

Universidad Rey Juan Carlos
Escuela Superior de Ciencias Experimentales y
Tecnología



INGENIERO QUÍMICO
Curso académico 2010/11
Trabajo de Fin de Carrera

Actividad catalítica de zeolitas de porosidad jerarquizada
en diferentes reacciones de Química Fina

Autor: Carlos García Cadenas
Directores: Rafael García Muñoz
María Linares Serrano

En primer lugar mis agradecimientos van dirigidos a todas aquellas personas sin las que este proyecto no habría sido posible.

A mis directores de proyecto, el Dr. Rafael García Muñoz y María Linares Serrano, por sus explicaciones, consejos, orientación y, sobre todo, por el tiempo y esfuerzo dedicado.

Gracias también a mis compañeros de clase, con los que he compartido vivencias a lo largo de estos seis años de carrera, y en especial a Manu y Alex,

Y por supuesto a mis padres, que son un gran apoyo, a mi familia, y al resto de personas que han estado junto a mi, sufriendo y disfrutando, a lo largo de estos años; en particular, a Silvia y a, los que se quedaron en el camino y les hubiera gustado estar, mi abuelo y Adri.

A todos vosotros, ¡Muchas gracias!

ÍNDICE

1. RESUMEN	1
2. INTRODUCCIÓN	4
2.1. Catálisis heterogénea	4
2.2. Materiales zeolíticos	4
2.2.1 Definición y tipos	4
2.2.2 Propiedades.....	6
2.2.3 Zeolita ZSM-5	8
2.2.4 Zeolita BETA	8
2.2.5 Aplicaciones y limitaciones de las zeolitas	9
2.2.6 Materiales zeolíticos de porosidad jerarquizada.....	11
2.3. Procesos de catálisis ácida: Química Fina	13
2.3.1 Oxidación de Baeyer – Villiger: Síntesis de ϵ -caprolactona	14
2.3.2 Reducción de Pechmann: Síntesis de 7-hidroxi-4-metil cumarina.....	17
2.3.3 Transposición de Beckmann: Síntesis de ϵ -caprolactama	19
3. OBJETIVOS	23
4. METODOLOGÍA	25
4.1. Reactivos empleados.....	25
4.1.1 Líquidos.....	25
4.1.2 Sólidos	26
4.2. Síntesis de los catalizadores.....	26
4.2.1 Catalizadores con estructura MFI.....	26
4.2.2 Catalizadores con estructura BEA.....	27
4.3. Técnicas de caracterización de los catalizadores.....	29
4.3.1 Difracción de rayos X (DRX).....	29
4.3.2 Espectroscopía de infrarrojos por Transformada de Fourier (FT-IR).....	29
4.3.3 Isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K y Argón a 87 K	30
4.3.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	30
4.3.5 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de ^{27}Al (RMN)	30
4.3.6 Espectroscopía por emisión atómica de plasma inducido (ICP-AES).....	31
4.3.7 Desorción térmica programada de amoníaco (TPD)	31
4.4. Sistemas de reacción	31
4.4.1 Instalación experimental.....	31
4.4.2 Condiciones de reacción.....	32
4.4.3 Análisis e identificación de productos.....	34

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	38
5.1. Caracterización de los catalizadores empleados.....	38
5.2. Aplicaciones catalíticas.....	46
5.2.1 Oxidación de Baeyer-Villiger.....	46
5.2.2 Reducción de Pechmann.....	51
5.2.3 Transposición de Beckmann.....	54
6. CONCLUSIONES.....	60
7. RECOMENDACIONES.....	60
8. BIBLIOGRAFÍA.....	63
9. ANEXOS.....	67
9.1. Anexo I. Oxidación de Baeyer-Villiger.....	67
9.2. Anexo II. Reducción de Pechmann.....	68
9.3. Anexo III. Reducción de Pechmann.....	68
9.4. Anexo IV. Transposición de Beckmann.....	68

RESUMEN

1. RESUMEN

Este proyecto forma parte de una línea de investigación, actualmente desarrollada por el Grupo de Tecnología Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos, sobre el diseño de nuevos catalizadores heterogéneos en procesos químicos de interés industrial. En este caso, la investigación está centrada en la síntesis, caracterización y aplicación catalítica de materiales zeolíticos con propiedades texturales mejoradas en reacciones de Química Fina limitadas por impedimentos estéricos y difusionales.

Por tanto, este proyecto se ha orientado al estudio del comportamiento de dichos materiales zeolíticos en tres reacciones concretas: la oxidación de Baeyer-Villiger, la reducción de Pechmann y la transposición de Beckmann. El interés de la oxidación de Baeyer-Villiger se centra en la obtención de ϵ -caprolactona, que es una materia prima con múltiples aplicaciones entre las que destacan la producción de poli-caprolactona y ϵ -caprolactama. En el caso de la reducción de Pechmann, el objetivo es obtener la 7-hidroxi-4-metil cumarina, que es importante por sus aplicaciones farmacéuticas, en fragancias, en agroalimentación y en insecticidas, siendo la de mayor interés la primera debido a su gran actividad biológica. En cuanto a la transposición de Beckmann, su gran interés está relacionado con la producción de ϵ -caprolactama, cuya aplicación más relevante es la fabricación del nylon 6.

El presente trabajo estudia el comportamiento de cuatro materiales zeolíticos: dos con estructura MFI y otros dos con estructura BEA. De cada estructura, uno de los materiales es una zeolita de porosidad jerarquizada (h-ZSM-5 y h-BETA), cuyo método de síntesis, desarrollado por el grupo de Tecnología Química y Ambiental, se basa en la perturbación del crecimiento de los cristales propios de la zeolita mediante la silanización de núcleos zeolíticos formados en una etapa de precrystalización, evitando así su posterior agregación y aglomeración. Se consigue de esta forma un material que presenta un sistema de poros bimodal micro-mesoporoso. El otro material de cada estructura es una zeolita sintetizada omitiendo la etapa de silanización, el cual se utiliza como material de referencia (ZSM-5 y BETA). Se ha realizado un estudio comparativo de su actividad catalítica en las distintas reacciones anteriormente mencionadas atendiendo a los valores obtenidos de conversión, selectividad y rendimiento. El seguimiento de la reacción se ha realizado utilizando la técnica analítica de cromatografía de gases, empleando para la determinación cuantitativa el método de la calibración con patrón interno.

A partir de los resultados obtenidos se puede confirmar que la zeolita de referencia de estructura BEA presenta mejores resultados que la de estructura MFI, debido a la adecuada accesibilidad y fortaleza de sus centros ácidos. Así mismo, la estructura MFI con un tamaño de poro menor provoca que los

impedimentos estéricos y difusionales afecten en mayor medida a las moléculas de las reacciones estudiadas.

Las zeolitas de porosidad jerarquizada, en las cuales se ha demostrado el sustancial incremento de superficie BET y externa que produce el empleo de agente silanizante en su síntesis, permiten obtener mayores rendimientos hacia los productos de interés que los materiales de referencia. Una de las causas es que los materiales modificados permiten una mayor accesibilidad a los centros ácidos, aspecto muy importante si se tienen en cuenta los impedimentos estéricos y difusionales, que en mayor o menor grado, afectan a ambas estructuras. A partir de esto, aunque los centros ácidos generados en la superficie externa poseen una menor acidez en términos de fortaleza y de concentración de sitios ácidos que los de la estructura microporosa zeolítica, la adecuada combinación de accesibilidad y fortaleza de los centros ácidos de las zeolitas modificadas permite una mejora en los resultados de las reacciones estudiadas en comparación con los de referencia.

Según todo lo anterior, queda demostrado que para todas las reacciones, el material que presenta mejor actividad catalítica es la zeolita Beta de porosidad jerarquizada, h-BETA. Para la oxidación de Baeyer-Villiger los resultados obtenidos de conversión y selectividad hacia la ϵ -caprolactona fueron superiores al 73 y 38% respectivamente. Por su parte, en la reducción de Pechmann los resultados de conversión y selectividad alcanzados hacia la 7-hidroxi-4-metil cumarina fueron superiores al 35 y 78% respectivamente. Y por último, para la transposición de Beckmann los resultados de conversión y selectividad alcanzados hacia la ϵ -caprolactama fueron superiores al 86 y 50% respectivamente.

INTRODUCCIÓN

2. INTRODUCCIÓN

2.1. Catálisis heterogénea

En los últimos años, el desarrollo y relevancia de la catálisis heterogénea ha ido en aumento, en especial en lo que tiene que ver con su aplicación dentro de los distintos procesos de la Industria Química; de forma que, pese a que los catalizadores homogéneos se siguen utilizando ampliamente, existe el convencimiento de la necesidad de sustituirlos por catalizadores heterogéneos. Esta situación ha estado motivada principalmente por las ventajas de la catálisis heterogénea frente a la homogénea, entre las que se pueden destacar que por un lado, los catalizadores heterogéneos son menos dañinos para el medio ambiente y que, además, pueden conllevar una reducción de costes.

Respecto al primer factor hay que destacar que los catalizadores heterogéneos no tienen impacto ambiental, no son corrosivos, ni tóxicos, ni peligrosos, lo que facilita su manejo. Por otro lado, presentan mejoras en la reducción de costes debido a que no se necesitan cantidades estequiométricas de catalizador para llevar a cabo la reacción, se pueden reutilizar, su separación de los productos es más sencilla y menos costosa, y por último, reduce la generación de subproductos no deseados ^[1]. En cuanto a esto último, la reducción de subproductos permite diseñar catalizadores para conseguir mayores actividades, selectividades y tiempos de vida catalítica, con una producción mínima de desechos, que además logran satisfacer las regulaciones medioambientales, cada vez más exigentes. Por todo lo visto anteriormente, la sustitución de los catalizadores homogéneos por heterogéneos es una variable muy importante en todos los procesos de la Industria Química, pero adquiere una especial relevancia en la preparación de intermedios y productos de alto valor añadido, como la Química Fina, en los que la selectividad hacia el producto de interés es un factor clave ^[2].

No obstante, los catalizadores heterogéneos necesitan ser mejorados para llegar al nivel de funcionalidad de los homogéneos, por ello, se está investigando en catalizadores con suficiente especificidad y tiempo de uso para ser competitivos con los catalizadores tradicionales homogéneos. Entre todos los catalizadores heterogéneos investigados hay que reseñar la importancia que han tomado las zeolitas como sustituto de los catalizadores ácidos tradicionales, basada en la gran acidez que poseen y en las numerosas posibilidades de modificación que presentan.

2.2. Materiales zeolíticos

2.2.1 *Definición y tipos*

Las zeolitas, conocidas desde hace más de 250 años en la naturaleza y sintetizadas por primera vez a partir de 1948 - 1955 (gracias, sobre todo, al trabajo pionero de Barrer y Milton) ^[3], son sólidos microporosos, los cuales, a día de hoy, podrían considerarse posiblemente como uno de los catalizadores sólidos ácidos con los que más se está trabajando, tanto en su síntesis – nuevas estructuras, poros mayores...-, como en su caracterización – nuevas técnicas, mejoras de las ya

conocidas-, o en sus aplicaciones, ya no sólo en catálisis sino también en otras áreas distintas como adsorbentes, intercambiadores, o soportes ^[1].

De forma rigurosa, las zeolitas se definen como sólidos cristalinos microporosos cuya unidad de estructura básica es el tetraedro TO_4 (donde $T = Si, Al, Ti, B, Ga, Ge, P...$), como se muestra en la figura 2.1.

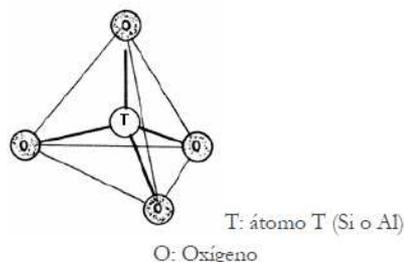
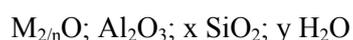


Figura 2.1. Estructura básica de las zeolitas

Los tetraedros se unen entre sí mediante los átomos de oxígeno, lo que se conoce como puentes de oxígeno, formando uniones $T-O-T$, y éstos se agrupan a su vez para formar su estructura poliédrica típica. Las unidades TO_4 más comunes son SiO_4 y AlO_4^- , por ello que tradicionalmente las zeolitas se definiesen como aluminosilicatos cristalinos microporosos. No obstante, hay que señalar que esta definición clásica no es completamente válida hoy en día, ya que los progresos realizados en la síntesis de nuevos materiales zeolíticos han conducido a la obtención de sólidos porosos con composiciones muy diferentes a los aluminosilicatos, como es el caso de los metalosilicatos, los aluminofosfatos, y los silicoaluminofosfatos ^[4]. Además, los nuevos avances han permitido que las zeolitas puedan incorporar diferentes heteroátomos en su estructura tales como Ti, V, Fe, Cr, etc., que sustituyen parcial o totalmente a los átomos de aluminio, y que les confieren propiedades redox o permiten ajustar su acidez ^[5]. Por tanto, la fórmula general de las zeolitas es la siguiente:



donde n es la valencia del catión metálico; $x > 2$; $y > 1$.

Los tetraedros SiO_4 y AlO_4^- se unen formando poliedros que delimitan una red de canales y cavidades uniformes, en las cuales se sitúan los cationes M^{n+} , en puntos donde equilibran las cargas negativas de los tetraedros AlO_4^- ^[6]. Las diferentes formas de organizarse los tetraedros y unidades secundarias generan distintos tipos de cavidades y canales, oscilando el tamaño de los últimos entre 3–13 Å, según sea la estructura zeolítica considerada ^[5]. Así, a partir de su tamaño de poro, y teniendo en cuenta la clasificación de la IUPAC, ^[7] se demuestra porque las zeolitas son consideradas sólidos típicamente microporosos, ya que sus diámetros de poro son inferiores a 20 Å.

A continuación se muestra en una tabla la clasificación de las zeolitas en función del tamaño de poro:

Tabla 2.1 Clasificación de las zeolitas en función de su tamaño de poro.

TIPO DE PORO	TAMAÑO DEL ANILLO*	Dp(Å)	EJEMPLO ESTRUCTURA	EJEMPLO MATERIAL
Extra grande ^[8]	18	Dp>9	VFI	MCM-9, VPI-5
Grande ^[6]	12	6<Dp<9	FAU, BEA	Y, β
Mediana	10	5<Dp<6	MFI	ZSM-5, ZSM-11
Pequeña	8	3<Dp<5	AEI, AFT	AIPO-18, AIPO-52

*Número de átomos de oxígeno que forman los anillos o poros por los cuales se penetra al espacio intracrystalino.

Además, dentro de los distintos tipos de estructuras que pueden presentar los materiales zeolíticos, la IZA (International Zeolite Association) tiene actualmente alrededor de 200 estructuras diferentes. Entre ellas es preciso destacar la estructura MFI (tipo de estructura de la zeolita ZSM-5), y la estructura BEA (estructura de la zeolita BETA); debido a que ambos materiales son con los que se ha trabajado en el proyecto.

2.2.2 Propiedades

Entre las propiedades más importantes de las zeolitas, en lo que concierne a su empleo como catalizador, destaca su elevada acidez superficial. Para poder describir el nivel de acidez de las zeolitas, de una manera adecuada, es obligatorio claramente distinguir, entre otras cosas, la naturaleza de los sitios ácidos (si se trata de acidez de Bronsted o acidez de Lewis), la densidad o concentración de estos sitios, y la fuerza de los sitios ácidos ^[3], lo cual se analizará más detenidamente a continuación.

La presencia de aluminio en la estructura las confiere su carácter ácido, variable según la estructura y la cantidad incorporada, el cual se puede, incluso, incrementar al introducir heteroátomos en la estructura, como Ti, Cr, V, Fe ^[5]. Esto es debido a que por si sola, la estructura SiO₂ es eléctricamente neutra y sin ninguna acidez, pero cuando parte del Si⁴⁺ está sustituido por Al³⁺ u otros cationes trivalentes, se genera una carga negativa que, en las zeolitas naturales o sintéticas, es compensada por un catión, normalmente alcalinos o alcalinotérreos. Si estos cationes son sustituidos por H⁺, el protón quedará unido a un átomo de oxígeno situado entre un átomo de silicio y un átomo de aluminio, formando los llamados hidroxilos puente, que son los responsables de la acidez tipo Bronsted de las zeolitas (Figura 2.2) ^[9].

En cuanto al número de centros ácidos de Bronsted de una zeolita, éstos dependerán del número de átomos de aluminio de la red, es decir, de la relación Si/Al de las zeolitas. Respecto a la fuerza de los centros ácidos Bronsted, éstos dependerán de la fuerza del enlace O–H, que va a estar relacionada con

la composición química, como son la electronegatividad de la red y la presencia de aluminio extra-red, y con factores relacionados con efectos estructurales (distancia O–H, ángulo T–O–T) ^[9].

Por otra parte, la presencia de centros ácidos tipo Lewis en las zeolitas (Figura 2.2) es debida principalmente a especies de aluminio extra-red que se generan, a partir del aluminio de la red, durante los tratamientos térmicos a los que son sometidas las zeolitas en su activación. Además, las distintas especies posibles de aluminio extra-red generadas, pueden producir un efecto de polarización sobre el enlace O–H de los centros Bronsted, que disminuya la fuerza del enlace y varíe su acidez ^{[10],[11]}.

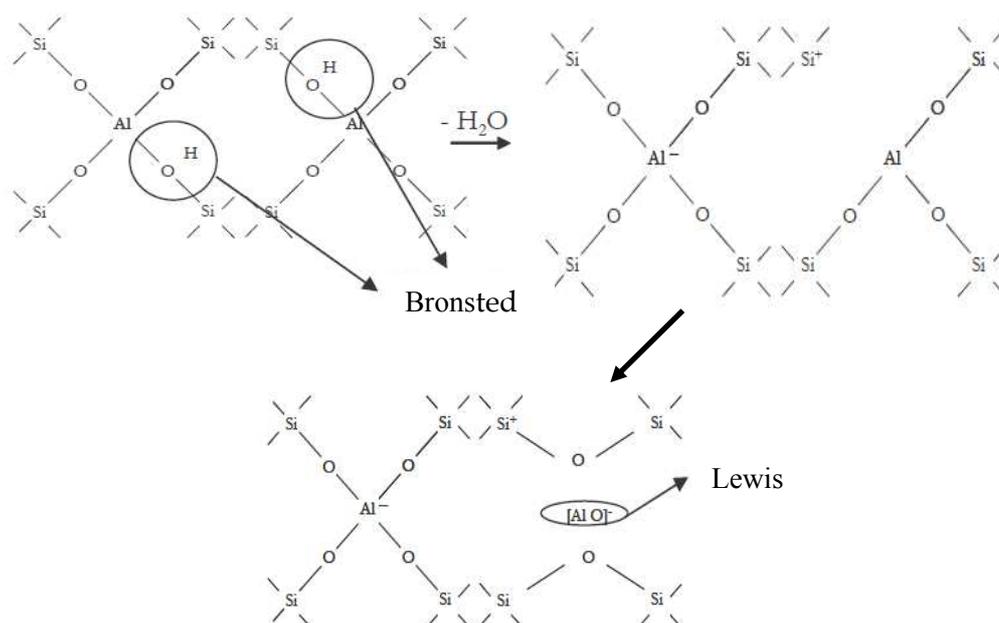


Figura 2.2. Centros Bronsted y Lewis

La otra propiedad importante es que, debido a que sus canales y cavidades tienen un tamaño concreto, situado en el orden de microporos, las zeolitas se consideran tamices moleculares, ya que pueden discriminar entre diferentes especies en función de sus dimensiones moleculares, propiedad denominada **selectividad de forma**. La selectividad de forma depende del tamaño y de la arquitectura del poro del material ^[3], y hace posible orientar la reacción hacia unos productos u otros. Así se puede hablar de tres tipos de selectividad de forma:

- hacia los reactivos: sólo los reactivos que son más pequeños que los poros pueden entrar,
- hacia los productos: únicamente los productos pequeños con relación al poro pueden salir fácilmente de la estructura de canales de la zeolita, y
- hacia el estado de transición: el tamaño de los poros permite o inhibe la formación de intermedios de reacción ^[12].

2.2.3 Zeolita ZSM-5

La zeolita ZSM-5, formada por grupos pentasil, existe en forma de mineral desde hace cientos de años, pero fue sintetizada por primera vez en 1972 ^[13], momento desde el cual se han descrito una gran variedad de procedimientos de síntesis. Posee una estructura MFI (con un tamaño de poro medio $< 6 \text{ \AA}$), y debido a la uniformidad del tamaño de poro que tiene y su estructura bien definida, ha sido utilizada en procesos altamente selectivos. Algunos ejemplos de la gran utilidad industrial que ha tenido la ZSM-5 son: la síntesis de etil-benceno y la isomerización de xilenos ^[3].

La zeolita ZSM-5 tiene dos sistemas de canales, ambos con una unidad estructural idéntica, derivada de anillos de diez unidades fundamentales (ya sea SiO_4 y/o AlO_4^-) unidas por átomos de oxígeno. Uno de los sistemas de canales está compuesto por anillos de sección próxima a la circular, de $5,5 \times 5,1 \text{ \AA}$, que discurren en la dirección (001) describiendo una disposición en zig-zag. Por otro lado, el otro sistema de canales, con una sección más próxima a una elipse, de $5,6 \times 5,3 \text{ \AA}$, presenta canales paralelos entre sí y perpendiculares a los primeros en el interior de la estructura de la zeolita, siguiendo una dirección (010). Ambos sistemas de canales se cruzan entre sí, de forma que todas las intersecciones son idénticas en tamaño ^[14]. En cuanto a la estructura tridimensional definitiva formada a partir de las unidades principales, se observa que los anillos se unen por las aristas formando canales, y luego, mediante una operación de inversión se generan planos estructurales, que a su vez, se unen hasta formar la estructura que se observa en la figura 2.3.

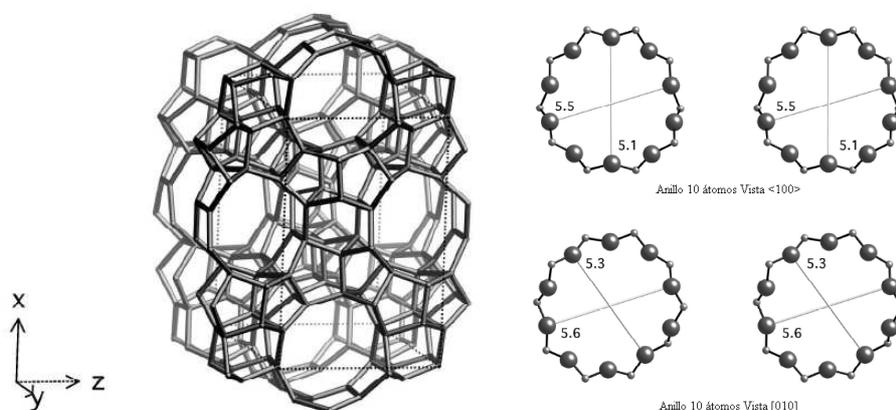


Figura 2.3. Estructura tridimensional y canales de una zeolita ZSM-5

2.2.4 Zeolita BETA

La zeolita BETA, descubierta en 1967 ^[15], es un material zeolítico con una estructura tipo BEA, la cual está comprendida dentro de las estructuras de zeolitas de gran tamaño de poro, entre 6 y 9 \AA , según la clasificación de la IZA. Dicha estructura es producto de la desordenación estructural a lo largo de la dirección $[001]$ de tres polimorfos ordenados ^[14], lo que lleva a generar una estructura tridimensional con tres sistemas de canales, formados, todos ellos, por anillos de 12 tetraedros unidos a través de los oxígenos ^[16]; dos de los sistemas de canales, ortogonales entre sí y perpendiculares a la

dirección (001), con una sección transversal de aproximadamente 6,6 x 7,1 Å, y el tercero, un canal sinusoidal, perpendicular a la dirección (100), con una sección transversal de 5,6 x 5,6 Å. En la figura 2.4 se muestran las principales características estructurales de la estructura BEA ^[17].

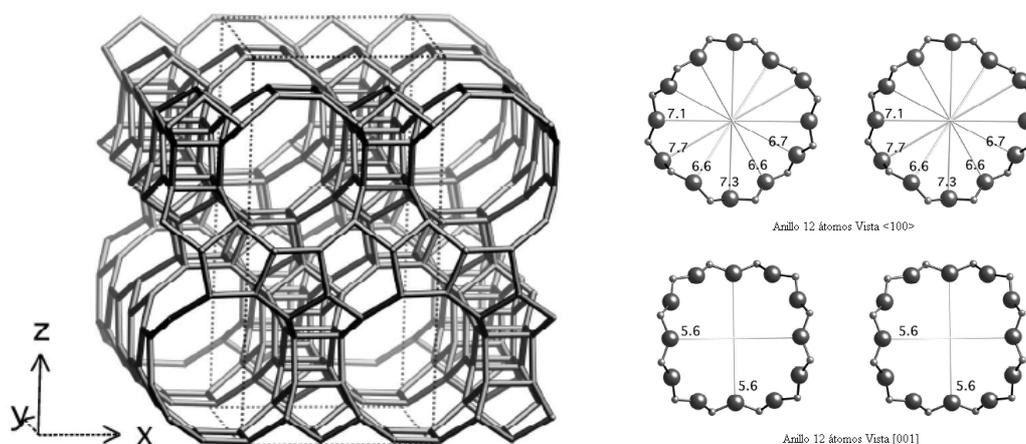


Figura 2.4. Estructura tridimensional y canales de la zeolita BETA

Algunos ejemplos de las numerosas aplicaciones que tiene la zeolita BETA en la actualidad son: alquilaciones, acilaciones y nitraciones aromáticas, así como alquilaciones alifáticas ^[18]. Dentro de las acilaciones aromáticas es importante reseñar el uso de zeolita BETA en la acilación éteres aromáticos, patentado por la empresa Rhodia Chimie ^[19].

2.2.5 Aplicaciones y limitaciones de las zeolitas

Como se ha dicho anteriormente, el sistema microporoso de las zeolitas las confiere importantes propiedades de selectividad de forma, hecho que junto a su funcionalidad catalítica (principalmente por su elevada fuerza ácida, su estructura microporosa de tamaño uniforme y su elevada estabilidad bajo condiciones hidrotérmicas) y la posibilidad de modular sus propiedades catalíticas (tipo y fortaleza de los centros ácidos, hidrofilia /hidrofobia, y estructura y tamaño de poros), provoca que las zeolitas sean uno de los sólidos porosos con más aplicaciones en la actualidad, tal y como se recoge en la tabla 2.2.

Tabla 2.2. Principales aplicaciones de las zeolitas.

USOS ACTUALES	USOS POTENCIALES ^[20]
<ul style="list-style-type: none"> • Adsorbentes y tamices moleculares - <i>Agentes desecantes</i> - <i>Separaciones selectivas según tamaño y forma de las moléculas</i> • Cambiadores iónicos - <i>Purificación de agua/eliminación de la dureza</i> 	<ul style="list-style-type: none"> • Base de materiales compuestos • Catalizadores ultra selectivos • Encapsulado de agentes activos • Conductores iónicos, membranas y electrodos selectivos, sensores químicos y biomédicos

Tabla 2.2. Continuación. Principales aplicaciones de las zeolitas.

USOS ACTUALES	USOS POTENCIALES ^[20]
<ul style="list-style-type: none"> • Catalizadores ^[4] <ul style="list-style-type: none"> - <i>Cracking de hidrocarburos</i> ^[1] - <i>Reformado selectivo de hidrocarburos</i> ^[12] - <i>Oxidación, hidrogenación...</i> - <i>Química fina</i> - <i>Desarrollo de tecnologías limpias y resolución de problemas medio-ambientales</i> ^[2] 	<ul style="list-style-type: none"> • Agentes de contraste para diagnóstico médico (por ejemplo para resonancia magnética)

Paradójicamente, una de las limitaciones principales de las zeolitas, que aparece en la mayoría de sus aplicaciones (Petroquímica, Química Fina), radica precisamente en su reducido tamaño de poro, que proporciona la selectividad de forma, pero a la vez impide o ralentiza el acceso de los reactivos hacia los centros activos internos y la salida de los productos, cuando se emplean moléculas voluminosas, de dimensiones similares o superiores a las de los poros ^[21]. Éste fenómeno adquiere una mayor importancia si tenemos en cuenta que las zeolitas se sintetizan habitualmente en forma de cristales con un tamaño dentro del intervalo de 1-100 μm . En consecuencia los centros activos accesibles a las moléculas voluminosas serían principalmente los situados en la superficie externa, y dados los tamaños de partícula típicos de zeolitas, representarían únicamente un porcentaje inferior al 1% del total ^[5].

Para enfrentarse a estas restricciones los investigadores han dirigido su interés hacia tres estrategias distintas. Una de ellas comprende el aumento de su tamaño de poro, generando materiales mesoporosos, conocidos como materiales mesoestructurados, los cuales se caracterizan por poseer tamaños de poro uniforme en el rango de los mesoporos con una distribución espacial muy regular, ^[22] y con una elevada superficie específica y volumen de poro. Entre todos ellos destaca el material denominado MCM-41 con un tamaño de poro comprendido entre los 20 y 30 Å. Sin embargo, los materiales mesoestructurados presentan menor acidez y estabilidad térmica e hidrotérmica que las zeolitas, debido a la naturaleza amorfa de sus paredes, lo que limita su utilización en sus posibles aplicaciones industriales ^[23]. Por otro lado, debido a los inconvenientes de la anterior alternativa, los últimos años se ha llevado a cabo numerosas investigaciones con el objeto de sintetizar materiales que combinen las principales ventajas de estos dos tipos de materiales: tamaño de poro de materiales mesoporosos y fuerza ácida de las zeolitas ^[24]. Así, una de las posibles formas de mejorar la estabilidad y actividad de los materiales mesoporosos consiste en la cristalización de las paredes de sus poros, consiguiendo materiales mesoporosos con paredes zeolíticas. La otra alternativa para combinar en un mismo material el tamaño de poro de los materiales mesoporosos y las principales ventajas de las zeolitas, acidez y estabilidad térmica e hidrotérmica, consiste en introducir mesoporosidad en materiales zeolíticos, obteniendo materiales con dos o más sistemas de poro de distinto tamaño, los denominados materiales zeolíticos de porosidad jerarquizada ^[25].

En este proyecto se ha optado por la última opción, sintetizando tanto zeolitas ZSM-5 como BETA con porosidad jerarquizada. Así, con estos materiales se ha pretendido corregir las limitaciones anteriormente comentadas en tres reacciones típicas dentro de la Química Fina.

2.2.6 Materiales zeolíticos de porosidad jerarquizada

Como se detalla a continuación, a partir de la clasificación realizada por Javier Pérez-Ramírez y col. (figura 2.5) ^[26], se pueden diferenciar cuatro tipos de materiales, basados en las zeolitas, que permiten una mejora en la accesibilidad a los centros activos ubicados en los microporos de los cristales:

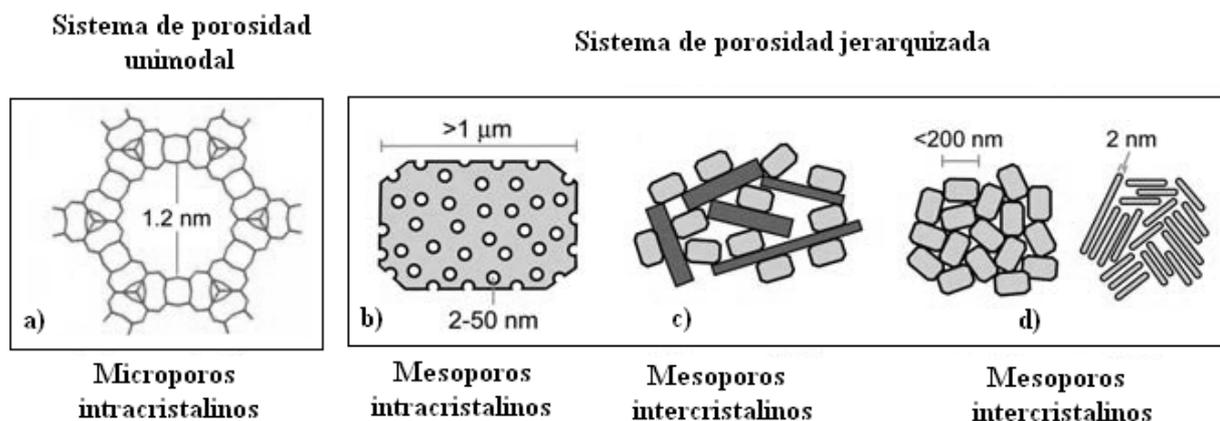


Figura 2.5 Clasificación de materiales zeolíticos ,mejorados a) zeolitas de poro ultra grande, b) zeolitas con cristales jerarquizados, c) cristales de zeolitas soportados, d) zeolitas nanocristalinas ^[26]

- Zeolitas de poro ultra grande, con microporos considerablemente más amplios que los de las zeolitas tradicionales.
- Zeolitas con cristales jerarquizados
- Cristales de zeolitas soportados
- Zeolitas nanocristalinas

De esta clasificación, excepto el primero, los otros tres se consideran materiales zeolíticos de porosidad jerarquizada, ya que se trata de materiales que poseen dos o más sistemas de poro de distinto tamaño. A continuación se presenta brevemente las características de los tres tipos de materiales zeolíticos de porosidad jerarquizada:

- En la primera de ellas, las zeolitas con cristales jerarquizados presentan además de los microporos propios de la zeolita, un sistema de mesoporos intracristalino, y un sistema de meso o macroporos correspondiente a la agregación de cristales que proporciona un sistema de poros intercristalino. El tamaño de poro de este último sistema poroso depende del tamaño, forma y grado de empaquetamiento de los cristales zeolíticos, pero generalmente se encuentra en el rango de los macroporos debido a que los cristales zeolíticos se encuentran en el rango de las micras.

— La segunda categoría, los cristales zeolíticos soportados, se caracterizan porque los cristales de zeolita se encuentran dispersos o soportados en un sistema poroso de otro material. Al contrario que las otras dos categorías, no se trata de un material zeolítico puro, sino un material compuesto donde la mesoporosidad tiene su origen en el material no zeolítico. Por ello, estos materiales disponen del sistema microporoso de la zeolita soportada y un sistema meso o macroporoso determinado por el soporte.

— La tercera categoría, las zeolitas nanocristalinas, tienen generalmente tamaño de cristal inferior a los 100 nm, presentan microporosidad característica de las zeolitas junto a un sistema mesoporoso adicional intercrystalino procedente del empaquetamiento de los nanocristales^[27]. De este modo, controlando el tamaño y forma de los cristales se controla el tamaño de mesoporo^[28].

Para esta última categoría, como se muestra en la figura 2.6, existe un procedimiento de síntesis elaborado por Serrano y col.^[25], que ha sido aplicado tanto en la síntesis de la zeolita ZSM-5 como para las zeolitas BETA^[28], TS-1 y Mordenita^[29], y que se basa en la adición de un agente silanizante al medio de síntesis, el cual reacciona con los grupos hidroxilos superficiales de los núcleos de zeolita, dando lugar a la formación de superficies parcialmente silanizadas. Los núcleos de zeolitas silanizados se unen entre sí por las zonas no impedidas estéricamente, dando lugar a la formación de aglomerados de tamaño controlado. La presencia del grupo silanizante impide el crecimiento cristalino bloqueando la aglomeración y fusión de las partículas zeolíticas primarias hacia partículas de mayor tamaño. De esta forma se puede conseguir la cristalización completa de las zeolitas mediante tratamiento hidrotérmico a las temperaturas habituales de síntesis de cualquier estructura zeolítica (70 - 200 °C). Asimismo, el tamaño de los agregados zeolíticos obtenidos permite su fácil separación por centrifugación, consiguiéndose rendimientos de síntesis muy elevados (>75%). Finalmente, tras la calcinación, se produce la eliminación del agente silanizante, dejando tras de sí una estructura microporosa primaria (canales presentes en el interior de las partículas zeolíticas primarias) y micro-mesoporosa secundaria (espacios interparticulares, liberados tras la combustión del agente silanizante).

En el proyecto, los catalizadores modificados que se han utilizado son zeolitas de porosidad jerarquizada siguiendo este último procedimiento: ZSM-5 y BETA mediante cristalización de núcleos silanizados.

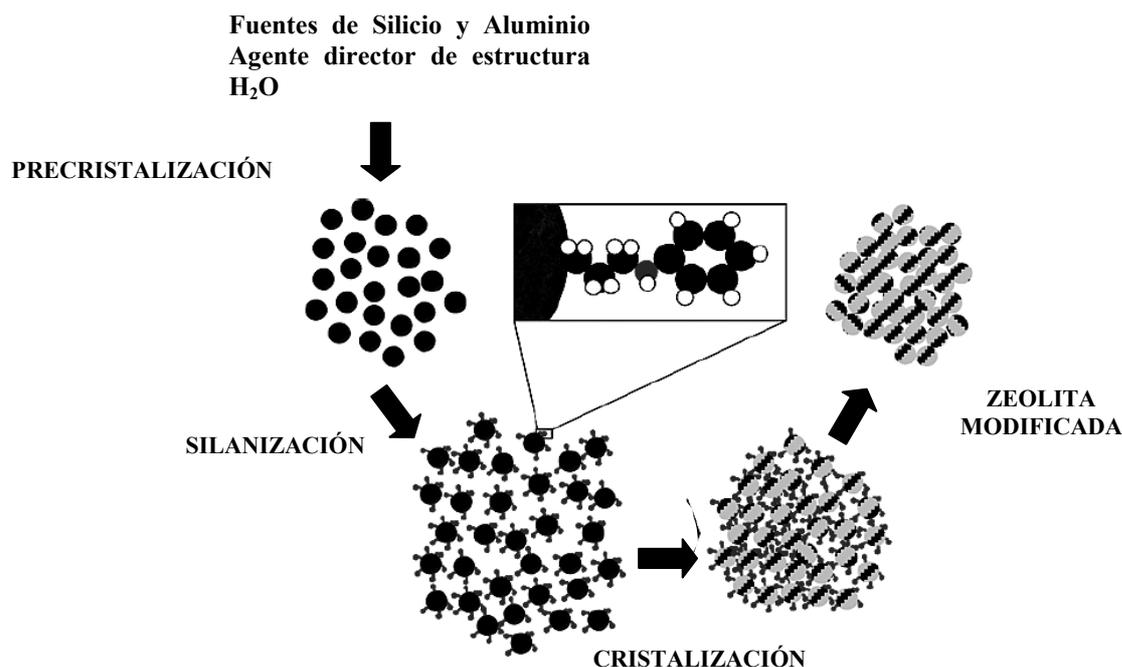


Figura 2.6 Esquema de la silanización de los cristales ^[25].

2.3. Procesos de catálisis ácida: Química Fina

En la actualidad, una parte cada vez más importante de la Industria Química está dedicada a la fabricación de productos de Química Fina o productos químicos de alto valor añadido, en los que se incluye una amplia variedad de productos químicos, tales como compuestos farmacéuticos, pigmentos, aditivos alimentarios, vitaminas, pesticidas, agroquímica, cosméticos, perfumes e intermedios de síntesis avanzados.

Estos productos se caracterizan, a diferencia de los denominados básicos (por ejemplo de la Petroquímica), por:

- poseer una mayor complejidad molecular,
- presentar varios grupos funcionales,
- ser menos estables,
- ser producidos en relativamente pequeña escala,
- necesidad de elevada pureza,
- tener menor tiempo medio de vida en el mercado (10 - 20 años) que los productos de gran escala (20 – 50 años) ^[2].

En cuanto a los procesos dentro de la Química Fina, se tratan de procesos en varias etapas, con reacciones orgánicas básicas y con reactores tipo batch. Todo lo anterior conduce a que la Química

Fina tenga unos elevados costes de producción, pero debido a que los precios son relativamente bastante mayores, y el tiempo y coste de innovación es menor, al final, los fabricantes de productos de Química Fina disponen de una gran ventaja competitiva en el mercado.

Tradicionalmente, estos compuestos se han obtenido por síntesis química orgánica clásica, mediante procesos en los que lo importante era la obtención del compuesto final y no la ruta sintética seguida, ocasionando un gran impacto ambiental ^[30]. Sin embargo, esta situación ha cambiado en la actualidad, principalmente por dos motivos: la falta de eficiencia de los procesos y las restricciones medioambientales. En cuanto al primer motivo, la Química Fina y en particular la Industria Farmacéutica, son las que generan, relativamente, una mayor cantidad de residuos debido a los bajos rendimientos obtenidos por paso de síntesis, el uso de un exceso de reactivos, y a las etapas de neutralización necesarias para aislar el producto final. Esto se comprueba a partir del valor del factor E (volumen de residuos generados por Kg de producto formado), que para la Química Fina es incluso dos órdenes de magnitud mayor al resto de sectores de la Industria Química. Por otro lado, el otro motivo son las restricciones impuestas por las nuevas normativas medioambientales y las tendencias innovadoras de la llamada Química Verde ^[31].

Todo ello, ha conducido numerosas investigaciones hacia la búsqueda de procesos más eficientes que tuviesen menos impacto ambiental, donde los catalizadores heterogéneos han contribuido tanto en la mejora de los procesos de producción, como en la eliminación o transformación de productos colaterales indeseados o tóxicos. Dentro de los catalizadores heterogéneos, los catalizadores ácidos como las zeolitas han asumido un papel principal, al cumplir los requerimientos catalíticos exigidos en esta industria: alta selectividad, utilizables en distintas reacciones, activos a bajas temperaturas y de tecnología sencilla.

A lo largo de este proyecto se ha estudiado la aplicación de los materiales sintetizados, anteriormente mencionados, en diferentes procesos de catálisis ácida que a continuación se van a describir.

2.3.1 Oxidación de Baeyer – Villiger: Síntesis de ϵ -caprolactona

La ϵ -caprolactona es considerada como una materia prima imprescindible ya que es útil como precursor de moléculas de cadena larga bifuncionales. Mediante su polimerización se puede obtener policaprolactona (CPL) que por sí sola se comporta como un material biocompatible utilizado como sutura biodegradable. Además, la mezcla de dicho polímero sintético junto a otros materiales biodegradables es muy utilizada para la producción de materiales compuestos biodegradables y biocompatibles (Ej. poliésteres) con utilidad en el campo de la medicina, la alimentación y la agricultura ^[32]. Por otro lado, la ϵ -caprolactona, por medio del proceso UCC ^[33], también es útil en la síntesis de la ϵ -caprolactama, que como se verá más adelante es un reactivo principal en la producción del nylon-6.

La ϵ -caprolactona se produce comercialmente a partir de la oxidación de la ciclohexanona ^[34], proceso conocido como oxidación de Baeyer-Villiger, que además de esta aplicación presenta gran utilidad en la preparación de productos de química básica y la síntesis de productos más complejos. La reacción de Baeyer-Villiger (BV), publicada por primera vez por Baeyer y Villiger en 1899, permite sintetizar lactonas y/o ésteres a partir de la oxidación de las cetonas correspondientes, mediante el empleo de un agente oxidante. Sin embargo, en la actualidad, la oxidación de Baeyer-Villiger también incluye la oxidación de aldehídos para dar ésteres o sus productos de hidrólisis.

El primer mecanismo encontrado para la oxidación de Baeyer-Villiger fue el que propuso Criegee en los años 60 ^[35], y que hoy en día todavía se considera con validez. Según este autor, y como se muestra en la figura 2.7 ^[36], en primer lugar el grupo carbonilo (1) es sometido a un ataque nucleófilo de la especie peróxido (2) para dar una especie tetraédrica conocida como intermedio de Criegee (3), la cual se reorganiza en el correspondiente éster (4), lo que lleva a la formación de una molécula de ácido carboxílico (5) a partir del perácido utilizado.

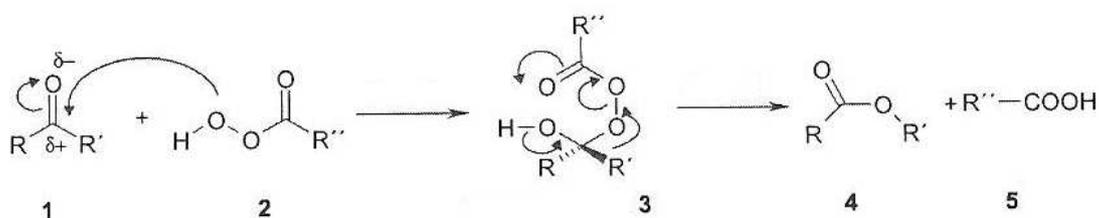


Figura 2.7. Mecanismo de la Oxidación de Baeyer-Villiger

La reacción estudiada originalmente involucraba la formación de lactonas de mentona y de carvo-mentona por el tratamiento con una mezcla de sulfato de potasio y ácido sulfúrico (ácido Caro's) que actuaba como oxidante^[37]. De esta forma, en los comienzos, se utilizaban catalizadores homogéneos ácidos como: el ácido sulfúrico, y el ácido acético ^[38]. Sin embargo, en las últimas décadas los catalizadores homogéneos han sido sustituidos por los heterogéneos, lo que ha incorporado una problemática más al proceso, la necesidad de elegir la mejor combinación entre el agente oxidante y el catalizador sólido ácido empleado.

Dentro de todas las posibles reacciones que se pueden llevar a cabo con la oxidación de Baeyer-Villiger, este proyecto se ha decantado por estudiar la síntesis de ϵ -caprolactona, principalmente porque se trata de un producto de gran interés en la actualidad. Como se muestra en la figura 2.8, en este caso, la oxidación de la ciclohexanona, en presencia de un catalizador ácido, como son las zeolitas, tiene lugar vía la formación del intermedio de Criegee por el ataque nucleófilo con el peróxido de hidrógeno sobre la cetona. Esto lleva a la formación del producto de interés, la ϵ -caprolactona (A). Sin embargo, en presencia de centros ácidos protónicos, la lactona formada puede hidrolizarse para dar el ácido 6-hidroxihexanoico (B). Además, en condiciones ácidas, la ciclohexanona puede reaccionar con dos moléculas de peróxido de hidrógeno para dar peróxido dicitclohexilideno (C) ^[34].

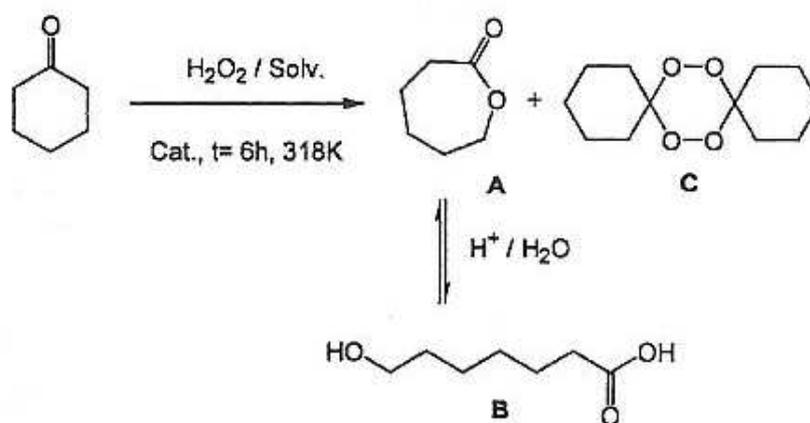


Figura 2.8. Oxidación de Baeyer-Villiger

Fue a finales de los 90 cuando se empezó a probar los materiales zeolíticos como catalizadores de la reacción. Desde entonces, las principales conclusiones a las que se han llegado de las distintas investigaciones seguidas son que:

- la hidrofobicidad de las zeolitas juegan un papel fundamental en la reacción, y
- los centros ácidos de Bronsted son los que principalmente activan la reacción ^[39]

La utilización de un peróxido junto al catalizador sólido ácido favorece la oxidación de la ciclohexanona, ya que aumenta la probabilidad de que exista un ataque nucleófilo del peróxido de hidrógeno sobre la molécula de cetona, debido a su activación mediante la coordinación con los centros ácidos. Sin embargo, por otro lado, los propios centros ácidos también facilitan la producción del producto C y favorecen la apertura del anillo de la lactona, dando lugar al producto B. Para evitar esto, la solución a la que se ha llegado es probar con zeolitas con poca cantidad de aluminio para disminuir la formación del producto C ^[34].

Se han realizado estudios empleando zeolitas de distintos tamaños de poro y acidez, así como resinas (Amberlita) quedando demostradas las restricciones de las moléculas de sustrato en los materiales con menor tamaño de poro. ^{[39],[38],[34]}

En cuanto al agente oxidante, los primeros que se utilizaron fueron el ácido trifluoroperacético ^[40], el ácido perbenzoico ^[41], y el ácido m-cloroperbenzoico ^[42], entre otros. Todos ellos están disponibles comercialmente, pero presentan la desventaja de que para su preparación se necesitan altas concentraciones de peróxido, lo cual puede ser peligroso en su transporte y manipulación, además de que con dichos oxidantes se puede llevar a cabo el proceso a escala de laboratorio, pero no a escala industrial. Una alternativa, para solucionar esas desventajas, ha sido emplear directamente, en vez de esos ácidos peróxidos, el peróxido de hidrógeno. Esto simplifica el proceso al no necesitar separar el ácido carboxílico obtenido de los subproductos, reduce el coste del proceso al tratar con elevados contenido de oxígeno molecular activo, y reduce sustancialmente los subproductos. Sin embargo,

como se ha visto en el esquema de reacción, (figura 2.8) el empleo de peróxido de hidrógeno también presenta desventajas, como son la posible hidrólisis de los ésteres obtenidos por la presencia del agua, la descomposición del peróxido en especies radicales, y la necesidad de incorporar un catalizador efectivo.^[36]

2.3.2 Reducción de Pechmann: Síntesis de 7-hidroxi-4-metil cumarina

Las cumarinas son lactonas fenilpropanoides, o "ésteres cíclicos", derivadas de la benzo-2-pirona, que poseen el esqueleto de un anillo bencénico unido a un solo oxígeno, como se muestra en la figura 2.9.

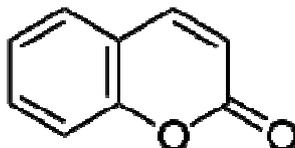


Figura 2.9. Esquema general de una cumarina

Tanto la cumarina como sus derivados poseen un gran atractivo en la química orgánica sintética, donde destaca sus aplicaciones farmacéuticas, en fragancias, en agroquímicos e insecticidas^[43]. Así, de manera más concreta, la cumarina se utiliza como potenciador del olor en jabones, tabaco, productos de caucho y perfumes. Además, su descubrimiento llevó al desarrollo del raticida Warfarin (R) y el uso de compuestos relacionados para tratar y prevenir la apoplejía, y atajar varios desórdenes de la piel (eccemas, psoriasis) a través de una combinación de ingesta oral con exposición a radiación UV-A^[44].

El producto de interés de la reacción de este proyecto, 7-hidroxi-4-metil cumarina, presenta una gran actividad biológica. Esto lleva a que pueda ser utilizado como colorante, estándar en la determinación fluorométrica de la actividad enzimática, como material para la preparación de insecticida y para dar furano-cumarinas^[45]. Además de poder ser sintetizada por las plantas, existen numerosas reacciones posibles para sintetizar químicamente la cumarina, como son la reducción de Pechmann (a partir de fenoles), el método Raschig (a partir de o-cresol), la condensación de Knoevenagel, el reordenamiento de Claisen, Perkin, Witting, Reformatsky y las reacciones de ciclación catalítica^[46]. De todas ellas, la reducción de Pechmann es sin duda la reacción más sencilla y la más utilizada en la actualidad.

En este proyecto de investigación, la reducción de Pechmann parte de resorcinol (1) y acetoacetato de etilo (2), para dar 7-hidroxi-4-metil cumarina (3), como se muestra en la figura 2.10. Sin embargo, este esquema general de reacción, es teórico, ya que en la práctica, como se advertía en el artículo de Tyagi y col.^[45] y como se podrá ver posteriormente en los resultados, pueden aparecer subproductos como la 1-4-benzopirona, los formados por la propia condensación de las moléculas de acetoacetato

de etilo, isómeros de la 7-hidroxi-4-metil cumarina y partes del propio producto principal sin terminar de formarse.

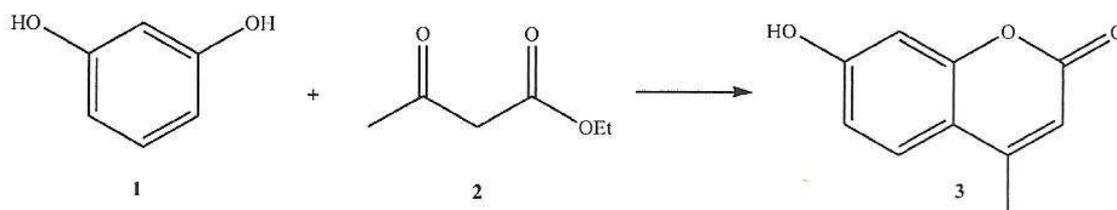


Figura 2.10. Esquema general de la reducción de Pechmann para dar 7-hidroxi-4-metil-cumarina

En cuanto al mecanismo de la reacción, éste consta de tres etapas bien diferenciadas: la transesterificación, la hidroxialquilación, y la deshidratación, de las cuales las dos primeras pueden ser catalizadas por catalizadores protónicos [47]. Según esto, en el mecanismo propuesto por Calvino-Casilda y col. [48], que se muestra en la figura 2.11, se diferencian esas tres etapas que tienen lugar cuando el resorcinol (1) reacciona con el acetoacetato de etilo (2) en medio ácido.

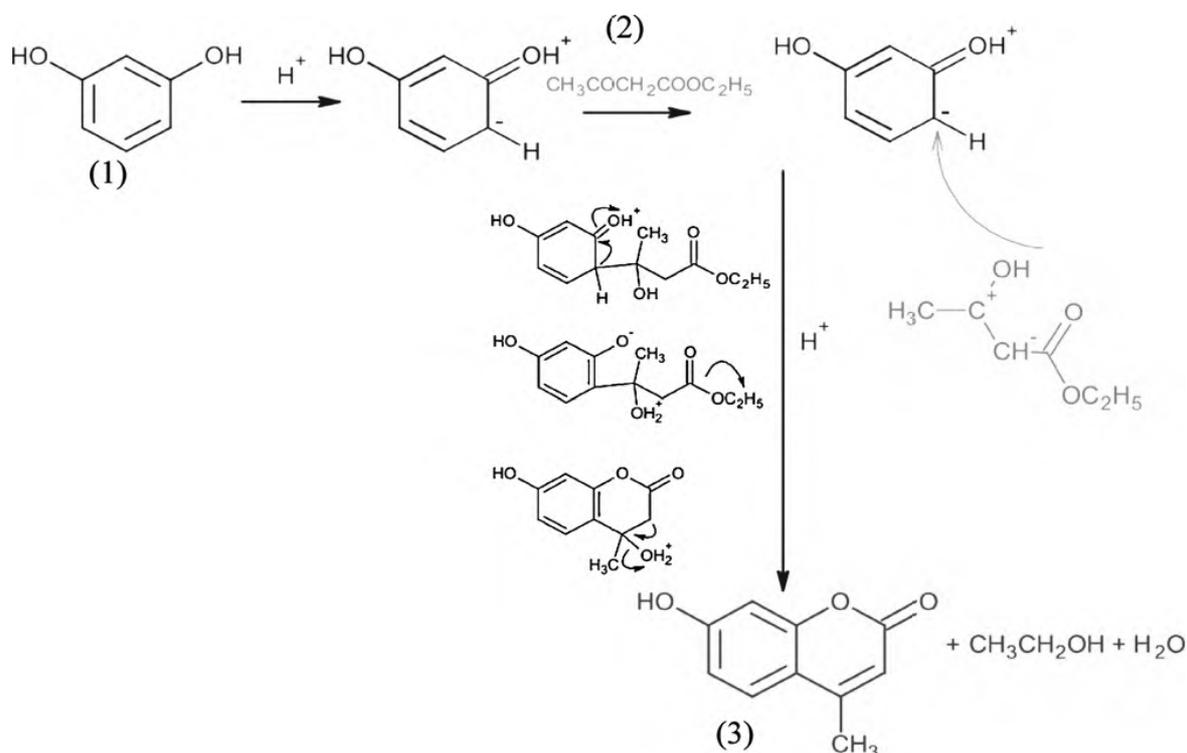


Figura 2.11. Mecanismo reducción de Pechmann a partir de resorcinol (1) y acetoacetato de etilo (2) para sintetizar 7-hidroxi-4-metil cumarina (3)

En todo este mecanismo, el catalizador utilizado se convierte en una pieza clave, ya que como se ha observado, debe tratarse de un catalizador ácido, que proporcione protones al medio. Los primeros datos que se tienen sobre esta reacción, en torno a 1941, es que se realizó empleando ácido sulfúrico como catalizador, disolvente y agente condensante al mismo tiempo [49]. Sin embargo, en las últimas décadas se ha sustituido el ácido sulfúrico por catalizadores heterogéneos, lo que ha provocado numerosas estudios al respecto. Se cree que la acidez de Lewis podría actuar como guía, atrayendo a

los reactivos a su esfera de coordinación, para posteriormente reaccionar dando la cumarina, sin embargo no se puede afirmar rotundamente que sea la acidez de Lewis la que promueva esta reacción, y por ello, en los últimos años se han realizado numerosos estudios que muestran como los centros ácidos Bronsted también catalizan la reacción. Entre las últimas investigaciones es preciso destacar los resultados obtenidos por el ZAPO-5 ^[50], la Amberlita ^[51], y las zeolitas (H-BEA)^[47], en ese orden de importancia.

Por último hay que mencionar que con la sustitución de los catalizadores homogéneos por heterogéneos, se han generado nuevos campos de estudio en esta reacción relacionados con cual es la mejor combinación de disolvente, co-disolvente y catalizador en cada caso. En lo que concierne al disolvente, varios artículos ya han tratado dicha problemática, probando tanto disolventes polares (ej: nitrobenzono), como no polares (ej: tolueno) ^[45], sin distinguir gran diferencia entre ambos si se trabaja a la misma temperatura. En cuanto al co-disolvente, éste es necesario, una vez terminada la reacción, para disolver la totalidad de los productos a la hora de realizar el análisis cromatográfico y evitar la cristalización de la cumarina. En los trabajos publicados, no hay unanimidad sobre cual obtiene mejores resultados, usándose típicamente acetona, etanol o éteres. Por ello, en este proyecto se decidió realizar un estudio de distintos co-disolventes para valorar los resultados.

2.3.3 *Transposición de Beckmann: Síntesis de ϵ -caprolactama*

La ϵ -caprolactama, como se muestra en la figura 2.12, es una amida cíclica, o también llamada lactama, que proviene de la ciclación del ácido ϵ -aminocaproico. Se trata de la lactama más importante a nivel industrial, principalmente por su aplicación en la fabricación del nylon-6, descubierto en 1938 por P. Schlack, que junto al nylon-6,6 abarcaban a principio de los 90's el 95 % de la producción mundial de poliamidas. Sin embargo, la ϵ -caprolactama posee otras aplicaciones, entre las que destacan: la fabricación de N-metil- ϵ -caprolactama, desarrollado por Leuna como extracto aromático; la producción de hexametenimina, desarrollado por Mitsubishi Chemical como intermedio de productos farmacéuticos y pesticidas; y su utilización como intermedio en la elaboración de lisina, aminoácido esencial que no pueden sintetizar los humanos, ni los animales.

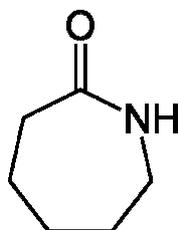


Figura 2.12. ϵ -caprolactama

Todos los procesos industriales de producción de ϵ -caprolactama se podrían dividir en dos grandes grupos: uno caracterizado por tener como intermedio la ciclohexanona oxima, mientras que el otro engloba al resto de procesos. Sin lugar a duda, el proceso del primer grupo es la ruta de fabricación

más importante en la actualidad y se subdivide en cuatro etapas, las tres primeras para fabricar el intermedio de reacción: la ciclohexanona oxima (fabricación de la ciclohexanona, fabricación de hidroxilamina, y con lo dos anteriores la fabricación de ciclohexanona oxima), y la última para fabricar la ϵ -caprolactama a partir de la ciclohexanona oxima, que es lo que se conoce como la Transposición de Beckmann. En el segundo grupo de procesos que no tienen como intermedio la ciclohexanona oxima, hay que destacar el proceso UCC, por el cual se obtiene ϵ -caprolactama a partir de la ϵ -caprolactona, lo cual enlaza esta reacción con la oxidación de Baeyer-Villiger ^[33].

La transposición de Beckmann es la reacción más utilizada para producir la ϵ -caprolactama. Esta reacción, parte de la ciclohexanona oxima, para dar lugar a la ϵ -caprolactama, en un medio ácido, como aparece en la figura 2.13. Sin embargo, a su vez, puede tener lugar la hidrólisis de la ciclohexanona oxima para dar lugar a su forma original, la ciclohexanona, ya que es un proceso reversible. Por lo tanto, la obtención de un producto u otro dependerá de la selectividad del catalizador y de la velocidad de reacción de cada vía.

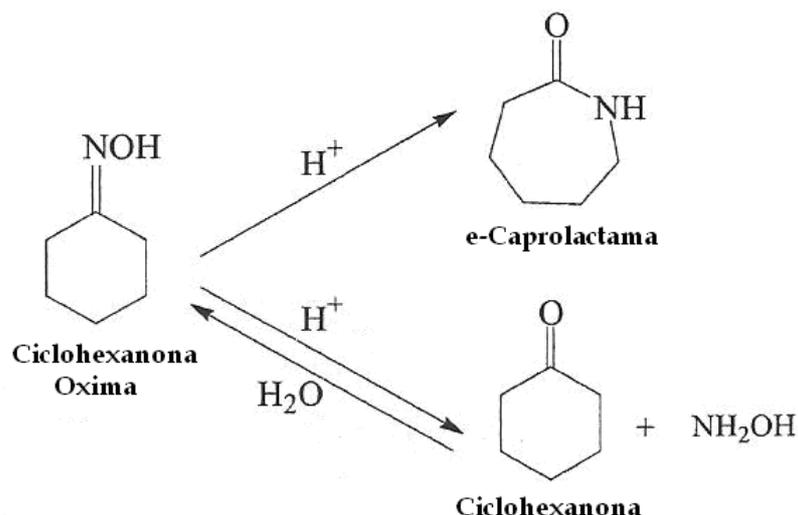


Figura 2.13. Transposición de Beckmann

En cuanto al mecanismo de la transposición de Beckmann, éste comienza con la protonación del grupo hidroxilo de la oxima, para ser mejor grupo saliente, seguido por la migración del sustituyente alquilo “trans” al nitrógeno. Simultáneamente el enlace N-O sufre la ruptura originando la expulsión de agua, para evitar la liberación de nitrógeno, y formando el ion nitrilo. Posteriormente existe un ataque nucleófilo del agua sobre el carbono electrófilo, seguido de una desprotonación y tautomería, como se muestra en la figura 2.14.

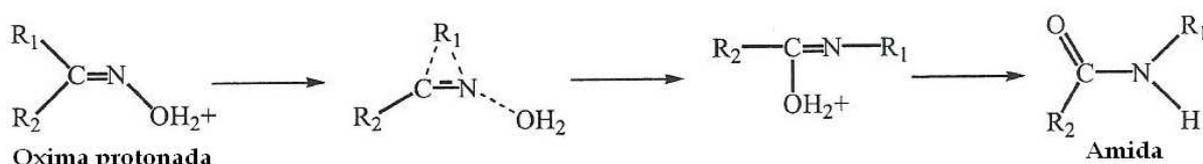


Figura 2.14. Mecanismo transposición de Beckmann

En cuanto al catalizador, tradicionalmente se ha utilizado ácido sulfúrico, pero debido a su gran impacto ambiental por la formación de subproductos contaminantes, en los últimos años se ha investigado con catalizadores heterogéneos como ZSM-5, Si-MCM-41, Al-MCM-41, y SBA-15 entre otros^[52]. Por último, destacar que junto al interés por investigar los catalizadores heterogéneos óptimos ha surgido la necesidad de estudiar el disolvente utilizado. A partir de estudios previos^[52], se ha podido deducir que el disolvente que mejores resultados presenta, de conversión y selectividad hacia la ϵ -caprolactama, es el benzonitrilo. Sin embargo, la utilización de dicho disolvente puede provocar la aparición de subproductos no deseados como la benzamida, tal y como se muestra en la figura 2.15.

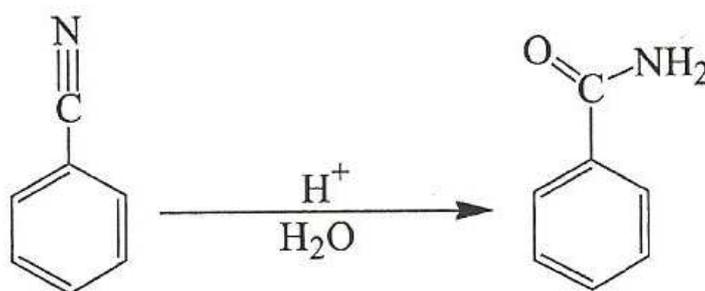


Figura 2.15. Reacción secundaria del benzonitrilo para dar benzamida

Una vez expuestas las reacciones de estudio, en las que queda patente los problemas difusionales con los que se encuentran las zeolitas microporosas, en los próximos capítulos se pretende evaluar si con la modificación de estos materiales zeolíticos mediante silanización de núcleos se puede conseguir un aumento en la actividad catalítica.

OBJETIVOS

3. OBJETIVOS

En las últimas décadas, existe una clara tendencia, en todos los campos de la Industria Química, a sustituir los catalizadores tradicionales homogéneos, que se usaban tradicionalmente, por catalizadores heterogéneos que cumplen mejor con las exigentes normativas medioambientales actuales y pretenden reducir el coste energético de los procesos y aumentar la selectividad hacia los productos de interés. Dentro del conjunto de los procesos de la Industria, tradicionalmente ha destacado la catálisis ácida como una pieza clave de muchos de ellos.

Dentro de este grupo de catalizadores ácidos heterogéneos, las zeolitas han sido ampliamente estudiadas en los últimos años con el objetivo de utilizarlas en los distintos procesos químicos, debido a la elevada acidez que presentan y a la elevada flexibilidad para modificar sus propiedades. Todo ello ha hecho que las zeolitas tengan una proyección prometedora. Sin embargo, aunque los catalizadores zeolíticos se han utilizado con éxito en la síntesis de productos de Química Fina tienen una utilidad limitada en la transformación de moléculas grandes, debido a las restricciones impuestas por el sistema microporoso. Esta situación ha provocado la necesidad de seguir avanzando en el estudio de las zeolitas para poder modificarlas y que se resuelvan esas dificultades. Una de las posibilidades en las que se ha investigado es la síntesis de zeolitas de porosidad jerarquizada, que pretenden mantener la acidez de las zeolitas originales y aumentar tanto la superficie externa como introducir una porosidad adicional del orden de mesoporos que eviten los problemas difusionales. El método seleccionado en la realización de este proyecto para conseguir dicho objetivo consiste en el empleo de un organosilano, que se añade sobre el material precristalizado para impedir el crecimiento cristalino bloqueando la aglomeración y fusión de las partículas zeolíticas primarias hacia partículas de mayor tamaño. Así, los materiales sintetizados y objeto de estudio serán dos zeolitas ZSM-5 y otras dos zeolitas BETA, de las que una zeolita de cada estructura es una zeolita de porosidad jerarquizada.

De esta forma, el objetivo del presente proyecto de investigación es evaluar cómo las mejoras texturales provocadas en las zeolitas de porosidad jerarquizada pueden influir en la actividad catalítica, comparando sus resultados con los obtenidos empleando los materiales de referencia. Las reacciones en las que se estudiarán dichas mejoras son:

- la oxidación de Baeyer-Villiger,
- la reducción de Pechmann,
- la transposición de Beckmann.

METODOLOGÍA

4. METODOLOGÍA

En este apartado se recoge la metodología seguida para la síntesis y caracterización de los materiales zeolíticos empleados en el presente proyecto, así como la instalación experimental y condiciones de las reacciones que se han llevado a cabo.

4.1. Reactivos empleados.

Los reactivos que se han empleado durante la presente investigación son:

4.1.1 Líquidos

- Hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH), $(\text{CH}_3\text{-CH}_2)_4\text{NOH}$, (ALFA, 35%)
- Fenilaminopropiltrimetoxisilano (FAPTMS), (N-3 Trimetoxisilil-propil-anilina)
- Agua (mili-Q)
- Hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH), (ALFA, 40%)
- Tetraetilortosilicato (TEOS), $(\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{O})_4\text{Si}$, (ALDRICH, 98%)
- Ciclohexanona, $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O})$, (ALDRICH, puro)
- 1,2-Dicloroetano, $(\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2)$, (ALDRICH, 99,8%)
- Tetradecano, $(\text{C}_{14}\text{H}_{30})$, (ALDRICH, 99%)
- Peróxido de hidrogeno, (H_2O_2) , (SCHARLAB, 35%)
- Terc-butilhidroperóxido (TBHP), $(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2)$, (FLUKA, 96%)
- Ácido acético, $(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H})$, (ALDRICH, 99.7%)
- Ácido sulfúrico, (H_2SO_4) , (ALDRICH, 95-97%)
- ϵ -caprolactona, $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2)$, (ALDRICH, 97%)
- Ácido acético glacial, $(\text{CH}_3\text{-COOH})$, (ALDRICH)
- Isopropanol, $(\text{C}_3\text{H}_8\text{O})$, (SCHARLAB, 99,9%)
- Acetoacetato de etilo $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3)$, (ACROS ORGANICS, 99%)
- Nitrobenceno, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)$, (ALDRICH, 99%)
- Tolueno (C_7H_8) , (RIEDEL - de HAÉN, 99.7%)
- Ciclohexano, $(\text{C}_6\text{H}_{12})$, (ALDRICH, 99%)
- Acetona $(\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3)$, (SCHARLAB, synthesis grade)
- Etanol $(\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH})$, (SCHARLAB, extra pure)
- Dietil-éter $(\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3)$, (SCHARLAB, synthesis grade)
- Heptano $(\text{C}_7\text{H}_{16})$, (SCHARLAB, 99%)
- Benzonitrilo, $(\text{C}_7\text{H}_5\text{N})$, (ALDRICH, 99%)

4.1.2 Sólidos

- Sílice fumante, (SiO₂), (FLUKA, 99.8%)
- Escamas de aluminio, (Al) (ALDRICH 99,9%)
- Isopropóxido de aluminio (IPA), [(CH₃)₂CHO]₃ Al, (ALDRICH, 98%)
- Yoduro de sodio, (NaI), (ALDRICH, 99,5%)
- Tio sulfato de sodio pentahidratado, ([Na₂S₂O₃]₂·5H₂O), (ALDRICH, 99,5%)
- Hidróxido de sodio (NaOH), (SCHARLAB, 98%)
- Resorcinol, (C₆H₆O₂), (ACROS ORGANICS, 98%)
- 7-hidroxi-4-metil cumarina, (C₁₀H₈O₃), (ACROS ORGANICS, 97%)
- Ciclohexanona oxima, (C₆H₁₁NO), (ALDRICH, assay 97%)
- ε-caprolactama, (C₆H₁₁NO), (ALDRICH, 99%)

4.2. Síntesis de los catalizadores.

En este proyecto se han sintetizado cuatro materiales zeolíticos: dos con estructura MFI y otros dos con estructura BEA. De cada estructura, uno de los materiales es una zeolita de porosidad jerarquizada en cuya síntesis se impide el crecimiento de los núcleos zeolíticos previamente cristalizados por silanización de los mismos, empleando un organosilano ^[25]. Adicionalmente se han sintetizado dos materiales omitiendo la etapa de silanización, siendo ambos materiales empleados como referencia.

4.2.1 Catalizadores con estructura MFI

Se dispone de dos materiales zeolíticos dentro de este grupo. Uno de ellos es una zeolita ZSM-5, que corresponde a una zeolita sintetizada a presión autógena y elevada temperatura sin emplear agente silanizante en su síntesis (ZSM-5). Ésta servirá como referencia respecto al otro material, que se trata de una zeolita sintetizada mediante cristalización de núcleos silanizados empleando un 5% de agente silanizante, h-ZSM-5.

Síntesis de zeolita ZSM-5 nanocrystalina a presión autógena y elevada temperatura.

Se utilizó el procedimiento desarrollado previamente por Van Grieken y col. ^[53], con el cual se obtiene zeolita ZSM-5 con tamaños de cristal por debajo de 100 nm. Las fuentes de silicio y aluminio utilizadas fueron tetraetilortosilicato (TEOS) e isopropóxido de aluminio (IPA) respectivamente, mientras que el agente director de estructura fue hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH). En una primera etapa se preparó el gel de síntesis con la siguiente composición molar:



Después de 40 horas de envejecimiento a temperatura ambiente y de la eliminación por evaporación del etanol producido en la hidrólisis del TEOS, se deja envejecer el gel obtenido a 90 °C durante 20 horas. De este modo, se generan núcleos parcialmente cristalinos de zeolita ZSM-5.

Los núcleos de ZSM-5 obtenidos, se cristalizaron a presión autógena en autoclave de teflón a una temperatura de 170 °C durante 7 días.

El producto obtenido se separó de las aguas madres de cristalización, se lavó con agua desionizada, se secó durante una noche y se calcinó a 550 °C durante 5 horas utilizando una rampa de calefacción de 1,8 °C/min. El producto final corresponde con la muestra ZSM-5 de referencia.

Síntesis de zeolita ZSM-5 nanocristalina mediante silanización de núcleos: h-ZSM-5.

Éste método de síntesis se empleó para obtener zeolita ZSM-5 con elevada superficie externa^[25]. Las fuentes de silicio y aluminio utilizadas fueron TEOS e IPA respectivamente, mientras que el agente director de estructura fue hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH). En una primera etapa, como en el método empleado para sintetizar el material de referencia, se preparó un gel de síntesis con la siguiente composición molar:



Seguidamente se realizó la etapa de envejecimiento procediendo de forma idéntica al método convencional generando núcleos parcialmente cristalinos de zeolita ZSM-5. Posteriormente se adicionó el agente silanizante (Fenilaminopropiltrimetoxisilano) en la proporción de 5% molar referido a la fuente de silicio en el medio de síntesis (TEOS) y se dejó agitando a 90 °C durante 6 horas. Los núcleos silanizados de zeolita ZSM-5 obtenidos se cristalizaron a presión autógena en autoclave de teflón a una temperatura de 170 °C durante 7 días. El producto obtenido se separó, lavó y calcinó de igual forma que en la síntesis de la ZSM-5 de referencia, para dar lugar a la h-ZSM-5.

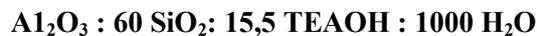
4.2.2 Catalizadores con estructura BEA

Se dispone de dos materiales que presentan esta estructura. El primero de ellos corresponde a una zeolita BETA sintetizada por el método convencional, es decir, a elevada presión y temperatura. Éste material servirá de referencia respecto al otro material disponible, la zeolita h-BETA, sintetizada mediante la cristalización de núcleos silanizados empleando un 8 % de FAPTMS.

Síntesis de zeolita BETA nanocristalina a elevada presión y temperatura.

Se adaptó un procedimiento de síntesis de la zeolita BETA nanocristalina, desarrollado por Cambor y col.^[54]. Mediante este método se conseguían suspensiones estables de zeolita BETA coloidal, con

tamaños de cristal entre los 10 y los 100 nm. Las fuentes de silicio y aluminio utilizadas fueron sílice fumante y escamas de aluminio, mientras que el agente director de estructura fue el hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH). Según todo lo anterior, se preparó el gel de síntesis con la siguiente composición molar:

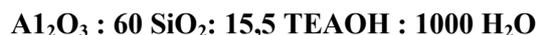


Una vez obtenido el gel de síntesis, y tras ser sometido a 20 horas de envejecimiento a temperatura ambiente, se procedió a la cristalización del gel a presión autógena en autoclave de teflón, a una temperatura de 135 °C durante 7 días.

El producto sólido obtenido se separó de las aguas madres de cristalización por medio de centrifugación, se lavó con agua desionizada, se secó durante una noche y se calcinó a 550 °C durante 5 horas utilizando una rampa de calefacción de 1,8 °C/min. El producto obtenido corresponde con la muestra BETA de referencia.

Síntesis de zeolita BETA nanocrystalina mediante silanización de núcleos: h-BETA.

El método de silanización de núcleos cristalinos para la síntesis de zeolitas con elevada superficie externa, inicialmente desarrollado para la síntesis de ZSM-5 ^[25], también se ha utilizado para obtener zeolita BETA ^[28]. Las fuentes de silicio y aluminio utilizadas fueron las mismas que las empleadas en la síntesis de la zeolita BETA de referencia, al igual que el agente director de estructura. Se preparó el gel de síntesis con la misma composición que el material de referencia.



Después de 20 horas de envejecimiento a temperatura ambiente, se procedió a la precristalización del gel para obtener una suspensión de núcleos de zeolita BETA parcialmente cristalinos. Esta precristalización se llevó a cabo a presión autógena en un autoclave de teflón a 135 °C durante 3 días.

Posteriormente se adicionó el agente silanizante en una proporción de 8 % molar referido a la fuente de silicio en el medio de síntesis (sílice fumante). Para favorecer la homogenización del medio, se adicionó una disolución de TEAOH al 13% en agua (TEAOH / SiO₂ =0,5).

A continuación, el gel obtenido se cristalizó a presión autógena en un autoclave de teflón, a 135 °C durante 7 días. El producto obtenido se separó de las aguas madres de cristalización, se lavó y calcinó posteriormente siguiendo el mismo procedimiento que para la zeolita BETA de referencia, de forma que el resultado es la h-BETA.

El rendimiento de la síntesis indica la efectividad del proceso de incorporación de aluminio y silicio a la estructura del material. Éste se ha calculado para todos los materiales de la siguiente manera:

$$Rdto (\%) = \frac{M_{am} \cdot (1 - P_p)}{(1 + X)(n_{Si} \cdot Pm(SiO_2)) + n_{Al} \cdot \frac{Pm(Al_2O_3)}{2 \cdot Pm(Al)}} \cdot 100 \quad \text{Ecuación [4.1]}$$

donde:

M_{am} = masa de sólido “as made” (sin calcinar)

n_{Si} = moles de la fuente de silicio

n_{Al} = moles de la fuente de aluminio

P_p = pérdidas de peso por calcinación, obtenidas como el cociente de la diferencia de peso entre masa de sólido “as made” y masa de sólido calcinado, y la masa de sólido “as made”, en términos porcentuales.

X = porcentaje en tanto por uno de agente silanizante respecto a los moles de silicio

4.3. Técnicas de caracterización de los catalizadores.

Una vez sintetizados, los materiales zeolíticos se sometieron a distintas técnicas de caracterización con el objetivo de conocer algunas propiedades físicas y químicas, tales como superficie específica y externa y volumen de poro, estructura química y propiedades ácidas.

4.3.1 Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es una técnica cualitativa que sirve para identificar fases cristalinas y el grado de cristalinidad de los materiales sintetizados.

Las medidas se realizaron en un difractómetro de polvo Philips XPERT PRO modelo PW3040/00 con cátodo de Cu y monocromador secundario de grafito, el cual utiliza una radiación $CuK\alpha$ con una longitud de onda de 1,542 Å, un potencial de 450 kV y una intensidad de 40 mA.

4.3.2 Espectroscopía de infrarrojos por Transformada de Fourier (FT-IR)

La espectroscopía infrarroja permite identificar un compuesto e investigar la composición de una muestra a través de la determinación de la frecuencia de vibración (número de ondas), o bandas características, de los distintos grupos funcionales.

Los espectros infrarrojos se han realizado en un espectrofotómetro de infrarrojos VARIAN EXCALIBUR SERIES 3100 – UMA 600 equipado con transformada de Fourier de alta resolución, en un intervalo de frecuencias de barrido entre 4000 y 400 cm^{-1} . Para la medición, es necesario preparar la muestra en pastillas de KBr con una relación másica muestra / KBr de 0,02.

4.3.3 Isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K y Argón a 87 K

Las isotermas de adsorción-desorción de Nitrógeno a 77 K se utilizan para determinar las propiedades texturales (superficie específica y volumen de poro) de los catalizadores sólidos empleados, llevándose a cabo dicho análisis en un equipo AUTOSORB.

En dicho análisis las muestras analizadas fueron previamente sometidas a tratamiento de desgasificación a vacío, a 300 °C durante 4 horas, para eliminar los posibles compuestos adsorbidos en sus respectivas superficies.

La determinación de la superficie específica de los catalizadores se llevó a cabo mediante el modelo de Brunauer-Emmett-Teller (BET), mientras que la distribución del tamaño de los microporos de las zeolitas se ha obtenido, al igual que su valor de volumen y superficie, ajustando los resultados de las isotermas de Argón a 87 K al modelo NL-DFT (QUANTACHROME Autosorb) [55].

4.3.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La técnica de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) se ha utilizado para determinar la ordenación, morfología y dimensiones de los mesoporos de los materiales preparados. La microscopía TEM permite conseguir resoluciones de hasta 3 Å y está indicada para materiales que presentan tamaños de cristal reducidos (< 1 μm).

El equipo utilizado para la obtención de imágenes por microscopía electrónica de transmisión fue un microscopio Philips Technai 20 con una resolución de 0,27 nm y ± 70° de inclinación de la muestra. La fuente de electrones empleada consiste en un filamento caliente de wolframio que por efecto termoiónico emite electrones, los cuales son acelerados por un potencial de 200 kV.

4.3.5 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de ^{27}Al (RMN)

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) es una técnica de caracterización que fundamentada en el fenómeno físico de la resonancia magnética nuclear, basado en las propiedades mecánico-cuánticas de los núcleos atómicos. Las medidas de resonancia magnética nuclear de ^{27}Al permiten comprobar el grado de incorporación del aluminio en la estructura, de forma que se puede apreciar de manera cualitativa la presencia del aluminio intra-red, con una coordinación tetraédrica, y el aluminio hexacoordinado que se encuentra fuera de la red, con una coordinación octaédrica.

Las medidas de resonancia magnética nuclear de alta resolución se realizaron a 104,1 MHz en un espectrómetro VARIAN modelo Infinity Plus. Todas las medidas se llevaron a cabo con una velocidad de giro de 11 kHz y una duración del pulso de 2,5 s.

4.3.6 Espectroscopía por emisión atómica de plasma inducido (ICP-AES)

La técnica de emisión atómica por acoplamiento de plasma inducido permite determinar el porcentaje de aluminio presente en cada muestra para posteriormente calcular la relación Si/Al de los catalizadores sintetizados. El fundamento de esta técnica espectroscópica consiste en la detección del espectro de emisión del átomo cuya concentración se quiere conocer, por excitación atómica de la muestra dentro de un plasma de Ar a 10.000 K en una antorcha.

Estos análisis se llevaron a cabo en un equipo VARIAN modelo VISTA AX CCD Simultaneous ICP-AES. Para realizar el análisis, previamente es necesario disolver la muestra sólida en medio acuoso mediante tratamiento con una mezcla de ácido sulfúrico y ácido fluorhídrico en caliente, para eliminar la sílice y dejar sólo el aluminio.

4.3.7 Desorción térmica programada de amoníaco (TPD)

Esta técnica permite calcular la acidez del material al tratar el catalizador con amoníaco. Éste se adsorbe en los centros ácidos accesibles del material, el cual se somete a continuación a una rampa de calefacción controlada, lo que lleva a una desorción del amoníaco que se efectúa a mayor o menor temperatura en función de la fuerza de los centros ácidos presentes en el sólido.

La cantidad total de centros ácidos existentes en el catalizador se calcula a partir del área situada bajo la curva de desorción mediante la aplicación de un factor de respuesta obtenido en una calibración previa.

Las medidas de desorción térmica programada de amoníaco (TPD) se realizaron en un aparato MICROMERITICS AUTOCHEM 2910 con objeto de determinar la acidez y distribución de la fuerza ácida de los catalizadores empleados. Además, es preciso señalar que inicialmente los catalizadores se someten a un tratamiento de desgasificación con el propósito de eliminar las sustancias adsorbidas física y químicamente en sus centros ácidos

4.4. Sistemas de reacción

4.4.1 Instalación experimental

En todos los casos, el sistema de reacción consiste en un matraz de fondo redondo con tres bocas, de las cuales, una está conectada a un dispositivo de reflujo de serpentín, por el que se hace pasar un refrigerante (agua) para evitar la pérdida de disolvente, otra sirve para alimentar el catalizador y el agente oxidante, y la última se utiliza como toma de muestras. A su vez, el refrigerante de reflujo está conectado a una corriente de nitrógeno para evitar la presencia de oxígeno en el medio de reacción.

El sistema de calefacción empleado es un baño de silicona termostatzado, dentro del cual se introduce el reactor, lo que permite mantener la reacción a la temperatura deseada mediante un termopar asociado a un controlador de temperatura que actúa sobre la resistencia de la placa calefactora. Esa misma placa, es una placa magnética que permite la agitación de la reacción al introducir un agitador dentro del reactor.

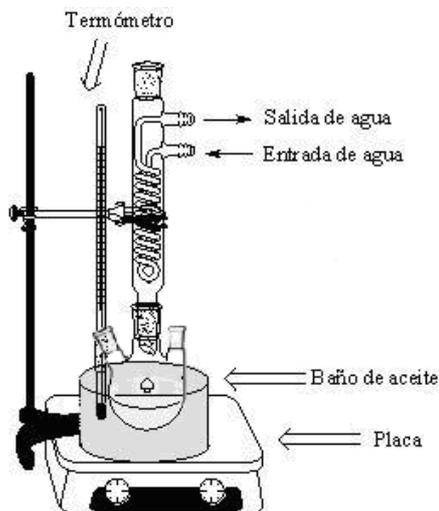


Figura 4.1. Instalación experimental de reacción

4.4.2 Condiciones de reacción

Oxidación de Baeyer-Villiger

Las condiciones de reacción utilizadas para llevar a cabo la oxidación de Baeyer-Villiger y, así, poder distinguir los catalizadores más adecuados, están basadas en los estudios de Maurizio Lenarda y col.^[34] y fueron las siguientes:

- Temperatura: 60 °C
- Presión: atmosférica
- Relación molar (ciclohexanona/ agente oxidante): 1:1
- Relación (mmoles ciclohexanona/ mL 1,2 dicloroetano): 4:20
- Relación (mmoles ciclohexanona/ g catalizador): 4:0,1
- Tiempo de reacción: 5 h

En cuanto a este ensayo, hay que destacar que los agentes oxidantes utilizados fueron el TBHP y peróxido de hidrógeno, y que además de evaluar la actividad catalítica de los cuatro materiales sintetizados, se realizaron experimentos empleando catalizadores homogéneos (ácido acético y ácido sulfúrico) para comparar los resultados.

Además del sistema de reacción, en el caso de la oxidación de Baeyer-Villiger, hay que mencionar que tras terminar las reacciones se realizó una valoración para determinar el porcentaje de peróxidos

que quedaba en la muestra, por lo que también se utilizó una bureta, con la que valorar una muestra del final de reacción, recogida en un erlenmeyer.

Para ello, se tomó una muestra para determinar el % de peróxidos que quedaba en reacción. Para ello fue necesario preparar las siguientes disoluciones:

- 250 ml CH₃-COOH / isopropanol (2:25)
- 100 ml NaI / isopropanol (22 g NaI / 100 ml isopropanol)
- [Na₂S₂O₃]·5H₂O (0,00755 N), a la que se añade NaOH para obtener medio básico.

Una vez preparadas las disoluciones se introdujo en un erlenmeyer 15 ml de la disolución de ácido acético glacial / isopropanol y 6 ml de disolución de NaI / isopropanol, junto a 0,1 - 0,2 g de la muestra problema. Se puso la mezcla a reflujo, sin agitación, a 300 °C y en el momento que se ve la primera gota de destilado se apaga la placa y se añaden 50 ml de H₂O destilada por la parte superior de la columna (de manera que se corta la ebullición). Esta mezcla se valoró con la disolución de [Na₂S₂O₃]·5H₂O (0,00755 N). A partir del proceso anterior y con la ecuación 4.2 se puede calcular el % de peróxidos (V/V) que hay en la muestra.

$$\% \text{ peróxidos} = \frac{(V - B) \cdot 0,0755 \cdot 0,001 \cdot PM_{\text{peróxido}}}{G \cdot 2} \cdot 100 \quad \text{Ecuación [4.2]}$$

donde:

- V = mL de [Na₂S₂O₃]·5H₂O utilizados en la valoración
- B = mL de [Na₂S₂O₃]·5H₂O utilizados en la valoración en blanco (sin muestra)
- G = masa exacta de la muestra de reacción

Reducción de Pechmann

Las condiciones de reacción utilizadas para llevar a cabo la reducción de Pechmann y, así, poder distinguir los catalizadores más adecuados, están basadas en los estudios de M.C. Laufer y col. ^[43] y fueron las siguientes:

- Temperatura: 120 °C
- Presión: atmosférica
- Relación molar (resorcinol/ acetoacetato de etilo): 1:5
- Relación (mmoles resorcinol/ mL disolvente): 0,5:10
- Relación (mmoles resorcinol/ g catalizador): 0,5:0,1
- Relación volumétrica (disolvente/ co-disolvente): 1:1
- Tiempo de reacción: 2 h

Estas condiciones son las que se han mantenido a lo largo de todos los experimentos realizados para la reducción de Pechmann. Lo que si es preciso mencionar es que, antes de que se analizase la actividad de los catalizadores, se han realizado dos ensayos previos:

- Estudio del disolvente: empleando tolueno, como disolvente no polar, y nitrobenzeno, como disolvente polar. Este ensayo se realizó con h-BETA como catalizador.
- Efecto del co-disolvente: se adiciona a la mezcla de reacción, una vez finalizada la reacción, para disolver todos los productos. Los co-disolventes estudiados fueron acetona, etanol, ciclohexano, heptano, dietil-éter y 1,2 dicloroetano, manteniendo como catalizador la h-BETA y como disolvente el nitrobenzeno.

Tras estos dos ensayos previos, una vez seleccionados el disolvente y co-disolvente que mejores resultados proporcionan, y con las mismas condiciones de reacción, se han probado los cuatro materiales zeolíticos, con el objetivo de ver el comportamiento de cada uno de ellos en reacción.

Transposición de Beckmann

Las condiciones de reacción utilizadas para llevar a cabo la transposición de Beckmann y, así, poder distinguir los catalizadores más adecuados, están basadas en los estudios de T. Tatsumi y col. ^[52] y fueron las siguientes:

- Temperatura: 130 °C
- Presión: atmosférica
- Relación (mmoles ciclohexanona oxima/ mL benzonitrilo): 1,3:30
- Relación (mmoles ciclohexanona oxima / g catalizador): 1,3:0,15
- Tiempo de reacción: 7 h

4.4.3 Análisis e identificación de productos

En todos los casos, tanto para la identificación de los diferentes productos de reacción como para su cuantificación, se empleó la técnica de cromatografía de gases (GC). El cromatógrafo de gases empleado fue un equipo VARIAN con las siguientes características:

- Detector de ionización de llama (FID)
- Columna capilar VARIAN CP-SIL 8CB: longitud 30 m, diámetro 0,25 mm, espesor de la película DF= 0,25 µm (Oxidación de Baeyer-Villiger y Reducción de Pechmann)
- Columna capilar HP-FFAP: longitud 30 m, diámetro 0,32 mm, espesor de la película DF= 0,25 µm (Transposición de Beckmann)

Las condiciones para el análisis de cada reacción se muestran en la tabla 4.1.

Tabla 4.1 Condiciones de análisis para cada reacción

Condiciones	Oxidación de Baeyer-Villiger	Reducción de Pechmann	Transposición de Beckmann
Temperatura del inyector	350 °C	250 °C	250 °C
Temperatura del detector (FID)	350 °C	300 °C	280 °C
Presión de gas por columna	10 Psi	10 Psi	14 Psi
Relación de split	1:30	1:5	1:30
Caudal de aire	300 ml/min	300 ml/min	-
Caudal de H ₂	30 ml/min	30 ml/min	-
Caudal de make-up (referencia para el FID)	25 ml/min	25 ml/min	-

Además, el programa de temperaturas del horno para cada método se muestra en las tablas 4.2, 4.3 y 4.4

Tabla 4.2 Programa de temperaturas del horno: Oxidación de Baeyer-Villiger

TEMPERATURA (°C)	RAMPA (°C/min)	MANTENER (min)
60	-	1
200	20	7

Tabla 4.3 Programa de temperaturas del horno: Reducción de Pechmann

TEMPERATURA (°C)	RAMPA (°C/min)	MANTENER (min)
80	-	0,5
250	50	4
300	75	2

Tabla 4.4 Programa de temperaturas del horno: Transposición de Beckmann

TEMPERATURA (°C)	RAMPA (°C/min)	MANTENER (min)
60	-	0
230	20	11,5

En cada reacción, utilizando el método de análisis correspondiente, se han identificado las señales del reactivo y de los productos principales, mediante los tiempos de retención de los productos puros comerciales.

Estos productos puros también se han utilizado en la elaboración de la curva de calibrado, necesaria para la cuantificación de los diferentes reactivos. Para obtener dicha curva se analizaron en el cromatógrafo distintos patrones de composición conocida, que se elaboraron añadiendo distintas cantidades medidas de patrón interno (tetradecano) a un estándar de composición fija, formado por los compuestos que se pretenden identificar del medio de reacción incluyendo el disolvente.

A partir de cada curva de calibrado, se obtiene una ecuación que relaciona las proporciones (reactivo/patrón interno) en peso y en área de la señal del cromatógrafo, refiriéndose con reactivo tanto a los reactivos como productos que se pretenden identificar. En la tabla 4.5 se muestran las rectas de calibrado obtenidas para cada compuesto en cada reacción.

Tabla 4.5 Ecuación de calibrado de cada reactivo

Reacción	Compuesto	Ecuación	R ²
Oxidación de Baeyer-Villiger	ciclohexanona	Y = 1,334 · X	0,9961
	ε-caprolactona	Y = 3,229 · X	0,9924
Reducción de Pechmann	resorcinol	Y = 2,350 · X	0,9911
	7-hidroxi-4-metil cumarina	Y = 4,467 · X	0,9902
Transposición de Beckmann	ciclohexanona oxima	Y = 1,567 · X	0,9934
	ε-caprolactama	Y = 1,751 · X	0,9916
	ciclohexanona	Y = 1,457 · X	0,9911

Donde Y = (g) reactivo / (g) tetradecano; X = área reactivo / área tetradecano

Una vez que se dispone de la ecuación de la curva de calibrado, la cuantificación tanto del reactivo como del producto de cada reacción se llevó a cabo empleando el método del patrón interno, por el cual se añade una sustancia patrón, a la mezcla de reacción, en una cantidad conocida. De esta forma, la cantidad de producto formado y reactivo consumido se calcula de la siguiente manera:

$$gr_{\text{Reactivo}} = pte \cdot \left(\frac{A_{\text{Reactivo}}}{A_{\text{Tetradecano}}} \right) \cdot gr_{\text{Tetradecano}} \quad \text{Ecuación [4.3]}$$

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como ya se ha comentado anteriormente, el interés de esta investigación radica en el estudio de la influencia que tienen las mejoras texturales, provocadas en diversos materiales con diferente estructura zeolítica, sobre su actividad catalítica en reacciones de interés dentro de la Química Fina. Sin embargo, es necesario poder cuantificar dichas mejoras a través de su caracterización fisico-química, la cual permitirá justificar la eficacia de cada material en las reacciones objeto de estudio.

5.1. Caracterización de los catalizadores empleados.

Con el objeto de poder conocer las propiedades físico-químicas de los diferentes materiales zeolíticos sintetizados en este proyecto de investigación, se presentarán en este apartado, los resultados de las técnicas de caracterización ya explicadas en el capítulo anterior.

En la figura 5.1 se muestran los espectros de difracción de rayos X a alto ángulo de las zeolitas modificadas (h-ZSM-5 y h-BETA) y de sus respectivas zeolitas de referencia (ZSM-5 y BETA), una vez que han sido calcinadas. Dicha técnica permite determinar la existencia de ordenamiento cristalino a nivel atómico y, por tanto, identificar la presencia de fases cristalinas.

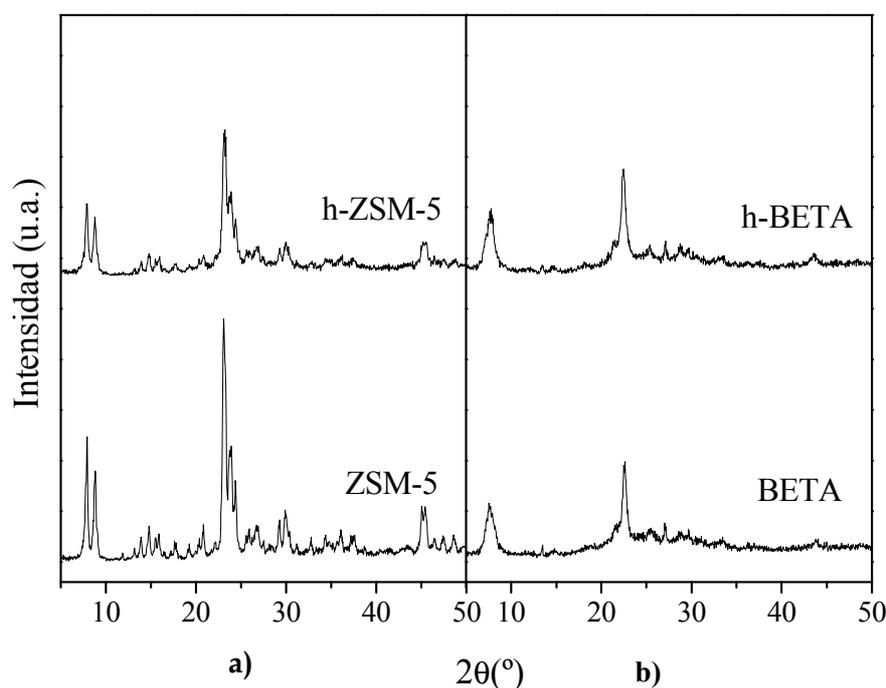


Figura 5.1. Espectros de DRX de las zeolitas calcinadas. a) Grupo ZSM-5, b) Grupo BETA

Se puede observar que los materiales de estudio presentan los picos característicos de la estructura MFI y de la estructura BEA, respectivamente. En el caso de las zeolitas con estructura MFI, si se compara el espectro de la muestra de referencia con el de la muestra sintetizada mediante cristalización de núcleos silanizados, se observa que, en este último, disminuye la intensidad de los picos característicos, debido a la disminución del tamaño de sus partículas zeolíticas o de sus

dominios cristalinos por la adición de agente silanizante (FAPTMS), tal y como afirman Serrano y col.^[25]. Sin embargo, este efecto no se aprecia en el caso de las zeolitas con estructura BEA, ya que la intensidad de los picos característicos no varía al introducir agente silanizante en su síntesis.

En la figura 5.2 se muestran los espectros de infrarrojos por transformada de Fourier de las zeolitas calcinadas; técnica mediante la cual se puede hacer un estudio de los enlaces presentes en este tipo de materiales.

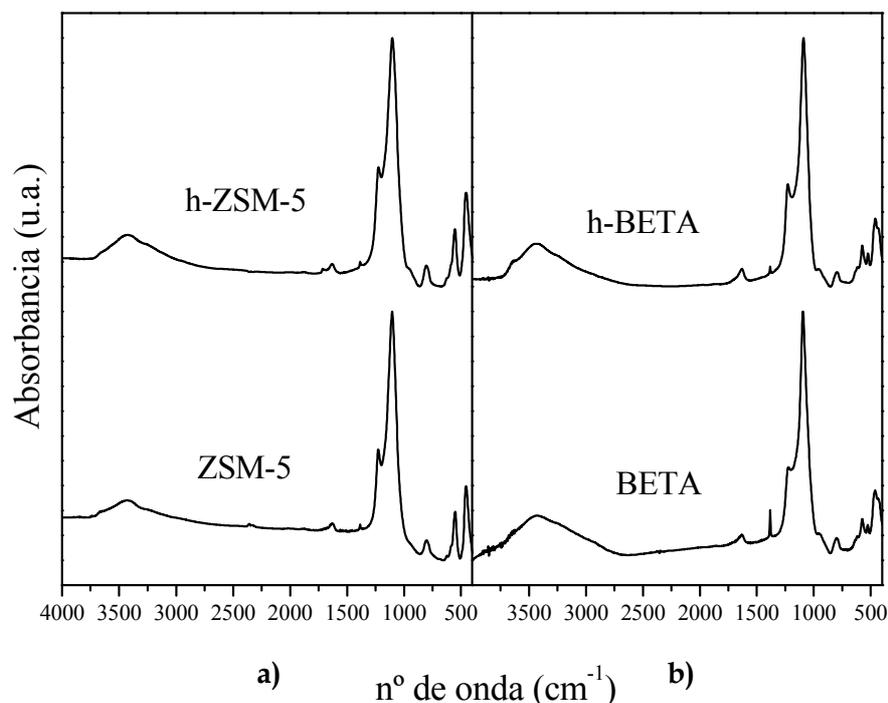


Figura 5.2 Espectros de infrarrojo de los materiales calcinados. a) Grupo ZSM-5, b) Grupo BETA

En la figura anterior se observan las bandas características de los enlaces T-O-T, entre las que destacan las bandas de 450 cm^{-1} , relacionada con la deformación angular del enlace, de 800 cm^{-1} , relacionada con su tensión simétrica y de $1000\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$, relacionada con su tensión asimétrica.

En los espectros de infrarrojo de los materiales también se pueden apreciar las bandas a $3300\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$, que corresponden a enlaces por puentes de hidrógeno entre grupos -OH pertenecientes a los silanoles. En los espectros de la zeolita ZSM-5 puede observarse que las muestras sintetizadas aplicando agente silanizante poseen una mayor cantidad de grupos silanoles, lo que podría ser debido a una disminución en el tamaño de los cristales o cavidades entre los cristales zeolíticos, generadas porque el agente silanizante en el medio de síntesis impide el intercrecimiento de los núcleos cristalinos. También se aprecia a $1640\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ la banda asignada al H_2O adsorbida.

Además, en todas las muestras es posible distinguir una banda a 550 cm^{-1} , que corresponde con la vibración característica de las estructuras MFI y BEA, apareciendo desdoblada en el caso de las

zeolitas BETA, corroborando lo que había sido observado en los difractogramas de RX anteriores, que el empleo de agente silanizante conduce a la obtención de muestras con cristalinidad.

Para evaluar las propiedades texturales de los materiales, en las figuras 5.3 y 5.4 se muestran las isotermas de las zeolitas ZSM-5 y BETA modificadas y sus respectivos materiales de referencia, como resultado del análisis de adsorción-desorción de N_2 a 77 K.

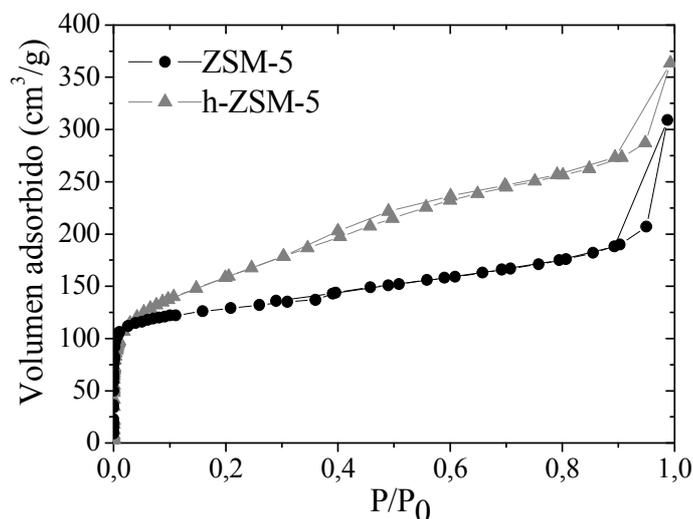


Figura 5.3 Isotherma de adsorción/desorción de N_2 a 77 K. Zeolita ZSM-5 y h-ZSM-5.

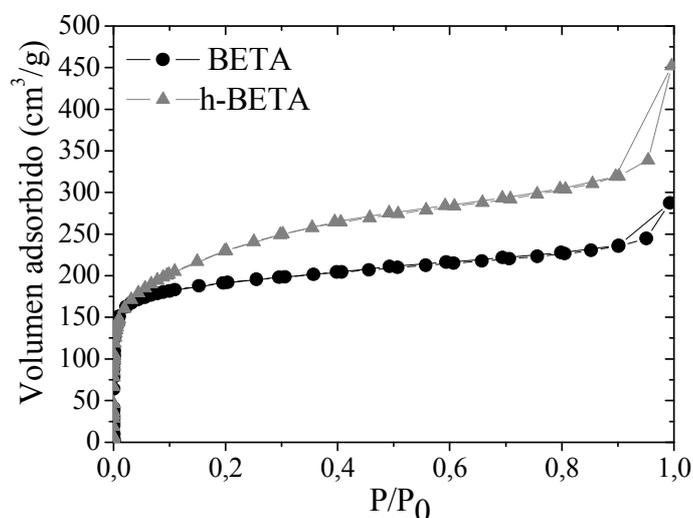


Figura 5.4 Isotherma de adsorción/desorción de N_2 a 77 K. Zeolita BETA y h-BETA.

Las isotermas obtenidas de las zeolitas de referencia (ZSM-5 y BETA) presentan adsorción a valores de presiones relativas bajas ($P/P_0 = 0-0,15$), correspondiéndose con el llenado de microporos zeolíticos, lo cual permite clasificarlas como isotermas de tipo I según la IUPAC. Adicionalmente, a presiones relativas altas ($P/P_0 = 0,95-1$) se produce una gran adsorción de N_2 debido a los huecos interparticulares o macroporos, mientras que a presiones relativas intermedias ($P/P_0 = 0,15-0,95$), en los materiales de referencia, no se produce adsorción de N_2 debido a que mayoritariamente presentan una única distribución de poro microporosa.

Las isothermas correspondientes a las muestras sintetizadas empleando agente silanizante, también se asemejan a isothermas de tipo I, diferenciándose de las muestras de referencia a presiones relativas intermedias ($P/P_0 = 0,15-0,95$), donde los materiales modificados experimentan cierta pendiente, debida a una mayor adsorción de N_2 ocasionada por la porosidad adicional incorporada al material, en el rango de los mesoporos.

La diferencia entre los resultados de las zeolitas modificadas y su referencia, en el caso de la ZSM-5, se debe a que la adición de agente silanizante en el medio de síntesis produce una disminución del dominio cristalino, lo que provoca un incremento de la superficie externa. Por otro lado, considerando que la zeolita BETA está formada por pequeños dominios cristalinos que presentan espacio intercristal entre ellos ^[28], puede determinarse que la incorporación del agente silanizante sobre la superficie externa de las unidades zeolíticas parece aumentar el tamaño de estos espacios aumentando la porosidad del material.

Para complementar esta información relativa a la porosidad, en las figuras 5.5 y 5.6 se muestran las distribuciones de tamaño de poro y el volumen acumulado, obtenidos a partir del modelo NL-DFT ^[55] con los datos de las isothermas de adsorción-desorción de argón a 87 K.

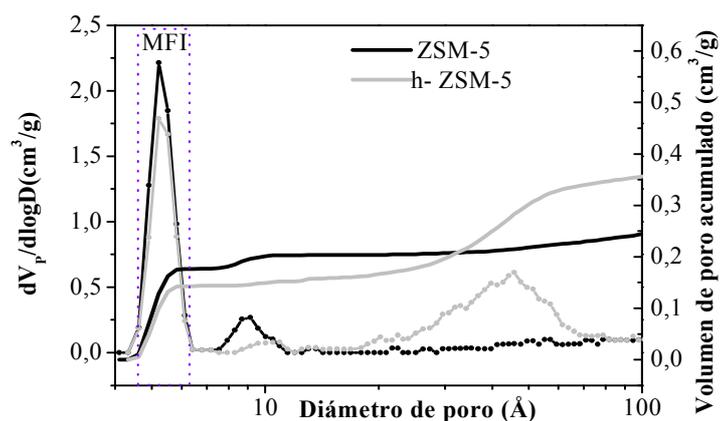


Figura 5.5. Distribución de tamaño de poro. Zeolita ZSM-5 y h-ZSM-5.

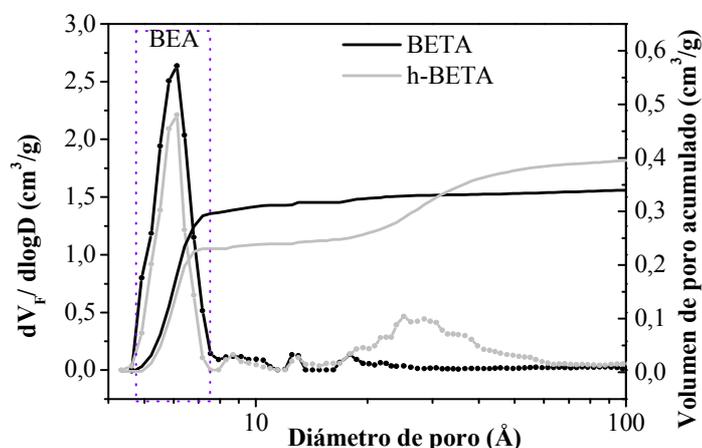


Figura 5.6. Distribución de tamaño de poro. Zeolita BETA y h-BETA.

La figura 5.5 muestra como la zeolita ZSM-5 presenta una única distribución de tamaño de poro ubicada en el rango microporoso (5,2 Å), mientras que la zeolita h-ZSM-5 presenta a su vez una segunda distribución localizada en el rango mesoporoso (25-80 Å), debido a la porosidad adicional que genera el empleo del agente silanizante. En la distribución de tamaño de poro del grupo zeolítico BETA (figura 5.6) ocurre lo mismo, presentando una única distribución de tamaño de poro ubicada en el rango microporoso (6 Å), pudiéndose observar como al utilizar agente silanizante se genera mesoporosidad (20-40 Å), y como se obtiene, al igual que con la zeolita h-ZSM-5, un material de porosidad jerarquizada constituido por dos sistemas porosos: un sistema microporoso propio de la zeolita y un sistema mesoporoso adicional intercrystalino procedente del empaquetamiento de los nanocristales.

Tanto en la zeolita ZSM-5 como la zeolita BETA se aprecia como el volumen acumulado sufre un salto a diámetros de poro menores a 10 Å, corroborando que las muestras son microporosas. Por su parte, los materiales h-ZSM-5 y h-BETA, muestran el efecto anterior con menor intensidad, debido a que el volumen microporoso es menor, y añadiendo otro salto en la región de mesoporosidad, corroborando la mesoporosidad adicional generada.

A modo de resumen se recogen los resultados de las principales propiedades texturales de los materiales sintetizados, junto a los rendimientos de síntesis reales, en la tabla 5.1.

Tabla 5.1 Características superficiales y de porosidad de los catalizadores

Material	S_{BET} (m ² /g)	S_{MICR} (m ² /g) ^D	S_{EXT} (m ² /g) ^D	V_{MICR} (cm ³ /g) ^E	V_P (cm ³ /g) ^F	Rto. síntesis
ZSM-5	417	330	87	0,206	0,478	88 %
h-ZSM-5	499	245	254	0,153	0,561	94 %
BETA	599	522	77	0,308	0,503	57 %
h-BETA	712	408	304	0,241	0,654	73 %

^D $S_{EXT} = S_{BET} - S_{MICR}$. ^E Superficie y Volumen de microporos obtenido aplicando el modelo NLDFT. ^F Volumen total de poros determinado a $P/P_0 = 0,99$.

En primer lugar, de los resultados recogidos en la tabla se puede confirmar como la zeolita ZSM-5 posee una menor superficie microporosa y una mayor superficie externa, que la zeolita BETA, obteniendo en conjunto una menor superficie específica. Si se comparan los resultados superficiales de las zeolitas modificadas con respecto a sus referencias, se puede observar como el empleo de agente silanizante conduce a un aumento en la superficie BET, pese a la disminución de superficie microporosa, principalmente debido al aumento en la superficie externa. De hecho, destacan los altos valores de superficie externa obtenidos en las muestras de ZSM-5 sintetizadas mediante cristalización de núcleos previamente silanizados, lo que puede deberse a la gran reducción de tamaño de cristal obteniendo un material con más del 50% de la superficie total como superficie externa a los microporos. En cuanto a la zeolita h-BETA, también se produce un aumento de la superficie externa,

que puede tener su origen en la generación de una porosidad adicional de tamaño superior a los microporos de la propia estructura zeolítica.

Además, se calculó el rendimiento de síntesis obtenido para cada material. De los resultados se desprende que las zeolitas ZSM-5 y h-ZSM-5 presentan mayores rendimientos que las zeolitas BETA y h-BETA, debido a que el propio proceso de síntesis permite una mayor incorporación del aluminio y el silicio al gel de síntesis. Además, los resultados concuerdan con los datos publicados en diversos artículos, obteniendo para el grupo de zeolitas ZSM-5 un rendimiento mayor al 75%^[5], y en el grupo de zeolitas BETA un rendimiento entre 57-72 %^[28].

En la Figura 5.7 se recogen microfotografías TEM de las muestras de zeolitas ZSM-5 Y Beta. La muestra de zeolita ZSM-5 preparada sin agente silanizante está constituida por cristales de tamaño 50-100 nm, en cambio, la muestra modificada están formada por unidades cristalinas muy pequeñas, que se agregan dando lugar a estructuras con una morfología ovalada y aspecto “esponjoso”. La fuente de sílice en la zeolita ZSM-5 es un líquido, TEOS, y el agente silanizante impide el intercrecimiento de los núcleos cristalinos provocando una disminución de los cristales, En cambio, se puede observar como el empleo de agente silanizante en la zeolita BETA no conlleva una modificación del tamaño de cristal, ya que la fuente de sílice en esta síntesis, como ya se ha visto anteriormente, es sílice fumante y por tanto no permite que se generen núcleos zeolíticos de pequeño tamaño, y lo que se provoca son unas cavidades entre los cristales zeolíticos generando una porosidad adicional.

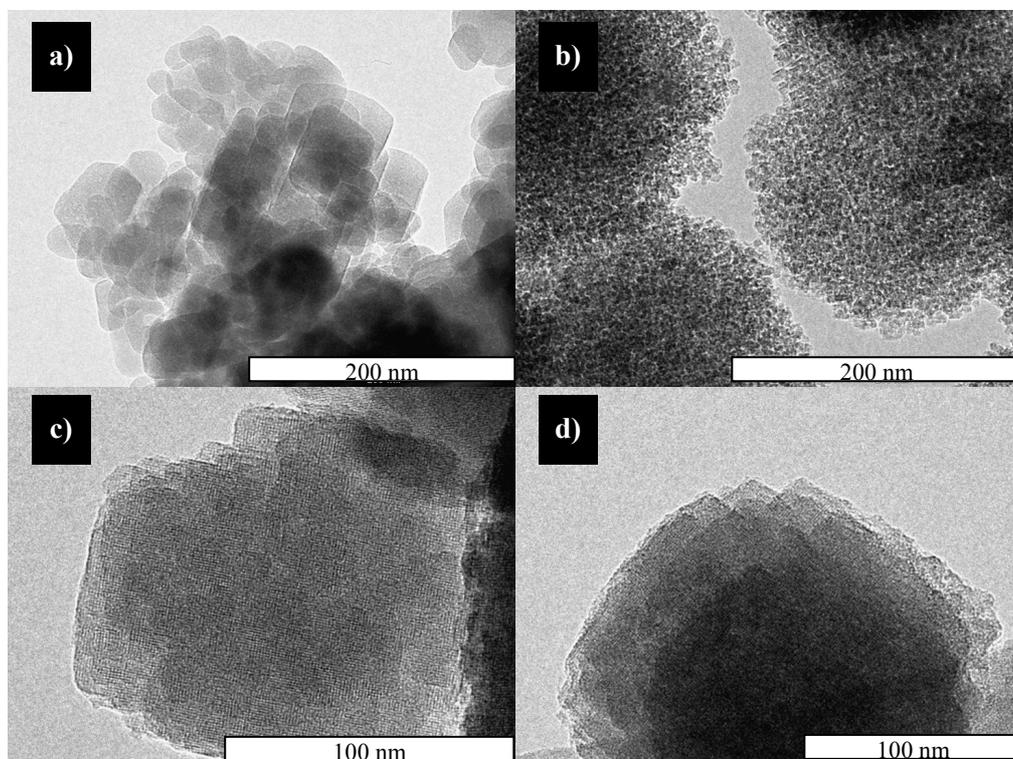


Figura 5.7 microfotografías de TEM: a) ZSM-5, b) h-ZSM-5, c) BETA, d) h-BETA

Para evaluar las propiedades ácidas de los materiales, en la figura 5.8 se representan los espectros de resonancia magnética nuclear de ^{27}Al de las muestras, tanto calcinadas como sin calcinar. Esta técnica permite conocer si el aluminio se ha incorporado a la estructura zeolítica (aluminio coordinado en un entorno tetraédrico) o ha quedado fuera de la misma (aluminio coordinado en un entorno octaédrico).

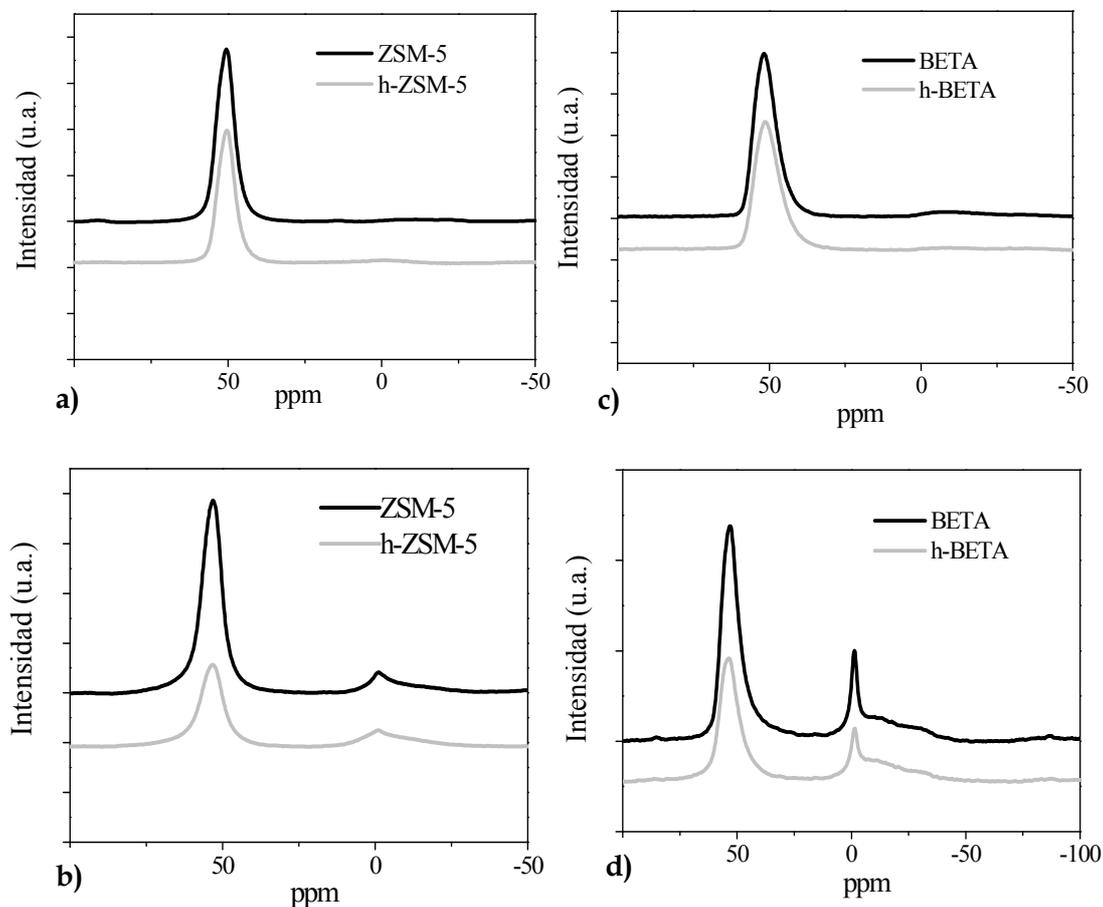


Figura 5.8 Espectros de RMN. a) Grupo ZSM-5 sin calcinar, b) Grupo ZSM-5 calcinadas, c) Grupo BETA sin calcinar, d) Grupo BETA calcinadas

Se observa que todo el aluminio presente en las muestras sin calcinar se encuentra incorporado a la estructura zeolítica (un único pico a 50 ppm correspondiente a aluminio coordinado tetraédricamente). En cuanto a las muestras calcinadas, la mayoría del aluminio está incorporado en la estructura zeolítica, pero una parte se encuentra fuera de la red cristalina (pequeño pico a 0 ppm correspondiente a aluminio coordinado octaédricamente), lo que demuestra que una parte de la acidez de Lewis aparece como consecuencia de los tratamientos térmicos a los que es sometido el material.

Comparando las dos estructuras, se puede apreciar que las zeolitas BETA, tras el proceso de calcinación, muestran una mayor cantidad de aluminio extra-red que las zeolitas ZSM-5. Además, si se compara cada zeolita modificada mediante silanización de núcleos con su zeolita de referencia, se observa una mayor cantidad de aluminio extra-red en las zeolitas modificadas. Según todo lo anterior, la proporción de aluminio que abandona la estructura cristalina durante la calcinación es mayor

debido a un cambio en los entornos cristalinos del aluminio en los materiales sintetizados mediante silanización de núcleos ^[56].

En la tabla 5.2 se muestran los resultados de la relación Si/Al obtenidos mediante la técnica de ICP-AES y los resultados obtenidos de TPD-NH₃, junto al resto de resultados relacionados con la acidez del material.

Tabla 5.2 Características ácidas de los catalizadores

Material	Si/Al teórico	Si/Al real ^A	T _{MAX} (°C) ^B	Acidez (meq NH ₃ /g) ^B	% de la muestra de aluminio octaédrico ^C
ZSM-5	30	28	363	0,417	4
h-ZSM-5	31,5	29	355	0,369	15
BETA	30	29	310	0,425	13
h-BETA	31,8	30	303	0,421	17

^A Calculado a partir de ICP-AES. ^B Calculado a partir de TPD de amoníaco. ^C Calculado a partir de RMN

La cantidad total de centros ácidos de un material depende del contenido de aluminio incorporado a la estructura, por ello mediante la técnica ICP-AES se cuantificó la cantidad de aluminio que había en los materiales, para después calcular la relación Si/Al de cada uno de ellos. Además, los resultados obtenidos con esta técnica también son de gran importancia, porque no hay que olvidar que todo el aluminio presente en las zeolitas es aluminio accesible, y por tanto contribuye a la acidez del material. De los resultados de la tabla se puede concluir que la relación Si/Al alcanza valores similares para todos los materiales, lo que muestra que se incorpora prácticamente la misma cantidad de aluminio en todos ellos.

Las medidas de desorción térmica programada de amoníaco (TPD), obtenidas para las muestras calcinadas, permiten evaluar la fortaleza ácida (temperatura máxima de desorción) y la acidez o cantidad de centros ácidos (área bajo la curva) presentes en los materiales sintetizados. Se observa como la zeolita ZSM-5 presenta una mayor temperatura de desorción que la zeolita BETA, lo que implica una mayor fortaleza de sus centros activos. No obstante, esto se puede deber a que el mayor tamaño de poro de la zeolita BETA respecto del de la ZSM-5, pueda contribuir a que la desorción de amoníaco se registre a menores temperaturas, al disminuir las restricciones difusionales debido al mayor tamaño de poro que presentan estos materiales ^[57]. Por otro lado, se advierte que ambas estructuras zeolíticas tienen valores de concentración de centros ácidos similares. En cuanto a las zeolitas modificadas respecto a su zeolita de referencia, puede observarse como al modificar las propiedades texturales de las mismas se produce una ligera disminución del máximo de desorción, y por tanto de la fortaleza ácida, en la misma cantidad en ambos casos, mientras que el método de silanización provoca una mayor disminución de la concentración de centros ácidos en la ZSM-5. Estos resultados sugieren que los centros ácidos situados fuera de los microporos zeolíticos poseen una menor fuerza ácida ^[58], debido a que se encuentran en un entorno de aluminio menos ordenado.

5.2. Aplicaciones catalíticas

En este apartado se muestran los resultados obtenidos al emplear los materiales, anteriormente detallados, en tres reacciones de Química Fina, (Oxidación de Baeyer-Villiger, Reducción de Pechmann y Transposición de Beckmann), con el objeto de evaluar la influencia de las mejoras texturales provocadas en las estructuras zeolíticas sintetizadas sobre su actividad catalítica.

5.2.1 Oxidación de Baeyer-Villiger

La reacción de Baeyer-Villiger estudiada en este proyecto de investigación parte de la oxidación de la ciclohexanona para formar tres productos mayoritarios: la ϵ -caprolactona (A), el ácido 6-hidroxihexanoico (B), por hidrólisis de la lactona, y el peróxido dicitclohexilideno (C), siendo el primero el de interés comercial. El esquema de reacción se presenta en la figura 5.9, junto a los tamaños de cada molécula representados por la dirección de mayor distancia de cada una de ellas.

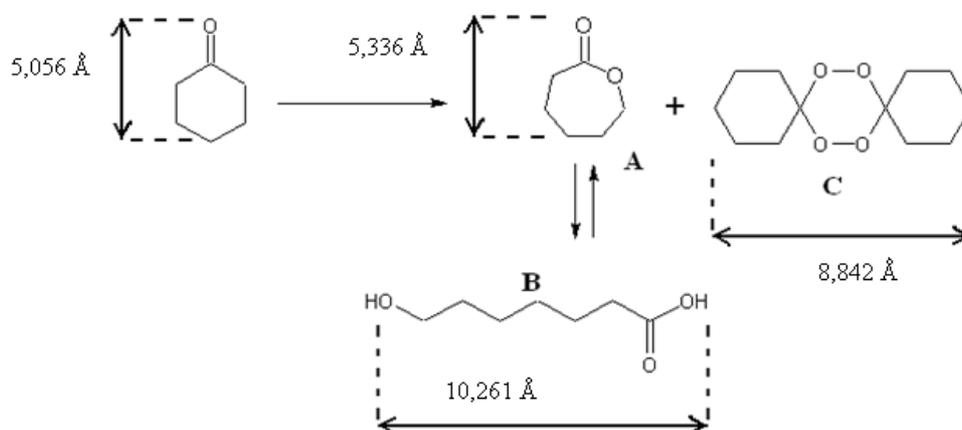


Figura 5.9 Esquema de reacción. Oxidación de Baeyer-Villiger

Para evaluar la actividad de estos materiales con fines comparativos se han fijado unas determinadas condiciones de reacción (temperatura, tiempo y disolvente), detalladas en el capítulo de metodología y válidas para todos los ensayos realizados, siendo la única variable el catalizador empleado. Los resultados obtenidos de los distintos ensayos de esta reacción se encuentran recogidos en el apartado anexo I del capítulo de anexos.

Previa a la realización de este estudio, se ha llevado a cabo una reacción en ausencia de catalizador, en la que no se ha observado conversión hacia ninguno de los productos. De esta forma se puede confirmar que es necesaria la presencia de catalizadores ácidos para que la reacción tenga lugar.

En un primer momento, los ensayos se realizaron empleando TBHP como agente oxidante, con la intención de reducir los compuestos de naturaleza acuosa presentes en el medio de reacción, y así intentar evitar la hidrólisis que tiene lugar, como se ha expuesto en la figura 5.9, en el producto de interés, la ϵ -caprolactona. Sin embargo, los resultados obtenidos muestran una conversión de

reacción del 10 %, y una reducida selectividad (10%) hacia la ϵ -caprolactona, lo que puede ser debido a la baja reactividad del oxidante empleado en esta situación.

A partir de estos resultados se decidió cambiar de agente oxidante y utilizar el peróxido de hidrógeno en su lugar, ya que como se describe en el artículo de Jiménez-Sanchidrián y col. [36] es la mejor opción como agente oxidante en la oxidación de Baeyer-Villiger, ya que suple las desventajas que presentan los oxidantes orgánicos, como son el bajo contenido en oxígeno activo, la necesidad de ácidos fuertes por su baja reactividad y la baja selectividad hacia la reacción de oxidación cuando están presentes en la molécula otros grupos funcionales como dobles enlaces. Por ello, el resto de ensayos se realizaron utilizando peróxido de hidrógeno como agente oxidante.

En la figura 5.10, se muestra la evolución de la conversión de ciclohexanona con el tiempo, obtenida para los distintos materiales.

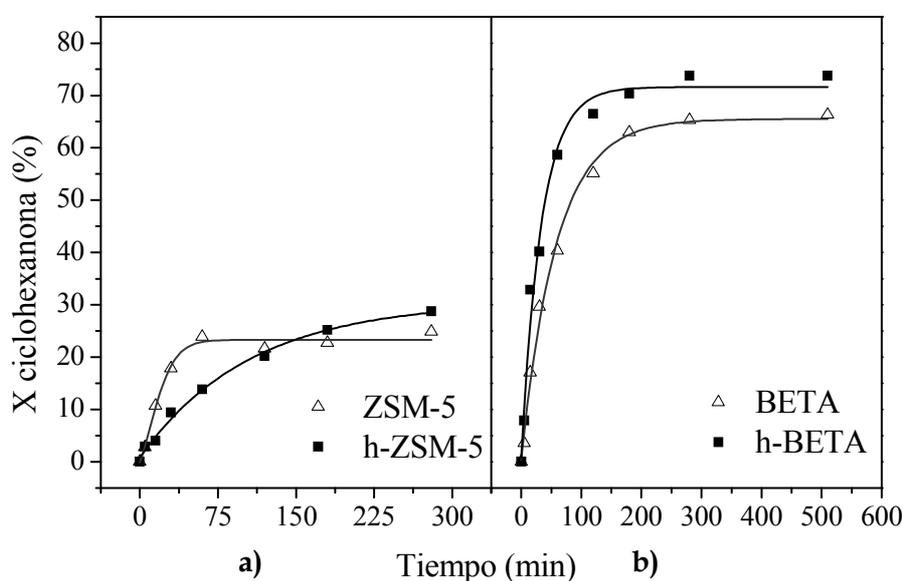


Figura 5.10 Conversión de ciclohexanona frente a tiempo para: a) Grupo ZSM-5, b) Grupo BETA

Se observa que los materiales zeolíticos ZSM-5 presentan una menor conversión de reacción que las zeolitas BETA. Una de las justificaciones de este resultado puede estar relacionada con el gran tamaño de las moléculas de reacción, mostrado en la figura 5.9, que provocaría mayores problemas difusionales en el caso de las zeolitas ZSM-5. De esta manera, las moléculas de reactivo encuentran más limitaciones difusionales para entrar en los microporos de los materiales ZSM-5 que en los de las zeolitas BETA, y por ello, en el primer caso, la reacción es catalizada de forma mayoritaria por los centros ácidos de la superficie externa del material, que no tienen acidez suficiente [58]. Sin embargo, en las zeolitas BETA, el reactivo se encuentra menos limitaciones difusionales, lo que permite que un mayor número de sus moléculas se introduzcan en los microporos para ser catalizadas por los centros ácidos de los microporos, con mayor acidez. Este efecto es relevante si se tiene en cuenta que esta reacción se ve favorecida en medios de elevada acidez, por lo que la posibilidad en las zeolitas BETA

de un mayor acceso a los centros ácidos de los microporos, de mayor acidez, puede provocar esa significativa diferencia en las conversiones. Además, otra explicación a los resultados obtenidos puede estar relacionada con la mayor superficie BET de las zeolitas BETA, lo que permite que existan más centros ácidos accesibles, traduciéndose en mayores conversiones que las de las ZSM-5. Así, el simple hecho de que aumente la superficie BET provoca un aumento de la accesibilidad a centros activos y por tanto se favorece la reacción.

Dentro del grupo ZSM-5, aunque se aprecia que inicialmente la ZSM-5 muestra mayores conversiones que las h-ZSM-5, quizás por la mayor acidez y mayor fortaleza ácida de la primera, a tiempos largos la h-ZSM-5 muestra mejores resultados de conversión, principalmente debido a la mayor superficie BET y superficie externa generadas tras la modificación por silanización de núcleos. De esta manera, si por el tamaño de las moléculas de reacción, las reacciones con materiales ZSM-5 están catalizadas principalmente por los centros ácidos de la superficie externa, cuanto mayor sea la superficie externa del material, mayor será la conversión que presente, lo que se puede corroborar al comparar los resultados de la ZSM-5 con los de la h-ZSM-5. En el caso del grupo BETA, para todos los tiempos de reacción, la zeolita modificada alcanza mayores conversiones, que su referencia debido a que posee una mayor superficie BET, y por tanto un mayor número de centros ácidos con mayor accesibilidad, aunque la acidez de ambos materiales es muy similar, lo cual no sucede en el caso de las zeolitas ZSM-5.

Sin embargo, hay que añadir que en el caso de las zeolitas modificadas, para las dos estructuras, al aumentar la superficie externa del material, aunque se mejore la accesibilidad de las moléculas, se están generando centros activos en el exterior de los microporos, los cuales tienen menor acidez que los centros activos situados en la estructura microporosa del material, por eso la diferencia entre las zeolitas modificadas y las de referencia no son muy elevadas.

Para asegurarse que el final de la reacción no se ha debido al agotamiento del agente oxidante es necesario, al terminar las reacciones, valorar la cantidad de peróxido de hidrógeno que queda en el medio. De esta forma, se ha determinado la cantidad de peróxidos presentes en el medio de reacción, por yodometría, una vez transcurridas 5 horas de la misma y se ha obtenido que en las reacciones llevadas a cabo con la zeolita ZSM-5, el % de peróxidos es más elevado que el de las reacciones que emplean zeolita BETA como catalizador, ya que no se ha producido la reacción en gran extensión. Este resultado también se observa si se comparan las zeolitas modificadas con las de referencia, de forma que queda mayor % de peróxidos en las zeolitas de referencia, que son las que han obtenido menor conversión. Por último, la conclusión más importante es que para todos los casos se ha detectado peróxidos en el medio, lo que quiere decir que ninguna de las reacciones ha finalizado por falta de agente oxidante debido a la descomposición del mismo.

En la figura 5.11 se representa la selectividad de los catalizadores para los tres productos obtenidos, medidas a tres tiempos distintos: 30,120 y 290 minutos.

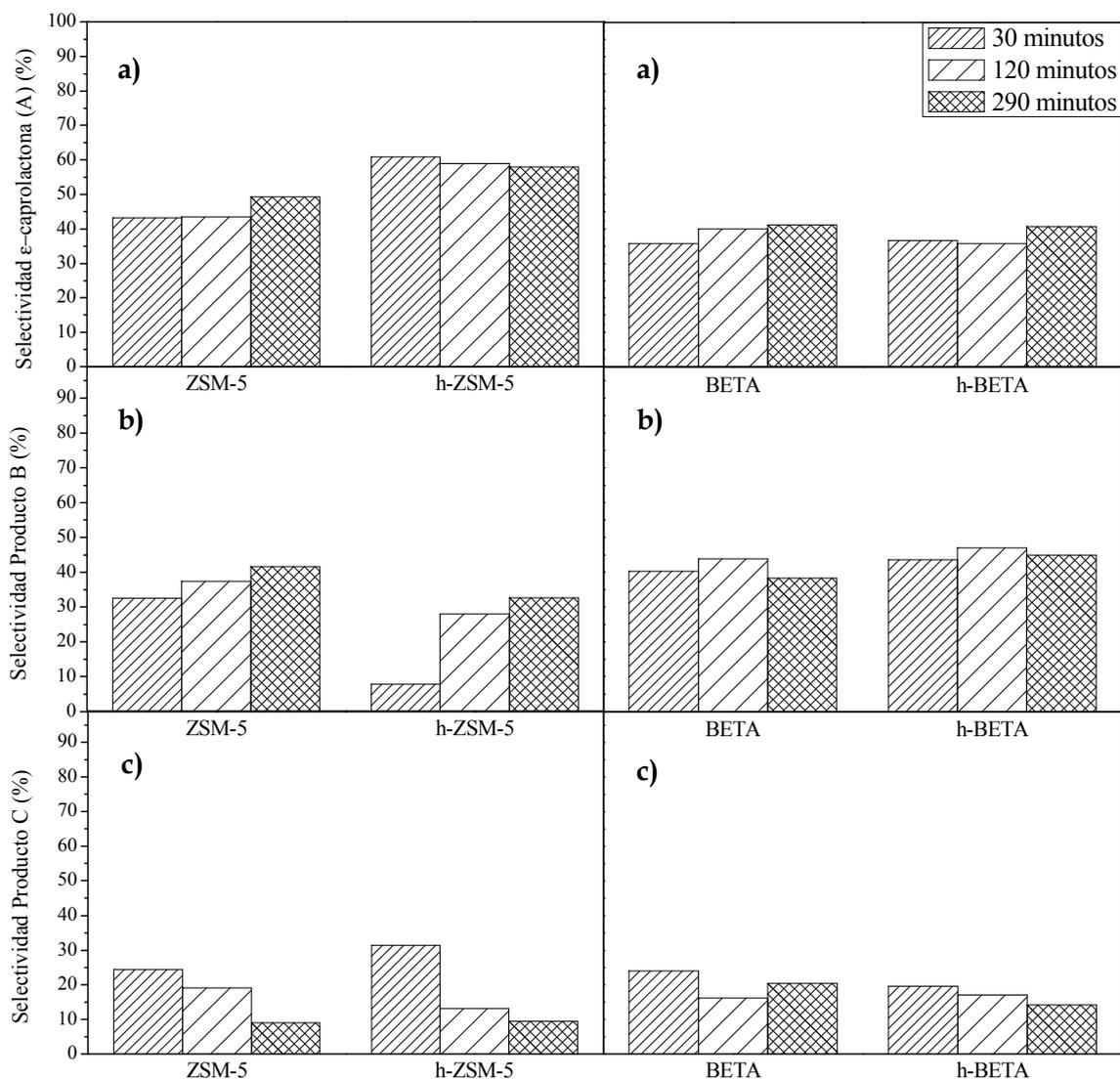


Figura 5.11 Selectividad hacia: a) ϵ -caprolactona (A), b) ácido 6-hidroxihexanoico (B), c) peróxido dicitclohexilideno (C)

Como se observa en los resultados, la selectividad final hacia los distintos productos es muy similar independientemente del material utilizado ya que el comportamiento cinético de los reactivos y los productos es muy parecido en los cuatro materiales.

Si se comparan los resultados obtenidos entre las zeolitas ZSM-5 y las zeolitas BETA, se puede afirmar que los materiales con estructura MFI presentan una selectividad hacia la ϵ -caprolactona ligeramente superior que los de estructura BEA, lo que se contrarresta con una selectividad ligeramente inferior hacia el producto B. De esta manera, en las zeolitas ZSM-5, la selectividad hacia la ϵ -caprolactona es mayor que la selectividad hacia el producto B, mientras que en las zeolitas BETA, la selectividad hacia ambos productos es prácticamente similar. Esta situación demuestra que en las zeolitas ZSM-5 el proceso de hidrólisis de la ϵ -caprolactona, para formar el producto B, tiene

lugar en menor proporción, lo cual es favorable para conseguir un mayor rendimiento del producto de interés. Sin embargo, a medida que avanza la reacción, en las zeolitas ZSM-5 se aprecia un incremento de la selectividad de B, debido a una mayor hidrólisis de la ϵ -caprolactona, mientras que para las zeolitas BETA parece que las selectividades permanecen constantes, de manera que la proporción de ϵ -caprolactona es siempre la misma. Por otro lado, las dos estructuras presentan una baja selectividad hacia el producto C, siempre menor del 30 %, y de valores similares, de manera que en ambos casos se advierte que la reacción tiende hacia la formación de la ϵ -caprolactona, en lugar del producto C. Además, en las dos estructuras, este fenómeno aumenta con el tiempo, observándose como al transcurrir la reacción la disminución del producto C da paso al aumento de la ϵ -caprolactona y del producto B, por hidrólisis del anterior.

Entre las zeolitas ZSM-5 y h-ZSM-5 se aprecia que la selectividad hacia la ϵ -caprolactona es mayor en el segundo caso, debido a que la hidrólisis del anterior producto tiene lugar en menor proporción, y por tanto la selectividad del producto B es menor. Sin embargo, la selectividad hacia el producto C es similar en ambos materiales, al igual que la evolución que se muestra en las selectividades a lo largo del tiempo. Respecto a las zeolitas BETA, no se muestran diferencias significativas, de manera que los materiales obtenidos por silanización de núcleos se comportan igual que los de referencia.

En la figura 5.12 se representa el rendimiento hacia el producto de interés, la ϵ -caprolactona, donde se aprecia que el mayor rendimiento lo obtiene la zeolita h-BETA.

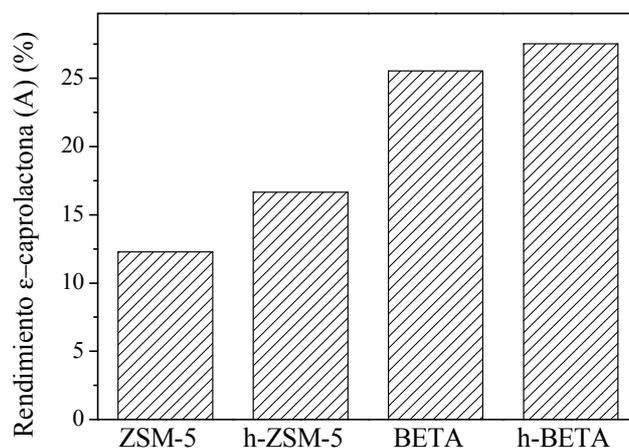


Figura 5.12 Rendimiento hacia la ϵ -caprolactona

A la vista de todos los resultados, la estructura BEA presenta mejores resultados que la estructura MFI, y el catalizador más adecuado para llevar a cabo la oxidación de Baeyer-Villiger es la zeolita h-BETA, pues es la que presenta mayor rendimiento hacia el producto de interés.

Además, los resultados obtenidos para las zeolitas BETA y h-BETA se compararon con los resultados publicados por Lenarda, M. y col ^[34], y se puede asegurar que las zeolitas sintetizadas en este proyecto obtienen una mayor selectividad hacia la ϵ -caprolactona y un mayor rendimiento.

5.2.2 Reducción de Pechmann.

En esta reacción el producto de interés es la 7-hidroxi-4-metil cumarina que se forma a partir de la reacción entre el resorcinol y el acetoacetato de etilo como se muestra en el esquema de reacción presentado en la figura 5.13, el cual también incluye los tamaños de las moléculas según su dimensión de mayor distancia.

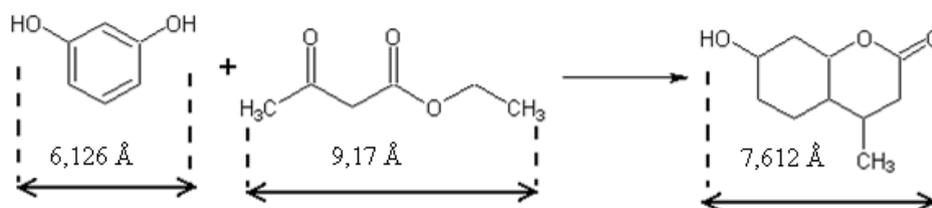


Figura 5.13 Producción de cumarina a partir de resorcinol y acetoacetato de etilo

En primer lugar, para evaluar el efecto del disolvente y el co-disolvente en el proceso, se han determinado unas condiciones de reacción (temperatura, tiempo y catalizador), descritas en la metodología, estableciendo como variables de estudio el disolvente y el co-disolvente. De esta forma, primero se evaluó el efecto de dos disolventes (el tolueno y el nitrobenzeno), fijando como co-disolvente el ciclohexano, y después se analizaron varios co-disolventes, manteniendo como disolvente el nitrobenzeno. Además, para esta segunda variable también se realizó un ensayo sin co-disolvente con el objeto de demostrar empíricamente la importancia de éste en la cuantificación de la extensión de la reacción. Los resultados obtenidos de los ensayos anteriores se recogen en el apartado anexo II del capítulo de anexos.

En lo que respecta al disolvente, en bibliografía es posible encontrar que los más utilizados en esta reacción han sido el tolueno^{[43][51]}, como disolvente no polar, y el nitrobenzeno^{[45][46]}, como disolvente polar. Según lo observado, los resultados de conversión obtenidos para ambos casos son muy similares, siempre que se trabaje a la misma temperatura, sin embargo, como se refleja en el artículo de Sinhamahapatra y col.^[59], el nitrobenzeno puede trabajar a mayores temperaturas que el tolueno, lo que provoca una mejora en las conversiones alcanzadas. De todas formas, en este caso las reacciones se han llevado a cabo a una temperatura en la que se podría trabajar con ambos disolventes obteniendo mejores resultados al emplear nitrobenzeno y por ello, fue este el disolvente seleccionado.

Es necesaria la evaluación del co-disolvente empleado para disolver el producto a la hora de llevar a cabo el análisis por cromatografía de gases debido a que no existe un método conciso descrito en bibliografía para llevar a cabo dicho análisis. A la temperatura de reacción, tanto los reactivos como los productos, están completamente disueltos en el medio de reacción, sin embargo, al finalizar la reacción, con el enfriamiento del medio de reacción, la cumarina cristaliza permaneciendo inmisible con el disolvente. Por ello, según todos los métodos experimentales recogidos en bibliografía, antes de que se enfríe la reacción se sugiere la utilización de un co-disolvente que disuelva el producto. En

este caso, se han utilizado como co-disolventes etanol, acetona, dietil-éter, heptano, ciclohexano y 1,2 dicloroetano, para ver en cual de ellos es más soluble el producto.

En la figura 5.14 se representa la conversión del resorcinol y el rendimiento de la cumarina a tiempo final para la misma reacción, realizada con h-BETA como catalizador, y con distintos co-disolventes.

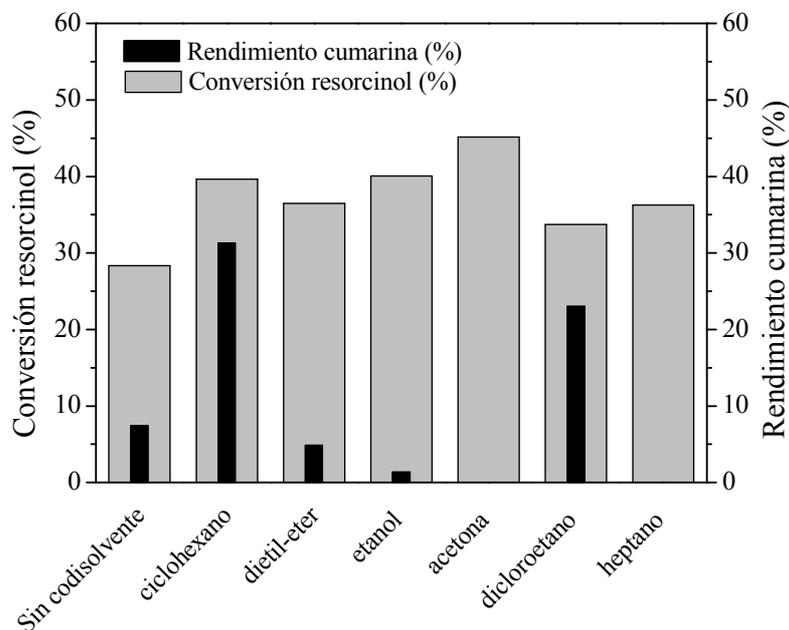


Figura 5.14 Estudio co-disolventes en la obtención de cumarina

Del análisis de la figura anterior se puede concluir que todos los co-disolventes disuelven bien el resorcinol, de manera que, como es lógico al tratarse de la misma reacción, los resultados prácticamente muestran conversiones similares en todos los casos, mientras que el ciclohexano es el co-disolvente que mejor disuelve la cumarina, mostrando los mayores resultados de rendimiento. Según esto, será el ciclohexano el co-disolvente que se utilizará para el posterior estudio de la actividad catalítica de los materiales sintetizados.

Una vez seleccionados el disolvente y el co-disolvente se mantuvieron las mismas condiciones de reacción de los ensayos anteriores, pero fijando el catalizador como variable de estudio, con el objetivo de evaluar comparativamente la actividad catalítica de los materiales sintetizados. Todos los resultados obtenidos se recogen en el apartado anexo III en el final de la memoria.

Previa a la realización de este estudio, se ha llevado a cabo una reacción en ausencia de catalizador, en la que no se ha observado conversión hacia ninguno de los productos. De esta forma se puede confirmar que es necesaria la presencia de catalizadores ácidos para que la reacción tenga lugar.

En la figura 5.15 se muestran los resultados de conversión del resorcinol para los cuatro materiales estudiados, a tiempo final (2h).

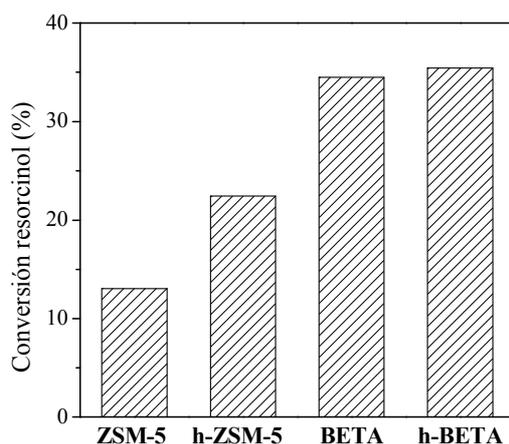


Figura 5.15 Conversión de resorcinol a $t = 2$ horas

Se observa que las zeolitas ZSM-5 presentan menores conversiones que las zeolitas BETA, principalmente debido a las restricciones difusionales generadas por el tamaño de las moléculas, detallado en la figura 5.13. En el caso de las zeolitas ZSM-5, el tamaño de las moléculas de los reactivos no les permite difundir en los microporos, lo que provoca que la reacción esté catalizada por los centros ácidos de la superficie externa. Sin embargo, en las zeolitas BETA, aunque con problemas, algunas moléculas de reactivos podrían difundir en los microporos permitiendo el acceso a los centros ácidos de la superficie microporosa. Así, gracias a la mayor acidez de los centros ácidos de la superficie microporosa, las zeolitas BETA muestran una mayor conversión. Sin embargo, las restricciones difusionales con las que se encuentran ambas estructuras explican las bajas conversiones obtenidas.

Si se compara la zeolita ZSM-5 con la h-ZSM-5, se observa como en el segundo caso la conversión es mayor, debido a la superficie externa generada por la silanización de núcleos. La mayor superficie externa de la h-ZSM-5 permite que haya más centros ácidos accesibles, lo que favorece la reacción, sobretodo teniendo en cuenta que el tamaño de las partículas provoca que la reacción esté catalizada por los centros ácidos de esa superficie externa. En el caso de la estructura BEA, la h-BETA presenta una mayor conversión que su zeolita de referencia, debido a que este material presenta una adecuada combinación de accesibilidad y fortaleza de los centros ácidos.

En la figura 5.16 se muestra la selectividad y el rendimiento hacia el producto de interés, la 7-hidroxi-4-metil cumarina, para el tiempo final (2h). En primer lugar, a partir de los resultados de selectividad se puede concluir que las zeolitas BETA son mucho más selectivas hacia la cumarina que las zeolitas ZSM-5. Sin embargo, teóricamente los resultados esperados deberían estar orientados hacia un comportamiento similar de ambas estructuras, debido a que tal y como se muestra en el esquema de reacción (figura 5.13), la 7-hidroxi-4-metil cumarina debería tener una selectividad próxima al 100 %, al ser el único producto. Además, los resultados publicados por R. Sabou y col^[51], donde las zeolitas

H-ZSM-5 presentaban una selectividad del 98 % y las zeolitas H-BEA una selectividad del 89 %, apoyan esta teoría.

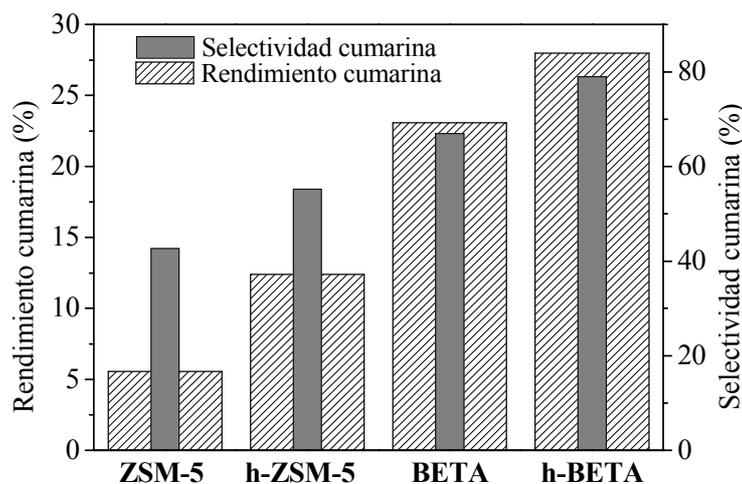


Figura 5.16 Selectividad y rendimiento hacia la cumarina a tiempo final (2h)

Según lo anterior, las zeolitas BETA de este estudio presentan un valor de selectividad próximo al esperado, mientras que en el de las zeolitas ZSM-5, su valor dista mucho del teórico. Este comportamiento de los materiales con estructura MFI puede justificarse según lo que se expone en el artículo de B. Tyagi y col. ^[45], en el que se explica la posibilidad de que en esta reacción aparezcan diversos productos secundarios como la 1-4-benzopirona, los formados por la propia condensación de las moléculas de acetoacetato de etilo, isómeros de la 7-hidroxi-4-metil cumarina y partes del propio producto principal sin terminar de formarse. En esta investigación, mediante el análisis GC-MS (cromatografía de gases/ espectrometría de masas) se identificaron en todas las reacciones: 1-4-benzopirona ($[M]^+ = 176$), productos formados por la condensación de las moléculas de acetoacetato de etilo ($[M]^+ = 158$), un isómero de la cumarina ($[M]^+ = 196$), y el propio producto principal sin terminar de formarse ($[M]^+ = 222$), presentando una mayor intensidad en las reacciones llevadas a cabo con zeolita ZSM-5, en la que la acidez externa de los materiales no consiguen llevar a cabo la reacción, formándose elevadas cantidades de productos intermedios.

Por tanto, los rendimientos obtenidos hacia el producto de interés al emplear zeolitas de estructura BEA fueron superiores que los alcanzados por la estructura MFI, siendo la zeolita h-BETA el catalizador más adecuado para llevar a cabo la reducción de Pechmann, pues es la que presenta mayor rendimiento hacia la 7-hidroxi-4-metil cumarina, debido a la adecuada combinación de accesibilidad y fortaleza de los centros ácidos.

5.2.3 Transposición de Beckmann.

Esta reacción consiste en la transposición de la ciclohexanona oxima para formar el producto de interés, la ϵ -caprolactama (A), a la vez que a partir de la hidrólisis de la oxima se puede obtener como

sub-producto la ciclohexanona (B). En la figura 5.17 se presenta el esquema de reacción de la transposición de Beckmann incluyendo la dirección de mayor tamaño de cada molécula.

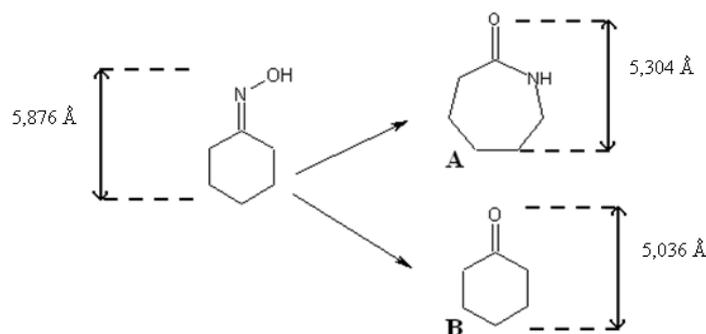


Figura 5.17 Esquema de Transposición de Beckmann

Para evaluar comparativamente la actividad catalítica que presenta cada material sintetizado se fijaron unas condiciones de reacción, expuestas en el apartado de metodología, en las que la única variable de estudio es el catalizador. Todos los resultados obtenidos de los diferentes ensayos se recogen en el anexo IV, al final del libro.

Antes de realizar este estudio se llevó a cabo una reacción sin catalizador a las condiciones de reacción seleccionadas, se observa conversión hacia los dos posibles productos, además de la aparición de un tercer producto, la benzamida, que se forma a partir de la hidrólisis de una molécula de disolvente en presencia de un medio ácido. Estos resultados se han representado junto a los obtenidos en el estudio de actividad catalítica con la intención de determinar cómo influye el empleo de cada catalizador.

En la figura 5.18 se presentan los resultados de conversión de la ciclohexanona oxima a lo largo del tiempo para los cuatro materiales así como para el blanco de reacción.

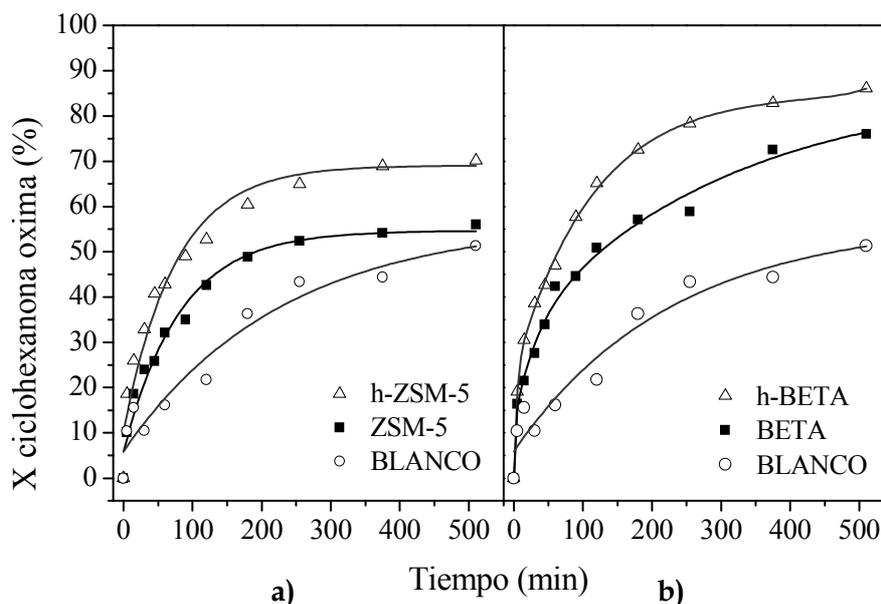


Figura 5.18 Conversión de la ciclohexanona oxima. a) Grupo ZSM-5, b) Grupo BETA

Se observa que la reacción tiene lugar sin necesidad de catalizador, aunque, la utilización de cualquiera de los materiales permite conseguir una mayor velocidad de reacción. De esta forma, el material ZSM-5, presenta a tiempos iniciales una mayor conversión que el blanco de reacción, debido a que la presencia de catalizador favorece la cinética de reacción, mientras que para tiempos finales, la diferencia de conversión entre ambos casos es muy pequeña. Por el contrario, en la zeolita BETA queda claramente demostrado que su utilización permite obtener mayores conversiones que el blanco de reacción tanto para tiempos iniciales como finales.

Si se comparan los resultados obtenidos por las zeolitas ZSM-5 y por las zeolitas BETA, se puede observar que existe una mayor conversión en éstas últimas. Como se observa en el esquema de reacción de la figura 5.17, el tamaño de los reactivos y productos involucrados en la reacción provocaría una limitación en la difusión de éstas moléculas por los canales de las estructuras, principalmente problemática en el caso de la estructura MFI. Sin embargo, en el caso de las zeolitas BETA, estas limitaciones difusionales serían menos acusadas por las propias características de los sistemas de canales de las estructuras BEA, lo que permitiría difundir en los microporos a más moléculas de reactivo que en el anterior caso. Por ello, la posibilidad, en el caso de las zeolitas BETA, de tener una mayor accesibilidad a los centros ácidos de los microporos, de mayor acidez que los de la superficie externa, les permite a estos materiales alcanzar mayores conversiones. Además, para tiempos finales se observa como los materiales con estructura MFI parece que presentan una conversión constante, mientras que los de estructura BEA mantienen el aumento de la conversión. Esto puede deberse a que como las zeolitas ZSM-5 catalizan la reacción principalmente con la superficie externa, llega un momento en el que se saturan sus centros activos, lo cual no sucede en las zeolitas BETA.

Si se comparan las zeolitas ZSM-5 y h-ZSM-5 se observa como el aumento de la superficie externa en la muestra sintetizada mediante silanización de núcleos permite una mayor accesibilidad a los centros ácidos del material, lo que se traduce en una mayor conversión de las zeolitas modificadas. De esta manera, las mayores restricciones difusionales que presentan las zeolitas de estructura MFI respecto a las de estructura BEA, hacen que el aumento de su superficie externa provoque un mayor aumento de la conversión respecto a su material de referencia. En el caso de las zeolitas BETA, el efecto observado es el mismo, de manera que el aumento de la superficie externa, que supone un aumento de la accesibilidad de sus centros ácidos, permite conseguir una mejora en la conversión. De esta forma, la adecuada combinación de accesibilidad y fortaleza de los centros ácidos de la zeolita h-BETA, permite que sea este material el que presente los mejores resultados de conversión.

En estos ensayos también se ha detectado la presencia de un tercer producto, la benzamida, como ya ocurrió en el blanco de reacción. Este efecto es importante señalarlo debido a que la cantidad detectada de este compuesto es significativa, como ya se ha publicado en algunos artículos ^[52]. Sin

embargo, pese a este efecto, la utilización de benzonitrilo como disolvente permite obtener los mayores rendimientos hacia la ϵ -caprolactama, según lo publicado por Ngamcharussrivichai y col.^[52]

En la figura 5.19 se muestran los resultados obtenidos para la evolución de la selectividad hacia los dos productos descritos anteriormente a lo largo del tiempo.

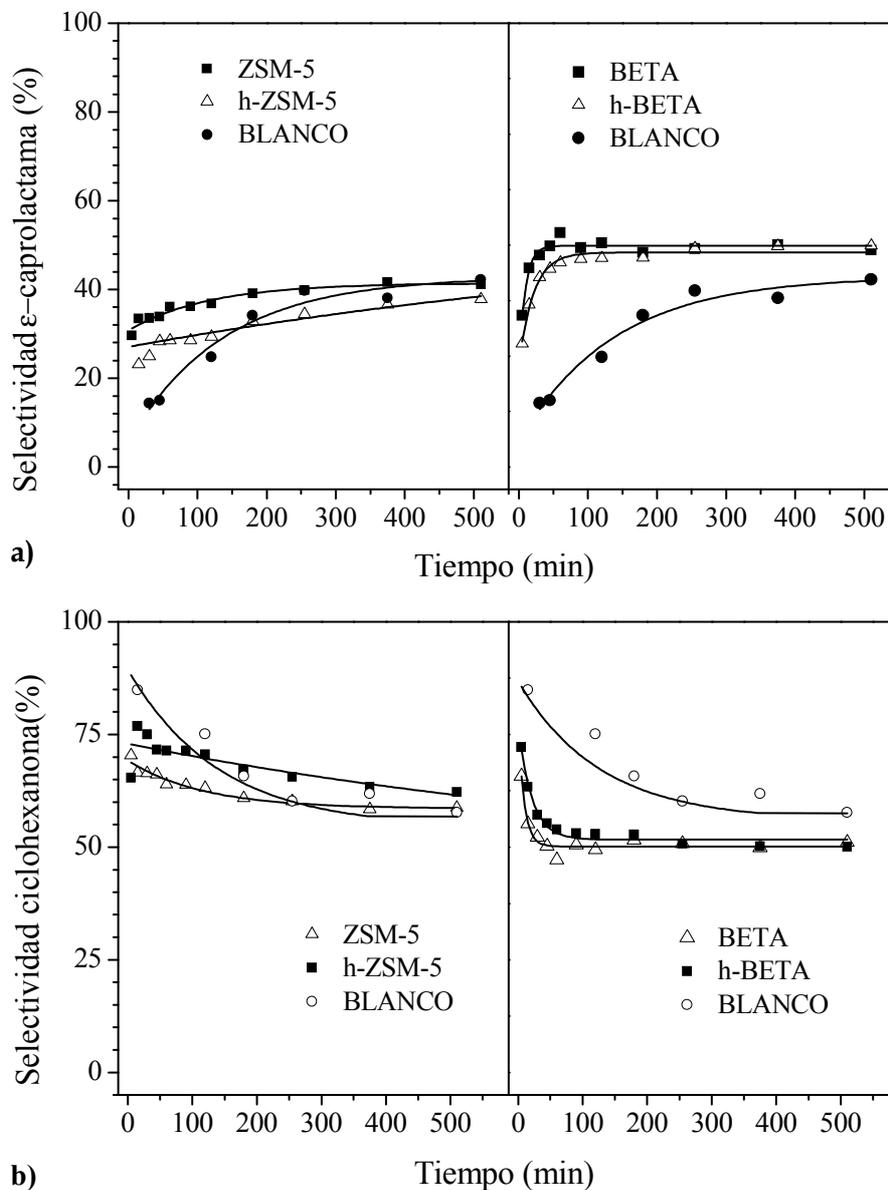


Figura 5.19 Selectividad hacia: a) ϵ -caprolactama, b) ciclohexanona

Si se comparan las selectividades obtenidas para el blanco de reacción con las que presentan los materiales de estudio, se observa como la utilización de catalizador, no sólo mejora la actividad catalítica en términos de conversión, sino que también incrementa la selectividad hacia el producto deseado. Esto permite afirmar que los cuatro catalizadores favorecen la formación del producto de interés, aunque esta mejora es más acusada en el caso de las zeolitas BETA y h-BETA. Esto se debe a que las zeolitas ZSM-5 y h-ZSM-5 presentan una mayor selectividad hacia la ϵ -caprolactama para tiempos iniciales, pero a tiempos finales la selectividad alcanzada por los materiales sólidos es similar

a la obtenida por el blanco de reacción. Sin embargo, la selectividad hacia la ϵ -caprolactama en el caso de las zeolitas BETA y h-BETA, siempre es mayor que la obtenida por el blanco.

Aunque las zeolitas de estructura BEA presentan mayores selectividades hacia la ϵ -caprolactama que las de estructura MFI, en ambas se observa la misma evolución con el tiempo. Así, para tiempos iniciales se observa en mayor cantidad la formación de ciclohexanona debido a que la hidrólisis de la oxima es un proceso con una cinética más rápida y termodinámicamente más estable. Sin embargo, hay que tener en cuenta que para esos tiempos, la conversión todavía es baja, lo que significa que pese a aparecer un valor de selectividad tan grande, en realidad la concentración de ambos productos es baja. Al aumentar la conversión se aprecia como las selectividades de ambos productos se igualan, de manera que siempre presentan concentraciones de ambos productos similares.

Si se comparan los materiales de referencia con sus modificados, se observa que en ambas estructuras los materiales de referencia presentan las mismas selectividades que estos últimos, de manera que la modificación por silanización de núcleos parece influir poco en las selectividades obtenidas.

En la figura 5.20 se muestra el rendimiento obtenido hacia la ϵ -caprolactama para los distintos materiales y el blanco de reacción.

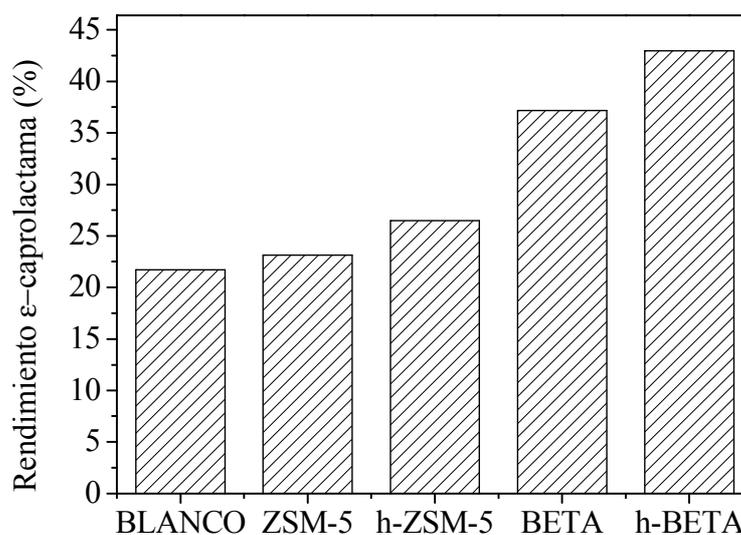


Figura 5.20 Rendimiento hacia la ϵ -caprolactama de los distintos materiales

A partir de estos resultados se puede concluir que la estructura BEA presenta mejores resultados que la MFI en la transposición de Beckmann, y que entre todos los catalizadores, la h-BETA es la mejor. De esta manera, se puede afirmar que la h-BETA posee una adecuada combinación de accesibilidad y fortaleza de los centros ácidos, que la permite conseguir un mayor rendimiento.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

6. CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos en el presente trabajo de investigación relacionado con la síntesis, caracterización y aplicaciones catalíticas de zeolitas de porosidad jerarquizada se deducen las siguientes conclusiones:

- Utilizando el método de cristalización de núcleos silanizados ha sido posible preparar zeolitas ZSM-5 y Beta de porosidad jerarquizada con una elevada acidez, que presentan un entorno de aluminio relativamente estable al proceso de calcinación y una superficie total (BET) mayor que las correspondientes muestras de referencia. Estos materiales modificados contienen un doble sistema poroso, el primero de ellos asociado a los microporos púramente zeolíticos, pero lo más destacable es la presencia de una porosidad adicional en el rango de los supermicro-mesoporos.
- En su empleo como catalizadores, los materiales con estructura BEA muestran mayores rendimientos hacia los productos de interés que los materiales de estructura MFI en las tres reacciones estudiadas.
- La modificación mediante silanización de núcleos en ambas estructuras zeolíticas conlleva un mejor comportamiento catalítico respecto a sus materiales de referencia, ya que los materiales h-ZSM-5 y h-BETA alcanzan mayores rendimientos hacia los productos de interés. Esto puede ser provocado por un aumento de superficie externa, que permite una mayor accesibilidad de los reactivos a los centros ácidos. De esta forma, la adecuada combinación de accesibilidad y propiedades ácidas que presentan los materiales zeolíticos jerarquizados hacen que presenten un uso potencial como catalizadores en reacciones en las que intervienen reactivos voluminosos, como por ejemplo en reacciones de Química Fina.
- La zeolita BETA sintetizada mediante el método de cristalización de núcleos previamente silanizados, h-BETA, es el material que presenta la mejor combinación entre accesibilidad y acidez, lo cual hace que exhiba la mayor actividad catalítica, presentando mayores conversiones y selectividad hacia los productos de interés en las tres reacciones estudiadas.

7. RECOMENDACIONES

Las recomendaciones para posteriores trabajos relacionados con esta investigación son:

- Evaluar el efecto provocado en la conversión y selectividad hacia los productos de interés al emplear materiales con un mayor tamaño de poro, como materiales mesoporosos ordenados o mesoporosos con paredes zeolíticas, y de zeolitas de porosidad jerarquizada con distintas relaciones Si/Al y distintas cantidades de agente silanizante.

- Determinar las propiedades ácidas de los materiales por medio de la adsorción-desorción de piridina, y su posterior análisis por medio de FTIR.
- Optimizar las condiciones de operación de cada reacción. Las variables comunes a evaluar en todas las reacciones serían: temperatura y relación reactivo/catalizador. Sin embargo, las variables que afectan a cada reacción, de manera individual, serían:
 - Oxidación de Baeyer-Villiger. Estudiar la relación reactivo/agente oxidante y tipo de agente oxidante utilizado, para ver los efectos que tienen sobre la conversión y selectividad hacia la ϵ -caprolactona.
 - Reducción de Pechmann. Evaluar el efecto de la relación resorcinol/acetoacetato de etilo sobre la selectividad hacia la 7-hidroxi-4-metil cumarina, así como identificar e intentar minimizar los motivos que provocan la formación de los sub-productos en la reducción de Pechmann.
 - Transposición de Beckmann. Analizar el efecto de la relación reactivo/disolvente en la formación de productos secundarios como la benzamida, y su influencia sobre la conversión y selectividad hacia la ϵ -caprolactama. Además sería interesante estudiar el efecto de la pureza del reactivo y del disolvente en la formación de ciclohexanona
- Estudiar en cada reacción la reutilización y regeneración de las zeolitas BETA y h-BETA con el objeto de determinar su posible aplicación industrial en sustitución de los catalizadores actuales.
- Estudiar el comportamiento de los materiales investigados en otras reacciones de Química Fina que también estén limitadas por impedimentos estéricos y difusionales.

BIBLIOGRAFÍA Y ANEXOS

8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] E. Sastre de Andrés, “*Aspectos básicos de acidez en zeolitas*”, Actas de la Escuela de Verano de Materiales zeolíticos y mesoestructurados: síntesis, propiedades y aplicaciones organizada por el Grupo Español de zeolitas de la SECAT, (Móstoles, 30 Junio – 1 Julio), (2005), 115-136.
- [2] J.M. Campelo, “*Catalizadores zeolíticos ácido – base en Química Fina*”, Actas de la Escuela de Verano de Materiales zeolíticos y mesoestructurados: síntesis, propiedades y aplicaciones organizada por el Grupo Español de zeolitas de la SECAT, (Móstoles, 30 Junio – 1 Julio), (2005), 137-156.
- [3] J. Weitkamp, “*Zeolites and catalysis*”, Elsevier nº 131 (2000), 175-188.
- [4] D.P. Serrano, “*Catálisis ambiental con materiales zeolíticos*”, Actas de la Escuela de Verano de Materiales zeolíticos y mesoestructurados: síntesis, propiedades y aplicaciones organizada por el Grupo Español de zeolitas de la SECAT, (Móstoles, 30 Junio – 1 Julio), (2005), 199-219.
- [5] J. Aguado Alonso, D.P. Serrano Granados, J.M. Escola Sáez, J.M. Rodríguez Muñoz, “*Método para la preparación de nanozeolita ZSM-5 de elevada superficie externa por cristalización de núcleos sililados*” Patente (ES) CI.7:C01B39/40, nº 2228271, URJC, (2005).
- [6] H. Van Bekkum, E.M. Flanigen, P.A. Jacobs; J.C. Jansen, “*Introduction to zeolite science and practice*”, 2nd completely Rev. and expanded, Elsevier (2001).
- [7] D.H. Everett, “*Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry*”, Pure and Applied Chemistry. Vol.31 (1972) 557-638.
- [8] E.T. Vogt, J.W. Richardson, “*The reversible transition of the molecular sieve VPI-5 into ALPO4-8 and the structure of ALPO4-8*” Journal of solid state Chemistry (1990), 87(2), 469-71.
- [9] A. Corma, “*Inorganic Solid Acids and their Use in Acid-catalyzed hydrocarbon reactions*”, Chem. Rev., 95 (1995) 559-614.
- [10] C. Mirodatos, D. Barthomeuf, “*Superacid sites in zeolites*”, Journal Chemical Society, Chemical Communications, (1981) 39.
- [11] G. Garralón, A. Corma, V. Fornés, “*Evidence for the presence of superacid nonframework hydroxyl groups in dealuminated HY zeolites*” Zeolites, 9 (1988) 84-86.
- [12] J. Lázaro, “*Empleo de las zeolitas en el refino del petróleo y en la petroquímica*” Actas de la Escuela de Verano de Materiales zeolíticos y mesoestructurados: síntesis, propiedades y aplicaciones organizada por el Grupo Español de zeolitas de la SECAT, (Móstoles, 30 Junio – 1 Julio), (2005) 157-178.
- [13] R. J. Argauer y G.R. Landolt, “*Crystalline zeolite ZSM-5 and method of preparing the same*” Patente (USA) 3702886, Mobil Co., (1972).
- [14] J.B. Higgins, R.B. LaPierre, J.L. Schlenker, A.C. Rohrman, J.D. Wood, G.T. Kerr, W.J. Rohrbaugh, “*The framework topology of zeolite beta*” Zeolites, 8, 446-452 (1988).
- [15] R.L. Wadlinger, G.T. Kerr, E.J. Rosinki, “*Catalytic composition of a crystalline zeolite*” Patente (USA) 3308069, (1967).
- [16] C.H. Baerlocher, W.M. Meier, D.H. Olson, “*Atlas of zeolite framework types*” Elsevier, fifth revised edition, (2001).

- [17] IZA-SC, “Atlas de la IZA”. Disponible en, <http://www.iza-structure.org/databases>.
- [18] J.C. Jansen, E.J. Creighton, S. Lan Njo, H. van Koningsveld, H. van Bekkum, “On the remarkable behaviour of zeolite BETA in acid catalysis” *Catalysis Today*, 38, (1997), 205-212.
- [19] E. Benazzi, L. Gilbert, C. Marcilly, M. Spagnol, “Procedimiento de acilación de éteres aromáticos” Patente (FR) C07C49/84, C07C45/46, B01J29/40, Rhodia Chimie–Institute Francais du Petrole, (2000).
- [20] G. Gianneto, A. Montes, G. Rodríguez, “zeolitas: características, propiedades y aplicaciones industriales”, Edit, 2º Ed. Caracas (2000) 136.
- [21] C.M. López, V. Sazo, C. Urbina, M.G. García, “Tamices moleculares que combinan micro y meso porosidad: una revisión”, *Avances en Química*, 4(3), 113-125 (2009).
- [22] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, S.B. McCullen, C.T. Kresge, K. Schmitt, C.T.W Chu, D.H. Olson, “A new family of mesoporous Molecular Sieves prepared with liquid crystal templates”, *Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834-10843.
- [23] A. Corma, “From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catálisis”, *Chem. Rev.* 97 (1997) 323.
- [24] Y. Chou, C.S. Cundy, A.A. Garforth, V.L. Zholobenko, “Mesoporous ZSM-5 catalysts: Preparation, characterisation and catalytic properties. Part I: Comparison of different synthesis routes”. *Micropor. Mesopor. Mater.* (2005) 78-87.
- [25] D.P. Serrano, J. Aguado, J.M. Escola, J.M. Rodríguez, A. Peral, “Hierarchical zeolitas with enhanced textural and catalytic properties synthesized from organofunctionalized seeds”. *Chem. Mater.* (2006), 18, 2462-2464.
- [26] J. Pérez-Ramírez, C.H. Christensen, K. Egeblad, C.H. Christensen, J.C. Groen, “Hierarchical zeolites: enhanced utilisation of microporous crystals in catalysis by advances in materials design”. *Chemical Society Reviews*, (2008), 37, 2530–2542.
- [27] A. Petushkov, G. Merilis, S.C. Larsen, “From nanoparticles to hierarchical structures: Controlling the morphology of zeolite BETA” *Microporous and Mesoporous Materials* 143 (2011) 97–103.
- [28] J. Aguado, D.P. Serrano, J.M. Rodríguez, “Zeolite BETA with hierarchical porosity prepared from organofunctionalized seeds” *Microporous and Mesoporous Materials*, 115, (2008), 504 - 513 Elsevier.
- [29] J. Aguado, D.P. Serrano, J.M. Escola, A. Peral, “Catalytic cracking of polyethylene over zeolite mordenite with enhanced textural properties” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 85, 352-358 (2009).
- [30] A. Corma, R.A. Sheldon, H. van Bekkum, “Fine Chemicals through Heterogeneous Catalysis”, Wiley-VCH, Weinheim, 161 (2001).
- [31] R.A. Sheldon, “Selective catalytic synthesis of fine chemicals: opportunities and trends”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 107 (1996) 75-83.
- [32] Y. Brito, M.A. Sabino, G. Ronca, J. Albuérne, A.J. Müller, “Estudio de la miscibilidad, morfología y cristalización de las mezclas Poli(p-Dioxanona)-Poli(ε-caprolactona) (PPDX/PCL)” *Rev. LatinAm. Met. Mat.* v.26 n.1-2 Caracas ene. (2006).

- [33] K. Weissermel, H.J. Arpe, "*Industrial Organic Chemistry*". Third completely Revised Edition. VCH. (1997).
- [34] M. Lenarda, M. Da Rosa, M. Casagrande, L. Storato, R. Ganzerla, "*Post-synthetic thermal and chemical treatments of H-BEA zeolite: effects on the catalytic activity*". *Inorganica Chimica Acta* 349, (2003), 195-202.
- [35] R. Criegge, I. Dietrich, "*Darstellung und Veresterung tertiärer Hydroperoxyde*", *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, (1948), 560, 127-141.
- [36] C. Jimenez-Sanchidrián, J.R. Ruiz, "*The Baeyer-Villiger reaction on heterogeneous catalysts*". *Tetrahedron* 64, (2008) 2011-2026.
- [37] A. Baeyer, V. Villiger, "*Einwirkung des Caro'schen Reagens auf ketone*", *Berichte Gesellschaft der Deutschen Chemischen*. (1899), 32, 3625-3633.
- [38] J. Fischer, W.F. Höldrich, "*Baeyer-Villiger oxidation of cyclopentanone with aqueous hydrogen peroxide by acid heterogeneous catalysis*", *Applied Catalysis A: General* 180 (1999) 435-443.
- [39] Z.B. Wang, T. Mizusaki, T. Sano, Y. Kawakami, "*Baeyer-Villiger oxidation over HZSM-5 type zeolites*", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 70, 2567-2570 (1997) 2567.
- [40] W.F. Sager, A. Duckworth, "*Oxidative Ring Enlargement of Cyclic Ketones by Peroxytrifluoroacetic Acid*", *Journal of the American Chemical Society*, 77 (1955) 188.
- [41] S.L. Fries, N. Farnham, "*The Reaction of Cyclohexylphenyl Ketone with Perbenzoic Acid*", *Journal of the American Chemical Society*, 72 (1950) 5518-5521.
- [42] G.R. Krow, "*The Baeyer-Villiger Oxidation of Ketones and Aldehydes*", *Organic Reactions* 43 (1993) 251.
- [43] M.C. Laufer, H. Hausmann, W.F. Hölderich, "*Synthesis of 7-hydroxycoumarins by Pechmann reaction using Nafion resin/silica nanocomposites as catalysts*", *Journal of Catalysis* 218 (2003) 315-320.
- [44] R. Croteau, T. M. Kutchan, N. G. Lewis. "*Natural Products (Secondary Metabolites)*". *Biochemistry and Molecular Biology of Plants*. American Society of Plant Physiologists. Rockville, Maryland, Estados Unidos. (2000).
- [45] B. Tyagi, M.K. Mishra, R.V. Jasra, "*Synthesis of 7-substituted 4-methyl coumarins by Pechmann reaction using nano-crystalline sulphated-zirconia*" *Journal of Molecular Catalysis* 276 (2007) 47-56.
- [46] E.A. Gunnewegh, A.J. Hoefnagel, H. van Bekkum, "*Zeolite catalysed synthesis of coumarin derivatives*" *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 100 (1995) 87-92.
- [47] E.A. Gunnewegh, A.J. Hoefnagel, R.S. Downing, H. van Bekkum, "*Environmentally friendly synthesis of coumarin derivatives employing heterogeneous catalysis*" *Recl Trav Chim Pays Bas* 115, 226-230 (1996).
- [48] V. Calvino-Casilda, M.A. Bañaresa, E. LozanoDiz. "*Real-time Raman monitoring during coumarins synthesis via Pechmann condensation: A tool for controlling the preparation of pharmaceuticals*". *Catalysis Today* 155 (2010) 279-281.
- [49] A. Russell, J.R. Frye, "*2,6-dihydroxyacetophenone*", *Organic Syntheses*, 21 (1941) 22.

- [50] S. Gopalakrishnan, K.R. Viswanathan, S.V. Priya, J.H. Mabel, M. Palanichamy, V. Murugesan, "Synthesis of 7-hydroxy-4-methyl coumarin over Lewis acid metal ion-exchanged ZAPO-5 molecular sieves" *Microporous and Mesoporous Materials* 118 (2009) 523-530.
- [51] R. Sabou, W.F. Höelderich, D. Ramprasad, R. Weinand, "Synthesis of 7-hydroxy-4-methylcoumarin via the Pechmann reaction with Amberlyst ion-exchange resins as catalysts", *Journal of Catalysis* 232 (2005) 34-37.
- [52] C. Ngamcharussrivichai, P. Wu, T. Tatsumi, "Liquid-phase Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime over mesoporous molecular sieve catalysts" *Journal of Catalysis* 227 (2004) 448-458.
- [53] R. Van Grieken, J.L. Sotelo, J.M. Menéndez, J.A. Melero, "Anomalous crystallization mechanism in the synthesis of nanocrystalline ZSM-5". *Microporous and Mesoporous Materials*, 39, (2000), 135-147.
- [54] M.A. Camblor, A. Corma, S. Valencia, "Characterization of nanocrystalline zeolite BETA". *Microporous and Mesoporous Materials*, 25, (1998), 59-74.
- [55] "AUTOSORB-1 ASIWin Version 1.51. Operating manual", P/N 05061 Rev A, Quantachrome Instruments (2005).
- [56] D.P. Serrano, R.A. Garcia, G. Vicente, M. Linares, D. Prochazkova, J. Cejka. "Acidic and catalytic properties of hierarchical zeolites and hybrid ordered mesoporous materials assembled from MFI protozeolitic units" *Journal of Catalysis* 279 (2011) 366-380.
- [57] F. Collignon, G. Poncelet, "Comparative Vapor Phase Synthesis of ETBE from Ethanol and Isobutene over Different Acid Zeolites", *Journal of Catalysis*, 202 (2001) 68.
- [58] M. Bevilacqua, T. Montanari, E. Finocchio, G. Busca. "Are the active sites of protonic zeolites generated by the cavities?" *Catalysis Today* 116 (2006) 132-142.
- [59] A. Sinhamahapatra, N. Sutradhar, S. Pahari, H.C. Bajaj, A.B. Panda, "Mesoporous zirconium phosphate: An efficient catalyst for the synthesis of coumarin derivatives through Pechmann condensation reaction". *Applied Catalysis A: General* 394 (2011) 93-100.

9. ANEXOS

9.1. Anexo I. Oxidación de Baeyer-Villiger

Tabla 9.1 Anexo I. Resultados selección catalizador. Oxidación de Baeyer-Villiger

ZSM-5					
tiempo (min)	Conversión (%)	S ϵ -caprolactona (A) %	S (B) %	S (C) %	Rendimiento (A) %
0	0	-	-	-	-
5	2,8	14,6	8,7	76,7	0,4
15	10,7	8,1	43,8	48,1	0,9
30	17,9	43,1	32,5	24,4	7,7
60	23,9	45,6	34,9	19,5	10,9
120	21,7	43,5	37,4	19,2	9,4
180	22,7	48,8	33,5	17,7	11,1
290	24,9	49,3	41,6	9,1	12,3
h-ZSM-5					
tiempo (min)	Conversión (%)	S ϵ -caprolactona (A) %	S (B) %	S (C) %	Rendimiento (A) %
0	0	-	-	-	-
5	2,9	10,7	21,9	67,4	0,3
15	4,0	12,8	16,9	70,3	0,5
30	9,4	60,8	7,8	31,3	5,7
60	13,8	60,1	18,4	21,5	8,3
120	20,2	58,9	27,9	13,1	11,9
180	25,2	58,2	30,9	10,9	14,7
290	28,8	57,9	32,6	9,5	16,7
BETA					
tiempo (min)	Conversión (%)	S ϵ -caprolactona (A) %	S (B) %	S (C) %	Rendimiento (A) %
0	0	-	-	-	-
5	3,6	2,0	78,3	19,6	0,1
15	17,1	29,5	36,9	33,6	5,0
30	29,6	35,8	40,2	24,0	10,6
60	40,4	36,9	46,3	16,8	14,9
120	55,1	40,1	43,8	16,0	22,1
180	62,9	41,3	43,3	15,3	26,0
290	65,3	41,2	38,4	20,4	26,9
510	66,3	38,5	46,4	15,1	25,5
h-BETA					
tiempo (min)	Conversión (%)	S ϵ -caprolactona (A) %	S (B) %	S (C) %	Rendimiento (A) %
0	0	-	-	-	-
5	7,9	3,6	60,1	36,3	0,3
15	32,9	33,7	43,3	23,0	11,1

h-BETA					
tiempo (min)	Conversión (%)	S ϵ -caprolactona (A) %	S (B) %	S (C) %	Rendimiento (A) %
30	40,2	36,8	43,6	19,6	14,8
60	58,6	35,6	46,7	17,6	20,9
120	66,5	35,9	47,0	17,1	23,8
180	70,3	34,7	48,9	16,5	24,4
290	73,8	40,9	45,0	14,2	30,1
510	73,8	37,3	51,9	10,7	27,5

9.2. Anexo II. Reducción de Pechmann

Tabla 9.2 Anexo II. Resultados ensayo co-disolventes. Reducción de Pechmann

Co-disolvente	Sin co-disolvente	ciclohexano	dietil-eter	etanol
Conversión (%)	28,38	39,65	36,49	40,04
Rendimiento cumarina (%)	7,44	31,31	4,92	1,40

Co-disolvente	acetona	dicloroetano	heptano
Conversión (%)	45,18	33,71	36,28
Rendimiento cumarina (%)	0,00	23,05	0,00

9.3. Anexo III. Reducción de Pechmann

Tabla 9.3 Anexo III. Resultados selección catalizador. Reducción de Pechmann

Catalizador :	ZSM-5	h-ZSM-5	BETA	h-BETA
Conversión (%)	13,06	22,43	34,50	35,43
Rto cumarina (%)	5,57	12,38	23,10	27,99
Selectividad cumarina (%)	42,67	55,21	66,95	78,98

9.4. Anexo IV. Transposición de Beckmann

Tabla 9.4 Anexo IV. Resultados selección catalizador. Transposición de Beckmann

ZSM-5				
tiempo (min)	Conversión (%)	S ϵ -caprolactama (%)	S ciclohexanona (%)	Rendimiento ϵ -caprolactama (%)
0	0	-	-	-
5	10,1	29,6	70,4	3,0
15	18,6	33,4	66,6	6,2
30	24,0	33,6	66,4	8,1
45	25,9	33,9	66,1	8,8
60	32,1	36,1	63,9	11,6
90	35,0	36,2	63,8	12,7
120	42,7	36,9	63,1	15,7
180	48,9	39,1	60,9	19,1
255	52,4	39,8	60,2	20,9
375	54,2	41,6	58,4	22,5
510	56,1	41,2	58,8	23,1

h-ZSM-5				
tiempo (min)	Conversión (%)	S ϵ -caprolactama (%)	S ciclohexanona (%)	Rendimiento ϵ -caprolactama (%)
0	0	-	-	-
5	18,6	34,6	65,4	6,4
15	26,0	23,1	76,9	6,0
30	32,9	24,9	75,1	8,2
45	40,8	28,4	71,6	11,6
60	42,8	28,5	71,5	12,2
90	49,0	28,5	71,5	14,0
120	52,7	29,3	70,7	15,5
180	60,4	32,9	67,1	19,9
255	65,0	34,4	65,6	22,4
375	68,9	36,6	63,4	25,2
510	70,2	37,8	62,2	26,5

BETA				
tiempo (min)	Conversión (%)	S ϵ -caprolactama (%)	S ciclohexanona (%)	Rendimiento ϵ -caprolactama (%)
0	0	-	-	-
5	16,4	34,2	65,8	5,6
15	21,6	44,8	55,2	9,7
30	27,6	47,8	52,2	13,2
45	34,0	49,8	50,2	16,9
60	42,4	52,8	47,2	22,4
90	44,6	49,5	50,5	22,1
120	50,9	50,5	49,5	25,7
180	57,1	48,4	51,6	27,6
255	58,9	49,2	50,8	29,0
375	72,6	50,1	49,9	36,4
510	76,0	48,9	51,1	37,2

h-BETA				
tiempo (min)	Conversión (%)	S ϵ -caprolactama (%)	S ciclohexanona (%)	Rendimiento ϵ -caprolactama (%)
0	0	-	-	-
5	19,1	27,8	72,2	5,3
15	30,5	36,6	63,4	11,2
30	38,6	42,8	57,2	16,5
45	42,6	44,7	55,3	19,0
60	46,9	46,1	53,9	21,6
90	57,7	46,9	53,1	27,1
120	65,1	47,1	52,9	30,6
180	72,6	47,2	52,8	34,2
255	78,3	49,2	50,8	38,6
375	82,9	49,8	50,2	41,2
510	86,1	49,9	50,1	43,0

Sin catalizador				
tiempo (min)	Conversión (%)	S ϵ -caprolactama (%)	S ciclohexanona (%)	Rendimiento ϵ -caprolactama (%)
0	0	-	-	-
5	10,43	28,45	71,55	2,97
15	15,62	15,04	84,96	2,35
30	10,50	14,00	86,00	1,47
60	16,20	14,42	85,58	2,34
120	21,77	24,82	75,18	5,40
180	36,32	34,21	65,79	12,43
255	43,41	39,77	60,23	17,26
375	44,44	38,12	61,88	16,94
510	51,37	42,28	57,72	21,72
