

Universidad Rey Juan Carlos
Escuela Superior de Ciencias Experimentales y
Tecnología



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

**EPOXIDACIÓN DE OLEFINAS SOBRE
TITANOSILICATOS MICRO/MESOPOROSOS**

Autor: Natalia Ramos Simón
Directores: David Serrano Granados
Inés Moreno García

DAVID SERRANO GRANADOS E INÉS MORENO GARCÍA, PROFESORES DEL DEPARTAMENTO DE TECNOLOGÍA QUÍMICA Y ENERGÉTICA DE LA UNIVERSIDAD REY JUAN CARLOS,

CERTIFICAN: Que el presente trabajo titulado “Epoxidación de olefinas sobre titanosilicatos micro/mesoporosos” constituye la Memoria correspondiente al Proyecto Fin de Carrera que presenta Natalia Ramos Simón y ha sido realizado en los Laboratorios del Grupo de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos bajo nuestra dirección.

Y para que así conste, firmamos el presente certificado en Móstoles, a 29 de junio de dos mil once.

Fdo. David Serrano Granados

Fdo. Inés Moreno García

La realización del presente proyecto de investigación simboliza la culminación de mis estudios de Ingeniería Química. Una etapa en mi vida llena de recuerdos inolvidables, esfuerzo y mucho trabajo.

En primer lugar, quiero agradecer a mi tutora Inés Moreno, su inestimable dedicación a este proyecto; gracias por atender todas mis dudas y hacer que todo fuera más fácil. No menos importante ha sido el conocimiento prestado por mi tutor David Serrano que permitió, sin duda, la mejora del proyecto.

Por otra parte, como no dedicarle una parte de mi proyecto a mis “compis” Ana, Laura y Sonia con las que he compartido multitud de momentos divertidos; sin ustedes las clases no hubiesen sido lo mismo.

También me gustaría hacer una mención especial a Guille, mi mejor compañero con el que he compartido más horas de biblioteca y que sin duda, es lo mejor que me llevo de mi paso por la URJC.

Como no, mencionar a Augusto y Carmen, que me han acogido como una hija más y me han apoyado cuando la suerte no me acompañaba en los exámenes, recordándome que lo importante no son siempre los resultados sino la dedicación prestada para conseguirlos.

Por último y más importante, a mi familia que siempre ha estado a mi lado apoyándome en mis buenos y malos momentos. Espero recompensarles algún día por el esfuerzo que han hecho, y que ha permitido que hoy pueda escribir estas últimas líneas de mi proyecto fin de carrera.

Gracias papá por hacer que siempre viva como una reina allí donde este. Espero algún día devolverte el favor. A ti mamá, gracias por el apoyo y comprensión que me das cada día de mi vida. Y a mis hermanos por siempre estar a mi lado, espero que se sientan orgullosos de su hermana. Los quiero mucho.

Natalia Ramos.

Índice

1. RESUMEN.....	- 1 -
2. INTRODUCCIÓN	- 5 -
2.1. Procesos de epoxidación.....	- 5 -
2.1.1 Proceso vía clorohidrina.....	- 6 -
2.1.2. Proceso de epoxidación con hidroperóxidos orgánicos	- 7 -
2.2. Materiales zeolíticos y micro/mesoporosos con Titanio	- 8 -
2.2.1 Materiales zeolíticos	- 8 -
I. Materiales zeolíticos con porosidad jerarquizada	
II. Zeolita TS-1	
2.2.2 Materiales mesoestructurados	- 13 -
I. Materiales mesoporosos tipo MCM-41	
II. Materiales mesoporosos tipo SBA-15	
2.2.3. Xerogeles SiO ₂ -TiO ₂	- 16-
3. OBJETIVOS	- 19 -
4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	- 21 -
4.1 Reactivos empleados.....	- 21 -
4.1.1 Gases	- 21-
4.1.2 Líquidos	- 21-
4.1.3 Sólidos	- 22 -
4.2. Preparación de catalizadores	- 22 -
4.2.1. Síntesis de materiales zeolíticos tipo TS-1.....	- 22 -
I. Síntesis de zeolita TS-1de referencia	
II. Síntesis de zeolita TS-1con porosidad jerarquizada	
4.2.2. Síntesis de materiales mesoestructurados.....	- 24 -

I. Síntesis del material Ti-MCM-41.	
II. Síntesis del material Ti-SBA-15	
4.2.3. Síntesis de xerogeles SiO ₂ -TiO ₂	- 26 -
4.3. Técnicas de caracterización	- 27 -
4.3.1 Difracción de Rayos X.....	- 28 -
4.3.2 Espectroscopia de UV-Vis por reflectancia difusa	- 28 -
4.3.3 Espectroscopia de transmisión de infrarrojo con transformada de Fourier.....	- 29 -
4.3.4. Adsorción/desorción de gases	- 29 -
4.3.5. Espectroscopia de emisión atómica de plasma acoplado por inducción	- 31-
4.4 Sistemas de reacción	- 31 -
4.4.1 Identificación y análisis de los productos de reacción	- 31 -
I. Cromatografía de gases/FID	
II. Análisis cuantitativo de peróxidos: Iodometría redox.	
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	- 35 -
5.1 Caracterización de los materiales	- 35 -
5.2 Aplicación catalítica de los materiales zeolíticos tipo TS-1 con porosidad jerarquizada.....	- 48 -
5.2.1 Definición de los parámetros de reacción	- 48 -
5.2.2. Epoxidación de ciclohexeno con hidroperóxido de terc-butilo	- 49 -
1. Materiales zeolíticos tipo TS-1	
2. Materiales mesoestructurados	
3. Xerogeles SiO ₂ -TiO ₂	
5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	- 61 -
6. BIBLIOGRAFÍA	- 64 -

1. Resumen

1. Resumen

En las últimas décadas, los materiales zeolíticos con titanio han adquirido una especial relevancia debido a su elevada actividad y selectividad en procesos de epoxidación en fase líquida, dado que permiten el empleo de tecnologías ambientalmente más limpias que los procesos tradicionales de oxidación basados en la utilización de catalizadores homogéneos con metales de transición. Dentro de los materiales zeolíticos con titanio destaca, por su elevada actividad, la zeolita TS-1, que fue sintetizada por primera vez por Taramasso y col. en 1983. La elevada actividad de este material se atribuye a la existencia de átomos de titanio sustituidos isomórficamente en la red silícea y, por tanto, con coordinación tetraédrica. Sin embargo, la principal limitación de la zeolita TS-1 es su reducido tamaño de poro, no pudiendo procesar eficazmente moléculas que son mayores que su diámetro de poro.

Por ello, en las dos últimas décadas, se han realizado numerosos esfuerzos en el desarrollo de nuevas estrategias para solventar este problema, como son la síntesis de materiales zeolíticos con porosidad jerarquizada con titanio, materiales mesoestructurados con titanio y xerogeles SiO₂-TiO₂. En este trabajo se ha llevado a cabo un estudio comparativo de estos materiales. Para ellos se sintetizaron los materiales y se analizaron mediante diferentes técnicas de caracterización con objeto de determinar sus propiedades fisicoquímicas y estructurales (DRX, DR UV Vis, FT IR, ICP AES, Adsorción-desorción de gases...). Una vez caracterizados, se evaluó la actividad catalítica de los materiales anteriores en la reacción de epoxidación de ciclohexeno utilizando hidroperóxido de terc-butilo (TBHP) como agente de oxidación.

Los materiales zeolíticos con porosidad jerarquizada se sintetizaron mediante el método basado en la silanización de núcleos zeolíticos. Se prepararon dos tipos de muestras TS-1 con porosidad jerarquizada variando la concentración de agente silanizante del 8 % (TS-1 PJ 8 %) al 12 % (TS-1 PJ 12 %). Los materiales obtenidos presentan una superficie BET en torno a 600 m²/g, con tamaño de 5,5 Å en el caso de los poros zeolíticos y de 10 a 60 Å correspondiente a la porosidad adicional.

El segundo grupo de materiales evaluados fueron los catalizadores mesoestructurados Ti-MCM-41 y Ti-SBA-15. La síntesis de estos materiales se basa en el uso de surfactantes como agentes directores de la estructura. Los materiales obtenidos son fundamentalmente mesoporosos y presentan una elevada superficie BET en torno a 1000 m²/g y tamaños de poro entre 3 y 10 nm, respectivamente.

El último grupo de catalizadores heterogéneos estudiados en el presente trabajo de investigación fueron los xerogeles SiO₂-TiO₂. Se trata de materiales amorfos preparados a través de un proceso sol-gel, en el que la etapa de condensación era diferente para cada material. En el caso de la muestra X-TPAOH, la etapa de gelificación se llevó a cabo añadiendo una disolución acuosa de hidróxido de tetrapropilamonio. La muestra X-NH₃ se gelificó provocando un cambio de pH con la adición de una disolución de NH₄(OH) y por último en la muestra X-T^a se gelificó mediante un incremento de temperatura. Las propiedades texturales de los materiales obtenidos varían según el método de gelificación llevado a cabo, obteniéndose mejores propiedades en la muestra X-TPAOH con una superficie BET de casi 1000 m²/g. En el caso de las muestras X-NH₃ y X-T^o, la superficies BET obtenida fue de 748 m²/g y 231 m²/g respectivamente.

Para el estudio del comportamiento catalítico de los materiales anteriores, estos fueron evaluados en la reacción de epoxidación de ciclohexeno, utilizando hidroperóxido de terc-butilo (TBHP) como agente oxidante. Para ello se llevaron a cabo una serie de reacciones con intervalos de tiempo de 5, 15, 30, 45, 60, 75 y 90 minutos.

En los resultados obtenidos, se observa que los mayores valores de conversión en la reacción de epoxidación se obtienen empleando como catalizadores las muestras X-TPAOH y Ti-SBA-15, alcanzando valores de conversión de 37,3 % a 90 minutos. Este hecho se atribuye a que dichos materiales poseen mejores propiedades texturales (S_{BET} y diámetro de poro más altos) que el resto de catalizadores estudiados, como por ejemplo el xerogel X-NH₃ con el que se obtiene una conversión de 12,7 % o el material mesoestructurado TI-MCM-41, con el que se alcanza una conversión de 24,5 %.

Las muestras con las que se obtuvo un peor comportamiento catalítico en la reacción de epoxidación fueron el material zeolítico TS-1 de referencia y el xerogel X-T^a debido a que poseen una estructura fundamentalmente microporosa y, por tanto, las moléculas de sustrato y oxidante no pueden acceder a los centros activos del catalizador que se encuentran localizados dentro de los microporos, disminuyendo así la actividad catalítica del catalizador.

Por último, cabe destacar la actividad catalítica que se obtiene con la muestra TS-1 PJ 12 %. Este material presenta valores de conversión similares a los obtenidos con el material Ti-MCM-41, a pesar de tener una superficie accesible mucho menor, siendo el catalizador que posee mayor ratio conversión/superficie, hecho que se puede atribuir al carácter cristalino de los centros de titanio.

En todas las reacciones realizadas, se obtuvo una selectividad al producto de interés y una eficiencia del oxidante empleado del 100 %.

2. Introducción

2. INTRODUCCIÓN

2.1 Procesos de epoxidación

Dentro del grupo que forman las reacciones de oxidación parcial, la epoxidación de olefinas ocupa un lugar de gran relevancia en la industria química. Esto se debe a que, este tipo de reacciones permiten obtener un gran número de productos de interés o intermedios de reacción, como son los epóxidos. Los epóxidos consisten en un éter intramolecular formado por un anillo de tres átomos, el cual es considerado como un heterociclo de tres eslabones.



La importancia de los epóxidos radica en la versatilidad que presentan como intermedios en multitud de síntesis orgánicas, debido a que los ángulos de enlace del grupo funcional les confiere una elevada reactividad. Algunas de las reacciones más importantes de los epóxidos se producen por interacción con hidrógenos activos de compuestos nitrogenados, ácidos orgánicos e inorgánicos, alcoholes y compuestos de azufre con el anillo oxirano. La reacción de polimerización también es una reacción importante, pero para llevarse a cabo es necesaria la apertura del grupo epoxi. Las reacciones más importantes en las que intervienen epóxidos se resumen en la Figura 2.1.

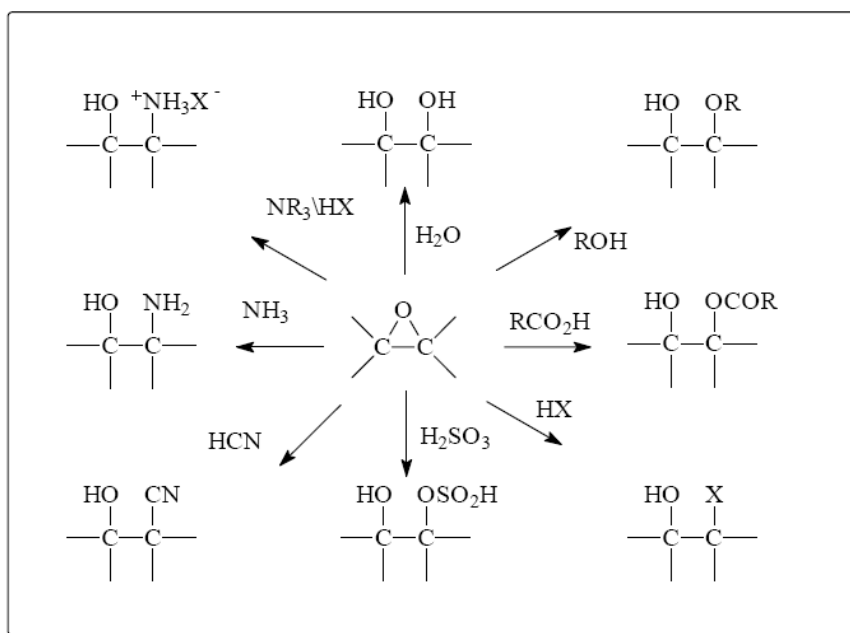


Figura 2.1. Tipos de productos obtenidos a partir del grupo epoxi

Los procesos que más se emplean a nivel industrial para la producción de epóxidos son el proceso denominado vía clorohidrina y la epoxidación con hidroperóxidos orgánicos. Actualmente el proceso más empleado es el de la epoxidación con hidroperóxidos, debido a los problemas ambientales que presenta el proceso vía clorohidrina.

A continuación, se realizará una descripción más detallada de los procesos industriales anteriores.

2.1.1 Proceso vía clorohidrina

El proceso tradicional para la producción de epóxidos es el denominado vía clorohidrina, que fue descrito por primera vez por Wurtz en 1859 [Richey y col., 1994]. El proceso consta principalmente de dos etapas (Figura 2.2).

En la primera etapa del proceso, el alqueno (en la Figura 2, propeno) reacciona con ácido hipocloroso dando lugar a dos isómeros clorados (clorohidrinas): 1-cloro-2-propanol, 2-cloro-1-propanol (Reacciones (1) y (2)). El ácido hipocloroso es producido in situ mediante una reacción de equilibrio entre cloro, agua y la clorohidrina formada. Posteriormente, los compuestos clorados obtenidos son deshidroclorados en presencia de hidróxido de calcio produciendo el epóxido correspondiente y grandes cantidades de cloruro de calcio (Reacción 3).

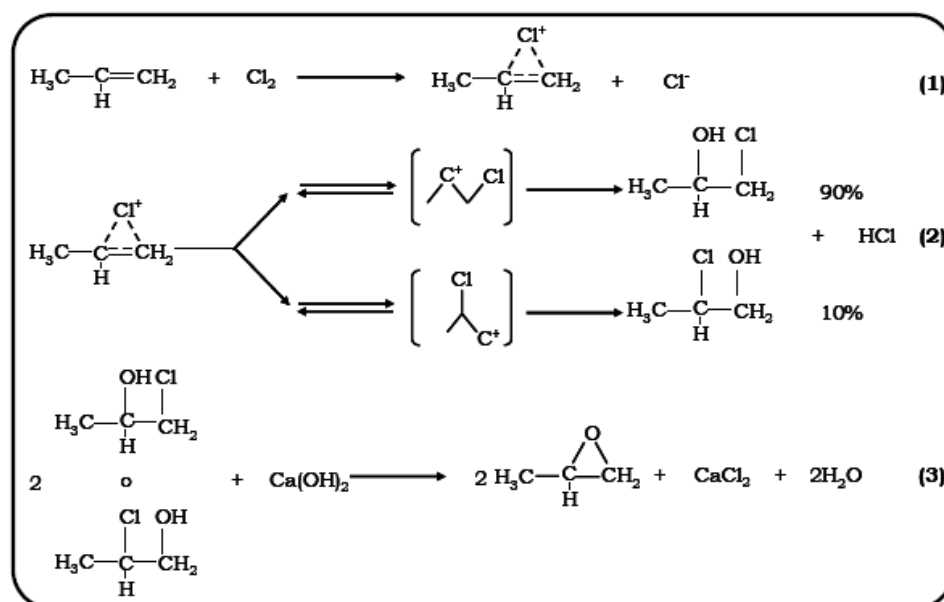


Figura 2.2. Reacciones involucradas en el proceso de producción de propileno vía clorohidrina

El inconveniente que presenta este proceso radica en el elevado impacto ambiental que ocasiona debido principalmente a la generación de residuos clorados, tanto orgánicos como

inorgánicos, que presentan escaso interés comercial y a la producción de aguas residuales con una elevada concentración de sales. Por esta razón no se construyen en la actualidad plantas utilizando este proceso y las existentes tienden a desaparecer poco a poco.

2.1.2 Proceso de epoxidación con hidroperóxidos orgánicos

Este proceso fue desarrollado por ARCO y Halcón en la década de los 60 del siglo XX para la producción de óxido de propileno [Kollar, 1967]. Se basa en una primera etapa de oxidación de un hidrocarburo en presencia de aire, dando lugar a un hidroperóxido. Seguidamente, en una etapa de epoxidación, el hidroperóxido formando actúa como oxidante y reacciona con el alqueno dando como producto el epóxido y el alcohol correspondiente. Los catalizadores tradicionalmente usados son catalizadores homogéneos constituidos por complejos metálicos como $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{W}(\text{CO})_6$, $\text{Ti}(\text{OBu})_4$.

Dependiendo del hidrocarburo de partida que se emplee para obtener el hidroperóxido y, cuando se utiliza propileno como olefina inicial, existen dos procesos industriales diferenciados. En el primero, se emplea como hidrocarburo de partida 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), el cual se emplea como aditivo para aumentar el número de octano en gasolinas. Este proceso recibe el nombre de óxido de propileno-alcohol terc-butílico (PO-TBA) [Kollar, 1967; Marquis y col., 1990].

En el segundo proceso industrial se utiliza etilbenceno como agente precursor del hidroperóxido [Pell y col., 1979; Dubner y col., 1993; Van Der Sluis, 2003]. Seguidamente, el agente oxidante reacciona con el propileno formándose el óxido de propileno y el metilbencilalcohol, que posteriormente puede ser deshidratado para formar estireno. Este proceso recibe el nombre de óxido de propileno-estireno (PO-SM). Ambos procesos son más selectivos y generan menos productos contaminantes que el proceso de la clorohidrina,

El primer catalizador heterogéneo utilizado a escala industrial en la epoxidación de olefinas con hidroperóxidos consistía en óxido de titanio soportado sobre sílice amorfa. Este catalizador es conocido como catalizador Shell [Wattimena y col., 1971]. Posteriormente, la aparición de la zeolita TS-1 [Taramasso y col., 1983], supuso una revolución en este campo, debido especialmente, a su elevada actividad catalítica en este tipo de reacciones, usando peróxido de hidrógeno como agente de oxidación.

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, que sólo permite la utilización de peróxido de hidrógeno como agente de oxidación y olefinas de pequeño tamaño como reactivos de partida.

Una alternativa para solucionar los inconvenientes de los materiales anteriormente descritos fue la síntesis de materiales mesoestructurados con Ti, como por ejemplo los materiales Ti-MCM-41 [Corma y col., 1994] y Ti-SBA-15 [Van Grieken y col., 2002, Tatsumi y col., 2002]. Estos materiales presentan de tamaño de poro en el rango de los mesoporos y elevadas superficies específicas. Además, de los materiales anteriormente mencionados, se ha descrito en bibliografía sobre la aplicación catalítica en reacciones de epoxidación de otros catalizadores heterogéneos con titanio entre los que cabe destacar: aerogeles [Schwarz y col., 1999], xerogeles [Deng y col., 2001], titanio polisiloxanos [Blanco-Brieva y col., 2001], etc...

2.2 Materiales zeolíticos y micro/mesoporosos con titanio

2.2.1 Materiales zeolíticos

Los sólidos porosos son ampliamente utilizados en numerosas aplicaciones industriales de separación y catálisis. De acuerdo con la IUPAC, los sólidos porosos se pueden clasificar en función del tamaño de poro medio en las siguientes categorías:

- Microporosos (3-20 Å)
- Mesoporosos (20-500 Å)
- Macroporosos (>500 Å)

Dentro de los materiales microporosos se incluyen materiales amorfos como, por ejemplo, la sílice y geles inorgánicos, y materiales cristalinos como las zeolitas (aluminosilicatos), aluminofosfatos, etc. Las zeolitas presentan un gran interés debido a su amplia variedad de aplicaciones como adsorbentes, intercambiadores iónicos, catalizadores y soportes de catalizadores.

Las zeolitas son sólidos cristalinos microporosos que contienen cavidades y canales de dimensiones comprendidas entre 3-10 Å, de modo que pueden acomodar moléculas de determinados tamaños y formas en función de las restricciones que imponen tanto su geometría

como su tamaño de poro. Las zeolitas constituyen el grupo de catalizadores heterogéneos más utilizado a nivel industrial, debido a sus excelentes propiedades tales como elevada superficie específica ($> 350 \text{ m}^2/\text{g}$), elevada estabilidad hidrotérmica y presencia de un sistema de canales microporosos que da lugar al fenómeno de selectividad de forma

La estructura de las zeolitas está formada por unidades tetraédricas TO_4 que comparten átomos de oxígeno, donde T representa átomos de Si, Al, Ti, V, Be, Ga, Zn,... (Figura 2.3). Estos tetraedros se unen entre sí para formar estructuras tridimensionales con poros organizados de manera uniforme.

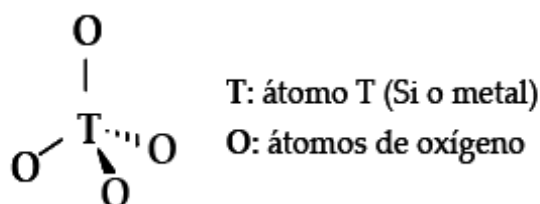


Figura 2.3. Tetraedro unidad TO_4 .

El principal inconveniente de los materiales zeolíticos es su limitado tamaño de poro, no pudiendo procesar eficazmente moléculas con tamaños mayores que sus diámetros de poro, es decir, moléculas de gran tamaño como las involucradas en numerosos procesos de Química Fina, por ejemplo, en cosmética, farmacia, alimentación o en procesos de eliminación de contaminantes. Lógicamente, resultará de interés y, se ha dedicado un gran esfuerzo investigador, en la obtención de materiales porosos que posean mayores diámetros de poro y centros activos más accesibles.

En las últimas décadas, se han realizado numerosos esfuerzos en el desarrollo de nuevas estrategias para solventar este problema, entre las que destacan la síntesis de materiales zeolíticos con porosidad jerarquizada [Hartmann, 2004] o el desarrollo de materiales mesoestructurados [Beck y col., 1992]. Dichos materiales presentan características que permiten solventar las limitaciones en cuanto al tamaño de poro que presentan las zeolitas, abriendo nuevas oportunidades en aplicaciones catalíticas.

I. Materiales zeolíticos con porosidad jerarquizada

Las zeolitas con porosidad jerarquizada se caracterizan por poseer una arquitectura porosa con dos niveles: un primer nivel, en el rango de los microporos, correspondiente al sistema poroso cristalográfico propio de la estructura zeolítica y, un segundo nivel, independiente y de mayor tamaño, en el rango de los macro/mesoporos, Este sistema

macro/mesoporoso puede ser considerado un sistema poroso no cristalográfico, ya que los tamaños y formas de los canales y cavidades asociados no dependen de la estructura zeolítica. Por todo ello, las zeolitas con porosidad jerarquizada presentan menores limitaciones estéricas y difusionales que los materiales zeolíticos convencionales y, por tanto, una mayor accesibilidad a los centros activos [Hartman, 2004].

En los últimos años se ha realizado una importante labor investigadora sobre la preparación y obtención de materiales zeolíticos con porosidad jerarquizada. Este notable esfuerzo puede ser atribuido no sólo al interés existente en el desarrollo de nuevos métodos de síntesis que permitan un cuidadoso diseño de las propiedades de los materiales sólidos, sino también al creciente interés en el desarrollo de materiales zeolíticos heterogéneos con una mayor accesibilidad de los centros activos.

Las estrategias desarrolladas para la preparación de este tipo de materiales se pueden clasificar en dos grupos en función de si utilizan un agente o molde que dirija la estructura del sistema adicional (*templating methods*) [Egeblad y col. 2008] o no (*nontemplating methods*). Dentro del primer grupo, cabe señalar que los agentes que dirigen el sistema poroso no cristalográfico pueden ser surfactantes (*supramolecular templating*) o materiales sólidos (*solid templating*) como, por ejemplo, nanopartículas o nanotubos de carbono o, incluso, carbones porosos obtenidos como réplicas de materiales mesoestructurados tipo MCM-41 o SBA-15 [Sakthivel y col. 2004]. Asimismo, se han desarrollado métodos en los que el agente que dirige la estructura porosa adicional no está presente durante el proceso de cristalización (*Indirect templating*), entre los que cabe señalar la cristalización parcial de materiales mesoporosos y/o la impregnación de materiales mesoestructurados con precursores zeolíticos.

Entre los métodos de preparación de zeolitas con porosidad jerarquizada que no utilizan un agente director del sistema poroso secundario destacan los procesos de desmetalización o la síntesis de nanocristales zeolíticos a partir de geles claros en condiciones que favorezcan el proceso de nucleación sobre el de crecimiento cristalino.

Recientemente, el grupo de investigación el grupo de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos, ha desarrollado un nuevo método para la síntesis de zeolitas con porosidad jerarquizada controlando el crecimiento intercrystalino a partir de precursores zeolíticos silanizados. Este procedimiento ha sido aplicado con éxito a zeolitas tales como ZSM-5, ZSM-11, Zeolita TS-1 y zeolita Beta [Serrano y col. 2006; Aguado y col. 2008; Serrano y col., 2010].

II. Zeolita TS-1

La titanio-silicalita, más conocida como TS-1, es el primer miembro de una nueva clase de zeolitas caracterizada por la incorporación del titanio en su estructura. Se trata de una zeolita con estructura MFI, que fue sintetizada por primera vez en 1983 por Taramasso y col., en la que se incorporan los átomos de titanio a la estructura, por sustitución isomórfica de átomos de la red silíceo [Taramasso y col. 1983].

Los tamices moleculares con estructura MFI constan de unidades primarias, átomos T o tetraedros unidad, que se unen para dar lugar a una estructura más compleja (estructura secundaria) formada por catorce unidades fundamentales enlazadas a través de átomos de oxígeno. Estas unidades secundarias se ensamblan, a su vez, por sus aristas formando cadenas pentasil. Del mismo modo, estas cadenas y sus imágenes especulares se unen para formar planos estructurales con aperturas de 10 miembros (Figura 2.4).

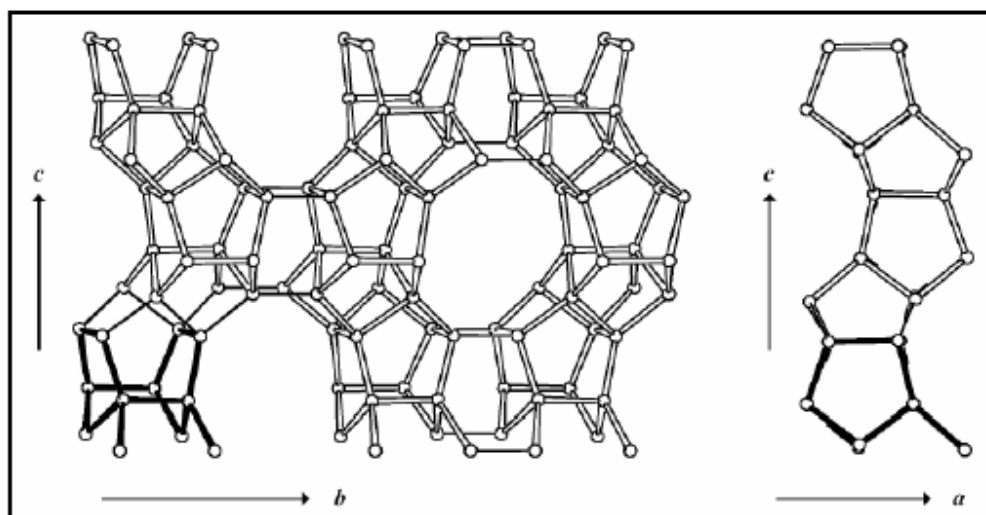


Figura 2.4. Estructura zeolítica MFI: formación de planos estructurales a partir de cadenas tipo pentasil.

Finalmente, los planos estructurales se ensamblan, mediante una operación de inversión, a través de enlaces con átomos de oxígeno para dar lugar a la estructura tridimensional definitiva de simetría ortorrómbica. La unión de los planos se produce a través de anillos constituidos por 4, 5 y 6 átomos de oxígeno [Flanigen y col., 1978; Kokotailo y col., 1978]. El tamaño de poro de esta estructura es de 5,5 x 5,1 y 5,6 x 5,3 Å para cada uno de los sistemas de canales, respectivamente.

La fórmula estructural de la zeolita TS-1, basada en la celdilla unidad cristalográfica, es:



Donde w es el número de moléculas de H_2O por celdilla unidad y $x+y$ representa el número de tetraedros por celdilla.

El material zeolítico TS-1 se caracteriza por presentar una elevada estabilidad térmica, una gran afinidad hacia compuestos orgánicos y un elevado carácter hidrófobo. Constituye un catalizador que se emplea en numerosas reacciones de oxidación y epoxidación en fase líquida debido principalmente a su alta actividad. La zeolita TS-1 no presenta propiedades ácidas, ni capacidad de intercambio iónico, tal y como presenta las zeolitas convencionales que contienen aluminio, ya que los átomos de titanio presentan un estado de oxidación 4^+ , por lo que la red zeolítica es una estructura eléctricamente neutra.

Tal y como se ha comentado anteriormente para las zeolitas, la principal limitación de la zeolita TS-1 viene marcada por las restricciones estéricas y difusionales que provoca su reducido tamaño de poro. Con objeto de solventar esta limitación, en los últimos años se han llevado a cabo investigaciones sobre métodos de síntesis de zeolita TS-1 con porosidad jerarquizada. Entre los trabajos publicados hasta la fecha caben destacar, la síntesis de zeolita TS-1 con porosidad jerarquizada empleando como moldes surfactantes catiónicos con grupos organosilanos [Li y col. 2010] o bien moldes sólidos como carbón Black o CMK-3 [Fang y col. 2007]. Recientemente, también se ha publicado la obtención de zeolita TS-1 con porosidad jerarquizada mediante plantillas de carbono obtenidas a partir de la carbonización de sacarosa [Warg y col. 2010]. Asimismo, también se ha obtenido zeolita TS-1 con porosidad jerarquizada mediante silanización de núcleos zeolíticos precrystalizados [Serrano y col. 2010].

2.2.2 Materiales mesoestructurados

En 1992, investigadores de la compañía Mobil Oil patentaron y posteriormente publicaron trabajos relativos a la síntesis de nuevos materiales mesoporosos ordenados [Kresge y col. 1992, Caps V. y col. 2000, Chandrasekar G. y col. 2007]. Esta nueva familia de materiales se denominó M41S y se caracteriza por poseer un sistema periódico de poros en el rango de los mesoporos y una distribución de tamaños de poro muy estrecha. La formación de estos materiales se basa en el uso de surfactantes como agentes directores de la estructura, siendo posible regular el tamaño de poro en el intervalo de 2 a 10 nm, mediante la selección de la longitud de la cadena alquílica del surfactante, la adición de compuestos orgánicos (1,3,5-trimetilbenceno, n-alcános) o mediante tratamientos post-síntesis.

El descubrimiento de este tipo catalizadores abrió un nuevo campo de estudio en la síntesis de catalizadores heterogéneos, ya que permitían solventar las limitaciones en cuanto al

tamaño de poros de las zeolitas y abrían nuevas oportunidades en aplicaciones catalíticas. Por ello, durante la década de los 90, los sólidos mesoestructurados fueron objeto de numerosos estudios, ganándose un merecido protagonismo en el área de los materiales inorgánicos. Como resultado, el número de nuevas estructuras mesoporosas creció de forma exponencial, donde se describían nuevas familias de materiales mesoestructurados (tanto silíceos como no silíceos), procedimientos de síntesis, aplicaciones catalíticas, etc.

Dentro de los materiales mesoestructurados desarrollados hasta el momento, tienen especial relevancia los materiales tipo MCM-41 y SBA-15. A continuación se hace una descripción más detallada de cada uno de ellos.

I. Materiales mesoporosos tipo MCM-41

El descubrimiento de los sólidos mesoporosos y en especial del material MCM-41, supuso un abanico de nuevas oportunidades para el desarrollo de procesos catalíticos en los que participaban moléculas de gran tamaño, que no podían ser catalizadas por zeolitas.

El material MCM-41 (Mobil Composition Of Matter) fue el primer material mesoporoso sintetizado [Beck y col. 1992]. El material MCM-41 se caracteriza porque presenta un ordenamiento regular de sus poros en forma de panal de abeja, que resulta de la estructura hexagonal de los mismos. Presenta poros con un tamaño comprendido entre 15-100 Å, con una estrecha distribución de tamaño de poro y una superficie específica superior a 700 m²/g. Este tamaño de poro permite la entrada de moléculas voluminosas dentro de los canales y, por tanto, que las reacciones en las que participan sean catalizadas.

Los materiales mesoestructurados en forma de silicato han sido muy estudiados en numerosas reacciones catalíticas [Ahn y col. 1999] y, cuando el material MCM-41 fue descubierto, surgieron grandes expectativas por su posible aplicación en la industria del petróleo, sobretodo para la reacción de moléculas con elevado peso molecular, procedentes de las fracciones pesadas del petróleo. Para aumentar su posible campo de aplicación, se han preparado diferentes materiales con estructura MCM-41, donde se ha sustituido átomos de la red silícea por diferentes metales como aluminio, titanio, zirconio, vanadio, hierro y cobalto, entre otros.

Tradicionalmente, la incorporación de heteroátomos dentro de la estructura MCM-41 se ha llevado a cabo mediante sustitución isomorfa de átomos de silicio, tal y como se hace en el caso de las zeolitas, sin embargo, no es muy efectivo en materiales mesoporosos, debido a que

las paredes de éstos son amorfas [Ciesla y col. 1999]. Normalmente, los materiales mesoporosos que contienen titanio son preparados incorporando un precursor de titanio adecuado durante el tratamiento hidrotérmico.

La incorporación de Ti dentro de la estructura del material MCM-41, aumenta el espesor de las paredes de la red, incrementando la estabilidad térmica e hidrotérmica. Este fenómeno provoca que los materiales Ti-MCM-41 presenten una mayor proyección a escala industrial, sobretodo en reacciones de oxidación selectiva de grandes moléculas, utilizando hidroperóxidos o peróxido de hidrogeno diluido como oxidante, siendo el material Ti-MCM-41 más activo que la zeolita Ti-Beta, en reacciones donde la aplicación de esta ultima se encuentra muy limitada debido al tamaño de poro. [M. Selvaraj y col. 2003]

II. Materiales mesoporosos tipo SBA-15

El uso de copolímeros tribloque basados en óxido de etileno y óxido de propileno para dirigir la organización de las especies de silicio durante su proceso de polimerización, dio como resultado la preparación de estructuras de sílice mesoporosa con un ordenamiento hexagonal definido y con tamaños de poro uniformes. Este material fue denominado con el nombre de SBA-15, y el copolímero tribloque que es más adecuado para su síntesis es el *Pluronic 123*, denominado así por la proporción relativa de especies óxido de etileno/óxido de propileno, que favorece la formación de una estructura hexagonal.

Los materiales SBA-15 se sintetizan en medio ácido para dar lugar a mesofases hexagonales planas altamente ordenadas conformadas por el sistema copolímero bloque-sílice. El material SBA-15 es equivalente en simetría al material MCM-41, puesto que ambas presentan el mismo empaquetamiento hexagonal de canales unidireccionales. Se distingue de la MCM-41 por presentar mayores tamaños de poro, hasta 300 Å y un mayor espesor de pared, lo cual se traduce, además de mayores tamaños de celda unidad, en una mayor estabilidad térmica e hidrotérmica. Otra diferencia importante entre ambas estructuras es que la SBA-15 presenta microporos que conectan los canales mesoporosos entre sí de forma aleatoria.

El material SBA-15 ha sido modificado mediante la incorporación de diferentes especies metálicas en su estructura. 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 [Luan y col., 1999].

Los primeros trabajos de incorporación de titanio en SBA-15 se basaron en métodos indirectos de síntesis. 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. Éste método de síntesis directa permite una mayor dispersión de las especies metálicas. 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].

2.2.3. Xerogeles SiO₂-TiO₂

Los llamados xerogeles son materiales amorfos preparados mediante un proceso sol-gel. Este método consiste en la formación de un coloide (suspensión de una fase sólida con un tamaño entre 1 y 1000 nm), al que se denomina sol, obtenido por hidrólisis de alcóxidos metálicos. A continuación, se produce una condensación en la que estos coloides se unen entre sí para formar una red amorfa muy ramificada e interconectada, con líquido ocluido en la estructura porosa, al que se denomina gel [Brinker y col., 1990]. Durante el secado final, en condiciones normales, el gel se transforma en xerogel, tal y como se muestra en la Figura 5.

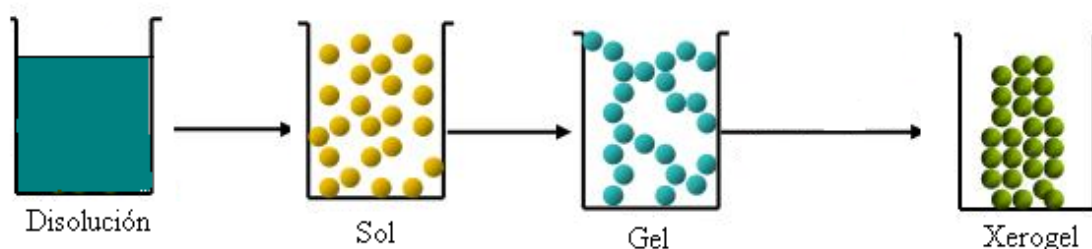


Figura 5: Esquema simplificado del proceso sol-gel.

El método sol-gel permite la preparación de diferentes óxidos metálicos (SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, V₂O₅...) así como de óxidos metálicos mixtos (SiO₂-TiO₂, SiO₂-Al₂O₃, etc...) permitiendo

alcanzar una buena mezcla a nivel molecular, lo que provoca una gran dispersión de la fase activa [Ward y col., 1995].

A continuación, se describen las distintas etapas del proceso sol-gel para un xerogel mixto de SiO₂-TiO₂.

- *Hidrólisis de alcóxidos metálicos:*

La etapa de hidrólisis consiste en la eliminación de los grupos alcóxilo de los centros metálicos (Si o Ti) del precursor orgánico con la intervención de moléculas de agua, quedando unidos al metal los correspondientes grupos hidroxilo empleando un ácido (HCl) o una base (NaOH) como catalizador.

Para sistemas multicomponentes como el xerogel SiO₂-TiO₂, donde el precursor de titanio se hidroliza a mayor velocidad que el del silicio, este proceso no se produce a la vez, ya que el titanio comenzaría a condensar con otros átomos de titanio ya hidrolizados, con lo que se formarían microdominios de titanio ocluidos en la matriz amorfa de sílice dando como resultado un sólido de composición heterogénea. Este fenómeno se controla con la prehidrólisis del precursor menos activo, el silicio, seguida de la etapa de hidrólisis del componente más activo, titanio.

- *Condensación del sol:*

Una vez finalizado el proceso de hidrólisis, se producen las reacciones de condensación o gelificación. Este proceso se puede producir por un cambio de pH o por un aumento de la temperatura.

- *Secado:*

Durante el secado se produce la evaporación del líquido ocluido en los poros del gel, ocasionando una contracción de la red del sólido, debido a las tensiones capilares.

3. Objetivos

3.- OBJETIVOS

El material zeolítico TS-1 presenta una elevada actividad en reacciones de oxidación selectiva en fase líquida de moléculas orgánicas. Sin embargo, su actividad catalítica es muy baja cuando se aplica en reacciones que implican el procesamiento de moléculas voluminosas, ya que el tamaño de los microporos zeolíticos impone ciertas limitaciones estéricas y difusionales. Con objeto de solventar este problema, en los últimos años se ha realizado una intensa labor investigadora sobre la síntesis de materiales con centros de titanio más accesibles como son, por ejemplo, materiales mesoestructurados (Ti-MCM-41, Ti-SBA-15), xerogeles SiO₂-TiO₂ y, más recientemente, materiales zeolíticos tipo TS-1 con porosidad jerarquizada.

Expuesto lo anterior, en este trabajo, se pretende realizar un estudio comparativo de la actividad catalítica de los materiales anteriores, atendiendo no sólo a las propiedades texturales de los mismos, sino también a la naturaleza de los centros de titanio. Para ello el trabajo se dividió en dos partes:

- 1) Síntesis y caracterización de catalizadores con titanio micro/mesoporosos. La caracterización de los distintos materiales se realizará utilizando diversas técnicas instrumentales como las que se indican a continuación:
 - Espectroscopia por Emisión de Plasma Inducido (ICP-AES).
 - Difracción de rayos X (DRX).
 - Espectroscopia UV-Vis por Reflectancia Difusa (DR-UV Vis).
 - Adsorción-Desorción de N₂ a 77 K.
 - Adsorción-Desorción de Ar a 87 K.
 - Espectroscopia infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR).

- 2) Evaluación catalítica de los materiales sintetizados. Una vez sintetizados y caracterizados los materiales anteriores, se evaluó su actividad catalítica, utilizando como test catalítico la reacción de epoxidación de ciclohexeno con TBHP como agente oxidante. Para estudiar el comportamiento catalítico de los materiales frente al tiempo se realizaron reacciones en un rango de tiempos de 5, 15, 30, 45, 60, 75 y 90 minutos, empleando como catalizador cada una de las muestras anteriores.

4. Procedimiento Experimental

4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4.1 Reactivos empleados

4.1.1 Gases

- Argón. Envasado en botellas de acero a presión de 200 bares y con una pureza del 99,99 % (PRAXAIR).
- Helio. 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 99,998 % (PRAXAIR).
- Nitrógeno. Envasado en botellas de acero a una presión de 200 bares y con una pureza superior al 99,99 % (PRAXAIR).

4.1.2 Líquidos

- Ácido clorhídrico (0,05 N) HCl (ALFA AESAR).
- Agua doblemente desionizada (miliQ) obtenida en el laboratorio.
- Anhídrido acético (≥ 99 %) $C_2H_4O_2$ (ALDRICH).
- Bromuro de hexadeciltrimetilamonio [CTABr] (ALDRICH).
- Ciclohexeno (99 %) C_6H_{10} (ALDRICH).
- n-Decano (≥ 99 %) $C_{10}H_{22}$ (ALDRICH).
- Dimetilamina [DMA] (el 40% en peso en agua) (ALDRICH).
- Hidroperóxido de terc-butilo [TBHP] (5,5 M en decano) $C_4H_{10}O_2$ (FLUKA).
- Hidróxido sódico (0,1 N) NaOH (MERCK).
- Hidróxido de amonio (1 M) NH_4OH (ALDRICH).
- Óxido de ciclohexeno (98 %) $C_6H_{10}O$ (ALDRICH).
- 2-Propanol [PriOH] (99,5 % anhidro) C_3H_8O (ALFA).
- Tetraetilortosilicato [TEOS] (99 %) $(CH_3CH_2O)_4Si$ (ALFA AESAR).
- Tetraetóxido de titanio [TEOT] (99 %) $Ti(OC_4H_9)_4$ (ALFA).
- Tetra-n-butóxido de titanio [TNBT] (99 %) $C_{16}H_{36}O_4Ti$ (ACROS).
- Tolueno ($\geq 99,8$ %) $C_6H_5-CH_3$ (SCHARLAU).

4.1.3 Sólidos

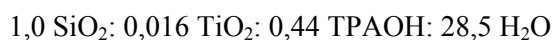
- Poli(etilenglicol)-block-poli(propilenglicol)-block-poli(etilenglicol), denominado también pluronic P-123. PEO20PPO70PEO20 Mn = 5800 aprox. (ALDRICH).
- Bis-ciclopentadienilo de titanio (IV), C₁₀H₁₀Cl₂Ti 97% (ABCR)
- Bromuro potásico (99 %) KBr (ALDRICH).
- Bromuro de tetrapropilamonio [TPABr] (98 %) [N(C₃H₇)₄]Br (ALDRICH).
- Ioduro sódico (99 %) NaI (SCHARLAU).
- Óxido de plata (I) (99 %) Ag₂O (ALFA).
- Tiosulfato sódico pentahidratado, Na₂S₂O₃·5H₂O (PANREAC).

4.2. Preparación de catalizadores

4.2.1. Síntesis de materiales zeolíticos tipo TS-1

I. Síntesis de zeolita TS-1 de referencia

La síntesis de zeolita TS-1 se llevó a cabo a partir de geles líquidos empleando el procedimiento descrito por Taramasso y col. (1983) basado en la hidrólisis de alcóxidos de silicio y titanio. En primer lugar, se mezclaron 32 g de la fuente de silicio (TEOS) con 0,573 g de la fuente de titanio (TEOT). La mezcla se mantuvo agitando durante 30 minutos a una temperatura de 30-40 °C. A continuación, la mezcla se enfrió hasta 0 °C mediante un baño de hielo durante 15 minutos. Posteriormente, se adicionó gota a gota una disolución acuosa de TPAOH 1 M, agitando la mezcla resultante a 0 °C de forma vigorosa hasta obtener una única fase. Por último, la disolución clara obtenida se calienta a 80 °C para evaporar el etanol formado durante la hidrólisis, siendo reemplazado posteriormente por agua doblemente desionizada. La composición final de la mezcla resultante es:



La mezcla anterior se introdujo en un reactor autoclave para llevar a cabo la etapa de cristalización a 170 °C y presión autógena durante 8 horas mediante calefacción asistida por microondas. El producto obtenido se separó por centrifugación, se lavó varias veces con agua doblemente desionizada y se secó en estufa a 110°C durante 12 horas.

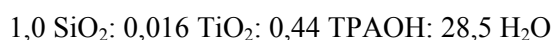
Finalmente, se calcinó a 550 °C durante 5 horas con una rampa de calentamiento de 5,5 °C/min en atmósfera de aire estático. El material así obtenido se ha denominado TS-1 referencia.

II. Síntesis de zeolita TS-1 con porosidad jerarquizada

La síntesis de materiales zeolíticos tipo TS-1 con porosidad jerarquizada a partir de geles líquidos se llevó a cabo mediante una modificación del método descrito por Taramasso y col. (1983). Dicha modificación consistió en introducir las etapas de precrystalización y silanización previamente a la etapa final de cristalización, tal y como se representa en la Figura 4.1.

- **Preparación del gel de síntesis**

La preparación del gel de síntesis se llevó a cabo siguiendo un procedimiento análogo al descrito para la zeolita TS-1 de referencia. Para ello, primeramente, se mezcla 32 g de la fuente de silicio (TEOS) con 0,573 g de la fuente de titanio (TEOT). La mezcla se mantiene en agitación a 30-40 °C durante 30 minutos, enfriándose posteriormente a 0 °C durante 15 minutos. A continuación, se añadió gota a gota una disolución acuosa de TPAOH 1 M, agitando la mezcla resultante a 0 °C de forma vigorosa hasta obtener una única fase. Por último, la solución clara obtenida se calentó a 80 °C para evaporar el alcohol formado durante la hidrólisis, siendo reemplazado posteriormente por agua doblemente desionizada. La composición final de la mezcla resultante es:



- **Precristalización del gel**

Para llevar a cabo la etapa de precrystalización, el gel obtenido se trasvasó a un matraz de fondo redondo y la mezcla se mantuvo a 90 °C en un baño termostático y reflujo durante 23 horas.

- **Silanización del gel**

Sobre el gel precrystalizado se adiciona el agente silanizante, fenilaminopropiltrimetoxisilano (PHAPTMS). Se prepararon dos muestras utilizando porcentajes molares de un 8% y 12% respecto a los moles de TEOS iniciales. Una vez adicionado el agente silanizante la mezcla se mantuvo a 90 °C con agitación vigorosa y reflujo durante 6 horas más.

- **Cristalización del gel**

La mezcla anterior se introduce en un reactor estático, llevándose a cabo la cristalización de la zeolita a 170 °C y presión autógena durante 8 horas por calefacción asistida por microondas. El producto obtenido se separó mediante centrifugación, se lavó varias veces con agua doblemente desionizada y se secó en estufa a 110 °C durante 12 horas.

Finalmente, el sólido se calcinó a 550 °C durante 5 horas con una rampa de calentamiento de 5,5 °C/min en atmósfera de aire estático.



Figura 4.1. Esquema de la síntesis de materiales zeolíticos tipo TS-1 con porosidad jerarquizada a partir de geles líquidos. [I. Moreno, 2009].

4.2.2. Síntesis de materiales mesoestructurados

I. Síntesis del material Ti-MCM-41

La síntesis del material mesoestructurado Ti-MCM-41 se llevó a cabo siguiendo el método propuesto por Pang y col. [Pang y col., 1999].

Para ello, en primer lugar se disuelven 2,5 g de bromuro de hexadecil trimetilamonio (CTABr) y 8 g de dimetilamina (DMA, el 40% en peso en agua), en 95 g de agua miliQ a temperatura ambiente. Una vez homogenizada la mezcla, se añade la cantidad adecuada de la fuente de titanio (cloruro de titanoceno) y silicio (TEOS) con una razón Si/Ti molar de 80. La composición molar del gel fue la siguiente:



Después de la adición del precursor de silicio, la suspensión se agitó durante 4 horas. Transcurrido ese tiempo, la mezcla se traspasó a un frasco ISO con tapa autoclavable para llevar a cabo un tratamiento hidrotérmico en estufa convencional a 110 °C durante 48 horas.

Por último, la disolución anterior se enfrió, se filtró a vacío y se dejó secar a temperatura ambiente. Finalmente, el sólido se calcinó a 550 °C, con una rampa de 1,8 °C/min., durante 5 horas para eliminar el surfactante ocluido en el material mesoporoso.

II. Síntesis del material Ti-SBA-15

Para la síntesis del material mesoestructurado Ti-SBA-15, primeramente, en un matraz de fondo redondo se adicionaron 250 ml de una disolución de HCl 0,5 N. A continuación, se añadieron a la disolución 8 g de Pluronic 123 con una agitación suave evitando la formación de espumas. Una vez disuelto el pluronic, se adicionaron 1,25 g de la fuente de titanio (Cl_2TiCp_2) con agitación vigorosa. La mezcla obtenida se mantiene a 40 °C durante 3 horas. Transcurrido este tiempo, se añadieron 13,59 g de TEOS manteniendo la mezcla en las mismas condiciones de temperatura y agitación durante 20 horas más. Finalizado este periodo, la mezcla se trasvasó a un frasco ISO con tapa autoclavable y a continuación, se fue sometida a un tratamiento hidrotérmico en estufa convencional a 110 °C durante 24 horas. Después, se sacó el frasco ISO de la estufa y se dejó enfriar. El sólido formado se separó por filtración a vacío, se secó a temperatura ambiente durante 12 horas y finalmente se calcinó a 550 °C durante 5 horas con una rampa de 1,8 °C/min. El procedimiento de síntesis se puede observar esquemáticamente en la Figura 4.2.

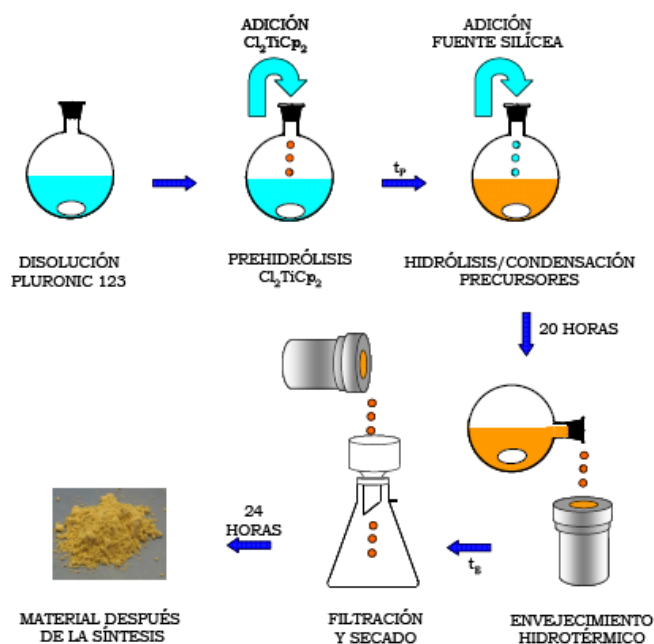


Figura 4.2. Esquema de síntesis del material Ti-SBA-15. [J. Sainz, 2007]

4.2.3. Síntesis de xerogeles SiO₂-TiO₂

Los xerogeles SiO₂-TiO₂ empleados en el presente trabajo se sintetizaron a través de un proceso sol-gel en dos etapas. La primera etapa consiste en una hidrólisis ácida y es común para los tres xerogeles sintetizados. La segunda etapa consiste en un proceso de condensación, la cual varía dependiendo del xerogel que se quiera sintetizar. Ambas etapas se describen a continuación:

- *Hidrólisis ácida*

En esta etapa, se hidroliza la fuente de silicio, tetraetilortosilicato (TEOS), con una disolución acuosa de HCl 0,05 N [(H₂O/TEOS)_{MOLAR}=4] a temperatura ambiente y con agitación durante 45 minutos. A continuación, se disminuye la temperatura de la mezcla a 0 °C mediante un baño de hielo, manteniéndola en estas condiciones durante 20 minutos. Simultáneamente, en otro recipiente, se disuelve la fuente de titanio, tetrabutóxido de titanio (TNBT), en isopropanol [(SiO₂/TiO₂)_{MOLAR}=70; (TNBT/PriOH)_{MASA}=0,17] y se deja enfriar en baño de hielo durante 15 minutos. Por último, se añade gota a gota la disolución con la fuente de Ti a la disolución de TEOS parcialmente hidrolizado, dejándose la solución final con agitación a 0 °C durante 20 minutos.

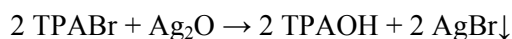
- *Condensación:*

Se prepararon tres muestras de xerogeles SiO₂-TiO₂ empleando diferentes procedimientos de condensación, los cuales se detallan a continuación:

1) Xerogel TPAOH: En este caso, la etapa de condensación se llevó a cabo añadiendo gota a gota una disolución acuosa de hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH 1 M) hasta obtener un cogel sólido. A continuación, el cogel obtenido se seca a 110 °C durante unas 12 horas y finalmente, el sólido obtenido, denominado X-TPAOH, se muele hasta reducirlo a un sólido en polvo de composición molar:



El agente gelificante (TPAOH) se preparó en el laboratorio a partir de bromuro de tetrapropilamonio (TPABr) y óxido de plata (Ag₂O) según la siguiente reacción:



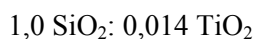
Para ello, se adiciona una disolución acuosa 1 M de TPABr sobre óxido de plata en una relación másica TPABr/Ag₂O de 5,4 y se mantiene la mezcla en agitación durante 5 horas aproximadamente. Seguidamente, se deja sedimentar toda la noche. Transcurrido este tiempo, se separa el TPAOH del bromuro de plata precipitado mediante centrifugación.

2) Xerogel NH₃: El procedimiento seguido para la condensación consistió en un cambio de pH provocado por la adición, gota a gota, de una disolución NH₄OH 1M. Una vez obtenido el cogel sólido, éste se seca a 110 °C durante 12 h y posteriormente se muele hasta obtener un sólido de composición química:



El material así obtenido se ha denominado X-NH₃.

3) Xerogel Temperatura: En la síntesis de este material, la etapa de condensación se llevó a cabo mediante calefacción en baño termostatzado a una temperatura de 80°C. Una vez obtenido el cogel sólido, éste se seca en estufa durante 12 horas y posteriormente se pulveriza. El material así obtenido se ha denominado X-T^a y su composición química es:



Finalmente, los materiales X-TPAOH y X-NH₃, fueron calcinados en una estufa a 550 °C, durante 5 horas con una rampa de calentamiento de 5,5 °C/min en atmósfera de aire estático.

4.3 Técnicas de caracterización

Los materiales antes descritos fueron caracterizados empleando distintas técnicas de análisis, con objeto de evaluar la influencia de las propiedades fisicoquímicas y estructurales. Las técnicas empleadas para dicha caracterización, son descritas a continuación.

4.3.1 Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X (DRX) en polvo consiste en una técnica muy empleada para la caracterización de materiales zeolíticos y mesoestructurados. En el caso de los primeros, permite obtener información sobre el grado cristalinidad a nivel atómico, así como la identificación de fases cristalinas mediante comparación con una muestra patrón. En el caso de

materiales mesoestructurados, esta técnica permite evaluar el grado de ordenamiento mesoscópico mediante la medida de la relación de intensidades de las señales de difracción d_{100} y d_{110} .

Los difractogramas de rayos X fueron registrados utilizando la radiación $K\alpha$ del Cu ($\alpha = 1,54056 \text{ \AA}$) en un difractómetro Philips X'Pert MPD, con una intensidad de 40 mA y un potencial de 450 kV, junto con un monocromador secundario de grafito. Para el análisis de zeolitas (realizado a alto ángulo) el tamaño de paso fue de $0,075^\circ$ con un tiempo de acumulación por paso de 1,5 segundos para un barrido de 2θ entre $5-50^\circ$. Para los análisis a bajo ángulo (materiales mesoestructurados) el tamaño de paso fue de $0,03^\circ$ con un tiempo de acumulación por paso de 5 segundos para un barrido de 2θ entre $0,5-5^\circ$.

4.3.2 Espectroscopia de UV-Vis por reflectancia difusa

La técnica de caracterización de espectroscopia UV-Vis por reflectancia difusa (DR UV-Vis) permite estudiar el entorno de las especies metálicas que son incorporadas al material. Por tanto, esta técnica fue empleada en el presente trabajo, para obtener información sobre el entorno del átomo de Ti incorporado en los materiales sintetizados.

El equipo utilizado fue un espectrofotómetro VARIAN modelo CARY 500 equipado con un accesorio de reflectancia difusa (esfera de integración) a temperatura ambiente. En los espectros de UV-Visible, se representa $F(R)$ frente a la longitud de onda, siendo $F(R)$ la función Kubelka-Munk, que depende del valor de la reflectancia difusa y cuyo significado está relacionado con la transformación del espectro de reflectancia difusa a su equivalente en unidades de absorbancia.

4.3.3 Espectrofotometría de transmisión de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR).

Los análisis de espectroscopia infrarroja son de gran utilidad, ya que permiten obtener una gran cantidad de información sobre los materiales sintetizados, como puede ser la caracterización de la superficie y el grado de cristalinidad de los mismos. También permite la determinación de la presencia de compuestos orgánicos en los materiales silanizados, de grupos silanol y de moléculas de agua adsorbidas. Además, la absorción en determinadas frecuencias permite establecer la presencia de heteroátomos incorporados a la estructura silícea.

Los espectros de FT-IR se han realizado en un espectrofotómetro VARIAN EXCALIBUR 4300 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.

4.3.4. Adsorción/desorción de gases

Esta técnica fue empleada para determinar las propiedades texturales de los materiales sintetizados como son: la superficie específica, el volumen de poros, el diámetro de poro medio, la distribución de tamaño de poro, etc. Consiste en la adsorción/desorción de un gas, empleando nitrógeno y argón, como adsorbatos.

Los análisis de adsorción/desorción de N_2 a 77 K (-196 °C), así como el análisis de adsorción/desorción de Ar a 87 K (-186 °C), se llevaron a cabo en un equipo Autosorb-1 (Quantachrome Instruments). Para ello las muestras fueron desgasificadas previamente a 300 °C durante 12 horas.

El cálculo de la superficie específica se realizó empleando el método BET (Brunauer, Emmett y Teller) utilizando nitrógeno y argón como adsorbatos [Brunauer y col., 1938]. La ecuación BET se ha aplicado en el intervalo de presiones parciales (P/P_0) comprendido entre 0,05 y 0,2.

La determinación del área de microporos y la superficie externa en materiales mesoestructurados y xerogeles a partir de los datos de la isoterma de N_2 se llevó a cabo por el método t-plot [De Boer y col., 1965], utilizando la ecuación de Boer para determinar el espesor de la capa de nitrógeno adsorbida sobre la superficie del catalizador.

La determinación de la distribución de tamaño de poro y el valor del tamaño de poro medio en materiales zeolíticos, se ha calculado a partir del tratamiento matemático de las isotermas de argón a 87 K, aplicando el método *NL-DFT* (Non Local Density Functional Theory) [Jagiello y col., 2004]

En el caso de materiales zeolíticos con porosidad jerarquizada, que poseen diferentes niveles de porosidad con tamaño próximo, el método *t-plot* no es capaz de describir cuál es la contribución a la superficie total del material de los microporos asociados a la estructura zeolítica y cuál se debe a la porosidad adicional. Para solventar esta limitación, en este trabajo

se ha realizado una estimación aproximada de las contribuciones superficiales de los diferentes niveles de porosidad mediante la aplicación del método *NL-DFT* a las isothermas de adsorción/desorción de Ar a 87 K.

El esquema seguido para el cálculo de todas las propiedades, empleando dicho método se resume en la presente Figura 4.3.

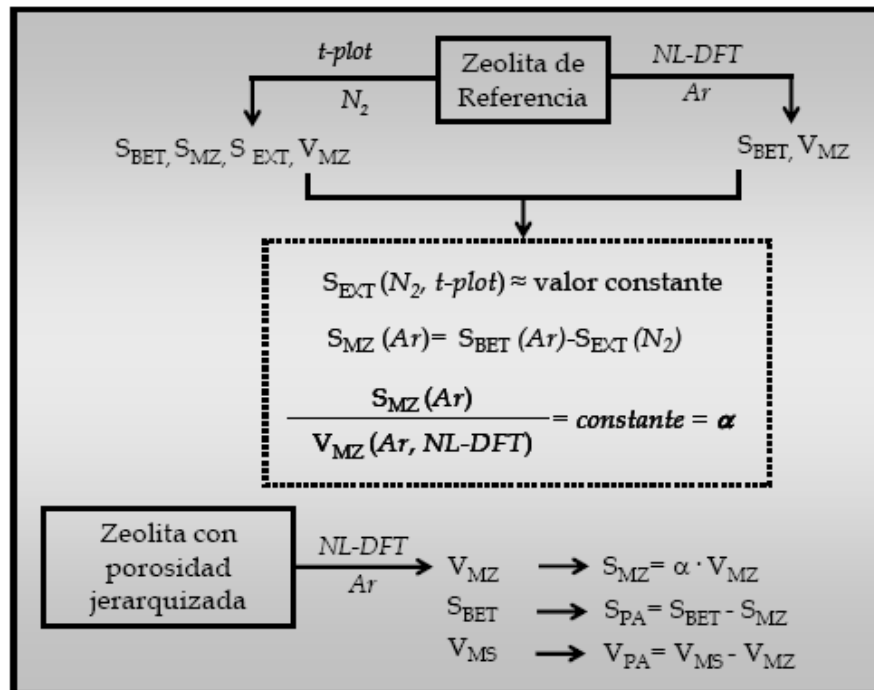


Figura 4.3. Estimación de las propiedades texturales en materiales zeolíticos con porosidad jerarquizada mediante la aplicación del modelo *NL-DFT*.

4.3.5. Espectroscopia de emisión atómica de plasma acoplado por inducción (ICP-AES)

La técnica de espectroscopia de emisión atómica de plasma acoplado por inducción fue empleada con el objeto de determinar la cantidad de titanio presente en los diferentes materiales sintetizados. 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.

El equipo utilizado para realizar los análisis ICP-AES de los materiales sintetizados fue un aparato VARIAN, modelo VISTA AX CCD Simultaneous.

4.4 Sistemas de reacción

La actividad catalítica de los diferentes materiales preparados ha sido evaluada en la epoxidación de olefinas utilizando ciclohexeno como sustrato modelo y como agente oxidante hidróxido de tercbutilo (TBHP). Las diferentes reacciones se llevaron a cabo en un matraz de 50 ml. Las condiciones de reacción fueron las siguientes:

- Disolvente: decano.
- Temperatura de reacción: 80 °C.
- Presión atmosférica.
- Velocidad de agitación: 400 rpm.
- Tiempo de reacción: 5, 15, 30, 45, 60, 75, 90 minutos.
- (TBHP/ ciclohexeno)_{MOLAR}: 1,25.
- Masa de catalizador: 50 mg.

Cada una de las reacciones se llevaron a cabo a través de los siguientes pasos:

En primer lugar se añadieron a un matraz de fondo redondo, 2,5 g de ciclohexeno, 5,2 g de TBHP y 0,05 g de catalizador. Seguidamente, el matraz fue sumergido en un baño a 80°C durante el tiempo que durara la reacción. Para construir la cinética, se realizó la misma reacción a diferentes tiempos que iban desde 5 minutos hasta 90 minutos.

4.4.1 Identificación y análisis de los productos de reacción

La identificación y cuantificación de los reactivos y productos que intervienen en cada una de las reacciones anteriormente descritas, fue realizada mediante las siguientes técnicas.

I. Cromatografía de gases/FID

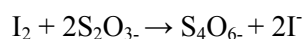
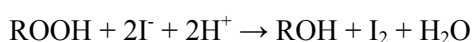
El cromatógrafo de gases empleado fue un equipo modelo VARIAN 3800 con detector de ionización de llama. Se empleó una columna capilar VARIAN FFAP, de longitud 60 m x diámetro 0,32 mm, con un espesor de película DF = 0,25 µm.

La identificación de los tiempos de retención (minutos) característicos de cada compuesto se llevó a cabo mediante el empleo de sustancias patrón comerciales de cada uno de los

sustratos y productos. Para la cuantificación de los productos de reacción se ha utilizado la técnica del patrón interno, utilizando tolueno como tal. Para llevar a cabo el análisis cromatográfico de los productos de reacción se utilizan 0,5 g de la muestra de reacción a la que se añaden 0,025 g de tolueno.

II. Análisis cuantitativo de peróxidos: Iodometría redox.

La concentración de peróxidos (ROOH) en el medio de reacción se ha determinado mediante valoración iodométrica. Esta técnica se basa en oxidación del ión ioduro a yodo en presencia de grupos peróxido, que posteriormente se valora con tiosulfato sódico según las reacciones:



El procedimiento que se sigue en la valoración es el siguiente: se añaden 15 ml de mezcla de ácido acético glacial/isopropanol (2:22 en volumen) en un erlenmeyer esmerilado y 6 ml de una 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 isopropanol se emplea para evitar que se produzca la oxidación del ión ioduro por el aire. Seguidamente, se añade a la mezcla anterior una cantidad conocida de la muestra que contiene el hidroperóxido, alrededor de 0,10 g. Esto provoca un cambio de color en la mezcla a una tonalidad amarillenta. A continuación se conecta el erlenmeyer que contiene la mezcla a un refrigerante y se calienta 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 reacción posterior del ión tiosulfato con el yodo. Se valora la mezcla, de color pardo, con una disolución de tiosulfato sódico pentahidratado ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) hasta viraje a incoloro. La disolución estandarizada de tiosulfato posee una normalidad de 0,1 N. Para su preparación se disuelven 25 g 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, dejándose en reposo en un recipiente bien cerrado durante 24 horas.

Se realiza una prueba en blanco siguiendo el mismo procedimiento descrito anteriormente, aunque sin añadir, ahora, muestra alguna. El porcentaje en peso de peróxido viene dado por:

$$\text{Peróxido}(\% \text{ peso}) = \frac{(V - B) \cdot N \cdot (0,001) \cdot PM}{G} \cdot 100$$

donde, V (ml) es el volumen de tiosulfato consumido en la valoración de la muestra, B (ml) es el volumen consumido en la valoración de la prueba en blanco, N (equivalentes de tiosulfato/l) es la normalidad de la disolución de tiosulfato estandarizada, PM es el peso molecular del peróxido y G (g) el peso de la muestra.

5. Resultados y Discusión

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como se ha comentado en apartados anteriores, la zeolita TS-1 presenta una elevada actividad en reacciones de oxidación selectiva de moléculas orgánicas. Sin embargo, el tamaño de los microporos zeolíticos impone ciertas limitaciones cuando se requiere el procesamiento de substratos voluminosos. Con objeto de solventar este problema, en los últimos años se ha realizado una intensa labor investigadora sobre la síntesis de materiales con centros de titanio mas accesibles como son, por ejemplo, los materiales mesoestructurados (Ti-MCM-41, Ti-SBA-15), xerogeles SiO₂-TiO₂ y, más recientemente, materiales zeolíticos tipo TS-1 con porosidad jerarquizada.

En este trabajo, se pretende realizar un estudio comparativo de la actividad catalítica de los materiales anteriores, atendiendo no solo a las propiedades texturales de los mismos, sino también a la naturaleza de los centros de titanio.

5.1 Caracterización de los materiales

Antes de llevar a cabo el estudio comparativo de la actividad catalítica de los materiales sintetizados en este proyecto, éstos fueron caracterizados mediante diferentes técnicas analíticas con objeto de determinar y comparar sus propiedades físicoquímicas. Los resultados obtenidos para los materiales zeolíticos, materiales mesoestructurados y xerogeles SiO₂-TiO₂ se detallan a continuación.

En la Tabla 5.1. se presentan las distintas muestras preparadas, junto con la relación $(\text{Si/Ti})_{\text{molar}}$ y el porcentaje de Ti en peso incorporado determinado por ICP-AES. Como se puede observar, el % en Ti incorporado en cada una de las muestras se encuentra alrededor del 1%, siendo este mayor en la muestra TS-1 de referencia. El contenido en titanio determinado para esos materiales hace previsible que estos materiales presenten actividad catalítica en reacciones de oxidación. Como era de esperar, a medida que aumenta el % de Ti en la muestra, disminuye la relación $(\text{Si/Ti})_{\text{molar}}$.

Tabla 5.1 Muestras, Relación (Si/Ti)_{molar} y % Ti.

Muestra	% Ti	(Si/Ti) _{molar}
X-TPAOH	0,94	83,2
X-T ^a	1,27	61,1
X-NH ₃	1,00	78,2
TS-1 referencia	1,33	58,5
TS-1 PJ 12%	1,21	64,8
TS-1 PJ 8%	1,18	66
Ti-SBA-15	0,99	79,5
Ti-MCM-41	1,03	75,9

Con objeto de comprobar el grado de ordenamiento cristalino y/o mesoscópico de los materiales zeolíticos y mesoporosos sintetizados, éstos fueron analizados mediante difracción de rayos X.

Los análisis DRX de los materiales zeolíticos (realizados a alto ángulo), previa etapa de calcinación, se encuentran representados en la Figura 5.2 (a). Los difractogramas obtenidos presentan las señales de reflexión características de la estructura MFI, sin detectarse mezcla de fases ni deriva en la línea base que indique la existencia de fase amorfa, lo que indica que las muestras son altamente cristalinas. Cabe señalar, no obstante, que las muestras de zeolita con porosidad jerarquizada, TS-1 PJ 8% y TS-1 PJ 12%, sintetizadas mediante silanización de núcleos zeolíticos, presentan señales de difracción menos intensas que en el material de referencia. Dado que no se distingue la presencia de fase amorfa, este hecho podría indicar que estos materiales poseen dominios cristalinos de menor tamaño que el material zeolítico de referencia [Serrano y col., 2010]. Por otro lado, todos los materiales zeolíticos sintetizados han incorporado el Ti en la red cristalina, ya que presentan el singlete a $2\theta=24^\circ$ y el doblete a $2\theta=45^\circ$. Esta situación indica el cambio de la estructura monoclinica de la silicalita-1 a la estructura ortorrómbica de la TS-1, debido a la sustitución de Si por Ti en el material zeolítico.

En la Figura 5.2 (b) se encuentran los análisis DRX a bajo ángulo obtenidos para los materiales mesoestructurados Ti-MCM-41 y Ti-SBA-15. Se comprueba que dichos materiales presentan un ordenamiento típico de un material mesoestructurado con simetría hexagonal, ya que se aprecia una señal nítida localizada a valores de 2θ de 0,8 para el caso del material Ti-SBA-15 y de 2,1 para el material Ti-MCM-41 correspondientes 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. La localización de esta señal de difracción puede relacionarse con el tamaño de poro del material siendo este mayor cuando la señal aparece a valores de 2θ menores.

Así pues, el material Ti-MCM-41 presenta una señal de difracción a valores de 2θ mayores que la muestra de Ti-SBA-15. Además de esta señal, aparecen otras dos correspondientes a la difracción en el plano 110 y 200 que son típicas de un sistema hexagonal plano con elevado ordenamiento mesoscópico [Zhao y col., 1998B; Van Grieken y col., 2002; Kollar, 1967]. La intensidad de estas señales es menor en el caso del material Ti-SBA-15 lo que indica una ligera pérdida del ordenamiento mesoscópico en comparación con el material Ti-MCM-41.

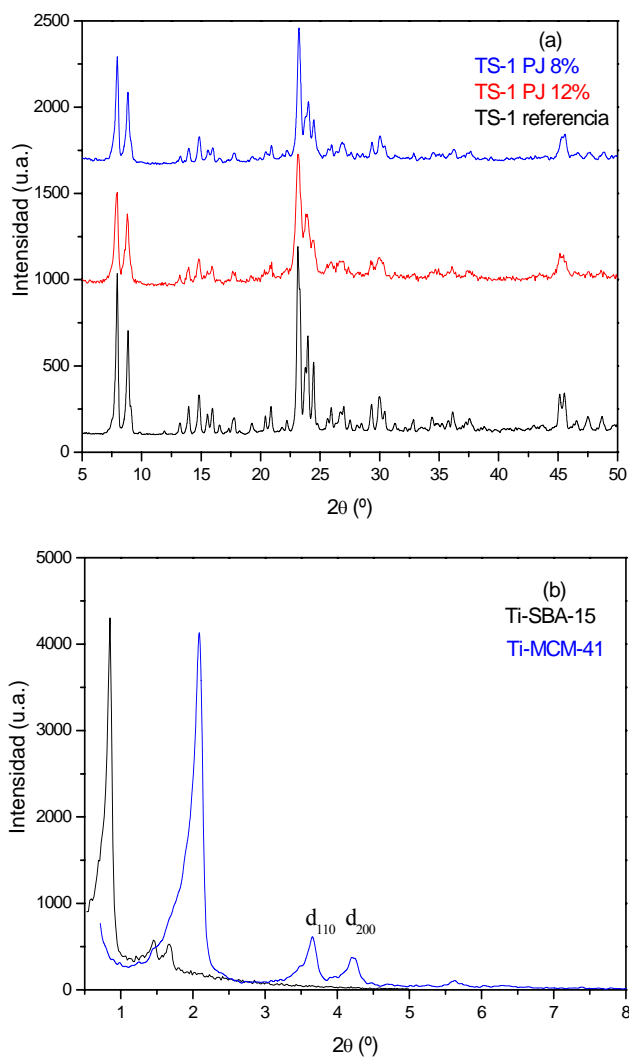


Figura 5.2. Análisis de DRX (a) Materiales zeolíticos TS-1 calcinados (b) Materiales mesoestructurados Ti-MCM-41 y Ti-SBA-15 calcinados.

La técnica de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) permite obtener gran cantidad de información de los materiales sintetizados, como puede ser el tipo de coordinación y enlaces existentes, incorporación de heteroátomos, caracterización superficial, etc. En la Figura 5.3 se muestran los espectros de infrarrojos (FT-IR) de los materiales sintetizados.

En primer lugar, se aprecia en los tres espectros FT-IR, una banda presente a 1100 cm^{-1} que indica una vibración asimétrica de los enlaces Si-O-Si. En el caso de los materiales zeolíticos esta banda es más estrecha que en los materiales mesoestructurados y xerogeles, debido principalmente a que este tipo de materiales presentan un entorno cristalino y ordenado y, por tanto, una mayor homogeneidad de los enlaces Si-O-Si. La amplitud de las bandas aumenta a medida que el material posee una estructura más desordenada. Esto se confirma en las bandas de los xerogeles, las cuales son más anchas que el resto de los materiales debido a la estructura desordenada que poseen.

A valores de número de onda de 960 cm^{-1} aparece otra banda que se asocia a la vibración de los enlaces de los grupos $[\text{SiO}_4]$ perturbados por la presencia de átomos de titanio adyacentes y que indica la existencia de enlaces Si-O-Ti en estos materiales [Blasco y col., 1995].

Por otro lado, en los materiales zeolíticos se observa una banda a 550 cm^{-1} que se atribuye a la vibración de los anillos tipo pentasil característicos de zeolitas con estructura MFI [Boccuti y col., 1989]. La existencia de esta banda confirma la elevada cristalinidad de estos materiales, corroborando los resultados previos obtenidos mediante DRX.

Por otro lado, se detecta la presencia de una banda localizada a $3200\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$, correspondiente a los grupos hidroxilo superficiales. En la muestra TS-1 de referencia esta banda es muy pequeña respecto a las muestras TS-1 PJ 8% y TS-1 PJ 12%, lo que indica una mayor población de grupos silanoles superficiales en estos últimos materiales. Este hecho puede ser debido a la adición de agente silanzante, lo cual provoca un aumento en la superficie no zeolítica debido a la disminución producida en el tamaño de los dominios cristalinos. Además, la intensidad de dicha banda aumenta a medida que aumenta la cantidad de agente silanzante empleado. En el caso de los materiales mesoestructurados, esta banda es más acusada, especialmente en el material Ti-SBA-15, debido a una mayor presencia de grupos OH en el material.

Por último, cabe señalar que la intensidad de esta banda es muy superior a en el caso de las muestras de xerogeles que en los materiales mesoestructurados y zeolíticos, llegando a igualar la intensidad de la banda localizada a 1100 cm^{-1} . La intensidad de esta banda, también se puede ver afectada por el contenido en agua presente en el material comprobándose la presencia de esta molécula por la banda que se encuentra centrada en 1640 cm^{-1} que se aprecia en los espectros de los materiales mesoestructurados y xerogeles.

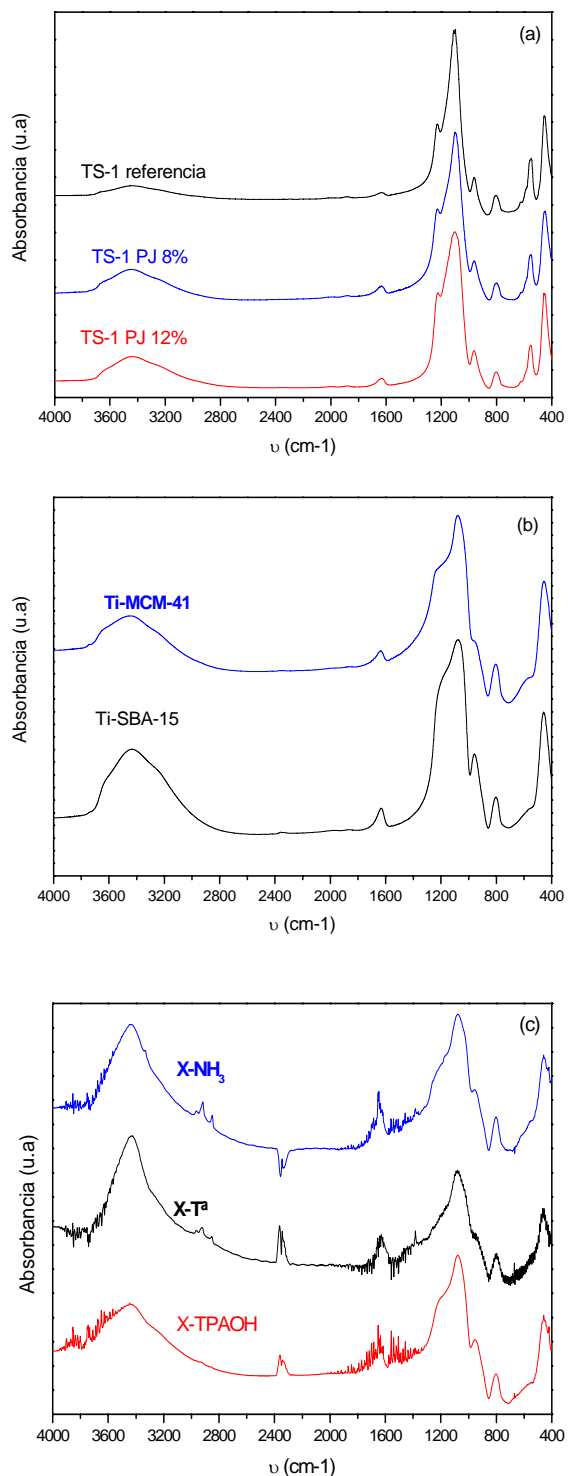


Figura 5.3. Espectros FT-IR: (a) Materiales zeolíticos TS-1, (b) Materiales mesoestructurados Ti-MCM-41 y Ti-SBA-15, (c) Xerogeles SiO₂-TiO₂.

Con objeto de determinar el estado de coordinación del titanio en los materiales sintetizados, éstos fueron analizados mediante espectroscopia DR-UV Vis. (Figura 5.4). En los tres grupos de materiales se observa la presencia de una banda de absorción centrada a 210 nm

que indica la presencia de Ti en posiciones tetraédricas dentro de la matriz silíceas [Zhang y col., 1996]. Por otra parte, la inexistencia de una banda de absorción a 330 nm indica la ausencia de TiO_2 extrarred, excepto en el material Ti-MCM-41, que presenta una ligera absorción entorno a 330 nm. Este hecho indica la presencia de una pequeña proporción de TiO_2 extrarred.

Cabe señalar, que la anchura de la banda centrada a 210 nm es muy estrecha en los materiales zeolíticos TS-1 referencia y TS-1 PJ 8%, lo que indica una elevada homogeneidad de las especies de Ti. Sin embargo, esta banda es más ancha en el caso de la zeolita TS-1 PJ 12% y en los materiales mesoestructurados, llegando a valores de absorción de 250-260 nm, lo que revelaría la presencia de una pequeña proporción de especies de Ti penta y hexacoordinadas.

En el caso de los xerogeles esta banda es más ancha que el resto de los materiales debido al desorden de su estructura presentado absorción incluso a valores de 300 nm, debido a una mayor heterogeneidad de las especies de Ti presentes y a una mayor proporción de especies de Ti penta y hexacoordinadas que en los materiales anteriores. Esto se debe a que estos materiales son amorfos y no presentan ningún tipo de ordenamiento en su estructura.

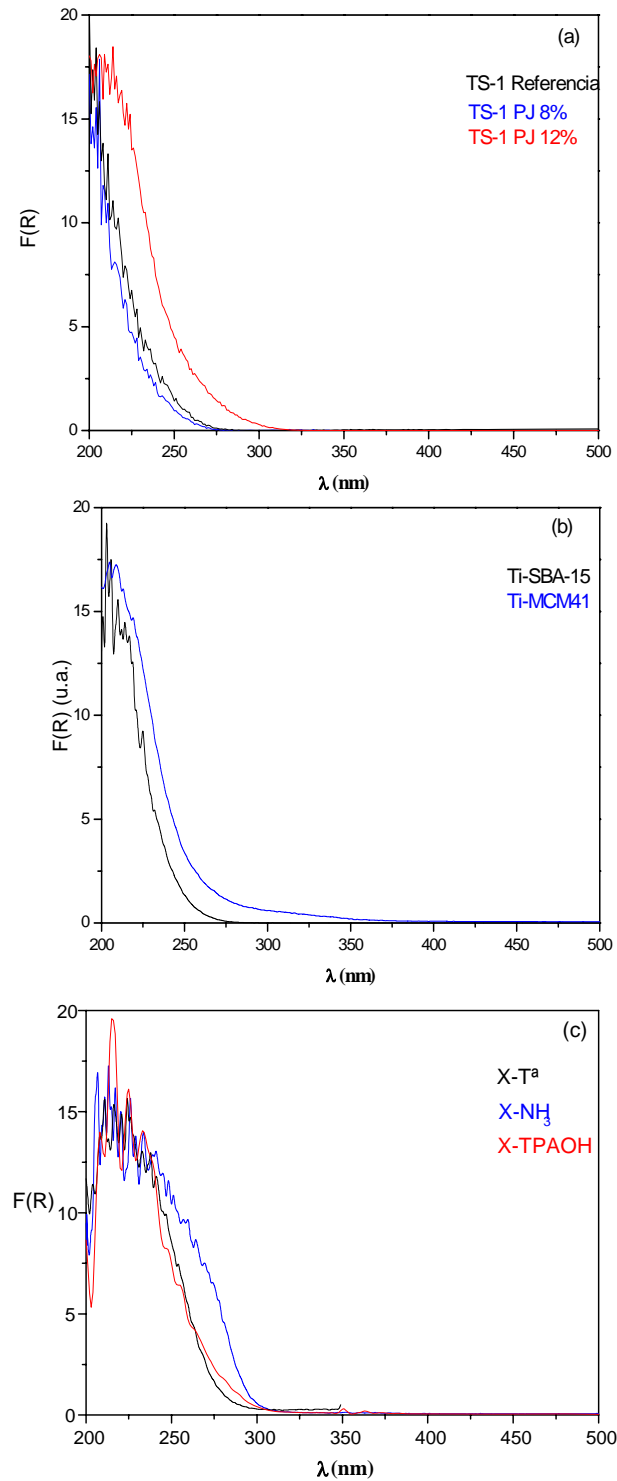


Figura 5.4. Espectros DR UV-Vis: (a) Materiales zeolíticos TS-1, (b) Materiales mesoestructurados Ti-MCM-41 y Ti-SBA-15, (c) Xerogeles SiO₂-TiO₂

Los materiales mesoestructurados y los xerogeles SiO₂-TiO₂ sintetizados fueron analizados mediante adsorción-desorción de N₂ a 77 K, cuyas isotermas son recogidas en la Figura 5.5.

En el caso de los materiales mesoestructurados Ti-MCM-41 y Ti-SBA-15, Figura 5.5 (a), las isothermas que se observan son de tipo IV, típica de los materiales mesoporosos. En este tipo de isothermas puede distinguirse dos zonas. La primera, a presiones relativas bajas, se produce la formación de la monocapa en la superficie del material y, seguidamente, se produce la formación de multicapas de adsorbato. A presiones relativas superiores, se observa la existencia de un punto de inflexión que indica la condensación capilar en los mesoporos, Este punto de inflexión aparece a valores de P/P_0 cercanos a 0,4 en el material Ti-MCM-41 y a P/P_0 de 0,6 el material Ti-SBA-15, lo que se relaciona con el diferente tamaño de poro que poseen cada uno de ellos. Por encima de este punto, se produce en ambos materiales, una adsorción en la multicapa de la superficie externa poco significativa. Por último, cabe señalar la presencia de un ciclo de histéresis tipo H1 en la isoterma de adsorción-desorción del material Ti-SBA-15.

En la Figura 5.5 (b) se encuentran representadas las isothermas de adsorción-desorción de los xerogeles $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$. Se puede observar que existen notables diferencias en las isothermas obtenidas, en función del procedimiento de gelificación empleado en la síntesis de cada material. La isoterma adsorción-desorción de la muestra X-TPAOH se ajusta a una isoterma tipo IV con un ciclo de histéresis, aproximadamente a $P/P_0 = 0,6$ y con un elevado volumen de adsorción. En el caso de la muestra X- NH_3 , la isoterma adsorción-desorción se ajusta a un intermedio entre las isothermas tipo I y tipo IV. El volumen de adsorción es inferior comparado con la muestra X-TPAOH. Por último se encuentra la muestra X-T^a, que presenta un volumen de adsorción muy inferior a los xerogeles anteriores. En este material se observa que la mayor adsorción se produce a presiones relativas $P/P_0 < 0,2$, indicando que es un material fundamentalmente microporoso. En ningún caso se observa adsorción a presiones relativas elevadas que pudiera indicar la presencia de macroporos o adsorción interparticular.

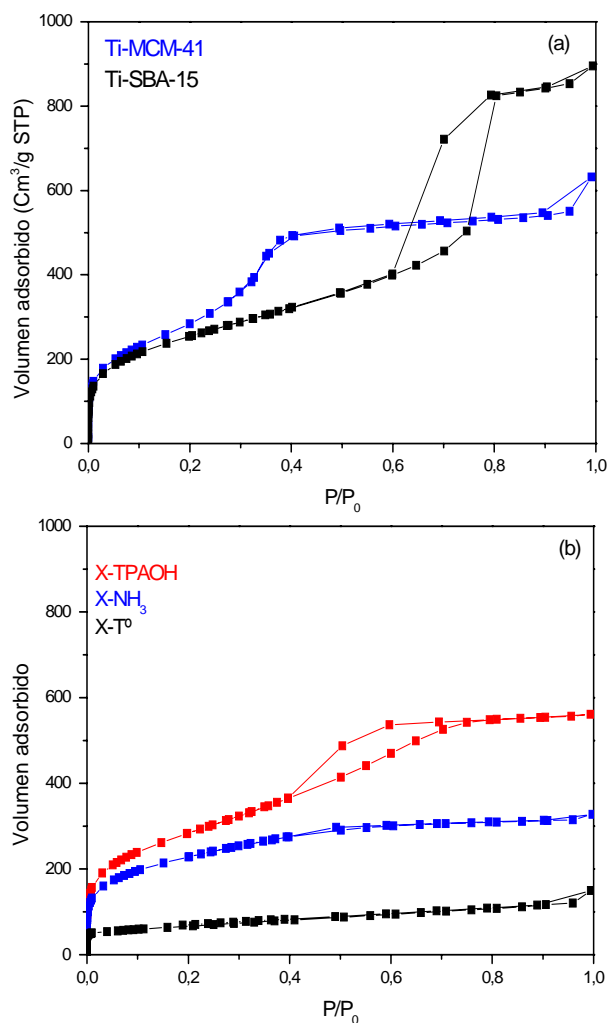


Figura 5.5. Isothermas de adsorción de N_2 a 77 K (a) materiales mesoestructurados Ti-MCM-41 y Ti-SBA-15 (b) Xerogeles SiO_2-TiO_2 .

En la Figura 5.6. se han representado las distribuciones de tamaño de poro de las muestras anteriores calculadas mediante el método BJH.

Los materiales mesoestructurados (Figura 5.5 (a)) muestran distribuciones de tamaño de poro muy estrechas lo que indica una elevada homogeneidad en el tamaño de los mismos. El material Ti-SBA-15 presenta un máximo centrado en torno a 100 Å y el material Ti-MCM-41 en torno a 30 Å. La diferencia entre los máximos de la distribución de tamaños de poro en el rango mesoscópico que existe entre ambos materiales es debido al método de síntesis empleado, en concreto al tipo de surfactante utilizado.

Los xerogeles SiO_2-TiO_2 (Figura 5.5 (b)) presentan una amplia distribución de tamaños de poro en el rango de los mesoporos, que indica una gran heterogeneidad de los mismos. Esto es debido a que, a diferencia de los materiales mesoestructurados, los xerogeles SiO_2-TiO_2 son materiales que no presentan ningún tipo de orden. Además, en función del agente de

gelificación empleado, se obtendrá mayor o menor tamaño de poro del material. En el caso del agente gelificante TPAOH, el diámetro de poro obtenido en el material está en torno a 55 Å, frente a los 25 Å aproximadamente que presenta el material X-NH₃, en el que se usó como agente gelificante NH₄(OH). En el caso del xerogel X-T^a se obtiene poca contribución en relación a los anteriores materiales y posee un tamaño de poro en torno a 20-25 Å.

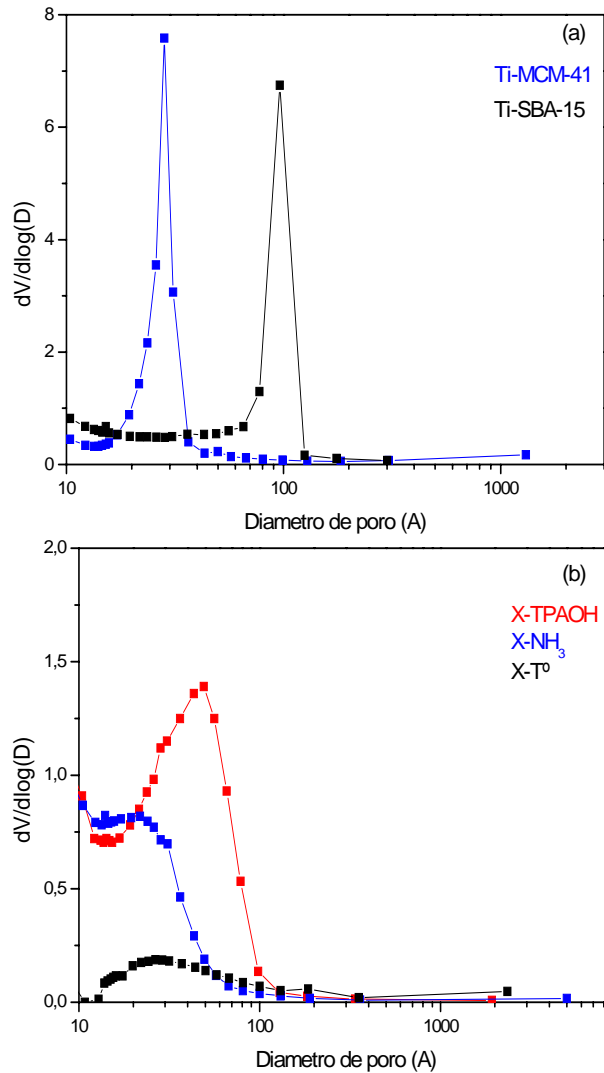


Figura 5.6. Distribución de tamaño de poro mediante método BJH materiales mesoestructurados Ti-MCM-41 y Ti-SBA-15 (b) Xerogeles SiO₂-TiO₂.

A continuación, en la Tabla 5.2 se muestran los datos de las propiedades texturales, calculadas mediante el modelo matemático B.E.T. (Brunauer-Emmett-Teller) en un intervalo de presiones relativas de 0,05 - 0,2. También se han estudiado las propiedades texturales en el rango de microporos mediante el método de la curva universal t-plot [Lippens y col., 1965].

Los materiales que presentan una mayor superficie BET son los materiales mesoporosos Ti-MCM-41 y Ti-SBA-15 y el xerogel SiO₂-TiO₂. Por el contrario el material que presenta una menor superficie BET corresponde al xerogel X-T^a, lo que puede indicar que al gelificar este material mediante un aumento de de la temperatura se produzca un colapso de la estructura de éste. Por otro lado, el xerogel NH₃ presenta una superficie BET intermedia entre ambos, lo que señala que el tipo de base utilizada para la gelificación de este tipo de materiales puede afectar a las propiedades texturales de los mismos. La superficie de microporo en las muestras de Ti-MCM-41 y Ti-SBA-15 es 0 ya que se trata de materiales mesoestructurados con tamaño de poro comprendido en el rango de mesoporos.

Tabla 5.2. Propiedades texturales.

Material	S _{BET} (m ² /g)	S _{MIC} (m ² /g)	S _{EXT} (m ² /g)	V _{microporo} (cc/g)	V _{poro total} (cc/g)
X-NH ₃	822	64,5	757,5	0,025	0,51
X-TPAOH	1032	6,5	1025	0,013	0,87
X-T ^a	220	52,6	167,4	0,03	0,23
Ti-MCM-41	1048	0	1048	0	0,98
Ti-SBA-15	927	0	927	0	1,38

Por otro lado, los materiales zeolíticos tipo TS-1 fueron analizados mediante adsorción-desorción de Ar a 87 K. Las isothermas de adsorción-desorción obtenidas se recogen en la Figura 5.6. Además, a partir de los resultados de dichas isothermas, se determinó la distribución de tamaño de poro y la curva de volumen acumulado de ambos materiales mediante la aplicación del método *NL-DFT*. Dichas gráficas de reflejan en la Figura 5.7.

En el caso de los materiales zeolíticos las isothermas obtenidas son próximas a las isothermas de tipo I, según la clasificación de la IUPAC, características de materiales microporosos como las zeolitas. En todos los casos se produce una elevada adsorción a valores de $P/P_0 < 0,2$, correspondiente al llenado de los microporos. Sin embargo, las muestras con porosidad jerarquizada presentan una adsorción notablemente superior respecto de la muestra de referencia, llegando a valores de volumen adsorbido de 169 cm³/g-STP en el caso de la muestra TS-1 PJ 8% y de 200 cm³/g-STP para la muestra TS-1 PJ 12% a presiones relativas de 0,2 frente a 139 cm³/g-STP en la muestra de referencia. En la muestra TS-1 referencia la adsorción se produce fundamentalmente a P/P_0 bajas, sin embargo en las muestras TS-1 PJ 8% y TS-1 PJ 12% existe una cierta pendiente que indica que la adsorción no sólo se produce en los microporos sino también en el rango del los mesoporos, lo cual puede revelar la presencia de cierta porosidad adicional. Este fenómeno es mayor en el caso de la muestra TS-1 PJ 12%.

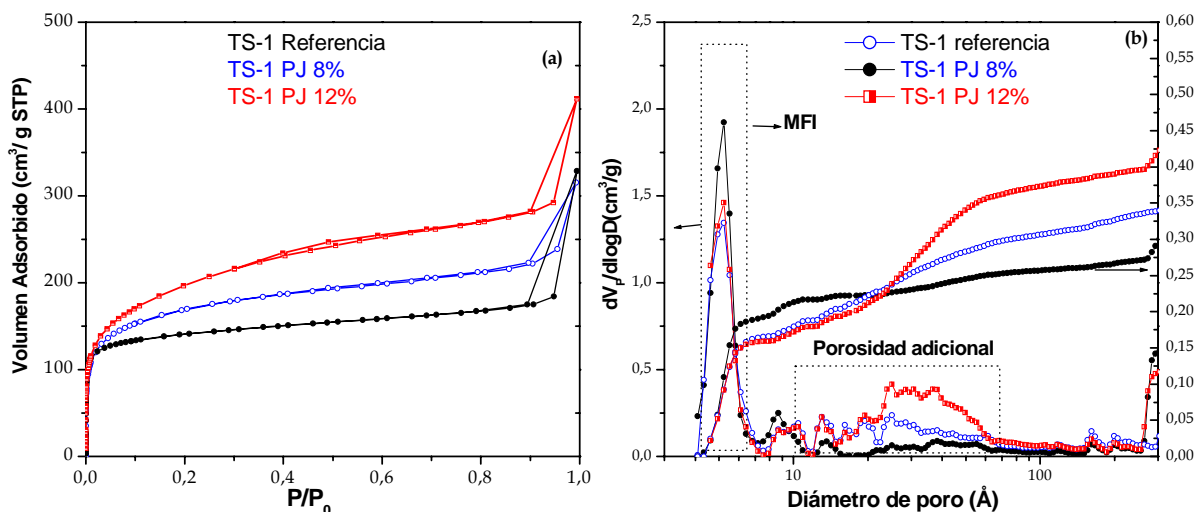


Figura 5.7. (a) Isotermas adsorción-desorción de Ar a 87 K, (b) distribución de tamaño de poro y curva de volumen acumulado de las muestras TS-1 referencia, TS-1 PJ 8%, TS-1 PJ 12%.

Analizando las distribuciones de tamaño de poro obtenidas (Figura 5.7 (b)), en todos los casos se puede comprobar la existencia de dos máximos de adsorción dentro del rango de los microporos. El primero de ellos, situado a valores de tamaño de poro alrededor de 5,2 Å, corresponde a los microporos zeolíticos de la estructura zeolítica MFI, mientras que el segundo, comprendido entre 7 y 10 Å, está asociado a transiciones de fase del adsorbato y/o del adsorbente [Jagiello y col., 2004].

Por otro lado, en la distribución de tamaño de poro de las muestras TS-1 PJ 8% y TS-1 PJ 12%, se puede detectar, además, un máximo en torno a 10-60 Å. Este máximo confirma la existencia de una porosidad adicional, previamente intuida en las isotermas, que no está presente en la zeolita de referencia. Dicha porosidad adicional se puede atribuir a la presencia de los huecos y cavidades generados cuando el agente silanizante es eliminado mediante calcinación. Esta porosidad adicional es mayor cuanto mayor es la concentración de agente silanizante empleada.

En la tabla Tabla 5.3 se recogen los valores de propiedades texturales tales como S_{BET} , superficie y volumen asociados a los microporos zeolíticos (S_{MZ} y V_{MZ}) y superficie y volumen asociados a la porosidad adicional (S_{PA}) de los materiales TS-1 referencia, TS-1 PJ 8% y TS-1 PJ 12%. El procedimiento seguido para realizar dicha estimación se recoge en el apartado de procedimiento experimental.

Este aumento del volumen de adsorción observado se traduce en un incremento en los valores de las propiedades texturales de las muestras de zeolitas TS-1 con porosidad jerarquizada. Los valores de S_{BET} y S_{PA} este último calculado mediante aplicación del método *NL DFT* (Tabla 5.3.), pasan de valores de 438 m²/g y 112 m²/g a valores de 536 m²/g y 273 m²/g, en el caso de la muestra TS-1 PJ 8% y de 628 m²/g y 364 m²/g en el caso de la muestra TS-1 PJ 12% respectivamente. Este incremento en dichas propiedades texturales se atribuye a la existencia de porosidad adicional a los microporos correspondientes a la estructura zeolítica debido a los huecos existentes entre los dominios cristalinos generados por el agente silanzante y que son liberados cuando éste es eliminado mediante calcinación. Cabe destacar que el caso de la zeolita TS-1 PJ 12% la contribución de la superficie atribuida a la porosidad adicional supone casi un 50% de la superficie BET total.

Tabla 5.3. Adsorción-desorción de Ar a 87 K: propiedades texturales de los materiales TS-1 referencia, TS-1 PJ 8% y TS-1 PJ 12%.

Muestra	S_{BET} (m ² /gr)	S_{MZ} (m ² /gr)	S_{PA} (m ² /gr)	V_{MZ} (cm ³ /gr)
TS-1 Referencia	438	326	112	0,176
TS-1 PJ 8%	536	263	273	0,142
TS-1 PJ 12%	628	264	364	0,143

Las muestras xerogeles X-TPAOH, X-NH₃ y X-T^a, aparte de ser analizadas por adsorción-desorción de N₂ a 77 K, también fueron analizadas mediante adsorción-desorción de Ar a 87 K. Además, a partir de los resultados de dichas isothermas, se determinó la distribución de tamaño de poro y la curva de volumen acumulado de ambos materiales mediante la aplicación del método *NL-DFT*. Dichas gráficas de reflejan en la Figura 5.8.

En la Figura 5.8 (a) se encuentran representadas las isothermas de adsorción-desorción de los xerogeles SiO₂-TiO₂. Al igual que los resultados obtenidos con el método adsorción-desorción con N₂, se pueden observar importantes diferencias en las isothermas de los materiales en función del proceso de gelificación empleado en la síntesis de cada material.

En la isoterma obtenida para el material X-TPAOH se observa que se ajusta a una isoterma tipo IV según la clasificación IUPAC, con un ciclo de histéresis ancho a valores de P/P_0 comprendidos entre 0,4 y 0,7 y con un elevado volumen de adsorción.

Para el caso de la muestra X-NH₃, la isoterma adsorción-desorción se ajusta a un intermedio entre las isotermas tipo I y tipo IV. En lo referente al volumen de adsorción se observa que es inferior comparado con la muestra X-TPAOH.

Por último a muestra X-T^a presenta un volumen de adsorción muy inferior a los xerogeles anteriores. En este material se observa que la mayor adsorción se produce a presiones relativas $P/P_0 < 0,2$, indicando que es un material fundamentalmente microporoso. En ningún caso se observa adsorción a presiones relativas elevadas que pudiera indicar la presencia de macroporos o adsorción interparticular.

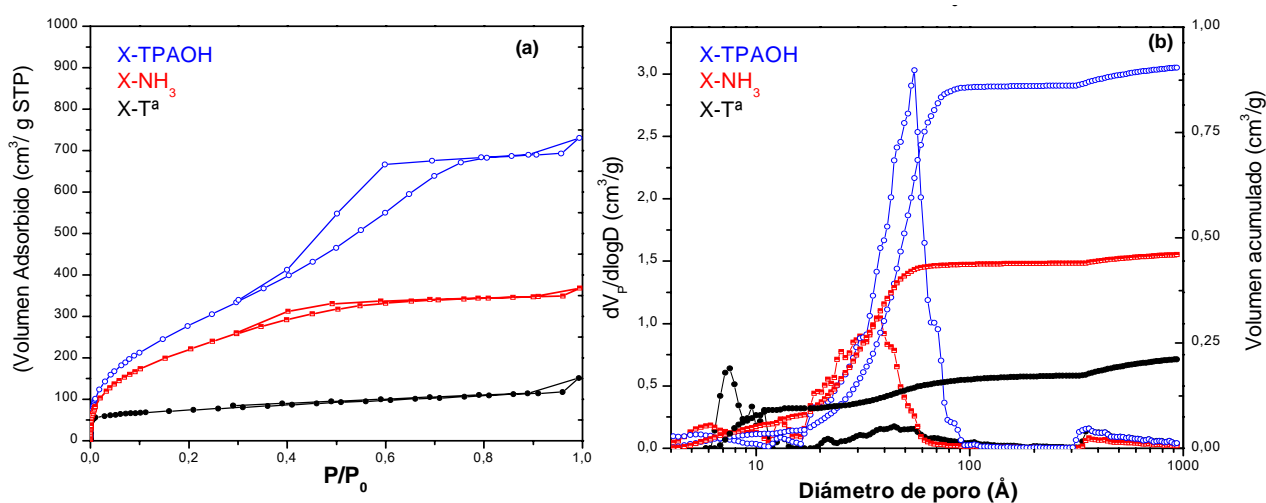


Figura 5.8. (a) Isotermas adsorción-desorción de Ar a 87 K, (b) distribución de tamaño de poro y curva de volumen acumulado de las muestras X-TPAOH, X-NH₃, X-T^a

Respecto a las distribuciones de tamaño de poro obtenidas (Figura 5.8. (b)), se observa, en la muestra X-T^a, la existencia de un máximo en el rango de los microporos alrededor de 7,3 \AA . Además, se detecta otro máximo de menor intensidad en torno a 20-100 \AA , que indica la existencia de una distribución de poro en el rango de los mesoporos, aunque su contribución es mucho menor.

En lo referente a la muestra X-TPAOH se observa un máximo comprendido entre 15-100 \AA , lo cual indica que el material es mayoritariamente mesoporoso y que presenta una distribución amplia de tamaño de poro.

Por último en la muestra X-NH₃, se observa también un máximo en el rango de los mesoporos, comprendido entre 15-80 \AA , más estrecho que en el caso de xerogel X-TPAOH.

En la Tabla 5.4 se recogen los valores de superficie S_{BET} ,

Tabla 5.4. Adsorción-desorción de Ar a 87 K, S_{BET} de las muestras X-TPAOH, X-NH₃, X-T^o

Muestra	S_{BET} (m ² /gr)
X-TPAOH.	945
X-NH ₃	748
X-T ^a	231

5.2 Aplicación catalítica de los materiales zeolíticos tipo TS-1 con porosidad jerarquizada

El descubrimiento de la zeolita TS-1 por Taramasso y col. en 1983 abrió un nuevo campo en los procesos de epoxidación de olefinas, debido a su elevada actividad en reacciones en las que se emplea peróxido de hidrógeno como agente oxidante. Además, las reacciones de epoxidación utilizando zeolita TS-1 como catalizador se realizan en fase líquida y, por tanto, en condiciones suaves, permitiendo alcanzar una elevada selectividad y rendimiento hacia el producto de interés. Sin embargo, el principal inconveniente de estos catalizadores radica en su estructura microporosa, que limita su actividad cuando se emplean sustratos voluminosos e impide la utilización de hidroperóxidos orgánicos como oxidantes, los cuales permitirían su aplicación en medios libres de agua. Esta limitación podría solventarse mediante la utilización de catalizadores redox con centros activos más accesibles como pueden ser los materiales zeolíticos tipo TS-1 con porosidad jerarquizada, materiales mesoestructurados con titanio (Ti-MCM-41 o Ti-SBA-15) o xerogeles SiO₂-TiO₂ sintetizados en este trabajo. De este modo, en este apartado se ha estudiado el comportamiento catalítico de los catalizadores anteriores utilizando como agente oxidante hidroperóxido de terc-butilo (TBHP). La actividad catalítica de estos materiales fue evaluada utilizando, como reacción test, la epoxidación de una olefina cíclica, ciclohexeno.

5.2.1 Definición de los parámetros de reacción

A continuación se definen los principales parámetros de reacción utilizados en los ensayos de actividad catalítica.

- Conversión de sustrato, X_{SUSTRATO} (%):

$$X_{\text{sustrato}}(\%) = \frac{\text{moles de sustrato reaccionados}}{\text{moles de sustrato iniciales}} \cdot 100$$

- Selectividad hacia el producto i, S_i (%):

$$S_i(\%) = \frac{\text{Moles producto}_i \text{ formado}}{\text{moles sustrato reaccionados}} \cdot 100$$

- Conversión real de agente oxidante, X_{REAL} (%):

$$X_{\text{oxidante real}}(\%) = \frac{\text{moles de oxidante reaccionados}}{\text{moles de oxidante iniciales}} \cdot 100$$

- Eficiencia en el empleo del agente oxidante (E_{OXIDANTE} , %):

$$E_{\text{oxidante}}(\%) = \frac{(X_{\text{teórica}})}{(X_{\text{real}})} \cdot 100$$

Siendo:

$$X_{\text{teórica}}(\%) = \frac{\sum_i n_i \cdot S_i(\%)}{100} \cdot X_{\text{sustrato}}(\%) \cdot \left(\frac{\text{Sustrato}}{\text{Oxidante}}\right)_{\text{molar inicial}}$$

n_i : número de moles de oxidante necesarios para la formación de 1 mol de producto i

- Frecuencia de recambio (*turnover frequency*), TOF:

$$TOF = \frac{\text{Moles de sustrato convertido}}{\text{Moles Ti catalizador} \cdot t_{\text{reacción}}}$$

5.2.2. Epoxidación de ciclohexeno con hidroperóxido de terc-butilo

En este apartado se mostrará la actividad catalítica de los materiales sintetizados en reacciones de epoxidación de ciclohexeno utilizando hidroperóxido de terc-butilo (TBHP) como agente de oxidación. El empleo de este tipo de oxidantes es especialmente importante cuando se desea llevar a cabo reacciones en medios libres de agua, en los que la presencia de ésta pueda

mostrando un valor de conversión de ciclohexeno del 2,1% a un tiempo final de 90 minutos. Este hecho puede atribuirse a que la zeolita TS-1 de referencia presenta, como se ha comprobado anteriormente, una estructura fundamentalmente microporosa y, por tanto, las moléculas de sustrato y oxidante no pueden acceder a los centros activos del catalizador que se encuentran localizados dentro de los microporos.

Sin embargo, las zeolitas con porosidad jerarquizada TS-1 PJ 8% y TS-1 PJ 12% presentan una actividad superior con valores de conversión de 17,2% y de 21% respectivamente. La explicación a este fenómeno es la acción del agente silanizante empleado en la síntesis de las muestras TS-1 PJ 8% y TS-1 PJ 12%, el cual provoca que se forme en dichos materiales una porosidad adicional, localizada en el rango de los mesoporos, de tamaño de poro mayor en comparación al del poro zeolítico. Esta porosidad adicional generada en estos materiales permite que las moléculas de TBHP y ciclohexeno puedan difundirse a través de los poros del catalizador y, en consecuencia, se produzca un aumento en la actividad catalítica con respecto a la zeolita TS-1 referencia.

Por otro lado, se observa que el valor de conversión obtenido en la muestra TS-1 PJ 8% es inferior con respecto a la muestra TS-1 PJ 12%, lo que permite concluir que existe una relación directa entre la cantidad de agente silanizante utilizado, el aumento en las propiedades texturales y la actividad catalítica.

Por último, cabe señalar que la selectividad al epóxido fue del 100% en todos los casos. Esto hecho puede favorecerse por que la reacción se lleva a cabo en un medio de reacción anhidro. Como se ha comentado anteriormente, la presencia de agua puede afectar a la distribución de productos, ya que puede producir la apertura del anillo oxirano, dando lugar a la formación de productos secundarios. La eficiencia del oxidante en la reacción fue próxima al 100%.

Tabla 5.5. Resultado de reacción para el material zeolítico TS- Referencia.

TS-1 Referencia S_{BET}: 438 m²/g %Ti: 1,33				
Tiempo (min)	X_{C₆H₁₀}	TOF (h⁻¹)	X_{TBHP} (%)	Eficiencia (%)
5,0	1,3	5,7	1,2	100,0
15,0	2,1	2,9	1,8	100,0
30,0	1,8	1,2	1,6	93,4
45,0	2,1	1,0	1,7	97,4
60,0	3,0	1,2	2,7	100,0
75,0	2,7	0,7	2,2	93,6
90,0	2,1	0,5	1,9	94,3

Tabla 5.6. Resultado de reacción para el materia TS-1 PJ 8%.

TS-1 PJ 8% Ti S_{BET} : 537 m ² /g %Ti: 1,18				
Tiempo (min)	X _{C₆H₁₀}	TOF (h ⁻¹)	X _{TBHP} (%)	Eficiencia (%)
5,0	3,4	14,5	3,0	98
15,0	5,3	8,6	4,1	100,0
30,0	7,6	5,9	6,2	100,0
45,0	10,6	5,7	9,2	97,4
60,0	15,3	5,2	12,6	100,0
75,0	15,7	5,0	14,6	93,6
90,0	17,1	4,5	14,1	100,0

Tabla 5.7. Resultado de reacción para el material TS-1 PJ 12%.

TS-1 PJ-12% Ti S_{BET} : 628 m ² /g %Ti: 1,21				
Tiempo (min)	X _{C₆H₁₀}	TOF (h ⁻¹)	X _{TBHP} (%)	Eficiencia (%)
5,0	3,8	18	2,5	87,6
15,0	7,2	12,3	7,2	95,1
30,0	10,5	7,9	10,5	97,8
45,0	14,5	7,6	11,7	100,0
60,0	15,9	6,3	13,8	97,5
75,0	18,4	5,8	15,1	100,0
90,0	21,6	5,6	18,3	99

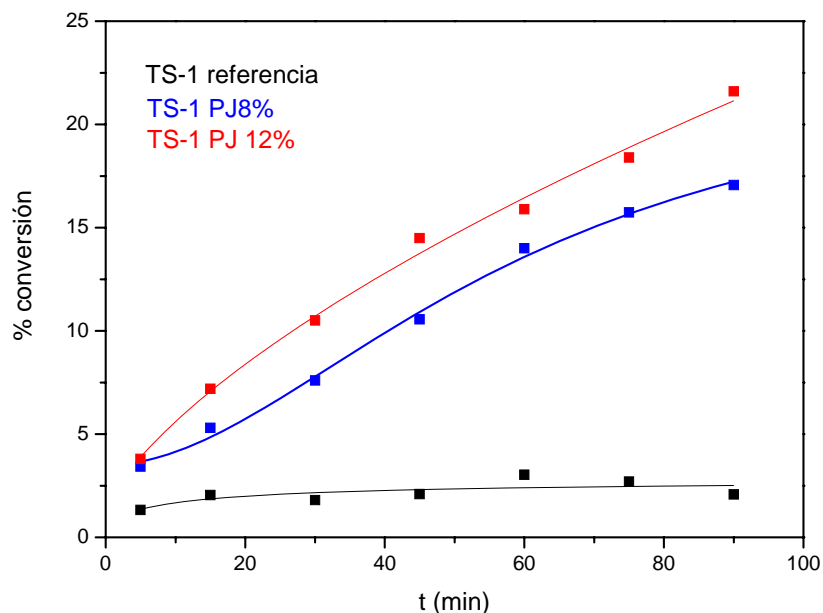


Figura 5.10. Cinética de las muestras TS-1 referencia, TS-1 PJ 8%, TS-1 12%.

2. *Materiales mesoestructurados*

El estudio de la actividad catalítica obtenido para los materiales mesoestructurados Ti-SB-15 y Ti-MCM-41 se presenta en las Tablas 5.8 y 5.9., donde se resumen los valores de conversión de ciclohexeno, frecuencia de recambio (TOF), conversión y eficiencia de TBHP. En la Figura 5.11 se representa la evolución de la conversión obtenida para estos catalizadores con el tiempo.

Se puede observar que la conversión obtenida para la muestra Ti-SBA-15 es superior a la de la muestra Ti-MCM-41 en todos los tiempos de reacción evaluados, obteniéndose, para un tiempo final de 90 minutos, una conversión de ciclohexeno a epóxido de un 37,3% frente a un valor de conversión de 24,5% alcanzado por el material Ti-MCM-41.

Por otro lado, la menor actividad catalítica de la muestra Ti-MCM-41 respecto a la muestra Ti-SBA-15, puede deberse también a la presencia de cierta cantidad de TiO₂ extrarred en este material, lo cual puede producir una disminución en las propiedades catalíticas y, en consecuencia, valores inferiores de conversión en la reacción de epoxidación.

Otro fenómeno que puede afectar a la actividad catalítica de la muestra Ti-MCM-41 es la accesibilidad de las moléculas a los centros activos de Ti en el catalizador. Puede ser que, parte del titanio presente en la muestra, no sea accesible a las moléculas que intervienen en la reacción, ya que se encuentre dentro de las paredes del catalizador, provocando que el material sea menos activo y, por tanto, se obtenga una menor conversión que en el material Ti-SBA-15. Dicho material, se sintetizó empleando como precursor de titanio Bis-ciclopentadienilo de titanio (IV), el cual tiene un tamaño molecular muy grande y, por tanto, no se localiza dentro de las paredes del catalizador, siendo más accesible a las moléculas reaccionantes. Por otro lado, 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, lo cual puede mejorar, también, la difusión de las moléculas a los centros activos de Ti [J. Sainz 2007].

En el estudio catalítico de los materiales mesoestructurados, al igual que en los materiales zeolíticos, la selectividad al epóxido y la eficiencia del TBHP en la reacción fueron próximas al 100 %.

En la Figura 5.11. se puede observar como la velocidad de reacción, es mayor en el caso de la muestra Ti-SBA-15.

Tabla 5.8. Resultados de reacción para el material Ti-SBA-15

Ti-SBA-15 $S_{\text{BET}}: 927 \text{ m}^2/\text{g}$ $\% \text{Ti}: 0,99$				
Tiempo (min)	$X_{\text{C}_6\text{H}_{10}}$	TOF (h^{-1})	X_{TBHP} (%)	Eficiencia (%)
5,0	5,6	31,7	5,1	94
15,0	15,0	26,8	13,7	93,6
30,0	18,3	17,1	14,9	100,0
45,0	27,6	17,6	26,0	93,0
60,0	28,2	12,6	23,9	100,0
75,0	32,1	12,5	25,7	100,0
90,0	37,3	11,8	33,4	94,3

Tabla 5.9. Resultados de reacción para el material Ti-MCM-41

Ti-MCM-41 $S_{\text{BET}}: 1048 \text{ m}^2/\text{g}$ $\% \text{Ti}: 1,03$				
Tiempo (min)	$X_{\text{C}_6\text{H}_{10}}$	TOF (h^{-1})	X_{TBHP} (%)	Eficiencia (%)
5,0	2,8	14,7	2,5	94,6
15,0	5,1	8,8	4,3	100,0
30,0	7,9	7,2	7,3	92,3
45,0	14,4	8,8	12,6	97,1
60,0	19,3	8,7	16,0	100,0
75,0	20,3	7,4	16,7	100,0
90,0	24,5	7,5	20,6	100,0

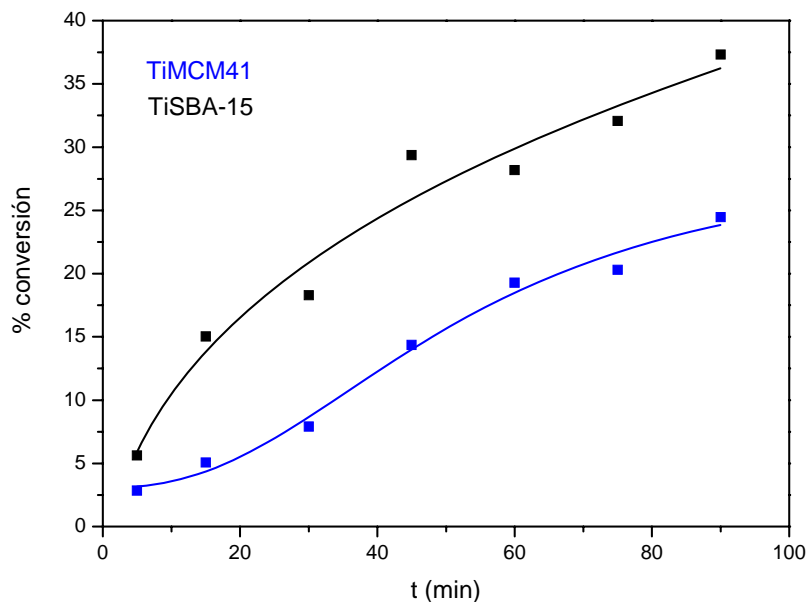


Figura 5.11. Reacción de epoxidación de olefinas empleando los materiales: Ti-MCM-41 y Ti-SBA-15.

3. Xerogeles SiO₂-TiO₂:

Por último, se llevó a cabo el estudio cinético con las muestras de xerogeles SiO₂-TiO₂. En las Tablas 5.10, 5.11, y 5.12, se recogen los valores de conversión de ciclohexeno, frecuencia de recambio (TOF), conversión y eficiencia de TBHP de los xerogeles X-TPAOH, X-NH₃ y X-T^o, respectivamente. Por otro lado, en la Figura 5.12 se observan los valores de conversión de ciclohexeno frente al tiempo de los tres catalizadores anteriores.

Observando los resultados obtenidos, se puede comprobar que el material que presenta un mayor valor de actividad catalítica en la reacción de epoxidación es el xerogel X-TPAOH, alcanzando un valor de conversión a un tiempo de 90 minutos de 37,3 %. Por otro lado, los xerogeles X-NH₃ y X-T^a presentan valores de conversión y, en consecuencia, valores de TOF muy inferiores al material anterior, siendo estos de 12,7 % y 4 h⁻¹ para el xerogel X-NH₃ y 2,3% y 0,5 h⁻¹ para el xerogel X-T^a.

Esta variación en la actividad catalítica de las tres muestras de xerogeles SiO₂-TiO₂ puede atribuirse a las diferencias en las propiedades texturales que presentan estos materiales debido a los distintos procesos de gelificación que se llevaron a cabo en la síntesis de cada material. Así pues, la muestra X-TPAOH posee una S_{BET} de 1032 m²/g, a diferencia de la muestras X-NH₃ y X-T^o que poseen valores de S_{BET} de 822 m²/g y 220 m²/g, respectivamente. De hecho, la baja actividad obtenida para la muestra X-T^a puede atribuirse al bajo valor de S_{BET} y, sobretodo, a su carácter fundamentalmente microporoso, que provoca que las moléculas de ciclohexeno y TBHP encuentren dificultades para acceder a los centros activos de Ti.

Por otro lado, en el caso de las muestras X-NH₃ y X-TPAOH se observa una diferencia en la actividad considerable (casi un 20 %), la cual no sólo puede atribuirse a las propiedades texturales de cada material, ya que, un aumento de superficie de 822 a 1032 m²/g parece insuficiente para producir un aumento de actividad de un 12,7 a 37,3 %. La elevada actividad del material X-TPAOH puede deberse al hecho de emplear TPAOH como agente de gelificación durante la condensación del proceso de síntesis. Como se ha comentado en anteriores apartados, el compuesto TPAOH, es el director de la estructura MFI del material zeolítico TS-1. Por tanto, es posible que se produzca formación de pequeñas unidades zeolíticas al someter la muestra X-TPAOH a un proceso de secado a temperatura de 110 °C, lo que implicaría un aumento en la actividad del material respecto a la muestra X-NH₃ en la que se ha usado NH₄(OH) para la etapa de condensación en el proceso de síntesis.

Tabla 5.10. Resultados de reacción para el material X-TPAOH.

X-TPAOH S_{BET} : 945 m ² /g %Ti: 0,94				
Tiempo (min)	X _{C₆H₁₀} (%)	TOF (h ⁻¹)	X _{TBHP} (%)	Eficiencia (%)
5	3,5	28,3	3,9	100
15	13,6	26,0	12,0	100
30	22,3	21,0	27,3	100
45	24,0	14,7	24,7	100
60	30,3	13,3	21,7	100
75	32,9	11,2	31,0	94,7
90	37,3	11,5	30,5	100

 Tabla 5.11. Resultados de reacción para el material X-NH₃.

X-NH3 S_{BET} : 748 m ² /g Ti: 1,00 %				
Tiempo (min)	X _{C₆H₁₀}	TOF (h ⁻¹)	X _{TBHP} (%)	Eficiencia (%)
5,0	3,9	18,4	3,3	100,0
15,0	5,1	8,1	4,9	97,4
30,0	8,0	7,2	6,9	100,0
45,0	7,7	4,8	6,6	100,0
60,0	11,6	5,2	9,2	100,0
75,0	11,6	4,3	9,9	100,0
90,0	12,7	4,0	14,2	96,2

Tabla 5.12. Resultados de reacción para el material X-T°

X-Temp S_{BET} : 231 m ² /g %Ti: 1,27%				
Tiempo (min)	X _{C₆H₁₀}	TOF (h ⁻¹)	X _{TBHP}	Eficiencia (%)
5,0	1,6	7,4	1,3	100,0
15,0	2,1	2,9	1,7	100,0
30,0	2,2	1,5	2,2	89,0
45,0	2,6	1,2	2,3	97,3
60,0	1,9	0,7	1,6	100,0
75,0	2,3	0,6	2,0	100,0
90,0	2,3	0,5	1,9	100,0

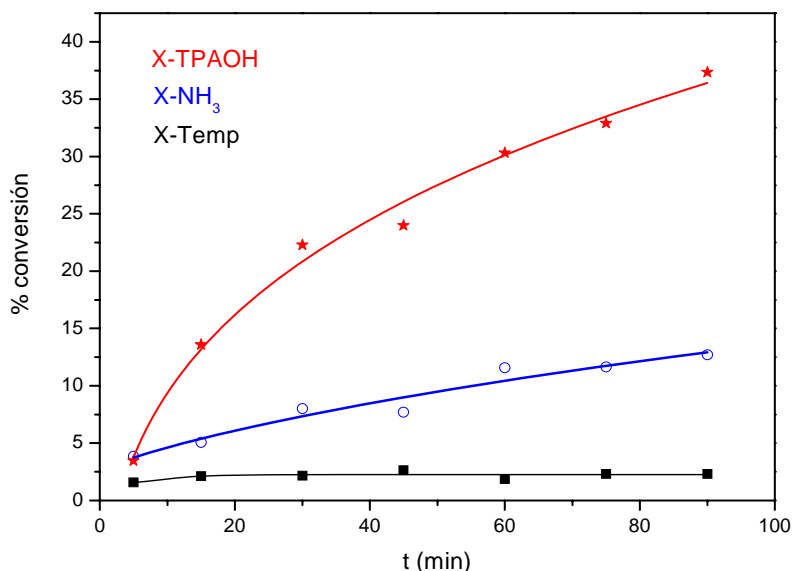


Figura 5.12. Reacción de epoxidación de olefinas empleando los materiales: X-TPAOH, X-NH₃, X-T°

Por último, se ha realizado un estudio comparativo entre las muestras con las que se obtuvo valores más altos de conversión (TS-1 PJ 12%, Ti-MCM-41, Ti-SBA-15 y X-TPAOH). En la Figura 5.13. se presentan los valores de conversión frente a tiempo obtenidos para estos materiales.

Se observa que el comportamiento catalítico del material mesoestructurado Ti-SBA-15 y el xerogel X-TPAOH siguen una tendencia cinética prácticamente idéntica llegando al mismo valor de conversión a un tiempo final de 90 minutos. Éste comportamiento se justifica principalmente debido a sus propiedades texturales, ya que ambas muestras poseen un valor similar de superficie BET, siendo de 927 m²/g para el caso del material mesoestructurado Ti-SBA-15 y de 945 m²/g en el caso del xerogel X-TPAOH. Además, ambos materiales poseen tamaño de poros similares (alrededor de 10 nm), aunque el xerogel de TPAOH presenta una distribución de tamaño de poro más amplia.

Cabe destacar el comportamiento catalítico mostrado para el material zeolítico TS-1 PJ 12%, que alcanza un valor de conversión del 21,6% para un tiempo final de 90 minutos. Si se tiene en cuenta la superficie accesible del material zeolítico TS-1 PJ 12% es sólo la atribuida a la porosidad adicional, que es de 363 m²/g, y se compara con los valores de superficie de los materiales Ti-SBA-15 y X-TPAOH, cuya superficie específica es 927 m²/g y 945 m²/g, respectivamente, se puede deducir que el material TS-1 PJ 12% tiene una mayor ratio

conversión/superficie. Este comportamiento es más destacable aún si se compara con los valores de conversión del material Ti-MCM-41, cuya conversión final es muy similar, pero el valor de superficie accesible es casi tres veces superior. Este hecho podría explicarse atendiendo a la naturaleza cristalina de los centros de titanio.

En los materiales mesoestructurados los centros de titanio, aunque son fundamentalmente tetracoordinados, se encuentran en un entorno amorfo, mientras en el material zeolítico se localizan en un entorno cristalino, lo que revela que la actividad intrínseca de éstos últimos es superior. Además, este hecho permitiría explicar, como ya se ha mencionado anteriormente, la elevada actividad catalítica del xerogel X-TPAOH, ya que parece ser que al estar gelificado con el precursor de la estructura MFI (TPAOH) y presentar una elevada heterogeneidad de especies de titanio (ver DR-UV Vis) pueden existir en su estructura pequeñas unidades protozeolíticas que hagan que los centros de titanio tengan cierto carácter zeolítico.

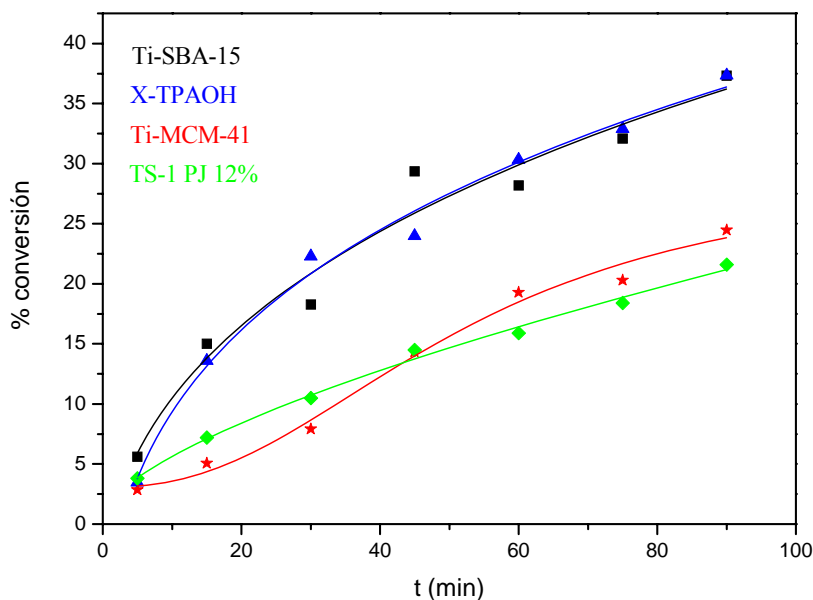


Figura 5.13. Reacción de epoxidación de olefinas empleando como muestras: Ti-SBA-15, Ti-MCM-41, X-TPAOH, TS-1 PJ 12%.

6. Conclusiones y Recomendaciones

6.- CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

De los resultados obtenidos en la presente investigación se deducen las siguientes conclusiones:

- Entre los materiales zeolíticos sujetos a estudio, se obtuvo un mayor valor de conversión en la reacción de epoxidación de ciclohexeno empleando como catalizador las muestras de zeolita TS-1 con porosidad jerarquizada (TS-1 PJ 12% y TS-1 PJ 8%) que el material zeolítico de referencia. La conversión es más alta en el caso del material TS-1 PJ 12%, que fue sintetizado con una mayor proporción de agente silanizante. Este hecho es debido principalmente a la presencia de una porosidad adicional en el rango de los mesoporosos, que permite una mayor accesibilidad de los centros activos de titanio. Además, cabe decir, que estos materiales presentan un elevado grado de cristalinidad y los átomos de titanio se encuentran tetracoordinados dentro de la red zeolítica.
- Los materiales mesoestructurados Ti-SBA-15 y Ti-MCM-41 presentan valores de conversión de ciclohexeno muy elevados. Sin embargo, se obtuvo un mayor valor de conversión con la muestra Ti-SBA-15, a pesar de que posee una superficie ligeramente inferior que la de muestra Ti-MCM-41. Esto se podría atribuir a que parte del titanio presente en la muestra, no sea accesible a las moléculas que intervienen en la reacción, ya que se encuentre dentro de las paredes del catalizador, provocando que el material sea menos activo y, por tanto, se obtenga una menor conversión que en el material Ti-SBA-15.
- Para las muestras de xerogeles SiO₂-TiO₂ se encontraron notables diferencias en los resultados de conversión obtenidos, siendo mayores los obtenidos para la muestra X-TPAOH. Este hecho se atribuye a las diferencias entre las propiedades texturales que presentan estos materiales debido a los distintos procesos de gelificación que se llevaron a cabo en la síntesis de cada material.
- Por último, haciendo un estudio comparativo entre todas las muestras estudiadas en el presente trabajo, se concluye que los materiales que permiten obtener mayores valores de conversión en la reacción de epoxidación de ciclohexeno empleando como oxidante TBHP, son las muestras X-TPAOH y Ti-SBA-15, lo que puede ser debido a los elevados valores de superficie y tamaño de poro que poseen. Sin embargo, cabe destacar el comportamiento catalítico obtenido para la muestra TS-1 PJ 12%, ya que presenta valores de conversión elevados (21%), similares al obtenido para el material Ti-MCM-41. Sin embargo, la superficie accesible de este material, (que corresponde a la superficie atribuida a la

porosidad adicional es de 363 m²/g, aproximadamente) es mucho menor que el resto de materiales (mesoestructurados y xerogeles gelificados con NH₄(OH) y TPAOH) que poseen valores de superficie entre 800 y 1032 m²/g. Este hecho permite concluir que este material tiene mayor ratio conversi3n/superficie que el resto, hecho que se puede atribuir al car3cter cristalino de los centros de titanio.

- Por 3ltimo, se debe se3alar que en todas las reacciones llevadas a cabo, la eficiencia en el empleo del agente oxidante y la selectividad a ep3oxido fue del 100%.

Como consecuencia de los resultados obtenidos en la presente investigaci3n, se sugieren las siguientes recomendaciones:

- Realizar estudios de reutilizaci3n y regeneraci3n de los catalizadores estudiados para investigar posibles diferencias entre materiales cuando se realizan ciclos de reacci3n consecutivos y explorar la estabilidad del catalizador en el proceso de regeneraci3n.
- Ampliar el estudio de actividad catal3tica en reacciones de epoxidaci3n utilizando otros hidroper3xidos org3nicos diferentes al hidroper3xido de terc-butilo (TBHP) como, por ejemplo, hidroper3xido de etilbenceno (EBHP), as3 como a otras olefinas, en especial las que tienen un tama3o elevado y sus ep3oxidos presenten inter3s industrial.
- Evaluar la actividad catal3tica de los catalizadores llevados a estudio en el presente trabajo de investigaci3n, en reacciones de epoxidaci3n de olefinas utilizando per3xido de hidr3geno como oxidante en medios libres o con baja concentraci3n de agua.

7. Bibliografía

7. BIBLIOGRAFÍA

- 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”, *Applied Catalysis A- General*, 181 (1999) 39.
- Beck J. S., Vartuli 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”, *Journal of the American Chemistry Society* 114 (1992) 10834.
- Blasco T., Corma A., Navarro M.T., Pérez Pariente J., “Synthesis, characterization and catalytic activity of Ti-MCM-41 structures”, *Journal of Catalysis* 156 (1995) 65.
- Blanco-Brieva G., Campos-Martín J.M., Frutos M.P., Fierro J.L., “Highly effective epoxidation of alkenes with Ti-containing soluble polymers”, *Chemical Communications*, (2001) 2228.
- Boccuti M. R., Rao K. M., Zechina A., Leofanti G., Petrini G., “Spectroscopy characterization of silicalite and titanium silicalite”, *Studies in Surface Science and Catalysis* 133 (1989) 48.
- Brunauer S., Emmett P. H., Teller E., “Adsorption of gases in multimolecular layers”, *Journal of the American Chemical Society* 309 (1938) 60.
- Caps V., S.C. Tsang S.C., “Structural and oxidative properties of Mn-MCM41 catalysts synthesised by MOCVD method”, *Catalysis Today* 61 (2000) 19.
- Chandrasekar G., Hartmann M., Palanichamy M., Murugesan V., “Extrusion of Al-SBA-15 molecular sieves: An industrial point of view”, *Catalysis Communications* 8 (2007) 457.
- Chen L. Y., Chuah G. K., Jaenicke S., “Ti-containing MCM-41 catalysts for liquid phase oxidation of cyclohexene with aqueous H₂O₂ and tert-butyl hydroperoxide”, *Catalysis Letters* 50 (1998) 107.

- Ciesla U., Schuth F., “Ordered mesoporous materials”, *Microporous Mesoporous Materials*, 27 (1999) 131.
- Corma A., Esteve P., Martínez A., Valencia S., “Oxidation of olefins with hydrogen peroxide and tert-butyl hydroperoxide on Ti-Beta catalyst”, *Journal of Catalysis*, 152 (1995) 18.
- De Boer J. H., Linsen B. G., Osinga Th. J., “Pore systems in catalysts. VI. The universal t curve”, *Journal of Catalysis* 4 (1965) 643.
- Deng Y., Maier W.F., “Hydrophobic Ti–Si Xerogels: Catalysts for the Selective Epoxidation of Olefins and Allylic Alcohols”, *Journal of Catalysis*, 191 (2001) 115.
- Dubner W. S., Cochran R. N., (ARCO Corporation), “Propylene oxide-styrene monomer process”, *Patente USA*, No. 5210354 (1993).
- Fan W., Wu P., Tatsumi T., “Unique solvent effect of microporous crystalline titanosilicates in the oxidation of 1-hexene and cyclohexene”, *Journal of Catalysis* 256 (2008) 62.
- Fang Y, Hu H. “Synthesis of Mesoporous TS-1 for Catalytic Oxidative Desulfurization”. *Catalysis Communications* 8 (2007) 817.
- Flanigen E. M., Bennett J. M., Grose R. W., Cohen J. P., Patton R. L., Kirchner R. M., Smith J. V., “Silicalite, a new hydrophobic crystalline silica molecular sieve”, *Nature* 271 (1978) 512.
- Groen J.C., Pérez-Ramírez J., Christensen C.H., Egeblad K., Christensen C.H., “Hierarchical zeolites: enhanced utilisation of microporous crystals in catalysis by advances in materials design”, *Chemical Society Reviews* 37 (2008) 2530.
- Hartmann M., “Hierarchical Zeolites: A proven strategy to combine shape selectivity with efficient mass transport”, *Angewandte Chemie International Edition* 43 (2004) 5880.
- Hudec P., Smieskova A., Zidek Z., Schneider P., Solcova O., “Determination of microporous structure of zeolites by t-plot method State-of-the-art”, *Studies in Surface Science and Catalysis* (2002) 142.

- Jagiello J., Thommes M., “Comparison of DFT characterization methods based on N₂, Ar, CO₂ and H₂ adsorption applied to carbons with various pore size distributions”, Carbon 42 (2004) 1227.
- Kresge C.T., Leonowicz M.E., Roth W.J., Vartulli J.C., “Synthetic mesoporous crystalline material”, US Patent. 5098684 (1992).
- Kokotailo G. T., Chu P., Lawton S. L., Olson D. H., Meier W. M., “Structure of synthetic zeolite ZSM-5”, Nature 272 (1978) 119.
- Kollar, J. (Halcon Corporation) “Epoxidation process”, Patente USA 3351635 (1967).
- Lin W., Cai Q., Pang W., Yue Y., Zou B., “Microporous Mesoporous Materials”, Journal of Membrane Science 33 (1999) 187.
- Li S. S., Zhang A. F, Liu M., Guo X. W., “Synthesis and catalytic properties of hierarchical TS-1 in the presence of cationic organosilane surfactant”. Chemistry of Materials, Dalian 116012, China, 2010.
- Lippens B.C., De Boer J.H.J., “Studies on pore systems in catalysts: V. The t method”, Journal of Catalysis, 4 (1965), 319-323
- 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”, Chemistry of Materials Mater. 11 (1999) (A) 3680.
- Marquis E. T., Keating K. P., Knifton J. F., Smith W. A., Sanderson J. R., Lustrri J. (Texaco Corporation), “Olefin epoxidation of olefins in a polar medium”, Patente USA, No. 4891437 (1990).
- Pell M., Korchak E. I., (Halcon Corporation), “Epoxidation using ethylbenzene hydroperoxide with alkali or adsorbent treatment recycle ethylbenzene”, Patente USA No. 3 439 001 (1979)

- Richey W. F., “Chlorohydrins. Encyclopedia of Chemical Technology”, 4th Edition; Wiley: New York 6 (1994)140.
- Sainz J., Tesis Doctoral “Incorporación de Titanio Y Molibdeno en materiales mesoestructurados para su aplicación en procesos de epoxidación de olefinas” (2007).
- Sheldon R.A., “Synthetic and mechanistic aspects of metal-catalyzed epoxidations with Hydroperoxides”, Journal of Molecular Catalysis 7 (1980) 107.
- Sheldon R.A., Kochi J.K., “Metal Catalysed Oxidations of Organic Compounds”, Department of Chemistry, Indian Institute of Technology, (1981).
- Sheldon R.A., van Doorn J.A., “Metal-catalyzed epoxidation of olefins with organic hydroperoxides: I.A. comparison of various metal catalysts”, Journal of Catalysis 31 (1973A) 427.
- 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”, Journal of Catalysis, 31 (1973B), 438.
- Serrano D.P., Aguado J., Escola M., Rodriguez J.M., Peral A., “Hierarchical Zeolites with Enhanced Textural and Catalytic Properties Synthesized from Organofunctionalized Seeds”, Chemistry of Materials 18 (2006) 2462-2464.
- Serrano D.P., Aguado J., Escola M., Rodriguez J.M., Peral A., “Catalytic cracking of polyethylene over zeolite mordenite with enhanced textural properties”, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 85 (2009) 352–358.
- Serrano D.P., Sanz R., Pizarro P., Moreno I. “Synthesis of Hierarchical TS-1 Zeolite from Silanized Seeds”, Topics in Catalysis 53 (2010) 1319.
- Selvaraj M. Kawi S., “t-Butylation of p-cresol with t-butyl alcohol over mesoporous Al-MCM 41 molecular sieves”, Microporous Mesoporous Materials 98 (1-3) (2007) 143.
- Taramasso M., Perego G., Notari B., “Preparation of porous crystalline synthetic material comprised of silicon and titanium oxides”, Patente USA No. 4410501 (1982)

- Van Der Sluis J. J., (Shell Corporation), “Process for the preparation of styrene and propylene oxide”, Patente USA, No. 6 504 038 (2003).
- Van Grieken R., Melero J.A., Morales G., “Tailoring the pore size of hexagonally ordered mesoporous materials acid sulfonic groups”, *Studies in Surface Science and Catalysis* 142, (2002) 1181-1188.
- Wattimena F., Wulff H.P.”A process for epoxidizing olefins with organic hydroperoxides”, Shell Oil, Br. Patente, No 124979 (1971)
- Wang X., Li G., Wang W., Jin C., Chen Y., “Synthesis, characterization and catalytic performance of hierarchical TS-1 with Carbon template from sucrose carbonization”, School of Chemical Engineering, Dalian 116024, PR China (2010).
- Wu P., Tatsumi T., “Postsynthesis, characterization, and catalytic properties in alkene epoxidation of hydrothermally stable mesoporous Ti-SBA-15”, *Chemistry of Materials*, 14 (2002) 1657.
- 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”, *Journal of the American Chemical Society* 120 (1998) 6024.
- Zhang, Dong, A., Wang, Y., Tang, Y., Ren, N., Y. Yue, Y. Gao, Z. “Zeolitic tissue through wood cell templating”, *Advanced Materials* 14 (2002) 926.