

UNIVERSIDAD REY JUAN CARLOS
Escuela Superior de Ciencias
Experimentales y Tecnología
DEPARTAMENTO DE TECNOLOGÍA QUÍMICA Y AMBIENTAL



**INCORPORACIÓN DE TITANIO Y MOLIBDENO EN
MATERIALES MESOESTRUCTURADOS PARA SU
APLICACIÓN EN PROCESOS DE EPOXIDACIÓN DE
OLEFINAS**

TESIS DOCTORAL

JAVIER SÁINZ-PARDO MATA

2007

UNIVERSIDAD REY JUAN CARLOS
Escuela Superior de Ciencias
Experimentales y Tecnología
DEPARTAMENTO DE TECNOLOGÍA QUÍMICA Y AMBIENTAL



**INCORPORACIÓN DE TITANIO Y MOLIBDENO
EN MATERIALES MESOESTRUCTURADOS PARA
SU APLICACIÓN EN PROCESOS DE EPOXIDACIÓN
DE OLEFINAS**

MEMORIA

Que para optar
al grado de Doctor
presenta

JAVIER SÁINZ-PARDO MATA

2007

D. **Juan Antonio Melero Hernández** y D. **Jesús María Arsuaga Ferreras** ,
Profesores Titulares del *Departamento de Tecnología Química y Ambiental* de la
Universidad Rey Juan Carlos,

CERTIFICAN:

Que el presente trabajo de investigación titulado “**Incorporación de Titanio y Molibdeno en Materiales Mesoestructurados para su Aplicación en Procesos de Epoxidación de Olefinas**” constituye la memoria que presenta el ingeniero D. **Javier Sáinz-Pardo Mata** para aspirar al grado de Doctor por la Universidad Rey Juan Carlos y ha sido realizada en los laboratorios de Grupo de Ingeniería Química y Ambiental del *Departamento de Tecnología Química y Ambiental* de la Universidad Rey Juan Carlos bajo nuestra dirección.

Y para que conste, firmamos el presente certificado en Móstoles a 20 de Mayo de dos mil siete.

Fdo: Juan A. Melero Hernández

Fdo: Jesús M. Arsuaga Ferreras

AGRADECIMIENTOS

La presente investigación se llevó a cabo en los laboratorios del Grupo de Ingeniería Química y Ambiental del Departamento de Tecnología Química y Ambiental de la Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología de la Universidad Rey Juan Carlos bajo la dirección de los profesores Juan Antonio Melero Hernández y Jesús María Arsuaga Ferrera a quienes quiero expresar mi agradecimiento por la dedicación que de ellos he recibido a lo largo de estos años.

Me gustaría agradecer a dos personas muy especiales, responsables de que la tesis haya llegado a buen puerto. En primer lugar, volver a agradecer a “Mele”, el auténtico responsable de que me iniciará en el camino de la investigación. Nunca olvidaré el día que llamé a su puerta y me permitió escribir este pequeño capítulo de mi vida. Agradecerle que haya sido un amigo más que un director, dedicándome gran parte de su tiempo al desarrollo de esta tesis y a mi formación científica. Sin sus conocimientos y dedicación esta tesis nunca hubiese dado su fruto. Del mismo modo, quisiera agradecer a José, por su colaboración en el desarrollo de la presente investigación. Quisiera agradecerle sus ánimos en los momentos difíciles, aquellos en los que parecía que la tesis no tenía fin. Sinceramente muchas gracias a los dos, por haberme mostrado alguno de los misterios de la ciencia.

Quisiera agradecer a Enrica por haberme dado la oportunidad de formar parte de su grupo de investigación y familia durante tres maravillosos meses. Asimismo, quisiera agradecer a Consuelo que siempre estuviese ahí cuando necesitaba alguna cosa o algo no entendía. Grazie per tutto.

También quiero expresar mi más sincero agradecimiento a todos los compañeros del GIQA, que de un modo u otro me habéis ayudado al desarrollo de la presente Tesis Doctoral, por vuestra paciencia y vuestros ánimos en las situaciones difíciles. Un especial agradecimiento a mis compañeros y amigos de comida (Arturo, Ángel, Antonio, José Manuel, Raquel y María) y de cafés (Joqui, Bea e Isa), también quiero expresar mis más sinceros agradecimientos a mis compañeros de despacho (David y Aída). Es una pena no poder nombrar a todos, porque sinceramente de una u otra manera habéis hecho posible que a partir de un proyecto se haga una realidad. Gracias.

Agradecer a mis tíos y amigos de Puertollano (Julio, José Carlos, Rafa, Juande y Soraya) por haber estado a mi lado, apoyándome y animándome durante este largo camino. También agradecer a Clau por haber hecho más agradable la escritura con las largas conversaciones que hemos mantenido. Muchas gracias.

Por último, mostrar mi más sincero agradecimiento a los auténticos responsables de que haya conseguido llegar hasta aquí, a mis padres y

hermanas. Agradecer a Carol por haberme ayudado a lo que parecía imposible y nos sentíamos impotentes (¡menuda noche en blanco que pasamos!). Os doy las gracias por haber confiado en mí y haber estado siempre ahí, tanto en los buenos como en los malos momentos.

Muchas gracias a todos.

A mis padres y hermanas

Nunca consideres el estudio como una obligación, sino como una oportunidad para penetrar en el bello y maravilloso mundo del saber.

Albert Einstein

TRABAJOS CIENTÍFICOS DESARROLLADOS COMO PRODUCTO DE LA PRESENTE INVESTIGACIÓN

ARTÍCULOS PUBLICADOS EN REVISTAS CIENTÍFICAS

“Direct synthesis of titanium-substituted mesostructured materials using non-ionic surfactants and titanocene dichloride”, J.A. Melero, J.M. Arsuaga, P. de Frutos, J. Iglesias, J. Sáinz-Pardo and S. Blázquez. *Microporous Mesoporous Mater.*, Vol. 86, p. 364-373 (2005).

“Synthesis and catalytic activity of organic-inorganic hybrid Ti-SBA-15 materials”, J.A. Melero, J. Iglesias, J.M. Arsuaga, J. Sáinz-Pardo, P. de Frutos and S. Blázquez. *J. Mater. Chem.*, Vol. 17, p. 377-385 (2007).

“Synthesis of titanium containing periodic mesoporous organosilica”, J.A. Melero, J. Iglesias, J. Sáinz-Pardo and J.M. Arsuaga. *Stud. Surf. Sci. Catal.* (2007). Aceptado

ARTÍCULOS EN REVISIÓN

“Synthesis, characterization and catalytic of highly dispersed Mo-SBA-15”, J.A. Melero, J. Iglesias, J.M. Arsuaga, J. Sáinz-Pardo, P. de Frutos and S. Blázquez. Artículo enviado a la revista Applied Catalysis (pendiente de aceptación).

CONGRESOS

“Estudios espectroscópicos del material mesoestructurado Ti-SBA-15: accesibilidad de los centros de titanio”, J. Sáinz-Pardo, E. Gianotti, J.A. Melero, J. Iglesias.
Reunión de la Sociedad Española de Catálisis (SECAT'07), Bilbao, España (2007). Presentación de un póster.

“Synthesis of titanium containing periodic mesoporous organosilica”, J.A. Melero, J. Iglesias, J. Sáinz-Pardo and J.M. Arsuaga.
15th International Zeolite Conference. Beijing, China (2007). Presentación de un póster.

ÍNDICE

RESUMEN	1 -
INTRODUCCIÓN	11 -
CAPÍTULO I: EPOXIDACIÓN DE OLEFINAS EN FASE LÍQUIDA	13 -
I.1. Proceso de la Clorohidrina.....	19 -
I.2. Proceso de epoxidación con hidroperóxidos orgánicos	21 -
I.3. Procesos de epoxidación de alquenos con peróxido de hidrógeno en fase líquida.	24 -
I.4. Mecanismo de epoxidación de alquenos mediante catálisis heterogénea: catalizadores de titanio y molibdeno.	25 -
CAPÍTULO II: MATERIALES MESOESTRUCTURADOS	29 -
II.1. Modificación de materiales mesoestructurados.	39 -
II.2. Material silíceo mesoestructurado SBA-15.	49 -
OBJETIVOS	57 -
PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	61 -
I. REACTIVOS EMPLEADOS	63 -
II. PREPARACIÓN DE MATERIALES MESOESTRUCTURADOS	65 -
II.1. Síntesis de materiales mesoestructurados funcionalizados con titanio.	65 -
II.2. Síntesis de materiales mesoestructurados con titanio y funcionalizados orgánicamente	66 -
II.3. Procedimiento de eliminación de surfactante en materiales Ti- SBA-15.	70 -
II.4. Preparación de materiales aglomerados.	71 -
II.5. Síntesis de materiales mesoestructurados funcionalizados con molibdeno.	75 -
III. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	77 -
III.1. Difracción de Rayos X (DRX).....	77 -
III.2. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K.	79 -
III.3. Espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado por inducción (ICP/AES).....	82 -
III.4. Resonancia magnética nuclear en estado sólido de ²⁹ Si (RMN- MAS).	83 -
III.5. Espectrofotometría de reflectancia difusa de ultravioleta visible (DR-UV-Vis).....	84 -

III.6. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).	85 -
III.7. Microscopía electrónica de barrido (SEM).	85 -
III.8. Análisis termogravimétrico (TG/DTA).	85 -
III.9. Espectrofotometría de Transmisión de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR).	86 -
III.10. Desorción térmica programada de (DTP).	86 -
III.11. Medida de la resistencia mecánica de los materiales Aglomerados.....	87 -
IV. SISTEMA DE REACCIÓN.....	89 -
IV.1. Ensayos de epoxidación en un reactor discontinuo agitado.-	90 -
IV.2. Ensayos de epoxidación en un reactor de lecho fijo.	97 -
RESULTADOS Y DISCUSIÓN:.....	103 -
CAPÍTULO I:SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES MESOESTRUCTURADOS FUNCIONALIZADOS CON TITANIO	107 -
I.1. Síntesis de materiales mesoestructurados funcionalizados con titanio.	110 -
I.2. Estudio de la accesibilidad de los centros de titanio.	133 -
I.3. Tratamientos post-síntesis de los materiales funcionalizados con titanio.	140 -
I.4. Evaluación catalítica de los materiales Ti-SBA-15 en la epoxidación de 1-octeno con EBHP.	155 -
CAPÍTULO II:AGLOMERACIÓN DE MATERIALES MESOESTRUCTURADOS TI-SBA-15 Y APLICACIÓN CATALÍTICA EN REACCIONES DE EPOXIDACIÓN DE OLEFINAS EN LECHO FIJO.	159 -
II.1. Preparación de materiales Ti-SBA-15 aglomerados con bentonita.....	162 -
II.2. Evaluación catalítica del material Ti-SBA-15 en la epoxidación de 1-octeno con EBHP.	181 -
CAPÍTULO III:SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES MESOESTRUCTURADOS CON TITANIO FUNCIONALIZADOS ORGÁNICAMENTE	185 -
III.1. Síntesis de Materiales mesoestructurados con titanio funcionalizados con grupos orgánicos en la superficie de los mesoporos.....	188 -
III.2. Materiales mesoestructurados híbridos (pmo´s) funcionalizados con titanio.	209 -

CAPÍTULO IV: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES MESOESTRUCTURADOS FUNCIONALIZADOS CON MOLIBDENO.... - 223 -

IV.1. Síntesis de materiales mesoestructurados funcionalizados con molibdeno. - 226 -

IV.2. Evaluación catalítica de los catalizadores de Mo-SBA-15 en la epoxidación de 1-octeno con TBHP.....-232.-

CONCLUSIONES..... - 241 -

RECOMENDACIONES..... - 245 -

APÉNDICES - 249 -

I. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES DE REFERENCIA.- 251 -

I.1. Catalizador Ti-SiO₂..... - 251 -

I.2. Material zeolítico TS-1. - 253 -

BIBLIOGRAFÍA - 257 -

ÍNDICES ANEXOS - 257 -

I.1. Índice de tablas..... - 251 -

I.2. Índice de figuras..... - 253 -

RESUMEN

La presente memoria forma parte de una línea de investigación que se viene desarrollando en el grupo de Ingeniería Química y Ambiental del Departamento de Tecnología Química y Ambiental de la Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología de la Universidad Rey Juan Carlos sobre la síntesis, caracterización y aplicación en diferentes procesos catalíticos de los materiales mesoestructurados. En esta memoria se informa de su aplicación en la epoxidación selectiva de olefinas en fase líquida.

Los epóxidos tienen una gran versatilidad como producto intermedio en la preparación de una amplia variedad de productos químicos. Esto les hace que tengan particular interés en química fina y farmacéutica. Un epóxido de gran importancia en la actualidad en la industria química es el óxido de propileno. Entre sus principales aplicaciones destaca la producción de polioles, poliéteres y poliésteres.

Existen una gran variedad de procesos de epoxidación de propileno en fase líquida pero los que se emplean a nivel industrial son:

- **Proceso de la clorohidrina.** El principal inconveniente de este proceso de obtención de óxido de propileno es su gran impacto medioambiental derivado de la generación de productos clorados tanto orgánicos, cloruro de propileno, como inorgánicos, ácido clorhídrico y cloruro de calcio, de escaso valor comercial o nulo y, la generación de aguas residuales con elevada concentración en sales. Por esta razón no se construyen en la actualidad plantas utilizando este proceso y las existentes tienden a desaparecer poco a poco.

- **Epoxidación con hidroperóxidos orgánicos.** Estos procesos consisten en una etapa previa de oxidación no catalítica de un determinado hidrocarburo con aire formándose el hidroperóxido correspondiente. Posteriormente, este hidroperóxido se utiliza como oxidante en la etapa de epoxidación, haciéndole reaccionar con un alqueno dando lugar el epóxido y el alcohol correspondiente. De esta forma, si el hidrocarburo de partida es el isobutano se obtendría hidroperóxido de terc-butilo como oxidante y este proceso se denominaría óxido de propileno-alcohol terc-butílico (PO-TBA). El otro proceso, denominado óxido de propileno-estireno (PO-SM), utiliza el etilbenceno como agente precursor del hidroperóxido, de forma que el etilbenceno es oxidado a hidroperóxido de etilbenceno (EBHP). Tras la etapa de epoxidación se obtiene metil-bencilalcohol como subproducto que es deshidratado posteriormente a estireno.

El proceso de epoxidación de propileno con hidroperóxido de etilbenceno (EBHP) es el utilizado en Repsol YPF. Este proceso utiliza en la etapa de epoxidación catalizadores homogéneos basados en molibdeno. La empresa Repsol-YPF está interesada en el diseño de catalizadores heterogéneos capaces de epoxidar propileno con altas selectividades y usos eficaces del agente oxidante. El desarrollo de estos catalizadores permitiría evitar los problemas asociados con la separación del catalizador homogéneo y la reutilización del mismo. De esta forma, Repsol YPF ha cofinanciado la presente investigación con el principal objetivo de preparar catalizadores **mesoestructurados funcionalizados con titanio o molibdeno que sean activos y selectivos en procesos de epoxidación de olefinas con EBHP en fase líquida y que puedan llevar a cabo el proceso en un lecho fijo**. Para la evaluación catalítica de los catalizadores sintetizados en la presente investigación se ha utilizado como olefina modelo el 1-octeno.

Para el cumplimiento de este objetivo, la presente investigación se ha dividido en cuatro bloques, que se exponen a continuación:

Bloque I. Síntesis y caracterización de materiales mesoestructurados funcionalizados con titanio.

Bloque II. Aglomeración de los materiales mesoestructurados Ti-SBA-15 y aplicación catalítica en reacciones de epoxidación de 1-octeno en lecho fijo.

Bloque III. Síntesis y caracterización de materiales mesoestructurados con titanio y funcionalizados orgánicamente.

Bloque IV. Síntesis y caracterización de materiales mesoestructurados funcionalizados con especies metálicas de molibdeno.

El **primer bloque** ha consistido en optimizar el método de síntesis de los materiales mesoestructurados funcionalizados con titanio, utilizando el bisciclopentadienilo de titanio (IV) como precursor de la especie metálica en medio ácido y en presencia de surfactantes no iónicos. De esta forma, el programa de investigación planteado de este primer bloque incluía los siguientes

puntos:

1. Estudio de las condiciones de síntesis modificando las siguientes variables:
 - Influencia del tiempo de prehidrólisis del precursor de titanio.
 - Influencia de la temperatura y tiempo de envejecimiento.
 - Influencia del tipo de surfactante no iónico.
 - Influencia de la relación másica Ti a SiO₂ en el medio de síntesis.
 - Influencia de pH en el medio de síntesis.
2. Estudio de diferentes tratamientos post-síntesis de los materiales funcionalizados con titanio, destacando:
 - Tratamiento de calcinación para la eliminación del surfactante.
 - Tratamiento de lavado con etanol a reflujo para la eliminación de surfactante.
 - Tratamiento de silanización con el objeto de eliminar los grupos silanol responsables de la descomposición del oxidante sin aprovechamiento del mismo hacia la formación del epóxido.

La caracterización de los materiales preparados permite extraer las siguientes conclusiones:

- En todos los casos se han obtenido materiales mesoporosos con estructura hexagonal plana de elevado ordenamiento mesoscópico típico de los materiales SBA-15.
- Debido a las fuertes condiciones ácidas a las que se lleva a cabo la síntesis de los materiales SBA-15 se produce bajo grado de incorporación de titanio, pero con elevado grado de dispersión de las especies metálicas. No obstante, el aumento del pH del gel de síntesis permite aumentar la incorporación de especies de titanio a la estructura silícea.
- Elevada accesibilidad de las especies de titanio en los materiales sintetizados en las condiciones óptimas de síntesis, determinado con las técnicas de caracterización por desorción térmica programada de amoníaco y espectroscopía de reflectancia difusa en UV-Vis y NIR con la adsorción de moléculas sonda (H₂O, H₂O₂ y TBHP).
- Durante el proceso de lavado con etanol con el objeto de extraer el surfactante contenido en los poros, los ligandos ciclopentadienilo son sustituidos por grupos etoxi que se coordinan con los centros de titanio. No obstante, se ha observado que el lavado con etanol produce lixiviación parcial de las especies metálicas.

- La presencia de grupos ciclopentadienilo en el medio de síntesis origina la aparición de una microporosidad adicional en los materiales Ti-SBA-15 una vez estos son sometidos al tratamiento térmico o de lavado con etanol.
- El tratamiento de silanización permite la eliminación de la mayoría de los grupos hidroxilo superficiales tanto de los materiales calcinados como lavados con etanol. Estos resultados se han determinado a partir de los análisis en estado sólido de RMN y espectroscopia FT-IR.
- En las condiciones óptimas de síntesis se han conseguido materiales mesoestructurados Ti-SBA-15 con superficies específicas entorno a 800 m²/g, diámetro de poro medio de 90 Å y con contenido másico en titanio del 0,8 %.

La evaluación catalítica de los materiales mesoestructurados con titanio en la epoxidación de 1-octeno con hidroperóxido de etilbenceno como agente oxidante ha permitido concluir que:

- Los materiales mesoestructurados Ti-SBA-15 presentan un buen comportamiento catalítico en la epoxidación de 1-octeno con EBHP.
- La eliminación de los grupos silanol mediante el proceso de silanización ha permitido obtener catalizadores con elevadas actividades catalíticas, incluso superiores a las del catalizador de referencia Ti/SiO₂ suministrado por Repsol YPF.

El **segundo bloque** se ha centrado en la optimización del método de aglomeración de los materiales mesoestructurados funcionalizados con titanio con el objeto de evaluar las propiedades catalíticas del catalizador en un lecho fijo. En este bloque el plan de trabajo se ha centrado en los siguientes puntos:

1. Estudio de las condiciones de aglomeración modificando las siguientes variables:
 1. Tipo de agente aglomerante y temperatura de calcinación.
 2. Influencia del porcentaje de agente aglomerante.
 3. Influencia de la etapa de secado y calcinación del material.
 4. Influencia de la etapa de corte del material aglomerado.

La caracterización de los materiales aglomerados permite extraer las siguientes conclusiones:

- De los aglomerantes ensayados, la bentonita calcinada a 650 °C no produce la descomposición del EBHP y se muestra como un agente aglomerante interesante.
- La dilución de los materiales mesoestructurados con el aglomerante implica una disminución del volumen total de poro, superficie específica y del contenido en titanio. No obstante, el

proceso de aglomeración no ha modificado las propiedades estructurales y texturales del catalizador en polvo.

- El porcentaje de bentonita óptimo para obtener materiales Ti-SBA-15 aglomerados con buena resistencia mecánica y maximizando el contenido en titanio es del 30 % en peso.
- El estudio de la etapa de secado, calcinación y corte de los materiales aglomerados ha permitido la obtención de materiales con elevada resistencia mecánica, similar a las del catalizador Ti/SiO₂ suministrado por Repsol-YPF y utilizado como referencia en la presente investigación.

La evaluación catalítica de los materiales aglomerados en la epoxidación de 1-octeno con EBHP en un lecho fijo permite concluir:

- El material Ti-SBA-15 aglomerado presenta una mejora interesante con respecto al catalizador Ti/SiO₂ de referencia en cuanto al aprovechamiento del agente oxidante. En similares condiciones de reacción, el material Ti-SBA-15 permite obtener selectividades del oxidante a epóxido cercanas al 90 % mientras que el catalizador Ti/SiO₂ no supera el 50 %. Este comportamiento podría estar relacionado con la mayor tolerancia del catalizador Ti-SBA-15 a las impurezas presentes en el EBHP.
- El aumento de la concentración másica de EBHP en la mezcla alimento al lecho fijo desde un 1,5 % a un 3 % produce un aumento en la conversión del oxidante, disminuyendo ligeramente la selectividad de éste hacia el epóxido. Sin embargo, concentraciones másicas de oxidante en la mezcla alimento superiores al 3 % repercuten de forma negativa en la selectividad del oxidante hacia la formación del epóxido.
- El análisis químico del efluente y del catalizador después de reacción certifican la gran estabilidad de las especies de titanio en el material Ti-SBA-15 aglomerado no produciéndose lixiviado de dichas especies.
- El catalizador aglomerado presentó una gran resistencia, no observándose la formación de finos durante la reacción de epoxidación.

El **tercer bloque** ha consistido en optimizar el método de síntesis de los materiales mesoestructurados con titanio funcionalizados orgánicamente con el objeto de producir mejoras en la actividad de los centros de titanio y la eficacia en el uso del oxidante. Las estrategias de síntesis descritas en este capítulo fueron:

1. *Anclaje de grupos orgánicos en la superficie de los mesoporos mediante síntesis directa.* En concreto, se han anclado cadenas lineales de hidrocarburos alifáticos con un número de átomos de carbono entre 1 y

4. Para llevar a cabo la optimización del método de síntesis de estos materiales, se estudiaron las siguientes variables:

- Influencia del orden de adición del precursor de organosilano.
- Influencia de la relación molar TEOS a organosilano en el medio de síntesis.
- Influencia de la relación másica Ti a SiO₂ en el medio de síntesis.
- Influencia del tipo de organosilano.

La caracterización de los materiales preparados permite extraer las siguientes conclusiones:

- Todos los materiales presentan una estructura hexagonal plana de elevado ordenamiento mesoscópico, el cual disminuye ligeramente cuando se aumenta el contenido de organosilano en el medio de síntesis y cuando se aumenta el tamaño de la cadena alifática del organosilano.
- La composición másica de titanio en el material mesoestructurado disminuye con el contenido de funcionalidad orgánica en el material y con el número de carbonos de la cadena hidrocarbonada del organosilano.
- Aumento de la composición másica de titanio en el material cuando se aumenta la relación másica Ti a SiO₂ en el medio de síntesis. Se aprecia con la espectroscopia de reflectancia difusa en UV-Vis el elevado grado de dispersión de dichas especies metálicas en los materiales sintetizados.

La evaluación catalítica de los materiales mesoestructurados con titanio en la epoxidación de 1-octeno con TBHP en fase líquida ha mostrado que el aumento del tamaño de la cadena alifática produce una mayor actividad por centro de titanio y una mejora significativa en el aprovechamiento del oxidante con respecto al catalizador Ti-SBA-15 sin funcionalizar.

2. *Incorporación de grupos orgánicos en el interior de las paredes silíceas para la obtención de materiales híbridos (PMOs).* El control de la composición y naturaleza de los componentes orgánicos de las paredes silíceas permite modular el carácter hidrofóbico/hidrofílico de las estructuras sintetizadas y, por tanto, el comportamiento catalítico del material. Estos materiales híbridos fueron sintetizados con diferentes relaciones molares de tetraetilortosilicato y bis-(triétoxisilil)etano en el medio de síntesis con el objeto de obtener diferentes grados de hibridación de las paredes silíceas.

La caracterización de los materiales preparados permite concluir que:

- El ordenamiento mesoscópico de los materiales PMOs disminuye a medida que la cantidad de organosilano aumenta en el medio de síntesis. Se pasa de estructuras de simetría hexagonal plana a

estructuras desordenadas de tipo agujero de gusano.

- A medida que aumenta la cantidad de organosilano en el medio de síntesis, el tamaño de poro disminuye y el espesor de pared aumenta, como consecuencia de las fuertes interacciones del precursor silíceo con las estructuras micelares.
- Se han obtenido materiales híbridos con contenidos de titanio de 0,2 % y áreas superficiales de 800 m²/g para un grado de hibridación del 100 %.

La evaluación catalítica de los materiales mesoestructurados con titanio en la epoxidación de 1-octeno con hidroperóxido de terc-butilo como agente oxidante, ha permitido obtener las siguientes conclusiones:

- El aumento del carácter hidrofóbico del microentorno de las especies de titanio favorece la difusión de la molécula olefinica y la desorción del epóxido formado. Este efecto tiene como resultado el aumento de la actividad catalítica del centro de titanio. Este comportamiento se observa en mayor grado a medida que aumenta el grado de hibridación de la pared silícea.
- El acoplamiento de la hidrofobización de las paredes silíceas y la eliminación de los grupos silanol de la superficie de los mesoporos mediante procesos de silanización produce un gran aumento de la actividad de los centros de titanio en la reacción de epoxidación.

El **cuarto bloque** ha consistido en optimizar el método de síntesis de los materiales mesoestructurados funcionalizados con molibdeno, utilizando heptamolibdato amónico como precursor de la especie metálica. De esta forma, se estudiaron como variables de síntesis:

- La influencia de pH en el medio de síntesis.
- La influencia de la relación másica Mo a SiO₂ en el medio de síntesis.

La caracterización de los materiales preparados permite concluir que:

- El método de síntesis directa en medio ácido y en presencia de surfactantes no-iónicos permite obtener materiales SBA-15 con molibdeno con buen ordenamiento mesoscópico y elevada incorporación de las especies de molibdeno.
- El aumento del pH del medio de síntesis, del mismo modo que en el caso de las especies de titanio, permite aumentar el grado de incorporación de especies de molibdeno.
- La distancia interplanar no aumenta con el contenido de especie metálica en el material debido a que las especies de molibdeno no se incorporan en las paredes de los poros de los materiales mesoestructurados a diferencia de lo que ocurría con las especies de titanio.

- A medida que aumenta la relación másica Mo a SiO₂ en el medio de síntesis, aumenta el tamaño de las partículas manteniéndose el ordenamiento hexagonal de los poros.

La evaluación catalítica de los materiales mesoestructurados con molibdeno en la epoxidación de 1-octeno con hidroperóxido de terc-butilo como agente oxidante ha permitido obtener las siguientes conclusiones:

- La cantidad de molibdeno lixiviado aumenta a medida que aumenta la temperatura de reacción.
- Cuanto mayor es el contenido de molibdeno en el material menor es la conversión de sustrato y mayor la del agente oxidante, por lo que la eficacia en el uso del agente oxidante para formar el epóxido disminuye. Se aprecia que el material con menor contenido de molibdeno (0,9 %) es el que presenta mejor comportamiento catalítico y en el que se produce menor lixiviado de especies de molibdeno.
- El catalizador con menor contenido en molibdeno presenta un comportamiento catalítico superior al catalizador heterogéneo MoO₃ y similar al catalizador homogéneo de molibdato ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O). Este resultado catalítico indicaría la buena accesibilidad y dispersión de las especies de molibdeno en la estructura mesoporosa.
- El material con menor contenido de molibdeno y que presentó menor comportamiento catalítico ha sido reutilizado en la epoxidación de 1-octeno. El catalizador presentó una disminución del lixiviado de especies metálicas en la primera reutilización siendo éste nulo en la segunda reutilización. Además, en ambas reutilizaciones se mantuvo la conversión de sustrato y se detectó un progresivo aumento en la eficacia en el uso del oxidante. De estos resultados catalíticos se deduce que en este tipo de materiales existe una concentración de molibdeno poco estable que se lixivia fácilmente, responsable de que exista peor aprovechamiento del agente oxidante. Por otro lado, la fase estable de especies de molibdeno son las responsables de la actividad catalítica en la reacción de epoxidación.

INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO I

EPOXIDACIÓN DE OLEFINAS EN FASE LÍQUIDA

Dentro de las reacciones de oxidación parcial, los procesos de epoxidación de olefinas constituyen un bloque de gran importancia, debido a la producción de un elevado número de productos de interés e intermedios de reacción (Deng y col., 2001). Los epóxidos son éteres intramoleculares que contienen un anillo de tres átomos por lo que pueden ser considerados como heterociclos de tres eslabones. El grupo funcional, también denominado oxirano u óxidos de alquenos, que caracteriza a los epóxidos se muestra en la Figura 1.

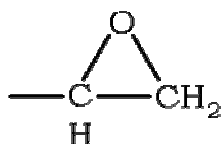


Figura 1. Grupo funcional de los epóxidos.

La gran importancia de los epóxidos se debe a la gran versatilidad que presentan como intermedios en distintas síntesis orgánicas, lo que hace que tengan particular de interés en química fina y farmacéutica (Sheldon, 1996). Algunas de las reacciones más importantes de los epóxidos se producen por interacción de hidrógenos activos de compuestos nitrogenados, ácidos orgánicos e inorgánicos, alcoholes y compuestos de azufre con el anillo oxirano. Otras reacciones de importancia son las de polimerización pero para ello es necesaria la previa apertura del grupo epoxi. En la Figura 2 se resumen las reacciones más importantes.

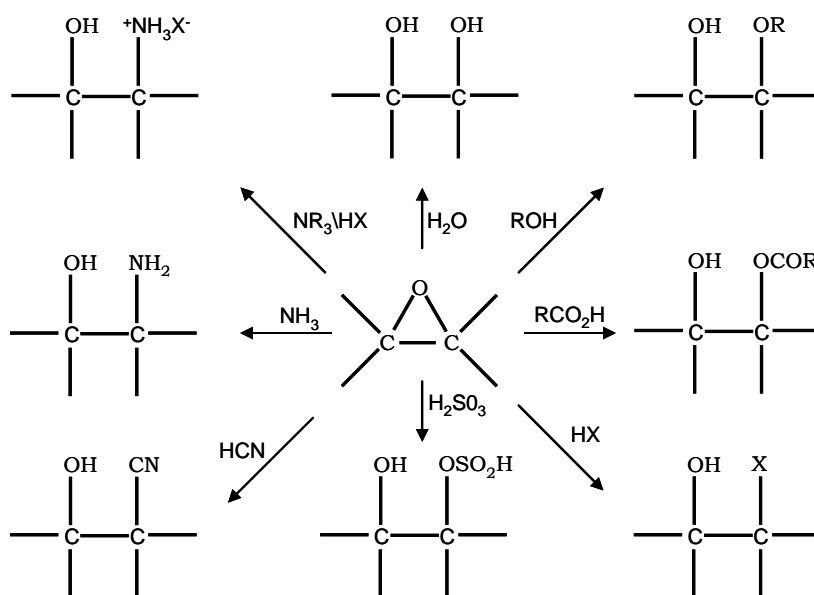


Figura 2. Productos obtenidos a partir del grupo epoxi.

Un epóxido de gran importancia en la industria química es el óxido de propileno, también conocido como óxido de propeno, metiloxirano, o 1,2-epoxidopropano. La principal aplicación del epóxido de propeno es la producción de polioles, poliéteres y poliésteres. Cuando el óxido de propileno se polimeriza da lugar a la formación de *poliéteres poliólicos*, polímeros con peso molecular entorno a 100000, que se pueden utilizar como surfactantes. Además, el óxido de propileno es un reactivo de vital importancia en la producción de poliuretanos. Si el óxido de propileno reacciona con agua se forman una amplia variedad de *glicoles*, destacando el monopropilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, utilizados en la producción de resinas de poliéster insaturadas. Otra aplicación de especial interés es la producción de *éteres de glicol*, como es el caso de los éteres de propilenglicol, que son excelentes disolventes con motivo de su naturaleza bifuncional (éter-alcohol) y que también se utilizan como aditivos en la formulación de tintas y cosméticos. Los *derivados químicos* del óxido de propileno que se producen de forma minoritaria son el carbonato de propileno, alcohol alílico, almidones modificados y surfactantes, etc. En la Figura 3 se resumen las principales aplicaciones del óxido de propileno y en la Tabla 1 se representa el porcentaje de producción de cada uno de ellos y su principal aplicación.

Tabla 1. Productos procedentes del óxido de propileno y aplicaciones.

Producto	Producción (%)	Aplicación
Poliolés Poliéteres	60-65	- Poliuretanos
Glicoles Propilénicos	20-25	- Resinas Poliéster - Alimentación - Cosmética
Éteres de Glicol	5-10	- Recubrimientos - Disolventes - Tintas - Anticongelantes
Otras aplicaciones (5-10)		
Alcoxilados (Polialquenilenglicoles)	-	- Copolímeros con óxido de estireno para fluidos funcionales - Lubricantes - Surfactantes no iónicos
Alcohol Alílico	-	- Intermedios polimerización de éteres y ésteres - Producción de glicerina - Poliuretanos
Isopropanolaminas Polioxipropilenaminas	-	- Surfactantes - Inhibidores de corrosión
Polímeros solubles en agua (Éteres de celulosa)	-	- Espesantes en industria farmacéutica - Cosmética - Alimentación
Carbonato de propileno	-	- Tratamiento de gas natural - Disolvente - Lubricante - Plastificante en Industria textil
Otros	-	- Surfactantes especiales - Copolímeros elastómeros - Fumigantes alimentación

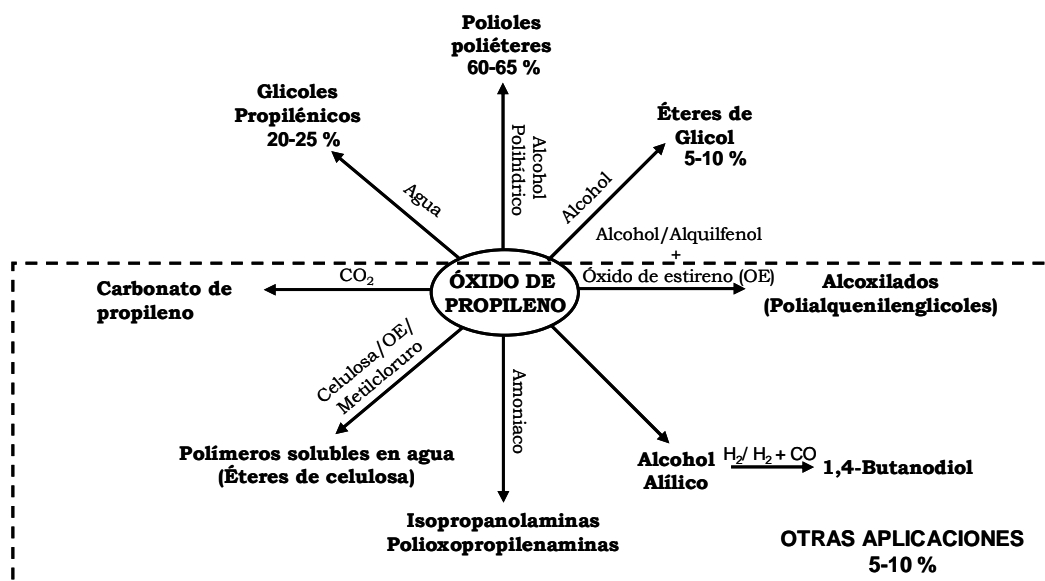


Figura 3. Aplicaciones del óxido de propileno.

Los procesos de epoxidación a nivel industrial que más se emplean para la producción del óxido de propileno son la epoxidación con hidroperóxidos orgánicos y el proceso de la clorohidrina, ambos en fase líquida (Nijhuis y col., 2006). En 1999, la capacidad de producción de dicho epóxido se distribuía entre los dos procesos, pero debido a los problemas medioambientales que presenta el proceso de la clorohidrina, actualmente el más utilizado es el de epoxidación con hidroperóxidos. El inconveniente que presenta este último proceso es la obtención de un subproducto que variará en función del agente oxidante utilizado y, cuyo volumen puede ser tres veces mayor que la cantidad de óxido de propileno obtenido y, que por tanto debe ser valorizado para que el proceso sea rentable. Se han realizado diferentes estudios y desarrollado distintos procesos con el objetivo de sustituir el proceso de la clorohidrina y el de los hidroperóxidos. Uno de los procesos que se ha propuesto para sustituir a los procesos comentados anteriormente es mediante la oxidación en fase gas, similar al de la epoxidación directa del eteno. Sin embargo, la selectividad de los catalizadores que se utilizan actualmente para la epoxidación directa usando oxígeno o aire todavía es insuficiente para que dicho proceso sea viable económicamente. La empresa Olin Corporation (Pennington y col., 1990) desarrolló un proceso de epoxidación directa del propileno que utiliza como catalizadores sales fundidas, siendo la selectividad hacia el óxido de propileno del 65 % y la conversión del propileno del 15 %. Sin embargo, dicho proceso todavía no es comercialmente aplicable. Una alternativa a los oxidantes orgánicos tipo alquil hidroperóxidos, es el peróxido de hidrógeno. Este proceso es de gran interés cuando el catalizador que interviene en la reacción de epoxidación es el material zeolítico TS-1, siendo la selectividad hacia el epóxido del 95 % (Clerici y col., 1991). Sin embargo, el principal inconveniente para la

comercialización de este proceso es que el óxido de propeno y el peróxido de hidrógeno presentan costes similares en el mercado, haciendo que sea imposible que el proceso sea económicamente rentable actualmente. Para otros epóxidos utilizados en química fina, el uso de peróxido de hidrógeno o peróxidos orgánicos se encuentran más favorecidos ya que el coste de los oxidantes es menor que el del producto principal. La desventaja del alto coste del peróxido de hidrógeno para la epoxidación del propileno puede ser solventada si la producción del oxidante se realiza en la misma planta donde tiene lugar la epoxidación. Este proyecto está en la actualidad en construcción por la empresa Dow-BASF (Tullo y col., 2004).

A continuación se realizará una descripción más detallada de los distintos procesos industriales para la epoxidación de propileno en fase líquida.

I.1. PROCESO DE LA CLOROHIDRINA.

La síntesis de óxido de etano y de propileno mediante el proceso de la clorohidrina fue descrito por Wurtz en 1859 (Richey, 1994). Este fue el primer proceso de producción de óxido de propileno, siendo un proceso que se emplea en la actualidad en un gran número de plantas industriales. No obstante, todas las plantas de nueva creación se basan en procesos alternativos.

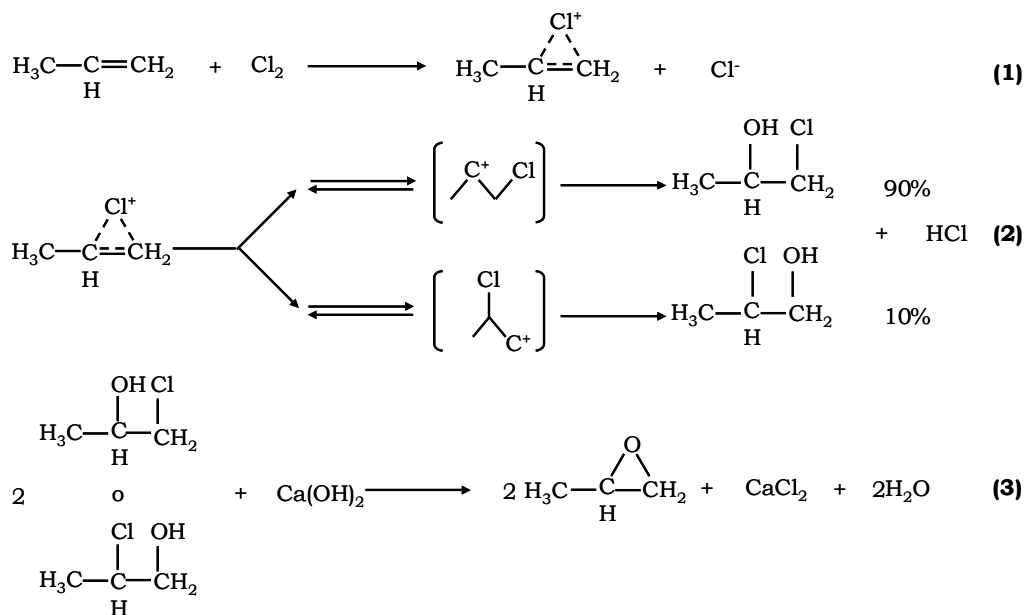


Figura 4. Reacciones involucradas en el proceso de la clorohidrina.

Introducción

En la Figura 4 se muestran las reacciones que tienen lugar en el proceso. El alqueno reacciona con ácido hipocloroso (HOCl) dando lugar a los correspondientes isómeros clorados, (1-cloro-2-propanol, 2-cloro-1-propanol, reacciones (1) y (2)). El ácido hipocloroso es producido en el propio reactor de hidroclicación mediante una reacción equilibrio con el agua y el cloro. Posteriormente, en presencia de hidróxido de calcio los compuestos clorados son deshidroclorados produciéndose el epóxido correspondiente (reacción 3) (Bartolome y col., 1975).

En la Figura 5 se esquematiza el diagrama de flujo del proceso de la clorohidrina. En el primer reactor se produce la hidroclicación del propileno dando lugar principalmente a los dos isómeros clorados que se encuentra en proporción 9:1, siendo el más favorable el que presenta el grupo -OH en el carbón secundario, ya que proviene de un carbocatión más estable que el primario. La selectividad de estas reacciones es del 90-95 %. Los subproductos formados son principalmente el 1,2-dicloropropano que procede de la reacción en fase gas del propileno con el cloro y, en menor cantidad el dicloropropanol que es producido a partir del cloruro de alilo, el cual se forma en fase gas de la reacción entre el propileno y el cloro y, también se pueden formar éteres isopropílicos. En el reactor de epoxidación, se utiliza una base, generalmente el hidróxido de calcio, para conseguir la deshidrocloración de los isómeros clorados (1-cloro-2-propanol, y 2-cloro-1-propanol) y la formación de óxido de propileno. Para evitar la formación de glicoles al reaccionar el óxido de propileno con el agua, éste se extrae rápidamente del medio de reacción. Mediante una serie de etapas de purificación, al final del proceso, se separa el óxido de propileno del 1,2-dicloropropano que se encuentra en la corriente producto y que se formó en la etapa de hidroclicación.

El principal inconveniente de este proceso de obtención de óxido de propileno es su gran impacto medioambiental derivado de la generación de productos clorados tanto orgánicos, cloruro de propileno, como inorgánicos, ácido clorhídrico y cloruro de calcio, de escaso valor comercial o nulo y, la generación de aguas residuales con elevada concentración en sales. Por esta razón no se construyen en la actualidad plantas utilizando este proceso y las existentes tienden a desaparecer poco a poco.

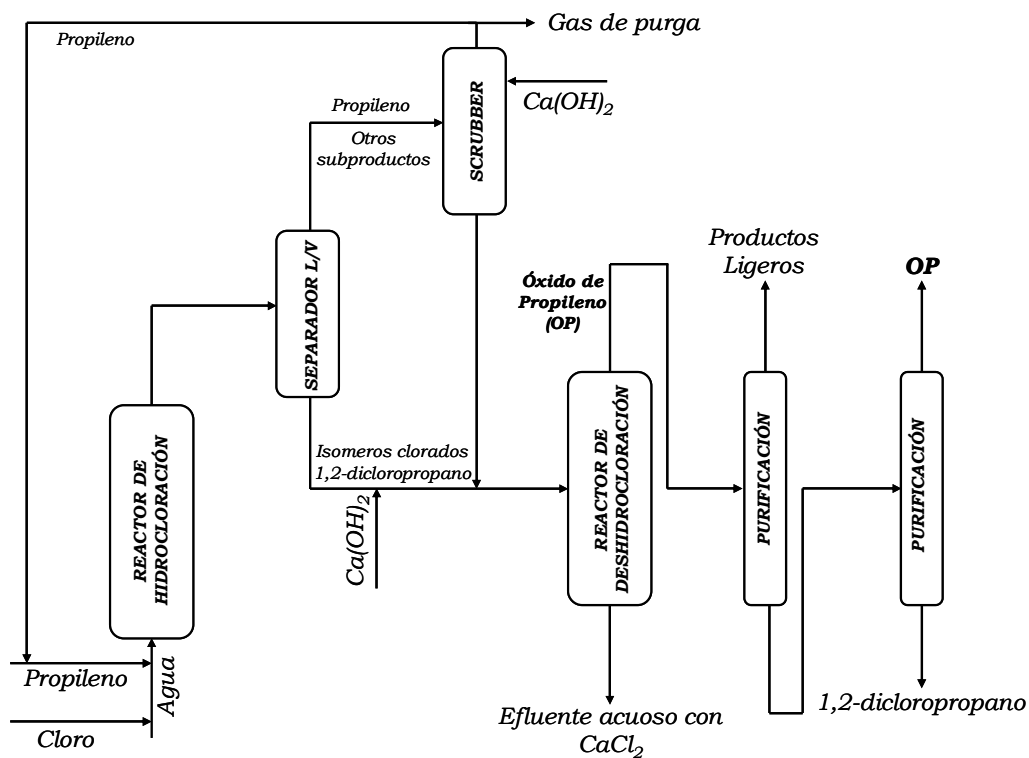


Figura 5. Diagrama de flujo del proceso de la clorohidrina.

I.2. PROCESO DE EPOXIDACIÓN CON HIDROPERÓXIDOS ORGÁNICOS.

Este tipo de procesos consisten en una etapa previa de oxidación de un determinado hidrocarburo con aire formándose el hidroperóxido correspondiente. Posteriormente, este hidroperóxido se utiliza como oxidante en la etapa de epoxidación, haciéndole reaccionar con un alqueno dando lugar el epóxido y el alcohol correspondiente.

Dependiendo del hidrocarburo de partida, que es el precursor del agente oxidante, se pueden encontrar dos tipos de procesos industriales diferenciados. Como el precursor del hidroperóxido utilizado es diferente también lo es el alcohol que se obtiene en cada caso. Uno de los procesos es denominado óxido de propileno-alcohol terc-butílico (PO-TBA) (Kollar, 1967; Marquis y col., 1990) en el que el hidrocarburo empleado es el isobutano que se oxida a hidroperóxido de terc-butilo, el cual reacciona con el propileno dando el óxido de propileno y el alcohol terc-butílico. El alcohol puede ser deshidratado a isobuteno o transformado directamente a metilterc-butileter (MTBE). En el otro proceso industrial denominado óxido de propileno-estireno (PO-SM) se utiliza el etilbenceno como agente precursor del hidroperóxido, es decir, el etilbenceno es

Introducción

oxidado a hidroperóxido de etilbenceno (Pell y col., 1979; Dubner y col., 1993; Van Der Sluis, 2003). Posteriormente, el agente oxidante reacciona con el propileno formándose el óxido de propileno y el metil-bencilalcohol. Ambos procesos son más selectivos que el proceso de la clorohidrina y generan menos efluentes contaminantes. Sin embargo, generan una gran cantidad de alcohol como subproducto que debe ser valorizado. En el caso del proceso PO-TBA el descenso de la demanda de MTBE ha influido en la valorización del alcohol terc-butílico, por esta razón la mayoría de las plantas de nueva construcción se inclinan por el proceso PO-SM que tiene como subproducto estireno obtenido por deshidratación del alcohol y que es un monómero con gran demanda en petroquímica.

En las Figura 6 y 7 se muestran las reacciones del proceso PO-SM y se esquematiza el diagrama de flujo, respectivamente. En el primer reactor, el etilbenceno (EB) se convierte en hidroperóxido de etilbenceno (EBHP) mediante oxidación en fase líquida, utilizando aire u oxígeno en un proceso no catalítico (reacción 4). Los hidrocarburos que no han reaccionado son eliminados o reciclados. La corriente de hidroperóxido se envía al segundo reactor donde reacciona con el propileno para producir el alcohol correspondiente (metilbencilalcohol, MBA) y el óxido de propileno (reacción 5). La conversión de EBHP en el reactor es cercana al 100% y selectividades al OP del 95%. Posteriormente, el alcohol se puede deshidratar obteniéndose el estireno (reacción 6). Un inconveniente del proceso PO-SM es que en la deshidratación del alcohol se puede oligomerizar el estireno formado, lo que implica una pérdida de actividad catalítica reduciendo el tiempo de vida del catalizador y la necesidad de una última etapa de separación.

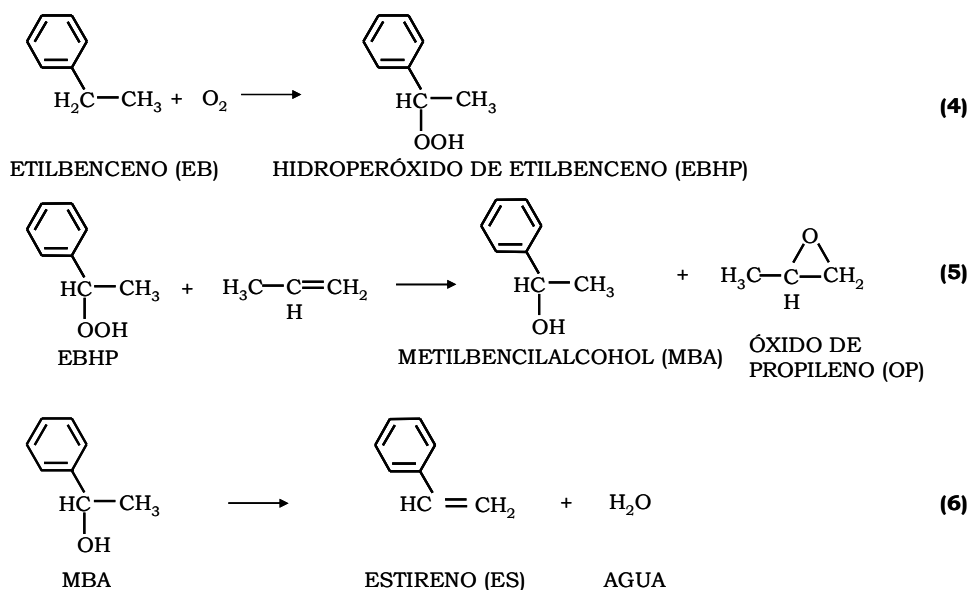


Figura 6. Reacciones de epoxidación de propileno con hidroperóxido de etilbenceno.

El proceso PO-SM utiliza en la etapa de epoxidación fundamentalmente catalizadores homogéneos basados en molibdeno. No obstante, se ha descrito el comportamiento catalítico de catalizadores heterogéneos de titanio en este tipo de epoxidaciones (Buijink y col., 2004), aunque los resultados obtenidos son inferiores a los de los catalizadores homogéneos. Por tanto, uno de los campos de investigación es el diseño de catalizadores heterogéneos capaces de epoxidar propileno con altas selectividades y usos eficaces del agente oxidante. El desarrollo de estos catalizadores permitiría evitar los problemas asociados con la separación del catalizador homogéneo y la reutilización del catalizador. De esta forma uno de los objetivos del presente trabajo de investigación es la preparación de catalizadores mesoestructurados funcionalizados con titanio o molibdeno que sean activos y selectivos en procesos de epoxidación de olefinas con EBHP en fase líquida y que puedan llevar a cabo el proceso en un lecho fijo.

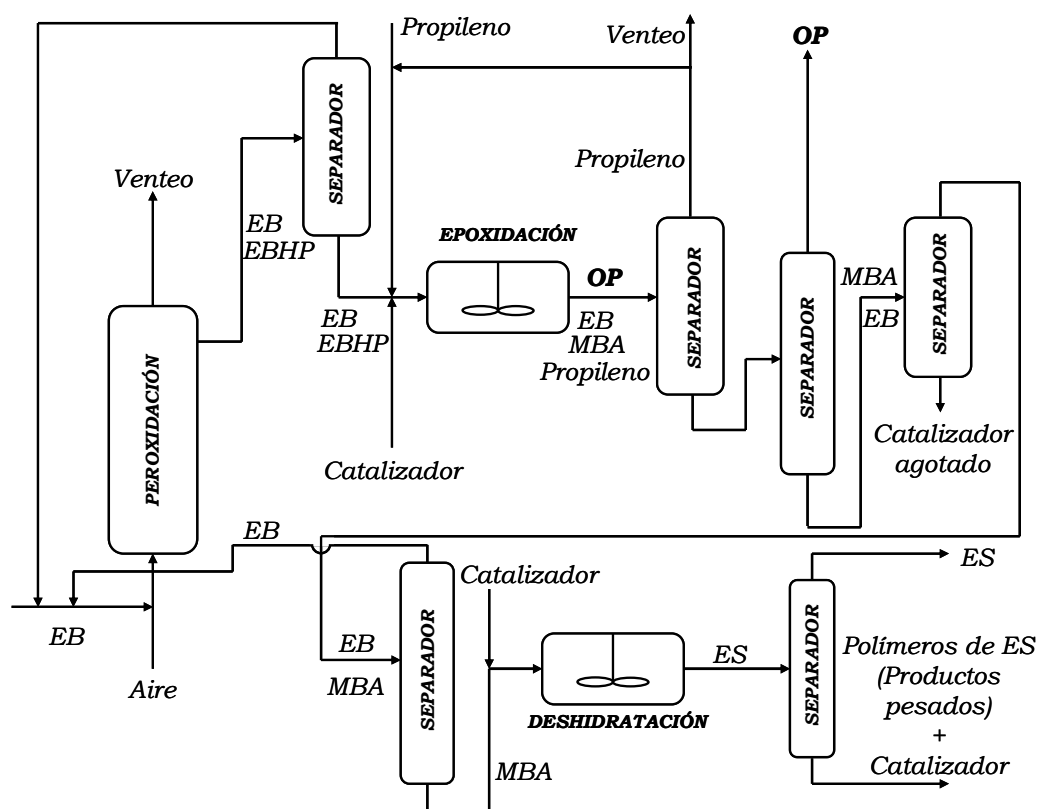


Figura 7. Diagrama de flujo simplificado del proceso PO-SM.

I.3. PROCESOS DE EPOXIDACIÓN DE ALQUENOS CON PERÓXIDO DE HIDRÓGENO EN FASE LÍQUIDA.

Con el objetivo de minimizar el impacto medioambiental que presentan los procesos anteriormente descritos se han desarrollado otros nuevos para la obtención de epóxidos. Uno de los procesos más interesantes se basa en la epoxidación del propileno con peróxido de hidrógeno utilizando como catalizador el material zeolítico con titanio denominado TS-1 (Notari y col., 1996). Uno de los principales atractivos de este proceso es que el único subproducto de la etapa de epoxidación es agua, por otro lado, al trabajar con un catalizador heterogéneo la etapa de epoxidación tiene lugar en un lecho fijo. Sin embargo, este proceso presenta como principal inconveniente el coste elevado del peróxido de hidrógeno; además, no se puede olvidar el riesgo que conlleva el transporte de este producto a elevadas concentraciones. La solución propuesta para evitar consecuencia negativas por el transporte y conseguir un proceso económicamente viable es mediante la creación de una planta donde se integre la producción de peróxido de hidrógeno y la epoxidación de alqueno (de Frutos y col., 1999). En la Figura 8, se muestra un esquema del proceso de producción de peróxido de hidrógeno y epoxidación de olefina en una planta integrada.

El proceso integrado consta de dos etapas. En la primera de ellas, se obtiene el peróxido de hidrógeno, para ello se oxida un alcohol secundario en presencia de oxígeno, como pueden ser alquilhidroquinonas (Clerici y col., 1995), alquilhidroquinonas modificadas (Rodríguez y col., 1995), 2-propanol (Crocco y col., 1993), 1-feniletanol (Crocco y col., 1992; de Frutos y col., 1999) con la formación de la correspondiente cetona y peróxido de hidrógeno. El peróxido de hidrógeno puede ser purificado (Clerici y col., 1995; Crocco y col., 1993), o bien, se puede hacer reaccionar directamente sin etapa previa de purificación con la olefina correspondiente en el reactor de epoxidación, siendo la segunda etapa del proceso. Como resultado se obtendrá el epóxido y agua. En este proceso se suele trabajar con un exceso de olefina, por lo que dicho alqueno no reaccionado puede ser purificado y reciclado al proceso de epoxidación. La cetona mediante una etapa de hidrogenación se transforma en el alcohol correspondiente y se envía a la cabeza de la planta para volverse a oxidar y dar nuevamente peróxido de hidrógeno.

Una ruta similar para la producción de óxido de propileno esta siendo comercializada por Degussa-Headwaters (Anon, 2005), basada en un proceso integrado en el que se produce directamente H_2O_2 por reacción directa de hidrógeno y oxígeno.

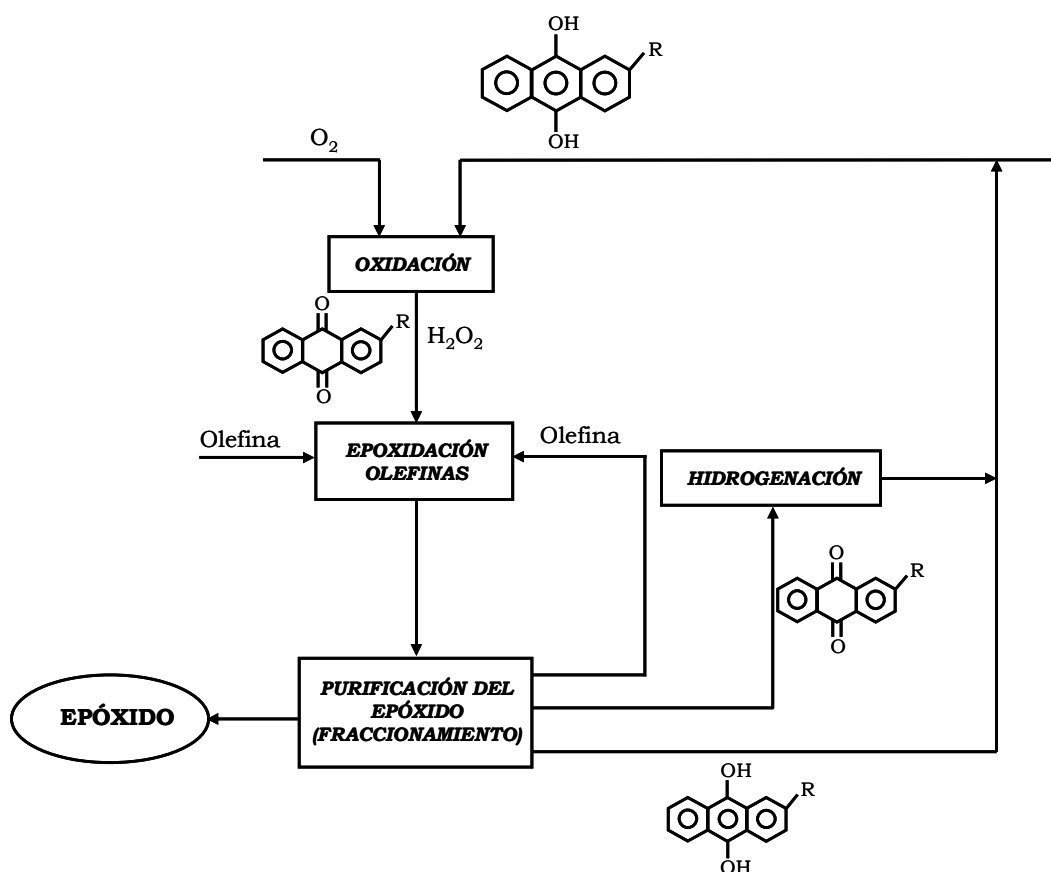


Figura 8. Esquema de una planta integrada de producción de peróxido de hidrógeno y epoxidación de olefinas.

I.4. MECANISMO DE EPOXIDACIÓN DE ALQUENOS MEDIANTE CATALISIS HETEROGÉNEA: CATALIZADORES DE TITANIO Y MOLIBDENO.

Los procesos de epoxidación en presencia de un catalizador heterogéneo de titanio (IV) o molibdeno (VI) transcurren mediante la formación de un intermedio peroxometálico que se forma a través del agente oxidante. La epoxidación del alqueno se produce por la transferencia de un átomo de oxígeno desde el complejo alquilperoxometálico al doble enlace olefinico (Sheldon y col., 1973A; Sheldon y col., 1973B, Sheldon y col., 1980). En la Figura 9 se esquematiza el mecanismo de oxidación de olefinas con hidroperóxidos de alquilo en presencia de un catalizador de titanio. (Sheldon y col., 1973A, Sheldon y col., 1973B).

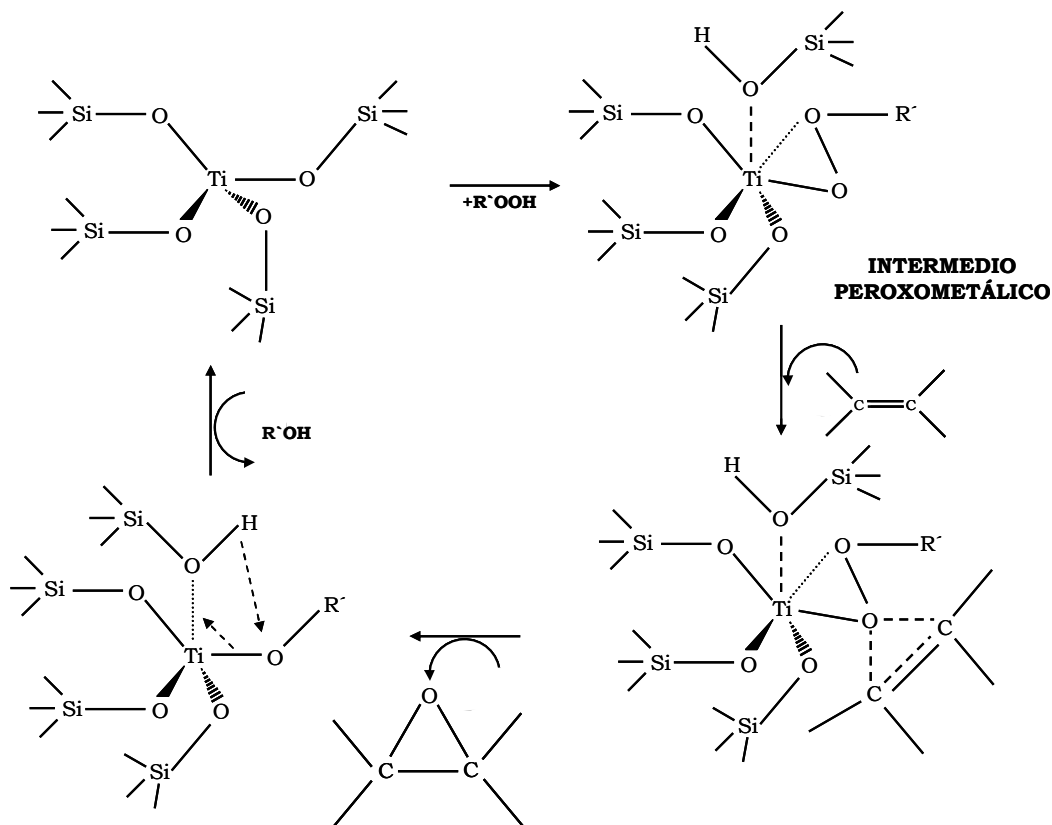


Figura 9. Mecanismo de oxidación de olefinas con hidroperóxidos de alquilo con catalizadores heterogéneos de titanio.

En bibliografía se han descrito numerosos catalizadores heterogéneos de titanio que catalizan la epoxidación de olefinas. La reacción del titanio con el peróxido de hidrógeno se conoce desde hace más de 100 años (Connor y col., 1964), sin embargo el empleo del titanio en la formulación de los catalizadores de epoxidación no se desarrolló hasta hace unos 30 años. Estos catalizadores son activos en la epoxidación de un elevado número de sustratos (Sheldon y col., 1981). La actividad catalítica del Ti (IV) es debida principalmente a dos factores, su acidez Lewis y la facilidad para encontrarse en su mayor grado de oxidación (d^0), dando lugar a un bajo potencial redox (Sheldon y col., 1973A). Además, no se puede olvidar que la facilidad en la sustitución de ligandos coordinados al metal provoca un defecto de carga en el centro metálico, aumentando la electrofilia del metal hacia los átomos de oxígeno del oxidante y con ello la electrofilia de estos átomos de oxígeno, por lo que la especie formada como producto de la coordinación entre metal y oxidante es altamente reactiva.

El descubrimiento de los catalizadores tipo Shell (Wattimena y col., 1971) y del material zeolítico TS-1 (Taramasso y col., 1982), en 1970 y 1980 respectivamente, han sido de gran importancia en la síntesis de los materiales

silíceos con titanio, siendo actualmente utilizados a escala industrial como catalizadores en la reacciones de epoxidación. Sin embargo, estos materiales presentan una serie de desventajas que reducen sus aplicaciones catalíticas, como la alta sensibilidad de las especies de titanio a pequeñas trazas de agua en el caso de los catalizadores tipo Shell o el pequeño tamaño de poro en el caso del material TS-1. Como posible solución a los inconvenientes de los materiales anteriores se han propuesto los materiales silíceos mesoestructurados, del tipo MCM-41 (Kresge y col., 1992) y SBA-15 (Zhao y col., 1998A, Zhao y col., 1998B). Los materiales mesoestructurados se presentan como excelentes candidatos para actuar como soportes de especies de titanio, principalmente debido a la uniformidad de distribución de tamaño de poro en el rango de los mesoporos y a que presentan elevadas superficies específicas. La incorporación de especies de titanio en la matriz de los materiales mesoestructurados se ha conseguido siguiendo diferentes metodologías. Las propiedades y estrategias de modificación de estos materiales se estudiarán en el apartado *II.1* de la introducción de la presente memoria. En la actividad catalítica de estos catalizadores influyen, entre otras variables, la dispersión de los centros de titanio, la accesibilidad de los sustratos a ellos, la estructura porosa del material final y las propiedades de la superficie. Además, mediante un procedimiento de síntesis apropiado y dependiendo del precursor de titanio esas propiedades pueden ser controladas. En la Tabla 2 se resumen los diferentes materiales porosos funcionalizados con titanio que se han descrito en bibliografía.

Tabla 2. Tamices moleculares funcionalizados con titanio.

Material	Tamaño de poro (Å)	Referencia
MATERIALES ZEOLÍTICOS		
Ti-silicalita (TS-1)	5,3 x 5,4	Taramasso y col., 1983
Ti-ZSM-5 (Al-TS-1)	5,3 x 5,4	Bellussi y col., 1988
Ti-silicalita (TS-2)	5,3 x 5,5	Bellussi y col., 1989
Ti-ZSM-48	5,4 x 5,1	Serrano y col., 1992
Ti-beta	7,6 x 6,4	Camblor y col., 1992
Ti-MOR	7,0 x 6,7	Kim y col., 1993
Ti-APSO-5	7,3 x 7,3	Tuel y col., 1995
Ti-ZSM-12	5,5 x 5,9	Tuel y col., 1995
Ti-ITQ-2	7,0x7,0	Corma y col., 1999
MATERIALES MESOESTRUCTURADOS		
Ti-MCM-41	>40	Corma y col., 1994
Ti-HMS	>40	Tanev y col., 1994
Ti-MSU-2	<40	Bagshaw y col., 1996
Ti-SBA-15	>40	Newalkar y col., 2001
Ti-KIT-1	<40	Ahn y col., 1999
Ti-SBA-1	<40	Dong y col., 2005

La heterogeneización de especies de molibdeno y su aplicación en procesos de epoxidación selectiva de olefinas ha sido menos estudiada. De hecho, no existen en la actualidad procesos industriales que utilicen catalizadores heterogéneos de molibdeno que presenten una buena estabilidad y que sean competitivos con respecto a los catalizadores homogéneos con amplia aplicación industrial. No obstante, en este sentido destacan algunos trabajos en los que se describe la incorporación de molibdeno a distintos soportes mesoestructurados y su aplicación en la epoxidación de olefinas. De esto modo, Piquemal y col (1999) probaron materiales mesoestructurados tipo MCM-41 con molibdeno sintetizados por diferentes metodologías en la epoxidación de (R)-(+)-limoneno con TBHP obteniéndose altas conversiones y selectividades pero con el inconveniente de que estos materiales presentaban elevada cantidad de lixiviados. Bakala y col. (2006) publicaron la epoxidación de cicloocteno con TBHP utilizando diferentes tipos de disolventes (decano y hexano) con catalizadores de Mo-SBA-15 y Mo-MCM-41, obteniéndose mejores propiedades catalíticas cuando utilizaban decano como disolvente. Además, se llevaron a cabo varias reutilizaciones de estos materiales, siendo la cantidad de lixiviado muy baja a partir de la tercera reutilización. Otros materiales en lo que se ha incorporado molibdeno son la zeolita ZSM-5 (Zhang y col., 1998), y los materiales mesoestructurados SBA-1 (Dai y col., 2001), MCM-48 (Kang y col., 2000). Las propiedades y las diferentes estrategias de síntesis se estudiarán en el apartado *II.1* de la introducción de la presente memoria.

CAPÍTULO II

MATERIALES MESOESTRUCTURADOS

Los materiales porosos presentan gran importancia en la actualidad en operaciones industriales de separación y catálisis. Estos sólidos porosos se clasifican según la I.U.P.A.C. (Sing y col., 1985), en función del tamaño de poro, de la siguiente manera:

- **Materiales microporosos:** Aquellos que presentan un diámetro de poro inferior a 20 Å.
- **Materiales mesoporosos:** Aquellos que presentan un diámetro de poro comprendido entre 20 y 500 Å.
- **Materiales macroporosos:** Aquellos que presentan un diámetro de poro superior a 500 Å.

Los materiales microporosos abarcan desde la sílice amorfa y los geles inorgánicos hasta materiales cristalinos como las zeolitas (principalmente aluminosilicatos), aluminofosfatos, galofosfatos y otros materiales que forman parte de esta familia. Estos materiales, y en concreto las zeolitas, que son aluminosilicatos cristalinos hidratados, presentan un enorme interés debido a su amplia variedad de aplicaciones, como adsorbentes e intercambiadores iónicos, y especialmente a sus diversas aplicaciones catalíticas en áreas industriales como el refinado del petróleo, la industria petroquímica, la síntesis de productos químicos de interés en Química Fina (Oye y col., 2001), y más

recientemente en catálisis ambiental.

La importancia de las zeolitas y materiales relacionados en diferentes procesos catalíticos se atribuye a sus propiedades singulares en comparación con otros tipos de materiales. Estas propiedades son:

- Elevada superficie específica y capacidad de adsorción.
- Posibilidad de controlar las propiedades de adsorción ajustando la hidrofobicidad o la hidrofiliidad de los materiales.
- Posibilidad de incorporar en la estructura zeolítica diferentes especies metálicas.
- Los tamaños de los canales y las cavidades están en el intervalo de dimensiones de muchas moléculas de interés (5-12 Å).
- La especificidad de la estructura porosa hace que estos materiales puedan reconocer moléculas. Por consiguiente, se puede obtener una selectividad de forma de los reactivos, estados de transición y productos. Esta característica se puede usar para modificar la selectividad de las reacciones químicas.

Las zeolitas se pueden clasificar en función del tamaño de poro. Éste viene determinado por el número de átomos T que constituyen el anillo que define la apertura del poro. Las zeolitas en función de su diámetro de poro se clasifican en:

- *Zeolitas de poro pequeño:* Son aquellas constituidas entre 6-8 tetraédros en su anillo y su tamaño de poro estará comprendido entre 3,5 y 4,5 Å. Una zeolita de este tipo es la zeolita A.
- *Zeolitas de poro medio:* Son aquellas constituidas por 10 tetraédros en su anillo y su tamaño de poro estará comprendido entre 4,5 y 6 Å.
- *Zeolitas de poro grande:* Son aquellas que su anillo está constituido por 12 tetraédros y su tamaño de poro estará comprendido entre 6 y 8 Å.

El principal inconveniente de los materiales zeolíticos es su limitado tamaño de poro, no pudiendo procesar eficazmente moléculas que son mayores que sus diámetros de poro, es decir, moléculas de gran tamaño como las involucradas en numerosos procesos de Química Fina, como por ejemplo, en cosmética, farmacéutica, alimentación o en procesos de eliminación de contaminantes. Lógicamente, resultará de interés disponer de materiales porosos que posean mayores diámetros de poro. Por consiguiente, se ha dedicado un gran esfuerzo investigador a la síntesis de materiales con mayor tamaño de poro, manteniendo al mismo tiempo una estructura similar a la de las zeolitas.

Una posible estrategia sería incrementar el tamaño de los agentes directores de la estructura característicos de las diferentes estructuras

zeolíticas, para aumentar con ello el tamaño de poro de los materiales. A principios de los 80 los investigadores de la Union Carbide descubrieron que esta aproximación era aplicable a sistemas que contienen aluminio y fósforo en la estructura, lo que dio lugar a las estructuras *AlPO*. Estos materiales tienen tamaños de poro en el intervalo de 13-15 Å. Poco después, también fueron sintetizados otros materiales relacionados, como los silicoaluminofosfatos (*SAPOs*) y los aluminofosfatos metálicos (*MeAPOs*). Algo común en muchos de estos materiales es su falta de estabilidad térmica o hidrotérmica.

Con el objeto de conseguir zeolitas con mayor diámetro de poro y con estabilidad térmica e hidrotérmica, solucionando los problemas difusionales en el procesado de moléculas de elevado tamaño se realizaron numerosos estudios y, en 1996, Balkus y col. publicaron la síntesis del aluminosilicato UTD-1 que presentaba canales de 14 miembros unidireccionales (diámetro de poro de 8,1 Å) (Freyhardt y col., 1996). Posteriormente, se han publicado otros trabajos de zeolitas con mayor tamaño de poro, como la síntesis de la zeolita CIT-5 que presenta canales de 14 miembros unidireccionales, siendo su tamaño de poro de 10 Å y, además presenta elevada estabilidad térmica ($T > 900^{\circ}\text{C}$) (Wagner y col., 1997). Corma y col. (2004) sintetizaron la zeolita ITQ-15, formada por canales de 14 miembros y 12 miembros interconectados. Esta zeolita está constituida por un sistema de poros bidimensional siendo de interés en catálisis. Recientemente, Corma y col. (2006) publicaron la síntesis de la zeolita ITQ-33 (silicoaluminogermanato) constituida por canales de 18 miembros y 10 miembros interconectados, llegándose a tamaños de poro de 12 Å y con interesante comportamiento catalítico en el proceso FCC al maximizar el rendimiento a diesel.

Un gran avance en la preparación de materiales porosos se originó en 1992, cuando la Mobil Research and Development Corporation describió la síntesis de los materiales mesoestructurados. Estos investigadores publicaron la síntesis de una serie de silicatos mesoporosos que designaron bajo la familia M41S, los cuales fueron sintetizados a través de surfactantes catiónicos del tipo alquiltrimetilamonio (agente director de la estructura). Los principales sólidos porosos de esta familia son la MCM-41, MCM-48 y, la MCM-50 (Kresge y col., 1992; Beck y col., 1992). El material MCM-41 presenta una elevada superficie específica, simetría hexagonal y una distribución de tamaño de poro uniforme. El material MCM-50 tiene una estructura laminar inestable y, el MCM-48 posee una estructura porosa cúbica. La forma hexagonal es la fase más estable que se forma cuando se trabaja con bajas concentraciones de surfactante. La forma cúbica se trata de una fase metaestable y, por lo tanto, difícil de obtener, la cual consta de dos sistemas de canales tridireccionales independientes que se acomodan de forma peculiar, adoptando simetría cúbica. Por el contrario, la fase laminar, se ve altamente favorecida a elevadas concentraciones de surfactante, consistiendo en una apilamiento laminar de mesoporos que colapsan una vez se elimina el surfactante por calcinación (Huo y col., 1994B) (Figura 10).

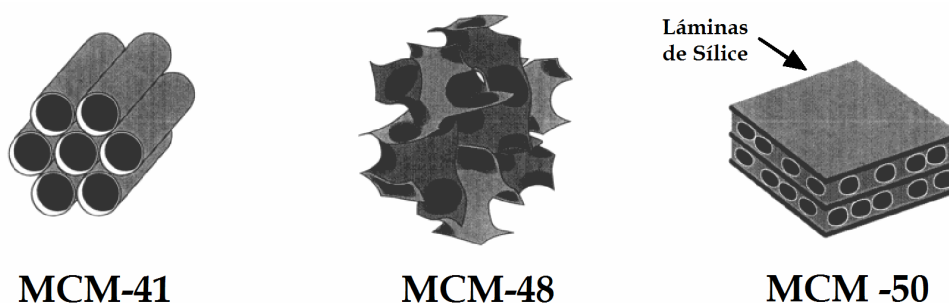


Figura 10. Familia de materiales mesoporosos M41S.

Las características de estos materiales mesoestructurados permiten solventar las limitaciones en cuanto al tamaño de poro que presentan las zeolitas y, de esta forma se abren nuevas oportunidades en aplicaciones catalíticas. Por ello durante la primera mitad de la década de los 90 la familia de los sólidos porosos M41S ha sido fruto de numerosos estudios, ganándose un merecido protagonismo en el área de los materiales inorgánicos. Como resultado de estos estudios, el número de nuevas estructuras mesoporosas ha crecido de forma exponencial. Asimismo, se han desarrollado nuevos procedimientos y condiciones de síntesis idóneas para la preparación de otros materiales mesoporosos, tanto silíceos como no silíceos.

De esta manera, se han obtenido con éxito estructuras bidimensionales y tridimensionales, es decir, formadas por canales unidireccionales o bien por sistemas de cavidades interconectadas, dando lugar a numerosos materiales mesoporosos con ordenamiento mesoscópico, en mayor o menor grado. Algunos de los materiales mesoporosos preparados a partir de diferentes surfactantes y siguiendo diferentes mecanismos, poseen estructuras de simetría definida, que ha podido ser descrita gracias a la combinación de resultados obtenidos a partir de difracción de rayos X, microscopía electrónica de transmisión y análisis de isotermas de adsorción-desorción.

No obstante, las paredes silíceas de estos materiales no presentan ninguna ordenación y se encuentran repletas de defectos estructurales procedentes de la hidrólisis de la fuente de sílice y su posterior condensación. Esta condensación no es completa por lo que quedan átomos de silicio unidos a grupos OH, denominados grupos silanol, en las paredes. Por tanto, los materiales mesoestructurados se diferencian de las zeolitas fundamentalmente en el hecho de que las paredes de sus poros no son cristalinas, sino que están constituidas por sílice que no tiene orden a nivel atómico, de modo que el orden de estos materiales se encuentra relacionado con la disposición de los poros (ordenamiento mesoscópico).

La síntesis de estos materiales se lleva a cabo mediante interacción de diferente naturaleza entre una fase inorgánica y otra micelar de naturaleza orgánica. Los agentes precursores de la estructura o surfactantes se caracterizan por ser moléculas con carácter anfifílico, es decir, presentan una

dualidad hidrófobo-hidrófilo debido a la presencia de al menos un grupo de cabeza polar hidrófilo y de otro grupo apolar hidrófobo en la cola, que suele ser normalmente una cabeza hidrocarbonada, estando ambos claramente separados y diferenciados. En algunas ocasiones se puede dar la situación de tener más de un grupo polar en la denominada cabeza de la molécula de surfactante, o incluso de distinta naturaleza química.

Los surfactantes empleados en la síntesis de los materiales mesoestructurados se pueden clasificar en función de la naturaleza del grupo polar en varios tipos (Huo y col., 1996):

- **Surfactantes catiónicos:** Son aquellos que presentan una cabeza con carga positiva y, una cola formada por una cadena hidrocarbonada que suele conformar la zona hidrófoba de la molécula. Las sales de alquil-trimetil amonio son surfactantes de este tipo y, suelen ser de las más empleadas en la síntesis de los materiales mesoporosos de la familia M41S. En la Figura 11 se muestra un surfactante catiónico de tipo tetraalquilamonio.

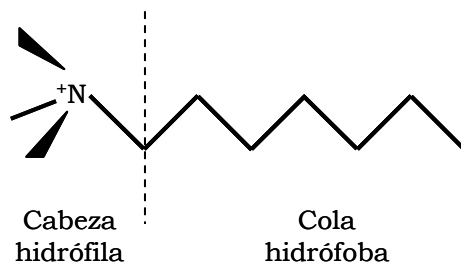


Figura 11. Surfactante catiónico.

- **Surfactantes aniónicos:** Son aquellos que poseen un grupo polar con carga negativa y una cola que se encuentra constituida por un hidrocarburo de cadena larga.
- **Surfactantes zwitteriónicos:** Se tratan de surfactantes bipolares en las que coexisten un grupo aniónico y otro catiónico; dependiendo de las condiciones de síntesis la carga se encontrará en uno o en otro, pudiendo ser positiva, neutra o negativa, en función de que los grupos estén o no protonados.
- **Surfactantes no iónicos:** Este tipo de surfactantes están constituidos por moléculas no iónicas ni ionizables en condiciones normales. La cadena hidrófila la forma generalmente una cadena de polióxido de etileno y, la cola es una cadena alifática, o alquilaromática o un polióxido de propileno. En la Figura 12 se muestran diferentes tipos de surfactantes no iónicos (Wan y col., 2007).

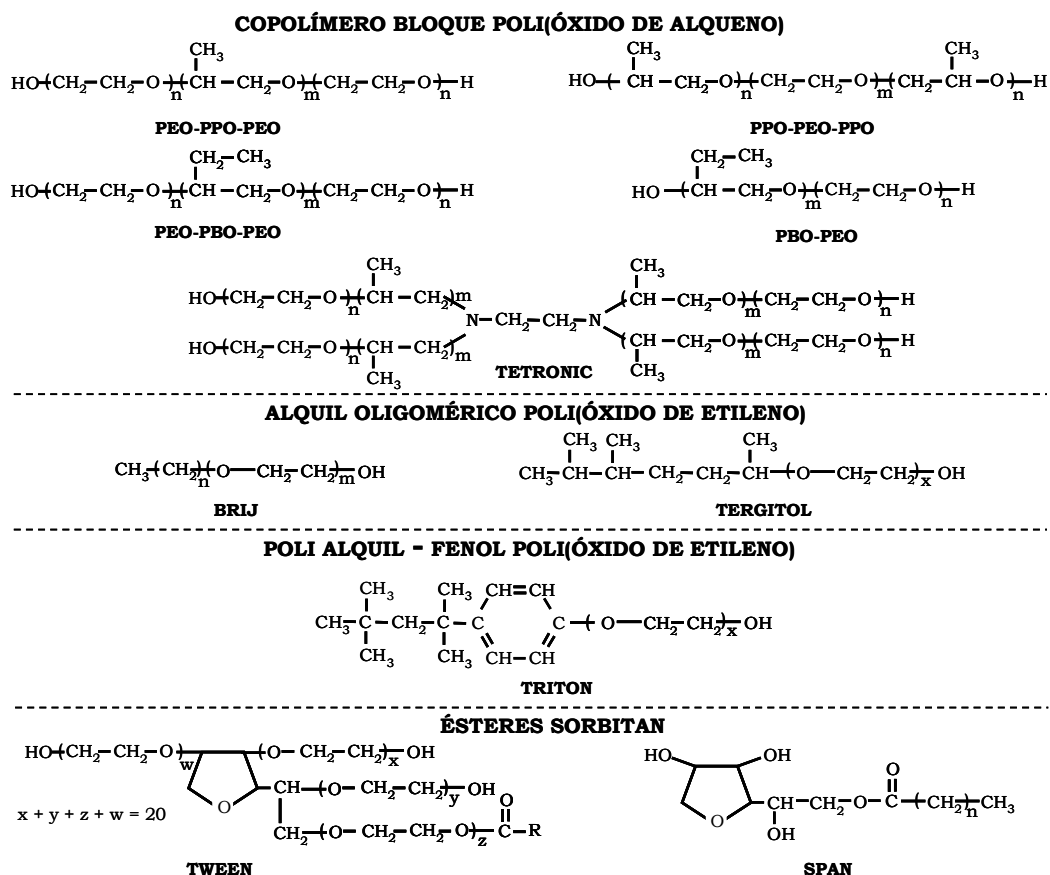


Figura 12. Surfactantes no iónicos.

- **Surfactantes neutros:** Este tipo de surfactantes tienen una cabeza polar formada por un grupo amino, que puede o no protonarse dependiendo de las condiciones de síntesis, y de una cola que vuelve a ser una cadena hidrocarbonada larga.

En un principio, el ordenamiento micelar, responsable de la estructuración del material final, se atribuyó a la presencia de moléculas de surfactante en medio acuoso, bajo unas condiciones determinadas de temperatura y pH, formando estructuras ordenadas conocidas como cristales líquidos (Tschierske, 2002), Figura 13. Sin embargo, estudios posteriores han llegado a la conclusión de que son las interacciones orgánico-inorgánico de tipo electrostático las determinantes en la formación de la fase mesoporosa hexagonal, MCM-41 (Huo y col., 1994B), es decir, no es necesario que se forme previamente el cristal líquido para que se establezca el sistema sílice/surfactante.

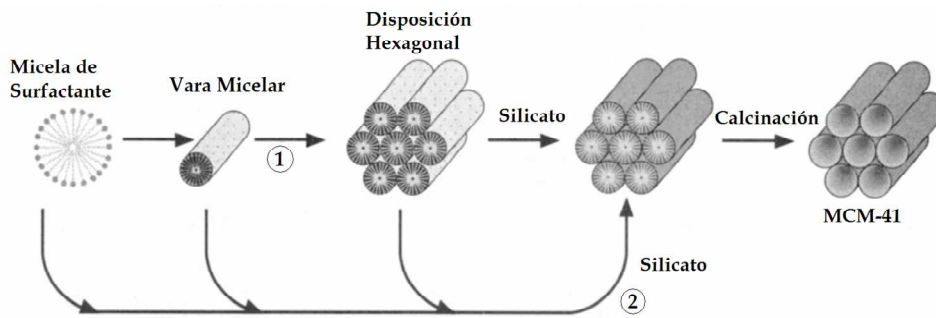


Figura 13. Mecanismo de Cristal Líquido.

La formación de MCM-41 tanto en condiciones de síntesis tales que el surfactante se encuentra formando micelas aisladas (por debajo de la concentración de micela crítica, “cmc”), como a concentraciones donde el cristal líquido está formado, ponen de manifiesto el papel determinante de la sílice en la agregación y reordenamiento de estas micelas según se esquematiza en la Figura 14 (Chen y col., 1993).

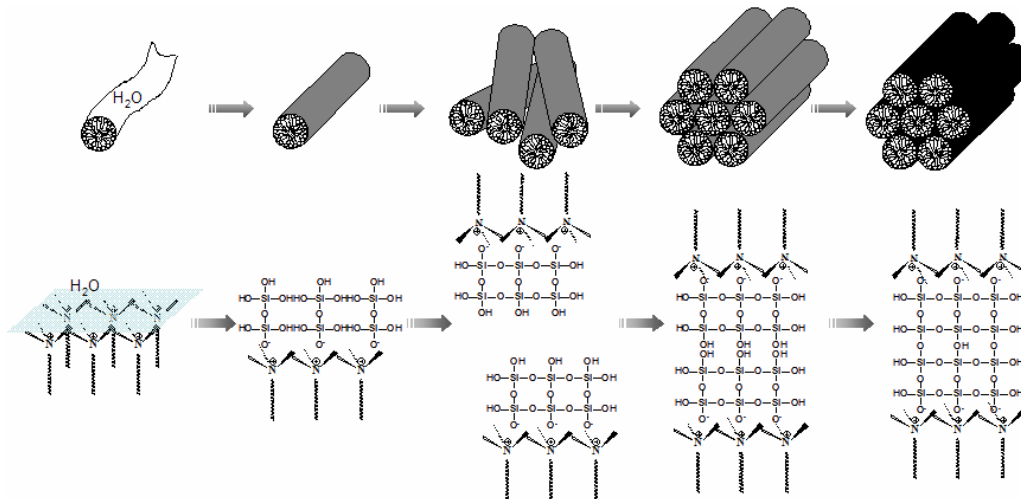


Figura 14. Mecanismo propuesto para la formación de la MCM-41.

El tamaño de las micelas así como la estructura que forman como conjunto depende de determinadas variables, como la concentración de surfactante, la temperatura o el pH del medio, siendo los factores a tener en cuenta más importantes. Del mismo modo, el surfactante empleado así como el medio de síntesis utilizado (básico, neutro o ácido) condicionan el mecanismo a través del cual se produce la síntesis de estos materiales. Los mecanismos más habituales en la síntesis de materiales mesoporosos son los siguientes:

- **S⁺I⁻**: Es el mecanismo habitual de síntesis de materiales mesoporosos en medio alcalino, se basa en interacciones electrostáticas entre la sílice despolimerizada, cargada negativamente (I⁻) y el surfactante de tipo catiónico (S⁺) que actúa como agente director de la estructura. Es el mecanismo típico del material MCM-41 (Huo y col., 1994A).
- **S⁺I⁺**: El surfactante es aniónico que interacciona con una especie inorgánica catiónica, que suele ser plomo, aluminio o metales de transición.
- **S⁺X⁻I⁺**: Este caso se produce cuando en el medio de síntesis existe un contraión cargado negativamente, que se sitúa entre el surfactante y una especie inorgánica. En el caso de la sílice, el mecanismo es posible trabajando en medio que sea fuertemente ácido, por debajo del punto isoelectrico de la sílice (pH < 2) para que de esta manera las especies de silicio se encuentren protonadas (Voegtlin y col., 1997).
- **S⁺M⁺I⁻**: Este caso es parecido al anterior, pero con el contraión catiónico (M⁺ = Na⁺ o K⁺) (Tanev y col., 1995).
- **N^oH⁺X⁻I⁺**: Se emplean surfactantes no iónicos tipo copolímeros de poli(óxidos de etileno y/o propileno) que se protonan en medio ácido dando lugar a especies catiónicas (Zhao y col., 1998B). En este caso, el mecanismo es similar al que se presenta cuando se tiene un surfactante catiónico mediado por su contraión X⁻ a pH < 2 para tener las especies de sílice altamente despolimerizadas cargadas positivamente.
- **S^oI^o**: Se suele denominar así al mecanismo que implica surfactantes neutros, es decir, alquilaminas, y que se rige por enlaces de hidrógeno entre los átomos de nitrógeno de las aminas y la sílice hidroxilada en medio neutro (Tanev y col., 1995). También siguen esta ruta los sistemas con surfactantes no iónicos compuestos por grupos de cabeza tipo óxidos de polietileno (N^oI^o) y en medio de síntesis neutro (Bagshaw y col., 1995).
- **S-I**: Este mecanismo ha sido propuesto para materiales mesoporosos basados en metales de transición (por ejemplo, óxido de niobio) empleando aminas neutras como surfactante. En este caso existe un enlace covalente entre el surfactante y la especie inorgánica al coordinar el nitrógeno de la amina al átomo metálico (Sayari y col., 1997).

En la Tabla 3 se resumen los principales materiales mesoestructurados silíceos descritos en bibliografía y el correspondiente mecanismo de síntesis.

Tabla 3. Materiales mesoestructurados y mecanismos de síntesis.

Material	Estructura	Mecanismo	Referencia
FSM-16	Hexagonal plana	A partir de kanemita	Yanagisawa y col. 1990
MCM-41	Hexagonal plana	S ⁺ I ⁻	Beck y col., 1992; Kresge y col., 1992
MCM-48	Cúbica	S ⁺ I ⁻	Beck y col., 1992; Kresge y col., 1992
MCM-50	Laminar	S ⁺ I ⁻	Beck y col., 1992; Kresge y col., 1992
HMS	Hexagonal desordenada	S ⁰ I ⁰	Tanev y col. 1995
MSU	Hexagonal desordenada	S ⁰ I ⁰	Bagshaw y col., 1995
KIT-1	Tridimensional desordenada	S ⁺ I ⁻	Ryoo y col., 1996
SBA-1	Cúbica	S ⁺ X ⁻ I ⁺	Sakamoto y col., 2000
SBA-2	Hexagonal tridimensional	S ⁺ I ⁻ geminal	Huo y col., 1995
SBA-3	Hexagonal plana	S ⁺ X ⁻ I ⁺	Huo y col., 1994A
SBA-6	Hexagonal tridimensional	S ⁺ I ⁻	Sakamoto y col., 2000
SBA-8	Rómbica	S ⁺ I ⁻ geminal	Zhao y col., 1999
SBA-11	Cúbica	N ⁰ H ⁺ X ⁻ I ⁺	Zhao y col., 1998B
SBA-12	Hexagonal tridimensional	N ⁰ H ⁺ X ⁻ I ⁺	Zhao y col., 1998A
SBA-14	Cúbica	N ⁰ H ⁺ X ⁻ I ⁺	Zhao y col., 1998B
SBA-15	Hexagonal plana	N ⁰ H ⁺ X ⁻ I ⁺	Zhao y col., 1998A
SBA-16	Cúbica	N ⁰ H ⁺ X ⁻ I ⁺	Sakamoto y col., 2000; Zhao y col., 1998B

II.1. MODIFICACIÓN DE MATERIALES MESOESTRUCTURADOS.

Un aspecto importante de estos materiales mesoestructurados es la posibilidad de incorporar heteroátomos y/o funcionalidades orgánicas, bien en la superficie de los canales, bien formando parte integral de las paredes o bien atrapados dentro de la red sólida. La estabilidad térmica, mecánica o estructural, es proporcionada por la matriz silícea, mientras que las funciones orgánicas y los heteroátomos constituyen por sí mismas, o son precursores de, las especies activas en la aplicación final del material.

II.1.1. Incorporación de iones metálicos en la red inorgánica de los materiales mesoestructurados.

Uno de los métodos más empleados para modificar las propiedades de los materiales mesoporosos es incorporar heteroátomos en la red silicea. Este procedimiento se puede llevar a cabo por diferentes métodos, descritos en bibliografía, como puede ser síntesis directa, intercambio iónico, impregnación y anclaje. El objetivo es obtener materiales mesoestructurados equivalentes a los puramente silíceos en lo que a estructura y propiedades texturales se refiere, pero con nuevas propiedades específicas resultantes de la incorporación de un determinado heteroátomo.

Cuando el catión es trivalente, como Al^{3+} , B^{3+} , Ga^{3+} o Fe^{3+} , al sustituir el silicio de la pared silicea mesoporosa, la estructura quedará cargada negativamente pudiéndose ser compensada con un protón. De forma, que el sólido presentará grupos ácidos, permitiendo la aplicación de estos materiales en catálisis ácida. Si en lugar de sustituir los átomos de silicio por un ión metálico trivalente se sustituye por un catión tetravalente, como Zr^{4+} , Vn^{4+} , Sn^{4+} y Ti^{4+} , el silicato no se encontrará cargado y, podrá ser utilizado en reacciones redox.

Existen diferencias significativas entre las zeolitas con heteroátomos y los materiales mesoporosos con átomos de silicio sustituidos por iones metálicos. En particular, mientras que en la mayoría de las zeolitas, las posiciones activas se encuentran todas expuestas sobre la pared interna de los canales y son accesibles a los sustratos que participan en la reacción, en los materiales mesoporosos una gran parte de dichas posiciones se encuentran ocluidas en la pared siendo inaccesibles a los sustratos. Esto sucede, principalmente, cuando la síntesis del material mesoporoso funcionalizado con el metal se realiza mediante un método síntesis directa, es decir, el precursor metálico está presente en el medio de síntesis del silicato mesoporoso. En cambio, si el ión metálico se ancla, mediante un método de post-síntesis o grafting, sobre la superficie interna del mesoporo, se soluciona el inconveniente que presentan los materiales sintetizados mediante síntesis directa, es decir, todas las posiciones activas son accesibles pero se obtienen peores dispersiones metálicas (Oldroyd y col., 1996).

El primer heteroátomo que se incorporó en un material mesoestructurado, en concreto a la denominada MCM-41, fue el aluminio (Kresge y col., 1992), con el objetivo de introducir centros ácidos catalíticamente activos similares a los presentes en zeolitas. No obstante, desde su descubrimiento han sido numerosos los iones metálicos que se han incorporado en la estructura MCM-41. En la Tabla 4 se resumen los distintos materiales MCM-41 funcionalizados con iones metálicos y su aplicación catalítica.

Tabla 4. MCM-41 modificado con heteroátomos metálicos

Material	Heteroátomo	Aplicación ^a	Referencia
MCM-41	Al	Alquilación de alcoholes	Selvaraj y col., 2007
MCM-41	Ti	Oxidación selectiva de olefinas	Yuan y col., 2006
MCM-41	V	Oxidación de alcanos de bajo peso molecular	Du y col., 2006
MCM-41	B	Isomerización de alquenos	Sundaramurthy y col., 2006
MCM-41	Mn	Oxidación selectiva de olefinas	Selvaraj y col., 2005
MCM-41	Ga	Alquilación de Friedel-Crafts	Okumura y col., 2001
MCM-41	Cr	Deshidrogenación de alcanos	Takehira y col., 2004
MCM-41	Mo	Oxidación selectiva de olefinas	Bruno y col., 2006
MCM-41	Ge	Oxidación selectiva de olefinas	Mandache y col., 2005
MCM-41	Zr	Oxidación selectiva de olefinas	Wang y col., 2001, Selvaraj y col., 2005
MCM-41	Fe	Hidroxilación de alcoholes	Choi y col., 2006

^aAplicaciones catalíticas de los materiales MCM-41.

El MCM-41 no es el único material modificado con heteroátomos, sino que a otros tipos de estructuras mesoporosas también se le han incorporado especies metálicas, como por ejemplo, Al-MCM-48, Al-SBA-1 y KIT-1 (Ryoo y col., 1997), Al-HMS (Pauly y col., 1999), Al-SBA-15 (Luan y col., 1999(A)) y Sn-SBA-15 (Shah y col., 2007). La incorporación de titanio en estructuras mesoestructuradas es particularmente interesante, ya que la generación de posiciones activas de Ti confiere a los materiales propiedades interesantes en procesos de oxidación, y sin las limitaciones de tamaño de poro de otros catalizadores clásicos como las zeolitas TS-1 y Ti-β. Se ha conseguido incorporar titanio en numerosas estructuras mesoporosas, como por ejemplo en, MCM-41 (Corma y col., 1994), MCM-48 (Koyano y col., 1997), HMS (Gontier y col., 1995), MSU (Bagshaw y col., 1996) y SBA-15 (Luan y col., 1999).

Los métodos descritos en bibliografía para la incorporación de heteroátomos en la estructura silícea de materiales mesoestructurados se describen a continuación:

- **Método hidrotérmico:** Es un método de síntesis directa que consiste en la co-condensación del precursor del ión metálico junto con el precursor de la especie silícea en presencia del surfactante, antes de la etapa de envejecimiento hidrotérmico. El objetivo que se persigue es la sustitución isomórfica en la red silícea de los átomos de silicio por el correspondiente ión metálico.

- **Impregnación:** Es el método convencional utilizado para la preparación de catalizadores soportados y es probable que sea uno de los mejores para incorporar diferentes tipos de posiciones activas. Sin embargo, no se puede asegurar de que con este método los componentes activos se encuentren localizados exclusivamente en los canales de los mesoporos. Este método se ha utilizado para sintetizar materiales como V-MCM-41 (Berndt y col., 2000) y Cr-MCM-41 (Solsona y col., 2001; Gonzalez y col., 2000).
- **Método de anclaje (grafting):** Este método permite anclar complejos organometálicos, utilizados como precursores de las especies metálicas, en la superficie silícea mesoporosa aprovechando los grupos silanoles superficiales, en condiciones anhidras. El anclaje se produce a través de las reacciones de sililación entre los grupos -OH y diferentes grupos (-X, -OR, -NH). Posteriormente, el material se calcinará quedando el ión metálico u óxidos metálicos anclados en el material mesoporoso. Iones metálicos como Ti (Maschmeyer y col., 1995), V (Neumann y col., 1996; Oldroyd y col., 1998) y Mn (Burch y col., 1996) han sido anclados por este método en silicatos mesoporosos.
- **Deposición química con vapor (Vapor grafting):** Los precursores inorgánicos u organometálicos son depositados en la superficie de los materiales mesoporosos mediante sublimación a vacío. Ti-MCM-41 (Wu y col., 1998), Mn-MCM-41 (Caps y col., 2000), han sido sintetizados con éste método, utilizando TiCl_4 , $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ o $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ como precursores del metal.

Tanto el método de síntesis directa hidrotérmico como los métodos post-síntesis (grafting e impregnación) presentan ventajas e inconvenientes. El método de síntesis directa permite una buena dispersión de las especies metálicas y se trata de un método de una única etapa. Sin embargo, este método de síntesis en muchas ocasiones provoca que el ión metálico quede ocluido en las paredes silíceas y, por tanto, con escasa accesibilidad. Los métodos indirectos suelen dar lugar a una baja dispersión de las especies metálicas en la superficie del soporte mesoestructurado dando lugar en algunos casos al bloqueo parcial de la estructura porosa. En ambos métodos, la accesibilidad de las especies metálicas estará muy influenciada por las condiciones de síntesis y la naturaleza del precursor metálico.

II.1.2. Funcionalización orgánica de la superficie de los materiales mesoporosos ordenados.

Las propiedades físico-químicas de los silicatos mesoporosos se pueden también modificar mediante la incorporación en la superficie interna de los mesoporos de grupos orgánicos. La utilización de esta técnica permite obtener materiales con muchas y diversas aplicaciones dependiendo de la molécula orgánica y estructura empleada. Esto se consigue dependiendo del grupo orgánico que se incorpore ya que con este método se controlan las propiedades superficiales y se incorporan nuevos centros activos de diferente naturaleza. A

continuación se describen diferentes métodos para funcionalizar orgánicamente los materiales silíceos mesoporosos.

1. **Cloración y post-modificación:** Esta técnica consiste en la creación en la superficie de los poros de puntos de elevada reactividad. Para ello se realiza la cloración de los grupos silanoles y los grupos Si-Cl formados reaccionarán posteriormente con reactivos de Grignard para la incorporación de la funcionalidad orgánica (-R). Este procedimiento de anclaje de grupos orgánicos permite obtener directamente la formación de enlaces Si-C, pero presenta el inconveniente de que es un método de varias etapas, además de que se limita la variedad de grupos funcionales que se pueden anclar a la pared silícea de estos silicatos mesoporosos por la existencia del correspondiente reactivo de Grignard. En la Figura 15 se esquematiza este método de funcionalización orgánica.

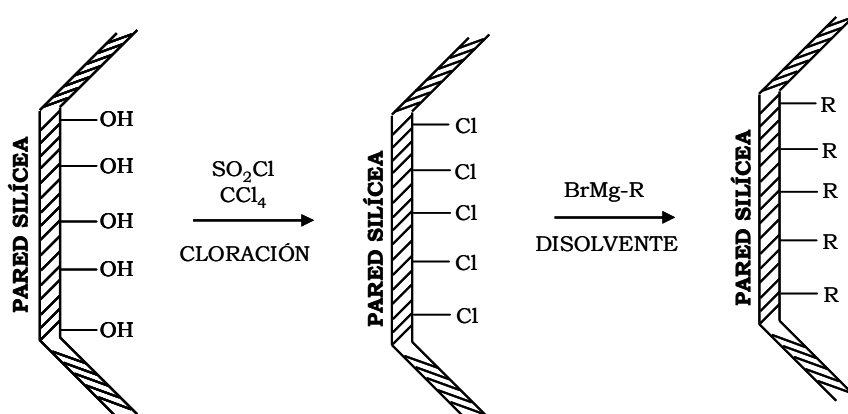


Figura 15. Funcionalización orgánica mediante la técnica de cloración y post-modificación con reactivos de Grignard.

2. **Técnica de sililación:** Esta técnica consiste en la reacción de los grupos silanol superficiales que se encuentran situados en la pared del material mesoporoso con moléculas precursoras de grupos funcionales orgánicos mediante reacciones de sililación (Figura 16). Las moléculas precursoras de los grupos orgánicos son moléculas de tipo alcóxido o cloruro que contienen el grupo orgánico que interesa anclar al material mesoestructurado. El material de partida debe estar libre de surfactante.

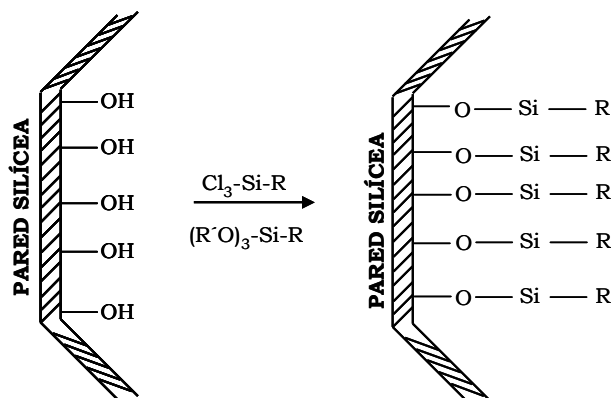


Figura 16. Funcionalización orgánica mediante la técnica de sililación.

El material sililado sufre una ligera disminución del tamaño de poro debido a la presencia de nuevas especies en la superficie de la pared. En esta metodología se pueden producir problemas difusionales de las especies que se pretenden anclar dentro de la estructura, siendo este efecto más acusado cuando el tamaño de poro medio es relativamente reducido, como por ejemplo el caso del material mesoestructurado MCM-41. Si estos problemas difusionales se producen puede que se obtenga un material con la superficie interna no homogéneamente funcionalizada. Además, el grado de funcionalización superficial depende de la concentración de grupos silanol presentes en el material después de realizar el tratamiento de eliminación del agente director de la estructura. Si la eliminación del promotor de la estructura es mediante calcinación se produce una condensación de grupos silanol y por tanto se reduce el número de puntos de anclaje, siendo dicha pérdida menor cuando el surfactante se elimina mediante extracción con disolventes.

En la bibliografía se han descrito diferentes tipos de anclaje (Stein y col., 2000).

- *Anclaje con grupos superficiales pasivos:* Cuando el objetivo es la de pasivar los grupos hidroxilo superficiales se utiliza el anclaje de cadenas alquílicas o grupos fenilo, es decir, grupos de baja reactividad. Con este método se modifica y controla la hidrofobicidad de los materiales. En este método se pueden utilizar diferentes agentes silanizantes, como por ejemplo: hexametildisilazano, dipropiltetrametildisilazano, difeniltetrametildisilazano, etc.
- *Anclaje con grupos superficiales reactivos:* Cuando el objetivo es incorporar grupos reactivos (nitrilos, epóxidos, alquilaminas,...) que en la mayoría de los casos son intermedios en funcionalizaciones posteriores.

- *Anclaje selectivo*: Cuando el objetivo es el de funcionalizar la superficie interna y la externa con grupos orgánicos diferentes se recurre a dicha técnica. Se aprovecha la diferente reactividad de éstas, la externa es fácilmente accesible y, por tanto funcionalizable, por lo que con un agente poco reactivo, que no sea capaz de reaccionar con los silanoles internos, se pasiva primero la superficie externa. Posteriormente se realiza un nuevo anclaje con otro agente más reactivo que funcionaliza la superficie interna del material.
3. **Síntesis directa (técnicas de co-condensación)**: Esta técnica se basa en la condensación conjunta de las especies silíceas tipo tetraalcoxilano y los correspondientes precursores tipo organoalcoxilano (especies que contienen al menos un enlace Si-C). En la Figura 17 se esquematiza esta estrategia de síntesis.

Las principales ventajas de esta técnica de funcionalización orgánica frente a los métodos de anclaje convencionales son que no se necesitan varias etapas ni tratamientos postsintéticos, además la distribución de los grupos orgánicos incorporados es más homogénea a lo largo de toda la superficie del material mesoporoso. Los rendimientos de incorporación de la funcionalización orgánica son superiores a los de otras técnicas mencionadas.

Esta técnica de incorporación de grupos orgánicos también presenta una serie de inconvenientes, destacando, primero que no todos los tipos de funcionalidades orgánicas se pueden incorporar de esta forma, debido a que las condiciones de síntesis no sean las apropiadas. Otra dificultad que se encuentra inherente a todos los materiales porosos funcionalizados mediante técnicas de co-condensación es determinar donde se encuentran situados los grupos funcionales, bien en la superficie interna de los poros, bien en la superficie externa de las partículas, o bien dentro de las paredes de sílice o puede que se encuentren repartidos entre todos ellos.

Se han realizado estudios para comprobar donde se pueden encontrar los grupos funcionales, por ejemplo, Stein y col., mediante una reacción de bromación de vinil-MCM-41 (Lim y col., 1997), observaron que todas las posiciones vinilo eran bromadas y llegaron a la conclusión de que la mayoría de los grupos vinilo estaban anclados en la superficie dentro de los canales mesoporosos. Otros estudios han llegado a conclusiones similares (Moller y col., 1999). Esta elevada accesibilidad de los grupos orgánicos debe atribuirse al carácter orgánico de los organosilanos que hace que estos se orienten hacia el interior hidrofóbico de la micela y quedando por tanto anclados en la superficie del canal una vez se elimina el surfactante.

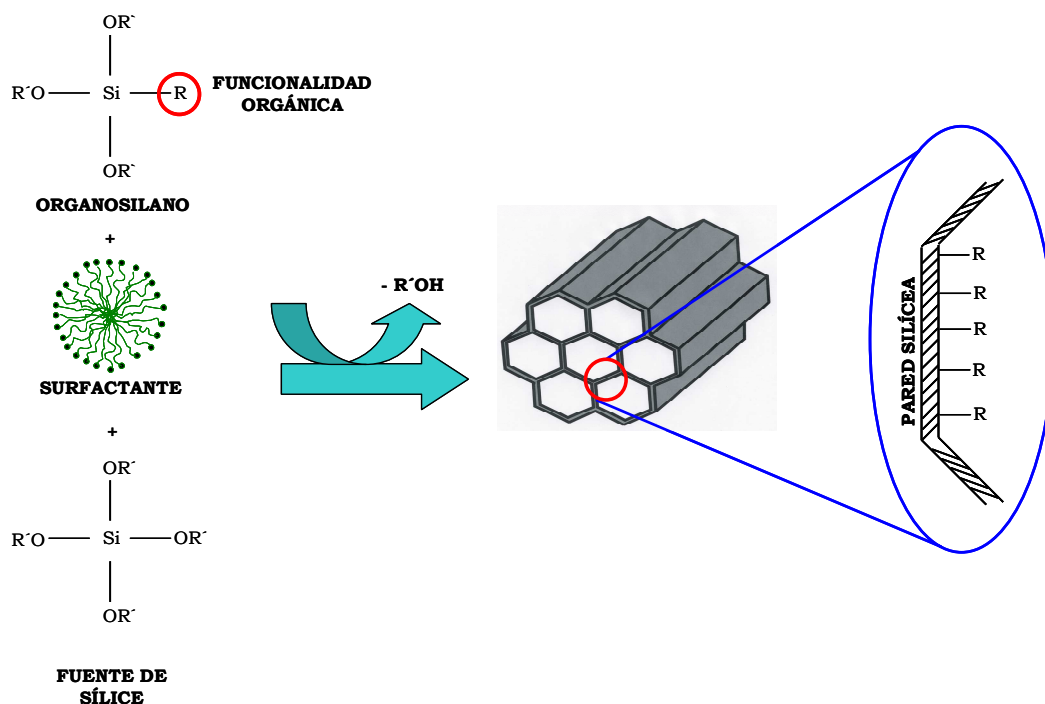


Figura 17. Funcionalización orgánica mediante síntesis directa.

En la actualidad, esta técnica de síntesis directa, se ha utilizado para incorporar un gran número de grupos orgánicos en materiales mesoestructurados, con diferentes condiciones de síntesis y en presencia de diferentes promotores de estructura. La lista es demasiado grande para realizar un recuento pormenorizado, pero pueden encontrarse numerosos ejemplos en las siguientes referencias (Stein y col., 2000; Wight y col., 2002; Vinu y col., 2005).

II.1.3. Materiales mesoestructurados híbridos orgánicos-inorgánicos (PMOs): Funcionalización orgánica de las paredes silíceas.

A finales de la década de los 90, dentro del mismo campo de funcionalización orgánica de sílice mesoestructurada, se sintetizó una nueva clase de materiales mesoestructurados silíceos que incorporaban especies orgánicas de diferente naturaleza en el interior de las paredes silíceas (Inagaki y col., 1999; Melde y col., 1999). Estos materiales son estructuras híbridas orgánicas-inorgánicas y se han denominado PMO's (Periodic Mesoporous Organosilicas) y combinan las características estructurales de la sílice mesoporosa ordenada con la funcionalización química de los polímeros orgánicos. Este método de síntesis permite incorporaciones de funcionalidad orgánica muy superiores a los métodos descritos en el apartado II.1.2.

Estos materiales presentan una distribución homogénea de fragmentos orgánicos y óxidos inorgánicos en su estructura, permitiendo la obtención de estructuras ordenadas y diámetros de poros uniformes. La presencia de los grupos orgánicos funcionales dentro de la matriz mesoporosa le confiere al material nuevas propiedades similares a la de los polímeros orgánicos, diferenciándose de éstos en la mayor accesibilidad de las posiciones funcionales con motivo de la estructura de poro abierta. Además, se ha demostrado que estos materiales híbridos orgánicos-inorgánicos tienen mayor estabilidad hidrotérmica que los correspondientes materiales silíceos mesoporosos (Burleigh y col., 2003). El control de la composición y naturaleza de los componentes orgánicos de las paredes silíceas permite modular el carácter hidrofóbico/hidrofílico de las estructuras sintetizadas.

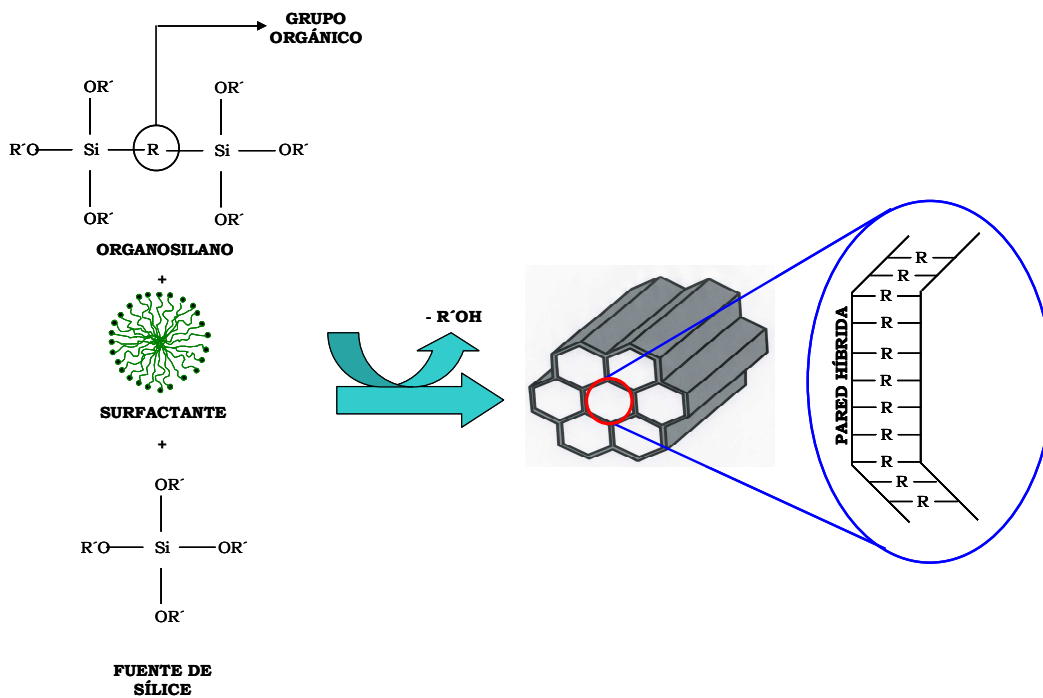


Figura 18. Esquema de síntesis de materiales híbridos orgánico-inorgánico.

La estrategia de síntesis de estos materiales se basa en la condensación, en presencia del correspondiente surfactante según el caso, de un bis-(trialcoxisilil)-alquilsilano como $(R'O)_3\text{-Si-R-Si-(R'O)}_3$, siendo (-R-) el componente orgánico funcionalizado por dos grupos trialcoxisilil ($-\text{Si-(R'O)}_3$), Figura 18. Las primeras moléculas que se incorporaron dentro de la estructura hexagonal de los silicatos mesoporosos fueron etano y etileno (Inagaki y col., 1999; Melde y col., 1999; Asefa y col., 1999), aunque, posteriormente, se han introducido otros grupos funcionales orgánicos, desde simple grupos metileno (Asefa y col., 2002), hasta ligandos más complejos (Baleizão y col., 2003) como benceno (Inagaki y col.,

2002), tiofeno (Yoshina-Ishii y col., 1999) o bifenileno (Kapoor y col., 2002B). La síntesis de estos materiales se ha llevado a cabo con surfactantes catiónicos (Inagaki y col., 1999; Melde y col., 1999; Asefa y col., 1999; Asefa y col., 2002; Baleizão y col., 2003; Inagaki y col., 2002; Yoshina-Ishii y col., 1999; Kapoor y col., 2002), aniónicos (Lu y col., 2000), neutros (McInall y col., 2001) y surfactantes oligoméricos no iónicos (Hamoudi y col., 2002; Sayari y col., 2002) y, tanto bajo condiciones básicas como ácidas.

El descubrimiento de estos materiales ha abierto nuevas oportunidades en el campo de los sólidos porosos; sin embargo, todavía existe una falta de aplicación de este tipo de materiales en procesos catalíticos. Así, a diferencia de los materiales mesoestructurados inorgánicos sobre los cuales se han soportado diferentes especies metálicas, con el objeto de buscar mejoras en cuanto a sus propiedades como catalizadores, solo existen algunos ejemplos de funcionalización de PMO's mediante la incorporación de átomos metálicos. La estrategia de síntesis de preparación de estos materiales híbridos orgánicos-inorgánicos funcionalizados con iones metálicos se basa en reacciones de co-condensación de las especies silíceas y del correspondiente precursor metálico con el objeto de sustituir isomórficamente parte de los átomos de silicio de la estructura. Dicho procedimiento se ha aplicado con éxito para la heterogenización de diferentes especies metálicas en la síntesis de materiales ordenados usando surfactantes catiónicos en medio básico. Por ejemplo, se ha incorporado aluminio a la estructura formada por etano-sílice, utilizando tanto isopropóxido de aluminio como nitrato de aluminio como precursores de dicha especie metálica (Shylesh y col., 2007). Los materiales resultantes mostraron una elevada estabilidad hidrotérmica, atribuida a la presencia de grupos etanos en las paredes silíceas. Del mismo modo, se aprecia un aumento en el carácter hidrófobo en los materiales finales, con lo que se consigue una mejora en sus propiedades catalíticas en reacciones de alquilación en comparación a los resultados obtenidos en el caso de materiales tipo Al-MCM-41 (Yang y col., 2004; Hughes y col., 2005; Guo y col., 2005).

Otro metal incorporado a la estructura híbrida de los materiales PMOs es el titanio (Kapoor y col., 2002A; Kapoor y col., 2002C; Bhaumik y col., 2003; Cho y col., 2004), utilizando para ello surfactantes catiónicos en condiciones básicas. Los materiales que se obtienen muestran un alto grado de incorporación del ión metálico, aunque gran parte tiene lugar en forma de titanio en estado de coordinación octaédrico (Kapoor y col., 2002A; Kapoor y col., 2002C). En estos trabajos, se observó que los PMOs que contienen titanio en su estructura muestran un elevado carácter hidrófobo, que se encuentra relacionado con la elevada actividad catalítica que presentaban estos materiales en reacciones de epoxidación, de α -pineno (Kapoor y col., 2002C); epoxidación de propileno a óxido de propileno en fase vapor (Kapoor y col., 2002A). De este modo, se llegó a la conclusión de que existía una relación directa entre la hidrofobicidad de los materiales que contienen Ti con su efectividad como catalizadores en reacciones de epoxidación. Por último, destacar la síntesis de V-PMO utilizando sulfato de vanadio como precursor, en medio básico y surfactantes catiónicos (Shylesh y col., 2007) y su aplicación en la epoxidación

en fase líquida de cicloocteno con peróxido de hidrógeno y hidroperóxido de terc-butilo.

No obstante, la incorporación de iones metálicos en materiales híbridos con otro tipo de surfactantes y otras condiciones de síntesis no se ha descrito en bibliografía y se abre por tanto una línea interesante de investigación.

II.2. MATERIAL SILÍCEO MESOESTRUCTURADO SBA-15.

De todos los materiales mesoestructurados, el de mayor interés en el presente trabajo de investigación ha sido el denominado SBA-15 y por ello en este apartado se describe en detalle. El uso de copolímeros tribloque, óxido de etileno y óxido de propileno, como agentes directores de la estructura dió como resultado la preparación de sílice mesoporosa con un ordenamiento hexagonal definido, con tamaños de poros uniformes (Zhao y col., 1998A). Este material fue designado con el nombre SBA-15, y el copolímero tribloque más adecuado para su síntesis es el Pluronic 123 (Figura 19) por la proporción relativa de especies de óxido de etileno y óxido de propileno, que favorece la formación de una estructura hexagonal.

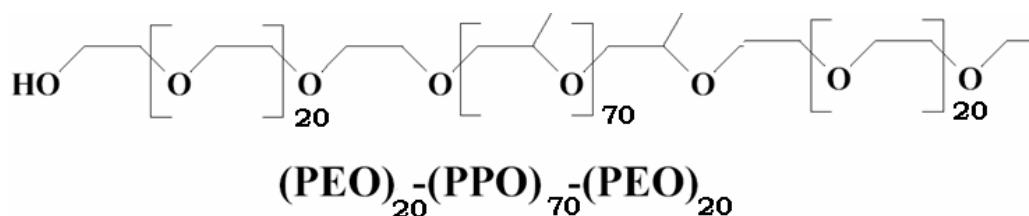


Figura 19. Copolímero tribloque: Pluronic 123.

Este silicato mesoporoso se sintetiza en medio ácido para originar mesofases hexagonales planas (grupo espacial $p6mm$) altamente ordenadas conformadas por el sistema copolímero bloque-sílice. La calcinación del material preparado da lugar a estructuras porosas con espaciados inusualmente grandes, desde 74.5 a 320 Å entre los planos (100), es decir, el espaciado d_{100} , tamaños de poro comprendidos entre 46 y 300 Å, volúmenes de poro que pueden llegar hasta los 2,5 cm^3/g y, espesores de pared de entre 30 y 60 Å. El silicato mesoporoso SBA-15 se puede preparar sin dificultad a bajas temperaturas, entre 35 y 80 °C, en un amplio intervalo de tamaños de poro y espesores de pared uniformes, utilizando una variedad de copolímeros tribloque del tipo poli (óxido de alqueno), siendo el más apropiado el Pluronic 123, comentado anteriormente.

Aunque la estructura SBA-15 es equivalente en simetría a la MCM-41, se distinguen importantes diferencias entre ambas que se detallan a continuación:

- El material SBA-15 tiene mayor estabilidad térmica e hidrotérmica, debido a que el espesor de la pared es mayor que la del silicato MCM-41.
- El tamaño de poro del material SBA-15 puede aumentarse hasta los 300 Å siendo muy superior al tamaño de los materiales MCM-41.
- No obstante, la principal diferencia entre las dos estructuras radica en la presencia de microporos que conectan los canales mesoporosos entre sí de forma aleatoria en el material SBA-15. La presencia de estos microporos se debe al carácter hidrofílico de las cadenas de grupos óxido de etileno que quedan atrapadas en las paredes silíceas durante el proceso de condensación de las especies de silíceo, generándose una microporosidad adicional tras su eliminación en el proceso de calcinación. En bibliografía existen varios trabajos donde se estudia la formación de dichos microporos, bien a partir de evidencias directas o indirectas (Kruk y col., 2000; Jun y col., 2000; van Grieken y col., 2003), e incluso se ha podido controlar la formación consecutiva primero de los mesoporos y posteriormente de los microporos, todo esto con el objetivo de funcionalizarlos de manera independiente (Yang y col., 2003). Además, como resultado de esta doble porosidad, los canales no presentan una superficie uniforme, si no más bien una superficie de textura irregular. La presencia de esta microporosidad puede tener interesantes implicaciones en la difusión de reactivos y productos en procesos catalíticos. En la Figura 20 se esquematiza la dualidad porosa de este tipo de materiales.

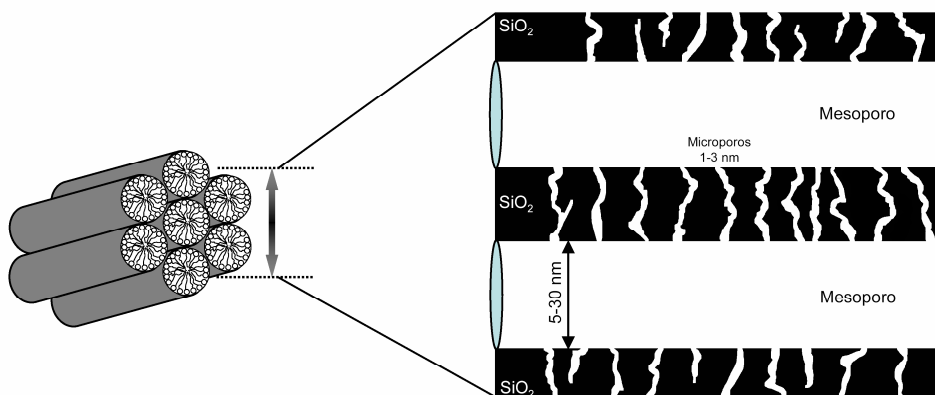


Figura 20. Canales meso y microporosos que conforman el material SBA-15.

Estas diferencias estructurales del material SBA-15 con respecto al material MCM-41 han hecho que desde su descubrimiento haya sido objeto de estudio en numerosos trabajos de investigación.

A diferencia del material MCM-41, la estructura SBA-15 se sintetiza en medio ácido en presencia de surfactantes no iónicos tipo Pluronic 123 (mecanismo de síntesis $N^{\circ}H^+X^{-}I^+$). En la Figura 21 se esquematizan las etapas en la síntesis del material SBA-15. En primer lugar, se produce la organización de las moléculas de surfactante para formar micelas. Posteriormente, las micelas se agrupan formando cilindros o rodillos. A continuación, tiene lugar la formación de las diferentes capas de silicatos alrededor de la interfase de la micela. Seguidamente se producen una serie de reacciones de condensación y polimerización de las especies de silicio sobre la interfase de los rodillos, dando lugar a la formación de una estructura de iones silicato-surfactante hexagonal.

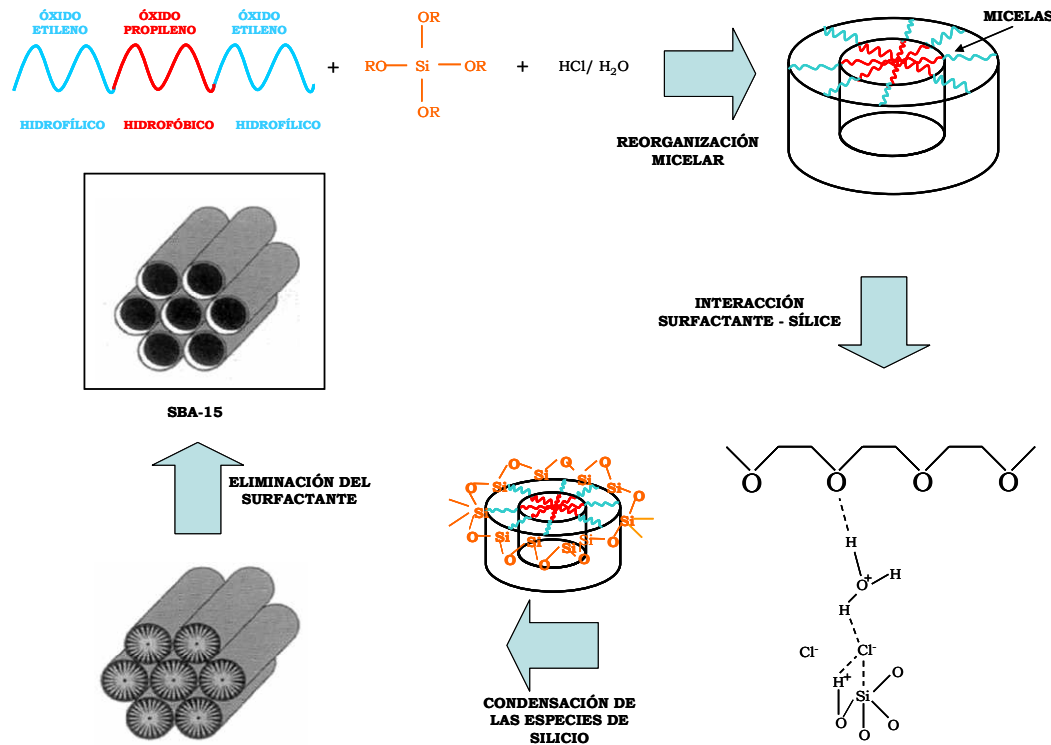


Figura 21. Mecanismo de síntesis del silicato mesoporoso SBA-15.

Debido a la ausencia de interacciones electrostáticas entre las especies de copolímeros de bloque y la estructura silícea, que si se producen cuando se emplean surfactantes iónicos, es posible eliminar el surfactante mediante extracción con disolventes a temperaturas moderadas, o bien, puede ser eliminado mediante tratamientos térmicos a elevadas temperaturas (que no permiten la recuperación del surfactante) y que no pueden llevarse a cabo en materiales funcionalizados orgánicamente. También se ha descrito en bibliografía la eliminación de surfactante del material SBA-15 mediante la extracción con fluidos supercríticos (van Grieken y col., 2003).

El material SBA-15 ha sido modificado mediante la incorporación de diferentes especies metálicas en su estructura. En este sentido se ha incorporado aluminio (Al-SBA-15, Luan y col., 1999B), estaño (Sn-SBA-15; Shah y col., 2007), cromo (Cr-SBA-15; Selvaraj y col., 2007), molibdeno (Mo-SBA-15; Bakala y col., 2006), níquel (Ni/SBA-15; Gomez-Reynoso y col., 2005), etc. Por otro lado, la incorporación de titanio en esta estructura ha sido objeto de un gran número de trabajos de investigación para su aplicación en procesos de epoxidación selectiva de olefinas.

Los primeros trabajos de incorporación de titanio en SBA-15 se basaron en métodos indirectos de síntesis. En este sentido destacan los siguientes trabajos:

- Impregnación a humedad incipiente de un material tipo SBA-15 con isopropóxido de titanio utilizando etanol como disolvente (Luan y col., 1999A)
- Utilizando el mismo método anterior en fase líquida pero introduciendo como disolvente n-hexano (Morey y col., 2000).
- Anclaje sobre SBA-15 en fase líquida con dicloruro de titanoceno como precursor y cloroformo como disolvente (Calleja y col., 2002).
- Utilización de diferentes complejos de titanio con n-hexano como disolvente para conseguir el anclaje de titanio (Jarupatrakorn y col., 2002).
- Anclaje en fase líquida sobre SBA-15 usando glicerol como disolvente y tetrabutil ortotitanato como precursor de Ti en presencia de diferentes hidróxidos de amonio cuaternarios (Wu y col., 2002).
- Utilización de tetrahidrofurano como disolvente para el anclaje en fase líquida sobre SBA-15 usando un compuesto organometálico de Ti (Tuel y col., 2003).
- Anclaje en fase gas de Ti sobre SBA-15 utilizando tetracloruro de titanio como precursor (Chiker y col., 2003).

No obstante, en general estos métodos indirectos han dado lugar a bajas eficacias en la incorporación de las especies metálicas, así como una baja dispersión. Esto ha motivado el desarrollo de métodos de síntesis directa para la preparación del material Ti-SBA-15. Esta síntesis presenta dos grandes inconvenientes:

1. La síntesis de este material se lleva a cabo en un medio fuertemente ácido, por lo que la disociación de los enlaces Ti-O-Si resulta muy sencilla.
2. La velocidad de hidrólisis de los precursores de silicio es muy lenta en comparación con la de los precursores de titanio convencionales, provocando la precipitación del titanio que no se incorpora a la red silicea, siendo perjudicial para las características del material SBA-15 final.

Sin embargo, el método de síntesis directa permite una mayor dispersión de las especies metálicas y por ello se han desarrollado diferentes estrategias de síntesis con el objeto de minimizar los inconvenientes que derivan de las condiciones ácidas de síntesis. En este sentido, se ha intentado evitar la diferencia de velocidades de hidrólisis de los distintos precursores mediante dos vías diferentes. La primera consiste en intentar reducir la velocidad de hidrólisis de los precursores de Ti utilizando precursores adecuados o intentando aumentar la velocidad de hidrólisis de los compuestos precursores de silicio utilizando precursores más fácilmente hidrolizables. Mediante esta estrategia se pretende igualar las velocidades de hidrólisis de los precursores de Ti y Si para evitar la precipitación de Ti en forma de su óxido correspondiente. Otra estrategia de síntesis sería la preparación de materiales mesoestructurados Ti-SBA-15 aumentando el pH del medio de síntesis con el objeto de reducir la velocidad de hidrólisis de los distintos precursores (Zhang y col., 2002).

Newalkar y col. (2001) fueron los primeros que, con éxito, proporcionaron información en este sentido, mediante la utilización de un método de síntesis directa en condiciones específicas de temperatura y empleando como fuente de la especie metálica TiCl_4 . Los materiales sintetizados presentaron relaciones molares Si/Ti entorno a 20 y sin la presencia de anatasa, confirmándose la perfecta incorporación de las especies de titanio en las paredes de la sílice. Sin embargo, estos materiales no se probaron en reacciones de oxidación, por lo que se desconoce su comportamiento como catalizadores. Posteriormente, Li y col. (2002) publicaron un nuevo procedimiento de síntesis directa del material Ti-SBA-15 utilizando tetrametoxisilano e isopropóxido de titanio como materiales de partida. Esta estrategia de síntesis, se llevó a cabo en presencia de átomos de fluoruro con el objeto de controlar la velocidad en las reacciones de hidrólisis y condensación de los distintos precursores, obteniéndose materiales con buen ordenamiento mesoscópico y estrecha distribución de tamaño de poro, pero con baja incorporación de especies de titanio.

Kholdeeva y col. (2003) publicaron un método de síntesis hidrotérmico convencional de materiales tipo Ti-SBA-15 altamente ordenados utilizando TiOSO_4 y $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ como fuentes de las especies metálicas y del silicio, respectivamente. Aunque el contenido de titanio aumenta de forma considerable en comparación con los métodos anteriores, todas las muestras presentaban una elevada proporción de anatasa como consecuencia de la baja dispersión del titanio en la matriz silícea, dando lugar a un material con centros de titanio poco accesibles. El material silíceo Ti-SBA-15, también, se ha sintetizado mediante irradiación ultrasónica, usando como precursores de sílice y titanio el TEOS y el isopropóxido de titanio, además dicho material fue evaluado en la oxidación de 2,6-di-terc-butilfenol (Lee y col., 2003). El mayor contenido de titanio obtenido fue de 1,5% en peso, a partir de mezclas de síntesis en las que la relación molar Si/Ti era de 3. Estos resultados indican una baja eficacia en la incorporación de titanio a la estructura mesoporosa.

Posteriormente, Wu y col. (2004) publicaron un método de síntesis que se basaba en ajustar el pH durante la co-condensación de las especies de titanio

(TiCl_4) y silicio (TEOS), seguido de un tratamiento hidrotérmico. Mediante este método, se incorpora una elevada proporción de especies de titanio en el silicato SBA-15 con una relación molar Si/Ti por encima de 22 en el material sintetizado. El problema de estos materiales es que presentaban especies de titanio pentacoordinadas y hexacoordinadas determinadas mediante la técnica espectroscopia Uv-Vis, lo que es indicativo de una baja dispersión de las especies de titanio.

En la mayoría de los trabajos descritos en bibliografía sobre el material Ti-SBA-15, los resultados de actividad catalítica no se muestran, o los centros de titanio poseen baja actividad. Esta baja actividad se suele atribuir a que la mayoría de estos centros de titanio se encuentran ocluidos en la pared silícea y por tanto poco accesibles (Trukhan y col., 2003). Por tanto, es necesario el desarrollo de métodos de síntesis directa que permitan obtener buena dispersión y accesibilidad de los centros de titanio en materiales Ti-SBA-15. Thomas y col. (1995) describieron la síntesis de materiales Ti-MCM-41 mediante anclaje de cloruro de titanoceno (TiCp_2Cl_2). Estos autores demostraron el efecto protector de los ligandos ciclopentadienilo (Cp) previniendo la formación de anatasa y contribuyendo a conseguir un alto grado de dispersión de los centros metálicos. En esta línea, Coluccia y col. (1999) utilizaron el mismo compuesto de titanio para la síntesis directa de materiales funcionalizados con titanio en condiciones básicas y en presencia de surfactantes catiónicos. Estos autores indicaron que la naturaleza orgánica de los ligandos ciclopentadienilo permite la orientación de las especies de titanio hacia el interior de las micelas del surfactante orgánico de carácter hidrofóbico (Figura 22). De esta forma, una vez que se elimina el surfactante, los centros de titanio son accesibles y no están ocluidos en las paredes silíceas. Por otro lado, la estabilidad del metaloceno de titanio, comparándolo con precursores convencionales como el TiCl_4 o Ti(OR)_4 permitiría controlar su hidrólisis ácida evitando la precipitación de óxidos de titanio durante la síntesis y originando una mayor dispersión de titanio en la estructura. Tomando como base estos trabajos, en la presente investigación se ha utilizado el dicloruro de titanoceno con el objeto de funcionalizar con titanio los materiales SBA-15 mediante síntesis directa en medio ácido.

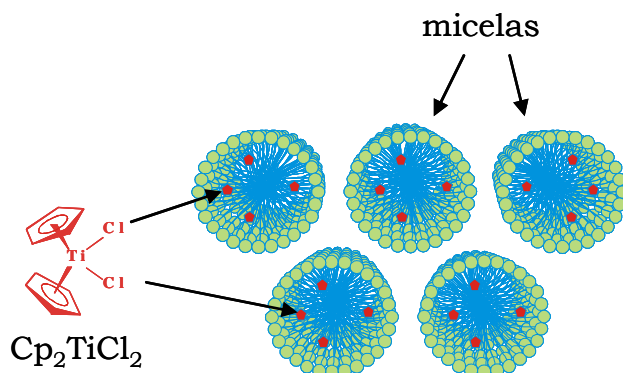


Figura 22. Orientación de los grupos ciclopentadienilo en las micelas.

El molibdeno es otra especie metálica que también presenta gran interés con el objeto de heterogeneizar los catalizadores homogéneos que se utilizan industrialmente en procesos de epoxidación de olefinas en fase líquida. Por esta razón, se han descrito en bibliografía algunos trabajos relacionados con la incorporación de especies metálicas de Mo en la estructura SBA-15 mediante métodos directos e indirectos.

Los métodos de síntesis indirectos implica el uso de un precursor organometálico, el cual reacciona con los grupos silanoles formando enlaces Mo-O-Si (Jarupatrakorn y col., 2005). En este caso, de la misma forma que en el caso del anclaje de especies de titanio, las especies de molibdeno están accesibles pero presenta el inconveniente de que se puede producir gran cantidad de lixiviado de las especies activas. Dhar y col. (2005) funcionalizaron el material SBA-15 con molibdeno mediante impregnación por humedad incipiente utilizando heptamolibdato amónico como precursor de la especie metálica. Los espectros de difracción de rayos X mostraron la presencia de especies cristalinas de óxido de molibdeno cuando el contenido de la especie metálica era superior al 8 %. Sakthivel y col. (2005) funcionalizaron con moléculas de $\eta^5\text{-CpMo}(\text{CO})_3$ materiales SBA-15 bien mediante anclaje directo o bien mediante anclaje indirecto utilizando un anillo aromático funcionalizado con yodo como punto de unión del precursor metálico. Por otro lado, Briot y col. (2002; 2006) publicaron un procedimiento de síntesis del material Mo-SBA-15 siguiendo la ruta oxo-peroxo (mecanismo $\text{S}^+\text{X}^-\text{I}^+$), es decir, un método que implicaba la formación de complejos peroxo. Para llevar a cabo este método de síntesis fue necesario realizar una mezcla de surfactantes, copolímeros tribloque y CTA^+X^- siendo $\text{X}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$ en medio ácido utilizando MoO_3 como precursor de molibdeno. Mediante este procedimiento se obtuvieron materiales con buen ordenamiento mesoscópico, estando las especies de molibdeno en forma oligomérica, determinado mediante espectroscopia de reflectancia difusa en UV-Vis.

La preparación de materiales Mo-SBA-15 mediante métodos de co-condensación en medio fuertemente ácido en presencia de surfactantes no iónicos no han sido muy estudiados, probablemente debido a que las fuertes condiciones ácidas que son necesarias para realizar la síntesis del material SBA-15 dificulta la incorporación de los heteroátomos en la estructura silicea. El control de las condiciones de síntesis puede permitir una mejora en la eficacia de incorporación de las especies de molibdeno en la estructura porosa. En este caso, el mayor tamaño de los átomos de molibdeno imposibilita la sustitución isomórfica de los átomos de silicio. Por lo que, la incorporación de las especies de molibdeno debe producirse a través de la reacción de los precursores metálicos con los defectos estructurales, principalmente de la superficie de la sílice. Las especies que se han descrito en bibliografía se esquematizan en la Figura 23 (Jarupatrakorn y col., 2005).

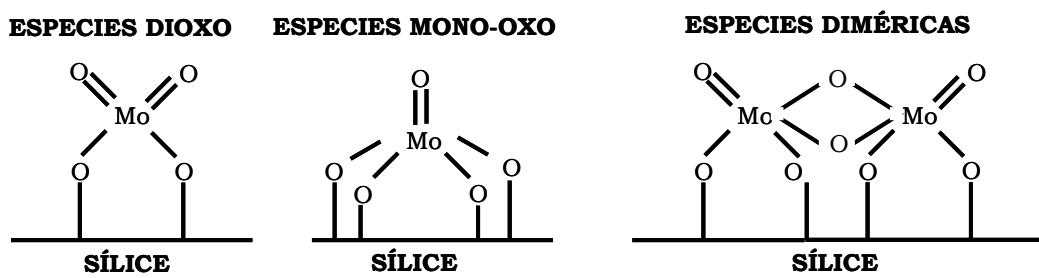


Figura 23. Especies de molibdeno en materiales mesoestructurados.

OBJETIVOS

El objetivo principal del presente trabajo de investigación es **la síntesis de materiales mesoestructurados funcionalizados con titanio y molibdeno que sean activos y selectivos en procesos de epoxidación de olefinas con EBHP en fase líquida** de forma que se pueda llevar a cabo el proceso en un lecho fijo. Para obtener este objetivo principal la presente investigación ha fijado diferentes objetivos parciales.

Objetivo 1. Síntesis, caracterización y evaluación catalítica de materiales funcionalizados con titanio mediante un procedimiento de síntesis directa en medio ácido y utilizando surfactantes no-iónicos.

Objetivo 2. Aglomeración de los catalizadores Ti-SBA-15 en polvo para su utilización en procesos continuos de epoxidación en un lecho fijo.

Objetivo 3. Funcionalización orgánica del material Ti-SBA-15 mediante diferentes estrategias de síntesis con el objeto de modificar las propiedades superficiales y mejorar el comportamiento catalítico.

Objetivo 4. Síntesis, caracterización y evaluación catalítica de materiales mesoestructurados funcionalizados con molibdeno mediante un procedimiento de síntesis directa en medio ácido y utilizando surfactantes no iónicos.

Objetivos

En el siguiente esquema se presentan de forma resumida los objetivos que pretende abarcar el presente trabajo de investigación, tanto desde el punto de vista de la preparación y síntesis de materiales, como desde el punto de vista de su aplicación catalítica.



PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

I. REACTIVOS EMPLEADOS.

Los productos comerciales que se han utilizado para llevar a cabo la presente investigación son los siguientes:

LÍQUIDOS:

- **1,2-Bis(trietoxisilil)etano (BTSE).** $[(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}](\text{CH}_2)_2[\text{Si}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3] \geq 96\%$. (ALDRICH).
- **Tetraetilortosilicato (TEOS).** $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_4\text{Si} \geq 98\%$ (ALDRICH).
- **2-propanol (PrⁱOH).** $\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_3 \geq 99,8\%$ (SCHARLAU).
- **Ácido clorhídrico.** HCl Disolución acuosa 35 % (SCHARLAU).
- **Ácido sulfúrico .** H_2SO_4 Disolución acuosa 95-97% (SCHARLAU)
- **Ácido fluorhídrico.** HF Disolución acuosa 48% (SCHARLAU)
- **Agua Desionizada** (Mili-Q).
- **n-Decano.** $\text{C}_{10}\text{H}_{22} \geq 99\%$ (ALDRICH).
- **Tolueno.** $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3 \geq 99,8\%$ (SCHARLAU).
- **Hidroperóxido de terc-butilo (TBHP).** $(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$. 5,5 M en decano (60 %). (FLUKA).

Procedimiento Experimental

- **Hidroperóxido de etilbenceno (EBHP).** $C_8H_{10}O_2$ 35% en etilbenceno (suministrado por REPSOL-YPF).
- **Metiltrietoxisilano (MET).** $CH_3Si(OC_2H_5)_3$ 99 % (ALDRICH).
- **Etanol absoluto,** C_2H_5OH (SCHARLAU).
- **1,1,1,3,3,3-Hexametildisilazano (HMDS).** $(CH_3)_3SiNHSi(CH_3)_3$ 99,9% (ALDRICH).
- **Etiltrietoxisilano (ETT).** $C_2H_5Si(OC_2H_5)_3$ 96% (ALDRICH)
- **Propiltrietoxisilano (PRT),** $C_3H_7Si(OC_2H_5)_3$ 97% (ALDRICH)
- **Butiltrimetoxisilano (BUT),** $C_7H_{18}O_3Si$ 97% (ABCR)
- **1-octeno,** $CH_3(CH_2)_5CHCH_2$ 98% (ALDRICH).
- **Tolueno,** $C_6H_5CH_3$ 99,8% (SCHARLAU).
- **Ácido acético glacial,** CH_3COOH (SCHARLAU).

SÓLIDOS:

- **Brij56.** $C_{16}H_{33}(CH_2CH_2O)_n$ n=10 aprox. (ALDRICH).
- **Brij76.** $C_{18}H_{37}(CH_2CH_2O)_n$ n=10 aprox. (ALDRICH).
- **Poli(etilenglicol)-block-poli(propilenglicol)-block-poli(etilenglicol),** denominado también Pluronic P-123. $PEO_{20}PPO_{70}PEO_{20}$ $M_n = 5800$ aprox. (ALDRICH).
- **Bis-ciclopentadienilo de titanio (IV),** $C_{10}H_{10}Cl_2Ti$ 97% (ABCR)
- **Molibdato amónico tetrahidratado.** $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ 99,98% (ALDRICH).
- **Tiosulfato sódico pentahidratado,** $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ (PANREAC).
- **Ioduro sódico,** NaI 99% (SCHARLAU).
- **Bromuro potásico,** KBr 99% (ALDRICH).

GASES:

- **Aire Sintético.** Envasado en botellas de acero a presión de 200 bares y con una pureza del 99,99% (PRAXAIR).
- **Hidrógeno.** Envasado en botellas de acero a presión de 200 bares y con una pureza del 99,99% (PRAXAIR).
- **Nitrógeno.** Envasado en botellas de acero a una presión de 200 bares y con una pureza superior al 99,98% (PRAXAIR).
- **Oxígeno.** Envasado en botellas de acero a presión de 200 bares y con una pureza del 99,99% (PRAXAIR).

II. PREPARACIÓN DE MATERIALES MESOESTRUCTURADOS.

En el presente apartado se describe el procedimiento de síntesis de los materiales mesoestructurados tipo SBA-15 funcionalizados con iones metálicos.

II.1. SÍNTESIS DE MATERIALES MESOESTRUCTURADOS FUNCIONALIZADOS CON TITANIO.

En un matraz de fondo redondo se disuelven 4 gramos de Pluronic 123 mediante agitación en 125 ml de disolución concentrada de ácido clorhídrico a temperatura ambiente. Cuando el surfactante se ha disuelto, la disolución se calienta a 40°C antes de añadir el precursor de titanio, es decir, el bis-ciclopentadienil de titanio (IV). Transcurrido un determinado tiempo se adiciona a la mezcla la fuente de silíceo (TEOS), siendo la relación molar SiO₂ a surfactante = 47. Posteriormente, se deja agitando la mezcla resultante a 40°C durante 20 horas, tras lo cual, se somete a envejecimiento hidrotérmico a una determinada temperatura durante un tiempo “t” en condiciones estáticas. El producto sólido final se recoge mediante filtración a vacío y se seca al aire a temperatura ambiente durante toda la noche. En la Figura 24 se esquematiza el procedimiento de síntesis del material Ti-SBA-15.

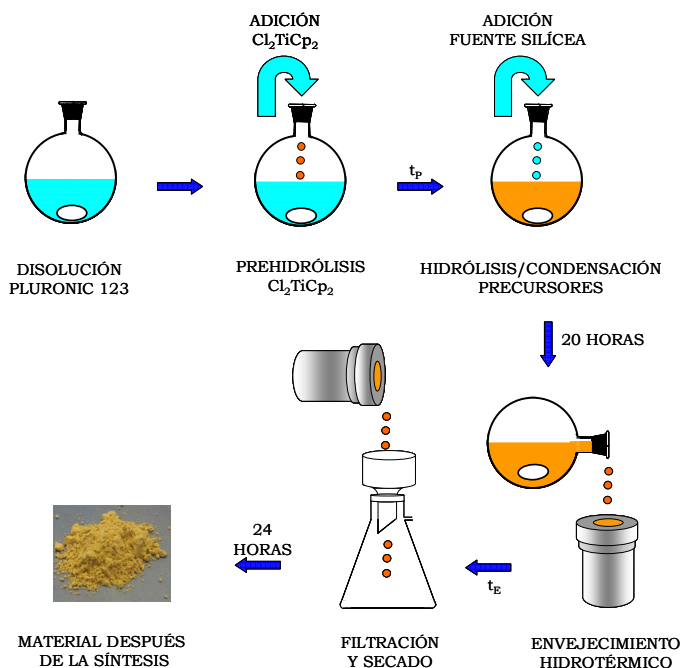


Figura 24. Esquema de síntesis del material Ti-SBA-15. t_p : tiempo de prehidrólisis, t_E : tiempo de envejecimiento.

Partiendo de la receta básica anterior se le han introducido una serie de modificaciones en el método de síntesis que se detallan a continuación:

A) Variación del tiempo de prehidrólisis del precursor de titanio.

B) Variación de la temperatura y tiempo de envejecimiento.

C) Utilización de surfactantes no iónicos de menor peso molecular. Para sintetizar los materiales mesoestructurados funcionalizados con titanio se han empleado otros surfactantes no iónicos. Los surfactantes utilizados han sido Brij 56 (C₁₆EO₁₀) y Brij 76 (C₁₈EO₁₀).

En este caso, las condiciones necesarias para disolver los polímeros son diferentes a las empleadas con el Pluronic 123, con el fin de obtener una disolución micelar transparente antes de adicionar el precursor de titanio. De este modo, para disolver el Brij fue necesario someter el gel de síntesis a 50 °C. Por lo demás, el procedimiento de síntesis es igual que cuando se utiliza Pluronic 123 como surfactante.

D) Variación de la relación másica Ti a SiO₂ en el gel de partida.

E) Variación del pH en el gel de partida.

En la Tabla 5 se resumen las condiciones de síntesis de todos los materiales preparados en el presente apartado.

II.2. SÍNTESIS DE MATERIALES MESOESTRUCTURADOS CON TITANIO Y FUNCIONALIZADOS ORGÁNICAMENTE.

En la presente memoria se han llevado a cabo tres estrategias de síntesis diferentes con el objeto de funcionalizar orgánicamente los materiales mesoestructurados. Estas estrategias han sido:

- Método 1: Silanización.
- Método 2: Anclaje de grupos orgánicos en la superficie de los poros mediante síntesis directa.
- Método 3: Incorporación de grupos orgánicos en el interior de las paredes silíceas.

En la Figura 25 se muestran brevemente los diferentes métodos de funcionalización orgánica.

Tabla 5. Condiciones de síntesis de los materiales mesoestructurados tipo SBA-15 funcionalizados con titanio.

Muestra	Surfactante	Ti/SiO ₂ ^a (%)	HCl ^b (N)	(Cp) ₂ TiCl ₂ ^c (min)	pH ^d	E ^e (°C/horas)
<i>Material puramente síliceo</i>						
S-1	Pluronic 123	4	1,9	0	-0,28	100/24
<i>Tiempo de prehidrólisis</i>						
S-2	Pluronic 123	4	1,9	60	-0,28	100/24
S-3	Pluronic 123	4	1,9	90	-0,28	100/24
S-4	Pluronic 123	4	1,9	180	-0,28	100/24
<i>Temperatura y tiempo de envejecimiento</i>						
S-5	Pluronic 123	4	1,9	180	-0,28	60/24
S-6	Pluronic 123	4	1,9	180	-0,28	150/24
S-7	Pluronic 123	4	1,9	180	-0,28	80/72
<i>Tipo de surfactante no iónico</i>						
S-8	Brij 56	4	1,9	180	-0,28	100/24
S-9	Brij 76	4	1,9	180	-0,28	100/24
<i>Relación másica Ti a SiO₂ en el medio de síntesis</i>						
S-10	Pluronic 123	2	1,9	180	-0,28	100/24
S-11	Pluronic 123	6	1,9	180	-0,28	100/24
<i>pH del gel de síntesis</i>						
S-12	Pluronic 123	4	0,5	180	0,30	100/24
S-13	Pluronic 123	6	0,5	180	0,30	100/24

^a Relación másica Ti a SiO₂ en el gel de síntesis inicial. ^b Concentración molar ácida del medio de síntesis. ^c Tiempo de prehidrólisis de la fuente de titanio antes de la adición del TEOS. ^d pH del medio de síntesis. ^e Condiciones de envejecimiento: Temperatura/Tiempo.

Método 1: Proceso de Silanización de los materiales mesoestructurados Ti-SBA-15.

Este procedimiento de funcionalización orgánica es un método post-síntesis cuyo objetivo es la eliminación de los grupos hidroxilo superficiales. En un procedimiento típico de silanización, el sólido, previamente secado a vacío durante 24 horas, se dispersa en un matraz de fondo redondo en tolueno seco. A la suspensión se le añade el agente silanizante, en este caso el 1,1,1,3,3,3-hexametildisilazano (HMDS), en una proporción másica HMDS:soporte = 0,6. La suspensión resultante se somete a agitación vigorosa en atmósfera inerte durante dos horas para que el agente de silanización se difunda en el material. A continuación, se somete a condiciones de reflujo durante 24 horas. Posteriormente, el sólido se recupera por filtración y, se realizan varios lavados con tolueno en un equipo Soxhlet. Por último, el sólido se seca a 200°C en flujo de nitrógeno durante 2 horas en una mufla tubular. En la Figura 26 se muestra un esquema del proceso de silanización.

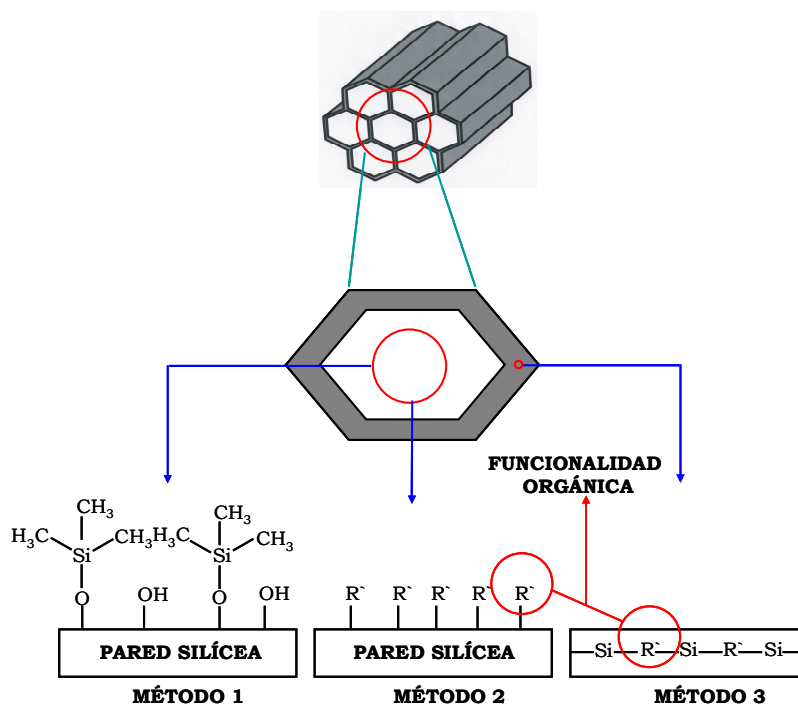


Figura 25. Estrategias de funcionalización orgánica de materiales mesoestructurados.

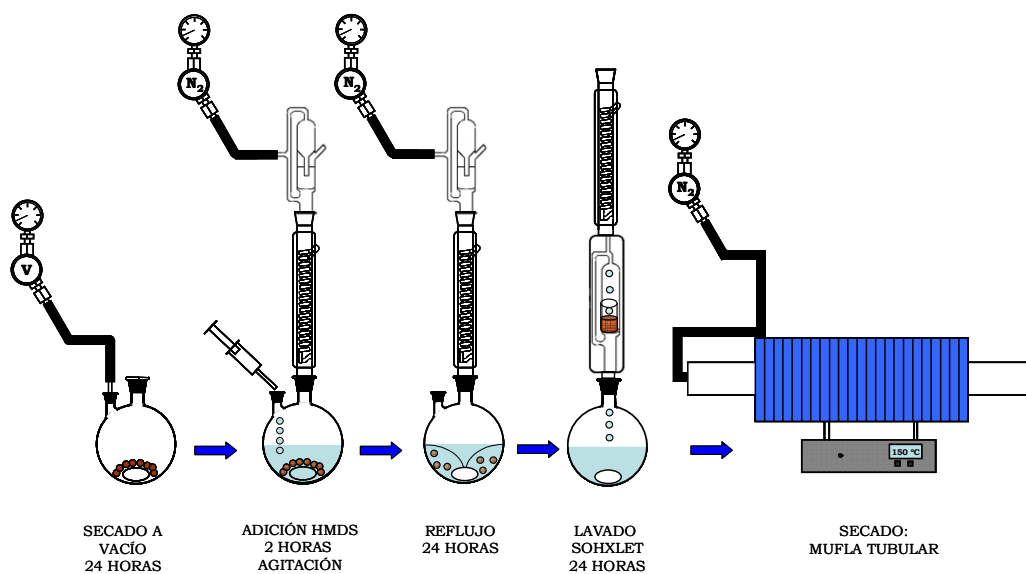


Figura 26. Proceso silanización.

Método 2: Anclaje de grupos orgánicos en la superficie de los poros mediante síntesis directa.

El procedimiento de síntesis de una material mesoestructurado SBA-15 con titanio y funcionalizado con grupos orgánicos es similar al método estándar explicado en el apartado II.1. En un matraz de fondo redondo se disuelve 4 gramos de Pluronic 123 mediante agitación en 125 ml de disolución concentrada de ácido clorhídrico 0,5 N a temperatura ambiente. Cuando el surfactante se ha disuelto, la disolución resultante se calienta a 40°C antes de añadir los precursores de silicio y titanio. Cuando la temperatura es estable se adiciona la fuente de titanio (Cp₂TiCl₂) y a las tres horas se añade el precursor de silicio y el organosilano, manteniendo una relación molar SiO₂ a Surfactante = 47, y con diferentes tiempos de prehidrólisis. A continuación, se deja agitando la mezcla resultante a 40°C durante 20 horas, tras lo cual, se somete a envejecimiento hidrotérmico a 100°C durante 24 horas en condiciones estáticas. El producto sólido final se recoge mediante filtración a vacío y se seca a temperatura ambiente durante toda la noche. En la Tabla 6 se resumen los materiales sintetizados en este apartado en diferentes condiciones de síntesis.

Tabla 6. Condiciones de síntesis de los materiales mesoestructurados tipo SBA-15 funcionalizados orgánicamente en la superficie de los poros.

Muestra	Fuente Silíceas	Relación ^a	Ti/SiO ₂ ^b (%)	TEOS ^c (min)	Organosilano ^c (min)
MET-1	TEOS:MET	95:5	4	Adición conjunta	
<i>Orden de adición</i>					
MET-2	TEOS:MET	95:5	4	45	0
MET-3	TEOS:MET	95:5	4	0	45
<i>Relación molar de los precursores de silicio</i>					
MET-4	TEOS:MET	90:10	4	0	45
MET-5	TEOS:MET	80:20	4	0	45
<i>Relación másica Ti a SiO₂ en el medio de síntesis</i>					
MET-6	TEOS:MET	95:5	6	0	45
<i>Tipo de organosilano</i>					
ETT-1	TEOS:ETT	95:5	6	0	45
PRT-1	TEOS:PRT	95:5	6	0	45
BUT-1	TEOS:BUT	95:5	6	0	45

^a Relaciones molares entre las fuentes silíceas. ^b Relaciones másicas Ti a SiO₂ en el gel de síntesis inicial. ^c Tiempo de prehidrólisis del TEOS o del organosilano.

Método 3: Incorporación de grupos orgánicos en el interior de las paredes silíceas.

Se prepararon diferentes materiales híbridos orgánicos-inorgánicos siguiendo el método estándar, explicado anteriormente. En una primera etapa, se disuelve en un matraz de fondo redondo 4 gramos de Pluronic 123 en una disolución concentrada de ácido clorhídrico 0,5 N. Disuelto el surfactante, se añade el dicloruro de titanoceno, cuando la temperatura del gel de síntesis se encuentra estable a 40°C. Las especies metálicas se prehidrolizan durante 3 horas y, se añade al medio de síntesis en una única etapa los precursores silicios orgánico (BTSE) e inorgánico (TEOS), manteniendo la relación SiO₂ a surfactante = 47. A continuación, se deja agitando la mezcla resultante a 40°C durante 20 horas, tras lo cual, se somete a envejecimiento hidrotérmico a 100°C durante 24 horas en condiciones estáticas. El producto sólido final se recoge mediante filtración a vacío y se seca al aire a temperatura ambiente durante toda la noche.

En la Tabla 7 se resumen las condiciones de síntesis de los materiales mesoestructurados tipo SBA-15 funcionalizados orgánicamente siguiendo el método de síntesis descrito.

Tabla 7. Condiciones de síntesis de los materiales mesoestructurados tipo SBA-15 funcionalizados orgánicamente en el interior de la paredes silíceas.

Muestra	Fuente Silícea	Relación^a	Ti/SiO₂^b (%)	Grado de hibridación^c (%)
PMO-1	TEOS:BTSE	66:33	4	50
PMO-2	TEOS:BTSE	40:60	4	75
PMO-3	TEOS:BTSE	100	4	100

^a Relaciones molares entre las fuentes silíceas. ^b Relación másica Ti a SiO₂ en el gel de síntesis inicial. ^c Porcentaje de átomos de silicio unidos a un grupo orgánico.

II.3. PROCEDIMIENTO DE ELIMINACIÓN DE SURFACTANTE EN MATERIALES Ti-SBA-15.

El surfactante ocluido en la estructura porosa de los materiales sintetizados ha sido eliminado mediante diferentes tratamientos.

II.3.1. Tratamiento térmico a elevadas temperaturas.

Este tratamiento se lleva a cabo en muflas convencionales en atmósfera estática de aire a 550°C durante 5 horas, con una rampa de calentamiento de 1,8°C/min desde temperatura ambiente. Este método se ha aplicado a todos los materiales SBA-15 que no posean funcionalización orgánica.

II.3.2. Extracción con disolventes a reflujo.

Este procedimiento consiste en la eliminación de las moléculas del surfactante mediante lavado a reflujo con un determinado disolvente. El método empleado se basa en el descrito por Zhao y col. (1998A). Este método consiste en mantener en un matraz de fondo redondo en condiciones de reflujo 1,5 gramos de sólido en 450 mL de etanol durante 24 horas. El material final se recoge mediante filtración a vacío y se seca a temperatura ambiente durante toda la noche. Por último, el sólido final se somete a tratamiento térmico suave en una mufla tubular a 150°C durante 4 horas con una rampa de 5°C/min desde temperatura ambiente y, con un flujo de nitrógeno de 100 mL/min. Este método se ha aplicado para la eliminación del promotor de estructura en aquellos materiales funcionalizados orgánicamente.

II.4. PREPARACIÓN DE MATERIALES AGLOMERADOS.

Para estudiar el comportamiento catalítico de los materiales Ti-SBA-15 en un reactor de lecho fijo es necesario aglomerarlos para reducir la pérdida de carga que se produciría cuando se trabaja con los catalizadores en polvo. En la presente investigación se ha utilizado como aglomerante inorgánico bentonita, cuya composición se resume en la Tabla 8. Se han utilizado tres métodos diferentes de aglomeración con el objeto de aumentar la resistencia mecánica de los catalizadores aglomerados y que se describen a continuación.

Tabla 8. Análisis químico de la bentonita (sobre muestra seca a 100°C).

Compuesto	Peso (%)	Compuesto	Peso (%)
SiO ₂	54,8	MgO	18,2
Al ₂ O ₃	8,8	CaO	1,0
Fe ₂ O ₃	3,1	Na ₂ O	2,3
TiO ₂	0,8	K ₂ O	1,8
Otras pérdidas (%)		9,2	

II.4.1. Método A.

El procedimiento básico para aglomerar los catalizadores en polvo SBA-15 consiste en mezclarlo en un mortero junto con el aglomerante inorgánico (bentonita) y un aditivo orgánico (metilcelulosa) que aporta plasticidad y lubricidad a la pasta hasta conseguir una mezcla homogénea. A continuación, se adiciona agua destilada ultra-pura y se amasa hasta obtener una distribución uniforme del líquido en toda la muestra. A continuación, la mezcla resultante se seca a 110°C durante 24 horas. Después de la etapa de secado, el sólido resultante se tamiza consiguiendo partículas de tamaño comprendido entre 0,7-

Procedimiento Experimental

1 mm. Los finos que se forman en la etapa de molienda se pueden reutilizar obteniendo mayor cantidad de muestra aglomerada. Por último, el material es calcinado a 550°C con una rampa de 0,3°C/min y se mantiene durante 2 horas a esta temperatura. Siguiendo esta metodología se han aglomerado catalizadores Ti-SBA-15 con diferentes contenidos máxicos de bentonita. En todas las síntesis el porcentaje en peso de metilcelulosa con respecto a la mezcla del catalizador en polvo y el aglomerante fue del 5%. En la Figura 27 se esquematiza este procedimiento.

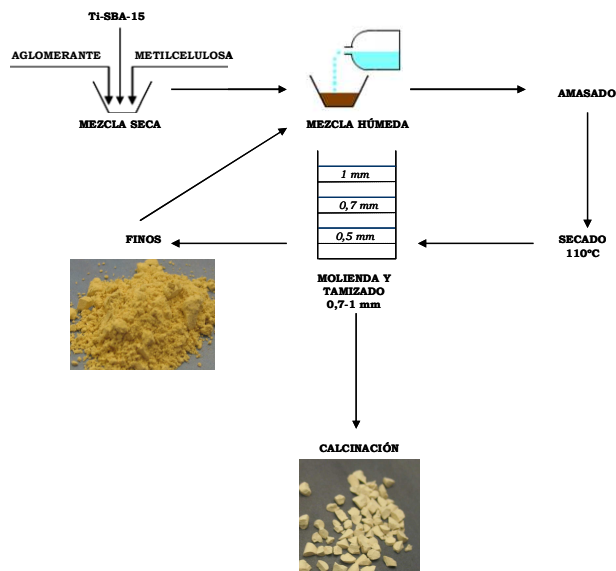


Figura 27. Método A de aglomeración de catalizadores en polvo.

II.4.2. Método B.

Este procedimiento es similar al anterior pero se modifican ciertas variables con el objeto de obtener un material aglomerado con mayor resistencia mecánica. Las principales diferencias de este método son:

- La composición de la mezcla inicial está formada por un 30% de bentonita, 70% de material mesoestructurado y, en este caso, el contenido de aditivo orgánico con respecto al aglomerante y catalizador en polvo es de 10%.
- Se lleva a cabo una etapa previa de extrusión antes de realizar la etapa de molienda y tamizado.
- El material extruído se seca mediante tratamientos térmicos controlados antes de la etapa de calcinación. El secado del material debe ser lo más lento posible para evitar una contracción superficial que implicaría agrietamientos y deformaciones. Dicho

secado se lleva a cabo en una cámara de secado (Clima Temperatur Systeme CTS). La velocidad de secado se controla fijando la humedad y la temperatura del aire. Este secado tiene lugar en tres etapas, en la primera de ellas, se fija un 70 % de humedad y 20 °C de temperatura durante 24 horas. En la segunda etapa, se elimina humedad a temperatura constante, llegándose a un 35 % de humedad. La tercera, y última etapa, consiste en eliminar humedad variando la temperatura hasta alcanzar 80 °C y un 10 % de humedad. En la Figura 28 se esquematiza el programa de temperaturas y humedad.

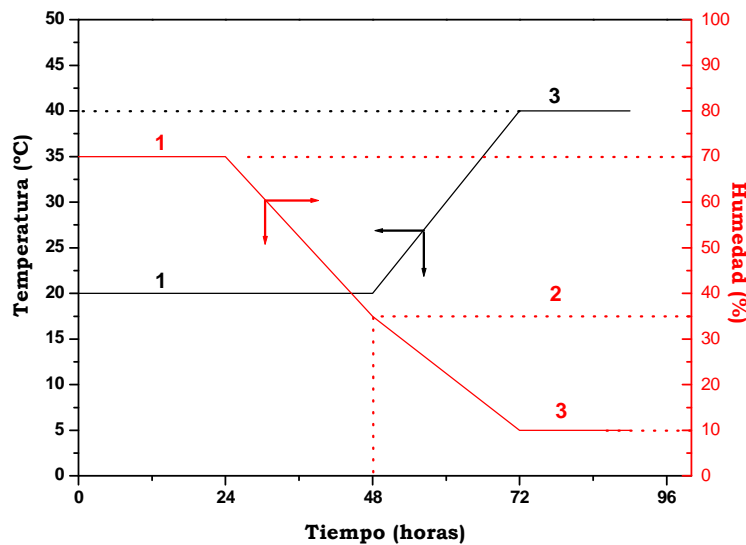


Figura 28. Condiciones de secado del material extruido en atmósfera controlada.

- La última diferencia comparándolo con el método anterior, es la etapa de calcinación. Este tratamiento térmico se realiza en atmósfera estática de aire y con el siguiente programa de temperaturas.
 1. Desde temperatura ambiente hasta 180°C con una rampa de 0,1°C/min.
 2. Desde la temperatura anterior hasta 440°C con una rampa de 0,5°C/min.
 3. Se mantiene a 440°C durante 1 hora.
 4. Desde 440°C hasta 650°C con una rampa de 1,0°C/min.
 5. Se mantiene la temperatura durante 2 horas.

Procedimiento Experimental

Por último, se tamizan las piezas para obtener partículas con un tamaño comprendido entre 0,7-1 mm. Este método de aglomeración se esquematiza en la Figura 29.

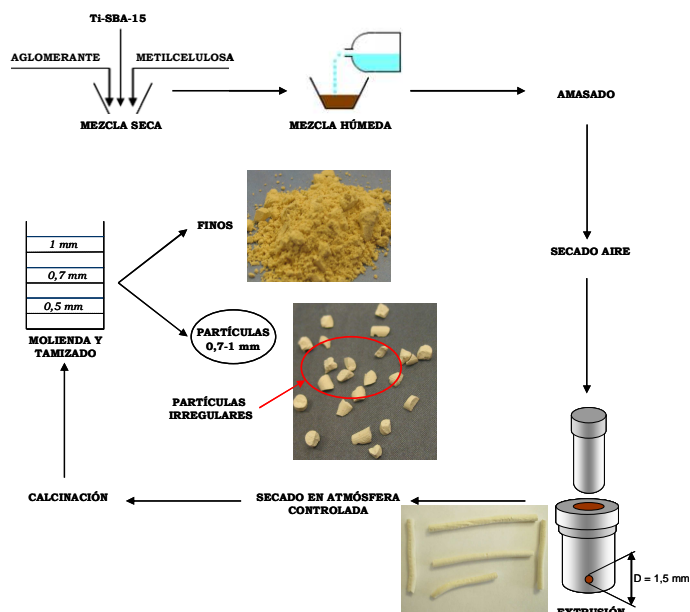


Figura 29. Método B de aglomeración de catalizadores en polvo.

II.4.3. Método C.

Este procedimiento es similar al anterior, pero se diferencia en el que el corte de las piezas se lleva a cabo antes de la etapa de secado en la cámara de humedad controlada. Además, en este método no se tamizan las piezas sino que se cortan, obteniendo partículas de catalizador uniformes con una longitud de 2 mm. En la Figura 30 se esquematiza dicho método de aglomeración de materiales mesoestructurados.

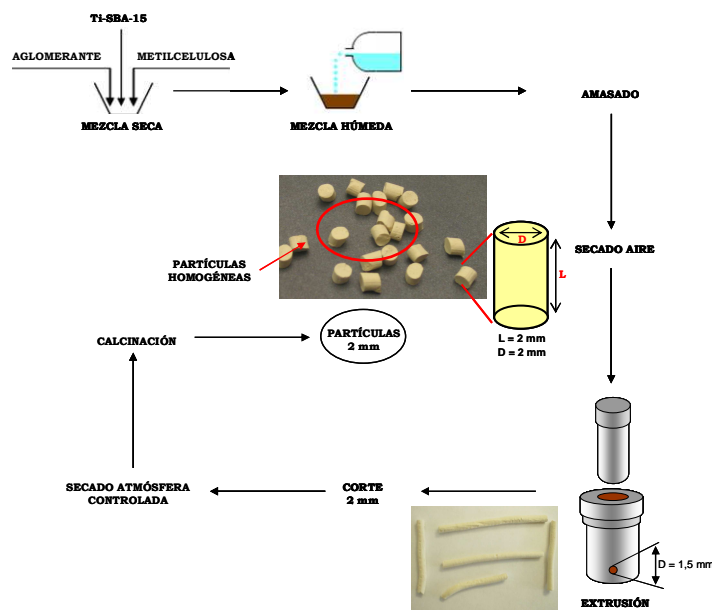


Figura 30. Método C de aglomeración de catalizadores en polvo.

II.4.4. Proceso de silanización de materiales mesoestructurados aglomerados.

El método de silanización de los catalizadores aglomerados se diferencia ligeramente del procedimiento de silanización de los catalizadores en polvo con el objeto de no producir la disgregación de las partículas durante la agitación. En este caso, la etapa de silanización consiste en realizar un lavado en un equipo Soxhlet del material aglomerado, previamente secado a vacío durante 24 horas, con una mezcla formada por tolueno y hexametildisilazano durante 24 horas. La relación másica HMDS a material aglomerado ha sido 1. A continuación, el material silanizado se lava varias veces con tolueno. Por último, el catalizador se seca a 200°C en flujo de nitrógeno durante 2 horas en una mufla tubular. En la Figura 31 se muestra el esquema del sistema de silanización para este tipo de materiales.

II.5. SÍNTESIS DE MATERIALES MESOESTRUCTURADOS FUNCIONALIZADOS CON MOLIBDENO.

Los materiales SBA-15 funcionalizados con especies metálicas de molibdeno se han sintetizado mediante un método de síntesis directa en medio ácido similar al utilizado para los materiales Ti-SBA-15.

En un matraz de fondo redondo se disuelve 4 gramos de Pluronic 123 mediante agitación en 125 ml de disolución concentrada de ácido clorhídrico a temperatura ambiente. Cuando el surfactante se ha disuelto, la disolución se

Procedimiento Experimental

calienta a 40°C antes de añadir el precursor de molibdeno (heptamolibdato amónico tetrahidratado). Después de 180 min de prehidrólisis de la fuente de molibdeno se adiciona el TEOS, manteniendo una relación molar SiO₂ a surfactante de 47. La mezcla resultante se deja agitando de forma vigorosa a 40°C durante 20 horas, tras lo cual, se somete a envejecimiento hidrotérmico a 100°C durante 24 horas más en condiciones estáticas. El producto sólido final se recoge mediante filtración a vacío y se seca a temperatura ambiente durante toda la noche. El surfactante se elimina mediante calcinación a 550°C con una rampa de 1,8 °C/min, y se mantiene a esta temperatura durante 5 horas.

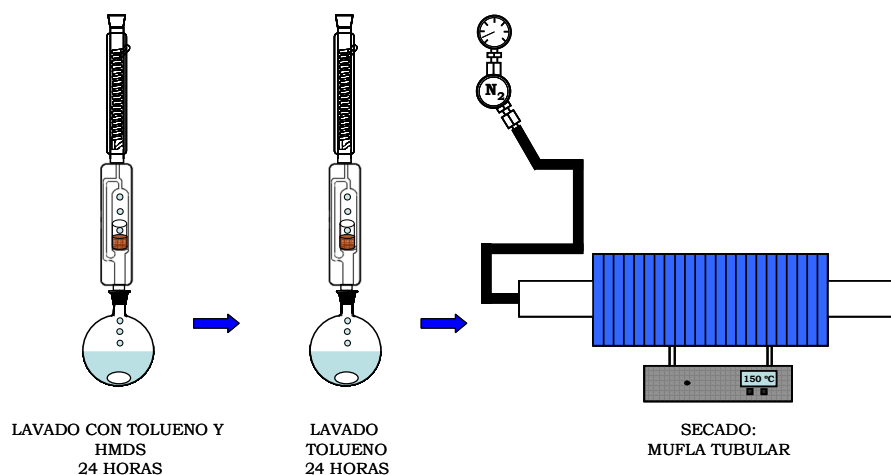


Figura 31. Esquema del sistema de silanización de materiales aglomerados.

A la receta básica anterior se le han introducido una serie de modificaciones con el objeto de controlar determinadas propiedades de interés catalítico, como puede ser el contenido de molibdeno, propiedades texturales y, tamaño medio de poro. Las modificaciones realizadas son las que se detallan a continuación:

A) Variación del pH del gel de síntesis.

B) Variación de la relación molar Mo a SiO₂ en el gel de síntesis.

En la Tabla 9 se resumen las condiciones de síntesis de los materiales SBA-15 funcionalizados con molibdeno preparados en este apartado de la investigación.

Tabla 9. Condiciones de síntesis de los materiales mesoestructurados tipo SBA-15 con molibdeno.

Muestra	Surfactante	Mo/SiO ₂ ^a (%)	HCl ^b (N)	pH ^c
Mo-1	Pluronic 123	4	1,9	0,30
Mo-2	Pluronic 123	6	1,9	0,30
Mo-3	Pluronic 123	8	1,9	0,30
Mo-4	Pluronic 123	4	0,5	-0,28
Mo-5	Pluronic 123	6	0,5	-0,28
Mo-6	Pluronic 123	8	0,5	-0,28

^a Relaciones másicas Mo a SiO₂ en el gel de síntesis inicial. ^b Concentración molar ácida del medio de síntesis. ^c pH de hidrólisis.

III. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

En este apartado se detallan las técnicas de caracterización empleadas, así como las condiciones de análisis bajo las cuales los distintos equipos han operado para realizar las diferentes medidas, con el objeto de determinar las propiedades fisico-químicas y estructurales de los materiales mesoestructurados sintetizados en la presente investigación. En la Tabla 10 se resumen las técnicas de caracterización y se explica brevemente el objetivo perseguido con cada una de ellas.

III.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).

Los análisis de difracción de rayos X se han llevado a cabo en un equipo Philips X'PERT MPD utilizando como radiación la línea K_α de cobre ($\lambda = 1,54056$ nm), con una intensidad de 40 mA y un potencial de 450 kV, junto con un monocromador secundario de grafito. El tamaño de paso fue de 0,03° con un tiempo de acumulación por paso de 5 segundos, para un barrido de ángulos 2 θ de 0,5-5°, mientras que para un barrido de 2 θ de 5-50°, fueron 0,04° y 2 segundos, respectivamente.

Esta técnica se aplica habitualmente para determinar la presencia de fases cristalinas. En el caso de materiales amorfos como los materiales mesoestructurados, la disposición regular de los poros, produce reflexiones que se manifiestan como señales a bajos ángulos de difracción.

En el caso de los silicatos mesoestructurados tipo SBA-15, presentan simetría p6mm, hace que sus difractogramas sean fácilmente identificables debido al ordenamiento bidimensional de sus canales, proporcionando únicamente reflexiones hk0. Por lo que, esta técnica permite evaluar el grado de ordenamiento estructural de estos materiales empaquetados en forma hexagonal mediante la medida de la relación de intensidades de las señales de difracción d₁₀₀ y d₁₁₀ (Figura 32A). Cuanto mayor sea la relación de I₁₁₀/I₁₀₀, tanto mayor es

Procedimiento Experimental

el orden de la estructura analizada. Así mismo, estos análisis junto con la Ley de Bragg permite el cálculo de la distancia interplanar en la dirección cristalográfica (100), con el cual se puede calcular el parámetro de celdilla unidad a_0 , que indica la distancia entre el centro de dos poros contiguos en esta dirección (Figura 32B). Además, si se combinan los parámetros obtenidos con la difracción de rayos X con los de la adsorción de nitrógeno, el diámetro de poro (d_p), se puede determinar el espesor de pared (e).

Tabla 10. Técnicas de caracterización: determinación de las propiedades texturales y fisico-químicas.

Técnica de Caracterización		Objetivo
Difracción de rayos X	Bajo ángulo	Ordenamiento mesoscópico
	Alto ángulo	Presencia de óxidos metálicos cristalinos
Ensayos de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K		Determinación de propiedades texturales
Espectroscopía UV-Vis-NIR	UV-Vis	Entorno de las especies metálicas Accesibilidad del centro de titanio mediante moléculas sonda
	NIR	Presencia de grupos hidroxilo Presencia de agua
ICP-AES		Composición másica metálica
Resonancia magnética nuclear en estado sólido (^{29}Si RMN)		Entorno de las especies de silicio
		Cantidad de grupos hidroxilo Incorporación de especies orgánicas en la matriz silícea
Microscopía electrónica de transmisión (TEM)		Ordenamiento de los materiales Dimensiones de los poros
Microscopía electrónica de barrido (SEM)		Tamaño y Morfología de las partículas
Análisis Termogravimétrico (TG/DTA)		Cuantificación de la incorporación de especies orgánicas
Espectroscopía FT-IR		Caracterización de grupos funcionales
Desorción térmica programada de amoníaco (DTP)		Accesibilidad de las especies de titanio
Ensayos de resistencia mecánica		Resistencia de los materiales aglomerados

En la Figura 32 se esquematiza la estructura hexagonal del material SBA-15. A continuación, se muestran las expresiones con las que se pueden determinar los parámetros anteriormente explicados y la Ley de Bragg.

$$\lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \text{sen}\theta$$

siendo λ la longitud de onda del haz incidente y θ , el ángulo al que aparece la difracción.

$$a_0 = \frac{2 \cdot d_{100}}{\sqrt{3}}$$

$$a_0 = dp + e$$

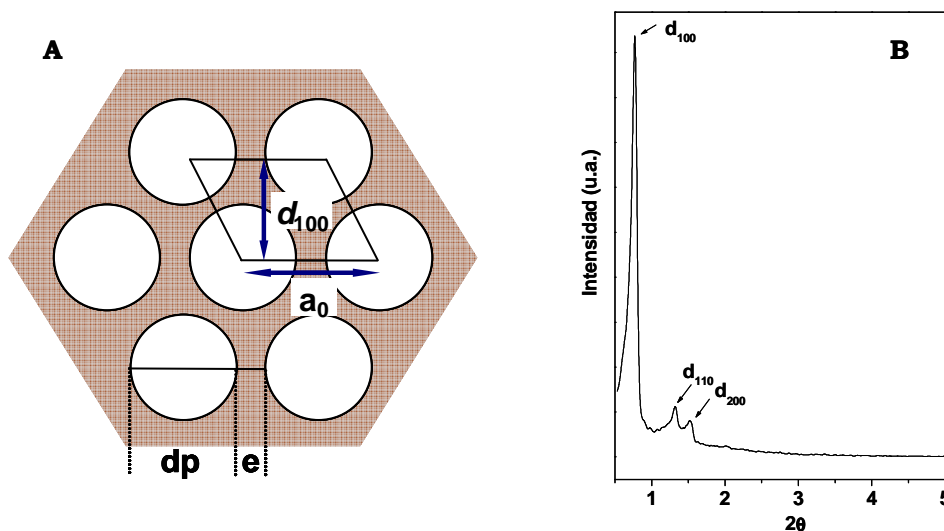


Figura 32. (A) Estructura hexagonal del material SBA-15 en la orientación [001]; dp es el diámetro de poro; e es el espesor de pared. (B) DRX de un material SBA-15 síliceo con simetría $p6mm$.

III.2. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE NITRÓGENO A 77 K.

Las propiedades texturales de los materiales se han determinado mediante las isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno a temperatura constante, 77 K. Estos ensayos se han realizado en un porosímetro volumétrico modelo TRISTAR 3000. Previo al ensayo de adsorción, los materiales son desgasificados en atmósfera inerte. Esta etapa de desgasificación consta de dos etapas a diferentes temperaturas. La primera, con una rampa de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ se somete a la muestra a 90°C durante 30 min. En la segunda etapa, con una rampa de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ la muestra es sometida a 120°C , dicha temperatura se mantiene durante 720 min. Posteriormente, las muestras se ponen en contacto con

Procedimiento Experimental

cantidades adecuadas de nitrógeno para cubrir todo el intervalo de presiones relativas hasta aproximarse a la saturación ($p/p_0 = 0,995$).

La Figura 33 muestra a modo de ejemplo la isoterma de adsorción de nitrógeno típica de un material mesoporoso SBA-15. Se trata de una isoterma tipo IV de las catalogadas por la IUPAC (Sing y col., 1985). En la isoterma se pueden distinguir cuatro zonas o regiones claramente diferenciadas. Estas son las siguientes:

- I. La primera región corresponde a la zona de bajas presiones relativas en la que se produce el llenado de la microporosidad con moléculas de adsorbato. Tiene lugar la formación de una monocapa.
- II. La segunda región se trata de una zona en la que la relación entre espesor y volumen adsorbido es lineal. Dicha región se debe a la formación de multicapas de gas adsorbido sobre la monocapa inicial.
- III. La tercera región consiste en una zona en la que el volumen adsorbido experimenta un gran incremento para un mínimo ensanchamiento del espesor de la multicapa. En esta zona de presiones intermedias se observa el fenómeno de condensación capilar dentro de los mesoporos. El valor de presión relativa al que se produce el salto va a determinar el tamaño de poro medio. Asimismo, cuanto más nítido sea el escalón (región más estrecha y salto de mayor pendiente) más estrecha será la distribución de tamaños de poro.
- IV. La cuarta y última región se trata de una zona lineal en cuanto a la relación espesor de multicapa-volumen adsorbido. Dicha región se atribuye a la adsorción en multicapa sobre la superficie externa del material, dando finalmente resultado a la condensación por llenado del espacio entre partículas.

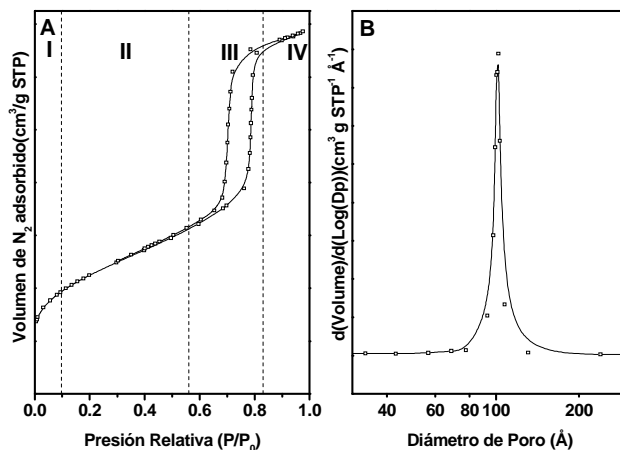


Figura 33. **(A)** Isooterma de adsorción/desorción de nitrógeno típica de un material SBA-15, **(B)** Distribución de tamaño de poro en el rango mesoscópico.

A partir de la isoterma de adsorción, puede calcularse la superficie específica del material mediante el método BET (Brunauer y col., 1938), aplicando la ecuación BET en el intervalo de presiones parciales $p/p_0 = 0,025-0,150$. Las distribuciones de tamaño de poro en el rango mesoscópico y el tamaño de poro medio se han calculado, partiendo del concepto de condensación capilar, con el método BJH (Barrett y col., 1951) y con la ecuación de Harkins y Jura ajustada para materiales SBA-15 con el objeto de determinar el espesor de la capa de nitrógeno (t)

La curva del espesor estadístico utilizada en el análisis t-plot ha permitido el cálculo de la microporosidad de los materiales ensayados (Lippens y col., 1965). Los parámetros de la curva, de tipo Harkins-Jura, se han calculado por regresión no lineal de los datos correspondientes a bajas presiones registrados para un material de referencia exento de microporosidad, calculando el espesor según el método de Lippens-de Boer. El ajuste realizado por el método Simplex dio lugar a la ecuación empírica $t = [6,1955/(0,1513-\log\{p/p_0\})]^{0,705}$. Este método ha permitido calcular, para los materiales tipo SBA-15, el volumen total y superficie de microporos aplicando una regresión lineal a la curva t en el intervalo de espesores 4,0-5,0 Å. La Figura 34 muestra el análisis t-plot típico de un material mesoestructurado.

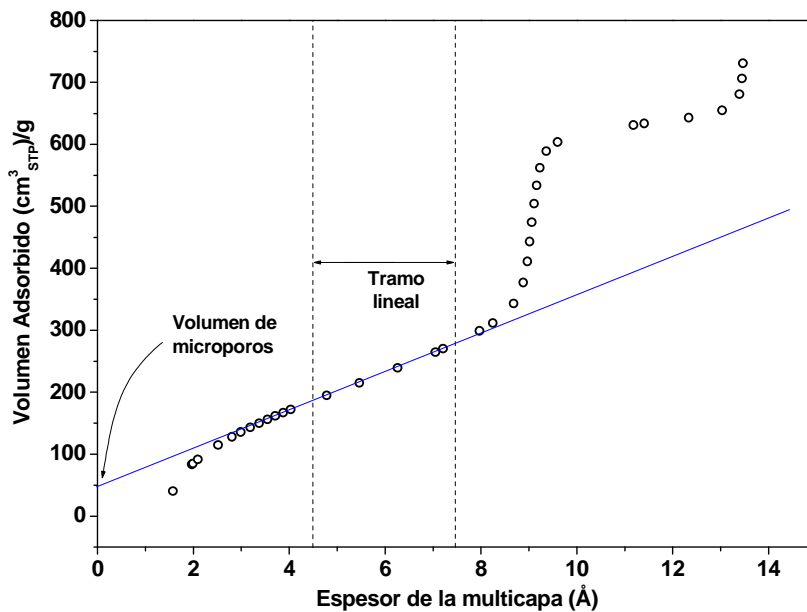


Figura 34. Curva t típica de un material SBA-15.

III.3. ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ATÓMICA DE PLASMA ACOPLADO POR INDUCCIÓN (ICP-AES).

La composición másica en especie metálica de los diferentes materiales sintetizados, se ha determinado mediante un espectrofotómetro ICP-AES modelo Varian Vista AX CCD Simultaneous. El fundamento de esta técnica consiste en excitar los átomos presentes en el material mediante un plasma de argón (constituido por iones de argón, electrones y analitos) que se encuentra a una temperatura de 10000 K. Al volver a su estado fundamental, el átomo emite una radiación de longitud de onda característica y proporcional a la concentración del elemento presente en la muestra.

Para obtener el valor del contenido metálico en el material se tiene que calibrar previamente el equipo con disoluciones patrones. También, se debe preparar previamente la muestra sólida. Dicha preparación involucra el uso de ácidos minerales fuertes para la digestión de la muestra, que se combinan de una forma adecuada. Generalmente se realiza en cápsulas de platino que resisten los incrementos de presión, temperatura y ataque de los ácidos. Dependiendo de si el material está funcionalizado o no con grupos orgánicos el método de preparación de la muestra será diferente.

Método 1: Catalizadores silíceos sin grupos orgánicos.

El procedimiento consiste en pesar aproximadamente 0,1 gramo de muestra en forma de polvo y depositarlo en una cápsula de platino completamente seca. Se le añade la cantidad de agua desionizada necesaria para humedecer la muestra. A continuación, se adiciona 2 mL de H₂SO₄ y 10 mL de HF y, se coloca la cápsula en una manta calefactora. Durante los primeros 30-40 minutos se observa el desprendimiento de vapor de agua. Pasado este tiempo dejará de desprenderse vapor y comenzará a desprenderse un vapor más denso de color blanco debido al ácido sulfúrico. En este momento se retira la cápsula de la manta calefactora, se deja enfriar, y se vierte en un matraz de 250 ml, enrasándose éste con agua destilada ultrapura. Esta muestra será la que se mida en el equipo de ICP-AES, y se compara con la curva patrón de calibrado en titanio para conocer su concentración.

Método II: Catalizadores funcionalizados con grupos orgánicos.

El procedimiento es similar al método anterior, pero en este caso la preparación de la muestra para realizar la medida de la especie metálica implica dos ataques. El primer ataque, con el objeto de eliminar los grupos orgánicos presentes en el material, consiste en pesar 0,1 gramos de la muestra seca en forma de polvo y depositarlo en una cápsula de platino completamente seca. A continuación, se le añade la cantidad de agua desionizada mínima para humedecer todo el material y, posteriormente se adicionan 2 ml de ácido sulfúrico. La cápsula se coloca en la manta calefactora, llevándose la mezcla a sequedad. Posteriormente el orgánico que contiene el material se elimina calcinando a 700°C durante 30 minutos

utilizando una rampa de 50°C/min. A continuación, se realiza un segundo ataque ácido, similar al del método anterior. Finalmente, la disolución resultante se vierte en un matraz de 250 mL y se afora con agua destilada ultrapura para proceder a su medición.

III.4. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR EN ESTADO SÓLIDO DE ^{29}Si (MAS-RMN).

La utilización de esta técnica ha permitido determinar el microentorno de las especies de silicio en el material, la cantidad de grupos hidroxilo, y la incorporación de especies orgánicas en la matriz silícea.

Los experimentos de un único pulso en la frecuencia de los núcleos del átomo que se pretende estudiar son los más sencillos (Figura 35). Este tipo de estudios consiste en generar un pulso de magnetización en un ángulo de 90° ($\pi/2$) durante un periodo de tiempo de varios microsegundos para luego registrar la radiación electromagnética emitida por los núcleos al relajarse y recuperar el estado inicial. A partir de la señal registrada (Free Induction Decay, FID) se obtiene el espectro correspondiente mediante el tratamiento matemático adecuado (transformada de Fourier principalmente).

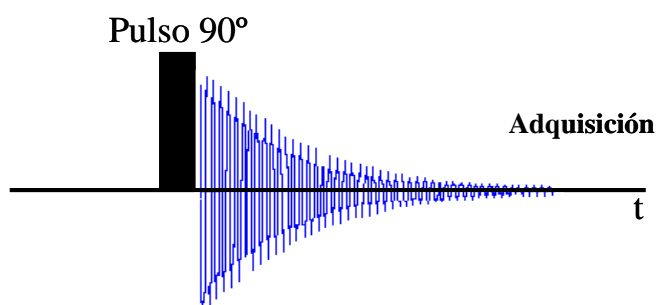


Figura 35. Secuencia sencilla de un único pulso (1-pulso RMN).

El desarrollo de las técnicas de RMN en sólidos a través de la introducción de la rotación en el denominado ángulo mágico (MAS-RMN) ha permitido la aplicación de esta técnica a materiales sólidos micro y mesoporosos. El giro en ángulo mágico consiste en rotar a una velocidad de giro muy elevada la muestra alrededor de un eje inclinado con un ángulo θ de $54,7^\circ$ respecto a la dirección del campo magnético. De este modo se consigue reducir al mínimo las interacciones bipolares y cuadrupolares entre diferentes núcleos y, por tanto, la anchura de las bandas del espectro.

Los espectros de RMN-MAS en estado sólido de alta resolución se han llevado a cabo en un equipo Varian Infinity 400, que opera a 9,4 Teslas en el Centro de Apoyo Tecnológico de la Universidad Rey Juan Carlos. Para las medidas se emplearon sondas de alta velocidad de giro con rotores de óxido de

zirconio de 7 mm, y con velocidades de giro en el ángulo mágico de 6 KHz. El campo magnético se sintonizó a 79,5 MHz que corresponde con la frecuencia característica del isótopo ^{29}Si para este campo magnético, y utilizando como material de referencia el tetrametilsilano.

III.5. ESPECTROFOTOMETRÍA DE REFLECTANCIA DIFUSA EN ULTRAVIOLETA VISIBLE (RD-UV-VIS).

Los análisis de espectroscopia de reflectancia difusa en ultravioleta-visible se han llevado a cabo en el Departamento de Tecnología Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos y en el Departamento de Química IFM de la Universidad de Turín (Italia). Dicha técnica proporciona información sobre el entorno de las especies metálicas incorporadas en el material. Además, en la Universidad de Turín, se han analizado los espectros en la zona NIR de alguno de los materiales sintetizados, determinando de forma cualitativa el contenido de agua y los grupos silanol. Además, con el objeto de determinar la accesibilidad de los centros de titanio se han adsorbido diferentes moléculas sonda.

El equipo utilizado en la Universidad Rey Juan Carlos se trata de un espectrofotómetro Varian Cary 500 Scan UV-VIS-NIR equipado con una esfera de integración para la detección de la radiación difusa reflejada. Los materiales no requieren de preparación previa para determinar el espectro UV-Vis.

Los análisis de espectroscopia UV-Vis-NIR se realizaron en la Universidad de Turín en un espectrofotómetro Perkin Elmer ($\lambda = 900 \text{ nm}$) equipado con una esfera de integración. Los diferentes tratamientos térmicos de los catalizadores antes de llevar a cabo el ensayo espectroscópico se realizaron en una instalación cuyo diagrama de flujo se muestra en la Figura 36. Para estudiar la accesibilidad de los centros de titanio se adsorbió agua, hidroperóxido de terc-butilo y peróxido de hidrógeno (los dos últimos agentes oxidantes son típicos de las reacciones de epoxidación) como moléculas sonda. En estos ensayos el material debe ser previamente calcinado a 550°C durante 2 horas en atmósfera de O_2 antes de la adsorción de estas moléculas. La evolución de la banda de absorción del UV-Vis del titanio debido a la interacción de las moléculas sonda después de los distintos tratamientos térmicos permite determinar la accesibilidad de los centros de titanio.

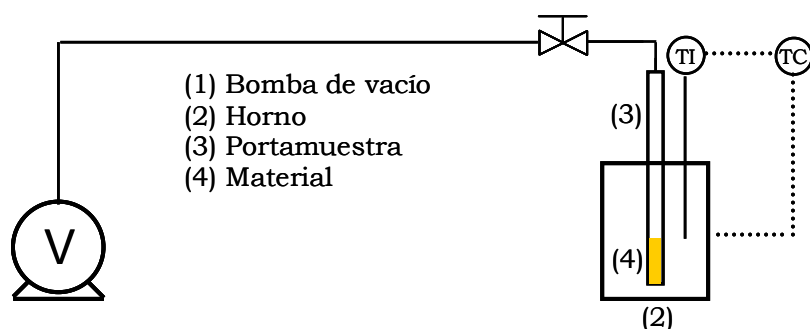


Figura 36. Diagrama de flujo de la instalación para el tratamiento térmico de los materiales.

III.6. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM).

El equipo utilizado ha sido un microscopio Philips Technai 20 con una resolución de 0,27 nm y $\pm 70^\circ$ de inclinación de la muestra. La fuente de electrones empleada consiste en un filamento caliente de wolframio que por efecto termoiónico emite electrones, los cuales son acelerados por un potencial de 200 kV.

La preparación de las muestras consiste en la dispersión de ésta en acetona. Posteriormente, el material se deposita sobre una rejilla de carbón y es introducida directamente en el microscopio.

Esta técnica se ha utilizado para determinar la ordenación, morfología y dimensiones de los poros de los materiales preparados. La microscopía electrónica de transmisión permite conseguir resoluciones de hasta 3 Å y está indicada para materiales que presentan tamaños de cristal reducidos ($< 1 \mu\text{m}$).

III.7. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).

El equipo utilizado fue un microscopio electrónico XL30 ESEM.FEI (Philips). Se trata de un microscopio de última generación que admite el análisis de muestras en estado natural o bajo condiciones ambientales naturales, sin necesidad de usar técnicas convencionales de preparación de muestras. Además, es posible utilizar régimen de alto vacío de forma similar a los microscopios SEM convencionales.

La técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) se ha utilizado para obtener información acerca del tamaño y la morfología de las partículas de los diferentes materiales que se han sintetizado en la presente investigación.

III.8. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TG/DTA).

Los análisis termogravimétricos se han llevado a cabo en una microbalanza DCS-TGA modelo *SDT simultaneous 2960* de *TA Instruments*. Esta técnica consiste en someter a la muestra de análisis a una rampa de calefacción

controlada bajo atmósfera oxidante (normalmente aire u oxígeno) registrando la evolución de la pérdida de masa con la temperatura. Las pérdidas de masa obtenidas, y las temperaturas correspondientes a los distintos máximos presentes en la curva diferencial, permiten conocer las diferentes etapas que se producen a lo largo de la descomposición térmica así como las cantidades eliminadas en cada una de ellas.

Además, con este equipo se pueden realizar el análisis diferencial de temperatura (DTA). Este tipo de análisis consiste en medir la diferencia de temperaturas entre la muestra que está siendo sometida al proceso térmico (rampa de temperatura en un entorno controlado) y un patrón de referencia estable que no sufra cambios a lo largo de dicho proceso térmico. Esta diferencia de temperaturas es registrada para obtener la correspondiente curva DTA. Dicha curva puede presentar máximos y/o mínimos. Los máximos indicarán la existencia de un proceso *exotérmico* ($\Delta T > 0$), mientras que los mínimos evidencian procesos *endotérmicos* ($\Delta T < 0$).

III.9. ESPECTROFOTOMETRÍA DE TRANSMISIÓN DE INFRARROJO CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR).

Los espectros de FT-IR se han realizado en un espectrofotómetro ATI MATTSON Infinity Series FTIR en un rango de número de onda entre 400-4800 cm^{-1} , con una resolución de 4 cm^{-1} y con un total de 64 barridos. Para realizar los análisis es necesario diluir la muestra con KBr (1/200 en peso) y posteriormente someterla a compresión para obtener una pastilla que se introduce en el portamuestra del equipo de FT-IR. Esta técnica ha permitido la determinación de la presencia de compuestos orgánicos en los materiales silanizados, de grupos silanol y de moléculas de agua absorbida.

III.10. DESORCIÓN TÉRMICA PROGRAMADA DE AMONIACO (DTP).

Los ensayos de desorción de amoniaco a temperatura programada (DTP) se llevaron a cabo en un equipo Micromeritics 2910 (TPD/TPR). En este ensayo, la muestra es previamente desgasificada en una corriente de helio (50 N ml min^{-1}) con una rampa de 15°C/min hasta 560°C y, se mantiene a esta temperatura durante 30 min. El objetivo de esta etapa es la de eliminar los compuestos adsorbidos físicamente en el material. Posteriormente, se enfría hasta 60°C, y se hace pasar una corriente de amoniaco (35 mLN min^{-1}) durante 30 min. A continuación, la muestra se somete a un tratamiento en flujo de helio a 60°C durante 90 min, para eliminar el NH_3 físicamente adsorbido en su superficie. Finalmente, el material se somete a una rampa de calefacción de 15°C/min bajo un flujo de helio (50 NmL min^{-1}) hasta una temperatura de 560°C, manteniendo ésta durante 30 min. El amoniaco desorbido a diferentes temperaturas es arrastrado por la corriente de He y se detecta a través de un detector de conductividad térmica (TCD).

Esta técnica se utilizó para determinar la accesibilidad de los centros de titanio de los materiales mesoestructurados tipo SBA-15 funcionalizados con titanio sintetizados en la presente investigación.

III.11. MEDIDA DE LA RESISTENCIA MECÁNICA DE LOS MATERIALES AGLOMERADOS.

La resistencia mecánica de los materiales aglomerados se ha realizado mediante los siguientes métodos.

III.11.1. Método Shell.

Este método describe un procedimiento para el cálculo del Bulk Crushing Strength (BCS) de catalizadores sólidos en el rango 0,2 a 1,5 MPa (2 a 15 kgf/cm²). La BCS es una medida de la resistencia mecánica de las partículas de catalizador y, se define, como la presión en MPa ejercida mediante un émbolo sobre la muestra contenida en un cilindro, a la cual se ha alcanzado el 0,5 % de finos, en peso de la muestra, que pasan a través de un tamiz de 425 µm (ASTM N°40).

El procedimiento consiste en colocar una determinada cantidad de muestra en un cilindro de metal de dimensiones normalizadas y someterlo a presiones crecientes por medio de un émbolo. Los finos que se forman son recogidos mediante tamizado y pesados posteriormente.

Para determinar el parámetro BCS se representa la curva de % de finos obtenidos frente a la fuerza aplicada, (Figura 37). Entonces, el valor de BCS corresponde a la presión que permite obtener al 0,5 % de finos. Para ello, se determina mediante interpolación la fuerza a la que se produce el 0,5 % de finos y, la Bulk Crushing Strength se calcula con la siguiente expresión:

$$\text{BCS(MPa)} = \frac{F \cdot 10}{S}$$

Siendo:

- F la fuerza en daN correspondiente al 0,5 % de finos.
- S el área de la sección del émbolo en contacto con la muestra (mm²).

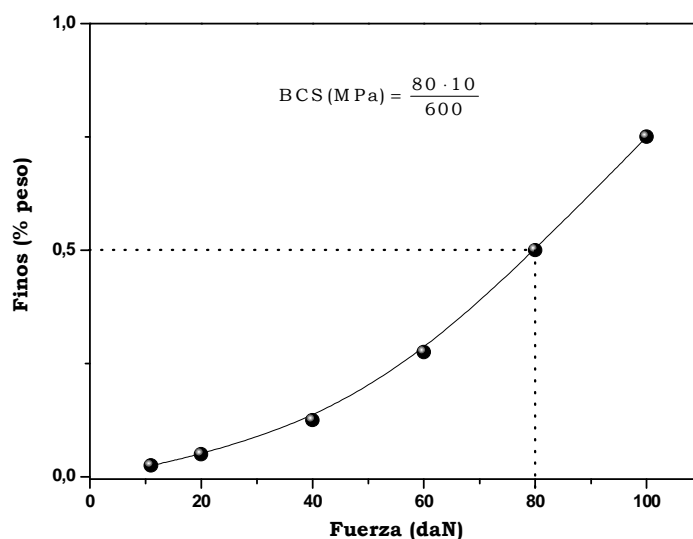


Figura 37. Medida del Bulk Crushing Strength.

Los valores del Bulk Crushing Strength de los diferentes materiales que se muestran en la discusión de resultados han sido determinados en el Centro Tecnológico de Repsol-YPF.

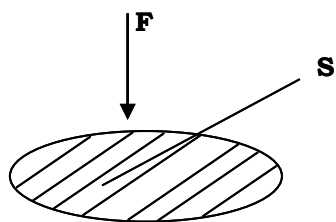
III.11.2. Resistencia mecánica de partícula individual.

El índice Shell necesita una elevada cantidad de material (10 cm³) para que el ensayo proporcione una medida fiable de la resistencia. Para solucionar el problema de la cantidad de material, en el Grupo de Investigación de Ingeniería Química y Ambiental se ha diseñado un procedimiento para poder obtener una medida de la resistencia mecánica aproximada pero que permite la comparación de resistencias mecánicas entre los diferentes materiales.

El ensayo de la medida de la resistencia mecánica consiste en someter a una partícula individual del catalizador aglomerado a pesos crecientes (F) hasta que se produce la ruptura de la muestra. Dicho procedimiento se repite en diez partículas para determinar un valor promedio.

El procedimiento matemático para determinar la resistencia mecánica de las partículas del material aglomerado a partir del peso de ruptura promedio consiste en:

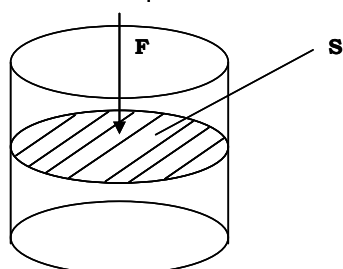
1. Las partículas aglomeradas mediante los métodos A y B se suponen de geometría esférica. Entonces, la superficie de aplicación del peso se determina como:



$$S(m^2) = \frac{\Pi}{4} \cdot Dp^2$$

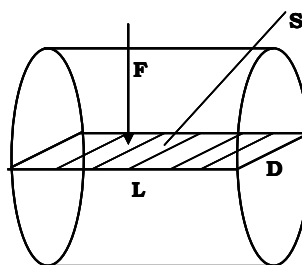
Para el caso del método C, la sección se puede calcular de dos formas dependiendo de la posición de las partículas a la hora de medir su resistencia. Si las partículas se colocan en posición vertical, la sección se calcula como se explicó anteriormente, siendo Dp el diámetro de la partícula aglomerada (1), y si ésta se coloca en posición horizontal la sección se determina como se explica en (2).

$$S(m^2) = \frac{\Pi}{4} \cdot Dp^2$$



(1)

$$S(m^2) = L \cdot D$$



(2)

2. La fuerza de ruptura, siendo “m” la masa aplicada, de las partículas se calcula como:

$$F(N) = m \cdot 9,8$$

3. Por lo que, la presión de ruptura y por tanto la resistencia mecánica se determina como:

$$\text{Presión}(N/m^2) = \frac{F}{S}$$

IV. SISTEMAS DE REACCIÓN.

Los catalizadores sintetizados en la presente investigación han sido evaluados en la reacción de epoxidación de 1-octeno en fase líquida con diferentes agentes oxidantes orgánicos. Los agentes oxidantes utilizados han sido el hidroperóxido de terc-butilo (TBHP) y el hidroperóxido de etilbenceno (EBHP).

IV.1. ENSAYOS DE EPOXIDACIÓN EN UN REACTOR DISCONTINUO AGITADO.

Instalación experimental.

Las reacciones de epoxidación en discontinuo se han llevado a cabo, en la instalación experimental que se esquematiza en la Figura 38.

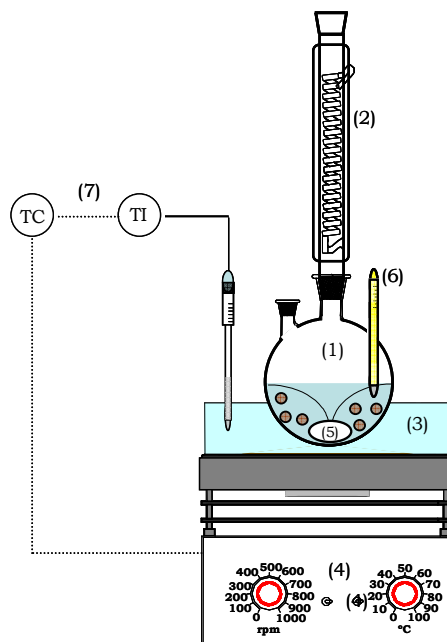


Figura 38. Instalación experimental de las reacciones de epoxidación en fase líquida y en discontinuo.

Como se observa la instalación experimental está formada por un matraz de fondo redondo (1) conectado a un refrigerante (2) para mantener condiciones de reflujo durante la reacción. El matraz se encuentra sumergido en un cristalizador que contiene silicona (3) y que se utiliza como fluido calefactor. El baño se encuentra sobre una placa de calefacción (4) que permite regular la velocidad de agitación mediante un agitador magnético (5) y suministrar el calor necesario para alcanzar la temperatura de reacción. La temperatura de reacción se mide con un termómetro que se sumerge en el medio de reacción (6) y se controla mediante un termómetro de contacto regulable que controla la temperatura del baño (7).

IV.1.1. Reacción de epoxidación de 1-octeno con hidroperóxido de terc-butilo.

Condiciones de reacción y procedimiento operativo.

Las condiciones de reacción que se han utilizado para llevar a cabo la epoxidación de 1-octeno con hidroperóxido de terc-butilo han sido las siguientes:

- Temperatura de reacción: 80-100°C.
- Presión atmosférica
- Velocidad de agitación: 700 rpm.
- Tiempo de reacción: 6 horas.
- Relación másica 1-octeno a catalizador: 12.
- Relación molar TBHP a 1-octeno: 1,25.

En un matraz de fondo redondo se cargan 0,2 gramos de catalizador, previamente tratado a vacío a 150°C, y 2,4 gramos de octeno. La mezcla se agita de forma suave hasta alcanzar la temperatura de reacción y, a continuación, se añaden 4 gramos de la disolución de TBHP en decano, momento que se considera tiempo cero de la reacción. Una vez añadido el oxidante la agitación se incrementa a 700 rpm. Transcurridas 6 horas, la mezcla de reacción se enfría en un baño de hielo y el catalizador se separa por filtración para proceder al análisis del producto de reacción.

Identificación y cuantificación de los productos de reacción.

La identificación y cuantificación de los productos de reacción ha sido realizada mediante cromatografía de gases. El cromatógrafo de gases empleado ha sido un equipo VARIAN 3800 con detector de ionización de llama y autoinyector modelo 3800. Se ha empleado una columna VARIAN FFAP, de longitud 60 m x diámetro 0,32 mm, con un espesor de película DF = 0,25 µm.

Las condiciones del método de análisis fueron las siguientes:

- Temperatura del inyector: 270 °C.
- Temperatura del detector (FID): 280 °C.
- Presión en cabeza de columna: 14 psi (constante).
- Relación de split: 1/40 (entrada).
- Caudal de aire: 300 mL/min.
- Caudal de H₂: 30 mL/min.
- Caudal make-up (referencia para el FID): 25 mL/min.

Procedimiento Experimental

- Programa de temperatura del horno:
 - La primera etapa consiste en mantener una temperatura de 60 °C durante 1,5 min.
 - La segunda etapa consiste en llegar a 220 °C con una rampa de 40°C/min.
 - La tercera y última etapa consiste en mantener 220 °C hasta completar los 15 min de análisis.

En la Figura 39 se muestra, a modo de ejemplo, un cromatograma donde aparecen los diferentes productos posibles en la reacción. El tolueno se ha utilizado como patrón interno en el análisis cromatográfico.

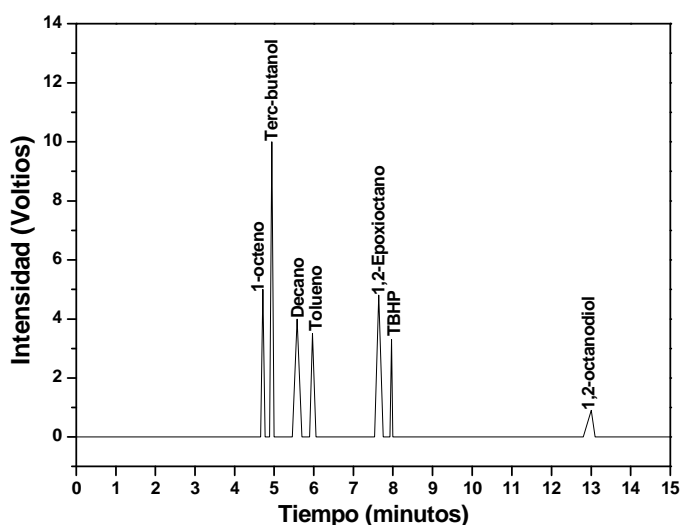


Figura 39. Cromatograma de los compuestos de la epoxidación del 1-octeno con TBHP en fase líquida.

Conociendo los tiempos de retención en el análisis cromatográfico de los diferentes productos de reacción se pueden determinar ecuaciones empíricas que relacionen la masa de compuesto con las unidades de área del análisis cromatográfico. Para ello se han preparado disoluciones patrones en el rango de concentraciones de los diferentes compuestos utilizando como patrón interno tolueno. En la Tabla 11 se presentan los valores de los tiempos de retención y las rectas de calibrado de los distintos productos de reacción.

Para llevar a cabo el análisis cromatográfico de los productos de reacción se utilizan 0,5 gramos de la muestra de reacción a la que se añaden 0,025 gramos de tolueno. El cálculo de los gramos de epóxido formados se realiza a través de la ecuación (1). La concentración del otro producto de reacción, 1,2-

octanodiol, se determina siguiendo exactamente el mismo método de cálculo (ecuación (2)).

$$g \text{ epóxido} = g \text{ epóxido}_{\text{cromatografía}} \cdot \frac{g \text{ mezcla}_{\text{reacción}}}{g \text{ mezcla}_{\text{cromatografía}}} \quad (1)$$

$$g \text{ diol} = g \text{ diol}_{\text{cromatografía}} \cdot \frac{g \text{ mezcla}_{\text{reacción}}}{g \text{ mezcla}_{\text{cromatografía}}} \quad (2)$$

Siendo:

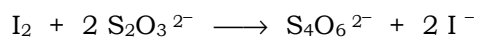
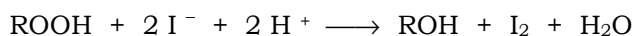
- g epóxido: gramos de 1,2 epoxioctano formados en la reacción.
- g diol: gramos de 1,2-octanodiol formados en la reacción.
- g mezcla_{reacción}: gramos totales de la mezcla de reacción.
- g mezcla_{cromatografía}: gramos de la mezcla utilizada para realizar el análisis cromatográfico. En todos los casos se han utilizado 0,5 gramos.

Tabla 11. Compuestos de reacción presentes en la epoxidación de 1-octeno con hidroperóxido de terc-butilo y rectas de calibrado.

Compuesto	Tiempo de retención (min)	Recta calibrado	
		Catalizadores de titanio ^a	Catalizadores de molibdeno ^a
1-octeno	4,65	-	-
Tert-butanol	4,88	-	-
Decano	5,46	-	-
Tolueno	5,89	-	-
1,2-Epoxioctano	7,54	Y = 1,91·X	Y = 1,41·X
Hidroperóxido de terc-butilo	7,92	-	-
1,2-Octanodiol	13,00	b	Y = 2,39·X

^aY = Gramos_{Compuesto}/Gramos_{Tolueno}, X = A_{Compuesto}/A_{Tolueno}, ^b En los ensayos catalíticos con catalizadores de titanio no se ha detectado octanodiol.

La concentración de peróxidos (ROOH) se determinó por la oxidación que provocan del ion yoduro a yodo, que posteriormente se valora con tiosulfato sódico según las reacciones:



Procedimiento Experimental

El procedimiento utilizado en la valoración es el siguiente:

- Se vierten 15 ml de mezcla ácido acético glacial/isopropanol (2:25 vol.) en un erlenmeyer esmerilado y se añaden 6 ml de disolución saturada de ioduro sódico en isopropanol (22 g de ioduro sódico en 100 ml de isopropanol mantenido a reflujo durante 5 minutos y filtrado a temperatura ambiente). El uso del isopropanol tiene como misión evitar la oxidación de ión ioduro por el aire.

- A continuación se añaden a la citada mezcla alrededor de 0,1-0,2 g de la muestra de reacción.

- Se conecta el erlenmeyer al refrigerante y se calienta la mezcla en una placa calefactora hasta la aparición de la primera gota de destilado. En ese momento se añaden 50 ml de agua destilada para detener la ebullición y acelerar la posterior reacción del ion tiosulfato con el iodo.

- Se valora la mezcla, de color pardo, con la disolución de tiosulfato sódico hasta viraje a incoloro.

- Se realiza una prueba en blanco siguiendo el mismo procedimiento descrito anteriormente aunque sin añadir, ahora, muestra alguna.

La disolución de tiosulfato estandarizada posee una molaridad 0,01 M; para su preparación se disuelven 2,50 gramos de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en un litro de agua destilada y se añade 1 mL de disolución de NaOH 0.1 N. Se deja en reposo en un recipiente bien cerrado durante 24 horas.

Para determinar el porcentaje en peso de peróxido en el medio de reacción se utiliza la ecuación 3:

$$\text{Peróxido (\% peso)} = \frac{(V - B) \cdot N \cdot (0,001) \cdot M_{\text{TBHP}}}{G \cdot (2)} \cdot 100 \quad (3)$$

siendo,

- V (mL): el volumen de tiosulfato consumido en la valoración de la muestra.
- B (mL): el volumen consumido en la valoración de la prueba en blanco.
- N (equivalentes de tiosulfato/L): la normalidad de la disolución de tiosulfato estandarizada.
- M_{TBHP} : el peso molecular del peróxido. En este caso se trata del hidroperóxido de terc-butilo, cuyo peso molecular es 90,12 g/mol.
- G (g): la masa de muestra.

Los gramos de TBHP que no han reaccionado se calculan mediante la ecuación (4).

$$g\ TBHP_{final} = g\ mezcla_{reacción} \cdot \frac{Peróxido(\% \text{ peso})}{100} \quad (4)$$

Cálculos.

Una vez determinada la composición de la mezcla de reacción se calculan los diferentes parámetros de reacción. La conversión de 1-octeno se determina mediante la ecuación (5) a partir de los productos de reacción formados.

$$X_{Octeno} = \frac{\left(\frac{g\ epóxido}{M_{Epóxido}} + \frac{g\ diol}{M_{Diol}} \right)}{\frac{g\ octeno_{inicial}}{M_{Octeno}}} \cdot 100 \quad (5)$$

Donde:

- X_{Octeno} : conversión de octeno.
- M_{Octeno} : masa molecular de 1-octeno (112,21 g/mol).
- $M_{Epóxido}$: masa molecular de 1,2-epoxioctano (128,21 g/mol).
- M_{Diol} : masa molecular de 1,2-octanodiol (146,23 g/mol).

La selectividad del 1-octeno a epóxido ($S_{Octeno-Epóxido}$) se calcula con la ecuación (6).

$$S_{Octeno-Epóxido} = \frac{(g\ epóxido / M_{Epóxido})}{(g\ octeno_{inicial} / M_{Octeno}) \cdot \frac{X_{Octeno}}{100}} \cdot 100 \quad (6)$$

La conversión de TBHP (X_{TBHP}) se determina mediante la ecuación (7).

$$X_{TBHP} = \frac{g\ TBHP_{inicial} - g\ TBHP_{final}}{g\ TBHP_{inicial}} \cdot 100 \quad (7)$$

La selectividad de TBHP hacia la formación de epóxido se determina a partir de la ecuación (8).

$$S_{TBHP-Epóxido} = \frac{(g\ epóxido_{reacción} / M_{Epóxido})}{(g\ TBHP_{inicial} / M_{TBHP}) \cdot \frac{X_{TBHP}}{100}} \cdot 100 \quad (8)$$

Procedimiento Experimental

La actividad intrínseca de los centros activos se ha determinado mediante el cálculo de la frecuencia de recambio (TOF) a través de la ecuación (9).

$$TOF(h^{-1}) = \frac{\text{moles}_{\text{epoxioctano}}}{\text{moles}_{\text{Me}} \cdot t_r} \quad (9)$$

siendo,

- moles_{epoxioctano}: moles de 1,2-epoxioctano formados en la reacción.
- moles_{Me}: moles de centros activos (titanio o molibdeno).
- t_r: tiempo de reacción (6 horas).

IV.1.2. Reacción de epoxidación de 1-octeno con hidroperóxido de etilbenceno.

Los ensayos catalíticos de epoxidación con hidroperóxido de etilbenceno se realizaron en el Centro Tecnológico de Repsol-YPF.

Condiciones de reacción y procedimiento operativo.

Las condiciones de reacción que se han utilizado para llevar a cabo la epoxidación de 1-octeno con hidroperóxido de etilbenceno como agente oxidante han sido las siguientes:

- Temperatura de reacción: 110°C.
- Presión atmosférica.
- Velocidad de agitación: 700 rpm.
- Tiempo de reacción: 2 horas.
- Relación másica 1 octeno a catalizador: 50.
- Relación molar EBHP/1-octeno: 0,12.

En un matraz de fondo redondo se cargan 1 gramo de catalizador y 50 gramos de octeno. La mezcla se agita de forma suave hasta alcanzar la temperatura de reacción. A continuación, se añaden 21,4 gramos de la disolución de EBHP en etilbenceno, momento que se considera tiempo cero de la reacción. Una vez añadido el oxidante la agitación se incrementa a 700 rpm. Transcurridas 2 horas, la mezcla de reacción se enfría en un baño de hielo y el catalizador se separa por filtración para proceder al análisis del producto de reacción.

Identificación y cuantificación de los productos de reacción.

La identificación y cuantificación de los productos la reacción ha sido analizada mediante cromatografía de gases. El cromatógrafo de gases empleado ha sido un equipo HP 6850 GC. Las condiciones del método de análisis fueron las siguientes:

- Temperatura del inyector: 270 °C.
- Temperatura del detector (FID): 250 °C.
- Presión en cabeza de columna: 9,37 psi (constante).
- Relación de split: 50/1 (entrada).
- Caudal de aire: 350 mL/min.
- Caudal de H₂: 34 mL/min.
- Caudal make-up (referencia para el FID): 25 mL/min.
- Programa de temperatura del horno:
 - La primera etapa consiste en mantener una temperatura de 40 °C durante 3,5 min.
 - La segunda etapa consiste en llegar a 240 °C con una rampa de 5 °C/min.

La cuantificación de los productos de reacción y del oxidante se realizó de forma analoga a la descrita en el apartado anterior.

Cálculos.

Los datos de conversión y selectividad se determinan siguiendo el mismo procedimiento explicado para el caso en el que se utiliza TBHP como agente oxidante, pero teniendo en cuenta que el agente oxidante utilizado para llevar a cabo las reacciones es el hidroperóxido de etilbenceno ($M_{EBHP} = 138 \text{ g/mol}$). Los resultados catalíticos han sido proporcionados por el Centro Tecnológico de Repsol-YPF.

IV.2. ENSAYOS DE EPOXIDACIÓN EN UN REACTOR DE LECHO FIJO.

Instalación experimental.

Las reacciones de epoxidación de 1-octeno con hidroperóxido de etilbenceno realizadas en continuo se llevaron a cabo en la instalación experimental que se esquematiza en la Figura 40.

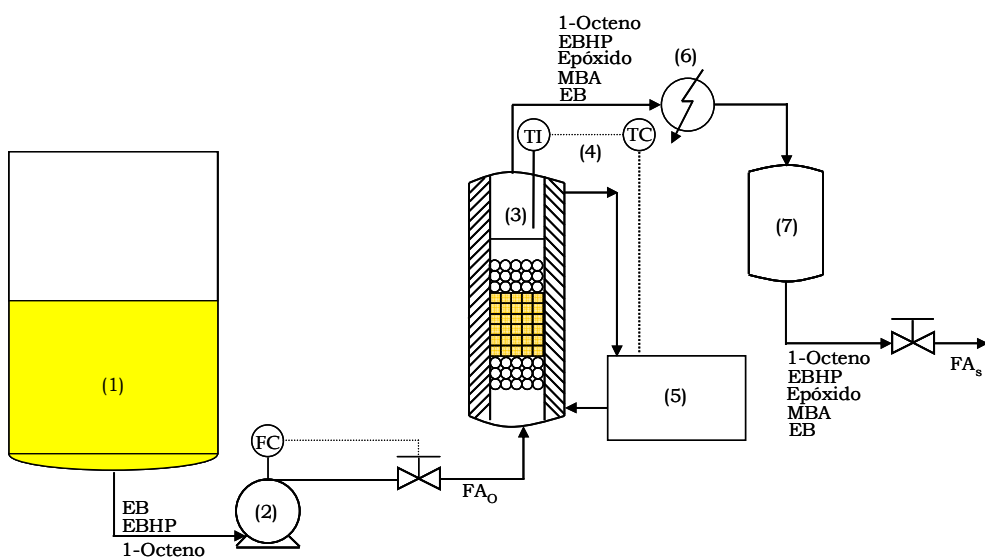


Figura 40. Diagrama de flujo de la instalación en lecho fijo. EB: etilbenceno, EBHP: hidroperóxido de etilbenceno, MBA: metilbencilalcohol.

La instalación experimental de lecho fijo consiste en un reactor de vidrio con un diámetro interno de 1,2 cm y una longitud de 15 cm. El catalizador aglomerado se encuentra entre dos secciones (una superior y otra inferior) de bolas de cuarzo inertes conformando el lecho catalítico (3). El sistema es alimentado con la mezcla de reacción desde un depósito (1) a través de una bomba de HPLC modelo GILSON 10 SC con una precisión de $\pm 0,05$ mL/min (2) que regula el caudal de alimento (F_{A0}). La calefacción del lecho catalítico se realiza a través de la circulación de un fluido calefactor que circula por el espacio anular del reactor de vidrio. La temperatura del sistema se controla mediante un baño termostatzado (5) que posee un sistema de control (4) y que permite la recirculación del fluido calefactor. La instalación se completa con la incorporación de una unidad de refrigeración (6) a la salida del reactor y un depósito (7) para la recogida el producto de reacción.

Condiciones de reacción y procedimiento operativo.

Las condiciones de reacción que se han utilizado en la epoxidación de 1-octeno con hidroperóxido de etilbenceno en el reactor de lecho fijo han sido las siguientes:

- Temperatura baño termostatzado: 110-120°C
- Presión atmosférica.
- Caudal alimento: 1 mL/min
- Tiempo espacial (W/F_{A0}): 3,6 min.

- Porcentaje en peso de octeno de la mezcla alimento: 45 %.
- Porcentaje en peso de hidroperóxido de etilbenceno (EBHP) de la mezcla alimento: 1-12 %.
- La mezcla se completa con etilbenceno (EB).
- Masa de catalizador: 2,9 g
- Densidad de la mezcla: 0,8 g/mL.

El depósito alimento (1) se carga con la mezcla de reacción formada por 1-octeno y una disolución de EBHP en etilbenceno. Se enciende el baño termostático y cuando se alcanza la temperatura deseada, comienza a pasarse la mezcla alimento por el lecho catalítico, considerándose tiempo cero cuando la mezcla de reacción alcanza la parte superior del lecho. Un termómetro situado en la parte superior del lecho permite un seguimiento continuo de la temperatura de la mezcla a la salida del lecho. Se toma muestra cada cierto tiempo, y se considera que se alcanzan las condiciones de régimen estacionario cuando los valores de conversión de EBHP y selectividad de EBHP hacia la formación del epóxido se mantienen constantes.

Identificación y cuantificación de los productos de reacción.

El procedimiento para la cuantificación de los productos de reacción es el descrito en el apartado *IV.1.1.* del procedimiento experimental. En la Tabla 12 se presentan los valores de los tiempos de retención y los datos de la recta de calibrado del 1,2-epoxioctano.

Cálculos.

Una vez determinada la composición del efluente de reacción se calculan los diferentes parámetros de reacción. La conversión de 1-octeno en el efluente de salida se determina mediante la ecuación (10), a partir de los productos de reacción formados. En las condiciones de reacción evaluadas sólo se detecta epóxido como producto de reacción.

$$X_{\text{Octeno}} = \frac{\left(\frac{\%epóxido_{\text{reacción}}}{M_{\text{Epóxido}}}\right) \cdot F_{A_o}}{\left(\frac{\%Octeno_{\text{inicial}}}{M_{\text{Octeno}}}\right) \cdot F_{A_s}} \cdot 100 \quad (10)$$

Donde:

- X_{Octeno} es la conversión de octeno.
- $\%Octeno_{\text{inicial}}$ es el porcentaje en peso de octeno en la mezcla alimento.
- $\%Epóxido_{\text{reacción}}$ es el porcentaje en peso de epoxioctano en el efluente de salida.

Procedimiento Experimental

- M_{Octeno} es la masa molecular de octeno.
- $M_{\text{Epóxido}}$ es la masa molecular del epoxioctano.

Tabla 12. Compuestos de reacción presentes en la epoxidación de 1-octeno con hidroperóxido de etilbenceno, y datos de calibrado.

Compuesto	Tiempo de retención (min)	Recta calibrado ^a
1-octeno	4,65	-
Tolueno	5,89	-
Etilbenceno	6,62	-
1,2-Epoxioctano	7,54	$Y = 1,49 \cdot X$
Metilbencilalcohol	9,95	-
Hidroperóxido de etilbenceno	10,65	-

^a $Y = \%_{\text{epóxido}}/\%_{\text{Tolueno}}$ (relación másica), $X = A_{\text{Compuesto}}/A_{\text{Tolueno}}$

Al trabajar con un gran exceso de 1-octeno también se ha determinado la conversión de octeno máxima que se puede obtener teóricamente suponiendo conversión total de oxidante y una eficacia del 100 % del oxidante a la formación del epóxido mediante la ecuación (11).

$$X_{\text{Octeno máxima}} = \frac{\left(\frac{\%_{\text{epóxido máximo}}}{M_{\text{Epóxido}}}\right) \cdot F_{A_S}}{\left(\frac{\%_{\text{Octeno inicial}}}{M_{\text{Octeno}}}\right) \cdot F_{A_O}} \cdot 100 \quad (11)$$

Siendo:

- $X_{\text{Octeno máxima}}$ es la conversión de octeno máxima suponiendo que se convierte todo el EBHP hacia la formación del epóxido.
- $\%_{\text{Epóxido máximo}}$ es el porcentaje en peso de epoxioctano en el efluente de salida del reactor suponiendo que se convierte todo el EBHP y se utiliza selectivamente para la formación de epóxido. Este puede calcularse mediante la ecuación (12).

$$\%_{\text{Epóxido máximo}} = \frac{\%_{\text{EBHP inicial}} \cdot F_{A_O}}{M_{\text{EBHP}} \cdot 100} \cdot \frac{M_{\text{Epóxido}}}{F_{A_S}} \cdot 100 \quad (12)$$

La conversión de EBHP se determina con la ecuación (13)

$$X_{\text{EBHP}} = \frac{(\%_{\text{EBHP inicial}} - \%_{\text{EBHP final}}) \cdot F_{A_O}}{(\%_{\text{EBHP inicial}}) \cdot F_{A_S}} \cdot 100 \quad (13)$$

Siendo:

- X_{EBHP} : La conversión del hidroperóxido de etilbenceno.
- $\%EBHP_{inicial}$: El porcentaje en peso de hidroperóxido de etilbenceno en la mezcla alimento.
- $\%EBHP_{final}$: El porcentaje en peso de hidroperóxido de etilbenceno en el efluente de salida del reactor.
- F_{AO} : Caudal de alimento en Kg/h.
- F_{AS} : Caudal de efluente de salida del reactor en Kg/h.

La selectividad del EBHP hacia el 1,2-epoxioctano se determina con la ecuación (14).

$$S_{EBHP-epóxido} = \frac{\left(\frac{\%epóxido_{reacción}}{M_{epóxido}} \right) \cdot F_{A_0}}{\left(\frac{\%EBHP_{inicial} - \%EBHP_{final}}{M_{EBHP}} \right) \cdot F_{A_s}} \cdot 100 \quad (14)$$

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la presente investigación se han estudiado las diferentes variables de síntesis involucradas en la preparación de materiales mesoestructurados tipo SBA-15 funcionalizados con especies metálicas de titanio y molibdeno. El objetivo final de la investigación es el diseño de catalizadores heterogéneos que sean activos y selectivos en procesos de oxidación de olefinas en fase líquida y en presencia de hidroperóxidos orgánicos.

La discusión de resultados de la presente memoria de investigación se ha estructurado en los siguientes capítulos:

Capítulo I. Síntesis y caracterización de materiales mesoestructurados funcionalizados con titanio.

Capítulo II. Aglomeración de los materiales mesoestructurados Ti-SBA-15 y aplicación catalítica en reacciones de epoxidación de olefinas en lecho fijo.

Capítulo III. Síntesis y caracterización de materiales mesoestructurados con titanio funcionalizados orgánicamente.

Capítulo IV. Síntesis y caracterización de materiales mesoestructurados funcionalizados con molibdeno.

CAPÍTULO I

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES MESOESTRUCTURADOS FUNCIONALIZADOS CON TITANIO

En este apartado de la discusión de resultados se aborda el estudio de la síntesis de materiales mesoestructurados funcionalizados con titanio mediante un procedimiento de síntesis directa en medio ácido y en presencia de surfactantes no-iónicos. Como ya se ha descrito en el apartado de introducción, la síntesis en medio ácido empleada para la preparación de materiales SBA-15 limita la incorporación de las especies de titanio a la estructura mesoporosa. Por otro lado, las propiedades y características del precursor de titanio influyen de forma significativa en la incorporación y accesibilidad de las especies de titanio. En la presente investigación se ha elegido como fuente de titanio, el bis-ciclopentadienilo de titanio (IV) debido a los buenos resultados obtenidos en la preparación de materiales Ti-MCM-41 en medio básico (Coluccia y col., 1999). Por tanto, en este primer capítulo de la discusión de resultados se realizará un estudio de las distintas variables de síntesis con el objeto de obtener materiales con buen ordenamiento mesoscópico, elevada incorporación de especies de titanio y buena dispersión metálica evitando la formación de fases densas de TiO_2 . En concreto las variables de síntesis que se han estudiado son:

1. Influencia del tiempo de prehidrólisis del precursor de titanio.
2. Influencia de la temperatura y tiempo de envejecimiento.
3. Influencia del tipo de surfactante no iónico.
4. Influencia de la relación másica Ti a SiO_2 en el medio de síntesis.

5. Influencia del pH en el medio de síntesis.

Una vez evaluadas todas estas propiedades, con los mejores catalizadores se han realizado estudios de accesibilidad de las especies de titanio mediante diferentes técnicas espectroscópicas y se han evaluado en la epoxidación selectiva de 1-octeno con EBHP en fase líquida.

I.1. SÍNTESIS DE MATERIALES MESOESTRUCTURADOS FUNCIONALIZADOS CON TITANIO.

I.1.1. Influencia del tiempo de prehidrólisis del precursor de titanio.

Una de las variables de síntesis estudiadas en primer lugar es el tiempo de prehidrólisis de la fuente de titanio. La prehidrólisis del precursor de titanio es fundamental para garantizar una buena accesibilidad de los centros de titanio. De esta forma el tiempo de prehidrólisis del precursor del titanio antes de la adición de TEOS se ha variado entre 60 y 180 minutos. Las condiciones de preparación y los diferentes valores de las variables de síntesis, se detallan en el apartado *II* del procedimiento experimental.

En la Figura 41A se muestran los difractogramas de rayos-X realizados a bajo ángulo de las muestras después del tratamiento de calcinación. Se observa que el material S-4 con el mayor tiempo de prehidrólisis presenta un difractograma típico de un material SBA-15 (muestra S-1). El difractograma presenta tres señales de difracción, una de gran intensidad que se atribuye al índice (100) y dos de menor intensidad que corresponden con las difracciones en los planos (110) y (200), que son típicos de un sistema hexagonal plano con elevado ordenamiento mesoscópico. Los otros dos materiales solo presentan una señal correspondiente a $2\theta = 0,9^\circ$ que para el caso de la muestra S-3, el silicato con peor ordenamiento, se encuentra a $2\theta = 0,82^\circ$. Un tiempo de prehidrólisis de al menos 180 minutos de la fuente de titanio parece ser necesario para estabilizar la estructura micelar y obtener materiales con buenas propiedades mesoscópicas.

Los espectros de reflectancia difusa en UV-Vis de las muestras calcinadas se muestran en la Figura 41B donde se comprueba el estado de coordinación de las especies de titanio. La existencia de Ti (IV) en la estructura se caracteriza por la aparición de una banda entorno a 210-230 nm para el caso de un entorno tetraédrico y 240-260 nm si es un entorno pentacoordinado o hexacoordinado. La formación de óxido de titanio se puede detectar por la presencia de una banda a 330-350 nm (Chiker y col. 2003). Los espectros UV-Vis de las muestras sintetizadas indican que las especies de titanio de los diferentes materiales se encuentran en entorno tetraédrico, no observándose la presencia de TiO_2 . Los espectros se han comparado con el espectro de la silicalita de titanio (TS-1), donde se observa claramente la buena dispersión de las especies de titanio en el material mesoestructurado.

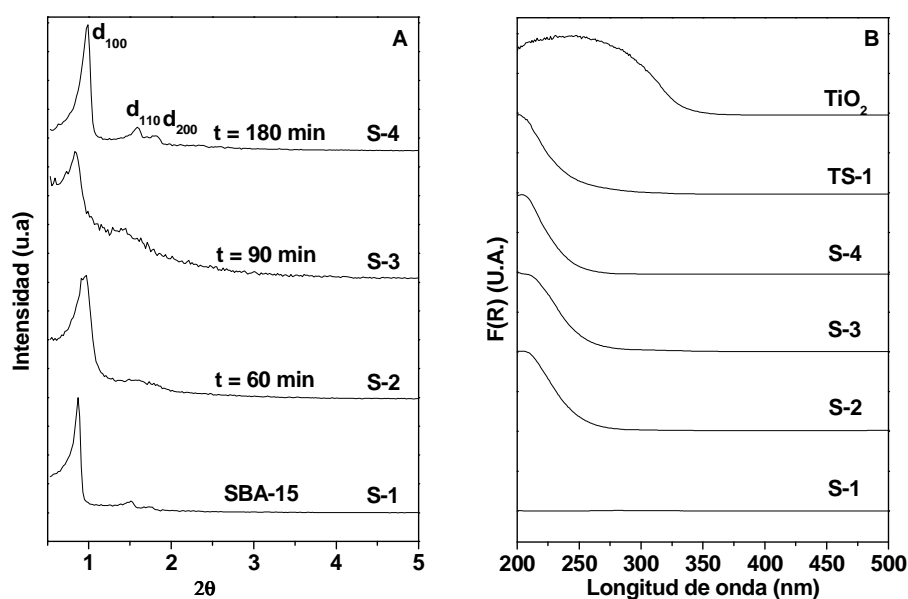


Figura 41. **(A)** Difractograma de rayos-X a bajo ángulo, **(B)** Espectros de reflectancia difusa en UV-Vis.

En la Figura 42A se muestran las isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K obtenidas para los materiales sintetizados después del tratamiento de calcinación. Se observa que se trata de isothermas de adsorción tipo IV según la clasificación de la I.U.P.A.C (Sing y col., 1985) propias de materiales mesoporosos. El ciclo de histéresis obtenido para los materiales S-2 y S-3 es combinación de ciclos tipo H1 y H3 mientras que el material S-4 muestra un ciclo tipo H1 puro. Esto significa que las dos primeras muestras contienen dos estructuras porosas, una ordenada y responsable de la fracción H1, y otra desordenada que origina el ciclo H3. La forma de las isothermas se encuentra relacionada con el ordenamiento mesoscópico del material. Cuando el tiempo de prehidrólisis es de 180 minutos, (muestra S-4), la isoterma de adsorción presenta un salto muy definido lo que confirma el buen ordenamiento mesoscópico del material y que está en concordancia con los resultados de los difractogramas de rayos-X, mostrados en la Figura 41.

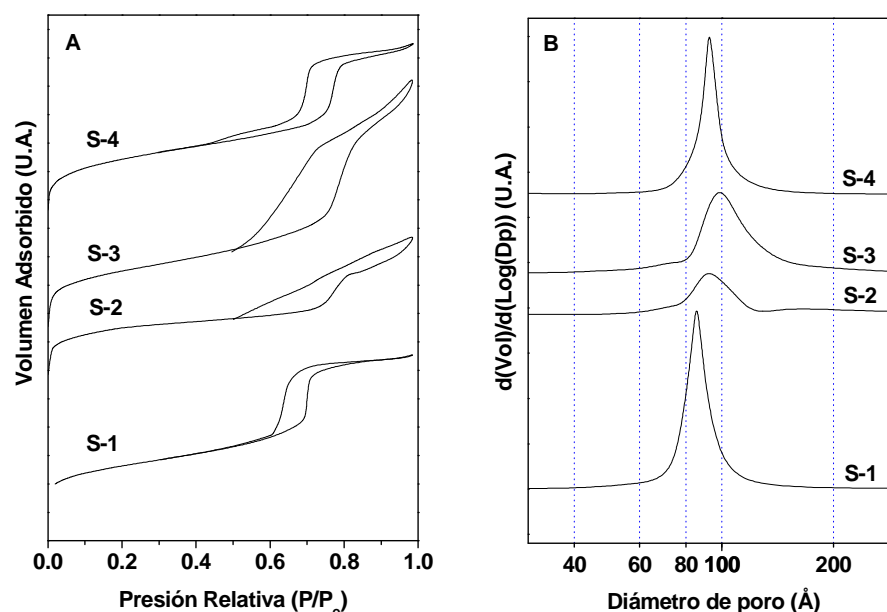


Figura 42. (A) Isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77K, (B) Distribución de tamaño de poro en el rango mesoscópico.

La distribución de tamaño de poro en el rango mesoscópico se muestra en la Figura 42B. Los materiales de titanio sintetizados presentan un máximo centrado entorno a 90 Å. El tiempo de prehidrólisis no parece influir en el tamaño de poro medio del material pero un mayor tiempo de prehidrólisis permite obtener distribuciones de tamaño de poro en el rango mesoscópico más estrechas y similares a las de un material puramente silíceo.

Tabla 13. Propiedades texturales y contenido de titanio de los materiales sintetizados a diferentes tiempos de prehidrólisis de la fuente de titanio.

Muestra	Ti ^a (%)	In.Ti ^b (%)	Adsorción-Desorción de N_2			Difracción de rayos X		
			S_{BET}^c (m^2/g)	V_P^d (cm^3/g)	Dp^e (Å)	d_{100}^f (Å)	a_0^g (Å)	e_{pared}^h (Å)
S-1	0	0	568	0,85	82	101	117	30
S-2	0,68	17,0	643	0,55	91	89	103	20
S-3	0,50	12,5	723	1,29	98	103	119	21
S-4	0,54	13,5	808	1,20	93	92	106	13

^a Porcentaje de titanio en peso en el material final. ^b Porcentaje de incorporación de titanio en la estructura silícea. ^c Calculado por el método B.E.T.. ^d Volumen total de poro a $P/P_0 = 0,985$. ^e Calculado mediante el método B.J.H. usando la corrección K.J.S.. ^f Espaciado $d(100)$. ^g $a_0 = 2d_{100}/3^{1/2}$. ^h Espesor de pared = $a_0 - D_p$.

La Tabla 13 recoge las principales propiedades texturales obtenidas con los análisis de adsorción/desorción de N₂ a 77 K, incluyendo la superficie específica, tamaño de poro medio y volumen total de poro, el parámetro d₁₀₀ y el espesor de pared. El aumento de tiempo de prehidrólisis del precursor de titanio permite un aumento progresivo de la superficie específica y del volumen total de poro. Los tamaños de poro medio son ligeramente mayores que el del material SBA-15 puramente silíceo. Esto puede ser debido a un efecto de hinchamiento de las micelas causado por la naturaleza hidrofóbica de los anillos ciclopentadienilo de la fuente de titanio, que fuerzan a la especie organometálica hacia el interior de la micela provocando un cambio en su forma y tamaño.

En la Figura 43 se muestran las imágenes de TEM del material S-4 donde se confirma el buen ordenamiento que se había deducido de los difractogramas de rayos-X y del análisis de las isotermas de adsorción. Se aprecia claramente la estructura hexagonal plana que adopta el material típica de materiales mesoestructurados tipo SBA-15.

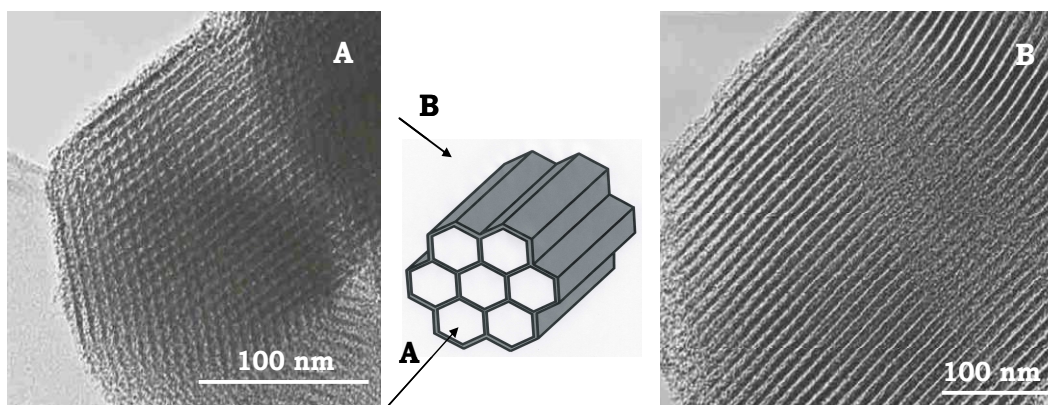


Figura 43. Microfotografías de TEM en la dirección paralela y transversal al eje de los poros de la muestra S-4: **(A)** poro, **(B)** canales.

En la Tabla 13 se recoge también el contenido en titanio de los materiales sintetizados después del tratamiento de calcinación. En principio es importante indicar que un elevado porcentaje de titanio presente en el medio de síntesis no se incorpora finalmente en la estructura y que además, la incorporación de titanio a la estructura mesoporosa no parece estar muy influenciada por el tiempo de prehidrólisis del precursor de titanio. El motivo por el que no se consigue un grado de incorporación del 100 % son las fuertes condiciones ácidas utilizadas para sintetizar el material SBA-15. Bajo estas condiciones, los iones de Ti⁴⁺ se solubilizan fácilmente y, además, disminuye la estabilidad de los enlaces Ti-O-Si, por lo que la disociación de dichos enlaces resulta muy sencilla (Zhang y col., 2002). Chen y col. (2004) partiendo de una relación molar Si/Ti de

20 en condiciones de síntesis similares y empleando TiCl_3 como precursor de titanio, obtuvieron materiales mesoestructurados con una relación molar de Si/Ti de 300. Este grado de incorporación es menor que el obtenido en los materiales que se muestran en esta parte de la investigación, debido principalmente a las buenas propiedades del bis-ciclopentadienilo para aumentar la eficacia de incorporación de especies de titanio en condiciones fuertemente ácidas. Thomas y col. (1995) demostró que este precursor, gracias a la presencia de los anillos ciclopentadienilo, no origina la formación de fases de TiO_2 . Por otro lado, el uso de este precursor para la preparación de materiales Ti-MCM-41 incrementaba mucho el grado de incorporación del metal debido a la interacción entre el surfactante y el precursor organometálico (Raimondi y col., 1999).

En conclusión, se puede considerar que la muestra sintetizada con un tiempo de prehidrólisis de 180 min de la fuente de titanio permite obtener un material con buen ordenamiento mesoscópico y una estrecha distribución de tamaño de poro y, el contenido de titanio es similar al resto de silicatos mesoestructurados sintetizados en este apartado.

I.1.2. Influencia de la temperatura y tiempo de envejecimiento: Control del tamaño de poro.

En materiales mesoestructurados silíceos tipo SBA-15 se ha descrito que el aumento de la intensidad del tratamiento de envejecimiento da lugar a sistemas ordenados con poros de mayor tamaño (Zhao y col., 1998A). Esta estrategia de síntesis ha sido utilizada en la presente investigación con el objeto de modificar el tamaño de poro de los materiales Ti-SBA-15. En el procedimiento experimental se explica con detalle las condiciones de síntesis de los materiales preparados en este apartado.

En la Figura 44A se muestran los difractogramas de rayos-X a bajo ángulo de los materiales Ti-SBA-15 sometidos a diferentes condiciones de envejecimiento y después de calcinación. Todos los materiales presentan la señal correspondiente a la difracción en el plano (100). Sin embargo, las otras dos señales, (110) y (200), características del material SBA-15 no aparecen en los materiales sintetizados a menor temperatura de envejecimiento, S-5 y S-7, indicando un peor ordenamiento mesoscópico.

En los difractogramas de rayos-X a alto ángulo, Figura 44B, se aprecia para todos los materiales mesoestructurados una señal de difracción ($2\theta = 23^\circ$) de la sílice. Este es el halo obtenido en el análisis de un material amorfo y no tiene mayores consecuencias. Sin embargo, el aumento de la temperatura de envejecimiento a temperaturas superiores a 100°C (S-6) origina la presencia de tres señales de difracción a $2\theta = 25,3^\circ$, $36,9^\circ$, y $2\theta = 48^\circ$, típicas del óxido de titanio en forma de anatasa. Así pues, el incremento de la temperatura de envejecimiento parece provocar la segregación de las especies de titanio y su cristalización en forma de anatasa. Estos resultados se confirman con los espectros de reflectancia difusa en UV-Vis que se muestran en la Figura 45. La

muestra S-6 presenta una banda de absorción más ancha que el resto de los materiales centrada a 350 nm, indicativo de las transiciones electrónicas que tienen lugar en especies de titanio en coordinación octaédrica en forma de anatasa.

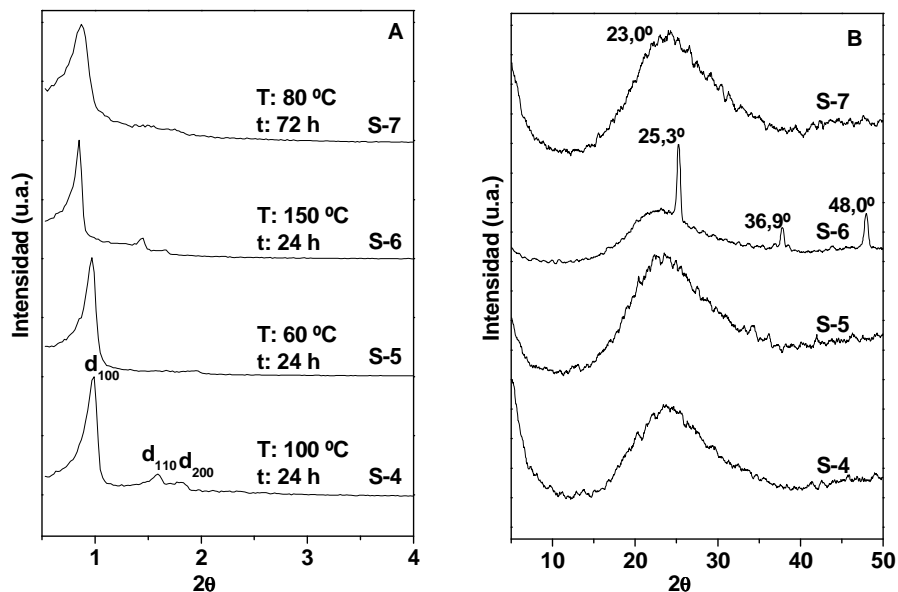


Figura 44. Difractogramas de Rayos-X: **(A)** bajo ángulo, **(B)** alto ángulo.

Las isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K y la distribución de tamaño de poro en el rango mesoscópico de los materiales sintetizados en este apartado se muestran en la Figura 46. Todos los materiales presentan isothermas de tipo IV según la clasificación de la IUPAC (Sing y col., 1985) con un ciclo de histeresis característico de materiales mesoestructurados. El incremento de la temperatura provoca un desplazamiento del salto de adsorción en las isothermas hacia mayores valores de presión relativa, lo que indica un aumento del tamaño de poro de estos materiales. La distribución de tamaño de poro es estrecha para los diferentes materiales sintetizados en este apartado pero la muestra S-4 es la que presenta la distribución de tamaño de poro más estrecha.

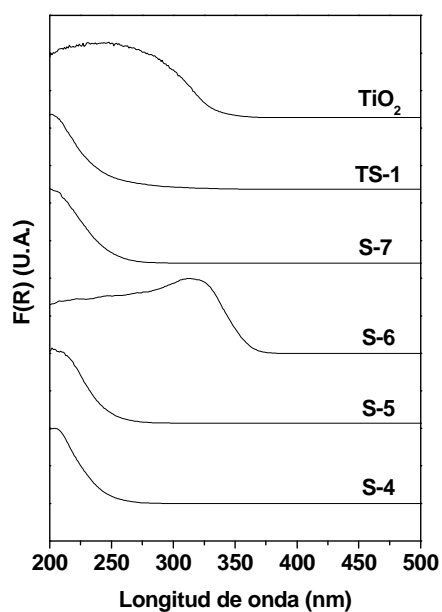


Figura 45. Espectros de reflectancia difusa en UV-Vis.

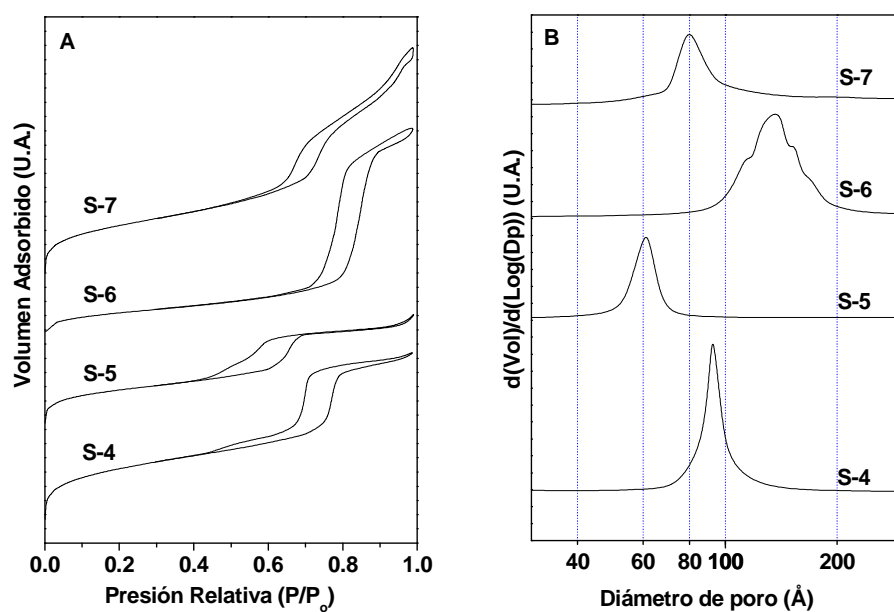


Figura 46. **(A)** Isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K, **(B)** Distribución del tamaño de poro en el rango mesoscópico.

Las propiedades texturales se resumen en la Tabla 14. Los resultados indican claramente que el aumento de la temperatura de envejecimiento permite obtener materiales con mayores tamaños de poro medio, superficie específica y volumen total de poro. No obstante, en el caso de la muestra S-6, el área superficial disminuye con el aumento de la temperatura de envejecimiento como consecuencia de la formación de una elevada cantidad de anatasa que podría bloquear parte de la porosidad del material.

Tabla 14. Propiedades texturales y contenido de titanio de los materiales modificando las condiciones de envejecimiento.

Muestra	Ti ^a (%)	In.Ti ^b (%)	Adsorción-Desorción de N ₂			Difracción de rayos X		e _{pared} ^h (Å)
			S _{BET} ^c (m ² /g)	V _P ^d (cm ³ /g)	D _p ^e (Å)	d ₁₀₀ ^f (Å)	a ₀ ^g (Å)	
S-4	0,54	13,5	808	1,20	93	92	106	13
S-5	0,54	13,5	562	0,61	62	91	105	14
S-6	3,54	88,0	372	1,11	139	104	120	16
S-7	0,60	15,0	750	1,15	79	99	115	15

^a Porcentaje de titanio en peso en el material final. ^b Porcentaje de incorporación de titanio en la estructura silicea. ^c Determinado por el método B.E.T.. ^d Volumen total de poro a P/P₀ = 0,985. ^e Calculado mediante el método B.J.H. usando la corrección K.J.S.. ^f Espaciado d(100). ^g a₀ = 2d₁₀₀/3^{1/2}. ^h Espesor de pared = a₀ - D_p.

La composición másica en titanio en los materiales después del tratamiento de calcinación se muestra en la Tabla 14. Temperaturas de envejecimiento por debajo de los 100 °C o variar el tiempo de tratamiento no tienen aparente efecto en la cantidad de titanio incorporado en la red silicea. Sin embargo, un aumento de la temperatura por encima de los 150 °C (muestra S-6) provoca un aumento significativo de especies de titanio en el material, pero como se comprueba mediante difracción de rayos-X a alto ángulo o espectroscopía de reflectancia difusa en UV-Vis dichas especies se encuentran fuera de la red, es decir, en forma de anatasa, por lo que no son atractivas para su aplicación en procesos de epoxidación selectiva.

A la vista de los resultados anteriores, se concluye que las condiciones de envejecimiento tienen efecto en las propiedades texturales de los materiales mesoestructurados tipo SBA-15. La superficie específica, el diámetro medio y volumen total de poro se ven principalmente afectados por las variaciones en la temperatura de envejecimiento. La temperatura y tiempo de envejecimiento óptimas en el método de síntesis es 100°C y 24 horas, ya que permite obtener materiales con buen ordenamiento mesoscópico y con un elevado grado de dispersión de las especies de titanio sin la presencia de óxido de titanio.

I.1.3. Influencia del tipo de surfactante no iónico: Control del tamaño de poro.

En el apartado *I.1.2.* de la presente discusión de resultados se comprobó que modificando las condiciones de envejecimiento se podían controlar las propiedades texturales de los materiales mesoestructurados y, en especial, el tamaño de poro. Otro procedimiento para modificar el diámetro de poro es utilizando otros surfactantes no iónicos diferentes del Pluronic 123 de menor peso molecular (Zhao y col., 1998B; van Grieken y col., 2002). En la presente investigación los surfactantes que se han utilizado son el Brij 56 y Brij 76. Se tratan de copolímeros de dos bloques formados por óxido de polietileno como la parte hidrofílica y una cadena alifática como la parte hidrofóbica.

Los espectros de difracción de rayos-X a bajo ángulo de estos materiales se muestran en la Figura 47A y se comparan con la muestra sintetizada en presencia de Pluronic 123. Las muestras S-8 y S-9, preparadas con los agentes directores de estructura Brij 56 y Brij 76, respectivamente, dan lugar a una señal nítida a un ángulo 2θ de 1,70 (material S-8) y 1,57 (material S-9), correspondiente a la difracción en el plano 100. La presencia de esta señal de difracción indica la formación de materiales mesoestructurados con ordenamiento mesoscópico con disposición hexagonal plana, no siendo tan elevado como en el caso del material sintetizado con Pluronic 123 como surfactante, S-4, donde además de esta señal aparecen otras dos correspondientes a la difracción en el plano 110 y 200. No obstante, se debe indicar que este difractograma es el típico de los materiales mesoporosos sintetizados con este tipo de surfactantes (Zhao y col., 1998B; van Grieken y col., 2002). Los difractogramas de rayos X a alto ángulo se muestran en la Figura 47B. En estos espectros se observa sólo la señal de difracción de la sílice, lo que indica que la utilización de otros surfactantes no iónicos diferentes del Pluronic no implica la formación de fases densas de TiO_2 .

Los resultados de los espectros de reflectancia difusa en UV-Vis mostrados en la Figura 48, confirman los resultados de la difracción de rayos-X a alto ángulo, es decir, las muestras S-8 y S-9, materiales sintetizados con surfactantes de menor peso molecular, presentan una única banda de absorción debida a las especies de titanio con coordinación tetraédrica.

En la Figura 49 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K (**A**) y la distribución de tamaño de poro en el rango mesoscópico (**B**). Se trata en todos los casos de isotermas de adsorción de tipo IV, presentando saltos muy pronunciados tanto en la rama de adsorción como en la desorción, característica indicativa del buen ordenamiento mesoscópico de los materiales sintetizados. Esta verticalidad del salto es consecuencia de una estrecha distribución de tamaño de poro en el rango mesoscópico tal y como se muestra en la Figura 49B.

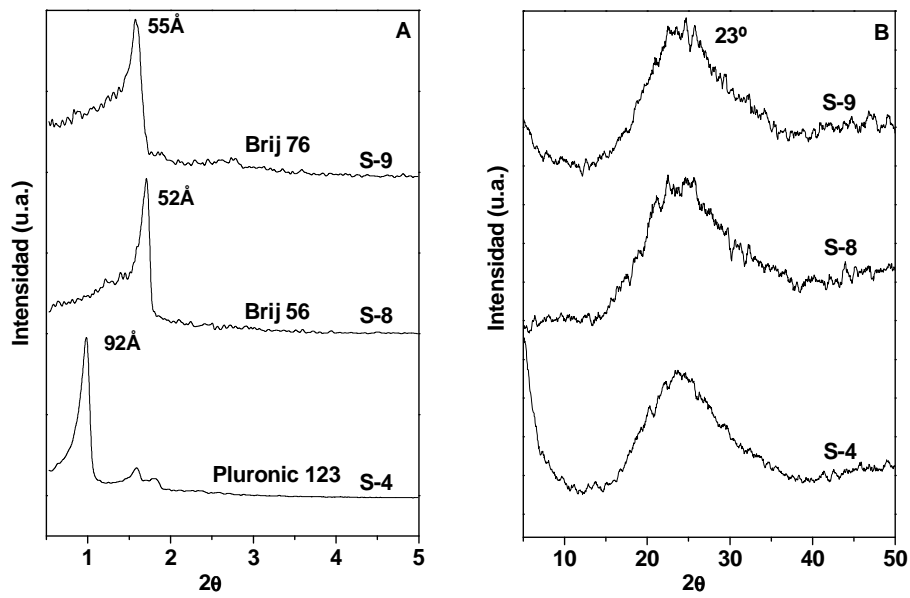


Figura 47. Difractogramas de Rayos-X: **(A)** bajo ángulo, **(B)** alto ángulo.

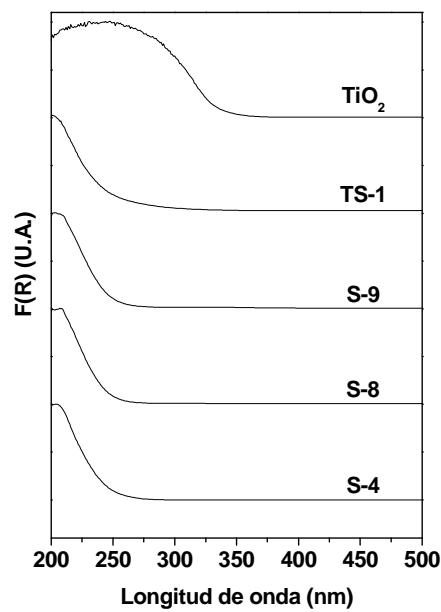


Figura 48. Espectros de reflectancia difusa en UV-Vis.

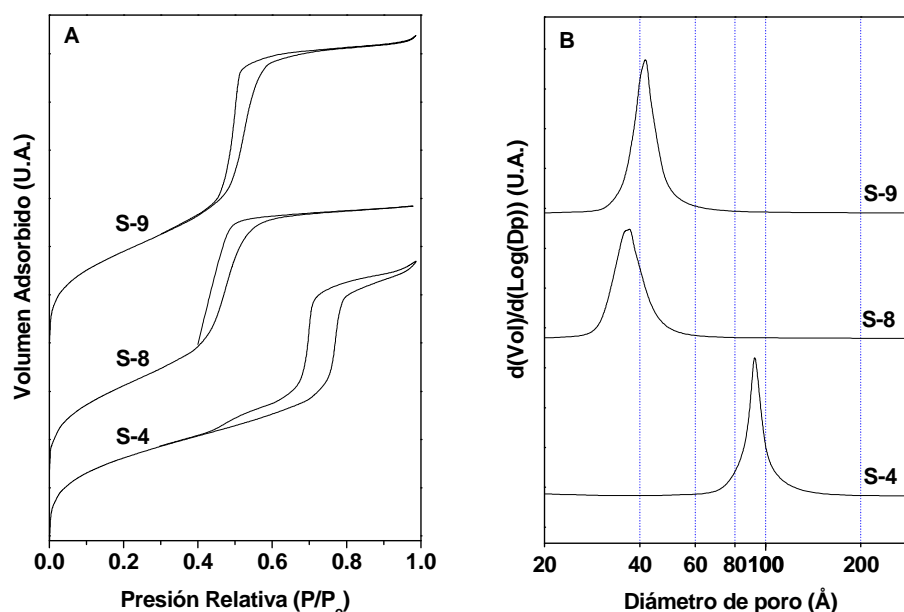


Figura 49. **(A)** Isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K, **(B)** Distribución del tamaño de poro en el rango mesoscópico.

En la Tabla 15 se muestran las propiedades texturales de los materiales que se han sintetizado en este apartado de la investigación. El tamaño de poro medio disminuye claramente cuando se utilizan el Brij 56 y 76 como surfactantes debido a que el bloque hidrofóbico es más pequeño, lo que se traduce en un menor tamaño de la estructura micelar (van Grieken y col., 2002). Además, cuando se utilizan este tipo de agentes directores de la estructura aumenta ligeramente la superficie específica y disminuye el volumen total de poro comparando dichas propiedades con las del material S-4. El espesor de pared disminuye al utilizar este tipo de surfactantes, por lo que es de esperar que presenten menor estabilidad hidrotérmica.

En la Figura 50 se muestran las micrografías de los materiales sintetizados con surfactantes no iónicos diferentes del Pluronic 123, donde se confirma el buen ordenamiento mesoscópico que se había deducido mediante los ensayos de adsorción de N_2 a 77 K.

El contenido y grado de incorporación de titanio se recoge en la Tabla 15. La utilización de los copolímeros Brij 56 y 76 como agentes directores de la estructura proporcionan materiales con menor grado de incorporación de titanio. Este diferente grado de incorporación de la especie de titanio en los materiales en función del surfactante empleado indica claramente una interacción entre el metaloceno y el agente director de la estructura. Dado que la diferencia entre los surfactantes está en la presencia del polímero de óxido de

propileno, debe ser éste el que favorece la incorporación del titanio a la estructura del material silíceo.

Tabla 15. Propiedades texturales y fisicoquímicas de los materiales funcionalizados con titanio usando Brij 56 y Brij 76.

Muestra	Ti ^a (%)	In.Ti ^b (%)	Adsorción-Desorción de N ₂			Difracción de rayos X		
			S _{BET} ^c (m ² /g)	V _p ^d (cm ³ /g)	D _p ^e (Å)	d ₁₀₀ ^f (Å)	a ₀ ^g (Å)	e _{pared} ^h (Å)
S-4	0,54	13,5	808	1,20	93	92	106	13
S-8	0,24	6,0	829	0,93	37	52	59	8
S-9	0,30	7,5	868	1,04	42	55	64	9

^a Porcentaje de titanio en peso en el material final. ^b Porcentaje de incorporación de titanio en la estructura silícea ^c Determinado por el método B.E.T.. ^d Volumen total de poro a P/P₀ = 0,985. ^e Calculado mediante el método B.J.H. usando la corrección K.J.S.. ^f Espaciado d(100). ^g a₀ = 2d₁₀₀/3^{1/2}. ^h Espesor de pared = a₀ - D_p.

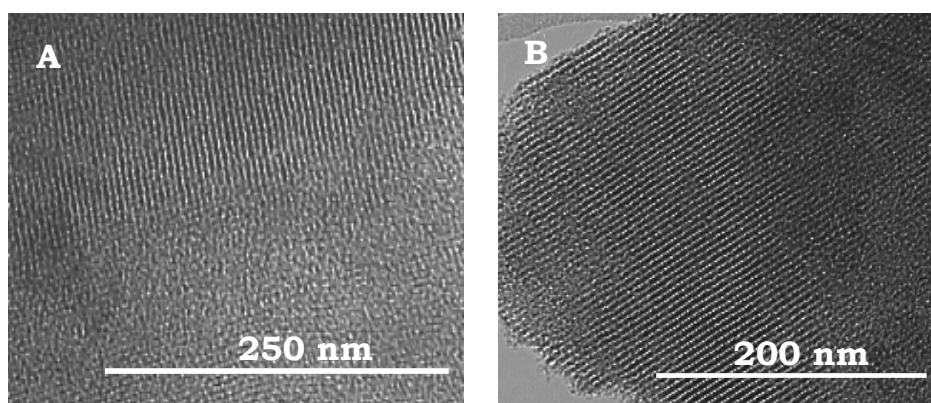


Figura 50. Imágenes TEM de los materiales sintetizados con Brij 56 (A) y Brij 76 (B).

Después de estudiar otros tipos de surfactantes no iónicos diferentes del Pluronic 123 en la síntesis del material mesoestructurado SBA-15 funcionalizado con titanio, se concluye que la utilización de este tipo de agentes directores de la estructura sería otro procedimiento para modificar las propiedades texturales, obteniendo materiales mesoestructurados con buen ordenamiento mesoscópico. Se ha comprobado que la utilización de este tipo de surfactantes no iónicos permite controlar el tamaño de poro medio de los materiales mesoestructurados.

I.1.4. Influencia de la relación másica Ti a SiO₂ en el medio de síntesis.

La relación Ti a Si en el medio de síntesis es un factor importante a la hora de caracterizar las propiedades del material, ya que es una variable que controla la cantidad y la forma en la que el titanio se incorpora a la estructura del material mesoporoso. Las condiciones de síntesis de los materiales sintetizados con diferentes relaciones másicas Ti a SiO₂ se detallan en el apartado *II.1.* del procedimiento experimental de la presente memoria. El estudio de la relación Ti a Si del gel de síntesis tiene por objeto conseguir un material mesoestructurado tipo SBA-15 con la máxima cantidad de titanio posible con un estado de coordinación tetraédrico y ausencia de especies de titanio extrarred. Además, se ha considerado el efecto del aumento de la concentración del precursor de titanio en el medio de síntesis sobre las propiedades finales del material.

En la Figura 51A se muestran los difractogramas de rayos-X a bajo ángulo de los materiales Ti-SBA-15 sintetizados con diferentes concentraciones de titanio en el medio de síntesis. Se comprueba que todos los materiales sintetizados presentan un ordenamiento típico de un material mesoestructurado con simetría hexagonal ya que en todos ellos se aprecia la señal de difracción (100). Sin embargo, el aumento de la relación másica Ti a SiO₂ en el medio de síntesis produce una ligera pérdida de ordenamiento mesoscópico como indica la gradual disminución de la intensidad de las señales d_{110} y d_{200} .

La presencia de TiO₂ se puede determinar mediante la difracción de rayos-X a alto ángulo ya que implica la aparición de señales de difracción a $2\theta = 25,3^\circ$, $36,9^\circ$, y 48° . En la Figura 51B se muestran los difractogramas de rayos-X a alto ángulo donde se aprecia una sola señal de difracción a $2\theta = 23^\circ$, característica de la sílice amorfa, verificándose la ausencia de anatasa en los materiales Ti-SBA-15 sintetizados.

Los espectros de reflectancia difusa en UV-Vis recogidos en la Figura 52 no presentan la banda de absorción a 330 nm, típica de las especies de titanio en coordinación octaédrica, confirmándose los resultados de la difracción de rayos-X a alto ángulo. En estos espectros, se observa un ligero desplazamiento a mayores longitudes de onda, y ensanchamiento de la banda de absorción característica de las especies de titanio en coordinación tetraédrica a medida que se aumenta el contenido de titanio en el gel de síntesis de partida. Este ensanchamiento de la banda de absorción en UV-Vis deriva de un aumento de la coordinación de los centros metálicos, por ejemplo, a través de la coordinación con moléculas de agua.

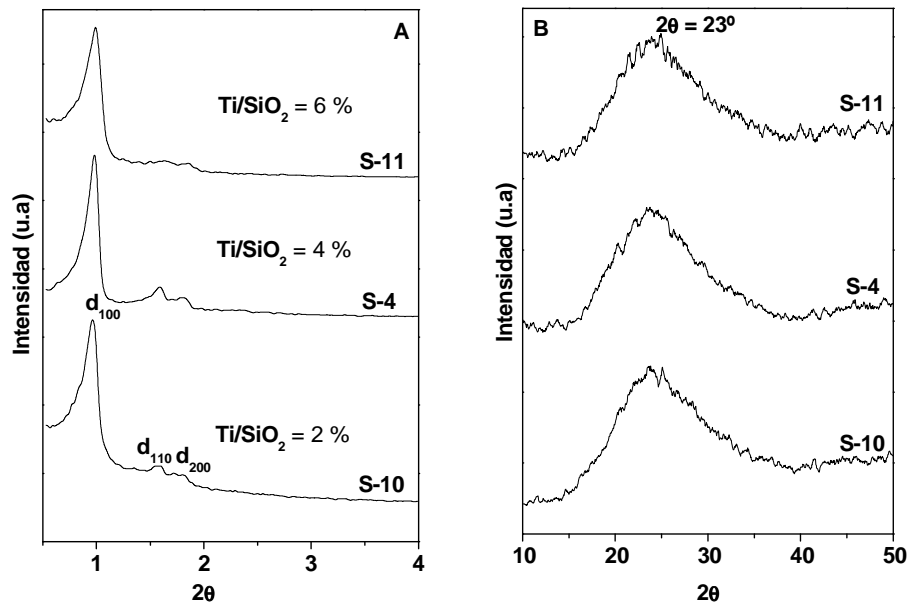


Figura 51. Difractogramas de rayos-X: **(A)** bajo ángulo, **(B)** alto ángulo.

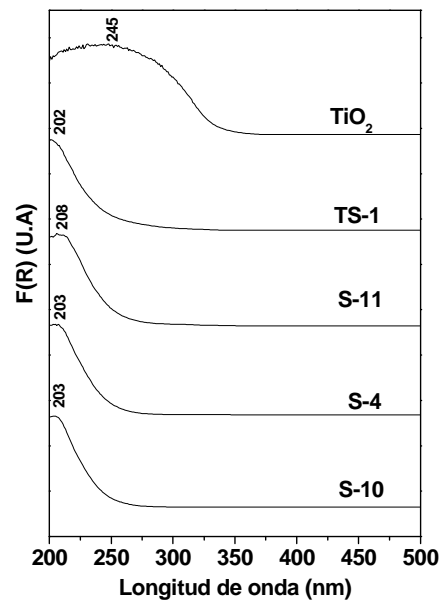


Figura 52. Espectros de reflectancia difusa en UV-Vis.

Resultados y Discusión

Las isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K recogidas para estos materiales se muestran en la Figura 53A. Todas ellas son de tipo IV, típicas de materiales mesoestructurados, con saltos en la rama de adsorción en el rango de presiones relativas 0,65 y 0,75, que son habituales en materiales tipo SBA-15. El máximo de la distribución de tamaños de poro en el rango mesoscópico, presentadas en la Figura 53B, se ve desplazado en función del contenido de titanio, alcanzando mayores valores de tamaño de poro cuando el contenido de titanio es mayor en el medio de síntesis. El aumento de la concentración de metaloceno en el medio de síntesis provoca un mayor efecto de hinchamiento de las micelas lo que se traduce en un mayor tamaño de poro (Tabla 16).

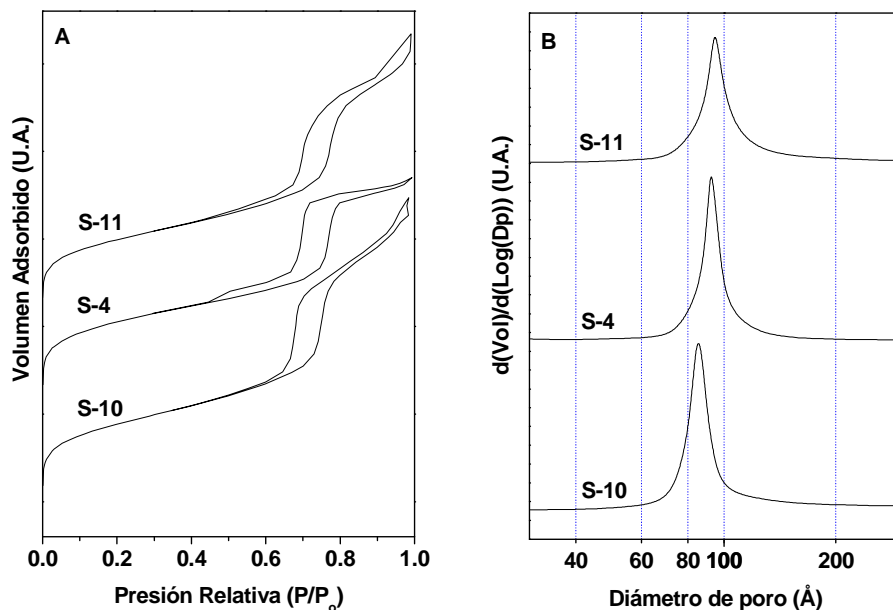


Figura 53. **(A)** Isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K, **(B)** Distribución del tamaño de poro en el rango mesoscópico.

Las propiedades texturales en el rango de microporos se han evaluado mediante el método de la curva universal t-plot (Lippens y col., 1965). La Tabla 17 recoge los resultados correspondientes al estudio de la microporosidad utilizando el método de la curva universal t-plot. El volumen y superficie de microporos de los materiales con titanio es mayor que el de la muestra SBA-15 puramente silícea. Además, éste aumenta ligeramente con el contenido de titanio en el material final. Como ya se indicó en el apartado de la introducción, los materiales mesoestructurados tipo SBA-15 presentan microporos debido a que las cadenas de óxido de etileno quedan ocluidas en la pared silícea y tras su descomposición térmica generan microporosidad (Impéror-Clerc y col., 2000). Estos resultados texturales parecen indicar que los anillos ciclopentadienilo procedentes del precursor metálico generan una microporosidad adicional una

vez son eliminados mediante el tratamiento térmico. Sin embargo, como se ha detallado en el apartado anterior, existe una clara interacción entre surfactante y precursor metálico. Dicha interacción podría darse a través de las cadenas de polióxido de etileno, que son las responsables de la generación de los microporos. Esto explicaría la modificación del volumen de microporos al variar el contenido de titanio añadido a la muestra.

Tabla 16. Propiedades físico-químicas de los materiales sintetizados con diferente contenido de Ti en el gel de síntesis.

Muestra	Adsorción-Desorción de N ₂			Difracción de rayos X				
	Ti ^a (%)	In.Ti ^b (%)	S _{BET} ^c (m ² /g)	V _p ^d (cm ³ /g)	Dp ^e (Å)	d ₁₀₀ ^f (Å)	a ₀ ^g (Å)	e _{pared} ^h (Å)
S-1	0	0	568	0,85	82	101	117	30
S-10	0.25	12,5	802	1.23	86	88	101	15
S-4	0.54	13,5	808	1,20	93	92	106	13
S-11	0.67	11.2	763	1.10	94	104	120	26

^a Porcentaje de titanio en peso en el material final. ^b Porcentaje de incorporación de titanio en la estructura silícea. ^c Determinado por el método B.E.T.. ^d Volumen total de poro a P/P₀ = 0,985. ^e Calculado mediante el método B.J.H. usando la corrección K.J.S.. ^f Espaciado d(100). ^g a₀ = 2d₁₀₀/3^{1/2}. ^h Espesor de pared = a₀ -D_p.

Tabla 17. Propiedades texturales microporosas de los materiales sintetizados con diferente contenido de Ti en el gel de síntesis.

Muestra	V _{μp} ^a (cm ³ /g)	S _{μp} ^b (m ² /g)	V ^c (%)	S ^d (%)
S-1	0,07	153	8,2	26,9
S-10	0,11	247	8,9	30,8
S-4	0,12	262	10,0	32,4
S-11	0,13	270	11,8	35,4

^a Volumen de microporos calculado mediante el método de la curva-t. ^b Superficie específica de los microporos calculado mediante el método de la curva-t. ^c Porcentaje de volumen de microporos calculado como V_{μp}/V_p. ^d Porcentaje de superficie específica de microporos calculado como S_{μp}/S_{BET}.

La composición másica en titanio en el material después del tratamiento de calcinación y el grado de incorporación se recogen en la Tabla 16. Se aprecia claramente que la cantidad de especies de titanio incorporado en la red silícea aumenta con la relación másica Ti a SiO₂ en el gel de síntesis de partida. No obstante, el porcentaje de incorporación es similar para los diferentes materiales, no consiguiéndose un grado de incorporación del 100% como consecuencia de las fuertes condiciones ácidas utilizadas para sintetizar el material SBA-15.

El aumento de la incorporación de titanio en la estructura silícea provoca una disminución del ángulo de difracción de la señal principal de los espectros DRX, es decir, un aumento de la distancia interplanar (Tabla 16). La justificación de este efecto radica en el diferente tamaño de los átomos de titanio y silicio, lo que se traduce en una expansión de la celdilla unidad y por tanto en un aumento de la distancia interplanar a medida que parte de los átomos de silicio son sustituidos isomórficamente por átomos de titanio. Este efecto se deja también notar en un aumento del espesor de la pared de los materiales preparados, probablemente como consecuencia también de la mayor incorporación de titanio al material mesoestructurado.

En conclusión, la relación másica Ti a SiO₂ en el gel de síntesis afecta al contenido de titanio incorporado en la estructura silícea y al grado de ordenamiento mesoscópico del material, también se ha observado un efecto neto de esta variable sobre la cantidad de microporos en el material final. Aumentar esta relación hasta el 6 % permite aumentar el contenido de titanio en el material después del tratamiento de calcinación y sin presencia de anatasa.

I.1.5. Influencia del pH en el medio de síntesis.

Otra alternativa para incrementar el grado de incorporación de especies de titanio en la estructura silícea es la variación del pH del medio de síntesis (Chen y col., 2004). En este apartado se evaluará la influencia de la acidez del medio de síntesis en las propiedades de los materiales Ti-SBA-15, así como en el grado de incorporación del metal a la estructura. Para ello se han llevado a cabo una serie de experimentos empleando diferentes concentraciones de ácido clorhídrico en el medio de síntesis, mostradas en el apartado *II.1. del procedimiento experimental* de la presente memoria.

En las Figura 54A y B se muestran los difractogramas de rayos-X a bajo ángulo de los materiales sintetizados variando la acidez del medio de síntesis y para distintas concentraciones de titanio. Todos los materiales presentan las señales de difracción características de los materiales SBA-15, confirmando el elevado ordenamiento mesoscópico de estos materiales. Los materiales preparados con una relación másica Ti a SiO₂ de 4% y variando el pH del medio de síntesis presentan ordenamientos similares, independientemente de la acidez. Sin embargo, cuando la relación Ti a SiO₂ es de 6%, los resultados de difracción de rayos-X parecen indicar que disminuyendo el pH de hidrólisis, de 1,9 N a 0,5 N, se favorece el ordenamiento del material.

En los difractogramas de rayos X obtenidos a alto ángulo mostrados en las Figura 55A y B sólo se aprecia la señal de difracción característica de la sílice, indicativo de la ausencia de anatasa. Este resultado se confirma con los espectros de reflectancia difusa en UV-Vis presentados en la Figura 56. Estos espectros muestran una única banda de absorción por debajo de los 250 nm, por tanto, disminuir la concentración de HCl en el medio de síntesis desde 1,9 N a 0,5 N no provoca la precipitación de especies de titanio en forma de anatasa.

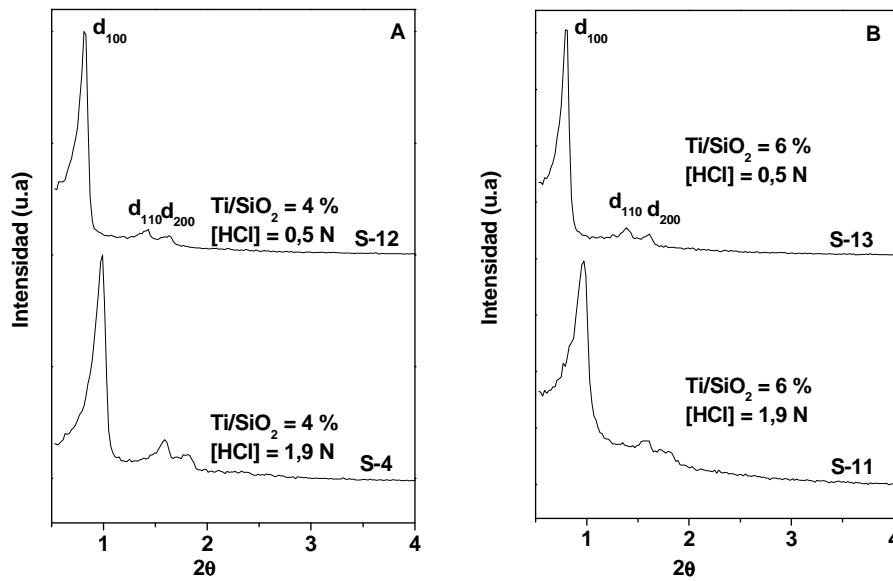


Figura 54. Difractogramas de rayos-X a bajo ángulo: **(A)** materiales sintetizados con una relación másica Ti a SiO₂ de 4%, **(B)** materiales sintetizados con una relación másica Ti a SiO₂ de 6%.

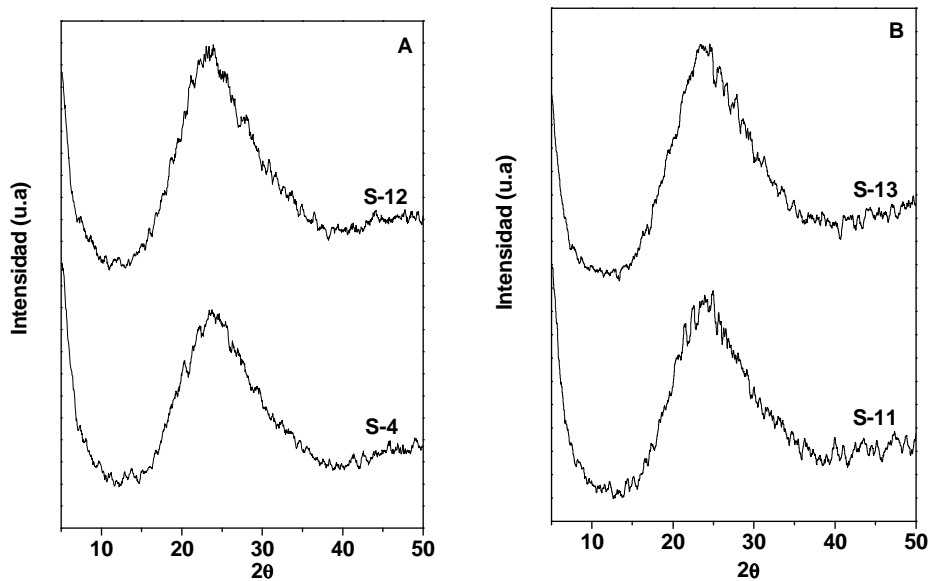


Figura 55. Difractogramas de rayos-X a alto ángulo: **(A)** materiales sintetizados con una relación másica Ti a SiO₂ de 4%, **(B)** materiales sintetizados con una relación másica Ti a SiO₂ 6%.

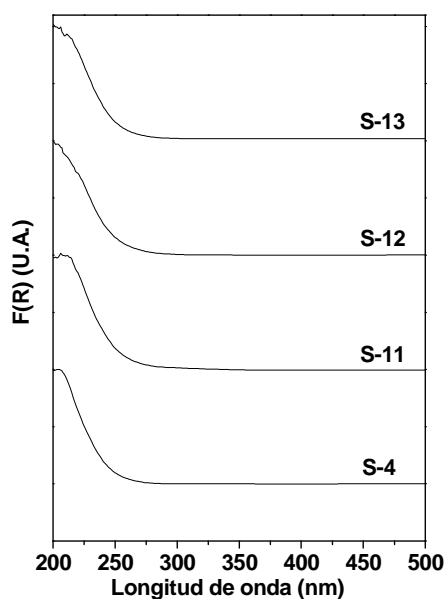


Figura 56. Espectros de reflectancia difusa en UV-Vis.

La Figura 57 muestra las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K de los materiales preparados variando el pH del medio de síntesis. En todos los casos, se trata de isothermas tipo IV, típica de los materiales mesoestructurados, con saltos en la rama de adsorción en el rango de presiones relativas entre 0,65 y 0,75, siendo valores habituales en materiales tipo SBA-15. La verticalidad del salto en la rama de adsorción confirma los resultados de la difracción de rayos-X, es decir, el buen ordenamiento mesoscópico de los materiales sintetizados.

La distribución de tamaño de poro en el rango mesoscópico se presenta en la Figura 58. El pH del medio de síntesis no parece tener una gran influencia en el tamaño medio de poro. Los materiales sintetizados presentan una distribución de tamaño de poro estrecha con un máximo centrada entorno a 90 Å.

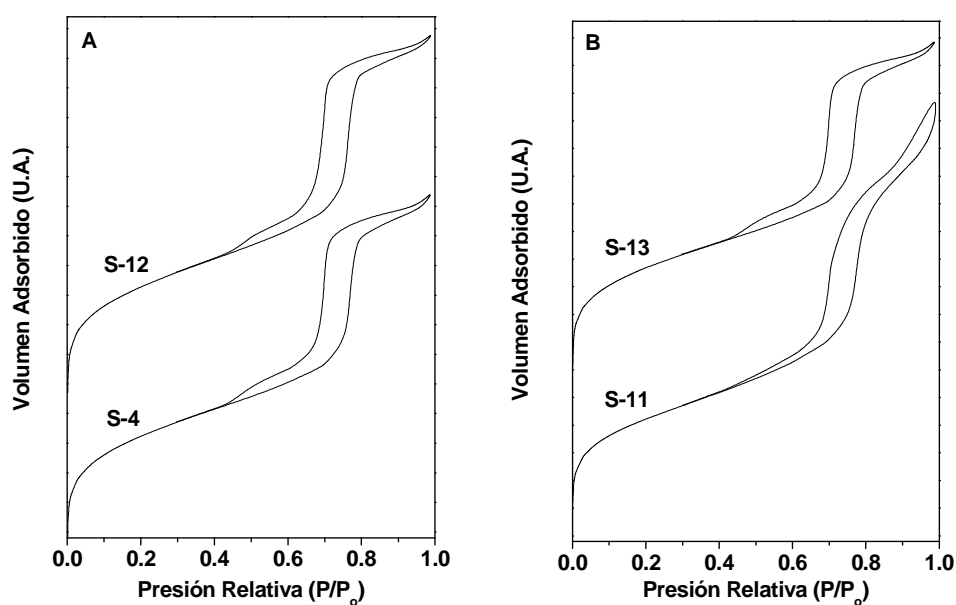


Figura 57. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K: **(A)** materiales preparados con una relación másica Ti a SiO_2 4%, **(B)** materiales preparados con una relación másica Ti a SiO_2 6%.

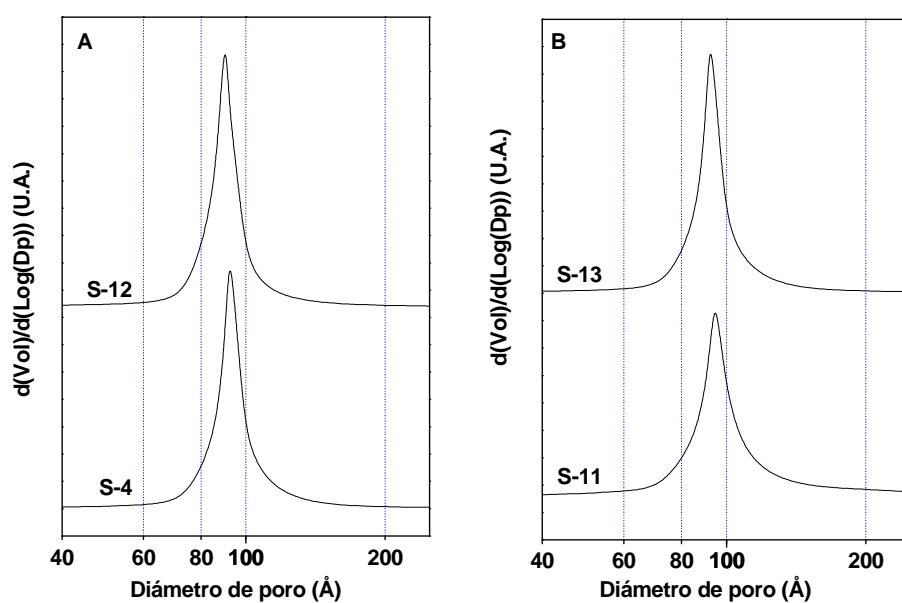


Figura 58. Distribución de tamaño de poro en el rango mesoscópico: **(A)** materiales preparados con una relación másica Ti a SiO_2 4%, **(B)** materiales preparados con una relación másica Ti a SiO_2 6%.

Resultados y Discusión

Tabla 18. Propiedades físico-químicas de los materiales sintetizados variando el pH del medio de síntesis

Muestra	Adsorción-Desorción de N ₂					Difracción de rayos X		
	Ti ^a (%)	In.Ti ^b (%)	S _{BET} ^c (m ² /g)	V _p ^d (cm ³ /g)	D _p ^e (Å)	d ₁₀₀ ^f (Å)	a ₀ ^g (Å)	e _{pared} ^h (Å)
S-4	0,54	13,5	808	1,20	93	92	106	13
S-11	0,67	11,2	763	1.10	94	104	120	26
S-12	0,60	15,0	774	0.95	91	108	124	33
S-13	0,84	14,0	809	0,95	92	111	128	36

^a Porcentaje de titanio en peso en el material final. ^b Porcentaje de incorporación de titanio en la estructura silícea. ^c Determinado por el método B.E.T.. ^d Volumen total de poro a P/P₀ = 0,985. ^e Calculado mediante el método B.J.H. usando la corrección K.J.S.. ^f Espaciado d(100). ^g a₀ = 2d₁₀₀/3^{1/2}. ^h Espesor de pared = a₀ - D_p

La Tabla 19 recoge los resultados correspondientes al estudio de la microporosidad utilizando el método de la curva universal de espesor de multicapa. La acidez del medio de síntesis influye sobre la microporosidad generada en el material final. Se observa un claro aumento de la microporosidad a medida que aumenta el pH del medio de síntesis. Este hecho estaría relacionado con una mayor incorporación de grupos ciclopentadienilo en la estructura que al ser eliminados por tratamiento térmico generan un aumento progresivo de la microporosidad.

Tabla 19. Propiedades texturales microporosas de los materiales sintetizados variando el pH en el medio de síntesis.

Muestra	V _{μp} ^a (cm ³ /g)	S _{μp} ^b (m ² /g)	V ^c (%)	S ^d (%)
S-4	0,12	262	10,0	32,4
S-11	0,13	270	11,8	35,4
S-12	0,16	339	16,8	43,8
S-13	0,17	377	17,8	46,6

^a Volumen de microporos calculado mediante el método de la curva-t. ^b Superficie específica de los microporos calculado mediante el método de la curva-t. ^c Porcentaje de volumen de microporos calculado como V_{μp}/V_p. ^d Porcentaje de superficie específica de microporos calculado como S_{μp}/S_{BET}.

La composición másica y el grado de incorporación de titanio en el material después del tratamiento de calcinación se muestran en la Tabla 18. La acidez del medio de síntesis ejerce una gran influencia en el grado de incorporación del titanio en la estructura silícea, siendo tanto mayor cuanto menor es la concentración ácida. Como se ha comentado anteriormente, la fuerte acidez del medio de síntesis usado en la obtención de materiales tipo SBA-15 provoca la ruptura de los enlaces Ti-O-Si, si estos llegan a formarse. De este modo, el

descenso de la concentración de ácido en el medio de síntesis favorece la unión de los átomos de titanio del material silíceo. Por otro lado, la incorporación de sílice al material final es tanto menor cuanto mayor es la acidez del medio de síntesis. Resultados similares han sido publicados en la síntesis de materiales Ti-SBA-15 pero utilizando TiCl_3 como precursor de las especies de titanio (Chen y col., 2004). En consecuencia, el grado de incorporación de titanio aumenta al disminuir la acidez del medio de síntesis.

Por otro lado, la distancia interplanar d_{100} , mostrada en la Tabla 18, calculada a partir de los análisis de DRX, aumenta con la disminución del pH del medio de síntesis, lo que estaría de acuerdo con la mayor incorporación de especies de titanio en la estructura.

En la Figura 59A se muestra la imagen TEM del material preparado con una concentración de HCl en el medio de síntesis 0,5 N y una relación másica Ti a SiO_2 del 6%. Se confirma el buen ordenamiento mesoscópico observado en los espectros de difracción de rayos X y en las isotermas de adsorción de N_2 a 77 K.

La morfología de las partículas de catalizador se puede determinar mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Estas imágenes, correspondientes al material S-13, se presentan en la Figura 59B. La morfología y disposición de las partículas es característica de los materiales SBA-15 puramente silíceos (Zhao y col., 1998A). Se trata de agregados con forma de aguja, siendo éstos, los que confieren a este tipo de materiales silíceos mesoestructurados su característica de baja densidad específica, puesto que su disposición da lugar a un bajo grado de compactación de las partículas que lo conforman.

En conclusión, la preparación de los materiales mesoestructurados tipo SBA-15 con mayor contenido de especies de titanio accesibles y con elevado grado de dispersión en la red silícea se puede conseguir aumentando la basicidad del medio de síntesis. Además, los materiales preparados a mayores valores de pH presentan elevado ordenamiento mesoscópico y buenas propiedades texturales.

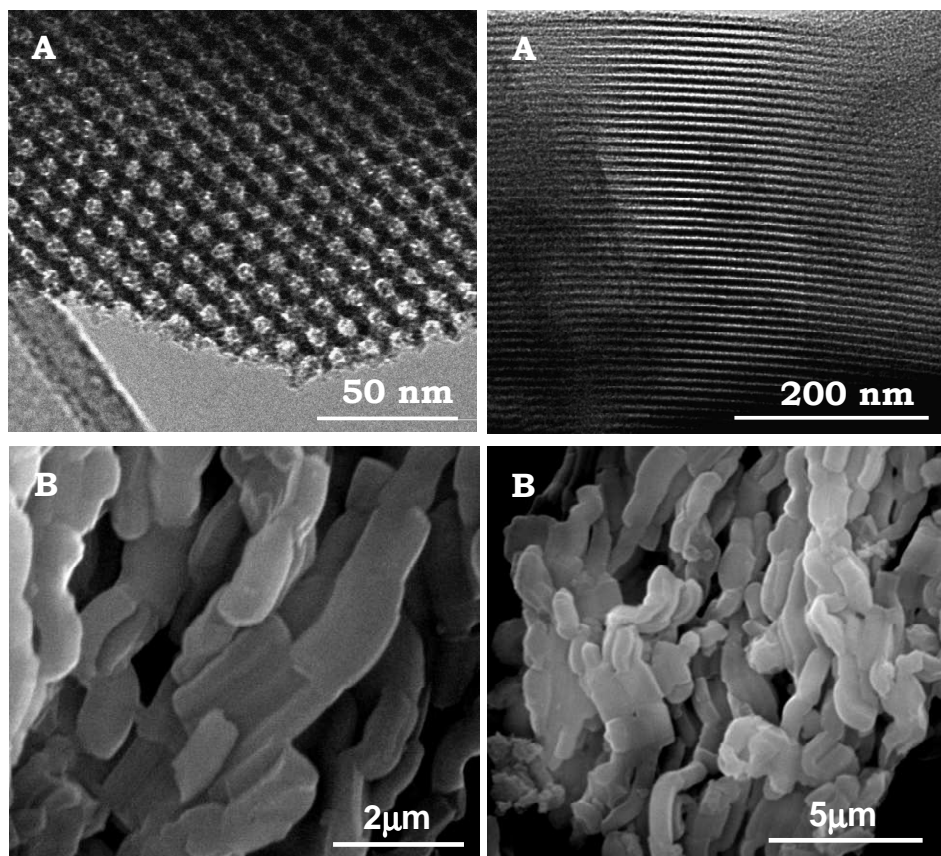


Figura 59. **(A)** Imágenes TEM de la muestra S-13, en las direcciones perpendicular y paralela a los mesoporos, **(B)** Imágenes SEM de la misma muestra a diferentes aumentos.

La incorporación de titanio en materiales mesoestructurados en condiciones ácidas y en presencia de surfactantes no iónicos y utilizando Cp_2TiCl_2 como fuente de titanio se ve favorecida en las siguientes condiciones de síntesis:

1. Prehidrólisis de 180 min de la fuente de titanio.
2. Envejecimiento hidrotérmico a $100^{\circ}C$ durante 24 horas.
3. Relación másica Ti a SiO_2 del 6% en el medio de síntesis.
4. Concentración de 0,5 N de HCl en el medio de síntesis.

En estas condiciones se obtienen materiales mesoestructurados con superficies específicas entorno a $800 m^2/g$, diámetro de poro medio de 90 Å, contenido másicos en titanio del 0,8 %, elevado ordenamiento mesoscópico y ausencia de especies de titanio en forma de óxido de titanio.

I.2. ESTUDIO DE LA ACCESIBILIDAD DE LOS CENTROS DE TITANIO.

La accesibilidad de los centros de titanio por parte de los reactivos es fundamental para que los materiales sean activos en procesos catalíticos. Diferentes autores han descrito que un porcentaje importante de especies de titanio incorporadas en el material SBA-15 se encuentran ocluidas en la pared silícea, siendo por tanto, no activas en los procesos de oxidación. En este sentido cabe mencionar el trabajo de Trukhan y col. (2003) utilizando espectrofotometría de transmisión de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) con adsorción de CO como molécula sonda para determinar la accesibilidad de las especies de titanio del material Ti-SBA-15. Estos autores concluyeron que la concentración de centros de titanio superficiales era muy baja debido a las condiciones de síntesis a las que se llevaron a cabo la preparación de los materiales. Sin embargo, son pocos los estudios publicados para comprobar la accesibilidad de estos centros metálicos en materiales Ti-SBA-15. En este apartado de la discusión de resultados se realizará un estudio de la accesibilidad de los centros de titanio del material mesoestructurado SBA-15 con las mejores propiedades físicoquímicas y texturales de los sintetizados, muestra S-13. Para estudiar la accesibilidad de las especies metálicas se han empleado diferentes técnicas termoquímicas y espectroscópicas. En concreto estas técnicas son:

1. Desorción térmica programada de amoniaco (DTP).
2. Espectrofotometría de reflectancia difusa en ultravioleta visible e infrarrojo cercano (RD-UV-Vis-NIR) adsorbiendo moléculas sonda en los centros de titanio.

El procedimiento para llevar a cabo los análisis del estudio de accesibilidad de los centros de titanio con dichas técnicas se describe en detalle en el procedimiento experimental, apartado *III.* Con fines comparativos se ha utilizado el material TS-1 que se caracteriza por una elevada accesibilidad de los centros de titanio y cuyas propiedades se resumen en el Apéndice.

I.2.1. Desorción térmica programada de amoniaco.

El estudio del estado de coordinación de las especies de titanio en materiales Ti-MCM-41, mediante la espectroscopía FT-IR, reflectancia difusa en ultravioleta-visible y fotoluminiscencia, adsorbiendo amoniaco como molécula sonda se han descrito en bibliografía (Gianotti y col., 2002). Estos estudios muestran que el amoniaco se quimiadsorbe en los centros de titanio, modificando la esfera de coordinación de dichos centros. En la presente investigación se han llevado a cabo ensayos de desorción térmica programada de amoniaco (DTP) con el objeto de determinar la accesibilidad de las especies metálicas del material Ti-SBA-15 sintetizado mediante el método descrito en el presente trabajo de investigación.

Resultados y Discusión

En la Figura 60 se presentan los resultados de DTP de amoniaco del material silíceo Ti-SBA-15 con diferente contenido de titanio (muestra S-4 y S-13), y se compara con dos materiales de referencia, el material SBA-15 puramente silíceo y el material zeolítico TS-1. La señal del TCD se ha normalizado por centro de titanio para poder realizar una comparación cuantitativa entre los diferentes materiales. La señal característica de la desorción de amoniaco en los materiales con especies de titanio tiene lugar entorno a 225 °C, señal que no se aprecia en el material SBA-15 puramente silíceo, confirmando la existencia de interacción del amoniaco con los centros de titanio. Además, la desorción del amoniaco en los materiales Ti-SBA-15 se produce a mayores temperaturas que la del material TS-1, lo cual se encuentra relacionado con la mayor fortaleza de la interacción de los centros de titanio en estos materiales comparado con los de la zeolita. Del mismo modo, se observa que las áreas normalizadas de la señal de TCD del material TS-1 y Ti-SBA-15 son similares, demostrando la accesibilidad de los especies de titanio en los materiales Ti-SBA-15 y, confirmando las ventajas de utilizar $(\text{Cp})_2\text{TiCl}_2$ como precursor metálico.

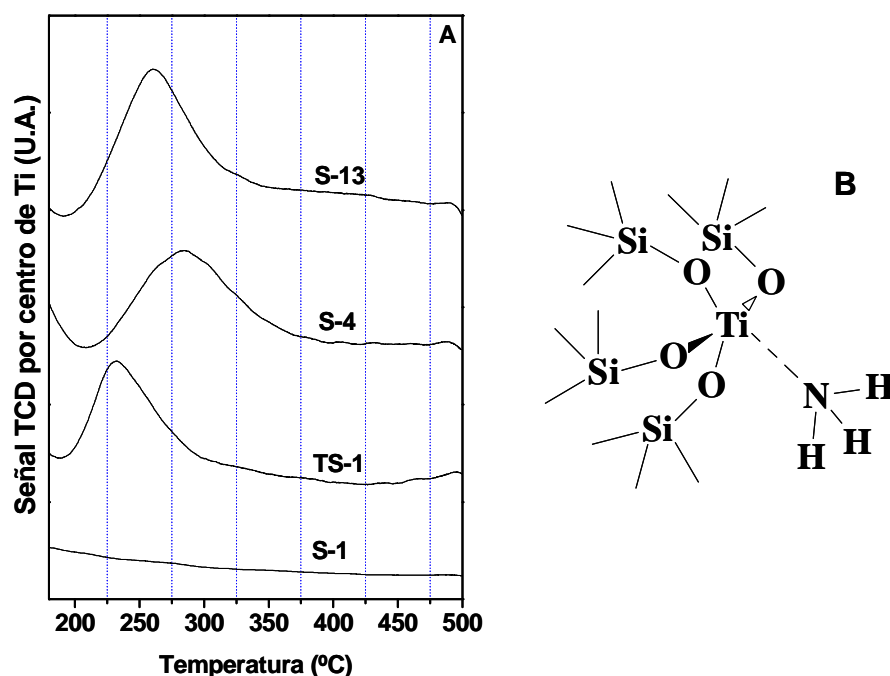


Figura 60. **(A)** DTP de amoniaco de los materiales con titanio y SBA-15 puramente silíceo, **(B)** Esfera de coordinación de los centros de titanio en presencia de amoniaco.

I.2.2. Espectrofotometría de reflectancia difusa en ultravioleta visible e infrarrojo cercano (RD-UV-Vis-NIR) adsorbiendo moléculas sonda.

Con el objeto de profundizar en el estudio de la accesibilidad de los centros de titanio se han realizado análisis espectroscópicos de reflectancia difusa en UV-Vis y NIR de moléculas sondas quimiadsorbidas en los centros de titanio.

La espectroscopia de reflectancia difusa de ultravioleta visible es una técnica de caracterización que ha sido utilizada por diferentes investigadores para determinar el entorno de las especies de titanio (Chen y col., 2004). Además, mediante la adsorción de moléculas sonda apropiadas se puede estudiar la accesibilidad de los centros metálicos (Gianotti y col., 2007). En la presente investigación se han utilizado como moléculas sonda agua, hidróperóxido de terc-butilo y peróxido de hidrógeno (agentes oxidantes típicos de procesos de epoxidación de olefinas).

1. Adsorción de agua como molécula sonda

En la Figura 61 se esquematiza la interacción de moléculas de agua con los centros de titanio. Se pueden llegar a adsorber dos moléculas de agua por centro de titanio expandiéndose la esfera de coordinación del titanio desde tetraédrica a octaédrica (Bordiga y col., 1994). El material Ti-SBA-15 (muestra S-13) ha sido sometido a diferentes presiones parciales de H₂O entre 2 y 15 mbar. En la Figura 62 se muestra los espectros de reflectancia difusa en UV-Vis (A) y NIR (B) de las muestras después del contacto con dicha atmósfera durante el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de adsorción. En la zona UV-Vis, cuando la presión parcial de agua es 15 mbar (espectro a) se observa una ancha e intensa banda de absorción centrada a 225 nm. Cuanto menor es la P_{H₂O}, (espectro b) y (espectro c), la banda adsorción se centra a menores longitudes de onda (P_{H₂O} = 2 mbar, 216 nm; P_{H₂O} = 5 mbar, 221 nm). Cuando el material que ha interactuado con las moléculas de agua se somete a vacío (espectro d, 214 nm), vacío y tratamiento térmico a 200°C (espectro e, 212 nm) o se calcina a 550°C en atmósfera de oxígeno (espectro f, 210 nm), se aprecia que la banda de absorción del entorno de las especies de titanio se desplaza a menores longitudes de onda, debido a la eliminación de las moléculas de agua. Estos resultados indican que los centros de titanio son accesibles ya que se produce un cambio en el estado de coordinación del titanio cuando el material se pone en contacto con moléculas de agua, pasando de una coordinación tetraédrica a una octaédrica.

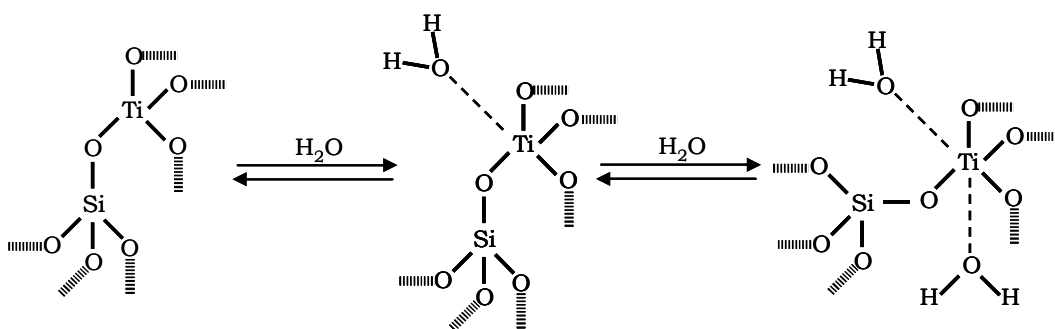


Figura 61. Interacción de moléculas de agua con los centros de titanio.

En la región NIR, la bandas de adsorción a 1364 nm y 2210 nm son debidas a los grupos silanol libres (Gianotti y col., 2007). Estas dos bandas disminuyen de intensidad con el aumento de la presión parcial de agua debido a la interacción de los grupos silanol libres con las moléculas de agua. Esta disminución se ve acompañada por la aparición de una señal a 1900 nm asignada a las moléculas de agua adsorbida. Esta última banda desaparece completamente simplemente con someter a la muestra a vacío (espectro d).

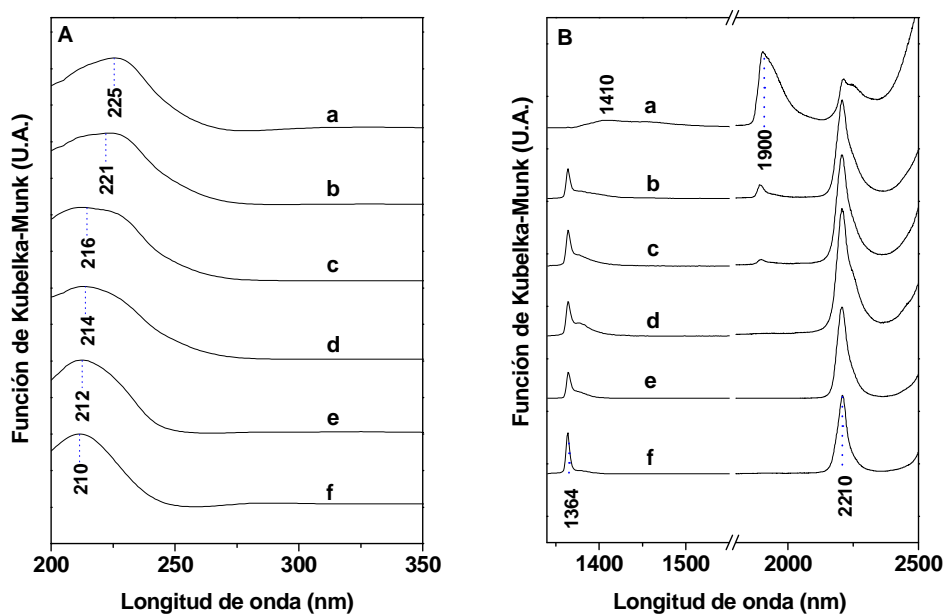


Figura 62. Espectros RD-UV-Vis (A) y NIR (B) del material mesoestructurado Ti-SBA-15. a) $P_{H_2O} = 15$ mbar., b) $P_{H_2O} = 5$ mbar, c) $P_{H_2O} = 2$ mbar, d) Muestra desgasificada a vacío e) Muestra desgasificada a vacío y 200 °C, f) Muestra calcinada a 550 °C en flujo de O_2

A la vista de los resultados, se puede concluir que los centros de titanio interaccionan con las moléculas de agua, siendo un proceso reversible ya que la especies de titanio recuperan el estado de coordinación tetraédrica al someter el material a vacío.

2. Adsorción de hidroperóxido de terc-butilo

En las reacciones de epoxidación con materiales silíceos funcionalizados con titanio, el hidroperóxido de terc-butilo se utiliza normalmente como agente oxidante. La interacción del oxidante con los centros de titanio (IV) y la naturaleza de los complejos formados son cruciales para entender el mecanismo de epoxidación y estimar la estabilidad del catalizador resultante. En este ensayo el material Ti-SBA-15 (muestra S-13) se puso en contacto con TBHP anhidro durante el tiempo necesario para obtener una impregnación adecuada. La muestra con el agente oxidante presenta un color amarillo pálido, indicativo de la formación del complejo peroxo-Ti(IV) formado (Bordiga y col., 2002).

En la Figura 63 se muestra los espectros de reflectancia difusa en UV-Vis antes y después de la interacción de TBHP con los centros de titanio. La adsorción del TBHP en el material produce un desplazamiento de la banda de absorción típica del entorno tetraédrico (espectro a; 210 nm) a mayores longitudes de onda, apareciendo dos señales a 236 y 253 nm, respectivamente. Este desplazamiento de la banda de absorción es debido a la interacción de los centros de titanio con la molécula de oxidante para formar el peroxo complejo que presenta una esfera pentacoordinada. Después de la reactivación con O₂ a 550°C, los entornos de titanio recuperan completamente su estado inicial (espectro c).

Estos resultados confirman la accesibilidad de los centros de titanio ya que se produce un cambio del estado de coordinación de las especies de titanio debido a la interacción con las moléculas de TBHP. Además, se ha probado la reversibilidad de la coordinación del hidroperóxido al centro de titanio, como ocurría con las moléculas de agua.

3. Adsorción de peróxido de hidrógeno

El peróxido de hidrógeno es otro agente oxidante típico en reacciones de epoxidación de olefinas. En este caso, el material Ti-SBA-15 (muestra S-13) se puso en contacto con H₂O₂ durante el tiempo necesario para obtener una impregnación adecuada.

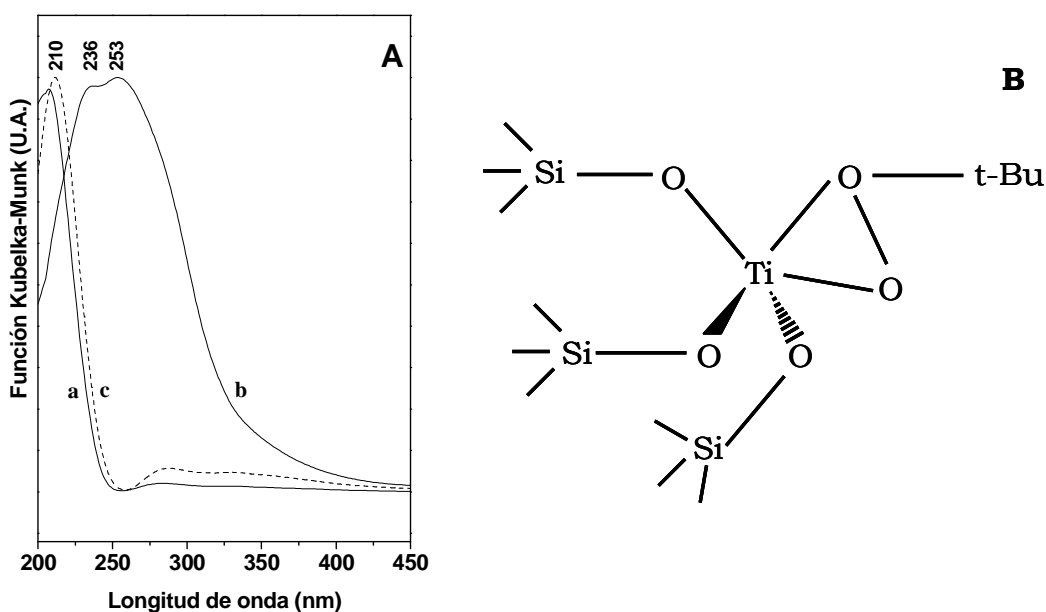


Figura 63. **(A)** Espectro de reflectancia difusa en UV-Vis del material Ti-SBA-15: a) material calcinado antes de la adsorción de TBHP, b) después de la adsorción de TBHP a temperatura ambiente, c) reactivación del material en O_2 a $550^\circ C$, **(B)** Esfera de coordinación de los centros de titanio en presencia de hidroperóxido de terc-butilo.

En la Figura 64 se muestran los espectros de reflectancia difusa en UV-Vis antes y después de la interacción del H_2O_2 . La adsorción del peróxido de hidrógeno produce un desplazamiento de la banda de absorción típica del entorno tetraédrico (espectro a; 210 nm) a mayores longitudes de onda, apareciendo una señal a 263 nm, respectivamente. Este desplazamiento de la banda de absorción es debido a la interacción de los centros de titanio con la molécula de oxidante para formar el peroxo complejo. En este caso, a diferencia de lo que sucedía con la impregnación del material Ti-SBA-15 con TBHP, después de la reactivación con O_2 a $550^\circ C$, los entornos de titanio no recuperan su estado inicial, apreciándose la presencia de dos bandas, una centrada a 210 nm atribuida a que una parte de las especies de titanio se encuentra en un estado de coordinación tetraédrica y, otra banda de absorción centrada entorno a 263 nm, indicativo de que una concentración de especies de titanio no han recuperado el estado de coordinación inicial. Este comportamiento espectroscópico sugiere que, la interacción de H_2O_2 con los centros de titanio del material SBA-15, se da a través de un proceso irreversible.

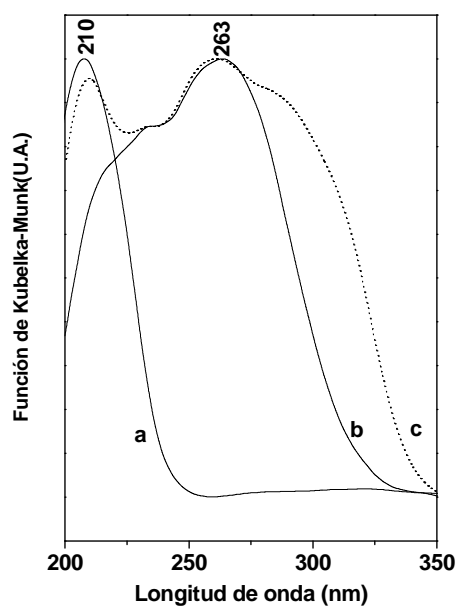


Figura 64. Espectro de reflectancia difusa en UV-Vis del material Ti-SBA-15: a) material calcinado antes de la adsorción de H_2O_2 , b) después de la adsorción de H_2O_2 a temperatura ambiente, c) reactivación del material en O_2 a $550^\circ C$.

Estos resultados espectroscópicos vuelven a confirmar la accesibilidad de los centros de titanio ya que se produce un cambio del estado de coordinación de las especies de titanio debido a la interacción con las moléculas de H_2O_2 , pero a diferencia del TBHP, en este caso, el proceso no es reversible.

Las técnicas de caracterización (desorción térmica programada y espectroscopía de reflectancia difusa en UV-Vis y NIR) con la adsorción de moléculas sonda han permitido determinar que las especies de titanio del material Ti-SBA-15 sintetizado en las condiciones descritas en el presente trabajo de investigación son accesibles.

I.3. TRATAMIENTOS POST-SÍNTESIS DE LOS MATERIALES FUNCIONALIZADOS CON TITANIO.

I.3.1. Eliminación del surfactante.

La eliminación de surfactante ocluido en el interior de la estructura mesoporosa silícea suele llevarse a cabo de forma convencional mediante tratamientos térmicos de calcinación a temperaturas superiores a 500°C en atmósfera de aire. Este método provoca una variación en las propiedades texturales del material final, tales como contracción de la estructura porosa, pérdida de grupos hidroxilo superficiales, etc. Un método alternativo a éste es la extracción del surfactante con disolventes a reflujo (Zhao y col., 1998A), principalmente con etanol o mezclas etanol-ácido clorhídrico. Las suaves condiciones de operación permiten, además de la preservación de la estructura, la recuperación del surfactante para su posterior reutilización, ya que no se ve degradado durante el proceso de síntesis. Además, los métodos de eliminación de surfactante por extracción con disolventes encuentran aplicación en el tratamiento de materiales mixtos organosilíceos, donde parte de la composición del material tiene naturaleza orgánica, por lo que la calcinación no se puede emplear como forma de eliminación de surfactante (Huang y col., 2003). En el caso del material Ti-SBA-15 el método de extracción también influye en los ligandos que acompañan a los centros de titanio (Figura 65). Los tratamientos térmicos permite la eliminación completa del surfactante y los ligandos Cp coordinados a los centros de titanio que son sustituidos por grupos -OH (Maschmeyer y col., 1995). En el caso del lavado con etanol los ligandos Cp son sustituidos por grupos etoxi que se coordinan con los centros de titanio. Estos tratamientos de extracción presentan el inconveniente de una eficacia en la eliminación de surfactante inferior a la correspondiente a los métodos térmicos (van Grieken y col., 2003). En este apartado se estudia la influencia del tipo de tratamiento de eliminación del surfactante sobre las propiedades fisicoquímicas y estructurales del material Ti-SBA-15 (material S-13).

La Figura 66 recoge los espectros de difracción de rayos X a bajo y alto ángulo del material Ti-SBA-15 calcinado y lavado con etanol a reflujo. Los análisis de difracción de rayos X a bajo ángulo (**A**) presentan el difractograma típico de los materiales SBA-15 con ordenamiento hexagonal para ambos materiales. En ambos casos son visibles las señales correspondientes a las difracciones de Bragg entre planos indexadas como d_{100} , d_{110} y d_{200} representativas de una simetría P6/mmc. Todo ello es indicativo de la buena calidad en el ordenamiento mesoscópico de los materiales sintetizados. En los difractogramas de rayos X a alto ángulo (**B**) se observa una sola señal de difracción centrada a 23° característica de la sílice, no apreciándose la presencia de anatasa.

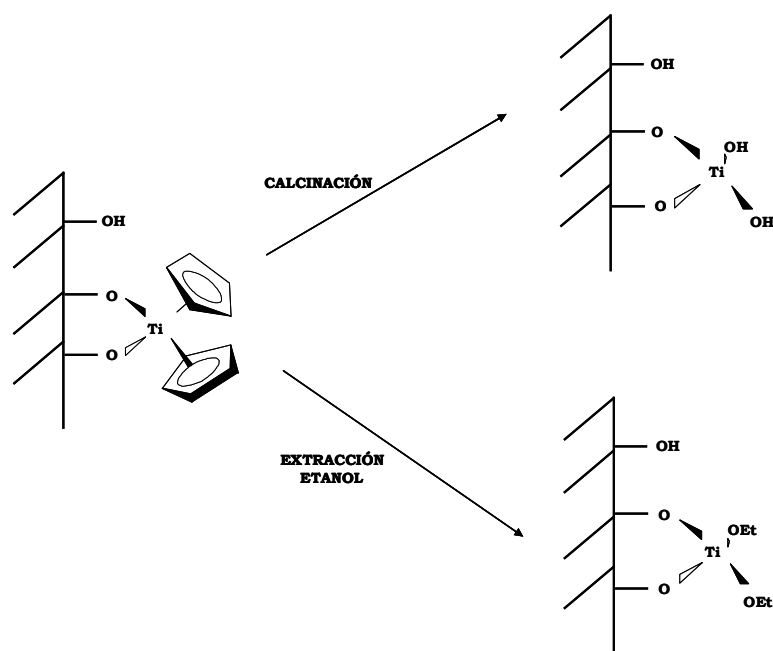


Figura 65. Procedimiento de calcinación y extracción de etanol para la eliminación de surfactante en los materiales mesoestructurados.

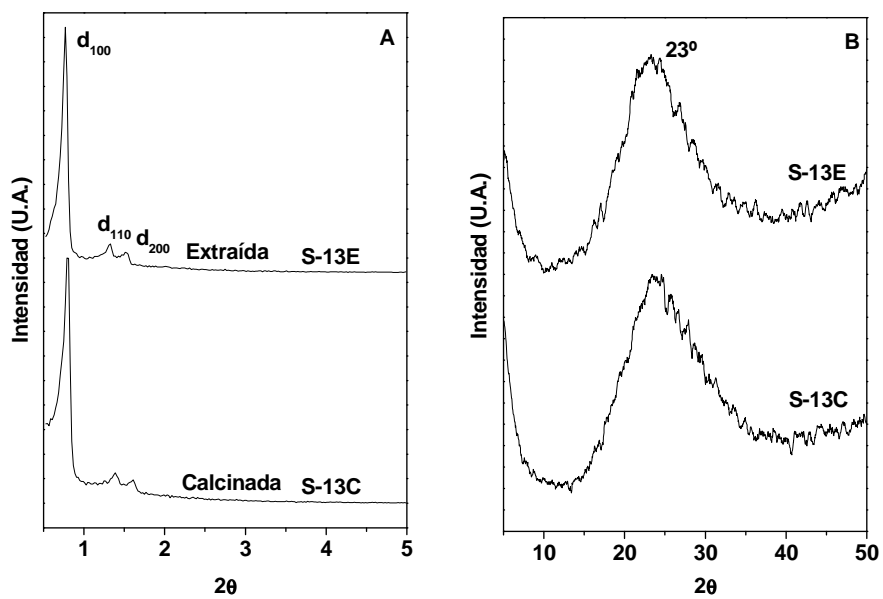


Figura 66. Difractogramas de rayos X del material calcinado (S-13C) y extraído (S-13E): **(A)** Bajo ángulo, **(B)** Alto ángulo.

Los resultados de la difracción de rayos X a alto ángulo se confirman mediante la espectroscopia por reflectancia difusa en UV-Vis. En la Figura 67A y B se presentan los espectros UV-Vis del material Ti-SBA-15 sin eliminar el surfactante (espectro a), lavado con etanol (espectro b) y calcinado (espectro c). En todos los casos se aprecia una intensa banda de absorción centrada a 210 nm atribuida a especies de titanio en coordinación tetraédrica en la estructura silícea (Zhang y col., 1996). Sin embargo, el material después de síntesis o tras lavado con etanol presenta una banda de absorción centrada a 325 nm que podría estar asociada a la presencia de óxido de titanio (titanio octaédrico) resultante de un bajo grado de dispersión de las especies metálicas. No obstante, esta banda de absorción se elimina completamente después de la calcinación del material (espectro c). Estos resultados indican que esta banda de absorción está relacionada con la presencia de anillos ciclopentadienilo que absorben a longitudes de onda similares al TiO_2 , los cuales no son completamente eliminados mediante lavado con etanol a reflujo.

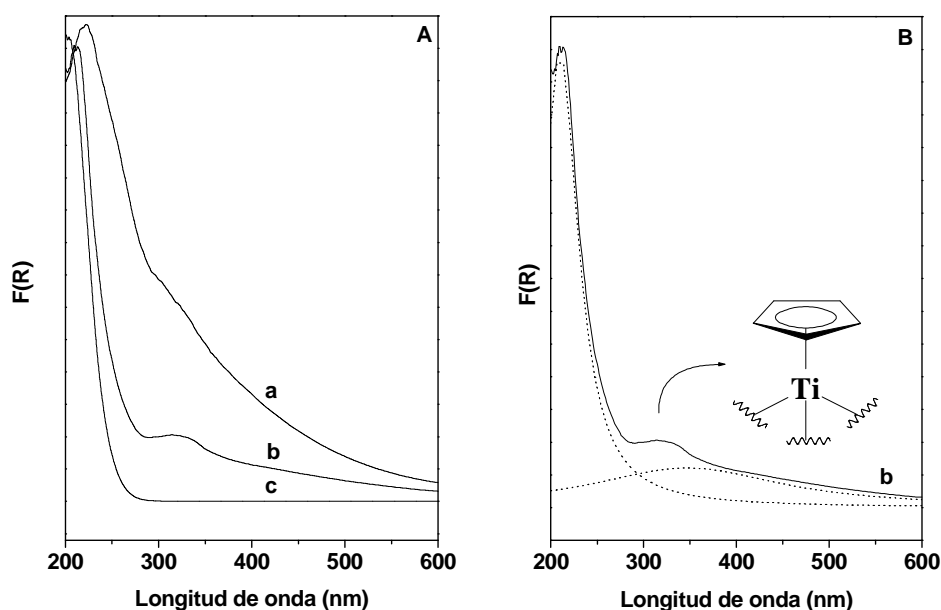


Figura 67. Espectros de reflectancia difusa en UV-Vis: **(A)** (a) material sin eliminación de surfactante, (b) material lavado con etanol, (c) material calcinado; **(B)** Deconvolución del espectro correspondiente al material S-13E.

El material Ti-SBA-15 calcinado y extraído se ha caracterizado mediante isoterma de adsorción-desorción de N_2 a 77 K. La Figura 68 muestra estos análisis así como las distribuciones de tamaño de poro en el rango mesoscópico. Las isoterma recogidas son, para los dos materiales de estudio, de tipo IV, según la clasificación de la IUPAC, presentando ciclo de histéresis de tipo H1, característicos de los materiales SBA-15. Ambos tratamientos permiten obtener

materiales con propiedades texturales similares (Tabla 20). No obstante, el tratamiento térmico origina una contracción estructural como se observa del menor tamaño de poro.

Tabla 20. Propiedades físico-químicas de los materiales obtenidos con distintos métodos de eliminación de surfactante.

Muestra	Ti ^a (%)	In.Ti ^b (%)	Adsorción-Desorción de N ₂			Difracción de rayos X		e _{pared} ^h (Å)
			S _{BET} ^c (m ² /g)	V _P ^d (cm ³ /g)	D _p ^e (Å)	d ₁₀₀ ^f (Å)	a ₀ ^g (Å)	
S-13C	0,84	14,0	809	0,95	92	111	128	36
S-13E	0,56	9,3	776	0,96	102	112	129	27

^a Porcentaje de titanio en peso en el material final. ^b Porcentaje de incorporación de titanio en la estructura silicea ^c Determinado por el método B.E.T.. ^d Volumen total de poro a P/P₀ = 0,985. ^e Calculado mediante el método B.J.H. usando la corrección K.J.S.. ^f Espaciado d(100). ^g a₀ = 2d₁₀₀/3^{1/2}. ^h Espesor de pared = a₀ - D_p

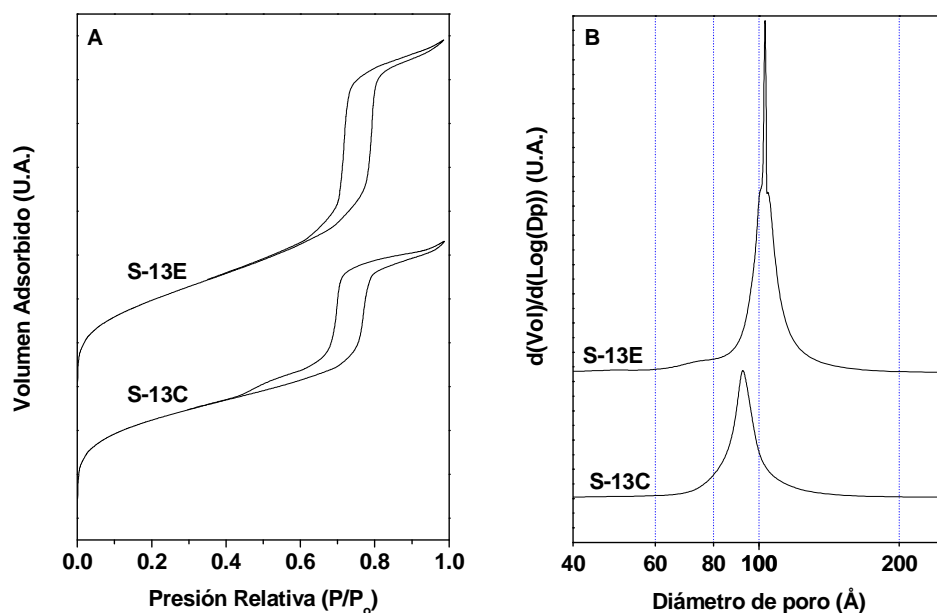


Figura 68. (A) Isothermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K, (B) Distribución del tamaño de poro en el rango mesoscópico.

Con el objeto de profundizar en las propiedades texturales del material Ti-SBA-15 después de los diferentes tratamientos, se ha calculado el contenido de microporos de los diferentes materiales. Estos resultados se muestran en la Tabla 21. Obviamente, y como ya ha sido descrito por otros autores (van Grieken

Resultados y Discusión

y col., 2003) el lavado con disolvente no es capaz de eliminar las moléculas de óxido de etileno que queden ocluidos en la pared silicea y por tanto el volumen de microporos es menor si se compara con la muestra calcinada. Sin embargo debe destacarse la elevada microporosidad presente en el material Ti-SBA-15 extraído si se compara con un material SBA-15 puramente silíceo sometido al mismo tratamiento ($V_{\mu p} = 0,07 \text{ cm}^3/\text{g}$; van Grieken y col., 2003). Estos resultados confirman de nuevo que la presencia del precursor de titanio origina una microporosidad adicional en los materiales.

Tabla 21. Propiedades texturales microporosas: método de eliminación del surfactante.

Muestra	$V_{\mu p}^a$ (cm^3/g)	$S_{\mu p}^b$ (m^2/g)	V^c (%)	S^d (%)
S-13C	0,17	377	17,8	46,6
S-13E	0,10	212	10,4	27,3

^a Volumen de microporos calculado mediante el método de la curva-t. ^b Superficie específica de los microporos calculado mediante el método de la curva-t. ^c Porcentaje de volumen de microporos calculado como $V_{\mu p}/V_p$. ^d Porcentaje de superficie específica de microporos calculado como $S_{\mu p}/S_{\text{BET}}$.

La Figura 69 muestra la imagen recogida por microscopía electrónica de transmisión del material Ti-SBA-15 que se ha lavado con etanol a reflujo para llevar a cabo la eliminación del surfactante. Se aprecia claramente el buen grado de ordenamiento mesoscópico presente en este material al igual que ocurría con el material calcinado.

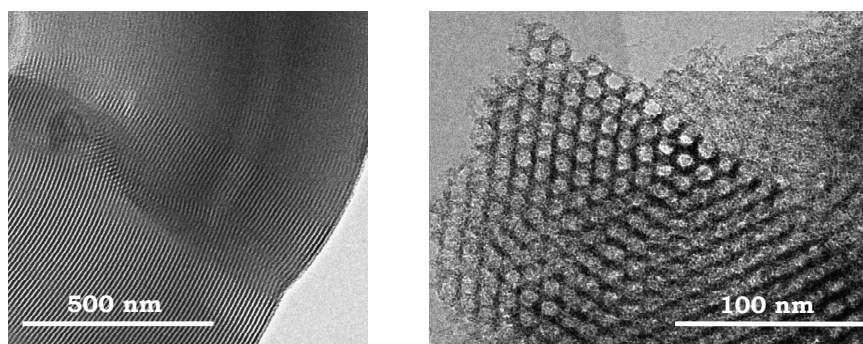


Figura 69. Imágenes TEM a diferentes aumentos del material S-13E.

Uno de los puntos críticos en el tratamiento de eliminación del surfactante es la eficacia de extracción. Para determinar esta eficacia se han realizado análisis termogravimétricos de las muestras después de síntesis y una vez sometidas a los tratamientos de eliminación de surfactante. En la Figura 70 se muestra el análisis termogravimétrico de un material Ti-SBA-15 después de síntesis. Este material presenta una pérdida global de masa de un 62,7%. Esta

pérdida se atribuye a la descomposición y desorción del surfactante y de los grupos ciclopentadienilo (II+III) y, a la pérdida de agua generada en la condensación de grupos hidroxilo superficiales (IV).

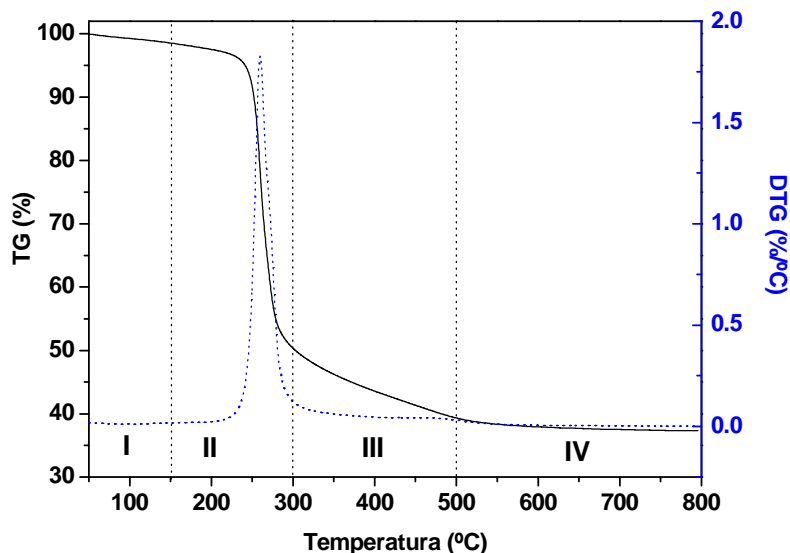


Figura 70. Termogravimetría de un material Ti-SBA-15 sin eliminación del surfactante (S-13A).

El tratamiento térmico de los materiales mesoestructurados por calcinación a elevadas temperaturas en atmósfera de aire, elimina y destruye completamente las especies de surfactante, impidiendo su recuperación, así como las especies de ciclopentadienilo. En cambio después de ser sometido a un lavado con etanol a reflujo, se elimina gran parte del contenido orgánico, pero no es total la eficacia de eliminación del surfactante. Esto se comprueba en la Figura 71, donde se representa el análisis termogravimétrico de un material Ti-SBA-15 después de ser sometido a un lavado con etanol. En la figura se observan principalmente dos contribuciones de pérdida de masa. La primera de las señales entorno a los 100°C (I) se debe a pérdidas por evaporación del agua ocluida en el material. La segunda de las señales corresponde a la pérdida de masa del surfactante y en menor medida de los anillos ciclopentadienilo, comprendida entre los 200°C y 500°C (II + III). Se observa que la pérdida de surfactante tiene lugar en dos etapas. La primera etapa entre 200°C y 300°C corresponde a la pérdida de surfactante de los mesoporos (II) y, la segunda etapa, entre 300°C y 500°C se trata del surfactante que se encuentra en los microporos (III). El hecho de que el surfactante de los microporos se descompone a mayor temperatura se debe a que las interacciones entre surfactante y sílice son de mayor fortaleza. La última zona (IV), corresponde a la etapa de

deshidroxilación.

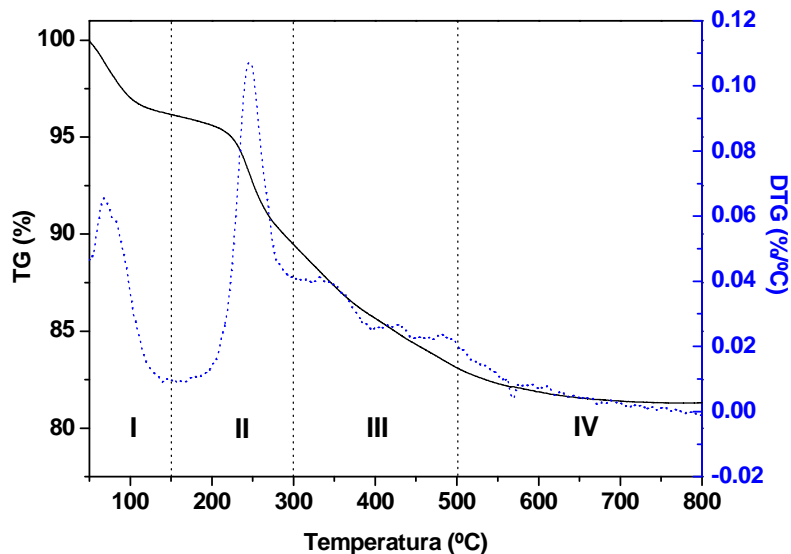


Figura 71. Termogravimetría de una material Ti-SBA-15 lavado con etanol (S-13E).

En la Tabla 22 se muestran las pérdidas de masa asociada a cada una de las etapas de los distintos materiales. A partir de la pérdida de masa de las regiones II+III del material S-13A y S-13E se determina que la eficacia de extracción de compuestos orgánicos (surfactante + grupos ciclopentadienilo) con respecto al tratamiento térmico a elevadas temperaturas es de aproximadamente un 80 %.

Así mismo, se observa que mientras que la cantidad de surfactante libre eliminado en la etapa II es similar para los materiales con y sin titanio (S-1E y S-13E), la cantidad de surfactante ocluida en los microporos (región II) es un 30 % superior en el caso del material funcionalizado con titanio. Estos resultados están en concordancia con la conclusión enunciada en apartados anteriores acerca de la incidencia de las especies de titanio en la microporosidad de estos materiales. Por otro lado, los fenómenos de deshidroxilación (región IV) son también más importantes en el material que contiene titanio, probablemente como consecuencia de una mayor población de grupos silanol.

Los diferentes tratamientos de eliminación de surfactante pueden afectar de forma diferente a la concentración de grupos silanol en el material y por tanto a sus propiedades superficiales. Para la determinación comparativa de la concentración de estos grupos se ha empleado la resonancia magnética nuclear en estado sólido de ^{29}Si (RMN) y la espectroscopia de infrarrojo (FT-IR).

Tabla 22. Porcentaje en peso del material SBA-15 y Ti-SBA-15 analizado mediante análisis termogravimétrico.

Material	I ^a (%)	II ^b (%)	III ^c (%)	IV ^d (%)	Totale ^e (%)
S-13A ^f	1,36	48,46	10,84	2,04	62,70
S-1E	3,60	6,00	4,25	1,25	15,10
S-13E	3,89	6,62	6,39	1,80	18,70

^a Contenido de agua. ^b Pérdida de masa originada principalmente por el surfactante contenido en los mesoporos. ^c Pérdida de masa originada principalmente por el surfactante contenido en los microporos. ^d Pérdida de masa originada por la deshidroxilación de los grupos silanol. ^e Pérdida de masa total. ^f Material Ti-SBA-15 después de síntesis.

La Figura 73A muestra los análisis de RMN ²⁹Si del material Ti-SBA-15 calcinado y extraído. Las dos muestras presentan tres bandas asociadas a especies Q² (δ = -90 ppm), Q³ (δ = -100 ppm), y Q⁴ (δ = -110 ppm) (Figura 72). Las bandas correspondientes a las especies Q² (átomos de Si enlazados a otros 2 átomos de Si a través de un enlace Si-O-Si, quedando los otros dos enlaces ocupados por especies del tipo -OH, -OH₂ o -OR) y Q³ (átomos de Si enlazados a otros 3 átomos de Si a través de un enlace Si-O-Si, quedando el cuarto enlace ocupado por otra especie del tipo -OH, -OH₂ o -OR) se asignan a la presencia de grupos silanol (defectos estructurales y superficiales). Las especies Q⁴ están atribuidas a especies de silicio completamente condensadas (átomos de Si enlazados a otros 4 átomos de Si a través de un enlace Si-O-Si). La proporción relativa de las especies Qⁱ permite conocer el grado de condensación de la red conformada por la sílice polimerizada. La presencia de numerosos grupos OH es indicativa de un grado de condensación bajo que puede originar un aumento del carácter hidrofílico del material.

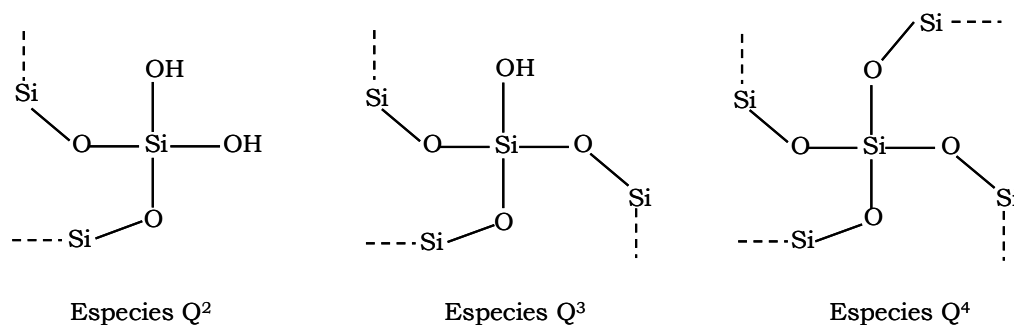


Figura 72. Especies Q de los análisis de RMN de ²⁹Si.

El modo de análisis de los ensayos de ^{29}Si RMN no utiliza la polarización cruzada de forma que el área de cada una de las señales recogidas es proporcional a la abundancia de las diferentes especies. La deconvolución del espectro permite calcular la proporción de cada una de las especies de silicio presentes en la muestra. De este modo, el cálculo de la relación de áreas $(Q^2+Q^3)/\Sigma Q^i$ proporciona información acerca de la cantidad y concentración de grupos silanol presente en la muestra.

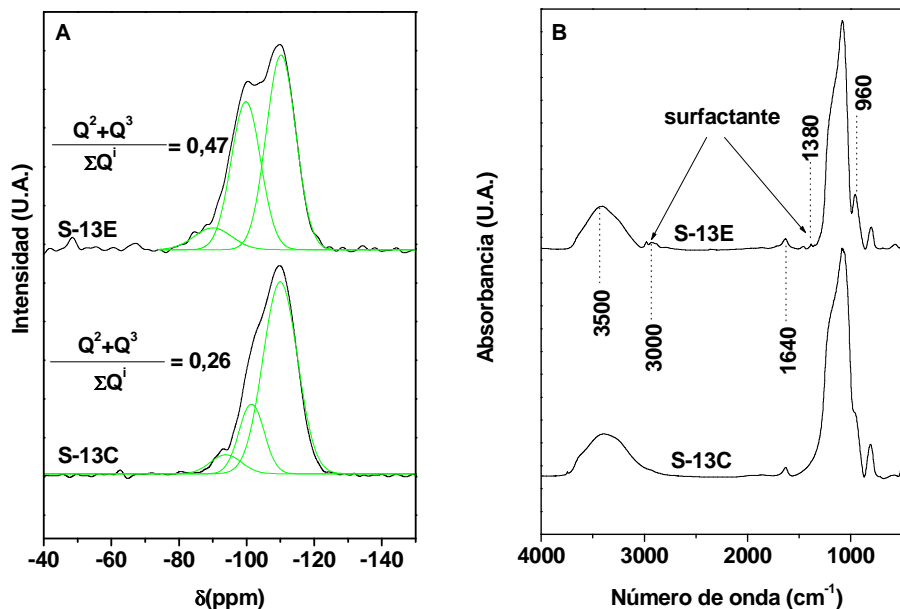


Figura 73. Materiales calcinado y extraído: **(A)** Análisis de RMN ^{29}Si , **(B)** Espectros FT-IR.

El material calcinado muestra una menor relación $Q^2+Q^3/\Sigma Q^i$ debido a que la calcinación implica elevadas temperaturas para la eliminación del surfactante, favoreciéndose procesos de deshidroxilación de la sílice, dando lugar a la formación de moléculas de agua por condensación de grupos hidroxilo cercanos. Esta condensación provoca un mayor grado de reticulación en el material calcinado, lo que a priori debe conferirle mayor estabilidad.

La otra técnica de caracterización que se puede utilizar para la comparación de la concentración de grupos silanol, es la espectroscopia FT-IR. En la Figura 73B se muestran los espectros de FT-IR de ambas muestras tras el tratamiento de eliminación del surfactante. La banda de absorción centrada en 3500 cm^{-1} es indicativa de la cantidad de grupos hidroxilo, enlace O-H, similar aparentemente en ambos materiales. Sin embargo, dicha banda por si sola no sería suficiente para comparar cual de los dos materiales presenta mayor o menor cantidad de grupos $-\text{OH}$, ya que la intensidad de esta banda se puede ver afectada por el contenido de agua presente en el material, comprobándose la

presencia de esta molécula por la banda que se encuentra centrada en 1640 cm^{-1} . La banda que denota la presencia de grupos silanol de una forma más fiable y que no se ve afectada por el contenido de agua, siendo su intensidad indicativa del contenido en grupos Si-O-H es la centrada en 960 cm^{-1} (Blasco y col., 1994). Como se aprecia en el espectro FT-IR, esta banda es más intensa en el material lavado con etanol. Mediante esta técnica espectroscópica se confirman los resultados del ^{29}Si RMN, y se muestra la mayor concentración de grupos hidroxilo en el material extraído. Además, en el caso de la muestra lavada con etanol se observan las señales correspondiente a los grupos orgánicos del surfactante y de los anillos ciclopentadienilo, bandas de absorción centradas en 3000 cm^{-1} (grupos C-H) y 1380 cm^{-1} (grupos C=C), lo que está en concordancia con los análisis termogravimétricos.

En la Tabla 21 se recoge el contenido de titanio de los materiales después del tratamiento de calcinación y lavado con etanol a reflujo así como de la muestra sin tratamiento. Para comparar estos resultados es necesario expresar la composición másica de titanio en base libre de contenido orgánico (Tabla 23). A la vista de los resultados se aprecia que el contenido de titanio incorporado en el material después del lavado con etanol es inferior que el del material calcinado. Por otro lado, el material calcinado muestra un contenido de titanio en base libre de orgánico similar al material después de la síntesis. Estos resultados indican que el procedimiento de lavado con etanol produce lixiviado parcial de la especie metálica y confirmaría la interacción de las moléculas de etanol con el precursor de titanio.

Tabla 23. Contenido de titanio en base libre de contenido orgánico.

Material	SiO₂^a (%)	Orgánico^b (%)	Ti^c (%)	Ti^d (%)
S-13A	37,3	62,7	0,31	0,83
S-13E	81,3	18,7	0,56	0,69
S-13C	100,0	0,0	0,84	0,84

^a Contenido de sílice en el material. ^b Contenido de orgánico en el material. ^c Contenido de titanio en el material. ^d Contenido de titanio en base libre de contenido orgánico

Después del estudio del tratamiento de calcinación y lavado con etanol a reflujo se concluye que::

- 1. La eficacia de eliminación del surfactante y los grupos ciclopentadienilo con el tratamiento con etanol a reflujo no es del 100 % pero se obtienen materiales con propiedades estructurales y texturales similares a las que se producen con el tratamiento térmico de calcinación.*
- 2. La concentración de grupos hidroxilo es menor en el material calcinado.*
- 3. Se produce lixiviado parcial de las especies de titanio cuando se emplea el tratamiento de lavado con etanol a reflujo.*
- 4. El lavado con etanol a reflujo sería un método de eliminación de surfactante idóneo en el caso de materiales híbridos.*

I.3.2. Tratamiento de silanización.

Este procedimiento de funcionalización orgánica tiene por objeto la eliminación de los grupos hidroxilo superficiales, responsables de la descomposición del agente oxidante. Mediante este método se obtiene un material mesoestructurado más hidrofóbico que el material de partida con el objeto de mejorar las propiedades catalíticas en la epoxidación de olefinas (Corma y col., 2000). Este método consiste en la reacción entre el agente silanzante, que en el caso de la presente investigación se trata del 1,1,1,3,3,3-hexametildisilazano (HMDS), con los grupos silanol superficiales, ya que el carácter básico del átomo de nitrógeno activa el enlace O-H por la interacción $N \cdots H$. Esto hace que la sustitución del protón por el grupo trimetilsililo se vea favorecida. El proceso de silanización con HMDS se trata de un proceso autocatalítico. En la Figura 74 se esquematiza el proceso de silanización llevado a cabo en este trabajo de investigación. El resultado neto de la reacción de silanización es una disminución sustancial de la cantidad de grupos hidroxilo en superficie, ya que estos son sustituidos por grupos metílicos, produciéndose por tanto un cambio del carácter hidrofílico por otro más hidrofóbico, generado por los grupos metílicos.

Los espectros de difracción de rayos X a bajo ángulo de los materiales mesoestructurados calcinado y extraído tras su silanización (S13CS y S13ES) se muestran en la Figura 75. En todos los materiales se aprecia una señal de difracción nítida correspondiente a la dirección en el plano 100, y las señales adicionales correspondientes a las direcciones 110 y 200. Estos resultados son indicativos de que la silanización de los materiales no implica una pérdida de ordenamiento mesoscópico.

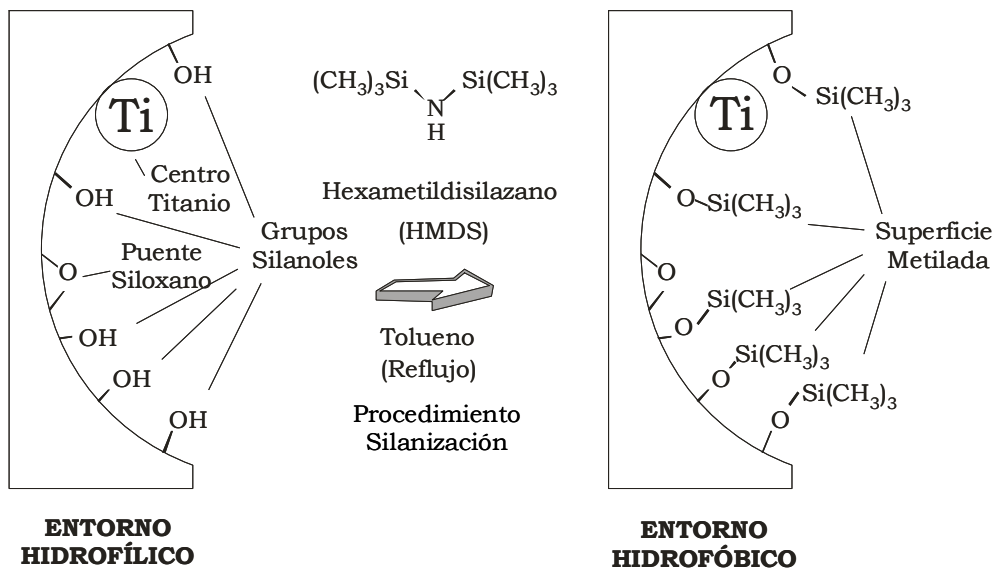


Figura 74. Proceso de silanización de materiales mesoestructurados.

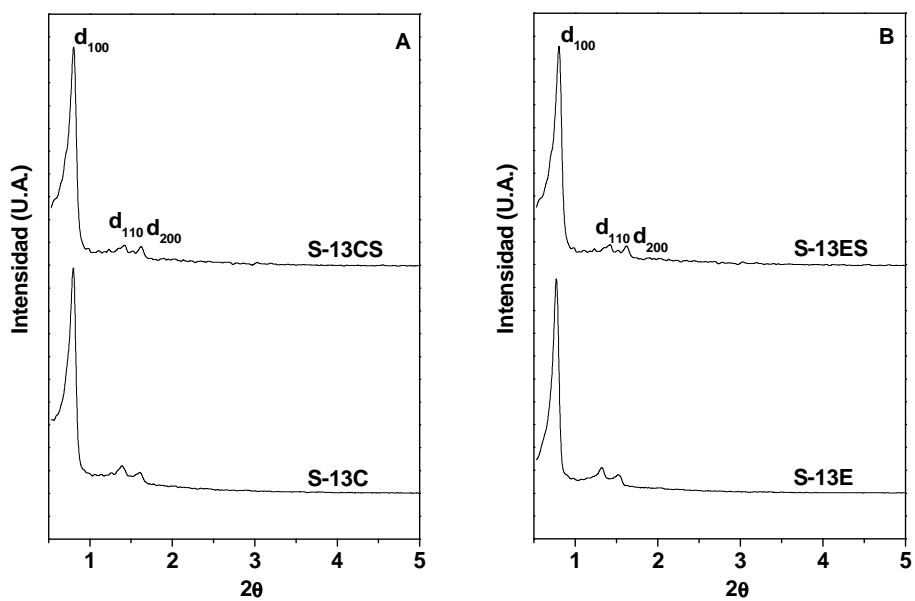


Figura 75. Difractogramas de rayos X: **(A)** materiales calcinados y silanizados, **(B)** materiales extraídos y silanizados.

Resultados y Discusión

En la Tabla 24 se resumen las propiedades fisicoquímicas y texturales de los materiales preparados en este estudio. El tratamiento de silanización afecta a las propiedades texturales de los materiales como se deduce de la importante disminución en la superficie específica y, ligeramente, en el tamaño medio y volumen total del poro. Este cambio en las propiedades texturales es atribuido a la incorporación de grupos trimetilsililos en la superficie de los poros de los materiales mesoestructurados.

Como ya se ha comentado, el método de silanización afecta a la concentración de grupos silanol en el material, dado que el proceso se basa en la reacción entre éstos y el agente silanizante. Para la determinación comparativa de estos grupos se ha empleado la resonancia magnética nuclear en estado sólido de ^{29}Si y la espectroscopía de infrarrojo (FT-IR).

Tabla 24. Propiedades fisico-químicas de los materiales silanizados.

Muestra	Adsorción-Desorción de N_2			Difracción de rayos X				
	Ti ^a (%)	In.Ti ^b (%)	S _{BET} ^c (m ² /g)	V _P ^d (cm ³ /g)	D _p ^e (Å)	d ₁₀₀ ^f (Å)	a ₀ ^g (Å)	e _{pared} ^h (Å)
S-13C	0,84	14,0	809	0,95	92	111	128	17
S-13E	0,56	9,3	776	0,96	102	112	129	27
S-13CS	0,71	-	582	0,81	83	113	130	48
S-13ES	0,43	-	495	0,90	102	115	132	30

^a Porcentaje de titanio en peso en el material final. ^b Porcentaje de incorporación de titanio en la estructura silícea. ^c Determinado por el método B.E.T.. ^d Volumen total de poro a $P/P_0 = 0,985$. ^e Calculado mediante el método B.J.H. usando la corrección K.J.S.. ^f Espaciado $d(100)$. ^g $a_0 = 2d_{100}/3^{1/2}$. ^h Espesor de pared = $a_0 - D_p$

En la Figura 76 se muestran los análisis ^{29}Si RMN de los materiales silanizados. Mediante la silanización se comprueba la eliminación y disminución de las señales Q² y Q³, respectivamente. Esto es indicativo de la disminución de la concentración de grupos silanol. En las muestras silanizadas se aprecia la aparición de una señal a 10 ppm procedente de los grupos trimetilsilano (Figura 74). La deconvolución del espectro permite calcular la proporción de átomos de Si funcionalizados orgánicamente. La relación de TMS/(TMS+Q) es un parámetro que proporciona información sobre el contenido de grupos trimetilsilano en el material, además de que se puede considerar como una forma indirecta de determinar su carácter hidrofóbico (Tabla 25).

La modificación superficial del material silíceo tiene también una repercusión en el espectro FT-IR. Los espectros obtenidos para los materiales antes y después del procedimiento de silanización se muestran en la Figura 77. Como se observa la banda de absorción centrada entorno a 3500 cm⁻¹, que corresponde con la vibración del enlace O-H, disminuye de manera significativa en los espectros FT-IR de los materiales silanizados. Paralelamente, la banda situada en 960 cm⁻¹, que es originada por uno de los modos de vibración de los

grupos Si-O-H, se ve prácticamente eliminada tras el proceso de silanización. La disminución de esta banda se observa con claridad en los espectros de los materiales extraídos. Estos resultados confirman la disminución del grado hidrofílico del material, hecho que corrobora la disminución de la intensidad de la banda situada a 1640 cm^{-1} para los materiales silanizados, y que corresponde con la presencia de agua adsorbida. Por último, es de destacar la aparición de las bandas situadas en 2950 y 850 cm^{-1} en el espectro correspondiente a los materiales silanizados y que se corresponden con modos de vibración del enlace C-H y de los grupos metilo respectivamente, ambos presentes en el grupo trimetilsilano anclado en la superficie.

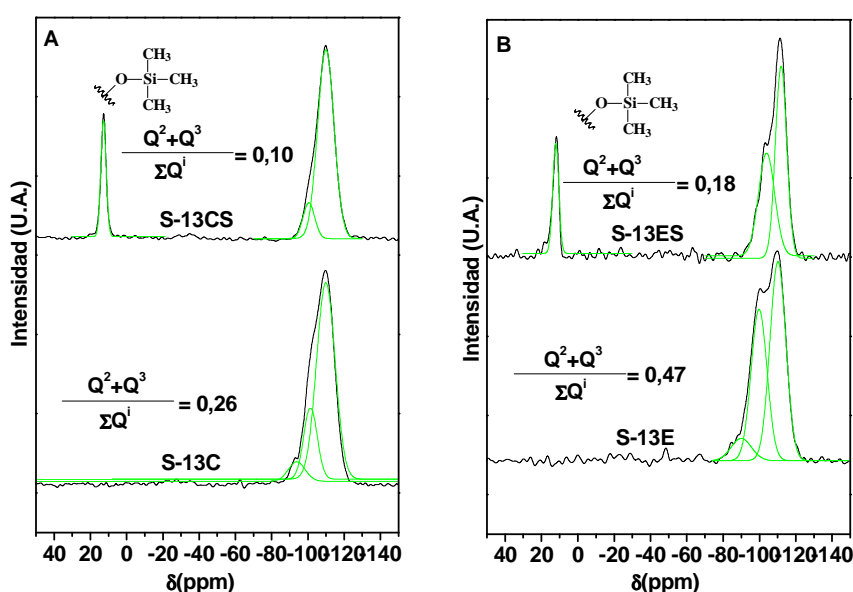


Figura 76. Análisis en estado sólido de RMN ^{29}Si : **(A)** Materiales calcinados y silanizados, **(B)** Materiales extraídos y silanizados.

En la Tabla 25 se muestra el porcentaje de átomos de silicio funcionalizados con grupos metilos y la cantidad de titanio en base libre de orgánico. En primer lugar el porcentaje de agente silanizante aumenta ligeramente en el material extraído lo que estaría de acuerdo con la presencia de una mayor concentración de puntos de anclaje al poseer mayor concentración de grupos hidroxilo. Por otro lado, los resultados de composición de titanio indican que el proceso de silanización en tolueno no produce lixiviación de las especies de titanio, ya que los materiales presentan idéntico porcentaje de titanio en base libre de material orgánico antes y después de la silanización.

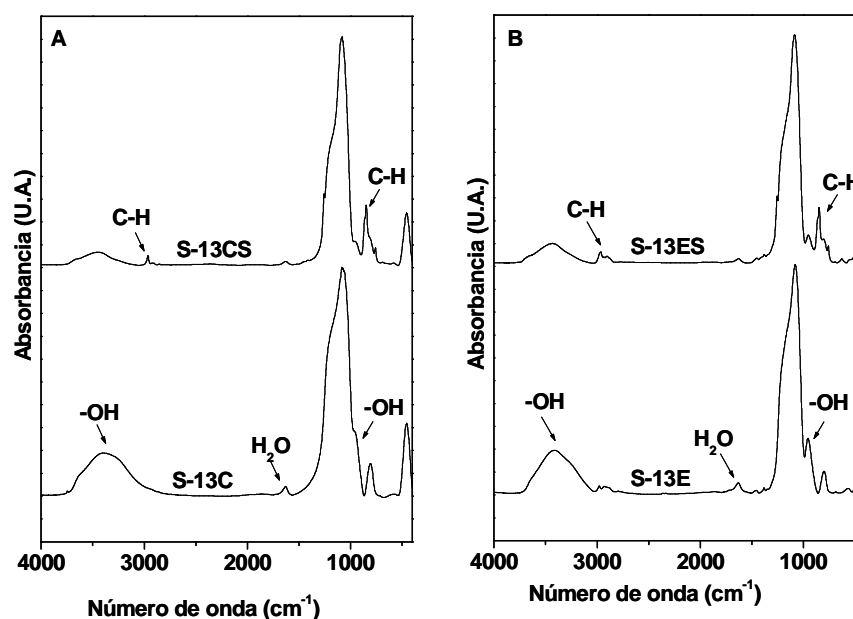


Figura 77. Espectros FT-IR: **(A)** materiales calcinados y silanizados, **(B)** materiales extraídos y silanizado.

Tabla 25. Composición másica de titanio en el material.

Material	$\frac{\text{TMS}}{\text{Q+TMS}}$ ^a	Ti ^b (%)	Ti ^c (%)
S-13C	-	0,84	0,84
S-13E	-	0,56	0,56
S-13CS	0,15	0,71	0,83
S-13ES	0,17	0,43	0,52

^a Porcentaje de átomos de silicio funcionalizados orgánicamente. ^b Porcentaje de titanio en el material. ^c Porcentaje de titanio en base libre de orgánico.

El tratamiento de silanización de los materiales Ti-SBA-15 permite la reducción de grupos silanol aumentando el carácter hidrofóbico de la superficie silicea. La eliminación de grupos silanol en estos materiales es un factor interesante desde el punto de vista de su aplicación en la epoxidación de olefinas.

I.4. EVALUACIÓN CATALÍTICA DE LOS MATERIALES Ti-SBA-15 EN LA EPOXIDACIÓN DE 1-OCTENO CON EBHP.

En esta apartado de la memoria se estudia el comportamiento catalítico de los materiales Ti-SBA-15 calcinado, extraído y silanizados en la reacción de epoxidación en fase líquida de 1-octeno utilizando hidroperóxido de etilbenceno como agente oxidante. Los resultados catalíticos se comparan con el material Ti/SiO₂ (detalles de la caracterización en el apéndice). La Tabla 26 muestra los resultados catalíticos obtenidos en la epoxidación de 1-octeno. En ella se recogen tras la primera y segunda hora de reacción la conversión de los reactivos y la selectividad del oxidante hacia la producción de epoxioctano. Finalmente, también se ha incluido la actividad catalítica por centro de titanio y, por hora para cada material, parámetro que permite la comparación de los diferentes catalizadores. La selectividad de 1-octeno a epóxido es del 100 % en todos los ensayos catalíticos no observándose productos secundarios de oxidación.

Tabla 26. Resultados de la epoxidación de 1-octeno con hidroperóxido de etilbenceno. Condiciones de reacción: temperatura = 110 °C, masa de catalizador = 1 g, relación molar EBHP a 1-octeno = 0,12.

Muestra	Ti ^a (%)	X _{EBHP} ^b (%)		X _{Octeno} ^c (%)		S _{EBHP} ^d (%)		TOF ^e (h ⁻¹)
		1h	2h	1h	2h	1h	2h	
S-13C	0,84	43,2	60,3	4,0	5,5	73,1	71,8	69
S-13E	0,56	49,6	63,6	5,0	6,3	80,0	78,5	120
S-13CS	0,71	41,2	52,0	4,6	6,4	88,4	96,7	95
S-13ES	0,43	52,3	68,0	6,1	8,0	92,7	92,6	198
Ti/SiO ₂	0,96	-	75,6	-	7,1	-	74,4	79
Ti/SiO ₂ Sil	0,86	-	89,9	-	9,7	-	85,7	120

^a Porcentaje de titanio en peso en el material final. ^b Conversión del oxidante. ^c Conversión de 1-octeno. ^d Selectividad del oxidante a epóxido ^e Moles de octeno reaccionados por mol de titanio y hora a las 2 h de reacción.

Los catalizadores S-13C y S-13E son los que presentan menores conversiones de sustrato después de dos horas de reacción. No obstante, los valores de conversión de sustrato para todos los materiales son bastante bajos (< 10 %) como consecuencia de que las condiciones de operación implican un exceso importante de 1-octeno en la mezcla de reacción (relación molar 1-octeno a hidroperóxido de etilbenceno de 8,3). Por otro lado, ambos materiales presentan valores similares de conversión de oxidante y de selectividad de oxidante hacia la formación del epóxido. Si se compara la actividad por centro de titanio y hora de ambos materiales a las dos horas de reacción se observa que el material extraído presenta una actividad por centro de titanio doble que el material calcinado. Estos resultados indicarían que los grupos etoxi que se han coordinado con los centros de titanio por sustitución de los ligandos

ciclopentadienilo tras lavado con etanol permiten aumentar la actividad intrínseca de los centros activos, con motivo de que los grupos etoxi son más fácilmente intercambiables por los R-OOH que los grupos -OH. Es importante señalar que el método de extracción de surfactante mediante lavado con etanol a temperaturas moderadas permite obtener materiales con comportamiento catalítico similar al material calcinado y con unas mejoras significativas en la actividad de los centros de titanio. Este aspecto es muy importante en la síntesis de materiales Ti-SBA-15 funcionalizados orgánicamente, los cuales no pueden ser sometidos a tratamientos térmicos para la eliminación del surfactante ya que se perdería la funcionalidad orgánica. Además, desde el punto de vista económico, la recuperación de surfactante es una etapa crucial para reducir costes en la preparación de materiales mesoestructurados.

El tratamiento de silanización con el objeto de eliminar los grupos silanol y aumentar el carácter hidrófobo de la superficie produce una mejora importante en el uso del oxidante. En ambos materiales se obtienen selectividades de EBHP a epóxido por encima del 90 %. Además, se produce un aumento considerable en la actividad de los centros de titanio como se observa en el aumento de la conversión de sustrato y de oxidante para ambos materiales silanizados. La presencia de un microentorno hidrofóbico en las cercanías de los centros de titanio favorece la difusión de 1-octeno y la rápida desorción de epóxido formado, lo que se traduce en un aumento de la actividad catalítica de las especies activas.

Repsol YPF ha desarrollado un catalizador de titanio basado en la impregnación de alcóxidos de titanio o titanocenos sobre sílice (de Frutos y col., 2000). Este catalizador ha sido utilizado con éxito en la epoxidación selectiva de olefinas con EBHP en fase líquida. En el presente apartado de la discusión se ha comparado el comportamiento catalítico de este material de referencia con el catalizador Ti-SBA-15. Los resultados catalíticos mostrados en la Tabla 26 indican una mayor conversión de sustrato y oxidante en el material Ti/SiO₂ con respecto a los materiales mesoestructurados Ti-SBA-15. Sin embargo, debe indicarse que el material Ti/SiO₂ posee contenidos en titanio ligeramente superiores a los materiales Ti-SBA-15 que podrían explicar la diferencia en los valores de conversión. Si se realiza la comparación, a través de actividad por centro de titanio, el material Ti-SBA-15 calcinado presenta actividad similar, y el extraído presenta incluso actividades superiores al material de referencia. Es importante destacar además que los materiales Ti-SBA-15 silanizados presentan selectividades superiores al material Ti/SiO₂. Los resultados catalíticos demuestran el buen comportamiento catalítico relacionado con la elevada accesibilidad de los centros de titanio que se determinó mediante diferentes ensayos de caracterización para el metal mesoestructurado funcionalizado con titanio. Otra razón, podría estar relacionado con la menor sensibilidad del catalizador Ti-SBA-15 a las impurezas presentes en el EBHP.

Los ensayos catalíticos de epoxidación confirman la accesibilidad de los centros de titanio determinados mediante desorción térmica programada de amoníaco y espectroscopia por reflectancia difusa en UV-Vis con adsorción de moléculas sonda. Por otro lado, este material presenta un comportamiento catalítico superior al material Ti/SiO₂ tanto desde el punto de vista catalítico como de selectividad del oxidante a epóxido. Además, la silanización de los materiales activa los centros de titanio y mejora el uso del oxidante como se ha comprobado en la reacción de epoxidación de 1-octeno.

CAPÍTULO II

AGLOMERACIÓN DE MATERIALES MESOESTRUCTURADOS Ti-SBA-15 Y APLICACIÓN CATALÍTICA EN REACCIONES DE EPOXIDACIÓN DE OLEFINAS EN LECHO FIJO

En el capítulo *I* de la presente discusión de resultados se optimizó el método de síntesis de los materiales mesoestructurados Ti-SBA-15 con el objeto de conseguir materiales con las siguientes propiedades: buen ordenamiento mesoscópico, alto grado de incorporación de titanio en la estructura silícea y elevado grado de dispersión del metal. Así mismo se demostró que dichas especies son accesibles. En este capítulo se ha evaluado el comportamiento catalítico de dichos materiales en un lecho fijo previa aglomeración del catalizador Ti-SBA-15 con diferentes agentes aglomerantes. Las variables de aglomeración que se van a estudiar son:

1. Agente aglomerante y temperatura de calcinación.
2. Influencia del porcentaje de agente aglomerante.
3. Influencia de la etapa de secado y calcinación del material.
4. Influencia de la etapa de corte del material aglomerado.
5. Evaluación catalítica en la epoxidación de olefinas en un lecho fijo.

II.1. PREPARACIÓN DE MATERIALES Ti-SBA-15 AGLOMERADOS CON BENTONITA.

II.1.1. Agente aglomerante y temperatura de calcinación.

La selección del tipo de aglomerante para la aglomeración de catalizadores es una variable de importancia, ya que dependiendo del tipo de aglomerante la pasta a extruir presentará unas propiedades plásticas u otras. Además, la resistencia de las piezas extruidas, así como las propiedades físicas del producto final se ven afectadas por el tipo de aglomerante empleado. En la presente investigación se estudiaron dos posibles agentes aglomerantes, la bentonita y la sepiolita, dos aluminosilicatos arcillosos comúnmente empleados en el conformado de catalizadores debido a sus excelentes propiedades plásticas.

La selección del aglomerante se ha realizado mediante comparación del efecto que estos materiales pueden provocar en procesos de epoxidación de olefinas. Uno de los parámetros clave a controlar en la selección de estos materiales es el efecto que ejercen en la descomposición no oxidativa de alquilhidroperóxidos. La gran cantidad de grupos hidroxilo presentes en las arcillas, muchos de ellos en forma de grupos silanol, son los responsables de muchas de sus propiedades plásticas en contacto con el agua. La gran polaridad que los grupos hidroxilo confieren a las arcillas hace que éstas sean fácilmente hidratables, lo que les hace más fácilmente moldeables. Por el contrario, los grupos hidroxilo, especialmente en forma de silanol, constituyen centros ácidos de tipo Bronsted que pueden conducir a la descomposición de los alquilhidroperóxidos. Así pues este apartado incluye también el estudio de la eliminación de dichos grupos hidroxilo mediante tratamientos de calcinación.

En la Figura 78 se muestran los análisis termogravimétricos de la bentonita después de ser sometida a un tratamiento térmico a diferentes temperaturas. En el análisis termogravimétrico de la bentonita sin calcinar (muestra a) se pueden considerar cuatro etapas o regiones. En la primera región, que comprende hasta 150 °C (región I), la pérdida de masa producida se debe a la eliminación de agua adsorbida entre las láminas del silicato. A continuación, en las regiones II y III que abarcan desde los 200 °C hasta los 600 °C, tiene lugar una importante pérdida de masa que se asigna a la eliminación de grupos hidroxilo de los extremos de las láminas de la bentonita y la presencia de moléculas de agua fuertemente adsorbidas. Por último, en la región IV, situada por encima de 600 °C, se produce la deshidroxilación total del material y el

colapso de la estructura de la bentonita (López y col., 2002; Gallardo y col., 2003). El efecto de la calcinación de estos materiales es, como se comprueba en la comparación de análisis termogravimétricos, permanente. Así, los materiales calcinados hasta una cierta temperatura, no recuperan la población de hidroxilos que han sido eliminados durante el tratamiento térmico. Así por ejemplo, la calcinación del material por encima de los 500 °C (muestras e y d) da lugar a materiales que no presentan pérdidas de masa significativas en las regiones II y III. Esto indica que los fenómenos de deshidroxilación que ocurren en estas etapas no son posibles en estos materiales ya que los grupos hidroxilo que las originan no se regeneran tras la calcinación. La Tabla 27 muestra la contribución de las pérdidas de masa parciales registradas en cada una de las etapas descritas. Se comprueba que una mayor temperatura de calcinación disminuye la pérdida de masa global, por los motivos anteriormente expuestos.

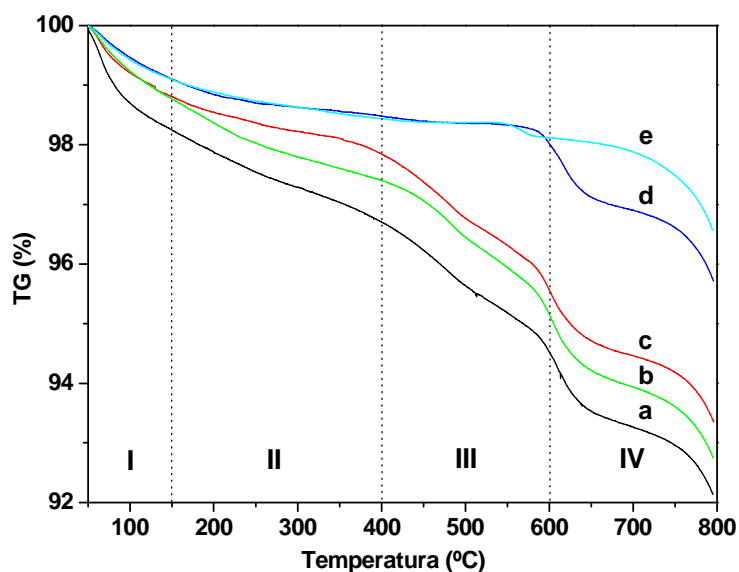


Figura 78. Análisis termogravimétricos de la bentonita: (a) sin calcinar, (b) 300 °C, (c) 400 °C, (d) 550 °C, (e) 650 °C.

La contribución del agua adsorbida y restos de humedad que se obtienen de la pérdida de masa de la región I, es mayor cuanto menor ha sido la temperatura del tratamiento térmico. Este hecho es indicativo de la mayor hidrofobicidad de los materiales calcinados a mayores temperaturas o, lo que es lo mismo, aquellos que muestran una menor población de grupos hidroxilo. Por otro lado, las pérdidas de masa observadas en las regiones II y III dejan de ser significativas en los materiales calcinados por encima de 500 °C. Este resultado es muy relevante dado que los grupos hidroxilo que son eliminados en estas dos etapas son los potencialmente accesibles por parte de reactivos de la epoxidación

Resultados y Discusión

de olefinas como los alquilhidroperóxidos. En este sentido, la calcinación de bentonita a una temperatura superior a 500 °C sería suficiente para eliminar la capacidad de esta arcilla para descomponer alquilhidroperóxidos.

Tabla 27. Porcentaje en masa de las diferentes etapas de bentonita.

Material	I ^a (%)	II ^b (%)	III ^c (%)	IV ^d (%)	Total ^f (%)
Sin calcinar	1,76	1,53	2,19	2,39	7,87
300 °C	1,25	1,36	2,24	1,80	6,65
400 °C	1,17	0,98	2,29	2,81	7,25
550 °C	0,91	0,67	0,39	2,32	4,29
650 °C	0,91	0,61	0,46	1,46	3,44

^a Porcentaje de pérdida de masa de la región I. ^b Porcentaje de pérdida de masa de la región II. ^c Porcentaje de pérdida de masa de la región III. ^d Porcentaje de pérdida de masa de la región IV.

Este estudio ha sido también desarrollado para el caso de la sepiolita. De esta forma, en la Figura 79 se muestran los análisis termogravimétricos de los materiales preparados a partir de esta arcilla también a diferentes temperaturas.

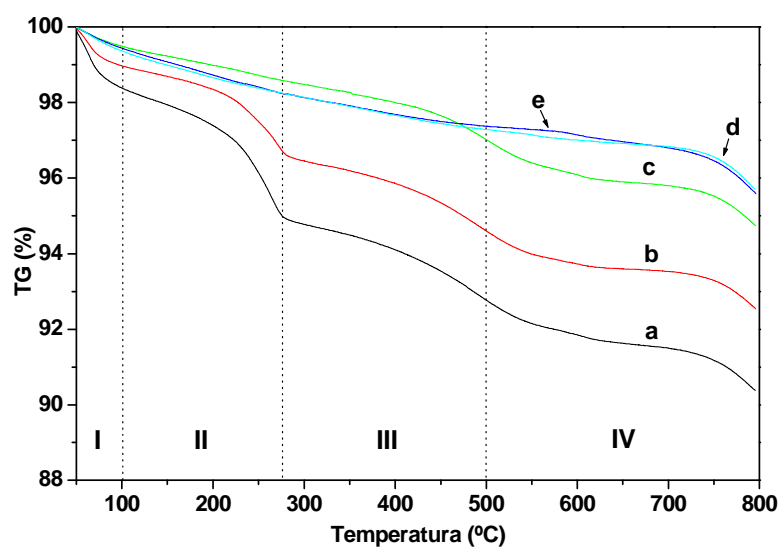


Figura 79. Análisis termogravimétricos de la sepiolita: (a) sin calcinar, (b) 300 °C, (c) 400 °C, (d) 550 °C, (e) 650 °C.

Del mismo modo que en el caso de los análisis de termogravimetría de bentonita, en el análisis obtenido para sepiolita sin calcinar también se pueden considerar cuatro zonas. La primera etapa, hasta 150 °C (región I) corresponde a la eliminación de agua adsorbida en superficie. La segunda etapa, entre 200 y 500 °C (región II + III) se debe a la pérdida de agua unida a cationes Mg²⁺, agua estructural y eliminación de grupos hidroxilo, y una última zona (IV) que se asigna a la etapa de deshidroxilación interlaminar y colapso estructural (Fernandez, 1978). En la Tabla 28 se muestran las pérdidas de masa de las diferentes etapas descritas en los análisis termogravimétricos para la sepiolita. Se verifica que a medida que aumenta la temperatura de calcinación disminuye la pérdida de masa global. Como en el caso de la bentonita, en la sepiolita no parece existir procesos de rehidratación salvo en la primera etapa, causada por la presencia de agua adsorbida. También ocurre que una calcinación a temperaturas superiores a 500 °C provoca la eliminación de la mayoría de los grupos hidroxilo perjudiciales para las reacciones de epoxidación.

Tabla 28. Porcentaje en masa de las diferentes etapas de sepiolita.

Material	I^a (%)	II^b (%)	III^c (%)	IV^d (%)	Total^f (%)
Sin calcinar	1,61	3,40	2,20	2,42	9,63
300 °C	1,06	2,27	2,03	2,10	7,46
400 °C	0,49	0,94	1,53	2,30	5,26
550 °C	0,65	1,10	0,94	1,72	4,41
650 °C	0,56	1,19	0,85	1,69	4,29

^a Porcentaje de pérdida de masa de la región I. ^b Porcentaje de pérdida de masa de la región II. ^c Porcentaje de pérdida de masa de la región III. ^d Porcentaje de pérdida de masa de la región IV.

Con el objetivo de completar y poder seleccionar el mejor aglomerante para su aplicación en procesos de epoxidación de olefinas y así realizar un estudio comparativo de los grupos silanol remanentes en el material se ha empleado la espectroscopía de infrarrojo (FT-IR) para la caracterización de estos materiales.

La Figura 80 muestra los espectros FT-IR de bentonita y sepiolita tras su calcinación a distintas temperaturas. Estos análisis confirman los resultados de los análisis termogravimétricos ya que a medida que aumenta la temperatura del tratamiento de calcinación mayor es la eliminación de grupos hidroxilo. Esto se evidencia mediante la disminución de intensidad de las bandas de vibración centradas a 3500 cm⁻¹ y 1640 cm⁻¹, correspondientes a la vibración del enlace O-H y moléculas de agua adsorbidas, respectivamente. En realidad, la disminución de la intensidad de la segunda es consecuencia de la primera, puesto que la eliminación de grupos silanol se traduce en un aumento de la hidrofobicidad del material y por tanto en una menor capacidad del material para adsorber agua, tal y como se había apuntado anteriormente con los resultados de termogravimetría.

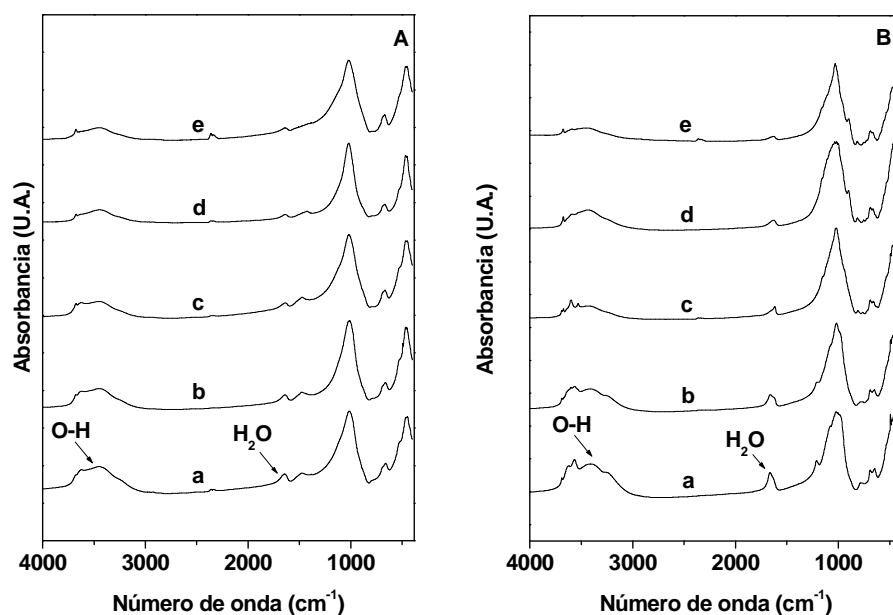


Figura 80. Espectros FT-IR: (A) Bentonita, (B) Sepiolita.

Finalmente, el estudio de la selección del agente aglomerante se ha completado con el estudio de la actividad catalítica de ambos materiales (bentonita y sepiolita) en la descomposición de EBHP, utilizando un 7 % en masa de oxidante, con respecto la masa total de reacción. La Tabla 29 muestra los resultados de este ensayo. Se aprecia para ambos aglomerantes que el aumento de la temperatura de calcinación provoca una disminución gradual en la descomposición del oxidante lo que está de acuerdo con los resultados obtenidos en los análisis termogravimétricos y de espectroscopía FT-IR, es decir, con la disminución de los grupos hidroxilo con la temperatura del tratamiento de calcinación a la que se someten los aglomerantes. Así mismo, es de destacar que los resultados de descomposición del hidroperóxido son muy similares, en el caso de materiales preparados con bentonita, cuando son calcinados a temperaturas superiores a 500 °C. Este resultado está en concordancia con las conclusiones extraídas del estudio de termogravimetría según las cuales, los hidroxilos remanentes en los materiales tras una calcinación a 550 °C no son accesibles por parte de compuestos tan voluminosos como el hidroperóxido de etilbenceno. Así, las muestras de bentonita calcinadas a 550 °C y 650 °C muestran valores de degradación de EBHP muy similares, incluso para tiempos de reacción más prolongados. Este no es el caso de los materiales preparados con sepiolita, donde se observa una gran degradación del oxidante también para la muestra calcinada a 650 °C.

Tabla 29. Ensayos de descomposición de EBHP con aglomerantes. Condiciones de reacción: temperatura = 110 °C, masa de aglomerante = 1 g, relación molar EBHP a 1-octeno = 0,12.

T ^a (°C)	Bentonita		Sepiolita	
	X _{EBHP} 1 h ^b	X _{EBHP} 2 h ^b	X _{EBHP} 1 h ^b	X _{EBHP} 2 h ^b
300	61,79	79,86	86,34	92,55
400	26,48	56,41	89,52	89,93
550	8,55	10,90	34,90	71,59
650	8,83	9,93	22,07	44,41

^a Temperatura de calcinación de los aglomerantes. ^b Descomposición de EBHP (%) con el tiempo.

Para poder realizar un estudio comparativo de la descomposición de EBHP de los diferentes aglomerantes, en la Figura 81 se representa la descomposición de oxidante que provoca la bentonita y la sepiolita con la temperatura. Se aprecia que la degradación del oxidante provocada por la arcilla es netamente superior, en el caso de los materiales preparados a partir de sepiolita para todas las temperaturas de calcinación, probablemente como consecuencia de la diferente concentración de grupos hidroxilo en estas muestras.

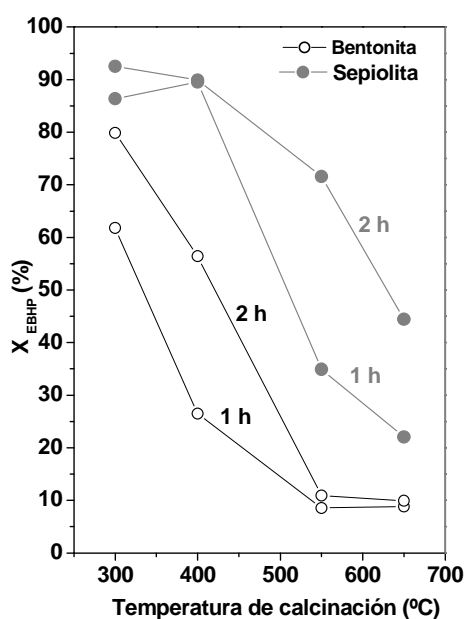


Figura 81. Ensayos de descomposición de EBHP con aglomerantes calcinados a distintas temperaturas.

En consecuencia, se puede concluir que existe una relación directa entre la descomposición de EBHP y la concentración de grupos silanol en los aglomerantes estudiados. No obstante, el aumento de la temperatura de calcinación provoca una disminución de la descomposición de oxidante, siendo menor cuando el agente aglomerante es la bentonita, y obteniéndose resultados similares si la temperatura del tratamiento de calcinación es a 550 o 650 °C, probablemente debido a que estas temperaturas ya se han eliminado la mayoría de los grupos hidroxilo accesibles. De este modo, se ha seleccionado la bentonita como aglomerante, y 650 °C como la temperatura de calcinación de los materiales, para asegurar la máxima eliminación de silanol accesibles.

II.1.2. Influencia del porcentaje de agente aglomerante.

Tras la selección de la arcilla bentonita como agente aglomerante debido a su mejor comportamiento catalítico, se procedió con el estudio para la determinación de la proporción aglomerante a Ti-SBA-15 óptimo a utilizar. Para abordar este estudio han de considerarse los siguientes factores: el porcentaje de bentonita debe ser el adecuado para garantizar materiales con alta resistencia mecánica, mientras que se debe tener en cuenta que la cantidad de especies de titanio no ha de ser muy baja para que se puedan llevar a cabo los procesos de epoxidación de olefinas. De esta forma el porcentaje de agente aglomerante se ha variado entre 10 y 40 % en peso. El método de aglomeración que se ha estudiado en este apartado corresponde con el *método A*, detallado en el apartado *II.4.1.* del procedimiento experimental de la presente memoria de investigación. El tamaño medio de partícula preparado mediante este método está comprendido entre 0,750 y 1 mm. La determinación del % óptimo de aglomerante se ha realizado atendiendo a las propiedades texturales y estructurales del material final, su resistencia mecánica y su actividad catalítica en epoxidación de olefinas.

En la Figura 82A se muestran los difractogramas de rayos X realizados a bajo ángulo de los materiales mesoestructurados con titanio después del tratamiento de aglomeración y calcinación. Se aprecia la existencia de las tres señales de difracción características de los materiales SBA-15, (100), (110) y (200), lo que es representativo del buen orden mesoscópico de estos materiales. Los difractogramas de rayos X a alto ángulo se recogen en la Figura 82B. En el material con mayor cantidad de bentonita (S-13AG-1; 40 % de Bentonita) se observan tres señales de difracción de gran intensidad, localizadas en $2\theta = 27, 35$ y 48° , propias de algún óxido cristalino presente en la arcilla.

En la Figura 83A se muestran las isotermas de adsorción-desorción a 77 K. El aglomerante no presenta efecto en el tipo de isoterma, se trata de una isoterma tipo IV según la clasificación IUPAC (Sing y col., 1985) con un ciclo de histéresis tipo H1 característico de materiales mesoestructurados. Se comprueba que el volumen total de poro disminuye con el aumento de cantidad de bentonita. Esta disminución del volumen adsorbido es consecuencia de la dilución del material mesoestructurado con el aglomerante. Así, al normalizar las isotermas (Figura 83B), se observa que estas son prácticamente idénticas, si

bien se detecta un ligero desplazamiento en la posición de los saltos donde se produce la condensación capilar en mesoporos. En cualquier caso la extensión en volumen relativo de los ciclos de histéresis es muy similar en todos los materiales lo que es indicativo de que el proceso de aglomeración no introduce cambios significativos en la estructura porosa del material mesoestructurado. Por otro lado, el aumento de porcentaje de aglomerante también produce un desplazamiento de la posición del máximo de la distribución de tamaño de poro en el rango mesoscópico (Figura 83C), alcanzando menor tamaño de poro cuando el porcentaje de aglomerante es del 10 %. Esta transformación puede estar ocasionada por la doble calcinación sufrida por estos materiales una tras la síntesis del material Ti-SBA-15 en forma de polvo, y otra después de la aglomeración. La dilución del material mesoporoso en la arcilla aglomerante puede ejercer un efecto protector en este sentido ya que la bentonita utilizada podría absorber gran parte de las tensiones que produce la segunda calcinación.

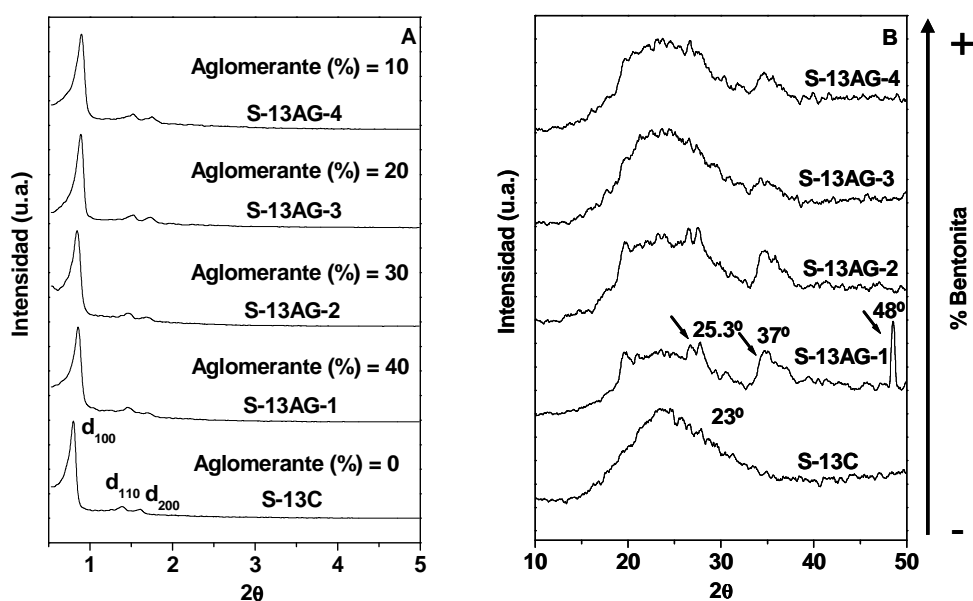


Figura 82. Difractogramas de rayos X: **(A)** bajo ángulo, **(B)** alto ángulo.

En la Tabla 30 se muestran las propiedades texturales de los materiales aglomerados. Se confirman las deducciones realizadas a partir de las isotermas de adsorción y distribución de tamaño de poro en el rango mesoscópico que tanto el volumen total de poro como la superficie específica disminuyen con el contenido de bentonita.

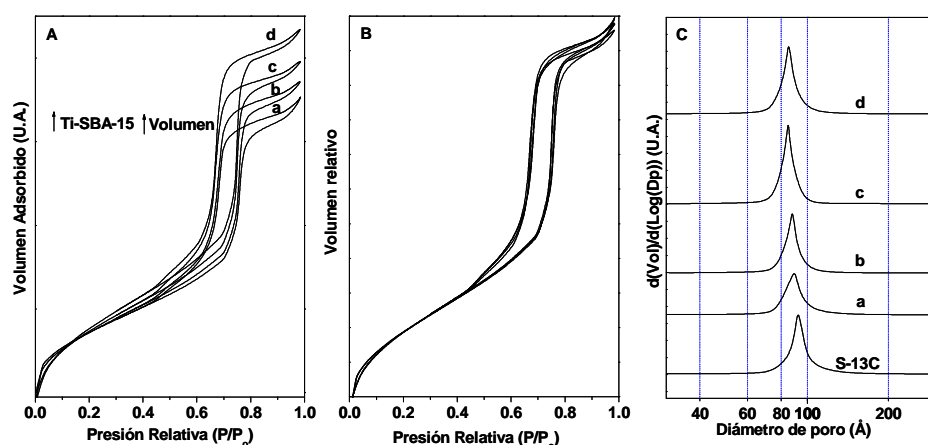


Figura 83. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K de los materiales aglomerados con bentonita: (A) sin normalizar, (B) normalizados, (C) Distribución del tamaño de poro en el rango mesoscópico. (a) S-13AG-1, (b) S-13AG-2, (c) S-13AG-3, (d) S-13AG-4.

Tabla 30. Propiedades texturales y contenido de titanio de los materiales mesoestructurados aglomerados con bentonita.

Muestra	Ti ^a (%)	In. Ti ^b (%)	Adsorción-Desorción de N_2			Difracción de rayos X		
			S _{BET} ^c (m ² /g)	V _P ^d (cm ³ /g)	D _p ^e (Å)	d ₁₀₀ ^f (Å)	a ₀ ^g (Å)	e _{pared} ^h (Å)
S-13C	0,84	14,0	809	0,95	92	111	128	36
S-13AG-1	0,48	-	403	0,59	90	103	119	29
S-13AG-2	0,55	-	447	0,64	88	104	120	32
S-13AG-3	0,63	-	546	0,72	85	105	121	36
S-13AG-4	0,71	-	620	0,81	85	108	125	40

^a Porcentaje de titanio en peso en el material final. ^b Porcentaje de incorporación de titanio en la estructura silicea ^c Determinado por el método B.E.T.. ^d Volumen total de poro a P/P₀ = 0,985. ^e Calculado mediante el método B.J.H. usando la corrección K.J.S.. ^f Espaciado d(100). ^g a₀ = 2d₁₀₀/3^{1/2}. ^h Espesor de pared = a₀ - D_p.

En la Tabla 31 se muestra la composición másica de titanio en los materiales aglomerados. El aumento del porcentaje de aglomerante implica una disminución en el contenido de titanio en el material aglomerado después del tratamiento de calcinación, simplemente debido al efecto de dilución, como se comprueba al calcular el contenido de titanio en base libre de aglomerante.

Tabla 31. Composición másica de titanio en el material aglomerado y resistencia de partícula.

Muestra	Bentonita ^a (%)	Ti ^b (%)	Ti ^c (%)	R _p ^d (MPa)
S-13C	0	0,84	0,84	0
S-13AG-1	40	0,49	0,82	2,62
S-13AG-2	30	0,57	0,81	2,52
S-13AG-3	20	0,64	0,80	1,95
S-13AG-4	10	0,73	0,81	1,78

^a Porcentaje de bentonita en el material aglomerado. ^b Porcentaje de titanio en el material aglomerado. ^c Porcentaje de titanio en base libre de aglomerante. ^d Resistencia de partícula.

Con el objetivo de seleccionar un porcentaje de aglomerante óptimo, los materiales aglomerados se han evaluado en la epoxidación de 1-octeno en fase líquida utilizando hidroperóxido de etilbenceno como agente oxidante. Los resultados catalíticos se recogen en la Tabla 32.

Tabla 32. Resultados de la epoxidación de 1-octeno con hidroperóxido de etilbenceno utilizando catalizadores aglomerados con bentonita. Condiciones de reacción: temperatura = 110 °C, masa de catalizador = 1 g, relación molar EBHP a 1-octeno = 0,12.

Muestra	Ti ^a (%)	X _{EBHP} ^b (%)		X _{Octeno} ^c (%)		S _{EBHP} ^d (%)	
		1h	2h	1h	2h	1h	2h
S-13AG-1	0,49	48,6	62,9	4,9	6,3	79,3	79,5
S-13AG-2	0,57	50,7	69,3	4,8	6,9	74,6	78,6
S-13AG-3	0,64	55,7	72,9	5,4	7,3	76,7	79,1
S-13AG-4	0,73	62,9	80,7	6,2	8,1	77,5	79,3

^a Porcentaje de titanio en peso en el material final. ^b Conversión del oxidante. ^c Conversión de 1-octeno. ^d Selectividad del oxidante a epóxido ^e moles de octeno reaccionados por centro de titanio a la 1h de reacción.

Los valores de la conversión de octeno son tan bajos debido a que las condiciones de operación implican un exceso importante de octeno en la mezcla de reacción. La conversión de 1-octeno aumenta ligeramente con la disminución del porcentaje de aglomerante debido a un mayor contenido de titanio en el material aglomerado. También se comprueba que con el aumento de especies de titanio en el material se produce mayor conversión de oxidante, manteniéndose en todos los casos la selectividad de EBHP hacia la formación de epóxido constante. De estos resultados se deduce que existe un buen aprovechamiento del oxidante para formar el epóxido en todos los casos.

Por otro lado, en la Tabla 31 se recoge los datos de resistencia de partícula para cada % de bentonita. A medida que aumenta el porcentaje de aglomerante aumenta la resistencia de partícula. Sin embargo, un mayor contenido de aglomerante presenta el inconveniente de la disminución de centros de titanio en el material aglomerado final. De este modo, en la Figura 84 se compara la resistencia de partícula de cada uno de los materiales obtenidos. Se verifica que el material con mayor porcentaje de bentonita es el material de mayor resistencia de partícula. Sin embargo, este material muestra una muy baja composición másica en titanio. Por otro lado, la muestra diluida con un 30 % de bentonita presenta una resistencia similar al material diluido con un 40 % de aglomerante y bastante superior a las obtenidas en materiales menos diluidos, por lo que se selecciona esta relación aglomerante a material mesoestructurado para la preparación de materiales aglomerados con el objeto de no diluir excesivamente los centros de titanio.

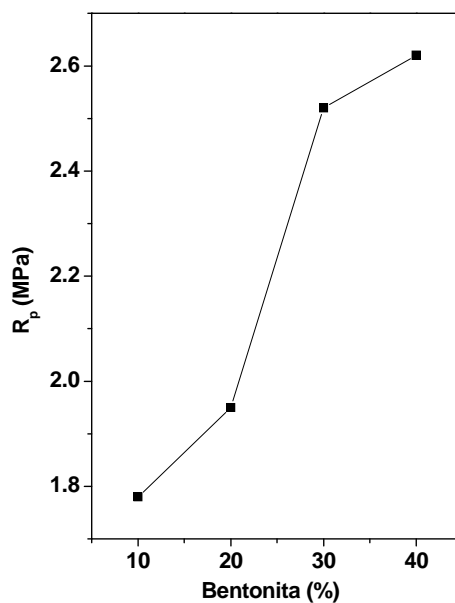


Figura 84. Resistencia de partícula con el porcentaje de bentonita.

II.1.3. Influencia de la etapa de secado y calcinación del material.

La etapa de secado de los materiales aglomerados es una variable de gran importancia, ya que durante esta etapa las partículas extruídas tienden a deformarse y agrietarse, por lo que es necesario que la eliminación del agua presente en el material se produzca lo más lentamente posible. Además, otra etapa del procedimiento de aglomeración que es necesaria controlar es el tratamiento de calcinación donde tiene lugar la eliminación del agua ocluida en el material, así como el aditivo orgánico (metilcelulosa) que pueda contener el

material. Esta etapa de calcinación permite así mismo incrementar su resistencia a la sinterización. El procedimiento de aglomeración que se ha utilizado en esta parte de la discusión de resultados corresponde con el método B detallado en el apartado *II.4.2.* del procedimiento experimental. El tamaño medio final de partícula se encuentra entorno a 1 mm.

Con el objeto de minimizar aún más la concentración de grupos hidroxilo superficiales, responsables de la descomposición del agente oxidante, los materiales aglomerados Ti-SBA-15 después del tratamiento de calcinación se han silanizado. Debido a que el proceso convencional de silanización se realiza mediante agitación, se desarrolló un método de lavado sin necesidad de agitar para evitar la ruptura de las partículas. El método de silanización del material aglomerado se detalla en el apartado *II.4.4.* del procedimiento experimental del presente trabajo de investigación. Este estudio incluye así mismo la comparación entre los métodos de aglomeración A y B descritos en el apartado *II.4.* del procedimiento experimental.

En la Figura 85 se muestran los difractogramas de rayos X recogidos a bajo y alto ángulo después del tratamiento de calcinación. El ordenamiento mesoscópico no se ve afectado por la modificación de la etapa de secado y calcinación ya que las señales de difracción (100), (110) y (200) de los espectros de difracción de rayos X a bajo ángulo no se ven modificadas. Además, el proceso de silanización, no presenta prácticamente efecto en el ordenamiento del material como ya se había observado en los materiales en polvo.

En la Figura 86 se recogen las isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 77K (**A**) y las distribuciones de tamaño de poro en el rango mesoscópico de los materiales estudiados (**B**). La isoterma del material Ti-SBA-15 aglomerado con bentonita mediante el método B es prácticamente idéntica a la isoterma obtenida por el material aglomerado por el método A, es decir, se trata de una isoterma típica de materiales mesoestructurados tipo IV. El material aglomerado y silanizado (S-13AG-5S) también presenta una isoterma de tipo IV pero se observa un menor volumen total de poro como consecuencia de la silanización. Estos materiales aglomerados presentan distribuciones de tamaño de poro en el rango mesoscópico muy estrechas, lo que confirma los resultados de rayos X, indicando que mediante el método de aglomeración B, en la que se controla la etapa de secado y calcinación, no afecta al ordenamiento mesoscópico del material. Por otro lado, el tamaño del poro del material aglomerado por el método B se ve reducido al ser silanizado (Tabla 33). Esto es consecuencia del anclaje de grupos trimetilsilano sobre las paredes de los mesoporos, reduciendo su tamaño efectivo.

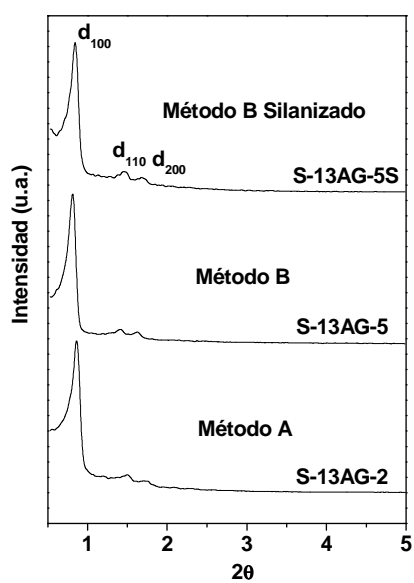


Figura 85. Difractogramas de rayos X a bajo ángulo.

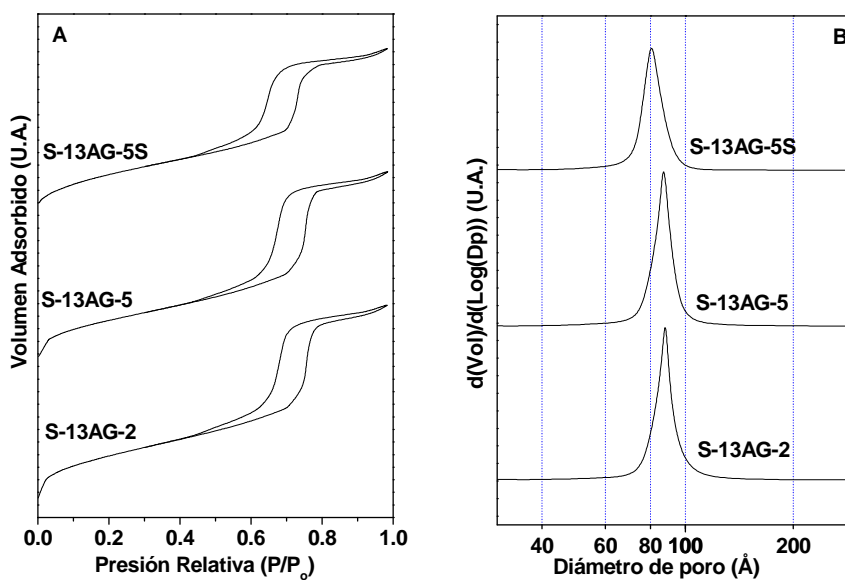


Figura 86. **(A)** Isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K, **(B)** Distribuciones de tamaños de poro en el rango mesoscópico.

En la Tabla 33 se muestran las propiedades texturales de los materiales aglomerados con el método A y método B. Se observa que cuando los materiales se aglomeran con el método B no se aprecian cambios significativos en la superficie específica como en el volumen total de poro. El tamaño de poro medio se mantiene prácticamente constante. El proceso de silanización tiene el mismo efecto que cuando se silanizan los materiales en polvo, es decir, se produce una disminución en la superficie específica, tamaño medio y volumen total de poro.

Tabla 33. Propiedades texturales y contenido de titanio de los materiales mesoestructurados funcionalizados aglomerados con bentonita.

Muestra	Ti ^a (%)	TMS _b TMS+Q	Adsorción-Desorción de N ₂			Difracción de rayos X		
			S _{BET} ^c (m ² /g)	V _p ^d (cm ³ /g)	D _p ^e (Å)	d ₁₀₀ ^f (Å)	a ₀ ^g (Å)	e _{pared} ^h (Å)
S-13AG-2	0,55	-	447	0,64	88	104	120	32
S-13AG-5	0,52	-	407	0,62	87	103	119	32
S-13AG-5S	0,47	0,11	335	0,51	80	101	117	37

^a Porcentaje de titanio en peso en el material final. ^b Porcentajes de átomos de silicio funcionalizados orgánicamente ^c Determinado por el método B.E.T.. ^d Volumen total de poro a P/P₀ = 0,985. ^e Calculado mediante el método B.J.H. usando la corrección K.J.S.. ^f Espaciado d(100). ^g a₀ = 2d₁₀₀/3^{1/2}. ^h Espesor de pared = a₀ - D_p.

Como ya se ha comentado, el objetivo del proceso de silanización es la reducción de la concentración de grupos silanol en el material. Para la determinación comparativa de estos grupos se ha empleado la resonancia magnética nuclear en estado sólido y la espectroscopía de infrarrojo (FT-IR).

En la Figura 87A se muestran los análisis de ²⁹Si RMN de los materiales aglomerados con bentonita mediante el método B. Se comprueba que disminuye la intensidad de las especies Q³ cuando se silaniza el material, hecho indicativo de la reducción de la concentración de grupos silanol. Estos resultados se confirman con la reducción de la relación (Q² + Q³)/ΣQⁱ de 0,50 a 0,25, lo que se traduce en que prácticamente se ha reducido un 50 % la concentración de grupos hidróxilo del material durante la silanización.

El proceso de silanización de los materiales aglomerados también tiene repercusión en los espectros FT-IR. Estos espectros se recogen en la Figura 87B. La banda de absorción centrada entorno a 3500 cm⁻¹, correspondiente a la vibración del enlace O-H, se ve disminuida en los espectros FT-IR de los materiales silanizados. Estos resultados confirman la disminución del grado hidrofílico del material, hecho que corrobora la disminución de la intensidad de la banda situada a 1640 cm⁻¹ para el material aglomerado y silanizado, y que corresponde con la presencia de agua adsorbida. Por último, es de destacar la aparición de las bandas situadas en 2950 cm⁻¹ en el espectro correspondiente al material silanizado y que se corresponden con diferentes modos de vibración del enlace C-H presente en los metilos del grupo trimetilsilano.

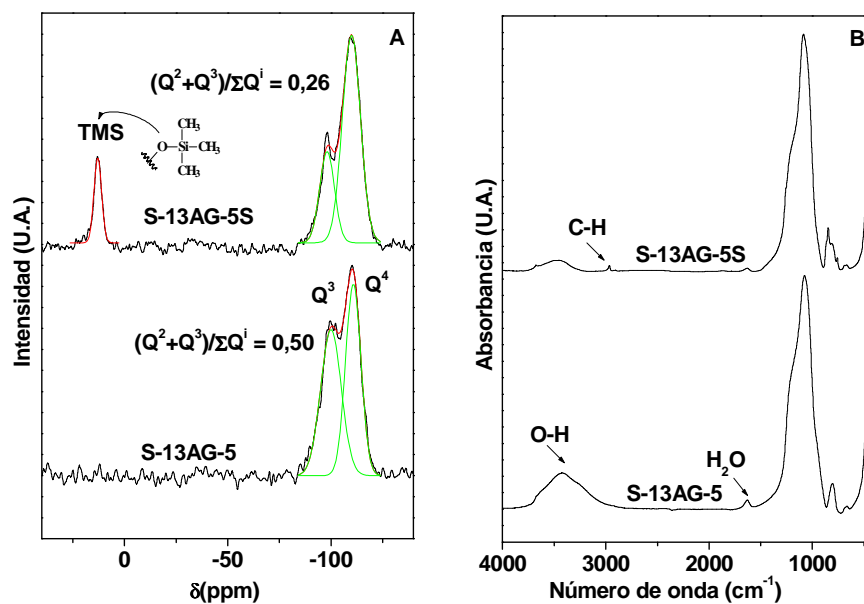


Figura 87. Materiales aglomerados con bentonita: **(A)** Análisis de ^{29}Si RMN, **(B)** Espectros FT-IR.

Para comparar el contenido de titanio entre los diferentes materiales, en la Tabla 34 se recogen los datos de composición másica de titanio libre de aglomerante. La modificación de las condiciones de la etapa de secado y del tratamiento de calcinación prácticamente no tienen efecto en la composición másica de titanio en el material aglomerado. También, se aprecia que el proceso de silanización del material no produce lixiviado de especies de titanio, por lo que la reducción observada en el porcentaje de titanio del material es simplemente debido a un efecto de dilución.

Tabla 34. Composición másica de titanio en el material aglomerado y resistencia de partícula.

Muestra	Método ^a	Ti ^b (%)	Ti ^c (%)	R _p ^d (MPa)
S-13AG-2	A	0,57	0,81	2,52
S-13AG-5	B	0,52	0,74	3,13
S-13AG-5S	B	0,46	0,74 ^e	3,13

^a Método de aglomeración, ^b Porcentaje de titanio en el material aglomerado. ^c Porcentaje de titanio en base libre de aglomerante. ^d Resistencia de partícula, ^e Porcentaje de titanio en base libre de aglomerante y orgánico (contenido en orgánico del 12 %).

En la Tabla 34 también se muestra la resistencia de la partícula de los materiales preparados, confirmándose que el método B permite la obtención de materiales con mayor resistencia de partícula que con el método A, siendo el objetivo principal de modificar las condiciones de secado y calcinación.

Para verificar si este cambio afecta a la accesibilidad de los centros de titanio, este material aglomerado mediante el método B y su correspondiente material silanizado se han empleado en la epoxidación de 1-octeno en fase líquida utilizando hidroperóxido de etilbenceno como agente oxidante. En la Tabla 35 se muestran los resultados catalíticos de este estudio y se comparan con el material aglomerado mediante el procedimiento A.

Tabla 35. Resultados de la epoxidación de 1-octeno con hidroperóxido de etilbenceno utilizando catalizadores aglomerados con bentonita con el método A y B. Condiciones de reacción: temperatura = 110 °C, masa de catalizador = 1 g, relación molar EBHP a 1-octeno = 0,12.

Muestra	Ti ^a (%)	X _{EBHP} ^b (%)		X _{Octeno} ^c (%)		S _{EBHP} ^d (%)		TOF ^e (h ⁻¹)
		1h	2h	1h	2h	1h	2h	
S-13AG-2	0,57	50,7	69,3	4,8	6,9	74,6	78,6	180
S-13AG-5	0,52	62,3	78,4	4,5	6,4	67,6	69,7	219
S-13AG-5S	0,46	68,0	84,6	7,1	9,3	82,8	86,9	330

^a Porcentaje de titanio en peso en el material final. ^b Conversión del oxidante. ^c Conversión de 1-octeno. ^d Selectividad del oxidante a epóxido ^e Moles de octeno reaccionados por centro de titanio a la 1h de reacción.

Los resultados de conversión de sustrato y oxidante obtenidos con el material aglomerado mediante el método B son similares a los que se obtienen con los materiales aglomerados con el método A. Así mismo, si se comparan los valores de TOF de ambos catalizadores se aprecia que ambos materiales presentan prácticamente la misma actividad catalítica, siendo ligeramente superior en el caso del material aglomerado con el método B.

El material S-13AG-5S, el cual ha sido aglomerado con el método B y silanizado, es el que presenta mayor actividad catalítica como se aprecia en los resultados de actividad intrínseca por centro de titanio. Estos resultados confirman las conclusiones obtenidas mediante los análisis de RMN y espectroscopía FT-IR según las cuales el material aglomerado contiene grupos hidroxilo que son responsables de la descomposición del EBHP, los cuales son eliminados mediante el proceso de silanización. De esta forma se consigue un mejor aprovechamiento del oxidante hacia la formación del epóxido. Además, la actividad catalítica de este material Ti-SBA-15 aglomerado y silanizado se ha comparado con la de un catalizador Ti/SiO₂ comercial silanizado suministrado por Repsol-YPF. Los resultados de los ensayos catalíticos de epoxidación de 1-octeno con EBHP en diferentes condiciones de reacción se muestran en la Tabla 36.

Resultados y Discusión

Tabla 36. Resultados de la epoxidación de 1-octeno con hidroperóxido de etilbenceno utilizando el material aglomerado silanizado y el material Ti/SiO₂.

Muestra	Ti ^a (%)	X _{EBHP} ^b (%)	X _{Octeno} ^c (%)	S _{EBHP} ^d (%)	TOF ^e (h ⁻¹)
Condiciones de reacción: 110 °C, 5 % de EBHP, 1 g de catalizador, t reacción: 4 h					
S-13AG-5S	0,46	78,6	6,8	96,1	79
Ti-SiO ₂ S	0,87	86,0	6,2	80,4	38
Condiciones de reacción: 110 °C, 7 % de EBHP, 1 g de catalizador, t reacción: 4 h					
S-13AG-5S	0,46	72,4	8,6	94,1	100
Ti-SiO ₂ S	0,87	79,2	7,7	77,3	47
Condiciones de reacción: 110 °C, 14 % de EBHP, 1 g de catalizador, t reacción: 4 h					
S-13AG-5S	0,46	70,4	15,2	85,2	176
Ti-SiO ₂ S	0,87	78,7	15,6	78,2	95
Condiciones de reacción: 120 °C, 14 % de EBHP, 1 g de catalizador, t reacción: 4 h					
S-13AG-5S	0,46	80,5	16,2	79,6	188
Ti-SiO ₂ S	0,87	89,2	14,8	65,4	90

^a Porcentaje de titanio en peso en el material final. ^b Conversión del oxidante. ^c Conversión de 1-octeno. ^d Selectividad del oxidante a epóxido ^e moles de octeno reaccionados por centro de titanio a las 4 h de reacción.

La comparación entre los resultados catalíticos obtenidos con uno y otro catalizador hace patente la mayor actividad del catalizador comercial (Ti-SiO₂ silanizado) en la conversión de EBHP. Sin embargo, esto no se traduce en una mayor conversión de la olefina. Por el contrario, el sustrato es transformado en una menor extensión por el catalizador Ti/SiO₂ silanizado, lo que se traduce en un uso más eficaz del oxidante por parte del material mesoestructurado. Además, estos valores de selectividad del oxidante hacia el epóxido aumentan a medida que se trabaja con concentraciones iniciales de EBHP menores en el medio de reacción. La menor conversión del oxidante producida por el catalizador mesoestructurado es debida a su menor contenido de titanio. No obstante, si se compara los moles de octeno reaccionados por centro de titanio y hora a las 4 horas de reacción se comprueba que la actividad catalítica del material Ti-SBA-15 es claramente superior. El motivo para esta mejora del comportamiento catalítico de las especies de titanio soportadas en sílice podría estar ligada al mejor control del entorno de los átomos metálicos en los materiales de tipo mesoestructurado, probablemente como consecuencia de la regularidad de la mesoestructura del material SBA-15. Estos resultados confirman la viabilidad del material Ti-SBA-15 en procesos de epoxidación de olefinas con EBHP.

De este apartado se concluye que el control de las condiciones de secado y calcinación permite el aumento de resistencia de partícula del material aglomerado manteniéndose la actividad catalítica. Por otro lado, la silanización del material aglomerado permite la reducción de la concentración de grupos silanol del material, obteniéndose materiales con mayor actividad catalítica,

incluso superior a catalizadores comerciales basados en Ti/SiO₂ con aplicación industrial.

II.1.4. Influencia del etapa de corte del material aglomerado.

Con el objeto de aumentar el grado de resistencia de las partículas de catalizador se desarrolló el método C, que se diferencia del anterior en que la etapa de corte de las piezas después de la extrusión se realiza antes de la etapa de secado en atmósfera controlada y del tratamiento de calcinación. El método de aglomeración que se ha estudiado en este apartado corresponde con el *método C*, detallado en el apartado II.4.3. del procedimiento experimental de la presente memoria. El tamaño medio de partícula de los materiales obtenidos mediante este método se encuentra entorno a 2 mm.

En la Tabla 37 se muestran las propiedades texturales de los materiales aglomerados con el método B y C. La superficie específica, volumen total y tamaño medio de poro no se ven afectados por realizar el corte de las piezas antes o después de la etapa de secado.

Tabla 37. Propiedades texturales y contenido de titanio de los materiales mesoestructurados aglomerados con bentonita.

Muestra	Ti ^a (%)	Método ^b	Adsorción-Desorción de N ₂			Difracción de rayos X		
			S _{BET} ^c (m ² /g)	V _p ^d (cm ³ /g)	D _p ^e (Å)	d ₁₀₀ ^f (Å)	a ₀ ^g (Å)	e _{pared} ^h (Å)
S-13AG-5	0,52	B	407	0,62	87	103	119	32
S-13AG-6	0,59	C	403	0,56	86	102	117	32

^a Porcentaje de titanio en peso en el material final. ^b Relación TMS/(TMS+Q) ^c Determinado por el método B.E.T.. ^d Volumen total de poro a P/P₀ = 0,985. ^e Calculado mediante el método B.J.H. usando la corrección K.J.S.. ^f Espaciado d(100). ^g a₀ = 2d₁₀₀/3^{1/2}. ^h Espesor de pared = a₀ -D_p.

Los materiales aglomerados mediante el método C son de mayor consistencia, calculada colocando la partícula en posición vertical, que los materiales aglomerados con el método B, como se comprueba en la Tabla 38, donde se compara la resistencia mecánica de las partículas obtenidas mediante ambos métodos. De este modo parece claro que el corte de las partículas con posterioridad al secado causa cierta fragilidad, probablemente porque la tensiones inducidas durante el corte se transmiten a la partícula cuando ésta ya está seca y no cuando conserva la plasticidad que le confiere el aglomerante. Con el objeto de comprobar si el método de aglomeración influye en la actividad catalítica del catalizador Ti-SBA-15 aglomerado se ensayo este material en la reacción de epoxidación de 1-octeno con EBHP.

Resultados y Discusión

Tabla 38. Composición másica de titanio en el material aglomerado y resistencia de partícula.

Muestra	Método ^a	Ti ^b (%)	Ti ^c (%)	R _p ^d (MPa)
S-13AG-5	B	0,52	0,74	3,13
S-13AG-6	C	0,59	0,84	5,94

^a Método de aglomeración. ^b Porcentaje de titanio en el material aglomerado, ^c Porcentaje de titanio en base libre de aglomerante ^d Resistencia de partícula.

Los resultados catalíticos obtenidos al utilizar estos materiales en la epoxidación de 1-octeno se muestran en la Tabla 39. Se observa que el método de aglomeración y el incremento de tamaño de partícula permite la obtención de resultados similares de conversión y selectividad. En principio, el corte antes o después de la etapa de secado no debería influir, pero el hecho por el cual un mayor tamaño de partícula no ejerza, igualmente, ningún efecto catalítico es indicativo de que no existe control de la velocidad de reacción por el transporte interno de materia.

Tabla 39. Resultados de la epoxidación de 1-octeno con hidroperóxido de etilbenceno utilizando catalizadores aglomerados con bentonita con el método B y C. Condiciones de reacción: temperatura de reacción = 110 °C, masa de catalizador = 1 g, relación EBHP a 1-octeno = 0,12.

Muestra	Ti ^a (%)	X _{EBHP} ^b (%)			
		1h	2h	3h	4h
S-13AG-5	0,52	62,3	78,4	87,6	91,5
S-13AG-6	0,59	58,9	76,0	85,0	92,4
Muestra	Ti ^a (%)	X _{Octeno} ^c (%)			
		1h	2h	3h	4h
S-13AG-5	0,52	5,3	6,9	7,6	7,9
S-13AG-6	0,59	5,4	7,1	7,8	8,1
Muestra	Ti ^a (%)	S _{EBHP} ^d (%)			
		1h	2h	3h	4h
S-13AG-5	0,52	67,6	69,7	68,7	68,0
S-13AG-6	0,59	72,1	73,4	72,4	69,2

^a Porcentaje de titanio en peso en el material final. ^b Conversión del oxidante. ^c Conversión de 1-octeno. ^d Selectividad del oxidante a epóxido.

En conclusión, realizar el corte de las piezas extruídas antes de la etapa de secado y del tratamiento de calcinación permite la formación de partículas de mayor resistencia que al utilizar el método B. Así mismo, la actividad catalítica de los materiales no se ve afectada, incluso al aumentar el tamaño de partícula. Por ello, como resultado de esta etapa se seleccionó el catalizador Ti-SBA-15 aglomerado con bentonita con una relación másica 70/30 preparado mediante extrusión con el método C y silanizado como catalizador para su uso en procesos de epoxidación de olefinas en futuras etapas.

II.2. EVALUACIÓN CATALÍTICA DEL MATERIAL Ti-SBA-15 EN LA EPOXIDACIÓN DE 1-OCTENO CON EBHP EN LECHO FIJO.

Antes del estudio de la actividad catalítica se compararon la resistencia mecánica de partícula e índice Shell del material Ti-SBA-15 aglomerado mediante el método C con las del catalizador Ti/SiO₂ de referencia. Estos resultados de resistencia se recogen en la Tabla 40, donde se aprecia que el material S-13AG-6, aglomerado con las condiciones óptimas de preparación, posee una resistencia mecánica similar al catalizador comercial Ti/SiO₂.

Tabla 40. Resistencia mecánica de los materiales aglomerados.

Material	Método ^a	Bentonita ^b (%)	R_p ^c (MPa)	I. Shell ^d (MPa)
S-13AG-6	C	30	5,94	0,74
Ti/SiO ₂ conformada	-	-	5,90	0,72

^aMétodo de aglomeración. ^bPorcentaje de aglomerante. ^cResistencia de partícula. ^dÍndice Shell

Una vez seleccionados los parámetros básicos del método de aglomeración de los materiales Ti-SBA-15, se procedió con la evaluación de la actividad catalítica de este material en la epoxidación de 1-octeno en lecho fijo y su comparación con el catalizador de referencia. Los resultados de este estudio se incluyen en este apartado. Las condiciones de operación estudiadas fueron:

1. Influencia de la temperatura.
2. Influencia de la composición másica de EBHP en la mezcla alimento.

En estos ensayos catalíticos se utilizó el material S-13AG-6 previamente silanizado (S-13AG-6S).

II.2.1. Influencia de la temperatura.

El efecto de la temperatura es la variable que se estudió en primer lugar en la reacción de epoxidación de 1-octeno en lecho fijo, siendo el porcentaje en peso de EBHP en la mezcla alimento un 3 % y la relación W (masa de catalizador) a F_{Ao} (caudal másico del alimento) de 3,6 min. En la Tabla 41 se muestran los resultados de reacción modificando la temperatura de operación, así como la comparación con los resultados catalíticos del material Ti/SiO₂. Es de destacar que la selectividad de octeno hacia la formación de epóxido obtenida en todos los casos fue del 100 % para ambos catalizadores.

Tabla 41. Resultados en estado estacionario del proceso de epoxidación en lecho fijo variando la temperatura de reacción. Condiciones de reacción: EBHP (%) = 3, W/F_{Ao} = 3,6 min, W = 2,9 g.

Reacción	Muestra ^a	Ti ^b (%)	T ^c (°C)	Epóxido ^d (%)	X _{EBHP} ^e (%)	S _{EBHP} ^f (%)	X _{oct.} ^g (%)	X _{oct. max} ^h (%)	X _{Relat. octeno} ⁱ (%)
R-1	S-13AG-6S	0,52	110	1,5	61,9	87,6	3,0	5,4	54,8
R-2	Ti/SiO ₂ S	0,86	110	1,4	96,4	49,1	2,7	5,4	50,4
R-3	S-13AG-6S	0,52	120	1,9	79,5	84,8	3,7	5,4	67,4
R-4	Ti/SiO ₂ S	0,86	120	1,4	97,3	48,6	2,8	5,4	51,7

^a Catalizador utilizado en la reacción de lecho fijo. ^b Porcentaje de titanio en el material. ^c Temperatura de la mezcla alimento a la entrada del lecho. ^d Porcentaje en peso de epoxioctano en estado estacionario. ^e Conversión de EBHP. ^f Selectividad de EBHP a epóxido. ^g Conversión de 1-octeno. ^h Conversión de 1-octeno calculada para conversión y selectividad de EBHP a epóxido del 100 %. ⁱ Relación entre la conversión experimental y la máxima.

En el caso del material Ti-SBA-15 aglomerado y silanizado se observa que el aumento de temperatura provoca un aumento de la conversión de hidroperóxido de etilbenceno, manteniéndose prácticamente constante la selectividad de oxidante hacia la formación de epóxido. Estos resultados catalíticos indican que con el aumento de la temperatura se obtiene una mayor eficacia en el uso del agente oxidante, como se deduce del aumento de producción de epóxido. Dado que el exceso de sustrato a oxidante es muy elevado y por tanto, los valores de conversión de sustrato muy pequeñas, se ha definido la conversión relativa de octeno, que es la relación entre la conversión experimental y la máxima posible de 1-octeno, apreciándose que el aumento de temperatura también permite una mayor transformación del sustrato.

El material Ti/SiO₂ presenta mayor conversión de oxidante que el material Ti-SBA-15 aglomerado, manteniéndose constante con la temperatura, y cercano al 100 %. No obstante, el aprovechamiento de éste es menor en el catalizador comercial que el obtenido para el material aglomerado, como ya se había observado en las reacciones llevadas a cabo en discontinuo.

En conclusión, el material Ti-SBA-15 aglomerado y silanizado presenta mejores propiedades catalíticas que el material de referencia, Ti/SiO₂. Además,

aumentar la temperatura de entrada de la mezcla alimento al lecho permite una mayor transformación tanto del octeno como del hidroperóxido de etilbenceno, manteniéndose constante la selectividad de oxidante hacia la formación de epóxido cuando se utiliza el catalizador mesoestructurado. Por último, es importante señalar la gran diferencia entre ambos materiales en el uso eficaz del oxidante.

II.2.2. Influencia de la composición másica de EBHP en la mezcla alimento.

En este apartado de la discusión de resultados se ha estudiado la epoxidación de 1-octeno en presencia del catalizador Ti-SBA-15 a una temperatura de entrada al lecho de 110 °C, modificando la composición másica del agente oxidante en la mezcla alimento. Los resultados catalíticos se recogen en la Tabla 42.

El aumento de la composición másica de EBHP en la mezcla alimento desde 1,5 % a un 3 % produce un ligero aumento en la conversión de EBHP. Sin embargo, este aumento de la conversión se traduce en un peor aprovechamiento del agente oxidante hacia la formación de epóxido. A partir del 3 % de EBHP se produce una disminución importante de la conversión de EBHP y ligeramente de la selectividad de EBHP a epóxido. Estos resultados se pueden apreciar claramente en la Figura 88.

Tabla 42. Resultados en estado estacionario del proceso de epoxidación en lecho fijo variando la composición másica del agente oxidante en la mezcla alimento. Condiciones de reacción: temperatura de la mezcla alimento a la entrada del lecho = 110 °C, $W/F_{Ao} = 3,6$ min, $W = 2,9$ g.

Reacción	EBHP ^a (%)	Epóxido ^b (%)	X_{EBHP} ^c (%)	S_{EBHP} ^d (%)	$X_{oct.}$ ^e (%)	$X_{oct. max}$ ^f (%)	$X_{Relat. octeno}$ ^g (%)
R-1	1,5	0,8	57,8	97,8	1,5	2,7	57,1
R-2	3,0	1,5	62,0	87,6	3,0	5,4	54,8
R-3	6,0	1,6	33,0	86,8	3,2	10,8	29,3
R-4	12,0	1,3	19,0	61,5	2,5	21,7	11,5

^a Porcentaje en peso de EBHP en la mezcla alimento. ^b Porcentaje en peso de Epoxioctano en estado estacionario. ^c Conversión de EBHP. ^d Selectividad de EBHP a epóxido. ^e Conversión de 1-octeno. ^f Conversión de 1-octeno calculada para conversión y selectividad de EBHP del 100 %. ^g Relación entre la conversión experimental y la máxima.

En la Figura 88 también se aprecia una disminución de la conversión relativa de octeno con el aumento de EBHP en la mezcla alimento. Estos resultados catalíticos se pueden explicar teniendo en cuenta la baja composición másica de titanio en el material. El aumento de la cantidad de oxidante puede provocar una saturación del centro metálico por coordinación de varias

Resultados y Discusión

moléculas del alquilhidroperóxido a los átomos de titanio. Este efecto daría como resultado un descenso en la actividad catalítica tal y como se ha observado en los resultados de reacción.

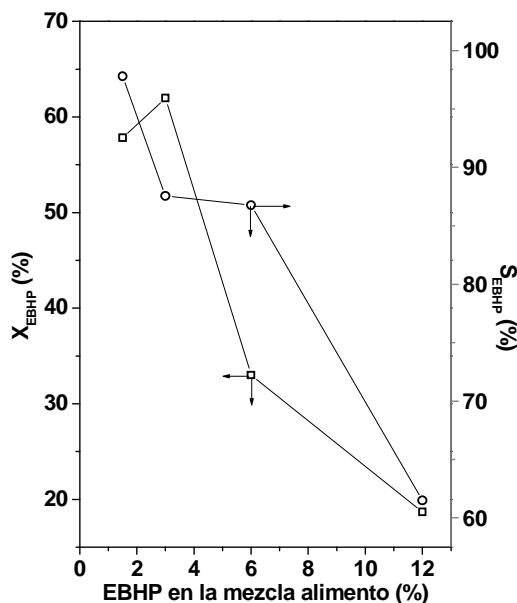


Figura 88. Resultados catalíticos para diferentes composiciones másicas de EBHP en la mezcla alimento.

El análisis de la mezcla del efluente a la salida del reactor tras la reacción en el proceso de lecho fijo ha demostrado la ausencia de titanio, lo que se traduce que no se produce lixiviado de las especies metálicas durante la epoxidación. Estos resultados se han confirmado mediante análisis del contenido de titanio en el material aglomerado tras la epoxidación en lecho fijo donde se observó que dicho contenido de titanio en el material era el mismo que antes de su utilización.

De este apartado se concluye que la composición másica óptima en la mezcla alimento para llevar a cabo el proceso de epoxidación sería de un 1,5 % de EBHP, ya que aumentar éste influye negativamente en la selectividad de oxidante hacia la formación de epóxido.

Se han obtenido materiales mesoestructurados con titanio aglomerados y silanizados con bentonita como agente aglomerante. Estos materiales presentan buenas propiedades catalíticas, incluso superiores al del material Ti/SiO₂, como se ha comprobado en la epoxidación de 1-octeno con EBHP en un lecho fijo.

CAPÍTULO III

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES MESOESTRUCTURADOS CON TITANIO FUNCIONALIZADOS ORGÁNICAMENTE

En este apartado de la discusión de resultados se aborda el estudio de la síntesis de materiales mesoestructurados con titanio funcionalizados orgánicamente mediante un procedimiento de síntesis directa. La funcionalización orgánica proporciona al material mesoestructurado mayor carácter hidrofóbico, que como se ha observado en capítulos anteriores, puede influir en el comportamiento catalítico del material Ti-SBA-15 en reacciones de epoxidación. Sin embargo, la cantidad y el tipo de precursor orgánico en el medio de síntesis pueden influir de forma importante en las propiedades y características de los materiales mesoestructurados. Por tanto, en este capítulo de la discusión de resultados se realizará un estudio del tipo de funcionalidad orgánica y de las distintas variables de síntesis con objeto de obtener materiales con buena estructura mesoscópica, elevada incorporación y buena dispersión de especies de titanio, al mismo tiempo que se intenta dotar al material con alto grado de hidrofobicidad. En concreto las estrategias de síntesis que se van a estudiar son:

1. Anclaje de grupos orgánicos en la superficie de los mesoporos mediante síntesis directa.
2. Incorporación de grupos orgánicos en el interior de las paredes silíceas para la obtención de materiales híbridos (PMO).

III.1. SÍNTESIS DE MATERIALES MESOESTRUCTURADOS CON TITANIO FUNCIONALIZADOS CON GRUPOS ORGÁNICOS EN LA SUPERFICIE DE LOS MESOPOROS.

En esta parte de la discusión de resultados se van a presentar el método de hidrofobización de los materiales mesoestructurados mediante anclaje de grupos orgánicos en la superficie de los mesoporos mediante un método de síntesis directa. Por tanto, en este apartado de la discusión de resultados se aborda el estudio de las distintas variables de síntesis con el objeto de obtener materiales con buena estructura mesoscópica y elevado grado de hidrofobización. En concreto las variables de síntesis que se van a estudiar son:

1. Influencia del orden de adición del organosilano.
2. Influencia de la relación molar TEOS a organosilano en el medio de síntesis.
3. Influencia de la relación másica Ti a SiO₂ en el medio de síntesis.
4. Influencia del tipo de organosilano.

III.1.1. Influencia del orden de adición del precursor de organosilano.

La primera variable de estudio de anclaje de grupos orgánicos en la superficie de los mesoporos es el orden de adición del precursor de organosilano. De esta forma se han preparado tres materiales: el primero con adición conjunta de las fuentes silíceas, el segundo con un tiempo de prehidrólisis del TEOS de 45 min antes de añadir la fuente orgánica y el último donde se prehidroliza en primer lugar el precursor orgánico. La fuente de orgánico que se ha elegido para el estudio es el metiltrietoxisilano (MET). En este primer apartado la relación molar TEOS a organosilano en el medio de síntesis fue TEOS: MET = 95:5. Las condiciones de preparación se detallan en el apartado *II.2.* del procedimiento experimental. Los materiales sintetizados se han comparado con el material Ti-SBA-15 libre de orgánico (S-13E).

Los difractogramas de rayos X realizados a bajo ángulo de los materiales después del lavado con etanol a reflujo se muestran en la Figura 89A. La presencia de la señal de difracción (100) en las muestras funcionalizadas orgánicamente indica el buen ordenamiento mesoscópico de estos materiales. No obstante, la disminución de intensidad de las señales correspondientes con las difracciones en los planos (110) y (200) implica un peor ordenamiento comparado con el material S-13E.

En los difractogramas de rayos X a alto ángulo, Figura 89B, se aprecia para todos los materiales solamente una señal de difracción ($2\theta = 23^\circ$) característica de la sílice amorfa, por lo que se concluye que los materiales sintetizados están libres de fases densas de óxido de titanio.

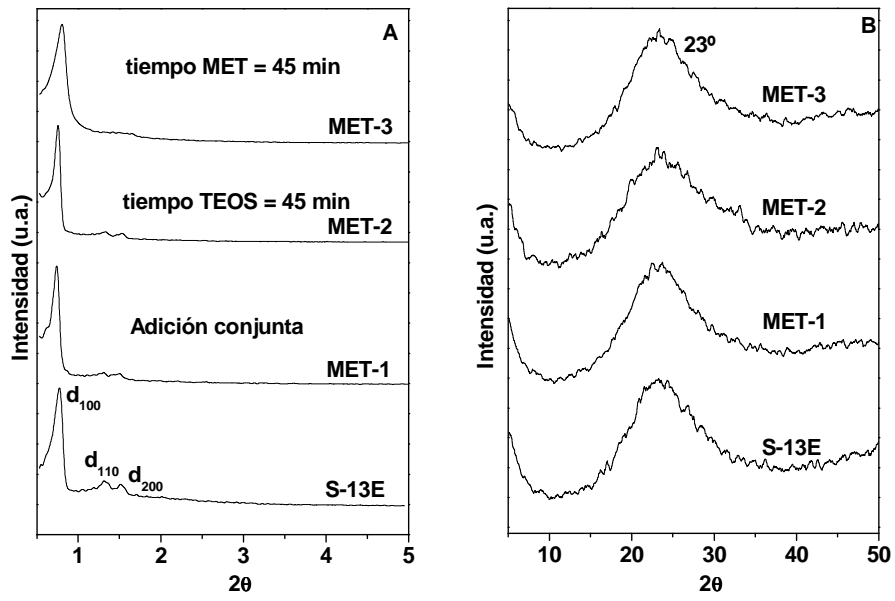


Figura 89. Difractogramas de rayos X: **(A)** bajo ángulo, **(B)** alto ángulo.

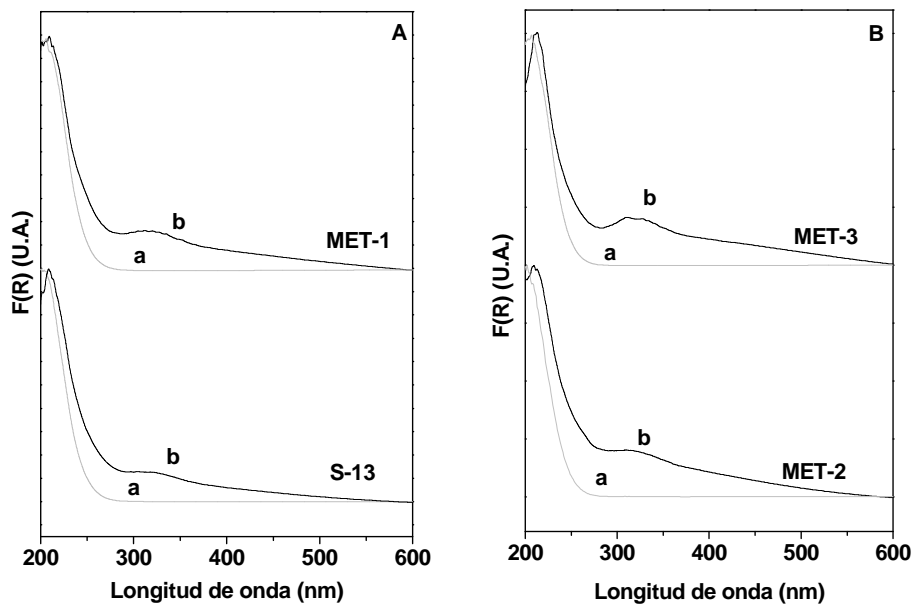


Figura 90. Espectros de reflectancia difusa en-UV-Vis: **(a)** materiales calcinados **(b)** materiales lavados con etanol a reflujo.

Los resultados de los análisis de difracción de rayos X a alto ángulo se confirman con los espectros de reflectancia difusa en UV-Vis, recogidos en la Figura 90. En todos los materiales lavados con etanol a reflujo (espectro b) se aprecia una intensa banda de absorción centrada a 210 nm atribuida a especies de titanio en coordinación tetraédrica en la estructura silicea (Zhang y col., 1996). La segunda banda de absorción centrada a 325 nm podría estar asociada a la presencia de óxido de titanio, es decir, titanio extrarred, resultante de un bajo grado de dispersión de las especies metálicas. No obstante, esta banda se elimina completamente después de la calcinación del material (espectros a). Estos resultados, como se comentó en el apartado *I.1.4* de la presente discusión de resultados, indican que esta banda que absorbe a longitud de onda similar a la del titanio extrarred está relacionada con la presencia de anillos ciclopentadienilo, los cuales no son completamente eliminados mediante lavado con etanol a reflujo. Por lo que, la presencia de especies orgánicas en el medio de síntesis no provoca la precipitación de óxido de titanio fuera de la red silicea.

Las isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K de los materiales funcionalizados orgánicamente se muestran en la Figura 91A. Todos los materiales presentan isothermas de tipo IV según la clasificación de la IUPAC (Sing y col., 1985) con un ciclo de histéresis característico de materiales mesoestructurados. En la Figura 91B se comprueba que todos los materiales presenta una estrecha distribución de tamaño de poro en el rango mesoscópico.

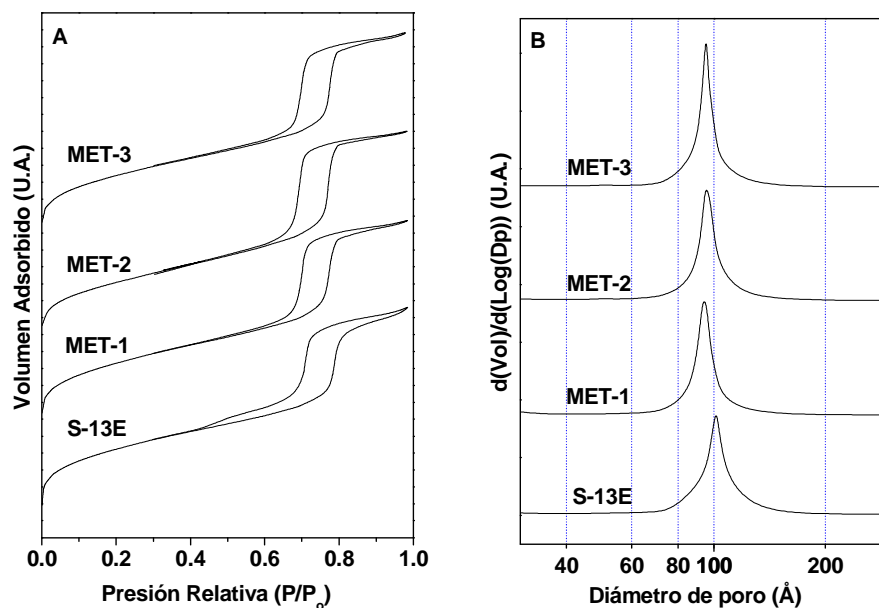


Figura 91. **(A)** Isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K, **(B)** Distribución del tamaño de poro en el rango mesoscópico.

La Tabla 43 recoge las principales propiedades texturales obtenidas con los análisis de adsorción y desorción de N₂ a 77 K, es decir, la superficie específica, tamaño de poro medio y volumen total de poro, e incluyendo el parámetro d₁₀₀ y el espesor de pared. La forma de adición de las fuentes silíceas no produce cambios apreciables en las propiedades texturales de los materiales. No obstante, si se comparan con el material libre de orgánico existe una ligera disminución en la superficie específica y en el tamaño de poro lo que estaría relacionado con la presencia de grupos metilo en las paredes de los mesoporos.

En la Tabla 43 se recoge también el contenido en titanio y grado de incorporación después del lavado con etanol a reflujo. Se aprecia que el grado de incorporación en los materiales mesoestructurados funcionalizados con grupos metilo es similar al del material libre de orgánico y por tanto la presencia del organosilano, en la concentración de estudio, no afecta a la incorporación de especies de titanio.

La adición de los grupos metilo al medio de síntesis, provoca, independientemente del orden de adición, una disminución del valor de todos los parámetros texturales, como consecuencia de la pérdida de porosidad ocasionada por la incorporación de los grupos orgánicos. Por otro lado, el espesor de pared aumenta cuando se incorporan los grupos metilo, lo que confirma de algún modo el anclaje de estas especies.

Tabla 43. Propiedades texturales y contenido de titanio de los materiales mesoestructurados funcionalizados con grupos orgánicos modificando el orden de adición de los precursores silíceos.

Muestra	Adsorción-Desorción de N ₂					Difracción de rayos X		
	Ti ^a (%)	In.Ti ^b (%)	S _{BET} ^c (m ² /g)	V _p ^d (cm ³ /g)	D _p ^e (Å)	d ₁₀₀ ^f (Å)	a ₀ ^g (Å)	e _{pared} ^h (Å)
S-13E	0,56	9,3	776	0,96	102	112	129	27
MET-1	0,36	9,0	691	0,93	94	119	137	43
MET-2	0,28	7,0	632	0,94	96	117	135	39
MET-3	0,31	7,7	665	0,92	95	120	139	44

^a Porcentaje de titanio en peso en el material final. ^b Porcentaje de incorporación de titanio en la estructura silícea ^c Determinado por el método B.E.T.. ^d Volumen total de poro a P/P₀ = 0,985. ^e Calculado mediante el método B.J.H. usando la corrección K.J.S.. ^f Espaciado d(100). ^g a₀ = 2d₁₀₀/3^{1/2}. ^h Espesor de pared = a₀ -D_p.

En conclusión, puesto que los tres materiales funcionalizados orgánicamente presentan similares propiedades texturales y composición másica de titanio, y normalmente es aconsejable un tiempo de prehidrólisis de la fuente de sílice (TEOS) antes de la incorporación del precursor orgánico (Morales, 2005) se seleccionó un tiempo de prehidrólisis del TEOS antes de la adición del organosilano.

III.1.2. Influencia de la relación molar TEOS a organosilano en el medio de síntesis.

La relación molar TEOS a organosilano en el medio de síntesis es un factor importante a la hora de caracterizar las propiedades del material, ya que es una variable que controla la cantidad de orgánico anclado en la superficie de los mesoporos del material y, con ello, se controla el carácter hidrófobo del catalizador. Las condiciones de síntesis de los materiales sintetizados con diferentes relaciones molares TEOS a organosilano se detallan en el apartado II.2. del procedimiento experimental de la presente memoria. Estos materiales han sido sintetizados variando la relación molar TEOS a organosilano en el medio de síntesis desde 95:5 a 80:20.

En los difractogramas de rayos X a bajo ángulo mostrados en la Figura 92A, se aprecia un desplazamiento de la señal de difracción (100) hacia ángulos de difracción mayores y ausencia de las señales (110) y (200) con el aumento de la concentración de organosilano en el medio de síntesis, indicando una pérdida significativa del ordenamiento mesoscópico.

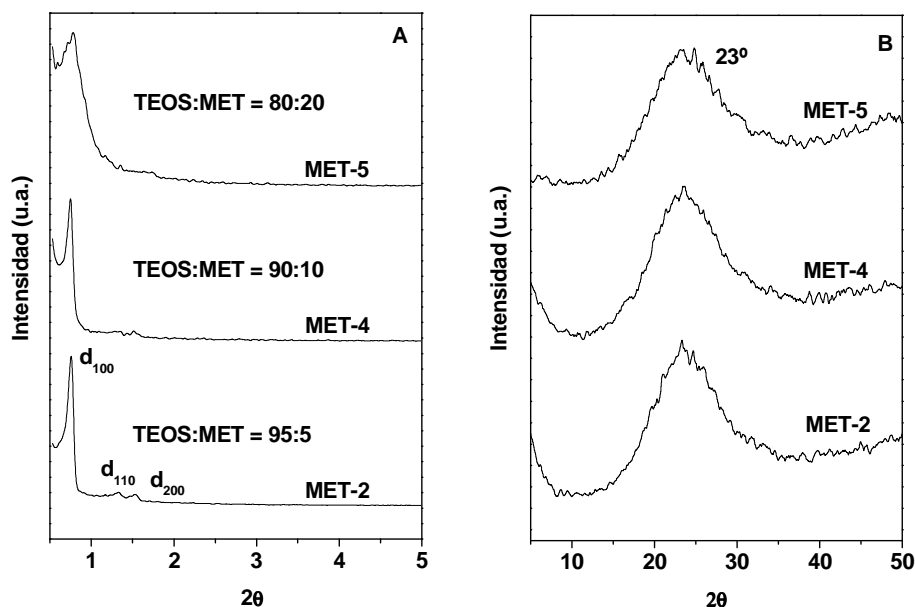


Figura 92. Difractogramas de rayos X: **(A)** bajo ángulo, **(B)** alto ángulo.

En los espectros de difracción de rayos X a alto ángulo mostrados en la Figura 92B se comprueba que el aumento del contenido de organosilano en el medio de síntesis permite obtener materiales con ausencia de anatasa, ya que únicamente se aprecia la señal característica de la sílice amorfa. Resultados que se confirman con los espectros de reflectancia difusa en UV-Vis de los materiales

calcinados, Figura 93. Se aprecia en los espectros de reflectancia difusa en UV-Vis de los materiales lavados con etanol a reflujo que la banda de absorción centrada a 325 nm atribuida a la presencia de anillos ciclopentadienilo aumenta de intensidad con el contenido de orgánico en el material. Estos resultados indican una menor eliminación de ligandos ciclopentadienilo con el aumento de organosilano en el medio de síntesis como consecuencia del efecto protector provocado por el aumento de naturaleza orgánica de la superficie de los mesoporos.

Las isothermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K y distribución de tamaño de poro en el rango mesoscópico se muestran en la Figura 94. Se tratan de isothermas de adsorción de tipo IV, presentando saltos muy pronunciados tanto en la rama de adsorción como en la desorción. La distribución de tamaño de poro en el rango mesoscópico se va ensanchando con el aumento de la concentración de organosilano en el medio de síntesis. Este aspecto es indicativo de la pérdida de ordenamiento mesoscópico, confirmando los resultados de difracción de rayos X a bajo ángulo.

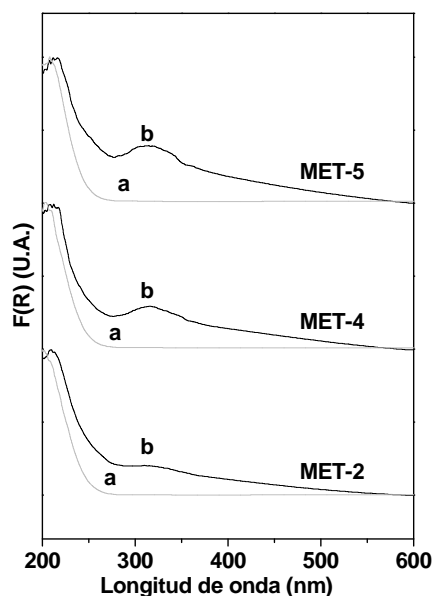


Figura 93. Espectros de reflectancia difusa en UV-Vis: **(a)** materiales calcinados **(b)** materiales lavados con etanol a reflujo.

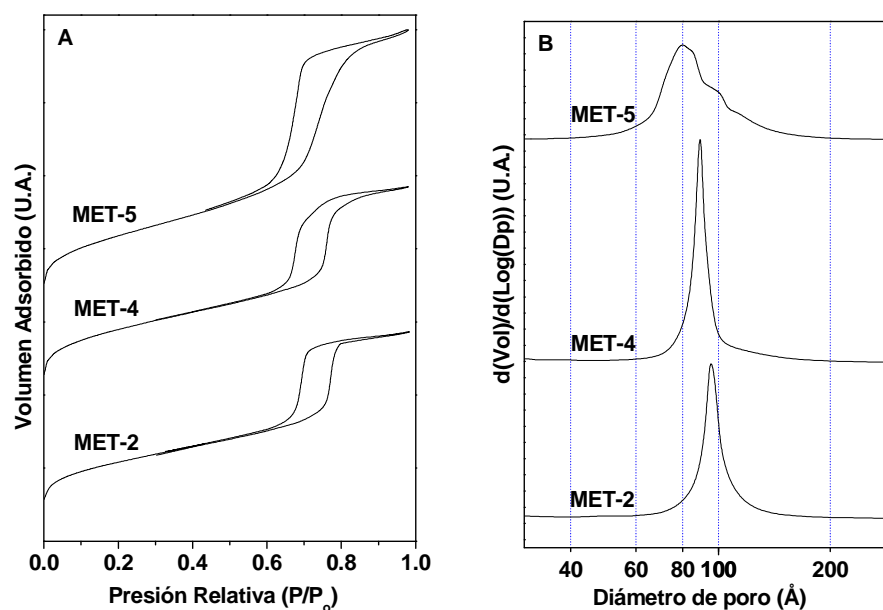


Figura 94. **(A)** Isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K, **(B)** Distribución del tamaño de poro en el rango mesoscópico.

En la Tabla 44 se muestran las propiedades texturales de los materiales que se han sintetizado en este apartado de la presente investigación. Se aprecia una disminución del tamaño medio de poro de los materiales a medida que aumenta la concentración de organosilano en el medio de síntesis como consecuencia de que se aumenta el anclaje de grupos orgánicos en la superficie de los mesoporos. No obstante, la superficie específica y el volumen total de poro experimentan una tendencia contraria que podría estar relacionada con la presencia de una macroporosidad adicional como se deduce de la forma de las isotermas de adsorción de N_2 .

Con el objeto de profundizar en las propiedades texturales de estos materiales se ha calculado el contenido de microporos de los diferentes materiales. En la Tabla 45 se recogen los resultados correspondientes al estudio de la microporosidad utilizando el método de la curva universal t-plot. Se aprecia que la microporosidad en los materiales disminuye con el aumento de contenido de especies orgánicas. Estos resultados podrían ser debidos a que se produzca menor eficacia de extracción del surfactante mediante el lavado con etanol a reflujo con el aumento de especies orgánicas incorporadas en el material. Por otro lado, como ya se ha comentado en la presente discusión, la eliminación de los anillos ciclopentadienilo parece originar una microporosidad adicional. De esta forma, la menor microporosidad de los materiales con el aumento de grupos metilo, podría estar también relacionado con la mayor presencia de grupos ciclopentadienilo observado en los espectros de reflectancia difusa en UV-Vis.

Tabla 44. Propiedades texturales y contenido de titanio de los materiales mesoestructurados funcionalizados con grupos orgánicos sintetizados con diferentes relaciones molares TEOS a organosilano.

Muestra	Adsorción-Desorción de N ₂					Difracción de rayos X		e pared ^h (Å)
	Ti ^a (%)	In.Ti ^b (%)	S _{BET} ^c (m ² /g)	V _P ^d (cm ³ /g)	Dp ^e (Å)	d ₁₀₀ ^f (Å)	a ₀ ^g (Å)	
MET-2	0,28	7,0	632	0,94	96	117	135	39
MET-4	0,23	5,7	733	1,05	90	118	136	46
MET-5	0,17	4,2	764	1,39	80	112	129	49

^a Porcentaje de titanio en peso en el material final. ^b Porcentaje de incorporación de titanio en la estructura silícea. ^c Determinado por el método B.E.T.. ^d Volumen total de poro a P/P₀ = 0,985. ^e Calculado mediante el método B.J.H. usando la corrección K.J.S.. ^f Espaciado d(100). ^g a₀ = 2d₁₀₀/3^{1/2}. ^h Espesor de pared = a₀ - D_p.

El anclaje de grupos orgánicos en la superficie de los poros de los materiales mesoestructurados se relaciona con su carácter hidrofóbico. Para la determinación del contenido orgánico se ha empleado la resonancia magnética nuclear en estado sólido ²⁹Si y la espectroscopía de infrarrojo (FT-IR).

Tabla 45. Propiedades texturales microporosas de los materiales mesoestructurados funcionalizados con grupos orgánicos sintetizados con diferentes relaciones molares TEOS a organosilano.

Muestra	V _{μp} ^a (cm ³ /g)	S _{μp} ^b (m ² /g)	V ^c (%)	S ^d (%)
MET-2	0,10	250	10,6	39,5
MET-4	0,08	170	7,6	23,2
MET-5	0,03	100	2,2	13,1

^a Volumen de microporos calculado mediante el método de la curva-t. ^b Superficie específica de los microporos calculado mediante el método de la curva-t. ^c Porcentaje de volumen de microporos calculado como V_{μp}/V_p. ^d Porcentaje de superficie específica de microporos calculado como S_{μp}/S_{BET}.

En la Figura 95A se muestran los análisis ²⁹Si RMN de los materiales funcionalizados con grupos orgánicos. Se observan distintas resonancias para el silicio, éstas son las especies Q (correspondientes a especies de silicio con diferentes grados de condensación) y las especies T, derivados de la presencia del enlace Si-C procedente de las especies Si-CH₃ ancladas en la superficie de los mesoporos. Se pueden tener dos grupos T diferentes, que son:

- T²: correspondiente a átomos de Si que presentan dos enlaces Si-O-Si, un enlace Si-C y un enlace Si-OH, Si-OH₂ ó Si-OR. Estas especies aparecen entre -45 y -60 ppm.
- T³: correspondientes a átomos de Si enlazados a través de enlaces de oxígeno a otros tres átomos de Si, quedando el cuarto enlace ocupado por un átomo de carbono (Si-C). Estas especies aparecen

entre -60 y -70 ppm.

El aumento de la concentración de organosilano en el medio de síntesis implica la desaparición de las especies Q^2 , disminución de las especies Q^3 y aumento de las especies Q^4 , lo que es indicativo de un mayor grado de condensación de las especies silíceas. Se observa también un aumento de las especies T, lo que significa que la incorporación de especies orgánicas aumenta con la concentración de organosilano en el medio de síntesis. Estos resultados son indicativos de la disminución de grupos silanol, y aumento del carácter hidrofóbico del material.

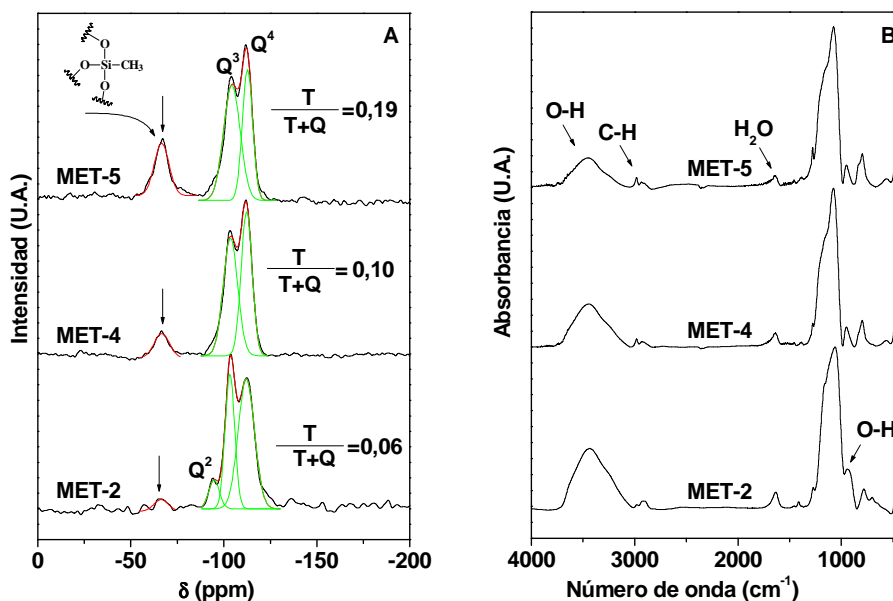


Figura 95. Materiales funcionalizados orgánicamente: **(A)** Análisis de ^{29}Si RMN, **(B)** Espectros FT-IR.

La deconvolución de los análisis de RMN permite calcular la proporción de átomos de silicio funcionalizados orgánicamente. La relación $T^i/(T^i+Q^i)$ proporciona información sobre el número de especies de silicio unidos a grupos orgánicos, es decir, proporciona información sobre el contenido de orgánico en el material. Esta relación se podría considerar como una forma de medir el carácter hidrófobo del material, por lo que, cuanto mayor sea el contenido de orgánico mayor será el grado de hidrofobicidad. Los valores, mostrados en Figura 95A, indican un elevado grado de incorporación de especies orgánicas con respecto a la concentración en el medio de síntesis.

La incorporación de grupos orgánicos en los poros de los materiales tiene también una repercusión en el espectro FT-IR (Figura 95B). La banda de absorción centrada entorno a 3500 cm^{-1} corresponde con la vibración del enlace

O-H. Paralelamente, la banda situada en 960 cm^{-1} , originada por otro de los modos de vibración de los grupos O-H, disminuye con el aumento de la proporción de organosilano en el medio de síntesis, indicativo de la disminución de los grupos silanol cuanto mayor es la concentración de grupos orgánicos en el material, lo que estaría en concordancia con los resultados de los análisis de RMN. Además se aprecia la disminución gradual de la banda situada a 1640 cm^{-1} que corresponde con la presencia de agua adsorbida, confirmándose la disminución del grado hidrofílico del material. A continuación, destacar la banda de absorción entorno a 2950 cm^{-1} , correspondiente al modo de vibración del enlace C-H correspondiente a los grupos metilos incorporados en los materiales. El aumento de intensidad de dicha banda es indicativo del aumento de la proporción de grupos orgánicos con el aumento del contenido de organosilano en el medio de síntesis.

En la Tabla 44 se recoge el contenido de titanio de los materiales después del lavado con etanol a reflujo. A la vista de los resultados se aprecia una disminución gradual del grado de incorporación. Esto es debido a que se produce un efecto competitivo de las especies de titanio y orgánicas en su incorporación a la estructura mesoporosa.

En conclusión, aumentar el contenido de metiltrietoxisilano en el medio de síntesis permite la obtención de materiales con mayor carácter hidrofóbico, pero presenta el inconveniente de que implica una pérdida de ordenamiento mesoscópico y una baja incorporación de especies de titanio en la estructura del material. De este modo, se selecciona como relación molar TEOS a organosilano 95:5 ya que permite la obtención de materiales con buen ordenamiento mesoscópico y mayor incorporación de especies de titanio en el material después del lavado con etanol a reflujo.

III.1.3. Influencia de la relación másica Ti a SiO₂ en el medio de síntesis.

En el apartado *I.1.4* de la discusión de resultados de la presente memoria se comprobó que la concentración de titanio en el medio de síntesis es un factor importante ya que es una variable que controla la cantidad de titanio que se incorpora finalmente a la estructura del material mesoporoso. Llegándose a la conclusión que la relación óptima Ti a SiO₂ en el medio de síntesis es del 6 %. En este sentido, con objeto de aumentar el contenido de titanio en los materiales descritos en este apartado se ha aumentado la relación Ti a SiO₂ hasta el 6 % en el medio de síntesis.

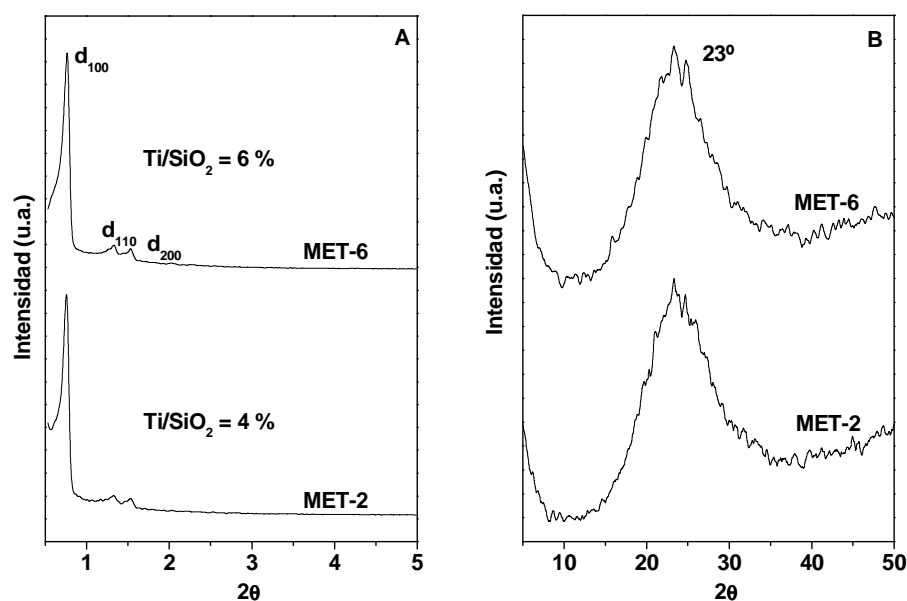


Figura 96. Difractogramas de rayos X: **(A)** bajo ángulo, **(B)** alto ángulo.

En la Figura 96A se recoge los espectros de difracción de rayos X a bajo ángulo de los materiales sintetizados. Se aprecian que el aumento de la concentración de Ti en el medio de síntesis no modifica el ordenamiento mesoscópico como se deduce por la presencia de las señales de difracción (100), (110) y (200) en ambos materiales. Además, en los difractogramas de rayos X a alto ángulo se comprueba la ausencia de anatasa. Resultado que se confirma con los espectros de reflectancia difusa en UV-Vis del material calcinado (espectro a) que se muestran en la Figura 97.

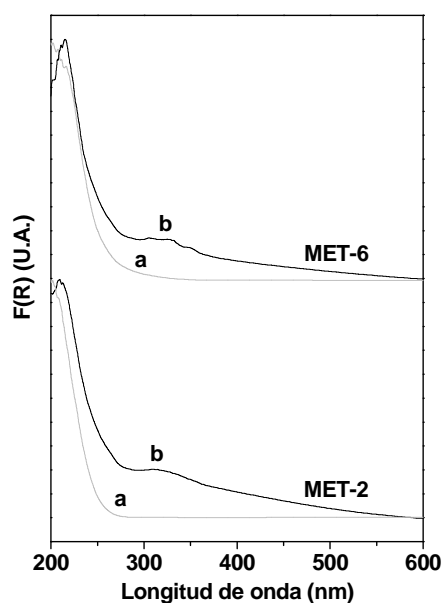


Figura 97. Espectros de reflectancia difusa en-UV-Vis: (a) materiales calcinados (b) materiales lavados con etanol a reflujo.

Las isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K se muestran en la Figura 98A. El aumento de la relación Ti a SiO₂ en el medio de síntesis hasta un 6 % no modifica la isoterma de adsorción ni la distribución de tamaño de poro en el rango mesoscópico (Figura 98B). Las propiedades texturales de los materiales sintetizados se recogen en la Tabla 46. El aumento de la relación Ti a SiO₂ en el medio de síntesis y en el rango de estudio no tiene influencia apreciable en la superficie específica, tamaño medio de poro y volumen total de poro.

Tabla 46. Propiedades texturales y contenido de titanio de los materiales mesoestructurados funcionalizados con grupos orgánicos sintetizados con diferentes relaciones másicas Ti a SiO₂.

Muestra	Adsorción-Desorción de N ₂					Difracción de rayos X		
	Ti ^a (%)	In.Ti ^b (%)	S _{BET} ^c (m ² /g)	V _P ^d (cm ³ /g)	D _p ^e (Å)	d ₁₀₀ ^f (Å)	a ₀ ^g (Å)	e pared ^h (Å)
MET-2	0,28	7,0	632	0,94	96	117	135	39
MET-6	0,61	10,2	651	1,02	96	118	136	40

^a Porcentaje de titanio en peso en el material final. ^b Porcentaje de incorporación de titanio en la estructura silicea ^c Determinado por el método B.E.T.. ^d Volumen total de poro a P/P₀ = 0,985. ^e Calculado mediante el método B.J.H. usando la corrección K.J.S.. ^f Espaciado d(100). ^g a₀ = 2d₁₀₀/3^{1/2}. ^h Espesor de pared = a₀ - D_p.

La composición másica en titanio en el material después del tratamiento de lavado con etanol a reflujo y el grado de incorporación también se recoge en la Tabla 46. Se aprecia claramente que la cantidad de especies de titanio incorporado a la estructura silicea aumenta con el aumento de la relación másica en el medio de síntesis.

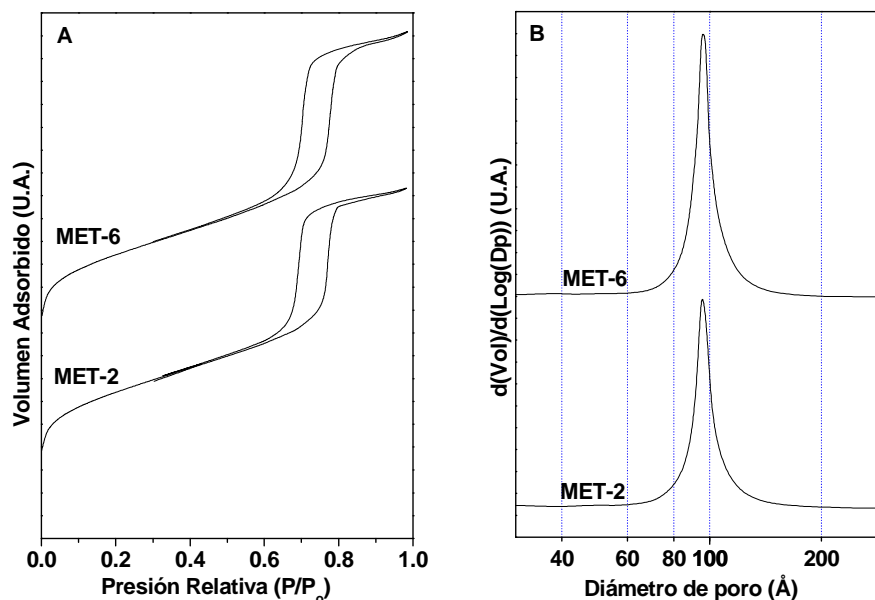


Figura 98. **(A)** Isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K, **(B)** Distribución del tamaño de poro en el rango mesoscópico.

En la Figura 99 se muestran las imágenes de TEM del material MET-6 donde se confirma el buen ordenamiento mesoscópico que se había deducido de los difractogramas de rayos X y del análisis de las isotermas de adsorción. Se aprecia claramente la estructura hexagonal plana que adopta el material, típica de materiales mesoestructurados tipo SBA-15.

En conclusión, la relación másica Ti a SiO_2 en el medio de síntesis presenta un efecto similar al estudiado en el apartado 1.1.4. de la presente discusión de resultados, es decir, aumentar la relación másica Ti a SiO_2 en el medio de síntesis hasta el 6 % permite aumentar el contenido de titanio en el material después del lavado con etanol sin modificar sus propiedades texturales y estructurales.

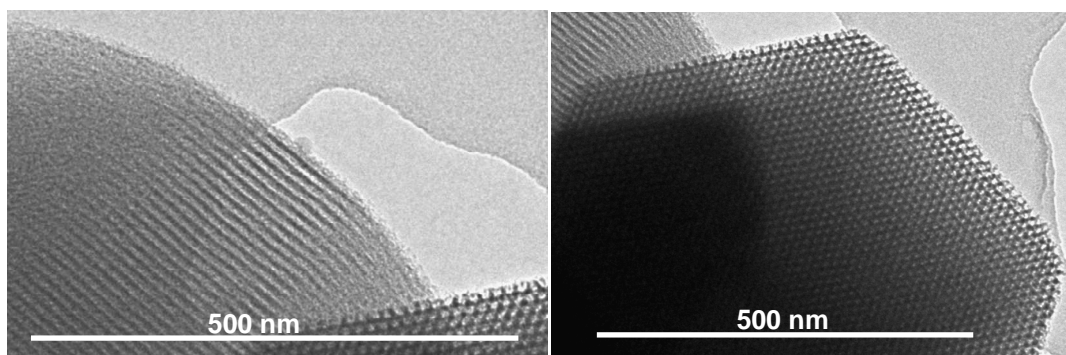


Figura 99. Microfotografías de TEM en la dirección paralela y transversal al eje de los poros de la muestra MET-6.

III.1.4. Influencia del tipo de organosilano.

Una vez optimizadas las condiciones de síntesis de los materiales mesoestructurados anclando grupos metilos en la superficie de los poros, se ha estudiado en este apartado la influencia del tipo de organosilano en las propiedades del material. Para ello se han seleccionado diferentes precursores orgánicos con cadenas alifáticas con número de átomos de carbono superiores al metilo. Las condiciones de síntesis se detallan en el apartado II.2. del procedimiento experimental.

Los difractogramas de rayos X a bajo ángulo se muestran en la Figura 100A. A medida que aumenta el número de carbonos de la cadena alifática se aprecia un desplazamiento de la señal de difracción (100) hacia ángulos de difracción mayores y ausencia de las señales (110) y (200) lo que indica una pérdida progresiva de ordenamiento mesoscópico.

En los difractogramas de rayos X a alto ángulo, Figura 100B, se verifica la ausencia de TiO_2 en estos materiales. Resultados que se confirman con los espectros de reflectancia difusa en UV-Vis de los materiales después del tratamiento de calcinación (espectro a), mostrados en la Figura 101. La banda de adsorción centrada a 325 cm^{-1} , relacionada con la presencia de anillos ciclopentadienilo, que no son completamente eliminados después del lavado con etanol a reflujo, aumenta de intensidad con la cadena del organosilano. Estos resultados indican una baja eliminación de los ligandos ciclopentadienilo como consecuencia del efecto protector producido por el aumento de la naturaleza orgánica de las paredes.

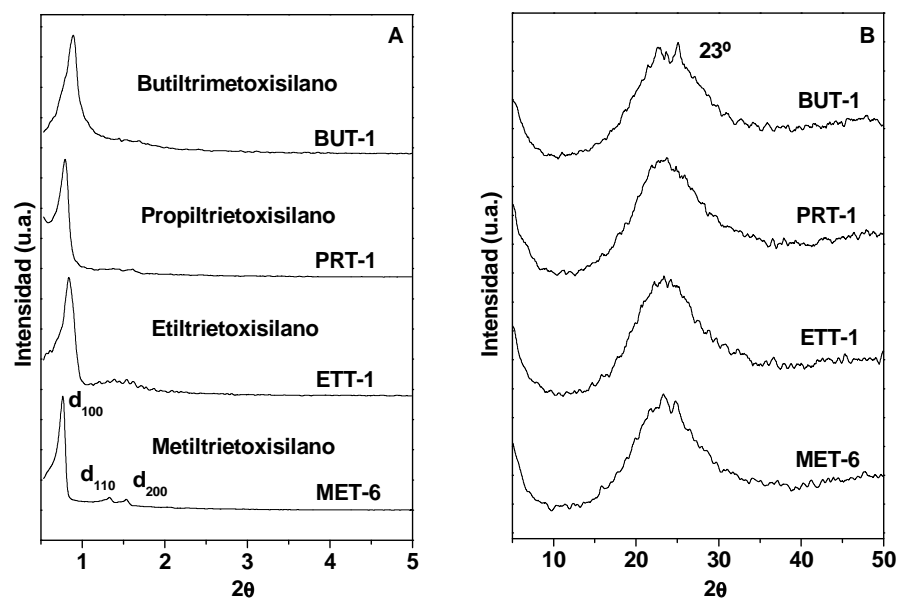


Figura 100. Difractogramas de rayos X: (A) bajo ángulo, (B) alto ángulo.

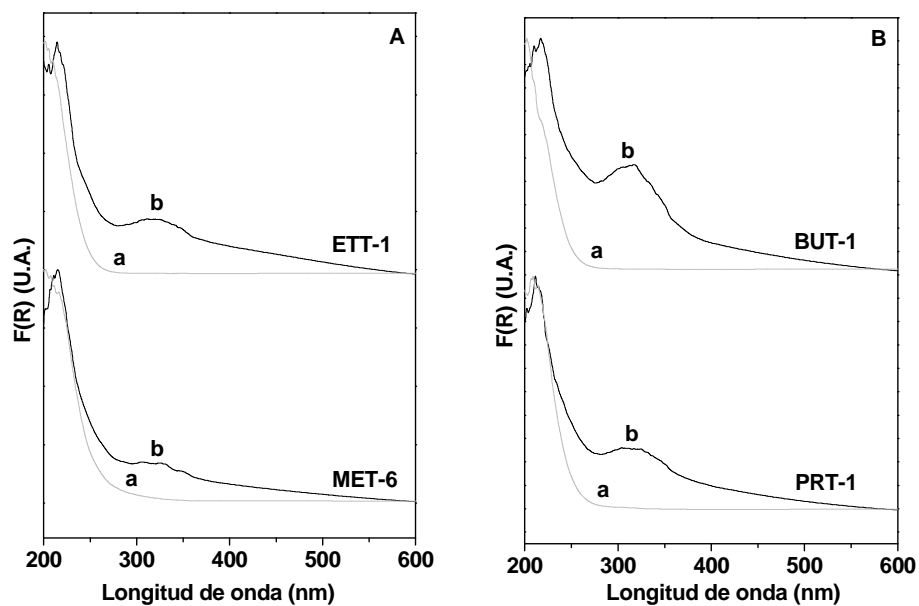


Figura 101. Espectros de reflectancia difusa en UV-Vis: (a) materiales calcinados (b) materiales lavados con etanol a reflujo.

Las isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K se muestran en la Figura 102A. Se tratan de isothermas de tipo IV, presentando saltos muy pronunciados tanto en la rama de adsorción como en la desorción, hecho indicativo de que estos materiales presentan buen ordenamiento mesoscópico. Esta verticalidad del salto es consecuencia de una estrecha distribución de tamaño de poro en el rango mesoscópico, y desplazándose hacia menores tamaños de poro con el aumento de la cadena hidrocarbonada, tal y como se muestra en la Figura 102B. También es interesante la disminución en el salto de adsorción atribuida a la condensación capilar en mesoporos a medida que aumenta el tamaño de la especie orgánica. Este hecho es indicativo de la presencia de las cadenas orgánicas en la pared de los mesoporos, y como a medida que aumenta su tamaño, el volumen de poro libre es menor, y por tanto, menor es su tamaño.

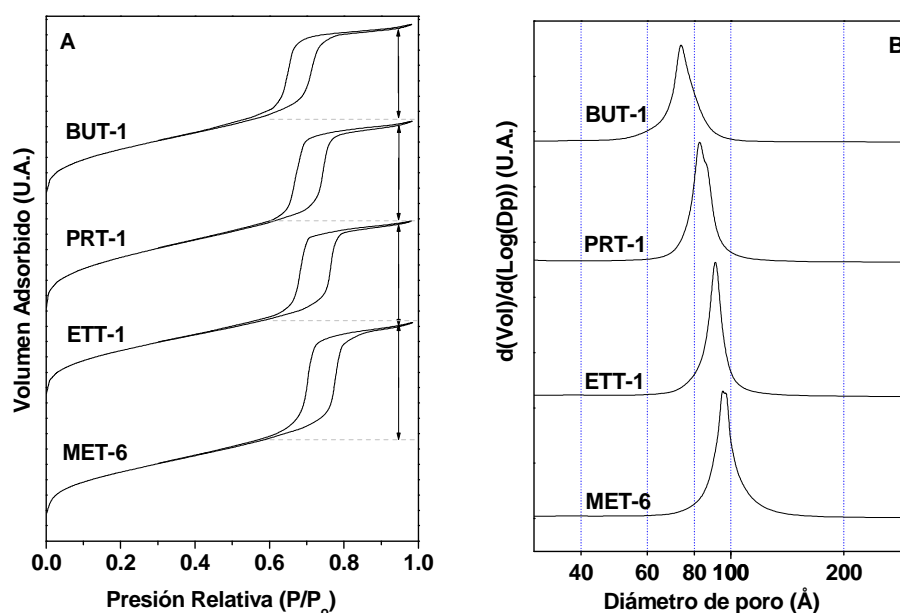


Figura 102. **(A)** Isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K, **(B)** Distribución del tamaño de poro en el rango mesoscópico.

Las propiedades texturales de los materiales preparados en este apartado se resumen en la Tabla 47. El aumento de la cantidad de orgánico en la estructura silícea implica una disminución en el tamaño de poro medio, como ya se ha indicado. La superficie específica y volumen total de poro de los materiales sintetizados no presentan variaciones apreciables. La disminución de la distancia interplanar con el aumento de la cadena hidrocarbonada estaría relacionada con una disminución del grado de incorporación de titanio en la estructura silícea.

Resultados y Discusión

Tabla 47. Propiedades texturales y contenido de titanio de los materiales mesoestructurados funcionalizados con grupos orgánicos sintetizados con diferente tipo de organosilano.

Muestra	Ti ^a (%)	In.Ti ^b (%)	Adsorción-Desorción de N ₂			Difracción de rayos X		e _{pared} ^h (Å)
			S _{BET} ^c (m ² /g)	V _p ^d (cm ³ /g)	D _p ^e (Å)	d ₁₀₀ ^f (Å)	a ₀ ^g (Å)	
MET-6	0,61	10,2	651	1,02	96	118	136	40
ETT-1	0,45	7,5	678	0,93	91	116	134	43
PRT-1	0,38	6,3	758	0,99	83	110	127	44
BUT-1	0,25	4,2	676	0,90	74	101	117	43

^a Porcentaje de titanio en peso en el material final. ^b Porcentaje de incorporación de titanio en la estructura silicea ^c Determinado por el método B.E.T.. ^d Volumen total de poro a P/P₀ = 0,985. ^e Calculado mediante el método B.J.H. usando la corrección K.J.S.. ^f Espaciado d(100). ^g a₀ = 2d₁₀₀/3^{1/2}. ^h Espesor de pared = a₀ - D_p.

En la Figura 103 se muestran algunas fotografías de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de los materiales sintetizados con diferente tipo de precursor orgánico. A medida que aumenta la longitud de la cadena del organosilano, los canales formados pierden el ordenamiento hexagonal propio de las mesoestructuras tipo SBA-15 y comienza a observarse la presencia de mesoporosidad desordenada similar a la presente en estructuras tipo agujero de gusano (muestra BUT-1).

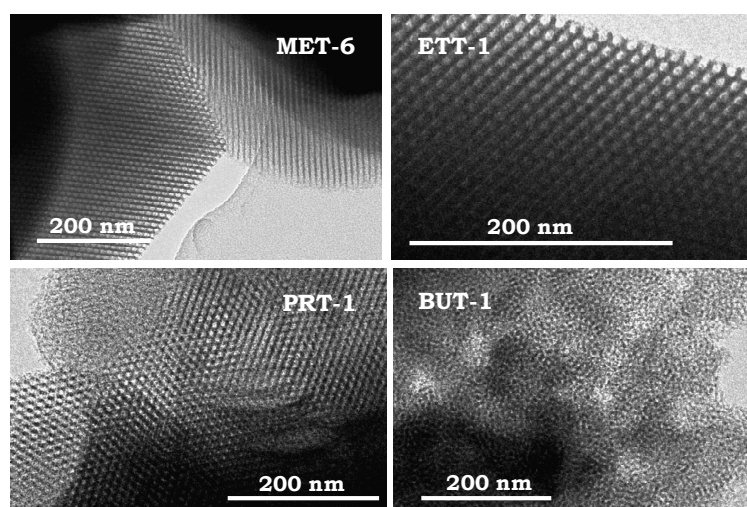


Figura 103. Microfotografías de TEM de los materiales funcionalizados orgánicamente con diferentes tipos de organosilano.

La cantidad de átomos de silicio que se encuentran funcionalizados con grupos orgánicos se ha evaluado mediante la resonancia magnética nuclear en estado sólido. En la Figura 104 se recogen los análisis ^{29}Si RMN de los materiales funcionalizados con grupos orgánicos. A medida que aumenta el tamaño de la cadena alifática se aprecia la desaparición de las especies Q^2 , disminución de las especies Q^3 y aumento de las especies Q^4 (Tabla 48). Además, se observa la aparición de las especies T para los diferentes materiales debido a la unión de átomos de silicio unidos a átomos de carbono. Siguiendo el mismo procedimiento explicado en el apartado III.1.3. de la presente discusión de resultados, mediante la deconvolución de los análisis de RMN se puede calcular la relación $T^i/(T^i+Q^i)$ que proporciona información sobre el número de especies de silicio unidos a grupos orgánicos. Esta relación se podría considerar como una forma de medir el carácter hidrofóbico del material, por lo que, cuanto mayor sea el contenido de orgánico mayor será el grado de hidrofobicidad. Dicha relación se recoge en la Tabla 48. Se observa que la incorporación efectiva de las especies orgánicas disminuye con el aumento de la cadena del organosilano.

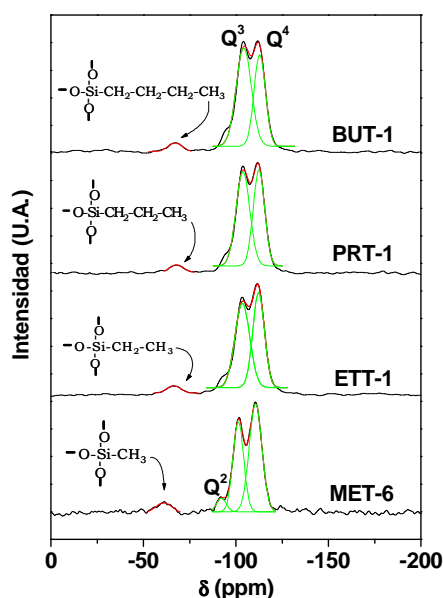


Figura 104. Análisis de ^{29}Si RMN de los materiales funcionalizados orgánicamente.

En la Tabla 48 se recoge el contenido de titanio de los materiales después del lavado con etanol a reflujo. A la vista de los resultados se aprecia bajo contenido de titanio y grado de incorporación (Tabla 47) en los materiales funcionalizados con diferentes tipos de organosilano. Esto hecho se atribuye a un efecto competitivo entre las especies de titanio y las orgánicas en la incorporación a la estructura mesoporosa, tanto mayor cuanto mayor es la cadena de orgánico que se ancla a la superficie de los poros del material.

En conclusión, la funcionalización orgánica en la superficie de los poros de los materiales mesoestructurados con organosilanos de diferente número de átomos de carbono en la cadena alifática permite la obtención de materiales con buen ordenamiento mesoscópico pero baja incorporación de titanio en la estructura.

Tabla 48. Composición orgánica y grado de condensación de las especies de silicio en los materiales funcionalizados con diferente tipo de organosilano.

Material	$\frac{T}{T+Q}$ ^a	$\frac{Q^2+Q^3}{\Sigma Q^i}$ ^b
MET-8	0,07	0,61
ETT-1	0,04	0,45
PRT-1	0,03	0,38
BUT-1	0,02	0,25

^a Porcentaje de átomos de silicio funcionalizados orgánicamente, ^b Relación de especies Q.

III.1.5. Evaluación catalítica de los catalizadores Ti-SBA-15 funcionalizados con grupos orgánicos en la superficie de los mesoporos en la epoxidación de 1-octeno con TBHP.

En este apartado de la memoria se estudia la actividad catalítica de los materiales mesoestructurados con titanio funcionalizados con grupos orgánicos en la superficie de los poros utilizando diferentes organosilanos en la reacción de epoxidación en fase líquida de 1-octeno utilizando hidroperóxido de terc-butilo como agente oxidante. En la Tabla 49 se recogen los resultados catalíticos y se comparan con el material libre de orgánico (S-13E). En esta tabla se muestran los datos de conversión de 1-octeno, conversión de hidroperóxido de terc-butilo (TBHP) y selectividad de TBHP a epóxido. La selectividad de 1-octeno a epóxido fue del 100 % para todos los ensayos catalíticos, no observándose productos secundarios de oxidación en las condiciones de reacción que se especifican en el procedimiento experimental.

El material libre de orgánico, S-13E, es el que da lugar a una mayor conversión de sustrato y oxidante comparado con los materiales funcionalizados orgánicamente. Estos resultados se deben a que el material S-13E es el que presenta mayor contenido de especies de titanio. Sin embargo, es el material de peor selectividad de TBHP a epóxido lo que indica un peor aprovechamiento del agente oxidante.

Tabla 49. Resultados de la epoxidación de 1-octeno con hidroperóxido de terc-butilo. Condiciones de reacción: temperatura = 100 °C, masa de catalizador = 0,2 g, relación molar TBHP a 1-octeno = 1,25.

Material	Ti ^a (%)	X _{TBHP} ^b (%)	X _{Octeno} ^c (%)	S _{TBHP} ^d (%)	TOF ^e (h ⁻¹)
S-13E	0,56	51,8	44,9	69,9	65
MET-6	0,61	37,8	33,8	72,0	47
ETT-1	0,45	41,7	38,9	77,1	72
PRT-1	0,38	48,8	48,7	81,8	109
BUT-1	0,25	33,8	38,8	96,0	132

^a Porcentaje de titanio en peso en el material, ^b Conversión del oxidante. ^c Conversión de 1-octeno, ^d Selectividad del oxidante a epóxido, ^e Moles de octeno reaccionados por centro de titanio y hora a las 6 h de reacción,

A continuación, si se comparan los materiales funcionalizados orgánicamente, se comprueba que a medida que aumenta el número de átomos de carbono de la cadena alifática anclada a la superficie de los mesoporos se consigue un mayor aprovechamiento del agente oxidante como se deduce del aumento de la selectividad de TBHP a epóxido. Estos resultados se deben atribuir a la menor concentración de grupos silanol que originaría una menor descomposición del oxidante y por tanto un mejor aprovechamiento en la reacción de epoxidación.

Con el objeto de realizar un estudio comparativo de la actividad catalítica de los diferentes materiales ensayados se ha calculado la actividad por centro de titanio y hora después de 6 horas de reacción. Los resultados catalíticos muestran que el aumento de la cadena hidrocarbonada permite un aumento gradual de la actividad por centro de titanio que estaría asociado a un aumento de la hidrofobicidad de los materiales. En la Figura 105 se muestran los valores de TOF y selectividad de TBHP hacia la formación de epóxido en función del número de carbonos de la cadena hidrocarbonada anclada a la superficie de los canales mesoporosos.

Así pues, y como ya se detectó en el estudio de hidrofobización superficial de materiales Ti-SBA-15 mediante silanización, el control del carácter hidrofóbico del entorno de los átomos de titanio ejerce un efecto neto positivo en la actividad catalítica de los materiales. Así, el uso de alquil silanos en la preparación de estos materiales es tanto más beneficioso cuanto mayor es el carácter hidrófobo del resto alquílico, y por tanto mayor es la hidrofobicidad del material final.

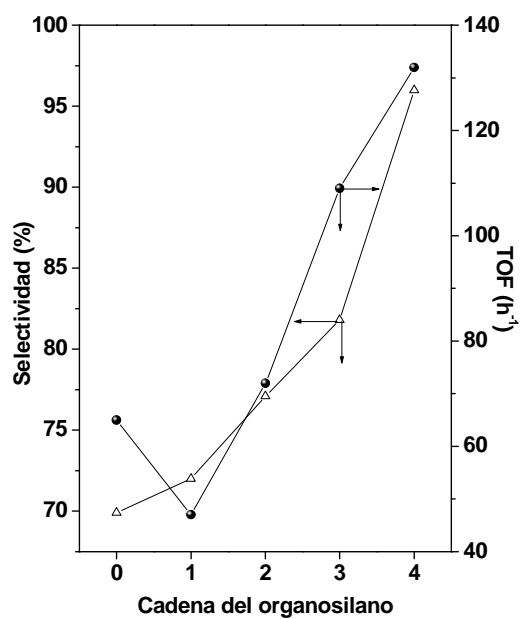


Figura 105. Influencia de la naturaleza de la cadena alifática anclada a la superficie de los poros en la actividad catalítica.

El anclaje de grupos orgánicos en la superficie de los mesoporos afecta al comportamiento catalítico de los materiales. La actividad intrínseca por centro de titanio será tanto mayor cuanto mayor es el número de carbonos de la cadena alifática del organosilano.

III.2. MATERIALES MESOESTRUCTURADOS HÍBRIDOS (PMO'S) FUNCIONALIZADOS CON TITANIO.

En este apartado de la presente memoria se discuten las propiedades de los materiales funcionalizados con titanio y con paredes silíceas híbridas. Estos materiales han sido sintetizados con diferentes relaciones molares TEOS y BTSE (fuente de organosilano) en el medio de síntesis, por lo que el grado de hibridación de la pared silícea se ha variado desde 0 % (S-13E) a 100 % (PMO-3).

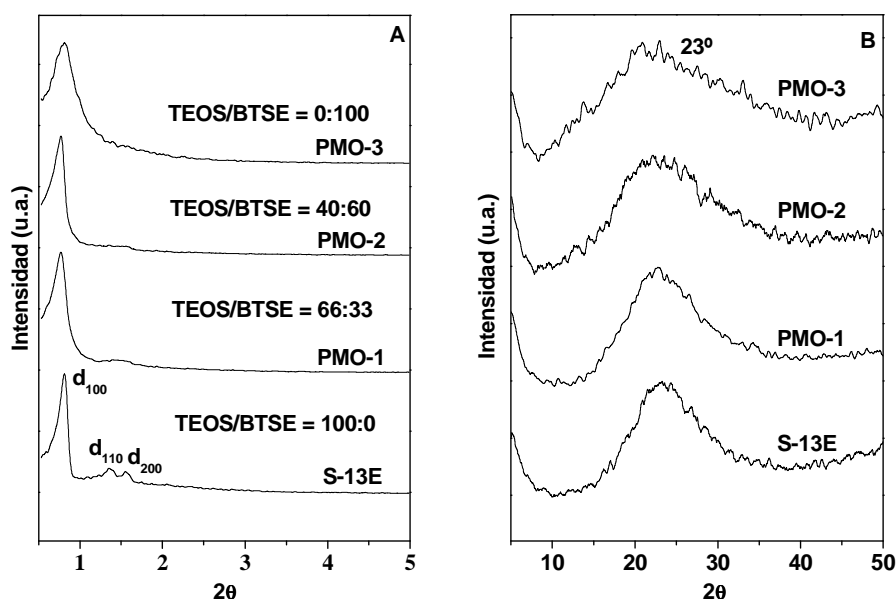


Figura 106. Difractogramas de rayos X: **(A)** a bajo ángulo, **(B)** a alto ángulo.

La Figura 106 muestra los difractogramas de rayos X a bajo y alto ángulo de los materiales “híbridos” tras lavado con etanol a reflujo para conseguir la extracción del surfactante contenido en los poros del material. Los espectros de difracción de rayos X a bajo ángulo (Figura 106A) presentan un ordenamiento típico de un material mesoestructurado con simetría hexagonal ya que en todos ellos se aprecia la señal de difracción (100). Las señales de difracción (110) y (200) que se observan en la muestra S-13E apenas se aprecian en los materiales con grupos orgánicos en las paredes silíceas, por lo que estos materiales orgánico-inorgánicos presentan peor ordenamiento como consecuencia de la funcionalización orgánica. Además, a medida que aumenta la cantidad de BTSE y se disminuye la de TEOS en la síntesis del material, las señales de difracción son más anchas, lo que es indicativo de que cuanto mayor es la proporción de materia orgánica en la estructura del material, menor es su ordenamiento mesoscópico. No obstante, se debe indicar que éste es el difractograma típico de

materiales PMO con incorporación de especies metálicas en la estructura organosilíceica (Olaf y col., 2001)

Los difractogramas de rayos X a alto ángulo se muestran en la Figura 106B. En estos difractogramas se aprecia solo la señal de difracción característica de la sílice amorfa, por lo que se deduce la ausencia de anatasa en los materiales “híbridos” y cómo la presencia de especies orgánicas en el medio de síntesis no provoca la precipitación de óxido de titanio fuera de la red silícea.

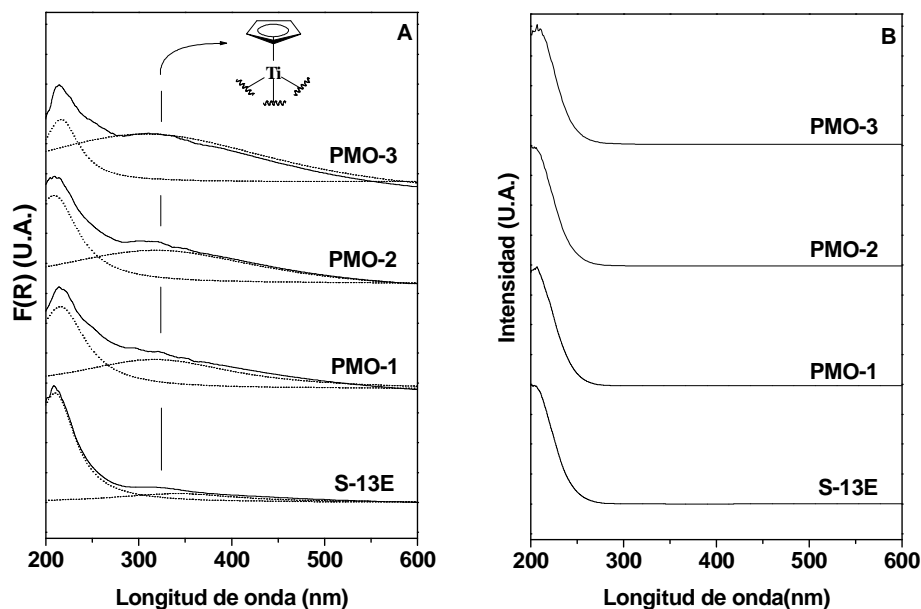


Figura 107. Espectros de reflectancia difusa en UV-Vis: **(A)** deconvolución de los materiales lavados con etanol a reflujo, **(B)** materiales calcinados.

Los resultados de la difracción de rayos X se confirman mediante la espectroscopía por reflectancia difusa en UV-Vis. Los espectros de reflectancia difusa en UV-Vis de los materiales lavados con etanol se muestran en la Figura 107A. En todos los materiales se aprecia una intensa banda de absorción centrada a 210 nm atribuida a especies de titanio en coordinación tetraédrica en la estructura silícea (Zhang y col., 1996). La segunda banda de absorción centrada a 325 nm se elimina completamente después de la calcinación del material, Figura 107B. Estos resultados, como se comentó en el apartado 1.1.4 de la presente discusión de resultados, indican que esta banda que absorbe a longitud de onda similar a la del titanio extrarred está relacionada con la presencia de anillos ciclopentadienilo, los cuales no son completamente eliminados mediante lavado con etanol a reflujo. Además, esta banda de absorción aumenta de intensidad con el grado de hibridación orgánica de la estructura mesoporosa. Estos resultados indican una menor eliminación de los

ligandos ciclopentadienilo como consecuencia del efecto protector provocado por el aumento de la naturaleza orgánica de las paredes, tal y como se observaba en los materiales preparados con metiltrietoxisilano cuando se aumentaba el porcentaje de grupos orgánicos.

Las isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K de estos materiales “híbridos” se muestran en la Figura 108A. Se aprecia un cambio en la forma de la isoterma tipo IV con ciclo de histéresis puro H1, para el material silíceo libre de orgánico S-13E, hasta un ciclo de histéresis mixto H1+H3, según la clasificación IUPAC, obtenido para el material en el que el grado de hibridación es del 100 %. La relevancia del ciclo de histéresis de tipo H3 aumenta con el incremento de orgánico en las muestras, mientras que el ciclo tipo H1 disminuye, indicando una pérdida de porosidad mesoestructurada a favor de un sistema poroso secundario. El ciclo de histéresis H3 es normalmente atribuido a la presencia de una porosidad originada por adsorción interparticular (Rouquerol y col., 1999). Este sistema poroso secundario no es típico de los materiales SBA-15, y estaría relacionado con el incremento gradual del volumen total de poro que se observa a medida que aumenta el contenido de orgánico en los materiales analizados (Tabla 50).

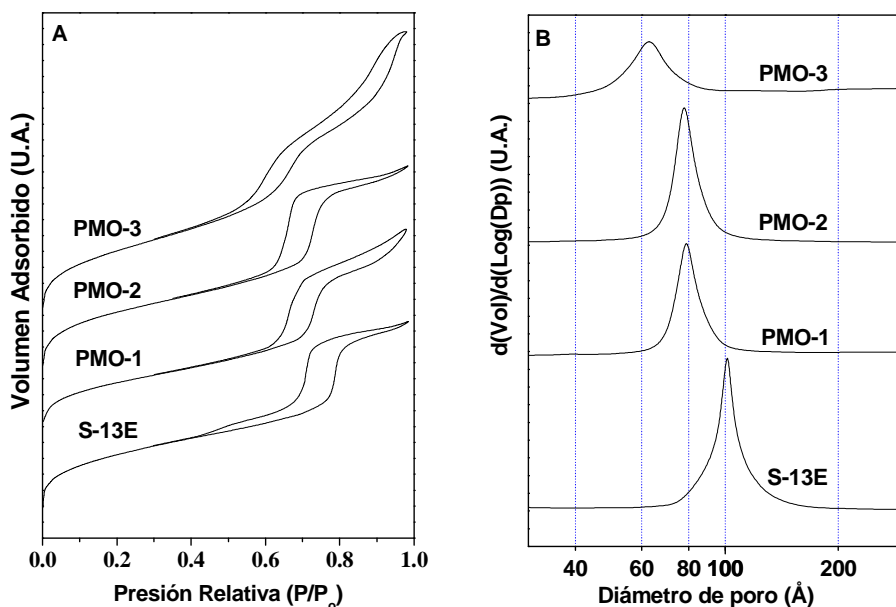


Figura 108. **(A)** Isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K, **(B)** Distribución de tamaño de poro en el rango mesoscópico.

En la Figura 108B se recogen las distribuciones de tamaño de poro en el rango mesoscópico. Se comprueba que a medida que aumenta la cantidad de orgánico en el medio de síntesis se produce un ensanchamiento en la

Resultados y Discusión

distribución de tamaño de poro, y una disminución gradual en el tamaño de poro.

Las propiedades texturales de estos materiales se resumen en la Tabla 50. El aumento de la cantidad de orgánico en la estructura silicea implica una disminución en el tamaño de poro medio, un incremento de la superficie específica y del volumen total de poro. Por otro lado, el aumento de la proporción de organosilano en el medio de síntesis parece no tener influencia apreciable en el ángulo de difracción de la señal principal de los espectros DRX, es decir, no presenta efecto en la distancia interplanar. De esta forma, el espesor de pared debe aumentar necesariamente a medida que disminuye el tamaño de poro.

Tabla 50. Propiedades texturales de los materiales mesoestructurados orgánicos-inorgánicos.

Muestra	Adsorción-Desorción de N ₂			Difracción de rayos X		
	S _{BET} ^a (m ² /g)	V _P ^b (cm ³ /g)	D _p ^c (Å)	d ₁₀₀ ^d (Å)	a ₀ ^e (Å)	e _{pared} ^f (Å)
S-13E	776	0,96	102	112	129	27
PMO-1	622	0,95	79	113	130	51
PMO-2	774	1,02	78	113	131	53
PMO-3	822	1,30	64	108	128	64

^a Determinado por el método B.E.T.. ^b Volumen total de poro a P/P₀ = 0,985. ^c Calculado mediante el método B.J.H. usando la corrección K.J.S.. ^d Espaciado d(100). ^e a₀ = 2d₁₀₀/3^{1/2}. ^f Espesor de pared = a₀ - D_p.

Los cambios que se producen en las propiedades texturales con el aumento de la proporción del organosilano en el medio de síntesis se pueden explicar mediante el modelo corona asumido para la síntesis de los materiales mesoestructurados tipo SBA (Imperor-clerc y col., 2000). La elevada naturaleza hidrofóbica de los precursores organosilanos favorece la interacción entre las micelas del surfactante y el precursor silíceo, permitiendo que éste entre en el interior de las micelas. Esto provoca un aumento del área de la corona seguido por la reducción del diámetro del centro micelar, y por tanto una disminución del tamaño medio del mesoporo una vez se elimina el surfactante mediante lavado con etanol. Por otro lado, el aumento del área de la corona origina un aumento en el espesor de la pared. Este fenómeno se esquematiza en la Figura 109.

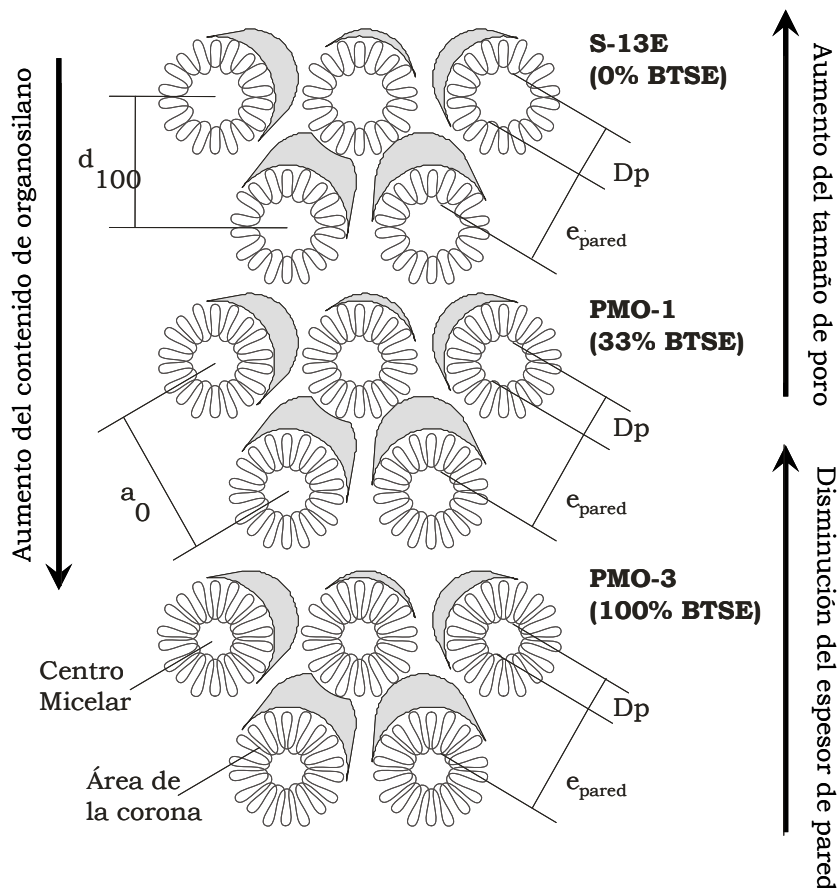


Figura 109. Esquema del crecimiento del área de la corona con el aumento del contenido del organosilano durante la síntesis.

Con el objeto de profundizar en las propiedades texturales de los materiales híbridos se ha calculado el contenido de microporos de los diferentes materiales. Atendiendo al modelo de corona, explicado anteriormente, la microporosidad debería aumentar con el incremento de la corona micelar, ya que esta es la responsable de la microporosidad en los materiales tipo SBA (Imperor-clerc y col., 2000). En la Tabla 51 se recogen las propiedades texturales en el rango de microporos, apreciándose que la microporosidad efectiva de la muestra S-13E es superior que la de los materiales con especies orgánicas en las paredes silíceas. Además esta microporosidad disminuye con el aumento de la cantidad de orgánico incorporada en la estructura silícea. Estos resultados son contrarios a lo esperado, pudiéndose ser debido este comportamiento a la menor eficacia de extracción de surfactante mediante el lavado con etanol a reflujo en los materiales híbridos al existir una mayor interacción de las cadenas de óxido de etileno con las especies organosilíceas.

Resultados y Discusión

Tabla 51. Propiedades texturales microporosas de los materiales mesoestructurados orgánicos-inorgánicos.

Muestra	Surfactante ^a (%)	V _{μp} ^b (cm ³ /g)	S _{μp} ^c (m ² /g)	V ^d (%)	S ^e (%)
S-13E	6,8	0,10	212	10,4	27,3
PMO-1	11,1	0,07	146	7,4	23,5
PMO-2	13,0	0,05	123	4,9	15,9
PMO-3	14,7	0,04	90	3,1	10,9

^a Porcentaje de surfactante en el material tras el lavado con etanol ^b Volumen de microporos calculado mediante el método de la curva-t. ^c Superficie específica de los microporos calculado mediante el método de la curva-t. ^d Porcentaje de volumen de microporos calculado como V_{μp}/V_p. ^e Porcentaje de superficie específica de microporos calculado como S_{μp}/S_{BET}.

Como se ha comentado el aumento de cantidad de orgánico en las paredes silíceas podría disminuir la eficacia de eliminación de surfactante mediante el lavado con etanol a reflujo. De este modo, en la Tabla 51 también se recoge el contenido de surfactante en el material tras el lavado con etanol calculado a partir de los análisis termogravimétricos y de resonancia magnética nuclear en estado sólido del ²⁹Si (RMN). Se confirma que, a medida que la cantidad de especie orgánica es mayor en la pared silícea, mayor es la cantidad de surfactante ocluido. Puesto que este surfactante se encuentra en los microporos de la pared silícea, su completa eliminación originaría una mayor microporosidad en los materiales PMO y estaría de acuerdo con el modelo esquematizado en la Figura 109.

En la Figura 110 se muestran los análisis termogravimétricos de las muestras PMO-3 (se ha seleccionado este material porque es el de mayor contenido de orgánico) y, a modo de comparación el del material S-13E. Como se puede observar en los termogramas, la muestra PMO-3 (y en general todas las muestras PMO funcionalizadas con titanio) presentan las mismas regiones de pérdida de peso que el del material S-13E. La primera etapa de pérdida de masa que abarca hasta 100 °C (I), se debe a la pérdida de moléculas de agua. La segunda región, comprendida entre 200 y 500 °C (II + III), es donde se produce mayor pérdida de masa que se atribuye a la descomposición térmica de los grupos etilo de las paredes del material y a la eliminación del surfactante remanente. La última etapa en la pérdida de masa corresponde a la etapa de deshidroxilación (IV).

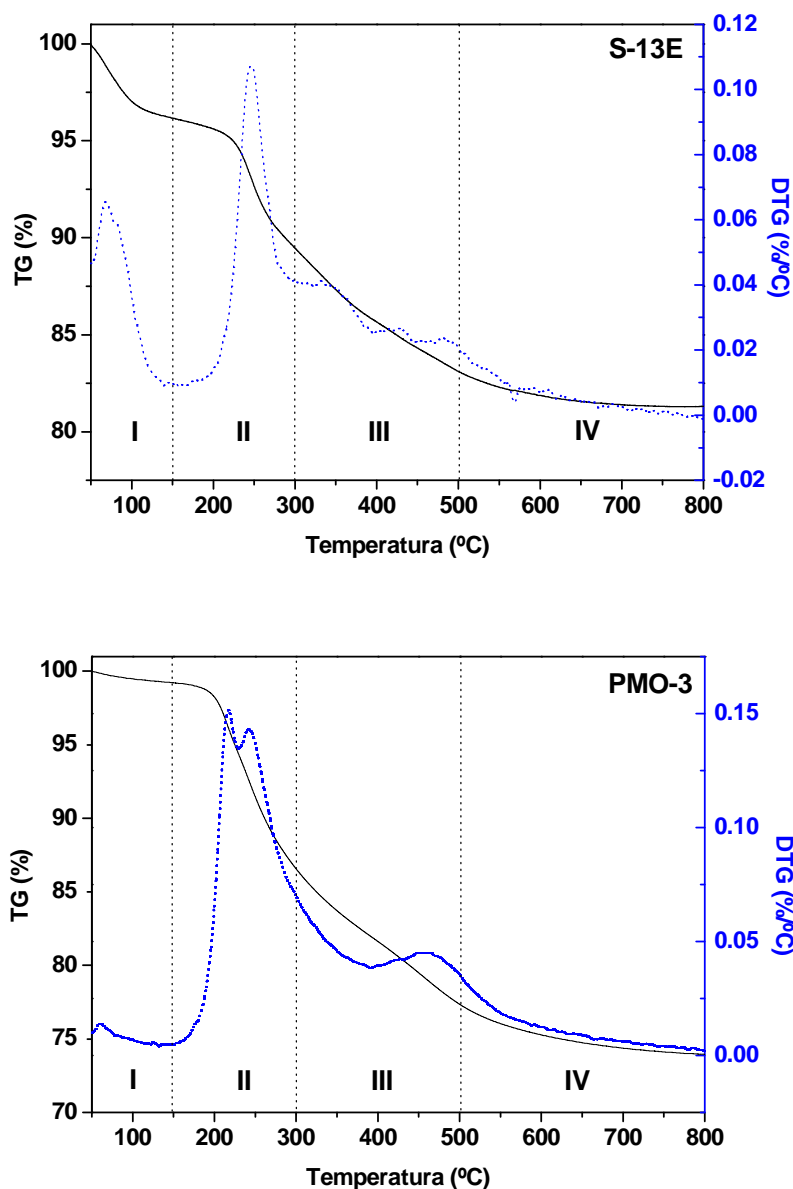


Figura 110. Análisis termograviméticos de las muestras S-13E y PMO-3.

En la Tabla 52 se muestra la pérdida de masa de las diferentes etapas o regiones comentadas anteriormente. Destacar que la pérdida de masa para temperaturas inferiores a 100 °C (región I), que se atribuye a la presencia de moléculas de agua adsorbidas es prácticamente despreciable en los materiales

Resultados y Discusión

híbridos. Esto es indicativo del mayor carácter hidrófobo de estos materiales debido a la presencia de grupos orgánicos en las paredes silíceas. Además, se comprueba que la mayor pérdida de masa tiene lugar entre los 200 y 500 °C, región II + III.

Tabla 52. Porcentaje en peso de las diferentes etapas del análisis termogravimétrico en los materiales tipo PMO.

Material	I ^a (%)	II ^b (%)	III ^c (%)	IV ^d (%)	SiO ₂ (%)	Total ^f (%)
S-13E	3,9	6,6	6,4	1,8	81,3	18,7
PMO-1	1,3	9,6	7,2	3,1	78,8	21,2
PMO-2	1,1	10,6	9,2	3,2	76,0	24,0
PMO-3	0,8	12,6	9,3	3,4	73,9	26,1

^a Porcentaje de pérdida de masa de la región I. ^b Porcentaje de pérdida de masa de la región II. ^c Porcentaje de pérdida de masa de la región III. ^d Porcentaje de pérdida de masa de la región IV. ^f Pérdida de masa total.

En la Figura 111 se muestran varias fotografías de microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM) del material libre de orgánico en las paredes silíceas y de los materiales híbridos sintetizados con diferente proporción de organosilano en el medio de síntesis. Se comprueba que la muestra S-13E se trata de agregados fibrosos con forma de aguja, típicos de las partículas del material SBA-15 (Zhao y col., 1998B). Esta morfología tan definida y característica de los materiales tipo SBA-15 se va perdiendo a medida que aumenta la cantidad de orgánico en las paredes silíceas. Las unidades particulares son más irregulares y parecen formar agregados de tamaños considerablemente mayores que parecen estar constituidos por aglomeraciones de partículas mucho más pequeñas. El grado de agregación desaparece gradualmente, dando lugar a partículas individuales de mayor tamaño para el material obtenido con mayor contenido de orgánico (en el que el grado de hibridación es del 100 %). Esta tendencia ya se había observado previamente en el caso de materiales tipo MCM-41 sintetizados con elevadas cantidades de organosilano mediante procedimientos de síntesis directa, pero en este caso los materiales finales se transformaban en microporosos (García y col., 2005). El cambio en la morfología y estado de agregación de las partículas sería el responsable de la macroporosidad adicional observada en los materiales Ti-PMO en los ensayos de adsorción-desorción de N₂ a 77 K. Las imágenes TEM muestran cambios en la forma de los canales porosos con el aumento de la cantidad de organosilano en el medio de síntesis. En el caso del material S-13E se aprecia con claridad una serie con ordenamiento hexagonal de poros bien definidos y de gran longitud, que conforman el “panel de abeja” típico de materiales tipo SBA-15 (Zhao y col., 1998A; Zhao y col., 1998B). A medida que el material incorpora función orgánica en las paredes, los canales formados pierden hexagonalidad y comienza a apreciarse la presencia de mesoporosidad

desordenada similar a la presente en estructuras tipo agujero de gusano (Tanev y col., 1995; Bagshaw y col., 1995).

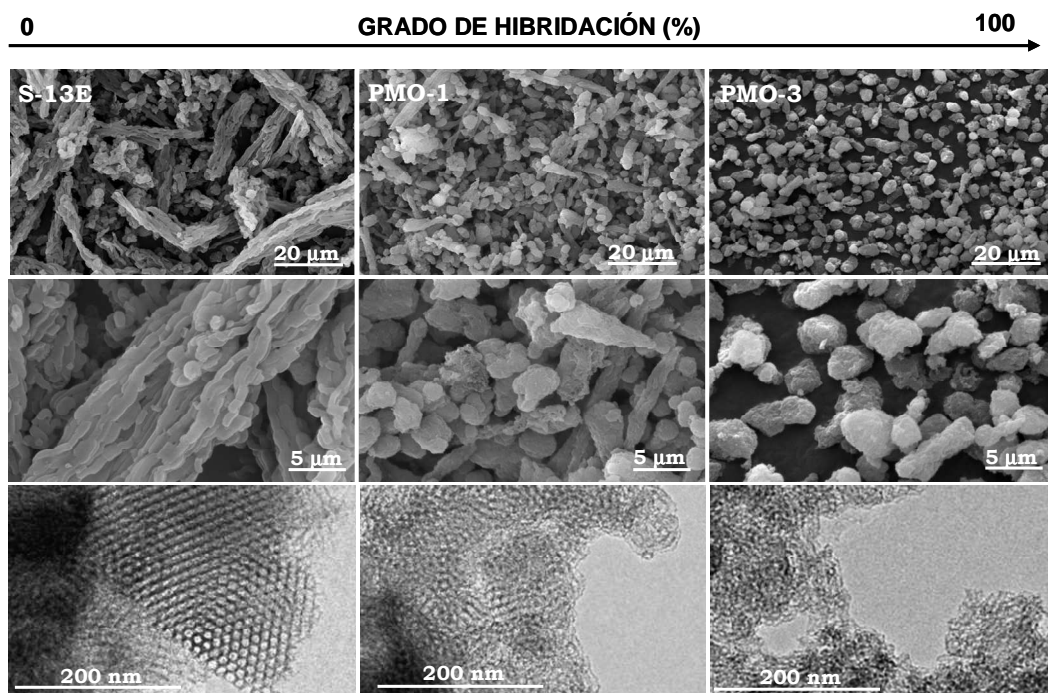


Figura 111. Imágenes SEM y TEM de las muestras S-13E, PMO-1 y PMO-3.

Para la caracterización del contenido de orgánico en los materiales preparados se ha empleado la resonancia magnética nuclear en estado sólido ^{29}Si y la espectroscopía de infrarrojo (FT-IR). En el presente estudio se ha incorporado un material obtenido por silanización de uno de los materiales híbridos (PMO-1S) con el objeto de aumentar aún más el carácter hidrofóbico mediante la eliminación de grupos silanol superficiales.

En la Figura 112A se muestran los análisis ^{29}Si RMN del material sin funcionalizar orgánicamente, los materiales híbridos y el PMO-1 silanizado (PMO-1S). En los espectros recogidos se observan las distintas resonancias, éstas son las especies Q (correspondientes a especies de silicio con diferentes grado de condensación), las especies TMS (procedentes de los grupos trimetilsilano unidos a un átomo de silicio a través de un átomo de oxígeno) y, las especies T (derivados de la presencia del enlace Si-C procedentes de las especie Si-CH₂-CH₂-Si presentes en la pared sílicea).

Las especies Qⁱ van disminuyendo de intensidad a medida que se aumenta la cantidad de organosilano presente en el material, por tanto, implicando un aumento de la intensidad de las especies T. En la muestra PMO-3 solo se aprecia las especies T, no apreciándose la presencia de átomos de silicio en un

entorno Q_i , lo que indica que en esta muestra todos los átomos de silicio presentes están unidos a un átomo de carbono directamente.

La deconvolución de los análisis de RMN permite calcular la proporción de átomos de Si funcionalizados orgánicamente. La relación $(T+TMS)/(T+TMS+Q)$ proporciona información sobre el número de especies de silicio unidos a grupos orgánicos.

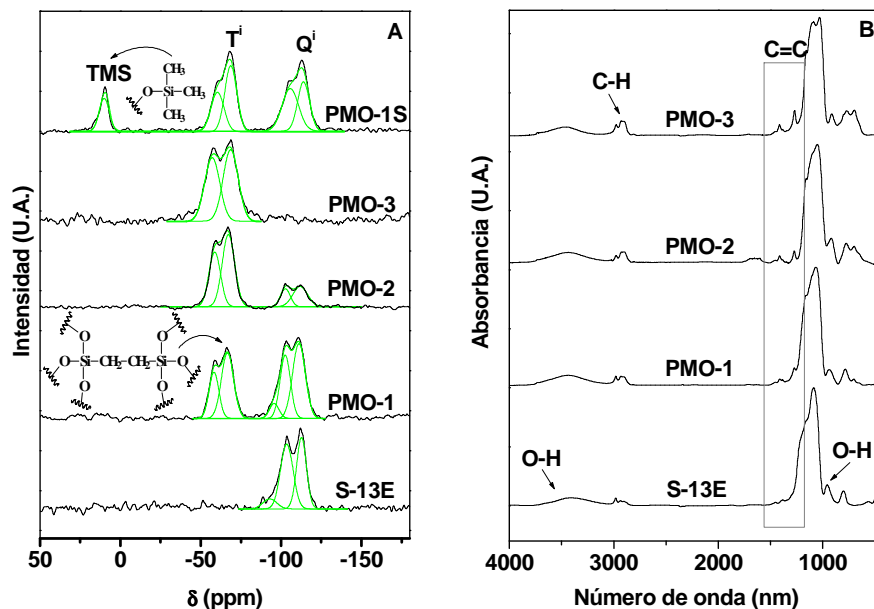


Figura 112. Muestra S-13E y PMOs: **(A)** Análisis de ^{29}Si RMN, **(B)** Espectros FT-IR.

La relación $(T+TMS)/(T+TMS+Q)$ se recoge en la Tabla 53. Esta relación aumenta gradualmente con el grado de hibridación, por lo que los materiales PMOs presentan un alto contenido de orgánico. En consecuencia éstos serán materiales más hidrofóbicos. Es importante indicar que esta relación molar es similar a la presente en el medio de síntesis lo que indicaría un elevado grado de incorporación de las especies organosilíceas. No obstante, aunque se ha comentado que la proporción de organosilano en base sílice se relaciona con el índice de hidrofobicidad, no es suficiente condición para determinar la naturaleza hidrofóbica del material. La preparación de estos materiales a través de un procedimiento de síntesis directa y usando óxidos copolímeros tribloque como agentes directores de la estructura, implica la presencia de grupos silanol en la interfase micelar sílicea. Estos grupos hidrofílicos finalmente se localizan en la superficie de los materiales, proporcionando hidrofiliidad al material después de la síntesis. Esto se verifica con la presencia de las especies Q^2 y Q^3 de los materiales sintetizados con TEOS y de las especies T^2 provenientes de los materiales sintetizados con BTSE. En cualquier caso, estas señales son

indicativas de átomos de silicio unidos a uno o dos grupos hidroxilo. El material PMO-1 silanizado muestra claramente la disminución de la proporción de grupos silanol, por lo que es de esperar un mayor carácter hidrófobo con respecto al material de partida.

La incorporación de grupos orgánicos en las paredes silíceas de los materiales tiene también una repercusión en el espectro FT-IR. Estos espectros se muestran en la Figura 112B. La banda de vibración centrada entorno a 3500 cm^{-1} correspondiente a la vibración del enlace O-H, confirma que los materiales PMOs poseen gran concentración de grupos silanol. A continuación, es de destacar la banda de absorción entorno a 2950 cm^{-1} , correspondiente al modo de vibración del enlace C-H presente en los grupos etilos de los materiales PMOs. El aumento de intensidad de dicha banda es indicativo del aumento de la proporción de grupos orgánicos en las paredes silíceas con el aumento del contenido de organosilano en el medio de síntesis. Por último, son de resaltar las bandas localizadas entre 1380-1420 cm^{-1} , atribuidas a los modos de vibración del enlace C=C de los anillos ciclopentadienilo del precursor de titanio. Esta banda es más acentuada en los materiales de mayor grado de hibridación indicando una mayor concentración, tal y como se concluyó en los análisis de reflectancia difusa en UV-Vis.

Tabla 53. Composición orgánica y en titanio en los materiales PMO.

Muestra	$\frac{\text{TMS} + \text{T}}{\text{T} + \text{TMS} + \text{Q}}$ ^a	Ti ^b (%)	In. Ti ^c (%)
S-13E	0	0,56	9,3
PMO-1	0,42	0,21	5,3
PMO-2	0,76	0,18	4,5
PMO-3	1,00	0,17	4,3
PMO-1S	0,56	0,18	-

^a Relación (TMS+T)/(TMS+T+Q). ^b Porcentaje másico de titanio en el material final. ^c Porcentaje de incorporación de titanio en la estructura silícea.

En la Tabla 53 se presenta el contenido de titanio y grado de incorporación del metal en los materiales sintetizados. Los resultados muestran que a medida que aumenta la presencia de organosilano en el medio de síntesis el grado de incorporación de titanio a la estructura silícea disminuye gradualmente. Esto puede ser debido a una disminución en la concentración de puntos de anclaje entre el precursor de titanio y el silicio.

En los materiales silíceos funcionalizados con titanio se observó que se producía lixiviado de las especies de titanio durante el tratamiento de extracción con etanol a reflujo del surfactante. Con el objeto de verificar si la hibridación de las paredes silíceas tiene algún efecto protector y minimiza el lixiviado de las

Resultados y Discusión

especies de titanio se ha determinado el contenido de titanio del material PMO-1 después de síntesis (PMO-1A) (Tabla 54). Los resultados muestran que alrededor del 50 % del titanio que se incorpora en el material durante la síntesis es lixiviado durante el proceso de extracción del surfactante tal y como ocurría en los materiales síliceos puros, por lo que dicho efecto protector puede considerarse inexistente.

Tabla 54. Composición de titanio de la muestra PMO-1 antes y después del lavado con etanol a reflujo.

Muestra	Ti ^a (%)	Pérdida global de peso ^b (%)	SiO ₂ ^c (%)	Ti ^d (%)	In.Ti ^e (%)
PMO-1A	0,17	59,3	40,7	0,43	10,8
PMO-1E	0,21	21,2	78,8	0,26	6,5

^a Porcentaje de titanio en el material ^b Porcentaje de masa perdido en el análisis termogravimétrico ^c Contenido de SiO₂ en el material. ^d Porcentaje de titanio en base sílice. ^e Porcentaje de incorporación de titanio en la estructura sílicea calculado a partir del contenido de titanio en el material libre de orgánico.

III.2.1. Evaluación catalítica de los catalizadores Ti-PMO en la epoxidación de 1-octeno con TBHP.

En este apartado de la memoria se estudia la actividad catalítica de los materiales híbridos preparados con titanio en la reacción de epoxidación en fase líquida de 1-octeno utilizando hidroperóxido de terc-butilo como agente oxidante. Los resultados catalíticos se comparan con el material PMO con titanio sintetizado mediante un procedimiento de post-síntesis (PMO-1G). En la Tabla 55 se muestran los datos de conversión de 1-octeno, hidroperóxido de terc-butilo, y selectividad de TBHP a epóxido. La selectividad de 1-octeno a epóxido fue del 100 % para todos los ensayos catalíticos.

El material sin funcionalizar orgánicamente, S-13E, es el que da lugar a una mayor conversión de sustrato y oxidante comparado con los materiales PMOs. Estos resultados se deben a que el material S-13E es el que presenta mayor contenido en titanio. A continuación, si se comparan las muestras PMO-1 y PMO-3, se comprueba que el material sintetizado en ausencia de TEOS en el medio de síntesis muestra que con menor contenido de titanio da lugar a valores de conversión de sustrato y TBHP similares al del material PMO-1, y además, presenta mayor selectividad del TBHP a epóxido. Estos resultados indican que el aprovechamiento de oxidante está relacionado con el grado de hidrofobización del material. En este sentido, la misma conclusión puede ser extraída cuando se comparan los resultados de actividad catalítica de la muestra PMO-1 con el material PMO-1S. La concentración de estos grupos hidroxilo se ve reducido mediante el procedimiento de silanización, consiguiéndose un material con un carácter hidrofóbico superior al del material de partida. El aumento de la

hidrofobicidad de los materiales implica una rápida desorción del epóxido formado y favorece la difusión de 1-octeno en los canales del material, y por tanto, un aumento de la actividad catalítica.

Tabla 55. Resultados catalíticos de la epoxidación de 1-octeno con hidroperóxido de terc-butilo. Condiciones de reacción: temperatura = 100 °C, masa de catalizador = 0,2 g, relación molar TBHP a 1-octeno = 1,25.

Material	Ti ^a (%)	X _{TBHP} ^b (%)	X _{Octeno} ^c (%)	S _{TBHP} ^d (%)	TOF ^e (h ⁻¹)
S-13E	0,56	51,8	44,9	69,9	65
PMO-1	0,21	25,3	20,4	64,4	84
PMO-3	0,17	21,8	20,7	77,7	104
PMO-1S	0,18	35,8	29,9	68,3	143
PMO-1G ^f	0,50	20,6	16,6	66,9	29

^a Porcentaje de titanio en peso en el material final, ^b Conversión del oxidante. ^c Conversión de 1-octeno, ^d Selectividad del oxidante a epóxido, ^e Moles de octeno reaccionados por centro de titanio y hora a las 6 h de reacción, ^f PMO con titanio sintetizado mediante un método de post-síntesis.

Con el objeto de realizar un estudio comparativo de la actividad catalítica de los distintos materiales ensayados, se ha calculado la actividad por centro de titanio y hora después de 6 horas de reacción (TOF, turnover frequency) (Figura 113). Los resultados catalíticos muestran que el aumento del grado de hibridación permite un aumento gradual de la actividad por centro de titanio como consecuencia del aumento de la hidrofobicidad de las muestras. Además si el material híbrido es silanizado para eliminar grupos silanol superficiales, la actividad por centro de titanio se duplica con respecto al material de partida. Es importante señalar que el material PMO-1S aunque posee menor contenido en orgánico que el material PMO-3 su actividad por centro de titanio es claramente superior. Este resultado indica que para obtener materiales con elevada actividad catalítica es tan importante hidrofobizar las paredes silíceas como la superficie de los canales mesoporosos mediante la eliminación de grupos silanol.

En la Tabla 55 se aprecia que los moles de octeno reaccionados por centro de titanio y hora disminuyen con el aumento del contenido de metal en el material. Este resultado podría sugerir que el número de especies activas y accesibles en el material Ti-SBA-15, es menor cuanto mayor es la concentración de titanio, debido a una mala dispersión metálica. Resultados similares se han observado en reacciones de epoxidación utilizando Ti-SBA-15 (Wu y col., 2002) y Ti-MCM-41 (Eimer y col., 2006) como catalizadores. Sin embargo, en estos trabajos se observó que los materiales presentaban altos contenidos de titanio pero con bajo grado de dispersión. En este caso, que los resultados de la epoxidación sean mejores en los materiales con menor contenido de titanio está más relacionado con el entorno hidrofóbico de los centros de titanio que por la homogeneidad de dichas especies en el material ya que los resultados de

caracterización muestran en todos los casos elevados grados de dispersión de las especies de titanio.

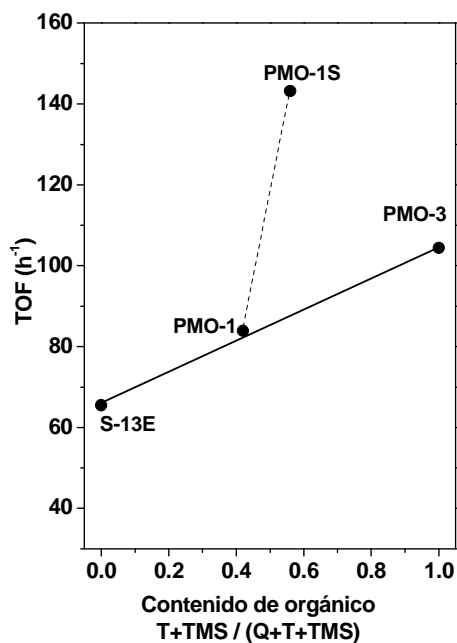


Figura 113. Moles de octeno que reaccionan por centro de titanio y hora a las 6 h de reacción de los diferentes materiales PMO en la epoxidación con TBHP.

Por último, con fines comparativo se ha preparado un material PMO funcionalizado con titanio mediante un procedimiento de post-síntesis. La baja actividad por centro de titanio se puede atribuir a la baja dispersión de las especies de titanio comparándolo con el material obtenido con el mismo grado de hidrofobización pero sintetizado mediante un procedimiento de síntesis directa.

El acoplamiento de la hidrofobización de las paredes silíceas y la reducción de grupos silanol de la superficie de los mesoporos mediante procesos de silanización produce un gran aumento de la actividad de los centros de titanio en procesos de epoxidación.

CAPÍTULO IV

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES MESOESTRUCTURADOS FUNCIONALIZADOS CON MOLIBDENO

En este apartado de la discusión de resultados se aborda el estudio de la síntesis de materiales mesoestructurados funcionalizados con molibdeno mediante un procedimiento de síntesis directa en medio ácido y en presencia de un surfactante no-iónico y usando heptamolibdato amónico $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot\text{H}_2\text{O})$ como precursor de la especie metálica. Con el objeto de obtener materiales con buenas propiedades mesoscópicas y elevado grado de incorporación de especies de molibdeno se han estudiado las siguientes variables de síntesis:

1. Influencia de pH en el medio de síntesis.
2. Influencia de la relación másica Mo a SiO_2 en el medio de síntesis.

IV.1. SÍNTESIS DE MATERIALES MESOESTRUCTURADOS FUNCIONALIZADOS CON MOLIBDENO.

Las dos variables de síntesis estudiadas son el pH y la relación másica Mo a SiO₂ en el medio de síntesis. Dichas variables se van a discutir simultáneamente. La concentración ácida y la relación másica Mo a SiO₂ en el medio de síntesis se ha variado entre 0,5 y 1,9 N de HCl y 4 y 8 %, respectivamente. Las condiciones de preparación y los diferentes valores de las variables de síntesis, se detallan en el apartado II.5. del procedimiento experimental de la presente memoria.

En la Figura 114 se recogen los difractogramas de rayos X a bajo ángulo de los materiales mesoestructurados funcionalizados con molibdeno después del tratamiento de calcinación sintetizados con una concentración ácida del medio de síntesis de 1,9 N (Figura 114A) y 0,5 N (Figura 114B) de HCl, respectivamente. En todos los espectros se aprecian las señales de difracción (100), (110) y (200), características de los materiales SBA-15 independiente del pH de síntesis y la concentración de molibdeno. La presencia de estas tres señales es indicativa del elevado ordenamiento mesoscópico de éstos materiales.

Los espectros de difracción de rayos X a alto ángulo se muestran en la Figura 115. La presencia de la única señal de difracción, centrada entorno a $2\theta = 23^\circ$, debida al halo de difracción de la sílice amorfa, indica la ausencia de especies de óxido de molibdeno cristalinas o, en el caso de su existencia, estas especies tendrán tamaños de cristal muy pequeños que no se pueden detectar mediante la difracción de rayos X.

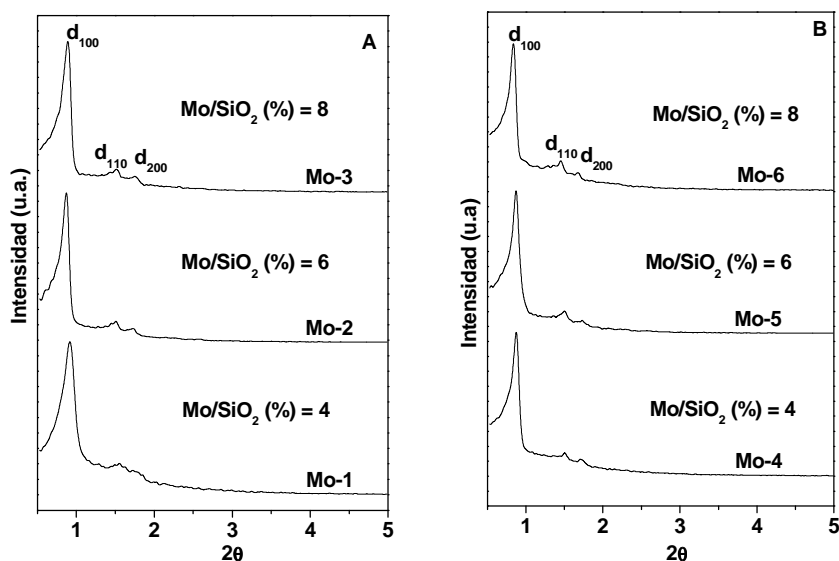


Figura 114. Difractogramas de rayos X a bajo ángulo de los materiales sintetizados a diferentes concentraciones ácidas del medio de síntesis: (A) 1,9 N HCl, (B) 0,5 N HCl.

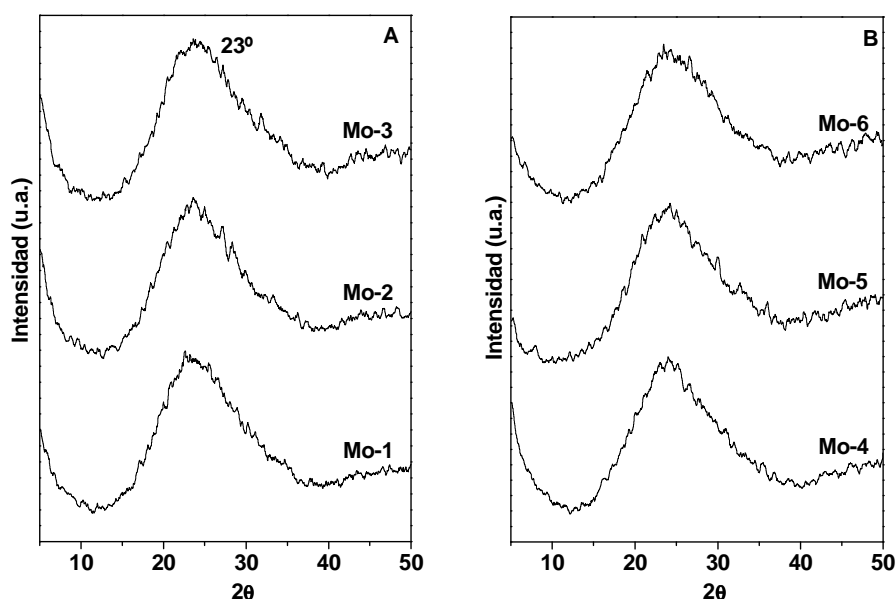


Figura 115. Difractogramas de rayos X a alto ángulo de los materiales sintetizados a diferentes concentraciones ácidas del medio de síntesis: **(A)** 1,9 N HCl, **(B)** 0,5 N HCl.

En la Figura 116A se muestran los espectros de reflectancia difusa en UV-Vis de los materiales mesoestructurados con molibdeno y su comparación con un óxido de molibdeno comercial (MoO_3) utilizado como referencia. En los espectros de los materiales sintetizados se aprecian tres bandas de absorción centradas a 215, 250 y 290 nm, respectivamente. Se deduce por la ausencia de la banda de absorción centrada a 320 nm presente en el material MoO_3 , que los materiales preparados en este apartado están libres de especies de MoO_3 , estando en concordancia con los resultados de la difracción de rayos X a alto ángulo. Estos resultados sugieren un elevado grado de dispersión de las especies de molibdeno en la superficie de los materiales SBA-15. Las bandas de absorción comprendidas entre 200-250 nm se atribuyen normalmente a la presencia de Mo^{6+} en forma de especies mono y dióxido molibdeno (Jurapatrakorn y col, 2005), confirmando el alto grado de dispersión de la especie metálica. No obstante, la banda centrada a 290 nm es asignada a las transiciones electrónicas originadas por los enlaces Mo-O-Mo presentes en las especies dimeras y oligomerizadas de molibdato (Duan y col., 2007), siendo más intensas con una concentración 0,5 N de HCl en el medio de síntesis. Estos resultados podrían indicar la existencia de una relación directa entre el estado del molibdeno solubilizado en el medio de síntesis durante la preparación de los materiales y el tipo de especies en la estructura silicea después de la síntesis. En este sentido, la mayor fortaleza del medio ácido utilizado para la síntesis de los materiales con una concentración 1,9 N podría dar lugar a la hidrólisis del precursor de molibdeno

(heptamolibdato, $\text{Mo}_7\text{H}_2\text{O}^{4-}$) originando especies de menor grado de agregación del metal (especies mono y dioxo), que son las que finalmente se incorporaran a los materiales finales. Por el contrario, una concentración 0,5 N parece no ser suficiente para hidrolizar tan profundamente estas especies y por tanto el número de especies polioxo incorporadas es mayor. Además, la cantidad de especie metálica en el medio de síntesis podría tener influencia en su distribución sobre el material SBA-15. De esta forma, a medida que aumenta el contenido de molibdeno en la muestra se produce un aumento de intensidad de la banda centrada a 290 nm. Esto podría ser como consecuencia de la saturación de los puntos de anclaje del metal que causan la interacción entre los átomos metálicos vecinos para formar especies de polimolibdato.

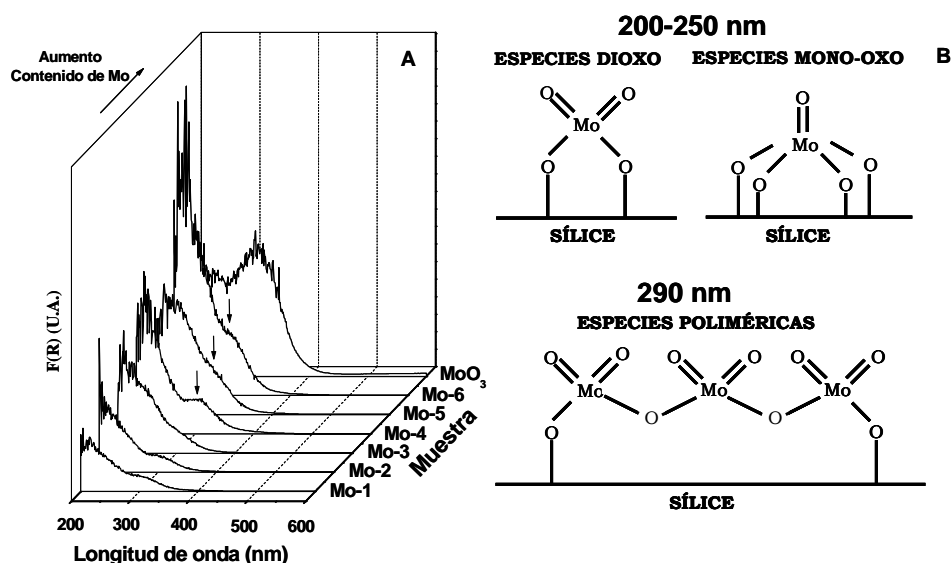


Figura 116. **(A)** Espectros de reflectancia difusa en UV-Vis, **(B)** Especies de molibdeno en el material SBA-15.

Las isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K de los materiales mesoestructurados SBA-15 con molibdeno se muestran en la Figura 117. Todos los materiales presentan isothermas de adsorción de tipo IV con ciclo de histéresis de tipo H1 según la clasificación de la I.U.P.A.C (Sing y col., 1985) propio de materiales mesoporosos. La verticalidad del salto de presiones es indicativo de una estrecha distribución del tamaño de poro en el rango mesoscópico, como se aprecia en la Figura 118, donde se muestra las distribuciones de tamaño de poro.

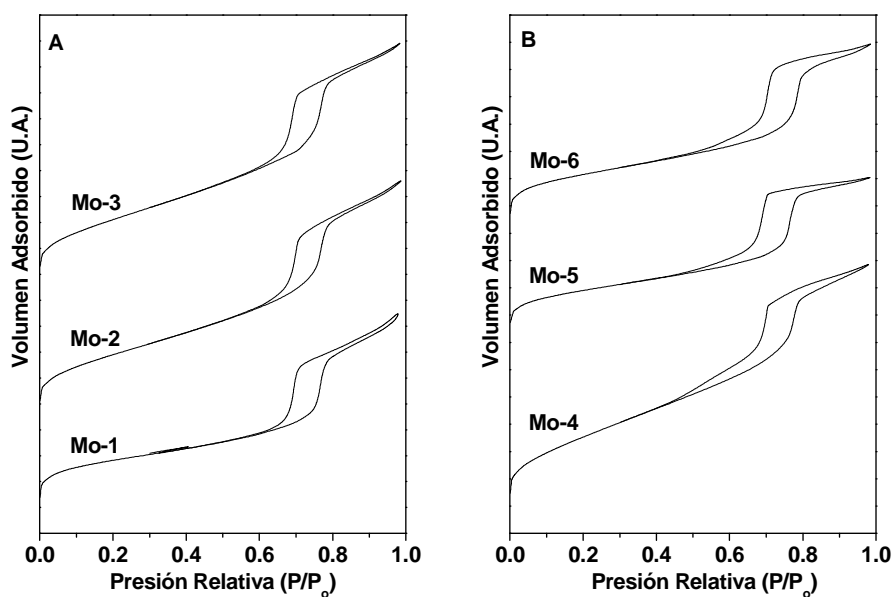


Figura 117. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K, **(A)** materiales sintetizados en un medio ácido de síntesis de 1,9 N HCl **(B)** materiales sintetizados en un medio ácido de síntesis de 0,5 N HCl

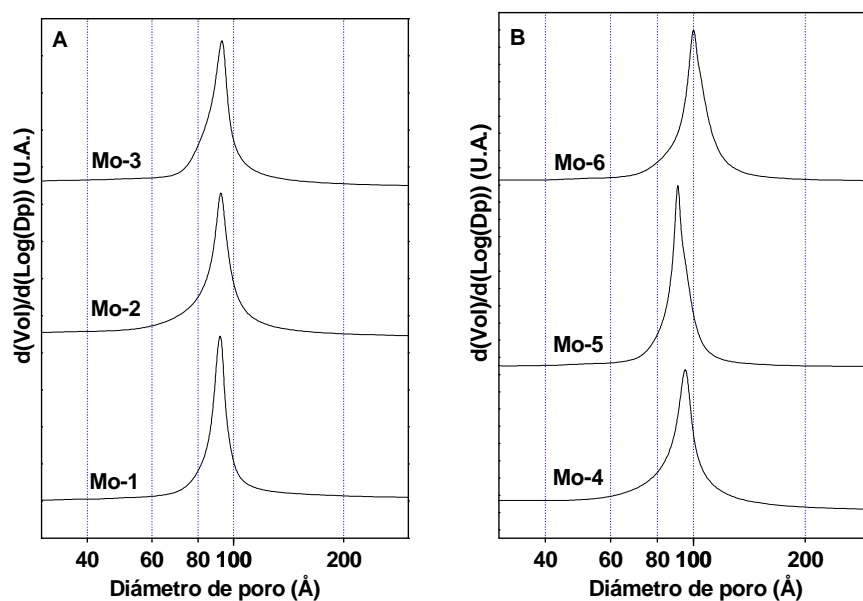


Figura 118. Distribuciones de tamaños de poro en el rango mesoscópico, **(A)** materiales sintetizados en un medio ácido de síntesis de 1,9 N HCl **(B)** materiales sintetizados en un medio ácido de síntesis de 0,5 N HCl

Resultados y Discusión

La Tabla 56 recoge las propiedades texturales obtenidas con los análisis de adsorción/desorción de N₂ a 77 K. Todas las muestras presentan valores de superficie específica, tamaño medio y volumen total de poro, similares a las de un material SBA-15. En principio, no se aprecia una clara tendencia en la dependencia de ninguno de los parámetros texturales con el contenido de molibdeno en el material.

En la Tabla 56 también se muestra la distancia interplanar de los distintos materiales sintetizados, comprobándose que presentan valores parecidos, por lo que los ángulos de difracción serán similares entre sí, lo que significa que la incorporación de metal en la sílice no tiene influencia en la distancia interplanar de la estructura SBA-15. Este parámetro normalmente se modifica cuando se incorporan especies metálicas en la estructura silícea con motivo del diferente tamaño de los átomos de metal y silicio. Sin embargo, la invariabilidad de la distancia interplanar de los materiales sintetizados podría indicar que las especies de molibdeno no se incorporan en las paredes de los poros de los materiales mesoestructurados por sustitución isomórfica del silicio a diferencia de lo que ocurría con las especies de titanio. Esta conclusión parece lógica atendiendo al diferente número de oxidación del metal (6⁺) en comparación con el silicio (4⁺) lo que, a priori, le hace incompatible para su incorporación en una estructura silícea. Así, necesariamente, la ubicación final de las especies metálicas debe estar en localizaciones externas a la sílice, por ejemplo, en la superficie de la misma, lo que las haría accesibles por parte de los reactivos de oxidación.

Tabla 56. Propiedades texturales y contenido de molibdeno de los materiales mesoestructurados con molibdeno.

Muestra	Mo ^a (%)	In.M ^b (%)	Adsorción-Desorción de N ₂			Difracción de rayos X		
			S _{BET} ^c (m ² /g)	V _P ^d (cm ³ /g)	D _p ^e (Å)	d ₁₀₀ ^f (Å)	a ₀ ^g (Å)	e _{pared} ^h (Å)
Mo-1	0,90	22,5	677	1,15	91	97	112	21
Mo-2	1,56	26,0	845	1,36	92	101	117	25
Mo-3	2,36	29,5	871	1,39	90	99	114	24
Mo-4	2,31	57,8	975	1,36	96	101	117	21
Mo-5	2,99	49,8	594	0,88	91	101	117	26
Mo-6	4,00	50,0	685	1,02	101	104	120	19

^a Porcentaje de molibdeno en peso en el material final. ^b Porcentaje de incorporación de molibdeno en la estructura silícea. ^c Determinado por el método B.E.T.. ^d Volumen total de poro a P/P₀ = 0,985. ^e Calculado mediante el método B.J.H. usando la corrección K.J.S.. ^f Espaciado d(100). ^g a₀ = 2d₁₀₀/3^{1/2}. ^h Espesor de pared = a₀ - D_p.

Las microfotografías de TEM de los diferentes materiales sintetizados con diferente composición másica de molibdeno se muestran en la Figura 119, comprobándose el buen ordenamiento mesoscópico que se había deducido mediante los espectros de difracción de rayos X y las isotermas de adsorción y

desorción de N_2 a 77 K. No se detectan especies cristalinas de MoO_3 en la superficie externa del material SBA-15. Los microanálisis mediante EDS confirman la homogeneidad en la composición de molibdeno en la muestra. Estos resultados corroboran el elevado grado de dispersión de las especies de molibdeno en los materiales, incluso para elevadas incorporaciones de especie metálica (muestra Mo-6), lo que está en concordancia con los resultados obtenidos de los espectros de difracción de rayos X y de reflectancia difusa en UV-Vis. La incorporación de molibdeno produce cambios en la morfología de las partículas de los materiales, ya que a medida que aumenta la cantidad de molibdeno en el material se aprecian partículas de mayor tamaño manteniéndose el ordenamiento hexagonal de los poros. Este comportamiento ha sido descrito en el caso de materiales Ti-SBA-1, pero estos últimos fueron obtenidos como cristales esféricos (Ji y col., 2005).

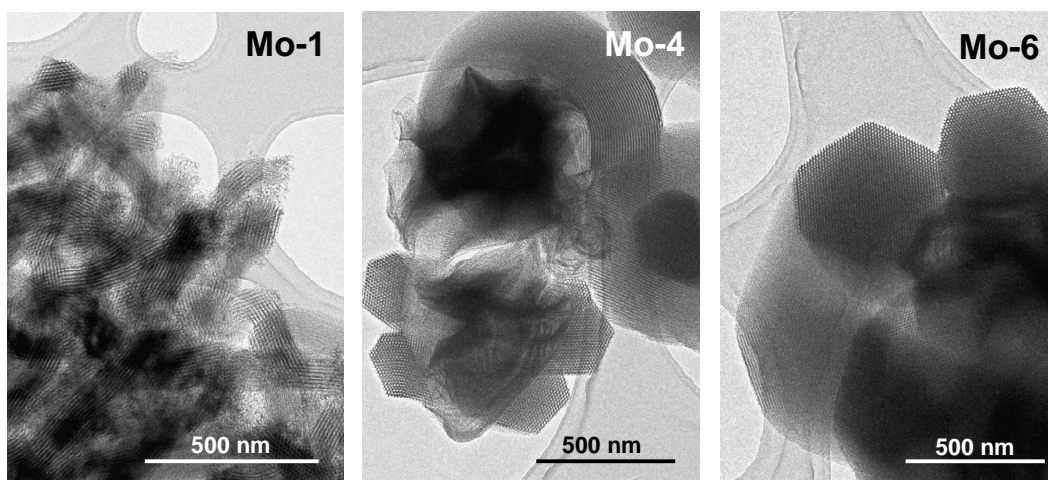


Figura 119. Imágenes TEM de los materiales sintetizados con diferente composición másica de molibdeno: Mo-1, Mo-4 y Mo-6.

En la Tabla 56 también se muestra la composición másica de molibdeno en el material y el grado de incorporación del mismo. Se puede observar una relación directa entre el contenido de especie metálica en el medio de síntesis y la incorporación de molibdeno en el material después del tratamiento de calcinación, obteniéndose tendencias similares para ambas concentraciones ácidas del medio de síntesis. La cantidad de metal en el material tras el tratamiento de calcinación confirma la gran dependencia del grado de incorporación con el pH del medio de síntesis (Wu y col., 2004), por lo que, cuanto mayor es la concentración ácida del medio de síntesis, menor es el grado de incorporación de especies metálicas en el material. Esto es debido a que la fuerte acidez del medio de síntesis usado en la obtención de materiales tipo SBA-15 provoca la ruptura de los enlaces Mo-O-Si, si estos llegan a formarse. De manera que en el caso de los materiales sintetizados en condiciones ácidas del

medio de síntesis más severas se aprecia un grado de incorporación comprendido entre el 20 y 30 %, mientras que cuando la acidez del medio de síntesis es 0,5 N de HCl se produce mayor grado de incorporación, comprendido entre el 50 y 60 %. En la Figura 120 se esquematiza las especies de molibdeno accesibles en los materiales Mo-SBA-15, y responsables del proceso de epoxidación.

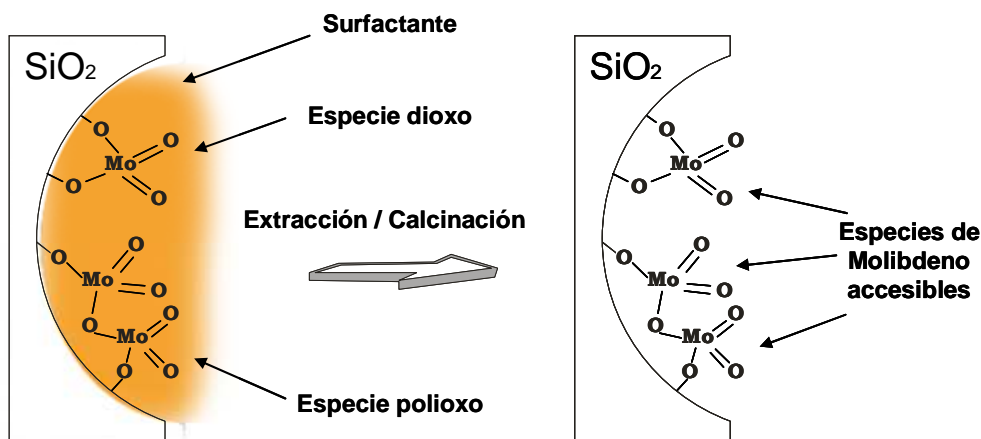


Figura 120. Esquema de las especies accesibles de molibdeno.

IV.2. EVALUACIÓN CATALÍTICA DE LOS CATALIZADORES Mo-SBA-15 EN LA EPOXIDACIÓN DE 1-OCTENO CON TBHP.

En esta apartado de la memoria se estudia la actividad catalítica de los materiales mesoestructurados funcionalizados con molibdeno en la reacción de epoxidación en fase líquida de 1-octeno utilizando hidroperóxido de terc-butilo como agente oxidante. Los resultados catalíticos se comparan con el precursor de molibdeno (catalizador homogéneo) y el material comercial MoO₃.

IV.2.1. Influencia de la temperatura.

En primer lugar se estudia la influencia de la temperatura en el proceso de epoxidación utilizando como catalizador el material Mo-4. En la Tabla 57 se muestran los resultados catalíticos.

En la Figura 121 se ha representado la conversión de sustrato y oxidante, la selectividad de 1-octeno a epóxido y la eficacia en el uso del TBHP hacia la formación de epóxido frente a la temperatura de reacción. La conversión de los reactivos presenta la tendencia habitual con la temperatura, siendo mayor cuanto mayor es la temperatura. Estos resultados implican un aumento de la actividad por centro de molibdeno y hora a las 6 horas de reacción para cada temperatura. La selectividad de octeno como de TBHP hacia la formación de epóxido son similares para las temperaturas a 80 y 100 °C. La composición

másica de molibdeno en el catalizador después de la reacción es inferior que en la del material de partida, lo que implica que se produce lixiviado de las especies de molibdeno, produciéndose mayor lixiviado a medida que aumenta la temperatura.

Tabla 57. Resultados de la epoxidación de 1-octeno con hidroperóxido de terc-butilo modificando la temperatura de reacción. Condiciones de reacción: masa de catalizador = 0,2, relación molar TBHP a 1-octeno = 1,25, tiempo de reacción = 6 h

Tr ^a (°C)	Oct:Mo ^b (molar)	X _{Octeno} ^c (%)	X _{TBHP} ^d (%)	S _{Octeno} ^e (%)	η _{TBHP} ^f (%)	TOF ^g (h ⁻¹)	Mo _o ^h (%)	Mo _f ⁱ (%)	Mo _{Lix} ^j (%)	Mo _{sol} ^k (ppm)
40	430	4,3	29,5	100	11,8	3,2	2,31	1,55	32,78	215
80	430	42,5	64,8	90,6	48,0	27,8	2,31	1,11	51,87	350
100	430	59,1	89,1	93,2	50,5	40,8	2,31	0,98	57,57	380

^a Temperatura de reacción, ^b Relación molar octeno a molibdeno en el medio de reacción, ^c Conversión del sustrato. ^d Conversión del TBHP, ^e Selectividad del sustrato a epóxido, ^f Selectividad del TBHP a epóxido, ^g Moles de octeno reaccionados por centro de molibdeno y hora a las 6 h de reacción, ^h Contenido de molibdeno en el material antes de la reacción, ⁱ Contenido de molibdeno en el material después de la reacción, ^j Porcentaje de molibdeno lixiviado, ^k Concentración de molibdeno solubilizado en el medio de reacción.

A la vista de los resultados obtenidos, se ha seleccionado 80 °C como temperatura de reacción, ya que aumentando la temperatura a 100 °C no se produce una mejora importante en el comportamiento catalítico del material Mo-SBA-15 y además se produce mayor lixiviado de las especies de molibdeno.

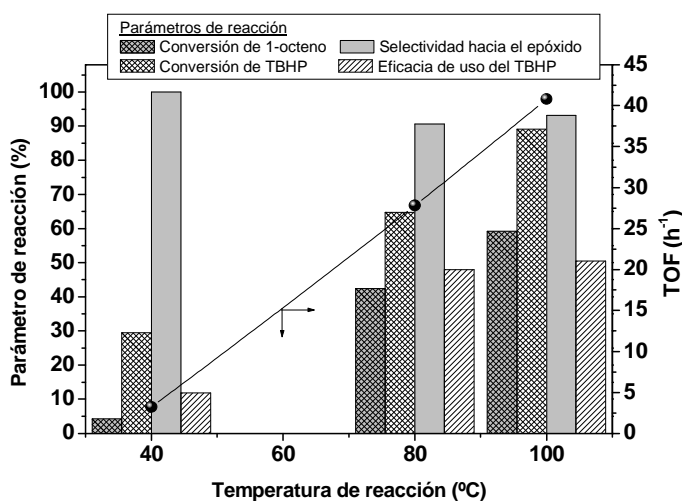


Figura 121. Oxidación de 1-octeno con TBHP a diferentes temperaturas con un catalizador de Mo-SBA-15.

IV.2.2. Influencia del contenido de molibdeno.

En este apartado se han evaluado los distintos materiales sintetizados con diferentes contenidos de molibdeno en la epoxidación de 1-octeno a 80 °C. Los resultados catalíticos se muestran en la Tabla 58. Además, se ha evaluado la composición másica en molibdeno en el material antes y después del proceso de epoxidación con el objetivo de cuantificar el fenómeno de lixiviación del metal. Los resultados se han comparado con la actividad catalítica de un catalizador homogéneo de polimolibdato, heptamolibdato amónico ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O), y óxido de molibdeno (MoO₃).

Tabla 58. Resultados catalíticos de la epoxidación de 1-octeno con hidroperóxido de terc-butilo de los distintos materiales sintetizados. Condiciones de reacción: temperatura de reacción = 80 °C, masa de catalizador = 0,2 g, relación molar TBHP a 1-octeno = 1,25, tiempo de reacción = 6 h.

Muestra ^a	Oct:Mo ^c (molar)	X _{octeno} ^d (%)	X _{TBHP} ^e (%)	S _{octeno} ^f (%)	η _{TBHP} ^g (%)	TOF ^h (h ⁻¹)	Mo _o ⁱ (%)	Mo _f ^j (%)	Mo _{lix} ^k (%)	Mo _{sol} ^l (ppm)
Molibdato ^b	1000	58,5	54,1	99,9	88,2	97,2	--	---	---	323
MoO ₃ ^b	1000	28,6	24,2	99,9	96,4	38,1	---	---	---	---
Mo-1	1100	46,8	57,7	98,6	67,1	87,4	0,90	0,50	44,80	128
Mo-2	640	50,7	65,5	95,5	60,9	51,3	1,56	0,80	48,98	125
Mo-3	440	54,9	77,7	92,5	53,7	36,9	2,36	0,93	60,64	248
Mo-4	430	49,1	77,3	90,6	48,0	27,8	2,31	1,11	51,87	350
Mo-5	350	46,6	76,9	90,2	45,4	24,3	2,99	1,22	59,11	384
Mo-6	260	42,0	75,4	85,4	39,9	15,4	4,00	1,78	55,60	557

^a Catalizador, ^b Materiales de referencia, ^cRelación molar octeno a molibdeno en el medio de reacción, ^d Conversión del sustrato. ^e Conversión del TBHP, ^f Selectividad del sustrato a epóxido, ^g Selectividad del TBHP a epóxido, ^h Moles de octeno reaccionados por centro de molibdeno y hora a las 6 h de reacción, ⁱ Contenido de molibdeno en el material antes de la reacción, ^j Contenido de molibdeno en el material después de la reacción, ^k Porcentaje de molibdeno lixiviado, ^l Concentración de molibdeno solubilizado en el medio de reacción.

El catalizador homogéneo da lugar a conversiones de sustrato y oxidante moderados pero con excelentes selectividades de 1-octeno hacia la formación del epóxido. En este mismo sentido, la eficacia en el uso del oxidante es también satisfactoria (entorno al 90 %). Teniendo en cuenta que el catalizador homogéneo está formado por iones de polimolibdato, necesariamente las especies poli y oligoméricas de óxido de molibdeno deben promover la epoxidación de olefinas con usos eficaces del agente oxidante. Esta conclusión se deduce de los resultados catalíticos conseguidos con el de óxido de molibdeno usado como catalizador en la epoxidación de 1-octeno. Este material da lugar a menores conversiones tanto del octeno como de TBHP comparándolo con el catalizador homogéneo. No obstante, este material presenta excelentes selectividades de sustrato y oxidante hacia la formación del epóxido, siendo en el caso de la

eficacia del TBHP incluso más elevada que la obtenida con el molibdato amónico. Los resultados de la actividad catalítica por centro de molibdeno y hora a las 6 horas de reacción (TOF) determinada para el MoO_3 son bastante inferiores a la calculada para el catalizador homogéneo. Esta diferencia entre ambos catalizadores se atribuye principalmente a la diferente accesibilidad de los átomos metálicos en ambos catalizadores de molibdeno de referencia. En el caso del molibdato amónico, que es soluble, todos los átomos de molibdeno son accesibles, mientras que en el caso del óxido de molibdeno parte de las especies metálicas se encuentra ocluidas lo que origina una disminución del TOF. Estos resultados indican que las especies de polimolibdato, incluso las especies en forma de MoO_3 , muestran buen comportamiento catalítico en la epoxidación de olefinas con alquil hidroperóxidos. Considerando el material Mo-1, este catalizador muestra similares conversiones de sustrato y oxidante que el del catalizador homogéneo, sin embargo la eficacia en el uso del oxidante resulta ser considerablemente más baja. Es de destacar que los catalizadores de SBA-15 funcionalizados con molibdeno muestran mayores actividades intrínsecas que el óxido de molibdeno (MoO_3). Estos resultados catalíticos indican una alta accesibilidad de los átomos metálicos en la muestra Mo-1 con motivo del elevado grado de dispersión de la fase activa, confirmando los resultados de la caracterización.

Si se compara la actividad catalítica de los materiales mesoestructurados funcionalizados con diferentes contenidos en molibdeno, es interesante destacar como la selectividad de octeno y oxidante, y la actividad por centro de especie metálica a las 6 horas de reacción, disminuyen con la cantidad de molibdeno en el catalizador. Este comportamiento parece estar correlacionado, no solo con el contenido de metal, sino también con otras variables adicionales como la naturaleza de las especies de molibdeno soportadas en los materiales o la presencia de especies de molibdeno solubilizadas en el medio de reacción. Suponiendo que las especies de polimolibdato, como se ha concluido para los catalizadores de referencia, son las responsables del buen comportamiento catalítico en la epoxidación de 1-octeno, las especies de polimolibdato soportadas deberían proporcionar un comportamiento catalítico similar, ya que la naturaleza de estas especies soportadas son similares a las del catalizador homogéneo. Además, teniendo en cuenta que aumentar el contenido de molibdeno conlleva un aumento de especies de polimolibdato en los materiales Mo-SBA-15, entonces incrementar la cantidad de molibdeno debería proporcionar resultados similares a los obtenidos para el catalizador de referencia. No obstante, aumentar el contenido de especie metálica, da lugar a una baja eficacia en el uso del TBHP, lo que contradice la tendencia esperada. En este sentido, no solo la naturaleza de las especies de molibdeno soportadas parecen tener influencia en los resultados catalíticos sino también las especies de molibdeno lixiviadas pueden tener una gran influencia en el comportamiento catalítico de los catalizadores.

El cálculo de la cantidad de molibdeno antes y después del ensayo catalítico ha permitido determinar la proporción de las especies de molibdeno lixiviadas para cada catalizador así como su influencia en la actividad catalítica

de los materiales silíceos con molibdeno. El aumento de especies de molibdeno en los materiales SBA-15 lleva a una alta concentración de especies lixiviadas en el medio de reacción pero, la proporción de especies de molibdeno lixiviadas considerando el contenido metálico inicial parece ser similares en los materiales evaluados en la epoxidación. Estos resultados sugieren que la proporción de especies metálicas lábiles o inestables respecto al contenido de molibdeno total soportado en las muestras silíceas es equivalente para todos los materiales.

Comparando los resultados de la estabilidad de las especies de molibdeno con los resultados de la epoxidación de 1-octeno se comprueba claramente una relación entre la cantidad de especies de molibdeno lixiviadas y la eficacia del uso del agente oxidante, de manera que cuanto mayor es el contenido de molibdeno, peor aprovechamiento del TBHP (Figura 122). Estos resultados indican que las especies de molibdeno lixiviadas producen una descomposición no oxidativa del TBHP sin catalizar la oxidación de 1-octeno hacia la formación del epóxido. Este comportamiento ha sido previamente descrito en el caso de las especies solubles de molibdeno como complejos dioxo-molibdeno con ligandos ciclopentadienilo que favorecen la descomposición del TBHP pero sin aprovechamiento del mismo hacia la formación del epóxido (Freund y col., 2006) (Figura 122). Además, el aumento de especies solubilizadas en el medio de reacción también implica una disminución de la selectividad de 1-octeno hacia la formación del epóxido. Esto indica un aumento de reacciones secundarias como la hidrólisis del epóxido para formar el 1,2-octanodiol. No obstante, la naturaleza de las especies lixiviadas debe ser completamente distinta a la de las especies de polimolibdato, ya que el comportamiento catalítico es diferente que el del complejo heptamolibdato que da lugar a elevadas eficacias en el uso del oxidante.

Para determinar la naturaleza de las especies lixiviadas y estables en el catalizador, se han analizado los espectros de reflectancia difusa en UV-Vis de los materiales antes y después de la reacción (Figura 123). En todos los espectros se aprecia la disminución de intensidad de la banda de absorción entorno a 250 nm y el aumento de la intensidad de la banda centrada a 300 nm. Estos resultados indican que las especies de molibdeno aisladas que absorben a una longitud de onda de 210 nm parecen ser estables, mientras que las especies de molibdeno que absorben a 250 nm son las responsables de los fenómenos de lixiviación. Por otro lado, las especies de polimolibdato parecen ser también estables, permaneciendo inalterables después de la reacción, como se deduce de la banda centrada a 310 nm en el espectro de reflectancia difusa en UV-Vis.

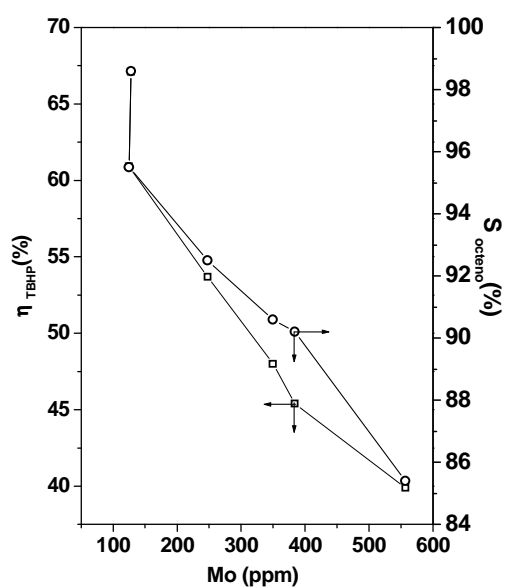


Figura 122. Eficacia de TBHP y selectividad de 1-octeno con la concentración de molibdeno solubilizado en el medio de reacción.

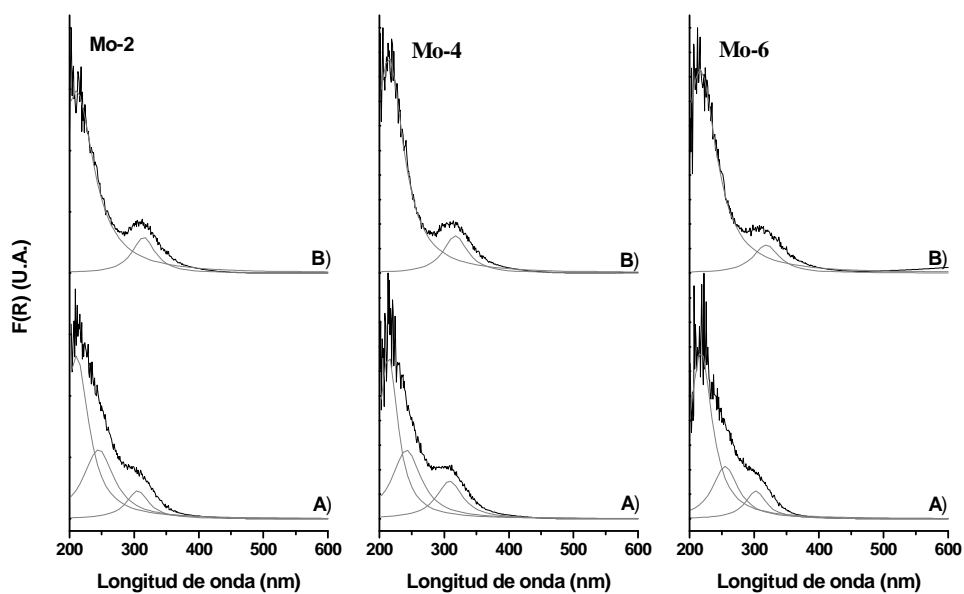


Figura 123. Espectros de reflectancia difusa en UV-Vis de los materiales antes (A) y después (B) de la reacción.

IV.2.3. Reutilización del catalizador en la epoxidación de 1-octeno.

En este apartado, con el objeto de determinar el comportamiento de las especies de molibdeno estables y no estables de los materiales SBA-15, con molibdeno se ha reutilizado la muestra Mo-1 en la epoxidación de 1-octeno. Se ha seleccionado este material para llevar a cabo el estudio del comportamiento catalítico de las especies de molibdeno debido a que es el material que presenta mayor actividad catalítica por centro de especie metálica a las 6 horas de reacción y además se trata de la muestra con mayor eficacia en el aprovechamiento del TBHP. En la Tabla 59 se muestran los resultados catalíticos del material reutilizado.

Se aprecia que reutilizar el material implica un aumento tanto en la selectividad del sustrato hacia la formación del epóxido como de la eficacia de aprovechamiento del oxidante sin variación apreciable en la conversión del sustrato. Con respecto a la estabilidad de las especies activas en el material mesoestructurado, se observa una pérdida de las especies metálicas durante la segunda reutilización, no produciéndose lixiviado a partir de la tercera. Estos resultados confirman que las especies de molibdeno lixiviadas disminuyen la eficacia en el aprovechamiento de TBHP en la epoxidación de 1-octeno y generan reacciones secundarias, mientras que las especies metálicas no lixiviadas son las responsables de la actividad catalítica. Es de destacar que la eliminación de las especies de molibdeno lábiles tras la reutilización del catalizador permite obtener materiales de molibdeno con elevada estabilidad y elevadas eficacias en el uso del oxidante cercanas al 100 %. Por otro lado, las sucesivas reutilizaciones producen un incremento progresivo de la actividad intrínseca de los átomos de molibdeno debido al aumento progresivo del porcentaje de especies de molibdeno estables y activas en el catalizador. Este comportamiento no implica un aumento de la actividad intrínseca de las especies de molibdeno. Más bien debe entenderse como que el molibdeno activo en la reacción de oxidación está estabilizado sobre el soporte silíceo y no sufre lixiviación. Por otro lado, el resto del molibdeno soportado parece no ser activo y además se trata de especies inestables que se extraen progresivamente, en cada etapa de reutilización. De este modo el molibdeno activo se va enriqueciendo en el material y así, su actividad intrínseca va dejando de verse enmascarada por la presencia de especies metálicas inactivas.

Tabla 59. Resultados de la reutilización del material Mo-1 en la epoxidación de 1-octeno con hidroperóxido de terc-butilo. Condiciones de reacción. temperatura = 80 °C, reacción molar de TBHP a 1-octeno = 1,25, tiempo de reacción = 6 h.

Reacción ^a	Oct:Mo ^b (molar)	X _{Octeno} ^c (%)	X _{TBHP} ^d (%)	S _{Octen} ^e (%)	η _{TBHP} ^f (%)	TOF ^g (h ⁻¹)	Mo _o ^h (%)	Mo _f ⁱ (%)	Mo _{Lib} ^j (%)	Mo _{sol} ^k (ppm)
1	1100	46,8	57,7	98,6	67,1	87	0,90	0,50	44,80	128
2	2050	42,7	41,8	99,7	86,9	146	0,50	0,40	22,15	36
3	2650	42,5	35,8	> 99,9	97,5	187	0,40	0,40	---	0

^a Reutilizaciones del Catalizador, ^bRelación molar octeno a molibdeno en el medio de reacción, ^c Conversión del sustrato. ^d Conversión del TBHP, ^e Selectividad del sustrato a epóxido, ^f Selectividad del TBHP a epóxido, ^g Moles de octeno reaccionados por centro de molibdeno y hora a las 6 h de reacción, ^h Contenido de molibdeno en el material antes de la reacción, ⁱ Contenido de molibdeno en el material después de la reacción, ^j Porcentaje de molibdeno lixiviado, ^k Concentración de molibdeno solubilizado en el medio de reacción.

Se han obtenido materiales mesoestructurados funcionalizados con molibdeno en medio ácido y en presencia de surfactantes no iónicos mediante una ruta oxo-polioxo. La eliminación de las especies de molibdeno inestables del material mediante la reutilización en la epoxidación de 1-octeno origina materiales con excelentes comportamiento catalítico, tanto en la actividad por centro de molibdeno como en la selectividad del sustrato hacia la formación de epóxido y eficacia de aprovechamiento del oxidante.

CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos en la presente investigación sobre la síntesis y caracterización de materiales mesoestructurados con titanio y molibdeno y su aplicación en la epoxidación de olefinas, se deducen las siguientes conclusiones:

Bloque I. Síntesis y caracterización de materiales mesoestructurados funcionalizados con titanio.

El método de síntesis directa en medio ácido y en presencia de bis-ciclopentadienilo de titanio (IV) como precursor de titanio y surfactantes no-iónicos permite obtener materiales mesoestructurados funcionalizados con titanio con buenas propiedades estructurales y mesoscópicas. Las técnicas de caracterización han confirmado la dispersión y la gran accesibilidad de los centros de titanio. Esta accesibilidad se confirma mediante los buenos resultados obtenidos en los ensayos catalíticos de epoxidación de 1-octeno con EBHP en fase líquida. Además, la silanización del catalizador Ti-SBA-15 da lugar a grandes mejoras en la actividad de los centros de titanio y en el uso eficiente del oxidante. Los resultados catalíticos son superiores al catalizador Ti/SiO₂ de referencia suministrado por Repsol YPF.

Bloque II. Aglomeración de los materiales mesoestructurados Ti-SBA-15 y aplicación catalítica en reacciones de epoxidación de olefinas en lecho fijo.

El catalizador en polvo se ha aglomerado con bentonita para obtener partículas macroscópicas de catalizador con dimensiones 2 m x 2 m y de esta forma poder ser utilizado en reactores de lecho fijo. La composición óptima de 70 % de Ti-SBA-15 y 30 % de bentonita, ha permitido obtener catalizadores con buena resistencia mecánica y un comportamiento

catalítico superior al catalizador Ti/SiO₂ suministrado por Repsol-YPF tanto en reacciones en “batch” como en ensayos catalíticos en lecho fijo.

Bloque III. *Síntesis y caracterización de materiales mesoestructurados con titanio funcionalizados orgánicamente.*

El catalizador Ti-SBA-15 ha sido modificado orgánicamente utilizando dos estrategias de síntesis diferentes. En el primer caso, se incorporan funcionalidades orgánicas en los mesoporos mediante un método de síntesis directa. En el segundo caso, la funcionalidad orgánica se incorpora en la pared silícea dando lugar a materiales híbridos tipo PMO. La incorporación de especies orgánicas ha permitido el aumento de la actividad catalítica de las especies metálicas así como un aumento en la eficacia del oxidante en los procesos de epoxidación de 1-octeno con hidroperóxidos orgánicos en fase líquida.

Bloque IV. *Síntesis y caracterización de materiales mesoestructurados funcionalizados con especies metálicas de molibdeno.*

El método de síntesis directa desarrollado para los materiales Ti-SBA-15 ha sido aplicado para la preparación de materiales de Mo-SBA-15. Este método, que utiliza heptamolibdato amónico como fuente de molibdeno, ha permitido obtener materiales mesoestructurados funcionalizados con molibdeno con elevado ordenamiento mesoscópico y elevada incorporación de las especies de molibdeno. Estos materiales han mostrado una pérdida de 50 % de las especies metálicas durante la reacción de epoxidación. No obstante, sucesivas reutilizaciones han permitido obtener materiales con elevada estabilidad y que presenta elevada actividad catalítica y buenas eficacias en el uso del oxidante.

RECOMENDACIONES

Como consecuencia de la presente investigación se recomienda:

1. Profundizar en las condiciones de operación de la epoxidación de 1-octeno con EBHP en lecho fijo, y estudiar la influencia de las impurezas de EBHP en el comportamiento catalítico del catalizador Ti-SBA-15.
2. Estudiar un método de conformado de los materiales funcionalizados con grupos orgánicos para su aplicación en la epoxidación de olefinas en un proceso de lecho fijo.
3. Determinación del índice de hidrofobicidad de los materiales funcionalizados orgánicamente mediante ensayos de adsorción competitiva.
4. Profundizar en las condiciones de síntesis de los materiales funcionalizados con molibdeno con el objeto de aumentar la estabilidad de los centros metálicos.
5. Estudiar el entorno de las especies metálicas de molibdeno mediante espectroscopia RAMAN para completar las técnicas empleadas en la presente investigación.
6. Aglomerar los materiales funcionalizados con molibdeno para su aplicación en la epoxidación de olefinas en un proceso de lecho fijo.
7. Evaluar la actividad catalítica de los materiales sintetizados en la epoxidación de propileno con EBHP y compararlo con el catalizador comercial Ti/SiO₂ y los catalizadores homogéneos de la planta industrial.

APÉNDICES

I. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES DE REFERENCIA.

I.1. CATALIZADOR Ti-SiO₂ DE REFERENCIA.

El catalizador Ti/SiO₂ utilizado como referencia en la presente investigación ha sido suministrado por el Centro Tecnológico de Repsol-YPF. El método de preparación se basa en la impregnación con iso-propil-ortotitanato en ciclohexanol con partículas esféricas de sílice (Dp = 2 mm) siguiendo la metodología descrita en una patente (de Frutos y col., 1999). En la Tabla 60 se resumen las propiedades fisicoquímicas y texturales de los materiales Ti/SiO₂ silanizado y calcinado.

Tabla 60. Propiedades texturales y contenido de titanio de los materiales Ti/SiO₂.

Muestra	Ti ^a (%)	S _{BET} ^b (m ² /g)	V _P ^c (cm ³ /g)	D _p ^d (Å)
Ti/SiO ₂	0,96	334	0,87	160
Ti/SiO ₂ Sil	0,86	294	0,85	154

^a Porcentaje de titanio en peso en el material final. ^b Calculado por el método B.E.T.. ^c Volumen total de poro a P/P₀ = 0,985. ^d Calculado mediante el método B.J.H. usando la corrección K.J.S.

En las siguientes figuras se muestran los resultados de caracterización.

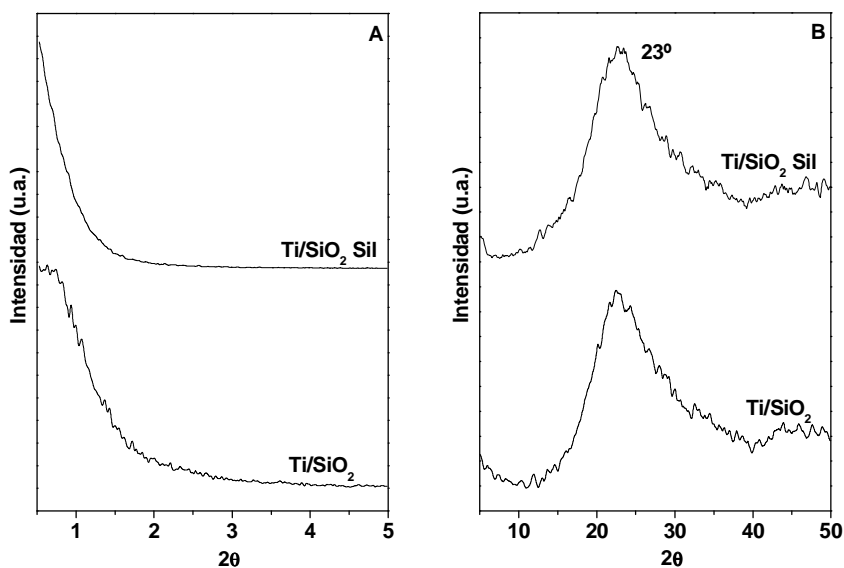


Figura 124. **(A)** Difractograma de rayos-X a bajo ángulo, **(B)** Difractograma de rayos-X a alto ángulo.

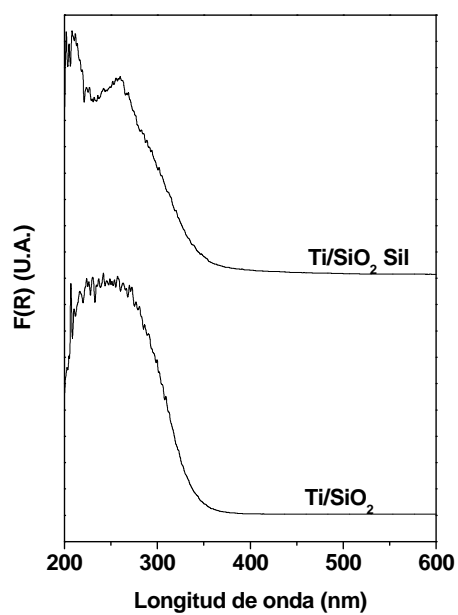


Figura 125. Espectros de reflectancia difusa en UV-Vis.

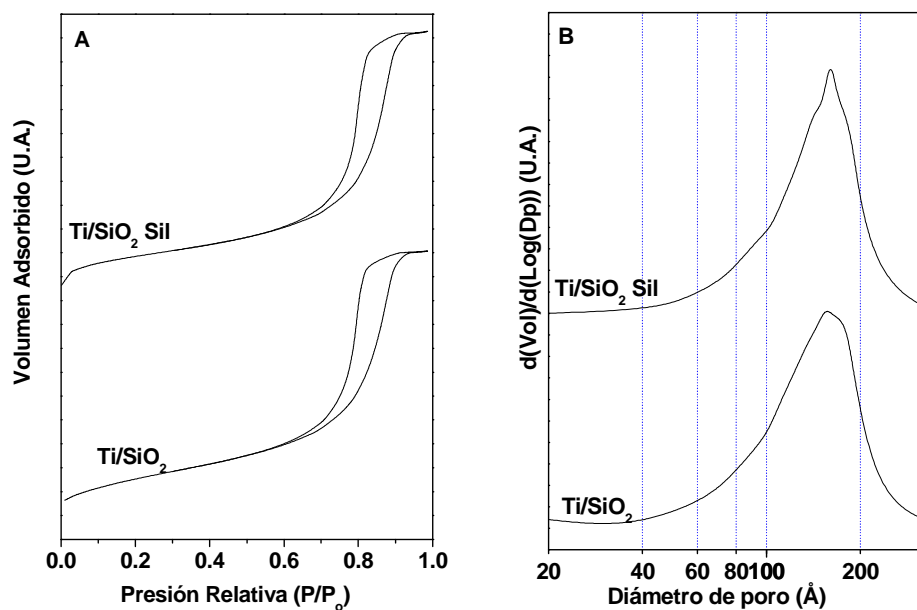


Figura 126. **(A)** Isothermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K, **(B)** Distribución del tamaño de poro en el rango mesoscópico.

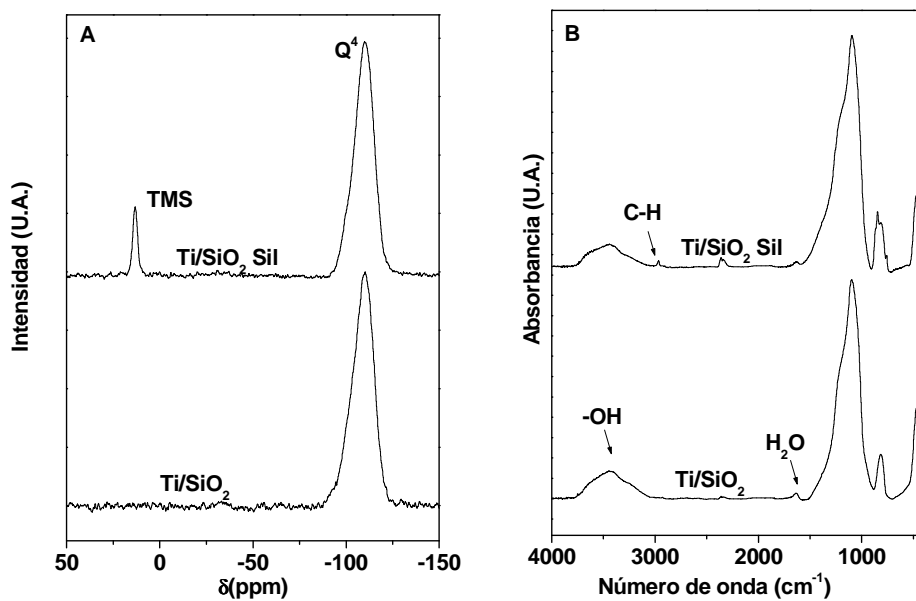


Figura 127. Materiales calcinado y extraído: **(A)** Análisis de RMN ^{29}Si , **(B)** Espectros FT-IR.

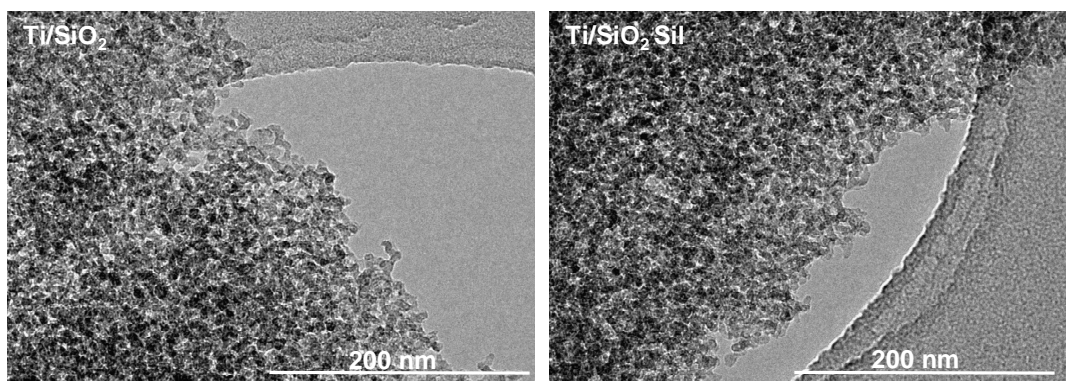


Figura 128. Imágenes TEM.

I.2. MATERIAL ZEOLÍTICO TS-1.

Este material se ha sintetizado mediante cristalización hidrotérmica en microondas de sólidos amorfos de SiO_2 - TiO_2 impregnadas a humedad incipiente con el correspondiente promotor de estructura (Serrano y col., 1995). La síntesis se ha llevado a cabo en los laboratorios del Grupo de Ingeniería Química y Ambiental. En la Tabla 61 se resumen las propiedades texturales y contenido en titanio de la muestra.

Tabla 61. Propiedades texturales y contenido de titanio del material TS-1.

Muestra	Ti ^a (%)	S _{BET} ^b (m ² /g)	V _{MP} ^c (cm ³ /g)	S _{MP} ^d (m ² /g)
TS-1	1,18	395	0,16	360

^a Porcentaje de titanio en peso en el material final. ^b Calculado por el método B.E.T.. ^c Volumen total de microporo. ^d Superficie de microporos.

En las siguientes figuras se muestran los resultados de caracterización.

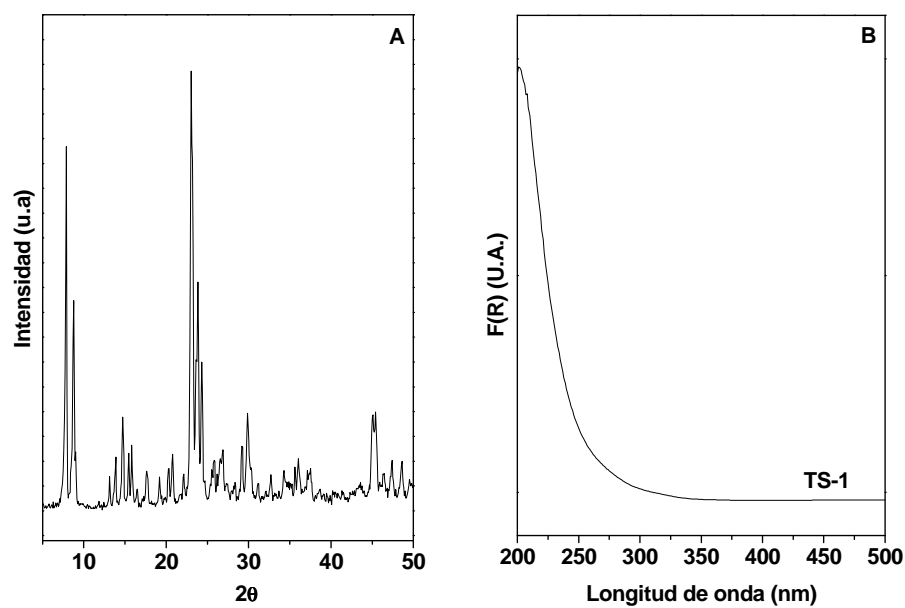


Figura 129. **(A)** Difractograma de rayos-X a alto ángulo, **(B)** Espectros de reflectancia difusa en UV-Vis.

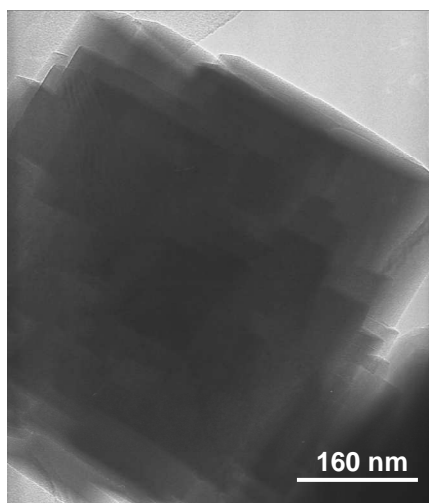


Figura 130. Imagen TEM del material zeolítico TS-1.

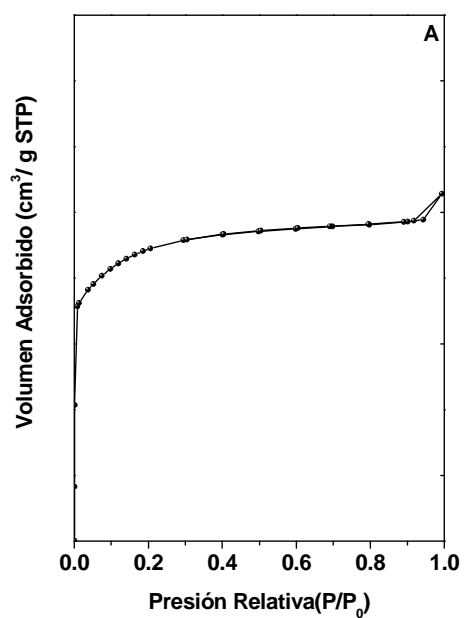


Figura 131. Isotherma de adsorción-desorción de N₂ a 77 K.

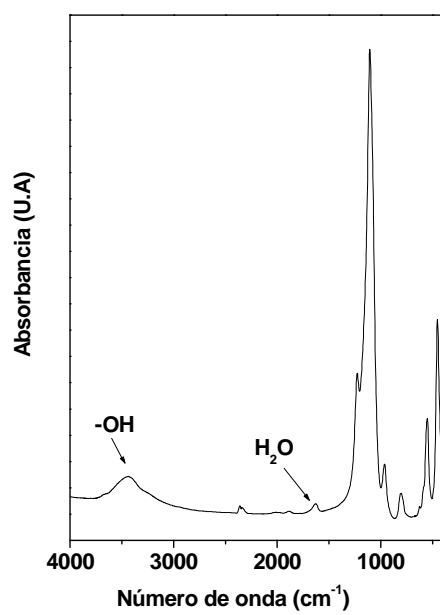


Figura 132. Espectros FT-IR del material zeolítico TS-1.

BIBLIOGRAFÍA

1. Ahn W. S., Lee D. H., Kim T. J., Kim J. H., Seo G., Ryoo R. "Post-synthetic preparations of titanium-containing mesopore molecular sieves", *Appl. Catal. A- Gen*, 1999, 181(1), 39-49.
2. Anon. "Venture claims H₂O₂ advance", *Chem. Eng. News* 2005, 83 (11), 14-15.
3. Asefa T., MacLachlan M. J., Coombs N., Ozin G. A., "Periodic Mesoporous Organosilicas with Organic Groups", *Nature*, 1999, 402, 867-871.
4. Asefa T., MacLachlan M. J., Grondley H., Coombs N., Ozin G. A., "Metamorphic Channels in Periodic Mesoporous Methylenesilica: Synthesis, Characterization, and Bridging Methylene to Terminal Methyl Transformation", *Angew. Chem.*, 2002, 39, 1808-1811.
5. Babonneau F., Leite L., Fontlupt S., "Structural characterization of organically-modified porous silicates synthesized using CTA⁺ surfactant and acidic conditions", *J. Mater. Chem.*, 1999, 9, 175-178.
6. Bagshaw S. A., Prouzet E., Pinnavaia T. J., "Templating of mesoporous molecular sieves by nonionic polyethylene oxide surfactants", *Science*, 1995, 269, 1242-1244.
7. Bagshaw S. A.; Di Renzo F.; Fajula F., "Preparation of metal-incorporated MSU mesoporous silica molecular sieves. Ti incorporation via a totally non-ionic route", *Chem. Commun.*, 1996, 18, 2209-2210.
8. Bagshaw S.A., Kemmit T., Milestone N.B. "Mesoporous [M]-MSU-x metallo-silicate catalysts by non-ionic polyethylene oxide surfactant templating Acid [N⁰(N⁺)X⁻I⁻] and base (N⁰M⁺I⁻) catalysed pathways", *Microporous Mesoporous Mater.*, 1998, 22, 419-433.
9. Bakala P.C., Briot E., Salles L., Brégeault J.M., "Comparison of liquid-phase olefin epoxidation over MoO_x inserted within mesoporous silica (MCM-41, SBA-15) and grafted onto silica", *Appl. Catal. A-Gen*, 2006, 300, 91-99.
10. Bakala P.C., Briot E., Salles L., Brégeault J.M., "Comparison of liquid-phase olefin epoxidation over MoO_x inserted within mesoporous silica (MCM-41, SBA-15) and grafted onto silica", *Appl. Catal. A-Gen.*, 2006, 300, 91-99.
11. Baleizão C., Gigante B., Das D., Alvaro M., Garcia H., Corma A., "Synthesis and catalytic activity of a chiral periodic mesoporous organosilica (ChiMO)", *Chem. Commun.*, 2003, 1860-1861.
12. Barrett E. P., Joyner L. G., Halenda P. P., "The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms", *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, 73, 373-380.
13. Bartolome E., Koehler W., Stoeckelman G., May A. (BASF Corporation). "Continuous manufacture of propylene oxide from propylene chlorohydrine", *Patente USA* 1975, No. 3886187.
14. Beck J. S., Vartuli J. C., Roth W. J., Leonowicz M. E., Kresge C. T., Schmitt K. D., Chu C. T-W., Olson D. H., Sheppard E. W., McCullen S. B., Higgins J. B., Schlenker J. L., "A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates", *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 10834-10843.
15. Bellussi G., Carati A., Clerici M.G., Esposito A., Millini R., Buonomo F., "Preparation of synthetic porous crystalline materials containing oxides of silicon and titanium" *Patente Belgia*, 1989, No 1001038.

Bibliografia

16. Bellussi G., Giusti A., Esposito A., Buonomo F., "Synthetic, crystalline, porous material containing silicon oxide, titanium oxide and aluminium oxide", *Patente Europea*, 1998, No 266825.
17. Berndt H., Martin A., Bruckner A., Schreier E., Muller D., Kosslick H., Wolf G.U., Lucke B., "Structure and Catalytic Properties of VOx/MCM Materials for the Partial Oxidation of Methane to Formaldehyde", *J. Catal.*, 2000, 191, 384-400.
18. Bhaumik A., Kapoor M.P., Inagaki S., "Ammoximation of ketones catalyzed by titanium-containing ethane bridged hybrid mesoporous silsesquioxane", *Chem. Commun.*, 2003, 470-471.
19. Bolis V., Bordiga S., Lamberti C., Zecchina A., Carati A., Rivetti F., Spano G., Petrini G., "Heterogeneity of framework Ti(IV) in Ti-Silicalite as revealed by the adsorption of NH₃. Combined Calorimetric and spectroscopic study", *Langmuir*, 1999, 15, 5753-5764
20. Bordiga S., Coluccia S., C. Lamberti C., Marchese L., Zecchina A., "XAFS Study of Ti-Silicalite: Structure of Framework Ti(IV) in the Presence and Absence of Reactive Molecules (H₂O, NH₃) and Comparison with Ultraviolet-Visible and IR Results", *J. Phys. Chem.*, 1994, 98, 4125-4132.
21. Bordiga S., Damin A., Bonino F., Ricchiardi G., Lamberte C., Zecchina A., "The structure of the peroxy species in the TS-1 catalyst as investigated by resonant Raman spectroscopy", *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2002, 41, 4734-7.
22. Briot E, Piquemal J.Y, Brégeault J.M, "Synthesis and characterization of highly dispersed molybdenum species in SBA-15 mesoporous molecular sieves", *New. J. Chem.*, 2002, 26, 1443-1447.
23. Brunauer S., Emmett P. H., Teller E., "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers", *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, 60, 309-319.
24. Bruno S.M., Fernandes J.A., Martins L.S., Goncalves I.S., Pillinger M., Ribeiro-Claro P., Rocha J., Valente A.A., "Dioxomolybdenum(VI) modified mesoporous materials for the catalytic epoxidation of olefins", *Catal. Today*, 2006, 114(2-3), 263-271.
25. Buijink J.K.F., van Vlaanderen J.J.M., Crocker M., Niele F.G.M. "Propylene epoxidation over titanium-on-silica catalysts-The heart of the SM-PO process", *Catal. Today*, 2004, 93-95, 199-204.
26. Burch R., Cruise N., Gleeson D., Tsang S. C., "Surface-grafted manganese-oxo species on the walls of MCM-41 channels a novel oxidation catalyst", *Chem. Commun.*, 1996, 951-952.
27. Burkett S. L., Sims S. D., Mann S., "Synthesis of hybrid inorganic-organic mesoporous silica by co-condensation of siloxane and organosiloxane precursors", *Chem. Commun.*, 1996, 11, 1367-1368.
28. Burleigh M.C., Markowitz M.A., Jayasundera S., Spector M.S., Thomas C.W., Gaber B.P., "Mechanical and Hydrothermal Stabilities of Aged Periodic Mesoporous Organosilicas", *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107, 12628-12634
29. Cambor M.A., Corma A., Martinez A., Pérez-Pariente J., "Synthesis of titaniumsilicoaluminate isomorphous to zeolite Beta and its application as catalysts for selective oxidation", *Chem. Commun.*, 1992, 589-590.

30. Caps V., S.C. Tsang S.C., "Structural and oxidative properties of Mn-MCM41 catalysts synthesised by MOCVD method", *Catal. Today*, 2000, 61,19-27.
31. Chandrasekar G., Hartmann M., Palanichamy M., Murugesan V., "Extrusion of Al-SBA-15 molecular sieves: An industrial point of view", *Catal. Commun.*, 2007, 8, 457-461.
32. Chen C.Y., Burkett S. L., Li H.-X., Davis M. E., "Studies on mesoporous materials. II. Synthesis mechanism of MCM-41", *Microporous Mater.*, 1993, 2, 27-34.
33. Chen Y., Huang, Y.; Xiu J.; Han X., Bao Xinhe, "Direct synthesis characterization and catalytic activity of titanium-substituted SBA-15 mesoporous molecular sieves", *Appl. Catal. A-Gen.*, 2004, 273 (1-2), 185-191.
34. Cho W., Park J.W., Ha C.S., "Direct synthesis of titanium-modified hybrid periodic mesoporous organosilicas from 1,2-bis(triethoxysilyl)ethane and titanium isopropoxide", *Mater. Lett.*, 2004, 58, 3551-3554.
35. Choi J.S., Yoon S.S., Jang S.H., Ahn W.S., "Phenol hydroxylation using Fe-MCM-41 catalysts", *Catal. Today*, 2006, 111(3-4), 280-287.
36. Clerici M.G., Bellussi G., Romano U., "Synthesis of propylene oxide from propylene and hydrogen peroxide catalyzed by titanium silicalite", *J. Catal.*, 1999, 129, 159-167.
37. Clerici M.G., P. Ingallina. "Green Chemistry" Chap 5, 1995.
38. Connor J.A., Ebsworth, EA.V., "Peroxy compounds of transition metals", *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1964, 6, 279-381.
39. Corma A., Das D., García H., Leyva A., "A periodic mesoporous organosilica containing a carbapalladacycle complex as heterogeneous catalyst for Suzuki cross-coupling", *J. Catal.*, 2005, 229, 322-331.
40. Corma A., Díaz U., Fornés V., Jordá J.L., Domine M., Rey F., "Ti/ITQ-2, a new material highly active and selective for the epoxidation of olefins with organic hydroperoxides", *Chem. Commun.*, 1999, 779-780.
41. Corma A., Díaz-Cabañas M.J., Fernando Rey F., Nicolopoulos S., Boulahya K., "ITQ-15: The first ultralarge pore zeolite with a bi-directional pore system formed by intersecting 14- and 12-ring channels, and its catalytic implications", *Chem. Commun.*, 2004, 1356-1357.
42. Corma A., Diaz-Cabanás M.J., Jorda J.L., Martinez C., Moliner M., "High-throughput synthesis and catalytic properties of a molecular sieve with 18- and 10-member rings", *Nature* 2006, 443(7113), 842-845.
43. Corma A., Jordá J.L., Navarro M.T., Pérez-Pariente J., Rey F., Tsuji J., "Influence of silylation on the catalytic activity of Ti-MCM-41 during epoxidation of olefins", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2000, 129, 169-178.
44. Corma A., Navarro M.T., Nemeth L., Renz M., "Sn-MCM - 41: a heterogeneous selective catalyst for the Baeyer-Villiger oxidation with hydrogen peroxide", *Chem. Commun.*, 2001, (21), 2190-2191.

Bibliografía

45. Corma A., Navarro M.T., Pérez Pariente J., "Synthesis of an ultralarge pore titanium silicate isomorphous to MCM-41 and its application as a catalyst for selective oxidation of hydrocarbons" *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1994, 147-148.
46. Crocco G.L., Jubin J.C., Zajacek J.G. (ARCO Chemical Tecnology, L.P.). "Integrated process for epoxidation", *Patente Europea*, 1993, No. 732327.
47. Crocco G.L., Shum W.F., Zajacek J.G., Kesling H.S. (ARCO Chemical Tecnology, L.P.) "Epoxidation process", *Patente USA*, 1992, No. 5166372.
48. Dai L.X., Teng Y.H., Tabata K., Suzuki E., Tatsumi T. "Catalytic application of Mo - incorporated SBA-1 mesoporous molecular sieves to partial oxidation of methane", *Microporous Mesoporous Mater.*, 2001, 44-45, 573-580.
49. de Frutos P., Campos J.M. (Repsol Química S.A.), "Process for epoxidation of olefinic compounds with hydrogen peroxide using silica-supported titanium catalysts" *Patente USA*, 2000, No 6160138.
50. de Frutos P., Campos-Martin J.M. (Repsol Química S.A.). "Procedimiento de epoxidación de compuestos olefinicos con peróxido de hidrógeno", 1999, W09948884,
51. de Man A. J. M., Sauer, J., "Coordination, Structure, and Vibrational Spectra of Titanium in Silicates and Zeolites in Comparison with Related Molecules. An ab Initio Study ", *J. Phys. Chem.*; 1996, 100 (12); 5025-5034.
52. Deng Y., Maier W.F., "Hydrophobic Ti-Si Xerogels: Catalysts for the Selective Epoxidation of Olefins and Allylic Alcohols", *J. Catal.*, 2001, 199, 115-122.
53. Dhar G.M., Kumarana G.M., Kumar M., Rawat K.S. Sharma L.D., Rajub B.D., Rao K.S.R., "Physico-chemical characterization and catalysis on SBA-15 supported molybdenum hydrotreating catalysts", *Catal. Today*, 2005, 99, 309-314.
54. Dong J., Rui Z., Gaomeng L., Guang Q., Liang Y., Jishuan S., "Direct synthesis, characterization and catalytic performance of novel Ti-SBA-1 cubic mesoporous molecular sieves", *Appl. Catal. A-Gen*, 2005, 281(1-2), 39-45.
55. Du G., Lim S.; Yang Y.; Wang, Chuan P., Lisa H., Gary L., "Catalytic performance of vanadium incorporated MCM-41 catalysts for the partial oxidation of methane to formaldehyde", *Appl. Catal. A-Gen.*, 2006, 302 (1), 48-61.
56. Duan A., Wan G., Zhao Z., Xu C., Zheng Y, Zhang Y, Dou T., Bao X., Chung K., "Characterization and activity of Mo supported catalysts for diesel deep hydrodesulphurization", *Catal. Today*, 2007, 119, 13-18.
57. Dubner W. S., Cochran R. N., (ARCO Corporation), "Propylene oxide-styrene monomer process", *Patente USA*, 1993, No. 5, 210, 354.
58. Eimer G.A., Casuscelli S.G., Ghione G.E., E. Crivello M.E., Herrero E.R., "Synthesis, characterization and selective oxidation properties of Ti-containing mesoporous catalysts", *Appl. Catal., A- Gen*, 2006, 298, 232-242.
59. Fernandez T., "Efecto de la deshidratación sobre las propiedades adsorbentes de la Palygorskita y sepiolita", *Clay Min.*, 1978, 13, 325-335.

60. Freund C., Abrantes M., Kühn F.E., "Monomeric cyclopentadiene molybdenum oxides and their carbonyl precursors as epoxidation catalyst", *J. Organomet. Chem.*, 2006, 691, 3718-3729.
61. Freyhardt, C. C., Tsapatsis, M., Lobo, R. F., Balkus, K. J., Jr.; Davis, M. E., "A high-silica zeolite with a 14-tetrahedral-atom pore opening", *Nature (London)*, 1996, 381, (6580), 295-298.
62. Gallardo T., Arellano S., Torres P., López S., Osorio G., "Preparación y caracterización de una arcilla porosa de estructura heterogénea (PCH)", *J. Mex. Chem. Soc.*, 2003, 47, 3, 240-244.
63. Garcia R.A., van Grieken R., Iglesias J., Morales V, Martin J., "Direct synthesis and post-oxidation of SBA-15 functionalized with butenyl groups", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2005, 158, 485-493.
64. Gianotti E., Bisio C., Marchese L., Guidotti M., Ravasio N., Psaro R., Coluccia S., "Ti(IV) Catalytic Centers Grafted on Different Siliceous Materials: Spectroscopic and Catalytic Study", *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111(13), 5083-5089.
65. Gianotti E., Dellarocca V., Marchese L., Martra G., Coluccia S., Maschmeyer, T. "NH₃ adsorption on MCM-41 and Ti-grafted MCM-41. FTIR, DR UV-Vis-NIR and photoluminescence studies", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, 4(24), 6109-6115.
66. Gomez-Reynoso R., Ramirez J., Nares R., Luna R., Murrieta F., "Characterization and catalytic activity of Ni/SBA-15 synthesized by deposition-precipitation", *Catal. Today*, 2005, 107-108, 926-932.
67. Gontier S.; Tuel A., "Synthesis and characterization of Ti-containing mesoporous silicas", *Zeolites*, 1995, 15, 601-610.
68. Gonzalez J.S., Robles J.M., Rodríguez M.A., Torres P. M., Castellon E. R., Lopez A.J., "Catalytic behaviour of chromium supported mesoporous MCM-41 silica in the oxidative dehydrogenation of propane", *Catal. Lett.*, 2000, 64, 209-214.
69. Guo W., Zhao X.S., "Room-temperature synthesis of hydrothermally stable aluminum-rich periodic mesoporous organosilicas with wormlike pore channels", *Microporous Mesoporous Mater.*, 2005, 85, 32-38
70. Hamoudi S., Kaliaguine S., "Periodic mesoporous organosilica from micellar oligomer template Solution", *Chem. Commun.*, 2002, 2118-2119.
71. Higashimoto S., Hu Y., Tsumura R., Iino K., Matsuoka M., Yamashita H., Shul Y.G., Che M., Anpo M., "Synthesis, characterization and photocatalytic reactivities of Mo-MCM-41 mesoporous molecular sieves: Effect of the Mo content on the local structures of Mo-oxides", *J. Catal.*, 2005, 235, 272-278.
72. Huang P.Q., Liu L.X., Wei B.G., Ruan Y., "Asymmetric synthesis of (+)-L-733, 060 and (+)-CP-99, 994 based on a new chiral 3-piperidinol synthon", *Org. Lett.*, 2003, 5, 1927-1929.
73. Hughes B.J., Guilbaud J.B., Allix M., Khimyak Y.Z., "Synthesis of periodic mesoporous organosilicas with incorporated Aluminium", *J. Mater. Chem.*, 2005, 15, 4728-4733.

Bibliografia

74. Huo Q., Leon R., Petroff P. M., Stucky G. D., "Mesosstructure design with Gemini surfactants: supercage formation in a three-dimensional hexagonal array", *Science*, 1995, 268, 1324-1327.
75. Huo Q., Margolese D. I., Ciesla U., Feng P., Gier T. E., Slegler P., Leon R., Petroff P. M., Schüth F. and Stucky G. D., "Generalized synthesis of periodic surfactant/inorganic composite materials", *Nature*, 1994 (A), 368, 317-321.
76. Huo Q., Margolese D. I., Stucky G. D., "Surfactant control of phases in the synthesis of mesoporous silica-based materials", *Chem. Mater.*, 1996, 8, 1147-1160.
77. Huo Q., Margolese D.I., Ciesla U., Demuth D.G., Feng P., Gier T.E., Sieger P., Firouzi A., Chmelka B.F. and et al. "Organization of Organic Molecules with Inorganic Molecular Species into Nanocomposite Biphase Arrays". *Chem. Mater.* 1994 (B), 6, 1176-1191.
78. Impérator-Clerc M., Davidson P., Davidson A., "Existence of a Microporous Corona around the Mesopores of Silica-Based SBA-15 Materials Templated by Triblock Copolymers", *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122, 11925-11933.
79. Inagaki S., Guan S., Fukushima Y., Ohsuna T., Terasaki O., "Novel Mesoporous Materials with a Uniform Distribution of Organic Groups and Inorganic Oxide in Their Frameworks", *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 9611-9614.
80. Inagaki S., Guan S., Ohsuna T., Terasaki O., "An ordered mesoporous organosilica hybrid material with a crystal-like wall structure", *Nature*, 2002, 416, 6878, 304.-7.
81. Jarupatrakorn J., Coles M.P., Tilley T.D., "Isolated Oxo-Molybdenum and -Tungsten Sites on Silica and Precursors to Molybdena- and Tungsta-Silica Materials", *Chem. Mater.*, 2005, 17 (7), 1818 -1828.
82. Ji D., Zhao R., Lu G., Qian G., Yan L., Suo J., "Direct synthesis, characterization and catalytic performance of novel Ti-SBA-1 cubic mesoporous molecular sieves", *Appl. Catal. A-Gen.*, 2005, 281, 39-45.
83. Jun S., Joo S. H., Ryoo R., Kruk M., Jaroniec M., Liu Z., Ohsuna T., Terasaki O., "Synthesis of New, Nanoporous Carbon with Hexagonally Ordered Mesosstructure", *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122 (7), 10712-10713.
84. Kang K. K., Ahn W. S., "Physiochemical properties of transition metal-grafted MCM-48 prepared using metallocene precursors", *J. Mol. Catal. A.* 2000, 159(2), 403-410.
85. Kapoor M.P., Sinha A.K., Seelan S., Inagaki S., Tsubota S., Yoshida H., Haruta M., "Hydrophobicity induced vapor-phase oxidation of propene over gold supported on titanium incorporated hybrid mesoporous silsesquioxane", *Chem. Commun.*, 2002(A), 2902-2903.
86. Kapoor M.P., Yang O., Inagaki S., "Self-Assembly of Biphenylene-Bridged Hybrid Mesoporous Solid with Molecular-Scale Periodicity in the Pore Walls", *J. Am. Chem. Soc.*, 2002 (B), 124, 15176-15177.
87. Kapoor M.P.; Bhaumik A.; Inagaki S.; Kuraoka K.; Yazawa T., "Titanium containing inorganic-organic hybrid mesoporous materials with exceptional activity in epoxidation of alkenes using hydrogen peroxide", *J. Mater. Chem.*, 2002 (C), 12, 3078-3083
88. Kawi S., Lai M.W., "Supercritical fluid extraction of surfactant template from MCM-41", *Chem. Commun.*, 1998, 1407-1408.

89. Keene M. T. J., Denoyel R., Llewellyn P. L., "Ozone treatment for the removal of surfactant to form MCM-41 type materials", *Chem. Commun.*, 1998, 20, 2203-2204.
90. Kim G.J., Cho B.R., Kim J.H., "Preparation of titanium modified mordenite and its catalytic properties in the reaction of benzene or saturated hydrocarbons with H₂O₂", *Catal. Lett.*, 1993, 22, 259-270.
91. Kollar, J. (Halcon Corporation), "Epoxidation process", *Patente USA*, 1967, 3351635.
92. Koya M., Nakajima H., "Hybrid inorganic-organic mesoporous molecular sieves", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1998, 117, 243-248.
93. Koyano K. A.; Tatsumi T., "Synthesis of titanium-containing mesoporous molecular sieves with a cubic structure", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1997, 105, 93-100.
94. 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*, 1992, 359, 710-712.
95. Kruk M., Jaroniec M., Ko C. H., Ryoo R., "Characterization of the Porous Structure of SBA-15", *Chem. Mater.*, 2000, 12, 1961-1968.
96. Lee S.K., Lee J., Joo J., Hyeon T., Ahn W.S., Lee H.I., Lee C.H., Choi W.J., "Rapid sonochemical synthesis of spherical-shaped mesoporous SBA-15 silica and Ti-incorporated SBA-15 silica materials", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2003, 9 83-88.
97. Lim M. H., Blanford C. F., Stein A., "Synthesis and Characterization of a Reactive Vinyl-Functionalized MCM-41: Probing the Internal Pore Structure by a Bromination Reaction", *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, 119, 4090-4091.
98. Lippens B.C., De Boer J.H.J., "Studies on pore systems in catalysts: V. The t method", *J. Catal.*, 1965, 4, 319-323.
99. López S., Osorio G., Gallardo T., Arellano S., "Preparación, caracterización y efecto de la temperatura de fijación del pilar en la adsorción de vapor de agua de una arcilla pilarizada de aluminio", *J. Mex. Chem. Soc.*, 2002, 46, 2, 140-144.
100. Lu Y., Fan H., Doke N., Loy D.A., Assink R.A., LaVan D.A., Brinker C.J., "Evaporation-Induced Self-Assembly of Hybrid Bridged Silsesquioxane Film and Particulate Mesophases with Integral Organic Functionality", *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 5258-5261.
101. Luan Z. H., Maes E. M., van der Heide P. A. W., Zhao D. Y., Czernuszewicz R. S., Kevan L., "Incorporation of titanium into mesoporous silica molecular sieve SBA-15", *Chem. Mater.*, 1999(A), 11, 3680-3686
102. Luan Z., Hartmann M., Zhao D., Zhou W., Kevan L., "Alumination and Ion Exchange of Mesoporous SBA-15 Molecular Sieves", *Chem. Mater.*, 1999(B), 11, 1621-1627.
103. Macquarrie D. J., "Direct preparation of organically modified MCM-type materials. Preparation and characterisation of aminopropyl-MCM and 2-cyanoethyl-MCM", *Chem. Commun.*, 1996, 16, 1961-1962.

Bibliografía

104. Mandache I., Parvulescu V. I., Popescu A., Parvulescu L., Banciu M. D., Amoros P., Beltran D., On D.T., Kaliaguine S. "Epoxidation of dibenzocycloalkenes on Ti-Ge-MCM-41 and Ti-SBA-15 catalysts", *Microporous Mesoporous Mater.*, 2005, 81(1-3), 115-124.
105. Markowitz M. A., Klaehn J., Hendel R. A., Qadriq S. B., Golledge S. L., Castner D. G., Gaber B. P., "Direct synthesis of metal-chelating mesoporous silica: Effects of added organosilanes on silicate formation and adsorption properties", *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104, 10820-10826.
106. Marquis E. T., Keating K. P., Knifton J. F., Smith W. A., Sanderson J. R., Lustris J. (Texaco Corporation), "Olefin epoxidation of olefins in a polar medium", *Patente USA*, 1990 No. 4 891437.
107. Maschmeyer T., Rey F., Sankar G., Thomas J.M., "Heterogeneous catalysts obtained by grafting metallocene complexes onto mesoporous silica", *Nature*, 1995, 378, 159-162.
108. McInall M.D., Scott J., Mercier L., Kooyman P.J., "Super-microporous organic-integrated silica prepared by non-electrostatic surfactant assembly", *Chem. Commun.*, 2001, 2282-2283.
109. Melde B.J., Holland B.T., Blanford C.F., Stein A., "Mesoporous Sieves with Unified Hybrid Inorganic/Organic Frameworks", *Chem. Mater.* 1999, 11, 3302-3308
110. Moller K., Bein T., Fischer R. X., "Synthesis of Ordered Mesoporous Methacrylate Hybrid Systems: Hosts for Molecular Polymer Composites", *Chem. Mater.*, 1999, 11, 665-673.
111. Morales, G. "Funcionalización orgánica de materiales mesoestructurados con grupos sulfónicos para procesos catalíticos de química fina", *Tesis doctoral*, 2005.
112. Neumann R., Khenkin A.M., "Vanadium-substituted MCM-41 zeolites as catalysts for oxidation of alkanes with peroxides", *Chem. Commun.*, 1996, 2643-2644.
113. Newalkar B.L., Olanrewaju J., Komarneni S., "Direct Synthesis of titanium-substituted mesoporous SBA-15 molecular sieve under microwave-hydrothermal conditions" *Chem. Mater.*, 2001, 13, 552-557.
114. Nijhuis T.A., Makkee M., Moulijn J.A., Weckhuysen B.M., "The Production of Propene Oxide: Catalytic Processes and Recent Developments", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2006, 45, 3447-3459
115. Notari B., "Microporous crystalline titanium silicates", *Adv. Catal.*, 1996, 41, 253-334.
116. Okumura K., Nishigaki K., Niwa M., "Prominent catalytic activity of Ga-containing MCM-41 in the Friedel-Crafts alkylation", *Microporous Mesoporous Mater.*, 2001, 44-45, 509-516.
117. Olaf M., Schellbach C., Fröba M., "Triblock copolymer assisted synthesis of periodic mesoporous organosilicas (PMOs) with large pores", *Chem. Commun.*, 2001, 2032-2033.
118. Oldroyd R. D., Thomas J. M., Maschmeyer T., MacFaul P. A., Snelgrove D. W., Ingold K. U., Wayner D. D. M., "The titanium(IV)-catalyzed epoxidation of alkenes by tert-alkyl hydroperoxides", *Ang. Chem.*, 1996, 35 (23/24), 2787-2790.

119. Oldroyd R.D., Sankar G., Thomas J.M., Hunnius M., Maier W.F., "Creation, characterisation and performance of vanadyl active sites in microporous and mesoporous silica-based catalysts for the selective oxidation of hydrocarbons", *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1998, 94, 3177-3182.
120. Oye G., Sjöblom J., Stöcker M., "Síntesis, characterization and potencial applications of new materials in the mesoporous range", *Adv. Colloid Interfac.*, 2001, 89-90, 439-466.
121. Pauly T. R., Liu Y., Pinnavaia T. J., Billinge S. J. L., Rieker T. P., "Textural Mesoporosity and the Catalytic Activity of Mesoporous Molecular Sieves with Wormhole Framework Structures", *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121, 8835-8842.
122. Pell M., Korchak E. I., (Halcon Corporation), "Epoxidation using ethylbenzene hydroperoxide with alkali or adsorbent treatment recycle ethylbenzene", *Patente USA*, 1979, No. 3, 439, 001.
123. Pennington B. T., Fullington M. C. (Olin Corporation), "Molten salt catalyzed oxidation of alkanes or olefins using lower temperature nitrate salts". *Patente USA*, 1990, No. 4,943,643.
124. Piquemal J.Y., Manoli J.M., Beaunier P., Ensuque A., Tougne P., Legrand A.P., Bregeault J.M. "Using inorganic silicate precursor/molybdenum peroxy complexes/onium salt interfaces in aqueous acidic media to design mesoporous silica with high molybdenum content and high dispersion", *Microporous Mesoporous Mater.*, 1999, 29(3), 291-304.
125. Raimondi M.E., Marchese L., Gianotti E., Maschmeyer T., Seddon J.M., Coluccia S., "One-pot incorporation of titanium catalytic sites into mesoporous true liquid crystal templated (TLCT) silica", *Chem. Commun.* 1999, 87-88.
126. Richey, W. F., Chlorohydrins. *Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th Edition; Wiley: New York, 1994, 6, 140.
127. Rodríguez C.L., Zajacek J.G., (ARCO Chemical Technology, L.P.), "Integrated process for epoxide production", *Patente USA*, 1995, No 5463090.
128. Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K., "Adsorption by powders & porous solids", Academic Press, London, 1999, ch 7, 193-217.
129. Ryoo R., Jun S., Kim J. M., Kim M. J., "Generalised route to the preparation of mesoporous metallosilicates via post-synthetic metal implantation", *Chem. Commun.*, 1997, 22, 2225-2226.
130. Ryoo R., Kim J. M., Ko C. H., Shin C. H., "Disordered Molecular Sieve with Branched Mesoporous Channel Network", *J. Phys. Chem.*, 1996, 100, 17718-17721.
131. Sakamoto Y., Kaneda M., Terasaki O., Zhao D. Y., Kim J. M., Stucky G., Shin H. J., Ryoo R., "Direct imaging of the pores and cages of three-dimensional mesoporous materials", *Nature*, 2000, 408, 449-453.
132. Sakthivel A., Zhao J., Fritz E. Kühn F.E., "Grafting of the η^5 -CpMo(CO)₃ moiety on pure and surface modified SBA-15 molecular sieves", *Microporous Mesoporous Mater.*, 2005, 86, 341-348.

Bibliografia

133. Sayari A., Liu P., "Non-silica periodic mesostructured materials: recent progress", *Microporous Mater.*, 1997, 12, 149-177.
134. Sayari A., Yang Y., "Nonionic oligomeric polymer directed synthesis of highly ordered large pore periodic mesoporous organosilica", *Chem. Commun.*, 2002, 2582 - 2583.
135. Selvaraj M. Kawi S., "t-Butylation of p-cresol with t-butyl alcohol over mesoporous Al-MCM-41 molecular sieves", *Microporous Mesoporous Mater.*, 2007, 98(1-3), 143-149.
136. Selvaraj M., Seshadri K. S., Pandurangan A., Lee T. G., "Highly selective synthesis of trans-stilbene oxide over mesoporous Mn-MCM-41 and Zr-Mn-MCM-41 molecular sieves", *Microporous Mesoporous Mater.*, 2005, 79(1-3), 261-268.
137. Selvaraj M.; Kawi S., "An Optimal Direct Synthesis of Cr-SBA- 15 Mesoporous Materials with Enhanced Hydrothermal Stability", *Chem. Mater.* 2007, 19(3), 509-519.
138. Serrano D.P., Li H.X., M.E. M.E., "Synthesis of titanium-containing ZSM-48", *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1992 745-747.
139. Shah P., Ramaswamy A.V., Lazar K., Ramaswamy V., "Direct hydrothermal synthesis of mesoporous Sn-SBA-15 materials under weak acidic conditions", *Microporous Mesoporous Mater.*, 2007, 100, 210-226.
140. Sheldon R.A., "Selective catalytic synthesis of fine chemicals: opportunities and trends", *J. Mol. Catal. A- Chem.*, 1996, 107, 75-83.
141. Sheldon R.A., "Synthetic and mechanistic aspects of metal-catalyzed epoxidations with Hydroperoxides", *J. Mol. Catal.* 1980, 7, 107.
142. Sheldon R.A., Kochi J.K., "Metal Catalysed Oxidations of Organic Compounds", *Academic Press, New York*, 1981.
143. Sheldon R.A., van Doorn J.A., "Metal-catalyzed epoxidation of olefins with organic hydroperoxides: I.A. comparison of various metal catalysts", *J. Catal.*, 1973 (A), 31, 427-437.
144. Sheldon R.A., van Doorn J.A., Schram C.W.A, Jong A.J., "Metal-catalyzed epoxidation of olefins with organic hydroperoxides. II. Effect of solvent and hydroperoxide structure", *J. Catal.*, 1973(B), 31, 438-443.
145. Shylesh S., Samuel P.P., Singh A.P., "Cyclooctene epoxidation over mesoporous organo vanadosilicates having -CH₂-CH₂- groups in the frame wall positions", *Chem. Commun.*, 2007, 8, 894-898.
146. Shylesh S., Samuel P.P., Singh A.P., "Synthesis of hydrothermally stable aluminium-containing ethane-silica hybrid mesoporous materials using diferent aluminium sources", *Microporous Mesoporous Mater.*, 2007, 100, 250-258.
147. Sing K. S. W., Everett D. H., Haul R. A. W., Moscow L., Pierotti R. A., Rouquerol J., Siemieniewska T., "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)", *Pure Appl. Chem.*, 1985, 57, 603-619.

148. Solsona B., Blasco T., López Nieto J.M., Peña M.L., Rey F., Moya A.V., "Vanadium Oxide Supported on Mesoporous MCM-41 as Selective Catalysts in the Oxidative Dehydrogenation of Alkanes", *J. Catal.*, 2001, 203, 443-452.
149. Stein A., Melde B. J., Schroden R. C., "Hybrid inorganic-organic mesoporous silicates-nanoscope reactors coming of age", *Adv. Mater.* 2000, 12, 1403-1419.
150. Sundaramurthy V., Lingappan N., "The catalytic effect of boron substituted ZSM-5 and MCM-41 molecular sieves on 1-octene isomerization", *Microporous Mesoporous Mater.*, 2003, 65(2-3), 243-255.
151. Takehira K., Ohishi Y., Shishido T., Kawabata T., Takaki K., Zhang Q., Wang Y., "Behavior of active sites on Cr- MCM-41 catalysts during the dehydrogenation of propane with CO₂" *J. Catal.*, 2004, 224 (2), 404-416.
152. Tanev P. T., Pinnavaia T. J., "A neutral templating route to mesoporous molecular sieves", *Science*, 1995, 267, 865-867.
153. Taramasso M., Perego G., Notari B., "Preparation of porous crystalline synthetic material comprised of silicon and titanium oxides", *Patente USA*, 1982. No. 4410501.
154. Trukhan N. N., Romannikov V. N., Shmakov A. N., Vanina M. P., Paukshtis E. A., Bukhtiyarov V. I., Kriventsov V. V., Danilov I. Y., Kholdeeva O. A. "H₂O₂-based selective oxidations over titaniumsilicates of SBA-15 type", *Microporous Mesoporous Mater.*, 2003, 59(2-3), 73-84.
155. Tschierske C., "Liquid crystalline materials with complex mesophase morphologies", *Curr. Opin. Colloid In...*, 2002, 7, 69-80.
156. Tuel A., "Synthesis, characterization and catalytic properties of titanium silicoaluminophosphates TAPSO-5", *Zeolites*, 1995, 15, 228-235.
157. Tuel A., Hubert-Pfalzgraf L. G., "Nanometric Monodispersed Titanium Oxide Particles on Mesoporous Silica: Synthesis, Characterization, and Catalytic Activity in Oxidation Reactions in the Liquid Phase". *J. Catal.*, 2003, 217 (2), 343-353.
158. Tullo A. D., "BASF to build propylene oxide", *Chem. Eng. News*, 2004, 82, 15.
159. Van Der Sluis J. J., (Shell Corporation), "Process for the preparation of styrene and propylene oxide", *Patente USA*, 2003, No. 6, 504, 038.
160. van Grieken R., Calleja G., Stucky G. D., Melero J. A., García R. A., Iglesias J., "Supercritical Fluid Extraction of a Nonionic Surfactant Template from SBA-15 Materials and Consequences on the Porous Structure", *Langmuir*, 2003, 19 (9), 3966-3973.
161. van Grieken R., Melero J.A., Morales G., "Tailoring the pore size of hexagonally ordered mesoporous materials acid sulfonic groups", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2002, 142, 1181-1188.
162. Vinu A., Hossain K.Z., Ariga K., "Recent Advances in Functionalization of Mesoporous Silica", *J Nanosci. Nanotechnol.*, 2005, 5(3), 347-375.
163. Voegtlin A. C., Ruch F., Guth J. L., Patarin J., Huve L., "F- mediated synthesis of mesoporous silica with ionic- and non-ionic surfactants. A new templating pathway", *Microporous Mater.*, 1997, 9, 95-105.

Bibliografia

164. Wagner P., Yoshikawa M., Lovallo M., Tsuji K., Taspatsis M., Davis M.E. , "CIT-5: a high-silica zeolite with 14-ring pores", *Chem. Commun.*, 1997, 2179-2180.
165. Wan Y., Shi Y., Zhao D., "Designed synthesis of mesoporous solids via nonionic-surfactant-templating approach", *Chem. Commun.*, 2007, 897-926.
166. Wang X. X., Lefebvre F., Patarin J., Basset J.M., "Synthesis and characterization of zirconium containing mesoporous silicas I. Hydrothermal synthesis of Zr-MCM-41 type materials", *Microporous Mesoporous Mater.*, 2001, 42 (2-3), 269-276.
167. Wattimena F., Wulff H.P. "A process for epoxidizing olefins with organic hydroperoxides", Shell Oil, Br. Patente, 1971, No 124979.
168. Wei Q., Nie Z., Hao Y, Chen Z.; Zou J; Wang W; "Direct synthesis of thiol-ligands-functionalized SBA-15: Effect of 3-mercaptopropyltrimethoxysilane concentration on pore structure", *Mater. Lett.*, 2005, 59, 28, 3611-3615.
169. Wight A.P., Davis M.E., "Design and Preparation of Organic-Inorganic Hybrid Catalysts", *Chem. Rev.*, 2002, 102, 3589-3614.
170. Wu P, Yashima T, "Postsynthesis, Characterization, and Catalytic Properties in Alkene Epoxidation of Hydrothermally Stable Mesoporous Ti-SBA-15". *Chem. Mater.*, 2002, 14, 1657-1664.
171. Wu P., Iwamoto M., "Metal-ion-planted MCM-41. Part 3. § Incorporation of titanium species by atom-planting method", *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1998, 94, 2871-2875.
172. Wu S., Han Y., Zou Y.C., Song J.W., Zhao L., Di Y., Liu S.Z., Xiao F.S., "Synthesis of heteroatom substituted SBA-15 by the pH-adjusting Method", *Chem. Mater.*, 2004, 16, 486-492.
173. Yanagisawa T. S., Shimizu T., Kuroda K., Kato C., "The preparation of alkyltrimethylammonium-kanemite complexes and their conversion to microporous materials", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1990, 63 (4), 988-992.
174. Yang C.M., Zibrowius B., Schmidt W., Schüth F., "Consecutive Generation of Mesopores and Micropores in SBA-15", *Chem. Mater.*, 2003, 15, 3739-3741.
175. Yang P., Zhao D., Margolese D.I., Chmelka B.F., Stucky G.D., "Generalized Syntheses of large-pore mesoporous metal oxides with semicrystalline frameworks" *Nature*, 1998, 396, 152-155.
176. Yang Q., Li Y, Zhang L., Yang J., Liu J., Li C., "Hydrothermal Stability and Catalytic Activity of Aluminum-Containing Mesoporous Ethane-Silicas", *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108, 7934-7937.
177. Yoshina-Ishii C., Asefa T., Coombs N., MacLachlan M.J., Ozin G.A., "Periodic mesoporous organosilicas, PMOs: fusion of organic and inorganic chemistry 'inside' the channel walls of hexagonal mesoporous silica", *Chem. Commun.*, 1999, 2539-2540.
178. Yuan Q., Hagen A., Roessner F., "An investigation into the Ti-grafting structure on MCM-41 and epoxidation catalysis", *Appl. Catal. A-Gen*, 2006, 303(1), 81-87.

179. Zhang J.Z., Long M.A., Howe R. F. "Molybdenum ZSM-5 zeolite catalysts for the conversion of methane to benzene", *Catal. Today*, 1998, 44(1-4), 293-300.
180. Zhang W., Wang J., Tanev P.T., Pinnavaia T.J., "Catalytic hydroxylation of benzene over transition-metal substituted hexagonal mesoporous silicas", *Chem. Commun.*, 1996, 979-980.
181. Zhang, W.H., Lu J., Han B., Li M., Xiu J., Ying P., Li C., "Direct Synthesis and Characterization of Titanium-Substituted Mesoporous Molecular Sieve SBA-15", *Chem. Mater.* 14, 2002, 3413-3421.
182. Zhao D., Feng J., Huo Q., Melosh N., Fredrikson G. H., Chmelka B. F., Stucky G. D., "Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores", *Science*, 1998 (A), 279, 548-552.
183. Zhao D., Huo Q., Feng J., Chmelka B. F., Stucky G. D., "Non-ionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures", *J. Am. Chem. Soc.*, 1998 (B), 120, 6024-6036.
184. Zhao D., Huo Q., Feng J., Kim J., Han Y., Stucky G. D., "Novel Mesoporous Silicates with Two-Dimensional Mesostructure Direction Using Rigid Bolaform Surfactants", *Chem. Mater.*, 1999, 11, 2668-2672.

INDICES ANEXOS

I.1. ÍNDICE DE TABLAS.

Tabla 1. Productos procedentes del óxido de propileno y aplicaciones..... - 17 -

Tabla 2. Tamices moleculares funcionalizados con titanio.. - 27 -

Tabla 3. Materiales mesoestructurados y mecanismos de síntesis. - 39 -

Tabla 4. MCM-41 modificado con heteroátomos metálicos - 41 -

Tabla 5. Condiciones de síntesis de las materiales mesoestructurados tipo SBA-15 funcionalizados con titanio. - 67 -

Tabla 6. Condiciones de síntesis de los materiales mesoestructurados tipo SBA-15 funcionalizados orgánicamente en la superficie de los poros. - 69 -

Tabla 7. Condiciones de síntesis de los materiales mesoestructurados tipo SBA-15 funcionalizados orgánicamente en el interior de la paredes silíceas. - 70 -

Tabla 8. Análisis químico de la bentonita (sobre muestra seca a 100°C). - 71 -

Tabla 9. Condiciones de síntesis de los materiales mesoestructurados tipo SBA-15 con molibdeno. - 77 -

Tabla 10. Técnicas de caracterización: determinación de las propiedades texturales y físico-químicas. - 78 -

Tabla 11. Compuestos de reacción presentes en la epoxidación de 1-octeno con hidroperóxido de terc-butilo y rectas de calibrado. - 93 -

Tabla 12. Compuestos de reacción presentes en la epoxidación de 1-octeno con hidroperóxido de etilbenceno, y datos de calibrado..... - 100 -

Tabla 13. Propiedades texturales y contenido de titanio de los materiales sintetizados a diferentes tiempos de prehidrólisis de la fuente de titanio..... - 112 -

Tabla 14. Propiedades texturales y contenido de titanio de los materiales modificando las condiciones de envejecimiento. - 117 -

Tabla 15. Propiedades texturales y fisicoquímicas de los materiales funcionalizados con titanio usando Brij 56 y Brij 76. - 121 -

Tabla 16. Propiedades físico-químicas de los materiales sintetizados con diferente contenido de Ti en el gel de síntesis..... - 125 -

Tabla 17. Propiedades texturales microporosas de los materiales sintetizados con diferente contenido de Ti en el gel de síntesis. - 125 -

Tabla 18. Propiedades físico-químicas de los materiales sintetizados variando el pH del medio de síntesis..... - 130 -

Tabla 19. Propiedades texturales microporosas de los materiales sintetizados variando el pH en el medio de síntesis. - 130 -

Tabla 20. Propiedades físico-químicas de los materiales obtenidos con distintos métodos de eliminación de surfactante. - 143 -

Tabla 21. Propiedades texturales microporosas: método de eliminación del surfactante..... - 144 -

Tabla 22. Porcentaje en peso del material SBA-15 y Ti-SBA-15 analizado mediante análisis termogravimétrico..... - 147 -

Tabla 23. Contenido de titanio en base libre de contenido orgánico. - 149 -

Tabla 24. Propiedades físico-químicas de los materiales silanizados..... - 152 -

Tabla 25. Composición másica de titanio en el material. - 154 -

Tabla 26. Resultados de la epoxidación de 1-octeno con hidróperóxido de etilbenceno. Condiciones de reacción: temperatura = 110 °C, masa de catalizador = 1 g, relación molar EBHP a 1-octeno = 0,12. - 155 -

Tabla 27. Porcentaje en masa de las diferentes etapas de bentonita..... - 164 -

Tabla 28. Porcentaje en masa de las diferentes etapas de sepiolita. - 165 -

Tabla 29. Ensayos de descomposición de EBHP con aglomerantes. Condiciones de reacción: temperatura = 110 °C, masa de aglomerante = 1 g, relación molar EBHP a 1-octeno = 0,12. - 167 -

Tabla 30. Propiedades texturales y contenido de titanio de los materiales mesoestructurados aglomerados con bentonita. - 170 -

Tabla 31. Composición másica de titanio en el material aglomerado y resistencia de partícula..... - 171 -

Tabla 32. Resultados de la epoxidación de 1-octeno con hidróperóxido de etilbenceno utilizando catalizadores aglomerados con bentonita. Condiciones de reacción: temperatura = 110 °C, masa de catalizador = 1 g, relación molar EBHP a 1-octeno = 0,12. - 171 -

Tabla 33. Propiedades texturales y contenido de titanio de los materiales mesoestructurados funcionalizados aglomerados con bentonita. - 175 -

Tabla 34. Composición másica de titanio en el material aglomerado y resistencia de partícula..... - 176 -

Tabla 35. Resultados de la epoxidación de 1-octeno con hidróperóxido de etilbenceno utilizando catalizadores aglomerados con bentonita con el método A y B. Condiciones de reacción: temperatura = 110 °C, masa de catalizador = 1 g, relación molar EBHP a 1-octeno = 0,12. - 177 -

Tabla 36. Resultados de la epoxidación de 1-octeno con hidróperóxido de etilbenceno utilizando el material aglomerado silanizado y el material Ti/SiO₂... - 178 -

Tabla 37. Propiedades texturales y contenido de titanio de los materiales mesoestructurados aglomerados con bentonita. - 179 -

Tabla 38. Composición másica de titanio en el material aglomerado y resistencia de partícula.	180 -
Tabla 39. Resultados de la epoxidación de 1-octeno con hidroperóxido de etilbenceno utilizando catalizadores aglomerados con bentonita con el método B y C. Condiciones de reacción: temperatura de reacción = 110 °C, masa de catalizador = 1 g, relación EBHP a 1-octeno = 0,12.	180 -
Tabla 40. Resistencia mecánica de los materiales aglomerados.	181 -
Tabla 41. Resultados en estado estacionario del proceso de epoxidación en lecho fijo variando la temperatura de reacción. Condiciones de reacción: EBHP (%) = 3, W/F _{Ao} = 3,6 min, W = 2,9 g.	182 -
Tabla 42. Resultados en estado estacionario del proceso de epoxidación en lecho fijo variando la composición másica del agente oxidante en la mezcla alimento. Condiciones de reacción: temperatura de la mezcla alimento a la entrada del lecho = 110 °C, W/F _{Ao} = 3,6 min, W = 2,9 g.	183 -
Tabla 43. Propiedades texturales y contenido de titanio de los materiales mesoestructurados funcionalizados con grupos orgánicos modificando el orden de adición de los precursores silíceos.	191 -
Tabla 44. Propiedades texturales y contenido de titanio de los materiales mesoestructurados funcionalizados con grupos orgánicos sintetizados con diferentes relaciones molares TEOS a organosilano.	195 -
Tabla 45. Propiedades texturales microporosas de los materiales mesoestructurados funcionalizados con grupos orgánicos sintetizados con diferentes relaciones molares TEOS a organosilano.	195 -
Tabla 46. Propiedades texturales y contenido de titanio de los materiales mesoestructurados funcionalizados con grupos orgánicos sintetizados con diferentes relaciones másicas Ti a SiO ₂	199 -
Tabla 47. Propiedades texturales y contenido de titanio de los materiales mesoestructurados funcionalizados con grupos orgánicos sintetizados con diferente tipo de organosilano.	204 -
Tabla 48. Composición orgánica y grado de condensación de las especies de silicio en los materiales funcionalizados con diferente tipo de organosilano.	206 -
Tabla 49. Resultados de la epoxidación de 1-octeno con hidroperóxido de terc-butilo. Condiciones de reacción: temperatura = 100 °C, masa de catalizador = 0,2 g, relación molar TBHP a 1-octeno = 1,25.	207 -
Tabla 50. Propiedades texturales de los materiales mesoestructurados orgánicos-inorgánicos.	212 -
Tabla 51. Propiedades texturales microporosas de los materiales mesoestructurados orgánicos-inorgánicos.	214 -
Tabla 52. Porcentaje en peso de las diferentes etapas del análisis termogravimétrico en los materiales tipo PMO.	216 -

Tabla 53. Composición orgánica y en titanio en los materiales PMO. - 219 -

Tabla 54. Composición de titanio de la muestra PMO-1 antes y después del lavado con etanol a reflujo. - 220 -

Tabla 55. Resultados catalíticos de la epoxidación de 1-octeno con hidroperóxido de terc-butilo. Condiciones de reacción: temperatura = 100 °C, masa de catalizador = 0,2 g, relación molar TBHP a 1-octeno = 1,25..... - 221 -

Tabla 56. Propiedades texturales y contenido de molibdeno de los materiales mesoestructurados con molibdeno. - 230 -

Tabla 57. Resultados de la epoxidación de 1-octeno con hidroperóxido de terc-butilo modificando la temperatura de reacción. Condiciones de reacción: masa de catalizador = 0,2, relación molar TBHP a 1-octeno = 1,25, tiempo de reacción = 6 h- 233 -

Tabla 58. Resultados catalíticos de la epoxidación de 1-octeno con hidroperóxido de terc-butilo de los distintos materiales sintetizados. Condiciones de reacción: temperatura de reacción = 80 °C, masa de catalizador = 0,2 g, relación molar TBHP a 1-octeno = 1,25, tiempo de reacción = 6 h. - 234 -

Tabla 59. Resultados de la reutilización del material Mo-1 en la epoxidación de 1-octeno con hidroperóxido de terc-butilo. Condiciones de reacción. temperatura = 80 °C, reacción molar de TBHP a 1-octeno = 1,25, tiempo de reacción = 6 h. - 239 -

Tabla 60. Propiedades texturales y contenido de titanio de los materiales Ti/SiO₂.- 251 -

Tabla 61. Propiedades texturales y contenido de titanio del material TS-1. - 254 -

I.2. ÍNDICE DE FIGURAS.

Figura 1. Grupo funcional de los epóxidos. - 15 -

Figura 2. Productos obtenidos a partir del grupo epoxi. - 16 -

Figura 3. Aplicaciones del óxido de propileno. - 18 -

Figura 4. Reacciones involucradas en el proceso de la clorohidrina. - 19 -

Figura 5. Diagrama de flujo del proceso de la clorohidrina. - 21 -

Figura 6. Reacciones de epoxidación de propileno con hidroperóxido de etilbenceno.. - 22 -

Figura 7. Diagrama de flujo simplificado del proceso PO-SM. - 23 -

Figura 8. Esquema de una planta integrada de producción de peróxido de hidrógeno y epoxidación de olefinas. - 25 -

Figura 9. Mecanismo de oxidación de olefinas con hidroperóxidos de alquilo con catalizadores heterogéneos de titanio. - 26 -

Figura 10. Familia de materiales mesoporosos M41S. - 34 -

Figura 11. Surfactante catiónico. - 35 -

Figura 12. Surfactantes no iónicos. - 36 -

Figura 13. Mecanismo de Cristal Líquido. - 37 -

Figura 14. Mecanismo propuesto para la formación de la MCM-41. - 37 -

Figura 15. Funcionalización orgánica mediante la técnica de cloración y post-modificación con reactivos de Grignard. - 43 -

Figura 16. Funcionalización orgánica mediante la técnica de sililación. - 44 -

Figura 17. Funcionalización orgánica mediante síntesis directa. - 46 -

Figura 18. Esquema de síntesis de materiales híbridos orgánico-inorgánico. - 47 -

Figura 19. Copolímero tribloque: Pluronic 123. - 49 -

Figura 20. Canales meso y microporosos que conforman el material SBA-15. - 50 -

Figura 21. Mecanismo de síntesis del silicato mesoporoso SBA-15. - 51 -

Figura 22. Orientación de los grupos ciclopentadienilo en las micelas. - 54 -

Figura 23. Especies de molibdeno en materiales mesoestructurados. - 56 -

Figura 24. Esquema de síntesis del material Ti-SBA-15. t_p : tiempo de prehidrólisis, t_e : tiempo de envejecimiento. - 65 -

Figura 25. Estrategias de funcionalización orgánica de materiales mesoestructurados. - 68 -

Figura 26. Proceso silanización. - 68 -

Figura 27. Método A de aglomeración de catalizadores en polvo.....	- 72 -
Figura 28. Condiciones de secado del material extruido en atmósfera controlada.	- 73 -
Figura 29. Método B de aglomeración de catalizadores en polvo.....	- 74 -
Figura 30. Método C de aglomeración de catalizadores en polvo.....	- 75 -
Figura 31. Esquema del sistema de silanización de materiales aglomerados.	- 76 -
Figura 32. (A) Estructura hexagonal del material SBA-15 en la orientación [001]; d_p es el diámetro de poro; e es el espesor de pared. (B) DRX de un material SBA-15 silíceo con simetría $p6mm$	- 79 -
Figura 33. (A) Isoterma de adsorción/desorción de nitrógeno típica de un material SBA-15, (B) Distribución de tamaño de poro en el rango mesoscópico.	- 80 -
Figura 34. Curva t típica de un material SBA-15.	- 81 -
Figura 35. Secuencia sencilla de un único pulso (1-pulso RMN).....	- 83 -
Figura 36. Diagrama de flujo de la instalación para el tratamiento térmico de los materiales.	- 85 -
Figura 37. Medida del Bulk Crushing Strength.	- 88 -
Figura 38. Instalación experimental de las reacciones de epoxidación en fase líquida y en discontinuo.....	- 90 -
Figura 39. Cromatograma de los compuestos de la epoxidación del 1-octeno con TBHP en fase líquida.	- 92 -
Figura 40. Diagrama de flujo de la instalación en lecho fijo. EB: etilbenceno, EBHP: hidroperóxido de etilbenceno, MBA: metilbencilalcohol.	- 98 -
Figura 41. (A) Difractograma de rayos-X a bajo ángulo, (B) Espectros de reflectancia difusa en UV-Vis.....	- 111 -
Figura 42. (A) Isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77K, (B) Distribución de tamaño de poro en el rango mesoscópico.	- 112 -
Figura 43. Microfotografías de TEM en la dirección paralela y transversal al eje de los poros de la muestra S-4: (A) poro, (B) canales.....	- 113 -
Figura 44. Difractogramas de Rayos-X: (A) bajo ángulo, (B) alto ángulo.....	- 115 -
Figura 45. Espectros de reflectancia difusa en UV-Vis.....	- 116 -
Figura 46. (A) Isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K, (B) Distribución del tamaño de poro en el rango mesoscópico.	- 116 -
Figura 47. Difractogramas de Rayos-X: (A) bajo ángulo, (B) alto ángulo.....	- 119 -
Figura 48. Espectros de reflectancia difusa en UV-Vis.....	- 119 -
Figura 49. (A) Isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K, (B) Distribución del tamaño de poro en el rango mesoscópico.	- 120 -

Figura 50. Imágenes TEM de los materiales sintetizados con Brij 56 (A) y Brij 76 (B)	121 -
Figura 51. Difractogramas de rayos-X: (A) bajo ángulo, (B) alto ángulo.....	123 -
Figura 52. Espectros de reflectancia difusa en UV-Vis.	123 -
Figura 53. (A) Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ a 77 K, (B) Distribución del tamaño de poro en el rango mesoscópico.....	124 -
Figura 54. Difractogramas de rayos-X a bajo ángulo: (A) materiales sintetizados con una relación másica Ti a SiO ₂ de 4%, (B) materiales sintetizados con una relación másica Ti a SiO ₂ de 6%.....	127 -
Figura 55. Difractogramas de rayos-X a alto ángulo: (A) materiales sintetizados con una relación másica Ti a SiO ₂ de 4%, (B) materiales sintetizados con una relación másica Ti a SiO ₂ 6%.	127 -
Figura 56. Espectros de reflectancia difusa en UV-Vis.	128 -
Figura 57. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ a 77 K: (A) materiales preparados con una relación másica Ti a SiO ₂ 4%, (B) materiales preparados con una relación másica Ti a SiO ₂ 6%.	129 -
Figura 58. Distribución de tamaño de poro en el rango mesoscópico: (A) materiales preparados con una relación másica Ti a SiO ₂ 4%, (B) materiales preparados con una relación másica Ti a SiO ₂ 6%.	129 -
Figura 59. (A) Imágenes TEM de la muestra S-13, en las direcciones perpendicular y paralela a los mesoporos, (B) Imágenes SEM de la misma muestra a diferentes aumentos.	132 -
Figura 60. (A) DTP de amoniaco de los materiales con titanio y SBA-15 puramente silíceo, (B) Esfera de coordinación de los centros de titanio en presencia de amoniaco.	134 -
Figura 61. Interacción de moléculas de agua con los centros de titanio.....	136 -
Figura 62. Espectros RD- UV-Vis (A) y NIR (B) del material mesoestructurado Ti-SBA-15. a) P _{H₂O} = 15 mbar., b) P _{H₂O} = 5 mbar, c) P _{H₂O} = 2 mbar, d) Muestra desgasificada a vacío e) Muestra desgasificada a vacío y 200 °C, f) Muestra calcinada a 550 °C en flujo de O ₂	136 -
Figura 63. (A) Espectro de reflectancia difusa en UV-Vis del material Ti-SBA-15: a) material calcinado antes de la adsorción de TBHP, b) después de la adsorción de TBHP a temperatura ambiente, c) reactivación del material en O ₂ a 550°C, (B) Esfera de coordinación de los centros de titanio en presencia de hidroperóxido de terc-butilo..	138 -
Figura 64. Espectro de reflectancia difusa en UV-Vis del material Ti-SBA-15: a) material calcinado antes de la adsorción de H ₂ O ₂ , b) después de la adsorción de H ₂ O ₂ a temperatura ambiente, c) reactivación del material en O ₂ a 550°C.	139 -

Figura 65. Procedimiento de calcinación y extracción de etanol para la eliminación de surfactante en los materiales mesoestructurados. - 141 -

Figura 66. Difractogramas de rayos X del material calcinado (S-13C) y extraído (S-13E): **(A)** Bajo ángulo, **(B)** Alto ángulo. - 141 -

Figura 67. Espectros de reflectancia difusa en UV-Vis: **(A)** (a) material sin eliminación de surfactante, (b) material lavado con etanol, (c) material calcinado; **(B)** Deconvolución del espectro correspondiente al material S-13E. - 142 -

Figura 68. **(A)** Isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K, **(B)** Distribución del tamaño de poro en el rango mesoscópico. - 143 -

Figura 69. Imágenes TEM a diferentes aumentos del material S-13E. - 144 -

Figura 70. Termogravimetría de un material Ti-SBA-15 sin eliminación del surfactante (S-13A). - 145 -

Figura 71. Termogravimetría de una material Ti-SBA-15 lavado con etanol (S-13E).- 146 -

Figura 72. Especies Q de los análisis de RMN de ²⁹ Si. - 147 -

Figura 73. Materiales calcinado y extraído: **(A)** Análisis de RMN ²⁹Si, **(B)** Espectros FT-IR. - 148 -

Figura 74. Proceso de silanización de materiales mesoestructurados. - 151 -

Figura 75. Difractogramas de rayos X: **(A)** materiales calcinados y silanizados, **(B)** materiales extraídos y silanizados. - 151 -

Figura 76. Análisis en estado sólido de RMN ²⁹Si: **(A)** Materiales calcinados y silanizados, **(B)** Materiales extraídos y silanizados. - 153 -

Figura 77. Espectros FT-IR: **(A)** materiales calcinados y silanizados, **(B)** materiales extraídos y silanizado. - 154 -

Figura 78. Análisis termogravimétricos de la bentonita: **(a)** sin calcinar, **(b)** 300 °C, **(c)** 400 °C, **(d)** 550 °C, **(e)** 650 °C. - 163 -

Figura 79. Análisis termogravimétricos de la sepiolita: **(a)** sin calcinar, **(b)** 300 °C, **(c)** 400 °C, **(d)** 550 °C, **(e)** 650 °C. - 164 -

Figura 80. Espectros FT-IR: **(A)** Bentonita, **(B)** Sepiolita. - 166 -

Figura 81. Ensayos de descomposición de EBHP con aglomerantes calcinados a distintas temperaturas. - 167 -

Figura 82. Difractogramas de rayos X: **(A)** bajo ángulo, **(B)** alto ángulo. - 169 -

Figura 83. Isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K de los materiales aglomerados con bentonita.: **(A)** sin normalizar, **(B)** normalizados, **(C)** Distribución del tamaño de poro en el rango mesoscópico. (a) S-13AG-1, (b) S-13AG-2, (c) S-13AG-3, (d) S-13AG-4. - 170 -

Figura 84. Resistencia de partícula con el porcentaje de bentonita. - 172 -

Figura 85. Difractogramas de rayos X a bajo ángulo.	- 174 -
Figura 86. (A) Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ a 77 K, (B) Distribuciones de tamaños de poro en el rango mesoscópico.	- 174 -
Figura 87. Materiales aglomerados con bentonita: (A) Análisis de ²⁹ Si RMN, (B) Espectros FT-IR.	- 176 -
Figura 88. Resultados catalíticos para diferentes composiciones másicas de EBHP en la mezcla alimento.	- 184 -
Figura 89. Difractogramas de rayos X: (A) bajo ángulo, (B) alto ángulo.	- 189 -
Figura 90. Espectros de reflectancia difusa en-UV-Vis: (a) materiales calcinados (b) materiales lavados con etanol a reflujo.	- 189 -
Figura 91. (A) Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ a 77 K, (B) Distribución del tamaño de poro en el rango mesoscópico.	- 190 -
Figura 92. Difractogramas de rayos X: (A) bajo ángulo, (B) alto ángulo.	- 192 -
Figura 93. Espectros de reflectancia difusa en UV-Vis: (a) materiales calcinados (b) materiales lavados con etanol a reflujo.	- 193 -
Figura 94. (A) Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ a 77 K, (B) Distribución del tamaño de poro en el rango mesoscópico.	- 194 -
Figura 95. Materiales funcionalizados orgánicamente: (A) Análisis de ²⁹ Si RMN, (B) Espectros FT-IR.	- 196 -
Figura 96. Difractogramas de rayos X: (A) bajo ángulo, (B) alto ángulo.	- 198 -
Figura 97. Espectros de reflectancia difusa en-UV-Vis: (a) materiales calcinados (b) materiales lavados con etanol a reflujo.	- 199 -
Figura 98. (A) Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ a 77 K, (B) Distribución del tamaño de poro en el rango mesoscópico.	- 200 -
Figura 99. Microfotografías de TEM en la dirección paralela y transversal al eje de los poros de la muestra MET-6.	- 201 -
Figura 100. Difractogramas de rayos X: (A) bajo ángulo, (B) alto ángulo.	- 202 -
Figura 101. Espectros de reflectancia difusa en UV-Vis: (a) materiales calcinados (b) materiales lavados con etanol a reflujo.	- 202 -
Figura 102. (A) Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ a 77 K, (B) Distribución del tamaño de poro en el rango mesoscópico.	- 203 -
Figura 103. Microfotografías de TEM de los materiales funcionalizados orgánicamente con diferentes tipos de organosilano.	- 204 -
Figura 104. Análisis de ²⁹ Si RMN de los materiales funcionalizados orgánicamente.	- 205 -
Figura 105. Influencia de la naturaleza de la cadena alifática anclada a la superficie de los poros en la actividad catalítica.	- 208 -

Figura 106. Difractogramas de rayos X: (A) a bajo ángulo, (B) a alto ángulo.	209 -
Figura 107. Espectros de reflectancia difusa en UV-Vis: (A) deconvolución de los materiales lavados con etanol a reflujo, (B) materiales calcinados.....	210 -
Figura 108. (A) Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ a 77 K, (B) Distribución de tamaño de poro en el rango mesoscópico.	211 -
Figura 109. Esquema del crecimiento del área de la corona con el aumento del contenido del organosilano durante la síntesis.	213 -
Figura 110. Análisis termograviméticos de las muestras S-13E y PMO-3.....	215 -
Figura 111. Imágenes SEM y TEM de las muestras S-13E, PMO-1 y PMO-3.	217 -
Figura 112. Muestra S-13E y PMOs: (A) Análisis de ²⁹ Si RMN, (B) Espectros FT-IR.-	218 -
Figura 113. Moles de octeno que reaccionan por centro de titanio y hora a las 6 h de reacción de los diferentes materiales PMO en la epoxidación con TBHP.....	222 -
Figura 114. Difractogramas de rayos X a bajo ángulo de los materiales sintetizados a diferentes concentraciones ácidas del medio de síntesis: (A) 1,9 N HCl, (B) 0,5 N HCl.....	226 -
Figura 115. Difractogramas de rayos X a alto ángulo de los materiales sintetizados a diferentes concentraciones ácidas del medio de síntesis: (A) 1,9 N HCl, (B) 0,5 N HCl.....	227 -
Figura 116. (A) Espectros de reflectancia difusa en UV-Vis, (B) Especies de molibdeno en el material SBA-15.	228 -
Figura 117. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ a 77 K, (A) materiales sintetizados en un medio ácido de síntesis de 1,9 N HCl (B) materiales sintetizados en un medio ácido de síntesis de 0,5 N HCl.....	229 -
Figura 118. Distribuciones de tamaños de poro en el rango mesoscópico, (A) materiales sintetizados en un medio ácido de síntesis de 1,9 N HCl (B) materiales sintetizados en un medio ácido de síntesis de 0,5 N HCl.....	229 -
Figura 119. Imágenes TEM de los materiales sintetizados con diferente composición másica de molibdeno: Mo-1, Mo-4 y Mo-6.	231 -
Figura 120. Esquema de las especies accesibles de molibdeno.	232 -
Figura 121. Oxidación de 1-octeno con TBHP a diferentes temperaturas con un catalizador de Mo-SBA-15.	233 -
Figura 122. Eficacia de TBHP y selectividad de 1-octeno con la concentración de molibdeno solubilizado en el medio de reacción.....	237 -
Figura 123. Espectros de reflectancia difusa en UV-Vis de los materiales antes (A) y después (B) de la reacción.	237 -
Figura 124. (A) Difractograma de rayos-X a bajo ángulo, (B) Difractograma de rayos-X a alto ángulo.....	251 -

Figura 125. Espectros de reflectancia difusa en UV-Vis.- 252 -

Figura 126. **(A)** Isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K, **(B)** Distribución del tamaño de poro en el rango mesoscópico.- 252 -

Figura 127. Materiales calcinado y extraído: **(A)** Análisis de RMN ^{29}Si , **(B)** Espectros FT-IR.- 253 -

Figura 128. Imágenes TEM.- 253 -

Figura 129. **(A)** Difractograma de rayos-X a alto ángulo, **(B)** Espectros de reflectancia difusa en UV-Vis.- 254 -

Figura 130. Imagen TEM del material zeolítico TS-1.- 255 -

Figura 131. Isotherma de adsorción-desorción de N_2 a 77 K.- 255 -

Figura 132. Espectros FT-IR del material zeolítico TS-1.- 256 -