

Universidad Rey Juan Carlos

Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología



INGENIERO QUÍMICO

Curso académico 2010/11

Trabajo de Fin de Carrera

SÍNTESIS DE MATERIALES MESOESTRUCTURADOS TIPO SBA-15 CON TAMAÑO DE PORO ULTRA GRANDE COMO SOPORTE DE CATALIZADORES ÁCIDOS

Autor: Iñaki Salaverría Rodríguez

Directores: Gabriel Morales Sánchez

Antonio Martín Rengel

Colaboradora: Rebeca Sánchez Vázquez

D. Gabriel Morales Sánchez y D. Antonio E. Martín Rengel,
Profesores del departamento de Tecnología Química y Ambiental de la Escuela
de Ciencias Experimentales y Tecnología de la Universidad Rey Juan Carlos,

CERTIFICAN: Que el presente trabajo de investigación titulado
“Síntesis de materiales mesoestructurados tipo SBA-15 con tamaño de poro
ultra grande como soporte de catalizadores ácidos” constituye la Memoria que
presenta D. Iñaki Salaverría Rodríguez en la asignatura TRABAJO FIN DE
CARRERA y ha sido realizado en los Laboratorios del Departamento de
Tecnología Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos bajo
nuestra dirección.

Y para que así conste, firmamos el presente certificado en Madrid, a
27 de Junio de 2011:

Fdo. Gabriel Morales Sánchez

Fdo. Antonio E. Martín Rengel

Este Proyecto de fin de carrera fue realizado en el Departamento de Tecnología Química y Ambiental de la Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología de la Universidad Rey Juan Carlos.

Me gustaría agradecer a todas las personas que, de un modo u otro, me han ayudado durante este tiempo. En especial, quiero agradecer profundamente la labor de los profesores Gabriel Morales y Antonio Martín. Gracias por la ayuda y los consejos prestados.

También me gustaría reconocer la gran labor de todos los profesores y maestros que han tenido especial relevancia a lo largo de mi vida.

Del mismo modo, no quiero dejar pasar la oportunidad de reconocer a mis padres por todo lo que me han dado. Sin su guía y comprensión nunca hubiera llegado hasta aquí.

Asimismo, me gustaría aprovechar la ocasión para dar las gracias a todos mis amigos, los nuevos, los viejos y los no tan nuevos por estar ahí incluso en mi ausencia.

Por último, y en este caso más importante, quiero agradecer a Cris por todo el apoyo y el cariño que me ha dado, sobre todo en los momentos difíciles. Te doy las gracias desde lo más profundo de mi corazón.

“Es muy probable que las mejores decisiones no sean fruto de una reflexión del cerebro sino del resultado de una emoción”.

Eduard Punset

ÍNDICE.

1. RESUMEN.....	1
2. INTRODUCCIÓN.....	3
2.1. CATÁLISIS.	3
2.2. MATERIALES ZEOLÍTICOS.	5
2.3. MATERIALES MESOPOROSOS.....	6
2.4. MATERIAL MESOESTRUCTURADO TIPO SBA-15.	8
2.5. SÍNTESIS DE MATERIALES TIPO SBA-15 DE TAMAÑO DE PORO ULTRA GRANDE.....	10
2.6. MODIFICACIÓN DE MATERIALES MESOPOROSOS.	11
2.7. ACILACIÓN DE FRIEDEL CRAFTS DE ANISOL.....	17
2.8. TRANSESTERIFICACIÓN DE TRIGLICÉRIDOS PARA LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL.....	18
3. OBJETIVOS.	20
4. METODOLOGÍA.....	22
4.1. REACTIVOS EMPLEADOS.....	22
4.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	23
4.2.1. Síntesis de soporte tipo SBA-15 de tamaño de poro ultra grande SBA-ULP.....	24
4.2.2. Síntesis de materiales mesoestructurados de tipo SBA-15 de tamaño de poro ultra grande funcionalizados con grupos sulfónicos.....	25
4.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	32
4.4. SISTEMAS DE REACCIÓN.....	38
4.4.1. Transesterificación de triglicéridos del aceite de palma crudo para la producción de biodiesel.....	38

4.4.2. Acilación de Friedel Crafts de anisol con anhídrido acético.....	40
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	43
5.1. MATERIAL MESOESTRUCTURADO TIPO SBA-15 DE PORO ULTRA GRANDE SBA-ULP.	43
5.2. MATERIALES SULFÓNICOS.	46
5.2.1. Materiales perfluorosulfónicos sintetizados por impregnación.....	47
5.2.2. Materiales sulfónicos sintetizados vía anclaje.	50
5.2.3. Materiales sulfónicos sintetizados vía co-condensación.....	54
5.3. EVALUACIÓN CATALÍTICA.	59
5.3.1. Acilación de anisol con anhídrido acético.....	59
5.3.2. Transesterificación de aceite de palma crudo con metanol.	61
6. CONCLUSIONES.....	63
7. BIBLIOGRAFÍA.....	64

1. RESUMEN.

Desde la aparición de los primeros materiales mesoestructurados a principios de la década de los 90, un número muy elevado de investigaciones relacionadas con estos materiales se han llevado cabo. Esto se debe a las atractivas propiedades que presentan estos materiales que les convierten en candidatos ideales para la síntesis de nuevos soportes catalíticos.

Antes de la aparición de estos materiales, la catálisis heterogénea a nivel industrial quedaba, prácticamente, restringida al empleo de zeolitas. Sin embargo, las zeolitas presentan diámetros de poro muy pequeños que disminuyen el rango de aplicación de la misma en distintos procesos industriales. Gracias a los materiales mesoestructurados fue posible aumentar el abanico de reacciones en las que participan reactivos de mayor tamaño al permitido en zeolitas.

Recientemente, se ha sintetizado un derivado de la SBA-15 que presenta tamaños de poro ultra grandes, del orden de 20-30nm. Este nuevo avance en la catálisis permite obtener materiales con una elevada superficie específica además de un tamaño de poro muy grande.

Reacciones que involucran reactivos voluminosos como la transesterificación de aceite de palma se han probado en materiales mesoestructurados tipo SBA-15 y se ha comprobado la elevada conversión de la reacción alcanzada.

Por estas razones, el objetivo central de este proyecto es la síntesis y estudio de los materiales tipo SBA-15 modificados para obtener tamaños de poro de hasta 35nm. Además, también se han estudiado distintas técnicas de funcionalización (impregnación, anclaje y co-condensación) en estos materiales para obtener un mayor conocimiento sobre los mismos.

Las propiedades que presenta el soporte sintetizado son una muy alta superficie específica y un elevado volumen de poros. El diámetro de poro medio alcanzado es de 34nm.

El efecto del agente de hinchamiento utilizado (triisopropilbenceno), provoca la formación de cavidades esféricas que reducen el ordenamiento de largo alcance del material preparado. Este resultado se atribuye a la formación de micro esferas de surfactante durante la síntesis que evitan una correcta conformación de la fase hexagonal plana.

En conjunto, el material presenta unas muy buenas características estructurales y superficiales que, a priori, lo convierte en un material adecuado para la síntesis de catalizadores para reacciones con grandes reactivos.

Incorporación de funcionalidades orgánicas.

En los materiales preparados a partir del soporte ya sintetizado, la técnica de impregnación resultó más efectiva a la hora de incorporar la fase activa al soporte. La estructura del soporte no se ve afectada tras la funcionalización. Si se observó una fuerte disminución del volumen de poros.

Los materiales sintetizados vía co-condensación son los que presentan el mayor grado de incorporación. Este mayor grado de incorporación, también implica una pérdida del ordenamiento mesoscópico. Sin embargo, la elevada superficie específica que presentan compensa esta pérdida en el orden estructural.

La etapa de oxidación del material PROP-GF resulta ineficaz dejando una parte de los centros activos anclados en forma de mercaptopropil. lo que resulta en una acidez muy baja.

Evaluación catalítica de los materiales.

En la reacción de acilación, el producto con mayor rendimiento fue el material perfluorosulfónico Nafion15 H.

En la reacción de transesterificación, los materiales sulfónicos ST-SD y AR-SD son los que presentan la mayor conversión a FAME de los materiales ensayados. En cuanto a los materiales Nafion15 y Nafion15 H se comprobó el efecto de la protección de los silanoles. El material Nafion15 H obtuvo un mejor rendimiento por su carácter hidrófobo.

2. INTRODUCCIÓN.

2.1. CATÁLISIS.

La catálisis ha jugado un papel muy importante a lo largo de la historia de la industria química. Gracias a la catálisis se han podido llevar a cabo procesos que, de otro modo, no hubiera sido posible. Además de esto, la catálisis permite disminuir el requerimiento energético de procesos industriales, resultando un ahorro elevado no sólo de dinero sino de energía.

La catálisis homogénea ha sido la más empleada debido, entre otras razones, a los altos rendimientos obtenidos en los procesos industriales catalíticos. Los catalizadores homogéneos, al compartir fase con los reactivos y productos del sistema, presentan un grado de accesibilidad muy elevado, permitiendo una actividad catalítica muy alta.

Sin embargo, la catálisis implica una recuperación del catalizador que, en la gran mayoría de casos, es una operación muy difícil de llevar a cabo debido a la homogeneidad de fases del catalizador con el medio de reacción

Esto genera una pérdida constante de catalizador implicando, por tanto, mayores costes económicos y un problema de carácter medioambiental ya que los catalizadores suelen ser compuestos con elevada actividad que pueden generar trastornos en el receptor final ya sean los seres vivos o el medio ambiente. También se ha de mencionar los cambios en las especificaciones de los productos procesados.

Por todo esto, y dada la creciente regulación medioambiental que requiere procesos cada vez menos contaminantes, cualquier mejora que implique una reducción de los residuos generados tiene mucha probabilidad de ser implementada.

Otra limitación de los catalizadores homogéneos, es su baja resistencia térmica, en algunos casos, que impide el empleo de condiciones de operación más severas (P y T) que permitan alcanzar conversiones más elevadas [Corma, 1997].

La catálisis heterogénea permite superar muchas de estas limitaciones. La recuperación del catalizador se convierte en un proceso ostensiblemente más asequible ya que el catalizador al encontrarse en estado sólido se puede separar por medio de filtros (para el caso de líquidos) o ciclones (gases).

Ya de por sí, esta ventaja sería suficiente para suscitar un elevado interés en su investigación y posterior implementación en los procesos industriales. Sin embargo, la catálisis heterogénea presenta más ventajas.

El empleo de catalizadores heterogéneos, además de representar una reducción de las pérdidas inherentes al uso de catalizadores homogéneos, implica la posibilidad de aumentar la actividad y la selectividad de los catalizadores empleados por la aparente facilidad para producir catalizadores prácticamente a la carta.

La fase activa, que posee el carácter catalítico, aumenta su resistencia térmica debido a los enlaces que forma con el soporte. Esto le otorga una clara ventaja con respecto a los sistemas catalíticos homogéneos; permitiendo elevar conversiones al trabajar a condiciones más severas.

Además, muchos catalizadores heterogéneos se caracterizan por presentar una elevada superficie específica, lo que permite una mayor incorporación de fase activa en las paredes del material. Esta superficie específica se debe a la presencia de estructuras porosas dentro del material.

En cuanto a los inconvenientes, el más importante y el que implica mayor dificultad es el relacionado con la heterogeneización de los compuestos catalíticos homogéneos, tales como ácidos y bases, que en condiciones normales, se encuentran en estado fluido [Corma, 1997].

Otros inconvenientes de la catálisis heterogénea son los siguientes:

- Presentan una baja selectividad hacia reacciones concretas en sistemas de reacciones en paralelo.
- Existe un menor acceso a los centros activos debido, en el caso de los materiales porosos, a problemas difusionales relacionados con el transporte a través de los canales porosos.
- Pérdida de actividad con el tiempo por problemas de envenenamiento, ensuciamiento, sinterización y leaching.

2.2. MATERIALES ZEOLÍTICOS.

Al hablar de catálisis heterogénea surge el concepto de zeolita. Las zeolitas, y los materiales zeolíticos, son compuestos de alta porosidad compuestos por aluminosilicatos. Las unidades básicas de las zeolitas consisten en tetraedros en los que el átomo central, Al o Si, se encuentra rodeado de cuatro átomos de oxígeno. A través de los oxígenos los tetraedros se unen formando redes cristalinas.

La característica que hace especial a las zeolitas es esta estructura cristalina; ya que presenta cavidades provocadas por los distintos ángulos de los enlaces entre tetraedros. Esta porosidad amplía la superficie de contacto del cristal con el exterior y por tanto la posibilidad de que algún compuesto pueda interaccionar con los centros activos de la zeolita.

El principal inconveniente de las zeolitas es su tamaño de poro. Al tratarse de materiales microporosos menor ha de ser el volumen de los reactivos y productos de la reacción para una catálisis efectiva. Esto implica que muchas reacciones en las que participan reactivos voluminosos quedan excluidas de su aplicación.

Por esta razón, surgen los materiales zeolíticos que comparten con las zeolitas muchas características. Sin embargo, una diferencia importante es el mayor tamaño de poro. Una zeolita puede alcanzar, como máximo, tamaños de poro del orden de 6-7Å mientras que un material zeolítico puede llegar a tener tamaños de hasta 20Å.

Estos materiales aumentan considerablemente las distintas reacciones y procesos que pueden ser catalizados mediante zeolitas [Tanabe y col., 1999], sin embargo muchas reacciones que implican moléculas voluminosas siguen fuera del rango de los diámetros de poro alcanzado con estos materiales.

Un aumento mayor de los diámetros de poro en los materiales zeolíticos es difícil debido al colapso de la estructura [Morales, 2005]. Sin embargo, actualmente se estudia la síntesis de zeolitas de porosidad jerarquizada para poder lograrlo. Por ello surgen a finales de los 80, principios de los 90, los materiales mesoporosos.

2.3. MATERIALES MESOPOROSOS.

En 1990 se publicó la síntesis de materiales mesoporosos, es decir diámetros de poro entre 20 y 500 Å, a partir de la kanemita [Yanagisawa y col., 1990]. De igual manera que en la síntesis de zeolitas, para la síntesis de materiales mesoporosos se requiere de sustancias que actúen como plantillas. En el caso de la técnica del endo-nanomoldeo (soft - templating), los compuestos que actúan de plantilla corresponden con los surfactantes [Huo y col., 1994]. Los surfactantes son sustancias que presentan una zona hidrófila y otra zona hidrófoba. Debido a este carácter dual, en función del medio en el que se encuentren, estos surfactantes se ordenan formando estructuras micelares [Porter, 1994].

La concentración y naturaleza del surfactante son las variables que controlan la forma final de los sistemas micelares y, por tanto, la estructura del material mesoporoso.

En función de los grupos que constituyen la cabeza y la cola del surfactante empleado se tendrá una estructura u otra. Los surfactantes con cabezas polares muy voluminosas, como los iónicos monovalentes, intentarán orientarse para aumentar la distancia entre las cabezas, adoptando una estructura hexagonal. Otro ejemplo lo forman los surfactantes de cadena larga o ramificada. Éstos forman estructuras laminares o de bicapa para reducir, en este caso, la interacción con el medio acuoso.

La química de los surfactantes es muy extensa. Si se enfoca la atención hacia los surfactantes empleados para la síntesis de materiales mesoporosos tenemos la siguiente clasificación [Melero, 2005]:

- Catiónicos
- Aniónicos
- Surfactantes geminales
- Zwitter iónicos
- No iónicos
- Neutros

Entre las variables que controlan la formación de las micelas, la temperatura y la concentración juegan un papel crucial. La formación de las micelas sólo ocurre cuando se alcanza un valor mínimo de temperatura, diferente para cada surfactante, llamada temperatura de Kraft [Miller y col., 1985].

Otra variable importante es la concentración crítica micelar (cmc). Para que se produzca la formación de las micelas, al igual que con la temperatura, esta concentración se ha de superar. En el caso de surfactantes no iónicos, la cmc es menor que para el uso de surfactantes iónicos [Porter, 1994].

Los sólidos mesoporosos, a diferencia de las zeolitas, están compuestos de sílice amorfa. Presentan un elevado grado de porosidad, además de una uniformidad elevada de tamaño de poro. La formación del material ocurre por la interacción de la sílice con las micelas [Huo y col., 1994] [Vartuli, y col., 1994]. Las micelas, como se ha comentado antes, actúan de molde de la estructura y la fase orgánica se “deposita” en la superficie externa de las micelas, dando lugar, tras posterior eliminación de la fase orgánica, a sólidos con porosidad elevada aptos para un sinfín de aplicaciones: adsorbentes, soportes, etc.

En el primer lustro de la década de los 90, hubo un crecimiento importante del número de estructuras mesoporosas debido a la investigación en todo el mundo sobre este campo. Los grupos de G. Stucky y T. Pinnavaia, aprovechándose de los conocimientos en materia de surfactantes, pudieron sintetizar multitud de nuevas estructuras mesoporosas utilizando la vía del endo-nanomoldeo.

Estos materiales presentaban estructuras de simetría definida bien bidimensionales, formados por poros unidireccionales, o tridimensionales, consistentes en canales que se conectan unos a otros a través de grandes cavidades presentes en el material. Las nuevas estructuras creadas fueron descritas gracias a diferentes técnicas de análisis como la difracción de rayos X, la microscopía electrónica de transmisión y adsorción de N₂ a 77K.

En la Tabla 1 se presenta una relación de estos materiales, con su correspondiente estructura y sus mecanismos de síntesis.

Tabla 1. Materiales mesoporosos estructurados y sus mecanismos de síntesis.

Material	Estructura	Mecanismo	Referencia
FSM-16	Hexagonal plana	A partir de kanemita	[Yanagisawa y col., 1990]
MCM-41	Hexagonal plana	$S^{+}I^{-}$	[Beck y col., 1992] [Kresge y col., 1992]
MCM-48	Cúbica	$S^{+}I^{-}$	[Beck y col., 1992] [Kresge y col., 1992]
MCM-50	Laminar	$S^{+}I^{-}$	[Beck y col., 1992] [Kresge y col., 1992]
HMS	Hexagonal desordenada	$S^{0}I^{0}$	[Tanev y col., 1995]
MSU	Hexagonal desordenada	$S^{0}I^{0}$	[Bagshaw y col., 1995]
KIT-1	Tridimensional desordenada	$S^{+}I^{-}$	[Ryoo y col., 1996]
SBA-1	Cúbica	$S^{+}XI^{+}$	[Sakamoto y col., 2000]
SBA-2	Hexagonal tridimensional	$S^{+}I^{-}$ geminal	[Huo y col., 1995]
SBA-3	Hexagonal plana	$S^{+}XI^{+}$	[Huo y col., 1995]
SBA-6	Hexagonal tridimensional	$S^{+}I^{-}$	[Sakamoto y col., 2000]
SBA-8	Rómbica	$S^{+}I^{-}$ geminal	[Zhao y col., 1999]
SBA-11	Cúbica	$S^{0}H^{+}XI^{+}$	[Zhao y col., 1998B]
SBA-12	Hexagonal tridimensional	$S^{0}H^{+}XI^{+}$	[Zhao y col., 1998A]
SBA-14	Cúbica	$S^{0}H^{+}XI^{+}$	[Zhao y col., 1998B]
SBA-15	Hexagonal plana	$S^{0}H^{+}XI^{+}$	[Zhao y col., 1998A]
SBA-16	Cúbica	$S^{0}H^{+}XI^{+}$	[Sakamoto y col., 2000] [Zhao y col., 1998B]

2.4. MATERIAL MESOESTRUCTURADO TIPO SBA-15.

La SBA-15 es una de las estructuras mesoporosas de mayor importancia en los últimos años. Se sintetizó utilizando como surfactante copolímeros tribloque [Poli(etileno-glicol)block-poli(propileno-glicol)block-poli(etileno-glicol) EO PO EO] lo que permitió la elaboración de estructuras porosas de sílice con un ordenamiento hexagonal plano (panel de abeja) de tamaño de poro uniforme [Zhao y col., 1998A].

Entre los surfactantes tipo tribloque el que mejor resultado genera, en cuanto a formación de la fase hexagonal plana, es el Pluronic 123 [Zhao y col., 1998A]. La proporción de especies de EO, PO, EO genera una fase hexagonal plana con las siguientes características: espaciados d_{100} de 74,5 a 300Å, diámetros de poro entre 46 y 300Å, volúmenes de poro de 2,5cm³/g y espesores de pared silícea de entre 31 y 64Å. En la Figura 1 se puede observar la estructura de la SBA-15 y una

expresión que permite calcular el diámetro de poro y el espesor a partir del parámetro de red y la distancia interplanar d_{100} :

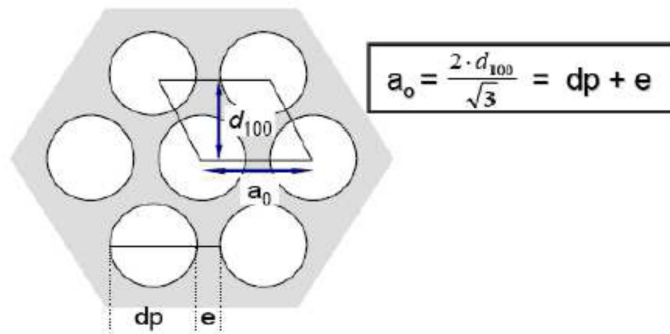


Figura 1. Estructura hexagonal del material SBA-15 en la orientación [001]. dp: diámetro de poro, e: espesor de la pared. a: parámetro de red.

Una característica importante de los materiales tipo SBA-15 es la existencia de canales microporosos [Kruk y col., 2000] [Jun y col., 2000] [Van Grieken y col., 2003] en las paredes de sílice. Esto los diferencia de otros materiales mesoestructurados, como el MCM-41, con mismo ordenamiento hexagonal plano. Los canales microporosos se generan como consecuencia del uso de EO ya que presenta un carácter hidrófilo que propicia su inclusión en las paredes silíceas en el proceso de condensación. Al eliminarse el surfactante se mantienen estas estructuras microporosas. En la Figura 2 se puede comprobar la estructura microporosa del material.

Si comparamos un material SBA-15 con un material MCM-41, con el que comparte muchas características como el empaquetamiento hexagonal plano, el SBA-15 presenta unos mayores espesores de pared silícea lo que implica una resistencia térmica e hidrotérmica mayor que en el MCM-41. Además, para la preparación de materiales MCM-41 se requiere del empleo de surfactantes iónicos lo que evita la formación de la estructura microporosa.

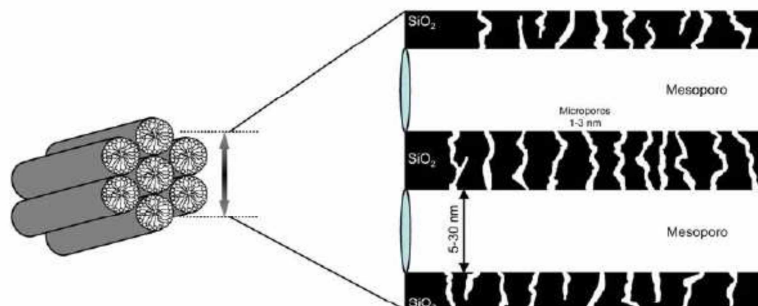


Figura 2. Estructura microporosa del material SBA-15.

Otra ventaja que se presenta en la síntesis de estos materiales se debe al carácter no iónico del surfactante empleado, Pluronic 123. A la hora de la extracción del surfactante, además de la habitual técnica de calcinación con rampa de temperatura [Beck y col., 1992], [Kresge y col., 1992], es posible emplear un disolvente orgánico como el etanol para eliminar el surfactante con una sencilla extracción a reflujo [Chen y col., 1993]. Esto ocurre por la ausencia de interacciones electrostáticas del copolímero con la estructura inorgánica de sílice. Algo que ocurre si se trabaja con surfactantes de carácter iónico.

Todas estas características hacen del SBA-15 un material ideal para un amplio número de aplicaciones como adsorbentes, soportes catalíticos, etc.

2.5. SÍNTESIS DE MATERIALES TIPO SBA-15 DE TAMAÑO DE PORO ULTRA GRANDE.

Los materiales mesoestructurados sintetizados por la técnica del endo – nanomoldeo han llamado bastante la atención durante los últimos 20 años debido, entre otras razones, a la capacidad de diseñar con absoluta precisión el tamaño de los poros deseados mediante el ajuste del tamaño de las micelas [Sayari, 1996], [Corma, 1997], [Moller y Bein, 1998], [Hoffman y col., 2006], [Wan y col., 2007], [de Soller-Illia y col., 2002].

La elección del agente hinchador de la micela es un factor clave para conseguir un ensanchamiento del poro sin afectar a la mesoestructura del material.

Materiales tipo SBA-15 y MCM-41 se han utilizado para la síntesis de materiales de poro ultra grande empleando trimetilbenceno (TMB) como agente expansor de la micela. Se consiguió un ensanchamiento de hasta 30 y 10nm respectivamente. No obstante, al comprobar mediante TEM la estructura de estos materiales, se comprobó que se asemejaba a una estructura tipo espuma mesocelular (MCF) [Lettow y col., 2000] en vez de la característica fase hexagonal plana de estos materiales.

[Cao y col, 2008] realizaron un estudio para la optimización de las condiciones de síntesis de materiales tipo SBA-15 de tamaño de poro ultra grande como consecuencia de la acción de un agente de hinchamiento. Proponen que para la obtención de materiales hinchados que mantengan la estructura hexagonal plana se utilicen agentes expansores con una capacidad de hinchamiento moderada.

Esta capacidad expansora se puede controlar conociendo la solubilidad del agente de hinchamiento en el surfactante. En base a esto se considera que los agentes de hinchamiento adecuados para la síntesis de estos materiales sean el triisopropilbenceno (TIPB) y el trietilbenceno (TEB). Esto es debido a que presentan una menor solubilidad en Pluronic 123, comparados con otro agente aromático como el TMB, por la mayor longitud de sus sustituyentes [Cao y col., 2008]

En cuanto a la temperatura inicial de síntesis, se verifica su efecto tanto en la distribución de los tamaños de poro como en el tamaño de poro medio. A menor temperatura, la distribución de tamaños de poro se vuelve más ancha, lo que indica una deformación de la fase hexagonal plana que se caracteriza por distribuciones estrechas de tamaño uniforme. También se observa que mientras disminuye la temperatura de síntesis el tamaño medio de poro aumenta. Por esta razón se trabaja a bajas temperaturas de hidrólisis.

2.6. MODIFICACIÓN DE MATERIALES MESOPOROSOS.

La principal aplicación de los materiales mesoestructurados en la actualidad es la preparación de catalizadores soportados. Para ello, se incorporan heteroátomos y/o funcionalidades orgánicas a un soporte con porosidad y accesibilidad a los poros elevadas dando como resultado catalizadores de muy alta actividad.

Esta incorporación puede ser en la superficie interna de los poros, o formando parte integral de la pared o bien atrapado dentro de la pared sólida [Stein y col., 2000] [Moller y Bein, 1998] [Trong On y col., 2001]. Los materiales así preparados presentan una alta porosidad y superficie específica con un elevado poder catalítico que gracias al soporte mejoran su resistencia térmica e hidrotérmica.

2.6.1. Incorporación de funcionalidades orgánicas en materiales mesoporosos.

Modificar las propiedades de la superficie interna de los poros en los materiales mesoestructurados abre un gran número de posibilidades para la síntesis de nuevos catalizadores. Materiales con funciones específicas diseñados para un número elevado de aplicaciones en función de la molécula orgánica incorporada y de la estructura del material.

Las técnicas empleadas en la funcionalización de materiales mesoporosos son, entre otras, las siguientes:

- Técnicas de sililación (Anclaje):

Los materiales mesoestructurados silíceos presentan, después de la extracción del surfactante, grupos silanoles superficiales [Melero, 2005]. La técnica de anclaje consiste en la reacción de moléculas precursoras de grupos funcionales orgánicos con los silanoles situados en las paredes del material [Clark y col, 1998].

El grado de funcionalización que se alcanza depende de las características texturales del soporte (Diámetro de poro D_P , Volumen de poros V_P , Superficie BET S_{BET}) ya que en función de la molécula precursora orgánica empleada se pueden generar problemas difusionales durante la reacción debido al bloqueo de poros.

Si se desean materiales con una elevada incorporación orgánica es necesaria una gran cantidad de grupos silanoles en los que se pueda enlazar el precursor orgánico. La concentración de grupos silanoles se ve fuertemente influenciada por el método de eliminación del surfactante [Melero, 2005]. Utilizar una extracción con etanol en lugar de la calcinación con rampa de temperatura minimiza las pérdidas de los grupos silanoles, ya que durante la calcinación se produce la condensación de éstos.

Una ventaja del uso de esta técnica al tratarse de una técnica post síntesis, es que la estructura mesoporosa ya está formada por lo que la modificación de la estructura es baja. Se reduce ligeramente el volumen de poro debido a las especies ancladas.

Un inconveniente que presenta esta técnica es el menor grado de incorporación respecto de otras técnicas.

En la Figura 3 se muestra un esquema de la técnica de anclaje.

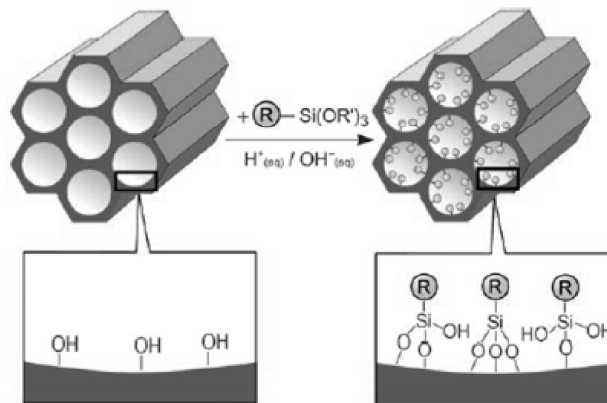


Figura 3. Mecanismo de funcionalización por anclaje.

- Técnicas de co-condensación (Síntesis directa):

Esta técnica consiste en la preparación simultánea tanto del soporte como de la fase activa. Requiere la condensación conjunta de los compuestos orgánicos precursores y las especies silíceas [Burkett y col., 1996]. Los compuestos orgánicos, a fin de lograr una síntesis correcta, requieren ser del tipo organoalcoxilano (que tengan al menos un enlace Si-C) para poder reaccionar con la fase inorgánica silícea.

La co-condensación presenta numerosas ventajas frente a técnicas de anclaje o impregnación. El grado de incorporación de las especies orgánicas en la estructura silícea es muy elevado evitando el problema de una mala incorporación por problemas difusionales a través de los poros.

Como contrapartida, los compuestos orgánicos se reparten por toda la matriz sólida independientemente de si es la superficie o el interior de la estructura [Stein y col., 2000] [Moller y Bein, 1998] [Trong On y col., 2001]. Esto genera una pérdida de actividad por la inaccesibilidad de los reactivos en disolución a los centros activos atrapados.

En esta técnica, en función del organosilano empleado podría no darse la formación del material debido a la inestabilidad de la estructura en las condiciones de síntesis habituales. En la Figura 4 se muestra un esquema de la técnica:

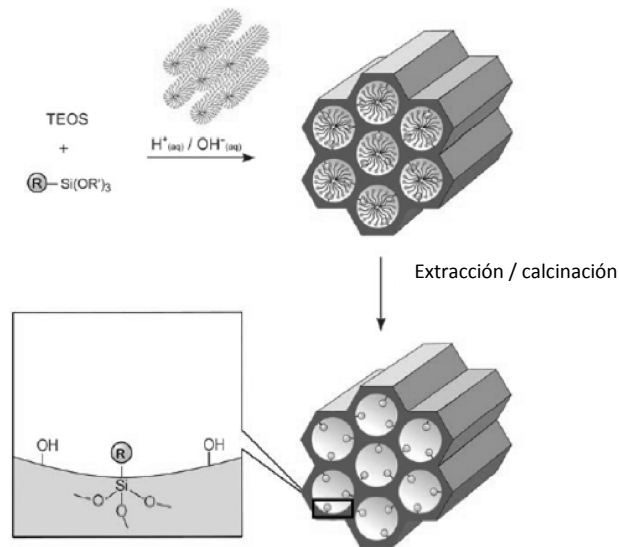


Figura 4. Mecanismo de funcionalización por co-condensación.

- Impregnación:

La impregnación es una técnica de funcionalización que consiste en la deposición de una capa de la fase activa sobre la superficie de un soporte. Es una técnica muy útil para la preparación de catalizadores heterogéneos con relativa facilidad.

La impregnación se lleva a cabo poniendo en contacto una solución que contenga el compuesto a incorporar con el soporte durante un tiempo determinado. Tras la impregnación propiamente dicha, es necesario un secado del material para eliminar el disolvente. Dependiendo de las características del catalizador a preparar puede ser necesaria una etapa de activación de la fase activa.

La técnica se puede clasificar en impregnación seca y húmeda. En la impregnación seca, la disolución se absorbe en el interior de los poros del soporte por acción capilar. En la húmeda, el volumen de poro del soporte se satura con la disolución y la fase activa se transporta por difusión.

El espesor de la capa de fase activa y otras variables adicionales como la homogeneización de ésta, se pueden controlar para obtener la impregnación deseada.

Entre las variables que controlan esta técnica tenemos:

- Volumen de la solución de impregnación.
- Tiempo de impregnación.
- pH de la disolución
- Interacciones entre la fase activa y el soporte

2.6.2. Funcionalización ácida de materiales mesoestructurados tipo SBA-15.

La catálisis ácida interviene en una elevada cantidad de procesos de la industria química. La transesterificación de ácidos grasos para la producción de biodiesel y la acilación de Friedel Crafts del anisol con anhídrido acético para la síntesis de precursores de productos farmacéuticos son dos ejemplos ampliamente estudiados utilizando la catálisis ácida.

Sin embargo, con la creciente regulación medioambiental que requiere procesos cada vez menos contaminantes, cualquier mejora que implique una reducción de los residuos generados tiene mucha probabilidad de ser implementada.

Hoy en día, la funcionalización de materiales mesoestructurados, como la SBA-15 y MCM-41 [Alvaro y col., 2004] [Wang y col., 2001], es objeto de estudio provocado por las excelentes propiedades como soporte catalítico que presentan.

Materiales funcionalizados con resinas Nafion

La resina perfluorosulfónica Nafion [Olah y col., 1986] [Harmer y col., 1996], es un compuesto con un carácter fuertemente ácido debido a la contribución del grupo flúor. Éste, al ser tan electronegativo, atrae los electrones, aportando al grupo sulfónico mayor carácter ácido. La fuerza ácida de los centros activos es considerablemente superior si se compara con otros compuestos sulfónicos. En la Figura 5 se muestra la estructura de este material.

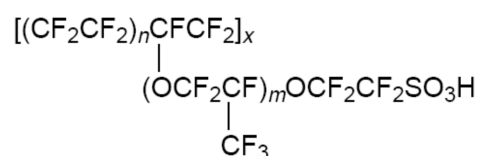


Figura 5. Estructura química del Nafion.

Por la fuerza ácida que presentan estos materiales, son numerosas las reacciones de catálisis ácida en las que se puede emplear el Nafion [Yamato y col., 1998]. Entre éstas se encuentran las alquilaciones y acilaciones de Friedel-Crafts, esterificaciones, condensaciones aldólicas, etc.

Las resinas tipo Nafion ya han sido utilizadas para catalizar distintas reacciones sin estar ancladas a ningún soporte. No obstante, su baja superficie específica y la reducida accesibilidad de los centros activos han conducido a rápidas desactivaciones [Olah y col., 1978], [Waller y col., 1987].

En cuanto al método de incorporación de los grupos perfluorosulfónicos se han empleado distintas vías. Se realizaron estudios de incorporación del Nafion mediante técnicas de síntesis directa en MCM-41. Concluyendo que la impregnación resulta una mejor técnica para el proceso de eterificación de olefinas [Wang y Guin, 2001].

Técnicas como el anclaje [Harmer y col., 1997], [Alvaro y col., 2004] o la síntesis directa [Macquarrie y col., 2005] se han empleado en otros estudios sobre materiales mesoporosos silíceos. No obstante, debido a que estas técnicas sólo generan una reducida concentración de silanos perfluorinados adecuados, estas técnicas de funcionalización resultan inapropiadas para incorporar el grupo perfluorosulfónico al material mesoporoso.

En otras investigaciones [Martínez y col., 2008] se impregnaron diferentes contenidos de resina perfluorosulfónica Nafion en materiales mesoestructurados tipo SBA-15, llegando a la conclusión de que existe un contenido de impregnación óptimo a partir del cual, aunque aumente el contenido en resina, ésta no es accesible y por tanto no es catalíticamente activo.

Materiales mesoporosos funcionalizados con grupo sulfónicos.

Los materiales mesoporosos funcionalizados con grupos sulfónicos presentan muy buenas propiedades para procesos de catálisis ácida [Lim y col., 1998], [Van Rhijn y col., 1998], [Wilson y col., 2002], [Margolese y col., 2000], [Melero y col., 2002], [Alvaro y col., 2004]. La fortaleza de estos grupos, unida a la gran superficie y a la elevada accesibilidad que presenta el soporte, permite emplear estos materiales en un gran abanico de reacciones en la industria.

En una de las investigaciones más recientes, [Melero y col., 2003] se sintetizaron materiales mesoestructurados SBA-15 que contenían grupos arilsulfónicos y propilsulfónicos. Los grupos arilsulfónicos y propilsulfónicos fueron incorporados a la estructura silícea mediante la técnica de síntesis directa con (2-(4-Clorosulfonilfenil)etiltrimetoxisilano) (CSPTMS) y (3-Mercaptopropil)trimetoxisilano (MPTMS), respectivamente, como precursores orgánicos.

De entre los distintos materiales ensayados, aquellos funcionalizados con grupos arilsulfónicos eran los que presentaban mayor actividad catalítica referida a cada centro activo. Se demostró que la actividad específica por centro activo se mantenía constante en los materiales arilsulfónicos independientemente de la concentración de fase orgánica presente en el catalizador. Este resultado apunta directamente a la síntesis de materiales arilsulfónicos con mayor concentración de fase orgánica aportando un mayor poder catalítico.

Para finalizar, los materiales arilsulfónicos no presentaban pérdidas por leaching durante la reacción de acilación. Esto les confiere una ventaja importante sobre los catalizadores homogéneos empleados en la industria ya que la posterior separación del catalizador y los productos se realiza con mucha facilidad.

2.7. ACILACIÓN DE FRIEDEL CRAFTS DE ANISOL.

En la industria de la Química fina muchos de los procesos empleados en la fabricación de sus productos de alto valor añadido se realizan mediante la catálisis ácida. Uno de los más importantes es la acilación de Friedel Crafts. Mediante este proceso, es posible la obtención de compuestos necesarios para la fabricación, entre otros, de perfumes y productos farmacéuticos.

La acilación de Friedel Crafts es una sustitución electrófila aromática. Se produce por reacción de un agente acilante, que contiene un grupo acilo (constituido por un grupo carbonilo y un grupo alquilo unido a él) con el benceno o con algún derivado del benceno.

En concreto, mediante la acilación del anisol con anhídrido acético se obtienen las metoxiacetofenonas; compuestos intermedios para la producción de productos farmacéuticos. Un esquema de la reacción se muestra en la Figura 6.

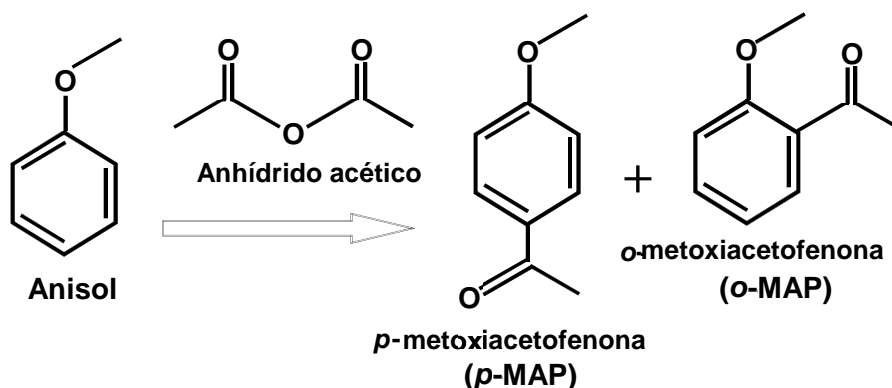


Figura 6. Esquema de la reacción de acilación del anisol.

Sin embargo, para que la reacción tenga lugar es necesaria la presencia de un catalizador ácido, y el más empleado industrialmente es el tricloruro de aluminio, AlCl₃.

Como ya se ha comentado en apartados anteriores, la dirección que están tomando las políticas medioambientales, cada vez más restrictivas debido al problema siempre presente de la contaminación, provoca una búsqueda de modos de eliminar al máximo los residuos generados.

En las investigaciones para encontrar catalizadores heterogéneos aptos para esta reacción, los esfuerzos se han centrado en el estudio de las zeolitas [Corma y col., 1989] [Harvey y col., 1993]. No obstante, las zeolitas, pese a poseer mucha actividad, tienen la limitación del tamaño de poro lo que evita su uso con reactivos mucho más voluminosos. Por esta razón, en los últimos años, la búsqueda de materiales mesoporosos capaces de catalizar la acilación del anisol ha centrado la atención de numerosos científicos [Métivier, 2001].

2.8. TRANSESTERIFICACIÓN DE TRIGLICÉRIDOS PARA LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL.

Desde la primera crisis del petróleo en los 70 se empezó a considerar más seriamente la posibilidad de un futuro agotamiento de las reservas petrolíferas. Por esta razón, muchas investigaciones han sido financiadas en la búsqueda de combustibles líquidos a partir de otras materias primas distintas del petróleo. Una

de las opciones más rentables la representa el biodiesel obtenido de materia vegetal.

Es importante mencionar que además de los problemas de abastecimiento energético, cada vez más con mayor frecuencia en el mundo, el efecto del calentamiento global producido por el consumo de combustibles fósiles se hace más evidente conforme pasan los años. Y así lo corrobora el número creciente de leyes medioambientales en las últimas décadas. Es necesario un aumento en el consumo de combustibles renovables, a ser posible, con bajas emisiones de gases de efecto invernadero.

Los biocombustibles son una fuente de energía prometedora aunque su implantación aún no es masiva debido a problemas de adaptación en los motores convencionales.

Una ventaja del uso de biocombustibles es su emisión casi nula de CO₂ respecto de los combustibles fósiles habituales ya que, aunque libera dióxido de carbono durante su combustión, éste es fijado por las plantas empleadas en la producción del biocombustible. De esta manera se obtendría un ciclo cerrado de CO₂ que eliminaría la emisión neta de este gas y, por tanto, la contribución que ejerce en el calentamiento global.

Un proceso para la producción de biodiesel es la transesterificación, que transforma moléculas de triglicéridos largas y ramificadas en cadenas moleculares más pequeñas y rectas, parecidas a las existentes en el combustible diésel de automoción. Un esquema de la reacción se puede observar en la Figura 7.

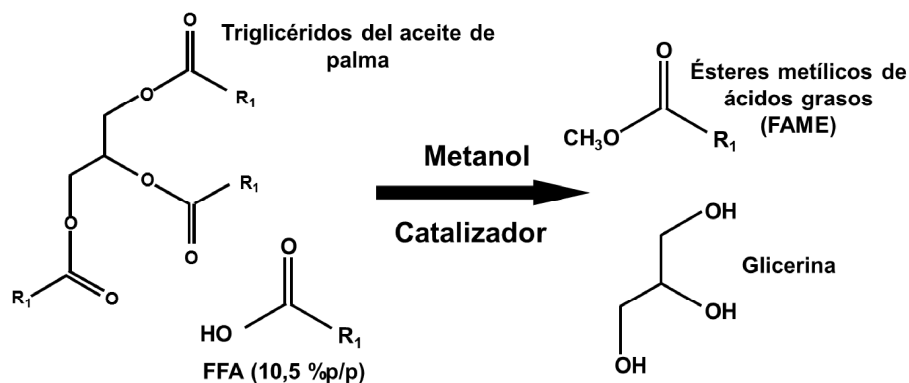


Figura 7. Esquema de la reacción de transesterificación de triglicéridos del aceite de palma.

3. OBJETIVOS.

El objetivo principal de este proyecto es la síntesis de materiales tipo SBA-15 de tamaño de poro ultra grande funcionalizados con grupos sulfónicos.

Se prepararan materiales con especies perfluorosulfónicas y sulfónicas. Las especies sulfónicas serán los grupos arilsulfónico, propilsulfónico y poliestirensulfónico. En el caso de los materiales perfluorosulfónicos se empleará la resina perfluorinada Nafion.

Se estudiará la incorporación de especies activas mediante la aplicación de distintas técnicas, con el fin de evaluar la eficacia de las mismas en la incorporación de funcionalidades orgánicas. Las técnicas de funcionalización a emplear serán el anclaje, la co-condensación y la impregnación.

Además, respecto de los materiales perfluorosulfónicos a partir de la resina Nafion, se pretende comprobar el efecto de un tratamiento protector para dotar a uno de los materiales de un carácter hidrófobo. Para realizar esta protección se empleará la técnica de anclaje sobre los silanoles del soporte.

Con el fin de evaluar la actividad catalítica de estos materiales se emplearán dos importantes reacciones en el ámbito de la catálisis ácida. Por un lado, la reacción de acilación de anisol con anhídrido acético para obtener metoxiacetofenonas; y en el campo de los biocombustibles, la producción de ésteres metílicos a partir de la transesterificación del aceite de palma crudo con metanol.

Se muestra a continuación en la Figura 8 un esquema con los pasos que se seguirán en el presente proyecto:

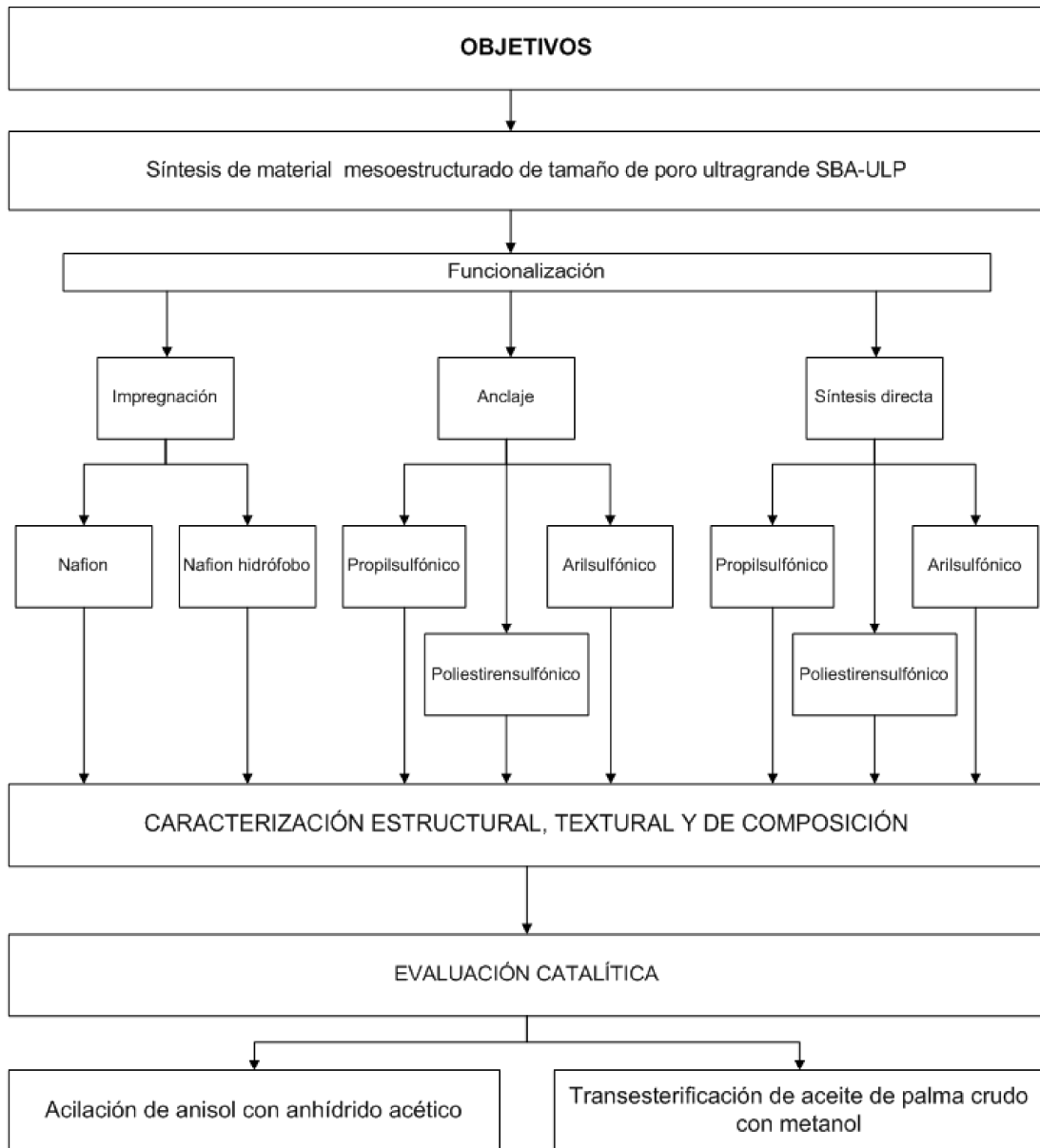


Figura 8. Esquema de los pasos a seguir durante el proyecto.

4. METODOLOGÍA.

En este apartado se explicará toda la metodología empleada para cumplir los objetivos expuestos en el apartado anterior. En este apartado se encuentran los procedimientos experimentales de la síntesis de los materiales y de las reacciones utilizadas para evaluar su actividad catalítica. También se incluye un apartado con las técnicas empleadas para su caracterización así como también una lista de los reactivos empleados durante todo el proyecto.

4.1. REACTIVOS EMPLEADOS.

Los reactivos empleados durante la realización de este proyecto se muestran a continuación en las Tablas 2, 3, 4, 5 y 6. Se organizarán según la actividad específica realizada.

Tabla 2. Reactivos empleados para la síntesis de los materiales.

REACTIVOS PARA LA SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES		
Reactivo	Fórmula	Proveedor
(2-(4-clorosulfonilfenil)etiltrimetoxisilano))	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{-Si-}((\text{CH}_2)_2\text{-}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-SO}_2\text{Cl})$ (50%CH ₂ Cl ₂)	Gelest
Ácido clorhídrico (35%)	HCl	Scharlau
Ácido sulfúrico (95-98%)	H ₂ SO ₄	Scharlau
Agua desionizada (miliQ)	H ₂ O	-
Anhídrido acético (99%)	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$	Aldrich
Clorotrimetilsilano	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	Aldrich
Diclorometano (>99,8%)	CH ₂ Cl ₂	Aldrich
Estiriletiltrimetoxisilano	C ₁₃ H ₂₀ O ₃ Si	ABCR
Etanol (96% v/v)	CH ₃ CH ₂ OH	Scharlau
Fluoruro de amonio	NH ₄ F	-
(3-Mercaptopropil)trimetoxisilano	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{-Si-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$	Aldrich
Metanol	CH ₃ OH	Scharlau
Resina perfluorinada Nafion® (5% peso)	-	Aldrich
Poli(etileno-glicol)block-poli(propileno-glicol)block-poli(etileno-glicol) Pluronic 123	C ₅ H ₁₄ O ₄	Aldrich
Tetraetilortosilicato (98%)	$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_4\text{Si}$	Aldrich
Tolueno	C ₆ H ₅ CH ₃	Scharlau
Tolueno anhidro	C ₆ H ₅ CH ₃	-
Triisopropilbenceno	$((\text{CH}_3)_2\text{-CH})_3\text{-C}_6\text{H}_3$	-

Tabla 3. Reactivos empleados en la caracterización de los materiales.

REACTIVOS PARA LA CARACTERIZACIÓN		
Reactivo	Fórmula	Proveedor
<i>Cloruro sódico</i>	NaCl	Aldrich
<i>Etanol (96% v/v)</i>	CH ₃ CH ₂ OH	Scharlau
<i>Hidróxido sódico</i>	NaOH	Aldrich

Tabla 4. Reactivos empleados en la reacción de transesterificación.

REACTIVOS PARA LA REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN		
Reactivo	Fórmula	Proveedor
<i>Aceite de Palma</i>	-	Cargill
<i>Metanol</i>	CH ₃ OH	Scharlau

Tabla 5. Reactivos empleados en la reacción de acilación.

REACTIVOS PARA LA REACCIÓN DE ACILACIÓN		
Reactivo	Fórmula	Proveedor
<i>Anhídrido acético 99%</i>	(CH ₃ CO) ₂ O	Aldrich
<i>Anisol 99%</i>	CH ₃ OC ₆ H ₅	Aldrich

Tabla 6. Reactivos empleados en el análisis de los productos de reacción.

REACTIVOS PARA EL ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN		
Reactivo	Fórmula	Proveedor
<i>Acetona</i>	CH ₃ COCH ₃	Scharlau
<i>Acetonitrilo extrapuro</i>	CH ₃ CN	Scharlau
<i>Sulfolano 99%</i>	C ₄ H ₈ SO ₂	Scharlau
<i>Agua desionizada (miliQ)</i>	H ₂ O	-
<i>Cloroformo deuterado</i>	CDCl ₃	Eurisotop
<i>Hexano</i>	C ₆ H ₆	Scharlau

4.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

Los materiales preparados en este proyecto consisten en un soporte de sílice tipo SBA-15 con un tamaño de poro ultra grande funcionalizados con distintos precursores orgánicos. De esta forma se sintetizaron los siguientes materiales:

- Materiales con grupos perfluorosulfónicos a partir de resina Nafion utilizando las siguientes técnicas:
 - Impregnación
 - Anclaje e impregnación

- Materiales con grupos sulfónicos mediante las técnicas de:
 - Anclaje
 - Co-condensación

4.2.1. Síntesis de soporte tipo SBA-15 de tamaño de poro ultra grande SBA-ULP.

El procedimiento seguido para la síntesis del mismo se resume a continuación:

- Se pesan 2,4g de Pluronic 123 y se añade 85mL de HCl 1,3M.
- La mezcla se pone en agitación a 12,75°C durante 3h a baja velocidad (150 rpm) para evitar la rotura de las micelas en formación.
- Se añade 0,027 g de NH₄F sin interrumpir la agitación ni el baño térmico. Se deja 1h.
- Se prepara una disolución de 5,5mL de tetraetilortosilicato (TEOS) y 2,4mL de triisopropilbenceno (TIPB) y se añade a la mezcla en agitación 1h después de haber añadido el NH₄F.
- Se mantiene en esas condiciones durante 24 h elevando un poco la velocidad de agitación (200 rpm).
- Para el envejecimiento, se introduce la mezcla en un frasco ISO de vidrio y se lleva a la estufa a 130°C durante 24h.
- Cumplido el tiempo de envejecimiento, se retira el frasco ISO de la estufa y se deja enfriar a temperatura ambiente.
- Se filtra en placa porosa a vacío.
- El sólido resultante se deja secar y, a continuación, se elimina el surfactante mediante un proceso de calcinación. El programa de calcinación consiste en una temperatura de 550°C durante 5h con una rampa de calentamiento de 2°C/min. En la Figura 9 se muestra un esquema de los pasos seguidos.

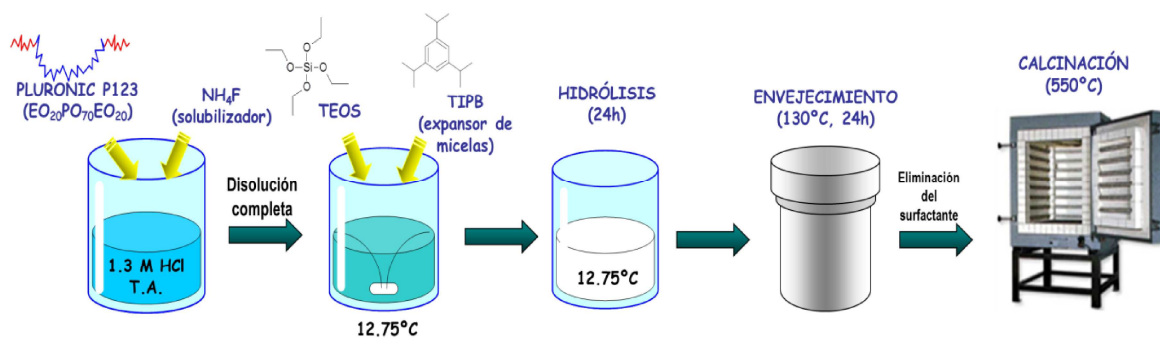


Figura 19. Esquema de síntesis de material SBA-ULP.

4.2.2. Síntesis de materiales mesoestructurados de tipo SBA-15 de tamaño de poro ultra grande funcionalizados con grupos sulfónicos.

Los materiales sulfónicos preparados en este proyecto se sintetizaron con tres técnicas distintas. Se empleó la técnica de impregnación para los materiales perfluorosulfónicos. Por otro lado, se prepararon materiales arilsulfónicos, poliestirensulfónicos y propilsulfónicos mediante las técnicas de anclaje y co-condensación. Estos materiales, requieren de técnicas posteriores adicionales para una correcta preparación de los mismos; entre ellas el intercambio iónico, la sulfonación y oxidación. Estos procedimientos se listan a continuación.

4.2.2.1. Síntesis de materiales tipo SBA-15 de tamaño de poro ultra grande funcionalizados con grupos perfluorosulfónicos mediante impregnación.

Se prepararon dos materiales con grupos perfluorosulfónicos. En ambos la funcionalización se realizó mediante la técnica de impregnación de humedad en exceso. La diferencia entre estos materiales es que en uno de ellos el soporte SBA-15 recibió un tratamiento de sililación de los grupos silanoles superficiales para elevar su carácter hidrófobo. Se detallan los dos procedimientos a continuación.

Sililación del soporte SBA-15 de tamaño de poro ultra grande (SBA-ULP).

El procedimiento seguido es el siguiente:

- Se deja el material a vacío durante la noche para eliminar el agua que pueda quedar en los grupos silanoles superficiales.
- Se pesan 0,5g de SBA-ULP deshidratada y se introducen en un matraz de fondo redondo. Se introduce también una bala magnética para posterior agitación.
- Se añade mediante jeringa 30mL de tolueno anhidro.
- Se prepara la instalación de reflujo consistente en un condensador de reflujo y una manta calefactora. Se abre el agua de refrigeración para condensar el reflujo.

- Seguidamente se coloca la disolución en la manta calefactora a temperatura de reflujo del tolueno. Aproximadamente 90-100°C. Se enciende la agitación a una velocidad de 300 rpm.
- Se añaden 2mL de clorotrimetoxisilano (CTMS) con jeringuilla a través de septum para evitar la entrada de agua al sistema. Se deja en estas condiciones durante 7h.
- Pasado el tiempo de reacción, se deja enfriar a temperatura ambiente. Se filtra en placa porosa a vacío. Se lava con acetona, tolueno y acetona en ese orden y se deja secando toda la noche a temperatura ambiente para eliminar los restos de disolvente.

Síntesis de SBA-ULP perfluorosulfónico vía impregnación

La técnica de impregnación es la misma tanto para el SBA-ULP como para el SBA-ULP hidrófobo. El procedimiento es el siguiente:

- Se pesa 0,5g de SBA-ULP y se deposita en un vaso de precipitado.
- Se añade 1,5g de disolución de resina Nafion 5% en peso mediante una pipeta Pasteur propiciando el máximo área de mojado del soporte antes añadido.
- También con la pipeta Pasteur se incorpora etanol para favorecer la difusión del Nafion en el soporte.
- Se añade una bala magnética y se coloca en un baño térmico a 60°C con agitación durante 2h.
- El producto resultante es un sólido ligeramente húmedo. Se deja evaporando toda la noche para eliminar el disolvente.

4.2.2.2. Síntesis de materiales tipo SBA-15 de tamaño de poro ultra grande funcionalizados con grupos sulfónicos vía anclaje.

Se explicará el procedimiento experimental del material funcionalizado con los grupos poliestirensulfónicos. Para los catalizadores arilsulfónicos y propilsulfónicos el método es el mismo salvo el reactivo precursor que se añade. La cantidad de organosilano precursor a añadir en todos los casos es 1mL.

Síntesis de SBA-ULP poliestirensulfónico vía anclaje.

El procedimiento seguido para la síntesis es el siguiente:

- Se pesa 0,5 g de SBA-ULP previamente deshidratado y se introduce en un matraz de fondo redondo. Se introduce también una bala magnética para la agitación necesaria.
- Utilizando una jeringa se añaden 30mL de tolueno anhidro para evitar la humedad del aire.
- Se coloca a reflujo con atmósfera inerte de N₂ para impedir la entrada del agua al sistema.
- Se enciende la agitación a una velocidad de 500 rpm a temperatura ambiente durante 10 min,
- A continuación, se añade con mucha precaución 0,5mL de piridina mediante el uso de una jeringuilla. Se deja en agitación por otros 10 min.
- Pasados los 10 min, con el uso de una jeringuilla, se introduce 1mL de estiriletiltrimetoxisilano (STETMOS); el precursor de los grupos poliestirensulfónicos.
- Se eleva la temperatura del baño térmico hasta una temperatura de 90°C-100°C y se deja en marcha durante 7h.
- Transcurrido el tiempo necesario de la reacción, el producto se deja enfriar hasta temperatura ambiente. Luego se filtra a vacío y se lava con tolueno, acetona y tolueno en ese orden. Se deja secar toda la noche.

Sulfonación de los materiales poliestirensulfónicos.

El proceso de sulfonación de estos materiales consiste en incorporar el grupo sulfónico al anillo aromático del precursor anclado. Para ello, se emplea anhídrido acético y ácido sulfúrico para generar in situ el grupo donador de sustituyentes sulfónicos. En la Figura 10 se muestra la reacción química que ocurre:



Figura 10. Generación del intermedio sulfónico en la reacción de sulfonación.

Una vez generado el compuesto sulfónico intermedio, la sulfonación de los anillos bencénicos de los grupos anclados a la pared del soporte se muestra en el siguiente esquema de la Figura 11:



Figura 11. Esquema de sulfonación de los grupos estireno anclados.

El proceso de sulfonación llevado a cabo fue el siguiente:

- En un balón de fondo redondo se añade 150mL de diclorometano y un agitador magnético. Se coloca en un baño de hielo con agitación durante 10 min.
- Con la ayuda de una micropipeta se añade 5,28mL de anhídrido acético y se deja en agitación durante 10 min.
- Se añade 4,8mL de H_2SO_4 al 98% en peso. De esta manera la solución de sulfonación tiene una concentración de ácido sulfúrico de un 3% en peso.
- Se deja en agitación a temperatura ambiente durante 1 hora. En esta etapa se observa la formación de una película de color rojizo.
- Para detener la reacción se añade, aproximadamente, 20mL de metanol. Se filtra el producto formado a vacío en placa porosa. Se lava con agua miliQ hasta una valoración neutra del filtrado (aprox. pH: 6 – 7).
- Se deja secando toda la noche a temperatura ambiente.

Síntesis de SBA-ULP arilsulfónico vía anclaje.

La preparación de este material, como se ha mencionado antes, sigue un procedimiento idéntico al empleado en la síntesis del material ST-GF por anclaje salvo en el último paso, en el que se añade el precursor organosilano. En el caso de estos materiales el precursor organosilano empleado corresponde con el clorosulfonilfeniltrimetoxisilano (CSPTMS). El tratamiento adicional en este caso consiste en un intercambio iónico para activar el catalizador.

Intercambio iónico del material arilsulfónico.

- El producto formado en la etapa de anclaje se añade a una disolución de ácido clorhídrico 1,3M en exceso en un vaso de precipitado.
- Se incorpora un agitador magnético para favorecer la difusión de las especies iónicas. Se deja en agitación durante 1h a temperatura ambiente.
- Transcurrido el tiempo, se filtra a vacío en placa porosa y se lava con agua miliQ hasta valoración neutra de las aguas filtradas.
- El producto se deja secando toda la noche a temperatura ambiente.

Síntesis de SBA-ULP propilsulfónico vía anclaje.

De igual manera que con los otros materiales sulfónicos, la preparación del material sigue el procedimiento del anclaje anteriormente descrito en los apartados previos. En este caso el reactivo precursor es el mercaptopropiltrimetoxisilano (MPTMS). El producto formado contiene grupos mercaptopropil anclados a las paredes silíceas del soporte. Para la oxidación de los grupos tiol a grupos sulfónico es necesario un tratamiento de oxidación.

Oxidación de grupos tioles en material propilsulfónico.

El procedimiento llevado a cabo es el siguiente:

- Se introduce el material con grupos mercaptopropil en un vaso de precipitado.
- Se añade en exceso disolución de peróxido de hidrógeno al 30 % en peso y se activa la agitación. Es importante obtener una buena dispersión del catalizador en la disolución ya que los grupos mercaptopropil fomentan la aparición de un carácter hidrófobo en estos materiales.
- Para conseguir una buena conversión de los grupos mercaptopropil a propilsulfónico se deja la reacción con agitación durante 1h.
- El producto final se filtra a vacío en placa porosa y se lava con agua miliQ hasta valoración neutra de las aguas de lavado.
- Una vez completado el lavado, se deja secar toda la noche a temperatura ambiente.

4.2.2.3. Síntesis de materiales tipo SBA-15 de tamaño de poro ultra grande funcionalizados con grupos sulfónicos vía co-condensación.

En el apartado anterior se han detallado los procedimientos experimentales para la síntesis de materiales sulfónicos mediante la técnica del anclaje. La otra técnica empleada para preparar estos materiales sulfónicos es la síntesis directa. Es importante mencionar que a diferencia de la técnica del anclaje, en la que se añadía el precursor orgánico al soporte ya preparado, la síntesis directa implica una reacción conjunta de formación del soporte y funcionalización de éste incorporando los precursores orgánicos en el mismo momento de la síntesis. Por esta razón, el procedimiento para la extracción del surfactante ha de ser menos severo para impedir la pérdida de la fase orgánica incorporada en el soporte.

A continuación se indican los procedimientos experimentales para la síntesis de estos materiales.

Síntesis de SBA-ULP propilsulfónico por co-condensación con oxidación de los grupos tiol in situ.

Los pasos seguidos para la síntesis del material son los siguientes:

- Se pesan 2,4g de Pluronic 123 y se mezcla en un frasco con 84mL de HCl 1,3M. El frasco se lleva a un baño a 12,75°C con agitación reducida (150 rpm) para evitar la rotura de las micelas durante 3h.
- Transcurrido el tiempo, se mezclan 0,027g de NH_4F para favorecer la disolución del TEOS posterior. Las condiciones de temperatura y agitación permanecen constantes.
- Una hora después se añade 5,5mL de TEOS y 2,4mL de TIPB previamente mezclados con la ayuda de una micropipeta. Sin cambiar las condiciones se deja 1h para que avance la reacción.
- Seguidamente, se añaden 3,3mL de H_2O_2 30% en peso y 0,5mL de MPTMS con la ayuda de una micropipeta. La reacción de oxidación de los grupos mercaptopropil ocurre a la vez que la reacción de co-condensación.
- La reacción se lleva a cabo durante 24h. Pasado este tiempo se introduce la disolución en un frasco ISO de vidrio y se lleva a la estufa donde se dejará en envejecimiento a 130°C durante 24h más.

- Al concluir el tiempo de envejecimiento, se retira el frasco ISO de la estufa y se deja enfriar a temperatura ambiente. El producto se filtra a vacío en placa porosa.

El producto formado contiene todavía el surfactante empleado para la formación de las micelas; es necesario, por tanto, extraerlo para obtener un producto con los poros libres de surfactante. Para eliminar el surfactante, en este caso el Pluronic 123, se utilizará una extracción a reflujo con un disolvente orgánico. El procedimiento es el siguiente:

- En un matraz de fondo redondo, se introduce el producto obtenido en la síntesis directa junto con 100mL de etanol por gramo de producto.
- Se prepara la instalación de reflujo con agitación y se deja que la extracción transcurra durante 24 h para una correcta eliminación del surfactante.
- Posteriormente se deja enfriar a temperatura ambiente y se filtra el producto.
- El catalizador obtenido se deja evaporando toda la noche a temperatura ambiente para eliminar el disolvente que contiene.

Síntesis de SBA-ULP poliestirensulfónico por co-condensación.

La síntesis de este material, como se ha dicho antes, sigue el mismo procedimiento de co-condensación utilizado en el material PROP-SD. La diferencia radica en el precursor orgánico añadido. En este caso, se añade STETMOS. En la Figura 12 aparece un esquema de la síntesis del material.

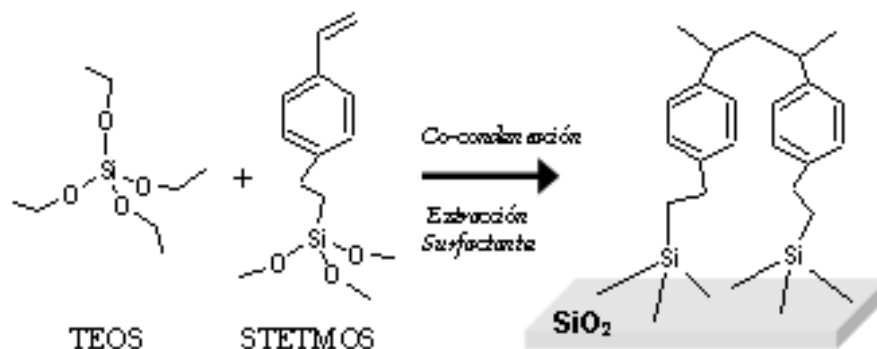


Figura 12. Síntesis de material ST-SD.

En este material, la extracción del surfactante se vuelve muy difícil por la afinidad entre el precursor y el surfactante empleado. Por ello, además de

recibir el tratamiento de extracción explicado antes para el PROP-SD, es necesario llevarlo a calcinación en condiciones menos severas que las empleadas en la síntesis del soporte SBA-ULP. Las condiciones de la calcinación en mufla son las siguientes: temperatura de 150°C durante 6h con una rampa de calentamiento de 1°C/min.

Síntesis de SBA-ULP arilsulfónico por co-condensación.

Para finalizar, los procedimientos de síntesis y de extracción son iguales a los empleados con el material PROP-SD. El reactivo que se ha empleado es CSPTMS.

4.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

Para una identificación de las propiedades, tanto estructurales como fisicoquímicas, de los catalizadores sintetizados durante el proyecto fue necesario el uso de distintas técnicas de caracterización. Las propiedades a analizar se pueden dividir en estructurales y fisicoquímicas. Por tanto las técnicas empleadas se presentarán agrupadas en función del tipo de propiedades que proporcionan.

4.3.1. Caracterización estructural.

En estas técnicas se engloban aquellas utilizadas para obtener datos estructurales del catalizador tales como la superficie específica, el diámetro de poro, etc.

4.3.1.1. Isoterma de adsorción-desorción de N₂ a 77K.

El análisis de la isoterma de adsorción de N₂ a 77K proporciona una herramienta muy útil a la hora de caracterizar un material en cuanto a sus propiedades superficiales y estructurales. La isoterma de adsorción-desorción se obtiene registrando el volumen adsorbido de un gas inerte, principalmente N₂, sobre la superficie porosa de un material frente a la presión relativa de dicho gas.

Como etapa previa a la realización del experimento, las muestras reciben un tratamiento de desgasificación con un flujo continuo de nitrógeno, a dos temperaturas distintas con las rampas de calentamiento indicadas abajo:

- Hasta 90°C (5°C/min), durante 30 minutos.
- De 90°C a 120°C (5°C/min), durante 720 minutos.

En esta investigación, esta técnica se emplea para la determinación de la superficie específica y la distribución del tamaño de poros (y por tanto el diámetro de poro medio) del catalizador.

El cálculo de la superficie específica del catalizador se realiza mediante el modelo BET (Brunauer-Emmet-Teller) [Brunauer y col., 1938] y la distribución del tamaño medio de poro con el modelo BJH (Barret-Joyner-Halenda) [Barret y col., 1951] aplicados a la isoterma de adsorción.

4.3.1.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

La microscopía electrónica de transmisión es una técnica de análisis en la que se utiliza un haz de electrones dirigido hacia el objeto que se desea aumentar. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada de la muestra.

Teóricamente la resolución máxima d alcanzable con un microscopio óptico se encuentra en principio limitada por la longitud de onda λ de la luz que se utiliza para examinar la muestra. Para poder disminuir esta distancia, era necesario emplear una radiación electromagnética con una longitud de onda menor.

$$d = \frac{\lambda}{2n \sin \alpha}$$

Como toda la materia, los electrones exhiben propiedades tanto de onda como de partícula. Como consecuencia se puede hacer que un haz de electrones se comporte como un haz de radiación electromagnética. La longitud de onda del electrón es mucho más pequeña que la del espectro visible lo que permitió aumentar enormemente la resolución de la microscopía.

Para utilizar un microscopio electrónico de transmisión debe cortarse la muestra en capas finas, con espesores menores al micrómetro. Los microscopios electrónicos de transmisión pueden apreciar distancias de hasta 3Å.

En este proyecto, el análisis TEM se emplea para la determinación de la morfología de algunos de los catalizadores preparados. Gracias a esta técnica se puede observar con claridad la estructura mesoporosa, el ordenamiento y el tamaño de poro de los materiales analizados.

El equipo utilizado para la obtención de imágenes por microscopía electrónica de transmisión fue un microscopio *Philips Technai 20* con una resolución de 0,27nm y $\pm 70^\circ$ de inclinación de la muestra. La fuente de electrones empleada consiste en un filamento caliente de wolframio que por efecto termoiónico emite electrones, los cuales son acelerados por un potencial de 200kV.

La preparación de las muestras tuvo lugar por dispersión en acetona, agitación en baño de ultrasonidos y depósito sobre una rejilla de carbón. Tras un tiempo de secado, las muestras se introdujeron directamente en el microscopio.

4.3.2. Caracterización de composición.

En este apartado se agrupan las técnicas que aportan información sobre las propiedades fisicoquímicas que al depender de la composición química permiten identificar el grado de incorporación de las especies orgánicas al soporte inorgánico.

4.3.2.1. Análisis termogravimétrico (TG).

La termogravimetría es una técnica que permite registrar la pérdida de peso de una muestra cualquiera analizada en función de la temperatura alcanzada. Este principio tan simple, permite obtener información clave para la caracterización de los materiales.

La pérdida de peso de la muestra analizada se debe a la desorción y la descomposición de las sustancias volátiles y los compuestos incorporados a la

estructura ya sea por anclaje o por co-condensación. De este modo es posible obtener la composición del material ensayado siempre y cuando ocurra dentro del rango de temperaturas aplicado. También se puede comprobar la estabilidad térmica de los compuestos orgánicos incorporados a la estructura comparados con los datos bibliográficos de los compuestos puros no anclados.

Calcular la derivada de la curva TG, es decir la DTG, permite diferenciar con bastante claridad las sustancias desorbidas o descompuestas debido a la aparición de picos coincidentes con la temperaturas de pérdida máxima. Estas temperaturas coinciden con la temperatura media a la que los compuestos son eliminados de la muestra.

En este proyecto, el análisis de la TG y la DTG ha permitido cuantificar la incorporación de las distintas especies orgánicas incorporadas a los soportes inorgánicos así como su contenido en agua, disolvente etc. Gracias a estos datos es posible analizar si las técnicas empleadas permiten obtener los materiales con las características deseadas o si, por el contrario, es necesario modificar algunos aspectos de éstas.

El equipo utilizado para este análisis es un DSC-TGA modelo 2960-SDT de TA Instruments. Las condiciones del análisis empleadas durante este proyecto son:

- Cantidad de muestra introducida: aproximadamente 20 mg
- Temperatura inicial: 40°C
- Temperatura final: 700°C
- Velocidad de calefacción: 5°C/min
- Caudal de aire alimentado: 100NmL/min

En la Figura 13 se muestra un diagrama en el que se representan la TG y la DTG:

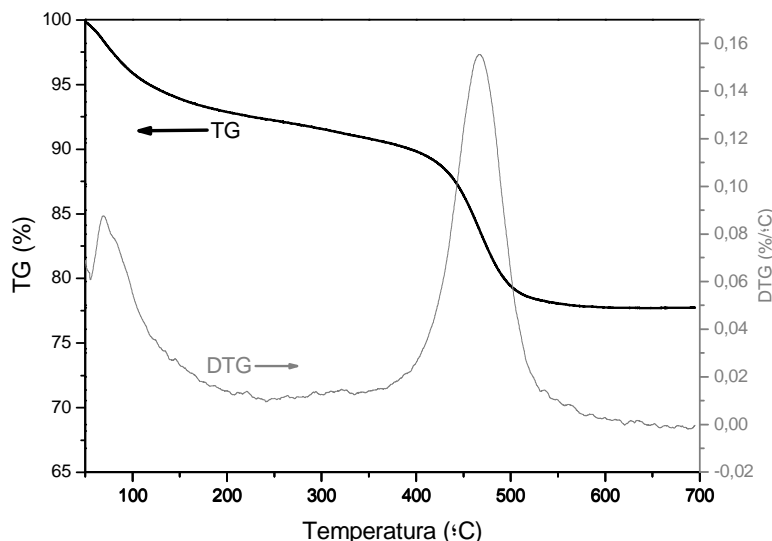


Figura 13. Análisis termogravimétrico de un material SBA-15 funcionalizado con grupos propilsulfónicos.

4.3.2.2. Análisis Elemental HCNS.

El análisis elemental es una técnica que proporciona el contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre presente en un amplio rango de muestras de naturaleza orgánica e inorgánica tanto sólidas como líquidas. La técnica está basada en la completa e instantánea oxidación de la muestra mediante una combustión con oxígeno puro a una temperatura entre 1000°C y 1600°C.

Los diferentes productos de combustión CO_2 , H_2O y N_2 , son transportados mediante el gas portador (He) a través de un tubo de reducción y después selectivamente separados en columnas específicas para ser luego desorbidos térmicamente. Finalmente, los gases pasan de forma separada por un detector de conductividad térmica que proporciona una señal proporcional a la concentración de cada uno de los componentes individuales de la mezcla.

Para obtener resultados significativos, repetitivos y fiables en la determinación cuantitativa de una muestra es importante que ésta se encuentre libre de trazas de disolventes e impurezas.

En el presente proyecto esta técnica ha sido empleada en la determinación de la concentración de azufre y carbono para calcular el grado de incorporación de los compuestos sulfónicos y perfluorosulfónicos en los distintos catalizadores preparados.

El equipo empleado en el análisis elemental es un analizador elemental CHNS modelo Varian EL III de Elementar Analysensysteme GMBH.

4.3.2.3. Valoración ácido-base para obtener capacidad ácida.

La capacidad ácida se define como el número total de centros ácidos que tiene el material por unidad de gramo y que son accesibles mediante el empleo de la valoración ácido-base.

La valoración ácido-base permite calcular la capacidad ácida. El procedimiento para obtenerla consiste en realizar un intercambio iónico de un reactivo con los centros ácidos para liberar los protones al sistema. Mediante la valoración de la disolución intercambiada se puede calcular el número de centros ácidos. La accesibilidad viene definida por el tamaño de la especie catiónica empleada para el intercambio. En este caso se utiliza cloruro sódico ya que el ion sodio posee un radio iónico pequeño que evita problemas de difusión a través de los canales del catalizador.

En este proyecto, el procedimiento para la obtención de la capacidad ácida consiste en disolver 0,05g de catalizador preparado en una disolución de NaCl saturada en etanol. El catalizador ha de ser sometido a un secado previo en estufa a 100°C durante aproximadamente 15 min para una correcta valoración. Para favorecer la disolución del catalizador se lleva el vaso a baño de ultrasonidos.

La valoración se realiza empleando una disolución de NaOH 0,01M como solución neutralizadora que se añade empleando una micropipeta. Mediante el uso de un pHmetro, se recogen los valores de pH en función del volumen de NaOH empleado hasta un pH de 8 para asegurar la obtención del punto de equilibrio. Se representan los datos recogidos y se obtiene el punto de equilibrio mediante la derivada de la curva obtenida. En la Figura 14 se muestra un ejemplo de curva de valoración.

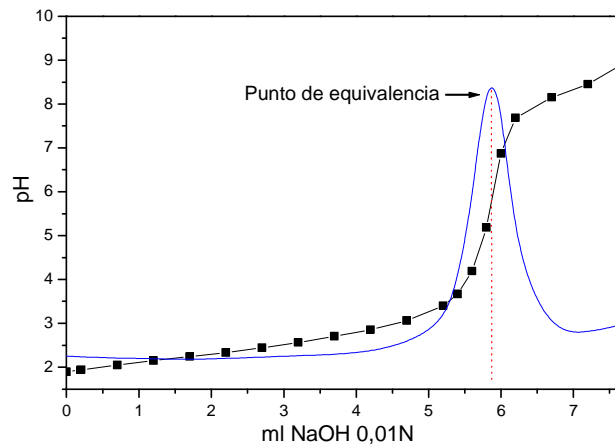


Figura 14. Curva de valoración tras intercambio iónico con NaCl 2M de un material SBA-15 funcionalizado con grupos propilsulfónicos.

4.4. SISTEMAS DE REACCIÓN.

La evaluación catalítica en este proyecto se realiza empleando dos reacciones distintas: la transesterificación de los ácidos grasos de aceite de palma, y la acilación de Friedel Crafts de anisol con anhídrido acético. A continuación se explican los sistemas de reacción para las dos reacciones.

4.4.1. Transesterificación de triglicéridos del aceite de palma crudo para la producción de biodiesel.

4.4.1.1. Instalación experimental.

Todos los experimentos se llevaron a cabo en un reactor catalítico de acero inoxidable de tipo autoclave de 25mL de capacidad (Autoclave Engineers), como el que se muestra en la Figura 15. Con sistema de calefacción mediante un horno eléctrico compuesto por una resistencia que se encuentra conectada a un controlador automático de temperatura. La temperatura se mide mediante un termopar tipo K que se encuentra en una vaina de acero inoxidable en contacto con la vasija del reactor. El controlador de temperatura digital, modelo EUROTHERM 2408, de acción PID cuya desviación de punto de consigna es de $\pm 1^{\circ}\text{C}$. La agitación se lleva a cabo mediante una hélice metálica impulsada mediante un motor electromagnético de velocidad variable. La medida de presión se hace por medio de un transductor de presión.



Figura 15. Reactor autoclave.

4.4.1.2. Condiciones de reacción

En las reacciones llevadas a cabo se sigue el siguiente procedimiento:

Se pesan los reactivos (aceite de palma crudo, metanol y el catalizador) en la vasija del reactor. Se pesan 5g, 3,77g y 0,3g respectivamente. Todos los catalizadores empleados han de estar en forma de polvo con el fin de minimizar problemas de transferencia de masa debidos a limitaciones difusionales dentro de las partículas sólidas.

Se ha de trabajar a una temperatura de 140°C. La temperatura se alcanza mediante una rampa de calentamiento de 7°C/min. Con el objetivo de minimizar las restricciones debidas a la difusión externa la agitación se fija en 2000 rpm. Las reacciones se llevan a cabo durante dos horas. Una vez finalizada la reacción, se enfría el reactor con la ayuda de un baño con hielo.

El producto de reacción se recupera mezclado con acetona; utilizada para lavar el reactor. La mezcla obtenida se filtra a vacío con filtros de membrana de nailon para evitar la pérdida de catalizador. Una vez filtrada la mezcla, se coloca en un rotavapor (LABOROTA 4000 HEIDOLPH) para eliminar la acetona y el metanol residual.

4.4.1.3. Análisis de la reacción.

Para calcular el rendimiento en FAME generado se empleó la técnica de RMN¹H siguiendo el procedimiento descrito por [Wahlen y col., 2008]. Se coge una muestra de aproximadamente 2mL en un tubo de RMN y se añaden 5mL de cloroformo deuterado.

El equipo utilizado para analizar las muestras es un espectrómetro de alta resolución VARIAN Mercury Plus 400, que opera a 9,4 Teslas a una frecuencia de 400 MHz.

4.4.2. Acilación de Friedel Crafts de anisol con anhídrido acético.

4.4.2.1. Instalación experimental.

Los experimentos fueron realizados en matraz de fondo redondo (1) en un baño de silicona (3). La calefacción era aportada por un calentador eléctrico (4). El control de la temperatura se realizaba por un controlador digital (7), modelo EUROTHERM 2408, de acción PID cuya desviación de punto de consigna es de $\pm 1^\circ\text{C}$. La temperatura se medía con termopar tipo K. La agitación de la mezcla la proporciona una bala magnética (5) movida por el sistema de agitación del propio calentador. El montaje de reflujo necesario se constituía por una columna de reflujo cerrada en su parte superior (2). En la figura 16 se muestra un esquema de la instalación.

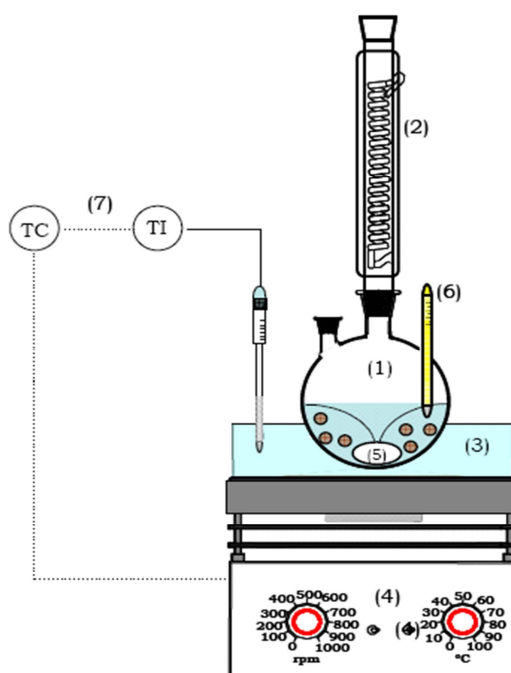


Figura 16. Diagrama esquemático de la instalación de reacción.

4.4.2.2. Condiciones de reacción.

Como primer paso se ha de calentar el baño de silicona. Se marca el punto de consigna de 100°C en el controlador. Se añaden en un matraz de fondo redondo 10,28g de anisol, 9,71g de anhídrido acético y 0,128g del catalizador empleado.

Se ha de incorporar una bala magnética para la agitación del sistema. Seguidamente se lleva al baño de silicona donde se conectará con la instalación de reflujo. Es importante tener la precaución de activar la circulación del agua de refrigeración. La reacción se lleva a cabo durante dos horas. Para el estudio de la conversión con el tiempo se retiran muestras del sistema a 20,40, 60 y 120 min.

4.4.2.3. Análisis de la reacción.

Para identificar y cuantificar los diferentes productos de reacción se empleó la técnica de cromatografía de gases. Se ha empleado el método del patrón interno para cuantificar los productos de la reacción.

Como patrón interno se ha utilizado el sulfolano ($C_4H_8SO_2$). Se ha elegido este compuesto por ser inerte con los productos y reactivos, así como por presentar un tiempo de retención diferente a éstos.

Las muestras a analizar se preparan del siguiente modo: se retira una muestra de 2mL de producto de la reacción en los tiempos indicados. Se ha de pesar y anotar el peso. Se añade una cantidad conocida de sulfolano, unos 0,3g aproximadamente y por último se añaden, también de manera aproximada, 3g de acetonitrilo.

El cromatógrafo de gases empleado fue un equipo modelo VARIAN 3900 con:

- Columna capilar VARIAN CP-SIL 8 CB, con las características: longitud 30m, diámetro 0.25mm y espesor de película DF 0,25µm.
- Detector de ionización de llama (FID).

Las condiciones del análisis cromatográfico fueron:

- Temperatura del inyector: 250°C.
- Temperatura del detector (FID): 330°C.
- Caudal de gas por columna: 2mL/min. (Constante).
- Relación de split: 1/30 (entrada).
- Caudal de aire: 300mL/min.
- Caudal de H₂: 30mL/min.
- Caudal de make-up (referencia para el FID): 25mL/min.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Los objetivos establecidos al inicio de este proyecto consistían en la síntesis de materiales mesoporosos de poro ultra-grande funcionalizados según los procedimientos explicados en apartados previos. Para varios de estos materiales el método de síntesis era la funcionalización de un soporte ya preparado, común a todos ellos. Este soporte consiste en un material tipo SBA-15 que presenta, por la acción de un agente de hinchamiento durante la síntesis, tamaños de poro entre los 20-35nm que contrastan con los tamaños habituales en un material SBA-15 convencional. En primer lugar se comentará la caracterización del soporte para luego continuar con el resto de materiales.

5.1. MATERIAL MESOESTRUCTURADO TIPO SBA-15 DE PORO ULTRA GRANDE SBA-ULP.

Una vez sintetizado el soporte, éste fue analizado mediante la técnica de isoterma de adsorción de N_2 a 77K y la microscopía electrónica de transmisión (TEM). En las Figuras 17 y 18 se muestran la isoterma de adsorción y la distribución de tamaños de poro del soporte sintetizado SBA-ULP.

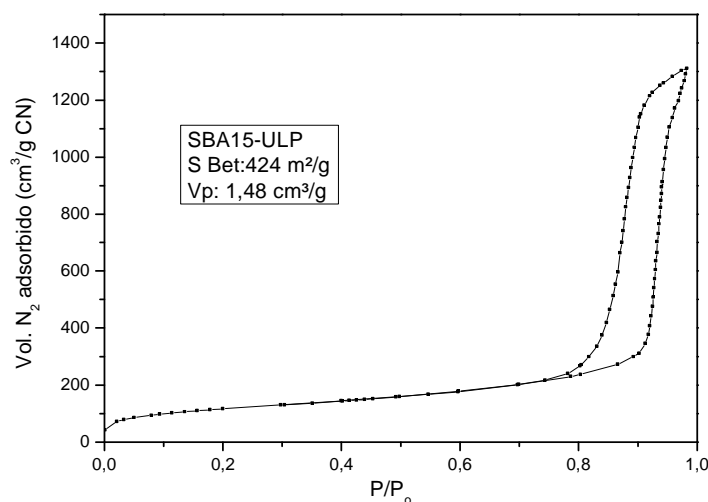


Figura 17. Isoterma de adsorción-desorción SBA-ULP.

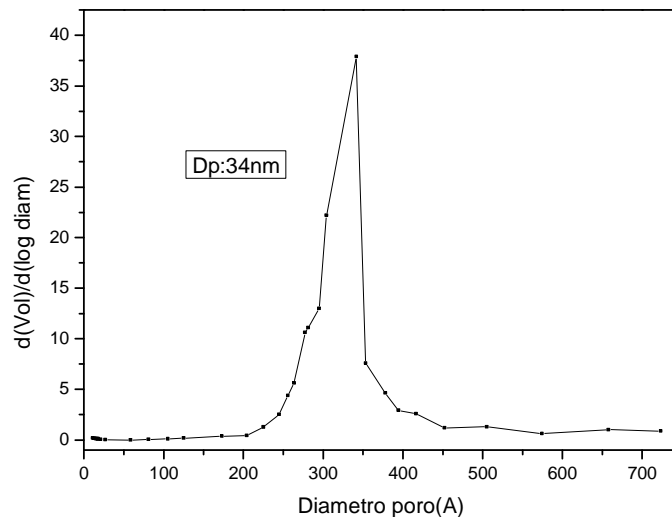


Figura 18. Distribución de tamaños de poro SBA-ULP

La isoterma obtenida presenta, a presiones relativas muy bajas, una etapa de saturación que indica la presencia de microporos en la estructura. Este hecho concuerda con la explicación de la aparición de microporosidad por las interacciones del surfactante no iónico con la estructura de sílice [Kruk y col., 2000] [Jun y col., 2000] [Van Grieken y col., 2003]. Esta microporosidad se encuentra localizada en las paredes de la estructura conectando los mesoporos a través de ella.

A presiones relativas intermedias suele ocurrir la saturación de los mesoporos. En este caso, se observa que ocurre a presiones relativas elevadas; lo que se explica por la presencia de una estructura mesoporosa con diámetros de poro grandes. En concreto, el diámetro medio de poro determinado para el material SBA-ULP es de 34nm.

En cuanto al ciclo de histéresis observado, es importante señalar que el intervalo de presiones entre la desorción y la adsorción es estrecho y por tanto es presumible que el material presente una distribución de tamaño de poros también estrecha. Además, la forma del ciclo de histéresis implica que la forma de los poros es de tipo tubular con ambos extremos abiertos.

Tanto la superficie BET como el volumen de poros se ajustan a lo esperado. El material presenta una elevada superficie de contacto y por tanto un mayor número de centros activos potenciales de ser funcionalizados con distintas especies catalíticas.

Una vez descrita la estructura de los poros del material es necesario comprobar el ordenamiento de los mismos en la superestructura que forman. Para ello, en la Figura 19, se muestran imágenes de TEM del material SBA-ULP.

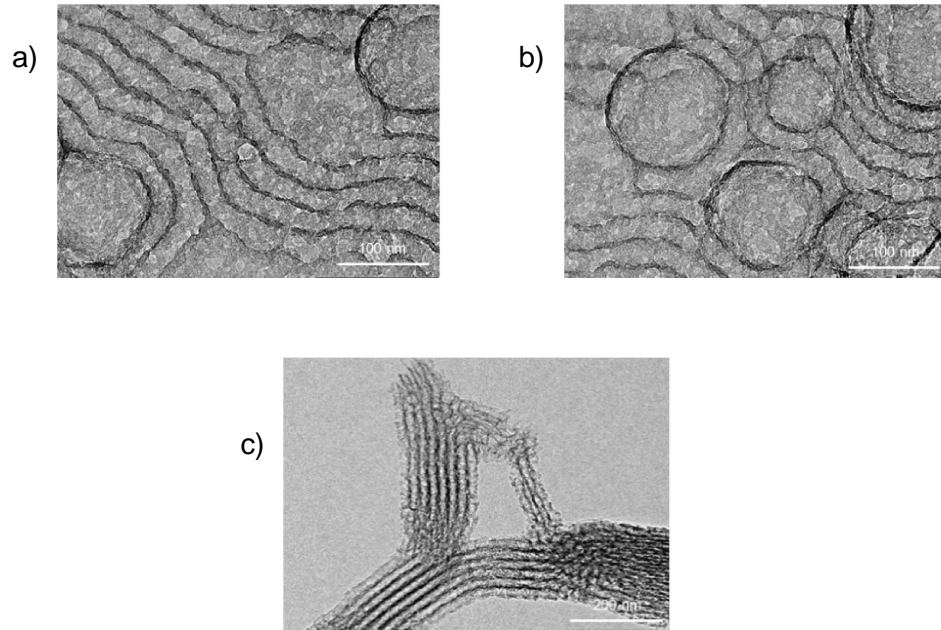


Figura 19. Imágenes de TEM de SBA-ULP.

Las imágenes de TEM obtenidas para este material muestran una vista transversal de la estructura porosa formada. Se puede apreciar la formación efectiva de canales porosos en todo el material. Los canales formados presentan un alto grado de regularidad en cuanto al diámetro de poro del propio canal. Es decir, cada canal formado mantiene el diámetro en toda su longitud. Así mismo, el diámetro de los poros formados se mantiene prácticamente constante en todo el material. Esto coincide con el cálculo de la distribución de tamaños de poro comentada antes en la que se mostraba una distribución relativamente estrecha.

Es importante señalar la presencia de cavidades de forma esférica en el material. Estas cavidades presentan un diámetro de 3-4 veces el tamaño de los canales. Muchas de estas grandes cavidades están conectadas con los poros tubulares sin embargo, otras se encuentran aisladas por la pared silíceas.

En cuanto al ordenamiento de los canales formados, en primer lugar se observa una regularidad de corto alcance con los poros más próximos en cuanto a su orientación. Sin embargo, posiblemente debido al efecto de las cavidades esféricas, las líneas de canales cambian su orientación al rodear estas cavidades del mismo

modo que haría un fluido al encontrarse un objeto sólido. En la Figura 19 c) se puede observar una zona con ordenamiento típico SBA-15 de panal de abeja. En la Figura 19 a) y b) se puede comprobar la curvatura de los canales alrededor de las cavidades esféricas formadas.

Estos resultados podrían indicar que la formación de los canales y su ordenamiento mesoscópico se ve afectada por una deficiente formación del cristal líquido micelar constituido por moléculas de TIPB y surfactante, que generaría la aparición de micro esferas micelares que alteran el ordenamiento del cristal líquido de simetría hexagonal plana.

En resumen, el material presenta una estructura que guarda mucho parecido con la SBA-15 convencional en cuanto a la formación de los largos poros tubulares, sin embargo, debido al proceso de hinchamiento, la estructura superior se ve alterada por la presencia de cavidades que modifican el agrupamiento de las estructuras micelares. No obstante, esta divergencia en el ordenamiento era la esperada como se ha publicado en anteriores investigaciones [Kruk y col., 2000]. En conjunto, el material presenta unas muy buenas características estructurales y superficiales que, a priori, lo convierten en un material adecuado para la síntesis de catalizadores para reacciones en las que intervienen especies moleculares de gran tamaño.

Una vez comentadas las características estructurales y superficiales del material soporte SBA-ULP se procederá al análisis de los catalizadores sintetizados a partir de éste, en donde se estudiará además la composición de los mismos mediante otras técnicas.

5.2. MATERIALES SULFÓNICOS.

Los materiales preparados en este proyecto son materiales de tipo sulfónico. Concretamente, de tipo perfluorosulfónico, arilsulfónico, poliestirensulfónico y propilsulfónico. Se sintetizaron por tres vías distintas: co-condensación, anclaje e impregnación. Se comentará primero la caracterización de los materiales preparados por impregnación.

5.2.1. Materiales perfluorosulfónicos sintetizados por impregnación.

Se sintetizaron dos materiales perfluorosulfónicos mediante impregnación de una disolución al 5% de Nafion. Uno de ellos recibió un tratamiento previo de protección de los silanoles superficiales para dotar al material de mayor carácter hidrófobo mediante anclaje de clorotrimetilsilano (CTMS). A continuación se comentará la estructura de éstos materiales para, después, continuar con el análisis de la composición.

5.2.1.1. Análisis estructural.

Del mismo modo que con el soporte, la estructura de los materiales se caracterizó mediante la técnica de isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno a 77K. A continuación se muestran en la Figura 20 las isotermas de adsorción de los materiales perfluorosulfónicos y el soporte SBA-ULP para que sirva de referencia. Se incluye también la distribución de tamaños de poro y una tabla resumen de las propiedades texturales calculadas en la Figura 21 y la Tabla 7.

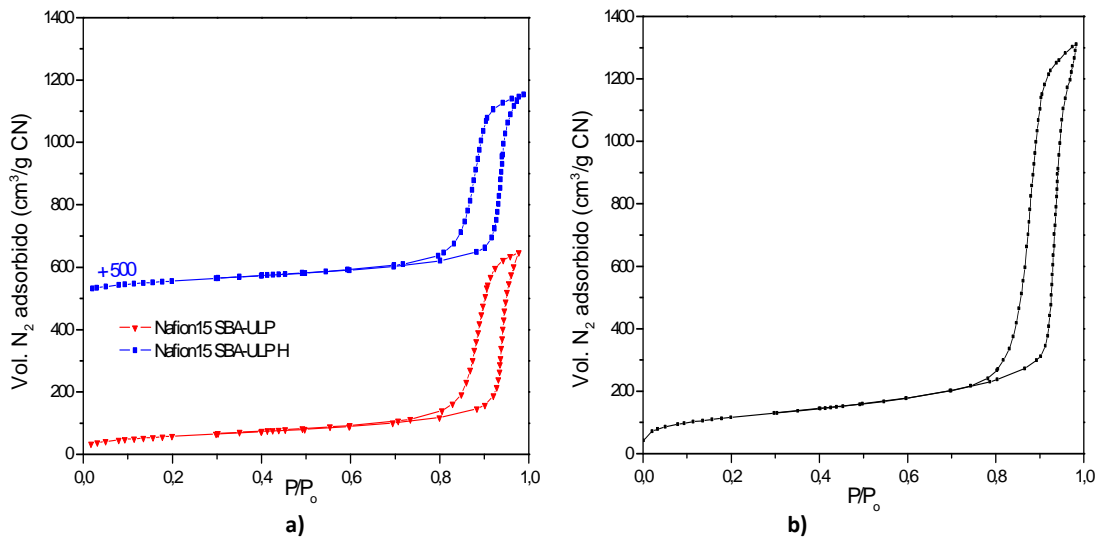


Figura 20. Isotermas de adsorción-desorción de a) Materiales perfluorosulfónicos y b) Soporte SBA-ULP.

Tabla 7. Datos texturales de los materiales perfluorosulfónicos.

	S_{BET} (m^2/g)	V_P (cm^3/g)	D_P (nm)
Nafion15 H	206	0,77	34
Nafion15	213	0,52	33

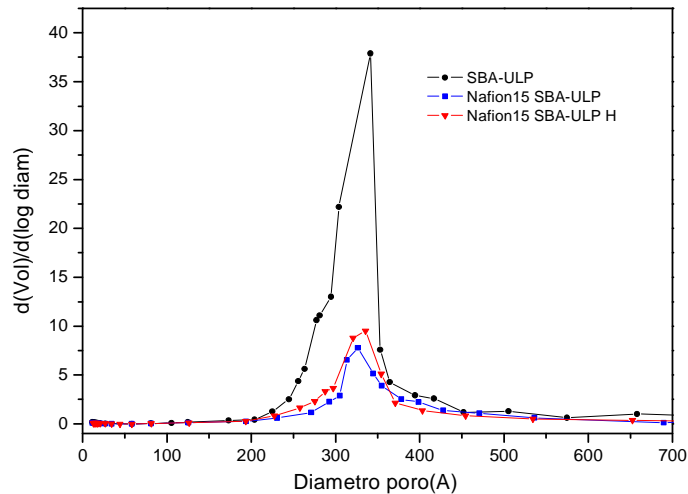


Figura 21. Distribución de tamaños de poro de los materiales perfluorosulfónicos.

En la Figura 20 las dos gráficas comparten la misma escala para facilitar su comparación. Se observa que la forma de la isoterma apenas sufre variaciones apreciables salvo la reducción de la altura de la isoterma, relacionada con el volumen de poros del material. No se aprecia efecto en la estructura del tratamiento previo realizado al material Nafion15 SBA-ULP H.

La distribución de tamaños de poro presentada en la Figura 21 permite constatar que en el diámetro de poro medio no existen cambios significativos ni entre los materiales ni comparados con el soporte. Por tanto, la estructura del soporte permanece inalterada salvo la reducción sustancial del volumen de poros del material por la incorporación de la fase activa. En la Tabla 7 se muestran datos texturales del material como el volumen de poros.

Esta reducción del volumen de poros podría significar que la resina no se reparte de manera homogénea, si no taponando algunos poros preferencialmente.

5.2.1.2. Análisis de composición.

Para comprobar la composición de los materiales sintetizados se emplearon las técnicas de Termogravimetría (Tg), análisis elemental HCNS y valoración volumétrica explicadas anteriormente. Se muestran a continuación los resultados obtenidos en estos ensayos en la Tabla 8 y las Figuras 22 y 23.

Tabla 8. Datos de composición de materiales perfluorosulfónicos.

	Contenido en S (mmol S/g)	Acidez H ⁺ (mmol H ⁺ /g)	g org./ g SiO ₂
Nafion15 H	0,258	0,134	0,233
Nafion15	0,274	0,126	0,171

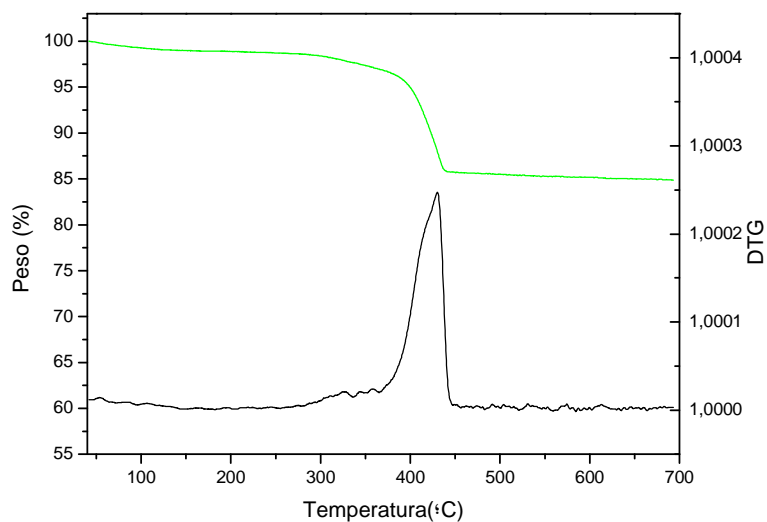


Figura 22. Termograma de Nafion15 SBA-ULP.

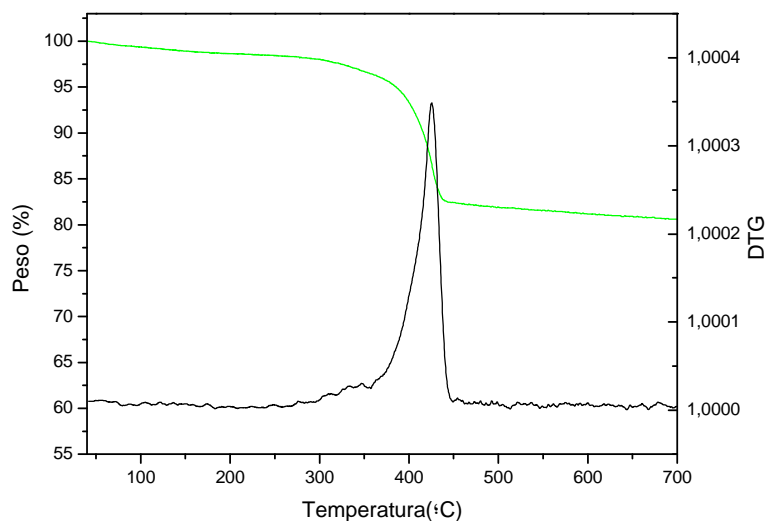


Figura 23. Termograma de Nafion15 SBA-ULP H.

Los materiales presentan valores muy parecidos de capacidad ácida, en sus dos expresiones contenido en S y acidez H^+ , por tanto se infiere que el tratamiento de protección aplicado a uno de los materiales no tiene un efecto apreciable en cuanto al grado de incorporación de la resina perfluorosulfónica en las condiciones de la impregnación.

La diferencia entre estos dos materiales se puede comprobar comparando el contenido orgánico de la muestra en la Tabla 8. EL material protegido presenta un mayor contenido de materia orgánica debido a la presencia del CTMS como elemento protector de los silanoles.

En los termogramas de las Figuras 22 y 23 se observa que la pérdida de materia orgánica ocurre a los 400°C coincidiendo con la temperatura de descomposición de la resina perfluorosulfónica. El material protegido presenta una pérdida mayor debido a la presencia de los grupos metilos anclados a la pared del soporte.

5.2.2. Materiales sulfónicos sintetizados vía anclaje.

Se prepararon materiales poliestirensulfónico, arilsulfónico y propilsulfónico mediante la técnica de anclaje. Seguidamente se muestra la caracterización de estos materiales.

5.2.2.1. Caracterización estructural.

Los resultados obtenidos en la caracterización estructural se presentan a continuación en las Figuras 24 y 25 y en la Tabla 9.

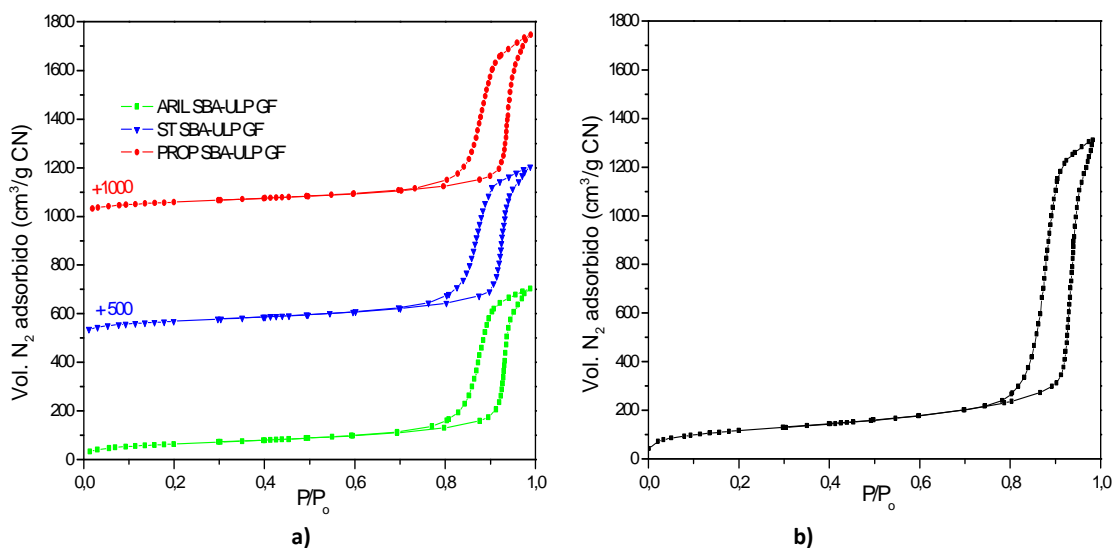


Figura 24. Isothermas de adsorción de N₂ a 77K de a) Materiales sulfónicos sintetizados vía anclaje y b) Soporte SBA-ULP.

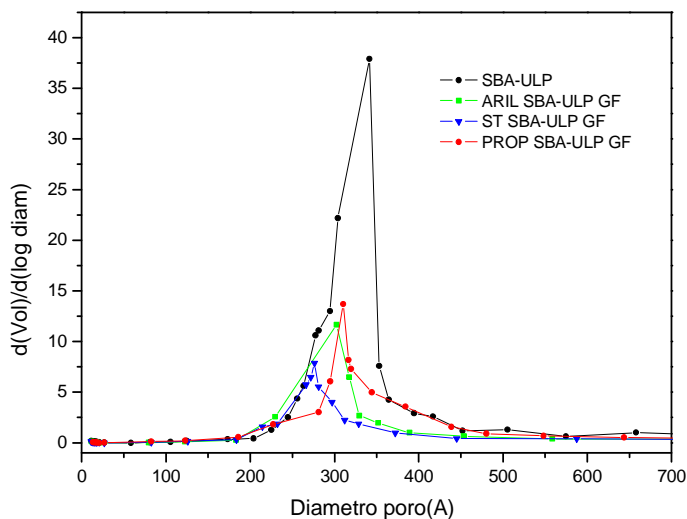


Figura 25. Distribución de tamaños de poro de los materiales sulfónicos sintetizados vía anclaje.

Tabla 9. Datos estructurales de materiales sulfónicos vía anclaje.

	$S_{BET}(m^2/g)$	$V_P(cm^3/g)$	$D_P(nm)$
ST GF	257	0,95	28
AR GF	236	0,68	30
PROP GF	224	0,70	31

Las isothermas de los productos sulfónicos vía anclaje de la Figura 24 a) presentan, de igual modo que los materiales perfluorosulfónicos, una reducción importante en el volumen de poros del soporte.

En la Figura 25 se observa que los materiales AR-GF y PROP-GF mantienen un diámetro de poro parecido al del soporte. Sin embargo, el material

ST-GF presenta un diámetro de poro más pequeño. Esto se atribuye al efecto de descomposición de la sulfonación en las paredes de la estructura de sílice.

Con respecto a los datos de S_{BET} y V_P de la Tabla 9, se observa que los materiales AR-GF y PROP-GF presentan valores parecidos. En el caso del material ST-GF, los resultados son mayores debido al efecto de la sulfonación.

5.2.2.2. Análisis de composición.

Los materiales sulfónicos sintetizados por vía anclaje se caracterizaron empleando las mismas técnicas de análisis de la composición utilizadas en el apartado anterior. Los resultados obtenidos se encuentran en la Tabla 10 y en las Figuras 26, 27 y 28.

Tabla 10. Datos de composición materiales sulfónicos vía anclaje.

	Contenido enS (mmol S/g)	Acidez H ⁺ (mmol H ⁺ /g)	g org./ g SiO ₂
ST GF	0.54	0,40	0,119
AR GF	0.67	0,50	0,146
PROP GF	0.48	0,08	0,065

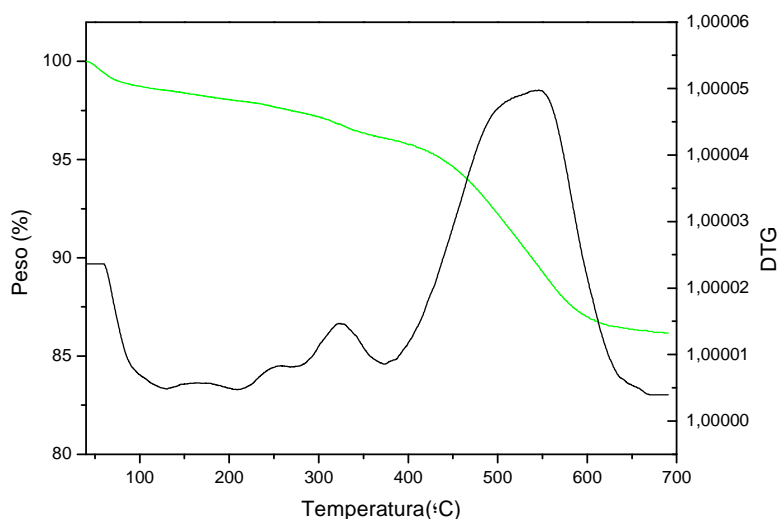


Figura 26. Termograma de AR SBA-ULP GF.

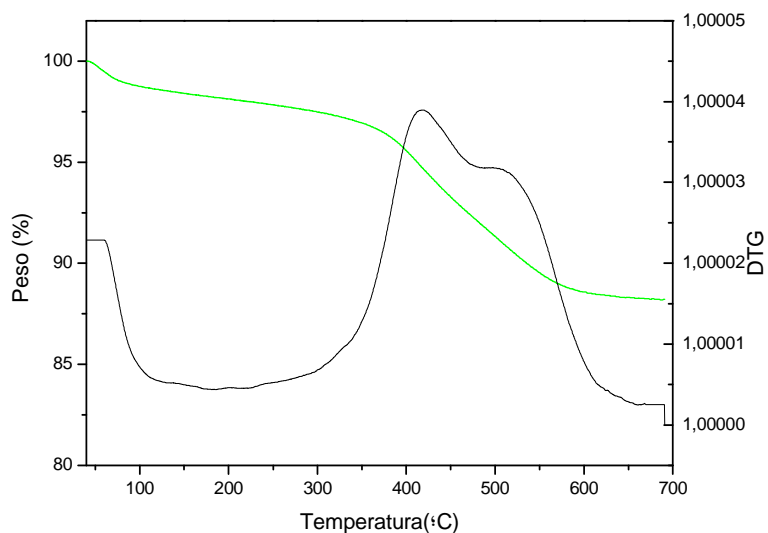


Figura 27. Termograma de ST SBA-ULP GF.

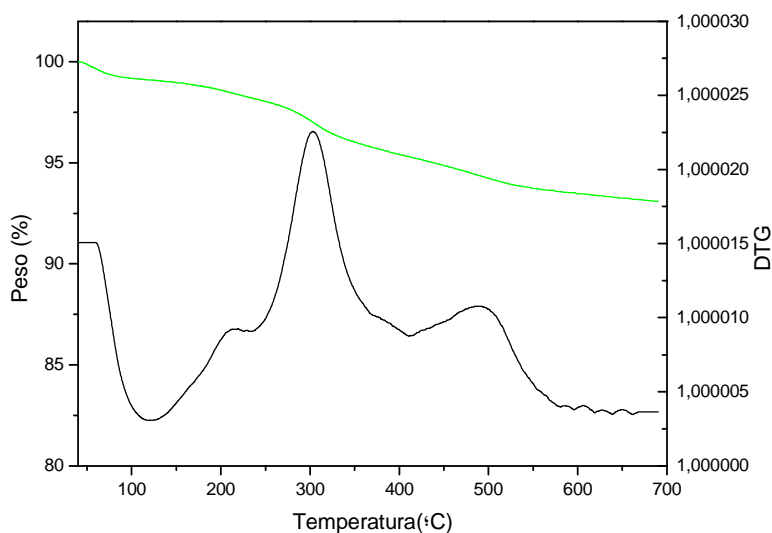


Figura 28. Termograma PROP SBA-ULP GF.

En función de los resultados obtenidos, el material PROP-GF presenta el menor contenido de orgánico incorporado a las paredes del soporte. Además es el que presenta menor acidez de H^+ . Sin embargo, atendiendo al contenido en S se observa que el contenido se parece mucho más a los valores obtenidos por los otros dos materiales. Esta divergencia se explica por un mal rendimiento en la oxidación de los grupos tiol presentes en el precursor mercaptopropil. De hecho, este efecto se puede apreciar en el termograma de la Figura 28 correspondiente al material PROP-GF. Se observan dos picos; el mayor de ellos, situado en el rango de $200^{\circ}C$ – $350^{\circ}C$, corresponde a la pérdida del mercaptopropil. El otro pico, a temperaturas de $400^{\circ}C$ – $550^{\circ}C$, se debe a la descomposición de los grupos sulfónicos generados en el proceso de oxidación.

De todos los materiales el que mejores propiedades presenta es el AR-GF por el mayor contenido orgánico incorporado, así como su mayor contenido en S y la acidez H^+ como se puede comprobar en la Tabla 10.

Con respecto a los termogramas presentados, las pérdidas observadas en la región anterior a los $100^{\circ}C$ corresponden con el agua contenida u otros disolventes de bajo punto de ebullición.

En el caso del ST-GF se observan dos picos solapados en el rango de $400^{\circ}C$ - $600^{\circ}C$ que incluyen la pérdida del precursor STETMOS y la pérdida del precursor sulfonado.

El AR-GF presenta un pico entre los $400^{\circ}C$ y $600^{\circ}C$ que corresponde con la descomposición de los grupos arilsulfónicos anclados al material.

En resumen, la técnica del anclaje permite mantener las propiedades estructurales del soporte pero los rendimientos de incorporación son muy bajos, por lo que el contenido de centros activos es pequeño.

5.2.3. Materiales sulfónicos sintetizados vía co-condensación.

Por último, y del mismo modo que con los materiales anteriores, se muestra la caracterización de los materiales sulfónicos sintetizados vía co-condensación.

5.2.3.1. Análisis estructural.

A continuación se muestran en la Figura 29 las isothermas de adsorción de los materiales sulfónicos vía co-condensación y el soporte SBA-ULP para que sirva de referencia. Se incluye también la distribución de tamaños de poro y una tabla resumen de las propiedades texturales calculadas en la Figura 30 y la Tabla 11.

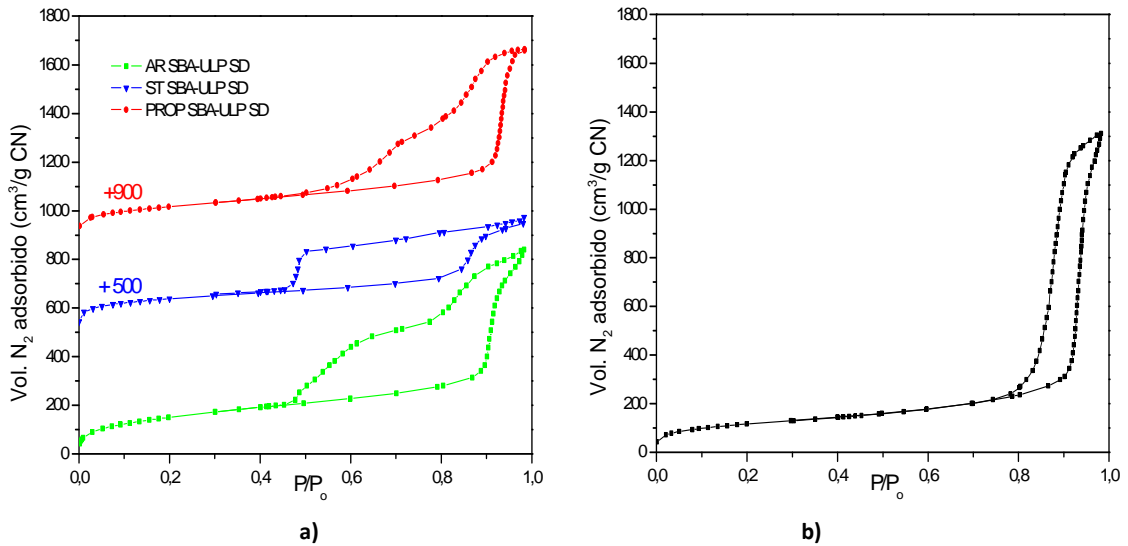


Figura 29. Isothermas de adsorción-desorción de a) Materiales sulfónicos sintetizados vía co-condensación y b) Soporte SBA-ULP.

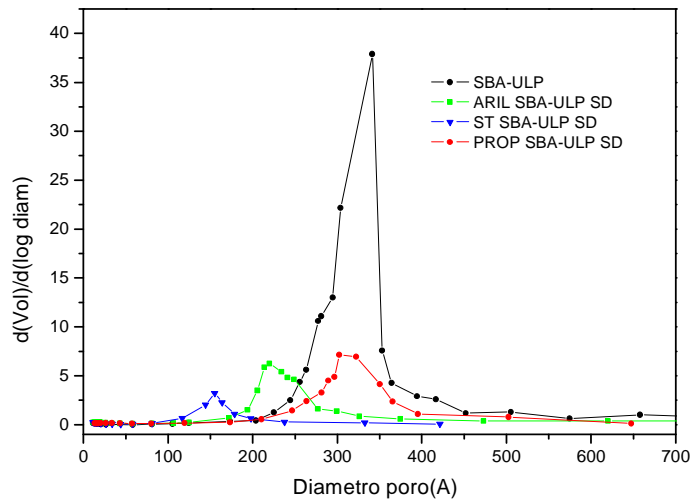


Figura 30. Distribución de tamaños de poro de materiales sulfónicos vía co-condensación.

Tabla 11. Datos estructurales de materiales sulfónicos vía co-condensación.

	$S_{BET}(m^2/g)$	$V_P(cm^3/g)$	$D_P(nm)$
ST SD	493	0,69	16
AR SD	560	1,15	22
PROP SD	440	0,97	31

Las isothermas de estos materiales son muy diferentes a las del soporte silíceo SBA-ULP. La co-condensación afecta a la formación del cristal líquido micelar distorsionándolo. Las isothermas de estos materiales presentan un ciclo de histéresis muy amplio, lo que indica la presencia de cavidades de distintos diámetros de poro y no sólo de un sistema de poros tubulares lineales.

El material ST-SD difiere de los otros dos materiales sulfónicos por efecto de la sulfonación que descompone la estructura; eliminando, principalmente, los poros más grandes por ser menos estables estructuralmente hablando. Este hecho se puede apreciar mejor en la distribución de tamaños de poro de la Figura 30.

En cuanto a los datos estructurales calculados (Tabla 11), el material con menor diámetro de poro es el ST-SD. El material PROP-SD presenta un diámetro de poro más parecido al del soporte sintetizado SBA-ULP. Es posible que al ser menos voluminoso que los otros precursores orgánicos, el efecto del mercaptopropil en la estructura sea menos importante y se genere una estructura un poco más ordenada, con mayor tendencia a la estructura del soporte.

Es importante señalar la gran S_{BET} que presentan estos materiales aunque el orden mesoscópico sea muy reducido.

5.2.3.2. Análisis de composición.

Para finalizar con la caracterización de los materiales sintetizados por el método de la co-condensación, se procede al análisis de su composición. Para ello, se muestran los resultados obtenidos en la Tabla 12 y en las Figuras 31, 32 y 33.

Tabla 12. Datos de composición de materiales sulfónicos vía co-condensación.

	Contenido en S (mmol S/g)	acidez H ⁺ (mmol H ⁺ /g)	g org./ g SiO ₂
ST SD	0,886	1,05	0,601
AR SD	0,953	0,92	0,291
PROP SD	0,825	0,36	0,163

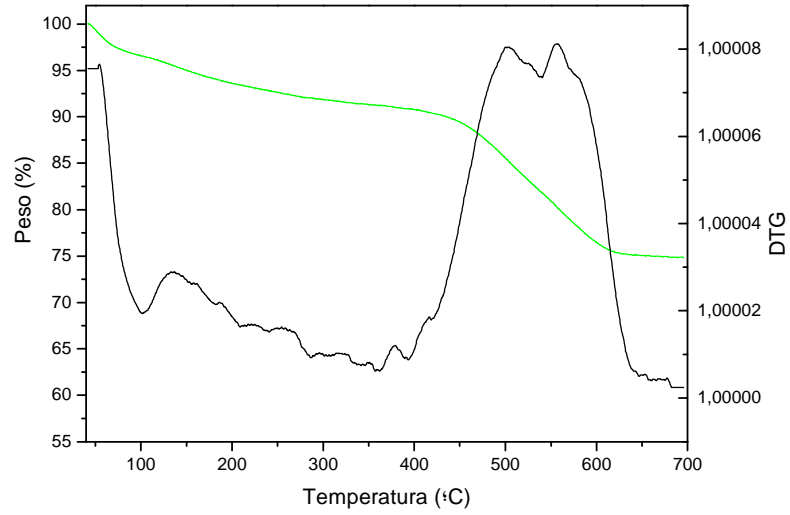


Figura 31. Termograma AR SBA-ULP SD.

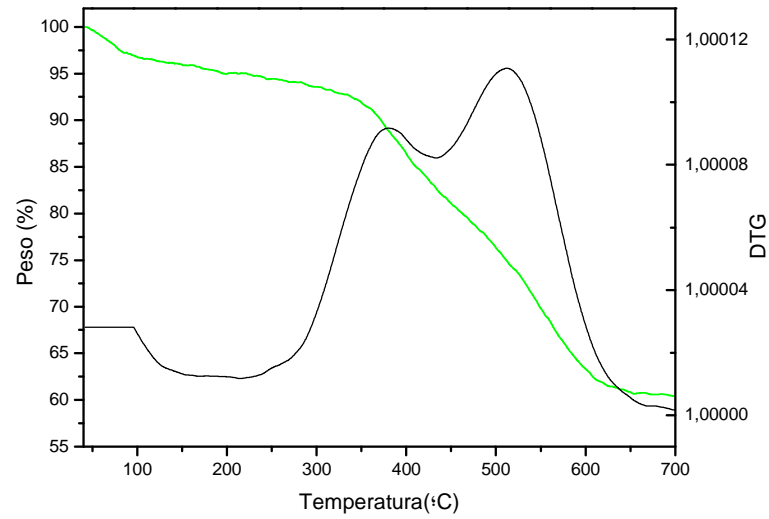


Figura 32. Termograma de ST SBA-ULP SD

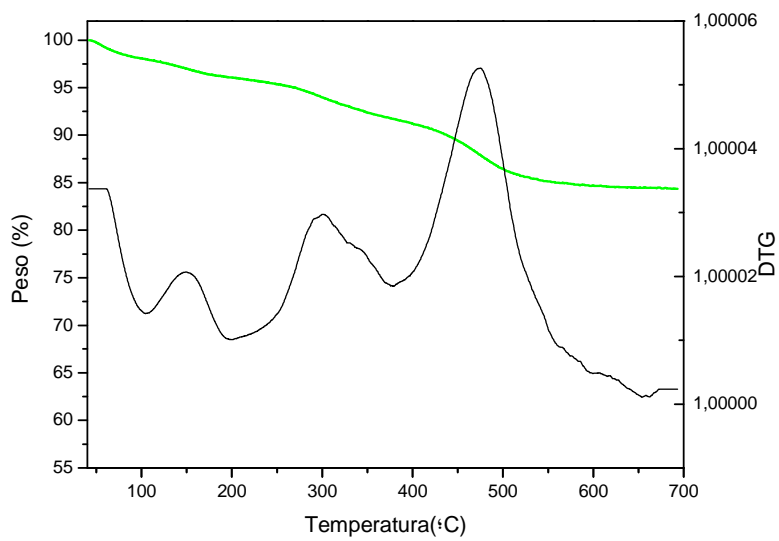


Figura 33. Termograma de PROP SBA-ULP SD.

Se comentará a continuación la Tabla 12 donde se resumen los datos de acidez y contenido orgánico de los materiales sulfónicos SD.

Haciendo una comparación con los materiales sintetizados vía anclaje, se observa que la incorporación de especies orgánicas es mayor en los materiales preparados por co-condensación equivalentes.

Con respecto a los centros ácidos, el AR-SD es el material con mayor número de ellos, aunque el resultado es bastante parecido al alcanzado por el ST-SD.

En cuanto al contenido orgánico, el ST-SD es el que presenta una mayor incorporación. Este mayor contenido orgánico se debe a que existe una mayor incorporación de precursor estirensulfónico; sin embargo, la sulfonación del material no es total y, por tanto, el catalizador presenta una menor concentración de centros ácidos que el material AR-SD.

En las figuras 31, 32 y 33 se muestran los termogramas de estos materiales. Cabe señalar que, además de la pérdida de peso por disolvente antes de 100°C, en la región entre los 200°C y los 400°C se produce la descomposición del surfactante. Debido al mecanismo de co-condensación, es difícil eliminar todo el surfactante del material porque interacciona con los precursores orgánicos. Además la técnica de extracción con etanol empleada no permite obtener una eficacia total en la extracción.

Si se centra la atención en el termograma del material ST-SD (Figura 32), se comprueba que es el material que presenta una mayor pérdida de peso. Además se puede observar que a 400°C existe un pico. Como se ha dicho, la fracción de surfactante se pierde en el rango de 200°C–400°C. Además, comparando este termograma con el del ST-GF del apartado anterior, se observa la coincidencia de picos en los 400°C. Este pico corresponde a la destrucción del precursor STETMOS no sulfonado, aunque, en el caso del ST-SD, el pico recibe una contribución del surfactante que quedaba retenido.

En cuanto al material AR-SD, en la Figura 31, se comprueba que se obtiene el termograma típico de materiales arilsulfónicos, en los que la pérdida del precursor se localiza en el rango de los 350°C - 650°C.

En el termograma del material PROP-SD, en la Figura 33, se observa la presencia de dos picos correspondientes a la eliminación de los grupos

mercaptopropil y propilsulfónicos. El primer pico, a temperaturas de 200°C - 350°C, es debido a la presencia del grupo mercaptopropil. Esto nos indica que la oxidación de los grupos tiol no es total, a diferencia de los materiales propilsulfónicos sintetizados a partir de SBA-15 convencional, y explica la gran diferencia entre el contenido en S y la acidez H⁺ observada en la Tabla 12.

En definitiva, los materiales sintetizados por vía co-condensación presentan mejores propiedades, en cuanto a incorporación de la fase orgánica, que las obtenidas para los materiales equivalentes sintetizados por anclaje. Sin embargo, estos últimos tienen mejores propiedades estructurales además de un mayor diámetro de poro.

5.3. EVALUACIÓN CATALÍTICA.

Con el objetivo de evaluar las propiedades catalíticas de los materiales preparados en este proyecto se realizaron dos reacciones distintas: la acilación de anisol con anhídrido acético y la transesterificación de aceite de palma con metanol.

A continuación se presentarán los resultados obtenidos para cada una de estas reacciones.

5.3.1. Acilación de anisol con anhídrido acético.

La reacción de acilación del anisol con anhídrido acético para la obtención de metoxiacetofenonas (map) se empleó para la evaluación catalítica de todos los materiales.

Las condiciones de reacción seleccionadas fueron una temperatura de 100°C, una relación molar anhídrido acético: anisol de 1:1, la relación en peso anisol: catalizador de 80:1 y un tiempo de reacción de 2 h.

Para obtener los datos de conversión, se extraía una muestra de la reacción en los siguientes tiempos: 20, 40, 60 y 120 min de reacción. Para la preparación de las muestras se añadía sulfolano como patrón interno y acetonitrilo como disolvente. La evaluación de estas muestras se realizó con un cromatógrafo de gases y se obtenía la conversión de anisol a través de la cuantificación de las map formadas (único producto de reacción).

Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 34.

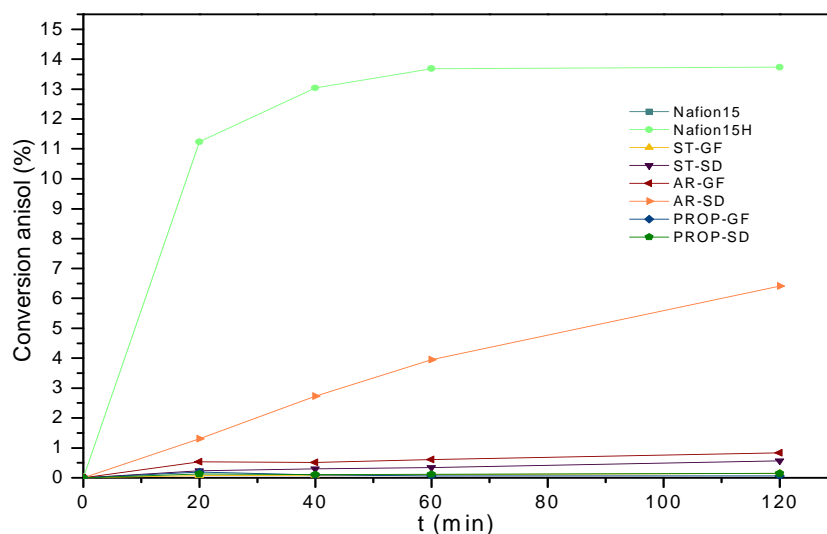


Figura 35. Conversión de anisól con los catalizadores ensayados.

De entre los materiales evaluados, el material perfluorosulfónico Nafion15 H es el que presenta una mayor conversión del anisól en la reacción. Esto se debe a la elevada fuerza ácida del grupo perfluorosulfónico que, debido a la electronegatividad del flúor, permite que la carga negativa del SO_3^- sea mucho más estable y por tanto permite una acidez mayor del correspondiente H^+ .

Se observa también que el AR-SD presenta una conversión intermedia. Sin embargo, se esperaba que el rendimiento obtenido con el ST-SD fuera similar al AR-SD por su semejanza. Los bajos resultados obtenidos indican una interacción no deseada del ST-SD con los reactivos o productos de la reacción que puede generar una desactivación por bloqueo de los poros.

Los materiales PROP-SD y PROP-GF presentan una muy baja conversión por la reducida fortaleza ácida de los grupos propilsulfónicos además de la baja concentración de grupos ácidos sulfónicos de estos materiales.

En cuanto a los materiales AR-GF y ST-GF, se observa que la conversión de anisól es muy baja, posiblemente debido a la deficiente incorporación de los precursores organosilanos.

En último lugar, se puede comprobar que el material Nafion15 H se desactiva por completo pasada una hora de reacción. En cambio, el material AR-SD no sufre esta desactivación aunque la conversión conseguida es menor.

5.3.2. Transesterificación de aceite de palma crudo con metanol.

Se estudia la actividad catalítica de los catalizadores preparados en la reacción de transesterificación de triglicéridos procedentes de aceite de palma crudo con metanol para la síntesis de biodiesel.

Esta reacción se caracteriza por requerir una elevada fortaleza ácida junto con un alto grado de hidrofobicidad por emplear como reactivo triglicéridos de cadena larga. Además, el elevado tamaño molecular de los triglicéridos (y moléculas derivadas) hace interesante el uso de materiales de tamaño de poro ultra grande.

En esta reacción se evaluaron 6 materiales. Los materiales arilsulfónicos y poliestirensulfónicos en sus dos versiones (anclaje y co-condensación) y los dos materiales Nafion15 representando a los grupos perfluorosulfónicos. En cuanto a los materiales propilsulfónicos, se propuso su no inclusión entre los catalizadores a emplear por los resultados obtenidos en la caracterización y en la reacción de acilación, donde se observa el bajo grado de incorporación

Las condiciones de reacción empleadas fueron optimizadas en trabajos previos [Melero et al., 2010]. Estas condiciones fueron las siguientes: temperatura de 140°C, presión autógena de 6-7 bar, relación molar metanol: aceite 20:1, relación en peso aceite: catalizador 17:1, agitación a 2000 rpm y tiempo de reacción de 2 h.

Una vez finalizada la reacción, se filtraba la mezcla y se evaporaba el contenido en disolventes mediante un rotavapor. Las muestras fueron analizadas mediante RMN de líquidos.

En la Figura 35 se muestran los resultados de rendimiento en la formación de biodiesel expresado como %FAME (ésteres metílicos de los ácidos grasos) para los catalizadores estudiados.

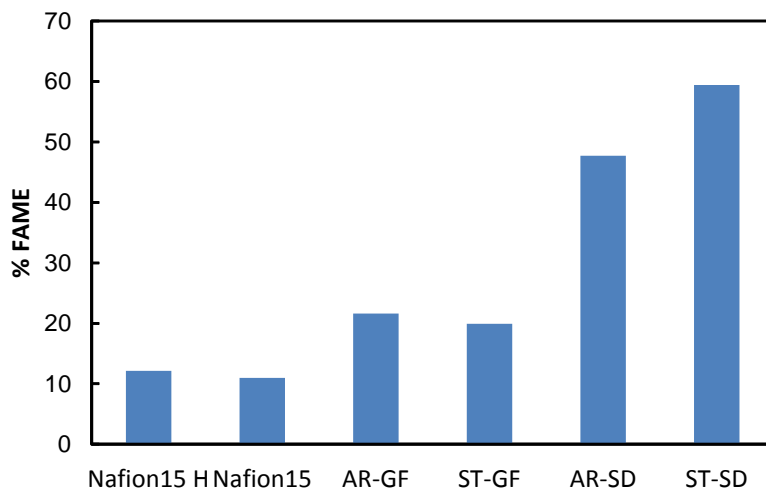


Figura 35. Rendimientos a FAME obtenidos en la reacción de transesterificación del aceite de palma.

Se observa que los materiales que mejor rendimiento obtienen son los materiales sulfónicos AR-SD y ST-SD. Estos resultados concuerdan con la caracterización del material, en la que se muestra la elevada acidez de estos materiales. En segundo lugar se encuentran los materiales AR-GF y ST-GF.

Los materiales Nafion15 presentan un rendimiento muy bajo que se encuentra en el orden del blanco de la reacción (~10%). Como ya se ha comentado, la fortaleza ácida del grupo perfluorosulfónico es muy elevada. Por tanto, este resultado se atribuye a la elevada hidrofilia de los centros activos perfluorosulfónicos que dificultan el acceso de moléculas de elevado carácter hidrófobo, como las derivadas de los glicéridos.

El efecto de la sililación para dotar al material Nafion15 H de carácter hidrófobo se comprueba en las diferencias entre los materiales Nafion15, siendo el protegido el que mayor rendimiento genera. En cualquier caso, el efecto provocado por la protección sigue siendo insuficiente para contrarrestar la poca afinidad entre los triglicéridos de cadena larga y los materiales perfluorosulfónicos.

En resumen, se comprueba que la transesterificación de los triglicéridos del aceite de palma con metanol requiere de catalizadores con un fuerte carácter hidrófobo y elevada acidez.

6. CONCLUSIONES.

- Se ha logrado sintetizar materiales silíceos mesoporosos con tamaño de poro medio ultra grande, de 20-35nm.
- Se ha demostrado que es posible su funcionalización con grupos orgánicos sulfónicos (perfluorosulfónico, arilsulfónico, propilsulfónico y poliestirensulfónico) mediante diferentes procedimientos: impregnación, anclaje y co-condensación.
- Los materiales perfluorosulfónicos sintetizados por impregnación presentan un mantenimiento de la estructura del soporte sin cambios apreciables en el diámetro de poro medio y en la elevada superficie del mismo.
- Se ha comprobado que la técnica de impregnación empleada resulta efectiva a la hora de incorporar la resina al soporte.
- El tratamiento de sililación de los silanoles para dotar al material de un mayor carácter hidrófobo se demuestra ineficaz dada la elevada hidrofilia del Nafion.
- Se ha constatado que la técnica de anclaje genera materiales que mantienen las propiedades estructurales del soporte aunque el grado de incorporación de la fase orgánica es reducido.
- Se ha demostrado que los materiales sintetizados mediante co-condensación presentan el mayor rendimiento de incorporación de la fase activa.
- Se ha obtenido, mediante la técnica de co-condensación, materiales que presentan una muy elevada superficie específica aunque el orden mesoscópico de estos materiales es reducido.
- En la reacción de acilación de anisol el material con una mayor actividad corresponde con el material perfluorosulfónico.
- En la reacción de transesterificación del aceite de palma los materiales preparados por co-condensación fueron los que mayor conversión obtuvieron.

7. BIBLIOGRAFÍA.

1. A. Corma "From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis", *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 2373-2419.
2. A. Corma, M.J. Climent, H. García, J. Primo, "Design of synthetic zeolites as catalysts in organic reactions. Acylation of anisole by acyl chlorides or carboxylic acids over acid zeolites", *Appl. Catal.*, **1989**, 49, 109-123.
3. A. Sayari, "Catalysis by Crystalline Mesoporous Molecular Sieves", *Chem. Mater.*, **1996**, 8, 1840-1852.
4. A. Stein, B. J. Melde, R. C. Schrodén, "Hybrid inorganic-organic mesoporous silicates nanoscopic reactors coming of age", *Adv. Mater.*, **2000**, 12, 1403-1419.
5. B. D. Wahlen, B.M. Barney, L.C. Seefeldt, "Synthesis of Biodiesel from Mixed Feedstocks and Longer Chain Alcohols Using an Acid-Catalyzed Method" *Energy Fuels*, **2008**, 22 4223-4228.
6. C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, "Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid crystal template mechanism", *Nature*, **1992**, 359, 710-712.
7. C. A. Miller, P. Neogi, "Interfacial Phenomena Equilibrium and Dynamic Effects", *Surfactant Sciences Series Vol. 17*, Marcel Dekker Inc., **1985**, 143-144.
8. C. Y. Chen, S.L Burkett, H.X Li, M.E Davis, "Studies on mesoporous materials. II. Synthesis mechanism of MCM-41" , *Micropore Mater.*, **1993**, 2, 27-34.
9. D. Margolese, J. A. Melero, S. C. Christiansen, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, "Direct syntheses of ordered SBA-15 mesoporous silica containing sulfonic acid groups", *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 2448-2459.
10. D. J. Macquarrie, S. J. Tavener, M. A. Harmer, "Novel Mesoporous Silica-Perfluorosulfonic Acid Hybrids As Strong Heterogeneous Bronsted Catalysts" *Chem. Commun.*, **2005**, 2363.

11. D. Trong On, D. Desplandier-Giscard, C. Danumah, S. Kaliaguine, "Perspectives in catalytic applications of mesostructured materials", *Applied Catalysis, A: General*, **2001**, 222(1-2), 299-357.
12. D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrikson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, "Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores", *Science*, **1998(A)**, 279, 548-552.
13. D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, "Nonionic triblock and diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures", *J. Am. Chem. Soc.*, **1998(B)**, 120, 6024-6036.
14. D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, J. Kim, Y. Han, G. D. Stucky, "Novel Mesoporous Silicates with Two-Dimensional Mesostructure Direction Using Rigid Bolaform Surfactants", *Chem. Mater.*, **1999**, 11, 2668-2672.
15. E. P. Barret, L. G. Joyner, P. P. Halenda, "The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms", *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, 73, 373-380.
16. F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Froeba, "Silica-Based Mesoporous Organic-Inorganic Hybrid Materials", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 3216-3251.
17. F. Martínez, G. Morales, A. Martín, R. Van Grieken, "Perfluorinated Nafion-modified SBA-15 materials for catalytic acylation of anisole", *et al, Appl. Catal. A: Gen*, **2008**.
18. F. J. Waller, R. Warren Van Scoyoc, "Catalysis with Nafion", *Chem. Tech.*, **1987**, 17(7), 438-41.
19. G. A. Olah, P. S. Iyer, G. K. S. Prakash, "Perfluorinated Resinsulfonic Acid (Nafion-H®) Catalysis in Synthesis", *Synthesis*, **1986**, 7, 513-531.

20. G. A. Olah, R. Malhotra, S.C. Narang, J. A. Olah, "Heterogeneous catálisis by solid superacids; 11. Perfluorinated resinsulfonic acid (Nafion-H) catalyzed Friedel-Crafts acylation of benzene and substituted benzenes", *Synthesis*, **1978**, 672.
21. G. Harvey, A. Vogt, H. W. Kouwenhoven, R. Prins, "Performance of zeolite beta in Friedel Crafts reactions of functionalized aromatics", *9th Int. Zeolite Conference (Proceedings)*, **1993**, 2, 363-370.
22. G.J. de Soler-Illia, C. Sánchez, B. Lebeau, J. Patarin, "Chemical Strategies To Design Textured Materials: from Microporous and Mesoporous Oxides to Nanonetworks and Hierarchical Structures", *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 4093-4138.
23. G. Morales, "Funcionalización orgánica de materiales mesoestructurados con grupos sulfónicos para procesos catalíticos de química fina", *Tesis doctoral*, **2005**.
24. J.A. Melero, G.D. Stucky, R. Van Grieken, G. Morales, "Direct syntheses of ordered SBA-15 mesoporous materials containing arenesulfonic acid groups", *J. Mater. Chem.*, **2002**, 12, 1664-1965.
25. J.A. Melero, R. Van Grieken, G. Morales, V. Nuño, "Friedel Crafts acylation of aromatic compounds over arenesulfonic containing mesostructured SBA-15 materials", *Cat. Commun.*, 5, **2004**, 131-136.
26. J.A. Melero, "Síntesis y Caracterización de Materiales Mesoporosos", *SECAT'05*, **2005**.
27. J. A. Melero, L. F. Bautista, G. Morales, J. Iglesias and R. Sánchez-Vázquez. "Biodiesel production from crude palm oil using sulfonic acid-modified mesostructured catalysts". *Chem. Eng. J* 161, **2010**, 323-331.
28. J. C. Vartuli, C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, A. S. Chu, S. B. McCullen, I. D. Johnson, E. W. Sheppard, "Synthesis of mesoporous materials: Liquid-Crystal Templating versus Intercalation of Layered Silicates", *Chem. Mater.*, **1994**, 6, 2070-2077.

29. J.H. Clark., D.J. Macquarrie, "Catalysis of liquid phase organic reactions using chemically modified mesoporous inorganic solids", *Chem. Commun.*, **1998**, 853-854.
30. J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. TW. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, "A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates", *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 10834-10843.
31. J. S. Lettow, Y. J. Han, P. Schmidt-Winkel, P. Yang, D. Zhao, G. D. Stucky, J. Y. Ying. "Hexagonal to Mesocellular Foam Phase Transition in Polymer-Templated Mesoporous Silicas" *Langmuir* **2000**, 16, 8291.
32. K. Moller, T. Bein, "Inclusion chemistry in periodic mesoporous hosts", *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 2950-2963.
33. K. Tanabe, W. F. Hölderich, "Industrial application of solid acid-base catalysts", *Appl. Catal.*, **1999**, 181, 399-434.
34. K. Wilson, A. F. Lee, D. J. Macquarrie, J. H. Clark, "Structure and reactivity of sol-gel sulphonic acid silicas", *Appl. Catal.*, **2002**, 228, 127-133.
35. L. Cao, T. Man, M. Kruk, "Synthesis of ultra-large-pore SBA-15 silica with two-dimensional hexagonal structure using triisopropylbenzene as micelle expander". *Chem. Mater.*, **2009**, 21, 1144-1153.
36. M. A. Harmer, W. E. Farneth, Q. Sun, "High Surface Area Nafion Resin/Silica Nanocomposites: A New Class of Solid Acid Catalyst", *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 7708-7715.
37. M. A. Harmer, Q. Sun, M. J. Michalczyk, Z. Yang, "Unique silane modified perfluorosulfonic acids as versatile reagents for new solid acid catalysts", *Chem. Commun.*, **1997**, 1803-1804.
38. M. Alvaro, A. Corma, D. Das, V. Fornés, H. García, "Single-step preparation and catalytic activity of mesoporous MCM-41 and SBA-15 silicas functionalized with

- perfluoroalkylsulfonic acid groups analogous to Nafion”, *Chem Commun.*, **2004**, 956-957.
39. M. H. Lim, C. F. Blandford, A. Stein, “Synthesis of ordered microporous silicates with organosulfur groups and their applications as solid acid catalyst”, *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 467-470.
40. M. Kruk, M. Jaroniec, C. H. Ko, R. Ryoo, “Characterization of the Porous Structure of SBA-15”, *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 1961-1968.
41. M. R. Porter, “Handbook of Surfactants”, *Blackie Academic & Professional*, UK, **1994**.
42. P. Métivier, in: R. A. Sheldon, H. Van Bekkum (Eds.), “Fine Chemicals through Heterogeneous Catalysis”, *Willey-VCH, Weinheim*, **2001**, 161.
43. P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, “A neutral templating route to mesoporous molecular sieves”, *Science*, **1995**, 267, 865-867.
44. Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T.E. Gier, P. Slegler, R. Leon, P. M. Petroff, Schüth F. G. D. Stucky, “Generalized synthesis of periodic surfactant/inorganic composite materials”, *Nature*, **1994**, 368, 317-321.
45. Q. Huo, R. Leon, P. M. Petroff, G. D. Stucky, “Mesostructure design with Gemini surfactants: supercage formation in a three-dimensional hexagonal array”, *Science*, **1995**, 268, 1324-1328.
46. R. Ryoo, J. M. Kim, C. H. Ko, C. H. Shin, “Disordered Molecular Sieve with Branched Mesoporous Channel Network”, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 17718-17721.
47. R. Van Grieken, G. Calleja, G. D. J. A. Stucky, Melero, R. A. García, J. Iglesias, “Supercritical Fluid Extraction of a Nonionic Surfactant Template from SBA-15 Materials and Consequences on the Porous Structure”, *Langmuir*, **2003**, 19 (9), 3966-3973.

48. S. A. Bagshaw, E. Prouzet, T. J. Pinnavaia, "Templating of mesoporous molecular sieves by nonionic polyethylene oxide surfactants", *Science*, **1995**, 269, 1242-1244.
49. S. Brunauer, P.H. Emmett, E.Teller, "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers", *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, 60, 309-319.
50. S. Jun, S. H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Ohsuna, O.Terasaki, "Synthesis of New, Nanoporous Carbon with Hexagonally Ordered Mesostructure", *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122 (7), 10712-10713.
51. S.I. Burkett., S.D. Sims, S. Mann, "Synthesis of hybrid inorganic-organic mesoporous silica by co-condensation of siloxane and organosiloxane precursors", *Chem. Commun.*, **1996**, 1367-1368.
52. S. Wang, J.A. Guin, "Si- MCM41 supported sulfated zirconio and Nafion for ether production", *Energy & Fuels*, **2001**, 15, 666-670.
53. T. Yamato., "Recent developments of perfluoririated resin sulfonic acid (Nafion) catalysis in organic synthesis", **1998**, 297-310.
54. T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, "The preparation ofalkyltrimethylammonium- kanemite complexes and their conversion to microporous materials". *Bulletin of the Chemical Society of Japan (Tokyo)*, **1990**, 63(4), 988-92.
55. W. Van Rhijn, D. De Vos, W. Bossaert, J. Bullen, B. Wouters, P. Grobet, P. Jacobs, "Sulfonic acid bearing mesoporous materials as catalyst in furan and polyol derivatization", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1998**, 117, 183-190.
56. Y. Sakamoto, M. Kaneda, O. Terasaki, D. Y. Zhao, J. M. Kim, G. Stucky, H.J. Shin, R. Ryoo, "Direct imaging of the pores and cages of three-dimensional mesoporous materials", *Nature*, **2000**, 408, 449-453.
57. Y. Wan, D. Zhao, "On the Controllable Soft-Templating Approach to Mesoporous Silicates", *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 2821.