

Avances recientes en el diseño de catalizadores de naturaleza zeolítica para nuevas aplicaciones de interés industrial y medioambiental

Manuel Moliner

Resumen: Desde el último cuarto del siglo xx, las zeolitas han mostrado una extraordinaria aplicabilidad y adaptación como catalizadores comerciales en la industria química, preferentemente en la industria petroquímica y del refino. No obstante, la sociedad actual requiere, por un lado, de un modelo energético más eficiente con un cambio progresivo hacia el uso de fuentes renovables y, por otro lado, más conciencia medioambiental. Estamos, por tanto, en un momento clave para diseñar la siguiente generación de catalizadores que permita desarrollar, al menos en parte, la tecnología necesaria para enfrentarnos a estos retos energéticos y medioambientales. En el presente artículo, se pretende mostrar como gracias al conocimiento adquirido durante años en la síntesis de zeolitas, junto a la introducción de nuevos conceptos en el diseño molecular de las mismas, se abren excelentes posibilidades para su aplicación en nuevos procesos de interés industrial y medioambiental.

Palabras clave: Catálisis heterogénea, medio ambiente, procesos industriales, zeolitas, fuentes renovables, gases de efecto invernadero.

Abstract: Since the last quarter of the 20th century, zeolites have shown an extraordinary applicability as commercial catalysts in the chemical industry, mainly in petrochemistry and oil-refining. However, our present society requires the development of more efficient energy and environmental models with a progressive transition towards the use of renewable sources. We are right now in the precise moment to design the next generation of catalysts that will allow us to develop, at least in part, the required technology to face these energy and environmental challenges. In the present article, I attempt to highlight how the accumulated knowledge in the synthesis of zeolites for many years combined with the introduction of new molecular design concepts, open excellent possibilities for the application of zeolites in new environmental and industrial scenarios.

Keywords: Heterogeneous catalysis, environmental awareness, industrial processes, zeolites, renewable sources, greenhouse gases.

INTRODUCCIÓN

Las zeolitas son materiales porosos, principalmente aluminosilicatos, con estructuras cristalinas bien definidas formadas por poros y cavidades de dimensiones moleculares (entre los 3 y 10 Å, véase Figura 1).^[1] A día de hoy se han descrito más de 220 distintas estructuras zeolíticas,^[2] siendo posible controlar tanto su composición química como el tamaño y distribución de sus poros y cavidades. Esta amplia versatilidad en su preparación, ha permitido su utilización en aplicaciones de distinta índole, como adsorción, separación, sensores, biomedicina y, especialmente, catálisis.^[3]

En los años 70-80, la zeolitas se empezaron a aplicar como catalizadores comerciales en distintos procesos petroquímicos como, por ejemplo, los procesos de isomerización, alquilación o craqueo,^[4] llegándose a estimar que

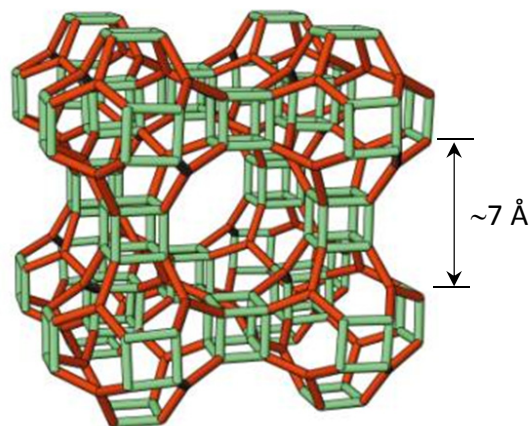


Figura 1. Estructura cristalina de la zeolita ITQ-21 con sus dimensiones de poro. Reproducida de la referencia^[17] con permiso de Springer Nature



M. Moliner

Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València-Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Avenida de los Naranjos s/n, 46022 València, España
C-e: mmoliner@itq.upv.es

Recibido: 16/05/2018. Aceptado: 30/07/2018.

cerca del 20% de la economía global vinculada a la preparación de catalizadores heterogéneos correspondía a catalizadores zeolíticos con aplicación en procesos petroquímicos.^[4b] No obstante, los nuevos retos energéticos y medioambientales de la sociedad actual, como la búsqueda de nuevas fuentes energéticas renovables y respetuosas con

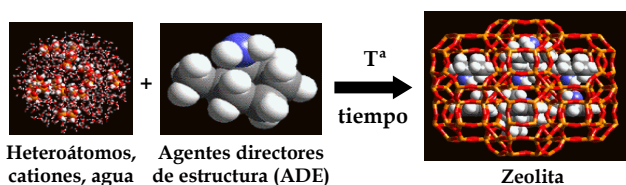


Figura 2. Proceso de síntesis hidrotérmica de zeolitas

el medioambiente, unida a la aparición en escena de nuevos materiales estructurados con excelentes propiedades físico-químicas, como los MOF,^[5] derivados grafénicos,^[6] o perovskitas híbridas,^[7] entre otros, parecían desplazar el uso de las zeolitas a un segundo plano.

Sin embargo, en los últimos años las zeolitas han tenido un renacimiento gracias, principalmente, a su aplicación en nuevos procesos, incluyendo aquellos derivados de energías renovables y procesos medioambientales.^[8] Como ejemplos de nuevos retos en los que las zeolitas presentan un enorme potencial, se encuentra la transformación de determinadas moléculas derivadas de la biomasa en moléculas plataforma de interés industrial,^[8b, 9] o la eliminación selectiva de gases contaminantes atmosféricos, como el NOx, procesos en los que algunos catalizadores zeolíticos altamente activos y estables ya se han empezado a comercializar.^[8a, 10] No obstante, además de la aplicabilidad de los materiales zeolíticos para nuevos procesos energéticos y medioambientales, otro gran reto actual es desarrollar nuevos catalizadores o mejorar aquellos ya conocidos para maximizar la producción de procesos clásicos bien establecidos, como puedan ser muchos procesos petroquímicos, mejorando la selectividad hacia los productos deseados a la vez que se minimiza la formación de subproductos no deseados.^[3b]

La forma tradicional utilizada para el diseño de nuevos catalizadores zeolíticos se ha basado principalmente en una metodología de prueba-error, modificando distintas variables de síntesis (por ejemplo, relaciones Si/Al, con-

centración, temperatura, tiempo, etc.) y analizando los sólidos obtenidos. Esto es debido a que los mecanismos de nucleación y cristalización de zeolitas son extremadamente complejos, viéndose influenciados por un elevado número de variables y, por tanto, es difícil predecir “a priori” la formación de una determinada estructura zeolítica.^[1] En cualquier caso, el conocimiento experimental adquirido a lo largo de los años, aunque no permite precisar con exactitud la formación de una determinada zeolita, sí se puede utilizar en cierta manera para favorecer la formación de estructuras cristalinas con propiedades estructurales similares o cercanas a las deseadas (tamaño de poros, cavidades, tamaño de cristal, etc.).^[11]

En los últimos años, se está haciendo un esfuerzo importante en racionalizar la preparación de las zeolitas ayudados por técnicas computacionales, mediante las cuales, por un lado, se pretende acelerar y dirigir el descubrimiento de nuevos materiales basándose en algoritmos de optimización (redes neuronales, algoritmos genéticos, etc.),^[12] y, por otro lado, utilizar cálculos teóricos que permitan predecir aquellas moléculas orgánicas, conocidas como agentes directores de estructura (ADE, véase Figura 2), que favorezcan energéticamente la formación de las zeolitas deseadas.^[13] A pesar del indudable avance que supone el diseño “a priori” de una zeolita determinada, hasta el momento, la selección de los procesos químicos en los que dicha zeolita podría presentar buenos comportamientos catalíticos se plantea “a posteriori”, una vez conocidas las propiedades físico-químicas y basándose en el conocimiento previo. Como alternativa, y con el objetivo de mejorar la eficiencia de un catalizador zeolítico para un determinado proceso químico, recientemente hemos planteado un nuevo concepto basado en maximizar la interacción de la estructura cristalina con los estados de transición de las reacciones a estudiar.^[14] Este concepto sencillo pero a la vez novedoso, busca hacer un mímico del estado de transición de la reacción objetivo, utilizando dicho mímico como ADE (véase Figura 3a y 3b) con el fin de generar la

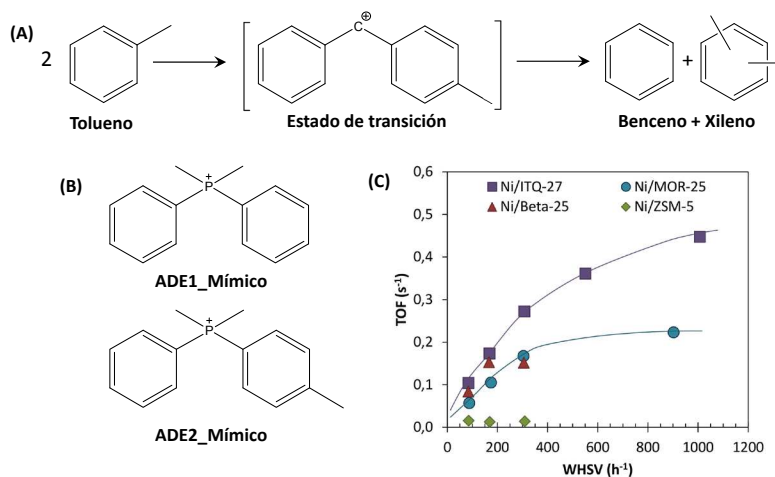


Figura 3. Mecanismo de reacción de la desproporción de tolueno (A), ADEs propuestos como mímicos del estado de transición de la reacción (B), y comparativa de la actividad catalítica de la zeolita ITQ-27 con otras zeolitas comerciales (C). Reproducida de la referencia ^[14] con permiso de AAAS

zeolita con la cavidad adecuada para maximizar el confinamiento del estado de transición de la reacción, y, por tanto, poder acelerar la reacción objetivo y, al mismo tiempo, incrementar las selectividades hacia los productos de interés (véase Figura 3c).

En el presente trabajo, pretendemos mostrar cómo las distintas estrategias seguidas recientemente en el diseño de catalizadores zeolíticos ha permitido no sólo mejorar la productividad de procesos catalíticos clásicos basados en fuentes no-renovables, maximizando el aprovechamiento de estas fuentes finitas, sino también su aplicación como catalizadores muy eficientes en el control de las emisiones de contaminantes atmosféricos, o en la transformación selectiva de fuentes renovables a productos de interés. Actualmente, nos encontramos en un momento clave para nuestra sociedad, en el que la generación de energía debe movilizarse gradualmente hacia el uso de fuentes renovables. Sin embargo, en el transcurso de este proceso sustitutivo, hay que ser altamente eficientes y generar menos residuos contaminantes para favorecer la sostenibilidad. En todo este proceso, la catálisis heterogénea es y será fundamental y, en particular, las zeolitas tienen y tendrán un papel protagonista.

SÍNTESIS DE ZEOLITAS Y APLICACIONES CATALÍTICAS CLÁSICAS EN PROCESOS PETROQUÍMICOS Y DE QUÍMICA FINA QUE UTILIZAN CATALIZADORES DE NATURALEZA ZEOLÍTICA

La síntesis de zeolitas se lleva a cabo en condiciones hidrotermales, utilizando agua como disolvente a temperaturas comprendidas entre los 100 y los 200°C. El método tradicional de síntesis requiere de la preparación de un gel de reacción, en el que se introducen los precursores de los elementos que se quieren introducir en la red cristalina (principalmente silicio y aluminio), junto a cationes inorgánicos (en su mayoría alcalinos y alcalinotérreos, por ejemplo, Na, K, etc.) y cationes orgánicos (normalmente amonios) en un medio alcalino (pHs~9-12).^[1] Una vez conseguida la mezcla homogénea, ésta se introduce en un autoclave con funda de teflón a la temperatura deseada durante un tiempo determinado. El material cristalizado presenta en su interior los cationes orgánicos recluidos, que son los que actúan como plantilla para generar los poros y cavidades de las zeolitas.^[11] Con el fin de dejar libres esos espacios para poder facilitar la difusión de los reactivos y productos en las reacciones de interés en los que la zeolita se utilizará como catalizador, habrá que realizar una etapa de calcinación en aire a temperaturas superiores a los 550°C, eliminando así esas especies orgánicas ocluidas.

De manera general, y gracias al conocimiento adquirido durante años, se puede afirmar que la forma y tamaño de los poros y cavidades de las zeolitas obtenidas, presenta una correlación directa con el tamaño, forma y rigidez de las moléculas orgánicas utilizadas como ADEs.^[11, 15] De hecho, se ha observado que moléculas orgánicas grandes y rígidas favorecen la formación de zeolitas con poros grandes, mientras que moléculas orgánicas más flexibles y pequeñas favorecen la formación de zeolitas con poros más

pequeños. Teniendo esto en cuenta, muchos grupos de investigación, tanto de la academia como de la industria, han estudiado sistemáticamente familias de moléculas orgánicas con distintos tamaños, con el objetivo de descubrir nuevas estructuras zeolíticas siguiendo, principalmente, la metodología de prueba-error.^[16]

El tamaño de los poros y cavidades de las zeolitas permite definir en qué tipo de procesos químicos podrán ser utilizadas. De hecho, una de las principales propiedades de las zeolitas es su capacidad para actuar como tamiz molecular, de manera que la geometría y tamaño de los poros permitan discriminar la difusión de los reactivos y productos a lo largo de los cristales por su tamaño, permitiendo no sólo maximizar la actividad catalítica sino también la selectividad hacia los productos deseados. Por tanto, las zeolitas se pueden clasificar atendiendo al tamaño de sus poros (o lo que es lo mismo, al número de átomos que conforman su apertura) teniendo zeolitas de poro pequeño (8 átomos, 3.5-4.0 Å), de poro medio (10 átomos, 5.0-5.5 Å), de poro grande (12 átomos, 6.5-7.0 Å), o poro extra-grande (>12 átomos, > 7 Å).

Durante muchos años, el campo de la síntesis de zeolitas se ha centrado en la preparación de zeolitas con poros de tamaño medio y grande, puesto que dichos materiales presentan la porosidad adecuada para favorecer la transformación de un gran número de moléculas orgánicas con tamaños relativamente voluminosos, como son la mayoría de las que se pueden encontrar en los procesos petroquímicos y del refino.^[4a, 17] De hecho, la práctica totalidad de catalizadores zeolíticos que se utilizan industrialmente en refinerías presentan topologías de red con estos tamaños de poros.

Una de las primeras zeolitas utilizadas como catalizador comercial fue la zeolita Y, con estructura FAU. Dicha estructura presenta un sistema de canales tridimensional de poro grande con grandes cavidades en su interior (véase Figura 4a). La zeolita Y es el catalizador utilizado industrialmente para la reacción de craqueo catalítico, en la que se pretende transformar hidrocarburos pesados con altos puntos de ebullición (>315°C) en hidrocarburos de cadena más corta (véase Figura 4a), principalmente dentro del rango de los productos que conforman la gasolina (C₅-C₁₂) y el diésel (C₁₂-C₁₈).^[18] El desarrollo de la tecnología para llevar a cabo la reacción de craqueo catalítico en lecho fluidizado, incluyendo tanto el reactor como el catalizador adecuado, se considera como uno de los grandes desarrollos de la ingeniería química en el siglo xx, y ha permitido adecuar la producción de la demanda variable a lo largo de los años y según localización geográfica.

Otra zeolita que presenta una gran relevancia en la industria del refino es la zeolita mordenita (MOR). Esta zeolita presenta un sistema de poros grandes interconectados con poros pequeños, formando unas cavidades pequeñas en dicha intersección (véase Figura 4b), que permite de manera selectiva la isomerización de parafinas ligeras lineales presentes, por ejemplo, en corrientes de nafta de destilación directa, en parafinas ramificadas (véase Figura 4b). Aumentar el grado de ramificación de estos hidrocarburos supone incrementar el octanaje de la corriente

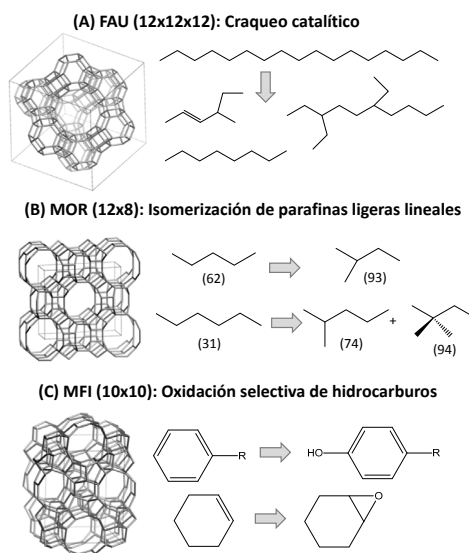


Figura 4. Estructura de la zeolita FAU para la reacción de craqueo catalítico (A), estructura de la zeolita MOR para la reacción de isomerización de parafinas donde entre paréntesis se muestran los números de octano de cada molécula (B), y estructura de la TS-1 (MFI) para las reacciones de oxidación selectiva de hidrocarburos (C)

© 2018 Real Sociedad Española de Química

tratada, lo cual es determinante para mejorar la eficiencia de los motores de combustión. Cabe destacar que en la actualidad un gran número de refinerías a escala global están utilizando un catalizador basado en mordenita desarrollado de manera conjunta por el ITQ y la empresa CEPSA.^[19]

Además de la aplicación de distintas zeolitas en procesos petroquímicos, su aplicación industrial también se ha descrito en procesos de química fina.^[20] Un claro ejemplo es el desarrollo por investigadores de la multinacional italiana ENI de la zeolita de poro medio ZSM-5 conteniendo átomos aislados de titanio en la red cristalina (TS-1, véase Figura 4c), para su aplicación como catalizador selectivo en la oxidación de distintos hidrocarburos utilizando H₂O₂ como agente oxidante.^[20a, 20b] Entre los procesos de oxidación que utilizan la zeolita TS-1 como catalizador industrial, cabe destacar la hidroxilación de compuestos aromáticos,^[21] epoxidación de alquenos,^[22] oxigenación de alcanos y alcoholes,^[23] o amoximación de cetonas,^[24] entre otros. La síntesis de la zeolita TS-1 por los investigadores de ENI sirvió como punto de partida para el desarrollo de otros titanosilicatos con estructuras zeolíticas con poros más grandes, como por ejemplo la zeolita Beta (poros de ~6.5-7 Å), desarrollada en el ITQ, lo que permitió su uso para la oxidación selectiva de moléculas más voluminosas que las utilizadas con la TS-1 (poros de ~5-5.5 Å).^[25]

NUEVOS DESARROLLOS Y APLICACIONES CATALÍTICAS DONDE LAS ZEOLITAS PRESENTAN PROPIEDADES ÚNICAS

Como se ha comentado anteriormente, en los últimos años se está haciendo un gran esfuerzo en buscar alternativas energéticas al uso del petróleo, no sólo para obtener combustibles líquidos, sino también para desarrollar y obtener productos químicos de gran valor añadido. En

este sentido, la sustitución total o parcial de las fuentes no renovables por otras fuentes renovables no será inmediata, ya que todavía se necesita desarrollar a corto-medio plazo toda la tecnología necesaria para ello. No obstante, mientras esto sucede, será importante desarrollar nuevos catalizadores para procesos bien establecidos, que permitan mejorar la producción de los productos de interés minimizando la formación de residuos o subproductos no deseados.

Por otro lado, la legislación medioambiental es cada día más restrictiva, limitándose cada vez más la concentración de agentes contaminantes que pueden ser emitidos al medioambiente. Un claro ejemplo es la nueva normativa medioambiental de la Unión Europea relativa a la emisión de gases, principalmente de aquellos relacionados con el transporte (Euro 6), la cual limita las emisiones de algunos de los gases promotores del calentamiento global del planeta, tales como el CO₂ o los óxidos de nitrógeno (NO_x).^[26] Por tanto, es prioritario a corto plazo el desarrollo de materiales que permitan convertir o atrapar selectivamente los contaminantes atmosféricos, con el fin de cumplir con la legislación medioambiental.

Procesos más eficientes basados en fuentes no-renovables

- *Catalizadores más selectivos para el proceso de craqueo catalítico en lecho fluidizado (FCC)*

Hasta el momento, el mercado automovilístico, principalmente en Europa, demanda una mayor cantidad de combustible de tipo diésel que gasolina,^[27] siendo necesario el desarrollo de nuevos catalizadores que permitan maximizar la obtención de diésel frente a gasolina en el proceso de craqueo catalítico en lecho fluidizado (FCC).

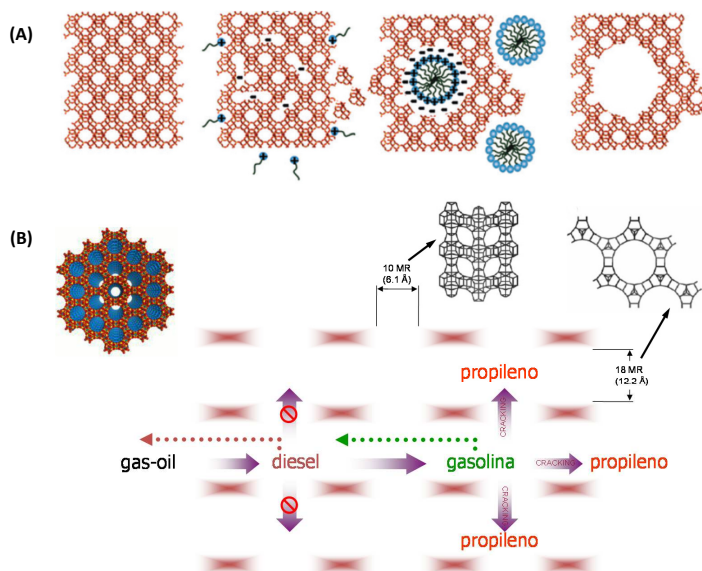


Figura 5. Método post-sintético para la preparación de la zeolita FAU mesoporosa (A), y estructura de la zeolita multiporo ITQ-33, la cual permite controlar el tráfico molecular de reactivos y productos (B). Adaptado de las referencias^[30a, 31] con permiso de la Royal Society of Chemistry y Springer Nature, respectivamente

Una posible alternativa es la modificación post-sintética de la zeolita utilizada industrialmente la zeolita FAU, intentando proporcionar cierta mesoporosidad en sus cristales.^[28] El objetivo final es generar poros más grandes en los cristales de FAU, de manera que los hidrocarburos pesados presentes en las corrientes que entran en el FCC, se fraccionen en moléculas grandes dentro del rango de productos del diésel. Para ello, se han propuesto distintas alternativas para la preparación de la zeolita FAU mesoporosa, tanto por disolución parcial de la estructura cristalina utilizando medios ácidos o básicos,^[29] como por reorganización estructural utilizando moléculas orgánicas tipo surfactantes (véase Figura 5a).^[30] Estos materiales tipo FAU mesoestructurados permiten incrementar el rendimiento a productos tanto en el rango de la gasolina como en el del diésel entre 1-2%.^[29c, 30a]

Como alternativa a la zeolita comercial FAU, hace unos años, se propuso el diseño de zeolitas con poros de distinto tamaño, conocidas como zeolitas multiporosas, para maximizar la formación de algunos de los productos de mayor interés en la reacción de craqueo catalítico, como son el diésel y las olefinas ligeras, particularmente propileno.^[3d, 31] Esto es un paradigma novedoso en el campo, ya que para maximizar la formación de productos tan distintos en tamaño, habitualmente se plantea la mezcla de dos materiales distintos. Sin embargo, las zeolitas multiporosas sacan provecho a la distinta velocidad de difusión de reactivos y productos a través de sus poros de diferente diámetro, de manera que se favorece el control del tráfico molecular a través de los mismos. Esto permite a las moléculas difundir preferentemente y transformarse selectivamente por algunos de los poros, mejorando, por tanto, la formación de los productos deseados (véase Figura 5b). Con este objetivo, se diseñó la zeolita ITQ-33, la primera zeolita descrita en la bibliografía con un sistema multiporoso que combina un ca-

nal de poros extra-grande (>10 Å) interconectado con dos canales independientes de poro medio (~5 Å) (véase Figura 5b). Se favorece así la formación de las moléculas voluminosas en el rango de diésel en los poros extra-grandes, y la formación de las moléculas ligeras, preferentemente propileno, en los poros más pequeños.^[31]

– *Revalorización de corrientes de bajo valor en refinería: alquilación selectiva de aromáticos en diésel*

Los procesos de alquilación selectiva de aromáticos con olefinas ligeras para obtener productos químicos de interés industrial, como el cumeno o el etilbenceno, utilizando para ello distintas estructuras zeolíticas como catalizadores, se han estudiado ampliamente en la bibliografía y se encuentran en aplicación industrial.^[32] Dada la necesidad de maximizar la obtención de productos químicos en el rango del diésel, y la excelente capacidad de las zeolitas ácidas para llevar a cabo la alquilación selectiva de productos aromáticos, se ha planteado la posibilidad de transformar corrientes reales de refinería de bajo valor añadido, pero ricas en aromáticos y olefinas ligeras, en productos pertenecientes al rango de los combustibles líquidos, principalmente diésel, utilizando zeolitas como catalizadores.^[33] En este punto, hay que tener en cuenta que las corrientes de refinería de bajo valor van a presentar productos de distinto tamaño, encontrándose, por un lado, moléculas de tamaño relativamente grande, como los productos aromáticos, y por otro lado, moléculas de tamaño más pequeño, como las olefinas ligeras (véase Figura 6a). Parece lógico pensar que el uso de una zeolita con una topología multiporosa, que sea capaz de regular el tráfico molecular de las moléculas a través de los poros de distinto tamaño, favorecería la difusión de los reactivos y productos, maximizando la formación de los productos alquilados deseados.

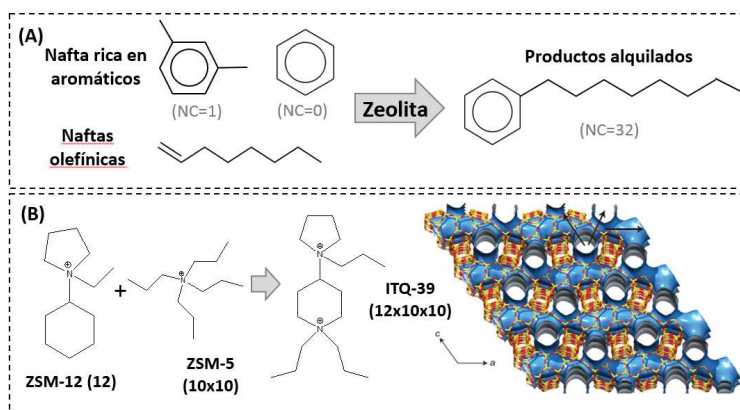


Figura 6. Moléculas presentes en corrientes de nafta de refinería ricas en aromáticos y olefinas ligeras donde se muestra entre paréntesis el número de cetano de cada molécula (A); y racionalización del ADE bifuncional para la síntesis de la zeolita multiporosa ITQ-39 (B). Adaptado de la referencia^[36a] con permiso de Springer Nature

Considerando este punto, se propuso el diseño racional de un agente director de estructura orgánico (ADE), que permitiese la cristalización de una nueva zeolita con poros de tamaño grande (~6.5-7 Å) interconectados con poros de tamaño medio (~5 Å), con el fin de maximizar la difusión de aromáticos voluminosos y olefinas ligeras, respectivamente. Para ello, se diseñó una molécula orgánica con un cuerpo rígido y voluminoso, mimetizando el empleado por otros autores en la bibliografía para dirigir la formación de estructuras monodireccionales con poros grandes, como la ZMS-12,^[34] con grupos alquilo flexibles, que se han descrito como eficientes para la síntesis de zeolitas de poro medio, como la ZSM-5 (véase Figura 6b).^[35] Esta fusión molecular racionalizada para el ADE, ha permitido la cristalización de la zeolita ITQ-39, la cual gracias a su naturaleza multiporosa, presenta mejores rendimientos hacia productos en el rango de diésel utilizando corrientes industriales de refinería que la mayoría de zeolitas comerciales.^[36]

– *Desproporción de tolueno a xilenos: hacia un catalizador conceptualmente enzimático*

Otra reacción de gran interés en la industria petroquímica es la reacción de desproporción de tolueno a xilenos, dado que estos productos son muy demandados por sus aplicaciones como disolventes o precursores de polímeros.^[32a] Esta reacción se lleva a cabo comercialmente utilizando tanto la zeolita ZSM-5 (poro medio, ~5 Å) como la zeolita mordenita (poro grande, ~6.5 Å), cuyas propiedades físico-químicas han sido optimizadas específicamente para este proceso catalítico a lo largo de los años mediante experimentos basados en metodologías de prueba-error.^[32a] Todo el conocimiento adquirido durante años acerca de este proceso catalítico ha permitido comprender su mecanismo de reacción, basado en una reacción bimolecular de dos moléculas de tolueno, capaces de producir una molécula de benceno y otra de xileno a través de un estado de transición más grande que los productos formados (véase Figura 3a).^[37]

Teniendo esto en cuenta, hemos introducido recientemente un nuevo paradigma en la síntesis de zeolitas, el cual

está basado en el diseño de ADEs que mimeticen el estado de transición de la reacción objetivo, como la reacción de desproporción de tolueno, con la intención de dirigir la formación de estructuras zeolíticas que presenten las cavidades adecuadas para estabilizar dicho estado de transición.^[14] De esta manera, el catalizador zeolítico obtenido minimizaría la energía de activación del estado de transición de la reacción, favoreciendo la actividad catalítica y/o la selectividad del proceso. Siguiendo la nueva metodología propuesta, se han diseñado distintas moléculas orgánicas con forma y tamaño análogo al estado de transición de la reacción de desproporción de tolueno, siendo posible cristalizar la zeolita ITQ-27, la cual muestra una mayor actividad intrínseca para esta reacción comparada con otras zeolitas utilizadas comercialmente para este proceso (véase Figura 3c).^[14]

Cabe destacar que esta metodología basada en el diseño de ADEs mímicos de estados de transición también se ha empleado recientemente en el diseño de catalizadores zeolíticos más eficientes para las reacciones de isomerización selectiva de etilbenceno a xilenos,^[14] síntesis de adamantano^[14] y metanol a olefinas,^[38] todas ellas de gran interés en la industria petroquímica y de química fina. Estos resultados validan la nueva metodología de diseño de zeolitas “a la carta” para determinadas reacciones de interés industrial, abriendo nuevas oportunidades en la preparación de catalizadores zeolíticos con potencial aplicabilidad comercial.

Procesos medioambientalmente eficientes para la transformación selectiva de gases contaminantes

– *Eliminación selectiva de NOx de fuentes móviles*

Los óxidos de nitrógeno (NOx) son algunos de los gases de efecto invernadero de origen antropogénico más contaminantes emitidos a la atmósfera, junto al CO₂ y al metano. La emisión de NOx se debe principalmente a la combustión de distintos combustibles líquidos en vehículos motorizados, principalmente en aquellos vehículos que utilizan diésel como combustible. Las nuevas normativas

reguladoras de las emisiones de gases son cada vez más restrictivas, limitando considerablemente la concentración de NOx que puede ser emitida a la atmósfera. Por ello, en los últimos años se ha puesto de manifiesto la necesidad de racionalizar la preparación de catalizadores que sean capaces de transformar esos gases contaminantes en componentes inocuos para el medio ambiente.

De entre los distintos procesos descritos para controlar las emisiones de los óxidos de nitrógeno, la reducción catalítica selectiva (RCS) de NOx a nitrógeno y agua, utilizando amoníaco como agente reductor, es posiblemente el método más eficiente.^[39] Recientemente, se ha mostrado que los catalizadores basados en zeolitas de poro pequeño con grandes cavidades, tales como la CHA o la AEI, presentando átomos de cobre aislados en sus cristales,^[10b, 40] muestran una excelente actividad catalítica y una elevada estabilidad hidrotérmica. Este hecho es muy importante, ya que en los tubos de escape de los automóviles con motores de combustión interna, se van a generar altas temperaturas (incluso superiores a los 700 °C) en presencia de vapor de agua, condiciones muy severas que pueden favorecer la desactivación permanente de los catalizadores.

La incorporación de los átomos de cobre en las zeolitas de poro pequeño normalmente se lleva a cabo mediante etapas post-sintéticas de intercambio catiónico, en las que dependiendo de las propiedades físico-químicas de las zeolitas (por ejemplo, tamaño de cristal, relación Si/Al, distribución de aluminio, presencia de defectos estructurales, etc.), la distribución final y estabilidad de dichas especies metálicas pueden verse manifiestamente mermadas. Por tanto, con el objetivo de mejorar la incorporación y estabilización de las especies aisladas de cobre, distintos grupos de investigación han desarrollado recientemente nuevas metodologías de preparación de dichas zeolitas utilizando complejos organometálicos de cobre sencillos como ADEs (véase Figura 7).^[41] Estos procesos permiten, además, reducir los costes de su preparación debido a que dichos materiales con cobre se sintetizan en una única etapa, evitando los procedimientos multietapa necesarios para la incorporación del cobre por tratamientos post-sintéticos.

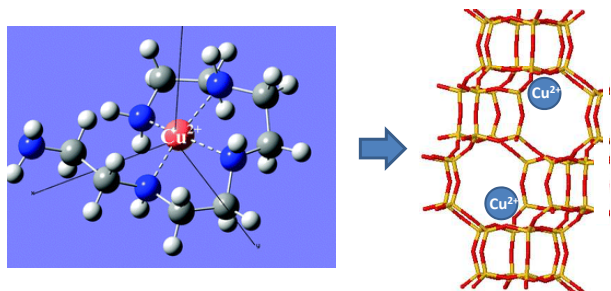


Figura 7. Complejo organometálico, Cu-TEPA, utilizado para la síntesis directa de la zeolita Cu-CHA para su posterior uso en la RCS de NOx. Adaptado de la referencia^[41d] con permiso de la Royal Society of Chemistry

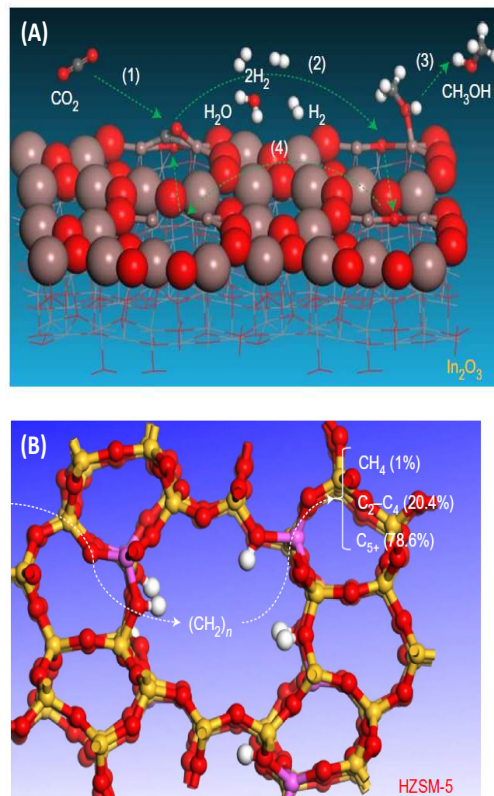


Figura 8. Combinación de catalizadores, In_2O_3 (A) y ZSM-5 (B), para llevar a cabo las reacciones consecutivas de transformación selectiva de CO_2 en combustibles líquidos. Reproducido de la referencia^[42a] con permiso de Springer Nature

– Transformación de CO_2 a productos químicos de interés

La combustión de fuentes no-renovables está generando un aumento continuado de las emisiones de CO_2 a la atmósfera, lo cual se ha demostrado que guarda una relación directa con el incremento de la temperatura media del planeta. En este sentido, en los últimos años se está haciendo un gran esfuerzo en intentar reciclar químicamente el CO_2 generado. En particular, algunos trabajos recientes han mostrado la posibilidad de transformar el CO_2 en productos de interés, tales como combustibles líquidos u olefinas ligeras, utilizando catalizadores bifuncionales que permiten llevar a cabo reacciones consecutivas (véase Figura 8).^[42] Por ejemplo, la presencia de determinados óxidos metálicos, como In_2O_3 o ZnGa_2O_4 , permite transformar, en determinadas condiciones, el CO_2 en metanol, y su combinación con determinadas estructuras zeolíticas, como la zeolita de poro medio ZSM-5 o de poro pequeño SAPO-34, cataliza la transformación selectiva de ese metanol en productos en el rango de las gasolinas^[42b] o en olefinas ligeras,^[42c] respectivamente.

Estos resultados pioneros ponen de manifiesto el importante papel que las zeolitas pueden jugar en la transformación selectiva de CO_2 a productos de interés, y permiten predecir que la capacidad de controlar tanto la estructura zeolítica, como su composición química y/o tamaño de cristal, entre otras propiedades, permitirá mejorar las prestaciones catalíticas para estos procesos reactivos consecutivos de gran relevancia industrial y medioambiental.

Obtención de productos químicos de interés a partir de fuentes renovables

– *Transformación selectiva de la biomasa a productos aromáticos de gran valor*

La transformación de derivados de la biomasa a productos químicos de interés industrial es un campo de investigación que en los últimos 15 años ha despertado un gran interés, ya que la biomasa es considerada una fuente renovable.^[43] No obstante, es importante indicar que el uso de la biomasa para obtener energía o productos químicos presenta un debate importante, ya que la explotación de la misma para estos fines entra en clara confrontación con otros problemas de índole social, por ejemplo relacionados con la producción de alimentos. Así pues, no se puede considerar la biomasa como alternativa única a las actuales fuentes no-renovables, pero su contribución futura sí que puede ser importante, particularmente para complementar la obtención de determinados productos químicos de gran valor.

Un claro ejemplo es la obtención de productos aromáticos (benceno, tolueno o xilenos, entre otros), así como sus derivados oxigenados (ácido benzoico, anhídrido ftálico o el ácido tereftálico, entre otros), cuyo consumo supera las 140 millones de toneladas por año, y que en la actualidad se obtienen prácticamente de forma exclusiva de fuentes no-renovables, principalmente del petróleo.^[44] Como alternativa al uso de las fuentes no renovables, se está empezando a trabajar con fuentes derivadas de la biomasa para producir esos compuestos aromáticos, a través de transformaciones consecutivas basadas en reacciones sencillas de cicloadición, como la Diels-Alder, seguidas de una etapa de deshidratación o deshidrogenación para dar el producto aromático requerido (véase

se Figura 9).^[45] De esta manera, la elección de distintos dienos conjugados (por ejemplo, furanos y derivados) con distintos dienófilos (por ejemplo, olefinas ligeras) permite la formación de distintos derivados cíclicos aromáticos con eficiencias atómicas cercanas al 100%.^[44] La enorme versatilidad de las zeolitas para controlar no sólo su estructura cristalina (poros y cavidades), sino también su composición química (acidez Brønsted/acidez Lewis, o hidrofobicidad/hidrofilicidad), permite maximizar la formación de un gran número de productos aromáticos a través de estas rutas de naturaleza renovable, incluso permitiendo la síntesis selectiva de los distintos xilenos (*o*-, *m*-, o *p*-xilenos).^[44-45]

– *Materiales zeolíticos para su uso en dispositivos fotovoltaicos*

De las posibles fuentes renovables, la energía solar es de las más atractivas, siendo la tercera energía renovable más importante en términos de capacidad global instalada.^[46] La fotovoltaica permite convertir energía solar en electricidad utilizando materiales semiconductores, mediante la excitación de algunos electrones que forman parte de los átomos del material semiconductor utilizando la luz solar. Los “quantum dots” (QD) son materiales semiconductores particularmente interesantes que pueden definirse como nanocristales de materiales semiconductores (por ejemplo, CdS, CdSe o CdTe, entre otros), con tamaños de cristal muy pequeños (< 10 nm), que les confieren propiedades electrónicas y cuánticas únicas.^[47] No obstante, estos QDs presentan una baja estabilidad en contacto con el aire, y su estructura y actividad pueden verse seriamente dañadas por la presencia de humedad, produciéndose la agregación irreversible de las partículas de QDs.^[48]

Con el objetivo de minimizar la desactivación de las celdas solares basadas en QDs, recientemente se han descrito distintos dispositivos zeolíticos que contienen QDs encapsulados (véase Figura 10a).^[49] A pesar que la encapsulación de los QDs en una matriz zeolítica favorece su estabilidad, incluso en condiciones de humedad, estos materiales todavía presentan una estabilidad limitada cuando se exponen a la atmósfera, seguramente motivada por la alta hidrofiliicidad del soporte utilizado (preferentemente la zeolita FAU con bajas relaciones Si/Al y numerosos defectos estructurales).^[49b] Por tanto, es necesario dirigir el diseño de la matriz zeolita-QD hacia un sistema mucho más robusto, en el que se pueda controlar tanto la encapsulación de determinadas especies metálicas como las propiedades fisico-químicas del soporte zeolítico (tamaño de cristal, ausencia de defectos, composición química, etc.). En este sentido, en los últimos años, se han diseñado distintas estrategias de síntesis directa, que han conseguido maximizar el confinamiento de las especies metálicas en el interior de los poros de las zeolitas gracias al uso de complejos organometálicos en el medio de síntesis,^[50] o al uso de moléculas orgánicas de naturaleza surfactante capaces de estabilizar las especies metálicas (véase Figura 10b).^[51]

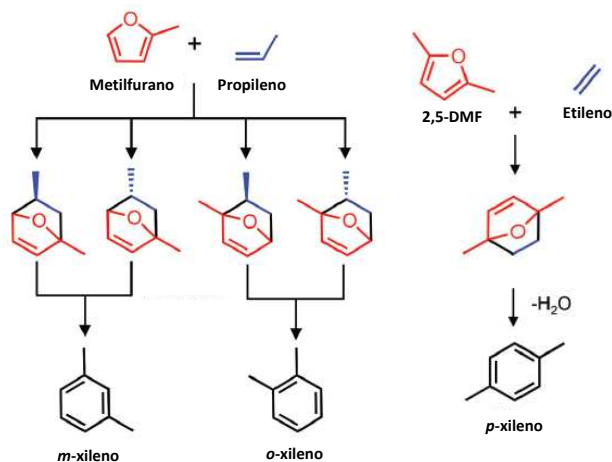


Figura 9. Ejemplos de reacciones de cicloadición de Diels-Alder seguidas de una etapa de deshidratación para la síntesis selectiva de productos aromáticos a partir de productos derivados de la biomasa. Reproducido de la referencia ^[44] con permiso de la Royal Society of Chemistry

© 2018 Real Sociedad Española de Química

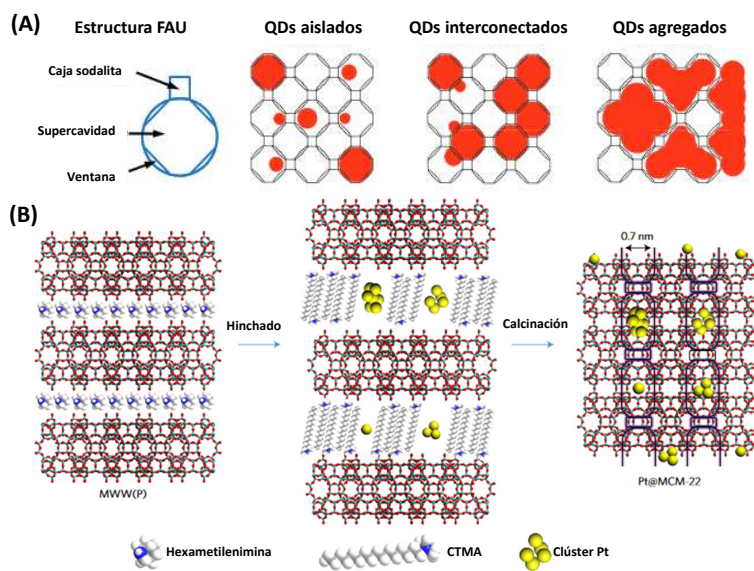


Figura 10. Dispositivos fotovoltaicos basados en QDs encapsulados en zeolitas (A) y metodología de síntesis directa para la preparación eficientes de zeolitas conteniendo metales encapsulados (B). Adaptado de las referencias [49b, 51] con permiso de la American Chemical Society y Springer Nature, respectivamente

CONCLUSIONES

Durante muchos años las zeolitas han sido catalizadores clave en la industria química, principalmente en la industria petroquímica y del refino, permitiendo mejorar la producción de innumerables compuestos químicos que utilizamos cotidianamente. No obstante, ante el nuevo escenario energético y medioambiental, las zeolitas también se están posicionando como catalizadores altamente eficientes y estables en procesos pertenecientes a otros campos, como por ejemplo en la eliminación selectiva de NO_x, en los que se está empezando a comercializar su uso.

La combinación del conocimiento adquirido en los últimos cuarenta años acerca de la síntesis y modificación de las zeolitas, junto al desarrollo de nuevos conceptos o paradigmas que permiten abrir nuevos horizontes en su preparación, hacen prever, sin ninguna duda, que estos materiales seguirán siendo claves en el desarrollo de nuevos procesos basados en fuentes no-renovables, renovables o medioambientales a lo largo del siglo XXI.

AGRADECIMIENTOS

Manuel Moliner agradece la financiación del Ministerio Español de Economía y Competitividad (Programa “Severo Ochoa” SEV-2016-0683 y MAT2015-71261-R), de la Fundación Ramón Areces por un contrato de investigación en el programa “Ciencias de la Vida y Materiales” y de la Fundación Bancaria “la Caixa” (Programa “MISTI-La Caixa” LCF/PR/MIT17/11820002).

BIBLIOGRAFÍA

- [1] C. S. Cundy, P. A. Cox, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2005**, *82*, 1-78.
- [2] <http://www.iza-structure.org/databases/>
- [3] (a) M. E. Davis, *Nature* **2002**, *417*, 813-821; (b) C. Martínez, A. Corma, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 1558-1580; (c) J. Cejka, G. Centi, J. Perez-Pariente, W. J. Roth, *Catal. Today* **2012**, *179*, 2-15; (d) M. Moliner, C. Martinez, A. Corma, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 3560-3579.
- [4] (a) A. Corma, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2373-2420; (b) B. Yilmaz, U. Müller, *Top. Catal.* **2009**, *52*, 888-895.
- [5] J. Gascon, A. Corma, F. Kapteijn, F. X. Llabrés, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 361-378.
- [6] W. Choi, I. Lahiri, R. Seelaboyina, Y. S. Kang, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **2010**, *35*, 52-71.
- [7] (a) N. G. Park, *Mat. Today* **2015**, *18*, 65-72; (b) N. G. Park, M. Grätzel, T. Miyasaka, K. Zhu, K. Emery, *Nat. Energy* **2016**, *1*, 16152.
- [8] (a) Y. Xin, Q. Li, Z. Zhang, *ChemCatChem* **2017**, *10*, 29-41; (b) C. Perego, A. Bosetti, M. Ricci, R. Millini, *Energy Fuels* **2017**, *31*, 7721-7733; (c) S. Abate, K. Barbera, G. Centi, P. Lanzafame, S. Perathoner, *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 2485-2501.
- [9] (a) M. Moliner, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 4197-4208; (b) H. Y. Luo, J. D. Lewis, Y. Román-Leshkov, *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* **2016**, *7*, 663-692.
- [10] (a) A. M. Beale, F. Gao, I. Lezcano-Gonzalez, C. H. F. Peden, J. Szanyi, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 7371-7405; (b) I. Bull, R. S. Boorse, W. M. Jaglowski, G. S. Koermer, A. Moini, J. A. Patchett, W. M. Xue, P. Burk, J. C. Dettling, M. T. Caudle, *U.S. Patent 0226545* **2008**.
- [11] M. Moliner, F. Rey, A. Corma, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 13880-13889.

- [12] (a) O. Abdelkafi, L. Idoumghar, J. Lepagnet, J. L. Paillaud, *IEEE* **2017**, 233-240; (b) M. Moliner, J. M. Serra, A. Corma, E. Argente, S. Valero, V. Botti, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2005**, *78*, 73-81.
- [13] (a) T. M. Davis, A. T. Liu, C. M. Lew, D. Xie, A. I. Benin, S. Elomari, S. I. Zones, M. W. Deem, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 708-711; (b) M. Moliner, P. Serna, A. Cantin, G. Sastre, M. J. Díaz-Cabañas, A. Corma, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 19547-19554.
- [14] E. M. Gallego, M. T. Portilla, C. París, A. León-Escamilla, M. Boronat, M. Moliner, A. Corma, *Science* **2017**, *355*, 1051-1055.
- [15] R. F. Lobo, S. I. Zones, M. E. Davis, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **1995**, *21*, 47-78.
- [16] A. W. Burton, S. I. Zones, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2007**, *168*, 137-179.
- [17] A. Corma, M. J. Díaz-Cabañas, J. Martínez-Triguero, F. Rey, J. Rius, *Nature* **2002**, *418*, 514-517.
- [18] V. Komvokis, L. X. L. Tan, M. Clough, S. S. Pan, B. Yilmaz, *Xiao FS., Meng X. (eds) Zeolites in Sustainable Chemistry. Green Chemistry and Sustainable Technology. pp. 271-297. Springer, Berlin, Heidelberg* **2016**.
- [19] J. J. Lázaro, A. Corma, J. M. Frontela, *ES 2 014 811* **1989**.
- [20] (a) C. Perego, G. Bellussi, C. Como, M. Taramasso, F. Buonomo, A. Exposito, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1986**, *28*, 129-136; (b) C. Perego, A. Carati, P. Ingallina, M. A. Mantegazza, G. Bellussi, *Appl. Catal. A* **2001**, *221*, 63-71; (c) M. Moliner, A. Corma, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2014**, *189*, 31-40.
- [21] U. Romano, A. Esposito, F. Maspero, C. Neri, M. G. Clerici, *Chim. Ind.* **1990**, *72*, 610-616.
- [22] M. G. Clerici, G. Bellussi, U. Romano, *J. Catal.* **1991**, *129*, 159-167.
- [23] D. R. C. Huybrechts, L. De Bruycker, P. A. Jacobs, *Nature* **1990**, *345*, 240-242.
- [24] M. A. Mantegazza, A. Cesana, M. Pastori, *Top. Catal.* **1996**, *3*, 327-335.
- [25] (a) M. A. Camblor, A. Corma, P. Esteve, A. Martínez, S. Valencia, *Chem. Commun.* **1997**, 795-796; (b) M. A. Camblor, A. Corma, J. Perez-Pariente, *Zeolites* **1993**, *13*, 82-87; (c) A. Corma, M. A. Camblor, P. Esteve, A. Martínez, J. Perez-Pariente, *J. Catal.* **1994**, *145*, 151-158; (d) A. Corma, P. Esteve, A. Martínez, *J. Catal.* **1996**, *161*, 11-19.
- [26] https://ec.europa.eu/growth/sectors/automotive/environment-protection/emissions_es.
- [27] *European Refining Markets: Adapting to overcapacity, remaining competitive. 4th Annual European Refining Markets, Brussels, Belgium, September 27-28 (2010)*.
- [28] (a) R. Chal, C. Gerardin, M. Bulut, S. van Donk, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 67-81; (b) S. Mitchell, A. B. Pinar, J. Kevin, P. Crivelli, J. Kärger, J. Pérez-Ramírez, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, Article number: 8633.
- [29] (a) D. Verboekend, G. Vilé, J. Pérez-Ramírez, *Adv. Func. Mater.* **2012**, *22*, 916-928; (b) K. P. de Jong, J. Zečević, H. Friedrich, P. E. de Jongh, M. Bulut, S. van Donk, R. Kenmogne, A. Finiels, V. Hulea, F. Fajula, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 10074-10078; (c) C. Martínez, D. Verboekend, J. Pérez-Ramírez, A. Corma, *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3*, 972-981.
- [30] (a) J. Garcia-Martinez, M. Johnson, J. Valla, K. Li, J. Y. Ying, *Catal. Sci. Technol.* **2012**, *2*, 987-994; (b) T. Prasomsri, W. Jiao, S. Z. Wenga, J. Garcia-Martinez, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 8900-8911.
- [31] A. Corma, M. J. Díaz-Cabañas, J. L. Jorda, C. Martínez, M. Moliner, *Nature* **2006**, *443*, 842-845.
- [32] (a) G. Bellussi, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2004**, *154*, 53-65; (b) A. Corma, V. Fornés, J. M. Guil, S. B. Pergher, T. L. M. Maesen, J. G. Buglass, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2000**, *38*, 301-309; (c) R. Martínez-Franco, C. París, M. E. Martínez-Armero, C. Martínez, M. Moliner, A. Corma, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 102-108.
- [33] (a) N. A. Collins, M. E. Landis, H. K. C. Timken, J. C. Trewella, *WO 00/39253* **2000**; (b) D. Connor, *US20050027148A1* **2005**.
- [34] A. Burton, S. Elomari, R. C. Medrud, I. Y. Chan, C. Y. Chen, L. M. Bull, E. S. Vittoratos, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1633-1642.
- [35] G. T. Kokotailo, S. L. Lawton, D. H. Olson, W. B. Meier, *Nature* **1978**, *272*, 437-438.
- [36] (a) T. Willhammar, J. Sun, W. Wan, P. Oleynikov, D. Zhang, X. Zou, M. Moliner, J. Gonzalez, C. Martínez, F. Rey, A. Corma, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 188-194; (b) M. E. Martínez-Armero, M. Moliner, G. Sastre, F. Rey, C. Martínez, A. Corma, *J. Catal.* **2016**, *333*, 127-138.
- [37] C. Cejka, B. Wichterlova, *Catal. Rev.* **2002**, *44*, 375-421.
- [38] C. Li, C. París, J. Martínez-Triguero, M. Boronat, M. Moliner, A. Corma, *Nature Catal.* **2018**, *1*, 547-554.
- [39] S. Brandenberger, O. Kröcher, A. Tissler, R. Althoff, *Catal. Rev.* **2008**, *50*, 493-531.
- [40] M. Moliner, C. Franch, E. Palomares, M. Grill, A. Corma, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8264-8266.
- [41] (a) R. Martínez-Franco, M. Moliner, P. Concepción, J. R. Thøgersen, A. Corma, *J. Catal.* **2014**, *314*, 73-82; (b) R. Martínez-Franco, M. Moliner, J. R. Thøgersen, A. Corma, *ChemCatChem* **2013**, *5*, 3316-3323; (c) N. Martin, C. R. Boruntea, M. Moliner, A. Corma, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 11030-11033; (d) L. Ren, L. Zhu, C. Yang, Y. Chen, Q. Sun, H. Zhang, C. Li, F. Nawaz, X. Meng, F.-S. Xiao, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 9789-9791; (e) A. L. Picone, S. J. Warrender, A. M. Z. Slawin, D. D. M., S. E. Ashbrook, P. A. Wright, S. P. Thompson, L. Gaberova, P. L. Llewellyn, B. Moulin, A. Vimont, M. Daturi, M. B. Park, S. K. Sung, I. S. Nam, S. B. Hong, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2011**, *146*, 36-47.
- [42] (a) P. Gao, S. Li, X. Bu, S. Dang, Z. Liu, H. Wang, L. Zhong, M. Qiu, C. Yang, J. Cai, W. Wei, Y. Sun, *Nat. Chem.* **2017**, *9*, 1019-1024; (b) J. Wei, Q. Ge, R. Yao, Z. Wen, C. Fang, L. Guo, H. Xu, J. Sun, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 15174; (c) X. Liu, M. Wang, C. Zhou, W. Zhou, K. Cheng, J. Kang, Q. Zhang, W. Deng, Y. Wang, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 140-143.
- [43] A. Corma, S. Iborra, A. Veltý, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2411-2502.
- [44] A. E. Settle, L. Berstis, N. A. Rorrer, Y. Roman-Leshkov, G. T. Beckham, R. M. Richards, D. R. Vardon, *GreenChem.* **2017**, *19*, 3468-3492.
- [45] (a) J. J. Pacheco, M. E. Davis, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2014**, *111*, 8363-8367; (b) J. J. Pacheco, J. A. Labinger, A. L. Sessions, M. E. Davis, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 5904-5913.
- [46] "Solar Energy Perspectives: Executive Summary". *International Energy Agency (2011)*.
- [47] A. J. Nozik, M. C. Beard, J. M. Luther, M. Law, R. J. Ellingson, J. C. Johnson, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6873-6890.
- [48] A. H. Ip, S. M. Thon, S. Hoogland, O. Vozny, D. Zhitomirsky, R. Debnath, L. Levina, L. R. Rollny, G. H. Carey, A. Fischer, K. W. Kemp, I. J. Kramer, Z. Ning, A. J. Labelle, K. W. Chou, A. Amassian, E. H. Sargent, *Nature Nanotech.* **2012**, *7*, 577-582.
- [49] (a) H. S. Kim, K. B. Yoon, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *263-264*, 239-256; (b) H. S. Kim, N. C. Jeong, K. B. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1642-1645.
- [50] M. Moliner, J. E. Gabay, C. E. Kliever, R. T. Carr, J. Guzman, G. L. Casty, P. Serna, A. Corma, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 15743-15750.
- [51] L. Liu, U. Díaz, R. Arenal, G. Agostini, P. Concepción, A. Corma, *Nat. Mater.* **2017**, *16*, 132-138.