UNIVERSIDAD REY JUAN CARLOS

Escuela Superior de Ciencias
Experimentales y Tecnología

DEPARTAMENTO DE TECNOLOGÍA
QUÍMICA Y AMBIENTAL

ISOMERIZACIÓN DE EPÓXIDOS LINEALES EN FASE LÍQUIDA SOBRE CATALIZADORES HETEROGÉNEOS

TESIS DOCTORAL

Alicia García Sánchez

2005

D. **David P. Serrano Granados** y D. **Rafael van Grieken Salvador**, Catedráticos de Ingeniería Química del *Departamento de Tecnología Química y Ambiental* de la Universidad Rey Juan Carlos,

CERTIFICAN:

Que el presente trabajo de investigación titulado: **"Isomerización de epóxidos lineales en fase líquida sobre catalizadores heterogéneos"** constituye la memoria que presenta la ingeniera Dª. **Alicia García Sánchez** para aspirar al grado de *Doctor en Tecnología Química, Ambiental y de los Materiales* y ha sido realizada en los laboratorios del Grupo de Ingeniería Química y Ambiental del *Departamento de Tecnología Química y Ambiental* de la Universidad Rey Juan Carlos bajo nuestra dirección.

Y para que conste, firmamos el presente certificado en Móstoles, a veinticuatro de Febrero de dos mil cinco.

Fdo. David P. Serrano Granados

Fdo. Rafael van Grieken Salvador

Agradecimientos

La presente investigación se realizó en los laboratorios del Grupo de Ingeniería Química y Ambiental del Departamento de Tecnología Química y Ambiental de la Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología de la Universidad Rey Juan Carlos, bajo la dirección de los profesores D. David P. Serrano Granados y D. Rafael van Grieken Salvador, a quienes quiero expresar mi más sincero agradecimiento por los estímulos y consejos que de ellos he recibido a lo largo de estos años, así como por el aporte de su experiencia profesional y científica, esencial para la realización de este trabajo.

A su vez quiero agradecer a todos mis compañeros del Grupo de Ingeniería Química y Ambiental la ayuda y el apoyo prestados, así como los buenos momentos vividos durante la realización de este trabajo, pues constituyen un estímulo para seguir adelante. No sería justo nombrar únicamente a algunos de ellos, ya que a todos tendría algo que agradecer, tanto a aquellos que comenzamos a formar este grupo como a los que se han ido incorporando y he ido conociendo a lo largo de estos años. A todos vosotros os debo no sólo gran parte de mi formación académica y profesional, docente y científica, sino también humana. Gracias por hacer que todo sea más fácil cuando se comparte.

Conste, sin embargo, una mención especial a Juan Antonio Melero por su apoyo incondicional en mi carrera científica y docente y la dedicación de su tiempo y esfuerzo, sin cuya colaboración me habría resultado imposible realizar la presente investigación.

Por último, y no por ello menos importantes, quiero agradecer profundamente a mi familia y muy especialmente a mis padres y a Rubén toda la ayuda y el apoyo prestado durante todo este tiempo. Sin su comprensión no habría sido posible que este trabajo de investigación llegara a su fin.

Móstoles, Febrero de 2005

A mis padres y mi familia

A Rubén

"Cada problema resuelto se convierte en la clave para resolver uno nuevo".

René Descartes

Trabajos científicos desarrollados como producto de la presente investigación

ARTÍCULOS EN REVISTAS CIENTÍFICAS

- Liquid phase rearrangement of long straight-chain epoxides over amorphous, mesostructured and zeolitic catalysts, D.P. Serrano, R. van Grieken, J.A. Melero y A. García. **Appl. Catal. A 269 (2004) 137**.

- Effect of the solvent in the liquid phase rearrangement of 1,2-epoxyoctane over Al-MCM-41 and Al-TS-1 catalysts, R. van Grieken, D.P. Serrano, J.A. Melero y A. García. **J. Mol. Catal. A 222 (2004) 167**.

CONGRESOS

- Comunicación al **6th International Symposium on Catalysis Applied to Fine Chemicals** con título *Catalytic rearrangement of long straight-chain epoxides in liquid phase over Al-MCM-41: Influence of solvent*, R. van Grieken, D.P. Serrano, J.A. Melero y A. García. Delft (Holanda), 6-10 de Abril de 2003.

- Comunicación a la **Reunión de la Sociedad Española de Catálisis** con título *Isomerización de epóxidos lineales de cadena larga catalizada por Al-MCM-41*, D.P. Serrano, R. van Grieken, J.A. Melero y A. García. Torremolinos (España), 22-25 de Junio de 2003.

- Comunicación al **6th European Catalysis Forum** con título *Catalytic rearrangement of long straight-chain epoxides in liquid phase over Al-MCM-41*, D.P. Serrano, R. van Grieken, J.A. Melero y A. García. Innsbruck (Austria), 31 de Agosto-4 de Septiembre de 2003.

- Comunicación al **4th European Congress of Chemical Engineering** con título *Catalytic rearrangement of long straight-chain epoxides in liquid phase over different acid catalysts*, D.P. Serrano, R. van Grieken, J.A. Melero y A. García. Granada (España), 22-25 de Septiembre de 2003.

Índice General

1. RESUMEN 1

2. INTRODUCCIÓN 7

I. SÍNTESIS DE COMPUESTOS OXIGENADOS A PARTIR DE OLEFINAS 9

2.1 Hidroformilación 9
2.2 Carbonilación de olefinas 13
2.3 Ruptura oxidativa 14
2.3.1 Reactivos estequiométricos 14
2.3.2 Ozonolísis 15
2.3.3 Ruptura oxidativa con H_2O_2 como agente oxidante 16

II. EPÓXIDOS 19

2.4 Síntesis de epóxidos 19
2.5 Reacciones de apertura del anillo de los epóxidos 22
2.6 Isomerización de epóxidos 23
2.6.1 Catálisis homogénea 24
2.6.2 Catálisis heterogénea 27

III. SISTEMAS CATALÍTICOS 31

2.7 Zeolitas 31
2.7.1 Aplicaciones de las zeolitas 33
2.7.2 Funcionalidad química 35
2.7.2.1 Funcionalidad ácido-base 35
2.7.2.2 Reacciones de oxidación 36
2.7.3 Parámetros estructurales 37
2.7.3.1 Estructura MFI. Zeolita ZSM-5 39
2.7.3.2 Estructura BEA. Zeolita Beta 39
2.7.3.3 Estructura FAU. Zeolita Y 40
2.7.3.4 Estructura MOR. Zeolita Mordenita 41
2.7.4 Zeolitas con Ti. Zeolita TS-1 42
2.7.5 Zeolitas con Ti y Al 42
2.7.5.1 Ti-ZSM-5 (Al-TS-1) 42
2.7.5.2 Al-Ti-Beta 43

2.8 Zincosilicatos 43
2.9 Materiales Mesoporosos Ordenados 45
2.9.1 MCM-41 45
2.9.1.1 Incorporación de heteroátomos 47
2.9.2 SBA-15 49

IV. OBJETO Y ALCANCE DE LA PRESENTE INVESTIGACIÓN 51

3. TÉCNICAS Y PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES 53

3.1 Preparación de catalizadores 53
3.1.1 Zeolita ZSM-5 53
3.1.2 Zeolita TS-1 54
3.1.3 Zeolita Al-TS-1 54
3.1.4 Zeolita Al-Ti-Beta 55
3.1.5 Zeolita Al-Beta 55
3.1.6 Zincosilicatos: Zn-Beta y Zn-VPI 56
3.1.7 Materiales mesoporosos tipo MCM-41 56
3.1.7.1 Síntesis hidrotérmica en medio básico 57
3.1.7.2 Síntesis mediante el método sol-gel 57
3.1.8 Materiales mesoporosos tipo SBA-15 58

3.2 Técnicas de caracterización 58
3.2.1 Espectroscopía de emisión atómica en plasma de acoplamiento inductivo 58
3.2.2 Difracción de rayos X 59
3.2.3 Isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno 59
3.2.4 Microscopía electrónica 60
3.2.5 Análisis termogravimétrico 61
3.2.6 Desorción térmica programada de amoníaco 61
3.2.7 Resonancia magnética nuclear de ^{27}Al y ^{31}P 62
3.2.8 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier 63
3.2.9 Análisis elementral (HCNS) 63

3.3 Sistema de reacción 64
3.3.1 Instalación experimental 64
3.3.1.1 Sistema de alimentación 65
3.3.1.2 Reactor 66
3.3.1.3 Sistema de recogida y análisis de productos 66
3.3.1.4 Sistema de calefacción y medida de presión 66
3.3.2 Desarrollo de experimentos catalíticos 67
3.3.3 Método de análisis de los productos de reacción 67

4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS 69

I. PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE LOS SISTEMAS CATALÍTICOS 71

4.1 Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores amorfos 71
4.2 Propiedades fisicoquímicas y estructurales de los catalizadores zeolíticos 74
4.3 Propiedades fisicoquímicas y estructurales de los catalizadores mesoestructurados 85

II. ISOMERIZACIÓN DE 1,2-EPOXIOCTANO. ESTUDIO DE LOS DIFERENTES SISTEMAS CATALÍTICOS 93

4.4 Isomerización de 1,2-epoxioctano sobre catalizadores amorfos 96
4.5 Isomerización de 1,2-epoxioctano sobre catalizadores zeolíticos 97
4.6 Isomerización de 1,2-epoxioctano sobre catalizadores mesoestructurados 102

III. ISOMERIZACIÓN DE 1,2-EPOXIOCTANO. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL DISOLVENTE 109

IV. ISOMERIZACIÓN DE 1,2-EPOXIOCTANO SOBRE Al-MCM-41 115

4.7 Propiedades fisicoquímicas y estructurales de materiales Al-MCM-41 115
4.8 Isomerización de 1,2-epoxioctano sobre catalizadores Al-MCM-41 con diferente contenido en aluminio 131

V. OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE REACCIÓN. DISEÑO FACTORIAL DE EXPERIMENTOS 143

VI. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE REACCIÓN 153

VII. ISOMERIZACIÓN DE EPÓXIDOS SOBRE Al-MCM-41. ESTUDIO DE DIFERENTES SUBSTRATOS 161

4.9 Isomerización de 1,2-epoxipentano sobre Al-MCM-41 161
4.10 Isomerización de 2-metil-2,3-epoxibutano sobre Al-MCM-41 167
4.11 Isomerización de óxido de estireno sobre Al-MCM-41 170
4.12 Isomerización de óxido de isoforona sobre Al-MCM-41 172

5. CONCLUSIONES 177

6. RECOMENDACIONES 181

7. APÉNDICE 183

7.1 Productos empleados 183
7.1.1 Gases 183
7.1.2 Líquidos 183
7.1.2.1 Líquidos de uso general 183
7.1.2.2 Líquidos utilizados en la preparación de catalizadores 184

7.1.2.3 Líquidos utilizados en la determinación de los calibrados de cromatografía de gases ... 184
7.1.3 Sólidos ... 185
7.1.3.1 Sólidos utilizados en la preparación de catalizadores ... 185
7.1.3.2 Sólidos utilizados en la determinación de los calibrados de cromatografía de gases ... 185
7.2 Calibrados de cromatografía y cromatogramas tipo ... 186
7.2.1 Isomerización de 1,2-epoxioctano ... 186
7.2.2 Isomerización de 1,2-epoxipentano ... 188
7.2.3 Isomerización de 2-metil-2,3-epoxibutano ... 189
7.2.4 Isomerización de óxido de estireno ... 190
7.2.5 Isomerización de óxido de isoforona ... 191
7.3 Resultados experimentales ... 192
7.3.1 Isomerización de 1,2-epoxioctano: cálculo de un experimento completo y tablas de resultados ... 192
7.3.1.1 Determinación de los parámetros de reacción ... 194
7.3.1.2 Estudio de sistemas catalíticos ... 195
7.3.1.3 Estudio de la influencia del disolvente ... 195
7.3.1.4 Influencia de la composición química del catalizador ... 196
7.3.1.5 Optimización de las condiciones de reacción. Diseño factorial de experimentos ... 196
7.3.1.6 Influencia de la temperatura de reacción ... 196
7.3.2 Isomerización de 1,2-epoxipentano sobre Al-MCM-41: cálculo de un experimento completo y tablas de resultados ... 218
7.3.2.1 Determinación de los parámetros de reacción ... 219
7.3.3 Isomerización de 2-metil-2,3-epoxibutano sobre Al-MCM-41: cálculo de un experimento completo y tablas de resultados ... 222
7.3.3.1 Determinación de los parámetros de reacción ... 223
7.3.4 Isomerización de óxido de estireno sobre Al-MCM-41: cálculo de un experimento completo y tablas de resultados ... 226
7.3.4.1 Determinación de los parámetros de reacción ... 227
7.3.5 Isomerización de óxido de isoforona sobre Al-MCM-41: cálculo de un experimento completo y tablas de resultados ... 230
7.3.5.1 Determinación de los parámetros de reacción ... 231
7.4 Diseño factorial de experimentos ... 234
7.4.1 Diseño factorial a dos niveles ... 236
7.4.1.1 Matriz de experimentos ... 237
7.4.1.2 Modelo polinómico de primer grado ... 239
7.4.1.3 Cálculo de las influencias de los factores e interacciones y significación de los efectos ... 241
7.4.1.4 Efecto de curvatura ... 245
7.4.2 Diseño factorial compuesto: modelo polinómico de segundo grado ... 246
7.4.3 Estimación del error de los modelos matemáticos ... 249

8. BIBLIOGRAFÍA 255

ÍNDICE DE ESQUEMAS 269

ÍNDICE DE FIGURAS 271

ÍNDICE DE TABLAS 275

1

Resumen

Las olefinas son compuestos de partida de gran utilidad para la síntesis de productos químicos orgánicos de importancia industrial debido a su reactividad y a la posibilidad de funcionalizar el doble enlace que las caracteriza. Entre los métodos más habituales para conseguir la funcionalización de olefinas se encuentra la reacción de hidroformilación con monóxido de carbono e hidrógeno, que permite obtener como productos finales aldehídos, cetonas, ácidos o alcoholes y constituye, además, una de las mayores aplicaciones industriales de los catalizadores homogéneos basados en metales de transición. También, existen otros métodos alternativos como la carbonilación o la ruptura oxidativa del doble enlace olefínico con agentes oxidantes (peróxido de hidrógeno, ozono, reactivos estequiométricos, …) utilizando, en cualquier caso, procesos catalíticos complejos.

Estos métodos presentan diversas dificultades que, junto con importantes problemas medioambientales, suponen un encarecimiento del producto final, por lo que hacen deseable el desarrollo de procesos de funcionalización de olefinas alternativos. En este contexto, se planteó el desarrollo de un nuevo método de síntesis de compuestos carbonílicos a partir de olefinas utilizando diversos sistemas catalíticos heterogéneos bifuncionales. El proceso consistía en la oxidación de una olefina terminal al correspondiente epóxido, utilizando agentes oxidantes tales como peróxido de hidrógeno e hidroperóxido de *terc*-butilo, seguida de la isomerización *in-situ* en el medio de reacción del epóxido formado al correspondiente aldehído. Dicha investigación se llevó a cabo mediante un proyecto de investigación titulado *"Functionalization of olefins to yield oxygenated products by epoxidation and in-situ internal rearrangement"* bajo un convenio de colaboración entre la Universidad Complutense de Madrid y Exxon Chemical Europe Inc., siendo los investigadores principales por parte de la Universidad Complutense David P. Serrano y Rafael van Grieken. Los ensayos realizados durante dicha investigación permitieron concluir que no es posible conseguir la epoxidación de olefinas y posterior isomerización del epóxido formado en un único paso debido, fundamentalmente, a que los disolventes que favorecen la reacción de epoxidación no son adecuados en el proceso de isomerización y *viceversa.*

En este contexto, la gran cantidad de trabajos publicados relacionados con procesos de epoxidación de olefinas lineales en fase líquida sobre catalizadores heterogéneos, tales como las zeolitas TS-1 y Ti-Beta y el material mesoporoso Ti-MCM-41, utilizando peróxido de hidrógeno y alquilhidroperóxidos como agentes oxidantes, permiten concluir que es posible llevar a cabo la síntesis de epóxidos mediante el empleo de catalizadores heterogéneos con relativa facilidad (Thiele y col., 1997; Corma y col., 1995; Nemeth y col., 1999). Por otro lado, en la gran mayoría de trabajos descritos en bibliografía sobre isomerización de epóxidos, tanto utilizando catálisis homogénea como heterogénea, los substratos empleados son epóxidos aromáticos, cicloalcanos o epóxidos terciarios y apenas hay trabajos con epóxidos lineales de cadena larga (Arata y Tanabe, 1983; Sheldon y van Bekkum, 2001). Este hecho se debe fundamentalmente a que la isomerización de este tipo de epóxidos requiere condiciones de reacción más exigentes debido a que son substratos menos reactivos. La baja reactividad de este tipo de epóxidos surge de la dificultad que existe en la formación del carbocatión intermedio necesario para que se produzca su isomerización.

Por tanto, la isomerización de epóxidos puede considerarse una alternativa de interés para la obtención de productos orgánicos de importancia industrial, ya que permite obtener productos tales como aldehídos, cetonas o alcoholes. De hecho, los epóxidos son considerados intermedios de reacción de elevado interés en procesos de química fina. El proceso de isomerización de epóxidos puede ser catalizado tanto por ácidos, ya sean de tipo Lewis o de tipo Brönsted, como por bases. De forma general, la isomerización de epóxidos catalizada por ácidos da lugar a la formación de compuestos carbonílicos, cetonas y aldehídos, mientras que los productos principales de la catálisis básica suelen ser alcoholes alílicos (Arata y Tanabe, 1983; Erden, 1996).

Sobre esta base, la presente investigación plantea el desarrollo de un proceso catalítico que permita obtener compuestos carbonílicos o alcoholes de interés industrial a partir de epóxidos lineales. El proceso se basa en el empleo de sistemas catalíticos heterogéneos que catalicen selectivamente la isomerización de epóxidos lineales terminales a los correspondientes aldehído y/o alcohol evitando la formación de reacciones secundarias. Debido al importante interés industrial que poseen sus derivados se eligió el 1,2-epoxioctano como epóxido tipo para llevar a cabo los diferentes ensayos catalíticos.

La etapa inicial de la investigación consistió en la síntesis y caracterización de diferentes materiales porosos susceptibles de ser utilizados en este tipo de proceso considerando sus propiedades catalíticas. Los materiales preparados pueden clasificarse en sólidos amorfos, zeolitas y materiales mesoestructurados. La caracterización de los mismos se llevó a cabo utilizando diversas técnicas instrumentales que proporcionaron información relativa a la posible actividad catalítica de los mismos.

Concluida la caracterización de los diferentes sistemas catalíticos sintetizados, se abordó el estudio del comportamiento catalítico de los mismos en la reacción de isomerización de 1,2-epoxioctano con el objeto de establecer el tipo de acidez y las propiedades texturales más adecuadas para llevar a cabo este proceso. La evaluación de la actividad de los catalizadores se ha realizado considerando tanto la conversión de epóxido como la actividad por centro ácido

logradas con cada uno de ellos, expresando esta última como moles de epóxido reaccionado por mol de centro activo y hora (TOF: "Turnover Frequency"). La correlación de los resultados obtenidos en los ensayos catalíticos con los principales resultados de caracterización permite definir las propiedades óptimas que debe poseer el sistema catalítico para favorecer la isomerización de epóxidos lineales. Así, se determinó que los sólidos amorfos tales como, el óxido mixto SiO_2-Al_2O_3, no presentan propiedades catalíticas adecuadas para llevar a cabo procesos de isomerización. Por otro lado, los resultados obtenidos con sistemas zeolíticos condujeron a actividades catalíticas relativamente bajas como consecuencia de problemas difusionales que surgen debido al tamaño de poro de estos materiales. Sin embargo, los materiales mesoestructurados que incorporan aluminio en su estructura proporcionaron elevadas actividades catalíticas, con valores de actividad por centro ácido de un orden de magnitud superior a los obtenidos con los sistemas zeolíticos, lo que permitió trabajar con menores cantidades de catalizador en el medio de reacción. Por tanto, como principal conclusión de este estudio se deduce que los materiales mesoestructurados poseen propiedades tales como un tamaño de poro y una accesibilidad y fuerza de sus centros ácidos adecuadas para la isomerización de epóxidos lineales. No obstante, es necesario destacar que los catalizadores con estructura SBA-15, aunque poseen una fortaleza ácida similar a los materiales tipo MCM-41 e incluso un mayor tamaño de poro, presentaron actividades inferiores, lo que puede ser consecuencia de la presencia de centros activos localizados en los microporos presentes en las paredes de los materiales SBA-15. Los resultados óptimos de este estudio se obtuvieron con el material Al-MCM-41 sintetizado mediante el método sol-gel lográndose selectividades a los correspondientes aldehído y octenoles del 39,2 y el 41,9%, respectivamente.

Puesto que la elección del disolvente resulta crucial en reacciones catalíticas en fase líquida, una vez identificado el sistema catalítico más adecuado, la siguiente etapa de la investigación consistió en el estudio de la influencia de las propiedades del disolvente (polaridad, hidrofobicidad, ...) en el transcurso de la reacción. Para llevar a cabo este estudio se seleccionaron varios disolventes comúnmente utilizados en procesos de química fina con diferentes propiedades fisicoquímicas, descartándose el metanol y otros alcoholes utilizados con frecuencia en síntesis orgánicas debido a que la presencia de estos agentes nucleófilos en el medio de reacción implicaba la formación de glicoléteres por reacción con el epóxido. Los resultados obtenidos indican que las propiedades del disolvente tienen una significativa influencia en la actividad, así como en la selectividad a productos, en la reacción de isomerización de 1,2-epoxioctano, consiguiéndose los mejores resultados con disolventes que poseen bajos momentos dipolares. De entre todos los disolventes utilizados, el tolueno es el que presenta unas mejores características, considerando tanto la actividad catalítica como la selectividad a productos de interés (octanal y octenoles), por lo que se seleccionó como disolvente en el resto de ensayos de la investigación.

Fijado el disolvente óptimo, se llevó a cabo un estudio más exhaustivo de la isomerización de 1,2-epoxioctano sobre catalizadores Al-MCM-41 sol-gel con el objeto de determinar la influencia de las propiedades de este tipo de catalizador sobre la actividad catalítica y la distribución de productos de reacción. Debido a que las propiedades ácidas de un catalizador heterogéneo dependen, fundamentalmente, del contenido de aluminio que

incorpora en su estructura se decidió estudiar la influencia de la relación molar Si/Al sobre las propiedades estructurales y catalíticas del material Al-MCM-41. Para ello se sintetizaron y caracterizaron materiales con estructura MCM-41 mediante el método sol-gel con relaciones molares Si/Al entre 15 y 101 que, posteriormente, fueron empleados en la reacción de isomerización de 1,2-epoxioctano. La variación en el contenido de aluminio de los catalizadores supone importantes cambios en la actividad catalítica de los mismos, así como en la distribución molar de productos de reacción obtenidos. A medida que disminuye la relación molar Si/Al se produce un descenso en la actividad catalítica de los materiales Al-MCM-41, junto con un incremento de la selectividad a productos de interés (octanal+octenoles). Estas variaciones en el transcurso de la reacción de isomerización de 1,2-epoxioctano con el contenido de aluminio de los catalizadores se atribuyen a las variaciones observadas en las propiedades texturales de los materiales Al-MCM-41 sintetizados. Así, el descenso de la actividad catalítica a medida que aumenta el contenido de aluminio podría ser una consecuencia directa de la aparición de problemas difusionales debido a la progresiva disminución del tamaño de poro de los catalizadores.

Por otro lado, el análisis de los catalizadores tras haber sido utilizados en reacción indica que el comportamiento catalítico de los materiales Al-MCM-41 parece estar marcado por diferentes fenómenos de desactivación que surgen como consecuencia de la presencia de diversas moléculas ocluidas en el interior de sus poros. De tal forma que, los catalizadores Al-MCM-41 que sufren un mayor grado de desactivación son los que poseen un mayor contenido de aluminio y, por tanto, un menor tamaño de poro. Este hecho, junto con las variaciones observadas en la distribución molar de productos podría ser indicativo de la presencia de centros ácidos de mayor fortaleza y/o diferente naturaleza en comparación con aquellos presentes en materiales con menor contenido de aluminio

Por tanto, la principal conclusión de este estudio es que el transcurso de la reacción de isomerización de 1,2-epoxioctano sobre materiales Al-MCM-41 depende de la densidad y naturaleza de los centros ácidos presentes en estos materiales, así como, del tamaño y volumen de poro que presentan. A la vista de los resultados obtenidos se concluye, además, que el catalizador óptimo debe poseer una relación molar Si/Al próxima a 36, pues con este contenido de aluminio se obtienen selectividades a octanal y octenoles de 45 y 36%, respectivamente junto con una actividad catalítica que implica un máximo rendimiento a productos de interés.

Una vez seleccionado el disolvente y la relación molar Si/Al más adecuados para llevar a cabo procesos de isomerización de epóxidos lineales, la siguiente etapa de la investigación consistió en realizar un estudio de la influencia de las condiciones de reacción en el proceso objeto de estudio.

Inicialmente, se llevó a cabo un diseño factorial de experimentos considerando como variables más significativas las relaciones másicas catalizador/epóxido y disolvente/epóxido. Los modelos matemáticos obtenidos mediante la metodología del diseño de experimentos permitieron determinar la influencia de estas variables en la actividad catalítica y en la distribución molar de productos de reacción dentro del dominio experimental seleccionado. Mediante dichos modelos se llega a la conclusión de que las reacciones de isomerización que se

llevan a cabo con unas relaciones másicas catalizador/epóxido y disolvente/epóxido de 0,08 y 40, respectivamente, proporcionan una máxima actividad catalítica junto con máximas selectividades a productos de interés, ya que, favorecen la apertura electrófila del anillo oxirano del epóxido con respecto a su ataque nucleófilo.

Por otro lado, también cabría esperar que la temperatura de reacción influyera significativamente sobre la actividad catalítica y la distribución de productos de la reacción de isomerización de 1,2-epoxioctano sobre Al-MCM-41. Por ello, con el objeto de optimizar la temperatura de reacción se llevaron a cabo varios ensayos utilizando las relaciones másicas catalizador/epóxido y disolvente/epóxido óptimas y diferentes temperaturas entre 90 y 180ºC. Para poder determinar con mayor exactitud la influencia de la temperatura sobre el transcurso de la reacción se realizó un estudio de la evolución de la conversión y la distribución molar de productos con el tiempo de reacción. Los resultados obtenidos en este estudio permiten concluir que los procesos de isomerización de epóxidos lineales mediante catálisis ácida se ven favorecidos con un aumento de la temperatura de reacción, consiguiéndose conversiones próximas al 100% a temperaturas iguales o superiores a 180ºC. Sin embargo, el empleo de temperaturas tan elevadas favorece una mayor formación de compuestos voluminosos en detrimento de la selectividad a octenoles. Con respecto a la evolución de la distribución molar de productos en función del tiempo de reacción, puede concluirse que, independientemente de la temperatura empleada, apenas se producen variaciones significativas, salvo cuando se trabaja a 180ºC donde se observa un descenso de la cantidad de 2-octen-1-ol obtenido frente a un aumento en la formación de (2-oct-2-eniloxi)-octano-1-ol. A partir de este hecho se dedujo que temperaturas de reacción demasiado elevadas favorecen el ataque nucleófilo de los octenoles al anillo oxirano del epóxido, lo que implica un descenso de la selectividad a productos de interés.

Para finalizar la investigación se realizaron varios ensayos de isomerización utilizando como substratos epóxidos de diversa naturaleza con el objeto de comparar los resultados con los obtenidos en la isomerización de 1,2-epoxioctano. Los substratos elegidos para realizar este estudio fueron: 1,2-epoxipentano, 2-metil-2,3-epoxibutano, óxido de estireno y óxido de isoforona. La comparación de los resultados obtenidos en la isomerización de 1,2-epoxioctano con los ensayos de isomerización de 1,2-epoxipentano permite concluir que la actividad catalítica y la distribución molar de productos de las reacciones de isomerización de epóxidos lineales dependen del número de carbonos de la cadena alifática. En general, cuanto menor es la cadena alifática de los epóxidos lineales se favorece la formación del correspondiente aldehído con respecto al resto de reacciones secundarias posibles. Por otro lado, los resultados obtenidos en las reacciones de isomerización de 2-metil-2,3-epoxibutano demuestran la facilidad con la que se puede conseguir la isomerización de epóxidos terciarios debido a la elevada estabilidad del carbocatión intermedio generado. De la misma forma, los ensayos de isomerización de óxido de estireno y óxido de isoforona muestran que la elevada estabilidad que proporciona el núcleo aromático y el anillo cíclico a los respectivos carbocationes intermedios favorecen también el proceso de isomerización de este tipo de epóxidos.

2

Introducción

Uno de los métodos más utilizados para la síntesis de alcoholes primarios, aldehídos o ácidos es la reacción de hidroformilación de olefinas terminales con monóxido de carbono e hidrógeno. Además, existen otros métodos alternativos como la carbonilación o la ruptura oxidativa del doble enlace olefínico con agentes oxidantes (peróxido de hidrógeno, ozono, reactivos estequiométricos, …) en presencia de sistemas catalíticos complejos. Debido a que estos métodos presentan diversas dificultades sería deseable el desarrollo de un proceso alternativo de síntesis de compuestos oxigenados terminales. En este sentido, la isomerización de epóxidos permite obtener productos tales como aldehídos, cetonas o alcoholes, susceptibles además de oxidaciones o reducciones posteriores, constituyendo una alternativa de interés para la obtención de productos orgánicos de interés industrial.

La isomerización de epóxidos es un proceso catalítico que generalmente se lleva a cabo con catalizadores homogéneos como haluros metálicos o ácidos minerales, y que da lugar a la formación de compuestos carbonílicos. En cambio, cuando los catalizadores empleados en el proceso son básicos los productos principales suelen ser alcoholes alílicos. El uso de catalizadores homogéneos presenta inconvenientes que se superan con el uso de catalizadores heterogéneos como es su fácil separación de los productos de reacción, esencial en procesos de química fina. Con este fin se han desarrollado diferentes investigaciones dirigidas a desarrollar sistemas catalíticos sólidos (óxidos inorgánicos y zeolitas) para este tipo de procesos.

I. Síntesis de compuestos oxigenados a partir de olefinas

Las olefinas constituyen una materia prima adecuada para la síntesis de una amplia variedad de productos químicos orgánicos, tanto intermedios como finales, debido a su disponibilidad en condiciones de alta pureza, así como por su coste relativamente bajo. Aparte de otras aplicaciones como la síntesis de poliolefinas, los principales motivos para su empleo en numerosos procesos son su elevada reactividad junto con la posibilidad de introducir grupos funcionales en la molécula hidrocarbonada.

Los métodos empleados preferentemente para conseguir esta funcionalización son:

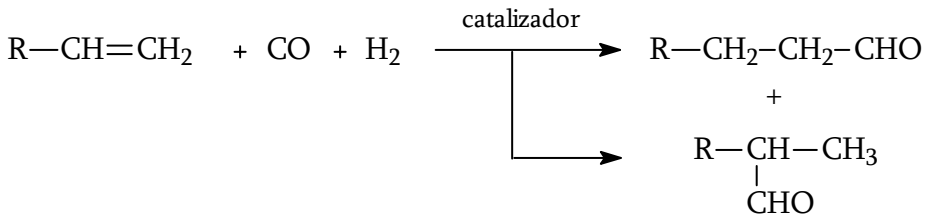
- HIDROFORMILACIÓN. Se produce la adición de una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno al doble enlace generando un grupo aldehído terminal.
- CARBONILACIÓN. El doble enlace reacciona en presencia de carbonilos metálicos con monóxido de carbono y reactivos nucleófilos generando ácidos carboxílicos o sus derivados (ésteres, tioésteres, amidas, etc.).
- RUPTURA OXIDATIVA. La oxidación tiene lugar con ruptura del doble enlace generando dos productos de oxidación.

2.1 Hidroformilación

La reacción de hidroformilación fue descubierta en 1938 por Otto Roelen en los laboratorios de Rurchemie, quien se dio cuenta de que las olefinas podían ser transformadas en aldehídos mediante su tratamiento con monóxido de carbono e hidrógeno en presencia de un catalizador de cobalto a elevadas presiones y temperaturas (Roelen, 1938 y 1953). El proceso se desarrolló con relativa rapidez en los años siguientes, hasta llegar a ser un proceso industrial utilizado para la fabricación de alcoholes detergentes con longitudes de cadena de C_{12} hasta C_{14}, de forma que ya en 1945 entró en funcionamiento la primera instalación de síntesis-oxo con una producción anual de 10000 toneladas. El descubrimiento de este método supuso la primera aplicación industrial de un proceso catalítico basado en un complejo de metal de transición. Desde entonces, se ha ido desarrollando hasta ser considerado como un proceso industrial de gran importancia que constituye además una de las mayores aplicaciones industriales de catalizadores homogéneos basados en metales de transición.

La importancia de la reacción radica en la facilidad con la cual el producto primario de la misma, el aldehído, puede ser convertido en multitud de productos de importancia industrial. Actualmente, la hidroformilación resulta ser uno de los métodos más versátiles para la funcionalización del enlace C=C y se considera, en consecuencia, como la vía preferente para la preparación de aldehídos, ácidos carboxílicos, ésteres y alcoholes, siendo empleada para la obtención a nivel mundial de varios millones de toneladas por año de oxo-productos.

El proceso de hidroformilación consiste básicamente en la adición catalítica de monóxido de carbono e hidrógeno a un doble enlace olefínico para generar el aldehído correspondiente. Se trata de una reacción catalizada en fase homogénea que transcurre a presiones entre 200 y 450 bar y temperaturas entre 100 y 200ºC (Weissermel y col., 1997; Wolfgang, 1985). Como en otras reacciones de adición, el proceso puede producirse con dos orientaciones por lo que, si la estructura lo permite, la hidroformilación produce habitualmente mezclas de aldehídos isómeros donde el grupo carbonilo se introduce en uno u otro de los átomos de carbono del doble enlace (Esquema 2.1).



Esquema 2.1. Reacción de hidroformilación de olefinas.

La reacción normalmente se lleva a cabo en fase líquida y en presencia de catalizadores constituidos por metales correspondientes a los grupos VIII-X, siendo los más empleados los elementos del grupo IX, concretamente la triada Co-Rh-Ir. La actividad y selectividad de dichos compuestos puede ser modificada mediante el empleo de ligandos aminados o fosfatados, favoreciéndose la formación de aldehídos de cadena lineal, de mayor importancia comercial e industrial, frente a la generación de los respectivos isómeros. Los catalizadores de rodio presentan importantes ventajas con respecto a los de cobalto, como son la posibilidad de trabajar a presiones y temperaturas moderadas (10-30 bar y 80-120ºC), así como su mayor facilidad de preparación; sin embargo, presentan como principales inconvenientes su menor actividad y su mayor coste. A pesar de ello, en la actualidad los procesos industriales de hidroformilación basan su tecnología en catalizadores de rodio puesto que su elevado precio se ve compensado por una mayor selectividad a aldehídos de cadena lineal, además de una menor perdida y una mayor vida útil del catalizador (1-2 años).

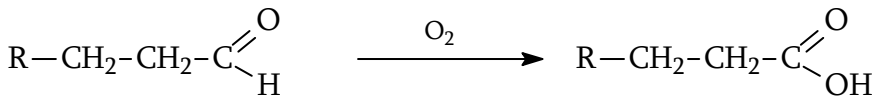
Dejando aparte la formación de aldehídos de cadena ramificada como productos secundarios no deseados, hay además otras reacciones secundarias que modifican la selectividad al aldehído de cadena lineal, según el tipo de catalizador y condiciones de reacción empleadas. Entre las reacciones secundarias se encuentra la hidrogenación de las olefinas, así como condensaciones aldólicas y formación de éteres fórmicos por hidroformilación de los aldehídos formados y acetalización. Por ello la búsqueda de nuevos sistemas catalíticos selectivos, así

como la modificación de las condiciones de operación, se dirige hacia procesos capaces de maximizar la selectividad a aldehídos de cadena lineal frente a la posible formación de productos secundarios (Beller y col., 1995).

Junto con el desarrollo de nuevos sistemas catalíticos los mayores esfuerzos realizados en los últimos años se han invertido en la búsqueda de catalizadores heterogéneos que sustituyan a los homogéneos (Lenarda y col., 1996). La catálisis heterogénea presenta importantes ventajas sobre la homogénea. Además de su menor impacto ambiental, la fácil separación del catalizador del medio de reacción, su reutilización y la escasa contaminación de los productos de reacción facilitan el desarrollo de procesos de catálisis heterogénea a escala industrial.

Aunque se han realizado diversos estudios de sistemas catalíticos basados en metales soportados, la mayor parte de las investigaciones tienden a estudiar la preparación de catalizadores mediante la inmovilización de complejos activos de metales de transición en soportes sólidos tales como polímeros orgánicos, óxidos inorgánicos o zeolitas. Existen multitud de trabajos publicados sobre hidroformilación de olefinas en fase vapor y líquida mediante el empleo de sistemas catalíticos compuestos por metales o complejos de metales adsorbidos sobre zeolitas (X, Y), arcillas naturales, óxidos inorgánicos (Al_2O_3, SiO_2, TiO_2) y carbón activo (Lenarda y col., 1996). De esta forma se intenta desarrollar catalizadores híbridos que presenten las características de sistemas catalíticos homogéneos incorporados a materiales sólidos de propiedades adecuadas. Pero el empleo de sistemas catalíticos heterogéneos también presenta una serie de desventajas frente al empleo de la catálisis homogénea, entre las que cabe destacar la perdida de componente activo, bien por "leaching" cuando la reacción se lleva a cabo en fase líquida, bien por la formación de compuestos carbonílicos volátiles cuando la reacción se produce en fase gas. Además, los bajos valores de actividad específica obtenidos con los catalizadores heterogéneos no permiten la anticipación de un posible uso industrial de este tipo de sistemas catalíticos.

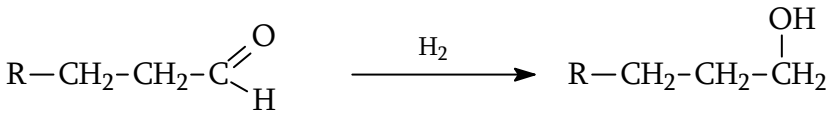
La hidroformilación proporciona como productos primarios aldehídos, que no son productos de gran demanda, aunque sí son productos intermedios importantes debido a la elevada reactividad que presenta el grupo carbonilo. Estos compuestos son susceptibles tanto de ser oxidados dando lugar a la formación de ácidos carboxílicos, como de ser reducidos generando alcoholes terminales (Wolfgang, 1985). A escala industrial el proceso de oxidación de aldehídos se lleva a cabo en fase líquida mediante el empleo de agentes oxidantes suaves, tales como aire (Esquema 2.2). La reacción se puede llevar a cabo bien catalíticamente en presencia de sales metálicas, o bien sin catalizadores a temperaturas cercanas a los 100ºC y presiones de hasta 7 bar. Los catalizadores que se suelen emplear en este proceso contienen metales que presentan propiedades redox, como Cu, Fe, Co ó Mn, entre otros.



Esquema 2.2. Reacción de oxidación de aldehídos.

El elevado valor comercial de los ácidos carboxílicos así obtenidos y, particularmente de sus sales, se basa en la utilidad sintética de estos compuestos. Los ácidos carboxílicos son utilizados como intermedios en gran variedad de síntesis orgánicas de diversas aplicaciones industriales (industria textil, farmacéutica, agrícola, plásticos, …) (Weissermel y col., 1997, Wolfgang, 1985). Sus ésteres se emplean, entre otros usos, como disolventes debido a que presentan una baja polaridad y apenas son solubles en agua. Una gran parte de estos ésteres se utilizan en la preparación de perfumes, siendo principales constituyentes de una gran variedad de aceites esenciales. Además, sus ésteres vinílicos son productos de partida para obtener dispersiones. Los ácidos carboxílicos también son adecuados para modificar resinas alquídicas y por esterificación con etilenglicoles se pueden emplear como plastificantes. Sus sales de Cu y Zn son utilizadas como fungicidas e insecticidas, mientras que sus sales de Co, Mn, Pb, Zn y Ca se emplean como aceleradores de secado en pinturas y tintes.

La obtención de alcoholes a partir de aldehídos se realiza mediante la hidrogenación de los mismos con el empleo de un catalizador heterogéneo (Esquema 2.3). Los catalizadores más empleados contienen óxidos o formas iónicas de Pt, Ni, Cu, Co o Pd, de tal forma que generalmente presentan mezclas de más de un metal. En general, la reacción se realiza tanto en fase gas (T=90-180ºC, P=25 bar) como en fase líquida en reactores de lecho fijo (T=20-200ºC, P>30 MPa).



Esquema 2.3. Reacción de hidrogenación de aldehídos.

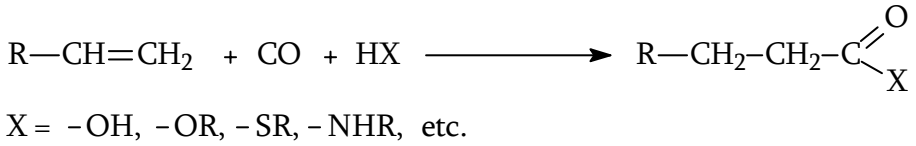
La mayor parte de alcoholes comerciales comprendidos en el rango C_6-C_{18} se producen mediante hidroformilación y posterior reducción del aldehído obtenido. Estos compuestos se dividen en dos grupos en función de su aplicación: los alcoholes comprendidos en el rango C_6-C_{11} que se emplean preferentemente como plastificantes y los que presentan una mayor longitud de la cadena hidrocarbonada (C_{12}-C_{18}) que se utilizan como detergentes (Weissermel y col., 1997; Wolfgang, 1985).

El intervalo de alcoholes denominados plastificantes presenta gran variedad de aplicaciones industriales. Una vez esterificados, son utilizados como plastificantes en la industria textil (prendas resistentes al agua, pieles sintéticas) y en la industria del PVC (recubrimientos de cables). Además, sus derivados (incluyendo aminas) son empleados como agentes de extracción en la eliminación de metales pesados de corrientes acuosas ácidas. Las sales de amonio cuaternarias de estos alcoholes son utilizadas como bactericidas y fungicidas en agentes de limpieza. También presentan aplicaciones como alcoholes directamente, por ejemplo son utilizados como disolventes en perfumes, y la industria del tabaco emplea mezclas de 1-octanol y 1-decanol como inhibidores del crecimiento de nuevos brotes cuando la planta se encuentra en su etapa de madurez.

La principal aplicación de los alcoholes comprendidos en el rango C_{12}-C_{18} se realiza fundamentalmente a través de sus derivados sulfatos, etoxilatos, etoxisulfatos y aminas, debido al carácter anfifílico que presentan dichos compuestos. Aunque su principal uso como tensoactivos se encuentra en la industria de detergentes y productos de limpieza, también son utilizados en la industria cosmética y farmaceútica.

2.2 Carbonilación de olefinas

La carbonilación de olefinas con CO, junto con un reactivo nucleófilo que contenga átomos de H activos, también es un método ampliamente utilizado para la funcionalización de olefinas pues produce ácidos carboxílicos o sus derivados como ésteres, tioésteres, amidas y anhídridos, entre otros (Esquema 2.4).



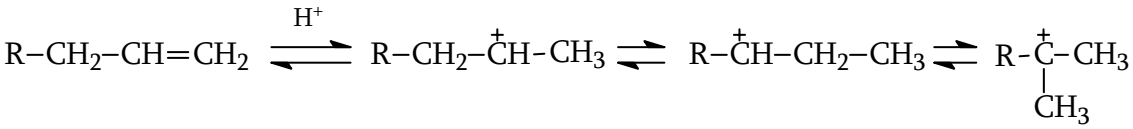
Esquema 2.4. Reacción de carbonilación de olefinas.

Este tipo de reacción de carbonilación emplea como catalizadores carbonilos metálicos (por ejemplo, carbonilos de Ni, Co, Fe, Rh, Ru, Pd) y constituye el conjunto de reacciones de Reppe.

La transformación de las olefinas a ácidos carboxílicos con CO y H_2O se denomina, por semejanza a la hidroformilación, hidrocarboxilación. Un ejemplo de hidrocarboxilación a nivel industrial, en condiciones de Reppe, es la transformación de etileno en ácido propiónico con CO y H_2O. La reacción tiene lugar a 200-240 bar y 270-320ºC en fase líquida, utilizando como catalizador activo $Ni(CO)_4$, preparado in situ mediante ácido propiónico y propionato de Ni, introduciendo etileno y CO a 200-250 bar y 300ºC (Primo, 1996). Cuando en este tipo de procesos se emplean olefinas superiores se forma, por isomerización simultánea de los dobles enlaces, una mezcla de ácidos carboxílicos, por lo que este proceso queda limitado a la reacción de etileno.

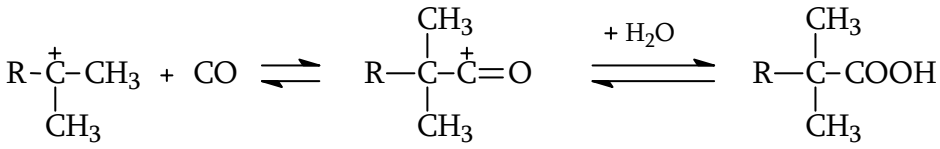
La reacción de Koch es un tipo particular de hidrocarboxilación, que parte de los correspondientes componentes (olefina, CO y H_2O) pero, mediante el empleo de un catalizador protónico y condiciones de reacción más suaves, conduce predominantemente a ácidos carboxílicos de cadena ramificada. Los catalizadores más empleados son, sobre todo, ácidos minerales como H_2SO_4, HF, HPO_4 o combinaciones de los mismos con BF_3 o SbF_5.

En el transcurso de la reacción se adiciona primeramente un protón a la olefina y se forma un carbocatión, que se estabiliza por isomerización del doble enlace y reordenamiento del esqueleto carbonado (Esquema 2.5).



Esquema 2.5. Reordenamiento del esqueleto hidrocarbonado durante la reacción de carbonilación.

A continuación se adiciona el CO al carbocatión resultante y se forma un catión acilio, que finalmente reacciona con agua para dar lugar a la formación de un ácido carboxílico o con alcoholes para dar directamente un éster (Esquema 2.6).



Esquema 2.6. Formación de ácidos carboxílicos mediante la reacción de carbonilación.

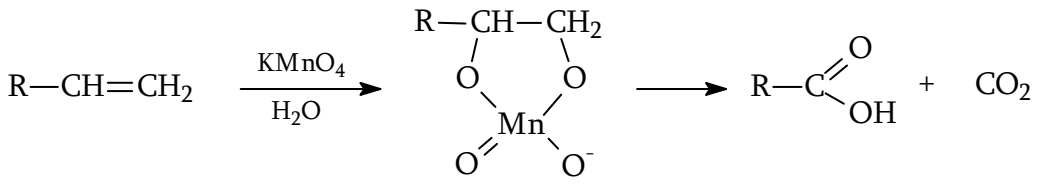
De esta forma se obtienen mezclas isómeras de ácidos carboxílicos de cadena ramificada en las que la proporción de los diferentes isómeros depende de las condiciones de reacción. El comportamiento de estos ácidos está determinado por las ramificaciones alcohólicas en posición α respecto al grupo carboxilo. Esto conduce a un fuerte impedimento estérico que determina la estabilidad térmica y difícil saponificación de los ácidos. Son por ello adecuados como componentes para aceites sintéticos.

2.3 Ruptura Oxidativa

Otro método común para la funcionalización de olefinas es el empleo de agentes oxidantes que produzcan la ruptura del doble enlace dando lugar a la formación de uno o más grupos hidroxilos y/o carbonilos. Existen numerosos métodos descritos para alcanzar dicho objetivo entre los cuales se encuentran el uso de reactivos estequiométricos, así como el empleo de ozono como reactivo alternativo.

2.3.1 Reactivos estequiométricos

El permanganato potásico y los tetraóxidos de osmio y rutenio, denominados reactivos estequiométricos, se han utilizado tradicionalmente para provocar la ruptura oxidativa de olefinas con la consiguiente formación de productos carbonílicos. A modo de ejemplo, el permanganato potásico en solución neutra o ácida provoca la ruptura de una olefina terminal generando un ácido carboxílico y CO_2 a través de la formación y posterior descomposición de un manganato cíclico (Esquema 2.7).

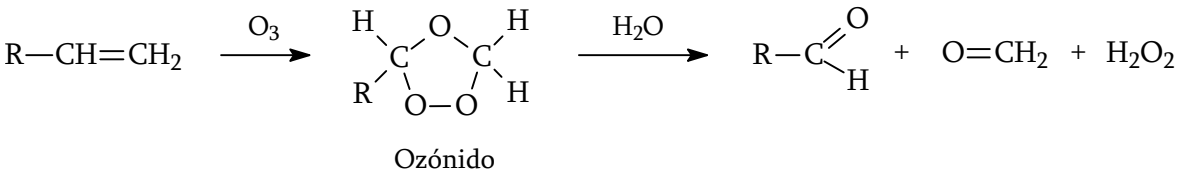


Esquema 2.7. Reacción de ruptura oxidativa de olefinas terminales con permanganato potásico.

No obstante el empleo de estos reactivos presenta varios inconvenientes. En primer lugar, la necesidad de emplear reactivos en cantidades estequiométricas o incluso mayores supone el consumo de los mismos en cantidades relativamente grandes lo que implica un elevado coste económico. Por otro lado, hay que tener en cuenta que, generalmente, no se trata de un proceso que permita la regeneración del reactivo después de su uso en la ruptura oxidativa implicando, por tanto, la necesidad de eliminar grandes cantidades del reactivo gastado, lo que aumentará el coste total del proceso. Por último, dichos reactivos son con frecuencia compuestos volátiles muy tóxicos, en particular los tetraóxidos de rutenio y osmio, lo que implica dificultades en la manipulación de los mismos, además de un importante impacto ambiental (Haines, 1985).

2.3.2 Ozonolísis

Debido a los problemas asociados al empleo de reactivos estequiométricos en la síntesis de aldehídos se ha propuesto un método alternativo denominado ozonolísis. El ozono es un potente agente electrofílico que provoca la ruptura del doble enlace olefínico a bajas temperaturas generando productos cíclicos denominados ozónidos. Posteriormente los ozónidos sufren una hidrólisis con agua dando lugar a la formación de compuestos carbonílicos. En la hidrólisis de los ozónidos derivados de olefinas se pueden formar tanto dos aldehídos, dos cetonas, o un aldehído y una cetona, en función del número de sustituyentes que posean los átomos de carbono del doble enlace. Si se ozoniza una olefina terminal los fragmentos que resultan son dos aldehídos (Esquema 2.8)



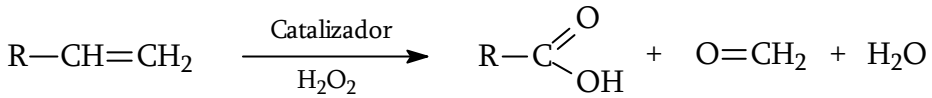
Esquema 2.8. Reacción de ozonolísis de olefinas terminales.

Los aldehídos se oxidan fácilmente a ácidos carboxílicos bajo las condiciones de hidrólisis del ozónido, por lo que, cuando se desee aislar el aldehído, será necesario incluir un agente reductor como el zinc durante la etapa de hidrólisis, que reaccionará con el oxidante presente (exceso de ozono y peróxido de hidrógeno) evitando que oxide al aldehído formado (Carey, 1999).

Sin embargo, la manipulación de un compuesto tan reactivo como es el ozono requiere a menudo la construcción de unidades especiales, lo que origina la necesidad de grandes inversiones de capital inmovilizado. Por otra parte, la obtención de ozono supone un gasto energético elevado que aumenta el coste del proceso (Zaidman y col., 1988).

2.3.3 Ruptura oxidativa con H_2O_2 como agente oxidante

Como consecuencia de los inconvenientes que presenta el uso de reactivos estequiométricos u ozono como agentes oxidantes se han desarrollado diferentes métodos en los que se emplea una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno para conseguir la ruptura oxidativa de olefinas. La utilización de peróxido de hidrógeno como agente oxidante presenta la ventaja de ser un oxidante relativamente barato, fácil de manejar y aceptable desde un punto medioambiental, pues el subproducto generado es agua (Esquema 2.9).



Esquema 2.9. Reacción de ruptura oxidativa de olefinas terminales con peróxido de hidrógeno.

Para conseguir una oxidación eficaz mediante el empleo de agua oxigenada es preciso utilizar un catalizador. Cabe destacar que el empleo de catalizadores en la ruptura oxidativa de olefinas con agua oxigenada no es comparable con el uso de reactivos estequiométricos puesto que la cantidad de catalizador requerida es relativamente baja y, en la mayoría de casos, resulta fácil y deseable su reciclaje lo que influirá decisivamente en los costes del proceso.

Entre los distintos sistemas de oxidación de alquenos mediante agua oxigenada destaca el empleo de $RuCl_3$ como catalizador (Barak y Sasson, 1987), que impide muchos de los inconvenientes que acarrea el uso de reactivos estequiométricos u ozono, aunque por contra, este sistema de oxidación parece tener restringida su aplicación a un número reducido de alquenos.

Johnston y col. realizaron en 1995 una serie de ensayos con el objetivo de desarrollar un proceso catalítico que permitiera la ruptura oxidativa de un amplio abanico de alquenos. En dichos ensayos se llevó a cabo la oxidación catalítica de 1-octeno con una disolución acuosa de agua oxigenada y empleando como medio de reacción un disolvente orgánico, concretamente alcohol *terc*-butílico y bromuro de dodecildimetilamonio como agente de transferencia de fase. Como catalizador se emplearon $RuCl_3$, MoO_3 y una mezcla de ambos, obteniéndose una conversión del 100% cuando se utiliza una mezcla de los compuestos anteriores como catalizadores, con un rendimiento a ácido heptanóico del 78,8%.

Análogamente se ha desarrollado un sistema de oxidación heterogéneo en fase líquida utilizando como catalizador óxido de Renio y agua oxigenada como agente oxidante (Warwel y

col., 1994). Dicho método consiste en mezclar tanto el substrato como el catalizador en una solución constituida por una mezcla de anhídrido acético y dioxano, obteniéndose un rendimiento aproximado en ácido heptanóico del 53% cuando el substrato empleado es 1-octeno.

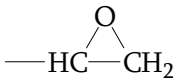
En los procesos mencionados es necesario trabajar con un elevado exceso de agente oxidante (relaciones molares H_2O_2/1-octeno > 5) con el objeto de favorecer la ruptura del doble enlace y obtener el ácido carboxílico como producto final de reacción.

A pesar de las ventajas que presenta el uso de peróxido de hidrógeno como agente oxidante, es importante tener en cuenta que la funcionalización de olefinas mediante ruptura oxidativa implica la perdida de un átomo de carbono terminal con el consiguiente perjuicio en la eficacia atómica del proceso.

II. Epóxidos

Puesto que los métodos para la síntesis de compuestos orgánicos de interés industrial descritos hasta ahora presentan dificultades que suponen un encarecimiento del producto final sería deseable el desarrollo de procesos alternativos. En este sentido, los epóxidos son considerados intermedios de reacción de elevado interés en síntesis orgánica.

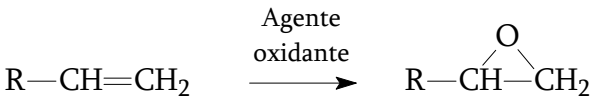
Los epóxidos son éteres intramoleculares en α que contienen un anillo de tres átomos por lo que pueden ser considerados como heterociclos de tres eslabones. El grupo funcional que caracteriza a los epóxidos, también denominados oxiranos u óxidos de alquenos, es el siguiente:



La característica más destacada de la función epóxido es su elevada reactividad, debida a la facilidad de apertura de su anillo de tres átomos, que está sometido a una gran tensión. Esta característica es aprovechada en numerosas síntesis orgánicas (Tabla 2.1) proporcionando productos de interés industrial tales como surfactantes y detergentes (tensoactivos), agentes anti-estáticos y anti-corrosión, aceites lubricantes, aditivos textiles y cosméticos (Wolfgang, 1985; Primo, 1996).

2.4 Síntesis de epóxidos

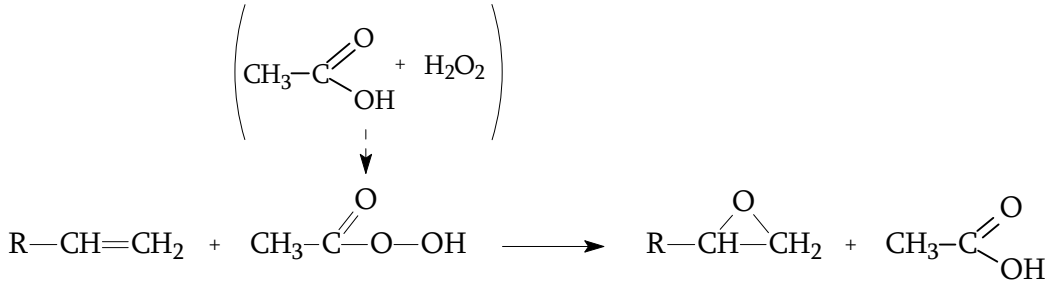
Los epóxidos se generan mediante la adición de oxígeno al doble enlace de las olefinas (Esquema 2.10). De forma habitual se emplean agentes oxidantes, tales como peroxiácidos, peróxido de hidrógeno o hidroperóxidos, puesto que únicamente los óxidos de etileno y propileno pueden obtenerse por oxidación directa con oxígeno.



Esquema 2.10. Síntesis de epóxidos.

La mayoría de epoxidaciones de interés industrial se llevan a cabo mediante el empleo de peroxiácidos alifáticos de cadena corta, especialmente peroxifórmico o peroxiacético, como agentes oxidantes (Strukul, 1992). En general, los peroxiácidos se producen *in-situ* mediante la adición lenta de peróxido de hidrógeno a una mezcla constituida por la olefina y el ácido carboxílico correspondiente. De esta manera se van generando pequeñas cantidades de peroxiácido que reacciona de forma inmediata con el doble enlace de la olefina (Esquema 2.11).

Para evitar la apertura del anillo oxirano y reducir la formación de productos secundarios la reacción se produce en presencia de un disolvente inerte.



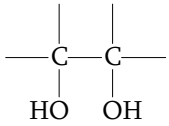
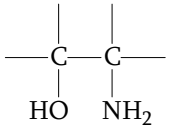
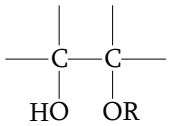
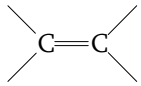
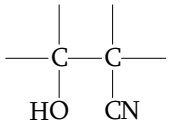
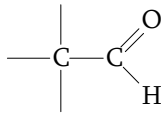
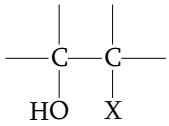
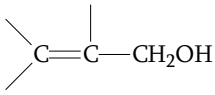
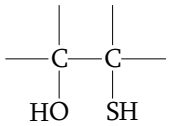
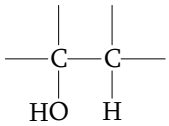
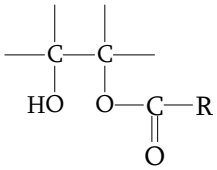
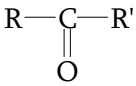
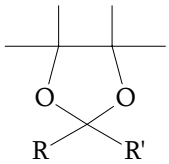
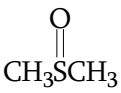
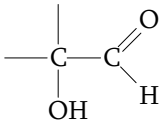
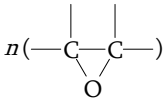
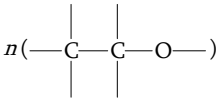
Esquema 2.11. Síntesis de epóxidos terminales con peroxiacético.

Es habitual que el empleo de peroxiácidos producidos mediante disolución acuosa en procesos de epoxidación de lugar a la apertura del anillo oxirano debido a la reacción entre el epóxido y el agua, implicando una disminución del rendimiento y de la pureza del epóxido generado. Además, la recuperación y posterior utilización del ácido carboxílico generado tras la reacción no suele ser posible pues gran parte se descompone. Por tanto, a nivel industrial resulta deseable el desarrollo de procesos alternativos que permitan la producción de epóxidos de forma sencilla, eficiente y con cierta versatilidad. El sistema catalítico empleado debe ser estable, muy reactivo y fácilmente reciclable.

Desde el descubrimiento de la zeolita TS-1 (Taramasso, 1983) han aparecido gran cantidad de trabajos sobre la síntesis y el uso de tamices moleculares redox como catalizadores en procesos de oxidación para la obtención de compuestos de química fina (Sheldon, 1996). Una de las reacciones más estudiadas es la epoxidación de olefinas con peróxido de hidrógeno empleando zeolita TS-1 como catalizador (Neri y col., 1984; Clerici y col., 1991, 1993). Aunque el tamiz molecular TS-1 se presenta como un catalizador muy eficaz, presenta problemas importantes de desactivación debido a la formación de oligómeros que provocan el bloqueo de los microporos de la zeolita. Diversos autores han intentado evitar esta desactivación mediante el empleo de un disolvente adecuado y realizando diversas modificaciones del catalizador (Thiele y col., 1997). Por otro lado el diámetro de poro de la zeolita TS-1 condiciona el tamaño de las moléculas susceptibles de ser epoxidadas con este catalizador, así como el tipo de oxidante que puede ser empleado. Los inconvenientes que surgen del pequeño tamaño de poro de la zeolita TS-1 pueden evitarse mediante el empleo del tamiz molecular Ti-Beta, que presenta un sistema de canales de mayor diámetro. La zeolita Ti-Beta ha sido utilizada con éxito en la oxidación de alquenos lineales y cicloalquenos con peróxido de hidrógeno (Camblor y col., 1996, van der Waal y col., 1998), mostrando una mayor eficacia en el uso del oxidante que la zeolita TS-1, debido a los problemas difusionales que presenta esta última para la oxidación de moléculas de elevado tamaño. También se han llevado a cabo procesos de oxidación de diferentes substratos utilizando como agente oxidante hidroperóxido de *terc*-butilo (TBHP) y zeolita Beta como catalizador (Sato y col., 1994; Corma y col., 1995). Además, el posterior descubrimiento de los materiales mesoporosos tipo MCM-41 permitió el desarrollo de materiales que incorporaban titanio en su estructura con un tamaño de poro en el rango del mesoporo (Ti-MCM-41) y su empleo en reacciones de epoxidación de moléculas de elevado

tamaño utilizando diversos alquilhidroperóxidos como oxidantes (Oldroyd y col., 1996; Nemeth y col., 1999).

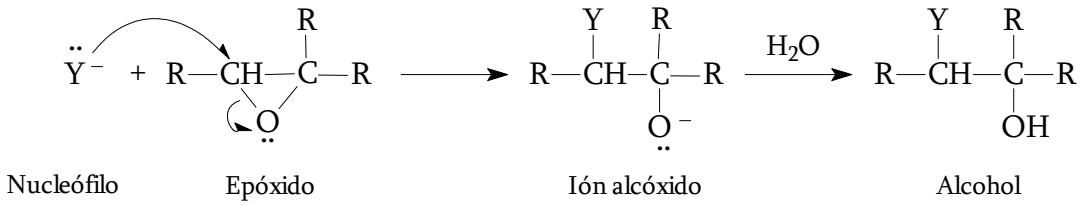
Tabla 2.1. Principales reacciones de epóxidos.

Reacción	Reactivo	Producto	Reacción	Reactivo	Producto
1	H_2O	 Diol vicinal	8	NH_3	 Monoalcanolamina
2	ROH	 β-hidroxiéter	9	PR_3	 Olefina
3	HCN	 β-hidroxinitrilo	10		 Aldehído o cetona
4	HX	 Halohidrina	11		 Alcohol alílico
5	H_2S	 β-hidroxitiol	12	H_2	 Alcohol
6	RCOOH	 β-hidroxiester	13		 1,3-dioxolano
7		 α-hidroxicetona	14		 Polímeros

2.5 Reacciones de apertura del anillo de los epóxidos

La propiedad química que más distingue a los epóxidos es, con mucho, su gran reactividad hacia los reactivos nucleófilos comparada con la que muestran los éteres sencillos acíclicos. Este aumento de la reactividad proviene de la tensión del anillo de los epóxidos, pues las reacciones que conducen a la apertura del mismo alivian esta tensión (Carey, 1999).

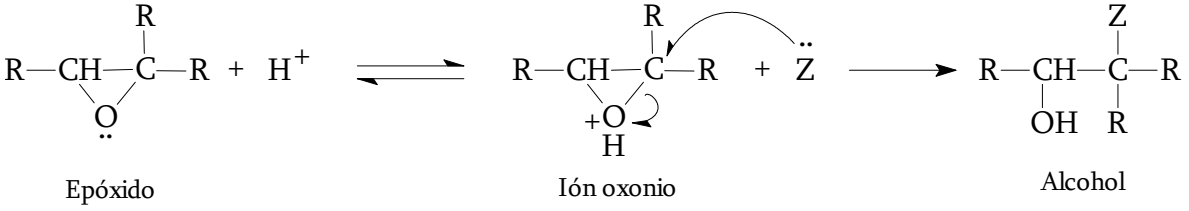
Hay dos formas fundamentales en que se lleva a cabo la reacción de apertura del anillo de los epóxidos. La primera implica a nucleófilos aniónicos en disoluciones neutras o básicas (Esquema 2.12).



Esquema 2.12. Reacción de apertura del anillo de los epóxidos con nucleófilos aniónicos.

Estas reacciones se llevan a cabo en agua o alcoholes como disolventes, y el ión alcóxido intermedio se transforma rápidamente en alcohol por transferencia de protones. En los epóxidos asimétricos, el ataque del nucleófilo se produce preferentemente en el carbono del anillo menos sustituido, menos impedido estéricamente. Puede observarse que el mecanismo de reacción tiene muchas de las características de una reacción S_N2 (la ruptura del enlace carbono-oxígeno y el ataque del nucleófilo suceden en una sola etapa). El nucleófilo ataca al carbono menos impedido por el lado opuesto al enlace carbono-oxígeno, y una parte sustancial de la tensión del anillo de tres miembros se alivia cuando comienza a abrirse. El producto final de la sustitución nucleófila es el anión alcóxido, el cual abstrae rápidamente un protón del disolvente para dar un alcohol β-sustituido como producto que se aísla.

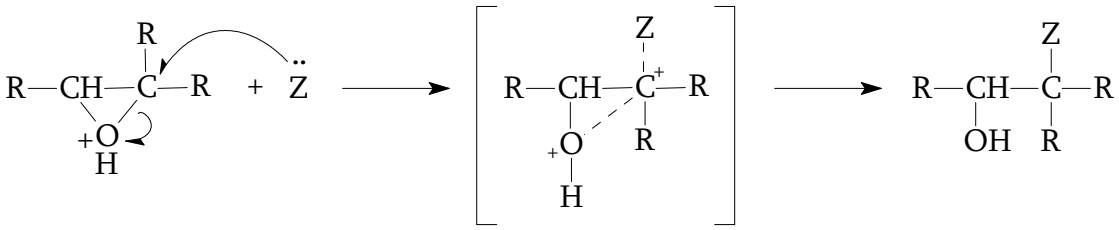
Las reacciones de apertura nucleófila del anillo de epóxidos pueden llevarse a cabo también en condiciones de catálisis ácida (Esquema 2.13). En este caso, es el epóxido protonado el que puede ser atacado por diversos reactivos nucleofílicos no necesariamente aniónicos, como por ejemplo alcoholes.



Esquema 2.13. Reacción de apertura nucleófila de epóxidos mediante catálisis ácida.

Es importante destacar la diferencia que existe entre el mecanismo de apertura del anillo oxirano en medio ácido con respecto al descrito anteriormente en medio básico. Bajo condiciones de catálisis ácida, la especie que es atacada por el nucleófilo no es el propio epóxido sino su ácido conjugado (ión oxonio). El estado de transición para la apertura del anillo tiene en gran medida carácter de carbocatión. La ruptura del enlace carbono-oxígeno del anillo está más avanzada que la formación del enlace con el nucleófilo. Dado el carácter de carbocatión que se desarrolla en el estado de transición, la sustitución está favorecida en el carbono que puede soportar mejor la carga positiva que se está desarrollando. Así, al contrario de la reacción de los epóxidos con nucleófilos relativamente básicos, en la que el ataque tipo S_N2 es más rápido en el carbono menos impedido del anillo de tres miembros, la catálisis ácida promueve la sustitución en la posición que lleva el mayor número de grupos alquilo.

La apertura de epóxidos catalizada por ácidos reviste particular interés desde un punto de vista mecanístico, ya que parece ser intermedia entre una reacción S_N1 y una reacción S_N2 puras (Esquema 2.14). En este caso, el enlace carbono-oxígeno, débil a causa de la tensión angular del anillo de tres átomos, se debilita aún más por la protonación. En el estado de transición, la ruptura del enlace C-O ha progresado más que la formación del enlace C-Z, por lo que el carbono ha adquirido una carga positiva considerable. De esta forma la estabilidad del estado de transición está determinada principalmente por factores electrónicos, no por estéricos, de modo que la reacción tiene un considerable carácter S_N1 (Morrison y Boyd, 1998).



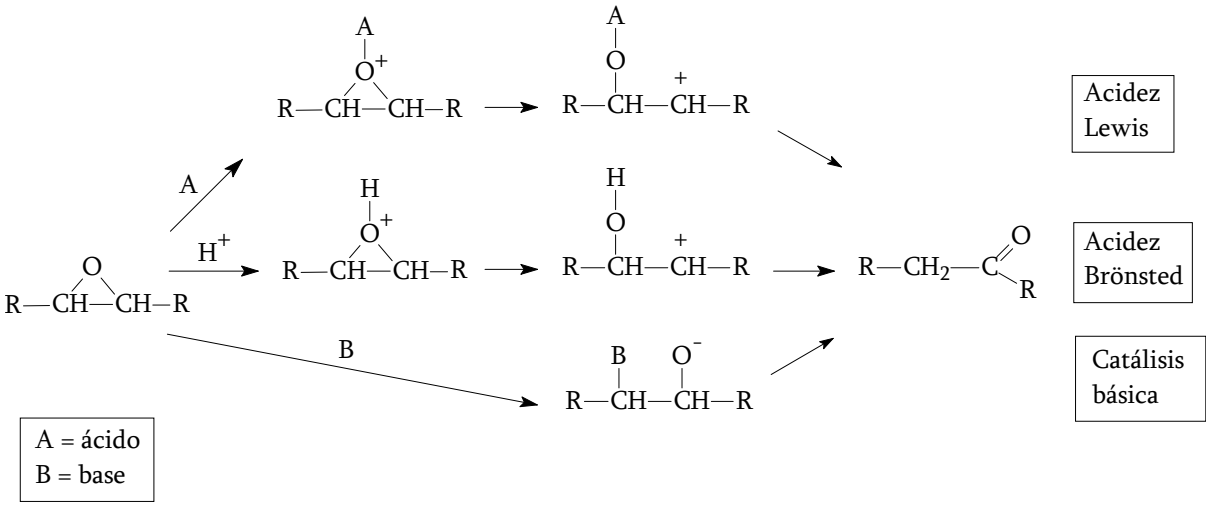
Esquema 2.14. Mecanismo de apertura de epóxidos mediante catálisis ácida.

2.6 Isomerización de epóxidos

La isomerización de epóxidos constituye un proceso ampliamente utilizado en síntesis de compuestos orgánicos como aldehídos, cetonas, éteres o alcoholes que son utilizados como productos intermedios o finales en procesos de química fina. Es un proceso catalítico en el que, generalmente, se utilizan catalizadores homogéneos, por ejemplo haluros metálicos o ácidos minerales. Debido a los inconvenientes que implica el empleo de sistemas catalíticos homogéneos los últimos trabajos en isomerización de epóxidos están dirigidos hacia la sustitución de éstos por sistemas heterogéneos que permitan una rápida separación del catalizador del medio de reacción y no impliquen problemas medioambientales.

El proceso de isomerización de epóxidos puede ser catalizado tanto por ácidos, ya sean de tipo Lewis o de tipo Brönsted, como por bases (Esquema 2.15). De forma similar a las

reacciones de apertura del anillo oxirano por ataque nucleófilo, en la reacción de isomerización el mecanismo de apertura del anillo en medio básico es claramente tipo S_N2, mientras que la isomerización mediante catálisis ácida generalmente transcurre por un mecanismo intermedio entre S_N1 y S_N2, presentando habitualmente una mayor velocidad de reacción.



Esquema 2.15. Isomerización de epóxidos mediante catálisis ácida y básica.

La activación ácida del epóxido se produce mediante dos mecanismos diferentes en función del tipo de ácido empleado. Si la isomerización es catalizada mediante acidez tipo Brönsted se produce la adición de un protón al oxígeno del anillo oxirano mientras que la acidez tipo Lewis da lugar a una coordinación entre el epóxido y un catión multivalente. En ambos casos, la apertura del anillo oxirano implica la formación de un carbocatión intermedio que por sucesivas migraciones puede generar diferentes sustituyentes dando lugar a la formación de sub-productos no deseados y/o condensaciones aldólicas que generen compuestos de elevado peso molecular. En cambio, la catálisis básica implica la apertura del anillo oxirano como consecuencia del ataque nucleófilo sobre uno de los carbonos (Sheldon y van Bekkum, 2001).

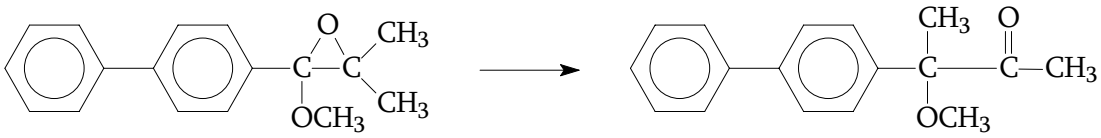
De forma general, la isomerización de epóxidos catalizada por ácidos da lugar a la formación de compuestos carbonílicos, cetonas y aldehídos, mientras que los productos principales de la catálisis básica suelen ser alcoholes alílicos (Arata y Tanabe, 1983; Erden, 1996).

2.6.1 Catálisis homogénea

Los primeros trabajos de isomerización de epóxidos en fase líquida datan de los años 50 y la mayor parte de ellos empleaban sistemas catalíticos homogéneos. Dentro de estos sistemas catalíticos homogéneos puede distinguirse entre catalizadores ácidos, bien sean tipo Lewis ($ZnCl_2$, $SnCl_2$, $AlCl_3$, $TiCl_4$, …) o tipo Brönsted (H_2SO_4, HCOOH, HF, HCl, …), y catalizadores básicos (LiBr, LiI, $LiClO_4$, …).

Entre los primeros sistemas catalíticos homogéneos empleados en la isomerización de epóxidos se encuentran los ácidos convencionales: bromhídrico, clorhídrico, sulfúrico, fosfórico y fluorhídrico. Este tipo de compuestos únicamente son capaces de isomerizar epóxidos terciarios y, en general, los rendimientos obtenidos son bajos. Sólo se han obtenido resultados aceptables con ácido fluorhídrico anhidro disuelto en acetonitrilo, aunque este sistema presenta serios problemas debido al elevado poder de corrosión de dicho ácido (Wiechert y Mohr, 1967).

Por ello, se han utilizado con mayor frecuencia catalizadores ácidos tipo Lewis (Parker e Isaacs, 1959; Rickborn, 1991). Dentro de la gran variedad de compuestos con acidez tipo Lewis utilizados en isomerización de epóxidos que aparecen en bibliografía, el bromuro de magnesio fue de los pioneros en este tipo de reacciones. Ya en 1954 Stevens y col. llevaron a cabo isomerizaciones de diferentes epoxi-éteres, similares a los que aparecen en la Esquema 2.16, con elevados rendimientos a compuestos carbonílicos, utilizando bromuro de magnesio anhidro como catalizador y éteres anhidros como disolventes a temperatura de reflujo. En estas condiciones se alcanzaban rendimientos a compuestos carbonílicos entre 70 y 80% para la mayoría de los casos. El bromuro de magnesio anhidro también presenta una elevada actividad cuando los substratos utilizados son óxidos de ciclohexano o epóxidos alifáticos de cadena corta (Naqvi, y col., 1957 y House, 1955).

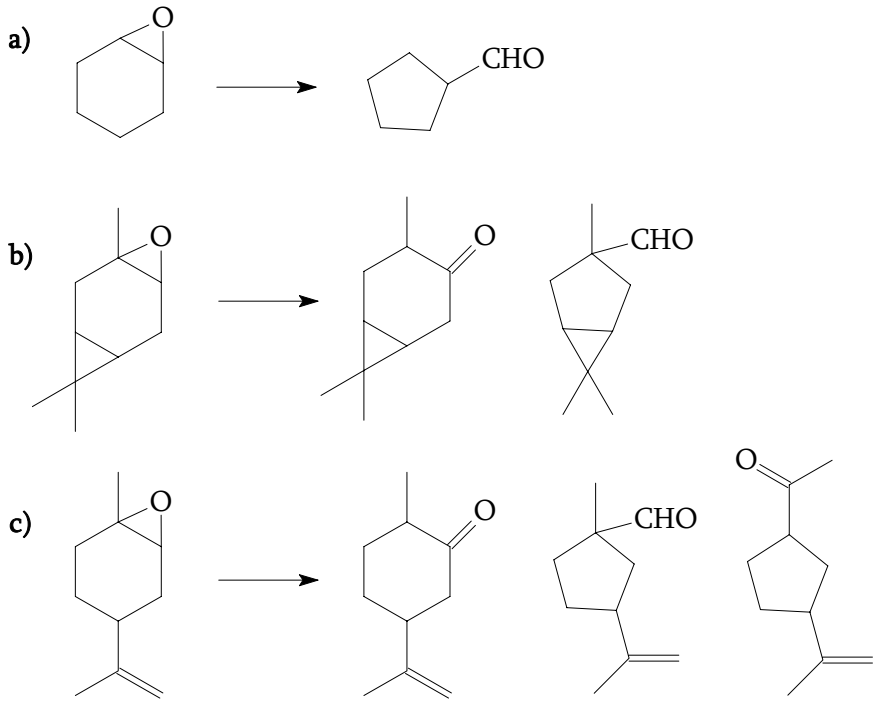


Esquema 2.16. Esquema de un epoxi-éter y su producto de isomerización.

Igualmente se han realizado diferentes ensayos de isomerización de epóxidos terciarios a temperatura ambiente empleando trifluoruro de boro, disuelto en éter o cloroformo, como catalizador (Coxon y col., 1969). Sin embargo, se detectaron gran cantidad de problemas entre los que se incluían procesos de polimerización y bajos rendimientos a compuestos carbonílicos.

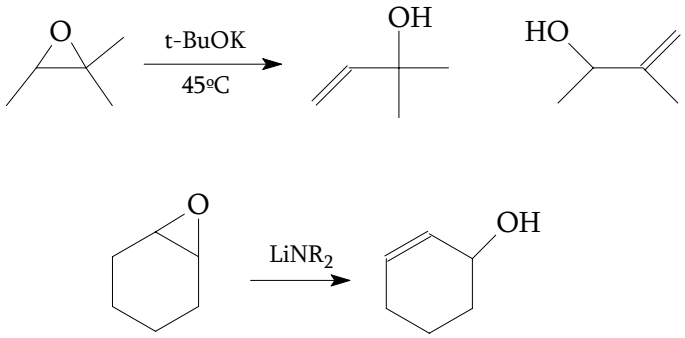
Los haluros de zinc, tales como $ZnBr_2$ y $ZnCl_2$, constituyen otro grupo de catalizadores ácidos utilizados por diversos autores en procesos de isomerización de epóxidos. La mayor parte de las reacciones descritas con este tipo de catalizadores se llevaron a cabo a temperaturas de reflujo utilizando compuestos aromáticos (benceno y tolueno) como disolventes y epóxidos cíclicos como substratos (Esquema 2.17). El óxido de ciclohexano es isomerizado a ciclopentanocarbaldehído en presencia de $ZnBr_2$ a la temperatura de reflujo del tolueno (Naqvi y col., 1957). En las mismas condiciones la isomerización del óxido de 3-careno da lugar a la formación de dos productos principales, 4-caranona y 3-formil-3,6,6-trimetil-biciclohexano, generándose en mayor cantidad la cetona (relación molar 2:1) (Joshi y col., 1971). La reacción de isomerización de óxido de limoneno ha sido llevada a cabo tanto en presencia de $ZnBr_2$ como de $ZnCl_2$ a la temperatura de reflujo del benceno, encontrándose diferencias significativas en la distribución de productos obtenida (Settine y col., 1964; Royals y Harrell, 1955). Cuando la isomerización tiene lugar en presencia de $ZnBr_2$ se obtienen tres productos de reacción,

dihidrocarvona, 3-isopropenil-1-metil-ciclopentanocarbaldehído y acetil-3-isopropenil-ciclopentano con rendimientos del 59, 30 y 11% respectivamente, consiguiéndose una conversión total del epóxido. En cambio, cuando se utiliza $ZnCl_2$ como catalizador se obtiene como único producto de reacción la dihidrocarvona, con un rendimiento del 36%.



Esquema 2.17. Isomerizaciones de epóxidos catalizadas por haluros de Zn: a) óxido de ciclohexano, b) óxido de 3-careno, c) óxido de limoneno

Como se ha indicado anteriormente, además de catalizadores ácidos la isomerización de epóxidos también puede llevarse a cabo con catalizadores básicos. En general, la catálisis básica conduce a la formación de alcoholes alílicos como productos principales frente a los compuestos carbonílicos generados mediante catálisis ácida (Esquema 2.18).



Esquema 2.18. Ejemplos de isomerizaciones catalizadas por bases.

El catalizador básico más utilizado lo constituye el t-BuOK, cuya fuerza básica se ve favorecida cuando se utiliza dimetilsulfóxido como disolvente. Este compuesto se ha utilizado

en la isomerización de diferentes epóxidos (óxido de tetrametiletileno, óxido de 1,1,2-trimetiletileno, 1,2-epoxi-trans-p-mentano) obteniéndose elevados rendimientos al alcohol alílico correspondiente (Price y Carmelite, 1966; Montheard y Chretien-Bessiere, 1968). Otros reactivos básicos utilizados también con frecuencia en procesos de isomerización de epóxidos a alcoholes alílicos son t-BuLi y diferentes dialquilamidas de litio (LiNRR') (Arata y Tanabe, 1983; Saravanan, y col., 1997).

Es necesario destacar que algunos epóxidos son capaces de isomerizarse a aldehídos en presencia de bases fuertes, por ejemplo en presencia de sales de litio. Rickborn y Gerkin en 1968 y 1971 utilizaron bromuro y perclorato de litio en la isomerización de epóxidos cíclicos (óxido de ciclohexano) o epóxidos terciarios (2,3-dimetil-2,3-epoxibutano) a aldehídos y cetonas empleando benceno como disolvente. En publicaciones más recientes (Srednev, y col., 1996; Yanagisawa y col., 1994) se han utilizado fosfatos y dialquilamidas de litio en isomerizaciones de varios tipos de epóxidos a sus correspondientes aldehídos.

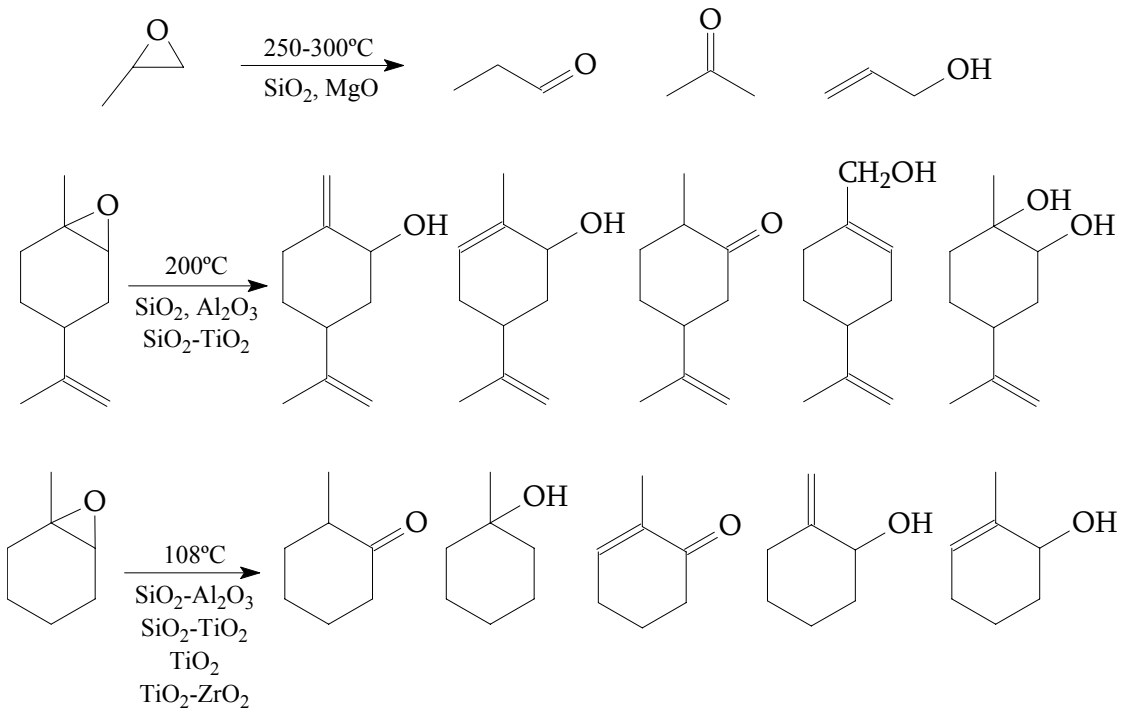
A pesar de las ventajas asociadas al empleo de catalizadores homogéneos en isomerización de epóxidos (sistema de reacción sencillo y buen control de temperatura) existe un gran interés en conseguir su sustitución por sistemas catalíticos heterogéneos. La razón surge de la gran cantidad de inconvenientes que implica el uso de sistemas catalíticos homogéneos en este tipo de procesos, como problemas de corrosión, toxicidad, contaminación de corrientes acuosas, formación de residuos (sales y metales pesados), además de la destrucción del catalizador tras la reacción. También es importante considerar que, en general, el desarrollo de procesos catalíticos homogéneos suelen presentar mayores dificultades y resultan más caros que los basados en catálisis heterogénea.

2.6.2 Catálisis heterogénea

Los sistemas catalíticos heterogéneos presentan como ventaja su fácil separación de los productos de reacción, lo cual es esencial en química fina.

Los primeros sistemas catalíticos sólidos utilizados estaban constituidos por diferentes óxidos inorgánicos, tales como Al_2O_3, SiO_2, ZrO_2, TiO_2 o mezclas de ellos (Arata y Tanabe, 1983). La gran mayoría de epóxidos isomerizados con este tipo de catalizadores eran epóxidos con carbonos terciarios en su estructura o epóxidos cíclicos (Esquema 2.19).

El empleo de óxidos inorgánicos como catalizadores a menudo implica la formación de productos de condensación aldólica como productos secundarios, además de los correspondientes compuestos carbonílicos (aldehídos y cetonas). Estos productos secundarios son compuestos de elevado peso molecular que constituyen el primer paso de la formación de residuos carbonosos, limitando el tiempo de vida útil de estos catalizadores.



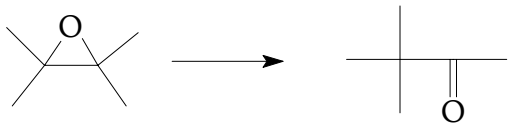
Esquema 2.19. Isomerizaciones de epóxidos con catalizadores heterogéneos.

En los últimos años los materiales zeolíticos han ganado importancia en este tipo de procesos pues poseen muchas ventajas frente a los óxidos inorgánicos (Sheldon y van Bekkum, 2001). La principal ventaja que presentan las zeolitas es su sistema de poros perfectamente definido, lo que permite llevar a cabo catálisis con selectividad de forma, evitando reacciones secundarias que darían lugar a la formación de productos secundarios y/o coque produciéndose la desactivación del catalizador. Entre los materiales zeolíticos más utilizados se encuentran las zeolitas ZSM-5, Beta, mordenita, X e Y, que se han empleado con gran variedad de epóxidos.

La isomerización de óxido de propileno, debido al interés industrial del propanal generado, es una de las reacciones catalizada por zeolitas que aparece con mayor frecuencia en bibliografía. Este proceso generalmente se lleva a cabo en fase gas en reactores de lecho fijo. Entre las zeolitas que mejores resultados proporcionan destacan zeolitas básicas como las zeolitas (Mg, Na)-Y y (Cu, Na)-Y, que permiten obtener conversiones entre 85-98% con elevadas selectividades a propanal (Faraj, 1993).

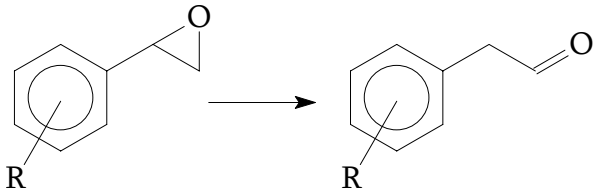
Hölderich y col. (1984 y 1987) han descrito la isomerización del 2-metil-2,3-epoxibutano sobre sistemas zeolíticos con aluminio en su estructura a una temperatura de 150ºC. En este caso, el proceso no es totalmente selectivo al aldehído y se obtienen selectividades a metilisopropilcetona cercanas al 50%. Puede favorecerse la formación del aldehído aumentando la temperatura hasta 300ºC y trabajando en fase gas en lugar de fase líquida.

Otro de los epóxidos alifáticos cuya isomerización se encuentra ampliamente descrita en bibliografía es el 2,3-dimetil-2,3-epoxibutano (Sheldon y col., 1998). Este epóxido se isomeriza sobre mordenita a presión atmosférica utilizando benceno como disolvente y temperatura de reflujo generándose pinacolona como único producto con rendimientos superiores al 65% (Esquema 2.20).



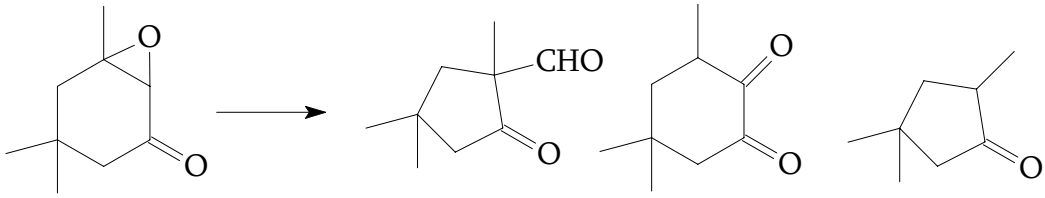
Esquema 2.20. Isomerización de 2,3-dimetil-2,3-epoxibutano a pinacolona.

La isomerización de óxidos de estireno a sus correspondientes aldehídos (Esquema 2.21) genera productos intermedios de elevado valor añadido que son utilizados en la producción de fragancias, productos farmacéuticos, insecticidas, fungicidas y herbicidas (Sheldon y van Bekkum, 2001). Este tipo de epóxidos se isomerizan fácilmente tanto en fase gas como en fase líquida obteniéndose conversiones del 100% y elevadas selectividades al aldehído. Los sistemas zeolíticos más utilizados en este tipo de isomerizaciones incluyen a las zeolitas ZSM-5, TS-1 y Beta (Hölderich y col., 1990; Smith y Al-Shamali, 1999).



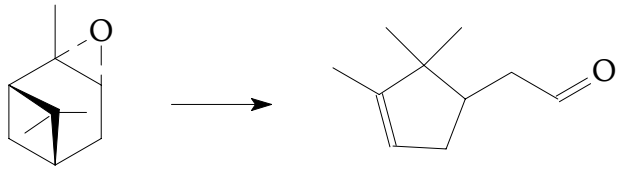
Esquema 2.21. Isomerización de óxidos de estireno (R: alquil, aril, haloalquil, alcoxi).

También existe un gran número de trabajos publicados sobre la isomerización de diversas α,β-epoxi cetonas cíclicas debido al elevado interés industrial de sus derivados. El óxido de isoforona es el compuesto elegido con mayor frecuencia como substrato para el estudio de este tipo de procesos (Elings y col., 1997; Sheldon y col., 1998; Meyer y col., 1998). La isomerización de óxido de isoforona en fase líquida sobre diferentes zeolitas (USY, Beta, montmorillonita, mordenita) da lugar a la formación de 2-formil-2,4,4-trimetilciclopentanona como producto mayoritario, aunque en la mayoría de los casos también se generan 3,5,5-trimetil-1,2-ciclohexadiona y 2,4,4-trimetilciclopentanona como productos secundarios (Esquema 2.22).



Esquema 2.22. Isomerización de óxido de isoforona.

El óxido de α-pineno es un epóxido muy reactivo que se isomeriza fácilmente sobre catalizadores ácidos. De la gran cantidad de compuestos que puede generar su isomerización (trans-carveol, trans-soberol, p-cimeno, …) el de mayor importancia industrial es el aldehído camfolénico, pues constituye un intermedio en la síntesis de fragancias de madera de sándalo como el santalol (Esquema 2.23) (Liebens y col. 1997). Los catalizadores homogéneos empleados tradicionalmente en este proceso son haluros de zinc, como $ZnCl_2$ y $ZnBr_2$, con los que se alcanzan selectividades a aldehído camfolénico del 85% (Arata y Tanabe, 1983). Frente a estos resultados cabe destacar la selectividad del 75% a aldehído obtenida por Hölderich y col. en 1997 mediante el empleo de zeolita Y, lo que supone el desarrollo de un sistema catalítico heterogéneo ampliamente competitivo frente a la tradicional catálisis homogénea en este tipo de reacción.



Esquema 2.23. Isomerización de óxido de α-pineno a aldehído camfolénico.

A pesar de la gran cantidad de trabajos descritos en bibliografía sobre isomerización de epóxidos, tanto utilizando catálisis homogénea como heterogénea, los substratos empleados son fundamentalmente epóxidos aromáticos, cicloalcanos o epóxidos terciarios y apenas hay trabajos con epóxidos lineales de cadena larga. Esto se debe a que la isomerización de este tipo de epóxidos requiere condiciones de reacción más exigentes, como por ejemplo mayores temperaturas, tiempos de reacción y cantidades de catalizador, puesto que son substratos menos reactivos. La baja reactividad de este tipo de epóxidos surge de la dificultad que existe en la formación del carbocatión intermedio necesario para que se produzca la isomerización. La situación del anillo oxirano en una posición terminal de la cadena hidrocarbonada lineal implica la formación de un carbocatión intermedio muy poco estable y que, por tanto, es difícil de generar. Además, cuanto mayor es el número de átomos de carbono de la cadena lineal menos estable será el correspondiente carbocatión. Brunel y col. (1993) han descrito la isomerización del 1,2-epoxioctano sobre las zeolitas Y y ofretita a una temperatura de 160ºC utilizando tolueno como disolvente. Bajo dichas condiciones de reacción se obtienen selectividades a aldehído del 45 y 46%, respectivamente, mientras que las selectividades a alcoholes alílicos son considerablemente inferiores (17 y 25%), obteniéndose además productos secundarios mediante procesos de aldolización (selectividades del 18 y 14%). La isomerización de 1,2-epoxioctano también ha sido estudiada por Yadav y Satoskar (1997), que realizaron estudios cinéticos de la reacción sobre diferentes catalizadores heterogéneos, tales como ácido fosfórico y $ZnCl_2$ inmovilizados en diversos soportes (sulfato de zirconio, zeolitas y ácido dodecatungstenofosfórico).

III. Sistemas catalíticos

2.7 Zeolitas

Las zeolitas y los materiales zeolíticos son sólidos cristalinos microporosos que contienen cavidades y canales de dimensiones atómicas (de 3 a 10 Å), que pueden acomodar moléculas de determinados tamaños y formas con las consiguientes restricciones en las reacciones químicas que tengan lugar en ese espacio confinado.

Según la definición clásica, las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos cuya celdilla unidad tiene por fórmula general:

$$Me_n\ [(AlO_2)_x\ (SiO_2)_y\ (H_2O)_z]$$

siendo n, x, y, z números enteros y Me un catión metálico de valencia x/n.

Poseen una estructura tridimensional formada por tetraedros de SiO_4 y AlO_4^- unidos a través de átomos de oxígeno y en los que la carga residual del Al^{3+} está neutralizada por cationes mono, di ó trivalentes. Son numerosas las posibilidades de combinación entre estos tetraedros, lo que conduce a la existencia de numerosas estructuras zeolíticas que se diferencian entre sí en el número y tipo de sistema de canales, la forma y tamaño de los poros y la existencia o no de grandes cavidades (Tabla 2.2). El tamaño de poro viene determinado principalmente por el número de unidades de tetraedros que conforman las dimensiones del poro y de la naturaleza de los cationes que se localizan en el poro. En función del tamaño de poro las zeolitas se pueden dividir en:

Poro pequeño	Número de tetraedros:	6-8	Diámetro libre medio:	4,3 Å
Poro medio	Número de tetraedros:	10	Diámetro libre medio:	6,3 Å
Poro grande	Número de tetraedros:	12	Diámetro libre medio:	7,5 Å
Poro ultragrande	Número de tetraedros:	> 12	Diámetro libre medio:	20 Å

Aunque existen más de 30 zeolitas naturales, son pocas las que en base a la abundancia y pureza permiten su explotación comercial (Analcima, Chabazita, Clinoptilolita, Erionita, Ferrierita, Laumontita, Mordenita y Phillipsita). En la década de los cuarenta, Barrer sintetizó algunas zeolitas naturales conocidas y hacia los años 50, Milton y otros investigadores de Union Carbide Corp. sintetizaron las primeras zeolitas no presentes en la naturaleza, 4A, 5A y 13X, comercializadas con el nombre de tamices moleculares. Desde entonces la síntesis de nuevas zeolitas ha ido en aumento. En la actualidad se conocen más de 150 estructuras zeolíticas sintéticas.

Tabla 2.2. Diferentes estructuras de materiales zeolíticos.

Tamiz molecular Tipo		Tipo de estructura[1]	Tamaño de poro (Å)	Canales	Estructuras isomorfas
PORO PEQUEÑO	Linde tipo A	LTA	4,1	3D	LZ-215, N-A,Sapo-42, Alfa, ZK-4, ZK-21 ZK-22.
	Erionita	ERI	3,6 x 5,1	3D	AlPO-17, LZ-220, Linde T
	Chabazita	CHA	3,8 x 3,8	3D	CoAPO-44, CoAPO-47, ZK-14, SAPO-34, LZ-218, Linde D, Linde R, MeAPO-47, ZYT-6, MeAPSO-47
	ZK-5	KFI	3,9	3D	Cs,K-ZK-5
	Rho	RHO	3,6	3D	LZ-214
PORO MEDIO	ZSM-5	MFI	5,3 x 5,6	3D	Silicalita-1, TS-1, Al-TS-1
	ZSM-11	MEL	5,3 x 5,4	3D	Silicalita-2, TS-2, Boralita-D
	Ferrierita	FER	4,2 x 5,4	2D	NU-23, ZSM-35, FU-9, ISI-6, Sr-D
	ZSM-23	MTT	4,5 x 5,2	1D	EU-13, ISI-4, KZ-1
	Tetha-1	TON	4,4 x 5,5	1D	ZSM-22, Nu-10, ISI-1, KZ-2
	AlPO-11	AEL	3,9 x 6,3	1D	SAPO-11
	AlPO-31	ATO	6,5	1D	SAPO-31
PORO GRANDE	Faujasita/ X, Y	FAU	7,4	3D	SAPO-37, Linde X, Linde Y, Be-fosfato X, Zn-fosfato X, LZ-210, ECR-30, ZSM-20, ZSM-3, CSZ-1
	BETA	BEA	7,6 x 6,4	3D	Al-Ti-beta, Ti-beta
	Mordenita	MOR	6,5 x 7,0	2D	Na-D, Ca-Q, Zeolon
	Mazzita	MAZ	7,4	1D	Omega, ZSM-4, LZ-202
	AlPO-5	AFI	7,3	1D	SAPO-5, SSZ-24
	Linde tipo L	LTL	7,1	1D	LZ-212
	ZSM-12	MTW	5,5 x 5,9	1D	Theta-3, Un-13, TPZ-12
PORO ULTRAGRANDE	VPI-5	VFI	12,7	1D	AlPO-54, MCM-9
	AlPO-8	AET	7,0 x 9,0	1D	MCM-37
	Cloverita	CLO	4,2 x 13,2	3D	
	UTD-1	DON	8,1 x 8,2	1D	UTD-1F
	CIT-5	CFI	7,2 x 7,5	1D	

[1]Nomenclatura de la Asociación Internacional de Zeolitas (IZA).

La síntesis de nuevas zeolitas también incluye el estudio de la sustitución isomórfica total o parcial de átomos de Al y Si, por otros cationes tales como B^{+3}, Ga^{+3}, Cr^{+3}, Fe^{+3}, Ti^{+4}, V^{+5}, etc., con el fin de ampliar las aplicaciones de estos materiales. En este sentido, en la década de los 80 se sintetiza por primera vez un nuevo material denominado TS-1, con importantes propiedades catalíticas en un amplio número de reacciones de oxidación, en contraste con la aplicación tradicional de las zeolitas sintéticas como catalizadores ácidos.

Otro grupo de materiales similares a las zeolitas, denominados *zeotipos,* son aquellos en los cuales los poliedros de coordinación no son exclusivamente Si y/o Al, sino Al y P (AlPOs), Al, P y Si (SAPOs) e incluso otros metales como Fe, Mg, Mn, Co, Zn, (MeAPOs y MeSAPOs). Estos materiales poseen propiedades similares a las zeolitas y, debido a su gran variedad en estructuras y composición, tienen gran aplicabilidad en diferentes procesos químicos.

2.7.1 Aplicaciones de las zeolitas

Las zeolitas han encontrado una gran variedad de aplicaciones, fundamentalmente como adsorbentes, intercambiadores iónicos, catalizadores y soportes de catalizadores. El empleo de zeolitas como adsorbentes se debe a sus propiedades de tamiz molecular, gran volumen de huecos (en el caso de las zeolita A y X puede llegar hasta un 50%) y diferente carácter hidrofílico/hidrofóbico en función de su contenido de aluminio (Davis, 1991). Se utilizan en procesos de purificación dada la selectividad de su superficie para adsorber moléculas polares o polarizables y en procesos de separación.

En la Tabla 2.3 se presenta un resumen de las principales aplicaciones comerciales de las zeolitas como adsorbentes.

Tabla 2.3. Aplicaciones de las zeolitas como adsorbentes.

A. PURIFICACIONES	B. SEPARACIONES
1. Secado de gas natural, gas de craqueo, refrigerantes. 2. Eliminación de CO_2 del gas natural. 3. Extracción de compuestos sulfurados del gas del petróleo. 4. Anticontaminantes en la extracción de Hg, NO_x, SO_x.	1. n-Parafinas e isoparafinas. 2. Xilenos. 3. Olefinas. 4. O_2 del aire. 5. Criogénica de aire. 6. Azúcares (fructosa en mezcla con dextrosa).

Las aplicaciones como intercambiadores iónicos de las zeolitas derivan de la presencia de cationes neutralizando la carga negativa estructural. Estos iones positivos, debido a la oclusión de moléculas de agua en el interior de los canales y cavidades de las zeolitas por su reducido tamaño, son móviles y permiten, en consecuencia, el intercambio iónico y la deshidratación reversible. No obstante, presentan dos restricciones importantes, por un lado, muchas zeolitas son inestables frente al ataque ácido de forma que para pH<4 la estructura se destruye. Por otra parte, las velocidades de intercambio en columna suelen ser demasiado reducidas en comparación con resinas orgánicas convencionales (Townsend, 1984). Pese a estas limitaciones, las zeolitas poseen importantes aplicaciones como intercambiadores iónicos tal y como se recoge en la Tabla 2.4.

Tabla 2.4. Aplicaciones de las zeolitas en procesos de intercambio iónico.

1. Aditivo de detergentes para extraer Ca^{+2} y Mg^{+2}.
2. Extracción o recuperación de metales.
3. Extracción de radioisótopos (Cs^{+} y Sr^{+2}).
4. Almacenamiento de residuos radiactivos.
5. Extracción de NH_4^{+} en aguas residuales.

Mientras que las zeolitas han sido utilizadas como intercambiadores iónicos y adsorbentes durante mucho tiempo, su uso como catalizadores es relativamente nuevo. Pasaron más de 200 años desde el descubrimiento de las primeras zeolitas naturales por Cronstedt (1756) hasta su primera aplicación catalítica en reacciones de craqueo (1959). Esta tardía aplicación en procesos catalíticos fue debida a la relativa escasez de zeolitas naturales, como la faujasita, que tuviesen una estructura porosa capaz de acomodar el amplio espectro de moléculas orgánicas que constituyen el crudo de petróleo. El desarrollo de los métodos de síntesis de zeolitas en el laboratorio, junto con su mejor comportamiento en los procesos de refino del petróleo con respecto a los catalizadores convencionales constituidos básicamente por sílice-alúmina amorfa, permitió la rápida introducción de materiales zeolíticos como catalizadores de craqueo. En los últimos 30 años, se han desarrollado un gran número de zeolitas sintéticas y su aplicación catalítica se ha expandido más allá de la industria del refino del petróleo (Tabla 2.5).

El gran crecimiento en el uso de tamices zeolíticos como catalizadores con respecto a los óxidos macroporosos y mesoporosos ha venido originado por:

- Una estructura cristalina bien definida.
- Elevadas superficies específicas.
- Poros uniformes con uno o más tamaños discretos.
- Elevada estabilidad térmica.
- Capacidad para adsorber y concentrar hidrocarburos.
- Centros ácidos de elevada actividad.

Tabla 2.5. Ejemplos de aplicaciones de las zeolitas como catalizadores.

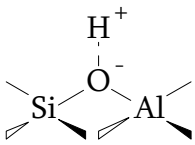
1. Conversión de hidrocarburos: Alquilación Craqueo Hidrocraqueo Isomerización 2. Hidrodeshidrogenación. 3. Hidrodesalquilación. 4. Metanación. 5. Reformado selectivo.	6. Deshidratación. 7. Conversión de metanol en gasolina. 8. Catalizadores en reacciones de Química Inórganica: Oxidación de H_2S Reducción de NO_x a NH_3 Oxidación de CO 9. Catalizadores en reacciones de Química Fina.

2.7.2 Funcionalidad química

Los tamices zeolíticos pueden actuar como catalizadores ácidos, básicos y en procesos de oxidación.

2.7.2.1 Funcionalidad ácido-base

La acidez de las zeolitas procede de la presencia de la carga negativa neta asociada a cada átomo de aluminio incorporado en la estructura. Si ésta se compensa mediante un protón, enlazado al oxígeno puente entre un átomo de silicio y otro de aluminio (Esquema 2.24), el enlace O-H así producido es mucho más lábil que el existente cuando se compensa la carga negativa de un oxígeno unido a un átomo de silicio (grupo silanol), lo que le convierte en un centro ácido tipo Brönsted por su posibilidad de ceder el protón.

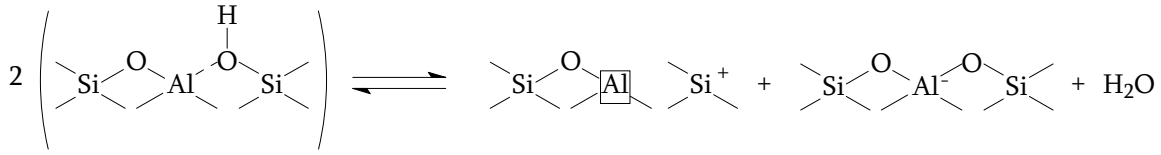


Esquema 2.24. Centro ácido tipo Brönsted.

No obstante, numerosas zeolitas presentan después de síntesis otros cationes distintos al protón neutralizando su carga negativa estructural, lo que obliga a someter a la zeolita a tratamientos de intercambio iónico a fin de convertirla a su forma ácida, que es la activa catalíticamente. La cantidad de centros Brönsted producidos se correlaciona con el contenido de aluminio existente en el interior de la zeolita. La fuerza asociada a los distintos centros ácidos presentes depende de factores muy diversos como la relación Si/Al, geometría, grado de intercambio iónico, efectos de confinamiento electrostático en el interior de los poros de la

zeolita, etc. Así, se ha comprobado que la fuerza ácida asociada a un centro determinado es tanto mayor cuanto menor sea el número de átomos de aluminio que se sitúan en su segunda esfera de coordinación, por lo que un átomo de aluminio aislado presentará la mayor fuerza ácida como centro Brönsted (Pine y col., 1984). Al mismo tiempo, la geometría ejerce también un papel determinante (Datka y col., 1988) pues las zeolitas de mayor fuerza ácida tienen un intervalo de ángulos de enlace T-O-T superior (ZSM-5, 137-177º; mordenita, 143-180º) al existente en zeolitas menos ácidas (Y, 138-147º). En consecuencia, la fuerza ácida viene determinada tanto por la composición como por la estructura, por lo que se consigue una gran variedad de propiedades ácidas no sólo al pasar de unas zeolitas a otras sino dentro de una misma zeolita.

La acidez en las zeolitas no se limita a la presencia de centros ácidos tipo Brönsted, ya que también presentan centros tipo Lewis, capaces de aceptar pares de electrones. Estos centros se generan por pérdida de una molécula de agua a partir de dos centros Brönsted (Esquema 2.25). Los centros Lewis son inestables, sobre todo a alta temperatura y en presencia de vapor de agua, con lo que finalmente se produce la expulsión del aluminio de la estructura dando lugar a distintas especies de óxidos y/o hidróxidos, las cuales constituyen también centros tipo Lewis (Dwyer, 1984).



Centro ácido tipo Brönsted Centro ácido tipo Lewis

Esquema 2.25. Formación de centros ácidos tipo Lewis.

El defecto de carga de la estructura zeolítica también puede ser compensado por cationes que den lugar a la formación de tamices de carácter básico. El papel de las zeolitas en la catálisis básica está menos definido que para la catálisis ácida, debido a que todas las zeolitas básicas contienen cationes alcalinos (Cs^+, Na^+, ...) que pueden actuar como centros ácidos débiles tipo Lewis. Las reacciones catalizadas por estos materiales básicos transcurren a través de la formación de especies aniónicas con una marcada carga negativa formadas por la sustracción de un protón de la molécula orgánica.

2.7.2.2 Reacciones de oxidación

Además de la catálisis ácida/básica, las zeolitas son capaces de catalizar la oxidación selectiva de compuestos orgánicos, a través de cambios en la valencia de los iones metálicos incorporados en la estructura y/o formación de complejos peroxo. Durante mucho tiempo se intentó modificar las propiedades oxidantes de los tamices moleculares por intercambio iónico, por lo que se consideró un importante logro el hecho de conseguir la incorporación de estos iones metálicos a la estructura zeolítica (Taramasso, 1983). La dificultad de incorporar iones

metálicos dentro de las matrices zeolíticas viene determinado por: *(i)* el catión que sustituye debe tener un tamaño similar al que reemplaza (Si, Al o P) *(ii)* deben ser capaces de coordinarse tetraédricamente dentro de la red. Los cationes cuya posible incorporación ha sido estudiada con cierto éxito hasta el momento en zeolitas y metaloaluminofosfatos son Ti, Cr, V, Co, Mn, (TS-1, CrS-1, VS-1, Ti-Beta, CoAPO, CrAPO, VAPO, ...). Sin embargo de todas ellas, sólo la titanio-silicalita (TS-1) ha sido utilizada en procesos comerciales (Taramasso, 1983). Las propiedades de estos tamices moleculares redox dependen, de una forma importante, de la geometría del centro activo y de la forma en la cual los reactivos pueden enlazarse.

2.7.3 Parámetros estructurales

La mayoría de los centros activos de una zeolita están en el interior de la estructura porosa por lo que la difusión de los reactivos y la posibilidad de formar productos está limitada principalmente por las dimensiones de las distintas configuraciones moleculares. Solamente moléculas con dimensiones inferiores a un determinado tamaño crítico pueden entrar en los poros y tener acceso, por tanto, a los centros activos. Este tipo de restricción se denomina **selectividad de forma,** propiedad característica de las zeolitas y que muchos autores consideran como factor principal en la actividad y selectividad de las zeolitas (Csicsery, 1985).

La selectividad debida a la estructura de cada zeolita se puede manifestar de tres formas (Figura 2.1):

1. **Selectividad hacia los reaccionantes**: ocurre cuando ciertas moléculas de reactivos tienen disminuido o restringido el acceso al espacio intracristalino de la zeolita, bien por presentar un tamaño superior al del poro, bien por una orientación desfavorable ocasionada por motivos electrostáticos.

2. **Selectividad de productos**: se produce cuando alguno de los productos formados dentro de los poros es demasiado voluminoso para difundirse al exterior. Por lo tanto, experimentan mayores tiempos de contacto y pueden ser convertidos en productos menos voluminosos mediante craqueo o formar moléculas más grandes que no pueden ser desorbidas.

3. **Selectividad del estado de transición**: ocurre cuando ciertas reacciones están impedidas porque el correspondiente estado de transición requeriría más espacio del disponible en las cavidades de la zeolita.

También se ha observado que cuando cierta molécula tiene una dimensión tal que se ajusta perfectamente a la cavidad, se produce una interacción tan fuerte entre la red cristalina y la molécula, que ésta queda atrapada. En estas condiciones su movilidad es muy baja y, por tanto, el tiempo de residencia efectivo será muy elevado, por lo que estas moléculas atrapadas sufrirán un gran número de reacciones consecutivas. A este fenómeno se le conoce como ***efecto caja***.

Por otro lado, se deben tener en cuenta propiedades globales del tamiz molecular como el carácter hidrofílico/hidrofóbico o la polaridad, que tendrán gran influencia en la adsorción preferente de las diferentes moléculas orgánicas (Bellusi, 1991).

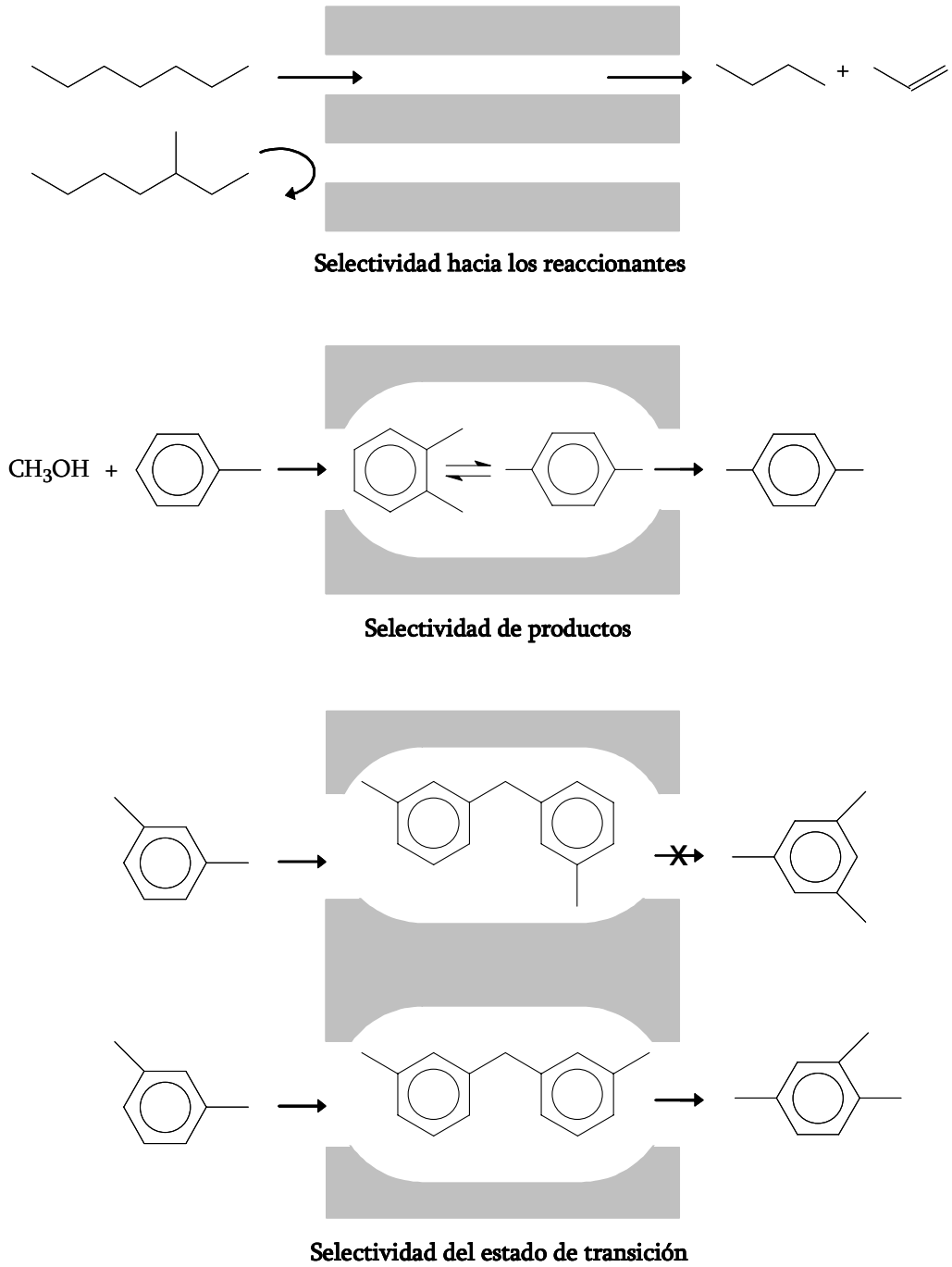


Figura 2.1. Ejemplos de las diferentes selectividades de forma de las zeolitas.

2.7.3.1 Estructura MFI. Zeolita ZSM-5

La zeolita ZSM-5 pertenece a la familia pentasil (Kokotailo y col., 1978), posee una estructura tridimensional de tetraedros SiO_4 y AlO_4^- enlazados a través de átomos de oxígeno (Figura 2.2 (a)) que contiene dos sistemas de canales que se cruzan cuyas dimensiones son respectivamente 5,1 x 5,5 y 5,3 x 5,6 Å, limitados ambos por ventanas de diez átomos de oxígeno (Figura 2.2 (b)).

Los canales de sección más próxima a la circular presentan una disposición sinusoidal mientras que los segundos se sitúan perpendicularmente en el interior de la estructura de la zeolita. Ambos sistemas de canales se cruzan entre sí, de forma que todas las intersecciones son idénticas en tamaño.

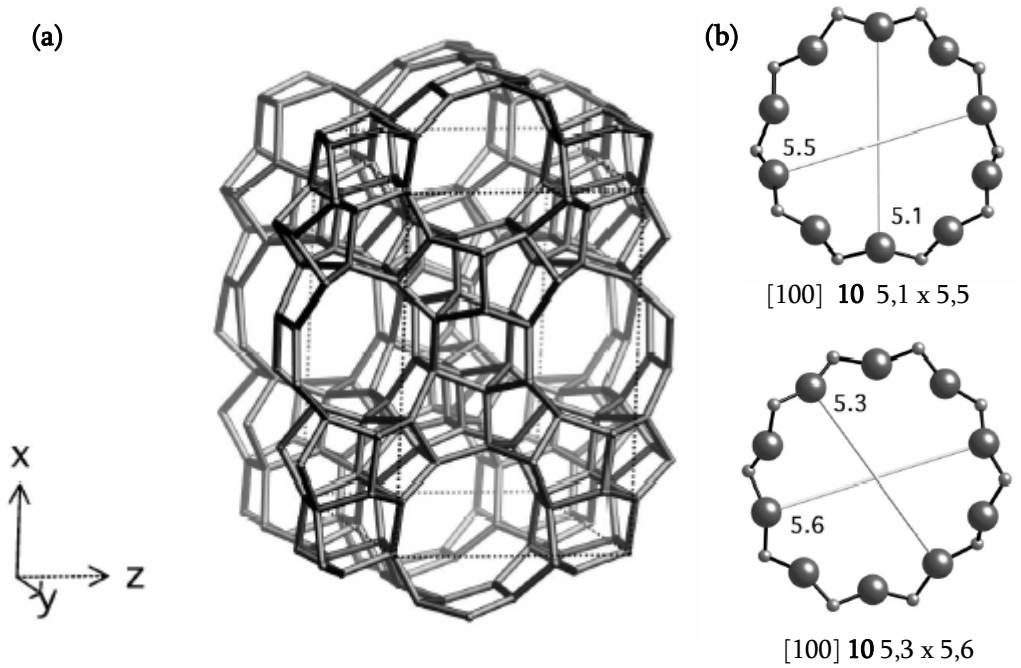


Figura 2.2. Zeolita ZSM-5: (a) estructura (MFI), (b) canales.

2.7.3.2 Estructura BEA. Zeolita Beta

La zeolita Beta fue sintetizada por primera vez en los laboratorios de la compañía MOBIL (Wadlinguer, 1967). Se trata de la primera zeolita sintética de poro grande con un sistema tridimensional de canales y elevada estabilidad térmica. La estructura de esta zeolita es producto de la desordenación estructural en la dirección cristalográfica [0 0 1] de tres polimorfos ordenados: polimorfo A (tetragonal) y polimorfos B y C (monoclínicos). Las reflexiones encontradas experimentalmente en el espectro de rayos X de la zeolita Beta pueden atribuirse a la presencia de una estructura tetragonal ($P4_1$ 22-polimorfo A) y dos monoclínicas ($C_{2/c}$ - polimorfo B y $P_{2/c}$-polimorfo C), anteriormente mencionados (Higgins y col., 1988).

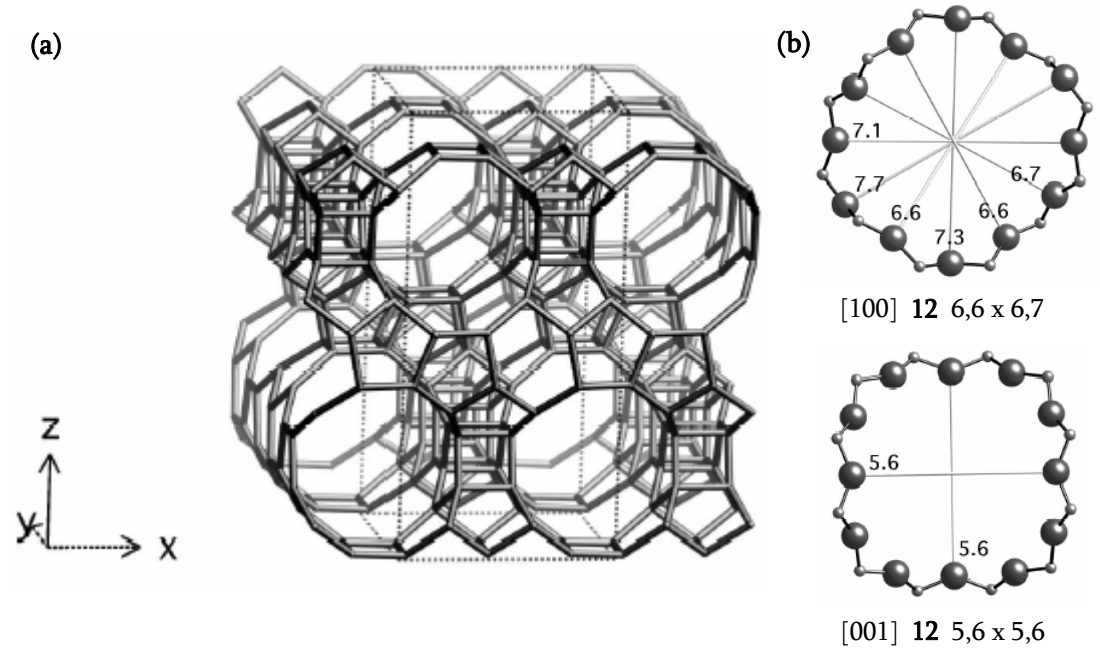


Figura 2.3. Zeolita Beta: (a) estructura (BEA), (b) canales.

La estructura BEA (Figura 2.3 (a)) al igual que las tres estructuras ordenadas (polimorfo A, B y C) se caracteriza por poseer tres sistemas de canales interconectados de 12 miembros. Dos de ellos son lineales y ortogonales entre sí y de dimensiones 6,6 x 6,7 Å. El tercer sistema de canales paralelo al eje c cristalográfico no es lineal; está formado por la intersección de los 2 sistemas de canales lineales y tiene dimensiones de 5,6 x 5,6 Å (Figura 2.3 (b))

2.7.3.3 Estructura FAU. Zeolita Y

La zeolita Y es una zeolita sintética isomórfica con la Faujasita existente en la naturaleza. La unidad estructural básica de la zeolita Y es la sodalita, la cual consiste en un octaedro truncado, constituido por veinticuatro tetraedros de silicio y/o aluminio dispuestos de modo que conducen a seis ventanas de cuatro miembros y a ocho de seis. La conexión entre las distintas unidades de sodalita se realiza por puentes de oxígeno a través de las caras con ventanas de seis miembros, resultando la estructura representada en la Figura 2.4 (a), característica de la zeolita Y. Presenta una cavidad central de gran tamaño, que se enlaza tridimensionalmente con las unidades siguientes a través de canales limitados por ventanas de doce átomos de oxígeno (Dwyer, 1984). Los poros, cuya sección se represena en la Figura 2.4 (b), son todos idénticos en forma y dimensiones, de modo que poseen un diámetro de 7,4 Å.

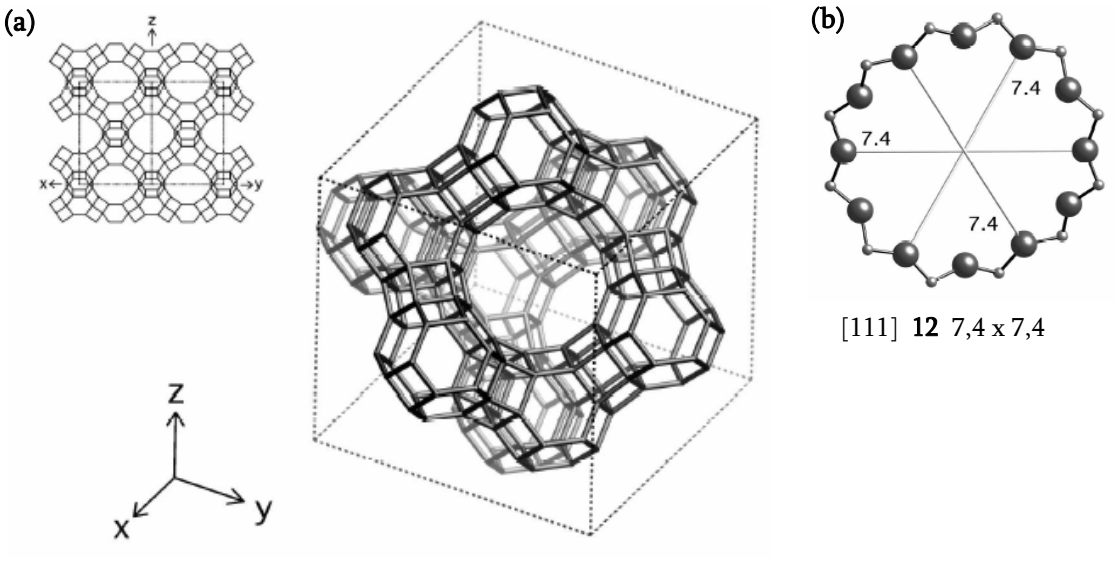


Figura 2.4. Zeolita Y: (a) estructura (FAU), (b) canales.

2.7.3.4 Estructura MOR. Zeolita Mordenita

La mordenita es una zeolita presente en la naturaleza que posee un sistema de canales de 12 miembros de dimensiones 6,5 x 7,0 Å que se encuentran interconectados entre sí por medio de otro sistema de canales de menor tamaño (3,4 x 4,8 Å) (Figura 2.5 (b)). A pesar de la presencia de dos sistemas de canales diferentes, el pequeño tamaño de uno de ellos hace que sea considerada como una zeolita de un único sistema de canales.

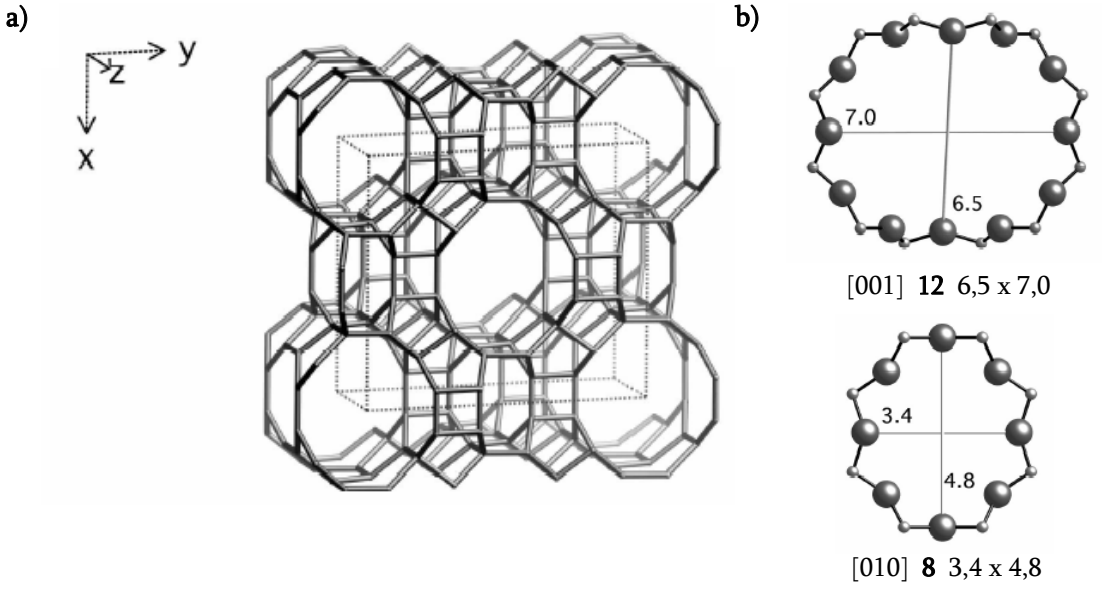


Figura 2.5. Zeolita Mordenita: a) estructura (MOR), b) canales.

2.7.4 Zeolitas con Ti. Zeolita TS-1

El tamiz molecular TS-1 es una zeolita con estructura MFI, similar a la de la zeolita ZSM-5, sintetizada por primera vez en 1983 (Taramasso, 1983) que ha recibido gran atención debido a sus propiedades catalíticas. Los átomos de titanio localizados en la estructura de la zeolita funcionan como centros activos para reacciones de oxidación de varios compuestos orgánicos y en condiciones específicas (fase líquida, peróxidos como agentes oxidantes y temperaturas bajas).

Su estructura, sin grandes cavidades, posee una red tridimensional de canales con un tamaño de poro medio (5,3 x 5,5 Å). Estas características, en conjunto, le confieren una elevada selectividad de forma y una gran estabilidad térmica.

Mediante diferentes técnicas de caracterización (Perego y col., 1986; Tuel y col., 1990; Geobaldo y col., 1992), se ha determinado que el titanio se encuentra presente en la estructura como Ti^{4+} ocupando posiciones tetraédricas. El resultado es una estructura eléctricamente neutra, lo que conlleva importantes consecuencias: la capacidad de intercambio iónico es prácticamente nula y no existen centros ácidos fuertes. Sin embargo, se ha observado que los centros de titanio son catalíticamente activos en un gran número de reacciones de oxidación parcial de compuestos orgánicos.

2.7.5 Zeolitas con Ti y Al

Después del descubrimiento del tamiz molecular TS-1 y de su aplicación en diferentes reacciones de oxidación, se han publicado diferentes trabajos sobre la coincorporación de iones metálicos trivalentes (Al^{+3}, Fe^{+3}, Ga^{+3}, B^{+3}) con Ti en la estructura MFI y MEL (Bellussi y col., 1988 y 1991; Trong On y col., 1995). Por otro lado, las zeolitas anteriores poseen un tamaño de poro medio (alrededor de 5 Å) lo que representa importantes restricciones para oxidar moléculas orgánicas de gran tamaño o la utilización de hidroperóxidos orgánicos. Por ello, también surgió un gran interés en la incorporación de Ti en la estructura BEA para lograr la síntesis de la zeolita Al-Ti-Beta (Camblor y col., 1992) que posee unas mayores dimensiones de tamaño de poro.

2.7.5.1 Ti-ZSM-5 (Al-TS-1)

El tamiz molecular Al-TS-1 es una zeolita con estructura MFI en la cual los átomos de Si han sido sustituidos isomórficamente por Ti y Al. Este tamiz fue sintetizado por primera vez por Bellussi y col. en 1988, por un método convencional basado en la cristalización hidrotérmica de un gel líquido obtenido por hidrólisis básica de los respectivos alcóxidos con una solución acuosa de TPAOH. Posteriormente se han desarrollado nuevos métodos basados en la impregnación a humedad incipiente de sólidos amorfos de Al_2O_3-TiO_2-SiO_2 sintetizados mediante el método sol-gel (Ovejero y col., 1996).

La presencia de átomos de Ti y Al en esta silicalita modificada le permite ser utilizada tanto en procesos de oxidación como en catálisis ácida, ampliando su aplicación en procesos catalíticos.

2.7.5.2 Al-Ti-Beta

El tamiz molecular Al-Ti-Beta es una zeolita obtenida por sustitución isomórfica de átomos de Si por Ti y Al en la estructura BEA que fue sintetizada por primera vez por Camblor y col. en 1992. Posteriormente se han publicado un gran número de trabajos sobre la síntesis de este tamiz molecular. El primer método de incorporación de titanio en la estructura Beta se basó en un proceso convencional de hidrólisis básica de los diferentes alcóxidos utilizando hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH), siendo necesaria la presencia de aluminio durante la síntesis (Camblor y col., 1992).

Alternativamente se desarrolló un nuevo proceso basado en el método sol-gel. En este método se parte de sólidos amorfos de SiO_2-TiO_2 que son impregnados a humedad incipiente con una disolución acuosa de TEAOH en la que previamente se disuelven las especies de aluminio (Uguina y col., 1995; Camblor y col, 1995). Este último método permite, con respecto al anterior, una menor utilización de TEAOH, mejores rendimientos y posibilita obtener Al-Ti-Beta con menores contenidos de aluminio.

2.8 Zincosilicatos

Los zincosilicatos son materiales cristalinos que poseen una configuración tridimensional de tetraedros TO_4 (siendo T = Si ó Zn), que comparten vértices con otros cuatro tetraedros a través de puentes TOT. Para mantener la neutralidad de la estructura es necesaria la presencia de cationes no estructurales con el fin de compensar la carga originada al insertar tetraedros ZnO_4^{2-} en una estructura de SiO_4. De este modo, la fórmula general de un zincosilicato es $Me_{2x/n}Zn_xSi_{(1-x)}O_2\ mH_2O$, donde Me es uno o varios cationes de carga n y m es el número de moléculas de agua ocluidas.

Estos materiales son frecuentemente no porosos, aunque, recientemente, se han sintetizado zincosilicatos microporosos. El interés de estos zincosilicatos reside en la obtención de nuevos materiales con aplicaciones en el campo de la catálisis, la adsorción y el intercambio iónico.

Brunner y Meier, en 1989, determinaron que existe una relación entre el tamaño mínimo de anillo de estructura de las zeolitas y su densidad (número de átomos T por nm^3). Estos autores sugirieron que unidades con anillos de tres miembros (three membered rings, 3MR) generarían estructuras de elevada porosidad (>50%) y con gran interés. De este modo, se propuso la síntesis de zincosilicatos con anillos de 3 miembros en su estructura, siendo el

primero de ellos sintetizado por Annen y col. (1991) y denominado VPI-7. Después del éxito de esta primera síntesis, se han llevado a cabo síntesis de una serie de zincosilicatos 3MR con diferentes estructuras. En la Tabla 2.6 se recogen las características más interesantes de estos zincosilicatos.

Tabla 2.6. Zincosilicatos con 3 MR.

Zincosilicato	Densidad (T/1000 Å^3)	Tipo de estructura[1]	Referencia
VPI-7	17,1	VSV	Annen y col., 1991; Roehrig y col., 1994
RUB-17	16,8	RSN	Roherig y col., 1995
VPI-9	-	VNI	McKusker y col., 1996
VPI-10	Elevada	No determinada	Grosse-Kunstleve, 1996

[1]Nomenclatura de la Asociación Internacional de Zeolitas (IZA).

Por otro lado, el grupo del profesor Davis sintetizó un material con elevada relación molar Si/Zn cuya estructura monodimensional tipo VET estaba formada por anillos de 12 miembros (Freyhardt y col., 1996; Yoshikawa y col., 1997). Este nuevo material, denominado VPI-8, se sintetiza en presencia de diferentes cationes orgánicos (TEA^+, TMA^+, TPA^+, TBA^+) y con relaciones Si/Zn de 5 hasta 100. Estos estudios mostraron que la presencia de Zn es necesaria para la cristalización del tamiz molecular VPI-8 (Camblor y col., 1996).

Un nuevo avance en la síntesis de zincosilicatos de tamaño de poro grande se ha conseguido con la preparación del tamiz molecular CIT-6 con estructura BEA (Takewaki y col., 1999; Serrano y col., 2002). Este nuevo tamiz molecular se sintetiza a partir de mezclas que contienen, además de una fuente de sílice, cationes Li^+, Zn^{2+} y TEA^+ cuya concentración es crítica en el proceso de cristalización (Takewaki y col., 1999; Serrano y col., 2002). El tamiz molecular CIT-6 es la primera zeolita que contiene posiciones estructurales de Zn accesibles a moléculas orgánicas (adsorción de ciclohexano) en contraposición con el tamiz molecular VPI-8.

Los resultados de caracterización muestran claramente que el tamiz CIT-6 posee estructura BEA y una capacidad de adsorción de ciclohexano de 0.16 mL/g, algo inferior a la de la zeolita Al-Beta (0,22 mL/g). Una de las razones para esta menor capacidad de adsorción es que parte del Zn se extrae de la estructura durante la etapa de calcinación y permanece ocluido en los poros de la estructura. La capacidad de intercambio iónico del tamiz molecular CIT-6 es de 0,24 mmol/g, mientras que el VPI-8 sólo presenta una capacidad de 0,02 mmol/g. Por tanto, los resultados obtenidos en la caracterización del CIT-6 muestran sus posibilidades para su uso como catalizador o intercambiador iónico.

2.9 Materiales Mesoporosos Ordenados

Sin duda alguna las zeolitas constituyen la familia de materiales porosos que mayor aplicación han encontrado en numerosas áreas industriales. Así, han sido empleadas con éxito en procesos catalíticos, fundamentalmente en petroleoquímica, procesos de separación de gases, como intercambiadores iónicos, en detergentes, etc. El éxito de estos materiales radica en la posibilidad de controlar su diámetro de poro en el rango típico de muchas moléculas (0,5 a 1,2 nm) permitiéndoles aportar selectividad de forma tanto a los reaccionantes, como a los productos o al estado intermedio. Sin embargo, incluso considerando algunos sólidos no silicatos recientemente descritos que presentan aperturas de canales formados por 20 tetraedros (Guillou y col., 1999), el diámetro efectivo de las zeolitas u otras estructuras microporososas no permiten la difusión de moléculas voluminosas involucradas en procesos de interés, como es el caso del craqueo o hidrocraqueo de gasoil de vacío o en procesos de química fina, cosmética o farmacéutica, donde necesariamente se requiere la presencia de porosidad en el rango del mesoporo (Corma, 1997).

En este sentido, los sólidos mesoporosos disponibles hasta hace relativamente poco tiempo se limitaban a ciertos materiales amorfos (sílices, alúminas o sílice-alúminas) o polímeros. Los primeros con distribuciones de poro generalmente muy anchas y los últimos de escasa aplicación en procesos catalíticos que requieren elevadas temperaturas.

En 1992, investigadores de Mobil patentaron (Kresge y col., 1992) y posteriormente publicaron (Kresge y col., 1992; Beck y col., 1992) una nueva familia de materiales mesoporosos denominada M41S que se caracteriza por poseer un sistema periódico de poros en el rango de los mesoporos y con una distribución de poro extremadamente estrecha. La formación de estos materiales se basa en el empleo de surfactantes como agentes directores de la estructura.

La síntesis de estos nuevos materiales abrió las puertas a la preparación de nuevos catalizadores de porosidad controlada dentro del rango de mesoporos, activos en aquellos procesos en los que materiales microporosos eran inactivos debido a su reducido diámetro de poro. Esta es la razón por la que un elevado número de grupos de investigación han desarrollado una enorme actividad científica en el estudio de las propiedades, mecanismos de formación y rutas de síntesis de estos nuevos materiales, así como en la incorporación de especies activas a estos sólidos.

2.9.1 MCM-41

El material MCM-41 es un silicato/aluminosilicato cristalino formado por una estructura uniforme de canales hexagonales, cuyo diámetro puede variarse en el intervalo 1,5-10 nm mediante una adecuada selección de las condiciones de síntesis, es decir, longitud de cadena del promotor, adición de reactivos orgánicos (mesitileno) y regulación de las variables de operación (temperatura y composiciones). Presenta una estructura porosa unidimensional, no existiendo interconexión entre los poros. La presencia de aluminio en su estructura y la

posibilidad de generar mesoporos uniformes *a la carta*, ha propiciado que hasta la fecha se hayan realizado elevados esfuerzos de investigación sobre este material.

La falta de cristalinidad en las paredes de sílice que separan los canales o poros, es la principal característica que diferencia a estos materiales de las zeolitas. Estas paredes se encuentran repletas de defectos estructurales procedentes de la hidrólisis de la sílice en medio básico y su posterior condensación, lo que provoca la presencia de átomos de Si unidos a grupos OH (Si-OH) en las paredes. Por esta razón, al calcinar los materiales y eliminar las moléculas de surfactante del interior de los poros se produce, de forma habitual, una ligera contracción en el tamaño de la celda unidad ocasionada por la condensación de estos grupos silanol.

El material MCM-41 fue sintetizado por primera vez por Beck y col. en 1992. En este artículo inicial, ya se afirmaba la posibilidad de seleccionar el tamaño de sus poros dentro del intervalo 1,5-10 nm, mediante modificación de la longitud de las cadenas alquílicas del promotor e introduciendo un reactivo orgánico auxiliar (mesitileno) en el medio de síntesis. El promotor elegido era una sal de trimetilalquilamonio (cloruro o bromuro) en la que la longitud de cadena del sustituyente alquílico estaba comprendida en el intervalo de 8 a 16 carbonos. Esta molécula, dada su condición de surfactante, forma micelas en disolución acuosa, las cuales a su vez se organizan para originar cristales líquidos a partir de un cierto umbral de temperaturas y concentraciones.

Las fuentes de silicio y aluminio utilizadas por Beck eran muy variadas, así como los procedimientos de síntesis, aunque en todos los casos las condiciones empleadas implicaban medio básico, temperaturas por encima de los 100ºC, presión autógena y tiempos de síntesis superiores a 24 horas. Los materiales obtenidos en estas condiciones podían presentar simetría hexagonal (MCM-41), cúbica (MCM-48) o laminar (MCM-50), dependiendo de las relaciones molares promotor/silicio introducidas en el medio de síntesis. La semejanza entre estas estructuras y las observadas en los sistemas de cristales líquidos, llevaron a estos autores a postular un mecanismo para la síntesis del MCM-41 denominado LCT ("liquid crystal template", molde de cristal líquido). En principio, estos investigadores distinguieron dos posibles vías para este mecanismo, descritas en la Figura 2.6.

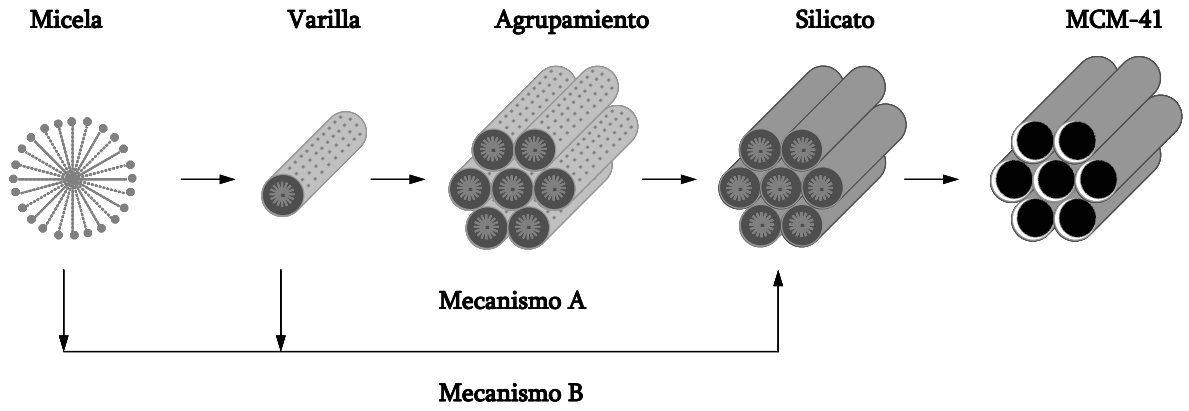


Figura 2.6. Mecanismo de síntesis del MCM-41.

De acuerdo con la opción A, a partir de un cierto umbral de temperatura y concentración, las micelas del surfactante se disponen en disolución acuosa con formas de varillas, esferas o estructuras laminares, las cuales se orientan posteriormente para generar los correspondientes cristales líquidos. Una vez constituidos, en los intersticios que quedan entre los mismos, se produce la polimerización de las unidades de silicio y aluminio, que conducen finalmente al material MCM-41. La opción B se diferencia de ésta última en que los precursores de silicio y aluminio interaccionan con el promotor desde el comienzo, forzando la formación de los cristales líquidos y creciendo sobre los mismos. Esta última vía es la más aceptada en la actualidad, ya que se ha demostrado que se puede obtener MCM-41 en sistemas cuya concentración de surfactante se encuentra por debajo del umbral mínimo necesario para formar cristales líquidos (Steel y col., 1994). Además, se consigue la transición de MCM-41 a MCM-48 o MCM-50 por variación únicamente de la cantidad de sílice introducida, lo que indicaría que no existe una fase cristalina preexistente (Sayari, 1996). En ambas opciones, la fuerza impulsora de la síntesis de MCM-41 es la interacción electrostática entre las micelas cargadas y las especies aniónicas de silicio y aluminio existentes en el medio de síntesis. El mecanismo de síntesis es, por tanto, del tipo S^+I^-, donde I^- representa las especies de silicio y aluminio aniónicas, y S^+ las moléculas catiónicas de surfactante promotor. Este mecanismo de síntesis es marcadamente diferente al de las zeolitas, donde su construcción transcurre a partir de iones individuales.

Se han descrito otros métodos de síntesis y mecanismos de formación de sólidos mesoporosos en los que un contraión se sitúa entre el surfactante y las especies inorgánicas que conforman la pared del sólido final (Huo y col., 1994). Este es el caso de materiales mesoporosos basados en sílice y sintetizados en medios fuertemente ácidos, en los que la especie intermedia suele ser un anión cloruro. Asimismo, se han descrito rutas de síntesis en las que se emplean surfactantes neutros o no iónicos en los que el surfactante no presenta carga neta (Bagshaw y col., 1995). Estos mecanismos han sido propuestos tanto para síntesis en medios alcalinos como fuertemente ácidos.

Se puede concluir que existe un enorme rango de posibles combinaciones que pueden dar lugar a la formación de sólidos mesoporosos variando el medio de síntesis, las especies inorgánicas y la naturaleza del surfactante. Así, por ejemplo, sólo para el caso de la sílice se han descrito al menos 22 materiales diferentes preparados en rangos de pH comprendidos desde –2 a 13 empleando surfactantes catiónicos, neutros o no iónicos.

2.9.1.1 Incorporación de heteroátomos

La posibilidad de incorporar aluminio en la estructura del material MCM-41 propició que surgiera un interés considerable por sus propiedades como catalizador ácido, ya que su carácter mesoporoso permitía una mejor accesibilidad a la totalidad de sus centros ácidos, convirtiéndolo en un potencial catalizador, sumamente interesante para reacciones que implicasen moléculas voluminosas. Debido a este hecho, desde su descubrimiento han aparecido en bibliografía numerosos estudios tratando de responder a las cuestiones de cuáles eran las fuentes de aluminio más adecuadas y cuál era el límite en cuánto a la cantidad de

aluminio que el material MCM-41 podía admitir, si bien limitados a MCM-41 sintetizados según el método hidrotérmico en medio básico.

Generalmente, la incorporación de aluminio en las estructuras mesoporosas produce una disminución del ordenamiento de la estructura mesoporosa, siendo este efecto tanto más acusado cuanto mayor es el contenido en aluminio (Corma y col., 1994; Luan y col., 1995). En este sentido, se ha encontrado que es generalmente difícil obtener materiales Al-MCM-41 con relaciones inferiores a 12,5 presentando un ordenamiento estructural aceptable (Luan y col., 1995). Este hecho puede ser debido a la disminución del tamaño de partícula a medida que el contenido de aluminio aumenta, por lo que a partir de cierto nivel de incorporación de aluminio los dominios de MCM-41 pueden ser demasiado pequeños como para dar difracción de Rayos X (Corma, 1997). Sin embargo, algunos grupos han obtenido materiales con altos contenidos en aluminio (Luan y col., 1995; Schmidt y col., 1994), llegando incluso a describir la preparación de Al-MCM-41 con relación Si/Al= 1,3, cercana al límite máximo de incorporación de aluminio a una red de sílice según la regla de Lowestein (Janicke y col., 1999).

Un parámetro importante a tener en cuenta además de la relación Si/Al del material de partida, es la estabilidad del aluminio en la red de MCM-41. En este sentido, se ha encontrado que, tras someter a estos catalizadores a calcinación para eliminar el surfactante, la señal asignada a aluminio en entornos tetraédricos del espectro de RMN de ^{27}Al disminuye su intensidad de forma muy importante, apareciendo un nuevo desplazamiento correspondiente a aluminio octaédrico y generalmente asociado con la presencia de aluminio en posiciones extrarreticulares (Luan y col., 1995; Busio y col, 1995). Estos resultados sugieren que durante la calcinación una parte importante del aluminio migra de la estructura silícea a posiciones extrarred, generando un aumento de la relación Si/Al de la red y, por tanto, una disminución del número de centros ácidos tipo Brönsted asociados con aluminio en entornos tetraédricos y un aumento de los centros ácidos tipo Lewis debido a la presencia de especies de alúmina sobre la superficie del catalizador. De este modo, la distribución de fuerza ácida resulta muy parecida a la encontrada para sílices-alúminas amorfas y muy inferior a la de las zeolitas (Corma y col., 1994).

Sin duda alguna, el objetivo de la preparación de Al-MCM-41 es llevar a cabo reacciones de catálisis ácida de moléculas voluminosas. El primer ejemplo de su utilización fue como catalizador de craqueo catalítico de gasoil, observándose una mejor selectividad hacia gasolina y especialmente diesel que empleando un catalizador convencional zeolítico del tipo USY (Aufdembrink y col., 1993; Wachter, 1993). Sin embargo, el empleo de materiales mesoporosos está seriamente limitado por la baja estabilidad de estos sólidos a altas temperaturas y en presencia de vapor de agua. No obstante, estos materiales han mostrado interesantes propiedades catalíticas en procesos petroquímicos en los que el catalizador no se somete a tratamientos térmicos en presencia de agua, tales como procesos de hidrodesulfuración, hidroisomerización e hidrocraqueo (Corma y col., 1996).

En general, las aplicaciones de catalizadores mesoporosos ácidos tienden al empleo de estos sólidos en procesos en los que los reactivos o productos sufran serias limitaciones difusionales en catalizadores convencionales zeolíticos. Este es el caso de muchas reacciones de

interés en química fina donde, frecuentemente, se procesan moléculas de alto peso molecular y se desean altas conversiones y, sobre todo, selectividades muy elevadas con un alto grado de pureza del producto final. De esta forma, se ha utilizado Al-MCM-41 como catalizador en reacciones de alquilación de Friedel-Crafts de moléculas muy voluminosas como el 2,4-di-*tert*-butilfenol con alcohol cinámico (Armengol y col., 1995) o la acetilación de 2-metoxinaftaleno con anhídrido acético en posición 6, que es el reactivo de partida en la obtención del Naproxen (Hitz y col., 1997). En ambos casos, se han obtenido mejores selectividades a los productos de alquilación sobre Al-MCM-41 que sobre zeolitas.

También resultan interesantes las posibles aplicaciones medioambientales de este tipo de materiales, entre las que se encuentra el reciclado químico de residuos plásticos mediante craqueo catalítico. El craqueo catalítico se aplica fundamentalmente a plásticos poliolefínicos (PEBD, PEAD y PP) y los catalizadores habitualmente utilizados son sólidos ácidos entre los que destacan diferentes tipos de zeolitas (Vasile y col., 1988). Sin embargo, existen diversos trabajos publicados en los que se compara la actividad de varios materiales zeolíticos ácidos y el material mesoporoso Al-MCM-41 en el craqueo catalítico de poliolefinas, encontrándose importantes diferencias (Aguado y col., 1997; Serrano y col., 2000). Mientras que la zeolita n-ZSM-5 conduce a la formación de gases ricos en olefinas, el craqueo de la mezcla de poliolefinas sobre Al-MCM-41 conduce a fracciones más pesadas, gasolinas y gasóleos.

Otro de los grandes avances que ha posibilitado el descubrimiento de los sólidos mesoporosos ha sido su aplicación en reacciones de oxidación. Esto es posible gracias a la incorporación de metales de transición en su estructura tales como Ti y V fundamentalmente, pero también otros como Cr, Mn, etc. De todos ellos, el primero en ser incorporado a la estructura MCM-41 y el que, finalmente, ha resultado más prometedor ha sido el titanio. Así, a principios de 1994 se describió por primera vez la síntesis de un material Ti-MCM-41 que era activo y selectivo en reacciones de epoxidación de olefinas con agua oxigenada (Corma y col., 1994).

2.9.2 SBA-15

El descubrimiento de la familia de materiales mesoporosos M41S propició un gran interés en torno a la síntesis de nuevas estructuras mesoporosas. El estudio de nuevos mecanismos y condiciones de síntesis permitió la obtención de estructuras tanto bi como tridimensionales, es decir, formadas por canales unidireccionales o bien por sistemas de cavidades interconectadas, obteniéndose numerosos materiales mesoporosos más o menos ordenados.

En 1998 Zhao y col. describieron la síntesis de un nuevo material mesoporoso con gran tamaño de poro al que denominaron SBA-15 utilizando polímeros de óxidos alquílicos como surfactantes (óxidos de polietileno y de polipropileno). A pesar de emplear surfactantes neutros el mecanismo de síntesis propuesto implica la presencia de un contraión entre el surfactante y

las especies inorgánicas que conformarán la pared del sólido final ($S^+X^-I^+$) debido a que el polímero se encuentra cargado positivamente bajo las condiciones de síntesis empleadas.

La estructura SBA-15 se caracteriza por presentar un sistema de canales unidireccionales de tamaño uniforme entre 4,6 y 30 nm empaquetados de forma hexagonal con gruesos espesores de pared (3,1-6,4 nm). Este tipo de configuración estructural en sólo dos dimensiones corresponde al grupo plano *p6mn* y permite la obtención de patrones de difracción sencillos con al menos 4 reflexiones a ángulo bajo. Las principales diferencias de este material con respecto a aquellos que presentan una estructura MCM-41 se encuentran en el mayor tamaño de poro y espesor de pared, lo que les proporciona una mayor estabilidad hidrotérmica.

En el artículo de Zhao se indica la posibilidad de sintetizar materiales SBA-15 a partir de composiciones y condiciones de síntesis muy variadas. Además del tipo de polímero utilizado como surfactante, el tamaño de poro y el espesor de pared del material final están condicionados por la temperatura (35-140ºC) y el tiempo de síntesis (11-72 horas) empleados.

Se ha descrito también la incorporación de diferentes heteroátomos (fundamentalmente aluminio y titanio) en estructuras SBA-15, lo que proporciona a dichos materiales propiedades catalíticas específicas tales como acidez o carácter redox.

IV. Objeto y alcance de la presente investigación

Entre los métodos más habituales para obtener aldehídos, cetonas, ácidos o alcoholes se encuentran la hidroformilación de olefinas con CO y H_2, así como la ruptura oxidativa de olefinas con reactivos estequiométricos, ozono o peróxido de hidrógeno, utilizando en ambos casos procesos catalíticos complejos. Estos métodos presentan diversas dificultades que, además de importantes problemas medioambientales, suponen un encarecimiento del producto final.

Por ello, se hace necesario el desarrollo de procesos alternativos de síntesis de compuestos carbonílicos evitando los problemas de los métodos empleados hasta ahora. En este sentido, los epóxidos son considerados intermedios de reacción de elevado interés en síntesis orgánica puesto que su isomerización proporciona como productos finales aldehídos, cetonas y alcoholes.

En el presente trabajo se plantea un nuevo método para la síntesis de compuestos oxigenados lineales, aldehídos o alcoholes, mediante el empleo de catalizadores heterogéneos. El proceso a estudiar se basa en la isomerización de epóxidos lineales en fase líquida utilizando diversos materiales zeolíticos y mesoporosos como catalizadores con la consiguiente formación de compuestos carbonílicos.

El objetivo principal de la presente investigación es la selección del catalizador más adecuado y la exploración de las condiciones de operación óptimas para llevar a cabo el proceso con el fin de obtener los mayores rendimientos a compuestos orgánicos de interés y evitando, además, la formación de reacciones secundarias. Para ello, en los ensayos realizados se eligió como epóxido tipo el 1,2-epoxioctano, debido al importante interés industrial que poseen sus correspondientes derivados. Con el objeto de estudiar en mayor profundidad el proceso de isomerización de epóxidos, en una etapa final de la investigación también se ensayaron epóxidos que presentaban propiedades muy diferentes con respecto al 1,2-epoxioctano al incluir carbonos terciarios o ciclos en su estructura.

El programa de investigación consistió en el desarrollo de las siguientes etapas:

- Síntesis y caracterización de sistemas catalíticos con propiedades adecuadas para su empleo en reacciones de isomerización. Los materiales sintetizados pueden clasificarse en: sólidos amorfos, zeolitas y materiales mesoestructurados.

- Estudio de la reacción de isomerización de 1,2-epoxioctano en presencia de diferentes sistemas catalíticos. Se llevaron a cabo ensayos de isomerización en los que se emplearon, entre otros, los catalizadores sintetizados en la primera etapa de la investigación.

- Estudio de la influencia de las propiedades del disolvente en el transcurso de la reacción de isomerización de 1,2-epoxioctano.

- Optimización de las condiciones de reacción, siendo las variables estudiadas:
    - Relación másica 1,2-epoxioctano/catalizador
    - Relación másica 1,2-epoxioctano/disolvente
    - Temperatura
    - Tiempo

- Estudio del proceso de isomerización empleando como substratos epóxidos con características diferentes al 1,2-epoxioctano.

3

Técnicas y Procedimientos Experimentales

3.1 Preparación de catalizadores

En este apartado se describen los métodos utilizados para sintetizar los distintos catalizadores posteriormente empleados en las reacciones de isomerización de epóxidos.

3.1.1 Zeolita ZSM-5

La síntesis de la zeolita ZSM-5 se ha llevado a cabo siguiendo un procedimiento que emplea silicato sódico neutro (27% SiO_2-8% Na_2O) y sulfato de aluminio ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$) como fuentes de silicio y aluminio, respectivamente, y etanol como promotor de cristalización (Uguina y col., 1995).

El procedimiento consiste en la preparación de dos disoluciones: una A, formada por silicato sódico neutro y etanol en agua desionizada y otra B, constituida por sulfato de aluminio en agua desionizada. Tras un periodo de agitación previa, se procede a adicionar B sobre A y se deja homogeneizar, manteniendo la agitación, durante unos minutos. La composición molar de la mezcla final es: 1 SiO_2 : 0,016 Al_2O_3 : 1,66 C_2H_5OH : 0,28 Na_2O : 40 H_2O.

El gel así obtenido se introduce en un autoclave y se mantiene con agitación a 300 r.p.m., 160ºC y presión autógena durante 24 horas. El producto cristalino obtenido se separa por filtración, se lava varias veces con agua destilada y se seca a 120ºC durante 12 horas.

Para obtener la forma ácida de la zeolita se lleva a cabo un tratamiento con una disolución 0,6 M de HCl a 25ºC durante 4 horas en agitación. Posteriormente, la zeolita se separa por filtración, se lava con agua desionizada y se seca a 110ºC durante 12 horas. Finalmente, se calcina a 550ºC en aire durante 5 horas.

3.1.2 Zeolita TS-1

La zeolita TS-1 ha sido sintetizada mediante un método basado en la impregnación a humedad incipiente de sólidos amorfos de SiO_2-TiO_2 preparados mediante un proceso sol-gel (Uguina y col., 1994). El procedimiento general de preparación de estos catalizadores consiste fundamentalmente en dos etapas:

a) Preparación de un sólido amorfo de SiO_2-TiO_2. Se produce la hidrólisis ácida de la fuente de silicio, tetraetilortosilicato (TEOS), con HCl 0,05 N durante aproximadamente 45 minutos. Seguidamente se enfría la disolución con un baño de hielo hasta 0ºC y se añade gota a gota y lentamente la fuente de titanio, tetrabutóxido de titanio (TNBT), disuelta en alcohol isopropílico, dejándose la mezcla en agitación durante 20 minutos. Transcurrido este tiempo se procede a la gelificación básica mediante la adición gota a gota de hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH) al 20% en peso. La composición molar del gel final es: 1 SiO_2 : 0,025 TiO_2 : 0,051 TPAOH : 7,12 H_2O. El cogel obtenido se seca a 110ºC durante 12 h para obtener un xerogel.

b) Cristalización hidrotérmica del xerogel impregnado a humedad incipiente con una solución acuosa al 20% en peso del agente promotor de estructura MFI (TPAOH). El xerogel se impregna a humedad incipiente con una solución acuosa de TPAOH al 20% en peso (1,6 g de disolución / 1 g de cogel seco) antes de cargarse en un autoclave recubierto interiormente de teflón. La síntesis transcurre en condiciones estáticas a 170ºC y presión autógena durante 24 horas. El producto cristalino obtenido se separa por centrifugación y se lava varias veces con agua destilada, se seca durante toda la noche a 110ºC y finalmente se calcina a 550ºC en aire durante 7 horas.

3.1.3 Zeolita Al-TS-1

La zeolita Al-TS-1 se sintetizó mediante un procedimiento que toma como base el método descrito anteriormente para la síntesis de la zeolita TS-1 (Ovejero y col., 1996):

a) Preparación de un sólido amorfo de Al_2O_3-SiO_2-TiO_2 utilizando tetraetilortosilicato (TEOS), isopropóxido de aluminio (IPA) y tetrabutóxido de titanio (TNBT) como fuentes de silicio, aluminio y titanio, respectivamente. Se hidroliza TEOS con una disolución acuosa de HCl 0,2 N durante 45 minutos. Seguidamente se añade gota a gota IPA disuelto en alcohol isopropílico, dejándose la mezcla en agitación otros 45 minutos antes de añadir una disolución acuosa de TPAOH al 20%. A continuación se enfría la disolución con un baño de hielo hasta 0ºC y se añade gota a gota y lentamente TNBT disuelto en alcohol isopropílico, dejándose la mezcla en agitación durante 20 minutos. Transcurrido este tiempo se adiciona gota a gota una disolución acuosa de TPAOH al 20% en peso a

temperatura ambiente hasta obtener un cogel sólido. La composición molar del gel final es: 1 SiO_2 : 0,0042 Al_2O_3: 0,017 TiO_2 : 0,07 TPAOH : 10,34 H_2O. El cogel obtenido se seca a 110ºC durante 12 h para obtener el xerogel.

b) La síntesis de la zeolita Al-TS-1 se lleva a cabo mediante cristalización hidrotérmica del xerogel impregnado a humedad incipiente con el agente promotor de estructura MFI (TPAOH) en las condiciones indicadas para la zeolita TS-1. En materiales donde la relación molar SiO_2/Al_2O_3 es inferior a 160 la impregnación a humedad incipiente se realiza con una disolución acuosa de TPAOH al 30% (1,6 g de disolución / 1 g de cogel seco).

3.1.4 Zeolita Al-Ti-Beta

En la síntesis de la zeolita Al-Ti-Beta se ha empleado un método basado en la impregnación a humedad incipiente de sólidos amorfos de SiO_2-TiO_2 preparados mediante un proceso sol-gel similar al utilizado para las zeolitas TS-1 y Al-TS-1 (Serrano y col., 1999). El procedimiento general de preparación de estos catalizadores consiste en dos etapas:

a) Preparación de un sólido amorfo de SiO_2-TiO_2 mediante el método sol-gel descrito en el apartado 3.1.2 (a), utilizando hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH) en la etapa de gelificación básica. Por tanto, la composición molar del cogel final es: 1 SiO_2 : 0,025 TiO_2 : 0,071 TEAOH : 7,12 H_2O.

b) Cristalización hidrotérmica de los sólidos impregnados a húmedad incipiente con el agente promotor de estructura BEA (TEAOH) en el que previamente se han disuelto las especies de aluminio. El xerogel obtenido en la etapa anterior se impregna a humedad incipiente con una disolución acuosa de TEAOH al 20% en peso (3 g de disolución / 1 g de cogel seco) en la que previamente se ha disuelto la cantidad correspondiente de IPA. El sólido impregnado se carga en un autoclave recubierto interiormente de teflón y la síntesis trancurre en condiciones estáticas a 140ºC y presión autógena durante 7 días. El producto cristalino obtenido se separa por centrifugación y se lava varias veces con agua destilada, se seca durante toda la noche a 110ºC y finalmente se calcina a 550ºC en aire durante 7 horas.

3.1.5 Zeolita Al-Beta

La zeolita Al-Beta ha sido sintetizada mediante un método en medio fluoruro que toma como base un procedimiento descrito en bibliografía (Camblor y col., 1998).

Se prepara una mezcla formada por una disolución acuosa de TEAOH al 40% en peso, TEOS y una disolución acuosa de H_2O_2 al 30% que se deja en agitación durante 30 minutos. A continuación, se adiciona gota a gota una disolución de IPA en alcohol isopropílico y

seguidamente se adiciona agua destilada para compensar las pérdidas debidas al posterior calentamiento a 80ºC durante 3 horas para la eliminación de alcoholes.

Finalmente, se adiciona gota a gota la cantidad requerida de HF (48% en peso) al gel preparado en la etapa anterior, obteniéndose un sólido pastoso. La composición del sólido obtenido es: 1 SiO_2 : 0,01 Al_2O_3 : 0,54 TEAOH : 0,54 HF : 0,37 H_2O_2 : 9,27 H_2O. Este se carga en un autoclave transcurriendo la síntesis a 140ºC durante 7 días a presión autógena y condiciones estáticas. El producto cristalino obtenido se separa por centrifugación y se lava varias veces con agua destilada, se seca durante toda la noche a 110ºC y se calcina a 550ºC en aire durante 7 horas.

3.1.6 Zincosilicatos: Zn-Beta y Zn-VPI

La síntesis de los zincosilicatos Zn-Beta y Zn-VPI, con estructuras BEA y VPI-8, respectivamente, se realizó utilizando el procedimiento descrito por Serrano y col. (2002). Las fuentes de silicio y zinc empleadas fueron sílice coloidal y acetato de zinc dihidratado, respectivamente.

Inicialmente se prepara un hidrogel compuesto de una disolución acuosa de TEAOH al 35%, acetato de zinc dihidratado e hidróxido de litio monohidratado. Posteriormente se añade gota a gota la fuente de silicio y la mezcla resultante se agita durante 3 horas a 80ºC hasta obtener una solución clara. La composición molar de la mezcla final es: 1 SiO_2 : 0,03 $ZnAc_2 \cdot 2H_2O$: 0,05 LiOH-H_2O : 0,65 TEAOH : 30 H_2O.

Finalmente, se produce la síntesis de los zincosilicatos mediante cristalización hidrotérmica de la solución obtenida. La mezcla de reacción se carga en un autoclave transcurriendo la síntesis a 140ºC a presión autógena y condiciones estáticas. El producto cristalino obtenido se separa por centrifugación y se lava varias veces con agua destilada, se seca durante toda la noche a 110ºC y se calcina a 550ºC en aire durante 7 horas.

El tiempo de síntesis empleado determina la estructura del producto final obtenido. Cuando la cristalización hidrotérmica se lleva a cabo en las condiciones descritas anteriormente durante 164 horas el producto cristalino obtenido se corresponde con el zincosilicato que posee estructura BEA, denominado Zn-Beta. En cambio, cuando el tiempo de síntesis empleado es de 264 horas se obtiene como producto final un zincosilicato con estructura VPI-8, denominado Zn-VPI.

3.1.7 Materiales mesoporosos tipo MCM-41

Los materiales mesoporosos tipo MCM-41 utilizados en la presente investigación se han sintetizado según dos procedimientos diferentes que se indican a continuación:

3.1.7.1 Síntesis hidrotérmica en medio básico.

Se ha realizado la síntesis hidrotérmica de materiales Al-MCM-41 mediante un método basado en el procedimiento descrito por Lin y col. (1999), utilizando isopropóxido de aluminio (IPA) como fuente de aluminio y dimetilamina (DMA) como agente mineralizante.

Se prepara una disolución a temperatura ambiente constituida por una suspensión de IPA en una disolución acuosa de DMA, manteniendo la mezcla en agitación durante 45 minutos. Transcurrido ese tiempo, se añade el surfactante promotor (bromuro de hexadeciltrimetilamonio, CTAB). Una vez conseguida una buena homogeneización de la mezla resultante, se añade gota a gota la cantidad correspondiente de TEOS manteniendo la mezcla resultante en agitación durante 4 horas. La composición molar de la mezcla final es: 1 SiO_2 : 0,016 Al_2O_3 : 0,15 CTAB : 2,0 DMA : 130 H_2O.

La disolución así obtenida se carga en un autoclave y la síntesis transcurre en condiciones estáticas a 105ºC y presión autógena durante 48 horas. El producto obtenido se separa por filtración y se lava varias veces con agua desionizada, se seca durante toda la noche a temperatura ambiente y finalmente se calcina a 500ºC en aire durante 6 horas.

3.1.7.2 Síntesis mediante el método sol-gel

La síntesis de Al-MCM-41 por el método sol-gel se ha realizado según el procedimiento desarrollado por Aguado y col. (2000). El método utiliza como fuentes de silicio y aluminio, tetraetilortosilicato (TEOS) e isopropóxido de aluminio (IPA), respectivamente, mientras que el surfactante promotor empleado es cloruro de hexadeciltrimetilamonio.

Inicialmente, se preparan dos disoluciones a temperatura ambiente: una A, formada por una suspensión de IPA en TEOS y otra B, por una disolución acuosa de cloruro de hexadeciltrimetilamonio y ácido clorhídrico al 35%. A continuación, se adiciona A sobre B y la mezcla obtenida se mantiene en agitación durante 75 minutos a presión atmosférica y temperatura ambiente. La composición molar de la mezcla final es la siguiente: 1 SiO_2 : 0,016 Al_2O_3 : 0,3 $C_{16}H_{33}(CH_3)_3NCl$:18,34 H_2O.

Posteriormente, se añade gota a gota una disolución acuosa de NH_3 al 2% en peso hasta conseguir que la disolución posea un pH aproximado de 3-4 y se envejece con agitación durante 1 hora. El producto así obtenido se separa por filtración y se lava varias veces con agua desionizada, se seca durante toda la noche a 110ºC y finalmente se calcina a 550ºC en aire durante 12 horas.

Este método también puede ser utilizado para llevar a cabo la síntesis de materiales totalmente silíceos con estructura MCM-41. El procedimiento de síntesis será el mismo, pero se omitirá el empleo de la fuente de aluminio.

3.1.8 Materiales mesoporosos tipo SBA-15

En la síntesis de materiales mesoporosos tipo SBA-15 que incorporan aluminio en su estructura se ha empleado un método sol-gel desarrollado en los laboratorios del Grupo de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos tomando como base el método descrito anteriormente para la síntesis de Al-MCM-41 (Aguado y col., 2001). Se utilizaron las mismas fuentes de silicio y aluminio que las empleadas en la síntesis de MCM-41 incorporando como surfactante promotor un copolímero de bloque, Pluronic 123 (EO_{20}-PO_{70}-EO_{20}).

El método consiste en la preparación de dos disoluciones a temperatura ambiente: una A, constituida por Pluronic 123, agua desionizada y ácido clorhídrico concentrado y otra B, por una suspensión de IPA en TEOS. Cuando se consigue una perfecta homogeneización de ambas disoluciones, se procede a calentar la disolución A hasta una temperatura de 40ºC antes de añadir sobre ella la disolución B. La mezcla obtenida (composición molar: 1 SiO_2 : 0,016 Al_2O_3 : 0,017 EO_{20}-PO_{70}-EO_{20} : 83,75 H_2O) se mantiene en agitación a 40ºC durante 75 minutos. A continuación, se añade gota a gota una disolución acuosa de NH_3 al 2% en peso hasta conseguir ajustar el pH de la disolución a un valor de 4 y se envejece con agitación durante 1 hora.

El producto sólido obtenido se separa por filtración, se seca durante toda la noche a temperatura ambiente y se calcina a 550ºC en aire durante 5 horas.

Si se lleva a cabo este procedimiento de síntesis sin añadir la fuente de aluminio se obtendrán materiales SBA-15 totalmente silíceos.

3.2 Técnicas de caracterización

Los catalizadores sintetizados según los procedimientos descritos en el apartado anterior se caracterizaron mediante diferentes técnicas instrumentales con el fin de determinar sus principales propiedades físicoquímicas y estructurales y relacionarlas posteriormente con los resultados obtenidos en las reacciones de isomerización de epóxidos. A continuación se describen dichas técnicas, así como las condiciones utilizadas en la medida de las propiedades objeto de estudio.

3.2.1 Espectroscopía de emisión atómica en plasma de acoplamiento inductivo

La determinación de la composición química de los catalizadores se efectuó mediante la técnica de espectroscopía de emisión atómica en plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES) en un equipo VARIAN VISTA-AX. Al tratarse de muestras sólidas es necesario realizar una digestión ácida de las mismas antes de proceder a su atomización y posterior registro del espectro de emisión correspondiente. La cuantificación del aluminio, titanio y/o zinc presentes

en los catalizadores se realiza a partir de las líneas de emisión obtenidas a 394, 337 y 213 nm, respectivamente, previo calibrado con patrones certificados.

3.2.2 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (DRX) se utilizó con el fin de determinar la cristalinidad y el ordenamiento de los catalizadores sintetizados, comparando las intensidades de sus reflexiones principales con las obtenidas con muestras de referencia. Las medidas se llevaron a cabo en un difractómetro PHILIPS X'PERT MPD, utilizando la radiación K_α del Cu con una intensidad de 30 mA y un potencial de 40 kV, que se hace pasar por un monocromador curvado, también de Cu. El aparato estaba provisto de rendijas Soller, contador miniproporcional y operó en modo continuo en todos los análisis realizados.

En el caso de los materiales mesoporosos, se utilizaron rejillas primaria y secundaria de 1/16º y 1/4º, respectivamente. El tamaño de paso utilizado fue de 0,03º con un tiempo de contaje por paso de 5 segundos. El intervalo de ángulos de barrido (2θ) fue de 0,5-10º.

En el análisis de los materiales zeolíticos, todas las rejillas empleadas fueron de 1º. El tamaño de paso seleccionado fue de 0,1º, con un tiempo de contaje por paso de 1 segundo. El intervalo de ángulos barrido (2θ) fue de 5-50º.

3.2.3 Isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno

Las isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 K se realizaron con objeto de determinar las propiedades texturales (superficie específica, tamaño y volumen de poro) de los diversos catalizadores preparados y se llevaron a cabo en los equipos MICROMERITICS TRISTAR 3000 y ASAP 2010.

Previamente a la adsorción, las muestras se sometieron a un tratamiento de desgasificación a vacío y 210ºC durante 6 horas, con el fin de eliminar todo tipo de compuestos inicialmente adsorbidos sobre su superficie. Posteriormente, se dosifican las cantidades adecuadas de nitrógeno para cubrir todo el intervalo de presiones relativas hasta aproximarse a saturación (P/P_0=0,995), registrándose en todos los casos las ramas de adsorción y desorción de la isoterma.

La determinación de la superficie específica de los catalizadores se llevó a cabo mediante la aplicación del procedimiento BET (Brunauer, Emmett y Teller, 1938). El intervalo de presiones relativas, elegido con cada catalizador para la aplicación de la ecuación BET, se seleccionó de forma que no tuviese lugar en ningún momento condensación capilar en mesoporos.

El tamaño de poro se calculó mediante el programa DFT Plus, a partir de la aplicación de un método clásico BJH (Barrett, Joyner y Halenda, 1951) a su rama de adsorción. Se asumió el modelo de poros de geometría cilíndrica y se empleó la ecuación de Jura-Harkins (1944) para determinar el espesor (t) de la capa de nitrógeno adsorbida.

El área externa se determinó mediante el procedimiento de las curvas t, utilizando nuevamente la ecuación de Jura-Harkins para determinar el espesor de la capa de nitrógeno adsorbida sobre la superficie del catalizador. Su aplicación se realizó en un intervalo de presiones relativas tal que la condensación capilar en micro y/o mesoporos ya se ha producido anteriormente (normalmente $P/P_0 > 0,5$) y, únicamente, tiene lugar adsorción en multicapa sobre la superficie externa del sólido.

3.2.4 Microscopía electrónica

Las técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM) y transmisión (TEM) se utilizaron para determinar la morfología de los catalizadores preparados. La microscopía electrónica de transmisión (TEM) permite conseguir resoluciones superiores a las obtenidas con barrido (SEM) y está indicada especialmente para aquellos materiales que presentan tamaños de cristal muy reducidos (< 1 μm).

Las microfotografías de SEM se realizaron en un microscopio PHILIPS modelo XL30 ESEM.FEI, provisto de un detector de electrones secundarios del tipo Evehart-Hornley. Las condiciones de análisis se fijaron en una corriente de 250 μA producida por un filamento de wolframio y un potencial acelerador de 20 kV. Las muestras se prepararon mediante dispersión en acetona y agitación en baño de ultrasonidos depositándose, posteriormente, unas gotas de la misma en un portamuestras de latón. Tras un breve periodo de secado (aproximadamente 10 minutos), se procede a su metalización con oro para permitir la absorción electrónica, dado el carácter aislante del material, para lo cual se utilizó un metalizador BALZERS SCD004 Sputter Coater, durante 3 minutos con una corriente de 30 mA a una presión de entre 0,05 y 0,08 mbar.

Las microfotografías de TEM se realizaron en un microscopio PHILIPS modelo TECHNAI 20, dotado de un filamento de wolframio con una intensidad de 100 μA y un potencial de aceleración de 200 kV. La preparación de las muestras tuvo lugar por dispersión en acetona, agitación en baño de ultrasonidos y depósito de unas gotas de la misma sobre una rejilla de cobre recubierta de una capa de celulosa e impregnada con un baño de carbono. Una vez evaporado el disolvente, las muestras se introducen en el microscopio.

3.2.5 Análisis termogravimétrico

Los análisis termogravimétricos (TGA) se llevaron a cabo en una termobalanza TA INSTRUMENTS 2960 para determinar el contenido en promotor y la estabilidad térmica de los diferentes catalizadores sintetizados, así como, el contenido en residuo carbonoso de los diferentes catalizadores tras su utilización en reacción.

La técnica consiste en someter a una cantidad, previamente pesada, de muestra a una rampa de calefacción controlada bajo atmósfera inerte u oxidante, registrando simultáneamente la evolución del peso con la temperatura. Las pérdidas de peso obtenidas y las temperaturas correspondientes a los distintos máximos presentes en la curva diferencial, permiten conocer las diferentes etapas producidas a lo largo del tratamiento térmico, así como, las cantidades eliminadas en cada una de ellas. Las condiciones concretas utilizadas en el transcurso de los análisis termogravimétricos en atmósfera oxidante fueron las descritas a continuación:

- Cantidad de muestra introducida: 15 mg
- Temperatura inicial: 50ºC
- Temperatura final: 700ºC
- Velocidad de calefacción: 5ºC/min
- Caudal de aire alimentado: 100 NmL/min

3.2.6 Desorción térmica programada de amoníaco

Las medidas de desorción térmica programada de amoníaco (DTP) se realizaron en un aparato MICROMERITICS 2910 (TPD/TPR) con el objeto de determinar la acidez y distribución de fuerza ácida de los diferentes catalizadores sintetizados.

El fundamento de la técnica consiste en tratar el catalizador con amoníaco, que se adsorbe en sus centros ácidos accesibles, y someterlo a continuación a un rampa de calefacción controlada. Al calentar, la desorción del amoníaco se efectúa a mayor o menor temperatura en función de la fuerza de los centros ácidos presentes en el sólido. La selección de amoníaco como molécula sonda se realiza por sus características fuertemente básicas, que permite su adsorción en la práctica totalidad de centros ácidos presentes, aún siendo débiles, y por su reducido tamaño, que posibilita su acceso a los que se encuentran en el interior de los microporos de las zeolitas.

Inicialmente, los catalizadores activados en su forma ácida, se someten a un tratamiento de desgasificación a fin de eliminar las sustancias adsorbidas física y químicamente en sus centros ácidos. La desgasificación se lleva a cabo bajo una corriente de helio y una rampa de calefacción de 15ºC/min hasta alcanzar 560ºC, manteniéndose dicha temperatura durante 30 minutos. Tras la desgasificación, se enfria la muestra hasta 180ºC y se hace pasar una corriente de NH_3 durante 30 minutos. A continuación, se le somete a un tratamiento estándar de fisidesorción en flujo de He durante 90 minutos, para eliminar el NH_3 fisiadsorbido en su

superficie y dejar únicamente el quimiadsorbido en los centros ácidos. Finalmente, se lleva a cabo la desorción térmica programada (DTP) propiamente dicha, sometiendo a la muestra a una rampa de calefacción controlada (15ºC/min) bajo flujo de He (50 NmL/min) hasta alcanzar 550ºC y manteniendo dicha temperatura durante 30 minutos. El amoníaco desorbido a diferentes temperaturas es arrastrado por la corriente de He y se registra con un detector de conductividad térmica.

La cantidad total de centros ácidos existentes en el catalizador se calcula a partir del área situada bajo la curva de desorción mediante la aplicación de un factor de respuesta obtenido en una calibración previa. Asimismo, la temperatura correspondiente al máximo de la curva de desorción se encuentra estrechamente relacionada con la fuerza ácida de los centros, y se la considera habitualmente como una medida directa de la misma con fines comparativos. La técnica, no obstante, presenta la limitación de no permitir distinguir entre centros ácidos de tipo Brönsted o Lewis, ya que el amoníaco se adsorbe en ambos.

3.2.7 Resonancia magnética nuclear de ^{27}Al y ^{31}P

Las medidas de resonancia magnética nuclear de alta resolución de ^{27}Al (RMN de ^{27}Al) se llevaron a cabo con el fin de determinar el grado de incorporación de aluminio en la estructuras zeolíticas o mesoporosas sintetizadas. Los análisis se realizaron a 104,16 MHz en un espectrómetro INFINITY 400, a una frecuencia de giro de 4000 cps con intervalos de dos segundos entre sucesivas acumulaciones. Las medidas se llevaron a cabo a temperatura ambiente, utilizando $Al(H_2O)_6^{3+}$ como estándar de referencia externo.

Las medidas de resonancia magnética nuclear de ^{31}P (RMN de ^{31}P) se llevaron a cabo con el fin de determinar la distribución de fuerza ácida presente en los catalizadores sintetizados. Los análisis se realizaron a 161,83 MHz en un espectrómetro INFINITY 400, a una frecuencia de giro de 4000 cps con intervalos de quince segundos entre sucesivas acumulaciones. Las medidas se llevaron a cabo a temperatura ambiente, utilizando ácido fosfórico como estándar de referencia externo. Esta técnica implica un tratamiento inicial de las muestras con una molécula sonda que contenga fósforo, que se adsorberá en los centros ácidos del material. El desplazamiento químico obtenido en el espectro de ^{31}P correspondiente al compuesto quimiadsorbido permite identificar la fortaleza que presentan los centros ácidos presentes en los catalizadores. Por tanto, antes del análisis de ^{31}P RMN los catalizadores se intercambian con óxido de trietilfosfina (TEPO). Para ello, una cantidad conocida de catalizador se pone en contacto con una disolución 1 M de TEPO en pentano anhidro. La mezcla se mantiene en agitación durante 15-20 minutos, tras los cuales se somete a un tratamiento de secado a vacío y 50ºC.

No obstante, es necesario considerar que el desplazamiento químico de las moléculas de TEPO no depende directamente de la naturaleza de los centros ácidos, sino únicamente de la interacción ácido-base generada, por lo que la técnica no permite distinguir entre centros ácidos tipo Lewis o Brönsted.

3.2.8 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

Los espectros de reflectancia difusa en el infrarrojo por transformada de Fourier (DRIFT) de piridina se realizaron para determinar la naturaleza, distribución y fuerza de los centros ácidos presentes en los diferentes catalizadores utilizados en los ensayos catalíticos de isomerización de epóxidos y correlacionarlos con la actividad catalítica observada.

Las medidas se llevaron a cabo con un espectrofotómetro NICOLET PROTEGE 460 ESP, equipado con una cámara catalítica SPECTRA-TECH que permite someter a las muestras a elevadas temperaturas, en los laboratorios del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad del País Vasco. Todos los espectros fueron registrados entre 4000-650 cm^{-1} utilizando 400 barridos con una resolución de 1 cm^{-1}.

La técnica consiste en tratar el catalizador con piridina que se adsorberá en los centros ácidos accesibles para someterlo, después, a un rampa de calefacción controlada. La selección de piridina como molécula sonda se realiza por sus características básicas, que permiten su adsorción en la práctica totalidad de centros ácidos presentes y distinguir entre centros ácidos tipo Lewis o Brönsted. Al calentar la muestra se producirá la desorción de las moléculas de piridina a mayor o menor temperatura en función de la fuerza de los centros ácidos presentes en el sólido.

Previamente a la adsorción, las muestras se someten a un tratamiento de desgasificación a vacío ($1{,}33 \cdot 10^{-3}$ N/m^2) y 550ºC durante 1 hora, con el fin de eliminar compuestos inicialmente adsorbidos sobre su superficie. Posteriormente, se dosifican las cantidades adecuadas de piridina hasta conseguir la saturación de la muestra. A continuación, se realiza un tratamiento de fisidesorción a vacío durante 1 hora con el fin de eliminar la piridina fisiadsorbida. Finalmente, se registran los espectros de reflectancia difusa de las moléculas de piridina quimiadsorbidas en los centros ácidos del catalizador a diferentes temperaturas.

La naturaleza de los centros ácidos presentes en las muestras analizadas se determina a partir de las correspondientes bandas asociadas con la adsorción de moléculas de piridina en centros Lewis (1450 cm^{-1}) o en centros Brönsted (1545 cm^{-1}).

3.2.9 Análisis elemental (HCNS)

La técnica del análisis químico elemental permite determinar el contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre (C, H, N y S) presente en muestras sólidas. En la presente investigación se ha empleado esta técnica para determinar la proporción de carbono e hidrógeno (%C y %H) de los compuestos retenidos en los sistemas catalíticos una vez utilizados en reacción con el objeto de poder determinar el grado de desactivación de los mismos.

Los análisis se realizaron en un analizador elemental CHNOS modelo Vario EL III de Elementar Analysesyteme GMHB. El método analítico se basa en la oxidación completa e instantánea de la muestra que transforma todos los compuestos presentes en productos de

combustión. Los gases resultantes de la combustión son transportados mediante un caudal de 250 mL/min de gas portador (He) a través de un tubo de reducción y después selectivamente separados en columnas específicas para luego ser desorbidos térmicamente. Finalmente, los gases pasan de forma separada por un detector de conductividad térmica que proporciona una señal proporcional a la concentración de cada uno de los componentes individuales de la muestra.

3.3 Sistema de reacción

3.3.1 Instalación experimental

Los diferentes experimentos de reacciones catalíticas de isomerización de epóxidos en fase líquida se llevaron a cabo en la instalación esquematizada en la Figura 3.1 y que se muestra en la Figura 3.2, considerándose para su descripción cuatro partes diferenciadas:

- Sistema de alimentación
- Reactor
- Sistema de recogida y análisis de productos
- Sistema de calefacción y medida de la presión

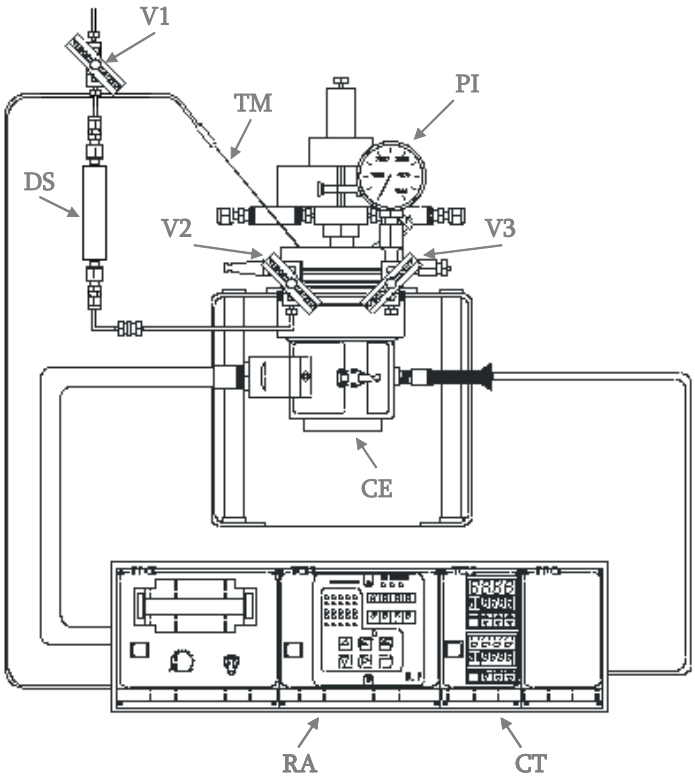


Figura 3.1. Esquema de la instalación experimental.

3.3.1.1 Sistema de alimentación

La adición del epóxido y parte del disolvente se lleva a cabo desde un dosificador (DS) con capacidad para 8 mL y cuya carga se efectúa por la parte superior cuando se ha alcanzado la temperatura de reacción en el interior del reactor, determinando ese momento como el inicio de la reacción. El dosificador está compuesto de un tubo de acero con una válvula micrométrica de aguja (V1 y V2) en cada uno de sus extremos. Está unido en su parte superior a un manorreductor de N_2, siendo este gas el utilizado para la impulsión controlada de los compuestos al interior del reactor.

El catalizador y el resto de disolvente se cargan en el reactor antes de la conexión a la instalación.

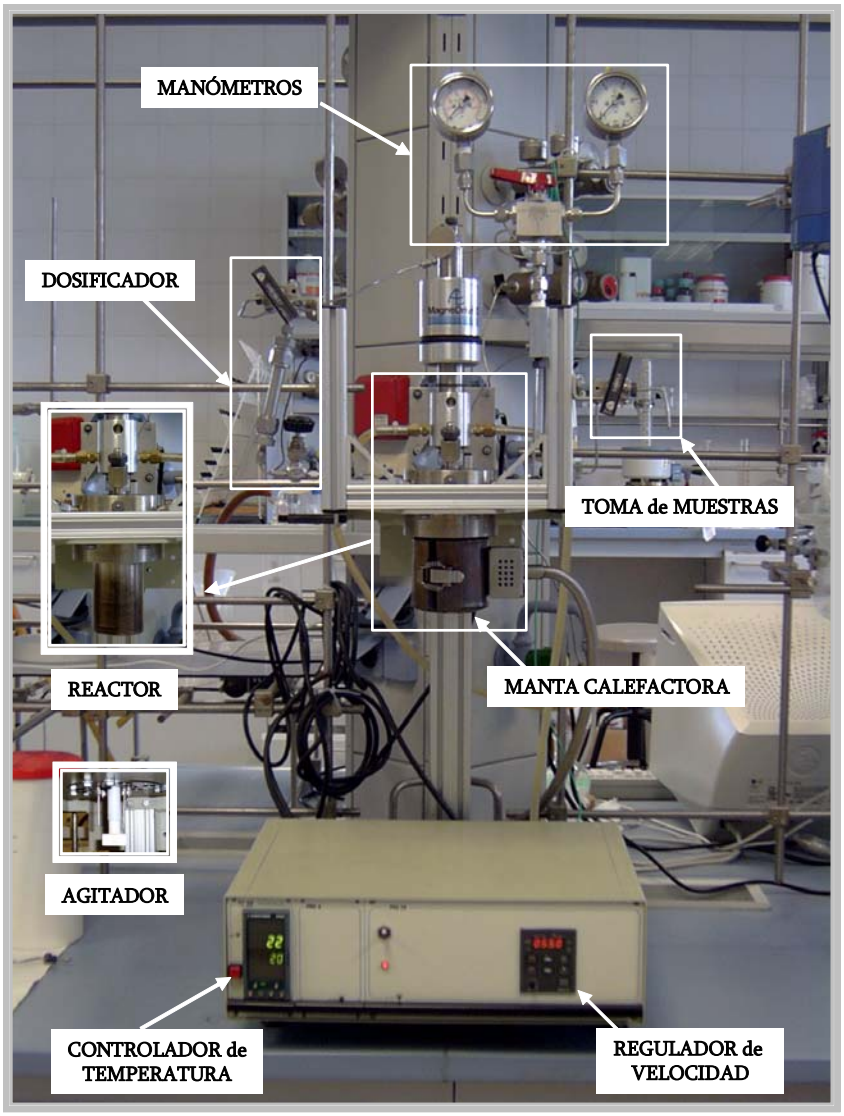


Figura 3.2. Fotografía de la instalación experimental.

3.3.1.2 Reactor

El reactor está construido en acero inoxidable y su interior está recubierto por un vaso de teflón cuyo objetivo es evitar posibles reacciones secundarias catalizadas por el acero. En la parte superior dispone de una vaina donde se inserta el termopar (TM) y una unión roscada donde se inserta un tubo de acero de 1/16 unido directamente al medidor de presión (PI) y a una válvula micrométrica de aguja (V3) que se utilizará para la salida de productos.

La agitación de la mezcla de reacción se lleva a cabo con un agitador de paletas construido en teflón, cuyo control se realiza a través de un regulador que permite diferentes velocidades de agitación (RA).

3.3.1.3 Sistema de recogida y análisis de productos

Una vez finalizada la reacción, se enfría el reactor en un baño de hielo hasta temperatura ambiente. Tras el enfriamiento se despresuriza el reactor abriendo la válvula de salida de productos (V3) y finalmente se abre para la recogida de la mezcla líquida obtenida.

El análisis de la fase líquida se realiza por cromatografía de gases con un cromatógrafo VARIAN GC 3800, cuyas condiciones de análisis se detallan en el Apartado 3.3.3.

3.3.1.4 Sistema de calefacción y medida de presión

La calefacción del reactor se lleva a cabo mediante una camisa de calefacción eléctrica (CE) compuesta de una resistencia tipo corona, conectada a un controlador automático de temperatura.

La medida y control de la temperatura de reacción se realiza por medio de un termopar tipo K (TM) alojado en una vaina de acero inoxidable, introducida axialmente a través de una de las conexiones superiores del reactor. El controlador de temperatura digital EUROTHERM 2408 (CT) de acción proporcional, integral y derivativa (PID) permite mantener la temperatura de reacción deseada con variaciones de ± 1ºC.

La medida de la presión interior del sistema se hace por medio de un manómetro (PI) conectado a la salida del reactor mediante un tubo de acero de 1/16. El sistema se completa con un disco de seguridad tarado a 230 kg/cm^2 (VS) colocado en la parte superior del reactor.

3.3.2 Desarrollo de experimentos catalíticos

Los ensayos de isomerización de epóxidos se llevaron a cabo para optimizar las condiciones de operación así como para determinar las propiedades catalíticas de los diferentes tamices moleculares empleados en la presente investigación.

En cada reacción de isomerización se midieron y fijaron las siguientes variables:

CATALIZADOR

- Composición química: Relación molar Si/Al y/o Si/Ti
- Masa total

CONDICIONES DE OPERACIÓN

- Temperatura de reacción (ºC)
- Relación másica catalizador/substrato
- Relación másica disolvente/substrato
- Tiempo de reacción (h)

El procedimiento operativo comienza por secar la cantidad de catalizador deseada en estufa a 150ºC, con el fin de eliminar la posible humedad retenida en su superficie. A continuación, se cargan en el reactor el catalizador y un 80% de la cantidad seleccionada de disolvente, conectándose a la instalación.

Una vez que el reactor está conectado y el catalizador y el disolvente se encuentran en su interior, se inicia la agitación y el calentamiento con una velocidad de 5ºC/min hasta la temperatura de reacción fijada, momento en el cual se realiza la adición del substrato y el resto de disolvente. Transcurrido el tiempo de reacción seleccionado, se sumerge el reactor en un baño de hielo hasta alcanzar una temperatura aproximada de 20-25ºC. Una vez frío el reactor se desconecta del resto de la instalación y se abre para proceder al análisis y la cuantificación de los productos de reacción. Los productos de reacción se filtran para conseguir la separación del catalizador y se analizan por cromatografía de gases como se describe en el Apartado 3.3.3.

3.3.3 Método de análisis de los productos de reacción

El método utilizado para analizar la fase líquida obtenida tras cada una de las reacciones fue la cromatografia de gases, utilizando para ello un cromatógrafo VARIAN modelo GC 3800 con las siguientes características:

- Detector de ionización de llama (FID).
- Inyector con split 30/1.
- Columna capilar:
    - Longitud : 30 m
    - Diámetro : 0,32 mm
    - Relleno : HP-FFAP

Las condiciones seleccionadas para el análisis de los productos de reacción obtenidos en las isomerizaciones de 1,2-epoxioctano y óxido de isoforona fueron :

- Temperatura del portal de inyección: 270°C
- Temperatura del detector: 280ºC
- Caudal total de gas portador (N_2): 30 mL/min
- Caudal de gas portador por columna: 1,5 mL/min
- Programa de temperatura del horno:
    - Temperatura inicial: 60ºC
    - Tiempo inicial: 10 minutos
    - Velocidad de calefacción: 20ºC/min
    - Temperatura final: 230ºC
    - Tiempo final: 21,5 minutos
    - Tiempo total: 40 minutos

Las condiciones seleccionadas para el análisis de los productos de reacción obtenidos en las isomerizaciones de 1,2-epoxipentano, 2-metil-2,3-epoxibutano y óxido de estireno fueron :

- Temperatura del portal de inyección: 270°C
- Temperatura del detector: 280ºC
- Caudal total de gas portador (N_2): 30 mL/min
- Caudal de gas portador por columna: 1,5 mL/min
- Programa de temperatura del horno:
    - Temperatura inicial: 40ºC
    - Tiempo inicial: 10 minutos
    - Velocidad de calefacción: 20ºC/min
    - Temperatura final: 230ºC
    - Tiempo final: 10,5 minutos
    - Tiempo total: 30 minutos

La identificación de los picos se ha realizado a partir de los tiempos de retención de sustancias puras comerciales inyectadas en las condiciones especificadas anteriormente (apartado 7.2 del Apéndice). Además, algunas muestras de productos de reacción también han sido analizadas con un espectrómetro de masas (VARIAN SATURN 2000) para identificar el mayor número de compuestos obtenidos tras la reacción.

4

Discusión de Resultados

Actualmente el método más empleado para la síntesis de aldehídos y alcoholes es la hidroformilación de olefinas con monóxido de carbono e hidrógeno, constituyendo, además, una de las aplicaciones industriales más importantes de los catalizadores homogéneos basados en metales de transición. Se trata de una reacción que se lleva a cabo en fase líquida y transcurre a presiones entre 200 y 450 bar y temperaturas entre 100 y 200ºC, en presencia de catalizadores de cobalto o rodio.

Debido a las diversas dificultades que implica el proceso de hidroformilación (catálisis homogénea, presiones elevadas, empleo de monóxido de carbono, …) surge la necesidad de desarrollar procesos alternativos de síntesis de compuestos orgánicos. En este sentido, los epóxidos son considerados intermedios de reacción de elevado interés en síntesis orgánica puesto que su isomerización genera como productos finales aldehídos, cetonas y/o alcoholes. Los epóxidos se generan fácilmente mediante la adición de oxígeno al doble enlace de las olefinas utilizando para ello agentes oxidantes (peroxiácidos, peróxido de hidrógeno o hidroperóxidos). En bibliografía se han publicado gran cantidad de trabajos relacionados con procesos de epoxidación de olefinas en fase líquida sobre catalizadores heterogéneos, tales como las zeolitas TS-1 y Ti-beta y el material mesoporoso Ti-MCM-41, utilizando peróxido de hidrógeno y alquilhidroperóxidos como agentes oxidantes.

La presente investigación tiene como objeto estudiar la posibilidad del desarrollo de un proceso catalítico que permita obtener compuestos carbonílicos o alcoholes de interés industrial a partir de epóxidos. El proceso se basa en el empleo de sistemas catalíticos heterogéneos que pueden dar lugar a la isomerización de epóxidos lineales terminales con la consiguiente formación del aldehído o alcohol correspondiente, por lo que se utilizarán diversos catalizadores en distintas condiciones de reacción. Inicialmente se planteó el estudio de la reacción de isomerización de 1,2-epoxioctano sobre diferentes sistemas catalíticos con la

finalidad de determinar el tipo de acidez y las propiedades texturales del catalizador más adecuadas para llevar a cabo el proceso.

Puesto que en diversos trabajos se ha puesto de manifiesto la gran influencia del disolvente en los procesos de isomerización de epóxidos en fase líquida (Sheldon y van Bekkum, 2001) se consideró importante tener en cuenta dicho aspecto en la optimización de las condiciones de operación del proceso. Por ello, una vez determinado el sistema catalítico más adecuado para llevar a cabo la isomerización de 1,2-epoxioctano se realizaron una serie de ensayos con objeto de estudiar la posible influencia del tipo de disolvente.

La optimización de las condiciones de reacción se realizó una vez seleccionados el sistema catalítico y el disolvente más adecuados para obtener el aldehído correspondiente. En un primer estudio se consideró la influencia de las relaciones catalizador/1,2-epoxioctano y disolvente/1,2-epoxioctano en la actividad catalítica y en la distribución molar de productos, para después realizar diversos estudios de la reacción de isomerización de 1,2-epoxioctano a diferentes temperaturas y tiempos de reacción.

Finalmente, se realizaron varios ensayos utilizando como substratos epóxidos de diversa naturaleza (1,2-epoxipentano, 2-metil-2,3-epoxibutano, óxido de estireno y óxido de isoforona) con el objeto de comparar los resultados con los obtenidos en la isomerización de 1,2-epoxioctano.

En las Tablas 7.4 a 7.16, 7.20, 7.24, 7.28 y 7.32 que aparecen en el apartado 7.3 del Apéndice se muestran los resultados obtenidos en las diversas reacciones de isomerización de epóxidos llevadas a cabo en el presente trabajo.

I. Propiedades fisicoquímicas de los sistemas catalíticos

Uno de los objetivos de este trabajo es el estudio del sistema catalítico más adecuado para llevar a cabo la isomerización de epóxidos lineales terminales en fase líquida con el fin de obtener elevados rendimientos a compuestos orgánicos de interés y evitar la formación de productos secundarios. Por ello, la etapa inicial de la presente investigación consistió en la síntesis y caracterización de diversos materiales porosos con diferentes propiedades catalíticas, susceptibles de ser utilizados en este tipo de procesos. Los materiales preparados pueden clasificarse en sólidos amorfos, zeolitas y materiales mesoestructurados. Los procedimientos y condiciones de síntesis utilizados han sido descritos en el apartado 3.1 de Técnicas y Procedimientos Experimentales.

La caracterización de los materiales sintetizados se ha llevado a cabo mediante diferentes técnicas, como espectroscopía de emisión atómica en plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES), difracción de rayos X (DRX), isotermas de adsorción/desorción de N_2 a 77K, microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM) y desorción térmica programada de NH_3 (DTP). El fundamento y condiciones de análisis de cada una de estas técnicas de caracterización han sido descritos en el apartado 3.2 de Técnicas y Procedimientos Experimentales.

En este apartado se presentan las propiedades fisicoquímicas y estructurales de los catalizadores preparados con el objeto de relacionarlas posteriormente con la actividad catalítica y distribución de productos obtenidas en las reacciones de isomerización.

4.1 Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores amorfos

La composición química y las principales propiedades fisicoquímicas de los catalizadores amorfos utilizados en la presente investigación se muestran en la Tabla 4.1. El xerogel amorfo SiO_2-TiO_2 fue sintetizado mediante el método sol-gel descrito en el apartado 3.1.2 (a). La síntesis se produce a partir de la hidrólisis ácida de los respectivos precursores de Si y Ti (tetraetilortosilicato, TEOS y tetra-n-butóxido de titanio, TNBT) y posterior gelificación básica con hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH). Este procedimiento permite preparar xerogeles amorfos con una elevada homogeneidad y dispersión del titanio en la sílice, así como controlar adecuadamente su composición y propiedades. La alúmina y el óxido mixto sílice-alúmina son sólidos amorfos proporcionados por las casas comerciales Merck y Südchemie, respectivamente.

Tabla 4.1. Catalizadores amorfos. Composición molar y propiedades fisicoquímicas.

Catalizador	SiO_2-TiO_2	Al_2O_3	SiO_2-Al_2O_3
Relación molar			
Si/Ti	52	-	-
Si/Al	-	-	15
Diámetro de poro (Å)	50	48	22-120
Área BET (m^2/g)	550	133	261
Volumen de poro (cm^3/g)[a]	0,81	0,29	1,04
Acidez (mmol/g)[b]	-	0,451	0,187
$T_{máximo}$ (ºC)[b]	-	260	284

[a]determinado a P/P_0=0,90
[b]determinada a partir de ensayos de desorción térmica programada de amoníaco

En la Figura 4.1 se muestran comparativamente las isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno a 77K de los tres sólidos amorfos, junto con las correspondientes distribuciones de tamaños de poro de cada uno de los catalizadores. Puede observarse que, tanto el xerogel de sílice/titanio como la muestra de alúmina, presentan una amplia distribución de tamaños de poro, con un diámetro de poro medio en torno a 50 Å. No obstante, es importante destacar que el xerogel de sílice/titanio posee un área superficial, así como un volumen de poro, bastante superior al obtenido con la muestra de alúmina (Tabla 4.1). El óxido mixto sílice-alúmina exhibe una distribución de tamaños de poro todavía más heterogénea, con diámetros comprendidos entre 22 y 120 Å que presenta dos máximos a 24 y 88 Å aproximadamente, lo que denota la gran irregularidad de la estructura porosa de este material. En cuanto al área superficial, este óxido posee un área BET intermedia entre las mostradas por el xerogel de sílice/titanio y la muestra de alúmina.

El carácter ácido de los materiales se ha determinado mediante desorción térmica programada de amoníaco. Los valores de acidez y temperatura de los máximos de desorción que aparecen en la Tabla 4.1 han sido calculados a partir de la cantidad de amoníaco retenido por cada una de las muestras (Figura 4.2). Se puede observar que el xerogel SiO_2-TiO_2 presenta una acidez prácticamente nula, de acuerdo con la ausencia de centros ácidos fuertes, pues este tipo de materiales se caracterizan por poseer acidez tipo Lewis débil. Sin embargo, como consecuencia de la presencia de átomos de aluminio en su estructura que dan lugar a la formación de centros ácidos fuertes tipo Lewis, las muestras de alúmina y sílice-alúmina presentan una capacidad de adsorción de amoníaco significativa. Los valores de los máximos de desorción de amoníaco de la Tabla 4.1 indican que estos materiales presentan una acidez de fuerza media.

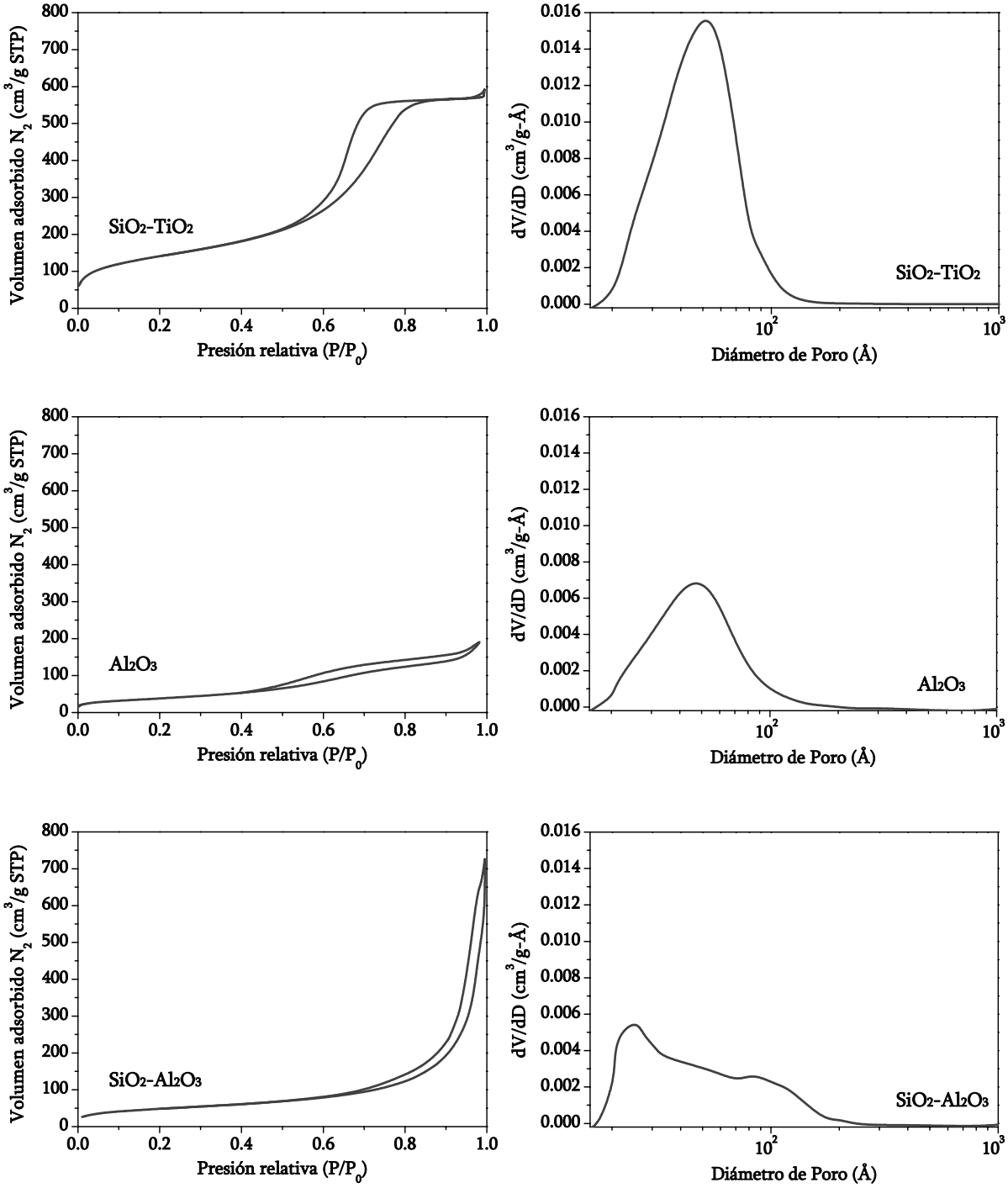


Figura 4.1. Catalizadores amorfos. Adsorción/desorción de N_2 a 77K: Isotermas y distribuciones de tamaños de poro.

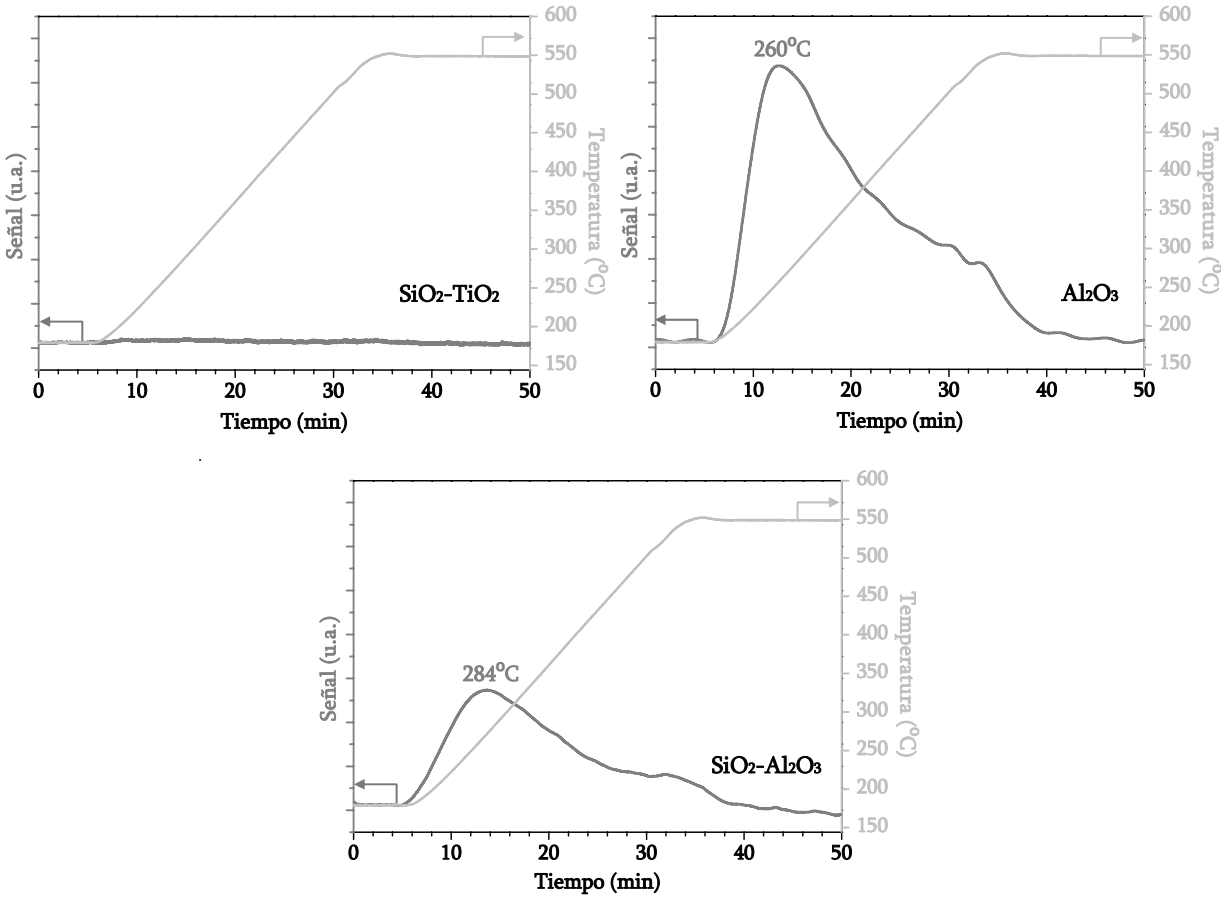


Figura 4.2. Catalizadores amorfos. Desorción térmica programada de NH_3.

4.2 Propiedades fisicoquímicas y estructurales de los catalizadores zeolíticos

En las Tablas 4.2 a 4.4 se muestran la composición química y las principales propiedades fisicoquímicas de los catalizadores zeolíticos empleados en la presente investigación y clasificados en zeolitas de tamaño de poro medio y zeolitas de tamaño de poro grande.

A partir de los procedimientos y condiciones de síntesis especificados en los apartados 3.1.1 a 3.1.3 se prepararon las zeolitas ZSM-5, TS-1 y Al-TS-1, que se caracterizan por poseer un tamaño de poro medio de aproximadamente 5,5 Å (Tabla 4.2) y estructura MFI. Se trata de materiales de alta cristalinidad, tal y como se observa en los difractogramas que se muestran en la Figura 4.3. Los tamices moleculares TS-1 y Al-TS-1 fueron sintetizados mediante impregnación a humedad incipiente de sólidos amorfos, preparados mediante el mismo procedimiento utilizado para generar el xerogel amorfo SiO_2-TiO_2 descrito en el apartado anterior, con la única diferencia que la síntesis de Al-TS-1 implica la preparación de un sólido amorfo de SiO_2-TiO_2-Al_2O_3. En cambio, la zeolita ZSM-5 se sintetizó mediante un procedimiento convencional que emplea etanol como promotor de cristalización y da lugar a la

formación del material en su forma sódica, por lo que posteriormente es necesario un tratamiento de intercambio iónico que permita obtener la forma ácida de la zeolita.

Los datos obtenidos a partir de las isotermas de adsorción/desorción de N_2 a 77K de los materiales que se presentan en la Tabla 4.2 muestran para las tres zeolitas propiedades texturales semejantes, con áreas BET de aproximadamente 500 m^2/g y volumen de microporos en torno a 0,17 cm^3/g.

Tabla 4.2. Zeolitas de tamaño de poro medio.
Composición molar y propiedades fisicoquímicas.

Catalizador	TS-1	ZSM-5	Al-TS-1
Relación molar			
Si/Ti	40	-	83
Si/Al	-	30	122
Diámetro de poro (Å)	5,4 x 5,4 5,1 x 5,7	5,4 x 5,4 5,1 x 5,7	5,4 x 5,4 5,1 x 5,7
Área BET (m^2/g)	525	495	490
Volumen de microporos (cm^3/g)[a]	0,18	0,17	0,19
Tamaño de cristal (µm)	0,5-0,7	5-7	0,3-0,4
Acidez (mmol/g)[b]	-	0,427	0,171
$T_{máximo}$ (ºC)[b]	-	358	331

[a]determinado a P/P_0=0,90
[b]determinada a partir de ensayos de desorción térmica programada de amoníaco

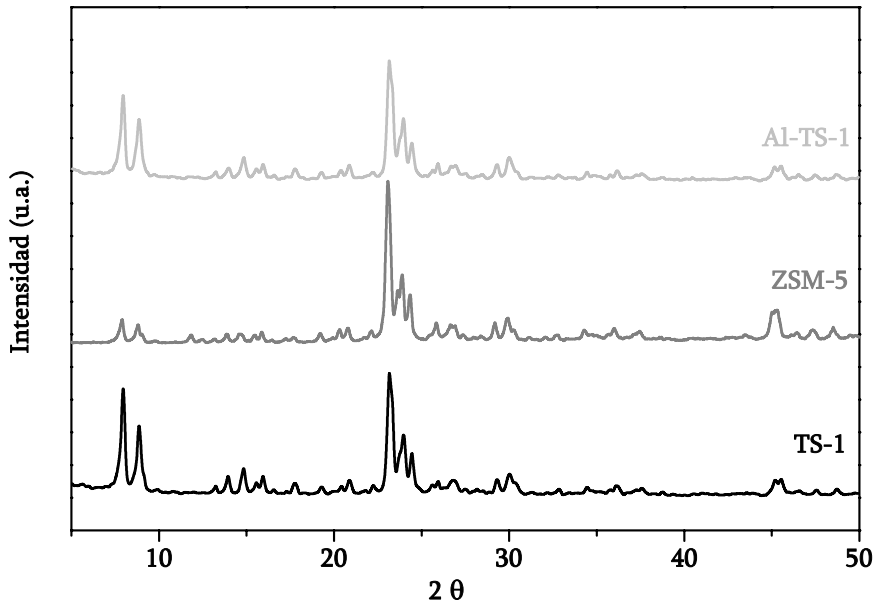


Figura 4.3. Zeolitas con estructura MFI. Difractogramas de rayos X.

La morfología y tamaño de los cristales de los tres tamices moleculares han sido determinados mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) (Figura 4.4). Las zeolitas TS-1 y Al-TS-1 presentan partículas con forma esférica pero, mientras que los cristales de TS-1 tienen un tamaño comprendido entre 0,5-0,7 μm, las partículas que constituyen la zeolita Al-TS-1 son de menor tamaño con valores entre 0,3-0,4 μm. Por el contrario, los cristales que conforman la zeolita ZSM-5 presentan una morfología diferente y un mayor tamaño. En la Figura 4.4 (b) se puede observar que los cristales de ZSM-5 poseen forma hexagonal con un tamaño entre 5-7 μm.

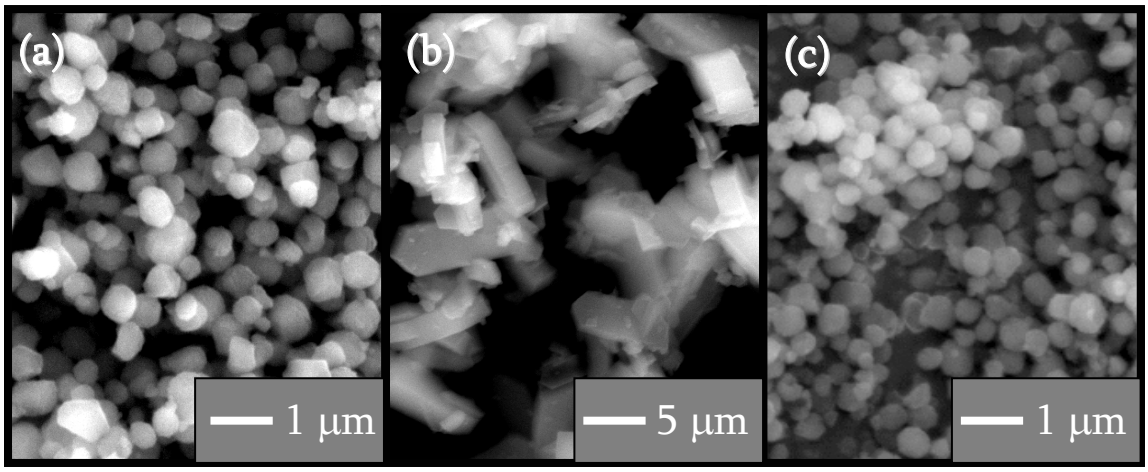


Figura 4.4. Zeolitas con estructura MFI. Microfotografías SEM:
(a) TS-1, (b) ZSM-5, (c) Al-TS-1.

En la Figura 4.5 se muestran las curvas de desorción térmica programada de amoníaco de los tres materiales zeolíticos, utilizadas para determinar el grado de acidez que aparece en la Tabla 4.2. Como era de esperar, la capacidad de adsorción de amoníaco del tamiz molecular TS-1 es nula, de acuerdo a la ausencia de átomos de aluminio y, por tanto, de centros ácidos fuertes. Sin embargo, la zeolita ZSM-5 presenta una capacidad de adsorción que se corresponde con el contenido de aluminio de dicha muestra, determinado por espectroscopía de emisión atómica en plasma. En el caso de la zeolita Al-TS-1 se obtiene un valor de acidez algo superior al que cabría esperar en función del contenido de aluminio presente en esta muestra. Los máximos de desorción de amoníaco obtenidos con las zeolitas ZSM-5 y Al-TS-1 (358 y 331ºC, respectivamente) son considerablemente superiores a los obtenidos con los catalizadores amorfos (260 y 284ºC), lo que indica que los materiales zeolíticos presentan centros ácidos de mayor fortaleza. Estos centros surgen de la sustitución isomórfica de átomos de silicio por átomos de aluminio en la estructura cristalina silícea, dando lugar a la aparición de centros ácidos tipo Brönsted.

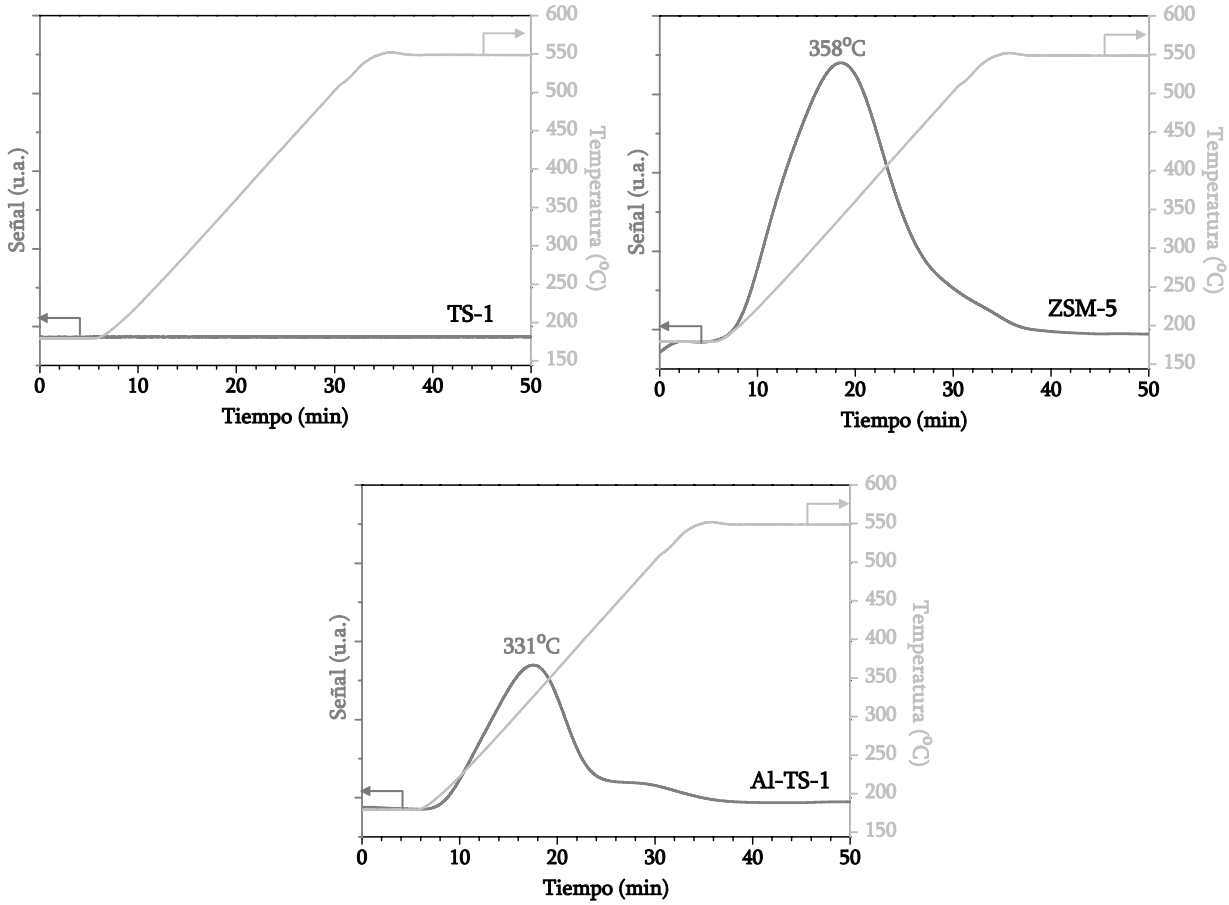


Figura 4.5. Zeolitas con estructura MFI. Desorción térmica programada de NH_3.

Debido a las posibles restricciones estéricas que pueden surgir al utilizar zeolitas de tamaño de poro medio como catalizadores en reacciones de isomerización de epóxidos, se han sintetizado y caracterizado zeolitas que poseen estructuras de mayor tamaño de poro (Tabla 4.3). Las zeolitas Al-Ti-Beta y Al-Beta se caracterizan por poseer un sistema tridimensional de canales de 12 miembros interconectados entre sí (estructura BEA) con dimensiones 5,7 x 7,5 Å y 5,6 x 6,5 Å. Estos materiales fueron sintetizados a partir de los métodos y condiciones de síntesis especificados en los apartados 3.1.4 y 3.1.5. El procedimiento de síntesis utilizado para preparar la zeolita Al-Ti-Beta se basa en la impregnación a humedad incipiente de sólidos amorfos de SiO_2-TiO_2 con una disolución acuosa del agente promotor (TEAOH al 20%), en la que previamente se han disuelto las especies de aluminio, y posterior cristalización hidrotérmica. En cambio, el tamiz Al-Beta se preparó tomando como base un procedimiento descrito en bibliografía (Camblor y col., 1998) transcurriendo la síntesis en medio neutro, debido a que se produce la neutralización del agente promotor de la estructura con una cantidad equimolecular de HF.

Tabla 4.3. Zeolitas de tamaño de poro grande.
Composición molar y propiedades fisicoquímicas.

Catalizador	Al-Ti-Beta	Al-Beta	Mordenita	USY
Relación molar				
Si/Ti	57	-	-	-
Si/Al	41	57	11	3,5
Diámetro de poro (Å)	5,6 x 6,5 5,7 x 7,5	5,6 x 6,5 5,7 x 7,5	6,5 x 7,0	7,4
Área BET (m^2/g)	552	567	535	436
Volumen de microporos (cm^3/g)[a]	0,23	0,26	0,23	0,19
Tamaño de cristal (μm)	0,2-0,3	7-9	0,4-1	0,7-1
Acidez (mmol/g)[b]	0,474	0,201	0,556	0,369
$T_{máximo}$ (ºC)[b]	319	285	408	277

[a]determinado a P/P_0=0,90
[b]determinada a partir de ensayos de desorción térmica programada de amoníaco

Los materiales obtenidos a partir de ambos métodos presentan el difractograma típico de la estructura BEA, indicando su elevada cristalinidad (Figura 4.6). No obstante, la muestra sintetizada por el método fluoruro presenta una mayor resolución en las reflexiones mostradas en el difractograma de rayos X, lo que podría ser consecuencia del mayor tamaño de cristal que posee en comparación con la zeolita Al-Ti-Beta (Tabla 4.3). Aunque, también puede deberse a la ausencia de defectos estructurales (grupos $Si\text{-}O^-$ o Si-OH) en el interior de los cristales como consecuencia de la presencia de aniones F^- en el medio de síntesis que compensan la carga positiva de los cationes TEA^+. Por el contrario, el tamiz Al-Ti-Beta, sintetizado mediante impregnación de sólidos amorfos, presenta una elevada concentración de grupos silanoles internos y en superficie debido a que la carga positiva de los cationes TEA^+ únicamente puede ser compensada por especies $Si\text{-}O^-$.

La presencia o ausencia de defectos estructurales implica importantes diferencias con respecto al carácter hidrofóbico/hidrofílico de estas zeolitas. El elevado contenido de grupos silanoles que presenta la zeolita Al-Ti-Beta le confiere un gran carácter hidrofílico que posibilitaría una elevada adsorción de compuestos polares como el agua. En cambio, el tamiz Al-Beta sintetizado por el método fluoruro no posee apenas defectos en su estructura por lo que la nula presencia de grupos silanoles confiere a este material un carácter hidrófobo que dificulta la adsorción de agua.

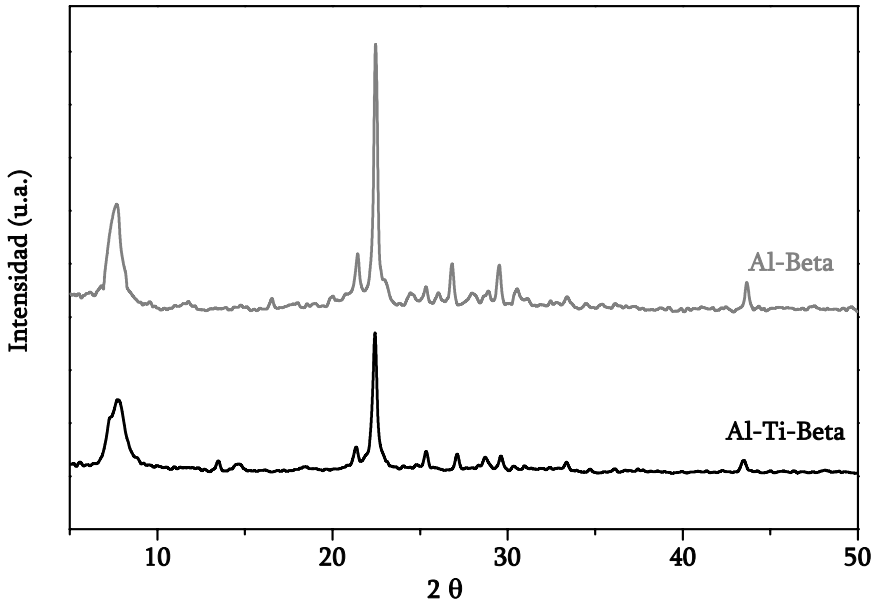


Figura 4.6. Zeolitas con estructura BEA. Difractogramas de rayos X.

A pesar de que ambas zeolitas poseen la misma estructura y similares propiedades texturales (áreas BET y volumen de microporos en torno a 560 m^2/g y 0,25 cm^3/g, respectivamente) presentan diferencias significativas en cuanto a la morfología y el tamaño de sus cristales. En la Figura 4.7 se muestran las fotografías de los tamices moleculares Al-Ti-Beta y Al-Beta obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Puede observarse que, mientras la zeolita Al-Ti-Beta presenta cristales de forma esférica con tamaños de cristal entre 0,2-0,3 μm, los cristales de la zeolita Al-Beta poseen una morfología cúbica con tamaños entre 7-9 μm. El mayor tamaño de cristal de la zeolita Al-Beta se atribuye al medio neutro en que transcurre el proceso de cristalización.

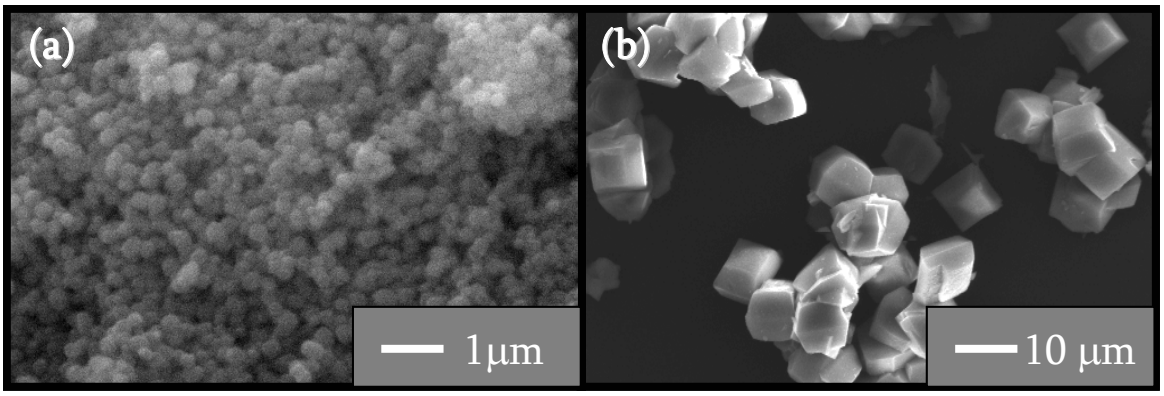


Figura 4.7. Zeolitas con estructura BEA. Microfotografías SEM:
(a) Al-Ti-Beta, (b) Al-Beta.

Junto con los tamices moleculares Al-Ti-Beta y Al-Beta han sido caracterizadas las zeolitas comerciales mordenita y zeolita Y ultraestable (USY), proporcionadas por Zeolyst y Grace, respectivamente. Se trata de materiales microporosos que se caracterizan por poseer un elevado contenido en aluminio con respecto al resto de zeolitas utilizadas en este trabajo y por incluirse dentro del grupo de zeolitas de tamaño de poro grande. La mordenita posee un sistema unidimensional de canales de dimensiones 6,5 x 7,0 Å (estructura MOR), mientras que la estructura FAU correspondiente a la zeolita USY está formada por una cavidad central de gran tamaño (12 Å) que se enlaza con las unidades siguientes mediante un sistema tridimensional de canales de 7,4 Å de diámetro. Ambas zeolitas presentan una elevada cristalinidad, como puede deducirse a partir de los difractogramas que se muestran en la Figura 4.8. Las fotografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) de estos materiales muestran cristales de diferente morfología en cada caso (Figura 4.9). Mientras que la zeolita USY presenta cristales con formas poliédricas y un tamaño comprendido entre 0,7-1 μm, los cristales de mordenita poseen una morfología muy heterogénea de agregados de partículas de diferentes formas con un tamaño en el intervalo 0,4-1 μm.

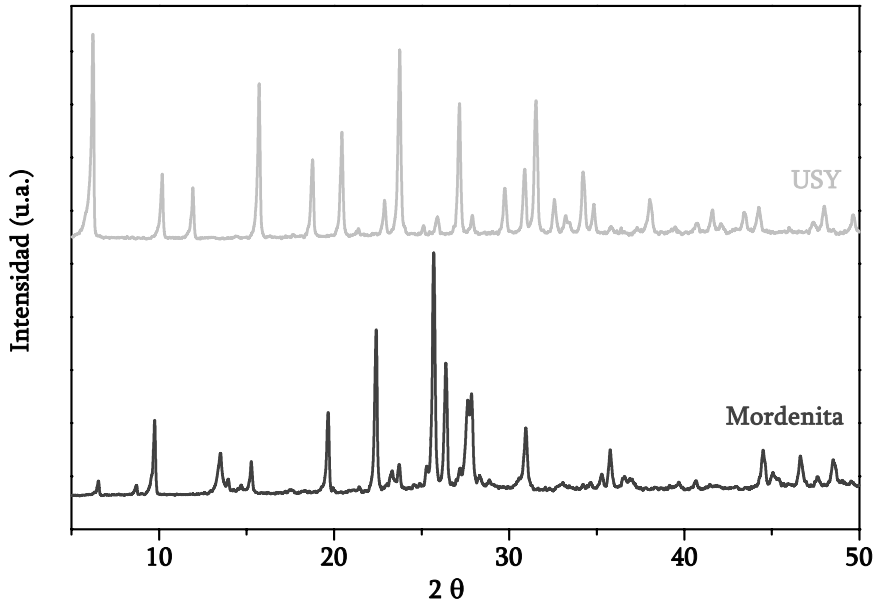


Figura 4.8. Zeolitas con estructura MOR y FAU. Difractogramas de rayos X.

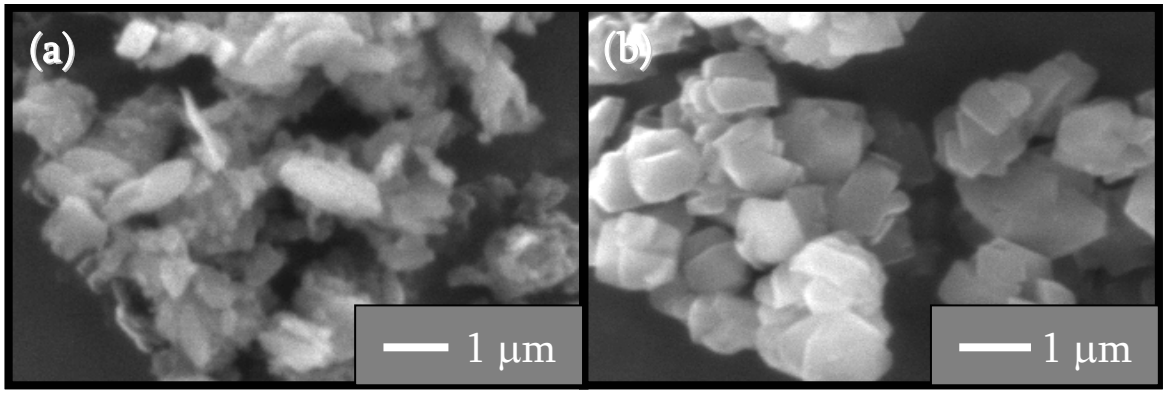


Figura 4.9. Zeolitas con estructura MOR y FAU. Microfotografías SEM: (a) Mordenita, (b) USY.

Resulta interesante comparar el carácter ácido de las zeolitas de tamaño de poro grande utilizadas en la presente investigación, determinado mediante desorción térmica programada de amoníaco. En la Tabla 4.3 aparecen los valores de acidez obtenidos a partir de las curvas de desorción de amoníaco representadas en la Figura 4.10 junto con los máximos de desorción de cada una de ellas.

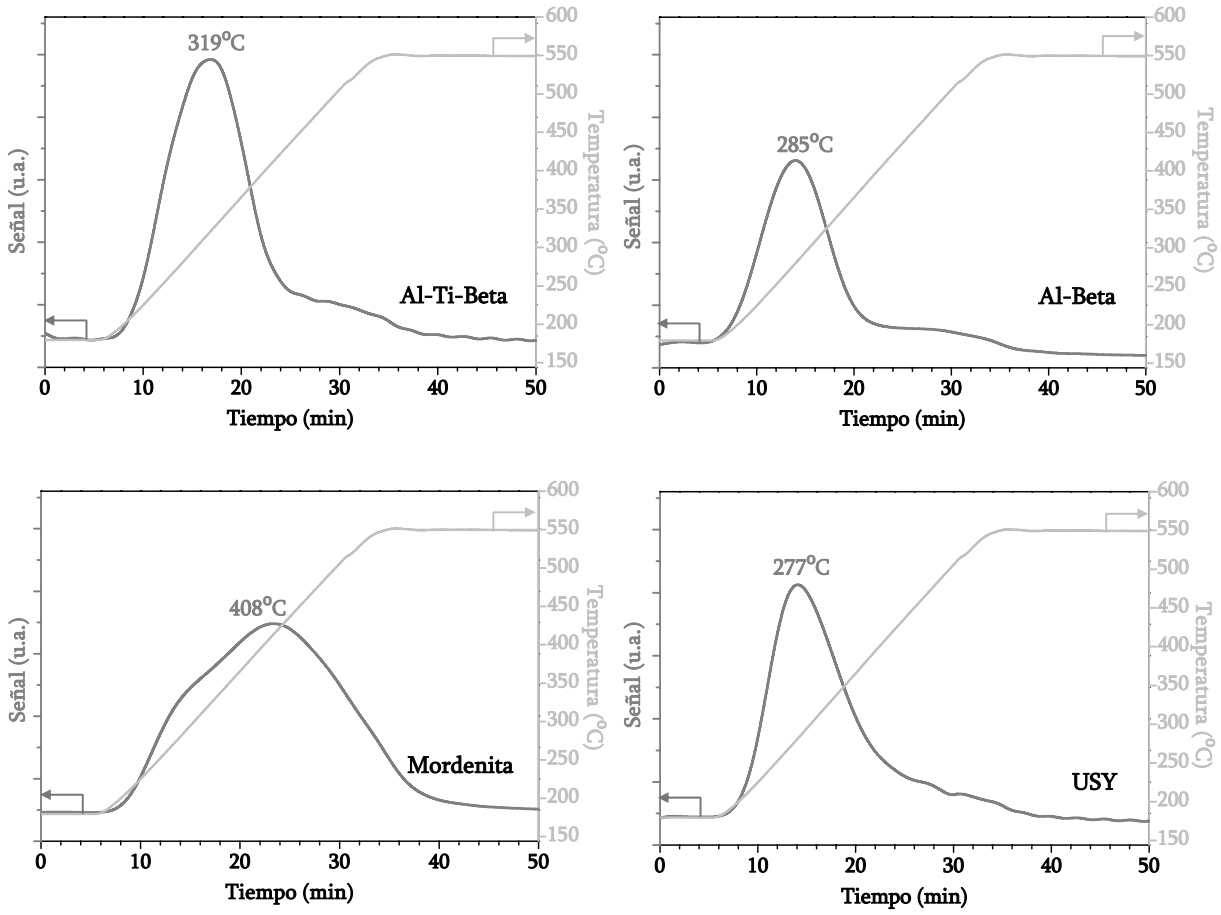


Figura 4.10. Zeolitas con estructura BEA, MOR y FAU.
Desorción térmica programada de NH_3.

Las capacidades de adsorción de amoníaco mostradas por las zeolitas mordenita y USY son muy inferiores a los valores que podría esperarse considerando las relaciones molares Si/Al que poseen, ya que, su elevado contenido en aluminio debería implicar la formación de gran cantidad de centros ácidos tipo Brönsted. Tal y como indica el máximo de desorción de amoníaco de la zeolita USY (277°C), su carácter ácido es similar al mostrado por los materiales amorfos, por lo que puede concluirse que presenta una acidez de fuerza media, considerablemente inferior a la obtenida frecuentemente con zeolitas ácidas como por ejemplo las zeolitas ZSM-5 y Al-TS-1. Como consecuencia de ello, podría considerarse la posibilidad de la presencia de cierta proporción de centros ácidos de reducida fuerza ácida en su estructura. Si dichos centros son lo suficientemente débiles como para permitir que la desorción de las moléculas de amoníaco que interactúan con ellos se produzca a una temperatura inferior a 180°C no aparecerían reflejados en la curva de desorción mostrada en la Figura 4.10, ya que,

dicha curva muestra la desorción térmica programada de amoníaco que se produce entre 180 y 550ºC. Por tanto, este hecho explicaría que la zeolita USY, al poseer cierta proporción de centros ácidos no detectados en las condiciones de análisis empleadas, presente un carácter ácido considerablemente inferior al esperado con respecto a su contenido en aluminio. Sin embargo, la mordenita posee los centros ácidos de mayor fortaleza con un máximo de desorción de amoníaco a 408ºC, por lo que no resulta probable la presencia de centros ácidos débiles en su estructura. De hecho, la mordenita presenta un mayor carácter ácido que la zeolita USY, a pesar de poseer una menor proporción de aluminio. En este caso, es importante tener en cuenta que, aunque habitualmente se considera que la estructura de la mordenita está constituida por un único sistema de canales de 12 miembros con dimensiones de 6,5 x 7,0 Å, éstos, en realidad, se encuentran interconectados entre sí por medio de otro sistema de canales de menor tamaño (3,4 x 4,8 Å). De esta forma, la capacidad de adsorción de amoníaco de la mordenita podría estar condicionada por la presencia de átomos de aluminio no accesibles en su estructura, fundamentalmente en el sistema de canales de menor tamaño y que, por tanto, no actuarían como centros ácidos activos.

Por otro lado, la zeolita Al-Beta presenta un carácter ácido de fortaleza media ($T_{máximo}$=285ºC) similar al obtenido con los materiales amorfos y la zeolita USY. Sin embargo, el máximo de desorción de amoníaco de la zeolita Al-Ti-Beta (319ºC) indica la presencia de centros ácidos con una fortaleza equivalente a la presentada por las zeolitas ZSM-5 y Al-TS-1.

Finalmente, se sintetizaron y caracterizaron otros dos materiales zeolíticos de tamaño de poro grande denominados Zn-Beta y Zn-VPI, con estructuras BEA y VET respectivamente, cuya particularidad reside en que incorporan zinc en su estructura en lugar de aluminio, como el resto de zeolitas sintetizadas (Tabla 4.4). El interés por estos materiales surge a partir de los buenos resultados, en cuanto a actividad y selectividades, obtenidos en procesos de isomerización de epóxidos cuando se utiliza el catalizador homogéneo $ZnCl_2$. Ambos materiales son zincosilicatos microporosos obtenidos a partir de la sustitución isomórfica de átomos de silicio por átomos de zinc en una red silícea, cuyas síntesis se han llevado a cabo mediante el mismo procedimiento, especificado en el apartado 3.1.6. Este consiste en la preparación inicial de un hidrogel que contiene, además de la fuente de sílice, cationes de Li^+, Zn^{2+} y TEA^+, cuyas concentraciones son críticas en el proceso de cristalización. Posteriormente, la síntesis del zincosilicato se produce mediante cristalización hidrotérmica, determinando el tiempo de síntesis la estructura final del mismo. De esta forma, un tiempo de síntesis de 164 horas da lugar a un producto cristalino con estructura BEA, mientras que si el tiempo de síntesis se amplía a 264 horas se obtiene fundamentalmente un zincosilicato con estructura VET, como puede determinarse a partir de los difractogramas de rayos X representados en la Figura 4.11.

Tabla 4.4. Zincosilicatos. Composición molar y propiedades fisicoquímicas.

Catalizador	Zn-Beta	Zn-VPI
Relación molar Si/Zn	16	24
Diámetro de poro (Å)	5,6 x 6,5 5,7 x 7,5	5,9 x 5,9
Área BET (m^2/g)	495	450
Volumen de microporos (cm^3/g)[a]	0,22	0,19
Tamaño de cristal (μm)	0,8-1,1	1-1,4
Acidez (mmol/g)[b]	0,107	0,032
$T_{máximo}$ (ºC)[b]	247	231

[a]determinado a P/P_0=0,90
[b]determinada a partir de ensayos de desorción térmica programada de amoníaco

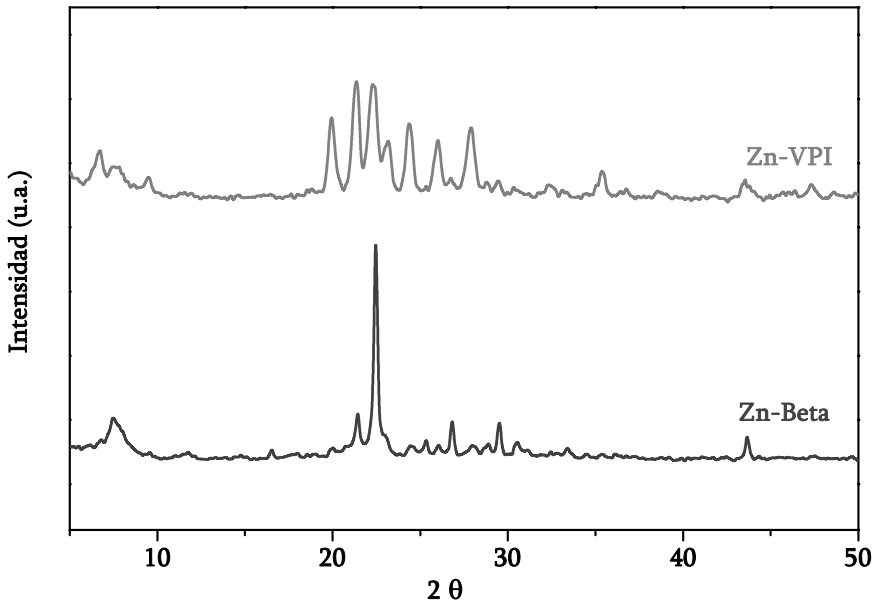


Figura 4.11. Zincosilicatos. Difractogramas de rayos X.

En la Figura 4.12 se muestran microfotografías de ambos zincosilicatos obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), observándose diferencias significativas en cuanto a la morfología y el tamaño de los cristales de ambas muestras. En relación a las fotografías del zincosilicato Zn-Beta mostradas en la Figura 4.12 (a), es importante resaltar la coexistencia de dos tipos de cristales: uno con morfología cúbica bien definida y tamaño medio próximo a 1 μm, y el otro con forma irregular y una amplia distribución de tamaños de cristal. En cambio la morfología de las partículas de la muestra Zn-VPI se corresponde con formas

aciculares cuya longitud oscila entre 1-1,4 μm (Figura 4.12 (b)). A su vez, puede observarse que esta muestra no es totalmente pura en la fase Zn-VPI, sino que existe una pequeña cantidad de partículas correspondientes a la fase Zn-Beta, lo que puede deducirse a partir del difractograma de rayos X de la muestra Zn-VPI representado en la Figura 4.11, donde se observan ciertas reflexiones pertenecientes a la estructura BEA.

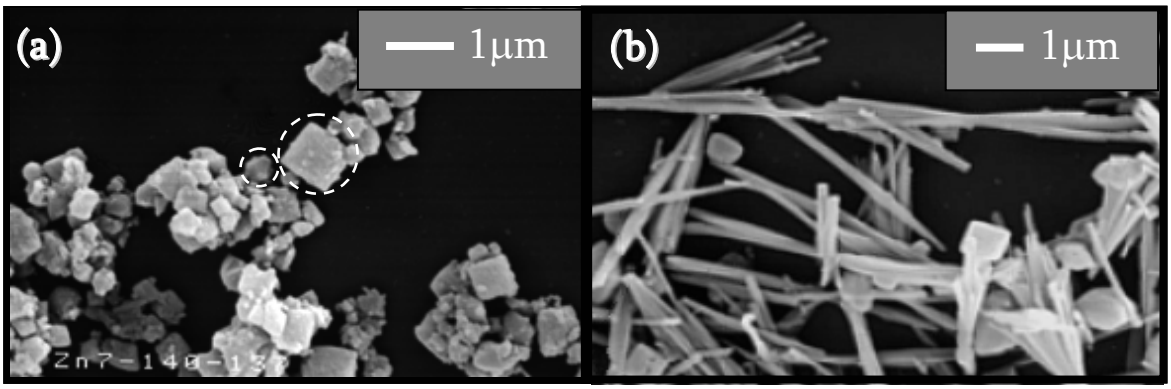


Figura 4.12. Zincosilicatos. Microfotografías SEM:
(a) Zn-Beta, (b) Zn-VPI.

A pesar de la gran cantidad de zinc que incorporan en su estructura, el carácter ácido de estos zincosilicatos es muy bajo (Tabla 4.4) siendo considerablemente inferior al obtenido con los materiales amorfos caracterizados en el apartado 4.1. En la Figura 4.13 se representan las curvas obtenidas a partir de la desorción térmica programada de amoníaco de estos materiales y utilizadas para determinar su acidez. A partir de las mismas puede determinarse que los máximos de desorción obtenidos con las muestras Zn-Beta y Zn-VPI son 247 y 231ºC, respectivamente, resultando ser inferiores a los obtenidos con los materiales amorfos. Estos resultados indican que los centros ácidos generados a partir de la incorporación de zinc en una estructura silícea poseen una fuerza ácida inferior a la que poseen los centros en materiales amorfos, asociados a especies de aluminio.

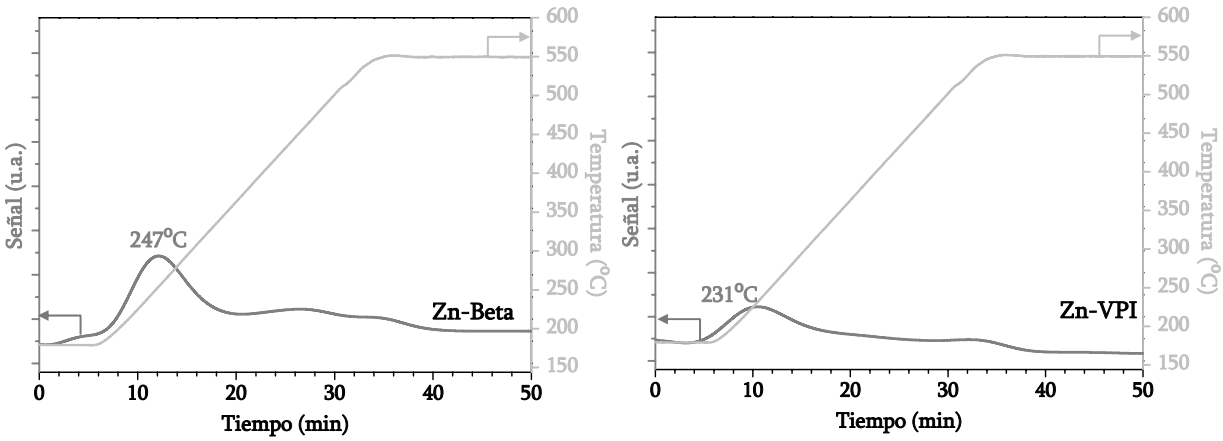


Figura 4.13. Zincosilicatos. Desorción térmica programada de NH_3.

4.3 Propiedades fisicoquímicas y estructurales de los catalizadores mesoestructurados

Los materiales tipo MCM-41 son silicatos/aluminosilicatos amorfos formados por un conjunto uniforme de canales con ordenación hexagonal sin interconexión entre los mismos, cuyo diámetro puede variarse en el intervalo 1,5-10 nm en función de las condiciones de síntesis. Se ha sintetizado un material totalmente silíceo (MCM-41 (SG)) junto con dos materiales que incorporan aluminio en su estructura (Al-MCM-41 (SG) y Al-MCM-41 (HT)). La síntesis de los materiales MCM-41 (SG) y Al-MCM-41 (SG) se llevó a cabo mediante el método sol-gel a temperatura ambiente descrito en el apartado 3.1.7.2, mientras que en la síntesis del material Al-MCM-41 (HT) se empleó un procedimiento hidrotérmico en medio básico, cuyas condiciones de síntesis han sido detalladas en el apartado 3.1.7.1.

Por otro lado, los materiales tipo SBA-15 también son sólidos mesoporosos cuya estructura se caracteriza por presentar un sistema de canales unidireccionales de tamaño uniforme empaquetados de forma hexagonal. No obstante, es habitual que la estructura SBA-15 implique la presencia de microporosidad en las paredes de sílice de los materiales, proporcionando a su vez cierta conexión entre los canales mesoestructurados. Las principales diferencias entre este tipo de material con los que presentan una estructura MCM-41 se encuentran en un mayor tamaño de poro (4,6-30 nm) y gruesos espesores de pared (3,1-6,4 nm), lo que les proporciona una mayor estabilidad hidrotérmica. También es importante destacar que los materiales tipo SBA-15 presentan una superficie específica considerablemente inferior a la de los materiales tipo MCM-41. Se han sintetizado dos materiales con estructura SBA-15, uno puramente silíceo (SBA-15 (SG)) y un material que incorpora aluminio en su estructura (Al-SBA-15 (SG)). El procedimiento de síntesis utilizado en ambos casos, detallado en el apartado 3.1.8, toma como referencia el método utilizado para la síntesis de los materiales MCM-41 (SG) y Al-MCM-41 (SG).

La composición química y las principales propiedades fisicoquímicas de los catalizadores mesoestructurados utilizados en la fase inicial de la presente investigación se muestran en las Tablas 4.5 y 4.6.

Tabla 4.5. Materiales mesoestructurados tipo MCM-41.
Composición molar y propiedades fisicoquímicas

Catalizador	MCM-41 (SG)	Al-MCM-41 (SG)	Al-MCM-41 (HT)
Relación molar Si/Al	-	39	36
Diámetro de poro (Å)	20	21	23,5
Área BET (m^2/g)	1111	1087	1015
Volumen de poros (cm^3/g)[a]	0,80	0,68	0,62
Acidez (mmol/g)[b]	-	0,282	0,181
$T_{máximo}$ (ºC)[b]	-	266	275

[a]determinado a P/P_0=0,90
[b]determinada a partir de ensayos de desorción térmica programada de amoníaco

Tabla 4.6. Materiales mesoestructurados tipo SBA-15.
Composición molar y propiedades fisicoquímicas

Catalizador	SBA-15 (SG)	Al-SBA-15 (SG)
Relación molar Si/Al	-	76
Diámetro de poro (Å)	68	50
Área BET (m^2/g)	621	550
Volumen de poros (cm^3/g)[a]	0,77	0,49
Acidez (mmol/g)[b]	-	0,186
$T_{máximo}$ (ºC)[b]	-	284

[a]determinado a P/P_0=0,90
[b]determinada a partir de ensayos de desorción térmica programada de amoníaco

El tipo de configuración estructural en solo dos direcciones que caracteriza a los materiales mesoporosos permite la obtención de patrones de difracción sencillos con reflexiones a bajo ángulo. En la Figura 4.14 se muestran los difractogramas de los materiales mesoestructurados, en los que se observa la presencia de un pico muy acusado a ángulos bajos procedente de la reflexión principal de los planos (100), de bastante amplitud si se compara con los picos de difracción habituales en materiales zeolíticos, mucho más abundantes y estrechos. Junto con la reflexión principal suelen observarse otros picos de intensidad muy inferior situados a ángulos superiores, procedentes de otras reflexiones. No obstante, en ocasiones no se aprecian, como sucede en el caso de los materiales MCM-41 (SG), Al-MCM-41 (SG) y Al-SBA-15 (SG), lo que puede deberse a un peor ordenamiento de la estructura mesoporosa del material por una disposición aleatoria de los canales o a un ensanchamiento de la señal debido a efectos del pequeño tamaño de partícula (Tanev y col., 1995) que provocan su dilución en el ruido de fondo. Igualmente, es importante indicar que la incorporación de aluminio en este tipo de estructuras, tanto MCM-41 como SBA-15, generalmente conduce a un peor ordenamiento de la estructura mesoporosa.

A la vista de la Figura 4.14 se pueden apreciar importantes diferencias entre los materiales mesoestructurados sintetizados. Las reflexiones correspondientes a los materiales tipo MCM-41 aparecen a ángulos más elevados, indicando una mayor proximidad entre los diferentes planos que constituyen cada material. Asimismo, los materiales MCM-41 (SG) y Al-MCM-41 (SG) presentan un pico de difracción mucho más ancho y a mayores ángulos con respecto al obtenido con el material Al-MCM-41 (HT). La mayor anchura del pico puede ser consecuencia de un reducido tamaño de partícula o de un mayor grado de desorden estructural de los materiales sintetizados por el método sol-gel, mientras que la reflexión a mayores ángulos implica espaciados interplanares inferiores a los de los materiales sintetizados por el método hidrotérmico. Por otro lado, los materiales con estructura SBA-15 muestran, al igual que el

material Al-MCM-41 (HT), un pico de difracción mucho más nítido, probablemente como resultado de una disposición más regular de sus poros. Además, el ángulo de reflexión obtenido es inferior al observado con los materiales MCM-41 indicando espaciados más elevados y, por tanto, mayores distancias interplanares.

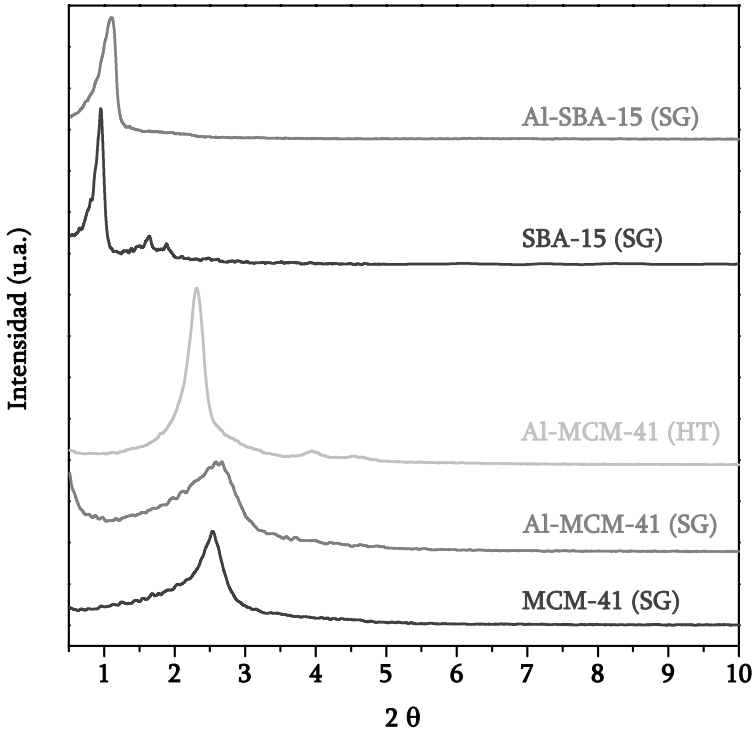


Figura 4.14. Materiales mesoestructurados tipo MCM-41 y SBA-15. Difractogramas de rayos X.

Las isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno a 77 K de las muestras tipo MCM-41, recogidas en la Figura 4.15, poseen una forma característica que se encuadra dentro de las correspondientes al grupo IV de la clasificación de la IUPAC, clásica de materiales mesoporosos. Presentan una subida muy nítida hasta presiones relativas de 0,1 que se asigna a la adsorción en monocapa en el interior de los poros. Posteriormente, a mayores presiones relativas, se produce un punto de inflexión que es indicativo del fenómeno de condensación capilar en mesoporos, cuya posición depende del tamaño de poro del material, de tal forma que suele situarse dentro del rango P/P_0=0,15-0,4. La magnitud del salto se relaciona con el volumen de mesoporos del material. Una vez concluida la condensación capilar, se observa una zona de adsorción reducida a elevadas presiones relativas, correspondiente a la adsorción en multicapa sobre la superficie externa de los cristales. Finalmente, por encima de presiones relativas de 0,9 suele observarse (no siempre) un ascenso brusco de la adsorción que se atribuye a la condensación en los huecos interparticulares, es decir, en los reducidos espacios existentes entre partículas.

Las isotermas de adsorción de los materiales Al-MCM-41 (SG) y Al-MCM-41 (HT) indican que, a pesar de poseer la misma estructura y similar contenido de aluminio, presentan diferencias con respecto a sus propiedades texturales. Así, el material Al-MCM-41 (HT) apenas presenta adsorción sobre la superficie externa de los cristales ni condensación interparticular,

fenómenos que sí son observados en el material sintetizado mediante el método sol-gel. Por otra parte, el material silíceo MCM-41 (SG) muestra una mayor capacidad de adsorción, de ahí que su volumen de poros sea considerablemente superior, indicando que la incorporación de aluminio en la estructura MCM-41 conduce a una disminución de la capacidad de adsorción de estos materiales.

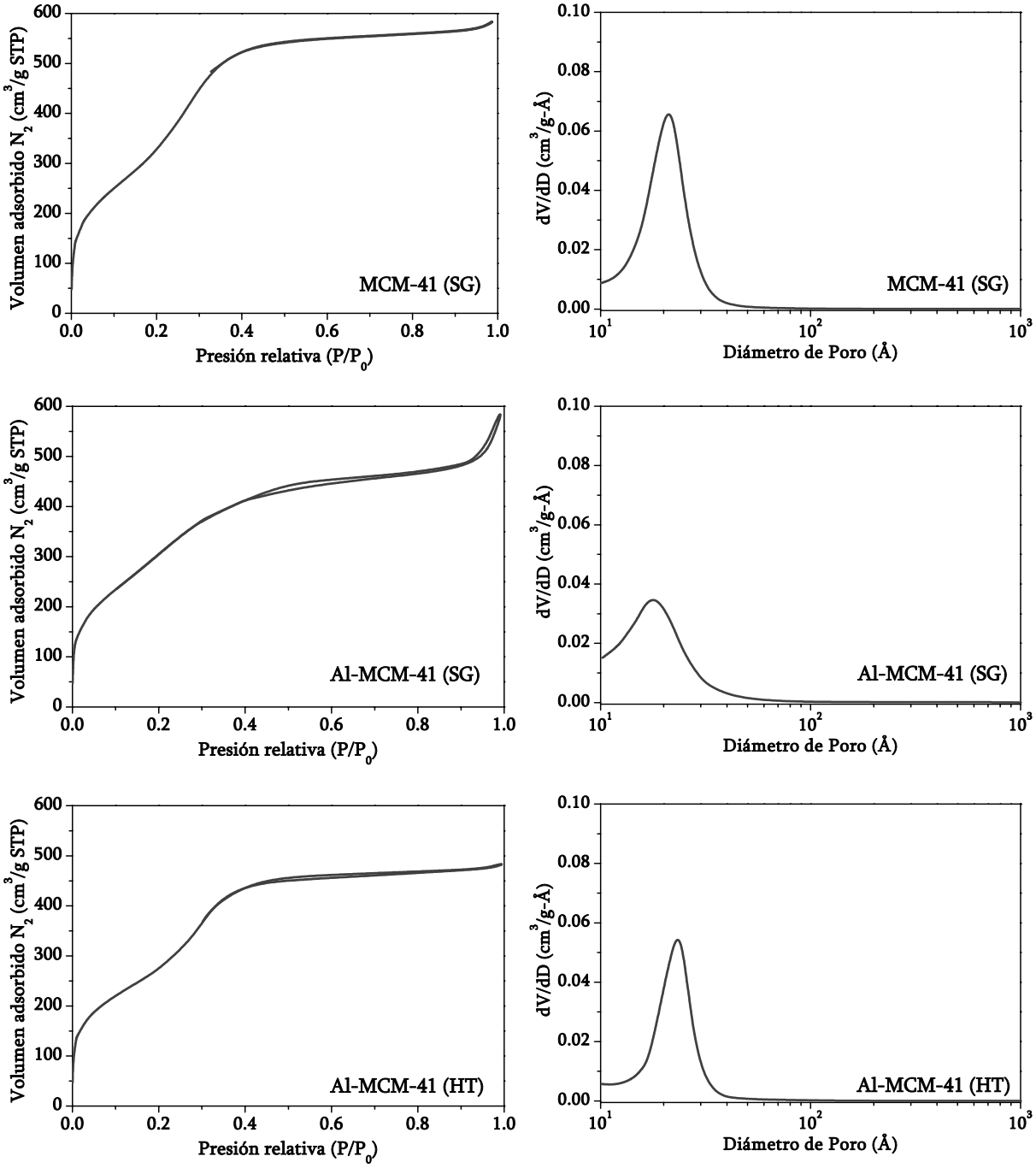


Figura 4.15. Materiales mesoestructurados tipo MCM-41. Adsorción/desorción de N_2 a 77K: Isotermas y distribuciones de tamaños de poro.

Los materiales SBA-15 (SG) y Al-SBA-15 (SG) también presentan isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno a 77 K correspondientes al grupo IV de la clasificación de la IUPAC (Figura 4.16). La descripción de estas isotermas permite distinguir claramente tres regiones equivalentes a las observadas en las isotermas de las muestras tipo MCM-41: i) adsorción en monocapa-multicapa hasta presiones relativas de 0,4, ii) condensación capilar y iii) adsorción en multicapa sobre la superficie externa de los cristales. Pero, en comparación con los materiales con estructura MCM-41, las isotermas de los materiales tipo SBA-15 presentan un marcado ciclo de histéresis y el fenómeno de condensación capilar se produce a mayores presiones relativas (P/P_0 ~ 0,6-0,7). Además, en este caso se observa claramente que la incorporación de aluminio en la estructura SBA-15 conduce a una drástica disminución de la capacidad de adsorción y del volumen de poro del material.

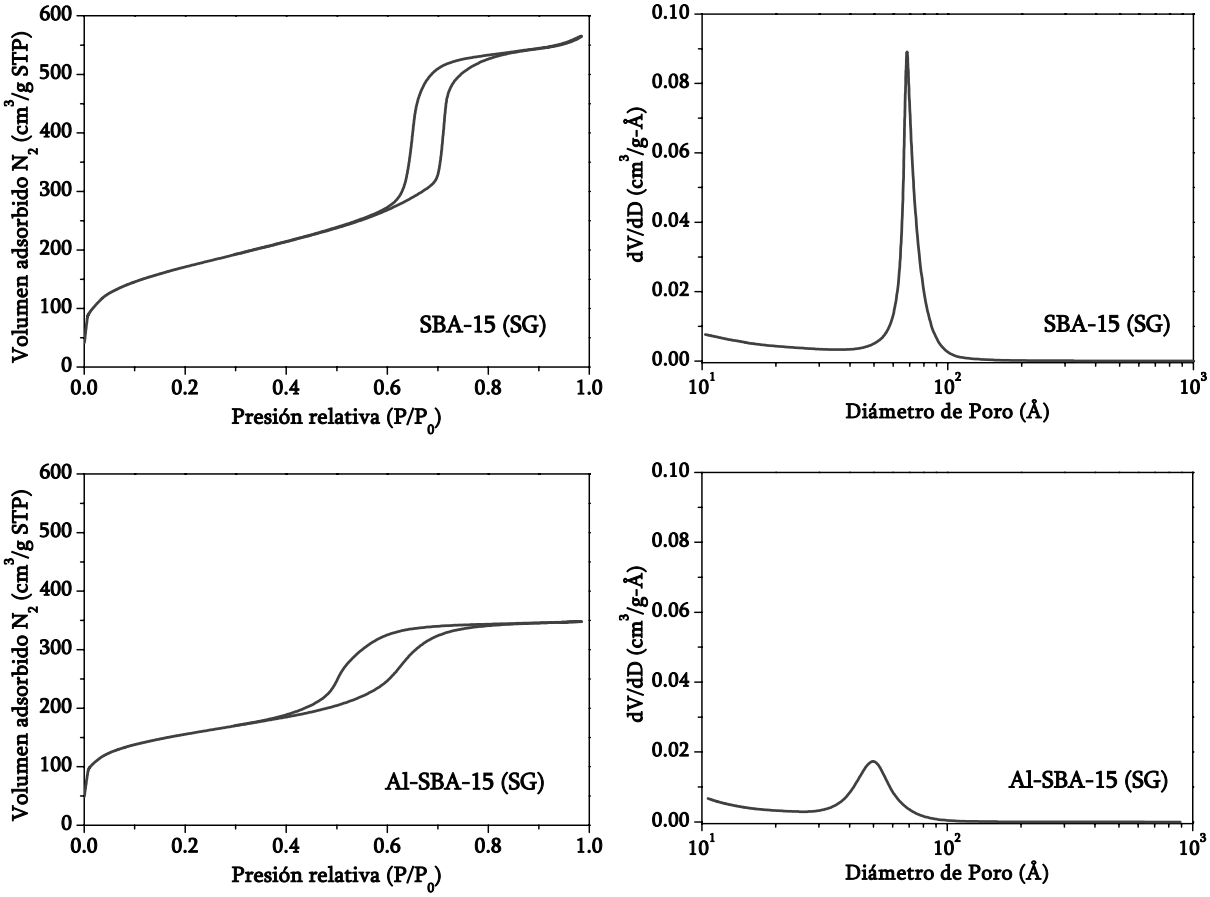


Figura 4.16. Materiales mesoestructurados tipo SBA-15. Adsorción/desorción de N_2 a 77K: Isotermas y distribuciones de tamaños de poro.

En la Figura 4.15 se muestran, junto con las isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno, las distribuciones de tamaños de poro de los materiales mesoestructurados tipo MCM-41. En ella se observa como los materiales MCM-41 sintetizados por el método sol-gel presentan una distribución de tamaños de poro más ancha que la muestra sintetizada mediante el método hidrotérmico, así como un menor diámetro de poro (20 y 21 Å), confirmando los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X que indicaban que estas muestras presentaban menores espaciados. Además, es importante destacar que el tamaño de poro de los

materiales tipo MCM-41 sol-gel se encuentra en el límite entre micro-mesoporososidad. Asimismo, la mayor uniformidad de tamaños de poro del material Al-MCM-41 (HT) también coincide con los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X que mostraban un mayor ordenamiento de esta muestra. Por otro lado, en la Figura 4.16 puede observarse la distribución de tamaños de poro de los materiales SBA-15 (SG) y Al-SBA-15 (SG). Como era de esperar, estos materiales presentan tamaños de poro muy superiores a los obtenidos con los materiales MCM-41, con diámetros de 68 y 50 Å, respectivamente. No obstante, el material Al-SBA-15 (SG) posee un menor tamaño de poro y una distribución más ancha en comparación con el material puramente silíceo SBA-15 (SG).

Los valores de las áreas BET y volúmenes de poros de cada una de las muestras, determinados a partir de las isotermas de adsorción de nitrógeno (Tablas 4.5 y 4.6), confirman que los materiales tipo MCM-41 presentan mayores áreas superficiales y volúmenes de poros que aquellos con estructura SBA-15, a pesar de poseer un menor diámetro de poro. Esta diferencia se debe, fundamentalmente, al mayor espesor de pared que presentan los materiales SBA-15, así como a la existencia de microporos en las paredes de sílice que conectan algunos de los canales mesoporosos de la estructura SBA-15 (Kruk y col., 2000; Ryoo y col., 2000; Göltner y col., 2001; van Grieken y col, 2003).

El carácter ácido de estos materiales se ha determinado, al igual que en el resto de sistemas catalíticos, mediante desorción térmica programada de amoníaco. En las Tablas 4.5 y 4.6 aparecen los valores de acidez y los máximos de desorción de amoníaco determinados a partir de las curvas de desorción mostradas en la Figura 4.17. Se puede observar que los catalizadores Al-MCM-41 (SG), Al-MCM-41 (HT) y Al-SBA-15 (SG) presentan varios máximos de desorción de amoníaco, de tal forma que, además de un máximo principal a una temperatura de 266, 275 y 284ºC, respectivamente, muestran máximos de desorción a temperaturas próximas a 550ºC. La aparición de estos máximos a elevadas temperaturas podría atribuirse a la presencia de centros ácidos de elevada fortaleza que implicarían una elevada interacción con las moléculas de amoníaco adsorbidas en ellos. No obstante, es necesario considerar que al someter a materiales mesoestructurados tipo MCM-41 y SBA-15 a elevadas temperaturas suelen producirse fenómenos de deshidroxilación, con la consiguiente perdida de moléculas de agua, que podrían quedar reflejados en los ensayos de desorción térmica de amoníaco mediante la aparición de máximos de desorción a 500-550ºC. Por ello, resultará más adecuado llevar a cabo la comparación de los resultados obtenidos con estos materiales considerando únicamente el primer pico de desorción de amoníaco.

Los máximos de desorción de amoníaco principales de los materiales Al-MCM-41 (SG), Al-MCM-41 (HT) y Al-SBA-15 (SG) indican que éstos poseen una distribución de fuerza ácida de tipo medio, similar a la obtenida con los óxidos amorfos y considerablemente inferior a la que suelen presentar los materiales zeolíticos. Los valores de acidez obtenidos son muy inferiores a los que cabría esperar al considerar la relación molar Si/Al que poseen las muestras, lo que puede explicarse mediante la existencia de átomos de aluminio en el interior de las paredes, dado el espesor de las mismas, que resultan no accesibles. Otra posible explicación de este hecho podría ser la presencia de centros de reducida fuerza ácida que permitirían la desorción del amoníaco a una temperatura inferior a 180ºC, por lo que no serían detectados bajo

las condiciones de análisis empleadas. Los materiales Al-SBA-15 (SG) y Al-MCM41 (HT) presentan una acidez similar, a pesar del diferente contenido de aluminio de ambas muestras. Sin embargo, el material Al-MCM-41 (SG) posee una acidez mayor que la muestra sintetizada mediante el método hidrotérmico, indicando que el método de síntesis influye de forma significativa no sólo en las propiedades texturales de estos materiales sino también en su carácter ácido. Probablemente, el mayor carácter ácido de la muestra Al-MCM-41 (SG) se deba a que sus centros de aluminio resultan ser más accesibles, como consecuencia del diferente ordenamiento mesoporoso que presenta con respecto al mostrado por el material Al-MCM-41 (HT). Como era de esperar, los materiales MCM-41 (SG) y SBA-15 (SG), al no incorporar aluminio en su estructura, poseen una capacidad de adsorción de amoníaco despreciable.

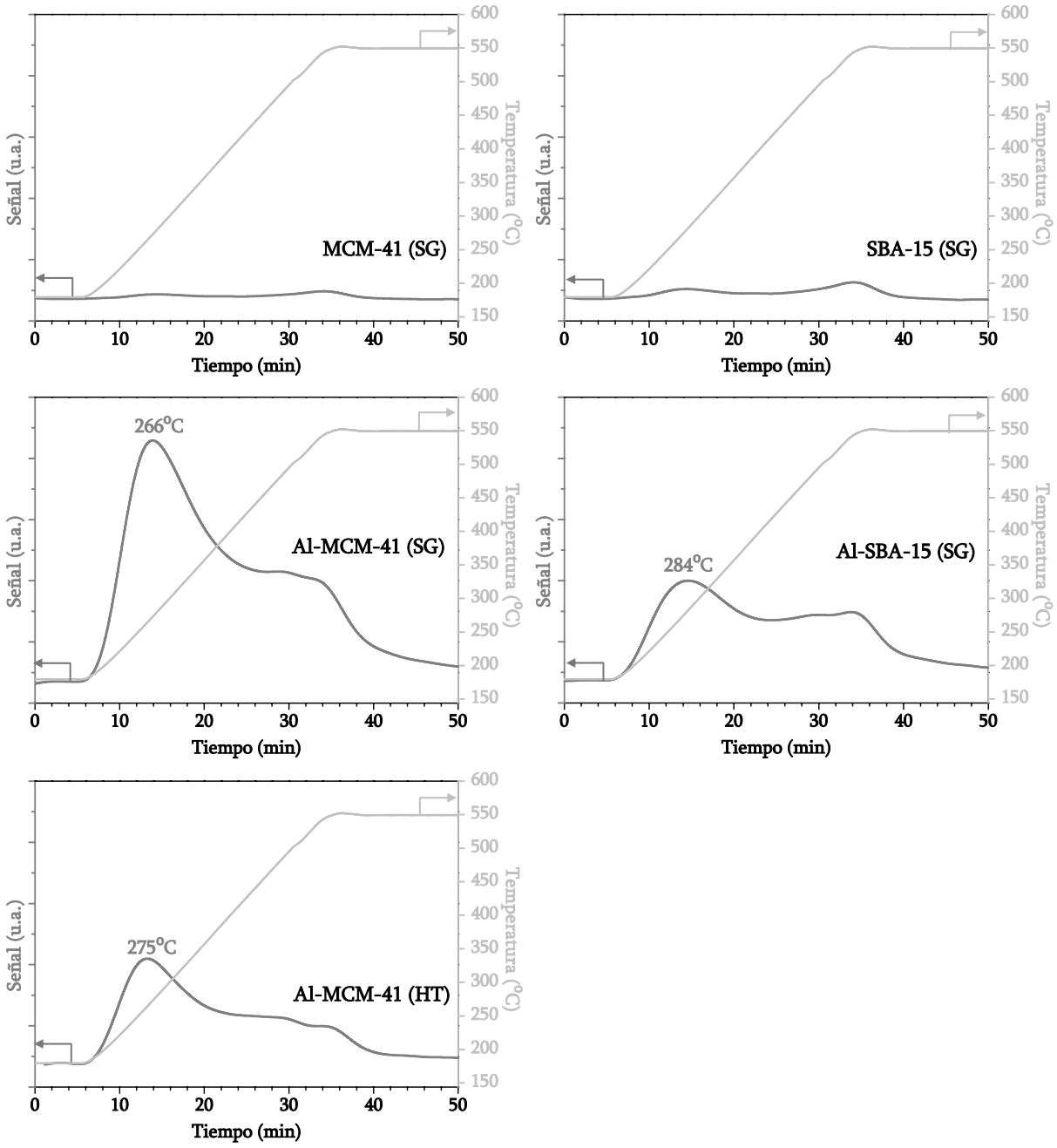


Figura 4.17. Materiales mesoestructurados tipo MCM-41 y SBA-15. Desorción térmica programada de NH_3.

Las fotografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido (SEM) y recogidas en la Figura 4.18 indican que los materiales mesoporosos tienen un tamaño de partícula muy reducido (< 0,1 μm). Estas partículas primarias se agregan para generar macropartículas con un tamaño y una morfología externa muy variada. Sin embargo, las microfotografías obtenidas por microscopía electrónica de transmisión (TEM) (Figura 4.19) permiten contemplar una estructura mesoporososa ordenada, observándose una estructura perfectamente hexagonal en el caso del material Al-SBA-15 (SG). En cambio, la estructura final de los materiales tipo MCM-41 parece estar influida por el método de síntesis utilizado. Así, mientras que el material Al-MCM-41 (HT) muestra una estructura de poros paralelos con apariencia hexagonal, la estructura del material Al-MCM-41 (SG) está constituida por poros que guardan una peor ordenación y cuya forma se asemeja a la denominada estructura "agujeros de gusano".

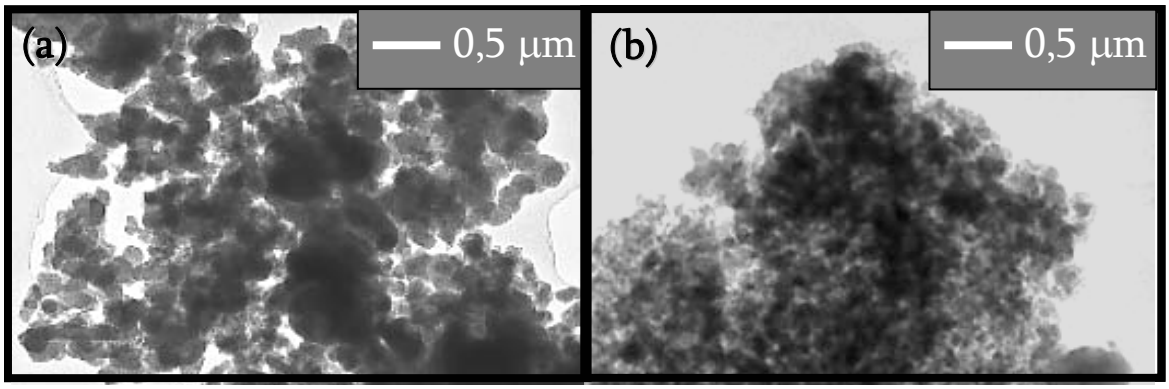


Figura 4.18. Materiales mesoestructurados tipo MCM-41 y SBA-15.
Microfotografías SEM: (a) Al-MCM-41 (SG), (b) Al-SBA-15 (SG).

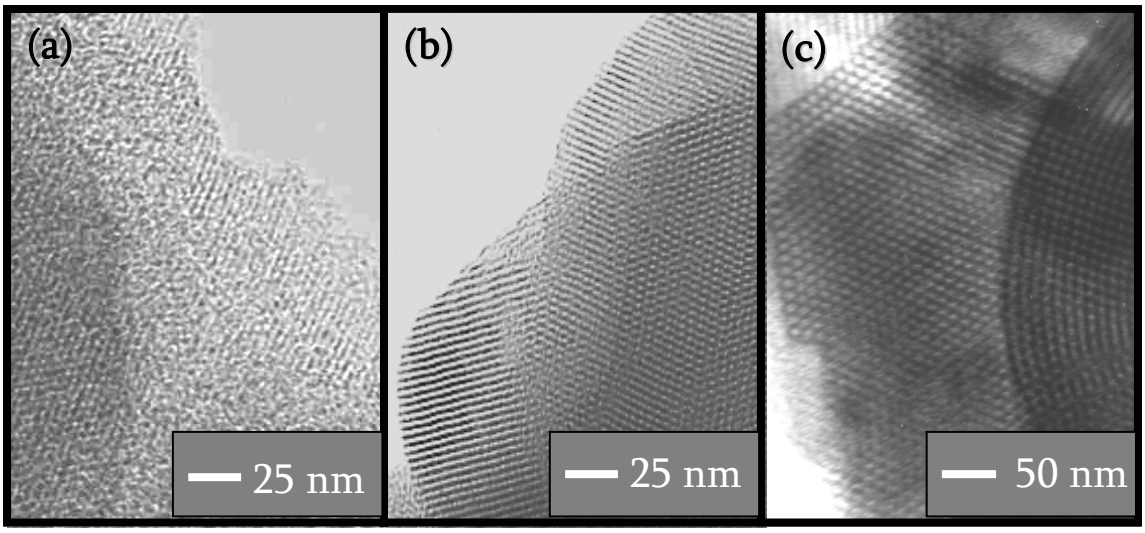


Figura 4.19. Materiales mesoestructurados tipo MCM-41 y SBA-15.
Microfotografías TEM: (a) Al-MCM-41 (SG), (b) Al-MCM-41 (HT), (c) Al-SBA-15 (SG).

II. Isomerización de 1,2-epoxioctano. Estudio de los diferentes sistemas catalíticos

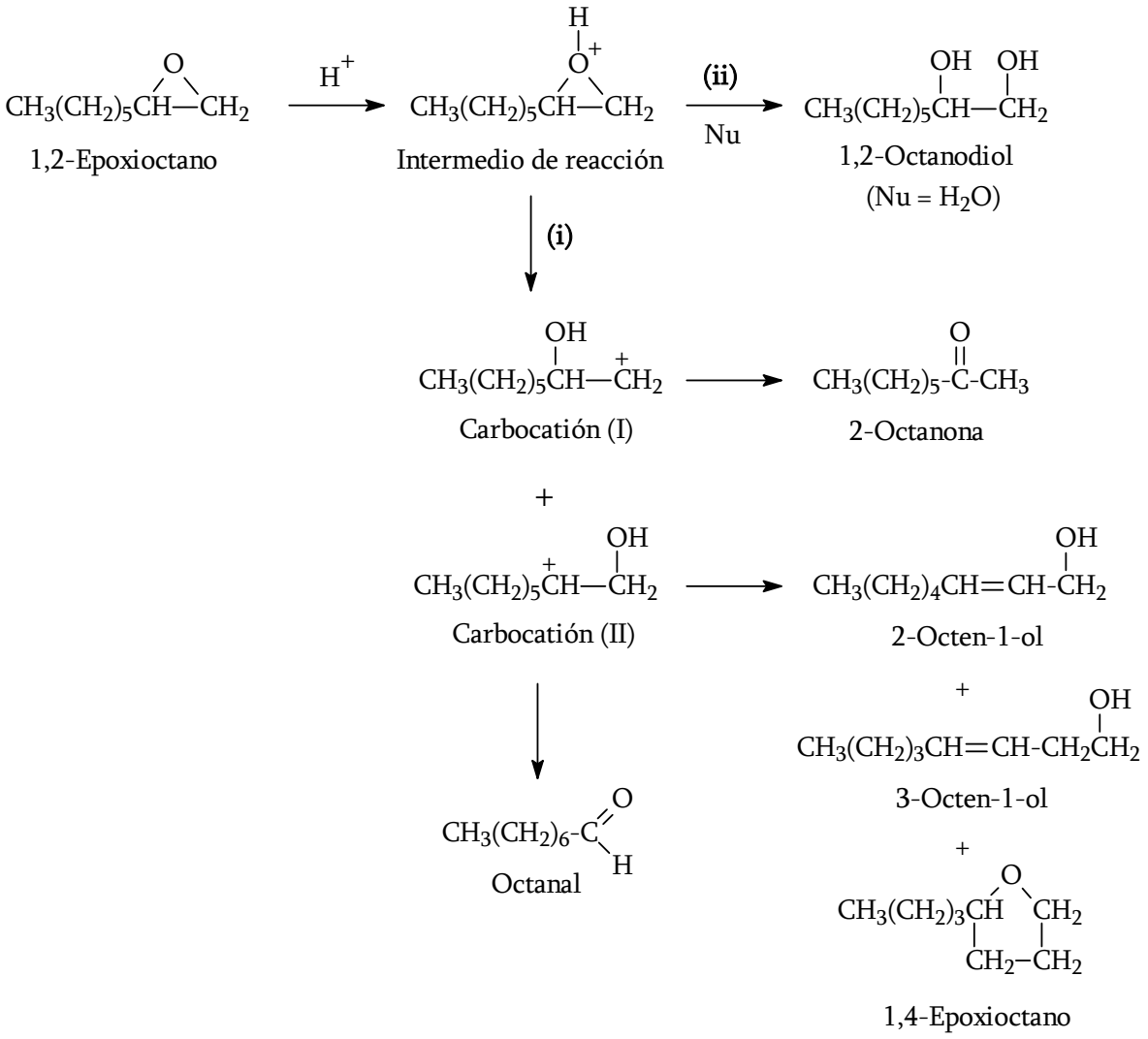
El objetivo principal de la presente investigación implica el desarrollo de un proceso catalítico que permita llevar a cabo la isomerización de epóxidos lineales terminales con la consiguiente formación del aldehído o alcohol correspondientes mediante el empleo de sistemas catalíticos heterogéneos. Por consiguiente, se planteó el estudio del comportamiento de diferentes catalizadores en la reacción de isomerización de 1,2-epoxioctano con el objeto de establecer el tipo de acidez y las propiedades texturales más adecuadas para llevar a cabo el proceso. Para ello, se llevaron a cabo ensayos de isomerización en los que se emplearon los catalizadores sintetizados y caracterizados en la primera etapa de la investigación.

En las Tablas 7.4 y 7.5 del apartado 7.3 del Apéndice se muestran los resultados de reacción obtenidos en la isomerización de 1,2-epoxioctano empleando tolueno como disolvente sobre diferentes catalizadores con el objeto de determinar la influencia de las propiedades de los mismos en la actividad catalítica y distribución molar de los productos de reacción. El estudio de los diferentes catalizadores, en cuanto a actividad catalítica se refiere, se ha realizado considerando la conversión de epóxido obtenida, así como, la actividad por centro ácido que presenta cada uno de ellos, expresada esta como moles de epóxido reaccionado por mol de centro activo y hora (TOF: "Turnover Frequency").

Puesto que algunos epóxidos pueden llegar a isomerizarse por efecto térmico, se realizó una reacción en ausencia de catalizador (experimento CAT-0, Tabla 7.4) obteniéndose una conversión prácticamente nula bajo las condiciones de reacción descritas en la Tabla 7.4, lo que indica que el epóxido lineal 1,2-epoxioctano requiere la presencia de un catalizador en el medio de reacción para que se produzca su isomerización.

Como puede observarse en la distribución de productos obtenida en cada una de las reacciones, la mayor parte de los catalizadores favorecen la isomerización del epóxido al aldehído. Sin embargo, también se detectan dos importantes reacciones secundarias que dan lugar a la formación del correspondiente diol (1,2-octanodiol) y de diferentes octenoles (2-octen-1-ol y 3-octen-1-ol).

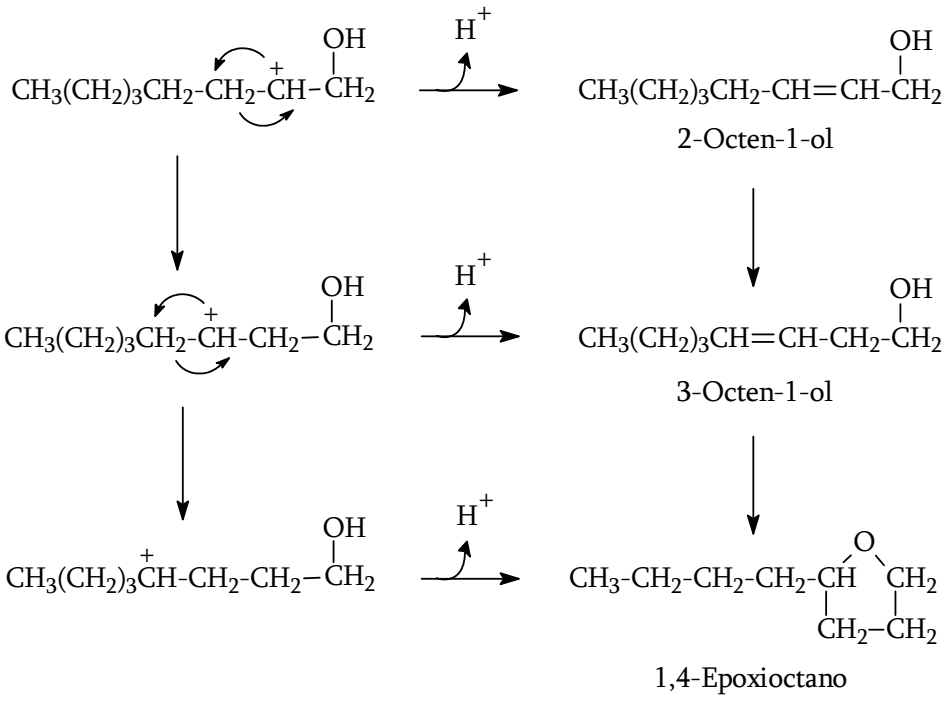
De acuerdo a la distribución de productos obtenida y teniendo en cuenta diferentes referencias bibliográficas (Brunel y col., 1993; Yadav y Satoskar, 1997) se propone el mecanismo de reacción mostrado en el Esquema 4.1.



Esquema 4.1. Mecanismo de reacción de la isomerización de 1,2-epoxioctano mediante catálisis ácida.

Los centros ácidos presentes en el catalizador catalizarían la apertura del anillo oxirano mediante la formación de un intermedio de reacción protonado que posteriormente puede evolucionar mediante dos mecanismos diferentes dando lugar a varios productos de reacción:

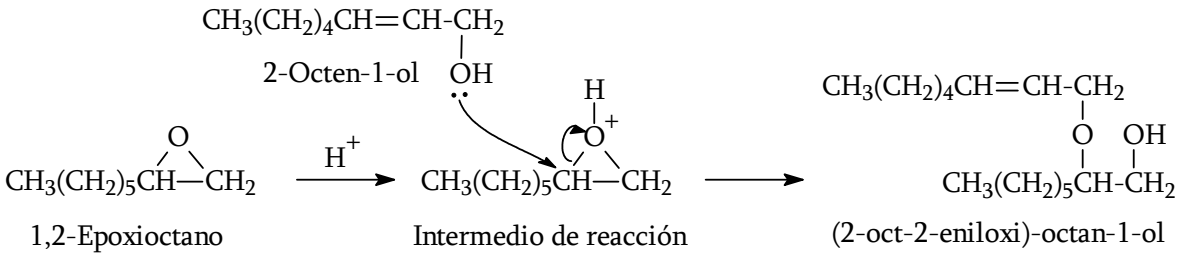
i) *Apertura electrófila del anillo oxirano.* En ausencia de agentes nucleófilos la apetura del anillo oxirano se produce a través de la formación de dos carbocationes intermedios (I y II) que, posteriormente, progresan hacia los correspondientes aldehído y cetona. Además, las diferentes transposiciones que puede sufrir la carga positiva de uno de los carbocationes (II) explicarían la presencia de diferentes octenoles (2-octen-1-ol, 3-octen-1-ol y cis-3-octen-1-ol) y 1,4-epoxioctano en los productos de reacción (Esquema 4.2).



Esquema 4.2. Transposición de la carga positiva del carbocatión (II).

ii) *Ataque nucleófilo del anillo oxirano.* En presencia de agentes nucleófilos la apertura del anillo oxirano se produce por el ataque de éstos sobre el intermedio de reacción protonado. Si el agente nucleófilo presente en el medio de reacción lo constituyen moléculas de agua, se produce la formación del correspondiente diol, de la misma manera que la presencia de alcoholes daría lugar a la formación de glicoléteres. Es importante señalar que, en presencia de agentes nucleófilos, este tipo de mecanismo se ve favorecido frente a la apertura electrófila.

Además, en el presente trabajo se ha observado que algunos catalizadores favorecen la formación de un producto secundario diferente a los obtenidos mediante el mecanismo de reacción mostrado en el Esquema 4.1. Este compuesto ha sido identificado mediante espectroscopía de masas como (2-oct-2-eniloxi)-octan-1-ol (m/e=256), y se propone su formación a partir del ataque nucleófilo de los octenoles al anillo oxirano del epóxido tal y como se muestra en el Esquema 4.3



Esquema 4.3. Formación de (2-oct-2-eniloxi)-octan-1-ol.

Puesto que uno de los principales objetivos del presente trabajo es la síntesis de compuestos orgánicos de interés industrial, tales como aldehídos y alcoholes lineales, habrá que prestar especial atención al grado de formación de productos secundarios obtenido con cada uno de los sistemas catalíticos estudiados. En este sentido, es necesario considerar que los octenoles formados son, junto con el aldehído, productos de reacción interesantes puesto que pueden ser hidrogenados selectivamente dando lugar a la formación de alcoholes terminales de alto valor añadido (Szöllösi y col., 1999).

4.4 Isomerización de 1,2-epoxioctano sobre catalizadores amorfos

En la Figura 4.20 se muestran la conversión, la actividad por centro ácido (TOF) y las selectividades a productos obtenidas en la isomerización de 1,2-epoxioctano en fase líquida sobre los catalizadores amorfos caracterizados en el apartado 4.1. El xerogel amorfo SiO_2-TiO_2 muestra una actividad catalítica muy baja, con una conversión de apenas el 4%, lo que se atribuye a la débil acidez que caracteriza a este tipo de materiales. Por otro lado, la actividad obtenida en la isomerización de 1,2-epoxioctano sobre alúmina no supera el valor correspondiente al blanco de reacción, mientras que la conversión obtenida con el material amorfo SiO_2-Al_2O_3 (14%) es bastante superior a la lograda con el xerogel de titanio. Sin embargo, en términos de actividad por centro ácido ambos óxidos mixtos (SiO_2-TiO_2 y SiO_2-Al_2O_3) presentan un valor similar con valores de TOF algo inferiores a 2 h^{-1}, a pesar de que el material sílice-alúmina presenta una mayor acidez (ver Tabla 4.1). Además, se observan importantes diferencias en relación a las distribuciones de productos obtenidas. Cuando se emplea el xerogel SiO_2-TiO_2 como catalizador el producto mayoritario resulta ser 1,2-octanodiol con una selectividad del 40%, lo que probablemente se deba al alto contenido de grupos hidroxilos presentes en este tipo de materiales, mientras que la selectividad a aldehído apenas supera un 12%. El óxido mixto SiO_2-Al_2O_3 genera una cantidad de diol considerablemente inferior (22,9%) junto con una mayor selectividad a aldehído (33,4%). A pesar de ello la suma de selectividades a productos de interés, aldehído y octenoles, obtenida con este material apenas supera un 55% debido a que su amplio tamaño de poro favorece la formación del producto de elevado peso molecular (2-oct-2-eniloxi)-octan-1-ol.

Por tanto, los resultados obtenidos en la isomerización de 1,2-epoxioctano sobre catalizadores amorfos parecen indicar que estos materiales no son adecuados para catalizar de forma efectiva la isomerización de epóxidos lineales hacia productos de interés.

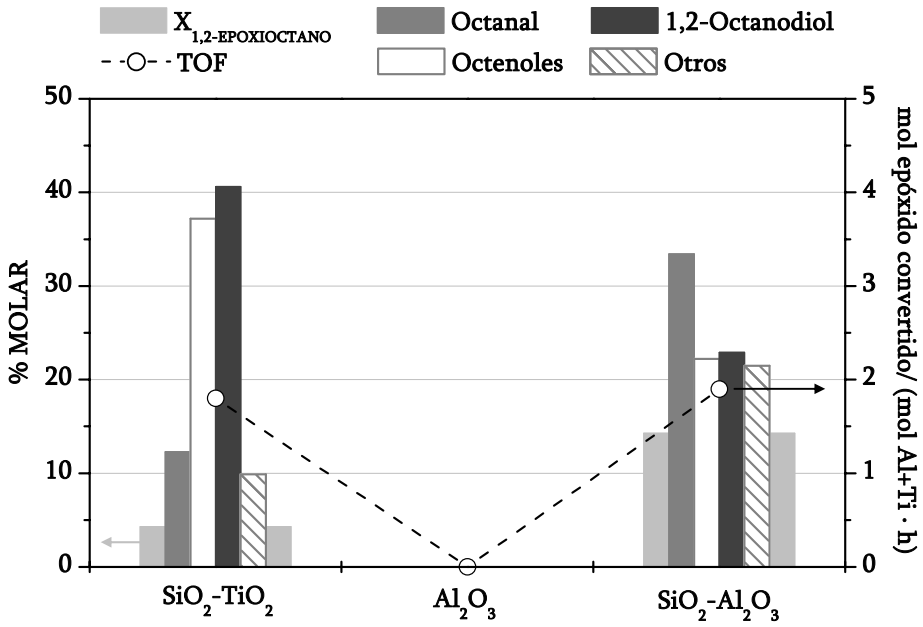


Figura 4.20. Isomerización de 1,2-epoxioctano sobre catalizadores amorfos.

4.5 Isomerización de 1,2-epoxioctano sobre catalizadores zeolíticos

En bibliografía existe un gran número de trabajos sobre procesos de isomerización de epóxidos en los que se emplean zeolitas como catalizadores. El interés por el uso de estos materiales en lugar de óxidos inórganicos amorfos surge, principalmente, como consecuencia del definido tamaño de poro que los caracteriza, lo que permite llevar a cabo catálisis con selectividad de forma, así como de su elevada estabilidad térmica. Entre los más utilizados se encuentran las zeolitas ZSM-5, Beta, mordenita, X e Y, que se han empleado en la isomerización de una gran variedad de epóxidos aromáticos, cicloalcanos o epóxidos terciarios (Sheldon y van Bekkum, 2001). No obstante, apenas se han publicado trabajos con epóxidos lineales de cadena larga debido, probablemente, a la baja reactividad de este tipo de epóxidos.

Por ello, se consideró de interés realizar un estudio de la isomerización de 1,2-epoxioctano en fase líquida sobre sistemas zeolíticos con diferentes propiedades fisicoquímicas y estructurales utilizando las zeolitas caracterizadas en el apartado 4.2. En primer lugar se estudió el comportamiento catalítico de las zeolitas TS-1, ZSM-5 y Al-TS-1, caracterizadas por poseer un diámetro de poro medio de 5,5 Å. En la Figura 4.21 se muestran la conversión, la actividad por centro ácido (TOF) y las selectividades a productos de reacción obtenidas con estos materiales. La baja actividad catalítica mostrada por la zeolita TS-1 (Conversión: 6,4%, TOF: 2,1 h^{-1}) parece indicar que los centros ácidos tipo Lewis que posee no son adecuados para conseguir la isomerización de 1,2-epoxioctano. Por el contrario, los resultados de reacción obtenidos con la zeolita ZSM-5 muestran que los centros ácidos tipo Brönsted sí son capaces de

catalizar la reacción de isomerización de 1,2-epoxioctano, como se deduce de la mayor conversión y actividad por centro ácido logradas con este material. A pesar de ello, es importante destacar que no se observan cambios significativos en la distribución de productos siendo en ambos casos la suma de selectividades a octanal y octenoles ligeramente superior al 60%.

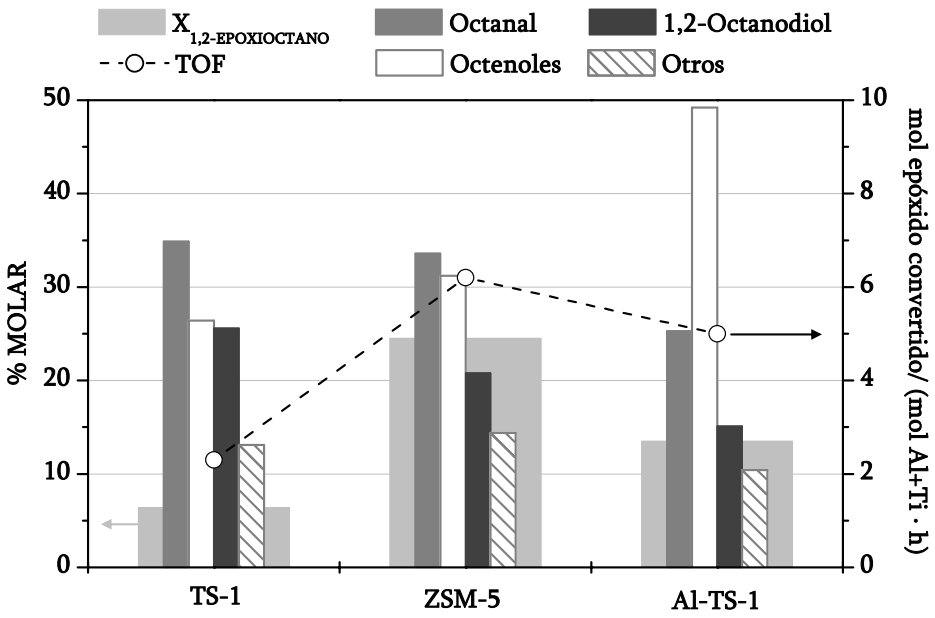


Figura 4.21. Isomerización de 1,2-epoxioctano sobre zeolitas de tamaño de poro medio.

Junto con las zeolitas TS-1 y ZSM-5, también ha sido utilizada en reacción la zeolita de tamaño de poro medio Al-TS-1, cuya particularidad reside en el carácter bifuncional que le confieren la presencia tanto de centros redox (Ti) como de centros ácidos (Al) en su estructura. Los resultados obtenidos en la isomerización de 1,2-epoxioctano sobre Al-TS-1 indican una actividad catalítica por centro ácido análoga a la mostrada por la zeolita ZSM-5, pues ambas muestras presentan valores de TOF en torno a 6 h^{-1}, a pesar de que la conversión lograda con la zeolita ZSM-5 es considerablemente superior. Las diferencias en cuanto a conversión pueden atribuirse al diferente contenido en aluminio de ambos materiales, a pesar de que, al tener en cuenta la relación molar Si/Al de la zeolita ZSM-5 (30), habría cabido esperar una mayor conversión que la obtenida. Este hecho puede explicarse al considerar el elevado tamaño de cristal que posee la zeolita ZSM-5 (5-7 μm), comparado con el de la zeolita Al-TS-1 (0,3-0,4 μm), lo que puede generar problemas de difusión interna y de accesibilidad de las moléculas de epóxido a los poros del catalizador. A partir de los resultados mostrados en la Figura 4.21 se puede observar que la isomerización de 1,2-epoxioctano sobre Al-TS-1 da lugar a una elevada formación de productos de interés (octanal+octenoles) con una selectividad total del 74,5%, en comparación con los resultados obtenidos con las zeolitas TS-1 y ZSM-5 lo que se debe, fundamentalmente, a la elevada selectividad a octenoles (aproximadamente 50%) obtenida con este catalizador.

Puesto que la actividad catalítica de las zeolitas TS-1, ZSM-5 y Al-TS-1 podían encontrarse limitadas por problemas difusionales relacionados con su tamaño de poro, se consideró de interés el estudio de la isomerización de 1,2-epoxioctano sobre materiales zeolíticos con mayor tamaño de poro. Al utilizar un catalizador con mayor tamaño de poro se conseguirá favorecer la accesibilidad de las moléculas de substrato al interior de los poros y, por tanto, su interacción con los centros ácidos.

Los resultados obtenidos en la reacción de isomerización de 1,2-epoxioctano sobre las zeolitas Al-Ti-Beta y Al-Beta, caracterizadas por poseer una estructura tridimiensional de canales con un diámetro de poro medio de aproximadamente 6,5 Å, se muestran en la Figura 4.22. Al comparar los resultados con los mostrados en la Figura 4.21, puede observarse que la conversión obtenida sobre la zeolita Al-Ti-Beta (36%) es bastante superior a los valores conseguidos con las zeolitas Al-TS-1 y ZSM-5, lo que se debe probablemente al mayor tamaño de poro de este material. A pesar de ello, la actividad por centro activo es del mismo orden que la mostrada por las zeolitas de tamaño de poro medio. En relación a la distribución de productos, se observa que la zeolita Al-Ti-Beta favorece una mayor formación de 1,2-octanodiol, en comparación con la zeolita Al-TS-1, lo que implica una menor selectividad hacia productos de interés (aproximadamente del 66%).

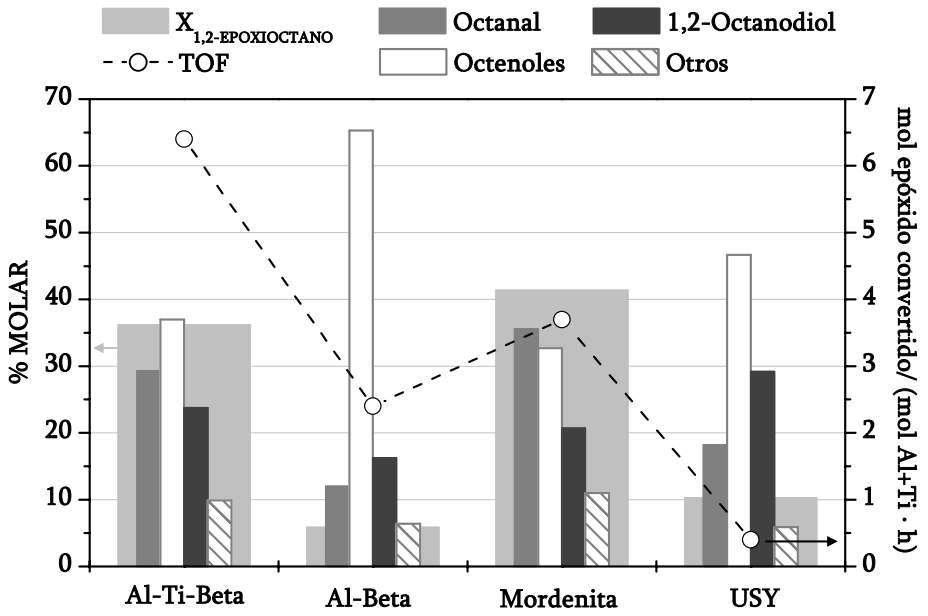


Figura 4.22. Isomerización de 1,2-epoxioctano sobre zeolitas de tamaño de poro grande.

Resulta interesante comparar los resultados de reacción obtenidos con las zeolitas Al-Ti-Beta y Al-Beta pues, a pesar de poseer la misma estructura y propiedades texturales similares, se observan importantes diferencias en cuanto a actividad y distribución de productos. La zeolita Al-Beta presenta una actividad catalítica muy inferior a la mostrada por la zeolita Al-Ti-Beta, lo que indica claramente que el elevado carácter hidrófobo de este material imposibilita el acceso

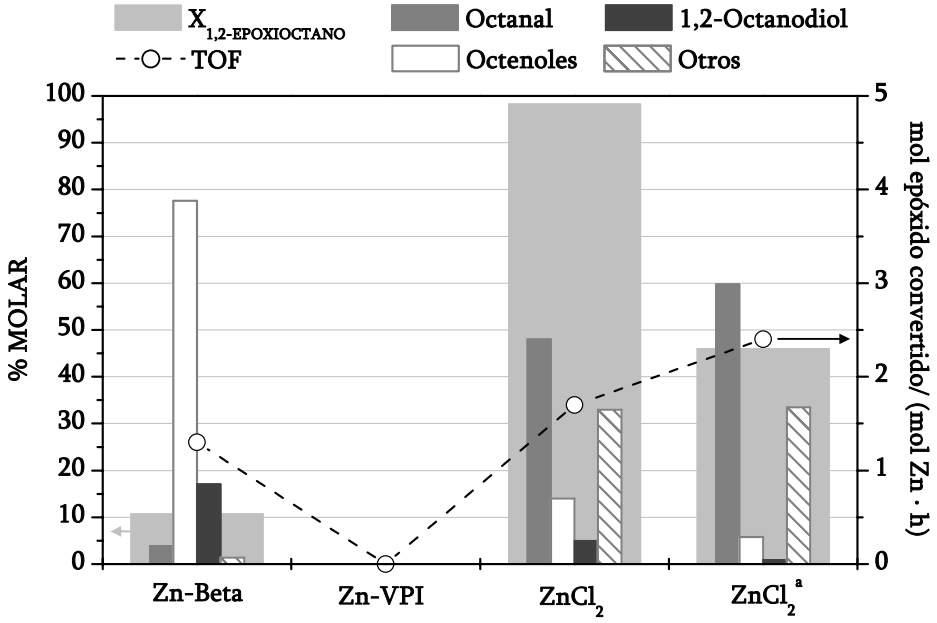
del substrato polar al interior de los poros del catalizador. Este carácter hidrófobo de la zeolita Al-Beta, sintetizada mediante el método fluoruro, es consecuencia de la ausencia de defectos estructurales, mientras que la zeolita Al-Ti-Beta, sintetizada mediante el método sol-gel, posee un gran carácter hidrofílico como consecuencia de su elevado contenido de grupos silanoles. Por otro lado, la baja conversión obtenida con la zeolita Al-Beta también puede deberse a su tamaño de cristal (7-9 μm) que podría implicar problemas difusionales que son evitados con los pequeños cristales de la zeolita Al-Ti-Beta (0,2-0,3 μm). Sin embargo, a pesar de su baja actividad es importante destacar la elevada selectividad a octenoles, en torno al 65%, que se obtiene con este material.

Junto con las zeolitas Al-Ti-Beta y Al-Beta también han sido utilizadas en reacción otros dos materiales zeolíticos de tamaño de poro grande, las zeolitas mordenita e Y ultraestable (USY), que se caracterizan por poseer un elevado contenido en aluminio (relación molar Si/Al de 11 y 3,5, respectivamente). En la Figura 4.22 se muestran los resultados obtenidos con estos materiales bajo las condiciones de reacción descritas en la Tabla 7.4 del apartado 7.3 del Apéndice. Puede observarse que el empleo de mordenita como catalizador conduce a la máxima conversión de epóxido (41%) en comparación con el resto de zeolitas, aunque es necesario destacar que la actividad por centro ácido es inferior a la obtenida con la zeolita Al-Ti-Beta (TOF: 3,7 h^{-1}). Esta menor actividad puede deberse a la estructura que caracteriza a este tipo de materiales, pues el sistema unidimensional de poros que la constituyen probablemente origina problemas de acceso de las moléculas de epóxido hacia el interior de los poros del catalizador y, por tanto, su interacción con los centros ácidos. Por otra parte, los resultados obtenidos con la zeolita USY son sorprendentes pues, a pesar del sistema tridimensional de poros de tamaño grande que constituyen este tipo de materiales (diámetro de poro: 7,4 Å) y de su elevado contenido en aluminio, el empleo de esta zeolita como catalizador conduce a una baja conversión y actividad catalítica por centro ácido (10,3% y 0,4 h^{-1}, respectivamente). Estos resultados constrastan con los obtenidos por Hölderich y col. (1987) en la isomerización de óxido de α-pineno sobre zeolita USY en los que se alcanzan conversiones de epóxido próximas al 100%. Por tanto, los resultados catalíticos mostrados en esta investigación ilustran claramente la baja reactividad de los epóxidos lineales de cadena larga y la dificultad para conseguir su isomerización hacia compuestos de interés.

En relación a las distribuciones de productos representadas en la Figura 4.22 puede observarse que las selectividades a octanal y octenoles obtenidas sobre mordenita son similares a las mostradas por las zeolitas ZSM-5 y Al-Ti-Beta, mientras que la zeolita USY favorece una mayor formación de diol y octenoles, con selectividades del 29,3% y del 46,7%, respectivamente.

Finalmente, puesto que el catalizador homogéneo $ZnCl_2$ proporciona buenos resultados en procesos de isomerización de epóxidos (Arata y Tanabe, 1983), el estudio de la isomerización de 1,2-epoxioctano sobre materiales zeolíticos se completó con el empleo de dos zincosilicatos de tamaño de poro grande, Zn-Beta y Zn-VPI, con estructura BEA y VPI, respectivamente. En la Figura 4.23 se muestran los resultados de reacción obtenidos sobre estos materiales junto con la actividad catalítica y la distribución de productos logrados cuando se emplea el catalizador

homogéneo $ZnCl_2$. La actividad catalítica mostrada por el zincosilicato Zn-VPI es sorprendentemente nula. Por el contrario, el material Zn-Beta presenta una conversión similar a la obtenida con la zeolita Al-TS-1, aunque la actividad por centro activo es incluso inferior a la obtenida con la zeolita TS-1. A pesar de ello, es interesante destacar la distribución de productos que proporciona este zincosilicato puesto que presenta una elevada selectividad a octenoles (77,6%).



[a]Tiempo de reacción: 1 h

Figura 4.23. Isomerización de 1,2-epoxioctano sobre zincosilicatos.

En las condiciones de reacción descritas en la Tabla 7.4 del apartado 7.3 del Apéndice, la conversión de epóxido obtenida con el sistema catalítico homogéneo $ZnCl_2$ es del 100% (experimento CAT-13), pero es necesario destacar que la actividad catalítica definida por centro ácido de dicho catalizador resulta ser muy baja (TOF: 1,7 h^{-1}). Puesto que esta última puede estar condicionada por haberse alcanzado una conversión total de substrato, se decidió realizar un segundo ensayo en el que el tiempo de reacción se redujo a una hora (experimento CAT-14), con el fin de obtener una conversión comparativa con el resto de materiales utilizados. En estas condiciones la conversión de epóxido se redujo hasta un 46%, observándose una ligera variación en la actividad catalítica por centro ácido, lo que indica que el sistema homogéneo resulta menos activo que varios de los sistemas zeolíticos utilizados en este trabajo. Aun así, la selectividad a octanal que presenta el sistema homogéneo es superior a la obtenida con los sistemas catalíticos heterogéneos con valores entre 50-60%, mientras que la selectividad a octenoles es muy inferior. Además, es importante señalar que el sistema homogéneo favorece la formación del compuesto (2-oct-2-eniloxi)-octan-1-ol, debido a la ausencia de restricciones estéricas.

A partir de los resultados obtenidos en la isomerización de 1,2-epoxioctano en fase líquida sobre catalizadores zeolíticos, puede deducirse que las zeolitas ácidas con aluminio en su estructura favorecen el proceso de isomerización hacia los correspondientes aldehído y octenoles, aunque también se produce la formación del producto de reacción no deseado 1,2-octanodiol. Sin embargo, la extensión de la reacción parece estar limitada por problemas difusionales que surgen como consecuencia del tamaño de poro y de cristal de los sistemas zeolíticos empleados. También es importante destacar que, a pesar de las limitaciones con respecto a su tamaño de poro, los materiales zeolíticos catalizan la formación del compuesto voluminoso (2-oct-2-eniloxi)-octan-1-ol, aunque en menor proporción que el material amorfo SiO_2-Al_2O_3 y el sistema homogéneo ($ZnCl_2$). Por tanto, podría concluirse que los centros ácidos externos de los sistemas zeolíticos son suficientemente ácidos para catalizar la formación de dicho compuesto.

4.6 Isomerización de 1,2-epoxioctano sobre catalizadores mesoestructurados

El descubrimiento de la familia de materiales mesoporosos M41S (Kresge y col., 1992) ha propiciado el desarrollo de nuevos catalizadores de porosidad controlada en el rango de mesoporos fácilmente accesibles a moléculas voluminosas y, por tanto, sin limitaciones estéricas propias de los materiales microporosos. La posibilidad de incorporar aluminio en la estructura silícea de estos materiales los transformó en catalizadores ácidos de fortaleza media con la característica de poseer centros ácidos tanto de tipo Brönsted como Lewis. Por tanto, las principales aplicaciones de este tipo de catalizadores tienden a su empleo en procesos en los que los reactivos o productos sufran serias limitaciones difusionales en catalizadores convencionales zeolíticos (Corma, 1997). Este es el caso de muchas reacciones de interés en química fina donde se procesan moléculas de alto peso molecular y se desean altas conversiones y, sobre todo, elevadas selectividades con un alto grado de pureza del producto final. Por esta razón, se consideró interesante utilizar este tipo de materiales como catalizadores en la isomerización de 1,2-epoxioctano en fase líquida con el objeto de estudiar la influencia de sistemas catalíticos con tamaños de poro y características ácidas muy diferentes a las presentes en los sistemas zeolíticos convencionales.

Inicialmente se llevaron a cabo dos ensayos con materiales mesoporosos que incorporan aluminio en su estructura, Al-MCM-41 (SG) y Al-SBA-15 (SG), bajo las mismas condiciones de reacción empleadas con los materiales amorfos y zeolíticos (experimentos CAT-15 y CAT-16, Tabla 7.4). Los resultados obtenidos muestran que estos materiales presentan unas elevadas actividades por centro ácido con valores de TOF de 33 y 17 h^{-1}, respectivamente, resultando ser aproximadamente un orden de magnitud superiores a las actividades logradas con materiales zeolíticos (TOF: 0,4-6,4 h^{-1}). Esta diferencia podría estar relacionada con el mayor tamaño de poro que poseen los materiales mesoporosos, lo que evitaría en gran medida los problemas difusionales que surgen en las zeolitas.

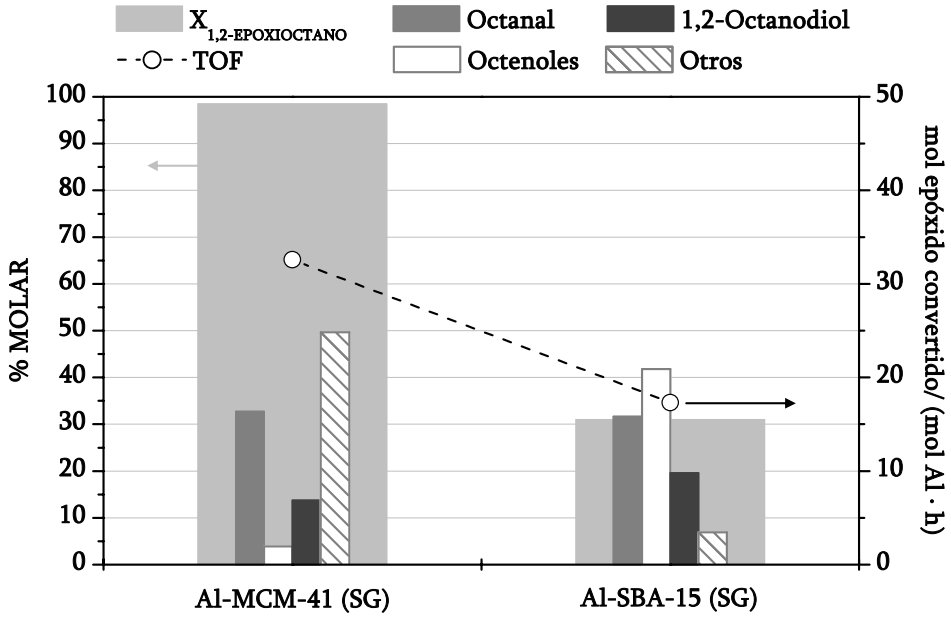


Figura 4.24. Isomerización de 1,2-epoxioctano sobre materiales mesoestructurados.

Al comparar los resultados obtenidos en la isomerización de 1,2-epoxioctano sobre ambos materiales mesoestructurados (Figura 4.24), se observa que el catalizador Al-MCM-41 (SG) presenta una actividad por centro ácido muy superior al material Al-SBA-15 (SG), a pesar de que ambos poseen una fortaleza ácida similar como muestran las medidas de desorción térmica de amoníaco realizadas (Figura 4.17). Una posible explicación de este hecho puede encontrarse en la presencia de microporosidad en los materiales con estructura SBA-15, de tal forma que la presencia de gran cantidad de centros ácidos en los microporos de la muestra Al-SBA-15 (SG) provocaría una disminución de su actividad catalítica al encontrarse desfavorecida la interacción de los mismos con moléculas de substrato.

Además, también pueden observarse diferencias significativas al considerar las distribuciones de productos obtenidas con ambos materiales. En la Figura 4.24 puede apreciarse que la selectividad a aldehído obtenida con el material Al-MCM-41 (SG) es similar a los valores conseguidos con varios de los sistemas zeolíticos utilizados en reacción (ZSM-5, Al-Ti-Beta y mordenita), pero la selectividad a octenoles es muy inferior (aproximadamente 4%). Por otro lado, este material conduce a una elevada formación de compuestos de elevado tamaño molecular (selectividad: 41,4%), probablemente como consecuencia de su mayor tamaño de poro y de la elevada actividad que presenta. Por el contrario, la selectividad a compuestos voluminosos obtenida con el catalizador Al-SBA-15 (SG) apenas llega a un 2%, a pesar del mayor diámetro de poro (50 Å) de este material comparado con el de la muestra Al-MCM-41 (SG) (21 Å). Por tanto, estos resultados parecen confirmar que la reacción de isomerización de 1,2-epoxioctano sobre Al-SBA-15 (SG) transcurre en gran medida en los centros activos situados en el interior de los microporos presentes en las paredes de este tipo de materiales. Sin embargo, es importante destacar que este hecho, junto con la diferente actividad catalítica que

presentan los materiales mesoporosos Al-MCM-41 (SG) y Al-SBA-15 (SG), también podrían ser consecuencia de la existencia de importantes diferencias en relación a la presencia de centros ácidos de diferente naturaleza, no observadas en las medidas de desorción térmica de amoníaco realizadas. La selectividad total a compuestos de interés (aldehído+octenoles: 73,5%) lograda con el material mesoporoso Al-SBA-15 (SG) es similar a la obtenida con la zeolita Al-TS-1, pero es importante destacar el aumento de conversión y actividad por centro ácido que se consigue al utilizar el material mesoporoso.

A pesar de que la actividad catalítica que presenta el material Al-MCM-41 (SG) es muy superior a la mostrada por los sistemas zeolíticos, es importante tener en cuenta que su valor podría estar limitado por las condiciones de reacción empleadas. Así, la elevada conversión de epóxido obtenida (apróximadamente 100%) podría deberse al empleo de una relación másica catalizador/epóxido demasiado elevada que provocaría el consumo total del substrato presente en el medio de reacción en un tiempo muy inferior al utilizado (3 horas). Como consecuencia de ello, cabría esperar que el material Al-MCM-41 (SG) tuviera una actividad catalítica por unidad de centro activo muy superior a la mostrada en el experimento CAT-15 de la Tabla 7.4. Por ello, considerando la elevada actividad mostrada por los materiales mesoporosos frente a los sistemas zeolíticos, se consideró interesante reducir la cantidad de catalizador y el tiempo de reacción empleados en la isomerización de 1,2-epoxioctano sobre catalizadores mesoporosos con el objeto de obtener conversiones comparativas con el resto de sistemas catalíticos utilizados y poder determinar con mayor exactitud las actividades catalíticas de dichos materiales.

Por tanto, se llevaron a cabo varios ensayos adicionales de isomerización de 1,2-epoxioctano sobre materiales mesoporosos empleando 40 mg de catalizador y un tiempo de reacción de 2 horas, frente a los 200 mg de catalizador y 3 horas de reacción utilizados en el resto de reacciones del estudio de sistemas catalíticos (Tabla 7.5 del apartado 7.3 del Apéndice). Además, para estudiar la influencia de la presencia de aluminio en estos catalizadores se utilizaron también en reacción materiales con estructuras MCM-41 y SBA-15 totalmente silíceos.

En la Figura 4.25 se muestran los resultados de reacción obtenidos en la isomerización de 1,2-epoxioctano sobre el material Al-MCM-41 (SG) bajo las condiciones de reacción mostradas en la Tabla 7.5 del apartado 7.3 del Apéndice. Si se comparan estos resultados con los conseguidos en el experimento CAT-15 (conversión de epóxido: 100% y TOF: 33 h^{-1}) puede concluirse que al reducir la cantidad de Al-MCM-41 (SG) utilizado en reacción se produce un descenso de la conversión de epóxido hasta un 32% pero, a pesar de ello, se consigue un aumento de la actividad por centro activo hasta lograr un TOF de 71 h^{-1}. De esta forma, los resultados obtenidos confirman que el material mesoporoso Al-MCM-41 (SG) posee una actividad catalítica mucho mayor a la mostrada por los materiales zeolíticos, puesto que se logran valores entre 10 y 20 veces superiores. Por otra parte, también se observan importantes diferencias en relación a la distribución molar de productos obtenida con respecto a la proporción de catalizador presente en el medio de reacción. Al reducir la cantidad de Al-MCM-41 (SG) presente en el medio de reacción apenas se produce la formación de productos de

elevado peso molecular favoreciéndose, en cambio, la formación de aldehído y octenoles, consiguiéndose unas selectividades del 39,2 y del 41,9%, respectivamente. Por tanto, estos resultados parecen indicar que la proporción de centros activos presentes en el medio de reacción ejerce una gran influencia sobre el transcurso de la reacción de isomerización de 1,2-epoxioctano.

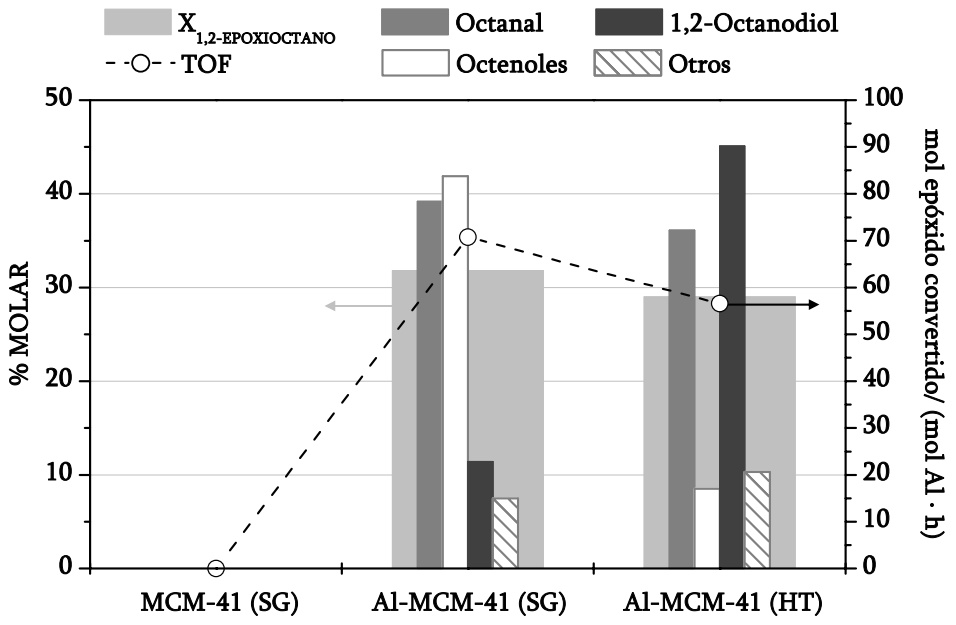


Figura 4.25. Isomerización de 1,2-epoxioctano sobre materiales tipo MCM-41.

Junto con los resultados obtenidos con el material Al-MCM-41 (SG), en la Figura 4.25 se muestran la actividad catalítica y la distribución de productos obtenidas sobre los materiales MCM-41 (SG) y Al-MCM-41 (HT). El material silíceo MCM-41 (SG) presenta una actividad catalítica nula, confirmando que este tipo de materiales no posee la suficiente acidez para conseguir la isomerización del epóxido. Sin embargo, el material Al-MCM-41 (HT), sintetizado por un método hidrotérmico, posee una actividad catalítica similar a la obtenida con la muestra Al-MCM-41 (SG), lo cual era de esperar ya que ambos materiales tienen una relación molar Si/Al similar. A pesar de ello, las distribuciones de productos obtenidas con estas muestras son muy diferentes, puesto que el material Al-MCM-41 (HT) favorece la formación de una elevada cantidad de 1,2-octanodiol (45,1%) con una selectividad hacia productos de interés muy baja (aldehído + octenoles: 44,5%). Estas diferencias pueden atribuirse a las diferentes propiedades que presentan los catalizadores sintetizados mediante el método sol-gel que podrían influir sobre su comportamiento catalítico, tales como un peor ordenamiento poroso, una mayor distribución de tamaño de poro, una mejor accesibilidad de los centros ácidos (ver valores de acidez en Tabla 4.5), una diferente afinidad hacia compuestos orgánicos en procesos de adsorción y un menor contenido de aluminio extrarred. En este sentido, algunos investigadores han postulado que los materiales mesoporosos que presentan un peor ordenamiento son, generalmente, más activos catalíticamente que aquellos que poseen una estructura hexagonal de poros ordenados (Park y col., 2002), de tal forma que la mayor actividad catalítica mostrada por

este tipo de materiales podría deberse a la presencia de cierta interconexión de los mesoporos que facilitaría el acceso del substrato y su interacción con los centros ácidos.

La actividad catalítica junto con la distribución de productos obtenidos en la isomerización de 1,2-epoxioctano sobre materiales mesoporosos tipo SBA-15 bajo las condiciones de reacción mostradas en la Tabla 7.5 del apartado 7.3 del Apéndice se muestran en la Figura 4.26. A la vista de la casi nula actividad obtenida con el material silíceo SBA-15 (SG) queda patente, de nuevo, la necesidad de emplear catalizadores moderadamente ácidos que incorporen aluminio en su estructura para conseguir la isomerización de 1,2-epoxioctano. Con respecto a los resultados obtenidos con el material Al-SBA-15 (SG), la distribución de productos apenas difiere de la correspondiente al experimento CAT-16, lo que contrasta con los resultados obtenidos con el catalizador Al-MCM-41 (SG). No obstante, como era de esperar, al disminuir la cantidad de catalizador empleado en reacción se logra una menor conversión de epóxido. A pesar de que la conversión mostrada por el catalizador Al-SBA-15 (SG) es inferior a la obtenida con algunos materiales zeolíticos (ZSM-5, Al-TS-1, Al-Ti-Beta y mordenita), la actividad por centro ácido de este catalizador es cinco veces superior.

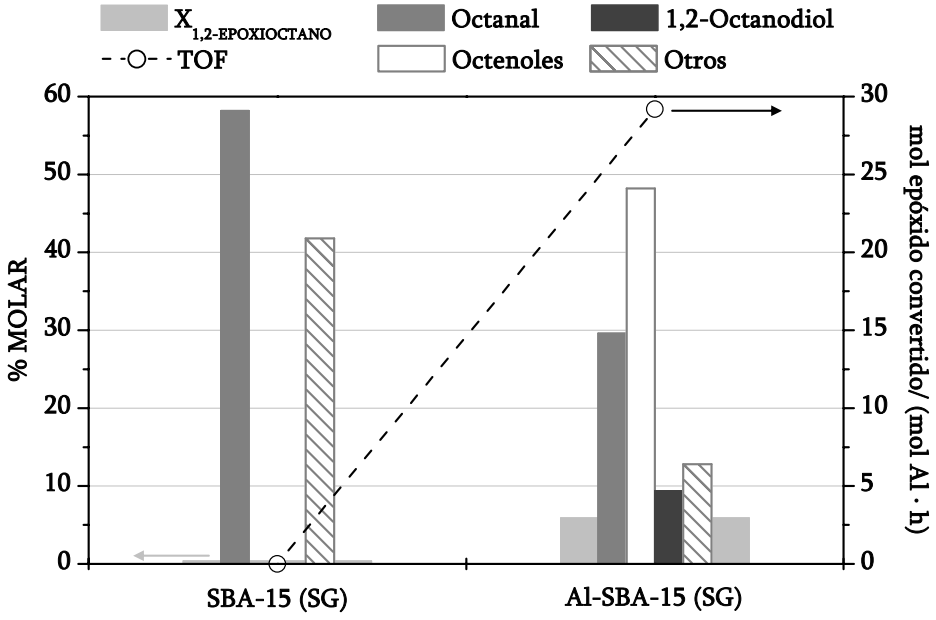


Figura 4.26. Isomerización de 1,2-epoxioctano sobre materiales tipo SBA-15.

En la Figura 4.27 se ha representado, a modo de resumen, la actividad catalítica por centro activo de cada uno de los sistemas catalíticos utilizados en la reacción de isomerización de 1,2-epoxioctano en función de su diámetro de poro. En ella puede observarse que el xerogel amorfo SiO_2-TiO_2 presenta una actividad catalítica muy baja que puede atribuirse a la débil acidez que caracteriza a este tipo de materiales. Sin embargo, resulta sorprendente que la actividad del material amorfo SiO_2-Al_2O_3 no sea mucho mayor, a pesar de poseer un carácter ácido similar al de los materiales mesoestructurados. No obstante, este hecho podría deberse a una menor accesibilidad de los centros activos de estos materiales, tal y como evidencian los resultados obtenidos mediante desorción térmica programada de amoníaco, como consecuencia de su baja superficie específica.

Con respecto a los materiales zeolíticos, los resultados mostrados en la Figura 4.27 indican que su tamaño de poro provoca problemas difusionales que impiden el acceso del epóxido y, por tanto, su interacción con los centros activos, lo que conduce a actividades catalíticas relativamente bajas. Sin embargo, los materiales mesostructurados que incorporan aluminio en su estructura proporcionan las mayores actividades catalíticas, con valores de actividad por centro ácido de un orden de magnitud superior a los obtenidos con materiales zeolíticos. Este hecho parece ser una consecuencia de propiedades tales como un tamaño de poro y una accesibilidad y fuerza de sus centros ácidos adecuadas para la isomerización de epóxidos lineales. Pese a ello, es necesario destacar que los materiales con estructura SBA-15, aunque poseen una fortaleza ácida similar a los materiales tipo MCM-41 e incluso un mayor tamaño de poro, presentan actividades inferiores. Como se ha indicado anteriormente, este hecho puede deberse a la menor accesibilidad de aquellos centros activos localizados en los microporos presentes en las paredes de los materiales SBA-15.

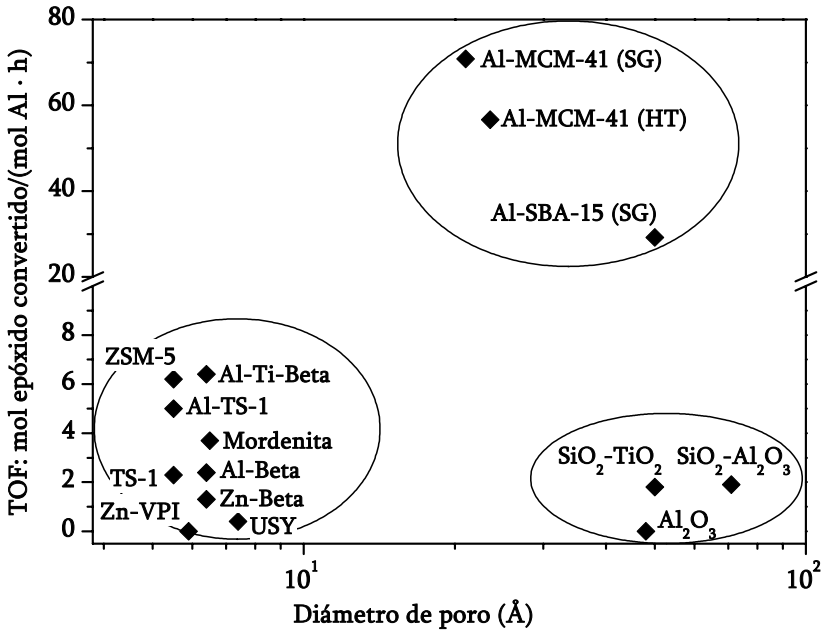


Figura 4.27. Isomerización de 1,2-epoxioctano.
Actividad catalítica en función del diámetro de poro de los catalizadores.

Por tanto, a la vista de todos estos resultados, puede concluirse que el material que presenta un mejor comportamiento catalítico, teniendo en cuentra tanto actividad como selectividad a productos de interés, resulta ser el material Al-MCM-41 (SG), pues permite catalizar selectivamente la isomerización de 1,2-epoxioctano hacia los correspondientes aldehído y octenoles consiguiéndose selectividades del 39,2% y el 41,9%, respectivamente.

III. Isomerización de 1,2-epoxioctano. Estudio de la influencia del disolvente

La elección del disolvente resulta crucial en reacciones catalíticas que se llevan a cabo en fase líquida, pues existe una relación directa entre las propiedades de los disolventes y la actividad catalítica y la selectividad a diferentes productos. En bibliografía puede encontrarse un gran número de trabajos en los que se pone de manifiesto la influencia del disolvente en reacciones en las que se utilizan materiales zeolíticos como catalizadores (Gilbert y col., 1993; Sato y col., 1994; Corma y col., 1996). De hecho, puede considerarse que el tamiz molecular actúa como un segundo disolvente y que tanto la actividad como las selectividades a productos dependen de las velocidades de difusión de substratos y productos entre el disolvente y el interior de los poros del catalizador. El valor de estas velocidades vendrá determinado tanto por la polaridad del disolvente como por las características y el tamaño de los poros del sistema catalítico empleado.

Por ello, se consideró de interés realizar un estudio de la influencia del disolvente en la reacción de isomerización de epóxidos lineales en fase líquida, con el objeto de determinar la relación entre sus propiedades y la actividad catalítica y distribución molar de los productos de reacción. Puesto que en el apartado anterior se determinó que el material Al-MCM-41 (SG) es el que presenta un mejor comportamiento catalítico en la isomerización de 1,2-epoxioctano el presente estudio se realizó utilizando dicho material como catalizador.

En la Tabla 7.6 del apartado 7.3 del Apéndice se muestran los resultados de reacción obtenidos en la isomerización de 1,2-epoxioctano empleando el material Al-MCM-41 (SG) como catalizador y diferentes disolventes.

Para llevar a cabo este estudio se seleccionaron distintos disolventes comúnmente utilizados en procesos de síntesis orgánica con diferentes propiedades fisicoquímicas (Tabla 4.7). A pesar de que el metanol y otros alcoholes son disolventes utilizados con frecuencia en síntesis orgánica, se descartó su uso debido a que la presencia de estos agentes nucleófilos en el medio de reacción implicaba la formación de glicoléteres por reacción con el epóxido.

Tabla 4.7. Características de los disolventes empleados.

Disolvente	Momento dipolar	Punto de ebullición (ºC)
Tolueno	0,38	111
Dimetilcarbonato	0,00	90
Acetonitrilo	3,92	82
Tetrahidrofurano	1,63	66
Diclorometano	1,60	40
Dietiléter	1,15	35

Inicialmente se llevó a cabo una reacción sin disolvente (experimento DIS-0, Tabla 7.6) en la que la conversión resultó ser nula, debido a que en ausencia de disolvente la reacción se ve limitada por problemas difusionales que desfavorecen la entrada del epóxido al interior de los poros del catalizador y, por consiguiente, su interacción con los centros activos. Por tanto, es necesaria la presencia de un disolvente para conseguir la isomerización de 1,2-epoxioctano en presencia de Al-MCM-41. Como puede observarse en la distribución de productos obtenida en cada una de las reacciones, la mayor parte de los disolventes favorecen la isomerización del epóxido al aldehído y los correspondientes octenoles (2-octen-1-ol y 3-octen-1-ol), aunque ciertos disolventes también favorecen la formación de los compuestos secundarios detectados anteriormente en el estudio llevado a cabo con diferentes sistemas catalíticos. Por tanto, habrá que prestar especial atención a la influencia del disolvente sobre el grado de formación de estos productos secundarios. En la Figura 4.28 se representan la conversión, así como las selectividades a productos obtenidas en las reacciones cuyas condiciones de operación se muestran en la Tabla 7.6.

A la vista de la Figura 4.28 se puede concluir que la naturaleza del disolvente ejerce una influencia significativa sobre la actividad catalítica del material Al-MCM-41 (SG). Estas marcadas diferencias pueden atribuirse a las distintas polaridades que presentan los disolventes utilizados (Tabla 4.7). Puesto que las condiciones de reacción de estos ensayos coinciden con las utilizadas en el estudio de la isomerización de 1,2-epoxioctano sobre materiales mesoporosos (Tabla 7.5 del apartado 7.3 del Apéndice) resulta interesante comparar los resultados obtenidos mediante el empleo de Al-MCM-41 (SG) como catalizador y tolueno como disolvente, con el objeto de poder determinar el error experimental cometido. Se puede observar la concordancia de lo resultados obtenidos en el experimento DIS-1 (Tabla 7.6) con los valores mostrados en el experimento MES-2 (Tabla 7.5), confirmando la reproducibilidad del método experimental utilizado a lo largo de la investigación.

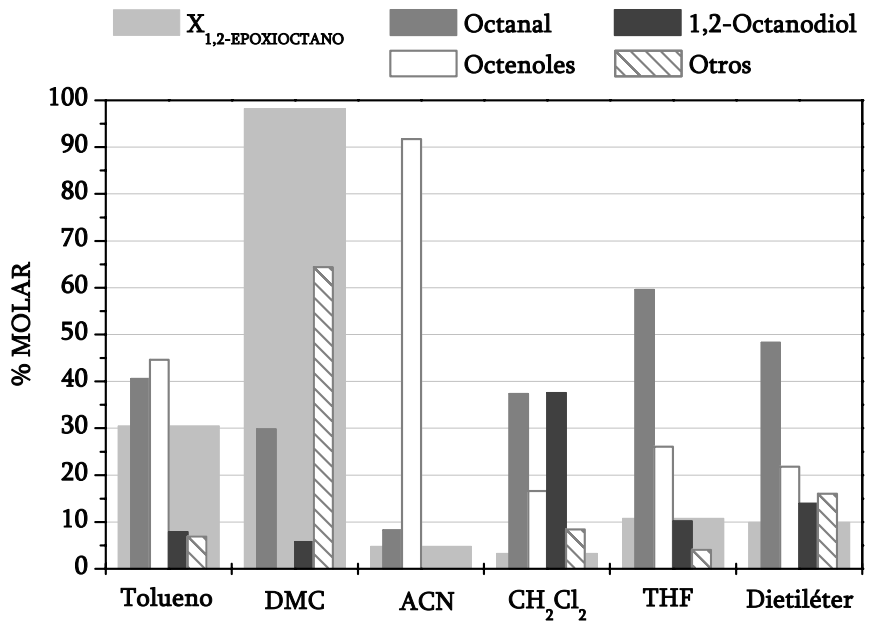


Figura 4.28. Isomerización de 1,2-epoxioctano sobre Al-MCM-41 (SG). Influencia del disolvente

Al representar la actividad catalítica obtenida en función del momento dipolar de los disolventes se puede apreciar que la conversión de 1,2-epoxioctano es tanto menor cuanto mayor es la naturaleza polar del disolvente utilizado (Figura 4.29). Estos resultados se deben, probablemente, a que cuanto mayor es la polaridad del disolvente mayor es la competencia que se crea entre las moléculas de disolvente y de epóxido en su difusión hacia el interior de los poros del catalizador y su posterior adsorción en los centros activos. De esta forma, existe una menor concentración de substrato en el interior de los poros del catalizador y, por tanto, un menor número de moléculas de epóxido que consigue acceder a los centros activos del mismo. Así, el empleo de dimetilcarbonato como disolvente permite obtener una conversión de epóxido del 100% al presentar un momento dipolar nulo, mientras que el tolueno (momento dipolar: 0,38) conduce a una significativa conversión (30%) en comparación con el resto de disolventes de mayor polaridad utilizados.

No obstante, al observar los resultados de reacción mostrados en la Figura 4.28 se puede ver qué no existe una relación directa entre la propiedad anteriormente mencionada y la distribución de productos obtenida. Por ello, sería importante considerar otros factores tales como la presión autógena a la que transcurre la reacción, determinada por el punto de ebullición de la mezcla de reacción, así como el contenido total de agua de cada uno de los disolventes.

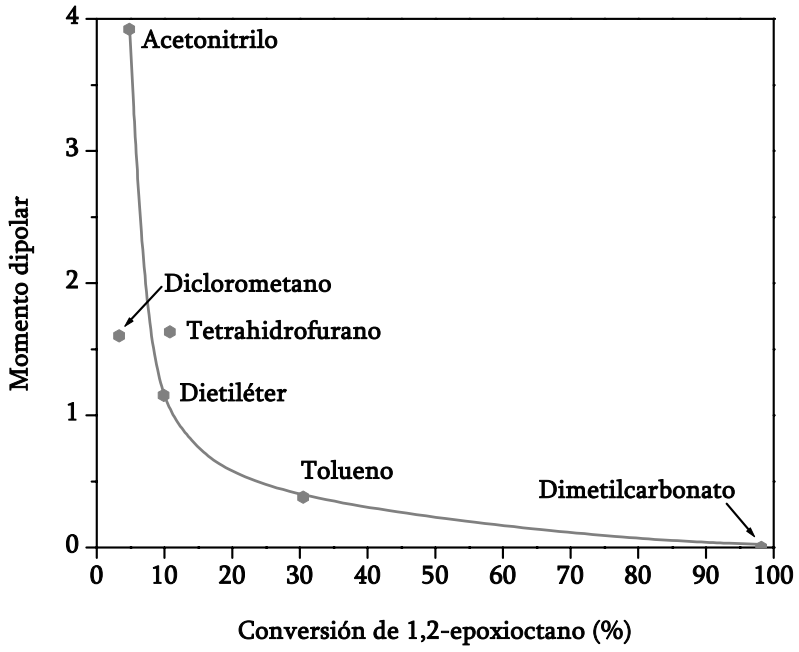
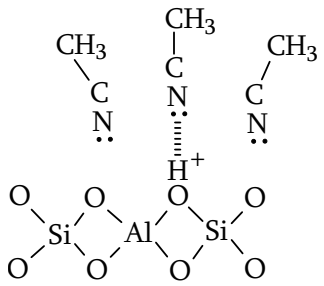


Figura 4.29. Actividad catalítica de Al-MCM-41 (SG) en función de la polaridad de los disolventes.

Resulta interesante destacar la distribución de productos obtenida en la isomerización de 1,2-epoxioctano cuando se utiliza acetonitrilo como disolvente pues no se detectan productos de reacción secundarios, formándose únicamente aldehído y octenoles con una selectividad a estos últimos superior al 90%. A pesar de ello, el empleo de este disolvente da lugar a una baja conversión de epóxido, debido a que su marcado carácter básico provoca la neutralización de los centros ácidos tipo Brönsted del catalizador impidiendo la interacción del protón con el anillo oxirano del epóxido y, por tanto, la reacción de isomerización (Esquema 4.4).

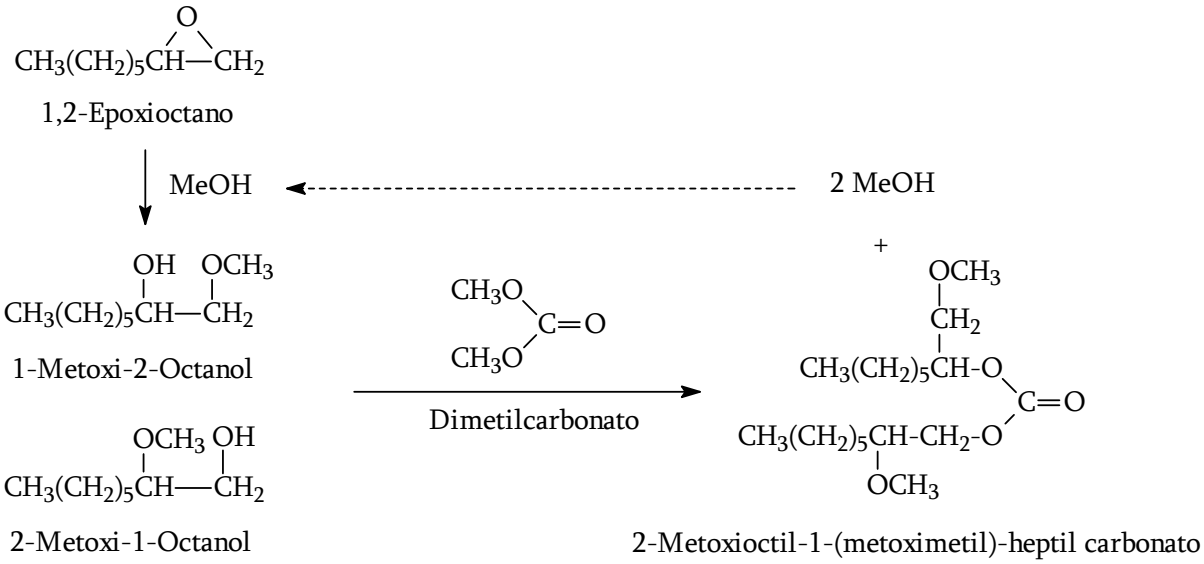


Esquema 4.4. Neutralización de centros ácidos por moléculas de acetonitrilo.

Si se consideran los resultados obtenidos en las reacciones de isomerización llevadas a cabo en dietiléter o tetrahidrofurano se observa que, en ambos casos, el material mesoporoso Al-MCM-41 (SG) cataliza selectivamente la formación de octanal con selectividades comprendidas entre el 50 y el 60%, mientras que la formación de octenoles es

considerablemente inferior. Sin embargo, en ambos casos la actividad catalítica obtenida es relativamente pequeña, con conversiones de aproximadamente el 10%. Por otra parte, cuando se utiliza diclorometano como disolvente, a pesar de poseer un momento dipolar similar al del tetrahidrofurano, la actividad catalítica apenas supera el valor obtenido en la reacción llevada a cabo sin disolvente.

De entre todos los disolventes empleados en la isomerización de 1,2-epoxioctano con el material Al-MCM-41 (SG) (Figura 4.28) el dimetilcarbonato fue el que presentó la máxima actividad catalítica (conversión del 100%); sin embargo, mostró una elevada formación de productos secundarios de elevado peso molecular no observados con el resto de disolventes. Estos compuestos fueron identificados por espectrometría de masas como glicoléteres (1-metoxi-2-octanol y 2-metoxi-1-octanol; m/e=160) y 2-metoxioctil 1-(metoximetil)heptil carbonato (m/e=346). Su formación puede atribuirse al uso de dimetilcarbonato como disolvente y a la presencia de impurezas de metanol en el mismo (Esquema 4.5). La presencia de las impurezas de metanol en el dimetilcarbonato daría lugar a la formación de ambos metoxialcoholes por ataque nucleófilo del metanol sobre el anillo oxirano del epóxido. Asimismo, la capacidad del dimetilcarbonato para reaccionar con grupos hidroxilos y generar metanol junto con el correspondiente producto de condensación (Tatsumi y col., 1996) explicaría la formación del 2-metoxioctil 1-(metoximetil)heptil carbonato. De esta forma, la reacción de los grupos hidroxilos de dos moléculas de metoxialcoholes con una molécula de dimetilcarbonato daría lugar a la formación de un compuesto de elevado peso molecular (346), correspondiente al 2-metoxioctil 1-(metoximetil)heptil carbonato. Además, dicha reacción generaría metanol que de nuevo daría lugar a la formación de metoxialcoholes.



Esquema 4.5. Formación de metoxialcoholes y 2-metoxioctil 1-(metoximetil)heptil carbonato.

Finalmente, cuando la isomerización de 1,2-epoxioctano sobre Al-MCM-41 se lleva a cabo utilizando tolueno como disolvente se obtienen octanal y octenoles como principales productos de reacción, con selectividades del 40 y el 45%, respectivamente. Por otra parte, como se ha indicado anteriormente, la conversión de 1,2-epoxioctano obtenida es

apreciablemente superior a los valores observados cuando se utilizan disolventes más polares tales como diclorometano, dietiléter o tetrahidrofurano.

Por tanto, a partir de los resultados obtenidos puede concluirse que las propiedades del disolvente tienen una significativa influencia en la actividad así como en la selectividad a productos en la reacción de isomerización de 1,2-epoxioctano, siendo los disolventes que poseen una baja polaridad los más adecuados. De entre todos los disolventes utilizados, el tolueno es el que presenta unas mejores características, ya que conduce a los mejores resultados considerando tanto la actividad catalítica como la selectividad a productos de interés (octanal y octenoles). Por ello, se seleccionó el tolueno como disolvente en el resto de ensayos a realizar para optimizar el sistema catalítico y las condiciones de reacción de la isomerización de 1,2-epoxioctano.

IV. Isomerización de 1,2-epoxioctano sobre Al-MCM-41

Los resultados obtenidos en el estudio del comportamiento de diferentes sistemas catalíticos analizados en un apartado anterior muestran que para llevar a cabo la isomerización de 1,2-epoxioctano en fase líquida los catalizadores empleados deben caracterizarse por poseer una fortaleza ácida media, así como, una elevada accesibilidad de sus centros ácidos. Como consecuencia de ello los materiales mesoestructurados que incorporan aluminio en su estructura muestran una actividad por centro ácido muy superior a las obtenidas con zeolitas. De entre todos los sistemas catalíticos estudiados, el material mesoestructurado Al-MCM-41 sintetizado por el método sol-gel es el que presenta los mejores resultados en cuanto a actividad catalítica y selectividad a productos de interés, octanal y octenoles, se refiere.

Por ello, se consideró interesante realizar un estudio más exhaustivo de la isomerización de 1,2-epoxioctano sobre catalizadores Al-MCM-41 sol-gel, con el objeto de determinar la influencia de las propiedades de este tipo de catalizador sobre la actividad catalítica y la distribución de productos de reacción. Puesto que las propiedades ácidas en este tipo de catalizadores vienen determinadas, fundamentalmente, por el contenido de aluminio que incorporan en su estructura, se decidió estudiar la influencia de la relación molar Si/Al sobre las propiedades estructurales y catalíticas del material Al-MCM-41. De esta forma, se sintetizaron y caracterizaron varios catalizadores con estructura MCM-41 mediante el método sol-gel descrito en el apartado 3.1.7.2 variando la cantidad inicial de aluminio y, posteriormente, fueron empleados en la reacción de isomerización de 1,2-epoxioctano.

4.7 Propiedades fisicoquímicas y estructurales de materiales Al-MCM-41

En este apartado se presentan las principales propiedades fisicoquímicas y estructurales de los materiales Al-MCM-41 sol-gel preparados con diferente contenido en aluminio (Tabla 4.8), con el objeto de relacionarlas posteriormente con los resultados obtenidos en las reacciones de isomerización.

La caracterización de los materiales se ha llevado a cabo empleando diferentes técnicas, como espectroscopía de emisión atómica en plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES), difracción de rayos X (DRX), isotermas de adsorción/desorción de N_2 a 77K, microscopía electrónica de transmisión (TEM), análisis termogravimétricos (TGA), desorción térmica programada de NH_3 (DTP), resonancia magnética nuclear de ^{27}Al y ^{31}P y espectroscopía de reflectancia difusa en el infrarrojo (DRIFT) de piridina adsorbida. El fundamento y condiciones

de análisis de cada una de estas técnicas de caracterización han sido descritos en el apartado 3.2 de Técnicas y Procedimientos Experimentales.

Tabla 4.8. Materiales mesoestructurados Al-MCM-41.
Composición molar y propiedades fisicoquímicas.

Catalizador	Al-MCM-41 (1)	Al-MCM-41 (2)	Al-MCM-41 (3)
Relación molar Si/Al en síntesis	5	10	20
Relación molar Si/Al en el material	15	23	36
Diámetro de poro (Å)	12	16	18
Área BET (m^2/g)	879	1054	1084
Volumen de poros (cm^3/g)[a]	0,39	0,58	0,68
Acidez (mmol/g)[b]	0,431	0,320	0,299
$T_{máximo}$ (ºC)[b]	266	266	268
Catalizador	**Al-MCM-41 (4)**	**Al-MCM-41 (5)**	**Al-MCM-41 (6)**
Relación molar Si/Al en síntesis	30	60	100
Relación molar Si/Al en el material	49	62	101
Diámetro de poro (Å)	17	22	22
Área BET (m^2/g)	1104	1060	967
Volumen de poros (cm^3/g)[a]	0,66	0,82	0,79
Acidez (mmol/g)[b]	0,190	0,134	0,107
$T_{máximo}$ (ºC)[b]	270	268	270

[a]determinado a P/P_0=0,90
[b]determinada a partir de ensayos de desorción térmica programada de amoníaco

En la Tabla 4.8 se indican las relaciones molares Si/Al de partida utilizadas en la síntesis de los catalizadores junto con la cantidad final de aluminio que incorpora cada uno de ellos, determinada mediante espectroscopía de emisión de plasma (ICP-AES). A partir de dichos valores se puede observar que todos los catalizadores poseen cantidades de aluminio significativas con respecto a los valores iniciales, aunque las relaciones molares Si/Al en el material tienden a ser superiores a las introducidas en el medio de síntesis, siendo este hecho más pronunciado cuanto mayor es la cantidad inicial de aluminio. Sin embargo, es importante determinar si este aluminio está realmente incorporado en la estructura de los catalizadores. En la Figura 4.30 se muestran los espectros de resonancia magnética nuclear de ^{27}Al de los catalizadores una vez calcinados, realizados con el objeto de determinar el grado de

incorporación de aluminio en la estructura MCM-41. Todos los materiales muestran un espectro similar en el que se observan dos picos en torno a 54 y -0.8 ppm, correspondientes a aluminio incorporado tetraédricamente y a aluminio octaédrico, respectivamente. Aunque la cantidad de aluminio extrarred (aluminio octaédrico) que se observa en las muestras es apreciable en todos los casos, existe una cantidad mucho mayor de aluminio tetraédrico y, en consecuencia, incorporado a la red. Además, puede observarse que cuanto menor es la cantidad de aluminio final del material, menor es la proporción de aluminio extrarred que posee. Por tanto, los resultados obtenidos parecen indicar que cuanto menor es la cantidad de aluminio de partida en el medio de síntesis se consigue una mayor y una mejor incorporación del mismo en la estructura del catalizador.

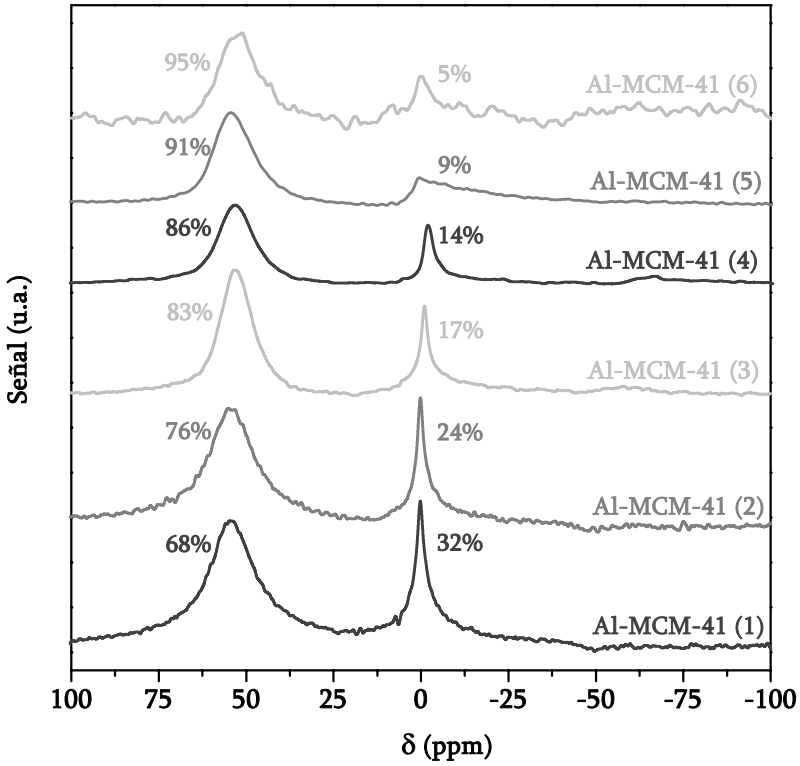


Figura 4.30. Materiales mesoestructurados Al-MCM-41 calcinados. Espectros de ^{27}Al RMN.

En la Figura 4.31 se muestran los análisis de difracción de rayos X de cada uno de los materiales Al-MCM-41 sintetizados. En los difractogramas obtenidos se observa la presencia de una única reflexión principal d_{100} de gran amplitud, como suele ser característico de los materiales con estructura MCM-41, sin la presencia de reflexiones a ángulos más elevados. Este hecho también sucedía con los materiales mesoporosos sintetizados mediante el método sol-gel cuya caracterización ha sido descrita en el apartado 4.3. A medida que se produce un aumento de la relación molar Si/Al se aprecia un descenso del ángulo de la reflexión principal indicando un aumento de la distancia interplanar, además de picos de difracción más nítidos y de mayor intensidad, probablemente como consecuencia de una disposición más regular de los poros. Asimismo, la posición del pico se va desplazando progresivamente hacia ángulos mayores, es decir, menores espaciados, según se va incrementando el contenido de aluminio.

Los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X parecen indicar que la incorporación de aluminio en la estructura MCM-41 provoca cierta distorsión en los poros del catalizador. Este hecho puede apreciarse en las fotografías obtenidas por microscopía electrónica de transmisión (TEM) que se muestran en la Figura 4.32. En dichas fotografías se observa que el menor contenido de aluminio del material Al-MCM-41 (6) conduce a una estructura con un mayor ordenamiento poroso en comparación con materiales que poseen una mayor cantidad de aluminio, como las muestras Al-MCM-41 (1) y (3). En todos los casos, el ordenamiento obtenido en las muestras sintetizadas mediante el método sol-gel es peor que el que se llega a obtener cuando se sintetizan materiales Al-MCM-41 mediante el método hidrotérmico (ver Figura 4.19).

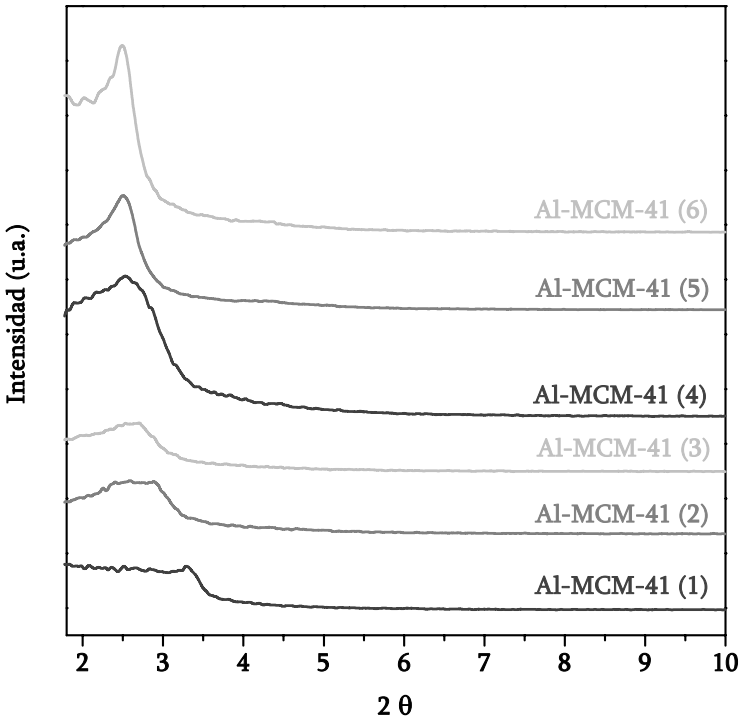


Figura 4.31. Materiales mesoestructuados Al-MCM-41. Difractogramas de rayos X.

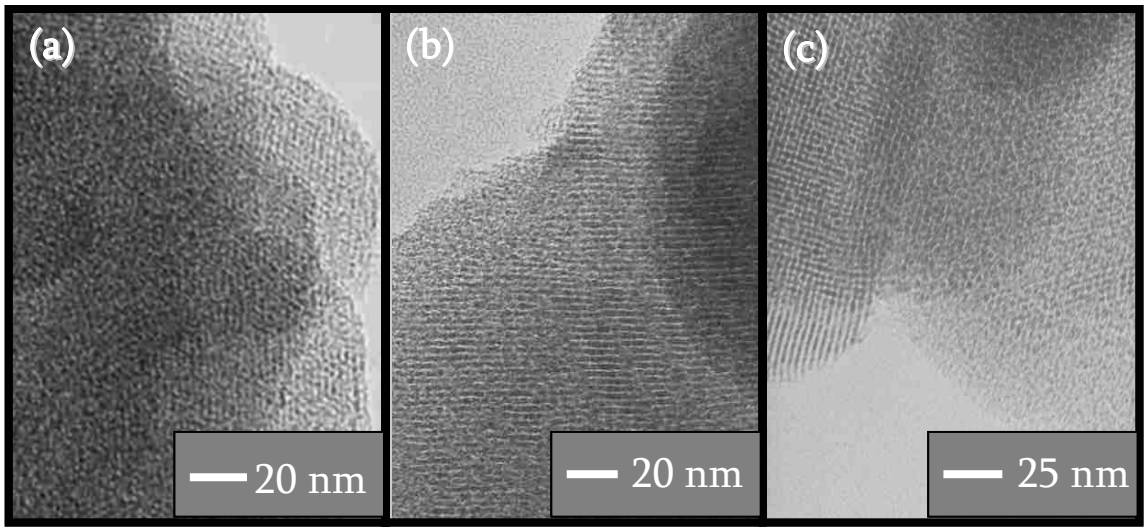


Figura 4.32. Materiales mesoestructurados Al-MCM-41. Microfotografías TEM: (a) Al-MCM-41 (1), (b) Al-MCM-41 (3), (c) Al-MCM-41 (6).

Los valores de área BET, diámetro y volumen de poro de los materiales Al-MCM-41 que aparecen en la Tabla 4.8 han sido determinados a partir de sus isotermas de adsorción/desorción de N_2 a 77 K representadas en la Figura 4.33. Puede apreciarse como a medida que aumenta la relación molar Si/Al de los catalizadores estos muestran un mayor volumen de adsorción y se producen cambios significativos en la forma que presentan sus isotermas. Las muestras Al-MCM-41 (5) y (6) poseen isotermas que se encuadran dentro de las correspondientes al grupo IV de la clasificación de la IUPAC, clásicas de materiales mesopororosos. Sin embargo, la isoterma obtenida con el material Al-MCM-41 (1) no muestra un salto nítido a presiones relativas de 0,15-0,4 indicativo del fenómeno de condensación capilar en mesoporos, lo que podría atribuirse a que la adsorción tiene lugar en monocapa o adsorción en microporos. Esta isoterma se encuadraría dentro de las correspondientes al grupo I de la clasificación de la IUPAC, típicas de materiales microporosos. Aunque este tipo de isotermas no suelen corresponderse con las obtenidas con materiales tipo MCM-41, existen diversos trabajos sobre síntesis de materiales MCM-41 de pequeño tamaño de poro mediante el empleo de surfactantes catiónicos de cadena alquílica pequeña (cadenas de 8-12 átomos de carbono) que presentan isotermas tipo I (Rathousky y col., 1994; Schmidt y col., 1995; Serrano y col., 2000). Finalmente, las isotermas correspondientes a los materiales Al-MCM-41 (2), (3) y (4) podrían clasificarse como intermedias entre las correspondientes a los grupos I y IV de la clasificación de la IUPAC, pudiéndose observar en las mismas la presencia de un punto de inflexión indicativo de la existencia de mesoporos en la estructura.

Los cambios observados en la forma de la isoterma y en la evolución del volumen de adsorción de los catalizadores al aumentar la relación molar Si/Al también quedan reflejados en las distribuciones de tamaños de poro obtenidas. En la Figura 4.34 se aprecia que al aumentar la relación molar Si/Al se produce un aumento del diámetro de poro medio, con valores entre los 12 y los 22 Å correspondientes a las muestras Al-MCM-41 (1) y (6), respectivamente. Al considerar la isoterma y la distribución de tamaños de poro del material Al-MCM-41 (1) puede concluirse que este catalizador es microporoso, ya que posee un tamaño medio de poro por debajo de 20 Å y una isoterma tipo I. Por otra parte, según la clasificación de la IUPAC de materiales mesoporosos ($2,0 < Dp < 50$ nm), los materiales Al-MCM-41 (2), (3) y (4) deberían clasificarse también como microporosos pero, al presentar unas isotermas que pueden clasificarse como intermedias entre tipo I y tipo IV, puede decirse que se encuentran en el límite entre la micro y la mesoporosidad. Finalmente, los materiales con elevadas relaciones molares Si/Al (Al-MCM-41 (5) y (6)) son claramente mesoporosos ya que poseen un diámetro de poro de 22 Å y una isoterma tipo IV.

Como es de esperar, la variación de las isotermas y las distribuciones de tamaños de poro en función de la relación molar Si/Al implica también cambios en las áreas BET y los volúmenes de poros de los catalizadores. En la Tabla 4.8 puede observarse como un aumento de la relación molar Si/Al provoca un aumento del área BET y del volumen de poros, siendo el efecto más acusado sobre esta última propiedad.

Por tanto, los resultados obtenidos indican que el grado de incorporación de aluminio en la estructura MCM-41 influye de manera significativa en las propiedades texturales del catalizador.

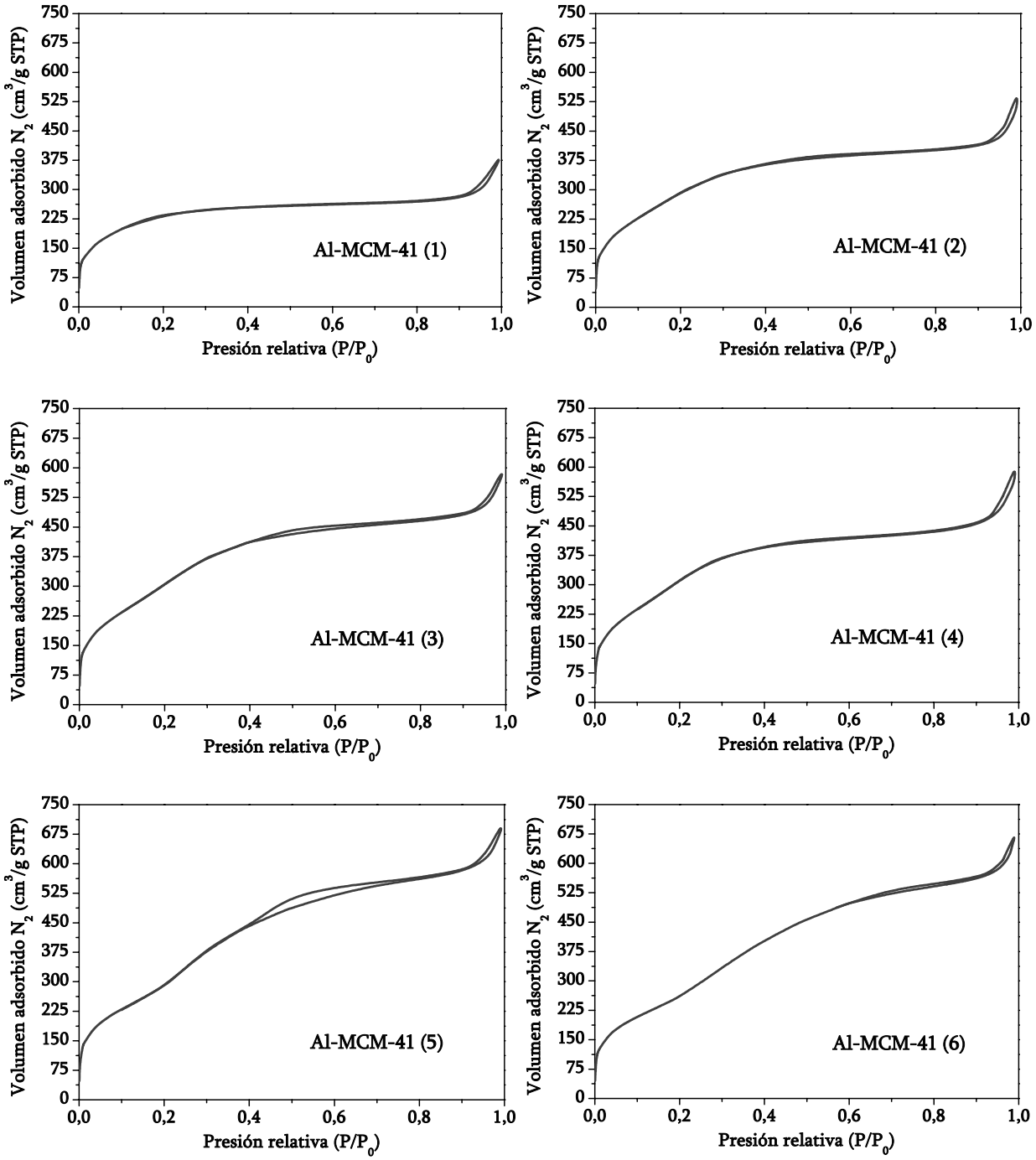


Figura 4.33. Materiales mesoestructurados Al-MCM-41.
Isotermas de adsorción/desorción de N_2 a 77 K.

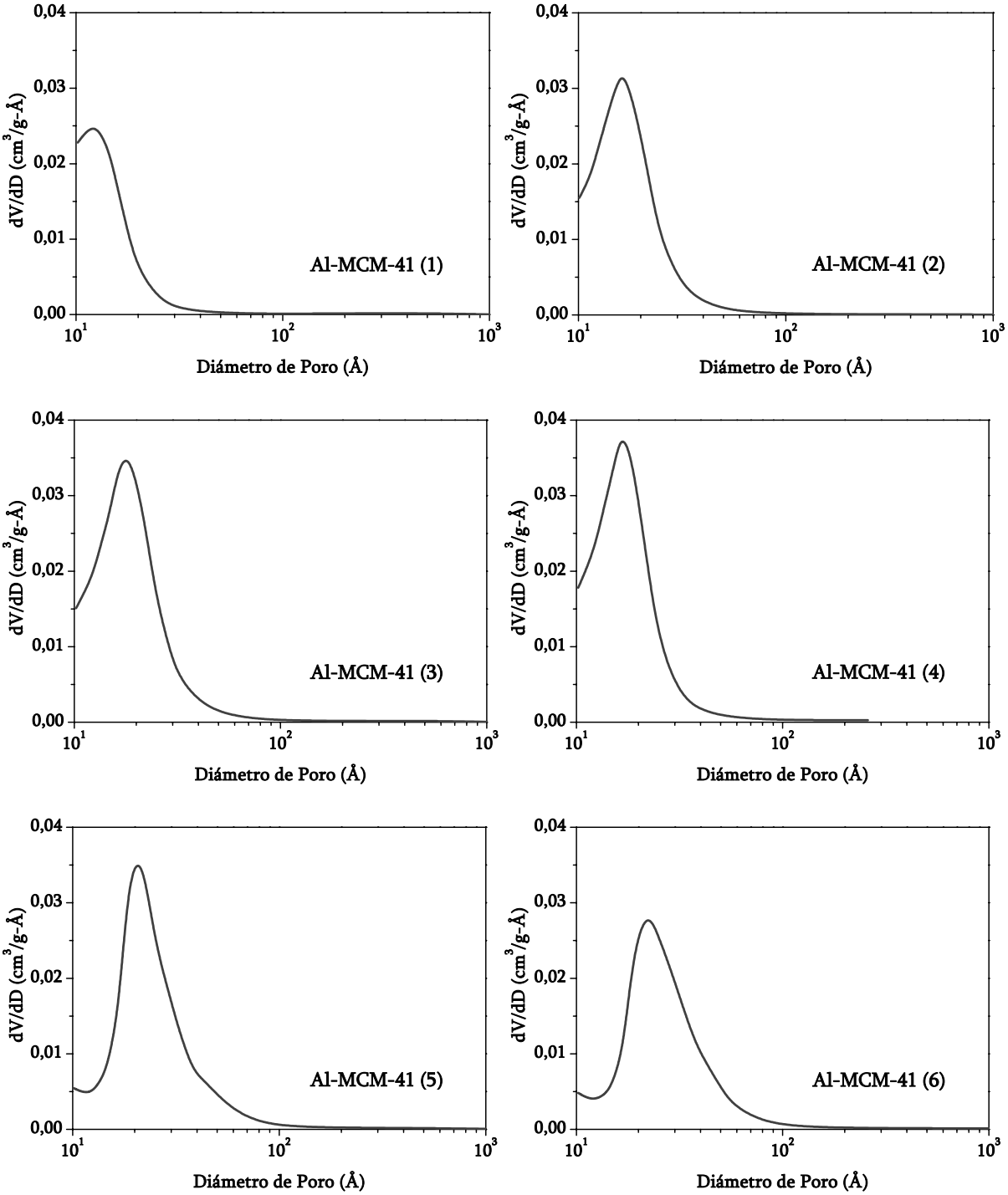


Figura 4.34. Materiales mesoestructurados Al-MCM-41.
Distribución de tamaños de poro.

El contenido en promotor de los diferentes catalizadores sintetizados, así como su estabilidad térmica, se ha determinado mediante análisis termogravimétricos (TGA). En la Figura 4.35 se muestra la pérdida de peso que experimentan las diferentes muestras sin calcinar a medida que aumenta la temperatura en atmósfera de aire (TG), así como la correspondiente derivada (DTG). Los análisis termogravimétricos muestran pérdidas de peso globales muy elevadas en todos los casos, con valores en torno al 50%, asociadas a la eliminación del surfactante ocluido en los poros.

Como se observa claramente en la Figura 4.35, el análisis termogravimétrico de la muestra Al-MCM-41 (1) permite distinguir cinco regiones claramente diferenciadas. Para temperaturas inferiores a 150ºC se observa una ligera pérdida de peso asociada a la desorción de agua u otras moléculas adsorbidas en los poros del material (Zona I). En el intervalo de temperaturas entre 150ºC y 300ºC la pérdida de peso se atribuye a la descomposición de moléculas de surfactante ocluidas en los poros del catalizador que se encuentran débilmente adsorbidas (Zona II). Las regiones tercera y cuarta aparecen en los rangos de temperaturas comprendidos entre 300ºC-324ºC y 324ºC-400ºC (Zonas III y IV, respectivamente). La presencia de estas dos zonas parece estar relacionada con el contenido de aluminio de la muestra, de manera que apenas se aprecia en los materiales MCM-41 puramente silíceos (Figura 4.36). Las variaciones de peso observadas se corresponderían, por tanto, con especies de surfactante cargadas positivamente que contrarrestan la carga negativa asociada a los átomos de aluminio incorporados en la estructura del catalizador indicando, en este caso, la presencia de centros ácidos de diferente fortaleza al observarse dos máximos de temperatura a 317 y 332ºC, respectivamente, en la curva diferencial. El hecho de observar dos zonas diferenciadas en la región que comprende el intervalo de temperaturas entre 300ºC y 400ºC contrasta con los resultados obtenidos por otros autores que observan la presencia de un único pico correspondiente a la interacción entre moléculas de surfactante y átomos de aluminio situados en las paredes del catalizador (Schmidt y col., 1994; Aguado y col., 2000). Finalmente, la pérdida de peso en el intervalo de temperaturas comprendido entre 400ºC y 700ºC (Zona V) puede atribuirse a procesos de eliminación de moléculas de agua producidas por condensación de grupos silanoles o de descomposición térmica de residuos carbonosos formados a partir de moléculas de surfactante que se encuentran fuertemente adsorbidos sobre los átomos de aluminio del catalizador. De esta forma, una estimación razonable del contenido total de surfactante ocluido en las muestras sin calcinar, se puede obtener sumando las pérdidas de peso asociadas a las zonas II+III+IV, obteniéndose valores en torno al 40% en todos los casos.

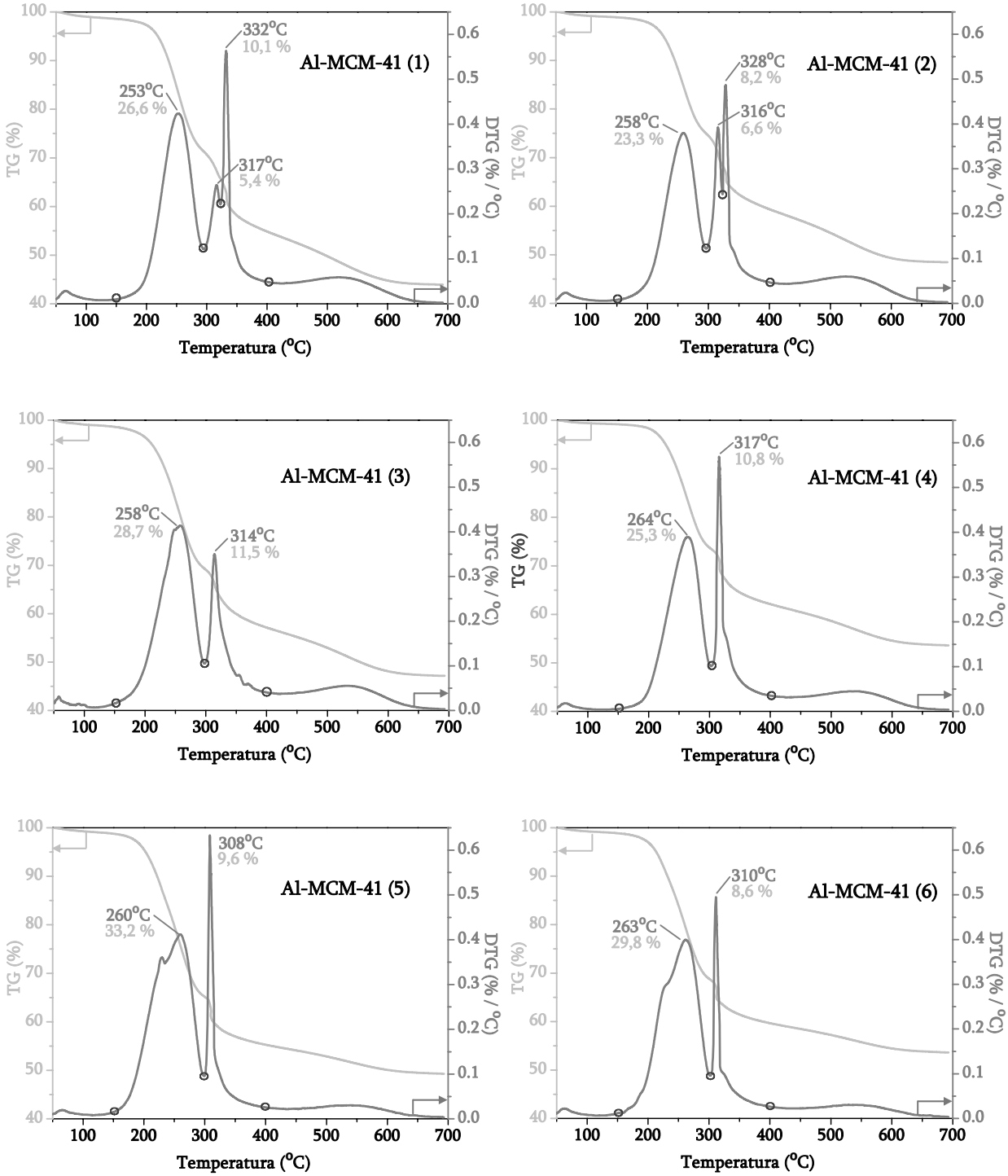


Figura 4.35. Materiales mesoestructurados Al-MCM-41 sin calcinar. Análisis TGA y DTG.

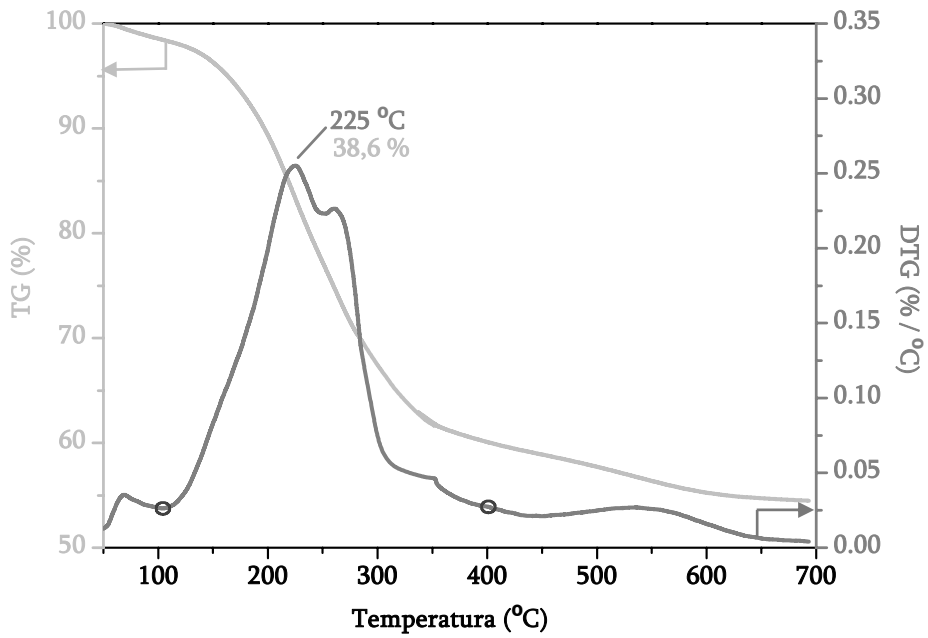


Figura 4.36. Análisis TGA y DTG del material MCM-41 (SG) sin calcinar.

A partir de las curvas diferenciales mostradas en la Figura 4.35 se pueden observar importantes variaciones en las perdidas de peso asociadas a las zonas III y IV en función de la relación molar Si/Al de los catalizadores. La asociación de éstas al contenido de aluminio queda confirmada al producirse un descenso de la suma de ambas al reducir la cantidad de aluminio de los materiales. También se aprecia un cierto descenso del peso de ambas zonas (III y IV) con respecto a la zona II como reflejo de un menor grado de incorporación de aluminio en la estructura. A medida que aumenta la relación molar Si/Al se produce una disminución del pico asociado a la zona IV junto con un aumento del pico correspondiente a la zona III, de tal forma que para relaciones molares Si/Al iguales o superiores a 36 únicamente puede apreciarse esta última zona. Estos resultados parecen indicar la formación de centros ácidos de diferente naturaleza y/o fortaleza en función del grado de incorporación de aluminio a la estructura MCM-41, de tal forma que un aumento del contenido de aluminio de los catalizadores tiende a generar centros ácidos de mayor fortaleza, que se corresponderían con el pico asociado a la zona IV.

En la Figura 4.37 se muestran las curvas de desorción térmica programada de amoníaco de los materiales Al-MCM-41, utilizadas para determinar los valores de acidez que aparecen en la Tabla 4.8. Al igual que ocurría con los materiales mesoporosos caracterizados en el apartado 4.3, los valores obtenidos son inferiores a la acidez previsible en función del contenido de aluminio de las muestras, debido a las razones ya apuntadas, aunque, como es de esperar, las muestras con un mayor contenido en aluminio presentan los valores de acidez más elevados. De igual forma, además de un máximo de desorción principal, también se observa la presencia de máximos de desorción a elevadas temperaturas que podrían atribuirse, indistintamente, tanto a la existencia de centros ácidos de elevada fortaleza como a fenómenos de deshidroxilación que quedan reflejados en los ensayos de desorción térmica de amoníaco como consecuencia de la pérdida de moléculas de agua a que dan lugar. Sin embargo, puesto que los máximos de

desorción de amoníaco principales de todas las curvas se sitúan en torno a 268ºC puede decirse que la distribución de fuerza ácida no parece verse influida por la relación molar Si/Al de los catalizadores, revelando, por tanto, que la incorporación de mayores cantidades de aluminio no modifica significativamente la fuerza ácida, sólo el número de centros. No obstante, es necesario tener en cuenta que esta técnica de caracterización (DTP) es poco sensible, puesto que la detección continua de amoníaco desorbido podría dar lugar a un posible solapamiento de picos correspondientes a centros ácidos de diferente fortaleza sin lograrse la separación de sus respectivas contribuciones.

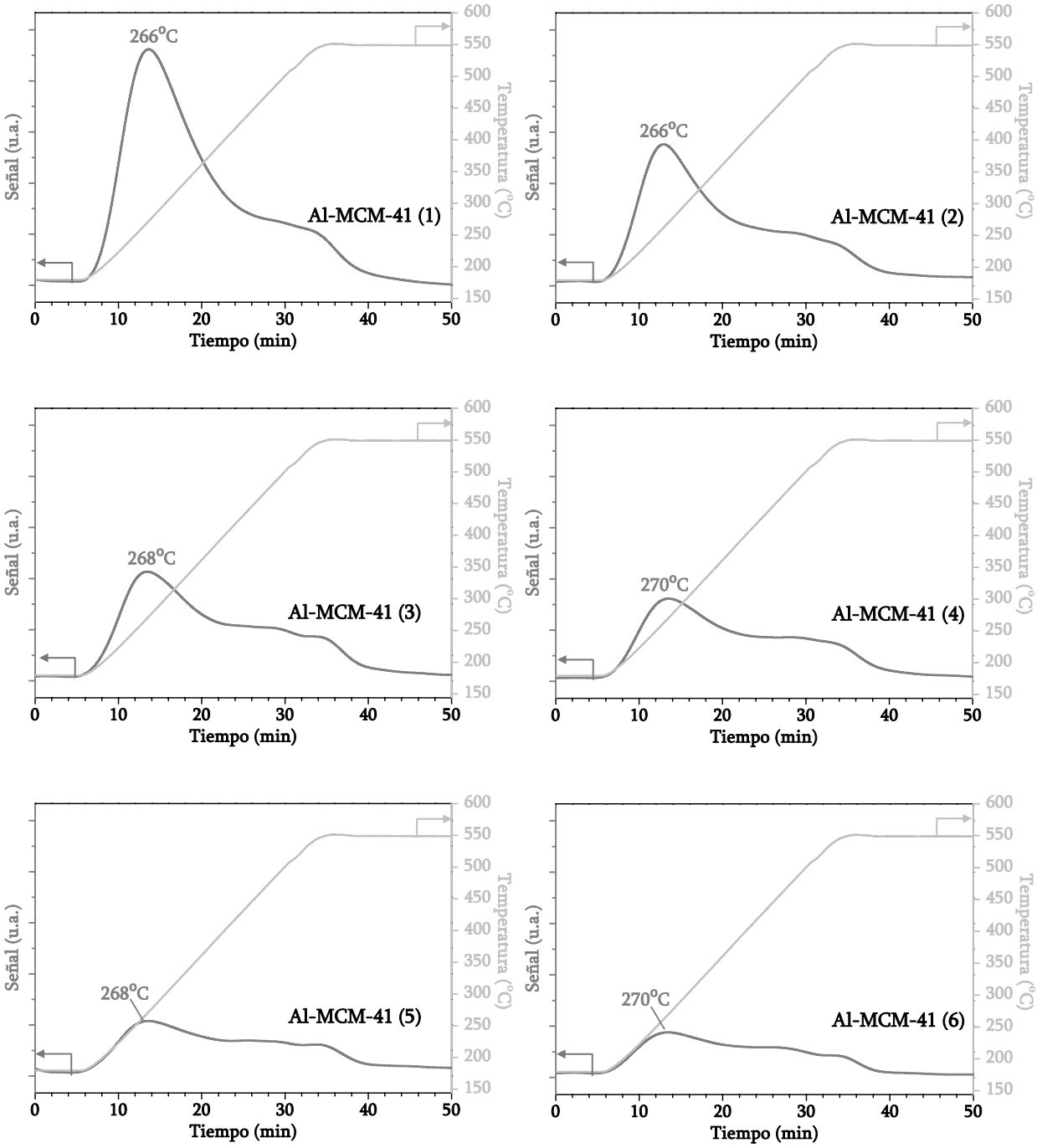


Figura 4.37. Materiales mesoestructurados Al-MCM-41. Desorción térmica programada de NH_3.

Los resultados obtenidos mediante los análisis termogravimétricos parecen indicar la presencia de centros ácidos de diferente fortaleza en función del contenido de aluminio incorporado en la estructura MCM-41. Por el contrario, según los análisis de desorción térmica de amoníaco la distribución de fuerza ácida no se ve claramente afectada por la relación molar Si/Al de los catalizadores. Por ello, se han llevado a cabo medidas de resonancia magnética nuclear de ^{31}P para analizar la interacción del óxido de trietilfosfina (TEPO) con centros de distinta fuerza ácida en función de la cantidad de aluminio que incorporan. El desplazamiento químico obtenido en el espectro de ^{31}P correspondiente al compuesto quimiadsorbido en los centros ácidos del catalizador con respecto al TEPO fisiadsorbido permite la identificación de centros ácidos de diferente fortaleza y el establecimiento de una escala de acidez (Osegovic y Drago, 1999 y 2000). Sin embargo, es necesario indicar que este tipo de técnica, al igual que ocurre con la técnica de desorción térmica programada de amoníaco, tampoco permite distinguir centros ácidos de diferente naturaleza (Brönsted y Lewis), ya que, si los diversos centros poseen la misma fortaleza su interacción con la molécula de TEPO daría lugar al mismo desplazamiento químico.

En la Figura 4.38 se muestran los espectros de resonancia magnética nuclear de ^{31}P de los diferentes materiales Al-MCM-41. Todos los catalizadores poseen un espectro similar en el que aparecen dos picos en torno a 61 y 80 ppm, no obstante, es necesario destacar que se observa cierto desdoblamiento de los mismos en función del contenido de aluminio de las muestras. Los espectros de los catalizadores Al-MCM-41 (1) y (2) muestran la presencia de un pequeño hombro en el pico centrado a 61 ppm a un mayor desplazamiento (aproximadamente a 70 ppm) que tiende a desaparecer según aumenta la relación molar Si/Al de los catalizadores. Sin embargo, en las muestras con elevada relación molar Si/Al (muestras Al-MCM-41 (5) y (6)) el desdoblamiento se produce en el pico centrado a 80 ppm, ya que, se observa la superposición de otro pico adicional localizado aproximadamente a 77 ppm. Por tanto, puesto que los desplazamientos obtenidos son superiores al valor atribuido al TEPO fisisorbido (50 ppm), los análisis realizados revelan la presencia de centros ácidos de diferente fortaleza y permiten concluir que la proporción de aluminio incorporada en los catalizadores Al-MCM-41 influye significativamente sobre la heterogeneidad de los centros ácidos formados. Igualmente, teniendo en cuenta que los centros ácidos de mayor fortaleza dan lugar a un mayor desplazamiento químico, indicarían un aumento de la fortaleza ácida de los materiales a medida que aumenta el contenido de aluminio, puesto que se produce un incremento del pico centrado en 80 ppm, llegando a desaparecer el pico centrado a 77 ppm y, aparecen centros ácidos con un desplazamiento superior (70 ppm) con respecto a los correspondientes al pico de 61 ppm.

Con objeto de intentar determinar la naturaleza de los centros ácidos identificados en los materiales Al-MCM-41 se llevó a cabo el mismo análisis de resonancia magnética nuclear de ^{31}P con los materiales MCM-41 (SG) y Al-MCM-41 (HT), caracterizados en el apartado 4.3. En la Figura 4.39 se muestran los espectros de ^{31}P de estos materiales junto con el de la muestra Al-MCM-41 (3) a modo de comparación.

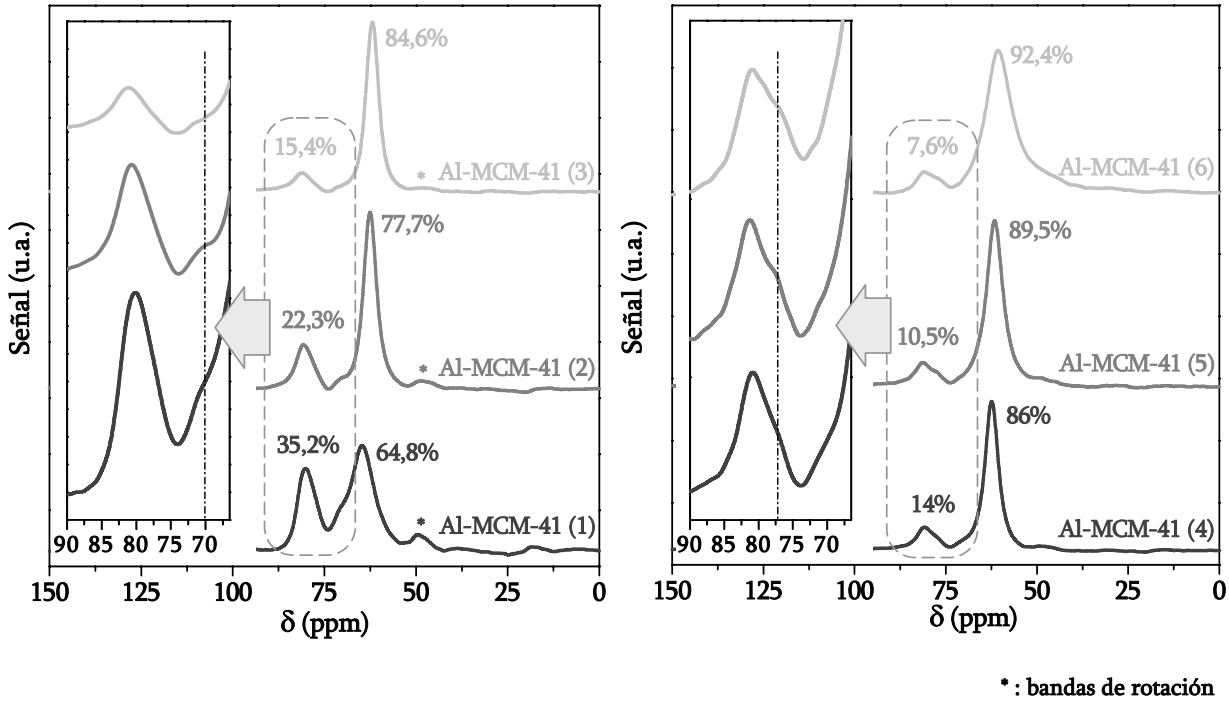


Figura 4.38. Materiales mesoestructurados Al-MCM-41. Espectros de ^{31}P RMN.

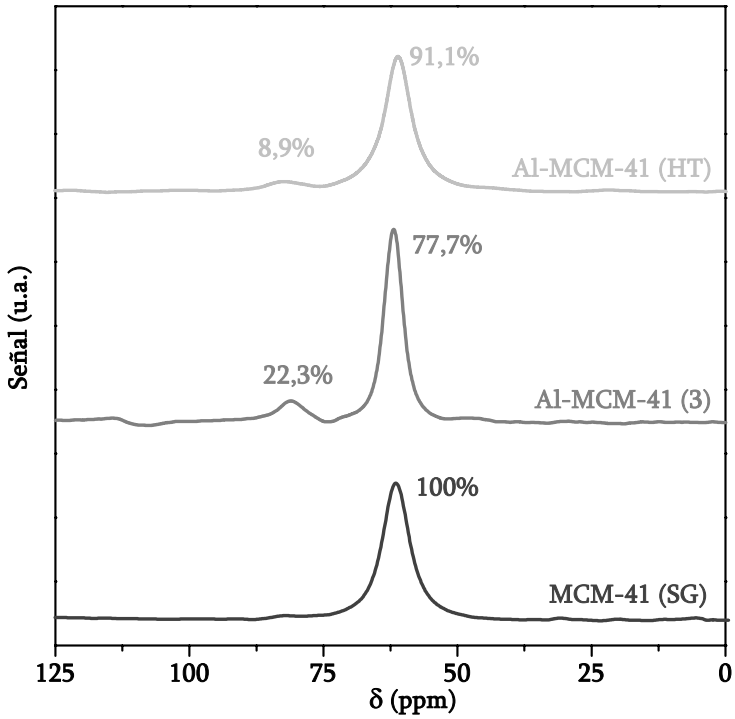


Figura 4.39. Materiales con estructura MCM-41. Espectros de ^{31}P RMN.

La comparación del espectro de ^{31}P RMN del material totalmente silíceo MCM-41 (SG) con el correspondiente al catalizador Al-MCM-41 (3) (Figura 4.39) permite determinar que el pico centrado a 61 ppm se corresponde con la interacción de la molécula de TEPO y los grupos silanoles de la matriz silícea de los materiales MCM-41, mientras que el resto indicarían la interacción de TEPO con los diferentes centros ácidos presentes en los materiales Al-MCM-41. Por tanto, el análisis de los espectros de ^{31}P RMN de los catalizadores Al-MCM-41 (Figura 4.38) revelaría la presencia de dos tipos de centros ácidos con diferente fortaleza en materiales con elevado contenido en aluminio correspondientes a los picos obtenidos a 80 y 70 ppm, respectivamente. Sin embargo, a medida que disminuye la proporción de aluminio presente en los catalizadores se produce un descenso de la fortaleza ácida de los mismos puesto que el pico centrado a 80 ppm tiende a transformarse en un nuevo pico que aparece a un menor desplazamiento, 77 ppm, y que, por tanto, hace referencia a centros ácidos de menor fortaleza. Igualmente, puede observarse como el pico centrado a 70 ppm desaparece completamente en los catalizadores con elevadas relaciones molares Si/Al, de tal forma, que en los espectros de las muestras Al-MCM-41 (4), (5) y (6) no llega a mostrarse.

Por otro lado, es necesario destacar que esta técnica confirma los resultados obtenidos mediante desorción térmica de amoníaco mostrados en el apartado 4.3 en relación al método de síntesis utilizado para obtener materiales Al-MCM-41. La Figura 4.39 muestra como, a pesar de poseer el mismo contenido de aluminio, el material sintetizado mediante el método sol-gel (Al-MCM-41 (3)) presenta un mayor número de centros ácidos que el material Al-MCM-41 (HT), sintetizado mediante el método hidrotérmico. Sin embargo, no se observan variaciones apreciables con respecto a la fortaleza de los centros ácidos generados en materiales Al-MCM-41 en función del método de síntesis empleado, ya que, ambos catalizadores, Al-MCM-41 (3) y Al-MCM-41 (HT), muestran únicamente el pico centrado a 80 ppm.

Puesto que los análisis de desorción térmica de amoníaco y las medidas de resonancia magnética nuclear de ^{31}P no han permitido discernir claramente las posibles diferencias en cuanto a la naturaleza de los centros ácidos de los materiales Al-MCM-41 descritas en bibliografía (Corma y col., 1994; Chakraborty y Viswanathan, 1999), se decidió recurrir a otra técnica de caracterización. Una de las técnicas más empleadas para determinar la naturaleza de los centros ácidos presentes en catalizadores heterogéneos es la medida de la interacción de bases (débiles y/o fuertes) mediante espectroscopía infrarroja. Por ello, se realizaron análisis de reflectancia difusa en el infrarrojo (DRIFT) de piridina adsorbida, con el objeto de intentar determinar la naturaleza, distribución y fortaleza de los centros ácidos presentes en los materiales Al-MCM-41. La elección de piridina como molécula sonda para este tipo de ensayos se debe a sus características básicas que permiten su adsorción en la práctica totalidad de centros ácidos y distinguir entre centros ácidos Lewis o Brönsted.

En la Tabla 4.9 se muestra la asignación de las bandas obtenidas mediante espectroscopía infrarroja tras la interacción de moléculas de piridina con la superficie de catalizadores ácidos (Chakraborty y Viswanathan, 1999; Sakthivel y col., 2003). Comúnmente se utilizan las bandas obtenidas a 1545 y 1455 cm^{-1} para cuantificar y determinar la fuerza ácida de centros Brönsted y Lewis, respectivamente (Lercher y col., 1996; Busca, 1998).

Tabla 4.9. Asignación de las bandas de piridina adsorbida mediante espectroscopía IR.

Tipo de interacción	Número de onda (cm^{-1})
Hidrógeno-Piridina (H)	1596 y 1445
Centros Lewis-Piridina (L)	1623, 1575 y 1455
Centros Brönsted-Piridina (B)	1639 y 1545
Centros (Lewis+Brönsted)-Piridina (L+B)	1492

En las Figuras 4.40 y 4.41 se muestran los espectros de infrarrojo de piridina adsorbida sobre diferentes materiales con estructura MCM-41 en la región comprendida entre 1700-1400 cm^{-1} tras someter a las muestras a un proceso de desorción a vacío a 50 y 300ºC, respectivamente. El espectro del material silíceo MCM-41 (SG) representado en la Figura 4.40 permite observar claramente las bandas correspondientes al enlace hidrógeno-piridina (1596 y 1445 cm^{-1}) que surgen como consecuencia de la interacción de moléculas de piridina con los grupos silanoles característicos de este tipo de materiales. Además, a pesar de que la muestra no incorpora aluminio en su estructura, también se aprecia una pequeña banda a 1575 cm^{-1} que indica la presencia de una pequeña cantidad de centros ácidos tipo Lewis, no observada por otros autores (Mokaya y col., 1996; Chakraborty y Viswanathan, 1999).

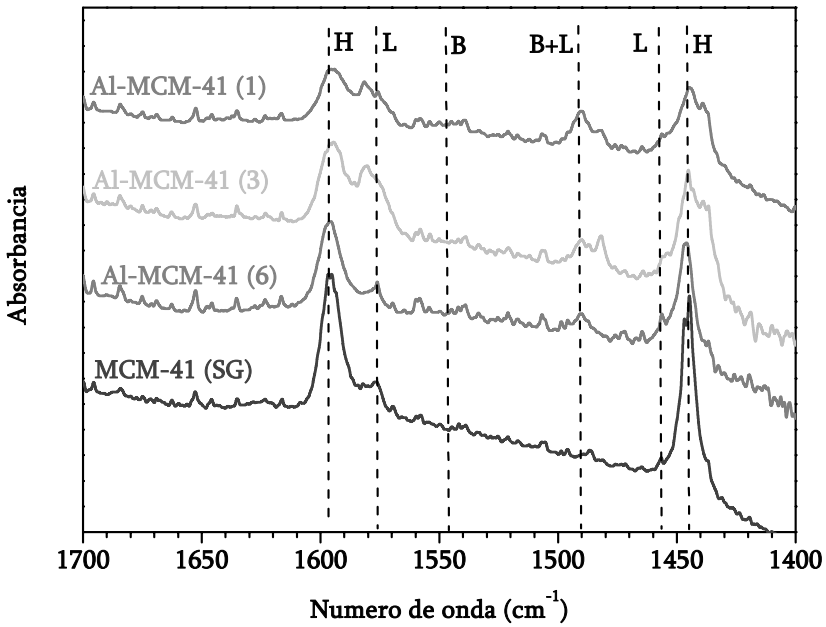


Figura 4.40. Espectros de infrarrojo de piridina desorbida a 50ºC.

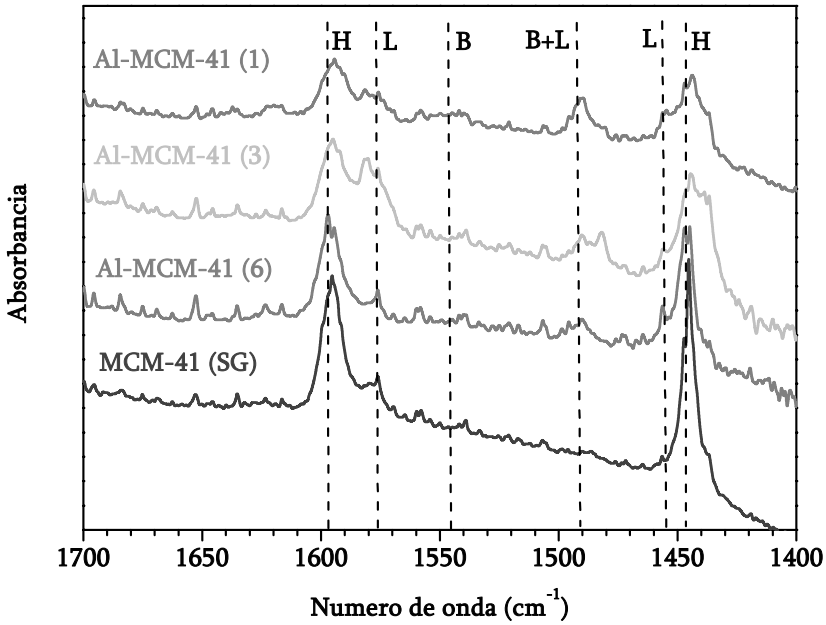


Figura 4.41. Espectros de infrarrojo de piridina desorbida a 300ºC.

Con respecto a los espectros de infrarrojo de los materiales Al-MCM-41 mostrados en la Figura 4.40, a pesar de que la intensidad de la banda a 1455 cm^{-1} permanece invariable, puede decirse que a medida que se introduce aluminio en la estructura MCM-41 se produce un incremento de la acidez Lewis de los materiales, ya que se observa un aumento de la banda a 1575 cm^{-1}. El hecho de que la banda a 1455 cm^{-1}, característica de la acidez Lewis, no se vea influida por el contenido de aluminio de los catalizadores, probablemente se deba a que queda poco definida al solaparse con la banda hidrógeno-piridina que aparece a 1445 cm^{-1}. También se observa que al aumentar el contenido de aluminio de los materiales se produce un desdoblamiento de la banda obtenida a 1575 cm^{-1} de tal forma que aparece una nueva banda a 1582 cm^{-1} que queda solapada con la anterior y que puede atriburise a la interacción de moléculas de piridina con centros Lewis de mayor fortaleza.

Por otro lado, un hecho destacable es que en los materiales Al-MCM-41 no se observa ninguna de las bandas características de la interacción de moléculas de piridina con centros ácidos tipo Brönsted (bandas a 1639 y 1545 cm^{-1}), lo cual contrasta con los resultados obtenidos por otros autores que observan claramente como la banda a 1545 cm^{-1} aumenta con el contenido de aluminio de los materiales (Corma y col., 1994; Chakraborty y Viswanathan, 1999). Una posible explicación a este hecho podría deberse a que los materiales con estructura MCM-41 posean centros ácidos tipo Brönsted de carácter tan débil que su interacción con las moléculas de piridina no es detectada como consecuencia del proceso de fisidersoción a vacío a que se somenten las muestras con objeto de eliminar la piridina fisisorbida. No obstante, los espectros de estos materiales sí muestran una banda a 1492 cm^{-1} que normalmente se asigna a la interacción de moléculas de piridina tanto con centros Lewis como con centros Brönsted, pero que algunos autores atribuyen exclusivamente a la interacción centros Brönsted-piridina

(Ward, 1967; Jentys y col., 1999). Con respecto a esta última banda, se observa que a medida que aumenta la cantidad de aluminio de los muestras su intensidad se incrementa, indicando, por tanto, un aumento del número de centros ácidos.

Al comparar los espectros de infrarrojo de los materiales Al-MCM-41 con respecto al mostrado por el material MCM-41 (SG) se observan diferencias con respecto a las bandas correspondientes a la interacción de moléculas de piridina con grupos silanoles (1596 y 1445 cm^{-1}). Cuanto menor es la relación molar Si/Al de los catalizadores las intensidades relativas de ambas bandas disminuyen en comparación con el resto de bandas identificadas. Por tanto, estos resultados indican que una mayor incorporación de aluminio en la estructura MCM-41 conduce a un menor número de grupos silanoles libres, lo que puede implicar importantes diferencias con respecto al carácter hidrofílico/hidrofóbico de estos materiales y su capacidad de adsorción de moléculas polares y apolares.

En la Figura 4.41 puede observarse que al someter a las muestras a un nuevo proceso de desorción a vacío y 300ºC apenas se produce variación en la intensidad de las bandas identificadas, indicando que las interacciones de las moléculas de piridina con la superficie de los catalizadores son de elevada fortaleza.

Finalmente, a la vista de los resultados obtenidos mediante las diferentes técnicas de caracterización utilizadas para determinar la fortaleza y/o naturaleza de los centros ácidos presentes en los materiales Al-MCM-41, puede concluirse que el mayor grado de incorporación de aluminio en la estrutura MCM-41 conduce a centros ácidos de mayor fortaleza sin que se observen diferencias significativas en cuanto a la naturaleza de los mismos.

4.8 Isomerización de 1,2-epoxioctano sobre catalizadores Al-MCM-41 con diferente contenido en aluminio

Una vez determinada la influencia de la relación molar Si/Al sobre las propiedades texturales y fisicoquímicas de materiales Al-MCM-41 sintetizados mediante el método sol-gel (apartado 4.7), se estudió la actividad catalítica de cada uno de ellos en el proceso de isomerización de epóxidos lineales. En la Tabla 7.7 del apartado 7.3 del Apéndice se muestran los resultados de reacción obtenidos en la isomerización de 1,2-epoxioctano sobre catalizadores Al-MCM-41 con el objeto de determinar la influencia de la acidez y las propiedades texturales de los mismos en los parámetros de reacción y distribución molar de productos.

En la Figura 4.42 se ha representado la actividad catalítica, expresada como conversión de epóxido y actividad por centro ácido (TOF), obtenida en la isomerización de 1,2-epoxioctano sobre Al-MCM-41 en función del contenido de aluminio de los catalizadores. En ella se observa que a medida que aumenta el contenido de aluminio de los catalizadores se produce un descenso de su actividad catalítica. Estos resultados contrastan con los valores de acidez mostrados en la Tabla 4.8, según los cuales cabría esperar que los catalizadores con mayor contenido de aluminio en su estructura dieran lugar a los mayores valores de conversión al

poseer un número de centros ácidos considerablemente superior, así como de mayor fortaleza. Por ello, parece interesante considerar las diferencias en relación a las propiedades texturales de los catalizadores, ya que, podrían influir de forma significativa sobre la actividad catalítica que muestran en este tipo de reacción.

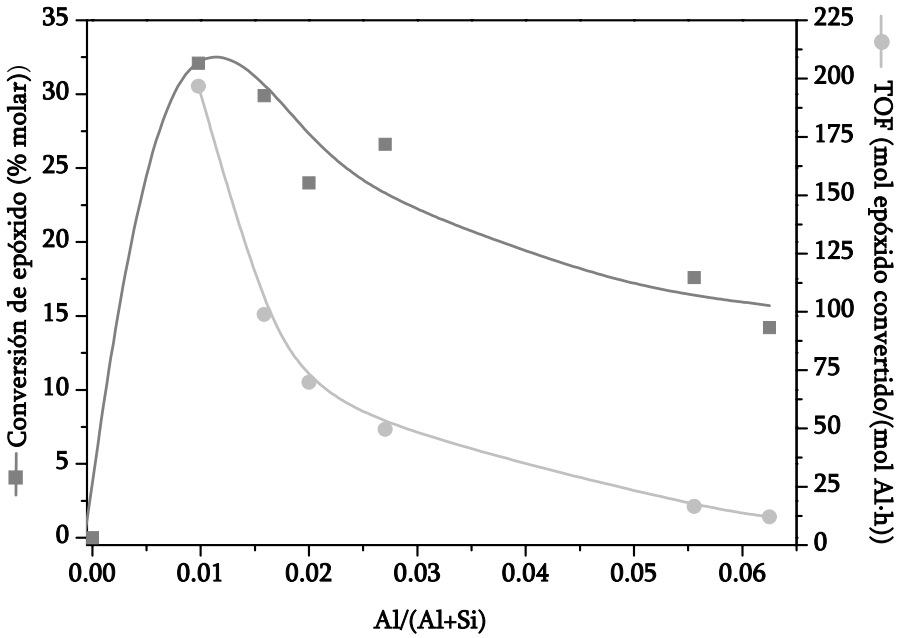


Figura 4.42. Parámetros de reacción de la isomerización de 1,2-epoxioctano sobre Al-MCM-41. Influencia de la relación molar Si/Al.

En el apartado 4.7 se han detallado las variaciones que se producen en las propiedades texturales de los materiales con estructura MCM-41 en función del grado de incorporación de aluminio. Al aumentar la cantidad de aluminio se produce una disminución de los tamaños de poro de los catalizadores, pasando de materiales mesoporosos (Si/Al=60, 100) a otros estrictamente microporosos, con diámetros en torno a 12 Å (Si/Al=5). Por tanto, el descenso observado en la actividad catalítica de los materiales Al-MCM-41 a medida que aumenta el contenido de aluminio podría estar condicionado por la progresiva disminución de su tamaño de poro, implicando la aparición de problemas difusionales que desfavorecerían la interacción de las moléculas de epóxido con los centros activos. Además, también es importante destacar que la naturaleza y fortaleza de los centros ácidos de los catalizadores también puede influir significativamente en su actividad catalítica.

La variación en el contenido de aluminio de los catalizadores también supone importantes cambios en la distribución molar de productos de reacción. En la Figura 4.43 se puede observar como un aumento de la cantidad de aluminio provoca un incremento de los productos de interés (octanal+octenoles) alcanzándose selectividades superiores al 80%. También, se aprecia que en todos los casos la selectividad a octanal es superior a la selectividad a octenoles indicando que, independientemente del contenido de aluminio de los catalizadores, la evolución del carbocatión intermedio hacia octanal se ve favorecida frente al proceso de transposición de carga positiva que da lugar a los octenoles (Esquema 4.1).

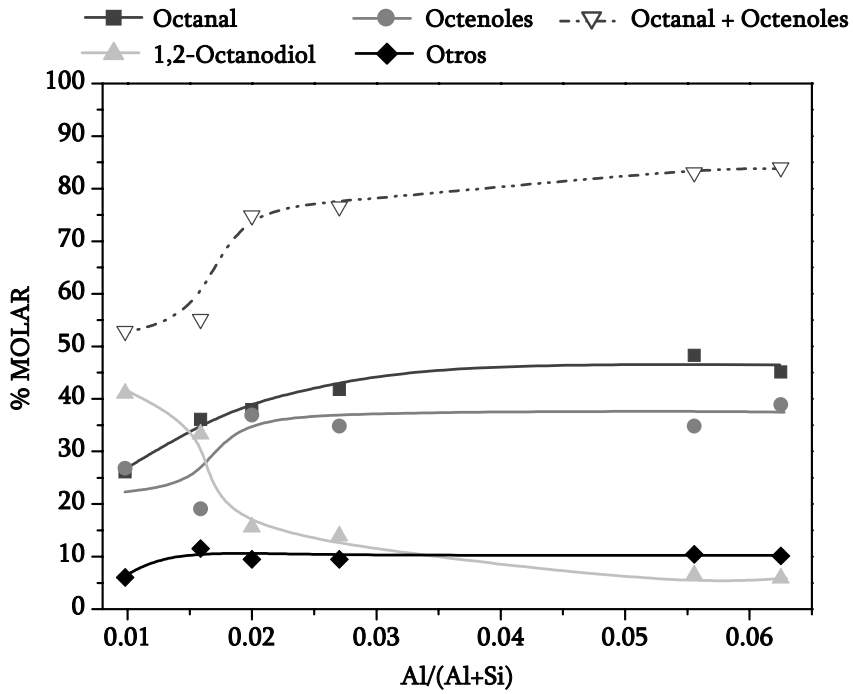


Figura 4.43. Distribución molar de productos de la isomerización de 1,2-epoxioctano sobre Al-MCM-41. Influencia de la relación molar Si/Al.

Por otra parte, es importante destacar la variación observada en relación a la selectividad a 1,2-octanodiol obtenida con cada uno de los catalizadores. A medida que disminuye la relación molar Si/Al de los materiales se produce un descenso considerable en la formación de diol, pasando de selectividades próximas al 40% a valores del 6%. Estos resultados muestran que los centros ácidos generados en los materiales Al-MCM-41 con elevadas relaciones molares Si/Al favorecen la formación de diol frente a los centros de los materiales con elevados contenidos en aluminio. Puesto que el desarrollo de los ensayos catalíticos implica el secado previo de los materiales en estufa a 150ºC para eliminar la posible humedad adsorbida en su superficie, estos resultados podrían ser consecuencia de la mayor proporción de grupos silanoles libres que presentan los catalizadores con menor proporción de aluminio, tal y como han mostrado los ensayos de espectroscopía de infrarrojo de piridina adsorbida (Figura 4.40). De esta forma, la mayor proporción de diol obtenida con los catalizadores de elevada relación molar Si/Al podría deberse a una mayor cantidad de moléculas de agua retenidas en el interior de los poros como consecuencia de su interacción con grupos silanoles libres. La presencia de moléculas de agua en el medio de reacción favorecería el ataque nucleófilo del anillo oxirano generándose 1,2-octanodiol frente a su apertura electrófila.

Además de la distribución molar de productos de reacción, también es importante considerar el rendimiento a productos obtenidos con los diferentes materiales Al-MCM-41. En la Figura 4.44 se muestra la evolución del rendimiento a productos obtenidos en la isomerización de 1,2-epoxioctano en función del contenido de aluminio de los catalizadores.

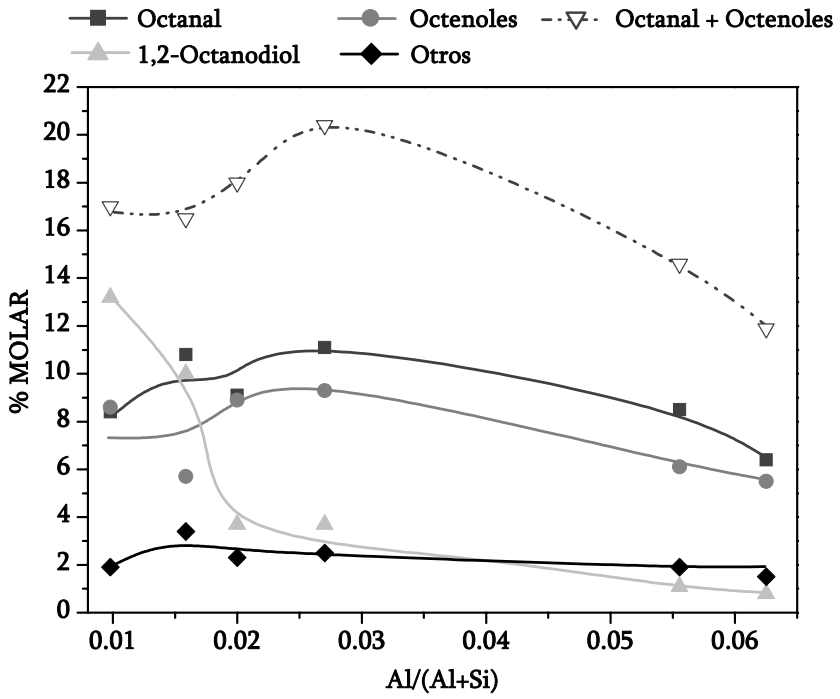


Figura 4.44. Rendimiento a productos de la isomerización de 1,2-epoxioctano sobre Al-MCM-41. Influencia de la relación molar Si/Al.

Como puede observarse, al igual que ocurría con la selectividad, el rendimiento a 1,2-octanodiol se encuentra fuertemente influenciado por el contenido de aluminio de los materiales, consiguiéndose elevados rendimientos con elevadas relaciones molares Si/Al. Con respecto a los productos de interés, octanal y octenoles, es importante destacar que la evolución del rendimiento de ambos productos con el contenido de aluminio de los catalizadores presenta un máximo muy definido que se corresponde con un valor de Al/(Si+Al) = 0,027 o, lo que es lo mismo, una relación molar Si/Al de 36.

Por tanto, podría concluirse que el material Al-MCM-41 (3) es el que mejores resultados proporciona en la isomerización de 1,2-epoxioctano, ya que proporciona un rendimiento máximo a productos de interés con una selectividad próxima al 80%, además de una actividad catalítica intermedia con respecto a los valores obtenidos con el resto de catalizadores (conversión = 26,6% y TOF = 49,7 h^{-1}).

Puesto que los resultados obtenidos indican una influencia clara del contenido de aluminio de los materiales Al-MCM-41 sobre su actividad catalítica en el proceso de isomerización de 1,2-epoxioctano, se decidió llevar a cabo un estudio más exhaustivo de esta variable. Por ello, se realizaron varios ensayos con materiales Al-MCM-41 con diferente contenido de aluminio (Al-MCM-41 (1), (3) y (6)) en los que se estudió la evolución de los parámetros de reacción y distribución molar de productos en función del tiempo de reacción. En las Tablas 7.8 a 7.10 del apartado 7.3 del Apéndice se muestran los resultados de reacción obtenidos en la isomerización de 1,2-epoxioctano sobre catalizadores Al-MCM-41 a diferentes tiempos de reacción.

En la Figura 4.45 se ha representado la evolución de la conversión de epóxido y de la actividad por centro ácido de los catalizadores Al-MCM-41 en función del tiempo de reacción. Como era de esperar, considerando los resultados anteriores, independientemente del tiempo de reacción la actividad catalítica de los materiales decrece con el aumento de su contenido de aluminio, siendo el material Al-MCM-41 (6) el que muestra una mayor actividad. Por otro lado, los tres catalizadores siguen la misma tendencia, de tal forma que a medida que transcurre el tiempo de reacción se produce un aumento de la conversión de epóxido y un descenso de la actividad por centro ácido (TOF).

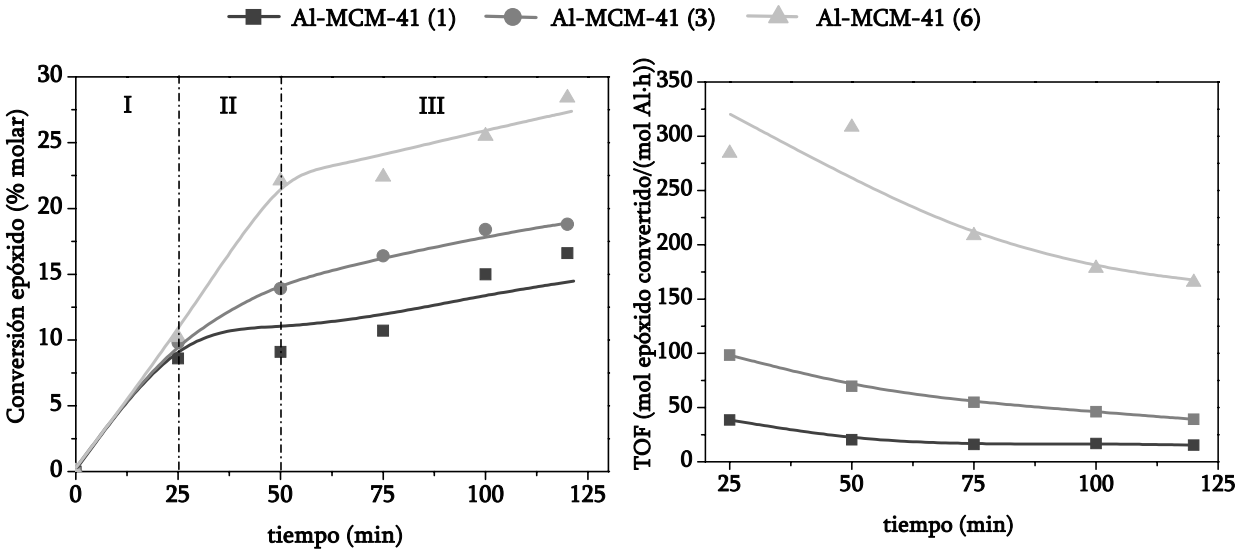


Figura 4.45. Parámetros de reacción de la isomerización de 1,2-epoxioctano sobre Al-MCM-41. Influencia del tiempo de reacción.

A la vista de los resultados obtenidos es importante señalar que la evolución de los parámetros de reacción de los catalizadores con elevado contenido de aluminio (Al-MCM-41 (1) y (3)) se produce de forma más gradual que la correspondiente al material Al-MCM-41 (6), observándose que los cambios producidos en la conversión y actividad por centro ácido sobre Al-MCM-41 (6) en el transcurso de la primera mitad de la reacción son más acusados en comparación con los otros dos materiales. Así, a pesar de que transcurridos los primeros 25 minutos de reacción los tres materiales presentan un valor de conversión muy similar, transcurridos 25 minutos más (t=50 min) el cambio en la conversión obtenido con el catalizador Al-MCM-41 (6) es mucho más acusado, de tal forma que llega a duplicarse. Por tanto, los resultados obtenidos revelan que el contenido de aluminio de los materiales Al-MCM-41 influye de forma significativa en la velocidad de reacción de la isomerización de 1,2-epoxioctano, transcurriendo a mayores velocidades cuanto mayor es la relación molar Si/Al. Este hecho podría ser consecuencia del tamaño de poro que presentan los materiales Al-MCM-41, función de su contenido de aluminio, ya que la velocidad de reacción podría quedar establecida por el diferente diámetro de poro que presentan los mismos, de tal forma que el mayor tamaño de poro del catalizador Al-MCM-41 (6) favorecería el transcurso de la reacción.

Sin embargo, también es importante considerar que las reacciones catalizadas por sólidos suelen estar condicionadas por procesos de desactivación que implican un descenso de la actividad catalítica a medida que transcurre la reacción. Este hecho se refleja en el descenso de la actividad por centro ácido (TOF) con el tiempo de reacción mostrado por los tres catalizadores. Como puede observarse, en términos relativos, el descenso de actividad que sufren los tres catalizadores durante el transcurso de la reacción es similar. No obstante, tal y como se había observado anteriormente, la Figura 4.45 también muestra el descenso que se produce en la actividad catalítica de los catalizadores Al-MCM-41 con el aumento del contenido de aluminio de los mismos. Por tanto, las variaciones observadas en relación al transcurso de la reacción de isomerización de 1,2-epoxioctano sobre Al-MCM-41 en función de su contenido de aluminio también podrían ser consecuencia de diferentes fenómenos de desactivación.

Teniendo en cuenta ambos fenómenos, variación de la velocidad con el tamaño de poro de los catalizadores y procesos de desactivación, junto con los resultados mostrados en la Figura 4.45 podría concluirse que la evolución de los parámetros de reacción de la isomerización de 1,2-epoxioctano sobre Al-MCM-41 viene determinada por la existencia de diferentes etapas que pueden controlar la velocidad global de reacción. La primera de ellas podría considerarse como una zona de control de las etapas químicas que se produciría en los primeros momentos de la reacción y cuya evolución dependería exclusivamente de la cinética de la reacción. Sin embargo, a medida que transcurre la reacción la formación y acumulación de productos en el interior del catalizador daría lugar a una zona de control difusional. En esta última, la evolución de los parámetros de reacción estaría determinada fundamentalmente por posibles fenómenos de desactivación, así como, por el grado de ocupación de los poros del catalizador, tanto por productos como por el propio epóxido. Así, en la evolución de la conversión con respecto al tiempo de reacción podrían diferenciarse tres zonas: I, II y III (Figura 4.45). Las zonas I y III se corresponderían con el control de las etapas químicas y el control difusional, respectivamente, mientras que la zona II podría considerarse como un periodo de transición entre ambas. Puede observarse como, inicialmente, la zona de control de las etapas químicas es coincidente en los tres catalizadores (zona I) y se produce durante los primeros 25 minutos de reacción. La transición entre la zona de control de las etapas químicas y la zona de control difusional parece depender del contenido de aluminio de los catalizadores. Dicha transición se produce apenas transcurridos 25 minutos de reacción en el catalizador Al-MCM-41 (1), de tal forma que la zona II podría considerarse de control difusional, mientras que para el material Al-MCM-41 (6) la transición se produce transcurridos 50 minutos de reacción englobándose, por tanto, las zonas I y II dentro del control de las etapas químicas. Sin embargo, cuando el catalizador empleado posee un contenido de aluminio intermedio (material Al-MCM-41 (3)) se observa realmente una zona de transición que se produce entre 25 y 50 minutos de reacción.

Las variaciones observadas, probablemente, sean consecuencia de las diferencias existentes en la cantidad de centros activos y el tamaño de poro de los catalizadores, lo que podría influir en gran medida sobre la evolución de los parámetros de reacción durante la etapa de control difusional. Un menor tamaño de poro implicaría un mayor grado de ocupación de los poros del catalizador, tanto por moléculas de productos formados como por el propio epóxido, y

podría dar lugar a fenómenos de desactivación diferentes a los que se producirían en catalizadores con mayor diámetro. La acumulación de compuestos retenidos y adsorbidos en el interior de los poros también debe estar favorecida por una mayor concentración de centros ácidos, especialmente si éstos poseen una mayor fortaleza. Por ello, la etapa de control difusional en el catalizador Al-MCM-41 (1), material microporoso de elevado contenido en aluminio, comienza antes que en el resto de materiales (Al-MCM-41 (3) y (6)) e implica una menor conversión de epóxido durante el transcurso de la reacción. A medida que aumenta el tamaño de poro de los catalizadores, se consigue favorecer tanto el acceso de moléculas de epóxido al interior de los canales como la salida de productos formados, por lo que el control de las etapas químicas se ve favorecido con respecto al control difusional, consiguiéndose mayores conversiones durante todo el transcurso de la reacción.

Junto con la actividad catalítica, también resulta de interés considerar la distribución molar de productos obtenida con los diferentes catalizadores Al-MCM-41 en función del tiempo de reacción (Figura 4.46).

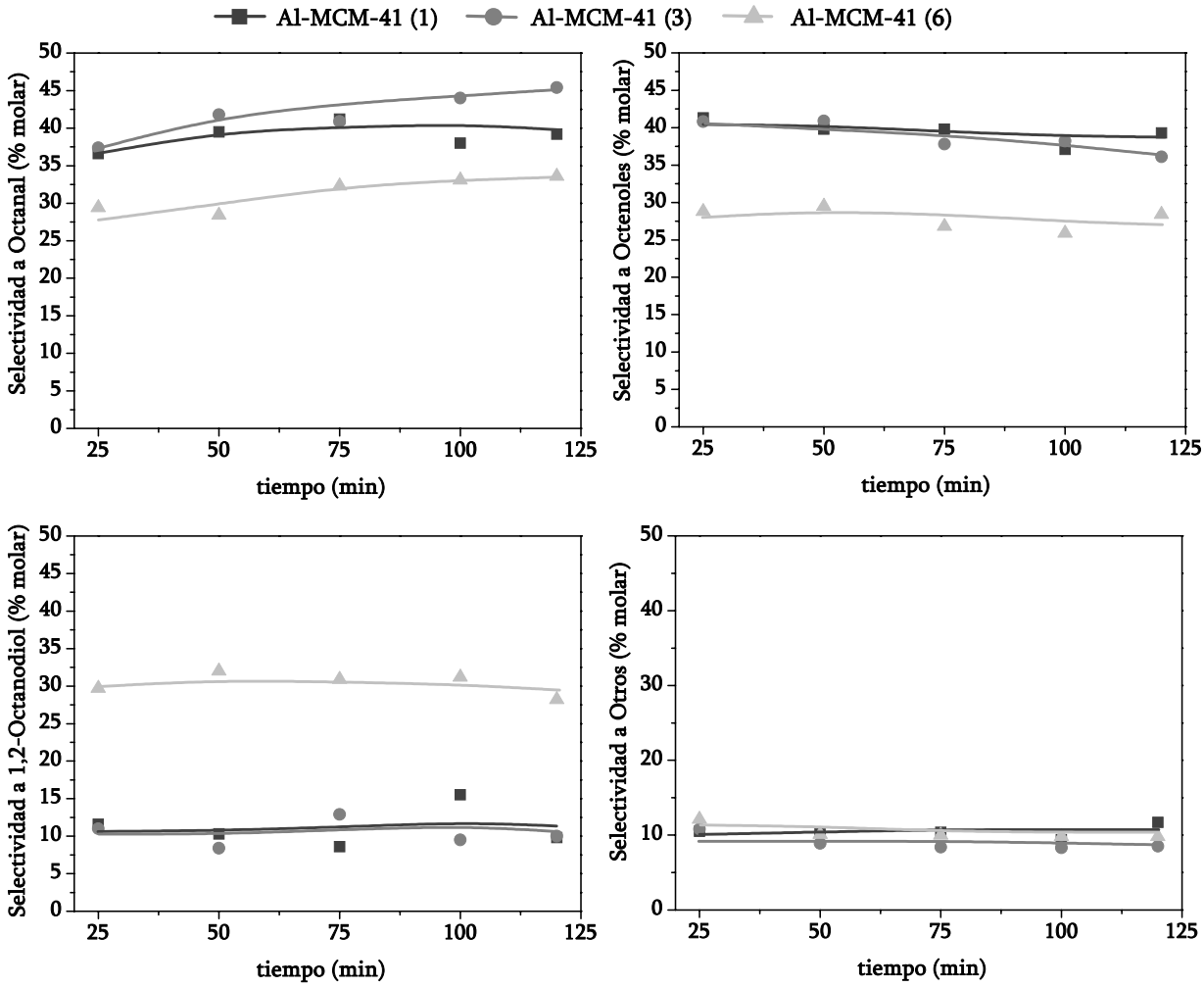


Figura 4.46. Distribución molar de productos de la isomerización de 1,2-epoxioctano sobre Al-MCM-41. Influencia del tiempo de reacción.

Como puede observarse en la Figura 4.46, la distribución molar de productos obtenida con cada uno de los catalizadores es independiente del tiempo de reacción empleado, pues apenas se aprecian variaciones en las selectividades a productos con el transcurso de la reacción. Los valores obtenidos confirman los resultados mostrados en la Figura 4.43 puesto que, de nuevo, los catalizadores con menores relaciones molares Si/Al favorecen la formación de productos de interés, octanal y octenoles, con selectividades a 1,2-octanodiol inferiores a las generadas con el material Al-MCM-41 (6) de elevada relación molar Si/Al. La distribución molar de productos obtenida con el material Al-MCM-41 (6) indica claramente que la menor formación de octanal y octenoles que proporciona este catalizador son consecuencia de una mayor selectividad a 1,2-octanodiol. Por tanto, los resultados obtenidos muestran que cuanto menor es el contenido de aluminio del material Al-MCM-41 utilizado como catalizador más se favorece el ataque nucleófilo del anillo oxirano frente a su apertura electrófila. Como se ha indicado anteriormente, este fenómeno podría ser consecuencia del mayor número de silanoles libres que presentan los materiales Al-MCM-41 con menor proporción de aluminio.

Debido a las importantes diferencias observadas en el transcurso de la reacción de isomerización de 1,2-epoxioctano sobre Al-MCM-41 en función del contenido de aluminio de los catalizadores, se realizaron análisis termogravimétricos (TGA) de los catalizadores una vez que habían sido utilizados en reacción. En las Figuras 4.47 (a), (b) y (c) se muestran las pérdidas de peso que experimentan los diferentes materiales utilizados en reacción a medida que aumenta la temperatura en atmósfera de aire (TG) así como las correspondientes curvas derivadas (DTG). Los análisis termogravimétricos muestran pérdidas de peso globales bastante elevadas en todos los casos, con valores comprendidos entre 24-38% asociadas a la eliminación de moléculas orgánicas ocluidas en el interior de los poros como consecuencia del elevado tamaño de poro de estos materiales, en comparación con los sistemas zeolíticos. A medida que disminuye la relación molar Si/Al se observa cierto descenso en la cantidad absoluta de compuestos retenidos en los catalizadores, lo cual es lógico si se considera la disminución que se produce en el volumen y tamaño de poro de los materiales Al-MCM-41 al aumentar su contenido de aluminio.

Las curvas diferenciales representadas en las Figuras 4.47 (a), (b) y (c) permiten observar importantes variaciones en las pérdidas de peso de los diferentes catalizadores. El análisis del catalizador Al-MCM-41 (1) muestra una pérdida de peso principal cuyo máximo de temperatura se sitúa a 170ºC y otra pérdida de peso menor a partir de 400ºC que puede atribuirse tanto a procesos de eliminación de moléculas de agua producidas por condensación de grupos silanoles como a descomposición térmica de residuos carbonosos formados a partir de moléculas de productos ocluidos en el interior de los poros del catalizador. Por tanto, la estimación del contenido de compuestos orgánicos retenidos en las muestras utilizadas en reacción se realizará considerando únicamente las pérdidas de peso producidas entre 50 y 400ºC. En este intervalo de temperaturas, en la muestra Al-MCM-41 (3) se observa, además, una segunda pérdida de peso con un máximo a mayor temperatura (310ºC). Por otro lado, el material Al-MCM-41 (6) presenta tres regiones diferenciadas con máximos a 203, 269 y 286ºC, sin que se corresponda ninguna de ellas con las observadas en los catalizadores anteriores. Estos resultados parecen indicar que en los materiales Al-MCM-41 (1) y (3) quedan ocluidas

moléculas de naturaleza similar, aunque en este último catalizador también se adsorben moléculas más pesadas, mientras que, al menos en parte, las moléculas orgánicas retenidas en el interior de los poros del catalizador Al-MCM-41 (6) son diferentes.

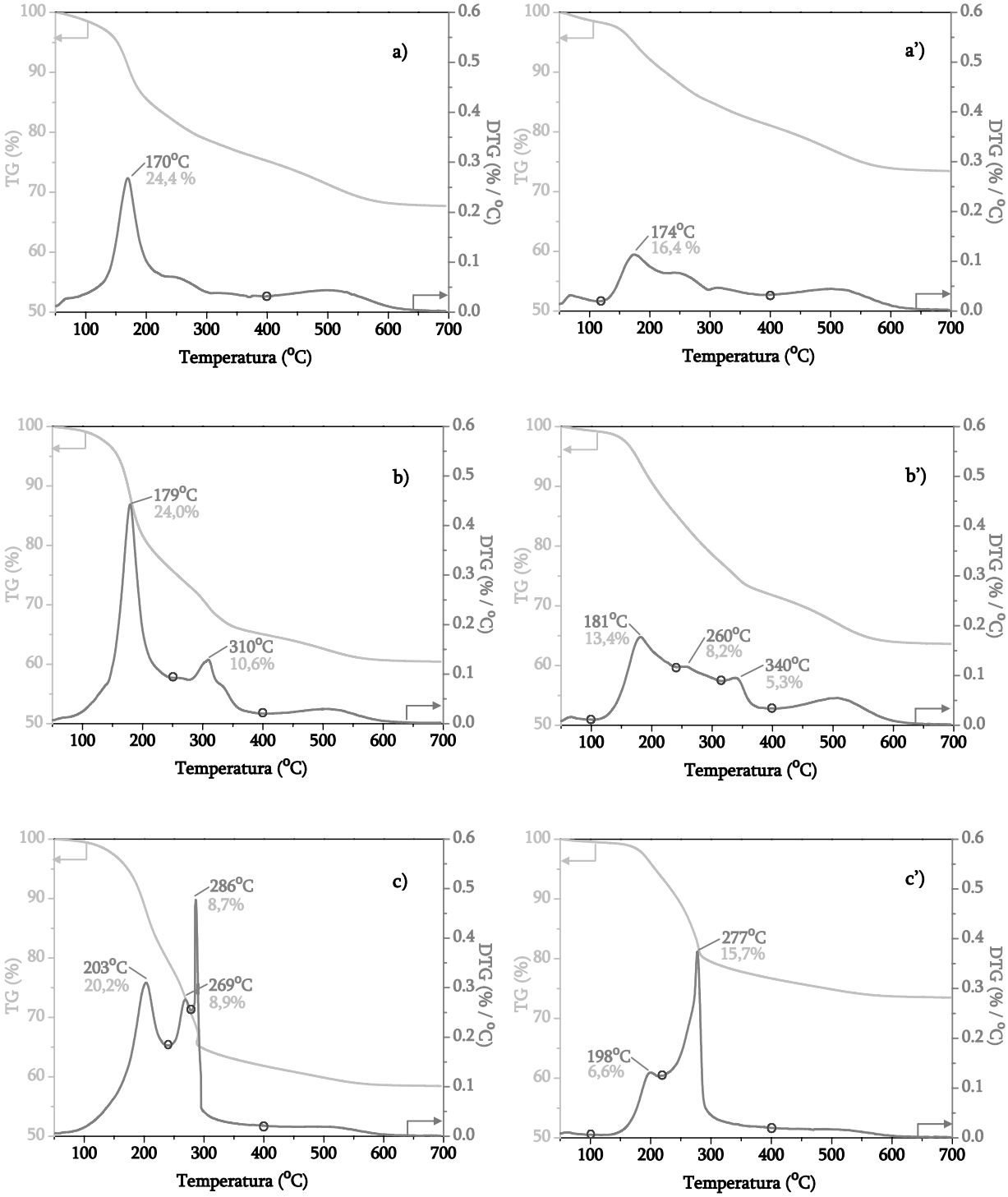


Figura 4.47. Análisis TGA y DTG de materiales Al-MCM-41 utilizados en reacción:
(a) Al-MCM-41 (1), (a') Al-MCM-41 (1) extraído con tolueno,
(b) Al-MCM-41 (3), (b') Al-MCM-41 (3) extraído con tolueno,
(c) Al-MCM-41 (6), (c') Al-MCM-41 (6) extraído con tolueno.

Por tanto, puede decirse que el proceso de desactivación que se produce en los materiales Al-MCM-41 cuando son utilizados en reacciones de isomerización de epóxidos depende del grado de incorporación de aluminio en su estructura. Este hecho podría ser indicativo de la presencia de centros ácidos de diferente naturaleza y/o fortaleza en los materiales Al-MCM-41 en función de su contenido de aluminio.

La fortaleza de las interacciones producidas entre las moléculas ocluidas y la superficie de los catalizadores dependerá fundamentalmente de si únicamente están adsorbidas sobre la superficie o son interacciones con centros ácidos (fuertes o débiles). Además, estas interacciones determinarán el grado de regeneración del catalizador que podría llegar a conseguirse. Con el objeto de intentar determinar la fortaleza de dichas interacciones los catalizadores fueron sometidos a un proceso de extracción con tolueno a reflujo durante 24 horas. Las pérdidas de peso (TG), así como las correspondientes derivadas (DTG) de los catalizadores extraídos con tolueno se han representando en las Figuras 4.47 (a'), (b') y (c'). Al comparar las curvas diferenciales con respecto a las obtenidas con los catalizadores sin extraer puede observarse que en ninguno de los materiales se consigue eliminar completamente las moléculas ocluidas. Este hecho indica que para conseguir la regeneración completa de los catalizadores estos deberían ser tratados mediante procesos más exigentes, como por ejemplo someterles a procesos de calcinación. De nuevo se observa que los materiales Al-MCM-41 (1) y (3) mantienen ocluidas en su interior moléculas de naturaleza afín, ya que las curvas diferenciales de ambos materiales tienen una forma similar, mientras que el material Al-MCM-41 (6) muestra una curva totalmente diferente indicando la interacción con moléculas de diferente naturaleza.

En la Tabla 4.10 se muestran las pérdidas de peso globales de los catalizadores tras ser utilizados en reacción y una vez extraídos con tolueno determinadas mediante análisis termogravimétricos (TGA), así como el contenido en materia orgánica obtenido mediante análisis elemental (HCN), observándose que ambas técnicas proporcionan valores similares. Además, también se ha incluido el cociente entre las pérdidas de peso globales y el volumen de poro de los catalizadores (Tabla 4.8). Los datos obtenidos en relación a los catalizadores sin extraer muestran que a medida que aumenta el contenido de aluminio de los catalizadores se produce un aumento de la cantidad de moléculas ocluidas en el interior de los catalizadores con respecto a su volumen de poro. Por tanto, estos resultados indicarían que cuanto mayor es el grado de incorporación de aluminio de los materiales Al-MCM-41 mayor es el grado de ocupación de su porosidad por moléculas orgánicas que quedan retenidas en su interior, lo que deriva en una mayor desactivación cuando son utilizados como catalizadores en la reacción de isomerización de 1,2-epoxioctano. De esta forma, se confirma el descenso de actividad catalítica que se produce con el aumento del contenido de aluminio de los catalizadores observado en la Figura 4.45.

Tabla 4.10. Pérdidas de peso (TGA) y contenido en materia orgánica (HCN) de los materiales Al-MCM-41 utilizados en reacción.

Catalizador	Sin extraer		Extraído con tolueno	
	TGA (%)	HCN (%)	TGA (%)	HCN (%)
Al-MCM-41 (1)	24,4	24,9	16,4	19,3
Al-MCM-41 (3)	34,6	35,2	26,9	28,9
Al-MCM-41 (6)	37,8	38,5	22,3	21,5

Catalizador	Sin extraer	Extraído con tolueno
	TGA (%) / V_{Poro} (cm^3/g)[a]	TGA (%) / V_{Poro} (cm^3/g)[a]
Al-MCM-41 (1)	62,6	42,1
Al-MCM-41 (3)	50,9	39,6
Al-MCM-41 (6)	47,8	28,2

[a]determinado a P/P_0=0,90

El porcentaje de moléculas que quedan retenidas con respecto al volumen de poro de los materiales Al-MCM-41 cuando estos han sido sometidos a una extracción con tolueno, nos indicará el grado de regeneración conseguido con cada uno de los catalizadores, así como la fortaleza de las interacciones producidas. A partir de los datos mostrados en la Tabla 4.10 puede deducirse que el mayor grado de regeneración se consigue con el material Al-MCM-41 (6), ya que se consigue eliminar más del 40% de las moléculas ocluidas en su interior, mientras que los porcentajes eliminados de los materiales Al-MCM-41 (1) y (3) son un 33% y un 22%, respectivamente. Por tanto, estos datos parecen confirmar que las moléculas ocluidas en los catalizadores Al-MCM-41 (1) y (3) son de naturaleza similar, pues se producen interacciones con el mismo grado de fortaleza. Por el contrario, las moléculas ocluidas en el material Al-MCM-41 (6) interaccionan de forma más débil con la superficie del catalizador. No obstante, también es importante considerar que el mayor volumen de poro del catalizador Al-MCM-41 (6) podría favorecer la eliminación de las moléculas retenidas en el interior de sus poros.

Teniendo en cuenta todos los resultados mostrados en el presente apartado puede concluirse que el grado de incorporación de aluminio de los catalizadores Al-MCM-41 influye de forma significativa en el transcurso de la reacción de isomerización de 1,2-epoxioctano. La actividad mostrada por los materiales parece estar marcada tanto por su diámetro de poro como por diferentes fenómenos de desactivación que surgen como consecuencia de la presencia de diversas moléculas ocluidas en el interior de sus poros. En los resultados mostrados a lo largo de este capítulo, ha quedado demostrado que los materiales Al-MCM-41 que sufren un mayor

grado de desactivación cuando se emplean como catalizadores en la reacción de isomerización de 1,2-epoxioctano son aquellos que poseen un mayor contenido de aluminio y, por tanto, un menor tamaño de poro. Este hecho podría ser consecuencia de la mayor densidad de centros ácidos presentes en estos materiales, así como, de su menor tamaño y volumen de poro. No obstante, también podría ser indicativo de la presencia de centros ácidos de mayor fortaleza y/o diferente naturaleza en comparación con aquellos presentes en materiales con menor contenido de aluminio. Una consecuencia de ello serían las diferencias observadas en las distribuciones molares de productos en función del contenido de aluminio de los catalizadores (Figura 4.46).

A la vista de los resultados obtenidos se deduce que los materiales con mayor contenido de aluminio son los que proporcionan mejores resultados en relación a selectividad a productos de interés (octanal+octenoles), pues proporcionan valores próximos al 80%, a pesar de que su actividad catalítica es inferior en comparación con los materiales que apenas incorporan aluminio en su estructura. Si, además de la distribución molar de productos, se considera el rendimiento a productos de interés, puede considerarse al material Al-MCM-41 (3), con una relación molar Si/Al de 36, como el catalizador óptimo para llevar a cabo el proceso de isomerización de 1,2-epoxioctano.

V. Optimización de las condiciones de reacción. Diseño factorial de experimentos

En el apartado anterior se ha puesto de manifiesto la gran influencia del contenido de aluminio de los materiales Al-MCM-41 sintetizados mediante el método sol-gel sobre la actividad catalítica y la distribución molar de productos en la reacción de isomerización de 1,2-epoxioctano. Los resultados obtenidos indican un claro descenso de la actividad catalítica a medida que aumenta la cantidad de aluminio de los materiales, mientras que la selectividad a octanal y octenoles se ve favorecida, alcanzándose valores superiores al 80%.

El catalizador Al-MCM-41 con una relación molar final Si/Al de 36 es el material que mejores resultados proporciona en cuanto a actividad catalítica y selectividad a productos de interés se refiere. Por ello, se decidió utilizar este catalizador para determinar las condiciones de reacción óptimas que permitan obtener máximas actividades catalíticas y selectividades a octanal y octenoles en la reacción de isomerización de 1,2-epoxioctano en fase líquida.

Por tanto, con el objeto de optimizar y estudiar la influencia de las variables de operación sobre la actividad del catalizador Al-MCM-41 (Si/Al: 36) se decidió realizar un diseño factorial de experimentos considerando como variables más significativas del proceso de isomerización de 1,2-epoxioctano las relaciones másicas catalizador/epóxido (X) y disolvente/epóxido (Y).

En las Tablas 7.11 y 7.12 del apartado 7.3 del Apéndice se muestran los resultados obtenidos en la reacción de isomerización de 1,2-epoxioctano sobre Al-MCM-41 con diferentes relaciones másicas catalizador/epóxido y disolvente/epóxido llevadas a cabo con el fin de determinar la influencia de estas variables en la actividad catalítica y en la distribución molar de productos de reacción mediante un diseño factorial de experimentos.

La elección de las variables a optimizar y del intervalo de valores objeto de estudio para cada una de ellas se realizó teniendo en cuenta los resultados obtenidos en apartados previos de la presente investigación. Por un lado, los resultados mostrados en el apartado II indicaron que los materiales mesoporosos tipo Al-MCM-41 presentaban una actividad catalítica mucho más elevada que los materiales zeolíticos, lo que permitió trabajar con una relación másica catalizador/epóxido mucho más pequeña (0,04). Además, se comprobó que el empleo de elevadas cantidades de catalizador Al-MCM-41 proporcionaba bajas selectividades a productos de interés, octanal y octenoles, debido la formación de compuestos secundarios voluminosos. Como consecuencia de ello se consideró interesante estudiar la influencia de la relación másica catalizador/epóxido sobre la actividad catalítica y la selectividad a productos de interés. Para ello se fijaron sus límites inferior y superior reduciendo a la mitad y duplicando el valor de 0,04 utilizado en los apartados previos de la investigación.

Por otra parte, el estudio de disolventes llevado a cabo en el apartado III permitió determinar que era necesaria la presencia de disolvente en el medio de reacción para conseguir la isomerización de 1,2-epoxioctano, así como, la gran influencia que ejercían las propiedades de los mismos sobre la actividad catalítica y la distribución molar de productos. Por ello, se consideró que la relación másica disolvente/epóxido utilizada en reacción podía implicar una importante influencia sobre la reacción y debía ser estudiada. Tomando como referencia la relación másica disolvente/epóxido empleada a lo largo de la investigación (relación de 20), se fijaron sus límites inferior y superior reduciendo a la mitad y duplicando dicha cantidad.

Por tanto, se llevó a cabo un diseño factorial compuesto (apartado 7.4 del Apéndice) en los intervalos de operación previamente seleccionados para las variables objeto de estudio, relaciones másicas catalizador/epóxido y disolvente/epóxido (Tabla 4.11), que permitió determinar la influencia que ejercen dichas variables sobre la reacción de isomerización de 1,2-epoxioctano utilizando Al-MCM-41 como catalizador.

Tabla 4.11. Intervalos estudiados en el diseño factorial de experimentos.

Factores	Nivel superior (+1)	Nivel inferior (-1)
Relación másica catalizador/epóxido	0,08	0,02
Relación másica disolvente/epóxido	40	10

Puesto que el objetivo del presente estudio es determinar las condiciones de reacción óptimas para maximizar la actividad catalítica y la selectividad a productos de interés de la reacción de isomerización de 1,2-epoxioctano, en el diseño factorial de experimentos se fijaron las siguientes variables respuesta:

- conversión de epóxido ($X_{1,2\text{-EPOXIOCTANO}}$)
- actividad por centro ácido del catalizador (TOF)
- selectividad a octanal ($S_{OCTANAL}$)
- selectividad a octenoles ($S_{OCTENOLES}$)
- selectividad a 1,2-octanodiol (S_{DIOL})
- selectividad a resto de productos de reacción (S_{OTROS})

A partir de la metodología mostrada en el apartado 7.4 del Apéndice, el diseño de experimentos llevado a cabo permitió determinar los modelos matemáticos (ecuaciones [7.41], [7.42], [7.31], [7.43], [7.33] y [7.34]) capaces de reproducir los resultados experimentales para las variables respuesta dentro del dominio experimental seleccionado. Por tanto, estos modelos podrán utilizarse para realizar una optimización de las variables de operación que permitan obtener máximas actividades catalíticas y selectividades a productos de interés (octanal y octenoles) en la isomerización de 1,2-epoxioctano.

Los modelos matemáticos obtenidos permiten realizar la representación de las superficies de respuesta correspondientes a cada una de las variables respuesta, por lo que, la determinación de las condiciones óptimas de reacción podrá realizarse directamente a partir de las representaciones de las superficies de respuesta y curvas de nivel o analíticamente, utilizando las ecuaciones [7.41], [7.42], [7.31], [7.43], [7.33] y [7.34].

La Figura 4.48 muestra las superficies de respuesta y las curvas de nivel correspondientes a las variables respuesta conversión de 1,2-epoxioctano y actividad por centro ácido (TOF) obtenidas a partir de las ecuaciones [7.41] y [7.42], respectivamente. Puede observarse que tanto la relación catalizador/epóxido como la relación disolvente/epóxido influyen de manera positiva en la conversión de 1,2-epoxioctano produciéndose un aumento de la misma al incrementar ambas variables (Figuras 4.48 (a) y (a')). Por tanto, los resultados indican que, como era de esperar, un aumento de la cantidad de catalizador favorece la isomerización de 1,2-epoxioctano como consecuencia de la mayor proporción de centros ácidos disponibles en el medio de reacción. De igual forma, un incremento de la cantidad de disolvente conduce a una mayor conversión de 1,2-epoxioctano, revelando que la presencia de una mayor cantidad de moléculas de disolvente en el medio de reacción favorece la difusión de las moléculas de epóxido al interior de los poros del catalizador. Además, es importante destacar la existencia de interacción entre ambas variables, ya que, el efecto de cada una de ellas sobre la conversión depende de qué valor tome la otra, tal y como puede observarse en las curvas de nivel representadas en la Figura 4.48 (a'). Este efecto de interacción influye de tal forma sobre la variable repuesta que cuando las proporciones catalizador/epóxido o disolvente/epóxido se mantienen en su nivel inferior la conversión apenas se ve afectada por el aumento de la otra variable, mientras que cuando dichas variables se encuentran en su nivel superior un incremento de la otra conduce a un máximo en la conversión de 1,2-epoxioctano.

Por otro lado, las Figuras 4.48 (b) y (b') muestran que un aumento de la cantidad de catalizador en el medio de reacción produce un descenso de la actividad catalítica (TOF) a pesar de obtenerse una mayor conversión de epóxido. Sin embargo, el efecto de la relación disolvente/epóxido sobre la actividad catalítica es positivo, mostrando de nuevo que un aumento de la cantidad de disolvente en el medio de reacción favorece la isomerización de 1,2-epoxioctano. En este caso también puede observarse la presencia de interacción entre ambas variables, de tal forma, que el empleo de una relación másica disolvente/epóxido de 40 conduce a valores máximos de actividad (TOF: 50-55 h^{-1}), independientemente de cuál sea la cantidad de catalizador utilizada.

Por tanto, los resultados obtenidos permiten concluir que las condiciones óptimas de reacción para conseguir maximizar las variables respuesta conversión de 1,2-epoxioctano y actividad por centro ácido se corresponden con unas relaciones másicas catalizador/epóxido y disolvente/epóxido de 0,08 y 40, respectivamente.

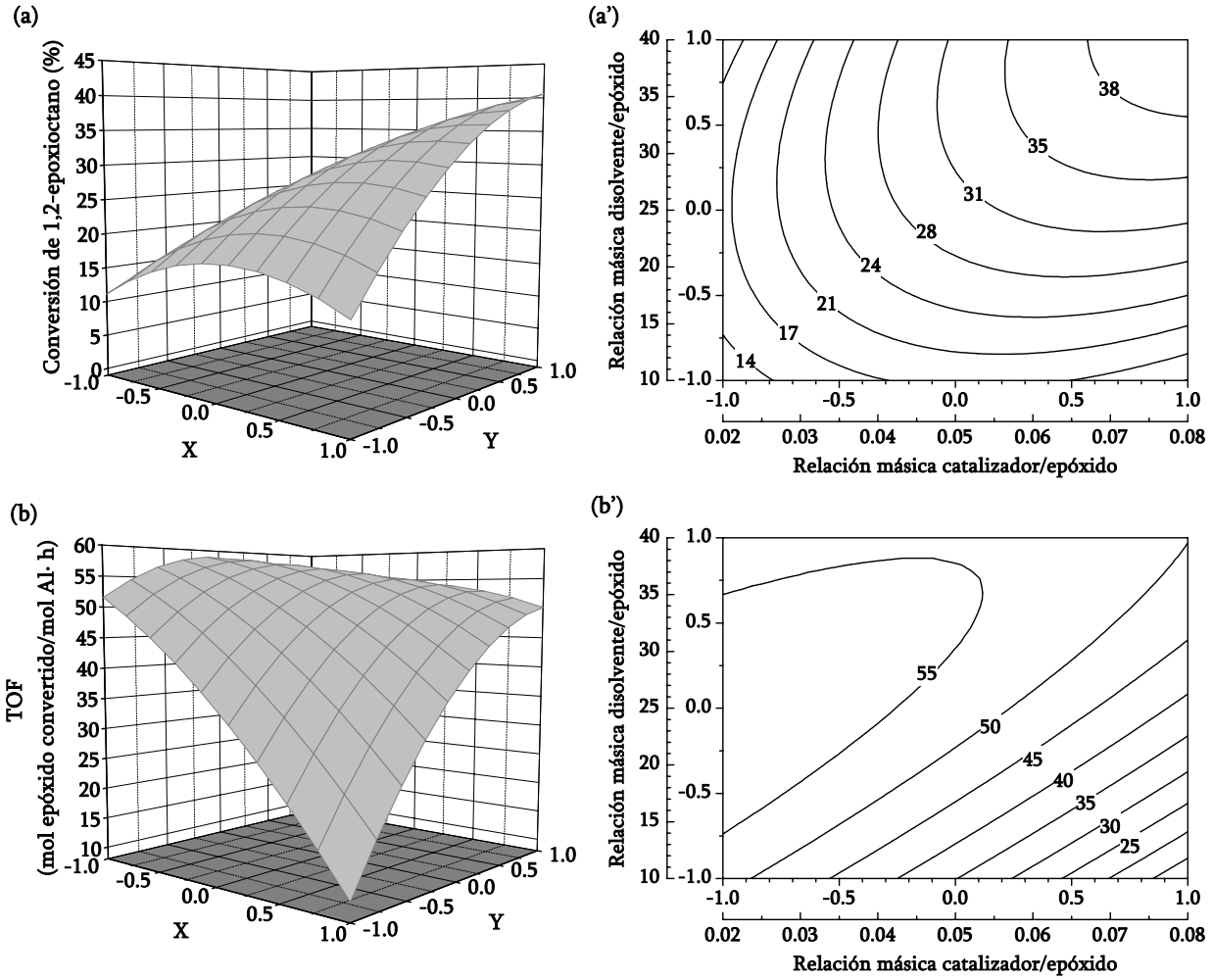


Figura 4.48. Superficies de respuesta y curvas de nivel de $X_{1,2\text{-EPOXIOCTANO}}$ (a y a') y TOF (b y b').

Puesto que el objetivo principal de la presente investigación es llevar a cabo la isomerización de epóxidos lineales con el objeto de obtener los mayores rendimientos a productos de interés resulta necesario considerar también la influencia de las condiciones de reacción sobre la distribución molar de productos. En la Figura 4.49 se han representando las superficies de respuesta y las curvas de nivel correspondientes a las selectividades a octanal, octenoles y 1,2-octanodiol obtenidas a partir de las ecuaciones [7.31], [7.73] y [7.33], respectivamente. Además, debe tenerse en cuenta que el diseño de experimentos cuyos resultados se presentan en el apartado 7.4 del Apéndice permite concluir que la selectividad al resto de productos de reacción se mantiene constante en un valor aproximado de 8,3% dentro del dominio experimental estudiado.

A partir de los gráficos mostrados en la Figura 4.49 puede deducirse que la interacción de los dos factores estudiados (relaciones másicas catalizador/epóxido y disolvente/epóxido) resulta significativa para las tres variables respuesta consideradas. Este hecho implica que, al igual que ocurría con las variables respuesta conversión de 1,2-epoxioctano y actividad por centro ácido, los efectos principales no se pueden interpretar por separado y será necesario

recurrir a la representación gráfica para determinar la influencia de los dos factores considerados.

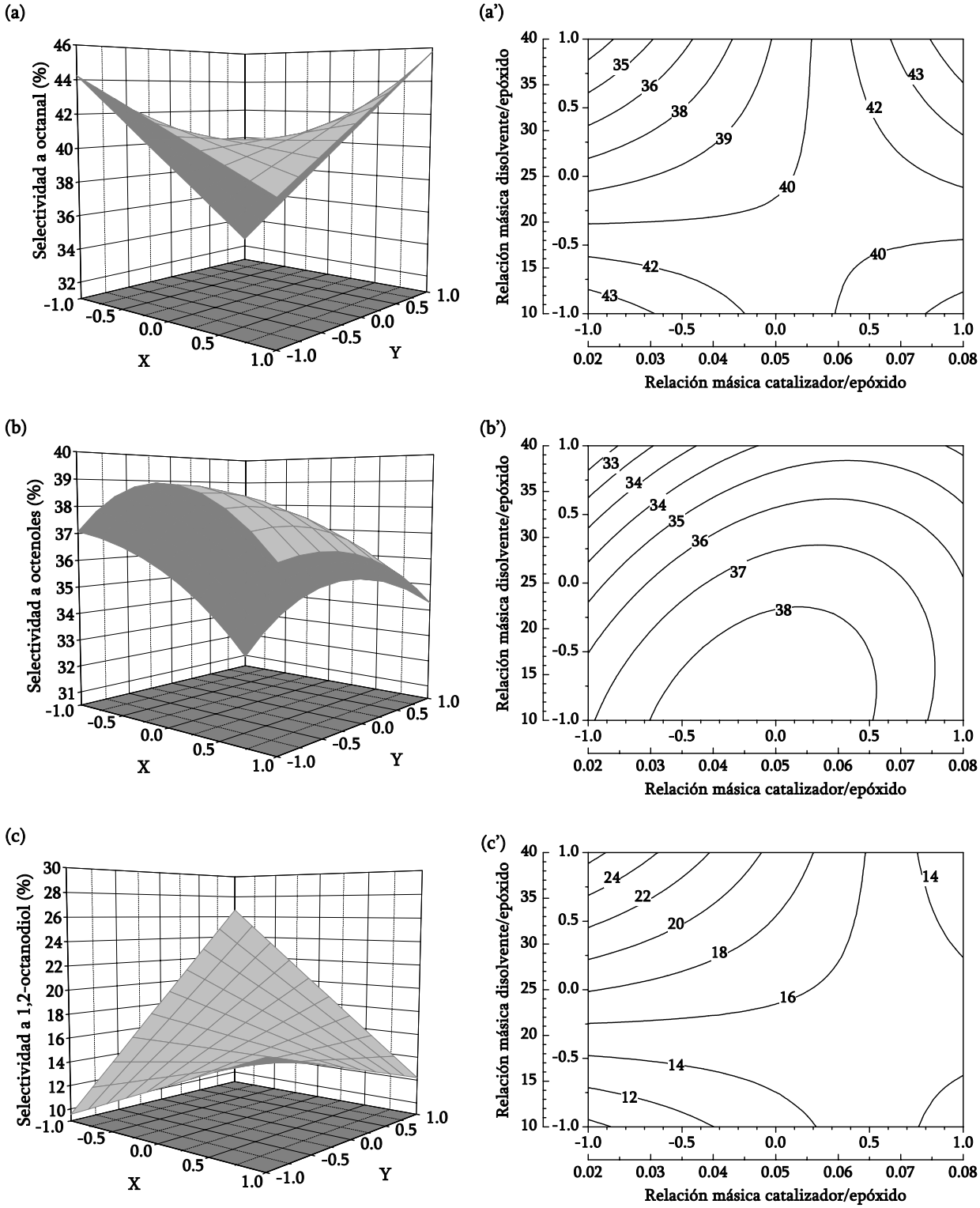


Figura 4.49. Superficies de respuesta y curvas de nivel de $S_{OCTANAL}$ (a y a'), $S_{OCTENOLES}$ (b y b') y $S_{1,2\text{-}OCTANODIOL}$ (c y c').

El modelo experimental obtenido para la variable respuesta selectividad a octanal predice la presencia de dos máximos con valores de 44,2% y 45,8% correspondientes a los valores inferiores y superiores de los factores estudiados, respectivamente. Puede observarse que las condiciones de reacción que conducen a un máximo en la selectividad a octanal están condicionadas por la relación másica catalizador/disolvente, puesto que en ambos ensayos dicha variable es igual a 0,002. Por otro lado, los dos experimentos que, junto con los anteriores, constituyen el dominio experimental utilizado en el diseño factorial de experimentos, implican valores mínimos de selectividad a octanal (32,5% y 38,4%, respectivamente). Las relaciones másicas catalizador/disolvente utilizadas en estos dos últimos experimentos fueron 0,0005 y 0,008, respectivamente, indicando que la relación óptima es 0,002. Por tanto, los resultados obtenidos parecen indicar que la selectividad a octanal depende, no tanto de las cantidades de catalizador y disolvente que existan en el medio de reacción con respecto al epóxido alimentado sino de la relación másica catalizador/disolvente, de tal forma que manteniendo dicha proporción en 0,002 se consigue maximizar su valor.

Las Figuras 4.49 (b) y (b') permiten determinar la influencia de los dos factores estudiados sobre la variable respuesta selectividad a octenoles. Puede observarse la presencia de un máximo en la selectividad a octenoles superior al 38% que corresponde a una relación másica catalizador/epóxido comprendida entre 0,04 y 0,06 y una relación másica disolvente/epóxido entre 10 y 15.

Finalmente, también es necesario considerar los valores de selectividad a 1,2-octanodiol que predice el modelo experimental representado mediante la ecuación [7.33] dentro del dominio experimental estudiado. La representación gráfica de dicho modelo (Figuras 4.49 (c) y (c')) muestra la presencia de un máximo ($S_{1,2\text{-Octanodiol}}$: 26,7%) correspondiente a unas relaciones másicas catalizador/epóxido y disolvente/epóxido de 0,02 y 40, respectivamente. Este hecho indica que una mayor proporción de disolvente conduce a una mayor formación de 1,2-octanodiol, probablemente como consecuencia de una mayor presencia de moléculas de agua en el medio de reacción introducidas con el tolueno. No obstante, resulta interesante destacar que si se utiliza una cantidad de catalizador superior (relación másica catalizador/epóxido: 0,08) la selectividad a 1,2-octanodiol disminuye hasta un valor de 12,2%, a pesar de mantener la misma proporción disolvente/epóxido. Este hecho puede ser consecuencia de la mayor conversión de epóxido obtenida al aumentar la cantidad de catalizador, ya que conduciría a una mayor formación de productos de isomerización (octanal y octenoles) frente a la obtención de 1,2-octanodiol, cuya formación se encuentra limitada por la cantidad de agua presente en el medio de reacción.

Si se consideran las variables respuesta selectividad a octanal y a 1,2-octanodiol se podría concluir que las condiciones óptimas de reacción serían unas relaciones másicas catalizador/epóxido y disolvente/epóxido de 0,08 y 40, respectivamente, ya que se consigue maximizar la selectividad a octanal al mismo tiempo que se minimiza la formación de 1,2-octanodiol. Estas condiciones implican, además, una conversión de 1,2-epoxioctano y una actividad por centro ácido máximas, por lo que conducen también a un rendimiento a octanal máximo. No obstante, además de la selectividad a octanal es necesario considerar la formación

de octenoles, ya que ambos son considerados productos de interés. Por ello, será necesario evaluar la influencia de las relaciones másicas catalizador/epóxido y disolvente/epóxido sobre la suma de selectividades a ambos compuestos. En la Figura 4.50 se han representado la superficie de respuesta y las curvas de nivel correspondientes a la selectividad total a productos de interés determinada a partir de la suma de las ecuaciones [7.31] y [7.43]. Puede observarse que, a pesar de existir dos mínimos, dentro del dominio experimental estudiado se obtienen selectividades a octanal+octenoles del 80%, manteniéndose aproximadamente constantes en el intervalo correspondiente a la diagonal entre los valores inferior (relaciones másicas catalizador/epóxido y disolvente/epóxido de 0,02 y 10, respectivamente) y superior (0,08 y 40, respectivamente) de los factores estudiados.

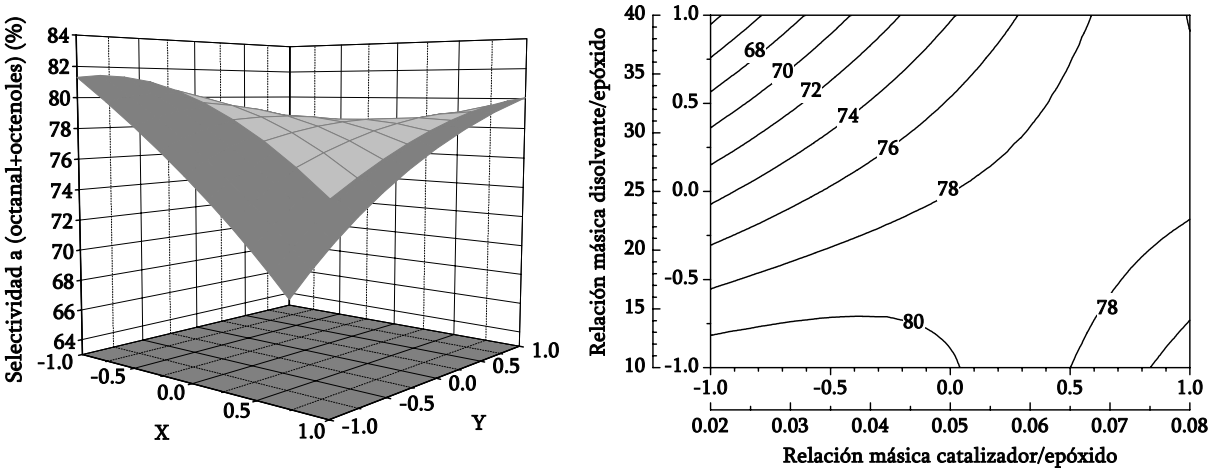


Figura 4.50. Superficie de respuesta y curvas de nivel de la suma de las selectividades a octanal y octenoles

Por tanto, después del estudio de optimización de las condiciones de reacción de la isomerización de 1,2-epoxioctano llevado a cabo mediante un diseño factorial de experimentos se llega a la conclusión de que las condiciones que permiten obtener una máxima actividad catalítica junto con máximas selectividades a productos de interés (octanal y octenoles) son las siguientes:

- Relación másica catalizador/epóxido: 0,08
- Relación másica disolvente/epóxido: 40

las cuales conducen a los siguientes valores de los parámetros de reacción predichos por los modelos experimentales obtenidos para cada una de las variables respuesta consideradas:

$X_{1,2\text{-Epoxioctano}}$:	40,6%	TOF:	50,1 mol epóxido convertido/mol Al·h
$S_{Octanal}$:	45,8%	$S_{Octenoles}$:	34,3%
$S_{1,2\text{-Octanodiol}}$:	12,2%	S_{Otros}:	8,4%

Una vez llevada a cabo la optimización de las dos variables de operación estudiadas, resulta interesante comparar los resultados obtenidos con diversos trabajos sobre isomerización de epóxidos de cadena larga descritos en bibliografía. Brunel y col. en 1993 llevaron a cabo ensayos de isomerización de 1,2-epoxioctano sobre diferentes zeolitas utilizando tolueno como disolvente, bajo las siguientes condiciones de reacción:

- Catalizadores: Y (15), Ofretita (3,6) y Beta (20)
- Relación másica catalizador/epóxido: 0,25
- Relación másica disolvente/epóxido: 35
- Temperatura: 160ºC

En la Figura 4.51 se muestran a modo comparativo los resultados obtenidos por Brunel y col. junto con los conseguidos en la presente investigación utilizando las condiciones óptimas de reacción y una temperatura de 120ºC. Puede observarse que la isomerización de 1,2-epoxioctano sobre el material mesoporoso Al-MCM-41 (Si/Al=36) conduce a una formación de octanal similar a la obtenida cuando se utilizan zeolitas como catalizadores, sin embargo la selectividad total a productos de interés (octanal+octenoles) resulta ser considerablemente superior al verse favorecida la formación de octenoles. Además, es necesario destacar que en las condiciones de operación de Brunel y col. se obtiene también otro producto secundario mayoritario, 2-n-hexildec-2-en-1-al, con selectividades que oscilan entre el 14 y el 40%. Este compuesto se forma mediante una reacción de condensación aldólica de dos moléculas de aldehído, de tal forma que el descenso observado en la selectividad a octanal sobre la zeolita Beta se corresponde con una mayor formación de 2-n-hexildec-2-en-1-al (40%). Por el contrario, los resultados obtenidos en la presente investigación parecen indicar que los centros ácidos de los materiales mesoporosos Al-MCM-41 no catalizan los procesos de aldolización, al no detectarse la presencia de dicho compuesto entre los productos de reacción obtenidos.

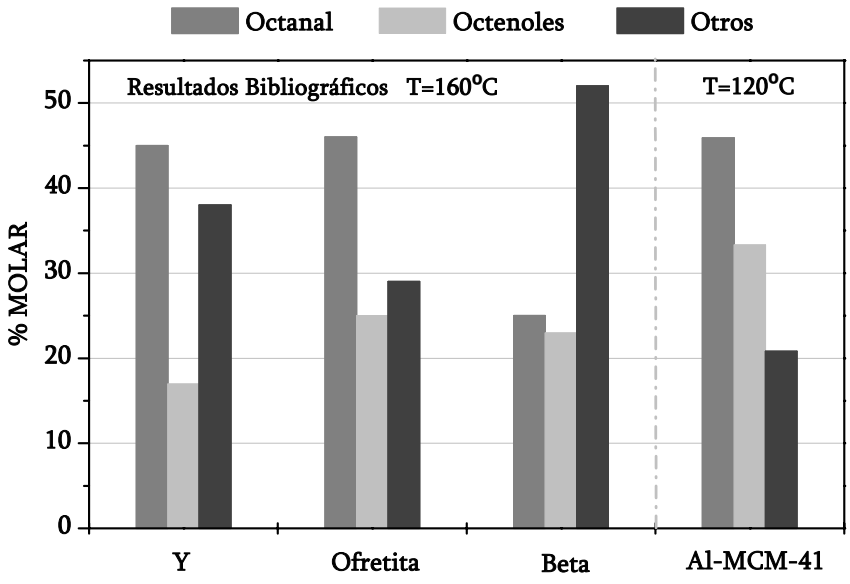


Figura 4.51. Comparación de los resultados publicados por Brunel y col. (1993) con los obtenidos utilizando el material mesoporoso Al-MCM-41 (3).

En relación a la actividad catalítica, Brunel y col. obtienen una conversión de epóxido próxima al 100% transcurridas 24 horas de reacción, mientras que en la presente investigación utilizando una relación másica catalizador/epóxido tres veces inferior y una temperatura menor se alcanza un 40% de conversión en 2 horas de reacción. Por tanto, los resultados obtenidos confirman de nuevo que los materiales mesoporosos resultan ser bastante más activos en la isomerización de 1,2-epoxioctano que los catalizadores zeolíticos.

La isomerización de 1,2-epoxioctano también ha sido estudiada por Yadav y Satoskar (1997) que realizaron estudios cinéticos de la reacción empleando diferentes catalizadores homogéneos tales como ácido fosfórico, $ZnCl_2$ y ácido dodecatungstenofosfórico (HPA) inmovilizados en diversos soportes (sílice, carbono, arcillas y zeolitas). A modo de ejemplo en la Figura 4.52 se han representado los resultados obtenidos en la presente investigación sobre el material Al-MCM-41 (Si/Al=36) junto a algunos de los resultados obtenidos por Yadav y Satoskar utilizando benceno como disolvente y las siguientes condiciones de reacción:

- Catalizadores: HPO_3/SiO_2, $ZnCl_2/SiO_2$, HPA/SiO_2 y HPA/Zeolita Y
- Relación másica catalizador/epóxido: 0,025
- Relación másica disolvente/epóxido: 30
- Temperatura: 50ºC

En este caso de nuevo se obtiene una mayor formación de productos de interés sobre el material mesoporoso Al-MCM-41 como consecuencia de que los catalizadores homogéneos soportados utilizados por Yadav y Satoskar favorecen las reacciones de condensación aldólica que dan lugar a la formación de 2-n-hexildec-2-en-1-al con selectividades entre el 20 y el 50%, así como procesos de transposición de la carga positiva del correspondiente carbocatión y su posterior ciclación generándose 1,4-epoxioctano (selectividades en torno al 20%).

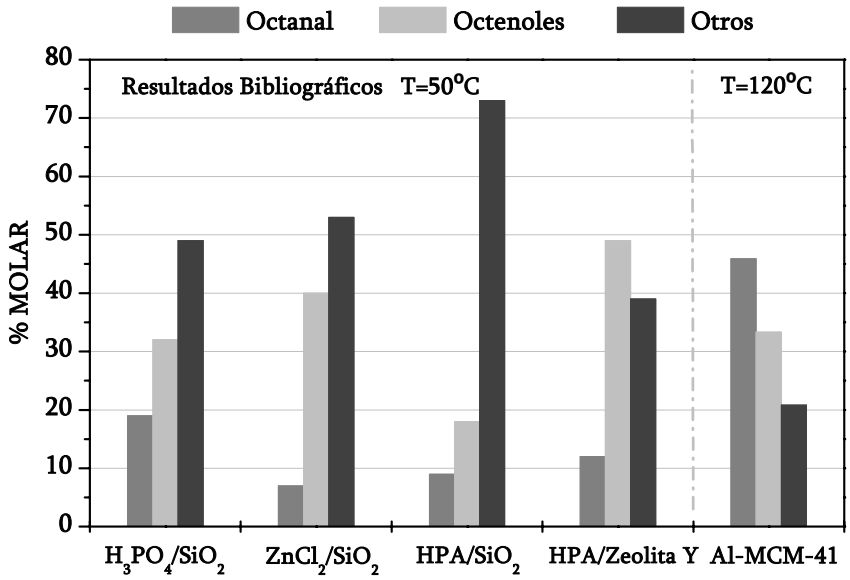


Figura 4.52. Comparación de los resultados publicados por Yadav y Satoskar (1997) con los obtenidos utilizando el material mesoporoso Al-MCM-41 (3).

VI. Influencia de la temperatura de reacción

El diseño factorial de experimentos llevado a cabo en el apartado anterior ha permitido determinar que las condiciones óptimas de reacción para llevar a cabo la isomerización de 1,2-epoxioctano sobre Al-MCM-41 se corresponden con unas relaciones másicas catalizador/epóxido y disolvente/epóxido de 0,08 y 40, respectivamente. Estas condiciones permiten alcanzar la máxima conversión de epóxido y la máxima actividad por centro ácido del catalizador dentro del intervalo experimental estudiado. Además, favorecen la apertura electrófila del anillo oxirano del epóxido con respecto al ataque nucleófilo, consiguiéndose selectividades a productos de interés (octanal y octenoles) del 80%.

Por otro lado, es importante considerar que la temperatura puede llegar a ser una de las variables más importantes en una reacción química, ya que, la constante cinética de la reacción se encuentra estrechamente relacionada con esta variable (según la Ley de Arrhenius). Por tanto, cabe esperar que la temperatura de reacción también influya significativamente sobre la actividad catalítica y la distribución de productos de la reacción de isomerización de 1,2-epoxioctano sobre Al-MCM-41. Con objeto de estudiar esta influencia y poder optimizar la temperatura de reacción se llevaron a cabo varios ensayos utilizando las relaciones másicas catalizador/epóxido y disolvente/epóxido óptimas y diferentes temperaturas entre 90 y 180ºC (Tablas 7.13 a 7.16 del apartado 7.3 del Apéndice).

La Figura 4.53 muestra la conversión de epóxido a diferentes tiempos y temperaturas de reacción. Se puede observar como a medida que aumenta la temperatura se produce un importante aumento en la conversión, de tal forma que temperaturas elevadas (iguales o superiores a 180ºC) conducen a una conversión total de epóxido. Este hecho indica que los procesos de catálisis ácida que dan lugar a la isomerización de 1,2-epoxioctano se producen de forma más rápida cuanto mayor es la temperatura de reacción. Así, transcurridos los primeros 25 minutos de reacción la conversión de epóxido obtenida a 90ºC resulta ser 12 veces inferior a la conseguida cuando la reacción se lleva a cabo a 180ºC, revelando la gran influencia que ejerce la temperatura sobre la velocidad inicial de reacción.

Igualmente, resulta interesante destacar las diferencias que pueden apreciarse en la evolución de la conversión de epóxido en función del tiempo de reacción para cada una de las temperaturas utilizadas. Cuando la reacción de isomerización se lleva a cabo a una temperatura de 90 o 120ºC se produce un aumento de la conversión de epóxido a medida que transcurre el tiempo de reacción hasta alcanzar los 75 minutos, a partir de los cuales tiende a un valor constante (aproximadamente 13% y 37%, respectivamente). Sin embargo, si la reacción transcurre a 150ºC se observa un continuo ascenso de la conversión de epóxido, de tal forma que los resultados obtenidos indican que transcurridas las dos horas de reacción aún no se ha

alcanzado la conversión máxima a dicha temperatura. Finalmente, cuando la reacción se realiza a 180ºC se alcanza rápidamente una conversión de epóxido superior al 80% que permite obtener una conversión total transcurridos aproximadamente 75 minutos de reacción.

Como se ha explicado en el apartado II, las reacciones de isomerización de epóxidos lineales transcurren a través de la formación de un intermedio de reacción protonado que se genera mediante la donación de protones desde los centros ácidos del catalizador al anillo oxirano del epóxido. Posteriormente, el intermedio puede evolucionar hacia la formación de dos carbocationes intermedios que finalmente se transforman en los productos finales de reacción. De acuerdo con este mecanismo, se podría concluir que temperaturas inferiores a 90ºC apenas serían capaces de favorecer la formación del intermedio de reacción protonado y/o su posterior evolución hacia los carbocationes intermedios, por lo que la conversión de epóxido que se obtendría sería muy baja. Sin embargo, a medida que se incrementa la temperatura la cinética de formación del intermedio y/o su posterior evolución hacia los carbocationes se acelera y, por tanto, la conversión de epóxido aumenta.

Por tanto, considerando los valores de conversión obtenidos, puede concluirse que se consigue favorecer el proceso de isomerización de epóxidos lineales de cadena larga en fase líquida mediante el empleo de temperaturas elevadas.

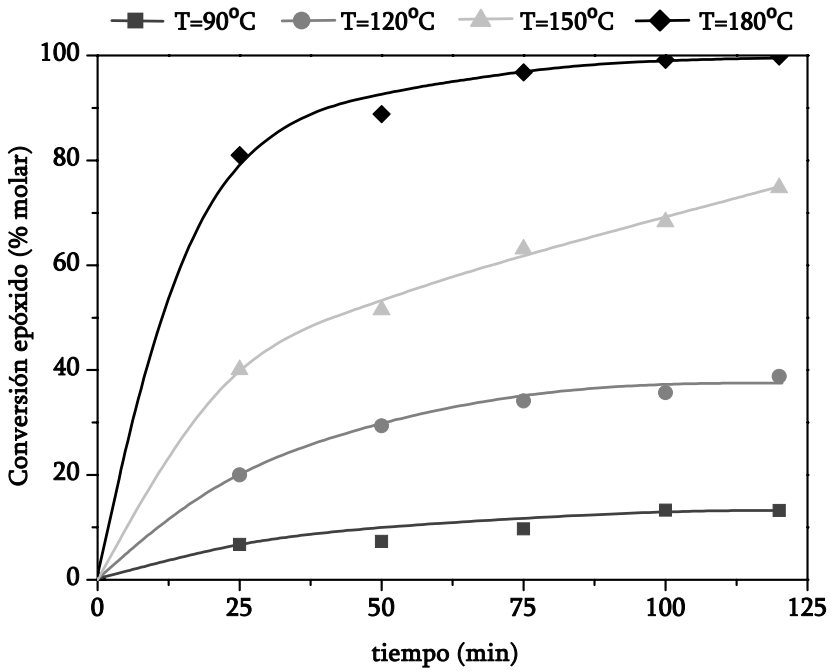


Figura 4.53. Isomerización de 1,2-epoxioctano sobre Al-MCM-41. Influencia de la temperatura y el tiempo de reacción.

Los resultados representados en la Figura 4.54 muestran que la temperatura de reacción también ejerce una gran influencia sobre la distribución molar de productos de reacción. Con respecto a las selectividades a octanal obtenidas en los diferentes ensayos realizados puede observarse que su valor es independiente del tiempo de reacción transcurrido pero sí depende de la temperatura a la que se lleva a cabo la reacción, de tal forma que a medida que se

incrementa la temperatura se consigue una mayor formación de este compuesto. No obstante, es necesario destacar que las selectividades obtenidas a 120 y 150ºC son muy parecidas llegando a superar el valor obtenido a 120ºC en aproximadamente un 2% al obtenido cuando la temperatura de reacción empleada es 150ºC.

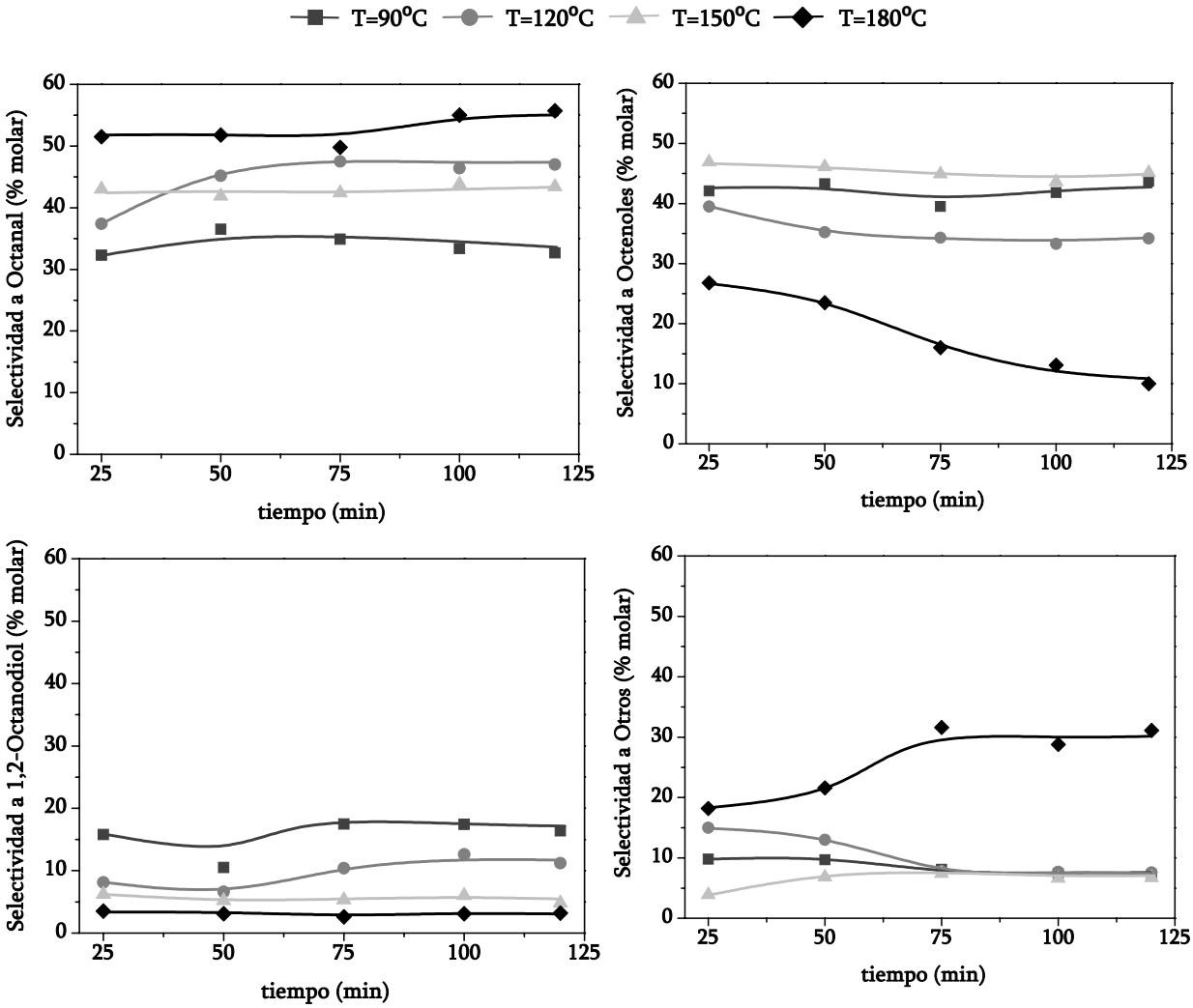


Figura 4.54. Distribución molar de productos de la isomerización de 1,2-epoxioctano sobre Al-MCM-41. Influencia de la temperatura y el tiempo de reacción.

Por otro parte, en la Figura 4.54 puede apreciarse que la influencia que ejercen el tiempo y la temperatura de reacción sobre la selectividad a octenoles también resulta significativa. Mientras que el empleo de temperaturas de reacción de 90 y 150ºC implica selectividades a octenoles de aproximadamente 42 y 44%, respectivamente, cuando se lleva a cabo la reacción a 120ºC la selectividad disminuye hasta un 34%. Además, el aumento de la temperatura de reacción hasta 180ºC proporciona los valores de selectividad a octenoles más bajos conseguidos a lo largo de esta investigación, lográndose una selectividad de apenas un 10% transcurridas 2 horas de reacción. También, resulta significativo el hecho de que se produzca un descenso de la selectividad a octenoles a medida que aumenta el tiempo de reacción únicamente cuando esta se lleva a cabo a 180ºC. Estos resultados pueden explicarse

teniendo en cuenta los valores de selectividad a (2-oct-2-eniloxi)-octano-1-ol obtenidos en los ensayos realizados a diferentes temperaturas (Tablas 7.13 a 7.16 del apartado 7.3 del Apéndice). Cuando la reacción de isomerización de 1,2-epoxioctano se lleva a cabo a 90, 120 o 150ºC la selectividad a (2-oct-2-eniloxi)-octano-1-ol apenas varía durante el transcurso de la reacción generándose selectividades iguales o inferiores al 2%. Pero si la temperatura de reacción utilizada es 180ºC se produce un aumento gradual de la formación de (2-oct-2-eniloxi)-octano-1-ol durante el transcurso de la reacción. Por tanto, estos resultados serían indicativos de que el empleo de temperaturas de reacción iguales o superiores a 180ºC favorece el ataque nucleófilo de octenoles al anillo oxirano del epóxido dando lugar a la formación de (2-oct-2-eniloxi)-octano-1-ol e implicando un descenso de la selectividad a octenoles. Además, confirman que, fundamentalmente, son moléculas de 2-octen-1-ol las que actúan como agentes nucleófilos en el mecanismo de formación de (2-oct-2-eniloxi)-octano-1-ol, tal y como se mostró en el Esquema 4.3, puesto que en la distribución molar de productos de reacción mostrada en la Tabla 7.16 se observa un descenso de la selectividad a 2-octen-1-ol con el transcurso de la reacción mientras que las selectividades al resto de octenoles (3-octen-1-ol y cis-3-octen-1-ol) permanecen constantes.

A partir de los valores de selectividad a 1,2-octanodiol mostrados en la Figura 4.54 puede determinarse que el tiempo de reacción apenas posee influencia sobre esta variable siendo la temperatura la que determina la proporción de 1,2-octanodiol presente en la distribución molar de productos. A medida que aumenta la temperatura se produce un descenso en la selectividad a 1,2-octanodiol, por lo que, los resultados parecen indicar que se desfavorece la apertura del anillo oxirano por el ataque nucleófilo de moléculas de agua en favor de la apertura electrófila del epóxido. No obstante, es necesario considerar que la formación de 1,2-octanodiol depende de la presencia de agua en el medio de reacción y cabe esperar que en los ensayos cuyos resultados se muestran en la Figura 4.54 la cantidad de agua presente en el medio de reacción haya sido la misma. Por tanto, el descenso de selectividad a 1,2-octanodiol con la temperatura también puede ser consecuencia del aumento de la conversión de epóxido, ya que la formación del resto de productos de reacción no se encuentra limitada al existir una elevada proporción de moléculas de epóxido en el medio de reacción.

Finalmente, a partir de los resultados mostrados en las Tablas 7.13 a 7.16 puede establecerse que la selectividad a 2-octanona apenas se ve influida por la temperatura o el tiempo de reacción, mientras que la selectividad a 1,4-epoxioctano cambia ligeramente durante el transcurso de la reacción dependiendo, además, de la temperatura utilizada.

En la Figura 4.54 se ha representado la suma total de selectividades a 2-octanona, 1,4-epoxioctano y (2-oct-2-eniloxi)-octano-1-ol (selectividad a otros) obtenidas en los ensayos de isomerización de 1,2-epoxioctano realizados a diferentes temperaturas. La variación de la selectividad a estos productos se considera de forma conjunta porque a lo largo de la investigación estos han resultado ser productos minoritarios y menos significativos que el resto de productos obtenidos. Por tanto, la evolución de la selectividad a otros productos de reacción mostrada en la Figura 4.54 a una temperatura de 180ºC fundamentalmente es consecuencia de la influencia de la temperatura y el tiempo de reacción sobre la selectividad a (2-oct-2-eniloxi)-

octano-1-ol, tal y como se ha explicado anteriormente. Por otro lado, los resultados obtenidos con las demás temperaturas de reacción utilizadas indican que la selectividad del resto de productos tiende a un valor de aproximadamente 7,5% transcurridos 75 minutos de reacción, sin que se observe una posterior influencia de la temperatura o el tiempo de reacción.

Puesto que se ha observado que la temperatura de reacción influye de forma significativa sobre las selectividades a octanal y octenoles y ambos son considerados productos de interés, sería conveniente evaluar la evolución de la selectividad total a estos compuestos con la temperatura y el tiempo de reacción. Los valores representados en la Figura 4.55 permiten determinar que el tiempo de reacción apenas influye en la selectividad a octanal+octenoles exceptuando cuando la reacción se lleva a cabo a 180ºC, en cuyo caso se observa un descenso de aproximadamente el 10% hasta transcurridos los primeros 75 minutos de reacción. Este hecho puede explicarse teniendo en cuenta el descenso que se produce en la selectividad a 2-octen-1-ol con el tiempo cuando la temperatura de reacción es de 180ºC, tal y como se ha comentado anteriormente. Por otro lado, se podría concluir que la temperatura de reacción favorece la formación de productos de interés, siempre y cuando no se utilicen valores iguales o superiores a 180ºC, pues se favorecería la formación de (2-oct-2-eniloxi)-octano-1-ol en detrimento de la formación de 2-octen-1-ol.

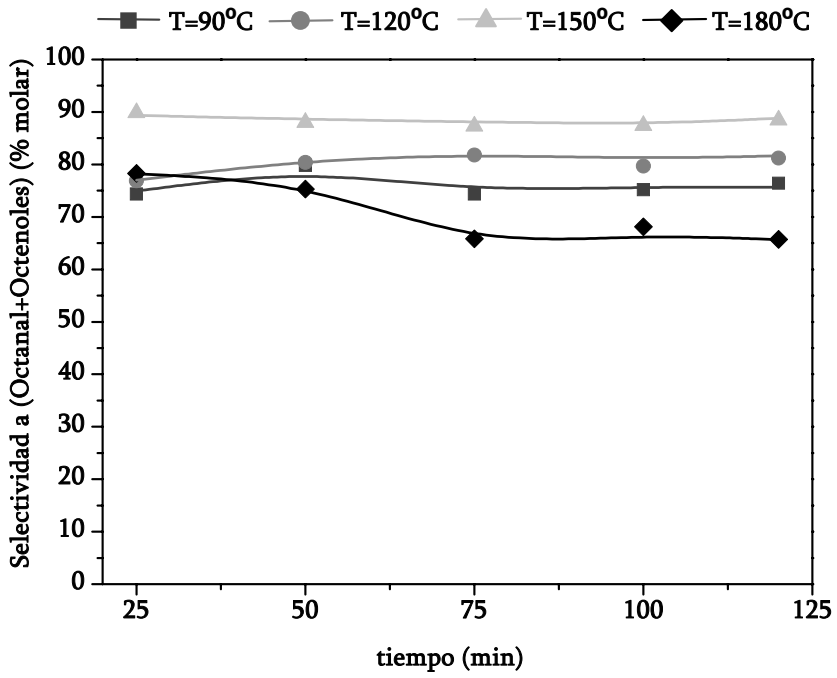


Figura 4.55. Suma de las selectividades a octanal y octenoles obtenidas en la isomerización de 1,2-epoxioctano sobre Al-MCM-41. Influencia de la temperatura y el tiempo de reacción.

Por tanto, a la vista de los resultados obtenidos puede determinarse que la temperatura de reacción que permite obtener mejores resultados en la isomerización de 1,2-epoxioctano sobre Al-MCM-41 es 150ºC, ya que, proporciona las mayores selectividades a productos de interés (octanal y octenoles) con valores próximos al 90% junto con valores de conversión de epóxido del 75% transcurridas 2 horas de reacción.

Por otro lado, también es importante considerar la posible influencia de la temperatura sobre los procesos de desactivación que puede sufrir el catalizador durante la reacción. Las variaciones observadas en la actividad catalítica y la distribución molar de productos con la temperatura podrían ser una consecuencia de diferentes fenómenos de desactivación. Por esta razón, se realizaron análisis termogravimétricos (TGA) del catalizador una vez utilizado en los diferentes ensayos realizados a distintas temperaturas. En las Figuras 4.56 (a), (b), (c) y (d) se muestran las pérdidas de peso que experimenta el material Al-MCM-41 utilizado en reacción a medida que aumenta la temperatura en atmósfera de aire (TG), así como las correspondientes derivadas (DTG). En todos los casos se observan pérdidas de peso globales relativamente elevadas con valores comprendidos entre 33-39% correspondientes a la eliminación de moléculas orgánicas que habían quedado ocluidas en el interior de los poros del catalizador.

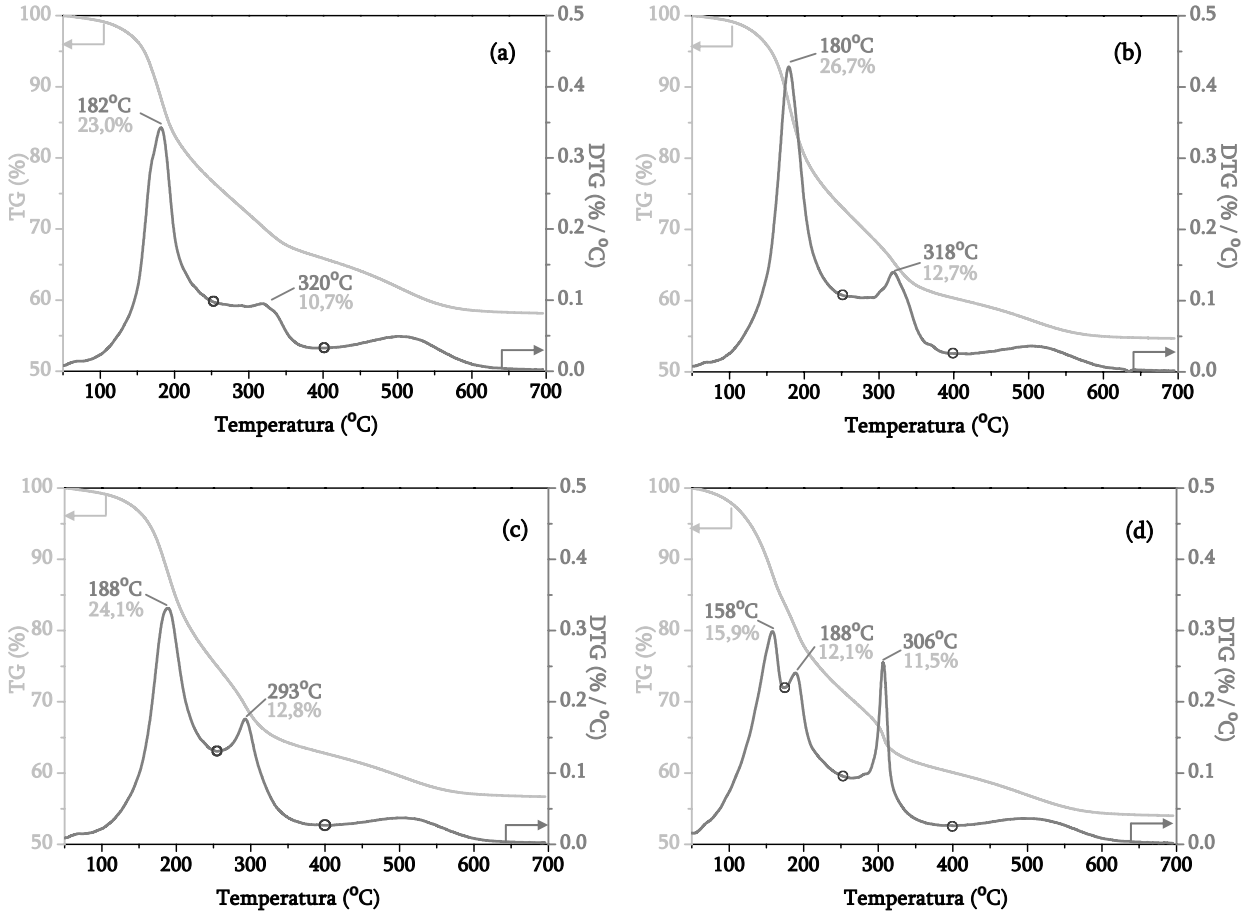


Figura 4.56. Análisis TGA y DTG del material Al-MCM-41 utilizado en reacción a diferentes temperaturas: (a) T=90ºC, (b) T=120ºC, (c) T=150ºC, (d) T=180ºC

A partir de las curvas diferenciales mostradas en las Figuras 4.56 (a), (b), (c) y (d) se pueden observar importantes diferencias en las pérdidas de peso del catalizador utilizado en reacciones realizadas a diferentes temperaturas. El análisis del catalizador cuando se llevaron a cabo las reacciones a 90 y 120ºC muestra dos pérdidas de peso principales cuyos máximos de temperatura se sitúan aproximadamente a 182 y 320ºC, lo que permite deducir que en ambos casos el tipo de moléculas retenidas en el interior del catalizador parecen ser de naturaleza

similar. La curva diferencial correspondiente al catalizador utilizado a una temperatura de reacción de 150ºC muestra también dos regiones diferenciadas con máximos de temperaturas a 188 y 293ºC. La primera de las regiones puede considerarse equivalente a la primera perdida de peso observada en los dos casos anteriores, a pesar de que se ha producido un ligero desplazamiento del máximo de temperatura hasta 188ºC. Sin embargo, la segunda región, cuyo máximo de temperatura es 293ºC, parece implicar la presencia de moléculas de diferente naturaleza en el interior del catalizador a las que quedan retenidas cuando la reacción se lleva a cabo a 90 o 120ºC. Finalmente, el análisis del catalizador utilizado en reacción a 180ºC presenta una curva diferencial distinta a la obtenida en los análisis anteriores que permite observar tres regiones diferenciadas con máximos a 158, 188 y 306ºC. Por otro lado, es importante destacar que, en todos los casos, se observa una pérdida de peso a partir de 400ºC que podría ser consecuencia tanto de fenómenos de deshidroxilación como de la presencia de residuos carbonosos formados a partir de productos ocluidos en el interior de los poros del catalizador. Por tanto, los resultados obtenidos parecen indicar que el aumento de la temperatura de reacción produce un cambio en la naturaleza de las moléculas que quedan ocluidas en el interior del catalizador, aunque en todos los casos se observa una pérdida de peso común cuyo máximo de temperatura se encuentra comprendido entre 180-188ºC.

Además de las diferentes regiones observadas a partir de las curvas diferenciales mostradas en la Figura 4.56, resulta interesante comparar las pérdidas de peso globales obtenidas en cada caso. En la Tabla 4.12 se muestran las pérdidas de peso globales del catalizador Al-MCM-41 utilizado en reacciones a diferentes temperaturas determinadas mediante análisis termogravimétricos (TGA) y el contenido en materia orgánica obtenido mediante análisis elemental (HCN), obteniéndose valores similares con ambas técnicas.

Tabla 4.12. Pérdidas de peso (TGA) y contenido en materia orgánica (HCN) del material Al-MCM-41 utilizado en reacciones a diferentes temperaturas.

Temperatura (ºC)	90	120	150	180
TGA (%)	33,7	39,4	36,9	39,5
HCN (%)	33,7	38,6	36,2	39,1

Puede observarse que al aumentar la temperatura de reacción de 90 hasta 120ºC se produce un ligero aumento de la cantidad de moléculas que quedan ocluidas en el interior del catalizador, aunque como se ha determinado anteriormente parecen ser de la misma naturaleza. Este hecho probablemente sea una consecuencia de la mayor conversión de epóxido obtenida a 120ºC. Por otro lado, cuando se utilizan temperaturas de reacción de 150 y 180ºC la proporción de moléculas que quedan ocluidas es similar al valor obtenido a 120ºC, por lo que podría concluirse que la temperatura de reacción influye de manera significativa en la naturaleza pero no en la proporción de moléculas que quedan ocluidas tras la reacción en el interior del catalizador Al-MCM-41. Por tanto, los análisis realizados parecen indicar que un aumento de la

temperatura de reacción no provoca una mayor desactivación del catalizador, aunque sí se produce un cambio en los fenómenos de desactivación que se producen, ya que se observa la formación de moléculas de diferente naturaleza.

Teniendo en cuenta los resultados mostrados en este apartado se deduce que la temperatura de reacción influye de forma significativa en la actividad catalítica así como en la distribución molar de productos. Sin embargo, también es necesario considerar que el transcurso de la reacción de isomerización de 1,2-epoxioctano sobre Al-MCM-41 está marcado por diferentes fenómenos de desactivación que dependen a su vez de la temperatura de reacción.

En general, un aumento en la temperatura de reacción permite favorecer la reacción de isomerización de 1,2-epoxioctano pudiéndose obtener conversiones prácticamente totales a 180ºC de temperatura. Sin embargo, es importante considerar las variaciones observadas en la distribución molar de productos, ya que, temperaturas muy elevadas (iguales o superiores a 180ºC) implican una mayor formación de productos secundarios (fundamentalmente (2-oct-2-eniloxi)-octan-1-ol) con la consiguiente disminución de las selectividades a octanal y octenoles. Por ello, la temperatura óptima de reacción resulta ser 150ºC pues se obtienen conversiones del 75% transcurridas 2 horas de reacción junto con selectividades a productos de interés del 90%.

VII. Isomerización de epóxidos sobre Al-MCM-41. Estudio de diferentes substratos

En la gran mayoría de trabajos descritos en bibliografía sobre isomerización de epóxidos los substratos empleados son principalmente epóxidos aromáticos, cíclicos o en carbonos terciarios, independientemente de si se emplean catalizadores homogéneos o heterogéneos. Sin embargo, apenas existen estudios sobre la isomerización de epóxidos lineales de cadena larga, ya que, este tipo de epóxidos requiere condiciones de reacción más exigentes como consecuencia de la baja reactividad que presentan.

Las zeolitas constituyen los sistemas catalíticos heterogéneos más utilizados en procesos de isomerización de epóxidos debido a las ventajas que presentan frente al empleo de óxidos inorgánicos amorfos. El empleo de materiales mesoestructurados con estructura MCM-41 o SBA-15 en este tipo de procesos permitiría evitar las limitaciones difusionales que surgen en los materiales zeolíticos cuando los substratos utilizados son voluminosos pero, a pesar de ello, hasta la fecha existen muy pocos trabajos en relación al empleo de materiales mesoestructurados en este tipo de reacciones. No obstante, los resultados obtenidos a lo largo de la presente investigación han permitido demostrar que el material mesoestructurado Al-MCM-41 sintetizado mediante el método sol-gel muestra una actividad por centro ácido muy superior en la isomerización de 1,2-epoxioctano a las obtenidas con zeolitas, junto con mayores selectividades a productos de interés. Como consecuencia de ello se consideró interesante realizar un estudio del comportamiento del catalizador Al-MCM-41 en la isomerización de epóxidos comúnmente utilizados en bibliografía.

Por tanto, para finalizar la investigación se realizaron ensayos de isomerización sobre Al-MCM-41 en los que se emplearon epóxidos con diferentes características estructurales. Los substratos elegidos para realizar este estudio fueron: 1,2-epoxipentano, 2-metil-2,3-epoxibutano, óxido de estireno y óxido de isoforona. A fin de estudiar la influencia de la relación molar Si/Al del catalizador Al-MCM-41 sobre la isomerización de cada uno de las epóxidos considerados se utilizaron catalizadores con diferentes contenidos de aluminio.

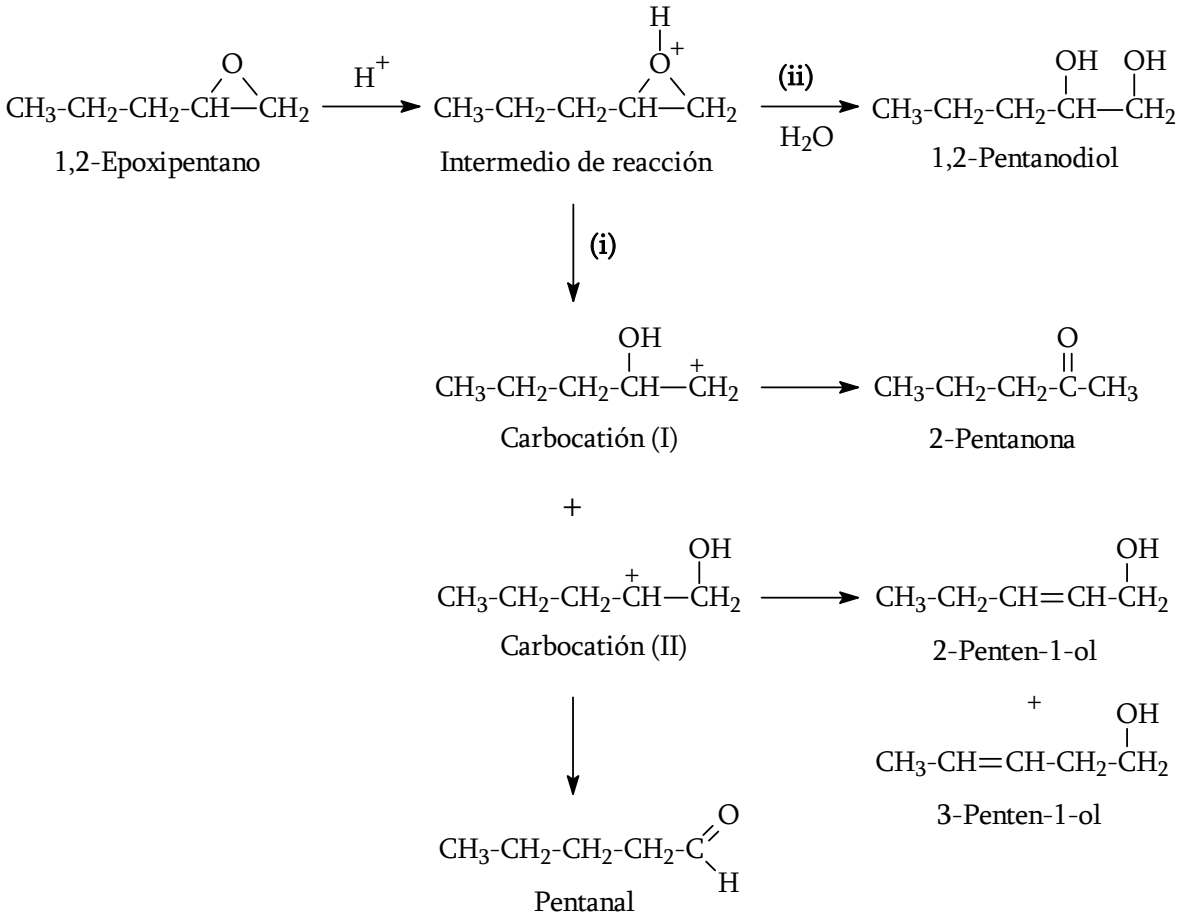
4.9 Isomerización de 1,2-epoxipentano sobre Al-MCM-41

En la Tabla 7.20 del apartado 7.3 del Apéndice se muestran los resultados de reacción obtenidos en la isomerización de 1,2-epoxipentano sobre catalizadores Al-MCM-41 con diferente contenido en aluminio. La elección de 1,2-epoxipentano como substrato se ha realizado con el fin de poder determinar si la actividad catalítica y la distribución molar de productos de las reacciones de isomerización de epóxidos lineales dependen del número de

carbonos de la cadena alifática. Por esta razón, los ensayos de isomerización de 1,2-epoxipentano sobre Al-MCM-41 se han realizado utilizando las mismas condiciones de reacción que las empleadas en la isomerización de 1,2-epoxioctano sobre Al-MCM-41 cuyos resultados han sido discutidos en el apartado 4.8. Asimismo, en el apartado 4.7 se han presentado las propiedades texturales y fisicoquímicas de los diferentes materiales Al-MCM-41 utilizados también en este estudio.

Con objeto de comprobar si la isomerización de 1,2-epoxipentano podía llevarse a cabo simplemente por efecto de la temperatura de reacción empleada (120ºC) se realizó una reacción en ausencia de catalizador (experimento PEN-0, Tabla 7.20) en la que la que la conversión resultó ser prácticamente nula. Este resultado permite concluir que para llevar a cabo la isomerización de 1,2-epoxipentano bajo las condiciones de reacción descritas en la Tabla 7.20 es necesaria la presencia de catalizador en el medio de reacción, al igual que ocurre cuando el substrato es 1,2-epoxioctano.

De acuerdo a la distribución de productos obtenida (Tabla 7.20) y teniendo en cuenta el mecanismo de reacción propuesto para la isomerización de 1,2-epoxioctano mediante catálisis ácida (Esquema 4.1) se plantea el mecanismo de reacción mostrado en el Esquema 4.6.



Esquema 4.6. Mecanismo de reacción de la isomerización de 1,2-epoxipentano mediante catálisis ácida.

De forma similar al mecanismo de reacción de la isomerización de 1,2-epoxioctano, la isomerización de 1,2-epoxipentano implica la formación de un intermedio de reacción protonado por interacción de las moléculas de epóxido con los centros ácidos presentes en el catalizador. Posteriormente, este intermedio puede evolucionar mediante una apertura electrófila del anillo oxirano dando lugar a la formación de dos carbocationes (I y II) (mecanismo (i)) o puede sufrir el ataque nucleófilo de moléculas de agua generándose 1,2-pentanodiol (mecanismo (ii)). Finalmente, los carbocationes progresan hacia los correspondientes aldehído y cetona (pentanal y 2-pentanona) o mediante diferentes transposiciones de la carga positiva dan lugar a la formación de diferentes pentenoles (2-penten-1-ol, cis-3-penten-1-ol y 3-penten-1-ol).

Resulta interesante destacar que en los ensayos realizados con 1,2-epoxipentano se observa un menor número de productos secundarios que los obtenidos en la isomerización de 1,2-epoxioctano. Así, no se detecta la formación del compuesto equivalente a 1,4-epoxioctano (1,4-epoxipentano) probablemente debido a que la formación del carbocatión que posteriormente evolucionaría hacia la formación de este producto se encuentra desfavorecida como consecuencia del menor número de átomos de carbono de la cadena hidrocarbonada. Por otro lado, tampoco se observa el producto correspondiente al ataque nucleófilo de los octenoles al anillo oxirano del epóxido. Por tanto, en la isomerización de 1,2-epoxipentano únicamente se observan como productos secundarios los correspondientes diol y cetona, mientras que el resto de productos obtenidos (pentanal y pentenoles) pueden ser considerados productos de interés.

En la Figura 4.57 se han representado la conversión y las selectividades a productos de reacción obtenidas en la isomerización de 1,2-epoxipentano sobre Al-MCM-41 a 120ºC en función del contenido de aluminio de los catalizadores. En ella se observa como a medida que disminuye el contenido de aluminio de los catalizadores se produce un aumento de la conversión de epóxido, de igual forma a como se había observado anteriormente para el 1,2-epoxioctano. Este hecho probablemente sea una consecuencia del mayor tamaño de poro de los catalizadores cuanto menor es la cantidad de aluminio que incorporan, así como, de la diferente concentración, naturaleza y fortaleza que presentan sus centros ácidos. Además, también habría que considerar los diferentes fenómenos de desactivación que pueden sufrir los catalizadores, ya que, los resultados discutidos en el apartado 4.8 permitieron determinar que cuanto mayor era el contenido de aluminio de los materiales Al-MCM-41 mayor desactivación sufría el catalizador en la isomerización de 1,2-epoxioctano.

Con respecto a la distribución molar de productos mostrada en la Figura 4.57 puede observarse que el material Al-MCM-41 permite llevar a cabo la isomerización de 1,2-epoxipentano de forma muy selectiva hacia el aldehído, pues se obtienen selectividades a pentanal entre 70-80%. Puesto que las selectividades a pentenoles (12-27%) son considerablemente inferiores a las de pentanal puede concluirse que la transposición de la carga positiva del carbocatión intermedio (II) que da lugar a la formación de pentenoles se encuentra desfavorecida frente a su evolución hacia pentanal. Por otro lado, la baja formación de 1,2-pentanodiol observada implica que la apertura electrófila del anillo oxirano del epóxido se encuentra favorecida frente a su apertura por ataque nucleófilo de moléculas de agua.

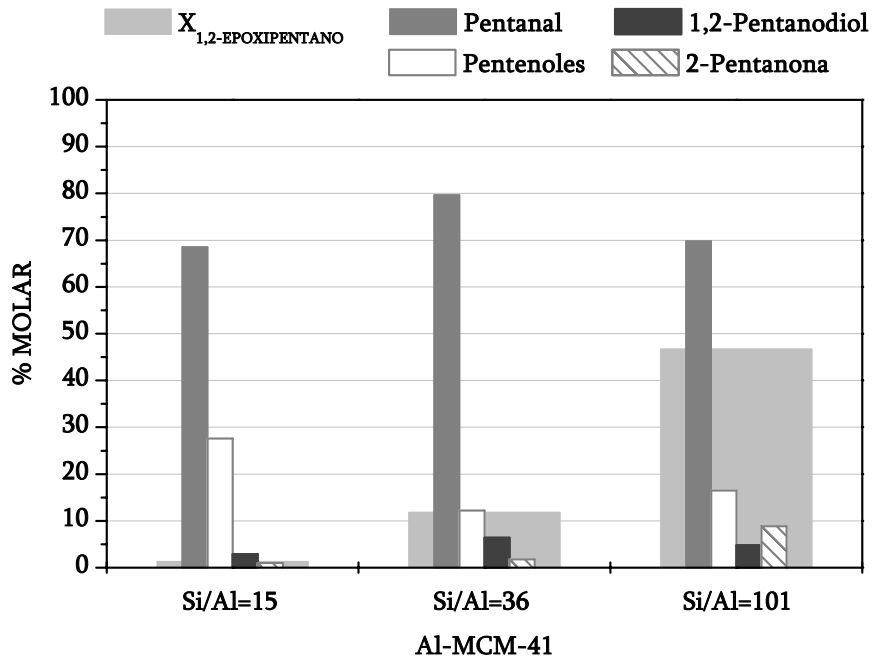


Figura 4.57. Isomerización de 1,2-epoxipentano sobre Al-MCM-41. Influencia de la relación molar Si/Al.

Para poder determinar si los procesos de isomerización de epóxidos lineales dependen del número de átomos de carbono que posea su cadena alifática será necesario realizar una comparación de los resultados obtenidos en la isomerización de 1,2-epoxipentano con los mostrados en el apartado 4.8 (isomerización de 1,2-epoxioctano sobre Al-MCM-41 con diferente contenido de aluminio).

En la Figura 4.58 puede observarse la variación de las conversiones obtenidas en las reacciones de isomerización de 1,2-epoxipentano y 1,2-epoxioctano sobre Al-MCM-41 a 120ºC en función de la relación molar Si/Al del catalizador. En ambos casos se produce un aumento de la conversión con el incremento de la relación molar Si/Al, sin embargo, el cambio experimentado por la conversión de 1,2-epoxipentano resulta ser mucho más significativo, pasando de una conversión de apenas un 1% cuando el catalizador posee una relación molar Si/Al de 15 hasta aproximadamente un 47% cuando la relación molar Si/Al es igual a 101. Puesto que ambos compuestos son epóxidos lineales cabría esperar que el que posee la cadena alifática con menor número de carbonos (1,2-epoxipentano) fuera más fácil de isomerizar, ya que, al ser una molécula menos voluminosa presentaría menos impedimentos estéricos para difundir hacia el interior del poro del catalizador. Además, cuanto menor es la cadena hidrocarbonada del epóxido más estables resultan ser los correspondientes carbocationes intermedios necesarios para que se produzca la isomerización del epóxido. Por ello, resulta sorprendente el hecho de que cuando el contenido de aluminio de los catalizadores es elevado (Si/Al=15 y Si/Al=36) las conversiones de 1,2-epoxipentano obtenidas (1 y 12%, respectivamente) sean muy inferiores a las conversiones de 1,2-epoxioctano (14 y 27%, respectivamente). Únicamente cuando el contenido de aluminio del catalizador es muy bajo (Si/Al=101) se obtiene una mayor conversión de 1,2-epoxipentano que de 1,2-epoxioctano, con

valores de 47 y 32%, respectivamente. Las diferencias observadas podrían explicarse teniendo en cuenta que el 1,2-epoxipentano, debido a su menor cadena hidrocarbonada, será una molécula más polar en comparación con el 1,2-epoxioctano, por lo que interaccionará en mayor medida con los centros ácidos y, por tanto, será adsorbida y retenida en el interior del catalizador en mayor extensión. Como consecuencia de ello, la conversión de 1,2-epoxipentano obtenida con los catalizadores que presentan un elevado contenido de aluminio (Si/Al=15 y Si/Al=36) y, por tanto, menor tamaño de poro (12 y 18 Å, respectivamente), resulta ser inferior a la conversión de 1,2-epoxioctano. Sin embargo, el material Al-MCM-41 con una relación molar de 101 permite obtener una conversión de 1,2-epoxipentano superior a la de 1,2-epoxioctano debido a que su mayor tamaño de poro (22 Å) favorecerá la difusión de la molécula de menor tamaño.

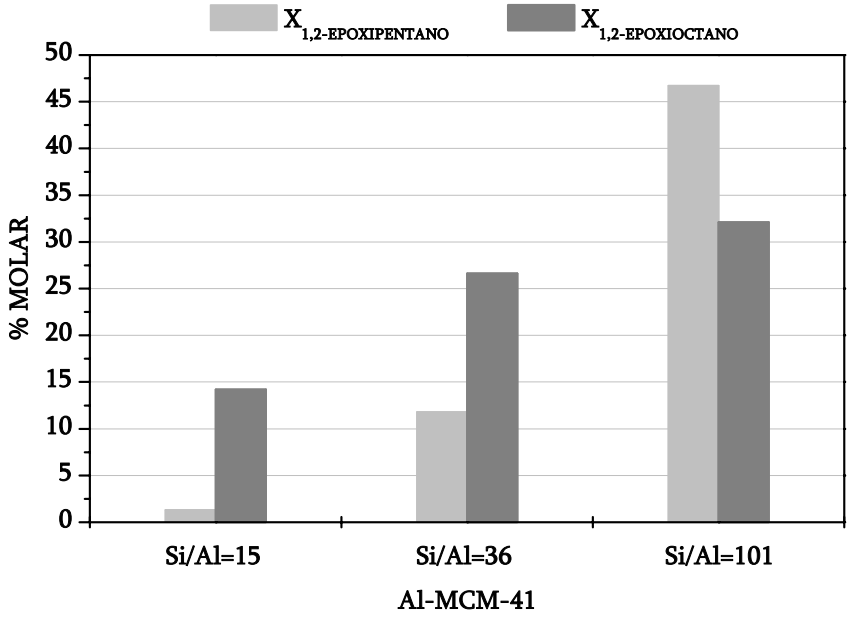


Figura 4.58. Reacciones de isomerización de 1,2-epoxipentano y 1,2-epoxioctano sobre Al-MCM-41. Influencia de la relación molar Si/Al.

También es importante analizar si se producen diferencias significativas entre las distribuciones molares de productos obtenidas en las reacciones de isomerización de 1,2-epoxipentano y 1,2-epoxioctano. En la Figura 4.59 puede observarse que en ambas reacciones se obtienen como productos mayoritarios los correspondientes aldehídos (pentanal y octanal) y alcoholes insaturados (pentenoles y octenoles), aunque se aprecian diferencias en cuanto a las selectividades obtenidas con cada substrato. Así la isomerización de 1,2-epoxipentano es muy selectiva a pentanal obteniéndose selectividades iguales o superiores al 70%, mientras que los pentenoles se forman en menor proporción. Sin embargo, en la isomerización de 1,2-epoxioctano, a pesar de obtenerse mayor proporción del aldehído, parece existir una competencia entre la formación de octanal y octenoles, ya que, las selectividades a ambos compuestos difieren en apenas un 6%. Este hecho podría deberse a que el mayor número de átomos de carbono de la cadena alifática del 1,2-epoxioctano favorece la transposición de la carga positiva del carbocatión y, por tanto, es más probable que se formen alcoholes

insaturados. También resulta destacable que en el caso del 1,2-epoxipentano se consiguen selectividades totales a productos de interés (pentanal+pentenoles) próximas al 90%, sin que apenas exista variación de este parámetro con la relación molar Si/Al del catalizador. Por el contrario, la selectividad total a octanal y octenoles se encuentra claramente determinada por el contenido de aluminio del material Al-MCM-41, de tal forma que se produce un descenso de la misma desde un 84 hasta un 53% al aumentar la relación molar Si/Al.

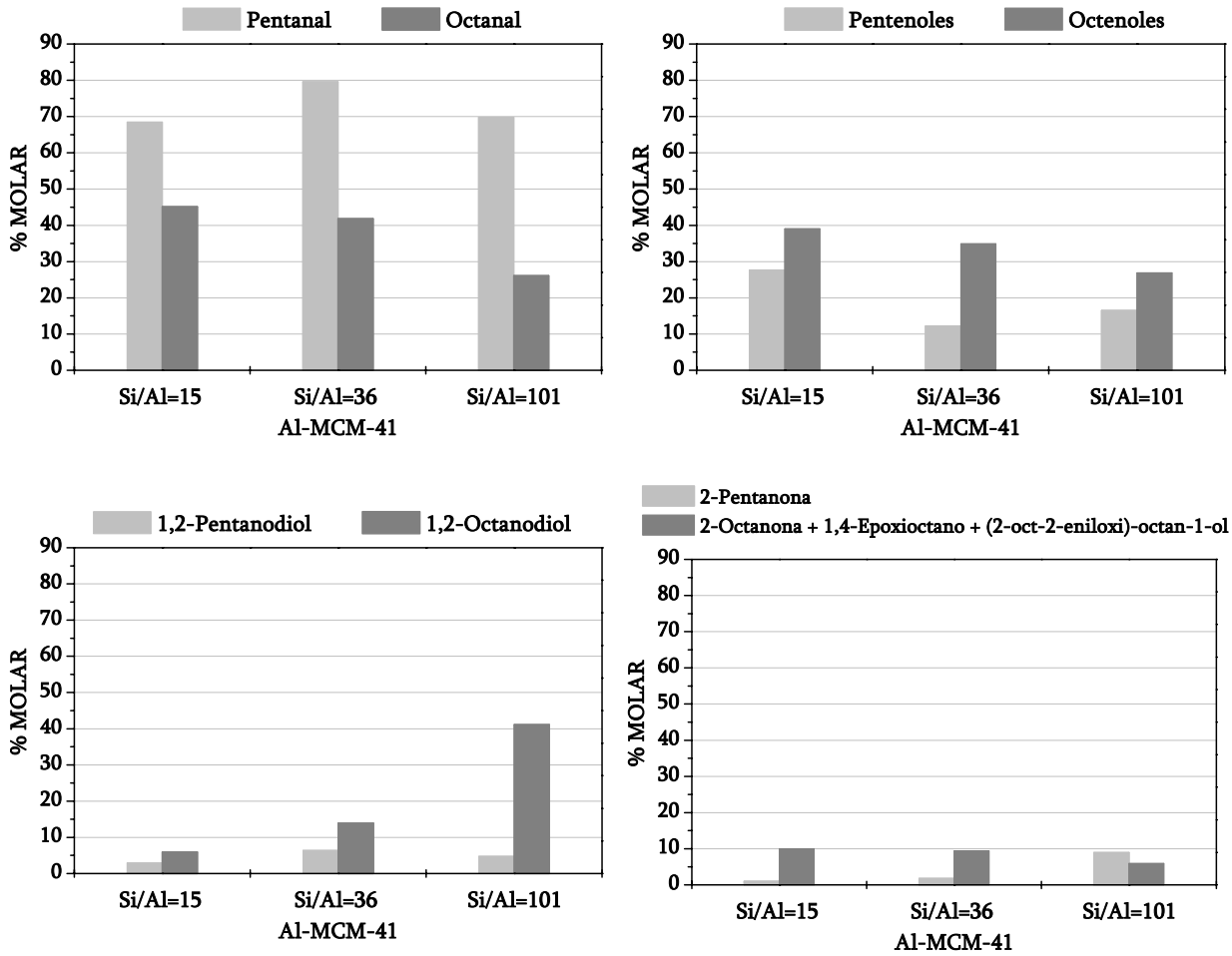


Figura 4.59. Distribución molar de productos de las reacciones de isomerización de 1,2-epoxipentano y 1,2-epoxioctano sobre Al-MCM-41. Influencia de la relación molar Si/Al.

Por otro lado, en la Figura 4.59 se pueden observar variaciones significativas en la formación de los correspondientes dioles en función del contenido de aluminio de los catalizadores. La selectividad a 1,2-pentanodiol se mantiene en todos los ensayos por debajo del 10%, mientras que la selectividad a 1,2-octanodiol aumenta a medida que se incrementa la relación molar Si/Al, llegándose a alcanzar valores superiores al 40% para una relación molar Si/Al de 101. Tal y como se explicó en el apartado 4.8, la mayor proporción de grupos silanoles que presentan los materiales Al-MCM-41 con elevadas relaciones molares Si/Al favorecerían la formación de diol debido a la presencia de una mayor cantidad de moléculas de agua retenidas en el interior de los poros del catalizador. Este hecho explicaría los cambios observados en la

selectividad a 1,2-octanodiol en función del contenido de aluminio del catalizador y habría cabido esperar resultados similares en la isomerización de 1,2-epoxipentano. No obstante, los resultados obtenidos permiten concluir que cuanto menor es el número de átomos de carbono de la cadena alifática de un epóxido lineal se consigue favorecer en mayor medida su apertura electrófila frente a la apertura por ataque nucléofilo de su anillo oxirano, probablemente debido a que se consiguen formar carbocationes intermedios más estables.

Finalmente, excluyendo a los correspondientes dioles, la Figura 4.59 también muestra que la isomerización de 1,2-epoxipentano da lugar a una menor formación de productos secundarios (2-octanona) con respecto a los obtenidos en la isomerización de 1,2-epoxioctano (2-octanona, 1,4-epoxioctano y (2-oct-2-eniloxi)-octan-1-ol).

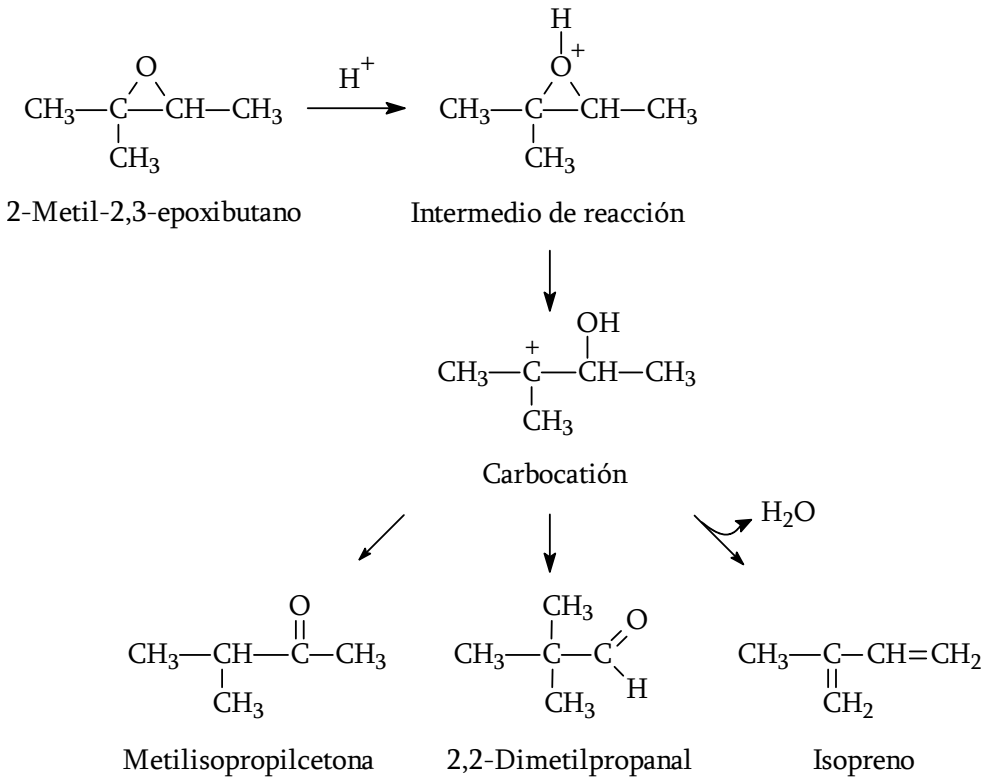
4.10 Isomerización de 2-metil-2,3-epoxibutano sobre Al-MCM-41

Puesto que en bibliografía existe una gran variedad de trabajos sobre isomerización de epóxidos ramificados utilizando zeolitas ácidas como catalizadores (Hölderich y col., 1984 y 1987; Sheldon y col., 1998) se consideró interesante estudiar el comportamiento de los materiales mesoestructurados Al-MCM-41 en este tipo de procesos. Por ello se realizaron varios ensayos de isomerización utilizando como substrato 2-metil-2,3-epoxibutano con materiales Al-MCM-41 con diferente relación molar Si/Al.

En la Tabla 7.24 del apartado 7.3 del Apéndice se muestran los resultados de reacción obtenidos en la isomerización de 2-metil-2,3-epoxibutano sobre Al-MCM-41 con el objeto de determinar la influencia del contenido de aluminio de los catalizadores sobre el transcurso de la reacción. Las propiedades texturales y fisicoquímicas de los diferentes materiales Al-MCM-41 utilizados en este estudio han sido descritas en el apartado 4.7.

Inicialmente se realizó una reacción en ausencia de catalizador (experimento BUT-0, Tabla 7.24) con el objeto de comprobar si la isomerización de 2-metil-2,3-epoxibutano podía estar provocada por efecto de la temperatura de reacción empleada (120ºC). Puesto que la conversión resultó ser prácticamente nula puede concluirse que bajo las condiciones de reacción descritas en la Tabla 7.24 es necesaria la presencia de catalizador en el medio de reacción para llevar a cabo la isomerización de 2-metil-2,3-epoxibutano.

De acuerdo a la distribución de productos obtenida en cada uno de los ensayos realizados (Tabla 7.24) y teniendo en cuenta diferentes referencias bibliográficas (Hölderich y col., 1987 y 1993) se propone el mecanismo de reacción mostrado en el Esquema 4.7.



Esquema 4.7. Mecanismo de reacción de la isomerización de 2-metil-2,3-epoxibutano mediante catálisis ácida.

Al igual que ocurre en la isomerización de epóxidos lineales, los centros ácidos presentes en el material mesoestructurado catalizan la formación de un carbocatión intermedio que posteriormene puede evolucionar hacia la formación de los diferentes productos de interés: metilisopropilcetona, 2,2-dimetilpropanal y 2-metil-1,3-butadieno (isopreno).

En la Figura 4.60 se han representado la conversión y la distribución molar de productos obtenidas en las reacciones de isomerización de 2-metil-2,3-epoxibutano sobre Al-MCM-41 a 120ºC en función del contenido de aluminio de los catalizadores. Puede observarse que en todos los casos los valores de conversión obtenidos implican una conversión total, por lo que queda demostrada la facilidad con la que se puede conseguir la isomerización de un epóxido terciario como es el 2-metil-2,3-epoxibutano. Este hecho es consecuencia directa de la facilidad con la que se forma el carbocatión intermedio, ya que, al ser un carbocatión terciario es mucho más estable que los carbocationes que se forman al isomerizar un epóxido lineal. Bajo las condiciones de reacción mostradas en la Tabla 7.24 no se ha observado influencia de la relación molar Si/Al del catalizador sobre la conversión de epóxido. No obstante, para poder afirmar que el contenido de aluminio de los materiales Al-MCM-41 no influye sobre la conversión de 2-metil-2,3-epoxibutano sería neceario realizar un estudio de la evolución de la conversión con el tiempo de reacción.

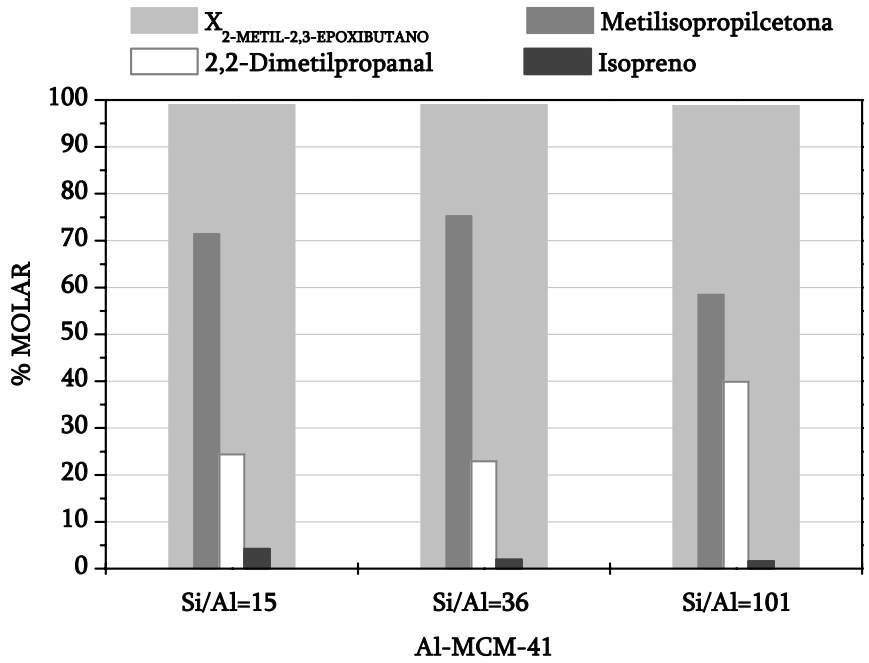


Figura 4.60. Isomerización de 2-metil-2,3-epoxibutano sobre Al-MCM-41. Influencia de la relación molar Si/Al.

A partir de la distribución molar de productos mostrada en la Figura 4.60 puede concluirse que el producto mayoritario obtenido en la isomerización de 2-metil-2,3-epoxibutano es metilisopropilcetona, seguido de la formación de 2,2-dimetilpropanal y una pequeña proporción de isopreno. Si se considera el mecanismo de reacción propuesto en el Esquema 4.7 resulta lógico que se forme en menor proporción 2,2-dimetilpropanal que metilisopropilcetona, ya que, el primero de ellos implica una transposición de un grupo metilo del carbocatión intermedio, mientras que el segundo sólo implica el reordenamiento de las cargas del carbocatión. Por otro lado, es lógico que el isopreno apenas apareza en la distribución molar de productos, puesto que su formación se encuentra impedida al implicar, probablemente, mayor cantidad de pasos intermedios que los necesarios para generar metilisopropilcetona y 2,2-dimetilpropanal. Con respecto a la influencia de la composición molar de los materiales Al-MCM-41 sobre la distribución molar de productos mostrada en la Figura 4.60 puede concluirse que a medida que aumenta la relación molar Si/Al se observa un ligero descenso en la selectividad a metilisopropilcetona mientras se favorece la formación de 2,2-dimetilpropanal.

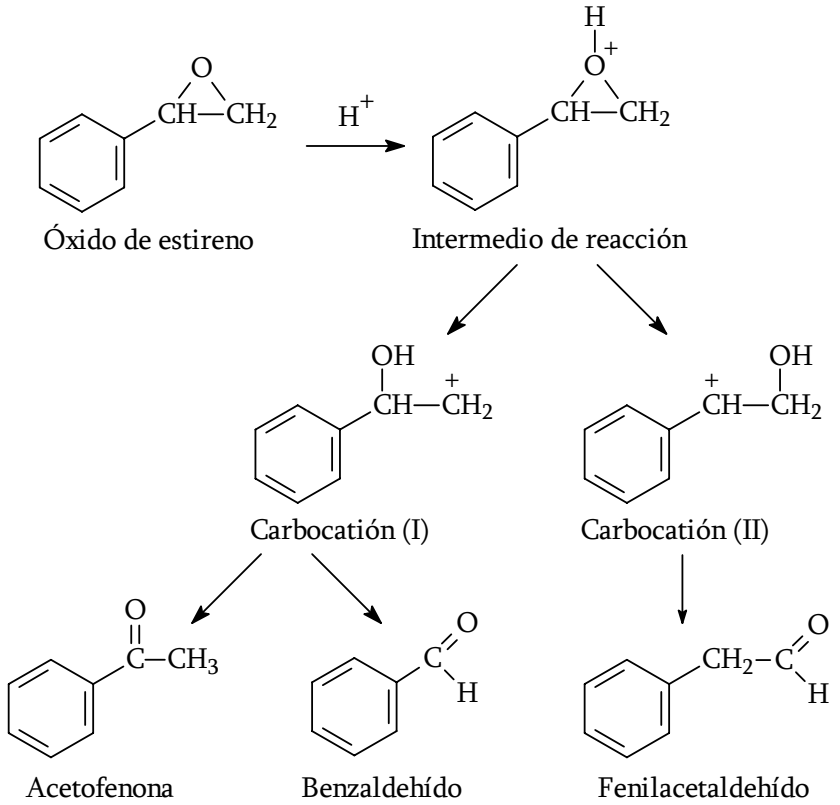
Resulta interesante comparar estos resultados con los obtenidos por Hölderich y col. (1987 y 1993) utilizando zeolitas ácidas con estructura MFI y una relación molar Si/Al de 37,5 a una temperatura de 150ºC y un tiempo de reacción de 2 h. Bajo dichas condiciones de reacción se obtienen conversiones próximas al 80% y la distribución molar de productos está constituida fundamentalmente por un 51% de metilisopropilcetona, un 40% de 2,2-dimetilpropanal y un 7% de isopreno. Sin embargo, el empleo de materiales mesoporosos tipo Al-MCM-41 permite conseguir conversiones totales de epóxido a una temperatura de reacción inferior (120ºC) junto con una mayor selectividad a metilisopropilcetona (60-70%). Además, es importante destacar la baja relación másica catalizador/epóxido (0,04) utilizada en estos ensayos.

4.11 Isomerización de óxido de estireno sobre Al-MCM-41

La isomerización de óxido de estireno y derivados a sus correspondientes aldehídos genera productos intermedios de elevado valor añadido para la producción de fragancias, productos farmacéuticos, insecticidas, fungicidas y herbicidas (Sheldon y van Bekkum, 2001). En general, este tipo de epóxidos se isomeriza fácilmente obteniéndose conversiones del 100% y elevadas selectividades al aldehído, siendo los sistemas zeolíticos más utilizados en este tipo de isomerizaciones las zeolitas ZSM-5, TS-1 y Beta (Hölderich y col., 1990; Smith y Al-Shamali, 1999).

Debido a que no existe ningún trabajo publicado sobre isomerización de óxido de estireno utilizando materiales mesoestructurados como catalizadores y teniendo en cuenta los buenos resultados obtenidos en la presente investigación con respecto a la isomerización de epóxidos lineales (1,2-epoxipentano y 1,2-epoxioctano) y 2-metil-2,3-epoxibutano sobre Al-MCM-41 se decidió estudiar el comportamiento de estos catalizadores en la isomerización de óxido de estireno. En la Tabla 7.28 del apartado 7.3 del Apéndice se muestran los resultados de reacción obtenidos en la isomerización de óxido de estireno sobre catalizadores Al-MCM-41 con diferente contenido en aluminio cuyas propiedades texturales y fisicoquímicas se han descrito en el apartado 4.7.

A partir de la distribución de productos obtenida en cada uno de los ensayos realizados (Tabla 7.28) y considerando diferentes referencias bibliográficas (Chamoumi y col., 1991; Smith y Al-Shamali, 1999) se propone el mecanismo de reacción mostrado en el Esquema 4.8.



Esquema 4.8. Mecanismo de reacción de la isomerización de óxido de estireno mediante catálisis ácida.

Los centros ácidos del catalizador provocan la apertura del anillo oxirano del epóxido mediante la formación de un intermedio de reacción protonado que posteriormente da lugar a la formación de dos carbocationes (I y II). Finalmente, ambos carbocationes evolucionan hacia la formación de los productos de reacción finales: acetofenona, benzaldehído y fenilacetaldehído.

En la Figura 4.61 se muestran los resultados obtenidos en las reacciones de isomerización de óxido de estireno sobre Al-MCM-41 en función del contenido de aluminio de los catalizadores. Además, se muestra la conversión y la distribución molar de productos obtenidas en una reacción blanco llevada a cabo sin catalizador. La conversión obtenida en este ensayo muestra que es posible conseguir la isomerización de óxido de estireno en ausencia de catalizador por efecto de la temperatura de reacción empleada (120ºC). No obstante, el valor de conversión obtenido en el blanco de reacción es considerablemente inferior al que se obtiene cuando se utilizan materiales Al-MCM-41 como catalizadores. Por tanto, se puede concluir que la reacción de isomerización de óxido de estireno se ve favorecida cuando se dispone de un catalizador ácido en el medio de reacción. Si se consideran las conversiones obtenidas cuando se utiliza Al-MCM-41 como catalizador puede observarse que no existe influencia de la relación molar Si/Al sobre la conversión de epóxido, al menos tras dos horas de reacción, puesto que se obtiene en todos los casos un valor próximo al 100%. Sin embargo, para comprobar que tal influencia no existe sería conveniente realizar un estudio de la evolución de la conversión con el tiempo de reacción para cada uno de los ensayos, tal y como se ha propuesto anteriormente en la isomerización de 2-metil-2,3-epoxibutano. A pesar de ello, los resultados obtenidos permiten comprobar que la elevada estabilidad que proporciona el núcleo aromático al carbocatión intermedio permite conseguir fácilmente la isomerización de este tipo de epóxidos alcanzando conversiones totales (Paparatto y Gregorio, 1988).

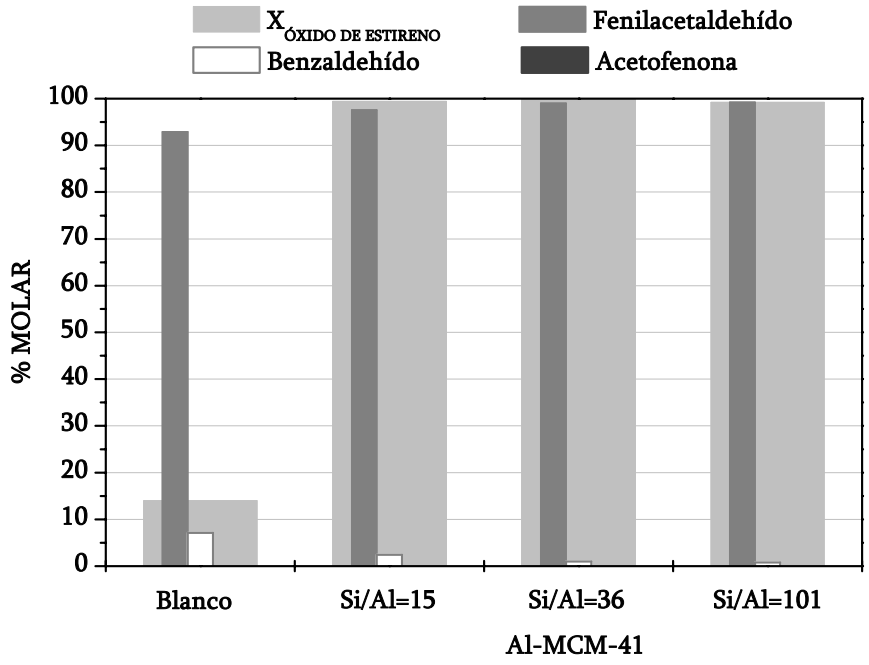


Figura 4.61. Isomerización de óxido de estireno sobre Al-MCM-41. Influencia de la relación molar Si/Al.

La distribución molar de productos representada en la Figura 4.61 indica que el producto mayoritario obtenido en todos los ensayos de isomerización de óxido de estireno es el fenilacetaldehído con selectividades próximas al 100%, mientras que la cantidad de benzaldehído obtenida podría considerarse despreciable, pues se obtienen selectividades inferiores al 2,5% y la formación de acetofenona es prácticamente nula. No obstante, puede observarse que a medida que disminuye el contenido de aluminio de los catalizadores se produce un ligero incremento de la selectividad a feniladetaldehído que se corresponde con un descenso en la formación de benzaldehído. Aunque, a la vista de los resultados obtenidos en la reacción blanco podría considerarse que, probablemente, la formación de benzaldehído, que supone la ruptura del anillo oxirano, sea consecuencia de la temperatura de reacción empleada.

El comportamiento mostrado por los materiales mesoporosos Al-MCM-41 en la isomerización de óxido de estireno es similar al manifestado por diversas zeolitas, como por ejemplo Y, ZSM-5 y Ofretita, que bajo condiciones de reacción similares a las utilizadas en este trabajo (utilización de tolueno como disolvente y 100ºC de temperatura) permiten obtener conversiones totales de óxido de estireno junto con selectividades a fenilacetaldehído próximas al 100% (Chamoumi y col., 1991). Sin embargo, es importante destacar que los resultados obtenidos en los ensayos de isomerización de óxido de estireno sobre zeolitas implican el empleo de una mayor cantidad de catalizador (aproximadamente 250 mg) con respecto a la utilizada en el presente trabajo en los ensayos con Al-MCM-41 (40 mg).

4.12 Isomerización de óxido de isoforona sobre Al-MCM-41

Las reacciones de isomerización de α,β-epoxi cetonas cíclicas proporcionan derivados de elevado interés en síntesis orgánica. Algunos de ellos son utilizados como potenciadores del sabor en alimentos, mientras que otros constituyen un paso clave en la síntesis asimétrica de antibióticos y feromonas (Asaoka y col., 1991). Estos compuestos no sólo experimentan las reacciones típicas de los epóxidos, sino que son susceptibles a otro tipo de transformaciones debido a la presencia de un grupo carbonilo en su estructura (Parker e Isaacs, 1959; Bach y col., 1886).

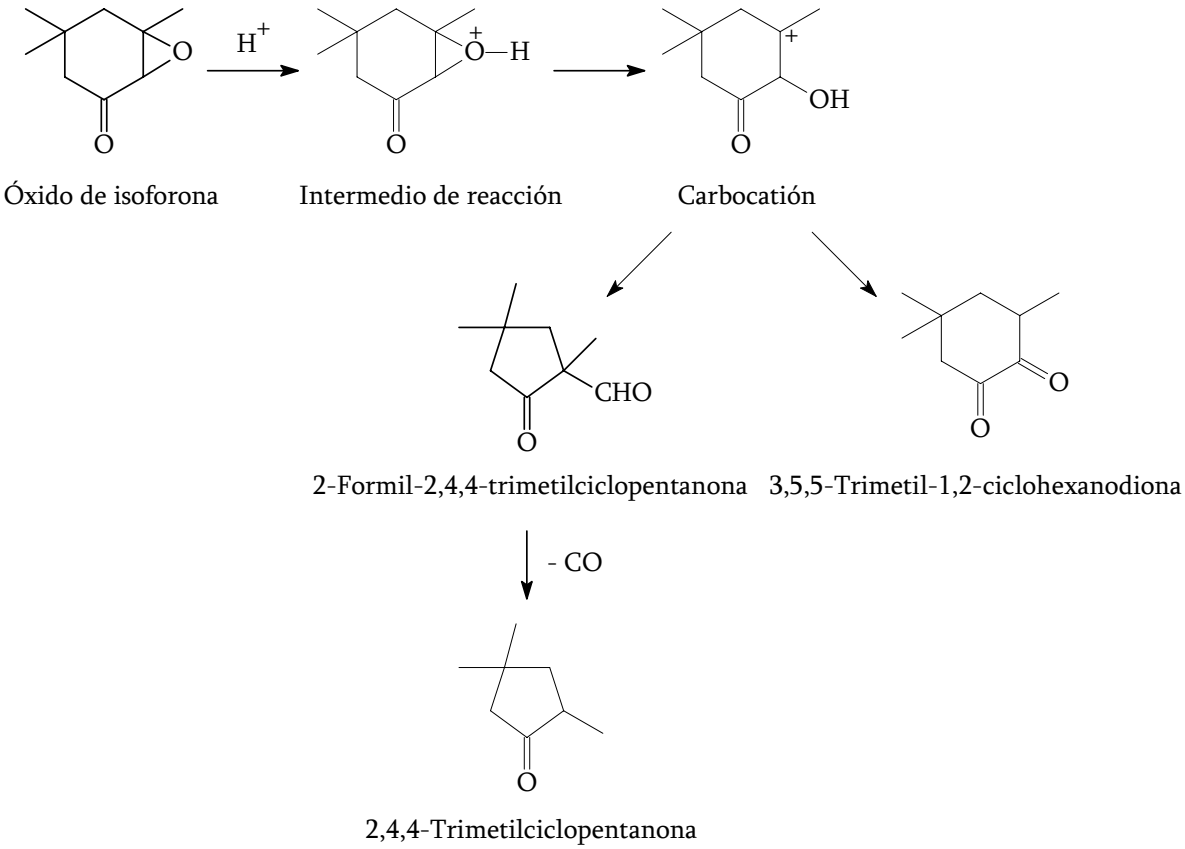
De entre las diversas α,β-epoxi cetonas cíclicas el óxido de isoforona es el substrato elegido con mayor frecuencia para el estudio de este tipo de procesos (Elings y col., 1997; Sheldon y col., 1998; Meyer y col., 1998). Los primeros estudios sobre isomerización de óxido de isoforona fueron realizados por House y Wasson en 1957 a temperatura ambiente utilizando como catalizador $BF_3 \cdot Et_2O$ y benceno como disolvente. Desde un punto de vista industrial el producto con mayor interés de esta reacción es el aldehído 2-formil-2,4,4-trimetilciclopentanona, el cual resulta ser un importante intermedio en la síntesis de otras ciclopentanonas con aromas frutales y florales. Los estudios sobre la aplicación de catálisis heterogénea a este proceso realizados hasta el momento se basan en el empleo de sistemas zeolíticos tales como zeolitas USY, Beta y mordenita. Sin embargo, debido a la limitación de tamaño de poro que estos presentan, sobre todo en reacciones donde se encuentran involucradas moléculas de gran tamaño, existe cada vez mayor interés en el desarrollo de

procesos de isomerización de epóxidos voluminosos basados en el empleo de catalizadores mesoporosos.

Por ello, se consideró interesante realizar un estudio del comportamiento de materiales mesoestructurados Al-MCM-41 sintetizados mediante el método sol-gel en la reacción de isomerización de óxido de isoforona. En la Tabla 7.32 del apartado 7.3 del Apéndice se muestran los resultados de reacción obtenidos en la isomerización de óxido de isoforona sobre catalizadores Al-MCM-41 con diferente contenido en aluminio. Las propiedades texturales y fisicoquímicas de los diferentes materiales Al-MCM-41 utilizados en este estudio han sido descritas en el apartado 4.7.

Al igual que con el resto de substratos, inicalmente se realizó una reacción en ausencia de catalizador (experimento ISO-0, Tabla 7.32) con objeto de comprobar si la isomerización del óxido de isoforona podía producirse por efecto de la temperatura de reacción utilizada (120ºC). En dicho ensayo la conversión resultó ser prácticamente nula por lo que puede concluirse que bajo las condiciones de reacción descritas en la Tabla 7.32 es necesaria la presencia de catalizador en el medio de reacción para llevar a cabo la isomerización de óxido de isoforona.

A partir de la distribución de productos obtenida en cada uno de los ensayos realizados (Tabla 7.32) y teniendo en cuenta diferentes referencias bibliográficas (Elings y col., 1997; Meyer y col., 1998) se propone el mecanismo de reacción mostrado en el Esquema 4.9.



Esquema 4.9. Mecanismo de reacción de la isomerización de óxido de isoforona mediante catálisis ácida.

El mecanismo de reacción de la isomerización de óxido de isoforona implica la formación de un intermedio de reacción protonado por interacción de las moléculas de epóxido con los centros ácidos presentes en el catalizador. Posteriormente, se produce la ruptura del enlace carbono-oxígeno del anillo oxirano de este intermedio hacia el carbono menos sustituido (carbono β) formándose un único carbocatión, puesto que la apertura hacia el carbono más sustituido (carbono α) es energéticamente desfavorable debido a la generación de cargas parciales positivas en átomos adyacentes. Tras la ruptura tiene lugar bien la migración del hidrógeno o bien la migración de un grupo acil provocando la contracción del anillo, dando lugar a los productos de reacción 3,5,5-trimetil-1,2-ciclohexanodiona y 2-formil-2,4,4-trimetilciclopentanona, respectivamente. Además, se genera un tercer producto de reacción, 2,2,4-trimetilciclopentanona, como consecuencia de la pérdida del grupo carbonilo del compuesto 2-formil-2,4,4-trimetilciclopentanona.

En la Figura 4.62 se han representado la conversión y las selectividades a productos de reacción obtenidas en la isomerización de óxido de isoforona sobre Al-MCM-41 a 120ºC en función del contenido de aluminio de los catalizadores. En ella puede observarse que el catalizador Al-MCM-41 con una relación molar Si/Al de 36 proporciona la máxima conversión con un valor próximo al 90%, mientras que un menor o mayor contenido de aluminio en el catalizador da lugar a una menor conversión con valores entre 40% y 50%. La menor conversión obtenida con el material Al-MCM-41 (1) (Si/Al: 15) probablemente sea consecuencia de impedimentos estéricos y difusionales que surgen debido al menor tamaño de poro de este material. Sin embargo, la conversión obtenida con el material Al-MCM-41 (6) (Si/Al: 101) contrasta con los resultados obtenidos en las reacciones de isomerización de epóxidos lineales, que indican una mayor actividad catalítica de los materiales Al-MCM-41 cuanto menor es su contenido de aluminio debido a la ausencia de dichos impedimentos, por el mayor tamaño de poro de los mismos, y a una menor desactivación. Por tanto, este hecho podría indicar diferencias con respecto a la naturaleza de los centros activos presentes en los materiales Al-MCM-41 en función de la cantidad de aluminio que incorporan. No obstante, es necesario destacar que los elevados valores de conversión obtenidos con este substrato con respecto a los mostrados por los mismos catalizadores en la isomerización de epóxidos lineales (Figura 4.58) indican la facilidad con la que se puede conseguir la isomerización de epóxidos cíclicos debido a la gran estabilidad del carbocatión intermedio formado (Esquema 4.9).

Con respecto a la distribución molar de productos mostrada en la Figura 4.62, puede observarse que el producto de reacción mayoritario de la isomerización de óxido de isoforona sobre Al-MCM-41 es el 2-formil-2,4,4-trimetilciclopentanona obteniéndose selectividades entre 70 y 80%, mientras que el 3,5,5-trimetil-1,2-ciclohexanodiona se genera en mucha menor proporción. Estos resultados probablemente sean debidos a que la contracción del anillo de las α,β-epoxicentonas se encuentra favorecida (migración del grupo acil frente a migración del hidrógeno) en el caso de que exista un sustituyente adicional en la posición β, como es el caso del óxido de isoforona. La deformilación de 2-formil-2,4,4-trimetilciclopentanona para generar 2,4,4-trimetilciclopentanona únicamente se ve favorecida cuando se emplean catalizadores con elevada relación molar Si/Al, mientras que cuando el contenido de aluminio de los catalizadores es elevado apenas tiene lugar, siendo la selectividad hacia este producto despreciable en

comparación con los dos anteriores. Estos resultados parecen indicar que el empleo de materiales Al-MCM-41 evita la pérdida del grupo carbonilo del compuesto 2-formil-2,4,4-trimetilciclopentanona lo que favorece un aumento de la selectividad al compuesto de interés industrial.

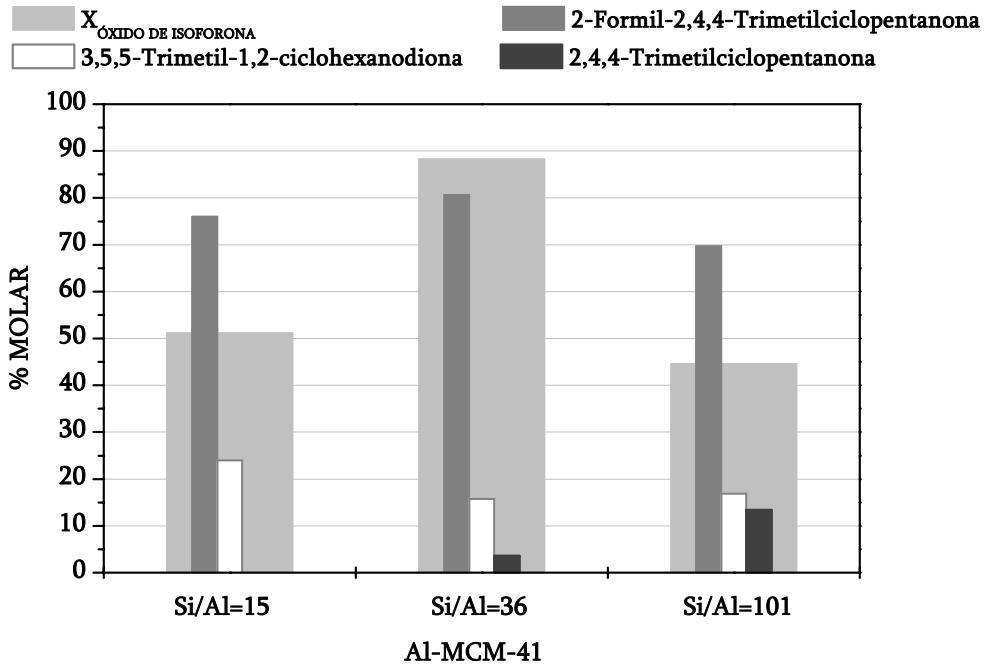


Figura 4.62. Isomerización de óxido de isoforona sobre Al-MCM-41. Influencia de la relación molar Si/Al.

Por tanto, a la vista de la Figura 4.62 puede concluirse que la variación del contenido de aluminio de los catalizadores Al-MCM-41 apenas supone una alteración significativa en relación a la selecticidad al compuesto de interés industrial (2-formil-2,4,4-trimetilciclopentanona) obteniéndose selectividades próximas al 80%. Sin embargo, la selectividad al resto de productos de reacción sí depende de la relación molar Si/Al de los catalizadores, de tal forma que según aumenta se desfavorece la formación de 3,5,5-trimetil-1,2-ciclohexanodiona en favor de la formación de 2,4,4-trimetilciclopentanona.

Puesto que la gran mayoría de trabajos publicados sobre isomerización de óxido de isoforona con catalizadores heterogéneos se basan en el empleo de distintos sistemas zeolíticos, se consideró interesante compararlos con los resultados obtenidos en la presente investigación. En la Tabla 4.13 se muestran los resultados obtenidos por Elings y col. (2000) en la isomerización de óxido de isoforona con diferentes tipos de zeolitas y utilizando un tiempo de reacción final de 2 horas.

Tabla 4.13. Resultados bibliográficos de isomerización de óxido de isoforona sobre distintos materiales zeolíticos (Elings y col., 2000).

Catalizador	Relación molar Si/Al	Disolvente	$X_{epóxido}$ (%)	Selectividad (%)		
				(1)	(2)	(3)
Mordenita	7	Benceno	100	81	8	0
Mordenita	7	Clorobenceno	98	80	9	1
Beta	13	Benceno	100	56	15	25
Beta	13	Ciclohexano	100	59	16	15
Na-Y	3	Benceno	63	67	18	1

(1) 2-formil-2,4,4-trimetilciclopentanona
(2) 3,5,5-trimetil-1,2-ciclohexanodiona
(3) 2,4,4-trimetilciclopentanona

Los datos mostrados en la Tabla 4.13 muestran que la isomerización de óxido de isoforona en fase líquida sobre diferentes tipos de zeolitas, como mordenita, Beta y Na-Y da lugar a la formación de 2-formil-2,4,4-trimetilciclopentanona como producto mayoritario, aunque en la mayoría de los casos también se generan 3,5,5-trimetil-1,2-ciclohexadiona y 2,4,4-trimetilciclopentanona como productos secundarios. Si se comparan estos resultados con los obtenidos en la isomerización de óxido de isoforona sobre Al-MCM-41 puede observarse que los materiales mesoporosos presentan un comportamiento similar al manifestado por diversas zeolitas, pues en ambos casos se obtienen conversiones entre el 50 y el 100%. Sin embargo, es importante considerar que la relación másica catalizador/epóxido utilizada con los sistemas zeolíticos fue de 0,32 lo que implica la presencia de una cantidad mucho mayor de catalizador en el medio de reacción respecto a los ensayos realizados con Al-MCM-41 donde la proporción catalizador/epóxido utilizada fue tan solo de 0,04. Además, también es necesario tener en cuenta que, en general, los materiales zeolíticos poseen un contenido de aluminio mucho mayor al de los materiales mesoporosos. Por tanto, podría concluirse que los materiales Al-MCM-41 presentan una actividad mucho más elevada en la reacción de isomerización de óxido de isoforona que los sistemas zeolíticos utilizados en bibliografía.

Por otro lado, la distribución molar de productos obtenida con los materiales Al-MCM-41 (Figura 4.62) implica una selectividad al producto de interés (2-formil-2,4,4-trimetilciclopentanona) similar a la obtenida con la zeolita mordenita, pero la selectividad obtenida con las zeolitas Beta y Na-Y es considerablemente inferior (Tabla 4.13).

5

Conclusiones

De los resultados obtenidos en la presente investigación relacionados con el desarrollo de un proceso catalítico que permita llevar a cabo la isomerización de epóxidos lineales en fase líquida sobre catalizadores heterogéneos se deducen las siguientes conclusiones:

- La isomerización de epóxidos lineales en fase líquida sobre catalizadores heterogéneos proporciona como producto principal el correspondiente aldehído, junto con productos secundarios como los correspondientes alcoholes alílicos. Estos últimos son considerados, al igual que el aldehído, productos de interés debido a que la hidrogenación selectiva de los mismos permite obtener alcoholes terminales de alto valor añadido. Por tanto, este tipo de proceso se presenta como una alternativa interesante con respecto al resto de métodos utilizados habitualmente en la síntesis de compuestos carbonílicos o alcoholes de interés industrial.

- En presencia de agentes nucleófilos la apertura nucleófila del anillo oxirano del epóxido se encuentra favorecida frente a su apertura electrófila, por tanto, se requiere la completa ausencia de agua o alcoholes en el medio de reacción para evitar la formación de los correspondientes diol o glicoléteres.

- Las bajas actividades catalíticas mostradas por diferentes sólidos amorfos en la reacción de isomerización de 1,2-epoxioctano indican que este tipo de materiales no presentan las propiedades fisicoquímicas adecuadas para catalizar de forma efectiva la isomerización de epóxidos lineales hacia productos de interés.

- La extensión de la reacción de isomerización de epóxidos lineales cuando se emplean sistemas zeolíticos como catalizadores se encuentra limitada por problemas difusionales que surgen como consecuencia del tamaño de poro y de cristal de estos sistemas.

- Los materiales mesoestructurados que incorporan aluminio en su estructura presentan una actividad catalítica por centro ácido un orden de magnitud superior a los valores obtenidos con materiales zeolíticos. Este tipo de materiales poseen propiedades tales como un tamaño de poro y una accesibilidad y fuerza de sus centros ácidos adecuadas para llevar a cabo la isomerización de epóxidos lineales.

- A pesar de poseer una fortaleza ácida similar a los materiales tipo MCM-41 y un mayor tamaño de poro, los materiales mesosetructurados con estructura SBA-15 presentan actividades catalíticas inferiores como consecuencia de la baja accesibilidad de cierta proporción de centros activos localizados en los microporos presentes en las paredes de los materiales SBA-15.

- El método de síntesis utilizado en la obtención de los materiales Al-MCM-41 influye significativamente en las propiedades finales de los catalizadores, lo que da lugar a un comportamiento catalítico diferente en la reacción de isomerización de 1,2-epoxioctano. Los materiales Al-MCM-41 sintetizados mediante el método hidrotérmico favorecen una mayor formación de 1,2-octanodiol con una selectividad a productos de interés menor que la obtenida con los catalizadores Al-MCM-41 sol-gel.

- De los diferentes sistemas catalíticos utilizados el material mesoestructurado Al-MCM-41 sintetizado por el método sol-gel es el que presenta el tipo de acidez y las propiedades texturales más adecuadas para catalizar selectivamente la isomerización de 1,2-epoxioctano hacia los correspondientes aldehído y octenoles.

- La naturaleza del disolvente ejerce una significativa influencia sobre la actividad catalítica del material Al-MCM-41, así como sobre la selectividad a productos, en la reacción de isomerización de 1,2-epoxioctano, siendo los disolventes que poseen una baja polaridad los más adecuados. De entre todos los disolventes utilizados, el tolueno conduce a los mejores resultados considerando tanto la actividad catalítica como la selectividad a productos de interés (octanal y octenoles).

- El grado de incorporación de aluminio en la estructura MCM-41 provoca diversas variaciones en las propiedades texturales de los materiales Al-MCM-41 sintetizados que influyen significativamente sobre el transcurso de la reacción de isomerización de 1,2-epoxioctano. Un incremento del contenido de aluminio de los catalizadores origina un descenso de su actividad catalítica, aunque a su vez favorece la formación de productos de interés (octanal + octenoles) obteniéndose selectividades superiores al 80%.

- El análisis de los catalizadores una vez utilizados en reacción muestra que los materiales Al-MCM-41 con elevado contenido de aluminio sufren un mayor grado de desactivación. Este hecho se atribuye a la mayor proporción de centros activos presentes en estos materiales, así como, a su menor tamaño y volumen de poro. No obstante, las diferencias observadas en relación a la distribución molar de productos de la reacción de isomerización de 1,2-epoxioctano en función del contenido de aluminio de los catalizadores también podrían ser indicativas de la presencia de centros ácidos de mayor

fortaleza y/o diferente naturaleza en comparación con aquellos presentes en materiales con menor contenido de aluminio.

- Puede considerarse que el material Al-MCM-41 sol-gel con una relación molar Si/Al de 36 es el catalizador óptimo para llevar a cabo el proceso de isomerización de 1,2-epoxioctano pues proporciona un rendimiento máximo a productos de interés con una selectividad próxima al 80%, además de una actividad catalítica intermedia con respecto a los valores obtenidos con el resto de materiales Al-MCM-41 (conversión = 26,6% y TOF = 49,7 h^{-1}).

- Los modelos matemáticos obtenidos a partir de un diseño factorial de experimentos indican que las condiciones de reacción óptimas para llevar a cabo la reacción de isomerización de 1,2-epoxioctano sobre Al-MCM-41 suponen el empleo de unas relaciones másicas catalizador/epóxido y disolvente/epóxido de 0,08 y 40, respectivamente.

- La comparación de los resultados logrados bajo las condiciones de operación indicadas con los obtenidos por otros autores utilizando zeolitas como catalizadores confirma que los materiales mesoporosos Al-MCM-41 son más activos en la isomerización de epóxidos lineales que diferentes sistemas zeolíticos, obteniéndose actividades catalíticas un orden de magnitud superior.

- Un aumento de la temperatura de reacción favorece la reacción de isomerización de 1,2-epoxioctano obteniéndose conversiones totales a 180ºC de temperatura. No obstante, el aumento de la temperatura de reacción también favorece la formación de una mayor cantidad de productos secundarios voluminosos. Por ello, puede considerarse como temperatura óptima de reacción un valor de 150ºC, ya que permite lograr conversiones del 75% junto con selectividades a productos de interés del 90%.

- La actividad catalítica y la distribución molar de productos en las reacciones de isomerización de epóxidos lineales dependen del número de carbonos de la cadena alifática. En general, la reacción de isomerización es más selectiva al correspondiente aldehído cuanto menor es la cadena alifática del epóxido lineal, puesto que la transposición de la carga positiva del carbocatión intermedio que da lugar a la formación de los alcoholes alílicos se encuentra desfavorecida frente a su evolución hacia el aldehído.

- Los resultados obtenidos en las reacciones de isomerización de 2-metil-2,3-epoxibutano, óxido de estireno y óxido de isoforona permiten demostrar que los procesos de isomerización de epóxidos terciarios, aromáticos y cíclicos se encuentran favorecidos con respecto a las dificultades que implica la isomerización de epóxidos lineales. Este hecho se debe a la elevada estabilidad de los carbocationes intermedios formados durante el transcurso de dichas reacciones.

6

Recomendaciones

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

- Realizar un estudio cinético de la reacción de isomerización de 1,2-epoxioctano sobre el catalizador Al-MCM-41 sol-gel en lecho fijo, con el objeto de estudiar en un sistema continuo la influencia de variables tales como concentración inicial de epóxido, velocidad espacial, temperatura de reacción.

- Completar el estudio sobre la evolución de los procesos de isomerización de epóxidos lineales en función del número de átomos de carbono de la cadena alifática del epóxido.

- Realizar estudios de desactivación, regeneración y reutilización de los materiales mesoestructurados utilizados en la presente investigación.

- Ampliar el estudio de la influencia de las propiedades fisicoquímicas y estructurales de materiales mesoestructurados con aluminio en su estructura sobre la reacción de isomerización de 1,2-epoxioctano. Sería interesante someter a estos catalizadores a diferentes tratamientos como, por ejemplo, procesos de silanización, desaluminización, eliminación del surfactante, etc., con objeto de modificar sus propiedades texturales y/o fisicoquímicas.

- Síntesis de catalizadores Al-MCM-41 sol-gel con elevadas relaciones molares Si/Al y elevado tamaño de poro, mediante el empleo de surfactantes con elevado número de carbonos en su cadena hidrocarbonada, con el objeto de determinar la influencia del tamaño de poro en el proceso de isomerización de epóxidos lineales.

- Investigar el comportamiento de materiales zeolíticos sin limitaciones difusionales, tales como zeolitas nanocristalinas, en la reacción de isomerización de epóxidos lineales.

7

Apéndice

7.1 Productos empleados

En el desarrollo de la presente investigación se han utilizado los siguientes productos. En todos ellos los porcentajes se expresan en peso.

7.1.1 Gases

- *Aire sintético* – Envasado en botellas de acero a una presión de 200 bar y con una pureza superior al 99,5% (PRAXAIR).
- *Hidrógeno* – Envasado en botellas de acero a una presión de 200 bar y con una pureza superior al 99,9% (PRAXAIR).
- *Nitrógeno* – Envasado en botellas de acero a una presión de 200 bar y con una pureza superior al 99,9% (PRAXAIR).
- *Mezcla amoníaco-helio* – Envasado en botellas de acero a una presión de 200 bar y con una pureza superior al 99,9% (PRAXAIR).

7.1.2 Líquidos

7.1.2.1 Líquidos de uso general

- *Acetona* – Grado PA, riqueza mínima del 99,5% (PANREAC).

- *Acetonitrilo* – Riqueza mínima del 99,7% (SCHARLAB).
- *Ácido clorhídrico* – Riqueza mínima del 35% (SCHARLAB).
- *Ácido fluorhídrico* – Riqueza mínima del 40% (PANREAC).
- *Amoníaco* – Riqueza del 32% (SCHARLAB).
- *Agua destilada* – Obtenida en nuestro laboratorio.
- *Alcohol Isopropílico* – Grado PA, riqueza mínima del 99,8% (PANREAC).
- *Diclorometano* – Riqueza del 99% (SCHARLAB).
- *Dietiléter* – Riqueza del 99% (SCHARLAB).
- *Dimetilcarbonato* – Riqueza del 99% (ALDRICH).
- *Etanol absoluto* – Riqueza superior al 99,8% (PANREAC).
- *Peróxido de hidrógeno* – Disolución acuosa al 50% en peso (PANREAC).
- *Tetrahidrofurano* – Riqueza del 99,5% (SCHARLAB).
- *Tolueno* – Riqueza del 99,5% (PANREAC).

7.1.2.2 Líquidos utilizados en la preparación de catalizadores

- *Cloruro de hexadeciltrimetilamonio* – Disolución acuosa al 25% (ALDRICH).
- *Dimetilamina* – Riqueza del 99,5% (ALDRICH).
- *Hidróxido de tetraetilamonio* – Disolución acuosa al 40% (ALFA).
- *Hidróxido de tetrapropilamonio* – Disolución acuosa al 40% (ALFA).
- *Silicato sódico neutro en disolución* – 27% SiO_2-8%Na_2O (PANREAC).
- *Tetraetilortosilicato* – Riqueza del 98% (ALDRICH).
- *Tetrabutóxido de titanio* – Riqueza del 100% (ALFA).

7.1.2.3 Líquidos utilizados en la determinación de los calibrados de cromatografía de gases

- *1,2-Epoxioctano* – Riqueza mínima del 97% (FLUKA).
- *2-Octanona* – Riqueza mínima del 97% (FLUKA).
- *Octaldehído* – Riqueza mínima del 99% (ALDRICH).
- *cis-3-Octen-1-ol* – Riqueza mínima del 96% (SIGMA).
- *2-Octen-1-ol* – Riqueza mínima del 99% (ALFA).
- *1,2-Epoxipentano* – Riqueza mínima del 98% (ALDRICH).

- *2-Pentanona* – Riqueza mínima del 99,5% (ALDRICH).
- *Pentaldehído* – Riqueza mínima del 97% (ALDRICH).
- *2-Penten-1-ol* – Riqueza mínima del 98% (ACROS).
- *1,2-Pentanodiol* – Riqueza mínima del 96% (ALDRICH).
- *2-Metil-2,3-epoxibutano* – Riqueza mínima del 97% (ALDRICH).
- *Metilisopropilcetona* – Riqueza mínima del 99% (ALDRICH).
- *2,2-Dimetilpropanal* – Riqueza mínima del 97% (ALDRICH).
- *2-Metil-1,3-butadieno (Isopreno)* – Riqueza mínima del 99% (ALDRICH).
- *Óxido de estireno* – Riqueza mínima del 97% (ALDRICH).
- *Fenilacetaldehído* – Riqueza mínima del 98% (ALDRICH).
- *Benzaldehído* – Riqueza mínima del 99% (FLUKA).
- *Acetofenona* – Riqueza mínima del 95% (FLUKA).
- *Óxido de isoforona* – Riqueza mínima del 99% (ALDRICH)
- *2,4,4-Trimetilciclopentanona* – Riqueza mínima del 97% (ALDRICH)

7.1.3 Sólidos

7.1.3.1 Sólidos utilizados en la preparación de catalizadores

- *Acetato de zinc dihidratado* – Riqueza del 98% (ALDRICH).
- *Bromuro de hexadeciltrimetilamonio* – (ALDRICH).
- *Copolímero de bloque Pluronic 123 (EO_{20}-PO_{70}-EO_{20})* – Peso molecular medio: 5800 (ALDRICH).
- *Hidróxido de litio monohidratado* – Riqueza del 98% (ALDRICH).
- *Isopropóxido de aluminio* – Riqueza mínima del 98% (ALDRICH).
- *Sílice coloidal* – (LUDOX AS-40).
- *Sulfato de aluminio 18-hidratado* – (PANREAC).

7.1.3.2 Sólidos utilizados en la determinación de los calibrados de cromatografía de gases

- *1,2-Octanodiol* – Riqueza mínima del 99% (ALDRICH).
- *3,5,5-Trimetil-1,2-ciclohexanodiona* – Riqueza mínima del 99% (ALDRICH).

7.2 Calibrados de cromatografía y cromatogramas tipo

Para el análisis cuantitativo de los productos de reacción se realizaron los correspondientes calibrados mediante cromatografía de gases en las mismas condiciones empleadas en el análisis de los productos de reacción (Apartado 3.3.3 de Técnicas y Procedimientos Experimentales) utilizando acetonitrilo como patrón externo. Para ello se representó la relación másica de cada componente con respecto el patrón externo frente a la relación de las correspondientes respuestas en unidades de área, realizando el oportuno ajuste lineal. En todos los casos se obtuvieron coeficientes de correlación superiores a 0,99.

7.2.1 Isomerización de 1,2-epoxioctano

Los calibrados de los distintos compuestos implicados en las reacciones de isomerización de 1,2-epoxioctano son:

Recta de calibrado de 1,2-Epoxioctano:	$Y = 0{,}8247 \cdot X$	$0 < X < 1{,}25$	r^2 : 0,998	[Ec. 7.1]
Recta de calibrado de 2-Octanona:	$Y = 0{,}8422 \cdot X$	$0 < X < 0{,}06$	r^2 : 0,994	[Ec. 7.2]
Recta de calibrado de Octanal:	$Y = 1{,}0686 \cdot X$	$0 < X < 0{,}50$	r^2 : 0,999	[Ec. 7.3]
Recta de calibrado de cis-3-Octen-1-ol:	$Y = 0{,}8912 \cdot X$	$0 < X < 0{,}40$	r^2 : 0,998	[Ec. 7.4]
Recta de calibrado de 2-Octen-1-ol:	$Y = 2{,}5800 \cdot X$	$0 < X < 0{,}47$	r^2 : 0,994	[Ec. 7.5]
Recta de calibrado de 1,4-Epoxioctano:	$Y = 0{,}8194 \cdot X$	$0 < X < 0{,}12$	r^2 : 0,997	[Ec. 7.6]
Recta de calibrado de 1,2-Octanodiol:	$Y = 1{,}9746 \cdot X$	$0 < X < 0{,}15$	r^2 : 0,994	[Ec. 7.7]

(1) X = relación de áreas compuesto/patrón externo; Y = relación másica compuesto/patrón externo.

(2) Debido a que el compuesto 3-octen-1-ol no se comercializa su cuantificación se realizó aplicando el factor de respuesta correspondiente al compuesto cis-3-octen-1-ol (Ecuación 7.4).

(3) Debido a que los compuestos (2-oct-2-eniloxi)-octan-1-ol, 1-metoxi-2-octanol, 2-metoxi-1-octanol y 2-metoxioctil 1-(metoximetil)heptil carbonato no son comerciales su cuantificación se realizó aplicando el factor de respuesta correspondiente al 1,2-epoxioctano (Ecuación 7.1).

En la Figura 7.1 (a) y (b) se muestran dos cromatogramas típicos de la fase líquida obtenida en la isomerización de 1,2-epoxioctano sobre Al-MCM-41 utilizando como disolventes tolueno y dimetilcarbonato, respectivamente.

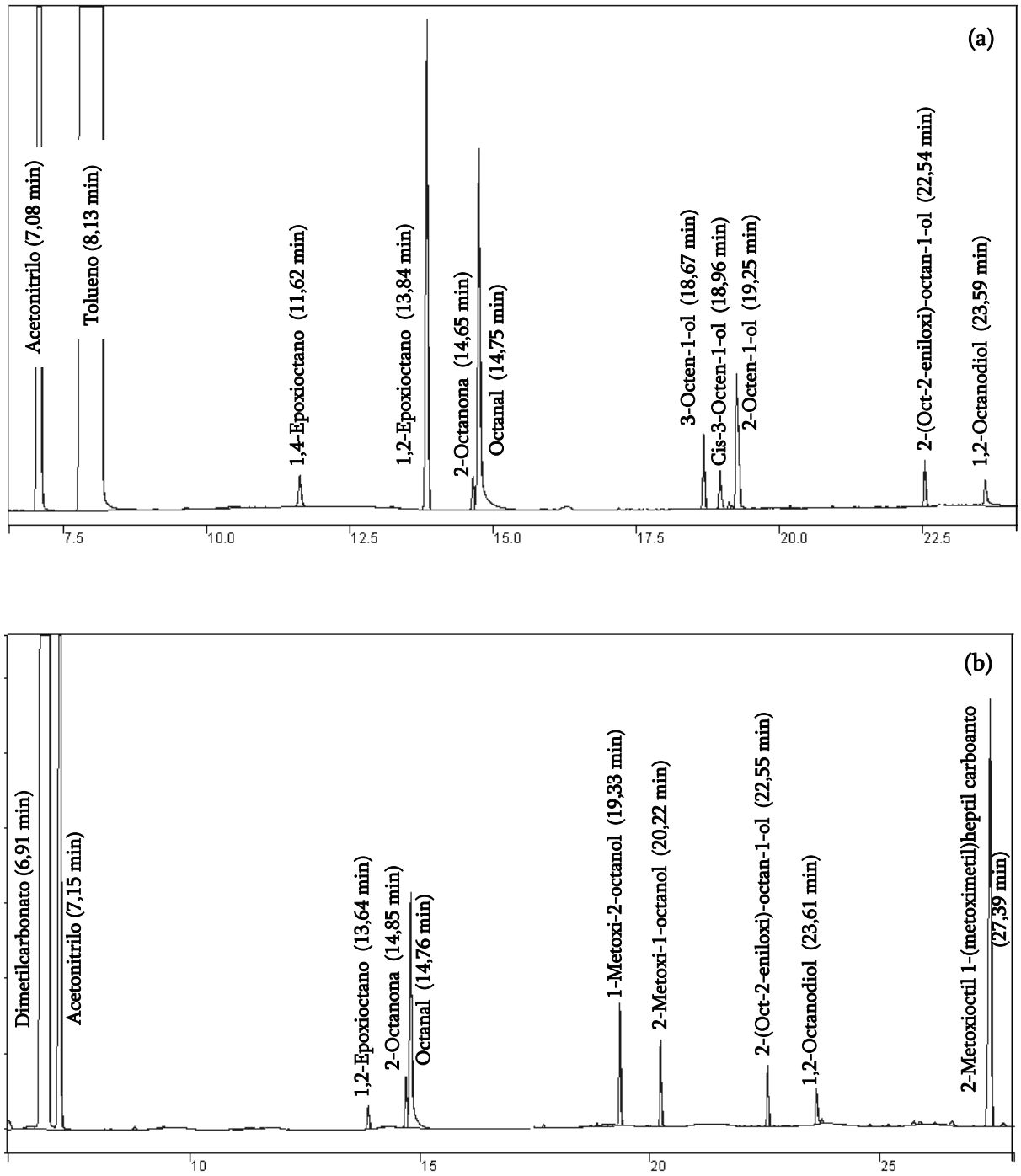


Figura 7.1. Cromatograma de la fase líquida en la isomerización de 1,2-epoxioctano sobre Al-MCM-41 utilizando como disolvente: (a) tolueno y (b) dimetilcarbonato.

7.2.2 Isomerización de 1,2-epoxipentano

Los calibrados de los distintos compuestos implicados en las reacciones de isomerización de 1,2-epoxipentano son:

Recta de calibrado de 1,2-Epoxipentano:	Y = 0,6992·X	0 < X < 1,30	r^2 : 0,995	[Ec. 7.8]
Recta de calibrado de 2-Pentanona:	Y = 0,6716·X	0 < X < 0,10	r^2 : 0,997	[Ec. 7.9]
Recta de calibrado de Pentanal:	Y = 0,8421·X	0 < X < 0,65	r^2 : 0,996	[Ec. 7.10]
Recta de calibrado de 2-Penten-1-ol:	Y = 0,7477·X	0 < X < 0,45	r^2 : 0,994	[Ec. 7.11]
Recta de calibrado de 1,2-Pentanodiol:	Y = 0,9605·X	0 < X < 0,20	r^2 : 0,993	[Ec. 7.12]

(1) X = relación de áreas compuesto/patrón externo; Y = relación másica compuesto/patrón externo.

(2) Debido a que los compuestos 3-penten-1-ol y cis-3-penten-1-ol no se comercializan su cuantificación se realizó aplicando el factor de respuesta correspondiente al compuesto 2-penten-1-ol (Ecuación 7.11).

En la Figura 7.2 se muestra el cromatograma típico de la fase líquida obtenida en la isomerización de 1,2-epoxipentano sobre Al-MCM-41 utilizando tolueno como disolvente.

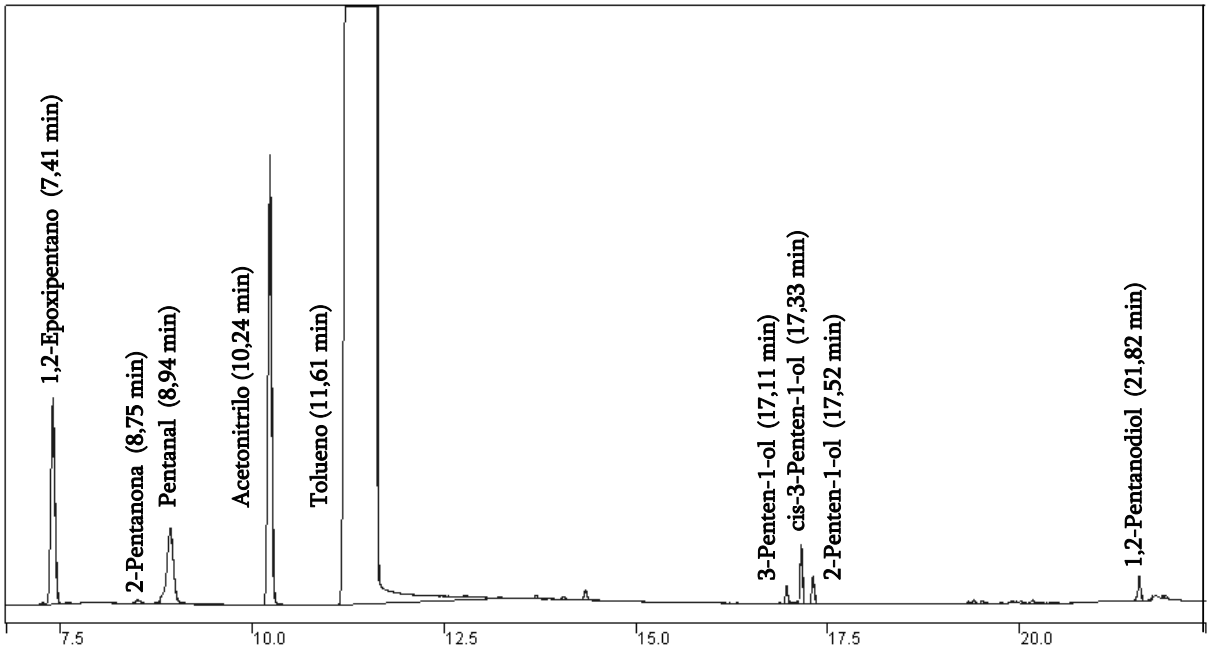


Figura 7.2. Cromatograma de la fase líquida en la isomerización de 1,2-epoxipentano sobre Al-MCM-41 utilizando tolueno como disolvente.

7.2.3 Isomerización de 2-metil-2,3-epoxibutano

Los calibrados de los distintos compuestos implicados en las reacciones de isomerización de 2-metil-2,3-epoxibutano son:

Recta de calibrado de 2-Metil-2,3-epoxibutano:	$Y = 0{,}6478 \cdot X$	$0 < X < 0{,}95$	$r^2 : 0{,}998$	[Ec. 7.13]
Recta de calibrado de Metilisopropilcetona:	$Y = 0{,}6329 \cdot X$	$0 < X < 1{,}25$	$r^2 : 0{,}994$	[Ec. 7.14]
Recta de calibrado de 2,2-Dimetilpropanal:	$Y = 0{,}6984 \cdot X$	$0 < X < 1{,}25$	$r^2 : 0{,}998$	[Ec. 7.15]
Recta de calibrado de Isopreno:	$Y = 0{,}4029 \cdot X$	$0 < X < 1{,}25$	$r^2 : 0{,}995$	[Ec. 7.16]

(1) X = relación de áreas compuesto/patrón externo; Y = relación másica compuesto/patrón externo.

En la Figura 7.3 se muestra el cromatograma típico de la fase líquida obtenida en la isomerización de 2-metil-2,3-epoxibutano sobre Al-MCM-41 utilizando tolueno como disolvente.

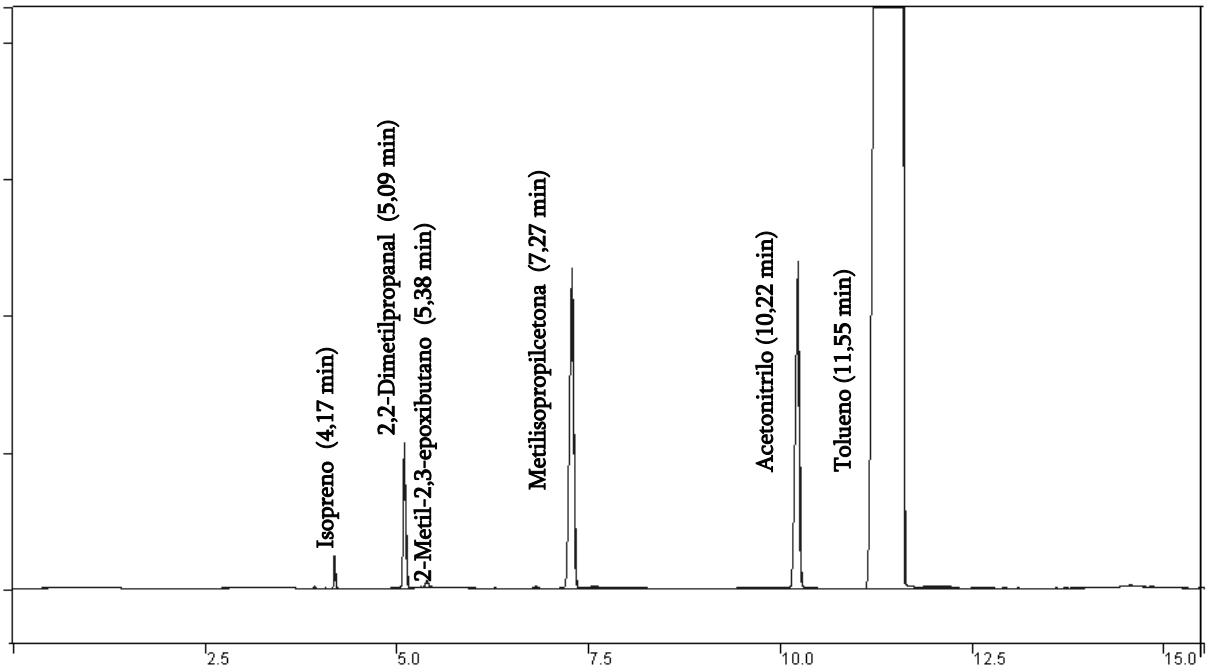


Figura 7.3. Cromatograma de la fase líquida en la isomerización de 2-metil-2,3-epoxibutano sobre Al-MCM-41 utilizando tolueno como disolvente.

7.2.4 Isomerización de óxido de estireno

Los calibrados de los distintos compuestos implicados en las reacciones de isomerización de óxido de estireno son:

Recta de calibrado de Óxido de estireno:	$Y = 0{,}6794 \cdot X$	$0 < X < 1{,}35$	$r^2 : 0{,}998$	[Ec. 7.17]
Recta de calibrado de Fenilacetaldehído:	$Y = 0{,}5061 \cdot X$	$0 < X < 1{,}30$	$r^2 : 0{,}995$	[Ec. 7.18]
Recta de calibrado de Benzaldehído:	$Y = 0{,}5442 \cdot X$	$0 < X < 0{,}30$	$r^2 : 0{,}997$	[Ec. 7.19]
Recta de calibrado de Acetofenona:	$Y = 0{,}5247 \cdot X$	$0 < X < 0{,}30$	$r^2 : 0{,}993$	[Ec. 7.20]

(1) X = relación de áreas compuesto/patrón externo; Y = relación másica compuesto/patrón externo.

En la Figura 7.4 se muestra el cromatograma típico de la fase líquida obtenida en la isomerización de óxido de estireno sobre Al-MCM-41 utilizando tolueno como disolvente.

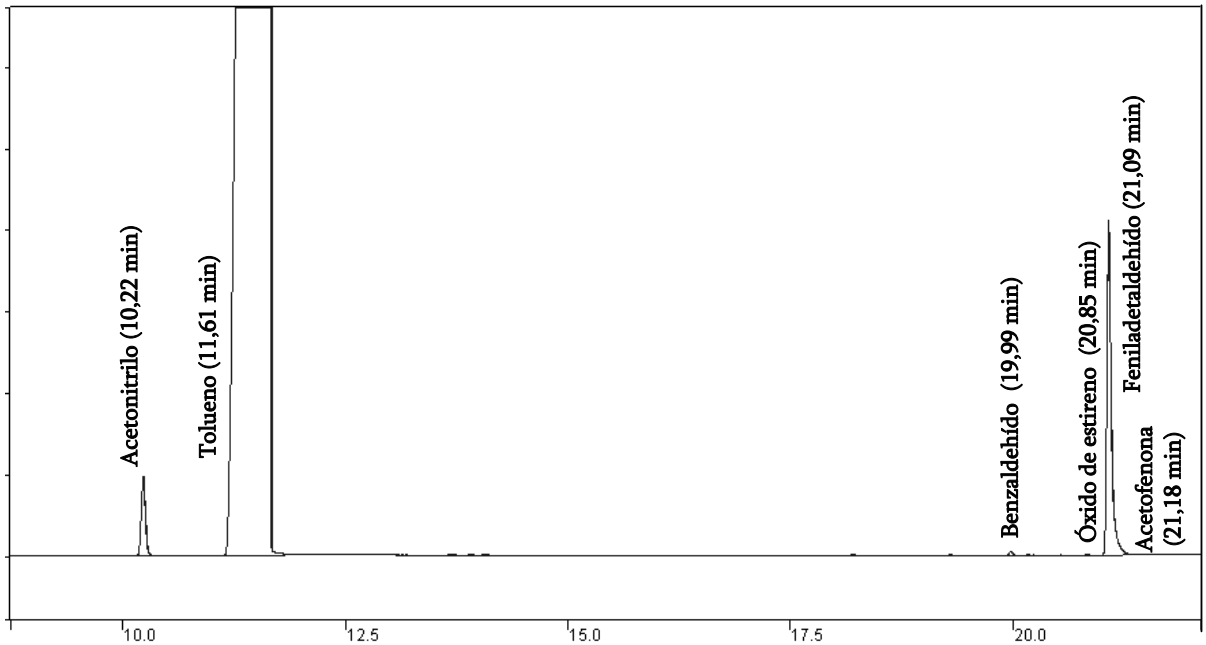


Figura 7.4. Cromatograma de la fase líquida en la isomerización de óxido de estireno sobre Al-MCM-41 utilizando tolueno como disolvente.

7.2.5 Isomerización de óxido de isoforona

Los calibrados de los distintos compuestos implicados en las reacciones de isomerización de óxido de isoforona son:

Recta de calibrado de Óxido de isoforona: $Y = 0{,}7609 \cdot X$ $0 < X < 1{,}50$ $r^2 : 0{,}996$ [Ec. 7.21]

Recta de calibrado de 3,5,5-Trimetil-1,2-ciclohexanodiona:

$Y = 0{,}8434 \cdot X$ $0 < X < 0{,}25$ $r^2 : 0{,}996$ [Ec. 7.22]

Recta de calibrado de 2,4,4-Trimetilcilopentanona:

$Y = 0{,}5962 \cdot X$ $0 < X < 0{,}25$ $r^2 : 0{,}996$ [Ec. 7.23]

(1) X = relación de áreas compuesto/patrón externo; Y = relación másica compuesto/patrón externo.

(2) Debido a que el compuesto 2-formil-2,4,4-trimetilciclopentanona no se comercializa su cuantificación se realizó aplicando el factor de respuesta correspondiente al óxido de isoforona (Ecuación 7.21).

En la Figura 7.5 se muestra el cromatograma típico de la fase líquida obtenida en la isomerización de óxido de isoforona sobre Al-MCM-41 utilizando tolueno como disolvente.

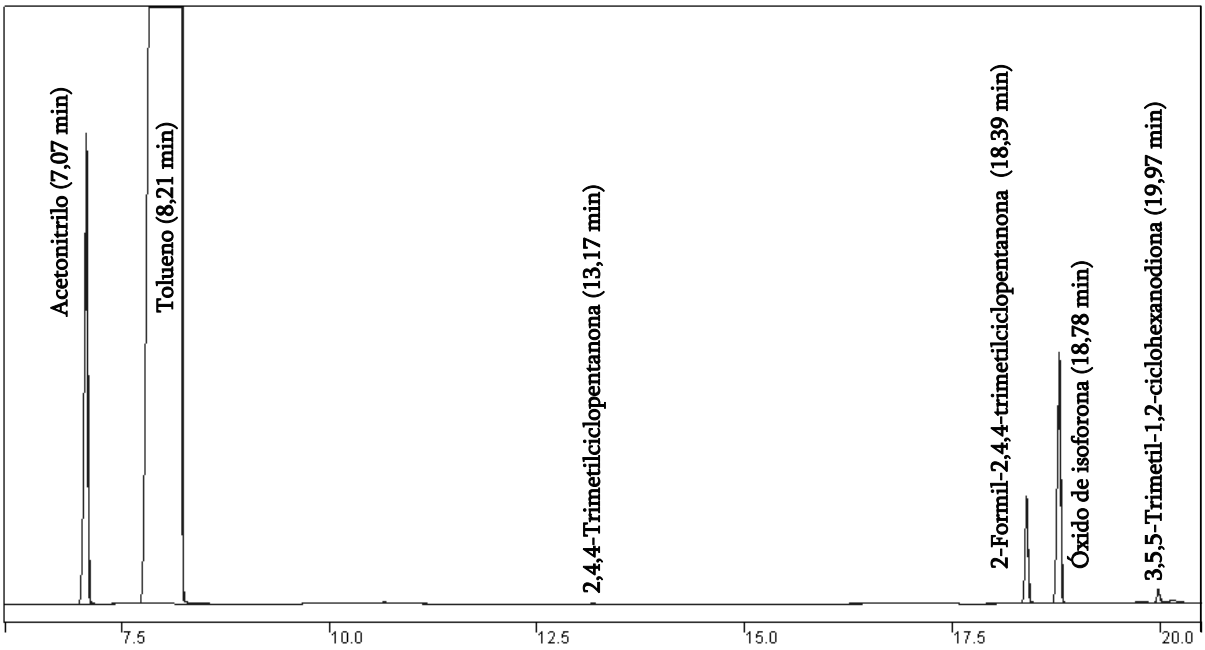


Figura 7.5. Cromatograma de la fase líquida en la isomerización de óxido de isoforona sobre Al-MCM-41 utilizando tolueno como disolvente.

7.3 Resultados experimentales

7.3.1 Isomerización de 1,2-epoxioctano: cálculo de un experimento completo y tablas de resultados

A modo de ejemplo se describen los cálculos realizados en el experimento **CAT-5** de la Tabla 7.4 de los resultados experimentales.

Las condiciones de operación del ensayo fueron las siguientes:

Masa inicial de 1,2-epoxioctano:	1,1874 g
Disolvente:	Tolueno
Masa de tolueno:	20,890 g
Catalizador:	ZSM-5
Relación molar Si/Al:	30
Masa de catalizador:	0,2294 g
Temperatura de reacción:	120ºC
Tiempo de reacción:	3 h

Una vez finalizada la reacción, se pesa el producto final de reacción y se prepara un vial con una determinada cantidad de muestra (aproximadamente 1 gramo) a la que se le añade una cantidad fija de patrón externo (aproximadamente 0,1 g):

Producto final de reacción:	21,6778 g
Muestra analizada:	0,9545 g
Acetonitrilo (Patrón Externo):	0,0842 g

Seguidamente se analiza por cromatografía de gases la muestra preparada, calculándose la composición porcentual en peso y molar de cada uno de los compuestos de la muestra analizada libre de disolvente mediante los respectivos calibrados cromatográficos (Apartado 7.2.1), tal y como se muestra en las Tablas 7.1 y 7.2.

Tabla 7.1. Análisis cromatográfico de la mezcla de reacción.

Compuesto	Unidades de área	Relación áreas Compuesto/P.E.	Relación másica Compuesto/P.E.
1,2-Epoxioctano	299150	0,583	0,481
2-Octanona	2262	0,004	0,004
Octanal	25102	0,049	0,052
3-Octen-1-ol	9673	0,019	0,017
cis-3-Octen-1-ol	4775	0,009	0,008
2-Octen-1-ol	4674	0,009	0,024
1,4-Epoxioctano	6663	0,013	0,011
1,2-Octanodiol	9608	0,019	0,037
(2-Oct-2-eniloxi)-octan-1-ol	10027	0,002	0,016
Acetonitrilo (P.E.)	513147	-	-

Tabla 7.2. Composición porcentual en peso y molar de la mezcla de reacción.

Compuesto	mg	(% peso)	(% mol)
1,2-Epoxioctano	40,48	74,07	75,54
2-Octanona	0,31	0,57	0,58
Octanal	4,40	8,05	8,21
3-Octen-1-ol	1,41	2,59	2,64
cis-3-Octen-1-ol	0,70	1,28	1,30
2-Octen-1-ol	1,98	3,62	3,69
1,4-Epoxioctano	0,89	1,64	1,67
1,2-Octanodiol	3,11	5,70	5,09
(2-Oct-2-eniloxi)-octan-1-ol	1,36	2,48	1,27

Una vez determinada la composición molar de la mezcla de reacción libre de disolvente se puede calcular la distribución molar de los productos de reacción derivados de la isomerización de 1,2-epoxioctano, tal y como se muestra en la Tabla 7.3.

Tabla 7.3. Distribución molar del producto final de reacción.

Compuesto	Global (% mol)	Productos (% mol)
1,2-Epoxioctano	75,5	-
2-Octanona	0,6	2,4
Octanal	8,2	33,6
3-Octen-1-ol	2,6	10,8
cis-3-Octen-1-ol	1,3	5,3
2-Octen-1-ol	3,7	15,1
1,4-Epoxioctano	1,7	6,8
1,2-Octanodiol	5,1	20,8
(2-Oct-2-eniloxi)-octan-1-ol	1,3	5,2

7.3.1.1 Determinación de los parámetros de reacción

El programa de cálculo para la determinación de los parámetros de reacción se realizó con el programa informático Excel 2002 para Windows XP de Microsoft.

a) Conversión de 1,2-epoxioctano

Tomando como base de cálculo 100 moles de 1,2-epoxioctano, se define la conversión como:

$$X_{1,2-\text{EPOXIOCTANO}} = \frac{\text{Moles de 1,2-Epoxioctano reaccionados}}{\text{Moles de 1,2-Epoxioctano alimentados}} \cdot 100$$

$$X_{1,2-\text{EPOXIOCTANO}} = \frac{100 - 75,5}{100} \cdot 100 = 24,5\%$$

b) Actividad por centro ácido (TOF)

La actividad por centro ácido de los catalizadores utilizados en la reacción de isomerización de 1,2-epoxioctano se ha definido como moles de epóxido reaccionado por mol de centro activo y hora (TOF: "Turnover Frequency"). Para el caso concreto del catalizador utilizado en el experimento **CAT-5** (zeolita ZSM-5 con relación molar Si/Al de 30), se expresará como:

$$\text{TOF} = \frac{\text{Moles de 1,2-Epoxioctano reaccionados}}{\text{Mol de Al} \cdot \text{h}}.$$

Si se determinan los valores de:

Moles de 1,2-epoxioctano reaccionados = $X_{1,2\text{-EPOXIOCTANO}}$ · moles iniciales 1,2-epoxioctano
Moles de 1,2-epoxioctano reaccionados = 0,245 · (1,1874/128,22) = **$2{,}27 \cdot 10^{-3}$**

Moles de aluminio en ZSM-5 = gramos de catalizador · % Al (peso) / PM_{Al}
Moles de aluminio en ZSM-5 = 0,2294 · 0,0144 / 26,982 = **$1{,}22 \cdot 10^{-4}$**

De esta forma, la actividad por centro ácido del catalizador ZSM-5 se determina como:

$$\text{TOF} = \frac{2{,}27 \cdot 10^{-3}}{1{,}22 \cdot 10^{-4} \cdot 3} = 6{,}2 \ \text{h}^{-1}$$

c) Cálculo del error: balance másico global

Para determinar los posibles errores experimentales y de cálculo cometidos se realizó un balance másico global, de tal forma que se define el error total del ensayo como:

$$\text{Error}(\%) = \frac{\left|\text{Masa inicial de 1,2-Epoxioctano - Masa total de productos de reacción}\right|}{\text{Masa inicial de 1,2-Epoxioctano}} \cdot 100$$

$$\text{Error}(\%) = \frac{|1{,}1874 - 1{,}2409|}{1{,}1874} \cdot 100 = 4{,}5\%$$

7.3.1.2 Estudio de sistemas catalíticos

En las Tablas 7.4 y 7.5 se recogen los resultados experimentales obtenidos en las reacciones de isomerización de 1,2-epoxioctano sobre diferentes sistemas catalíticos empleando tolueno como disolvente, indicándose el tipo de catalizador utilizado, las condiciones de operación, la distribución molar de productos, así como los parámetros de reacción de cada una de ellas.

7.3.1.3 Estudio de la influencia del disolvente

La Tabla 7.6 muestra los resultados experimentales de las reacciones de isomerización de 1,2-epoxioctano sobre Al-MCM-41 indicándose el tipo de disolvente utilizado, las condiciones de operación, la distribución molar de productos y los respectivos parámetros de reacción obtenidos.

7.3.1.4 Influencia de la composición química del catalizador

En la Tabla 7.7 se recogen los resultados experimentales obtenidos en las reacciones de isomerización de 1,2-epoxioctano sobre materiales Al-MCM-41 con diferentes contenidos de aluminio indicándose la relación molar Si/Al del catalizador, las condiciones de operación, la distribución molar de productos, así como los parámetros de reacción de cada una de ellas.

De la misma forma las Tablas 7.8, 7.9 y 7.10 muestran los resultados experimentales de las reacciones de isomerización de 1,2-epoxioctano sobre catalizadores Al-MCM-41 con diferente relación molar Si/Al indicándose las condiciones de operación junto con la distribución molar de productos y los parámetros de reacción obtenidos a diferentes tiempos de reacción.

7.3.1.5 Optimización de las condiciones de reacción. Diseño factorial de experimentos

En las Tablas 7.11 y 7.12 se recogen los resultados experimentales obtenidos en las reacciones de isomerización de 1,2-epoxioctano sobre Al-MCM-41 que constituyen el diseño factorial de experimentos utilizado para optimizar las condiciones de reacción. En ellas se indican las condiciones de operación utilizadas, así como la distribución molar de productos y los parámetros de reacción obtenidos en cada una de ellas.

7.3.1.6 Influencia de la temperatura de reacción

Las Tablas 7.13, 7.14, 7.15 y 7.16 muestran los resultados experimentales de las reacciones de isomerización de 1,2-epoxioctano sobre Al-MCM-41 a diferentes temperaturas de reacción indicándose las condiciones de operación junto con la distribución molar de productos y los parámetros de reacción de cada una de ellas a diferentes tiempos de reacción.

Tabla 7.4. Isomerización de 1,2-epoxioctano en tolueno.
Estudio de sistemas catalíticos.

CONDICIONES DE REACCIÓN	
Catalizador/1,2-epoxioctano (p/p): 0,2 Disolvente/1,2-epoxioctano (p/p): 20 Disolvente: Tolueno	Masa de 1,2-epoxioctano (g): 1 Temperatura de reacción (ºC): 120 Tiempo de reacción (h): 3

EXPERIMENTO	CAT-0	CAT-1	CAT-2	CAT-3
CATALIZADOR	Sin catalizador	SiO_2-TiO_2	Al_2O_3	SiO_2-Al_2O_3
Método de preparación		Sol-gel	Comercial	Comercial
Si/Al (mol/mol)		∞	-	15
Si/Ti (mol/mol)		52	-	∞
CONVERSIÓN DE 1,2-EPOXIOCTANO (%)	0,0	4,3	0,0	14,3
TOF (mol epóxido convertido/mol Al·h)	-	1,8[a]	0,0	1,9
DISTRIBUCIÓN MOLAR DE PRODUCTOS (%)				
2-Octanona	0,0	0,0	0,0	0,0
Octanal	0,0	12,3	0,0	33,4
3-Octen-1-ol	0,0	0,0	0,0	0,0
cis-3-Octen-1-ol	0,0	0,0	0,0	0,0
2-Octen-1-ol	0,0	37,2	0,0	22,2
1,4-Epoxioctano	0,0	5,4	0,0	3,7
1,2-Octanodiol	0,0	40,6	0,0	22,9
(2-oct-2-eniloxi)-octan-1-ol	0,0	4,5	0,0	17,8

[a] mol epóxido convertido/mol Ti·h

Tabla 7.4 (Continuación)

CONDICIONES DE REACCIÓN	
Catalizador/1,2-epoxioctano (p/p): 0,2 Disolvente/1,2-epoxioctano (p/p): 20 Disolvente: Tolueno	Masa de 1,2-epoxioctano (g): 1 Temperatura de reacción (ºC): 120 Tiempo de reacción (h): 3

EXPERIMENTO	CAT-4	CAT-5	CAT-6
CATALIZADOR	TS-1	ZSM-5	Al-TS-1
Método de preparación	Sol-gel	Convencional	Sol-gel
Si/Al (mol/mol)	∞	30	122
Si/Ti (mol/mol)	43	∞	83

CONVERSIÓN DE 1,2-EPOXIOCTANO (%)	6,4	24,5	13,5
TOF (mol epóxido convertido/mol Al·h)	2,3[a]	6,2	5,0[b]
DISTRIBUCIÓN MOLAR DE PRODUCTOS (%)			
2-Octanona	0,0	2,4	1,9
Octanal	34,9	33,6	25,3
3-Octen-1-ol	9,2	10,8	10,6
cis-3-Octen-1-ol	0,0	5,3	5,8
2-Octen-1-ol	17,2	15,1	32,8
1,4-Epoxioctano	7,0	6,8	5,8
1,2-Octanodiol	25,6	20,8	15,1
(2-oct-2-eniloxi)-octan-1-ol	6,1	5,2	2,7

[a] mol epóxido convertido/mol Ti·h; [b]mol epóxido convertido/(mol Ti + mol Al)·h

Tabla 7.4 (Continuación)

CONDICIONES DE REACCIÓN	
Catalizador/1,2-epoxioctano (p/p): 0,2 Disolvente/1,2-epoxioctano (p/p): 20 Disolvente: Tolueno	Masa de 1,2-epoxioctano (g): 1 Temperatura de reacción (ºC): 120 Tiempo de reacción (h): 3

EXPERIMENTO	CAT-7	CAT-8	CAT-9	CAT-10
CATALIZADOR	Al-Ti-Beta	Al-Beta	Mordenita	USY
Método de preparación	Sol-gel	Fluoruro	Comercial	Comercial
Si/Al (mol/mol)	41	57	11	3,5
Si/Ti (mol/mol)	57	∞	∞	∞
CONVERSIÓN DE 1,2-EPOXIOCTANO (%)	36,2	5,9	41,4	10,3
TOF (mol epóxido convertido/mol Al·h)	6,4[a]	2,4	3,7	0,4
DISTRIBUCIÓN MOLAR DE PRODUCTOS (%)				
2-Octanona	2,4	0,0	1,0	0,0
Octanal	29,3	12,0	35,6	18,2
3-Octen-1-ol	4,5	17,2	5,8	6,7
cis-3-Octen-1-ol	2,9	12,7	3,4	5,4
2-Octen-1-ol	29,6	35,4	23,5	34,6
1,4-Epoxioctano	4,3	0,0	4,0	4,3
1,2-Octanodiol	23,8	16,3	20,7	29,2
(2-oct-2-eniloxi)-octan-1-ol	3,2	6,4	6,0	1,6

[a]mol epóxido convertido/(mol Ti + mol Al)·h

Tabla 7.4 (Continuación)

CONDICIONES DE REACCIÓN	
Catalizador/1,2-epoxioctano (p/p): 0,2 Disolvente/1,2-epoxioctano (p/p): 20 Disolvente: Tolueno	Masa de 1,2-epoxioctano (g): 1 Temperatura de reacción (ºC): 120 Tiempo de reacción (h): 3

EXPERIMENTO	CAT-11	CAT-12	CAT-13	CAT-14[a]
CATALIZADOR	Zn-Beta	Zn-VPI	$ZnCl_2$	$ZnCl_2$
Método de preparación			Catalizador homogéneo	Catalizador homogéneo
Si/Zn (mol/mol)	16	24	-	-
CONVERSIÓN DE 1,2-EPOXIOCTANO (%)	10,7	0,0	98,3	46,0
TOF (mol epóxido convertido/mol Zn·h)	1,3	0,0	1,7	2,4
DISTRIBUCIÓN MOLAR DE PRODUCTOS (%)				
2-Octanona	0,0	0,0	15,4	5,8
Octanal	3,9	0,0	48,0	59,8
3-Octen-1-ol	5,2	0,0	0,0	3,0
cis-3-Octen-1-ol	4,0	0,0	0,0	0,2
2-Octen-1-ol	68,4	0,0	14,0	2,6
1,4-Epoxioctano	0,0	0,0	0,0	0,0
1,2-Octanodiol	17,1	0,0	5,0	0,9
(2-oct-2-eniloxi)-octan-1-ol	1,4	0,0	17,6	27,7

[a]Tiempo de reacción (h): 1

Tabla 7.4 (Continuación)

CONDICIONES DE REACCIÓN	
Catalizador/1,2-epoxioctano (p/p): 0,2 Disolvente/1,2-epoxioctano (p/p): 20 Disolvente: Tolueno	Masa de 1,2-epoxioctano (g): 1 Temperatura de reacción (ºC): 120 Tiempo de reacción (h): 3

EXPERIMENTO	CAT-15	CAT-16
CATALIZADOR	Al-MCM-41 (SG)	Al-SBA-15 (SG)
Método de preparación	Sol-gel	Sol-gel
Si/Al (mol/mol)	39	76
Si/Ti (mol/mol)	∞	∞

CONVERSIÓN DE 1,2-EPOXIOCTANO (%)	98,5	31,0
TOF (mol epóxido convertido/mol Al·h)	32,6	17,3
DISTRIBUCIÓN MOLAR DE PRODUCTOS (%)		
2-Octanona	3,0	1,7
Octanal	32,7	31,7
3-Octen-1-ol	2,6	5,1
cis-3-Octen-1-ol	1,3	2,9
2-Octen-1-ol	0,0	33,8
1,4-Epoxioctano	5,3	3,3
1,2-Octanodiol	13,7	19,6
(2-oct-2-eniloxi)-octan-1-ol	23,6	1,9
Sin identificar	17,8	0,0

Tabla 7.5. Isomerización de 1,2-epoxioctano sobre materiales mesoporosos.

CONDICIONES DE REACCIÓN	
Catalizador/1,2-epoxioctano (p/p): 0,04 Disolvente/1,2-epoxioctano (p/p): 20 Disolvente: Tolueno	Masa de 1,2-epoxioctano (g): 1 Temperatura de reacción (ºC): 120 Tiempo de reacción (h): 2

EXPERIMENTO	MES-1	MES-2	MES-3
CATALIZADOR	MCM-41 (SG)	Al-MCM-41 (SG)	Al-MCM-41 (HT)
Método de preparación	Sol-gel	Sol-gel	Hidrotérmico
Si/Al (mol/mol)	∞	39	36
Si/Ti (mol/mol)	∞	∞	∞

CONVERSIÓN DE 1,2-EPOXIOCTANO (%)	0,0	31,8	29,0
TOF (mol epóxido convertido/mol Al·h)	-	70,8	56,6
DISTRIBUCIÓN MOLAR DE PRODUCTOS (%)			
2-Octanona	0,0	1,6	2,5
Octanal	0,0	39,2	36,1
3-Octen-1-ol	0,0	4,1	2,0
cis-3-Octen-1-ol	0,0	2,3	0,0
2-Octen-1-ol	0,0	35,5	6,5
1,4-Epoxioctano	0,0	3,2	2,5
1,2-Octanodiol	0,0	11,4	45,1
(2-oct-2-eniloxi)-octan-1-ol	0,0	2,7	5,3

Tabla 7.5 (Continuación)

CONDICIONES DE REACCIÓN	
Catalizador/1,2-epoxioctano (p/p): 0,04 Disolvente/1,2-epoxioctano (p/p): 20 Disolvente: Tolueno	Masa de 1,2-epoxioctano (g): 1 Temperatura de reacción (ºC): 120 Tiempo de reacción (h): 2

EXPERIMENTO	MES-4	MES-5
CATALIZADOR	SBA-15 (SG)	Al-SBA-15 (SG)
Método de preparación	Sol-gel	Sol-gel
Si/Al (mol/mol)	∞	76
Si/Ti (mol/mol)	∞	∞

CONVERSIÓN DE 1,2-EPOXIOCTANO (%)	0,4	5,9
TOF (mol epóxido convertido/mol Al·h)	-	29,2
DISTRIBUCIÓN MOLAR DE PRODUCTOS (%)		
2-Octanona	0,0	3,0
Octanal	58,2	29,6
3-Octen-1-ol	0,0	6,7
cis-3-Octen-1-ol	0,0	4,4
2-Octen-1-ol	0,0	37,1
1,4-Epoxioctano	41,8	8,4
1,2-Octanodiol	0,0	9,4
(2-oct-2-eniloxi)-octan-1-ol	0,0	1,4

Tabla 7.6. Isomerización de 1,2-epoxioctano sobre Al-MCM-41. Influencia del disolvente.

CONDICIONES DE REACCIÓN	
Catalizador/ 1,2-epoxioctano (p/p): 0,04 Disolvente/1,2-epoxioctano (p/p): 20	Masa de 1,2-epoxioctano (g): 1 Temperatura de reacción (ºC): 120 Tiempo de reacción (h): 2

EXPERIMENTO	DIS-0	DIS-1	DIS-2	DIS-3
DISOLVENTE	Sin disolvente	Tolueno	Dimetilcarbonato	Acetonitrilo
CATALIZADOR	Al-MCM-41	Al-MCM-41	Al-MCM-41	Al-MCM-41
Método de preparación	Sol-gel	Sol-gel	Sol-gel	Sol-gel
Si/Al (mol/mol)	36	36	36	36

CONVERSIÓN DE 1,2-EPOXIOCTANO (%)	0,0	30,5	98,2	4,8
DISTRIBUCIÓN MOLAR DE PRODUCTOS (%)				
2-Octanona	0,0	2,6	4,2	0,0
Octanal	0,0	40,6	29,8	8,3
3-Octen-1-ol	0,0	4,5	0,0	0,0
cis-3-Octen-1-ol	0,0	2,7	0,0	30,9
2-Octen-1-ol	0,0	37,5	0,0	60,8
1,4-Epoxioctano	0,0	3,1	0,0	0,0
1,2-Octanodiol	0,0	7,9	5,8	0,0
Metoxialcoholes	0,0	0,0	18,2	0,0
(2-oct-2-eniloxi)-octan-1-ol	0,0	1,2	1,9	0,0
2-metoxioctil 1-(metoximetil)heptil carbonato	0,0	0,0	40,2	0,0

Tabla 7.6 (Continuación)

CONDICIONES DE REACCIÓN	
Catalizador/ 1,2-epoxioctano (p/p): 0,04 Disolvente/1,2-epoxioctano (p/p): 20	Masa de 1,2-epoxioctano (g): 1 Temperatura de reacción (ºC): 120 Tiempo de reacción (h): 2

EXPERIMENTO	DIS-4	DIS-5	DIS-6
DISOLVENTE	Diclorometano	Tetrahidrofurano	Diétileter
CATALIZADOR	Al-MCM-41	Al-MCM-41	Al-MCM-41
Método de preparación	Sol-gel	Sol-gel	Sol-gel
Si/Al (mol/mol)	36	36	36

CONVERSIÓN DE 1,2-EPOXIOCTANO (%)	3,3	10,8	9,9
DISTRIBUCIÓN MOLAR DE PRODUCTOS (%)			
2-Octanona	8,4	1,9	7,0
Octanal	37,4	59,6	48,3
3-Octen-1-ol	0,0	1,1	5,2
cis-3-Octen-1-ol	13,2	2,5	2,8
2-Octen-1-ol	3,4	22,5	13,8
1,4-Epoxioctano	0,0	2,2	6,2
1,2-Octanodiol	37,6	10,2	13,9
Metoxialcoholes	0,0	0,0	0,0
(2-oct-2-eniloxi)-octan-1-ol	0,0	0,0	2,8
2-metoxioctil 1-(metoximetil)heptil carbonato	0,0	0,0	0,0

Tabla 7.7. Isomerización de 1,2-epoxioctano sobre Al-MCM-41. Influencia de la composición química del catalizador.

CONDICIONES DE REACCIÓN	
Catalizador/1,2-epoxioctano (p/p): 0,04 Disolvente/1,2-epoxioctano (p/p): 20 Disolvente: Tolueno	Masa de 1,2-epoxioctano (g): 1 Temperatura de reacción (ºC): 120 Tiempo de reacción (h): 2

EXPERIMENTO	MCM-1	MCM-2	MCM-3
CATALIZADOR	Al-MCM-41 (1)	Al-MCM-41 (2)	Al-MCM41 (3)
Método de preparación	Sol-gel	Sol-gel	Sol-gel
Si/Al (mol/mol)	15	23	36
CONVERSIÓN DE 1,2-EPOXIOCTANO (%)	14,2	17,6	26,6
TOF (mol epóxido convertido/mol Al·h)	12,1	16,6	49,7
DISTRIBUCIÓN MOLAR DE PRODUCTOS (%)			
2-Octanona	3,1	2,8	2,7
Octanal	45,1	48,3	41,8
3-Octen-1-ol	6,5	4,8	4,4
cis-3-Octen-1-ol	5,3	2,6	2,4
2-Octen-1-ol	27,2	27,4	28,1
1,4-Epoxioctano	6,6	5,5	3,7
1,2-Octanodiol	5,9	6,5	13,9
(2-oct-2-eniloxi)-octan-1-ol	0,3	2,1	3,0
RENDIMIENTO A PRODUCTOS (%)			
2-Octanona	0,4	0,5	0,7
Octanal	6,4	8,5	11,1
3-Octen-1-ol	0,9	0,8	1,2
cis-3-Octen-1-ol	0,7	0,5	0,6
2-Octen-1-ol	3,9	4,8	7,5
1,4-Epoxioctano	0,9	1,0	1,0
1,2-Octanodiol	0,8	1,1	3,7
(2-oct-2-eniloxi)-octan-1-ol	0,2	0,4	0,8

Tabla 7.7 (Continuación)

CONDICIONES DE REACCIÓN	
Catalizador/1,2-epoxioctano (p/p): 0,04 Disolvente/1,2-epoxioctano (p/p): 20 Disolvente: Tolueno	Masa de 1,2-epoxioctano (g): 1 Temperatura de reacción (ºC): 120 Tiempo de reacción (h): 2

EXPERIMENTO	MCM-4	MCM-5	MCM-6
CATALIZADOR	Al-MCM-41 (4)	Al-MCM-41 (5)	Al-MCM41 (6)
Método de preparación	Sol-gel	Sol-gel	Sol-gel
Si/Al (mol/mol)	49	62	101
CONVERSIÓN DE 1,2-EPOXIOCTANO (%)	24,0	29,9	32,1
TOF (mol epóxido convertido/mol Al·h)	69,8	98,9	196,7
DISTRIBUCIÓN MOLAR DE PRODUCTOS (%)			
2-Octanona	2,4	2,9	1,8
Octanal	38,0	36,1	26,1
3-Octen-1-ol	5,5	3,5	2,7
cis-3-Octen-1-ol	3,3	1,7	1,8
2-Octen-1-ol	28,1	13,9	22,4
1,4-Epoxioctano	3,7	2,8	2,1
1,2-Octanodiol	15,6	33,3	41,1
(2-oct-2-eniloxi)-octan-1-ol	3,4	5,8	2,0
RENDIMIENTO A PRODUCTOS (%)			
2-Octanona	0,6	0,9	0,6
Octanal	9,1	10,8	8,4
3-Octen-1-ol	1,3	1,0	0,8
cis-3-Octen-1-ol	0,8	0,5	0,6
2-Octen-1-ol	6,8	4,2	7,2
1,4-Epoxioctano	0,9	0,8	0,7
1,2-Octanodiol	3,7	10,0	13,2
(2-oct-2-eniloxi)-octan-1-ol	0,8	1,7	0,6

Tabla 7.8. Isomerización de 1,2-epoxioctano sobre Al-MCM-41 (1). Influencia del tiempo de reacción.

CONDICIONES DE REACCIÓN	
Catalizador/1,2-epoxioctano (p/p): 0,04 Disolvente/1,2-epoxioctano (p/p): 20 Disolvente: Tolueno	Masa de 1,2-epoxioctano (g): 2,5 Temperatura de reacción (ºC): 120 Catalizador: Al-MCM-41 (1) Si/Al (mol/mol) = 15

EXPERIMENTO	M1T-1	M1T-2	M1T-3	M1T-4	M1T-5
TIEMPO DE REACCIÓN (min)	25	50	75	100	120
CONVERSIÓN DE 1,2-EPOXIOCTANO (%)	8,6	9,1	10,7	15,0	16,6
TOF (mol epóxido convertido/mol Al·h)	38,4	20,3	15,9	16,8	15,4
DISTRIBUCIÓN MOLAR DE PRODUCTOS (%)					
2-Octanona	1,8	2,1	2,1	1,9	4,6
Octanal	36,6	39,5	41,2	38,0	39,2
3-Octen-1-ol	4,7	4,9	4,8	4,4	4,8
cis-3-Octen-1-ol	2,6	2,8	3,1	2,9	3,1
2-Octen-1-ol	34,0	32,1	31,9	29,8	31,4
1,4-Epoxioctano	7,2	7,0	6,9	6,3	6,0
1,2-Octanodiol	11,6	10,3	8,6	15,5	9,8
(2-oct-2-eniloxi)-octan-1-ol	1,5	1,3	1,4	1,2	1,1

Tabla 7.9. Isomerización de 1,2-epoxioctano sobre Al-MCM-41 (3). Influencia del tiempo de reacción.

CONDICIONES DE REACCIÓN	
Catalizador/1,2-epoxioctano (p/p): 0,04 Disolvente/1,2-epoxioctano (p/p): 20 Disolvente: Tolueno	Masa de 1,2-epoxioctano (g): 2,5 Temperatura de reacción (ºC): 120 Catalizador: Al-MCM-41 (3) Si/Al (mol/mol) = 36

EXPERIMENTO	M3T-1	M3T-2	M3T-3	M3T-4	M3T-5
TIEMPO DE REACCIÓN (min)	25	50	75	100	120
CONVERSIÓN DE 1,2-EPOXIOCTANO (%)	9,8	13,9	16,4	18,4	18,8
TOF (mol epóxido convertido/mol Al·h)	98,4	69,7	54,8	46,1	39,2
DISTRIBUCIÓN MOLAR DE PRODUCTOS (%)					
2-Octanona	2,3	2,6	2,5	2,5	2,6
Octanal	37,4	41,8	40,9	44,0	45,4
3-Octen-1-ol	4,2	4,1	3,7	3,8	3,6
cis-3-Octen-1-ol	2,6	2,5	2,3	2,3	2,1
2-Octen-1-ol	34,0	34,3	31,8	32,1	30,4
1,4-Epoxioctano	6,0	4,9	4,3	4,2	4,3
1,2-Octanodiol	11,0	8,4	12,9	9,5	10,0
(2-oct-2-eniloxi)-octan-1-ol	2,5	1,4	1,6	1,6	1,6

Tabla 7.10. Isomerización de 1,2-epoxioctano sobre Al-MCM-41 (6). Influencia del tiempo de reacción.

CONDICIONES DE REACCIÓN	
Catalizador/1,2-epoxioctano (p/p): 0,04 Disolvente/1,2-epoxioctano (p/p): 20 Disolvente: Tolueno	Masa de 1,2-epoxioctano (g): 2,5 Temperatura de reacción (ºC): 120 Catalizador: Al-MCM-41 (6) Si/Al (mol/mol) = 101

EXPERIMENTO	M6T-1	M6T-2	M6T-3	M6T-4	M6T-5
TIEMPO DE REACCIÓN (min)	25	50	75	100	120
CONVERSIÓN DE 1,2-EPOXIOCTANO (%)	10,2	22,1	22,4	25,5	28,4
TOF (mol epóxido convertido/mol Al·h)	284,4	308,5	208,5	178,4	165,5
DISTRIBUCIÓN MOLAR DE PRODUCTOS (%)					
2-Octanona	2,4	2,2	2,6	2,7	2,8
Octanal	29,4	28,4	32,3	33,1	33,6
3-Octen-1-ol	3,2	3,0	2,8	2,6	2,7
cis-3-Octen-1-ol	1,9	1,7	1,5	1,4	1,5
2-Octen-1-ol	23,7	24,8	22,5	21,9	24,2
1,4-Epoxioctano	6,1	4,0	3,9	3,6	3,4
1,2-Octanodiol	29,7	32,0	30,9	31,2	28,2
(2-oct-2-eniloxi)-octan-1-ol	3,6	3,9	3,5	3,5	3,6

Tabla 7.11. Estudio de las variables de operación.
Diseño factorial a dos niveles.

CONDICIONES DE REACCIÓN	
Masa de 1,2-epoxioctano (g): 1 Temperatura de reacción (ºC): 120 Tiempo de reacción (h): 2	Disolvente: Tolueno Catalizador: Al-MCM-41 (3) Si/Al (mol/mol) = 36

EXPERIMENTO	DFE-1	DFE-2	DFE-3	DFE-4
VARIABLES DE OPERACIÓN				
Catalizador/1,2-epoxioctano (p/p)	0,02	0,02	0,08	0,08
Disolvente/1,2-epoxioctano (p/p)	10	40	10	40
CONVERSIÓN DE 1,2-EPOXIOCTANO (%)	13,7	11,2	12,2	39,3
TOF (mol epóxido convertido/mol Al·h)	57,6	45,8	12,9	47,3
DISTRIBUCIÓN MOLAR DE PRODUCTOS (%)				
2-Octanona	3,5	2,6	3,8	3,8
Octanal	44,8	32,8	38,7	45,9
3-Octen-1-ol	3,9	3,5	2,3	2,1
cis-3-Octen-1-ol	2,4	3,9	1,3	2,0
2-Octen-1-ol	30,6	23,4	30,9	29,2
1,4-Epoxioctano	4,3	4,7	4,4	2,9
1,2-Octanodiol	9,8	26,8	17,0	12,3
(2-oct-2-eniloxi)-octan-1-ol	0,7	2,3	1,6	1,8

Tabla 7.11. (Continuación)

CONDICIONES DE REACCIÓN	
Masa de 1,2-epoxioctano (g): 1 Temperatura de reacción (ºC): 120 Tiempo de reacción (h): 2	Disolvente: Tolueno Catalizador: Al-MCM-41 (3) Si/Al (mol/mol) = 36

EXPERIMENTO	DFE-5	DFE-6	DFE-7	DFE-8
VARIABLES DE OPERACIÓN				
Catalizador/1,2-epoxioctano (p/p)	0,04	0,04	0,04	0,04
Disolvente/1,2-epoxioctano (p/p)	20	20	20	20
CONVERSIÓN DE 1,2-EPOXIOCTANO (%)	26,6	24,8	24,2	22,1
TOF (mol epóxido convertido/mol Al·h)	55,0	56,1	52,0	48,2
DISTRIBUCIÓN MOLAR DE PRODUCTOS (%)				
2-Octanona	2,6	2,8	2,2	3,0
Octanal	38,8	41,2	40,7	40,1
3-Octen-1-ol	3,8	3,7	3,6	3,2
cis-3-Octen-1-ol	2,2	2,2	1,6	1,9
2-Octen-1-ol	32,4	31,9	31,3	30,9
1,4-Epoxioctano	3,2	3,1	3,1	3,3
1,2-Octanodiol	15,6	13,5	16,5	16,0
(2-oct-2-eniloxi)-octan-1-ol	1,4	1,6	1,0	1,6

Tabla 7.12. Estudio de las variables de operación.
Diseño factorial compuesto.

CONDICIONES DE REACCIÓN	
Masa de 1,2-epoxioctano (g): 1 Temperatura de reacción (ºC): 120 Tiempo de reacción (h): 2	Disolvente: Tolueno Catalizador: Al-MCM-41 (3) Si/Al (mol/mol) = 36

EXPERIMENTO	DFA-1	DFA-2	DFA-3	DFA-4
VARIABLES DE OPERACIÓN				
Catalizador/1,2-epoxioctano (p/p)	0,02	0,08	0,05	0,05
Disolvente/1,2-epoxioctano (p/p)	25	25	10	40
CONVERSIÓN DE 1,2-EPOXIOCTANO (%)	13,2	29,5	15,4	27,4
TOF (mol epóxido convertido/mol Al·h)	56,8	31,9	33,4	61,3
DISTRIBUCIÓN MOLAR DE PRODUCTOS (%)				
2-Octanona	2,5	3,0	4,0	2,3
Octanal	36,4	41,8	40,5	40,9
3-Octen-1-ol	3,4	3,9	3,8	2,7
cis-3-Octen-1-ol	1,9	2,1	2,3	2,2
2-Octen-1-ol	30,9	33,5	34,7	30,1
1,4-Epoxioctano	3,8	2,5	3,0	4,2
1,2-Octanodiol	19,5	11,7	10,4	15,3
(2-oct-2-eniloxi)-octan-1-ol	1,6	1,5	1,3	2,3

Tabla 7.13. Isomerización de 1,2-epoxioctano sobre Al-MCM-41 a 90ºC. Influencia del tiempo de reacción.

CONDICIONES DE REACCIÓN	
Catalizador/1,2-epoxioctano (p/p): 0,08 Disolvente/1,2-epoxioctano (p/p): 40 Disolvente: Tolueno	Masa de 1,2-epoxioctano (g): 1,25 Temperatura de reacción (ºC): 90 Catalizador: Al-MCM-41 (3) Si/Al (mol/mol) = 36

EXPERIMENTO	T90-1	T90-2	T90-3	T90-4	T90-5
TIEMPO DE REACCIÓN (min)	25	50	75	100	120
CONVERSIÓN DE 1,2-EPOXIOCTANO (%)	6,7	7,3	9,7	13,3	13,2
DISTRIBUCIÓN MOLAR DE PRODUCTOS (%)					
2-Octanona	1,8	2,0	2,0	1,9	1,9
Octanal	32,3	36,5	34,9	33,4	32,7
3-Octen-1-ol	4,4	5,0	4,4	4,4	4,5
cis-3-Octen-1-ol	4,4	4,7	4,1	4,2	4,3
2-Octen-1-ol	33,3	33,6	31,0	33,2	34,9
1,4-Epoxioctano	5,3	5,1	4,0	3,5	3,6
1,2-Octanodiol	15,8	10,5	17,5	17,4	16,4
(2-oct-2-eniloxi)-octan-1-ol	2,7	2,6	2,1	2,0	1,7

Tabla 7.14. Isomerización de 1,2-epoxioctano sobre Al-MCM-41 a 120ºC. Influencia del tiempo de reacción.

CONDICIONES DE REACCIÓN	
Catalizador/1,2-epoxioctano (p/p): 0,08 Disolvente/1,2-epoxioctano (p/p): 40 Disolvente: Tolueno	Masa de 1,2-epoxioctano (g): 1,25 Temperatura de reacción (ºC): 120 Catalizador: Al-MCM-41 (3) Si/Al (mol/mol) = 36

EXPERIMENTO	T120-1	T120-2	T120-3	T120-4	T120-5
TIEMPO DE REACCIÓN (min)	25	50	75	100	120
CONVERSIÓN DE 1,2-EPOXIOCTANO (%)	20,0	29,4	34,1	35,7	38,8
DISTRIBUCIÓN MOLAR DE PRODUCTOS (%)					
2-Octanona	2,0	2,5	2,6	2,7	2,6
Octanal	37,4	45,2	47,5	46,4	47,0
3-Octen-1-ol	4,2	0,4	1,0	0,8	0,8
cis-3-Octen-1-ol	2,5	2,3	2,2	2,1	2,2
2-Octen-1-ol	32,8	32,5	31,1	30,4	31,2
1,4-Epoxioctano	10,9	8,7	3,8	3,8	3,7
1,2-Octanodiol	8,1	6,6	10,4	12,6	11,2
(2-oct-2-eniloxi)-octan-1-ol	2,1	1,8	1,4	1,2	1,3

Tabla 7.15. Isomerización de 1,2-epoxioctano sobre Al-MCM-41 a 150ºC. Influencia del tiempo de reacción.

CONDICIONES DE REACCIÓN	
Catalizador/1,2-epoxioctano (p/p): 0,08 Disolvente/1,2-epoxioctano (p/p): 40 Disolvente: Tolueno	Masa de 1,2-epoxioctano (g): 1,25 Temperatura de reacción (ºC): 150 Catalizador: Al-MCM-41 (3) Si/Al (mol/mol) = 36

EXPERIMENTO	T150-1	T150-2	T150-3	T150-4	T150-5
TIEMPO DE REACCIÓN (min)	25	50	75	100	120
CONVERSIÓN DE 1,2-EPOXIOCTANO (%)	40,1	51,5	63,1	68,3	74,8
DISTRIBUCIÓN MOLAR DE PRODUCTOS (%)					
2-Octanona	2,5	2,4	2,4	2,4	2,6
Octanal	43,0	41,9	42,4	43,8	43,4
3-Octen-1-ol	5,1	4,9	4,8	4,6	4,9
cis-3-Octen-1-ol	3,0	3,1	3,1	3,1	3,3
2-Octen-1-ol	38,8	38,1	37,0	35,9	36,9
1,4-Epoxioctano	0,0	2,8	3,5	2,8	2,7
1,2-Octanodiol	6,2	5,2	5,3	6,0	4,8
(2-oct-2-eniloxi)-octan-1-ol	1,4	1,6	1,5	1,4	1,4

Tabla 7.16. Isomerización de 1,2-epoxioctano sobre Al-MCM-41 a 180ºC. Influencia del tiempo de reacción.

CONDICIONES DE REACCIÓN	
Catalizador/1,2-epoxioctano (p/p): 0,08 Disolvente/1,2-epoxioctano (p/p): 40 Disolvente: Tolueno	Masa de 1,2-epoxioctano (g): 1,25 Temperatura de reacción (ºC): 180 Catalizador: Al-MCM-41 (3) Si/Al (mol/mol) = 36

EXPERIMENTO	T180-1	T180-2	T180-3	T180-4	T180-5
TIEMPO DE REACCIÓN (min)	25	50	75	100	120
CONVERSIÓN DE 1,2-EPOXIOCTANO (%)	81,0	88,8	96,8	99,2	99,8
DISTRIBUCIÓN MOLAR DE PRODUCTOS (%)					
2-Octanona	2,7	2,8	2,8	3,2	3,3
Octanal	51,5	51,8	49,8	55,0	55,7
3-Octen-1-ol	5,5	5,5	5,0	5,1	4,7
cis-3-Octen-1-ol	3,8	3,9	3,6	3,8	3,2
2-Octen-1-ol	17,5	14,1	7,4	4,2	2,1
1,4-Epoxioctano	5,8	6,0	6,2	7,4	7,8
1,2-Octanodiol	3,5	3,1	2,6	3,1	3,2
(2-oct-2-eniloxi)-octan-1-ol	9,7	12,8	22,6	18,2	20,0

7.3.2 Isomerización de 1,2-epoxipentano sobre Al-MCM-41: cálculo de un experimento completo y tablas de resultados

A modo de ejemplo se describen los cálculos realizados en el experimento **PEN-2** de la Tabla 7.20 de los resultados experimentales.

Las condiciones de operación del e.nsayo fueron las siguientes:

Masa inicial de 1,2-epoxipentano:	1,0262 g
Disolvente:	Tolueno
Masa de tolueno:	20,879 g
Catalizador:	Al-MCM-41
Relación molar Si/Al:	36
Masa de catalizador:	0,0448 g
Temperatura de reacción:	120ºC
Tiempo de reacción:	2 h

Una vez finalizada la reacción, se pesa el producto final de reacción y se prepara un vial con una determinada cantidad de muestra (aproximadamente 1 gramo) a la que se le añade una cantidad fija de patrón externo (aproximadamente 0,05 g):

Producto final de reacción:	21,5054 g
Muestra analizada:	1,2934 g
Acetonitrilo (Patrón Externo):	0,0523 g

Seguidamente se analiza por cromatografía de gases la muestra preparada, calculándose la composición porcentual en peso y molar de cada uno de los compuestos de la muestra analizada libre de disolvente mediante los respectivos calibrados cromatográficos (Apartado 7.2.2), tal y como se muestra en las Tablas 7.17 y 7.18.

Tabla 7.17. Análisis cromatográfico de la mezcla de reacción.

Compuesto	Unidades de área	Relación áreas Compuesto/P.E.	Relación másica Compuesto/P.E.
1,2-Epoxipentano	262626	1,538	1,075
2-Pentanona	673	0,004	0,003
Pentanal	23160	0,136	0,114
3-Penten-1-ol	676	0,004	0,003
cis-3-Penten-1-ol	2319	0,014	0,010
2-Penten-1-ol	995	0,006	0,004
1,2-Pentanodiol	1979	0,012	0,011
Acetonitrilo (P.E.)	170782	-	-

Tabla 7.18. Composición porcentual en peso y molar de la mezcla de reacción.

Compuesto	mg	(% peso)	(% mol)
1,2-Epoxipentano	56,23	88,08	88,22
2-Pentanona	0,14	0,22	0,22
Pentanal	5,97	9,36	9,37
3-Penten-1-ol	0,15	0,24	0,24
cis-3-Penten-1-ol	0,53	0,83	0,83
2-Penten-1-ol	0,23	0,36	0,36
1,2-Pentanodiol	0,58	0,91	0,76

Una vez determinada la composición molar de la mezcla de reacción libre de disolvente se puede calcular la distribución molar de los productos de reacción derivados de la isomerización de 1,2-epoxipentano, tal y como se muestra en la Tabla 7.19.

Tabla 7.19. Distribución molar del producto final de reacción.

Compuesto	Global (% mol)	Productos (% mol)
1,2-Epoxipentano	88,2	-
2-Pentanona	0,2	1,8
Pentanal	9,4	79,6
3-Penten-1-ol	0,2	2,1
cis-3-Penten-1-ol	0,8	7,1
2-Penten-1-ol	0,4	3,0
1,2-Pentanodiol	0,8	6,4

7.3.2.1 Determinación de los parámetros de reacción

El programa de cálculo para la determinación de los parámetros de reacción se realizó con el programa informático Excel 2002 para Windows XP de Microsoft.

a) Conversión de 1,2-epoxipentano

Tomando como base de cálculo 100 moles de 1,2-epoxipentano, se define la conversión como:

$$X_{1,2-\text{EPOXIPENTANO}} = \frac{\text{Moles de 1,2-Epoxipentano reaccionados}}{\text{Moles de 1,2-Epoxipentano alimentados}} \cdot 100$$

$$X_{1,2-\text{EPOXIPENTANO}} = \frac{100 - 88,2}{100} \cdot 100 = 11,8\%$$

b) Actividad por centro ácido (TOF)

La actividad por centro ácido de los catalizadores utilizados en la reacción de isomerización de 1,2-epoxipentano se ha definido como moles de epóxido reaccionado por mol de centro activo y hora (TOF: "Turnover Frequency"). Para el caso concreto del catalizador utilizado en el experimento **PEN-2** (material mesoestructurado Al-MCM-41 con relación molar Si/Al de 36), se expresará como:

$$\text{TOF} = \frac{\text{Moles de 1,2-Epoxipentano reaccionados}}{\text{Mol de Al} \cdot \text{h}}.$$

Si se determinan los valores de:

Moles de 1,2-epoxipentano reaccionados = $X_{1,2\text{-EPOXIPENTANO}}$ · moles iniciales 1,2-epoxipentano
Moles de 1,2-epoxipentano reaccionados = 0,118 · (1,0262/86) = **$1,41 \cdot 10^{-3}$**

Moles de aluminio en Al-MCM-41 = gramos de catalizador · % Al (peso) / PM_{Al}
Moles de aluminio en Al-MCM-41 = 0,0448 · 0,0122 / 26,982 = **$2,03 \cdot 10^{-5}$**

De esta forma la actividad por centro ácido del catalizador Al-MCM-41 se determina como:

$$\text{TOF} = \frac{1,41 \cdot 10^{-3}}{2,03 \cdot 10^{-5} \cdot 2} = 34,8 \ \text{h}^{-1}$$

c) Cálculo del error: balance másico global

Para determinar los posibles errores experimentales y de cálculo cometidos se realizó un balance másico global, de tal forma que se define el error total del ensayo como:

$$\text{Error}(\%) = \frac{\left|\text{Masa inicial de 1,2-Epoxipentano - Masa total de productos de reacción}\right|}{\text{Masa inicial de 1,2-Epoxipentano}} \cdot 100$$

$$\text{Error}(\%) = \frac{|1,0262 - 1,0615|}{1,0262} \cdot 100 = 3,4\%$$

En la Tabla 7.20 se recogen los resultados experimentales obtenidos en las reacciones de isomerización de 1,2-epoxipentano sobre materiales mesoestructurados Al-MCM-41 con diferente contenido en aluminio, indicándose la relación molar Si/Al de los catalizadores, las condiciones de operación, la distribución molar de productos, así como los parámetros de reacción de cada una de ellas.

Tabla 7.20. Isomerización de 1,2-epoxipentano sobre Al-MCM-41. Influencia de la relación molar Si/Al.

CONDICIONES DE REACCIÓN	
Catalizador/1,2-epoxipentano (p/p): 0,04 Disolvente/1,2-epoxipentano (p/p): 20 Disolvente: Tolueno	Masa de 1,2-epoxipentano (g): 1 Temperatura de reacción (ºC): 120 Tiempo de reacción (h): 2

EXPERIMENTO	PEN-0	PEN-1	PEN-2	PEN-3
CATALIZADOR	Sin catalizador	Al-MCM-41 (1)	Al-MCM-41 (3)	Al-MCM-41 (6)
Método de preparación		Sol-gel	Sol-gel	Sol-gel
Si/Al (mol/mol)		15	36	101
CONVERSIÓN DE 1,2-EPOXIPENTANO (%)	0,2	1,3	11,8	46,7
TOF (mol epóxido convertido/mol Al·h)	-	2,0	34,8	454,0
DISTRIBUCIÓN MOLAR DE PRODUCTOS (%)				
2-Pentanona	6,9	1,0	1,8	8,9
Pentanal	57,7	68,5	79,6	69,8
3-Penten-1-ol	4,4	5,5	2,1	3,0
cis-3-Penten-1-ol	12,9	15,1	7,1	9,6
2-Penten-1-ol	5,8	7,0	3,0	3,9
1,2-Pentanodiol	12,3	2,9	6,4	4,8

7.3.3 Isomerización de 2-metil-2,3-epoxibutano sobre Al-MCM-41: cálculo de un experimento completo y tablas de resultados

A modo de ejemplo se describen los cálculos realizados en el experimento **BUT-1** de la Tabla 7.24 de los resultados experimentales.

Las condiciones de operación del ensayo fueron las siguientes:

Masa inicial de 2-metil-2,3-epoxibutano:	1,0872 g
Disolvente:	Tolueno
Masa de tolueno:	20,815 g
Catalizador:	Al-MCM-41
Relación molar Si/Al:	15
Masa de catalizador:	0,0490 g
Temperatura de reacción:	120ºC
Tiempo de reacción:	2 h

Una vez finalizada la reacción, se pesa el producto final de reacción y se prepara un vial con una determinada cantidad de muestra (aproximadamente 1 gramo) a la que se le añade una cantidad fija de patrón externo (aproximadamente 0,05 g):

Producto final de reacción:	21,4122 g
Muestra analizada:	1,0969 g
Acetonitrilo (Patrón Externo):	0,0418 g

Seguidamente se analiza por cromatografía de gases la muestra preparada, calculándose la composición porcentual en peso y molar de cada uno de los compuestos de la muestra analizada libre de disolvente mediante los respectivos calibrados cromatográficos (Apartado 7.2.3), tal y como se muestra en las Tablas 7.21 y 7.22.

Tabla 7.21. Análisis cromatográfico de la mezcla de reacción.

Compuesto	Unidades de área	Relación áreas Compuesto/P.E.	Relación másica Compuesto/P.E.
2-Metil-2,3-epoxibutano	4288	0,020	0,013
Metilisopropilcetona	310562	1,467	0,928
2,2-Dimetilpropanal	95963	0,453	0,317
Isopreno	22725	0,107	0,043
Acetonitrilo (P.E.)	211771	-	-

Tabla 7.22. Composición porcentual en peso y molar de la mezcla de reacción.

Compuesto	mg	(% peso)	(% mol)
2-Metil-2,3-epoxibutano	0,548	1,01	1,00
Metilisopropilcetona	38,797	71,34	70,72
2,2-Dimetilpropanal	13,229	24,33	24,11
Isopreno	1,807	3,32	4,17

Una vez determinada la composición molar de la mezcla de reacción libre de disolvente se puede calcular la distribución molar de los productos de reacción derivados de la isomerización de 2-metil-2,3-epoxibutano, tal y como se muestra en la Tabla 7.23.

Tabla 7.23. Distribución molar del producto final de reacción.

Compuesto	Global (% mol)	Productos (% mol)
2-Metil-2,3-epoxibutano	1,0	-
Metilisopropilcetona	70,7	71,4
2,2-Dimetilpropanal	24,1	24,4
Isopreno	4,2	4,2

7.3.3.1 Determinación de los parámetros de reacción

El programa de cálculo para la determinación de los parámetros de reacción se realizó con el programa informático Excel 2002 para Windows XP de Microsoft.

a) Conversión de 2-metil-2,3-epoxibutano

Tomando como base de cálculo 100 moles de 2-metil-2,3-epoxibutano, se define la conversión como:

$$X_{2-\text{METIL}-2,3-\text{EPOXIBUTANO}} = \frac{\text{Moles de 2-Metil-2,3-epoxibutano reaccionados}}{\text{Moles de 2-Metil-2,3-epoxibutano alimentados}} \cdot 100$$

$$X_{2-\text{METIL}-2,3-\text{EPOXIBUTANO}} = \frac{100 - 1,0}{100} \cdot 100 = 99,0\%$$

b) Actividad por centro ácido (TOF)

La actividad por centro ácido de los catalizadores utilizados en la reacción de isomerización de 2-metil-2,3-epoxibutano se ha definido como moles de epóxido reaccionado por mol de centro activo y hora (TOF: "Turnover Frequency"). Para el caso concreto del catalizador utilizado en el experimento **BUT-1** (material mesoestructurado Al-MCM-41 con relación molar Si/Al de 15), se expresará como:

$$\text{TOF} = \frac{\text{Moles de 2-Metil-2,3-epoxibutano reaccionados}}{\text{Mol de Al} \cdot \text{h}}.$$

Si se determinan los valores de:

Moles de 2-metil-2,3-epoxibutano reaccionados = $X_{2\text{-METIL-2,3-EPOXIBUTANO}}$ · moles iniciales 2-metil-2,3-epoxibutano
Moles de 2-metil-2,3-epoxibutano reaccionados = 0,99 · (1,0872/86) = **$1{,}25 \cdot 10^{-2}$**

Moles de aluminio en Al-MCM-41 = gramos de catalizador · % Al (peso) / PM_{Al}
Moles de aluminio en Al-MCM-41 = 0,049 · 0,0277 / 26,982 = **$5{,}03 \cdot 10^{-5}$**

De esta forma la actividad por centro ácido del catalizador Al-MCM-41 se determina como:

$$\text{TOF} = \frac{1{,}25 \cdot 10^{-2}}{5{,}03 \cdot 10^{-5} \cdot 2} = 124{,}2 \ \text{h}^{-1}$$

c) Cálculo del error: balance másico global

Para determinar los posibles errores experimentales y de cálculo cometidos se realizó un balance másico global, de tal forma que se define el error total del ensayo como:

$$\text{Error}(\%) = \frac{\left|\text{Masa inicial de 2-Metil-2,3-epoxibutano - Masa total de productos de reacción}\right|}{\text{Masa inicial de 2-Metil-2,3-epoxibutano}} \cdot 100$$

$$\text{Error}(\%) = \frac{|1{,}0872 - 1{,}0525|}{1{,}0872} \cdot 100 = 3{,}2\%$$

En la Tabla 7.24 se recogen los resultados experimentales obtenidos en las reacciones de isomerización de 2-metil-2,3-epoxibutano sobre materiales mesoestructurados Al-MCM-41 con diferente contenido en aluminio, indicándose la relación molar Si/Al de los catalizadores, las condiciones de operación, la distribución molar de productos, así como los parámetros de reacción de cada una de ellas.

Tabla 7.24. Isomerización de 2-metil-2,3-epoxibutano sobre Al-MCM-41. Influencia de la relación molar Si/Al.

CONDICIONES DE REACCIÓN	
Catalizador/2-metil-2,3-epoxibutano (p/p): 0,04 Disolvente/2-metil-2,3-epoxibutano (p/p): 20 Disolvente: Tolueno	Masa de 2-metil-2,3-epoxibutano (g): 1 Temperatura de reacción (ºC): 120 Tiempo de reacción (h): 2

EXPERIMENTO	BUT-0	BUT-1	BUT-2	BUT-3
CATALIZADOR	Sin catalizador	Al-MCM-41 (1)	Al-MCM-41 (3)	Al-MCM-41 (6)
Método de preparación		Sol-gel	Sol-gel	Sol-gel
Si/Al (mol/mol)		15	36	101

CONVERSIÓN DE 2-METIL-2,3-EPOXIBUTANO (%)	1,0	99,0	99,0	98,8
TOF (mol epóxido convertido/mol Al·h)	-	124,2	304,1	960,5

DISTRIBUCIÓN MOLAR DE PRODUCTOS (%)				
Metilisopropilcetona	55,5	71,4	75,2	58,5
2,2-Dimetilpropanal	0,0	24,4	22,9	39,9
Isopreno	44,5	4,2	1,9	1,6

7.3.4 Isomerización de óxido de estireno sobre Al-MCM-41: cálculo de un experimento completo y tablas de resultados

A modo de ejemplo se describen los cálculos realizados en el experimento **EST-3** de la Tabla 7.28 de los resultados experimentales.

Las condiciones de operación del ensayo fueron las siguientes:

Masa inicial de óxido de estireno:	1,0942 g
Disolvente:	Tolueno
Masa de tolueno:	20,713 g
Catalizador:	Al-MCM-41
Relación molar Si/Al:	101
Masa de catalizador:	0,0402 g
Temperatura de reacción:	120 °C
Tiempo de reacción:	2 h

Una vez finalizada la reacción, se pesa el producto final de reacción y se prepara un vial con una determinada cantidad de muestra (aproximadamente 1 gramo) a la que se le añade una cantidad fija de patrón externo (aproximadamente 0,05 g):

Producto final de reacción:	21,4072 g
Muestra analizada:	1,1178 g
Acetonitrilo (Patrón Externo):	0,0535 g

Seguidamente se analiza por cromatografía de gases la muestra preparada, calculándose la composición porcentual en peso y molar de cada uno de los compuestos de la muestra analizada libre de disolvente mediante los respectivos calibrados cromatográficos (Apartado 7.2.4), tal y como se muestra en las Tablas 7.25 y 7.26.

Tabla 7.25. Análisis cromatográfico de la mezcla de reacción.

Compuesto	Unidades de área	Relación áreas Compuesto/P.E.	Relación másica Compuesto/P.E.
Óxido de estireno	2460	0,012	0,008
Fenilacetaldehído	421621	2,002	1,013
Benzaldehído	2717	0,013	0,007
Acetofenona	0	0,000	0,000
Acetonitrilo (P.E.)	210589	-	-

Tabla 7.26. Composición porcentual en peso y molar de la mezcla de reacción.

Compuesto	mg	(% peso)	(% mol)
Óxido de estireno	0,425	0,77	0,77
Fenilacetaldehído	54,210	98,55	98,46
Benzaldehído	0,376	0,68	0,77
Acetofenona	0,000	0,00	0,00

Una vez determinada la composición molar de la mezcla de reacción libre de disolvente se puede calcular la distribución molar de los productos de reacción derivados de la isomerización de óxido de estireno, tal y como se muestra en la Tabla 7.27.

Tabla 7.27. Distribución molar del producto final de reacción.

Compuesto	Global (% mol)	Productos (% mol)
Óxido de estireno	0,8	-
Fenilacetaldehído	98,5	99,2
Benzaldehído	0,8	0,8
Acetofenona	0,0	0,0

7.3.4.1 Determinación de los parámetros de reacción

El programa de cálculo para la determinación de los parámetros de reacción se realizó con el programa informático Excel 2002 para Windows XP de Microsoft.

a) Conversión de óxido de estireno

Tomando como base de cálculo 100 moles de óxido de estireno, se define la conversión como:

$$X_{\text{ÓXIDO DE ESTIRENO}} = \frac{\text{Moles de Óxido de estireno reaccionados}}{\text{Moles de Óxido de estireno alimentados}} \cdot 100$$

$$X_{\text{ÓXIDO DE ESTIRENO}} = \frac{100 - 0{,}8}{100} \cdot 100 = 99{,}2\%$$

b) Actividad por centro ácido (TOF)

La actividad por centro ácido de los catalizadores utilizados en la reacción de isomerización de óxido de estireno se ha definido como moles de epóxido reaccionado por mol de centro activo y hora (TOF: "Turnover Frequency"). Para el caso concreto del catalizador utilizado en el experimento **EST-3** (material mesoestructurado Al-MCM-41 con relación molar Si/Al de 101), se expresará como:

$$\text{TOF} = \frac{\text{Moles de Óxido de estireno reaccionados}}{\text{Mol de Al} \cdot \text{h}}.$$

Si se determinan los valores de:

Moles de óxido de estireno reaccionados = $X_{\text{ÓXIDO DE ESTIRENO}}$ · moles iniciales óxido de estireno
Moles de óxido de estireno reaccionados = 0,992 · (1,0942/120) = **$0{,}90 \cdot 10^{-2}$**

Moles de aluminio en Al-MCM-41 = gramos de catalizador · % Al (peso) / PM_{Al}
Moles de aluminio en Al-MCM-41 = 0,0402 · 0,0044 / 26,982 = **$6{,}56 \cdot 10^{-6}$**

De esta forma la actividad por centro ácido del catalizador Al-MCM-41 se determina como:

$$\text{TOF} = \frac{0{,}90 \cdot 10^{-2}}{6{,}56 \cdot 10^{-6} \cdot 2} = 689{,}9 \ \text{h}^{-1}$$

c) Cálculo del error: balance másico global

Para determinar los posibles errores experimentales y de cálculo cometidos se realizó un balance másico global, de tal forma que se define el error total del ensayo como:

$$\text{Error}(\%) = \frac{\left|\text{Masa inicial de Óxido de estireno - Masa total de productos de reacción}\right|}{\text{Masa inicial de Óxido de estireno}} \cdot 100$$

$$\text{Error}(\%) = \frac{\left|1{,}0942 - 1{,}0535\right|}{1{,}0942} \cdot 100 = 3{,}7\%$$

En la Tabla 7.28 se recogen los resultados experimentales obtenidos en las reacciones de isomerización de óxido de estireno sobre materiales mesoestructurados Al-MCM-41 con diferente contenido en aluminio, indicándose la relación molar Si/Al de los catalizadores, las condiciones de operación, la distribución molar de productos, así como los parámetros de reacción de cada una de ellas.

Tabla 7.28. Isomerización de óxido de estireno sobre Al-MCM-41. Influencia de la relación molar Si/Al.

CONDICIONES DE REACCIÓN	
Catalizador/óxido de estireno (p/p): 0,04 Disolvente/óxido de estireno (p/p): 20 Disolvente: Tolueno	Masa de óxido de estireno (g): 1 Temperatura de reacción (ºC): 120 Tiempo de reacción (h): 2

EXPERIMENTO	EST-0	EST-1	EST-2	EST-3
CATALIZADOR	Sin catalizador	Al-MCM-41 (1)	Al-MCM-41 (3)	Al-MCM-41 (6)
Método de preparación		Sol-gel	Sol-gel	Sol-gel
Si/Al (mol/mol)		15	36	101
CONVERSIÓN DE ÓXIDO DE ESTIRENO (%)	14,0	99,4	99,8	99,2
TOF (mol epóxido convertido/mol Al·h)	-	97,3	209,8	689,9
DISTRIBUCIÓN MOLAR DE PRODUCTOS (%)				
Fenilacetaldehído	92,9	97,6	99,0	99,2
Benzaldehído	7,1	2,4	1,0	0,8
Acetofenona	0,0	0,0	0,0	0,0

7.3.5 Isomerización de óxido de isoforona sobre Al-MCM-41: cálculo de un experimento completo y tablas de resultados

A modo de ejemplo se describen los cálculos realizados en el experimento **ISO-2** de la Tabla 7.32 de los resultados experimentales.

Las condiciones de operación del ensayo fueron las siguientes:

Masa inicial de óxido de isoforona:	1,1821 g
Disolvente:	Tolueno
Masa de tolueno:	20,421 g
Catalizador:	Al-MCM-41
Relación molar Si/Al:	36
Masa de catalizador:	0,0432 g
Temperatura de reacción:	120 °C
Tiempo de reacción:	2 h

Una vez finalizada la reacción, se pesa el producto final de reacción y se prepara un vial con una determinada cantidad de muestra (aproximadamente 1 gramo) a la que se le añade una cantidad fija de patrón externo (aproximadamente 0,05 g):

Producto final de reacción:	21,0035 g
Muestra analizada:	1,1278 g
Acetonitrilo (Patrón Externo):	0,0450 g

Seguidamente se analiza por cromatografía de gases la muestra preparada, calculándose la composición porcentual en peso y molar de cada uno de los compuestos de la muestra analizada libre de disolvente mediante los respectivos calibrados cromatográficos (Apartado 7.2.5), tal y como se muestra en las Tablas 7.29 y 7.30.

Tabla 7.29. Análisis cromatográfico de la mezcla de reacción.

Compuesto	Unidades de área	Relación áreas Compuesto/P.E.	Relación másica Compuesto/P.E.
Óxido de isoforona	42899	0,233	0,177
2-Formil-2,4,4-trimetilciclopentanona	234184	1,269	0,966
3,5,5-Trimetil-1,2-ciclohexanodiona	45845	0,248	0,210
2,4,4-Trimetilciclopentanona	10523	0,052	0,034
Acetonitrilo (P.E.)	184479	-	-

Tabla 7.30. Composición porcentual en peso y molar de la mezcla de reacción.

Compuesto	mg	(% peso)	(% mol)
Óxido de isoforona	7,962	12,76	12,69
2-Formil-2,4,4-trimetilciclopentanona	43,466	69,67	69,29
3,5,5-Trimetil-1,2-ciclohexanodiona	9,432	15,12	15,04
2,4,4-Trimetilciclopentanona	1,530	2,45	2,98

Una vez determinada la composición molar de la mezcla de reacción libre de disolvente se puede calcular la distribución molar de los productos de reacción derivados de la isomerización de óxido de isoforona, tal y como se muestra en la Tabla 7.31.

Tabla 7.31. Distribución molar del producto final de reacción.

Compuesto	Global (% mol)	Productos (% mol)
Óxido de isoforona	12,7	-
2-Formil-2,4,4-trimetilciclopentanona	69,3	79,4
3,5,5-Trimetil-1,2-ciclohexanodiona	15,0	17,2
2,4,4-Trimetilciclopentanona	3,0	3,4

7.3.5.1 Determinación de los parámetros de reacción

El programa de cálculo para la determinación de los parámetros de reacción se realizó con el programa informático Excel 2002 para Windows XP de Microsoft.

a) Conversión de óxido de isoforona

Tomando como base de cálculo 100 moles de óxido de isoforona, se define la conversión como:

$$X_{\text{ÓXIDO DE ISOFORONA}} = \frac{\text{Moles de Óxido de isoforona reaccionados}}{\text{Moles de Óxido de isoforona alimentados}} \cdot 100$$

$$X_{\text{ÓXIDO DE ISOFORONA}} = \frac{100 - 12{,}7}{100} \cdot 100 = 87{,}3\%$$

b) Actividad por centro ácido (TOF)

La actividad por centro ácido de los catalizadores utilizados en la reacción de isomerización de óxido de isoforona se ha definido como moles de epóxido reaccionado por mol de centro activo y hora (TOF: "Turnover Frequency"). Para el caso concreto del catalizador utilizado en el experimento **ISO-2** (material mesoestructurado Al-MCM-41 con relación molar Si/Al de 36), se expresará como:

$$\text{TOF} = \frac{\text{Moles de Óxido de isoforona reaccionados}}{\text{Mol de Al} \cdot \text{h}}.$$

Si se determinan los valores de:

Moles de óxido de isoforona reaccionados = $X_{\text{ÓXIDO DE ISOFORONA}}$ · moles iniciales óxido de isoforona
Moles de óxido de isoforona reaccionados = 0,873 · (1,1821/154) = **$6{,}70 \cdot 10^{-3}$**

Moles de aluminio en Al-MCM-41 = gramos de catalizador · % Al (peso) / PM_{Al}
Moles de aluminio en Al-MCM-41 = 0,0432 · 0,0122 / 26,982 = **$1{,}95 \cdot 10^{-5}$**

De esta forma la actividad por centro ácido del catalizador Al-MCM-41 se determina como:

$$\text{TOF} = \frac{6{,}70 \cdot 10^{-3}}{1{,}95 \cdot 10^{-5} \cdot 2} = 171{,}5 \ \text{h}^{-1}$$

c) Cálculo del error: balance másico global

Para determinar los posibles errores experimentales y de cálculo cometidos se realizó un balance másico global, de tal forma que se define el error total del ensayo como:

$$\text{Error}(\%) = \frac{\left|\text{Masa inicial de Óxido de isoforona - Masa total de productos de reacción}\right|}{\text{Masa inicial de Óxido de isoforona}} \cdot 100$$

$$\text{Error}(\%) = \frac{|1{,}1821 - 1{,}1619|}{1{,}1821} \cdot 100 = 1{,}7\%$$

En la Tabla 7.32 se recogen los resultados experimentales obtenidos en las reacciones de isomerización de óxido de isoforna sobre materiales mesoestructurados Al-MCM-41 con diferente contenido en aluminio, indicándose la relación molar Si/Al de los catalizadores, las condiciones de operación, la distribución molar de productos, así como los parámetros de reacción de cada una de ellas.

Tabla 7.32. Isomerización de óxido de isoforona sobre Al-MCM-41. Influencia de la relación molar Si/Al.

CONDICIONES DE REACCIÓN	
Catalizador/óxido de isoforona (p/p): 0,04 Disolvente/óxido de isoforona (p/p): 20 Disolvente: Tolueno	Masa de óxido de isoforona (g): 1 Temperatura de reacción (ºC): 120 Tiempo de reacción (h): 2

EXPERIMENTO	ISO-0	ISO-1	ISO-2	ISO-3
CATALIZADOR	Sin catalizador	Al-MCM-41 (1)	Al-MCM-41 (3)	Al-MCM-41 (6)
Método de preparación		Sol-gel	Sol-gel	Sol-gel
Si/Al (mol/mol)		15	36	101
CONVERSIÓN DE ÓXIDO DE ISOFORONA (%)	1,6	51,2	87,3	44,6
TOF (mol epóxido convertido/mol Al·h)	-	36,3	171,5	227,9
DISTRIBUCIÓN MOLAR DE PRODUCTOS (%)				
2-Formil-2,4,4-trimetilciclopentanona	100,0	76,0	79,4	69,7
3,5,5-Trimetil-1,2-ciclohexanodiona	0,0	24,0	17,2	16,9
2,4,4-Trimetilciclopentanona	0,0	0,0	3,4	13,4

7.4 Diseño factorial de experimentos

La investigación de fenómenos físicos o químicos implica, generalmente, el estudio de una serie de variables independientes (*factores*) que influyen significativamente sobre el proceso. Dependiendo de los niveles adoptados por cada una de estas variables se obtienen unos resultados que se denominan *respuesta*. En la mayoría de las ocasiones, el objeto de la investigación será el conocimiento de las influencias de los distintos factores sobre la respuesta.

La relación existente entre las variables independientes controlables o factores y la respuesta se puede representar matemáticamente mediante una función (Box y Wilson, 1951):

$$y = f(x_1, x_2, x_3, \ldots, x_k) \qquad \text{[Ecuación 7.24]}$$

donde y es la función y $x_1, x_2, x_3, \ldots, x_k$ los k factores o variables independientes. Se puede suponer que, en la región estudiada, la función está representada por un polinomio de orden d:

$$y = a_0 + \sum_{i=1}^{k} a_1 \cdot x_1 + \sum_{i=1}^{k} a_{11} \cdot x_1^2 + \sum_{i=1}^{k}\sum_{j=1}^{k} a_{1j} \cdot x_1 \cdot x_j + \sum_{i=1}^{k} a_{111} \cdot x_1^3 + \cdots \qquad \text{[Ecuación 7.25]}$$

Este tipo de funciones se denominan *superficies de respuesta*. Si sólo consta de términos con factores individuales la superficie de respuesta corresponde a un plano, por lo que existiría una única dirección de máximo crecimiento de la respuesta. Si la ecuación [7.25] incluyera productos de factores la forma sería de "silla de montar" con un punto de inflexión. Al incluir términos cuadráticos puede presentar máximos o mínimos y, por lo tanto, permiten determinar unos valores concretos de los factores que conducen a una respuesta óptima.

En definitiva, el objetivo de la investigación será obtener una superficie de respuesta que ajuste los datos experimentales y permita determinar las condiciones de las variables independientes que hacen que la respuesta adquiera un valor considerado óptimo (Costa y col., 1981).

El *diseño factorial de experimentos* es un conjunto de técnicas estadísticas utilizadas en el estudio de la relación entre una o más respuestas y un conjunto de factores donde el objetivo es optimizar las respuestas. Dicha metodología se realiza mediante una experimentación secuencial, esto es, la aproximación a la región de interés se realiza de forma iterativa utilizando diseños cada vez más complejos que dependen de la información que se obtiene en cada etapa.

Un diseño factorial de experimentos supone una planificación previa a la experimentación propiamente dicha. Para ello, es necesario realizar un estudio de las variables que influyen en el proceso, del intervalo permitido para cada una de las mismas y de la respuesta o respuestas que se deben medir para referir el estudio a éstas últimas. Supone fijar unos *niveles* (valores) para las variables independientes organizando los experimentos de manera que combinen dichos niveles de todas las formas posibles, permitiendo conocer simultáneamente qué efecto tienen k factores sobre una respuesta y descubrir si interaccionan

entre ellos. Por tanto, el diseño de experimentos se plantea de forma que se varían simultáneamente varios factores pero se evita que se cambien siempre en la misma dirección. Al no haber factores correlacionados se evitan experimentos redundantes. Además, los experimentos se complementan de tal modo que la información buscada se obtiene combinando las repuestas de todos ellos. Esto permite obtener la información con el mínimo número de experimentos y con la menor incertidumbre posible.

El análisis de la influencia de las distintas variables sobre las respuestas, en los distintos experimentos planificados mediante un diseño factorial de experimentos ,permite obtener la superficie de respuesta objetivo reduciendo estadísticamente los resultados a una función de regresión de tipo polinómico, como la ecuación [7.25] que relaciona las respuestas con las variables independientes ensayadas (Box y col., 1999; Peña, 2002).

El empleo del diseño factorial presenta las siguientes ventajas:

- Todos los resultados que se obtienen se emplean en el cálculo de las influencias de todas las variables, obteniendo valores medios de dichas influencias para todos los intervalos estudiados de las variables.
- Se obtiene información sobre posibles interacciones entre variables independientes.
- Obliga al investigador a realizar un estudio previo para considerar todas las variables independientes que pueden influir sobre la variable dependiente.
- Se consigue una valoración estadística de las conclusiones, obteniéndose una estimación del nivel de confianza de las mismas. De esta manera, se evita llegar a conclusiones sin garantía. Además, se puede realizar fácilmente la optimización de la respuesta utilizando el modelo matemático obtenido.

La realización de un diseño factorial completo en el que se ensayan *n* variables independientes a *m* niveles requiere un mínimo número de experimentos *N*, tal que:

$$N = m^n \qquad \text{[Ecuación 7.26]}$$

mientras que el número de grados de libertad será:

$$g = N - 1 = m^n - 1 \qquad \text{[Ecuación 7.27]}$$

El planteamiento de un diseño factorial permite planificar la investigación por etapas, de modo que partiendo de un diseño factorial reducido podemos, según sea preciso, incrementar su tamaño inicial. Los diseños más sencillos que se utilizan son los diseños factoriales a dos niveles que, posteriormente, pueden ampliarse a más niveles o completar mediante otro diseño en estrella, formando un diseño factorial completo.

7.4.1 Diseño factorial a dos niveles

Los diseños factoriales a dos niveles constituyen el tipo de diseño factorial más utilizado, y suelen expresarse como *"diseños 2^n"*, donde *n* es el número de variables a estudiar. Entre las principales razones que motivan su utilización se encuentran las siguientes:

- Requieren relativamente pocos experimentos.
- Aunque no resulten apropiados para estudiar amplios intervalos de cada variable, proporcionan suficiente información para planificar los siguientes experimentos.
- Pueden ampliarse con facilidad hasta diseños factoriales completos.

Este tipo de diseños se realiza a dos niveles, uno superior (+1) y otro inferior (-1), que permiten estimar dos tipos de efectos:

- Las influencias de cada una de las variables estudiadas.
- Las interacciones entre variables (expresadas como productos entre las variables afectadas).

Se dice que existe interacción entre dos o más variables independientes (x, y, z, ...) cuando la diferencia entre las respuestas obtenidas en dos niveles de cada una de ellas (x) es distinta según cuales sean los niveles ensayados de las otras variables independientes.

Las interacciones incluyen las influencias que pueden atribuirse a la no linealidad de la función que relaciona las variables independientes. Entre las posibles causas de esta no linealidad se encuentran la influencia de otras variables no incluidas en el diseño o el haber tomado niveles de ensayo demasiado amplios, así como la existencia de fuertes efectos de curvatura.

En la presente investigación se planteó el estudio de las variables de operación de la reacción de isomerización de 1,2-epoxioctano sobre el material Al-MCM-41 mediante un diseño factorial de experimentos 2^2, considerando como variables significativas:

- Relación másica catalizador/epóxido (X)
- Relación másica disolvente/epóxido (Y)

Junto con los factores objeto de estudio fue necesario fijar los intervalos de operación (niveles) más convenientes para cada uno de ellos, en función de la permisividad del equipo utilizado (reactor autoclave) y de los resultados obtenidos en experimentos previos. Los intervalos de operación establecidos para cada uno de los factores son los que se muestran en la Tabla 7.33.

Tabla 7.33. Intervalos estudiados en el diseño factorial 2^2.

Factores	Nivel superior (+1)	Nivel inferior (-1)
Relación másica catalizador/epóxido (X)	0,08	0,02
Relación másica disolvente/epóxido (Y)	40	10

De esta forma, el diseño factorial de experimentos 2^2 propuesto permite estudiar la influencia de los factores indicados sobre una o varias variables respuesta (conversión de 1,2-epoxioctano, selectividad a octanal, etc.), así como si existe interacción entre ellas. Además, los resultados obtenidos se utilizarán para obtener las correspondientes superficies de respuesta que permitan seleccionar las condiciones de reacción que proporcionen máximos valores de actividad catalítica y selectividad a octanal y octenoles.

7.4.1.1 Matriz de experimentos

De acuerdo con los diseños factoriales ortogonales a dos niveles (Box y col., 1999; Peña, 2002) y teniendo en cuenta los intervalos previamente seleccionados, se realizaron ocho experimentos, cuatro de ellos según un diseño factorial 2^2 y cuatro replicaciones del punto central (relación másica catalizador/epóxido=0,05 y relación másica disolvente/epóxido=25), con el objeto de poder determinar el error experimental y medir la curvatura.

En la Figura 7.6 se muestra la representación geométrica del diseño, mientras que la Tabla 7.34 recoge la matriz de experimentos realizados junto con los valores obtenidos de cada una de las variables respuesta (Tabla 7.11 del apartado 7.3). Puesto que el objetivo del diseño de experimentos es determinar las condiciones de reacción óptimas para maximizar la actividad catalítica y la selectividad a productos de interés, se eligieron como variables respuesta la conversión de epóxido ($X_{1,2\text{-epoxioctano}}$) y la actividad por centro ácido del catalizador (TOF), así como las selectividades a octanal, octenoles, 1,2-octanodiol y resto de productos de reacción ($S_{Octanal}$, $S_{Octenoles}$, S_{Diol}, S_{Otros}). Antes de llevar a cabo los experimentos, se comprobó que todos eran factibles, de tal forma que no fue necesario reemplazar ninguno de los ensayos propuestos en el diseño inicial.

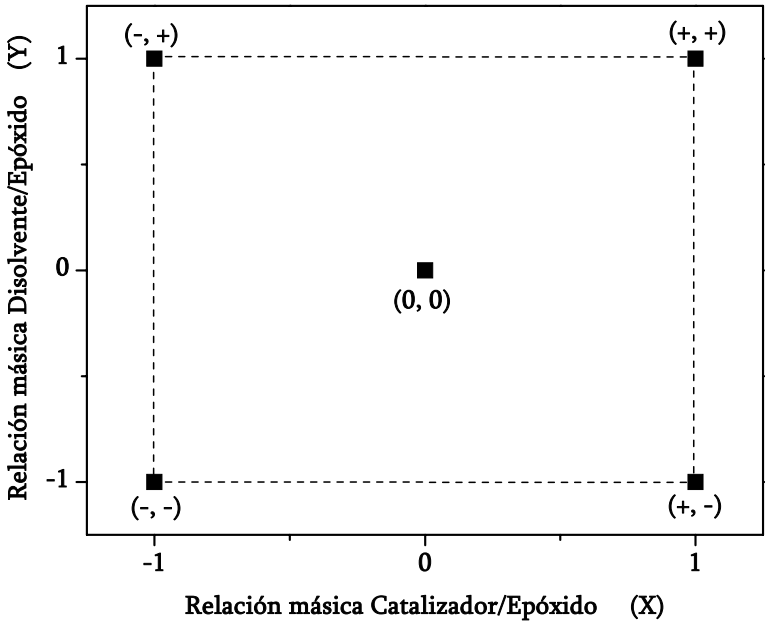


Figura 7.6. Representación geométrica del diseño factorial 2^2.

Tabla 7.34. Diseño factorial a dos niveles.
Matriz de experimentos y valores de las variables respuestas.

Experimento	Catalizador/Epóxido		Disolvente/Epóxido		$X_{1,2\text{-Epoxioctano}}$ (%)	TOF[a]
	Relación Másica	X	Relación másica	Y		
1	0,02	-1	10	-1	13,7	57,6
2	0,02	-1	40	+1	11,2	45,8
3	0,08	+1	10	-1	12,2	12,9
4	0,08	+1	40	+1	39,3	47,3
5	0,05	0	25	0	26,6	55,0
6	0,05	0	25	0	24,8	56,1
7	0,05	0	25	0	24,2	52,0
8	0,05	0	25	0	22,1	48,2

[a]mol epóxido convertido/mol Al·h

Tabla 7.34 (Continuación)

Experimento	Catalizador/Epóxido		Disolvente/Epóxido		Selectividades (%)			
	Relación másica	X	Relación másica	Y	(1)	(2+3)	(4)	(5+6+7)
1	0,02	-1	10	-1	44,8	36,9	9,8	8,5
2	0,02	-1	40	+1	32,8	30,8	26,8	9,6
3	0,08	+1	10	-1	38,7	34,5	17,0	9,8
4	0,08	+1	40	+1	45,9	33,3	12,3	8,5
5	0,05	0	25	0	38,8	38,4	15,6	7,2
6	0,05	0	25	0	41,2	37,8	13,5	7,5
7	0,05	0	25	0	40,7	36,5	16,5	6,3
8	0,05	0	25	0	40,1	36,0	16,0	7,9

(1): Octanal; (2): 3-octen-1-ol + cis-3-octen-1-ol; (3): 2-octen-1-ol; (4): 1,2-octanodiol; (5): 2-octanona; (6): 1,4-epoxioctano; (7) (2-oct-2-eniloxi)-octan-1-ol

7.4.1.2 Modelo polinómico de primer grado

Una vez que se han realizado los experimentos planteados en el diseño factorial 2^2 será necesario ajustar los resultados obtenidos a un modelo matemático que nos permita expresar, de forma numérica, la relación entre los factores estudiados y las respuestas obtenidas. La expresión final que defina al modelo matemático dependerá del número de factores que tengan influencia significativa sobre cada respuesta, así como del número de niveles ensayado para cada uno de los factores. El modelo sólo será valido entre los niveles elegidos para los factores y, una vez hallado, podrá derivarse o analizarse gráficamente mediante una superficie de respuesta, con el objeto de maximizar o minimizar la respuesta, según convenga en cada caso.

El diseño factorial 2^2 se denomina también *diseño de primer orden* porque permite ajustar y comprobar eficientemente si un modelo polinómico de primer grado (ecuación [7.28]) es adecuado para la representación de los datos experimentales obtenidos. Por tanto, mediante el correspondiente ajuste de los resultados mostrados es la Tabla 7.34 a la ecuación [7.28] se obtendrán modelos matemáticos que permitan expresar cada una de las variables respuesta obtenidas (Z) en función de los factores estudiados (X, Y).

$$Z = a_0 + a_1 \cdot X + a_2 \cdot Y + a_3 \cdot X \cdot Y \qquad \text{[Ecuación 7.28]}$$

El ajuste de los datos experimentales al modelo de primer orden propuesto puede realizarse mediante la tabla de signos que define al diseño factorial. La tabla de signos se construye asignando a cada uno de los factores, así como, a las posibles interacciones de los

mismos, el signo que tienen en el experimento correspondiente. En la Tabla 7.35 se muestran las respuestas de los ocho experimentos realizados y los factores e interacciones estudiados con sus signos correspondientes.

Tabla 7.35. Tabla de signos del diseño factorial 2^2.

$\bar{Z}$	X	Y	X·Y	$X_{1,2\text{-epox}}$	TOF	$S_{Octanal}$	$S_{Octenoles}$	S_{Diol}	S_{Otros}
+1	-1	-1	+1	13,7	57,6	44,8	36,9	9,8	8,5
+1	-1	+1	-1	11,2	45,8	32,8	30,8	26,8	9,6
+1	+1	-1	-1	12,2	12,9	38,7	34,5	17,0	9,8
+1	+1	+1	+1	39,3	47,3	45,9	33,3	12,3	8,5
+1	0	0	0	26,6	55,0	38,8	38,4	15,6	7,2
+1	0	0	0	24,8	56,1	41,2	37,8	12,5	8,5
+1	0	0	0	24,2	52,0	40,7	36,5	16,5	6,3
+1	0	0	0	22,1	48,2	40,1	36,0	16,0	7,9

A partir de la tabla de signos mostrada en la Tabla 7.35 pueden obtenerse las ecuaciones polinómicas de las variables respuesta ajustando los datos experimentales mediante un método de regresión no lineal que implica el siguiente cálculo matricial:

$$\begin{bmatrix} Z_1 \\ Z_2 \\ Z_3 \\ Z_4 \\ Z_5 \\ Z_6 \\ Z_7 \\ Z_8 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} +1 & -1 & -1 & +1 \\ +1 & -1 & +1 & -1 \\ +1 & +1 & -1 & -1 \\ +1 & +1 & +1 & +1 \\ +1 & 0 & 0 & 0 \\ +1 & 0 & 0 & 0 \\ +1 & 0 & 0 & 0 \\ +1 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} a_0 \\ a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{bmatrix}$$

Las ecuaciones obtenidas para cada una de las variables respuesta han sido las siguientes:

$$X_{1,2\text{-Epoxioctano}} = 21{,}76 + 6{,}65 \cdot X + 6{,}15 \cdot Y + 7{,}40 \cdot X \cdot Y \qquad \text{[Ecuación 7.29]}$$

$$TOF = 46{,}86 - 10{,}80 \cdot X + 5{,}65 \cdot Y + 11{,}55 \cdot X \cdot Y \qquad \text{[Ecuación 7.30]}$$

$$S_{Octanal} = 40{,}38 + 1{,}75 \cdot X - 1{,}22 \cdot Y + 4{,}80 \cdot X \cdot Y \qquad \text{[Ecuación 7.31]}$$

$$S_{Octenoles} = 35{,}53 - 0{,}025 \cdot X - 1{,}83 \cdot Y + 1{,}23 \cdot X \cdot Y \qquad \text{[Ecuación 7.32]}$$

$$S_{1,2\text{-Octanodiol}} = 15{,}81 - 1{,}83 \cdot X + 3{,}08 \cdot Y - 5{,}43 \cdot X \cdot Y \qquad \text{[Ecuación 7.33]}$$

$$S_{Otros} = 8{,}3 + 0{,}05 \cdot X - 0{,}05 \cdot Y - 0{,}60 \cdot X \cdot Y \qquad \text{[Ecuación 7.34]}$$

donde X e Y representan los indicadores de nivel, +1 para el superior y -1 para el inferior, de las variables relación másica catalizador/epóxido y disolvente/epóxido, respectivamente, de acuerdo con la nomenclatura de la Tabla 7.33.

7.4.1.3 Cálculo de las influencias de los factores e interacciones y significación de los efectos

Para juzgar si los modelos lineales obtenidos son adecuados en el rango de valores definido por el diseño 2^2, es necesario determinar las influencias de las variables estudiadas y, posteriormente, llevar a cabo pruebas de significación que permitan establecer el intervalo de confianza de cada una de ellas.

El cálculo de las influencias o efectos de cada factor (I), así como de la correspondiente interacción, queda definido por la variación media obtenida en la respuesta al variar el factor correspondiente entre los niveles superior e inferior de experimentación. Por tanto, para un factor determinado (X), la influencia ejercida por él mismo se encuentra establecida por la ecuación [7.35]:

$$I_X = \frac{\sum Z_{X(+)} - \sum Z_{X(-)}}{N/2} \qquad \text{[Ecuación 7.35]}$$

donde los términos del numerador denotan la suma de las respuestas obtenidas cuando el factor X está en los niveles superior (+) e inferior (-), respectivamente, y siendo N el número de experimentos correspondientes al diseño factorial. De la misma manera, se pueden calcular las influencias correspondientes a las interacciones de orden n.

En la Tabla 7.36 se indican los valores medios ($\overline{Z}$) y las influencias de los factores estudiados (I_X, I_Y) y de su interacción ($I_{X\cdot Y}$) para cada una de las variables respuesta seleccionadas.

Tabla 7.36. Influencia de las variables y de su interacción.

Influencia	$X_{1,2\text{-EPOX}}$	TOF	$S_{OCTANAL}$	$S_{OCTENOLES}$	S_{DIOL}	S_{OTROS}
$\overline{Z}$	19,1	40,9	40,5	33,9	16,5	9,1
I_X	13,3	-21,6	3,5	0,03	-3,7	0,1
I_Y	12,3	11,3	-2,4	-3,6	6,2	-0,1
I_{XY}	14,8	23,1	9,6	2,4	-10,9	-1,2

Una vez calculadas las distintas influencias es necesario realizar un *análisis de significación* de cada una de ellas, con objeto de determinar si realmente resultan significativas o únicamente son consecuencia del error experimental. Existen diferentes métodos para poder realizar el análisis de significación de efectos de un diseño factorial, pero todos ellos parten de la determinación de la desviación típica (s) o la varianza (s^2) como una medida indirecta del error experimental. En diseños factoriales a dos niveles suele utilizarse la replicación de experimentos en el punto central del diseño, realizando posteriormente el análisis estadístico de la significación de cada factor mediante el denominado *test t de Student* (Box y col., 1999). La aplicación de este criterio estadístico de significación requiere, en primer lugar, el cálculo de los valores medios de las variables respuesta a partir de las r replicaciones del punto central ($\overline{Z}_{PC}$).

Posteriormente, a partir de las respuestas ($Z_{PC,i}$) obtenidas en dichas replicaciones se obtiene la desviación estándar que determinará el error experimental cometido:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{r}\left(Z_{PC,i} - \overline{Z}_{PC}\right)}{r-1}} \qquad \text{[Ecuación 7.36]}$$

Seguidamente, se establece el grado de confianza de las variables, siendo un 95% el valor más utilizado en la Industria Química. A continuación, se fija el valor del parámetro t de Student correspondiente al nivel de confianza elegido y r-1 grados de libertad. Para dicha confianza y tres grados de libertad (cuatro replicaciones en el punto central), el parámetro t de Student tiene un valor de 3,182. Finalmente, el intervalo de confianza (I.C.) de cada una de las variables respuesta se determina mediante la ecuación [7.37]:

$$\text{I.C.} = \pm\frac{t \cdot s}{\sqrt{r}} \qquad \text{[Ecuación 7.37]}$$

En la Tabla 7.37 se muestran los valores de las medias, desviaciones estándar e intervalos de confianza obtenidos para cada una de las variables respuesta a partir de las cuatro replicaciones del punto central realizadas.

Tabla 7.37. Parámetros estadísticos de significación de efectos.

Variables respuestas	$\overline{Z}_{PC}$	s	I.C.
$X_{1,2\text{-Epoxioctano}}$	24,4	1,8	± 2,9
TOF	52,8	3,5	± 5,6
$S_{Octanal}$	40,2	1,1	± 1,7
$S_{Octenoles}$	37,2	1,1	± 1,8
$S_{1,2\text{-Octanodiol}}$	15,2	1,8	± 2,9
S_{Otros}	7,5	0,9	± 1,5

El intervalo de confianza define el error que afecta a las influencias obtenidas por lo que establece un intervalo centrado en el valor obtenido para cada influencia de amplitud ± I.C., es decir, Influencia ± I.C. Si el valor de cero está incluido en dicho intervalo, el efecto se considera no significativo y la variación observada se atribuye al error experimental. En caso contrario, la influencia o interacción si se consideraría significativa. Por tanto, para determinar la significación de las influencias calculadas es necesario comparar el efecto de cada una de ellas sobre las variables respuesta con su intervalo de confianza. En la Tabla 7.38 se indican los resultados obtenidos en las pruebas de significación de las variables e interacciones para las distintas variables respuesta obtenidas.

Tabla 7.38. Pruebas de significación de las variables respuesta.

Variable respuesta: $X_{1,2\text{-Epoxioctano}}$ s = 1,8 I.C. = ± 2,9		
Influencia		Test t
Variable o Interacción	Efecto	Efecto > I.C.
X	13,3	Si
Y	12,3	Si
X·Y	14,8	Si

Variable respuesta: TOF s = 3,5 I.C. = ± 5,6		
Influencia		Test t
Variable o Interacción	Efecto	Efecto > I.C.
X	-21,6	Si
Y	11,3	Si
X·Y	23,1	Si

Variable respuesta: $S_{Octanal}$ s = 1,1 I.C. = ± 1,7		
Influencia		Test t
Variable o Interacción	Efecto	Efecto > I.C.
X	3,5	Si
Y	-2,4	Si
X·Y	9,6	Si

Variable respuesta: $S_{Octenoles}$ s = 1,1 I.C. = ± 1,8		
Influencia		Test t
Variable o Interacción	Efecto	Efecto > I.C.
X	0,03	No
Y	-3,6	Si
X·Y	2,4	Si

Variable respuesta: $S_{1,2\text{-Octanodiol}}$ s = 1,8 I.C. = ± 2,9		
Influencia		Test t
Variable o Interacción	Efecto	Efecto > I.C.
X	-3,7	Si
Y	6,2	Si
X·Y	-10,9	Si

Variable respuesta: S_{Otros} s = 0,9 I.C. = ± 1,5		
Influencia		Test t
Variable o Interacción	Efecto	Efecto > I.C.
X	0,1	No
Y	-0,1	No
X·Y	-1,2	No

Del estudio de la significación de las variables e interacciones para las variables respuesta, se deducen las influencias significativas con un grado de confianza superior al 95%:

- Conversión de 1,2-epoxioctano: ambas variables, relación másica catalizador/epóxido y disolvente/epóxido, así como la interacción de las mismas, influyen de manera positiva en la conversión de 1,2-epoxioctano. El hecho de que la interacción de las variables sea significativa implica que los efectos observados con cada una de ellas no se pueden interpretar de forma separada, sino que será necesario recurrir a una interpretación conjunta.

- Actividad por centro ácido (TOF): son significativas las dos variables y su interacción pero, mientras que el aumento de la cantidad de catalizador posee un efecto negativo sobre la actividad por centro ácido, el incremento de la relación másica disolvente/epóxido y la interacción de ambas variables poseen un efecto positivo.

- Selectividad a octanal: poseen influencia significativa las dos variables y su interacción siendo el efecto de la influencia de la relación másica disolvente/epóxido negativo y el resto positivos.

- Selectividad a octenoles: el test de significación indica que sólo tienen influencia significativa sobre la selectividad a octenoles la variable relación másica disolvente/epóxido y la interacción de las dos variables respuesta. El hecho de que la interacción de ambas variables sea significativa puede ser un indicio de que la relación másica catalizador/epóxido también posea cierta influencia, a pesar de que el test de significación indique lo contrario. A partir de los resultados mostrados en la Tabla 7.34 puede determinarse que cuando la relación molar disolvente/epóxido es igual a 10 el incremento de la relación másica catalizador/epóxido implica una disminución de la selectividad a octenoles del 2,4%, mientras que si la relación másica disolvente/epóxido es 40, un aumento de la cantidad de catalizador supone un incremento de la selectividad a octenoles del 2,5%. Por tanto, los dos efectos son relevantes, ya que su valor es superior al intervalo de confianza de esta variable (± 1,8) pero, al ser contrarios, el efecto principal, que es un promedio de ambos, resulta ser un valor despreciable (0,03). Por tanto, podemos indicar que en el caso de la selectividad a octenoles las dos variables consideradas en el diseño de experimentos y su interacción son significativas.

- Selectividad a 1,2-octanodiol: la influencia de las dos variables y de su interacción son significativas, mostrando un efecto positivo la variable relación másica disolvente/epóxido y un efecto negativo el resto de influencias.

- Selectividad a 2-octanona + 1,4-epoxioctano + (2-oct-2-eniloxi)-octan-1-ol: ninguna de las dos variables ni su interacción poseen una influencia significativa, por lo que puede concluirse que independientemente del valor de las relaciones másicas

catalizador/epóxido y disolvente/epóxido la selectividad al resto de productos de reacción se mantiene constante en un valor medio de 8,3%.

7.4.1.4 Efecto de curvatura

Una vez determinada la significación de cada una de las variables y de su interacción, otra comprobación de adecuación de los modelos lineales obtenidos (ecuaciones [7.29-7.34]) en el rango de valores definido por el diseño experimental es la determinación de la posible existencia de curvatura. Si el diseño se hallara situado en una zona cóncava o convexa, lo que indicaría la presencia de un máximo o un mínimo, el modelo lineal (plano) no sería adecuado para todos los valores posibles de las variables, por lo que habría que recurrir a un modelo polinómico de segundo orden.

El *efecto de curvatura* se define como la diferencia entre la media de las replicaciones del punto central ($\overline{Z}_{PC}$) y la media de todos los ensayos factoriales ($\overline{Z}$):

$$\text{Curvatura (C)} = \overline{Z}_{PC} - \overline{Z} \qquad \text{[Ecuación 7.38]}$$

Para estudiar la significación del efecto de curvatura suele emplearse el *test de significación de Student*, calculando el error que, para el nivel de confianza elegido, afecta a la curvatura obtenida:

$$\text{Curvatura (C)} \pm t \cdot s\sqrt{\frac{1}{N} + \frac{1}{r}} \qquad \text{[Ecuación 7.39]}$$

donde N es el número de ensayos del diseño factorial y r el de replicaciones del punto central.

En la Tabla 7.39 se presentan los resultados obtenidos en el cálculo de la curvatura: valor medio de las funciones objetivos en el diseño y en el punto central, desviación estándar del error experimental y curvatura e intervalo de confianza para una probabilidad superior al 95% con un valor del parámetro t de Student de 3,182 (tres grados de libertad).

Tabla 7.39. Efecto de curvatura e intervalo de confianza.

Variable respuesta	$\overline{Z}$	$\overline{Z}_{pc}$	s	Curvatura ± $t \cdot s\sqrt{1/N + 1/r}$	Efecto de curvatura
$X_{1,2\text{-Epoxioctano}}$	19,1	24,4	1,8	5,3 ± 4,1	Si
TOF	40,9	52,8	3,5	11,9 ± 7,9	Si
$S_{Octanal}$	40,5	40,2	1,1	-0,4 ± 2,4	No
$S_{Octenoles}$	33,9	37,2	1,1	3,3 ± 2,6	Si
$S_{1,2\text{-Octanodiol}}$	16,5	15,2	1,8	-1,3 ± 4,1	No
S_{Otros}	9,1	7,5	0,9	-1,6 ± 2,1	No

Dado que el valor de cero no está incluido en los intervalos obtenidos para las variables que definen la actividad catalítica, es decir, conversión de 1,2-epoxioctano y actividad por centro ácido (TOF) y para la selectividad a octenoles, puede concluirse que existe un marcado efecto de curvatura en dichas variables. Por tanto, no resultará aconsejable el empleo de un modelo lineal para determinar las influencias de estas variables respuesta, sino que es preciso ampliar el diseño factorial para poder determinar ecuaciones polinómicas no lineales que incluyan las influencias correspondientes a los términos cuadráticos.

Por otro lado, la inexistencia de curvatura en las variables respuesta selectividad a octanal y 1,2-octanodiol indica que los modelos lineales obtenidos (ecuaciones [7.31] y [7.33], respectivamente) sí representan de forma adecuada la variación que sufren ambas variables en todos los valores posibles de las relaciones másicas catalizador/epóxido y disolvente/epóxido dentro del dominio experimental estudiado. A su vez, el que la variable respuesta S_{OTROS} no presente efecto de curvatura confirma de nuevo que no se produce variación de la misma dentro del dominio experimental manteniéndose en un valor constante de aproximadamente 8,3%.

No obstante, resulta destacable el hecho de que de las cuatro variables respuesta de selectividad a productos consideradas sólo exista efecto de curvatura en una de ellas ($S_{OCTENOLES}$), ya que, al estar relacionadas todas ellas cabría esperar que o bien ninguna presentara efecto de curvatura o bien existiera curvatura en al menos dos variables de forma que se complementaran. La explicación a este hecho puede deberse a que la variable respuesta S_{OTROS} engloba la suma de selectividades a 2-octanona, 1,4-epoxioctano y (2-oct-2-eniloxi)-octan-1-ol, de tal forma que, a pesar de que dicha variable se mantenga constante en el dominio experimental ensayado, en los resultados experimentales mostrados en la Tabla 7.11 puede apreciarse que se producen variaciones de dichas selectividades que podrían dar lugar al efecto de curvatura de la variable $S_{OCTENOLES}$.

7.4.2 Diseño factorial compuesto: modelo polinómico de segundo grado

Como se ha indicado anteriormente, al resultar significativo el efecto de curvatura para tres de las funciones objetivo ($X_{1,2\text{-EPOXIOCTANO}}$, TOF y $S_{OCTENOLES}$), es necesario ampliar el diseño factorial con el objeto de poder comprobar si un modelo polinómico de segundo grado representa correctamente las influencias de los factores estudiados sobre dichas funciones.

Los términos cuadráticos del modelo polinómico de segundo grado se obtienen completando el diseño a dos niveles con un *diseño en estrella*, lo que constituye un *diseño factorial compuesto*. De acuerdo con estos diseños, deben realizarse una serie de cuatro experimentos complementarios a una distancia ± α del punto central. El valor de α que dimensiona el diseño en estrella viene fijado por el diseño ortogonal de dos variables y puede oscilar entre 1 y $2^{n/4}$, siendo n el número de factores (Murphy, 1977). Para este caso particular los experimentos adicionales a realizar en el diseño compuesto se llevaron a cabo con un valor de α igual a 1 (Figura 7.7).

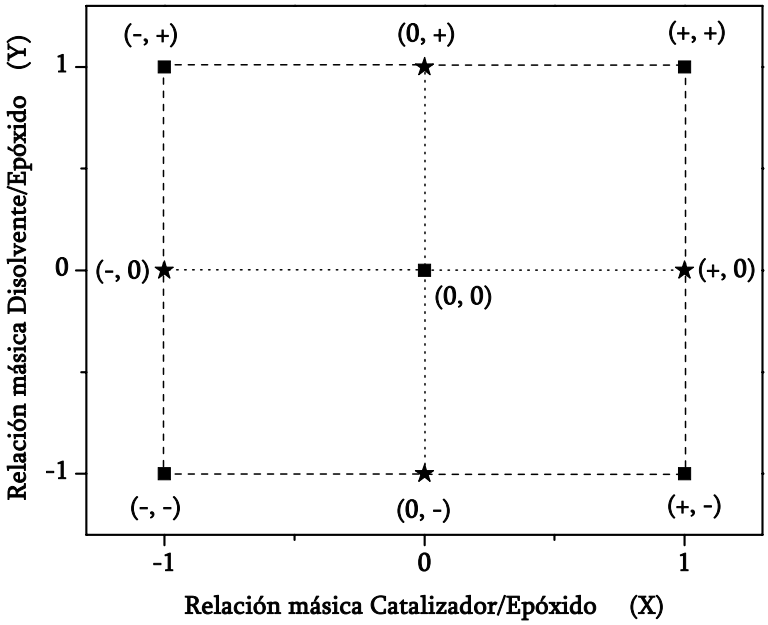


Figura 7.7. Representación geométrica del diseño factorial compuesto.

La Tabla 7.40 recoge la matriz de los experimentos adicionales llevados a cabo para ampliar el diseño factorial 2^2 mostrado en el apartado 7.4.1, junto con los valores obtenidos de las variables respuesta que presentan efecto de curvatura ($X_{1,2\text{-Epoxioctano}}$, TOF y $S_{\text{Octenoles}}$).

Tabla 7.40. Diseño factorial compuesto.
Matriz de experimentos y valores de las variables respuesta.

Experimento	Catalizador/Epóxido		Disolvente/Epóxido		$X_{\text{Epóxido}}$ (%)	TOF[a]	$S_{\text{Octenoles}}$ (%)
	Relación Másica	X	Relación Másica	Y			
9	0,02	-1	25	0	13,2	56,8	36,2
10	0,08	+1	25	0	29,5	31,9	39,5
11	0,05	0	10	-1	15,4	33,4	40,8
12	0,05	0	40	+1	27,4	61,3	35,0

[a]mol epóxido convertido/mol Al·h

Los resultados mostrados en la Tabla 7.40 junto con los obtenidos en el diseño factorial a dos niveles (Tabla 7.34) constituyen el diseño factorial compuesto que permitirá realizar el ajuste de los datos experimentales a un modelo polinómico de segundo grado (ecuación [7.40]) con el objeto de obtener una buena representación matemática de las variables respuesta (Z) en función de los factores estudiados (X, Y).

$$Z = a_0 + a_1 \cdot X + a_2 \cdot Y + a_3 \cdot X^2 + a_4 \cdot Y^2 + a_5 \cdot X \cdot Y \qquad \text{[Ecuación 7.1]}$$

El ajuste de los datos experimentales al modelo polinómico de segundo grado propuesto puede realizarse a partir de la tabla de signos del diseño factorial compuesto mostrada en la Tabla 7.41. En ella se muestran las respuestas de los doce experimentos realizados y las variables e interacciones estudiadas con sus correspondientes signos.

Tabla 7.41. Tabla de signos del diseño factorial compuesto.

$\bar{Z}$	X	Y	X^2	Y^2	X·Y	$X_{1,2\text{-EPOX}}$	TOF	$S_{OCTENOLES}$
+1	-1	-1	+1	+1	+1	13,7	57,6	36,9
+1	-1	+1	+1	+1	-1	11,2	45,8	30,8
+1	+1	-1	+1	+1	-1	12,2	12,9	34,5
+1	+1	+1	+1	+1	+1	39,3	47,3	33,3
+1	0	0	0	0	0	26,6	55,0	38,4
+1	0	0	0	0	0	24,8	56,1	37,8
+1	0	0	0	0	0	24,2	52,0	36,5
+1	0	0	0	0	0	22,1	48,2	36,0
+1	-1	0	+1	0	0	13,2	56,8	36,2
+1	+1	0	+1	0	0	29,5	31,9	39,5
+1	0	-1	0	+1	0	15,4	33,4	40,8
+1	0	+1	0	+1	0	27,4	61,3	35,0

La tabla de signos mostrada en la Tabla 7.41 permite obtener las ecuaciones polinómicas de segundo grado de las variables respuesta ajustando los datos experimentales mediante un método de regresión no lineal que implica el siguiente cálculo matricial:

$$\begin{bmatrix} Z_1 \\ Z_2 \\ Z_3 \\ Z_4 \\ Z_5 \\ Z_6 \\ Z_7 \\ Z_8 \\ Z_9 \\ Z_{10} \\ Z_{11} \\ Z_{12} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} +1 & -1 & -1 & +1 & +1 & +1 \\ +1 & -1 & +1 & +1 & +1 & -1 \\ +1 & +1 & -1 & +1 & +1 & -1 \\ +1 & +1 & +1 & +1 & +1 & +1 \\ +1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ +1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ +1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ +1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ +1 & -1 & 0 & +1 & 0 & 0 \\ +1 & +1 & 0 & +1 & 0 & 0 \\ +1 & 0 & -1 & 0 & +1 & 0 \\ +1 & 0 & +1 & 0 & +1 & 0 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} a_0 \\ a_1 \\ a_2 \\ a_3 \\ a_4 \\ a_5 \end{bmatrix}$$

Las ecuaciones obtenidas para cada una de las variables respuesta han sido las siguientes:

$$X_{1,2\text{-Epoxioctano}} = 29{,}70 + 7{,}89 \cdot X + 6{,}84 \cdot Y - 5{,}53 \cdot X^2 - 5{,}08 \cdot Y^2 + 6{,}76 \cdot X \cdot Y \quad \text{[Ecuación 7.41]}$$

$$TOF = 52{,}63 - 10{,}24 \cdot X + 9{,}53 \cdot Y - 3{,}97 \cdot X^2 - 7{,}92 \cdot Y^2 + 10{,}10 \cdot X \cdot Y \quad \text{[Ecuación 7.42]}$$

$$S_{\text{Octenoles}} = 37{,}74 + 0{,}68 \cdot X - 2{,}07 \cdot Y - 2{,}07 \cdot X^2 - 0{,}99 \cdot Y^2 + 1{,}00 \cdot X \cdot Y \quad \text{[Ecuación 7.43]}$$

donde X e Y representan los indicadores de nivel, +1 para el superior y -1 para el inferior, de las variables relación másica catalizador/epóxido y disolvente/epóxido, respectivamente, de acuerdo con la nomenclatura de la Tabla 7.33. Al comparar los términos matemáticos que constituyen cada una de las ecuaciones puede observarse que existe una influencia significativa de los términos cuadráticos X^2 e Y^2 con respecto al resto de influencias (X, Y y XY) confirmando, por tanto, la existencia de curvatura. También puede apreciarse que la influencia de las relaciones másicas catalizador/epóxido y disolvente/epóxido (factores X e Y), así como sus interacciones, sobre la selectividad a octenoles es considerablemente inferior a la influencia que tienen dichas variables sobre la conversión de 1,2-epoxioctano y la actividad por centro ácido del catalizador (TOF). Por último, resulta interesante destacar que los efectos cuadráticos de las tres variables respuestas son de signo negativo lo que indica que la curvatura de las tres variables posee una forma convexa.

7.4.3 Estimación del error de los modelos matemáticos

Una vez obtenidos los modelos matemáticos que permiten determinar las influencias de los factores estudiados sobre las variables respuesta definidas (ecuaciones [7.41], [7.42], [7.31], [7.43], [7.33] y [7.34]) será necesario llevar a cabo su validación de forma que se pueda confirmar que son adecuados para la finalidad buscada, es decir, el estudio de las variables de operación de la reacción de isomerización de 1,2-epoxioctano sobre el material Al-MCM-41.

Por tanto, se procederá a comprobar si los modelos matemáticos propuestos permiten realizar una estimación eficaz de las variables respuesta en el rango de valores definido por el diseño experimental. Uno de los métodos más utilizados para determinar la desviación que existe entre los resultados experimentales y los valores teóricos predichos por los modelos matemáticos consiste en realizar un *análisis de residuales*. El residual de cada punto experimental se define como la diferencia entre el valor experimental y el valor predicho por el modelo propuesto, mientras que un gráfico de residuales implica la representación de cada punto experimental respecto a su valor residual. Junto con el gráfico de residuales también resulta de interés, para evaluar el grado de ajuste de los modelos, realizar la representación de los valores experimentales de cada variable frente a su valor teórico. El examen visual de ambos gráficos permitirá determinar si los valores experimentales están representados adecuadamente por los modelos matemáticos propuestos.

En la Tabla 7.42 se muestran los valores experimentales de las variables respuesta junto con los valores teóricos de las mismas, determinados a partir de los modelos matemáticos propuestos, y el valor de los residuales.

Tabla 7.42. Comparación de las variables respuesta experimentales con sus valores teóricos.

Experimento	$X_{1,2\text{-epoxioctano}}$ (%)			TOF (mol epóxido convertido/mol Al·h)		
	Experimental	Teórico	Residuales	Experimental	Teórico	Residuales
1	13,7	11,1	2,6	57,6	51,6	6,0
2	11,2	11,3	-0,1	45,8	50,4	-4,6
3	12,2	13,4	-1,2	12,9	10,9	2,0
4	39,3	40,6	-1,3	47,3	50,1	-2,8
5	26,6	24,4	2,2	55,0	52,7	2,3
6	24,8	24,4	0,4	56,1	52,7	3,4
7	24,2	24,4	-0,2	52,0	52,7	-0,7
8	22,1	24,4	-2,3	48,2	52,7	-4,5
9	13,2	15,7	-2,5	56,8	58,2	-1,4
10	29,5	27,0	2,5	31,9	31,1	0,8
11	15,4	16,8	-1,4	33,4	41,5	-8,1
12	27,4	26,0	1,4	61,3	53,9	7,4
Experimento	**Soctanal (%)**			**Soctenoles (%)**		
	Experimental	Teórico	Residuales	Experimental	Teórico	Residuales
1	44,8	44,7	0,1	36,9	37,1	-0,2
2	32,8	32,6	0,2	30,8	30,9	-0,1
3	38,7	38,6	0,1	34,5	36,4	-1,9
4	45,9	45,7	0,2	33,3	34,3	-1,0
5	38,7	40,4	-1,7	38,4	38,0	0,4
6	41,2	40,4	0,8	37,8	38,0	-0,2
7	40,7	40,4	0,3	36,5	38,0	-1,5
8	40,1	40,4	-0,3	36,0	38,0	-2,0
9	36,4	38,6	-2,2	36,2	35,9	0,3
10	41,8	42,1	-0,3	39,5	36,6	2,9
11	40,5	41,6	-1,1	40,8	38,7	2,1
12	40,9	39,2	1,7	35,0	33,9	1,1

Tabla 7.42 (Continuación)

Experimento	$S_{1,2\text{-octanodiol}}$ (%)			S_{otros} (%)		
	Experimental	Teórico	Residuales	Experimental	Teórico	Residuales
1	9,8	9,1	0,7	8,5	8,3	0,2
2	26,8	26,2	0,6	9,6	8,3	1,3
3	17,0	16,3	0,7	9,8	8,3	1,5
4	12,3	11,6	0,7	8,5	8,3	0,2
5	15,6	15,8	-0,2	7,3	8,3	-1,0
6	13,5	15,8	-2,3	7,5	8,3	-0,8
7	16,5	15,8	0,7	6,3	8,3	-2,0
8	16,0	15,8	0,2	7,9	8,3	-0,4
9	19,5	17,6	1,9	7,9	8,3	-0,4
10	11,7	14,0	-2,3	7,0	8,3	-1,3
11	10,4	11,7	-1,3	8,3	8,3	0,5
12	15,3	16,9	-1,6	8,8	8,3	0,0

A pesar de que los experimentos 9-12 sólo fueron necesarios para determinar los modelos matemáticos de las variables respuesta que poseían curvatura ($X_{1,2\text{-epoxioctano}}$, TOF y $S_{octenoles}$) se han empleado, junto con los experimentos 1-8, en el calculo de residuales de todas las variables respuesta, así como, para determinar el grado de ajuste de cada uno de los modelos matemáticos propuestos dentro del rango definido por el diseño experimental. De la misma forma, también se han calculado los residuales de la variable respuesta S_{otros} con el objeto de determinar el error cometido al considerar que dicha variable no cambia dentro del intervalo estudiado.

En la Figura 7.8 se han representado los valores experimentales frente a los valores teóricos y el gráfico de residuales de las variables respuesta conversión de 1,2-epoxioctano y actividad por centro ácido (TOF). La representación de los valores experimentales frente a los valores teóricos permite observar el error cometido en la estimación de los datos experimentales mediante el modelo matemático propuesto. A la vista de las Figuras 7.8 (a) y (b) puede concluirse que los modelos matemáticos propuestos para las variables $X_{1,2\text{-epoxioctano}}$ y TOF (ecuaciones [7.41] y [7.42]) resultan adecuados para predecir el valor de dichas variables, puesto que los puntos siguen una tendencia lineal que se aproxima a la diagonal, lo cual indica que los errores obtenidos no son demasiado elevados. Además, la validez de los modelos queda confirmada mediante el análisis de los gráficos de los residuales (Figuras 7.8 (a') y (b')) en los cuales se observa que existe aproximadamente el mismo número de residuales negativos y positivos y éstos se distribuyen aleatoriamente sin mostrar ninguna tendencia.

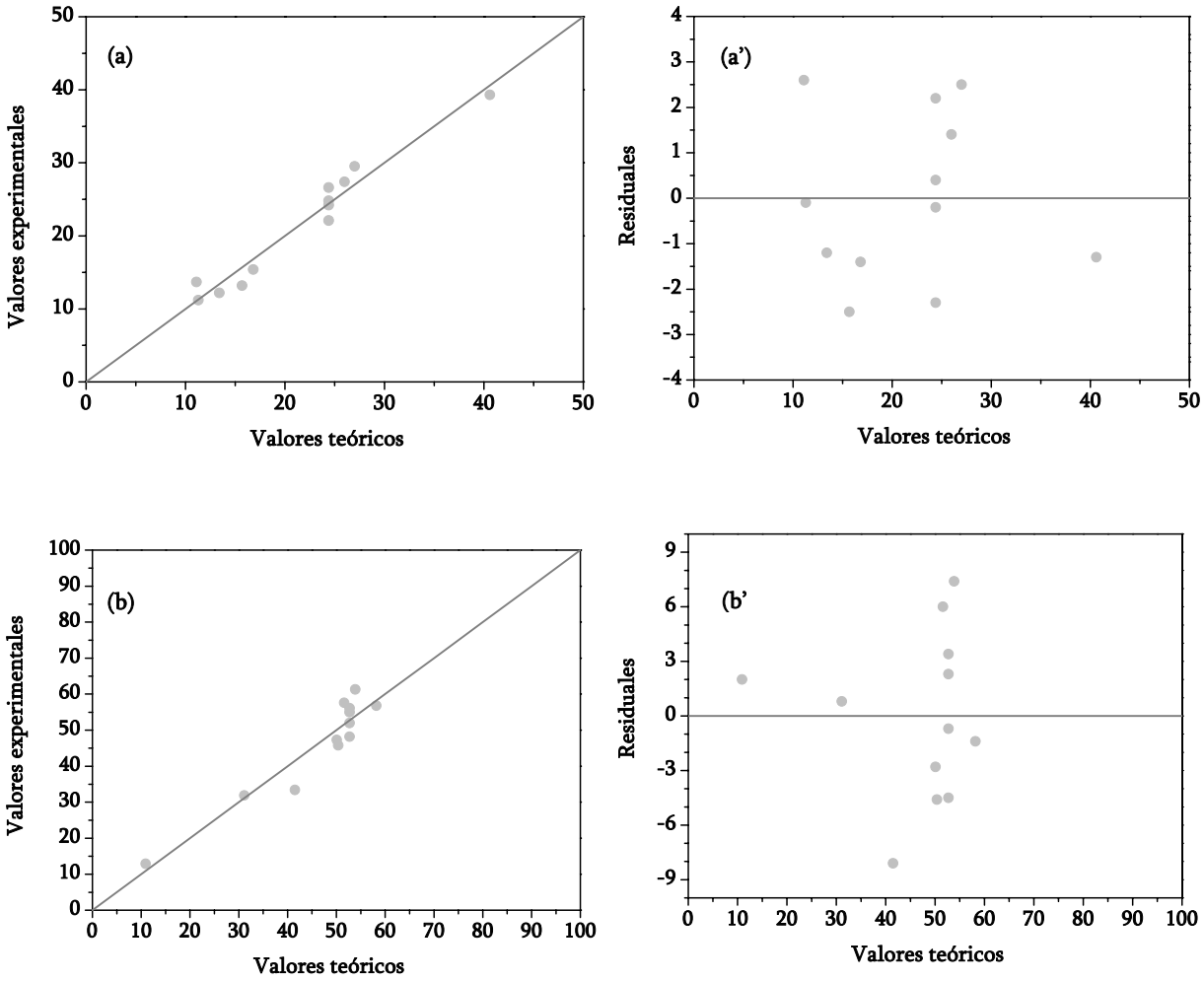


Figura 7.8. Valores experimentales vs. valores teóricos y gráficos de residuales de $X_{1,2\text{-epoxioctano}}$ (a y a') y TOF (b y b')

La Figura 7.9. muestra los valores experimentales frente a los valores teóricos y el gráfico de residuales de las variables respuesta selectividad a octanal ($S_{octanal}$) y selectividad a octenoles ($S_{octenoles}$). Puesto que los valores de residuales obtenidos para ambas variables apenas superan el 2% y no muestran tendencias, se puede concluir que las ecuaciones [7.31] y [7.43] son capaces de predecir correctamente los valores de selectividades a octanal y octenoles que podrían obtenerse, respectivamente, dentro del diseño experimental considerado.

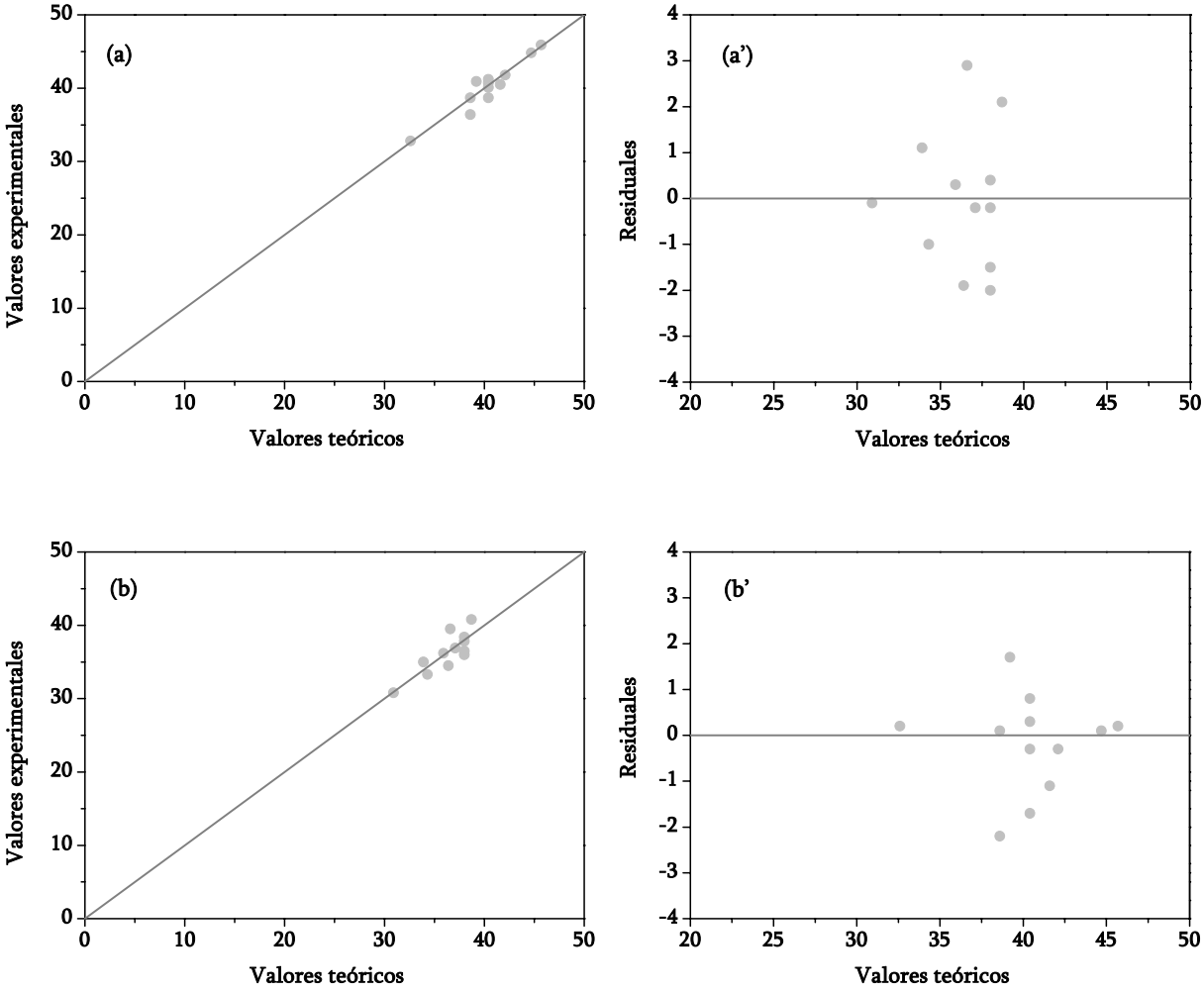


Figura 7.9. Valores experimentales vs. valores teóricos y gráficos de residuales de $S_{OCTANAL}$ (a y a') y $S_{OCTENOLES}$ (b y b').

Finalmente, en la Figura 7.10 se ha representado el correspondiente análisis de residuales de las variables respuesta selectividad a 1,2-octanodiol ($S_{1,2\text{-OCTANODIOL}}$) y selectividad al resto de productos de reacción (S_{OTROS}). Al igual que con el resto de variables respuesta consideradas, el análisis de residuales de la variable $S_{1,2\text{-OCTANODIOL}}$ muestra una distribución aleatoria de los mismos que permite concluir que el modelo lineal obtenido a partir del ajuste de los datos experimentales de dicha variable (ecuación [7.33]) predice correctamente su valor dentro del intervalo experimental considerado.

A pesar de que los resultados obtenidos en el diseño factorial a dos niveles (apartado 7.4.1) indicaron que la variable respuesta S_{OTROS} no sufría variación alguna con respecto a los factores relación másica catalizador/epóxido y disolvente/epóxido dentro del dominio experimental considerado, se consideró apropiado realizar el correspondiente análisis de residuales. En las Figuras 7.10 (b) y (b') se muestran los valores experimentales frente a los valores teóricos y el gráfico de residuales de la variable S_{OTROS} considerando que el valor teórico de dicha variable se mantiene en un valor constante de 8,3%. Como es lógico, al estar

representado el valor teórico por un único valor constante todos los datos se alinean en una recta vertical, pero puede observarse que el número de residuales positivos es igual al número de residuales negativos y ninguno de ellos supera un valor absoluto de 1,5%. Por tanto, puede concluirse que la aproximación de que la selectividad al resto de productos de reacción se mantiene en un valor constante de 8,3% predice correctamente los valores experimentales.

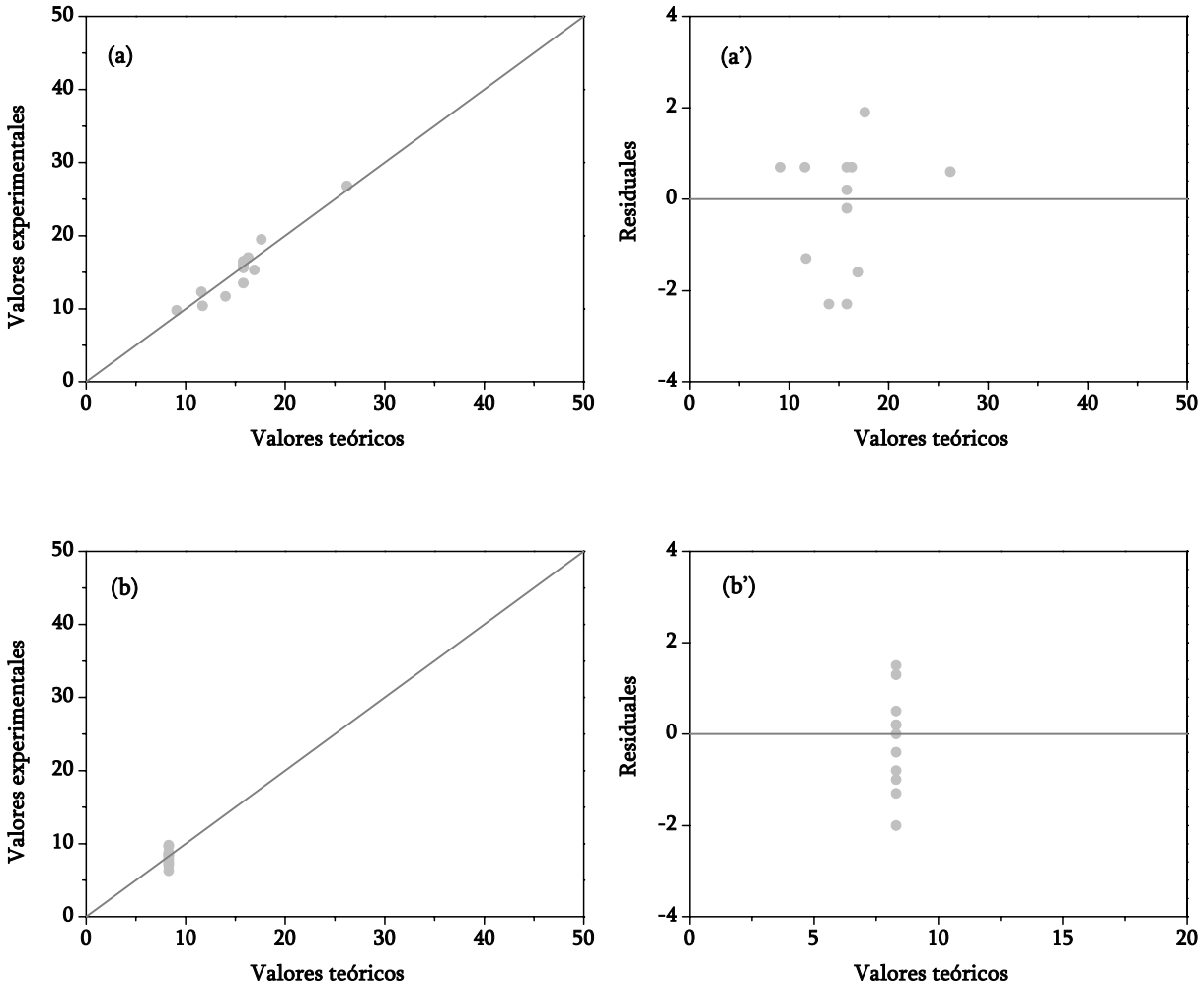


Figura 7.10. Valores experimentales vs. valores teóricos y gráficos de residuales de $S_{1,2\text{-octanodiol}}$ (a y a') y S_{otros} (b y b').

Por tanto, los modelos matemáticos propuestos podrán ser utilizados para predecir los resultados experimentales de las variables respuesta en función de los factores estudiados (relación másica catalizador/epóxido y relación másica disolvente/epóxido), de tal forma que permitirán determinar las condiciones de reacción que favorezcan la obtención de máximas actividades catalíticas y selectividades a productos de interés (octanal y octenoles) en la isomerización de 1,2-epoxioctano.

8

Bibliografía

1. Aguado, J.; Sotelo, J.L.; Serrano, D.P.; Calles, J.A.; Escola, J.M., Catalytic conversion of polyolefins into liquid fuels over MCM-41: comparison with ZSM-5 and amorphous SiO_2-Al_2O_3. *Energy Fuels* 11 (1997) 1225.

2. Aguado, J.; Serrano, D.P.; Escola, J.M., A sol-gel approach for the room temperature synthesis of Al-containing micelle-templated silica. *Microporous Mesoporous Mater.* 34 (2000) 43.

3. Aguado, J.; Serrano, D.P.; van Grieken, R.; Escola, J.M.; Garagorri, E., Catalytic properties of micelle templated microporous and mesoporous materials for the conversion of low-density poliethylene. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 135 (2001) 3915.

4. Annen, M.J.; Davis, M.E.; Higgins, J.B.; Schlenker, J.L., VPI-7: the first zincosilicate molecular sieve containing three-membered T-atom rins. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1991) 1175.

5. Arata, K.; Tanabe, K., Catalytic rearrangement of epoxide compounds. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 25 (1983) 365.

6. Asaoka, M.; Hayashibe, S.; Sonoda, S.; Takei, H., New route to (-)-frontalin and (-)-malyngolide via epoxiketone rearrangement. *Tetrahedron* 47 (1991) 6967.

7. Aufdembrink, B.A.; Chester, A.W.; Herbst, J.A.; Kresge, C.T., Ultralarge pore cracking catalyst and process for catalytic craking. *Pat. USA* 5258114 (1993).

8. Armengol, E.; Cano, M.L.; Corma, A.; Garcia, H.; Navarro, M.T., Mesoporous aluminosilicate MCM-41 as a convenient acid catalyst for Friedel-Crafts alkylation of a bulky aromatic compound with cinnamyl alcohol. *Chem. Commun.* (1995) 519.

9. Bach, R.D.; Tuberhen, M.W.; Klix, R.C., Lewis acid catalyzed rearrangements of structurally related α,β-unsaturated epoxy ketones and oximes. A complementary approach to the synthesis of isomeric 1,4-dioxospiro-[n, m]-alkanes. *Tetrahedron Letters* 27 (1986) 3565.

10. Bagshaw, S.A.; Prouzet, E.; Pinnavaia, T.J., Templating of mesoporous molecular sieves by noionic polyethylene oxide surfactants. *Science* 269 (1995) 1242.

11. Barak, G.; Sasson, Y., Dual-function phase-transfer catalysis in the metal-assisted oxidation by hydrogen peroxide of styrene to benzaldehyde or acetophenone. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 16 (1987) 1266.

12. Beck, J.S.; Vartulli, J.C.; Roth, W.J.; Leonowicz, M.E.; Kresge, C.T.; Schmitt, K.D.; Chu, C.T.-W.; Olson, D.H.; Sheppard, E.W.; McCullen, S.B.; Higgins, J.B.; Schelenker, J.L., A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834.

13. Beller, M.; Cornils, B.; Frohning, C.D.; Kohlpaintner, C.W., Progress in hydroformylation and carbonylation. *J. Mol. Catal. A* 104 (1995) 17.

14. Bellussi, G.; Guisti, A.; Esposito, A.; Buonomo, F., Synthetic, crystalline, porous material containing silicon oxide, titanium oxide and aluminum oxide. *Pat. Europea* 226257 (1988).

15. Bellussi, G.; Clerici, M.G.; Guisti, A.; Buonomo, F., Synthetic, crystalline, porous material containing silicon oxide, titanium oxide and iron oxide. *Pat. Europea* 226258 (1988).

16. Bellussi, G.; Clerici, M.G.; Carati, A.; Esposito, A., Synthetic, crystalline, porous material containing silicon oxide, titanium oxide and galium oxide. *Pat. Europea* 266825 (1988).

17. Bellussi, G.; Carati, A.; Clerici, M.G.; Esposito, A., Double sustitution in silicalite by direct synthesis: a new route to crystalline porous bifunctional catalysts. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 63 (1991) 421.

18. Box, G.E.P.; Wilson, K.B., On the experimental attaintment of optimum conditions. *J. Roy. Statist. Soc. B* 13 (1951) 1.

19. Box, G.E.P., Hunter, W.G.; Hunter, J.H. *Estadística para investigadores. Introducción al diseño de experimentos, análisis de datos y construcción de modelos.* Ed. Reverté S.A. (1999) México.

20. Brunel, D.; Chamoumi, M.; Geneste, P.; Moreau, P., Rearrangement reactions of 1,2-alkene oxides over zeolites: improved selectivity in aldehydes by the use of silanated offretites. *J. Mol. Catal.* 79 (1993) 297.

21. Bruner, G.O.; Meier, W.M., Framework density distribution of zeolite-type tetrahedral nets. *Nature* 337 (1989) 146.

22. Busio, M.; Janche, J.; Van Hoof, J.H.C., Aluminium incorporation in MCM-41 molecular sieves. *Microporous Mater.* 5 (1995) 211.

23. Busca, G., Spectroscopic characterization of the acid properties of metal oxide catalysts. *Catal. Today* 41 (1998) 191.

24. Camblor, M.A.; Corma, A.; Martínez, A.; Pérez-Pariente, J., Synthesis of a titaniumsilicoaluminate isomorphous to zeolite beta and its application as a catalysts for the selective oxidation of large organic molecules. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1992) 589.

25. Camblor, M.A.; Constantini, M.; Corma, A.; Esteve, P.; Gilbert, L.; Martinez, A.; Valencia, S., A new highly efficient method for the synthesis of Ti-Beta zeolite oxidation catalyst. *Appl. Catal.* 133 (1995) 185.

26. Camblor, M.A.; Costantini, M.; Corma, A.; Esteve, P.; Gilbert, L.; Martinez, A.; Valencia, S., Large pore size Ti-beta zeolita with very low aluminium content: an active and selective catalyst for oxidations using hydrogen peroxide. *Industrial Chemistry Library* 8 (1996) 391.

27. Camblor, M.A.; Yoshikawa, M.; Zones, S.I.; Davis, M.E. *Synthesis of microporous materials: zeolites, clays, nanocomposites*. Marcel Decker (1996) New York.

28. Camblor, M.A.; Corma, A.; Valencia, S., Synthesis in fluoride media and characterization of aluminosilicate zeolite beta. *J. Mater. Chem.* 8 (9) (1998) 2137.

29. Carey, F.A. *Química Orgánica.* McGraw Hill, tercera edición (1999).

30. Chakraborty, B.; Viswanathan, B., Surface acidity of MCM-41 by in situ IR studies of pyridine adsorption. *Catal. Today* 49 (1999) 253.

31. Chamoumi, M.; Brunel, D.; Geneste, P.; Moreau, P.; Solofo, J., Rearrangement of epoxides using modified zeolites. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 59 (1991) 573.

32. Clerici, M.G., Oxidation of satured hydrocarbons with hydrogen peroxide, catalysed by titanium silicalite. *Appl. Catal.* 68 (1991) 249.

33. Clerici, M.G.; Ingallina, P., Epoxidation of lower olefins with hydrogen peroxide and titanium silicalite. *J. Catal.* 140 (1993) 71.

34. Corma, A.; Fornés, V.; Navarro, M.T.; Pérez-Pariente, J., Acidity and stability of MCM-41 crystalline aluminosilicates. *J. Catal.* 148 (1994) 569.

35. Corma, A.; Navarro, M.T.; Pérez-Pariente, J., Synthesis of a ultralarge pore titanium silicate isomorphous to MCM-41 and its application as a catalyst for selective oxidation of hydrocarbons. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1994) 147.

36. Corma, A.; Esteve, P.; Martínez, A.; Valencia, S., Oxidation of olefins with hydrogen peroxide and tert-butyl hydroperoxide on Ti-beta catalyst. *J. Catal.* 152 (1995) 18.

37. Corma, A.; Grande, M.S.; Gonzalez-Alfaro, V.; Orchilles, A.V., Cracking activity and hydrothermal stability of MCM-41 and its comparison with amorphous silica-alumina and a USY zeolite. *J. Catal.* 159 (2) (1996) 375.

38. Corma, A.; Esteve, P.; Martínez, A., Solvent effects during the oxidation of olefins and alcohols with hydrogen peroxide on Ti-Beta catalyst: the influence of the hydrophilicity-hydrophobicity of the zeolite. *J. Catal.* 161 (1) (1996) 11.

39. Corma, A., From microporus to mesoporus molecular sieve materials and their use in catalysis. *Chem. Rev.* 97 (1997) 2373.

40. Costa, J.; Mata, J.; Domingo, F.J., Experimental designs. I. A practical case of application to optimization. *Ingeniería Química* 151 (13) (1981) 337.

41. Coxon, J.M.; Hartshorn, M.P.; Lewis, A.J.; Richards, K.E.; Swallow, W.H., Some rearrangements of substituted ethylene oxides. *Tetrahedron* 25 (1969) 4445.

42. Csicsery, S.M., Shape selectivity catalysis in zeolites. *Chem. Brit.* 5 (1985) 473.

43. Datka, J.; Boczar, M.; Rymarowicz, P., Heterogeneity of hydroxyl groups in NaH-ZSM-5 zeolite studied by infrared spectroscopy. *J. Catal.* 114 (1988) 368.

44. Davis, M.E., Zeolites and molecular sieves: not just ordinary catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* 30 (1991) 1675.

45. Dwyer, J., Zeolite structure, composition and catalysis. *Chem. Ind.* 7 (1984), 258.

46. Elings, J.A.; Lempers, H.E.B.; Sheldon, R.A., Zeolite-catalysed rearrangement of isophorone oxide. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 105 (1997) 1165.

47. Elings, J.A.; Lempers, H.E.B.; Sheldon, R.A., Solid-acid catalysed rearrangement of cyclic α,β-epoxy ketones. *Eur. J. Org. Chem.* (2000) 1905.

48. Erden, I., Oxiranes and oxigenes: monocyclic. *Compr. Heterocycl. Chem. II* 1A (1996) 97.

49. Faraj, M.K., Process for isomerizing epoxides to aldehydes. *Pat. USA* 5312995 (1993).

50. Freyhardt, C.C.; Lobo, R.F.; Khodabandeh, S.; Lewis, J.E. Jr.; Tsaparsis, M.; Yoshikawa, M.; Camblor, M.A.; Pan, M.; Helmkamp, M.M.; Zones, S.I.; Davis, M.E., VPI-8: a high

silica molecular sieve with a novel pinwheel building unit and its implications for the synthesis of extra-large pore molecular sieves. *Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 7299.

51. Geobaldo, F.; Bordiga, S.; Zecchina, A.; Giamello, E.; Leofanti, G.; Petrini, G., DRS UV-Vis and EPR spectroscopy of hydroperoxo and superoxo complexes in titanium silicalite. *Catal. Lett.* 16 (1992) 109.

52. Gilbert, L.; Mercier, C., Solvent effects in heterogeneous catalysis: application to the synthesis of fine chemicals. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 78 (1993) 51.

53. Goeltner, C.G.; Smarsly, B.; Berton, B.; Antonietti, M., On the microporous nature of mesoporous molecular sieves. *Chem. Mater.* 13 (2001) 1617.

54. Grosse-Kunstleve, W.F., *Ph. D. Thesis,* ETH (1996) Zurich.

55. Guillou, N.; Gao, Q.; Nogues, M.; Morris, R.E.; Hervieu, M.; Gerey, G.; Cheetham, A.K., Zeolitic and magnetic properties of a 24-membered ring porous nickel (II) phosphate, USB-1. *R. Acad. Sci. Paris* 2 (1999) 2373.

56. Haines, A.H. *Methods for the oxidation of organic compounds.* Academic Press London (1985) 146-152.

57. Higgins, J.B.; La Pierre, R.B.; Schlenker, J.L.; Rohrman, A.C.; Wood, J.D.; Kerr, G.T.; Rohrbaugh, W.J., The framework topology of zeolite beta. *Zeolites* 8 (1988) 446.

58. Hitz, S.; Prins, R., Influence of template extraction on structure, activity and stability of MCM-41 catalysts. *J. Catal.* 168 (1997) 194.

59. Hölderich, W.F.; Mross, W.D.; Merfer, F.; Fouquet, G., Preparation of phenylacetaldehydes. *Pat. USA* 4929765 (1984).

60. Hölderich, W.F.; Götz, N.; Hupfer, L.; Hermer, H., Preparation of aldehydes and/or ketones BU conversion of epoxides. *Pat. USA* 4980511 (1987).

61. Hölderich, W.F.; Götz, N.; Hupfer, L.; Kropp, R.; Theobald, H.; Wolf, B. *Pat. Alemana* 0228675 (1990).

62. Hölderich, W.F.; Goetz, N., Zeolite catalyzed rearrangements of epoxides and glycidic esters. *Proc. Int. Zeolite Conf., 9 th* 2 (1993) 309.

63. Hölderich, W.F.; Röseler, J.; Heitmann, G.; Liebens, A.T., The use of zeolites in the synthesis of fine and intermediate chemicals. *Catal. Today* 37 (1997) 353.

64. House, H.O., The rearrangement of aliphatic ethylene oxides. *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 5083.

65. House, H.O.; Wasson, R.L., Rearrangement of α,β-epoxyketones. V. Rearrangements resulting in ring contraction. *J. Am. Chem. Soc.* 79 (1957) 1488.

66. Huo, Q.; Margolese, D.I.; Ciesla, U.; Feng P.; Gler, T.E.; Sieger, P.; Leon, R.; Petroff, P.M.; Schüth, F.; Stucky, G.D., Generalized synthesis of periodic surfactant/inorganic composite materials. *Nature* 368 (1994) 317.

67. Janicke, M.T.; Landry, C.C.; Christiansen, S.C.; Birtalan, S.; Stucky, G.D.; Chmelka, B.F., Low silica MCM-41 composites and mesoporus solids. *Chem. Mater.* 11 (1999) 1342.

68. Jentys, A.; Kleestorfer, K.; Vinek, H., Concentration of surface hydroxyl groups on MCM-41. *Microporous Mesoporous Mater.* 27 (1999) 321.

69. Johnstone, A.; Middleton, P.J.; Sanderson, W.R., Oxidative Cleavage of Alkenes. *Pat. Internacional* WO 95/00243 (1995).

70. Joshi, V.S.; Damodaran, N.P.; Dev, S., Organic reactions in a solid matrix. III. Silica gel-induced oxirane rearrangements. *Tetrahedron* 27 (1971) 475

71. Kokotailo, G.T.; Lanton, S.L.; Olson, D.H.; Meier, W.M., Structure of synthetic zeolite ZSM-5. *Nature* 272 (1978) 437.

72. Kresge, C.T.; Leonowicz, M.E.; Roth, W.J.; Vartulli, J.C., Synthetic mesoporous cystalline material. *Pat. USA* 5098684 (1992).

73. Kresge, C.T.; Leonowicz, M.E.; Roth, W.J.; VartulliI, J.C.; Beck, J.S., Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature* 359 (1992) 710M.

74. Kruk, M.; Jaroniec, M.; Ko, C.H.; Ryoo, R., Characterization of the Porous Structure of SBA-15. *Chem. Mater.* 12 (2000) 1961.

75. Lenarda, M.; Storaro, L.; Renzo, G., Hydroformilation of simple olefins catalyzed by metals and clusters supported on unfunctionalized inorganic carriers. *J. Mol. Catal.* 111 (1996) 203.

76. Lercher, J.A.; Gründling, C.; Eder-Mirth, G., Infrared studies of the surface acidity of oxides and zeolites using adsorbed probe. *Catal. Today* 27 (1996) 253.

77. Lin, W.; Cai, Q.; Pang, W.; Yue,Y.; Zon, B., New mineralization agents for the synthesis of MCM-41. *Microporous Mesoporous Mater.* 33 (1999) 187.

78. Liebens, A.T.; Mahaim, C.; Hölderich, W.F., Selective isomerization of α-pinene oxide with heterogeneous catalysts. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 108 (1997) 587.

79. Luan, Z.; Cheng, Ch.F.; Zhou, W.; Klinowxki, J.L., Mesopore molecular sieve MCM-41 containing framework aluminium. *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 1018.

80. Luan, Z.; Cheng, Ch.F.; He, H.; Klinowxki, J.L., Thermal stability of structural aluminium in the mesoporous molecular sieve MCM-41. *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 10590.

81. McKusker, L.B.; Grosse-Kunstleve, R.W.; Baerlocher, C.; Yoshikawa, M.; Davis, M.E., Synthesis optimisation and structure analysis of zincosilicate molecular sieve VPI-9. *Microporous Mater.* 6 (1996) 295.

82. Meyer, C.; Laufer, W.; Hölderich, W.F., Selective isomerization of isophorone oxide over zeolites. *Catal. Lett.* 53 (1998) 131.

83. Montheard, J.P.; Chretien-Bessiere, Y., α-Pinene oxide. Action of the strongly basic medium; action of lithium aluminium hybride and of aluminium hybride in tertiary amines. *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1968) 336.

84. Mokaya, R.; Jones, W.; Luan, Z.; Alba, M.D.; Klinowski, J., Acidity and catalytic activity of the mesoporous aluminosilicate molecular sieve MCM-41. *Catal. Lett.* 37 (1996) 113.

85. Morrison, R.T.; Boyd, R.N. *Química Orgánica.* Addison Wesley Longman (1998).

86. Murphy, T.D., Design and analysis of industrial experiments. *Chem. Eng.* 6 (1977) 168.

87. Naqvi, S.M.; Horwitz, J.P.; Filler, R., The rearrangement of cyclohexene oxides with magnesium and zinc bromide. *J. Am. Chem. Soc* 79 (1957) 6283.

88. Nemeth, L.; McCulloch, B.; Jensen, R.; Wilson, S.; Moscoso, J.; Corma, A.; Rey, F.; Valencia, S., New transition metal-containing molecular sieves for selective liquid phase oxidation. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 125 (1999) 473.

89. Neri, C.; Anfosi, B.; Esposito, A.; Buonomo, F., Epoxidation of olefinic compounds, *Pat. Europea* 100119 (1984).

90. Olroyd, R.D.; Thomas, J.M.; Maschmeyer, T.; MacFaul, P.A.; Snelgrove, D.W.; Ingold, K.U.; Wayner, D.D.M., The titanium(IV)-catalyzed epoxidation of alkenes by tert-alkyl hydroperoxides. *Angew. Chem. Ed. Engl.* 35 (1996) 2787.

91. Osegovic, J.P.; Drago, R.S., A solic acidity scale based on the ^{31}P MAS-NMR shift of chemisorbed triethylphosphine oxide. *J. Catal.* 182 (1999) 1.

92. Osegovic, J.P.; Drago, R.S., Mesarurement of the global acidity of solid acids by ^{31}P MAS-NMR of chemisorbed triethylphosphine oxide. *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 147.

93. Ovejero, G.; van Grieken, R.; Uguina, M.A.; Serrano, D.P.; Melero, J.A., Bifunctional properties of Al-TS-1 synthetized by wetness impregnation of amorphous $Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot TiO_2$ solids prepared by the sol-gel method. *Catal. Lett.* 41 (1996) 69.

94. Paparatto, G.; Gregorio, G., A highly selective method for synthesis of phenylacetaldehyde. *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 1471.

95. Park, D.W.; Choi, S.D.; Choi, S.J.; Lee, C.Y.; Kim, G.J., Asymmetric epoxidation of styrene o the heterogenized chiral salen complexes prepared from organo-funcionalized mesoporous materials. *Catalysis Letters* 78 (2002) 145.

96. Parker, R.E.; Isaacs, N.S., Mechanisms of epoxide reactions. *Chem. Rev.* 59 (1959) 737.

97. Perego, G.; Bellussi, G.; Corno, C.; Taramasso, M.; Buonomo, F.; Esposito, A., Titanium silicalite: a novel derivate in the pentasil family. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 28 (1986) 129.

98. Peña, D. *Regresión y diseño de experimentos.* Alianza Editorial (2002) Madrid.

99. Pine, L.A.; Maher, P.J.; Wachter, W.A., Prediction of cracking catalyst behavior by a zeolite unit cell size model. *J. Catal.* 85 (1984) 466.

100. Price, C.C.; Carmelite, D.D., Reaction of epoxides in dimethyl sulfoxide catalyzed by potassium tert-butoxide. *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 4039.

101. Primo, E. *Química orgánica básica y aplicada. De la molécula a la industria.* Tomo I, Editorial Reverté, S.A. (1996).

102. Rathouskyy, J.; Zukal, A.; Franke, O.; Schulz-Ekloff, G., Adsorption on MCM-41 mesoporous molecular sieves. Part 1. Nitrogen isotherms and parameters of the porous structure. *J. Chem. Soc., Faraday Trans* 90 (1994) 2821.

103. Rickborn, B.; Gerkin, R.M., The lithium salt catalyzed epoxide-carbonyl rearrangement. *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 4103.

104. Rickborn, B.; Gerkin, R.M., Lithium salt catalyzed epoxide-carbonyl rearrangement. I. Alkyl-substituted epoxide . *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 1693.

105. Rickborn, B. *Comprehensive organic synthesis; carbon-carbon σ-bond formation.* Editorial Pergamon Press, vol 3 (1991) Oxford.

106. Röehrig, C.; Gies, H.; Marler, B., Rietveld refinement of the crystal structure of the synthetic porous zincosilicate VPI-7. *Zeolites* 14 (1994) 498.

107. Röehrig, C.; Gies, H., A new zincosilicate zeolite with 9-ring channels. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 34 (1995) 63.

108. Roelen, O., Hydrocarbons from hydrogenation of a carbon oxide. *Pat. Alemana* 849548 (1938).

109. Roelen, O., Synthesis of aldehydes and derivatives from olefins, carbon monoxide and hydrogen. *Chem. Zentr.* 927 (1953).

110. Royals, E.E.; Harrell, L.L. Jr., Oxygenated derivatives of d-α-pinene and d-limonene. Preparation and use of monoperphthalic acid. *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 3405.

111. Ryoo, R.; Ko, C.H.; Kruk, M.; Antochshuk, V.; Jaroniec, M., Block-copolymer-templated ordered mesoporous silica: array of uniform mesopores or mesopore-micropore network. *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 11465.

112. Sakthivel, A.; Dapurkar, S.E.; Gupta, N.M.; Kulshreshtha, S.K.; Selvam, P., The influence of aluminium sources on the acidic behaviour as well as on the catalytic activity of mesoporous H-AlMCM-41 molecular sieves. *Microporous Mesoporous Mater.* 65 (2003) 177.

113. Saravanan, P.; Dattagupta, A.; Bhuniya, D.; Singh, V.K., Studies in the rearrangement of epoxides with lithium dialkyamide-lithium tert-butoxide. *Tetrahedron* 5 (1997) 1855.

114. Sato, T.; Dakka, J.; Sheldon, R.A., Titanium-substituted zeolite beta (Ti-Al-Beta)-catalysed epoxidation of 1-octene with tert-butyl hydroperoxide (TBHP). *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1994) 1887.

115. Sayari, A., Periodic mesoporous materials: synthesis, characterization and potential applications. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 102 (1996) 1.

116. Schmidt, R.; Akporiaye, D.; Stoeker, M.; Ellestad, O.H., Synthesis of Al-containing MCM-41 materials: template interaction and removal. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1994) 1493.

117. Schmidt, R.; Akporiaye, D.; Stöcker, M.; Ellestad, O.H., Synthesis of Al-containing MCM-41 materials: template interaction and removal. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 84 (1994), 61.

118. Schmidt, R.; Stöcker, M.; Hansen, E.; Akporiaye, D.; Ellestad, O.H., MCM-41: a model system for adsorption studies on mesoporous. *Microporous Mesoporous Mater.* 3 (1995) 443.

119. Serrano, D.P.; Uguina, M.A.; Ovejero, G.; van Grieken, R.; Camacho, M.; Melero, J.A., Crystallization mechanism of Al-Ti-beta zeolite synthesized from amorphous wetness impregnated xerogels. *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 2899.

120. Serrano, D.P.; Aguado, J.; Escola, J.M., Catalytic cracking of a polyolefin mixture over different acid solid catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (2000) 1177.

121. Serrano, D.P.; van Grieken, R.; Davis, M.E.; Melero, J.A.; Garcia, A.; Morales, G., Mechanism of CIT-6 and VPI-8 crystallization from zincosilicate gels. *Chem. Eur. J.* 8 (2002) 22.

122. Serrano, D.P.; Aguado, J.; Escola, J.M.; Garagorri, E., Synthesis of microporous surfactant-templated aluminosilicates. *Chem. Commun.* (2000) 2041.

123. Settine, R.L.; Parks, G.L.; Hunter, G.L.K., Rearrangement of limonene and carvomenthene epoxides. *J. Org. Chem.* 29 (1964) 616.

124. Sheldon R.A., Selective catalytic synthesis of fine chemicals: opportunities and trends. *J. Mol. Catal.* 107 (1996) 75.

125. Sheldon R.A.; Elings, J.A.; Lee, S.K.; Lempers, H.E.B.; Downing, R.S., Zeolite-catalysed rearrangements in organic synthesis. *J. Mol. Catal.* 134 (1998) 129.

126. Sheldon, R.A.; van Bekkum, H. *Fine Chemicals through heterogeneous catalysis.* Wiley-VCH (2001).

127. Smith, K.; Al-Shamali, M., Rearrangement of styrene oxides under zeolite catalysis. *Materials Research Society Symposium Proceedings* 3 (1999) 228.

128. Srednev, S.S.; Yas'kina, V.G.; Zhukov, Y.P.; Survtsev, A.A.; Moskvichev, Y.A., Isomerization of 1,2-epoxy-3-methylbutane on lithium phosphate. *Petroleum Chemistry* 36 (1996) 540.

129. Steel, A.; Carr, S.W.; Anderson, M.W., ^{14}N NMR study of surfactant mesophases in the synthesis of mesoporous silicates. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1994) 1571.

130. Stevens, C.L.; Dykstra, S.J., Epoxyethers. IX. Acid-catalyzed rearrangements. *J. Am. Chem. Soc.* 76 (1954) 4402.

131. Strukul, G. *Catalytic oxidations with hydrogen peroxide as oxidant.* Kluwer Academic Publishers (1992).

132. Szöllösi, G.; Kun, I.; Török, B.; Bartók, M., Chemoselective hydrogenation of the C=O group in unsaturated aldehydes over clay-supported platinum catalysts. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 125 (1999) 539.

133. Takewaki, T.; Beck, L.W.; Davis, M.E., Synthesis of CIT-6, a zincosilicate with the BEA topology. *Top. Catal.* 9 (1999) 35.

134. Takewaki, T.; Beck, L.W.; Davis, M.E., Zincosilicate CIT-6: a precursor to a family of BEA-type molecular sieves. *J. Phys. Chem.* 103 (1999) 2674.

135. Tanev, P.T.; Pinnavaia, T.J., A new templating route to ordered mesoporous materials. *Materials Research Society Symposium Proceedings* 371 (1995) 63.

136. Taramasso, M.; Perego, G.; Notari, B., Preparation of porous crystalline synthetic material comprised of silicon and titanium oxides. *Pat. USA* 4410501 (1983).

137. Tatsumi, T.; Wanatabe, Y.; Koyano, K.A., Synthesis of dimethyl carbonate from ethylene carbonate and methanol using TS-1 as solid base catalysts. *Chem. Commun.* (1996) 2281.

138. Thiele, G. F.; Roland, E., Propylene epoxidation with hydrogen peroxide and titanium silicate catalyst: activity, deactivation and regeneration of the catalyst. *J. Mol. Catal. A: Chemical* 117 (1997) 351.

139. Townsend, R.P., Ion exchange in zeolites – basic principles. *Chem. Ind.* 246 (1984).

140. Trong On, D.; Kaliaguine, S.; Bonneviot, L., Titanium boralites with MFI structure characterized using XRD, XANES, IR and UV-Visible techniques: Effect of hyydrogen peroxide on the preparation. *J. Catal.* 157 (1995) 235.

141. Tuel, A.; Diab, J.; Gelin, P.; Dufaux, M.; Dutel, J.F.; Ben Taarit, Y., EPR evidence for the isomorphous substitution of titanium in silicalite structure. *J. Mol. Catal.* 63 (1990) 95.

142. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry,* Capítulo: Oxo synthesis. Wiley-VCH, Weinheim, Germany, sexta edición (1998).

143. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry,* Capítulo: Aldehydes. Wiley-VCH, Weinheim, Germany, sexta edición (1998).

144. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry,* Capítulo: Carboxylic acids, aliphatic. Wiley-VCH, Weinheim, Germany, sexta edición (1998).

145. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry,* Capítulo: Alcohols, aliphatic. Wiley-VCH, Weinheim, Germany, sexta edición (1998).

146. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry,* Capítulo: Epoxides. Wiley-VCH, Weinheim, Germany, sexta edición (1998).

147. Uguina, M.A.; Ovejero, G.; van Grieken, R.; Serrano, D.P.; Camacho, M., Synthesis of titanium silicalite-1 from SiO_2-TiO_2 cogels using a wetness impregnation method. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1994) 27.

148. Uguina, M.A.; de Lucas, A.; Ruiz, F.; Serrano, D.P., Synthesis of ZSM-5 from ethanol-containing systems. Influence of the gel composition. *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (1995) 451.

149. Uguina, M.A.; Ovejero, G.; van Grieken, R.; Serrano, D.P.; Camacho, M., Preparation by the sol-gel method of raw materials for the synthesis of Ti containing zeolites. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 98 (1995) 24.

150. Vasile, C.; Onu, P.; Barbolu, V.; Sabliovschi, M.; Moroi, G.; Ganju, D.; Florea, M., Catalytic decomposition of polyolefins. *Acta Polym.* 39 (1988) 306.

151. van der Wall, J.C.; Rigutto, M.S.; van Bekkum, H., Zeolite titanium beta as selective catalyst in the epoxidation of bulky alkenes. *Applied Catalysis A: General* 167 (1998) 331.

152. van Grieken, R.; Calleja, G.; Stucky, G.D.; Melero, J.A.; Garcia, R.A.; Iglesias, J., Supercritical fluid extraction of a nonionic surfactant template from SBA-15 materials and consequences on the porous structure. *Langmouir* 19 (2003) 3966.

153. Wachter, W.A., Highly attrition resistant mesoporous catalytic cracking catalysts. *Pat. USA* 5221648 (1993).

154. Wadlinger, R.L.; Kerr, G.T.; Rosinski, E.J., A crystalline zeolite with improved adsorption and catalytic properties. *Pat. USA* 3308069 (1967).

155. Ward, J., Nature of active sites on zeolites. I. Decationated Y zeolite. *J. Catal.* 9 (1967) 225.

156. Warwel, S.; Klass, M., Production of carboxylic acids. *Pat. USA* 5321158 (1994).

157. Weissermel, K.; Arpe, H.J. *Industrial Organic Chemistry.* Wiley-VCH, tercera edición, (1997).

158. Wiechert, K.; Mohr, P., Isomerization of oxiranes to aldehydes and ketones by anhydrous, liquid hydrogen fluoride in the presence of acetonitrile. *Z. Chem.* 7 (1967) 229f.

159. Yadav, G.D.; Satoskar, D.V., Isomerisation of 1,2-epoxyalkanes: effect of different solid acids on product distribution, mechanism and kinetics. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 69 (1997) 438.

160. Yanagisawa, A.; Yasue, K.; Yamamoto, H., Selective isomerization of 1,2-epoxyalkanes to aldehydes with lithium dialkylamides. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1994) 2103.

161. Yoshikawa, M.; Zones, S.I.; Davis, M.E., Synthesis of VPI-8. I. The effects of reaction components. *Microporous Mater.* 11 (1997) 127.

162. Yoshikawa, M.; Zones, S.I.; Davis, M.E., Synthesis of VPI-8. II. Mechanism of crystallization. *Microporous Mater.* 11 (1997) 137.

163. Zaidman, B.; Kisilev, A.; Sasson, Y.; Garti, N., Double bond oxidation of unsaturated fatty acids. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 65 (1988) 611.

164. Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Fredrickson, G.H.; Chmelka, B.F.; Stucky, G.D., Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *Science* 279 (1998) 548.

Índice de Esquemas

2.1. Reacción de hidroformilación de olefinas 10
2.2. Reacción de oxidación de aldehídos 11
2.3. Reacción de hidrogenación de aldehídos 12
2.4. Reacción de carbonilación de olefinas 13
2.5. Reordenamiento del esqueleto hidrocarbonado durante la reacción de carbonilación 14
2.6. Formación de ácidos carboxílicos mediante la reacción de carbonilación 14
2.7. Reacción de ruptura oxidativa de olefinas terminales con permanganato potásico 15
2.8. Reacción de ozonolísis de olefinas terminales 15
2.9. Reacción de ruptura oxidativa de olefinas terminales con peróxido de hidrógeno 16
2.10. Síntesis de epóxidos 19
2.11. Síntesis de epóxidos terminales con peroxiacético 20
2.12. Reacción de apertura del anillo de los epóxidos con nucleófilos aniónicos 22
2.13. Reacción de apertura nucleófila de epóxidos mediante catálisis ácida 22
2.14. Mecanismo de apertura de epóxidos mediante catálisis ácida 23
2.15. Isomerización de epóxidos mediante catálisis ácida y básica 24
2.16. Esquema de un epoxi-éter y su producto de isomerización 25
2.17. Isomerizaciones de epóxidos catalizadas por haluros de Zn:
a) óxido de ciclohexano, b) óxido de 3-careno, c) óxido de limoneno 26
2.18. Ejemplos de isomerizaciones catalizadas por bases 26
2.19. Isomerizaciones de epóxidos con catalizadores heterogéneos 28
2.20. Isomerización de 2,3-dimetil-2,3-epoxibutano a pinacolona 29
2.21. Isomerización de óxidos de estireno (R: alquil, aril, haloalquil, alcoxi) 29
2.22. Isomerización de óxido de isoforona 29
2.23. Isomerización de óxido de α-pineno a aldehído camfolénico 30
2.24. Centro ácido tipo Brönsted 35
2.25. Formación de centros ácidos tipo Lewis 36

4.1. Mecanismo de reacción de la isomerización de 1,2-epoxioctano
mediante catálisis ácida 94
4.2. Transposición de la carga positiva del carbocatión (II) 95
4.3. Formación de (2-oct-2-eniloxi)-octan-1-ol 95
4.4. Neutralización de centros ácidos por moléculas de acetonitrilo 112
4.5. Formación de metoxialcoholes y 2-metoxioctil 1-(metoximetil)heptil carbonato 113

4.6. Mecanismo de reacción de la isomerización de 1,2-epoxipentano mediante catálisis ácida 162
4.7. Mecanimo de reacción de la isomerización de 2-metil-2,3-epoxibutano mediante catálisis ácida 168
4.8. Mecanimo de reacción de la isomerización de óxido de estireno mediante catálisis ácida 170
4.9 Mecanismo de reacción de la isomerización de óxido de isoforona mediante catálisis ácida 173

Índice de Figuras

2.1. Ejemplos de las diferentes selectividades de forma de las zeolitas 38
2.2. Zeolita ZSM-5: (a) estructura (MFI), (b) canales 39
2.3. Zeolita Beta: (a) estructura (BEA), (b) canales 40
2.4. Zeolita Y: (a) estructura (FAU), (b) canales 41
2.5. Zeolita Mordenita: a) estructura (MOR), b) canales 41
2.6. Mecanismo de síntesis del MCM-41 46

3.1. Esquema de la instalación experimental 64
3.2. Fotografía de la instalación experimental 65

4.1. Catalizadores amorfos. Adsorción/desorción de N_2 a 77K:
Isotermas y distribuciones de tamaños de poro 73
4.2. Catalizadores amorfos. Desorción térmica programada de NH_3 74
4.3. Zeolitas con estructura MFI. Difractogramas de rayos X 75
4.4. Zeolitas con estructura MFI. Microfotografías SEM: (a) TS-1, (b) ZSM-5, (c) Al-TS-1 76
4.5. Zeolitas con estructura MFI. Desorción térmica programada de NH_3 77
4.6. Zeolitas con estructura BEA. Difractogramas de rayos X 79
4.7. Zeolitas con estructura BEA. Microfotografías SEM: (a) Al-Ti-Beta, (b) Al-Beta 79
4.8. Zeolitas con estructura MOR y FAU. Difractogramas de rayos X 80
4.9 Zeolitas con estructura MOR y FAU. Microfotografías SEM: (a) Mordenita, (b) USY 80
4.10. Zeolitas con estructura BEA, MOR y FAU. Desorción térmica programada de NH_3 81
4.11. Zincosilicatos. Difractogramas de rayos X 83
4.12. Zincosilicatos. Microfotografías SEM: (a) Zn-Beta, (b) Zn-VPI 84
4.13. Zincosilicatos. Desorción térmica programada de NH_3 84
4.14. Materiales mesoestructurados tipo MCM-41 y SBA-15. Difractogramas de rayos X 87
4.15. Materiales mesoestructurados tipo MCM-41. Adsorción/desorción de N_2 a 77K:
Isotermas y distribuciones de tamaños de poro 88
4.16. Materiales mesoestructurados tipo SBA-15. Adsorción/desorción de N_2 a 77K:
Isotermas y distribuciones de tamaños de poro 89
4.17. Materiales mesoestructurados tipo MCM-41 y SBA-15.
Desorción térmica programada de NH_3 91
4.18. Materiales mesoestructurados tipo MCM-41 y SBA-15. Microfotografías SEM:
(a) Al-MCM-41 (SG), (b) Al-SBA-15 (SG) 92

4.19. Materiales mesoestructurados tipo MCM-41 y SBA-15. Microfotografías TEM: (a) Al-MCM-41 (SG), (b) Al-MCM-41 (HT), (c) Al-SBA-15 (SG) 92
4.20. Isomerización de 1,2-epoxioctano sobre catalizadores amorfos 97
4.21. Isomerización de 1,2-epoxioctano sobre zeolitas de tamaño de poro medio 98
4.22. Isomerización de 1,2-epoxioctano sobre zeolitas de tamaño de poro grande 99
4.23. Isomerización de 1,2-epoxioctano sobre zincosilicatos 101
4.24. Isomerización de 1,2-epoxioctano sobre materiales mesoestructurados 103
4.25. Isomerización de 1,2-epoxioctano sobre materiales tipo MCM-41 105
4.26. Isomerización de 1,2-epoxioctano sobre materiales tipo SBA-15 106
4.27. Isomerización de 1,2-epoxioctano. Actividad catalítica en función del diámetro de poro de los catalizadores 107
4.28. Isomerización de 1,2-epoxioctano sobre Al-MCM-41 (SG). Influencia del disolvente ... 111
4.29. Actividad catalítica de Al-MCM-41 (SG) en función de la polaridad de los disolventes 112
4.30. Materiales mesoestructurados Al-MCM-41 calcinados. Espectros de ^{27}Al RMN 117
4.31. Materiales mesoestructuados Al-MCM-41. Difractogramas de rayos X 118
4.32. Materiales mesoestructurados Al-MCM-41. Microfotografías TEM: (a) Al-MCM-41 (1), (b) Al-MCM-41 (3), (c) Al-MCM-41 (6) 118
4.33. Materiales mesoestructurados Al-MCM-41. Isotermas de adsorción/desorción de N_2 a 77 K 120
4.34. Materiales mesoestructurados Al-MCM-41. Distribución de tamaños de poro 121
4.35. Materiales mesoestructurados Al-MCM-41 sin calcinar. Análisis TGA y DTG 123
4.36. Análisis TGA y DTG del material MCM-41 (SG) sin calcinar 124
4.37. Materiales mesoestructurados Al-MCM-41. Desorción térmica programada de NH_3 125
4.38. Materiales mesoestructurados Al-MCM-41. Espectros de ^{31}P RMN 127
4.39. Materiales con estructura MCM-41. Espectros de ^{31}P RMN 127
4.40. Espectros de infrarrojo de piridina desorbida a 50ºC 129
4.41. Espectros de infrarrojo de piridina desorbida a 300ºC 130
4.42. Parámetros de reacción de la isomerización de 1,2-epoxioctano sobre Al-MCM-41. Influencia de la relación molar Si/Al 132
4.43. Distribución molar de productos de la isomerización de 1,2-epoxioctano sobre Al-MCM-41. Influencia de la relación molar Si/Al 133
4.44. Rendimiento a productos de la isomerización de 1,2-epoxioctano sobre Al-MCM-41. Influencia de la relación molar Si/Al 134
4.45. Parámetros de reacción de la isomerización de 1,2-epoxioctano sobre Al-MCM-41. Influencia del tiempo de reacción 135
4.46. Distribución molar de productos de la isomerización de 1,2-epoxioctano sobre Al-MCM-41. Influencia del tiempo de reacción 137
4.47. Análisis TGA y DTG de materiales Al-MCM-41 utilizados en reacción 139
4.48. Superficies de respuesta y curvas de nivel de $X_{1,2\text{-epoxioctano}}$ (a y a') y TOF (b y b') 146
4.49. Superficies de respuesta y curvas de nivel de $S_{octanal}$ (a y a'), $S_{octenoles}$ (b y b') y $S_{1,2\text{-octanodiol}}$ (c y c') 147
4.50. Superficie de respuesta y curvas de la suma de las selectividades a octanal y octenoles .. 149
4.51. Comparación de los resultados publicados por Brunel y col. (1993) con los obtenidos utilizando el material mesoporoso Al-MCM-41 (3) 150

4.52. Comparación de los resultados publicados por Yadav y Satoskar (1997) con los obtenidos utilizando el material mesoporoso Al-MCM-41 (3) 151
4.53. Isomerización de 1,2-epoxioctano sobre Al-MCM-41. Influencia de la temperatura y el tiempo de reacción 154
4.54. Distribución molar de productos de la isomerización de 1,2-epoxioctano sobre Al-MCM-41. Influencia de la temperatura y el tiempo de reacción 155
4.55. Suma de las selectividades a octanal y octenoles obtenidas en la isomerización de 1,2-epoxioctano sobre Al-MCM-41. Influencia de la temperatura y el tiempo de reacción 157
4.56. Análisis TGA y DTG del material Al-MCM-41 utilizado en reacción a diferentes temperaturas: (a) T=90ºC, (b) T=120ºC, (c) T=150ºC, (d) T=180ºC 158
4.57. Isomerización de 1,2-epoxipentano sobre Al-MCM-41. Influencia de la relación molar Si/Al 164
4.58. Reacciones de isomerización de 1,2-epoxipentano y 1,2-epoxioctano sobre Al-MCM-41. Influencia de la relación molar Si/Al 165
4.59. Distribución molar de productos de las reacciones de isomerización de 1,2-epoxipentano y 1,2-epoxioctano sobre Al-MCM-41. Influencia de la relación molar Si/Al 166
4.60. Isomerización de 2-metil-2,3-epoxibutano sobre Al-MCM-41. Influencia de la relación molar Si/Al 169
4.61. Isomerización de óxido de estireno sobre Al-MCM-41. Influencia de la relación molar Si/Al 171
4.62. Isomerización de óxido de isoforona sobre Al-MCM-41. Influencia de la relación molar Si/Al 175

7.1. Cromatograma de la fase líquida en la isomerización de 1,2-epoxioctano sobre Al-MCM-41 utilizando como disolvente: (a) tolueno y (b) dimetilcarbonato 187
7.2. Cromatograma de la fase líquida en la isomerización de 1,2-epoxipentano sobre Al-MCM-41 utilizando tolueno como disolvente 188
7.3. Cromatograma de la fase líquida en la isomerización de 2-metil-2,3-epoxibutano sobre Al-MCM-41 utilizando tolueno como disolvente 189
7.4. Cromatograma de la fase líquida en la isomerización de óxido de estireno sobre Al-MCM-41 utilizando tolueno como disolvente 190
7.5. Cromatograma de la fase líquida en la isomerización de óxido de isoforona sobre Al-MCM-41 utilizando tolueno como disolvente 191
7.6. Representación geométrica del diseño factorial 2^2 238
7.7. Representación geométrica del diseño factorial compuesto 247
7.8. Valores experimentales vs. valores teóricos y gráficos de residuales de $X_{1,2\text{-epoxioctano}}$ (a y a') y TOF (b y b') 252
7.9. Valores experimentales vs. valores teóricos y gráficos de residuales de $S_{octanal}$ (a y a') y $S_{octenoles}$ (b y b') 253
7.10. Valores experimentales vs. valores teóricos y gráficos de residuales de $S_{1,2\text{-octanodiol}}$ (a y a') y S_{otros} (b y b') 254

Índice de Tablas

2.1. Principales reacciones de epóxidos 21
2.2. Diferentes estructuras de materiales zeolíticos 32
2.3. Aplicaciones de las zeolitas como adsorbentes 33
2.4. Aplicaciones de las zeolitas en procesos de intercambio iónico 34
2.5. Ejemplos de aplicaciones de las zeolitas como catalizadores 35
2.6. Zincosilicatos con 3 MR 44

4.1. Catalizadores amorfos. Composición molar y propiedades fisicoquímicas 72
4.2. Zeolitas de tamaño de poro medio. Composición molar y propiedades fisicoquímicas 75
4.3. Zeolitas de tamaño de poro grande. Composición molar y propiedades fisicoquímicas 78
4.4. Zincosilicatos. Composición molar y propiedades fisicoquímicas 83
4.5. Materiales mesoestructurados tipo MCM-41.
Composición molar y propiedades fisicoquímicas 85
4.6. Materiales mesoestructurados tipo SBA-15.
Composición molar y propiedades fisicoquímicas 86
4.7. Características de los disolventes empleados 110
4.8. Materiales mesoestructurados Al-MCM-41.
Composición molar y propiedades fisicoquímicas 116
4.9. Asignación de las bandas de piridina adsorbida mediante espectroscopía infrarroja 129
4.10. Pérdidas de peso (TGA) y contenido en materia orgánica (HCN) de los materiales
Al-MCM-41 utilizados en reacción 141
4.11. Intervalos estudiados en el diseño factorial de experimentos 144
4.12. Pérdidas de peso (TGA) y contenido en materia orgánica (HCN) del material
Al-MCM-41 utilizado en reacciones a diferentes temperaturas 159
4.13. Resultados bibliográficos de isomerización de óxido de isoforona sobre distintos
materiales zeolíticos (Elings y col., 2000) 176

7.1. Análisis cromatográfico de la mezcla de reacción 193
7.2. Composición porcentual en peso y molar de la mezcla de reacción 193
7.3. Distribución molar del producto final de reacción 194
7.4. Isomerización de 1,2-epoxioctano en tolueno. Estudio de sistemas catalíticos 197
7.5. Isomerización de 1,2-epoxioctano sobre materiales mesoporosos 202
7.6. Isomerización de 1,2-epoxioctano sobre Al-MCM-41. Influencia del disolvente 204

7.7. Isomerización de 1,2-epoxioctano sobre Al-MCM-41.
Influencia de la composición química del catalizador 206
7.8. Isomerización de 1,2-epoxioctano sobre Al-MCM-41 (1).
Influencia del tiempo de reacción 208
7.9. Isomerización de 1,2-epoxioctano sobre Al-MCM-41 (3).
Influencia del tiempo de reacción 209
7.10. Isomerización de 1,2-epoxioctano sobre Al-MCM-41 (6).
Influencia del tiempo de reacción 210
7.11. Estudio de las variables de operación.Diseño factorial a dos niveles 211
7.12. Estudio de las variables de operación. Diseño factorial compuesto 213
7.13. Isomerización de 1,2-epoxioctano sobre Al-MCM-41 a 90ºC.
Influencia del tiempo de reacción 214
7.14. Isomerización de 1,2-epoxioctano sobre Al-MCM-41 a 120ºC.
Influencia del tiempo de reacción 215
7.15. Isomerización de 1,2-epoxioctano sobre Al-MCM-41 a 150ºC.
Influencia del tiempo de reacción 216
7.16. Isomerización de 1,2-epoxioctano sobre Al-MCM-41 a 180ºC.
Influencia del tiempo de reacción 217
7.17. Análisis cromatográfico de la mezcla de reacción 218
7.18. Composición porcentual en peso y molar de la mezcla de reacción 219
7.19. Distribución molar del producto final de reacción 219
7.20. Isomerización de 1,2-epoxipentano sobre Al-MCM-41.
Influencia de la relación molar Si/Al 221
7.21. Análisis cromatográfico de la mezcla de reacción 222
7.22. Composición porcentual en peso y molar de la mezcla de reacción 223
7.23. Distribución molar del producto final de reacción 223
7.24. Isomerización de 2-metil-2,3-epoxibutano sobre Al-MCM-41.
Influencia de la relación molar Si/Al 225
7.25. Análisis cromatográfico de la mezcla de reacción 226
7.26. Composición porcentual en peso y molar de la mezcla de reacción 227
7.27. Distribución molar del producto final de reacción 227
7.28. Isomerización de óxido de estireno sobre Al-MCM-41.
Influencia de la relación molar Si/Al 229
7.29. Análisis cromatográfico de la mezcla de reacción 230
7.30. Composición porcentual en peso y molar de la mezcla de reacción 231
7.31. Distribución molar del producto final de reacción 231
7.32. Isomerización de óxido de isoforona sobre Al-MCM-41.
Influencia de la relación molar Si/Al 233
7.33. Intervalos estudiados en el diseño factorial 2^2 237
7.34. Diseño factorial a dos niveles.
Matriz de experimentos y valores de las variables respuesta 238
7.35. Tabla de signos del diseño factorial 2^2 240
7.36. Influencia de las variables y de su interacción 241
7.37. Parámetros estadísticos de significación de efectos 242

7.38. Pruebas de significación de las variables respuesta 243
7.39. Efecto de curvatura e intervalo de confianza 245
7.40. Diseño factorial compuesto.
Matriz de experimentos y valores de las variables respuesta 247
7.41. Tabla de signos del diseño factorial compuesto 248
7.42. Comparación de las variables respuesta experimentales con sus valores teóricos 250