

**Universidad Rey Juan Carlos**  
**Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología**



**INGENIERO QUÍMICO**

**Curso académico 2009/10**

**Trabajo de Fin de Carrera**

**PREPARACIÓN DE NUEVOS CATALIZADORES DE Mo  
SOPORTADOS SOBRE MATERIALES HÍBRIDOS (SBA-15+PGMA)  
PARA LA EPOXIDACIÓN DE 1-OCTENO**

**Autor: Anthony Matteo Lamaro**

**Directores: José Iglesias Morán**

**Jovita Moreno Vozmediano**

El presente proyecto de investigación titulado “Preparación de nuevos catalizadores de Mo soportados sobre materiales híbridos (SBA-15+PGMA) para la epoxidación de 1-octeno” constituye la Memoria que presenta Anthony Matteo Lamaro en la asignatura PROYECTO FIN DE CARRERA y ha sido realizado en los laboratorios del Grupo de Ingeniería Química Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos bajo la dirección de los profesores José Iglesias Morán y Jovita Moreno Vozmediano.

Y para que conste, firmamos la presente en Móstoles, a nueve de septiembre de dos mil diez.

Fdo. José Iglesias Morán

Fdo. Jovita Moreno Vozmediano

*Quiero dar mis más sinceros agradecimientos a:  
Mis tutores José y Jovita, por todos los valiosos conocimientos que me  
han transmitido y la ayuda que me han proporcionado.  
A Mayte por su inagotable experiencia, dedicación y paciencia.  
A Cristina por haber estado siempre a mi lado.  
A mis amigos que son el bien más preciado.*

*A mis padres,  
Que aunque lejos,  
Estáis.*

*“A chaque kilomètre  
chaque année  
des vieillards au front borné  
indiquent aux enfants la route  
d’un geste de ciment armé”*

*J. Prévert*



## ÍNDICE

<b>1. RESUMEN .....</b>	<b>1</b>
<b>2. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>3</b>
<b>2.1 EPOXIDACIÓN.....</b>	<b>3</b>
<b>2.2 ÓXIDO DE PROPILENO.....</b>	<b>4</b>
2.2.1 <i>Producción de óxido de propileno.....</i>	<i>5</i>
<b>2.3 MATERIALES MESOESTRUCTURADOS HÍBRIDOS ORGÁNICOS – INORGÁNICOS.....</b>	<b>12</b>
2.3.1 <i>Materiales Mesoestructurados:.....</i>	<i>12</i>
2.3.2 <i>Fases de sílice mesoporosas funcionalizadas orgánicamente.....</i>	<i>14</i>
<b>2.4. CATALIZADORES HETEROGÉNEOS CON ESPECIES DE MOLIBDENO.....</b>	<b>16</b>
<b>3. OBJETIVOS .....</b>	<b>19</b>
<b>4. METODOLOGÍA .....</b>	<b>20</b>
<b>4.1. REACTIVOS EMPLEADOS.....</b>	<b>20</b>
<b>4.2. PREPARACIÓN DE CATALIZADORES.....</b>	<b>21</b>
4.2.1 <i>Preparación de SBA-15 funcionalizada con aminopropil-tri-etilsilano.....</i>	<i>21</i>
4.2.2 <i>Bromación.....</i>	<i>22</i>
4.2.3 <i>Polimerización con Glicidil Metacrilato.....</i>	<i>23</i>
4.2.4 <i>Apertura del anillo oxirano. Aminólisis.....</i>	<i>24</i>
4.2.5 <i>Incorporación de la especie metálica en el soporte híbrido.....</i>	<i>25</i>
<b>4.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES.....</b>	<b>26</b>
4.3.1 <i>Difracción de rayos X (DRX).....</i>	<i>26</i>
4.3.2 <i>Ensayos de Adsorción-Desorción de nitrógeno a 77 K.....</i>	<i>27</i>
4.3.3 <i>Análisis elemental.....</i>	<i>27</i>
4.3.4 <i>Termogravimetría y análisis térmico diferencial (TG/DTA).....</i>	<i>27</i>
4.3.5 <i>Espectroscopía Infrarroja.....</i>	<i>28</i>
4.3.6 <i>Espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplada por inducción (ICP-AES).....</i>	<i>28</i>
4.3.7 <i>Resonancia magnética nuclear en estado sólido de <sup>29</sup>Si y <sup>13</sup>C (MAS-RMN).....</i>	<i>29</i>
<b>4.4. ENSAYOS DE EPOXIDACIÓN DE 1-OCTENO.....</b>	<b>29</b>
<b>5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>30</b>
<b>5.1 ESTUDIO DEL MATERIAL SOPORTE.....</b>	<b>30</b>
5.1.1 <i>Isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno a 77K.....</i>	<i>31</i>
5.1.2 <i>Difracción de rayos X (DRX).....</i>	<i>32</i>
5.1.3 <i>Resonancia magnética nuclear en estado sólido de <sup>13</sup>C (MAS-RMN).....</i>	<i>33</i>
5.1.4 <i>Resonancia magnética nuclear en estado sólido de <sup>29</sup>Si (MAS-RMN).....</i>	<i>36</i>
5.1.5 <i>Análisis elemental.....</i>	<i>38</i>
5.1.6 <i>Espectroscopía infrarroja (FTIR).....</i>	<i>38</i>
5.1.7 <i>Análisis termogravimétrico.....</i>	<i>40</i>



---

---

<b>5.2 ESTUDIO DE LA RELACIÓN MONÓMERO-INICIADOR. ....</b>	<b>42</b>
5.2.1 <i>Isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno a 77K. ....</i>	43
5.2.2 <i>Análisis elemental. ....</i>	44
5.2.3 <i>Espectroscopía infrarroja (FT-IR).....</i>	46
5.2.4 <i>Análisis termogravimétrico. ....</i>	47
<b>5.3. REACCIÓN DE AMINÓLISIS E INCORPORACIÓN DE LA ESPECIE DE MOLIBDENO.....</b>	<b>48</b>
5.3.1 <i>Caracterización del material después de la reacción de aminólisis.....</i>	48
5.3.2 <i>Caracterización del material después de la incorporación de molibdeno.....</i>	52
<b>5.4 TEST CATALÍTICOS DE EPOXIDACIÓN. ....</b>	<b>55</b>
5.4.1 <i>Reutilizaciones de los catalizadores.....</i>	58
<b>6. CONCLUSIONES.....</b>	<b>61</b>
<b>7. BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>62</b>
<b>8. APÉNDICE.....</b>	<b>66</b>
8.1 <b>CONDICIONES DE REACCIÓN. ....</b>	<b>66</b>
8.2 <b>DATOS DE LAS REACCIONES DE EPOXIDACIÓN. ....</b>	<b>67</b>
8.3 <b>IDENTIFICACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN.....</b>	<b>68</b>

---

---

## 1. RESUMEN

---

Los principales procesos industriales que se dedican a la epoxidación emplean catalizadores homogéneos debido a la gran conversión que permiten durante la reacción y a la gran selectividad que poseen sus centros activos. Sin embargo, debido a su propia naturaleza, estos catalizadores son difíciles de recuperar una vez acabada la reacción, lo que supone un problema considerable, tanto desde el punto de vista económico, como ecológico y ambiental. Debido a las razones expuestas anteriormente, se está intentando, desde hace tiempo, llevar a cabo una heterogeneización de estos catalizadores con el fin de poder recuperar el material pero manteniendo la mayor selectividad posible. Industrialmente los principales catalizadores heterogéneos para los procesos de epoxidación son materiales del tipo  $TiSiO_2$ , pero presentan problemas debido a la sensibilidad de las especies de titanio hacia procesos de desactivación por quimisorción de compuestos polares. El uso de molibdeno como centro activo se está extendiendo últimamente debido a su menor sensibilidad a los procesos de desactivación y a su gran actividad catalítica.

Una de las líneas de investigación del Grupo de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos estudia la posibilidad de sintetizar catalizadores heterogéneos para reacciones de epoxidación con el objetivo de resolver los problemas asociados a los catalizadores homogéneos. El presente proyecto estudia la síntesis, caracterización y aplicación catalítica de materiales híbridos orgánicos-inorgánicos mesoestructurados con molibdeno para reacciones de epoxidación.

El comportamiento catalítico de los materiales estudiados en este proyecto se ha evaluado mediante una reacción de epoxidación de 1-octeno con hidroperóxido de terc-butilo (TBHP) en

---

un reactor discontinuo. Así mismo se ha estudiado la evolución de parámetros como conversión, selectividad y estabilidad en reutilizaciones sucesivas de los catalizadores dentro de la misma reacción.

Las etapas llevadas a cabo a lo largo de este proyecto son las siguientes:

1. Síntesis y caracterización de un material mesoestructurado con un 10 % en aminopropil y anclaje del iniciador de la polimerización.
2. Estudio de la relación monómero/iniciador para la polimerización de glicidimetacrilato con objeto de obtener materiales híbridos con diferente contenido orgánico.
3. Funcionalización del material con molibdeno.
4. Análisis de su comportamiento catalítico en reacciones de epoxidación en un reactor discontinuo.
5. Análisis del comportamiento catalítico en reutilizaciones del catalizador usado.

Los resultados han mostrado que los materiales híbridos con un 10% de aminopropil presentan buenas propiedades texturales antes de la reacción de polimerización. Tras ésta se produce un taponamiento de los poros debido al alto grado de polimerización. La síntesis de los catalizadores híbridos mesoestructurados muestra que la etapa crítica en el proceso de síntesis es la etapa de polimerización. Esta etapa marca la porosidad final de los materiales.

Los 3 materiales se probaron en reacciones de epoxidación y se reutilizaron en reacciones sucesivas para comprobar la estabilidad de los centros activos incorporados al material y el comportamiento catalítico del material. Los catalizadores con altas relaciones monómero/iniciador presentan muy buenos resultados catalíticos con conversiones superiores al 50% y eficacias que rozan el 100%. El material con menor cantidad de polímero no presenta un buen perfil catalítico, obteniéndose una eficacia de TBHP muy baja debido a la descomposición que sufre en contacto con la superficie del soporte.

En las reutilizaciones de los catalizadores se ha podido comprobar una degradación del catalizador para los materiales con alta cantidad de polímero, y un aumento de las propiedades catalíticas del material más pobre en cadenas orgánicas. A pesar de la degradación de los catalizadores las eficacias de los catalizadores se mantienen constantes aumentando incluso para el material con una relación monómero/iniciador de 5.



## 2. INTRODUCCIÓN

---

### 2.1 Epoxidación.

Los epóxidos, también llamados oxiranos, se caracterizan por tener un anillo formado por 3 átomos: un átomo de oxígeno y dos átomos de carbono que forman entre sí un enlace covalente. El anillo es muy reactivo pudiéndose abrir fácilmente, esta característica hace de los epóxidos unos de los principales Building Blocks en química orgánica. Los anillos oxiránicos tienen la forma descrita en la siguiente figura:

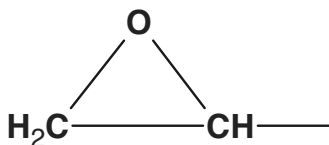


Figura 1. Anillo oxirano.

Los anillos oxiránicos están compuestos por enlaces covalentes que forman ángulos de 60° y por lo tanto confieren al anillo una forma de triángulo equilátero. Estas características aportan a este grupo funcional una importante polaridad y tensión geométrica, siendo estas propiedades las que hacen los anillos oxiránicos muy reactivos. Estos compuestos son muy importantes en la industria química orgánica por sus derivados como surfactantes, agentes de protección contra la corrosión, aditivos en detergentes de lavandería, aceites lubricantes, textiles y cosméticos (Ullman, sexta edición, 1998).

En los procesos de obtención de epóxidos se suelen utilizar catalizadores para favorecer la velocidad de reacción y poder dirigir el proceso hacia un determinado producto controlando su desarrollo. Los epóxidos más importantes en la industria química son el óxido de etileno y el óxido de propileno debido a la elevada cantidad de productos y derivados de gran consumo que se pueden generar a partir de ellos. El óxido de etileno se obtiene por oxidación directa del eteno en atmosfera de aire y se usa un catalizador de plata para dirigir el proceso. El óxido de propileno puede prepararse según diferentes procesos entre los que se destaca la oxidación con alquilhidroperóxidos, en la que se usan diferentes catalizadores basados en sales de titanio o molibdeno.

## 2.2 Óxido de propileno.

El óxido de propileno está formado por tres átomos de carbono y en su estructura contiene un anillo oxiránico, tal como se puede observar en la Figura 2. Es un líquido incoloro de bajo punto de ebullición. Como ya se ha comentado, el anillo confiere una gran reactividad al compuesto, permitiendo, por un lado, llevar a cabo reacciones de polimerización, y por otro, reacciones de apertura del anillo por adición de nucleófilos como son los alcoholes, el agua y las aminas.

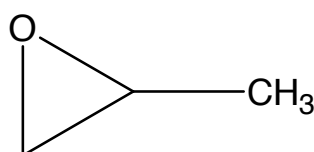


Figura 2. Óxido de propileno.

Este compuesto se conoce también como 1,2-epoxipropano, óxido de metil propileno, epoxipropano, óxido de 1.2-propileno y metiloxirano. El óxido de propileno es uno de los materiales de partida más importante y consume el 10% de todo el propano producido. Sus principales derivados son polioléteres, isopropilaminas, esteres de glicol, etc. En la siguiente figura se puede observar un esquema con los principales derivados del óxido de propileno:

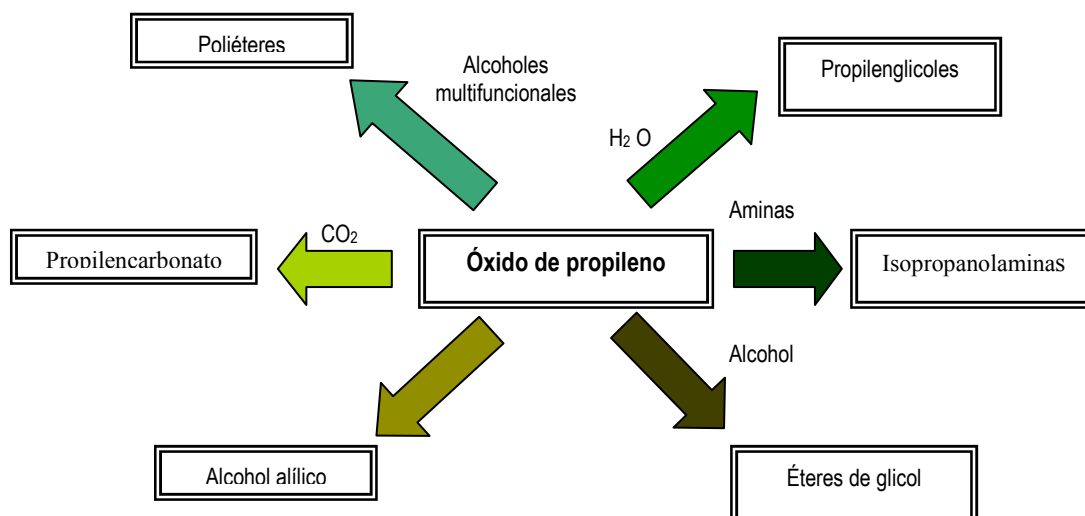


Figura 3. Derivados del óxido de propileno.

### 2.2.1 Producción de óxido de propileno.

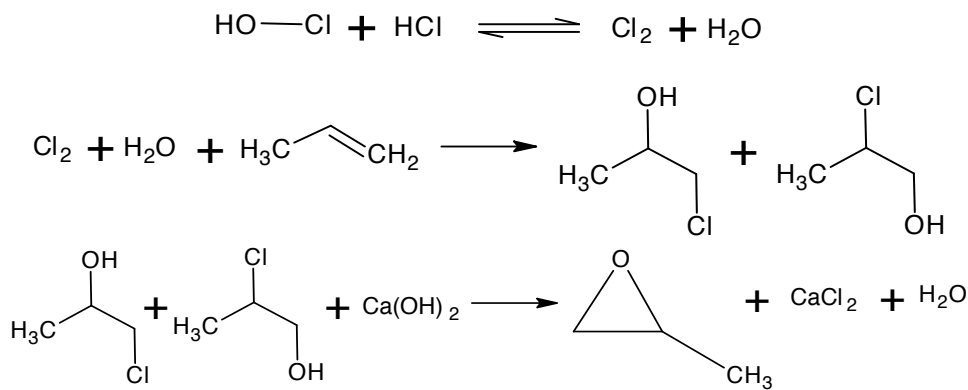
El óxido de propileno (OP), en la actualidad, se produce a nivel industrial principalmente mediante dos procesos. El primero, vía clorhidrina y el segundo mediante hidroperoxidación (oxidación indirecta).

Este último presenta dos principales variantes, usando hidroperóxido de etilbenceno se obtiene óxido de propileno y estireno usando hidroperóxido de tercbutilo, se obtiene óxido de propileno y MTBE (metiltercbutiléter).

#### 2.2.1.1 Producción de óxido de propileno por la vía clorhidrina.

Este proceso es el más utilizado en la actualidad (51%), sin embargo no se instalan nuevas plantas debido al alto impacto contaminante que tienen los compuestos clorados usados durante el mismo, que necesitan ser tratados y procesados para evitar una posible contaminación del medio ambiente. Las principales compañías productoras en América y Europa son Dow Chemical (presente con varias plantas en América y una en Alemania), EniChem (Italia) y BASF, BSL y Erdoelchemie (todas ellas en Alemania).

La síntesis de óxido de propileno se da al reaccionar el cloro con el propileno en presencia de agua para dar una mezcla de cloropropanoles (clorhidrinas). Estos, por medio de una base fuerte, siguen reaccionando sufriendo una dehidrocloración dando lugar a óxido de propileno y 1,2-dicloropropano y bis(1-cloroisopropil)éter como productos secundarios. Se muestra a continuación las reacciones que tienen lugar en este proceso. La reacción es exotérmica y se pueden conseguir rendimiento del 80-90% de propileno y cloro.



Esquema 1. Reacciones de la producción de óxido de propileno por vía clorhidrina.

En la figura 4 se muestra un diagrama de la producción industrial del óxido de propileno por la vía de la clorhidrina:

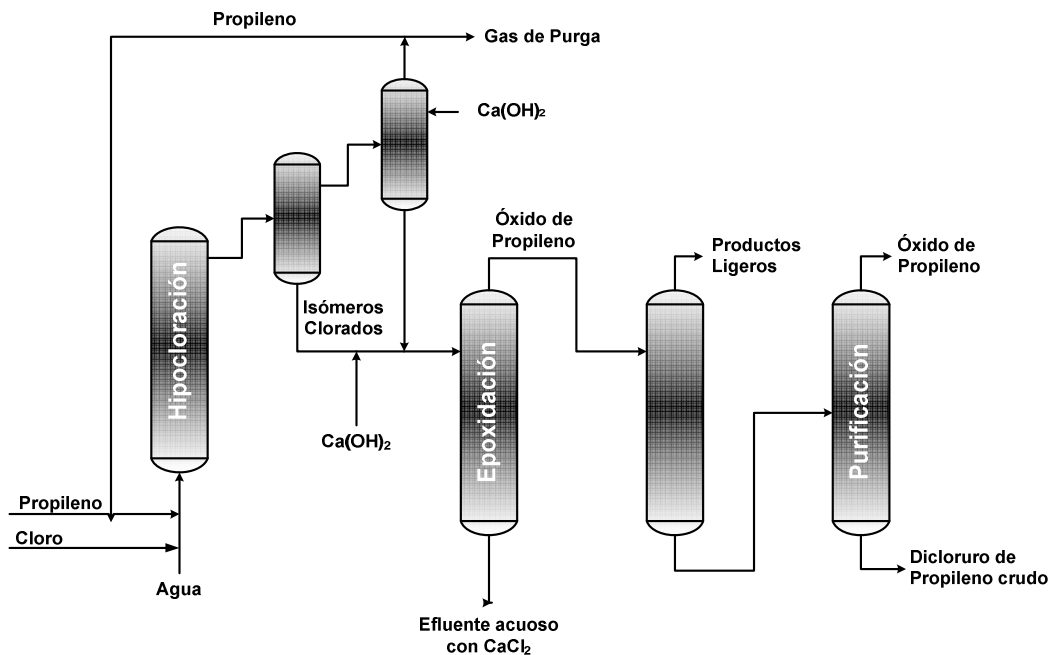


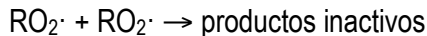
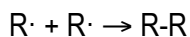
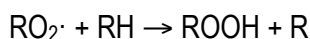
Figura 4. Producción de óxido de propileno por la vía Clorhidrina.



### 2.2.1.2 Producción de óxido de propileno mediante oxidación con hidroperóxidos.

Los procesos de obtención de óxido de propileno por oxidación de hidroperóxidos se basan en 2 etapas (Nijhuis et al., 2006):

1º - La peroxidación de un alcano a alquil-hidroperóxido. Esta oxidación favorece la formación del oxidante que se transfiere al átomo de oxígeno al propileno. A continuación se esquematizan las reacciones que se producen en la formación del hidroperóxido:



2º -El alquil-hidroperóxido reacciona con el propileno para formar un alcohol y el óxido de propileno. Es la reacción de epoxidación propiamente dicha.

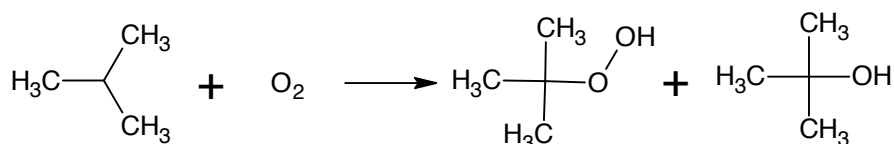
El alcohol formado se obtiene, generalmente, en una relación fija con la cantidad de óxido de propileno; por lo cual con el fin de rentabilizar el proceso, el alcohol resultante de la reacción se transforma en un producto interesante comercialmente. El alcohol que se obtiene depende del hidroperóxido inicial. Así, industrialmente se distinguen dos procesos: el basado en el hidroperóxido de terc-butilo (TBHP) y el basado en hidroperóxido de etil benceno (EBHP). En el primer proceso, el alcohol obtenido es terc-butanol que se emplea para producir metil-tercbutil eter (aditivo de gasolinas), en el segundo proceso se obtiene metil-bencil alcohol que se deshidrata para producir estireno.

**a) Producción de óxido de propileno con coproducción de MTBE.**

Este proceso de producción de óxido de propileno representa, actualmente, un 24% de la capacidad mundial. Existen plantas industriales en Estados Unidos y Europa. LyondellBasell posee una planta en Bayport, Texas, una en Francia y otra en Holanda. Por otro lado la empresa Huntsman tiene otra planta en Port Neches, Texas.

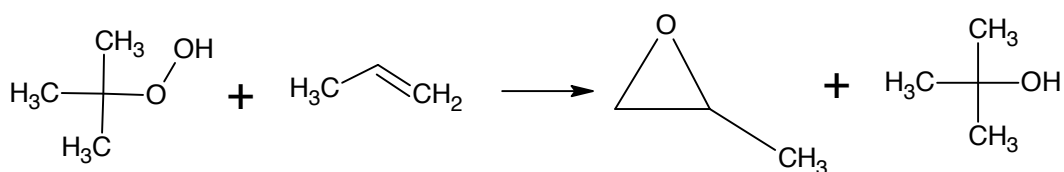
Las principales etapas de este proceso son:

1º etapa. Oxidación de isobutano: en la primera reacción se produce la oxidación de isobutano con oxígeno que da lugar a una mezcla de terc-butanol e hidroperóxido de terc-butilo. Preferentemente se oxida el carbono terciario por ser el más nucleófilo.



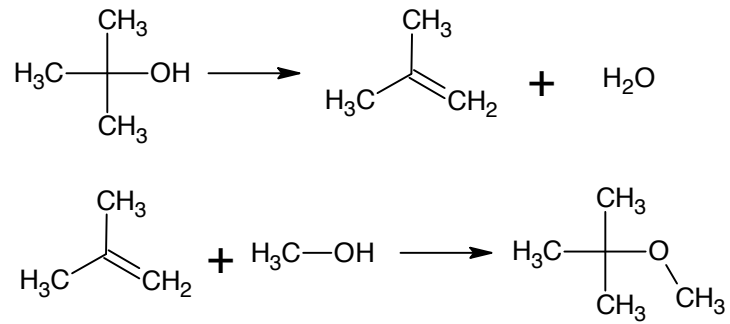
Esquema 2. Oxidación del isobutano

2º etapa. Epoxidación de óxido propileno: el hidroperóxido de terc-butilo formado en la etapa anterior, reacciona en fase líquida y bajo catálisis con propileno dando lugar al óxido de propileno y terc-butanol:



Esquema 3. Epoxidación de óxido de propileno.

3º etapa. Formación de MTBE: El terc-butanol obtenido en las dos etapas de oxidación y epoxidación se deshidrata dando lugar a isobuteno que por adición de metanol forma MTBE.



Esquema 4. Formación de MTBE.

El diagrama de proceso para este caso se presenta en la figura 5:

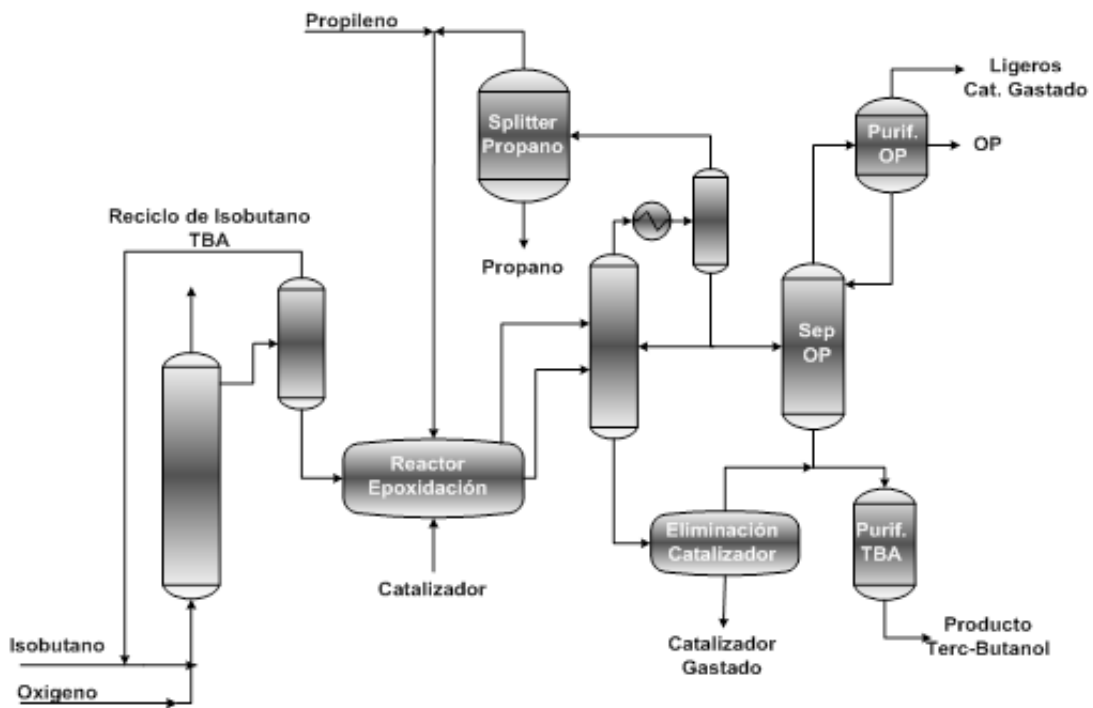


Figura 5. Producción de óxido de propileno con co-producción de MTBE.

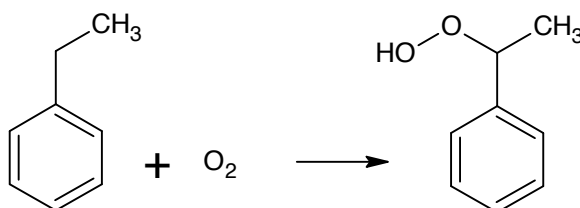
**b) Producción de óxido de propileno con coproducción de estireno.**

Este proceso, al igual que el anterior, representa el 24% de la capacidad mundial de producción. En EEUU LyondellBasell lleva a cabo este proceso en su planta de Channelview, TX. En Europa esta misma empresa, junto con Shell, poseen una planta en Holanda. Repsol tiene una planta de este tipo en Puertollano que desarrollo con la tecnología de la antigua compañía ARCO (ahora LyondellBasell) y a posteriori desarrollo su propia tecnología que aplicó en la planta de Tarragona.

El proceso se desarrolla de forma similar al anterior pero en este caso se utiliza en el proceso el hidroperóxido de etilbenceno que da lugar a a-feniletanol.

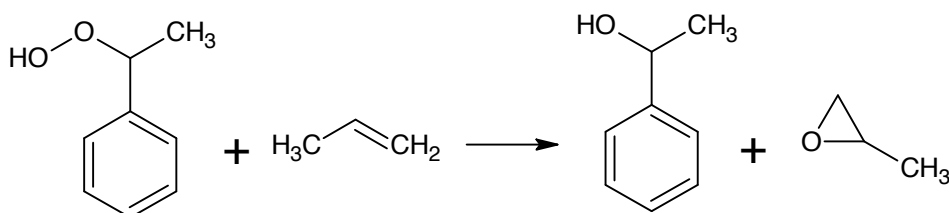
Las etapas de este proceso son:

1º etapa. Formación de hidroperóxido de etilbenceno: La oxidación del etilbenceno con oxígeno da lugar al hidroperóxido. En este caso, la oxidación se produce en el grupo metileno por ser el átomo de carbono más electrófilo del etilbenceno.



Esquema 5. Formación de hidroperóxido de etilbenceno.

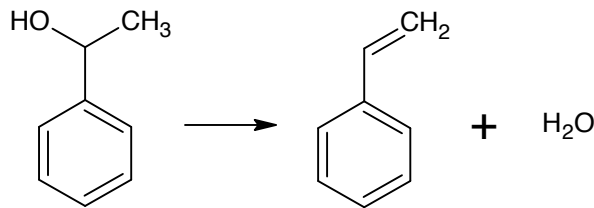
2º etapa. Epoxidación de propileno con hidroperóxido de etilbenceno: Al reaccionar el hidroperóxido de etilbenceno con propileno da lugar a óxido de propileno y a-feniletanol o metilbencil alcohol. Esta reacción al igual que en el proceso anterior es catalizada.



Esquema 6. Epoxidación de propileno con hidroperóxido de etilbenceno.



3º etapa. Formación de estireno: El a-feniletanol que se forma se deshidrata para formar estireno.



Esquema 7. Formación de estireno.

El diagrama de flujo correspondiente a este proceso se muestra en la figura 6:

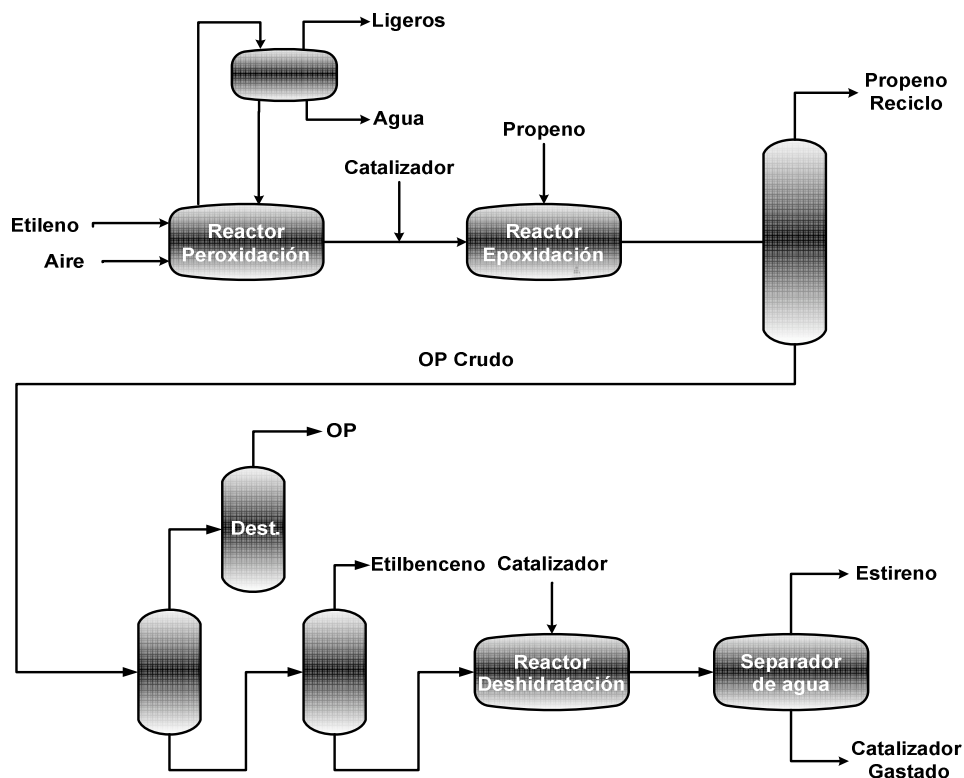


Figura 6. Producción de óxido de propileno con co-producción de estireno.

Como se comentado en la descripción estos procesos industriales emplean catalizadores para aumentar la velocidad de reacción, reducir las condiciones de reacción y aumentar la selectividad de los productos de interés. En los procesos de fabricación de óxido de propileno por hidroperóxidos se usan, generalmente, sales solubles de molibdeno como catalizadores. A continuación veremos catalizadores mesoestructurados híbridos que pueden ser empleados en las reacciones estudiadas.

## **2.3 Materiales mesoestructurados híbridos orgánicos – inorgánicos.**

Los materiales mesoporosos son una clase de materiales que se ha ido desarrollando desde finales de la década de los 80. Estos materiales tienen la característica de tener una gran superficie específica y un tamaño de poro de entre 2 y 50 nm. Se obtienen mediante la incorporación de componentes orgánicos e inorgánicos en una determinada síntesis.

### **2.3.1 Materiales Mesoestructurados:**

#### ***Familia M41S.***

La búsqueda de nuevos tamices moleculares al final de la década de 1980 llevó a los investigadores de la Mobil Oil Company a sintetizar una nueva familia de silicatos y aluminosilicatos mesoporosos a los que denominaron genéricamente M41S. Como muchas otras grandes compañías petroquímicas, Mobil hacía grandes esfuerzos para encontrar materiales mesoporosos alternativos a las zeolitas para la conversión selectiva de moléculas de alto peso molecular. Teóricamente esta clases de materiales daba la posibilidad de modificar su tamaño de poro, aumentar la densidad de centros activos y su composición. (Dekker Encyclopedia, Marcel Dekker Inc. )

Dentro de esta familia de materiales se encuentra como soportes más representativos el MCM-41, que tiene una estructura hexagonal , el MCM-48, con una estructura cúbica y el MCM-50 con una estructura laminar (Kresge et al., 1992; Beck et al., 1992). Con ellos se eliminaba las desventajas de las zeolitas para algunas aplicaciones debido a su bajo tamaño de poro.

Usando como agentes de estructura directa (SDAs) surfactantes iónicos macromoleculares se permitió la síntesis de estos materiales. Las moléculas surfactantes se componen de una cabeza con un grupo hidrófilo y una cola con un grupo apolar hidrófobo claramente diferenciados. Si estas moléculas llegan a una determinada concentración en disolución acuosa, llamada concentración micelar crítica (cmc), se disponen formando micelas de tal manera que los grupos polares se orientan hacia el medio exterior y los grupos apolares hacia el interior. La formación de micelas solo se da por encima de la *temperatura de Kraft*, por debajo de esta se produce una solubilidad de los surfactantes. Según se vaya superando la concentración micelar crítica las

moléculas van ordenándose en cristales líquidos de diferente geometría (esferas, cilindros, láminas...) que corresponderá a la estructura del material mesoporosos obtenido.

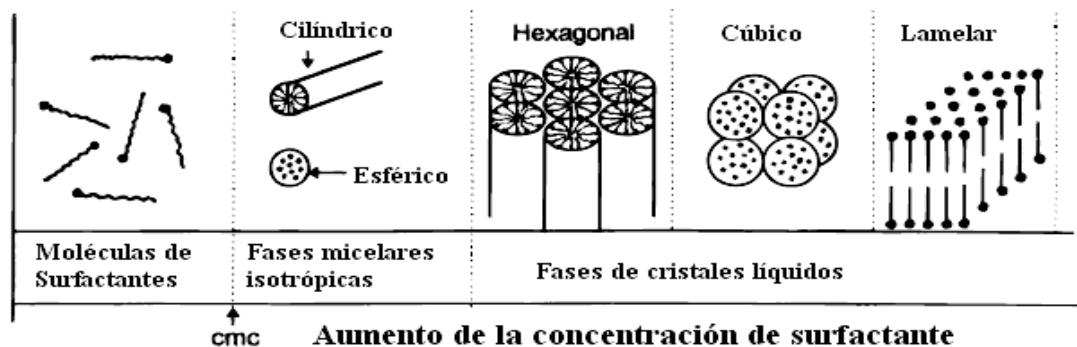


Figura 7. Formación de cristales líquidos

El precursor de silicato se condensa en la superficie de las micelas, según varias teorías esto puede darse antes o después de una organización de las micelas en superestructuras. Otra posible teoría es una nucleación cooperativa entre las moléculas de surfactante y las partículas inorgánicas presentes (Zhao et al., 1996). Después de extraer o calcinar el surfactante ocluido en los poros, se obtiene el material mesoporosos propiamente dicho. La interacción que se establece entre el surfactante y la fuente de sílice es la etapa más importante de la síntesis del material mesoporosos. Esta interacción se puede controlar seleccionando el surfactante y cambiando las condiciones de síntesis para conseguir un determinado grado de ionización del precursor silíceo. En la figura 8, se puede ver un esquema con las dos posibles teorías de síntesis de este tipo de materiales por la vía de cristales líquidos.

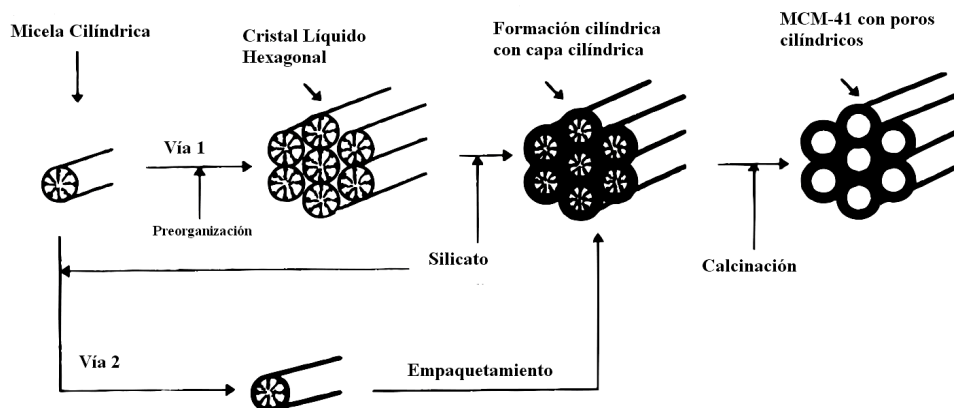


Figura 8. Síntesis de materiales mesoestructurados.

## **SBA.**

En 1998 los investigadores de la Universidad de Santa Bárbara consiguieron preparar un nuevo material mesoestructurado al que denominaron con el nombre de SBA-15 (Zhao et al., 1998; J. Feng et al., 1998). Similar al MCM-41, posee un sistema de poros empaquetados con un ordenamiento hexagonal, pero por el contrario, el proceso de síntesis así como las propiedades finalmente conseguidas en cada material son muy diferentes.

Para la obtención de este tipo de material se utilizan surfactantes no iónicos, copolímeros de polióxido de etileno (PEO) y polióxido de propileno (PPO). Estos disueltos en una disolución acuosa ácida forman micelas en cuya superficie condensan los precursores de silicato, al igual que en la síntesis de MCM-41. Al extraer o calcinar el copolímero ocluido en los poros se obtiene el material mesoporoso.

Para funcionalizar estos materiales se pueden usar los siguientes métodos:

1. **Grafting:** Mediante el ataque y la unión de componentes orgánicos sobre la matriz de silicio
2. **Co-Condensación:** Mediante la co-condensación simultánea de precursores de silicato y compuestos orgánicos sililados.

### **2.3.2 Fases de sílice mesoporosas funcionalizadas orgánicamente.**

La combinación en un mismo material de las propiedades térmicas y estructurales de los soportes inorgánicos silíceos con las grandes y muy variadas propiedades funcionales de la química orgánica, presenta un gran atractivo desde el punto de vista científico.

Este tipo de materiales puede resultar muy interesante en cromatografía ajustando la polaridad de las superficies internas de los poros del soporte inorgánico añadiendo compuestos orgánicos específicos. La adición de grupos funcionales orgánicos como alcoholes, tioles, aminas, ácidos carboxílicos y sulfónicos, puede permitir el uso de estos materiales en reacciones específicas.

A continuación se muestran las dos vías empleadas para la incorporar funcionalidades orgánicas a los soportes inorgánicos silíceos:

- **Funcionalización de silicatos post-síntesis (Grafting).**

El grafting consiste en la adición de diferentes grupos orgánicos en la superficie del poro después de la calcinación del material. Los grupos orgánicos más habituales son clorosilanos  $\text{ClSiR}_3$ , silazanos  $\text{HN}(\text{SiR}_3)_3$  o organosilanos del tipo  $[(\text{R}'\text{O})_3\text{SiR}]$  que reaccionan con los grupos silanol libre que se encuentran en la superficie de los poros del material silicato. En principio, la incorporación de los diferentes grupos orgánicos se puede realizar mediante la variación del residuo R.

Este método permite, bajo las condiciones de reacción utilizadas, mantener la estructura inicial del material silíceo mesoporoso. A medida que reaccionan los grupos orgánicos con los puntos de anclaje en la superficie de poro la porosidad del material disminuye. El descenso de la porosidad del material dependerá del tamaño del residuo orgánico usado y del grado de ocupación. Si el organosilano utilizado reacciona preferentemente al principio de los poros durante la síntesis, la difusión de las moléculas al interior de los poros puede verse afectada. Este impedimento a la difusión puede llevar a tener materiales con una distribución no homogénea de los grupos orgánicos y un bajo grado de ocupación, hasta, en casos extremos, el taponamiento de los poros.

- **Co-Condensación (Síntesis directa).**

Se pueden sintetizar fases de sílice mesoestructuradas por co-condensación mediante el uso de tetra-alcosilanos  $[(\text{RO})_4\text{Si}]$  con trialcoxiorganosilanos  $[(\text{R}'\text{O})_3\text{SiR}]$  en presencia de agentes directores de la estructura, los cuales, permiten la síntesis de materiales inorgánicos con residuos orgánicos, que se encuentran enlazados covalentemente a las paredes de los poros.

En este caso los grupos funcionales orgánico junto con las especies silíceas forman las mismas paredes del material. Con este método de síntesis las unidades orgánicas

están distribuidas más homogéneamente que en un material funcionalizado mediante grafting y se evita el problema de taponamiento.

Este proceso de síntesis, sin embargo, presenta algunas de desventajas. En general, el ordenamiento mesoscópico de los productos decrece con el aumento de la concentración del compuesto  $[(R'O)_3SiR]$  en la mezcla de reacción dando lugar, en último caso, al desordenamiento total de los productos. El contenido en funcionalizadores orgánicos no suele exceder el 40% molar. Se da el inconveniente de que la cantidad de grupos orgánicos incluidos en las paredes de la matriz generalmente es más bajo que el contenido inicial de la mezcla de reacción. Al igual que en la síntesis por grafting existe el problema que un aumento de grupos orgánicos en el interior de los poros puede dar lugar a una reducción en el volumen, área de superficie específica y tamaño de poro. Este tipo de síntesis no permite el uso de la calcinación para la eliminación del surfactante ya que se eliminarían también los grupos orgánicos, por tanto se usa la extracción.

#### ***2.4. Catalizadores heterogéneos con especies de molibdeno.***

El molibdeno es un elemento que posee una gran actividad catalítica para reacciones en fase líquida de epoxidación de olefinas, apertura de anillos epóxidos, reacciones de Diels-Adler, metátesis de olefinas, etc (R. Martos et al. 2002; Masteri-Farahani et al. 2005; J. Melero et al. 2007; H. Balcar et al., 2005;etc.). Debido a esto, se están realizando numerosas investigaciones sobre la posibilidad de obtener catalizadores con centros activos de molibdeno que puedan ser utilizados en dichas aplicaciones.

Las principales características buscadas en estos catalizadores son una conversión, selectividad y rendimiento lo más alta posible y esto, no solamente depende de la naturaleza del centro activo empleado, sino también del tipo y características del soporte, de la cantidad de centros activos incorporados al mismo, de las características y condiciones de la reacción, etc.

Básicamente, el objetivo es obtener un soporte que tenga unas adecuadas características mecánicas y químicas con el fin de no desestructurarse durante la reacción, ni modificarse su comportamiento; también debe poseer una gran superficie específica que asegurará la posibilidad de introducir la cantidad necesaria de centros activos. En fin obtener un catalizador heterogéneo de molibdeno con un tamaño de poro adecuado para que durante la reacción, los reactivos puedan acceder fácilmente a los centros activos. Dichos centros además deben ser accesibles, deben estar homogéneamente repartidos por la superficie del catalizador y en una cantidad suficientemente elevada para asegurar la mayor conversión y rendimiento posible. La estabilidad de los centros activos de molibdeno debe ser alta para evitar su lixiviación durante la reacción y permitir la reutilización del catalizador en sucesivos ciclos de reacción, sin disminuir la conversión y el rendimiento.

La mayor parte de las investigaciones realizadas utilizan como soporte un material mesoestructurado y más en concreto, MCM-48, MCM-41 y SBA-15 entre otros, siendo los dos últimos usados más comúnmente. Los estudios de comportamiento y propiedades, para catalizadores de molibdeno en los cuales los centros activos han sido anclados por Grafting, obtuvieron elevadas estabildades y altas conversiones, alcanzando en algunos casos el 100% en reacciones de epoxidación de olefinas (Carla D. Nunes et. al., 2008; F. Farzaneh et. al., 2006; Can Li et. al., 2003; F. E. Kühn et. al., 2005; J. A. Melero et. al., 2007; E. Briot et. al., 2006; S. Tangestaninejad et al., 2008 ).

En algunos trabajos de investigación los centros activos se han enlazado a la pared del soporte por medio de complejos de molibdeno con muy buenas propiedades para este tipo de reacciones (M. Topuzova et al., 2004; F.E. Kühn et al., 2005; R. Martos et al. 2002). Estos complejos se anclan a la pared del poro para obtener unos materiales con mayor estabilidad y reducir las perdidas de centros activos por lixiviación, manteniendo así la actividad del catalizador para posteriores reutilizaciones (Can Li et al., 2003; F. E. Kühn et al., 2006; Carla D. Nunes et al., 2008).

Los precursores organometalicos usados en los procesos de grafting de molibdeno a las paredes del soporte, se enlazan con los grupos silanos de la superficie por medio de reacciones que tienen como resultado enlaces Mo-O-Si. De esta forma se consigue que las especies metálicas soportadas tengan una mejor accesibilidad. Uno de los principales inconvenientes encontrados

en el uso de estos catalizadores es la pérdida de centros activos por lixiviación durante las reacciones, que pueden llevar a una menor conversión y a la aparición de reacciones secundarias en las reutilizaciones.

La síntesis directa de soportes silíceos mesoestructurados con compuestos de molibdeno, también se ha estudiado, obteniéndose buenos resultados. Los catalizadores sintetizados obtienen gran estabilidad y unas altas conversiones que pueden superar el 95%. La síntesis directa permite un elevado grado de dispersión de las especies de molibdeno que, sin embargo, pueden estar incluidas en la matriz de silicio y por tanto no activas (M. Jia et al., 2003; J-Y Piquemal et al., 2003; J. A. Melero et al., 2007). Para evitar la pérdida de molibdeno una de las opciones estudiadas ha sido el uso de la molécula precursora del metal como contra-ión en la interacción sílice-surfactante, de esta manera el metal se situaría en las paredes del soporte, y una vez eliminado el surfactante este se quedaría localizado en la superficie (J-Y Piquemal et al., 1999; E. Briot et al., 2002; P. C. Bakala et al., 2006).

Otra posibilidad es usar una resina polimérica a la cual se enlaza el compuesto de molibdeno (G. Grivani et al., 2005) o la cual se enlaza con la pared del soporte, y a su vez a este polímero se enlaza el centro metálico (M.M. Miller et al., 1994). Este tipo de síntesis ha demostrado no solo poder añadir un mayor número de centros metálicos, debido a que el polímero presenta más puntos de anclaje, sino también una gran estabilidad.

En la siguiente investigación, se preparará un catalizador mesoporoso híbrido orgánico-inorgánico con molibdeno. El soporte empleado debe tener un tamaño de poro lo suficientemente grande como para, tras la adición de los diferentes grupos funcionales y realizar una polimerización en el interior de los poros, tener una gran superficie de área específica y volumen de poro. La incorporación de los centros activos de molibdeno, debe ser homogénea a lo largo de todo el catalizador para que sean muy accesibles; a su vez, los centros activos deben tener una alta estabilidad para poder ser utilizado el catalizador en sucesivas reacciones.



### 3. OBJETIVOS

---

El presente trabajo de investigación desarrollado en el Grupo de Ingeniería Química y Ambiental se centra en la síntesis de materiales híbridos orgánico-inorgánico mesoestructurados SBA-15, funcionalizados con molibdeno, así como la posterior evaluación de las propiedades del catalizador y su comportamiento catalítico en reacciones de epoxidación en reactor discontinuo agitado empleando como agente oxidante TBHP y como olefina modelo 1-octeno.

Los objetivos a cumplir en el este proyecto son los descritos a continuación:

Objetivo 1. Síntesis y caracterización de soportes mesoestructurados.

Objetivo 2. Modificación de soportes mediante polimerización de glicidil metacrilato.

Objetivo 3. Incorporación de centros activos de molibdeno por anclaje del mismo al glicidilmetacrilato.

Objetivo 4. Evaluación del comportamiento catalítico de los materiales sintetizados en la reacción de epoxidación de 1-octeno con TBHP.

## 4. METODOLOGÍA

### 4.1. Reactivos empleados.

A continuación se detallan los principales reactivos empleados en el desarrollo del proyecto:

Tabla 1. Productos químicos empleados

Reactivo	Fórmula	Uso
Ácido Clorhídrico	HCl	Preparación del catalizador
Ácido Fluorhídrico	HF	ICP
Ácido sulfúrico	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	ICP
Amino-metil-piridina	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	Reaccionante aminólisis
(3-Aminopropil)-trietoxisilano	H <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	Funcionalizador orgánico
2-bromo-2-metilpropil bromuro	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CBrCOBr	Iniciador
Diclorometano	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Disolvente de la reacción de bromación
Etanol absolute	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	Agente de extracción
Tolueno	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	Disolvente reacción de polimerización
Hidroperóxido de terc-butilo	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	Agente epoxidante
1-octeno	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CHCH <sub>2</sub>	Olefina a epoxidar
Tetraetilortosilicato	(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> Si	Fuente de silicio
Trietilamina	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> N	Catalizador de la reacción de bromación
2,2-bipiridina	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	Estabilizador de la reacción de polimerización
Bis(acetilacetato)-dioxomolibdeno (VI)	(CH <sub>3</sub> COCHCO <sup>-</sup> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> MoO <sub>2</sub>	Fuente de molibdeno
Cloruro de cobre	CuCl	Estabilizador de la reacción de polimerización
Metil-metacrilato	CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Monómero
Pluronic P-123	(PEO) <sub>20</sub> (PPO) <sub>70</sub> (PEO) <sub>20</sub>	Agente director de la estructura
Aire sintético	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	Fase móvil cromatógrafo
Hidrógeno	H <sub>2</sub>	Fase móvil cromatógrafo
Nitrógeno	N <sub>2</sub>	Fase móvil cromatógrafo; Uso como atmósfera inerte

## 4.2. Preparación de catalizadores.

### Preparación del soporte.

En los apartados siguientes se describirá y explicará los pasos y métodos seguidos para la preparación y caracterización de los catalizadores estudiados en este proyecto de investigación.

#### 4.2.1 Preparación de SBA-15 funcionalizada con aminopropil-tri-etilsilano.

La síntesis del soporte síliceo híbrido inorgánico-orgánico se realizó siguiendo el procedimiento hidrotérmico análogo descrito en la bibliografía (J. A. Melero et al., 2007), utilizando un método de co-condensación. En un matraz de fondo redondo se disuelven 125 mL de ácido clorhídrico (1,9 M) con agitación suave y a temperatura ambiente, junto con 4 gramos del agente director de estructura Pluronic 123. Se aumenta la temperatura a 40°C cuando una vez disuelto el surfactante y se añade la fuente sílicea, trietil-orto-silicato (TEOS) en los porcentajes requeridos. Tras haber transcurrido 45 minutos, se añade la cantidad deseada del compuesto (3-Aminopropil)-trietoxisilano (APTES) que aporta la parte orgánica al soporte y se mantiene la disolución agitando durante 20 horas (se preparó un material con un 10% en peso en APTES). A continuación se envejece la mezcla hidrotérmicamente a una temperatura de 100°C y a presión autógena durante 24 horas para que la estructura se termine de formar y se establezca definitivamente. Pasadas las 24 horas se filtra la mezcla y se deja secar al aire. La figura 9 muestra un esquema de los pasos seguidos en la síntesis descrita.

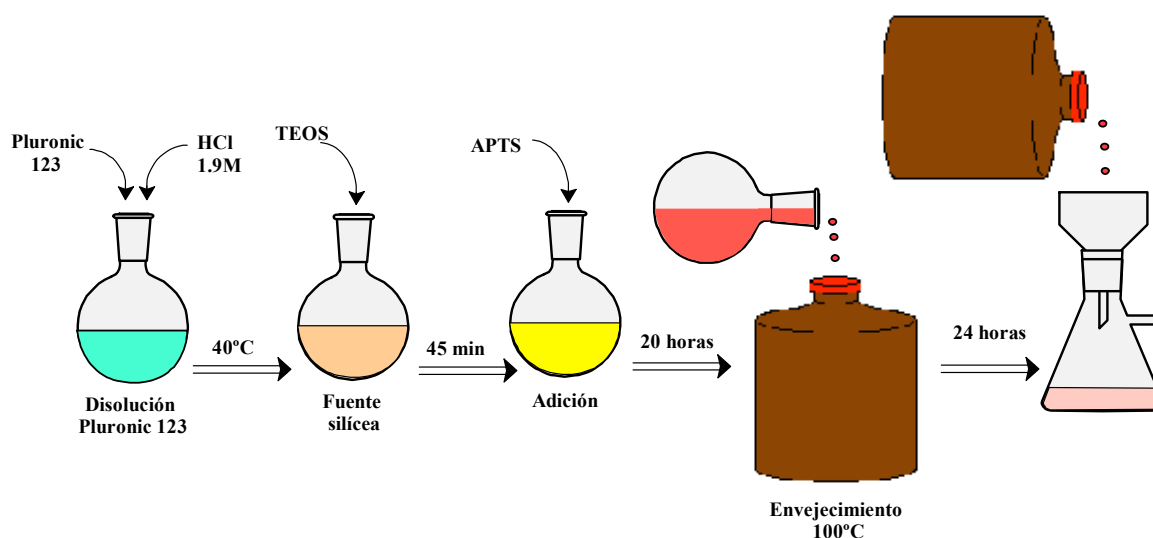


Figura 9. Preparación del soporte síliceo SBA-15, funcionalizado con grupos de alquilamina.

Tras el secado, no se ha eliminado todavía el surfactante, utilizado en la síntesis, presente en el interior de los poros. En el caso de soportes no híbridos la eliminación de surfactante se lleva a cabo por calcinación a 550°C, sin embargo en el soporte preparado una calcinación eliminaría el compuesto orgánico además del surfactante. La eliminación del surfactante se realiza, por tanto, por extracción. La extracción se lleva a cabo con etanol durante 24 horas con agitación y a reflujo. Una vez acabada la extracción, se filtra y seca a vacío la mezcla, el sólido obtenido se deja secar a temperatura ambiente. La figura 10 muestra un esquema de los pasos seguidos en el proceso de eliminación del surfactante.

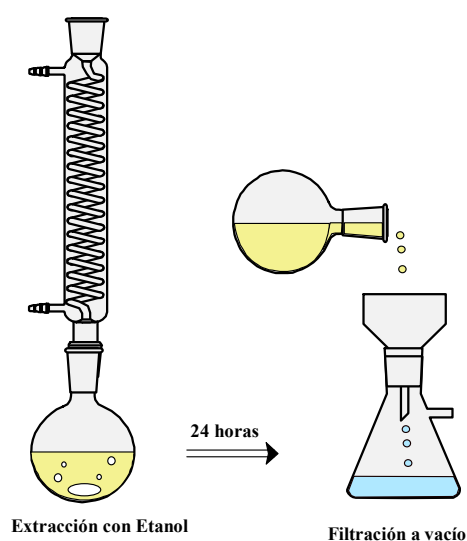


Figura 10. Eliminación surfactante del material sintetizado.

#### 4.2.2. Bromación.

Para llevarse a cabo la polimerización de glicidil-metacrilato se necesita sintetizar el iniciador del proceso bromando los grupos amino terminales añadidos durante la preparación del soporte. El agente de bromación usado es el compuesto 2-bromo-2-metilpropil bromuro (BMPB). La reacción de bromación se lleva a cabo según descrito en la bibliografía (J. Moreno et al., 2008). Una vez bromado el material se forma en el interior de los poros el iniciador adecuado a dar lugar a una reacción de polimerización del tipo “atom transfer radical polymerization” (ATRP) en los puntos bromados. A continuación se muestra un esquema de la reacción de bromación llevada a cabo:

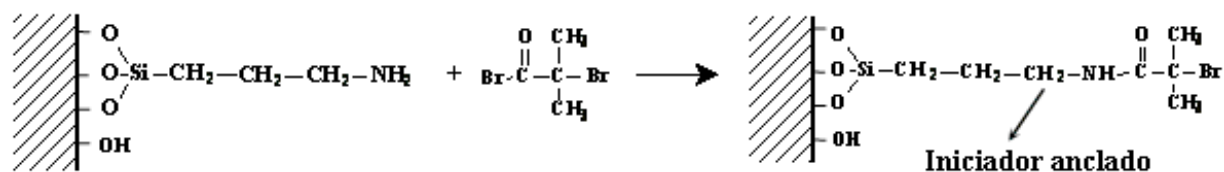


Figura 11. Incorporación del compuesto de bromo y formación del iniciador de polimerización ATRP.

La reacción de bromación se desarrolla en un matraz con dos bocas y fondo redondo. Además del soporte, se emplea trietilamina, como catalizador, y 200 mL de diclorometano; la mezcla se pone a reflujo y se añade, entonces, el compuesto de bromación. La muestra se deja 3 horas con agitación y en atmósfera inerte de nitrógeno, recuperando el material por filtración a vacío. La muestra se desgasifica a vacío una noche después de un lavado con diclorometano. En la siguiente figura se ilustran los pasos seguidos durante este proceso:

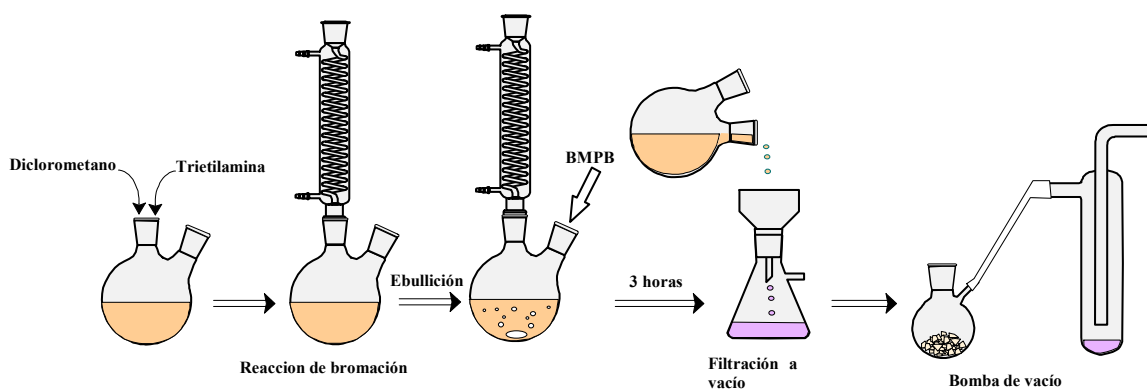


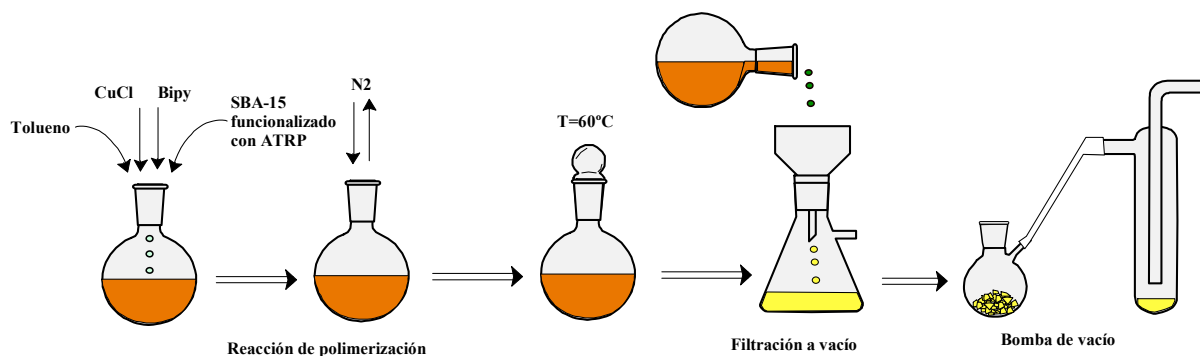
Figura 12. Reacción de Bromación de propil-amina.

#### 4.2.3. Polimerización con Glicidil Metacrilato.

La polimerización que se lleva a cabo en el interior de los poros se realiza mediante el procedimiento "Atom Transfer Radical Polymerization" (ATRP). Este procedimiento, a diferencia de las reacciones de polimerización radicalicas que se producen de forma descontrolada, permite predecir el tamaño de las moléculas de polímero formadas y por tanto su longitud y homogeneidad (T.E.Patten 1999).

En este caso, mediante el uso de varios reactivos con relaciones molares determinadas, se controla la longitud de las cadenas obtenidas en el interior de los poros para evitar su taponamiento.

En una reacción típica, 5 gramos de SBA-15 funcionalizado con el iniciador para ATRP, se mezcla con tolueno seco en un matraz de fondo redondo y dos bocas. A continuación se añade cloruro de cobre (I) (CuCl) que actúa como catalizador y 2,2'-bipiridina (Bipy) como estabilizador y controlador de la reacción radicalica con una relación molar iniciador/CuCl/Bipy de 1/1/3. Finalmente la cantidad necesaria de monómero glycidil metacrilato (GMA) para que la longitud de las cadenas este comprendida entre 5-25 unidades es añadida a la mezcla. Se supondrá que el numero de moles de iniciador es el mismo que los moles aportados por el APTES en la sintetización del soporte SBA-15 funcionalizado. La reacción se lleva a cabo durante 24 horas a 60°C y en atmosfera inerte de nitrogeno. Concluida la reacción el material, filtrado a vacío, se lava con Tetrahidrofurano(THF) y se desgasifica mediante una bomba de vacío durante una noche, para eliminar el posible disolvente que permanece en los poros. (J.Moreno 2008). La figura 14 muestra los pasos seguidos en esta etapa.



**Figura 13. Reacción de Polimerización mediante ATRP.**

#### **4.2.4. Apertura del anillo oxirano. Aminólisis.**

Realizada la polimerización del glycidil metacrilato, es necesario generar los puntos donde se anclarán los átomos de molibdeno, abriendo los anillos epóxidos presentes en el polímero. La reacción de apertura de los anillos epóxidos se denomina aminólisis por llevarse a cabo mediante amino-metil-piridina (AMP).

La reacción se lleva a cabo añadiendo una cantidad de AMP igual a la mitad de la cantidad de soporte introducido. La atmosfera de la reacción es inerte ( $N_2$ ) y el medio de reacción es etanol. Se deja la mezcla agitando durante 24 horas a reflujo y una vez terminada la reacción se filtra la disolución a vacío. Se completa el proceso con un lavado con etanol y un secado a vacío durante 24 horas. Se muestra el proceso en la figura 15.

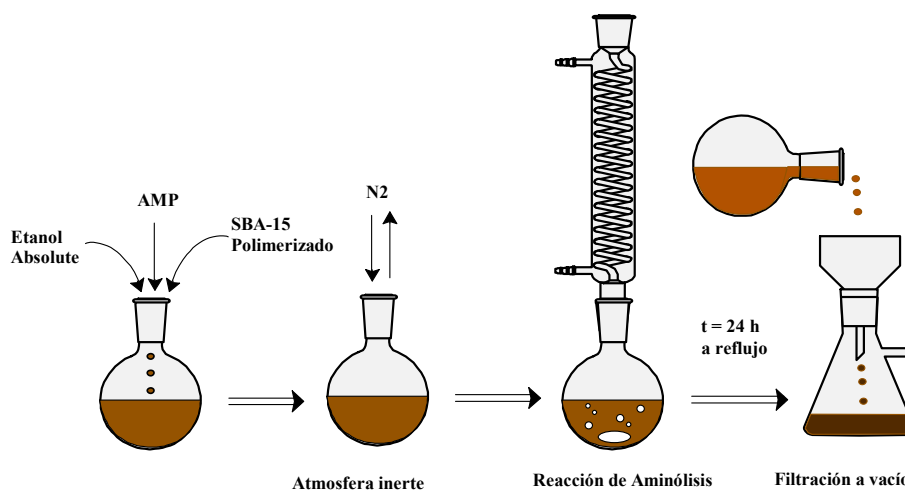


Figura 14. Reacción de Aminólisis o apertura de epóxido.

#### 4.2.5. Incorporación de la especie metálica en el soporte híbrido.

Como precursor metálico del catalizador se ha usado la especie metálica (Bis(acetilacetato)-dioxomolibdeno (VI)). Para este proyecto se ha decidido usar una cantidad de precursor metálico igual al doble de la cantidad estequiométrica de puntos de anclajes presentes. La incorporación del molibdeno se llevó a cabo usando como medio de reacción etanol absoluto con agitación y a reflujo durante 24 horas. En la figura 16 se muestra el esquema seguido para la etapa de incorporación de la especie metálica.

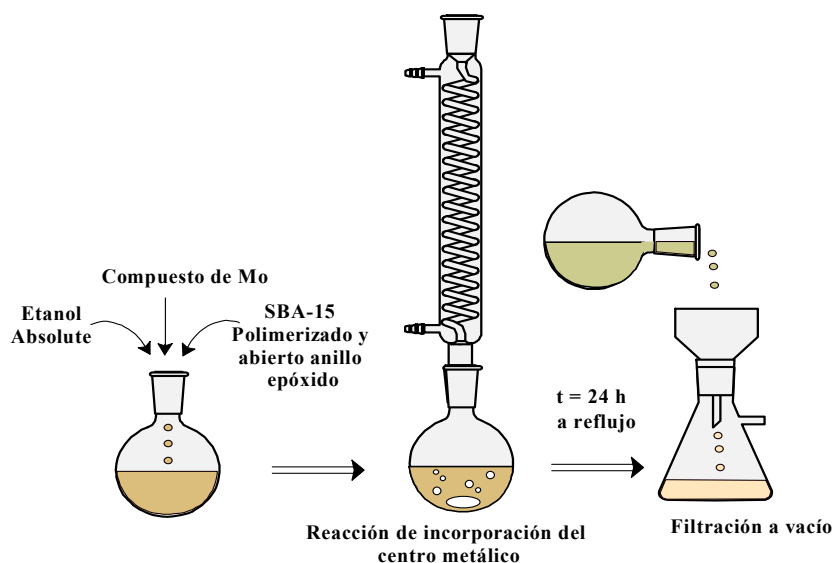


Figura 15. Reacción de incorporación del centro metálico.

### 4.3. Caracterización de los catalizadores.

La caracterización de los catalizadores permite estudiar y determinar las propiedades de los soportes y catalizadores preparados. Las propiedades a determinar pueden ser morfológicas, físicas, químicas o mecánicas, de esta manera se puede predecir el comportamiento del catalizador en las reacciones químicas. Se describen, en los apartados siguientes, las técnicas usadas para caracterizar los materiales preparados.

#### 4.3.1. Difracción de rayos X (DRX).

La difracción de rayos X es una técnica de caracterización no destructiva que permite determinar las estructuras, las fases cristalinas y ordenamientos simplemente moliendo la muestra hasta obtener un polvo fino homogéneo. Esta técnica permite determinar si el material estudiado presenta un ordenamiento mesoscópico, usando bajo ángulo de incidencia, o la presencia de estructuras cristalinas, usando para este caso un ángulo de incidencia alto. Los análisis de difracción de rayos X se llevaron a cabo en un equipo Philips X'PERT MP, el cual usa un ánodo de cobre y un monocromador secundario.



#### **4.3.2. Ensayos de Adsorción-Desorción de nitrógeno a 77 K.**

El proceso de adsorción y desorción de nitrógeno determina las características texturales del material. Permite conocer la geometría de los poros y su distribución de tamaños de forma detallada. El equipo empleado para esta técnica fue un porosímetro volumétrico modelo TIRISTAR 3000. Para la obtención de las isothermas de adsorción-desorción, se representa el volumen de nitrógeno adsorbido frente a la relación  $p/p_0$  (presión relativa). Con los datos obtenidos se pueden calcular los valores del área superficial específica, de volumen de poro y la distribución de tamaños de poro del material caracterizado.

#### **4.3.3. Análisis elemental.**

El análisis elemental es una técnica destructiva que permite cuantificar algunos elementos de los que se compone un material, en este caso los soportes silíceos y catalizadores sintetizados. Los principales elementos estudiados en este proyecto son carbono, hidrógeno y nitrógeno, aunque esta técnica proporciona también información sobre el azufre.

La técnica consiste en la oxidación térmica de la muestra a una temperatura alrededor de 1000 °C en presencia de  $O_2$  puro, consiguiéndose la conversión total y cuantitativa de la muestra a  $CO_2$ (carbono),  $N_2$ (nitrógeno),  $SO_2$ (azufre) y  $H_2O$ (hidrogeno). Posteriormente se efectúa la adsorción selectiva de los compuestos que son medidos de uno en uno por un detector de conductividad térmica una vez desorbidos. El equipo empleado para el análisis elemental fue Vario-Elementar.

#### **4.3.4. Termogravimetría y análisis térmico diferencial (TG/DTA).**

En la termogravimetría se somete la muestra a una escala de temperaturas en atmósfera controlada para obtener información sobre el comportamiento de dicha muestra a tratamientos térmicos. La pérdida de masa que ocurre durante el calentamiento permite estudiar los procesos de descomposición que ocurren en la muestra, la variación de masa del material será función principalmente de la materia orgánica presente.

El equipo empleado para la termogravimetría ha sido una termobalanza VARIAN EXCALIBUR SERIES 3100 – UMA 600. Las muestras han sido sometidas a una escala de 10 °C/min hasta 800 °C en atmósfera de aire con un caudal de 100 Nml/min.

#### **4.3.5. Espectroscopía Infrarroja.**

La espectroscopía infrarroja es un método de caracterización no destructivo que se basa en provocar transiciones vibracionales o rotacionales en las moléculas mediante radiación infrarroja. Parte de la radiación incidente será absorbida por el material y con un detector se puede determinar en que longitud de onda se ha absorbido la radiación. Cada longitud de onda estará relacionada con un compuesto, elemento o grupo funcional. En la espectroscopía infrarroja es muy importante la preparación de la muestra, esta se debe diluir en KBr (sal que no proporciona señal en un amplio espectro) en unas proporciones determinadas para que el detector devuelva una señal adecuada. En estos ensayos se han preparado pastillas de las muestras a analizar con una proporción en peso muestra/KBr de 2/500.

El equipo empleado para llevar a cabo esta técnica fue un VARIAN 3100 FT-IR.

#### **4.3.6. Espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplada por inducción (ICP-AES).**

Esta técnica se basa en la detección de la energía que liberan los átomos de la muestra al desexcitarse después de haberse excitado sometidos a altas temperaturas. Debido a la propiedad de cada elemento de absorber y emitir energía en una determinada longitud de onda, se puede cuantificar la concentración de un cierto elemento en la muestra si antes se ha realizado la debida calibración del equipo. La excitación de la muestra se realiza mediante plasma que en este caso es de Argón. El gas se hace pasar por un campo magnético que provocará un aumento de la temperatura hasta unos 10000 K provocando la atomización de la muestra y todas sus especies. Previo a la realización de la prueba es necesario digerir la muestra mediante ácidos inorgánicos fuertes (HF, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Esta técnica ha sido llevada a cabo en un espectrofotómetro ICP-AES modelo Varian Vista AX CCD Simultaneous.

#### **4.3.7. Resonancia magnética nuclear en estado sólido de $^{29}\text{Si}$ y $^{13}\text{C}$ (MAS-RMN).**

La resonancia magnética o RMN es un fenómeno físico basado en las propiedades cuánticas y magnéticas de los núcleos atómicos. Es una técnica no destructiva capaz de determinar diferentes propiedades de elementos y estructuras, sometiendo los núcleos a un campo magnético excitándose y alineándose al campo aplicado. Cuando se deje de aplicar el campo magnético los núcleos volverán a su estado inicial emitiendo una radiación típica de cada elemento y de su entorno.

Los análisis de RMN de  $^{13}\text{C}$  y  $^{29}\text{Si}$  se llevaron a cabo en un equipo Varian Infinity 400, el cual tiene un campo electromagnético de 9.4 Teslas. Este equipo se encuentra situado en el Centro de Apoyo Tecnológico (CAT) de la Universidad Rey Juan Carlos.

#### **4.4. Ensayos de epoxidación de 1-octeno.**

El comportamiento catalítico de los catalizadores sintetizados durante la investigación se ha estudiado mediante reacciones de epoxidación de 1-octeno con TBHP en reactores Batch. La reacción se ha llevado a cabo con control de la temperatura y atmosfera inerte. El equipo esta constituido por 6 reactores Batch de mezcla perfecta, que permiten realizar 6 reacciones simultanea bajo las mismas condiciones de temperatura y atmosfera. Este equipo dispone de un sistema de refrigeración con agua en el cuello de los matraces para evitar la perdida de compuestos por evaporación, también dispone de tomas de nitrógeno individuales para llevar a cabo las reacciones en atmosfera inerte. Las reacciones de epoxidación se han llevado a cabo a presión atmosférica y 100°C. El porcentaje en peso de 1-octeno usado es 43,8%, de TBHP es 52,6% y de catalizador es 3,6%. La masa de catalizador utilizada es entre 1 y 0.06 gramos.

Para el procedimiento experimental, se introducen en un matraz de fondo redondo el catalizador, el sustrato y el oxidante en sus cantidades correspondientes. Se introduce el matraz en el equipo y se lleva a cabo la reacción bajo las condiciones descritas anteriormente durante 6 horas. Cada media hora se toma una muestra de la mezcla de reacción para realizar un seguimiento de la conversión, del rendimiento y de la selectividad de la reacción. Una vez terminada la reacción se filtra la mezcla con un filtro de membrana de nylon para recuperar el catalizador con el fin de reutilizarlo en sucesivas reacciones. Cuando se reutiliza el catalizador la reacción se desarrolla de manera similar a la anterior, sin embargo, solo se toma una muestra al final de las 6 horas.



## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

En este apartado se pretende mostrar y discutir los resultados de la caracterización y de los experimentos que se han descrito en el capítulo de Metodología. En el primer apartado se discuten los resultados correspondientes al material soporte con el que se ha trabajado (SBA-15 con 10% de APTES) antes y después de incorporar el grupo iniciador bromado que se añade para la polimerización. En segundo lugar se exponen los resultados obtenidos después de realizar polimerizaciones con diferentes relaciones monómero/iniciador y a continuación aquellos que se obtienen durante y después del proceso de anclaje del compuesto de molibdeno. Por último se muestran los resultados obtenidos de los ensayo catalíticos en reacciones de epoxidación de 1-octeno.

### **5.1 Estudio del material soporte.**

En este apartado se exponen los resultados obtenidos con las diferentes técnicas de caracterización empleadas y descritas anteriormente, para el material soporte SBA-15 funcionalizado con 10% de (3-Aminopropil)-trietoxisilano. La preparación del soporte antes de la polimerización consiste en dos etapas, la síntesis del material mesoestructurado y su bromación. Para mayor facilidad se llamará a estos dos compuestos respectivamente J1(soporte) y J1-Br(soporte bromado).

### 5.1.1 Isotherma de adsorción-desorción de nitrógeno a 77K.

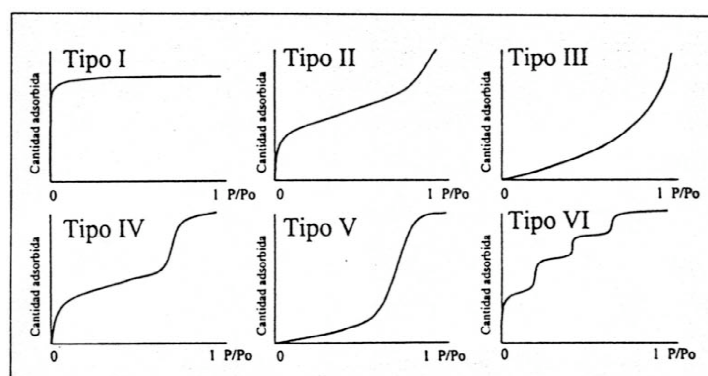
Las isothermas de adsorción-desorción proporcionan una información valiosa para el estudio de materiales porosos. Permiten calcular las propiedades texturales del material (diámetro de poro, volumen de poro y superficie específica) además de proporcionar la distribución de tamaños de poro para determinar si estos son homogéneos, es decir, si todos son del mismo tamaño. A continuación, en la tabla 4 se muestran las propiedades obtenidas para los materiales J1 y J1-Br:

**Tabla 2. Propiedades texturales del soporte SBA-15.**

	$D_{\text{poro}}$ (Å)	$V_{\text{poro}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$A_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
<b>J1</b>	69,2	0,69	373
<b>J1-Br</b>	68,8	0,56	293

Los datos de la tabla anterior indican una clara variación de las propiedades texturales del material según se anclan grupos funcionales a sus paredes. Los parámetros relativos a las propiedades texturales,  $S_g$ ,  $D_p$  y  $V_p$ , que proporciona esta técnica disminuyen su valor al incorporar el compuesto iniciador de bromo, 2-bromo-2-metilpropil bromuro. La causa es el anclaje de estos grupos a la pared del soporte a través de la reacción que se desarrolla con los grupos amina finales del compuesto APTES. El material bromado (J1-Br) tiene, por tanto, menor volumen de poro y área BET debido a la incorporación del nuevo grupo que taponan algunos poros bloqueándolos (J. Moreno et al. 2008).

En la siguiente figura se disponen los tipos de isothermas de adsorción definidos por la IUPAC:



**Figura 16. Representación esquemática de los seis tipos de isothermas de adsorción.**

Asimismo, en la figura 17 se presentan las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77K y las distribuciones de tamaño de poro de los materiales J1 y J1-Br. Observando dicha figura se puede llegar a dos conclusiones: las isothermas de ambos materiales son de tipo IV y la distribución de tamaños de poro es bastante estrecha. Las isothermas de tipo IV son típicas de sólidos mesoporosos y la existencia de un ciclo de histéresis del tipo H1 está asociada a una distribución estrecha de poros con tamaño uniforme (Rouquerol F. , 1999).

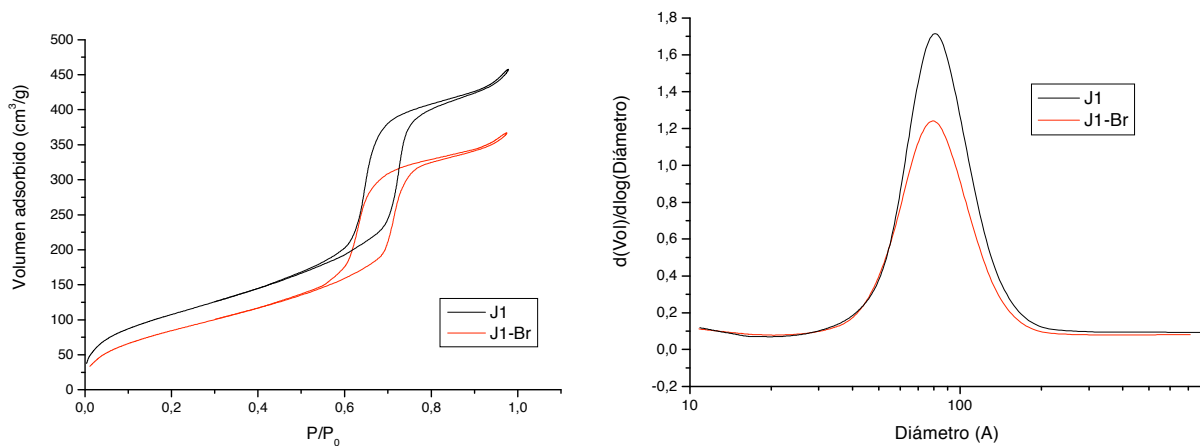


Figura 17. Isothermas de adsorción-desorción. Distribución de tamaño de poro.

El salto que se da en la isoterma a presiones relativas ligeramente superiores a 0,6 es indicativo del principio del ordenamiento mesoscópico de un material de tipo SBA-15, y es específico de materiales con un tamaño de poro relativamente grande al encontrarse a presiones superiores a 0,3. La distribución de tamaños de poro tan estrecha es asignable a un material muy estructurado con unos poros cilíndricos muy uniformes como el sólido SBA-15. Ésta se encuentra en valores cercanos a los 100 Å, confirmando la mesoporosidad del material. Los materiales mesoporosos tienen diámetros de poro entre los 50 y 200 Å.

### 5.1.2 Difracción de rayos X (DRX).

Esta técnica proporciona información sobre las fases cristalinas y el ordenamiento mesoscópico presentes en el material. El difractograma obtenido para este caso ha sido a bajo ángulo y permite conocer el ordenamiento mesoscópico a partir de las diferentes señales obtenidas en el difractograma. Este se presenta en la figura 18.

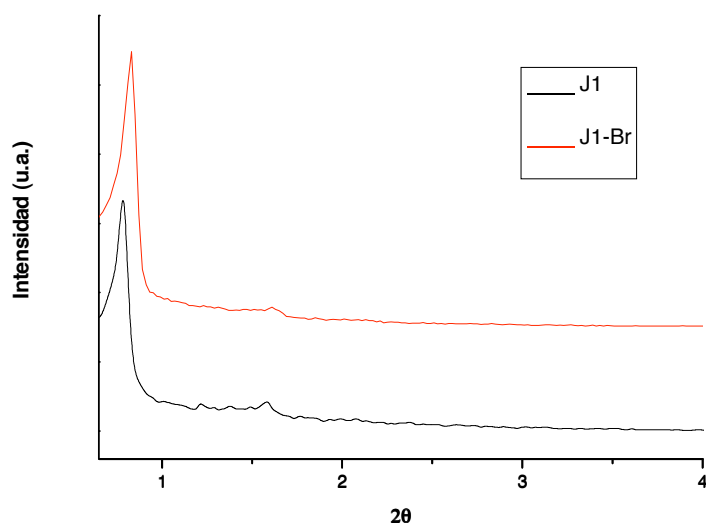


Figura 18. Difractograma de rayos X para el material inicial.

En la grafica se puede observar como aparece una señal principal acompañada de dos de menor intensidad, estas señales son típicas de materiales con estructura geométrica hexagonal. La señal que aparece a un ángulo  $2\theta$  de 0,7 corresponde con el plano 100 y es la de mayor intensidad. Dos otras señales presentes en ángulos  $2\theta$  de 1,4 y 1,6 respectivamente, están asociadas a los planos 110 y 200 que se atribuyen a materiales con sistema hexagonal plano con elevado ordenamiento mesoscópico. En el difractograma del material J1-Br las señales de los planos 110 y 200 se atenúan debido a la incorporación en los poros de un compuesto voluminoso.

A partir de las señales obtenidas se puede determinar el grado de ordenamiento del material con la relación de intensidades de las señales de difracción de los planos 110 y 100. Una mayor relación de intensidades indica un mayor grado de ordenamiento (J. Sauer et al. 2001).

### 5.1.3 Resonancia magnética nuclear en estado sólido de $^{13}\text{C}$ (MAS-RMN).

Para comprobar la correcta incorporación de los grupos funcionales durante la síntesis, los materiales se han analizado mediante resonancia magnética nuclear (RMN) de  $^{13}\text{C}$ . Este tipo de ensayos proporciona información sobre el entorno magnético de los átomos de carbono. En los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  se toma como molécula de referencia el tetrametilsilano  $[\text{Si}(\text{CH}_3)_4]$

para observar los distintos desplazamientos químicos de los átomos de carbono. Los desplazamientos químicos serán indicativos de las interacciones entre los átomos de carbono y otros heteroátomos, por tanto se puede conocer el entorno químico de dichos átomos y saber si la síntesis y el anclaje de los grupos funcionales usados se ha llevado a cabo de forma correcta.

En la figura 19 se muestran los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  relativos a las dos etapas de síntesis del soporte, antes de incorporar el iniciador bromado y después. A continuación se comentarán los espectros para poder analizar las diferencias y la evolución del material.

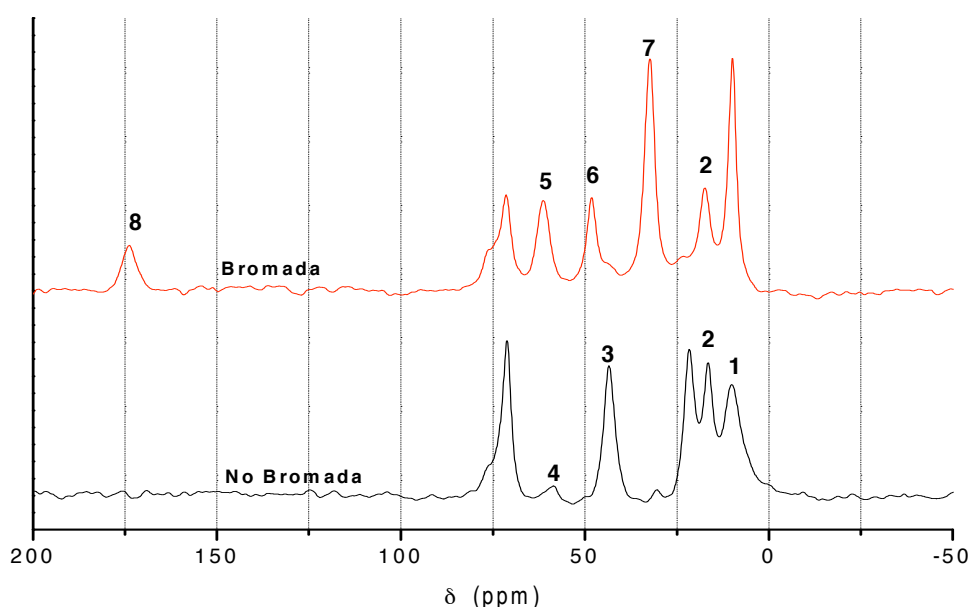


Figura 19. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  del material para las etapas no bromado y bromado.

El espectro RMN del material SBA-15 funcionalizado con APTES presenta tres señales principales correspondientes a los carbonos numerados en la figura 20. La señal 1 está asociada a los grupos metilsilil ( $\text{Si-CH}_2$ -) y el desplazamiento químico observado respecto a la molécula de referencia se debe al enlace del carbono con otro grupo metil y poseer, por tanto, un hidrógeno menos. La señal 2 corresponde a un carbono secundario no terminal que no estando enlazado con ningún átomo de silicio sufre un mayor desplazamiento respecto a la referencia. La tercera señal pertenece al carbono enlazado con la amina primaria que ocasiona un desplazamiento químico mucho mayor que los anteriores. A raíz de las señales obtenidas se puede afirmar que los grupos aminopropilsililo se han incorporado correctamente al soporte (SBA-15) durante la



síntesis. La señal numero 4 está asociada a los carbonos secundarios del surfactante Pluronic 123 que no ha sido eliminado y se encuentra todavía en el interior del material.

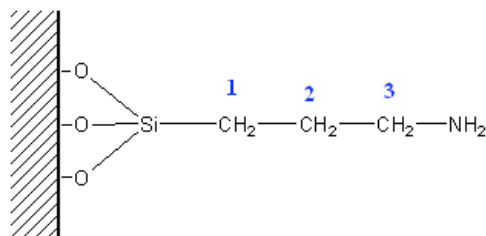


Figura 20. Compuesto APTES incorporado en la síntesis.

El segundo espectro en la figura 19 corresponde al soporte después de la reacción de bromación. En esta reacción se quiere enlazar el grupo 2-bromo-2-metilpropilo con la amina primaria del compuesto APTES. Las nuevas señales están numeradas en el espectro en función de los carbonos a las que corresponden (figura 21). La señal 5 está asociada con el carbono cuaternario del nuevo grupo incorporado, éste está enlazado con el bromo, 2 metilos y otro carbono y por tanto no tiene ningún hidrógeno, esto provoca un desplazamiento químico importante respecto a la especie de referencia. El pico numero 6 corresponde con el carbono secundario del compuesto APTES unido con la amina, este sufre un mayor desplazamiento químico respecto a su estado anterior debido a que la amina pasa a ser secundaria por la incorporación del iniciador. En la base de este pico se puede distinguir como se sigue teniendo una ligera señal de carbonos unidos a aminas primarias, esto se debe a que el agente de bromación no ha reaccionado con todas las aminas de la superficie. La señal número 7 es de los grupos metilos del compuesto bromado que estando unidos a un carbono cuaternario sufren el menor desplazamiento químico de los carbonos afectados por la incorporación del nuevo grupo. La última señal y la más desplazada (8) está asociada con el carbono unido a la amina y que presenta un doble enlace con un oxígeno. Este doble enlace es el causante del gran desplazamiento químico que sufre el núcleo de estos carbonos.

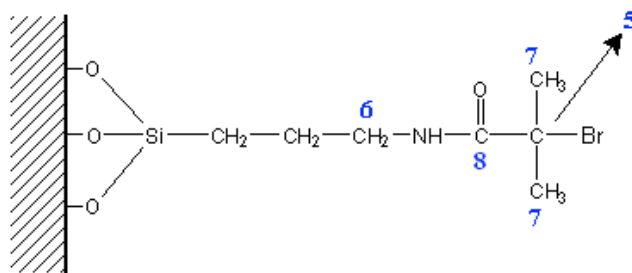


Figura 21. Material con el iniciador bromado incorporado.

Se puede afirmar, a raíz de los datos proporcionado por los espectro RMN, que el iniciador bromado ha sido incorporado de manera correcta, aunque quede una pequeña parte de grupos amino libres detectados en el espectro.

#### 5.1.4 Resonancia magnética nuclear en estado sólido de $^{29}\text{Si}$ (MAS-RMN).

Para detectar la presencia y cuantificar la abundancia relativa de los grupos silanol (Si-OH) presentes en la superficie del material, a pesar de la incorporación a éste del compuesto APTES, se ha analizado el soporte sintetizado con ensayos de RMN de  $^{29}\text{Si}$ . Los grupos hidroxilos tienen una alta reactividad siendo la causa de una menor eficacia del proceso si se encuentran en reacciones de epoxidación de olefinas catalizadas. Consumen los hidroperóxidos de manera no oxidativa, restando su número en la reacción principal.

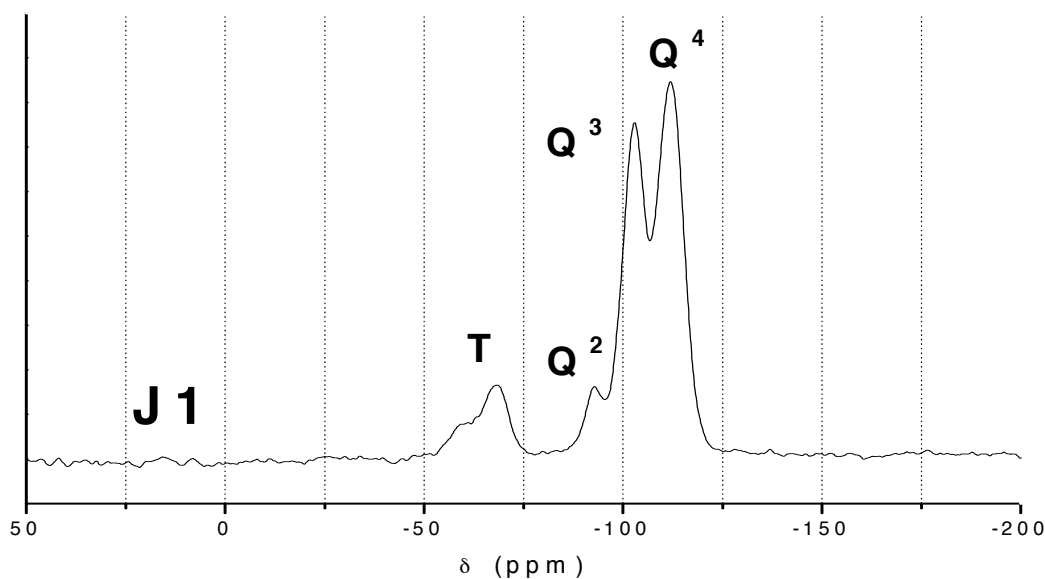
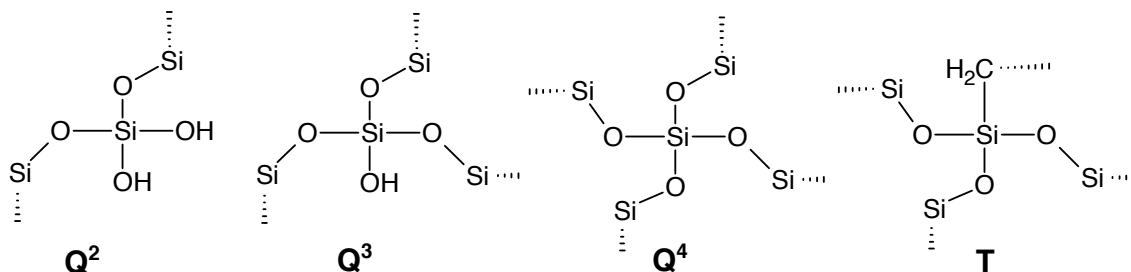


Figura 22. Espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  del material J1.

Observando el espectro se pueden destacar cuatro señales principales situadas en valores de de -68, -92, -102 y -111. Estos picos corresponden con las especies de silicio con diferente entorno presentes en el material. Las cuatro especies se ilustran en la figura 22 y corresponden

con los silicios de la estructura provenientes del compuesto TEOS y con el silicio presente en el compuesto APTES.



**Figura 23. Especies Q y T de los espectros de RMN <sup>29</sup>Si.**

La señal de la especie Q<sup>4</sup> aparece en el espectro a valores de desplazamiento de entre -103 y -120 ppm. Esta especie es la más abundante en el material ya que corresponde con un silicio enlazado con cuatro oxígenos que a su vez están enlazados a otros silicios, este tipo de estructura es la base del material sintetizado formando cuatro enlaces -Si-O-Si-. En el espectro la señal asociada con la especie Q<sup>4</sup> es la que se encuentra a -111 ppm. Las especies Q<sup>3</sup> son aquellos silicios enlazados con un grupo hidroxilo y tres oxígenos que a su vez están enlazados con otros silicios, su señal aparece a desplazamientos de entre -95 y -105 ppm. El pico correspondiente a las especies Q<sup>3</sup> aparece en un desplazamiento de -102. La última especie perteneciente a la estructura del material es la Q<sup>2</sup>, el silicio está enlazado con dos grupos -OH y con dos grupos -SiO, esta especie sufre un desplazamiento generalmente mayor de los -90 ppm. En el espectro obtenido el pico de esta señal se encuentra en -92 ppm. Por último se tiene la especie de silicio que se encuentra en el compuesto APTES anclado en la superficie durante la síntesis, esta especie de Si se denomina T y se le asocia la última señal del espectro que se sitúa en -68 ppm.

La intensidad de las señales varía en proporción a la cantidad de silicios de cada especie. La Q<sup>4</sup> es la más abundante en el material, por tanto se obtiene un pico más intenso, las demás señales van disminuyendo de intensidad en función de su abundancia, siendo la especie Q<sup>2</sup> la más escasa.

### 5.1.5 Análisis elemental.

El análisis elemental permite saber la composición en carbono, hidrógeno, azufre y oxígeno de los compuestos analizados, gracias a la descomposición y oxidación de las especies citadas. En este proyecto la cantidad de azufre además de ser mínima no interesa ni influye en la discusión de resultados. En la siguiente tabla se presentan los porcentajes en peso de los diferentes soportes previos a la polimerización, también se incluyen las relaciones molares entre los diferentes elementos:

**Tabla 3. Porcentajes de carbono, nitrógeno e hidrógeno obtenidos mediante la prueba de análisis elemental y relaciones molares.**

	%N	%C	%H	C/N	H/C
J1	1,71	11,50	3,24	7,91	3,38
J1-Br	2,03	14,91	3,25	8,65	2,62

Se puede apreciar como el porcentaje de carbono aumenta debido a la incorporación del compuesto bromado, sin embargo la variación de peso de hidrógeno, sobre el total, no es tan acusada dado el alto peso del Bromo. La subida del porcentaje de peso del nitrógeno se puede deber a restos del catalizador de la reacción de bromación, la trietilamina. Si se observan las relaciones molares se puede ver que el aumento de carbonos es más acusado que los otros dos elementos. En la figura 20 los hidrógenos que aporta el APTES son 8 para 3 carbonos en cada molécula, teniendo en cuenta los hidrógenos de los grupos hidroxilos de la superficie del soporte, que no han reaccionado se llega a un valor de 3,38 moles de hidrógeno por cada mol de carbono. En la figura 21 se pueden contar 13 hidrógenos por 7 carbonos, contando los grupos hidroxilo se llega a un valor de 2,62 moles de hidrógeno por mol de carbón. Esto se justifica por la presencia en el compuesto bromado de un carbono cuaternario y otro no sustituido por hidrógenos.

### 5.1.6 Espectroscopía infrarroja (FTIR).

La espectroscopia infrarroja permite, gracias a los diferentes estados vibracionales y rotacionales de las moléculas, identificar un gran número de compuestos inorgánicos y de grupos funcionales

orgánicos. En la siguiente figura se muestran los espectros para el soporte de partida y el soporte con el iniciador de bromo:

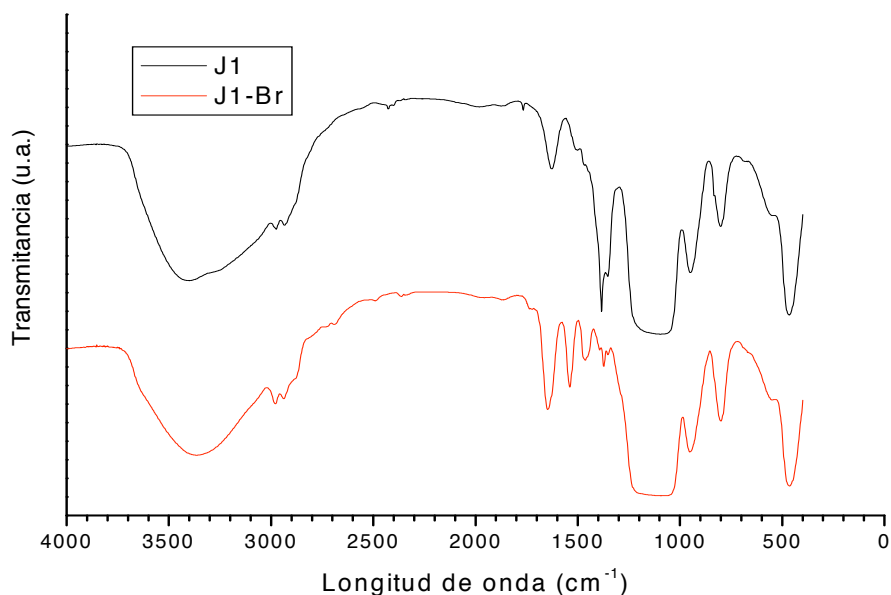


Figura 24. Espectro de FT-IR del material para las etapas no bromado y bromado.

Los espectros de los dos materiales presentan unas señales comunes de gran tamaño. La señal que se observa a una longitud de onda de entre 3100 y 3700 cm<sup>-1</sup> corresponde con los grupos hidroxilos (-OH) que se encuentran en la superficie del soporte y que no han reaccionado con el compuesto orgánico APTES durante la síntesis. La siguiente gran señal común de los espectros es la que se encuentra a longitudes de ondas de entre 1000 y 1300 cm<sup>-1</sup>. Esta señal muy fuerte corresponde con los enlaces Si-O-Si de la estructura del SBA-15. En longitudes de onda de 2900 cm<sup>-1</sup> se intensifica un pico correspondiente al los grupos metilos del iniciador (X. Zhao et al. 2003)..

Casi todos los cambios que aparecen en el espectro del material bromado se localizan entre longitudes de onda de 1300 y 1650 cm<sup>-1</sup> y se nota muy bien la aparición de picos en esta zona. Para poder observar mejor los cambios correspondientes a esta zona del espectro se muestra en la figura 24 una ampliación de la misma.

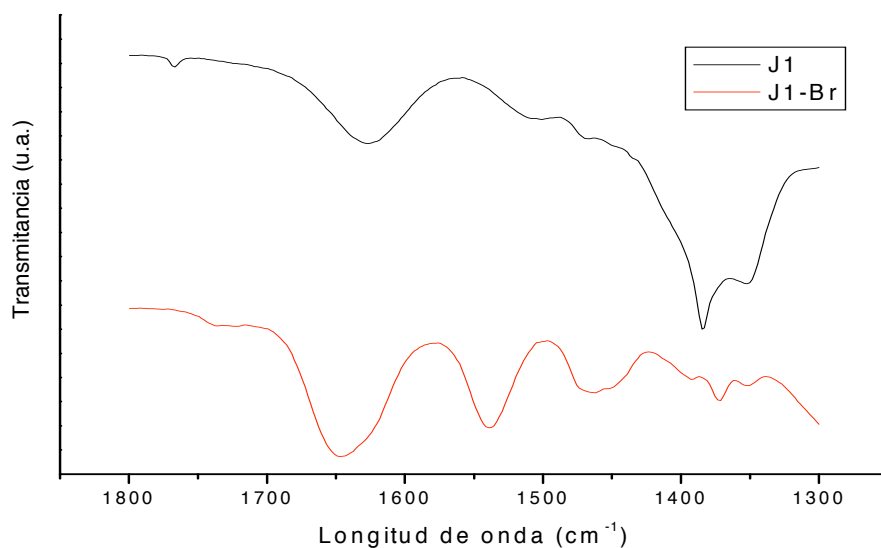


Figura 25. Espectro de FT-IR ampliado del material soporte para las etapas no bromado y bromado.

En la ampliación del espectro se puede observar como, para el material sin iniciador, no hay señales claras en la franja de longitud de onda de entre 1575 y 1450  $\text{cm}^{-1}$ . La primera señal de la zona ampliada, a una longitud de onda de 1375  $\text{cm}^{-1}$ , corresponde con la amina secundaria. En el material no bromado esta señal es muy grande y se desplaza a valores más bajos después de la reacción debido a que la amina pasa de primaria a secundaria.

En el espectro del material bromado aparecen dos picos muy claros. La señal que se encuentra en un valor de alrededor de 1540  $\text{cm}^{-1}$  corresponde con el grupo C=O del iniciador (2-bromo-2-metilpropil bromuro). El pico que aparece a 1475  $\text{cm}^{-1}$  se puede atribuir a los grupos  $\text{CH}_3$  del iniciador y/o de los oligómeros. En 1640  $\text{cm}^{-1}$  aparece una señal común a ambos materiales debida al agua retenida en la estructura SBA-15 (J. Moreno et al. 2008).

### 5.1.7. Análisis termogravimétrico.

El análisis termogravimétrico proporciona información relativa al comportamiento de los catalizadores frente al tratamiento térmico. Se pueden estudiar los procesos de descomposición que sufren las muestras durante un proceso de calcinación y permite conocer la estabilidad de los diferentes grupos funcionales incorporados durante la síntesis.

En la figura 26 se muestran los termogramas del material bromado (J1-Br) y del no bromado (J1):

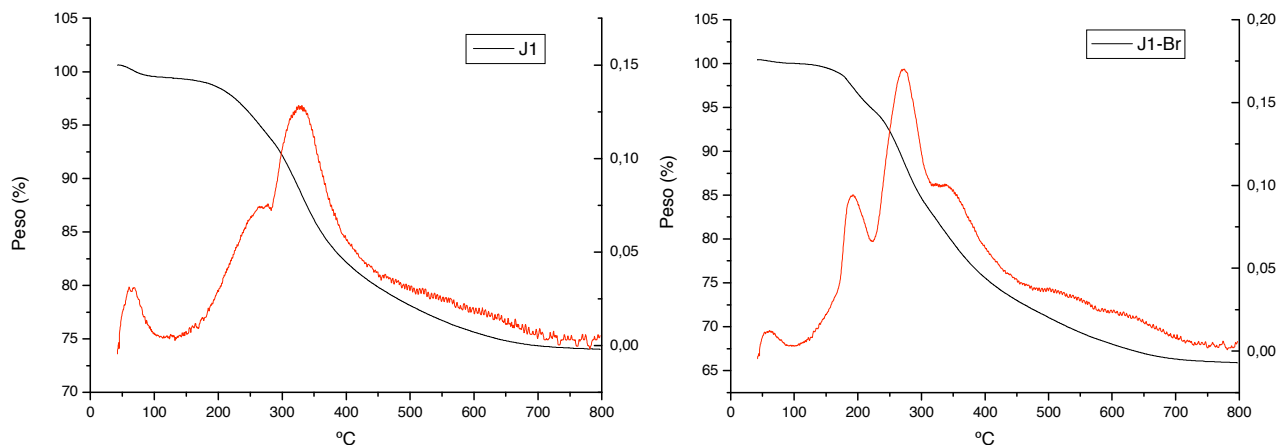


Figura 26. Termogramas del material bromado y no bromado.

En los dos termogramas se puede observar una ligera pérdida de peso a temperaturas muy bajas, esta se debe al disolvente que se ha quedado en los poros. Para temperaturas más altas, se tiene en el material no bromado una pérdida de peso que se produce en dos etapas con un primer pico en 280°C y otro más importante alrededor de los 340°C. Esta pérdida de peso se debe al compuesto orgánico APTES añadido durante la síntesis del material SBA-15, que parece descomponerse en un mecanismo de dos etapas.

En el material bromado hay un primer pico a 200°C debido a la pérdida parcial de la molécula de iniciador que presenta dos metilos primarios. Alrededor de los 270°C existe la mayor pérdida de peso relacionada, probablemente, con la eliminación de los centros de bromo que aporta una gran masa al material dado el elevado peso del elemento. El pico que se encontraba en el termograma anterior a una temperatura de 340°C sigue apareciendo a la misma temperatura aunque implique una menor pérdida de peso en relación con el total.

En los dos termogramas se observan unas pérdidas de peso menores a temperaturas muy elevadas de entre 500° y 700°C, estas se pueden asociar a los grupos hidroxilos presentes en la pared del soporte y que no han reaccionado con el compuesto APTES durante la síntesis.

A continuación se comparan las graficas de perdida de peso para los dos compuestos:

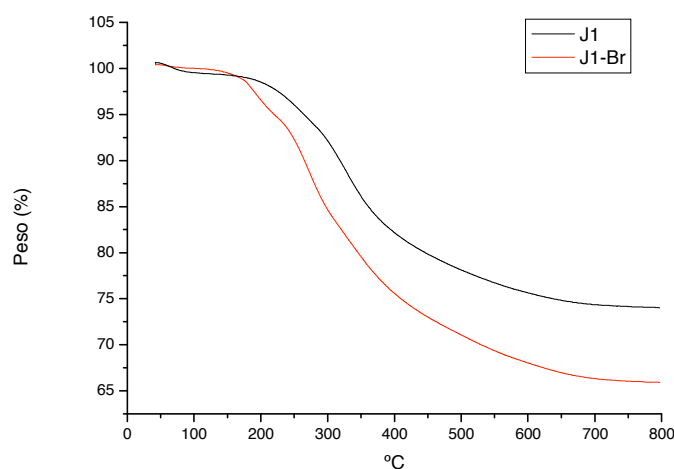


Figura 27. Comparación termogramas de los materiales no bromado y bromado.

Las disminución de peso debida al compuesto APTES es de alrededor de un 15% en el soporte no bromado.

Observando las dos curvas se puede concluir que la diferencia que existe es la perdida de peso relacionada con el compuesto de bromo que implica una diferencia de 10% en el peso de los dos materiales.

## 5.2 Estudio de la relación monómero-iniciador.

Una vez incorporado el iniciador bromado, se puede proceder a la polimerización vía ATRP del compuesto glicidilmetacrilato. Como se ha comentado en la metodología, este tipo de reacción de polimerización es muy útil para poder controlar la longitud de cadena del polímero que se forma a partir del iniciador. La longitud de la cadena dependerá de la cantidad relativa monómero/iniciador introducida en la reacción. Unas cadenas poliméricas más largas implican una mayor concentración de centros activos, dado que cada monómero de glicidilmetacrilato tiene un anillo epóxido donde se anclarán, a posteriori, los compuestos de molibdeno.

Para realizar el estudio del catalizador con diferentes longitudes de cadena, se han llevado a cabo polimerizaciones con relaciones molares monómero/iniciador de 5, 10 y 15. A continuación se muestran las pruebas realizadas a los materiales para caracterizar y estudiar el resultado de las reacciones de polimerización.



### 5.2.1 Isotherma de adsorción-desorción de nitrógeno a 77K.

En la siguiente tabla se muestran las propiedades texturales, del material de partida (J1-Br), y de los tres materiales SBA-15 con los cuales se han realizado las reacciones de polimerización con diferentes cantidades de monómero:

Tabla 4. Propiedades texturales del material SBA-15 para diferentes relaciones monómero/iniciador.

Relación monómero iniciador	$D_{\text{poro}}$ (Å)	$V_{\text{poro}}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$A_{\text{BET}}$ (m <sup>2</sup> /g)
J1-Br	68,8	0,56	293
5	65,4	0,01	5,8
10	57,9	0,0028	1,9
15	44,9	0,0016	1,4

Todos los materiales analizados sufren un taponamiento de los poros, a mayor cantidad de monómero menor volumen de poro. Se puede ver como según se sube la relación monómero iniciador, el área BET al igual que el diámetro de poro van disminuyendo siendo el compuesto con un 5/1 de monómero el que mayor área mantiene. No obstante ninguno de los tres materiales obtenidos tras las polimerizaciones se puede considerar poroso.

En la figura 28 se muestran las isothermas de adsorción-desorción para el soporte J1-Br y los tres materiales polimerizados. Dada la gran diferencia de escala entre la isoterma de J1-Br y las otras se han ampliado las isothermas correspondientes a los materiales obtenidos tras la polimerización:

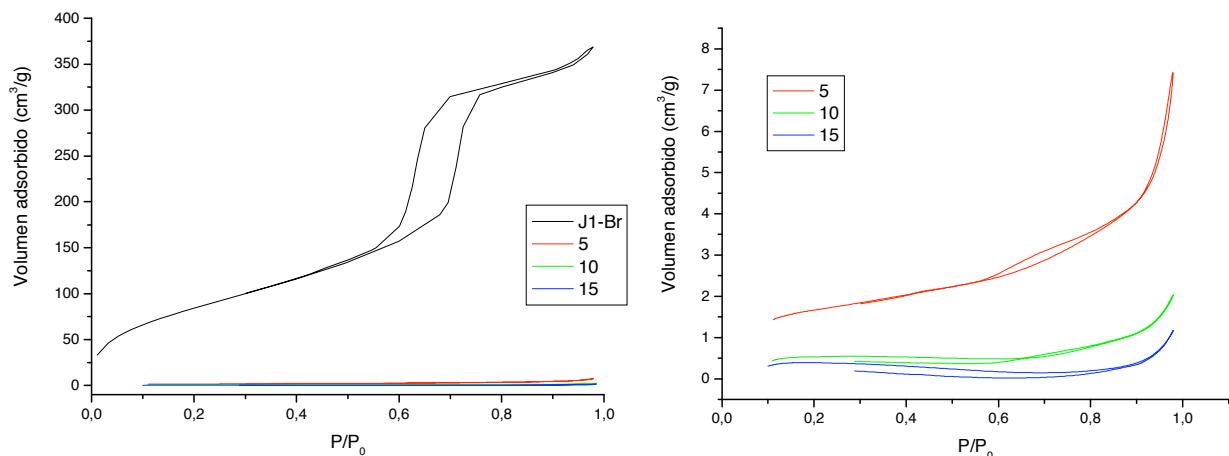


Figura 28. Isothermas de adsorción-desorción para los materiales polimerizados.

Se puede observar que el único material que presenta una isoterma de tipo IV, y por tanto es mesoporoso, es el J1-Br. El tipo de isotermas (tipo III) que se obtienen para los materiales polimerizados indican de nuevo que se trata de materiales no porosos o muy poco porosos. Esta ausencia de poros se puede apreciar también de las graficas correspondientes a la distribución de tamaño de poro (figura 29).

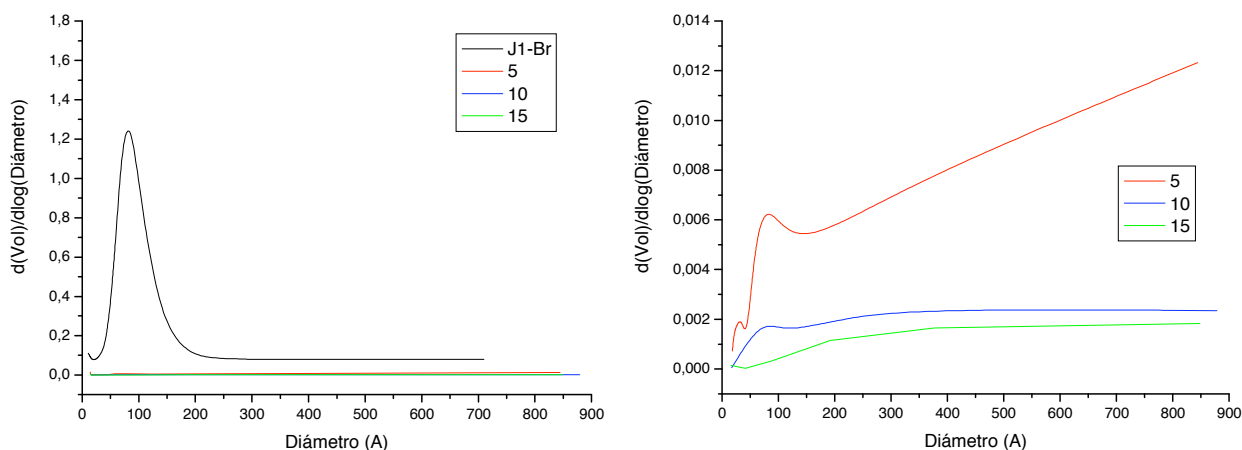


Figura 29. Distribución de tamaños de poro para los materiales polimerizados.

La enorme diferencia que existe entre el material J1-Br y los demás indica la casi total inexistencia de poros en los materiales. La pérdida de porosidad se debe a que la polimerización produce el taponamiento de los poros, de forma que las especies activas de Mo que se anclarán posteriormente a los grupos glicidilmetacrilato estarán situadas, exclusivamente, en el área externa de las partículas de SBA-15.

### 5.2.2 Análisis elemental.

Los análisis elementales de los materiales polimerizados se detallan en la tabla 7:

Tabla 5. Resultado del análisis elemental de los materiales obtenidos con diferentes relaciones monómero/iniciador.

Relación monómero-iniciador		%N	%C	%H	C/N	H/C
J1-Br		2,03	14,91	3,25	8,65	2,62
5	Polimerizado	1,95	34,90	4,25	18,49	1,46
10	Polimerizado	1,54	40,19	5,19	30,64	1,55
15	Polimerizado	1,29	44,83	5,88	40,88	1,60

Se puede observar que la variación de porcentaje en peso, de los tres elementos analizados, adquiere una tendencia clara. El carbono sube su porcentaje al aumentar la relación monómero iniciador, al igual que el hidrógeno, aunque para este la subida sea más suave. Este aumento se debe a que una mayor relación monómero/iniciador permite la polimerización de cadenas más largas y por tanto una mayor incorporación de un compuesto orgánico al material final. Por otro lado el porcentaje en nitrógeno disminuye al aumentar la longitud de las cadenas, porque no se incorporan más especies que contengan este elemento, quedando en el material el mismo número de moles de nitrógeno que existían en el material de partida. Este fenómeno se puede determinar, también, observando la relación molar C/N que aumenta rápidamente según se añada más monómero. Los moles de nitrógeno serán por tanto los mismo aportados por las aminas del compuesto APTES usado en la síntesis del soporte, sin embargo estarán más diluidos debido a la gran presencia de otras especies.

La tendencia más suave que tiene el hidrogeno, que se muestra en la variación de porcentaje de peso así como en la relación molar H/C, se debe a su pequeña masa y a la parecida cantidad de átomos que aporta el monómero. Esta molécula es el glicidilmetacrilato (figura 30), cada una contiene 10 átomos de hidrógeno y 7 de carbono.

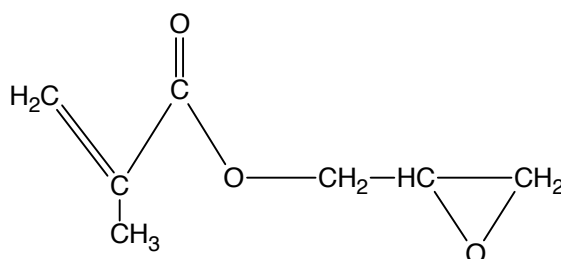


Figura 30. Glicidilmetacrilato.

El gran aumento que sufre el carbono en su parte relativa del peso del material, hasta un 45% del peso total para una relación monómero/iniciador de 15, indica un alto grado de polimerización. El silicio del soporte tiene mayor masa que el carbono de la parte orgánica, y forma una estructura ordenada, por lo cual se puede deducir que el volumen ocupado por el polímero es mucho mayor que el volumen del soporte y por tanto el taponamiento de los poros es una consecuencia lógica.

### 5.2.3 Espectroscopía infrarroja (FT-IR).

Se representan a continuación (figura 31) los espectros de los materiales que se han polimerizado con diferentes relaciones monómero/iniciador y por tanto tienen diferentes longitudes de cadenas poliméricas ancladas a la superficie interior de sus poros. Se pueden notar las señales características de los grupos funcionales de los polímeros incorporados.

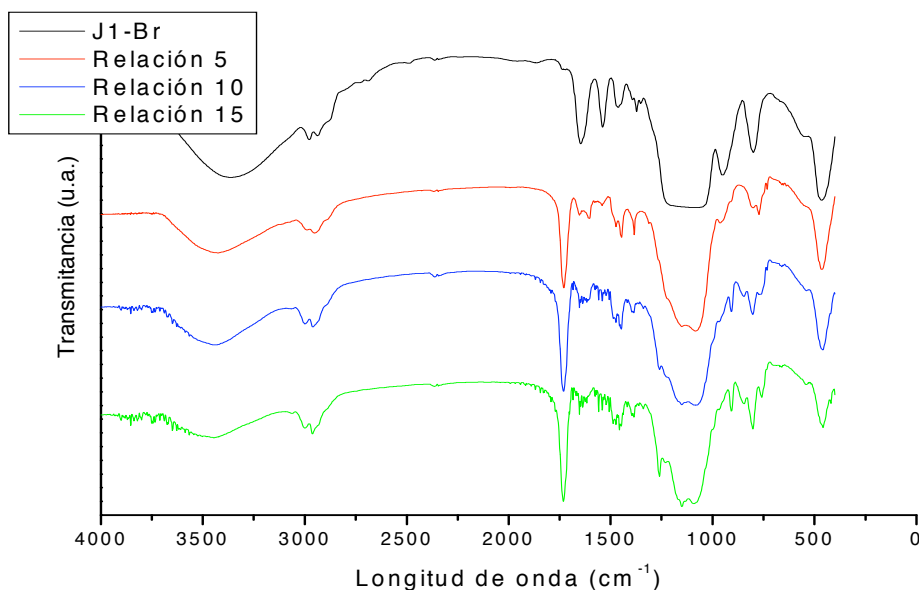


Figura 31. Espectro de FT-IR de los materiales obtenidos con distintas relaciones monómero/iniciador.

Cerca de los 3000 cm<sup>-1</sup> se puede observar como la señal correspondiente a los grupos metilo aumenta de importancia al aumentar la cantidad de polímero en el material. Sin embargo la zona donde más varían las señales con respecto al soporte bromado está entre longitudes de onda de 1250 y 1800 cm<sup>-1</sup>. En unas longitudes de onda de 1720-1730 cm<sup>-1</sup> aparece la señal, más intensa, de los grupos C=O del éster del glicidilmetacrilato. Esta señal se hace más importante con respecto a las demás según aumenta la cantidad de polímero incorporado.

#### 5.2.4. Análisis termogravimétrico.

En la figura 32 se representan los termogramas de los diferentes materiales polymerizados junto con el termograma del material bromado de partida:

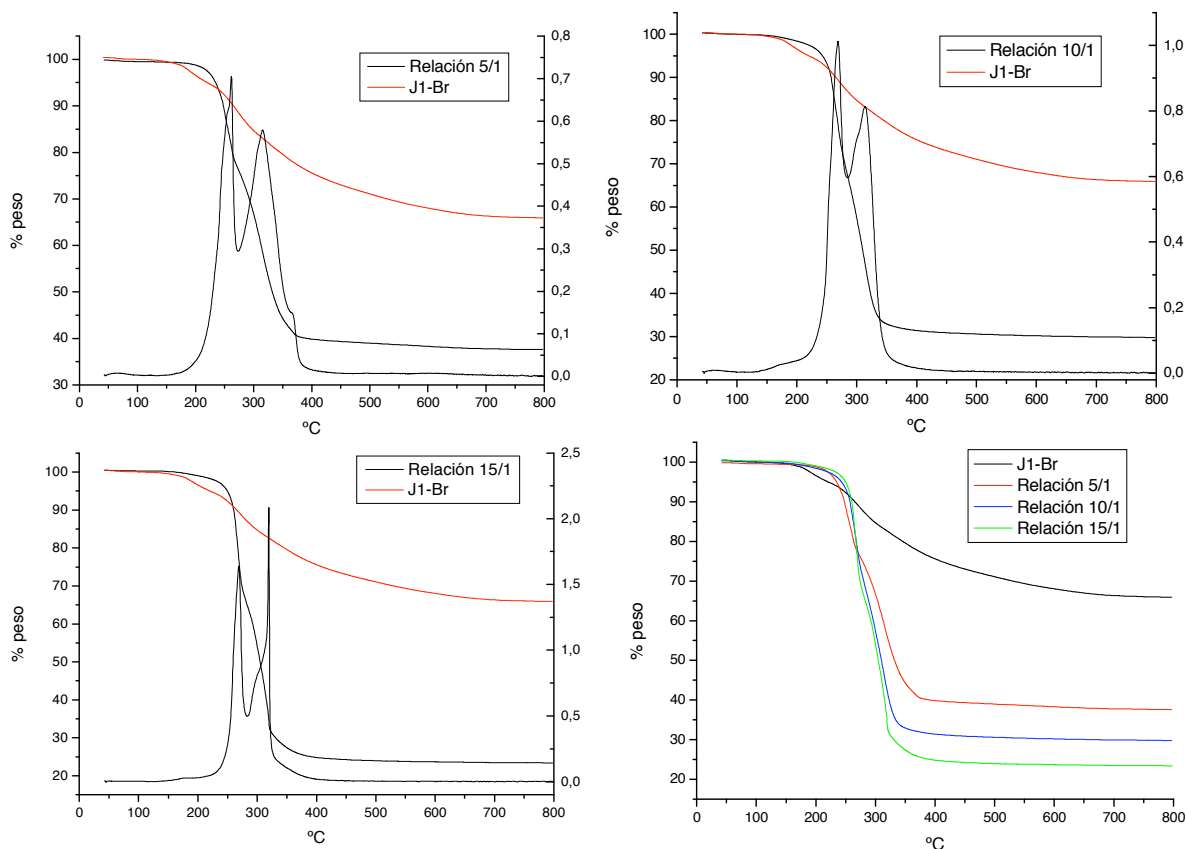


Figura 32. Termogramas de los materiales polymerizados.

Las pérdidas de peso que se han obtenido por termogravimetría han sido muy elevadas, rozando el 80% en el material con más cantidad de polímero. El material con menos cantidad de polímero, con una relación 5/1, la pérdida de peso se acerca al 65%, teniendo en cuenta que la termogravimetría del soporte bromado ha dado una pérdida de peso del 35%, se puede considerar que el polímero incorporado constituye alrededor del 30% en peso de la masa total del material. Como se ha dicho, el material con mayor masa de polímero, con una relación monómero iniciador de 15/1, presenta una pérdida de peso total del 80%, por tanto la masa de polímero es el 40% de la masa total del sólido. Como se puede observar en la figura 32 la pérdida de peso aumenta de forma regular a medida que se aumenta la longitud de las cadenas de polímero.

Los termogramas indican que la pérdida de peso ocurre en dos etapas principales. La primera se encuentra alrededor de los 260°C y la segunda alrededor de los 330°C. Las dos etapas indican un rotura del polímero en dos partes de gran tamaño y peso ya que en cada paso la pérdida de masa es muy pronunciado. La primera pérdida es muy acusada debido a que se pierde el átomo de bromo junto con parte del polímero, en la segunda se descompone definitivamente el polímero y el compuesto APTES. En el material con una relación monómero/iniciador de 15 la segunda etapa de descomposición es más pronunciada debido la mayor longitud de las cadenas de polímeros, aunque se pierda el bromo en la primera etapa la cadena remanente tendrá una gran masa. No se observa en las gráficas ninguna otra pérdida significativa de peso debido a la gran influencia de la masa de polímero.

Terminada la caracterización de los materiales polimerizados se puede concluir que el alto grado de polimerización que se obtiene (a pesar de que se han empleado relaciones molares bajas entre monómero e iniciador) lleva a un inevitable taponamiento de los poros y a una alta pérdida de porosidad. La alta concentración de compuesto orgánico (APTES) presente en la superficie de los poros permite el anclaje de una gran cantidad de iniciador y de cadenas de polímero. La actividad de los catalizadores estudiados se limitará entonces a la superficie exterior de las partículas.

### **5.3. *Reacción de aminólisis e incorporación de la especie de molibdeno.***

Concluida la caracterización de los materiales polimerizados se incorpora al material el compuesto de molibdeno. Previamente hay que abrir los anillos epóxidos presentes en las moléculas de glicidil metacrilato con amino-metil-piridina para crear un entorno estable a la incorporación de la especie de molibdeno.

#### **5.3.1 Caracterización del material después de la reacción de aminólisis.**

En este apartado se muestran los resultados de diferentes técnicas de caracterización para el material polimerizado después de haber abierto los anillos oxiránicos del monómero con amino-metil-piridina.

### 5.3.1.1 Isotherma de adsorción-desorción de nitrógeno a 77K.

En la tabla siguiente se detallan las propiedades texturales de los materiales después de la reacción de aminólisis comparándolas con las propiedades de los materiales polimerizados:

Tabla 6. Propiedades texturales de los materiales antes y después de la reacción de aminólisis.

Relación monómero iniciador		$D_{\text{poro}}$ (Å)	$V_{\text{poro}}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$A_{\text{BET}}$ (m <sup>2</sup> /g)
5	Polimerizado	65,4	0,01	5,8
	Abierto	88,7	0,015	6,9
10	Polimerizado	57,9	0,0028	1,9
	Abierto	79,3	0,0043	2,1
15	Polimerizado	44,8	0,0016	1,4
	Abierto	59,8	0,0031	1,9

Los valores de las propiedades texturales mejoran levemente tras la reacción de apertura de los anillos oxiránicos. El área superficial solo aumenta levemente, lo cual significa que el material sigue con los poros taponados. El aumento que se observa en volumen de poro y diámetro del mismo se debe, probablemente a la eliminación de polímero no anclado presente en el material.

En las isothermas a continuación se puede comprobar que las isothermas para los tres materiales son del tipo III (figura 33) lo que implica materiales no porosos. En las graficas de distribución de tamaños tampoco existe ningún pico que indique un diámetro de poro en concreto.

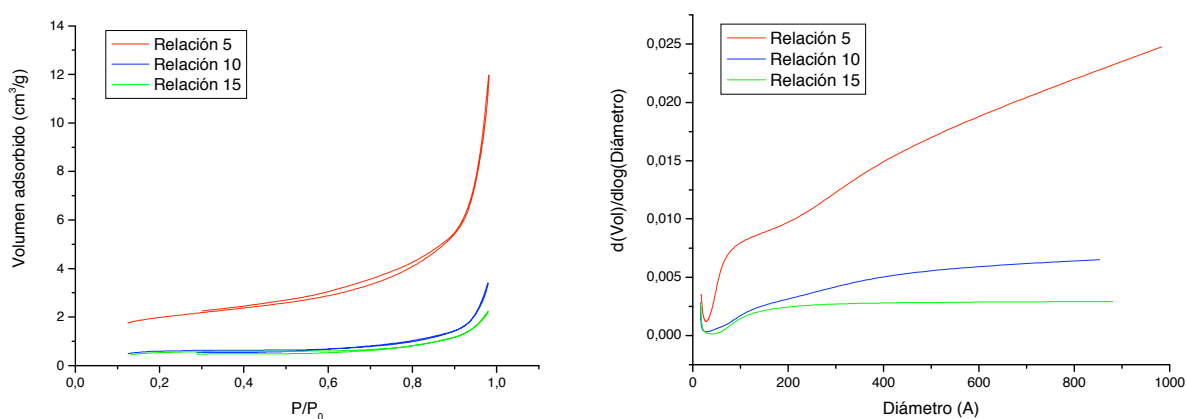


Figura 33. Isothermas de adsorción-desorción para el material SBA-15 con TMB y un 10 % en peso de aminopropil en diferentes etapas de su síntesis.

### 5.3.1.2 Espectroscopía infrarroja (FT-IR).

El espectro infrarrojo de los materiales en los cuales se ha realizado la reacción de aminólisis es muy parecido al espectro de los materiales polymerizados. Para obtener una mejor visual de los cambios que ocurren en los espectros se amplían éstos entre longitudes de onda de 800 y 1200  $\text{cm}^{-1}$ .

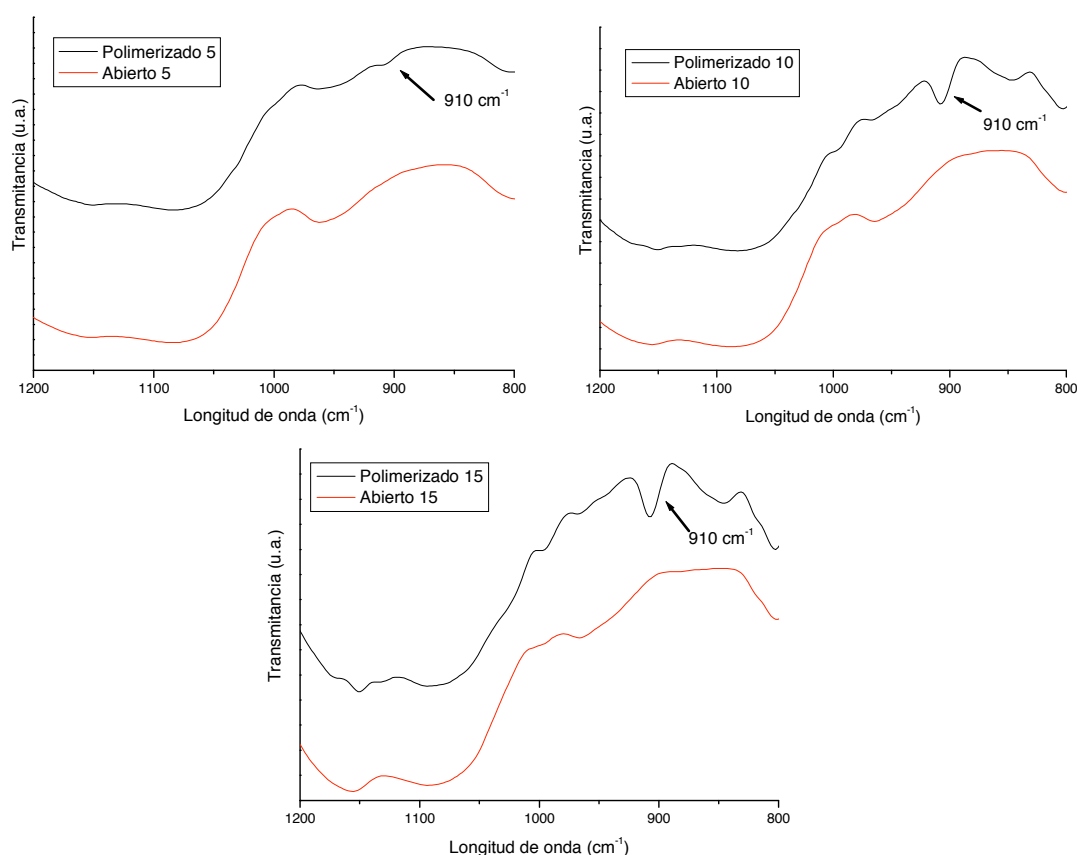


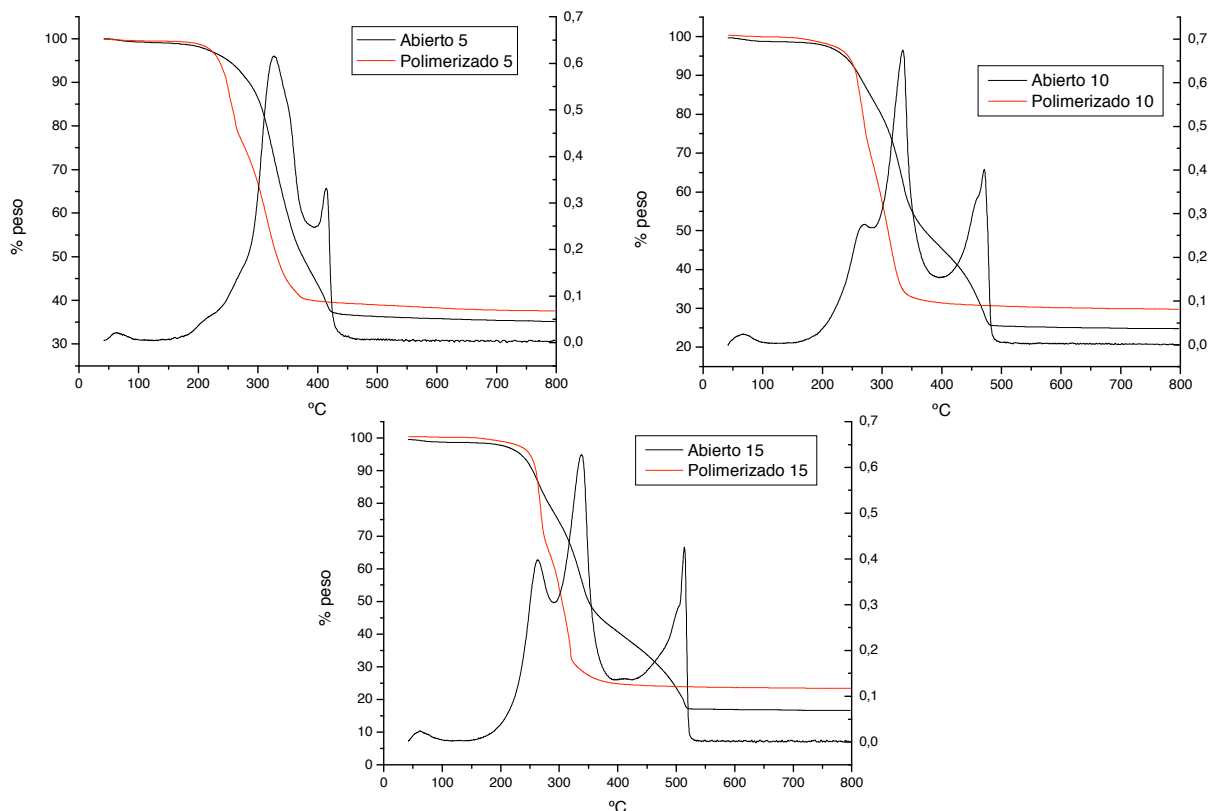
Figura 34. Espectro de FT-IR de los materiales antes y después de la aminólisis,

En el espectro de los materiales polymerizados se puede observar a una longitud de 910  $\text{cm}^{-1}$  una señal que se hace más grande a mayor cantidad de polímero, esta señal corresponde con los anillos epóxidos del glicidilmetacrilato incorporado. Estos anillos son los que se abren al incorporarse la amino-metil-piridina, por esto la señal desaparece una vez realizada la aminólisis.



### 5.3.1.3 Análisis termogravimétrico.

A continuación se representan los termogramas de los materiales en los que se ha incorporado la amino-metil-piridina:



**Figura 35. Termogramas de los materiales tras aminolisis.**

En los termogramas anteriores se observa como la pérdida de peso se produce principalmente en dos etapas, habiendo una tercera etapa a baja temperatura (en torno a 250°C) que se hace más importante según aumenta la cantidad de polímero incorporado al material. La segunda etapa principal refleja una menor pérdida de peso respecto a la primera etapa y aumenta su temperatura junto con la cantidad de polímero añadido al material, pasando de 420°C para una relación monómero/iniciador de 5 a una temperatura de 520°C para la relación monómero/iniciador 15. Esta descomposición corresponde al compuesto APTES anclado a la pared y a una parte de la cadena polimérica todavía unida al este. La etapa de baja temperatura puede deberse a la pérdida de amino-metil-piridina incorporada al polímero. Este compuesto podría descomponerse independientemente y antes que el resto de la cadena polimérica, por tanto para materiales con mayor cantidad de polímero y, de consecuencia, mayor cantidad de amino-metil-piridina se obtiene un primer pico más pronunciado.

### 5.3.1.4 Análisis elemental

En la tabla a continuación se muestran los resultados obtenidos del análisis elemental de los materiales sometidos a aminólisis:

Tabla 7. Porcentajes en peso de los materiales polimerizados y abiertos con AMP.

Relación monómero-iniciador		%N	%C	%H	C/N	H/C
5	Polimerizado	1,95	34,90	4,25	18,49	1,46
	Abierto	2,27	35,15	4,36	18,20	1,49
10	Polimerizado	1,54	40,19	5,19	30,64	1,55
	Abierto	3,83	42,71	5,38	13,09	1,51
15	Polimerizado	1,29	44,83	5,88	40,88	1,60
	Abierto	4,66	47,54	5,94	11,98	1,47

Se observa en los resultados como el porcentaje en peso de nitrógeno aumenta una vez llevada a cabo la aminólisis. Las moléculas de amino-metil-piridina aportan dos átomos de nitrógeno cada una, lo que explica que la diferencia del porcentaje en peso de este elemento entre el material polimerizado y el abierto aumente significativamente con la longitud de las cadenas. Una mayor longitud de las cadenas implica un mayor número de anillos oxiránicos donde se anclan las moléculas de AMP. El porcentaje de carbono también aumenta después de la reacción de aminólisis, sin embargo la subida del hidrógeno es más suave debido a su pequeña masa. El aumento de nitrógeno en el material se queda reflejado también en la relación molar C/N.

### 5.3.2 Caracterización del material después de la incorporación de molibdeno.

En este apartado se muestran resultados de algunas técnicas de caracterización para el material en el cual se ha incorporado la especie de molibdeno.

### 5.3.2.1 Análisis termogravimétrico.

En la siguiente imagen se puede observar a modo de ejemplo el termograma del material con una relación monómero/iniciador de 5:

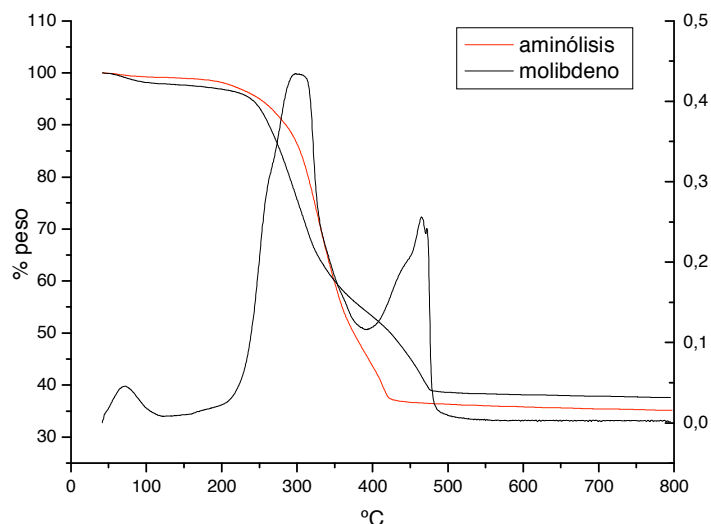


Figura 36. Termograma del material con una relación monómero/iniciador de 5 después de la incorporación del molibdeno.

La pérdida de peso que experimenta el material después de la incorporación es menor de la que sufre el material antes de esta incorporación. La diferencia es de aproximadamente un 3%, en el peso final, y se debe a una ligera eliminación de polímero debido al tratamiento con etanol a reflujo al que se somete el material para la incorporación de la especie de molibdeno. La descomposición de la parte orgánica del material se produce en dos etapas, la primera y de mayor importancia implica la pérdida del molibdeno, del bromo y de gran parte de las cadenas poliméricas, la segunda etapa es la eliminación definitiva de todo compuesto orgánico.

### 5.3.2.2 Espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplada por inducción (ICP-AES).

Con esta técnica se quiere estudiar la cantidad de molibdeno incorporado al material. En la tabla siguiente se muestran los resultados para cada uno de los tres materiales:

Tabla 8. Porcentaje en peso de molibdeno incorporado al catalizador.

Relación monómero-iniciador	% Mo
5	1,57
10	2,66
15	1,11

El análisis se ha realizado solo para los materiales antes de los tests catalíticos dado que en trabajos anteriores se ha visto que la lixiviación de centros activos y polímero de soporte no es significativa. Como se puede observar en la tabla anterior la cantidad de molibdeno anclado aumenta con la cantidad de polímero incorporado, sin embargo el metal incorporado en el material con una relación monómero/iniciador de 15 no sigue la tendencia esperada. El valor tan bajo de molibdeno para este material puede deberse a la estructura que adoptan las cadenas de polímero, que al ser más largas respecto a los otros dos catalizadores impiden la accesibilidad a los puntos de anclaje más cercanos a la superficie del soporte.

### 5.3.2.3 Análisis elemental.

En la siguiente tabla se exponen los resultados correspondientes al análisis elemental efectuado los materiales después de la incorporación de la especie de molibdeno:

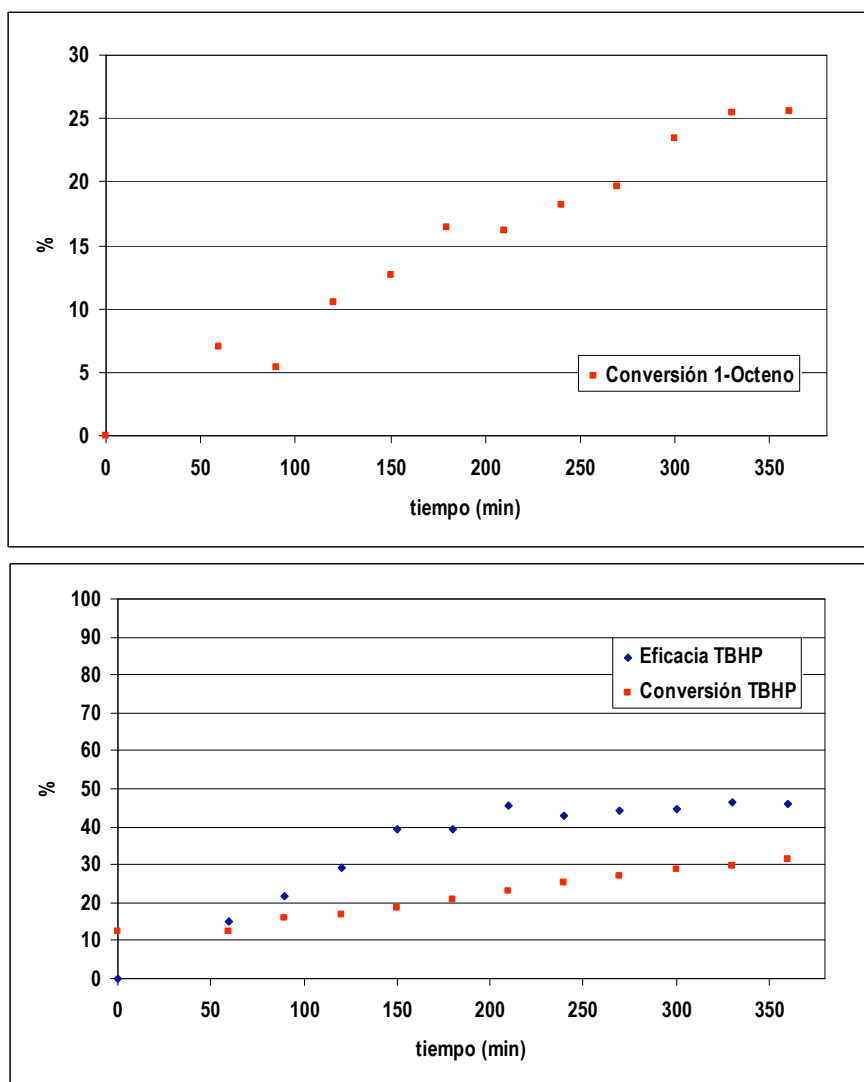
Tabla 9. Análisis elemental de los materiales después de la incorporación de molibdeno.

Relación monómero-iniciador		%N	%C	%H	C/N	H/C
5	Abierto	2,27	35,15	4,36	18,20	1,49
	molibdeno	1,92	33,82	4,28	20,69	1,52
10	Abierto	3,83	42,71	5,38	13,09	1,51
	molibdeno	2,88	38,26	4,83	15,62	1,51
15	Abierto	4,66	47,54	5,94	11,98	1,50
	molibdeno	3,79	42,84	5,38	13,28	1,51

Como se puede observar la gran masa del molibdeno (95 g/mol), hace bajar el porcentaje en peso de los tres elementos analizados. Al introducir el metal no se incorpora ninguno otro elemento analizado, por lo tanto la cantidad de moles presente se queda constante. Si se considera la ligera pérdida de peso que se observa en el termograma entonces se completa la justificación de la disminución de los valores de la tabla.

#### **5.4 Test catalíticos de epoxidación.**

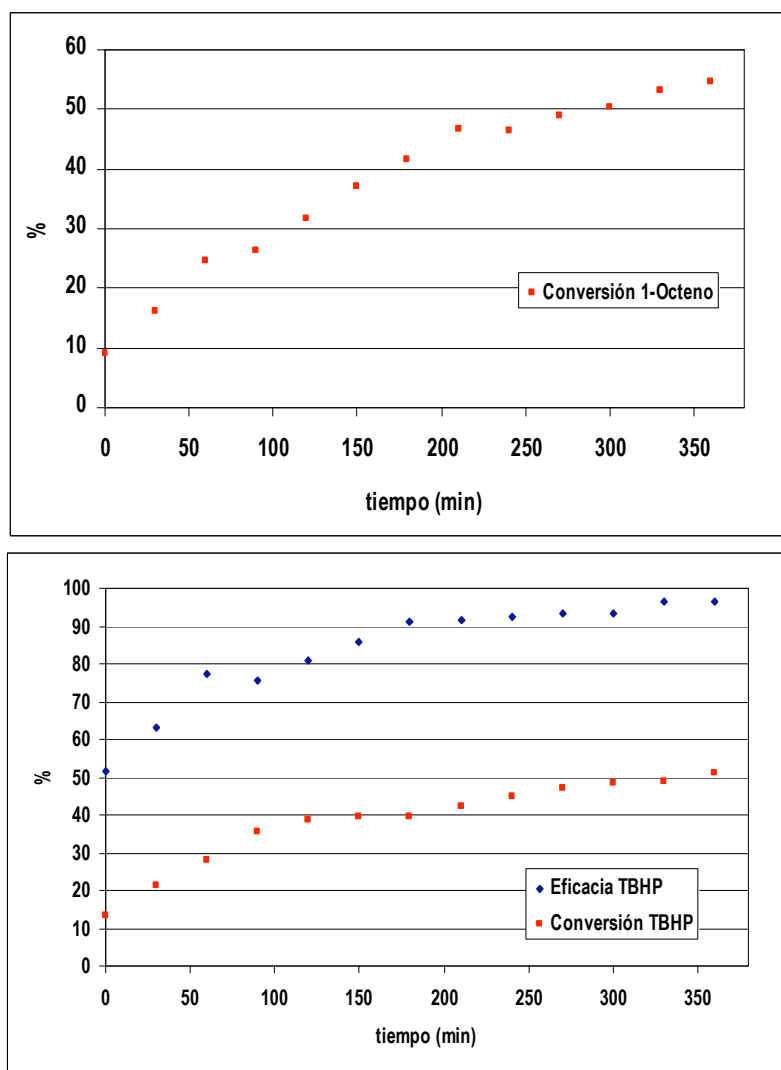
Tras la incorporación de la especie de molibdeno al material se realizan tests catalítico a través de reacciones de epoxidación de 1-octeno. En las siguientes figuras se ilustran los resultados obtenidos para los tres materiales estudiados:



**Figura 37. Resultados del test catalítico para el material con una relación monómero iniciador de 5.**

En este primer material los valores de conversión y eficacia no pasan del 50% siendo la conversión de 1-octeno muy baja, por debajo del 30%. Este catalizador es el que presenta menor longitud de las cadenas poliméricas y por tanto una menor cantidad de centros activos, lo que puede influir en su mal comportamiento catalítico.

Las siguientes figuras son los resultados del catalizador con una relación monómero/iniciador de 10. Para este material se puede observar una notable mejora en las propiedades catalíticas.

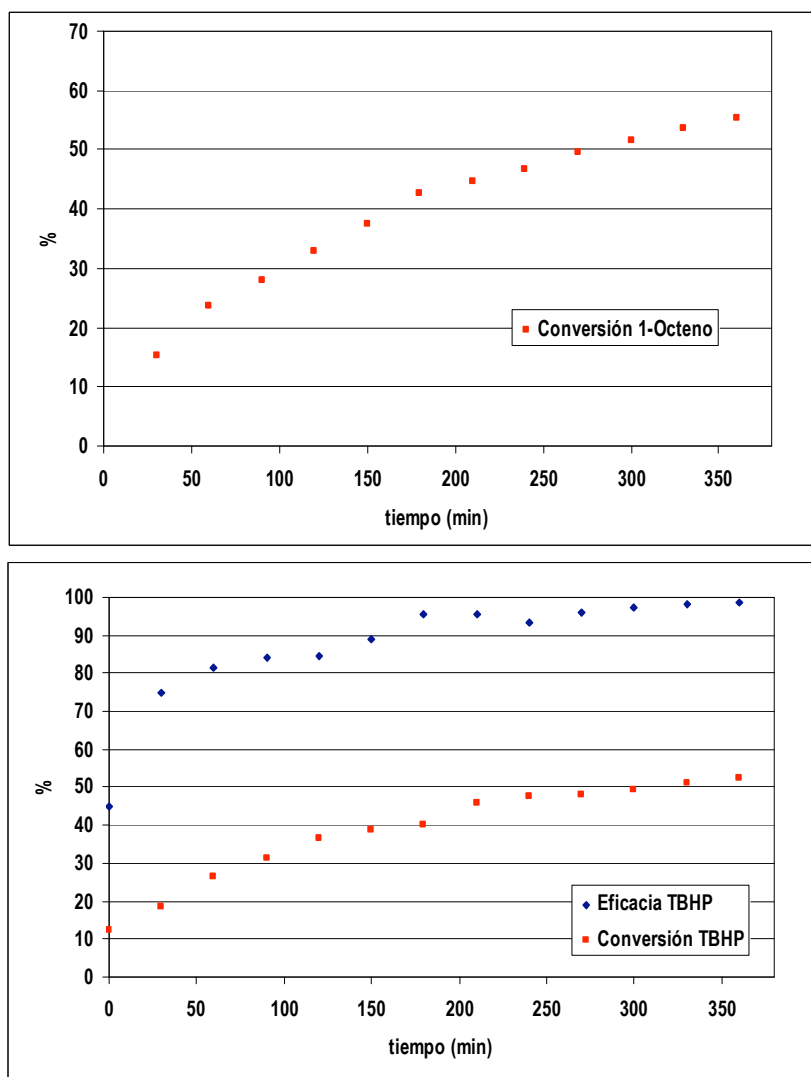


**Figura 38. Resultados del test catalítico para el material con una relación monómero iniciador de 10.**

Este material sufre una notable mejora respecto al anterior. Las conversiones son del 50% para el TBHP como para el 1-octeno y la eficacia del TBHP roza valores del 100%. Este hecho puede ser debido a la transformación desde un material con gran contenido en silice hacia otro donde la

naturaleza del soporte es más orgánica, y por tanto menos hidrófila, lo que puede llevar asociado una importante reducción de las reacciones secundarias de consumo no oxidativo de TBHP.

En las siguientes figuras se muestran los resultados del test catalítico para el material con una relación monómero/iniciador de 15, se puede observar como los valores de las conversiones aumentan al igual que los otros valores expuestos.



**Figura 39. Resultados del test catalítico para el material con una relación monómero iniciador de 15.**

Las conversiones de los reactivos, así como el rendimiento del 1-octeno, no varían sensiblemente respecto al material anterior, sin embargo la eficacia del TBHP aumenta ligeramente hasta casi llegar al 100%. En este caso las razones encuentran la misma explicación que en el caso del material anterior.

Se puede concluir que el mayor número de centros activos y sobre todo en los últimos materiales proporciona unas mejores propiedades catalíticas que se ven reflejadas en los resultados anteriores.

#### 5.4.1 Reutilizaciones de los catalizadores

Para estudiar la estabilidad de los catalizadores y la posible lixiviación del polímero o del metal anclado se han realizado diferentes reutilizaciones del mismo material después de la primera reacción. Como ya se ha comentado, en trabajos anteriores no se ha observado que este fenómeno fuera significativo por lo tanto no se esperaba una bajada de propiedades relevante en las reutilizaciones.

En las siguientes tablas se disponen los resultados de las reacciones de reutilización:

Tabla 10. Conversión de 1-octeno.

Relación monómero-iniciador	Reacción		
	1	2	3
5	25,6	24,9	28,3
10	54,7	42,0	38,3
15	55,3	51,0	51,0

Tabla 11. Conversión de TBHP.

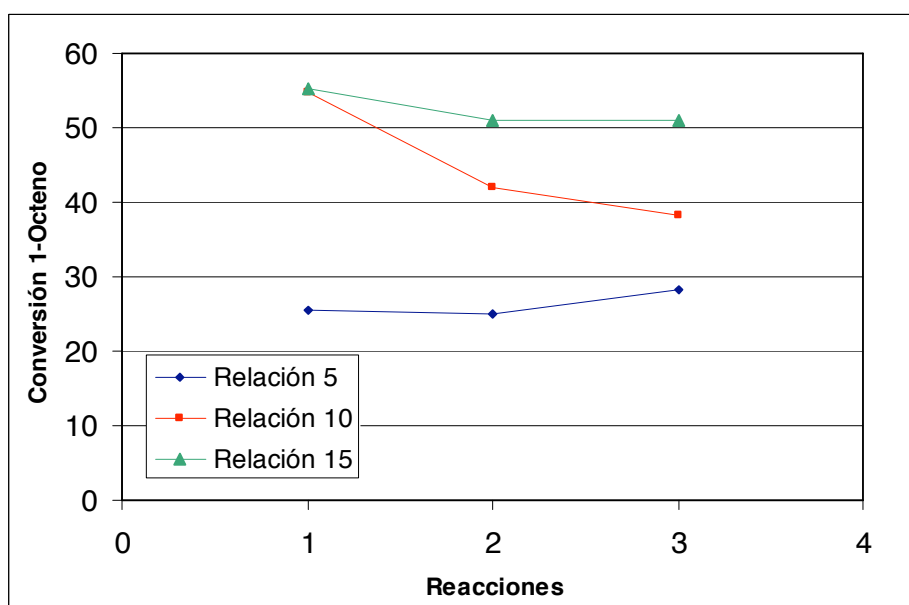
Relación monómero-iniciador	Reacción		
	1	2	3
5	31,6	30,6	32,8
10	50,9	47,8	45,7
15	52,6	50,2	48,2

Comparando las conversiones de los dos reactivos se puede comprobar que los valores no se alejan mucho aunque la conversión de 1-octeno para los primeros dos materiales son ligeramente más bajas siendo algo mayor para el material con una relación monómero-iniciador de 15. La razón de esta diferencia podría ser debida a la presencia de reacciones secundarias



del TBHP que se llevan a cabo independientemente de la cantidad de catalizador, como la descomposición del compuesto.

En la siguiente gráfica se representan los valores de la conversión de 1-octeno. Se puede observar como la conversión del compuesto, independientemente del grado de conversión, tiende a estabilizarse en las reutilizaciones. Este comportamiento indica que hay una desactivación inicial del catalizador posiblemente debida a una lixiviación de los centros activos de molibdeno, que sin embargo es menos acusado en el material con una relación monómero-iniciador de 5 dado los valores de conversiones más constantes.



**Figura 40. Representación de los datos de conversión de 1-Octano**

El rendimiento del epóxido, que se muestra en la siguiente gráfica, sigue la tendencia observada en la conversión de los reactivos para los tres materiales.

**Tabla 14. Rendimiento epóxido.**

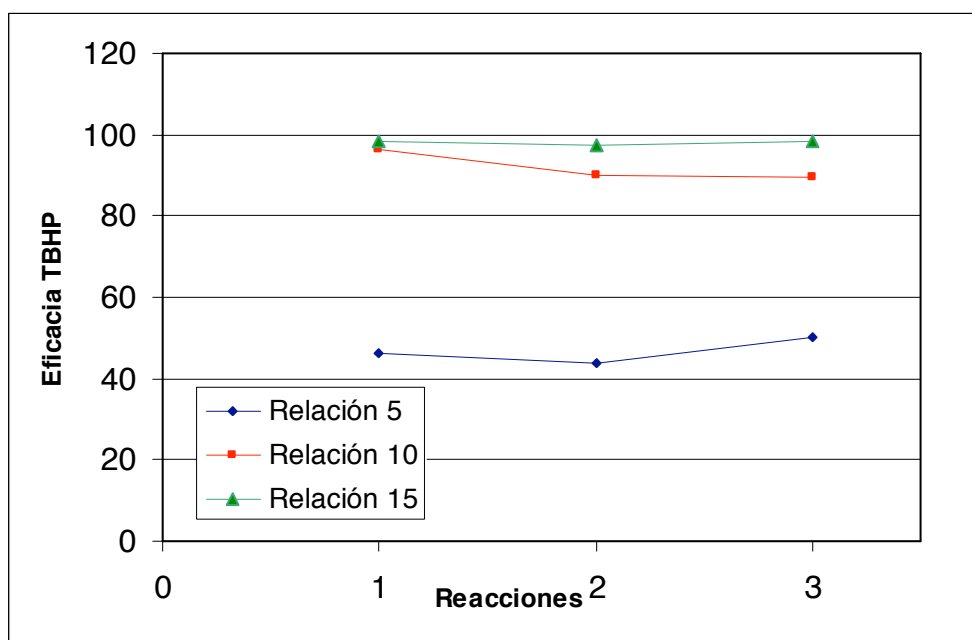
Relación monómero-iniciador	Reacción		
	1	2	3
5	29,0	21,6	34,3
10	59,1	43,8	43,0
15	60,4	47,3	52,9

En la siguiente tabla se puede observar la evolución de la eficacia del oxidante en la reacción. El TBHP presenta valores fluctuantes pero constantes para altas cantidades de centros activos, sin embargo el material con una relación monómero-iniciador de 5 presenta valores bajos de eficacia. Se puede observar como existen tres niveles diferentes de eficacia del TBHP para cada uno de los catalizadores, esta crece con la cantidad de materia orgánica incorporada, y como se ha dicho anteriormente esto puede influir en la reducción de las reacciones secundarias de consumo no oxidativo de TBHP.

**Tabla 15. Eficacia del TBHP**

Relación monómero-iniciador	Reacción		
	1	2	3
5	46,0	44,0	50,6
10	96,6	90,1	89,6
15	98,5	97,6	98,3

A modo ilustrativo se representan a continuación los valores de la tabla anterior:



**Figura 41. Representación de los datos de eficacia de TBHP.**

## 6. CONCLUSIONES

---

Los resultados obtenidos a lo largo del desarrollo del proyecto y expuestos en el apartado Resultados y discusión, permiten llegar a las siguientes conclusiones:

Las propiedades texturales de los materiales SBA-15 híbridos orgánico-inorgánico se reducen moderadamente al incorporar el compuesto bromado en la superficie del material. Por el contrario, el ordenamiento estructural no se ve afectado por la especie incorporada.

La etapa de polimerización es la etapa crítica de síntesis de los materiales híbridos. El resultado final de la polimerización, es muy sensible a las condiciones en que se lleve a cabo la reacción. Las relaciones monómero/iniciador son muy importantes a la hora de realizar una polimerización, ya que a mayor cantidad de monómero mayor longitud de las cadenas poliméricas formadas. Bajo las condiciones empleadas para la polimerización se ha dado el taponamiento de los poros, por tanto solo se han incorporado centros activos de molibdeno en la superficie externa del material.

Los catalizadores usados en la reacción de epoxidación de 1-octeno mostraron moderadas conversiones y rendimientos, obteniéndose los valores más altos de conversión para los materiales con mayor cantidad de materia orgánica. En las reutilizaciones se puede observar una ligera desactivación en los catalizadores con alta cantidad de polímero por una probable lixiviación del molibdeno, sin embargo, para bajas cantidades de polímero la estabilidad es mayor.

Se puede destacar la eficacia del TBHP para los materiales con mayor cantidad de polímero, ésta llega a rozar valores del 100% indicando que a mayor cantidad de materia orgánica se reducen considerablemente las reacciones secundarias de descomposición no oxidativa de TBHP. Esto resulta interesante ya que indica que todo el TBHP que desaparece reacciona para dar los productos deseados.



## 7. BIBLIOGRAFÍA

---

1. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, **Willey-VCH**, 1998.
2. **T. A. Nijhuis, M. Makkee, J.A. Moulijn, B.M. Weckhuysen**. "The Production of Propene Oxide: Catalytic Processes and Recent Developments". *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006, **45**, 3447-3459.
3. **J. A. Schwarz, C. I. Contescu, K. Putyera**. Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology. **Marcel Dekker, Inc.** 2004.
4. **J. S. Beck, J. C. Vartulli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker**. "A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystals templates". *J. Am. Chem. Soc.* **114 (27)**, 10834 1992.
5. **C.T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartulli, J. S. Beck**. "Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by liquid-crystal template mechanism". *Nature*, **359,710** 1992.
6. **Xiu S. Zhao, G. Q. (Max) Lu, Graeme J. Millar**. "Advances in Mesoporous Molecular Sieve MCM-41". *Ind. Eng. Chem. Res.* 1996, **35**, 2075-2090
7. **D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky**. "Nonionic triblock and star diblock and oligomeric surfactant synthesis of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures". *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 6024 1998.

8. D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky. "Triblock copolymer synthesis of mesoporous silica with periodic 50 to 300 anstrong poros". *Science*, **279**, 259 1998
9. R. Martos Calvente, J. M. Campos-Martín. J.L.G. Fierro, "Effective homogeneous molybdenum catalyst for linear terminal alkenes epoxidation with organic hydroperoxide" *Catal. Commun.* **3** 2002 247-251.
10. M. Masteri-Farahani, F. Farzaneh, M. Ghandi. Synthesis and characterization of a new epoxidation catalyst by grafting *cis*-MoO<sub>2</sub>(salpr) complex to functionalized MCM-41. *J. Mol. Catal. A* **243** (2005) 170.
11. J.A. Melero, J. Iglesias, J.M. Arsuaga, J. Sainz-Pardo, P. de Frutos, S. Blazquez. "Synthesis, characterization and catalytic activity of highly dispersed Mo-SBA-15". *Applied Catalysis A: General* **331** 2007 84-94.
12. H. Balcar, N. Zilkova, J. Sedlacek, J. Zednik. "MCM-41 anchored Schrock catalyst Mo(=CHCMe<sub>2</sub>Ph)(=N-2,6-i-Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)[OCMe(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>-activity in 1-heptene metathesis and cross-methatesis reactions". *J. Mol. Catal. A: Chemical* **232** 2005 53-58
13. Maria Vasconcellos-Dias, Carla D. Nunes, Pedro D. Vaz, Paula Ferreira, Paula Brandão, Victor Félix, María José Calhorda. "Heptacoordinate tricarbonyl Mo(II) complexes as highly selective oxidation homogeneous and heterogeneous catalysts". *Journal of catalysis* **256** 2008 301-311
14. M. Masteri-Farahani, F. Farzaneh, M. Ghandi. "Synthesis and characterization of molybdenum complexes with bidentate Schiff base ligands within nanoreactors of MCM-41 as epoxidation catalysts" *J. Mol. Catal. A: Chemical* **248** 2006 53-60.
15. Qihua Yang, C. Copéret, Can Li and J.Basset. "Molybdenum containing surface complex for olefin epoxidation" *New J. Chem*, 2003, **27**, 319-323.



16. Sakhievel, Jin Zhao, Fritz E. Kühn. "Grafting of the  $\eta^5$ -CpMo(CO)<sub>3</sub> moiety on pure and surface modified SBA-15 molecular sieves". *Microporous and Mesoporous Materials* **86** 2005 341–348.
17. P. Bakala, E. Briot, L. Salles, J. Brégeault. "Comparison of liquid-phase olefin epoxidation over MoO<sub>x</sub> inserted within mesoporous silica (MCM-41, SBA-15) and grafted onto silica". *Applied Catalysis A: General* **300** 2006 91-99.
18. S. Tangestaninejad, M. Moghadam, V. Mirkhani, I. Mohammadpoor-Baltork, K. Ghani. "Alkene epoxidation catalyzed by molybdenum supported on functionalized MCM-41 containing N-S chelating Schiff base ligand". *Catalysis Communications*: **10** 2008 853–858.
19. M. Topuzova, S. Kotev, T. Kolev. "Epoxidation of alkenes in the presence of molybdenum-squarate complexes as novel catalysts". *Applied Catalysis A: General* **281** 2005 157-166
20. Mingjun Jia, Andreas Seifert, and Werner R. Thiel. "Mesoporous MCM-41 Materials Modified with Oxodiperoxo Molybdenum Complexes: Efficient Catalysts for the Epoxidation of Cyclooctene". *Chem. Master*. 2003, **15**. 2174-2180.
21. J.-Y. Piquemal, C. Potvin, J.-M. Manoli, G. Djéga-Mariadassou. "Synthesis and characterization of highly dispersed molybdenum carbides in mesoporous silica". *Catalysis Letters*. **92** 2003 3-4
22. J.-Y. Piquemal, E. Briot, M. Vennat, J.-M Brégeault, G. Ghattard, J.-M Manoli. "Evidence for the presence of MO(VI), W(VI) or RE(VII) species in Silica-Based materials. New approaches to highly dispersed Oxo-species in mesoporous silicates" *Chem Commun*. **13** 1999 1195 – 1196.
23. E. Briot, J.-Y. Piquemal, J.-M- Brégeault, "Synthesis and characterization of highly dispersed molybdenum species in SBA-15 mesoporous molecular sieves" *New. J. Chem*. **26** 2002 1443 – 1447.

24. **P.C. Bakala, E. Briot, L. Salles, J.-M. Brégeault.** "Comparison of liquid-phase olefin epoxidation over MoO<sub>x</sub> inserted within mesoporous silica (MCM-41, SBA-15) and grafted onto silica" **Appl. Catal. A** 300 2006 91 – 99.
25. **G. Grivani, S. Tangestaninejad, M. Hossein Habibi, V. Mirkhani.** "Epoxidation of alkenes by a highly reusable and efficient polymer-supported molybdenum carbonyl catalyst". **Catalysis Communications** 6 2005 375-378
26. **M.M. Miller, D.C. Sherrington.** "Polybenzimidazole-supported molybdenum(VI) propene epoxidation catalyst" **J. Chem. Soc., Chem. Comm.** 1 1994 55-6.
27. **J. Moreno, D. C. Sherrington.** "Well-Defined Mesoporous Organic-Inorganic Hybrid Materials via Atom Transfer Radical Grafting of Oligomethacrylates onto SBA-15 Pore Surfaces". **Chem. Mater** 2008 20 (13), 4468-4474.
28. **T.E.Patten, K. Matyjaszewski.** "Copper(I)-Catalyzed Atom Transfer Radical Polymerization". **Acc. Chem. Res.** 1999 32 895-903
29. **F. Rouquerol, J. Rouquerol, Sing K.** "Adsorption, by powders and porous solids". **Academic Press**, 1999.
30. **J. Sauer, F. Marlow, F. Schüth.** "Simulation of Diffraction Patterns of Modified Ordered mesoporous Materials" **Phys chem. Chem. Phys.** 2001, 3, 5579.
31. **S. Maria Chong, X. S. Zhao.** "Functionalization of SBA-15 with APTES and Characterization of Functionalized Materials". **J. Phys. Chem. B** 2003, 107, 12650-12



## 8. APÉNDICE

### 8.1 Condiciones de reacción.

Las condiciones de reacción con las cual transcurren las reacciones de epoxidación se muestran a continuación:

Tabla 16. Condiciones de reacción de reacciones de epoxidación.

Temperatura del medio de reacción	100 °C
Presión	1 atm
Porcentaje en peso 1-octeno en la mezcla de reacción	37 %
Porcentaje en peso TBHP en la mezcla de reacción	60 %
Porcentaje en peso catalizador en mezcla de reacción	3 %
Intervalo de masa de catalizador usada en las reacciones	1 - 0.1 gramos

Las relaciones existentes entre los componentes de reacción son las siguientes:

$$\frac{\text{Catalizador}}{\text{Sustrato(Octeno)}} = \frac{1 \text{ gr}}{12 \text{ gr}}$$
$$\frac{\text{Oxidante(TBHP)}}{\text{Sustrato(Octeno)}} = \frac{1.2 \text{ moles}}{1 \text{ moles}}$$

Figura 42. Relaciones entre los componentes de reacción.





## 8.2 Datos de las reacciones de epoxidación.

Tabla 17. Cantidades usadas en las reacciones para el material con relación monómero/iniciador de 5

Reacciones			
Relación 5	1	2	3
Catalizador (gr)	0,502	0,101	0,060
1-octeno (gr)	6,007	1,687	1,007
TBHP (gr)	9,683	1,744	1,041

Tabla 18. Cantidades usadas en las reacciones para el material con relación monómero/iniciador de

Reacciones			
Relación 10	1	2	3
Catalizador (gr)	0.501	0,094	0,076
1-octeno (gr)	6,001	1,583	1,270
TBHP (gr)	9,683	1,636	1,313

Tabla 19. Cantidades usadas en las reacciones para el material con relación monómero/iniciador de 15

Reacciones			
Relación 15	1	2	3
Catalizador (gr)	0,507	0,101	0,061
1-octeno (gr)	6,007	1,211	1,027
TBHP (gr)	9,686	1,751	1,062



### ***8.3 Identificación y cuantificación de los productos de reacción.***

Para poder cuantificar e identificar tanto los productos como los reactivos tras las reacciones llevadas a cabo, se ha utilizado un cromatografo de gases VARIAN 3800 con un detector de ionización de llama y autoinyector modelo 3800.

El análisis se lleva a cabo con el fluido filtrado que se ha obtenido de muestras extractas durante y después de la reacción. Se toma 1 microlitro con una microjeringa y se introduce en la columna del cromatógrafo.