

Proyecto Final de Máster en Química Sostenible

Epoxidación de propileno con H_2O_2 generada *in-situ* en condiciones supercríticas

Presentado por:

Alejandro Prieto Arnal

Dirigido por:

Dr. Urbano Díaz Morales



INSTITUTO DE
TECNOLOGÍA
QUÍMICA



CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

INDICE

1 – INTRODUCCIÓN	2
1.1 – Catálisis	2
1.2 – Óxido de propileno	3
1.2.1 – Método de las clorhidrinas.....	3
1.2.2 – Método Halcon.....	4
1.3 – Materiales porosos: Zeolitas	4
1.4 – Producción industrial de H ₂ O ₂	8
1.5 – Proceso HPPO	9
1.6 – Producción de H ₂ O ₂ con nanopartículas metálicas	10
1.7 – CO ₂ supercrítico en la producción de PO	11
2 – OBJETIVOS	13
3 – EXPERIMENTAL	14
3.1 – Preparación de los catalizadores.....	14
3.1.1 – Síntesis de TS-1 nanocrystalina.....	14
3.1.1.1 – Síntesis de Taramasso.....	14
3.1.1.2 – Síntesis de van der Pol	14
3.1.1.3 – Síntesis de Song	14
3.1.1.4 – Síntesis de Kulkarni	15
3.1.2 – Deposición de nanopartículas metálicas.....	15
3.2 – Caracterización de los catalizadores	15
3.3 – Tests catalíticos	16
4 – RESULTADOS Y DISCUSIÓN	18
4.1 – Caracterización de los catalizadores	18
4.2 – Actividad catalítica	25
5 – CONCLUSIONES	32
6 – REFERENCIAS	33

1. INTRODUCCIÓN

1.1 – Catálisis.

Podemos definir como catálisis al proceso mediante el cual se incrementa la velocidad de una determinada reacción química debido al uso de un compuesto orgánico o inorgánico que se conoce como catalizador. El catalizador es capaz de llevar a cabo la reacción por una ruta alternativa cuya energía de activación es menor a la original, llegando a permitir la obtención de productos con altas selectividades y velocidades de reacción. Es importante remarcar, que el catalizador no debe modificarse durante la reacción química.

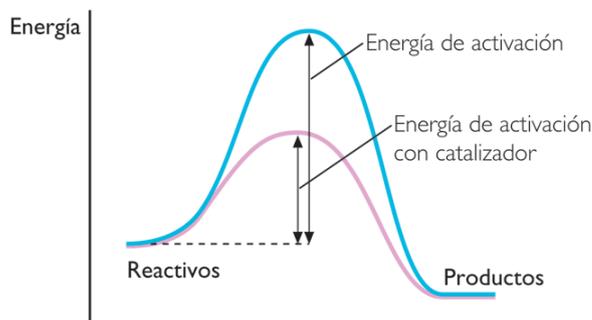


Figura 1: Comparación de energías de activación de un proceso sin catálisis y catalizado.

De esta forma, dentro de la catálisis es posible diferenciar entre dos grandes grupos, *catálisis homogénea* y *catálisis heterogénea*.

La catálisis homogénea es aquella en la que el catalizador está en el mismo estado físico que los reactivos y los productos, ya sea en fase líquida o gaseosa. Los catalizadores homogéneos tienen un contacto muy cercano con los reactivos, de forma que son capaces de interactuar fácilmente con ellos, acelerando fácilmente la reacción, por lo que son ampliamente utilizados en la industria química. Por otra parte, poseen una serie de desventajas, incluyendo una recuperación complicada y cara, una baja estabilidad térmica y una aplicación limitada, lo que conlleva a pérdidas de catalizador y por tanto, resulta un problema económico, ecológico y medioambiental. También, suelen emplearse catalizadores líquidos ácidos o básicos, lo que da lugar a problemas de corrosión en los reactores y, en el caso de que puedan evaporarse, problemas en seguridad del proceso.

Por otro lado, en la catálisis heterogénea, el catalizador está en estado sólido, mientras que los reactivos son líquidos o gaseosos. Al estar en diferente estado físico, el contacto entre catalizador y reactivos es más difícil, lo que da lugar a una actividad catalítica e incluso selectividad menor al caso de la catálisis homogénea, pero tienen una aplicación más amplia y a la vez, una serie de ventajas, entre las que se incluyen una recuperación fácil y barata del catalizador, y por tanto, menores pérdidas de catalizador, permitiendo que el catalizador pueda ser reutilizado fácilmente, dando lugar a un menor coste económico, a la vez que resultan más respetuosos con el medio ambiente¹.

1.2 – Óxido de propileno.

Los epóxidos, también conocidos como oxiranos, se caracterizan por tener un anillo oxiránico, un grupo altamente reactivo, y que puede abrirse fácilmente en las condiciones adecuadas para dar lugar a un gran número de posibles productos orgánicos. Este tipo de compuestos orgánicos son muy apreciados en la industria debido a que pueden ser utilizados para la síntesis de poliuretano, resinas de poliéster, surfactantes, aceites lubricantes...²

Teniendo en cuenta el uso de los diferentes epóxidos dentro de la industria química, los dos epóxidos más importantes serían el óxido de etileno y el óxido de propileno. El primero de ellos se puede obtener mediante oxidación directa del etileno en presencia de O₂ atmosférico empleando un catalizador de plata con buenas selectividades y conversiones³, pero los resultados al usar catalizadores de plata en la epoxidación directa de propileno con O₂ han sido modestos.⁴

Por este motivo, actualmente el óxido de propileno (PO) es obtenido industrialmente mediante dos vías, que suponen bien el empleo de clorhidrinas o bien el uso de hidroperóxidos orgánicos (Método Halcon)⁵, con una producción global alrededor de 7 millones de toneladas por año.

1.2.1 – Método de las clorhidrinas.

En este proceso, el propileno reacciona con la clorhidrina, dando lugar a 1-cloropropan-2-ol y 2-cloropropan-1-ol, a los que se añade Ca(OH)₂ para obtener PO, junto con cantidades estequiométricas de CaCl₂.

Aunque en este proceso se obtienen altas conversiones de propileno junto a altas selectividades para la formación de PO, el proceso emplea grandes cantidades de reactivos, que producen PO junto con grandes cantidades de productos no deseados y aguas residuales.

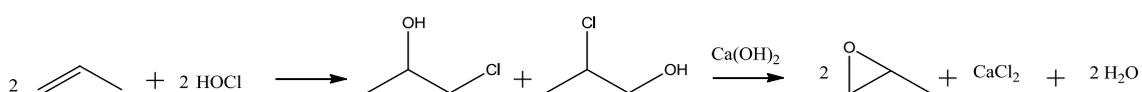


Figura 2: Obtención de PO a partir de clorhidrinas.

En concreto, por cada tonelada de propileno adicionada al sistema, se tienen que usar 1.4 toneladas de clorhidrina y 1 tonelada de Ca(OH)₂, generándose 2 toneladas de CaCl₂.

1.2.2 – Método Halcon.

En el proceso Halcon, se emplean los hidroperóxidos del tert-butilo o del etilbenceno como oxidantes. Dependiendo del hidroperóxido empleado, se obtiene un alcohol u otro junto al PO, que puede ser deshidratado para dar lugar a isobuteno o a estireno.

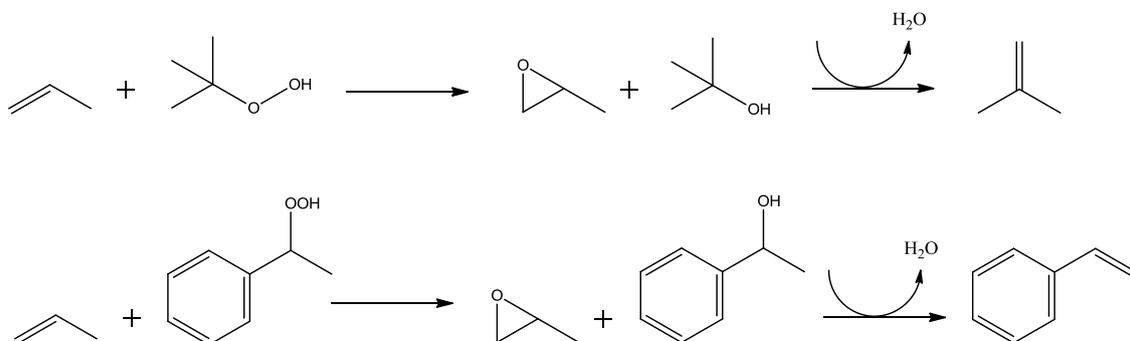


Figura 3: Obtención de PO a partir de hidroperóxidos orgánicos.

De esta manera, por cada tonelada de PO producido, se obtienen 2.1 toneladas de isobutileno o 2.4 toneladas de estireno.

Aunque es importante decir que tanto el isobutileno como el estireno son productos con valor industrial, su valor está afectado severamente por la situación del mercado, por lo que sería interesante obtener PO sin obtener también isobutileno y estireno.

1.3 – Materiales porosos: Zeolitas.

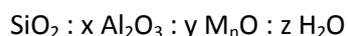
El empleo de materiales porosos se encuentra ampliamente extendido dado su elevado interés tecnológico en su uso como adsorbentes, catalizadores, o soportes de catalizadores, ya que su área superficial es muy superior a la de los sólidos no porosos, lo que facilita tanto los fenómenos de difusión de reactivos y productos como la accesibilidad a los posibles centros activos.

Con objeto de establecer una clasificación de los materiales porosos, la IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada) definió una división en función del tamaño de sus poros.⁶ Así, se definen como materiales microporosos a todos aquellos que tengan poros de diámetro inferior a 2 nm, mesoporosos a aquellos materiales con diámetros comprendidos entre 2 y 50 nm, y macroporosos a los que poseen un diámetro de poro superior a 50 nm.

Dentro de los materiales microporosos, las zeolitas son una de las familias de materiales más estudiadas, dadas sus múltiples aplicaciones y su alta versatilidad.

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos microporosos de la familia de los tectosilicatos, que presentan una distribución regular de poros, canales y cavidades de dimensiones moleculares, capaces de albergar moléculas de tamaño pequeño. Estos canales y cavidades se forman

debido a la geometría de las redes tridimensionales de tetraedros de silicio [SiO₄] y aluminio [AlO₄], principalmente, que comparten los vértices a través de átomos de oxígeno. Estos tetraedros pueden ordenarse de muy diversas formas, constituyendo zeolitas de diferentes estructuras, siendo su fórmula general:



Donde m puede representar distintos cationes, como alcalinos, alcalinotérreos, amonio, tetraalquilamonios o protones, dado que la presencia de los átomos de aluminio en la red provoca un defecto de carga positiva en la misma, y resulta necesaria la presencia de contraiones de carga positiva para compensarla. En ocasiones, es posible obtener estos mismos materiales en ausencia de aluminio, o con otros elementos en la composición de su estructura; en este caso, los materiales obtenidos no podrían considerarse intrínsecamente como zeolitas aunque, por analogía, en la práctica suelen denominarse también con este nombre.

Las zeolitas presentan una serie de canales y cavidades en su interior, que varían de una a otra estructura tanto en su tamaño como en su direccionalidad.⁷ Atendiendo a este último factor los sistemas pueden ser mono-, bi- o tridireccionales, con los canales interconectados o no entre sí, y siendo estos canales rectilíneos o no. Por otra parte, el tamaño de los canales suele describirse indicando el número de tetraedros que los definen. Este número es muy variable, y aunque puede oscilar entre 3 y 20 tetraedros, sólo se consideran como canales realmente a aquellos constituidos por 8 o más tetraedros, ya que son los que permiten la difusión de moléculas a través suyo, siendo los más habituales los de 8, 10 o 12 miembros. Generalmente, a las zeolitas con canales delimitados por 8 tetraedros se les denomina de poro pequeño; a las de 10, de poro mediano; a las de 12, de poro grande; y a las de más de 12, de poro extragrande.

Aunque estos materiales microporosos se encuentran presentes en la naturaleza, también pueden ser sintetizados, y actualmente se conocen hasta 130 estructuras diferentes, a las que se ha asignado un código propio, y que pueden estar formadas de otros átomos aparte de silicio, aluminio y oxígeno.

Además, estos materiales tienen extensas aplicaciones en diferentes campos, especialmente relacionados con la industria química, como son la catálisis, el intercambio iónico y la separación de gases.

En cuanto a su aplicación como *intercambiadores iónicos*, cada átomo de aluminio de la estructura posee un catión de compensación, con gran movilidad a través de los sistemas de canales, y que puede ser fácilmente intercambiado por otros cationes presentes en el medio. La capacidad de intercambio viene definida por la relación aluminio/silicio, que puede alcanzar un valor máximo de 1 de acuerdo con la regla de Lowenstein, según la cual no pueden encontrarse dos tetraedros de [AlO₄] contiguos compartiendo un vértice debido a la elevada densidad de carga negativa que se generaría sobre el átomo de oxígeno que ocupe dicha posición. De este modo la zeolita A, con átomos de sodio compensando la carga del aluminio, se emplea generalmente en la composición de detergentes con el objeto de eliminar los cationes de calcio y magnesio responsables de la dureza del agua, sustituyendo a los polifosfatos empleados anteriormente y responsables de graves efectos contaminantes por eutrofización de las aguas. También, se han empleado zeolitas para eliminar cationes amonio

en aguas residuales industriales⁸, así como para recuperar iones radioactivos de las aguas residuales de plantas nucleares.⁹

Referido a su aplicación como adsorbentes, se debe a su elevada área superficial específica y a sus propiedades hidrofílicas/hidrofóbicas derivadas de su composición química y el grado de defectos del material, que permitirán retener selectivamente una alta cantidad de moléculas dependiendo de su polaridad.⁹ Asimismo, su sistema de canales de tamaño uniforme, que permiten selectivamente el paso sólo de moléculas de tamaños adecuados a los mismos, les confiere propiedades de tamiz molecular, lo que permite la separación o la adsorción selectiva de moléculas en función de su tamaño y forma. Gracias a todo ello, las zeolitas se emplean habitualmente como desecantes para eliminar agua de disolventes orgánicos y de corrientes gaseosas, así como para la separación de mezclas de hidrocarburos lineales y ramificados y para eliminar el dióxido de carbono y compuestos sulfurados de corrientes gaseosas así como contaminantes en humos industriales o de automoción.^{8,9}

En cuanto a su aplicación en *catálisis*, las zeolitas tienen la habilidad de actuar como catalizadores heterogéneos, donde las reacciones químicas ocurren en las cavidades internas. Un tipo importante de catalizadores zeolíticos son aquellos que tienen centros ácidos, tanto naturales como intercambiados, y que permiten el uso de las zeolitas como catalizadores ácidos en diversas reacciones químicas industriales, incluyendo el craqueo catalítico (FCC)¹⁰, la isomerización de alcanos para la obtención de alcanos ramificados que se emplean en la producción de gasolina¹¹, etc. Además, las zeolitas también pueden ser utilizadas como catalizadores de oxidación-reducción (REDOX), sobre todo tras la introducción de un metal en la estructura del catalizador.¹² Por otro lado, la forma y el tamaño de los poros proporciona un control en la selectividad, debido a que se pueden preparar zeolitas que tengan el tamaño de poro exacto que se desee para que los centros activos solo sean accesibles a moléculas de un tamaño determinado. Más aún, las zeolitas exhiben una buena resistencia mecánica, una alta estabilidad térmica y una buena resistencia a la corrosión química, lo que permite su uso en condiciones de reacción “duras”, en las que no se pueden usar catalizadores homogéneos, y que también permiten su regeneración por calcinación.

En general, el uso de las zeolitas suele tener un objetivo medioambiental, ya sea en su aplicación para la reducción de residuos tóxicos o en su uso para ahorrar energía. También, permiten llevar a cabo procesos químicos en menos pasos de síntesis, reduciendo el uso de ácidos corrosivos y catalizadores REDOX.

La sustitución de silicio por algunos elementos de transición, especialmente titanio, vanadio o cromo, permite utilizar las zeolitas como catalizadores en procesos REDOX. En este sentido, el primer catalizador zeolítico conteniendo titanio en su estructura y que fuera activo en reacciones de oxidación fue la titanio silicalita, más conocida como TS-1. Fue descubierta por Taramasso y col. y es un catalizador especialmente diseñado para realizar oxidaciones con peróxido de hidrógeno (H₂O₂). Los investigadores descubrieron que mientras que el Ti en estructura anatasa (Ti en forma octaédrica) no era activo en reacciones de oxidación, el Ti tetraédrico insertado en la estructura, era capaz de llevar a cabo epoxidaciones en condiciones suaves usando H₂O₂ diluida como oxidante obteniendo una excelente selectividad a óxido de propileno.¹³

Desde el descubrimiento de la TS-1, se ha usado como catalizador en varias reacciones químicas industriales, y ha abierto nuevas vías para eliminar los problemas asociados a la generación de residuos debidos a productos secundarios de reacción.

La TS-1 es un material cristalino zeolítico que contiene Ti y Si tetraédricos (TiO_4 y SiO_4) ordenados con una estructura tipo MFI, con una estructura tridimensional y un sistema de canales de 5.1-5.6 Å que constituyen los microporos zeolíticos del material. También, es posible observar la existencia de 12 posiciones tetraédricas independientes en la red zeolítica, en las que deben de situarse preferiblemente los centros activos de Ti.

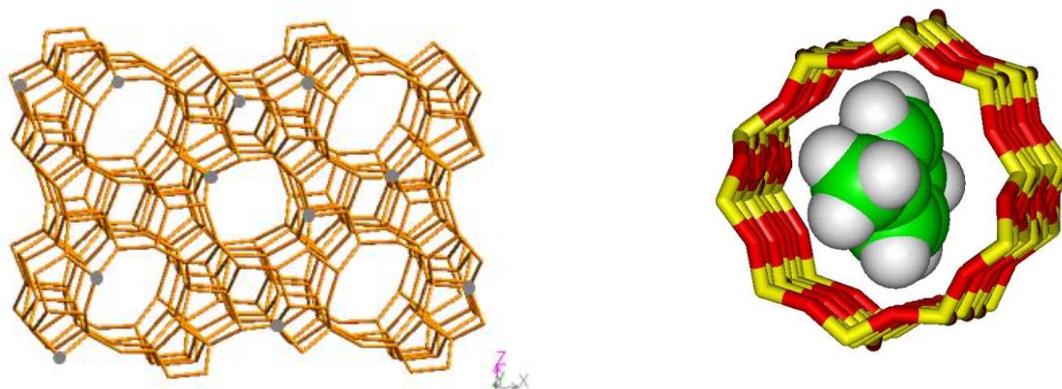


Figura 4: Estructura de TS-1 (MFI [101]). Representación del p-Xileno en una estructura MFI.

La presencia de Ti en la TS-1 puede ser observada fácilmente por la banda característica a 960 cm^{-1} en espectroscopia infrarroja (IR), que se considera la “huella dactilar” de los átomos tetraédricos de Ti en la red estructural. También, es posible observar la presencia de Ti tetraédrico en UV-Vis, con la aparición de una banda a aproximadamente 200 nm, y en el caso de la existencia de Ti octaédrico (anatasa), es posible observarlo a aproximadamente 330 nm. En la siguiente figura se puede observar la diferencia entre un catalizador en el que todo el Ti está en forma tetraédrica y otro en el que parte del Ti está en forma octaédrica.

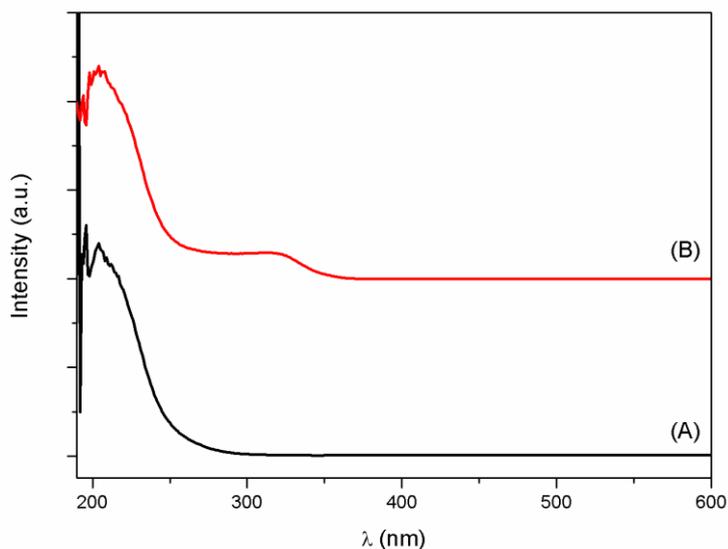


Figura 5: Espectroscopía de UV. (A) TS-1 con todo el Ti tetraédrico. (B) TS-1 con parte del Ti octaédrico.

Durante el presente trabajo se han estudiado diversas metodologías para la obtención de TS-1 y su aplicación en la producción de óxido de propileno, empleando H_2O_2 externa o generada *in-situ* durante el proceso de reacción.

1.4 – Producción industrial de H_2O_2 :

El H_2O_2 se obtiene industrialmente a partir de la antraquinona o derivados. Para ello, se hidrogena catalíticamente sobre catalizadores de Ni o Pd a 30 - 35°C a antrahidroquinona, que se autooxida de nuevo a antraquinona, con formación de H_2O_2 .¹⁴

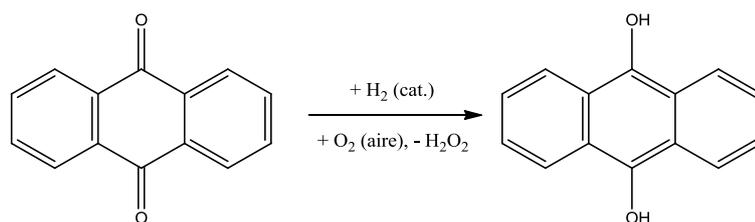


Figura 6: Ciclo de transformación catalítica antraquinona-antrahidroquinona

En concreto, la reacción ocurre en 4 pasos:

1) Hidrogenación.

Una alquil-hidroquinona se disuelve en una mezcla de dos disolventes, apolar y polar. La alquil-hidroquinona se hidrogena en presencia de un catalizador de Pd soportado sobre alúmina a 45°C. Durante la hidrogenación se generan tanto la alquil-antrahidroquinona como la tetrahidroalquil-antrahidroquinona, aunque se prefiere la formación de ésta última, ya que puede ser hidrogenada más fácilmente.

Durante éste paso es importante controlar bien la reacción para evitar la sobre-hidrogenación de los anillos de la antraquinona.

2) Filtración.

La disolución es entonces filtrada para eliminar cualquier traza de catalizador, debido a que su presencia puede descomponer el H_2O_2 que se genera después.

3) Oxidación:

La antrahidroquinona se oxida mediante la adición de aire, dando lugar a la formación de H_2O_2 , sin necesidad de emplear un catalizador.

4) Extracción del H₂O₂.

El H₂O₂ se separa de la antraquinona y se purifica. A continuación se adicionan estabilizantes para evitar la descomposición del H₂O₂.

1.5 – Proceso HPPO:

Como ya hemos comentado, la epoxidación de propileno puede llevarse a cabo con H₂O₂ empleando TS-1 como catalizador, con altas selectividades (>95%), y teóricamente sólo produce H₂O como subproducto. Por ello, ha sido una reacción profundamente estudiada como alternativa al proceso comercial de obtención del PO, pero su uso industrial ha sido obstaculizado por problemas asociados a la producción de H₂O₂ por el método de la hidroquinona: costes de producción, inversión en equipamiento y transporte del H₂O₂ a la planta de producción de PO.

Como alternativa a estos problemas derivados del método de producción del H₂O₂ se planteó la opción del proceso HPPO en el que se combinan dos reactores catalíticos, uno para la producción del oxidante, y otro para la reacción de epoxidación.

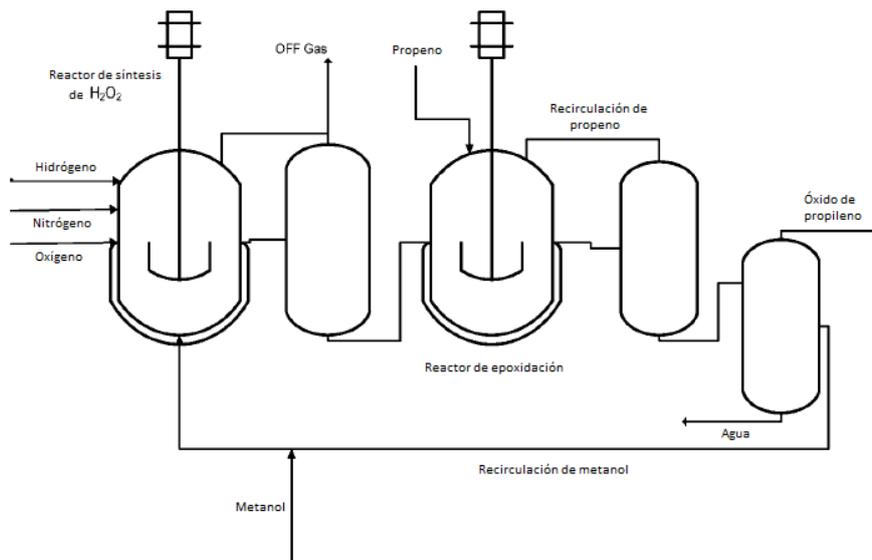


Figura 7: Diagrama de flujo del proceso HPPO.

En el primer reactor, H₂ y O₂ reaccionan en presencia de un catalizador de Pd soportado sobre una resina de intercambio iónico funcionalizada con grupos sulfónicos para dar lugar al H₂O₂¹⁵.

En el segundo reactor, se utiliza éste oxidante para generar PO a partir de propileno en presencia de un catalizador de Ti soportado sobre sílice.

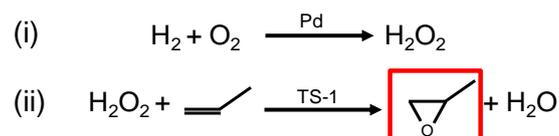


Figura 8: Pasos elementales en la síntesis de PO a partir de H₂O₂ generada durante el proceso de reacción, en un paso previo.

Aunque las dos reacciones son altamente selectivas, las diferentes condiciones de reacción y la naturaleza ácida del catalizador para la síntesis de H₂O₂ no permiten llevar a cabo la reacción en un solo reactor. La presencia de grupos sulfónicos en el catalizador de Pd es necesaria para aumentar la selectividad en la reacción de formación de H₂O₂, pero ésta acidez es contraproducente en la síntesis de PO, ya que podría dar lugar a reacciones de apertura de epóxido, dando lugar a un descenso en la selectividad.

Teniendo en cuenta esto, sería deseable generar PO a partir de H₂O₂ generada *in-situ* en un solo reactor. Este tipo de reacciones se conocen como reacciones cascada o reacciones *one-pot*, y pueden aumentar la eficiencia de una reacción química, ya que se evitan procesos de separación y purificación de productos intermedios, de manera que el proceso puede darse en menor tiempo a la vez que se incrementa el rendimiento.

1.6 – Producción de H₂O₂ con nanopartículas metálicas.

Con el descubrimiento de Haruta y col. de materiales bi-funcionales formados por nanopartículas (NPs) de oro soportadas sobre titania y de sus posibilidades catalíticas, se abrió un nuevo camino para la producción de PO¹⁶. Éstos materiales permitían tanto la generación de H₂O₂ a partir de H₂ y O₂ como su empleo en la epoxidación de propileno, permitiendo llevar a cabo las dos reacciones en un solo reactor y empleando un solo catalizador.

Aunque estos catalizadores de oro eran altamente selectivos (>99%) en la formación de PO, el tamaño de las NPs tenía que ser altamente controlado. Actualmente, está generalmente aceptado que las NPs de oro soportadas sobre TiO₂ menores de 2 nm dan lugar a la generación de propano, y mayores de 5 nm dan lugar mayoritariamente a la formación de CO₂, por lo que el tamaño de las NPs tiene que estar centrado entre 2-5 nm^{17,18}. Además, aunque este tipo de catalizadores son altamente selectivos a PO, sufren una rápida desactivación, siendo su estabilidad demasiado baja para ser usados a mayor escala¹⁹.

A pesar de que los resultados no eran los idóneos, se había conseguido preparar un catalizador bi-funcional capaz de llevar a cabo tanto la reacción de formación de H₂O₂ como la oxidación del propileno a PO. De esta manera, durante los últimos años se han preparado diferentes catalizadores de TS-1 dopados con diferentes metales que pueden llevar a cabo las dos reacciones en un solo paso.

Por ejemplo, Hoelderich y col. reportaron el uso de catalizadores bi-funcionales Pd@TS-1 en condiciones batch, llegando a conversiones de un 20% y selectividades del 70%. También estudiaron el uso de diferentes promotores, como Au, Ir o Pt, concluyendo que los mejores resultados se obtenían cuando los catalizadores de Pd@TS-1 se dopaban con pequeñas

cantidades de Pt²⁰. Baiker y col. también probaron catalizadores Pd(Pt)@TS-1 en un reactor tubular, consiguiendo rendimientos similares, pero los catalizadores mostraban una marcada desactivación y cambios en la distribución de productos con el tiempo, seguramente por la formación de ácido fórmico a partir del metanol, lo que catalizaría la formación de diferentes sub-productos²¹.

Sin embargo, los bajos rendimientos obtenidos para la epoxidación de propileno con H₂O₂ generada *in-situ*, junto con las dificultad de trabajar con mezclas de oxígeno y hidrógeno que pueden llegar a resultar explosivas, hacen improbable la aplicación industrial de este proceso catalítico, haciendo necesaria la búsqueda de alternativas.

1.7 – CO₂ supercrítico en la producción de PO.

Actualmente, el uso de CO₂ supercrítico (scCO₂) como disolvente de diferentes reacciones está recibiendo una atención considerable debido a sus numerosas ventajas, incluyendo su alta inactividad, bajo precio, la eliminación de limitaciones de transferencia de masa y su alto poder solubilizante²². En el caso de la producción de PO, la presencia de CO₂ podría proporcionar un medio de reacción capaz de solubilizar altas cantidades de gases, siendo posible trabajar en un medio no inflamable y seguro en el que solubilizar oxígeno, hidrógeno y propileno para generar PO²³. Además, las propiedades del scCO₂ en la región cerca del punto crítico (Tr = 1.0 – 1.1 y Pr = 1 – 2) es especialmente interesante, ya que el sistema de una sola fase tiene una densidad que mejora su poder solubilizante, la difusividad de los solutos es mayor que en líquidos y su viscosidad es menor, mejorando la transferencia de masa; lo que permite que los reactantes alcancen más fácilmente el centro activo del catalizador.²⁴

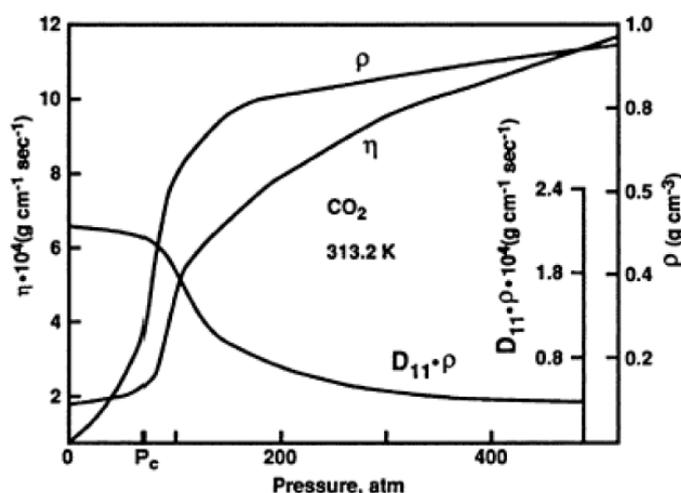


Figura 9: Variación de la densidad, viscosidad y el coeficiente difusión en función de la presión.

De esta forma, Wu y col. demostraron que el uso de scCO₂ en la epoxidación de propileno con H₂O₂ añadida mejoraba la eficiencia del oxidante, y por tanto, se alcanzaban mayores rendimientos.²⁵ Por otra parte, el uso de scCO₂ también ha sido reportado por Beckman y col. para la síntesis de PO a partir de H₂O₂ generada *in-situ*. En esta investigación, se mostró que la

adición de pequeñas cantidades de co-solventes junto con el scCO_2 mejoraban tanto la selectividad a PO como la conversión del propileno, empleando un catalizador bi-funcional Pd/Pt@TS-1. También, se estudió el efecto de la adición de un inhibidor de acidez, que ayudaba a neutralizar la superficie ácida del catalizador, eliminando las reacciones secundarias, concretamente la formación de propano, la hidrólisis del PO y la reacción entre PO y metanol para dar productos de apertura de epóxido.^{26,27} Teniendo en cuenta estos resultados, sería interesante estudiar en detalle otros aspectos de la reacción, estudiando el empleo de scCO_2 como disolvente analizando su influencia en la formación del PO y su efecto en la reactividad del catalizador heterogéneo que toma parte en esta reacción.

2. OBJETIVOS

Los objetivos del presente trabajo son la síntesis y el estudio de catalizadores bifuncionales constituidos por nanopartículas depositadas sobre TS-1 y su optimización como catalizador en procesos de oxidación selectiva de propileno empleando H_2O_2 generada *in-situ* a partir de H_2 y O_2 .

También, se pretenden estudiar las mejores condiciones de síntesis de estos materiales con el fin de obtener unas propiedades estructurales y texturales óptimas, que permitan llevar a cabo este proceso con un elevado rendimiento.

Estas propiedades serán empleadas en el desarrollo de un proceso de producción de PO con H_2O_2 generada *in-situ* en condiciones supercríticas. Para ello, se estudiarán y optimizarán las condiciones de reacción, incluyendo el empleo de CO_2 supercrítico como disolvente.

3. EXPERIMENTAL

3.1 – Preparación de los catalizadores:

3.1.1 – Síntesis de TS-1 nanocristalina.

La síntesis de este catalizador ha sido llevada a cabo utilizando diversas metodologías descritas en bibliografía, con el fin de obtener el mejor catalizador posible para ser luego empleado como soporte del catalizador bifuncional.

3.1.1.1. Síntesis de Taramasso.

En el primer caso, la síntesis fue llevada a cabo siguiendo el procedimiento experimental descrito en la patente original.¹³ En concreto, 10 g de tetraetil ortosilicato (TEOS, Aldrich) se mezclan con 0.156 g de tetraetil ortotitanato (TEOTi, Aldrich) a 35°C y en agitación vigorosa. A continuación, se adicionan 10.44 g de hidróxido de tetrapropilamonio (TPA-OH 40% p/p en agua, Alfa Aesar) lentamente y en agitación, para prevenir la hidrólisis. Entonces, la mezcla se mantiene en agitación hasta evaporar la cantidad necesaria de etanol que se forma por la hidrólisis de las fuentes de silicio y de titanio (9.084 g de etanol). Por último, se añade agua hasta restaurar el volumen inicial, siendo las relaciones:



Una vez preparado el gel de síntesis, se introduce en autoclaves recubiertos de teflón y se calienta a 175°C durante 48h a presión autógena, en condiciones dinámicas. Tras ese tiempo, el sólido blanco obtenido se filtra, se lava con agua destilada y se seca a 100°C durante la noche. La calcinación se lleva a cabo en una mufla, en flujo de aire, a 550°C durante 3h.

3.1.1.2. Síntesis de van der Pol.

La síntesis se llevó a cabo siguiendo el procedimiento experimental descrito previamente.²⁸ Para ello, 10 g de TEOS se mezclan con 0.2 g de isopropóxido de titanio ($\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$, Aldrich). La mezcla se calienta a 35°C y se mantiene en agitación durante 30 min. A continuación, la mezcla se enfría en un baño de hielo y se prepara la disolución de TPA-OH. Para ello, 4.78 g de TPA-OH 40% p/p se disuelven en 57.96 g de H₂O, y esta disolución se enfría en un baño de hielo, añadiéndose gota a gota y en agitación a la anterior mezcla, que se mantiene en el baño de hielo. A continuación, el gel de síntesis resultante se calienta a 80°C durante 4, tiempo durante el cual se añaden pequeñas cantidades de agua, para evitar que se solidifique. En este tiempo se evaporan etanol e isopropanol, que se han formado por la hidrólisis de las fuentes de titanio y silicio. Al final, se añade agua hasta recuperar el peso deseado. El gel de síntesis se introduce en autoclaves recubiertos de teflón y se calienta a 175°C durante 48h a presión autógena, en condiciones estáticas. Tras ese tiempo, el sólido blanco obtenido se filtra, se lava con agua destilada y se seca a 100°C durante la noche. La calcinación se lleva a cabo en una mufla, en flujo de aire, a 550°C durante 3h.

3.1.1.3. Síntesis de Song.

La síntesis se lleva a cabo a partir del procedimiento experimental descrito en bibliografía.²⁹ El objetivo de la síntesis era la preparación de cristales de TS-1 pequeños con altos contenidos de Ti. Para ello, 0.28 g de tetrabutil ortotitanato (TBOT, Aldrich) se añadieron lentamente y en agitación a 10 g de TEOS. A continuación, se añaden lentamente y en agitación vigorosa 21.96

g de TPA-OH 20% p/p (Aldrich) y el gel se calienta a 65°C durante 3h para evaporar los alcoholes producidos a partir de las fuentes de sílice y titanio. Tras 3h en agitación, se añaden 60 ml de H₂O, siendo las relaciones:



El gel de síntesis obtenido se introduce en autoclaves recubiertos de teflón y se calienta a 175°C durante 96h a presión autógena, en condiciones dinámicas. Tras ese tiempo, el sólido blanco obtenido se centrifuga, se lava con agua destilada y se seca a 100°C durante la noche. La calcinación se lleva a cabo en una mufla, en flujo de aire, a 550°C durante 6h.

3.1.1.4. Síntesis de Kulkarni (Síntesis micelar).

La preparación de los nanocristales de TS-1 se llevó a cabo mediante la combinación de metodologías micelares e hidrotermales, tal como se ha publicado previamente.³⁰ En concreto, 1.0 g de monolaurato de polioxietilensorbitán (Tween 20, Aldrich) se disuelve en 18 g de agua destilada. A continuación, se añaden en agitación 7.68 g de TPA-OH 40% p/p, seguido por la adición de 18 g de TEOS. Después de 1h, se añaden, gota a gota y en agitación vigorosa, 0.904 g de tetra n-butil titanato (TNBT, Aldrich), que se han disuelto previamente en 4.56 g de isopropanol (IPA, LC-MS Chromasolv, Aldrich). Después de 1h en agitación vigorosa, el gel de síntesis se introduce en autoclaves recubiertos de teflón y se calienta a 160°C durante 18h a presión autógena, en condiciones estáticas. Tras ese tiempo, el sólido blanco obtenido se recupera por centrifugación, se lava con agua destilada y se seca a 100°C durante la noche. La calcinación se lleva a cabo en una mufla, en flujo de aire, a 550°C durante 3h.

3.1.2 – Deposición de nanopartículas metálicas.

Los catalizadores de Pd(Pt)@TS-1 fueron preparados empleando la metodología descrita por Hancu y col.³¹ Específicamente, 1.0 g de TS-1 calcinada se añade a un matraz de fondo redondo en el que se han introducido 5 g de agua desionizada, en presencia de un imán. La suspensión se calienta a 80°C en agitación vigorosa y se añaden las cantidades requeridas (según catalizador deseado) de una disolución 15% en peso de [Pd(NH₃)₄](NO₃)₂ (Strem Chemicals) y de [Pt(NH₃)₄]Cl₂ (Aldrich). La mezcla se mantiene en agitación y a 80°C durante 24h, y el sólido obtenido se filtra y lava con agua desionizada y se seca a 60°C durante la noche. Después, se calcina a 150°C durante 4h y se reduce en flujo de H₂ a temperatura ambiente durante 4h. La metodología para la preparación del catalizador de Pd@TS-1 es la misma, solo que no se añade el complejo de Pt.

Los catalizadores empleados durante este estudio se definen como PdXX@TS-1, siendo XX indicativo de la cantidad de Pd, en porcentaje en peso, soportado en la TS-1. De esta forma, 02, 04, 05 y 10 corresponden a 0.2%, 0.4%, 0.5% y 1.0% en peso, respectivamente. Cuando el promotor de Pt también está presente en la matriz inorgánica, el catalizador se define como PdXX(Pt)@TS-1, y el contenido de Pt añadido corresponde aproximadamente a un 10% en peso del Pd presente.

3.2 – Caracterización de los catalizadores:

Los difractogramas de RX se han llevado a cabo en un difractómetro Philips X'PERT, que está equipado con un detector proporcional y un monocromador de grafito secundario. Los resultados se han recopilado en la región angular $2^\circ \leq 2\theta \leq 10^\circ$, con un tiempo de acumulación de 20 s/paso ($0.02^\circ 2\theta$) y radiación Cu K α ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$).

Los contenidos de C, N y H se determinaron en un analizador elemental Carlo Erba 1106, mientras que los contenidos de Pd y Pt fueron obtenidos mediante espectroscopía de absorción atómica (Spectra AA 10 Plus, Varian).

Para llevar a cabo las medidas de UV se empleó un espectrómetro Cary 5 equipado con un accesorio de reflectancia difusa.

Los análisis volumétricos se llevaron a cabo por medio de isotermas de adsorción de nitrógeno a 77K con un equipo Micromeritics ASAP2010. Antes de llevar a cabo las mediciones, las muestras fueron desgaseadas durante 12h a 100°C. El área superficial específica BET³² fue calculada a partir de los datos de adsorción de nitrógeno en el rango de presiones relativas de 0.04 a 0.2. El volumen total de poro³³ se calculó a partir del N₂ adsorbido a la presión relativa de ~ 0.99 . El área superficial externa y el volumen de microporo se estimaron con el método t-plot en el rango de t de 3.5 a 5. El diámetro de poro y la distribución de tamaño de poro se obtuvieron siguiendo el método de Barret-Joyner-Halenda (BJH)³⁴ en la parte de adsorción de las isotermas.

Las medidas de caracterización por microscopía electrónica de barrido y de transmisión (SEM y TEM) se llevaron a cabo en microscopios JEOL6300 y Philips CM10 (100kV) respectivamente. Antes de llevar a cabo la caracterización por TEM, las muestras se prepararon suspendiendo el sólido en agua, ultrasonizando durante 30 min y poniendo una gota de la suspensión en una gradilla de cobre recubierta con carbono (300 mesh).

3.3 – Tests Catalíticos:

Los experimentos para la epoxidación de 1-hexeno empleando H₂O₂ se llevan a cabo en reactores de vidrio cerrados de fondo cónico de 3 ml de capacidad, en el que la agitación se lleva a cabo con un agitador magnético de teflón con forma específica para la correcta agitación. Cantidades conocidas de los reactivos son añadidas al reactor, en concreto, 10 mg de catalizador, 1.2 g de disolvente (normalmente metanol), 0.140 g de 1-hexeno (1.6 mmol) y por último, 40 mg de H₂O₂ 35% p/p (0.4 mmol, disolución en agua, Aldrich), y la mezcla se calienta a 55°C, a presión ambiente. La reacción se lleva a cabo durante 7h, tomando muestras periódicamente y analizándolas por cromatografía de gases con un equipo Fisons GC8000 que utiliza un detector de ionización de llama (FID) y una columna HP5 de 30 m, 0.25 mm ID y 0.25 μm df.

Los experimentos para la epoxidación de propileno empleando H₂O₂ externa como oxidante se llevan a cabo en el mismo sistema que para la epoxidación de 1-hexeno. Cantidades conocidas de reactivos son añadidas al reactor, en concreto, 2 mg de catalizador, 1.2 g de disolvente (metanol), 0.38 g de propileno (9 mmol) y por último, 40 mg de H₂O₂ 35% p/p (0.4 mmol), calentándose la mezcla a 55°C, y llevándose la reacción a cabo a 14 bar. La reacción se lleva a

cabo durante 7h, tomando muestras periódicamente y analizándolas por cromatografía de gases con un equipo Fisons GC8000 que utiliza un detector de ionización de llama (FID) y una columna de 60 m, 0.25 mm ID y 0.25 μm df.

Los experimentos para la síntesis directa de PO a partir de H_2O_2 generada *in-situ* se llevan a cabo en un autoclave de acero inoxidable recubierto de teflón de 15 ml, en el que la agitación se lleva a cabo con un agitador magnético. Cantidades conocidas de catalizador (15 mg), inhibidor de acidez (acetato amónico) y co-solventes son añadidas al reactor, seguido por la adición de propileno (2 mmol) y CO_2 . Entonces, cantidades conocidas de oxígeno y finalmente hidrógeno se añaden al reactor, el cual fue calentado hasta alcanzar la temperatura deseada. La reacción se lleva a cabo durante 5h, a no ser que se diga lo contrario. Tras ese tiempo, el reactor se enfría empleando una mezcla de acetona y hielo, y la presión se libera lentamente, recuperando los gases en una bolsa de muestreo de gases inerte. Al final de la reacción, los compuestos que permanecen en el interior del reactor son recuperados con 3-pentanona, evitando el empleo de metanol, que puede dar lugar a productos de apertura de epóxido, o acetona, que es un posible producto de la reacción. Las cantidades de PO, acetona, propanal, acroleína, isopropanol, 1-metoxi-2-propanol (MP1), 2-metoxi-1-propanol (MP2), propilenglicol (PG) y carbonato de propileno se analizaron empleando un cromatógrafo de gases Fisons GC8000 que utiliza un detector de ionización de llama (FID) y una columna de 60 m, 0.25 mm ID y 0.25 μm df. Las cantidades de propano, propileno sin reaccionar, oxígeno e hidrógeno se analizan empleando un cromatógrafo de gases Bruker 450-GC, que trabaja con dos canales independientes. El primero de ellos emplea un detector de conductividad térmica (TCD) y tres columnas: Hayesep N, Hayesep Q y molsieve 13X, empleando argón como gas portador. El segundo emplea dos detectores FID y tres columnas diferentes: una columna CP-Wax (1 m y 0.32 mm ID), una CP-Porabond Q (25 m y 0.32 mm ID) y otra CP-Wax (5 m y 0.32 mm ID).

Debido a la larga lista de posibles productos secundarios que han sido reportados en bibliografía, todos los productos han sido calibrados empleando mezclas de composición conocida. Todos los productos de la fase líquida han sido identificados por GC-MS y por GC con muestras comerciales.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 – Caracterización de los catalizadores:

Durante este estudio se ha llevado a cabo una comparación entre distintas metodologías para la obtención de TS-1 nanocrystalina. Los catalizadores obtenidos se han caracterizado con diversas técnicas y se ha seleccionado la metodología que permite la síntesis de un catalizador basado en TS-1 que sea altamente activo y selectivo, y cuyo método de síntesis haya resultado reproducible, permitiendo obtener resultados catalíticos lo más reproducibles posible. Diversas propiedades de los catalizadores sintetizados están resumidas en la Tabla 1.

Tabla 1. Análisis químico y propiedades texturales de las diferentes muestras de TS-1.

Muestra	Ti (%wt)	Tamaño cristal ^a	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	S _{MICRO} ^b (m ² g ⁻¹)	V _{TOT} (cm ³ g ⁻¹)	V _{MICRO} (cm ³ g ⁻¹)
MT1 ^c	0.196	120x100	489	326	0.288	0.160
MT2 ^c	1.236	300x200	393	269	0.271	0.131
MT3 ^c	1.786	270x210	386	252	0.298	0.123
MT4 ^c	0.583	185x165	416	284	0.276	0.139
MvdP1 ^d	1.843	500x400	403	277	0.260	0.135
MS1 ^e	1.373	450x250	358	172	0.269	0.083
MK1 ^f	1.992	650x550	416	271	0.298	0.132

^a Medido por microscopía electrónica de transmisión (TEM). Tamaño medio de la muestra, en nm ^b A partir de las curvas de *t*-plot. ^c Muestra sintetizada por el método de Taramasso. ^d Método de van der Pol. ^e Método de Song. ^f Método de Kulkarni

La preparación de los nanocristales de TS-1 se ha llevado a cabo en todas las metodologías mediante rutas hidrotermales, y en el último catalizador, se siguió la metodología desarrollada por Kulkarni et al, en la que se combinan rutas tanto hidrotermales como micelares, en presencia de surfactantes que facilitan la formación de cristales durante el proceso de síntesis.³⁰ En el caso del catalizador preparado con el método de Taramasso con solo un 0.196% wt en Ti, fue preparado en condiciones de síntesis más suaves (18h a 100°C), con el fin de obtener tamaños de cristal menores. Como efecto secundario, se ha observado que el catalizador preparado en condiciones más suaves no ha sido capaz de incorporar todo el titanio presente en el gel. Una vez preparados los materiales, se han estudiado mediante difracción de RX, confirmándose que su estructura corresponde a la zeolita titanio silicalita (TS-1), mostrando las bandas de difracción características de los materiales del tipo MFI (Figura 10).

La presencia de un medio alcalino durante la síntesis del gel favorece la formación de pequeños núcleos cargados rodeados de moléculas de surfactante, lo que ha evitado el crecimiento del cristal. De esta forma, se han preparado nanocristales de TS-1 con tamaños comprendidos entre 100 y 600nm, dependiendo de la metodología empleada para su síntesis. También, estos catalizadores contienen titanio en diversas proporciones, desde bajas cantidades de titanio hasta altas cantidades de titanio (desde Si/Ti=345, ~0.38% wt, hasta Si/Ti=35, ~2.0% wt), en el que todo el titanio debe estar tetraédricamente coordinado en la estructura de la zeolita. Esto es importante ya que está generalmente aceptado que cuando se incorporan altas cantidades de titanio en zeolitas, se puede observar la presencia de especies

de titanio de coordinación octaédrica, que no son activas en reacciones de epoxidación.^{35,36} El análisis por UV y la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) confirmaron por una parte el estado de coordinación del titanio, y por la otra, la distribución de tamaños de los cristales de TS-1, como se muestra en la Figura 11. Las propiedades texturales obtenidas a partir de las isothermas de adsorción de nitrógeno mostraron que todos los catalizadores nanocristalinos de TS-1 eran microporosos exhibiendo isothermas de tipo I características de las zeolitas convencionales 3D (Tabla 1).

En la Figura 12 se puede observar la morfología de los catalizadores de TS-1 preparados por varias metodologías distintas. Es posible observar que aunque los tres primeros catalizadores están preparados con la misma metodología, su morfología no es exactamente igual. Mientras que (b) y (c) son cristales de morfología y estructura bien definida, el catalizador con menor contenido en titanio, (a) parece estar formado por aglomeración de cristales más pequeños. Lo mismo se observa en los catalizadores (d) y (f), que parecen estar formados por aglomeración de diferentes cristales más pequeños, aunque la distribución de tamaños es altamente homogénea. En el caso del catalizador (e), se observa la unión de diferentes cristales entre ellos, formando una estructura mayor.

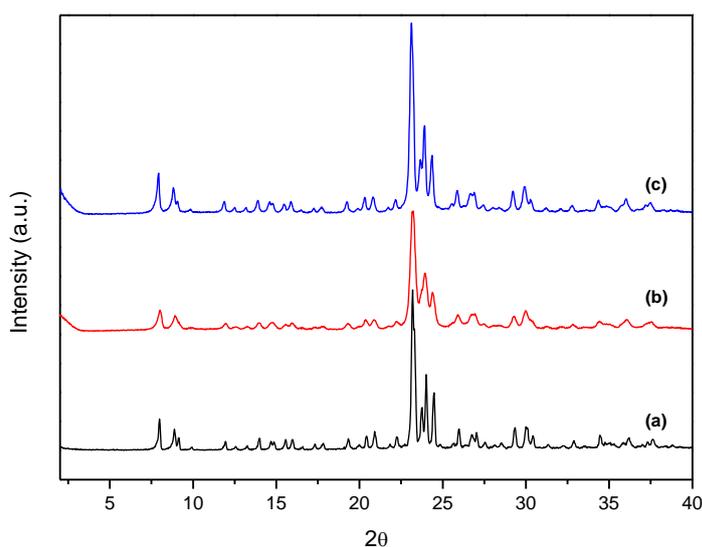


Figura 10. Patrones de XRD de (a) Zeolita tipo MFI pura sílice, (b) TS-1 tras síntesis y (c) TS-1 calcinada.

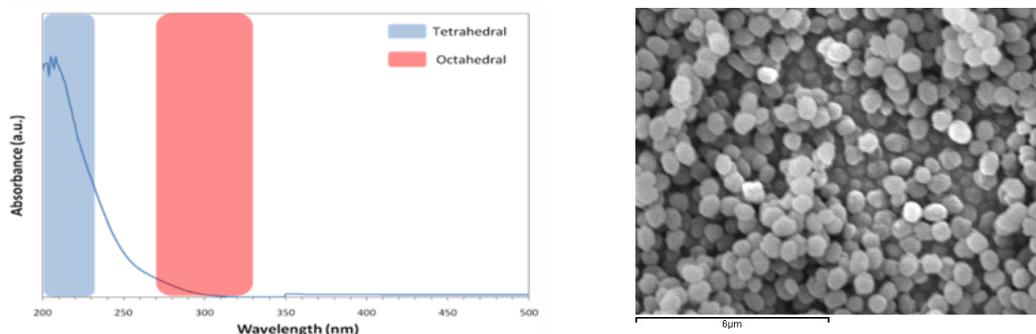


Figura 11. UV-Visible (a) e imagen de SEM (b) de TS-1 calcinada obtenida mediante la combinación de rutas hidrotermales y micelares.

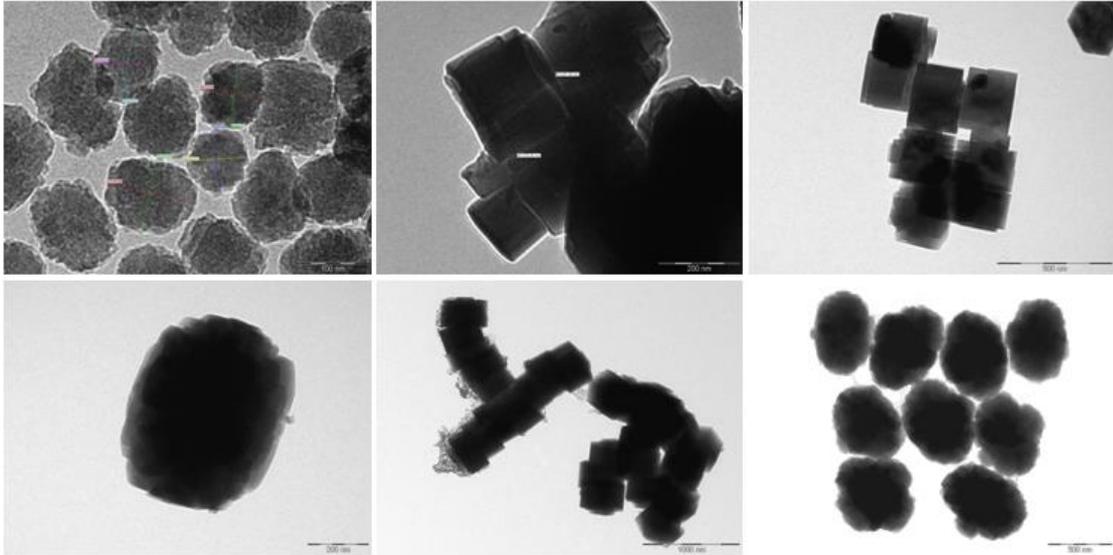


Figura 12. Imágenes de TEM de diferentes muestras preparadas con diferentes metodologías: (a) 0.38% Ti, Taramasso, (b) 1.21% Ti, Taramasso, (c) 1.786% Ti, Taramasso, (d) 1.843% Ti, van der Pol, (e) 1.373% Ti, Song y (f) 1.992% Ti, Kulkarni (Método micelar).

En la Figura 13 se puede observar el UV de las diferentes muestras de TS-1 preparadas. En la muestra (d) se muestra que empleando la metodología de Taramasso, el aumento del titanio contenido en la muestra da lugar a la formación de titanio con coordinación octaédrica, que puede ser observado como una banda a aproximadamente 320 nm en el espectro de UV. Por el contrario, este comportamiento no se observa en las muestras (e) y (g), que tienen mayor contenido de titanio y este está tetraédricamente coordinado.

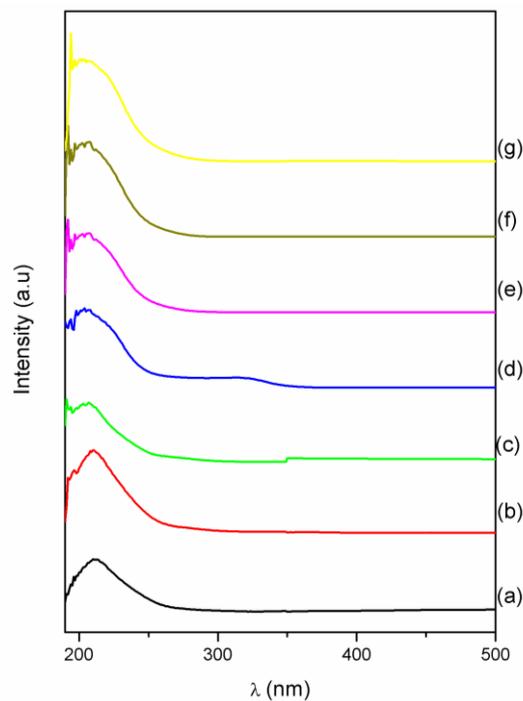


Figura 13. UV de las muestras de TS-1 preparadas: (a), (b), (c), (d) Catalizadores de TS-1 preparados con el método de Taramasso, (e) Método de van der Pol, (f) Método de Song, (g) Método de Kulkarni (Método micelar).

En cuanto a las propiedades texturales, los distintos catalizadores de TS-1 preparados por diferentes metodologías tienen áreas superficiales y microporosas, y volúmenes totales y microporosos similares, a excepción de la muestra preparada por la metodología desarrollada por Song y col., que muestra menores áreas y volúmenes. En concreto, todas las muestras preparadas muestran áreas superficiales en torno a $400 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ o superiores, área microporosa superior a $250 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y volumen microporoso en torno a $0.130 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, mientras que la muestra preparada con la metodología de Song y col. muestra un área superficial de $350 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, un área microporosa menor de $200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, y un volumen microporoso inferior a $0.1 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, lo que puede suponer una diferencia apreciable en catálisis.

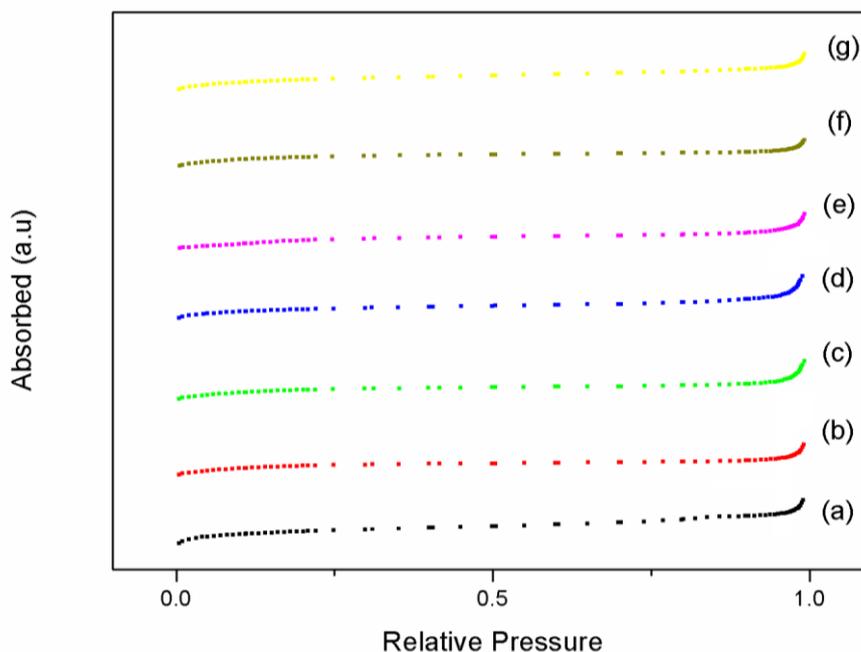


Figura 14. Isothermas de adsorción de N_2 de las muestras de TS-1 preparadas: (a), (b), (c), (d) Catalizadores de TS-1 preparados con el método de Taramasso, (e) Método de van der Pol, (f) Método de Song, (g) Método de Kulkarni (Método micelar).

Teniendo en cuenta las propiedades de los catalizadores obtenidos, decidimos emplear el catalizador de TS-1 preparado mediante la ruta micelar como soporte para la incorporación de los distintos metales de transición. La incorporación de estos metales en forma de nanopartículas metálicas ha dado lugar a la síntesis de los catalizadores bifuncionales que han sido empleados en este estudio.

El alto contenido de titanio tetraédrico del catalizador, unido a la alta homogeneidad de los nanocristales obtenidos así como a las excelentes propiedades texturales del mismo, han sido clave a la hora de seleccionar este procedimiento de síntesis como metodología para la obtención del soporte de nuestro catalizador bifuncional. Además, y como veremos en el siguiente apartado, esta elección está avalada por los resultados catalíticos obtenidos.

Por ello, los catalizadores bifuncionales Pd@TS-1 están basados en nanopartículas de Pd soportadas sobre TS-1 nanocristalina preparada mediante el empleo de rutas micelares, y tiene la doble función de servir de matriz y de emplearse como catalizador de epoxidación de

olefinas. La modificación de los materiales con promotores metálicos tal como Pt también ha sido considerada, con el fin de mejorar la actividad catalítica de los materiales.

Estos materiales de Pd@TS-1 han sido obtenidos mediante la deposición de especies de Pd (desde un 0.2% a un 1% en peso) mediante técnicas de impregnación sobre una zeolita de TS-1 previamente sintetizada, a partir de precursores de sales de paladio, seguido por procesos de reducción a elevadas temperaturas. La incorporación de promotores metálicos adicionales ha sido llevada a cabo de manera similar, añadiendo sales de platino y paladio en la misma disolución acuosa. Siguiendo esta metodología, se han preparado diversos materiales de Pd@TS-1 y Pd(Pt)@TS-1 con diferentes cantidades de especies metálicas en función de la cantidad de sales metálicas empleadas durante el proceso de síntesis. El contenido químico de las diferentes muestras puede ser observado en la Tabla 2, y también se puede observar el hecho de que el contenido de titanio en el catalizador (~2% wt) no se ha modificado debido a la presencia de las especies metálicas.

Tabla 2. Análisis químico y propiedades texturales de las muestras de Pd(Pt)@TS-1.

Muestra ^a	Ti (%wt)	Pd (%wt)	Pt (%wt)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	S _{MICRO} ^b (m ² g ⁻¹)	V _{TOT} (cm ³ g ⁻¹)	V _{MICRO} (cm ³ g ⁻¹)
TS-1	1.992	-	-	416	271	0.298	0.132
Pd02	1.999	0.23	-	391	236	0.315	0.116
Pd02(Pt)	1.852	0.18	0.03	391	242	0.319	0.120
Pd04(Pt)	1.812	0.40	0.10	397	251	0.379	0.123
Pd05(Pt)	2.000	0.50	0.09	396	244	0.376	0.120
Pd10(Pt)	1.975	1.03	0.13	387	240	0.319	0.118

^a Los números muestran la cantidad de Pd teórica de las muestras (0.2 %wt, 0.4 %wt, 0.5 %wt y 1 %wt). La cantidad de Pt teórica es aproximadamente un 10% wt del contenido de Pd. Todas las muestras han sido preparadas a partir de la misma TS-1, empleada como soporte. ^b A partir de las curvas de t-plot.

Además, la cristalinidad de la fase zeolítica ha permanecido sin modificar después de la deposición de Pd y/o Pt, como ha sido confirmado mediante los patrones de XRD de las diferentes muestras de Pd(Pt)@TS-1, que mantienen las bandas de difracción características de las zeolitas tipo MFI, sin que se haya observado la formación de fases amorfas (Figura 15).

También, es importante remarcar que la metodología empleada para la deposición de las especies metálicas no ha implicado la generación de especies de titanio octaédricas, como se puede observar en la espectroscopia de UV, en la que se observa la presencia de una única banda a ~200 nm (Figura 16).

Por otra parte, solo se ha observado una leve reducción en el área superficial total y del volumen microporoso de las muestras cuando las especies de Pd y/o Pt fueron soportadas sobre la matriz zeolítica (Tabla 2), probablemente debido al bloqueo parcial de los poros más accesibles por la presencia de las nanopartículas metálicas, aunque en todos los casos se mantiene la isoterma tipo I característica de los materiales microporosos zeolíticos. Éste hecho confirma que las propiedades texturales no han sido modificadas substancialmente debido a la presencia de nanopartículas metálicas soportadas (Figura 17)

También se ha confirmado mediante TEM que la morfología de las muestras no se modifica mediante la deposición de las nanopartículas de paladio y/o platino, siendo el tamaño de cristal en todos los casos de ~ 600 nm. Mediante esta técnica también se ha confirmado que las nanopartículas de Pd y Pt están homogéneamente dispersas sobre la matriz inorgánica, exhibiendo diámetros entre 15 y 20 nm, sin que se haya observado aglomeración en las nanopartículas metálicas aunque se aumentara el contenido metálico (Figura 18).

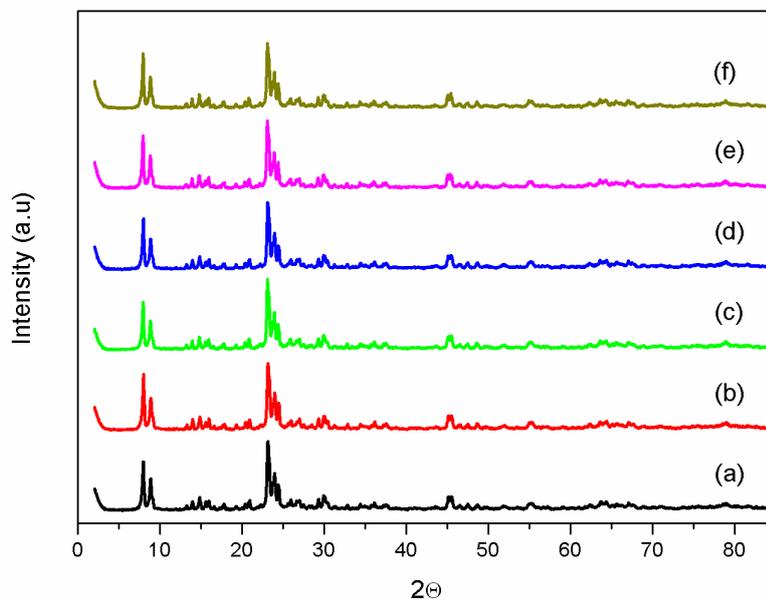


Figura 15. XRD de las diferentes muestras preparadas: (a) TS-1, (b) Pd02@TS-1, (c) Pd02(Pt)@TS-1, (d) Pd04(Pt)@TS-1, (e) Pd05(Pt) y (f) Pd10(Pt)@TS-1.

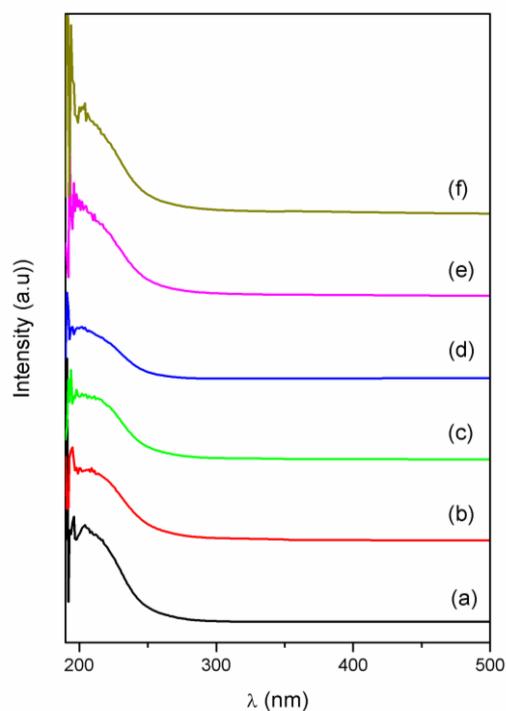


Figura 16. UV de las muestras de TS-1 y Pd(Pt)@TS-1: (a) TS-1, (b) Pd02@TS-1, (c) Pd02(Pt)@TS-1, (d) Pd04(Pt)@TS-1, (e) Pd05(Pt)@TS-1, (f) Pd10(Pt)@TS-1.

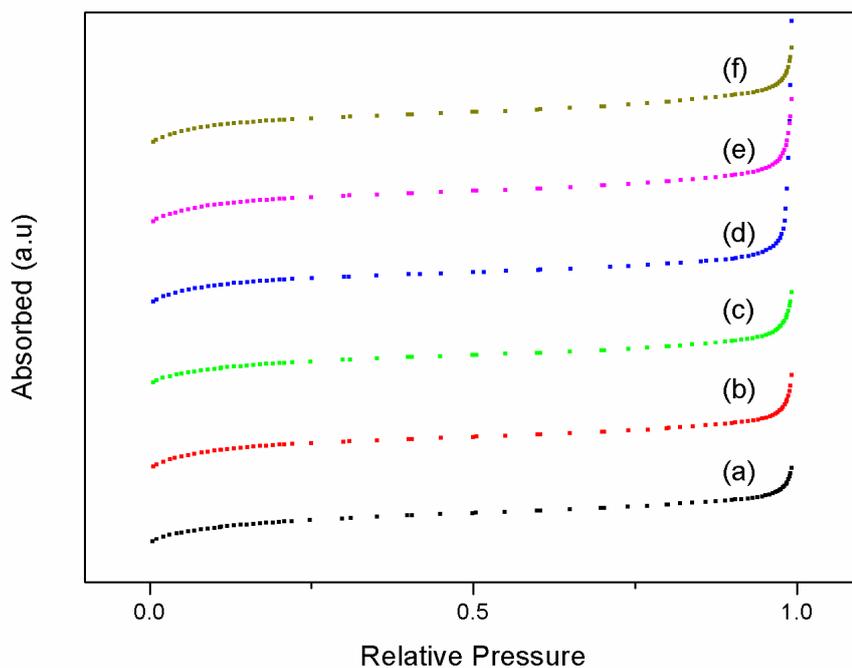


Figura 17. Isothermas de adsorción de N_2 de las muestras de TS-1 y Pd(Pt)@TS-1: (a) TS-1, (b) Pd02@TS-1, (c) Pd02(Pt)@TS-1, (d) Pd04(Pt)@TS-1, (e) Pd05(Pt)@TS-1, (f) Pd10(Pt)@TS-1.

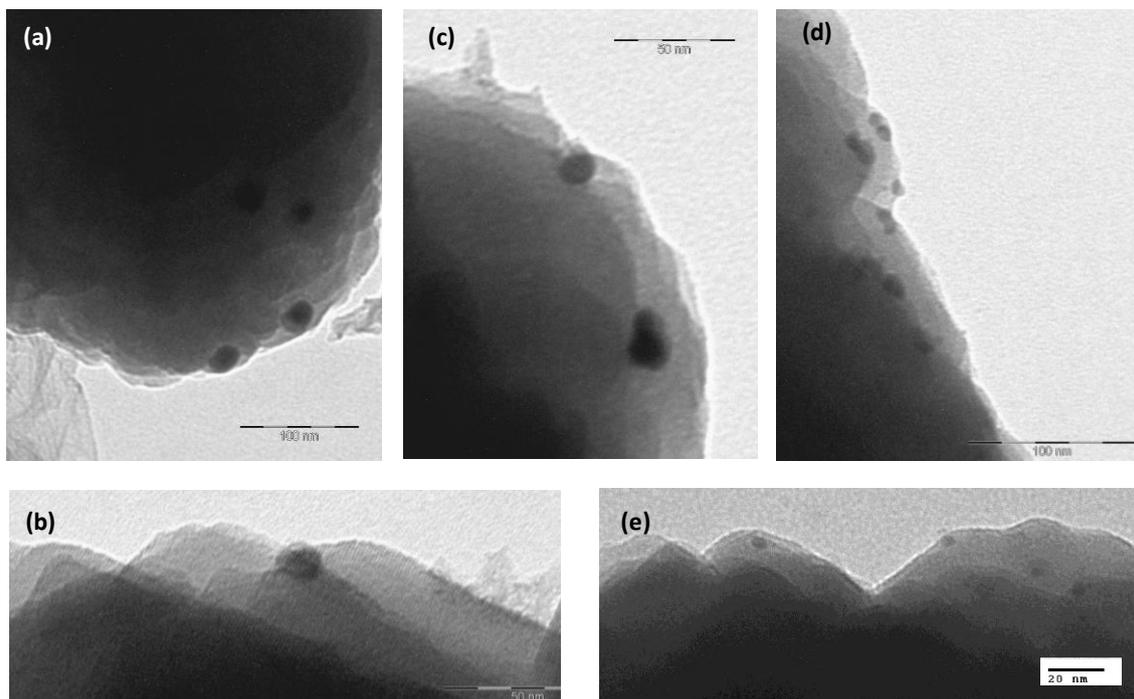


Figura 18. Imágenes de TEM de las muestras: (a) Pd02(Pt)@TS-1, (b) Pd02@TS-1, (c) Pd04(Pt)@TS-1, (d) Pd04(Pt)@TS-1 and (e) Pd10(Pt)@TS-1.

4.2 – Actividad catalítica:

En primer lugar, el objetivo del trabajo era el desarrollo de un catalizador tipo zeolita TS-1 y de su estudio, con el fin de obtener un soporte estable y altamente activo y selectivo, que además tendría la función de llevar a cabo la oxidación catalítica. Para evaluar dicha actividad, se han llevado a cabo reacciones tipo batch con H₂O₂ añadida, empezando por la epoxidación del 1-hexeno catalizada por TS-1, lo que nos ha permitido seleccionar la metodología idónea para la síntesis de nuestro catalizador de TS-1.

Esta reacción catalítica se ha llevado a cabo en reactores de vidrio cerrados de fondo cónico de 3 ml de capacidad. Las reacciones se han llevado a cabo a 55°C y a presión ambiente. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 19.

En ella es posible observar que el catalizador preparado con la metodología descrita por Song y col., MS1, no presenta actividad catalítica frente a este sustrato. En cuanto a los catalizadores preparados con el método de Taramasso, es posible apreciar que la actividad catalítica depende fuertemente del contenido de titanio tetraédrico de la muestra, observándose una gran diferencia entre MT1, con un 0.196% de Ti y MT2, con un 1.236% de Ti. En el caso del catalizador MT3, con un contenido en Ti de un 1.786%, su actividad catalítica es menor, presumiblemente porque parte del Ti tiene coordinación octaédrica (Figura 13), que no tiene actividad catalítica en este tipo de reacciones.^{35, 36} En cuanto al catalizador preparado por van der Pol y col., MvdP1, se ha observado que es capaz de incorporar mayores cantidades de Ti en posición tetraédrica, pero su actividad catalítica es similar a la muestra MT3.

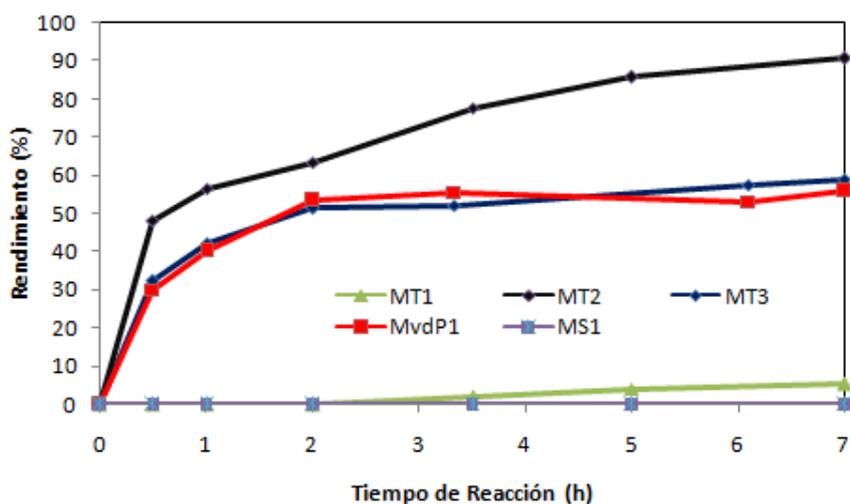


Figura 19. Actividad catalítica de diferentes catalizadores de TS-1 preparados mediante distintas metodologías en la epoxidación de 1-hexeno con H₂O₂ añadida. $R_{1\text{-Hexeno}/\text{H}_2\text{O}_2} = 4$. Condiciones de reacción: 10 mg de catalizador, 55°C, presión atmosférica y 7h de tiempo de reacción.

Teniendo en cuenta estos resultados, se decidió continuar el estudio con los catalizadores obtenidos a partir del método de Taramasso.¹³ A continuación, y para seguir investigando la actividad catalítica de los catalizadores obtenidos, se decidió proseguir el estudio con la reacción test de epoxidación de propileno en reactores tipo batch. En estos ensayos, se

emplea H_2O_2 para oxidar el propileno a óxido de propileno, en presencia de catalizador. Además, paralelamente al desarrollo de este tipo de reacción test, también se estudió la actividad catalítica de un tipo de catalizador de TS-1 obtenido mediante la combinación de rutas hidrotermales y micelares, siguiendo el procedimiento descrito por Kulkarni y col.³⁰ Los resultados catalíticos de los distintos catalizadores están representados en la Figura 20. Tal y como ya se había observado en la epoxidación del 1-hexeno, la actividad catalítica de los catalizadores preparados por la metodología de Taramasso aumenta conforme aumenta su contenido en titanio, excepto en el caso de MT3, que presenta especies de titanio octaédricas. Por otra parte, la actividad catalítica del catalizador preparado por síntesis micelar presenta una mayor actividad a tiempos cortos, por lo que decidimos emplearlo como soporte en la preparación de los catalizadores bifuncionales, capaces de realizar tanto la síntesis de H_2O_2 a partir de H_2 y O_2 , como la síntesis de PO a partir de propileno y H_2O_2 , en una reacción de tipo *one-pot*.

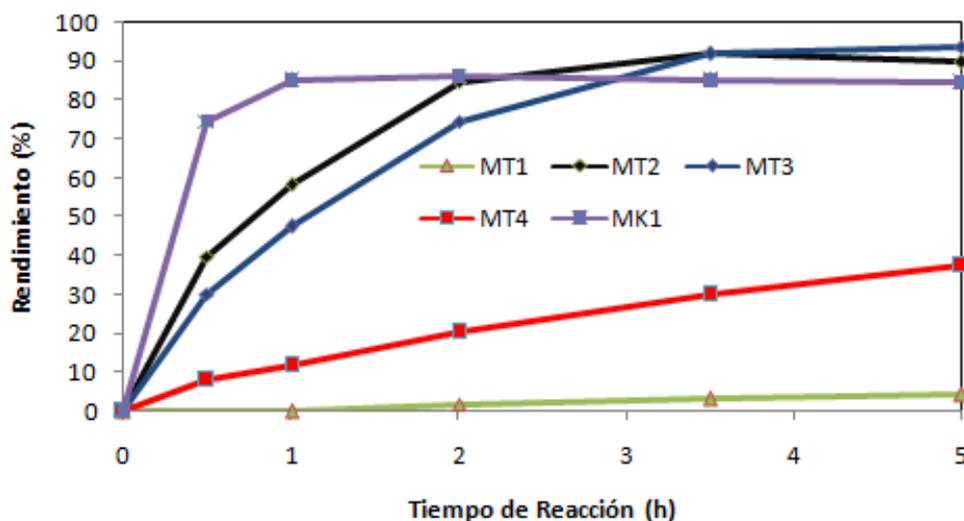


Figura 20. Actividad catalítica y de diferentes catalizadores de TS-1 preparados mediante distintas metodologías en la epoxidación de propileno con H_2O_2 añadida. El propileno se añade en exceso, empleando H_2O_2 como reactivo limitante. Condiciones de reacción: 2.5 mg de catalizador, 14 bar de presión, 60°C y 5h de tiempo de reacción.

Los resultados han confirmado la alta actividad de la zeolita, que cataliza la reacción con una alta eficiencia, obteniendo rendimientos a PO de un ~80-85% con altas selectividades (>95%). Este hecho evidencia la validez de los materiales basados en TS-1 nanocrystalina en su uso como soporte activo para sintetizar catalizadores bifuncionales efectivos tras la incorporación de nanopartículas de Pd y/o Pt. Además, la estabilidad hidrotermal de la zeolita ha sido también confirmada mediante estudios de reutilización del catalizador. En concreto, en la Figura 21 se ha observado que el rendimiento a PO obtenido con el primer reuso es similar al obtenido con el catalizador fresco. Durante los diversos reusos, ha sido observado que la selectividad a PO se mantiene estable, aunque la actividad catalítica a tiempos cortos decrece. Sin embargo, y aunque la actividad decrece ligeramente, mayores tiempos de reacción permiten al catalizador alcanzar la máxima conversión de H_2O_2 en presencia de propileno para

generar PO. En general, estos resultados corroboran que el catalizador zeolítico, empleado como soporte en las reacciones *one-pot*, es efectivo catalíticamente, además de ser estable y activo tras varios reusos, sin observar un descenso notable en la actividad catalítica.

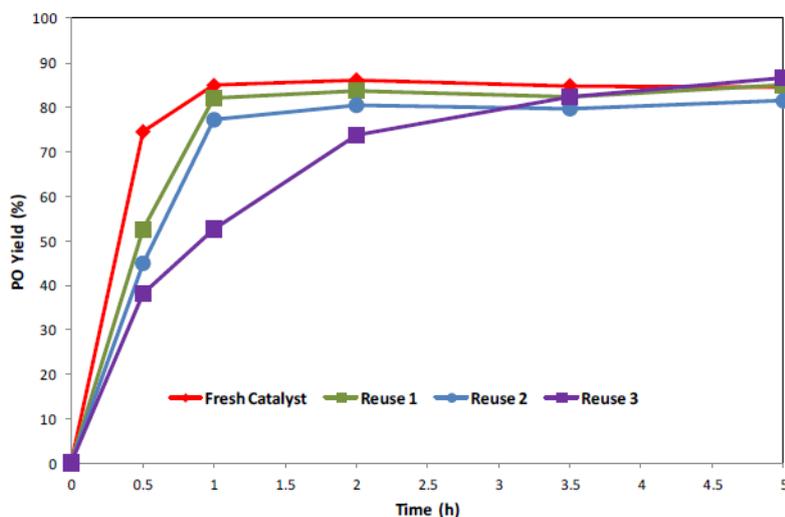


Figura 21. Actividad catalítica y reusos de un catalizador basado en la zeolita TS-1 preparado mediante rutas micelares. La cantidad de H_2O_2 se añadió dependiendo del peso de catalizador empleado en cada reuso. En general, $R_{H_2O_2/Ti}=120$. El propileno se añade en exceso, empleando H_2O_2 como reactivo limitante. Condiciones de reacción: 14 bar de presión, $60^\circ C$ y 5h de tiempo de reacción.

Considerando estos resultados previos, el siguiente paso ha sido el estudio de los procesos catalíticos para la epoxidación de propileno con H_2O_2 generada *in-situ*, durante una reacción *one-pot* (Figura 8). Con este propósito, se han llevado a cabo ensayos catalíticos en reactores batch para la producción de PO a partir de hidrógeno, oxígeno y propileno, usando el catalizador bifuncional previamente sintetizado y caracterizado, Pd(Pt)@TS-1. Es importante remarcar que cuando se llevan a cabo este tipo de reacciones consecutivas, el aumento de la conversión del reactivo de partida suele venir acompañado por un aumento de los productos no deseados, dando lugar a una pérdida de selectividad. En el caso de la síntesis de propileno, este problema se ha observado especialmente cuando se han empleado catalizadores bifuncionales que usan Au como metal para la síntesis de H_2O_2 a partir de H_2 y O_2 , en fase gas, obteniéndose muy altas selectividades a PO solo en condiciones de baja conversión de propileno.^{37,38} En cualquier caso, es importante también remarcar que cuando se han empleado catalizadores bifuncionales basados en Pd en fase gas, no han sido activos en la epoxidación¹⁶ o se han obtenido muy bajos rendimientos³⁹, muy inferiores a los obtenidos empleando Au en fase gas. Teniendo en cuenta la gran cantidad de productos secundarios que han sido reportados como posibles subproductos de esta reacción, es importante tener en cuenta los diversos caminos y reactivos que pueden dar lugar a su obtención, con el fin de evitar al máximo su formación. En la Figura 21 se pueden observar los subproductos típicos, indicando el camino de reacción seguido para su síntesis. Los productos marcados en rojo son los que han sido detectados en nuestro sistema de reacción, siendo esta información necesaria

con el fin de calcular correctamente rendimientos y selectividades en la reacción de epoxidación del propileno.

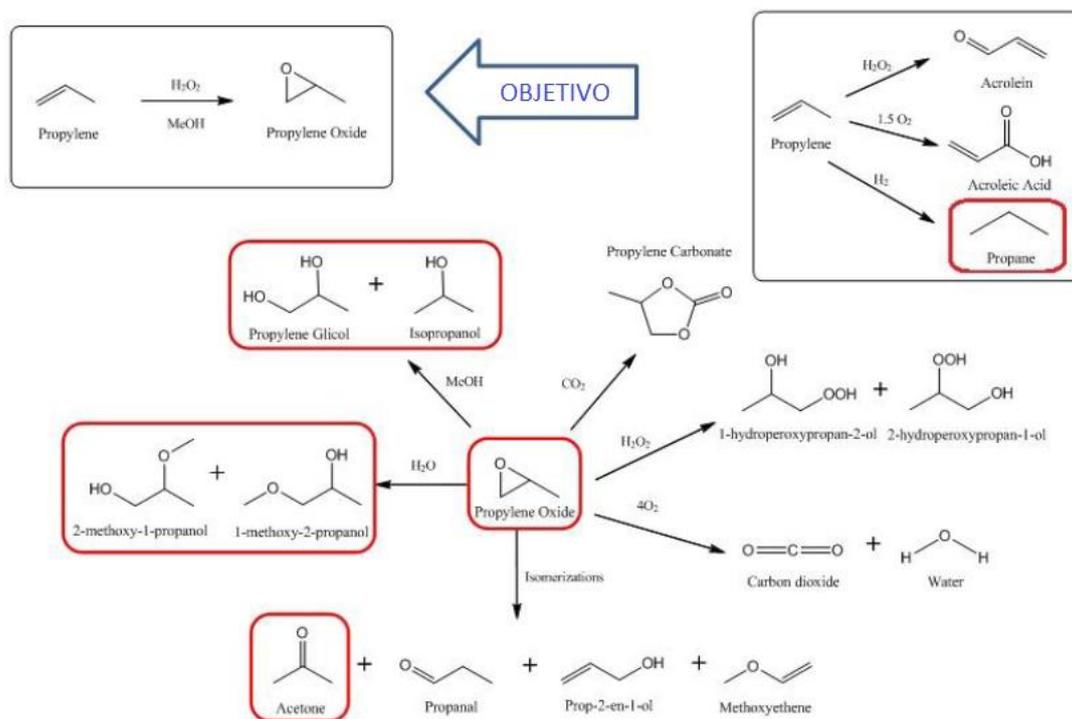


Figura 21. Posibles subproductos de reacción formados durante la síntesis directa de PO a partir de H_2O_2 generada *in-situ*. En rojo, los subproductos detectados en este trabajo en las condiciones de reacción. Algunos de los productos podrían ser obtenidos a partir de más de un posible mecanismo de reacción.

Debido al alto número de posibles productos que pueden ser obtenidos en la reacción, es decisivo encontrar las mejores condiciones de reacción, empleando nuestro catalizador bifuncional, para tanto la producción de H_2O_2 a partir de H_2 y O_2 , como para la epoxidación de propileno, con el fin de obtener altos rendimientos a PO y selectividades, evitando la formación de subproductos. El CO_2 supercrítico (scCO_2) ha sido reivindicado como un buen disolvente para la síntesis directa de PO, mejorando también la eficiencia de formación del H_2O_2 en la reacción de epoxidación.²⁵ Por este motivo, durante este estudio se han empleado condiciones supercríticas en presencia de los catalizadores bifuncionales Pd(Pt)@TS-1. Las reacciones han sido llevadas a cabo a 80 bar y 60°C, en condiciones supercríticas, de acuerdo con los mejores resultados descritos en bibliografía.²⁷

Los resultados catalíticos muestran que los catalizadores bifuncionales Pd(Pt)@TS-1 son capaces de producir H_2O_2 a partir de H_2 y O_2 , que es el reactivo intermedio en la formación de PO empleando TS-1 como catalizador. Esta reacción ha sido llevada a cabo empleando scCO_2 como disolvente, y en ausencia de cualquier otro disolvente (Tabla 3). En concreto, cuando esta reacción ha sido llevada a cabo, la conversión de propileno fue alta (~52%), pero se obtuvieron bajas selectividades al epóxido (~6%), siendo el propano el producto mayoritario

de la reacción, aunque también se observó la presencia de pequeñas cantidades de propilenglicol (entrada 1). De esta manera, se han estudiado diferentes parámetros de la reacción, como la incorporación de co-solventes adicionales, junto con la presencia de promotores metálicos, con el objetivo de mejorar estos resultados.

Tabla 3. Tests catalíticos llevados a cabo con H₂O₂ generada *in-situ* en condiciones supercríticas y en presencia de catalizadores Pd(Pt)@TS-1.^a

Entrada	Catalizador @TS-1	Disolvente	C ₃ =/H ₂ /O ₂ ^b	X _{C3=} ^c	S _{PO} ^d	S _{MP} ^d	S _{PG} ^d	S _{C3} ^d	R _{PO} ^e
1	Pd02(Pt)	-	1/1.5/1.3	52.5	6.1	-	1.0	92.7	3.2
2	Pd02(Pt)	MeOH	1/1/1.5	53.0	19.1	10.3	1.4	68.8	10.1
3	Pd02(Pt)	MeOH+H ₂ O	1/1.8/1.1	47.0	7.0	19.0	7.0	67.0	3.3
4	Pd02(Pt)	MeOH+H ₂ O+Al ^f	1/1.5/1	24.3	40.1	0.5	1.1	56.3	9.7
5	Pd02(Pt)	MeOH+H ₂ O+Al	1/1.3/1.2	14.5	70.7	3.5	2.0	21.2	10.3
6	Pd02	MeOH+H ₂ O+Al	1/1.3/1.1	11.4	72.3	3.9	1.8	22.0	8.2
7	Pd05(Pt)	MeOH+H ₂ O+Al	1/1.3/1.2	13.7	70.0	3.5	1.8	24.2	9.6
8	Pd10(Pt)	MeOH+H ₂ O+Al	1/1/1.2	10.1	74.7	3.7	3.5	17.7	7.5

^a Las reacciones se han llevado a cabo durante 5h, a 80 bar de presión y 60°C. En cada reacción se anaden 2 mmol de propileno y 15 mg de catalizador. ^b Ratios molares de gases. ^c Conversión de propileno. ^d Selectividades de óxido de propileno, metoxi propanoles (MP), propilenglicol (PG) y propano. La selectividad a MP incluye 1-metoxi-2-propanol y 2-metoxi-1-propanol ^e Rendimiento a óxido de propileno. ^f Inhibidor de acidez (CH₃COONH₄).

También, se ha reportado que la adición de pequeñas cantidades de promotores metálicos en el catalizador bifuncional incrementan la producción de PO.²¹ Por ello, se ha preparado un catalizador que contiene tanto Pd como Pt, que definimos como Pd02(Pt)@TS-1, y que se ha probado en diferentes condiciones de reacción. Los resultados obtenidos muestran que la adición de pequeñas cantidades de MeOH como co-solvente mejora la selectividad a PO respecto al test en el que no se había adicionado co-solvente. De esta forma, se mejora la selectividad a ~19%, dando lugar a rendimientos de un ~10% (entrada 2). Sin embargo, y debido a la adición del co-solvente, también se observa la formación de altas cantidades de productos no deseados (metoxipropanoles y propilenglicol). En general, este resultado confirma los beneficios del empleo de co-solventes cuando se lleva a cabo la reacción de epoxidación de propileno con H₂O₂ generada *in-situ* en presencia de scCO₂, siendo detectado que la adición de H₂O como co-solvente parece tener un efecto negativo en los resultados catalíticos (entrada 3).

A pesar del hecho de que el uso de MeOH como disolvente mejora la formación de PO, el propano sigue siendo el producto mayoritario de la reacción. Además, también se observan grandes cantidades de metoxipropanoles, que corresponden a la reacción del PO con el MeOH, dando lugar a productos de apertura de epóxido, como ya se ha descrito previamente (Figura 21).

Es importante tener en cuenta que las reacciones de apertura de epóxido ocurren tanto en presencia de ácidos^{40,41} como de bases fuertes⁴², y que la presencia de TS-1 y de su acidez superficial podría dar lugar a este tipo de procesos. Además, durante la reacción catalítica se puede producir la formación de H₂O, que en presencia de scCO₂ puede dar lugar a H₂CO₃, aumentando la acidez del medio y facilitando la descomposición del PO, especialmente cuando MeOH está siendo empleado como co-disolvente, dando lugar a productos de apertura de epóxido y haciendo descender la selectividad a PO. Teniendo en cuenta esto, la reacción se ha llevado a cabo en presencia de un inhibidor de acidez, como es el acetato amónico, que es un conocido tampón de pH. Cuando se emplean pequeñas cantidades de este tampón, se controla la acidez del medio de reacción, evitando la formación de metoxipropanoles y propano, cuya formación está favorecida en condiciones ácidas. Se puede observar en la Tabla 3 que el uso del inhibidor de acidez mejora la selectividad a PO, llegando a selectividades del 40% debido a la menor formación de productos de apertura de epóxido (entrada 4).

También, ha sido estudiado el efecto de las cantidades de reactivos añadidas, siendo importante resaltar que cuando se adicionan mayores cantidades de O₂ al reactor en presencia de MeOH, H₂O y inhibidor de acidez, se observa una marcada reducción de la formación de propano (entradas 4 y 5), sobre todo cuando los ratios molares C₃⁺/H₂/O₂ son aproximadamente 1/1/1, obteniéndose selectividades a epóxido de ~70%, con rendimientos del 10% (entrada 5). Además, también se ha estudiado el catalizador PdO₂@TS-1, para compararlo con el catalizador PdO₂(Pt)@TS-1, demostrándose que la presencia de nanopartículas de Pt empleadas como promotores produce un ligero aumento en la conversión de propileno con selectividades similares, lo que lleva a mejorar el rendimiento a PO (entrada 6).

Teniendo en cuenta que la presencia de nanopartículas metálicas es necesaria para la síntesis de H₂O₂ a partir de H₂ y O₂, la cantidad de metales depositados en el soporte de TS-1 ha sido también estudiada, con el objetivo de obtener la mayor cantidad posible de H₂O₂, al mismo tiempo que la selectividad a PO en la epoxidación de propileno permanece alta. Para ello, se han preparado diversos catalizadores bi-funcionales con distintas concentraciones de Pd (de 0.5% a 1.0% en peso) y se han probado en las mejores condiciones de reacción, observándose que la selectividad a PO se mantiene en todos los casos (~70%), pero se ha observado un descenso progresivo de la conversión de propileno a medida que aumenta el contenido de metales en los catalizadores, llegando a bajar hasta un 10% de conversión. Estos resultados muestran que es más conveniente la preparación de catalizadores con contenido de paladio menor de 0.5%, que exhiben nanopartículas metálicas con diámetros alrededor de 15-20 nm (Figura 18).

Finalmente, la estabilidad de los catalizadores bifuncionales Pd(Pt)@TS-1 también ha sido evaluada, a través de su reutilización durante varios ciclos catalíticos. Tras cada uso, el catalizador sólido se recupera y se lava bien con metanol. Los resultados obtenidos muestran que en el tercer reuso se observa un descenso apreciable en la selectividad a PO y conversión de propileno, confirmando la desactivación parcial de los catalizadores bimetálicos soportados (Figura 22). Este hecho puede estar asociado a la incorporación de compuestos orgánicos, del medio de reacción, durante el proceso catalítico, que bloquean los sitios activos del catalizador. Con el fin de recuperar la actividad catalítica, el catalizador ha sido regenerado con

tratamientos térmicos, de forma que se ha recuperado, al menos parcialmente, la actividad catalítica del catalizador bifuncional (Figura 22).

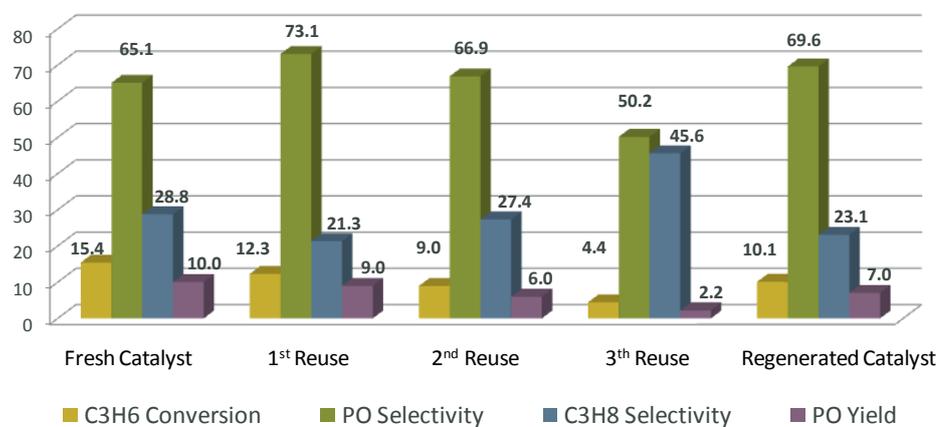


Figura 22. Reusos del catalizador en la epoxidación de propileno con H₂O₂ generada in situ, empleando el catalizador PdO₄(Pt)@TS-1.

5. CONCLUSIONES

Se han obtenido resultados interesantes relacionados con la síntesis directa de óxido de propileno a través de una reacción *one-pot* en condiciones supercríticas. La reacción ha sido llevada a cabo en un reactor tipo batch, en el que se han alimentado hidrógeno y oxígeno, para generar H₂O₂ y propileno, con el fin de obtener PO. Este proceso de dos etapas ha sido llevado a cabo con un solo catalizador bifuncional, constituido por nanopartículas metálicas de paladio y platino soportadas sobre una zeolita titanio silicalita (Pd(Pt)@TS-1).

Además, estos catalizadores bifuncionales han sido preparados y caracterizados, y han demostrado ser activos y reutilizables para llevar a cabo el proceso, de manera que las nanopartículas metálicas generan H₂O₂ como intermedio de reacción para la epoxidación de propileno catalizada por el propio soporte, TS-1. Este tipo de procesos *one-pot* permite llevar a cabo la reacción sin la necesidad de utilizar procesos catalíticos separados, evitando pasos adicionales de separación de subproductos, reactivos intermedios y purificaciones. Todos estos factores implicarían una mayor eficiencia de la ruta catalítica global y también permite obtener un proceso combinado más sostenible y respetuoso con el medio ambiente. También, se han obtenido mejoras a partir de la modificación de diferentes parámetros de reacción, y se ha llegado a la conclusión de que el uso de metanol y agua como co-solventes, en presencia de inhibidores de acidez, así como el uso de nanopartículas de Pt como promotor y el empleo de ratios molares C₃/H₂/O₂ similares a 1/1/1 mejora el rendimiento global de la reacción, obteniéndose mejores rendimientos a PO (~10%) y mejores selectividades (~70%), siempre trabajando en condiciones supercríticas. También se ha observado una desactivación parcial de los catalizadores cuando se han empleado en diversos ciclos catalíticos, debido a la presencia de compuestos orgánicos que se adsorben en el catalizador durante el proceso catalítico, siendo posible su regeneración con tratamientos térmicos.

6. Referencias

- ¹ E. Farnetti, R. Di Monte, J. Kaspar, Inorganic and bio-inorganic chemistry – Vol. II – Homogeneous and heterogeneous catalysis.
- ² S. T. Oyama, Mechanisms in Homogeneous and Heterogeneous Epoxidation Catalysis (2008) Elsevier.
- ³ R. A. van Santen, C. P. M. d. Groot; *J. Catal.*, 98 (1986) 530-539.
- ⁴ J.J. Bravo-Suárez, J. Lu, A. Takahashi, M. Haruta and S. T. Oyama; *J. Catal.*, 232 (2005) 85-95.
- ⁵ B. Chowdhury, K. K. Bando, J.J. Bravo-Suárez, S. Tsubota and M. Haruta; *J. Mol. Catal. A Chem.*, 359 (2012) 21-27.
- ⁶ K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. H. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska; *Pure App. Chem.* 57 (1985) 603-619
- ⁷ W. M. Meier, D. H. Olson; "Atlas of Zeolite Structure Types", 3ª edición revisada, Butterworths Editions, (1992)
- ⁸ D. W. Breck, "Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use", John Wiley and Sons, New York, (1974).
- ⁹ E.M. Flanigen, "Zeolites: Science and Technology", F.R. Ribeiro, A.E. Rodrigues, L.D. Rollmann, C. Naccache (Editores), NATO ASI Series E, 80, (1984), 3
- ¹⁰ M. C. Galiano, U. A. Sedran; *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 4207-4211
- ¹¹ K. B. Fogash, Z.H., J. A. Dumesic; *J. Catal.*, 173 (1998) 515-529.
- ¹² A.V. Kucherov, N.V.K., E.D. Finashina, A.E. Koklin, L.M. Kustov; *J. Mol. Catal. A Chem.*, 198 (2003) 377–389.
- ¹³ M. Taramaso, G. Perego, B. Notari, US Patent 4 410 501 (1983).
- ¹⁴ K. Weissermel, H. J. Arpe, Química Orgánica Industrial, Productos de partida e intermedios más importantes, Ed. Reverte, (1981).
- ¹⁵ G. Blanco-Brieva, M.C. Capel-Sanchez, M.P. de Frutos, A. Padilla-Polo, J.M. Campos-Martin, J.L.G. Fierro, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 8011–8015.
- ¹⁶ T. Hayashi, K. Tanaka, M. Haruta, *J. Catal.* 178 (1998) 566-575
- ¹⁷ M. Haruta, M. Date, *Appl. Catal. A General* 222 (2001) 427-437
- ¹⁸ T. Hayashi, K. Tanaka, M. Haruta, *Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem.* 41 (1996) 71-74
- ¹⁹ B. Taylor, J. Lauterbach, W.N. Delgass, *Appl. Catal. A General* 291 (2005) 188–198.
- ²⁰ W. Laufer, W. F. H. Hoelderich, *Appl. Catal. A General* 213 (2001) 163-171.
- ²¹ G. Jenzer, T. Mallat, M. Maciejewski, F. Eigenmann, A. Baiker, *Appl. Catal. A General* 208 (2001) 125–133.
- ²² D. Hancu, E.J. Beckman, *Green Chem.* 3 (2001) 80-86.
- ²³ T. Danciu, E.J. Beckman, D. Hancu, R.N. Cochran, R. Grey, D.M. Hajnik, J. Jewson, *Angew. Chem. Int. Ed.* 42 (2003) 1140-1142.
- ²⁴ A. Baiker, *Chem. Rev.* 99 (1999) 453-473.
- ²⁵ Y. Chen, Y. Wu, Y. Zhang, L. Long, L. Tao, M. Yang, N. Tang, *J. Mol. Catal. A Chem.* 352 (2012) 102–109.
- ²⁶ Q. Chen, E.J. Beckman, *Green Chem.* 9 (2007) 802-808.

- ²⁷ Q. Chen, E. J. Beckman., *Green Chem.* 10 (2008) 934-938.
- ²⁸ A. J. H. P. Van der Pol, J. H. Van Hooff, *Appl. Catal. A Gen.* 92 (1992) 93-111
- ²⁹ S. Park, K. M. Cho, M. H. Youn, J. G. Seo, J. C. Jung, S. H. Baeck, T. J. Kim, Y. M. Chung, S. H. Oh y I. K. Song, *Catal. Comm.* 9 (2008) 2485–2488
- ³⁰ R.B. Khomane, B.D. Kulkarni, A. Paraskar, S.R. Sainkar, *Mater. Chem. Phys.* 76 (2002) 99-103.
- ³¹ D. Hancu, E. J. Beckman, T. Danciu, US Patent 6 710 192 (2004).
- ³² S. J. Gregg, K. S. W. Sing, Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press, London (1982).
- ³³ K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603-619.
- ³⁴ E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 373-380.
- ³⁵ B. Taylor, J. Lauterbach and W.N. Delgass, *Catal. Today* 123 (2007) 50–58
- ³⁶ A. Corma, U. Díaz, M.E. Dómine and V. Fornés, *Angew. Chem. Int. Ed.* 39 (2000) 1499-1501.
- ³⁷ N. Yap, R. P. Andres, W.N. Delgass, *J. Catal.* 226 (2004) 156-170.
- ³⁸ J. Lu, X. Zhang , J.J. Bravo-Suárez, T. Fujitani, S.T. Oyama, *Catal. Today* 147 (2009) 186–195.
- ³⁹ S. Hikazudani, T. Mochida, N. Matsuo, K. Nagaoka, T. Ishihara, H. Kobayashi, Y. Takita, *J. Mol. Catal. A Chem.* 358 (2012) 89-98.
- ⁴⁰ Y. Pocker y B.P. Ronald, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980)5311-5316
- ⁴¹ L. Saikia, J.K. Satyarthi, D. Srinivas y P. Ratnasamy, *J. Catal.* 252 (2007) 148–160
- ⁴² M. Moghadam, S. Tangestaninejad, V. Mirkhani y R. Shaibani, *Tetrahedron* 60 (2004) 6105–6111