DE CATALIZADORES ZEOLÍTICOS

4.1. Mordenita

El estudio llevado a cabo sobre esta estructura en el presente trabajo consistió en la realización de una serie sistemática de tratamientos de desaluminización de un material de partida H-MOR, obtenido por calcinación de una NH₄-MOR comercial (CBV-021), al que se le dio la denominación de ZM0. Posteriormente, se realizaron pruebas de caracterización sobre los materiales desaluminizados para comprobar sus propiedades estructurales y ácidas.

Los materiales desaluminizados obtenidos por tratamientos sucesivos del material ZM0 con disolución de HCl son denominados $ZMAa^n b^m$, donde la sigla “A” refiere al tratamiento ácido, los índices corresponden a la concentración molar de la disolución de HCl empleada y los superíndices al número de tratamientos. Así, el material $ZMA6^3 8^1$ ha recibido tres tratamientos sucesivos con disolución 6M de HCl y uno posterior con disolución 8M.

Los materiales desaluminizados obtenidos por tratamiento con vapor de agua (*steaming*) del material ZM0 se denominan ZMV. Posteriormente, estos materiales fueron sometidos a un tratamiento con disolución 3M o 6M de HCl para eliminar el aluminio extra red, lo que dio lugar a los materiales denominados ZMV3 y ZMV6, respectivamente.

Análisis elemental

En la tabla 28 puede verse el efecto de los tratamientos ácidos sucesivos sobre ZM0. Tras el primer tratamiento se observa una sustancial eliminación de Al, seguida de una notable pero menor remoción tras el segundo. Tratamientos ácidos sucesivos, ya sea con disoluciones 6M u 8M no dan lugar a modificaciones importantes en el contenido de Al de las muestras.

Tabla 28: Desaluminización ácida, contenido de Al.

Material	Si/Al ^a	Al ^b
ZM0	10	1,51
ZMA6	55	0,30
ZMA6 ²	79	0,21
ZMA6 ³	87	0,19
ZMA6 ³ 8 ¹	92	0,18

^aRelación atómica por ICP-AES; ^bmmol.g⁻¹.

Mientras tanto, la tabla 29 muestra que el contenido en Al de la muestra ZMV no difiere del material original. El análisis de los materiales sometidos a tratamientos ácidos posteriores muestra que la eliminación de Al con un tratamiento con ácido 6M es algo menor en la muestra tratada con *steaming* que en la original.

Tabla 29: Desaluminización con vapor, contenido de Al.

Material	Si/Al ^a	Al ^b
ZM0	10	1,51
ZMV	9,5	1,61
ZMV3	18	0,89
ZMV6	38	0,43

^aRelación atómica por ICP-AES; ^bmmol·g⁻¹.

Cristalinidad

La tabla 30 muestra que al evaluarse por DRX la cristalinidad de las muestras desaluminizadas por tratamiento ácido, se observa una pérdida moderada durante el primer tratamiento, tras el cual tiene lugar una recuperación marginal de la cristalinidad. Asimismo, durante el primer tratamiento ácido tiene lugar una contracción muy leve de la celda unidad, manifestada como un encogimiento de los parámetros de celda *a* y *b*, tras lo cual prácticamente no se observan cambios.

Tabla 30: Evolución de la cristalinidad de los materiales según su tratamiento.

Material	Cristalinidad [%]	Parámetros de celda unidad ^a			Volumen de celda unidad ^b
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
ZM0	100	1,812	2,037	0,750	2,770
ZMA6	87	1,805	2,019	0,748	2,725
ZMA6 ²	86	1,805	2,019	0,746	2,720
ZMA6 ³	89	1,805	2,010	0,746	2,708
ZMA6 ³ 8 ¹	92	1,805	2,010	0,746	2,708
ZMV	85	1,811	2,030	0,747	2,746
ZMV6	83	1,805	2,019	0,746	2,709

^anm. ^bnm³.

En cuanto al tratamiento con vapor del material original, la tabla 30 muestra una pérdida de cristalinidad de magnitud similar a la ocurrida tras el primer tratamiento de desaluminización con disolución ácida, el tratamiento posterior con disolución ácida concentrada no produce mayores cambios. El tamaño de la celda unidad tras el *steaming* se encuentra entre los valores de ZM0 y las muestras desaluminizadas con ácido, y se aproxima al de estas últimas tras el tratamiento con disolución ácida 6M.

Acidez de los materiales

Las propiedades ácidas de las muestras fueron analizadas por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR). Los espectros de las muestras calcinadas activadas en vacío a 350 °C se muestran en la figura 54, en la región de elongación (*stretching*) del hidroxilo. El espectro del material original, ZM0, muestra tres bandas: la banda de intensidad media localizada a 3745 cm^{-1} es característica de los grupos silanoles terminales localizados en la superficie externa de los cristales, mientras que las intensas y anchas bandas localizadas en aproximadamente 3656 y 3608 cm^{-1} son atribuidas a las especies Al–OH del aluminio extra red y a los hidroxilos puente ácidos, respectivamente [83-85].

El tratamiento ácido de la zeolita produce una eliminación del aluminio extra red, como indica la gran disminución de intensidad de la banda localizada a 3656 cm^{-1} observada en las muestras desaluminizadas por tratamiento con ácido, en comparación con ZM0. Este tratamiento produce además una pérdida parcial de intensidad de la banda del hidroxilo puente, así como el desarrollo de unas bandas en 3730, 3700 y 3500 cm^{-1} . Similares resultados han sido reportados para H-MOR

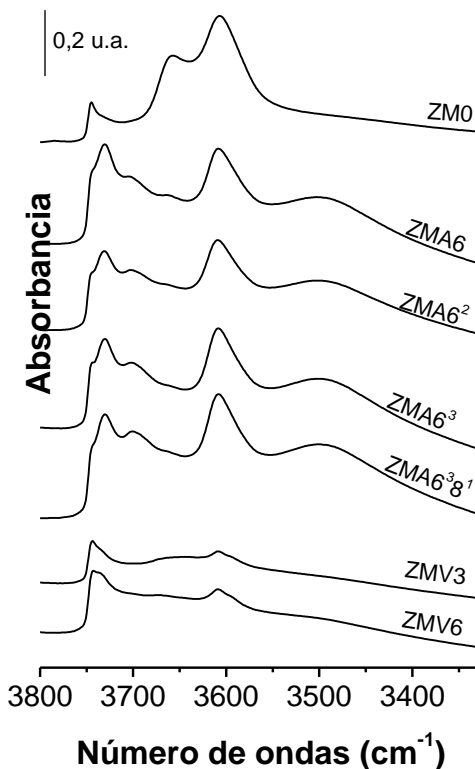


Figura 54: Espectros FTIR de H-MOR desaluminizadas. Materiales activados. Espectros normalizados a espesor de muestra de 7,5 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$, correspondiente a 10 mg de muestra en base seca.

tratadas en disolución ácida [86]. Las dos primeras bandas aparentan estar presentes como hombros en el material original: una inspección cuidadosa de los espectros IR de muestras de MOR reportados en la bibliografía revela que ambos hombros son una característica habitual en dichos espectros. Por tanto, el tratamiento ácido incrementaría estas bandas. Es importante notar que la intensidad de todas las bandas de hidroxilo permanece similar para todas las muestras tratadas con disolución ácida, lo que indica que sólo tienen lugar cambios de menor orden tanto en la desaluminización como en el grado de hidroxilación a medida que aumenta el número de tratamientos con disolución ácida.

La banda localizada a 3700 cm^{-1} ha sido asignada a grupos silanol internos aislados, mientras que la banda ancha presente a 3500 cm^{-1} podría corresponder a grupos silanol con interacciones por enlace de hidrógeno. El desarrollo de ambas bandas, así como la pérdida parcial de la banda asociada a los hidroxilos puente - 3608 cm^{-1} - es coherente con el mecanismo de eliminación de aluminio en medio ácido propuesto en la bibliografía [87]: el tratamiento de desaluminización produce la ruptura de los enlaces Si-O-Al, eliminando así grupos hidroxilo ácidos y creando hasta un máximo de cuatro grupos silanol internos, carentes de acidez, por cada átomo de aluminio eliminado. Sin embargo, se ha demostrado que tiene lugar una condensación parcial de estos grupos silanol a medida que aumenta el grado de desaluminización [88,89].

Por otro lado, el tratamiento ácido también da lugar al crecimiento de la banda localizada a 3730 cm^{-1} . Esta banda puede ser asignada, tentativamente, a grupos hidroxilo presentes en especies de Al tetraédrico extra red, a las cuales se ha asignado un pico de RMN de ^{27}Al a unas 100 ppm [54] o, alternativamente, a la ruptura parcial de los enlaces Si-O-Al en especies AlO_4 tetraédrico.

El espectro de la muestra ZMV6 presenta marcadas diferencias con respecto a aquellos de las muestras desaluminizadas por tratamientos con ácido. El tratamiento con vapor del material original disminuye drásticamente el número de hidroxilos puente y, por consiguiente, el número de sitios ácidos. La banda a 3608 cm^{-1} muestra una muy débil intensidad en el material ZMV6. Debido a esto, una

segunda banda a 3595 cm^{-1} puede identificarse como un hombro. La asimetría de la banda observada en los espectros de las muestras en su estado original y tras tratamientos ácidos indica la presencia de dos tipos diferentes de grupos hidroxilos puente también en estos materiales, en concordancia con reportes previos [88,89]. En comparación con los materiales tratados sólo con disolución ácida, la muestra ZMV6 presenta una menor intensidad en la banda a 3730 cm^{-1} , mientras que las bandas a 3700 y 3500 cm^{-1} han desaparecido prácticamente. Este resultado concuerda con el mecanismo propuesto para la desaluminización por *steaming* [90], en el cual los grupos silanoles producidos por eliminación del Al condensan para formar enlaces siloxano. Esto da lugar a un notablemente menor grado de hidroxilación de los materiales, en comparación con aquellos desaluminizados en disolución ácida. Es de esperar que esta diferencia en el grado de hidroxilación resulte en un marcado decrecimiento de la hidrofiliidad de la superficie porosa de los materiales obtenidos por tratamiento con vapor.

Al igual que para las muestras desaluminizadas con HCl, la banda atribuida a los grupos hidroxilo del Al extra red (3656 cm^{-1}) se halla virtualmente ausente en los materiales tratados con vapor tras el lavado con HCl 6M. El espectro del material ZMV3 muestra una ancha banda a unos 3655 cm^{-1} , lo que indica que si el lavado ácido se lleva a cabo con HCl 3M no se llega a producir una eliminación completa de las especies de Al extra red. Este resultado sugiere que los *aquo*-complejos de los cationes Al^{3+} generados en el tratamiento con vapor no serían eliminados con un lavado ácido moderado. La menor intensidad de la banda asociada a los hidroxilos puente del material ZMV3, comparado con el ZMV6 apoya esta suposición, ya que al emplear una disolución 3M de H^+ , una parte de los *aquo*-complejos permanecerían en el material como cationes compensadores de carga, disminuyendo así el número de sitios ácidos Brønsted generados durante la calcinación del material comercial.

La concentración de sitios ácidos de los materiales fue evaluada mediante análisis de la adsorción de piridina por espectroscopía FTIR. El número total de

sitios ácidos se determinó por medio de la adsorción de la piridina y su posterior evacuación a 150 °C.

Los espectros registrados se muestran en la figura 55, en la que se presentan asimismo los de los materiales originales para su comparación. Puede verse que la protonación de la piridina por los sitios ácidos de Brønsted da lugar a la desaparición de la banda asociada a los hidroxilos puente. Sólo en el material original ZM0 se observa un remanente a 3608 cm^{-1} , lo que indica que una parte de los sitios ácidos del material original se encuentran dentro de la estructura, en posiciones inaccesibles a la molécula de piridina. En todas las muestras, la adsorción de piridina genera una disminución en la intensidad de

las bandas a 3730 y 3656 cm^{-1} , atribuidas a grupos Al–OH no puente. Este resultado evidencia que estos grupos contribuyen a la acidez total de las muestras. Contrariamente, las bandas asociadas a grupos silanol a 3745, 3700 y 3500 cm^{-1} no son afectadas por la adsorción de piridina.

Las concentraciones de sitios ácidos de tipos Brønsted y Lewis, así como la distribución de la fortaleza de los sitios ácidos se evaluaron determinando la intensidad de las bandas de piridina adsorbida tras sucesivos tratamientos de

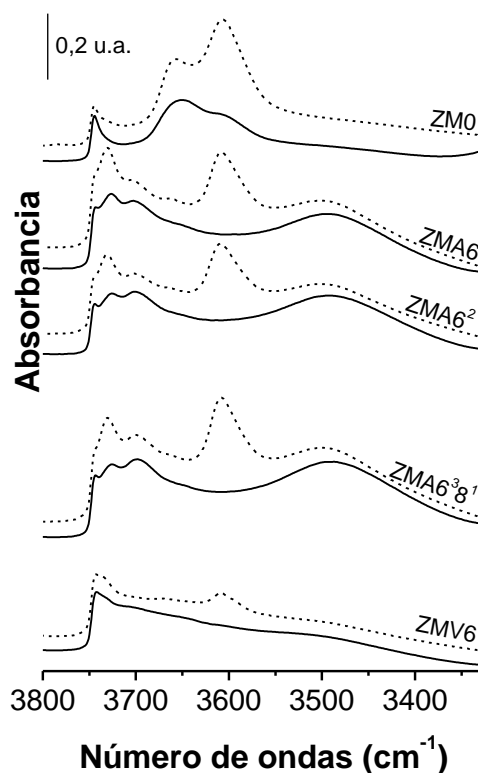


Figura 55: Espectros FTIR de H-MOR. Línea sólida: adsorción de piridina y evacuación a 150 °C. Línea de trazos: material activado. Espectros normalizados a espesor de muestra de 7,5 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$, correspondiente a 10 mg de muestra en base seca.

evacuación a 150, 250 y 350 °C. En la figura 56 se muestran los espectros diferencia de muestras seleccionadas, registrados tras la adsorción de piridina y las sucesivas desgasificaciones, mientras que en la tabla 31 se recogen los valores de absorbancia integrada de las bandas a 1546 y 1455 cm^{-1} , correspondientes a piridina adsorbida sobre sitios tipo Brønsted y tipo Lewis, respectivamente.

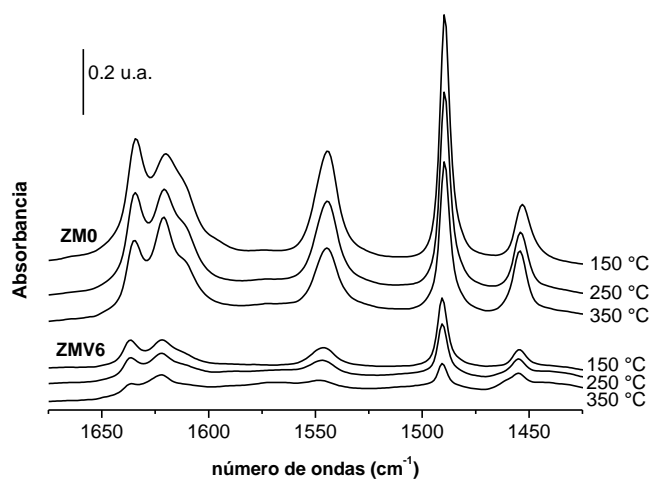


Figura 56: Espectro diferencia de las muestras ZM0 y ZMV6 tras adsorción de piridina y sucesivas desgasificaciones. El espectro del material activado fue sustraído de cada espectro.

Con la intención de estimar la acidez total de estas mordenitas, en la tabla 31 se calculó la concentración de los sitios de Brønsted y Lewis empleando los coeficientes de extinción molares reportados en bibliografía [91]. Pese a las significativas diferencias reportadas en la bibliografía para estos coeficientes [92], se puede obtener con ellos una estimación adecuada del orden de magnitud de los valores de acidez.

Asimismo, puede verse en la tabla 31 que la concentración de sitios de Lewis no experimenta variaciones notables durante las desgasificaciones sucesivas, mientras que la concentración de sitios Brønsted se reduce conforme la temperatura

Tabla 31: Acidez superficial, medida por análisis FTIR de piridina adsorbida.

Material	Sitios Brønsted ^a			Sitios Lewis ^a			Acidez Lewis fuerte ^b	Acidez Brønsted fuerte ^b
	150 °C	250 °C	350 °C	150 °C	250 °C	350 °C		
ZM0	620	491	354	217	203	231	0,10	0,21
ZMA6	354	257	160	171	156	196	0,09	0,10
ZMA6 ²	304	255	143	113	127	158	0,07	0,09
ZMA6 ³ 8 ¹	358	276	165	112	117	143	0,06	0,10
ZMV6	108	69	28	54	54	55	0,03	0,02

^aAbsorbancia integrada, normalizada al espesor de la muestra [$\text{cm}\cdot\text{g}^{-1}$]. Bandas de piridina: 1546 cm^{-1} (Brønsted), 1455 cm^{-1} (Lewis). ^bCantidad de sitios ácidos que retienen piridina a 350 °C [$\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$].

de evacuación aumenta. Los resultados indican que cerca del 50% de los sitios ácidos tipo Brønsted de las muestras desaluminizadas con ácido son de elevada fortaleza, capaces de retener la molécula de piridina tras una evacuación a 350 °C . La aplicación de un tratamiento con HCl 6M al material original reduce la concentración de sitios ácidos a aproximadamente la mitad. En concordancia con los resultados sugeridos por análisis elemental y FTIR anteriormente comentados, los tratamientos ácidos subsiguientes sólo producen modificaciones de menor orden en la concentración ácida.

Por otro lado, el tratamiento con vapor del material original da lugar a una disminución de la concentración de los sitios Brønsted fuertes mucho más marcada que el tratamiento con ácido, lo que ya había sido sugerido por la disminución de la intensidad de las bandas asociadas a los grupos hidroxilo puente.

Isotermas de adsorción-desorción de N_2

Las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de todas las muestras de esta clase resultaron ser las típicas de los materiales microporosos que poseen algo de mesoporosidad. En todas las muestras se aprecia un lazo de histéresis tipo H4 (IUPAC) con un pequeño salto tipo escalón a $p_{\text{Rel}} \approx 0,46$ en la rama de desorción. Dicho salto es antes atribuible a la tensión superficial del adsorbato en las condiciones del análisis, que a las propiedades texturales del adsorbente [93]. Así, las interpretaciones en términos de distribución de mesoporos deben tener cuidadosa cuenta de este hecho, a fin de no resultar engañosas.

Como ejemplos de este fenómeno, en la figura 57 se muestran las isothermas de los materiales ZM0 y ZMV6, en las que pueden verse los saltos mencionados.

Asimismo, la evaluación y el significado de los valores de área superficial BET para materiales microporosos deben tomarse cuidadosamente. Los mecanismos de llenado de los microporos son claramente diferentes del modelo multicapas propuesto para los cálculos de BET, dando lugar así a materiales con elevados valores del parámetro C, para los que el concepto de capacidad estadística de monocapa se vuelve incierto. No se han encontrado intervalos de linealidad, ya sea con la ecuación tradicional o con la variación desarrollada por Keii y colaboradores [94] para materiales con elevados valores de C.

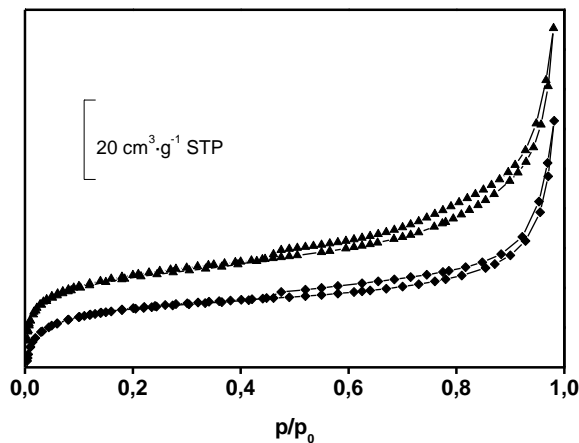


Figura 57: Isothermas de N₂. Muestras ZM0 (◆) y ZMV6 (▲).

Las gráficas de isothermas relativas han demostrado ser útiles herramientas para evaluar las propiedades texturales de estos materiales. Por ello, se emplearon las gráficas- α (α -plots) de los materiales, relativas a una sílice no porosa patrón (LiCrosspher 1000) publicada en la bibliografía [78] y reproducida en el presente trabajo, para medir el área superficial no microporosa, es decir, la suma de las áreas mesoporosa y externa.

Las figuras 58 y 59 muestran las gráficas- α de materiales desaluminizados por tratamiento con disolución ácida, y con vapor más ácido, respectivamente, comparadas en ambos casos con el material original. En todas ellas puede verse una región convexa a bajos valores de α_s , que corresponde al llenado de los microporos, seguida de una zona lineal dentro del intervalo $0,8 < \alpha_s < 1,3$ debida a la adsorción multicapas sobre los mesoporos, una vez llenos los microporos. Finalmente, aparece una región cóncava, atribuida a un mecanismo de condensación capilar dentro de un amplio rango de mesoporos, para $\alpha_s > 1,3$. En todos los casos, la región lineal puede expresarse mediante la ecuación $V^{STP} = A_{Rel} \times \alpha_s + V_{\mu}^{STP}$, donde la pendiente corresponde a la relación entre el área no microporosa de la muestra y el área superficial del material de referencia (ésta calculada mediante el método BET), mientras que la ordenada en el origen corresponde al volumen de microporo en STP.

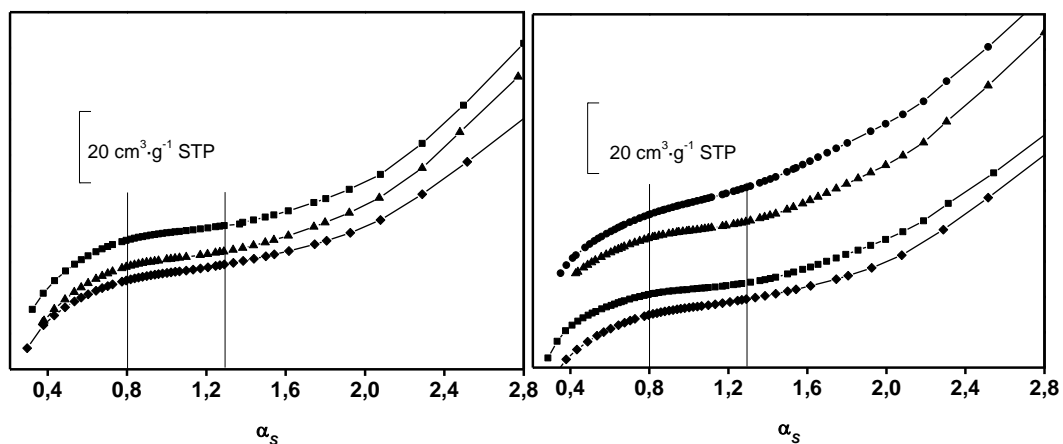


Figura 58: Gráficas- α de muestras tratadas con ácido: ZM0 (\blacklozenge), ZMA6² (\blacksquare), ZMA6^{3g1} (\blacktriangle).

Figura 59: Gráficas- α de muestras tratadas con vapor + ácido: ZM0 (\blacklozenge), ZMV (\blacksquare), ZMV3 (\blacktriangle), ZMV6 (\bullet).

En la tabla 32 se muestran las propiedades texturales calculadas de este modo para los materiales tratados. Se tomó como volumen total de poros la medición correspondiente a $p_{rel} \approx 0,99$. Puede verse que los materiales que sólo recibieron tratamiento ácido han sufrido variaciones leves en sus propiedades texturales. Contrariamente, la muestra tratada con vapor experimenta un notable bloqueo en la región de microporo y una leve reducción del área superficial no microporosa. Un lavado sucesivo con HCl 3M recupera los valores del material original, mientras que el tratamiento posterior con HCl 6M da lugar a un notable aumento del área superficial no microporosa. Este fenómeno ya se manifiesta indirectamente en la figura 59, a través de la mayor pendiente en la zona lineal presentada por la muestra ZMV6.

Tabla 32: Evolución de las propiedades texturales de las muestras según su tratamiento.

Material	Volumen de poro [$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$]			Área superficial [$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$] Mesoporosa + externa
	Total	Microporo	Mesoporo + externo	
ZM0	0,282	0,199	0,083	211
ZMA6 ²	0,296	0,203	0,093	177
ZMA6 ³ 8 ¹	0,297	0,205	0,092	201
ZMV	0,243	0,164	0,079	148
ZMV3	0,286	0,186	0,100	208
ZMV6	0,302	0,187	0,116	397

4.2. Zeolita Y (FAU)

El estudio realizado sobre estas estructuras en el presente trabajo consistió en la caracterización y modificación de una serie de materiales comerciales, para su evaluación como catalizadores ácidos en las reacciones de alquilación de benceno con *n*- α -olefinas. Con el fin de evaluar sistemáticamente la influencia de determinadas propiedades en el comportamiento catalítico, se realizaron tratamientos de intercambio catiónico y desaluminización sobre muestras escogidas. Las muestras comerciales fueron adquiridas a la firma Zeolyst y caracterizadas por

AE y DRX. La acidez de todos los materiales se calculó como la cantidad de Al de red no neutralizada por cationes Na^+ , obtenida en el análisis ICP-AES.

Intercambio parcial de Na^+

Dada la relación reportada entre la fuerza ácida y el contenido en cationes de una estructura zeolítica, y con el fin de realizar un estudio sistemático sobre su influencia en el comportamiento de los materiales como catalizadores ácidos, se llevó a cabo un intercambio iónico parcial en condiciones suaves sobre la muestra F1 (Tabla 12) por suspensión del material en 10 ml de disolución 0,3 M NH_4Cl por gramo de sólido a 80 °C durante 30 minutos.

El material resultante, fue llevado a su forma ácida por calcinación en mufla al aire, sometido a una rampa de 3 °C·min⁻¹ con tres etapas isotermas a 140 °C –2 horas-, 300 °C –2 horas- y 540 °C –4 horas. Posteriormente, se lo analizó por DRX e ICP-AES, adquiriendo la denominación F1H. Los resultados se exponen en la tabla 33, comparados con las propiedades del material de partida.

Tabla 33: Intercambio catiónico parcial de F1.

Material	Si/Al [mol]	Na/Al [mol]	Acidez [mmol·g ⁻¹]
F1	2,6	0,98	0,06
F1H	2,6	0,39	0,38

Desaluminización

Se llevó a cabo un tratamiento de desaluminización con disolución ácida sobre el material F7, por suspensión de la muestra en 20 ml de disolución de HCl 6M por gramo de material a 90 °C durante 4 horas. La muestra resultante se denominó F7A y se le realizaron análisis por DRX e ICP-AES.

Los difractogramas de RX, expuestos en la figura 60, indican que la estructura sobrevivió el tratamiento de extracción ácida, pero los resultados de ICP-AES indican la total desaparición de la señal de Al: el material resultante carece completamente de acidez.

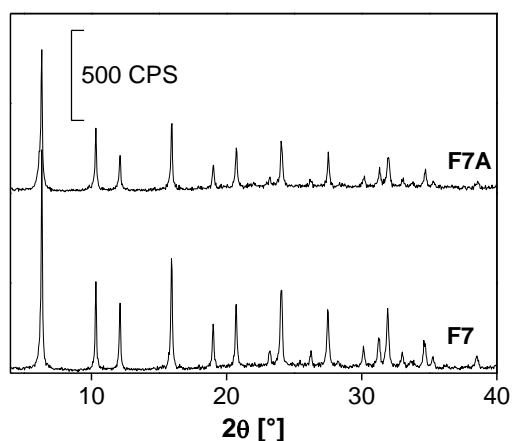


Figura 60: Desaluminización FAU. DRX

4.3. Zeolita L (LTL)

Síntesis

En la figura 61 se muestra el DRX de la muestra K-LTL, sintetizada según el protocolo detallado en la sección experimental. El análisis elemental ICP-AES reportó una relación Si/Al de valor 3,9.

Intercambio

El intercambio catiónico de K^+ por NH_4^+ , se llevó a cabo con disolución 1 M de NH_4Cl a 90 °C. La ausencia de K^+ fue verificada por ICP-AES, y la persistencia de la estructura fue examinada por DRX.

Calcinación

El material NH_4 -LTL fue llevado a su forma H-LTL por calcinación. La persistencia del orden estructural se verificó por DRX.

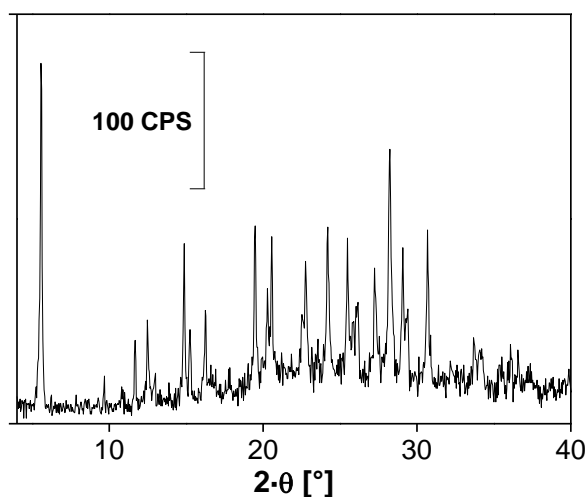


Figura 61: K-LTL. DRX

5. ACTIVIDAD CATALÍTICA

5.1. Obtención de monoésteres del glicerol

Los miembros de una serie de tres materiales con contenidos similares de acidez propil sulfónica [$\text{HSO}_3(\text{CH}_2)_3\text{-MCM-41}$] y diámetros de poro crecientes, fueron probados como catalizadores en la reacción de esterificación de glicerina con ácido esteárico a 120 °C, empleando el procedimiento descrito en la parte experimental. Como catalizador de referencia se empleó un material funcionalizado de idéntica naturaleza, preparado por cocondensación según el protocolo desarrollado por Díaz y col. [71]. En la tabla 34 se comparan sus propiedades.

Tabla 34: Catalizadores de esterificación. Propiedades

Material	a_0 [Å]	acidez [mmol·g ⁻¹]	C/S
Referencia	41	2,14	3,59
MH47E-PO	47	1,81	3,62
MH61E-PO	61	1,84	3,47
MH74E-PO	74	1,69	3,65

Debido a la poca eficiencia del mezclado de los reactantes en el sistema de reacción, así como a la solidificación de las muestras durante el proceso de extracción, las mediciones efectuadas y los subsiguientes cálculos realizados sobre el comportamiento catalítico están afectados de una notable incerteza.

En la figura 62 se muestra la conversión temporal de ácido esteárico de los materiales, comparada con la conversión térmica no catalítica (blanco), donde puede verse que todos los materiales presentan una actividad sensiblemente superior a la reacción térmica. Se observa además un monótono aumento de la velocidad de conversión con el tamaño de la celda unidad. Teniendo en cuenta que la concentración de sitios ácidos tiende a disminuir al aumentar a_0 , esto indica un aumento monótono de la actividad intrínseca con el diámetro de los canales.

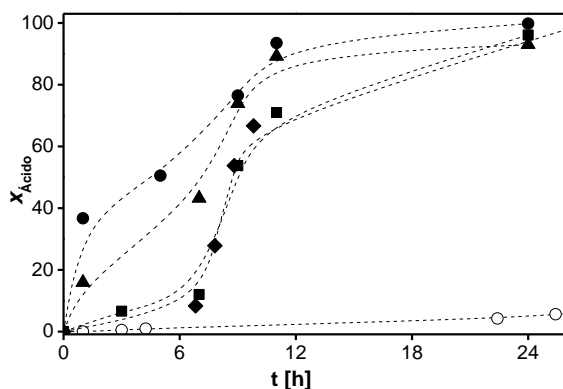


Figura 62: Esterificación de glicerol con ácido esteárico. Actividad catalítica a 120 °C. Blanco (○); Referencia (◆); MH47E-PO (■); MH61E-PO (▲); MH74E-PO (●)

En la figura 63 se compara la selectividad a monoéster en función de la conversión de ácido esteárico para todos los materiales de la serie. Puede verse que para los materiales funcionalizados por anclaje, la selectividad mejora monótonamente con el aumento del diámetro de los canales, lo que sugiere que una buena difusión de los productos fuera de la estructura contribuye a mejorar el

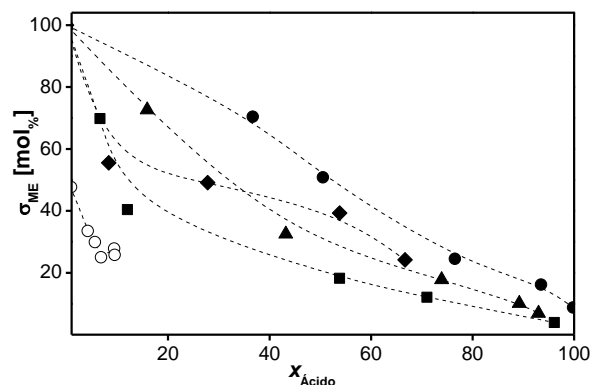


Figura 63: Esterificación de glicerol con ácido esteárico. Selectividad a monoéster a 120 °C. Blanco (○); Referencia (◆); MH47E-PO (■); MH61E-PO (▲); MH74E-PO (●)

comportamiento global del catalizador evitando las reacciones sucesivas de esterificación.

En síntesis, el proceso de preparación de materiales mesoporosos ordenados con diámetro de poro controlado, según la serie de procedimientos detallados en las secciones anteriores, culmina en la obtención de catalizadores con elevadas concentraciones de sitios ácidos, y cuyo diámetro de poro puede controlarse para mejorar su comportamiento catalítico en función de los tamaños de las moléculas involucradas en el proceso.

5.2. Alquilación de benceno con n - α -olefinas.

MOR

Tamaño de cristal

Con el fin de comprobar si la difusión intracristalina resultaba ser un paso limitante de la velocidad de la reacción heterogénea, se separaron por tamizado tres muestras de material ZMO, de tamaños 140 mallas, 200 mallas y los finos que atravesaron el tamiz. Las muestras se denominaron ZMO₁₄₀, ZMO₂₀₀ y ZMO₂₀₀₊, respectivamente, y se estudió su comportamiento en la alquilación de benceno con 1-hexeno a 100 °C.

En la figura 64 se muestra la conversión temporal de 1-hexeno, mientras que en la figura 65 se estudia la selectividad a 2-fenilhexano frente a la conversión de olefina, para los tres catalizadores en ambos casos.

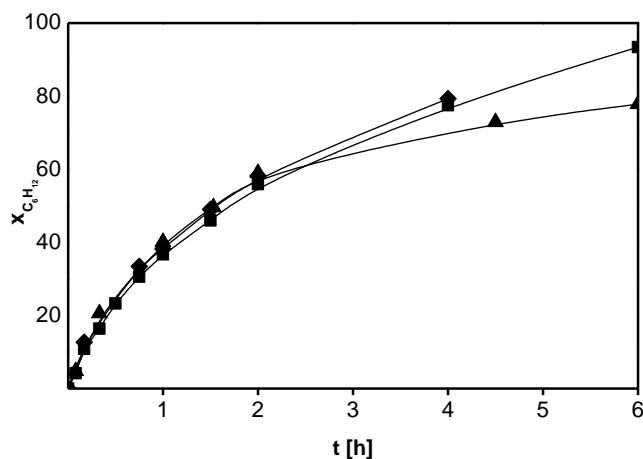


Figura 64: Conversión temporal de 1-hexeno a 100° C: ZMO₁₄₀ (◆), ZMO₂₀₀ (■) ZMO₂₀₀₊ (▲).
C₆H₆:C₆H₁₂ = 10:1; 2,5 %*p* cat. (ZMO); 10 %*p* C₈H₁₈ (patrón interno).

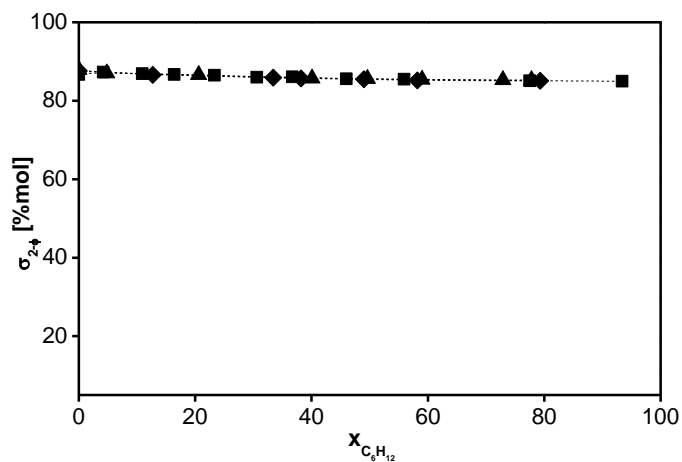


Figura 65: Selectividad a 2φ-hexano a 100° C: ZMO₁₄₀ (◆), ZMO₂₀₀ (■), ZMO₂₀₀₊ (▲).
C₆H₆:C₆H₁₂ = 10:1; 2,5 %*p* cat. (ZMO); 10 %*p* C₈H₁₈ (patrón interno).

En la tabla 35 se comparan la linealidad a conversión final, la selectividad a 2-fenilhexano ($\sigma_{2-\phi}$) a conversión final y la frecuencia de recambio inicial (TOF₀, expresada como las moléculas de olefina convertidas por sitio activo y por unidad de tiempo) en función del tamaño de cristal.

Tabla 35: Comportamiento catalítico de H-MOR vs. tamaño de cristal

Material	$\sigma_{2-\phi}$ [%]	Linealidad [%]	TOF ₀ [10 ⁻³ s ⁻¹]
ZM0 ₁₄₀	85,1	100,1	34
ZM0 ₂₀₀	85,0	99,9	38
ZM0 ₂₀₀₊	84,9	100,9	27

C₆H₆:C₆H₁₂ = 10:1; 2,5 %*p* cat. (ZM0); 10 %*p* C₈H₁₈ (patrón interno).

Puede verse que el comportamiento de los materiales es muy similar para todos los tamaños de partícula, por lo que la difusión intracristalina no constituye un parámetro oculto causante de sesgo en los resultados de comportamiento catalítico. Por ello, en el resto del trabajo se evaluaron mezclas de las tres distribuciones sin separar

Temperatura

Se estudió la influencia de la temperatura en el comportamiento catalítico del material ZM0 para la alquilación de benceno con 1-dodeceno. En la figura 66 se muestra la evolución de la conversión temporal de olefina. Puede verse que a una temperatura de 80 °C, la reacción se detiene a baja conversión de olefina (en torno al 10%). Si la temperatura se encuentra entre 100 y 150 °C, la velocidad de conversión aumenta con la temperatura, como es de esperarse, y en todos los casos se alcanza una conversión completa de la olefina.

Dado que las reacciones de producción de fenildodecanos son sólo una parte de un complejo sistema de reacciones, para una correcta evaluación del comportamiento catalítico es necesario medir la linealidad, es decir, el porcentaje de dodecibencenos lineales en los productos de reacción.

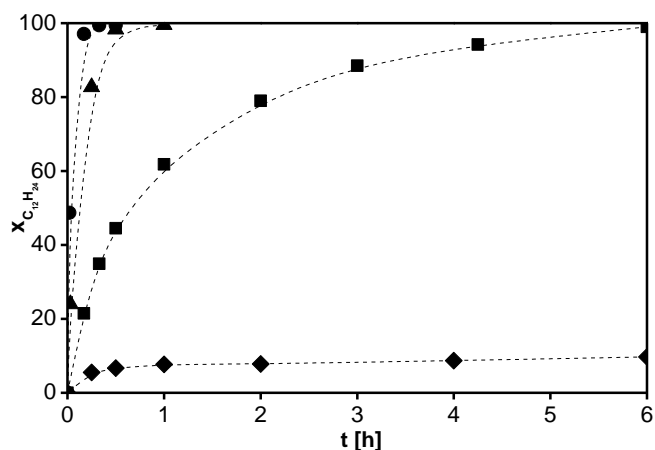


Figura 66: conversión de 1-dodeceno a 80 °C (◆), 100 °C (■), 135 °C (▲), y 150 °C (●).
 $C_6H_6:C_{12}H_{24} = 10:1$; 2,5 %*p* cat. (ZM0); 10 %*p* $C_{14}H_{30}$ (patrón interno).

En la figura 67 se comparan los valores de linealidad contra la conversión de 1-dodeceno a todas las temperaturas. Puede verse que para la reacción a 80 °C, la linealidad no alcanza el 10%. Este hecho, sumado a la pronta desactivación del catalizador, sugiere que a bajas temperaturas se produce un predominio de las

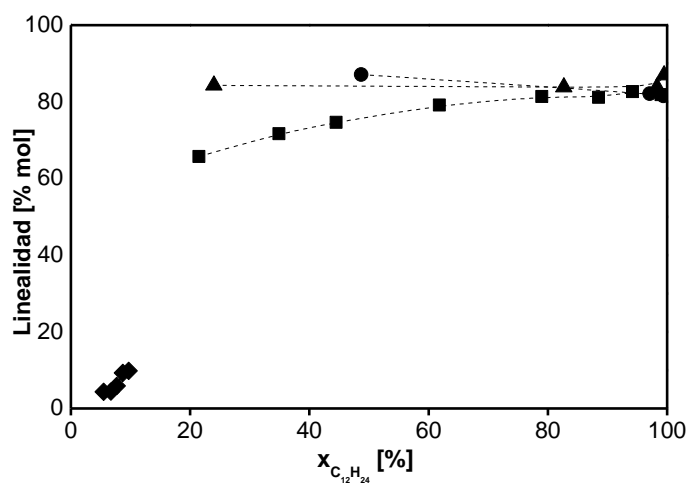


Figura 67: Linealidad [%] a 80 °C (◆), 100 °C (■), 135 °C (▲), y 150 °C (●).
 $C_6H_6:C_{12}H_{24} = 10:1$; 2,5 %*p* cat. (ZM0); 10 %*p* $C_{14}H_{30}$ (patrón interno).

reacciones de oligomerización de la olefina, lo que produciría un envenenamiento del catalizador por deposición de macromoléculas sobre los sitios activos. Para la reacción a 100 °C se observa un valor inicial algo más bajo que a mayores temperaturas, pero conforme avanza la conversión de la olefina, así lo hace también la linealidad, de forma que todas las temperaturas convergen a valores similares (en el intervalo 80-85% mol) para conversión total.

Para estudiar la influencia de la temperatura en las velocidades relativas de migración de doble enlace y de alquilación de la olefina se midió la selectividad a 2-fenildodecano ($\sigma_{2-\phi}$). Un funcionamiento óptimo del catalizador tendría lugar en condiciones de alta linealidad y elevada selectividad, lo que se traduciría en elevados rendimientos a 2-fenildodecano ($\eta_{2-\phi}$).

En la tabla 36 se comparan los valores de linealidad, selectividad y rendimiento a 100, 135 y 150 °C. Se observa que la linealidad tiene un valor máximo a 135 °C. Esto podría sugerir que un posterior aumento de temperatura diera lugar a un incremento de la contribución relativa de las reacciones de craqueo de la olefina. De todas formas, el rendimiento a 2-fenildodecano es elevado y de valor similar en todos los casos, siendo el efecto de la temperatura de menor importancia. Contrariamente, si la temperatura desciende a 80 °C, el rendimiento cae drásticamente por debajo del 10% molar.

Tabla 36: Comportamiento catalítico de H-MOR vs. temperatura

Temperatura [°C]	Linealidad ^a [% mol]	$\sigma_{2-\phi}$ ^a [% mol]	$\eta_{2-\phi}$ ^a [% mol]
100	81,9	85,9	70,3
135	86,9	82,9	72,1
150	81,5	84,1	68,6

^aEvaluados a conversión total de olefina

$C_6H_6:C_{12}H_{24} = 10:1$; 2,5 %p cat. (ZM0); 10 %p $C_{14}H_{30}$ (patrón interno).

Se ha propuesto en la bibliografía que la cinética de la reacción de alquilación sigue una ecuación de primer orden respecto a la olefina cuando hay un gran exceso de benceno (en cuyo caso, el orden cinético de este reactivo tiende a cero). Aplicando esta ley para un reactor discontinuo, y expresando la concentración de la olefina en función de la conversión fraccionaria se tiene:

$$r = -\frac{dC_{DODEC}}{dt} = k \cdot C_{DODEC}$$

$$-C_{DODEC}^0 \cdot \frac{d(1-x_{DODEC})}{dt} = k \cdot C_{DODEC}^0 \cdot (1-x_{DODEC})$$

$$-\ln(1-x_{DODEC}) = k \cdot t$$

De allí puede verse que, si este fuera el caso, debería haber un ajuste lineal entre el tiempo y $-\ln(1-x_{Dodec})$, en el que la constante de proporcionalidad correspondería a la constante cinética de primer orden.

La figura 68 registra dicho ajuste en función de la temperatura. Puede verse que, si bien la correlación presenta una buena linealidad, se observa la disminución de la pendiente para tiempos largos, es decir, para conversiones elevadas de olefina. Esto manifiesta una reducción de la constante cinética de primer orden con el avance del proceso, lo que sugiere una desactivación progresiva del catalizador conforme tiene lugar la reacción.

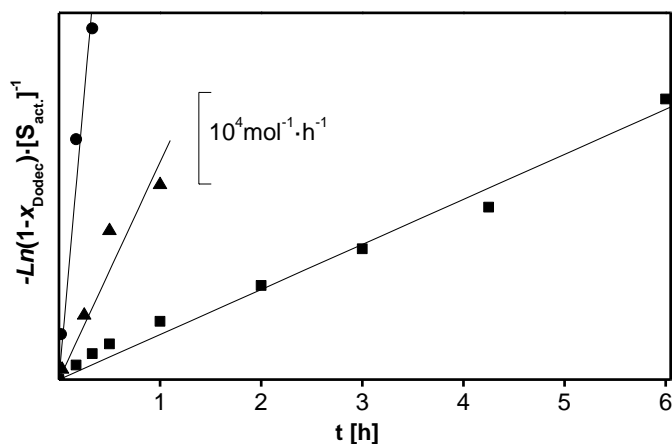


Figura 68: Ajuste cinético de 1^{er} orden a 100 °C (■), 135 °C (▲), 150 °C (●).

$C_6H_6:C_{12}H_{24} = 10:1$; 2,5 %p cat. (ZMO); 10 %p $C_{14}H_{30}$ (patrón interno).

Empleando el ajuste cinético de primer orden, se puede calcular la constante cinética de primer orden inicial –a bajas conversiones de olefina- para cada temperatura de reacción. De esta forma, se puede realizar una gráfica de Arrhenius para calcular el valor de la energía de activación aparente del proceso en el intervalo de temperaturas de 100-150 °C.

La figura 69 muestra dicha gráfica, en la que puede verse una buena correlación lineal de los datos experimentales, lo que indica que en todo el intervalo de temperaturas no se produciría ningún cambio en la etapa limitante de la velocidad del proceso heterogéneo global. El cálculo de la energía de activación

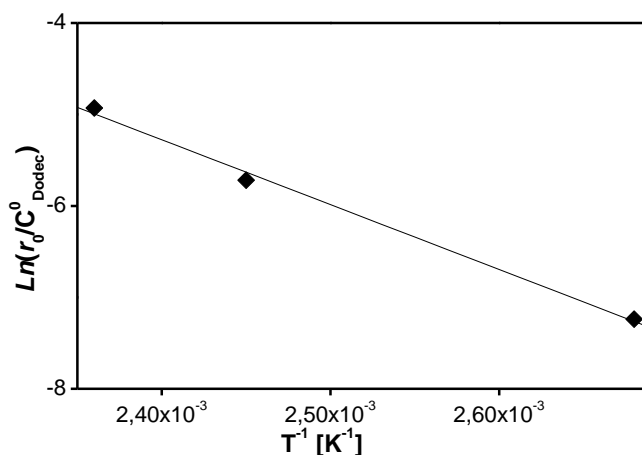


Figura 69: Gráfica de Arrhenius. 100, 135 y 150 °C.

$C_6H_6:C_{12}H_{24} = 10:1$; 2,5 %p cat.(ZMO); 10 %p $C_{14}H_{30}$ (patrón interno).

aparente arroja un valor de $14 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Este valor es demasiado pequeño como para admitir que el proceso se encontrara bajo control químico o aun por difusión tipo Knudsen, y sugiere que el paso limitante de la velocidad del proceso

heterogéneo es una etapa de difusión activada de la olefina dentro de la estructura del catalizador, propuesta en la bibliografía [95].

Longitud de cadena de la olefina

La influencia de la longitud de cadena en el comportamiento catalítico de la estructura MOR se estudió mediante la reacción de alquilación de benceno a 100 °C empleando 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno y 1-dodeceno como agentes alquilantes, catalizada con el material ZMO.

La figura 70 muestra la relación entre selectividad a 2-fenilalcano y conversión de olefina. Notablemente, la selectividad no depende de la longitud de la cadena, de modo que todas las curvas se confunden. El análisis cromatográfico de los productos de la reacción mostró que en todas las reacciones catalizadas con ZMO se produjeron únicamente los fenilalcanos isómeros sustituidos en los carbonos 2 y 3. Esto sugiere, en concordancia con lo reportado en la bibliografía, un impedimento estérico, ya sea respecto a la formación de los isómeros centrales dentro de la estructura, o respecto a su eliminación una vez formados.

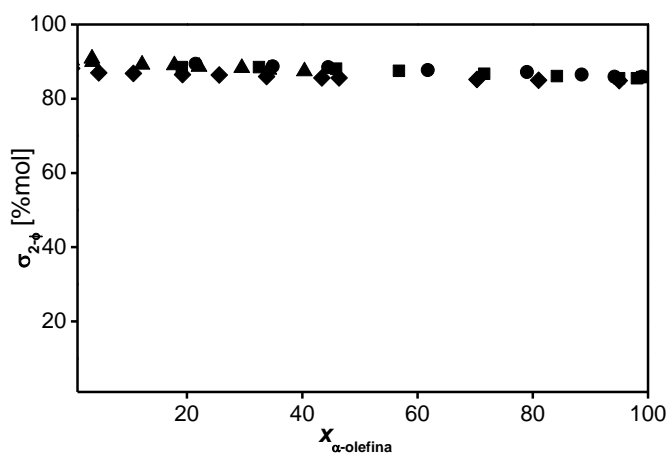


Figura 70: Selectividad a 2φ-alcano [% p] vs. conversión de olefina a 100 °C: C₆H₁₂

(◆), C₈H₁₆ (■), C₁₀H₂₀ (▲), C₁₂H₂₄ (●).

C₆H₆:C₁₂H₂₄ = 10:1; 2,5 %p cat (ZMO).; 10 %p C₁₄H₃₀ (patrón interno)

En la figura 71 se compara la selectividad a fenilalcanos lineales, o linealidad, para las diferentes olefinas. Puede verse una notablemente elevada linealidad cuando se emplea 1-hexeno como agente alquilante, mientras que para cadenas más largas el comportamiento tiende a valores más uniformes, con selectividades de en torno a un 80% en peso a conversión total de la olefina.

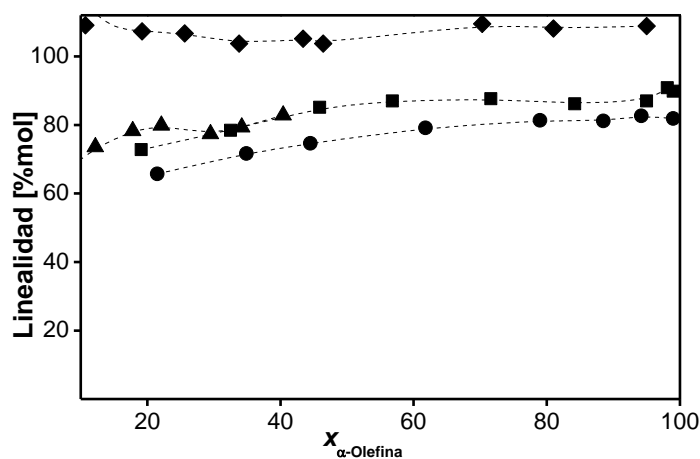


Figura 71: Linealidad [% p] vs. conversión de olefina a 100° C: C₆H₁₂ (◆), C₈H₁₆ (■), C₁₀H₂₀ (▲), C₁₂H₂₄ (●).
C₆H₆:C₁₂H₂₄ = 10:1; 2,5 %p cat. (ZM0); 10 %p C₁₄H₃₀ (patrón interno).

En la figura 72 se muestra el ajuste cinético de orden 1 para las diferentes longitudes de la olefina. Puede verse que la correlación lineal de los valores experimentales sigue en todos los casos la misma tendencia: a tiempos cortos se observa una región lineal, seguida de una zona en la que disminuye el valor de la pendiente. Dado que la pendiente de esta gráfica se asocia a la constante cinética aparente de orden 1, una disminución en la pendiente indica una desactivación del catalizador conforme progresa la conversión de la olefina. De hecho, éste es el problema reportado en la bibliografía al estudiar el comportamiento catalítico de la estructura MOR en la reacción de alquilación de benceno con olefinas de cadena

larga: pese a su excelente comportamiento en términos de rendimiento y selectividad, la apreciable desactivación progresiva que sufre limita su vida útil de proceso a valores inadmisiblemente cortos para su implantación en proceso. Como se ha demostrado experimentalmente [96], las estructuras unidireccionales como la MOR son mucho más sensibles que las estructuras tridireccionales a la pérdida de actividad, ya que bloqueo de los canales impide el acceso de los reactantes a una gran cantidad de sitios activos.

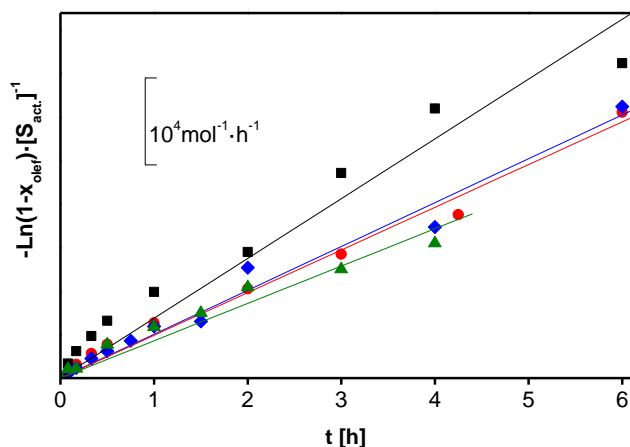


Figura 72: Ajuste cinético de orden 1 [UA]: C₆H₁₂ (◆), C₈H₁₆ (■), C₁₀H₂₀ (▲), C₁₂H₂₄ (●). C₆H₆: olefina = 10:1; 2,5 %p cat. (ZM0); 10 %p C₁₄H₃₀ (patrón interno).

Desaluminización

El efecto del tratamiento de desaluminización, ya sea con disolución ácida como por tratamiento con vapor, en el comportamiento catalítico de la estructura H-MOR se estudió en la reacción de alquilación de benceno con 1-dodeceno a 100 °C.

En la figura 73 se muestran las gráficas de conversión temporal de olefina para los materiales tratados con disolución ácida, comparados con el material original. Se observa que un primer tratamiento ácido (muestra ZMA6) produce una sensible mejora en la velocidad de conversión de 1-dodeceno, mientras que

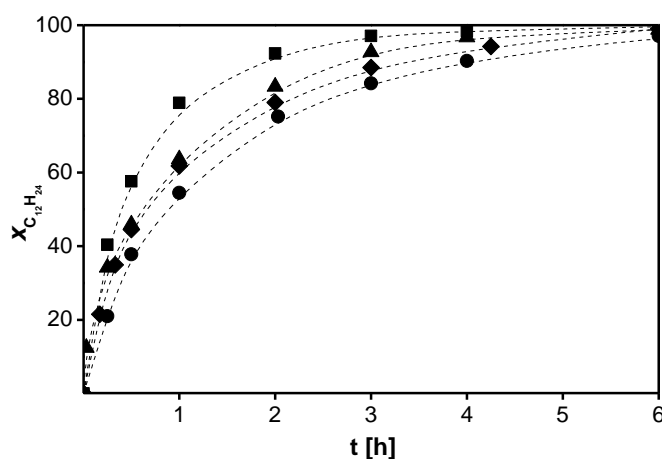


Figura 73: Conversión de 1-C₁₂H₂₄ a 100° C:

ZM0 (◆), ZMA6 (■), ZMA6² (▲), ZMA6³⁸¹ (●).

C₆H₆: C₁₂H₂₄ = 10:1; 2,5 %p cat.; 10 %p C₁₄H₃₀ (patrón interno).

tratamientos posteriores no dan lugar a mejoras, sino que retrotraen la velocidad a la del material original. En todos los casos se alcanza la conversión total de la olefina en torno a las 6 horas de reacción.

En la figura 74 se comparan las gráficas de conversión temporal de olefina para los materiales tratados con vapor y luego con disolución ácida, comparados con el material original.

En este caso puede verse que el tratamiento con vapor (ZMV) produce una desactivación drástica del material, y que un lavado con HCl 3M (ZMV3) resulta insuficiente para recuperar la actividad del material. Sólo tras un tratamiento con HCl 6M (ZMV6) el material recupera la actividad de la muestra original.

El comportamiento catalítico de los materiales activos se compara en la tabla 37. Allí puede verse que, pese a la marcada variación en la concentración de sitios ácidos y a los cambios en la distribución de su fortaleza observados mediante la adsorción de piridina, prácticamente no se observan cambios en cuanto a

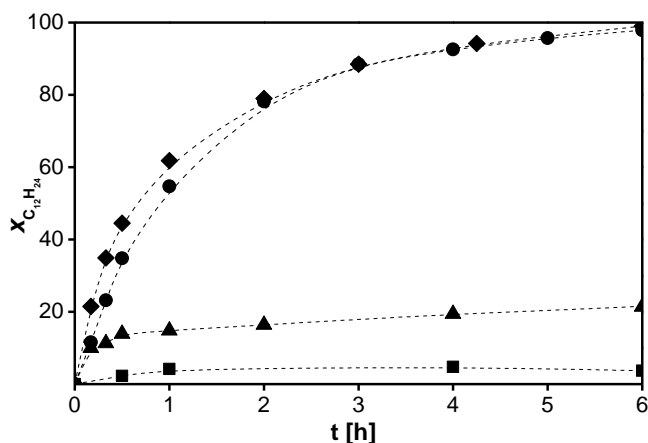


Figura 74: Conversión de 1-C₁₂H₂₄ a 100° C:

ZM0 (◆), ZMV (■), ZMV3 (▲), ZMV6 (●).

C₆H₆: C₁₂H₂₄ = 10:1; 2,5 %p cat.; 10 %p C₁₄H₃₀ (patrón interno).

linealidad –rendimiento a fenildodecanos lineales, η_{LAB} , selectividad a 2-fenildodecano – $\sigma_{2-\phi}$ - y rendimiento a 2-fenildodecano – $\eta_{2-\phi}$.

Tabla 37: Comportamiento catalítico de H-MOR según tratamiento de desaluminización,

Material	Acidez ^a [mmol·g ⁻¹]	x_{DODEC} [%]	Linealidad [% mol]	$\sigma_{2-\phi}$ [% mol]	$\eta_{2-\phi}$ [% mol]	TOF ₀ [10 ⁻³ s ⁻¹]
ZM0	0,47	99,0	82	86	70	42
ZMA6	0,27	99,6	80	87	69	95
ZMA6 ²	0,23	98,7	81	87	71	72
ZMA6 ³ 8 ¹	0,27	99,2	83	87	72	49
ZMV6	0,09	97,9	76	91	69	153

^aAcidez Brønsted medida por adsorción de piridina a 350 °C. Reacción: 100 °C; C₆H₆:C₁₂H₂₄ = 10:1; 2,5 %p cat.; 10 %p C₁₄H₃₀ (patrón interno).

Sin embargo, cuando se comparan los valores de actividad intrínseca de las muestras –expresados como la frecuencia de recambio inicial (TOF₀), esto es, la cantidad de moléculas de olefina convertidas por sitio activo y por unidad de

tiempo, según valores obtenidos por adsorción de piridina para sitios Brønsted y Lewis capaces de retener la base a 350 °C-, pueden verse notables diferencias entre los materiales: en las muestras desaluminizadas por tratamiento con disolución HCl, la aplicación del primer tratamiento produce un incremento notable en la TOF_0 , manifestado ya en la figura 73 como un aumento de la actividad global; tratamientos posteriores con HCl 6M sólo producen una disminución de la actividad intrínseca, mientras que la desaluminización con HCl 8M produce un retroceso en la frecuencia de recambio a valores similares a los mostrados tras el primer tratamiento ácido.

Por otro lado, la muestra tratada con vapor, una vez sometida a lavado con ácido muestra un aumento en la actividad intrínseca inicial muy superior a los conseguidos por desaluminización por tratamiento ácido. Esto se manifiesta indirectamente en la figura 69, ya que el material ZMV6 muestra una actividad global similar a la del material original, pese a que su concentración ácida es una fracción del valor original.

Si se comparan los ajustes cinéticos de orden 1 para los materiales desaluminizados con disolución HCl, expuestos en la figura 75, con el del material

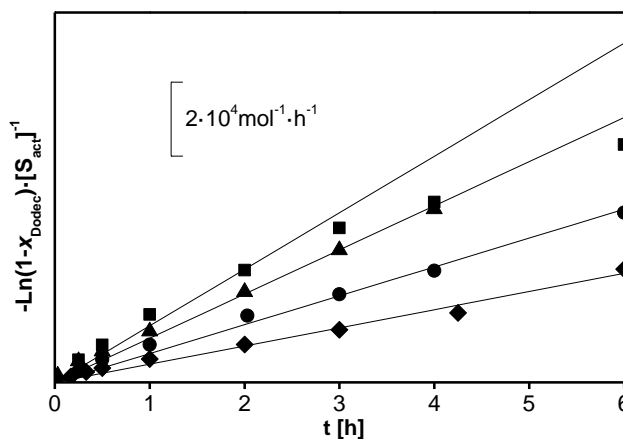


Figura 75: Ajustes cinéticos de orden 1, muestras tratadas con HCl: ZM0 (◆), ZMA6 (■) ZMA6² (▲), ZMA6³⁸¹ (●).

ZMV6, expuesto en la figura 76, puede notarse que en todas las muestras tratadas con disolución ácida se produce una sensible disminución de la pendiente de la recta, la cual se asocia a una reducción proporcional de la constante cinética aparente de primer orden conforme progresa la reacción, mientras que para muestra tratada con vapor y lavada con disolución ácida, la regresión lineal de los datos tiene una pendiente notablemente más uniforme durante todo el proceso. Esto sugiere una menor desactivación de la muestra tratada con vapor, pese a que la actividad intrínseca de los sitios activos es mucho mayor que la de las muestras sólo tratadas con disolución ácida.

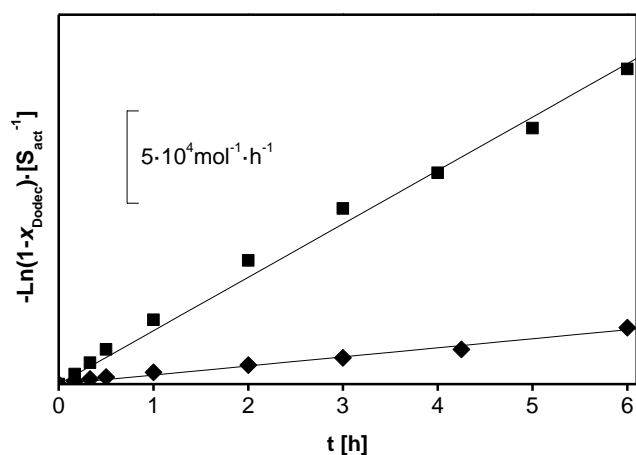


Figura 76: Ajustes cinéticos de orden 1, muestras tratadas con vapor y HCl:

ZM0 (◆), ZMV6 (■).

100 °C; $\text{C}_6\text{H}_6:\text{C}_{12}\text{H}_{24} = 10:1$; 2,5 %p cat.; 10 %p $\text{C}_{14}\text{H}_{30}$ (patrón interno).

Para cuantificar este fenómeno de desactivación, en la tabla 38 se muestra la disminución de la constante aparente de primer orden –expresada como k_f / k_0 , esto es, la relación de las constantes aparentes entre conversión final y conversión inicial– y el número de recambio –TON, la cantidad de moléculas de olefina

Tabla 38: Desactivación de los catalizadores. Reducción en la constante de orden 1.

Material	TON	k_p/k_0
ZM0	$1,2 \cdot 10^2$	0,38
ZMA6 ³ 8	$2,3 \cdot 10^2$	0,64
ZMV6	$7,7 \cdot 10^2$	0,87

Reacción: 100 °C; $C_6H_6:C_{12}H_{24} = 10:1$; 2,5 %p cat.; 10 %p $C_{14}H_{30}$ (patrón interno).

convertidas por sitio activo a conversión final- para el material original y las muestras ZMA6³8 y ZMV6.

Ahí puede verse que la disminución de la constante es sensiblemente menor para la muestra tratada con vapor, pese a que la cantidad de moléculas de olefina convertidas por sitio activo es entre 5 y 10 veces mayor que para las muestras no tratadas con vapor. Esto indica un comportamiento notablemente más robusto en el caso del material ZMV6, el cual podría estar relacionado con la variación en las propiedades texturales y superficiales del material: el aumento del área no microporosa revelado en las isotermas y la deshidroxilación por condensación de la superficie de los canales durante el proceso de *steaming*. Es probable que la extensiva deshidroxilación sufrida por el material tratado con vapor limite la concentración de olefinas en torno a los sitios activos, de forma de reducir las reacciones bimoleculares de oligomerización que generan moléculas de gran tamaño capaces de envenenar los sitios activos, como se ha reportado en la bibliografía [97].

Con el fin de evaluar si la deshidroxilación de la estructura tiene algún efecto importante sobre el proceso global, se evaluó la energía de activación aparente del proceso empleando el material ZMV6 como catalizador. En la figura 77 se muestra la gráfica de Arrhenius realizada a 100, 135 y 150 °C. Nuevamente, la linealidad de los datos experimentales muestra que no hay cambio en la etapa limitante de la velocidad del proceso dentro del intervalo de temperaturas estudiado. El valor de energía de activación aparente calculado para este catalizador tiene un

valor de 11 Kcal·mol⁻¹. La comparación de este valor con los 14 Kcal·mol⁻¹ obtenidos para el material ZM0, no muestra que pudiera haber cambios drásticos en la etapa limitante al cambiar la textura superficial del material.

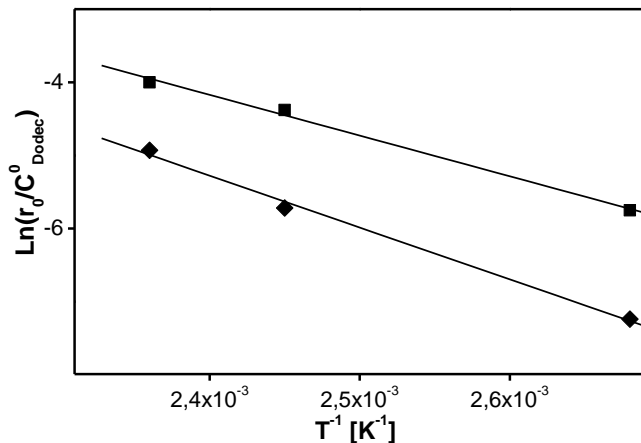


Figura 77: Gráfica de Arrhenius: ZM0 (◆), ZMV6 (■).

C₆H₆:C₁₂H₂₄ = 10:1; 2,5 %p cat.; 10 %p C₁₄H₃₀ (patrón interno).

FAU

Contenido de Na

Con el fin de estudiar la influencia de la relación entre la fuerza ácida y el contenido en cationes de una estructura zeolítica en su comportamiento catalítico, se estudió la respuesta de una serie de materiales con diferentes contenidos de Na en la reacción de alquilación de benceno con 1-dodeceno a 100 °C.

La serie de materiales empleados consistió de las muestras comerciales F1, F4 y F6, evaluados sin intercambio catiónico, así como el material parcialmente intercambiado F1H, y cuyas propiedades se resumen en la tabla 39.

En la figura 78 se comparan las gráficas de conversión temporal de estos materiales. Puede verse que sólo el material F1, cuya neutralización con Na⁺ es

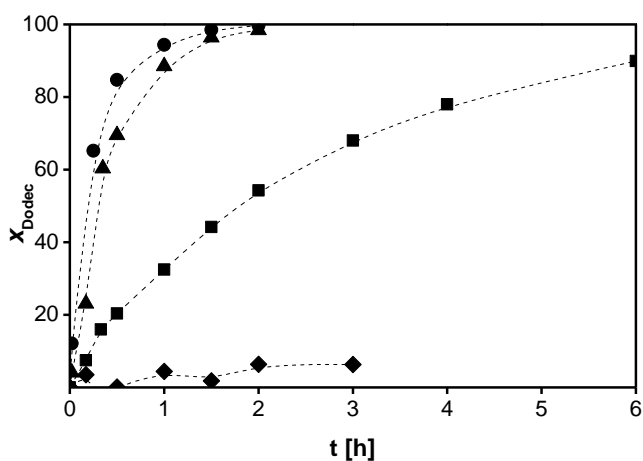
Tabla 39: Catalizadores FAU. Contenido en H⁺.

Material	Si/Al ^a [mol]	Na/Al _{red} ^a [mol]	Acidez ^b [mmol·g ⁻¹]
F1	2,6	~ 1	0,06
F1H	2,6	0,83	0,38
F4	2,6	0,40	1,35
F6	2,6	0,07	0,86

^aObtenida por ICP-AES. ^bCalculado a partir del valor de a_0 usando la ecuación de Fichtner y Schmittler.

prácticamente cuantitativa no resulta capaz de convertir la olefina. También puede verse que a mayor concentración de sitios ácidos, mayor velocidad de conversión.

De acuerdo con lo reportado en la bibliografía, una disminución importante de la fuerza ácida debería manifestarse en un cambio de las velocidades relativas de alquilación, isomerización y migración del doble enlace de la olefina, de forma que se esperaría observar comportamientos catalíticos notablemente inferiores en cuanto a linealidad y selectividad a 2-fenildodecano en las estructuras con elevado contenido en Na⁺.

**Figura 78:** Conversión de 1-C₁₂H₂₄ a 100° C: F1 (◆), F1H (■), F4 (▲), F6 (●).

C₆H₆:C₁₂H₂₄ = 10:1; 2,5 %*p* cat.; 10 %*p* C₁₄H₃₀ (patrón interno).

En la figura 79 se muestra la evolución de la linealidad con la conversión de olefina, mientras que en la figura 80 se hace lo propio con la selectividad a 2-fenildodecano, para los materiales que han sido capaces de convertir la olefina.

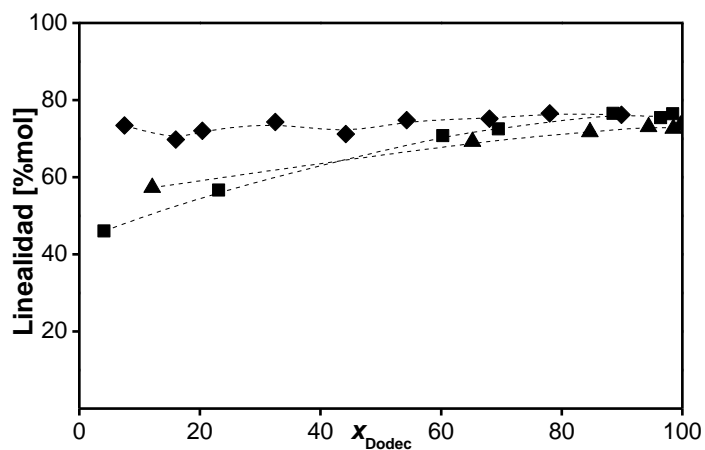


Figura 79: Comportamiento catalítico a 100° C.

Linealidad [%p]: F1H (◆), F4 (■) F6 (▲).

C₆H₆:C₁₂H₂₄ = 10:1; 2,5 %p cat.; 10 %p C₁₄H₃₀ (patrón interno).

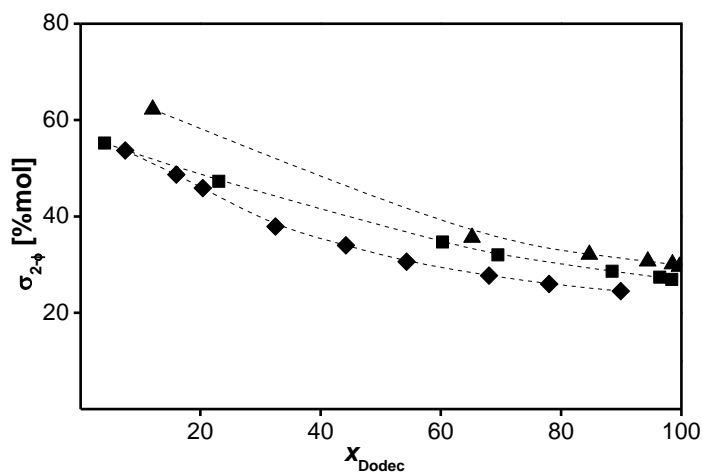


Figura 80: Comportamiento catalítico a 100° C. Selectividad a 2φ-dodecano: F1H (◆), F4 (■) F6 (▲).

C₆H₆:C₁₂H₂₄ = 10:1; 2,5 %p cat.; 10 %p C₁₄H₃₀ (patrón interno).

En estas dos figuras se observa que, contrariamente a lo esperado, no se produce una mejora en ninguno de los dos parámetros al aumentar tanto la concentración como la fortaleza de los sitios ácidos del material. La tendencia observada a bajas conversiones al aumentar la acidez es, por un lado una disminución del rendimiento a dodecibencenos lineales, y por el otro lado una mejora en la selectividad a 2-fenildodecano. A altas conversiones, tanto los valores de linealidad como los de selectividad convergen. Esto parece sugerir que en las muestras con mayor fuerza ácida, la elevada acidez favorecería reacciones indeseadas a baja conversión de 1-dodeceno, cuando la concentración de la olefina es elevada, como alquilación sucesiva o craqueo.

Al comparar los ajustes cinéticos de orden 1 para las tres muestras activas, expuestos en la figura 81, se observa nuevamente una buena correlación lineal en todos los casos. Las pendientes crecientes al avanzar en la serie F1H, F4, F6 sugieren un aumento de la actividad intrínseca de los materiales al disminuir la concentración de Na^+ en las estructuras. Con estos materiales se observa, en la tabla

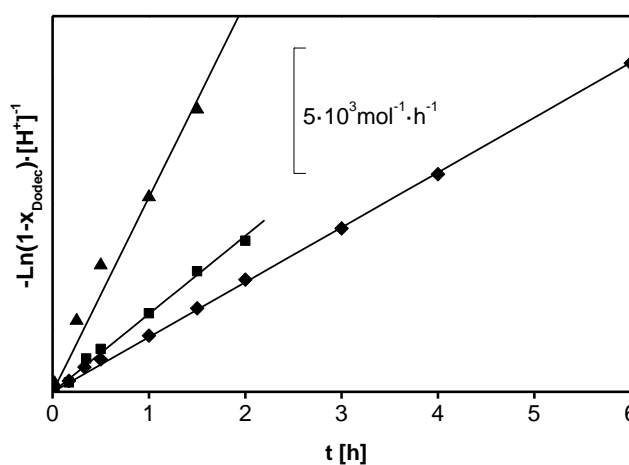


Figura 81: Ajustes cinéticos de orden 1: F1H (◆), F4 (■), F6 (▲).
 $100 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{C}_6\text{H}_6:\text{C}_{12}\text{H}_{24} = 10:1$; 2,5 %p cat.; 10 %p $\text{C}_{14}\text{H}_{30}$ (patrón interno).

40, que la disminución de la pendiente conforme progresa el tiempo de reacción, la cual se atribuye a una desactivación progresiva del catalizador durante el proceso, es menos intensa que la experimentada por la estructura H-MOR sin tratar por *steaming*: los valores de la relación entre las constantes aparentes de orden 1 para conversión inicial y final se encuentran en torno a la unidad, lo que muestra la robustez de la estructura tridireccional FAU a la desactivación, comparada con la de la estructura unidireccional MOR, como se ha reportado en bibliografía [96,97].

Tabla 40: Comportamiento catalítico según contenido en Na⁺,

Material	TOF ₀ [10 ⁻³ ·s ⁻¹]	TON _f	k _f /k ₀
F1H	13	93	0,8
F4	18	26	0,9
F6	31	48	0,8

Reacción: 100 °C; C₆H₆:C₁₂H₂₄ = 10:1; 2,5 %p cat.; 10 %p C₁₄H₃₀ (patrón interno).

La tabla 40 muestra además los valores de actividad intrínseca de las muestras F1H, F4 y F6: la frecuencia de recambio a conversión inicial –TOF₀, las moléculas de olefina convertidos por sitio activo y por segundo-, el número de recambio a conversión final –TON_f, las moléculas de olefina convertidas por centro activo a lo largo del proceso. Puede observarse el notable efecto de la eliminación del Na⁺ de la red de los materiales, especialmente al comparar los valores de TOF₀, ya que la frecuencia de recambio inicial del material libre de Na⁺ en red supera ampliamente al valor obtenido por los materiales que contienen Na⁺ en su estructura, si bien teniendo en cuenta que una mayor actividad, esto es, una rápida conversión de 1-dodeceno, no implica una mayor producción de alquilbencenos lineales, ya que la eliminación del Na⁺ de la estructura no produce mejoras en la linealidad o la selectividad a 2-fenildodecanos, como muestran las figuras 79 y 80. En cuanto a la desactivación durante el proceso, se observa que pese a las diferencias en los valores de TON a conversión final para los tres materiales, la relación de las constantes cinéticas de primer orden a conversión inicial y

conversión final tiene un valor elevado –como podría esperarse de las estructuras tridireccionales con diámetro de poro grande y supercavidades- y que no resulta afectado por el contenido de Na^+ en red.

Desaluminización

La evaluación catalítica de la muestra F7A, obtenida mediante desaluminización por tratamiento con HCl del material F7, carente de acidez según el análisis por ICP-AES reveló, como era de esperarse, una incapacidad completa para catalizar la reacción de alquilación de benceno con 1-dodeceno a 100 °C.

Relación Si/Al

Dados los reportes del aumento de la fuerza de los centros ácidos con la disminución de la cantidad sitios, se estudió la influencia de la relación Si/Al en el comportamiento de la estructura FAU como catalizador de la reacción de alquilación de benceno con 1-dodeceno a 100 °C, empleando los materiales F6, F7 y F8, cuyas propiedades se detallan en la tabla 12.

En la figura 82 se compara la conversión temporal de olefina para los tres materiales. Se observa que la muestra F7 posee una menor actividad global que la

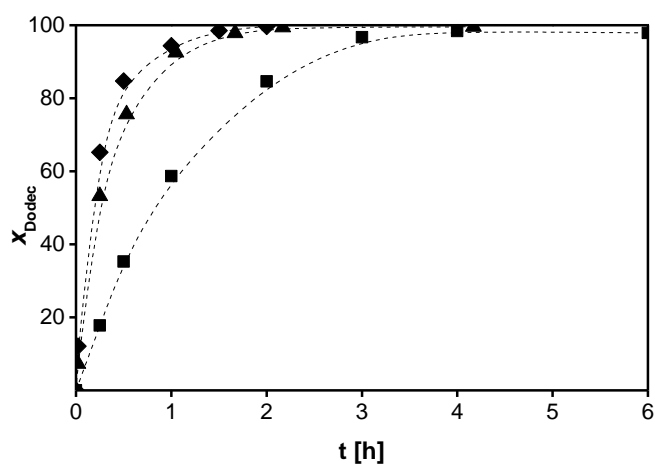


Figura 82: conversión de 1- $\text{C}_{12}\text{H}_{24}$ a 100° C: F6 (◆), F7 (■), F8 (▲).
 $\text{C}_6\text{H}_6:\text{C}_{12}\text{H}_{24} = 10:1$; 2,5 %*p* cat.; 10 %*p* $\text{C}_{14}\text{H}_{30}$ (patrón interno).

muestra F6, lo que podría explicarse por su menor concentración de sitios ácidos. No obstante, la muestra F8, que posee la menor concentración de sitios ácidos muestra una actividad sensiblemente mayor que el material F7, muy similar al material de partida, lo que sugiere un gran aumento en la actividad intrínseca de este material.

Las figuras 83 y 84 muestran el comportamiento catalítico comparado de los materiales, en términos de linealidad y selectividad a 2-fenildodecano, respectivamente. En cuanto a la selectividad a fenilalcanos lineales se observa que, pese a una divergencia en los valores a baja conversión, el comportamiento de los tres materiales es muy similar en todo el intervalo de conversiones medias a altas. La selectividad a 2-fenildodecano es igualmente muy similar para los tres catalizadores, en todo el intervalo de conversiones.

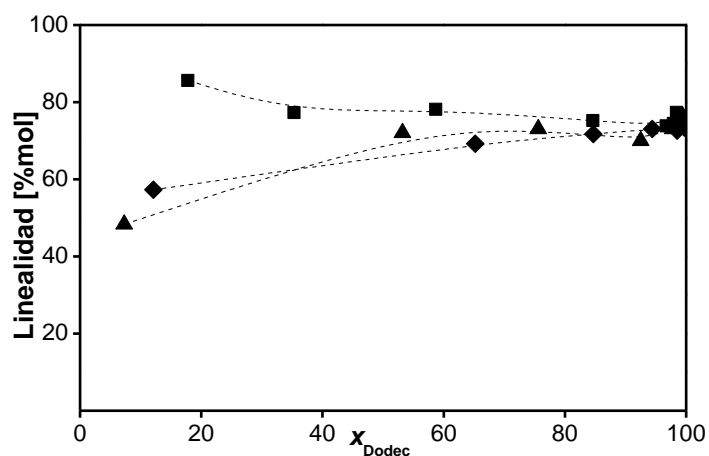


Figura 83: Comportamiento catalítico a 100° C.

Linealidad [% p]: F6 (◆), F7 (■) F8 (▲).

$C_6H_6:C_{12}H_{24} = 10:1$; 2,5 %p cat.; 10 %p $C_{14}H_{30}$ (patrón interno).

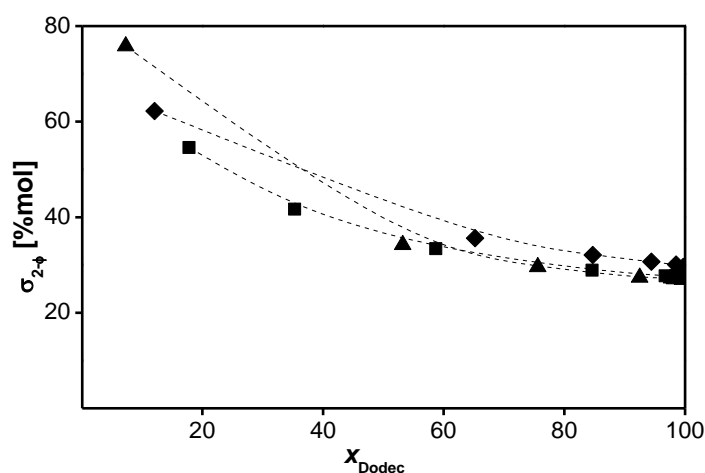


Figura 84: Comportamiento catalítico a 100° C.

Selectividad a 2-φ-dodecano: F6 (◆), F7 (■) F8 (▲).

$C_6H_6:C_{17}H_{34} = 10:1$; 2.5 %D cat.; 10 %D $C_{14}H_{30}$ (patrón interno).

En la tabla 41 se comparan los valores de TOF_0 para los materiales F6, F7, F8. Puede verse que las muestras con contenidos elevado e intermedio de Al presentan valores similares de actividad intrínseca. No obstante, la muestra altamente desaluminizada presenta una actividad intrínseca muy superior a las restantes, lo que sugiere que a elevados valores de relación Si/Al, los sitios ácidos remanentes presentan una elevada fortaleza ácida y, por consiguiente, una elevada actividad catalítica.

Tabla 41: Actividad intrínseca vs relación Si/Al.

Material	Si/Al ^a [mol]	Acidez ^b [mmol·g ⁻¹]	TOF ₀ [10 ⁻³ ·s ⁻¹]
F6	2,6	0,86	31
F7	15,0	0,45	38
F8	30,0	0,07	330

^aObtenida por ICP-AES. ^bCalculada de Si/Al/_{red}

Temperatura

La gráfica de Arrhenius para el material F7, a las temperaturas de 100, 120, 135 y 150 °C se muestra en la figura 85. En ella se observa que la correlación lineal de los valores experimentales es buena, lo que indica que no habría cambio en la etapa limitante de la velocidad. En todo el rango de temperaturas. La energía de activación aparente para el proceso toma un valor de 15 Kcal·mol⁻¹, lo que sugiere que para esta estructura el proceso estaría limitado cinéticamente por una difusión activada, análogamente al caso de la estructura MOR.

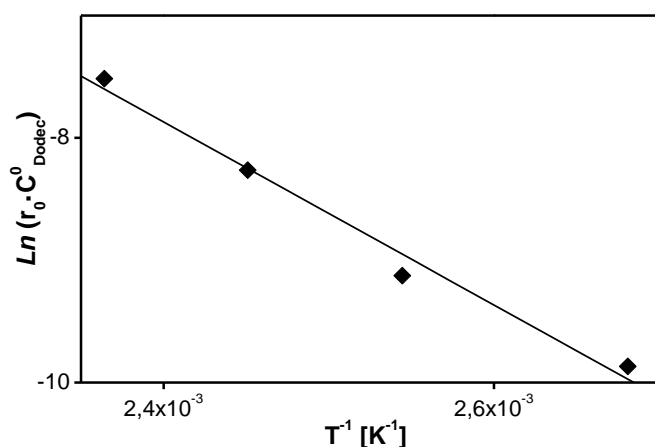


Figura 85: Gráfica de Arrhenius: F7 a 100, 120, 135 y 150 °C
 $\text{C}_6\text{H}_6:\text{C}_{12}\text{H}_{24} = 10:1$; 2,5 %p cat.; 10 %p $\text{C}_{14}\text{H}_{30}$ (patrón interno).

Longitud de cadena de la olefina

Para evaluar la influencia de la longitud de la olefina, se estudió el comportamiento del material F7 como catalizador de la reacción de alquilación de benceno a 100 °C con 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno y 1-dodeceno como agentes alquilantes. En todos los casos se consiguió la conversión total de la olefina en tiempos inferiores a 6 horas.

En las figuras 86 y 87 se muestra el comportamiento global comparado del catalizador para las diferentes longitudes de cadena olefínica, en términos de selectividad a fenilalcanos lineales [% mol] y selectividad a 2-fenilalcano [% mol].

Se observa que al aumentar la longitud de la cadena de la olefina disminuye la selectividad a fenilalcanos lineales, marcadamente para los alquenos más cortos, hasta alcanzar un comportamiento aproximadamente constante para los alquenos con 10 y 12 átomos de carbono. Asimismo, la selectividad a 2-fenilalcano disminuye al aumentar la longitud de la cadena, nuevamente hasta alcanzar un comportamiento aproximadamente constante en las reacciones con 1-deceno y 1-dodeceno.

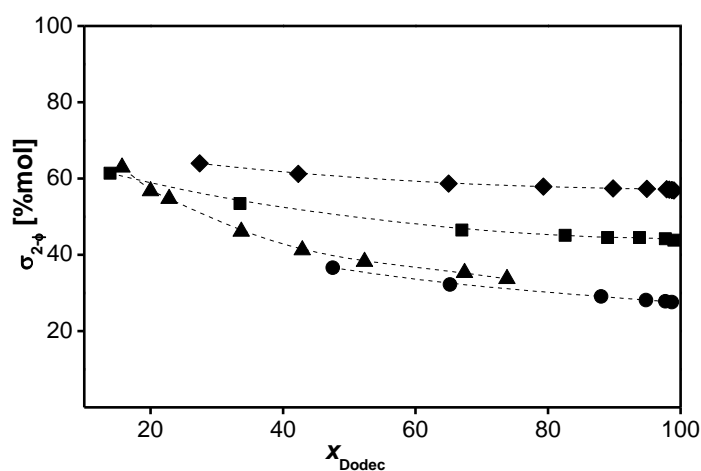


Figura 86: Comportamiento catalítico de F7: selectividad a 2-fenilalcano

[%p]: C_6H_{12} (◆), C_8H_{16} (■), $C_{10}H_{20}$ (▲); $C_{12}H_{24}$ (●).

100 °C; C_6H_6 :olefina = 10:1; 2,5 %p cat.; 10 %p $C_{14}H_{30}$ (patrón interno).

Comparando el desempeño catalítico del material F7 con el del material ZM0, mostrado en las figuras 70 y 71, se observa que ambas estructuras, MOR y FAU dan valores similares de rendimiento a fenilalcanos lineales al variar la longitud de cadena de la olefina, sin embargo, la selectividad a 2-fenilalcanos de la

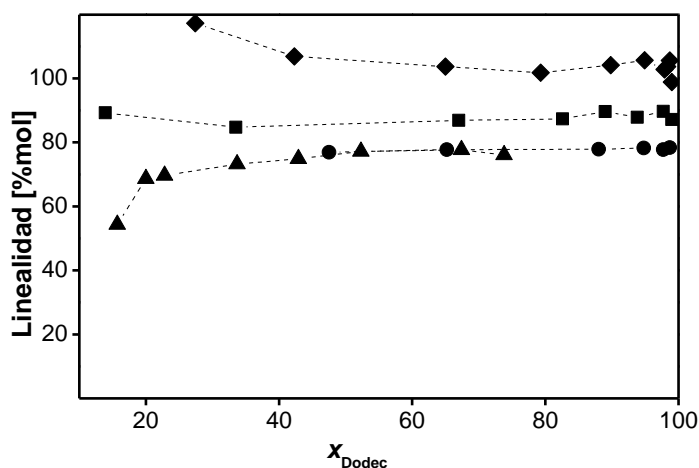


Figura 87: Comportamiento catalítico de F7: linealidad [%p]: C_6H_{12} (◆), C_8H_{16} (■), $C_{10}H_{20}$ (▲); $C_{12}H_{24}$ (●).

100 °C; C_6H_6 :olefina = 10:1; 2,5 %p cat.; 10 %p $C_{14}H_{30}$ (patrón interno).

muestra con estructura MOR es muy superior a la obtenida por el material con estructura FAU para todas las longitudes de cadena olefínica estudiadas, siendo además su valor independiente de la longitud de cadena de la olefina.

ZSM-12

Se analizó el comportamiento dos materiales con esta estructura como catalizadores de las reacciones de alquilación de benceno con 1-hexeno y 1-dodeceno, a 100 °C, y de la reacción de alquilación de benceno con 1-dodeceno a 150 °C. En la figura 88 se muestra la gráfica comparativa de conversión temporal. Puede verse que los materiales presentan una baja actividad inicial respecto a la conversión de olefina en todos los casos, y que sufren una rápida desactivación.

Comparando el comportamiento catalítico para la reacción de alquilación, cuyos resultados se muestran en la tabla 42, se obtiene que en ningún caso la selectividad a fenilalcanos lineales supera el 40% en moles, por lo que los elevados valores de selectividad a 2-fenilalcano no son relevantes. La elevada selectividad a 2-fenilalcano, unida a la rápida desactivación del catalizador y la baja linealidad

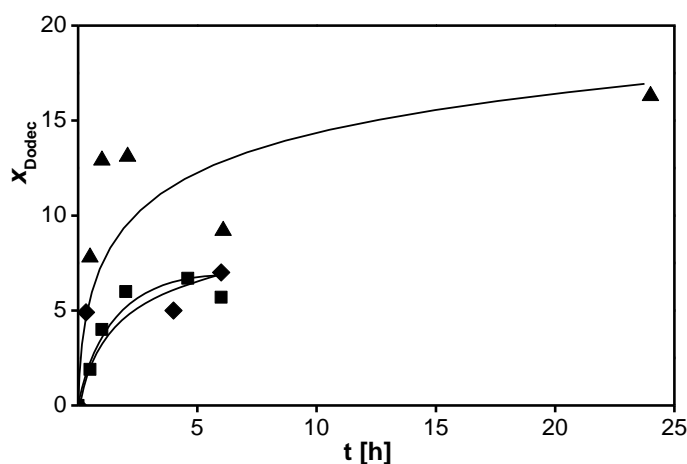


Figura 88: Conversión temporal de olefina: C_6H_{12} a $100\text{ }^\circ\text{C}$ (◆),
 $C_{12}H_{24}$ a $100\text{ }^\circ\text{C}$ (■), $C_{12}H_{24}$ a $150\text{ }^\circ\text{C}$ (▲).
 C_6H_6 :olefina = 10:1; 2,5 %*p* cat.; 10 %*p* $C_{14}H_{30}$ (patrón interno).

sugieren que la desactivación del catalizador podría tener lugar por la oclusión de los fenilalcanos centrales más voluminosos dentro de la estructura, lo cual es de esperarse, ya que el diámetro de los canales es del orden del diámetro cinético de la molécula de benceno, y el sistema de canales es unidireccional. La mejora en la linealidad con el aumento de la temperatura podría entonces deberse al aumento de la velocidad de difusión de los productos alquilados.

Tabla 42: Comportamiento catalítico, HZSM-12.

Reactivo	T [$^\circ\text{C}$]	tiempo [h]	x_{Olefina} [%]	Linealidad [%mol]	$\sigma_{2-\phi}$ [%mol]
C_6H_{12}	100	4	5	17	100
$C_{12}H_{24}$	100	4	7	33	99
$C_{12}H_{24}$	150	24	16	40	93

C_6H_6 :olefina = 10:1; 2,5 %*p* cat.; 10 %*p* patrón interno.

LTL

La muestra H-LTL sintetizada en el presente trabajo se empleó como catalizador de la reacción de alquilación de benceno con 1-hexeno, a 100 °C. La gráfica de conversión temporal, expuesta en la figura 89, muestra una baja actividad inicial y una pronta desactivación del material en la conversión global de la olefina.

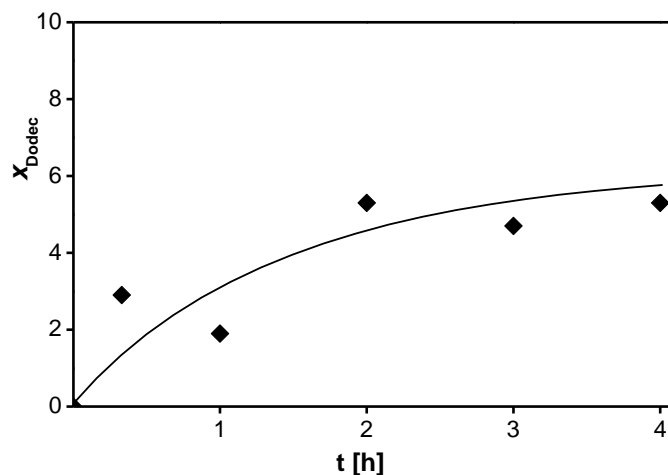


Figura 89: Conversión temporal de olefina: $C_6H_6 : C_6H_{12}$ (10:1) a 100 °C, catalizador: H-LTL (2,5 %p); 10 %p . C_8H_{14} (patrón interno)

El comportamiento catalítico en la obtención de 2-fenilhexano, que se muestra en la tabla 43, resulta pobre, con una linealidad de en torno a un 30% en moles, por lo que el valor de selectividad a 2-fenilhexano que presente no es relevante, obteniéndose en cualquier caso un bajo rendimiento a dicho producto.

Es posible que por tratarse de una estructura unidireccional con canales no cilíndricos de amplio diámetro, el largo camino difusional de los productos permita

Tabla 43: Comportamiento catalítico, LTL.

tiempo [h]	$x_{Olefina}$ [%]	Linealidad [% mol]	$\sigma_{2-\phi}$ [% mol]
4	5	30	74

el progreso de las reacciones sucesivas de alquilación de los fenilhexanos en los canales, teniendo en cuenta que los grupos alquilo, en ausencia de impedimento estérico, son activadores del anillo bencénico en las reacciones de sustitución electrofílicas, dando lugar a la oclusión de productos dialquilados incapaces de salir del sistema de espacios confinados. Como todas las estructuras unidireccionales, el efecto del bloqueo de los canales resulta en una marcada pérdida de la actividad catalítica.

MCM-58 y MCM-68

Los materiales con estructuras MCM-58 y MCM-68 fueron evaluados como catalizadores de la reacción de alquilación de benceno con 1-dodeceno a 100 °C. Como muestra la figura 90, las dos estructuras presentan una buena conversión temporal global de olefina, alcanzando conversiones superiores al 90% en un tiempo de reacción de 6 horas o menor.

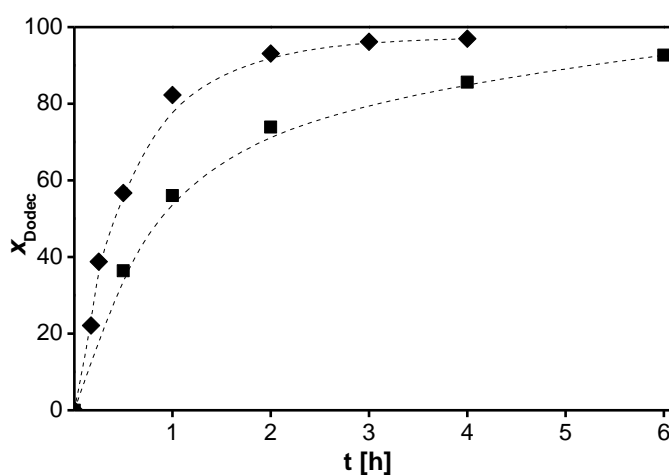


Figura 90: Conversión temporal de olefina. Alquilación de C_6H_6 con $C_{12}H_{24}$ a 100 °C: MCM-58 (◆), MCM-68 (■). $C_6H_6:C_{12}H_{24} = 10:1$; 2,5 % *p* cat.; 10 % *p* $C_{14}H_{30}$ (patrón interno).

El comportamiento catalítico comparado de estos materiales para la obtención de fenildodecanos lineales se representa en las figuras 91 y 92 en términos de linealidad y de selectividad a 2-fenildodecano, respectivamente. Allí puede verse que las tendencias de ambos materiales se contraponen: la muestra de MCM-58 presenta una elevada linealidad –en torno al 80% mol-, acompañada de una moderada selectividad a 2-fenildodecano –alrededor del 50% mol-; por otro lado, la muestra de MCM-68 muestra una destacable selectividad a 2-fenildodecano –superior al 80% mol-, pero combinado con una linealidad baja –alrededor del 60% mol.

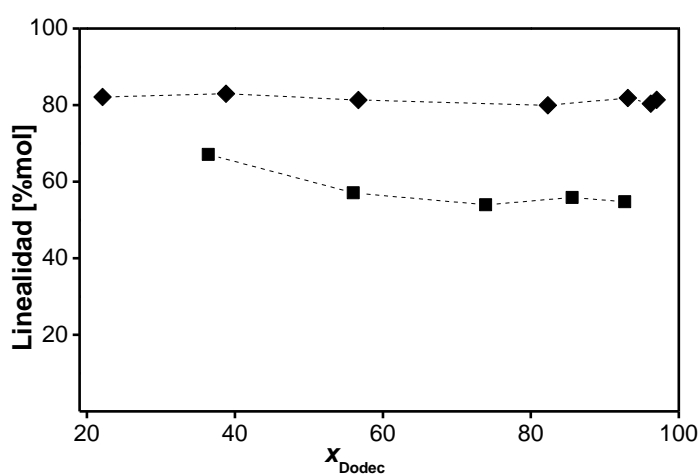


Figura 91: Comportamiento catalítico. $C_6H_6 + C_{12}H_{24}$ a 100°

C: linealidad [% p]: MCM-58 (◆), MCM-68 (■).

$C_6H_6:C_{12}H_{24} = 10:1$; 2,5 %p cat.; 10 %p $C_{14}H_{30}$ (patrón interno).

Por esta razón, el rendimiento final a 2-fenildodecano resulta muy similar para los dos materiales, como puede verse en la tabla 44. Se observa además que la actividad intrínseca inicial resulta ser notablemente superior para el material MCM-58.

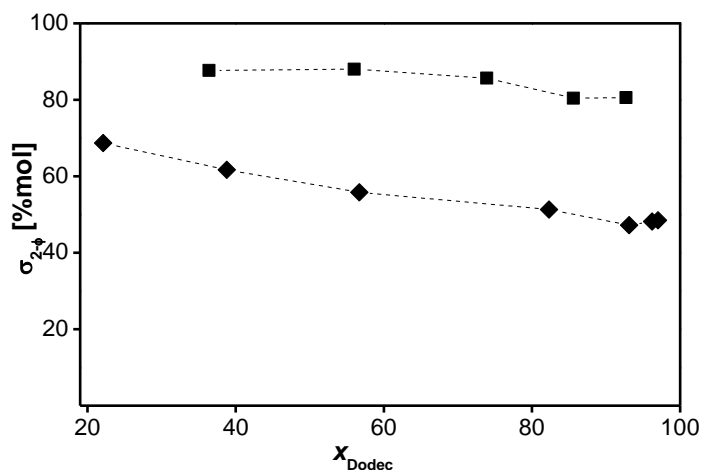


Figura 92: Comportamiento catalítico. $\text{C}_{12}\text{H}_{24} + \text{C}_6\text{H}_{12}$ a 100°

C: selectividad a 2ϕ -dodecano: MCM-58 (◆), MCM-68 (■).

$\text{C}_6\text{H}_6:\text{C}_{12}\text{H}_{24} = 10:1$; 2,5 %p cat.; 10 %p $\text{C}_{14}\text{H}_{30}$ (patrón interno).

La baja selectividad a fenilalcanos lineales obtenida por la muestra de MCM-68 podría estar relacionada a la presencia de dos sistemas de canales: al estar impedida estéricamente la difusión de benceno en los sistemas secundarios de 10 miembros, una elevada concentración de 1-dodeceno en ellos podría dar lugar a reacciones de isomerización y oligomerización de la olefina.

Tabla 44: Comportamiento catalítico: MCM-58, MCM-68.

Catalizador	tiempo [h]	x_{Olefina} [%]	$\eta_{2-\phi}$ [%mol]	TOF_0^a [$10^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$]
MCM-58	4	97	39	25
MCM-68	6	93	44	12

^aCalculada a partir de la relación Si/Al reportada.

$\text{C}_6\text{H}_6:\text{C}_{12}\text{H}_{24} = 10:1$; 2,5 %p cat.; 10 %p $\text{C}_{14}\text{H}_{30}$ (patrón interno).

Al comparar el ajuste cinético de orden 1 para ambos materiales, mostrado en la figura 93, se observa que ambas muestras presentan una zona lineal a bajas conversiones, seguida de una disminución en la pendiente a medida que progresa la

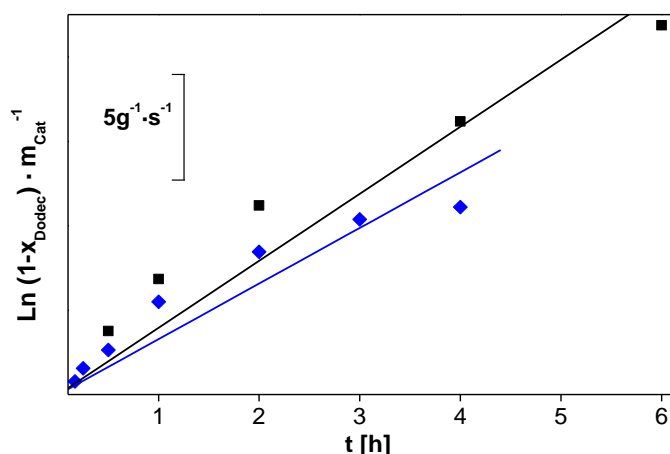


Figura 93: Ajuste cinético de orden 1. Alquilación de C_6H_6 con $\text{C}_{12}\text{H}_{24}$ a 100°C : MCM-58 (◆), MCM-68 (■).
 $\text{C}_6\text{H}_6 : \text{C}_{12}\text{H}_{24} = 10:1$; 2,5 % p cat.; 10 % p $\text{C}_{14}\text{H}_{30}$ (patrón interno).

conversión de la olefina. Puede verse que esta reducción, asociada a la desactivación progresiva del catalizador, es mucho más acusada para el material con estructura MCM-58.

Esta acusada desactivación podría deberse a la topología del sistema de canales del material: al conformar un sistema unidireccional de canales sinusoidales, la difusión de los productos podría estar limitada por la tortuosidad y la falta de conectividad, lo que favorecería la ocurrencia de reacciones secuenciales de alquilación de los fenilalcanos, dando lugar a la formación de productos voluminosos capaces de bloquear los canales unidireccionales. Al igual que en el caso de la estructura H-MOR, el bloqueo de los canales unidireccionales produce una acusada desactivación, ya que una sola molécula puede ser capaz de bloquear el acceso a una gran cantidad de sitios activos.

Materiales mesoporosos ordenados MCM-41

Los materiales mesoporosos ordenados funcionalizados con estructura $\text{HO}_3\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{-MCM-41}$, sintetizados a lo largo del presente trabajo, fueron

estudiados como catalizadores de la reacción de alquilación de benceno con 1-dodeceno a las temperaturas de 100 y 135 °C. Los resultados de actividad catalítica fueron muy pobres, tanto en términos de conversión de la olefina como en cuanto a rendimiento a fenildodecanos lineales. La única muestra que presentó conversión apreciable de la olefina fue el material preparado por cocondensación y empleado como catalizador de referencia en la reacción de esterificación de glicerol con ácido esteárico. En la tabla 45 se muestran las propiedades de los materiales empleados. El material MH1 fue activado mediante ozonización, mientras que el material MH2 fue activado por tratamiento con disolución de H₂O₂.

Tabla 45: Catalizadores tipo MCM-41. Características.

Material	d_p [Å]	Activación	C/S [%p]	H ⁺ [mmol·g ⁻¹]
MH1	41	O ₃	3,59	2,14
MH2	41	H ₂ O ₂	3,85	1,52

Las gráficas de conversión temporal de 1-dodeceno, expuestas en la figura 94, muestran que ambos materiales convierten cerca de un 10% de la olefina en las

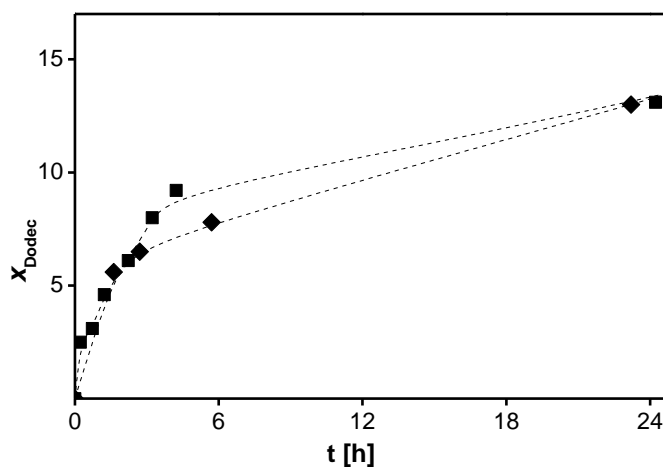


Figura 94: Conversión temporal de olefina. Alquilación de C₆H₆ con C₁₂H₂₄ a 135° C: MH1 (◆), MH2 (■).
C₆H₆:C₁₂H₂₄ = 10:1; 5 %p cat.; 10 %p C₁₄H₃₀ (patrón interno).

primeras 6 horas de reacción, luego de lo cual la velocidad de conversión de olefina disminuye notablemente. Esta desactivación podría deberse a que, por baja acidez de los grupos $-(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{H}$ prevalecerían las reacciones de oligomerización de la olefina, que producirían un rápido envenenamiento de los sitios activos de los catalizadores.

La comparación del comportamiento catalítico de las muestras a conversión máxima, realizada en la tabla 46, muestra un bajo valor de linealidad para ambos materiales, acompañado de una baja selectividad a 2-fenildodecano, de forma que el rendimiento al producto deseado es extremadamente bajo para ambos materiales.

Tabla 46: Comportamiento catalítico: MCM-41.

Reactivo	t [h]	x_{Olefina} [%]	Linealidad [% mol]	$\sigma_{2-\phi}$ [% mol]
MH1	45	21	39	47
MH2	46	19	52	44

$\text{C}_6\text{H}_6:\text{C}_{12}\text{H}_{24} = 10:1$; 5 %*p* cat.; 10 %*p* $\text{C}_{14}\text{H}_{30}$ (patrón interno).

Ningún otro material mostró actividad apreciable para la alquilación de benceno con 1-dodeceno a 135 °C. Cuando se intentó mejorar la conversión de la olefina aumentando la temperatura de reacción, la aparición de coloración y la emisión de olor por parte de la mezcla reaccionante indicaron la descomposición del catalizador, con la consiguiente transferencia de los grupos orgánicos a la fase homogénea de reacción.

En resumen, los materiales meoporosos ordenados con funcionalidad ácida $-\text{SO}_3\text{H}$ preparados a lo largo del presente trabajo no han resultado buenos catalizadores para la reacción de alquilación de benceno con 1-dodeceno. Contrariamente, varios materiales con estructuras zeolíticas mostraron actividad como catalizadores de la reacción de alquilación de benceno con diferentes α -*n*-olefinas: entre estos materiales, destacan por su comportamiento las muestras con estructura MOR por sus elevados valores de linealidad y selectividad a 2-fenilalcanos, que presentan una tendencia a desactivarse durante su uso que puede ser revertida mediante el tratamiento combinado de vapor y ácido, y las muestras con estructura FAU por sus buenos valores de linealidad y su menor tendencia a la

desactivación conforme progresa la reacción. La desaluminización por tratamiento con ácido de las muestras con estructura MOR ha conseguido disminuir la tendencia a la desactivación de estos materiales, pero la pérdida de actividad de las muestras MOR desaluminizadas por tratamiento con ácido resulta ser notablemente superior a la de los materiales con la estructura tridireccional FAU y el material con estructura MOR tratado con vapor y ácido.

CONCLUSIONES

-
- Mediante la combinación del proceso de restructuración térmica con la elección del agente director de estructura es posible sintetizar materiales mesoporosos ordenados con estructuras hexagonales Si-MCM-41 con tamaños de celda unidad en un amplio intervalo de entre 35 y 70 Å.
 - Por medio del tratamiento *post-síntesis* de los materiales Si-MCM-41 con disolución ácida es posible llevar a cabo una extracción cuantitativa y no destructiva del agente director de estructura, lo que permite obtener el material mesoporoso, a la vez que posibilita la reutilización de las complejas moléculas orgánicas necesarias para su síntesis.
 - La optimización del complejo juego de interacciones entre la superficie de los canales y el agente sililante, modulada a través de la elección de un disolvente capaz de interactuar con los grupos silanol vecinales estabilizados por enlaces tipo puente de hidrógeno, permite la obtención de materiales funcionalizados tipo Si-MCM-41 altamente ordenados y con elevadas concentraciones superficiales de grupos funcionales orgánicos, en el intervalo comprendido entre 1 y 2,5 mmol·g⁻¹.
 - Cuando la función orgánica introducida en los materiales Si-MCM-41 posee un grupo -SH, la oxidación a la forma ácida -SO₃H puede realizarse cuantitativamente y con una muy baja pérdida oxidativa de materia orgánica si se lleva a cabo en fase gaseosa empleando una mezcla oxidante de O₃ en O₂.
 - Los materiales tipo HO₃S-R-MCM-41 obtenidos mediante estos procedimientos mostraron aceptables propiedades como catalizadores del proceso de formación de monoésteres de glicerol con ácido esteárico, exhibiendo una mejora en su comportamiento catalítico en términos de actividad y selectividad a monoéster al aumentar su diámetro de poro,
 - Los materiales tipo HO₃S-R-MCM-41 obtenidos fueron incapaces de catalizar el proceso de alquilación de benceno con olefinas.

- La reacción de alquilación catalizada por zeolitas tiene lugar en condiciones de control por la difusión de los reactantes dentro de los canales de las estructuras microporosas activas, presentando energías de activación aparentes en el intervalo entre 10 y 15 Kcal·mol⁻¹.
- Durante el proceso de alquilación de *n*-olefinas, dado que los productos resultan notablemente más voluminosos que los reactivos, las estructuras unidireccionales como H-MOR, H-ZSM12, LTL y MCM-58 son más sensibles a la desactivación conforme progresa la conversión de la olefina que las estructuras tridireccionales.
- En los catalizadores de alquilación con estructura H-MOR, la modificación por tratamiento con vapor de agua y disolución ácida ejerce una influencia importante en la duración de su vida en proceso, reduciendo la susceptibilidad a la desactivación, posiblemente por reducción de las reacciones bimoleculares de oligomerización de olefinas por reducción de la concentración superficial de grupos –OH por desaluminización, y por el aumento del área superficial meso y macroporosa, dando lugar a importantes variaciones en los números de recambio que el catalizador es capaz de alcanzar sin pérdida de su actividad, y obteniéndose valores similares a los alcanzados con la estructura tridireccional USY (FAU).
- El catalizador de alquilación con estructura ZSM-12 sufre una rápida desactivación, posiblemente porque el diámetro de su sistema unidireccional de canales cilíndricos sea demasiado estrecho para permitir la difusión de los productos alquilados, cuyo diámetro cinético aumenta conforme el grupo fenilo sustituyente se desplaza hacia los átomos de carbono centrales de la cadena alifática.
- El catalizador de alquilación con estructura LTL, si bien presenta una estructura unidireccional con canales amplios (0,75 nm), sufre una rápida desactivación, posiblemente por la posibilidad de ocurrencia de reacciones sucesivas de

alquilación de los fenilalcanos en sus cavidades, los cuales serían incapaces de difundir fuera de la estructura.

- El catalizador de alquilación con estructura MCM-58 presenta una buena actividad inicial, pero, como todas las estructuras unidireccionales, sufre una marcada desactivación conforme progresa la conversión de olefina, y que podría estar asociada a la tortuosidad de sus canales, la cual podría permitir el progreso de las reacciones sucesivas de dialquilación por retraso de la difusión de los productos, lo que llevaría a la oclusión de los dialquilbencenos voluminosos y al consecuente bloqueo de los canales del sistema.
- Los catalizadores de alquilación con estructura tridireccional se mostraron mucho más robustos frente a la pérdida de actividad durante el proceso. Esto se debe a que el bloqueo de una parte de los canales por oclusión de moléculas voluminosas producto de reacciones secuenciales (dialquilbencenos) o paralelas (oligómeros) no impide el acceso a la totalidad del canal bloqueado.
- En los catalizadores con estructura H-USY, los materiales presentan una acidez suficiente para catalizar la reacción aun con una notable presencia de Na^+ en su estructura. Si bien la actividad intrínseca de los materiales con Na^+ en red es inferior a la de las muestras libres de Na^+ , aquellos materiales, con menor acidez que sus homólogos carentes de Na^+ , obtuvieron mejores rendimientos a fenilalcanos lineales a bajas conversiones de olefina, lo que sugiere que la mayor fuerza ácida de las muestras libres de cationes alcalinos favorecería las reacciones de craqueo o isomerización de la olefina. Una vez desactivados los sitios más ácidos por formación de coque, la linealidad aumentaría hasta el valor obtenido por el material con menor acidez Na-H-USY.
- El catalizador con estructura tridireccional MCM-68 combina una pobre selectividad a fenilalcanos lineales con una marcada desactivación durante el proceso. Esto podría deberse a la no equivalencia de sus sistemas de canales, ya que el pequeño diámetro de sus sistemas secundarios daría lugar a una elevada

concentración de olefina a su través, lo que favorecería las reacciones unimoleculares de isomerización esquelética de la olefina, así como las reacciones bimoleculares de oligomerización. De esta forma, durante el proceso se tendrían dos “fases”, asociadas a los diferentes sistemas de canales, con la mezcla del sistema secundario en proporción distante del exceso de benceno requerido para minimizar las reacciones secuenciales y paralelas competidoras.

BIBLIOGRAFÍA

-
- [1] D. Murzin, T. Salmi, en *Catalytic Kinetics* (2005) Elsevier Science and Technology Books, ISBN 04445156050.
- [2] National Research Council Panel on New Directions in Catalytic Sciences and Technology; Catalysis Looks to the Future, National Academy Press, (1992), Washington D.C., p. 1.
- [3] J.N. Israelachvili, J.D. Mitchell, B.W. Ninham, *J.C.S. Faraday Trans.*, 72, 9, (1976) 1525.
- [4] J.L. Salaguer en *Módulo de enseñanza de fenómenos interfaciales S300A*, Universidad de los Andes (2002) consultado en http://www.firp.ula.ve/s04_270.html el 01/03/2012.
- [5] J.L. Berna, L. Cavalli en *LAS Facts and Figures* (1999) Informe ECOSOL.
- [6] C. Márquez-Álvarez, E. Sastre, J. Pérez-Pariente, *Top. Catal.*, 27, (2004) 105
- [7] R. Bruckner en *Advanced Organic Chemistry: Reaction Mechanisms*; Elsevier, (2002) 228
- [8] S. Abro, Y. Pouilloux, J. Barrault, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 108 (1997) 539
- [9] I. Díaz, A. Martínez-Guerenu, F. Mohino, J. Pérez-Pariente, E. Sastre, *Actas do XVII Simpósio Ibero-americano de Catálise* (FEUP, Porto, 2000) 559
- [10] N. Sánchez, M. Martínez, J. Aracil, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36 (1997) 1524
- [11] I. Díaz, C. Márquez-Álvarez, F. Mohino, J. Pérez-Pariente, E. Sastre, *Microp. Mesop. Mater.*, 80 (2005) 33
- [12] I. Díaz, C. Márquez-Álvarez, F. Mohino, J. Pérez-Pariente, E. Sastre, *J. Catal.*, 193 (2000) 295
- [13] M. Mc Coy, *Chem. Eng. News*; 79, 3 (2001) 16
- [14] J. Kocal, B. Vora, T. Imai, *Appl. Catal. A-Gen.*, 221 (2001) 295
- [15] J. de Almeida, M. Dufaux, Y. Ben Taarit, C. Naccache, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 71, 7 (1994) 675
- [16] L. Cohen, R. Vergara, A. Moreno, J.L. Berna *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 72, 1 (1995) 115
- [17] J. Kocal, US Patent 5.196.574 a UOP.
- [18] C. Perego, P. Ingallina, *Catal. Today*, 73 (2002) 3

- [19] P. Venuto, L. Hamilton, P. Landis, J. Wise, *J. Catal.*, 4 (1966) 81
- [20] Y. Cao, R. Kessas, C. Naccache, Y. Ben Taarit, *Appl. Catal. A-Gen.*, 184 (1999) 231
- [21] P. Mériaudeau, Y. Ben Taarit, A. Thangaraj, J. de Almeida, C. Naccache *Catal. Today*, 38 (1997) 243
- [22] J. de Almeida, M. Dufaux, Y. Ben Taarit, C. Naccache, *Appl. Catal. A-Gen.*, 114 (1994) 141
- [23] W. Liang, Z. Yu, Y. Jin, Z. Wang, Y. Wang, M. He, E. Min, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 62 (1995) 98
- [24] W. Liang, Y. Jin, Z. Yu, Z. Wang, B. Han, M. He, E. Min, *Zeolites*, 17 (1996) 297
- [25] S. Sivasanker, A. Thangaraj, *J. Catal.*, 138 (1992) 386
- [26] R. Ravishankar, T. Sen, V. Ramaswamy, H. Sony, S. Ganapathy, S. Sivasanker, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 84(1994) 331
- [27] L. Zinner, K. Zinner, M. Ishige, A. Araujo, *J. Alloys Compd.*, 193 (1993) 65
- [28] B. Wang, C.W. Lee, T. Cai, S. Park, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 22 (2001) 1056
- [29] A. Nociar, P. Hudec, A. Smiešková, T. Jakubík, Z. Židek, *Petr. Coal.*, 44 (2002) 87
- [30] N. Han, Z. Cui, C. Xu, W. Chen, Y. Jin, *Appl. Catal. A-Gen.*, 238 (2003) 99
- [31] J. Knifton, P. Ananteni, P. Dai, M. Stockton, *Catal. Lett.*, 75 (2001), 113
- [32] J. Yong, W. Liang, Z. Wang, Z. Yu, E. Min, M. He, Z. Da., Patente Europea EP 0 765 849 A1 (1995), a China Petro-Chemical Corp.
- [33] B. Wang, C.W. Lee, T. Cai, S. Park; *Catalysis Letters*, 76 (2001), 99
- [34] J. Knifton, P. Ananteni, P. Dai, M. Stockton, *Catal. Today*, 79-80 (2003) 77
- [35] P. Lian, W. Gao, F. Yan, W. Liu, G. Li, H. Wang, G. Sun, *Catal. Today*, 74 (2002) 137
- [36] H. Ming Yuan, L. Zhonghui, M. Enze, *Catal. Today*, 2 (1988) 321
- [37] R. Sebulsky, A. Henke, *Ind. Eng. Chem., Process Dev.*, 10 (1971) 272
- [38] J. Zhang, Z. Zhu, C. Li, L. Wen, E. Min, *J. Mol. Catal. A*, 198 (2003) 359

- [39] C. de Castro, E. Sauvage, M. Valkenberg, W. Hölderich, *J. Catal.*, 196 (2000) 86
- [40] P. Price, J. Clark, K. Martin, D. Macquarrie, T. Bastock, *Org. Process Res. Dev.*, 2 (1998) 221
- [41] J. Clark, P. Price, K. Martin, D. Macquarrie, T. Bastock, *J. Chem. Res. (S)*, (1997) 430
- [42] X. Hu, M. Foo, C. Chuah, S. Jaenicke; *J. Catal.*, 195 (2000) 412
- [43] J. Clark, G. Monks, D. Nightingale, P. Price, J. White, *J. Catal.*, 193 (2000) 348
- [44] G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp (Ed.); *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 2nd Ed. Wiley, (2008), Vol. 1, p 37.
- [45] T. Blasco, A. Corma, M.T. Navarro, J. Pérez-Pariente, *J. Catal.*, 156 (1995) 65
- [46] A. Corma, M. Domine, J.A. Gaona, J.L. Jordá, M.T. Navarro, F. Rey, J. Pérez-Pariente, J. Tsuji, B. McCulloch, L.T. Nemeth, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1998) 2211
- [47] M. Mizuno, H. Narahara, Patente Europea A. 2173731 (2011)
- [48] E.G. Deoruanne, Z.A. Gabelica, *J. Catal.*, 65 (1980) 486
- [49] *IZA Database of Zeolite Structures*, <http://www.iza-structure.org/>, 14 de diciembre de 2011
- [50] C. Martínez, J. Pérez Pariente (Ed.) *Zeolites and ordered porous solids: Fundamentals and applications*, Editorial Universitat Politècnica de València (2011) p. 149.
- [51] C. Martínez, J. Pérez Pariente (Ed.) *Zeolites and ordered porous solids: Fundamentals and applications*, Editorial Universitat Politècnica de València (2011) p. 211.
- [52] G. Busca, *Chem. Rev.* 107 (2007) 5366.
- [53] A.K. Ghosh, J.J. Curthois, *J. Chem. Soc., Farad. Trans.*; 1, 79 (1983) 805
- [54] A.W. O'Donovan, C.T. O'Connor, K.R. Koch, *Microporous Mater.*, 5 (1995) 185

- [55] B. Gil, G. Košová, J. Čejka, *Microporous Mesoporous Mater.*, 129 (2010) 256
- [56] P. Bartl, W.F. Hölderich, *Microporous Mesoporous Mater.*, 38 (2000) 279
- [57] T.S. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, Ch. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 63 (1990) 988
- [58] S. Inagaki, Y. Fukushima, K. Kuroda, *Chem. Commun.* (1993) 680
- [59] J.S. Beck, C.T.W. Chu, I.D. Johnson, C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.M. Vartuli, WO Pat. 91/11390 (1991)
- [60] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, J.M. Vartuli, J.S. Beck, *Nature*, 359 (1992) 710
- [61] A. Firouzi, F. Atef, A.G. Oertli, G.D. Stucky, B. F. Chmelka, *J. Am. Chem. Soc.*, 119 (1997) 3596
- [62] J.S. Beck, J.M. Vartuli, G.J. Kennedy, C.T. Kresge, W.J. Roth, S.E. Schramm, *Chem. Mater.*, 6 (1994) 1816
- [63] M. Grün, K.K. Unger, A. Matsumoto, K. Tsutsumi, *Microporous Mesoporous Mater.*, 27 (1999) 207
- [64] J.S. Beck, J.M. 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. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 10834
- [65] N. Ulagappan, C.N.R. Rao, *Chem. Commun.*, (1996) 2759
- [66] A. Corma, Q. Kan, M.T. Navarro, J. Pérez-Pariente, F. Rey, *Chem. Mater.*, 9 (1997) 2123
- [67] A. Sayari, P. Liu, M Kruk, M. Jaroniec, *Chem. Mater.*, 9 (1997) 2499
- [68] E. Armengol, A. Corma, H. García, J. Primo, *Appl. Catal. A-Gen.*, 126 (1995) 391
- [69] F.A. Gunnewegh, S.S. Gopie, H. Van Bekkum, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 106 (1996) 151
- [70] J. Agúndez, I. Díaz, C. Márquez-Alvarez, E. Sastre, J. Pérez-Pariente, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 142 (2002) 1267

-
- [71] I. Díaz, F. Mohino, J. Pérez-Pariente, E. Sastre, *Appl. Catal. A-Gen.*, 205 (2001) 19
- [72] M. Álvaro, A. Corma, D. Das, V. Fornés, H. García, *Chem. Commun.*, (2004) 956
- [73] W. Kolodziejski, A. Corma, M. Navarro, J. Pérez-Pariente, *Solid State Nucl. Mag. Res.*, 2 (1993) 253
- [74] X.S. Zhao, G.Q. Lu, A.K. Whittaker, G.J. Millar, H.Y. Zhu, *J. Phys. Chem. B*, 101 (1997) 6525
- [75] H. Fichtner-Schmittle, U. Lohse, G. Engelhardt, V. Patzelova; *Crystal Res. & Tech.*; 19 (1984) K1-K3
- [76] H. Robson (Ed.); *Verified Syntheses of Zeolitic Materials*; Elsevier, Amsterdam (2001) p. 190
- [77] M. Jaroniec, M. Kruk, J.P. Olivier, S. Koch, "A New Method for the Accurate Pore Size Analysis of MCM-41 and Other Silica-Based Mesoporous Materials" en *Proceedings of COPS-V*, Heidelberg, Germany (1999);
- [78] M. Jaroniec, M. Kruk, J.P. Olivier; *Langmuir*; 15 (1999) 5410.
- [79] N.P.G. Roeges, *A guide to the complete interpretation of infrared spectra of organic structures*, Wiley, Chichester (1994)
- [80] O.A. Orió, E.R. Herrero, C.F. Pérez, A.F. López, O.A. Anunziata, *Cromatografía en fase gaseosa*. Edigem, Buenos Aires (1986) pp. 129-130
- [81] T. Kawai, K. Tsutsumi, *J. Colloid Interf. Sci.*; 212 (1999) 310
- [82] I. Díaz, F. Mohino, J. Pérez-Pariente, E. Sastre, *Thermochim. Acta*, 413 (2004) 201
- [83] E. Loeffler, U. Lohso, C. Peuker, G. Olhlemann, L.M. Kustov, V.L. Zholobenko, V.B. Kanzansky, *Zeolites*, 7 (1987) 79; B.L. Su, D. Barthomeuf, *Zeolites*, 13 (1993) 626
- [84] I. Kiricsi, C. Flego, G. Panzuconi, W.O. Parker, R. Millini, C. Pergo, G. Bellussi, *J. Phys. Chem.*, 98 (1994) 4627
- [85] B.L. Su, V. Norberg, *Zeolites*, 19 (1997) 65

- [86] M. Jiang, H.G. Karge, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 92 (1996) 2641
- [87] N.Y. Chen, F.A. Smith, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 295
- [88] M.A. Makarova, *J. Catal.*, 172 (1997) 170
- [89] J. Datka, *Zeolites*, 18 (1997) 245
- [90] P. Bodart, J.B. Nagy, G. Debras, Z. Gabelica, P.A. Jacobs, *J. Phys. Chem.*, 90 (1986) 5183
- [91] C.A. Emeis, *J. Catal.*, 141 (1993) 347
- [92] E. Selli, L. Forni, *Microporous Mesopor. Mater.*, 31 (1999) 129
- [93] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids*, Academic Press, San Diego (1999) p. 204
- [94] T. Keii, T. Tagaki, *Anal. Chem.*, 33 (1961) 1965
- [95] E. Yoda, J. Kondo, K. Domen, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 1464
- [96] M. Guisnet, P. Magnoux; *Appl. Catal.*, 54 (1979) 1
- [97] M. Guisnet, P. Magnoux; *Catal. Today*, 36 (1997) 477

