

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES HPW/AISBA-15, Y SU EVALUACIÓN EN LA REACCIÓN DE ESTERIFICACIÓN DEL ÁCIDO BENZOICO CON METANOL

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF HPW/AISBA-15 CATALYSTS, AND THEIR EVALUATION IN ESTERIFICATION REACTION OF BENZOIC ACID WITH METHANOL.

Virginia Sazo*, Carmen M. López, Mireya R. Goldwasser, Jaime Feliu y Pedro Pérez

Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Centro de Catálisis, Petróleo y Petroquímica. Av. Los Ilustres, Caracas, 1020-A, Venezuela

*autor de contacto (e-mail: virginia.sazo@ciens.ucv.ve)

RESUMEN

Se llevó a cabo la síntesis y caracterización de catalizadores basados en un heteropoliácido de tungsteno (HPW) soportado sobre AISBA-15 y su posterior evaluación como catalizadores en la reacción de esterificación del ácido benzoico con metanol. Los soportes fueron sintetizados con bajo contenido de ácido mineral (HCl), obteniéndose materiales mesoporosos ordenados y con buenas características texturales. La impregnación con heteropoliácido, condujo a una disminución del área específica y volumen de microporos del soporte, asociado a la ocupación parcial de este volumen por el HPW. La actividad catalítica fue mayor cuando el HPW se impregnó sobre el soporte que contiene una menor cantidad de aluminio (Si/Al 60) y bajo contenido de HPW (10%), poniendo de manifiesto que la dispersión del heteropoliácido y no solo la cantidad del mismo, es un factor importante a considerar en el diseño de estos catalizadores.

ABSTRACT

The synthesis and characterization of catalysts based on tungsten heteropolyacids (HPW) supported on AISBA-15 materials and further evaluation as catalysts in the esterification reaction of benzoic acid with methanol were carried out. AISBA-15 materials with low mineral acid (HCl) content were synthesized; ordered mesoporous materials with good textural characteristics were obtained. The heteropolyacids incorporation by impregnation, led to a decrease in the specific area and micropores volume of the silica support, associated with the partial occupation of this volume by the HPW. The heteropolyacid catalytic activity in esterification reaction, was higher when the impregnated support contains a lower amount of aluminum (Si/Al 60) and fewer load of HPW (10%), demonstrating that the dispersion of heteropolyacids and not just the amount, is an important factor to consider in the design of such catalysts.

Palabras clave: catalizador AISBA-15; esterificación; heteropoliácidos; mesoporosos

Keywords: AISBA-15 catalyst; esterification; heteropolyacids; mesoporous

INTRODUCCIÓN

Los ésteres obtenidos por reacciones de esterificación de ácidos carboxílicos son de interés industrial, y muchos de ellos forman parte de la formulación en productos de consumo humano; el benzoato de metilo, por ejemplo, se utiliza en perfumería, como saborizante de alimentos y componente de algunos pesticidas. Los costos de producción de ésteres se encarecen por las etapas de separación y purificación posterior a la síntesis. Durante la última década, se ha incrementado el número de estudios orientados al diseño de catalizadores ácidos sólidos como alternativa al empleo de catalizadores ácidos minerales en reacciones de esterificación de ácidos orgánicos debido a los problemas ambientales y económicos asociados a su uso.

Uno de los mayores inconvenientes que se presenta al intentar sustituir los ácidos minerales por catalizadores ácidos sólidos es que el sitio ácido superficial debe tener una fuerza comparable a la de ácidos fuertes como el H_2SO_4 . Trabajos como el de Marziano et al. (2000), donde se estudia la reacción de esterificación de ácido benzoico con metanol en tolueno como solvente sobre catalizadores de H_2SO_4 soportado sobre SiO_2 , muestran buenos resultados de rendimiento al éster, sin embargo, los niveles de contaminación por desechos durante la síntesis del catalizador y la reacción en sí, son altos.

Otra alternativa que se ha estudiado es el uso de heteropoliácidos (HPAs), los que se caracterizan por tener una fuerte acidez principalmente de tipo Brønsted, comparable a la de los ácidos sulfúrico y fluorhídrico. Aquellos de estructura de Keggin son estables a temperaturas inferiores a 573K y altamente solubles en medios polares además de tener pobres características texturales (área específica entre 1-10 m^2/g y volumen poroso $< 0.1 cm^3/g$). Para superar estas limitaciones, los HPAs se han intentado inmovilizar sobre soportes sólidos de alta área específica como sílice, sílice-alúmina, carbones y materiales mesoporosos tipo MCM-41 y SBA-15 (Pizzio et al., 2003; Yang et al., 2005; Gagea et al., 2009; Llanos et al., 2008) con resultados que dependen fundamentalmente de las características texturales y superficiales del soporte.

La estabilidad del HPA sobre el soporte es determinante para evitar la hidrólisis y solubilización de la fase activa hacia el medio de reacción cuando el mismo tiene carácter polar. Uno de los soportes más interesantes es el material mesoporoso denominado SBA-15, que se sintetiza por auto ensamble entre una sílice inorgánica y un surfactante polimérico (polímero orgánico de tres bloques) como templante (Zhao et al., 1998a). Esta clase de sólido tiene diámetros de poro que varían típicamente entre 3 y 10 nm, área específica del orden de los 700 m^2/g , un arreglo hexagonal de poros cilíndricos (Zhao et al., 1998b) y alta concentración de grupos silanoles superficiales que pueden favorecer la interacción HPA-soporte haciéndolo atractivo para aplicaciones catalíticas.

A pesar de las ventajas que sólidos como el SBA-15 y AISBA-15 ofrecen como soporte de catalizadores, la síntesis reportada por Zhao et al. (1998a), resulta poco atractiva para su aplicación a gran escala debido a que se lleva a cabo en un medio fuertemente ácido (pH 0), utilizando un alto contenido de HCl concentrado. Es por ello que recientemente se han hecho esfuerzos importantes en tratar de obtener estos materiales en condiciones de pH menos severas (Vinu et al., 2005; Kumaran et al., 2008; Sazo et al., 2010).

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos en la síntesis y caracterización de sólidos tipo AISBA-15 impregnados con un heteropoliácido de tungsteno (HPW). Los soportes fueron sintetizados en condiciones de bajo contenido de ácido mineral (HCl) para disminuir el volumen de desechos que se generan durante el procedimiento de síntesis. Los sólidos obtenidos fueron evaluados como catalizadores en la reacción de esterificación del ácido benzoico con metanol, donde el metanol realiza la función de solvente y reactivo a la vez, sin la adición otros solventes peligrosos como el tolueno.

MATERIALES Y METODOS

Síntesis de AISBA-15

Para la síntesis de los sólidos tipo AISBA-15 se utilizó un procedimiento modificado del reportado por Yue et al. (1999). Las modificaciones consistieron en mejorar la síntesis utilizando sólo la cantidad necesaria de HCl para

protonar las cadenas polietoxiladas del polímero surfactante (TCP) y evitar la generación excesiva de desechos de HCl en el procedimiento de síntesis. Típicamente, se preparó una mezcla homogénea de TCP (Pluronic 123, Aldrich) en solución acuosa a pH 1.5 ajustado con HCl 3M en agitación constante a 313 K hasta total homogenización. Seguidamente se incorporó TEOS (Tetraetilortosilicato, Merck-Schuchardt, 98%) como fuente de silicio en relación molar SiO₂: TCP 1:0.017. Luego de 1h se añadió una solución acuosa de Al (NO₃)₃·9H₂O (Fischer, 98.8%) como fuente de aluminio para obtener una relación molar Si/Al de 30 y 60 en el gel. La agitación y el calentamiento se mantuvieron durante 48 h, luego de las cuales el sólido obtenido se filtró y lavó con agua destilada hasta pH neutro para su posterior secado a 348K por 12 h y calcinación a 1K/min hasta 773K en flujo de aire por 6h.

Síntesis de HPW/AISBA-15

Se preparó una solución homogénea en EtOH-H₂O (3:1) con la cantidad requerida de HPW (H₃PW₁₂O₄₀·nH₂O, Merck) para composición de 10 y 20% p/p en el sólido final. Luego, 10 mL de la solución de heteropoliácido se pusieron en contacto durante 12 h con 1g del soporte (AISBA-15 Si/Al 30 y 60) calcinado, y posteriormente se evaporó el exceso de la solución impregnante por secado a 323K. El sólido resultante se calcinó a 1K/min hasta 773K en flujo de aire por 6h para obtener los materiales HPW(*x*)/AISBA-15(*y*), donde (*x*) representa el porcentaje en peso de heteropoliácido en el sólido y (*y*) representa la relación Si/Al del soporte.

Caracterización

Los sólidos fueron caracterizados mediante las siguientes técnicas: Fisorción de N₂ a 77K en un equipo TriStar 3000 de Micromeritics, previamente al análisis las muestras fueron desgasificadas a 523K durante toda la noche. Análisis químico elemental (AQ) por absorción atómica en un equipo GBC modelo Avanta, espectroscopía de absorción en el infrarrojo (IRFT) por pastillado con KBr en relación (KBr)/ muestra de 100:1 a 293K. Difracción de rayos X (DRX) por el método de polvo, en un equipo Siemens-Bruker AXS en el rango 2θ de 1-10 grados con radiación de CuKα. Análisis termo-gravimétrico (TGA) en un equipo TA Instruments, en flujo de aire a 10 K/min desde temperatura ambiente hasta 923K.

Reacción de esterificación del ácido benzoico con metanol

La reacción de esterificación del ácido benzoico (Riedel deHaen, 99.5%) se llevó a cabo en un reactor por carga a presión atmosférica, la temperatura de reacción se mantuvo a 333K por medio de un baño de glicerina. El ácido benzoico (2g), los catalizadores (0.5g) previamente secados durante toda la noche a 373K, el metanol (15mL) (Riedel deHaen, 99%) seco y 1mL de tolueno (ERBA, 99%) como estándar interno para fines de cuantificación cromatográfica, se pusieron en contacto bajo agitación vigorosa a la temperatura de reacción y se procedió al análisis periódico de la mezcla durante 48 h. El volumen de metanol se mantuvo constante por reposición controlada. Para el análisis cromatográfico se utilizó un equipo HP 5890 con detector de ionización a la llama (FID) y una columna HP-1 para la separación de los componentes de la mezcla.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Todos los sólidos estudiados presentaron isoterma de adsorción de nitrógeno tipo IV según la clasificación IUPAC. En la Figura 1 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de N₂ de los soportes tipo AISBA-15, en ellas se nota un incremento en el volumen de gas adsorbido a presiones relativas bajas que indica la presencia de microporos. Se observa además, una inflexión pronunciada alrededor de presiones relativas P/P₀= 0.5-0.7 en ambas muestras, que corresponde al llenado de los mesoporos. La distribución de tamaños de mesoporos obtenida por la rama de adsorción de las isotermas es estrecha, y centrada alrededor de los 4 nm. La forma del lazo de histéresis para las muestras estudiadas corresponde con el tipo H2, atribuida a la presencia de poros con forma de botella de tinta. En la Figura 2 se presentan las isotermas de adsorción-desorción de N₂ para los sólidos impregnados con heteropoliácido. La impregnación con heteropoliácido al 10 y 20 % en peso, no afectó

de manera importante las isothermas de adsorción y distribución de tamaños de mesoporo de los soportes AISBA-15.

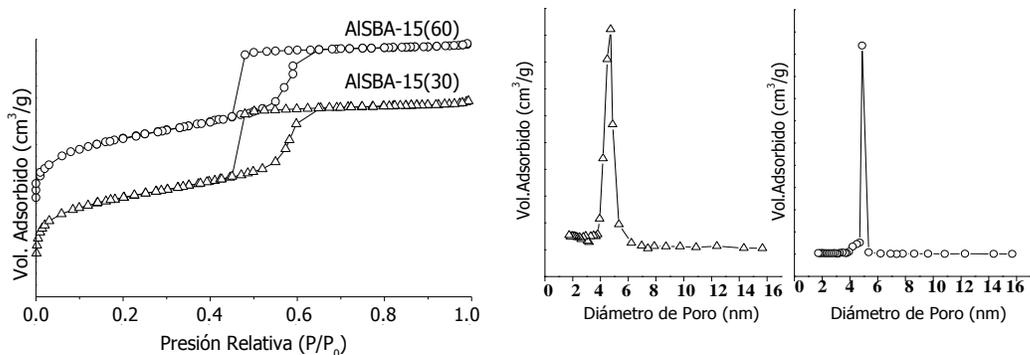


Fig.1: Isothermas adsorción-desorción de N₂ y distribución de tamaños de mesoporos para los soportes.

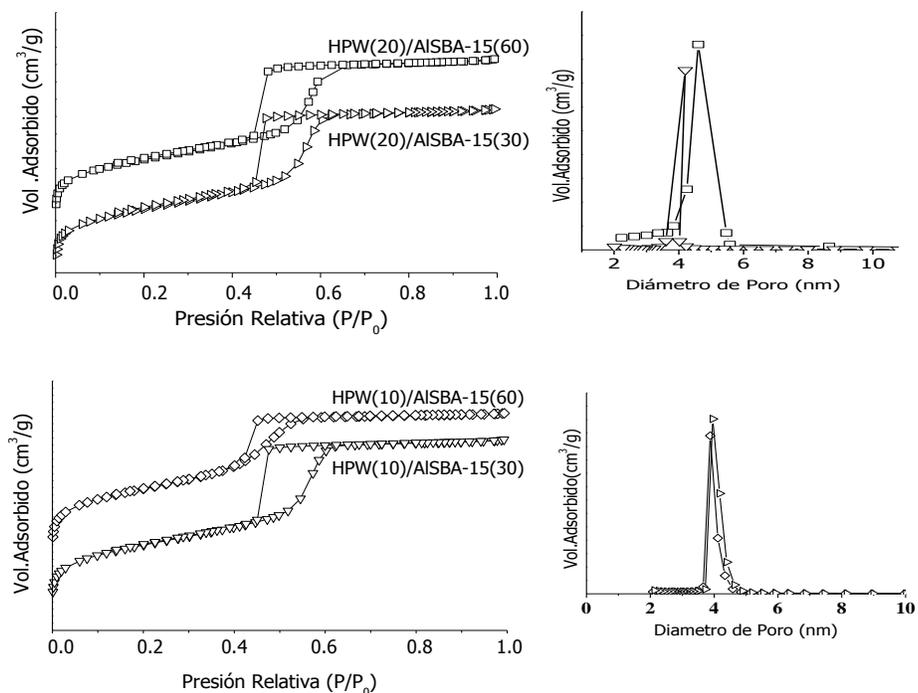


Fig.2: Isothermas adsorción-desorción de N₂ y distribución de tamaños de mesoporos para los sólidos impregnados con heteropoliácido (HPW).

En la Tabla 1 se presentan los resultados obtenidos del análisis de propiedades texturales por fisisorción de N₂. Los valores de área específica medida por el método BET ($AE_{(BET)}$), diámetro de poro promedio ($D_{pm(BET)}$), diámetro de mesoporos medidos por el modelo BJH a partir de la rama de adsorción de la respectiva isoterma ($D_{p(BJH)}$) y volumen de poro (V_p) de los alúminosilicatos, son del mismo orden de los reportados en la literatura (Zhao et al., 1998a ; Yue et al., 1999) para sólidos tipo SBA-15. A pesar que en las condiciones de este trabajo,

se utilizó una muy baja concentración de HCl comparada con la síntesis clásica que utiliza un exceso de HCl concentrado (12M), las propiedades de adsorción de nitrógeno y porosidad que presentan nuestros sólidos son de buena calidad textural. Cerca del 20% del volumen poroso de los sólidos AISBA-15 obtenidos en este trabajo está constituido por microporos ($V_{\mu p}$) y el resto corresponde a mesoporos.

Tabla 1: Propiedades texturales de los sólidos estudiados.

SOLIDOS	$AE_{(BET)}$ (m^2/g)	$*AE_{(BET)}$ ($m^2/g_{soporte}$)	Pérdida $*AE$ (%)	Vp. (cm^3/g)	% μp	Dp _(BJH) (nm)	Dpm _(BET) (nm)
AISBA-15(30)	802	802	-	0.667	22	3.7	3.3
AISBA-15(60)	742	742	-	0.647	20	3.8	3.5
HPW(20)/AISBA-15(30)	355	444	45	0.362	12	3.9	4.1
HPW(20)/AISBA15(60)	342	428	42	0.357	12	4.4	4.2
HPW(10)/AISBA-15(30)	406	451	44	0.414	12	3.9	4.1
HPW(10)/AISBA-15(60)	455	506	32	0.363	16	3.7	3.3

Los sólidos impregnados con heteropoliácido, muestran una fuerte disminución del área específica y volumen de microporos respecto al soporte, asociado a la ocupación parcial de este volumen por el HPW. Al comparar los valores de área específica normalizada por gramo de soporte sin heteropoliácido ($*AE$), se observa que la misma sufre una disminución respecto al soporte entre 42-45% por efecto de la impregnación, excepto en el caso del sólido HPW (10)/AISBA-15(60) donde se aprecia una pérdida de área específica del 32%, este sólido mostró también el mayor volumen de microporos de la serie estudiada, lo que sugiere que el heteropoliácido impregnado en este caso permanece mayoritariamente soportado sobre el volumen mesoporoso, afectando poco la microporosidad y en consecuencia no contribuye de modo importante en la pérdida de área específica. Al aumentar la cantidad de aluminio en el soporte, para un mismo contenido de heteropoliácido, la pérdida área específica $*AE$ se incrementa para ambos contenidos de HPW, lo que pudiera asociarse a una menor dispersión del heteropoliácido en la superficie porosa del sólido cuando la relación Si/Al es 30, comparada con los materiales de relación Si/Al 60. Como era de esperarse, los mayores efectos de disminución en microporosidad son observados para aquellos sólidos que contienen mayor cantidad de HPW (20%).

La estructura (ordenamiento espacial) de las muestras fue estudiada mediante DRX. En la Figura 3 se presentan los difractogramas de rayos X obtenidos para los alúminosilicatos AISBA-15. En ella se puede notar, la presencia de un pico principal de difracción a valores aproximados a $1^\circ(2\theta)$, además de 2 señales de baja intensidad entre $1.5-3^\circ(2\theta)$. Estas señales corresponden a las reflexiones (100), (110) y (200) del arreglo hexagonal de los materiales tipo SBA-15. Considerando que el diámetro de mesoporos BJH es de 3.7 y 3.8 nm para los sólidos con relación Si/Al 30 y 60 respectivamente (Tabla 1), el ligero corrimiento del pico principal correspondiente a la reflexión (100) hacia ángulos (2θ) mayores, que se puede apreciar para el sólido con relación Si/Al 30, estaría asociado a una disminución en el parámetro de celda por el engrosamiento de la pared mesoporosa debido al incremento del contenido de aluminio en la estructura silícica, aunque el análisis químico elemental mostró que para ambos soportes la incorporación de aluminio fue baja (Si/Al \sim 200-300).

Al igual que para los soportes AISBA-15, en los difractogramas de los sólidos impregnados puede observarse la presencia de un pico principal bien definido localizado alrededor de $1^\circ(2\theta)$, y señales de baja intensidad en el rango de $1.5-3^\circ(2\theta)$, como se puede apreciar en la Figura 4. La impregnación del HPW no modificó de manera importante el orden estructural de los alúminosilicatos. La preservación del orden estructural puede entenderse como un indicio de la buena dispersión del heteropoliácido sobre los soportes, como lo presentan García et al.

(2010) y Belandria et al. (2010), quienes trabajando con ácido tungstenofosfórico sobre MCM-48 y MCM-41 respectivamente, encuentran que, cuando el contenido de heteropoliácido supera el 30%, pueden formarse conglomerados del ácido que disminuyen el ordenamiento de las sílices mesoestructuradas.

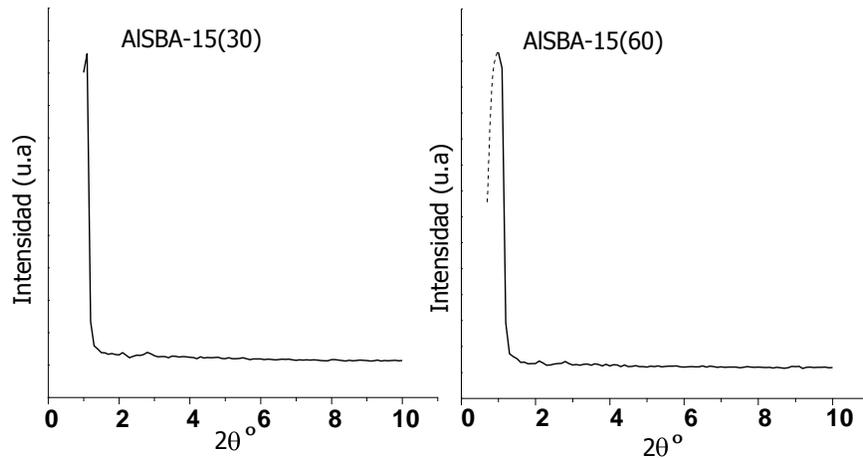


Fig.3: Difractogramas de rayos X para los soportes

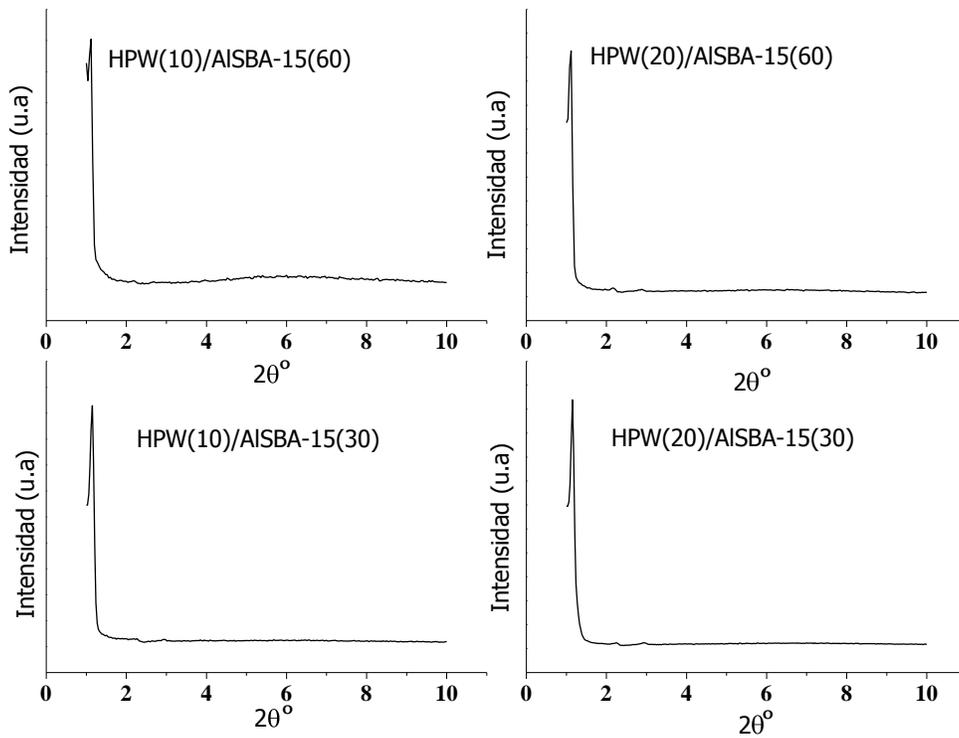


Fig. 4: Difractogramas de rayos X para los sólidos impregnados con HPW.

Los sólidos calcinados fueron analizados mediante espectroscopía infrarroja (IRFT), cuyos resultados se presentan en la Figura 5. La banda correspondiente a las vibraciones del enlace Si-O-H (964.4 cm^{-1}) y las asignadas a los enlaces Si-O-Si (463.8 cm^{-1} , 799.5 cm^{-1} y 1081.8 cm^{-1}) aparecen casi sin modificación en los sólidos impregnados con respecto a los soportes puros. La incorporación del heteropoliácido a los soportes por la ruta de impregnación húmeda y su posterior calcinación no parece modificar la estructura de la red de alúminosilicato.

La mayoría de las señales asociadas a la estructura Keggin se encuentran cerca de las frecuencias del alúminosilicato AISBA-15, haciendo difícil su identificación. Sin embargo, para un contenido de 20% en peso de HPW, se observa la aparición de una banda débil a valores cercanos a 899.0 cm^{-1} . Estas bandas están asociadas al enlace W-O-W de la estructura Keggin del heteropoliácido, la presencia de estas señales se atribuye al alto contenido de HPW y son más intensas en el sólido impregnado sobre el soporte con relación Si/Al = 60 que para el material obtenido por impregnación sobre el sólido de relación Si/Al 30. Este resultado sugiere que un menor contenido de aluminio en el soporte AISBA-15 mejora la exposición superficial de la estructura Keggin en el sólido, lo que está de acuerdo con los resultados de área específica normalizada *AE mostrados en la Tabla 1.

Por otro lado, se realizó el análisis termo-gravimétrico (TGA) a las muestras sin calcinar, en flujo de aire a temperaturas desde 298K hasta 873K, con el objeto de determinar si la temperatura de calcinación utilizada en nuestro procedimiento de síntesis (773K) pudiera ocasionar la descomposición parcial o total del heteropoliácido impregnado.

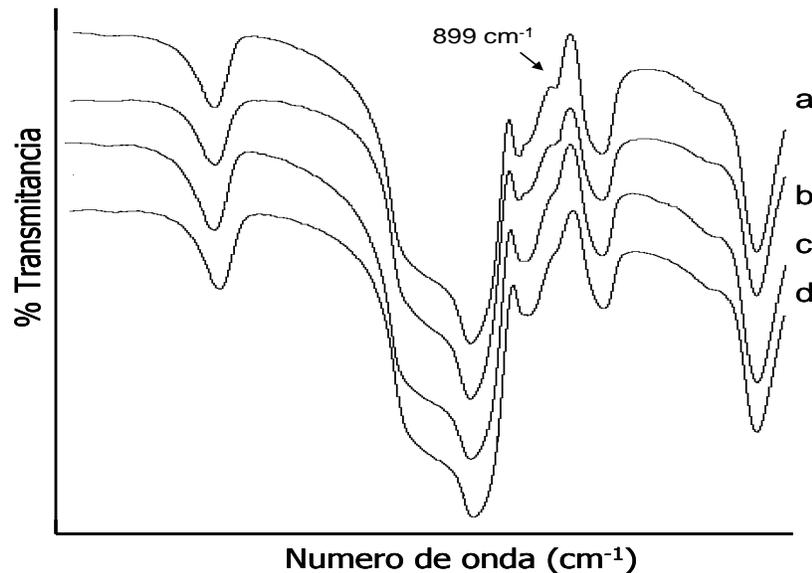


Fig.5: Espectros de IR para: a) HPW(20)/AISBA-15(60), b) HPW(20)/AISBA-15(30), c) HPW(10)/AISBA-15(60), d) HPW(10)/AISBA-15(30).

En los análisis térmico-diferencial (DTA) presentados en la Figura 6, se puede notar señales endotérmicas asociadas a la pérdida de agua fisisorbida del soporte en un rango de temperaturas entre $100\text{-}150^\circ\text{C}$ para todas las muestras, en ninguno de los análisis realizados pudo apreciarse señales exotérmicas a temperaturas entre $300\text{-}600^\circ\text{C}$ que pudieran asignarse a la descomposición de la estructura Keggin durante el proceso de calcinación según la vía: $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \rightarrow \text{P}_2\text{O}_5 + 12\text{WO}_3 + 3/2\text{ H}_2\text{O}$. Al no observarse señales atribuibles a la descomposición del heteropoliácido soportado sobre AISBA-15 se puede inferir que la estructura Keggin no

pierde integridad después de haber sido calcinadas las muestras. El procedimiento de calcinación posterior al secado, según el protocolo seguido para la impregnación de los soportes alúminosilicato parece favorecer la estabilización de la estructura Keggin en la superficie de los sólidos y evita la descomposición hacia la formación del óxido.

La naturaleza de la interacción HPW-AISBA-15 aún no se ha establecido claramente, sin embargo, por la naturaleza amorfa y la población de grupos silanoles superficiales de las paredes sólidas de los materiales tipo SBA-15, se puede suponer que sea similar a la propuesta sobre sílice y MCM-41 por Llanos et al. (2008), donde un protón del HPW reaccionaría con grupos OH superficiales del AISBA-15 formando un complejo de tipo $(\text{SiOH}_2)^+(\text{H}_2\text{PW}_{12}\text{O}_{40})^-$. Este complejo deberá ser numéricamente más abundante cuanto mayor sea la población de grupos OH aislados disponibles y como es conocido, en silicatos sustituidos con iones de metales trivalentes como el aluminio se favorece la formación de grupos OH superficiales. Así, tanto el contenido de aluminio en el soporte como la concentración de HPW impregnado deben tomarse en cuenta al evaluar el desempeño de sólidos basados en heteropoliácidos como catalizadores en reacciones de catálisis ácida como la esterificación de ácidos carboxílicos.

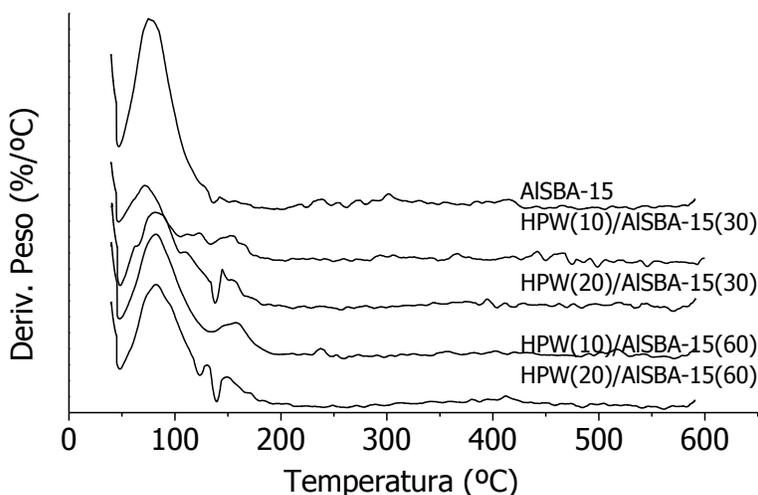


Fig. 6: Perfiles DTA en aire de los sólidos no calcinados.

Los sólidos caracterizados fueron evaluados como catalizadores en la reacción de esterificación del ácido benzoico con metanol, en la Figura 7 se presentan los resultados obtenidos. La conversión del ácido benzoico estuvo dirigida 100% hacia el éster. Para efectos de comparación, se realizó una reacción empleando como catalizador el heteropoliácido no soportado, para lo cual se añadió a la mezcla de reacción una cantidad de HPW puro, equivalente a la de los sólidos impregnados con el 10% en peso. En este experimento se obtuvo una conversión máxima de 30% a las 48h de reacción. Los catalizadores con HPW impregnado mostraron una actividad mucho mayor que los respectivos soportes y que el heteropoliácido puro, poniéndose de manifiesto la mayor eficiencia de los catalizadores soportados respecto al no soportado. Se pudo observar además, en todos los casos, que la mezcla de reacción no experimentó cambio de color en el transcurso de la reacción como consecuencia de una posible solubilización del heteropoliácido soportado hacia el medio de reacción. Los mejores resultados fueron obtenidos sobre el soporte AISBA-15(60). A tiempos cortos de reacción (24h), la conversión sobre el impregnado con 10% de HPW superó al impregnado con 20% de HPW para ambas relaciones Si/Al. En aquellos sólidos que contienen menor contenido de aluminio se favorece la conversión del

ácido benzoico hacia el éster, lo que pudiera estar asociado a la formación del complejo heteropoliácido-aluminosilicato.

Adicionalmente, se llevó a cabo la reacción con el sólido HPW(10)/AISBA(60) de la siguiente manera: Después de 5h de reacción el catalizador fue retirado del medio por filtración y se continuó la reacción hasta completar 48 h. En este caso se obtuvo una conversión final cercana al 5%. Este valor es inferior al obtenido con el heteropoliácido puro y sugiere que la participación de catálisis homogénea en nuestras reacciones es muy baja.

Aunque en la mayoría de los sólidos no pudo observarse por espectroscopia infrarroja las bandas características de la estructura Keggin, podemos suponer basados en el análisis termogravimétrico y los resultados de actividad catalítica, que en los catalizadores evaluados la estructura del heteropoliácido mantiene su integridad aún después de la calcinación. Además, posiblemente no todo el HPW puede ser detectado por IR si se encuentra localizado dentro de los canales micro y mesoporosos del sólido.

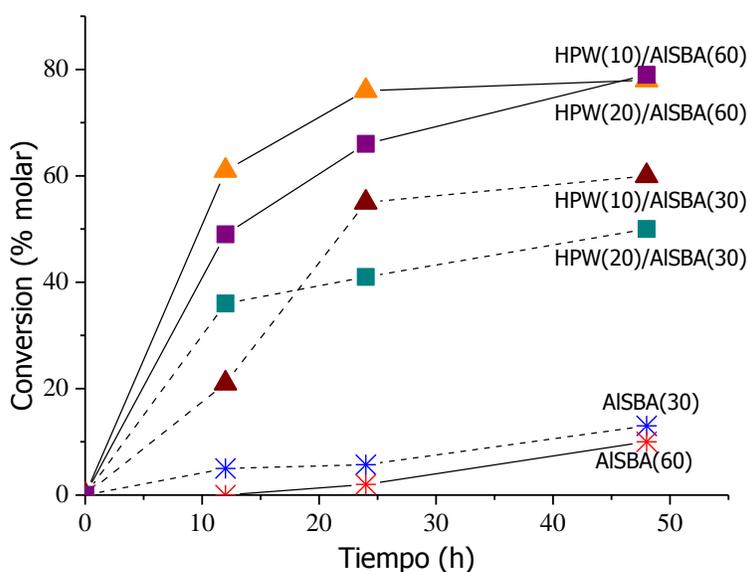


Fig.7: Conversión del ácido benzoico con metanol.

CONCLUSIONES

Se llevó a cabo de manera satisfactoria la síntesis de materiales mesoporosos ordenados y con buenas características texturales en condiciones poco contaminantes, con muy bajo nivel de desechos de ácido mineral. Los sólidos obtenidos mostraron las propiedades texturales y estructurales típicas de materiales tipo AISBA-15.

Los soportes AISBA-15 favorecen la permanencia en superficie, del heteropoliácido de tungsteno (HPW) como estructura Keggin estable a la calcinación en aire.

La actividad catalítica de los sólidos evaluados en la reacción de esterificación del ácido benzoico con metanol, en las primeras horas de reacción (lejos de la condición de equilibrio), fue mayor cuando el soporte impregnado contiene una menor cantidad de aluminio (Si/Al 60) y menor cantidad de HPW (10%), poniendo de manifiesto que la dispersión del heteropoliácido y no solo la cantidad del mismo, es un factor importante a considerar en el diseño de este tipo de catalizadores.

Los beneficios de la facilidad de separación de productos y reactantes, bajos niveles de desechos ácidos durante la síntesis del catalizador y la eliminación del uso de solventes como el tolueno para reacciones de esterificación, hacen de las sílices tipo AISBA-15 un excelente soporte para incorporar y estabilizar heteropolicompuestos como catalizadores con bajo costo ambiental.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al CDCH de la UCV por el soporte financiero para la realización de esta investigación a través de los proyectos: PG-03-7312-2008/2, PG-03-7760-2009/1 y A/A-03-7588-2009.

REFERENCIAS

- Belandria, L.; García, E.; Rondón, J.; Imbert, F.; Uzcátegui, A.; Villarroel, M.; Marín, M. (2010); *Influencia de la variación de $H_3[P(W_3O_{10})_4]xH_2O$ sobre mesoporosos MCM-41, en la reacción de isomerización de n-pentano*. Avances en Química: 5(1), 67-71.
- Gagea, B.C.; Lorgouilloux, Y.; Altintas, Y.; Jacobs P.A.; Martens, J.A. (2009); *Bifunctional conversion of n-decane over HPW heteropoly acid incorporated into SBA-15 during synthesis*. J. Catal.: 265, 99-108.
- García, E.; Rodríguez, P.; Lobo, A.; Hoffman, P.; Uzcátegui, A.; Villarroel, M.; Del Castillo, E.; González, S.; Imbert, F. (2010); *Isomerización de m-xileno sobre MCM-48 impregnada con ácido tungstenofosfórico*. Avances en Química: 5(2), 99-105.
- Kumaran, G.M.; Garg, S.; Soni, H.; Kumar, M.; Gupta, J.K.; Sharma, L.D.; Rama, K.S.; Dhar, G.M. (2008); *Synthesis and characterization of acidic properties of AISBA-15 materials with varying Si/Al ratios*. Micropor. Mesopor. Mater.: 114, 103-109.
- Llanos, A.; Melo, L.; Avendaño, F.; Montes, A.; Brito, J.L. (2008); *Synthesis and characterization of HPW/MCM-41 (Si) and HPW/MCM-41(Si/Al) catalysts: Activity for toluene alkylation with 1-dodecene*. Catal. Today: 133-135, 20-27.
- Marziano, N.C.; Tortato, C.; Ronchin, L.; Bianchi, C.(2000); *On the acidity of liquid and solid acid catalysts. Part 3. Esterification of benzoic and mesitoic acids*. Catal. Lett.: 64, 15-22.
- Pizzio, L.R., Vazquez, P.G.; Cáceres, C.V.; Blanco, M.N. (2003); *Supported Keggin type heteropolycompounds for ecofriendly reactions*. Appl. Catal. A: 256, 125-139.
- Sazo, V.; López, C.M.; González, G.; Arregui, A.; Gomes, M.E.; Urbina, C. (2010); *Transformation of 1-butene over AISBA-15 synthesized at different conditions of pH and hydrolysis*. Appl. Catal. A: Gen.: 380, 118-124.
- Vinu, A.; Kumar, G.S.; Ariga, K.; Murugesan, V. (2005); *Preparation of highly ordered mesoporous AISBA-15 and its application to isopropylation of m-cresol*. J. Mol. Catal. A: Chem.: 235, 57-66.
- Yang, L.; Qi, Y.; Yuan, X.; Shen, J.; Kim, J. (2005); *Direct synthesis, characterization and catalytic application of SBA-15 containing heteropolyacid $H_3PW_{12}O_{40}$* . J. Molec. Catal. A : 229, 199-205.
- Yue, Y.; Gedeon, A.; Bonardet, J.L.; Melosh, N.; Espinosa, J.B.D.; Fraissard, J. (1999); *Direct synthesis of AISBA mesoporous molecular sieves: characterization and catalytic activities*. Chem. Commun.: 19, 1967-1968.

Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Fredrickson, G.H.; Chmelka, B.F.; Stucky, G.D. (1998a); *Triblock copolymer synthesis of mesoporous silica with periodic 50 to 300 Angstrom Pores*. Science: 279, 548-552.

Zhao, D.; Huo, Q.S.; Feng, J.; Chmelka, B.F.; Stucky, G.D. (1998b); *Nonionic Triblock and Star Diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures*. J. Am. Chem. Soc.: 120, 6024-6036.