

Universidad Rey Juan Carlos
Escuela Superior de Ciencias Experimentales y
Tecnología



INGENIERO QUÍMICO
Curso académico 2008/09
Trabajo de Fin de Carrera

**Acilación de 2-metoxinaftaleno sobre
catalizadores híbridos
zeolíticos -mesoestructurados**

Autor: Esther Arquero Jiménez
Directores: David Serrano Granados
María Linares Serrano

El presente trabajo de investigación titulado “ACILACIÓN DEL 2-METOXINAFTALENO SOBRE CATALIZADORES HÍBRIDOS ZEOLÍTICOS-MESOESTRUCTURADOS” constituye la Memoria que presenta Esther Arquero Jiménez correspondiente a la asignatura PROYECTO FIN DE CARRERA y ha sido realizado en los Laboratorios del Grupo de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos bajo la dirección de D. David Serrano Granados y Dña. María Linares Serrano.

Y para que así conste, firmamos el presente certificado en Móstoles, a nueve de septiembre de 2009.

Fdo: D. David Serrano Granados

Fdo: Dña. María Linares Serrano

En primer lugar quiero mostrar mi más sincero agradecimiento a mis directores, David Serrano y María Linares por su dedicación, ya que sin ellos éste proyecto no se habría podido llevar a cabo. Tampoco quiero olvidarme de agradecer este trabajo a David Otero, por su gran ayuda para sacar adelante los primeros pasos de este proyecto. Gracias a los tres por haberme ofrecido vuestra ayuda y paciencia.

También debo agradecer su apoyo a mis compañeros de la URJC, por toda su ayuda y sobre todo, por su amistad durante toda la carrera.

Quiero dedicar especialmente este trabajo a mis padres y hermana por su comprensión, paciencia y ayuda incondicional. Tampoco quiero olvidarme del resto de mi familia, en especial de mi tía, que siempre está cerca para darme su cariño y apoyo.

Y por último a David, mi principal apoyo y la persona que logra hacerme feliz día a día. Muchas gracias por todo lo que me das.

ÍNDICE

1. Resumen.....	1
2. Introducción.....	4
2.1 Materiales zeolíticos.....	5
2.2 Materiales mesoporosos ordenados tipo MCM-41.....	11
2.3 Zeolitas de porosidad jerarquizada.....	13
2.4 Materiales mesoporosos con paredes zeolíticas.....	14
2.5 Acilación de Friedel- Crafts.....	16
2.5.1 Acilación del 2-metoxinaftaleno.....	20
3. Objetivos.....	23
4. Metodología.....	25
4.1 Reactivos utilizados	26
4.2 Síntesis de catalizadores.....	28
4.2.1 Síntesis de zeolita Beta.....	28
4.2.2 Síntesis del material mesoporoso Al-MCM-41.....	28
4.2.3 Síntesis del material híbrido HBM.....	29
4.3 Técnicas de caracterización.....	30
4.3.1 Difracción de Rayos X.....	30
4.3.2 Adsorción-Desorción de nitrógeno.....	30
4.3.3 Espectroscopia por emisión atómica de plasma inducido...31	
4.3.4 Desorción térmica programada de amoniaco.....	31
4.3.5 Microscopía electrónica por transmisión.....	32
4.4 Acilación del 2-metoxinaftaleno.....	33
4.4.1 Instalación experimental.....	33
4.4.2 Condiciones de reacción.....	34
4.4.3 Reutilización.....	34
4.4.4 Regeneración.....	34
4.5 Análisis e identificación de los productos de reacción.....	34
4.5.1 Técnica de análisis: Cromatografía de gases.....	34
4.5.2 Calibrado de la cromatografía.....	35

4.5.3 Identificación de compuestos.....	36
5. Resultados y discusión.....	38
5.1 Caracterización físico-química de los catalizadores empleados....	39
5.1.1 Influencia del tiempo de precrystalización.....	39
5.1.2 Influencia del contenido en aluminio.....	45
5.2 Estudio comparativo de los catalizadores en la acilación del 2-metoxinaftaleno.....	50
5.2.1 Influencia del tiempo de precrystalización.....	50
5.2.2 Influencia de la cantidad de aluminio añadida.....	52
5.2.3 Influencia del tipo de catalizador.....	55
5.2.4 Influencia de la adición de producto.....	57
5.4 Estudio de la reutilización del catalizador.....	59
5.5 Estudio de la regeneración del catalizador.....	61
6. Conclusiones.....	64
7. Recomendaciones.....	67
8. Bibliografía.....	69

1. RESUMEN

1. RESUMEN

El contenido de este proyecto forma parte de una línea de investigación que se desarrolla en el Grupo de Ingeniería Química y Ambiental de la Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología que aborda el estudio de la síntesis, caracterización y aplicación catalítica de materiales zeolíticos y mesoestructurados funcionalizados con aluminio como heteroátomo.

La acilación de Friedel- Crafts de compuestos aromáticos, para su posterior uso en la industria farmacéutica, es una de las reacciones de mayor interés en el campo de la química fina. Esta reacción se ha llevado a cabo tradicionalmente utilizando catalizadores ácidos homogéneos, pero la gran toxicidad de los efluentes generados obligó a modificar los catalizadores, comenzando así el auge de los catalizadores heterogéneos. En un principio se comenzaron a utilizar zeolitas, sin embargo, su pequeño tamaño de poro ocasionó problemas al catalizar moléculas voluminosas. Para solventar el problema surgió el uso de materiales mesoestructurados, pero con ellos se perdía acidez y estabilidad térmica con respecto a las zeolitas. Como consecuencia, comenzó el estudio de materiales híbridos zeolítico-mesoporosos que conjugaran la fuerza ácida de las zeolitas y el tamaño de poro de los materiales mesoestructurados.

En este trabajo se ha estudiado el comportamiento de la zeolita Beta, del material mesoporoso Al-MCM-41 y del material híbrido zeolítico-mesoporoso HBM en la reacción de acilación de Friedel –Crafts del 2-metoxinaftaleno para obtener 6-acetil-2-metoxinaftaleno, precursor del naproxeno y por tanto, compuesto de gran importancia en la industria farmacéutica.

Además se ha realizado un estudio de diferentes variables de síntesis que afectan al catalizador híbrido zeolítico-mesoporosos HBM y así poder determinar cuáles son las condiciones más favorables para su preparación, en función de la conversión de 2-metoxinaftaleno y de la selectividad hacia el producto de interés que se obtenga. Se ha comparado el efecto del tiempo de precristalización, el contenido de aluminio, la reutilización del catalizador en varios ciclos sin regenerarlo, la regeneración del catalizador y la inhibición del catalizador como consecuencia de la presencia de producto.

El seguimiento de la reacción se realiza utilizando la técnica analítica de cromatografía de gases (GC), identificando los productos a partir de las sustancias puras comerciales. Para la determinación cuantitativa se ha llevado a cabo el método de calibración con patrón interno.

El catalizador híbrido HBM que mejores resultados catalíticos ofrece en función del tiempo de cristalización es el obtenido empleando cero días de precristalización (HBM(0+2)) y en función del contenido de aluminio, los mejores resultados son obtenidos empleando la relación Si/Al = 60 (HBM(0+2)60). La actividad catalítica de los materiales híbridos es, en todos los casos, superior a la obtenida al emplear el material mesoporoso de referencia, en cambio, no se consiguen los mismos valores que al emplear la zeolita Beta. Este resultado, puede ser debido a que esta zeolita engloba accesibilidad y fortaleza ácida. Los estudios de inhibición llevados a cabo muestran que existen una fuerte desactivación del material híbrido por adsorción de los productos de reacción sobre los centros ácidos del material. Se ha observado, además, que el catalizador híbrido HBM no pierde completamente la actividad tras varios ciclos de utilización y que con el proceso de regeneración térmica es posible recuperar parte de la actividad inicial del catalizador. También se ha observado que la adicción de producto al inicio de la reacción ocasiona una importante pérdida de actividad del catalizador híbrido HBM, ya que se produce el efecto de inhibición.

2. INTRODUCCIÓN

2. INTRODUCCIÓN

2.1. Materiales zeolíticos

En la actualidad los materiales porosos constituyen una familia de sólidos de composición, características y propiedades muy variadas. Sus aplicaciones industriales están ahora en plena expansión, y vienen determinadas por la forma, distribución y conectividad de los poros, siendo el tamaño de los mismos el parámetro en función del cual se define la clasificación de los materiales porosos establecida por la IUPAC. Así se clasifican en 3 grupos:

- Materiales microporosos: Diámetro de poro inferior a 20 Å.
- Materiales mesoporosos: Diámetro de poro entre 20 y 500 Å.
- Materiales macroporosos: Diámetro de poro superior a 500 Å.

Cabe destacar dentro de los materiales microporosos las zeolitas que se definen como aluminosilicatos cristalinos microporosos.

Las zeolitas son materiales microporosos identificados, por primera vez, por el científico sueco Axel Cronstedt en 1756. Su uso como catalizador, en áreas como la industria del refino del petróleo, la petroquímica o la síntesis de productos químicos, hace de las zeolitas compuestos de gran interés.

Las zeolitas se definen como aluminosilicatos cristalinos microporosos con cavidades y/o canales que les confieren propiedades de tamiz molecular. La estructura cristalina se encuentra formada por tetraedros con un átomo central, rodeado por cuatro moléculas de oxígeno. El átomo central puede ser silicio o aluminio (Figura 2.1).

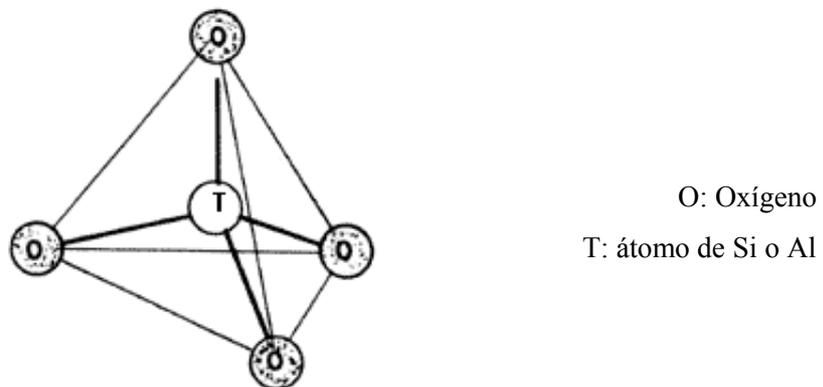


Figura 2. 1. Estructura zeolítica. Unidad primaria.

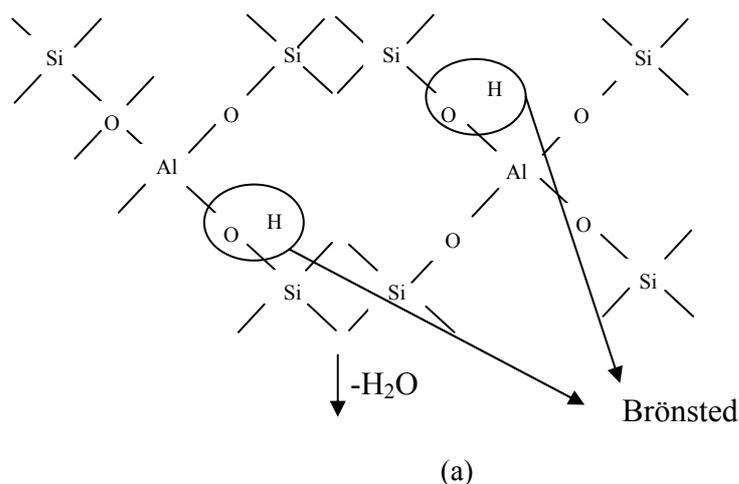
En función de la organización que exista entre los tetraedros y las unidades secundarias se generan cavidades y canales de diferentes tipos, oscilando el tamaño de los últimos entre 3 y 13 Å dependiendo de la estructura zeolítica que posean.

En la siguiente Tabla se presenta la clasificación de las zeolitas según su 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	18	$D_p > 9$	VFI	MCM-9, VPI-5
Grande	12	$6 < D_p < 9$	BEA, FAU	Beta, Y
Mediano	10	$5 < D_p < 6$	MFI	ZSM-5, ZSM-11
Pequeño	8	$3 < D_p < 5$	AEI, AFT	AIPO-18, AIPO-52

La presencia de aluminio en la estructura zeolítica aporta a la misma propiedades de intercambio iónico y propiedades ácidas, debido a la carga negativa de la unidad AlO_4^- . En el momento en el que se produce la sustitución isomórfica del Si^{4+} por el Al^{3+} , u otro catión trivalente se genera una carga negativa que requiere, para ser compensada, de un catión M^+ , normalmente Na^+ o H^+ . Si se trata de un protón, éste queda unido a un átomo de oxígeno situado entre un átomo de silicio y otro de aluminio formando puentes hidroxilo que son los responsables de la acidez de Brönsted de las zeolitas. Por tanto, el número de centros ácidos de la zeolita dependerá del número de átomos de aluminio en la red [1], tal y como se puede observar en la figura 2.2 (a).



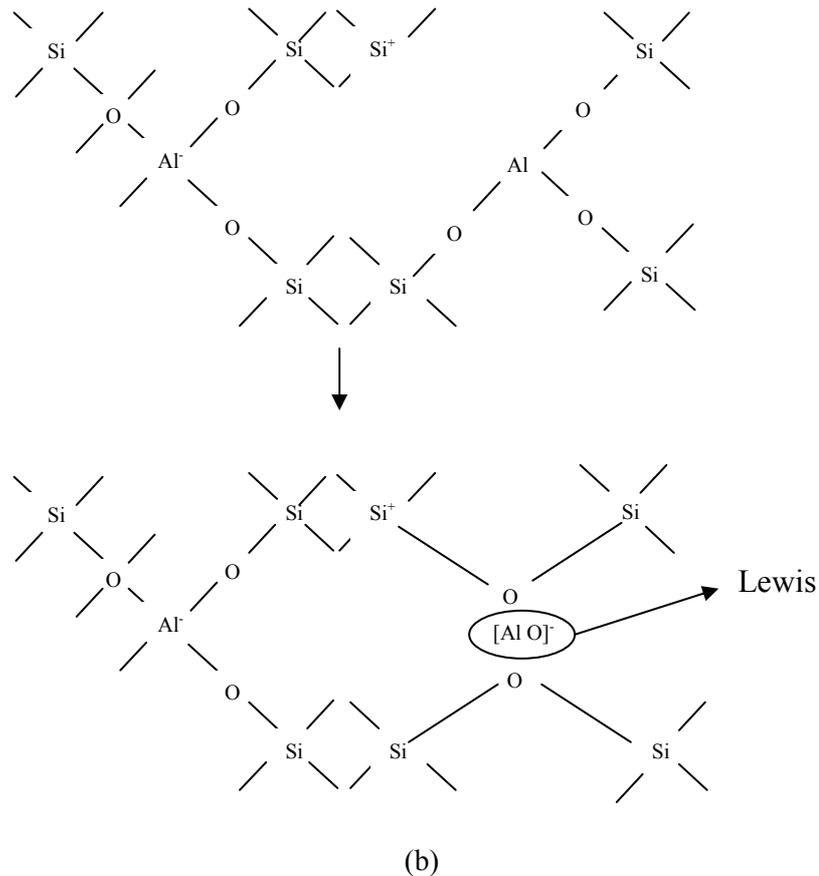


Figura 2. 2. Centros Brønsted (a) y de Lewis (b).

La fuerza de los centros ácidos de Brønsted depende también de la fortaleza existente en los enlaces O-H. Además durante los tratamientos térmicos que se realizan a las zeolitas para su activación es frecuente la extracción de parte del aluminio, obteniéndose aluminio extra- red que genera la presencia de ácidos de Lewis [2], tal y como se observa en la figura 2.2 (b).

Existe además, la posibilidad de introducir elementos diferentes al silicio y al aluminio aumentándose así sus aplicaciones como catalizadores.

El hecho de que las zeolitas sean empleadas en un gran número de aplicaciones industriales se debe a sus características, entre ellas destacan:

- Elevada superficie específica y capacidad de adsorción.
- Tamaño de poro definido.
- La posibilidad de controlar las propiedades de adsorción de determinados compuestos mediante el control de la hidrofobicidad y la acidez variando la relación Si/Al.

- Presentan selectividad de forma hacia reactivos, intermedios de reacción y productos gracias a la estructura de sus cavidades y canales. Esto permite dirigir los procesos hacia los productos deseados.

En la figura 2.1 se muestran los mecanismos que pueden dar lugar a selectividad de forma [3]:

- La selectividad en los reactivos se origina por la difusión limitada de alguno de ellos, es decir, solo podrán llegar a los centros activos las moléculas cuyo tamaño sea inferior al tamaño del poro.
- La selectividad restringida por el estado de transición se produce cuando se originan intermedios de reacción. Estos permiten la formación de productos debido a los impedimentos difusionales en el interior de la zeolita.
- La selectividad de los productos se debe a las diferentes velocidades de difusión de los mismos en el interior de la zeolita.

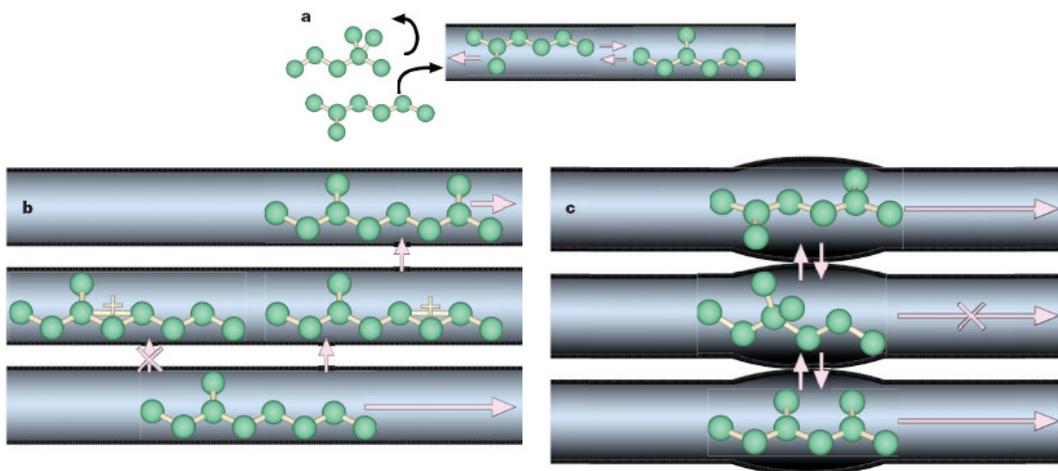


Figura 2. 3. Mecanismos básicos de la selectividad de forma: a) Selectividad de reactivos; b) Selectividad restringida por el estado de transición; c) Selectividad de productos.

A pesar de todas sus aplicaciones, las zeolitas se encuentran limitadas por su tamaño de poro ($<13 \text{ \AA}$) que impide o ralentiza el acceso de sustratos voluminosos hacia los centros activos internos, es decir de sustratos con dimensión mayor o similar al tamaño de poro. En este caso, los únicos centros ácidos accesibles se encuentran en la superficie externa suponiendo un porcentaje insignificante de la superficie total de la zeolita. Esto limita el uso de las zeolitas en aplicaciones que precisen moléculas de gran volumen, como las empleadas en química fina. Para solventar esta limitación comenzó a adquirir importancia el empleo de catalizadores sólidos con mayor tamaño de poro como los materiales mesoporosos ordenados.

- **Zeolita Beta**

La zeolita Beta fue sintetizada por primera vez por Wadlinger y col. en el año 1967 [4]. La estructura zeolítica BEA es producto de la desordenación estructural en la dirección cristalográfica de tres polimorfos ordenados: polimorfo A (tetragonal) y polimorfos B y C (monoclínicos). La estructura tridimensional que se muestra en la Figura 2.4 posee tres sistemas de canales: dos de ellos son ortogonales lineales y perpendiculares a la dirección (001), siendo su apertura de aproximadamente de 6.6 x 7,1 Å. El tercer sistema de canales es perpendicular a la dirección (100) con una apertura de 5.6 x 5.6 Å (Figura 2.5). Los tres tipos de canales están formados por anillos de 12 tetraedros [5].

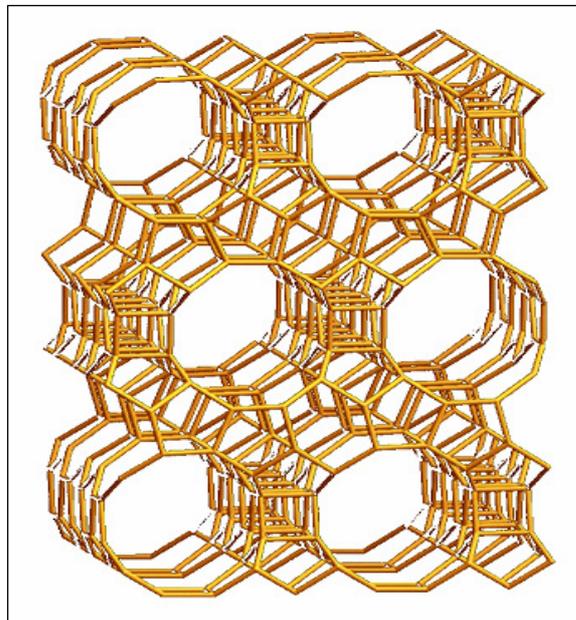


Figura 2. 4. Imagen tridimensional de la estructura de la zeolita Beta.

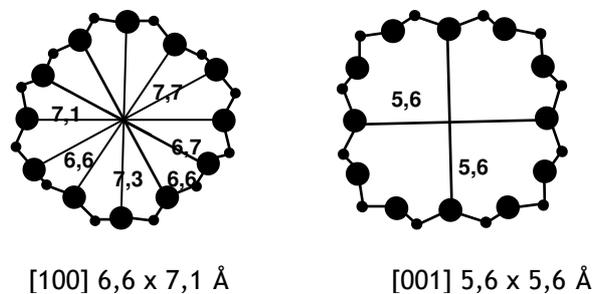


Figura 2. 5. Sistema de canales de la estructura de la zeolita Beta.

La relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de la zeolita Beta suele estar comprendida entre 10 y 100 aunque puede ser sintetizada con relaciones mayores a 150 [6].

Actualmente, uno de los métodos más usados para su síntesis es el empleado por Clambor y col. [7] en ausencia de cationes alcalinos y en medio básico, consiguiéndose suspensiones coloidales estables de partículas nanocristalinas (10 – 100 nm). Esta síntesis se basa en el calentamiento a temperaturas entre 75 y 200°C, preferentemente entre 130 y 150°C, de una mezcla de reacción que contiene una fuente de silicio (sílice amorfa, sílice fumante, gel de sílice...), una fuente de aluminio (óxido o hidróxido de aluminio, otra sal de aluminio, aluminato de un catión orgánico o aluminio metálico, siendo los más adecuados aluminio metálico o hidróxido de aluminio), un catión orgánico director de estructura en forma de hidróxido (TEAOH) y un bajo contenido en agua. El tiempo de síntesis dura entre cuatro y siete días a altas temperaturas (135°C). Para separar la dispersión coloidal de las aguas madres puede utilizarse filtrado o centrifugación.

También se están llevando a cabo investigaciones sobre la zeolita Beta basadas en intentar reducir el tamaño del cristal, logrando así mayor superficie externa. De este modo podrían utilizarse reactivos de mayor tamaño [8].

La zeolita con estructura BEA ha sido utilizada como catalizador en la acilación de compuestos aromáticos el anisol [9] o el 2- metoxinaftaleno [10], así como en las reacciones de alquilación de isobuteno con 2-buteno [11], hidroisomerización de alcanos [12] y síntesis del metiltercbutileter [13].

2.2. Materiales mesoporosos ordenados tipo MCM-41

En 1992 Mobil Oil dio a conocer el descubrimiento de una nueva familia de materiales mesoporosos ordenados, siendo el MCM-41 uno de sus miembros de mayor importancia [14], que se caracterizan por poseer una distribución regular de poros, entre 20 y 100 Å, comprendido dentro del rango del mesoporo, por lo que no presentan las limitaciones de las zeolitas para procesar moléculas voluminosas. Sin embargo, la acidez de estos materiales se asemeja a la de las sílices-alúminas amorfas, siendo muy inferior a la de las zeolitas, lo que condiciona su actividad catalítica. Estos factores limitan el uso de los materiales mesoporosos en numerosos procedimientos industriales. El material mesoporoso tipo MCM-41 (figura 2.6.) posee una estructura hexagonal con una superficie específica de, aproximadamente, 1000 m²/g y un tamaño de poro de 20-30 Å.

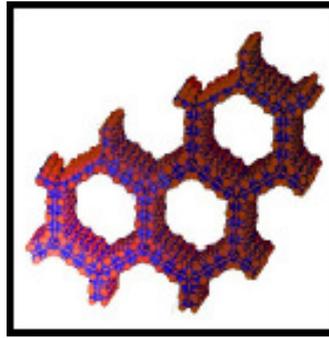


Figura 2. 6. Estructura del material mesoporoso MCM-41.

En 1998 se sintetiza el material SBA-15 que posee una menor superficie específica que el MCM-41, mayor tamaño de poro ($650 \text{ m}^2/\text{g}$ y 70 \AA .) y mayor espesor de la pared, ocasionándose un incremento en la estabilidad hidrotérmica del material. [15]

La diferencia fundamental de estos materiales con respecto a las zeolitas es que, pese a tener cierto orden en la disposición de sus poros, las paredes de estos materiales son amorfas y presentan una menor estabilidad térmica e hidrotérmica.

En la síntesis del MCM-41 se requiere de una fuente de silicio y otra de aluminio así como una plantilla de surfactante que suele estar compuesto de una cadena alquilo de más de seis átomos de carbono. Se han descrito varios mecanismos para explicar la formación de esta mesoestructura. En todos ellos se obtiene un material con paredes amorfas y repletas de defectos estructurales debidos a la hidrólisis de la sílice en medio básico y a su posterior condensación. Como la hidrólisis no es completa en todos los átomos de silicio, aparecen grupos silanoles (Si-OH) en las paredes. Al calcinar los materiales, y eliminar las moléculas de surfactante, se produce una ligera contracción de la estructura por la condensación de los grupos silanoles.

El primer mecanismo propuesto para la síntesis del MCM-41 es el de “Cristal Líquido” (LCT) [14] en el que la fase sólida resultante adopta la estructura del cristal líquido formando por el surfactante. En este caso, el papel director de la estructura lo desempeña de forma dominante el surfactante, aunque también tienen influencia las condiciones de síntesis, como se observa en la Figura 2.7 (mecanismo A). El surfactante se encuentra en una concentración determinada formando micelas que posteriormente se agrupan a través de la estructura de cristal líquido. Sobre esta agrupación de micelas se produce la condensación de las especies de silicio. Por último se calcina el material eliminándose el surfactante que deja al descubierto los diferentes canales porosos.

Otros autores llegaron a la conclusión de que no es necesaria la formación del cristal líquido para estabilizar el sistema sílice-surfactante. El mecanismo se produce mediante interacciones electrostáticas orgánicas-inorgánicas entre las micelas y las especies de silicio formándose así dos o tres capas de silicio sobre la micela. Posteriormente se produce de forma espontánea el empaquetamiento en una fase mesoporosa ordenada y su calcinación. Este mecanismo se muestra en la figura 2.7. (Mecanismo B).

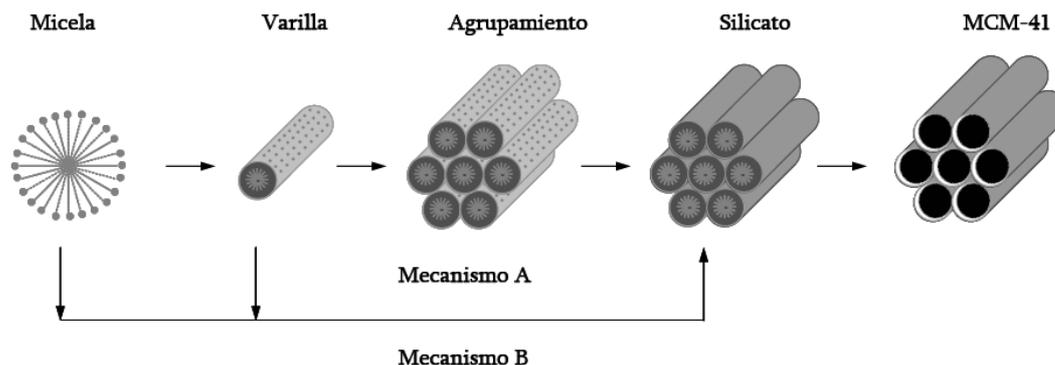


Figura 2. 7. Esquema del mecanismo del cristal líquido aplicado a la formación de MCM-41.

En estos materiales existe la posibilidad de incorporar heteroátomos diferentes al silicio, proporcionándoles una cualidad muy importante, pudiéndose sintetizar materiales con la estructura del MCM- 41 y una mayor estabilidad térmica, mecánica o estructural. Estos elementos se pueden incorporar en la superficie de los canales o integrando las paredes y pueden dotar de funcionalidad al material. Ejemplos de estas estructuras son el Ti-MCM-41, V-MCM-41, Mn-MCM-41, Fe- MCM-41, B-MCM-41 y Al-MCM-41 que es el más estudiado y objeto de estudio del presente proyecto [16, 17, 18].

La primera vez que se utilizó el material Al-MCM-41 fue como catalizador en el craqueo catalítico de gasoil, viéndose favorecida la formación de gasolina frente a la utilización convencional del catalizador zeolítico tipo USY [19] y además ha sido utilizado en otros procesos de refino, como reacciones de isomerización de parafinas e isoparafinas sobre Pt/Al-MCM-41, y reacciones de oligomerización de olefinas para formar isobutileno a isoamileno para la producción de MTBE y TAME. Asimismo se ha descrito el empleo de Al-MCM-41 en reacciones de craqueo de polipropileno y polietileno de alta y baja densidad [20].

Este tipo de estructuras ha abierto una nueva vía para el desarrollo de nuevos procesos catalíticos o de separación en los que estén involucradas moléculas muy voluminosas, del tipo

de las empleadas en química fina, producción de fármacos, aditivos para comestibles o productos de perfumería. En química fina, se ha empleado este material en reacciones de alquilación de Friedel-Crafts de moléculas voluminosas como el 2,4-tercbutilfenol con alcohol cinámico [21] o la acilación de 2-metoxinaftaleno con anhídrido acético en posición seis. También ha sido utilizado para la alquilación de azúcares con alcoholes en la obtención de alquilglucósidos [23].

En este proyecto se estudian materiales que tratan de aunar el tamaño de poro de los materiales mesoestructurados y la acidez de las zeolitas. Este objetivo se puede conseguir mediante dos formas. La primera de ellas consiste en la obtención de “Zeolitas de porosidad jerarquizada” mediante la generación de porosidad adicional en las zeolitas. Y la segunda consiste en la síntesis de “Materiales mesoporosos con paredes zeolíticas”, dichos materiales serán el objeto de estudio del presente proyecto.

2.3. Zeolitas de porosidad jerarquizada

En los últimos años se han hecho numerosos esfuerzos para lograr introducir mesoporos en las estructuras zeolíticas. Éstos han dado, como resultado, materiales con una distribución bimodal de tamaño de poro que pueden diferenciarse en tres tipos. En la figura 2.8 se presentan las ilustraciones esquemáticas de cada uno de ellos.

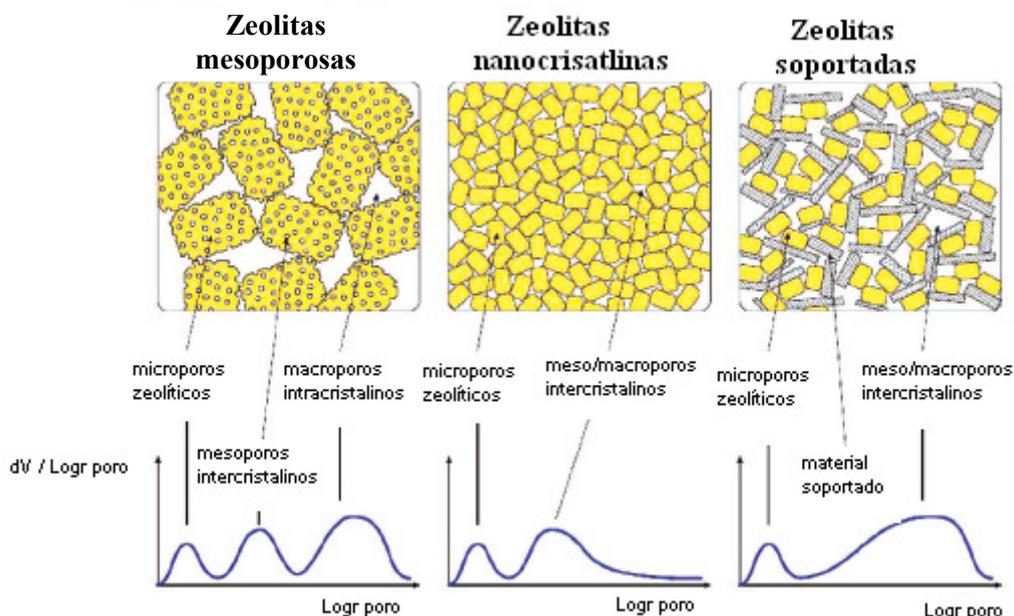


Figura 2. 8. Tipos de materiales zeolítico- porosos.

El primero, zeolitas con cristales jerarquizados, incluye los microporos propios de la estructura zeolítica y porosidad adicional intercrystalina en el rango de los mesoporos. El segundo tipo, zeolitas nanocrystalinas, se caracteriza por presentar tamaños de cristal inferiores a 100 nm, es decir, mucho menores de lo habitual, cuyo empaquetamiento genera la aparición de una porosidad adicional. Y el tercer tipo, zeolitas soportadas, que no solo contienen cristales de zeolita sino que éstos están soportados en el sistema poroso por otros materiales, por tanto aparecen mesoporos resultado de la presencia de los materiales no zeolíticos además de los microporos de la zeolita [24].

2.4. Materiales mesoporosos ordenados con paredes zeolíticas

Los materiales mesoporosos ordenados superan la limitación de las zeolitas en cuanto al tamaño de poro, pero no poseen elevada fuerza ácida, impidiendo su uso en muchas reacciones de petroquímica y química fina. Para aunar las ventajas de las zeolitas y de los materiales mesoporosos ordenados, fuerza ácida y tamaño de poro, surgieron los materiales híbridos zeolíticos-mesoporosos [25, 26]. Dichos materiales mejoran la estabilidad y la actividad de los materiales mesoporosos ordenados. Consiste en cristalizar las paredes del material provocando un aumento en la estabilidad térmica e hidrotérmica del material mesoporoso ordenado así como una mayor actividad. Este proceso va a permitir el uso de estos catalizadores para multitud de procesos químicos en los que intervengan moléculas voluminosas.

Una de las estrategias que se han empleado para introducir orden cristalino a un material mesoporoso ordenado es la preparación de un material utilizando simultáneamente un agente director de la estructura y un surfactante en el gel de partida. Con esta estrategia se consiguen mejoras en la estabilidad y en la acidez pero la fase zeolítica aparece segregada con la mesoporosa. También se puede llevar a cabo la síntesis de grandes cristales de zeolita, sometidos a un tratamiento posterior para generar mesoporos en ellos, eliminando las moléculas de silicio. También es posible crear estos mesoporos empleando partículas de carbón, que son añadidas en el gel de síntesis de la zeolita. Cuando el cristal crece, las partículas de carbón quedan en el interior del cristal y su eliminación mediante tratamiento térmico provoca la aparición de mesoporos en el cristal zeolítico [27]. La desventaja de este proceso es la imposibilidad de crear mesoporos uniformes y distribuciones de poro bien definidas. Además la necesidad del proceso de desaluminización provoca una pérdida de parte del material zeolítico de partida.

Otra ruta posible es la síntesis de un material mesoporoso al que se somete a una recristalización posterior con una solución del agente director de estructura zeolítica. Se ha

intentado la recristalización de materiales mesoporosos con aluminio de tipo MCM-41 y HMS, mediante intercambio iónico con una disolución diluida de TPAOH, seguido de una digestión con glicerol [24]. Recientemente se ha llevado a cabo un procedimiento similar sobre un aluminosilicato con estructura mesoporosa tipo SBA-15. [28]. El grupo de Kaliguine ha descrito procedimientos para recristalizar materiales amorfos tipo SBA-15 con aluminio [29] o con titanio [26]. La estructura debe de ser estabilizada mediante la carbonización del alcohol furfúlico en el interior de los mesoporos para así, evitar el colapso de la misma [30]. El problema de esta estrategia es que se forma fase zeolítica disminuyendo rápidamente el área superficial. En ocasiones, el material mesoporoso se transforma en un agregado de nanocristales de zeolita en el que la mayor parte de la superficie corresponde a microporos.

Se puede realizar una variación a esta ruta mediante el recubrimiento de las paredes del material mesoporoso con precursores zeolíticos. En este caso la síntesis tendrá lugar en dos etapas, una primera en la que se prepara el material mesoestructurado convencional y la segunda para impregnarlo en el gel de precursores de precursores de zeolita.

La última estrategia, empleada en el presente proyecto, consiste en el uso de precursores zeolíticos posteriormente ensamblados alrededor de las micelas de surfactante para obtener un material mesoporoso con paredes formadas por estos precursores (figura 2.9). Pinnavaia ha sintetizado de esta forma, materiales con estructura mesoporosa hexagonal, de tipo MSU, a partir de precursores de Zeolita Y [31], ZSM-5 y Beta [32] ensamblados alrededor de micelas de CTAB. También han sintetizado materiales mesoporosos con sistemas de poro de agujero de gusano partiendo de precursores zeolíticos y empleándose como surfactante el CTAB, dodecilamina o trietanolamina. [33] En todas las investigaciones se obtuvieron materiales con una elevada estabilidad térmica e hidrotérmica y con una actividad catalítica muy superior a la del material mesoporoso correspondiente.

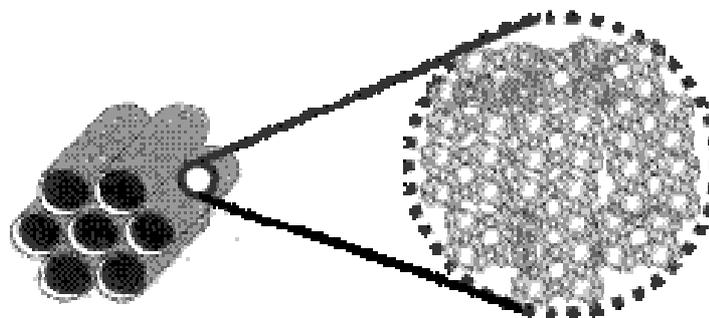


Figura 2. 9. Esquema de un material híbrido mesoporoso zeolítico.

Recientemente se ha descrito un método para formar materiales mesoporosos utilizando CTAB y precursores de zeolita Beta y faujasita en medio extremadamente ácido mediante una estrategia muy similar a la explicada anteriormente [34]. Se ha demostrado que los precursores de faujasita pierden su microestructura a pH bajos, mientras que los de zeolita Beta sobreviven y es posible incorporarlos a la estructura de un material similar al MCM-41.

2.5. Acilación de Friedel-Crafts

La acilación de Friedel-Crafts es uno de los métodos más empleados para la obtención de cetonas aromáticas. Estos compuestos poseen una elevada importancia a nivel industrial debido a su uso en la preparación de productos farmacéuticos, agroquímicos y perfumes. En la reacción se produce la sustitución de un átomo de hidrógeno por un grupo acilo en un compuesto aromático, tal y como se representa el figura 2.10.

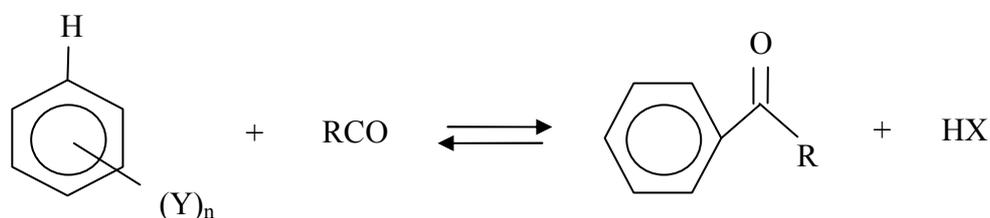
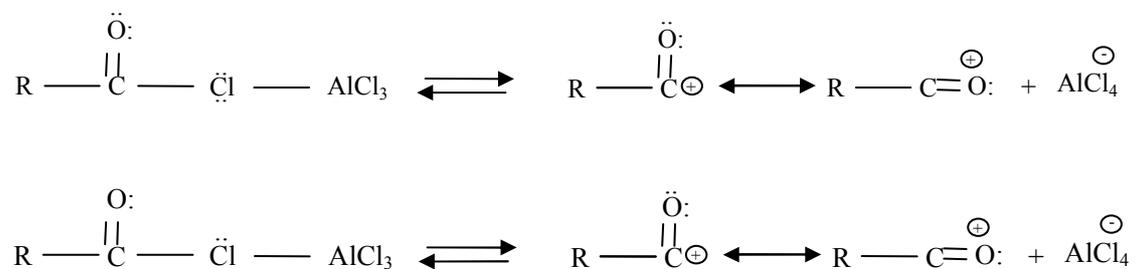


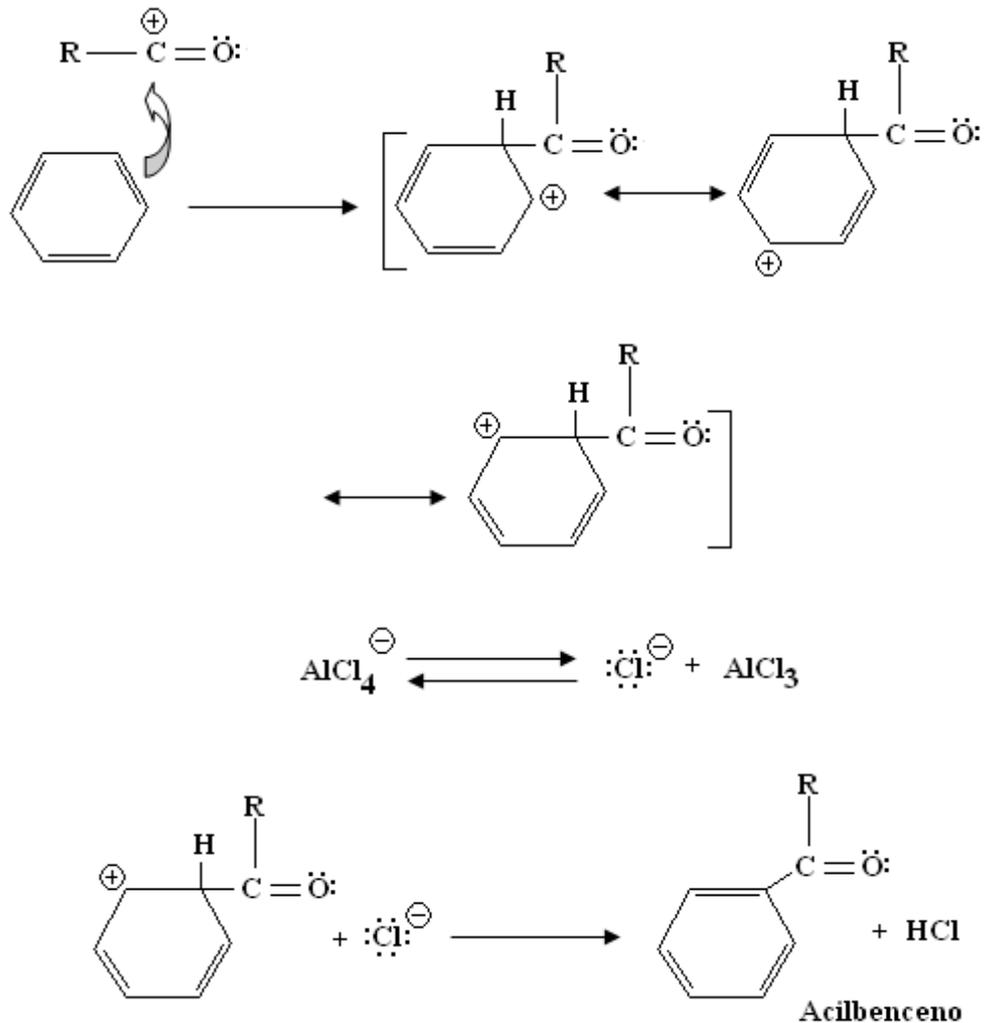
Figura 2. 10. Acilación de Friedel- Crafts de los compuestos aromáticos.

El método convencional para la preparación de estas cetonas aromáticas consistía en la reacción de hidrocarburos aromáticos con derivados de ácidos carboxílicos en presencia de un catalizador homogéneo, que podía ser un ácido de Lewis (AlCl_3 , FeCl_3 , BF_3 , ZnCl_2 , TiCl_4) o un ácido de Brønsted (ácido polifosfórico o HF) [35, 36]. El mecanismo del mismo consiste en [37]:

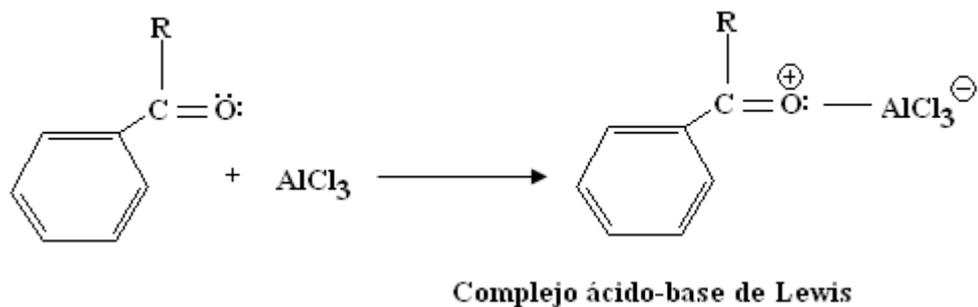
1º) Coordinación del catalizador ácido con el oxígeno del grupo carbonilo que se va a introducir en la molécula orgánica para la formación de un ión acilo.



2º) El ión acilo ataca al anillo aromático dando lugar el catión ciclohexadienilo, que pierde un protón para dar acilbenceno.



A continuación se puede observar el camino inverso que habría que seguir para obtener un complejo ácido-base a partir del acilbenceno:



El grupo carbonilo que tiene la cetona, posee electrones no enlazantes que se complejan con el ácido de Lewis formando el complejo ácido-base de Lewis. La mayor desventaja que presenta este método se encuentra en la necesidad de utilizar cantidades estequiométricas de catalizador para evitar la formación de un complejo estable entre el ácido de Lewis y la cetona. Como este complejo contiene gran cantidad de agua no es posible recuperar el ácido traduciéndose en graves problemas de corrosión. Además se forma una gran cantidad de productos tóxicos, entre ellos gran parte del catalizador que no se puede recuperar, dando lugar a un proceso contaminante y caro.

Posteriormente se comienza a estudiar el uso de ácidos de Lewis más débiles que formasen complejos menos estables manteniendo su capacidad catalítica [38]. Las sales de bismuto (III) [39] y los triflato de tierras raras [40] dieron buenos resultados manteniendo una alta actividad catalítica, pero era necesario seguir empleando altas cantidades de catalizador y su recuperación no era nada sencilla. Como la legislación medioambiental cada vez es más exigente se propone la catálisis heterogénea como alternativa.

Las zeolitas han ofrecido importantes resultados en la acilación de Friedel-Crafts. En 1985 se llevó a cabo la acilación de tolueno y xileno con ácidos carboxílicos y con la zeolita-Y como catalizador. La zeolita Beta es la más empleada para la acilación de ariléteres [41], compuestos aromáticos [42] y heterociclos [43]. La empresa Rodhia estudió la acilación del anisol para dar lugar al para-acetilanisol empleando una zeolita como catalizador tal y como se representa en la figura 2.11. Este proceso permitió aumentar la selectividad de dicha acilación, reduciéndose los costes de explotación y los vertidos generados [44].

En los últimos años se ha llevado a cabo un importante trabajo de investigación sobre la utilización de catalizadores ácidos heterogéneos en las reacciones de acilación. Sin embargo, ya en 1947 se obtuvieron interesantes resultados en la acilación de tiofeno con cloruro acético utilizando como catalizador Mordenita [45] y posteriormente empleando Nafion-H como catalizadores para la misma reacción [46].

Además hay que destacar los materiales mesoporosos con propiedades ácidas para llevar a cabo la acilación. Se ha conseguido un 40% de conversión en la acilación del 2-metoxinaftaleno mediante el uso del material mesoporoso Al-MCM-41 impregnado con ácido sulfúrico [47]. También se ha intentado la misma reacción con Al-MCM-41 sin impregnar dando lugar a peores resultados [48].

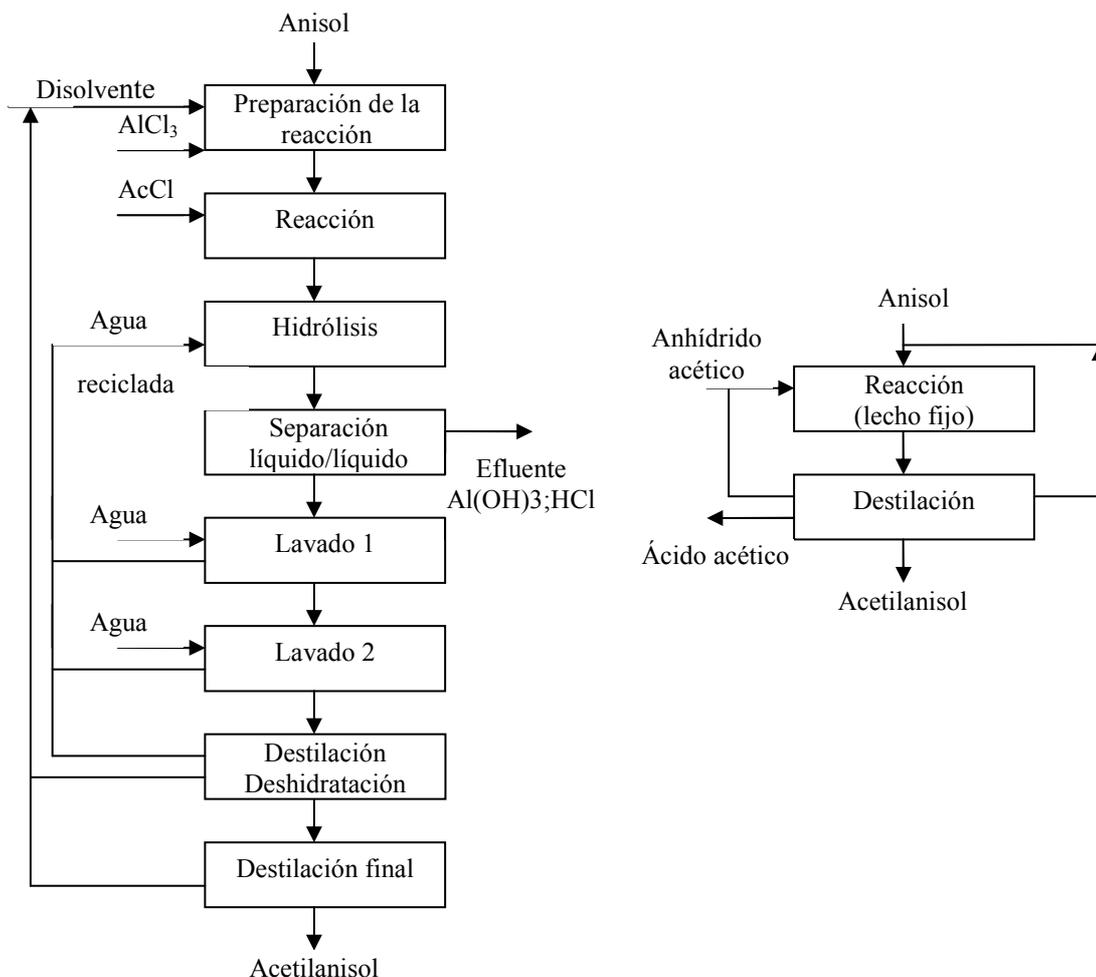


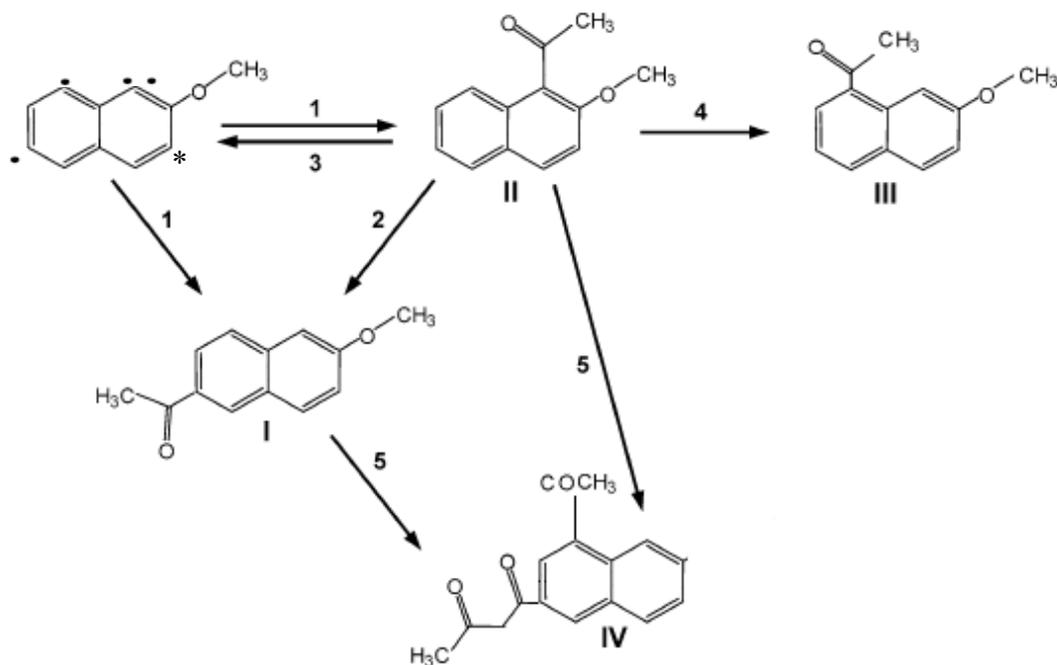
Figura 2. 11. Diagrama de flujo del proceso convencional y mediante lecho zeolítico de la acilación del anisol patentados por la empresa Rhodia.

En los últimos años se ha desarrollado el uso de sílices mesoporosas funcionalizadas con ácidos aquilsulfónicos. Este catalizador consigue unir la acidez requerida para la acilación de Friedel-Crafts de las zeolitas y el tamaño de poro de los materiales mesoporosos [36].

2.5.1. Acilación del 2-metoxinaftaleno

La acilación del 2-metoxinaftaleno en la posición 6 es de particular interés en la industria, ya que éste es un compuesto intermedio en la síntesis de compuestos farmacéuticos, es el precursor del antiinflamatorio naproxeno.

El mecanismo de la reacción, empleando cloruro de acetilo como agente acilante, se puede observar en la figura 2.12. Consiste en una acilación directa, con cloruro de acetilo, del 2-metoxinaftaleno. Existen cuatro posiciones diferentes en las que puede acilarse el 2-metoxinaftaleno que se muestran en la siguiente figura.



- • Posición más activada
- Posiciones activadas
- * Posición menos activada

Figura 2. 12. Esquema del mecanismo de acilación del 2-metoxinaftaleno.

El compuesto de interés es el 6-acetil-2-metoxinaftaleno (I) que se encuentra activada pero no favorecida junto con la 8-acetil-6-metoxinaftaleno (III). La posición favorecida cinéticamente es la 1-acetil-2-metoxinaftaleno y la posición 3-acetil-2-metoxinaftaleno se encuentra poco activada, por lo que es poco probable.

De la acilación directa se obtiene 1-acetil-2-metoxinaftaleno (II) y 6-acetil-2-metoxinaftaleno (I de fig. 2.12) El II sufre una transacilación intermolecular transformándose en I o en III. (2,4 fig. 2.11). El I también puede sufrir una protodeacilación volviendo a producirse 2-metoxinaftaleno (3 fig. 2.11) El I y el II pueden transformarse en diacetilmetoxinaftaleno mediante una acilación de monoácidos. (5 fig. 2.11) [49]. Para mejorar el rendimiento hacia el producto I es necesario trabajar con altas relaciones iniciales 2MN/acilante que favorecen la transformación de II en I a elevados tiempos de reacción.

De los cuatro isómeros posibles se forman principalmente el 1-acetil-2-metoxinaftaleno, posición orto, y el 6-acetil-2-metoxinaftaleno, posición para, debido a que el grupo metoxi es orientador orto,-para por su mayor densidad electrónica negativa. El tamaño de éstos y del

reactivo (figura 2.13) condiciona la actividad catalítica debido a que podrían presentar impedimentos estéricos y difusionales en los poros del catalizador. Del mismo modo, es importante la orientación del grupo sustituyente sobre el anillo aromático, dependiendo del tamaño del poro y del volumen de dicho grupo se ven más favorecidas unas posiciones u otras. Es decir, en un poro grande (mesoporo) se ve muy favorecida la posición en orto, sin embargo, en poros menores se impide estéricamente esta posición favoreciéndose la sustitución en para.

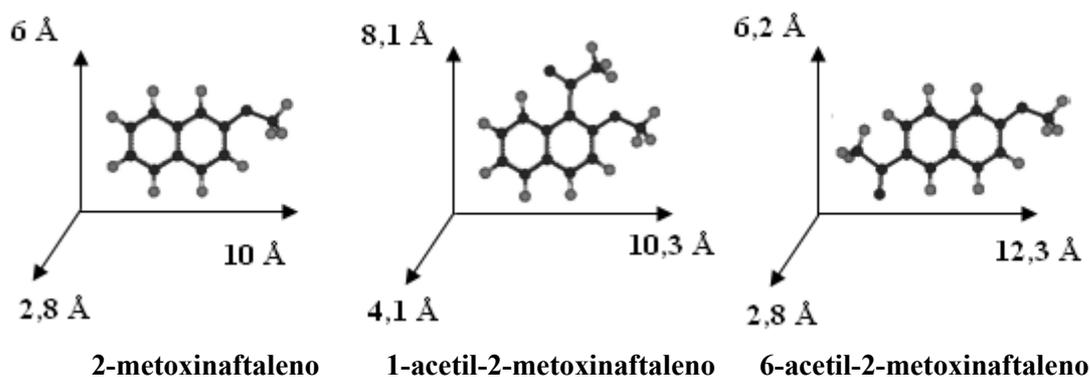


Figura 2. 13. Tamaño del reactivo y productos principales de la acilación del 2-metoxinaftaleno.

La reacción de acilación del 2-metoxinaftaleno se ha estudiado empleando zeolitas ácidas y se ha concluido que las más indicadas son las de tamaño de poro de grande que solventan los impedimentos estéricos y difusionales [45, 48]. Se ha podido conducir la reacción hacia la formación del producto deseado gracias a la selectividad de forma, obteniéndose experimentalmente los mejores resultados con la zeolita Beta y su poliformo C, denominado ITQ-17 [50]. Esta reacción ha sido estudiada sobre muchos catalizadores diferentes. Los resultados de selectividad y conversión para algunos de ellos, a 24 horas de reacción, se recogen en la siguiente Tabla.

Tabla 2. 2. Valores de conversión y selectividad hacia el 6-acetil-2-metoxinaftaleno en la acilación de 2MN, con diferentes catalizadores [47].

CATALIZADOR	Conversión (%)	Selectividad hacia el 6-Acetil-2-metoxinaftaleno (%)
Zeolita β	43,4	54,7
Al-MCM-41	35,2	1,8
Zeolita USY	42,4	15,3
Sílice- alúmina	36,3	13,1
ZSM-5	38,4	13,4
SO ₄ ²⁻ /Al-MCM-41	60,1	72,1

Tal y como se muestra en la Tabla 2.2 los mejores valores de selectividad y conversión se observan en la zeolita Beta, a excepción del catalizador $\text{SO}_4^{2-}/\text{Al-MCM-41}$. Su alta capacidad catalítica y selectividad hacia el producto de interés fue estudiada y publicada, en el 2004, por el grupo de investigación de Selvaraj y col. [47].

3. OBJETIVOS

3. OBJETIVOS

Actualmente existen numerosos procesos industriales que hacen uso de catalizadores ácidos, normalmente se utilizaban catalizadores homogéneos, como el AlCl_3 o H_2SO_4 . Sin embargo, los crecientes requerimientos ambientales obligan a sustituir estos catalizadores por catalizadores heterogéneos, que son más limpios.

Los materiales zeolíticos con aluminio son los que están actualmente sustituyendo a los catalizadores heterogéneos, pero su pequeño tamaño de poro puede suponer limitaciones al catalizar moléculas voluminosas. Esto ha provocado que se incremente el interés por los materiales mesoestructurados para procesos de catálisis ácida, sin embargo, su menor fuerza ácida ha impedido el desarrollo óptimo de algunas reacciones. Por estas razones, se comienza la investigación y desarrollo de materiales híbridos zeolítico-mesoporosos, que incorporen el tamaño de poro de los materiales mesoporosos y la fuerza ácida de las zeolitas.

La acilación de Friedel- Crafts de 2-metoxinaftaleno ha sido una de las reacciones que ha tenido que modificar el uso de catalizadores homogéneos por catalizadores heterogéneos. Esta reacción es importante a nivel industrial porque permite la obtención de 6-acetil-2-metoxinaftaleno, precursor del Naproxen y producto farmacéutico de gran interés.

El objetivo principal del presente proyecto de investigación es la caracterización y estudio de la actividad catalítica de materiales híbridos zeolítico (Beta)-mesoporosos (MCM-41) en los que se incorpora aluminio como heteroátomo. Se pretenden estudiar la influencia de las siguientes variables en la reacción de acilación del 2-metoxinaftaleno:

- Tiempo de precrystalización.
- Cantidad de aluminio añadida al catalizador.

Por otro lado se va a estudiar la desactivación del material híbrido HBM (0+2) mediante los siguientes experimentos:

- Inhibición por la adición de producto al inicio de la reacción.
 - Desactivación que se produce en el catalizador como consecuencia de su reutilización.
 - Desactivación que se produce en el catalizador como consecuencia de su regeneración.
-

4. METODOLOGÍA

4. METODOLOGÍA

En este apartado se recoge la metodología seguida para la síntesis y caracterización de los materiales híbridos zeolíticos-mesoporosos empleados en el presente proyecto, así como la instalación experimental y condiciones de reacción en las que se ha llevado a cabo la acilación del 2-metoxinaftaleno.

4.1. Reactivos utilizados

En el desarrollo de la presente investigación se han utilizado los siguientes productos comerciales.

- Líquidos
 - Cloruro de acetilo
 - Fórmula: CH_3COCl
 - Peso molecular: 78,50 g/mol
 - Pureza: 98 %
 - Densidad: 1,104 g/cm³
 - Fabricante: ALDRICH
 - Hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH)
 - Fórmula: $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}(\text{OH})$
 - Peso molecular: 147,27 g/mol
 - Pureza: 35 %
 - Densidad: 1,023 g/cm³
 - Fabricante: ALFA
 - Nitrobenceno
 - Fórmula: $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$
 - Peso molecular: 123,11 g/mol
 - Pureza: 99 %
 - Densidad: 1,204 g/cm³
 - Fabricante: ALDRICH
 - Sulfolano
 - Fórmula: $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{S}$
 - Peso molecular: 120,77 g/mol
 - Pureza: 99 %
 - Densidad: 1,261 g/cm³
 - Fabricante: ALDRICH

- Tetraetilortosilicato (TEOS)
 - Fórmula: $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$
 - Peso molecular: 208,33 g/mol
 - Pureza: 98 %
 - Densidad: 0,934 g/cm³
 - Fabricante: ALDRICH
 - Sólidos
 - Bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB)
 - Fórmula: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{Br})(\text{CH}_3)_3$
 - Peso molecular: 364,45 g/mol
 - Pureza: ≥ 99 %
 - Fabricante: ALDRICH
 - Escamas de aluminio
 - Fórmula: Al
 - Peso molecular: 26,28g/mol
 - Pureza: 99,9 %
 - Fabricante: ALDRICH
 - Isopropóxido de aluminio (IPA)
 - Fórmula: $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$
 - Peso molecular: 204,24 g/mol
 - Pureza: 98 %
 - Densidad: 1,035 g/cm³
 - Fabricante: ALDRICH
 - Sílice fumante
 - Fórmula: SiO_2
 - Peso molecular: 60,08 g/mol
 - Pureza: 99,8 %
 - Fabricante: FLUKA
 - 2-Metoxinaftaleno (2MN)
 - Fórmula: $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}$
 - Peso molecular: 158,20 g/mol
 - Fabricante: ALDRICH
 - 6-Acetil-2-metoxinaftaleno (6A-2MN)
 - Fórmula: $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_3$
 - Peso molecular: 227,24 g/mol
 - Pureza: 99 %
 - Fabricante: ALDRICH
-

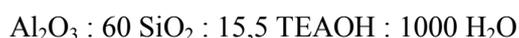
4.2. Síntesis de catalizadores

Se han utilizado tres tipos de catalizadores diferentes en la presente investigación, una zeolita con estructura BEA, un material mesoporoso ordenado tipo MCM-41 (Al-MCM-41) y materiales mesoporosos con paredes zeolíticas (HBM). A continuación se describen los métodos de síntesis de cada uno de ellos.

4.2.1. Síntesis de zeolita Beta

El método empleado en la síntesis de la zeolita Beta fue desarrollado y descrito previamente por Cambor y col. [51]. Las fuentes de silicio y aluminio necesarias para la preparación del gel de síntesis son la sílice fumante (SiO_2) y escamas de aluminio.

En primer lugar se preparó el gel de síntesis con la siguiente composición molar:



Tras 20 horas de envejecimiento a temperatura ambiente se procedió a la cristalización del gel a presión autógena en un autoclave de teflón, a una temperatura de 135 °C durante 7 días.

El producto sólido obtenido se separó de las aguas madres de cristalización mediante centrifugación a 11000 rpm durante 30 minutos y se lavó con agua desionizada repitiendo la operación tres veces para asegurar la completa separación. Finalmente se secó a 110 °C durante una noche y se calcinó a 550 °C durante cinco horas utilizando una rampa de calefacción de 1,8 °C/min.

4.2.2. Síntesis del material mesoporoso Al-MCM-41

La síntesis de la Al-MCM-41, mediante el método hidrotérmico desarrollado por Matsumoto y sus colaboradores, se lleva a cabo utilizando NH_3 al 32% en agua, como agente mineralizante. Tras la hidrólisis básica de las fuentes de aluminio (IPA) y silicio (TEOS), se añade esta solución a una disolución de CTAB que actuará como molde para la formación de la estructura mesoporosa y se deja cinco horas envejeciendo. Transcurrido este tiempo la solución se somete a tratamiento hidrotérmico a 110°C y presión autógena durante dos días para después filtrarlo, lavarlo varias veces con agua desionizada y secarlo a 110°C durante toda una noche.

Por último el producto sólido se calcina durante cinco horas a 550°C mediante el uso de una rampa de calefacción de 1,8°C/min, obteniéndose un material con la siguiente composición 1,0 SiO₂: 0,017 Al₂O₃: 0,152 CTAB: 28 NH₃: 141,2 H₂O [52].

4.2.3. Síntesis del material híbrido HBM

Para la síntesis del material híbrido zeolítico-mesoporoso (HBM) se llevó a cabo el método que se describe a continuación.

En primer lugar se prepara un gel con precursores de zeolita Beta que se introduce en un reactor de síntesis un tiempo variable entre 0 y 3 días, denominado tiempo de precrystalización. Se prosigue con la formación de una estructura mesoporosa que contenga los precursores de zeolita Beta mediante el empleo de CTAB como agente surfactante y, añadiéndose agua desionizada, la mezcla se agita unas 4 horas y posteriormente se introduce en un autoclave y es sometida a un tratamiento hidrotérmico a presión autógena durante dos días a 110°C. El producto sólido obtenido se separa por filtración, se lava con agua desionizada y se seca a 110°C durante una noche. Posteriormente se calcina en aire a 550°C durante 5 horas.

De esta forma, se obtuvieron los materiales HBM (0+2), HBM (1+2), HBM (2+2) y HBM (3+2) en función de su tiempo de precrystalización, siendo éste de 0, 1, 2 o 3 días respectivamente. En la Tabla 4.1 se recogen los diferentes catalizadores en función del tiempo de precrystalización.

Tabla 4. 1. Influencia del tiempo de precrystalización.

MATERIAL	TIEMPO DE PRECRISTALIZACIÓN (días)	TIEMPO DE TRATAMIENTO HIDROTÉRMICO (días)	RELACIÓN Si/Al
HBM(0+2)	0	2	30
HBM(1+2)	1	2	30
HBM(2+2)	2	2	30
HBM(3+2)	3	2	30

Por otro lado, en el presente proyecto se va a estudiar la influencia de la relación silicio-aluminio del material HBM (0+2) en la acilación del 2-metoxinaftaleno. Para ello se variará la cantidad de escamas de aluminio que se añade en el gel síntesis. En la siguiente Tabla se muestran los catalizadores obtenidos en función de la relación Si/ Al.

Tabla 4. 2. Influencia en la relación Si/Al.

MATERIAL	TIEMPO DE PRECRISTALIZACIÓN (días)	TIEMPO DE TRATAMIENTO HIDROTÉRMICO (días)	RELACIÓN Si/Al
HBM(0+2) ₁₅	0	2	15
HBM(0+2) ₃₀	0	2	30
HBM(0+2) ₆₀	0	2	60
HBM(0+2) ₁₂₀	0	2	120

4.3. Técnicas de caracterización

Los catalizadores sintetizados se caracterizaron mediante diferentes técnicas instrumentales para determinar sus principales propiedades fisicoquímicas y estructurales.

4.3.1. Difracción de Rayos X

La difracción de Rayos X es una técnica que proporciona información cualitativa de la cristalinidad del material (alto ángulo) y del ordenamiento mesoscópico (bajo ángulo). Dicha técnica se basa en la ley de Bragg, que relaciona las distancias interatómicas con la longitud de onda de la radiación incidente y con el ángulo de incidencia.

$$n\lambda = 2d\sin(\theta)$$

Los Rayos X son radiaciones electromagnéticas con longitud de onda del orden de 10 Å que se generan cuando los electrones, previamente acelerados y con una determinada energía cinética, chocan contra una superficie sólida, transformándose en radiación de distintas longitudes de onda. La radiación se hará incidir en el material a analizar provocándose dispersión por varios átomos, originándose radiación en todas direcciones. En el cristal, donde las relaciones de fase son fijas y repetitivas, el perfil de dispersión se convierte en picos definidos (difracción). Cada fase cristalina tiene un diagrama característico de Rayos X, lo que permite identificarlo y diferenciarlo del resto de fases.

El estudio ha sido realizado utilizándose un difractómetro de polvo Philips modelo PW3040/00 X'Pert MPD/MRD, con un cátodo de cobre y un monocromador secundario de carbono que utiliza una radiación de CuK α con una longitud de onda de 1,542 Å.

4.3.2. Adsorción –desorción de nitrógeno

Mediante la técnica de adsorción-desorción de N₂ a 77 K se pueden determinar propiedades texturales de los materiales como son la superficie específica, el volumen de poro y

la distribución de tamaños de poro empleando modelos matemáticos. La adsorción de nitrógeno se llevó a cabo a 77 K en equipos de adsorción volumétrica empleando para ello un Micromeritics Tristar 3000. Los modelos utilizados en el análisis fueron:

- La superficie específica fue estimada utilizando el método BET (Brunauer-Emmett-Teller) [53].
- La distribución de tamaño de poro fue calculada empleando el método BJH (Barret-Jouner-Hallenda) para los materiales mesoporosos [54].
- El volumen de los microporos se calculó empleando el modelo t-plot utilizando la ecuación de Harkins-Jura:

$$t = \left(\frac{A}{B - \log\left(\frac{P}{P_0}\right)} \right)^C \quad \text{donde: } A, B, C \text{ son números característicos que dependen del catalizador}$$

Para llevar a cabo el procedimiento experimental fue necesario una desgasificación previa a 300°C de la muestra a estudiar con el fin de eliminar todo tipo de compuestos inicialmente adsorbidos sobre la superficie.

4.3.3. Espectroscopia por emisión atómica de plasma inducido

Esta técnica permite determinar el contenido de aluminio de las muestras mediante el espectro de emisión de estos elementos originado por la acción de un plasma de argón cuya temperatura ronda los 1000 K.

El equipo empleado es un espectrómetro VRIAN VISTA AX. Es necesario que las muestras se encuentren completamente disueltas antes del análisis, para lo que se realiza una digestión ácida de las mismas a temperatura elevada.

4.3.4. Desorción térmica programada de amoníaco

Las medidas de desorción térmica programada de amoníaco (TPD) se realizaron en un equipo Micromeritics AutoChem 2910 con el fin de determinar la acidez y la distribución de la fuerza ácida de los diferentes catalizadores.

Inicialmente se somete a los catalizadores a un tratamiento de desgasificación para conseguir la eliminación de las sustancias adsorbidas tanto física como químicamente en sus

centros ácidos. La desgasificación se realiza, bajo una corriente de Helio (50 ml/min), mediante una rampa de calefacción controlada de 15°C/min hasta llegar a los 560°C manteniéndose en esta temperatura durante 30 minutos. Tras esto se enfría la muestra hasta 180 °C haciéndose pasar una corriente de amoníaco durante 30 minutos. Posteriormente es sometido a un tratamiento de fisisorción en flujo de Helio para eliminar el amoníaco fisisorbido en la superficie para que, de esta forma, sólo permanezca el quimisorbido en los centros ácidos. Finalmente se realiza la desorción térmica programada sometiendo a la muestra a una rampa de temperatura controlada (15°C/min) bajo flujo de Helio (50 ml/min) hasta alcanzar los 550°C y manteniendo dicha temperatura durante 30 minutos. El amoníaco desorbido a las diferentes temperaturas es arrastrado por la corriente de Helio y se registra mediante un detector de conductividad térmica.

La cantidad 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. La temperatura en el máximo de la curva de desorción está relacionada con la fortaleza de los centros ácidos y su valor se puede utilizar con fines comparativos.

4.3.5. Microscopía electrónica por transmisión

Es una técnica que permite estudiar propiedades estructurales de los materiales: tamaño, forma y ordenamiento de cristales. Está indicada especialmente para aquellos materiales que presentan espesores de partícula reducidos debido a que su resolución es mayor que la de microscopía de barrido. Para ello se utiliza un microscopio electrónico de transmisión, que se sirve de un haz de electrones para visualizar un objeto. Debido a que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la de la luz (microscopio óptico) pueden mostrar estructuras mucho más pequeñas. De esta manera se pueden obtener micrografías de la estructura porosa de los materiales sintetizados.

Al pasar el haz de electrones por un grupo de lentes electromagnéticas del equipo, se obtendrán diferentes tipos de radiaciones en función de cómo sea la interacción entre la materia y los electrones. Algunos electrones difractarán y darán información acerca de la cristalinidad del material. Otros, los que no son capaces de atravesar la muestra darán información sobre la morfología de la misma y por último, otros sufrirán una pérdida de energía al atravesarla y darán información sobre su composición química.

Las imágenes de TEM de alta resolución fueron tomadas mediante un

microscopio electrónico de transmisión Philips Tecnai 20 con 0.27 nm de resolución, $\pm 70^\circ$ de inclinación de la muestra y 270 Kv de potencial de aceleración. Esta instalación se encuentra en el Centro de Apoyo Tecnológico (CAT) de la URJC.

4.4. Acilación del 2-Metoxinaftaleno

4.4.1. Instalación experimental

Las reacciones en fase líquida se llevaron a cabo en la instalación experimental que se muestra en la figura 4.1. El reactor empleado consiste en un matraz de tres bocas. El reactor se introduce en un baño termostatzado de silicona que permite mantener la reacción a la temperatura deseada y en agitación. Por una de las bocas se introduce el reactivo (2-metoxinaftaleno), el patrón interno (sulfolano), el disolvente (nitrobenceno) y el catalizador (diferente en función del experimento). Cuando se alcanza la temperatura necesaria para llevar a cabo los experimentos, se introduce por la misma boca el agente acilante (cloruro de acetilo) para dar comienzo a la reacción. Otra conexión sirve como toma de muestras y la tercera de ellas se conecta el refrigerante de reflujo para evitar la pérdida de disolvente. Al matraz, además, se le conecta nitrógeno para crear una atmósfera inerte y así evitar la presencia de oxígeno en el medio de reacción y se incluye una “trampa” de silicona para asegurar que existe el flujo del mismo.

1. Manta calefactora
2. Baño de silicona
3. Termómetro
4. Trampa de nitrógeno
5. Matraz de tres bocas
6. Refrigerante

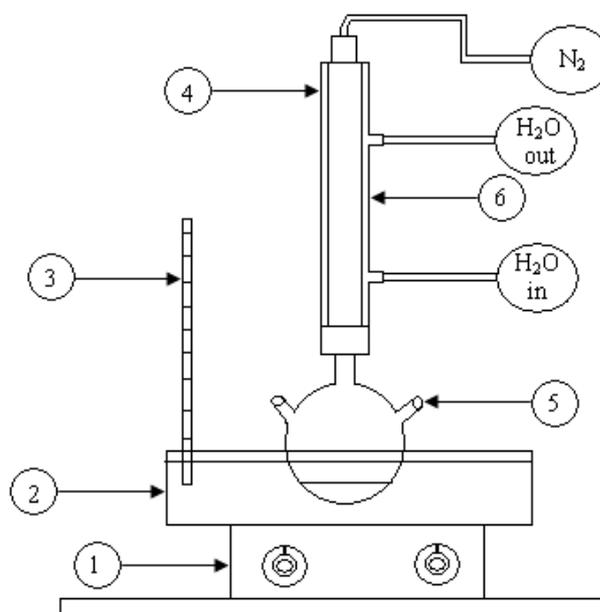


Figura 4. 1. Esquema de la instalación experimental.

4.4.2. Condiciones de reacción

Las condiciones de reacción utilizadas para llevar a cabo la acilación del 2-metoxinaftaleno son:

- Temperatura: 170° C
- Presión atmosférica
- Velocidad de agitación: 100 rpm
- Volumen de disolvente: 50 ml
- Tiempo de reacción: 3 horas

4.4.3. Reutilización

Durante la experimentación se somete al catalizador HBM (0+2)_{30c} a procesos de reutilización que consisten en la utilización de un catalizador en reacciones sucesivas sin realizarle ningún proceso intermedio que le devuelva su actividad inicial. De esta forma se podrá comprobar la pérdida de actividad catalítica que sufre el catalizador.

4.3.4. Regeneración

Esta técnica consiste en la utilización de un catalizador para reacciones sucesivas regenerándolo antes de volver a ser utilizado. Para la regeneración se ha empleado un tratamiento térmico que consiste en calentar el catalizador en una mufla con atmosfera controlada con el siguiente programa:

- Rampa de 1,8 °C/min durante tres horas y media bajo atmosfera de nitrógeno. De este modo se ascenderá de 25°C a 400°C.
- Se mantiene constante la temperatura en 400°C durante cinco horas.
- Se programa una segunda rampa de 1,8°C/min durante hora y media hasta 550°C, bajo atmosfera de aire, y se mantiene esta temperatura durante tres horas.

4.5. Análisis e identificación de los productos de reacción

4.5.1. Técnica de análisis: Cromatografía de gases

Esta técnica se ha empleado para la cuantificación e identificación tanto de los reactivos como de los productos de la reacción mediante la utilización de un cromatógrafo tipo VARIAN CP3380 con las siguientes características:

- Detector de ionización de llama (FID)
 - Columna capilar VARIAN, CP-Si/8 CB, longitud 30 m x diámetro 0,25 mm, espesor de película (DF) 0,25 µm.
-

Las condiciones utilizadas para el análisis fueron:

- Temperatura del inyector: 240°C
- Temperatura del detector (FID): 330°C
- Caudal de gas por columna: variable
- Relación de split: 1/30
- Caudal de aire (comburente): 300 ml/min
- Caudal de H₂(combustible): 30 ml/min
- Caudal de make-up (Helio que sirve de referencia para el FID): 29 ml/min
- Presión en la cabeza de columna: 27 psi
- Programa de temperatura del horno: (Tabla 4.3)
- El tiempo total de análisis es de 8,06 min.

Tabla 4. 3. Programa de Temperatura del horno del cromatógrafo.

TEMPERATURA (°C)	RAMPA (°C/ min)	MANTENER (min)
100	0	0
170	18	0
280	30	0.5

Los picos se han identificado a partir de los tiempos de retención de las sustancias puras comerciales inyectadas en las condiciones señaladas previamente.

4.5.2. Calibrado de la cromatografía

La cuantificación de los diferentes productos se ha llevado a cabo siguiendo el método del patrón interno que consiste en añadir una sustancia patrón en cantidad conocida a la mezcla de reacción. El patrón interno utilizado es el sulfolano ya que es inerte en los procesos catalíticos estudiados y presenta un tiempo de retención diferente al de reactivos, productos y disolvente.

Los calibrados se han llevado a cabo con los reactivos y productos puros, en las mismas condiciones de análisis y referidos a la cantidad de sulfolano añadido. Las siguientes figuras muestran los calibrados obtenidos para el 2- metoxinaftaleno, que es el reactivo, (figura 4.2) y para el 6-acetil-2-metoxinaftaleno, que es el producto de la reacción (figura 4.3).

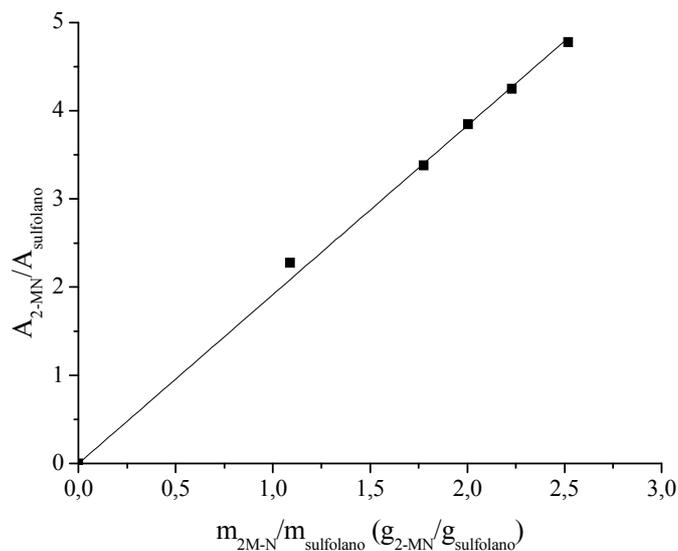


Figura 4. 2. Calibrado del reactivo: $y=1,91543x$; $R^2=0,9996$

donde: $x= m_{2-MN}/m_{sulfolano}$; $y= A_{2-MN}/A_{sulfolano}$

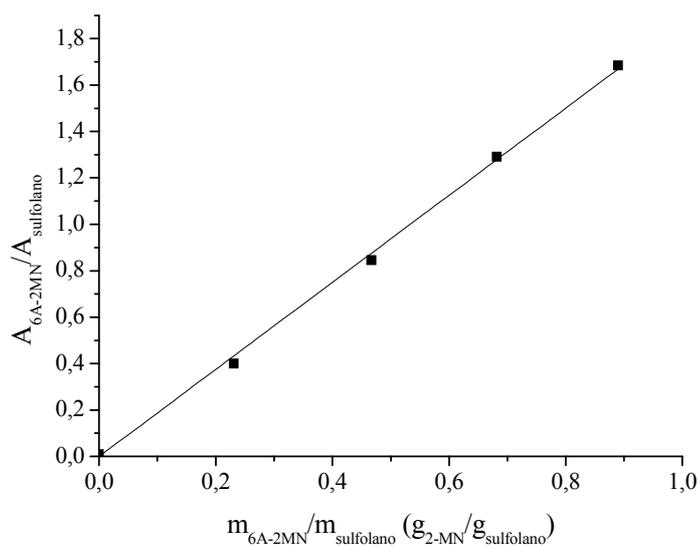


Figura 4. 3. Calibrado del producto: $y=1,8751x$; $R^2=0,9994$

donde: $x= m_{6A-2MN}/m_{sulfolano}$; $y= A_{6A-2MN}/A_{sulfolano}$

4.5.3. Identificación de compuestos

En estas condiciones los tiempos de retención de los reactivos y productos en la acilación del 2-metoxinaftaleno se muestran en la Tabla 4.2. Además se incluyen las ecuaciones empíricas, procedentes de los calibrados, necesarias para el cálculo de rendimientos y conversiones.

Tabla 4. 4. Compuestos presentes en la acilación del 2-metoxinaftaleno.

COMPUESTO	TIEMPO DE RETENCIÓN (MIN)	Recta de calibrado	
		Ecuación	Regresión (R2)
Sulfolano	2,15	-----	-----
2-metoxinaftaleno	3,16	$y=1,91543x$	0,9996
1-Acetil2metoxinaftaleno	4,82	$y=1,8751x$	0,9994
8-Acetil-2-metoxinaftaleno	5,07	$y=1,8751x$	0,9994
6-Acetil-2-metoxinaftaleno	5,77	$y=1,8751x$	0,9994

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Caracterización físico-química de los catalizadores empleados

En este apartado se recogen los resultados de caracterización de los diferentes materiales híbridos zeolíticos-mesoporosos empleados en este proyecto. Se estudiará, en un primer momento, la influencia del tiempo de cristalización y, posteriormente, la influencia de la cantidad de aluminio que se añada al catalizador HBM, manteniéndose constante un tiempo de cristalización de cero días. Se dispone de una zeolita Beta y de un material mesoporoso ordenado tipo MCM-41 para emplearlos como materiales de referencia.

5.1.1. Influencia del tiempo de precrystalización

Los espectros de difracción de Rayos X (DRX) a alto ángulo permiten determinar la existencia de ordenamiento cristalino a nivel atómico e identificar la presencia de fases cristalinas. En la figura 5.1 y 5.2 se muestran los espectros de DRX a alto ángulo para las muestras sin calcinar y calcinadas.

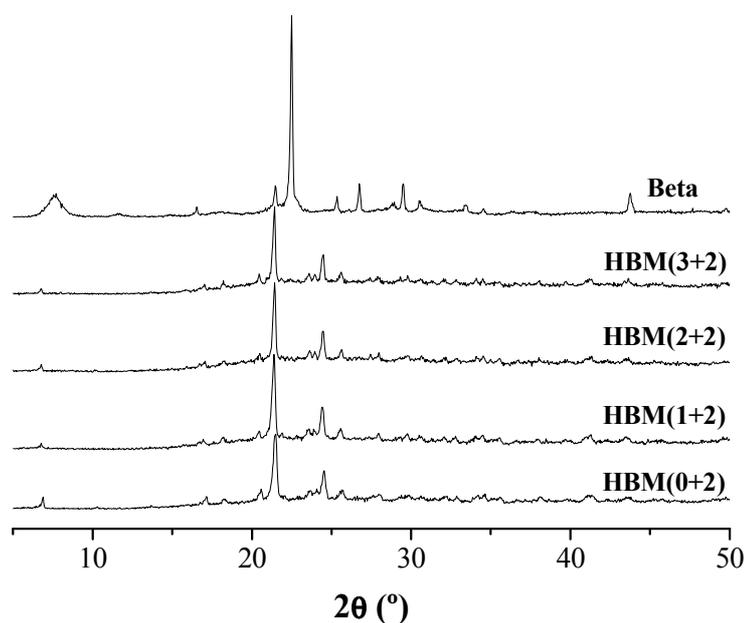


Figura 5. 1. Espectros de DRX a alto ángulo de los catalizadores sin calcinar.
Influencia del tiempo de precrystalización (días).

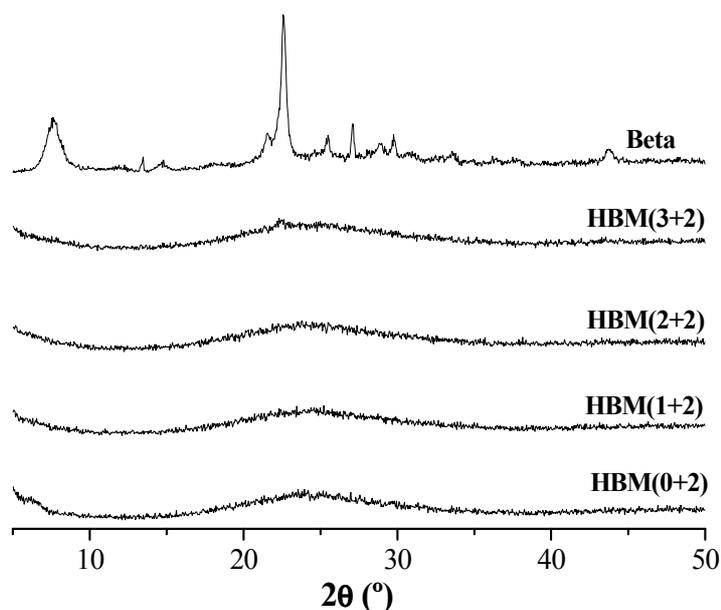


Figura 5. 2. Espectros de DRX a alto ángulo de los catalizadores calcinados.
Influencia del tiempo de precristalización (días).

En los espectros de las muestras antes de calcinar (Figura 5.1) se pueden observar los picos característicos del surfactante (CTAB) que aún no ha sido eliminado, mientras que en las muestras una vez calcinadas, figura 5.2, se presenta un difractograma en el que no se aprecia ningún pico, pudiéndose observar la aparición del halo típico amorfo a 20° entre 20 y 30 indicando que se trata de un material amorfo que carece de ordenamiento a nivel atómico, del que se ha eliminado completamente el material CTAB. El espectro que se obtiene en el caso de la zeolita Beta es su espectro típico, que demuestra que se trata de un catalizador cristalino.

Con los espectros de difracción a bajo ángulo se obtiene el ordenamiento de los materiales a nivel mesoscópico. En las figuras 5.3 y 5.4 se presentan estos difractogramas para las muestras calcinadas y no calcinadas.

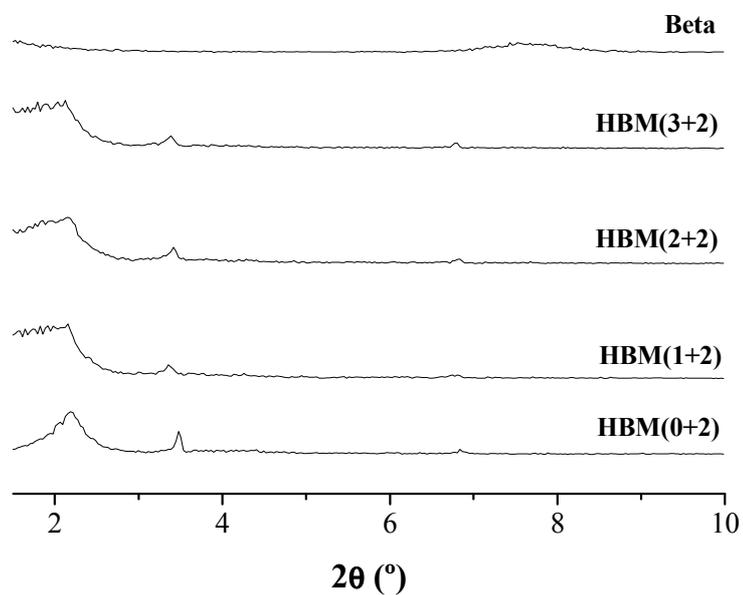


Figura 5. 3. Espectros de DRX a bajo ángulo de los catalizadores sin calcinar.
Influencia del tiempo de precristalización (días).

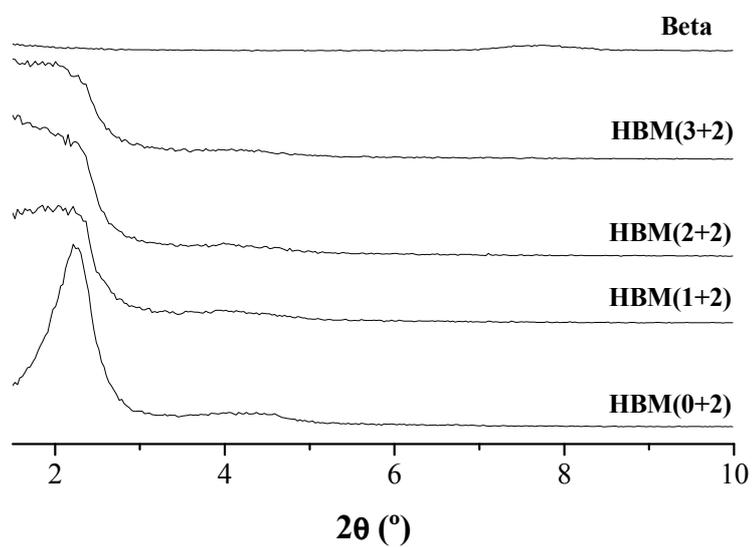


Figura 5. 4. Espectros de DRX a bajo ángulo de los catalizadores calcinados.
Influencia del tiempo de precristalización (días).

En la figura 5.4 se observa que la zeolita Beta no tiene ordenamiento mesoscópico, ya que presenta una estructura microporosa, tal y como se ha explicado en el apartado 2.1.1. En el material híbrido zeolítico-mesoporoso HBM se aprecia un menor ordenamiento según aumenta el tiempo de precrystalización del material ya que va aumentando la anchura del pico de difracción y apareciendo menos definido, resultando el HBM(0+2) el material más ordenado. Además se aprecia que la posición del pico varía hacia ángulos mayores según aumenta el tiempo de precrystalización, lo que indica que el tamaño del mesoporo es cada vez menor debido a la presencia de unidades zeolíticas en las paredes del catalizador.

En la figura 5.5. se presentan las isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K para la zeolita Beta, el material mesoporoso Al-MCM-41 y para los materiales híbridos zeolítico-mesoporosos, en función del tiempo de precrystalización, HBM (0+2), (1+2), (2+2) y (3+2).

La isoterma del material mesoporoso Al-MCM-41 tiene una forma característica del tipo IV, donde se pueden distinguir varias zonas. A presiones relativamente bajas se forma la monocapa en la superficie del material y seguidamente se forman multicapas de gas adsorbido sobre la monocapa inicial. El aumento de la presión relativa entre 0,2 y 0,4 produce un salto y la aparición de un escalón como consecuencia de la condensación capilar en los mesoporos. Una mayor verticalidad de dicho salto se traduce en un mayor ordenamiento de la estructura. A presiones por encima de 0,4 se tiene una zona de adsorción reducida producida por la adsorción multicapa sobre la superficie externa. Por último, a valores por encima de 0,9 se observa un aumento de la adsorción ocasionado por la condensación en los huecos interparticulares. La zeolita Beta presenta una isoterma tipo I según la I.U.P.A.C., en la que la mayor parte del volumen adsorbido se produce a presiones relativas bajas, debido al llenado de la monocapa, confirmándose así la existencia de microporos en el material. El diámetro de poro de la zeolita no se observa en la Figura 5.5 debido a que éste es prácticamente imperceptible en la escala en que ha sido representado. Se necesitará la representación del mismo en una escala menor para poder apreciarlo.

Las isotermas de los materiales híbridos tienen un comportamiento intermedio entre la de tipo I y las de tipo IV. En ellas se puede observar un punto de inflexión entre 0,3 y 0,5 como consecuencia de la condensación capilar en los mesoporos. Al igual que en la isoterma del material mesoporoso Al-MCM-41, una mayor verticalidad en el salto indicará un mayor ordenamiento de la estructura, resultando de nuevo el HBM(0+2) el más ordenado. Esto se puede comprobar en las distribuciones de tamaño de poro, recogidas en la figura 5.5, en las que un aumento de la verticalidad en la isoterma se traduce en un área más estrecha del diámetro de

poro indicando nuevamente un mayor ordenamiento.

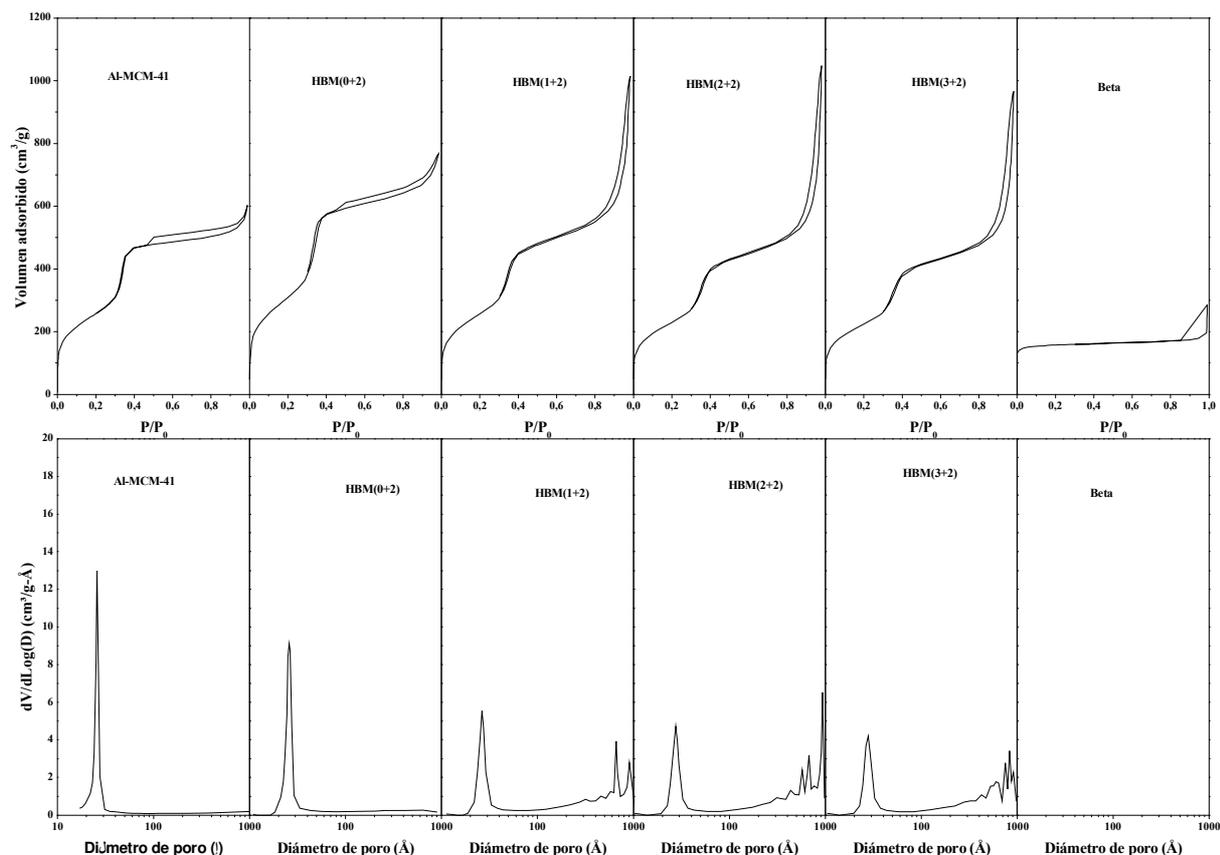


Figura 5. 5. Isothermas de adsorción/ desorción de N_2 a 77 K de los catalizadores estudiados.

En la siguiente tabla se resumen las propiedades texturales de los diferentes catalizadores estudiados obtenidas con las diferentes técnicas de caracterización.

Tabla 5. 1. Tabla resumen de las propiedades de los catalizadores Al-MCM-41, zeolita Beta y los diferentes catalizadores HBM en función del tiempo de precristalización.

MATERIAL	S_{BET} (m^2/g)	$S_{microporos}$ (m^2/g)	D_p (\AA)	$T_{m\acute{a}xima}$ ($^{\circ}C$)	Acidez (NH_3/g)	(Si/Al) teórica	(Si/Al) real
Al-MCM-41	893	0	26,0	258,0	0.2012	30	34
HBM(0+2) ₃₀	1130	7,5	25,80	263,0	0,2629	30	38.1
HBM(1+2) ₃₀	937	13,1	26,40	268,3	0.2050	30	28.7
HBM(2+2) ₃₀	835	97,8	26,40	275,0	0.2430	30	27.6
HBM(3+2) ₃₀	812	105,3	26,50	280,6	0.2520	30	28.7
BETA	560	509	5,6-7,1	305,0	0.4383	30	26

La superficie BET, la de los microporos y el diámetro medio de poro (D_p) son propiedades texturales de los catalizadores que se obtienen a partir de su isoterma de adsorción de N_2 . En la Tabla 5.1 se puede observar que un aumento en el tiempo de precristalización de

los materiales híbridos provoca un descenso en su superficie BET y un aumento en la superficie de los microporos, a consecuencia del aumento de la cantidad de fase zeolítica. Cabe destacar que incluso en los materiales con mayor tiempo de precristalización se conserva cierta mesoporosidad y su superficie BET sigue siendo superior a la de la zeolita Beta. El diámetro medio de poro permanece prácticamente constante con el aumento del tiempo de precristalización y muy similar al del Al-MCM-41, siendo todos estos valores muy superiores a los de la zeolita Beta, a consecuencia de los mesoporos.

La cantidad de aluminio contenida en los catalizadores, $(Si/Al)_{real}$, se obtiene realizando la técnica de espectroscopia por emisión atómica de plasma inducido (ICP-AES). En todos los casos la relación Si/Al calculada mediante ICP alcanza valores similares, en torno a 30.

La distribución de los centros ácidos (área bajo la curva de desorción), así como su fortaleza (Temperatura del máximo de desorción) se determinan a partir de la desorción térmica programada (TPD). Todos estos resultados se encuentran recogidos en la Tabla 5.1. Debe destacarse que todo el aluminio presente en las zeolitas es aluminio expuesto, y por tanto, contribuye a la acidez del material, sin embargo, no todo el aluminio incorporado en los materiales mesoporos aumenta la acidez ya que puede encontrarse formando parte de las paredes del mismo. Por esta razón, el valor más alto de acidez de la Tabla 5.1 lo presenta la zeolita Beta, siendo aproximadamente el doble del valor obtenido para los catalizadores con mesoporos, que alcanzan valores muy similares.

Se observa también que la zeolita Beta posee mayor temperatura de desorción que el resto de materiales, lo que implica una mayor fortaleza de sus centros activos. En el caso de los materiales híbridos, éstos presentan un máximo de desorción ligeramente superior al del material mesoporoso Al-MCM-41, en el cual, el aluminio que contiene, se encuentra formando un material amorfo, mientras que en los materiales HBM hay una parte del aluminio que sigue formando parte del material mesoestructurado amorfo, pero también existe otra proporción en la que forma parte de las unidades zeolíticas incorporadas. Esto justifica que los centros ácidos de dicho material híbrido presenten mayor fortaleza que los del Al-MCM-41.

A continuación se muestran las micrografías de transmisión electrónica de las muestras de materiales híbridos. En ellas, se puede observar como los materiales continúan poseyendo una estructura mesoporosa tipo MCM-41, tal y como se ha podido observar en las anteriores técnicas experimentales. Cabe destacar como al realizar el análisis de difracción sobre la muestra de 2 días de precristalización, se corrobora la existencia de dicha zeolita dentro de la estructura

mesoporosa. A los 3 días de cristalización, ya se observan claramente la aparición de cristales zeolíticos dentro de la estructura mesoporosa.

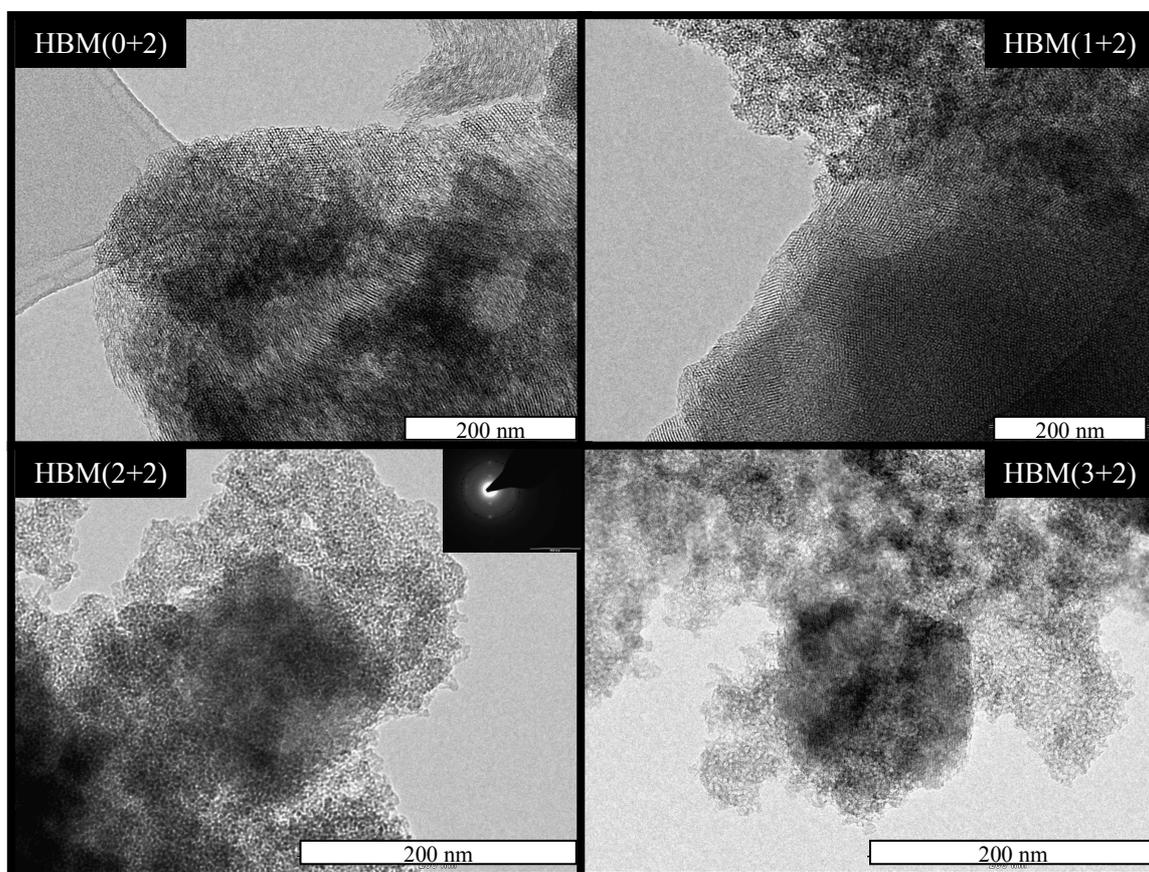


Figura 5. 6. Micrografías de transmisión electrónica de las muestras de materiales híbridos HBM(0+2), HBM(1+2), HBM(2+2) y HBM(3+2).

5.1.2. Influencia del contenido de aluminio

A continuación, se estudia la influencia de añadir diferentes cantidades de aluminio en la síntesis del híbrido con mayor ordenamiento, el HBM(0+2). En función de la cantidad de aluminio que se adicione se condicionará el carácter más o menos ácido de un catalizador. Las muestras de material híbrido zeolítico-mesoporoso HBM que se caracterizan en este apartado, se corresponden con relaciones Si/Al de 15, 30, 60 y 120, manteniéndose el aporte de silicio constante.

Los espectros de difracción de Rayos X a alto ángulo indican, como ya se ha explicado anteriormente, la presencia de ordenamiento cristalino. En la figura 5.7. se representan los resultados obtenidos para las muestras del material híbrido HBM(0+2) sin calcinar y en la 5.8. los obtenidos para las calcinadas.

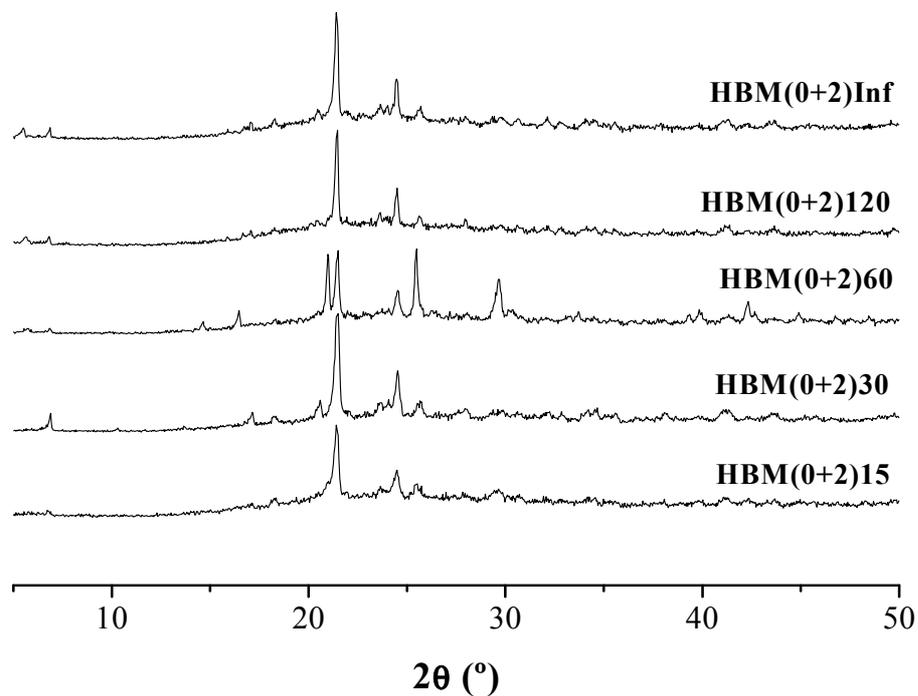


Figura 5. 7. Espectros de DRX a alto ángulo de los catalizadores sin calcinar. Influencia de la relación Si/Al a 0 días de precrystalización.

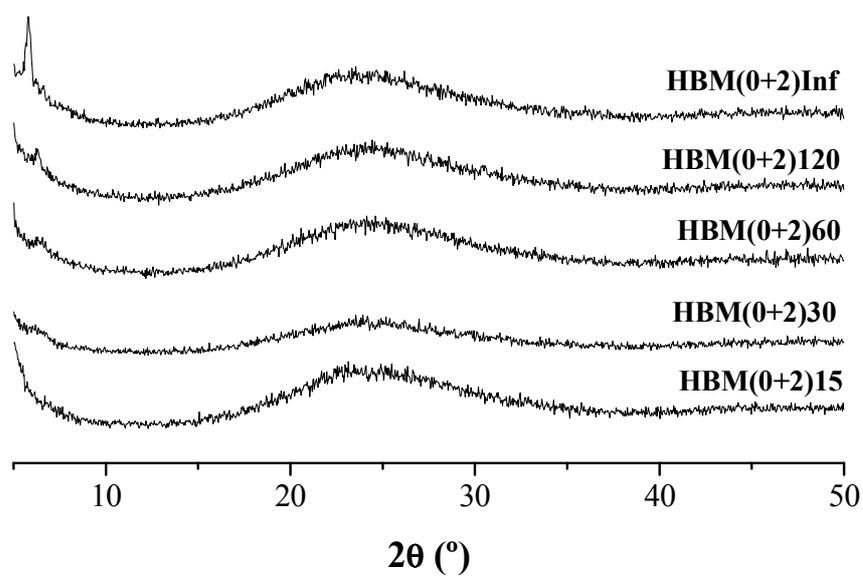


Figura 5. 8. Espectros de DRX a alto ángulo de los catalizadores calcinados. Influencia de la relación Si/Al a 0 días de precrystalización.

Si se observan las muestras no calcinadas se distingue el pico característico debido a la presencia de CTAB en los poros de los materiales. Sin embargo, en las muestras calcinadas ya no aparece este pico porque el CTAB ha sido eliminado. En este caso se aprecia el halo típico amorfo entre 20 y 30, indicando que ninguna de las muestras presenta cristalinidad.

Los espectros de difracción a bajo ángulo muestran el ordenamiento mesoscópico de los materiales. En las figuras 5.9. y 5.10. se observan los difractogramas a bajo ángulo para las muestras calcinadas y sin calcinar.

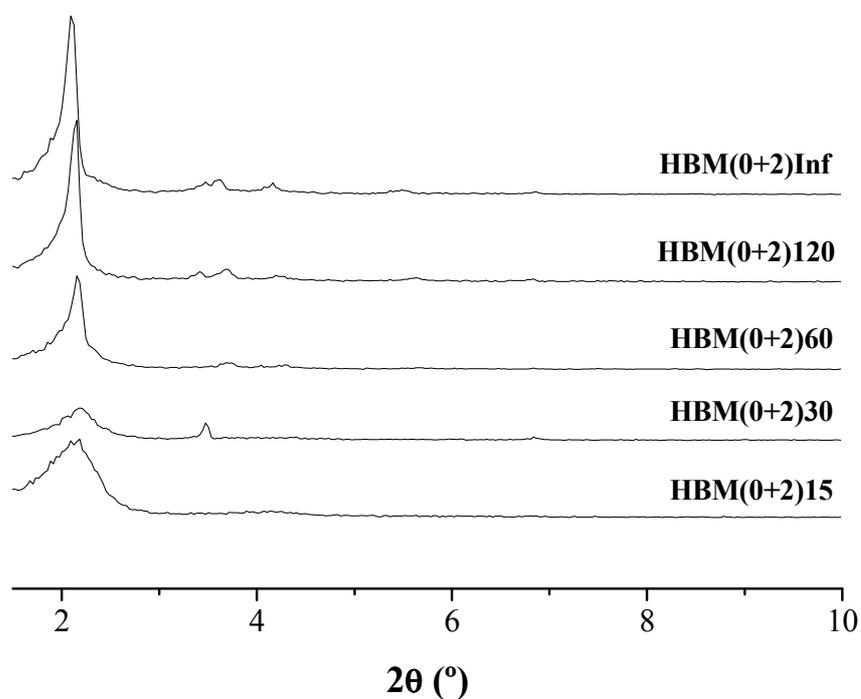


Figura 5. 9. Espectros de DRX a bajo ángulo de los catalizadores sin calcinar.
Influencia de la relación Si/Al a 0 días de precristalización.

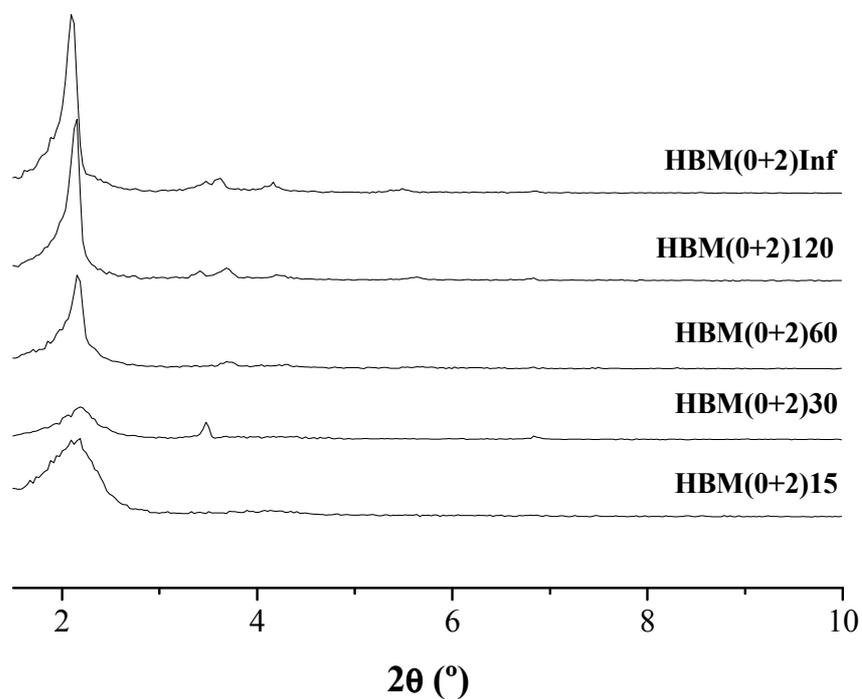


Figura 5. 10. Espectros de DRX a bajo ángulo de los catalizadores calcinados.
Influencia de la relación Si/Al a 0 días de precristalización.

Tanto en las muestras calcinadas como en las no calcinadas se observa que conforme aumenta la relación Si/Al el pico se hace más estrecho y definido, lo que se traduce en un mayor ordenamiento en el material, ya que la presencia de aluminio distorsiona la estructura.

En la siguiente figura (figura 5.11) se representan las isotermas de los diferentes materiales híbridos zeolítico-mesoporosos estudiados.

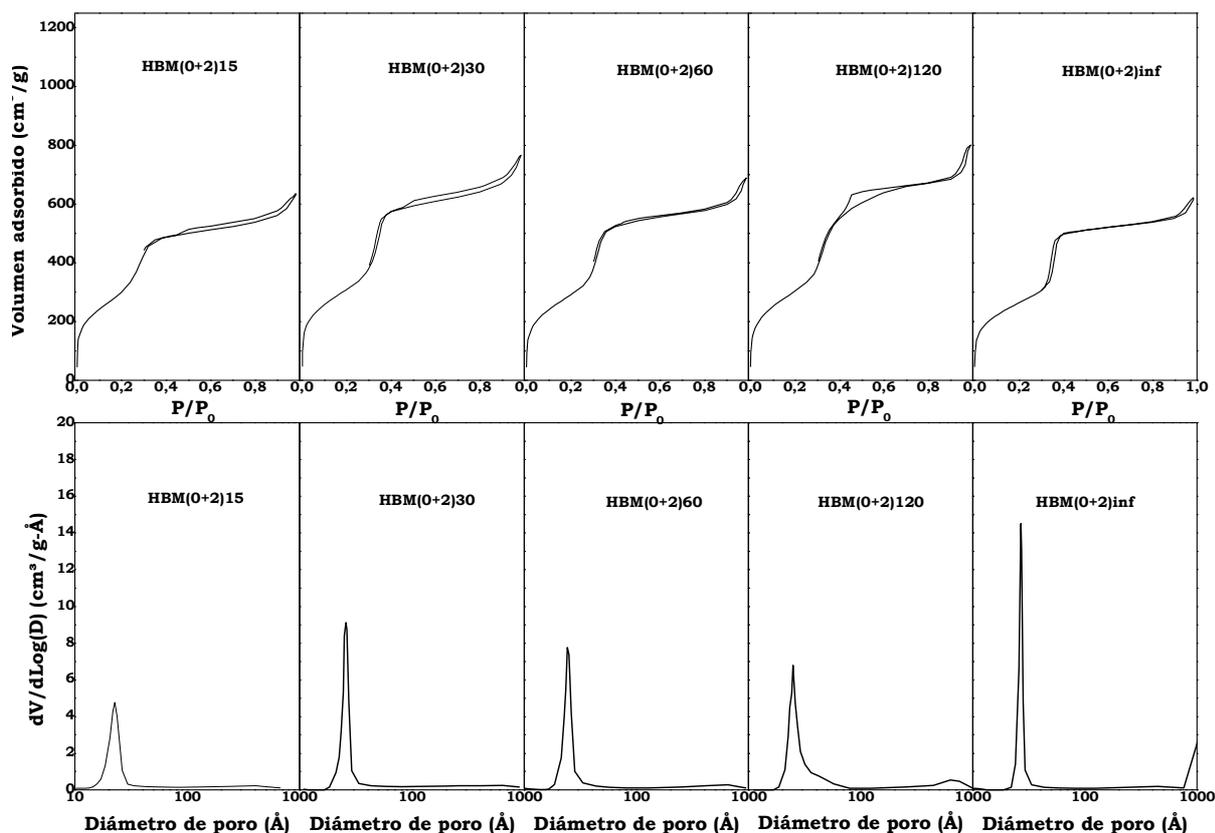


Figura 5. 11. Isothermas de adsorción/ desorción de N₂ a 77 K de los catalizadores estudiados.

De la misma forma que se ha explicado en el apartado anterior, una mayor verticalidad en el salto de la isoterma, así como, una distribución más estrecha del diámetro de poro indican un mayor orden en el material. En las isothermas de la figura 5.11 se observa que a menor relación Si/Al, es decir, a mayor cantidad de aluminio añadida, más se distorsiona la estructura.

En la Tabla 5.2. se recogen las propiedades de los catalizadores a partir de los datos obtenidos mediante las técnicas anteriores.

Tabla 5. 2. Tabla resumen de las propiedades de los catalizadores híbridos zeolítico-mesoporosos HBM en función de la relación Si/Al.

MATERIAL	S _{BET} (m ² /g)	Smicroporos (m ² /g)	Dp (Å)	Tmáxima (°C)	Acidez (NH ₃ /g)	(Si/ Al) teórica	(Si/ Al) real
HBM(0+2)15	1105	0,2	23,70	290.5	0.4423	15	15.9
HBM(0+2)30	1130	7,5	25,80	263.0	0.2629	30	38.1
HBM(0+2)60	1067	3,5	24,20	266.0	0.1112	60	62.4
HBM(0+2)120	1120	7,5	25,10	271.6	0.0864	120	101.3

La superficie BET, la superficie de los microporos y el diámetro medio de poro (D_p) son propiedades texturales de los catalizadores que se obtienen a partir de su isoterma de adsorción de N_2 . Tal y como se observa en la Tabla 5.2 la superficie específica (S_{BET}) se mantiene prácticamente constante con la disminución de la cantidad de aluminio en la estructura, al igual que ocurre con el diámetro medio de poro. La menor superficie de microporos se presenta en el material híbrido con mayor cantidad de aluminio añadida.

La temperatura del máximo de desorción (fortaleza ácida) y la acidez se determinan a partir de desorción térmica programada (TPD). En la Tabla 5.2. se observa que la fortaleza ácida de las muestras es similar en las muestras HBM(0+2)30, HBM(0+2)60 y HBM(0+2)120 y cabe destacar que una mayor cantidad de aluminio en la estructura del material híbrido (HBM(0+2)15) ocasiona una mayor acidez en el catalizador y una mayor fortaleza ácida.

La cantidad de aluminio contenida en los catalizadores, $(Si/Al)_{real}$, se obtiene realizando la técnica de espectroscopia por emisión atómica de plasma inducido (ICP-AES) y se observa, en la Tabla 5.2., que los resultados obtenidos son muy similares a la relación (Si/Al) teórica.

5.2. Estudio comparativo de los catalizadores en la acilación del 2-metoxinaftaleno.

A continuación, en el presente capítulo, se estudiará la actividad catalítica de los distintos materiales caracterizados anteriormente en la acilación del 2-metoxinaftaleno.

5.2.1. Influencia del tiempo de cristalización

La acilación de Friedel-Crafts del 2-metoxinaftaleno se lleva a cabo con el catalizador zeolítico-mesoporoso HBM a diferentes tiempos de cristalización. En este apartado se comparan los resultados de conversión del 2-metoxinaftaleno (figura 5.12) y de selectividad hacia el producto de interés (6-acetil-2-metoxinaftaleno) (figura 5.13) con estos catalizadores.

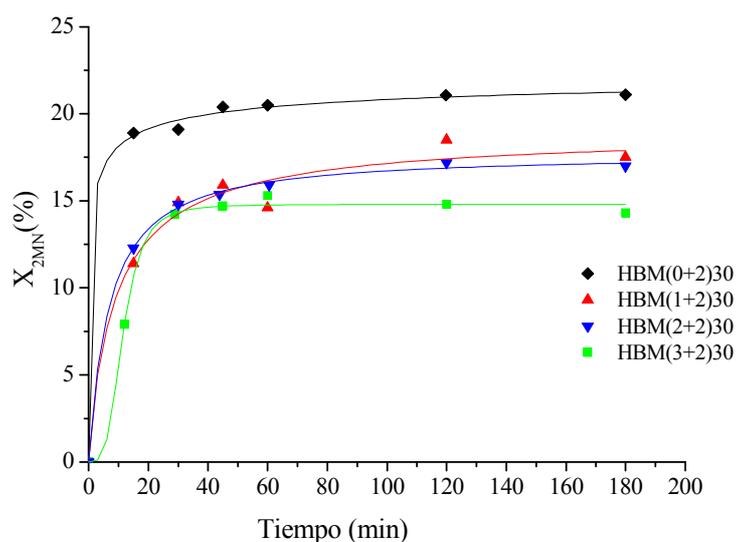


Figura 5. 12. Comparación de la conversión del 2-metoxinaftaleno frente al tiempo en catalizadores híbridos HBM en función del tiempo de precrystalización.

En la figura 5.12. se representa el gráfico obtenido para la conversión del 2-metoxinaftaleno en función del tiempo de cristalización del catalizador HBM. Se puede observar que cuanto más tiempo se precrystalice el catalizador menor conversión se obtiene en la acilación del 2-metoxinaftaleno. Se debe a que los materiales sintetizados con más días de precrystalización presentan una superficie BET mas baja y una mayor superficie microporosa, lo que provoca una peor difusión de los reactivos en la estructura del material.

La presencia de microporos dirige la reacción hacia la formación del producto menos voluminoso, razón por la que el catalizador híbrido con 0 días de precrystalización muestra el peor valor de selectividad hacia el producto de interés, 6-acetil-2-metoxinaftaleno. Cuando las muestras precrystalizan 1 o 2 días los valores tanto de conversión como de selectividad son similares, sin embargo para 3 días de precrystalización disminuye la selectividad debido a que las conversiones son peores y por lo tanto habrá mayor cantidad de 2-metoxinaftaleno en el medio y se verá favorecida la protodeacilación, es decir, la formación de otro isómero diferente al de interés [49].

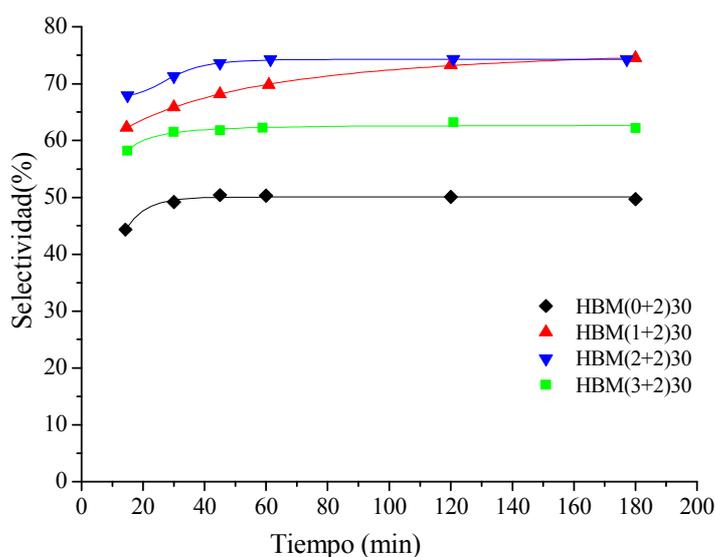


Figura 5. 13. Comparación de la selectividad hacia el 6-acetil-2-metoxinaftaleno frente al tiempo en catalizadores híbridos HBM en función del tiempo de precristalización.

La siguiente Tabla reúne los valores de conversión del 2-metoxinaftaleno y de selectividad y rendimiento hacia el producto de interés, 6-acetil-2-metoxinaftaleno, obtenidos para el tiempo final de reacción, es decir, a 3 horas.

Tabla 5. 3. Conversión, selectividad y rendimiento en función del tiempo de precristalización.

CATALIZADOR	Conversión del 2MN (%)	Selectividad hacia el 6A-2MN (%)	Rendimiento (%)
HBM(0+2) ₃₀	21,1	49,7	10,44
HBM(1+2) ₃₀	17,5	74,5	13,04
HBM(2+2) ₃₀	17	72,3	12,29
HBM(3+2) ₃₀	14,3	62,2	8,89

El mejor dato de conversión, de los recogidos en la Tabla 5.3, es para el material híbrido HBM (0+2). Por esta razón, la investigación continuará con el estudio de la influencia del contenido de aluminio en este catalizador.

5.2.2. Influencia de la cantidad de aluminio

En este apartado se analiza la influencia del contenido de aluminio, existente en los catalizadores híbridos zeolíticos-mesoporosos HBM, la conversión del reactivo y la selectividad hacia el 6-acetil-2-metoxinaftaleno.

La siguiente figura presenta la variación de la conversión del 2-metoxinaftaleno con el tiempo, para diferentes relaciones Si/Al, en el catalizador HBM con 0 días de precristalización.

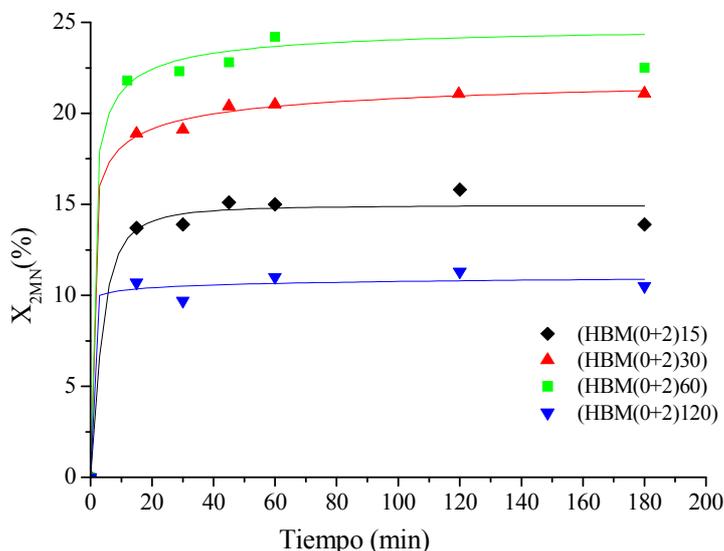


Figura 5. 14. Comparación de la conversión del 2-metoxinaftaleno frente al tiempo en catalizadores híbridos HBM en función de la cantidad de aluminio incorporada al catalizador.

La conversión máxima que se obtiene para el 2-metoxinaftaleno se corresponde con una relación Si/Al de 60. (figura 5.14). Teóricamente al aumentar el contenido de aluminio aumentaría el número de centros ácidos del catalizador y se alcanzarían mayores conversiones, sin embargo, cuando este contenido aumenta mucho se comienza a producir el efecto del “aluminum next-nearest neighbors”, que hace disminuir dicha actividad al producirse la interacción de las especies de aluminio más cercanas.

Sin embargo, el mayor valor de selectividad se obtiene para la relación Si/Al menor, es decir para el catalizador HBM (0+2) con relación Si/Al= 15. Una disminución de dicha actividad impide que reaccione gran cantidad de reactivo imposibilitando las reacciones que hacen disminuir la cantidad de 6-acetil-2-metoxinaftaleno. Es decir, se formará menor cantidad de productos pero una mayor proporción del producto de interés (Figura 5.15).

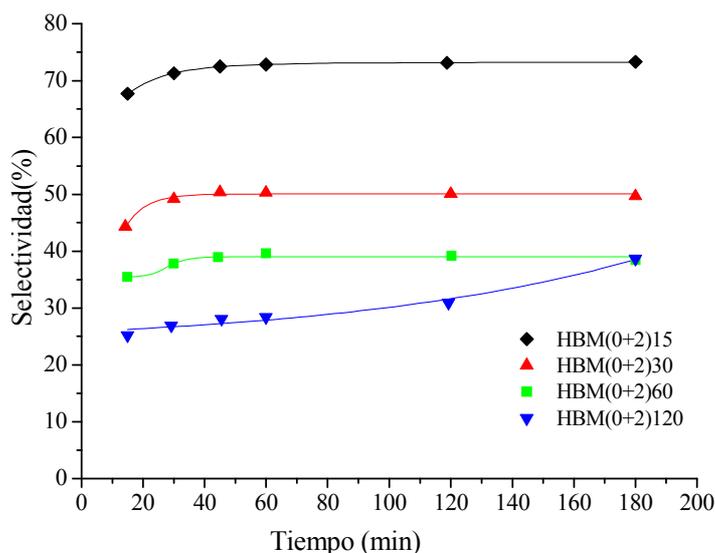


Figura 5. 15. Comparación de la selectividad hacia el 6-acetil-2-metoxinaftaleno frente al tiempo en catalizadores híbridos HBM en función de la cantidad de aluminio incorporada al catalizador.

Para concluir este apartado se presenta la Tabla 5.4. en la que se recogen los resultados de conversión, selectividad y rendimiento a tiempo final de reacción (3 horas).

Tabla 5. 4. Conversión, selectividad y rendimiento en función de la relación Si/Al.

CATALIZADOR	Conversión del 2MN (%)	Selectividad hacia el 6A-2MN (%)	Rendimiento (%)
HBM(0+2)15	13,9	73,3	10,19
HBM(0+2)30	21,1	49,7	10,49
HBM(0+2)60	22,5	37,5	8,44
HBM(0+2)120	10,5	36,2	3,80

En este apartado se concluye que la mayor conversión obtenida es para el catalizador HBM(0+2) con relación Si/Al=60 y la mayor selectividad hacia el 6-acetil-2-metoxinaftaleno la presenta el catalizador con la mayor cantidad de aluminio en su estructura (Si/Al= 15). Sin embargo, si tenemos en cuenta ambos datos, el catalizador que proporciona los mejores valores es el HBM(0+2)30, además de permitir el mayor rendimiento de la reacción. Por este motivo, será este catalizador el que se utilizará en los siguientes apartados de la presente investigación.

5.2.3. Influencia del tipo de catalizador

En la acilación de Friedel Crafts sobre 2-metoxinaftaleno se han empleado tradicionalmente catalizadores tipo zeolítico y tipo mesoporoso y el uso de catalizadores híbridos podría aunar las ventajas de los dos anteriores. Para poder observar sus ventajas se comparará con la zeolita Beta y con el material mesoporoso Al-MCM-41 sintetizados.

En la figura 5.16 se observa la evolución de la conversión con el tiempo del 2-metoxinaftaleno para los tres catalizadores estudiados. Se puede determinar que la mayor conversión obtenida se corresponde con la zeolita Beta seguida del material híbrido HBM y posteriormente la del material mesoporoso sintetizado (Al-MCM-41).

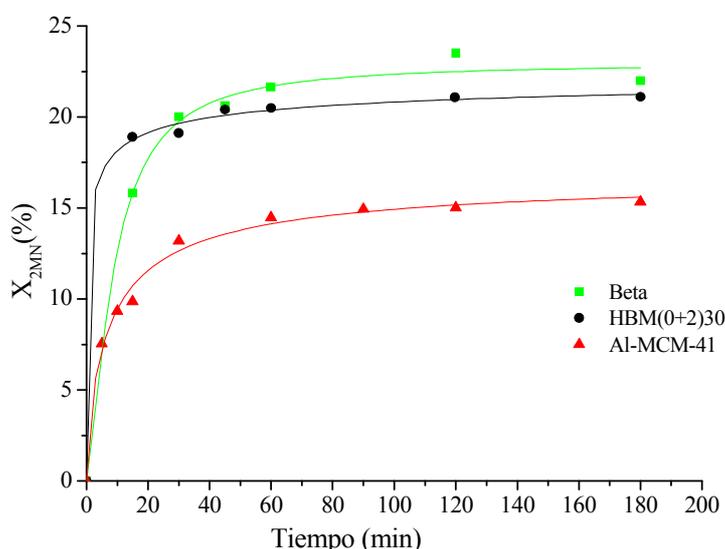


Figura 5. 16. Comparación de la conversión del 2-metoxinaftaleno frente al tiempo con los catalizadores: Zeolita BETA, HBM (0+2)30 y Al-MCM-41.

El 2-metoxinaftaleno tiene una buena accesibilidad a los centros ácidos de la zeolita Beta, ya que ésta solventa los impedimentos estéricos y difusionales. Esto unido a la acidez de sus centros activos explica que se trate del catalizador con mayor conversión del reactivo. Cuando se utiliza el material mesoporoso Al-MCM-41 se observa que la conversión del 2-metoxinaftaleno es baja porque la fuerza ácida de sus centros activos es baja. La presencia de poros mayores no es una ventaja porque la zeolita Beta tiene poros suficientemente grandes para la difusión del reactivo y por consiguiente, la accesibilidad a los centros ácidos no es mejorable. El material híbrido HBM(0+2)30 tiene mesoporos como los del material Al-MCM-41 y una fuerza ácida mayor que éste, debido a la presencia de subunidades zeolíticas en la pared de los mesoporos, aunque menor a la existente en la zeolita Beta de referencia. Por esta razón, las

valores de conversiones alcanzados al emplear el material híbrido son intermedios entre los alcanzados con la zeolita y con el material mesoporoso.

Observando la forma de las curvas de conversión también se puede concluir que en todos los materiales se produce una pérdida de actividad o desactivación con el tiempo de reacción. En todas las curvas tras una hora se pierde prácticamente toda la actividad catalítica. Este fenómeno se produce por la inhibición del catalizador debido a la competencia del producto con el reactivo por los centros activos del mismo, provocando que no todas las moléculas de reactivo los alcancen, así como por la retención en los poros de compuestos de alto peso molecular, coque, formado durante la reacción, impidiéndose el acceso de los reactivos a los centros ácidos del catalizador por la formación de depósitos sobre los mismos o por el bloqueo de los poros. El cambio de color observado en el catalizador durante la reacción, de blanco al comienzo a marrón al finalizar, también es un indicador de formación de coque en el catalizador y de la inhibición de por el producto.

La figura 5.17. muestra la selectividad hacia el producto 6-acetil-2-metoxinaftaleno obtenida para cada catalizador. La mayor evolución de la selectividad se observa para la zeolita Beta de referencia y la menor para el material mesoporoso Al-MCM-41, al igual que ocurría en la conversión.

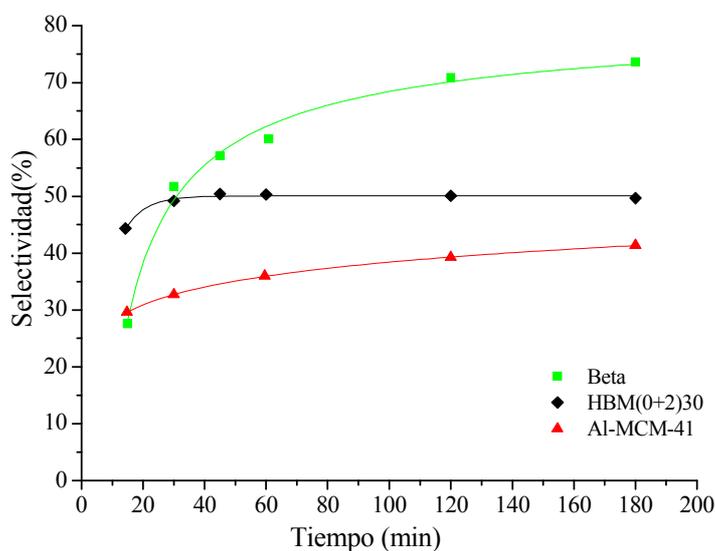


Figura 5. 17. Comparación de la selectividad hacia el 6-acetil-2-metoxinaftaleno frente al tiempo con los catalizadores: Zeolita BETA, HBM (0+2)30 y Al-MCM-41.

Esta tendencia se explica atendiendo a que los poros de la zeolita Beta son suficientemente grandes para que el producto de interés (6-acetil-2-metoxinaftaleno) difunda por ellos desde los centros activos, además presenta selectividad de forma, siendo su tamaño de poro el adecuado para evitar la difusión del producto más voluminoso, el 1-acetil-2-metoxinaftaleno, favoreciéndose así la formación del producto de interés. En el caso del material mesoporoso, al poseer poros más grandes permitirá la formación de todos los productos y no habrá una alta selectividad hacia el de interés. El material híbrido HBM(0+2)30 presenta una selectividad intermedia entre los otros dos catalizadores, debido a la presencia de subunidades zeolíticas en las paredes del material.

5.3. Influencia de la adición de producto

Tras haber comprobado cual es el efecto del tipo de catalizador se estudia la influencia en la actividad del catalizador si se le adiciona el producto de interés, 6-acetil-2-metoxinaftaleno, al inicio de la reacción de acilación, y poder estudiar el efecto de inhibición.

Las relaciones molares de sustrato: producto que se añadirán son:

- 1:0
- 1:0,056
- 1:0,120

En la figura 5.18. se muestran los resultados de conversión obtenidos en estos casos, determinándose que la presencia de producto disminuye la conversión del 2-metoxinaftaleno. Se produce la inhibición del catalizador ya que el producto compite con el reactivo por los centros activos de este, impidiendo que todas las moléculas de reactivo los alcancen y por tanto, disminuyendo la conversión del mismo. Esta desactivación apenas aumenta al adicionar mayor cantidad de producto porque la conversión no se ve prácticamente modificada, deduciéndose que el catalizador se satura con poca cantidad de producto.

Al igual que en el anterior apartado, se produce la desactivación del catalizador con el tiempo de reacción, en este caso prácticamente al comienzo de la misma.

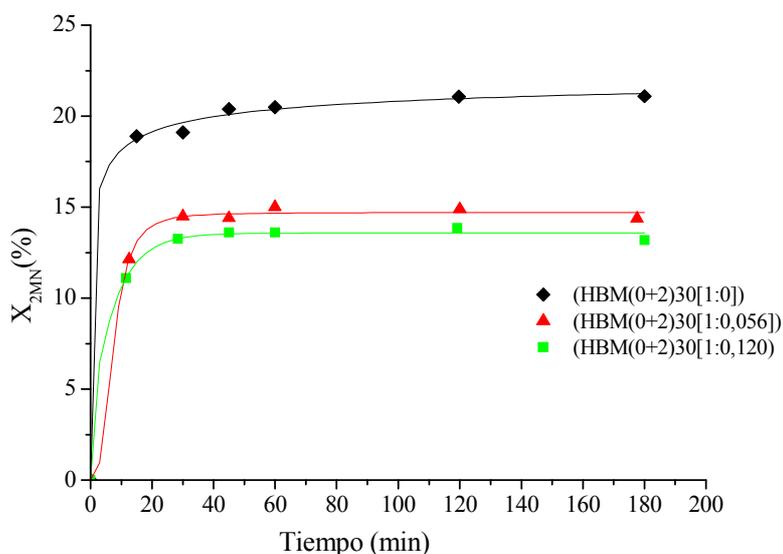


Figura 5. 18. Comparación de la conversión del 2-metoxinaftaleno frente al tiempo en función de la adición de producto al inicio de la reacción.

La figura 5.19. presenta los resultados de selectividad hacia el 6-acetil-2-metoxinaftaleno. Se distinguen valores menores de selectividad en el caso de no haber adicionado producto inicialmente a la reacción y éstos van aumentando a mayor cantidad de producto añadida. La razón se encuentra en que al existir moléculas de producto compitiendo por los centros activos se producirá selectividad de forma, impidiéndose el paso de los productos más voluminosos, como el 1-acetil-2-metoxinaftaleno. Además, la inhibición de los centros activos puede llevarse a cabo sobre los aquellos que catalizan las reacciones secundarias, implicando que la selectividad hacia los productos de interés aumenta.

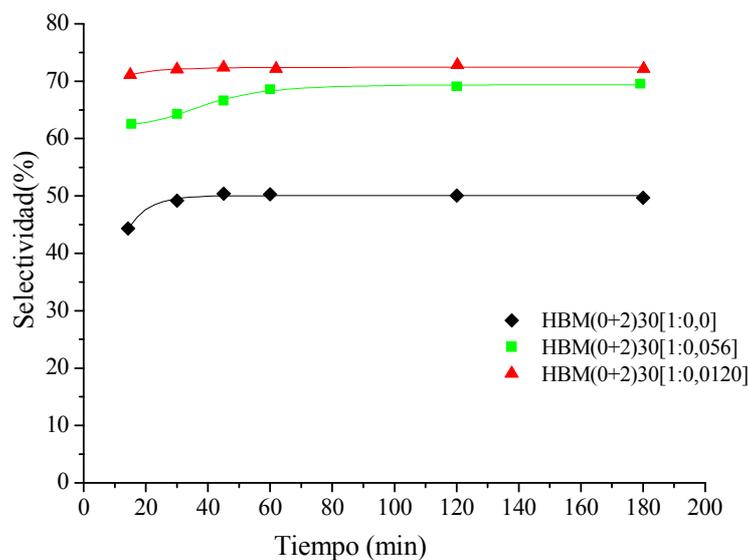


Figura 5. 19. Comparación de la selectividad hacia el 6-acetil-2-metoxinaftaleno en función de la adicción de producto al inicio de la reacción.

Se ha observado que la adicción de producto de interés provoca una notable disminución en la conversión del reactivo y como consecuencia un aumento de selectividad hacia el 6-acetil-2-metoxinaftaleno.

5.4. Estudio de la reutilización del catalizador

Para determinar la pérdida de actividad catalítica del material híbrido HBM en cada reacción, se emplea el mismo catalizador en reacciones sucesivas sin que se le realice ningún proceso de regeneración entre las mismas. Una vez utilizado en una reacción, simplemente se filtra para separarlo y se seca a 100°C en una estufa. La conversión obtenida para cada reacción se presenta en la figura 5.20.

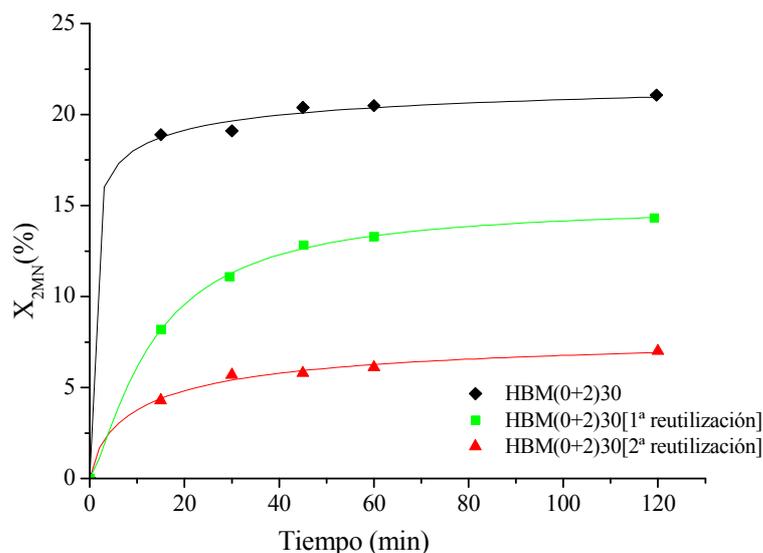


Figura 5. 20. Comparación de la conversión del 2-metoxinaftaleno frente al tiempo en función de la reutilización del catalizador híbrido HBM (0+2)30.

Al ir aumentando el número de reacciones en las que se utiliza el mismo catalizador se observa que la conversión alcanzada del 2-metoxinaftaleno es menor. Además se puede determinar que la velocidad en los primeros momentos de reacción va disminuyendo, ya que la pendiente de zona inicial de la curva cada vez es menor. Los primeros minutos de la reacción son los que deben tener una velocidad mayor ya que no existen impedimentos para que la reacción se lleve a cabo. En la primera reacción ocurre esto porque el catalizador está limpio, sin embargo en las siguientes se emplea un catalizador ya usado que provoca inhibición en la reacción. Esto se debe a que en los centros ácidos va a quedar retenido el producto principal de la reacción, el 6-acetil-2-metoxinaftaleno, impidiendo el acceso de los reactivos al centro ácido y bloqueando así el proceso de la reacción.

A pesar de que el catalizador se encuentra inhibido, cuando se vuelve a utilizar presenta actividad. Este hecho se debe a que la mezcla reactante fresca es capaz de extraer parte del producto, 6-acetil-2-metoxinaftaleno, de los centros ácidos.

La desactivación anterior, tal y como se ha visto, es reversible y de fácil solución poniendo el catalizador en contacto con disolución fresca. Sin embargo, existe otro tipo de desactivación que sólo es solucionable mediante una regeneración térmica del catalizador. Este tipo de desactivación se basa en que las reacciones secundarias de los reactivos darán lugar a compuestos voluminosos, coque, que quedarán atrapados en los canales del catalizador impidiendo el tránsito de reactivos y productos del exterior a los centros activos y viceversa.

La figura 5.21. muestra los valores de selectividad obtenidos para las diferentes reacciones. Se puede observar que la selectividad hacia el producto de interés 6-acetil-2-metoxinaftaleno permanece prácticamente constante tras las dos horas de reacción, resultando un poco mayor para la segunda reutilización del catalizador. Esto se debe a que la presencia de producto en los poros del catalizador implica una selectividad de forma, impidiendo el paso a los productos más voluminosos, como el 1-acetil-2-metoxinaftaleno.

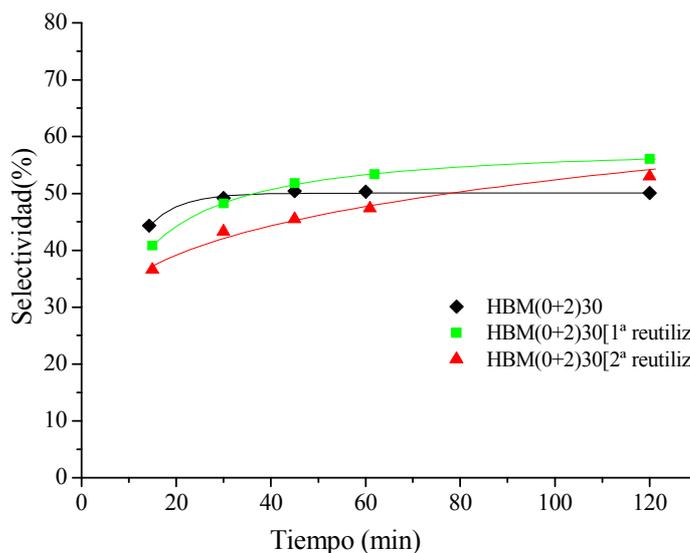


Figura 5. 21. Comparación de la selectividad hacia el 6-acetil-2-metoxinaftaleno en función de la reutilización del material híbrido HBM (0+2)30.

En este apartado se puede concluir que al reutilizar el catalizador se produce una disminución en la conversión del 2-metoxinaftaleno permaneciendo la selectividad, hacia el producto de interés, constante.

5.5. Estudio de la regeneración del catalizador

En el apartado anterior se ha comprobado que un mismo catalizador se puede usar para varias reacciones pero con una gran disminución de su actividad. El objetivo del presente apartado es estudiar la posibilidad de regenerar el catalizador para aumentar así su rendimiento.

Para la regeneración se hace uso del material HBM (0+2)30 ya usado en una reacción de acilación. A éste se le aplica un tratamiento térmico en una mufla con un programa de temperatura ya explicado en el punto 4.3.5 y se vuelve a hacer uso de él para otra reacción. Este procedimiento se realiza en dos ocasiones al mismo catalizador.

La figura 5.22. muestra la conversión obtenida en función del tiempo de reacción para el catalizador sin usar y para las dos regeneraciones del mismo.

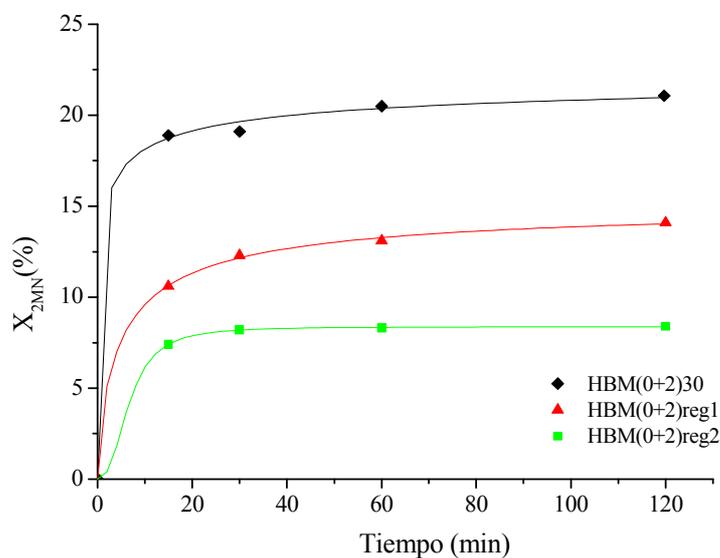


Figura 5. 22. Comparación de la conversión del 2-metoxinaftaleno frente al tiempo en función de la regeneración del catalizador híbrido HBM (0+2)30.

Se puede observar que a pesar de que el material se regenere y obtenga conversión, nunca será la que presente el catalizador fresco, debido a la disminución de la actividad catalítica de forma permanente por la pérdida de aluminio catalítico tetraédrico, que pasa a octaédrico no catalítico al ser calcinado [48]. Sin embargo, se obtienen mejores resultados que para el catalizador reutilizado, gracias a que el tratamiento térmico permite eliminar parte del coque adherido a la estructura del material.

En la figura 5.23. se presentan los valores de selectividad obtenidos para el catalizador fresco y el mismo catalizador regenerado dos veces.

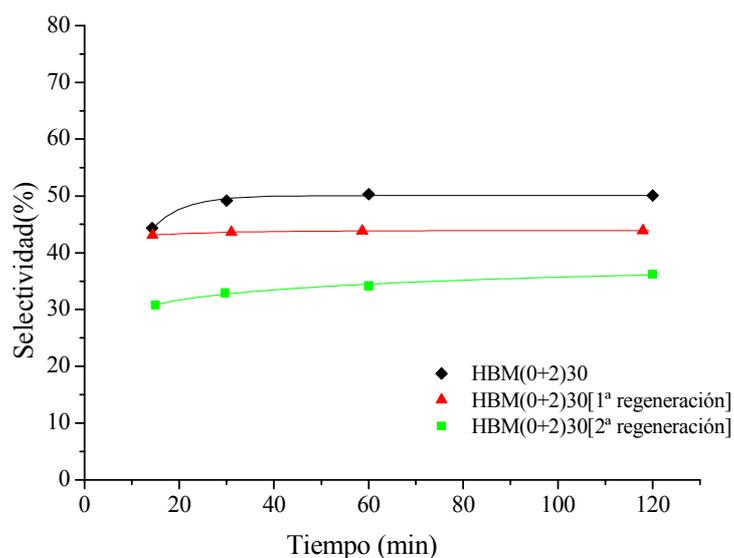


Figura 5. 23. Comparación de la selectividad hacia el 6-Acetil-2-metoxinaftaleno en función de la regeneración del catalizador híbrido HBM (0+2)30.

Teóricamente la regeneración del material no tiene influencia ninguna en la selectividad hacia el producto de interés 6-acetil-2-metoxinaftaleno, debido a que el tratamiento térmico no debería modificar la estructura del catalizador HBM (0+2)30. Sin embargo, al igual que ocurre para la pérdida de conversión, se observa una disminución del aluminio tetraédrico pasando a octaédrico que no es catalítico, siendo la causa de la disminución de la selectividad.

6. CONCLUSIONES

6. CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos en esta investigación, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- Los materiales híbridos zeolítico-mesoporosos HBM presentan ordenamiento a nivel mesoscópico. Las unidades zeolíticas incorporadas sobre estos materiales son insuficientes para aportar al material base (Al-MCM-41) la acidez de las zeolitas, pero les permite presentar mayor acidez que el Al-MCM-41. El tamaño de dichas unidades es tan reducido, que es inapreciable su identificación mediante DRX.
- Se concluye que un aumento en el tiempo de precrystalización deriva en un menor ordenamiento de los catalizadores híbridos zeolítico-mesoporosos, ocasionando también una disminución de la superficie BET y un aumento de la superficie de los microporos como consecuencia de la incorporación de fase zeolítica a la estructura del catalizador.
- Al añadir una mayor cantidad de aluminio a la estructura de los materiales HBM se produce la distorsión de su estructura produciéndose una disminución en el ordenamiento de la misma.
- Se ha observado que el material híbrido zeolítico-mesoporoso que mejores resultados de conversión del 2-metoxinaftaleno presenta es el HBM(0+2)30, siendo el catalizador HBM con un tiempo de precrystalización de cero días y con una relación Si/Al de 30.
- El material mesoporoso con paredes zeolíticas, HBM, presenta valores de conversión y de selectividad hacia el producto de interés, 6-acetil-2-metoxinaftaleno, menores que la zeolita Beta y superiores a los del material mesoestructurado Al-MCM-41.
- En el caso de añadir el producto de interés, 6-acetil-2-metoxinaftaleno, al inicio de la reacción se comprueba que produce una inhibición de la misma produciéndose una gran disminución en la conversión del 2-metoxinaftaleno.
- Una regeneración del catalizador tras la reacción, para volver a ser utilizado posteriormente, produce una disminución en la actividad catalítica del mismo. Se debe al paso del aluminio tetraédrico a aluminio octaédrico no catalítico, al ser calcinado. Sin embargo, se concluye que el tratamiento térmico que se lleva a cabo durante la regeneración, permite obtener un catalizador que ofrezca mejores resultados en la reacción de acilación que si únicamente se produjera una reutilización.

7. RECOMENDACIONES

7. RECOMENDACIONES

Como consecuencia de los resultados obtenidos en la presente investigación, se sugieren las siguientes recomendaciones:

- Estudiar la síntesis de materiales híbridos zeolítico-mesoporosos a partir de precursores de zeolitas que cristalicen en fases diferentes a la BEA, como por ejemplo zeolita ZSM-5 o USY.
- Estudiar la aplicación de los materiales HBM a otras reacciones de catálisis ácida, fundamentalmente en procesos de química fina, en los que se vean involucrados sustratos voluminosos, como alquilaciones de Friedel-Crafts, adiciones de Michaels, reacciones de Diels-Alder o transposiciones de Fries, así como ampliar el estudio realizado sobre la acilación de 2-metoxinaftaleno.
- Realizar estudios acerca de la estabilidad térmica e hidrotérmica de los materiales híbridos zeolítico-mesoporosos.
- Optimizar las condiciones de operación: presión, temperatura y composición del gel de síntesis.
- Estudiar la regeneración del catalizador por extracción con disolventes.

8. BIBLIOGRAFÍA

8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Corma, A.; Sheldon R.A.; Bekkum H.V. *Fine chemicals through heterogeneous catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, 161, (2001).
- [2] Corma, A. *Inorganic solid acids and their use in acid-catalyzed hydrocarbon reactions*, Chemical reviews, 95, (1995), 559-614.
- [3] Berend Smit; Theo L. M. Maesen *Towards a molecular understanding of shape selectivity*, Nature volume, 451, (2008), 671-678.
- [4] Wadlinger, R.L.; Kerr, G.T.; Rosinski, E.J. *United States Patent 3 308 069*, (1967).
- [5] Higgins, J.B.; La Pierre, R.B.; Schlenker, J.L.; Rohrman, A.C.; Wood, J.D.; Kerr, G.T.; Rohrbaugh, W.J. *The framework topology of zeolite Beta*, Zeolites, 8, (1998), 446-450,
- [6] Schoeman, B.J.; Babaouchnik, E.; Mintova, S.; Valchet, V.P.; Sterte, J. *The synthesis of discrete colloidal crystal size of zeolite Beta and their application in the preparation of thin microporous films*. Journal of Porous Materials, 8, (2001).
- [7] Clambor, M.A.; Corma, A.; Mifsud, A.; Perez Pariente, J.; Valencia, S. *Synthesis of nanocrystalline zeolite beta in the absence of alkali metal cations*. Progress in zeolite and microporous material. Studies in Surface Science and Catalyst, 105, (1997).
- [8] Tosheva, L.; Valtchev, P. *Nanozeolites: Synthesis, crystallization mechanism, and applications*. Chemistry of Materials, 17, (2005), 2494-2513.
- [9] Spagnol, M.; Gilbert, L. Alby, D.: *Industrial Chemistry Library*, 8, (1996), 29.
- [10] Harvey, G.; Mader, G. *Collection Czechoslovak Chemical Communications*, 57, (1992), 862.

- [11] Corma, A.; Gomez, V.; Martinez, A. *Zeolite beta as a catalyst for alkylation of isobutane with 2-butene. Influence of synthesis conditions and process variables*, Applied Catalysis, A: General, 119(1), (1994), 83-96.
- [12] Perez-Pariente, J.; Sastre, E.; Fornes, V.; Martens, J. A.; Jacobs, P. A.; Corma, A. *Isomerization and disproportionation of m-xylene over zeolite β* , Applied Catalysis, 69(1), (1991), 125-37.
- [13] Wang, L. F.; Wu, J. T.; Sun, C. C. *Local but not systemic administration of IFN - γ during the sensitization phase of protein antigen immunization suppresses Th2 development in a murine model of atopic dermatitis*. Cytokine, 19(3), (2002), 147-152.
- [14] Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. *Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism*. Nature, 359, (1992), 710-12.
- [15] Zhao, D. Y.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Frederickson, G. H.; Chmelka, Bradley F.; Stucky, Galen D. *Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores*. Science, 279(5350), (1998), 548-552.
- [16] Corma, A.; Navarro, M. T.; Pariente, J. P. *Synthesis of mesoporous vanadium silicate molecular sieve*. Journal of Chemical Society, Chemical Communications, 2, (1994), 1059-1060.
- [17] Zhao, D.Y.; Goldfarb, D. *Synthesis of manganosilicates: Mn-MCM-41, Mn-MCM-48 and Mn-MCM-50*. Journal of Chemical Society, Chemical Communications, (1995), 875-876.
- [18] Sayari, A.; Danumah, C; Moudrakovski, I. L. *Boron-modified MCM-41 mesoporous molecular sieves*. Chemistry of Materials, 7, (1995), 813-815.
- [19] Corma, A.; Martinez, A.; Martinez-Soria, V.; Monton, J. B. *Hydrocracking of vacuum gas oil on the novel mesoporous MCM - 41 aluminosilicate catalyst*. Journal of Catalysis, 153(1), (1995), 25-31.
-

- [20] Serrano, D. P.; Aguado, J.; Escola, J. M.; Rodriguez, J. M. *Nanocrystalline ZSM - 5 a highly active catalyst for polyolefin feedstock recycling*. Studies in Surface Science and Catalysis, 142 A, (2002), 77-84.
- [21] Kloetstra, K. Richard; van Bekkum, Herman. *Catalysis of the tetrahydropyranylation of alcohols and phenols by the H - MCM - 41 mesoporous molecular sieve*. Journal of Chemical Research, Synopses, 1, (1995), 26-27.
- [22] Fromentin, E.; Coustard, J.M.; Guisnet, M. *Acetylation of 2 -methoxynaphthalene with acetic anhydride over a HBEA zeolite*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 159(2), (2000), 377-388.
- [23] Climent, M. J.; Corma, A.; Iborra, S.; Miquel, S.; Primo, J.; Rey, F. *Mesoporous materials as catalysts for the production of chemicals: synthesis of Alkyl Glucosides on MCM - 41*. Journal of Catalysis, 183(1), (1999), 76-82.
- [24] Kloetstra, R. K.; Jansen, J. C. *Mesoporous material containing framework tectosilicate by pore – wall recrystallization*. Chemical Communications, 23, (1997), 2281-2282.
- [25] On, D. T.; Lutic, D.; Kaliaguine, S. *An example of mesostructured zeolitic material: UL - TS - I*. Microporous and Mesoporous Materials, 44-45, (2001), 435-444.
- [26] Egeblad, K.; Christensen, C. H.; Kustova, M. *Templating mesoporous zeolites*. Chemistry of Materials, 20(3), (2008), 946-960.
- [27] Jacobsen, C. H.; Madsen, C.; Houzvicka, J.; Schmidt, I.; Carlsson, A. *Mesoporous single crystals*, Journal of the American Chemical Society, 122, (2000), 7116.
- [28] Campos, A. A.; Silva, C. R.; Wallau, M.; Dimitrov, L. D.; Urquieta-González, E. D. *Recrystallisation of SBA-15 into ZSM-5/SBA-15 composites*, Studies in Surface Science and Catalysis, 158, (2005), 573.

- [29] On, D. T.; Kaliaguine, S. *Large-pore mesoporous materials with semi-crystalline zeolitic frameworks*, *Angewandte Chemie International Edition*, 40, (2001), 3248.
- [30] On, D. T.; Lutic, D.; Kaliaguine, S. *An example of mesostructured zeolitic material: UL-TS-I* *Microporous and Mesoporous Materials*, 44-45, (2001), 425.
- [31] Liu, Y.; Zhang, W.; Pinnavaia, T. J. *Steam-stable aluminosilicato mesostructures assembled from zeolite Y seeds*, *Journal of the American Chemical Society*, 122, (2000), 8791.
- [32] Liu, Y.; Zhang, W.; Pinnavaia, T. J. *Steam-stable MSU-S aluminosilicato mesostructures assembled from zeolite ZSM-5 and zeolite Beta seeds*, *Angewandte Chemie International Edition*, 40, (2001), 1255.
- [33] Liu, Y.; Pinnavaia, T.J. *Assembly of wormhole aluminosilicato mesostructures from zeolite seeds*, *Journal of Materials Chemistry*, 14, (2004), 1009.
- [34] Zheng, J.; Zhai, S.; Wu, D.; Sun, Y. *SXI route to mesostructured materials from Fau and Beta zeolite precursors: A comparative study of their assembly behaviors in extremely acidic media*, *Journal of Solid State Chemistry*, 178, (2005), 1630.
- [35] Freese, U.; Heinrich, F.; Roessner, F. *Acylation of aromatic compounds on H-Beta zeolites* *Catalysis Today*, 49, (1999), 237-244.
- [36] Álvaro, M.; Corma, A.; Das, D.; Fornés, V.; García, H. *Nafion- functionalized mesoporous MCM-41 silica shows high activity and selectivity for carboxylic acid esterification and Friedel- Crafts acylation reactions*. *Journal of Catalysis*, 231, (2005), 48-55.
- [37] Jasra, V. R. *Solid acid catalysts for acylation of aromatics*. *Progress in Catalysis Research*, (2005), 115-146.
- [38] Saha, K.; Lajis, N. H.; Abas, F.; Naji, N. A.; Hamzah, A. S.; Shaari, K. H. *Rearrangement in Lewis acid-catalyzed Friedel-Crafts conditions: Evidence of competitive initial protonation and acylation*. *Australian Journal of Chemistry*, 61, (2008), 821-825.
-

- [39] Desmurs, J. R.; Labrouillere, M.; Dubac, J.; Laporterie, A.; Gaspard, H.; Metz, F. *Bismuth (III) salts in Friedel-Crafts acylation*. Industrial Chemistry Library, 8, (1996), 15-28.
- [40] Kawada, A.; Mitamura, S.; Kobayashi, S. *Lanthanide trifluoromethanesulfonates as reusable catalysts: catalytic Friedel-Crafts acylation*. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 14, (1993), 1157-1158.
- [41] Heinichen, H. K.; Hölderich, W. F. *Acylation of 2-metoxynaphtalene in the presence of modified zeolite HBEA*. Journal of Catalysis, 188, (1999), 408-414.
- [42] Botella, P.; Corma, A.; López-Nieto, J. M. *Acylation of toluene with acetic anhydride over Beta zeolites: Influence of reaction conditions and physicochemicals properties of the catalyst*. Journal of Catalysis, 195, (2000), 161-168.
- [43] Kantam, M. L.; Sri Ranganath, K. V.; Sateesh, M.; Shiva Kumar, K. B.; Choudary, B. M. *Friedel-Crafts acylation of aromatics and heteroaromatics by beta zeolite*. Journal of Molecular Catalysis, 225, (2005), 15-20.
- [44] Sheldon, R.A.; Van Bekkum, H. *Fine Chemicals through heterogeneous catalysis*. Ed. Wiley-VCH, Weinheim, (2001).
- [45] Hartough, H.D.; Kosak, A.I.; Sardella, J. *Acylation studies in the thiofen and furan series III. Natural and synthetic silica metal oxide catalyst*. Journal of the American Chemical Society, 69, (1947), 1014-1016.
- [46] Konishi, H.; Suetsugu, K.; Okano, T.; Kiji, T.; *The Nafion-H-catalyzed acylation of thiofene with acid anhydrides*. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 55(3), (1982), 957-958.
- [47] Selvaraj, M.; Lee, K.; Yoo, K.S.; Lee, T.G. *Synthesis of 2-acetyl-methoxynaphtalene using mesoporous $SO_4^{2-}/Al-MCM-41$ molecular sieves*. Microporous and Mesoporous Materials, 81, (2005), 343-355.

- [48] Gunnewegh, E. A.; Gopie, S. S.; van Bekkum, H. *MCM-41 type molecular sieves as catalyst for the Friedel- Crafts acylation of 2- methoxynaphthalene*. Journal of Molecular Catalysis, 106, (1996), 151-158.
- [49] Botella, P.; Corma, A; Navarro, M. T.; Rey, F.; Sastre, G. *On the shape selective acylation of 2-methoxynaphthalene over polymorph C of Beta (ITQ-17)*. Journal of Catalysis, 217, (2003), 406-416.
- [50] Schuster, H.; Hoelderich, W. F. *The acylation of 2 - methoxynaphthalene with acetic anhydride over Nafion/silica composites and BEA zeolites containing Lewis acid sites*. Applied Catalysis, A: General, 350(1), (2008), 1-5.
- [51] Clambor, M. A.; Corma, A.; Valencia, S. *Characterizacion of nanocrystalline zeolite Beta*. Microporous and Mesoporous Materials, (1998), 59-74.
- [52] Matsumoto, A.; Chen, H.; Tsutsumi, K; Grun, M.; Unger, K. *Novel route in the synthesis of MCM-41 containing framework aluminum and its characterization*. Microporous and Mesoporous Materials, 32(1-2), (1999), 55-62.
- [53] Brunauer, S.; Emmet, P. H.; Teller, E. J. *Adsorption of gases in multimolecular Layers*. Journal of the American Chemical Society, 60, (1938), 309-319.
- [54] Barret, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P. *The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms*. Journal of the American Chemical Society, 73, (1951), 373-380.