

ÍNDICE

1. Capítulo 1: INTRODUCCIÓN.	1
1.1. La Catálisis en la Industria de la Química Fina.	2
1.1.1. Principales características de la industria de química fina.	5
1.1.2. El tipo de oxidante.	8
1.1.3. El uso de catalizadores en las industrias de química fina, petroquímica y refino.	10
1.2. Ácidos de Lewis.	11
1.3. Reacciones Orgánicas Catalizadas por Ácidos de Lewis. Las Reacciones de Oxidación.	14
1.3.1. Los mecanismos de la oxidación catalítica. La transferencia de oxígeno.	16
1.3.2. Catalizadores ácidos de Lewis homogéneos en oxidaciones selectivas.	17
1.4. Catalizadores Sólidos Ácidos de Lewis en Reacciones de Oxidación.	18
1.4.1. Zeolitas y zeotipos.	25
1.4.2. Zeolitas con Ti en su composición.	27
1.4.3. Otras Me-zeolitas.	34
1.4.4. De Microporos a Mesoporos en catalizadores sólidos para oxidación en fase líquida.	36
1.4.5. Materiales mesoporosos ordenados.	40
1.4.6. Nuevos materiales estructurados con alta superficie externa: Zeolitas deslaminadas.	47
Referencias Bibliográficas.	54
2. Capítulo 2: OBJETIVOS.	65
3. Capítulo 3: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.	67
3.1. Reactivos Utilizados.	68

3.1.1. Gases.	68
3.1.2. Reactivos Inorgánicos.	68
3.1.3. Oxidantes.	69
3.1.4. Disolventes.	69
3.1.5. Reactivos Orgánicos.	70
3.2. Preparación de Catalizadores.	74
3.2.1. Síntesis de Ti-Beta.	74
3.2.2. Síntesis de Sn-Beta.	75
3.2.3. Síntesis de otras Me-Beta.	76
3.2.4. Síntesis de al-Beta (según método de van Bekkum y col.)	78
3.2.5. Síntesis de Ti-MCM-41.	79
3.2.6. Síntesis de Sn-MCM-41.	80
3.2.7. Síntesis de Ti-MCM-48.	80
3.2.8. Síntesis de Ti-ITQ-2.	81
3.2.9. Síntesis de Ti-ITQ-6.	82
3.2.10. Sililación de los catalizadores.	82
3.2.11. Preparación de los complejos amina:MTO-Re(VII).	83
3.2.12. Preparación de los complejos amina:MTO-Re(VII) soportados.	83
3.3. Técnicas de Caracterización.	84
3.3.1. Difracción de Rayos X.	84
3.3.2. Espectroscopía infrarroja.	85
3.3.3. Espectroscopía de reflectancia difusa en la región UV-Visible.	89
3.3.4. Espectroscopía de absorción de rayos X.	91
3.3.5. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de sólidos a ángulo mágico de ^{29}Si .	94
3.3.6. Microscopía electrónica de barrido.	96
3.3.7. Adsorción volumétrica de Argón o Nitrógeno.	96
3.3.8. Análisis Químico.	100
3.4. Reacciones de Oxidación.	100
3.4.1. Reacciones de epoxidación de alquenos y terpenos.	101
3.4.2. Reacciones de oxidación selectiva de sulfuros.	103
3.4.3. Reacción de Meerwein-Ponndorf-Verley y Oppenauer (MPVO).	106
3.5. Análisis e Identificación de Productos.	108
3.5.1. Análisis de los productos de reacción.	108
3.6. Cálculos Generales.	116
Referencias Bibliográficas.	131

4. Capítulo 4: REACCIONES DE EPOXIDACIÓN.	121
4.1. Introducción.	122
4.1.1. Mecanismos de la epoxidación catalizada por centros Ti(IV) y reactividad del anillo oxirano.	125
4.2. Epoxidaciones de Olefinas sobre Materiales Microporosos conteniendo Titanio con Peróxido de Hidrógeno (H₂O₂).	128
4.2.1. Efecto del contenido en Ti de los catalizadores Ti-Beta.	130
4.2.2. Efecto de la sililación sobre la actividad catalítica de zeolitas Ti-Beta(OH).	138
4.2.3. Estudio del proceso de sililación sobre zeolita Ti-Beta(OH).	141
4.3. Epoxidación de Olefinas sobre Materiales Mesoporosos conteniendo Titanio utilizando Hidroperóxidos Orgánicos como Oxidantes.	148
4.3.1. Caracterización de los materiales Ti-MCM-41-Sil. y comparación con el catalizador original.	150
4.3.2. Actividad catalítica de los materiales Ti-MCM-41. Efecto del grado de sililación.	153
4.3.3. Estudio de la desactivación del catalizador Ti-MCM-41-sil. en condiciones de reacción.	155
4.3.4. Epoxidación de terpenos con el material mesoporoso Ti-MCM-41 utilizando hidroperóxidos orgánicos como oxidantes.	163
4.3.5. Estudio y optimización de la actividad catalítica de Ti-MCM-41-Sil. en la epoxidación selectiva de α -pineno.	173
4.4. Materiales Deslaminados.	185
4.4.1. Estudio de la actividad catalítica del material deslaminado Ti-ITQ-2 en reacciones de epoxidación selectiva.	185
4.4.2. El material deslaminado Ti-ITQ-6.	192
4.5. Epoxidaciones con Complejos de Metil-Trioxo-Renio (MTO).	201
4.5.1. Preparación y caracterización de los aductos MTO / bases nitrogenadas.	202
4.5.2. Actividad catalítica de los aductos MTO / bases nitrogenadas.	205
4.5.3. Epoxidaciones con sustratos pro-quirales.	210
4.5.4. Nuevas alternativas en la heteroginización de complejos amina:MTO.	214

4.6. Conclusiones.	219
Referencias Bibliográficas.	222
5. Capítulo 5: REACCIONES DE OXIDACIÓN DE SULFUROS.	227
5.5. Introducción.	228
5.6. Estudio de Actividad Catalítica de Tamices Moleculares Micro- y Mesoporosos conteniendo Titanio en Reacciones de Oxidación de Sulfuros.	232
5.6.1. Estudio del catalizador zeolítico Ti-Beta.	233
5.6.2. Estudio del material mesoporoso Ti-MCM-41.	250
5.6.3. Estudio comparativo de los catalizadores Ti-MCM-41 y Ti-Beta.	256
5.6.4. Reacciones de sulfoxidación en alimentaciones reales con catalizadores Ti-Beta y Ti-MCM-41.	258
5.7. Conclusiones.	262
Referencias Bibliográficas.	264
6. Capítulo 6: REACCIONES DE MPV-O.	265
6.1. Introducción.	266
6.2. Preparación y Caracterización de los Catalizadores.	270
6.2.1. Caracterización de los Catalizadores Sn-Beta.	271
6.3. Reacciones de MPV-O.	274
6.3.1. Actividad Catalítica de Sn-Beta y otras zeolitas conteniendo diferentes metales.	274
6.3.2. Estudio comparativo de Me-zeolitas del tipo Beta por espectroscopía IR. (Adsorción de ciclohexanona).	278
6.3.3. Factores que determinan la reacción de MPV.	281
6.3.4. Estereoselectividad y Quiralidad en la reacción de Oppenauer.	299
6.3.5. Reducción selectiva de MPV de aldehídos a alcoholes.	301
6.3.6. Estabilidad y actividad de los catalizadores con la presencia de agua en el medio reactivo. Efecto de la sililación de la superficie catalítica.	304

6.4. Reacciones de MPV-O en fase acuosa con zeolita Sn-Beta como alternativa a la obtención de la Vainillina.	306
6.5. Conclusiones.	314
Referencias Bibliográficas.	316
7. Capítulo 7: CONCLUSIONES GENERALES.	319
Apéndice.	327
Anexo I. Índice de Figuras.	331
Anexo II. Índice de Tablas.	337
Anexo I. Índice de Esquemas.	340