



INSTITUTO DE
TECNOLOGÍA
QUÍMICA



CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

***REDUCCIÓN MEERWEIN-PONNDORF-
VERLEY DE CICLOHEXANONA A
CICLOHEXANOL SOBRE DIFERENTES
FASES CRISTALINAS DEL ÓXIDO DE
CIRCONIO. ESTUDIOS DE
CARACTERIZACIÓN.***

**PROYECTO FIN DE MÁSTER
EN QUÍMICA SOSTENIBLE**

Presentado por:
JOSÉ MIGUEL SALAS SÁNCHEZ

Dirigido por:
Dra. PATRICIA CONCEPCIÓN HEYDORN

Valencia, Julio de 2012

Índice

1. INTRODUCCIÓN.....	6
1.1 Factor E	7
1.2 Eficiencia atómica	8
1.3 Empleo de catalizadores.....	9
1.4 Reducción Meerwein-Ponndorf-Verley	10
1.5 ZrO ₂	12
2. OBJETIVOS.....	15
3. EXPERIMENTAL	17
3.1 SÍNTESIS	17
3.1.1 Preparación fase monoclinica.....	17
3.1.2 Preparación fase tetragonal	17
3.1.3 Preparación fase cúbica	18
3.1.4 Preparación fase amorfa	18
3.2 CARACTERIZACIÓN.....	19
3.2.1 Difracción de rayos X	19
3.2.2 Área superficial BET	19
3.2.3 Raman	19
3.2.4 Espectroscopia Infrarroja (FTIR)	19
3.3 DATOS CATALÍTICOS	20
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	25
4.1 ANÁLISIS TEXTURAL	25
4.1.1 Fase monoclinica	25
4.1.2 Fase tetragonal	26
4.1.3 Fase amorfa	27
4.1.4 Fase cúbica.....	28
4.2 CARACTERIZACIÓN POR IR-FTIR.....	30
4.2.1 Adsorción Piridina.....	31
4.2.2 Adsorción CO	32
4.2.3 Adsorción 2-propanol /ciclohexanona	41
5. CONCLUSIONES.....	55
6. BIBLIOGRAFÍA.....	61

1.INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

Las industrias químicas han generado gran cantidad de residuos debido al gran número de etapas de síntesis, severas condiciones de temperatura y/o presión además de la utilización de productos tóxicos y peligrosos. La química sostenible promueve el reemplazamiento de estos productos por otros menos perjudiciales para el medio ambiente siempre que sea posible, así como su reutilización y el reciclado.

Bajo la denominación de “Química Sostenible” o “Química Verde” se enmarcan una serie de procedimientos y protocolos que impulsan la búsqueda de nuevos sintéticos más eficientes y limpios en consonancia con un ahorro energético. Por tanto se puede entender la “Química Verde” no como una rama de la química, sino como una filosofía a la hora de hacer química. Los principios en los que se basa fueron introducidos a finales de los años 90 por Paul Anastas y John C. Warner [1] y constan de estos doce enunciados:

1) Prevención: Es mejor prevenir la formación de residuos que limpiarlos una vez formados.

2) Economía atómica: los métodos sintéticos deben diseñarse para maximizar la incorporación en el producto final de todos los materiales usados en el proceso.

3) Métodos de síntesis menos peligrosos: siempre que sea posible, deben diseñarse metodologías sintéticas que usen y generen sustancias que no sean tóxicas para la salud y el medio ambiente.

4) Diseño de productos más seguros: los productos químicos deben diseñarse para mantener la eficacia de su función, pero reduciendo la toxicidad.

5) Disolventes y auxiliares más seguros: el uso de sustancias auxiliares (disolventes, agentes de separación, etc...) debería ser innecesario en la medida de lo posible e inocuo cuando sean necesarios.

6) Eficacia energética: los requerimientos energéticos deben ser tenidos en cuenta debido a su impacto medioambiental y económico y deben ser minimizados. Los métodos sintéticos deben realizarse a temperatura ambiente cuando sea posible.

7) Uso de materias primas renovables: las materias primas deben ser renovables cuando sea posible técnica y económicamente.

8) Reducir el uso de derivados: debe evitarse el uso y generación de derivados (grupos bloqueantes, protección/desprotección, modificación temporal de las condiciones físicas/químicas) cuando sea posible.

9) Diseño para la degradación: los productos químicos deben diseñarse de manera que su función no persista en el medio ambiente y degradarse a productos inocuos.

10) Análisis a tiempo real: Es necesario desarrollar metodologías analíticas para permitir el análisis a tiempo real, monitorización interna y control previo a la formación de sustancias peligrosas.

11) Síntesis químicas más seguras: Deben escogerse las sustancias de manera que se minimice el potencial de accidentes químicos, incluyendo escapes, explosiones e incendios.

12) Potenciación de métodos catalíticos frente al uso de reactivos estequiométricos.

La catálisis ha sido una herramienta muy útil para disminuir los requerimientos energéticos y de materias primas de las reacciones químicas, de ahí que hoy en día los procesos de la industria química se basen en la utilización de catalizadores con el fin de reemplazar rutas estequiométricas para otras catalíticas. Los doce principios de la química sostenible introducen parámetros difíciles de cuantificar a la hora de introducirlos en la reacción química, como puede ser la peligrosidad de un determinado producto. Algunas definiciones de conceptos como residuos o subproducto también pueden dar lugar a controversia. Las definiciones generalmente aceptadas como residuos es cualquier materia producida en una síntesis que no se el producto objetivo de la misma y como subproducto toda sustancia que se genera, diferente del producto objetivo del proceso global [2-3].

1.1 Factor E

Uno de los parámetros comentados es el factor E, introducido por R.Sheldon [4] para la evaluación y análisis del impacto ambiental.

$$\text{Factor } E = \frac{\text{Masa total de residuos (kg)}}{\text{Masa de productos (kg)}}$$

El concepto es sencillo, fácil de entender y aplicable al sector industrial. Se calcula dividiendo la masa total de residuos producidos en la preparación de un compuesto, por la masa total de productos fabricados. A medida que aumenta el número de pasos necesarios para la síntesis de un producto aumenta la energía necesaria para llevar a cabo dicho proceso, así como la cantidad de disolvente utilizado y el número de residuos generados. Esto lleva a que valores altos del factor E implica un proceso menos sostenible. Según en el tipo de industria en el que nos situemos los valores cambian mucho (Tabla 1). Es difícil de calcular ya que es necesario establecer qué tipo de sustancias con propiamente residuos o son resultado de manipulaciones rutinarias necesarias para la obtención de un determinado proceso. Hay industrias como las farmacéuticas que tiene altos valores de Factor E, pero al generar productos de alto valor añadido compensa los gastos derivados del tratamiento y eliminación de residuos.

	Producción (T/Año)	Factor E
Industria del refino del petróleo	10^6 - 10^8	0.1
Síntesis de productos químicos a gran escala	10^4 - 10^6	1-5
Química Fina	10^2 - 10^4	5-50
Química Farmacéutica	10^1 - 10^3	>100

Tabla 1. Factor E de productos elaborados en industria química.

Para valorar el impacto ambiental de un proceso también hay que tener en cuenta la naturaleza de los residuos. Para ello se utiliza el Coeficiente medioambiental, que se calcula multiplicando el factor E por un coeficiente asignado arbitrariamente a cada sustancia en función de su toxicidad.

$$EQ = \text{Factor } E \times Q$$

1.2 Eficiencia atómica

Este concepto fue introducido por B. M. Trost [5] donde establece que un proceso debe de optimizarse hasta conseguir la incorporación de todos los átomos de los reactivos en un único producto de reacción, minimizando así la formación de subproductos no deseados y disminuyendo el consumo de reactivos. Se expresa de la siguiente manera.

$$EA = \frac{PM_{productos}}{PM_{reactivos}}$$

En el cálculo no se computan la cantidad de disolvente empleado, el exceso de reactivos orgánicos empleados, los catalizadores o sales inorgánicas que se puedan añadir a la reacción, ni interviene tampoco el rendimiento de la reacción. Este parámetro ha ejercido una mayor influencia en el desarrollo posterior de la síntesis orgánica en su conjunto, ya que enfoca el diseño de los procedimientos sintéticos hacia el concepto de sostenibilidad.

1.3 Empleo de catalizadores

Un catalizador es una sustancia química que no modifica el equilibrio si no que aumenta la velocidad de reacción, al rebajar la energía de activación de la reacción. El empleo de catalizadores para reacciones químicas supone una gran ventaja tanto medioambientalmente (tiempo de reacción menores, consumo de energía) como en términos de reacción (selectividad, rendimiento,...).

Hay diferentes tipos de catalizadores entre los que se encuentra:

- Catalizadores homogéneos: El catalizador se encuentra en la misma fase al de los reactivos. Suelen tener velocidades y selectividades altas. En contra presentan graves problemas de separación con lo que tienden a ser sustituidos, en la medida de lo posible, por otros tipos de catalizadores. Se han planteado algunas estrategias de separación como el uso de sistemas bifásicos o la encapsulación en cubierta polimérica.
- Catalizadores heterogéneos: El catalizador se encuentra en una fase distinta a la de los reactivos, existiendo dos fases diferenciadas. La reacción tiene lugar en la superficie del catalizador, donde están los reactivos absorbidos. Tienen velocidades inferiores a la catálisis homogénea, pero como gran ventaja presentan la posibilidad de poder ser recuperados fácilmente para su reutilización. Estos catalizadores se pueden clasificar de acuerdo a sus propiedades en catalizadores ácido-base y catalizadores redox. En muchos casos ambas propiedades se encuentran en el mismo catalizador dando lugar a catalizadores bi/multifuncionales de gran interés en reacciones en cascada.
- Biocatálisis: llevada a cabo por los sistemas enzimáticos del organismo. En ella, las velocidades de reacción son muy elevadas así como el

rendimiento y la selectividad hacia los productos deseados. En la actualidad son muchos los procesos que se llevan a cabo con algunas de estas enzimas inmovilizadas y que sustituyen a catalizadores solubles o insolubles tradicionales empleados para la síntesis de algunos compuestos [6]. Las reacciones catalizadas por enzimas se caracterizan por tener altas quimio, regio y estereoselectividades, de ahí que sean muy eficientes. No obstante, presentan algunas dificultades operacionales ya que las enzimas no soportan condiciones extremas de temperatura, pH y presión. (se desnaturalizan y dejan de ser activas), necesitan agitación mecánica suave (ya que podrían perder su estructura) y las reacciones se han de llevar a cabo generalmente en agua y no en disolventes orgánicos.

Existen un gran número de procesos a escala industrial que utilizan catalizadores como por ejemplo hidrogenaciones asimétricas de cetonas con catalizadores de Ru [7], acilación de Friedel-Crafts catalizadas por zeolitas beta [8] o la utilización de KOH para la producción de biodiesel a partir de aceites animales o vegetales [9]

En el estudio del presente proyecto de Máster, nos vamos a centrar en la reducción Meerwein-Ponndorf-Verley sobre un catalizador bifuncional ácido-base como es el ZrO_2 en fase heterogénea, proceso que a escala industrial transcurre en fase homogénea con alcóxidos metálicos [10].

1.4 Reducción Meerwein-Ponndorf-Verley

La reducción de enlaces múltiples usando una molécula orgánica como un donante de hidrógenos en lugar de usar hidrogeno molecular es conocida como una reacción de transferencia de hidrogeno. Un ejemplo es la reducción de aldehídos y cetonas con alcoholes o alcóxidos metálicos, siendo esta la reducción Meerwein-Ponndorf Verley [11-13](en adelante reducción MPV). Como se observa en la siguiente figura (Fig. 1), el proceso contrario es la reacción conocida como oxidación de Oppenauer, la cual emplea oxidante como pueden ser el furfural o la ciclohexanona.

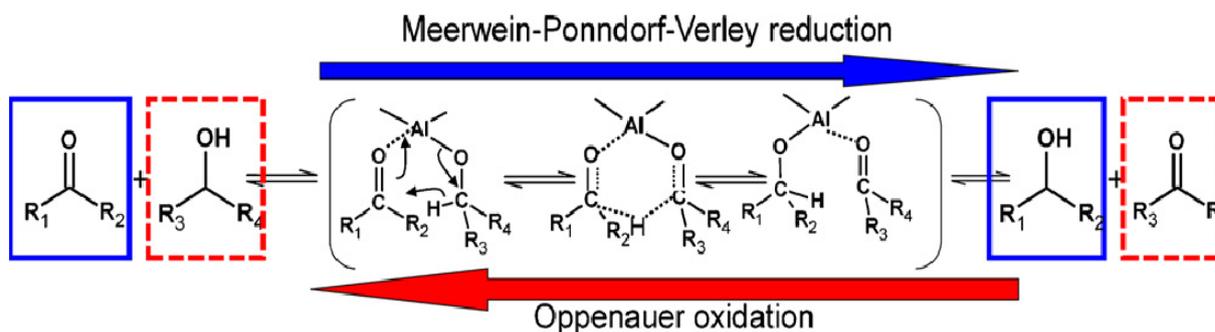


Fig. 1. Mecanismo generalmente aceptado para la reacción de reducción de Meerwein-Ponndorf-Verley y la oxidación de Oppenauer en fase homogénea usando un alcóxido de aluminio como catalizador.

Son reacciones altamente selectivas, en las cuales, para favorecer el desplazamiento hacia la reducción MPV es necesario el uso de altas cantidades de alcohol. Generalmente se ha utilizado el 2-propanol ya que es el que presentan mejores selectividades hacia el producto deseado [14]. El uso de alcoholes primarios hace que se produzcan mayoritariamente reacciones de acetilización más rápidas que las de reducción. Además el metanol y los alcoholes terciarios directamente no presentaban ninguna actividad, debido a impedimentos estéricos y a que no tienen gran habilidad en ceder protones.

El isopropóxido de aluminio ha sido el mejor agente catalítico para esta reacción, pero presenta grandes desventajas que están en contra de los principios de la química sostenible [14]. Es necesario el uso de grandes cantidades (un exceso del 100% al 200%) y neutralizar la sal formada con un ácido fuerte. Por tanto se hace necesario la búsqueda de nuevos catalizadores que sean más sostenibles. Este sería el caso de los catalizadores heterogéneos, como pueden ser los óxidos de metales [15], entre los que destacan el magnesio [16] o circonio [17], hidrotalcitas [18] o zeolitas [19].

Zeolitas como la Sn-beta ha presentado muy buenos valores de actividad y selectividad con algunas cetonas [20]. Además, zeolitas Ti ó Al-beta presentan alta estabilidad en presencia de agua. Sin embargo hay numerosos trabajos en los que se ha intentado el uso de zeolitas, bien como catalizadores en sí o como soportes para otras fases [21], pero han tenido problemas de reacciones secundarias y de desorción de productos, debido a la alta acidez de este tipo de materiales.

Nosotros nos centraremos en la reducción MPV de la ciclohexanona a ciclohexanol. El ciclohexanol es un líquido espeso e incoloro con leve olor a naftaleno, el cual tiene un alto valor añadido pues se utiliza para la fabricación del nylon 6, lacas, pinturas y barnices. Como catalizador estudiaremos el ZrO_2 y la influencia de las distintas fases cristalinas en el comportamiento catalítico de dicho material.

1.5 ZrO₂

La aplicación del óxido de circonio como catalizador ha sido prometedor debido a su versatilidad estructural y sus propiedades químicas de superficie, así como su gran estabilidad térmica [22]. Hay varios estudios sobre su uso como soporte para otros óxidos metálicos, además de que presenta una gran variabilidad de modificaciones con otros elementos como metales o grupos funcionales.

Su actividad catalítica es atribuida a su propiedades bifuncionales ácido-base, así como los grupos –OH terminales y bridged en superficie [23]. Las mejoras que se puedan realizar sobre este catalizador depende de su estructura, propiedades texturales, área superficial así como la adaptación del método de síntesis y temperaturas de calcinación. [24]

El ajuste de sus propiedades ácido-base es posible mediante la modificación de su superficie con grupos sulfato o fosfato y mezcla de otros óxidos, lo que se ha comprobado que son un método eficiente para aumentar la actividad de la circonia hacia muchos procesos orgánicos [25]. Este compuesto se ha utilizado para reacciones de hidrogenación de olefinas [26], isomerización de epóxidos [27] y deshidratación de alcoholes [28]. El óxido de boro junto con otros óxidos de metales como son Al₂O₃ [29] o AlPO₄ [30] hacen crecer la fortaleza ácida a costa de los centros básicos. Por otro lado, la presencia de metales alcalino térreos en forma de óxidos de metal y óxidos mixtos han sido encontrados como los que proveen de carácter básico al catalizador final. [31-32]

Se ha observado que las distintas fases cristalinas del ZrO₂, (monoclínica, tetragonal, cúbica y amorfa) tiene una fuerte influencia en las actividades catalíticas y selectividades. Hay muchas rutas sintéticas para obtener las diferentes fases, las cuales requieren de un estricto control de los parámetros como temperatura, presión o pH. [34] Además, es muy difícil el control del paso de una fase a otra. Por ejemplo, la fase tetragonal es metaestable a temperatura ambiente, pero tiende a transformarse en fase monoclínica bajo tratamiento térmico o en contacto con agua en fase vapor. La (Fig. 2) muestra los diferentes estados cristalinos del óxido de circonio.

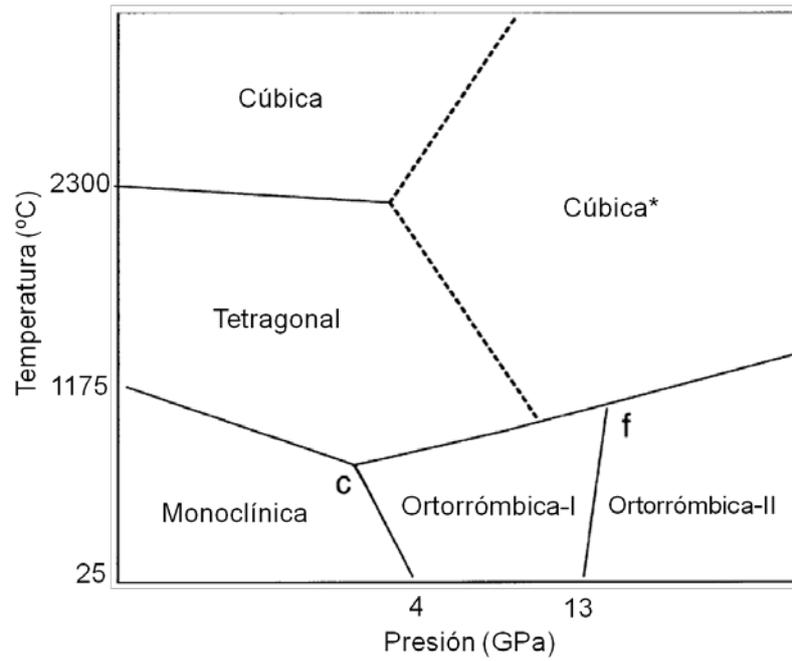


Fig. 2. Diferentes fases cristalinas del óxido de circonio a diferentes temperaturas y presiones.

2. OBJETIVOS

2. OBJETIVOS

Debido a que el uso de catalizadores bifuncionales despierta un gran interés en el ámbito industrial, el presente trabajo se pretende realizar un estudio completo de caracterización del óxido de circonio en sus diferentes fases cristalinas, amorfo, monoclinico, tetragonal y cúbica. Este tipo de material es conocido por presentar propiedades ácido-base y ha sido ampliamente utilizado en la industria como catalizador en sí mismo o como soporte en reacciones como deshidrataciones, oxidaciones selectivas, y en este caso para la reducción MPV.

Se ha estudiado que para que la reacción se lleve a cabo es necesario la presencia de centros ácidos y básicos, pero no está esclarecido todavía de que tipo son ni la fortaleza que deben tener.

En el presente proyecto se va a estudiar la síntesis, comportamiento catalítico, y las características de las muestras obtenidas por diferentes técnicas físico-químicas a fin de explicar el comportamiento de las diferentes fases cristalinas del ZrO_2 . Con ello podremos determinar el comportamiento de los diferentes centros activos implicados en el proceso catalítico a fin de establecer un posible mecanismo de reacción.

3. EXPERIMENTAL

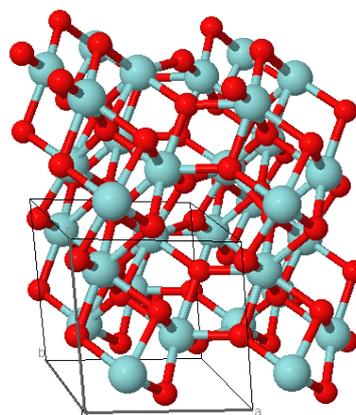
3. EXPERIMENTAL

3.1 SÍNTESIS

3.1.1 Preparación fase monoclinica

Las muestras de ZrO_2 en fase monoclinica fueron sintetizadas de la siguiente manera:

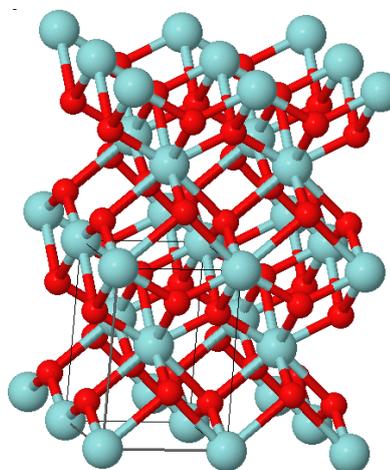
Se prepara una disolución que contiene 80 ml. de urea ($CO(NH_2)_2$) con una concentración 5 M y nitrato de circonio ($ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$) en una concentración de 0,4 M los cuales se introducen en un autoclave de acero inoxidable y cierra hermético de teflón a $150^\circ C$ bajo presión autógena durante 20 horas. El precipitado resultante se lava con agua y metanol y se seca a $110^\circ C$ durante toda la noche en estufa. A continuación se calcina a $400^\circ C$ durante 4 horas en aire con una rampa de $2^\circ C/min$.



3.1.2 Preparación fase tetragonal

Las muestras de ZrO_2 en fase tetragonal fueron sintetizadas de la siguiente manera:

Se disuelven 10.9 ml de propóxido de circonio (70% en propanol) en 233 ml de etanol anhidro, para obtener una disolución 0,1 M. Después se añade agua desionizada hasta obtener una relación agua/alcóxido de 16. Se observa que la disolución se torna a una suspensión blanquecina en cuanto se adiciona el agua. Esta suspensión se deja reposar durante 24 horas a temperatura ambiente. Después, se elimina el disolvente por rotavaporación. El sólido obtenido es suspendido en 350 ml de agua desionizada ajustando el pH a 9 con una disolución de amoníaco al 30%. y se pone a reflujo durante 4 días a una temperatura de $100^\circ C$.



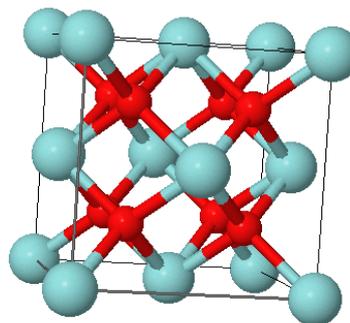
Una vez transcurrido este tiempo, la muestra filtrada y lavada con agua desionizada hasta eliminar completamente el amoniaco. Luego son secadas a 100°C en estufa durante toda la noche. Por último, son calcinadas a 500°C con una rampa de 1°C/min durante 12 horas.

3.1.3 Preparación fase cúbica

La fase cúbica del óxido de circonio es la más difícil de conseguir porque las reacciones de formación conllevan típicamente a la formación de otras fases mixtas, como se ha descrito anteriormente. Alternativamente, otros grupos de estudio han intentado estabilizar esta fase con altas temperaturas o usando óxidos de tierras raras.

En este caso la preparación de la muestra fue la siguiente:

Se prepara una disolución con 1 g de isopropóxido de circonio con 6 ml de etanol con una pureza de 99,8%. tras una agitación vigorosa, se procede a la precipitación del óxido de circonio en atmósfera húmeda por difusión durante 12 horas. A continuación se añaden 25 ml de disolución de NaOH 10 M. Luego, la mezcla es transferida a un autoclave el cual es calentado a 180°C durante 18 horas. Luego, una vez se alcanza la temperatura ambiente, los productos son filtrados y lavados consecutivamente con disoluciones de HNO₃ 0,1 M, HCl 1N y agua desionizada. Por último, el filtrado es secado a vacío durante 3 horas.



3.1.4 Preparación fase amorfa

Para la preparación de la fase amorfa, se utiliza como agente precipitante una disolución de NH₄OH al 25% en peso, la cual es añadida a una disolución acuosa de nitrato de circonio en agua Zr(NO₃)₂·6H₂O con un copolímero de PEG-PPG-PEG como surfactante y se agita vigorosamente. Después de la precipitación se sigue agitando durante otros 30 minutos y luego es puesto a reflujo a 88°C. Luego la mezcla es enfriada a temperatura ambiente, filtrada y lavada tres veces con agua desionizada con un lavado final con acetona. Después es secada en estufa a 110°C durante 24 horas y por último, se calcina a 700°C con una rampa de 2°/min durante 8 horas.

3.2 CARACTERIZACIÓN

3.2.1 Difracción de rayos X

Los estudios de XRD del presente trabajo se realizaron en la variante de polvo cristalino en un equipo Cubix PRO de la casa comercial PANALYTICAL. Las muestras sólidas en polvo fueron medidas directamente sin necesidad de ningún tratamiento previo, para afectar lo menos posible y poder recuperar la muestra tras la medida. Para la obtención de los difractogramas se empleó radiación $K\alpha$ del Cu ($\lambda_{K\alpha_1} = 1,54056\text{nm}$, $\lambda_{K\alpha_2} = 1,54439\text{nm}$) a energía de excitación de 45kV y con una intensidad de 40mA. Las muestras se caracterizaron en un rango angular de $2-90^\circ$ con un incremento de $0,04^\circ$ por paso durante el barrido y un tiempo por paso de 35s. El equipo consta de una rendija variable de área iluminada de 2,5mm y un detector X'Celerator.

3.2.2 Área superficial BET

Las propiedades texturales de los sólidos se determinaron a partir de isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno líquido a -196°C obtenidas con el equipo Micromeritics ASAP 200. Las muestras son pastilladas a un tamaño de grano de 0.6 mm y a una presión de $10000\text{kg}/\text{cm}^2$ y desgasificadas a $2,5 * 10^{-2}$ mbar y 110°C antes de ser medidas.

3.2.3 Raman

El equipo es un RENISHAW IN VIA con focal microscopio LEYVA. El diámetro spot, empleando la lente de 50x y un láser con una potencia de 25 mW con una longitud de onda de 514 nm, es de $1\mu\text{m}$. El tiempo de adquisición es de 10 segundos, acumulando un total de 20 scans.

3.2.4 Espectroscopia Infrarroja (FTIR)

El equipo utilizado es un espectrofotómetro NICOLET 8700 de la casa comercial THERMO. Todas las medidas se realizaron con una resolución de 4 cm^{-1} en el rango del infrarrojo medio ($3900-400\text{ cm}^{-1}$) acumulando un total de 64 scans. Las muestras de unos $10\text{ mg}/\text{cm}^2$, se muelen y se pastillan en discos autoconsistentes con un diámetro de uno 20 mm. y 0.2 mm de espesor a una presión de $1000\text{ kg}/\text{cm}^2$. Las muestras fueron colocadas en celdas específicas para estudio de infrarrojo

permitiendo tratamientos a diferentes temperaturas con diferentes gases y el empleo de diversas moléculas sonda. Estas celdas están conectadas a una línea de vacío y se sometieron a un tratamiento previo de nitrógeno durante 1 hora a 150°C y después fueron evacuadas en vacío dinámico turbomolecular a la misma temperatura y durante 1,5 horas, para eliminar todas las impurezas superficiales para liberar los centros activos sin afectar a la estructura de la muestra.

Para las medidas de absorción de CO se utilizó una celda adaptada que permite tratamientos en un rango de temperaturas de -176°C a 500°C con ventanas de KRS-5. La dosificación de CO se realiza a dosis crecientes tomándose un espectro en cada adsorción a -176°C. A continuación se procede a una desorción programada que permite observar la estabilidad y fuerza de los centros sobre los que se ha absorbido la molécula sonda. Los backgrounds de referencia se tomaron en las mismas condiciones de temperatura y presión de CO en que se realizaron los estudios de adsorción de CO.

Para las medidas de piridina y los reactivos 2-propanol y ciclohexanona se utilizó una celda de vidrio con ventana de KRS-5. Se procedió a realizar una adsorción, a temperatura ambiente, de los reactivos a dosis crecientes hasta la saturación de la muestra. A continuación se procedió a una evacuación a vacío dinámico para eliminar el reactivo fisisorbido. Por último, y en vacío dinámico, se procede a ir incrementando la temperatura para observar la estabilidad de los productos intermedios, determinando de esta manera la fortaleza de los centros. Se va adquiriendo espectro en cada uno de los pasos.

3.3 DATOS CATALÍTICOS

La cromatografía de gases se utilizó como sistema de análisis en la cuantificación de los niveles de conversión y selectividad alcanzados en cada experimento. El detector del cromatógrafo produce una señal que es proporcional a la masa de la muestra y queda reflejada en el área del pico integrado. Estas áreas se corrigen con factores de respuesta de cada componente, calibrados a partir de mezclas de reactivos puros de concentración conocida. El equipo es un Varian GC-3380 equipado con una columna HP5 de 30 metros de longitud y un detector de ionización a la llama FID.

Para los cálculos de conversión, selectividad y rendimiento se emplearon las siguientes fórmulas:

$$\% \text{ Conversion}_R(t) = \frac{n_R(0) - n_R(t)}{n_R(0)} * 100$$

$$\% \text{ Selectividad}_P(t) = \frac{n_P(t)}{n_R(0) - n_R(t)} * 100$$

$$\% \text{ Rendimiento } (t) = \frac{n_P(t)}{n_R(0)} * 100$$

Donde n representa el número de moles del reactivo R (limitante) o del producto P. Para el cálculo de la actividad específica se divide el rendimiento entre el producto del peso de catalizador utilizado por el área específica.

La reacción se lleva a cabo de forma discontinua en un reactor de vidrio de 2 ml de capacidad con agitador magnético. Se añadieron 50 mg de catalizador (cada una de las fases de la zircona), 50 mg de ciclohexanona, 1 ml de 2-propanol y 50 mg de dodecano como patrón interno para su análisis por cromatografía. Se procede a cerrar con un septum de teflón y equipado con un manómetro para controlar la presión y sonda con sistema de apertura y cierre. El reactor se puso en agitación a 1000 rpm sumergido en un baño de silicona para mantener la temperatura constante de 120°C. A través de la sonda se tomaron alícuotas de 50 µl cada 25 minutos.

El comportamiento catalítico en las primeras 1,5 horas se muestra en (Tabla 2 y Fig. 3)

Fase cristalina del ZrO ₂	X ciclohexanona (%)	Y ciclohexanol (%)	S ciclohexanol (%)	Act. Específica (X/m ²)	r ₀ ^a	r ₀ /m ² ^b
Blanco	0	0	0	0	0	0
Monoclínica	55.7	55.1	98.9	8.12	32.3	0.24
Tetragonal	36.9	34.4	93	3.73	18.5	0.1
Amorfa	75.0	74.9	99.8	7.03	40.9	0.14
Cúbica	7.9	7.3	91.5	0.49	4.0	0.01

Tabla 2. Condiciones de reacción: 50 mg ciclohexanona, 1 ml 2-propanol, 0.05 g catalizador, 50 mg dodecano, T=120 °C, t=1.5 h . a) velocidad inicial b) velocidad inicial referido a área específica.

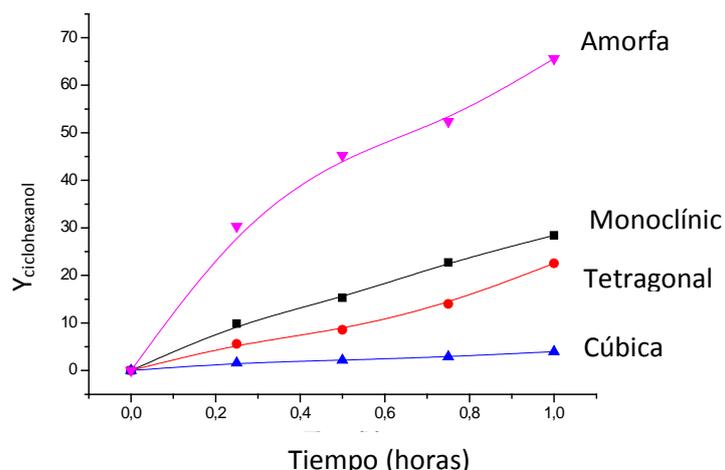


Fig. 3. Evolución de la reacción con los distintos fases de circonio en las mismas condiciones que la "Tabla 3".

Los resultados de la tabla 2 indican ausencia de actividad catalítica sin la presencia de ningún catalizador (reacción en blanco). Por otro lado en lo referente al circonio se observa una mayor actividad específica (referida al área superficial) siendo el orden de actividades el siguiente:

Monoclínica > Amorfa > Tetragonal > Cúbica

De los resultados de la (Tabla 3 y Fig. 4) se observa que la mayor actividad catalítica corresponde con la fase monoclínica siguiendo un orden de actividad similar al que se observó a tiempos de reacción cortos:

Monoclínica > Tetragonal > Amorfa > Cúbica

La selectividad es del 100% en todas las muestras y se observa que el tiempo de vida media del catalizador es alto, pues no existe desactivación a lo largo del tiempo de reacción. Reúsos del catalizador están en proceso.

Fase cristalina del ZrO ₂	X ciclohexanona (%)	Y cyclohexanol (%)	S cyclohexanol (%)	Act. específica
Blanco	0	0	0	0
Monoclínica	91.0	90.9	100	13,21
Tetragonal	90.0	89.8	100	9,65
Amorfa	95.5	95.4	100	6,38
Cúbica	55.5	55.5	100	5,06

Tabla 3. Condiciones de reacción : 50 mg ciclohexanona, 1 ml 2-propanol, 0.05 g catalizador, 50 mg dodecano, T =120 ° C, t=24 h .

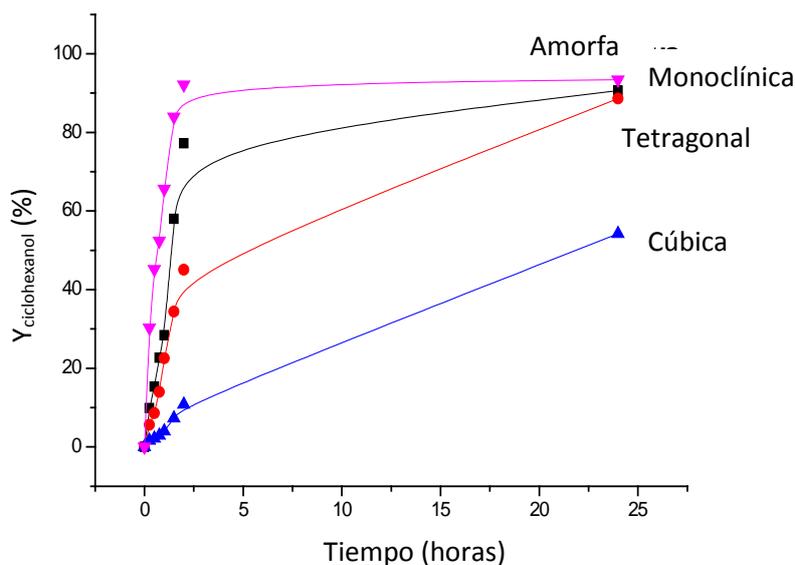


Fig. 4. Evolución de la reacción con los distintos fases de circonia en las mismas condiciones que la "Tabla 4".

De acuerdo con la literatura, el óxido de circonio presenta centros Lewis ácidos y básicos débiles [25]. Por otro lado, los grupos OH de catalizador son débiles para aquellas muestras han tenido unas temperaturas de calcinación bajas [35]. La presencia de centros débiles hace que el catalizador tenga buenos valores de selectividad y alta vida media, ya que las reacciones secundarias y problemas de desactivación por formación de coque o polímeros sobre su superficie suelen ocurrir sobre centros ácidos o básicos fuertes.

Por otro lado, las propiedades ácido-base del catalizador pueden verse modificadas según el método de preparación, las condiciones de pretratamiento o la adición de pequeñas cantidades de otros óxidos metálicos, lo cual influye en la estabilidad de las diferentes fases cristalinas del ZrO_2 [24]. A continuación se presentan los valores de caracterización, empleando las distintas técnicas instrumentales explicadas en el apartado anterior, de las distintas fases cristalinas del ZrO_2 a fin de explicar su comportamiento catalítico en la reacción MPV.

4. RESULTADOS Y **DISCUSIÓN**

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 ANÁLISIS TEXTURAL

Los siguientes apartados hacen referencia a los resultados obtenidos por caracterización del área superficial BET, difracción de rayos X y espectroscopia Raman

4.1.1 Fase monoclinica

El área superficial determinada por las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno, revelan que el material tiene una superficie de $137 \text{ m}^2/\text{g}$. Si aumentamos la temperatura de síntesis se observa una pequeña variación de la superficie, donde se cambia el tamaño medio del cristal (valores altos) y se obtienen valores más bajos de superficie.

Los análisis de DRX (Fig. 5) revelan la presencia de la fase monoclinica en el material sintetizado. Se observan cuatro picos de difracción en el rango $20\text{-}40^\circ$ en la escala 2θ , a valores de 24.2, 28.2, 31.5, 34.4 asignados a estructuras de ZrO_2 de fase monoclinica [36]. Las bandas numerosas y estrechas indican un grado de cristanilidad alto.

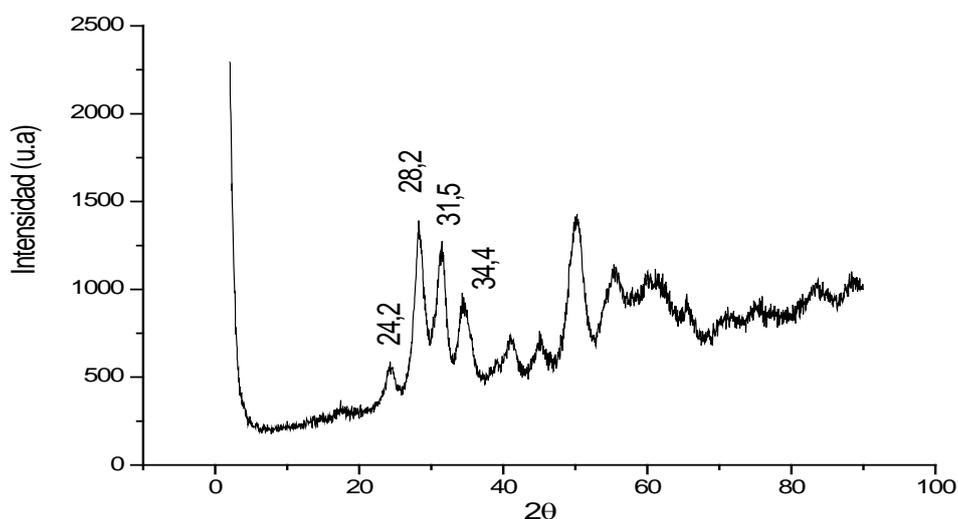


Fig. 5. Diagrama de difracción de rayos X para la fase monoclinica.

El espectro Raman para la fase monoclinica (Fig. 6) presenta unas bandas características a 615, 477, 381, 334 y 187 cm^{-1} que de acuerdo con diversas publicaciones [36-37] se asocian a este tipo de fase cristalina.

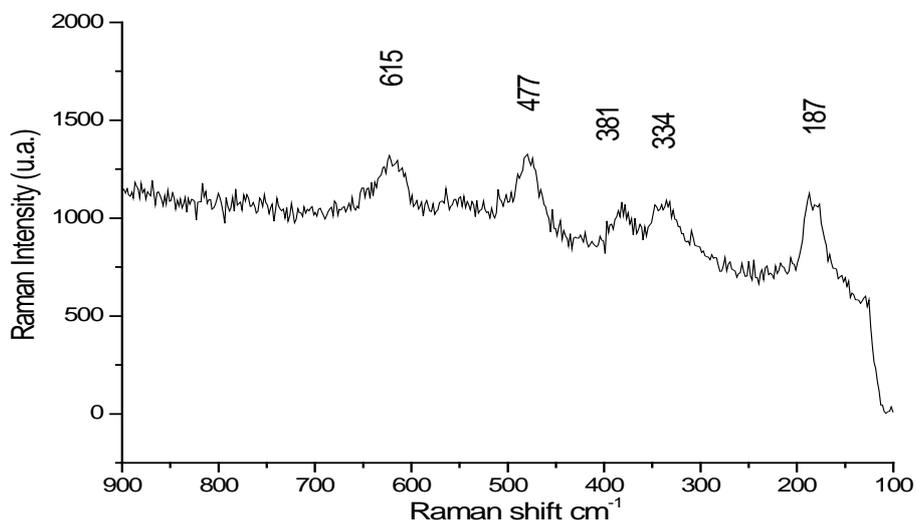


Fig. 6. Espectro Raman para la fase monoclinica.

4.1.2 Fase tetragonal

El área superficial determinada por las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno, revelan que el material tiene una superficie de 184 m^2/g .

Analizando el diagrama de rayos X de esta fase cristalina (Fig. 7), se pueden observar dos picos característicos a 30.3 y 34.8° correspondiente a la fase tetragonal [38]. Esta fase es la más estable a temperaturas de 650°C, sin embargo en estudios previos se ha observado que la fase tetragonal tiende a transformarse en monoclinica de forma gradual en contacto con agua y aumentado la temperatura. Esta transformación puede ser atribuible a la pérdida de agua de hidratación desde la fase monoclinica a la fase tetragonal. En nuestras condiciones de trabajo y durante todo el estudio catalítico y de caracterización se mantenían estable.

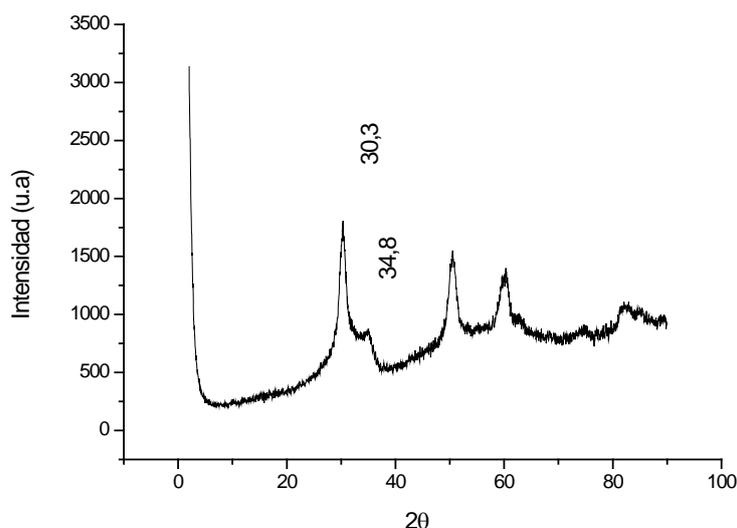


Fig. 7. Diagrama de difracción de rayos X para la fase tetragonal.

En el espectro Raman (Fig. 8), observamos unos picos a 640, 460, 315, 270 y 150 cm^{-1} , correspondiente a la fase tetragonal [36], lo cual coincide con los datos obtenido por XRD

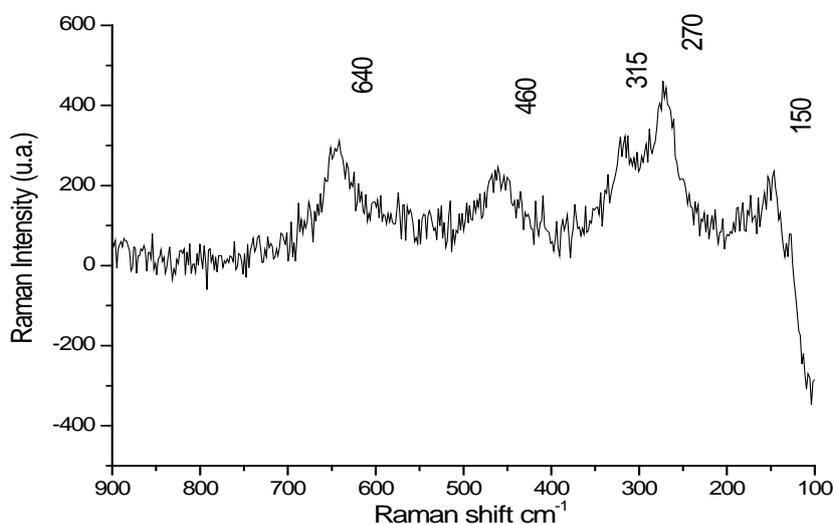


Fig. 8. Espectro Raman para la fase tetragonal.

4.1.3 Fase amorfa

El área superficial determinada por las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno, indican un área superficial de 299 m^2/g . Es la fase con el área específica más alta de todas. Esto es debido a que tiene el tamaño de cristal más pequeño de todos,

como lo corrobora el diagrama de rayos X (Fig. 9), presentando bandas anchas y escasas [39].

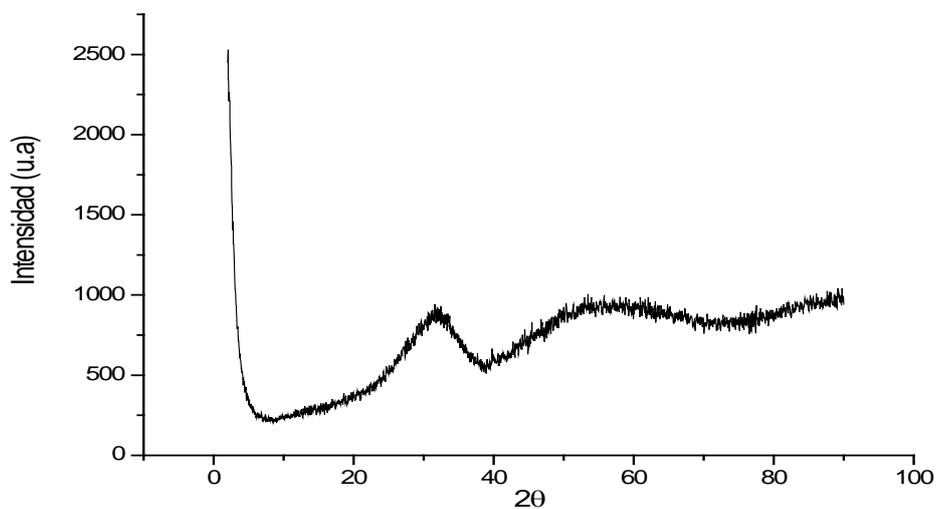


Fig. 9. Diagrama de difracción de rayos X para la fase amorfa.

Respecto al espectro Raman de esta muestra (Fig. 10), no se observa ningún pico característico, debido a problemas de fluorescencia.

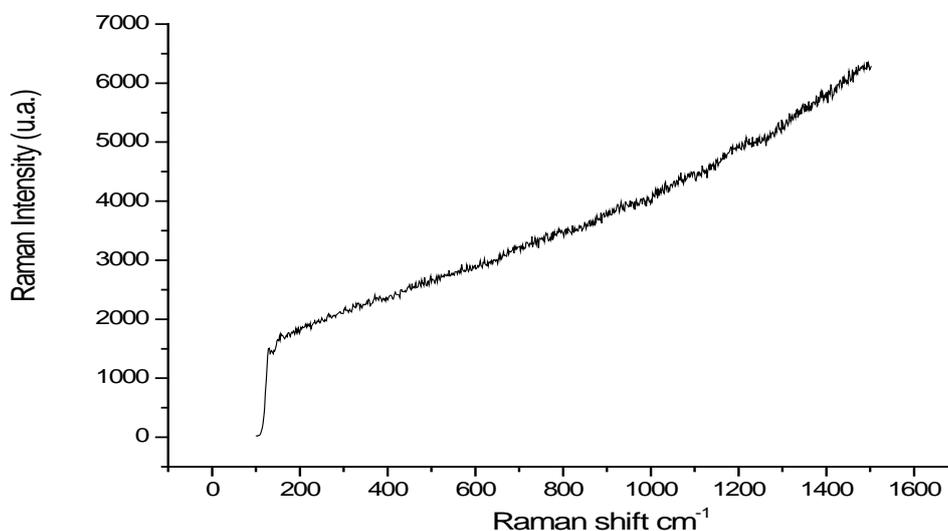


Fig. 10. Espectro Raman para la fase amorfa.

4.1.4 Fase cúbica

El área superficial determinada por las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno, revelan que el material tiene una superficie de $213 \text{ m}^2/\text{g}$. El área superficial es mayor al de la fase monoclinica y tetragonal lo cual está asociado a que presenta

tamaños de cristal más pequeños [40] tal y como se observa en la anchura de los picos del diagrama de difracción de rayos X (Fig. 11)

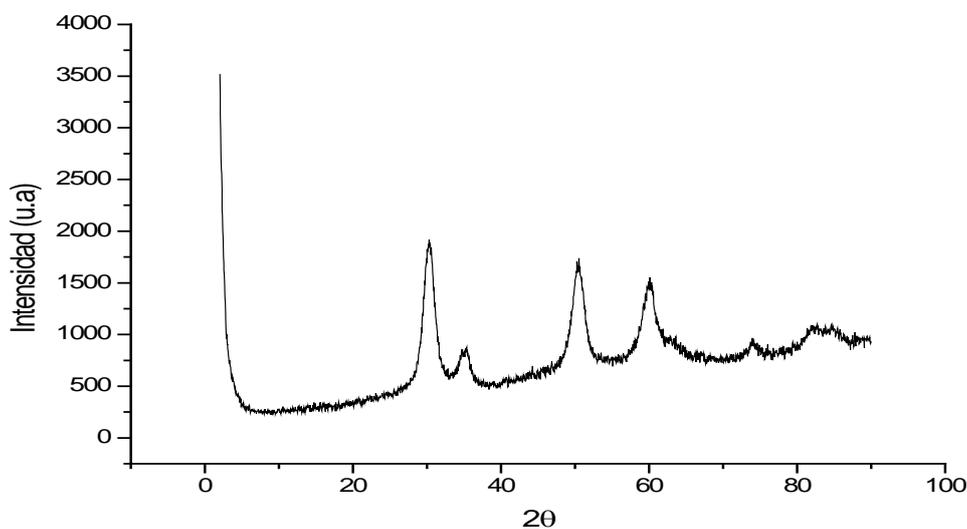


Fig. 11. Diagrama de difracción de rayos X para la fase cúbica.

El diagrama es muy parecido a la fase tetragonal, por lo que necesitamos la espectroscopia Raman para diferenciar entre la fase tetragonal y la fase cúbica, ya que presentan ambas fases diferenciables. El espectro Raman (Fig.12) revela claramente la presencia de la fase cúbica en esta muestra [40].

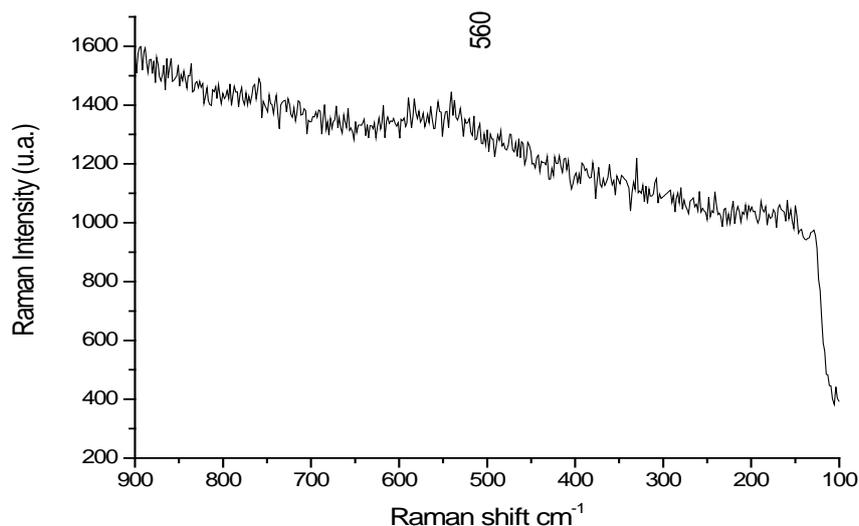


Fig. 12. Espectro Raman para la fase cúbica.

Efectivamente observamos un solo pico característico de esta fase a 560 cm^{-1} . Estudios por microscopía de alta resolución están en proceso a fin de obtener el tamaño de cristal de las diferentes fases cristalinas de ZrO_2 obtenidos.

4.2 CARACTERIZACIÓN POR IR-FTIR

En este apartado se va intentar explicar el diferente comportamiento de las diferentes fases cristalinas de ZrO_2 . Para ello se va a realizar un estudio de espectroscopía infrarroja mediante transformada de Fourier, utilizando diferentes tipos de moléculas sonda que interacciona de distinta forma dependiendo de las propiedades ácido-base de los centros activos, dándonos información sobre la naturaleza de los centros Lewis superficiales y grupos hidroxilo [41].

Respecto a la acidez OH, es sabido que estos grupos forman enlaces de hidrogeno muy débiles con el CO [42-43], con lo que el desplazamiento de la frecuencia de vibración del CO inducida por la interacción con los OH es proporcional a la acidez de este grupo. Hay diferentes tipos de grupos OH sobre la superficie de la circonita (Fig. 13), como son los tipos I, II y III.

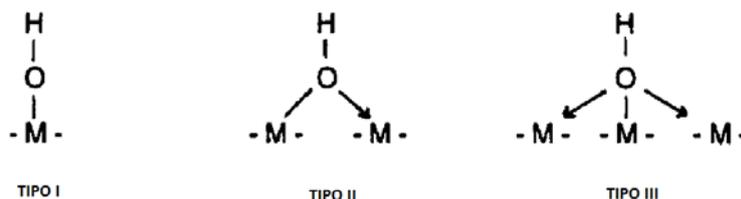


Fig. 13. Diferentes interacciones del grupo hidroxilo sobre la superficie del óxido de circonio.

La frecuencia de vibración del grupo OH tipo I aparece a mayores longitud de onda ($3770\text{-}3740\text{ cm}^{-1}$) correspondiente a su menor acidez (mayor fortaleza del enlace O-H). Por otro lado la vibración de los grupos OH tipo II y III aparecen a menores longitudes de onda ($3740\text{-}3715\text{ cm}^{-1}$ y $3680\text{-}3660\text{ cm}^{-1}$) asociados a una mayor acidez protónica. De hecho, solo los grupos OH tipo II y III interaccionan con el CO, desplazando la frecuencia de vibración del CO hacia valores típicos de $2155\text{-}2145\text{ cm}^{-1}$ en base a literatura [44].

En los espectros de las muestras analizadas (Fig. 14) tras la activación en vacío a 150° C , a fin de eliminar el agua fisisorbida que pueda interaccionar por puente de hidrogeno con los OH, se observa una diferente proporción de grupos OH dependiendo de las fases cristalinas del ZrO_2 .

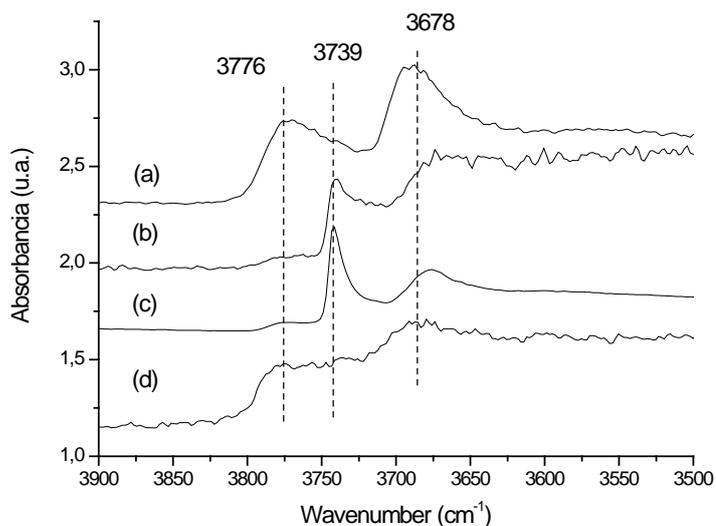


Fig. 14. Espectro FTIR de las diferentes fases cristalinas monoclinica (a), tetragonal (b), amorfa (c) y cúbica (d) tras la activación de vacío turbomolecular ($2,5 \cdot 10^{-4}$ mbar) a 150°C .

4.2.1 Adsorción Piridina

La piridina es una molécula básica fuerte empleada en la determinación de centros ácidos [45,61-62]. Su interacción con estos centros es de dos tipos.

Con los centros ácidos OH forma iones piridonio, generando bandas a 1540 cm^{-1} y con centros ácidos Lewis se establece un complejo de transferencia de carga, generando una banda a 1445 cm^{-1} . También puede formar enlaces de hidrogeno con protones, apareciendo bandas a 1490 cm^{-1} . [46,63]

En la siguiente figura (Fig. 15) observamos la adsorción de piridina para las muestras estudiadas. La fase cristalina amorfa no se pudo determinar por problemas experimentales.

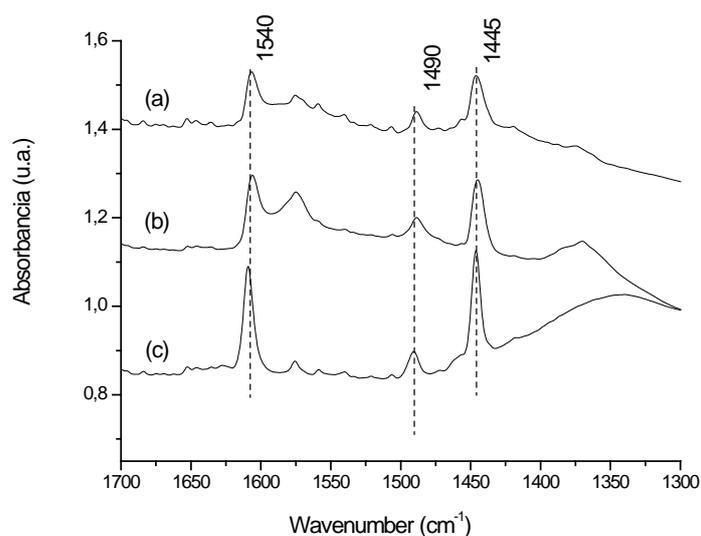


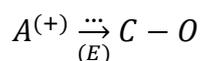
Fig. 15. Espectros de infrarrojo de las muestras cúbica (a), monoclinica (b) y tetragonal (c) tras desorción a 150°C en vacío turbomolecular ($2,5 \cdot 10^{-4}$ mbar).

De los espectros mostrados en la figura anterior no se observan diferencias entre las distintas muestras. Debido al alto carácter básico, prácticamente todos los centros ácidos reaccionan con la piridina, independientemente de su fuerza ácida. Por tanto, no podemos diferenciar entre centros ácidos de distinta fortaleza y establecer una escala de acidez por lo que tenemos que recurrir al uso de otras moléculas sonda.

4.2.2 Adsorción CO

En lo referente a la acidez esta puede ser determinada empleando CO como molécula sonda, dado que se trata de una molécula básica muy débil. La frecuencia de vibración del grupo CO se ve modificada por su interacción con el centro activo [41,45].

Esta interacción se hace por una coordinación tipo σ entre el par de electrones libres del carbono a los orbitales vacíos del centro ácido. Esto provoca que la frecuencia de vibración $\nu(\text{CO})$ sea desplazada (normalmente a valores más altos que la frecuencia en fase gaseosa que es de 2143 cm^{-1}) dependiendo de la fuerza del campo eléctrico localizada en el centro de carga según la siguiente relación



Esta relación directa entre campo eléctrico y frecuencia de vibración es la base de la escala espectroscópica de la acidez superficial usando el CO como molécula sonda. Nótese que esta relación es válida exclusivamente por centros con orbitales

vacíos. En aquellos centros que presentan electrones en orbitales d puede darse una retrodonación de los electrones del orbital d al orbital antienlazante del CO desplazando la frecuencia de vibración del CO a valores incluso menores a los de la fase gaseosa [51].

En la muestra original, previa a la adsorción del CO, se observan bandas en la región comprendida entre 1700 y 1200 cm^{-1} . Estas bandas son resultado de una reactividad del CO_2 atmosférico con la superficie del catalizador dando lugar a la formación de carbonatos y/o bicarbonatos [47,64]. La formación de un tipo u otro depende de la fortaleza de los centros básicos. Las especies carbonato se asocian a centros básicos de fortaleza alta o media, mientras que la formación de bicarbonatos se asocia con centros básicos de fortaleza baja [48]. En la siguiente figura (Fig. 16) se muestran los valores de frecuencia correspondientes a cada uno de los estados comentados.

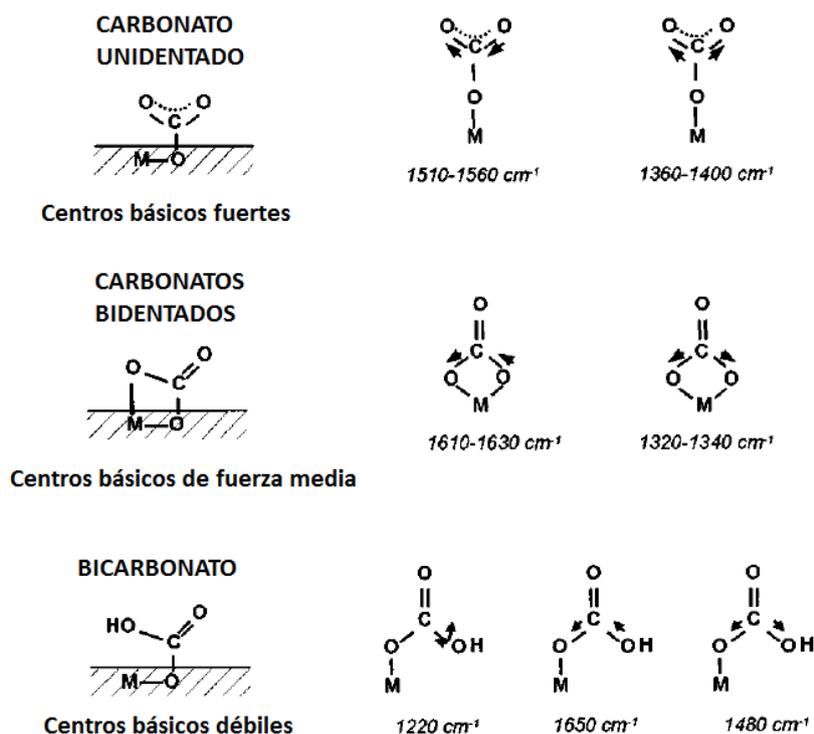


Fig. 16. Bandas características de especies carbonato y bicarbonato adsorbidas sobre centros básicos de diferente fortaleza.

A continuación se muestran los espectros de IR tras la adsorción de CO a dosis crecientes a baja temperatura (-176°C) sobre las distintas fases cristalinas del ZrO_2 .

4.2.2.1 Fase monoclinica

El espectro infrarrojo de la fase cristalina monoclinica (Fig. 17) antes de la adsorción de CO muestra bandas a altas frecuencias 3786 y 3688 cm^{-1} asociadas a grupos hidroxilo. También se observan bandas a bajas frecuencias con bandas a 1652, 1626 y 1483 cm^{-1} que se pueden asociar a grupos bicarbonatos, tal y como se ha visto en el apartado anterior. Esto nos hace suponer que esta muestra tiene una basicidad débil.

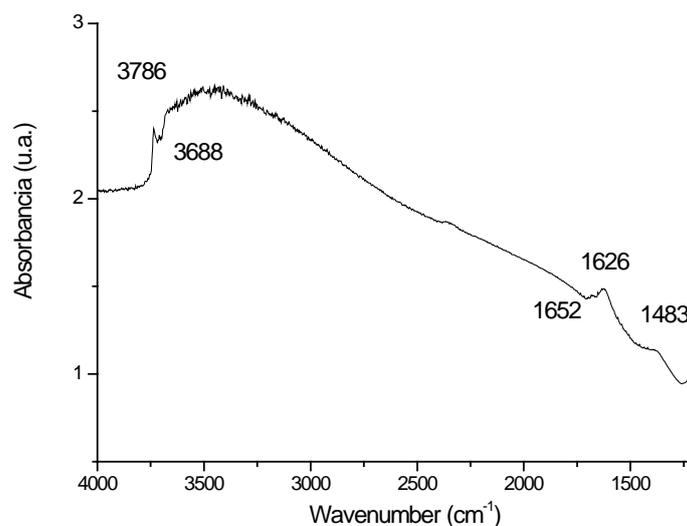


Fig. 17. Espectro FTIR de la muestra ZrO_2 monoclinica tratada a vacío ($2,5 \cdot 10^{-4}$ mbar) a 150°C antes de la adsorción de CO.

En el siguiente espectro (Fig. 18) se recogen los resultados tras la adsorción de CO. Observamos que a bajas dosis se observa una sola banda a 2181 cm^{-1} , la cual podemos asignar a especies Zr^{4+} , al ser los primeros centros en reaccionar con el CO [47,49]. Esta banda se desplaza, aumentado en intensidad, a frecuencias menores conforme aumentamos la dosis de CO. Este desplazamiento es debido a efectos dipolo-dipolo debido al aumento de recubrimiento en superficie. También se observa una nueva banda a 2147 cm^{-1} la cual va creciendo a medida que se desplaza la frecuencia de vibración de los grupos hidroxilo. Se puede asignar esta banda a la acidez de grupos hidroxilo [47,50]

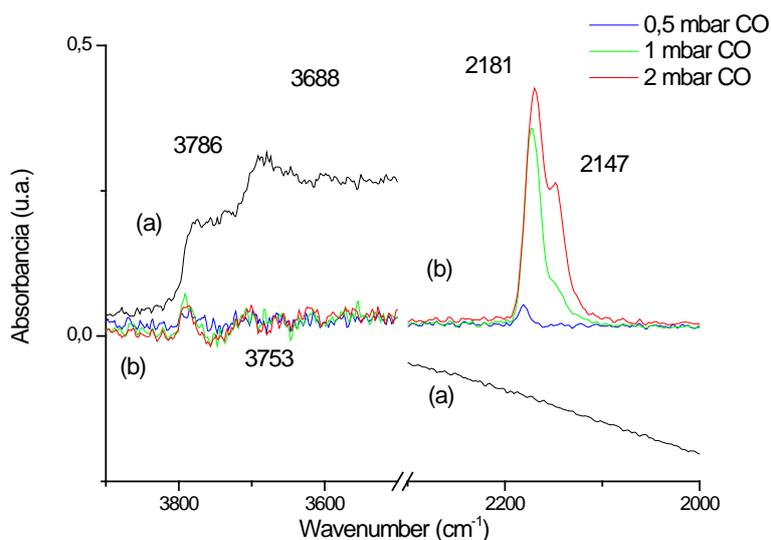


Fig. 18. Espectro FTIR en la zona de de hidroxilos 3900-3600 cm^{-1} y la región $\nu(\text{CO})$ 2300-200 cm^{-1} de la muestra ZrO_2 monoclinica tratada a vacío ($2,5 \cdot 10^{-4}$ mbar) a 150°C antes de la adsorción de CO (a) y espectros diferencia tras la adsorción de CO a -176°C (b) respecto a la muestra original.

4.2.2.2 Fase tetragonal

El espectro infrarrojo de la fase cristalina monoclinica (Fig. 19) antes de la adsorción de CO muestra bandas a altas frecuencias a 3780, 3739 y 3676 cm^{-1} asociadas a grupos hidroxilo. También se observan bandas a bajas frecuencias con bandas a 1614 y 1479 cm^{-1} que se pueden asociar a grupos carbonato y bicarbonatos. Los carbonatos nos indican que tiene una mayor basicidad que la fase monoclinica.

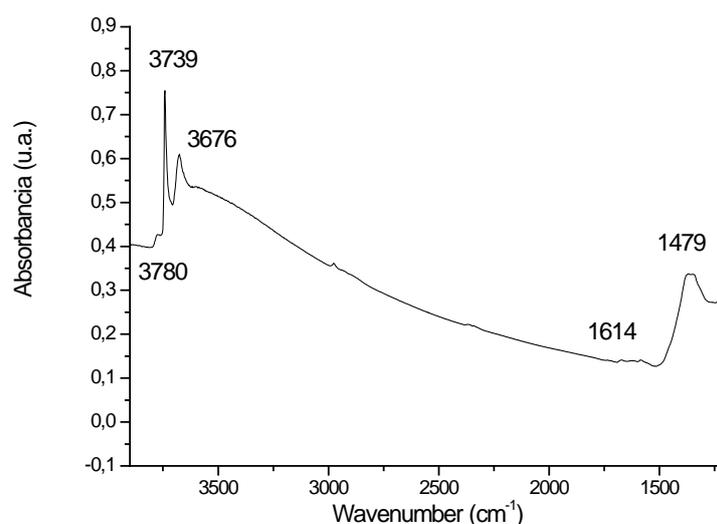


Fig. 19. Espectro FTIR de la muestra ZrO_2 tetragonal tratada a vacío ($2,5 \cdot 10^{-4}$ mbar) a 150°C antes de la adsorción de CO.

Se observa una banda a 2191 cm^{-1} tras la adsorción de CO a bajas dosis (Fig. 20) asignada a especies Zr^{4+} . Esta muestra es la que presenta el mayor desplazamiento, respecto de la fase gaseosa, de todas las muestras analizadas indicando que tiene una gran acidez.

Conforme se aumenta la dosis de CO, aparece una nueva banda a 2157 cm^{-1} conforme al desplazamiento de las bandas en la zona de los grupos hidroxilo. Por lo tanto, se puede asignar a la acidez de estos grupos.

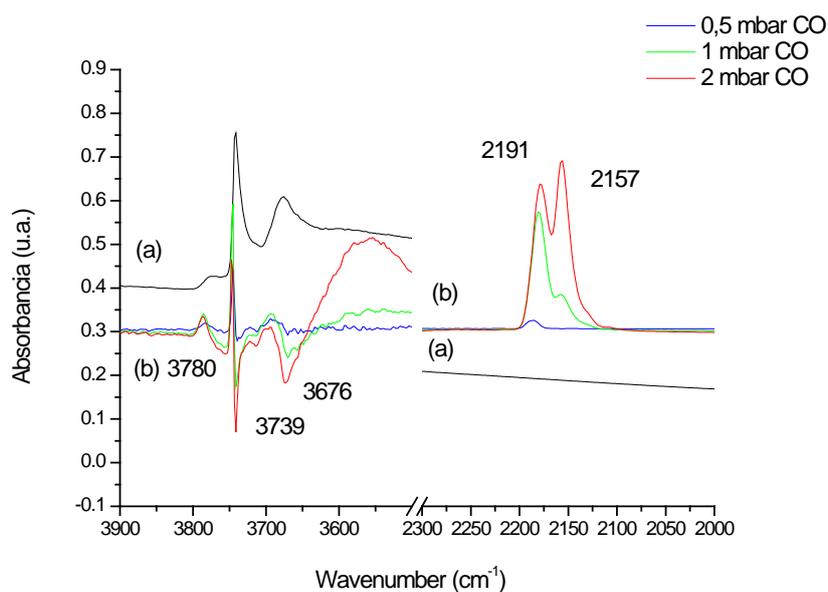


Fig. 20. Espectro FTIR en la zona de de hidroxilos $3900\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ y la región $\nu(\text{CO})$ $2300\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ de la muestra ZrO_2 tetragonal tratada a vacío ($2,5 \cdot 10^{-4}$ mbar) a 150°C antes de la adsorción de CO (a) y espectros diferencia tras la adsorción de CO a -176°C (b) respecto a la muestra original.

4.2.2.3 Fase amorfa

En esta fase cristalina, se observan bandas a altas frecuencias a 3781, 3736 y 3873 cm^{-1} asociadas a grupos hidroxilo (Fig. 21). También se observan bandas a bajas frecuencias con bandas a 1653 y 1481 cm^{-1} que se pueden asociar a grupos bicarbonato, lo que nos hace suponer que esta muestra tiene una basicidad débil.

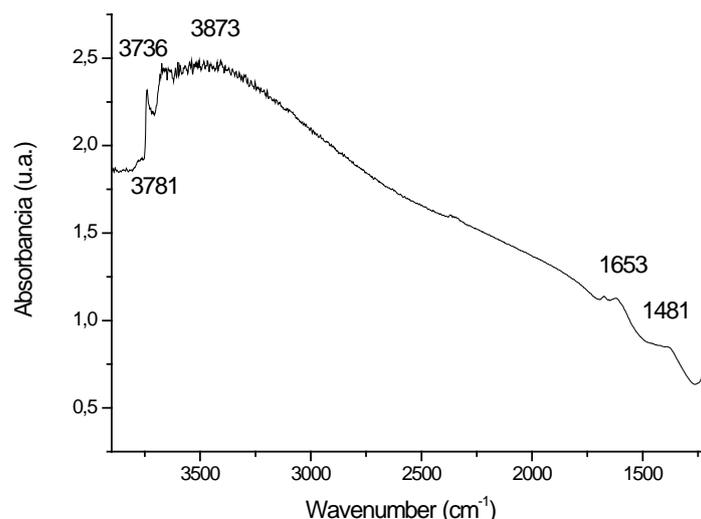


Fig. 21. Espectro FTIR de la muestra ZrO_2 amorfa tratada a vacío ($2,5 \cdot 10^{-4}$ mbar) a $150^\circ C$ antes de la adsorción de CO.

Tras la adsorción del CO (Fig. 22) se observan una banda a 2184 cm^{-1} asociada a centros Lewis ácidos Zr^{4+} . Al aumentar las dosis de CO hay un desplazamiento a frecuencias menores debido a las interacciones dipolo-dipolo comentadas anteriormente. La nueva banda formada a 2159 cm^{-1} , la cual aparece simultáneamente al desplazamiento de las frecuencias de vibración en la zona de los grupos hidroxilo, se puede asignar a la acidez de estos grupos.

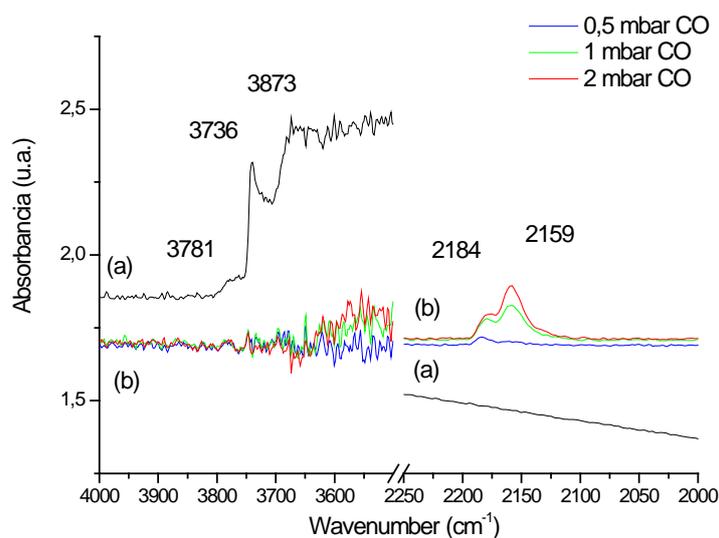


Fig. 22. Espectro FTIR en la zona de de hidroxilos $3900\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ y la región $\nu(\text{CO})$ $2300\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ de la muestra ZrO_2 amorfa tratada a vacío ($2,5 \cdot 10^{-4}$ mbar) a $150^\circ C$ antes de la adsorción de CO (a) y espectros diferencia tras la adsorción de CO a $-176^\circ C$ (b) respecto a la muestra original.

4.2.2.4 Fase cúbica

En esta fase cristalina, se observan bandas a altas frecuencias a 3785 y 3692 cm^{-1} asociadas a grupos hidroxilo (Fig. 23). Las bandas a bajas frecuencias con valores a 1553, 1461 y 1390 cm^{-1} que se pueden asociar a grupos carbonato. La formación de este tipo de compuestos y la alta intensidad de las bandas nos indica que se trata de una muestra con una alta basicidad.

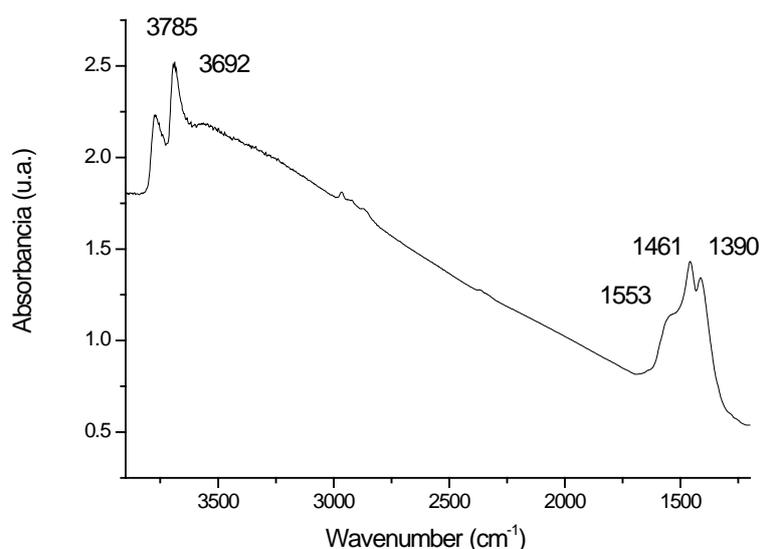


Fig. 23. Espectro FTIR de la muestra ZrO_2 cúbica tratada a vacío ($2,5 \cdot 10^{-4}$ mbar) a 150°C antes de la adsorción de CO.

Hay bandas a 2185 y 2145 cm^{-1} tras la adsorción en dosis crecientes del CO (Fig.24). La primera de ella se asocia con centros Zr^{4+} , mientras que el segundo valor se asocia con grupos hidroxilo, pues a medida que se forma esta banda se observa un desplazamiento a altas frecuencias en la zona de los grupos hidroxilo.

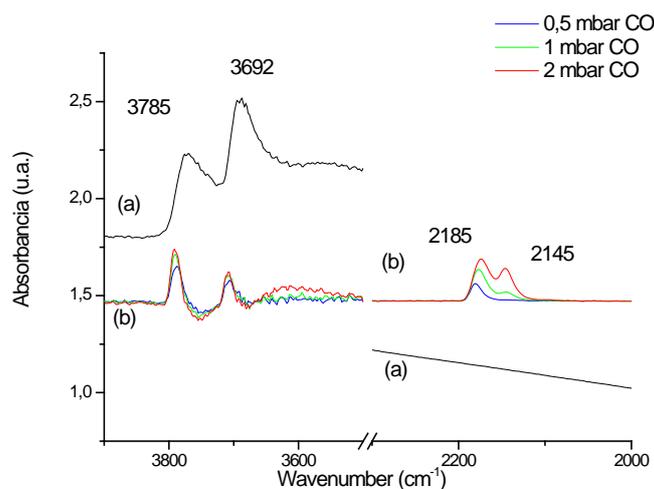


Fig. 24. Espectro FTIR en la zona de de hidroxilos $3900\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ y la región $\nu(\text{CO})$ $2300\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ de la muestra ZrO_2 cúbica tratada a vacío ($2,5 \cdot 10^{-4}$ mbar) a 150°C antes de la adsorción de CO (a) y espectros diferencia tras la adsorción de CO a -176°C (b) respecto a la muestra original.

En base a los datos aportados, podemos establecer un posible mecanismo de interacción entre la molécula de CO y la superficie del óxido de zirconio.

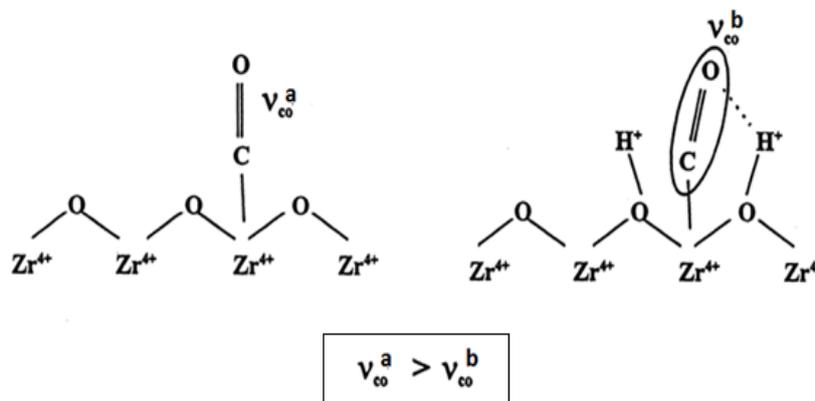


Fig. 25. Modelo propuesto para la interacción de la molécula sonda de CO sobre la superficie de la zircona.

La primera forma de adsorción (a) implica la adsorción de la molécula de CO con centros tipo Zr^{4+} los cuales están enlazados con aniones O^{2-} los cuales ninguno de ellos esta asociados a protones. Estos se corresponden a frecuencias de vibración mas altas. En el segundo caso (b) implica el mismo tipo de adsorción, pero los centros tipo O^{2-} si que están asociados a protones. Debido a que en este caso la carga se ve repartida entre los centros cationes metálicos y el protón, se observa un desplazamiento menor en la frecuencia de vibración [33].

En base a las bandas observadas en la adsorción del CO en cada una de las fases cristalinas del óxido de zirconio, y suponiendo que las bandas obtenidas a altas

frecuencias son asociadas con centros Zr^{4+} y las de baja frecuencias asignadas a grupos OH podemos establecer que:

a) Según el desplazamiento desde la fase gaseosa del CO (2143 cm^{-1}) adsorbida en los centros Zr^{4+} podemos establecer esta escala de acidez Lewis:

Tetragonal > Cúbica > Amorfa > Monoclínica

b) Según el desplazamiento desde la fase gaseosa del CO (2143 cm^{-1}) adsorbida sobre los centros OH podemos establecer esta escala de acidez:

Amorfa > Tetragonal > Monoclínica > Cúbica

c) A partir de la cantidad de carbonatos y/o bicarbonatos observados en las muestras, previo a la adsorción del CO, se puede establecer una menor basicidad en la muestra amorfa frente al resto de las fases cristalinas.

No obstante, para esta última clasificación, es más correcto utilizar otras moléculas sonda, como pueden ser el dióxido de carbono o alcoholes, ya que se tratan de ácidos débiles que interaccionan con centros básicos O^{2-} .

Observando los valores obtenidos en la clasificación anterior y comparándolos con los datos catalíticos, se observa que aquellas muestras que presentan una mayor acidez tienen una mayor actividad. También se observa que la presencia de grupos hidroxilo es importante ya que aquellas muestras que tienen una acidez alta debido a este tipo de centros activos, son las más activas [16,52]. Por tanto podremos proponer un posible mecanismo de adsorción del 2-propanol (Fig. 26) sobre la superficie del ZrO_2 .

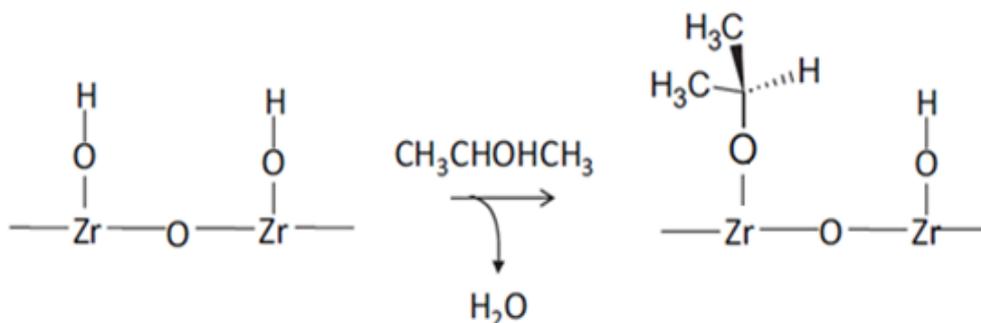


Fig. 26. Mecanismo propuesto de adsorción del 2-propanol sobre la superficie del ZrO_2 .

4.2.3 Adsorción 2-propanol /ciclohexanona

Una vez estudiadas las propiedades ácido-base mediante el uso del CO como molécula sonda, vamos a estudiar el comportamiento de los reactivos utilizados en la reducción MPV el 2-propanol y la ciclohexanona.

El 2-propanol es una molécula sonda que en literatura se ha utilizado para determinar la naturaleza de centros activos de los catalizadores [44-46]. Además de ofrecernos esta información, precisamente el 2-propanol es uno de los reactivos de la reacción de reducción MPV, con lo que en la misma reacción podemos determinar la naturaleza de los centros, y mediante la co-adsorción de la ciclohexanona, establecer el mecanismo de reducción sobre las especies adsorbidas en la superficie del catalizador.

Para el estudio de sus modos de adsorción, hemos utilizado el 2-propanol deuterado, ya que el desplazamiento de las vibraciones O-D aparecen a frecuencias más bajas que los correspondientes O-H [53], permitiendo estudiar mejor las bandas del infrarrojo pues aparecen en una zona del espectro ausente de cualquier influencia por agua adsorbida. La formación de este tipo de grupos está asignado a centros básicos O^{2-} según el mecanismo de adsorción propuesto (Fig. 27) con lo que si observamos la aparición de este tipo de bandas en los espectros de adsorción del 2-propanol sobre las diferentes muestras cristalinas del ZrO_2 , podremos establecer un orden de basicidad. También es aceptado, que la formación de especie acetato está determinado por la presencia de centros básicos [54-55], con lo que si observamos la formación de bandas características de estos compuestos, podemos deducir que las muestras estudiadas tienen un carácter básico.

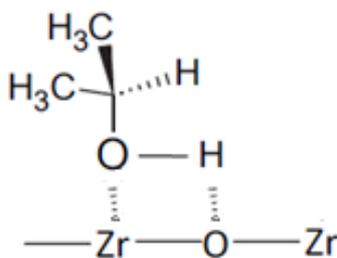


Fig. 27. Mecanismo propuesto de adsorción del 2-propanol sobre la superficie del ZrO_2 .

Otra forma de caracterizar la naturaleza de los centros activos es por la descomposición del 2-propanol. Esta admitido por diversos autores que la deshidratación del 2-propanol hacia el propeno (Fig.28) esta determinados por centros

ácidos [44, 46, 56], mientras que la deshidrogenación hacia la acetona (Fig.29) está determinado por centros básicos [56-58].

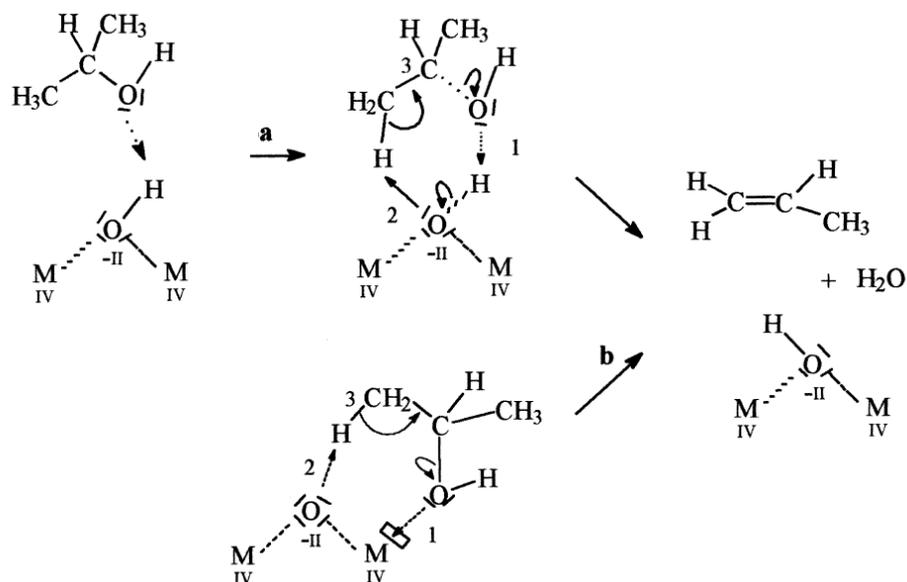


Fig. 28. Mecanismo propuesto para la deshidratación del 2-propanol.

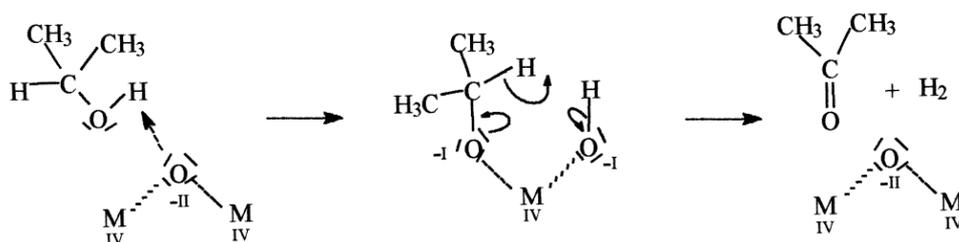


Fig. 29. Mecanismo propuesto para la deshidrogenación del 2-propanol.

Donde la basicidad de los centros tipo O^{2-} juegan un papel muy importante en la formación del producto final. Si tenemos centros básicos muy fuertes la reacción continua hacia otros productos mediante reacciones secundarias.

Observando las bandas de los reactivos depositados sobre disco de germanio (Fig. 30) podemos determinar las vibraciones de los grupos funcionales característicos de los reactivos sin ser perturbados por la superficie del catalizador. Esto discos son transparentes a la radiación infrarroja y no interaccionan de ninguna manera con los reactivos depositados sobre ellos

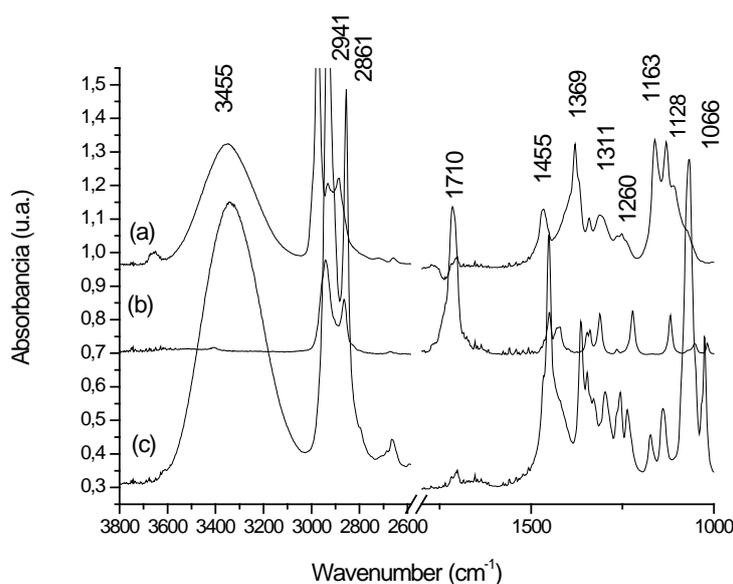


Fig. 30. Espectros de adsorción del 2-propanol (a), ciclohexanona (b) y ciclohexanol (c) sobre disco de germanio.

En la ciclohexanona podemos observar la banda a 1710 cm^{-1} corresponde con el grupo carbonilo.

Para el 2-propanol y el ciclohexanol observamos una banda a 3455 cm^{-1} correspondiente a los puentes de hidrogeno formados entre los grupos OH de los alcoholes. Las bandas correspondientes al enlace C-OH tienen valores frecuencia de vibración de 1163 y 1128 asignadas al 2-propanol y 1066 cm^{-1} correspondiente al ciclohexanol.

Las bandas a 2941 , 2861 y 1455 cm^{-1} correspondientes a enlaces C-H y son comunes a los tres reactivos.

A continuación se muestran las adsorciones de la ciclohexanona y el 2-propanol en las diferentes fases cristalinas del ZrO_2 . Primero se muestra la adsorción de la ciclohexanona sobre muestra activada fresca. En el segundo apartado se muestra la adsorción del 2-propanol sobre muestra activada, para observar como interacciona con la superficie y establecer el grado de basicidad. En el tercer y último apartado se muestra la co-adsorción de la ciclohexanona sobre una muestra que a la que ya se ha adsorbido el 2-propanol para establecer el mecanismo de formación del producto.

4.2.3.1 Fase monoclinica

Adsorción ciclohexanona

En la adsorción de la ciclohexanona (Fig. 31), se observa el desplazamiento del grupo carbonilo de la ciclohexanona desde la frecuencia de vibración original (1710 cm^{-1}) hasta la nueva banda formada a 1686 cm^{-1} , correspondiente a la adsorción sobre el centro Lewis. Cuanto mayor sea el desplazamiento, mayor será la acidez.

Las bandas a 1626 y 1483 cm^{-1} son propias de grupos bicarbonato que tiene la muestra de partida debido a la interacción del CO_2 atmosférico sobre la muestra. Las bandas a 1337 y 1277 cm^{-1} son pertenecientes al propio reactivo, como se ha visto en el apartado anterior.

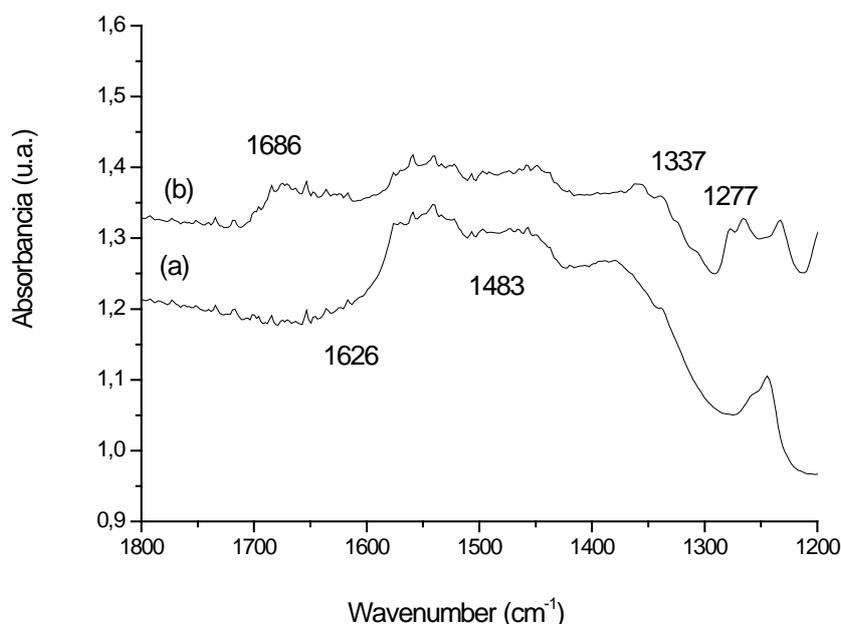


Fig. 31. Espectro FTIR de la muestra ZrO_2 fase monoclinica correspondiente a la muestra activada en vacío turbomolecular ($2,5 \cdot 10^{-4}$ mbar) a 150°C antes de la adsorción de la ciclohexanona (a) y tras la adsorción de 2 mbar de ciclohexanona y posterior desorción en vacío turbomolecular ($2,5 \cdot 10^{-4}$ mbar) a 110°C (b).

Adsorción 2-propanol

En la adsorción del 2-propanol (Fig. 32) no se evidencia la formación de ninguna banda en la zona de hidroxilos, correspondiente con el enlace O-D [59]. Si que podemos apreciar nuevas bandas a 1456 y 1260 cm^{-1} propias del 2-propanol. La banda a 1167 cm^{-1} se corresponde con el alcóxido del 2-propanol [60], por lo que si podemos afirmar que esta muestra es capaz de activar el alcohol.

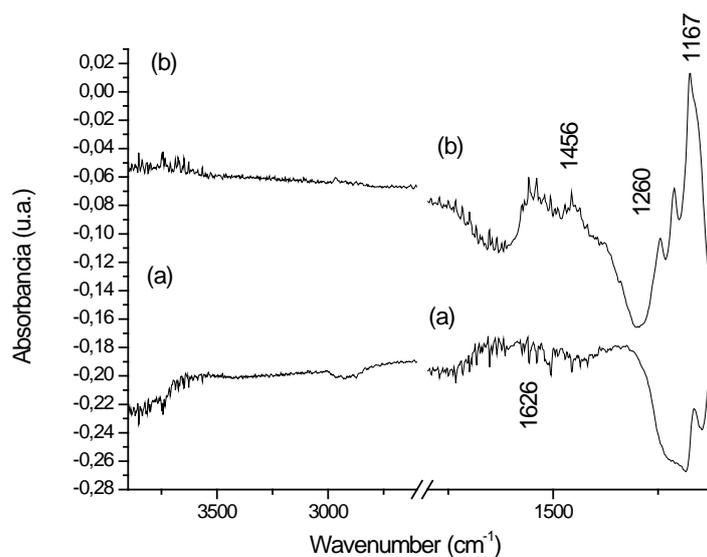


Fig. 32. Espectro FTIR de la muestra ZrO_2 fase monoclinica correspondiente a la muestra activada en vacío turbomolecular ($2,5 \cdot 10^{-4}$ mbar) a $150^\circ C$ antes de la adsorción del 2-propanol (a) y tras la adsorción de 2 mbar de 2-propanol y posterior desorción en vacío turbomolecular ($2,5 \cdot 10^{-4}$ mbar) a $110^\circ C$ (b).

Co-adsorción 2-propanol/ciclohexanona

En la adsorción de la ciclohexanona, sobre la muestra en la que el isopropanol ya ha sido adsorbido tenemos el siguiente espectro (Fig. 33)

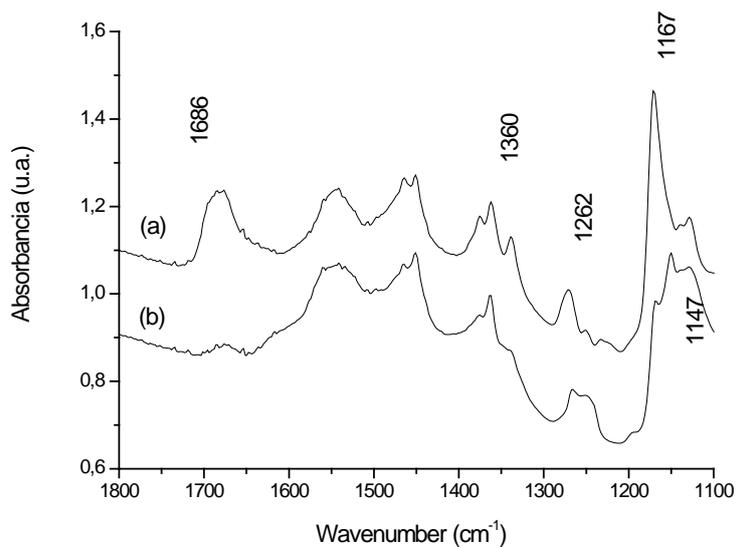


Fig. 33. Espectro FTIR de la fase monoclinica ZrO_2 correspondiente al tratamiento con 2 mbar de ciclohexanona en vacío turbomolecular ($2,5 \cdot 10^{-4}$ mbar) a T^a amb. en una muestra que ha sido previamente tratado con 2 mbar de 2-propanol (a) y tras aplicar un vacío turbomolecular ($2,5 \cdot 10^{-4}$ mbar) a $110^\circ C$ (b).

Se observa como la banda de 1167 cm^{-1} correspondiente al alcóxido del 2-propanol va desapareciendo a la vez que la del carbonilo de la ciclohexanona a 1686 cm^{-1} . En su lugar van apareciendo las bandas a 1147 cm^{-1} correspondiente al alcóxido del ciclohexanol y a 1262 cm^{-1} correspondiente a los grupos acetato, debido a la basicidad de la muestra.

En este espectro vemos como el proceso de obtención del producto ciclohexanol adsorbido sobre la superficie del catalizador, en forma de alcóxido, así como el consumo de los reactivos, la ciclohexanona y el 2-propanol (también en forma de alcóxido)

4.2.3.2 Fase tetragonal

Adsorción ciclohexanona

El grupo carbonilo se observa a 1675 cm^{-1} tras la adsorción de la ciclohexanona (Fig. 34). De todas las muestras estudiadas, es la que presenta un mayor desplazamiento respecto de la frecuencia de vibración original (1710 cm^{-1}), con lo que se deduce que es la muestra que presenta mayor acidez. Esto concuerda con los resultados obtenidos mediante la adsorción de CO.

Las banda a 1479 cm^{-1} pertenece a grupos carbonato que presenta la muestra de partida. También hay bandas que pertenecen al propio reactivo con valores de 1305 y 1276 cm^{-1} .

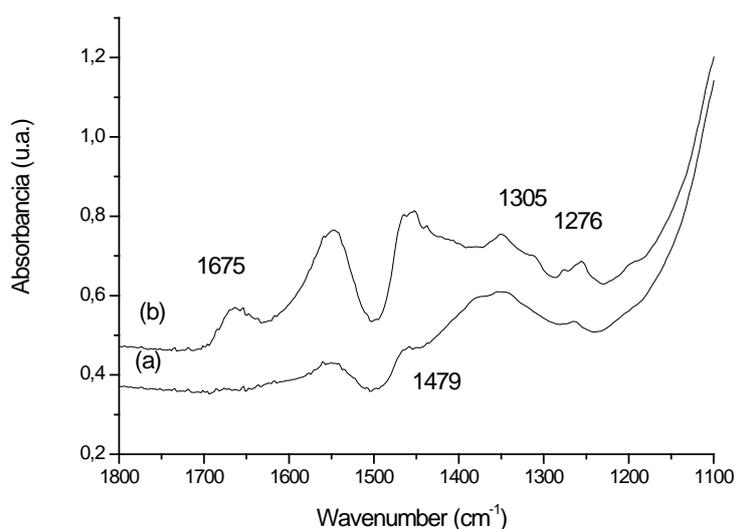


Fig. 34. Espectro FTIR de la muestra ZrO_2 fase tetragonal correspondiente a la muestra activada en vacío turbomolecular ($2,5 \cdot 10^{-4}$ mbar) a 150°C antes de la adsorción de la ciclohexanona (a) y tras la adsorción de 2 mbar de ciclohexanona y posterior desorción en vacío turbomolecular ($2,5 \cdot 10^{-4}$ mbar) a 110°C (b).

Adsorción 2-propanol

En esta muestra, la adsorción del 2-propanol (Fig. 35) nos muestra el siguiente espectro donde tampoco se observa la formación del grupo OD en la interacción con los grupos básicos O^{2-} . La banda a 1168 cm^{-1} se corresponde con la formación del alcóxido del 2-propanol. Además hay bandas a 1362 y 1223 cm^{-1} asignadas a este tipo de compuestos.

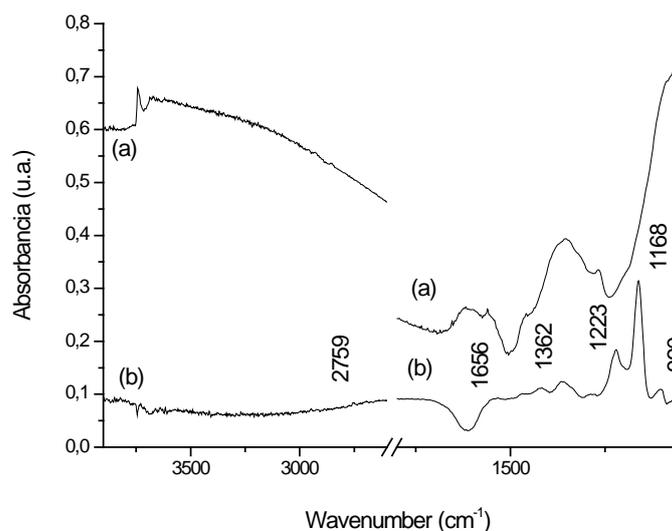


Fig. 35. Espectro FTIR de la muestra ZrO_2 fase tetragonal correspondiente a la muestra activada en vacío turbomolecular ($2,5 \cdot 10^{-4}$ mbar) a 150°C antes de la adsorción del 2-propanol (a) y tras la adsorción de 2 mbar de 2-propanol y posterior desorción en vacío turbomolecular ($2,5 \cdot 10^{-4}$ mbar) a 110°C (b).

Por último la formación de la bandas a 1656 y 990 cm^{-1} puede ser atribuida a vibración del doble enlace $C=C$ correspondiente a la formación de propeno [46]. Según se ha visto en la anteriormente, la formación de este tipo de compuestos está asociado con la presencia de centros ácidos Lewis de alta fortaleza, debido que favorecen la deshidratación del 2-propanol a propeno.

Co-adsorción 2-propanol/ciclohexanona

Al adsorber la ciclohexanona (Fig. 36), observamos un aumento brusco de la banda 1675 cm^{-1} correspondiente al grupo carbonilo. Si aumentamos la temperatura, observamos cómo esta banda se va retrayendo a media que se forma la banda de 1146 cm^{-1} , correspondiente al alcóxido del ciclohexanol.

Conforme aparece la banda anterior, la banda correspondiente al alcóxido del 2-propanol 1168 cm^{-1} también desaparece, con lo que la transferencia en el anillo formado esta completado.

Por último observamos la formación de la banda a 1256 cm^{-1} correspondiente al grupo acetato, en su interacción con los centros básicos.

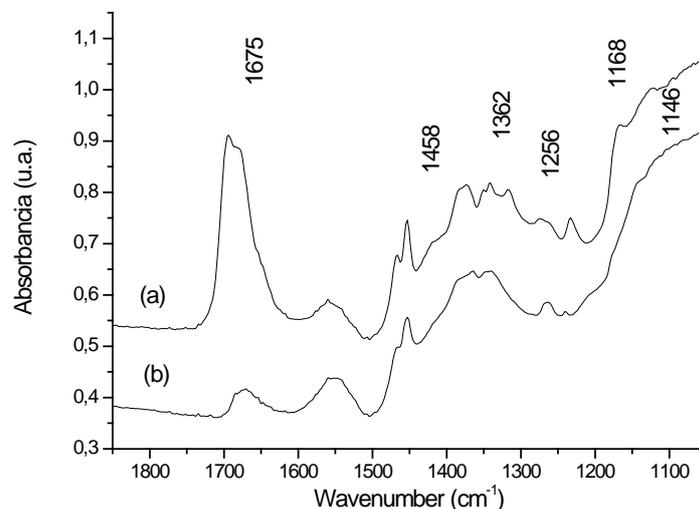


Fig. 36. Espectro FTIR de la fase tetragonal ZrO_2 correspondiente al tratamiento con 2 mbar de ciclohexanona en vacío turbomolecular ($2,5 \cdot 10^{-4}$ mbar) a T° amb. en una muestra que ha sido previamente tratado con 2 mbar de 2-propanol (a) y tras aplicar un vacío turbomolecular ($2,5 \cdot 10^{-4}$ mbar) a 110°C (b).

4.2.3.3 Fase amorfa

Adsorción ciclohexanona

El siguiente espectro de infrarrojo (Fig. 37) muestra la adsorción de la ciclohexanona sobre la fase amorfa del ZrO_2 , generando una banda a 1678 cm^{-1} en su interacción con los centros ácidos.

Las bandas a 1312 y 1262 cm^{-1} son propias del reactivo en su interacción con la superficie de la muestra. La banda a 1481 cm^{-1} pertenece a grupos bicarbonato que se han formado previamente sobre la muestra fresca en contacto con el CO_2 atmosférico.

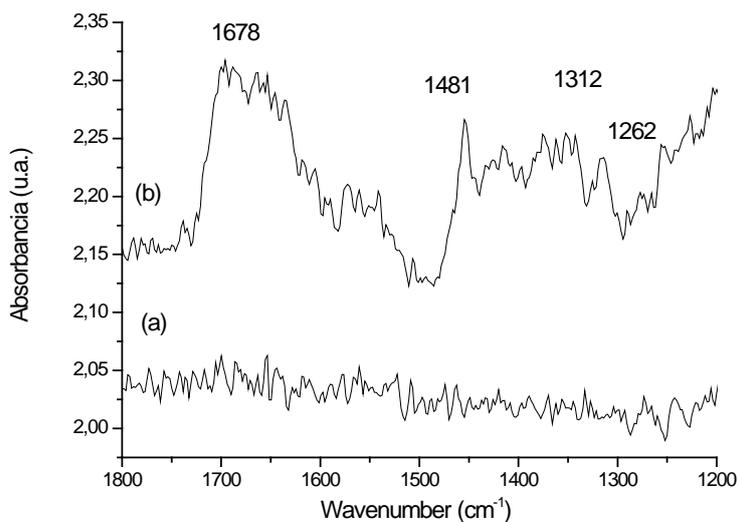


Fig. 37. Espectro FTIR de la muestra ZrO_2 fase amorfa correspondiente a la muestra activada en vacío turbomolecular ($2,5 \cdot 10^{-4}$ mbar) a $150^\circ C$ antes de la adsorción de la ciclohexanona (a) y tras la adsorción de 2 mbar de ciclohexanona y posterior desorción en vacío turbomolecular ($2,5 \cdot 10^{-4}$ mbar) a $110^\circ C$ (b).

Adsorción 2-propanol

La adsorción del 2-propanol sobre la fase amorfa muestra una banda a 1165 cm^{-1} correspondiente a la formación del alcóxido. No obstante, el nuevo grupo OD que se debería de haber formado sobre el centro O^{2-} no genera ninguna nueva banda en la zona de los hidroxilos. Las bandas formadas a 1365 y 1261 cm^{-1} corresponden al 2-propanol.

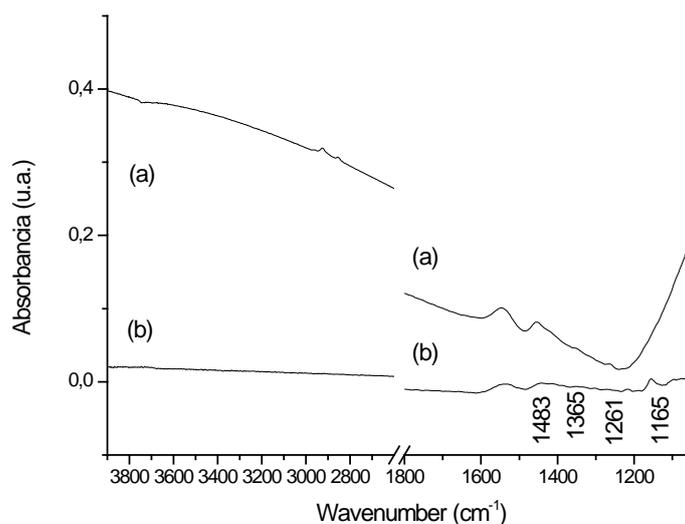


Fig. 38. Espectro FTIR de la muestra ZrO_2 fase amorfa correspondiente a la muestra activada en vacío turbomolecular ($2,5 \cdot 10^{-4}$ mbar) a $150^\circ C$ antes de la adsorción del 2-propanol (a) y tras la adsorción de 2 mbar de 2-propanol y posterior desorción en vacío turbomolecular ($2,5 \cdot 10^{-4}$ mbar) a $110^\circ C$ (b).

Co-adsorción 2-propanol/ciclohexanona

Tras adsorber la ciclohexanona (Fig. 39), observamos un aumento brusco de la banda 1678 cm^{-1} correspondiente al grupo carbonilo. Si aumentamos la temperatura, observamos cómo esta banda se va retrayendo a medida que se forma la banda de 1122 cm^{-1} , correspondiente al alcóxido del ciclohexanol.

Simultáneamente a la formación del ciclohexanol la banda del alcóxido del 2-propanol a 1165 cm^{-1} desaparece, con lo que la transferencia está completada. En esta muestra también se observa la formación de grupos acetato por la banda que aparece a 1258 cm^{-1} .

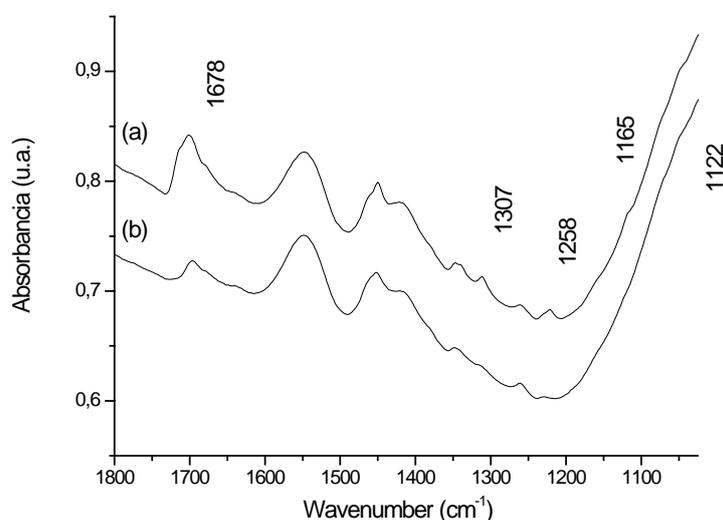


Fig. 39. Espectro FTIR de la fase amorfa ZrO_2 correspondiente al tratamiento con 2 mbar de ciclohexanona en vacío turbomolecular ($2,5 \cdot 10^{-4}$ mbar) a T° amb. en una muestra que ha sido previamente tratado con 2 mbar de 2-propanol (a) y tras aplicar un vacío turbomolecular ($2,5 \cdot 10^{-4}$ mbar) a 110°C (b).

4.2.3.4 Fase cúbica

Adsorción ciclohexanona

Una vez adsorbida la ciclohexanona (Fig. 40) se observa la banda correspondiente al grupo carbonilo a 1689 cm^{-1} . Es la que menos desplazamiento tiene respecto al compuesto original de todas las muestras analizadas, con lo que indica su débil comportamiento como ácido Lewis. Esto también se corresponde con los datos aportados en la adsorción del CO. Las bandas a 1455 y 1263 cm^{-1} se corresponde con la propia ciclohexanona.

Además se observan bandas a 1553 , 1461 y 1390 cm^{-1} correspondiente a la presencia de grupos carbonatos y bicarbonatos. Este hecho indica la presencia de una

basicidad media-alta, y una vez más se corresponde con los valores obtenidos en la adsorción del CO.

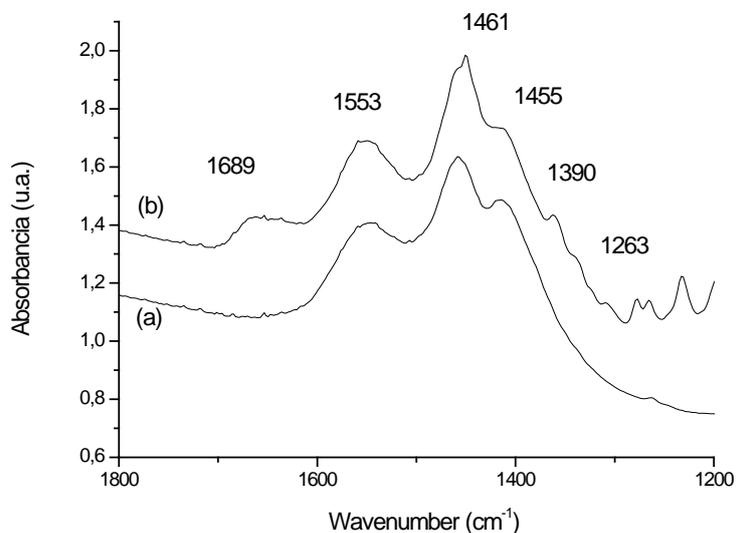


Fig. 40. Espectro FTIR de la muestra ZrO_2 fase cúbica correspondiente a la muestra activada en vacío turbomolecular ($2,5 \cdot 10^{-4}$ mbar) a $150^\circ C$ antes de la adsorción del 2-propanol (a) y tras la adsorción de 2 mbar de 2-propanol y posterior desorción en vacío turbomolecular ($2,5 \cdot 10^{-4}$ mbar) a $110^\circ C$ (b).

Adsorción 2-propanol

Nuevamente, no es posible discernir la banda correspondiente a la frecuencia de vibración del grupo OD (Fig. 41). La adsorción del 2-propanol da una banda a 1162 cm^{-1} correspondientes al alcóxido formado. Las bandas a 1441 y 1220 cm^{-1} son propias de este compuesto, lo que nos asegura su adsorción sobre la superficie de la muestra.

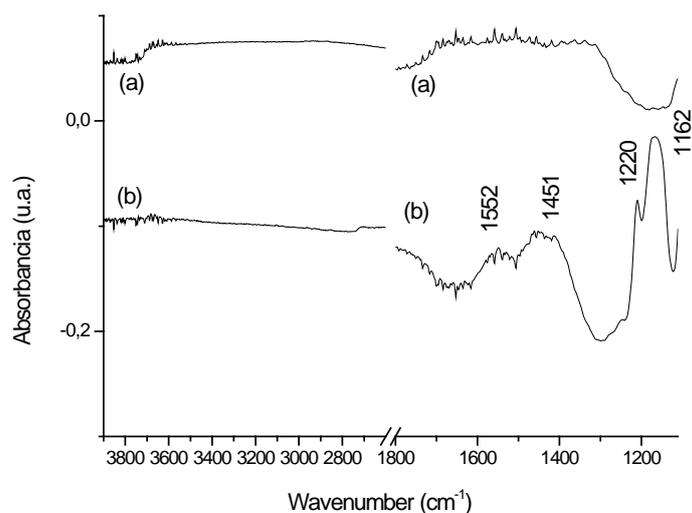


Fig. 41. Espectro FTIR de la muestra ZrO_2 fase cúbica correspondiente a la muestra activada en vacío turbomolecular ($2,5 \cdot 10^{-4}$ mbar) a $150^\circ C$ antes de la adsorción del 2-propanol (a) y tras la adsorción de 2 mbar de 2-propanol y posterior desorción en vacío turbomolecular ($2,5 \cdot 10^{-4}$ mbar) a $110^\circ C$ (b).

Co-adsorción 2-propanol/ciclohexanona

Se observa la banda a 1689 cm^{-1} tras la adsorción de la ciclohexanona (Fig. 42) correspondiente al grupo carbonilo. Si bien es cierto que forma el alcóxido correspondiente al ciclohexanol por la banda a 1097 cm^{-1} , al calentar la muestra. Vemos que el grupo carbonilo y el alcóxido correspondiente al 2-propanol, con una frecuencia de vibración a 1162 cm^{-1} , han disminuido.

La banda a 1246 cm^{-1} correspondiente a grupos acetato es la más intensa de todas las muestras analizadas hasta el momento. Esto hecho, añadido a la presencia de grupos carbonatos, indica que esta muestra tiene una gran basicidad.

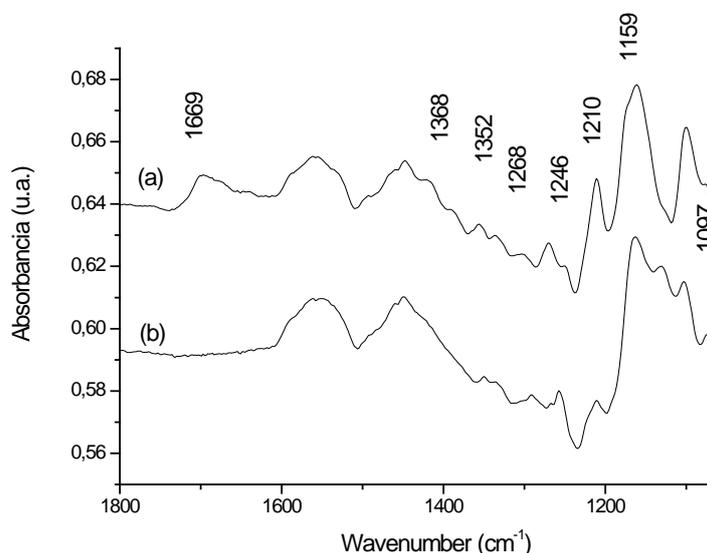


Fig. 42. Espectro FTIR de la fase cúbica ZrO_2 correspondiente al tratamiento con ciclohexanona en vacío turbomolecular a ($2,5 \cdot 10^{-4}\text{ mbar}$) $T^\circ\text{ amb.}$ en una muestra que ha sido previamente tratado con 2-propanol (a) y tras aplicar un vacío turbomolecular ($2,5 \cdot 10^{-4}\text{ mbar}$) a 110°C (b).

Por tanto, podemos hacer una primera aproximación de la escala de acidez y basicidad de las diferentes fases cristalinas del ZrO_2 analizadas.

En cuanto a la ciclohexanona, mediante el desplazamiento de la banda de la cetona adsorbido sobre el centro Lewis respecto de la banda de vibración original 1710 cm^{-1} , podemos ver el grado de acidez, que tiene la muestra. Los desplazamientos siempre serán hacia valores más bajos, pues en la interacción con el centro activo la carga se verá más deslocalizada [41]. De esta manera obtenemos la siguiente escala de acidez:

Tetragonal > Amorfa > Monoclínica > Cúbica

Como vemos, concuerda con los datos obtenidos en los experimentos realizados en la adsorción de CO como molécula sonda.

Para la basicidad, se podría haber establecido un orden de basicidad en función del desplazamiento del grupo OD en la zona de los hidroxilos. Sin embargo, en este estudio no se ha podido demostrar este hecho. Por tanto, para el cálculo de la basicidad tendremos que recurrir a la formación de carbonatos y bicarbonatos que presentan las muestras en su interacción con el CO₂ atmosférico.

De modo cualitativo se puede establecer el siguiente orden de basicidad:

Cúbica > Tetragonal > Monoclínica > Amorfa

5. CONCLUSIONES

5. CONCLUSIONES

Según las condiciones de síntesis, digestión y calcinación se obtienen diferentes fases cristalinas del ZrO_2 , que tiene distinto comportamiento catalítico. A mayores temperaturas de calcinación se favorecen determinados planos cristalográficos. Cuanto mayor sea la temperatura, estas tendrán un grado de cristanilidad más alto lo que se traduce en una menor superficie específica y en una menor cantidad de grupos OH en superficie.

Se han utilizado diferentes moléculas sondas para determinar por espectroscopia infrarroja los centros activos que participan en la reducción MPV

Mediante la adsorción de CO, podemos establecer una escala de acidez de los centros Zr^{4+} y los grupos OH en base al desplazamiento de la banda formada en su interacción con la molécula sonda respecto de la fase gaseosa $\nu(CO)$ 2143 cm^{-1} . Cuanto mayor sea este desplazamiento, mayor será la acidez.

La interacción del CO se hará en primer lugar sobre los centros ácidos más fuertes para continuación hacerlo sobre los más débiles. En la Tabla 4 se recogen los valores obtenidos:

Fase cristalina del ZrO_2	Longitud de onda (cm^{-1}) centros Zr^{4+}	Desplazamiento desde fase gas $\nu(CO)$ 2143 cm^{-1}	Longitud de onda (cm^{-1}) centros OH	Desplazamiento desde fase gas $\nu(CO)$ 2143 cm^{-1}
<i>Monoclínica</i>	2181	38	2147	3
<i>Tetragonal</i>	2191	48	2157	14
<i>Amorfa</i>	2184	41	2159	16
<i>Cúbica</i>	2185	42	2145	2

Tabla 4. Posición de la frecuencia vibracional del CO sobre los centros activos de las diferentes fases cristalinas del ZrO_2 y su desplazamiento respecto de la fase gaseosa del CO.

Por tanto la escala de acidez Lewis de centros Zr^{4+} queda de la siguiente manera

Tetragonal > Cúbica > Amorfa > Monoclínica

Y la escala de acidez OH de la siguiente manera

Amorfa > Tetragonal > Monoclínica > Cúbica

Integrando las áreas de los picos correspondientes a los centros Lewis que tienen las bandas a altas frecuencias, pertenecientes a los centros Zr^{4+} y dividiéndolo entre el peso de cada muestra y su área específica de cada muestra podemos determinar el número de centros ácidos de las diferentes muestras analizadas.

Para calcular la cantidad de centros OH, se puede determinar a partir de la banda formada en la interacción del CO con los grupos hidroxilo. En la siguiente gráfica (Fig. 43) se muestran los resultados.

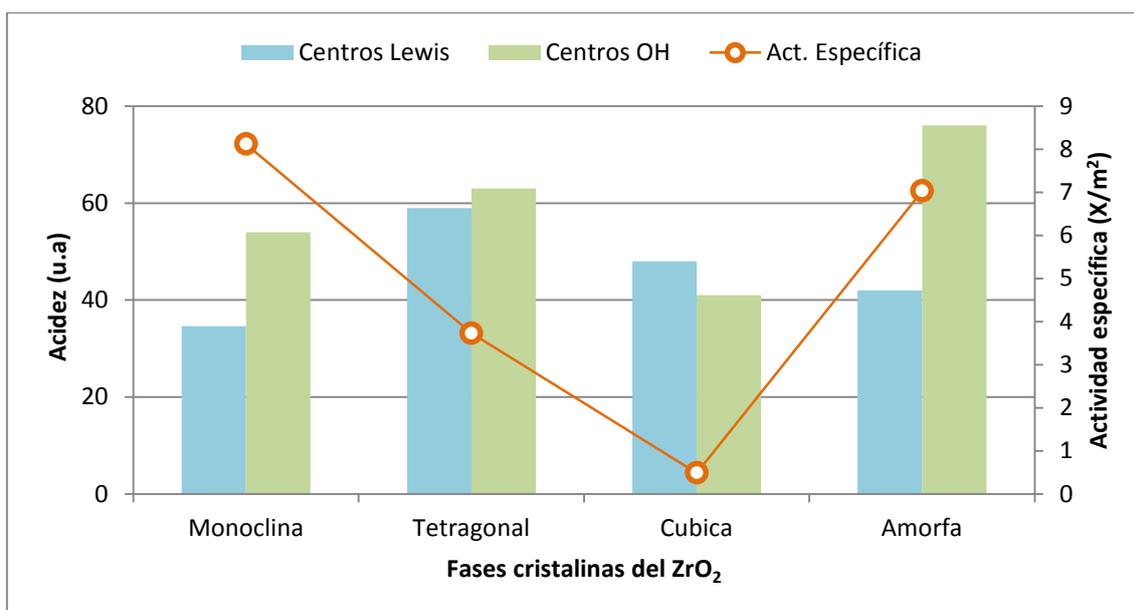


Fig. 43. Comparación entre la actividad catalítica por unidad de área superficial y la distribución de los diferentes tipos de centros ácidos en las distintas fases cristalinas del ZrO_2 .

Con la adsorción del 2-propanol y la ciclohexanona, hemos comprobado dos propiedades. Por un lado hemos podido comprobar que la acidez, determinada por el desplazamiento de la banda de adsorción de la ciclohexanona sobre centros metálicos Zr^{4+} respecto de la frecuencia de vibración de referencia 1710 cm^{-1} , concuerda con los datos obtenidos en el estudio de adsorción con CO.

Para establecer un orden de basicidad, de manera cualitativa podemos recurrir a la cantidad formada de especies carbonato y bicarbonato sobre las muestras en su interacción con el CO_2 atmosférico. En la adsorción del 2-propanol deuterado, los centros básicos O^{2-} habrían generado especies OD, donde estudiando sus frecuencias de vibración habríamos podido establecer una escala de basicidad más exacta, sin embargo, en los experimentos realizados no se ha evidenciado su presencia. No obstante, en los experimentos de co-adsorción del 2-propanol y ciclohexanona, se ha podido observar la formación de especies acetato, cuya formación también está

asociada con centros básicos. Calculando el área de estos picos podemos establecer una escala de basicidad (Fig. 44) para cada una de las fases cristalinas del ZrO_2

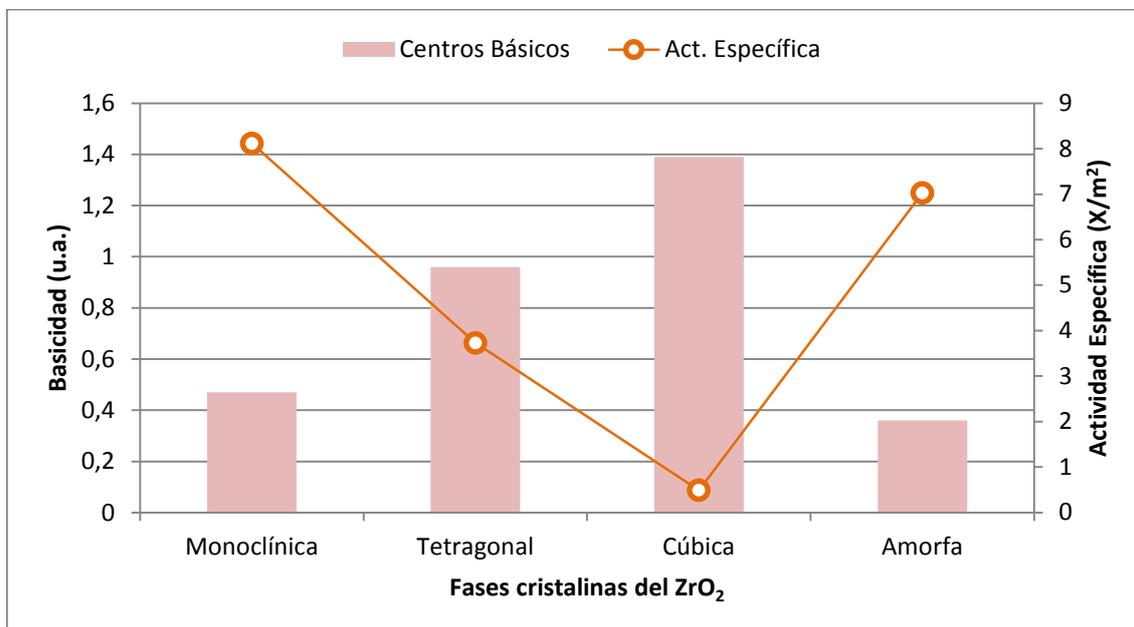


Fig. 44. Comparación entre la actividad catalítica por unidad de área superficial y la basicidad en las distintas fases cristalinas del ZrO_2 .

Si observamos los datos catalíticos y los comparamos con los datos obtenidos en los análisis FTIR observamos que hay una coherencia con los resultados. Valores altos de acidez provoca que los rendimientos y selectividades sean peores ya que las especies intermedias se quedan fuertemente adsorbidas y propician reacciones secundarias hacia la formación de compuestos no deseados. Si la fortaleza básica es muy alta, se forman especies carbonato y bicarbonato bloqueando los centros activos.

Por tanto, podemos concluir que para la reducción MPV es necesaria la presencia de centros ácidos Lewis de fortaleza baja; centros OH de fortaleza media-baja y centros básicos débiles. Sabiendo cuales son los centros más importantes se propone el siguiente mecanismo de reacción (Fig. 45)

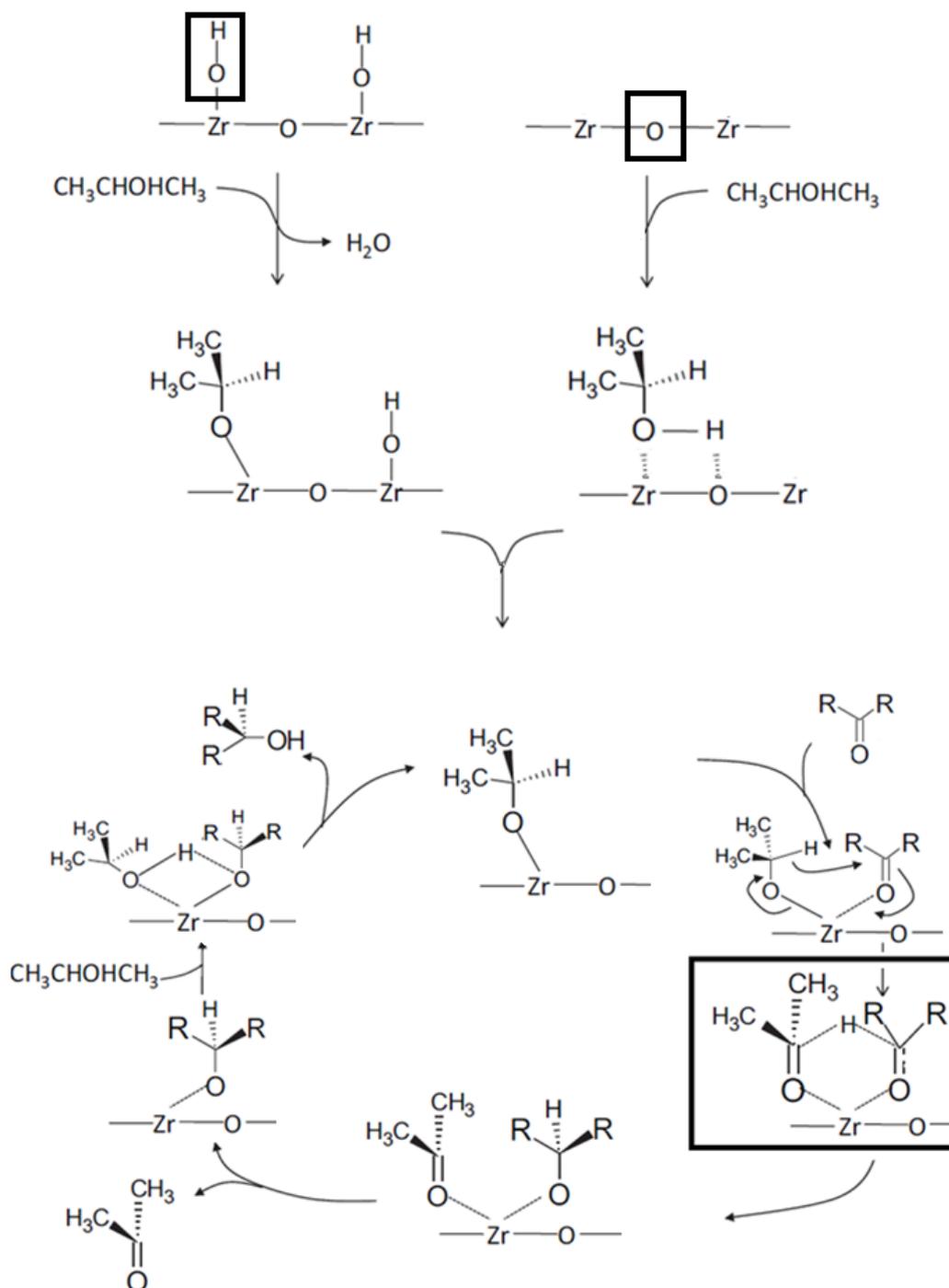


Fig. 45. Mecanismo propuesto para la reducción de la ciclohexanona a ciclohexanol sobre el ZrO₂.

La formación del alcóxido se puede realizar por dos formas, mediante el anclaje sobre grupos hidroxilo liberando una molécula de agua o por la abstracción de un protón del grupo OH del alcohol a través de un centro básico O²⁻. El alcóxido resultante queda anclado sobre el centro ácido Zr⁴⁺ donde cuando es adicionada la ciclohexanona, esta queda retenida sobre el mismo centro ácido. La interacción

provoca un desplazamiento de carga formando un estado de transición de un ciclo de seis miembros. El grupo carbonilo activado inicia la transferencia del hidruro del 2-propanol a la ciclohexanona.

Una vez transferido el hidruro, se forma el alcóxido del ciclohexanol así como la acetona, la cual se desorbe de la superficie. La entrada de otra molécula de 2-propanol permite la transferencia de un protón del grupo OH para formar el ciclohexanol el cual se desorbe comenzando de nuevo el ciclo.

6. BIBLIOGRAFÍA

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] P. Anatas, J. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice* (1998) 160
- [2] D.J.C. Constable, D.J.C. Curzona *Green Chemistry* 4 (2002) 521-527
- [3] R.A. Sheldon, *J. Chem. Tech Biotechnol* 68 (1997) 381-388
- [4] R.A. Sheldon, *Chem. Ind London* (1992) 903-906
- [5] Trost B.M. *Science* 254 (1991) 1471-1477 ; Trost B. M. *Angrew Chem. Int. Ed. Engl* 34 (1995) 259-281
- [6] R. J. Kazlauskas *J.Org. Chem* 24 (1991) 2656
- [7] R. Noyori et al *Angew. Chem. Int. Ed* 37 (1998) 1703-1707
- [8] S. Ratton *Chem. Today* 33 (1998) 33
- [9] M. Agarwal, G. Chauhan, S.P. Chaurasia, *Journal of the Taiwan inst. Of Chem Eng.* 43 (2012) 89-94
- [10] H.H. Lamb, B.C. Gates, H. Knözinger *Angrew. Chem..Int. Ed. Engl* 27 (1988) 1127
- [11] H. Meerwein, R. Schmidt, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 444 (1925) 221
- [12] A. Verley, *Bull Soc. Chem* 37 (1925) 537
- [13] W. Ponndorf, *Angrew Chem* 39 (1926) 138
- [14] M. Shibagki, k. Takahashi, H. Matusushita, *Bull. Chem. Soc. Jpn* 61 (1988) 3283-3288
- [15] V.A. Ivanov, J. Bachilier, F. Audry, J.C. Lavalley, *J. Mol Catal.* 91 (1994) 181-184
- [16] S.H. Liu, S. Jaenicke, G.K. Chuah, *J. Catal.* 206 (2002) 321-330
- [17] F. Braun, j.L Di Cosimo, *Cat. Today* 116 (2006) 206
- [18] T.M. Jyothi, T. Raja, K. Sreekumar, M.B. Talawar, *J. Mol. Catal. A:Chem* 157 (200) 193-198
- [19] Y. Zhu, G.K. Chuah, S. Jaenicke, *J. Catal* 241 (2006) 25
- [20] A. Corma, S. Iborra, *Adv. Catal.* 49 (2006) 239
- [21] E. J Creighton, R.S. Downing, *J. Mol Catal A.* 134 (1998) 47
- [22] Y. Zhu, S. Liu, S. Jaenicke, *Catal. Today* 97 (2004) 249-255

- [23] H. Ranjan Sahu, G. Ranga Rao, *Bull. Mater Sci.* 23 (2000) 349-354
- [24] G. Y. Guo, Y. L. Chen, *Journal of Materials Science* 39 (2004) 4039-4043
- [25] K. Tanabe, T. Yamaguchi, *Catalysis Today* 20 (1994) 185-198
- [26] Y. Tanaka, H. Hattori, K. Tanabe, *Bull Chem. Soc. Jpn* 51 (1978) 3641
- [27] K. Arata, S. Akutagawa, K. Tanabe. *Bull Chem. Soc. Jpn* 49 (1978) 390
- [28] B.H. Davis, P. Ganesan, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev* 18 (1979) 191
- [29] U. Usman. M. takati, T. Kubota, Y. Okamoto *Appl. Catal A.* 286 (2005) 148
- [30] F. M. Bautista, J.M. Campelio, A. Garcia *Appl. Catal. A.* 170 (1998) 159
- [31] M. De, D. Kunzru, *Catal. Lett.* 102 (2005) 237
- [32] C. Flego, G. Cosentino, M. Tagliabile, *Appl. Catal. A.* 270 (2004) 113
- [33] M.D. Rhodes, A.T. Bell, *J. Catal* 233 (2005) 198-205
- [34] K. T. Jung, A. T. Bell, *Journal of Molecular Catalysis A. Chem.* 163 (2000) 27-42
- [35] J.M. Hernandez, R. Garcia, A. Cueto, *Superficies y Vacío* 22 (2009) 1-9
- [36] W. Li, H. Huabg, W. Zhang, H. Liu, *Langmuir* 24 (2008) 8358-8366
- [37] L. Fernandez, E. sanchez, M. Panizza, M. Carnasciali, *J. Mater. Chem* 11 (2001) 1891-1897
- [38] G. K. Chuah, S. H. Liu, S. Jaenicke, J. Li *Microporus and Mesoporus Materials* 39 (2000) 381-392
- [39] H. Eltejaei, J. Towfighi, A. Zamaniyan, *Materials Letters* 65 (2011) 2913-2916
- [40] M. N. Tahir, L. Gorgishvili, J. Li, T. Gorelik, U Kolb, *Solid State Sciences* 9 (2007) 1105-1109
- [41] A. Zecchina, C. Lamberti, S. Bordiga, *Catalysis Today* 41 (1998) 169-177
- [42] M. I. Zaki, H. Knözinger, *Mater. Chem. Phys* 17 (1987) 201
- [43] L. Kubelkova, S. Berran, *Zeolites* 9 (1989) 539
- [44] G. A. H. Mekhemer *Applied Catalysis A. General* 275 (2004) 1-7
- [45] J. C. Lavaley, *Catalysis Today* 27 (1996) 377-401
- [46] G. A. H Mekhemer, *Colloids and Surfaces A. Phy. Eng. Aspects* 274 (2006) 211-218

- [47] Z. Ma, C. Yang, W. Wei, W. Huan *Journal of Molecular Catalysis* 227 (2005) 119-124
- [48] J. I. D. Cosimo, V. K. Diez, M. Xu, E. Iglesia, *Journal of Catalysis* 178 (1998) 499-510
- [49] V. Bolis, C. Morterra, M. Volante, L. Orio *Langmuir* 6 (1990) 695-701
- [50] C. Morterra, G. Cerrato, L. Ferroni, *Appl. Surf. Sci.* 65/66 (1993) 257
- [51] C. Morterra, E. Giamello, L. Orio, M. Volante, *J. Phys. Chem* 94 (1990) 3111
- [52] F. J. Urbano, M. A. Aramedia, A. Marinas, J. M. Marinas, *Journal of Catalysis* 268 (2009) 79-88
- [53] T. Yamaguchi, Y. Nakano, K. Tanabe, *Bull Chem. Soc. Jpn* 51/9 (1978) 2482-2487
- [54] D. M. Griffiths, C. H. Rochester, *J. Chem. Soc. Faraday Trans* 79 (1983) 2425
- [55] A. V. Deo, T. T. Chuang, I. G. Dalla-Lana, *J Phys. Chem.* 75 (1971) 234
- [56] D. Haffad, A. Chambellan, J.C. Lavalley, *Journal of Molecular Catalysis A. Chemical* 168 (2001) 153-164
- [57] G. A. H. Mekhemer, *Ph. D. tesis, el-Minia University, Egypt* 1995
- [58] M. Ali, *J. Catal* 40 (1975) 327
- [59] K. Tanabe, *Mat. Chem Phys* 13 (1987) 347
- [60] M. Bensitel, V. Moraver, J. Lamotte, O. Saur, J. C. Lavalley, *Spectrochimica, Acta.* 12 (1987) 1487-1491
- [61] C. Morterra, G. Cerrato, *Langmuir* 6 (1990) 1810
- [62] G.A.H. Mekhemer, *Phys. Chem* 4/21 (2002) 5400
- [63] M. I. Zaki, G.A.M Hussein, S.A.A Mansour, H.M. Ismaili *Collids. Surf. A. Phys. Chem. Eng. Aspects* 127 (1997) 47
- [64] G. Y. Guo, Y. L. Chen, *J. Mater. Sci.* 39 (2004) 4039-4043