

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. LA CATÁLISIS EN LA INDUSTRIA QUÍMICA.....	1
1.1.1. Características de la industria de la química fina.....	3
1.1.2. Reactivos tóxicos y disolventes.....	3
1.1.3. Procesos de oxidación catalítica.....	4
1.1.4. Elección del tipo de oxidante.....	5
1.1.5. Catalizadores sólidos para oxidaciones en fase líquida.....	6
1.2. TAMICES MOLECULARES CON CARÁCTER REDOX.....	8
1.2.1. Zeolitas de poro medio con Ti: la zeolita Ti-Silicalita.....	9
1.2.2. Zeolitas de poro grande con Ti: la zeolita Ti- β	11
1.2.3. Materiales mesoporosos con Ti: el material Ti-MCM-41.....	12
1.3. ESTRUCTURA Y REACTIVIDAD DE LOS CENTROS DE TITANIO.....	14
1.3.1. Estructura del Ti incorporado en red.....	14
1.3.2. Geometría de los centros de Ti.....	16
1.3.3. Hidrólisis parcial de los enlaces Si-O-Ti.....	17
1.3.4. Reactividad del Ti incorporado en red.....	18
1.3.5. Interacción de los centros de Ti con H ₂ O ₂	19
1.4. MECANISMOS DE REACCIÓN.....	21
1.4.1. Epoxidación de olefinas.....	21
1.4.2. Oxidación de alcoholes.....	23
1.4.3. Oxidación de alcanos.....	24

2. OBJETIVOS.....	27
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	29
3.1. REACTIVOS UTILIZADOS	29
3.2. PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES	29
3.2.1. <i>Síntesis de la zeolita Ti-β</i>	29
3.2.2. <i>Síntesis del material mesoporoso Ti-MCM-41</i>	31
3.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	31
3.3.1. <i>Difracción de rayos X</i>	31
3.3.2. <i>Espectroscopia infrarroja</i>	32
3.3.3. <i>Espectroscopia de reflectancia difusa en la región UV-Visible</i>	34
3.3.4. <i>Espectroscopia de absorción de rayos X</i>	35
3.3.5. <i>Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X</i>	37
3.3.6. <i>Análisis químico</i>	38
3.4. REACCIONES DE OXIDACIÓN.....	39
3.5. ANÁLISIS E IDENTIFICACIÓN DE PRODUCTOS.....	40
3.5.1. <i>Análisis de los productos de reacción</i>	40
3.5.2. <i>Determinación de la cantidad de hidroperóxido</i>	41
3.6. CÁLCULOS.....	42
4. ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LA ZEOLITA Ti-β	47
4.1. EPOXIDACIÓN DE OLEFINAS.....	47
4.1.1. <i>La zeolita Ti-β como catalizador de epoxidación: comparación con la TS-1</i>	47
4.1.2. <i>Nuevos métodos de síntesis de la zeolita Ti-β: implicaciones sobre la actividad y selectividad</i>	54
4.1.2. <i>Apertura del epóxido: naturaleza de las especies ácidas presentes en zeolitas con Ti y sin Al</i>	58
4.1.3. <i>Influencia de la composición química del catalizador</i>	67
4.1.3.1. <i>Contenido en Al</i>	67

4.1.3.2. Contenido en Ti.....	71
4.1.3.2.1. Influencia del contenido en Ti sobre la selectividad de la zeolita Ti- β	77
4.1.4. <i>Estudio de los parámetros de la reacción química</i>	80
4.1.4.1. Estructura de la olefina.....	80
4.1.4.2. Tipo de oxidante.....	85
4.1.4.3. Naturaleza del disolvente	88
4.1.4.3.1. Disolventes próticos.....	90
4.1.4.3.2. Disolventes apróticos.....	92
4.1.4.3.3. Comparación entre disolventes próticos y apróticos	96
4.1.4.4. Cinética de la reacción de epoxidación de 1-hexeno con H ₂ O ₂ sobre Ti- β	98
4.1.4.4.1. Concentración de catalizador.....	99
4.1.4.4.2. Concentración de olefina	99
4.1.4.4.3. Concentración de H ₂ O ₂	101
4.1.4.4.4. Concentración de agua.....	102
4.1.4.5. Influencia de la temperatura de reacción.....	104
4.2. OXIDACIÓN DE ALCOHOLES	106
4.2.1. <i>La zeolita Ti-β como catalizador de oxidación de alcoholes</i>	106
4.2.1.1. Influencia de la composición química del catalizador	107
4.2.1.1.1. Contenido en Al.....	107
4.2.1.1.2. Contenido en Ti	109
4.2.2. <i>Estudio de los parámetros de la reacción química</i>	112
4.2.2.1. Estructura del alcohol.....	112
4.2.2.2. Naturaleza del disolvente	116
4.2.2.2.1. Disolventes próticos.....	117
4.2.2.2.2. Disolventes apróticos.....	119
4.2.2.3. Cinética de la oxidación de ciclohexanol con H ₂ O ₂ sobre Ti- β	121
4.2.2.3.1. Concentración de catalizador.....	122
4.2.2.3.2. Concentración de alcohol	123
4.2.2.3.3. Concentración de H ₂ O ₂	125
4.2.2.3.4. Concentración de agua.....	126
4.2.2.4. Influencia de la temperatura de reacción.....	128
4.2.3. <i>Quimioselectividad de la zeolita Ti-β: oxidación de alcoholes alílicos</i>	129

4.3. OXIDACIÓN DE ALCANOS	134
4.3.1. <i>La zeolita Ti-β como catalizador de oxidación de alcanos</i>	134
4.3.2. <i>Propiedades hidrófilas/hidrófobas del catalizador</i>	137
4.3.3. <i>Influencia de la composición química del catalizador</i>	139
4.3.3.1. Contenido en Ti	139
4.3.4. <i>Naturaleza del disolvente</i>	142
4.3.4.1. Disolventes próticos.....	142
4.3.4.2. Disolventes apróticos.....	144
5. ACTIVIDAD CATALÍTICA DEL MATERIAL MESOPOROSO Ti-MCM-41	147
5.1. EPOXIDACIÓN DE OLEFINAS SOBRE Ti-MCM-41	147
5.1.1. <i>Descomposición de H₂O₂: influencia de las propiedades hidrófilas/hidrófobas del catalizador</i>	151
5.1.2. <i>Reacciones con hidroperóxido de terc-butilo</i>	152
6. REACCIONES DE INTERÉS INDUSTRIAL.....	157
6.1. EPOXIDACIÓN DE ÁCIDOS Y ÉSTERES DE ÁCIDOS GRASOS	157
6.1.1. <i>Reacciones con H₂O₂</i>	159
6.1.1.1. Influencia del contenido en Ti de la zeolita Ti-β sin Al	161
6.1.1.2. Importancia del carácter hidrófilo/hidrófobo de la zeolita Ti-β en la epoxidación de ácidos y ésteres de ácidos grasos.....	162
6.1.1.3. Estudio de las condiciones de reacción.....	164
6.1.2. <i>Reacciones con TBHP como agente oxidante</i>	165
6.1.2.1. Influencia del método de síntesis del material Ti-MCM-41	166
6.1.2.2. Influencia del contenido en Ti sobre la actividad del material Ti-MCM-41	168
6.1.2.3. Influencia del diámetro de poro del material mesoporoso Ti-MCM-41	170
6.2. EPOXIDACIÓN DE TERPENOS.....	172

7. CONCLUSIONES	179
Apéndice	183
Índice de tablas	187
Índice de figuras	191
Referencias	201