

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 384 847**

21 Número de solicitud: 201001574

51 Int. Cl.:

**B01J 23/00** (2006.01)

**B01J 35/10** (2006.01)

**B01J 37/03** (2006.01)

**B01J 21/08** (2006.01)

**B01J 23/24** (2006.01)

**B01J 23/28** (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación: **14.12.2010**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **13.07.2012**

43 Fecha de publicación del folleto de la solicitud:  
**13.07.2012**

71 Solicitante/s:  
**UNIVERSIDAD DE ALICANTE  
CTRA. SAN VICENTE DEL RASPEIG, S/N  
03690 ALICANTE, ES**

72 Inventor/es:  
**ALCAÑIZ MONGE, JUAN ANTONIO**

74 Agente/Representante:  
**No consta**

54 Título: **PROCEDIMIENTO Y SÍNTESIS DE SALES NANOESTRUCTURADAS BASADAS EN  
POLIOXOMETALATOS CON MESOPOROSIDAD DISEÑADA.**

57 Resumen:

Procedimiento y síntesis de sales nanoestructuradas basadas en polioxometalatos con mesoporosidad diseñada.

La presente invención se refiere a un procedimiento de síntesis de sólidos mesoporosos a partir de una sal de polioxometalato, al sólido mesoporoso obtenido y al uso del mismo como soporte de catalizadores o como catalizador.

ES 2 384 847 A1

5 DESCRIPCIÓN

Procedimiento y síntesis de sales nanoestructuradas basadas en polioxometalatos con mesoporosidad diseñada.

CAMPO DE LA INVENCIÓN

- 10 La presente invención se encuadra en general dentro del campo de la química y en particular se refiere a un método para la síntesis de sólidos mesoporosos.

ESTADO DE LA TÉCNICA

- 15 La síntesis de nuevos sólidos mesoporosos, así como el estudio de sus aplicaciones en catálisis heterogénea, es un área de enorme interés tanto para la química como la tecnología química. En muchas aplicaciones de catálisis, el interés de los sólidos mesoporosos reside en que proporcionan una superficie modificable, sobre la cual resulta fácil controlar la funcionalidad de la superficie o la incorporación de catalizadores sobre la misma. Por ello, muchas aplicaciones
- 20 de los sólidos mesoporosos es la de actuar como soportes de catalizadores. Así, se han preparado numerosos catalizadores basados en nanopartículas de metales de transición (mayoritariamente metales nobles -Pt, Pd, Rh, Ru, Au-, o aleaciones de metales nobles -Ru<sub>5</sub>Pt, Ru<sub>10</sub>Pt<sub>2</sub>, Pd<sub>6</sub>Ru<sub>6</sub>-, o de óxidos metálicos (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, NiO, OsO<sub>4</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)) soportadas en las paredes de los mesoporos.
- 25 En relación con los anteriores catalizadores, en las últimas décadas existe una intensa investigación en la búsqueda de nuevos catalizadores que resulten más económicos (en sustitución de metales nobles) y sean medioambientalmente menos perjudiciales (ie. sustituyendo al H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o HF, ampliamente utilizados en procesos de refinado de petróleo). Los más prometedores son los basados en
- 30 polioxometalatos (POM) (C. L. Hill, guest editor, Chemical Reviews 98 (1998) 1-387). En relación con los sólidos mesoporosos, también se han soportado POM

en estos sólidos. En cambio, el desarrollo controlado de mesoporosidad en sales insolubles basadas en POM es un aspecto que aún no se ha analizado en la literatura. La existencia de mesoporosidad en algunas sales POM ha sido descrita en la literatura (M. Misono, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 30 (1988) 339; M. Misono, N. Nojiri, *Appl. Catal. A: General* 64 (1990) 152), la cual se ha atribuido a espacio interparticular, por lo que su presencia es circunstancial, ya que en muchas síntesis no se observa, y mucho menos se controla el tamaño de la misma.

Los polioxometalatos (POM) son una enorme familia de clusters aniónicos de óxidos metálicos a escala nanométrica los cuales se combinan con cationes externos para alcanzar la electroneutralidad, pudiéndose presentarse en una gran diversidad de formas y tamaños, tales con las estructuras tipo Keggin, de Dawson o de Anderson (*Heteropoly and Isopoly Oxometalates*; Pope, M. T., Springer-Verlag: New-York, 1983; *Polyoxometalates: from Platonic Solids to Antiretroviral Activity*; M. T. Pope, A. Müller, Eds.; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands, 1994; *Polyoxometalate chemistry: from topology via self-assembly to applications*; M. T. Pope, A. Müller, Eds.; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, 2001; *Polyoxometalate chemistry for nano-composite design*; T. Yamase, M.T. Pope, Eds; Kluwer Academic/Plenum Publishers: New York, 2002).

La mayoría de estas estructuras pueden ser relacionadas con la fórmula  $(C_d)^{+q} (N_a M_b O_c)^{-q}$ , donde N representa a un elemento comprendido entre los pertenecientes al grupo 13 al 15 (*Revised Edition of IUPAC Inorganic Chemistry Nomenclature* 2005), usualmente un no-metal tal como Fósforo o Silicio, con una estequiometría en la fórmula -a- entre 1 a 5; M representa a un metal, generalmente perteneciente a uno de los grupos 5 o 6 (Vanadio, Molibdeno o Wolframio), de estequiometría -b- usualmente 12; O representa al Oxígeno con estequiometría típica -c- de 40, pero puede cubrir valores comprendido entre 18-62; <sup>q</sup> indica la carga del polioxoanión; C representa a un catión (Hidrógeno, metal perteneciente a los grupos 1,2,13, amonio, ..). En el caso de que los cationes sean protones, entonces el compuesto se le denomina heteropoliácido (HPA). Adicionalmente, uno o varios átomos M pueden ser sustituidos de la estructura por otros átomos metálicos, pertenecientes a los grupos 3-11 (IUPAC) (US

4898989).

Una gran parte de las aplicaciones de los compuestos basados en polioxometalatos se ha centrado en su uso como catalizadores, especialmente con una familia de los POM: los polioxometalatos y heteropoliácidos basados en la estructura Keggin. En general, casi todos los heteropoliácidos y sales de POM  
5 basados en la estructura Keggin poseen una elevada solubilidad en disolventes polares, sobre todo en disoluciones acuosas. Por ello, un gran número de las aplicaciones de los HPA están enfocadas a su uso como catalizadores homogéneos. Para su uso como catalizadores heterogéneos, deben soportarse  
10 sobre sólidos porosos (Metal-Oxygen Clusters: The surface and catalytic properties of Heteropoly Oxometalates; J.B. Moffat, Ed.; Kluwer Academic/Plenum Publishers: New York, 2001; Catalysts for fine chemical Synthesis. Vol 2: Catalysis by Polyoxometalates; I. Kozhevnikov, Ed.; John Wiley & Sons, Ltd.: Chichester, 2002; M. Misono, N. Nojiri, Appl. Catal. A: General 64  
15 (1990) 152; R.A. Sheldon, R.S. Downing, Appl. Catal. A: General 189 (1999) 163; L.R. Pizzio, P.G. Vázquez, C.V. Cáceres, M.N. Blanco, Appl. Catal. A: General 256 (2003) 125; G.A. Tsigdinos, Top. Curr. Chem. 76 (1978)), o ser insolubles en el medio de reacción. La revisión de la literatura relativa a las patentes existentes sobre la preparación y uso de POM, muestra que se han  
20 propuesto diversos métodos de síntesis, los cuales en la mayoría de los casos se usan soportados (Ejemplos se pueden encontrar en: Official Gazettes of Sho 57(1982)-12830A, Sho 57-171443A, Sho 57-171444A and Sho 57-177347A; JP-A 04-288026 and JP-A 05-025062.; US Patent 4803187 Issued on February 7, 1989. Patent 7417008 Issued on August 26, 2008; US Patent 5366945 Issued on  
25 November 22, 1994; Patent 6472344 Issued on October 29, 2002; US Patent Application 20090209796).

En general, tras la sustitución del H<sup>+</sup> del heteropoliácido por un catión, con la subsiguiente formación de la correspondiente sal, aumenta mucho la insolubilidad del compuesto. En estas sales se ha observado el importante papel  
30 que ejerce el tipo de catión con el que se combina el POM en sus propiedades finales, tales como la solubilidad, estabilidad térmica, acidez y porosidad. Los catalizadores heterogéneos deben poseer una elevada área superficial, es decir, deben ser sólidos porosos, a fin de proporcionar un elevado número de sitios

superficiales donde tengan lugar las reacciones superficiales catalizadas. Sin embargo, salvo excepciones, la mayoría de las sales de POM son sólidos densos, sin apenas porosidad (Superficie BET < 5 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>). De este modo, un gran número de estudios sobre la preparación de POM porosos están centrados en el estudio del efecto que ejerce el tipo de catión usado para sustituir al H<sup>+</sup> del heteropoliácido, atendiendo principalmente a su carga y tamaño (J.B. McMonagle, J.B. Moffat, J. Coll. Int. Sci. 101 (1984) 479; M. Yoshimune, Y. Yoshinaga, T. Okuhara, Microp. Mesopor. Mater. 51 (2002) 165-174; J.B. Moffat, J. Mol. Catal. 52 (1989) 169; D. Lapham, J.B. Moffat, Langmuir 7 (1991) 2273.). Así, se ha comprobado que con la sustitución del H<sup>+</sup> por cationes monovalentes y de gran tamaño, tales como amonio y cesio, se obtienen los mayores valores de superficie específica BET en este tipo de compuestos, alcanzándose valores superiores a 100 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. La principal característica textural de estas sales es su elevada microporosidad, lo cual les ha hecho interesantes para su uso en catálisis heterogénea. Así, por ejemplo, se están empleando catalizadores basados en POM de sales de cesio dopados con paladio en la producción industrial de ácido acético a partir de etileno y oxígeno (JP7-89896).

Por otra parte, el desarrollo de la mesoporosidad en las sales hasta ahora mencionadas es un aspecto que apenas ha sido analizado. Así, la revisión de los resultados publicados en la literatura revela como la presencia de la mesoporosidad sólo ha sido observada en algunas síntesis (M. Misono, Catal. Rev.-Sci. Eng. 30 (1988) 339; M. Misono, N. Nojiri, Appl. Catal. A: General 64 (1990) 152), lo que pone en evidencia que el desarrollo de este tipo de porosidad en este tipo de materiales no es un proceso sencillo. En relación con este hecho, como se ha indicado en la introducción, la preparación de materiales mesoporosos ha suscitado una enorme atención en la última década en el área de la síntesis de materiales porosos, puesto que se presentan como catalizadores prometedores en reacciones que involucren especies de elevado tamaño molecular (C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, Nature 359 (1992) 710; N. Shetti, J. Kim, R. Srivastava, M. Choi, R. Ryoo, J. Catal. 254 (2008) 296), donde los catalizadores tradicionales, tales como alúmina o zeolitas, presentan limitaciones debidas a impedimentos estéricos. Por todo esto, dado el escaso control en el desarrollo de la mesoporosidad en las

- sales basadas en POM, en todas las aplicaciones de catálisis heterogénea donde se requiere que la reacción tenga lugar en el seno de una mesoporosidad de tamaño definido éstos se emplean soportados en un material mesoporoso. Así, por ejemplo, POM se han soportado en sílica mesoporosa MCM-41 (Ch.T.
- 5 Kresge, D. O. Marler, G. S. Rav, B. H Rose. U.S. Patent 5,366,945, 1994; W. E. Farneth, R. J. Gorte, Chem. Rev. 95 (1995) 615–635; B. B. Bardin, S.V. Bordawekar, M. Neurock, R. J. Davis, J. Phys.Chem. B 102 (1998) 10817–10825), así como otros soportes mesoporosos tales como carbones activos, MgO, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> (US 7417008).
- 10 La preparación de sales insolubles basadas en POM mediante neutralización de HPA con una sal es un proceso que se conoce desde hace más de medio siglo (J. V. R. Smit, Nature, Lond. 181 (1958) 1530; J. V. R. Smit, J. Inorg . Nucl. Chem. 27 (1965) 227-232). Comúnmente, la síntesis de un HPA de fórmula H<sub>q</sub> (N<sub>a</sub>M<sub>b</sub>O<sub>c</sub>) se realiza mediante el ajuste del pH de una disolución conteniendo los
- 15 complejos oxigenados de los metales (M) y no metales (N) involucrados en la fórmula, usualmente con adición de HCl hasta valores de pH de 1-2. Posteriormente, la síntesis de una sal derivada del HPA sintetizado se realiza mediante el mezclado de una disolución del HPA sintetizado con una disolución de una sal conteniendo el catión deseado. Dependiendo del tamaño del catión
- 20 de la sal empleada y de la temperatura a la cual se realiza la neutralización se ha conseguido controlar el desarrollado de la microporosidad en sales POM, sin embargo, la presencia de mesoporosidad, o bien no existe, o su presencia es incidental (M. Misono, Catal. Rev.-Sci. Eng. 30 (1988) 339; M. Misono, N. Nojiri, Appl. Catal. A: General 64 (1990) 152).
- 25 Teniendo en cuenta todas las consideraciones anteriores, existe pues la necesidad de proporcionar un método sencillo para el desarrollo controlado de la mesoporosidad en sales basadas en POM.

#### EXPLICACIÓN DE LA INVENCION

- 30 La presente invención proporciona un procedimiento para desarrollar la meroporosidad de cualquier sal basada en POM de forma controlada, tanto en volumen como en tamaño de la misma.

Así pues la presente invención se refiere en un primer aspecto a un procedimiento de síntesis de sólidos mesoporosos a partir de una sal de polioxometalato (POM) que comprende:

- 5
- a) Preparación de una dispersión de una sal basada en POM en un medio acuoso acidificado en el que la sal no es soluble.
  - b) Elevación del pH de la disolución-dispersión del paso a) hasta un pH comprendido entre 3-5.
  - c) Agitación de la disolución obtenida en el paso b) durante un tiempo comprendido entre 0-120 segundos y una temperatura comprendida entre 10 0-100° C.
  - d) Filtrado del sólido disperso obtenido en c), lavado y secado.

En un aspecto más en particular el sólido mesoporoso obtenido mediante el procedimiento descrito en la presente invención es una sal mesoporosa de POM.

- 15
- En un aspecto más en particular de la presente invención, la sal basada en POM es seleccionada de entre sal de amonio, de tetralquilamonio, de amina aromática protonada, de amina alifática protonada, de quinoleína protonada, de piridino, de un metal perteneciente a los grupos 1, 2, 13, al grupo de los lantánidos, de los actínidos o del periodo 3 de la tabla periódica, la cual puede estar parcialmente
- 20
- protonada.

En un aspecto más en particular, la sal basada en POM es una sal de amonio de polioxometalatos basados en la combinación de entre PW, SiW, PMo o SiMo.

En un aspecto más en particular de la presente invención, el paso a) se realiza a un pH comprendido entre 1-3, y una temperatura comprendida entre 0-100° C.

- 25
- En un aspecto más en particular de la presente invención, la elevación del pH del paso b) se realiza mediante la adición de una sal básica. En un aspecto más en particular de la presente invención, dicha sal básica comprende el mismo catión que la sal basada en POM del paso a). En un aspecto más en particular, en el paso b) el pH de la disolución-dispersión se eleva hasta 4.

30

En un aspecto más en particular de la presente invención, el sólido disperso obtenido en c) es lavado con una disolución acidificada.

En un aspecto más en particular de la presente invención, el sólido disperso obtenido en c) es secado a una temperatura comprendida entre 100-300° C.

5 En un aspecto más en particular el procedimiento descrito en la presente invención además comprende la presencia de otros disolventes seleccionados de entre el etanol, metanol o dimetilsulfóxido. En un aspecto más en particular, el procedimiento descrito en la presente invención, se lleva a cabo en ausencia de disolventes como en corriente de vapor de agua y/o amoníaco.

10 En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a un sólido mesoporoso obtenido mediante el procedimiento descrito en la presente invención. En un aspecto más en particular, el sólido mesoporoso obtenido mediante el procedimiento de la presente invención es una sal mesoporosa de POM.

15 En un tercer aspecto, la presente invención se refiere al uso del sólido mesoporoso obtenido mediante el procedimiento descrito en la presente invención como soporte de catalizadores (metales, óxidos metálicos, compuestos de coordinación).

20 En un cuarto aspecto, la presente invención se refiere al uso del sólido mesoporoso obtenido mediante el procedimiento descrito en la presente invención como catalizador.

#### BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

25 La figura 1 muestra las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> at 77 K de la sal original POM y de las muestras obtenidas a partir de ésta siguiendo el procedimiento descrito en los ejemplos 1 a 4.

La figura 2 muestra las curvas de distribución de tamaño de la mesoporosidad aplicando el método BJH a los datos de las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> at 77 K representadas en la Figura 1.

30 La figura 3 muestra fotografías TEM de: a) la sal original (POM) y b) la muestra obtenida en el ejemplo 4 (POM60).

## EXPOSICIÓN DETALLADA DE MODOS DE REALIZACIÓN

La presente invención se refiere a un procedimiento para desarrollar de forma controlada mesoporosidad en cualquier sal basada en POM, tanto en el volumen de mesoporosidad como el tamaño de la misma.

- 5 El método consiste en las siguientes etapas:
- a) Preparación de una dispersión de una sal basada en POM en un medio líquido acidificado (pH 2) en el cual es insoluble (ie.  $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ , comercialmente disponible en Aldrich, en medio acuoso acidificado), a temperaturas entre 0-100° C.
  - 10 b) Elevación y control del pH de la anterior disolución-dispersión mediante adición mediante agitación de una disolución conteniendo una sal básica, preferentemente conteniendo el mismo catión que la sal POM (ie.  $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2$ ), hasta alcanzar valores de pH cercanos a 4.
  - c) Control del tiempo de mantenimiento de dicha disolución (con agitación) a ese pH, el cual oscila entre 0-120 seg, dependiendo de la 15 temperatura de la disolución (273-373 K).
  - d) Transcurrido el tiempo deseado, filtrado a vacío del sólido disperso en la anterior disolución, lavándolo con una disolución del medio líquido empleado ligeramente acidificada (pH 2-3).
  - 20 g) Secado en estufa 373-573 K.

El principal paso, distinto a todos los ejemplos encontrados en la literatura, es el b) en el cual, al contrario que en todas las síntesis de POM, se realiza una elevación del pH de la disolución durante la síntesis.

- 25 Los siguientes ejemplos ilustran más específicamente la presente invención.

## EJEMPLO 1.

- 0.5 gramos de la sal  $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$  (POM) fueron dispersados en 15 ml de 30 agua, previamente acidificada con HCl (pH 2). Dicha dispersión fue calentada con agitación a 323 K. Sobre dicha disolución se incorporó gota a gota una disolución acuosa que contenía 0.15 gramos de  $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2$  (a 323 K), hasta que alcanzó un pH de 4 en la mezcla resultante. Se mantuvo 10 segundos con

agitación, y posteriormente se filtró, se lavó el precipitado con agua acidificada a pH 3 y se secó en estufa a 423 K. El rendimiento final fue de 0.41 gramos (18 % de pérdida en peso). Nomenclatura de muestra resultante POM-18.

5 EJEMPLO 2.

Se procedió con el procedimiento descrito en el ejemplo 1, pero con 30 segundos de mantenimiento. El rendimiento final obtenido fue de 0.36 gramos (28 % de pérdida en peso). Nomenclatura de muestra resultante POM-28.

10 EJEMPLO 3.

0.5 gramos de la sal  $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$  (POM) fueron dispersados en 15 ml de agua, previamente acidificada con HCl (pH 2). Dicha dispersión fue calentada con agitación a 323 K. Sobre dicha disolución se incorporó gota a gota una disolución acuosa que contenía 0.25 gramos de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  (a 323 K), hasta que  
15 se alcanzó un pH de 4 en la mezcla resultante. Se mantuvo 15 segundos con agitación, y posteriormente se filtró, se lavó el precipitado con agua acidificada a pH 3 y se secó en estufa a 423 K. El rendimiento final obtenido fue de 0.3 gramos (40 % de pérdida en peso). Nomenclatura de muestra resultante POM-40.

20

EJEMPLO 4.

Se procedió con el procedimiento descrito en el ejemplo 3, pero con 30 segundos de mantenimiento. El rendimiento final obtenido fue de 0.2 gramos (60 % de pérdida en peso). Nomenclatura de muestra resultante POM-60.

25

La textura porosa de las muestras obtenidas en los ejemplos 1 a 4, junto con la sal de partida (POM) se caracterizaron por adsorción física de gases ( $\text{N}_2$  a 77 K (Figura 1) y  $\text{CO}_2$  a 273 K), empleando para ello dos equipos volumétricos (Autosorb-B y Autosorb-6, respectivamente). Previamente, las muestras fueron  
30 desgasificadas a 423 K a vacío durante 4 horas. La superficie aparente específica se determinó aplicando la ecuación de Brunauer-Emmett-Teller ( $S_{\text{BET}}$ ). La ecuación de Dubinin-Radushkevich (DR) se empleó para el cálculo del volumen de microporos ( $V_{\text{N}_2}$  y  $V_{\text{CO}_2}$ ), mientras que el método-t de De Boer se usó

para calcular el volumen de mesoporos ( $V_{\text{meso}}$ ) (Tabla 1). La distribución de tamaños de la mesoporosidad (Figura 2) se determinó a partir de las isotermas de adsorción de  $N_2$  a 77 K empleando el método BJH.

La Figura 1 muestra las isotermas de  $N_2$  obtenidas, de las cuales cabe destacar lo siguiente; i) la magnitud de la adsorción a  $P/P_0 < 0.3$ , lo cual está relacionado con el volumen de microporos específico, ii) la forma del codo de la isoterma, relacionado con la distribución del tamaño de microporos, iii) la adsorción a  $P/P_0 > 0.3$  y iv) la presencia de un ciclo de adsorción-desorción, que indican la presencia de mesoporos. Analizando comparativamente los puntos i) y ii) de todas las isotermas, queda claro que, dada la similitud de todas las isotermas hasta  $P/P_0 < 0.3$ , el tratamiento realizado en la sal original POM no afecta ni al volumen de la microporosidad, ni a la distribución de tamaños de microporosidad. Considerando los puntos iii) y iv), se observa un aumento paulatino en la adsorción de  $N_2$  at 77 K en las muestras tratadas a  $P/P_0 > 0.3$ , el cual no se daba con la sal POM original, lo que pone de manifiesto la existencia de mesoporosidad en las muestras obtenidas en los ejemplos 1-4; la aparición de un ciclo de histéresis en las isotermas de adsorción-desorción corrobora la existencia de mesoporosidad interna en el seno de la sales obtenidas en los ejemplos 1-4.

El análisis de los datos representados en la Figura 1, junto con los obtenidos mediante adsorción de  $CO_2$  a 273 K, se recogen en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Propiedades texturales de sales de  $(NH_4)_3[PMo_{12}O_{40}]$  preparadas en condiciones descritas en los ejemplo 1 a 4, junto con la original.

	$S_{\text{BET}}$ ( $m^2/g$ )	$V_{N_2}^1$	$V_{CO_2}^2$	$V_{\text{Mesoporo}}$	$V_{\text{Total}}^3$
		(cm <sup>3</sup> /g)			
<b>POM</b>	225	0.104	0.086	0	0.104
<b>POM18</b>	230	0.117	0.071	0.038	0.155
<b>POM28</b>	220	0.114	0.067	0.076	0.190
<b>POM40</b>	235	0.122	0.070	0.138	0.260
<b>POM60</b>	214	0.113	0.063	0.190	0.303

<sup>1</sup> volumen de microporos totales específico; <sup>2</sup> volumen de la microporosidad estrecha específico (< 0.7 nm); <sup>3</sup> volumen de la porosidad total específico.

Los resultados obtenidos corroboraron los anteriores comentarios realizados en el análisis de las isothermas de adsorción de  $N_2$ . Así, la sal original POM no contuvo mesoporosidad en el seno de la misma. En cambio, el tratamiento de la sal POM siguiendo el procedimiento desarrollado en esta invención dio lugar a un aumento paulatino de mesoporosidad en el seno de la misma, el cual estaba claramente correlacionado con la cantidad de masa de sal perdida durante el tratamiento, pudiéndose controlar el volumen deseado de mesoporosidad desarrollada, mientras la microporosidad inicial de la sal POM ( $V_{N_2}$  y  $V_{CO_2}$ ) apenas se vio modificada tras el tratamiento. Es a destacar el elevado volumen de mesoporosidad que se puede llegar a desarrollar, hasta un 300 % (muestra POM60) respecto al volumen de porosidad inicial que contenía la sal original POM.

Adicionalmente, además de poder controlar el volumen de mesoporosidad desarrollado, también fue posible controlar el tamaño de la mesoporosidad desarrollada. Este aspecto se apreció en la forma de las isothermas de adsorción de  $N_2$  representadas en la Figura 1, donde se observó un aumento paulatino en la adsorción de  $N_2$  a  $P/P_0$  cada vez mayores (ie. en el caso de la muestra POM18 la mayor parte de la adsorción de  $N_2$  en la región de la mesoporosidad tuvo lugar en el rango de  $P/P_0$  entre 0.4-0.6, mientras que la muestra POM60 tuvo lugar entre 0.7-0.9). Este distinto comportamiento estaba relacionado con el tamaño de la mesoporosidad desarrollada. Para analizar más claramente este aspecto, los datos de las isothermas de adsorción de  $N_2$  a 77 K fueron analizadas empleando el método BJH, en cual nos permitió obtener una distribución de tamaños de la mesoporosidad (Figura 2). Así, se pudo apreciar en la Figura 2 la existencia de bandas bien definidas, comprendidas entorno a unos valores de tamaño de mesoporosidad, en las muestras obtenidas en los ejemplos 1-4, indicativos del desarrollo de mesoporos de un tamaño preferencial. Es de resaltar que dicho desarrollo en el tamaño de la mesoporosidad obtenida estaba claramente relacionado con la cantidad de masa de la sal perdida durante el tratamiento. De esta forma, la pérdida de masa resultó ser un parámetro experimental que nos permitió estimar y controlar el tamaño de la mesoporosidad obtenida.

El estudio de las muestras obtenidas en los ejemplos 1-4 mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) corroboraron los resultados obtenidos mediante adsorción de  $N_2$  a 77 K. A modo de ejemplo en la Figura 3 se  
5 presentan las fotografías TEM de una nanopartícula de la sal original (POM) y otra de la muestra obtenida en el ejemplo 4 (POM60). Así, mientras la nanopartícula de sal original aparecía toda oscura en su totalidad, debido a que no puede ser atravesada por el haz de electrones, indicativo de que presentan una estructura densa, compacta, la muestra POM60 presentó una estructura  
10 claramente porosa en el interior de la misma, como se pone de manifiesto por las regiones claras que aparecen en la totalidad de la nanopartícula. El análisis de las dimensiones de las regiones claras, las cuales representan zonas porosas, estuvo acorde con los resultados obtenidos de la distribución de tamaños de mesoporosidad (Figura 2). Así, estas regiones fueron muy  
15 homogéneas en todo el seno de la nanopartícula, en cuanto a su dimensión, la cual resultó ser inferior a 10 nm (100 Å).

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de síntesis de sólidos mesoporosos a partir de una sal de polioxometalato (POM) que comprende:
- 5        a) Preparación de una dispersión de una sal basada en POM en un medio acuoso acidificado en el que la sal no es soluble,
- b) Elevación del pH de la disolución-dispersión del paso a) hasta un pH comprendido entre 3-5,
- c) Agitación de la disolución obtenida en el paso b) durante un tiempo  
10        comprendido entre 0-120 segundos y una temperatura comprendida entre 0-100° C,
- d) Filtrado del sólido disperso obtenido en c), lavado y secado.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, donde la sal basada en POM es  
15        seleccionada de entre sal de amonio, de tetralquilamonio, de amina aromática protonada, de amina alifática protonada, de quinoleína protonada, de piridino, de un metal perteneciente a los grupos 1, 2, 13, al grupo de los lantánidos, de los actínidos o del periodo 3 de la tabla periódica, la cual puede estar parcialmente protonada.
- 20        3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la sal basada en POM es una sal de amonio de polioxometalatos basados en la combinación de entre PW, SiW, PMo o SiMo.
- 25        4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el paso a) se realiza a un pH comprendido entre 1-3, y una temperatura comprendida entre 0-100° C.
- 30        5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la elevación del pH del paso b) se realiza mediante la adición de una sal básica.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, donde la sal básica comprende el mismo catión que la sal basada en POM del paso a).

7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el pH del paso b) es 4.
- 5 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el sólido disperso obtenido en c) es lavado con una disolución acidificada.
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el sólido disperso obtenido en c) es secado a una temperatura comprendida entre  
10 100-300° C.
10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende la presencia de disolventes seleccionados de entre el etanol, metanol o dimetilsulfóxido.
- 15 11. Sólido mesoporoso obtenido mediante el procedimiento según las reivindicaciones anteriores.
12. Uso del sólido mesoporoso obtenido mediante el procedimiento según las  
20 reivindicaciones 1-10 como soporte de catalizadores.
13. Uso del sólido mesoporoso obtenido mediante el procedimiento según las reivindicaciones 1-10 como catalizador.

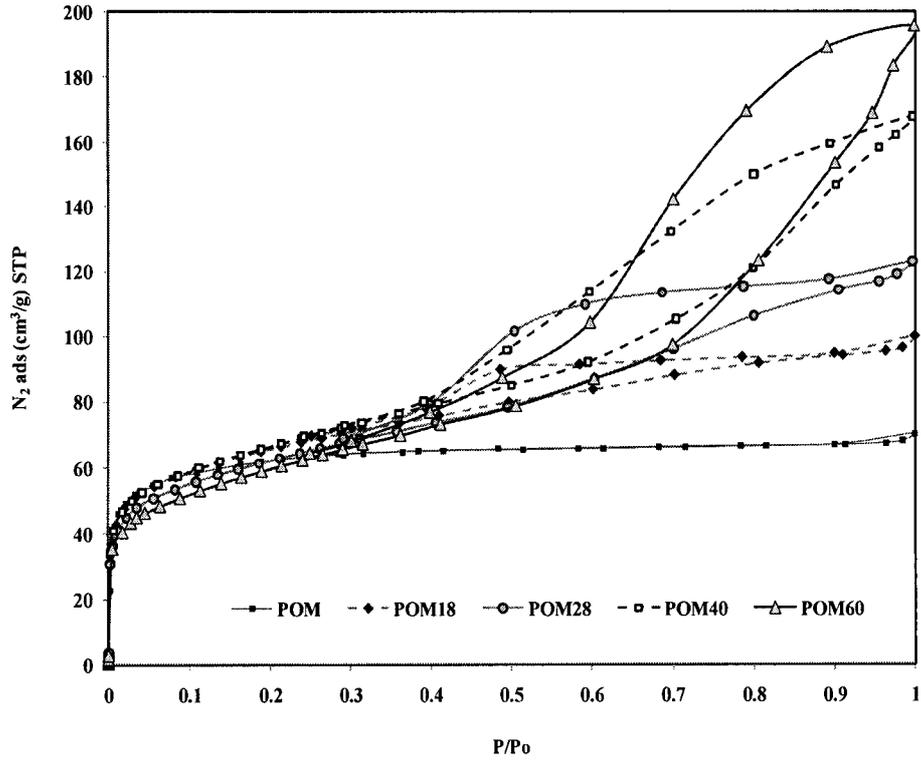


Fig. 1

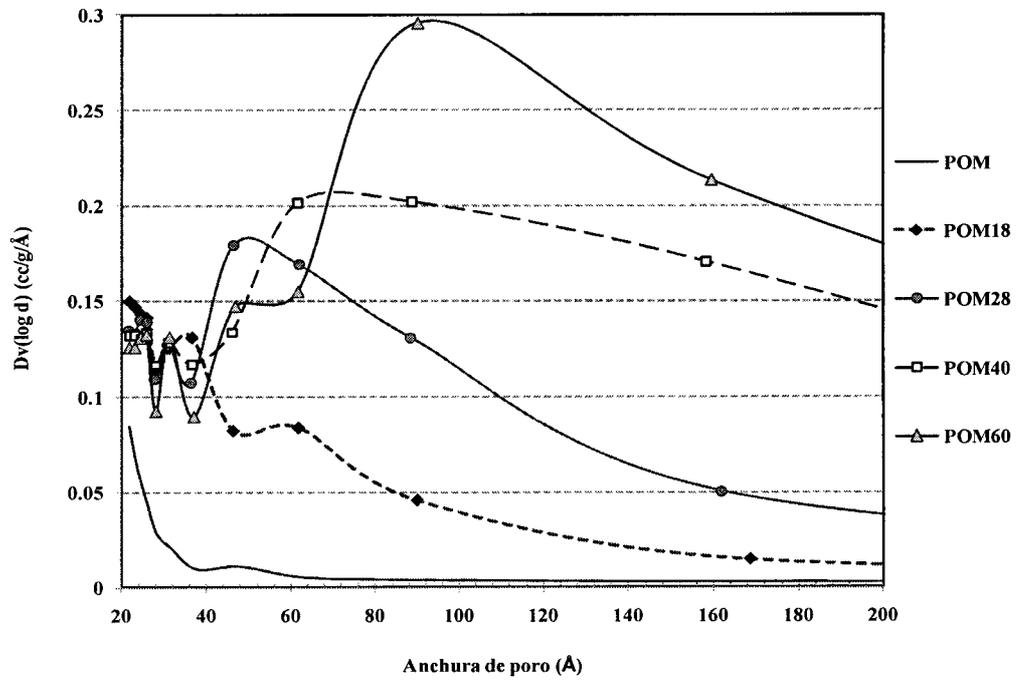
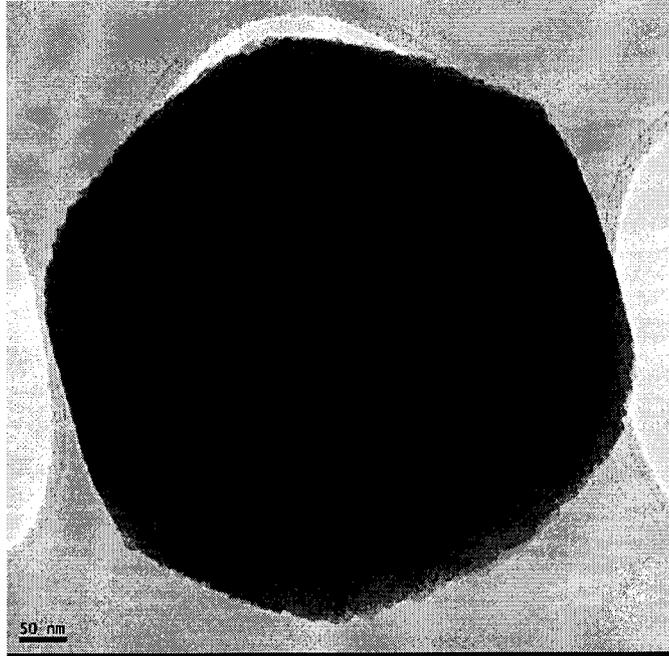


Fig. 2

a)



b)

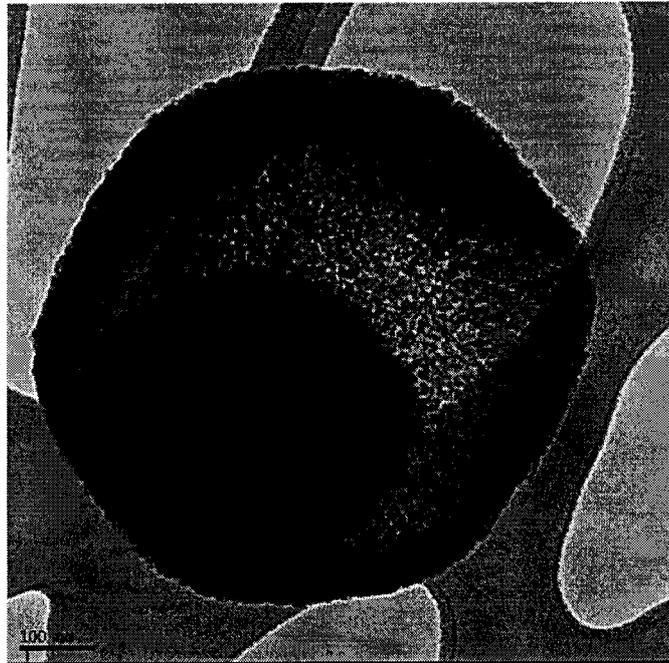


Fig. 3



OFICINA ESPAÑOLA  
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②<sup>1</sup> N.º solicitud: 201001574

②<sup>2</sup> Fecha de presentación de la solicitud: 14.12.2010

③<sup>2</sup> Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤<sup>1</sup> Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	ALCANIZ-MONGE, J. et al. "Effect of counterion of ammonium salts on the synthesis of porous nanoparticles (NH <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> [PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ]" Solid State Sciences 23.10.2003 [online] Vol. 13 páginas 30-37; todo el documento.	1-13
X	US 4803187 A (LYONS et al.) 07.02.1989, ejemplos 7,8.	1-13
A	DERMECHE, L et al. "Preparation and characterization of mixed ammonium salts of Keggin phosphomolybdate" INORGANICA CHIMICA ACTA 14.05.2009 [online] Vol. 362 páginas 3896-3900; apartado 2.1.	1-13
A	US 2008233033 A1 (KORTZ et al.) 25.09.2008, párrafos [0004],[0008],[0051]-[0058].	1-13

#### Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

#### El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe  
19.05.2011

Examinador  
V. Balmaseda Valencia

Página  
1/4

## CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

**B01J23/00** (2006.01)

**B01J35/10** (2006.01)

**B01J37/03** (2006.01)

*B01J21/08* (2006.01)

*B01J23/24* (2006.01)

*B01J23/28* (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

B01J

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP, NPL, HCAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 19.05.2011

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1-13	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1-13	<b>NO</b>

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

**Base de la Opinión.-**

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

**1. Documentos considerados.-**

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	ALCANIZ-MONGE, J. et al. "Effect of counterion of ammonium salts on the synthesis of porous nanoparticles (NH <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> [PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ]" Solid State Sciences 23.10.2003 [online] Vol. 13 paginas 30-37; todo el documento.	
D02	US 4803187 A (LYONS et al.)	07.02.1989

**2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración**

El objeto de la presente invención es un procedimiento de síntesis de sólidos mesoporosos a partir de una sal de polioxometalato (POM), el sólido resultante de dicho procedimiento y su uso como catalizador.

En el documento D01, se estudian los efectos de las sales de amonio como contraiones en la síntesis de nanopartículas porosas de (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>[PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]. Dicha síntesis comprende la preparación de una dispersión de una sal de POM en un medio ácido pH < 1 y una temperatura de 333K mediante, la elevación del pH a distintos valores (5, 6, 7 y 9) y la filtración del sólido disperso, su lavado con una disolución acidificada y su secado a 393K (apartado 2.1). Así mismo, describe el uso del mismo como catalizador.

El documento describe entre otras, las síntesis de los polioxometalatos K<sub>5</sub>[PW<sub>11</sub>Fe<sup>(2+)</sup>O<sub>39</sub>] y (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>[SiMo<sub>11</sub>Co<sup>2+</sup>O<sub>39</sub>] para su uso como catalizadores. Dichas síntesis comprenden la preparación de una dispersión de las sales basadas en los polioxometalatos correspondientes en un medio acuoso, el calentamiento a 70°C y la elevación de pH a un valor de 4.5 y 4.4, respectivamente, y la separación de los sólidos resultantes (ejemplos 7 y 8).

Así por tanto, las características técnicas recogidas en las reivindicaciones 1-13 son conocidas de los documentos citados. En consecuencia, se considera que el objeto de dichas reivindicaciones carece de novedad y actividad inventiva (Artículos 6.1 y 8.1).