

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 912 936**

21 Número de solicitud: 202031193

51 Int. Cl.:

**C01B 37/02** (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

**27.11.2020**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**30.05.2022**

71 Solicitantes:

**UNIVERSITAT DE VALÈNCIA (100.0%)  
Avda. Blasco Ibáñez, 13  
46010 València (Valencia) ES**

72 Inventor/es:

**ROS LIS, José Vicente;  
COSTERO NIETO, Ana María;  
AMORÓS DEL TORO, Pedro;  
EL HASKOURI BENNAGI, Jamal;  
DÍAZ DE GREÑU PUERTAS, Borja;  
MUÑOZ PINA, Sara y  
DE LOS REYES CÁNOVAS, Ruth**

74 Agente/Representante:

**CUETO PRIEDE, Sénida Remedios**

54 Título: **PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE MATERIALES MESOPOROSOS BIMODALES BASADOS EN ÓXIDOS DE SILICIO MEDIANTE EL USO DE RADIACIÓN MICROONDAS**

57 Resumen:

Procedimiento de obtención de materiales mesoporosos bimodales basados en óxidos de silicio mediante el uso de radiación microondas. Un procedimiento de obtención de materiales mesoporosos bimodales, basados en óxidos de silicio, a partir de precursores atrano, caracterizado porque comprende:

- una primera etapa de formación de un material mesoestructurado que contiene materia orgánica,
- y una segunda etapa de eliminación de la materia orgánica contenida en el material mesoestructurado, por calcinación, obteniendo un material mesoporoso bimodal, basado en óxido de silicio, y tal que al menos una de las dos etapas se realiza mediante irradiación del material de partida correspondiente, con radiación microondas procedente de fuentes de estado sólido.

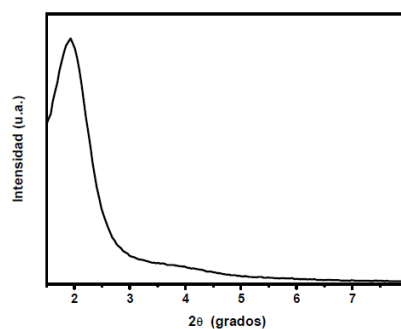


Fig. 1

ES 2 912 936 A1

**DESCRIPCIÓN**

**Procedimiento de obtención de materiales mesoporosos bimodales basados en óxidos de silicio mediante el uso de radiación microondas**

**CAMPO DE LA INVENCION**

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de materiales mesoporosos bimodales basados en óxidos de silicio obtenidos a partir de la aplicación de energía microondas proveniente de fuentes de estado sólido.

**ANTECEDENTES**

- 10 Los materiales mesoporosos (MCM-41, SBA-15, UVM-7) son ampliamente empleados por distintos sectores debido a las excelentes propiedades relacionadas con elevadas áreas superficiales y tamaño de partícula modulable. Sin embargo, presentan el inconveniente de que su síntesis es lenta y tediosa, lo que suele implicar tiempos de procesado y/o envejecimiento prolongados. Además, en muchos casos no es escalable a una mayor
- 15 cantidad. Adicionalmente, y de forma imperativa, tras su obtención requieren una etapa de calcinación con una duración de varias horas, necesaria para eliminar el tensioactivo que ha sido empleado en la síntesis como agente director en la formación de poros. Todo ello limita la rentabilidad y aplicabilidad comercial de estos materiales a los ámbitos en los que se emplean a pequeña escala. Existe, por lo tanto, una necesidad de hacer frente a estos
- 20 inconvenientes para obtener materiales basados en óxidos de silicio mesoporosos mediante estrategias preparativas más rápidas y sencillas que los procedimientos actuales, y que además permitan obtener una mayor cantidad de material final (ya calcinado) en menor tiempo. Esto podría dar lugar a una producción a mayor escala, tipo planta piloto o incluso industrial, de este tipo de materiales.

25

Hasta el momento las metodologías para eliminar el agente plantilla usado para obtener sólidos (mesoporosos) requieren ácidos, disolventes orgánicos o calcinación en hornos basados en resistencias eléctricas. Sin embargo, no ha habido hasta el momento un método capaz de calcinar completamente el sólido de forma simple y en un tiempo breve.

30

La principal diferencia con respecto al método convencional de preparación de este tipo de sólidos se basa en la aplicación de energía microondas de fuentes de estado sólido. A partir de la aplicación en condiciones bien controladas de esta tecnología se llega a la obtención de productos de forma rápida y homogénea. Para el control exacto de las

35 condiciones aplicadas es necesario emplear una fuente de microondas de estado sólido, frente a los magnetrones que emplean los equipos de síntesis química convencionales. Un

magnetron requiere de un transformador que convierta los 220V de corriente alterna en 4000V de corriente continua, no permite un control preciso de la potencia para la síntesis de los materiales de interés, y además los magnetrones tienen un tiempo de vida menor. Un magnetron trabaja de manera discontinua, bajo ciclos de encendido-apagado (ON-OFF), mientras que las fuentes de microondas de estado sólido permiten la selección específica de tiempo y potencia de irradiación, y estos parámetros son constantes y estables a lo largo del proceso.

El artículo de Samran, B; White, TJ White; Wongkasemjit, S.; *A novel room temperature synthesis of mesoporous SBA-15 from silatrane*; *Journal of Porous Materials*, Volumen: 18, Número: 2, Páginas: 167-175, abril 2011, divulga la síntesis de sílices mesoporosas bidimensionales ordenadas mediante el método de los atranos y como comparación también se preparan por la vía hidrotermal asistida por microondas. SBA-15 no es un material bimodal. Además, la fuente de microondas es un magnetron. El tiempo de síntesis con energía microondas indicado en este artículo es aún del orden de horas.

El artículo de Roddy Colina, Juan Primera, Fredy Ysambertt, Eric Plaza, Lenin Huerta; *Evaluation of microwave extraction of organic matter present in crushed gels synthesized by atrane way*, *Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia*. Vol. 36, Nº 1, 38 - 44, 2013 estudia la extracción con microondas de la materia orgánica presente en geles con un radio Trietanolamina/Si de 1, sintetizados por la vía de los atranos. Sin embargo, no se utiliza una fuente de microondas de estado sólido, ni se obtienen óxidos de silicio bimodales.

El artículo de Natalia Candu, Simona Coman, Vasile I. Parvulescu, Jamal El Haskouri, Pedro Amoros, Daniel Beltran; *Metal Triflates Incorporated in Mesoporous Catalysts for Green Synthesis of Fine Chemicals*; *Top Catal* (2009) 52:571–578, divulga la síntesis de óxidos de silicio unimodales y bimodales por el método de los atranos y por otro lado divulga el uso de microondas, pero no para la síntesis de los sólidos mesoporosos, sino para reacciones de acilación en las que se usan los sólidos mesoporosos.

El artículo de Jeong, SM (Jeong, Sung-Min); Burri, A (Burri, Abhishek); Jiang, NZ (Jiang, Nanzhe); Park, SE (Park, Sang-Eon); *Microwave synthesis of hydrophobic Ti-TUD-1 mesoporous silica for catalytic oxidation of cycloolefins*; *Applied Catalysis A-General*, Volumen: 476, Páginas: 39-44, 2014, divulga la síntesis de óxidos de silicio (con diversas cantidades de Ti y con trietanolamina como agente director de estructura y como agente quelante) bimodales ordenados, utilizando radiación microondas. No obstante, se distingue

de la presente invención en que la fuente de microondas es un magnetrón y no una fuente de estado sólido. Además, no utilizan las microondas en la síntesis ni en la calcinación sino para el envejecimiento del material mixto de óxido de titanio y silicio, por lo que el tiempo de reacción con microondas es de al menos 2 horas.

5

WO0172635 A1 describe ejemplos de un procedimiento similar al de la presente invención para sintetizar, por ejemplo, UVM-7, y con la diferencia de que no se usa energía microondas. Se sintetiza (Ejemplo 1: Óxido de silicio con sistema bimodal de poros: UVM-7) un óxido de silicio mesoporoso con sistema bimodal de poros.

10

No se conoce un método que permita realizar la síntesis completa (obtención y calcinación) de materiales basados en óxido de silicio mesoporosos utilizando radiación microondas de fuentes de estado sólido. Las fuentes de estado sólido empleadas consiguen una reducción de los tiempos, un ahorro energético y una mayor reproducibilidad que los procedimientos actualmente empleados para llevarla a cabo.

15

La presente invención consigue el acortamiento de los tiempos de reacción descritos en el estado de la técnica, comparados con el uso de técnicas convencionales (síntesis en placa calefactora con agitación y calcinación en mufla), e incluso con la energía de radiación microondas procedente de magnetrón.

20

La invención mejora los tiempos necesarios para lograr la preparación de materiales mesoporosos bimodales basados en óxidos de silicio, considerando la obtención del sólido y la eliminación del tensioactivo, empleado como agente director para la formación de los poros, mediante calcinación.

25

Otra ventaja es la homogeneidad del material que se obtiene mediante el procedimiento de la presente invención, que es el resultado de la repetibilidad que se logra con las fuentes de radiación microondas de estado sólido, que consiguen formar sólidos muy homogéneos en unas condiciones bien definidas, gracias al pormenorizado control de parámetros que posibilitan estas fuentes de radiación.

30

Con el procedimiento ultrarrápido de la invención se consiguen tiempos de cristalización más cortos y una sobresaturación de la solución más rápida, factores que también contribuyen a la mayor homogeneidad de los productos obtenidos.

35

Otra ventaja es el ahorro energético. El consumo energético de un microondas con fuente de estado sólido es inferior al de un microondas con fuente de magnetrón, y muchísimo menor que el de una placa calefactora tradicional o el de las muflas empleadas de forma convencional en la etapa de calcinación.

5

Otra ventaja está en que los microondas tienen un coste muy inferior al de las muflas, además de ser menos voluminosos, con lo que si se generaliza esta técnica se conseguirán optimizar recursos económicos (adquisición de equipos) y materiales (de espacio).

10

### DESCRIPCIÓN

La presente invención proporciona un procedimiento ultrarrápido de obtención de materiales mesoporosos bimodales, basados en óxidos de silicio mediante el uso de radiación microondas de fuentes de estado sólido.

15

En la presente memoria "bimodal" significa que tiene dos tipos de poros:

- mesoporos de dos tamaños distintos o bien
- mesoporos y macroporos.

En la presente memoria "bimodal" y "con sistema dual de poros" tienen el mismo significado.

20

Material mesoporoso significa que el tamaño del diámetro de los poros es de 2 a 50 nm, preferentemente de 2 a 20 nm y más preferentemente, de 2 a 10 nm. Si el poro no es circular el tamaño se refiere a la anchura del poro que será de entre 2 y 50 nm, preferentemente de 2 a 20 nm y más preferentemente, de 2 a 10 nm.

25

La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de materiales mesoporosos bimodales, basados en óxidos de silicio, a partir de precursores atrano, caracterizado porque comprende:

- una primera etapa de formación de un material mesoestructurado que contiene materia orgánica,

30

- y una segunda etapa de eliminación de la materia orgánica contenida en el material mesoestructurado, por calcinación, obteniendo un material mesoporoso bimodal, basado en óxido de silicio,

y tal que al menos una de las dos etapas se realiza mediante irradiación del material de partida correspondiente, con radiación microondas procedente de fuentes de estado sólido.

35

El término “mesoestructurado” significa que los poros están organizados de forma regular con distancias entre ellos en el rango meso, es decir, con poros de un diámetro o anchura entre 2 nm y 100 nm. El material mesoestructurado comprende los dos tipos de poros, es decir, es bimodal.

5

El atrano no “reacciona” con el agente director de estructura, tal como CTABr, sino que forma el material alrededor del agente director de estructura, y por eso recibe ese nombre. Según realizaciones particulares, la primera etapa comprende poner en contacto el atrano con agua en presencia de una sal de alquiltrimetilamonio en la que el grupo alquilo es un grupo alquilo de entre 8 y 18 átomos de carbono, y someter la mezcla a la radiación microondas de fuentes de estado sólido.

Los “atranos” o “complejos atranos” se obtienen por reacción de un precursor metálico, tal como una sal, un óxido o, lo más habitual, un alcóxido, de un metal (por ejemplo, el silicio) con una trietilamina, tal como la trietanolamina. La trietanolamina en el caso de los alcóxidos metálicos sustituye total o parcialmente los grupos alcoxo, comportándose como ligando quelante.

Según realizaciones particulares, los atranos poseen una o varias moléculas de trietanolamina con los grupos OH complejando el metal, y en el caso de aquellos metales que puedan aceptar mayor densidad electrónica (como es el caso del silicio), el par de electrones no enlazante del nitrógeno de la trietanolamina puede proporcionar esa densidad electrónica.

Según el procedimiento de la invención, el complejo atrano se hace reaccionar con agua en presencia de un agente director de estructura, que es una sal de alquiltrimetilamonio en la que el grupo alquilo es un grupo alquilo de cadena larga, tal como entre 8 y 18 átomos de carbono, obteniendo así un material mesoestructurado.

“Formación del material mesoestructurado” significa calentamiento del compuesto atrano de partida con agua en presencia de un agente director de estructura.

Los atranos son compuestos conocidos, que en el caso del silicio se forman típicamente mediante reacción de un alcóxido silano, como el TEOS y trietanolamina. La síntesis de atranos se describe en el estado de la técnica, por ejemplo, en los artículos mencionados anteriormente:

- *Journal of Porous Materials*, Volumen: 18, Número: 2, Páginas: 167-175, abril 2011,
- Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia. Vol. 36, N° 1, 38 - 44, 2013,
- *Top Catal* (2009) 52:571–578,

5 o en la tesis de José Manuel Morales Tatay, titulada “modulación de la mesoestructura y composición en sílices nanoparticuladas con porosidad jerárquica” (Universitat de València, 2014).

10 Se publicó el uso de atranos para esta aplicación por primera vez en *Solid State Sciences Volume 2, Issue 4, 4 June 2000, Pages 405-420*, “Generalised syntheses of ordered mesoporous oxides: the atrane route”, Jamal El Haskouri, Carmen Guillem, Julio Latorre, Aurelio Beltrán-Porter, Daniel Beltrán-Porter, M. Dolores Marcos, Pedro Amorós.

15 La materia orgánica contenida en el interior del material mesoestructurado obtenido en la primera etapa del procedimiento, es un catión de alquiltrimetilamonio cuaternario con un grupo alquilo de cadena larga, tal como entre 8 y 18 átomos de carbono.

20 Según realizaciones particulares, la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de materiales mesoporosos bimodales, basados en óxidos de silicio, a partir de precursores atrano. tal como se ha definido y en el que las dos etapas, primera y segunda, se realizan mediante irradiación del material de partida correspondiente con radiación microondas procedente de fuentes de estado sólido.

25 Según realizaciones particulares, el material mesoestructurado obtenido en la primera etapa está formado por un sólido poroso de fórmula  $\text{SiO}_2$  con un alquiltrimetilamonio en el interior de los poros.

30 Según realizaciones particulares adicionales, los materiales obtenidos por el procedimiento están constituidos por agregados de partículas porosas nanométricas soldadas que generan un sistema bimodal de poros: mesoporos generados por la eliminación de un agente director de estructura y macroporos situados entre las nanopartículas porosas.

Los materiales mesoporosos, bimodales, basados en óxidos de silicio de la invención, obtenidos tras la segunda etapa del procedimiento tienen una composición de fórmula  $\text{SiO}_2$ .

35 Según realizaciones particulares, los materiales basados en óxidos de silicio de la invención, obtenidos tras la segunda etapa del procedimiento, son ordenados.

El tratamiento con radiación microondas de fuentes de estado sólido de la primera etapa, de formación del material mesoestructurado, se realiza irradiando durante un tiempo que depende de la cantidad de material a tratar. A modo de ejemplo, puede estar comprendido  
5 entre 30 segundos y 12 minutos, preferentemente, entre 30 segundos y 10 minutos, más preferentemente, entre 30 segundos y 4 minutos.

La potencia utilizada para la primera etapa, de irradiación con microondas de fuentes de estado sólido puede estar comprendida entre 20 y 200 W por gramo de material de partida,  
10 preferentemente entre 60 y 100 W/g con una duración de entre 30 segundos y 12 minutos, preferentemente, entre 30 segundos y 4 minutos, alcanzándose temperaturas de entre 310 K y 360K, preferentemente entre 330 y 340 K.

La calcinación según la segunda etapa elimina la materia orgánica con lo que elimina los  
15 grupos alquiltrimetilamonio ocluidos en el interior de los poros.

Según una realización preferente, el óxido obtenido tras la calcinación de la segunda etapa es UVM-7, constituido por agregados de partículas mesoporosas nanométricas (por ejemplo, de 12-50 nm de radio) soldadas que generan un sistema bimodal de poros:  
20 mesoporos típicos generados por las micelas de tensioactivo (agente director de estructura) y mesoporos de gran tamaño/macroporos situados en los huecos que quedan entre las nanopartículas porosas.

El tratamiento con radiación microondas de fuentes de estado sólido de la segunda etapa  
25 se realiza irradiando durante un tiempo que depende de la cantidad de material a tratar y de la masa y capacidad de absorción del crisol susceptible/absorbente de microondas.

La segunda etapa tiene una duración de irradiación con microondas de fuentes de estado sólido de un tiempo comprendido entre 3 minutos y 30 minutos, preferentemente, entre 3 y  
30 20 minutos, más preferentemente entre 3 y 10 minutos.

La potencia utilizada en la segunda etapa con microondas de fuentes de estado sólido está comprendida entre 100 y 2000 W.

35 Según realizaciones preferentes, la potencia utilizada para la segunda etapa, con microondas de fuentes de estado sólido está comprendida entre 100 y 2000 W por cada



gramo de material de partida, preferentemente entre 600 y 1200 W/g con una duración de entre 3 minutos y 30 minutos, preferentemente, entre 8 minutos y 16 minutos, más preferentemente entre 3 y 10 minutos, alcanzándose temperaturas superiores a 770 °K e inferiores 1073 °K.

5

En la segunda etapa se pueden usar, de forma más preferente aún, dos potencias distintas, de modo que se produzca un calentamiento rápido y un mantenimiento de la temperatura. Por ejemplo, según realizaciones particulares, las potencias empleadas son:

- entre 3 y 9 minutos a una potencia de entre 180 y 205 W, preferentemente 8 min a 200 W y
- entre 3 y 6 minutos a una potencia de entre 145 y 155 W, preferentemente, 5 min a 150 W

para 200 mg de material obtenido en la primera etapa, no debiéndose superar los 1073 °K de temperatura.

15

La frecuencia usada en el procedimiento de la invención está comprendida entre 2400 y 2500 MHz seleccionado para que la absorción en cualquiera de las dos etapas del proceso de síntesis sea máxima. Por ejemplo, puede ser de 2450 MHz. una fuente de 2450 MHz de estado sólido permite seleccionar frecuencias entre 2420 y 2480 MHz. Las fuentes de estado sólido permiten una elección de potencia muy precisa, de 1 W en 1 W, algo que los magnetrones no pueden conseguir.

20

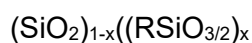
A modo de ejemplo, una fuente de 2450 MHz de estado sólido permite seleccionar frecuencias entre 2420 y 2480 MHz. La fuente empleada puede ser una fuente que produce una potencia máxima de 200 W a 2450 MHz de frecuencia.

25

El procedimiento de la invención puede comprender además una tercera etapa de funcionalización del material obtenido en la etapa segunda. En esta tercera etapa se pueden añadir grupos orgánicos, por ejemplo, mediante el uso de silanos se pueden añadir cadenas alquílicas, grupos alquilamino, tales como propilamina.

30

Según realizaciones particulares adicionales los óxidos de silicio funcionalizados obtenidos en la tercera etapa tienen la composición:



donde  $0 < x < 0,25$ , y R representa un grupo orgánico, tal como una cadena alquílica, que además, opcionalmente, puede contener uno varios grupos seleccionados entre amino, tiol, ácido carboxílico, alqueno, isocianato, alquino, azida, entre otros.

- 5 Mediante el procedimiento de la presente invención se obtienen óxidos de silicio tras la segunda etapa, u organosílices (compuestos orgánicos de silicio o compuestos de organosilicio son compuestos orgánicos que contienen enlaces covalentes entre átomos de carbono y de silicio), opcionalmente, tras la tercera etapa, composicionalmente homogéneos y de elevada pureza de fase.

10

Las aplicaciones de esta invención encajan en los mismos sectores que utilizan este tipo de materiales ordenados mesoporosos actualmente, pero con un considerable ahorro económico derivado de la reducción de los tiempos necesarios para su obtención y del ahorro energético. Entre estos sectores podemos encontrar el sector investigador, 15 farmacéutico, alimentación, agrícola, etc. También podrá ser empleado por las empresas que comercializan en la actualidad equipos microondas de síntesis química basados en un magnetrón como fuente de radiación, como una mejora de los equipos al sustituir la fuente por una de estado sólido.

## 20 DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

**Figura 1.** Espectro de difracción de rayos X (radiación  $\text{CuK}\alpha$ ) del óxido de silicio mesoporoso UVM-7 preparado según el procedimiento concreto correspondiente al ejemplo 1.

**Figura 2.** Imagen de TEM del producto del ejemplo 1.

- 25 **Figura 3.** Cámara de calcinación especial usada en los ejemplos 2 y 3, en la que:

- 1: Crisol de porcelana
- 2: Crisol susceptible de microondas
- 3: Aislante refractario

- 30 **Figura 4.** Espectro de difracción de rayos X (radiación  $\text{CuK}\alpha$ ) del óxido de silicio mesoporoso UVM-7 calcinado preparado según el procedimiento concreto correspondiente al ejemplo 2.

**Figura 5.** Imagen de TEM del producto del ejemplo 2.

**Figura 6.** Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno (cuadrados y triángulos negros, respectivamente) y distribución de poro (círculos blancos) del producto del ejemplo 2.

- 35 **Figura 7.** Esquema del equipo experimental empleado en los ejemplos 1-3, en el que:

- 4: Fuente de microondas

- 5: Cable coaxial
- 6: Antena
- 7: Cavity Microondas

**Figura 8.** Espectro de difracción de rayos X (radiación  $\text{CuK}\alpha$ ) del óxido de silicio mesoporoso UVM-7 "as made", calcinado y funcionalizado preparado según el procedimiento concreto correspondiente al ejemplo 3.

**Figura 9.** Esquema del equipo experimental en el que:

- 8: Unidad de control
- 9: Cable USB
- 10: Fuente de microondas de estado sólido
- 11: Cable coaxial
- 12: Antena
- 13: Cavity microondas
- 14: Recipiente de reacción

15

## EJEMPLOS DE REALIZACIÓN

### Ejemplo 1

**Óxido de silicio con sistema bimodal de poros (UVM-7) obtenido mediante radiación microondas con fuentes de estado sólido.**

20 Se mezclan bajo agitación tetraetilortosilicato (21,4 mL, 0.10 mol) y trietanolamina (44,6 mL, 0,34 mol). La mezcla resultante se calienta a 140 °C durante 30 minutos. La disolución homogénea obtenida se enfría hasta 90 °C y se añade bromuro de cetiltrimetilamonio (9,12 g, 0,03 mol). Esta disolución se almacena como stock para las distintas síntesis. A continuación, se colocan 4,1 mL de la mezcla y 10 mL de agua desionizada en un  
25 recipiente, se agitan ligeramente para conseguir una sola fase homogénea y se colocan dentro de la cavity microondas. La irradiación con una frecuencia de 2450 MHz durante 2 minutos a 50 W de potencia proporciona un abundante precipitado blanco que forma un gel. Transcurrido el tiempo, el vial se lleva inmediatamente a un baño de hielo con el fin de detener el proceso. El sólido resultante se recoge por centrifugación, se lava con agua y  
30 etanol y se seca en estufa a 40 °C toda la noche.

Aunque el material está inacabado, puesto que tiene los poros tapados, en la caracterización (Figuras 1-2) se comprueba que es un óxido de silicio mesoporoso con sistema bimodal de poros. Los mesoporos pequeños se generan por la acción del agente director estructural y se disponen con una organización que puede describirse como  
35 hexagonal desordenada. Los mesoporos grandes o macroporos se generan al soldarse las partículas de sílice mesoporosa. Este material poroso presenta en su diagrama de

difracción de rayos X a bajos ángulos, un pico de intensidad elevada a  $2\theta = 1,93^\circ$  junto a una señal ancha de menor intensidad (Figura 1). Este conjunto de picos de difracción es característico de sólidos mesoporosos con simetría hexagonal desordenada. Las imágenes de TEM (Figura 2 ) muestran claramente la morfología de las partículas y la organización de los dos sistemas de poro. Se observan partículas mesoporosas mayoritariamente esféricas de tamaños medios comprendidos entre 20 y 40 nm. Dentro de cada partícula se detectan los mesoporos pequeños con una distribución relativa ordenada (de acuerdo con los datos de difracción de rayos X). Las partículas soldadas generan el sistema de poros grandes.

10

## **Ejemplo 2**

### **Calcinación mediante radiación microondas con fuentes de estado sólido del óxido de silicio con sistema bimodal de poros (UVM-7)**

La eliminación del agente plantilla (bromuro de cetiltrimetilamonio) y de todas las impurezas orgánicas adsorbidas sobre la superficie del sólido se elimina mediante calcinación. El sólido mesoestructurado seco, obtenido en el ejemplo 1, se lleva a un microondas conectado a una fuente de estado sólido. El sólido a calcinar se coloca sobre un crisol de porcelana y se introduce a su vez en otro crisol externo de material con capacidad de absorción de microondas transformando la energía en calor y elevando rápidamente la temperatura del sólido (Figura 3). A continuación, se introduce en la cavidad microondas y se irradia con una frecuencia de 2450 MHz durante 8 minutos a 200 W de potencia y otros 5 minutos a 150W, alcanzando el crisol una temperatura de 850 °K que calcina el sólido mesoporoso. El sólido se enfría en el microondas lentamente hasta temperatura ambiente. De este modo, se consigue abrir el sistema de poros.

25

Las características principales del material obtenido coinciden con las del material antes de ser calcinado. Sigue presentando un sistema bimodal de poros formado por mesoporos pequeños, generados por la acción del agente director estructural y dispuestos en una estructura hexagonal desordenada, y macroporos, obtenidos al fusionarse las partículas.

30

La estructura hexagonal desordenada se mantiene, tal y como señala su diagrama de difracción de rayos X a bajos ángulos (Figura 4). Presenta un pico de intensidad elevada a  $2\theta = 2,61^\circ$  junto a una señal ancha de menor intensidad. Las imágenes de TEM (Figura 5) muestran claramente la morfología y la organización de las partículas en los dos sistemas de poro. Se observan partículas mesoporosas mayoritariamente esféricas de tamaños medios comprendidos entre 20 y 40 nm. Dentro de cada partícula se detectan los mesoporos pequeños con una distribución relativa ordenada (de acuerdo con los datos de

35

difracción de rayos X). Las partículas soldadas generan el sistema de poros grandes. El área superficial es de 949 m<sup>2</sup>/g (Figura 6), el diámetro de mesoporo medio 2,6 nm, y el sistema de poros de mayor tamaño presenta una distribución de tamaño de acuerdo con el modelo BJH de 47,7 nm (que se extiende entre 20 y 90 nm).

5

### **EJEMPLO 3**

#### **Síntesis total del material de sílice mesoporoso UVM-7 mediante el uso de tecnología de microondas de estado sólido**

El dispositivo de radiación microondas de estado sólido utilizado durante el proceso de síntesis total consiste en una fuente de microondas de estado sólido, conectada a través de un cable coaxial a la cavidad de irradiación (fig. 7). La fuente de radiación funciona a una potencia máxima de 200 W y la potencia se puede seleccionar en incrementos de 1 vatio. La frecuencia se puede seleccionar de 2420 MHz a 2480 MHz en incrementos de 5 Hz para sintonizar el sistema y optimizar la potencia absorbida.

15

En el procedimiento de síntesis 4.12 mL de una mezcla de atranos que contiene Si: TEAH<sub>3</sub>: CTABr en una relación molar de 1:3,4:0,25 (TEOS, TEAH<sub>3</sub> y CTABr) se transfirieron a un vial de vidrio y se añadieron 10 ml de agua desionizada. La mezcla se agitó suavemente hasta homogeneidad y se colocó el vial en la cavidad del horno microondas. Después de irradiar durante 2 minutos a 50 W, resultó un sólido blanco abundante que formó un gel. El sólido blanco se enfrió en un baño de hielo. Luego, se recogió por centrifugación, se lavó con agua y etanol y se secó en un horno a 40 °C durante la noche obteniéndose el material mesoestructurado bimodal “as made”.

20

La plantilla CTABr se eliminó de UVM-7 mediante calcinación en el dispositivo de microondas de estado sólido (Fig. 8). La calcinación se logró colocando 200 mg de UVM-7 “as made” en la cámara de calcinación ubicada en la cavidad del horno microondas. Las condiciones de calcinación consistieron en una rampa de calentamiento de dos pasos de 8 min a 200 W y 5 min posteriores a 150 W, obteniéndose un sólido blanco. La frecuencia se adaptó durante el procedimiento de calcinación para maximizar la absorción por parte de la muestra.

25

30

Durante la etapa de calcinación se utilizó una cámara de calcinación especial (Fig. 3). Consta de tres partes bien diferenciadas: una cámara de alúmina porosa externa aislante, un crisol absorbente de microondas intermedio de SiC y un crisol de porcelana interno.

35

El UVM-7 calcinado se modificó superficialmente mediante irradiación con microondas. Se dispersaron 50 mg de UVM-7 calcinado en acetonitrilo (15 ml) y se mezclaron con 0,3 mmoles de aminopropiltriétoxissilano (APTES) en un vial de vidrio. La mezcla se agitó durante 10 segundos, se colocó en la cavidad del horno microondas y se irradió a 20 W.

5 Posteriormente, la mezcla se enfrió en un baño de hielo. El sólido blanco se recogió por centrifugación, se lavó con acetonitrilo y se secó en un horno a 40 °C durante la noche.

En la figura 9 se muestra un esquema de las partes involucradas en el dispositivo de microondas utilizado en el ejemplo. La fuente de microondas empleada, es un sistema generador de estado sólido con una potencia máxima de salida de 200 W. Este generador

10 se encuentra conectado a un ordenador equipado con el software de control de fuente y a un cable coaxial que transmite las ondas del generador a la cavidad a través de una antena.

### REIVINDICACIONES

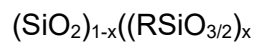
1. Un procedimiento de obtención de materiales mesoporosos bimodales, basados en óxidos de silicio, a partir de precursores atrano, caracterizado porque comprende:
- 5 - una primera etapa de formación de un material mesoestructurado que contiene materia orgánica,  
- y una segunda etapa de eliminación de la materia orgánica contenida en el material mesoestructurado, por calcinación, obteniendo un material mesoporoso bimodal, basado en óxido de silicio,
- 10 y tal que al menos una de las dos etapas se realiza mediante irradiación del material de partida correspondiente, con radiación microondas procedente de fuentes de estado sólido.
2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que la primera etapa comprende poner en contacto el atrano con agua en presencia de una sal de alquiltrimetilamonio en la que el
- 15 grupo alquilo es un grupo alquilo de entre 8 y 18 átomos de carbono, y someter la mezcla a la radiación microondas de fuentes de estado sólido.
3. Un procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que las dos etapas, primera y segunda, se realizan mediante irradiación del material de partida correspondiente con
- 20 radiación microondas procedente de fuentes de estado sólido.
4. Un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el material mesoestructurado obtenido en la primera etapa está formado por un sólido poroso de fórmula  $\text{SiO}_2$  con un catión alquiltrimetilamonio en el interior de los poros, donde el grupo
- 25 alquilo es un grupo alquilo de entre 8 y 18 átomos de carbono.
5. Un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la primera etapa comprende un tratamiento con radiación microondas de fuentes de estado sólido durante un tiempo comprendido entre 30 segundos y 12 minutos.
- 30
6. Un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la primera etapa comprende un tratamiento con radiación microondas de fuentes de estado sólido a una potencia utilizada comprendida entre 20 y 200 W por gramo de material de partida.
- 35
7. Un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la segunda etapa comprende un tratamiento con radiación microondas de fuentes de estado sólido durante

un tiempo comprendido entre 3 y 30 minutos alcanzando una temperatura superior a 770 °K e inferior a 1073 °K.

- 5 8. Un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la segunda etapa comprende un tratamiento con radiación microondas de fuentes de estado sólido a una potencia comprendida entre 100 y 2000 W por gramo de material de partida.
- 10 9. Un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la segunda etapa comprende un tratamiento con radiación microondas de fuentes de estado sólido a dos potencias distintas siguiendo el patrón de tiempo y potencia:
- entre 3 y 9 minutos a una potencia de entre 180 y 205 W, y
  - entre 3 y 6 minutos a una potencia de entre 145 y 155 W, para 200 mg de material obtenido en la primera etapa.
- 15 10. Un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, en el que los materiales obtenidos tras la segunda etapa están constituidos por agregados de partículas porosas nanométricas soldadas que generan un sistema bimodal de poros: mesoporos generados por la eliminación de un agente director de estructura y macroporos situados entre las nanopartículas porosas.
- 20 11. Un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el óxido de silicio obtenido en la segunda etapa es UVM-7.
- 25 12. Un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, que comprende además una o más etapas de funcionalización de los materiales bimodales, basados en óxidos de silicio obtenidos tras la calcinación.
- 30 13. Un procedimiento según la reivindicación 12, en el que en la etapa de funcionalización se añaden grupos orgánicos mediante el uso de silanos.
- 35 14. Un procedimiento según la reivindicación 13, en el que el grupo orgánico está seleccionado entre una cadena alquílica que contiene uno o varios grupos seleccionados entre amina, tiol, ácido carboxílico, alqueno, isocianato, alquino o azida.
15. Un procedimiento según la reivindicación 14, en el que los óxidos de silicio funcionalizados obtenidos tienen la composición:



## ES 2 912 936 A1



donde  $0 < x < 0,25$ , y R es una cadena alquílica que contiene uno varios grupos seleccionados entre amino, tiol, ácido carboxílico, alqueno, isocianato, alquino o azida.

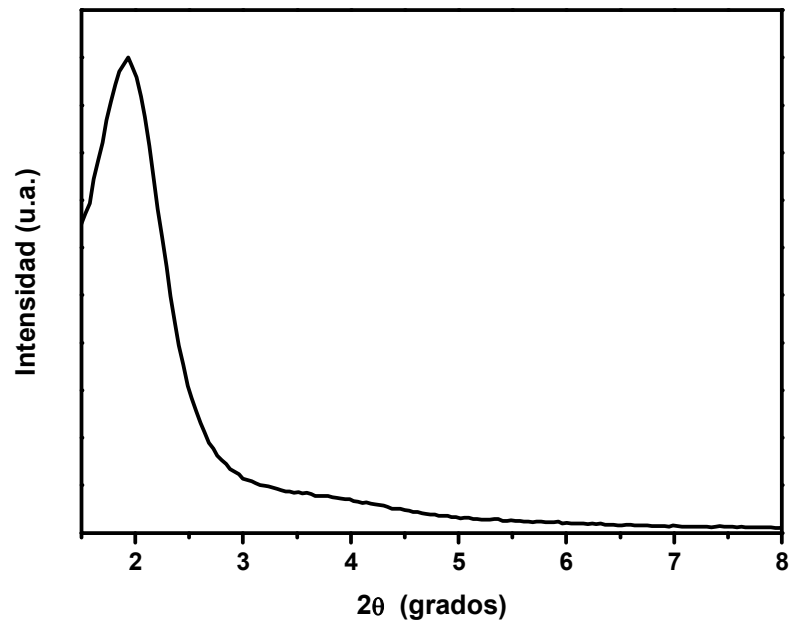


Fig. 1

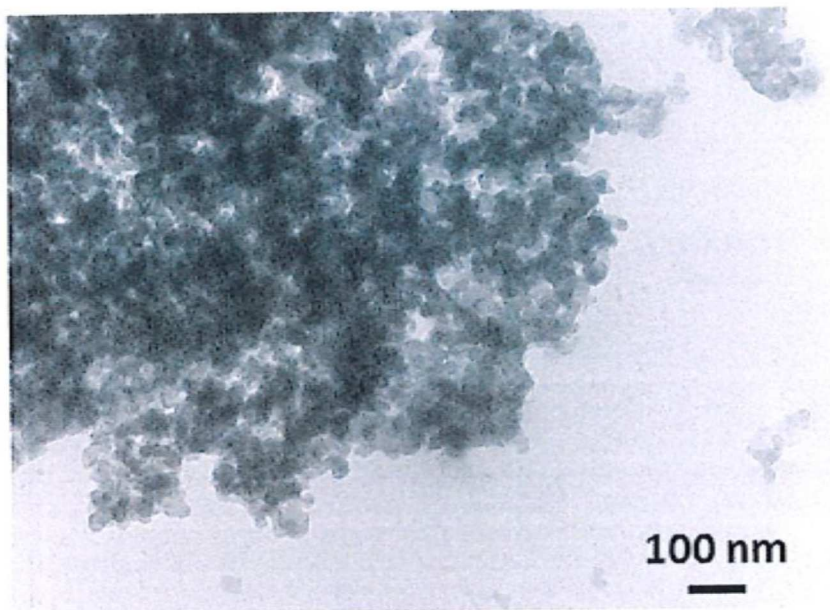


Fig. 2

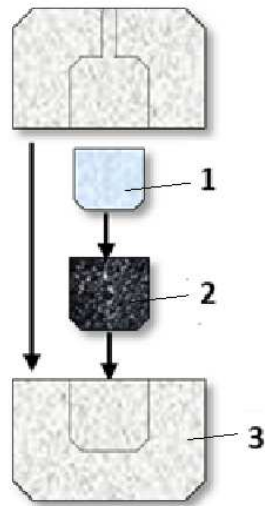


Fig. 3

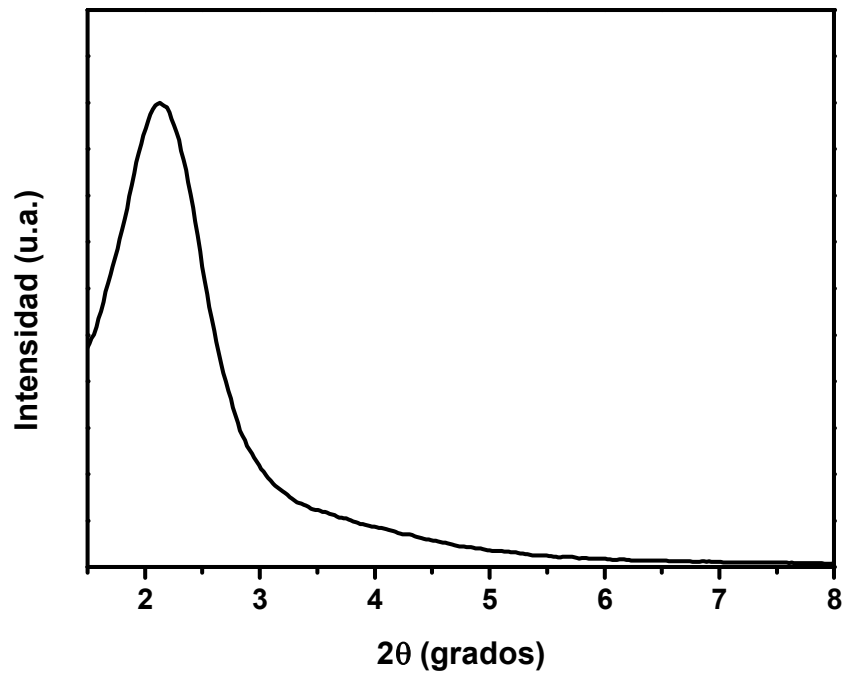


Fig. 4

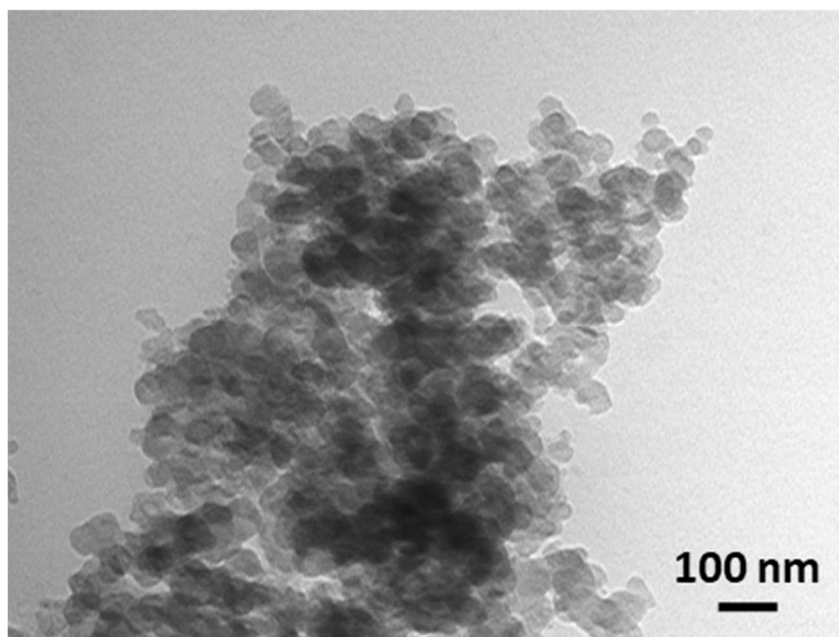


Fig. 5

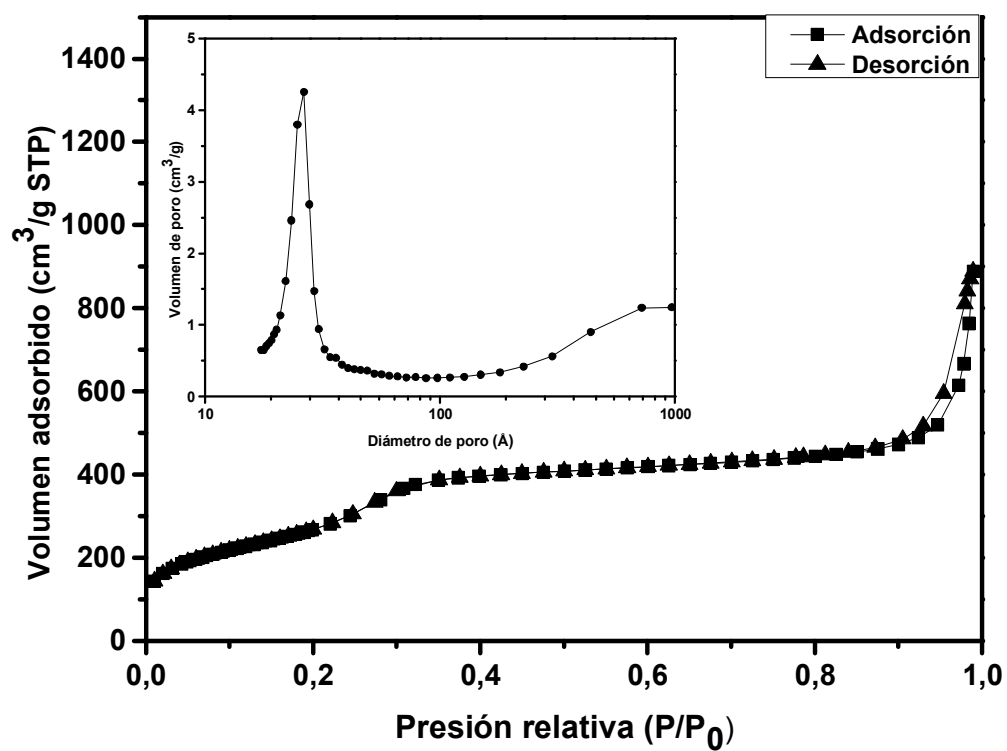


Fig. 6

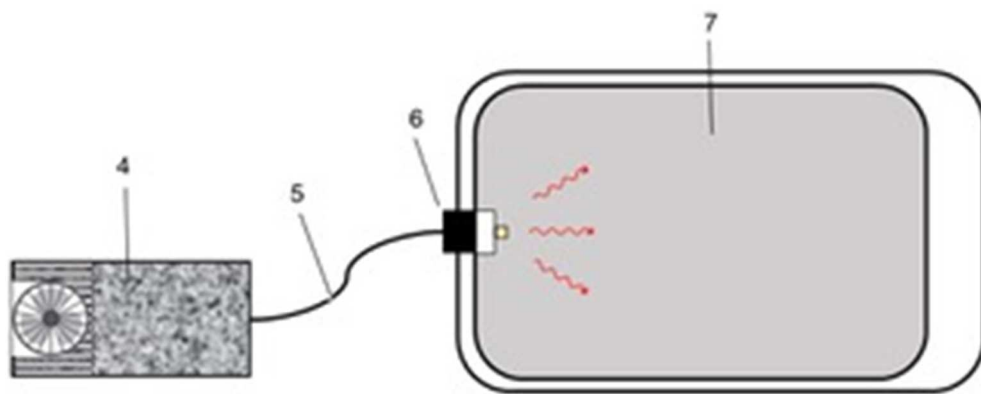


Fig. 7

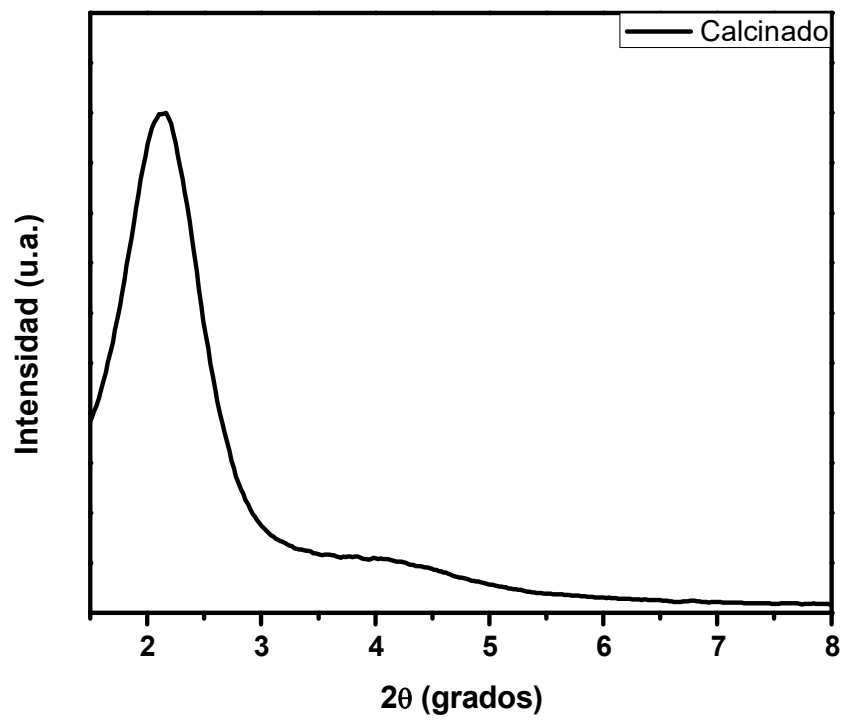


Fig. 8

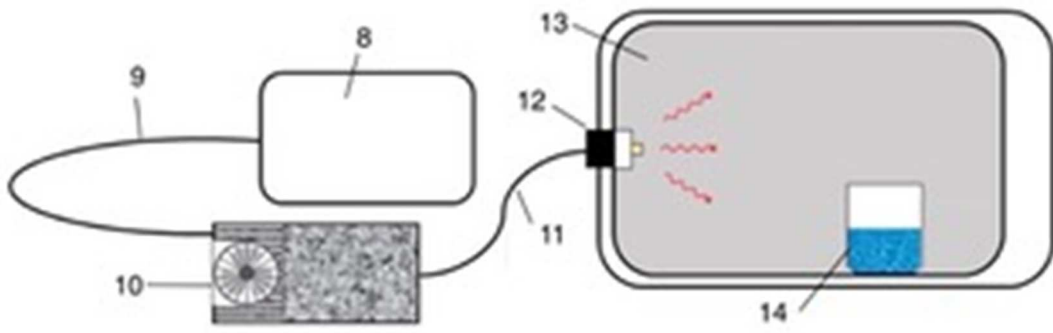


Fig. 9



- ②<sup>1</sup> N.º solicitud: 202031193  
②<sup>2</sup> Fecha de presentación de la solicitud: 27.11.2020  
③<sup>2</sup> Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤<sup>1</sup> Int. Cl.: **C01B37/02** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤ <sup>6</sup> Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	EL HASKOURI, J., et al., Nanoparticulated Silicas with Bimodal Porosity: Chemical Control of the Pore Sizes, Inorganic Chemistry, 15/09/2008, Vol. 47, N° 18, pág. 8267 - 8277, ISSN 0020-1669, <DOI: doi: 10.1021/ic800893a>; resumen, apartado: "Experimental".	1-15
A	YU, J., et al., Effects of microwave drying on the microstructure and photocatalytic activity of bimodal mesoporous TiO <sub>2</sub> powders. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 01/04/2010, Vol. 71, N° 4, pág. 523 - 526, ISSN 0022-3697; resumen, apartado: "Experimental".	1-15
A	DIAZ DE GRENU, B., et al., Recent Progress of Microwave-Assisted Synthesis of Silica Materials, Nanomaterials, 01/06/2020, Vol.10, N°6, 1092; doi: 10.3390/nano10061092; resumen, apartado: "Microwave-Assisted Synthesis of Silica Mesoporous Materials".	1-15
A	DIAZ DE GRENU, B., et al., Microwave-Assisted Synthesis of Covalent Organic Frameworks: A Review, ChemSusChem, Epub 25/09/2020, Vol. 14, N° 1, pág. 208 - 233, ISSN 1864-5631 (print) ISSN 1864-564X (electronic), <DOI: doi:10.1002/cssc.202001865>; resumen.	1-15
A	HASKOURI, J.E., et al., ZnO nanoparticles embedded in UVM-7-like mesoporous silica materials: Synthesis and characterization, Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 01/11/2009, Vol. 42, N° 1, pág. 25 - 31, ISSN 1386-9477, <DOI: doi:10.1016/j.physe.2009.08.011>; resumen.	1-15

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 n°:

Fecha de realización del informe  
16.08.2021

Examinador  
M. d. García Poza

Página  
1/2

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

C01B

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, MEDLINE, COMPENDEX