

Universidad Rey Juan Carlos  
Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología



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

**NUEVOS CATALIZADORES PARA LA EPOXIDACIÓN DE  
OLEFINAS BASADOS EN MATERIALES HÍBRIDOS PGMA-  
SÍLICE MESOESTRUCTURADA**

**Autor: Ignacio Martínez San Segundo**

**Directores: José Iglesias Morán**

**Jovita Moreno Vozmediano**

## **AGRADECIMIENTOS.**

Quisiera dar las gracias, en primer lugar, a mis directores de proyecto, José Iglesias y Jovita Moreno, por todo el tiempo y esfuerzo que han volcado en este proyecto y por toda la ayuda que me han brindado, así como por su infinita paciencia durante todo este tiempo.

Además quisiera dar las gracias a Mayte Andreola por toda su ayuda, su paciencia, y su amabilidad.

Por último, quisiera dar las gracias a mis padres, por toda su ayuda, por apoyarme siempre en todo y por su infinito cariño.

# ÍNDICE

<b>1</b>	<b>RESUMEN</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>INTRODUCCIÓN TEÓRICA.</b>	<b>3</b>
<b>2.1</b>	<b>Materiales mesoestructurados híbridos orgánicos-inorgánicos.</b>	<b>3</b>
2.1.1	Materiales mesoestructurados	3
2.1.2	Funcionalización orgánica de los materiales.	6
<b>2.2</b>	<b>Epoxidación</b>	<b>7</b>
2.2.1	Óxido de propileno.	8
2.2.2	Producción de óxido de propileno.	8
<b>2.3</b>	<b>Catalizadores de epoxidación</b>	<b>13</b>
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>16</b>
<b>4</b>	<b>METODOLOGÍA.</b>	<b>17</b>
<b>4.1</b>	<b>Reactivos empleados.</b>	<b>17</b>
<b>4.2</b>	<b>Preparación de catalizadores.</b>	<b>18</b>
4.2.1	Preparación de soportes.	18
4.2.1	Grafting de aminopropil trietoxy-silano.	19
4.2.2	Bromación.	19
4.2.3	Polimerización de glicidil metacrilato.	20
4.2.4	Creación de centros de anclaje metálico.	21
4.2.5	Incorporación de la especie metálica.	22
<b>4.3</b>	<b>Técnicas de caracterización de los catalizadores.</b>	<b>23</b>
4.3.1	Ensayos de Adsorción-Desorción de nitrógeno a 77K.	23
4.3.2	Difracción de rayos X (DRX)	23
4.3.3	Termogravimetría y análisis térmico diferencial.	24
4.3.4	Análisis elemental.	24
4.3.5	Espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado por inducción.	24
4.3.6	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).	25
4.3.7	Resonancia magnética en estado sólido de <sup>29</sup> Si y <sup>13</sup> C (MAS-RMN).	25
4.3.8	Fluorescencia de rayos X.	25
<b>4.4</b>	<b>Ensayos de epoxidación.</b>	<b>26</b>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN.</b>	<b>27</b>

<b>5.1</b>	<b>Caracterización de los materiales de partida.</b>	27
5.1.1	Propiedades texturales.	27
5.1.2	Propiedades estructurales. Grado de ordenamiento.	31
<b>5.2</b>	<b>Modificación de soportes.</b>	33
5.2.1	Propiedades texturales.	33
5.2.2	Propiedades estructurales. Grado de ordenamiento.	37
5.2.3	Funcionalización orgánica. Determinación del contenido orgánico y composición.	38
5.2.4	Análisis espectroscópicos.	40
5.2.5	Resonancia magnética en estado sólido de $^{13}\text{C}$ (MAS-RMN).	42
5.2.6	Resonancia magnética en estado sólido de $^{29}\text{Si}$ (MAS-RMN).	44
<b>5.3</b>	<b>Creación de centros de anclaje metálico e incorporación del metal.</b>	45
5.3.1	Isoterma Propiedades texturales.	46
5.3.2	Termogravimetría y análisis térmico diferencial.	47
5.3.3	Análisis elemental.	47
5.3.4	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).	48
5.3.5	Resonancia magnética en estado sólido de $^{13}\text{C}$ (MAS-RMN).	49
<b>5.4</b>	<b>Ensayos de epoxidación.</b>	50
<b>6</b>	<b>CONCLUSIONES.</b>	55
<b>7</b>	<b>BIBLIOGRAFÍA.</b>	56

---

# 1. RESUMEN

## 1 Resumen

La mayoría de los procesos industriales de epoxidación de olefinas emplean catalizadores homogéneos de metales de transición, como titanio o molibdeno. Estos catalizadores presentan una elevada actividad y selectividad, pero son difíciles de recuperar tras la reacción, lo cual supone un importante problema, tanto económico como medioambiental. Debido a ello, desde hace un tiempo se intenta heterogeneizar estos catalizadores, procurando que sean lo más selectivos posible. Desde la década de los 70, se emplean catalizadores heterogéneos basados en titanio sobre materiales zeolíticos, pero presentan dos importantes problemas: la elevada sensibilidad de las especies de titanio y el reducido tamaño de poro de las zeolitas, que dificulta la difusividad en su interior. Por ello, en los últimos años se ha investigado la posibilidad de sintetizar catalizadores basados en complejos de molibdeno, soportados sobre materiales mesoestructurados, ya que este metal posee una elevada actividad catalítica y es menos sensible a los procesos de desactivación. Los materiales mesoestructurados, por su parte, resultan idóneos como soportes, ya que presentan una elevada superficie específica, un tamaño de poro superior al de las zeolitas, y una elevada estabilidad térmica.

En el presente proyecto de investigación, se ha estudiado la síntesis y caracterización de dos de estos materiales mesoestructurados: el SBA-15 y el SBA-16, con estructura porosa bidimensional hexagonal y cúbica tridimensional, respectivamente. Además, se ha estudiado la funcionalización orgánica de estos materiales, y la posterior incorporación de centros catalíticos metálicos, así como la evaluación del comportamiento catalítico de los mismos.

Para ello, las principales actividades realizadas han sido las siguientes:

- 1-Síntesis y caracterización de materiales SBA-15 y SBA-16, a distintas temperaturas de envejecimiento de los mismos, a fin de observar las variaciones producidas en la estructura porosa.
- 2-Funcionalización orgánica de los materiales, para crear centros de anclaje metálicos, y posterior incorporación de centros metálicos de molibdeno, wolframio y oro.
- 3-Realización de ensayos catalíticos de epoxidación, empleando como sustratos 1-octeno y ciclohexeno y terc-butil hidroperóxido como oxidante, a 80°C y a presión atmosférica.

Los resultados obtenidos mostraron que los materiales mesoestructurados presentan unas buenas propiedades texturales, que se ven modificadas al variar la temperatura de envejecimiento, ya que al aumentar esta, se produce un incremento en el diámetro de los mesoporos.

Tras la incorporación de las especies orgánicas se observó una drástica reducción de la porosidad de los materiales debida al taponamiento de los poros en todos los casos excepto para el SBA-15 envejecido a la mayor temperatura, que presenta un mayor diámetro de poro inicial.

Las reacciones de epoxidación mostraron que los resultados obtenidos con los catalizadores de molibdeno son muy superiores a los obtenidos con wolframio u oro, tanto en rendimiento y selectividad al epóxido, como en eficacia en el consumo de oxidante.

---

## 2. INTRODUCCIÓN TEÓRICA



## **2 Introducción teórica.**

### **2.1 Materiales mesoestructurados híbridos orgánicos-inorgánicos.**

#### **2.1.1 Materiales mesoestructurados**

Los materiales mesoestructurados fueron sintetizados por primera vez en 1992 por la empresa Mobil Oil Company, como una nueva familia de silicatos y aluminosilicatos, los cuales fueron considerados como una alternativa interesante en el caso de tener que trabajar con moléculas grandes, con las que las zeolitas no son adecuadas. Esta familia de materiales fue denominada de forma genérica M41S (M.J. Schwuger et al. 1989). Estos materiales son molecularmente amorfos, pero presentan una geometría porosa regular a meso-escala (Smith et al. 2009), tienen una gran superficie específica y un tamaño de poro comprendido entre 2 y 50 nm. Entre este tipo de materiales se encuentran el MCM-41, con una estructura hexagonal; el MCM-48, con estructura cúbica; y el MCM-50, con estructura laminar.

Para la síntesis de estos materiales se emplearon surfactantes iónicos macromoleculares como agentes directores de la estructura (SDAs). Los surfactantes o tensioactivos son moléculas en las que se diferencian claramente dos partes; una de ellas polar hidrófila, y otra apolar hidrófoba.

En un principio, el mecanismo propuesto para explicar el ordenamiento poroso del material final era el siguiente. Cuando las moléculas de surfactante alcanzan una determinada concentración en disolución acuosa, denominada concentración micelar crítica, se ordenan formando micelas, es decir, grupos de moléculas ordenadas de tal forma que los grupos hidrófilos queden orientados hacia el exterior, en contacto con el agua; y los grupos hidrófobos queden orientados hacia el interior formando estructuras ordenadas conocidas como cristales líquidos. De esta forma la energía de las moléculas alcanza un mínimo. Esto sucede siempre y cuando el medio se encuentre por encima de la temperatura a la que se produce la solubilidad micelar, denominada temperatura de Kraft. Al variar la concentración de las moléculas de surfactante, la geometría de las micelas también varía, formándose esferas, cilindros, láminas, etc. Esta geometría micelar condiciona la estructura del material mesoporoso que se obtendrá. Una vez formadas las micelas, se produce la condensación de los precursores de silicato, que se sitúan en los huecos entre las micelas. El material mesoporoso se obtiene tras eliminar el surfactante, lo cual puede conseguirse por extracción o por calcinación.

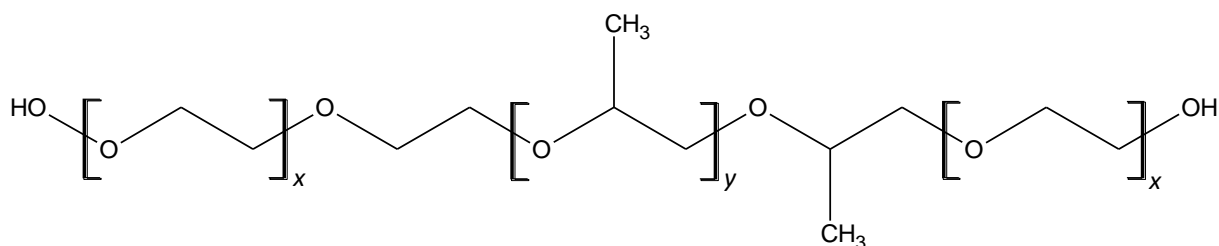
Sin embargo, estudios posteriores han llegado a la conclusión de que son interacciones orgánico-inorgánicas de tipo electrostático las determinantes en la formación de la fase mesoporosa. Es decir, no es necesario que se forme previamente el cristal líquido para que se establezca el sistema

sílice/surfactante (Chen et al. 1993). La formación del material mesoestructurado se produce tanto en condiciones por debajo de la concentración micelar crítica, en las que el cristal líquido no está formado, existiendo únicamente micelas aisladas, como las condiciones en las que el cristal está formado. El surfactante empleado así como el medio de síntesis utilizado (básico, neutro o ácido) condicionan el mecanismo a través del cual se produce la síntesis de estos materiales. En el caso de el material MCM-41, el mecanismo es del tipo  $S^+I^-$ , que se basa en interacciones electrostáticas entre la sílice cargada negativamente ( $I^-$ ) y el surfactante de tipo catiónico ( $S^+$ ) que actúa como agente director de la estructura.

### SBA-15 y SBA-16

A diferencia de los materiales M41S, para la síntesis de los materiales de la familia SBA, se emplean surfactantes no iónicos, concretamente copolímeros de polióxido de etileno (PEO), y polióxido de propileno (PPO). El mecanismo de síntesis en este caso es de tipo  $N^0H^+X^-I^+$ . En este caso, la síntesis se produce a  $pH < 2$ , de forma que la sílice y el surfactante se encuentran protonados ( $I^+$ ,  $N^0H^+$ ), y el contraión del ácido se sitúa entre ellas ( $X^-$ ).

La diferencia entre el SBA-15 y el SBA-16 radica en el ordenamiento de los poros, siendo en el caso del SBA-15 un sistema de poros empaquetados siguiendo un ordenamiento hexagonal, similar al del MCM-41; y para el SBA-16 un sistema de poros interconectados con estructura cúbica. El hecho de que en el caso del SBA-16 los poros estén interconectados supone una gran ventaja, ya que aumenta la difusividad en su interior, como se verá más adelante. El copolímero empleado para su síntesis es también distinto. Para el SBA-15 se emplea el surfactante Pluronic P-123, y para el SBA-16 el surfactante Pluronic F-127. Ambos materiales, como ya se ha comentado, son copolímeros de PEO y PPO, pero se diferencian en el número de unidades de monómeros de cada tipo en la cadena. De esta forma, ambos responden a la fórmula presentada en la figura 1.1.



Pluronic F127:  $x=100$ ,  $y=65$ ; Pluronic P123:  $x=20$ ,  $y=70$

**Figura 2.1** Agentes directores de la estructura.

La estructura de estos materiales se ve afectada por las condiciones de síntesis, tales como la acidez de la disolución de partida, la concentración del precursor de silicio, el tiempo de mezcla o la temperatura de la síntesis (Ballem et al. 2009)

La diferencia existente entre ambos surfactantes, empleados como agentes de estructura directa, explica a su vez la diferencia estructural entre los materiales SBA-15 y SBA-16. Como ya se ha comentado, cuando estas moléculas están en disolución acuosa, forman micelas. En el caso de este tipo de surfactantes, la parte de la molécula que se orienta hacia el interior es la de óxido de propileno, debido al grupo metilo adicional que presenta; y la parte que se orienta hacia el exterior está formada por ambas cadenas de polióxido de etileno. Dado que cada micela está formada por varias moléculas, tiene un gran número de cadenas de PEO que salen en todas direcciones. Posteriormente, tras producirse la precipitación de los precursores de silicato y eliminarse el surfactante, los huecos ocupados por estas cadenas forman microporos, que conectan los mesoporos entre sí (Smith et al. 2009; Li et al. 2005). Dado que el material F127 tiene una cantidad de PEO mucho mayor que el material P123, las micelas serán de mayor tamaño, y de ellas saldrán cadenas de mayor longitud. Como consecuencia de esto, el material SBA-16 presenta poros de mayor tamaño, conectados entre sí, y un mayor grado de microporosidad. Debido a esto, la estructura porosa de ambos materiales es distinta. El sólido SBA-15 presenta una estructura bidimensional de poros cilíndricos, ordenados de forma hexagonal y conectados entre sí a través de una serie de microporos; mientras que el SBA-16 presenta estructura cúbica tridimensional de mesoporos esféricos interconectados (figura 1.2) (Sun et al. 2008; R.M. Grudzien et al. 2006).

La interconexión de la estructura porosa del material SBA-16 supone un gran atractivo, ya que una de las limitaciones de la estructura bidimensional del material SBA-15 es que si se produce la obstrucción en la entrada de un poro, todo él queda inutilizado al volverse inaccesible, cosa que no puede suceder en el caso del SBA-16.

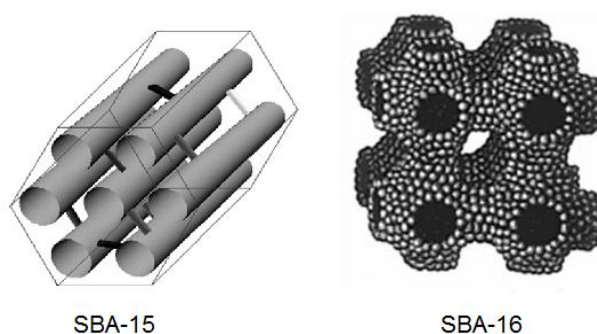


Figura 2.2-Estructura porosa de los materiales SBA-15 y SBA-16

### 2.1.2 Funcionalización orgánica de los materiales.

Una interesante posibilidad que ofrecen los materiales mesoestructurados, es la de funcionalizarlos con grupos orgánicos. De esta forma, se pueden combinar las ventajas de los sólidos inorgánicos silíceos, como su elevada superficie específica, con la gran variación funcional que ofrece la química orgánica. De este modo, se consiguen materiales híbridos orgánicos-inorgánicos con multitud de posibles aplicaciones, como por ejemplo en cromatografía, ajustando la polaridad de los poros en la matriz inorgánica, dependiendo de los compuestos orgánicos que se añadan; o en catálisis, añadiendo grupos funcionales que puedan funcionar como centros de anclaje metálico.

Dos de los métodos para funcionalizar orgánicamente los soportes inorgánicos silíceos son el grafting o funcionalización post-síntesis y la síntesis directa o condensación.

#### 2.1.2.1 Co-Condensación (Síntesis directa)

Con este método, se produce la funcionalización orgánica al mismo tiempo que se sintetiza el material silíceo, añadiendo trialcoxiorganosilanos  $[(R'O)_3SiR]$ , junto con la fuente de silicio en la mezcla de partida, de forma que las funcionalizaciones orgánicas se enlacen covalentemente con el material inorgánico.

Mediante este tipo de síntesis, la funcionalización orgánica se encuentra mezclada homogéneamente con el material silíceo, por lo que las paredes de los poros están constituidas tanto por especies de silicio, como por la especie orgánica. De este modo se evita el problema del taponamiento de los poros, que puede suceder con el método del grafting, además de ganar homogeneidad en la distribución de las especies orgánicas.

Un inconveniente de este método de síntesis es que no todos los grupos orgánicos introducidos en la mezcla de reacción quedan en las paredes del poro, y no son, por tanto, aprovechables. Además, para

este método de síntesis no puede emplearse la calcinación como medio para eliminar el surfactante, ya que en ese caso quedarían destruidos todos los grupos orgánicos añadidos, por lo que se emplea siempre la extracción, a pesar de no ser tan eficaz.

#### 2.1.2.2 Grafting

Empleando este otro método, la funcionalización orgánica se produce tras la síntesis del material. Esto se consigue mediante la modificación de la superficie del poro, después de la calcinación, empleando diversos grupos orgánicos, que quedarán anclados al material. Los más habituales son organosilanos del tipo  $(R'O)_3SiR$ , silazanos  $HN(SiR_3)_3$  o clorosilanos  $ClSiR_3$ , los cuales reaccionan con los grupos silanol libres en la superficie del material silíceo. Los distintos grupos orgánicos se incorporan variando el residuo R.

Este método mantiene la estructura del material mesoporoso de silicato, ya que los grupos orgánicos se adhieren a las paredes de los poros. Esto produce un descenso en la porosidad a medida que se produce el llenado de los poros. El descenso de la porosidad depende del grado de ocupación y del tamaño de las moléculas orgánicas empleadas.

Algunos de los problemas de este método, son la mala distribución de los grupos orgánicos en el interior de los poros o un bajo grado de ocupación, dado que al inicio de la síntesis pueden reaccionar preferentemente en la entrada de los poros, afectando la difusión de las moléculas en el interior de los mismos. Si este efecto es particularmente grave, puede llegar a producirse el taponamiento de los poros.

## 2.2 Epoxidación

Los epóxidos u oxiranos son compuestos formados por un átomo de oxígeno unido a dos átomos de carbono, que a su vez están unidos entre sí mediante un solo enlace covalente. Los enlaces que constituyen el anillo forman un ángulo de  $60^\circ$ , y están sometidos a gran tensión. El anillo oxirano puede abrirse fácilmente reaccionando con un gran número de funcionalidades orgánicas, por lo que presentan gran interés en la industria química, para la obtención de surfactantes, aditivos detergentes de lavandería, aceites lubricantes, agentes protectores contra la corrosión, y otros derivados.

Los dos epóxidos de mayor importancia en la industria química, son el óxido de etileno y el óxido de propileno, debido a la gran cantidad de productos de interés que se derivan de ellos. El óxido de etileno se obtiene mediante oxidación directa del etileno en una atmósfera de aire, en presencia de un catalizador de plata. Por otra parte, el óxido de propileno se prepara mediante oxidación con

hidroperóxidos, o por vía clorhidrina, en presencia de diversos catalizadores, basados en óxido de titanio o de molibdeno.

### **2.2.1 Óxido de propileno.**

El óxido de propileno (PO) es un compuesto orgánico de tres átomos de carbono, dos de los cuales forman parte de un anillo oxirano, tal y como se ha indicado previamente. Este anillo, le confiere una reactividad elevada, dando lugar, por una parte a reacciones de polimerización, y por otra a reacciones de apertura del anillo por adición de nucleófilos, como agua, alcoholes y aminas. (Kirk-Othmer, quinta edición, 2007).

El óxido de propileno es un líquido incoloro, de bajo punto de ebullición y altamente volátil, con un olor dulce similar al éter. Es altamente inflamable y reactivo, además, puede ser cancerígeno, producir lesiones genéticas hereditarias, y es nocivo en caso de inhalación, contacto con la piel o ingestión.

El óxido de propileno es usado mundialmente como producto intermedio para producir numerosos materiales, como poliéteres, glicoles, éteres de propilenglicol o isopropilaminas. El óxido de propileno recibe en ocasiones otros nombres, como 1,2-epoxipropano, óxido de 1,2-propileno, epoxipropano, óxido de metil etileno y metiloxirano.

### **2.2.2 Producción de óxido de propileno.**

Actualmente existen dos principales procesos de producción industrial de óxido de propileno: el proceso vía clorhidrina, y el proceso de hidroperoxidación u oxidación indirecta. Este último método presenta dos variantes, en las que se producen distintos productos secundarios. Si se emplea hidroperóxido de etilbenceno, el producto secundario será estireno; y si se emplea hidroperóxido de tercbutilo, el producto secundario será metil terc-butil éter (MTBE).

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

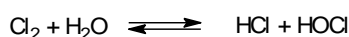
Actualmente es el proceso más utilizado, ya que el 51% del óxido de propileno se obtiene mediante esta vía. Sin embargo, ya no se abren nuevas fábricas, debido a los problemas de contaminación que conllevan los compuestos clorados empleados en este proceso, que obligan a prestar especial atención al tratamiento y procesado de los residuos producidos. Esta tecnología se emplea en Europa y América

por las compañías Dow Chemical, con varias plantas en América y una en Alemania, EniChem, en Italia y BASF, Erdoelchemie y BSL, todas ellas en Alemania.

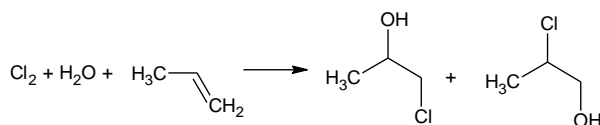
El primer paso de este proceso es la obtención de ácido hipocloroso (ClOH) mediante la reacción directa de cloro con agua (reacción [1]). Además del ácido hipocloroso se obtiene ácido clorhídrico como subproducto de la misma reacción. Este cloro puede provenir de las celdas de una planta de electrolisis para la obtención de cloro y sosa caústica sin necesidad de ningún tratamiento adicional.

El siguiente paso es la reacción del propileno con el ácido hipocloroso, obteniéndose clorhidrina en sus dos formas isoméricas, dependiendo del lugar en que se sitúen los dos grupos sustituyentes, el Cl y el OH (reacción [2]). En cualquiera de sus dos formas, la propilén-clorhidrina reacciona con una base fuerte, normalmente hidróxido sódico o hidróxido cálcico, para dar óxido de propileno y el correspondiente cloruro alcalino (reacción [3]).

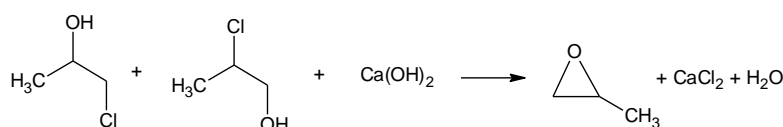
[1]



[2]



[3]



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

Los procesos de obtención de óxido de propileno mediante la oxidación con hidroperóxidos están basados en dos etapas: la propia obtención del hidroperóxido y la conversión del hidroperóxido a su correspondiente alcohol mediante la epoxidación de propileno a óxido de propileno (Nijhuis et al. 2006). Empleando este método, por tanto, se obtienen dos productos, el óxido de propileno y un alcohol, que dependerá del hidroperóxido producido, y que posteriormente será transformado para dar otros productos de interés.

Industrialmente, se distinguen dos procesos: el basado en hidroperóxido de etilbenceno (EBHP) y el basado en hidroperóxido de terc-butilo (TBHP). En el primero de los casos se obtiene 1-fenil etanol, que posteriormente se deshidrata para producir estireno, mientras que en el segundo el alcohol resultante es terc-butanol, que se emplea para producir metil-tercbutil éter (MTBE) o etil-tercbutil éter (ETBE).

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

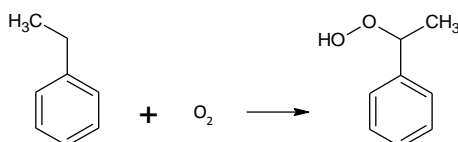
Esta vía representa el 24% de la producción mundial de óxido de propileno. En Europa, existen dos plantas que emplean este proceso en Holanda, propiedad de las compañías Lyondell y Shell, y otras dos en España, en Puertollano y en Tarragona, propiedad de Repsol. Lyondell posee otra planta de este tipo en Estados Unidos, en Channelview (Texas).

Las etapas del proceso son las siguientes:

*1º) Oxidación del etilbenceno con oxígeno del aire para dar hidroperóxido de etilbenceno.*

La oxidación se produce en el grupo metileno, ya que es el átomo de carbono más electrófilo del etilbenceno (reacción [4]). Para evitar atmósferas explosivas, la concentración de oxígeno en la mezcla no supere el 6%. En esta reacción se forman además compuestos secundarios, como el 1-feniletanol y la acetofenona.

[4]

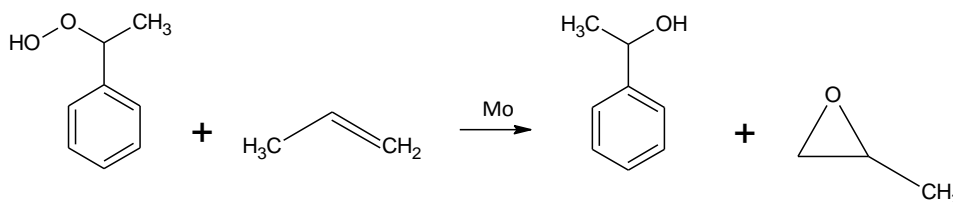


*2º) Epoxidación del propileno con hidroperóxido de etilbenceno.*

El propileno se transforma en óxido de propileno, para lo cual el peróxido de etilbenceno pierde un átomo de oxígeno, dando lugar a 1-feniletanol (reacción [5]). En esta reacción se emplean catalizadores homogéneos basados en molibdeno, o heterogéneos basados en titanio.

[5]

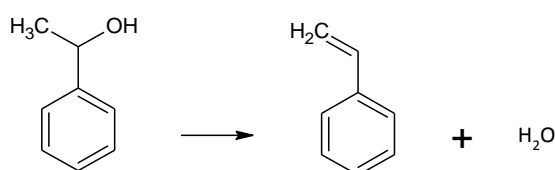




### 3º) Formación de estireno.

El 1-feniletanol se deshidrata dando lugar a la formación de estireno (reacción [6]).

[6]



Además de las etapas indicadas, suele aprovecharse la acetofenona producida en la oxidación del etilbenceno, para lo cual se hidrogena, obteniéndose 1-feniletanol, que se empleará para formar estireno; y etilbenceno, que se recircula a la unidad de oxidación. La selectividad aproximada de esta reacción es del 90% para el 1-feniletanol y del 10% para el etilbenceno.

### b) **Producción de óxido de propileno con coproducción de MTBE.**

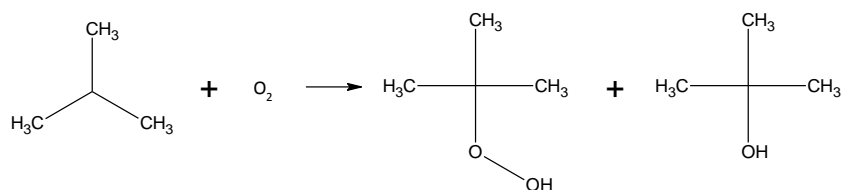
Este proceso representa el 24% de la producción mundial de óxido de propileno. Las plantas industriales que emplean esta tecnología se encuentran en Estados Unidos y Europa. La empresa Lyondell posee plantas en Francia, los Países Bajos, y en Bayport, Texas. Por otra parte, la empresa Huntsman posee otra planta en Port Neches, Texas.

Las etapas de este proceso son muy similares a las vistas en el caso anterior, pero en este caso se emplea un hidroperóxido diferente, el hidroperóxido de terc-butilo.

### 1º) Oxidación de isobutano.

Se produce la oxidación de isobutano con oxígeno para dar una mezcla de terc-butanol e hidroperóxido de terc-butilo (reacción [7]). Al ser el carbono central el más electrófilo, la oxidación se produce preferentemente en él. La relación hidroperóxido/alcohol depende de la conversión de isobutano, ya que si esta es baja, se forma más hidroperóxido que si se trabaja a conversiones más altas. Trabajar a unas u otras condiciones dependerá de la relación óxido de propileno/metilterc-butiléter que se quiera conseguir lo que, a su vez, estará fijado por las exigencias del mercado.

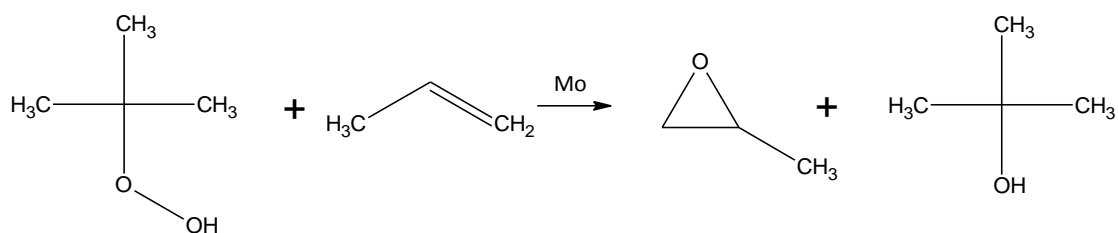
[7]



2º) Epoxidación de propileno.

A continuación, el hidroperóxido de terc-butilo reacciona con propileno dando lugar al óxido de propileno y terc-butanol, empleando catalizadores homogéneos de molibdeno, o heterogéneos de titanio (reacción [8]).

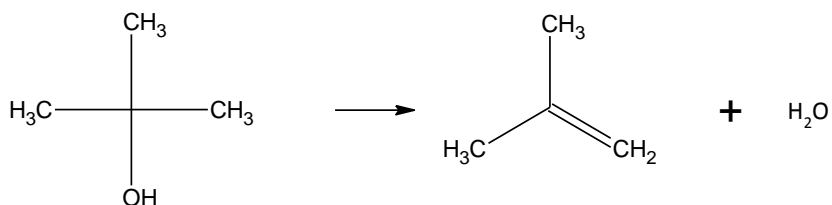
[8]

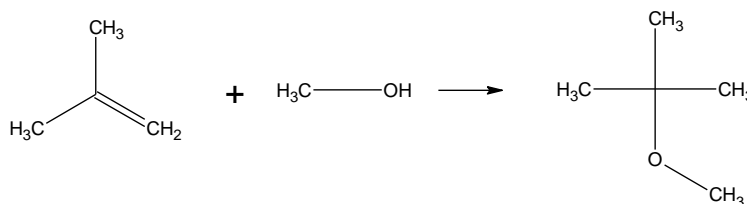


3º) Formación de MTBE.

El terc-butanol obtenido en la etapa de oxidación y epoxidación se deshidrata y da lugar al isobuteno, que se empleará para formar MTBE mediante la adición de metanol (reacción [9]).

[9]





### 2.3 Catalizadores de epoxidación

La epoxidación de alquenos catalizada por complejos metálicos es una reacción importante en la síntesis orgánica, ya que estos compuestos pueden emplearse como intermedios en la síntesis de un amplio abanico de productos. Para este tipo de reacciones, habitualmente se emplean catalizadores homogéneos de metales de transición, como titanio o molibdeno. A pesar de que este tipo de catalizadores tienen una elevada actividad y selectividad, su uso conlleva elevados costes de producción, ya que la separación del catalizador de la mezcla reaccionante es complicada y costosa.

Los primeros catalizadores heterogéneos de epoxidación fueron el catalizador de Shell y el material zeolítico TS-1, ambos con centros activos de titanio, que fueron sintetizados en las décadas de los 70 y 80, respectivamente. Estos catalizadores siguen empleándose actualmente en la industria, a pesar de presentar una serie de desventajas que limitan su utilidad, como la alta sensibilidad de las especies de titanio a la presencia de agua en el catalizador de Shell y el reducido tamaño de poro del material TS-1. Estos inconvenientes podrían paliarse empleando materiales mesoestructurados como soporte (Melero et al, 2005; Iglesias et al, 2008; Melero et al, 2008).

Los catalizadores basados en complejos molibdeno, por su parte, presentan una actividad mayor que los de titanio, pero resultan más complicados de heterogeneizar. Por ello, en los últimos años se ha investigado la posibilidad de sintetizar catalizadores heterogéneos basados en estos complejos, que pueden ser fácilmente separados de la mezcla de reacción y reutilizados (Saraiva et al, 2009; Tangestaninejad et al, 2007; Masteri-Farahani, 2010). La búsqueda de este tipo de catalizadores depende de la capacidad de unir un catalizador homogéneo a un soporte apropiado, que facilite su recuperación, evitando la pérdida de catalizador y manteniendo la actividad. Las principales características que deben tener estos catalizadores son una alta conversión, selectividad y rendimiento. Esto no depende únicamente de la naturaleza del centro activo, sino también de las características del soporte, de la cantidad y dispersión de centros activos, y de las condiciones de operación.

Los soportes más estudiados para catalizadores de molibdeno han sido materiales mesoestructurados, como el MCM-41 y el SBA-15. Para inmovilizar los centros activos sobre el soporte, se han seguido diferentes estrategias, como el grafting, la síntesis directa o el empleo de polímeros.

Una de las estrategias de inmovilización de la fase activa más estudiada es el grafting. Al realizarse el grafting con molibdeno se emplean precursores organometálicos que reaccionan con la superficie del material silíceo, formándose enlaces Mo-O-Si. De este modo se han obtenido catalizadores de elevada estabilidad y actividad, llegando a alcanzar conversiones cercanas al 100% en epoxidación de olefinas (Saraiva et al, 2009; Tangestaninejad et al, 2007; Maiti et al, 2008; Bruno et al, 2006; Masteri-Farahani et al, 2005). El principal inconveniente de este método es la pérdida de centros activos durante la reacción (leaching), así como al filtrar el material para reutilizarlo.

Otra alternativa para incorporar la especie metálica es la síntesis directa. De este modo se obtiene una gran dispersión de las fases activas, una gran estabilidad y conversiones elevadas. Un problema es la accesibilidad de los centros activos, ya que no siempre se encuentran en la superficie. Para paliar este inconveniente se ha estudiado emplear el metal precursor como contra-ión en la interacción entre las especies surfactantes y la sílice, de forma que al eliminar el surfactante los átomos de molibdeno queden localizados en la superficie (Bakala et al, 2006).

También se ha prestado atención al uso de polímeros para la inmovilización de los grupos metálicos. Estos polímeros pueden emplearse junto con soportes mesoestructurados, de forma que el polímero se une a la pared del soporte y los centros metálicos al polímero. De este modo se consigue incorporar un número mayor de centros metálicos, ya que las cadenas de polímero disponen de un número más elevado de sitios de unión. Esta metodología será la empleada en el presente trabajo. Por otra parte, algunos polímeros pueden emplearse como soporte, en sustitución al material mesoestructurado, ya que presentan una actividad elevada y suficiente estabilidad (Mbeleck et al, 2007; Afsharpour et al, 2007; Tangestaninejad et al, 2007; Tangestaninejad et al, 2006; Grivani et al, 2006).

---

### 3. OBJETIVOS

### **3 Objetivos**

El objetivo del presente trabajo es la síntesis de nuevos catalizadores metálicos de epoxidación mediante su heterogenización sobre materiales híbridos orgánico-inorgánico. Para ello, se han funcionalizado dos sílices mesoestructuradas (SBA-15 y SBA-16) con cadenas de poliglicidil metacrilato, generándose numerosos puntos de anclaje para los centros metálicos utilizados (Mo, Au y W). La evaluación de los catalizadores obtenidos se ha llevado a cabo mediante la epoxidación de 1-octeno y ciclohexeno empleando terc-butil hidroperóxido como agente oxidante.

Los principales objetivos parciales a desarrollar en este trabajo han sido:

- Determinación del efecto de la temperatura de envejecimiento sobre las propiedades texturales de las sílices mesoestructuradas usadas como soportes.
- Evaluación de la influencia de la estructura SBA en el mantenimiento y preservación de la porosidad en los materiales finales.
- Determinación de la influencia del metal de transición en la actividad catalítica de los materiales PGMA-SBA en las reacciones de epoxidación consideradas.

---

## 4. METODOLOGÍA

## 4 Metodología.

### 4.1 Reactivos empleados.

A continuación se relacionan los principales compuestos empleados en el proyecto:

Tabla 4.1-compuestos empleados en el proyecto.

Reactivo	Fórmula	Proveedor	Uso
Ácido acético glacial	CH <sub>3</sub> COOH	Scharlab	Agente valorante
Ácido clorhídrico	HCl	Scharlab	Preparación del catalizador
Ácido fluorhídrico	HF	Scharlab	ICP
Ácido sulfúrico	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Scharlab	ICP
Aire sintético		Praxair	Fase móvil cromatógrafo
Amino-metil-piridina	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	Aldrich	Reaccionante de aminólisis
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>	Aldrich	Funcionalizador orgánico
2,2-Bipiridina	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	Aldrich	Estabilizador de la reacción de polimerización
Bromuro de 2-bromo-2-metilpropionilo	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CBrCOBr	Aldrich	Iniciador
Bromuro de potasio	KBr	Aldrich	FT-IR
Ciclohexeno	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	Aldrich	Olefina a epoxidar
Cloruro de cobre	CuCl	Aldrich	Estabilizador de la reacción de polimerización
Diclorometano	CH <sub>2</sub> Cl	Scharlab	Disolvente de la reacción de bromación
Etanol absoluto	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	Scharlab	Disolvente de la reacción de aminólisis
Etilbenceno	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Aldrich	Disolvente del grafting
Glicidil-metacrilato	CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )CO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> O	Aldrich	Monómero
Hexacloruro de wolframio (VI)	WCl <sub>6</sub>	Aldrich	Precursor metálico
Hidrato de hidrógeno-tetracloroaurato (III)	HAuCl <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	Aldrich	Precursor metálico
Hidrógeno	H <sub>2</sub>	Praxair	Fase móvil cromatógrafo
Hidroperóxido de terc-butilo	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	Fluka	Agente epoxidante
Ioduro de sodio	NaI	Scharlab	Preparación del agente valorante
Nitrógeno	N <sub>2</sub>	Praxair	Fase móvil cromatógrafo; uso como atmósfera inerte
1-Octeno	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CHCH <sub>2</sub>	Aldrich	Olefina a epoxidar
Pluronic P123	(PEO) <sub>20</sub> (PPO) <sub>70</sub> (PEO) <sub>20</sub>	Aldrich	Agente director de la estructura
Pluronic F-127	(PEO) <sub>100</sub> (PPO) <sub>65</sub> (PEO) <sub>100</sub>	Aldrich	Agente director de la estructura
Tetraetilortosilicato	(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> Si	Aldrich	Fuente de silicio
Tiosulfato sódico pentahidratado	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	Aldrich	Agente valorante
Triamino tricarbonil molibdeno (VI)	Mo(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (CO) <sub>3</sub>	Aldrich	Precursor metálico
Trietilamina	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> N	Aldrich	Catalizador de la reacción de bromación
Tolueno	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	Aldrich	Disolvente de la polimerización



## 4.2 Preparación de catalizadores.

A continuación se expondrá de manera detallada el procedimiento empleado para la preparación de los catalizadores objeto del presente estudio.

### 4.2.1 Preparación de soportes.

#### a) SBA-16 sílice pura.

La síntesis del material silíceo se realizó de acuerdo con el procedimiento descrito previamente en la bibliografía (V. Meynen et al. 2009). En primer lugar se disuelven 10 gramos de pluronic F-127 en 500 ml de HCl concentrado (1,9N), en un vaso de teflón a temperatura ambiente y con agitación suave. Tras 4,5 horas, una vez que el agente director de la estructura se ha disuelto, se añaden 41,877g de la fuente de sílice tetraetil-orto-silicato (TEOS), la temperatura de la mezcla se incrementa hasta 40°C y se aumenta ligeramente la agitación. Una vez transcurridas 20 horas, el materia se envejece hidrotérmicamente durante 24 horas, consiguiendo que la estructura se consolide (figura 4.1). Este envejecimiento se realizó a una temperatura diferente para cada una de las tres muestras de material (110, 125 y 140°C, respectivamente) con el objetivo de observar la variación de las propiedades texturales con la temperatura. Tras filtrar a vacío los materiales, se elimina el surfactante retenido dentro de los poros sometiénolos a un proceso de calcinación a 550°C durante 5 horas, empleando un incremento de temperatura de 1,8°C/minuto.

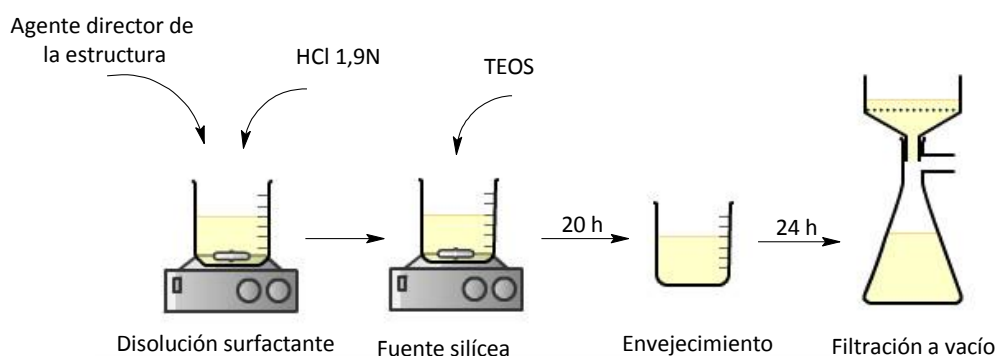


Figura 4.1-Preparación de los materiales soporte.

#### b) SBA-15 sílice pura.

La síntesis de los materiales SBA-15 se realizó de forma similar a los SBA-16, siguiendo en este caso otro proceso descrito en la literatura (J.A Melero et al. 2007). Se disuelven 4 gramos de agente director de la estructura Pluronic P123 en 125 ml de HCl concentrado (1,9N) contenido en un vaso de teflón y se mantiene a temperatura ambiente y con agitación suave. Al cabo de 3 horas, cuando el surfactante esté

totalmente disuelto, se añaden 8,6279 gramos de tetraetil-orto-silicato (TEOS), se aumenta la temperatura a 40°C y se sube la agitación. A partir de este punto, el proceso continúa de igual forma que para los materiales SBA-16 descrito anteriormente, envejeciendo la mezcla a tres temperaturas distintas (110°C, 125 °C y 140°C).

#### 4.2.1 Grafting de aminopropil trietoxi-silano.

La polimerización de glicidil metacrilato parte de la síntesis del iniciador de la reacción de polimerización, la cual se divide en dos etapas. La primera de ellas consiste en la introducción de grupos orgánicos en el material silíceo empleando el método del grafting. Para ello, es preciso eliminar en primer lugar las trazas de agua que pudiera contener el material en los poros. Esto se consigue introduciendo el soporte en un matraz de fondo redondo con etilbenceno y calentando a reflujo. El etilbenceno forma con el agua un azeótropo de mínimo punto de ebullición, por lo que es lo primero que se evapora, quedando retenido en un Dean-Stark. Una vez hecho esto, se deja enfriar y se añade la cantidad requerida de 3-aminopropiltriétoxisilano (APTES) y manteniendo el sistema a temperatura ambiente con agitación durante una hora, a fin de que el APTES pueda difundirse en el interior de los poros. Posteriormente, la mezcla se calienta a reflujo y en una atmósfera inerte de nitrógeno durante toda la noche. En estas condiciones, los grupos hidroxilo de la superficie del material silíceo reaccionan con los grupos etóxido de las moléculas de APTES, formando materiales silíceos funcionalizados con grupos amino (figura 4.2). Tras la reacción, el sólido se recupera mediante filtración y se lava con hexano a reflujo durante 3 horas, para eliminar restos de disolvente y de APTES sin reaccionar en el interior de los poros.

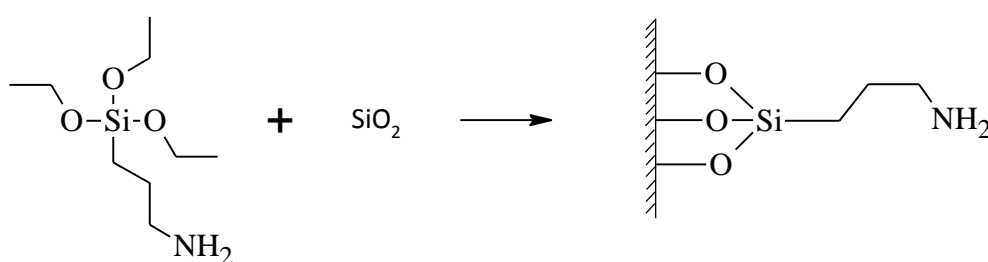


Figura 4.2-Incorporación del compuesto orgánico al soporte.

#### 4.2.2 Bromación.

La segunda etapa de la síntesis del iniciador de la polimerización consiste en la bromación de los grupos amino terminales anclados en el soporte silíceo, de acuerdo a la reacción anterior. Para ello, se emplea el compuesto bromuro de 2-bromo, 2- metilpropionilo (BMPB). Una vez completada la reacción, las moléculas fijadas a las paredes del soporte tienen un grupo bromuro terminal que es capaz de realizar

reacciones de polimerización mediante el mecanismo conocido como “Atom Transfer Radical Polymerization” (ATRP) (figura 4.3). La reacción de bromación se realizó de acuerdo con el procedimiento descrito en literatura (J. Moreno et al. 2008.), introduciendo el material soporte funcionalizado en un matraz de fondo redondo, junto con la trietilamina, que actúa como catalizador, y empleando diclorometano (DCM) seco como disolvente. La mezcla se calienta a reflujo, y en el momento en que comienza la ebullición se introduce el BMPB. La cantidad de BMPB introducida fue un 50% mayor que la cantidad estequiométrica, para asegurar una conversión total de grupos amino. La mezcla de reacción se mantiene durante 4 horas con agitación y a reflujo, en atmósfera inerte. El material se recupera mediante filtración a vacío, y se somete a un lavado con tolueno a reflujo durante 3 horas.

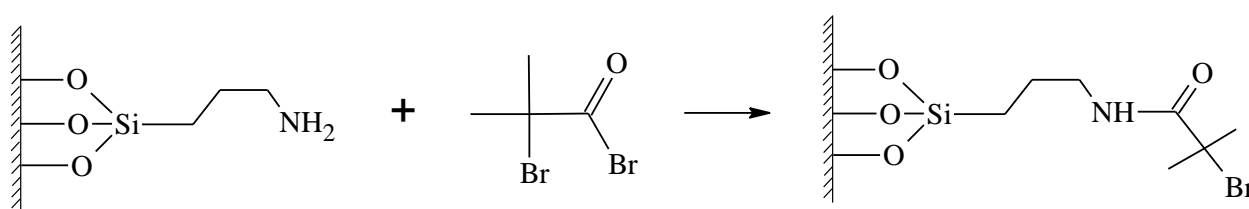


Figura 4.3-Incorporación del compuesto de bromo.

#### 4.2.3 Polimerización de glicidil metacrilato.

La polimerización de GMA se realiza siguiendo el mecanismo denominado “Atom Transfer Radical Polymerization”. Esta se trata de una polimerización controlada, que permite mantener un mayor control sobre el peso molecular, la distribución de pesos moleculares y la estructura del polímero obtenido. De este modo, se palia el principal problema que puede presentar polimerización radicalica, que es la dificultad de obtener un control adecuado.

La polimerización se realizó de acuerdo con los métodos publicados en bibliografía, (J. Moreno et al. 2008) introduciendo las distintas muestras de SBA con el iniciador ATRP en 15 ml de tolueno seco, añadiendo cloruro de cobre (I) (CuCl) y 2,2-bipiridina (Bipy), en una relación molar iniciador/CuCl/Bipy de 1/1/3. Tanto el cloruro de cobre como la 2,2-bipiridina actúan como estabilizadores de la reacción, y esta última además actúa como controlador de la reacción radicalica. Por último se añade el monómero, en una relación molar iniciador/monómero de 1/5 (figura 4.4). De este modo, se pretende que las cadenas formadas contengan mayoritariamente 5 unidades monoméricas. Una vez introducidos todos los materiales, las muestras fueron sometidas a una agitación fuerte durante 4 horas, a fin de que se produjese una buena difusión en el interior de los poros, ya que de otro modo, las reacciones de polimerización podrían tener lugar mayoritariamente en la boca de los poros, obturándolos. La reacción se produce en atmósfera de nitrógeno, durante 24 horas y a 60°C. Una vez concluida, los materiales se filtran a vacío, y se lavan con tolueno durante 3 horas.

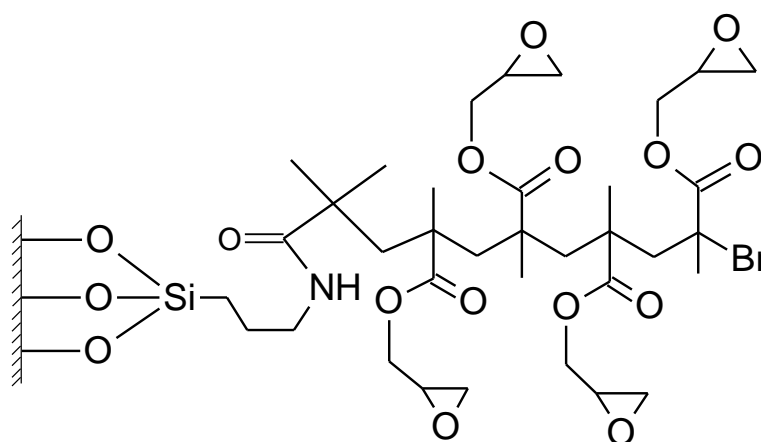


Figura 4.4-Polímero de glicidil-metacrilato unido al material soporte.

#### 4.2.4 Creación de centros de anclaje metálico.

Para poder fijar la fase metálica activa al soporte, es necesario generar puntos de anclaje adecuados. Para ello se ha optado por producir la apertura de los anillos oxiranos presentes en las cadenas de polímero, mediante la aminólisis del epóxido con amino-metil piridina (AMP). Esta modificación sólo se realizó para los materiales con soportes envejecidos a 140°C (figura 4.5).

Para realizar esta modificación, se introducen los materiales polimerizados en un matraz de fondo redondo, empleando etanol absoluto como disolvente, y se calientan a reflujo con agitación y en atmósfera de nitrógeno. Una vez comienza a observarse la condensación del disolvente, se introduce la cantidad indicada de AMP, y se mantiene la reacción durante 8 horas. Transcurrido ese tiempo, se recupera el material filtrándolo a vacío, y se lava con etanol durante 8 horas.

La cantidad de AMP introducida fue de un 50% de exceso respecto de la cantidad estequiométrica. Esta cantidad estequiométrica es igual a la cantidad de anillos epóxido, que se calculó restando la cantidad molar de carbono de los materiales bromados y la de los polimerizados, lo cual indica qué cantidad de carbono es debida a las cadenas poliméricas. Dado que hay un anillo epóxido por cada 7 átomos de carbono, basta dividir esa cantidad entre 7 para conocer la cantidad de anillos epóxido presentes en el material.

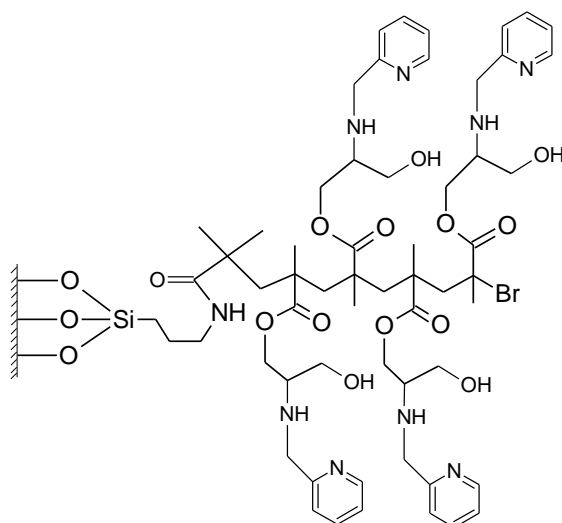


Figura 4.5-Apertura del epóxido con amino-metil-piridina.

#### 4.2.5 Incorporación de la especie metálica.

Se incorporaron tres fases metálicas distintas, molibdeno, wolframio y oro. Para ello se emplearon como precursores los siguientes compuestos: triamino tricarbonil molibdeno(VI) ( $\text{Mo}(\text{NH}_3)_3(\text{CO})_3$ ), hexacloruro de wolframio (VI) ( $\text{WCl}_6$ ) e hidrato de hidrógeno-tetracloroaurato (III) ( $\text{HAuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). La incorporación de la fase metálica se realizó de forma análoga en los tres casos. Para realizar esta modificación, se introducen los materiales polimerizados en un matraz de fondo redondo junto con el precursor de la especie metálica, empleando etanol como disolvente, en atmósfera de nitrógeno, con agitación y a reflujo durante 4 horas, tras lo cual el material se recupera mediante filtración a vacío, y se somete a un lavado con etanol a reflujo. La incorporación de la especie metálica sólo se realizó sobre el material modificado con AMP con SBA-15 como soporte. La cantidad empleada de precursor fue el doble de la estequiométrica, calculada mediante la diferencia de contenido en nitrógeno del material antes y después de la apertura del anillo epóxido (figura 4.6).

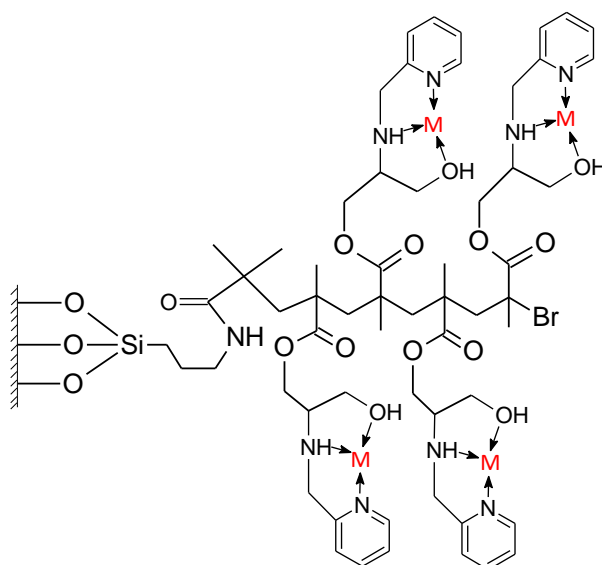


Figura 4.6-Incorporación del molibdeno.

### 4.3 Técnicas de caracterización de los catalizadores.

A fin de conocer las principales propiedades de los materiales sintetizados, ya sean morfológicas, mecánicas, químicas o físicas, y de este modo, poder predecir su comportamiento catalítico, es imprescindible la realización de diversas técnicas de caracterización de los materiales a medida que se van sintetizando. Las técnicas empleadas se detallan a continuación.

#### 4.3.1 Ensayos de Adsorción-Desorción de nitrógeno a 77K.

Este ensayo permite conocer las características texturales del material, es decir, el volumen y tamaño de los poros y el desarrollo área superficial. El equipo empleado fue un porosímetro volumétrico modelo TRISTAR 3000, el cual mide la cantidad de nitrógeno adsorbido en la superficie del material a medida que aumenta la presión relativa de éste. Con los datos suministrados por este equipo, se pueden representar las isotermas de adsorción/desorción, así como las curvas de distribución de tamaños de poro. Mediante tratamientos matemáticos, se pueden obtener a su vez, los valores del área superficial (B.E.T) y de distribución de tamaños de poro (B.J.H).

#### 4.3.2 Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos x es una técnica de caracterización no destructiva que permite identificar la presencia de fases cristalinas u otro tipo de ordenamientos. La técnica mide la difracción de un haz de radiación monocromática al incidir sobre el material a distintos ángulos. Para observar la presencia de

fases cristalinas, este ángulo será alto, mientras que para ordenamientos mesoscópicos se emplearán ángulos de incidencia bajos, lo que corresponde a rangos de ordenamiento cortos o largos, respectivamente. Los análisis DRX de este proyecto se realizaron en un equipo Phillips X'PERT MP, que consta de una fuente de radiación monocromática (en este caso se emplea la línea  $K\alpha$  del cobre, con una longitud de onda de  $1,5428 \text{ \AA}$ ), una rendija para focalizar el haz, una rendija de recepción para focalizar el haz desviado tras atravesar la muestra, y un detector.

#### **4.3.3 Termogravimetría y análisis térmico diferencial.**

El análisis termogravimétrico proporciona información acerca del comportamiento de los catalizadores frente a los tratamientos térmicos. Este ensayo mide la masa de una muestra a medida que su temperatura va en aumento, en presencia de aire, lo que permite estudiar los procesos de combustión de la muestra durante el calentamiento. Esta técnica resulta particularmente útil para conocer la cantidad de materia orgánica presente en una muestra. El equipo proporciona los valores de la masa de la muestra en función de la temperatura, así como la derivada de la curva resultante.

El equipo empleado para la realización de estos ensayos fue una termobalanza VARIAN EXCALIBUR SERIES 3100 – UMA 600. Las muestras fueron sometidas a un calentamiento a razón de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta  $900^\circ\text{C}$  con un caudal de aire de  $100\text{Nml}/\text{min}$ .

#### **4.3.4 Análisis elemental.**

El análisis elemental es una prueba destructiva con la que se pretende conocer la cantidad en la que están presentes distintos elementos en el material estudiado. Los principales elementos que determina esta técnica son carbono, nitrógeno e hidrógeno, aunque también permite conocer el contenido en azufre. Para proporcionar dicha información, el equipo quema la muestra a una temperatura próxima a  $1000^\circ\text{C}$  en presencia de  $\text{O}_2$  puro, consiguiéndose la mineralización de la muestra. Se forman distintos óxidos de carbono, nitrógeno y azufre, así como agua debida al hidrógeno. Mediante una serie de procesos posteriores, se obtiene  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  y  $\text{SO}_2$ , que junto con el  $\text{H}_2\text{O}$  anteriormente producido permiten cuantificar la cantidad presente de carbono, nitrógeno, azufre e hidrógeno. El equipo empleado para tal fin fue un Elemntar- Vario EL III.

#### **4.3.5 Espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado por inducción.**

Esta técnica destructiva permite detectar la presencia de ciertos elementos de una muestra, (fundamentalmente metales), y cuantificarlos, previa realización de una curva de calibrado. Para ello, se

excitan los átomos de la muestra mediante plasma de argón, que se obtiene haciendo pasar al gas a través un campo magnético que aumenta su temperatura hasta unos 10000 K, de forma que se produce su ionización. Cuando los átomos de la muestra se desexcitan, emiten radiación de una longitud de onda determinada, que es característica de cada elemento. Antes de realizar el ensayo, es necesario preparar la muestra. Para ello, en primer lugar se calcina, a fin de eliminar por completo la materia orgánica que pudiera contener; posteriormente se realiza la digestión de la muestra empleando ácidos inorgánicos fuertes ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , HF) y por último, se diluye en agua hasta un volumen conocido.

#### **4.3.6 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).**

Esta es una técnica no destructiva, que proporciona información útil sobre la muestra, y que se basa en la interacción de la muestra con radiación infrarroja. Al incidir el haz de radiación, una parte de este será absorbido por la muestra, produciendo transiciones vibracionales y rotacionales en sus átomos. Un detector capta la radiación que atraviesa la muestra y detecta qué longitudes de onda han sido absorbidas y cuáles no, siendo cada una característica de un compuesto o enlace químico. Para poder emplear esta técnica es necesario preparar la muestra, para lo cual se mezcla una pequeña cantidad del material a analizar con KBr en una proporción determinada (1% en peso), y se prensa la mezcla resultante para formar una pastilla, de 1 cm de diámetro, que será introducida en el equipo para su análisis. Se emplea KBr debido a que este es transparente a la radiación en el intervalo de longitudes de onda empleado. El equipo empleado para realizar esta prueba fue un VARIAN 3100 FT-IR.

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

Se trata de una técnica no destructiva que proporciona gran cantidad de información útil sobre la muestra de estudio, acerca del entorno químico y estructural de las especies químicas presentes. Esta técnica consiste en aplicar un campo magnético a la muestra en forma de pulsos, de tal manera que los núcleos magnéticamente activos entran en ciclos de excitación y desexcitación, emitiendo una radiación característica de cada núcleo. Los análisis de RMN de  $^{13}\text{C}$  y  $^{29}\text{Si}$  se realizaron en un equipo Varian Infinity 400 que emplea un campo magnético de 9,4 teslas.

#### **4.3.8 Fluorescencia de rayos X.**

Esta técnica no destructiva permite determinar la cantidad presente de distintos elementos en la muestra. Se trata de una técnica espectroscópica que utiliza la emisión secundaria o fluorescente de radiación X generada al excitar una muestra con una fuente de radiación X. La radiación X incidente o primaria expulsa electrones de capas interiores del átomo. Los electrones de capas más externas ocupan los lugares vacantes, y el exceso energético resultante de esta transición se disipa en forma de fotones,



radiación X fluorescente o secundaria, con una longitud de onda característica que depende del gradiente energético entre los orbitales electrónicos implicados, y una intensidad directamente relacionada con la concentración del elemento en la muestra.

#### **4.4 Ensayos de epoxidación.**

Finalmente se evaluó el comportamiento catalítico de los distintos catalizadores preparados, a fin de comparar el comportamiento del molibdeno, el wolframio y el oro.

En total se realizaron seis reacciones, dos con cada metal, empleando en todos los casos TBHP en decano como oxidante sin disolvente y con 0,05 gramos de catalizador. Los sustratos empleados fueron 1-octeno y ciclohexeno, en una relación másica catalizador/sustrato de 1/10, y una relación sustrato/oxidante de 1/1,4. Las reacciones transcurrieron a 80°C durante 6 horas, con agitación y a reflujo.

El contenido de todas las reacciones se filtró empleando una jeringa y un filtro de teflón, a fin de poder analizar la conversión, selectividad y rendimiento de cada reacción.

---

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

## **5 Resultados y discusión.**

En este apartado se pretende mostrar, discutir y analizar los resultados obtenidos mediante los procedimientos experimentales expuestos en el apartado anterior. En primer lugar se procederá a la caracterización de los materiales de partida, antes de añadir grupos funcionales, comentando las diferencias entre ambos tipos de soporte, SBA-15 y SBA-16; y las surgidas a raíz de las distintas temperaturas de envejecimiento a las que fueron sometidos. Posteriormente se tratará la modificación de los soportes, observando cómo cambian los materiales a medida que se modifican las especies orgánicas ancladas, terminando con la polimerización en el interior de los poros. Por último, se prestará atención a los distintos ensayos catalíticos en epoxidación de olefinas realizados con el catalizador final.

### **5.1 Caracterización de los materiales de partida.**

En un primer momento se sintetizaron seis materiales mesoestructurados; tres materiales SBA-15, envejecidos a distintas temperaturas (110, 125 y 140 °C); y tres SBA-16, envejecidos de igual forma. Ambos tipos de materiales presentan una estructura porosa distinta, lo cual les concede diferentes propiedades texturales. La temperatura de envejecimiento también afecta a estas propiedades, ya que afecta al tamaño final de los poros. En el presente apartado se expondrán los resultados de las distintas técnicas de caracterización que fueron empleadas para determinar las propiedades físico-químicas de los materiales iniciales.

#### **5.1.1 Propiedades texturales.**

La isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno a 77K proporciona información acerca de las propiedades texturales de los materiales (superficie específica, volumen de poro y diámetro de poro), así como la distribución de tamaños de poro, que permite determinar la homogeneidad del sistema poroso. En las tablas 5.1 y 5.2 se recogen en forma de tabla los resultados obtenidos para los distintos materiales.

Tabla 5.1-Propiedades texturales de los materiales de partida.

Material	Tenv(°C)	A BET(m <sup>2</sup> /g)	Vp(cm <sup>3</sup> /g)	(a) Dp(Å)	(b) Sac(m <sup>2</sup> /g)	(c) Vac(cm <sup>3</sup> /g)	(d) Dm(Å)
SBA-15	110	764	1,350	100	540	1,242	92
	125	953	1,800	89	743	1,699	91
	140	410	1,129	115	290	1,072	148
SBA-16	110	645	0,609	62	413	0,497	48
	125	687	0,807	68	601	0,762	51
	140	476	0,696	77	382	0,649	68

(a): Diámetro de poro calculado mediante el método BJH.

(b): Superficie accesible.

(c): Volumen accesible.

(d): Diámetro de los mesoporos .

Tabla 5.2- Superficie y volumen de los microporos en los materiales de partida.

Material	Tenv(°C)	(a) Sm(m <sup>2</sup> /g)	(b) Vm(cm <sup>3</sup> /g)
SBA-15	110	224	0,108
	125	210	0,101
	140	120	0,057
SBA-16	110	232	0,112
	125	86	0,045
	140	94	0,047

(a): Superficie de los microporos

(b): Volumen de los microporos

En las tablas anteriores, se muestran, además de la superficie BET, el volumen de poro y el tamaño de poro, los valores de la superficie y el volumen ocupados por los microporos. Estos valores son interesantes, ya que los microporos no son accesibles para las especies reaccionantes. Por lo tanto, si se restan estos valores a la superficie específica y al volumen de poro, se obtiene la superficie y el volumen de poro accesible, que a su vez permiten recalcular el diámetro de los mesoporos, suponiendo una geometría cilíndrica, empleando la siguiente relación:

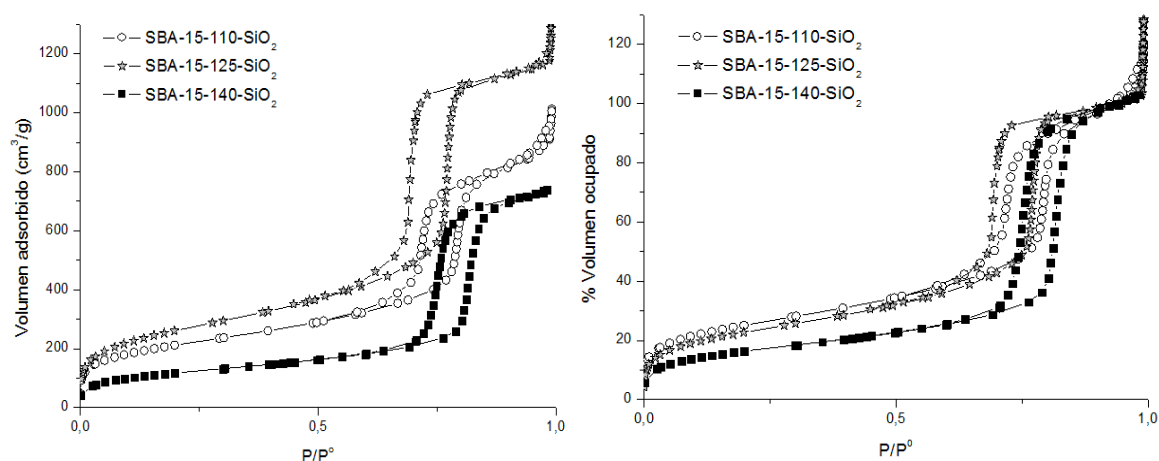
$$D_{\text{mesoporos}} = 4 \cdot 10000 \cdot \frac{V_{\text{accesible}}}{S_{\text{accesible}}}$$

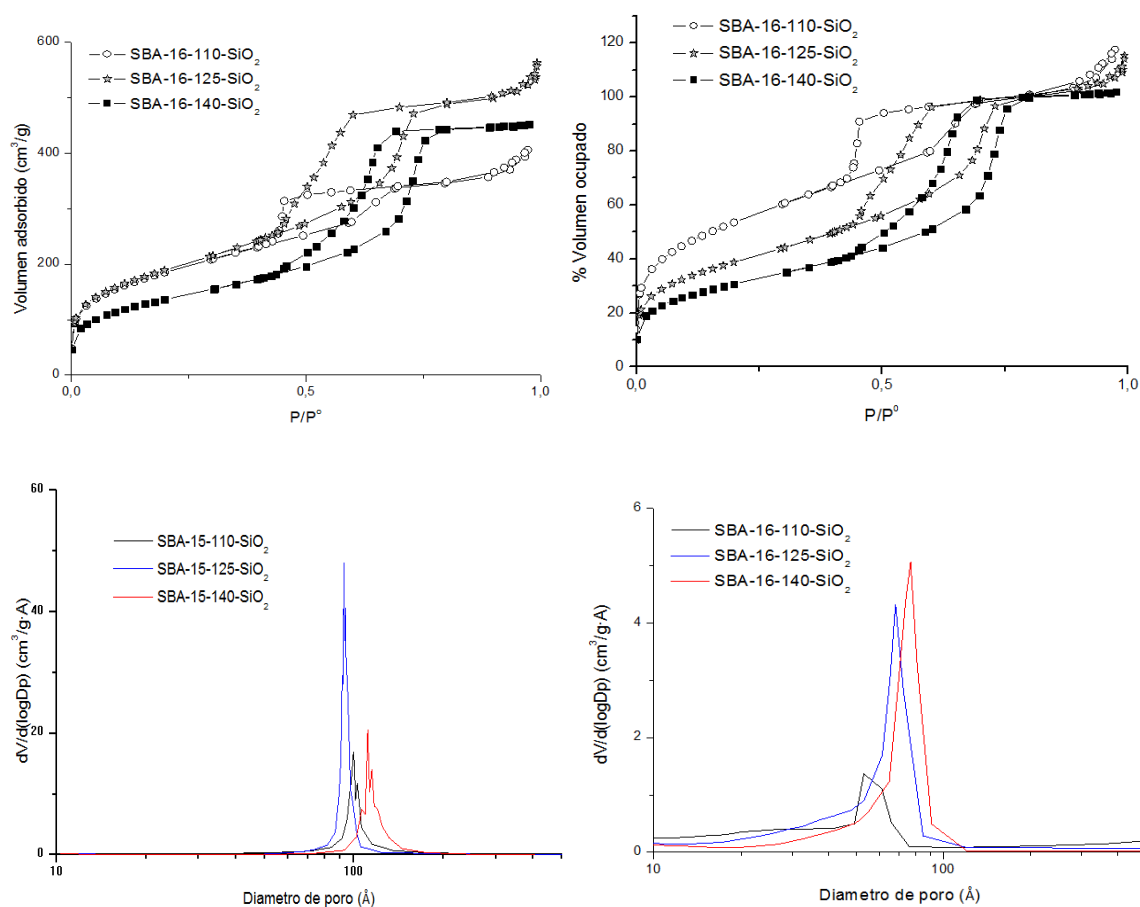
Se observa que el diámetro de los mesoporos tiende a aumentar con la temperatura de envejecimiento de los materiales, al tiempo que tanto el volumen como la superficie de los microporos disminuyen. La explicación de este suceso se encuentra en el comportamiento de las micelas del agente director de la estructura. Como ya se ha indicado, los agentes directores de la estructura de estos materiales son copolímeros de polióxido de etileno (PEO) y polióxido de propileno (PPO), de forma que en medio ácido forman estructuras micelares, en las que el PPO queda en el interior, formando el núcleo de la micela, mientras que las cadenas de PEO se orientan hacia el exterior. Cuando el precursor de la sílice condensa,

lo hace sobre el núcleo de la micela, de forma que tras la calcinación el volumen ocupado por el núcleo forma los mesoporos, y el volumen ocupado por las cadenas de PEO forman los microporos. Al aumentar la temperatura de envejecimiento del material, las cadenas de PEO se contraen, de forma que disminuye el volumen de los microporos, aumentándose el de los mesoporos. Además se aprecia que para ambos materiales, la superficie específica tiene un máximo para una temperatura de 125°C, lo cual se debe a que en un principio, el aumento de tamaño de los mesoporos contribuye al aumento de la superficie, pero posteriormente, el área disminuye, debido a la menor relación área/volumen de los poros de mayor tamaño.

En cuanto a las diferencias entre los dos tipos de materiales, cabe destacar que los materiales tipo SBA-16 presentan una menor superficie, así como un menor diámetro y volumen de poro. Además, se observa un brusco descenso en su microporosidad entre 110°C y 125°C, mientras que para los materiales SBA-15 se produce entre 125°C y 140°C. Esto puede deberse a que la mayor longitud de las cadenas de PEO del agente director de la estructura del material SBA-16 las hace más sensibles a la temperatura.

En la figura 5.1 se muestran los resultados de las isotermas reales y porcentuales, y las distribuciones de tamaños de poro obtenidas para los distintos soportes.





**Figura 5.1-Isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  a 77K y distribución de tamaños de poro de los materiales de partida.**

Los materiales son sólidos mesoporosos que presentan isotermas tipo IV de acuerdo con las especificaciones de la IUPAC. Este tipo de sólidos presentan un incremento brusco de la cantidad absorbida a presiones relativas intermedias, y la saturación aparece a presiones relativas elevadas. Además, se observa un ciclo de histéresis entre la rama de adsorción y la desorción del gas, lo cual indica que existen diferentes mecanismos de llenado y vaciado de poros. Para presiones relativas bajas, el porcentaje de volumen ocupado por el nitrógeno es más elevado cuanto más baja sea la temperatura a la que se haya envejecido el material. Esto se debe a que el nitrógeno se adsorbe en primer lugar en los microporos, y como se ha comprobado, el volumen de microporos disminuye al envejecer el material a temperaturas más elevadas. Posteriormente se produce en todos los casos un incremento lineal del volumen ocupado con respecto de la presión relativa, seguido de un incremento brusco. Esto se corresponde con el progresivo llenado de los mesoporos, hasta que alcanzan un diámetro crítico y se llenan bruscamente. Este salto es mayor cuanto mayor es el porcentaje del volumen del material ocupado por los mesoporos, y se produce a presiones relativas más elevadas cuanto mayor sea su diámetro. Los resultados de las isotermas concuerdan con los expuestos en las tablas 5.1. y 5.2, ya que

se observa que para los materiales envejecidos a temperaturas más elevadas, que presentan un mayor diámetro de poro, el salto de volumen adsorbido se produce para presiones relativas más elevadas.

Las distribuciones de tamaños de poro confirman que se trata de sólidos mesoporosos, ya que el tamaño medio de poro (máximo) se encuentra en torno a 100 Å para todos los materiales, y además presentan distribuciones bastante estrechas, lo que indica que la mayoría de los poros tiene el mismo tamaño. Se confirma, además, que los materiales SBA-16 tienen un tamaño de poro menor que los SBA-15, y que el tamaño de poro aumenta con la temperatura. En los materiales SBA-15, sin embargo, el menor tamaño de poro aparece a 125°C, pero como ya se ha comprobado, el diámetro de poro accesible es aproximadamente del mismo tamaño que en el material envejecido a 110°C.

### 5.1.2 Propiedades estructurales. Grado de ordenamiento.

La técnica de difracción de rayos X proporciona información acerca del ordenamiento mesoscópico de los materiales, además de permitir conocer la distancia interplanar 100 ( $d_{100}$ ), el tamaño de la celdilla unidad ( $a_0$ ), y el espesor de la pared ( $W_t$ ). Al incidir los rayos X sobre el material con un determinado ángulo  $\theta$ , resultan difractados, de forma que si los rayos difractados en dos planos distintos están en fase, esto implica que la diferencia de sus caminos ópticos debe ser un número entero de la longitud de onda de la radiación incidente, tal y como describe la ley de Bragg.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen}(\theta)$$

En la tabla 5.2 se muestran los valores de  $d_{100}$ ,  $a_0$  y  $W_t$  obtenidos para cada uno de los materiales.

Tabla 5.3-Distancia entre planos 100, distancia entre poros y espesor de la pared de los materiales soporte.

Material	Tenv (°C)	$d_{100}$ (Å)	$a_0$ (Å)	$W_t$ (Å)
SBA-15	110	109	125	25
	125	100	116	27
	140	105	122	7
SBA-16	110	111	111	49
	125	117	117	49
	140	122	122	45

El tamaño de la celda unidad ( $a_0$ ), se calculó de forma diferente para los materiales SBA-15 y SBA-16, ya que los poros presentan una geometría distinta. En el caso de la geometría cúbica presente en los materiales SBA-16, la distancia  $a_0$  coincide con la distancia entre planos 100 ( $d_{100}$ ), mientras que para la

geometría hexagonal presente en los materiales SBA-15, la distancia  $a_0$  se calcula empleando la siguiente relación:

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

El espesor de pared se calcula como la diferencia entre la celda unidad y el diámetro de poro obtenido mediante el método BJH.

En los datos mostrados en la tabla anterior, se observa que la distancia entre los planos de simetría 100 varía poco con la temperatura de envejecimiento de los materiales, fundamentalmente para los materiales SBA-15, ya que para los materiales SBA-16 se aprecia un ligero incremento. Sin embargo, el diámetro de poro aumenta más con la temperatura que la distancia entre los planos 100, por lo que el espesor de la pared debe ser menor, tal y como se aprecia en la tabla 5.2. En el caso del material SBA-15, el tamaño de poro aumenta de forma muy acusada entre 125°C y 140°C, lo cual se refleja en el escaso espesor de pared a esta última temperatura. Por otra parte, se observa que el material SBA-16 presenta una distancia entre centros de poro similar a la del material SBA-15. Sin embargo, dado que el diámetro de poro del material SBA-16 es considerablemente menor, su espesor de pared es mayor que el del material SBA-15. En la figura 5.2 se muestran los difractogramas de estos materiales, obtenidos para un bajo ángulo de incidencia, y que permiten conocer su ordenamiento mesoscópico.

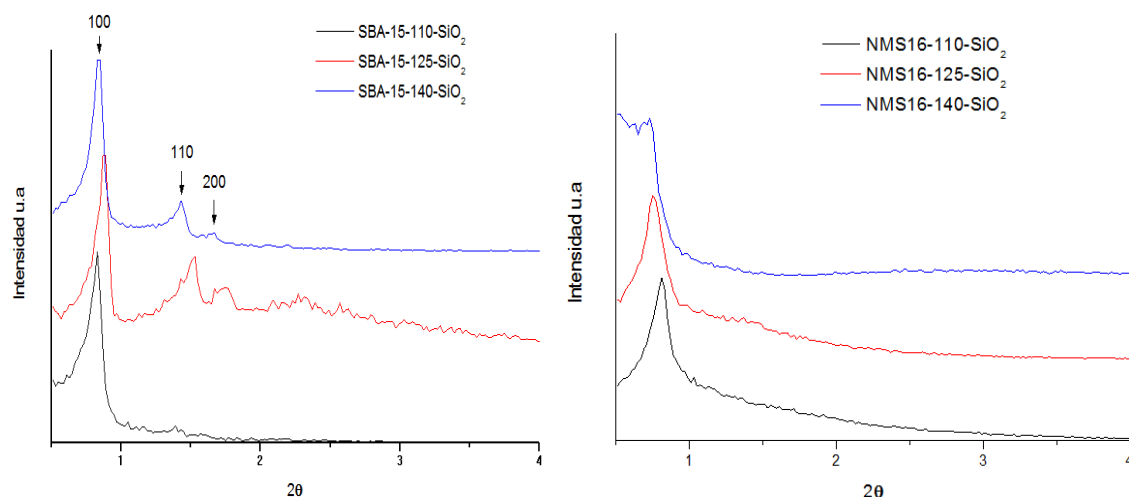


Figura 5.2- Difractogramas de rayos X de los materiales de partida.

Se observa en todos los casos una intensa señal a un valor de  $2\theta$  en torno a  $0,7^\circ$ . Esta señal se debe a la difracción en el plano 100. Para los materiales SBA-15, se observan además otras dos señales, típicas de materiales con geometría hexagonal con elevado ordenamiento mesoscópico, para unos valores de  $2\theta$



en torno a  $1,4^\circ$  y  $1,7^\circ$ , correspondientes con los planos 110 y 200. Estas señales no aparecen en el material SBA-16, lo cual pone de manifiesto que no tiene una estructura con geometría hexagonal, sino cúbica.

## 5.2 Modificación de soportes.

En este apartado se discutirán los resultados obtenidos en la caracterización de cada una de las modificaciones a las que fueron sometidos los materiales de partida. Se recuerda que estas modificaciones fueron: grafting de aminopropil trietoxy-silano, formación del iniciador de polimerización y polimerización de metacrilato de glicidilo.

Para facilitar la comprobación y comparación de todos los datos, éstos se recogen en la tabla 5.3

### 5.2.1 Propiedades texturales.

En las tablas 5.4 y 5.5 se recogen los datos de las propiedades texturales de los materiales, incluyendo la superficie y el volumen de los microporos, y la superficie y el volumen accesibles, así como el diámetro de los mesoporos.

Tabla 5.5-Propiedades texturales de los materiales SBA-15 modificados.

Tenv( $^\circ$ C)	Tratamiento	A BET ( $m^2/g$ )	Vp ( $cm^3/g$ )	Dp( $\text{\AA}$ )	(a) Sm( $m^2/g$ )	(b) Vm( $cm^3/g$ )	(c) Sac ( $m^2/g$ )	(d) Vac ( $cm^3/g$ )
110	Sílice	764	1,350	100	224	0,108	540	1,242
	Grafting	459	0,813	79	44	0,021	415	0,792
	Bromada	453	0,917	81	27	0,014	426	0,903
	Polimerizada	8	0,021	---	---	---	---	---
125	Sílice	953	1,800	89	210	0,101	743	1,699
	Grafting	443	1,015	93	44	0,020	399	0,995
	Bromada	328	0,780	93	49	0,024	279	0,756
	Polimerizada	5	0,009	---	---	---	---	---
140	Sílice	410	1,129	115	120	0,057	290	1,072
	Grafting	339	1,217	102	71	0,032	268	1,185
	Bromada	260	0,770	101	53	0,025	207	0,745
	Polimerizada	152	0,312	80	---	---	152	0,312

(a): Superficie de los microporos.

(b): Volumen de los microporos.

(c): Superficie accesible..

(d): Volumen accesible.

Tabla 5.4-Resultados de las distintas pruebas realizadas a los materiales en las etapas de sílice, grafting, bromación, polimerización, apertura del epóxido e incorporación de la especie metálica.

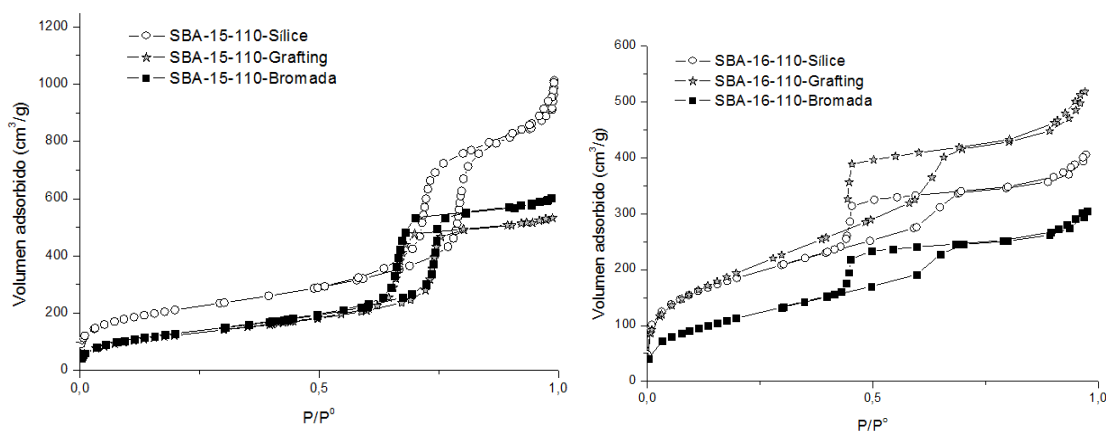
Soporte	Tenv(°C)	Tratamiento	%N	%C	%H	%Br	C/N	Br/N	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	D <sub>p</sub> (Å)	W <sub>i</sub> (Å)
SBA-15	110	Sílice	-	-	-	-	-	-	764	1,350	100	25
		Grafting	1,20±0,00	6,94±0,01	0,45±0,12	-	6,73	-	459	0,813	79	36
		Bromada	1,42±0,04	8,90±0,30	0,26±0,02	4,14	7,30	0,51	453	0,917	81	33
		Polimerizada	1,26±0,07	27,69±1,61	0,98±0,17	-	25,63	-	8	0,021	-	-
	125	Sílice	-	-	-	-	-	-	953	1,800	89	27
		Grafting	1,26±0,00	5,60±0,01	0,27±0,06	-	5,20	-	443	1,015	93	23
		Bromada	1,57±0,06	9,04±0,33	0,67±0,10	6,53	6,74	0,73	328	0,780	93	27
		Polimerizada	1,53±0,02	31,09±0,66	0,28±0,04	-	23,77	-	5	0,009	-	-
	140	Sílice	-	-	-	-	-	-	410	1,129	115	7
		Grafting	1,28±0,01	4,48±0,07	0,15±0,05	-	4,09	-	339	1,217	102	15
		Bromada	1,25±0,02	7,13±0,12	0,57±0,04	3,24	6,67	0,46	260	0,770	101	17
		Polimerizada	1,29±0,03	23,38±0,57	0,21±0,03	-	21,22	-	152	0,312	80	37
Apertura Ep		2,43±0,00	24,05±0,09	0,33±0,04	-	11,55	-	138	0,268	77	-	
+Metal		2,19±0,01	23,53±0,13	0,32 ± 0,04	-	13,60	-	120	0,229	80	-	
SBA-16	110	Sílice	-	-	-	-	-	-	645	0,609	62	66
		Grafting	1,29±0,00	4,63±0,01	0,35±0,07	-	4,18	-	395	0,454	58	-
		Bromada	1,46±0,02	6,91±0,06	0,52±0,02	3,56	5,52	0,43	725	0,769	57	-
		Polimerizada	1,55±0,04	21,90±0,68	0,65±0,15	-	16,51	-	6	0,018	-	-
	125	Sílice	-	-	-	-	-	-	687	0,807	68	67
		Grafting	1,33±0,00	4,78±0,00	0,18±0,08	-	4,20	-	253	0,293	66	-
		Bromada	1,59±0,03	8,68±0,13	0,48±0,02	5,37	6,37	0,59	354	0,405	64	-
		Polimerizada	1,93±0,02	22,70±0,21	0,36±0,17	-	13,71	-	2	0,005	-	-
	140	Sílice	-	-	-	-	-	-	476	0,696	77	64
		Grafting	1,35±0,00	3,97±0,00	0,17±0,05	-	3,42	-	315	0,515	74	-
		Bromada	1,68±0,03	8,54±0,22	0,74±0,06	5,04	5,94	0,53	262	0,417	70	-
		Polimerizada	1,32±0,01	24,20±0,22	0,32±0,05	-	21,37	-	2	0,003	-	-
		Apertura Ep	1,45±0,02	23,38±0,09	0,26±0,05	-	18,77	-	-	-	-	

Tabla 5.6-Propiedades texturales de los materiales SBA-16 modificados.

Tenv(°C)	Tratamiento	A BET (m <sup>2</sup> /g)	Vp (cm <sup>3</sup> /g)	Dp(Å)	(a) Sm(m <sup>2</sup> /g)	(b) Vm(cm <sup>3</sup> /g)	(c) Sac (m <sup>2</sup> /g)	(d) Vac (cm <sup>3</sup> /g)
110	Sílice	645	0,609	62	232	0,112	413	0,497
	Grafting	725	0,769	57	88	0,046	637	0,723
	Bromada	395	0,454	58	43	0,024	352	0,430
	Polimerizada	6	0,018	---	---	---	---	---
125	Sílice	687	0,807	68	86	0,045	601	0,762
	Grafting	354	0,405	64	0	0,002	354	0,403
	Bromada	253	0,293	66	0	0	253	0,293
	Polimerizada	2	0,005	---	---	---	---	---
140	Sílice	476	0,696	77	94	0,047	382	0,649
	Grafting	315	0,515	74	18	0,01	297	0,505
	Bromada	262	0,417	70	0	0,002	262	0,415
	Polimerizada	2	0,003	---	---	---	---	---

- (a): Superficie de los microporos.
- (b): Volumen de los microporos.
- (c): Superficie accesible..
- (d): Volumen accesible.

La superficie específica de todos los materiales se reduce a medida que se van incorporando nuevos grupos a su superficie, y experimenta un descenso muy brusco tras la polimerización. Esto se debe al taponamiento de los poros por el exceso de polimerización. Este taponamiento no se produce para el material SBA-15 envejecido a 140°C, ya que tiene mesoporos de suficiente diámetro como para no llegar a quedar totalmente obstruidos. Cabe destacar también el brusco descenso en la superficie y volumen de los microporos de todos los materiales tras el grafting, que pone de manifiesto que los microporos quedan totalmente obstruidos, siendo útiles únicamente los mesoporos (J. Moreno et al. 2008). En la figura 5.3 se observan las isotermas de adsorción/desorción de los distintos materiales.



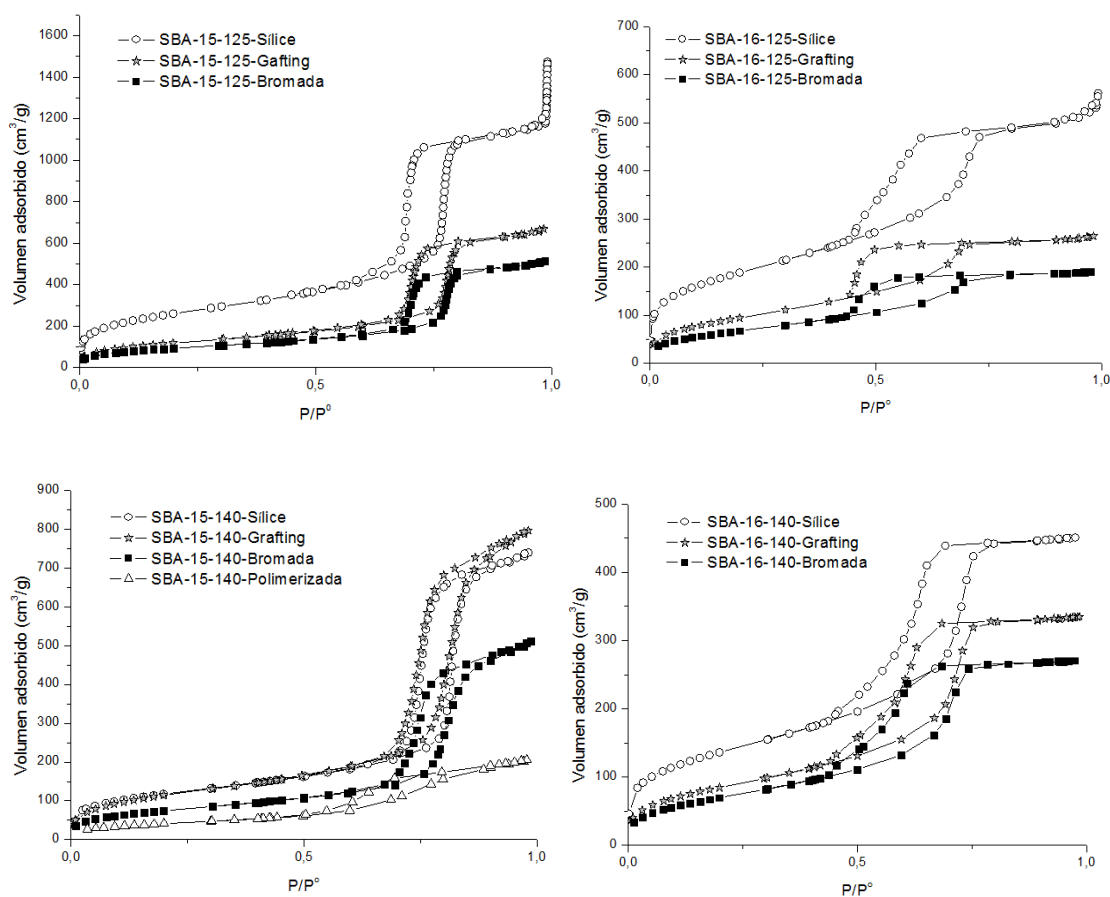


Figura 5.3-Isotermas de adsorción-desorción de los materiales modificados.

Las isotermas confirman que se produce un descenso en la microporosidad de los materiales al incorporar nuevos grupos funcionales a la superficie, ya que la zona de presiones relativas bajas tiene menos volumen adsorbido. El salto que se produce a presiones relativas intermedias y el ciclo de histéresis aparecen ligeramente desplazados a la izquierda, lo que indica que los mesoporos son de menor tamaño que en los materiales de partida. A pesar de ello, la diferencia no es muy grande, y apenas es perceptible entre los materiales post-grafting y los bromados. La principal diferencia entre los materiales SBA-15 y SBA-16 radica en que para estos últimos el salto se produce a presiones relativas menores, lo que indica que presentan un menor tamaño de poro. Únicamente se ha representado la isoterma de la etapa de polimerización para el material SBA-15 envejecido a 140, ya que en todos los demás casos se produce el taponamiento total de los poros. En ese caso, el desplazamiento del salto es mucho más acusado que para las etapas de grafting y bromación, lo que indica que se produce un descenso brusco en el tamaño de poro tras la polimerización.

### 5.2.2 Propiedades estructurales. Grado de ordenamiento.

Únicamente se realizaron ensayos de difracción de rayos X en las distintas etapas de modificación para los materiales SBA-15. Los difractogramas se muestran en la figura 5.4.

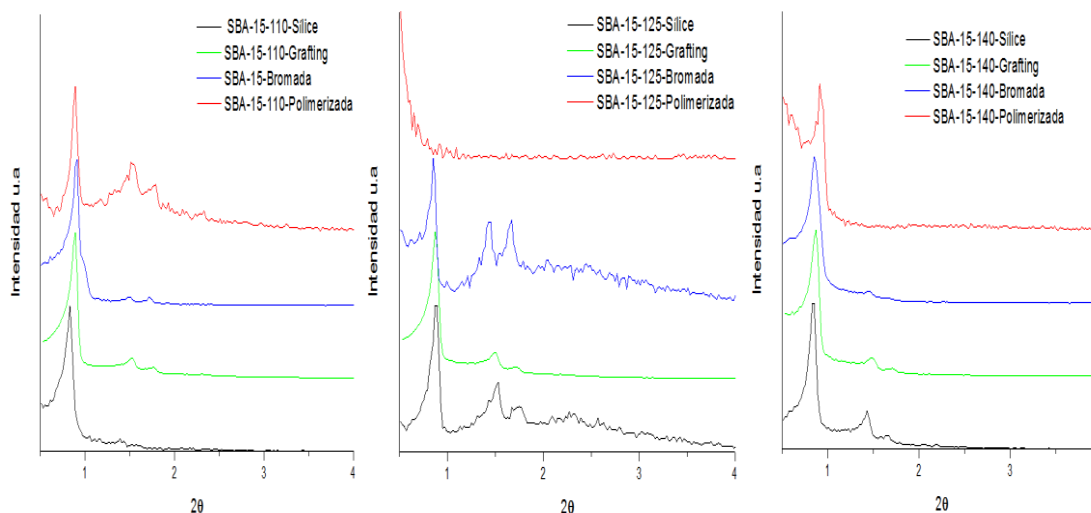


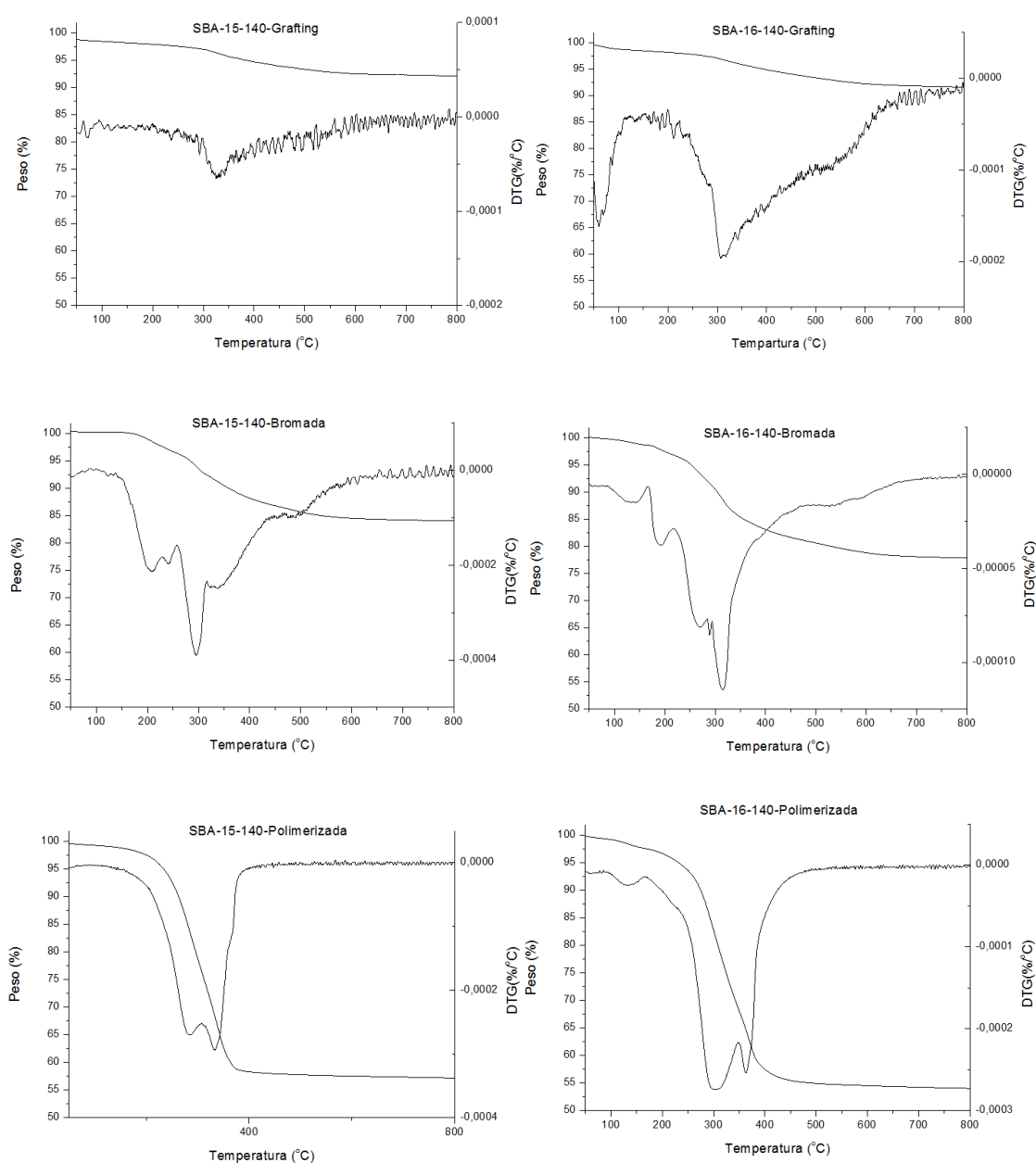
Figura 5.4- Difractogramas de rayos X de los materiales SBA-15 modificados.

Se aprecia en cada caso una señal intensa para un valor de  $2\theta$  en torno a  $0,7^\circ$ , que corresponde con el plano de simetría 100. Además se pueden observar otras dos señales para valores de  $2\theta$  en torno a  $1,4^\circ$  y  $1,7^\circ$ . Esto evidencia que el material conserva su estructura a pesar de que se añadan nuevos grupos funcionales sobre ella. El grado de ordenamiento del material se puede observar a partir de la relación entre las señales 110 y 100. Cuanto mayor sea la relación de intensidades 110/100, mayor será el ordenamiento de la estructura hexagonal analizada. Algunos autores creen que la disminución de las señales 110 y 200 en las distintas etapas del proceso se debe a las variaciones producidas entre el grosor de las paredes del material y el tamaño de poro (J. Sauer et al. 2001)

En la tabla 5.3 aparecen los valores del espesor de pared de los distintos materiales en las sucesivas etapas de modificación. Este valor aumenta a medida que se incorporan nuevas especies, particularmente tras la polimerización, en la que llega a producirse el taponamiento de los poros en los materiales envejecidos a  $110^\circ\text{C}$  y  $125^\circ\text{C}$ . Dado que la estructura del material no se ve modificada con la incorporación de especies sobre su superficie (la distancia interplanar 100 y el tamaño de la celdilla unidad no varían), el incremento del espesor de pared evidencia que las especies se incorporan correctamente en el interior de los poros.

### 5.2.3 Funcionalización orgánica. Determinación del contenido orgánico y composición.

El análisis termogravimétrico aporta información acerca del comportamiento térmico de los materiales, estudiándose la pérdida de masa que experimentan durante un proceso de calcinación. Esto permite conocer la estabilidad térmica de los distintos grupos funcionales incorporados. En la siguiente figura aparecen los termogramas de los materiales SBA-15 y SBA-16 envejecidos a 140°C, en las distintas modificaciones.



**Figura 5.5-Termogramas de los materiales envejecidos a 140°C modificados.**

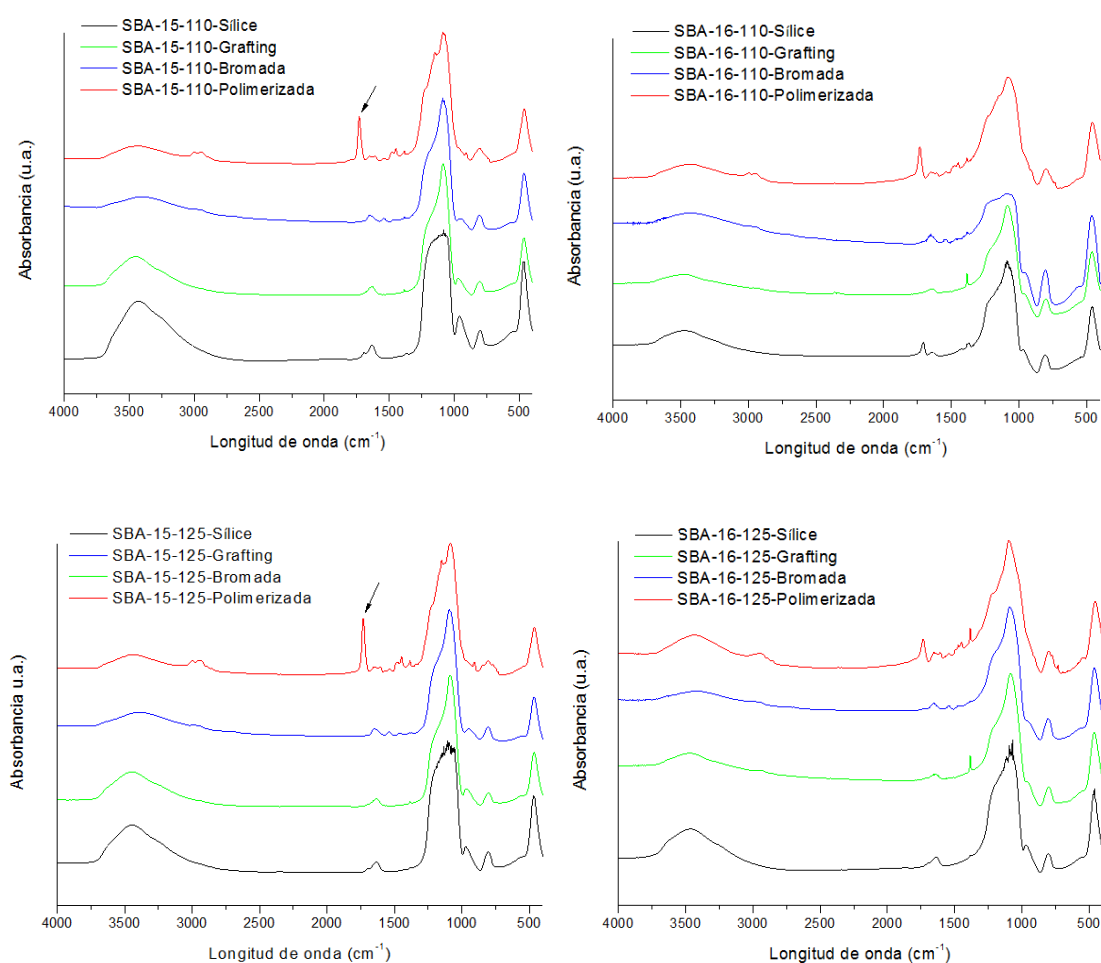
Tras el grafting, los materiales tienen los grupos aminopropil anclados sobre la superficie del soporte, los cuales se degradan en torno a 300°C. En el caso del material SBA-16 se observa una señal por debajo de 100°C, lo cual indica la pérdida de disolvente que quedaba retenido en el soporte. La pérdida de peso total en estos materiales se encuentra en torno al 8% del total. En los materiales bromados existe además la molécula de iniciador, que se encuentra anclada a la amina primaria de los grupos aminopropilo. La molécula de iniciador tiene bromo, un elemento muy pesado, por lo que la pérdida de peso tras la calcinación es sensiblemente más elevada, alcanzando en el material SBA-15 el 16% del total, y el 22% en el material SBA-16. En estos materiales, aparecen varias señales. Las primeras, en torno a 200°C y 250°C, se deben a la pérdida del iniciador, ya que el enlace Br-C es el enlace más débil de la molécula del iniciador, seguida de una señal en torno a 300°C, debida a la pérdida del resto de la cadena carbonada (J. Moreno et al. 2008). En el caso de los materiales polimerizados, la pérdida de peso fue mucho más elevada, en torno al 43% en el material SBA-15 y al 47% en el SBA-16, lo cual indica la gran cantidad de polímero incorporado a los materiales. Las señales observadas en los termogramas entre 290°C y 350°C se deben a la pérdida de la molécula de bromo del iniciador y a la pérdida del polímero, respectivamente. Anteriormente se han descrito degradaciones térmicas similares para estos polímeros (Ji et al. 2005).

En la tabla 5.3 aparecen los contenidos de porcentaje en peso de carbono, nitrógeno e hidrógeno para los distintos materiales, medidos mediante un analizador elemental.

La cantidad de carbono aumenta con la incorporación de sucesivos compuestos orgánicos, particularmente tras la polimerización, alcanzándose más del 25% en algunos casos. Esto prueba que se están incorporando grupos orgánicos sobre el soporte, y que se produce la polimerización sobre el material. El contenido en nitrógeno aumenta ligeramente tras la bromación, a pesar de que la molécula de iniciador incorporada no tiene ningún átomo de nitrógeno, posiblemente debido a la existencia de restos de trietilamina, empleada como catalizador en la incorporación del iniciador. A pesar de ello, la relación carbono/nitrógeno aumenta con cada modificación, debido a que se incorporan grupos orgánicos sin contenido en nitrógeno. La cantidad de hidrógeno es muy baja en todos los casos, y apenas varía con las modificaciones, debido a que el porcentaje de hidrógeno en los sucesivos compuestos orgánicos incorporados es similar. Además, se muestra el porcentaje en bromo de los materiales tras la bromación, así como la relación bromo/nitrógeno. Esta relación indica el porcentaje de grupos amino a los que se han incorporado moléculas de iniciador. Como puede verse, la eficacia de la bromación ronda el 50%.

### 5.2.4 Análisis espectroscópicos.

La espectroscopía infrarroja permite identificar gran variedad de grupos funcionales orgánicos y compuestos inorgánicos, gracias a los distintos estados vibracionales y rotacionales de los enlaces atómicos, lo cual permite conocer qué grupos funcionales se han añadido a los soportes en las sucesivas modificaciones. En la figura 5.6 aparecen los espectros de los materiales durante las distintas etapas de síntesis.





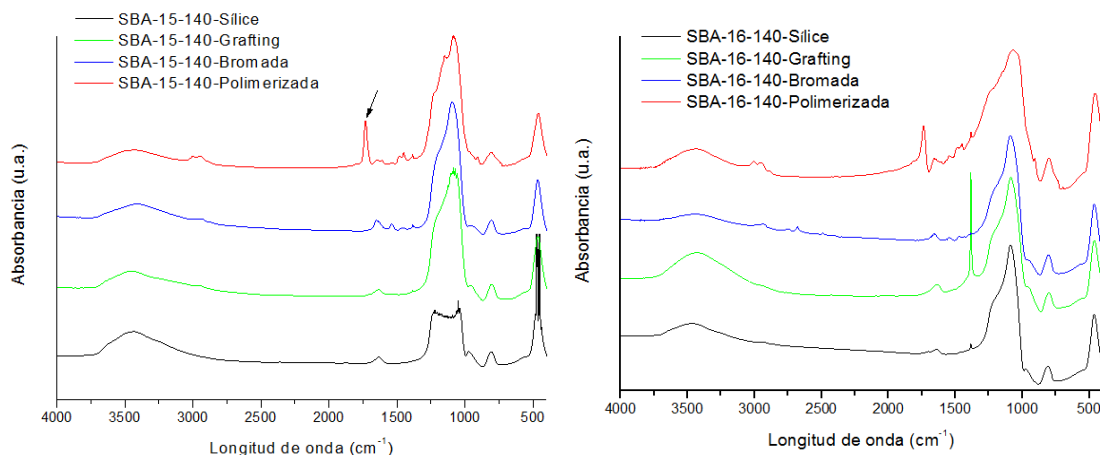


Figura 5.6- Espectros de FTIR de los materiales modificados.

En todos los materiales se observa una señal de gran tamaño entre a una longitud de onda entre  $3150\text{ cm}^{-1}$  y  $3700\text{ cm}^{-1}$ . Esta señal se corresponde con los grupos hidroxilo que se encuentran en la superficie del soporte. Otra señal de gran tamaño común a todos los materiales es la que aparece en una longitud de onda entre  $1000\text{ cm}^{-1}$  y  $1300\text{ cm}^{-1}$ , que se corresponde con los enlaces Si-O-Si que se encuentran en el interior del soporte. A medida que se incorporan nuevos grupos funcionales, se producen cambios en el espectro, en el intervalo de longitud de onda entre  $1300$  y  $1800\text{ cm}^{-1}$ . Para poder apreciarlos mejor, en la figura 5.7 se ha realizado una ampliación de esa zona. Esta ampliación se ha realizado para el material SBA-15 envejecido a  $140^{\circ}\text{C}$ .

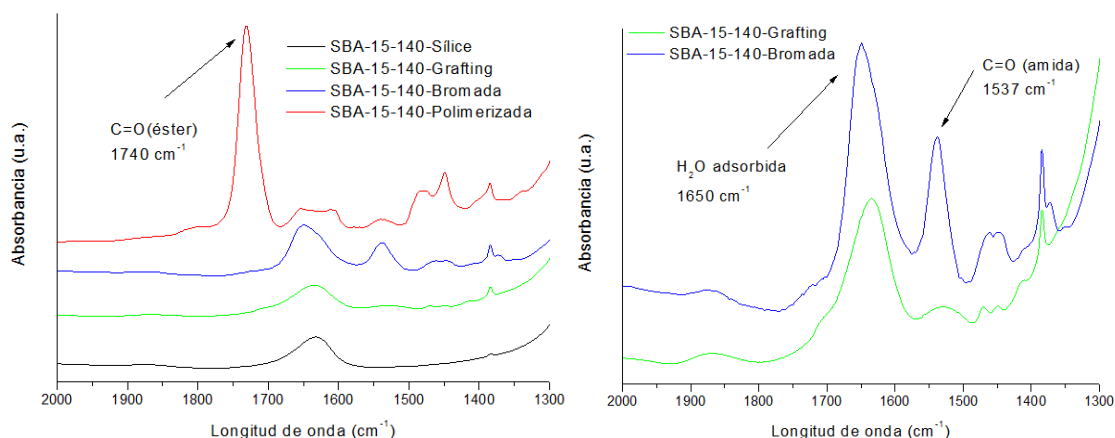


Figura 5.7- Espectros de FTIR ampliados del material SBA-15 envejecido a  $140^{\circ}\text{C}$ .

En el espectro ampliado, se observa que aparecen dos señales muy débiles a una longitud de onda de  $1450$  y  $1470\text{ cm}^{-1}$  en el material tras el grafting. Estas señales se corresponden con los grupos  $-\text{CH}_3$  y  $-\text{CH}_2-$  de la molécula de aminopropil anclada a la superficie. Tras la bromación, aparece una nueva

señal a  $1537\text{ cm}^{-1}$ , que es debida al grupo  $\text{C}=\text{O}$  de la amida del iniciador. Además, las señales de los grupos  $-\text{CH}_3-$  y  $-\text{CH}_2-$  aparecen más intensas, ya que se añaden los debidos al iniciador. La señal que aparece en todas las etapas a una longitud de onda de  $1650\text{ cm}^{-1}$  se debe a las moléculas de agua adsorbidas sobre el material. En el caso del material tras la polimerización, destaca la intensa señal que aparece a una longitud de onda de  $1732\text{ cm}^{-1}$ , que es característica del polímero, y que se debe a los carbonilos de los grupos ester de los oligómeros anclados. También aparecen las señales en  $1450$  y  $1475\text{ cm}^{-1}$ , mucho más intensas y diferenciadas, debido a que se suman las debidas al polímero. (Ning et al. 2005)

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

Para comprobar que la incorporación de las distintas especies en cada una de las etapas de síntesis se ha realizado de manera satisfactoria, los materiales fueron sometidos a ensayos de RMN de  $^{13}\text{C}$ . Este ensayo mide el desplazamiento químico de los átomos de carbono en función de los átomos a los que esté unido, empleando como molécula de referencia el tetrametilsilano  $[\text{Si}(\text{CH}_3)_4]$ . Los espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  obtenidos para el material SBA-15 envejecido a  $140^\circ\text{C}$  en las etapas de grafting, bromado y polimerización se muestran en la figura 5.8.

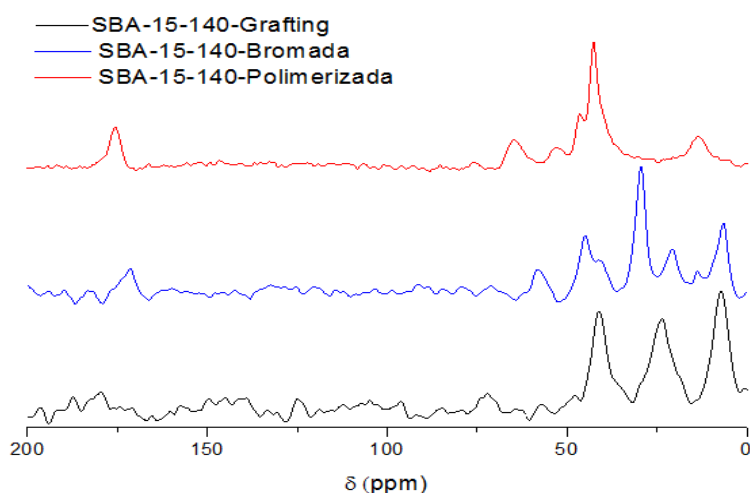


Figura 5.8- Espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  de los materiales SBA-15 envejecidos a  $140^\circ\text{C}$  modificados.

En la figura 5.9, aparece un esquema del material tras el grafting de aminopropil trietoxi silano.

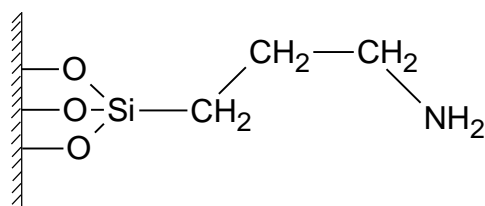


Figura 5.9-Composición del material tras el grafting.

En el espectro del material tras el grafting de aminopropil trietoxi silano se observan tres señales claramente diferenciadas. Dichas señales se corresponden con los tres átomos de carbono que forman la especie aminopropilo. La primera señal, con un desplazamiento químico de 7 ppm, es debida a las especies metilsililo ( $\text{Si-CH}_2$ ). El pequeño desplazamiento químico de esta especie se debe a su similitud con la molécula de referencia, pero en este caso el átomo de carbono tiene un hidrógeno menos en su estructura, ya que se encuentra enlazado con otro átomo de carbono. La siguiente señal, con un desplazamiento químico de 23 ppm, se debe al átomo de carbono al que está enlazado el primero. Se trata de un carbono no terminal, enlazado a otros dos átomos de carbono y a dos átomos de hidrógeno. El desplazamiento químico de esta especie es mayor, ya que no presenta ningún átomo de silicio y tiene un hidrógeno menos que la de referencia. La señal que se encuentra más desplazada, a 41 ppm, es debida al carbono terminal enlazado a una amina primaria. Se puede afirmar, por tanto, que el grupo aminopropilsililo fue incorporado correctamente sobre el material soporte.

En la figura 5.10 aparece un esquema del material bromado.

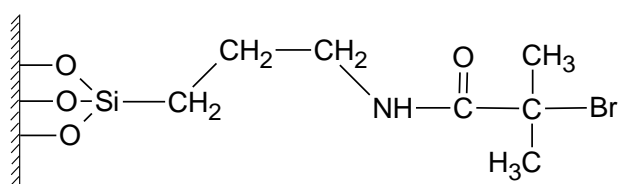


Figura 5.10-Composición del material bromado.

En el espectro del material bromado aparecen 4 nuevas señales, correspondientes las nuevas especies de carbono presentes en el material. La primera señal, muy intensa, aparece a un valor de 28 ppm, y se corresponde con los grupos metilo terminales enlazados al carbono cuaternario del iniciador. La siguiente señal nueva que se observa se encuentra desplazada a 45 ppm, y es debida a los átomos de carbono que anteriormente se encontraban unidos al grupo amino primario, pero que se ha

convertido en un grupo amino secundario, tras unirse el iniciador. Esto produce un leve aumento del desplazamiento químico de la especie. Por otra parte, se observa en el espectro que sigue apareciendo la señal correspondiente al átomo de carbono enlazado a la amina primaria. Esto confirma que quedan grupos amino a los que no se han unido moléculas de iniciador. Otra nueva señal aparece a un desplazamiento químico de 58 ppm, y se debe al carbono cuaternario, al que se encuentran enlazados los dos grupos metilos, al átomo de bromo y al grupo C=O. El desplazamiento químico de esta especie es mayor que el de las otras debido a que este carbono no tiene enlazado ningún hidrógeno. Por último, aparece una señal con un desplazamiento químico de 172 ppm, que se debe al carbono del grupo C=O, enlazado al grupo amino y al carbono cuaternario.

En la figura 5.11 aparece un esquema de la molécula del monómero.

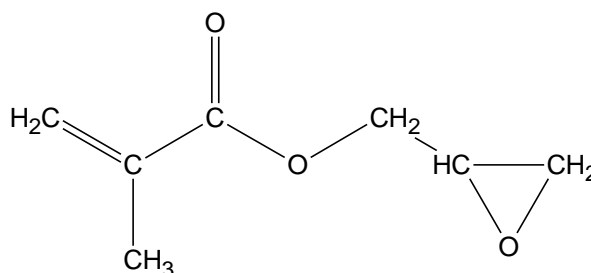


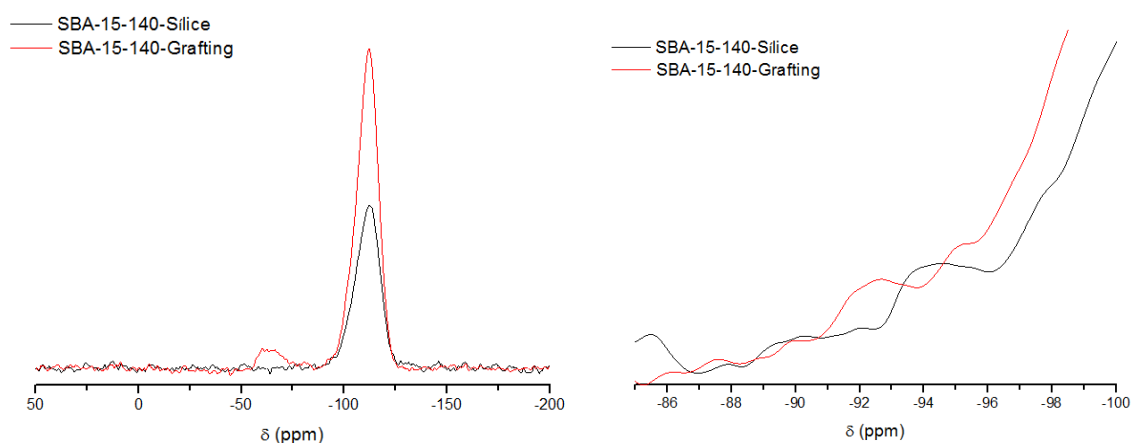
Figura 5.11-Composición del glicidilmetacrilato

Tras la polimerización, aparece una intensa señal a 43 ppm, que se debe al grupo CH<sub>2</sub> que está enlazado a un carbono y a un oxígeno. Además, se aprecia que se intensifica la señal a 175 ppm, debido a los grupos C=O presentes en el polímero.

#### 5.2.6 Resonancia magnética en estado sólido de <sup>29</sup>Si (MAS-RMN).

Esta prueba se realizó para el material SBA-15 envejecido a 140°C, antes y después del grafting con aminopropil trietoxi silano. Esta prueba permite determinar la abundancia relativa de las distintas especies de silicio, en función de su entorno. En un material silíceo sin funcionalizar se distinguen tres especies distintas de silicio, llamados Q<sup>4</sup>, Q<sup>3</sup> y Q<sup>2</sup>. Las especies Q<sup>4</sup>, que responden a la fórmula Si-(O-Si)<sub>4</sub>, son aquellas en las que un átomo de silicio está enlazado a 4 oxígenos que a su vez están enlazados a otro átomo de silicio. Estas especies presentan un desplazamiento químico en torno a -110 ppm. Las especies Q<sup>3</sup> están unidas a tres átomos de oxígeno, unidos a átomos de silicio, y a un grupo OH, que se encuentra en la superficie del material, y producen un desplazamiento químico en torno a -100 ppm. Las especies Q<sup>2</sup>, se corresponden con los átomos de silicio que se encuentran enlazados a dos grupos OH y a dos grupos OSi, y presentan valores de desplazamiento químico en

torno a -90 ppm. Tras funcionalizar el material, aparece una nueva especie de silicio, que está unida a tres grupos OSi por un lado, y a un grupo CH<sub>2</sub> del aminopropil por otro. Esta especie produce un desplazamiento químico de entre -30 y -70 ppm. En la figura 5.12 aparecen los espectros de RMN de los materiales SBA-15 envejecidos a 140°C antes y después del grafting.



**Figura 5.12-** Espectros de RMN <sup>29</sup>Si de los materiales SBA-15 envejecidos a 140°C, antes y después del grafting.

El material silíceo presenta una gran señal entre -125 y -97 ppm. Esta señal se corresponde con las especies Q<sup>4</sup> y Q<sup>3</sup>, cuyas señales aparecen superpuestas. El máximo aparece a -112, lo que indica que la mayoría de los átomos de silicio presentes en el material se corresponden con las especies Q<sup>4</sup>. Además, aparece una pequeña señal a -94 ppm, que se corresponde con las especies Q<sup>2</sup>. Que esta señal sea tan pequeña indica la escasa abundancia de esta especie (Luan et al. 2005).

Tras la incorporación de los grupos aminopropilsililo, se observa que la señal principal es más estrecha, con el máximo en -112 ppm. Esto indica que se mantiene la cantidad de especies Q<sup>4</sup>, pero que la cantidad de especies Q<sup>3</sup> es menor. Esto indica que se ha reducido el contenido en grupos OH superficiales. Por otra parte, aparece una nueva señal entre -50 y -70 ppm, que se corresponde con los átomos de silicio de los grupos aminopropilsililo. Esto confirma nuevamente que la incorporación de aminopropil trietoxy silano mediante grafting se realizó con éxito.

### **5.3 Creación de centros de anclaje metálico e incorporación del metal.**

Para llevar a cabo la reacción de aminólisis que permitiese crear centros de anclaje metálico se seleccionaron a los materiales SBA-15 y SBA-16 envejecidos a 140°C, ya que son los que presentan un mayor tamaño de poro. A continuación se mostrarán los resultados de la caracterización de estos materiales tras la aminólisis con aminometilpiridina, y la incorporación de los centros metálicos.

### 5.3.1 Isotherma Propiedades texturales.

En la tabla 5.6 se muestran las propiedades texturales para los materiales tras la polimerización, la apertura del anillo epóxido y en el caso del SBA-15, tras la incorporación de la especie metálica.

Tabla 5.7-Propiedades texturales de los materiales envejecidos a 140°C, tras la polimerización, apertura del anillo epóxido y la incorporación del centro metálico.

Material	Tratamiento	A BET (m <sup>2</sup> /g)	Vp (cm <sup>3</sup> /g)	Dp (Å)	Smicrp (m <sup>2</sup> /g)	Vmicrp (cm <sup>3</sup> /g)	Sacc (m <sup>2</sup> /g)	Vacc (cm <sup>3</sup> /g)	Dmesp (Å)
SBA-15	Polimerizada	152	0,312	80	---	---	152	0,312	80
	Apertura ep	138	0,268	77	---	0,004	138	0,264	77
	+ Molibdeno	120	0,229	81	---	0,009	120	0,220	73
SBA-16	Polimerizada	2	0,003	---	---	---	---	---	---
	Apertura ep	---	---	---	---	---	---	---	---

Como puede verse en la tabla 5.6, los poros del material SBA-16 quedaron totalmente obstruidos tras la polimerización, de manera que el material no es apto para la catálisis. Debido a ello, no se incorporó la especie metálica sobre este material. Respecto al material SBA-15, se observa en la tabla un ligero descenso tanto en la superficie específica como en el volumen y el diámetro de poro tras la aminólisis y la incorporación del metal.

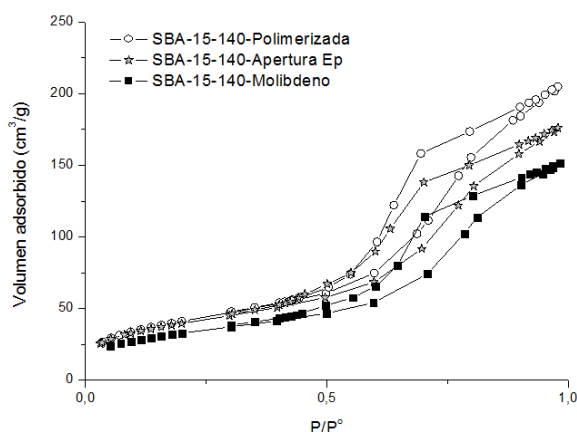


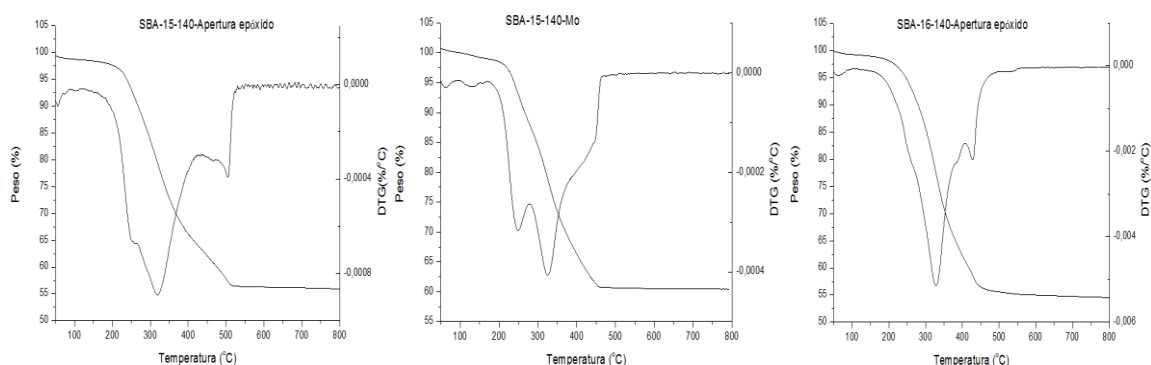
Figura 5.13- Isotherma de adsorción-desorción del material SBA-15 envejecido a 140°C, tras la polimerización, apertura del anillo epóxido y la incorporación del centro metálico.

En la figura 5.13 aparecen las isotermas de adsorción desorción de estos materiales. Se observa que apenas existen diferencias entre ellas, debido a que las propiedades texturales de los materiales apenas resultaron modificadas tras la aminólisis y la incorporación de los centros metálicos. La

microporosidad no varía al realizarse las modificaciones, ya que este es prácticamente inexistente en el material polimerizado, mientras que la mesoporosidad experimenta un ligero descenso.

### 5.3.2 Termogravimetría y análisis térmico diferencial.

En la figura 5.14 se muestran los termogramas de los materiales tras la reacción de aminólisis y la incorporación de molibdeno.



**Figura 5.14- Termogramas de los materiales SBA-15 y SBA-16 envejecidos a 140°C, tras la apertura del anillo epóxido y la incorporación del centro metálico.**

En las gráficas anteriores se observa que la pérdida de peso de los materiales tras la apertura del anillo epóxido es similar a la de los materiales polimerizados, debido a la poca influencia del peso de la aminometilpiridina respecto del peso total del polímero. En todos los casos, la descomposición orgánica se inició a una temperatura cercana a los 200°C, y finalizó alrededor de los 500°C. Tras la incorporación del molibdeno, se observa que la pérdida total de peso es un 5% menor que en el material tras la aminólisis. Esto es debido a que el molibdeno no se consume con el incremento de la temperatura y sigue retenido sobre el material soporte, de forma que su contribución al peso total permanece tras la combustión de la materia orgánica.

### 5.3.3 Análisis elemental.

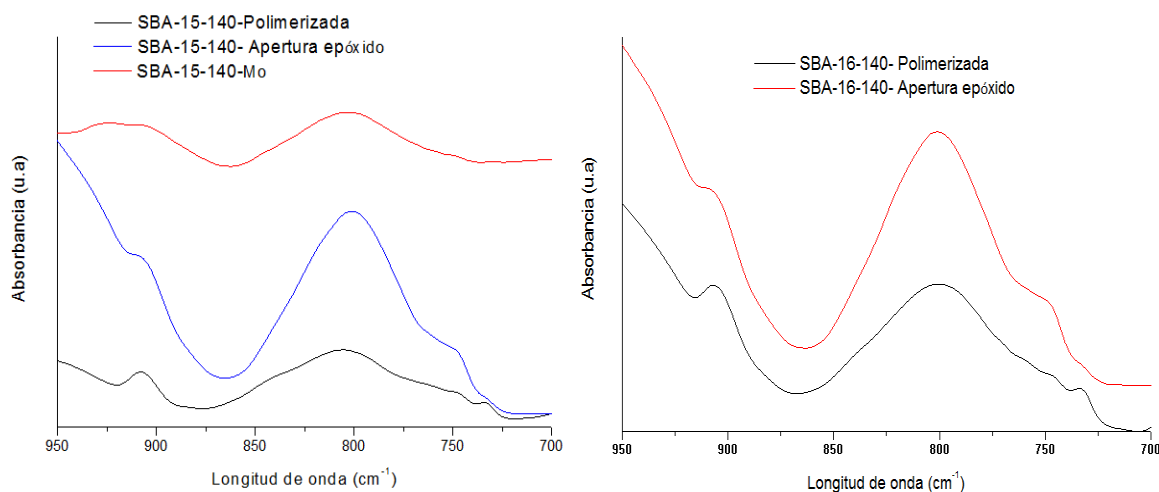
Los resultados del análisis elemental aparecen en la tabla 1 del apéndice. En ellos se muestra que en el material SBA-15, el contenido en nitrógeno aumenta significativamente tras la apertura del anillo epóxido, pasando del 1,29% al 2,43%, lo cual indica que la aminometilpiridina se ha incorporado con éxito al polímero. En el material SBA-16, por el contrario, el incremento ha sido mucho menor, pasando del 1,32% al 1,45%. Esto es debido a que el material SBA-16 presenta los poros totalmente obstruidos tras la polimerización, por lo que la aminometilpiridina no pudo acceder al interior de los

poros, incorporándose tan sólo en las cadenas poliméricas situadas en la superficie externa del material. Esto indica una vez más que este material no es apto para su uso catalítico. Respecto al material al que se ha incorporado el centro activo metálico, se observa un ligero descenso en el porcentaje de nitrógeno, así como en el de carbono. Ello es debido a que la incorporación del molibdeno produce un aumento del peso total del material, pero no aporta ninguno de esos elementos, lo que indica que el metal ha sido acoplado con éxito.

### 5.3.4 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).

En la figura 5.15 aparecen los espectros de infrarrojo de los materiales tras la apertura del anillo epóxido y la incorporación de molibdeno.

La principal diferencia entre los espectros de tras la aminólisis se encuentra en longitudes de onda pequeñas, por debajo de la intensa señal producida por los enlaces Si-O-Si, entre 1000 y 1300  $\text{cm}^{-1}$ , por lo que es necesario realizar una ampliación de los espectros, a fin de apreciarla bien.



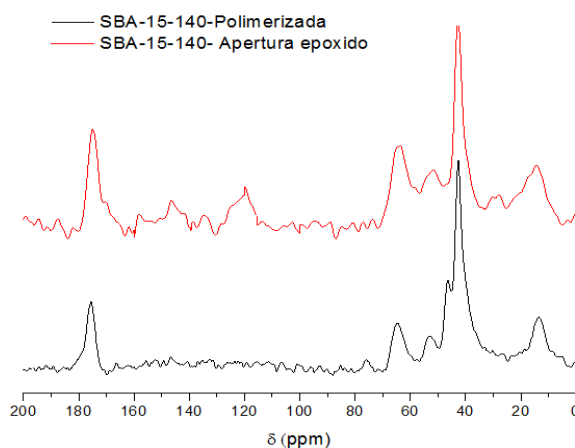
**Figura 5.15-Espectros de FTIR ampliados de los materiales SBA-15 y SBA-16 envejecidos a 140°C, tras la apertura del anillo epóxido y la incorporación del centro metálico.**

En los espectros ampliados, se observa con claridad la existencia de una señal en los materiales polimerizados a una longitud de onda de 905  $\text{cm}^{-1}$ , y está producida por el anillo epóxido. Tras la reacción de aminólisis, se produce la apertura del anillo, por lo que esta señal pierde intensidad. El hecho de que la señal no desaparezca completamente indica que no se ha producido la apertura de todos los anillos epóxido. La pérdida de intensidad parece mayor en el caso del material SBA-15, lo que concuerda con los resultados del análisis elemental.



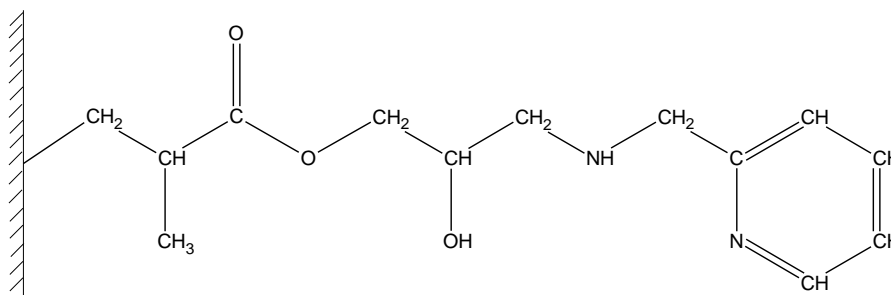
### 5.3.5 Resonancia magnética en estado sólido de $^{13}\text{C}$ (MAS-RMN).

Por último, para comprobar que la reacción de aminólisis y la incorporación de la aminometilpiridina se realizaron de forma correcta, se realizó la prueba de resonancia magnética nuclear  $^{13}\text{C}$  al material SBA-15 tras la apertura del epóxido. Esta prueba no se realizó al material SBA-16, al haber quedado patente que no es un material válido para la catálisis. En la figura 5.16 aparecen los espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  del material SBA-15 envejecido a  $140^\circ\text{C}$  tras la polimerización y la apertura del anillo oxirano.



**Figura 5.16- Espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  del material SBA-15 envejecido a  $140^\circ\text{C}$ , tras la polimerización, apertura del anillo epóxido.**

En la figura 5.17 aparece la molécula de glicidilmetacrilato tras la apertura del epóxido mediante aminólisis con aminometilpiridina.



**Figura 5.17- Glicidilmetacrilato tras la apertura del epóxido.**

Se observa que aparecen varias nuevas señales en el espectro tras la aminólisis, con un desplazamiento químico de 120, 134 y 146 ppm, respectivamente. Estas señales están causadas por los átomos de carbono de la aminometilpiridina que se ha incorporado. Los que presentan un mayor desplazamiento químico son los que forman parte del anillo. Dentro de estos, se distinguen dos entornos distintos: dos átomos de carbono están enlazados a un hidrógeno, a un carbono y a un

nitrógeno, y los otros tres átomos de carbono están enlazados a dos carbonos y a un hidrógeno. Aquellos que se encuentran enlazados al átomo de nitrógeno son los que presentan el desplazamiento químico de 146 ppm, mientras que los otros tienen un desplazamiento químico de 134 ppm. Por otra parte, el átomo de carbono que está enlazado al anillo y a la amina, presenta un desplazamiento químico de 120 ppm.

#### 5.4 Ensayos de epoxidación.

Los catalizadores empleados fueron SBA-15 envejecida a 140°C, ya que los materiales SBA-16 no resultaros ser aptos para la catálisis. Se emplearon tres centros metálicos diferentes: molibdeno, wolframio y oro. En total se realizaron seis reacciones, dos con cada catalizador, empleando 1-octeno y ciclohexeno como sustratos.

Para cada reacción se calculó la conversión de sustrato, el rendimiento y la selectividad al epóxido y la eficacia del oxidante. Para conocer la eficacia del oxidante fue necesario realizar valolaciones por retroceso de yodo, empleando tiosulfato sódico, que permiten conocer la cantidad de oxidante no reaccionado que queda tras la reacción.

Las expresiones empleadas para calcular los distintos parámetros fueron las siguientes:

*Conversión de sustrato.*

$$X_{\text{sustrato}} = \frac{P_{\text{sustrato}} \text{ antes de la reacción} - P_{\text{sustrato}} \text{ después de la reacción}}{P_{\text{sustrato}} \text{ antes de la reacción}} \cdot 100$$

*Rendimiento en epóxido*

$$Rdt_{\text{Epóxido}} = \frac{P_{\text{epóxido}}/MM_{\text{epóxido}}}{P_{\text{sustrato}}/MM_{\text{sustrato}}} \cdot 100$$

*Selectividad al epóxido*

$$S_{\text{epóxido}} = \frac{Rdt_{\text{epóxido}}}{X_{\text{sustrato}}} \cdot 100$$

*Conversión de oxidante*

$$X_{\text{TBHP}} = \frac{P_{\text{TBHP}} \text{ antes de la reacción} - P_{\text{TBHP}} \text{ después de la reacción}}{P_{\text{TBHP}} \text{ antes de la reacción}} \cdot 100$$

*Eficacia del oxidante*

$$Ef_{TBHP} = \frac{Rdto_{epóxido}}{X_{TBHP} \cdot \frac{Moles\ oxidante}{Moles\ sustrato}} \cdot 100$$

Donde:

$P_{sustrato}$  = Masa de sustrato (g)

$P_{epóxido}$  = Masa de epóxido (g)

$MM_{sustrato}$  = Masa molecular del sustrato (g/mol)

$MM_{epóxido}$  = Masa molecular del epóxido (g/mol)

$PTBHP$  = Masa de TBHP (g)

En las tablas 5.7 y 5.8 se muestra la cantidad de catalizador, sustrato y oxidante empleado en cada reacción, además de los valores de conversión de sustrato, rendimiento y selectividad al epóxido, y la eficacia y conversión del oxidante.

Tabla 5.8- Cantidades usadas en las reacciones.

Metal	Sustrato	Catalizador (g)	Sustrato (g)	TBHP (g)
<b>Molibdeno</b>	1-Octeno	0,054	0,513	0,992
	Ciclohexeno	0,053	0,522	1,345
<b>Wolframio</b>	1-Octeno	0,051	0,511	0,973
	Ciclohexeno	0,050	0,507	1,328
<b>Oro</b>	1-Octeno	0,052	0,524	0,998
	Ciclohexeno	0,050	0,512	1,334

Tabla 5.9- Resultados de las reacciones.

Metal	Sustrato	Conversión de sustrato	Rendimiento en epóxido	Selectividad al epóxido	Conversión de TBHP	Eficacia de TBHP
Molibdenu	1-Octeno	72,7	72,7	100	63,6	79,5
	Ciclohexeno	97,0	100	100	88,4	82,0
Wolframio	1-Octeno	48,9	7,7	15,7	75,1	7,2
	Ciclohexeno	82,0	7,0	8,6	95,4	5,2
Oro	1-Octeno	44,4	6,4	14,3	62,1	7,2
	Ciclohexeno	54,1	1,8	3,3	57,2	2,2

En las figuras 5.18 y 5.19 pueden verse representados gráficamente los datos de las tablas anteriores.

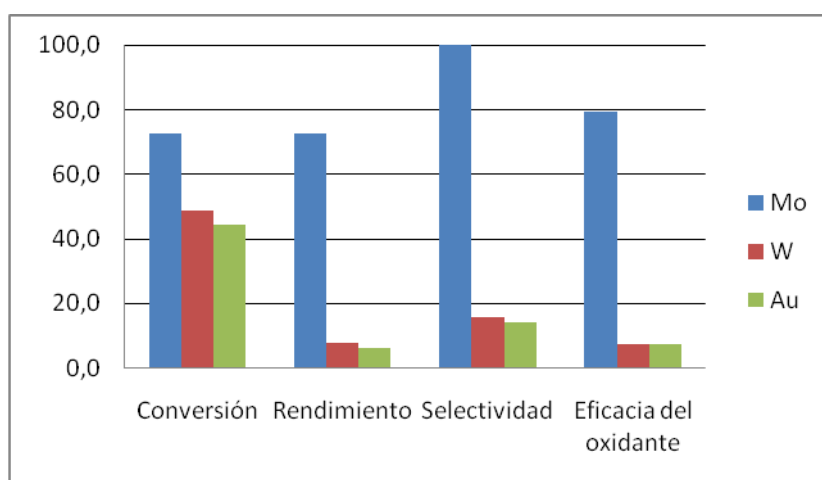
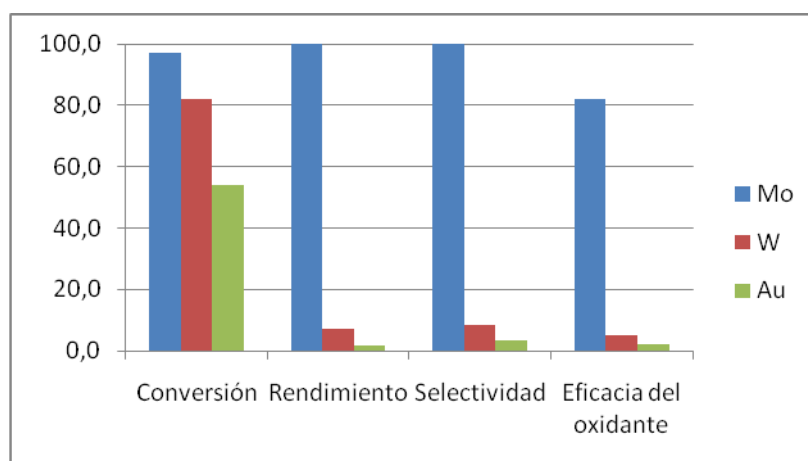


Figura 5.18- Resultados de la reacción de epoxidación para los distintos catalizadores empleando 1-octeno como sustrato.



**Figura 5.19- Resultados de la reacción de epoxidación para los distintos catalizadores empleando ciclohexeno como sustrato.**

Como puede comprobarse en la tabla 5.7, el catalizador de molibdeno presenta unos resultados mucho mejores que los otros dos metales. La conversión de sustrato alcanzada es mayor que en los otros casos, y presenta un rendimiento y una selectividad al epóxido mucho más altas. Esto indica que la mayor parte del sustrato consumido durante la reacción se ha transformado en epóxido, al contrario que con los otros catalizadores, con los que la mayor parte del sustrato consumido se ha transformado en reacciones secundarias. Además, el catalizador de molibdeno presenta una conversión de oxidante sensiblemente menor, lo que indica que el oxidante consumido se ha empleado en las reacciones de epoxidación del sustrato, como corrobora la elevada eficacia obtenida en el uso del oxidante.

La elevada conversión de oxidante obtenida en los catalizadores de wolframio y oro, comparada con su rendimiento a epóxido, confirman que la eficacia en el uso del oxidante ha sido muy baja, lo que indica que la mayor parte del oxidante se ha consumido en reacciones secundarias. La elevada conversión de oxidante de estos catalizadores indica que tienen una actividad catalítica muy elevada, lo cual conlleva que se produzca una gran cantidad de reacciones secundarias. Por tanto, si se emplease un oxidante menos activo, como peróxido de hidrógeno o incluso oxígeno molecular, es probable que la conversión de oxidante se redujese drásticamente, pero aumentándose el rendimiento en epóxido y la eficacia del oxidante.

Respecto a las diferencias entre los diferentes sustratos, se observa que el ciclohexeno es más reactivo que el 1-octeno, alcanzando siempre una mayor conversión. La mayor reactividad del sustrato hace que en el caso de emplear wolframio u oro como centros metálicos, el rendimiento a epóxido sea menor que en el 1-octeno, y que la eficacia del oxidante sea más reducida.

---

## 6. Conclusiones

## 6 Conclusiones.

De los resultados expuestos en el apartado de Resultados y Discusión se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- La temperatura a la que se produce el envejecimiento durante la síntesis de materiales mesoestructurados afecta a sus propiedades texturales y estructurales, de forma que cuanto más elevada sea esta temperatura, los mesoporos tendrán un mayor diámetro, en detrimento de los microporos. Además, la distancia interplanar 100 y el tamaño de la celdilla unidad también crecen con la temperatura.
- Con las condiciones de síntesis empleadas, los materiales SBA-16 presentan un menor tamaño de poro y menor superficie específica que los materiales SBA-15, y tienen un mayor espesor de pared.
- Las etapas de funcionalización orgánica empleadas permiten obtener una gran cantidad de puntos de anclaje para la incorporación de las especies metálicas a los materiales mesoestructurados. Sin embargo, cada etapa de funcionalización supone una reducción del diámetro de poro y de la superficie específica de los soportes, llegándose a producir en muchos casos el llenado total de los poros durante la etapa de polimerización.
- Entre los distintos metales empleados como centros activos en los ensayos de epoxidación, el que presentó mejores resultados fue el molibdeno, ya que presenta un rendimiento y una selectividad mucho más altas que el wolframio o el oro. Estos otros metales presentan una actividad catalítica muy elevada, por lo que facilitan que se produzcan reacciones secundarias. Es probable, por tanto, que si se emplease un oxidante menos activo que el TBHP, como peróxido de hidrógeno u oxígeno molecular, estos metales mejorasen su selectividad y rendimiento.

---

## 7. BIBLIOGRAFÍA



## 7 Bibliografía.

M.J. Schwuger, M. Liphard. **“Sodium aluminium silicates in the washing process Part X. Cobuilders and optical brighteners”** *Colloid Polym. Sci.* 267,336 (1989)

Chen C.Y., Burkett S. L., Li H.-X., Davis M. E. **“Studies on mesoporous materials. II. Synthesis mechanism of MCM-41”** *Microporous Mater.* (1993) 2, 27-34.

Defeng Li, Xiangyu Guan, Jiangwei Song, Yan di, Daliang Zhang, Xin Ge, Lan Zhao, Feng-Shou Xiao. **“Highly efficient synthesis of ordered mesoporus silica materials with controllable microporosity surfactant mixtures as templates”**. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 272 (2006) 194-202

Hui Sun, Quinghu Tang, Yu Du, Xianbin Liu, Yuan Chen, Yanhui Yang. **“Mesostructured SBA-16 with excellent hydrothermal, thermal and mechanical stabilities: Modified synthesis and its catalytic application”**. *Journal of Colloid and Interface Science* 333 (2009) 317-323.

R.M Grudzien, B.E Grabicka, M. Jaroniec. **“Adsorption studies of termal stability of SBA-16 mesoporus silicas”** *Applied Surface Science* 253 (2007) 5660-5665.

Michael a. Smith; Raúl F. Lobo. **“A fractal descrption of pore structure in block-copolymer template mesoporus silicates”**. *Microporus and mesoporus materials.* 131 (2010) 204-209.

Mohamed A. Ballem, José M. córdoba, Magnus Odén. **“Influence os synthesis temperature on morphology of SBA-16 mesoporus materials with three-dimensional pore system”** *Microporus and mesoporus materials* 129 (2009) 106-111.

**Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**, John Wiley & Sons, 2007

Nijhuis T.A., Makkee M., Moulijn J.A., Weckhuysen B.M. **“The Production of Propene Oxide: Catalyc Processes and Reent Developments”**. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006, 45, 3447-3459.

Juan A. Melero, Jesus M. arsuaga, Pilar de Frutos, José Iglesias, Javier Sainz, Sandra Blázquez. **“Direct synthesis of titanium substituted mesostructured materials using non-ionic surfactants and titanocene dichloride”**. *Microporus and mesoporus materials* 86 (2005) 364-373.

José Iglesias, Juan A. Melero, Javier Sainz-Pardo. **“Direct synthesis of organically modified Ti-SBA-15 materials”**. *Journal of molecular catalysis* 291 (2008) 75-84.

Juan a. Melero, José Iglesias, Javier Sainz-Pardo, Pilar de Frutos, Sandra Blázquez. **“Agglomeration of Ti-SBA-15 with clays for liquid phase olefin epoxidation in a continuous fixed bed reactor”**. *Chemical Engineering Jurnal* 139 (2008) 631-641.

Marta S. Saraiva, Newton L. Dias Filho, Carla D Nunes, Pedro V Vaz, teresa G. Nunes, Maria José Calhorda. **“Activity of Mo(II) allylic complexes supported in MCM-41 as oxidation catalyst precursors”**. *Microporus and mesoporus materials* 117 (2009) 670-677.

Shahram Tangestaninejad, Majid Moghadam, Valiollah Mirkhani, Iraj Mohammadpoor-Baltork, Kamal Ghani. **“MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub> supported on silica functionalized imidazole as a highly efficient and reusable catalyst for alkene epoxidation with *tert*-BuOOH”**. *Inorganic chemistry communications* 11 (2008) 270-274.

M. Masteri-Farahani. **“Investigation of catalytic activities of new heterogeneous molybdenum catalyst in epoxidation of olefins”**. *Journal of Molecular Catalysis* 316 (2010) 45-51.

Swarup K. Maiti, Subhajit Dinda, Mahasweta Nandi, Asim Bhaumik. **“Selective epoxidation of olefins catalyzed by oxodiperoxomolybdenum (VI) complexes immobilized over highly ordered 2D-hexagonal mesoporus silica”**. *Journal of Molecular Catalysis* 287 (2008) 135-141.

Sofia M. Bruno, José A. Fernandes, Luísa S. Martins, Isabel S. Gonçalves, Martyn Pillinger, Paulo ribeiro-Claro, João Rocha, Anabela A. Valente. **“Dioxo molybdenum (VI) modified mesoporus materials for the catalytic epoxidation of olefins”**. *Catalysis Today* 114 (2006) 263-271.

M. Mastery-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”**. *Journal of Molecular Catalysis* 243 (2006) 170-175.

Paul Célestin Bakala, Emmanuel Briot, Laurent Salles, Jean-Marie Brégeault. **“Comparison of liquid-phase olefin epoxidation over MoO<sub>x</sub> inserted within mesoporus silica (MCM-41, SBA-15) and grafted onto silica”**. *Applied catalysis* 300 (2006) 91-99.

Rene Mbeleck, Krzysztof Ambroziak, Basu Saha, David C. Sherrington. **“Stability and recycling of polymer-supported Mo(VI) alkene epoxidation catalysis”**. *Reactive & functional polymers* 67 (2007) 1448-1457.

M. Afsharpour, A.R Mahjoub, M.M Amini. **“Syntjesis, characterization and catalytic activity of a new peroxomolybdenum (VI) complex-based coordination polymer”**. *Applied Catalysis* 327 (2007) 205-210.

Shahram Tangestaninejad, Valiollah Mirkhani, Majid Moghadam, Gholamhossein Grivani. **“Readily prepared heterogeneous molybdenum-based catalyst as highly recoverable, reusable and active catalyst for alkene epoxidation”**. *Catalysis Communications* 8 (2007) 839-884.

Shahram Tangestaninejad, Mohammad Hossein Habibi, Valiollah Mirkhani, Majid Moghadam, Gholamhossein Grivani. **“Readily prepared Polymer-siported molybdenum carbonyls as novel reusable and highly active epoxidation catalysis”**. *Inorganic Chemistry Communications* 9 (2006) 575-578.

Gholamhossein Grivani, Shahram Tangestaninejad, Mohammad Hossein Habibi, Valiollah Mirkhani, Majid Moghadam. **“Epoxidation of alkenes by a readily prepared and highly reusable heterogeneous molybdenum-based catalyst”**. *Applied Catalysis* 299 (2006) 131-136.

V. Meynen, P. Cool, E.F. Vansant. **“Verified synthesis of mesoporus materials”**. *Microporus and mesoporus materials*. 125 (2009) 170-223

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.

J. Moreno, D.C. Sherrington. **“Well-defined mesostructures Organic-Inorganic Hybrid Materials via Atom Transfer Radical Grafting of Oligomethacrylates onto SBA-15 Pore Surfaces”**. *Chem.Mater.* 2008, 20, 4468-4474.

J. Sauer, F. Marlow, F. Schüth. **“Simulation of diffraction patterns of modified ordered mesoporus materials”**. *Phys chem. Chem. Phys.* 2001, 3, 5579.

Ji, G.; Zhu, X.; Zhu, J.; Cheng, Z.; Zhang, W. *Polymer* 2005, 46, 12716

Ning, Y-C. **“Structural identification of organic compound with spectroscopic techniques”**. *Wiley-VCH: Weinheim.* 2005; pp 437-447.

Luan, Z.; Fournier, J. A.; Wooten, J. B.; Miser, D. E. *Microporus and mesoporus materials.* 2005, 83, 150.