

Índice

1. Introducción General	1
1.1 – Óxido de propileno: Importancia a nivel industrial	2
1.2 – Métodos de producción industrial de PO	3
1.2.1 – Método de las clorhidrinas (CHPO)	3
1.2.2 – Método de los peróxidos orgánicos (SM-PO o TBA-PO)	3
1.2.3 – Proceso de Sumitomo	5
1.2.4 – Proceso HPPO (Hydrogen Peroxide to Propylene Oxide)	6
1.3 – Evolución de la tecnología de producción de PO	8
1.4 – Alternativas para la producción de PO – Intensificación de procesos	9
1.4.1 – Modificación del proceso HPPO	10
1.4.2 – Empleo de micro-reactores capilares	10
1.4.3 – Catálisis en condiciones batch	11
1.4.4 – Desarrollo de reactores de membrana	12
1.5 – Referencias	13
2. Objetivos Generales	17
3. Catalizadores bifuncionales para la síntesis de óxido de propileno en condiciones batch	21
3.1 – Introducción	22
3.1.1 – Métodos de producción de PO: Oxidación de propileno	23
3.1.1.1 – Oxidación con oxígeno molecular	23
3.1.1.2 – Oxidación con óxido nitroso	23
3.1.1.3 – Oxidación con metaloporfirinas	24
3.1.1.4 – Oxidación mediante la utilización de zeolitas como catalizadores heterogéneos	24
3.1.2 – Síntesis de PO mediante el empleo de catalizadores basados en Titanio Silicalita-1	26
3.1.3 – Síntesis de H ₂ O ₂ mediante el empleo de nanopartículas metálicas	32
3.1.4 – Síntesis de PO a partir de H ₂ O ₂ generada in-situ	38
3.2 – Objetivos	44
3.3 – Procedimiento Experimental	45
3.3.1 – Síntesis de TS-1 nanocristalina	45
3.3.1.1 – Síntesis de Taramasso	45
3.3.1.2 – Síntesis de van der Pol	46

3.3.1.3 – Síntesis de Park	46
3.3.1.4 – Síntesis de Khomane (Síntesis Micelar)	47
3.3.2 – Deposición de nanopartículas metálicas	47
3.3.2.1 – Preparación de catalizadores Pd(Pt)@TS-1	47
3.3.2.2 – Preparación de catalizadores Pd(Au)@TS-1	48
3.3.3 – Evaluación catalítica de los materiales. Reacciones tipo test	49
3.3.3.1 – Epoxidación de 1-hexeno con H ₂ O ₂ añadida en presencia de TS-1	49
3.3.3.2 – Epoxidación de propileno con H ₂ O ₂ añadida en presencia de TS-1	50
3.3.3.3 – Epoxidación de propileno con H ₂ O ₂ generada in-situ en presencia de catalizadores bifuncionales del tipo Pd(M)@TS-1	51
3.4 – Resultados	52
3.4.1 – Caracterización de catalizadores TS-1	52
3.4.1.1 – Caracterización de catalizadores para reacciones de epoxidación con H ₂ O ₂ añadida ex-situ	52
3.4.1.2 – Caracterización de catalizadores para reacciones de epoxidación con H ₂ O ₂ generada in-situ	60
3.4.1.2.1 – Catalizadores bifuncionales basados en la deposición de Pd y Pt sobre TS-1	60
3.4.1.2.2 – Catalizadores bifuncionales basados en la deposición de Pd y Au sobre TS-1	64
3.4.2 – Resultados catalíticos	73
3.4.2.1 – Reacciones de epoxidación con H ₂ O ₂ añadida	73
3.4.2.1.1 – Epoxidación de 1-hexeno con H ₂ O ₂ añadida	73
3.4.2.1.2 – Epoxidación de propileno con H ₂ O ₂ añadida	77
3.4.2.2 – Reacciones de epoxidación con H ₂ O ₂ generada in-situ	81
3.4.2.2.1 – Catalizadores bifuncionales del tipo PdPt@TS-1	83
3.4.2.2.2 – Catalizadores bifuncionales del tipo PdAu@TS-1	88
3.5 – Conclusiones	100
3.6 – Referencias	102
4. Membranas bifuncionales para la síntesis de óxido de propileno mediante reactores de membrana	113
4.1 – Introducción	114
4.1.1 – Tipos de membranas	116
4.1.1.1 – Membranas simétricas	118

Índice

4.1.1.2 – Membranas asimétricas	121
4.1.2 – Mecanismos de difusión en membranas	123
4.1.2.1 – Mecanismos de difusión en membranas porosas	123
4.1.2.2 – Mecanismos de difusión en membranas densas	125
4.1.3 – Ejemplos de reactores de membrana	128
4.1.3.1 – Reactores de membrana para la síntesis de H ₂ O ₂	129
4.1.3.2 – Reactores de membrana para la síntesis de óxido de propileno (PO)	132
4.1.3.3 – Reactores de membrana para la obtención de fenol mediante hidroxilación de benceno	136
4.2 – Objetivos	139
4.3 – Procedimiento experimental y conceptos relacionados	140
4.3.1 – Soportes para la deposición de membranas	140
4.3.2 – Preparación de sistemas catalíticos de membrana	142
4.3.2.1 – Síntesis de membranas de paladio sobre soportes de poro pequeño interno	142
4.3.2.1.1 – Activación superficial del soporte: Deposición de seeds de paladio	143
4.3.2.1.2 – Electroless Plating (ELP): Deposición de membrana de paladio	144
4.3.2.2 – Síntesis de membranas formadas por aleación de paladio y plata sobre soportes de poro pequeño externo	145
4.3.2.2.1 – Activación superficial del soporte: Deposición de seeds de paladio	146
4.3.2.2.2 – Electroless Plating (ELP): Deposición de membranas de Pd/Ag	146
4.3.2.3 – Síntesis de membranas zeolíticas con estructura tipo MFI	148
4.3.2.3.1 – Síntesis de silicalita-1 (Sil-1)	149
4.3.2.3.2 – Síntesis de titanio silicalita-1 (TS-1)	149
4.3.2.4 – Síntesis de membranas zeolíticas de poro pequeño	150
4.3.2.4.1 – Síntesis de Decadodecasil 3R (DD3R)	151
4.3.2.4.2 – Síntesis de Dodecasil 1H (D1H)	151
4.3.2.4.3 – Síntesis de Hidroxi-Sodalita (H-SOD)	152

4.3.2.5 – Técnicas para la deposición de seeds y membranas de silicalita-1 y titanio silicalita-1	152
4.3.2.5.1 – Dip-coating estándar	152
4.3.2.5.2 – Dip-coating asistido por polímero	153
4.3.2.5.3 – Técnicas de crecimiento secundario de membranas (Secondary Growth)	153
4.3.2.5.4 – Técnicas de síntesis directa de membranas (síntesis in-situ) ...	154
4.3.2.5.5 – Calcinación de las membranas	154
4.3.2.6 – Medidas de permeación	155
4.3.2.6.1 – Medidas de permeación con gases puros	155
4.3.2.6.2 – Medidas de permeación con mezclas de gases	157
4.3.2.7 – Efecto de la membrana zeolítica en la estabilidad del paladio	157
4.3.2.8 – Tests catalíticos para la producción de PO mediante el empleo de un reactor de membrana	157
4.3.2.8.1 – Tests catalíticos en fase gas-gas	157
4.3.2.8.2 – Tests catalíticos en fase gas-líquido	159
4.3.2.8.2.1 – Síntesis de H ₂ O ₂ a partir de H ₂ y O ₂ en fase gas-líquido	159
4.3.2.8.2.2 – Síntesis de PO a partir de propileno y H ₂ O ₂ añadida	159
4.3.2.8.2.3 – Síntesis de PO a partir de propileno y H ₂ O ₂ generada in-situ	160
4.4 – Resultados	162
4.4.1 – Síntesis y caracterización de membranas	162
4.4.1.1 – Síntesis de membranas densas de paladio	164
4.4.1.2 – Deposición de silicalita-1 y titanio silicalita-1	165
4.4.1.3 – Deposición de silicalita-1 y titanio silicalita-1 sobre films metálicos	168
4.4.1.3.1 – Seeding por dip-coating. Efecto de la presencia del polímero catiónico	168
4.4.1.3.2 – Influencia de la etapa de crecimiento secundario (secondary growth)	170
4.4.2 – Propiedades de permeación	175
4.4.3 – Estabilidad del film de paladio	184
4.4.4 – Síntesis directa de óxido de propileno en fase gas-gas	186
4.4.4.1 – Características de las membranas Pd@TS-1 usadas para la epoxidación de propileno en fase gas-gas	187

Índice

4.4.4.2 – Tests catalíticos en fase gas-gas.....	187
4.4.5 – Síntesis directa de óxido de propileno en fase gas-líquido	197
4.4.5.1 – Membranas Pd@TS-1 utilizadas para la epoxidación de propileno en fase gas-líquido	198
4.4.5.2 – Tests catalíticos en fase gas-líquido	199
4.4.5.2.1 – Tests catalíticos en fase gas-líquido mediante el empleo de seeds de paladio	201
4.4.5.2.2 – Tests catalíticos en fase gas-líquido mediante el empleo de films de paladio	207
4.5 – Trabajo futuro – Alternativas	211
4.5.1 – Membranas trifuncionales	211
4.5.1.1 – Dodecasil 3R (DD3R)	212
4.5.1.2 – Dodecasil 1H (D1H)	214
4.5.1.3 – Hidroxi-sodalita (H-SOD)	217
4.5.2 – Membranas de Pd/Ag.....	220
4.6 – Conclusiones	222
4.7 – Referencias	224
5. Conclusiones Generales	233
5.1 - Síntesis de óxido de propileno en condiciones batch	234
5.2 - Síntesis de óxido de propileno mediante el empleo de membranas bifuncionales	235
Anexo I – Procedimiento Experimental	237
A1.1 – Técnicas de caracterización	238
A1.1.1 – Análisis Químico (ICP)	238
A1.1.2 – Difracción de Rayos X (DRX o RX)	238
A1.1.3 – Espectroscopía de reflectancia difusa UV-visible (DR UV-vis)	239
A1.1.4 – Propiedades texturales mediante adsorción de N ₂	239
A1.1.5 – Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	241
A1.1.6 – Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	241
A1.1.7 – Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo con Cañón de Iones Focalizados (FIB-SEM)	242
A1.1.8 – Análisis Elemental	243
A1.1.9 – Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	243
A1.2 – Reactivos utilizados	245

A1.2.1 – Reactivos sólidos	245
A1.2.2 – Reactivos líquidos	245
A1.2.3 – Reactivos gaseosos	246
A1.3 – Medidas de permeación	247
A1.4 – Cálculo de conversión, selectividad y rendimiento	251
A1.4.1 – Cálculos en condiciones batch con H ₂ O ₂ añadida	251
A1.4.1.1 – Epoxidación de 1-hexeno	251
A1.4.1.2 – Epoxidación de propileno	252
A1.4.2 – Cálculos en condiciones batch con H ₂ O ₂ generada in-situ	253
A1.4.3 – Cálculos para el reactor de membrana	256
1.4.3.1 – Tests catalíticos en fase gas-gas	256
1.4.3.2 – Tests catalíticos en fase gas-líquido	256
A1.5 – Referencias	258
Anexo II – Índice de Figuras	259
Anexo III – Índice de Tablas	271
Abreviaturas y acrónimos	275
Resumen – Resum – Abstract	281
Aportaciones Científicas	289
Nota Final	291

