Registro N°ISSN 1668-4788

DESARROLLO DE TAMICES MOLECULARES MESOPOROSOS PARA SU APLICACIÓN EN LA SÍNTESIS DE ε-CAPROLACTAMA.

Eliana Gabriela Vaschetto

Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ-UTN-CONICET), Facultad Regional Córdoba, Maestro López y Cruz Roja Argentina, CP: 5016 Córdoba, Argentina.

Dra. Eliana Vaschetto

Ingeniera Química-Doctora en Ingeniería-Mención Química.
Actualmente trabaja en el Centro de investigación y Tecnología Química (CITeQ) Universidad Tecnológica Nacional-Córdoba.
Es Investigador Asistente (CONICET), Docente Ayudante de trabajos prácticos de primera. Categoría "D": Investigador Asociado y Categoría "V" programa de incentivo a Docentes investigadores de Universidades Nacionales.
El Presente, es un resumen del trabajo premiado por el Instituto Sabato, correspondiente a los premios 2014-2016, en la categoría: **"Tesis de Doctorado en el Campo de la Ciencia y Tecnología de Materiales."**

RESUMEN

Este trabajo de tesis fue orientado al desarrollo de catalizadores mesoporosos del tipo MCM-41 modificados con aluminio y boro como potenciales catalizadores para la obtención de ε-Caprolactama (precursor del Nylon 6) en la reacción de reordenamiento de Beckmann en fase vapor a partir de ciclohexanona oxima. El polímero Nylon 6 es el material de partida para una gran variedad de fibras sintéticas y plásticos. La ruta de síntesis clásica para la producción de Caprolactama utiliza la ciclohexanona oxima empleando ácido sulfúrico como catalizador. Este proceso resulta ecológica y económicamente cuestionable, debido al uso de un ácido concentrado altamente corrosivo y contaminante. Con el fin de contribuir al estudio de un proceso más eficiente y ambientalmente compatible, se llevó a cabo la reacción de reordenamiento en fase vapor en presencia de catalizadores mesoestructurados. Para ello se sintetizaron y caracterizaron tamices moleculares del tipo MCM-41 modificados con heteroátomos, tanto por vía convencional como a través de un proceso que implica la formación de precursores zeolíticos en el gel inicial. Se estudió especialmente la influencia de las distintas variables de síntesis (tiempo de agitación, tiempo de tratamiento hidrotérmico y concentración del heteroátomo en el gel de síntesis así como tiempo de tratamiento hidrotérmico de la solución precursora, envejecimiento a temperatura ambiente o tratamiento hidrotérmico del gel final en el caso de sólidos sintetizados a partir de precursores zeolíticos) sobre la génesis de formación de los sitios activos en el material y la naturaleza de su fuerza ácida en relación a las propiedades catalíticas. Por otra parte se estudiaron las diferentes variables de reacción tales como temperatura, tiempo de contacto y tipo de solvente para encontrar las condiciones óptimas que maximizan el rendimiento a ε-Caprolactama, analizándose también la estabilidad y reusabilidad del catalizador. De esta manera fue posible contribuir al avance del conocimiento científico y al desarrollo de una vía alternativa para lograr la producción selectiva de ε-Caprolactama a través del empleo de sólidos mesoporosos eficientes y bajo condiciones moderadas de reacción.

ABSTRACT

This thesis work was oriented to the development of mesoporous catalysts with MCM-41 structure, modified with aluminum and boron as potential catalysts to obtain of ε-Caprolactam (precursor of Nylon 6) in the reaction of rearrangement of Beckmann in vapor phase from Cyclohexanone oxime. Nylon 6 polymer is the starting material for a wide variety of synthetic fibers and plastics. The classic synthesis route for the production of Caprolactam uses cyclohexanone oxime with sulfuric acid as catalyst. This process is ecologically and economically questionable due to the use of a highly corro-

sive and contaminant concentrated acid. In order to contribute to the study of a more efficient and environmentally compatible process, the reaction of rearrangement in vapor phase was carried out in the presence of mesostructured catalysts. For this, MCM-41 molecular sieves modified with heteroatoms were synthesized and characterized, both by conventional way and through a process that involves the formation of zeolite precursors in the initial gel. The influence of different synthesis variables (agitation time, hydrothermal treatment time and concentration of the heteroatom in the synthesis gel as well as hydrothermal treatment time of the precursor solution, aging at room temperature or hydrothermal treatment of the final gel for solids synthesized from zeolitic precursors) on the genesis formation of active sites in the materials and the nature of its acidic force relative to the catalytic properties. On the other hand, different reaction variables such as temperature, contact time and solvent type were studied to find the optimum conditions that maximize the yield to ε-Caprolactam, also analyzing the stability and reusability of the catalyst. In this way it was possible to contribute to the advancement of scientific knowledge and to the development of an alternative way to achieve the selective production of ε-Caprolactam through the use of efficient mesoporous solids under moderate reaction conditions.

INTRODUCCIÓN

Uno de los campos que más contribuirá a los desarrollos científicos y tecnológicos a lo largo del siglo XXI es la nanotecnología. Dentro de esta área, los materiales mesoporosos presentan la capacidad de ensamblar y organizar componentes inorgánicos, orgánicos e incluso biológicos en un material único. Estas características representan una dirección interesante para el desarrollo de materiales innovadores que puedan presentar una amplia gama de nuevas propiedades. En este sentido se ha reportado la potencial aplicabilidad de materiales mesoporosos del tipo M41S modificados con Al o B para la mencionada reacción [1-11]. Estos tamices moleculares del tipo MCM-41 han permitido desarrollar catalizadores aplicables en numerosos procesos industriales. Sus características como la gran área superficial (más de 1000 m^2/g) y estructura altamente porosa y ordenada (diámetros de poros entre 2 y 10 nm) son las principales responsables de que estos materiales presenten una alta capacidad de adsorción incluso de moléculas voluminosas.

Las propiedades catalíticas de estos tamices moleculares se deben a la presencia de heteroátomos en la estructura, mediante la modificación de los materiales MCM-41 con diferentes metales, los cuales generan sitios activos en el material. Por otro lado, la estructura final del material depende de una serie de factores como concentración del metal, pH de la solución y tiempo de síntesis. Este último es un parámetro que puede afectar las propiedades químicas y texturales del catalizador obtenido.

Utilizando elementos como Ga, Ti, V, Al o B [12-14] mediante la síntesis convencional, se observó que las propiedades catalíticas de los materiales MCM-41 mejoraban. Además, a los efectos de introducir algún orden estructural en las paredes de los poros del material e incrementar así su actividad catalítica, se han explorado también rutas de síntesis no convencionales. Se pueden obtener mezclas de cristales zeolíticos y materiales mesoporosos, logrando avances para mejorar el orden estructural, la estabilidad hidrotérmica y las funciones ácidas de las mesoestructuras [15-17]. Así, hoy en día, la nanotecnología permite la posibilidad de controlar la formación de un sitio activo manipulando la estructura del catalizador y por lo tanto sus propiedades [18].

De esta manera, en este trabajo se sintetizaron y caracterizaron catalizadores mesoestructurados por "vía convencional" modificados con Aluminio y Boro mediante incorporación directa del heteroátomo en el gel de síntesis y materiales mesoporosos "vía precursores zeolíticos" modificados con Al. La incorporación del heteroátomo en la estructura silícea se ha implementado con el fin de analizar las propiedades estructurales y la naturaleza, origen, proporción y fuerza de los sitios ácidos generados en las distintas estructuras [19,20].

Por otra parte, se evaluaron catalíticamente los materiales sintetizados en la Reacción de reordenamiento de Beckmann en fase vapor para la obtención de ε-Caprolactama (ε-C), monómero del nylon 6, a partir de ci-

clohexanona oxima (CHO), buscando promover la formación selectiva de dicho producto. La ruta de síntesis clásica para su producción involucra ácido sulfúrico fumante en fase líquida como catalizador (catálisis homogénea). Este proceso resulta problemático, debido al uso de un ácido concentrado altamente corrosivo y contaminante. Además, entre las desventajas del proceso pueden mencionarse además la producción de grandes cantidades de sulfato de amonio como subproducto, de bajo valor. Con el fin de contribuir al estudio de un proceso más eficiente y ambientalmente compatible, se llevó a cabo en este trabajo la reacción de reordenamiento en fase vapor en presencia de catalizadores sólidos mesoestructurados (catálisis heterogénea), estudiando las diferentes variables de reacción.

EXPERIMENTAL

Síntesis de materiales.

Los materiales mesoporosos sustituidos con Al, se sintetizaron usando tetraetoxisilano (TEOS) y aluminato de sodio ($NaAlO_2$) como fuentes de Si y Al respectivamente, bromuro de cetiltrimetil amonio (CTA) como surfactante e hidróxido de sodio (NaOH) para la hidrólisis y ajuste del pH. Se analizaron variables de síntesis como contenido de Al, tiempo y temperatura de agitación y tiempo de tratamiento hidrotérmico.

Los materiales mesoporosos sustituidos con B se sintetizaron de la misma manera que con Al, solo que se usó ácido bórico (H_3BO_3) como fuente de B e hidróxido de amonio (NH_4OH) para la hidrólisis y ajuste del pH. Se analizaron variables de síntesis como contenido de B, tiempo y temperatura de agitación, fuente de hidróxido y tiempo de tratamiento hidrotérmico.

Los materiales vía precursores zeolíticos sustituido con Al, se sintetizaron usando TEOS y $NaAlO_2$ como fuentes de Si y Al respectivamente, y una solución acuosa de hidróxido de tetrapropil amonio (TPA) como surfactante de la fase zeolítica que luego se trató hidrotérmicamente a 80 °C. Posteriormente se le agregó una solución acuosa de CTA y se sometió nuevamente a tratamiento hidrotérmico a 100 °C. Se analizaron variables de síntesis como contenido de Al, tiempo y temperatura de agitación de gel precursor, tiempo de tratamiento hidrotérmico del gel precursor, cantidad de agente moldeante de la estructura mesoporosa y tiempo de tratamiento hidrotérmico del gel final.

Los sólidos resultantes se filtraron, lavaron y secaron a 60°C durante toda la noche. El surfactante se evacuó de las muestras bajo flujo continuo de N_2 y posterior calcinación en flujo de aire a 500°C.

Caracterización de los materiales.

Los materiales se caracterizaron por Difracción de Rayos X (DRX: difractómetro Philips PW 3830 en el intervalo de 2θ de 1,5° a 7°), Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ^{27}Al (RMN: Bruker Avance II 300 usando polarización directa con pulsos de 1μs de duración y tiempo de repetición de 2s), área específica (Chemisorb pulso por punto único en P/P0= 0,3 mediante método BET), Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM: Microscopio JEOL JEM-1200 EX-II) y de Barrido Electrónico (SEM: JEOL JSM-6380LV), Espectroscopia de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES-VARIAN), Infrarrojo (FT-IR: JASCO 5300) y acidez por adsorción-desorción de piridina (FT-IR de Py).

Evaluación catalítica.

Los materiales sintetizados fueron evaluados catalíticamente en la reacción de Reordenamiento de Beckmann, en un reactor de lecho fijo situado en un horno a temperaturas variables. Se alimentó una solución de CHO en diversos solventes (concentración variable) y se utilizaron distintos tiempos de contacto (W/F= gh/mol: g de catalizador sobre la velocidad de alimentación de CHO). Las muestras de reacción fueron analizadas por cromatografía gaseosa utilizando un equipo Perkin Elmer-Clarus 500 con columna capilar (ZB-1) e identificados por cromatografía gaseosa - masa en un Perkin Elmer – clarus 500 acoplado a un detector de Masa utilizando una columna Elit E1.

RESULTADOS

A lo largo de este trabajo se estudió la influencia de las variables de síntesis de materiales mesoporosos y de las condiciones operativas de reacción en el Reordenamiento de Beckmann en fase vapor de la CHO para obtener el precursor del nylon 6. Para esto, se abordaron los siguientes objetivos:

Optimización de la Matriz MCM-41 Silícea Pura: Se investigó la preparación de una serie de matrices de silicio mesoporosas del tipo MCM-41 con el fin de estudiar la influencia de las diferentes condiciones de síntesis en la mesoestructura formada. Aquellos sólidos con mayor calidad estructural fueron evaluados catalíticamente, a fines comparativos y como punto de referencia para analizar los materiales modificados con heteroátomos.

Síntesis y Evaluación Catalítica de Silicatos Mesoporosos Modificados con Aluminio: Se sintetizaron y caracterizaron materiales mesoporosos Al-MCM-41 modificados por el método de incorporación directa. Se estudió el efecto de las diferentes variables tales como tiempo de agitación del gel de síntesis, tiempo de tratamiento hidrotérmico y contenido de Al en los sólidos, sobre sus propiedades estructurales y sobre la naturaleza, origen, proporción y fuerza de los sitios ácidos generados. Se logró establecer una estrecha correlación entre tales sitios ácidos generados y el comportamiento catalítico en la reacción en estudio, bajo condiciones suaves. De esta manera se llegó a identificar con precisión los sitios responsables de tal actividad que justifican además la altísima selectividad al producto deseado [21-23].

Optimización de las Condiciones de Reacción Empleando Silicatos Mesoporosos Modificados con Aluminio: Se estudió el efecto de la temperatura, la presencia de diferentes disolventes en la alimentación y el tiempo de contacto sobre el comportamiento catalítico del sólido Al-MCM-41 sintetizado a partir de una relación molar Si/Al= 20. Mediante el análisis de estas variables se lograron proponer caminos de reacción que justifican los productos y subproductos obtenidos. Finalmente bajo condiciones de reacción óptimas se analizó el rendimiento catalítico incluyendo la estabilidad en el tiempo y la posibilidad de reutilización del catalizador [24].

Síntesis y Evaluación Catalítica de Silicatos Mesoporosos Modificados con Boro. Se sintetizaron y caracterizaron materiales mesoporosos B-MCM-41 modificados por el método de incorporación directa. Se estudió el efecto del tiempo de agitación del gel, tratamiento hidrotérmico, fuente de hidróxido y contenido de boro en los sólidos sobre sus propiedades estructurales y ácidas. Se logró también identificar el origen, cantidad y fuerza de tal acidez, relacionándola con los resultados catalíticos encontrados. Se analizaron diversas condiciones de reacción como temperatura, tiempo de contacto y tiempo de reacción. Además, bajo condiciones de reacción óptimas, se analizó también el rendimiento catalítico incluyendo la estabilidad en el tiempo y la posibilidad de reutilización del catalizador [25].

Síntesis y Evaluación Catalítica de Materiales Mesoporosos a partir de Precursores Zeolíticos: Finalmente se estudiaron detalladamente distintas condiciones de síntesis de sólidos mesoporosos con el fin de obtener entidades zeolíticas en su estructura. Así, el tiempo de tratamiento hidrotérmico de la solución precursora, el tiempo de envejecimiento o de tratamiento hidrotérmico del gel final y el contenido de heteroátomo fueron analizados en relación a las fases obtenidas, sus características estructurales y ácidas. Las mismas fueron a su vez correlacionadas con el comportamiento catalítico de los sólidos en comparación con los materiales sintetizados por vía hidrotérmica tradicional.

CONCLUSIONES

En primer lugar se investigó la optimización del método de síntesis de los silicatos mesoporosos MCM-41. A partir de estas investigaciones se logró un procedimiento de preparación favorable, utilizando CTA como agente director de estructura, hidróxido de sodio como fuente de hidróxido y TEOS como fuente de silicio, mediante agitación del gel de síntesis por 7 h a temperatura ambiente y tratamiento hidrotérmico a 100 °C durante 6 días. De esta manera se obtuvo una fase de sílice mesoporosa pura con un arreglo hexagonal de canales unidimensionales altamente ordenado

y de largo alcance. Estos materiales fueron evaluados "a fines comparativos" en la reacción bajo estudio y como era esperable, no manifestaron actividad catalítica significante.

Los materiales mesoporosos fueron modificados con Aluminio mediante incorporación directa del heteroátomo en el gel de síntesis con posterior tratamiento hidrotérmico, estudiando como variables de síntesis: tiempo de agitación, tiempo de tratamiento hidrotérmico y contenido de Al en el gel inicial. Se lograron estructuras mesoporosas del tipo Al-MCM-41, las cuales presentaron elevados valores de área específica (~ 1100 m^2/g) y alta regularidad estructural evidenciada por TEM y DRX. El procedimiento de síntesis empleado permitió la incorporación de Al en sitios tetraédricos de la red evidenciada por IR-TF y RMN, la cual dependió tanto del tiempo de agitación del gel inicial como del tiempo de tratamiento hidrotérmico. Esta incorporación de Al en la red, maximizada por 7 h de agitación del gel inicial y 6 días de tratamiento hidrotérmico, condujo a la formación de silanoles nido en sitios de defectos estructurales, evidenciada por IR-TF. Estudios de adsorción-desorción de piridina seguidos por IR-TF permitieron identificar una acidez de Brønsted muy débil asociada a estos silanoles nido en los materiales Al-MCM-41. La proporción de estos silanoles ácidos se incrementó conforme aumentó la presencia de Al en la red, y fueron identificados como los sitios responsables de la actividad catalítica en la reacción de Reordenamiento de Beckmann en fase vapor. Utilizando los materiales con mayor contenido de Al (Si/Al = 10 y 20) se logró maximizar la proporción de silanoles nido y bajo condiciones suaves de reacción (320 °C, W/F=40 gh/mol, 1-hexanol y TOS= 15 min.) se alcanzaron conversiones de CHO de aproximadamente 60-66%. Asimismo, la selectividad a ε-C se mantuvo en el orden del 100% para todos los contenidos de Al, lo que indicó que la fuerza ácida de los sitios activos se mantiene lo suficientemente débil para no catalizar la formación de subproductos.

Por otra parte, luego de seleccionar el catalizador Al-M(20) (Si/Al=20), en función de su elevada actividad catalítica y menor requerimiento de fuente de Al inicial en comparación con Al-M(10), se estudió el reordenamiento de la CHO a ε-C en el rango de temperaturas = 300 - 380 °C, W/F = 1 - 60 gh/mol y TOS = 0 - 3600 min. Al aumentar la temperatura, la conversión de CHO alcanzó casi el 100% a 380 °C. La ε-C fue el principal producto de reacción en todo el rango de temperaturas estudiadas y los subproductos incluyeron ciclohexanona (CH), 5- hexenonitrilo (HEN), anilina (AN), ciclohexenona (CHE) y hexanonitrilo (HAN). El rendimiento a ε-C alcanzó un valor máximo de 83% a 360 °C y luego disminuyó a temperaturas más altas debido a su descomposición en la superficie del catalizador. A una temperatura de 360 °C, conforme a la variación del W/F y a las curvas OPE, la ε-C (producto principal), la CH y el HEN (rendimientos inferiores a 10%) aparecen como productos primarios derivados del reordenamiento, hidrólisis, deshidratación y fragmentación de la CHO, mientras la AN (rendimiento inferior al 3%) aparece como producto secundario que se forma a partir del HEN. Mientras tanto, el uso de un disolvente polar tal como el 1-hexanol permitió alcanzar los más altos rendimientos a ε-C, inhibiendo a su vez la formación de subproductos. Además, se corroboró la estabilidad y la posibilidad de reutilización del catalizador durante tiempos de reacción de 3600 min. y a través de tres ciclos catalíticos. Finalmente, el material Al-M(20) mostró el más alto rendimiento catalítico a 360 °C, W/F = 40 gh/mol y con el uso de 1-hexanol como solvente, exhibiendo una conversión de CHO = 95% y un rendimiento a ε-C = 83%. La alta eficiencia de este catalizador fue atribuida tanto a su ordenamiento de mesoporos uniformes que da lugar a una elevada superficie específica como al carácter débilmente ácido de su superficie, derivado de los grupos hidroxilos presentes en silanoles nido generados en sitios de defecto estructural a causa de la introducción del Al en la red.

Por otra parte, también se sintetizaron materiales del tipo MCM-41 sustituidos con Boro. Se investigó la influencia de la variación del tiempo de tratamiento hidrotérmico, la fuente de hidróxido y el contenido de B, exhibiendo todas las muestras buenos valores de área específica (~ 900 m^2/g) y alta regularidad estructural. Inicialmente se sintetizaron estos materiales con NaOH como fuente de hidróxido, donde, en función de los resultados de caracterización, los materiales obtenidos bajo

esta metodología se asemejaron mucho a la matriz silícea pura, quien por sí sola no es catalíticamente activa. La causa de la formación de estos materiales netamente silíceos es probablemente debida a la utilización de una base fuerte con un ácido fuerte como fuente de B; esto da lugar a una neutralización al inicio de la síntesis del material y posterior eliminación del heteroátomo en la etapa de lavado y filtrado, sin lograr la incorporación del B en la estructura. Por ello, se remplazó en la síntesis la fuente de hidróxido de sodio por hidróxido de amonio. Así, se demostró que utilizando NH_4OH, 6 días de tratamiento hidrotérmico y aumentando la cantidad de B en el gel de síntesis, (Si/B= 10 y 20) se logró una mayor incorporación de B en la red y proporción de sitios ácidos (acidez de Brønsted moderada, asociada a los hidroxilos ácidos de los silanoles nido presentes en la estructura).

Al igual que con el material Al-MCM-41, se estudiaron las variables de reacción para encontrar las condiciones óptimas que maximicen el rendimiento a ε-C utilizando el material B-MCM-41. Así, con el material sintetizado con relación molar Si/B= 20, se obtuvieron conversiones de CHO del 54%, con rendimientos a ε-C del 45%, bajo las siguientes condiciones óptimas de reacción: temperatura= 320°C, W/F=40 gh/mol y solvente= 1-hexanol. Finalmente el material bajo estas condiciones, mostró también alta estabilidad y tiempo de vida útil.

Por último, se sintetizaron materiales mesoporosos a partir de precursores zeolíticos. Se investigó la influencia de la variación del tiempo de tratamiento hidrotérmico en el gel precursor, tiempo de envejecimiento y tiempo de tratamiento hidrotérmico del gel final. Se demostró que el tiempo de tratamiento hidrotérmico del gel final favorece la formación de dominios zeolíticos, dando lugar a fases netamente zeolíticas cuando éste aumenta por encima de 14h para las relaciones molares Si/Al = 20 y 60. Además el incremento de estos dominios zeolíticos en el material origina una mayor fuerza ácida asociada a los hidroxilos de los silanoles nido (corroborada por la presencia de Py a mayores temperaturas de desorción y por el corrimiento de la banda IR en la región del OH asignada a los silanoles nido). Esta acidez incrementada da lugar a mayores conversiones de CHO pero con un rendimiento a ε-C casi constante, lo que evidencia la disminución de su selectividad (aumento de la proporción de subproductos). Así, se lograron conversiones de CHO entre el 63 y 70 % con rendimientos a ε-C entre 34 y 50 % con los materiales con estructura mesoporosa sintetizados a partir de precursores zeolíticos.

Comparando los tres materiales sintetizados en esta tesis (Al-MCM-41, B-MCM-41 y mesoporosos a partir de precursores zeolíticos sustituidos con Al), aquéllos del tipo Al-MCM-41 presentaron la acidez más débil y mayor proporción de silanoles nido, dando lugar a los mejores resultados catalíticos (conversión de CHO = 95% y un rendimiento a ε-C = 83%) bajo condiciones de reacción moderadas (360 °C, W/F = 40 gh/mol, solvente: 1-hexanol y TOS: 15 min.). En tanto, los sólidos B-MCM-41 manifestaron una acidez moderada mientras que los materiales sintetizados con precursores zeolíticos presentaron la mayor acidez, conduciendo esto a menores rendimientos a ε-C y por ende mayor producción de subproductos.

Finalmente se propone una vía promisoria para la obtención selectiva de ε-C (importante intermediario en la fabricación del nylon-6), mediante la utilización de un sólido altamente eficiente Al-M(20) en conjunción con condiciones de reacción moderadas. Así, la catálisis heterogénea puede contribuir, de manera sustentable y eco-compatible a mejorar el proceso de fabricación del polímero nylon-6, material de partida para una gran variedad de fibras sintéticas y plásticos, que actualmente presenta una problemática ambiental preocupante.

REFERENCIAS

[1] L. Dai, K. Koyama, T. Tatsumi; Catal. Lett. 53 (1998) 211.

[2] K. Chaudhari, R. Bal, A. Chandwadkar, S. Sivasanker, J. Mol; Catal. A 177 (2002) 247.

[3] L. Forni, C. Tosi, G. Fornasari, F. Trifiro, A. Vaccari, J. Nagy, J. Mol; Catal. A 221 (2004) 97.

[4] J. Chang, A. Ko; Catal. Today 97 (2004) 241.

[5] R. Maheswari, K. Shanthi, T. Sivakumar, S. Narayanan; Appl. Catal. A 248 (2003) 291.

[6] A. Ko, C. Hung, C. Chen, K. Ouyang; Catal. Lett. 71 (2001) 219.

[7] T. Conesa, J. Campelo, D. Luna, J. Marinas, A. Romero; Appl. Catal. B70 (2007) 567.

[8] T. Conesa, J. Hidalgo, R. Luque, J. Campelo, A. Romero; Appl. Catal A 299 (2006) 224.

[9] C. Ngamcharussrivichai, P. Wu, T. Tatsumi; Catal. Commun. 8 (2007) 135.

[10] V. Sundaramurthy, N. Lingappan; Micropor. Mesopor. Mater. 65 (2003) 243-255.

[11] V. Sundaramurthy, I. Eswaramoorthi, N. Lingappan; Can. Chem. 82 (2004) 631.

[12] K. Reddy, C. Song, Catal. Lett. 36 (1996) 103-109.

[13] A. Chenite, Y. Le Page, A. Sayari, Chem. Mater. 7 (1995) 1015-1019.

[14] U. Oberhagemann, I. Topalovic, B. Marler, H. Gies, Stud. Surf. Sci. Catal. 98 (1995) 17-18.

[15] Z. Zhang, Y. Han, L. Zhu, R. Wang, Y. Yu, S. Qiu, D. Zhao, F. Xiao, Angew. Chem. Int. Ed. 40 (2001) 1258-1262.

[16] J. Agúndez, I. Díaz, C. Márquez-Álvarez, E. Sastre, J. Pérez-Pariente, Stud. Surf. Sci. Catal. 154 (2004) 2907-2914.

[17] J. Pérez-Pariente, I. Díaz, J. Agúndez, C.R. Chimie 8 (2005) 569-578.

[18] C. Chanquía, A. Cánepa, K. Sapag, P. Reyes, E. Herrero, S. Casuscelli, G. Eimer. Top Catal. 54 (2011) 160-169.

[19] P. Tanev, M. Chibwe, T. Pinnavaia, Nature 368 (1994) 321-323.

[20] R. Schmidt, D. Akporiaye, M. Stocker, O. Ellestad, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1994) 1493-1494.

[21] E. Vaschetto, G. Monti, E. Herrero, S. Casuscelli, G. Eimer. Applied Catalysis A. 453 (2013) 391-402.

[22] E. Vaschetto, Julio Fernandez, Sandra Casuscelli, Griselda Eimer.. Catalysis Letters (2013) 143:333–338.

[23] E. Vaschetto, G. Pecchi, S. Casuscelli, G. Eimer. Microporous and Mesoporous Materials. 200 (2014) 110–116.

[24] E. Vaschetto, S. Casuscelli, G. Eimer. Microporous and Mesoporous Materials. 221 (2015) 175-181.

[25] E. Vaschetto, G. Pecchi, Sandra G. Casuscelli, Griselda A. Eimer. Microporous and Mesoporous Materials. http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.06.039.